

《物理化学简明教程》

# 例题与习题

印永嘉 王雪琳 奚正楷 编

高等教育出版社

《物理化学简明教程》  
例题与习题

印永嘉 王雪琳 奚正楷 编

---

高等教育出版社

·北京·

(京) 112 号

**图书在版编目 (CIP) 数据**

《物理化学简明教程》例题与习题/印永嘉等编. —  
北京:高等教育出版社,1999

ISBN 7-04-006962-8

I. 物… II. 印… III. 物理化学-高等学校-解题  
IV. 064-44

中国版本图书馆 CIP 数据核字(1999)第 02823 号

书 名 《物理化学简明教程》例题与习题  
作 者 印永嘉等编

---

出版发行 高等教育出版社

社 址 北京市东城区沙滩后街 55 号 邮政编码 100009

电 话 010-64054588 传 真 010-64014048

网 址 <http://www.hep.edu.cn>

经 销 新华书店北京发行所

印 刷 北京地质印刷厂

开 本 850×1168 1/32 版 次 1999 年 6 月第 1 版

印 张 13.625 印 次 1999 年 6 月第 1 次印刷

字 数 340 000 定 价 13.90 元

---

凡购买高等教育出版社图书,如有缺页、倒页、脱页等  
质量问题,请在所购图书销售部门联系调换。

**版权所有 侵权必究**

## 内 容 提 要

全书共 10 章,即热力学第一定律、热力学第二定律、化学势、化学平衡、多相平衡、统计热力学初步、电化学、表面现象与分散系统、化学动力学基本原理、复合反应动力学。每一章分为四个部分:内容提要、例题分析、习题解答和思考题解答。其中,例题分析是本书的重点,书中对一题多解的情况进行了分析和讨论。

本书可作为综合大学、高等师范院校化学专业物理化学课程的教学参考书,也可供高等工科院校学生学习物理化学时参考。

## 序

由印永嘉教授等编写的《物理化学简明教程》(以下简称《简明教程》)自1965年问世以来,经过两次修订,至今已出至第三版。该书的深度和广度符合教学要求,适应多种不同化学专业使用,并始终保持了简明扼要的特色。因而该书自发行以来,深受广大师生的欢迎,是国内一本非常畅销的物理化学教材。

鉴于国内外一些著名的教材都配有习题集,又应国内广大读者的再三要求,作者编写了这本例题与习题集,与《简明教程》配套使用。本书对《简明教程》的每一章都给出内容提要、例题分析、习题解答和思考题解答四个部分,内容丰富,编排得体。

物理化学作为化学专业的一门基础课,它具有不同于其他基础课的一些特殊性,如它反映化学变化过程中的诸多规律都带有普遍性,它常常包含着较多的抽象概念、理论、逻辑推理、数学公式以及运算等等。正是有了这些特点就更有利于培养学生的想象力、抽象思维能力、理论联系实际的能力以及有发挥他们创造才能的余地。对每一个问题,如何利用已掌握的知识,独立的、综合的、灵活的去解决它,实际上就是对诸种能力的一次考验,特别是理论联系实际能力的检验。书中给出了一些典型的(或有代表性的)例题,读者们应深入了解其解题思路和解题方法,籍以提高自己的能力。特别是对一题多解的例题,它可以启发我们如何灵活运用已有的知识,相互联系,开拓思路,相互补充,用不同的方法达到异途同归的目的。为了收到更好的效果,我建议读者们对书中的每一题最好先自己想一想如何去解决,或者演算一遍,然后再与正确答案相对照,而不要急于去看答案。

学好物理化学,一方面要掌握基本概念、基本理论和基本公式,以及了解前人解决问题的途径和方法;另一方面,更重要的

是要学以致用，利用已掌握的知识去解决一些实际问题，逐步提高自己的独立分析问题和解决问题的能力。因此，在学习物理化学的过程中，演算一定数量的题目，是重要的、必不可少的手段。我国老一代物理化学家，如黄子卿教授、李方训教授、张江树教授、吴征铠教授、唐敖庆教授等，无不在多种场合不止一次指出演算题目对学好物理化学的重要性。

印永嘉教授等在教学岗位上辛勤耕耘几十年，具有丰富的教学经验，在国内享有很高的知名度。他们对本书进行了精心设计、精心选材。我非常乐意向读者们推荐这本书，相信读者们一定能从本书中获得许多有益的教益，相信本书的出版一定会受到广大读者的欢迎。

南京大学 傅献彩

1998.8

# 前 言

物理化学是化学专业及与化学密切相关的专业的一门主干基础课。通过这门课程的学习，可以学会对化学中一些基本问题的思考方法，培养解决实际问题时必须具备的一些基本观点和思路。但是对初学物理化学的学生来说，往往感到它的基本概念比较抽象，公式特别多，而且每个公式又有各种限制条件；做习题时往往感到无从下手，因而认为物理化学难学。可是，我们亦经常听到学过物理化学的学生反映，学了物理化学后他们感到自己“长大”了，就是会思考一些问题了。我们在多年的教学实践中，深深感到要使学生缩短这个距离，让学生能独立地多做一些习题，提高他们的解题能力是很重要的步骤。亦就是说，要使物理化学的“理论”联系“实际”，即用物理化学的观点和方法来考虑和解决问题，提高他们的解题能力是第一步的工作。

本书是为配合印永嘉等编《物理化学简明教程》(第三版)而编写的一本解题指导，目的是为了帮助学生提高他们的解题能力，亦为了方便他们在独立解题以后的自我检验，特别是针对社会上广大的自学青年的需要。因此，本书的每一章都由四个部分构成：(1) 内容提要，(2) 例题分析，(3) 习题解答，(4) 思考题解答。其中第二部分是本书的重点，这些例题有些是直接选自《物理化学简明教程》中的习题和思考题，有些则选自其他书籍中的典型例题。通过对这些例题的解析，阐明解题的思路和方法。有时还对一题多解的情况进行一些分析和讨论。我们希望这种编写方式能对提高读者的解题能力有所裨益。

在编写本书过程中，我们对《物理化学简明教程》(第三版)中某些习题答案的错误作了更正，但我们对某些很好的例题却由于篇幅所限，不得不忍痛割爱，原书中已经作过分析的例题一般

都没有选入，读者可结合参阅。对一些思考题，如果思考的角度不同，如联系微观的知识和理论或者直接从生产实践角度来思考，则有可能使答案不一定是唯一的。我们所提供的答案只能说是参考性的，有些方面可能没有涉及。至于所用的单位，均采用我国的“法定计量单位”(GB)。我们恳切地盼望广大读者能提出宝贵的意见，供再版时修改。

山东大学张红光、魏忠诚、王沂轩、郭敬忠等老师为本书的编写提供了有益的帮助，借此谨表谢意。

编 者

1998.6



# 目 录

<b>第一章 热力学第一定律</b> .....	(1)
1.1 内容提要 .....	(1)
1.2 例题分析 .....	(5)
1.3 习题解答 .....	(37)
1.4 思考题解答 .....	(61)
<b>第二章 热力学第二定律</b> .....	(65)
2.1 内容提要 .....	(65)
2.2 例题分析 .....	(72)
2.3 习题解答 .....	(104)
2.4 思考题解答 .....	(122)
<b>第三章 化学势</b> .....	(130)
3.1 内容提要 .....	(130)
3.2 例题分析 .....	(133)
3.3 习题解答 .....	(143)
3.4 思考题解答 .....	(151)
<b>第四章 化学平衡</b> .....	(156)
4.1 内容提要 .....	(156)
4.2 例题分析 .....	(159)
4.3 习题解答 .....	(176)
4.4 思考题解答 .....	(198)
<b>第五章 多相平衡</b> .....	(201)
5.1 内容提要 .....	(201)
5.2 例题分析 .....	(205)
5.3 习题解答 .....	(215)
5.4 思考题解答 .....	(230)
<b>第六章 统计热力学初步</b> .....	(237)
6.1 内容提要 .....	(237)

6.2	例题分析	(240)
6.3	习题解答	(251)
6.4	思考题解答	(260)
<b>第七章</b>	<b>电化学</b>	<b>(263)</b>
7.1	内容提要	(263)
7.2	例题分析	(265)
7.3	习题解答	(290)
7.4	思考题解答	(313)
<b>第八章</b>	<b>表面现象与分散系统</b>	<b>(320)</b>
8.1	内容提要	(320)
8.2	例题分析	(322)
8.3	习题解答	(329)
8.4	思考题解答	(338)
<b>第九章</b>	<b>化学动力学基本原理</b>	<b>(343)</b>
9.1	内容提要	(343)
9.2	例题分析	(347)
9.3	习题解答	(360)
9.4	思考题解答	(374)
<b>第十章</b>	<b>复合反应动力学</b>	<b>(377)</b>
10.1	内容提要	(377)
10.2	例题分析	(380)
10.3	习题解答	(401)
10.4	思考题解答	(420)

# 第一章 热力学第一定律

## 1.1 内 容 提 要

### 1.1.1 热力学第一定律

封闭系统的状态发生变化时,其内能增量等于系统从环境中吸取的热减去系统对环境所做的功。这就是热力学第一定律,其数学表达式为:

$$\begin{aligned}dU &= \delta Q - \delta W \quad (\text{微分式}) \\ \Delta U &= Q - W \quad (\text{积分式})\end{aligned}\tag{1-1}$$

内能  $U$  是系统的状态函数。内能的改变量只取决于系统状态变化的始、终态,与变化途径无关。

### 1.1.2 功与热

功与热不是系统的状态函数,其数值大小与系统状态变化的途径有关。功分为体积功和非体积功(或称其他功)两大类,分别以  $W_v$  和  $W'$  表示。无论是体积膨胀还是压缩,计算体积功的基本公式都是:

$$\begin{aligned}\delta W_v &= p(\text{外})dV \\ W_v &= \int p(\text{外})dV \\ &= p(\text{外})(V_2 - V_1) \quad (\text{恒外压力过程}) \\ &= \int p dV \quad (\text{无相变、无化学变化的可逆过程}) \\ &= -\Delta U \quad (\text{绝热过程, } W' = 0)\end{aligned}\tag{1-2}$$

其中,  $p(\text{外})$  是指体积变化过程中,系统必须对抗的外压力(下

同)。

计算系统因温度变化而与环境发生的热交换公式为：

$$\delta Q_v = C_v dT, \quad \delta Q_p = C_p dT \quad (1-3)$$

式中,  $C_v$ 、 $C_p$  是系统的定容热容和定压热容。

### 1.1.3 焓及等容、等压下的热

$$H \stackrel{\text{def}}{=} U + pV \quad (1-4)$$

由于  $U$ 、 $p$ 、 $V$  均是系统的状态函数, 所以  $H$  也是系统的状态函数, 其改变量仅决定于系统状态变化的始、终态。

任何物质在只做体积功及等容条件下 ( $dV=0$ ):

$$dU = \delta Q - \delta W \stackrel{\delta W' = 0}{=} \delta Q - p(\text{外})dV \stackrel{dV=0}{=} \delta Q_v = C_v dT$$

或

$$\Delta U = Q_v = \int C_v dT$$

任何物质在只做体积功及等压条件下 ( $dp=0$ ,  $p(\text{外})=p$ ):

$$dH = dU + d(pV) \stackrel{\delta W' = 0}{=} \delta Q - p(\text{外})dV + pdV + Vdp$$

或

$$\stackrel{dp=0}{=} \delta Q_p = C_p dT \quad (1-6)$$

$$\Delta H = Q_p = \int C_p dT$$

### 1.1.4 理想气体的内能与焓

理想气体的内能与焓只是温度的函数, 而与体积或压力无关, 所以对于理想气体的等温过程:

$$dU = 0, \quad dH = 0$$

或

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

对于变温过程:

$$\Delta U = \int nC_{v,m} dT$$

$$\Delta H = \int nC_{p,m} dT \quad (1-7)$$

无论系统的体积、压力或其他性质如何改变，上述结论都是正确的，但必须再次明确指出，这只是对理想气体而言的。

理想气体系统的定压热容与定容热容之间的关系为：

$$C_p - C_v = nR \quad (1-8)$$

通常温度下，理想气体的摩尔定容热容为：

$$C_{v,m} = \frac{3}{2}R \quad (\text{单原子分子})$$

$$C_{v,m} = \frac{5}{2}R \quad (\text{双原子分子或线性分子}) \quad (1-9)$$

$$C_{v,m} = 3R \quad (\text{非线性多原子分子})$$

### 1.1.5 理想气体的绝热过程

理想气体绝热可逆过程中，系统  $p$ 、 $T$ 、 $V$  之间有下列关系：

$$\begin{aligned} p_1 V_1^\gamma &= p_2 V_2^\gamma & \text{或 } pV^\gamma &= \text{常数} \\ T_1 V_1^{\gamma-1} &= T_2 V_2^{\gamma-1} & \text{或 } TV^{\gamma-1} &= \text{常数} \\ T_1^\gamma p_1^{1-\gamma} &= T_2^\gamma p_2^{1-\gamma} & \text{或 } T^\gamma p^{1-\gamma} &= \text{常数} \end{aligned} \quad (1-10)$$

其中  $\gamma = C_{p,m}/C_{v,m}$  (热容商)，(1-10) 式称为理想气体绝热可逆过程的“过程方程”，对于不可逆过程是不适用的。

无论过程可逆与否，理想气体绝热过程中，系统对环境所做的功可用下式求算：

$$W = \frac{1}{\gamma - 1} (p_1 V_1 - p_2 V_2) = C_v (T_1 - T_2) \quad (1-11)$$

### 1.1.6 节流膨胀

节流膨胀又称焦耳-汤姆孙效应，该过程的热力学特征是恒焓，即无论作节流膨胀的理想气体，还是实际气体， $\Delta H$  均为零。

在节流膨胀中，系统的温度随压力的变化率称为焦耳-汤姆孙系数，即  $\mu_{J-T} = \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_H$ 。 $\mu_{J-T}$  值的正负与大小，不仅与气体的本性有关，还与气体所处的温度与压力有关。在通常情况下， $H_2$  和  $He$

在节流膨胀中为负效应，即  $\mu_{j-T} < 0$ ，其他绝大多数气体都是正效应，即  $\mu_{j-T} > 0$ ，温度随压力的下降而下降，所以工业上常用节流膨胀使气体致冷。

理想气体在节流膨胀中， $\mu_{j-T} = 0$ ， $\Delta T = 0$ ，所以  $\Delta U = 0$ 。

### 1.1.7 热化学

化学反应在等压或等容条件下进行时的反应热分别称作定压反应热  $Q_p$  和定容反应热  $Q_v$ 。在系统只作体积功时，有  $Q_p = \Delta H$ ， $Q_v = \Delta U$ 。两者的关系为：

$$\begin{aligned} Q_p &= Q_v + \Delta nRT \\ \Delta H &= \Delta U + \Delta nRT \end{aligned} \quad (1-12)$$

其中， $\Delta n = \sum n(\text{产物}, g) - \sum n(\text{反应物}, g)$ 。

由元素的稳定单质在一定温度及  $p^\ominus$  下反应生成 1mol 化合物时的定压反应热，叫做该化合物在该温度下的标准摩尔生成热，以  $\Delta_f H_m^\ominus$  表示。同一温度下，反应热为：

$$\Delta_r H_m^\ominus = \sum \nu_i \Delta_f H_{m,i}^\ominus(\text{产物}) - \sum \nu_j \Delta_f H_{m,j}^\ominus(\text{反应物}) \quad (1-13)$$

一定温度及  $p^\ominus$  下，1mol 化合物完全燃烧时的定压反应热称为该化合物的标准摩尔燃烧热，以  $\Delta_c H_m^\ominus$  表示。相同温度下，反应热为：

$$\Delta_r H_m^\ominus = \sum \nu_j \Delta_c H_{m,j}^\ominus(\text{反应物}) - \sum \nu_i \Delta_c H_{m,i}^\ominus(\text{产物}) \quad (1-14)$$

反应热与温度的关系称为基尔霍夫方程：

$$d(\Delta H) = \Delta C_p dT$$

或

$$\Delta H(T_2) - \Delta H(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT \quad (1-15)$$

其中

$$\Delta C_p = \sum \nu_i C_{p,m,i}(\text{产物}) - \sum \nu_j C_{p,m,j}(\text{反应物}) \quad (1-16)$$

## 1.2 例题分析

**例题 1-1** 在符号“>、=、<”中，选择一个正确的填入下列空格：

(1) 理想气体等温可逆膨胀 (体积增大),  $W$     0,  $Q$     0,  $\Delta U$     0,  $\Delta H$     0;

(2) 理想气体绝热节流膨胀,  $W$     0,  $Q$     0,  $\Delta U$     0,  $\Delta H$     0;

(3) 理想气体等压膨胀 ( $\Delta V > 0$ ),  $W$     0,  $Q$     0,  $\Delta U$     0,  $\Delta H$     0;

(4) 理想气体自由膨胀,  $W$     0,  $Q$     0,  $\Delta U$     0,  $\Delta H$     0;

(5) 实际气体绝热自由膨胀,  $W$     0,  $Q$     0,  $\Delta U$     0,  $\Delta T$     0;

(6) 实际气体等温自由膨胀,  $W$     0,  $Q$     0,  $\Delta U$     0;

(7) 常温下, 氢气经节流膨胀,  $\Delta T$     0,  $W$     0,  $Q$     0,  $\Delta U$     0,  $\Delta H$     0;

(8) 在 273K 及  $p^\ominus$  下, 冰融化成水, 以冰和水为系统,  $Q$     0,  $W$     0,  $\Delta U$     0,  $\Delta H$     0;

(9) 水蒸气通过蒸汽机对外做出一定量的功之后恢复原状, 以水蒸气为系统,  $Q$     0,  $W$     0,  $\Delta U$     0,  $\Delta H$     0;

(10) 在充满氧的绝热定容反应器中, 石墨剧烈燃烧, 以反应器以及其中所有物质为系统,  $Q$     0,  $W$     0,  $\Delta U$     0,  $\Delta H$     0。

**解** (1) 理想气体的  $U$  和  $H$  都是温度的函数, 等温时,  $\Delta T = 0$ , 故  $\Delta U = 0$ ,  $\Delta H = 0$ 。因为  $\Delta V > 0$ , 所以  $W > 0$ 。

根据热力学第一定律  $\Delta U = Q - W$ , 因  $\Delta U = 0$ , 所以  $Q = W > 0$ 。

(2) 节流膨胀的特点是绝热、恒焓, 所以  $Q = 0$ ,  $\Delta H = 0$ 。由于理想气体的  $U$  和  $H$  只是温度的函数,  $\Delta H = 0$ , 意味着系统的温

度不变, 故  $\Delta U=0$ 。

由  $\Delta U=Q-W$ ,  $\Delta U=0$ ,  $Q=0$ , 故  $W=0$ 。

理想气体在节流膨胀过程中, 尽管压力减少, 体积增大, 但系统对环境作的功与环境对系统作的功相等, 总效果为零。

(3) 等压膨胀,  $W=p\Delta V$ , 因  $\Delta V>0$ , 故  $W>0$ 。

由理想气体状态方程  $pV=nRT$  可知, 等压时,  $V$  增大,  $T$  随之增大, 而理想气体的  $U$  和  $H$  只是温度的函数, 则  $\Delta U>0$ ,  $\Delta H>0$ 。

由  $\Delta U=Q-W$ ,  $\Delta U>0$ ,  $W>0$ , 故  $Q>0$ 。

(4) 自由膨胀即向真空膨胀,  $p(\text{外})=0$ , 故  $W=0$ 。

根据焦耳-盖·吕萨克实验, 理想气体的  $U$  和  $H$  都是温度的函数, 与体积无关, 故  $\Delta U=0$ ,  $\Delta H=0$ 。

由  $Q=\Delta U+W$ ,  $\Delta U=0$ ,  $W=0$ , 故  $Q=0$ 。

(5) 绝热条件,  $Q=0$ 。

对于自由膨胀,  $p(\text{外})=0$ ,  $W=0$ 。

由  $\Delta U=Q-W$ ,  $Q=0$ ,  $W=0$ , 所以,  $\Delta U=0$ 。

实际气体分子之间存在相互作用, 当膨胀时, 由于体积增大, 分子之间距离增大, 则分子的势能必然增加。又因  $\Delta U=0$ , 说明系统与环境之间没有能量交换, 根据能量守恒原理, 分子势能的增加只能由分子动能转化而来, 所以分子动能必然减小, 而温度是分子运动的宏观体现, 分子动能减小会导致系统的温度下降, 即  $\Delta T<0$ 。

(6) 自由膨胀,  $p(\text{外})=0$ , 故  $W=0$ 。

如(5)中所述, 实际气体膨胀时, 分子的势能增加, 但等温表明分子动能维持不变, 根据能量守恒原理, 分子势能的增加只能由环境提供, 这就导致内能增加,  $\Delta U>0$  和  $Q>0$ 。

在(5)、(6)两小题中都无法判断系统焓的变化趋势, 因为  $\Delta H=\Delta U+\Delta(pV)$ ,  $pV$  的变化趋势有赖于实际气体的状态方程及具体的变化条件, 防止用理想气体状态方程硬套。例如, 有人



认为 (5) 中因温度下降,  $\Delta(pV)$  一定小于 0, 所以  $\Delta H < 0$ , (6) 中因恒温,  $\Delta(pV) = 0$ , 所以  $\Delta H = \Delta U > 0$ , 这些都是误解。

(7) 节流膨胀,  $\Delta H = 0$ ,  $Q = 0$ 。

常温下,  $H_2$  和  $He$  在节流膨胀过程中为负效应, 即  $\mu_{J-T} < 0$ 。根据定义  $\mu_{J-T} = \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_H$ , 在节流膨胀中, 系统压力总是下降, 因此温度必然上升, 即  $\Delta T > 0$ 。

作为实际气体, 体积增大, 分子的势能增加; 温度升高, 分子动能亦增加, 系统的内能必然增加, 所以  $\Delta U > 0$ 。

由  $W = Q - \Delta U$ ,  $Q = 0$ ,  $\Delta U > 0$ , 则  $W < 0$ 。

说明氢气在节流膨胀时, 环境必须对系统做功。

若将系统换成另一种在节流膨胀中为正效应的气体, 就不能判断其内能的变化趋势, 为什么? 请读者思考。

(8) 由分子运动规律可知, 在相同温度、压力下, 同一种物质有:  $U(\text{气态}) > U(\text{液态}) > U(\text{固态})$ , 因此, 冰融化为水, 内能必定增加, 所以  $\Delta U > 0$ 。

在  $0^\circ\text{C}$  时, 冰的比容大于水, 冰融化为水时, 体积减小, 故  $W < 0$ 。

该相变过程为等温、等压且只作体积功, 故  $\Delta H = Q_p$ , 而冰融化为水的过程一定吸热, 所以  $\Delta H = Q_p > 0$ 。

一般说来, 在相变过程中, 无论正、负如何, 体积功的绝对值均比热效应的数值小得多, 因此  $\Delta U$  与  $\Delta H$  的符号总是一致的。

(9) 系统对外作功, 所以  $W > 0$ 。

根据状态函数的特点, 系统经循环过程后恢复原状态, 一切状态函数都必然恢复原值, 故  $\Delta U = 0$ ,  $\Delta H = 0$ 。

根据  $Q = \Delta U + W$ ,  $\Delta U = 0$ ,  $W > 0$ , 所以  $Q > 0$ 。

功和热不是系统的状态函数, 也不是状态函数的改变量, 当系统恢复原状态时, 一切状态函数的改变量均为零, 但功和热不一定为零。