

WU LI HUA XUE JIE TI ZHI DA

物理化学 解题指导

傅玉普 林青松 曹殿学 刘松 等编

$$\ln K^\ominus = -\frac{\Delta_r H_m^\ominus(T)}{RT} + \frac{\Delta_r S_m^\ominus(T)}{R}$$

$$\ln \frac{k_A}{[k_A]} = -\frac{E_a}{RT} + \ln \frac{A}{[A]}$$

$$dA = -SdT - PdV + \gamma d\omega$$

大连理工大学出版社

(辽)新登字 16 号

物理化学解题指导

Wulihuaxue Jietizhidao

傅玉善 林青松 曹殿学 刘松 等编

大连理工大学出版社出版发行

(大连市凌水河)

(邮政编码: 116024)

大连业发印刷厂印刷

* * *
开本: 850×1168 1/32 印张: 18 $\frac{1}{8}$ 字数: 463 千字

1995 年 2 月第 1 版 1996 年 6 月第 2 次印刷

印数 10001—20 000 册

* * *
责任编辑: 刘新伟

责任校对: 寒 杨

封面设计: 孙宝福

* * *
ISBN 7-5611-0970-9

定价: 16.80 元

O · 129

前 言

物理化学是化学、化工、冶金、轻工、金属材料、建筑材料、化工仪表、医学、生化等专业的理、工、医科大学生必修的一门化学基础课，读者面很广。初学物理化学的学生在学习过程中往往感到本课程中概念多、原理多、公式多，而且这些概念、原理和公式的应用条件又颇为严格，因此，学生在如何准确理解和正确运用这些概念、原理和公式解决物理化学问题的过程中常常产生一些“困惑”。而各类物理化学教材限于篇幅，不可能举出许多实例以帮助消除这些“困惑”，所以广大学生迫切需要一本能指导他们解除这些“困惑”的物理化学教学参考书。有关这方面的参考书虽然早有出版，例如傅玉普等编写的《物理化学例题与习题》(第二版，高等教育出版社)，但市场早已脱销；此外，我们在多年的物理化学教学过程中积累了大量的教学资料，以及由于本学科的新近发展，物理化学中的许多概念又需重新加以理解。有关量和单位也有了新的规定，如 $p^\circ = 100\text{kPa}$ 等。因此我们感到有必要以更新的概念和量与单位的一些新规定以及国家教委颁布试行的《高等学校工科物理化学课程教学基本要求》为准绳，把我们积累的资料加以系统整理，并以新的面貌和新的风格再写一本学习物理化学的指南书贡献给大学生读者，这就是我们编写这本《物理化学解题指导》的目的。我们深切地期望，当大学生读者读过这本书之后，觉得真的解除了在学习物理化学时所遇到的一些“困惑”，作为编者，我们将感受到极大的鼓舞和喜悦；同时希望大学生读者把这本书也介绍给您正在学习物理化学的同学或朋友，以使更多的读者从这本书受益，这会使我们感到更大的满足。

下面我们再把这本书的内容、结构及其特点作一个“广告”，以便吸引您非把这本书买到手，读到底不可。

全书共分十五章，即热力学第一定律、热化学、热力学第二和第三定律、热力学函数基本关系式、纯物质相平衡、化学反应平衡原理、多组分系统相平衡热力学、相律与相图、统计热力学初步、界面性质、化学动力学基础、复合反应动力学、电解质溶液、电化学系统、胶体科学基础。每章分为五个部分，第一部分为本章的基本原理和公式，着重于介绍原理的主要内容和公式的适用条件；实质上这部分内容起着帮助读者抓住本章的基本概念、基本理论、基本公式，并将它们加以系统化，便于理解和记忆的作用。第二部分为典型例题，所编入的例题多半是本校近十年来物理化学课程的期中考试、期末考试及研究生入学考试的试题。这些例题突出了该课程的教学基本要求的内容以及课程教学内容的重点，同时具有对各类习题的求解，在方法上富有启发性和指导性。第三部分则为学生提供一定数量的自检测试题，学生可在学完各章的基本原理、基本公式及基本概念之后，利用所提供的题目进行自我检查和测试，题型包括：判断是非题、选择题、填空题。这些题目对本课程的教学基本要求具有较广的覆盖面。经过学生的自检测试可以帮助学生对本课程的基本概念和基本原理发挥深化理解及使之所学知识更加系统化的作用。第四部分则给出自检测试题的解答。第五部分选择了李吕辉教授主编的《物理化学》（第二版，高等教育出版社）中的大部分习题作出了解答。全书选编了近600道上述三类题目。

全书涉及的量和单位全部执行《中华人民共和国法定计量单位制》所规定的有关量和单位的国家标准。标准压力采用 $p^\circ = 100\text{kPa}$ 。

全书由傅玉普担任主编，参加本书编写的还有刘海荣、王岩、常东方。全书由靳长德负责审阅。

本书在编写过程中,各章的基本原理及公式部分的取材则以李吕辉教授主编的《物理化学》(第二版)为基础,并适当参考了国内外的一些物理化学教材,在此特向原书的作者表示感谢。此外,第二部分的例题,第三部分的测试题,第五部分的习题选解的取材主要来自我们教研室近十年来所积累的教学资料,目前在职的和已离、退休的本教研室的许多老师都为之贡献了力量,在此我们一并表示感谢。

由于时间仓促、水平有限,书中错误不妥之处在所难免,恭请各位专家和广大读者不吝赐教,我们将认真听取,再作改正。

编者

1994年9月 于大连理工大学

本书所用符号

(一) 主要物理量符号

英文字母

A	物质 A
A	亥姆霍茨函数, 化学亲和势, 指前因子, 截面, 接触面
ω	界面积
a	活度, 范德华常数
B	物质 B
B	维里系数
b	质量摩尔浓度, 范德华常数, 吸附平衡常数
C	物质 C
C	热容, 组分数
c	物质的量浓度
D	分散度, 扩散系数, 切变速度
d	直径
E	能量, 活化能, 电动势, 电极势
e	电子电荷
F	自由度, 法拉第常数
f	逸度, 自由度
G	吉布斯函数, 电导
g	统计权重(简并度)
H	焓
h	普朗克常数, 高度
I	电流强度, 离子强度, 光强度, 转动惯量
J	转动量子数
j	电流密度
K	平衡常数, 电导池常数
k	玻尔茨曼常数, 反应速率系数, 亨利系

	数, 吸附速率系数
L	阿佛加德罗常数
l	长度, 距离
M	摩尔质量
m	质量
N	分子数
ν	系统数目
n	物质的量, 反应级数, 量子数, 折光指数
P	相数, 方位因素, 几率
p	压力
Q	热量, 电量
q	分子配分函数
R	摩尔气体常数, 电阻
r	半径, 距离
S	熵, 物种数, 铺展系数
T	热力学温度
t	摄氏温度, 时间, 迁移数
U	热力学能(内能), 势能
u	电迁移率
V	体积, 振动量子数
W	功, 质量分数
x	物质的量分数
Y	物质 Y
Z	物质 Z
y	物质的量分数(气相)
Z	电荷数, 系统配分函数, 碰撞数, 离子价数

希文字母

α	反应级数, 相
β	反应级数, 相

γ 活度因子,相,表面张力
 δ 距离
 ϵ 能量,介电常数
 ζ 动电电势
 ξ 反应速率
 η 粘度,超电势
 Θ 特征温度
 θ 覆盖度,接触角,散射角
 κ 电导率
 Λ_m 摩尔电导率
 λ 波长
 μ 化学势,折合质量,焦汤系数
 ν 计量系数,频率
 ξ 反应进度
 π 渗透压,表面压力
 ρ 密度,质量浓度,电阻率
 σ 面积,碰撞截面
 ϕ 相数,量子效率,电势,体积分数,逸度因子
 χ 表面电势

俄文字母

r 表面过剩浓度

(二)符号的上标

$*$ 纯物质,纯物质的标准态
 \ominus 标准态
 \neq 活化态,过渡态
 ∞ 无限稀释

(三)符号的下标

A 物质 A
 aq 水溶液
 B 物质 B,偏摩尔
 b 沸腾,质量摩尔浓度
 c 燃烧,临界态,物质的量浓度

d 分解,扩散
 e 电子
 ex 环境
 eq 平衡
 f 生成,逸度
 fus 熔化
 G 气态
 g 气态
 H 等焓
 L 液态
 l 液态
 m 摩尔
 n 核
 p 等压
 r 转动,反应,可逆,对比,相对,半径
 S 等焓,固态
 s 固态
 sub 升华
 T 等温
 U 等内能
 V 等容
 vap 蒸发
 x 物质的量分数
 Y 物质 Y
 Z 物质 Z

(四)符号的侧标

(A) 物质 A
 (B) 物质 B
 (C) 物质的量浓度
 (G) 气态
 (g) 气态
 (L) 液态
 (l) 液态

- (S) 固态
- (s) 固态
- (STP) 标准状况(标准温度压力)
- (T) 热力学温度
- (x) 物质的量分数

(五) 数学符号

- Σ 加和
- Π 连乘积
- \ln 自然对数
- \lg 以 10 为底对数
- $\exp(x) = e^x$

- $\langle \rangle$ 平均值
- d 微分
- ∂ 偏微分
- d 微量
- Δ 有限增量
- \int 积分
- def 定义式
- \approx 约等于
- \propto 正比于
- \rightarrow 趋近于

目 录

第一章	热力学第一定律	(1)
(一)	基本原理及公式.....	(1)
(二)	例题.....	(7)
(三)	自检测试题.....	(30)
(四)	自检测试题答案.....	(31)
(五)	习题选解(教材第二、三章的部分习题)	(31)
第二章	热化学	(43)
(一)	基本原理及公式.....	(43)
(二)	例题.....	(46)
(三)	自检测试题.....	(58)
(四)	自检测试题答案.....	(60)
(五)	习题选解(教材第三章部分习题).....	(60)
第三章	热力学第二定律和第三定律	(70)
(一)	基本原理及公式.....	(70)
(二)	例题.....	(76)
(三)	自检测试题.....	(90)
(四)	自检测试题答案.....	(92)
(五)	习题选解(教材第四章部分习题).....	(94)
第四章	热力学函数基本关系式	(106)
(一)	基本原理及公式.....	(106)
(二)	例题.....	(112)
(三)	自检测试题.....	(129)
(四)	自检测试题答案.....	(132)
(五)	习题选解(教材第五章部分习题).....	(135)

第五章	纯物质相平衡	(148)
(一)	基本原理及公式.....	(148)
(二)	例题.....	(150)
(三)	自检测试题.....	(162)
(四)	自检测试题答案.....	(164)
(五)	习题选解(教材第六章部分习题).....	(165)
第六章	化学反应平衡原理	(174)
(一)	基本原理及公式.....	(174)
(二)	例题.....	(180)
(三)	自检测试题.....	(212)
(四)	自检测试题答案.....	(214)
(五)	习题选解(教材第七章部分习题).....	(215)
第七章	多组分系统相平衡热力学	(241)
(一)	基本原理及公式.....	(241)
(二)	例题.....	(250)
(三)	自检测试题.....	(260)
(四)	自检测试题答案.....	(261)
(五)	习题选解(教材第八章部分习题).....	(262)
第八章	相律与相图	(268)
(一)	基本原理及公式.....	(268)
(二)	例题.....	(273)
(三)	自检测试题.....	(295)
(四)	自检测试题答案.....	(298)
(五)	习题选解(教材第九章部分习题).....	(299)
第九章	统计热力学初步	(311)
(一)	基本原理及公式.....	(311)
(二)	例题.....	(319)
(三)	自检测试题.....	(328)

(四)	自检测试题答案·····	(329)
(五)	习题选解(教材第十一章部分习题)·····	(330)
第十章	界面性质 ·····	(338)
(一)	基本原理及公式·····	(338)
(二)	例题·····	(347)
(三)	自检测试题·····	(354)
(四)	自检测试题答案·····	(359)
(五)	习题选解(教材第十五章部分习题)·····	(360)
第十一章	化学动力学基础 ·····	(374)
(一)	基本原理及公式·····	(374)
(二)	例题·····	(386)
(三)	自检测试题·····	(405)
(四)	自检测试题答案·····	(408)
(五)	习题选解(教材第十二章部分习题)·····	(409)
第十二章	复合反应动力学 ·····	(424)
(一)	基本原理及公式·····	(424)
(二)	例题·····	(435)
(三)	自检测试题·····	(457)
(四)	自检测试题答案·····	(458)
(五)	习题选解(教材第十三章、十四章部分习题)·····	(459)
第十三章	电解质溶液 ·····	(472)
(一)	基本原理及公式·····	(472)
(二)	例题·····	(479)
(三)	自检测试题·····	(488)
(四)	自检测试题答案·····	(489)
(五)	习题选解(教材第十六章部分习题)·····	(490)
第十四章	电化学系统 ·····	(496)
(一)	基本原理及公式·····	(496)

(二) 例题·····	(506)
(三) 自检测试题·····	(518)
(四) 自检测试题答案·····	(519)
(五) 习题选解(教材第十七章部分习题)·····	(520)
第十五章 胶体科学基础 ·····	(531)
(一) 基本原理及公式·····	(531)
(二) 例题·····	(544)
(三) 自检测试题·····	(550)
(四) 自检测试题答案·····	(553)
(五) 习题选解(教材第十八章部分习题)·····	(554)
附录 《高等工业学校物理化学课程教学基本要求》 ·····	(561)

第一章 热力学第一定律

(一) 基本原理及公式

1. 功与热

(1) 功

功是环境以作功的方式传给系统的能量,以符号 W 表示。规定系统得功为正 ($W > 0$, 即环境对系统作功), 失功为负 ($W < 0$, 即系统对环境作功)。

(2) 体积功与非体积功

功有多种形式,通常涉及的是**体积功**,它是系统发生体积变化时的功,定义为:

$$\delta W \stackrel{\text{def}}{=} - p_{\text{ex}} dV \quad (1-1)$$

式中 p_{ex} —— 环境的压力。

$$W = \Sigma \delta W = - \int_{V_1}^{V_2} p_{\text{ex}} dV \quad (1-2)$$

对恒外压过程 ($p_{\text{ex}} = \text{常数}$)

$$W = - p_{\text{ex}} (V_2 - V_1) \quad (1-3)$$

对可逆过程,因有 $p = p_{\text{ex}}$, p 为系统的压力,则有

$$W_r = - \int_{V_1}^{V_2} p dV \quad (1-4)$$

对理想气体等温可逆变化过程,以 $V = \frac{nRT}{p}$ 代入公式(1-4),则

有

$$W_r = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = -nR \ln \frac{p_1}{p_2} \quad (1-5)$$

体积功以外的其它功,如本课程中涉及到的电功、表面功等,叫**非体积功**,以符号 W' 表示。

(3) 热

热是除功以外,系统与环境传递的能量,以符号 Q 表示。规定系统吸热为正 ($Q > 0$, 即系统从环境吸热),放热为负 ($Q < 0$, 即系统向环境放热)。

2. 热力学能(内能)

热力学能(亦称内能)以符号 U 表示,它是系统的状态函数。若系统从状态 1 变到状态 2,则过程的热力学能增量为:

$$\Delta U = U_2 - U_1 \stackrel{\text{def}}{=} W \text{ (封闭系统, 绝热)} \quad (1-6)$$

式(1-6)是热力学能的定义式。

对于一定量、一定组成的均相流体,其热力学能是任意两个独立状态参数的函数,如

$$U = f(T, V)$$

则其全微分为:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \quad (1-7)$$

对一定量纯理想气体,则有

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0 \quad \text{或} \quad U = f(T) \quad (1-8)$$

即,一定量纯理想气体的热力学能只是温度的单值函数。

3. 热力学第一定律的数学表达式

对封闭系统,热力学第一定律的数学表达式为:

$$dU = dQ + dW \quad (1-9)$$

或
$$\Delta U = Q + W \quad (1-10)$$

即，封闭系统热力学能的改变量等于过程中环境传给系统的热与环境对系统作的功的总和。

式(1-9)及(1-10)中的 W 包括体积功与非体积功的总和，若 $W' = 0$ ，则 $W = - \int_{V_1}^{V_2} p_{ex} dV$ 。

4. 焓

焓以符号 H 表示，它是系统的状态函数，定义为

$$H \stackrel{\text{def}}{=} U + pV \quad (1-11)$$

对于一定量、一定组成的均相流体，系统的焓是任意两个独立状态参数的函数，如

$$H = f(T, p)$$

则其全微分为：

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp \quad (1-12)$$

对一定量纯理想气体，则有

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = 0 \quad \text{或} \quad H = f(T) \quad (1-13)$$

即，一定量纯理想气体的焓只是温度的单值函数。

5. 热容

(1) 热容的定义

热容是系统在没有相变化及化学变化的情况下，在所给定条件（如定容或定压）时，温度每升高 1 度所吸收的热量。可定义为：

$$C(T) \stackrel{\text{def}}{=} \frac{dQ}{dT} \quad (1-14)$$

(2) 摩尔热容

摩尔热容以符号 C_m 表示, 定义为

$$C_m(T) = \frac{C(T)}{n} \quad (1-15)$$

式中 n 为系统所含的物质的量。

热容与升温过程中, 系统的体积或压力是否改变有关, 故有

$$\text{定容摩尔热容} \quad C_{V,m} = \frac{dQ_{V,m}}{dT} \quad (1-16)$$

$$\text{定压摩尔热容} \quad C_{p,m} = \frac{dQ_{p,m}}{dT} \quad (1-17)$$

$$\text{对理想气体} \quad C_{p,m} - C_{V,m} = R \quad (1-18)$$

摩尔热容与温度的关系的经验式有

$$C_{p,m} = a + bT + cT^2 + dT^3 \quad (1-19)$$

$$\text{或} \quad C_{p,m} = a' + b'T + c'T^{-2} \quad (1-20)$$

式中的各个常数可从教材或手册中查得。

6. 热力学第一定律在 p, V, T 变化及相变化中的应用

(1) p, V, T 变化(非体积功 $W' = 0$ 时)

① 等容过程

$\because dV = 0, \therefore W = 0$, 则由式(1-10), 得

$$\Delta U = Q_V \quad \text{或} \quad dU = dQ_V \quad (1-21)$$

$$\therefore C_{V,m} = \frac{dQ_V}{dT} = \left(\frac{\partial U_m}{\partial T} \right)_V \quad (1-22)$$

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} n C_{V,m} dT \quad (1-23)$$

因为, 理想气体的热力学能只是温度的函数, 所以式(1-23)适用于理想气体单纯 p, V, T 变化的任何过程(等容、等压、等温、绝热)。

② 等压过程

$\because dp = 0 \quad \therefore W = -p_{\text{ex}}(V_2 - V_1)$, 又 $p_1 = p_2 = p_{\text{ex}}$, 则由式(1-10)及(1-11), 有

$$Q_p = (U_2 + p_2V_2) - (U_1 + p_1V_1) = H_2 - H_1 = \Delta H$$

即 $\Delta H = Q_p$ 或 $dH = dQ_p$ (1-24)

$$\therefore C_{p,m} = \frac{dQ_p}{ndT} = \left(\frac{\partial H_m}{\partial T} \right)_p \quad (1-25)$$

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} nC_{p,m}dT \quad (1-26)$$

因为理想气体的焓只是温度的单值函数,所以式(1-26)适用于理想气体单纯 p, V, T 变化的任何过程(等压、等容、等温、绝热)。

③理想气体等温过程

由式(1-8)或式(1-23)有: $\Delta U = 0$

由式(1-10)(1-4)(1-5)有

$$Q = -W = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{p_1}{p_2} \quad (1-27)$$

由式(1-13)或(1-26)有

$$\Delta H = 0$$

④绝热过程

$\because Q = 0, \therefore$ 由式(1-10)有

$$\Delta U = W = \int_{T_1}^{T_2} nC_{v,m}dT \quad (1-28)$$

对理想气体绝热过程,不管过程是否可逆,式(1-28)均适用。

对理想气体绝热可逆过程有

$$pV^\gamma = \text{常数}; T p^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = \text{常数}; TV^{\gamma-1} = \text{常数} \quad (1-29)$$

将式(1-29)代入式(1-4)积分,可得

$$W = \frac{1}{1-\gamma}(p_1V_1 - p_2V_2) = \frac{nR}{1-\gamma}(T_1 - T_2) \quad (1-30)$$

式(1-29),式(1-30)中 γ ——**绝热指数**。

$$\gamma \stackrel{\text{def}}{=} \frac{C_p}{C_v} \quad (1-31)$$