

物理化学习题集

(日) 吉冈甲子郎 荻野一善 著
张翊凤 译
王逢尹 校

WULI
HUAXUE
XITIJI

物理化学习题集

〔日〕吉冈甲子郎 荻野一善 著

张 翊 凤 译

王 逢 尹 校

辽宁人民出版社

一九八一年·沈阳

物理化学习题集

(日)吉冈甲子郎 荻野一善 著

张 翊 风 译

王 逢 尹 校

辽宁人民出版社出版

(沈阳市南京街6段1里2号)

辽宁省新华书店发行

丹东印刷厂印刷

开本: 850×1168 1/32 印张: 13 $\frac{1}{4}$

字数: 340,000 印数: 1—16,600

1981年11月第1版 1981年11月第1次印刷

统一书号: 7090·153 定价: 1.15元

内 容 简 介

本书译自东京大学教授、理学博士吉冈甲子郎、荻野一善合著的“物理化学习题集”1977年第二版。内容包括：物理·化学量的单位；气体；热力学第一定律·热化学；热力学第二定律；相平衡·溶液；化学平衡；电解质溶液·电离平衡；电池的电动势；化学反应速度等九章。

本书除第一章外，每章都由内容提要、例题、习题及习题解答几部分组成。本书选题典型，由浅入深，以基本理论与应用为重点，是一本兼具自学指导书性质的习题集，可以作为高等学校物理化学课程的教学参考书，也是研究生报考者的良师益友。

原序

本书是兼有物理化学入门书性质的习题集。作为新编的大学习题集的一部分，写作本书的动机有以下两点：

第一，随着对化学理论的重视，在大学低年级引入了以热力学为基础的物理化学课。但在这种情况下，不能把热力学作为已经学过的东西去处理，而有必要就其理论基础和应用进行学习。本书即以这两方面为重点。第三章是热力学第一定律及其应用——热化学，第四章是热力学第二定律，而第五章至第八章是其应用：相平衡、化学平衡、电离平衡、电池电动势。书中不仅有计算题，同时对基本原理和定律的理解有益的问题也收集了不少。

第二，数年前，化学家的国际组织“国际理论·应用化学联合会”重新制定了关于物理·化学量及单位的符号和术语，并予以推广。本书第一章是对它的说明，全书尽量按这个规定去做。为此，对于跟历来习惯不同之处，都注明了此意，并将两者作了对照。本书采用国际单位制（SI）。然而，在压力单位中不属于这个单位制的气压和托（torr）也被使用。要掌握国际单位制，做习题是必要的，因此本书对此特别给予了注意。

鉴于本书具有入门书的性质，因此将重点放在热力学和以气体分子运动论为基础的状态论、平衡论、反应论上。做为其后续

课的量子力学及统计力学的应用，不包括在本书之内。

本书的叙述力求深入浅出。除第一章外，各章都由内容提要、例题、习题、习题解答组成。内容提要写得较详细，例题与习题尽量有机地配合。习题分〔A〕、〔B〕两类，难度较高的问题放在〔B〕里。全部问题都有解答。书中出现许多公式，而其中特别重要的公式用 [] 围起来表示。

裳华房的远藤恭平先生、坂仓正昭先生为本书的问世尽了很大努力，对他们谨表谢意。

昭和 51 年 1 月 作 者 (公元1976年)

SI 基本单位

物理量	单位名称	单位符号
长 度	米	m
质 量	千克	kg
时 间	秒	s
电 流	安培	A
热力学温度	开尔文	K
光 度	坎德拉	cd
物 质 的 量	摩尔	mol

具有特别名称和符号的 SI 导出单位

物理量	单位名称	单位符号
力	牛顿	N
压 力	帕斯卡	Pa
能 量	焦耳	J
功 率	瓦特	W
电 荷	库仑	C
电 位 差	伏特	V
电 阻	欧姆	Ω
电 导	西门子	S
电 容	法拉	F
频 率	赫兹	Hz

基 本 物 理 常 数

量	符 号	值
真空中的光速	c	$2.99793 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$
阿伏加德罗常数	L	$6.0222 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
法拉第常数	F	$9.6487 \times 10^4 \text{ Cmol}^{-1}$
普朗克常数	h	$6.6262 \times 10^{-34} \text{ Js}$
冰点温度	T_{ice}	273.150 K
在冰点气体的 $\lim_{P \rightarrow 0} (PV_n)$	RT_{ice}	$2.2711 \times 10^3 \text{ Jmol}^{-1}$ ($22.414 \text{ dm}^3 \text{ atm mol}^{-1}$)
气体常数	R	$8.3143 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ($0.082056 \text{ dm}^3 \text{ atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)
玻尔兹曼常数	k	$1.3806 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$
电子电荷	e	$1.6022 \times 10^{-19} \text{ C}$

由 SI 单位严密定义的其他单位

物 理 量	单 位 名 称	单 位 符 号	单 位 的 定 义
力	千 克 重	kgw	9.80665 N
压 力	气 压	atm	101325 Pa
压 力	托	Torr	$(1/760) \text{ atm}$
能 量	热 化 学 卡	cal	4.184 J
摄 氏 温 度	摄 氏 度	°C	$t/\text{°C} = T/\text{K} - 273.15$

$$e = 2.71828$$

$$\pi = 3.14159$$

$$\ln 10 = \lg_e 10 = 2.30259 = 1/0.43429$$

目 录

第一章 物理·化学量的单位

§ 1.1 前言	1	§ 1.5 能量的单位	7
§ 1.2 SI单位	1	§ 1.6 原子量 分子量	8
§ 1.3 非 SI 单位	5	§ 1.7 物理量与单位的 关系	9
§ 1.4 压力的单位	7		

第二章 气 体

内容提要	10	§ 2.8 气体的液化 临界 现象	16
§ 2.1 体系	10	§ 2.9 对比状态定律	18
§ 2.2 理想气体的状态 方程	10	§ 2.10 气体分子运动论	18
§ 2.3 理想气体温度	12	§ 2.11 哥拉哈姆泻流 定律	20
§ 2.4 气体常数	12	§ 2.12 速度分布定律	20
§ 2.5 气体的分子量	13	例 题	21
§ 2.6 混合气体	14	习 题	35
§ 2.7 实际气体的状态 方程	15	习题解答	39

第三章 热力学第一定律·热化学

内容提要	52	§ 3.4 准静态过程 可逆 过程	55
§ 3.1 热力学的对象及 若干定义	52	§ 3.5 体积变化的功	56
§ 3.2 热力学第一定律	53	§ 3.6 恒容变化和恒压 变化	56
§ 3.3 状态量及全微分	54		

§ 3.7 热容	57	§ 3.12 标准生成焓	64
§ 3.8 气体的摩尔热容	58	§ 3.13 反应热与温度	
§ 3.9 气体的恒温体积		的关系	66
变化	61	例 题	67
§ 3.10 气体的绝热体积		习 题	79
变化	61	习题解答	82
§ 3.11 反应热	63		

第四章 热力学第二定律

内容提要	93	§ 4.9 吉布斯——亥姆霍兹	
§ 4.1 可逆卡诺循环及		公式	105
其效率	93	§ 4.10 热力学的基本	
§ 4.2 热力学第二定律	95	公式	106
§ 4.3 卡诺定理 热力学		§ 4.11 热力学函数的	
温度	96	一阶导数的	
§ 4.4 熵	96	求法	107
§ 4.5 熵变的计算	99	§ 4.12 化学位	108
§ 4.6 热力学第三定律		§ 4.13 气体的化学位	110
标准熵	102	例 题	111
§ 4.7 亥姆霍兹能与		习 题	124
吉布斯能	103	习题解答	129
§ 4.8 吉布斯能随温度和			
压力的变化	104		

第五章 相平衡·溶液

内容提要	143	§ 5.4 液体的蒸气压	146
§ 5.1 相平衡 相律	143	§ 5.5 固体的蒸气压	147
§ 5.2 单元系的相平衡	144	§ 5.6 固体的熔点随压力	
§ 5.3 克拉贝龙——克劳		的变化	148
修斯公式	145	§ 5.7 固体的转变点随压	

力的变化	148	薛来德尔公式	157
§ 5.8 溶液	149	§ 5.17 理想稀溶液	158
§ 5.9 理想溶液	150	§ 5.18 拉乌尔蒸气压下	
§ 5.10 拉乌尔定律	151	降定律	159
§ 5.11 二元系的液—— 气平衡	152	§ 5.19 沸点上升定律	160
§ 5.12 水蒸气蒸馏	154	§ 5.20 凝固点下降定律	161
§ 5.13 气体的溶解度 亨利定律	154	§ 5.21 范荷夫渗透压 定律	162
§ 5.14 二元系的液—— 液平衡	155	§ 5.22 分配定律	163
§ 5.15 二元系的固—— 液平衡	156	例 题	164
§ 5.16 固体的溶解度		习 题	178
		习题解答	184

第六章 化学平衡

内容提要	199	205
§ 6.1 吉布斯能和平衡 常数	199	§ 6.7 平衡常数随温度的 变化	207
§ 6.2 平衡常数的表示 方法	201	§ 6.8 吉布斯能函数	209
§ 6.3 质量作用定律	201	§ 6.9 化学反应和不可逆 变化	210
§ 6.4 活度	202	§ 6.10 勒夏忒列原理	211
§ 6.5 多相体系的化学 平衡	205	例 题	211
§ 6.6 标准生成吉布斯能		习 题	224
		习题解答	227

第七章 电解质溶液·电离平衡

内容提要	239	§ 7.2 电解质溶液的依 数性	239
§ 7.1 电解质	239		

§ 7.3 法拉弟电解定律	240	平衡	247
§ 7.4 电解质溶液的 电导	241	§ 7.9 水的电离及 pH	249
§ 7.5 柯尔劳许离子独 立移动定律	243	§ 7.10 水解	251
§ 7.6 离子淌度和迁移数	244	§ 7.11 缓冲溶液	252
§ 7.7 酸碱反应	246	§ 7.12 指示剂	253
§ 7.8 弱电解质的电离		§ 7.13 溶度积	254
		例 题	255
		习 题	274
		习题解答	278

第八章 电池的电动势

内容提要	299	的影响	304
§ 8.1 电解质的活度	299	§ 8.6 电极的种类	304
§ 8.2 德拜——休克耳 理论	300	§ 8.7 电动势与活度	305
§ 8.3 电池的电动势	301	§ 8.8 标准电极电位	306
§ 8.4 可逆电池的电动势 和吉布斯能变化	303	§ 8.9 浓差电池	309
§ 8.5 温度对电池电动势		§ 8.10 pH 的测定	310
		例 题	311
		习 题	322
		习题解答	326

第九章 化学反应速度

内容提要	341	§ 9.7 化学反应的机理	
§ 9.1 反应速度	341	348
§ 9.2 反应级数	342	§ 9.8 催化剂	350
§ 9.3 一级反应	342	§ 9.9 光化学反应	352
§ 9.4 二级反应	343	例 题	354
§ 9.5 反应速度与温度	345	习 题	371
§ 9.6 化学反应的种类	346	习题解答	377

附 录

1 物理·化学量的符号	393
2 压力单位换算表	393
3 能量单位换算表	393
4 定积分 $\int_0^{\infty} x^n e^{-ax^2} dx$		
索引	403
5 物质的标准生成焓、 标准生成吉布斯能 及标准熵	394
6 对数表	397
7 周期表	399
8 原子量表	400

附 表

SI 基本单位

具有特别名称和符号的 SI 导出单位

基本物理常数

由 SI 单位严密定义的其他单位

第一章 物理·化学量的单位

§ 1.1 前 言

本书中，将介绍各种物理·化学量及其单位。在化学家的国际组织——国际理论与应用化学联合会(IInternational Union of Pure and Applied Chemistry, 取其字头简称 IUPAC)，发表了有关的国际规定。现行的“关于物理·化学量及单位的符号和术语手册”(国际理论与应用化学联合会，物理化学分会，符号、术语及单位委员会编)^①是在1969年的IUPAC总会上决议的。历来，不论关于物理·化学量的符号，还是关于单位，都有各种习惯用法，引起了混乱。因而极其希望统一成全世界通用的东西。然而，现在可以说是过渡状态，旧有的东西也依然使用。特别是单位当中常用的东西，待其废止可能要经过长年累月的时间。本书中关于物理·化学量的符号，尽可能按照IUPAC的推荐。本书中使用的主要物理·化学量及其符号汇集在书末附录1中。关于物理·化学量的单位也以SI单位(参照§ 1.2)为基准。但是，不属于此类的惯用单位有时也不得不用。例如，作为压力的单位，除SI单位的帕(Pa)以外，也用气压(atm)和托(Torr)。根据需要并用惯用单位的情况也有。

§ 1.2 SI 单位

作为物理量的单位制，有CGS单位制(cm、g、s为基本单位)、MKS单位制(m、kg、s为基本单位)、MKSA单位制(m、kg、s、A为基本单位)等等，而1960年国际度量衡总会

^① 由关集三·松尾隆祐两人翻译，日本化学会出版。又于“化学和工业”，25, 362, 433, 503, 574, 791(1972)上登载。

决定公式中采用国际单位制 (International System of Units, Système Internationale d'Unités)。它是MKSA 单位制的进一步发展。这个单位制由 SI 单位和 SI 词冠组成。SI 是取了用法语表示的字头。在上述的 IUPAC 里采用的也是这个 SI 单位。另外，包括日本在内的许多国家都采用它。

在国际单位制中指定七个基本单位。那是对应着长度、质量、时间、电流、热力学温度、光度、物质的量的七个基本的物理量。这七个 SI 基本单位示于表1.1中。

SI 基 本 单 位

表 1.1

物 理 量	符 号	SI 单位名称	SI 单位符号
长 度	<i>l</i>	米	m
质 量	<i>m</i>	千克	kg
时 间	<i>t</i>	秒	s
电 流	<i>I</i>	安培	A
热 力 学 温 度	<i>T</i>	开尔文	K
光 度	<i>I_v</i>	坎德拉	cd
物 质 的 量	<i>n</i>	摩尔	mol

另外，表1.1里也附有表示物理量的符号，这是用英文斜体字印刷的。与此对应，单位的符号用罗马（正体）铅字印刷。

SI 基本单位定义如下。然而因为光度的单位坎德拉在化学上几乎不用，所以从这里除掉。

米（长度的单位）等于 ^{86}Kr 原子 2p_{10} 和 5d_5 能级之间跃迁所发射的光（橙红色），在真空中的波长的1650763.73倍的长度定为 1 米。从前是以国际米原器为基准定义的。

千克（质量的单位）将在巴黎保存的国际千克原器（铂铱合金制成）的质量定为 1 千克。唯独 SI 基本单位中的质量单位不是以物理常数定义的。又仅此单位取千的词冠。

秒（时间的单位）属于基态 ^{133}Cs 原子的两个超精细能级间跃迁所发出之微波的振动周期的9192631770倍定为 1 秒。过去是

以平均太阳日的 $1/86400$ 当做1秒定义的。

安培（电流的单位）无限长的、截面积能忽略的两根直导线在真空中保持 1m 的距离时，把能在 1m 长度上产生 2×10^{-7} 牛顿的力的电流定义为1安培。

开尔文（Kelvin）（热力学温度的单位）水的三相点（水、冰和水蒸气三相平衡共存的温度，参照§5.2）的热力学温度的 $1/273.16$ 作为其定义。关于热力学温度（绝对温度）参照§4.3。开尔文温度以前记为 $^{\circ}\text{K}$ ，而现在记为 K 。

摩尔（mol）（物质的量的单位）具有和在 0.012kg （12克）的 ^{12}C 中含有的碳原子数目相同的单位粒子的物质的量定为1摩尔。这个定义，是与将 ^{12}C 的原子量做为12的现行原子量标准相联系的（参照§1.6）。这里所谓的单位粒子，是原子、分子、离子、游离基、电子、其它粒子或者是这些粒子的特定集团，必须明确地规定。下面举几个例子。

1摩尔的 HgCl 的质量为 0.23604 kg （236.04g）。

1摩尔的 HgCl_2 的质量为 0.47208 kg （472.08g）。

1摩尔的 Hg 的质量为 0.20059 kg （200.59g）。

1摩尔的 Hg^{2+} 的质量为 0.40118 kg （401.18g）。

1摩尔的 $\frac{1}{2}\text{Ca}^{2+}$ 的质量为 0.02004 kg （20.04g）。

1摩尔的 e^- （电子）的质量为 $5.4860 \times 10^{-7}\text{kg}$ （ $5.4860 \times 10^{-4}\text{g}$ ）

物质的量与构成该物质的单位粒子数目成正比。其比例系数对所有物质都相等，而其倒数是阿伏加德罗常数（Avogadro constant）。因此可以说阿伏加德罗常数是1摩尔物质中含有的单位粒子数。该常数值为

$$L = 6.0222 \times 10^{23}\text{ mol}^{-1}$$

为表示这些SI单位的 10 的乘方倍或 10 的乘方分之一，加上SI词冠，将其示于表1.2里，例如 $1\mu\text{m} = 10^{-6}\text{m}$ ， $1\text{ns} = 10^{-9}\text{s}$ 。但是不写 μkg ，而写成 mg （kg的k是词冠）。

SI 词 冠 表 1.2

大 小	词 冠	符 号	大 小	词 冠	符 号
10^{-1}	分 (deci)	d	10	十 (deka)	da
10^{-2}	厘 (centi)	c	10^2	百 (hecto)	h
10^{-3}	毫 (milli)	m	10^3	千 (kilo)	k
10^{-6}	微 (micro)	μ	10^6	兆 (mega)	M
10^{-9}	纳诺 (nano)	n	10^9	吉 (giga)	G
10^{-12}	皮可 (pico)	p	10^{12}	太 (tera)	T

上面写的七个基本物理量以外的所有其它物理量，可视为是基于包括乘法、除法、微分、积分的单独或组合的定义，从这七个物理量导出来的。与此对应，由两个或两个以上的 SI 基本单位的积或商的组合，得到 SI 导出单位。对于某种导出单位，加上特别的名称和符号。表1.3里表示了这些单位的名称和符号。有关磁和光的单位从略。对这种 SI 单位，也可以加上 SI 词冠。例如， $1\text{kJ} = 10^3\text{J}$ 。在表1.4里，列出了其它 SI 导出单位和单位符号的例子。还有，对来源于固有名词的单位符号用大写字头表示。例如，A是源于 Ampère，K是源于 Kelvin，N是源于Newton，J是源于 Joule。

具有特别名称的 SI 导出单位 表 1.3

物理量	符 号	SI单位	SI单位符 号	SI 单位的定义
力	F	牛顿	N	$\text{kg}\text{m}\text{s}^{-2}$
压力	P, p	帕斯卡	Pa	$\text{kg}\text{m}^{-1}\text{s}^{-2}$ ($= \text{Nm}^{-2}$)
能	E	焦耳	J	$\text{kg}\text{m}^2\text{s}^{-2}$
功率	P	瓦特	W	$\text{kg}\text{m}^2\text{s}^{-3}$ ($= \text{Js}^{-1}$)
电量	Q	库仑	C	As
电位差	V, \phi	伏特	V	$\text{kg}\text{m}^2\text{s}^{-3}\text{A}^{-1}$ ($= \text{JA}^{-1}\text{s}^{-1}$)
电阻	R	欧姆	Ω	$\text{kg}\text{m}^2\text{s}^{-3}\text{A}^{-2}$ ($= \text{VA}^{-1}$)
电导	G	西门子	S	$\text{kg}^{-1}\text{m}^{-2}\text{s}^3\text{A}^2$ ($= \Omega^{-1}$)
电容	C	法拉	F	$\text{A}^2\text{s}^4\text{kg}^{-1}\text{m}^{-2}$ ($= \text{AsV}^{-1}$)
频率	ν, f	赫兹	Hz	s^{-1}