



物理化学 习题精解与 考研指导

(第二版)

高丕英 李江波 徐文媛 熊振海 编



上海交通大学出版社
SHANGHAI JIAO TONG UNIVERSITY PRESS

物理化学习题精解 与考研指导

(第二版)

高丕英 李江波 徐文媛 熊振海 编

上海交通大学出版社

内容提要

本书主要通过对典型物理化学例题的分析与解答,帮助读者牢固掌握公式的适用条件,灵活运用已学知识去分析和解决实际问题。通过思考和演算,可以提高学生对物理化学知识的理解程度和运用能力,并对考研的学生有很好的帮助作用。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学习题精解与考研指导 /高丕英等编. —2 版. —上海:上海交通大学出版社,2014

ISBN 978-7-313-11836-3

I. 物... II. 高... III. 物理化学—研究生—入学考试—自学参考资料
IV. O64

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 171019 号

物理化学习题精解与考研指导

(第二版)

著 者:高丕英等

出版发行:上海交通大学出版社

邮政编码:200030

出 版 人:韩建民

印 制:上海春秋印刷厂

开 本:880mm×1230mm 1/32

字 数:281 千字

版 次:2009 年 6 月第 1 版

2014 年 8 月第 2 版

书 号:ISBN 978-7-313-11836-3/O

定 价:28.00 元

地 址:上海市番禺路 951 号

电 话:021-64071208

经 销:全国新华书店

印 张:9.875

印 次:2014 年 8 月第 2 次印刷

版权所有 侵权必究

告读者:如发现本书有印装质量问题请与印刷厂质量科联系

联系电话:021-33854186

前 言

学好物理化学需要准确理解基本概念,牢固掌握公式的适用条件,灵活运用已学知识去分析和解决实际问题。通过思考和演算,可以考查学生对物理化学知识的理解和运用程度,提高解题能力,培养科学的思维方式。

我们修订的《物理化学》(第二版)(科学出版社)在简明扼要的基础上增加了统计热力学基础,完善了整个物理化学体系,可供综合性院校生命科学、食品科学、农学、林学、医学、药学、环境和应用化学等相关专业本科生使用。《物理化学习题精解与考研指导》第二版是该教材的配套习题解答。本书通过每一章的基本要求扼要阐明了该章的要点和重点;主要公式及适用条件部分起到提纲和强调作用;例题部分题目的选择由浅入深,重视基础知识训练和能力培养、注意解题思路的阐述和多种解题方法的比较;习题解析部分将《物理化学》(第二版)教材所有思考题和习题进行了说明和解答。

上海交通大学高丕英老师修订了本书1~8章的主要公式及适用条件、例题以及第3、第8章的习题解答。上海交通大学李江波老师修订了本书绪论、1~8章的基本要求以及第5、第6章和第7章的习题解答。华东交通大学徐文媛老师参加了本书第1章的习题解答修订和第9章全部内容的编写。上海海洋大学熊振海老师修订了本书第2、第4章的习题解答。全书由高丕英老师统稿。

本书初稿承蒙华东理工大学化学与分子工程学院吕瑞东教授审阅。吕教授提出了许多建设性的建议和详尽的修改意见,对提高本书的质量起了关键性的作用,编者在此表示深切的谢意。上海交通大学化学化工学院研究生王颖同学在第二版书稿文字勘误校对等方面做了大量工作。作者在此对所有支持本书编写工作的朋友们表示衷心的感谢。

限于编者的水平,书中存在的不妥和错误之处,恳请读者不吝赐教。

编 者

2014 年 5 月于上海交通大学

目 录

绪论 解题的基本步骤和技巧	1
0.1 解题的基本步骤	1
0.2 状态函数法	4
0.3 把握公式适用条件	5
0.4 总结与提高	7
第1章 热力学第一定律	9
1.1 基本要求	9
1.2 主要公式及适用条件	9
1.3 例题	11
1.4 思考题与习题解析	26
第2章 热力学第二定律	45
2.1 基本要求	45
2.2 主要公式及适用条件	45
2.3 例题	48
2.4 思考题与习题解析	59
第3章 多组分体系的热力学与相平衡	77
3.1 基本要求	77
3.2 主要公式及适用条件	77
3.3 例题	81
3.4 思考题与习题解析	94
第4章 化学平衡	109
4.1 基本要求	109
4.2 主要公式及适用条件	109
4.3 例题	112
4.4 思考题与习题解析	121

第5章 化学动力学基础	136
5.1 基本要求	136
5.2 主要公式及适用条件	136
5.3 例题	139
5.4 思考题与习题解析	166
第6章 电化学	198
6.1 基本要求	198
6.2 主要公式及适用条件	198
6.3 例题	201
6.4 思考题与习题解析	219
第7章 表面现象	242
7.1 基本要求	242
7.2 主要公式及适用条件	242
7.3 例题	244
7.4 思考题与习题解析	256
第8章 胶体化学	273
8.1 基本要求	273
8.2 主要公式及适用条件	273
8.3 例题	274
8.4 思考题与习题解析	280
第9章 统计热力学基础	292
9.1 基本要求	292
9.2 主要公式及适用条件	292
9.3 例题	295
9.4 思考题与习题解析	301

绪论 解题的基本步骤和技巧

在学习“物理化学”课程的过程中,做一定量的习题是培养独立思考 and 解决问题能力的重要环节之一。通过解题,可以检查对课程内容的掌握情况和加深对所学内容的理解。由于物理化学的特点是公式多且应用条件严格、理论性强、比较抽象,因此探索解题方法、积累解题技巧是十分必要的。

0.1 解题的基本步骤

1. 审题

审题,其目的是弄清题意。阅读完题目后,首先,要尽快地对题目的已知条件和需要解决的问题有一个明确的认识。①将文字叙述尽量转换成数学语言。如,“绝热过程”可简写成“ $Q=0$ ”,“绝热可逆过程”可简写成“ $Q_R=0$ ”。②找出隐含的已知条件和近似条件。其次,弄清题目所涉及的过程。有些热力学题目宜用框图表示出始态、过程和终态,这样可使题意一目了然、便于启发解题思路。如本书第1章例题中计算题的第4题等。当然,并非在解所有物理化学题目时都需要画框图,但是,仔细分析题意,弄清题目涉及的基本概念、过程和已知什么、求什么,是普遍适用的。

2. 确立解题思路

确立解题思路(或解题方法),即找到联系题给已知量与待求量的数学关系式。对于比较简单的题目,将有关知识概念应用到这一特定的题目中,一般能很快找出解决问题的方法。对一些较复杂的题目,已知量与待求量的关系并不十分清晰,而是涉及多个概念和公式,它着重

考查学生综合运用所学知识的能力,这样的题目发散性强,需要从多方面去思考。通过分析问题,抓住主要矛盾,使之纳入所学知识体系,找出解题的方法。解答这类题目一般有两种基本方法,即分析法和综合法。

所谓分析法,就是由命题的结论出发,反推它成立的原因,再把这些原因看成是新结论,进一步追究在什么条件下新结论能够成立,这样逐步逆推,直到与命题的已知条件吻合为止。分析法的特点是:从未知看需知,逐步靠拢已知。如本书第6章教材习题解答的习题第21题。其解题思路为:①为了求分解压需要知道平衡常数 $K^\ominus$;②为了求平衡常数 $K^\ominus$ 则需要知道标准摩尔反应吉布斯函数变 $\Delta_r G_m^\ominus$ ($\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus$);③为了求 $\Delta_r G_m^\ominus$ 需要知道电池标准电动势 $E^\ominus$ ($\Delta_r G_m^\ominus = -zE^\ominus F$);④ $E^\ominus$ 可由标准电极电势求出;⑤标准电极电势为已知条件,从而问题得以解决。

所谓综合法,就是由命题的已知条件入手,引用定义和学过的定理、定律等,逐步推出命题的结论。综合法的特点是:从已知看可知,逐步推出未知。如本书第3章教材习题解答的习题第4题等可用综合法解决,若用分析法来解决则比较困难。

分析法和综合法各有优缺点。分析法思考问题比较自然,容易寻找到解题的思路和方法,缺点是思路逆行,叙述较繁;综合法从条件推出结论,较简捷地解决问题,但不便于思考。实际做题时常常两法兼用,先用分析法探索解题途径,然后用综合法叙述出来。

3. 演算求解

演算是解题的一个重要环节,平时练习不能只满足于列出式子,而不屑于具体的计算步骤和结果,否则当碰到实际问题时会由于眼高手低而无法解决。要做到解题过程准确、快速、灵活,下面几点可供参考:

(1) 尽量减少中间变量,如本书第5章教材习题解答中的习题第4题。

(2) 通常先用符号运算,最后代入原始数据,尽量晚一些代入数值,这样可以使计算集中,减少出错概率,如本书第7章例题中计算题的第2题。

(3) 尽可能利用计算机处理。如一些题目要根据实验数据作图, 进行线性处理求斜率、截距等, 则利用计算机处理这些问题比手工计算和作图要迅速和准确得多, 如本书第 5 章教材习题解答中的习题第 16 题等。

(4) 注意单位。

(5) 遵循有效数字运算法则。

关于数值的修约, 过去采用“四舍五入”规则, 现在根据国家标准 (GB) 宜采用“四舍六入五成双”规则: 当数值中修约的那个数字等于或小于 4 时, 该数字舍去; 等于或大于 6 时, 进位; 等于 5 且 5 后面无数字或是 0 时, 如进位后末位数为偶数则进位, 舍去后末位数为偶数则舍去, 等于 5 且 5 后面有数字时, 进位。例如, 0.825 54 修约至小数点后第四位, 则为 0.825 5; 0.862 36 修约至小数点后第四位, 则为 0.862 4; 11.215 0 修约至小数点后第二位, 则为 11.22; 250.65 修约至小数点后第一位, 则为 250.6。此外, 修约数字时, 只允许对原测量值一次修约到所需要的位数, 不能分次修约, 例如 28.347 6 修约至小数点后第一位, 则为 28.3, 而不是 $28.347 6 \rightarrow 28.348 \rightarrow 28.35 \rightarrow 28.4$ 。

关于有效数字的运算法则见实验类的书籍, 涉及对数时, 对数尾数的有效数字位数应与真数的有效数字位数相同。

4. 检查

答案是否正确, 由解题者自身作出判断往往是比较困难的。但对于有些题目, 可遵循一定的规律排除部分错误答案, 以下几点可供参考:

(1) 结果的物理意义与题意有无矛盾。如本书第 5 章教材习题解答中的习题第 11 题, $\alpha_A = 1.6$, 显然不合理, 说明 A 早已反应完, 故应设 $\alpha_A = 1$, 计算相应的时间。

(2) 量纲是否正确。物理方程等式两边应具有相同的量纲, 若方程为多项式, 则每一项也必须具有相同的量纲。此法可核查出一些错误的方程, 但不能证实某个方程一定正确。

(3) 是否符合常理。如求热力学温度时出现负值, 求冰和水混合

后的温度结果比未混合前水的温度还高,这类结果显然是不合逻辑或违反基本常识的。

5. 讨论

解题完成后,应该再想一想,有无别的解法?解题时易犯哪些错误?出题者的意图是什么?它能给予我们什么有益的启示?要学会勤于思考,善于总结,不断提高自己发现问题、分析问题和解决问题的能力。

总之,解题过程一般可分为四个主要步骤:①理解题意;②拟定解题方案;③演算求解并检查结果;④讨论。按此四步有条不紊地解答每一道题目,对学好物理化学是非常有益的。

0.2 状态函数法

所谓“状态函数法”,就是利用状态函数性质来求解题目的一种有效方法。体系的始、终态确定,状态函数的改变值随之而定。赫斯定律和基希霍夫公式都是以此为基础建立起来的。 U 、 H 、 A 、 G 、 S 、 p 、 T 、 V 是最常用的状态函数, Q 、 W 为过程量。用“状态函数法”解题时,应注意以下几点:

(1) 严格区分状态函数与过程量。如本书第1章教材习题解答中的习题第4题。

(2) 当体系在某一过程前后的状态函数的改变值不易求时,可在原过程的始、终态之间设计另一个或几个过程求算该改变值。善于利用状态函数法可以简化计算。如本书第2章教材习题解答中的习题第10题和第13题。

又如,101.325kPa、100℃的水向真空蒸发为101.325kPa、100℃的水蒸气。 ΔG 是大于零、小于零还是等于零?常见的错误是:认为此过程是不可逆的,因此 $\Delta G < 0$ 。事实上,对于恒温恒压、只做体积功的可逆过程: $\Delta G = 0$ 。而题给过程为外压为零(非恒压)的不可逆过程。若在题给过程相同的始、终态之间设计一恒温恒压可逆相变过程,即让水在101.325kPa、100℃下(而非真空)蒸发,则其 $\Delta G = 0$ 。考虑到状态函

数的性质,故题给过程 $\Delta G=0$ 。

(3) 在指定的始、终态之间,有时不可能设计出设想的某类过程。如从同一始态出发分别经绝热可逆过程和绝热不可逆过程不可能达到同一终态,因此不能在相同始终态之间用一个绝热可逆过程代替一个绝热不可逆过程。

0.3 把握公式适用条件

物理化学的公式有着各自的适用条件,不能盲目套用公式。

1. 理论公式的适用条件

许多理论公式的建立,往往将一些次要因素简化,或对模型理想化,由此带来一定的约束,即成为公式的适用条件,如理想气体状态方程、德拜-休克尔极限公式、朗缪尔吸附恒温式等。其适用条件都受到导出公式时所建立的模型的限制。因此,应用这些公式时要考虑所处理的体系是否相同于或近似相同于理论模型。

2. 派生公式的适用条件

把握公式适用条件,首先,应该区分哪些关系式是基本定律的数学表达式或定义式,哪些是它们演绎得到的派生公式;其次,应当明确这些派生公式是在哪些条件下推导出来的。

例如, $dH=nC_{p,m}dT$ 的适用条件可推导如下:

推导过程	演绎条件	公式适用条件
$dH = dU + d(pV)$	$H = U + pV$	无条件成立
$= dU + p dV + V dp$	恒等变形	
$= dU + p dV$	$dp = 0$	恒压过程
$= \delta Q + \delta W + p dV$	$dU = \delta Q + \delta W$	封闭体系, 恒压过程
$= \delta Q - p_{\text{外}} dV + \delta W' + p dV$	$\delta W = -p_{\text{外}} dV + \delta W'$	

(续表)

推导过程	演绎条件	公式适用条件
$=\delta Q_p$	$\delta W'=0$ 及 $p_{\text{外}}=p$	封闭体系、恒压、只做体积功过程
$=nC_{p,m}dT$	$C_{p,m}$ 有意义 (相变化 $C_{p,m}$ 为无穷大, 化学变化 $C_{p,m}$ 无物理意义)	无相变化和化学变化、只做体积功的封闭体系的简单状态变化过程

故上述公式对恒压下无相变化和化学变化、只做体积功的封闭体系的简单状态变化过程成立。

3. 充分条件和必要条件

由基本公式(或定义式)在特定条件下获得的公式,其演绎过程中应用的条件,就构成了该公式的适用条件。但值得注意的是,这些条件并不具有唯一性,即它们只是公式成立的充分条件,而非必要条件。这是由于从同一基本公式出发,有可能在各自不同的条件下,推导出同一派生公式;从不同的起点,应用不同的条件,也可能推导出同一派生公式。

前面曾得公式 $dH=nC_{p,m}dT$ 对恒压下无相变化和化学变化、只做体积功的封闭体系的简单状态变化过程成立。对单组分均相封闭体系有: $H=f(T, p)$, 据状态函数全微分性质:

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

对于恒压过程: 因为 $dp=0$, 所以 $dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT = nC_{p,m}dT$, 故 $dH=nC_{p,m}dT$ 对恒压的简单变化过程成立。对于理想气体体系: $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = 0$ 。故 $dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT = nC_{p,m}dT$ 。因此, 公式 $dH = nC_{p,m}dT$ 对理想气体体系简单状态变化过程也成立。可见公式 $dH =$

$nC_{p,m}dT$ 在两种情况下成立:对理想气体体系简单状态变化过程,在只做体积功的无相变化和化学变化的封闭体系中无论恒压与否均成立;而对于实际气体或凝聚体系,只有恒压过程才成立。初学者通常认为公式 $dH = nC_{p,m}dT$ 中有恒压摩尔热容 $C_{p,m}$, 所以恒压是公式成立的必要条件,显然这一结论是不全面的。

0.4 总结与提高

1. 揣摩出题意图

一道好题,往往蕴涵着出题者的良苦用心。它能在某些方面给予解题者以启示和锻炼,促进对某个基本概念、原理或规律的正确理解与牢固掌握,提高分析、解决某类问题的能力。因此解题后再品味一番,揣摩一下出题者的意图,可能会收到事半功倍的效果。

2. 善于重点突破

常见的一类物理化学题目是涉及某过程的 Q 、 W 、 ΔU 、 ΔH 、 ΔS 、 ΔG 、 ΔA 的计算。它们并非彼此孤立,而是相互关联的。若能解出其中一个或几个,往往可利用它们之间关系求解其他量。初学者常常按题目顺序逐个求解,其实这并非良策。正确的方法应该是:从容易处入手(如先试着找出为零的量),再各个击破,使问题迎刃而解。

3. 一题多解

一道习题或其中一部分,很可能有几种不同的解法。解出一道习题后,再想一想有没有其他的解法,进而比较各种解法的优劣,最后选定最佳解法。这对于开阔思路、提高分析问题和解决问题的能力将大有裨益。例如本书第1章教材习题解答中的习题第8题等。

4. 小结

学习物理化学,要做一定量的习题,边做边思考,先知其然,然后弄清其所以然,把感性认识上升为理性认识。对各个领域的题目加以归类,分析各种题目的特点,找出解题关键所在,归纳容易出错的环节。对解题经验进行总结、整理,使之条理化,是一项十分有益的工作。

第1章 热力学第一定律

1.1 基本要求

(1) 掌握热力学基本概念,如体系、环境、热、功、热力学能、状态函数、过程和途径、可逆过程与不可逆过程等。

(2) 明确热力学第一定律。明确热与功是体系与环境交换的两种形式的能量,与具体途径有关。熟悉热和功正负号的取号惯例及各种过程热和功的计算。

(3) 熟练应用热力学第一定律计算理想气体在恒温、恒压、绝热等过程中的 Q 、 W 、 ΔU 和 ΔH 。

(4) 掌握理想气体的热力学能与焓仅是温度的函数。了解真实气体的节流膨胀过程及其应用。

(5) 熟练应用标准摩尔生成焓、标准摩尔燃烧焓计算标准摩尔反应焓变。会应用赫斯定律和基希霍夫公式。

1.2 主要公式及适用条件

1. 热力学第一定律

封闭体系中发生的任何变化

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

2. 恒容热与热力学能

组成不变的单相封闭体系、恒容、 $W' = 0$ 的过程

$$dU = \delta Q_V = nC_{V,m}dT \text{ 或 } \Delta U = Q_V = \int_{T_1}^{T_2} nC_{V,m}dT$$

3. 恒压热与焓

组成不变的单相封闭体系、恒压、 $W' = 0$ 的过程

$$dH = \delta Q_p = nC_{p,m}dT \text{ 或 } \Delta H = Q_p = \int_{T_1}^{T_2} nC_{p,m}dT$$

4. 理想气体的热力学能变和焓变

理想气体的单纯 p, V, T 变化的过程

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} nC_{V,m}dT$$

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} nC_{p,m}dT$$

5. 功的计算

恒外压过程

$$W = -p_{\text{外}}(V_2 - V_1)$$

理想气体恒压变温过程

$$W = -p(V_2 - V_1) = -nR(T_2 - T_1)$$

理想气体恒温可逆过程

$$W = -nRT \ln(V_2/V_1) = nRT \ln(p_2/p_1)$$

理想气体绝热过程

$$W = \Delta U$$

6. 理想气体绝热可逆过程方程

理想气体绝热可逆过程

$$pV^\gamma = \text{常数}$$

$$TV^{\gamma-1} = \text{常数}$$

$$Tp^{1/\gamma} = \text{常数}$$

式中 $\gamma = C_{p,m}/C_{V,m}$, 称为热容比, 也称为绝热指数。