

851 851

C64-44
V21

物理化学概要与习题解析

王春明 王正平 编

南开大学出版社

物理化学概要与习题解析

王春明 王正平 编

南开大学出版社出版

(天津八里台南开大学校内)

邮编 300071 电话 23508542

新华书店天津发行所发行

天津宝坻第四印刷厂印刷

1994年5月第1版

1997年7月第2次印刷

开本: 850×1168 1/32

印张: 13.5 插页: 2

字数: 337千

印数: 3001—6000

ISBN 7-310-01008-6

O·78 定价: 15.50元

前 言

为适应生物、医学、农业等专业物理化学教学的需要，我们在长期的教学实践中，参照国家教委颁发的综合大学《生物系物理化学教学大纲（试用稿）》的基本要求，编写了一部教学参考书《生物系物理化学概要与例题》。该书在保持物理化学基本体系的前提下，尽可能多地结合生物、医学、农业等专业的特点，增添了一些最新材料，其中部分编成思考题，练习题，以引起学生的学习兴趣，通过思考解答，提高分析问题和解决实际问题的能力。经过多年使用，效果良好，深受欢迎。我们在教学实践中，边使用，边不断充实完善，经整理、定稿后改用现名编辑出版。

本书对物理化学的基本概念、基本原理及公式，作了系统而简明的阐述，并编有典型例题和大量思考题、练习题，便于读者理解、掌握。

全书共六章，第一至三章由王春明编写，第四至六章由王正平编写。书中一律使用我国的法定计量单位和符号。

在编写过程中，我们参阅了国内外许多参考书和有关文献，由于篇幅所限，在附录中只列出其中部分书目。

书中全部插图由解涛副教授绘制，特此表示感谢。

由于水平所限，书中难免有欠妥之处，敬请读者斧正。

编 者

目 录

1	热力学第一定律	1
1.1	热力学第一定律	2
1.1.1	几个基本概念	2
1.1.2	热力学第一定律	5
1.1.2.1	热力学第一定律的文字叙述	5
1.1.2.2	热力学第一定律的数学表达式	5
1.1.3	膨胀功	6
1.1.4	热量	7
1.1.5	焓	9
1.1.6	热力学第一定律应用于理想气体	10
1.1.7	理想气体绝热可逆过程方程	12
例题		12
练习题		24
1.2	热化学——热力学第一定律在化学反应中的应用	31
1.2.1	化学反应热效应——等压和等容反应热效应	31
1.2.2	化学反应进度	32
1.2.3	热化学方程式	35
1.2.4	盖斯定律	35
1.2.5	几种热效应	36
1.2.6	反应热效应与温度的关系——基尔霍夫定律	42
1.2.7	生命过程中的能量恒算	44
例题		45
练习题		60
习题		65
2	热力学第二定律	76
2.1	热力学第二定律	77

2.1.1	热力学第二定律的文字表述	77
2.1.2	卡诺定理	77
2.1.2.1	卡诺循环	77
2.1.2.2	卡诺热机的效率	78
2.1.2.3	卡诺定理	79
2.1.3	热力学第二定律的数学表达式	80
2.1.3.1	熵函数的引出	80
2.1.3.2	热力学第二定律的数学表达式及判据	83
2.1.4	熵变的计算	86
2.1.4.1	气、液、固体体系的简单状态变化过程	86
2.1.4.2	相变过程	89
2.1.4.3	环境熵变的计算	89
2.2	热力学第三定律	90
2.2.1	热力学第三定律的文字表述	90
2.2.2	化学反应熵变的计算	91
2.3	亥姆霍兹自由能和吉布斯自由能及过程方向限度 的判据	92
2.3.1	亥姆霍兹自由能	92
2.3.2	吉布斯自由能	93
2.4	热力学基本方程	94
2.4.1	热力学函数间的关系	94
2.4.2	热力学基本方程	95
2.5	ΔG 的计算	97
2.5.1	气、液、固态体系的简单状态参量变化过程	97
2.5.2	相变过程	98
2.5.3	化学变化过程	98
2.6	ΔG 与温度的关系	99
2.7	克劳修斯—克拉贝龙方程 (热力学对单组分体系的应用)	100
2.8	熵与生命现象	101
例题		104

练习题	118
2.9 多组分单相体系 (溶液)	124
2.9.1 偏摩尔数量 $X_{B,m}$	124
2.9.2 化学势 μ	125
2.9.3 气体的化学势	127
2.9.4 非电解质溶液中各组分化学势的表达式	128
2.9.4.1 稀溶液的两个定律	128
2.9.4.2 稀溶液中各组分化学势的表达式	129
2.9.5 稀溶液的依数性	132
例题	135
练习题	143
习题	149
3 化学平衡	157
3.1 化学反应等温式——化学反应方向和限度的判据	157
3.1.1 化学反应的平衡条件	157
3.1.2 平衡常数的热力学推导	159
3.1.3 化学反应方向和限度的判据	160
3.2 平衡常数的表示式	161
3.2.1 气相化学反应平衡常数表示式	161
3.2.2 复相反应平衡常数表示式	163
3.3 平衡常数的应用——计算反应的平衡转化率	164
3.4 化合物的标准生成吉布斯自由能	164
3.4.1 标准状态下反应的吉布斯自由能改变量 $\Delta_r G_m^\ominus$	164
3.4.2 化合物的标准摩尔生成吉布斯自由能	165
3.5 生化反应的平衡常数	165
3.6 影响平衡的因素	166
3.6.1 分压的影响	166
3.6.3 反应体系总压的影响	166
3.6.2 惰性气体的影响	166
3.7 温度对平衡常数的影响	167
例题	170

练习题	194
习题	200
4 电化学	207
4.1 电解质溶液	207
4.1.1 电解质溶液的导电机理	207
4.1.2 法拉第定律	207
4.1.3 离子的电迁移现象	208
4.1.4 电解质溶液的电导	208
4.1.5 离子独立运动定律	209
4.1.6 难溶盐溶液的电导率和摩尔电导率	210
4.1.7 离子强度	210
4.1.8 强电解质的活度和活度系数	210
4.1.9 德拜—休格尔理论	211
例题	211
练习题	214
4.2 可逆电池	219
4.2.1 可逆电池的条件及构成	219
4.2.2 电化学的基本方程——能斯特方程	220
4.2.3 可逆电池的热力学	220
4.2.4 生化标准态及生化电极电势	221
例题	221
练习题	235
4.3 不可逆电极过程	241
4.3.1 电极的极化和过电势	241
4.3.2 电解时的电极反应	242
例题	242
练习题	245
习题	248
5 表面化学和胶体化学	257
5.1 表面化学	257
5.1.1 比表面吉氏函数和表面张力	257

5.1.2 表面现象	258
5.1.2.1 润湿现象	258
5.1.2.2 弯曲液面下的附加压力	258
5.1.2.3 弯曲液面上的饱和蒸气压	259
5.1.2.4 毛细现象	259
5.1.3 吸附现象	259
5.1.3.1 气固吸附	260
5.1.3.2 溶液中的吸附现象	262
5.1.4 表面活性物质	262
例题	263
练习题	267
5.2 胶体化学	271
5.2.1 溶胶的性质	271
5.2.1.1 溶胶的光学性质	271
5.2.1.2 溶胶的动力性质	272
5.2.1.3 溶胶的电性质	274
5.2.2 溶胶的稳定性和聚沉作用	275
5.2.2.1 溶胶的稳定性	276
5.2.2.2 溶胶的聚沉作用	276
5.2.3 溶胶的制备与净化	277
5.2.3.1 溶胶的制备	277
5.2.3.2 溶胶的净化	277
例题	277
练习题	281
5.3 大分子溶液	285
5.3.1 大分子溶液通论	285
5.3.1.1 大分子溶液与溶胶性质比较	285
5.3.1.2 大分子化合物的平均相对分子质量及其分布	285
5.3.1.3 大分子化合物平均相对分子质量的测定方法	287
5.3.1.4 大分子溶液的形成	287
5.3.1.5 在溶液中的大分子形态	288

5.3.2 大分子电解质溶液	288
5.3.2.1 蛋白质的电性质	288
5.3.2.2 电泳	289
5.3.2.3 唐南平衡及膜电势	289
例题	292
练习题	291
习题	296
6 化学动力学	301
6.1 速率方程和唯象原理	301
6.1.1 基本概念	301
6.1.2 速率方程和动力学方程	302
6.1.3 反应级数和速率常数的确定	306
6.1.4 指数定律——阿累尼乌斯方程	306
6.1.5 其它唯象原理	307
例题	308
练习题	334
6.2 典型复杂反应的动力学	340
6.2.1 对峙反应	340
6.2.2 平行反应	342
6.2.3 连串反应	343
6.2.4 复杂反应的近似处理方法	345
6.2.5 链反应	346
6.2.6 拟定反应机理的一般方法和规则	346
例题	347
练习题	351
6.3 反应速率理论	357
6.3.1 简单碰撞理论	357
6.3.2 过渡状态理论	359
例题	361
练习题	366

6.4 几类特殊反应的动力学	367
6.4.1 溶液中的反应	367
6.4.2 光化反应	370
6.4.3 催化反应	373
6.4.4 酶催化反应	375
练习题	378
习题	380
附录	389
1. 元素的相对原子质量四位数表	389
2. 基本常数	390
3. 换算系数	390
4. 某些物质的热力学数据	391
5. 标准电极电势	415

1 热力学第一定律

自然界中一切物质都具有能量，能量有各种不同的形式，能量可以在一物体与他物体之间传递，也可以从一种形式转化成另一种形式。但是，“能量不能无中生有，也不能无形消失”。这就是著名的能量守恒原理。无论是微观世界中物质的运动，还是宏观世界中物质的变化，都无一例外地符合能量守恒原理。把它应用于宏观热力学体系，就形成了热力学第一定律，用来研究和解决化学过程及与化学过程密切相关的物理过程中的能量效应问题。

当体系从某一确定的状态 1，经过某一变化过程包括化学变化过程达另一确定的状态 2 时，可能引起体系的能量（如内能 U ）发生变化，这必然是由于体系和环境之间进行了能量的传递如：热量 Q 、功 W 。同时由于体系的状态发生了变化，那么描述体系状态的性质，压力 p ，体积 V ，温度 T ，或者其中之一，或者全部，一定会随之而发生变化。图示如下：



体系状态函数的变化： $\Delta U = U_2 - U_1$
 $\Delta H = H_2 - H_1$

体系和环境之间传递的能量 Q, W 。

那么 $\Delta U, \Delta H, Q, W$ 之间的定量关系如何？它们各自与描述体系宏观状态的物理量 p, V, T 的定量关系又如何？如何求得 化学反应热

效应？

通过热力学第一定律的学习，可以圆满回答这些问题。

1.1 热力学第一定律

1.1.1 几个基本概念

体系和环境 将一部分物质从其它部分中划分出来，做为研究的对象，称体系。体系以外与体系密切相关有相互作用的部分称为环境。体系与环境之间有物理界面（可以是实际的，也可以是想象的）。

根据体系与环境之间的关系，体系可分为三种：体系和环境之间既无物质交换也无能量交换，称隔离体系（或孤立体系）；体系和环境之间没有物质交换，但可以有能量交换，称封闭体系；体系和环境之间既有物质交换也有能量交换，称敞开体系。明确所研究的对象属于何种体系是至关重要的。

不论哪种体系，都是宏观有限量的，宏观是指由大量物质微粒组成的体系，体系内不能只有几个微粒；有限是指体系不能推广到无限大。

状态 热力学体系的“状态”是体系的物理性质和化学性质的综合表现，热力学中讨论的是热力学平衡态。

状态性质 描述体系状态的宏观物理量称体系的状态性质。对于有确定的化学组成和聚集态的体系，其状态是由体系的压力(p)、温度(T)、质量(m)、密度、折光率……来描述和规定的。 p 、 V 、 T ……等称为状态性质或状态函数，当体系的所有状态函数都不随时间而变化而处于定值时，就称体系处于一定的状态。

状态性质分两类：

容量性质 其数值大小与体系中物质B的量成正比、具有加合性，称容量性质，如体系的质量、体积等。

强度性质 其数值大小与体系中所含物质B的量无关、不具有加合性，称强度性质。如体系的温度。

描述体系某个状态的状态性质有多个，它们之间相互有联系，其中只有一部分性质可以独立变更。因此，只要确定几个性质，其余的性质也就随之有唯一的确定值。

描述体系的状态至少需指定几个状态性质？对简单体系应作如下选择：

(1) 纯物质B单相体系。只受外压力作用时，体系的状态应由三个状态性质来确定。一般选择体系中物质B的量，及其所处的温度 T ，压力 p （或体积 V ）。

(2) 多组分单相体系。只受外压力作用时，体系状态的确定需要 p 、 T ，以及各物质B的量。

状态函数的基本性质 (1) 单值函数。体系的状态一定，每个状态函数只有唯一确定的值。(2) 它的变化值只决定于状态变化的始态和终态，而与变化的途径无关。在数学上，称它的微小变化具有全微分的性质。这就是热力学研究中一个极其重要的方法——状态函数法。

热力学平衡态 在指定条件下，体系内各部分的所有状态性质都不随时间而变化，则称体系处于热力学平衡态。简称平衡态。

热力学涉及的体系状态一般是热力学平衡态，包括：

①**热平衡** 体系内的各部分温度相同且不随时间而变化。

②**力平衡** 体系各部分之间没有不平衡的力存在。宏观地看，边界不发生相对的移动，当不考虑重力场影响的情况下，是指体系内各个部分压力都相等。

③**相平衡** 多相体系中，达平衡时各相之间宏观上没有物质迁移，各个相内的组成和物质的量不随时间而变化。

④**化学平衡** 在指定条件下，当化学反应达平衡后体系内的组成不再随时间而变化。

热力学过程(或称过程)与途径 体系的状态性质中有一个发生变化时，就产生热力学过程，而变化经过的具体步骤则称为途径。常见的过程有以下三类：

(1) 简单的状态参量变化过程 体系的化学组成、聚集态不变, 只有温度 T , 压力 p , 体积 V 等状态性质发生变化。

恒温过程 体系始态温度、终态温度与环境温度都相同, 在变化过程中, 体系的温度可以有微小变化, 但环境温度始终保持不变。即 $T_1 = T_2 = T_{\text{环}}$, $T_{\text{环}} = \text{常数}$ 。

恒压过程 体系始态压力、终态压力与外界压力都相同, 在变化过程中, 体系的压力可以有微小变化, 但外界的压力始终保持不变。即 $p_1 = p_2 = p_{\text{外}}$, $p_{\text{外}} = \text{常数}$ 。

恒外压过程 $p_2 = p_{\text{外}} = \text{常数}$ 的过程。

恒容过程 体系的体积保持不变的过程, 即 $dV = 0$ 。

(2) 相变化过程 体系的化学组成不变而聚集状态发生变化。如: 液体的气化、汽体的冷凝、固体的熔化、液体的凝固、固体不同晶型之间的转化, 以及固体的升华, 等等。分为正常相变过程与非正常相变过程两类。

(3) 化学变化过程 体系的化学组成发生变化。

在热力学的学习过程中, (3) 是重点, (1)、(2) 是相应的辅助过程。因此以上三个过程是以后常常遇到的进行能量衡算及判据方向的典型过程。

以上过程均可以可逆与不可逆两种方式进行。

可逆过程与不可逆过程 当体系经某种途径从始态 1 变化到终态 2, 如果体系能以相反方向, 经过与原来相同的途径从终态 2 又变回到始态 1, 同时环境也恢复到原始态, 则任一方向的状态变化都是可逆的, 相应的过程称可逆过程。如果体系从终态 2 沿原途径的反方向回到始态 1, 而环境不能同时恢复到原始态, 即环境发生了永久性的变化, 则体系的状态变化是不可逆的, 相应的过程称为不可逆过程。

可逆过程的特点

(1) 过程进行中状态变化的推动力与阻力相差无限小。如膨胀、压缩时 $p \pm dp = p_{\text{外}}$, 因此, 过程进行的速度无限缓慢, 完成

过程所需时间无限长。

(2) 过程进行中, 体系内部及体系与环境之间在任何时刻都接近平衡态。

(3) 等温可逆膨胀过程中, 体系对外作功最大; 等温可逆压缩过程中, 环境对体系作功最小, 即在始终态间, 膨胀与压缩功值相等、符号相反。因此, 从能量得失分析, 可逆过程效率最高。

所以可逆过程是实际过程的极限过程。

1.1.2 热力学第一定律

1.1.2.1 热力学第一定律的文字叙述

①1842年迈耶 (Mayer) 和焦耳 (Joule) 等人据前人和他们自己的大量实验事实总结出了能量守恒与转化定律: “自然界的一切物质都具有能量, 能量有各种形式, 不同形式的能量可以互相转换, 在转换中能量的数值永远相当。”

②第一类永动机是不可能制造成功的。

③孤立体系中的总能量不变。

1.1.2.2 热力学第一定律的数学表达式

内能 U 是体系内部一切形式能量的总和, 不包括整体的平动能和势能。 U 为状态函数, 容量性质, 状态一定, U 为单一的定值, 但绝对值不能求。所以, 内能的改变量 ΔU 只决定于体系的始态与终态, 与变化的途径无关。

热量 Q 体系与环境之间由于有温度差而传递的能量。并规定体系吸收热量为正, 放出热量为负。

功 W 体系与环境之间除热量以外的其它各种形式传递的能量。并规定体系对外作功为正, 环境对体系作功为负。

因此, Q 、 W 是与过程紧密相关的, 是途径的函数, 没有过程, 就无所谓热量和功。

根据能量守恒定律, 封闭体系的热力学第一定律的数学表达式为:

$$\text{有限变化过程} \quad \Delta U = Q - W \quad (1-1a)$$

$$\text{微变过程 } dU = \delta Q - \delta W \quad (1-1b)$$

注意:

(1)式(1-1)只适用于封闭体系和孤立体系,而不适用于敞开体系。因为敞开体系与环境之间有物质交换,而物质包含能量,此时“热量的传递”和“功”的意义就不那么清楚了。

(2)式(1-1)中的功 W ,包括所有形式的功,即体积功与其它功的总和。

(3)根据IUPAC(国际纯粹和应用化学联合会)推荐,规定环境对体系做功时功取正值,体系对环境做功时取负值,则第一定律数学表达式为

$$\Delta U = Q + W$$

$$\text{或 } dU = \delta Q + \delta W$$

这种表达式的实质与式(1-1)没有区别。

1.1.3 膨胀功

体系与环境之间由于压力差而引起体系体积的变化而交换的功称为膨胀功,又称为体积功。此外,还有表面功、电功等,统称其它功,以 W' 表示。在第一、二定律的学习中,不讨论其它功 W' 。

计算膨胀功的通式

$$W = \sum p_{\text{外}} dV \quad (1-2a)$$

此式适用于封闭体系(固、液、气、或固液、固气、液气等混合物组成的体系)的一切变化过程(如:单纯状态变化,相变化、化学变化等)。在每一个具体变化途径中,只要知道 $p_{\text{外}}$ 与体系体积 V 之间的函数关系, W 即可算出。

若为可逆过程,

$$W \approx \int_{V_1}^{V_2} p dV \quad (1-2b)$$

p 为体系的压力

若体系为理想气体, $p = \frac{nRT}{V}$, 在等温可逆过程中

$$W = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{p_1}{p_2} \quad (1-2^c)$$

1.1.4 热量

热量是能量传递的一种形式。在物理化学中主要研究的热量有三种：

1. **显热** 即体系不发生相变化及化学变化，由于体系与环境之间有温度差而在二者之间传递的能量。因此体系的温度要发生变化，其计算通式：

$$\delta Q = C dT \quad (1-3)$$

式中 C 为热容，为一定量物质升高 1°C 所吸收的热量。热容与加热过程紧密相关，常用的为恒容摩尔热容 $C_{V,m}$ ，及恒压摩尔热容 $C_{P,m}$ 。

理想气体的热容为一常数，而且 $C_{P,m} - C_{V,m} = R$

分子类型	单原子分子	双原子分子	非线性型多原子分子
$C_{V,m}$	$\frac{3}{2}R$	$\frac{5}{2}R$	$3R$
$C_{P,m}$	$\frac{5}{2}R$	$\frac{7}{2}R$	$4R$

$$\text{所以 } Q_V = \int_{T_1}^{T_2} nC_{V,m} dT = nC_{V,m} (T_2 - T_1) \quad (1-4)$$

$$Q_P = \int_{T_1}^{T_2} nC_{P,m} dT = nC_{P,m} (T_2 - T_1) \quad (1-5)$$

对于非理想气体、液体和固体，由于分子的运动及分子间作用力的存在，摩尔热容 $C_{V,m}$ 、 $C_{P,m}$ 与温度有关。 $C_{P,m}$ 与温度关系的经验公式

$$C_{P,m} = a + bT + cT^2 \quad (1-6a)$$

$$\text{或 } C_{P,m} = a + bT + c'T^{-2} \quad (1-6b)$$

式中 a 、 b 、 c 、 c' 是经验常数，决定于物质 B 的本性。