

高等学校化学学习辅导教材

物理化学学习指导

傅玉普 林青松 主编

概要 · 例题 · 题解

 大连理工大学出版社

物理化学学习指导

傅玉普 林青松 主编

大连理工大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

物理化学学习指导/傅玉普,林青松主编.—2版.—大连:大连理工大学出版社,2002.3

ISBN 7-5611-0970-9

I.物… II.①傅…②林… III.物理化学-高等学校-解题
IV.064-44

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2002)第 000808 号

大连理工大学出版社发行
大连市凌水河 邮政编码 116024
电话:0411-4708842 传真:0411-4701466
E-mail:dlutp@mail.dlptt.ln.cn
URL:<http://www.dutp.com.cn>
大连理工印刷有限公司印刷

开本:850毫米×1168毫米 1/32 字数:411千字 印张:13.125

印数:20001—24000册

1995年2月第1版

2002年3月第3次印刷

2002年3月第2版

责任编辑:刘新彦

责任校对:张 禾

封面设计:王福刚

定价:19.80元

前 言

本书是与面向 21 世纪课程教材《多媒体 CAI·物理化学》(第三版,傅玉普主编)相配套的教学参考书;也可以作为其他版本教材的学习参考书。

全书各章内容结构如下:

● 内容概要——这部分内容是帮助读者着力于抓住本章内容的基本概念、基本原理、基本公式,发挥把书读“薄”的作用。

● 同步例题——由于教材受篇幅所限,不可能编入较多例题。与教材相配合,本书则增编一定数量的与教材内容同步,按教材内容顺序由浅入深的典型例题。这些例题突出了教学基本要求的基本点和重点,着眼于引导学生如何准确理解和正确运用基本概念、原理和公式解决物理化学问题。

● 习题全解——给出了《多媒体 CAI·物理化学》(第三版)各章所附的全部习题的解答(共 603 题)。

参加本书编写工作的有:王新平(第 1 章)、纪敏(第

2、3 章)、林青松(第 4、9 章)、郝策(第 5、6、7 章)、任素贞(第 8 章)、孙奉玉(第 10 章)、蒋山(第 11、12 章)、傅玉普(各章内容概要及附录)。全书由傅玉普、林青松主编。

书中错误、疏漏在所难免,恳请广大读者及专家赐教。

编者
于大连理工大学
2002.1

本书所用符号

一、主要物理量符号

拉丁文字母

- A 亥姆霍茨函数
 A_s 截面面积, 接触面面积, 界面面积
 A 化学亲和势
 A_r 相对原子质量
 a 活度, 范德华参量, 表面积
 B 维里系数
 b 质量摩尔浓度, 范德华参量, 吸附平衡常数
 C 热容, 组分数, 分子浓度
 c_B 物质 B 的量浓度或 B 的浓度
 D 扩散系数, 切变速度
 d 直径
 E 能量, 活化能, 电极电势
 E_{MF} 电池电动势
 e 电子电荷
 F 自由度数, 法拉第常量, 摩尔流量
 f 自由度数, 活度因子, 活化碰撞分数
 G 吉布斯函数, 电导
 g 统计权重(简并度), 重力加速度
 H 焓
 h 普朗克常量, 高度
 I 电流强度, 离子强度, 光强度, 转

- 动惯量
 J 转动量子数, 分压商, 广义通量
 j 电流密度
 K 平衡常数, 电导池常数
 $K^\ominus$ 标准平衡常数
 k_f 熔点下降系数
 k_b 沸点升高系数
 k 玻耳兹曼常量, 反应速率系数, 亨利系数, 吸附速率系数
 k_s 指[数]前参量
 L 阿佛加德罗常量, 长度, 唯象系数
 l 长度, 距离, 角量子数
 M 摩尔质量, 角动量
 M_r 相对摩尔质量
 m 质量, 磁量子数
 m_s 自旋量子数
 N 系统数目
 N 粒子数
 n 物质的量, 反应级数, 量子数, 折光指数, 体积粒子数
 P 概率因子, 概率, 动量, 总熵产生速率, 功率
 p 压力
 $\bar{p}$ 逸度
 Q 热量, 电量, 体积流量
 q 粒子配分函数
 R 摩尔气体常量, 电阻, 半径, 里德堡能量, 核间距
 r 半径, 距离, 摩尔比

- S 熵,物种数
 s 铺展系数
 T 热力学温度,动能,透光率
 $t_{1/2}$ 半衰期
 t 摄氏温度,时间,迁移数
 U 热力学能,能量
 u 离子电迁移率
 u_r 相对速率
 V 体积,势能
 v 振动量子数,速度
 W 功,分布的微态数
 w 质量分数
 X 广义推动力
 x 物质的量分数,转化率
 z 离子价数
 y 物质的量分数(气相)
 Z 系统配分函数,碰撞数,电荷数

希腊文字母

- α 反应级数,电离度
 β 反应级数
 Γ 表面过剩物质的量,吸附量
 γ 活度因子
 γ 相
 δ 距离,厚度
 ϵ 能量,介电常数
 ζ 动电电势
 η 粘度,超电势
 Θ 特征温度
 θ 覆盖度,接触角,散射角,角度
 κ 电导率,德拜参量
 Λ_m 摩尔电导率
 λ 波长
 μ 化学势,折合质量,焦汤系数,偶极矩

- ν 化学计量数,频率
 ω 角速度
 ξ 反应进度
 ξ 化学反应转化速率
 Π 渗透压,表面压力
 ρ 体积质量,电阻率
 σ 表面张力,面积,碰撞截面,波数,熵产生速率
 τ 时间,停留时间,体积
 υ 反应速率
 φ 体积分数,逸度因子,渗透因子,角度,电势
 ϕ 量子效率,相数
 ψ 分子波函数
 χ 表面电势
 Ψ 波函数
 ψ 波函数
 Ω 系统总微态数

二、符号的上标

- $*$ 纯物质,吸附位
 $\ominus$ 标准态
 $\ddagger$ 活化态,过渡态,激发态

三、符号的下标

- A 物质 A
 aq 水溶液
 B 物质 B,偏摩尔
 b 沸腾
 b 质量摩尔浓度
 c 燃烧,临界态

d 分解,扩散,解吸
 e 电子
 ex (外)
 eq 平衡
 f 生成
 fus 熔化
 g 气态
 H 定焓
 i $i = 1, 2, 3, \dots$
 j $j = 1, 2, 3, \dots$
 l 液态
 m 质量
 m 摩尔
 n 核
 p 定压
 r 半径
 r 转动,反应,可逆,对比,相对
 S 定熵
 su 环境
 s 固态
 sln 溶液
 sub 升华
 T 定温
 t 平动
 trs 晶型转化
 U 定热力学能

V 定容
 v 振动
 vap 蒸发
 x 物质的量分数
 Y 物质 Y
 Z 物质 Z

四、符号的侧标

(A) 物质 A
 (B) 物质 B
 (c) 物质的量浓度
 (g) 气体
 (l) 液体
 (s) 固体
 (cr) 晶体
 (gm) 气体混合物
 (pgm) 完全(理想)气体混合物
 (STP) 标准状况(标准温度压力)
 (T) 热力学温度
 (x) 物质的量分数
 (Y) 物质 Y
 (Z) 物质 Z
 (α) 相
 (β) 相

目 录

✓ 第1章 化学热力学基础	1
内容概要	1
同步例题	17
习题全解	36
第2章 相平衡热力学	72
内容概要	72
同步例题	84
习题全解	89
第3章 相平衡状态图	187
内容概要	107
同步例题	112
习题全解	124
① 第4章 化学平衡热力学	146
内容概要	146
同步例题	150
习题全解	162
第5章 量子力学基础	146
 内容概要	185
 同步例题	188
 习题全解	190
第6章 结构化学初步	198
内容概要	198
同步例题	202
习题全解	203
第7章 统计热力学初步	208
内容概要	208
同步例题	217
习题全解	221

✓	第8章 化学动力学基础	230
	内容概要	230
	同步例题	243
	习题全解	259
✓	第9章 界面层的热力学及动力学	293
	内容概要	293
	同步例题	303
	习题全解	309
✓	第10章 胶体分散系统及粗分散系统	326
	内容概要	326
	同步例题	334
	习题全解	336
9/	第11章 电解质溶液	345
	内容概要	345
	同步例题	348
	习题全解	351
9/	第12章 电化学系统的热力学及动力学	360
	内容概要	360
	同步例题	365
	习题全解	375
	附录 模拟试题	392
	模拟试题Ⅰ 物理化学试题(上)	392
	模拟试题Ⅱ 物理化学试题(上)	396
	模拟试题Ⅲ 物理化学试题(下)	400
	模拟试题Ⅳ 物理化学试题(下)	404

第1章 化学热力学基础

● 内容概要 ●

1. 热力学基本概念

(1) 系统和环境

系统——热力学研究的对象(是大量分子、原子、离子等物质微粒组成的宏观集合体)。系统与系统之外的周围部分存在边界。(注意,GB中不用“体系”或“物系”)

环境——与系统通过物理界面(或假想的界面)相隔开并与系统密切相关的周围部分。

系统分为三类:

(i)敞开系统——系统与环境之间通过界面既有物质的质量传递也有能量(以热和功的形式)的传递。

(ii)封闭系统——系统与环境之间通过界面只有能量的传递,而无物质的质量传递。因此封闭系统中物质的质量是守恒的。

(iii)隔离系统——系统与环境之间既无物质的质量传递亦无能量的传递。因此隔离系统中物质的质量是守恒的,能量也是守恒的。

(2) 系统的宏观性质

热力学系统是大量分子、原子、离子等微观粒子组成的宏观集合体。这个集合体所表现出来的集体行为,如 p 、 V 、 T 、 U 、 H 、 S 、 A 、 G 等叫热力学系统的宏观性质(或简称热力学性质)。

宏观性质分为两类:强度性质——与系统中所含物质的量无关,无加和性(如 p 、 T 等);广度性质——与系统中所含物质的量有关,有加和性(如 V 、 U 、 H 等);而 $\frac{\text{一种广度性质}}{\text{另一种广度性质}} = \text{强度性质}$, 如 $V_m = \frac{V}{n}$, $\rho = \frac{m}{V}$ 等。

(3) 相的定义

相的定义是:系统中物理性质及化学性质均匀的部分。系统中根据其中所含相的数目,可分为均相系统(或叫单相系统)——系统中只含一个相;非均相系统(或叫多相系统)——系统中含有一个以上的相。

(4) 系统的状态和状态函数

系统的状态是指系统所处的样子。热力学中采用系统的宏观性质来描述系统的状态,所以系统的宏观性质也称为系统的状态函数。

(i) 对于一定量的组成不变的均相流体系统,系统的任意一个宏观性质是另外两个独立的宏观性质的函数。这一结论是由实验结果得到的,可以表示为

$$Z = f(x, y)$$

即系统的两个宏观性质 x, y 值确定了,系统的状态就确定了,则系统的任一宏观性质(状态函数) Z 均有确定的值。

(ii) 当系统的状态变化时,状态函数的改变量只决定于系统的始态和终态,而与变化的过程或途径无关。即

系统变化时其状态函数的改变量 = 系统终态的函数值 - 系统始态的函数值

(5) 热力学平衡态

系统在一定环境条件下,经过足够长的时间,其各部分可观测到的宏观性质都不随时间而变;此后将系统隔离,系统的宏观性质仍不改变,此时系统所处的状态叫热力学平衡态。热力学系统必须同时实现以下几个方面的平衡,才能建立热力学平衡态:

(i) 热平衡——系统各部分的温度 T 相等。若系统不是绝热的,则系统与环境的温度也要相等。

(ii) 力平衡——系统各部分的压力 p 相等,系统与环境的边界不发生相对位移。

(iii) 相平衡——系统中的各个相可以长时间共存,即各相中物质的组成和数量不随时间而变。

(iv) 化学平衡——若系统各物质间可以发生化学反应,则达到平衡后,系统的组成不随时间改变。

(6) 系统的变化过程与途径

① 过程与途径

过程——在一定环境条件下,系统由始态变化到终态的经过。

途径——系统由始态变化到终态所经历的过程的总和。

系统的变化过程分为 p 、 V 、 T 变化过程, 相变化过程, 化学变化过程。

可逆过程——设系统按照过程 L 由始态 A 变到终态 B , 环境由始态 A' 变到终态 B' , 假使能够设想一过程 L' , 使系统和环境都回复到原来的状态, 则原来过程 L 称为可逆过程。反之, 如不可能使系统和环境都完全复原, 则原过程 L 称为不可逆过程。

可逆过程的特点:

(i) 在整个过程中系统内部无限接近于平衡;

(ii) 在整个过程中, 系统与环境的相互作用无限接近于平衡, 因此过程的进展无限缓慢; 环境的温度、压力与系统的温度、压力相差无限小, 可看做相等, 即

$$T_{\text{su}} = T; \quad p_{\text{su}} = p$$

(iii) 系统和环境能够由终态沿着原来的途径从相反方向步步回复, 直到都回复到原来状态。

② 几种主要的 p 、 V 、 T 变化过程

(i) 定温过程

若过程的始态、终态的温度相等, 且过程中的温度恒等于环境的温度, 即

$T_1 = T_2 = T_{\text{su}}$, 此过程叫定温过程。角标“su”表示“环境”。而定温变化仅是 $T_1 = T_2$, 过程中温度可不恒定。

(ii) 定压过程

若过程的始态、终态的压力相等, 且过程中的压力恒等于环境的压力, 即

$p_1 = p_2 = p_{\text{su}}$, 此过程叫定压过程。而定压变化仅有 $p_1 = p_2$, 过程中压力可不恒定。

(iii) 定容过程

系统状态变化过程中体积保持恒定, $V_1 = V_2$, 此为定容过程。 $W=0$

(iv) 绝热过程

系统状态变化过程中, 与环境间的能量传递仅可能有功的形式, 而无热的形式, 即 $Q = 0$, 叫绝热过程。 $\Delta = W$

(v) 循环过程

系统由始态经一连串过程又回复到始态的过程叫循环过程。 $\Delta U = 0$

循环过程中, 所有的状态函数的改变量均为零, 如 $\Delta p = 0, \Delta T = 0, \Delta U$

= 0 等。

(vi) 对抗恒定外压过程

系统在体积膨胀的过程中所对抗的环境的压力 $p_m = \text{Const.}$

(vii) 自由膨胀过程(向真空膨胀)

系统在体积膨胀的过程中所对抗的环境的压力 $p_m = 0$ 。

③ 相变化过程与饱和蒸气压

(i) 相变化过程

在通常条件下,系统的稳定聚集态有气态、液态和固态。固态及液态统称为凝聚相,以符号“cd”表示。气体及液体的共同点是有流动性,因此统称为流体相,以符号“fl”表示。通常用符号 g、l、s 及 cr 分别表示气态、液态、固态及晶态。例如 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 表示水蒸气。(注意,GB 中不用大写字母 G、L、S 表示气、液、固等聚集态)

相变化过程是指系统中发生的聚集态变化的过程。如液体的汽化、气体的液化、液体的凝固、固体的熔化、固体的升华、气体的凝华以及固体的不同晶型间的转化等。

(ii) 饱和蒸气压

在一定温度下,当液(或固)体与其蒸气达成液(或固)、气相平衡时,此时气相的压力则称为该液(或固)体在该温度下的饱和蒸气压,简称蒸气压。

蒸气压等于外压时的温度称液体的沸点;101.325 kPa 下的沸点叫正常沸点;100 kPa 下的沸点叫标准沸点。例如水的正常沸点为 100 °C,标准沸点为 99.67 °C。按 GB3102.8—93 的规定,标准状态压力 $p^\ominus = 100 \text{ kPa}$ 。(注意,要区别于标准状况压力 $p = 101325 \text{ Pa}$)

④ 实际气体的液化及临界性质

实际气体液化为液体是遵循着一定规律的。气体加压液化所允许的最高温度称为临界温度,以 T_c 表示,高于此温度的气体无论加多大压力均不能使该气体液化;气体在临界温度时发生液化所需的最小压力称为临界压力,以 p_c 表示;物质在临界温度、临界压力下的摩尔体积称为临界摩尔体积,以 $V_{m,c}$ 表示。 T_c 、 p_c 、 $V_{m,c}$ 称为物质的临界参量。它是物质固有的特性参量。物质处于临界温度、临界压力下的状态称为临界状态。处于临界状态的流体气、液不可区分,观测不到相界面的存在。温度、压力略高于临界状态温度、压力的

流体称为超临界流体。

⑤ 化学变化过程与反应进度

一个化学反应,如 $aA + bB = \gamma Y + zZ$

可简写成
$$\sum_R (-\nu_R R) = \sum_P \nu_P P$$

式中, ν_R 、 ν_P 分别为反应物 R 及产物 P 的化学计量数。

上式还可写成更简单的形式: $0 = \sum_B \nu_B B$

式中, B 为参与化学反应的物质(代表反应物 A、B 或产物 Y、Z, 可以是分子、原子或离子); ν_B 称为 B 的化学计量数,它是量纲一的量。 ν_B 对反应物为负,对生成物为正,即 $\nu_A = -a$, $\nu_B = -b$, $\nu_Y = \gamma$, $\nu_Z = z$ 。

若设 $n_{B,0}$ 与 n_B 分别表示反应前($\xi = 0$)后($\xi = \xi$)B 的物质的量,则 $n_B - n_{B,0} = \nu_B \xi$, $dn_B = \nu_B d\xi$, 于是

$$d\xi = \nu_B^{-1} dn_B \quad \text{或} \quad \Delta\xi = \nu_B^{-1} \Delta n_B$$

式中, ξ 为反应进度,其单位为 mol。 $\Delta\xi = 1 \text{ mol}$ 叫做化学反应进行了 1 mol 反应进度。(注意,把 $\Delta\xi = 1 \text{ mol}$ 称为摩尔反应是不正确的)。

2. 热与功

(1) 热与功的定义

热的定义:由于系统与环境间温度差的存在而引起的能量传递形式称为热,以符号 Q 表示。 $Q > 0$ 表示环境向系统供热, $Q < 0$ 表示环境从系统吸热。

功的定义:由于系统与环境之间压力差或其他机、电“力”的存在引起的能量传递形式称为功,以符号 W 表示。 $W > 0$ 表示环境对系统做功, $W < 0$ 表示环境从系统得功。

(2) 体积功与非体积功

功有多种形式,通常涉及的是体积功,它是系统发生体积变化时的功,定义为

$$\delta W \stackrel{\text{def}}{=} - p_m dV$$

式中, p_m 为环境的压力。

$$W = \sum \delta W = - \int_{V_1}^{V_2} p_m dV$$

对恒外压过程 ($p_m = \text{Const}$), 有 $W = - p_m (V_2 - V_1)$

对可逆过程, 因有 $p = p_{\text{外}}$, p 为系统的压力, 则有 $W_r = - \int_{V_1}^{V_2} p dV$

理想气体定温可逆变化过程 $W_r = - nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = - nRT \ln \frac{p_1}{p_2}$

体积功以外的其他功, 如本课程中涉及到的电功、表面功等, 叫非体积功, 以符号 W' 表示。

3. 热力学能

热力学能以符号 U 表示, 它是系统的状态函数。若系统从状态 1 变到状态 2, 则过程的热力学能增量为

$$\Delta U = U_2 - U_1 \stackrel{\text{def}}{=} W (\text{封闭, 绝热})$$

上式即为热力学能的定义式。

对热力学能的微观解释: 热力学系统是由大量的运动着的微观粒子(分子、原子、离子等)所组成的, 所以系统的热力学能从微观上可理解为系统内所有的粒子的动能(粒子的平动能、转动能、振动能)和势能(粒子间的相互作用能)以及粒子内部的动能与势能的总和, 而不包括系统的整体动能和整体势能。

要注意, 不能把对热力学能的微观解释作为热力学能的定义。

对于一定量、一定组成的均相流体, 其热力学能是任意两个独立状态参数的函数, 如

$$U = f(T, V)$$

则其全微分为 $dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV$

对一定量纯理想气体, 则有

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0 \quad \text{或} \quad U = f(T)$$

即, 一定量纯理想气体的热力学能只是温度的单值函数。

4. 热力学第一定律

对封闭系统, 热力学第一定律的数学表达式为

$$dU = \delta Q + \delta W$$

或

$$\Delta U = Q + W$$

即, 封闭系统热力学能的改变量在量值上等于过程中环境传给系统的热与功

$$pV = nRT$$

的总和。式中 W 包括体积功与非体积功的总和。若 $W' = 0$, 则 $W =$

$$- \int_{V_1}^{V_2} p_m dV。$$

5. 焓

焓以符号 H 表示,它是系统的状态函数,定义为

$$H \stackrel{\text{def}}{=} U + pV$$

对于一定量、一定组成的均相流体,系统的焓是任意两个独立状态参数的函数,如

$$H = f(T, p)$$

则其全微分为

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

对一定量纯理想气体,则有

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = 0 \quad \text{或} \quad H = f(T)$$

即,一定量纯理想气体的焓只是温度的单值函数。

6. 热容

(1) 热容的定义

热容的定义是:系统在给定条件(如定压或定容)下,及 $W' = 0$, 没有相变化,没有化学变化时,升高单位热力学温度时所吸收的热①。以符号 C 表示。即

$$C(T) \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\delta Q}{dT}$$

(2) 摩尔热容

摩尔热容以符号 C_m 表示,定义为

$$C_m(T) = \frac{C(T)}{n}$$

式中, n 为系统所含的物质的量。

热容与升温过程中系统的体积或压力是否改变有关,故有

$$\text{定容摩尔热容} \quad C_{V,m} = \frac{\delta Q_{V,m}}{dT} = \left(\frac{\partial U_m}{\partial T} \right)_V$$

① 有的教材把热容定义为“系统温度升高 1 K 时所吸收的显热”。这是不妥的。首先“升高 1 K”不符合 GB 中定义物理量不能指定和暗含单位的规定;其次在 GB 中已废除“潜热”、“显热”的名称。