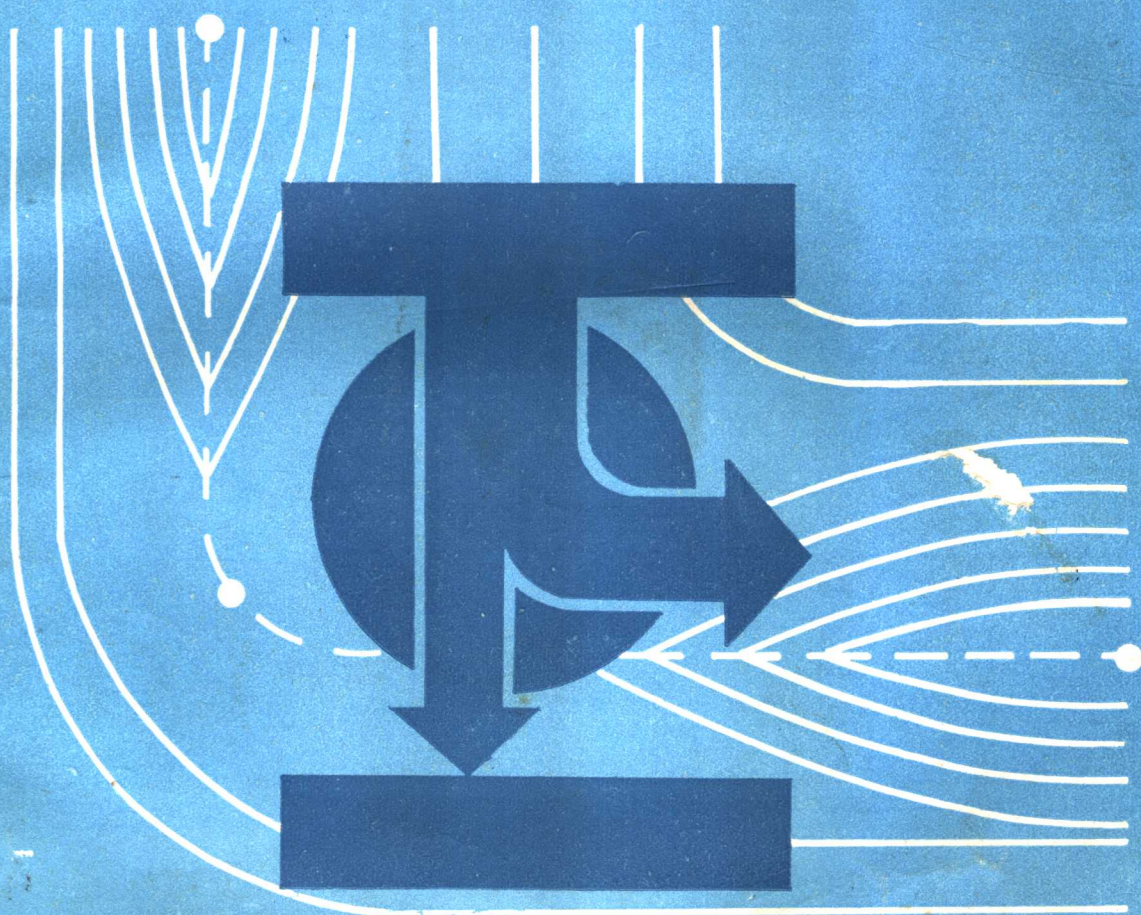


物理化学

解题方法与技巧

张顺利 吴志申 王守斌 编著



河南大学出版社

物理化学解题方法与技巧

张顺利 吴志申 王守斌 编著

卢 锦 梭 审

河南大学出版社

内 容 提 要

本书以开发和培养学生的智能为宗旨,重点介绍物理化学习题的解题方法与技巧。全书共十三章(包括概论),首先,在概论一章中介绍了解题的意义及一般步骤,确定解题方案及表达待求量的方法,怎样正确掌握公式的使用条件,解题的技巧及检查题解正误的方法。然后,分章介绍了各类习题的具体解题思路、方法和技巧。所有例题都给出了详细题解,并且配有适量的练习题供读者练习。习题后附有答案,便于自学。

本书可作为物理化学的教学参考书。

物理化学解题方法与技巧

张顺利 吴志申 王守斌

责任编辑 梁 起 程 业

河南大学出版社出版

(开封市明伦街 85 号)

河南省新华书店发行

中国科学院开封印刷厂印刷

开本: 787×1092 毫米 1/16 印张: 29.25 字数: 694 千字

1993年9月第1版 1993年9月第1次印刷

印数: 1—2700

定价: 7.50 元

ISBN7-81018-877-1/O·55

(豫)新登字第 09 号

前 言

众所周知,要学好物理化学,必须做足够量的习题。而做物理化学习题是初学者感到畏难的事情。我们编著这本书的目的,就是要为读者扫除学习物理化学过程中的障碍,交给读者解物理化学题的方法与技巧。

本书首先从整体上介绍了解物理化学习题的普遍方法与技巧,一般步骤及检查题解正误的方法,正确掌握公式的使用条件等问题;然后分章介绍了每章的基本要求及重点复习;每章的习题类型及各类题的解题方法,依所介绍之方法解决例题,并配有一定量的习题。为了便于读者理解掌握,书中所给的重要及难度稍大的例题都分题意分析、解题思路、题解三步完成。读者若留意可从这三步受到启示,提高分析问题、解决问题的能力,学到较规范的题解表达方式。

本书在编写中参考了《高师物理化学基本要求》、《高师物理化学教学大纲》和《全国高师物理化学标准化考试大纲》。各章都从内容上和知识层次上给出了具体要求,这对于读者正确掌握学习重点以及参加物理化学标准化考试都有很大帮助。同时从知识上注意到了深度,参考了大量硕士生入学考试试题,以利于有志报考硕士生的读者从中受益。

由于本书的重点在于介绍解物理化学习题的方法与技巧,因而只要学习物理化学的读者都可参考。此外,还可供化工人员、物理化学教学人员参考。

为便于在校学生使用,本书按一般物化教材的分章方法编排。本书使用以国际单位制(SI)为基础的法定计量单位,为便于读者作传统习题,书后给出了单位换算关系表。

本书概论、第一章、第二章、第三章、第六章由张顺利执笔,第四章、第七章由吴志申执笔,第五章、第八章、第九章、第十章、第十一章、第十二章由王守斌执笔,张顺利负责全书的整理与统稿,卢锦梭教授审阅了全稿。

在本书的编写过程中,河南大学化学化工系物化教研室的全体同志给予了很大的支持。张仲仪教授审读了部分章节的稿子并提出了许多宝贵的意见,马英哲副教授,赵守诚副教授参加了很多问题的讨论,负责全书制图和抄写工作的有陈卫平,周文英和李省。李长轩副教授,马尚文副教授也给予了很大的帮助和支持。作者从中受益匪浅,在此一并表示感谢。

限于作者水平,不当之处在所难免,殷切希望亲爱的读者提出您的宝贵意见,作者在此表示感谢。

编著者

1991年7月于汴

本书常用符号表

1. 物理量符号名称

A	亥姆霍兹自由能、指数前因子、面积、化学亲合势
a	活度、范德华常数
b	范德华常数
C	热容
c	体积量浓度、光速
D	扩散系数、气体分子离解能、介电常数
d	直径
E	能量、电动势、电场强度
e	电子电荷
F	法拉第常数
f	逸度、自由度、力、液体或固体混合物中物质的活度系数
G	吉布斯自由能
g	简并度、重力加速度
H	焓、电位梯度
h	普朗克常数、高度
I	电流强度、转动惯量、光强度、离子强度
i	核自旋量子数
j	总角动量量子数
K	平衡常数、独立组分数
k	反应速度常数、波尔兹曼常数
L	电导、角动量、长度
l	自由程、长度
M	摩尔质量
M_r	分子的相对质量
m	质量、质量摩尔浓度
N	粒子数
N_A	阿伏加德罗常数
n	物质的量、多方指数、反应级数、折射率、能级分布数
P	几率
p	压强、动量
Q	热量、电量、配分函数
q	分子配分函数、离子迁移的电量、有效碰撞分数
R	摩尔气体常数、电阻
r	半径
S	熵
s	铺展系数、沉降系数

T	热力学温度
t	时间、迁移数
U	内能、淌度、电压
V	体积
v	速度、速率
W	功
x_B	液体中 B 物质的物质的量分数
y_B	气体中 B 物质的物质的量分数
Z	碰撞数、压缩因子
z	离子的电荷数
α	解离度、电离度、膨胀系数、光吸收系数
β	压力系数
Γ	表面吸附超量
γ	逸度系数、绝热指数、溶质的活度系数
Δ	状态函数的变化量
δ	薄层厚度、非状态函数的微小变化量
e	能级能量
ζ	动电电势
η	热机效率、粘度、超电势
Θ	特征温度
κ	电导率、等温压缩系数
θ	接触角、复盖度
Λ_m	摩尔电导率
λ	绝对活度、光波长
λ_+, λ_-	正、负离子的摩尔电导
μ	化学势、折合质量
μ_{J-T}	焦耳-汤姆逊系数
ν	化学计量系数、振动频率
ξ	反应进度
$\dot{\xi}$	反应速度
π	渗透压、表面压
ρ	密度、电阻率
σ	表面张力、对称数
τ	弛豫时间
Φ	相数、量子效率
φ	电极电势
Ω	微态数, 热力学总几率

2. 符号的上、下标

- * 纯物质、纯物质标准态
- $\ominus$ 标准
- ∞ 无限稀、无穷大

aq 大量水
 b 沸点
 c 燃烧、临界
 e 电子、电子运动
 f 生成、熔化、凝固
 g 气态
 l 液态
 m 摩尔
 n 原子核、核运动
 p 等压
 r 转动、对比、相对
 s 固态、升华
 T 等温
 t 平动
 U 内能一定
 V 等容
 v 蒸发、汽化、振动
 $\rightleftharpoons$ 过渡状态
 x 物质的量分数

3. 单位的符号

A 安培
 dm 分米
 g 克
 h 小时
 J 焦耳
 K 开尔文
 kJ 千焦
 km 千米
 kg 千克
 m 米
 mol 摩尔
 nm 纳米
 Pa 帕斯卡
 S 西门子
 s 秒
 V 伏
 Ω 欧姆

4. 算符

Σ 加和
 Π 连乘
 exp 指数函数
 def 定义

目 录

概论.....	(1)
一、解题的意义及一般步骤.....	(1)
1. 解题的意义.....	(1)
2. 解题的一般步骤.....	(1)
二、确定解题方案及表达待求量的方法.....	(3)
1. 分析法.....	(3)
2. 综合法.....	(5)
三、怎样正确掌握公式的使用条件.....	(7)
1. 公式成立的条件是如何形成的.....	(7)
2. 经验公式成立的条件.....	(8)
3. 理论公式成立的条件.....	(8)
4. 派生公式成立的条件.....	(9)
四、解题的技巧.....	(10)
1. 合理选择解题途径.....	(12)
2. 尽可能减少计算量.....	(13)
3. 最大限度地利用状态函数的性质.....	(13)
4. 灵活利用数学工具.....	(17)
5. 注意有效数字.....	(19)
五、检查题解正误的方法.....	(21)
1. 用量纲检查.....	(21)
2. 从物理意义上检查.....	(23)
3. 利用数学规律检查.....	(26)
第一章 热力学第一定律.....	(28)
§ 1-1 基本要求和复习	(28)
一、基本要求.....	(28)
1. 基本概念.....	(28)
2. 基本定律与基本理论.....	(28)
3. 基本计算.....	(29)
二、复习.....	(30)
1. 基本术语.....	(30)
2. 基本定律、基本公式和重要的计算公式.....	(32)
3. 重要常数.....	(35)
§ 1-2 习题的基本类型和处理方法	(36)
一、计算题.....	(36)

1. 各种热力学过程的能量衡算	(36)
练习题	(58)
2. 热化学的计算	(60)
练习题	(71)
3. 基本概念练习的计算	(73)
4. 能量均分原理的应用	(75)
二、证明题	(76)
1. 证明某物理量的计算公式	(76)
2. 证明理想气体某些性质与另外一些性质无关	(77)
3. 证明过程方程	(77)
4. 证明 U, H 与 C_p, C_v 及 T, V, P 的关系	(78)
练习题	(85)
三、选择题	(86)
1. 最佳选择题	(86)
2. 组合选择题	(87)
练习题	(88)
第二章 热力学第二定律	(90)
§ 2-1 基本要求和复习	(90)
一、基本要求	(90)
1. 基本概念与基本知识	(90)
2. 基本定律与基本理论	(90)
3. 基本计算	(91)
二、复习	(91)
1. 基本术语	(91)
2. 基本定律、基本公式和重要的计算公式	(92)
§ 2-2 习题的基本类型和处理方法	(101)
一、计算题	(101)
1. 各种热力学过程中 $\Delta S, \Delta A, \Delta G$ 的计算及各判据的应用	(101)
练习题	(116)
2. 化学反应过程中 $\Delta S, \Delta G$ 的计算	(118)
练习题	(123)
3. 多组分体系中物质的偏摩尔量及逸度的计算	(124)
练习题	(129)
二、证明题	(130)
1. 直接用第二定律证明	(130)
2. 利用 4-8-4 公式证明	(131)
3. 利用状态函数的全微分性质证明	(136)
4. 利用定义式证明	(139)
练习题	(142)

第三章 统计热力学	(144)
§ 3-1 基本要求和复习	(144)
一、基本要求.....	(144)
1. 基本概念与基本知识.....	(144)
2. 基本定律与基本理论.....	(144)
3. 基本计算与基本方法.....	(144)
二、复习.....	(145)
1. 基本术语.....	(145)
2. 基本定律、基本公式和重要的计算公式.....	(145)
§ 3-2 习题的基本类型和处理方法	(149)
一、粒子体系微观状态数的计算.....	(149)
1. 排列.....	(149)
2. 组合.....	(149)
3. 排列、组合问题的几个基本类型.....	(150)
练习题.....	(154)
二、玻尔兹曼分布律的应用.....	(154)
1. 能级上分布数比值的计算.....	(155)
2. 某分布时某能量范围内的粒子数的计算.....	(157)
练习题.....	(158)
三、关于配分函数的计算.....	(158)
1. 配分函数的析因子性质.....	(158)
2. 各种配分函数的计算.....	(158)
练习题.....	(160)
四、热力学函数及其改变量的计算.....	(161)
1. 证明题.....	(161)
2. 计算题.....	(162)
练习题.....	(164)
第四章 溶液	(165)
§ 4-1 基本要求和复习	(165)
一、基本要求.....	(165)
1. 基本概念与基本知识.....	(165)
2. 基本定律与基本理论.....	(165)
3. 基本计算与基本方法.....	(165)
二、复习.....	(165)
1. 基本术语.....	(165)
2. 基本定律、基本公式和重要的计算公式.....	(169)
§ 4-2 习题的基本类型和处理方法	(171)
一、混合过程中体系热力学函数增量的计算.....	(171)
1. $\Delta_m G_m$ 的计算.....	(171)

2. $\Delta_m S_m$ 的计算	(171)
练习题	(172)
二、溶液平衡气、液相组成的计算	(173)
1. 有关拉乌尔定律的计算	(173)
2. 有关亨利定律的计算	(176)
练习题	(178)
三、活度及活度系数的计算	(181)
1. 蒸气压法	(181)
2. 凝固点下降法	(181)
3. G-D公式法	(181)
练习题	(184)
四、稀溶液依数性的计算	(184)
1. 凝固点降低	(184)
2. 沸点升高	(186)
3. 渗透压	(187)
练习题	(189)
第五章 相平衡	(192)
§ 5-1 基本要求和复习	(192)
一、基本要求	(192)
1. 基本概念与知识	(192)
2. 基本定律与理论	(192)
3. 基本计算与方法	(193)
二、复习	(193)
1. 基本术语	(193)
2. 基本定律与公式	(194)
§ 5-2 习题的基本类型和处理方法	(195)
一、计算题	(196)
1. 克氏方程的应用	(196)
2. 相律的应用	(200)
3. 有关杠杆规则的计算	(203)
4. 有关水蒸气蒸馏的计算	(205)
5. 有关萃取过程的计算	(206)
练习题	(207)
二、相图的绘制与分析	(209)
1. 单组分体系的相图	(209)
2. 二组分体系的相图	(210)
3. 三组分体系的相图	(214)
三、综合例题	(216)
练习题	(220)

第六章 化学平衡	(222)
§ 6-1 基本要求和复习	(222)
一、基本要求	(222)
1. 基本概念与基本知识	(222)
2. 基本定律与基本理论	(222)
3. 基本计算与基本方法	(222)
二、复习	(223)
1. 基本术语	(223)
2. 基本公式	(225)
§ 6-2 习题的基本类型和处理方法	(227)
一、化学反应的 ΔG 及 ΔG° 的计算	(227)
1. 利用标准生成吉布斯自由能计算	(228)
2. 利用标准反应热和标准反应熵计算	(228)
练习题	(231)
二、平衡常数的计算	(232)
1. 宏观热力学方法	(232)
2. 由实验数据计算平衡常数	(233)
3. 统计热力学方法	(236)
练习题	(240)
三、平衡常数间的换算及平衡组成的计算	(241)
1. 平衡常数间的换算	(241)
2. 平衡组成的计算	(242)
练习题	(246)
四、各种因素对化学平衡的影响	(247)
1. 温度的影响	(247)
2. 压力的影响	(250)
3. 浓度或分压的影响	(251)
4. 惰性气体的影响	(252)
练习题	(258)
第七章 化学动力学	(260)
§ 7-1 基本要求和复习	(260)
一、基本要求	(260)
1. 基本概念与基本知识	(260)
2. 基本定律与基本理论	(260)
3. 基本计算与基本方法	(261)
二、复习	(261)
1. 基本术语	(261)
2. 基本定律、基本公式和重要的计算公式	(263)
§ 7-2 习题的基本类型和处理方法	(273)

一、计算题	(273)
1. 唯象动力学的计算	(273)
练习题(一)	(290)
练习题(二)	(299)
2. 基元反应速率理论的计算	(301)
练习题	(308)
3. 典型复杂反应的计算	(310)
练习题	(321)
4. 光化反应、溶液中的反应及催化作用	(324)
练习题	(335)
二、证明题	(338)
1. 利用稳态近似法证明	(338)
2. 利用平衡态假设证明	(342)
3. 其它证明题	(343)
练习题	(345)
第八章 电解质溶液	(349)
§ 8-1 基本要求和复习	(349)
一、基本要求	(349)
1. 基本概念与基本知识	(349)
2. 基本定律与基本理论	(349)
3. 基本计算与基本方法	(349)
二、复习	(349)
1. 基本术语	(349)
2. 基本理论、定律与公式	(351)
§ 8-2 习题的基本类型和处理方法	(353)
一、利用法拉第定律的计算	(353)
练习题	(354)
二、有关溶液电导、电导率、摩尔电导的计算	(354)
练习题	(357)
三、关于电导测定的应用	(357)
1. 弱电解质的电离度和电离常数的计算	(357)
2. 难溶盐溶解度和溶度积的计算	(359)
3. 液体中所含杂质浓度的计算	(359)
4. 关于电导滴定的计算	(360)
练习题	(361)
四、离子迁移数的计算	(362)
1. 希托夫法	(362)
2. 界面移动法	(364)
练习题	(365)

五、关于极限离子迁移数及离子淌度的计算	(366)
练习题	(367)
六、关于离子强度及活度的计算	(367)
七、综合例题	(369)
练习题	(371)
第九章 可逆电池	(372)
§ 9-1 基本要求和复习	(372)
一、基本要求	(372)
1. 基本概念与基本知识	(372)
2. 基本定律与基本理论	(372)
3. 基本计算与基本方法	(372)
二、复习	(372)
1. 基本术语	(372)
2. 基本理论与重要公式	(374)
§ 9-2 习题的基本类型和处理方法	(375)
一、说明题	(375)
1. 由电池符号书写电极及电池反应	(375)
2. 由化学反应设计电池	(376)
练习题	(378)
二、计算题	(378)
1. 电池反应中各种热力学函数增量及反应平衡常数的计算	(378)
2. 各种电池电动势的计算	(380)
3. 各种电极的电极电势的计算	(382)
4. 电动势测定及应用的有关计算	(382)
5. 综合例题	(387)
练习题	(390)
第十章 不可逆电极过程	(393)
§ 10-1 基本要求和复习	(393)
一、基本要求	(393)
1. 基本概念与基本知识	(393)
2. 基本规律与基本理论	(393)
3. 基本计算与基本方法	(393)
二、复习	(393)
1. 基本术语	(393)
2. 基本规律和重要的计算公式	(395)
§ 10-2 习题的基本类型和处理方法	(395)
一、计算题	(396)
1. 应用 Tafel 公式的计算	(396)
2. 关于浓差极化的计算	(397)

3. 离子析出电势及电解分离的计算	(398)
4. 其它计算	(400)
5. 综合例题	(401)
练习题	(405)
二、图解题	(406)
1. 分解电压的求算	(407)
2. 塔菲尔公式中常数的求算	(407)
练习题	(408)
第十一章 表面现象	(410)
§ 11-1 基本要求和复习	(410)
一、基本要求	(410)
1. 基本概念与基本知识	(410)
2. 基本定律与基本理论	(410)
3. 基本方法与基本计算	(410)
二、复习	(411)
1. 基本术语	(411)
2. 基本规律及重要公式	(412)
§ 11-2 习题的基本类型和处理方法	(413)
一、计算题	(413)
1. 比表面、表面自由能及表面张力的求算	(414)
2. 分散体系热力学性质的计算	(415)
3. 拉普拉斯方程的应用	(416)
4. 开尔文公式的应用	(416)
5. 吉布斯吸附等温方程的应用	(418)
6. 接触角及铺展系数的计算	(419)
练习题	(419)
二、图解题与证明题	(420)
1. 图解题	(420)
2. 证明题	(423)
练习题	(424)
三、综合例题	(425)
练习题	(428)
第十二章 胶体及大分子溶液	(429)
§ 12-1 基本要求和复习	(429)
一、基本要求	(429)
1. 基本概念与基本知识	(429)
2. 基本定律与基本理论	(429)
3. 基本方法与基本计算	(429)
二、复习	(430)

1. 基本术语.....	(430)
2. 基本理论、规律与重要公式.....	(431)
§ 12-2 习题的基本类型和处理方法	(433)
一、计算题.....	(433)
1. 溶胶制备及胶团结构的确定.....	(434)
练习题.....	(434)
2. 有关光学性质的计算.....	(435)
3. 有关动力性质的计算.....	(435)
练习题.....	(439)
4. 有关电学性质的计算.....	(440)
5. 聚沉值的计算及聚沉能力的比较.....	(440)
6. 有关唐南平衡的计算.....	(441)
练习题.....	(442)
二、图解题.....	(442)
三、综合例题.....	(444)
练习题.....	(446)
附表 1 法定单位与传统单位的相互换算.....	(448)
附表 2 常用的物理常数.....	(449)
附表 3 常用的数学公式.....	(450)

概 论

一、解题的意义及一般步骤

1. 解题的意义

物理化学是化学的一个分支,是运用物理方法和数学手段研究化学现象及其规律的一门科学。与化学的其它学科相比,物理化学的理论性较强,公式较多,且难度亦大。要掌握这门科学,不通过解答习题的训练是不行的。正如莱文(I. N. Levine)所说:“如果试图只通过阅读教科书而不做习题的办法来学习物理化学,其效果就如同为了改善体质却试图只通过阅读一本保养身体的书而不做所建议的体育锻炼一样”。

解答习题是学习物理化学的一个非常重要的环节,是一种带有创造性的脑力劳动。解题的目的决不仅仅是为了求得一个正确的答案。通过解题,可以巩固、加深所学的理论,发展逻辑思维和综合思考的能力,培养分析和解决问题的能力,以帮助我们牢固地系统地掌握有关的科学知识。

2. 解题的一般步骤

在解题之前,应先作好理论准备。对与习题有关的概念、定律、公式等先作一个系统的复习,这是解题的基础。基础打好了,再去解题,可得到事半功倍的效果。

物理化学习题的具体类型尽管很多,但大体说来可分为计算题和推证题两大类。关于推证题的解法,后面有专门的讨论。这里先介绍解计算题的一般步骤。

(1) 分析题意

解题先要弄清题目的意思。如题目要求讨论的体系是什么;体系发生了哪些变化过程,各个变化过程之间的相互关系,体系与环境之间的相互关系;已知什么条件,要求什么量等。要特别注意题目中的关键字句及隐含的条件。若题意不易看懂,可借助作图分析题意,使题目形象化。在看懂题意之前,一定不要动手作题。不懂题意而盲目瞎碰的做法是要不得的。

(2) 确定解题方案

这是解题最关键的一步,也是最难的一步。

在理解题意的基础上,根据体系的性质,各已知条件之间的关系,找出目题适用的