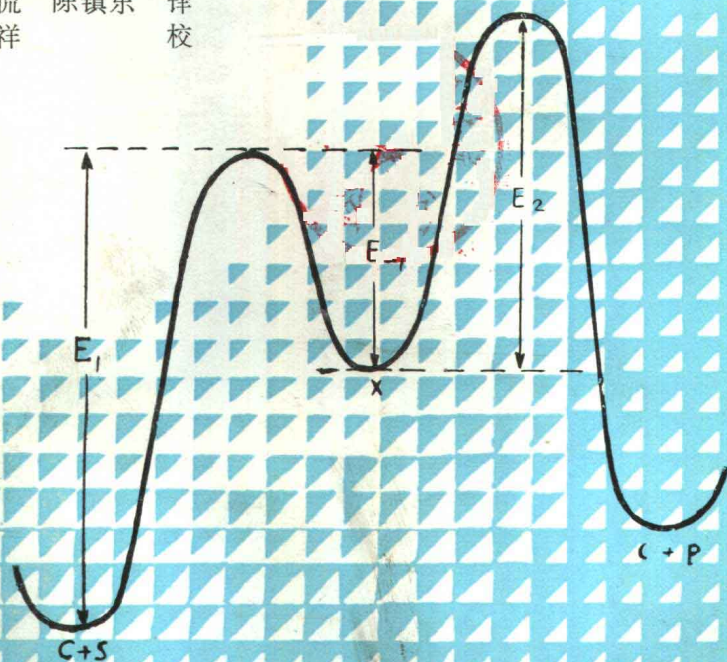


[英] P.J.F. 格里菲斯 编著
J.D.R. 托马斯

高等

物理化学计算

陈文侃 陈镇东 译
王文祥 校



河南科学技术出版社

本书译自英国威尔斯大学P.J.F. 格里菲斯和J.D.R. 托马斯编著的《高等物理化学计算》1983年的第三版。全书共13章：热力学第一定律；第二和第三定律；气态；液体、蒸气和溶液；表面化学和高分子体系；迁移数、电导和离子平衡；化学电源；相平衡；反应动力学；光谱和统计热力学；晶态；放射化学；数据和统计处理等。内容丰富，取材新颖，既反映了本学科基础理论知识，又体现了近代发展的新水平，是一本通俗而实用的教学参考书。

可供理、工及师范院校化学和化工专业的学生和教师学习参考。

河南科学技术出版社出版

郑州大学印刷厂印刷

河南省新华书店发行

787×1092毫米 32开本11.5印张 223千字

1985年8月第1版 1985年8月第1次印刷

印数1—3,000册

统一书号7245·21 定价1.95元

(委托出版)

原著第三版序

本书自出版以来，曾帮助许多届大学本科学学生和其它学科的学生，通过对书中习题的演算提高了他们对物理化学的理解能力。自从袖珍计算器问世后，过去那种繁杂而泛味的数学运算过程，现在可以在较短时间内完成。因此现在的学生要比过去的学生具有更丰富的解题经验。目前世界各大学，特别是北美一些大学的考试当局多应用具有一题多解的试题来测验学生的解题能力。如果一个学生对物理化学已有扎实的基础，应付这种考试比较容易；而对基础较差的学生，可以通过对本书中每一章题解后面的附加练习题认真演算，必能提高自己的解题能力。

本书自发行以来已在世界各地广泛应用(第二版已译成匈牙利文)，作者在第三版中又补充了一些由各大学和考试单位提供的一些试题，作者在此要感谢他们的盛意并友好地允许我们把试题编入本书内。同时还同意我们在某些情况下把问题改编成更易被接受的形式，特别是对那些具有一题多解的题。

提供题目的有：

加拿大， 多伦多大学

加拿大， 多伦多大学，

美国， 图森·亚里宋拿大学，

美国， 新奥尔良大学，

M. 汤普荪教授

H. 弗来塞尔教授

W. R. 沙尔士门教授

G. G. 盖尔勃脱教授

美国，西雅图华盛顿大学， G.D.克利斯坦教授

和E.R.戴维森教授

美国，斯托尔·康涅狄克大学， J.M.鲍毕脱教授

美国化学会(A.C.S.)化学教育部考试委员会。

英国牛津大学：

自然科学优级学院期终考试试题

牛津：普通物理化学II，经牛津大学出版社允许复印。

作者还要再次感谢在第一版中已提出过的那些考试委员会，其中的英国皇家化学协会(R.I.C.)现已与英国化学会合并，称英国皇家化学会(R.S.C.)。

因此，原来R.I.C.的习题现改用R.S.C.标明。

本书除了包括广泛范围的习题外，化合物的命名都是用现代命名，第三版中第十章光谱的内容现已扩充，并把统计热力学也包括在内。

最后，作者要特别感谢对本书前二版提出宝贵意见的读者们。

威尔斯大学技术科学学院

英国卡尔的夫市

1983年

P.J.F. 格利菲斯

J.D.P. 托马斯

常数和单位换算

除了另加说明外，本书所有的常数和单位换算如下：

1 大气压	$760 \text{ mmHg} = 1.013 \times 10^5 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$
摩尔气体常数(R)	$8.31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$
Boltzmann常数(k)	$1.381 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$
气体在标准状态下摩尔体积	22.4 dm^3
Avogadro常数(\tilde{N})	$6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
0 °C	273K
Faraday(F)	96500 库仑(C)
$2.303RT/F$	0.0591(V)
重力加速度(g)	$9.81 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$
Planck常数(h)	$6.624 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$
光速(C)	$3.00 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$
π	3.142
1 (Å)	$10^{-10} \text{ m} (100 \text{ pm})$
1 Debye(D)	$3.336 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$
$\ln x$	$2.303 \log x$
1 焦耳(J)	1 牛顿米
1 牛顿(N)	$\text{kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-2}$

目 录

原著第三版序

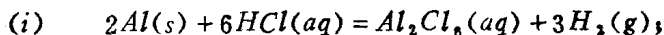
常数和单位换算

第一章	热力学第一定律	(1)
第二章	热力学第二和第三定律	(23)
第三章	气态	(57)
第四章	液体、蒸气和溶液	(70)
第五章	表面化学和高分子体系	(102)
第六章	迁移数, 电导和离子平衡	(127)
第七章	化学电池	(155)
第八章	相平衡	(179)
第九章	化学反应动力学	(203)
第十章	光谱和统计热力学	(246)
第十一章	晶态	(291)
第十二章	放射化学	(301)
第十三章	数据的统计处理	(324)
附加习题答案		(339)

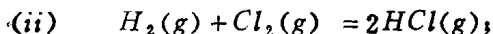
第一章 热力学第一定律

例 1—1 热效应总值不变的盖斯定律

题：从下面的数据计算无水氯化铝的生成热：



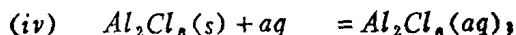
$$\Delta H = -1007 kJ$$



$$\Delta H = -184.8 kJ$$

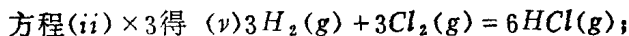


$$\Delta H = -72.73 kJ$$

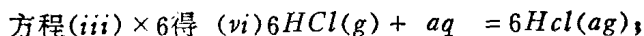


$$\Delta H = -645.5 kJ$$

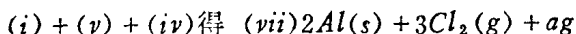
解：这是一个简单的包含热效应总值不变的盖斯定律应用的例子。符号“aq”仅指产物是极稀的水溶液，稀释热近于零，不存在分子比的问题，即“1aq”，“2aq”或更多的“aq”意思是一样的。

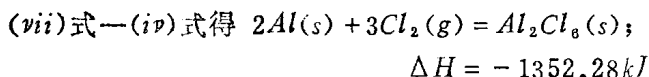


$$\Delta H = -554.4 kJ$$



$$\Delta H = -436.38 kJ$$





结论：无水氯化铝的生成热为1352kJ。

例 1—2 基尔霍夫方程

题：25°C时由氢和碘生成1摩尔气态HI(g)的生成热是33.6KJ(吸热的)，试求在10°C时的生成热。已知各物质的热容($JK^{-1}mol^{-1}$)数据如下：

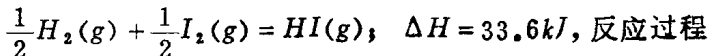
$$H_2(g): \quad C_p = 27.3 + 0.0071T$$

$$I_2(g): \quad C_p = 27.3 + 0.0160T$$

$$HI(g): \quad C_p = 27.3 + 0.0067T$$

T是热力学(绝对)温标。

解：由题给数据可写出



热容变化(ΔC_f)

$$\begin{aligned} \Delta C_p &= C_{p_{HI}} - \frac{1}{2} [C_{p_{H_2}} + C_{p_{I_2}}] JK^{-1} \\ &= 27.3 + 0.0067T - \frac{1}{2} [27.3 + 0.0071T + 27.3 \\ &\quad + 0.0160T] JK^{-1} \\ &= -0.00485T JK^{-1} \end{aligned}$$

根据基尔霍夫方程， ΔH_{298} 与 ΔH_{10} 之间有如下关系：

$$\Delta H_{298} = \Delta H_{10} + \int_{283}^{298} \Delta C_p dT$$

$$\text{即 } 33600 = \Delta H_{283} - 0.00485 \int_{283}^{298} T dT \quad (J)$$

$$\Delta H_{283} = 33600 + \frac{0.00485}{2} T^2 \Big|_{283}^{298} \quad (J)$$

$$= 33600 + \frac{0.00485}{2} (298^2 - 283^2) \quad (J)$$

$$= 33621 \quad (J)$$

结论: 1 摩尔 $HI(g)$ 在 10°C 时的生成热 ($-\Delta H$) 为 -33.62kJ 。

例 1--3 盖斯定律与基尔霍夫定律联用

题: (a) 应用下列数据计算 25°C 时气态氯化氢的生成热*

已知 $NH_3(aq) + HCl(aq) = NH_4Cl(aq)$

$$\Delta H = -50.4\text{kJ}(25^\circ\text{C})$$

物质 25°C 的生成热 (kJ/mol) 25°C 的溶解热 (kJ/mol)

$NH_3(g)$ -46.2 -35.7

$HCl(g)$ x -73.5

$NH_4Cl(s)$ -315.0 $+16.4$

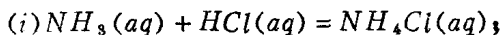
(b) 应用 (a) 的结果和下列热容方程计算气态氯化氢 $HCl(g)$ 在 727°C 时的生成热。已知热容

$$H_2(g): C_p = 27.8 + 3.4 \times 10^{-3} T \quad (JK^{-1}mol^{-1})$$

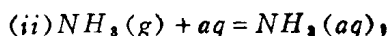
$$Cl_2(g): C_p = 34.8 + 2.4 \times 10^{-3} T \quad (JK^{-1}mol^{-1})$$

$$HCl(g): C_p = 28.1 + 3.5 \times 10^{-3} T \quad (JK^{-1}mol^{-1})$$

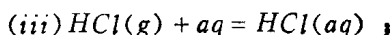
解: (a) 从题给数据可写出下列各式:



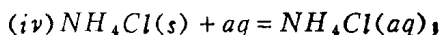
$$\Delta H_{298} = -50.4\text{kJ}$$



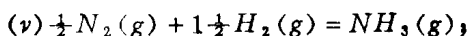
$$\Delta H_{298} = -35.7 kJ$$



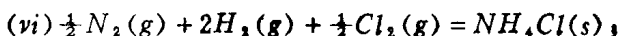
$$\Delta H_{298} = -73.5 kJ$$



$$\Delta H_{298} = +16.4 kJ$$

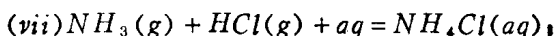


$$\Delta H_{298} = -46.2 kJ$$



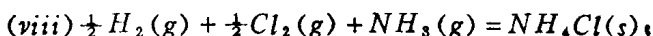
$$\Delta H_{298} = -315 kJ$$

根据盖斯定律，可以得出25°C时HCl(g)的生成热，即：
将方程(i) + (ii) + (iii)得：



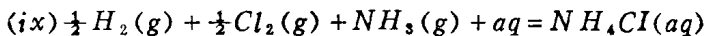
$$\Delta H_{298} = -159.6 kJ$$

由方程(vi) - (v)得：



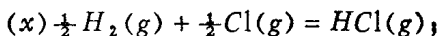
$$\Delta H_{298} = -268.8 kJ$$

由方程(viii) + (iv)得：



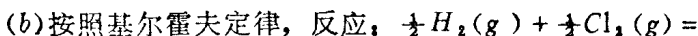
$$\Delta H_{298} = -252.4 kJ$$

再由方程(ix) - (vii)得：



$$\Delta H_{298} = -92.8 kJ$$

即得到HCl(g)在25°C时的生成热是92.8 kJ/mol，是放热的，所以ΔH为负值。



$HCl(g)$, 在298K和1000K之间存在下列关系:

$$\Delta H_{298} + \int_{298}^{1000} C_{PHCl} dT = \Delta H_{1000} + \int_{298}^{1000} \left[\frac{1}{2} C_{PH_2} + \frac{1}{2} C_{PCl_2} \right] dT \quad (J)$$

$$\text{或} \quad \Delta H_{1000} = \Delta H_{298} + \int_{298}^{1000} \Delta C_p dT$$

$$\begin{aligned} \text{式中: } \Delta C_p &= C_{PHCl} - \frac{1}{2} [C_{PH_2} + C_{PCl_2}] \quad (JK^{-1}) \\ &= 28.1 + 3.5 \times 10^{-3} T - \frac{1}{2} [27.8 + 3.4 \times 10^{-3} T \\ &\quad + 34.8 + 2.4 \times 10^{-3} T] \quad JK^{-1} \\ &= -3.2 + 0.6 \times 10^{-3} T \quad (JK^{-1}) \end{aligned}$$

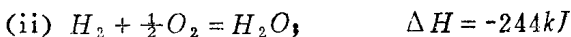
$$\begin{aligned} \Delta H_{1000} &= -92800 + \int_{298}^{1000} (-3.2 + 0.6 \times 10^{-3} T) dT \quad (J) \\ &= -92800 + \left[-3.2T + \frac{0.6 \times 10^{-3} T^2}{2} \right]_{298}^{1000} \quad (J) \\ &= -94773 \quad (J) \end{aligned}$$

结论: $HCl(g)$ 在727°C时的生成热为94.8kJ/mol(放热)。

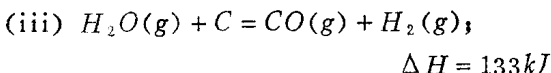
例1—4 盖斯定律的应用

题: $CO(g)$ 和 $H_2O(g)$ 的生成热分别为111和244kJ, 试计算: (a) 反应: $H_2O(g) + C = CO(g) + H_2O(g)$ 的反应热; (b) 空气和水蒸气的体积比, 若焦炭的温度保持1000°C恒定。(假定与氧反应过程中可允许有20%的反应热散失掉)

解：按题意，可列出方程：



(a) 根据盖斯定律，反应： $H_2O(g) + C = CO(g) + H_2(g)$ 的反应热可从 (i) 式 - (ii) 式，即



(b) 因焦炭要保持在 1000°C 下让空气和水蒸气通入，反应 (i) 是放热的，且其中有20%的热量散失掉，因此，反应 (i) 的有效 mol 热效应实际上仅为 $88.8 (kJ)$ 即 $\Delta H_i = -88.8kJ$ 。而反应 (iii) 则是吸热的，所需的热要由反应 (i) 放出的热来平衡，才能保持体系温度不变。因此，水蒸气和氧的体积比应为：

$$V_{H_2O} : V_{O_2} = 1 : \frac{1}{2} \times \frac{133}{88.8}$$

换算到空气 $V_{H_2O} : V_{空} = 1 : 5 \times \frac{1}{2} \times \frac{133}{88.8}$

$$= 3.74 \text{ 份的空气}$$

结论：(a) 反应： $H_2O + C = CO(g) + H_2(g)$ 的反应热 $\Delta H = 133kJ$ 。(b) 若焦炭温度保持 1000°C 不变，且允许 20% 热量散失的情况下，通入一份蒸气需 3.74 份的空气。

例 1—5 键能和共振能的计算，理解键能和共振能的含义


题：(a) 由固态碳和气态氢分子形成甲烷的生成热是

74.8kJ, 假定 1 mol 氢分子转变成氢原子需 436kJ 的热, 而 1 mol 固态碳转化为气态碳原子需 717kJ 的热, 计算从气态原子形成甲烷的生成热。

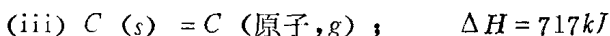
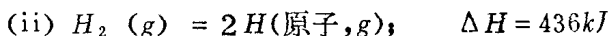
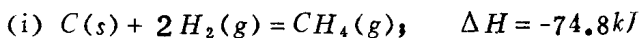
(b) 若从气态原子形成乙烷、乙烯和苯的生成热分别为 2839、2275 和 5509kJ, 计算苯的共振能 (相对于一个凯库勒结构)。

解: 键能是打破一个键使有关原子彼此分离, 每摩尔所需的平均能量, 因此, 解离 1 摩尔甲烷变为气态碳原子和氢原子所需能量的四分之一就是 C—H 键的键能。在后面方程 (V) 的计算结果指出解离 1 摩尔甲烷变为气态原子, 即打破 4 个 C—H 键需能量 1664 (kJ), 那么一个 C—H 键的键能

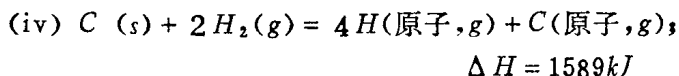
$$E_{C-H} = \frac{1664}{4} = 416(kJ)$$

共振能, 以苯分子为例, 由于共振的原因, 苯分子要比任何共振结构如凯库勒结构的苯 () 具有较低的能量和较大的稳定性。因此, 由气态原子形成苯的生成热要比形成凯库勒苯的生成热大, 多出的这部分能量就叫共振能。

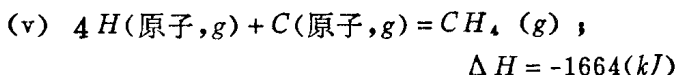
(a) 由气态原子生成甲烷的生成热的计算: 由已给数据可写出:



应用盖斯定律, (ii) 式 $\times 2$ + (iii) 式得



再将 (i) 式 - (iv) 式, 得



即由气态原子生成甲烷的的生成热是 $1664kJ/mol$ (放热)。

(b) 苯共振能的计算:

要估价苯的共振能, 首先要知道 $C-H$ 、 $C=C$ 和 $C-C$ 键的键能, 算出凯库勒结构苯的生成热, 再由苯的生成热与其相减, 就得出苯的“共振能”。

由 (a) 知 $C-H$ 键的键能是 $416kJ$, 乙烷分子中含 6 个 $C-H$ 键和 1 个 $C-C$ 键, 因此, 若解离乙烷分子为气态原子, 需吸收的总能量应为:

$$6 E_{C-H} + E_{C-C} = 2839kJ$$

$$E_{C-C} = 2839 - 6 \times 416 = 343kJ$$

因此, $C-C$ 键的键能是 $343kJ$ 。

乙烯分子中含有 4 个 $C-H$ 键和 1 个 $C=C$ 键, 因此, 若解离乙烯分子, 必需吸收 $2275kJ$ 的能量亦等于总的键能,

$$4 E_{C-H} + E_{C=C} = 2275kJ$$

$$E_{C=C} = 2275 - 4 \times 416 = 611kJ。$$

因此, $C=C$ 键的键能是 $611kJ$ 。

凯库勒苯环的生成热等于形成 3 个 $C=C$ 键, 6 个 $C-H$ 键和 3 个 $C-C$ 键时所放出的能量。

$$即: 3 E_{C=C} + 6 E_{C-H} + 3 E_{C-C} = 1833 + 2496 + 1029 = 5358kJ$$

由气态原子生成苯的生成热是 $5509kJ$ (观测值), 因此, 苯的共振能等于:

$$5509 - 5358 = 151 \text{ kJ}$$

结论：与一个凯库勒结构比较，苯的共振能为 $151 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

例 1—6 Born—Haber 循环

题：从下列给的一组能量循环中求出氯化锂的晶格能。

锂的原子化焓变： $\text{Li}(s) \longrightarrow \text{Li}(g)$ ；

$$\Delta H = +159 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

氯的解离能： $\frac{1}{2} \text{Cl}_2(g) \longrightarrow \text{Cl}(g)$ ；

$$\Delta H = +121 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

锂的离子化能： $\text{Li}(g) \longrightarrow \text{Li}^+(g) + e^-$ ；

$$\Delta H = +520 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

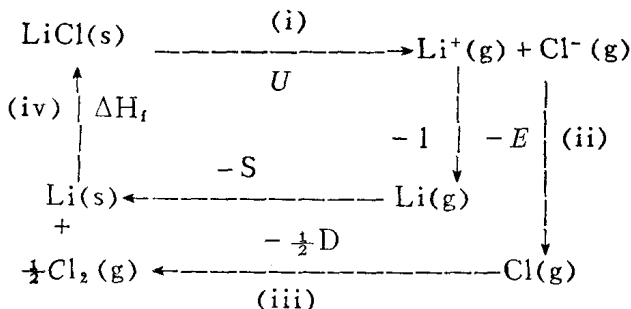
氯的电子亲和能： $\text{Cl}(g) + e^- \longrightarrow \text{Cl}^-(g)$ ；

$$\Delta H = -370 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

氯化锂的生成焓： $\text{Li}(s) + \frac{1}{2} \text{Cl}_2(g) \longrightarrow \text{LiCl}(s)$ ；

$$\Delta H = -402 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

解：B.—H. 循环是一种能量循环，它是对具有理想电价型化合物在解离过程能量间定量关系，现将以上数据以简单形式图解说明如下：



在这循环中第一步 (i) 是氯化锂晶体完全破裂变成气态离子 $Li(g)$ 和 $Cl^-(g)$ 的过程伴随有热焓增加 $\Delta H_{(i)}$ 也就是晶格能, 用 U 表示; 第二步 (ii) 是 Li^+ 和 Cl^- 离子同时发生放电过程, 这个过程的焓变 $\Delta H_{(ii)}$ 相当于 $-(E-I)$, 这里 E 是指 Cl 原子的电子亲和能, I 是指 Li 原子的离子化能; 第三步 (iii) 是气态 Li 凝聚成固态 Li 同时 Cl 原子结合成 Cl_2 分子, 这个过程的焓变 $\Delta H_{(iii)}$ 相当于锂的原子化焓的负值 $(-S)$ 和氯分子解离能一半的负值 $(-\frac{1}{2}D)$ 的总和; 第四步 (iv) 相当于固态 $Li (S)$ 与气态 Cl_2 分子相互作用重新形成氯化锂 $LiCl (S)$ 分子, 相应的焓变 $\Delta H_{(iv)}$ 也就是氯化锂的生成焓 ΔH_f , 整个循环是在 $25^\circ C$ 下进行。

根据盖斯定律: $\Delta H_i + \Delta H_{(ii)} + \Delta H_{(iii)} + \Delta H_{(iv)} = 0$

$$\text{即 } U - E - I - S - \frac{1}{2}D + \Delta H_f = 0 \quad (1)$$

(1) 式中只要知道五个量, 就能求出另一个未知量。将题给的五个已知量代入, 就能求出第六个量, 也即氯化锂的晶格能 (U)

$$U = -370 + 520 + 159 + 121 + 402 kJ mol^{-1} = +832 kJ mol^{-1}$$

例 1—7 可逆等温膨胀

题: $2dm^3$ 的氢气在标准状态 ($0^\circ C$, $1 atm$) 下等温可逆地膨胀到 $4dm^3$ 体积, 计算所做的功。

解: 因在标准状态下 1 摩尔氢气占据 $22.4dm^3$ 的体积, 所以 $2dm^3$ 的 H_2 相当的摩尔数为,

$$1 \times \frac{2}{22.4} \text{ 摩尔}$$

1 摩尔理想气体在等温，可逆条件下膨胀所做的功为：

$$W = RT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (J)$$

这里 V_1, V_2 是始终态气体的体积。假定氢气可视为理想气体，则体积由 2 dm^3 膨胀到 4 dm^3 所做的功

$$W = \frac{2}{22.4} RT \ln \frac{V_2}{V_1} = \frac{2 \times 8.31 \times 273}{22.4} \ln \frac{4}{2} = 140.5 \quad (J)$$

例 1—8 理想气体可逆绝热膨胀

题：2 mol 理想气体 ($C_p = 12.5 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)，在 300 K 进行绝热压缩至原始体积的四分之一，试求压缩后气体的温度是多少？

解：对一定量的理想气体，在绝热可逆过程中绝对温度 (T) 与体积 (V) 之间的关系是：

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma-1}$$

式中 T_1, T_2 和 V_1, V_2 是代表始终态温度和体积

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\frac{C_p - C_v}{C_v}}$$

$$\text{但 } C_p - C_v = R = 8.31 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$C_v = 12.5 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\text{因此, } \frac{C_p - C_v}{C_v} = \frac{8.31}{12.5} = 0.665$$