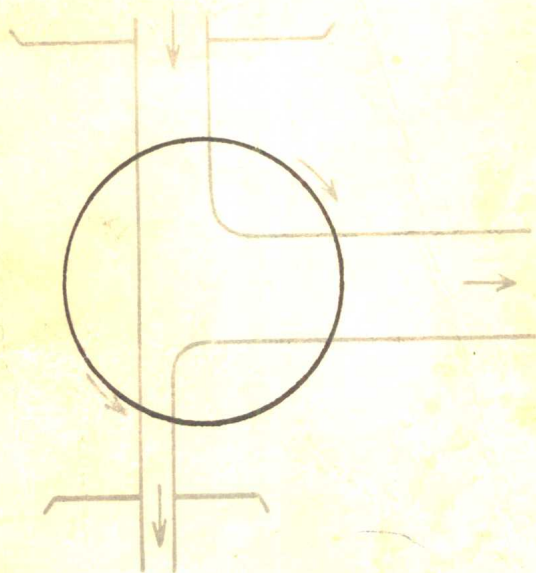


[日] 吉岡甲子郎 合著
萩野一善

物理化学题解

王嘉新 张德元 合译



湖南科学技术出版社

物理化学题解

〔日〕 吉冈甲子郎 萩野一善合著

王嘉新 张德元合译

湖南科学技术出版社

物 理 化 学 题 解

王嘉新 张德元 合译

责任编辑：曾平安

*

湖南科学技术出版社出版

(长沙市展览馆路14号)

湖南省新华书店发行 湖南省新华印刷二厂印刷

*

1983年5月第1版第1次印刷

开本：787×1092毫米 1/32 印张：14.25 字数：322,000

印数：1—19,200

统一书号：13204·79 定价：1.50元

内 容 简 介

本书译自〔日〕吉冈甲子郎、荻野一善合著的“大学演习物理化学”（1978年）。

全书共九章，包括了作为物理化学基础的热力学基本理论，及其在相平衡、化学平衡、电离平衡、电池电动势等方面的应用。书中各章，除第一章外，均是按照基本内容、例题、习题、习题解答的次序编写的。本书通俗易懂，选材典型，解题详尽。可作为大学生的物理化学教学参考书，也适用于电视大学学生和有关工程技术人员参考。

全书译稿，承蒙柳林春、黄振谦副教授和黄宁庆老师校阅。

引 言

本书是一本物理化学入门及其题解的教程。作为供大学生解题参考的一本新书来说，我们的编写有两个目的：

第一，特别重视化学理论。虽说在大学低年级便已学到了作为物理化学基础的热力学，但本书是针对没有学过热力学的读者而编写的。所以，有必要加强基础理论及其应用的学习。本书的重点，就是放在理论和应用这两个方面。因此，第三章讲的是热力学第一定律及其在热化学中的应用，第四章介绍热力学第二定律，从第五章到第八章为止，介绍第二定律在相平衡、化学平衡、电离平衡、电池电动势中的应用。各章不仅有计算题，而且也编入许多有助于加深理解原理和基本定律的习题。

第二，前几年，国际化学组织曾制定了新的与应用化学有关的物理量、化学量及单位代号和术语的国际标准。这是值得赞许的。在本书的第一章已作了说明。全书中，凡是有可能采用国际单位的，都尽量加以使用。对过去习惯上所用的单位与现行单位不一样之处，均一一标明，并作了对比。书中虽采用国际单位制(SI)，但压力单位未列入国际单位制。大气压和“ mmHg ”同时使用。掌握国际单位制，对熟悉解题极为方便。因此，请读者务必注意。

由于本书是一本入门性质的教程，是以热力学和初等气体分子运动论，平衡论，反应论作为基础的，所以书中未编入后继课(量子力学及统计力学)应用的内容。

本书力求通俗易懂。除第一章外，其余各章的编写均分基本内容，例题，习题及其解算等四部份。对基本原理的叙述颇为详尽，例题和习题有着有机的联系。书中的习题分 A, B 两类。后一类是较难一些的题目。各题的解答与有关问题紧密相关。解题时所用的许多公式中，加有“ $\square$ ”的表示其中至关重要的公式。

在本书的编写过程中，曾得到裳华房书店的远藤恭平氏、坂仓正照氏的大力协助。对此，我们深表谢意。

作 者

目 录

第一章 物理量和化学量的单位.....(1)

§ 1.1 引言(1)

§ 1.2 SI单位制(1)

§ 1.3 非SI单位制(6)

§ 1.4 压力的单位(7)

§ 1.5 能量的单位(8)

§ 1.6 原子量、分子量(9)

§ 1.7 物理量和单位的关系(10)

第二章 气体.....(11)

基 本 内 容.....(11)

§ 2.1 系(11)

§ 2.2 理想气体状态方程(12)

§ 2.3 理想气体温标(13)

§ 2.4 气体常数(14)

§ 2.5 气体的分子量(15)

§ 2.6 混合气体(15)

§ 2.7 实际气体的状态方程(17)

§ 2.8 气体的液化 临界现象(18)

§ 2.9 对比状态定律(20)

§ 2.10 气体分子运动论(20)

§ 2.11 格雷姆(Graham)定律	(22)
§ 2.12 速度分布定律	(22)
例题	(24)
习题	(40)
习题解答	(44)

第三章 热力学第一定律 热化学 (59)

基本内容	(59)
§ 3.1 热力学的对象和若干定义	(59)
§ 3.2 热力学第一定律	(60)
§ 3.3 状态函数和全微分	(61)
§ 3.4 准静态过程 可逆过程	(62)
§ 3.5 体积变化功	(63)
§ 3.6 恒容变化和恒压变化	(63)
§ 3.7 热容量	(65)
§ 3.8 气体的摩尔热容量	(66)
§ 3.9 气体的恒温体积变化	(68)
§ 3.10 气体的绝热体积变化	(69)
§ 3.11 反应热	(70)
§ 3.12 标准生成焓	(72)
§ 3.13 反应热的温度变化	(74)
例题	(75)
习题	(89)
习题解答	(93)

第四章 热力学第二定律 (106)

基本内容	(106)
------	-------

§ 4.1	可逆卡诺循环及其效率	(106)
§ 4.2	热力学第二定律	(109)
§ 4.3	卡诺定理 热力学温标	(109)
§ 4.4	熵	(110)
§ 4.5	熵变的计算	(113)
§ 4.6	热力学第三定律 标准熵	(115)
§ 4.7	赫姆霍兹函数和吉布斯函数	(117)
§ 4.8	吉布斯函数随温度及压力的变化	(118)
§ 4.9	吉布斯-赫姆霍兹方程	(119)
§ 4.10	热力学的基本公式	(120)
§ 4.11	热力学函数的一次导数的 求法(Tobotsky法)	(122)
§ 4.12	化学位	(123)
§ 4.13	气体的化学位	(125)
例题		(126)
习题		(141)
习题解答		(146)

第五章 相平衡 溶液.....(160)

基本内容		(160)
§ 5.1	相平衡 相律	(160)
§ 5.2	单组分体系的相平衡	(162)
§ 5.3	克拉贝龙-克劳修斯方程	(162)
§ 5.4	液体的蒸气压	(163)
§ 5.5	固体的蒸气压	(165)
§ 5.6	固体的熔点随压力的变化	(165)
§ 5.7	固体的转变点随压力的变化	(166)

§ 5.8 溶液	(167)
§ 5.9 理想溶液	(168)
§ 5.10 拉乌尔(Raoult)定律	(169)
§ 5.11 二组分体系的液相-气相平衡	(170)
§ 5.12 水蒸气蒸馏	(172)
§ 5.13 气体的溶解度 亨利(Henry)定律	(172)
§ 5.14 二组分体系的液相-液相平衡	(173)
§ 5.15 二组分体系的固相-液相平衡	(174)
§ 5.16 固体的溶解度、施罗德(Schröder)公式	(176)
§ 5.17 理想稀溶液	(177)
§ 5.18 关于蒸气压降低的拉乌尔(Raoult)定律 ..	(178)
§ 5.19 沸点升高公式	(179)
§ 5.20 凝固点降低公式	(180)
§ 5.21 关于渗透压的范特 荷夫(Van't Hoff)公式	(181)
§ 5.22 分配定律	(182)
例题	(183)
习题	(198)
习题解答	(205)

第六章 化学平衡.....(221)

基本内容	(221)
§ 6.1 吉布斯函数和平衡常数	(221)
§ 6.2 平衡常数的表示法	(223)
§ 6.3 质量作用定律	(224)
§ 6.4 活度	(225)
§ 6.5 多相体系的化学平衡	(228)

§ 6.6	标准生成吉布斯函数	(228)
§ 6.7	平衡常数随温度的变化	(230)
§ 6.8	吉布斯能量函数	(232)
§ 6.9	化学反应和不可逆变化	(234)
§ 6.10	勒蔡特利尔(Le Chatelier)原理	(235)
例题		(235)
习题		(250)
习题解答		(254)
第七章	电解质溶液 电离平衡	(268)
基本内容		(268)
§ 7.1	电解质	(268)
§ 7.2	电解质溶液的依数性质	(268)
§ 7.3	法拉第电解定律	(269)
§ 7.4	电解质溶液的电导	(271)
§ 7.5	柯耳劳许(Kohlrausch)的 离子独立定律	(273)
§ 7.6	离子淌度和迁移数	(274)
§ 7.7	酸碱反应	(275)
§ 7.8	弱电解质的电离平衡	(277)
§ 7.9	水的电离和pH值	(279)
§ 7.10	水解	(281)
§ 7.11	缓冲液	(282)
§ 7.12	指示剂	(283)
§ 7.13	溶度积	(284)
例题		(285)
习题		(307)

习题解答	(312)
------	-------

第八章 电池的电动势 (335)

基本内容	(335)
------	-------

§ 8.1 电解质的活度	(335)
--------------	-------

§ 8.2 德拜-尤格尔理论	(337)
----------------	-------

§ 8.3 电池的电动势	(338)
--------------	-------

§ 8.4 可逆电池的电动势和吉布斯函数变化	(339)
------------------------	-------

§ 8.5 电池电动势随温度的变化	(341)
-------------------	-------

§ 8.6 半电池的种类	(341)
--------------	-------

§ 8.7 电动势和活度	(342)
--------------	-------

§ 8.8 标准电极电位	(343)
--------------	-------

§ 8.9 浓差电池	(346)
------------	-------

§ 8.10 pH值的测定	(347)
---------------	-------

例题	(348)
----	-------

习题	(361)
----	-------

习题解答	(365)
------	-------

第九章 化学反应速度 (381)

基本内容	(381)
------	-------

§ 9.1 反应速度	(381)
------------	-------

§ 9.2 反应级数	(382)
------------	-------

§ 9.3 一级反应	(383)
------------	-------

§ 9.4 二级反应	(384)
------------	-------

§ 9.5 反应速度与温度	(386)
---------------	-------

§ 9.6 化学反应的种类	(387)
---------------	-------

§ 9.7 化学反应机理	(389)
--------------	-------

§ 9.8 催化剂	(391)
§ 9.9 光化学反应	(393)
例题	(395)
习题	(415)
习题解答	(421)
附 录	(436)
1. 物理·化学量的符号	(436)
2. 压力单位换算表	(437)
3. 能量单位换算表	(438)
4. 定积分 $\int_0^{\infty} x^n e^{-ax} dx$ 的值	(438)
5. 物质的标准生成焓、标准生成 吉布斯函数以及标准熵	(440)

第一章

物理量和化学量的单位

§ 1.1 引言

本书将出现各种各样的物理量、化学量以及它们的单位。国际化学组织（国际化学与应用化学协会，简称IUPAC）已公布了这方面所采用的国际规定。现行的“关于物理量、化学量及单位代号和术语手册”（国际化学与应用化学协会物理化学分会、代号，术语及单位委员会编），就是在1969年的 IUPAC 总会上作出的决议。过去曾有各种各样惯用的物理及化学代号和单位，以致造成混乱。这就极需国际上共同统一。但是，现在的情况可以说是一种过渡状态，旧的单位仍在使用。特别是一些常用单位，要想废之不用，那是要经过漫长的岁月的。本书将只采用IUPAC推荐的物理量和化学量的代号。书中所使用的主要物理量与化学量及其代号均编入书末的附录1。全书的物理量与化学量的单位以SI单位制（参阅 § 1.2）为主。但对那些不属于SI单位制的惯用单位，有时也不得不使用它。例如压力单位，除用SI单位制中的帕斯卡(Pa)外，也用大气压(atm)和托(Torr)作单位。必要时，将两种单位并用。

§ 1.2 SI单位制

物理量的单位制有：CGS 单位制（基本单位是厘米，克，秒），MKS 单位制（基本单位是米，公斤，秒），MKSA 单位制（基本单位是米，公斤，秒，安培），等等。但是，1960年国际

度量衡总会决定在公式中使用国际单位制(SI)。这样,就进一步发展了MKSA单位制。这种单位制是由SI单位制和SI词冠构成的。国际单位制是取法语的词冠。前述的IUPAC所采用的单位就是这种SI单位。现在,包括日本在内的许多国家也都采用这种单位。

国际单位制的基本单位规定7个量:长度,质量,时间,电流强度,热力学温度,发光强度,物质的量。如表1.1所列。

表1.1 国际单位制的基本单位

量	代 号	单 位 名 称	单位代号
长 度	<i>l</i>	米	m
质 量	<i>m</i>	千克(公斤)	kg
时 间	<i>t</i>	秒	S
电 流 强 度	<i>I</i>	安培	A
热 力 学 温 度	<i>T</i>	开尔文	K
物 质 的 量	<i>n</i>	摩尔	mol
发 光 强 度	<i>I_v</i>		cd

表1.1中增编物理量代号一栏,印刷成斜体字,相应的国际单位的代号用罗马字体(正体)印刷。

国际单位制的基本单位,除因发光强度的单位坎德拉在化学上几乎不用而不予讲述外,其余的各量定义如下。

米(长度单位) 定义⁸⁶Kr原子在 $2p_{10}$ 和 $5d_5$ 能级间跃迁伴随发出的光(橙赤色),在真空中的波长长度的1650763.73倍为1米。过去是按照国际米原器定义的。

千克(质量单位) 把存在巴黎的国际千克标准原器(系由白金-铱合金制成的)的质量作为1千克。在国际单位制的基本单位中,只有质量单位不是根据物理常数定义的。并且,只有

这个单位具有所谓千的词冠。

秒(时间单位) 把 ^{133}Cs 原子基态的两个超精细能级间跃迁辐射的超精米波的振动周期的9192631770倍定义为1秒。过去是将平均太阳日的1/86400定义为1秒。

安培(电流单位) 将具有无限长且能略去其横截面尺寸的两根直线状导体在真空中维持1米距离时, 通过电流使之在每米长上产生 2×10^{-7} 牛顿的力, 这一电流强度的大小定义为1安培。

开尔文(热力学温度单位) 将水的三相点(水, 冰和水蒸气平衡共存的温度, 参阅 § 5.2)的热力学温度的1/273.16定义为1开尔文。关于热力学温度(绝对温度)请参阅 § 4.3。以前, 将开尔文温度写成K; 现在, 将它写成K。

摩尔(物质的量的单位) 把含0.012kg (12g) ^{12}C 的炭素原子个数和含同数目单位粒子体系物质的量作为1摩尔。这个定义涉及到以 ^{12}C 的原子量当作12的现行原子量标准(参考 § 1.6)。这里所说的单位粒子是指原子、离子、游离基、电子。其他粒子, 或者是这些粒子的特定集团, 都要明确规定。兹举数例:

1摩尔 HgCl 的质量是0.23604Kg(236.04g)。

1摩尔 Hg_2Cl_2 的质量是0.47208Kg(472.08g)。

1摩尔 Hg 的质量是0.20059Kg(200.59g)。

1摩尔 Hg^{2+} 的质量是0.40118Kg(401.18g)。

$\frac{1}{2}$ 摩尔 Ca^{2+} 的质量是0.02004Kg(20.04g)。

1摩尔 e^- (电子)的质量是 $5.4860 \times 10^{-4}\text{Kg}$ ($5.4860 \times 10^{-4}\text{g}$)。

物质的量与作为构成该物质的元素的单位粒子数成比例。

它的比例系数对于所有物质都是相等的，它的倒数就是阿弗加德罗常数。所以，阿弗加德罗常数是1摩尔物质中含有的单位粒子数，其值为

$$L = 6,0222 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}.$$

为了表示SI单位的10的乘幂倍或乘幂分之一倍，加上SI词冠。这个词冠示于表1.2。例如， $1\mu\text{m} = 10^{-6}\text{m}$ ， $1\text{ns} = 10^{-9}\text{s}$ ，但 μkg 就不能当作 mg (kg 的词冠是 k)。

表1.2 国际单位制的词冠

系 数	词 冠	代 号	系 数	词 冠	代 号
10^{-1}	分	d	10	十	da
10^{-2}	厘	c	10^2	百	h
10^{-3}	毫	m	10^3	千	k
10^{-6}	微	μ	10^6	兆	M
10^{-9}	微毫	n	10^9	千兆	G
10^{-12}	微微	p	10^{12}	兆兆	T

除上面提到的7个基本物理量之外，所有其他物理量，包括根据单独的乘法、除法、微分、积分、或它们的组合运算而成的定义量，都可以从这些基本物理量导出。与之相应的是，用2个或2个以上的国际基本单位的积或商的组合单位，作为国际单位制的导出单位。并给相应的某种导出单位以专门的名称和代号，如表1.3所示。但该表省略了磁和光的单位。且这种SI单位能够加上SI词冠。例如， $1\text{KJ} = 10^3\text{J}$ 。表1.4列出了其他的SI导出单位和代号。再者，由固有名词而来的单位代号用开始字母的大写表示。例如，A取自于Ampère一词的字头，K取自于Kelvin一词的字头，N取自Newton一词的字头，J取自Joule一词的字头。