

● 本讲内容聚焦

● 典型例题

● 课后作业

物理化学

辅导讲案

主讲教材《物理化学》(高教·南大·第五版)

许国根 刘春叶 张剑 编

西北工业大学出版社

精品课程·名师讲堂丛书

物理化学 辅导讲案

——主讲教材《物理化学》(高教·南大·第五版)

许国根 刘春叶 张 剑 编

西北工业大学出版社

【内容简介】 本书为由南京大学编写的《物理化学》(第五版,高等教育出版社出版)的配套参考书。全书共 10 讲,每讲内容分为本讲内容聚焦、典型例题、课后作业三大部分,在附录中含有主讲教材课后习题精选详解和课程考试真题。

本书可作为高等学校物理化学专业教师和学生的参考资料,也适用于相关专业的学生考研复习使用,同时可供自学成才的学生参考。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学辅导讲案/许国根,刘春叶,张剑编. —西安:西北工业大学出版社,2009.5

(精品课程·名师讲堂丛书)

ISBN 978-7-5612-2552-3

I. 物… II. ①许…②刘…③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(2009)第 062848 号

出版发行:西北工业大学出版社

通信地址:西安市友谊西路 127 号 邮编:710072

电 话:(029)88493844 88491757

网 址:www.nwpup.com

印 刷 者:陕西丰源印务有限公司

开 本:850 mm×1 168 mm 1/32

印 张:11.375

字 数:301 千字

版 次:2009 年 5 月第 1 版 2009 年 5 月第 1 次印刷

定 价:18.00 元

前 言

物理化学教学中涉及较多的抽象概念、理论、逻辑推理、数学公式和计算,在教和学的过程中都存在一些困难。为了帮助读者完成物理化学的学习任务,满足教师在教学上的需求,我们根据高等教育出版社出版的由南京大学编写的第五版《物理化学》编写了本书。

本书以讲案的形式,按照教材的章节顺序编写。每讲均设本讲内容聚焦、典型例题和课后作业等三大部分。本讲内容聚焦主要通过对基本概念、主要内容及公式等知识的讲解,使读者能够熟练地掌握物理化学的基本内容;典型例题则对选取的一些较能反映每个知识点特点的习题进行讲解,结合附录中的习题精选详解,可以使读者提高逻辑思维能力和独立解决问题的能力,掌握解题的技巧。读者还可以通过每讲的知识结构图解理顺各个知识点之间的关系,整理自己的思路,寻找知识点的主线索,对基本知识进行理解记忆。附录中习题精选详解遴选了教材每章习题中的约 $1/2$ 题量的典型习题和有一定难度的习题进行解答,读者可通过练习巩固所学知识,然后通过考试真题检验自己的学习效果,并进行强化训练。通过本书的学习,不仅可以使读者掌握教材的内容,更为重要的是可以帮助他们全面理解和掌握物理化学课程的教学内容,这正是编写本书的目的所在。

本书第1~9讲内容由许国根编写，第10讲内容由刘春叶编写，附录由张剑编写。许国根担任了本书的统稿及主编工作。

在本书的编写过程中，得到了西北工业大学出版社的大力支持和积极帮助，在此表示诚挚的感谢。由于编者水平有限，书中难免存在错误和疏漏，敬请各位读者不吝赐教和指正。

编 者

2008年10月8日于西安

目 录

第 1 讲 气体	1
1.1 本讲内容聚焦	1
1.2 典型例题	7
1.3 课后作业	13
第 2 讲 热力学第一定律	14
2.1 本讲内容聚焦	14
2.2 典型例题	26
2.3 课后作业	31
第 3 讲 热力学第二定律	33
3.1 本讲内容聚焦	33
3.2 典型例题	42
3.3 课后作业	49
第 4 讲 多组分系统热力学及相平衡	51
4.1 本讲内容聚焦	51
4.2 典型例题	72
4.3 课后作业	83
第 5 讲 化学平衡	86
5.1 本讲内容聚焦	86
5.2 典型例题	92
5.3 课后作业	96
第 6 讲 统计热力学基础	98
6.1 本讲内容聚焦	98
6.2 典型例题	105

6.3 课后作业	109
第7讲 电化学	110
7.1 本讲内容聚焦	110
7.2 典型例题	123
7.3 课后作业	130
第8讲 化学动力学	132
8.1 本讲内容聚焦	132
8.2 典型例题	149
8.3 课后作业	156
第9讲 界面物理化学	158
9.1 本讲内容聚焦	158
9.2 典型例题	167
9.3 课后作业	170
第10讲 胶体分散系统和大分子溶液	171
10.1 本讲内容聚焦	171
10.2 典型例题	177
10.3 课后作业	179
附录	180
附录一 主讲教材课后习题精选详解	180
附录二 课程考试真题	322
附录三 课后作业和课程考试真题参考答案	330
参考文献	358

第 1 讲

气 体

本讲涵盖教材第 1 章的内容。

1.1 本讲内容聚焦



一、内容要点精讲

(一) 主要概念及术语

1. 理想气体

理想气体是指分子间无作用力,分子体积可视为零的气体。在高温低压下,任何实际气体的行为都很接近于理想气体的行为。

2. 理想气体状态方程式

理想气体状态方程式是描述平衡状态的理想气体的 p, V, T 和摩尔数 n 之间的关系式,即

$$pV = nRT \quad \text{或} \quad pV_m = RT \quad \left(V_m = \frac{V}{n} \right)$$

R 是摩尔气体常数,其值为 $8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

3. 最概然速率(v_m)、数学平均速率(v_a)和根均方速率(u)

这 3 种速率为描述三维空间中运动的气体分子速率的参数。 v_m 是指 Maxwell 速率分布曲线最高点所对应的速率; v_a 是所有分子速率的数学平均值; u 是由所有气体分子的速率的二次方值除以分子总数,得到速率二次方的平均值,然后再开方得到。3 种速率的表达式分别为

$$v_m = \left(\frac{2RT}{M} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$v_a = \left(\frac{8RT}{\pi M} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$u = \left(\frac{3RT}{M} \right)^{\frac{1}{2}}$$

式中, M 为气体的相对分子质量。

(二) 主要内容

1. 气体分子动理论

(1) 基本假定。

1) 气体是大量分子(或原子)的集合体, 气体分子的体积很小, 与容器的体积相比可忽略。

2) 气体分子作不规则的运动, 并均匀地分布在整个容器中。

3) 分子彼此碰撞以及分子与容器的碰撞是完全弹性的。

(2) 基本公式:

$$pV = \frac{1}{3}mNu^2$$

式中, m 是单个气体分子的质量, N 是容器内含有的气体分子数目。

从此公式出发, 可导出全部理想气体的定律:

1) Boyle-Marriotte(波义耳-马里奥特) 定律: $pV = \text{常数}$ 。

2) Charle-Gray - Lussac(盖·吕萨克) 定律: $\frac{V}{T} = \text{常数}$ 。

3) Avogadro(阿伏加德罗) 定律: 同温、同压、同体积的气体, 有 $N_1 = N_2$ 。

4) 状态方程式: $pV = nRT$ 或 $pV = nk_B T$ ($k_B = \frac{R}{L}$, L 是阿伏加德罗常数, k_B 称为玻兹曼常数)。

5) Dalton(道尔顿) 分压定律: $p = p_1 + p_2 + \dots$, 或 $p_i = p x_i$ ($x_i = \frac{n_i}{n_{\text{总}}}$), p_i 为分压。

6) Amagat(阿马格) 分体积定律: $V = V_1 + V_2 + \dots$ 或 $V_i = V x_i$, 式中 x_i 是摩尔分数。

7) 分子平均平动能与温度的关系: $\bar{E}_t = \frac{3}{2}k_B T$ 或 $E_{t,m} =$

$$\frac{3}{2}RT.$$

2. Maxwell(麦克斯韦)速率分布定律

速率分布是指平衡时气体分子分布在各个速率间隔中的分子数目,其公式如下:

(1) 气体在三维空间中运动。

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

(2) 气体在二维空间中运动。

$$\frac{dN}{N} = \frac{m}{kT} v \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) v dv$$

3. 气体分子能量分布定律

能量分布是指平衡时气体分子在各个能量间隔中的分子数目,其公式如下:

(1) 气体在三维空间中运动。

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

(2) 气体在二维空间中运动。

$$\frac{dN}{N} = \frac{1}{kT} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dE$$

能量超过 E' 的分子数目在总分子数中所占的比例可由下式近似给出:

$$\frac{N_{E>E'}}{N} = \exp\left(-\frac{E'}{kT}\right)$$

4. 气体分子在重力场中的分布——Boltzmann(玻兹曼)公式

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

如果用密度表示,则为

$$\rho = \rho_0 \exp\left(-\frac{mgh}{kT}\right)$$

5. 分子的碰撞频率与平均自由程

(1) 气体分子与器壁的碰撞频率。

$$z = \frac{p}{\sqrt{2\pi mkT}} \quad \text{或} \quad z' = \frac{z}{N_0} = \frac{p}{\sqrt{2\pi MRT}}$$

式中, z, z' 为单位时间里, 碰撞到单位面积器壁上的气体分子数和物质的量。

如果应用于分子隙流, 即气体分子通过小孔向外流出, z 就是隙流速度。据此测定分子的摩尔质量的公式为

$$\frac{v'_A}{v_B} = \sqrt{\frac{M_B}{M_A}}$$

(2) 同种气体分子间的碰撞频率。

$$z_{AA} = 2n^2 \pi d^2 \sqrt{\frac{RT}{M}} \quad (n = \frac{N}{V}, d \text{ 为分子的有效直径})$$

(3) 两种气体分子间的碰撞频率。

$$z_{AB} = \pi \left(\frac{N_A}{V}\right) \left(\frac{N_B}{V}\right) d_{AB}^2 \sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu}}$$

式中, $d_{AB} = \frac{d_A + d_B}{2}$, $\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$ (折合质量)。

(4) 气体分子的平均自由程。

一个分子在两次连续碰撞之间所走的路程称为自由程, 它的平均值 $\bar{l}$ 叫做平均自由程。其表达式为

$$\bar{l} = \frac{kT}{\sqrt{2}\pi d^2 p}$$

6. 实际气体

实际气体分子有一定的形状和大小, 并且分子间有作用力。

(1) 范德华 (Van der Waals) (以下简称范氏) 气体状态方程式。

$$\left(p + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = RT$$

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

式中, a, b 是气体的特性常数, 随气体不同而异。

(2) 物质的临界常数。临界温度 T_c 是物质能以液态形式存在的最高温度, 在这个温度之上, 无论加多大的压力, 气体均不能液化。

临界压力 p_c 是在临界温度 T_c 时, 使气体液化所需的最小压力。

临界体积是在 T_c, p_c 时, 物质呈现的体积。

对于范氏气体, 存在如下关系:

$$a = \frac{27}{64} \frac{R^2 T_c^2}{p_c}$$

$$b = \frac{RT_c}{8p_c}$$

$$\frac{RT_c}{p_c V_{m,c}} = \frac{8}{3} = 2.667$$

(3) 对比状态原理:

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

分别称为对比压力, 对比体积和对比温度。将它们代入状态方程式, 则有

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

该式称为对比状态方程式, 此时各物质的状态称为对比状态。实验证明, 凡是组成、结构、分子大小相近的物质能比较严格地遵守对比状态定律。当这类物质处于对比状态时, 它们的许多性质如压缩性、膨胀系数等之间具有简单的关系。

(4) 压缩因子图。压缩因子 Z 的定义为

$$Z = \frac{pV_m}{RT}$$

它表示气体压缩的难易, $Z > 1$ 表示不易压缩, $Z < 1$ 表示较易压缩。

实验证明,不同的气体在相同的对比状态下,有大致相等的压缩因子,据此可以绘制成普通适用于任何气体的压缩因子图表,用以计算高压气体的参数。

(5) 气体的液化。实际气体的液化过程可以由 $Z-p$ 曲线(见图 1-1) 和 $p-V$ 等温线(见图 1-2) 描述。

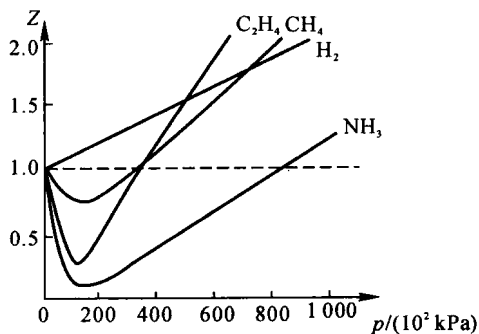


图 1-1 273 K 时几种气体的 $Z-p$ 曲线

在 $Z-p$ 曲线图中, $Z < 1$ 时表示较易压缩, $Z > 1$ 时则表示不易压缩。曲线斜率为零时的温度称为波义耳(Boyle) 温度 T_b , 即

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

当气体的温度高于 T_b 时, 气体的可压缩性小, 难以液化。

在图 1-2 中, AGFB 段与实际气体的等温线($p-V$ 曲线) 有所差别, 实际气体的 $p-V$ 曲线在此段为水平线 AB, F 点和 G 点实际上是两种过饱和情况, 图中只有 FG 段不能实现。

根据图 1-2 可以求得范氏气体的临界常数, 即

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{T_c} = 0$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2} \right)_{T_c} = 0$$

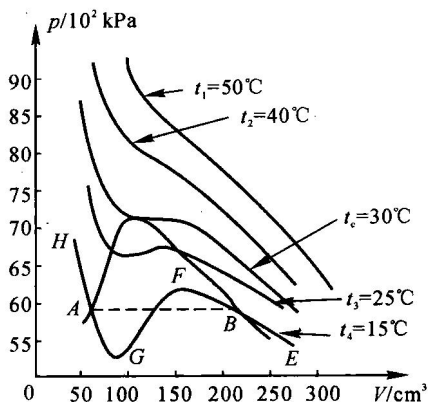


图 1-2 按范氏方程计算的 $p-V$ 曲线(CO_2 气体)



二、知识结构图解

知识结构图解见下页。



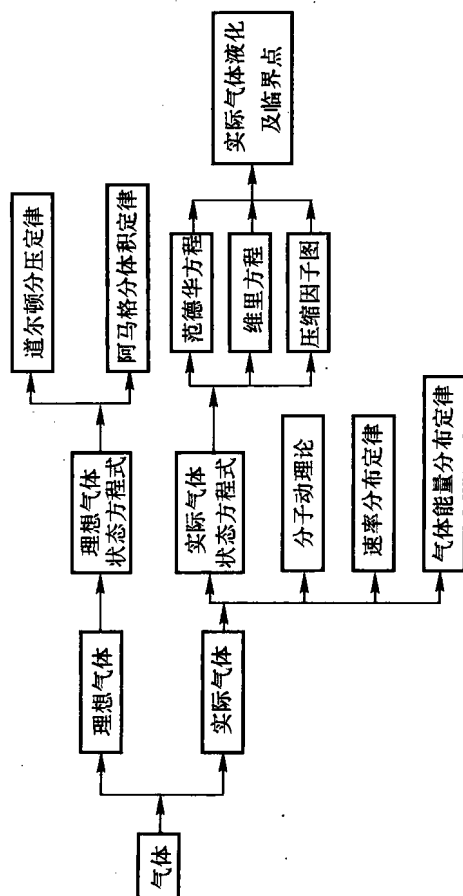
三、重点、难点点击

- (1) 掌握理想气体的概念、状态方程式。
- (2) 掌握实际气体的概念、状态方程式(范德华方程式)。
- (3) 掌握压缩因子概念、压缩因子图。

1.2 典型例题

例 1-1 32cm^3 的 CH_4 , H_2 和 N_2 的气体混合物,使之与 61ml 的 O_2 反应发生爆炸,残余气体的体积为 34.5ml ,其中 24.1ml 被烧碱液吸收,试确定混合气体中 CH_4 , H_2 和 N_2 的体积分数。

【解析】 3 种气体中只有 N_2 不与 O_2 反应,被碱液吸收的气体是 CO_2 。



解 根据题意,有

$$\begin{cases} V_{\text{CH}_4} = V_{\text{CO}_2} = 24.1 \text{ cm}^3 \\ V_{\text{H}_2} + V_{\text{N}_2} = 32 - 24.1 = 7.9 \text{ cm}^3 \\ V_{\text{N}_2} + V_{\text{O}_2} = 34.5 - 24.1 = 10.4 \text{ cm}^3 \\ V_{\text{O}_2} = 61 - 2V_{\text{CH}_4} - \frac{V_{\text{H}_2}}{2} \end{cases}$$

求得

$$\begin{cases} V_{\text{H}_2} = 6.87 \text{ cm}^3 \\ V_{\text{N}_2} = 1.03 \text{ cm}^3 \\ V_{\text{CH}_4} = 24.1 \text{ cm}^3 \end{cases}$$

则各气体的体积分数为

$$\varphi_{V, \text{CH}_4} = \frac{24.1}{32} \times 100\% = 75.3\%$$

$$\varphi_{V, \text{N}_2} = \frac{1.03}{32} \times 100\% = 3.2\%$$

$$\varphi_{V, \text{H}_2} = \frac{6.87}{32} \times 100\% = 21.5\%$$

例 1-2 用隙流法测定萘的蒸气压,结果是在 30°C , 1h 内,有 15.47mg 的萘通过面积为 $6.39 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$ 的小孔。试计算在此温度下萘的蒸气压。

【解析】 当气体分子通过面积为 S 的小孔,在 t 时间内的隙流速度 z' 为

$$z' = \frac{pSt}{\sqrt{2\pi RTM}}$$

解 由 $z' = \frac{pSt}{\sqrt{2\pi RTM}}$ 得

$$p = z' \frac{\sqrt{2\pi RTM}}{St} = \frac{m}{M} \frac{\sqrt{2\pi RTM}}{St} = \frac{m}{St} \sqrt{\frac{2\pi RT}{M}} =$$

$$\frac{15.47 \times 10^{-6}}{3600 \times 6.39 \times 10^{-4} \times 10^{-4}} \times$$

$$\sqrt{\frac{2 \times 3.14 \times 8.314 \times (30 + 273.157)}{128.16}} = 23.63 \text{ Pa}$$

例 1-3 在一个容器中,假设开始时每个分子的能量都是 $2.0 \times 10^{-21} \text{ J}$,由于互相碰撞,最后其能量分布符合 Maxwell 能量分布。

(1) 计算气体的温度。

(2) 计算能量介于 $1.98 \times 10^{-21} \sim 2.02 \times 10^{-21} \text{ J}$ 之间的分子数在总分子数中所占的百分数。

【解析】 由于能量间隔很小,可用 Maxwell 的微分式。

$$\text{解} \quad (1) T = \frac{2\bar{E}_t}{3k_B} = \frac{2 \times 2.0 \times 10^{-21}}{3 \times 1.381 \times 10^{-23}} = 96.5 \text{ K}$$

$$(2) \Delta E = (2.02 - 1.98) \times 10^{-21} \text{ J} = 0.04 \times 10^{-21} \text{ J} = 0.03 kT$$

$$\text{则} \quad \frac{\Delta N}{N} \times 100\% = 2\pi \left(\frac{1}{\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} E^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{E}{kT}} \Delta E \times 100\% =$$

$$2\pi \left(\frac{1}{\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{3}{2} kT \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{3}{2}} \Delta E \times 100\% =$$

$$2\pi \left(\frac{1}{\pi} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{3}{2} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{3}{2}} \times 0.03 \times 100\% = 0.928\%$$

例 1-4 某气体的状态方程式 $p(v_m - b) = RT$, 试推导该气体的 $\frac{dp}{dh}$ 的表示式。

【解析】 根据气体密度在重力场的分布定律推导。

解 由 $p = \rho gh$ 得

$$dp = -\rho g dh$$

$$\text{即} \quad \frac{dp}{dh} = -\rho g = -\frac{m}{V}g = -\frac{nM}{V}g =$$

$$-\frac{pV}{pb + RT} \frac{M}{V}g = -\frac{Mgp}{RT + bp}$$

例 1-5 有一电子射线在气体中进行,设电子的体积与气体分子比较可忽略不计,电子速度较气体分子速度大得多,可把气体分子看做相对静止。求证在如此条件下推算的电子在气体中的平均自由