

物 理 化 学

学 习 指 导 书

金世勋 顾登平 张文智 编
童汝亭 贾玉珍 刘晓地

高等教育出版社

物 理 化 学

学 习 指 导 书

金世勋 主编

*

高等教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

河北省香河县印刷厂印装

*

开本 850×1168 1/32 印张 7.625 字数 180 000

1989年2月第1版 1989年2月第1次印刷

印数 0001—6 640

ISBN7-04-001933-7/O·501

定价 2.10 元

前 言

本书是国家教委委托高等教育出版社组织编写的卫星电视教育中学教师培训教材《物理化学》的配套书,是该教材的辅助读物。

书中各章针对教材的具体内容,分四个方面分别给以说明。第一部分是学习基本要求,为了使学员能掌握住教材的重点内容,并对教材中各章节的内容以及所应掌握的深度有全面、基本的了解,我们把每章的有关内容分为认识了解、理解判断和综合应用三个层次,要求学员在学习中注意把握住这些基本要求,抓住重点,做到举一反三、联系实际。下面分别把三个层次的要求介绍如下:

1. 认识了解:指对所学过的物理化学中的基本概念、名词、定义、基本理论和公式有所认识和一般性的了解,并能复述其基本内容。

2. 理解判断:在前一层次的基础上,掌握所学物理化学中的基本理论、重要公式以及书中通过图示所建立的实验基础,了解它们的适用范围,并能理解其物理意义,能够正确判断和区分容易混淆的概念。

3. 综合应用:在上述层次的基础上,能熟练运用物理化学的重要公式进行有关的计算,并能从物理化学的基本原理出发,运用演绎、归纳、类比等方法,分析和论证具体问题,综合掌握物理化学各部分内容之间的内在联系,解决化学中的某些问题。

我们把以上三个层次的要求列表表示。

第二部分是疑难问题解析,在这一部分我们对一些需进一步加深理解的问题作了必要的说明,并且从不同角度对某些概念作

了一些阐述,对某些重要公式的推导、论证作了必要的补充,另外还对某些重要理论的实验依据和重要数据的实验测定作了适当介绍。

第三部分是例题和习题选解,通过对不同类型的例题的介绍,希望能对提高解题能力有所帮助。

书中最后一部分给出了教材中练习题和习题的答案,供读者学习时参考。

本书由金世勋同志担任主编,参加本书编写的有:金世勋、顾登平、张文智、童汝亭、贾玉珍、刘晓地等同志。

由于水平所限,难免有不妥之处,请提出宝贵意见。

编 者

1988年3月

目 录

第一章	热力学第一定律	1
第二章	热力学第二定律	25
第三章	相平衡及溶液	44
第四章	化学平衡	86
第五章	化学动力学	101
第六章	电化学	133
第七章	表面现象及胶体化学	174
第八章	物质结构基础知识	183

第一章 热力学第一定律

一、学习基本要求

热力学是研究能量相互转换过程中所应遵循规律的学科。作为热力学基础的热力学第一、二定律是客观存在的规律,是人类长期实践经验的总结。例如,热力学第一定律,它解答了能量相互转换过程中的定量关系,并指出了那种幻想“无需提供任何能量便能不断对外作功的第一类永动机”是造不成的。热力学第一定律对各种实际过程的能量恒算起了重大的指导作用。

热力学在分析和处理问题时并不依赖物质的精细结构,也无需探讨过程的机理和变化的快慢,而是在热力学第一、二定律的基础上,进行严格的数学论证和逻辑推理,建立起完善的理论系统。因此,热力学理论是严谨的,推导出的各种公式、定理是一个不可分割的有机整体。这是热力学方法论的特点。

学习热力学除了要具备一定的数学、物理方面的有关基础知识外,就是要牢固掌握基本概念,重要公式及其物理意义,且要进行一定量的习题演算。下表中列出对本章各节内容的具体要求(见第2页表)。

二、疑难问题解析

1. 有关气体的几个定律及其图示

在化学热力学的学习中经常碰到有关理想气体的运算问题,虽然,在学习物理化学课程之前都已学过,这里依然有必要对有关定律进行简要的回顾和复习,为读者学习化学热力学做些基础知识的准备。

章 节	教 学 内 容	要求深度		
		1	2	3
§ 1-1	热力学基本概念 1. 体系、环境 2. 状态、状态函数 3. 容量性质、强度性质 4. 热力学平衡态 5. 过程与途径	✓ ✓ ✓ ✓ ✓		✓
§ 1-2	热和功 1. 热、功、过程量 2. 各种热力学过程 W 体的计算	✓ ✓	✓ ✓	✓ ✓
§ 1-3	热力学第一定律 1. 热力学第一定律及数学表示式 2. 内能 各种热力学过程 ΔU 计算	✓ ✓	✓ ✓	✓ ✓
§ 1-4	焓和热容 1. 焓 各种热力学过程 ΔH 的计算 2. 热容 C_p 和 C_v	✓ ✓	✓ ✓	✓ ✓
§ 1-5	化学反应的热效应及其计算 1. 等容热效应和等压热效应 2. 盖斯定律 3. 标准燃烧热、标准生成热 4. 由热化学数据计算反应热效应	✓ ✓ ✓ ✓	✓ ✓ ✓ ✓	✓ ✓ ✓ ✓
§ 1-6	反应热效应与温度的关系——基尔霍夫定律	✓	✓	✓
§ 1-7	最大功与可逆过程 1. 可逆过程与不可逆过程 2. 卡诺热机、热机效率	✓ ✓	✓ ✓	✓ ✓

(1) 波义尔(Boyle)定律

该定律的内容是：在恒定温度下，一定量的气体的体积和压力成反比。其数学表达式为

$$\text{或} \quad \left. \begin{array}{l} pV = C(\text{常数}) \\ p_1V_1 = p_2V_2 \end{array} \right\} (n, T \text{ 恒定不变})$$

这个定律是 1661 年根据对低压下的气体行为进行研究所归纳出的经验定律,当然也适用于理想气体。

经常用 p - V 图(图 1-1)来表示这个定律

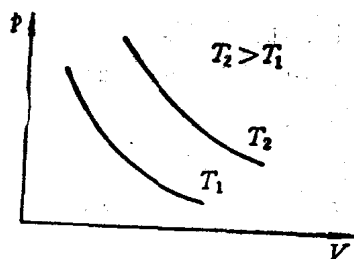


图 1-1 等温过程的 p - V 图

从图中可以看出,等温过程的 p - V 线是双曲线,该曲线称为等温线,对一定量的气体来说,温度越高,等温线越向上移。沿等温线发生的过程便是等温过程。

p - V 图在物理化学教材中被广泛用来说明某些过程的变化(见图 1-2),本教材中第一章图 1-3、1-4、1-7、1-9 均是以此图

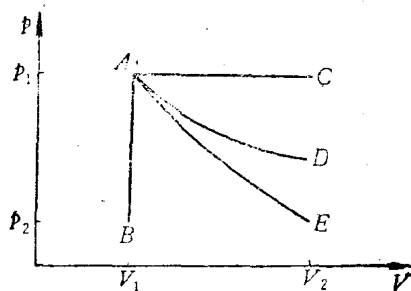


图 1-2 某些过程的 p - V 曲线

AC线表示等压过程

AB线表示等容过程

AD线表示等温过程

AE线表示绝热过程

作为依据的。

由图 1-2 中可以看到,从同一始态 A 出发,分别经等温和绝热过程,不会达到相同的终态。可作如下的解释,气体在绝热膨胀过程中对外作功,要消耗内能, $-\Delta U = W$, 使体系温度下降, AE 曲线位于 AD 曲线的下方,而不可能有第二个交点。

(2) 查理-盖·吕萨克(Charles-Gay · Lussac)定律

该定律的内容是:在恒定压力时,一定量气体的体积与其热力学温度成正比。或者说,恒容条件下,一定量气体的压力与其热力学温度成正比。数学表达式为

$$\left. \begin{aligned} V &\propto T \\ \frac{V_2}{V_1} &= \frac{T_2}{T_1} \end{aligned} \right\} (n \text{ 和 } p \text{ 恒定不变})$$

或

$$\left. \begin{aligned} p &\propto T \\ \frac{p_2}{p_1} &= \frac{T_2}{T_1} \end{aligned} \right\} (n \text{ 和 } V \text{ 恒定不变})$$

这个定律也是在研究了低压下气体的行为所归纳出的经验定律,同样适用于理想气体。

该定律可分别用图 1-3 和图 1-4 来表示。

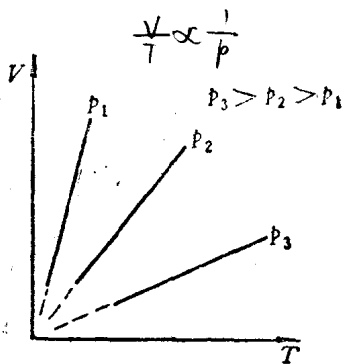


图 1-3 理想气体的 V - T 图

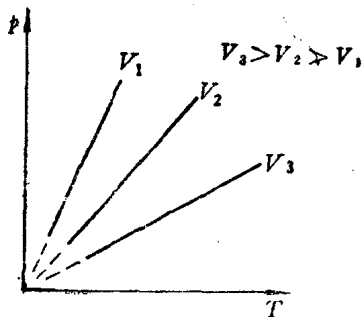


图 1-4 理想气体的 p - T 图

(3) 阿伏加德罗(Avogadro)定律

定律内容是:在相同的温度和压力下,同体积的各种气体的物质的量相同。

(4) 理想气体状态方程式

根据上述三个定律,即得出所熟知的理想气体状态方程式

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2} = \dots = \frac{pV}{T} = nR \text{ 常数}$$

当物质的量为 1 mol 时 $pV_m = RT$

教材中介绍了, R 值的求取是采用了极限的外推法,这是因为只有压力很低、温度较高的真实气体才能较好地符合理想气体状态方程,即

$$\lim_{p \rightarrow 0} pV_m = RT$$

这正是教材中图 1-6 的依据。

(5) 道尔顿(Dalton)分压定律

此定律也是从低压下气体的行为归纳出来的,内容是:混合气体的总压等于各气体分压之和,表示为

$$p = \sum_B p_B$$

式中 $p_B = p x_B$, x_B 为 B 气体物质的摩尔分数。

在热力学中计算和分析问题时,经常把气体作为理想气体来处理,因此对上述几个定律必须熟练掌握和运用。

2. 偏微分与全微分

学习物理化学,数学是必不可少的工具。本教材的附录中已给出了有关的微积分公式,这里只是对偏微分和全微分的物理意义及重要性作进一步的阐述。

(1) 偏微分

热力学所遇到的物理量大多数是不止一个变数的函数。例如最简单的气体体积 V 就是温度、压力和物质的量的函数,即 $V = V(T, p, n)$ 。指定了物质的量 n 之后,仍然需要知道 T 和 p 的

值,才能知道 V 的数值。一过程发生时,可能所有的独立变数全改变了;也可能只有一部分变数改变,而其余的维持不变。因此,我们常用偏微分。所谓偏微分就是只有一部分变数发生变化时给函数值带来的影响。例如,将 V 表示为 T 和 p 的函数, $V=f(T, p)$, 进而写成

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

等式右边 $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$ 项的含义是恒压下体积随温度变化的改变值,

$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT$ 是恒压下温度改变 dT 引起体积的变化值, $\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$

项的含义是在恒温下改变单位压力引起体积的改变值, $\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$

dp 则是恒温下压力改变 dp 引起体积的变化值。这里 $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$ 和

$\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$ 称为偏微商, 而 $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT$ 和 $\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp$ 就叫做偏微分。

应该强调的是,写偏微商时必须注意其下标,例如: $\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p$ 和

$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v$ 是两种不同的偏微商, $\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p \neq \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v$, 在热力学推导

中有许多错误就是由于疏忽了这点所造成的。

(2) 全微分

全微分是指当决定某函数的所有独立变数都发生微小变化时引起该函数的微小改变量, 根据前面所述它应等于所有独立变数的偏微分之和。可以说,全微分是用数学语言来表达状态函数的特征。全微分具有如下三个特点:

(i) 若所积分的物理量是全微分, 则积分值与积分的途径无关, 只决定于终态和始态的坐标, 写成数学表示形式为: $\Delta z = \int_{z_1}^{z_2}$

$dz = z_2 - z_1$, 状态函数便具有此全微分的特点。根据这个特点, 在计算状态函数改变值时, 总是设计一条最便于计算的变化途径。例如, 图1-5的 T 、 V 坐标平面中, 体系由 $A(T_1, V_1)$ 状态沿 a 途径变到 $B(T_2, V_2)$ 状态, 我们可以设计 b 途径(先等温再等容)或 c 途径(先等容再等温)来计算状态函数的改变量。

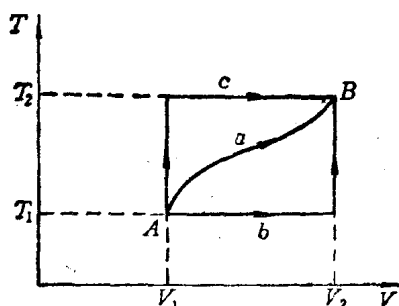


图 1-5 状态函数改变量计算图示

(ii) 对于循环过程, 全微分的积分等于零。表示成

$$\oint dU = 0$$

这从数学上说明状态函数由体系状态唯一确定, 经一循环过程, 体系恢复原状, 状态函数也就恢复原值。

(iii) 全微分的一个判断法则是, 若某物理量可写成全微分, 则其二阶偏导数与求导的先后次序无关。即二元函数 $z = f(x, y)$

若可写成全微分 $dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x dy$, 则必定有

$$\left[\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \right]_x = \left[\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x \right]_y$$

利用全微分的这个性质, 我们可以验证某一物理量是否为状态函数。下面我们仍以读者熟悉的 $V = f(T, p)$ 来验证 V 是状态函数, 其全微分式可写成

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_r dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_r dp$$

假设是理想气体, 则 $V = \frac{RT}{p}$,

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_r = \frac{R}{p}, \quad \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_r = -\frac{RT}{p^2}$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_r\right]_r = \left[\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{R}{p}\right)\right]_r = -\frac{R}{p^2}$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_r\right]_r = \left[\frac{\partial}{\partial T}\left(-\frac{RT}{p^2}\right)\right]_r = -\frac{R}{p^2}$$

即
$$\left[\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_r\right]_r = \left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_r\right]_r,$$

故 V 是状态函数, 可以写成全微分式的形式。

应该指明的是, 并不要求读者对每一状态函数进行验证, 而是要求读者明确, 状态函数应该具有上述全微分的三个特点, 或者具有上述三个全微分特点的函数就是状态函数。这不仅在引出一些状态函数(如熵)和验证一些状态函数(如内能)过程中极为有用, 而且状态函数的全微分性质可以广泛用于热力学过程的推导、论证和计算。

3. 易混淆的问题

(1) 体系与环境的划分

这是物理化学学习中首先遇到的问题, 不将体系与环境划分清楚, 研究问题便无从下手, 所得到的结论也往往是错误的。刚开始学习就接触到“研究对象称为体系, 体系之外与体系密切相关的部分称为环境”这样的叙述是会感到抽象的。当我们学习了热力学第一定律之后, 再来看这一问题, 就会加深对这一问题的理解。

如图1-6所示, 将一电热丝浸入水中, 通以电流, (a) 若以电热丝为体系, 则是只有能量交换而无物质交换的封闭体系。体系放

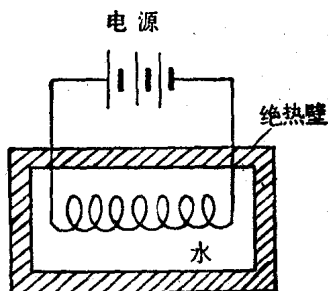


图 1-6

热 $Q < 0$; 电源、水、绝热壁为环境, 电源对体系做功, $W < 0$, 电热丝温度升高, $\Delta U > 0$ 。(b) 若以电热丝和水为体系, 则为封闭体系的绝热过程, $Q = 0$ 。电源对体系做功, $W < 0$ 。而 $\Delta U = Q - W > 0$ 。(c) 若以电热丝, 电源, 水及其它一切有影响的部分 作为体系, 则属孤立体系, 故 $\Delta U = 0, Q = 0, W = 0$ 。

又如: 理想气体向真空膨胀(自由膨胀), 作功是否为零的问题同样涉及到体系和环境的划分问题。当气体一部分进入真空容器, 余下的气体继续膨胀时, 将余下的气体作为体系(这是个敞开体系)、已经进入真空容器的气体作为环境, 则余下的气体继续向真空容器膨胀就要克服逐渐增加的环境压力。此环境压力就是已经进入真空容器内气体所具有的压力, 这时膨胀功不等于零。但是, 将全部体系作为体系(这是个封闭体系), 则膨胀功就是零。这样的划分体系是通常采用的方法。

所以, 体系与环境的划分是研究问题的前提, 不同的划分就会产生不同的结果。

(2) 功及其计算

本章中功的计算绝大多数是指体积功, 在教材中由(1-1)式给出体积功的定义式为 $\delta W_{\text{体}} = p_{\text{外}} dV$, 并通过(1-2)、(1-3)、(1-4)式给出了等容过程, 等外压过程、自由膨胀过程功的计算公式, 并通

过例1、2、3说明了膨胀（或压缩）、相变和化学变化过程中的体积功。这里要注意的是：(a) $p_{\text{外}}$ 指的是体系反抗环境的压力，并不是体系自身的压力，而体积的改变量是体系的体积变化。只有在等压过程($p_{\text{始}}=p_{\text{终}}=p_{\text{外}}$)和可逆过程($p=p_{\text{外}}\pm dp$)中才可以用体系压力 p 代替外压 $p_{\text{外}}$ 。有限过程的体积功 $W=\sum p_{\text{外}}dV$ ；可逆的膨胀（或压缩）因 $p_{\text{外}}$ 的改变是连续的，而且 $p=p_{\text{外}}\pm dp$ 用 p 代替 $p_{\text{外}}$ ，体积功的计算公式为 $W=\int_{V_1}^{V_2} p dV$ 。(b) 凝聚相物质随压力变化很小，我们所计算的体积功大多针对含有气体物质的体系，在计算中通常可忽略凝聚相物质的体积。(c) 压力不太大时，一般情况下均将气体作为理想气体来处理。

具体地讲，在功的计算中所出现的 $p_{\text{外}}dV$, $p_{\text{外}}\Delta V$, $p dV$, $\int p_{\text{外}}dV$, $\int p dV$ 都是体积功的表达式，但在不同的条件下，各有其不同的含意，读者在学习时请务必注意。而 $V dp$ 或 pV 就不是体积功。

关于理想气体功的计算是一个重点要求内容，等容过程 $W=0$ ，等压过程 $W=p\Delta V$ 。我们把理想气体的等温和绝热膨胀过程的功列表比较，帮助读者总结对比，以免混淆。

过 程	等 温 过 程	绝 热 过 程
向真空膨胀	0	0
反抗恒外压膨胀	$p_{\text{外}}\Delta V$	$p_{\text{外}}\Delta V = -C_v\Delta T$
可逆膨胀	$nRT\ln\frac{V_2}{V_1}$	$-C_v\Delta T$

(3) 非等压过程的焓变

等压过程的焓变 $\Delta H=Q_p$ ，（不作非体积功）。而非等压过程并不是没有焓变。焓是体系的性质，在任何过程中，体系都会有焓变。

变化。

对任何过程中的焓的变化 ΔH ，都可按其定义式来计算

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV)$$

只是在不同条件下， ΔH 的求法有不同的简化。例如，对无化学反应和相变的等压变温过程

$$\Delta H = n \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$$

对理想气体(或焓只与温度有关的体系)在任何过程(化学反应除外)中， ΔH 都可用下式求算

$$\Delta H = n \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$$

对于等温等压下的相变过程， ΔH 等于相变热。对于化学反应，不同温度下的 ΔH 可用基尔霍夫方程求算。

本章中还有许多容易混淆的问题，这里不能一一列举，需要读者在学习过程中通过加强对基本概念、公式的理解，并进行一定量的习题演算，逐步克服这一困难。

4. 部分公式的小结

学习物理化学的一个重要特点是要在明确公式的物理意义的基础上记忆有关的重要公式，并能运用公式进行计算。诸多的公式都有应用的限制条件，同一函数在不同条件下表达式是不同的，因而使得初学者感到有些困难。这里，死记硬背是不足取的。热力学第一定律及内能、焓、功和热的公式和计算在本章大致涉及到理想气体的典型热力学过程(等温、等压、等容、绝热)、相变过程和化学变化三种类型。为帮助读者掌握住这些基本公式(这是本章的重要要求)，我们下面仅就第一章中重要的定义式和理想气体的典型热力学过程的公式进行总结对比，而相变、化学变化部分相对来说公式不多，请读者自行小结。

(1) 热力学第一定律

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

(2) 定义

焓 H $H = U + pV$

体系所作的(膨胀)功

$$\delta W = p_{\text{外}} dV, \text{ 或 } W = \int p dV (\text{可逆过程})$$

热容 C

$$C = \frac{\delta Q}{dT}$$

$$C_p = \frac{\delta Q_p}{dT} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p,$$

$$C_v = \frac{\delta Q_v}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v,$$

$$C_p - C_v = nR (\text{理想气体})$$

(3) 理想气体的典型热力学过程*

物理量 \ 过程	等温过程	等压过程	等容过程	绝热过程
内能 $dU (\Delta U)$	$dU = 0$ $\Delta U = 0$	$dU = C_v dT$ $\Delta U = nC_{v,m}(T_2 - T_1)$	$dU = C_v dT$ $\Delta U = nC_{v,m}(T_2 - T_1)$	$dU = -\delta W = -C_v dT$ $\Delta U = nC_{v,m}(T_2 - T_1)$
焓 $dH (\Delta H)$	$dH = 0$ $\Delta H = 0$	$dH = C_p dT$ $\Delta H = nC_{p,m}(T_2 - T_1)$	$dH = C_p dT$ $\Delta H = nC_{p,m}(T_2 - T_1)$	$dH = C_p dT$ $\Delta H = nC_{p,m}(T_2 - T_1)$
功 W	$W = RT \ln \frac{V_2}{V_1}$ $= RT \ln \frac{p_1}{p_2}$ (可逆)	$W = p \Delta V$ $= R \Delta T$	$W = 0$	$W = -nC_{v,m}(T_2 - T_1)$
热 Q	$Q = W$	$Q = Q_p = \Delta H$	$Q = Q_v = \Delta U$	$Q = 0$

* 不涉及到化学变化、相变和非体积功。