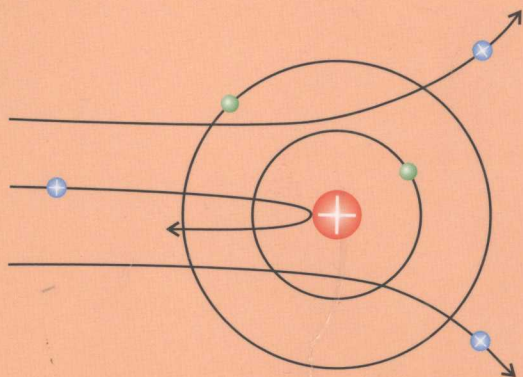


物理化学

学习指导与习题详解

(高等教育第四版)

姜 波 苗建英 编著



- ◆ 难点、考点归纳 ◆ 习题全部详解
- ◆ 名校期末题、考研题精选精解

陕西师范大学出版社

物 理 化 学

学习指导与习题详解

姜 波
苗建英 编著

陕西师范大学出版社

E-mail: center@snuph.com

图书代号:JF5N1093

图书在版编目(CIP)数据

物理化学学习指导与习题详解/姜波、苗建英编. —西安:陕西师范大学出版社,2005.9

(大学教辅)

ISBN 7-5613-3287-4

I. 物… II. ①姜…②苗… III. 物理化学—高等学校—自学参考资料 IV .064

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2005)第 107611 号

策 划	雷永利 史俊孝
责任编辑	赵立芳
封面设计	王静娟
责任校对	赵高运
出版发行	陕西师范大学出版社
社 址	西安市陕西师大 120 信箱(邮政编码:710062)
网 址	http://www.snuph.com
经 销	新华书店
印 刷	西安政治学院印刷厂
开 本	850×1168 1/32
印 张	10.125
字 数	231 千
版 次	2005 年 10 月第 1 版
印 次	2005 年 10 月第 1 次
印 数	2500
定 价	12.50 元

开户行:光大银行西安电子城支行 账号:0303080-00304001602

读者购书、书店添货或发现印刷装订问题,请与本社营销中心联系、调换。

电 话:(029)85307864 85233753 85251046(传真)

E-mail:if-centre@snuph.com

前 言

物理化学是化学专业与化学有密切关系的专业的一门重要的基础课。由于其具有系统性、理论性和严密的逻辑性的特点,让初学者深感头痛。为了夯实基础理论,培养学生用物理化学的观点、方法分析和解决实际问题的能力,同时满足广大自学青年的需要及报考有关专业研究生考生的需要,我们特将多年的教学经验加以总结,编写了《物理化学学习指导与习题详解》一书。

本书以南京大学物理化学教研室傅献彩等编《物理化学》(第四版)为基础编写的一本学习指导书。其中每一章由三部分构成:(1)大纲要求和考试热点;(2)主要内容和公式;(3)各类题型的解答和分析,其中第三部分是本书的重点。

本书中,我们不但收集了《物理化学》中的部分习题和思考题,同时还收集了其他书籍中的典型习题及部分历年来的考研题,并分成判断题、选择题、填空题、计算题、证明题和简答题六种类型进行分析解答,另外,我们还收集了华南理工大学、陕西师范大学等四所院校 2004 年研究生入学试题,并附有答案,供参考。通过对这些习题的详细解答,希望拓宽读者的视野,并进一步提高读者的解题能力。

此书能够出版,感谢与我一起工作的各位老师的帮助,也感谢我的历届学生的参与,还要感谢编辑先生的细心工作。由于我们水平有限,可能有不尽人义之处,希望读者指出,以利再版时修改。

编者

2005.9

目 录

第一章 化学热力学	(1)
※大纲要求和考试热点	(1)
※主要内容和公式	(1)
※各类题型的解答和分析	(17)
第二章 多组分系统热力学	(55)
※大纲要求和考试热点	(55)
※主要内容和公式	(55)
※各类题型的解答和分析	(61)
第三章 相平衡	(85)
※大纲要求和考试热点	(85)
※主要内容和公式	(85)
※各类题型的解答和分析	(91)
第四章 统计热力学	(117)
※大纲要求和考试热点	(117)
※主要内容和公式	(117)
※各类题型的解答和分析	(123)
第五章 化学平衡热力学	(134)
※大纲要求和考试热点	(134)
※主要内容和公式	(134)
※各类题型的解答和分析	(139)
第六章 电化学	(163)
※大纲要求和考试热点	(163)
※主要内容和公式	(163)
※各类题型的解答和分析	(169)

第七章 化学动力学	(196)
※大纲要求和考试热点	(196)
※主要内容和公式	(196)
※各类题型的解答和分析	(210)
第八章 表面现象和胶体	(236)
※大纲要求和考试热点	(236)
※主要内容和公式	(236)
※各类题型的解答和分析	(249)
附 录	
硕士研究生入学考试物理化学试题选登	
华南理工大学 2004 年招收攻读硕士学位研究生入学考试试 题	(270)
陕西师范大学 2004 年招收攻读硕士学位研究生入学考试试 题	(273)
湖南大学 2004 年招收攻读硕士学位研究生入学考试试题	(279)
兰州大学 2004 年招收攻读硕士学位研究生入学考试试题	(290)
试题答案	(294)

第一章 化学热力学

※ 大纲要求和考试热点

1. 明确热力学的一些基本概念。
2. 明确热力学第二定律的意义;重视变化过程的方向性问题;
3. 灵活应用热力学第一定律、热力学第二定律及函数间的关系式计算变化过程的 ΔU 、 ΔH 、 ΔS 、 ΔF 、 ΔG 、 Q 、 W ;
4. 熟练的应用生成焓、燃烧焓计算反应热;掌握反应热与温度的关系;
5. 熟练地运用吉布斯-亥姆霍兹公式;克拉贝龙和克拉贝龙-克劳修斯方程;

※ 主要内容和公式

1. 基本概念

1.1 体系与环境

① 体系与环境之间一定有明显的边界,这个边界可以是真实的、也可以是假象的,可以是静止的、也可以是运动的。

② 体系与环境可以根据我们研究问题的需要,人为的划分。一旦划定,在研究中不能随意改变。

③ 体系可分为孤立体系、封闭体系、敞开体系,不同的体系所选择的热力学公式不完全相同。

1.2 热力学性质和状态函数

① 热力学宏观性质可分为两类:广度性质、强度性质。

广度性质的数值与体系的数量成正比,具有加和性,在数学上是一次齐函数。如:体积、质量、熵、内能等。

强度性质的数值与体系的数量无关,不具有加和性,在数学上

是零次齐函数。如：温度、压力、粘度、密度、摩尔熵等。

广度性质与强度性质的关系：两个广度性质相除为强度性质，广度性质除以强度性质仍为广度性质。

② 体系的宏观性质也称为状态函数，从数学的角度看，状态函数是单值、连续、可微分函数，状态一定，状态函数有确定的值。

同一体系状态函数彼此间是相互关联的，只有部分是独立的。热力学不能告诉我们将指定哪几个性质，体系才处于定态。但经验证明：对于单组分、均相封闭体系，只要指定两个强度性质，就能确定体系的其它强度性质，如果再知道体系的总量，则广度性质也就有定值。

状态函数的变化值只取决于体系的始态和终态，与变化的路径无关。状态函数的微小变化在数学上就是全微分。状态函数具有全微分的性质。这是判定状态函数的依据。

1.3 热力学平衡态

当体系的各种宏观性质均不随时间改变时，体系就处于热力学平衡状态。一体系处于热力学平衡态，一定包括四个平衡

① 热平衡 体系各部分温度相等。若体系不是绝热的，则体系与环境的温度也要相等。

② 力学平衡 体系各部分之间没有不平衡力存在。如果两个均匀体系被一个固定器壁隔开，即使压力不等，也能保持力学平衡。

③ 相平衡 体系中的各相可以长时间共存，即各相的组成和数量不随时间而变。

④ 化学平衡 各物质之间有化学反应时，当达到平衡后，体系的组成不随时间改变。

体系处于某种定态不一定是热力学平衡态。

1.4 过程与途径

体系的变化过程分为简单的 p 、 V 、 T 变化过程，相变化过程，

化学变化过程。

可逆过程的特点:在整个过程中体系内部无限接近平衡态;在整个过程中体系与环境的相互作用接近平衡态,因此过程的进度无限缓慢;环境的温度、压力与体系的温度、压力相差甚微,可看作相等;沿相反过程进行时,体系和环境可以同时复原;在等温可逆膨胀过程中,体系对环境作最大功,在等温可逆压缩过程中,环境对体系作最小功。

① 几种简单的 p 、 V 、 T 变化过程

等温过程:体系的始态温度、终态温度与环境温度相同,且过程中体系的温度恒等于环境温度,环境温度恒定不变的热力学过程。即 $T_{\text{始}} = T_{\text{终}} = T_{\text{环}} = \text{定值}$ 。

等压过程:体系的始态压力、终态压力与环境压力相同,且过程中体系的压力恒等于环境压力,环境压力恒定不变的热力学过程。即 $p_{\text{始}} = p_{\text{终}} = p_{\text{环}} = \text{定值}$ 。不同于恒外压过程。

等容过程:体系的体积始终固定不变的热力学过程。即 $V_{\text{体}} = \text{定值}$ 。

绝热过程:体系与环境之间无热交换的热力学过程。

循环过程:体系由始态经一连串过程回到始态的热力学过程。循环过程状态函数的变化为零。

自由膨胀过程(向真空膨胀):外压为零的热力学过程。即 $p_{\text{外}} = 0$ 。

② 相变化过程

相变化过程分为可逆相变化和不可逆相变化。可逆相变化是指在其温度时的饱和蒸气压下的相变化。对于可逆相变化,状态函数的变化可直接计算,对于不可逆相变化,状态函数的变化通过设计可逆相变化来完成。

③ 化学变化过程

同一反应写法不同,其热效应不同,为此引入化学反应进度这

个概念。

化学反应进度的定义: $\xi = \frac{n_B - n_B^0}{\nu_B}$ 。

反应进度与化学计量反应式写法有关;不同的时刻反应进度不同;同一反应,反应进度与物质的选择无关。

由反应进度,反应的摩尔焐变为

$$\Delta_r H_m = \frac{\Delta_r H}{\xi} = \frac{\nu_B \Delta_r H}{\Delta n_B}$$

1.5 功与热

① 功与热的定义

热的定义:当体系和环境之间因温差存在而交换的能量。从微观上讲,热是大量质点以无序方式运动时传递的能量。体系吸热为正,放热为负。

功的定义:除热以外,其它被传递的能量。从微观上讲,功是大量质点以有序运动而传递的能量。体系对环境做功为正,环境对体系做功为负。

② 体积功的定义: $\delta W = p_{\text{外}} dV$

恒外压过程 $W = p_{\text{外}}(V_2 - V_1)$

可逆过程 $W = \int_{V_1}^{V_2} p dV$

体积功以外的其它功,称为非体积功,如电功、表面功。

③ 特点:功与热都不是状态函数,与过程有关;功与热都是指发生在体系与环境界面的能量传递;

1.6 内能

① 内能的定义: $\Delta U = U_2 - U_1$

② 内能的特点: U 是状态函数,容量性质; U 的绝对值无法确定,只能求得两个状态之间的变化值。

1.7 焓

① 焓的定义: $H = U + pV$

② 焓的特点: H 是状态函数, 容量性质; H 的绝对值无法确定, 只能求得两个状态之间的变化值; H 具有能量的单位, 但不是能量。

1.8 标准生成焓和标准燃烧焓

① 标准生成焓 ($\Delta_f H_m^\circ$) 的定义: 由最稳定单质, 在标准压力 p° 下, 生成 1mol 化合物时的恒压热。

最稳定单质: $C_{\text{石墨}}, Br_2(l), H_2, O_2$ 等

规定: p° 下, 任何温度最稳定单质的 $\Delta_f H_m^\circ$ 为零。

② 标准燃烧焓 ($\Delta_c H_m^\circ$) 的定义: 1mol 物质在 p° 时, 完全燃烧的等压热

完全燃烧 $C \rightarrow CO_2(g), S \rightarrow SO_2(g), H_2 \rightarrow H_2O(l)$ 等

1.9 热容

① 热容的定义: 系统在给定条件(如定压或定容)下, 及 $W_t = 0$, 没有相变化, 没有化学变化时, 升高单位热力学温度所吸收的热。

$$C = \frac{\delta Q}{dT}$$

② 摩尔热容

$$\text{恒压摩尔热容 } C_{p,m} = \frac{\delta Q_{p,m}}{dT} = \left(\frac{\partial H_m}{\partial T} \right)_p$$

$$\text{恒容摩尔热容 } C_{v,m} = \frac{\delta Q_{v,m}}{dT} = \left(\frac{\partial U_m}{\partial T} \right)_v$$

对于理想气体 $C_{p,m} - C_{v,m} = R$

③ 摩尔热容与温度的关系

$$C_{p,m} = a + bT + cT^2 \text{ 或 } C_{p,m} = a + bT + c'T^{-2}$$

1.10 熵

$$\text{① 熵的定义: } dS = \frac{\delta Q_R}{T}$$

② 熵的特点: S 是状态函数, 容量性质; 从微观角度上看, S 具有统计意义, 是体系混乱度的量度。

1.11 亥姆霍兹(Helmholtz) 自由能

① 亥姆霍兹自由能的定义: $F = U - TS$

② 亥姆霍兹自由能的特点: F 是状态函数, 容量性质; F 的绝对值无法确定, 只能求得两状态之间的变化值; F 具有能量的单位, 但不是能量。

1.12 吉布斯(Gibbs) 自由能

① 吉布斯自由能的定义: $G = H - TS$

② 吉布斯自由能的特点: G 是状态函数, 容量性质; G 的绝对值无法确定, 只能求得两状态之间的变化值; G 具有能量的单位, 但不是能量。

2. 理论基础

2.1 热力学第一定律

① 文字表达

第一类永动机是不可能造成的。

能量守恒。

② 数学表达

$$dU = \delta Q - \delta W$$

$$\Delta U = Q - W$$

只适用于封闭体系、孤立体系, 不适用于敞开体系。

2.2 热力学第二定律

① 文字表达

克劳修斯(RJ. Clausius) 说法: 不可能把热由低温物体传到高温物体, 而不留下其它变化。

开尔文(L. Kelvin) 说法: 不可能从单一热源吸热使之完全转化为功, 而不留下其它变化。

② 数学表达

$$dS \geq \frac{\delta Q_R}{T} \quad \begin{cases} ">" \text{ 不可逆过程} \\ "=" \text{ 可逆过程} \end{cases}$$

式中, T 为环境的温度, 对可逆过程, $T = T_{\text{体}}$ 。

2.3 热力学第三定律

① 文字表达

在 0K 时, 任何纯物质完整晶体的熵值等于零。

② 数学表达

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0$$

3. 实验归纳

3.1 焦耳实验

① 实验 低压下的气体向真空膨胀, 温度不变, 内能不变。

② 归纳 理想气体 $U = f(T)$ $H = f(T)$

3.2 焦耳 — 汤姆逊实验

① 实验 节流膨胀 —— 维持一定压力差的绝热不可逆膨胀

② 归纳 节流膨胀过程是等焓过程; 实际气体的 U 不仅是 T 的函数, 与 p, V 有关。

① 焦耳 — 汤姆逊系数 $\mu_{J-T} = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H$

因为 $dp < 0$, 则

$\mu_{J-T} < 0$, 节流膨胀后 T 升高

$\mu_{J-T} > 0$, 节流膨胀后 T 降低

$\mu_{J-T} = 0$, 节流膨胀后 T 不变

4. 热力学函数间的关系

4.1 基本关系式

$$dU = TdS - pdV$$

$$dH = TdS + Vdp$$

$$dF = -SdT - pdV$$

$$dG = -SdT + Vdp$$

4.2 微分关系式

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p \quad \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p = T$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S$$

4.3 麦克斯韦(Maxwell)关系式

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \quad \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p$$

4.4 热力学状态方程

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \quad \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + V$$

4.5 吉布斯-亥姆霍兹方程

$$\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{F}{T}\right)\right]_V = -\frac{U}{T^2} \quad \left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{G}{T}\right)\right]_p = -\frac{H}{T^2}$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\Delta F}{T}\right)\right]_V = -\frac{\Delta U}{T^2} \quad \left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\Delta G}{T}\right)\right]_p = -\frac{\Delta H}{T^2}$$

4.6 克拉贝龙(Clapeyron)方程

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_x H_m}{T\Delta_x V_m}$$

式中 x 可以代表 vap , fus , sub 。该方程仅适用于纯物质的两相平衡体系。

4. 克拉贝龙—克劳修斯方程

$$(g \rightleftharpoons l) \quad \frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{RT^2}$$

$$(g \rightleftharpoons s) \quad \frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_{\text{sub}} H_m}{RT^2}$$

适用于纯物质凝聚相与其气相的平衡体系,且气体看作理想气体。

不定积分: $\ln p = -\frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{RT} + B$

$\ln p = -\frac{\Delta_{\text{sub}} H_m}{RT} + B'$

定积分: $\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$

$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta_{\text{sub}} H_m}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$

5. 各类变化中 ΔU 、 ΔH 、 ΔS 、 ΔF 、 ΔG 、 Q 、 W 计算

5.1 ΔU 的计算

① 简单的 p 、 V 、 T 变化过程

热力学第一定律 $\Delta U = Q - W$

若封闭体系, 等容、 $W_f = 0$ $\Delta U = Q_v$

函数间的关系 $\Delta U = \Delta H - \Delta(pV)$ $dU = TdS - pdV$

状态函数的特性

对于组成一定的单组分、均相封闭体系, $W_f = 0$ 时

由 $U = f(T, V)$

得 $dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV$

$= C_v dT + \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right] dV$

$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_v dT + \int_{V_1}^{V_2} \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right] dV$

对于理想气体非等温过程 $\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_v dT$

② 相变化过程

可逆相变化 通过热力学第一定律、函数间的关系即可求得 ΔU 。

不可逆相变化 通过设计可逆相变化来计算 ΔU 。

③ 化学变化过程

函数间的关系 $\Delta_r H_m = \Delta_r U_m + \sum \nu_B RT$

$$\left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta_r F_m}{T} \right) \right]_V = - \frac{\Delta_r U_m}{T^2}$$

5.2 ΔH 的计算

① 简单的 p 、 V 、 T 变化过程

定义式 $\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = \Delta U + p_2 V_2 - p_1 V_1$

函数间的关系 $dH = TdS + Vdp$

状态函数的特性,

对于组成一定的单组分、均相封闭体系, $W_f = 0$ 时

由 $H = f(T, p)$

$$\text{得 } dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp$$

$$= C_p dT + \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] dp$$

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT + \int_{p_1}^{p_2} \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] dp$$

对于理想气体非等温过程 $\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$

② 相变化过程

可逆相变化 由于都是等温等压、 $W_f = 0$ 的过程

$$\therefore \Delta H = Q_p$$

不可逆相变化 通过设计可逆相变化来计算 ΔH 。

③ 化学变化过程

函数间的关系

$$\Delta_r H_m = \Delta_r G_m + T \Delta_r S_m$$

$$\Delta_r H_m = \Delta_r U_m + \sum \nu_B RT$$

$$\Delta_r H_m^\theta(298\text{K}) = \sum_B \nu_B \Delta_f H_m^\theta(B, 298\text{K})$$

$$= - \sum_B \nu_B \Delta_c H_m^\theta(B, 298\text{K})$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta_r G_m}{T} \right) \right]_p = - \frac{\Delta_r H_m}{T^2}$$

$$\Delta_r H_m(T_2) - \Delta_r H_m(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_p dT$$

5.3 ΔS 的计算

① 简单的 p 、 V 、 T 变化过程

$$\text{定义式} \quad \Delta S = \frac{Q_R}{T}$$

$$\text{函数间的关系} \quad \Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T}$$

状态函数的特性

对于组成一定的单组分、均相封闭体系, $W_f = 0$ 时

由 $S = f(T, V)$

$$\begin{aligned} \text{得} \quad dS &= \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV \\ &= \frac{C_V}{T} dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV \end{aligned}$$

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V}{T} dT + \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV$$

$$\text{理想气体} \quad \Delta S = nC_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

由 $S = f(T, p)$

$$\text{得} \quad \Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT - \int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp$$

$$\text{理想气体} \quad \Delta S = nC_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1} - nR \ln \frac{p_2}{p_1}$$

由 $S = f(p, V)$

$$\text{得} \quad \Delta S = \int_{p_1}^{p_2} \frac{C_V}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V dp + \int_{V_1}^{V_2} \frac{C_p}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dV$$

$$\text{理想气体} \quad \Delta S = nC_{V,m} \ln \frac{p_2}{p_1} + nC_{p,m} \ln \frac{V_2}{V_1}$$