

物理 化学

.....

袁永明
李文华 编 著
万家义

研 究 生 人 学 考 试 辅 导

四川科学技术出版社

物理化学研究生入学考试辅导

袁永明 李文华 万家义编著

四川科学技术出版社

一九八五年·成都

责任编辑：洪荣泽、李世勋

封面设计：胡绍中

版面设计：杨丽娜

**物理化学研究生入学
考试辅导**

袁永明 李文华 万家义

出版：四川科学技术出版社
印刷：四川资中印刷厂
发行：四川省新华书店
开本：787×1092 毫米 1/32
印张：13.75
字数：301千
印数：1—8,450
版次：1985年12月第一版
印次：1985年12月第一次印刷
书号：13298·61
定价：2.50元

前 言

物理化学是化学化工及有关专业的一门重要基础课，也是各大专院校，科学研究单位有关学科招收硕士研究生考试的主要科目。近年来，研究生招生人数逐年扩大，报考研究生的人数也迅速增加，为了帮助报考研究生的同志全面复习物理化学课程，牢固掌握物理化学的基本概念、基本原理，提高分析与解决问题的能力，我们在教学实践的基础上编写了《物理化学研究生入学考试辅导》一书。

本书共分八章，包括热力学基本原理、多组分体系热力学、相平衡、化学平衡、统计热力学初步、电化学、化学动力学、表面现象和分散体系。每章分三个部分，第一部分为概要。概要是提纲挈领地概括复习本章的基本概念、基本理论和重要公式，使考生对物理化学的有关章节及其相互联系有清晰的轮廓，掌握物理化学的主要内容。第二部分是习题解，它是根据教材的内容、深度和广度而选编的，力图使它具有一定的代表性，在解题过程中着重指明解题的思路和方法。第三部分搜集了最近几年来部分大专院校及科研单位的物理化学研究生入学考题。笔者对它们一一进行了分析解答，通过试题分析解答，以开阔眼界，启发思维，提高分析问题和解决问题的能力。

本书也可以作为综合性大学、工科院校、医学院、师范院校等有关专业的学生学习物理化学的参考书。对从事化学教学的教师以及有关工程技术人员，也有一定的参考价

值。

本书由四川大学龚纺荪副教授主审，在编写过程中得到有关同志们的大力支持，特此感谢。

关于物理量的单位，目前处于过渡阶段，所以未能完全统一。此外，由于时间仓促，编写过程中也未与有关单位磋商，错误之处，敬请读者批评指正。

编 者

1985年4月于成都四川大学

目 录

第一章 热力学基本原理	1
一 热力学第一定律	1
二 第一定律在化学反应中的应用——热化学	8
三 热力学第二定律和第三定律	11
四 功函和自由能	17
五 热力学函数之间的相互关系	22
附录 几个常用的偏导数关系式	28
习题解	29
研究生入学试题解	55
第二章 多组分体系热力学	81
一 偏摩尔量及化学势的基本概念	81
二 化学势的表达式、逸度、活度、标准态的概念	85
三 化学势的简单应用	87
习题解	89
研究生入学试题解	98
第三章 相平衡	115
一 相律	115
二 单组分体系的相图	117
三 二组分体系相图	118

四	三组分体系相图.....	121
	习题解.....	123
	研究生入学试题解.....	135
第四章	化学平衡.....	153
一	化学反应的方向和限制.....	153
二	平衡常数表示式.....	156
三	各种反应体系平衡常数的计算.....	159
四	温度、压力和惰性气体对化学平衡的影响.....	162
	习题解.....	165
	研究生入学试题解.....	180
第五章	统计热力学初步.....	211
一	一些基本概念.....	211
二	玻兹曼统计.....	215
三	各种运动的配分函数.....	217
四	配分函数与热力学函数的关系.....	219
五	配分函数的简单应用.....	222
六	理想气体反应的平衡常数.....	225
	习题解.....	229
	研究生入学试题解.....	239
第六章	电化学.....	269
一	电解质溶液.....	269
二	电池电动势.....	274
三	极化与电解.....	278
	习题解.....	280

研究生入学试题解.....	292
第七章 化学动力学.....	326
一 基本概念.....	326
二 浓度对反应速度的影响.....	328
三 温度对反应速度的影响.....	332
四 反应速度理论.....	334
五 光和溶剂对反应速度的影响.....	336
六 催化剂对反应速度的影响.....	337
习题解.....	341
研究生入学试题解.....	354
第八章 表面现象和分散体系.....	394
一 表面现象.....	394
二 溶胶.....	399
三 高分子溶液.....	405
习题解.....	408
研究生入学试题解.....	417

第一章 热力学基本原理

热力学是物理化学中最主要的部分。这一部分主要讲热力学的基本原理,即热力学的三大经验定律。这三大经验定律是热力学方法的基础。由三大定律引出了五个重要的热力学函数,即内能函数 U 、焓 H 、熵 S 、功函 F 、自由能 G 。热力学的主要任务就是应用热力学的基本原理确定一个过程中体系与环境间的能量交换,判定一个过程自发进行的方向以及达到平衡的条件。热力学方法就是利用热力学状态函数在特定过程中改变值的大小和符号来确定体系与环境间的能量交换,判定过程自发进行的方向和达到平衡的条件。因此在学习热力学基本原理的过程中掌握各个热力学状态函数的物理意义、各自的功能以及在各种不同变化过程中热力学函数改变值的计算是学习热力学的中心任务。

一、热力学第一定律

热力学第一定律是指在热力学体系中的能量守恒与转化定律。物理化学中常表达为:“第一类永动机是不可能造成的。”所谓第一类永动机就是不供给能量而能连续不断地对外作功的机器。人类长期的大量经验指出,这种机器是不能制造出来的。第一定律引出了两个热力学函数:内能 U 和焓 H 。第一定律的主要任务就是要确定一个过程发生过后,体系与环境之间交换的能量,内能 U 和焓 H 就担负起这样的任务。

1. 一些重要概念

(1) **体系与环境** 人们把被研究的对象(物质和空间)称为体系,而与体系密切有关的周围(体系的影响涉及到的有限空间)称为环境。体系与环境之间不一定有明显的物理分界面。根据体系与环境之间是否有能量或物质交换把体系分成三类。

隔离体系:体系与环境间即无物质交换也无能量交换。

封闭体系:体系与环境间没有物质交换但有能量交换。

敞开体系:体系与环境间即有物质交换也有能量交换。

(2) **状态函数** 体系的状态是用体系的宏观性质(温度、压力、体积……等)来描述的。这些性质是体系状态的单值函数。当体系处于一定状态时,这些性质就有确定值。这种由体系状态本身所确定的量称为状态函数,又称为热力学函数。状态函数的改变值只决定于体系的始态和终态与过程无关。在数学上状态函数的微分是全微分。

(3) **可逆过程** 体系发生变化的经过称为过程。热力学讨论各种各样的过程,其中最重要的过程是可逆过程。热力学的可逆过程是当过程发生过后,能够经原过程的反方向变化、体系和环境同时恢复原态,而不留下任何永久性的变化。

可逆过程有以下几个特征:

1) 整个过程是一连串无限接近于平衡态的状态所构成,因而过程进行的速度无限慢,时间无限长。2) 沿相反的过程进行时,体系和环境可以同时复原。3) 若在正过程中体系对环境作最大功,则在逆过程中环境对体系作最小功。

可逆过程是科学的抽象,实际发生的过程都是不可逆

的。

(4) **热和功** 在体系与环境之间由于温度差而引起的能量传递称为热, 用 Q 表示, 并规定体系吸热时 Q 为正值, 体系放热时 Q 为负值。

在体系与环境之间由于力学因素引起的能量传递称为功, 用 W 表示, 规定体系对环境做功时 W 为正值, 环境对体系做功时 W 为负值。

热和功都是在能量传递过程中才有意义, 因此, 热和功不是状态函数, 而是与途径有关的量。

当体系与环境间只有体积功时

$$\delta W = p_{\text{外}} dV \quad (1-1)$$

若过程变化又是可逆的

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

式(1-1)、(1-2)是计算体积功的基本式。

(5) **内能和焓** 内能 U 是体系内部能量的总和, 包括体系内分子的平动能、转动能、振动能、分子之间相互作用的位能、分子中电子运动的能量、原子核的能量……内能的绝对值的大小无法确定。内能是一个状态函数, 当体系处于一定状态时, 内能有确定值, 当体系发生变化时, 内能将随之改变, 但其改变值只与始终态有关与变化途径无关。在无非体积功的等容过程中, 内能的变化等于体系与环境交换的热量, $\Delta U = Q_V$, 这就是内能的物理意义。

焓 $H = U + pV$, 它是在内能的基础上, 为了讨论化学变化中能量的交换定义出来的一个热力学函数, 它也是一个状态函数, 其绝对值的大小也不能确定。在无非体积功的定压过程中, 焓的改变量等于体系与环境交换的热量 $\Delta H = Q_P$, 这

就是焓的物理意义。

(6) 热容量 使体系温度升高 1K 时所需的热量称为热容量, 用符号 C 表示。

$$C = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{Q}{\Delta T} = \frac{\partial Q}{\partial T}$$

由于热量是与传递过程有关的, 热容量也与过程有关, 在等压过程中的热容量称为等压热容 (C_p), 在等容过程中的热容量称为等容热容 (C_v)。

$$C_p = \frac{\partial Q_p}{\partial T} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (1-3)$$

$$C_v = \frac{\partial Q_v}{\partial T} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \quad (1-4)$$

2. 第一定律及基本关系式

第一定律的数学表达式

$$dU = \delta Q - \delta W$$

$$\Delta U = Q - W \quad (1-5)$$

$$\text{焓 } H = U + pV \quad (1-6)$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) \quad (1-7)$$

内能和焓的微分是全微分

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV$$

$$\text{式中 } \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v = C_v, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v - P$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP$$

$$\text{式中 } \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = C_P, \quad \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

定容过程且不作非体积功

$$\Delta U = Q_V = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT \quad (1-8)$$

定压过程且不作非体积功

$$\Delta H = Q_P = \int_{T_1}^{T_2} C_P dT \quad (1-9)$$

C_P 与 C_V 的关系

$$\begin{aligned} C_P - C_V &= \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \\ &= \left[V - \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T \right] \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \\ &= T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \\ &= -T \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P^2 \end{aligned} \quad (1-10)$$

3. 第一定律对理想气体的应用

理想气体内能和焓都仅是温度的函数而与体积和压力无关。

$$U = f(T) \quad H = f(T)$$

当温度发生改变时，内能和焓的变化为

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT \quad (1-11)$$

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT \quad (1-12)$$

等温过程

$$\Delta U_T = 0 \quad (1-13)$$

$$\Delta H_T = 0 \quad (1-14)$$

若过程是可逆的

$$Q = W = \int_{V_1}^{V_2} P dV = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{P_1}{P_2} \quad (1-15)$$

绝热过程

$$W = -\Delta U = C_V(T_1 - T_2) \quad (1-16)$$

绝热可逆过程方程式

$$\left. \begin{aligned} P_1 V_1^\gamma &= P_2 V_2^\gamma \\ T_1 V_1^{\gamma-1} &= T_2 V_2^{\gamma-1} \\ P_1^{1-\gamma} T_1^\gamma &= P_2^{1-\gamma} T_2^\gamma \end{aligned} \right\} \quad (1-17)$$

式中 $\gamma = C_p/C_V$ 称为热容商。式(1-17)只适用于绝热可逆过程，常用来计算绝热可逆过程终态的性质。

4. 第一定律对真实气体的应用

(1) 真实气体内能和焓的改变

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

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP = C_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP$$

真实气体 $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \neq 0$, $\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T \neq 0$ 。但由第二定律的关

系式 $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P$, $\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$ 和真实

气体的状态方程式求出 $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v$, $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ 就可以计算出真实气体发生变化时的内能改变和焓的改变。例如对于范德华气体

$$\left(P + \frac{a}{\tilde{V}^2}\right)(\tilde{V} - b) = RT$$

$$P = \frac{RT}{\tilde{V} - b} - \frac{a}{\tilde{V}^2} \quad \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{\tilde{V} - b}$$

于是在等温过程中

$$\Delta U_T = \int_{V_1}^{V_2} \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v - P \right] dV$$

$$= \int_{V_1}^{V_2} \left[\frac{RT}{\tilde{V} - b} - P \right] dV$$

$$= \int_{V_1}^{V_2} \left[\frac{RT}{\tilde{V} - b} - \frac{RT}{\tilde{V} - b} + \frac{a}{\tilde{V}^2} \right] dV$$

$$= \int_{V_1}^{V_2} \frac{a}{\tilde{V}^2} dV$$

$$= a \left(\frac{1}{\tilde{V}_1} - \frac{1}{\tilde{V}_2} \right)$$

$$\Delta H_T = \Delta U_T + \Delta(PV) = a \left(\frac{1}{\tilde{V}_1} - \frac{1}{\tilde{V}_2} \right) + P_2 \tilde{V}_2 - P_1 \tilde{V}_1$$

(5) 气体的节流膨胀过程 气体节流膨胀过程是一个等焓过程 ($dH = 0$)。定义焦耳——汤姆逊系数为 $\mu_{J-T} = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H$ ，它表示在节流膨胀过程中气体的温度随压力的变化率。

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP = C_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP$$

当 $dH = 0$ 时得:

$$\begin{aligned} \mu_{J-T} &= \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H = -\frac{1}{C_P} \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T \\ &= \frac{1}{C_P} \left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P - V \right] \end{aligned} \quad (1-18)$$

$\mu_{J-T} > 0$ 时, 节流膨胀后气体温度降低;

$\mu_{J-T} < 0$ 时, 节流膨胀后气体温度升高;

$\mu_{J-T} = 0$ 时, 节流膨胀后气体温度不变。

$\mu_{J-T} = 0$ 时的温度称为转换温度, 可由式(1-18)求出。

以上各过程都仅是简单的物理变化过程, 即在变化过程中仅是体系的 T, P, V 发生变化, 没有相变化和化学变化。

5. 相变化过程

1) 等温等压下的可逆相变化过程

$$\Delta H = Q_P$$

$$\Delta U = Q_P - P\Delta V$$

2) 不可逆相变化过程, 可以设计一个可逆的相变化过程来计算。

二、第一定律在化学反应中的

应用——热化学

1. 反应热

当无非体积功时化学反应在等温过程中放出或吸收的热

量称为该反应的反应热。在等压过程中的反应热称为等压反应热，在等容过程中的反应热称为等容反应热。通常所说的反应热都是指等压反应热。

等压反应热 $Q_P = \Delta H$

等容反应热 $Q_V = \Delta U$

等压反应热和等容反应热的关系为：

$$Q_P = Q_V + P\Delta V \quad (1-19)$$

对有气体物质参加的反应，当气体可以看成理想气体时

$$Q_P = Q_V + \Delta n RT \quad (1-20)$$

Δn 为反应产物气体摩尔数总和与反应物气体摩尔数总和之差。

对于凝聚体系（产物和反应物皆无气体物质的体系）的反应，式(1-19)中 $\Delta V \approx 0$ 故 $Q_P = Q_V$ 。

2. 盖斯定律

化学反应无论是一步完成还是分几步完成，反应的热效应是相同的。即反应的热效应只与始、终态有关与变化途径无关，这就是盖斯定律。盖斯定律当然是只对等容过程或等压过程才成立，它是第一定律的必然结果。利用盖斯定律可以通过一些已知反应的热效应求出难于直接测量的反应的热效应。

3. 生成热和燃烧热

一大气压、温度为 T 时由最稳定的单质生成一摩尔化合物时的反应热称为该化合物的标准生成热，用符号 ΔH_f° 表示。化合物的生成热仅是相对于生成它的单质的相对焓值。单质的生成热等于零。利用物质的标准生成热数据可以求出