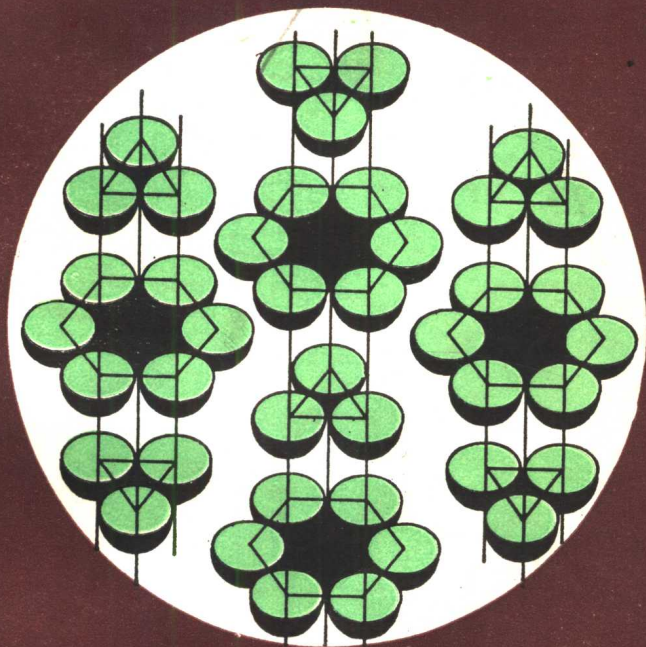


WU LI HUA XUE ZI XUE ZHI DAO SHU

虞慰曾 主编

物理化学自学指导书



北京师范学院出版社

物理化学自学指导书

虞慰曾 王蕴华 彭申甫 编著

北京师范学院出版社

内 容 简 介

本书是中学教师《专业合格证书》物理化学教材的配套用书,其内容则是独立于教材的完整体系,故亦可作为师范院校化学系及非化学类专业和职工教育中物理化学教学与学习的参考书。

本书前10章均包含与教材相应的内容提要、思考题、例题、习题、自测题及参考解答。后两章是学习教材所需的数理基础知识。

物理化学自学指导书

虞慰曾 王蕴华 彭申甫 编著

北京师范学院出版社出版

(北京阜成门外花园村)

全国新华书店经销 三河县科教印刷厂印刷

开本: 787×1092 1/32 印张: 15 字数: 328千
1991年2月北京第一版 1991年2月北京第一次印刷

印数: 0,0001—3500册

ISBN7-81014-511-8/O·8

定价: 6.90元

编 者 的 话

本书是中学教师《专业合格证书》物理化学教材的自学指导书。但其内容是独立于教材而自成体系的，可供学习物理化学的广大读者使用。

本书共12章，前10章是对教材一至十章的自学指导，通过对各章教材内容的总结分析、解题示范及作业练习，使读者既能正确理解教材中的各个基本概念和原理，又可使读者熟练掌握物理化学中的各种基本运算方法。各章最后还安排了自测练习，通过这些深浅适度的练习可使读者在学习过程中做到步步为营，心中有数。

为了方便读者复习和查找与本科有关的数学及物理方面的知识，本书还另外编写了“数学基础知识提要”和“物理基础知识提要”两章，希望它们能为读者在学习时带来更大的方便。

本书第一至七章由王蕴华编写，第八章由鄢尧德编写，第九章至十二章由彭申甫编写。全书由虞慰曾统稿审定。

按编者原意，本书应和教材同时出版，但由于种种客观原因，未能如愿。在这期间各地的有关化学教师纷纷来信询问与关心着本书的出版，在此，我们表示感谢，并希望这本书的问世能满足他们的要求。

由于经验不足，水平有限，书中不妥之处，请广大读者批评指正。

编 者

于1990年4月 北京

目 录

编者的话

第一章 热力学第一定律	1
一、内容提要 and 重要公式	1
1. 封闭体系任何过程的热力学第一定律数学形式	1
2. 功	1
3. 焓	2
4. 热容	2
5. 热力学第一定律对理想气体的应用	3
6. 热化学	4
二、思考题及参考解答	6
三、例题	14
四、教材习题及参考解答	32
五、自 检 题 及 参 考 解 答	51
第二章 热力学第二定律	55
一、内容提要 and 重要公式	55
1. 熵函数	55
2. 熵变的计算	56
3. 吉布斯自由能和功函	58
4. 热力学函数之间的基本关系式	60
5. 偏摩尔数量和化学势	61
二、思考题及参考解答	63
三、例题	69
四、教材习题及参考解答	82

五、自检题及参考解答	101
第三章 溶液	105
一、内容提要 and 重要公式	105
1. 理想稀溶液的两个经验定律	105
2. 不同形态物质的化学势表示式	106
3. 稀溶液的依数性	106
二、思考题及参考解答	107
三、例题	116
四、教材习题及参考解答	122
五、自检题及参考解答	128
第四章 相平衡	131
一、内容提要 and 重要公式	131
1. 相律	131
2. 克拉伯龙方程式	131
二、思考题及参考解答	132
三、例题	137
四、教材习题及参考解答	148
五、自检题及参考解答	159
第五章 化学平衡	163
一、内容提要 and 重要公式	163
1. 化学反应的方向和限度	163
2. 标准平衡常数和化学反应等温式	164
3. 各种反应的平衡常数表示式 标准平衡常数与 其它平衡常数的关系	165
4. 平衡组成的计算和平衡常数的确定	166
5. 一些因素对化学平衡的影响	167
二、思考题及参考解答	168
三、例题	175

四、教材习题及参考解答	186
五、自检题及参考解答	209
第六章 电化学	212
一、内容提要 and 重要公式	212
第一部分 电解质溶液	212
1. 法拉第电解定律	212
2. 电解质溶液导电性能的定量表示	212
3. 电导与溶液浓度的关系	213
4. 离子独立移动定律和离子电导	213
5. 强电解质的摩尔电导率和离子移动速度的关系	213
6. 电解质溶液的平衡性质	214
第二部分 可逆电池的电动势	215
1. 原电池的基本方程式——能斯特公式	215
2. 电池反应的热力学	216
第三部分 不可逆的电极过程	217
1. 超电势	217
2. 电解池的分解电压	217
二、思考题及参考解答	218
三、例题	224
四、教材习题及参考解答	238
五、自检题及参考解答	266
第七章 化学动力学	271
一、内容提要 and 重要公式	271
1. 反应速度的定义及其表示法	271
2. 浓度对反应速度的影响	272
3. 温度对反应速度的影响	274
4. 基元反应速度常数的理论计算	275
5. 几种典型的复杂反应	277

二、思考题及参考解答	270
三、例题	285
四、教材习题及参考解答	306
五、自检题及参考解答	335
第八章 胶体简介	339
一、内容提要 and 重要公式	339
1. 溶胶的重要性质	339
2. 溶胶胶团结构的近似表示	342
3. 溶胶的相对稳定性和聚沉	343
二、思考题及参考解答	344
三、例题	344
四、教材习题及参考解答	345
五、自检题及参考解答	346
第九章 原子的电子层结构	349
一、内容提要 and 重要公式	349
1. 波粒二象性	350
2. 量子化	351
3. 定态薛定谔方程	351
4. 中心力场中的定态薛定谔方程	354
5. 原子的量子力学壳层模型	356
6. 关于原子轨道图象的说明	359
7. 原子光谱项	362
二、思考题及参考解答	363
三、例题	365
四、教材习题及参考解答	368
五、自检题及参考解答	371
第十章 化学键	375
一、内容提要 and 重要公式	375

1. 分子轨道理论	375
2. 关于分子轨道的几个问题	376
3. 休克尔分子轨道法	377
4. 价键理论	378
5. 分子的对称性	379
6. 晶体场理论	380
7. 晶体结构	382
二、思考题及参考解答	386
三、例题	388
四、教材习题及参考解答	391
五、自检题及参考解答	395
第十一章 数学基础知识提要	403
一、常用数学符号及其意义	403
二、指数	404
1. 定义	404
2. 指数运算的基本法则	405
3. 指数函数	405
三、对数	406
1. 定义	406
2. 对数运算的基本法则	407
3. 换底公式	407
四、直角坐标和球极坐标	407
五、行列式和矩阵的基本概念	409
1. 行列式	409
2. 矩阵	410
六、矢量	410
1. 矢量的表示	410
2. 矢量的运算规则	412

七、复数	413
1. 复数	413
2. 复数的大小	414
3. 复数的运算	414
八、直线方程	414
九、函数	415
1. 函数 初等函数	415
2. 函数的极限 函数的连续性	416
3. 函数极限的四则运算	418
十、导数和微分	420
1. 导数	420
2. 导数的运算	421
3. 函数的极值	424
4. 微分	426
十一、积分	428
1. 不定积分	428
2. 定积分	432
十二、多元函数微分	434
1. 多元函数的偏导数	434
2. 多元函数的全微分	436
十三、重积分	437
1. 重积分的概念	437
2. 重积分的计算	437
十四、微分方程的一些基本概念	438
1. 微分方程的定义	438
2. 微分方程的解	439
第十二章 物理学基础知识提要	441
一、运动和力	441
1. 三种基本的运动形式	443

2. 力	443
3. 能量转换与守恒定律	447
4. 角动量和角动量守恒定律	451
二、振动和波	452
1. 简谐振动	452
2. 波	453
三、气体	455
1. 理想气体状态方程	455
2. 混合理想气体	456
3. 气体分子运动学说	458
四、电	461
1. 电荷的基本性质	461
2. 库仑定律	461
3. 电场强度 电势	462
4. 场迭加原理	463
5. 电介质的极化	463
6. 电池	465
五、磁	466
1. 磁场	467
2. 磁矩	467
3. 物质的磁性	467

第一章 热力学第一定律

一、内容提要 and 重要公式

1. 封闭体系任何过程的热力学第一定律数学形式

对于微小变化: $dU = \delta Q - \delta W$

对于有限过程: $\Delta U = Q - W$

其中, ΔU 为系统内能的变化, Q 为系统从环境吸收的热(系统从环境吸热为正, 系统放热给环境为负), W 为系统对环境所做的功(系统对环境做功为正, 环境对系统做功为负)。

2. 功

(1) 功 { 体积功 (本章只讨论体积功);
非体积功 (也叫其它功, 如电功、表面功等)。

功的表示式: $W = W_{\text{体}} + W'_{\text{非体}}$

体积功的表示式:

微小过程体积功表示式: $\delta W = p_{\text{外}} dV$

有限过程体积功表示式: $W = \int_{V_1}^{V_2} p_{\text{外}} dV$

(2) 封闭体系不做非体积功时各种过程体积功的计算

① 定容过程: $dV = 0$, 故 $W = 0$

② 定压过程 ($p_1 = p_2 = p_{\text{外}}$):

$$W = p_{\text{外}} \Delta V = p_{\text{外}} (V_2 - V_1)$$

③ 定温过程 ($T_1 = T_2 = T_{\text{环}}$, $T_{\text{体}} = \text{常数}$)

a) 向真空膨胀 (自由膨胀): $p_{\text{外}} = 0$, 故 $W = 0$

b) 可逆膨胀: 外压和内压相差无限小, 可以认为相等,

即 $p_{\text{外}} = p_{\text{内}}$ 。因此,

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p_{\text{外}} dV = \int_{V_1}^{V_2} p_{\text{内}} dV$$

对理想气体, $p_{\text{内}} = \frac{nRT}{V}$, $T = \text{常数}$, 故

$$W = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{p_1}{p_2}$$

对不可逆过程, $p_{\text{外}} \neq p_{\text{内}}$, 故上式不能用。

④ 绝热过程: $Q = 0$, 故 $W = -\Delta U$

3. 焓

焓的定义式: $H \equiv U + pV$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV)$$

定容热: $Q_V = \Delta U$ ($V = \text{常数}$, $W' = 0$)

定压热: $Q_p = \Delta H$ ($p = \text{常数}$, $W' = 0$)

4. 热容

$$C = \frac{\delta Q}{dT} \begin{cases} \text{定容热容: } C_V = \frac{\delta Q_V}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \\ \text{定压热容: } C_p = \frac{\delta Q_p}{dT} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \end{cases}$$

(1) 理想气体的摩尔定容热容 $C_{V,m}$ 和摩尔定压热容 $C_{p,m}$

分子类型	$C_{V,m}$	$C_{p,m} = C_{V,m} + R$	$\gamma = C_{p,m}/C_{V,m}$
单原子分子	$\frac{3}{2}R$	$\frac{5}{2}R$	1.67
双原子分子	$\frac{5}{2}R$	$\frac{7}{2}R$	1.40

理想气体的 $C_{V,m}$, $C_{p,m}$ 是与温度无关的常数。

(2) 实际气体、液体和固体的 $C_{p,m}$ 与温度 T 的经验关系

式:

$$C_{p,m} = a + bT + cT^2$$

或是

$$C_{p,m} = a + bT + c' \frac{1}{T^2}$$

5. 热力学第一定律对理想气体的应用

(1) 理想气体的内能和焓

① 理想气体的内能仅是温度的函数。

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = 0$$

② 理想气体的焓也仅是温度的函数。

$$\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = 0$$

(2) 应用热力学第一定律计算理想气体的 ΔU 、 ΔH 、 Q 和 W (封闭体系, $W' = 0$)

① 定温过程

$$\Delta U = 0, \quad \Delta H = 0, \quad Q = W$$

向真空膨胀: $W = 0$

对抗定外压膨胀: $W = p_{\text{外}} \Delta V = p_{\text{外}} (V_2 - V_1)$

可逆膨胀: $W = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{p_1}{p_2}$

② 定容过程

$$W = 0$$

$$\Delta U = Q_V = \int_{T_1}^{T_2} nC_{V,m} dT = nC_{V,m} (T_2 - T_1)$$

($C_{V,m}$ 为常数)

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} nC_{p,m} dT = nC_{p,m} (T_2 - T_1)$$

($C_{p,m}$ 为常数)

③ 定压过程

$$W = p(V_2 - V_1) = nR(T_2 - T_1)$$

$$\Delta H = Q_p = \int_{T_1}^{T_2} nC_{p,m}dT = nC_{p,m}(T_2 - T_1)$$

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} nC_{v,m}dT = nC_{v,m}(T_2 - T_1)$$

④ 绝热过程

$$Q = 0$$

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} nC_{v,m}dT = nC_{v,m}(T_2 - T_1)$$

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} nC_{p,m}dT = nC_{p,m}(T_2 - T_1)$$

绝热可逆过程: $W = -\Delta U = -nC_{v,m}(T_2 - T_1)$ 或是

$$W = \int \frac{C}{V^\gamma} dV$$

绝热不可逆过程: $W = -\Delta U = -nC_{v,m}(T_2 - T_1)$ 当定外压时, $W = p(V_2 - V_1)$

6. 热化学

(1) 系统不做其它功, 不发生相变化和化学变化的变温过程的热效应

$$Q = \int_{T_1}^{T_2} C dT$$

$$\begin{cases} \text{定容过程: } Q_v = \Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_v dT & (C_v = n \cdot C_{v,m}) \\ \text{定压过程: } Q_p = \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT & (C_p = n \cdot C_{p,m}) \end{cases}$$

对理想气体 $\Delta U = nC_{v,m}(T_2 - T_1)$, $\Delta H = nC_{p,m}(T_2 - T_1)$,
 对非理想气体将 C_v , C_p 与温度的经验关系式代入积分。

(2) 系统发生相变化 (定温定压) 时的热效应,
 $Q_p = \Delta H$ 。

(3) 化学反应的热效应: 对于封闭体系, $W' = 0$ 时物质之间发生化学变化的热效应。

① 定压反应热 $Q_p = \Delta H$

② 定容反应热 $Q_v = \Delta U$

在定温下, 当反应中有气体参加并且可当作理想气体时, Q_p 与 Q_v 的关系:

$$Q_p = Q_v + \Delta nRT$$

Δn 为产物中气体总摩尔数与反应物中气体总摩尔数之差。
 对凝聚相 (固相, 液相) 反应: $\Delta H = \Delta U$, 即 $Q_p = Q_v$ 。另外需注意, 用氧弹测得的热效应是 Q_v , 而物质的燃烧热指的是 Q_p 。

③ 利用物质的标准生成热计算反应的热效应

$$\Delta_r H_m^\circ = \sum \nu_B \Delta_f H_m^\circ$$

ν_B 表示反应物和产物的计量系数, 对产物取正值, 对反应物取负值。

④ 利用物质的标准燃烧热计算化学反应的热效应

$$\Delta_r H_m^\circ = - \sum \nu_B \Delta_c H_m^\circ$$

ν_B 的正, 负号规定同前。

⑤ 反应热与温度的关系: 基尔霍夫定律

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT \quad (\text{定压过程})$$

$$\Delta U_{T_2} = \Delta U_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_v dT \quad (\text{定容过程})$$

当物质的温度变化从 T_1 到 T_2 间取平均热容 $\bar{C}$ 时, 上式变为:

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \Delta \bar{C}_p \Delta T$$

$$\Delta U_{T_2} = \Delta U_{T_1} + \Delta \bar{C}_v \Delta T$$

二、思考题及参考解答

思考题

【1-1】 设有一装置如图 1-1 所示, 试问 (1) 将隔板

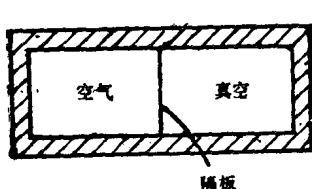


图 1-1

抽去后以空气为体系时; (2) 如右方小室也有空气不过压力比左方小, 将隔板抽去以后以所有空气为体系时, 以上二种情况的 Q , W , ΔU 如何变化?

【1-2】 封闭体系的始、

终态确定后, 在不同的过程中

Q 、 W 与 $Q - W$ 是否都具有确定的值?

【1-3】 在热力学中什么叫热和功? 两者区别何在?

【1-4】 物体的温度愈高, 则具有的热量愈多。这话对吗?

【1-5】 使用公式 $\Delta H = Q_p$ 的条件是什么? 是不是只有定压过程才有 ΔH ?

【1-6】 一绝热气缸, 带有一个无重量, 无摩擦的绝热活塞, 塞外外压恒定。气缸内装有气体, 壁内绕有电热丝。