



高等学校教材经典同步辅导丛书化学类(一)
配高教社《物理化学》第五版 南京大学化学化工学院 傅献彩等编

Physical Chemistry

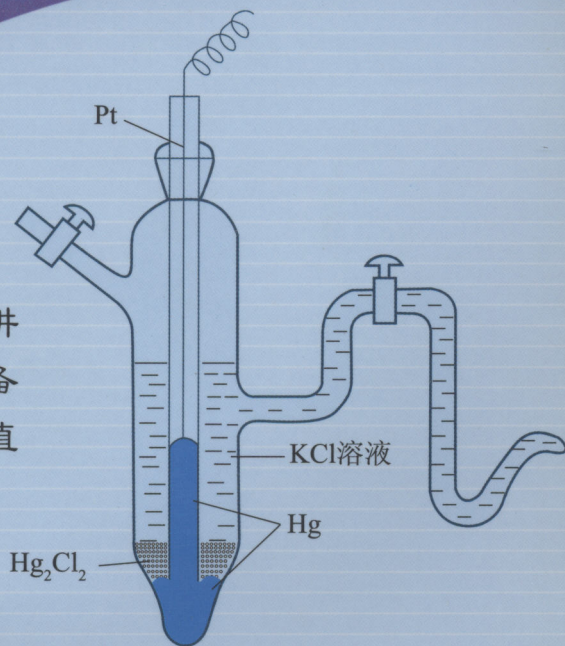
华腾教育教学与研究中心
张霄鹏 主编

物理化学

南大五版

同步辅导及习题全解

- ◆ 紧扣教材
- ◆ 知识精讲
- ◆ 习题全解
- ◆ 应试必备
- ◆ 联系考研
- ◆ 网络增值



05+4

中国矿业大学出版社

高等学校教材经典同步辅导丛书

44

物理化学

同步辅导及习题全解

华腾教育教学与研究中心

张霄鹏 主编

034
F105.1534
中国矿业大学出版社

内 容 提 要

本书是高等教育出版社出版,南京大学化学化工学院傅献彩等编的《物理化学》(第五版)(上、下册)教材的配套辅导书。全书由课程学习指南、知识点归纳、典型例题与解题技巧、历年考研真题评析、课后习题全解及考研考试指导等部分组成,旨在帮助读者掌握知识要点,学会分析问题和解决问题的方法技巧,并且提高学习能力及应试能力。

本书可供高等院校物理化学课程的同步辅导使用,也可作为研究生入学考试的复习资料,同时可供本专业教师及相关工程技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学(第五版)同步辅导及习题全解/张霄鹏主编. —徐州:
中国矿业大学出版社,2007.2(2008.12重印)
(高等学校教材经典同步辅导丛书)
ISBN 978-7-81107-399-7

I. 物… II. 张… III. 物理化学—高等学校—教
学参考资料 IV. O64

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 022445 号

书 名 物理化学同步辅导及习题全解
主 编 张霄鹏
责任编辑 罗 浩
选题策划 孙怀东
特约编辑 时虎平
出版发行 中国矿业大学出版社
印 刷 北京市昌平百善印刷厂
经 销 新华书店
开 本 720×960 1/16 本册印张 23.00 本册字数 600 千字
印 次 2009 年 1 月第 1 版第 1 次印刷
总 定 价 84.80 元

(图书出现印装质量问题,本社负责调换)

高等学校教材

经典同步辅导丛书编委会

主任：王 飞

副主任：夏应龙 倪铭辰 李瑞华

编 委 (按姓氏笔画排序):

于志慧	王海军	王 焯	韦爱荣
甘 露	丛 维	师文玉	吕现杰
朱凤琴	朵庆春	刘胜志	刘淑红
严奇荣	李 丰	李凤军	李 冰
李 波	李炳颖	李 娜	李晓光
李晓炜	李雅平	李燕平	何联毅
邹绍荣	宋 波	张旭东	张守臣
张鹏林	张 慧	陈晓东	陈瑞琴
范亮宇	孟庆芬	高 锐	

《物理化学》是化学、制药、生物及其相关专业的重要课程之一,也是报考该类专业硕士研究生的考试课程。南京大学化学化工学院傅献彩等编写的《物理化学》(第五版)(上、下册)以体系完整、结构严谨、层次清晰、深入浅出的特点成为这门课程的经典教材,被全国许多院校采用。

为了帮助读者更好地学好这门课程,掌握更多的知识,我们根据多年的教学经验编写了这本与此教材配套的《物理化学同步辅导及习题全解》(第五版)(上、下册合订本)。本书旨在使广大读者理解基本概念,掌握基本知识,学会基本解题方法与解题技巧,进而提高应试能力。

本书作为一种辅助性的教材,具有较强的针对性、启发性、指导性和补充性的特点。考虑到本课程的特点,我们在内容上做了以下安排:

1. 课程学习指南 从该课程的知识体系出发,对各个章节在全书中的位置,以及与其他章节的联系作了简明扼要的阐述,使学习更有重点。

2. 知识点归纳 串讲概念,总结性质和定理,使知识全面系统,便于掌握。

3. 典型例题与解题技巧 精选各类题型,涵盖本章所有重要知识点,对题目进行深入、详细的讨论与分析,并引导学生思考问题、能够举一反三,拓展思路。

4. 历年考研真题评析 精选历年考研真题并进行深入的讲解。

5. 课后习题全解 本书给出了南京大学化学化工学院傅献彩等编写的《物理化学》(第五版)(上、下册)的各章习题的答案。我们不仅给出了详细的解题过程,而且对有难度或综合性较强的习题做了分析和小结,从而更好地帮助学生理解掌握每一知识点。

6. 考研考试指导 首先给出了本课程的考研考点归纳,然后精选

了清华大学等名校的最新考研考试试题并给出了备考答案,以帮助学生顺利通过相关考试。

本书在编写时参考了大量的优秀教材和权威考题。在此,谨向有关作者和所选考试、考研试题的命题人以及对本书的出版给予帮助和指导的所有老师、同仁表示衷心的感谢!

由于编者水平有限,本书难免出现不妥之处,恳请广大读者批评指正。

联系我们

华腾教育网:

<http://www.huatengedu.com.cn>

电子邮件:

huateng@huatengedu.com

课程学习指南	1
第一章 气体	3
知识点归纳	3
典型例题与解题技巧	8
历年考研真题评析	9
课后习题全解	9
第二章 热力学第一定律	24
知识点归纳	24
典型例题与解题技巧	30
历年考研真题评析	36
课后习题全解	38
第三章 热力学第二定律	58
知识点归纳	58
典型例题与解题技巧	63
历年考研真题评析	69
课后习题全解	71
第四章 多组分系统热力学及其在溶液中的应用	88
知识点归纳	88
典型例题与解题技巧	94
历年考研真题评析	97
课后习题全解	98
第五章 相平衡	111
知识点归纳	111
典型例题与解题技巧	117

历年考研真题评析·····	121
课后习题全解·····	123
第六章 化学平衡 ·····	141
知识点归纳·····	141
典型例题与解题技巧·····	144
历年考研真题评析·····	146
课后习题全解·····	147
第七章 统计热力学基础 ·····	168
知识点归纳·····	168
典型例题与解题技巧·····	173
历年考研真题评析·····	174
课后习题全解·····	175
第八章 电解质溶液 ·····	191
知识点归纳·····	191
典型例题与解题技巧·····	193
历年考研真题评析·····	194
课后习题全解·····	194
第九章 可逆电池的电动势及其应用 ·····	211
知识点归纳·····	211
典型例题与解题技巧·····	214
历年考研真题评析·····	216
课后习题全解·····	217
第十章 电解与极化作用 ·····	245
知识点归纳·····	245
典型例题与解题技巧·····	246
历年考研真题评析·····	247
课后习题全解·····	247
第十一章 化学动力学基础(一) ·····	260
知识点归纳·····	260
典型例题与解题技巧·····	263
历年考研真题评析·····	264
课后习题全解·····	265

第十二章 化学动力学基础(二)	293
知识点归纳	293
典型例题与解题技巧	295
历年考研真题评析	297
课后习题全解	297
第十三章 表面物理化学	316
知识点归纳	316
典型例题与解题技巧	319
历年考研真题评析	322
课后习题全解	323
第十四章 胶体分散系统和大分子溶液	333
知识点归纳	333
典型例题与解题技巧	336
历年考研真题评析	337
课后习题全解	338
考研考试指导	347
考研考点归纳	347
清华大学 2009 年研究生入学考试试题	348
参考答案	350

课程学习指南

物理化学是化学类各专业必修的一门主干技术基础课,又是学习后续专业课程的基础,也是化学类各专业研究生入学考试的必考科目之一。

学习物理化学的目的是用物理的理论及实验方法来研究化学的一般理论问题。它所研究的是普遍适用于各个化学分支的理论问题,所以物理化学曾称为理论化学。在学习物理化学之前,应具备物理学及化学的基本知识,还要了解热力学、统计力学和量子力学的相关知识。

物理化学的主要理论支柱是热力学、统计力学和量子力学。热力学适用于宏观系统,量子力学适用于微观系统,统计力学则为二者的桥梁。原则上用统计力学方法能通过个别分子、原子的微观数据来推断或计算物质的宏观性质。同时,物理化学课程又有很强的延续性,是其他各化学课程的辅助和指导课程。

物理化学由化学热力学、化学动力学和结构化学三大部分组成。化学热力学部分主要包括气体,热力学第一、第二定律,多组分系统热力学及其在溶液中的应用。化学热力学的主要任务就是研究物质变化引起的能量的转化和变化的可能性问题。化学动力学部分主要包括相平衡和化学平衡等内容。化学动力学的主要研究范畴则是化学反应的速率问题。从微观角度研究分子、原子结构及微观粒子的运动规律,这属于结构化学及量子化学的问题。

物理化学的研究对象是化学反应及反应发生条件,一方面应该注重理论的学习,另一方面也应结合实际问题进行研究。为了学好这门课程,建议在学习过程中按以下方法进行学习:

1. 联系实际进行思考,并努力学会运用所学理论解释及解决实际问题。要做到这一点,不仅要仔细地阅读教材,更要自己动笔进行认真的推导,才能领会其中的奥妙。

2. 勤于思考,认真推理才能理清理论的体系。

3. 习题与实验并重,习题和实验是运用所学理论解决实际问题必不可少的手段。许多理论概念不经过运用是不可能掌握的。演算习题不可忙于对照答案,做实验决不可停留于按已有的实验步骤“照方抓药”,而应开动脑筋,运用学过的理论知识创造性地变革现实,努力去发现新的现象和新的规律。

此外,为了帮助学生在考研、期末考试中取得好成绩,我们提出以下建议:

1. **多做题,善总结。**重点解答一定量的题目,归纳总结思维方法,做到举一反三。
2. **多思考,多联系实际。**将所学的知识与平时能遇到的实际情况结合考虑,将理论应用在平时的实践中。在学习中尤其要注意领会物理化学解决实际问题的科学方法。例如从实际中抽象出理想气体、卡诺循环、朗缪尔单分子层吸附等理想模型的方法,就是一种常用的科学方法。
3. **系统化学习。**将理论融会贯通后形成自己的一个理论体系,理清主次关系,就会有豁然开朗的感觉。

第一章

气 体

III 知识点归纳

一、气体分子动理论

1. 理想气体的状态方程式

$$pV = nRT \quad (1.1)$$

其中 R 是摩尔气体常数, 等于 $8.3145 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

2. 气体分子运动的微观模型

- (1) 气体是大量分子的集合体。
- (2) 气体分子不断地作无规则的运动, 均匀分布在整个容器之中。
- (3) 分子彼此的碰撞以及分子与器壁的碰撞是完全弹性的(即在碰撞前后总动量不损失)。

3. 几个经验定律

(1) Boyle-Marriote 定律

恒温条件下一定量的气体, 体积与压力成反比

$$pV = C(\text{常数}) \quad (1.2)$$

(2) Charles-Gay-Lussac 定律

定量气体、定压条件下, 体积与 T 成正比

$$V_i = C'T(C' \text{ 为常数}) \quad (1.3)$$

(3) Avogadro 定律

同温、同压条件下, 同体积的各种气体所含有的分子数相同。

(4) Dalton 分压定律

在定温下混合气体的总压等于各气体分压之和。

$$p = \sum_i p_i, \quad p_i = \frac{n_i}{V}RT \quad (1.4)$$

(5) Amagat(阿马格) 分体积定律

在一定的 T, p 时, 混合气体的体积等于组成该混合气体的各组分的分体积之和。

$$V = \sum_i V_i, \quad V_i = \frac{n_i RT}{p} \quad (1.5)$$

二、分子运动的速率分布

$$(1) \quad \frac{dN_v}{N} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{1.5} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) v^2 dv \quad (1.6)$$

代表分子速率介于 $v \sim (v + dv)$ 之间的分子占总分子中的分数。

$$(2) \quad \frac{dN_E}{N} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{kT} \right)^{1.5} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) E^{\frac{1}{2}} dE \quad (1.7)$$

代表分子能量处到 $E \sim (E + dE)$ 之间的分子占总分子中的分数。

$$(3) \quad \frac{N_{E_1 \rightarrow \infty}}{N} = \exp\left(-\frac{E_1}{kT}\right) \text{ (假定分子只在一个平面上运动)} \quad (1.8)$$

代表能量超过 E 的分子占总分子中的分数。

$$(4) \quad \frac{N_{E_2 \rightarrow \infty}}{N_{E_1 \rightarrow \infty}} = \exp\left[-\frac{(E_2 - E_1)}{kT}\right] \text{ (假定分子只在一个平面上运动)} \quad (1.9)$$

代表能量超过 E_2 与能量超过 E_1 的分子数的比值。

(5) Maxwell 速率分布曲线上最高点所对应的速率称之为最概然速率 (v_m)。

$$v_m = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}} \quad (1.10)$$

$$\text{或} \quad v_m = \sqrt{\frac{2RT}{M}} \text{ (M 为气体的摩尔质量)} \quad (1.11)$$

所有分子速率的数学平均值, 叫做分子的数学平均速率 (v_s)。

$$v_s = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \quad (1.12)$$

$$\text{或} \quad v_s = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \quad (1.13)$$

分子速率的统计平均值, 叫做根均方速率 (u)。

$$u = \sqrt{\frac{3kT}{m}} \quad (1.14)$$

$$\text{或} \quad u = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \quad (1.15)$$

这三种速率之比为:

$$v_m : v_s : u = \sqrt{\frac{2kT}{m}} : \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} : \sqrt{\frac{3kT}{m}} = 1 : 1.128 : 1.224 \quad (1.16)$$

三、气体分子在重力场中的分布

1. Boltzman(玻耳兹曼) 公式

$$p = p_0 \exp\left(-\frac{Mgh}{RT}\right) \quad \text{或} \quad p = p_0 \exp\left(-\frac{mgh}{kT}\right) \quad (1.17)$$

$$\rho = \rho_0 \exp\left(-\frac{mgh}{kT}\right) \quad \text{或} \quad n = n_0 \exp\left(-\frac{mgh}{kT}\right) \quad (1.18)$$

2. Boltzman(波耳兹曼)公式的物理意义

它指出了分子在重力场的分布规律,指出压力、密度、单位体积中的分子数与高度的关系。

四、分子的碰撞频率与平均自由程

(1) 在分子的每两次连续碰撞之间所经过的路程叫做自由程(free path),用 l 表示。自由程也是在不断地无规则地改变着,其平均值叫做平均自由程(mean free path),用 \bar{l} 表示。

$$\bar{l} = \frac{v_a}{z'} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n} = \frac{0.707}{\pi d^2 n} \quad (1.19)$$

(2) 一个分子移动,其他分子不动,移动着的分子在单位时间内与其他分子相碰的次数(z')。

$$z' = \sqrt{2}v_a \pi d^2 n \quad (1.20)$$

(3) 单位时间、单位体积中分子平均相碰撞的总次数 z 应为

$$z = \frac{1}{2}nz' = \frac{\sqrt{2}}{2}\pi d^2 n^2 v_a \quad (1.21)$$

$$z = \frac{2}{\sqrt{3\pi}}n^2 \pi d^2 u = 2n^2 \pi d^2 \sqrt{\frac{RT}{\pi M}} \quad (1.22)$$

(4) 如果系统是由 A、B 两种分子构成的,其表达式为

$$z = \pi d_{AB}^2 \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}} n_A n_B \quad (1.23)$$

式中, d_{AB} 代表 A、B 分子的有效半径之和, μ 代表折合质量(reduced mass)。

$$d_{AB} = \frac{d_A}{2} + \frac{d_B}{2}, \quad \frac{1}{\mu} = \frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \quad (1.24)$$

不同分子的碰撞与化学反应的速率直接有关。

(5) 分子与器壁的碰撞频率

$$z = \frac{z''}{L} = \frac{p}{\sqrt{2\pi MRT}} \quad (1.25)$$

式中, z'' 代表单位时间与单位面积器壁的碰撞频率。

(6) 分子的隙流

① 分子的隙流速度

$$v' = n\sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} = \frac{p}{\sqrt{2\pi mkT}} = n\sqrt{\frac{RT}{2\pi M}} \quad (1.26)$$

② Graham(格拉罕姆)的隙流定律

$$\frac{v'_A}{v'_B} = \sqrt{\frac{M_B}{M_A}} \quad (1.27)$$

式中 v'_A 、 v'_B 分别为气体 A 和 B 的隙流速率。

③ 隙流定律可以用来求气体的摩尔质量。

五、实际气体

1. Boyle 温度 T_B (Boyle temperature)

$$\left(\frac{\partial p V_m}{\partial p}\right)_{T, p \rightarrow 0} = 0 \quad (1.28)$$

2. van der Waals 气体

(1) van der Waals(范德华) 方程式

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT \quad (1.29)$$

(2) 对范德华方程式的说明

① 它在修正理想气体状态方程时,在体积和压力项上分别提出了两个具有物理意义的修正因子 a 和 b ,这两个因子揭示了真实气体与理想气体有差别的根本原因。

② 第一个校正是分子自身体积的校正因素项 b $b = \frac{RT_c}{8p_c}$ (1.30)

③ 第二个校正是分子间引力的校正因素项 a $a = \frac{27}{64} \frac{R^2 T_c^2}{p_c}$ (1.31)

④ 在高温时,分子间的互相吸引可以忽略,即含 a 的项可以略去,得到

$$pV_m = RT + bp \quad (1.32)$$

在低温时,反映分子间的引力项 a 不能忽略。若气体同时又处于相对低压范围,则由于气体的体积大,含 b 的项可以略去,因此可以写为

$$pV_m = RT - \frac{a}{V_m} \quad (1.33)$$

(3) van der Waals 气体的 Boyle 温度 T_B

$$T_B = \frac{a}{Rb} \quad (1.34)$$

3. 其它状态方程

(1) Dieterici(迭特夕) 方程式 $p = \frac{RT}{V_m - b} \exp\left(-\frac{a}{RTV_m^2}\right)$ (1.35)

(2) Berthelot(贝塞罗) 方程式 $p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{TV_m^2}$ (1.36)

(3) Callendar(卡兰达) 方程 $V = b - \frac{RT}{p} - \frac{A}{R} \cdot \frac{1}{T^n}$ (1.37)

(4) Kammerlingh-Onnes(卡末林 - 昂尼斯) 公式

$$pV = A + Bp + Cp^2 + \dots \quad (1.38, a)$$

或

$$pV = A + \frac{B'}{V} + \frac{C'}{V^2} + \dots \quad (1.38, b)$$

式中 $A, B, C \dots$ 或 $A', B', C' \dots$ 称为第一、第二、第三 Virial 系数(Virial coefficient),它们都是温度的函数。对不同的气体有不同的 Virial 系数,通常可由实测的 p, V, T 数据拟合得出。

4. 饱和蒸气压和临界状态

(1) 饱和蒸气压 一定温度下,纯液体与其本身蒸气达到平衡时气相的压力。

(2) 临界温度 每种液体存在一个特殊温度 T_c ,该温度以上无论加多大压力,都不可能使气体液化,该温度称临界温度。

(3) 临界压力 在临界温度时使气体液化所需要的最小压力称为临界压力 p_c 。

(4) 临界摩尔体积 临界温度、临界压力下的摩尔体积,符号 $V_{m,c}$ 。

(5) 临界参数 T_c 、 p_c 、 $V_{m,c}$ 的统称。

(6) 临界状态 临界温度, 临界压力下的状态。

(7) van der Waals 气体的临界常数求法 $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T_c} = 0$, $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_{T_c} = 0$

5. 对比状态和对比状态定律

$$(1) \quad \pi = \frac{p}{p_c}, \quad \beta = \frac{V_m}{V_{m,c}}, \quad \tau = \frac{T}{T_c} \quad (1.39)$$

π 称为对比压力 (reduced pressure), β 称为对比体积 (reduced volume), τ 称为对比温度 (reduced temperature)。

(2) 对比状态定律

$$\left(\pi + \frac{3}{\beta^2}\right)(3\beta - 1) = 8\tau \quad (1.40)$$

任何适于 van der Waals 公式的气体都能满足上式, 且在相同的对比温度和对比压力之下, 就有相同的对比容积。

6. 压缩因子图

(1) 压缩因子

$$Z = \frac{pV}{nRT} = \frac{pV_m}{RT} \quad (1.41)$$

(2) Z 的大小反应实际气体与理想气体的差异, 理想气体 $Z = 1$, 对于非理想气体, 则 $Z \neq 1$ 。当 $Z < 1$ 时, 表示在同温、同压下 pV_m 的实测值小于按理想气体公式计算的值, 表示实际气体较易压缩, 当 $Z > 1$ 时, 情况则相反。

(3) 压缩因子图

Z 与 T_r 、 p_r 之间的关系图称为普遍化压缩因子图如图 1.1 所示。

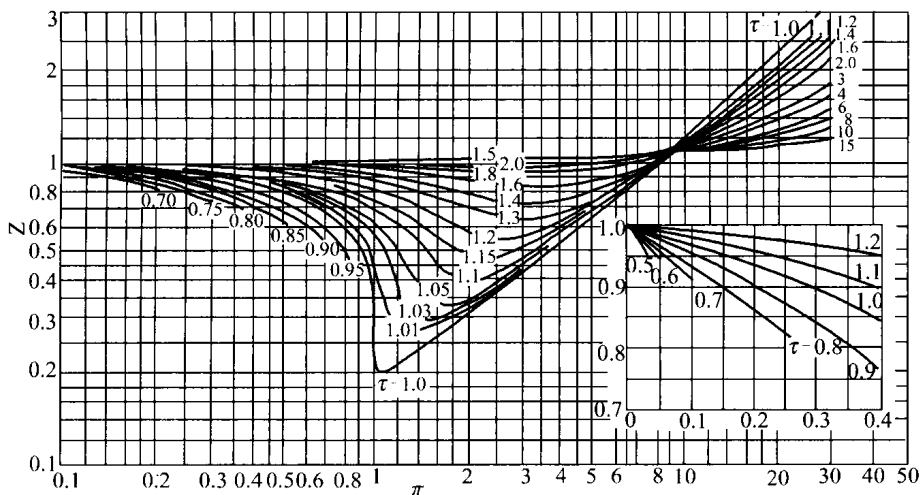


图 1.1

典型例题与解题技巧

例 1 已知两种物质的混合气体,在容积为 $0.2 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ 的容器中,气体混合物的总质量为 $0.4 \times 10^{-3} \text{ kg}$ 。容器内的温度为 298 K ,压力为 $100 \times 10^3 \text{ Pa}$,计算两种组分的摩尔分数及分压。($M_1 = 30 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M_2 = 58 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$)

【分析】 此题的考点是 Dalton 分压定律,不仅要掌握其定律内容,而且要了解其不同形式,尤其是 $\frac{p_i}{p} = x_i$ 。

解 两气体为理想气体,总的物质量为

$$n_{\text{总}} = \frac{pV}{RT} = \frac{100 \times 10^3 \times 0.2 \times 10^{-3}}{8.314 \times 298} \text{ mol} = 8.07 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\begin{cases} n_1 + n_2 = n_{\text{总}} \\ n_1 \cdot M_1 + n_2 \cdot M_2 = m \end{cases}$$

代入数据,解得 $n_1 = 2.43 \times 10^{-3} \text{ mol}$, $n_2 = 5.64 \times 10^{-3} \text{ mol}$

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} = 0.3011$$

$$x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = 0.6989$$

$$p_1 = px_1 = 30110 \text{ Pa}$$

$$p_2 = px_2 = 69890 \text{ Pa}$$

例 2 1 mol N_2 在 273 K 时的体积为 224 cm^3 ,计算其压力:

(1) 用理想气体状态方程;

(2) 用 van der Waals 方程。

【分析】 此题涵盖了两个知识点,即理想气体状态方程 $pV = nRT$ 和范德华方程 $(p + \frac{a}{V_m^2})(V_m - b) = RT$ 的理解与应用。在应用 van der Waals 方程时,应先查出其相应的 2 个修正因子,再计算。

解 (1)
$$p = \frac{nRT}{V} = 10.13 \times 10^6 \text{ Pa} = 10.13 \text{ MPa}$$

(2) N_2 的 van der Waals 参数

$$a = 0.141 \text{ Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}, \quad b = 0.0391 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{N}_2 \text{ 摩尔体积} \quad V_m = 224 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

由 van der Waals 方程

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT$$

$$\text{得} \quad p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} = 9.47 \times 10^6 \text{ Pa} = 9.47 \text{ MPa}$$

注意其中单位。

例 3 计算 1 mol NH_3 气在温度为 473 K 、体积为 $0.311 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ 时的压力。其中 NH_3 的