

硕士生入学考试
基础课自学丛书



HUO



HI



HENG

物理 化学

朱卓群 王雪梅 编

高等教育出版社

硕士生入学考试基础课自学丛书

物 理 化 学

朱卓群 王雪梅 编

高等教育出版社

(京) 112号

内 容 简 介

本书是高等工业学校硕士生入学考试基础课自学丛书的物理化学部分。

本书对各工业高等院校、科研单位历届硕士生入学物理化学试题中所涉及的基本概念、理论、方法进行了概括的讲解和总结,并选编了具有普遍性与典型性的例题和习题。在解例题时,着重对问题的分析和讨论,以便提高读者分析和解决问题的能力。

本书适合高等工业学校本科、电视大学、职工大学、函授大学等有关专业的毕业生使用,也可供从事物理化学课程教学的青年教师参阅。

硕士生入学考试基础课自学丛书

物 理 化 学

朱卓群 王雪梅 编

*

高等教育出版社出版

新华书店总店科技发行所发行

民族印刷厂印装

*

开本787×1092 1/32 印张 14.75 字数310 000

1993年 4月第1版 1993年 4月第1次印刷

印数 0001—4 095

ISBN 7-04-003924-9/O·1143

定价 7.70 元

硕士生入学考试基础课自学丛书

编写委员会

主任委员	李煌果
副主任委员	过增元
委 员	沈永欢
	张 黯
	陈广汉
	袁道之
	朱开云
	范印哲
	王秀卿

序

《中共中央关于教育体制改革的决议》指出，教育必须为社会主义建设服务，社会主义建设必须依靠教育。

研究生教育是一个高层次的教育，是我国高等教育体系中的重要组成部分。它担负着为国家培养高级专门人才的任务，这些人才在本门学科专业方面应具有坚实的基础理论和系统的专门知识，能够从事科学研究、教学工作以及各种实际工作。走上工作岗位后，他们将是科学研究的生力军，是各行各业的骨干力量，有的经过锻炼和提高还将担负更为重要的工作。

1978年以来，在党中央的关怀下，我国的研究生教育得以较快的恢复和发展。招生、培养和学位授予工作不断改进，教育质量不断提高。这几年，全国共招收研究生16.6万人，其中博士生7000多人；已毕业研究生5.1万人，其中博士生700多人。目前在校研究生共11万多人，其中博士生7000人。现在我国研究生教育有博士生、硕士生两个层次，有博士生、硕士生和研究生班研究生三种类型；从学习方式讲，有脱产学习研究生和在职学习研究生；从分配去向讲，除有国家计划内实行统一分配的外，还有委托培养研究生和定向培养研究生；同时，还开展了联合招生和联合培养的工作。根据国家教委1985年提出的“七五”期间研究生教育要贯彻“保证质量，稳步发展”的方针，我国的研究生教育正在以提高质量为中心，稳步地向前发展中。

我们培养出来的研究生，应该是有理想、有道德、有文化，

有纪律的专门人才,而且在“四有”方面还应有更高的要求;应该做到坚持四项基本原则,有较好的马克思主义理论基础、自觉地执行党的路线、方针和政策;应该既有远大的革命理想,又有艰苦奋斗为人民献身的精神,在各项实际工作中继往开来,开拓前进,为祖国社会主义现代化建设的伟大事业做出贡献。

为能切实做好研究生教育工作,在招生、培养、学位授予等主要环节上,都应从提高培养质量着眼。培养质量应当包括政治素质和业务素质两个方面。这里有培养单位在各个环节各个方面的一系列工作,还要有学生自身的努力。各级各类人才的培养,包括高级专门人才的培养,当然必须要靠各级各类学校,但是学校培养不是唯一途径,实际工作中的培养和锻炼,各种形式自学提高,也起着十分重要的作用。研究生的招生和培养,必须充分重视理论联系实际这个根本问题,要不断创造条件,多招收在职人员入学。在培养过程中,结合我国建设的需要及研究生教育发展的现状,更多地培养应用型人才,培养各方面的实际工作者,在整个培养过程中都应贯彻理论结合实际这一原则。国家教委多次强调,注意多招收有一定实际工作经验的优秀在职人员,特别是应用性学科、实际技能要求比较强的学科,更应做好这方面的工作,关于这一点,应该说现在是有条件的。恢复高考以后,自1981年开始有一批批的大学本科毕业生走上社会,他们当中的许多人在实际工作中坚持自学,准备报考研究生;同时,近几年我国的成人高等教育有了较大的发展,在这部分毕业生中有学习好、工作好、表现好的青年,立志深造,坚持业余自学,也在准备报考研究生。所以说,现在研究生考生在社会上有了较稳定的来源。

青年人应该有一点自学精神，不仅没有上大学的青年需要自学，受过高等教育的人同样需要自学。这里说的自学、是根据社会的发展，科技的进步，特别是国家建设的需要而进行的知识技能的不断补充、完善和更新。因此，任何人，无论是否受过高等教育，都有一个自学提高的任务，只有这样，我们的青年同志在祖国的四化建设中，在各自的工作岗位上，才能做出较大的成绩和贡献。同样，青年同志在自学时，应有一个明确的目标和具体打算，但有一点是应强调的，那就是要兼顾基础理论和专业知识两个方面。再则，从事不同学科专业的学习和从事不同行业在不同岗位上工作的同志，还需要建立一个理想的知识结构。这就要根据祖国四化建设的需要，坚持理论联系实际，运用所学知识搞好工作，在实际工作中又要坚持自学不断提高。

现在有越来越多的青年报考研究生，希望有个提高的机会，这是一件很好的事情。但也应指出，考取研究生只是提高的一种途径，而不是唯一的途径。因而，有志青年不论是否考取研究生，都应懂得“人贵在学，学贵在恒”的道理，坚持不懈地在科学的道路上攀登。正如马克思所说：“在科学上面是没有平坦的大路可走的，只有那在崎岖小路的攀登上不畏劳苦的人，才有希望到达光辉的顶点”。

李煌果

1987年8月

前 言

近年来, 我们每年都为报考硕士研究生的我院应届毕业生和在职人员开设物理化学复习辅导课。本书就是在该课讲授内容的基础上编写出来的。因而, 本书既不同于一般的物理化学教科书或参考书, 也不同于习题集, 可以说它是为已完成了工科本科物理化学课程学习的读者提供的一本复习指导书。

鉴于上述宗旨, 本书在内容处理上基本概念、基本理论与综合运用能力的训练两方面并重。在阐述基本概念与基本理论时, 不是面面俱到, 而是侧重剖析、讨论那些在学习物理化学课程时不易掌握或往往理解不深、不透的内容。同时, 还从复习、总结的角度, 对原来分散在各章中的有关概念与理论进行了归纳、整理, 以帮助读者深入、系统地掌握学过的知识。书中列举了大量例题并附有练习题, 目的是借此进一步提高分析问题、综合运用所学理论的能力。在例题与练习题的选择上, 注意了典型性、广泛性和难度。解例题时, 注意交待解题思路, 大部分例题还就解题的方法、注意事项以及所得结果进行了讨论。

本书一律采用我国法定计量单位。

本书是应报考硕士研究生的考生之需要而编写的, 但也可做为高等院校学生学习物理化学时的参考书, 并可供青年教师、科技工作者重温有关内容时参阅。

本书一、二、七、八、九章由朱卓群编写, 三、四、五、六章由王雪梅编写。书中例题与习题大部分取自其它参考书或兄弟

院校的硕士生入学试题，也有部分是自编题。由于编者水平所限，加之时间仓促，错误不妥之处在所难免，恳请读者批评指正。

编 者

1988年7月于北京化工学院

目 录

第一章 热力学第一定律	1
§ 1-1 基本概念	1
§ 1-2 封闭物系的热力学第一定律	4
§ 1-3 内能与焓	4
§ 1-4 功	7
§ 1-5 热	20
§ 1-6 节流效应	48
小 结	54
习 题	56
第二章 热力学第二定律	64
§ 2-1 基本概念	64
§ 2-2 熵的计算	70
§ 2-3 亥姆霍兹自由能和吉布斯自由能	86
小 结	113
习 题	116
第三章 化学位、逸度、活度	122
§ 3-1 偏摩尔量	122
§ 3-2 偏摩尔吉布斯自由能——化学位	129
§ 3-3 理想气体的化学位	131
§ 3-4 纯真实气体的化学位	133
§ 3-5 混合真实气体中某一组分的化学位	140
§ 3-6 理想溶液中各组分的化学位	141
§ 3-7 稀溶液中溶剂和溶质的化学位	144
§ 3-8 非理想溶液中溶剂和溶质的化学位	146
§ 3-9 纯液体和纯固体的化学位与活度	148

小 结	150
习 题	153
第四章 化学平衡	157
§ 4-1 化学反应方向的判断	157
§ 4-2 平衡常数的导出	159
§ 4-3 化学反应的等温方程	160
§ 4-4 不同反应物系的平衡常数	161
§ 4-5 标准状态下反应的吉布斯自由能变的计算	164
§ 4-6 温度对平衡常数的影响	186
§ 4-7 压力、原料配比及惰性组分对理想气体反 应平衡的影响	198
小 结	204
习 题	206
第五章 相平衡	210
§ 5-1 相律	210
§ 5-2 单组分物系的相平衡	215
§ 5-3 二组分物系的气-液平衡	223
§ 5-4 二组分物系的液-固平衡	241
§ 5-5 三组分物系的相平衡	253
小 结	259
习 题	261
第六章 电化学	264
§ 6-1 电解质溶液的导电能力	264
§ 6-2 离子的迁移数、淌度	270
§ 6-3 电解质的平均活度与平均活度系数	272
§ 6-4 可逆电池的热力学	274
§ 6-5 可逆电极的类型及电池设计	281
§ 6-6 电极电位	293

§ 6-7 浓差电池.....	300
§ 6-8 液体接界电位.....	303
§ 6-9 电极的极化.....	305
§ 6-10 电解时的电极反应	306
小 结	308
习 题	310
第七章 统计热力学初步	313
§ 7-1 基本概念.....	313
§ 7-2 玻尔兹曼分布定律.....	322
§ 7-3 粒子的配分函数及计算.....	326
§ 7-4 热力学函数与配分函数的关系.....	332
§ 7-5 理想气体的化学平衡常数.....	340
小 结	345
习 题	348
第八章 化学反应动力学	351
§ 8-1 基本概念.....	351
§ 8-2 简单级数反应.....	358
§ 8-3 反应级数的测定.....	369
§ 8-4 温度对反应速率的影响.....	377
§ 8-5 复杂反应.....	384
§ 8-6 复杂反应速率的近似处理.....	397
§ 8-7 反应速率理论.....	401
§ 8-8 溶液中反应.....	406
§ 8-9 光化学反应.....	408
§ 8-10 多相催化反应	411
小 结	419
习 题	422
第九章 表面现象及胶体溶液	420

§ 9-1 表面现象.....	430
§ 9-2 胶体化学.....	442
小 结	447
习 题	448
习题答案	451

第一章 热力学第一定律

热力学第一定律主要是研究各种热力学过程的能量守恒与能量转换问题。本章重点讨论以下内容：

1. 热力学中的基本概念及术语。
2. 两个主要热力学状态函数：内能 U 和焓 H ；两个与过程有关的函数：热 Q 和功 W 。
3. 热力学第一定律及其运用。

§ 1-1 基 本 概 念

1. 物系与环境

我们所要研究的对象叫物系或体系。物系之外与物系密切有关的其余部分称为环境。物系与环境的划定可以是实际的，也可以是想象的。在解题时，选取物系是很关键的，往往容易忽视。物系与环境选得恰当，问题就容易解决；选得不当，就会使问题复杂化或根本得不到解决。

物系可分为三大类：

敞开物系：物系与环境间既有物质交换又有能量交换。

封闭物系：物系与环境间只有能量交换无物质交换。

孤立物系或隔离物系：物系与环境间既无物质交换又无能量交换。

2. 状态与状态函数

物系的状态是它的物理性质和化学性质的综合表现。这些性质通常都是一些宏观物理量，这些宏观性质可分为两大类：

(1) 容量(或广度)性质,如体积、质量、热容量.这类性质其数值与物系中物质的数量成正比,它们在物系中有加和性.

(2) 强度性质,如温度、压力、粘度等.这类性质的数值与物系中物质的数量无关,它们在物系中无加和性.

有时候物系中的两个容量性质之比,就成为物系的另一强度性质,如密度、比容、比热等.

这两类性质叫做状态性质或状态函数,它们是物系状态的单值函数,一旦状态确定,它们就有确定的值.当状态发生变化,即从一个状态变到另一个状态,状态函数的改变值只与始终态有关,而与变化的途径无关.因此,一切循环过程,不论可逆与否,所有状态函数的改变值都为零.对状态函数的这种单值性可以用十六字令来总结之:“殊途同归,值变相等;周而复始,其值不变”.同样这种单值特性,使得状态函数的微小变化,在数学上必定是一个全微分,故它们有如下性质:

若

$$dF = Mdx + Ndy$$

则有

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y \quad (1-1)$$

例如,由第一定律

$$dQ = dU + p_{\text{外}}dV$$

将此式应用于理想气体可逆过程,可得

$$dQ_R = C_v dT + \frac{nRT}{V} dV$$

$$\left(\frac{\partial C_v}{\partial V}\right)_T \neq \left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{nRT}{V}\right)\right]_V$$

对于理想气体,上式左端等于零,右端为 $\frac{nR}{V}$,故等式不成立,

所以 dQ_R 不是状态函数的改变值.如等式两边除以 T 得

$$\frac{dQ}{T} = \frac{C_v}{T}dT + \frac{nR}{V}dV$$

$$\left[\frac{\partial \left(\frac{C_v}{T} \right)}{\partial V} \right]_T = \left[\frac{\partial \left(\frac{nR}{V} \right)}{\partial T} \right]_V = 0$$

等式成立，所以 $\frac{dQ_r}{T}$ 满足全微分。

3. 过程与途径

当外界条件或物系的性质发生变化时，物系的状态就随之改变。物系状态的变化称为过程。完成一个过程所经历的具体步骤称为途径。

过程根据具体途径可分为恒温过程、恒压过程、恒容过程、绝热过程、等等。而这些过程又可分为可逆过程与不可逆过程。

可逆过程：某一物系经过某一过程，由状态(1)变到状态(2)之后，如果能使物系和环境都完全复原(即物系回到原来的状态，同时消除了原来过程对环境所产生的一切影响，环境也复原)，则这样的过程称为可逆过程。可逆过程的主要特点是：

(1) 过程进行时的推动力无限小，过程进行的速度是无限慢的，是一系列接近平衡的状态所组成；

(2) 如循原过程的反方向进行，能使物系与环境同时恢复原状；

(3) 在恒温下，可逆过程物系对环境作最大功，环境对物系作最小功。

自然界没有真正的可逆过程，它是实际过程的一个极限。

不具有以上特点的过程为不可逆过程。

有的读者将可逆反应也理解为可逆过程，这是错误的。

可逆反应是指正、逆两个方向能同时进行的反应。可逆反应不一定能满足可逆过程的条件，例如，可逆反应并未表明此反应是按一系列近于平衡状态进行的，反应速度无限缓慢，反向进行时环境也复原。

§ 1-2 封闭物系的热力学第一定律

一个封闭物系当状态发生变化时，必然与环境进行能量交换，能量交换形式为功和热。根据能量守恒定律

$$\Delta U = Q - W \quad (1-2)$$

式中 ΔU 表示物系内能的变化；

功 W 是物系状态发生变化时与环境进行能量交换的一种形式。通常规定物系对环境做功为正值，环境对物系做功为负值；

热 Q 是物系与环境间因温度不同而进行的能量交换的另一种形式。通常规定物系吸热为正值，放热为负值。

物系的内能在一定状态下有一定值，所以是状态函数，故内能的差值 ΔU 只与始终态有关，而与过程的途径无关。

功 W 和热 Q 都是途径函数，若只知道物系的始终态，不知道物系状态变化所经历的具体途径是无法计算功和热的，故功和热的计算必须紧紧把握住途径的特点，选用相应的公式。

§ 1-3 内能与焓

1. 内能

已知过程的 Q 和 W ，则封闭物系的 ΔU 可由热力学第一