

以日、美部分大学研究生院入学考题为中心的

物理化学演习

(日) 高 桥 博 彰 著

尹亨镇 朴今植 共译

延边大学化学系物化教研室

1982年10月13日

目 录

第一章 基础知识	10
1.1 国际单位制 (SI)	10
1.2 单位的换算	14
1.3 有效数字	21
1.4 单位的升称	22
第二章 量子化学	23
2.1 微粒性和波动性	23
a. 能量量子	23
b. 光电效应	24
c. 康普顿效应	24
d. 德布罗意波	25
e. 测不准原理	25
2.2 薛定谔波动方程式	30
a. 归一化条件	31
b. 与时间无关的薛定谔方程式	31
c. 物理量和算子	31
d. 物理量的期望值 (平均值)	32
e. 拉普拉斯算子	32

2.3 微扰法和变分法	46
a. 微扰法	48
b. 变分法	51
2.4 谐振子	61
第三章 原子结构	75
3.1 氢原子	75
a. 原子轨道函数	80
b. 能级	81
c. 电子自旋	81
3.2 多电子原子	92
a. 保里不相容原理	95
b. 周期律	95
c. 洪特规则	96
第四章 化学键	112
4.1 原子价键法	112
4.2 分子轨道法	126
4.3 σ 键和 π 键	131
4.4 分子轨道表记法	132
a. 同核双原子分子	132
b. 异核双原子分子	133
4.5 杂化轨道	135

4.6	键的性质	141
a.	偶极矩	142
b.	电负性	143
4.7	共振和电子的离域	146
a.	共振	146
b.	电子的离域	147
c.	休克尔(Hückel)近似	147
第五章 结构化学		157
5.1	分子的对称性	157
a.	对称要素	157
b.	对称操作	158
c.	点群	159
d.	不可约表示和特征表	163
5.2	微波谱	166
a.	双原子分子的转动	166
b.	多原子分子的转动	167
5.3	红外吸收光谱	172
a.	双原子分子的振动	172
b.	多原子分子的振动	173
c.	振动转动光谱	173
5.4	喇曼散射	173
5.5	紫外、可见吸收光谱	188

- a. 富兰克—康登原理 188
- b. 多原子分子的电子光谱 189
- 5.6. 核磁共振吸收光谱 191
 - a. 化学位移 192
 - b. 自旋、自旋偶合 193
- 5.7. 电子自旋共振 197
 - a. 超精细结构 198
- 5.8. 透电分散 199
 - a. 诱导偶极 199
 - b. 内部电场 200
 - c. 非极性分子的极化 200
 - d. 极性分子的极化 201
- 5.9. 电子射线衍射 203

第六章 气体 211

- 6.1 理想气体 211
- 6.2 气体分子运动论 212
 - a. 气体的压力 213
 - b. 根均方速率 214
 - c. 平均动能 214
- 6.3 麦克斯威—玻兹曼速率分布 215
 - a. 平均速率和最可几速率 216

b. 气体的隔流	219
6.4 气体的碰撞和平均自由路径	220
a. 碰撞频率	220
b. 平均自由路径	222
6.5 实际气体	223
a. 维利方程式	223
b. 范德瓦状态方程式	223
c. 临界状态	224
第七章 化学热力学	229
7.1 热力学第一定律	229
a. 状态函数	229
b. 功	230
c. 热和焓	231
d. 热容	232
e. 反应热	233
7.2 热力学第二定律	241
a. 熵	241
b. 自由能	242
c. 平衡的条件	243
d. 吉布斯——赫姆霍兹方程	244
7.3 热力学第三定律	264

第八章 平衡 ----- 269

8.1 化学位与相平衡的条件 ----- 269

8.2 相律 ----- 270

8.3 纯物质的相平衡 ----- 272

 a. 克劳修斯——克拉贝龙方程 ----- 272

 b. 蒸发和升华 ----- 272

 c. 熔化和转化 ----- 273

8.4 溶液和相平衡 ----- 284

 a. 溶液的浓度 ----- 284

 b. 偏摩尔量 ----- 285

 c. 活度和活度系数 ----- 286

 d. 理想溶液和拉乌尔定理 ----- 286

 e. 气体的溶解和亨利定律 ----- 288

 f. 沸点升高 ----- 288

 g. 凝固点降低 ----- 289

 h. 渗透压和范特霍夫定律 ----- 289

 i. 能斯特定律 ----- 289

8.5 化学平衡 ----- 298

 a. 平衡常数 ----- 298

 b. 平衡常数随温度变化 ----- 300

 溶液 ----- 313

a. 电解	313
b. 电导	313
c. 离子淌度和迁移数	314
d. 溶度积	315
e. 离子的活度	315
8.7 电池	323
a. 电池电动势与吉布斯函数	323
b. 电动势与活度	323
c. 标准电极电位	324
d. 浓差电池	324
第九章 统计力学	329
9.1 玻兹曼分布	329
9.2 配分函数与热力学函数	333
a. 平动配分函数	333
b. 转动配分函数	334
c. 振动配分函数	335
d. 平均能量	336
e. 统计熵	336
f. 自由能	338
9.3 配分函数与平衡常数	344

第十章 反应速度论	350
-----------	-----

10·1	反应速度式	350
a.	反应速度的定义	350
b.	反应级数与速度常数	350
c.	一级反应	351
d.	二级反应	351
e.	可逆反应	351
f.	连续反应	352
g.	平行反应	353
10·2	化学缓和	358
10·3	速度常数的温度变化和基元反应的理论	362
a.	阿累尼乌斯公式	363
b.	碰撞理论	363
c.	活化络合物理论	364
10·4	反应机理	372
a.	单分子反应	372
b.	稳态处理法	373
10·5	催化反应和酶催化反应	389
第十一章 综合题		394
习题解答		314

序 言

化学这门科学，单凭听讲或阅读参考书，是不能很好地掌握，是要尽可能亲自解答各种各样的习题才能加深对这门科学的理解，得到运算技能的培养。

本书以理科化学系本科生为对象，作为物理化学习题解答的指导书为目的编写的。作为习题除包括最基本的题目外还应包括一些专题性习题。无论如何份量要高。正因为如此，在本书中收编的多数习题选自部分日本和美国一些研究生院入学考试。原先的打算是要尽可能广泛地收编物理化学习题，但现在还很难说做得很充分了，难免有意外的错误，望读者指正。本书除包括例题及其解答以外，还对物理化学的基本原理也做了简要地叙述，所以也可作为物理化学的教本或参考书使用。

本书采用SI单位制。为不习惯SI单位制的读者的方便，在第一章中简要地叙述了SI单位制，也指出了在化学中惯用的非SI单位的换算关系。考试题原不是SI单位的数据均已换算成SI单位制。又将为与这本书统一，原考试题中的基本物理化学常数、名词、符号及图表等也均已改写。

假如这本书将对读者理解物理化学有所好处，著者深感荣幸。致谢（省）

目 录

第一章 基础知识	10
1.1 国际单位制 (SI)	10
1.2 单位的换算	14
1.3 有效数字	21
1.4 单位的升称	22
第二章 量子化学	23
2.1 微粒性和波动性	23
a. 能量量子	23
b. 光电效应	24
c. 康普顿效应	24
d. 德布罗意波	25
e. 测不准原理	25
2.2 薛定谔波动方程式	30
a. 归一化条件	31
b. 与时间无关的薛定谔方程式	31
c. 物理量和算子	31
d. 物理量的期望值 (平均值)	32
e. 拉普拉斯算子	32

2.3 微扰法和变分法	46
a. 微扰法	48
b. 变分法	51
2.4 谐振子	61
第三章 原子结构	75
3.1 氢原子	75
a. 原子轨道函数	80
b. 能级	81
c. 电子自旋	81
3.2 多电子原子	92
a. 保里不相容原理	95
b. 周期律	95
c. 洪特规则	96
第四章 化学键	112
4.1 原子价键法	112
4.2 分子轨道法	126
4.3 σ 键和 π 键	131
4.4 分子轨道表记法	132
a. 同核双原子分子	132
b. 异核双原子分子	133
4.5 杂化轨道	135

4.6	键的性质	141
a.	偶极矩	142
b.	电负性	143
4.7	共振和电子的离域	146
a.	共振	146
b.	电子的离域	147
c.	休克尔(Hückel)近似	147
第五章 结构化学		157
5.1	分子的对称性	157
a.	对称要素	157
b.	对称操作	158
c.	点群	159
d.	不可约表示和特征表	163
5.2	微波谱	166
a.	双原子分子的转动	166
b.	多原子分子的转动	167
5.3	红外吸收光谱	172
a.	双原子分子的振动	172
b.	多原子分子的振动	173
c.	振动转动光谱	173
5.4	喇曼散射	173
5.5	紫外、可见吸收光谱	188

a. 富兰克—康登原理	188
b. 多原子分子的电子光谱	189
5.6. 核磁共振吸收光谱	191
a. 化学位移	192
b. 自旋、自旋偶合	193
5.7. 电子自旋共振	197
a. 超精细结构	198
5.8. 透电分散	199
a. 诱导偶极	199
b. 内部电场	200
c. 非极性分子的极化	200
d. 极性分子的极化	201
5.9. 电子射线衍射	203
第六章 气体	211
6.1 理想气体	211
6.2 气体分子运动论	212
a. 气体的压力	213
b. 根均方速率	214
c. 平均动能	214
6.3 麦克斯威—玻兹曼速率分布	215
a. 平均速率和最可几速率	216

b. 气体的隔流	219
6.4 气体的碰撞和平均自由路径	220
a. 碰撞频率	220
b. 平均自由路径	222
6.5 实际气体	223
a. 维利方程式	223
b. 范德瓦状态方程式	223
c. 临界状态	224
第七章 化学热力学	229
7.1 热力学第一定律	229
a. 状态函数	229
b. 功	230
c. 热和焓	231
d. 热容	232
e. 反应热	233
7.2 热力学第二定律	241
a. 熵	241
b. 自由能	242
c. 平衡的条件	243
d. 吉布斯——赫姆霍兹方程	244
7.3 热力学第三定律	264

第八章 平衡 ----- 269

8.1 化学位与相平衡的条件 ----- 269

8.2 相律 ----- 270

8.3 纯物质的相平衡 ----- 272

 a. 克劳修斯——克拉贝龙方程 ----- 272

 b. 蒸发和升华 ----- 272

 c. 熔化和转化 ----- 273

8.4 溶液和相平衡 ----- 284

 a. 溶液的浓度 ----- 284

 b. 偏摩尔量 ----- 285

 c. 活度和活度系数 ----- 286

 d. 理想溶液和拉乌尔定理 ----- 286

 e. 气体的溶解和亨利定律 ----- 288

 f. 沸点升高 ----- 288

 g. 凝固点降低 ----- 289

 h. 渗透压和范特霍夫定律 ----- 289

 i. 能斯特定律 ----- 289

8.5 化学平衡 ----- 298

 a. 平衡常数 ----- 298

 b. 平衡常数随温度变化 ----- 300

 溶液 ----- 313

a. 电解	313
b. 电导	313
c. 离子淌度和迁移数	314
d. 溶度积	315
e. 离子的活度	315
8.7 电池	323
a. 电池电动势与吉布斯函数	323
b. 电动势与活度	323
c. 标准电极电位	324
d. 浓差电池	324
第九章 统计力学	329
9.1 玻兹曼分布	329
9.2 配分函数与热力学函数	333
a. 平动配分函数	333
b. 转动配分函数	334
c. 振动配分函数	335
d. 平均能量	336
e. 统计熵	336
f. 自由能	338
9.3 配分函数与平衡常数	344
第十章 反应速度论	350