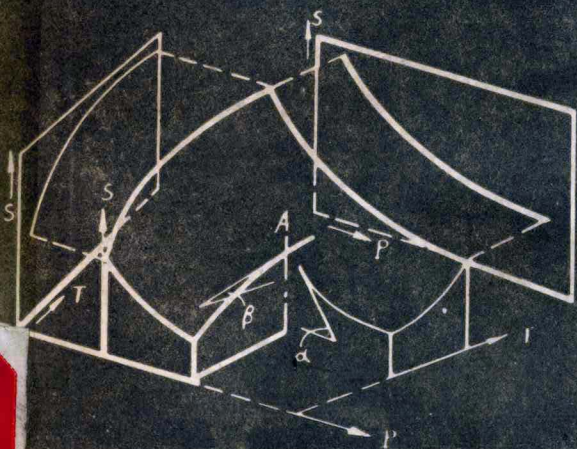


物理化学习题集

(日) 吉冈甲子郎 萩野一善 合著

张 翊 凤 译

王 逢 尹 校



东 北 工 学 院

一九八〇年十月

物理化学习题集

[日] 吉冈甲子郎、荻野一善 著

张翊凤 译

王逢尹 校

东北工学院

一九八〇年十月

SI 基本单位

物 理 量	单 位 名 称	单 位 符 号
长 度	米	m
质 量	千克	kg
时 间	秒	s
电 流	安培	A
热 力 学 温 度	开尔文	K
光 度	坎德拉	cd
物 质 的 量	摩尔	mol

具有特别名称和符号的 SI 导出单位

物 理 量	单 位 名 称	单 位 符 号
力	牛顿	N
压 力	帕斯卡	Pa
能 量	焦耳	J
功 率	瓦特	W
电 荷	库仑	C
电 位 差	伏特	V
电 阻	欧姆	Ω
电 导	西门子	S
电 容	法拉	F
频 率	赫兹	Hz

基本物理常数

量	符 号	值
真空中的光速	c	$2.99793 \times 10^8 \text{ms}^{-1}$
阿伏加德罗常数	L	$6.0222 \times 10^{23} \text{mol}^{-1}$
法拉第常数	F	$9.6487 \times 10^4 \text{Cmol}^{-1}$
普朗克常数	h	$6.6262 \times 10^{-34} \text{Js}$
冰点温度	T_{ice}	273.150K
在冰点气体的 $\lim_{p \rightarrow 0} (PV_m)$	RT_{ice}	$2.2711 \times 10^3 \text{Jmol}^{-1}$ ($22.414 \text{dm}^3 \text{atmmol}^{-1}$)
气体常数	R	$8.3143 \text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1}$ ($0.082056 \text{dm}^3 \text{atm} \cdot \text{K}^{-1} \text{mol}^{-1}$)
玻尔兹曼常数	k	$1.3806 \times 10^{-23} \text{JK}^{-1}$
电子电荷	e	$1.6022 \times 10^{-19} \text{C}$

由 SI 单位严密定义的其他单位

物 理 量	单 位 名 称	单位符号	单 位 的 定 义
力	千克重	kgw	9.80665 N
压 力	气压	atm	101325 Pa
压 力	托	Torr	(1/760)atm
能 量	热化学卡	cal	4.184J
摄氏温度	摄氏度	°C	$t/^\circ\text{C} = T/\text{K} - 273.15$

$$e = 2.71828$$

$$\pi = 3.14159$$

$$\ln 10 = \log_e 10 = 2.30259 = 1/0.43429$$

内 容 简 介

本书译自东京大学教授、理学博士吉岡甲子郎、荻野一善合著的“物理化学习题集”1977年第二版。内容包括：物理·化学量的单位；气体；热力学第一定律·热化学；热力学第二定律；相平衡·溶液；化学平衡；电解质溶液·电离平衡；电池的电动势；化学反应速度等九章。

本书除第一章外，每章都由内容提要，例题，习题及习题解答几部分组成。本书选题典型，由浅入深，以基本理论与应用为重点，是一本兼具自学指导书性质的习题集，可以作为高等学校物理化学课程的教学参考书，也是研究生报考者的良师益友。

原 序

本书是兼有物理化学入门书性质的习题集。作为新编的太学习题集的一部分，写作本书的动机有以下两点：

第一，随着对化学理论的重视，虽然在大学低年级引入了以热力学为基础的物理化学课，但在这种情况下，不能把热力学作为已经学过的东西去处理，而有必要就其理论的基础和应用再进行学习。本书即以这两方面为重点。第三章是热力学第一定律及其应用的热化学，第四章是热力学第二定律，而第五章至第八章是其应用：相平衡，化学平衡，电离平衡，电池电动势。书中不仅有计算题，同时对基本原理和定律的理解有益的问题也收集了不少。

第二，数年前，化学家的国际组织“国际理论·应用化学联合会”重新制定了关于物理·化学量及单位的符号和术语，并予以推广。本书第一章是对它的说明，全书尽量按这个规定去做。为此，对于跟历来习惯不同之处，都注明了此意，并将两者作了对照。本书采用国际单位制（SI）。然而，在压力单位中不属于这个单位制的气压和托（torr）也被使用。要掌握国际单位制，做习题是必要的，因此本书对此特别给予了注意。

鉴于本书具有入门书的性质，因此将重点放在热力学和以气体分子运动论为基础的状态论、平衡论、反应论上。做为其后续课的量子力学及统计力学的应用，不包括在本书之内。

本书的叙述力求深入浅出。除第一章外，各章都由内容提要，例题，习题，习题解答组成。内容提要写得较详细，例题与习题尽量有机地配合。习题分〔A〕，〔B〕两类，难度较高的问题放在〔B〕里。全部问题都有解答。书中出现许多公式，而其中特别重要的公式用 $\boxed{\quad}$ 围起来表示。

裳华房的远藤恭平先生、坂仓正昭先生为本书的问世尽了很大努力，对他们谨表谢意。

昭和 51 年 1 月

作 者

（公元 1976 年）

目 录

第一章 物理·化学量的单位

§ 1.1 前言	1	§ 1.5 能量的单位	8
§ 1.2 SI单位	1	§ 1.6 原子量、分子量	8
§ 1.3 非 SI 单位	5	§ 1.7 物理量与单位的关系	9
§ 1.4 压力的单位	7		

第二章 气 体

内容提要	10	§ 2.8 气体的液化 临界现象	16
§ 2.1 体系	10	§ 2.9 对比状态定律	18
§ 2.2 理想气体的状态方程	10	§ 2.10 气体分子运动论	18
§ 2.3 理想气体温度	12	§ 2.11 哥拉哈姆的泻流定律	19
§ 2.4 气体常数	12	§ 2.12 速度分布定律	20
§ 2.5 气体的分子量	13	例 题	21
§ 2.6 混合气体	14	习 题	35
§ 2.7 实际气体的状态方程	15	习题解答	39

第三章 热力学第一定律·热化学

内容提要	53	§ 3.4 准静态过程 可逆过程	56
§ 3.1 热力学的对象及若干定义	53	§ 3.5 体积变化的功	57
§ 3.2 热力学第一定律	54	§ 3.6 恒容变化和恒压变化	57
§ 3.3 状态量及全微分	55		

§ 3.7 热容·····56	§ 3.12 标准生成焓·····65
§ 3.8 气体的摩尔热容·····59	§ 3.13 反应热与温度 的关系·····67
§ 3.9 气体的恒温体积变化 ·····62	例 题·····68
§ 3.10 气体的绝热体积 变化·····62	习 题·····80
§ 3.11 反应热·····64	习题解答·····83

第四章 热力学第二定律

内容提要·····94	§ 4.9 吉布斯——亥姆霍 兹公式····· 106
§ 4.1 可逆卡诺循环及 其效率·····94	§ 4.10 热力学的基本 公式····· 107
§ 4.2 热力学第二定律·····96	§ 4.11 热力学函数的 一阶导数的 求法····· 108
§ 4.3 卡诺定理 热力学 温度·····97	§ 4.12 化学位····· 109
§ 4.4 熵·····97	§ 4.13 气体的化学位·· 111
§ 4.5 熵变的计算····· 100	例 题····· 112
§ 4.6 热力学第三定律 标准熵····· 102	习 题····· 125
§ 4.7 亥姆霍兹能与 吉布斯能····· 103	习题解答····· 129
§ 4.8 吉布斯能随温度和 压力的变化····· 105	

第五章 相平衡·溶液

内容提要····· 142	修斯公式····· 144
§ 5.1 相平衡 相律····· 142	§ 5.4 液体的蒸汽压····· 145
§ 5.2 单元系的相平衡·· 143	§ 5.5 固体的蒸汽压····· 146
§ 5.3 克拉贝龙——克劳	§ 5.6 固体的熔点随压力

的变化·····	147
§ 5.7 固体的转变点随压力的变化·····	147
§ 5.8 溶液·····	148
§ 5.9 理想溶液·····	149
§ 5.10 拉乌尔定律·····	150
§ 5.11 二元系的液——气平衡·····	151
§ 5.12 水蒸汽蒸馏·····	153
§ 5.13 气体的溶解度亨利定律·····	153
§ 5.14 二元系的液——液平衡·····	154
§ 5.15 二元系的固——液平衡·····	155

§ 5.16 固体的溶解度薛来德尔公式·····	156
§ 5.17 理想稀溶液·····	157
§ 5.18 拉乌尔蒸汽压下降定律·····	158
§ 5.19 沸点上升定律·····	159
§ 5.20 凝固点下降定律·····	160
§ 5.21 范荷夫渗透压定律·····	161
§ 5.22 分配定律·····	162
例 题·····	163
习 题·····	177
习题解答·····	183

第六章 化学平衡

内容提要·····	198
§ 6.1 吉布斯能和平衡常数·····	198
§ 6.2 平衡常数的表示方法·····	200
§ 6.3 质量作用定律·····	200
§ 6.4 活度·····	201
§ 6.5 多相体系的化学平衡·····	204
§ 6.6 标准生成吉布斯能·····	204

§ 6.7 平衡常数随温度的变化·····	206
§ 6.8 吉布斯能函数·····	208
§ 6.9 化学反应和不可逆变化·····	209
§ 6.10 勒夏忒列原理·····	210
例 题·····	210
习 题·····	222
习题解答·····	226

第七章 电解质溶液·电离平衡

内容提要	237	§ 7.7	酸碱反应	244
§ 7.1 电解质	237	§ 7.8	弱电解质的电离平衡	245
§ 7.2 电解质溶液的依数性	237	§ 7.9	水的电离及pH	247
§ 7.3 法拉弟电解定律	238	§ 7.10	水解	249
§ 7.4 电解质溶液的电导	239	§ 7.11	缓冲溶液	250
§ 7.5 柯尔劳许的离子独立移动定律	241	§ 7.12	指示剂	251
§ 7.6 离子淌度和迁移数	242	§ 7.13	溶度积	252
			例 题	253
			习 题	272
			习题解答	277

第八章 电池的电动势

内容提要	297		的影响	302
§ 8.1 电解质的活度	297	§ 8.6	电极的种类	302
§ 8.2 德拜——休克尔理论	298	§ 8.7	电动势与活度	303
§ 8.3 电池的电动势	299	§ 8.8	标准电极电位	304
§ 8.4 可逆电池的电动势和吉布斯能变化	301	§ 8.9	浓差电池	307
§ 8.5 温度对电池电动势		§ 8.10	pH 的测定	308
			例 题	309
			习 题	320
			习题解答	324

第九章 化学反应速度

内容提要	338	§ 9.3	一级反应	339
§ 9.1 反应速度	338	§ 9.4	二级反应	340
§ 9.2 反应级数	339	§ 9.5	反应速度与温度	342

§ 9.6 化学反应的种类···	343	§ 9.9 光化学反应·····	349
§ 9.7 化学反应的机理		例 题·····	351
·····	345	习 题·····	369
§ 9.8 催化剂·····	347	习题解答·····	374

附 录

1 物理·化学量的符号		4 定积分 $\int_0^{\infty} x^n e^{-ax^2} dx$	
·····	388	的值·····	390
2 压力单位的换算表		5 物质的标准生成焓、	
·····	390	标准生成吉布斯能	
3 能量单位的换算表		及标准熵·····	391
·····	390	6 对数表·····	395

附 表

SI 基本单位·····	封皮背面
具有特别名称和符号的 SI 导出单位·····	封皮背面
基本物理常数·····	封皮背面
由 SI 单位严密定义的其他单位·····	封皮背面
周期表·····	封底背面
原子量表·····	封底背面

第一章 物理·化学量的单位

§ 1.1/ 前 言

本书中，将出现各种各样的物理·化学量及其单位。在化学家的国际组织——国际理论与应用化学联合会上(International Union of Pure and Applied Chemistry, 取其字头简称 IUPAC), 发表了有关的国际规定。现行的“关于物理·化学量及单位的符号和术语手册”(国际理论与应用化学联合会, 物理化学分会, 符号, 术语及单位委员会编)¹⁾是在 1969 年的 IUPAC 总会上决议的。历来, 不论关于物理·化学量的符号, 还是关于单位, 都有各种习惯, 引起了混乱。因而极其希望统一成全世界通用的东西。然而, 现在可以说是过渡状态, 旧有的东西也依然使用。特别是单位当中常用的东西, 待其废止要经过长年累月的时间吧。本书中关于物理·化学量的符号, 尽可能按照 IUPAC 的推荐。本书中使用的主要物理·化学量及其符号汇集在书末附录 1 中。关于物理·化学量的单位也以 SI 单位(参照 § 1.2)为基准。但是, 不属于此类的惯用单位有时也不得不用。例如, 作为压力的单位, 除 SI 单位的帕(Pa)以外, 也用气压(atm)和托(Torr)。根据需要并用惯用单位的情况也有。

§ 1.2 SI 单位

作为物理量的单位制, 有 CGS 单位制 (cm, g, s 为基本单位), MKS 单位制 (m, kg, s 为基本单位), MKSA 单位制 (m, kg, s, A 为基本单位) 等等, 而 1960 年国际度量衡总会决定公式中采用**国际单位制** (International System of Units, *Système Internationale*

1) 由关集三·松尾隆祐两人翻译, 日本化学会出版。又于“化学和工业”, 25, 362, 433, 503, 574, 791 (1972) 上登载。

d'Unités)。它是 MKSA 单位制的进一步发展。这个单位制由 SI 单位和 SI 接头词组成。SI 是取了用法语表示的字头。在上述的 IUPAC 里采用的也是这个 SI 单位。另外，包括日本在内的许多国家都采用它。

在国际单位制中指定七个基本单位。那是对应着长度，质量，时间，电流，热力学温度，光度，物质的量的七个基本的物理量。这七个 SI 基本单位示于表 1.1 中。

SI 基本单位

表 1.1

物 理 量	符 号	SI 单 位 名 称	SI 单 位 符 号
长 度	<i>l</i>	米	m
质 量	<i>m</i>	千克	kg
时 间	<i>t</i>	秒	s
电 流	<i>I</i>	安培	A
热力学温度	<i>T</i>	开尔文	K
光 度	<i>I_v</i>	坎德拉	cd
物 质 的 量	<i>n</i>	摩尔	mol

另外，表1.1里也加有表示物理量的符号，这是用欧文斜体字印刷的。与此对应，单位的符号用罗马（正体）铅字印刷。

SI基本单位定义如下。然而因为光度的单位坎德拉在化学上几乎不用，所以从这里除掉。

米（长度的单位）等于 ^{86}Kr 原子 $2P_{10}$ 和 $5d_5$ 能级之间跃迁所发射的光（橙红色）在真空中的波长的 1650763.73 倍的长度定为 1 米。从前是以国际米原器为基准定义的。

千克（质量的单位）。将在巴黎保存的国际千克原器（铂铱合金制成）的质量定为 1 千克。唯独 SI 基本单位中的质量单位不是以物理常数定义的。又仅此单位取千的接头词。

秒（时间的单位）属于基态 ^{133}Cs 原子的两个超精细能级间

跃迁所发出的微波的振动周期的 9192631770 倍定为 1 秒。过去是以平均太阳日的 1/86400 当做 1 秒定义的。

安培 (电流的单位) 无限长的、截面积极忽略的两根直导线在真空中保持 1m 的距离时, 把能在 1m 长度上产生 2×10^{-7} 牛顿的力的电流定义为 1 安培。

开尔文 (Kelvin) (热力学温度的单位) 水的三相点 (水、冰和水蒸汽三相平衡共存的温度, 参照 § 5.2) 的热力学温度的 1/273.16 作为定义。关于热力学温度 (绝对温度) 参照 § 4.3。开尔文温度以前记作 $^{\circ}\text{K}$, 而现在记为 K。

摩尔 (mol) (物质的量的单位) 具有和在 0.012 kg (12 克) 的 ^{12}C 中含有的碳原子数目相同的单位粒子的物质的量定为 1 摩尔。这个定义, 是与将 ^{12}C 的原子量做为 12 的现行原子量标准相联系的 (参照 § 1.6)。这里所谓的单位粒子, 是原子、分子、离子、游离基、电子, 其它粒子或者是这些粒子的特定集团, 必须明确地规定。下面举几个例子。

1 摩尔的 HgCl 的质量为 0.23604 kg (236.04g)。

1 摩尔的 HgCl_2 的质量为 0.47208 kg (472.08g)。

1 摩尔的 Hg 的质量为 0.20059 kg (200.59g)。

1 摩尔的 Hg_2^{2+} 的质量为 0.40118 kg (401.18g)。

1 摩尔的 $\frac{1}{2}\text{Ca}^{2+}$ 的质量为 0.02004 kg (20.04g)。

1 摩尔的 e^- (电子) 的质量为 5.4860×10^{-7} kg (5.4860×10^{-4} g)

物质的量与构成该物质的单位粒子数目成正比。其比例系数对所有物质都相等, 而其倒数是**阿伏加德罗常数** (Avogadro constant)。因此可以说阿伏加德罗常数是 1 摩尔物质中含有的单位粒子数。该常数数值为

$$L = 6.0222 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

为表示这些 SI 单位的 10 的乘方倍或 10 的乘方分之一, 加上 SI 接头词, 将其示于表 1.2 里。例如, $1\mu\text{m} = 10^{-6}\text{m}$, $1\text{ns} = 10^{-9}\text{s}$ 。但

是不写 μkg , 而为 mg (kg 的 k 是接头词)。

SI 接头词 表 1.2

大小	接头词	符号	大小	接头词	符号
10^{-1}	分(deci)	d	10	十(deka)	da
10^{-2}	厘(centi)	c	10^2	百(hecto)	h
10^{-3}	毫(milli)	m	10^3	千(kilo)	k
10^{-6}	微(micro)	μ	10^6	兆(mega)	M
10^{-9}	纳诺(nano)	n	10^9	吉(giga)	G
10^{-12}	皮可(pico)	p	10^{12}	太(tera)	T

上面写的七个基本物理量以外的所有其它物理量可视为是基于包括乘法, 除法, 微分, 积分的单独或组合的定义, 从这七个物理量导出来的。与此对应, 由两个或两个以上的 SI 基本单位的积或商的组合, 得到 SI 导出单位。对于某种导出单位, 加上特别的名称和符号。表 1.3 里表示了这些单位的名称和符号。然而, 有关磁和光的单位从略。对这种 SI 单位, 也可以加上 SI 接头词。例如, $1\text{kJ} = 10^3\text{J}$ 。在表 1.4 里, 列出了其它 SI 导出单位和单位符号的例子。还有, 对来源于固有名词的单位符号用大写字头表示。例如, A 是源于 Ampère, K 是源于 Kelvin, N 是源于 Newton, J 是源于 Joule。

具有特别名称的 SI 导出单位 表 1.3

物理量	符号	SI单位	SI单位符号	SI 单 位 的 定 义
力	<i>F</i>	牛顿	N	kgms^{-2}
压力	<i>P, p</i>	帕斯卡	Pa	$\text{kgm}^{-1}\text{s}^{-2} (= \text{Nm}^{-2})$
能	<i>E</i>	焦耳	J	$\text{kgm}^2\text{s}^{-2}$
功率	<i>P</i>	瓦特	W	$\text{kgm}^2\text{s}^{-3} (= \text{Js}^{-1})$
电量	<i>Q</i>	库仑	C	As
电位差	<i>V, \phi</i>	伏特	V	$\text{kgm}^2\text{s}^{-3}\text{A}^{-1} (= \text{JA}^{-1}\text{s}^{-1})$
电阻	<i>R</i>	欧姆	Ω	$\text{kgm}^2\text{s}^{-3}\text{A}^{-2} (= \text{VA}^{-1})$
电导	<i>G</i>	西门子	S	$\text{kg}^{-1}\text{m}^{-2}\text{s}^3\text{A}^2 (= \Omega^{-1})$
电容	<i>C</i>	法拉	F	$\text{A}^2\text{s}^4\text{kg}^{-1}\text{m}^{-2} (= \text{AsV}^{-1})$
频率	<i>\nu, f</i>	赫兹	Hz	s^{-1}

其他 SI 导出单位的例子

表 1.4

物理量	符 号	SI 单 位	SI 单 位 符 号
面 积	A, S, As	平方米	m^2
体 积	V	立方米	m^3
摩尔体积	$V_m (= V/n)$	每摩尔立方米	$m^3 \text{mol}^{-1}$
密 度	ρ	每立方米千克	kgm^{-3}
速 度	v, u, w, c	每秒米	ms^{-1}
加 速 度	a	每秒每秒米	ms^{-2}
压 力	P, p	每平方米牛顿	$\text{Nm}^{-2} (= \text{kgm}^{-1}\text{s}^{-2})$
热 容	C	每开尔文焦耳	JK^{-1}
熵	S	每开尔文焦耳	JK^{-1}
浓 度	c	每立方米摩尔	molm^{-3}
电场强度	E	每米伏特	Vm^{-1}

* 在压力的 SI 单位中给出了帕斯卡的名称和 Pa 的符号。

§ 1.3 非 SI 单位

不属于国际单位制的惯用单位也很多。在 IUPAC 里，劝告人们逐渐不使用这些单位。

首先，在表 1.5 里举出了 SI 单位的 10 的乘方倍或 10 的乘方分之一特别的名称。长度的单位微米 μ 可以换为与其等价的 SI 单位的微米 μm 。体积的单位升 l 以前是用 $1l = 1.000028\text{dm}^3$ 定义的，而现在正确的是 $1l = 1\text{dm}^3$ 。升在化学上广泛应用着，而在本书中把它换为立方分米 dm^3 。达因，尔格分别是 CGS 单位制里的力、能的单位。

其次，表 1.6 中列举了由 SI 单位严密定义的其他单位。其中，关于压力的单位在 § 1.4 中说明，关于能量的单位在 § 1.5 中说明。摄氏温度以前是用水的冰点为 0°C ，沸点为 100°C 定义的，现在如表中那样定义。 0°C 相当于 273.15K 。

SI 单位的10乘方倍或10乘方分之一的具有特别名称的单位

表 1.5

物 理 量	单 位 的 名 称	单 位 的 符 号	单 位 的 定 义
长 度	埃	Å	10^{-10} m
长 度	微米	μ	10^{-6} m
体 积	升	l	10^{-3} m^3
质 量	吨	t	10^3 kg
力	达因	dyn	10^{-5} N
压 力	巴	dar	10^5 Nm^{-2}
能	尔格	erg	10^{-7} J
浓 度	每升摩尔	M	10^3 molm^{-3}

由 SI 单位严密定义的其他单位

表 1.6

物理量	单位的名称	单位的符号	单 位 的 定 义
力	千克重	kgw	9.80665 N
压 力	气 压	atm	101325 Nm^{-2}
压 力	托	Torr	$(101325/760) \text{ Nm}^{-2}$
压 力	常用毫米汞柱	mmHg	$13.5951 \times 980.665 \times 10^{-2} \text{ Nm}^{-2}$
能	热化学卡	cal	4.184 J
摄氏温度	摄 氏 度	°C	$t/^\circ\text{C} = T/\text{K} - 273.15$

另外，在表 1.7 里列举了基于某种物理常数的最佳实验值定义的单位。将这些单位换算成 SI 单位的系数，要随着关于此单位物理常数的新实验值的出现而改变。电子伏特和电子电荷，原子质量单位和阿伏加德罗常数有关。电子伏特是用电子在 1V 的电位差下被加速时所得到的能量定义的，是在原子物理学和原子核物理学上常用的能量单位。原子质量单位(atomic mass unit)与 ^{12}C 原子质量的1/12相当。