



名师考案 丛书
MINGSHI KAOAN CONGSHU

(天大·第四版)

物理化学

考研教案

许国根 编

西北工业大学出版社



名师考案丛书

MINGSHIKAOANCONGSHU

物理化学

(高教·天大·第四版)



西北工业大学出版社

【内容简介】 本书为天津大学物理化学教研室编写的《物理化学》(第四版,高等教育出版社)教材的配套辅导书。每章内容包括知识脉络图解,重点、难点解读,课程考试、考研要点点击,典型例题及习题精选详解四个部分。书后提供了课程考试和硕士研究生入学考试的试题,供读者参考。

本书可作为本科学习物理化学课程的参考书,也可作为备考相关专业硕士研究生物理化学考试的复习资料。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学考研教案/许国根编. —西安:西北工业大学出版社,2007.7

(名师考案丛书)

ISBN 978-7-5612-2228-7

I. 物… II. 许… III. 物理化学—研究生—入学考试—教学参考资料 IV. O64

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 083015 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:陕西向阳印务有限公司

开 本:787 mm×960 mm 1/16

印 张:13.25

字 数:357 千字

版 次:2007 年 7 月第 1 版 2007 年 7 月第 1 次印刷

定 价:18.00 元



前 言

物理化学是化学(包括与化学有关的)各专业的一门重要基础课。由于物理化学理论性强,内容较抽象,因而被公认为是化学化工专业中比较难学的基础理论课程。多年的教学经验告诉我们,在学习物理化学过程中,学生对课程内容的理解、公式的应用、习题的解答等方面都有较大的困难。学习物理化学的方法很多,其中做习题是学好物理化学课程的重要环节,通过演算习题可以加深对基本概念、基本原理和基础知识的理解和掌握,提高分析问题和解决问题的能力。基于这个目的,我们根据目前教学改革的发展趋势,以高等教育出版社出版的天津大学物理化学教研室编写的《物理化学》(第四版)为蓝本,结合多年的教学实践经验,编写了本参考书。

本书按照天津大学物理化学教研室编写的《物理化学》(第四版)的章节顺序编写,每章均设4个知识板块:知识脉络图解,重点、难点解读,课程考试、考研要点点击,典型例题及习题精选详解。知识脉络图解绘出了本章知识的前后关系。重点、难点解读以较少的篇幅归纳了物理化学的精髓。课程考试、考研要点点击指出了应掌握的内容及考点。典型例题及习题精选详解归纳出解题思路与方法等。本参考书是以天津大学物理化学教研室编写的《物理化学》(第四版)为模板编写的,但对使用其他版本物理化学教材也有重要的参考价值。通过本书的学习,不仅使读者掌握教材的内容,更为主要的是帮助学生全面理解和掌握物理化学课程的教学内容,这或许让编者更感欣慰。

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

2007年3月于西安



目 录

第一部分

第1章 气体的 p, V, T 关系	1
1.1 知识脉络图解	1
1.2 重点、难点解读	1
1.3 课程考试、考研要点点击	3
1.4 典型例题及习题精选详解	3
一、典型例题	3
二、习题精选详解	4
第2章 热力学第一定律	6
2.1 知识脉络图解	6
2.2 重点、难点解读	8
2.3 课程考试、考研要点点击	12
2.4 典型例题及习题精选详解	13
一、典型例题	13
二、习题精选详解	18
第3章 热力学第二定律	23
3.1 知识脉络图解	23
3.2 重点、难点解读	23
3.3 课程考试、考研要点点击	28
3.4 典型例题及习题精选详解	29



一、典型例题	29
二、习题精选详解	34
第4章 多组分系统热力学	40
4.1 知识脉络图解	40
4.2 重点、难点解读	40
4.3 课程考试、考研要点点击	45
4.4 典型例题及习题精选详解	46
一、典型例题	46
二、习题精选详解	50
第5章 化学平衡	52
5.1 知识脉络图解	52
5.2 重点、难点解读	53
5.3 课程考试、考研要点点击	56
5.4 典型例题及习题精选详解	56
一、典型例题	56
二、习题精选详解	61
第6章 相平衡	65
6.1 知识脉络图解	65
6.2 重点、难点解读	66
6.3 课程考试、考研要点点击	71
6.4 典型例题及习题精选详解	72
一、典型例题	72
二、习题精选详解	77
第7章 电化学	84
7.1 知识脉络图解	84
7.2 重点、难点解读	84
7.3 课程考试、考研要点点击	90
7.4 典型例题及习题精选详解	90
一、典型例题	90





二、习题精选详解	97
第 8 章 量子力学基础	103
8.1 知识脉络图解	103
8.2 重点、难点解读	103
8.3 课程考试、考研要点点击	106
8.4 典型例题及习题精选详解	106
一、典型例题	106
二、习题精选详解	108
第 9 章 统计热力学初步	111
9.1 知识脉络图解	111
9.2 重点、难点解读	112
9.3 课程考试、考研要点点击	118
9.4 典型例题及习题精选详解	118
一、典型例题	118
二、习题精选详解	121
第 10 章 界面现象	124
10.1 知识脉络图解	124
10.2 重点、难点解读	124
10.3 课程考试、考研要点点击	129
10.4 典型例题及习题精选详解	129
一、典型例题	129
二、习题精选详解	133
第 11 章 化学动力学	137
11.1 知识脉络图解	137
11.2 重点、难点解读	139
11.3 课程考试、考研要点点击	145
11.4 典型例题及习题精选详解	145
一、典型例题	145
二、习题精选详解	153





第 12 章 胶体化学	164
12.1 知识脉络图解	164
12.2 重点、难点解读	165
12.3 课程考试、考研要点点击	169
12.4 典型例题及习题精选详解	170
一、典型例题	170
二、习题精选详解	171

第二部分

一、课程考试真题(一)	173
二、课程考试真题(二)	178
三、课程考试真题(三)	182
四、课程考试真题(四)	186
五、考研真题(一)	190
六、考研真题(二)	193
七、考研真题(三)	196
八、考研真题(四)	201

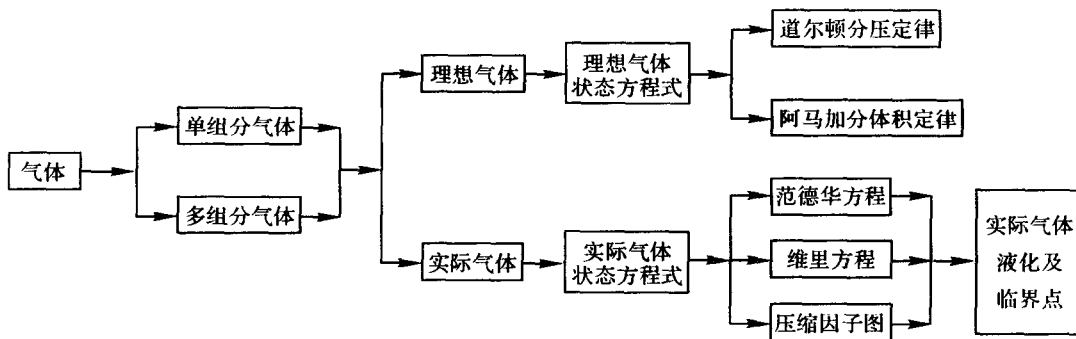


第一部分

第 1 章 气体的 p, V, T 关系

1.1

知识脉络图解



1.2

重点、难点解读

1. 理想气体

若气体的 p, V, T 在任何条件下均服从理想气体状态方程式, 即 $pV = nRT$ 时, 则这种气体称为理想气体。理想气体分子间无相互作用力, 分子本身没有体积。

理想气体客观是不存在的。低压的真实气体可近似视为理想气体。

2. 理想气体状态方程式

$$pV = nRT \quad \text{或} \quad pV_m = p(V/n) = RT$$

式中 p, V, T, n 的单位分别为 $\text{Pa}, \text{m}^3, \text{K}, \text{mol}$ 。 $V_m = V/n$ 称为气体的摩尔体积, 单位为 $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。 $R =$



8.314 J · mol⁻¹ · K⁻¹, 称为摩尔气体常数。

3. 道尔顿分压定律

$$p_B = y_B p, \quad p = \sum_B p_B$$

式中 y_B 为某气体 B 的摩尔分数, p 为总压。此式适用于任意气体。

4. 阿马加分体积定律

$$V_B^* = n_B RT/p, \quad V = \sum_B V_B^*$$

此式只适用于理想气体。

5. 范德华方程

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

或

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

式中 a 的单位为 Pa · m⁶ · mol⁻², b 的单位为 m³ · mol⁻¹, a 和 b 均为只与气体的种类有关的常数, 称为范德华常数。此式适用于最高压力为几个 MPa 的中压范围内的实际气体 p, V, n, T 的相互计算。

6. 维里方程

$$pV_m = \left(1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \frac{D}{V_m^3} + \cdots\right)RT$$

及

$$pV_m = RT(1 + B'p + C'p^2 + D'p^3 + \cdots)$$

式中, $B, C, D, \cdots$ 及 $B', C', D', \cdots$ 分别称为第二、第三、第四, …… 维里系数, 它们只与气体种类、温度有关。此式适用的最高压力为 1 ~ 2 MPa。

7. 压缩因子 Z

$$Z = \frac{pV_m}{RT} \quad \text{或} \quad Z = \frac{pV}{nRT}$$

理想气体的 Z 值恒为 1, 不同的真实气体即使在相同的 T, p 条件下, 因偏离理想行为程度不同, Z 值也不相同。

设

$$p_r = \frac{p}{p_c}, \quad V_r = \frac{V}{V_c}, \quad T_r = \frac{T}{T_c}$$

式中 p_r 为对比压力, V_r 为对比体积, T_r 为对比温度, p_c, V_c, T_c 分别为实际气体能够液化所允许的压力、体积和温度(即临界参数)。则

$$Z = \frac{p_c V_c}{RT_c} \frac{p_r V_r}{T_r} = f(p_r, T_r)$$

利用上式, 即可绘制压缩因子图, 它描述了压缩因子随对比压力和对比温度变化的函数关系。利用它可求得某真实气体的 p, V, T 关系, 但误差较大。

8. 真实气体的液化及临界点

在一定的条件下, 真实气体可以被液化。气体能够液化时允许的 p, V, T 参数称为临界参数, 分别记为 p_c, V_c 和 T_c 。由这三个参数决定的真实气体的 $p-V_m$ 恒温图上的点称为临界点。

在临界点物质的饱和蒸气压与饱和液体摩尔体积相等, 并且





$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial p}{\partial V_m}\right)_t &= 0 \\ \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V_m^2}\right)_t &= 0 \end{aligned} \right\} \text{ 在 } p = p_c, t = t_c \text{ 处}$$

1.3 课程考试、考研要点点击

课程考试要点

本章主要考查有关气体的基本概念。

- (1) 理想气体模型要点。
- (2) 真实气体模型要点。

考研要点

本章考研题型主要是填空题和选择题。

- (1) 掌握理想气体概念。
- (2) 掌握利用理想气体状态方程式或实际气体方程求解气体的 p, V, T 等参数。

1.4 典型例题及习题精选详解

一、典型例题

例 1-1 填空题

- (1) 理想气体, 在恒温下, 摩尔体积随压力的变化率 $\left(\frac{\partial V_m}{\partial p}\right)_T = (\quad)$ 。
- (2) 一定量的范氏气体, 在恒容条件下, 压力随温度的变化率 $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = (\quad)$ 。
- (3) 理想气体在微观上的特征是 $(\quad)$ 。
- (4) 在临界状态下, 任何真实气体在宏观上的特征是 $(\quad)$ 。
- (5) 在 n, T 一定的条件下, 任何种类的气体, 当压力趋近于零时, 则

$$\lim_{p \rightarrow 0} (pV) = (\quad)$$

解 (1)
$$\left(\frac{\partial V_m}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial \left(\frac{RT}{p}\right)}{\partial p}\right)_T = -\frac{RT}{p^2}$$

(2)
$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial \left(\frac{nRT}{V-nb} - \frac{an^2}{V^2}\right)}{\partial T}\right)_V = \frac{nR}{V-nb}$$

- (3) 分子间无作用力; 分子本身不占体积





(4) 气相和液相间的相界面消失

$$(5) \lim_{p \rightarrow 0} (pV) = nRT$$

例 1-2 选择题

(1) 在一定的 T, p 下 (假设高于波意耳温度 T_B), V_m (真实气体) () V_m (理想气体)。

(2) 在 n, T, V 都为一定值的条件下, p (范氏气体) () p (理想气体)。

(3) 已知 $A(g)$ 和 $B(g)$ 的临界温度之间的关系为 $T_c(A) > T_c(B)$; 临界压力的关系为 $p_c(A) < p_c(B)$, 则 A, B 气体的范氏常数 a 和 b 之间的关系为 $a(A)$ () $a(B)$; $b(A)$ () $b(B)$ 。

A. $>$ B. $=$ C. $<$ D. 不能确定

解 (1) V_m (真实气体) $>$ V_m (理想气体)

(2) p (范氏气体) $>$ p (理想气体)

(3) $a(A) > a(B), b(A) > b(B)$

评注 解此类题目时, 一定要深刻理解各种概念。

例 1-3 理想气体模型的基本假设是什么? 什么情况下真实气体和理想气体性质接近? 增加压力真实气体就可以液化, 这种说法对吗, 为什么?

解 理想气体模型的基本假设: ① 分子本身没有体积; ② 分子间没有相互作用力。

在体系压力极低或体积极大的情况下, 真实气体可视为理想气体。

真实气体液化时液化温度低于临界温度; 否则温度太高, 由于热运动而使气体不易被液化。

二、习题精选详解

1-1 物质的体膨胀系数及等温压缩率的定义如下:

$$\alpha_V = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p / V, \quad \kappa_T = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$$

试导出理想气体的 α_V, κ_T 与压力、温度的关系。

解

$$\alpha_V = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial \frac{nRT}{p}}{\partial T} \right)_p = \frac{nR}{pV} = \frac{1}{T}$$

$$\kappa_T = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial \frac{nRT}{p}}{\partial p} \right)_T = \frac{nRT}{p^2 V} = \frac{pV}{p^2 V} = \frac{1}{p}$$

评注 要能根据气体状态方程式, 求解各种条件下的偏微分。

1-2 两个体积均为 V 的玻璃泡之间用细管相连接, 玻璃泡内密封着标准状况下的空气, 若将其中一个玻璃泡加热到 100°C , 另一个仍维持 0°C , 忽略细管中的气体体积, 试求玻璃泡内空气的压力。

解 设空气的压力为 p_2 , 则

整个系统内空气的量 n 为

$$n = \frac{p_1 V \times 2}{RT_1} = \frac{p_2 V}{RT_1} + \frac{p_2 V}{RT_2}$$

则 p_2 为

$$p_2 = \frac{2p_1 T_2}{T_1 + T_2} = \frac{2 \times 101.325 \times 373.15}{273.15 + 373.15} = 117.003 \text{ kPa}$$

评注 计算体系的 p, V, T 关系, 主要依据气体状态方程式。根据体系始态、终态及变化的 p, V, T 情况,





可求出所要求的参数。

1-3 试由波意耳温度 T_B 的定义式,证明范德华气体的 T_B 可表示为

$$T_B = \frac{a}{bR}$$

式中 a, b 为范德华常数。

解 根据波意耳温度的定义,有

$$\lim_{p \rightarrow 0} \left\{ \frac{\partial(pV)}{\partial p} \right\}_{T_B} = 0$$

根据范氏方程,有

$$\begin{aligned} \left\{ \frac{\partial(pV_m)}{\partial p} \right\}_{T_B} &= \left\{ \frac{\partial \left[\frac{RTV_m}{V_m - b} - \frac{a}{V_m} \right]}{\partial p} \right\}_{T_B} = \frac{RT_B}{V_m - b} \left(\frac{\partial V_m}{\partial p} \right)_{T_B} - \frac{RT_B V_m}{(V_m - b)^2} \left(\frac{\partial V_m}{\partial p} \right)_{T_B} + \frac{a}{V_m^2} \left(\frac{\partial V_m}{\partial p} \right)_{T_B} = \\ &\left\{ \frac{RT_B}{V_m - b} - \frac{RT_B V_m}{(V_m - b)^2} + \frac{a}{V_m^2} \right\} \left(\frac{\partial V_m}{\partial p} \right)_{T_B} \end{aligned}$$

因为 $\left(\frac{\partial V_m}{\partial p} \right)_{T_B} \neq 0$, 所以

$$\frac{RT_B}{V_m - b} - \frac{RT_B V_m}{(V_m - b)^2} + \frac{a}{V_m^2} = 0$$

可求得

$$T_B = \frac{a \times (V_m - b)^2}{bRV_m^2}$$

因为当 $p \rightarrow 0$ 时, $V_m \rightarrow \infty, (V_m - b)^2 = V_m^2$, 所以

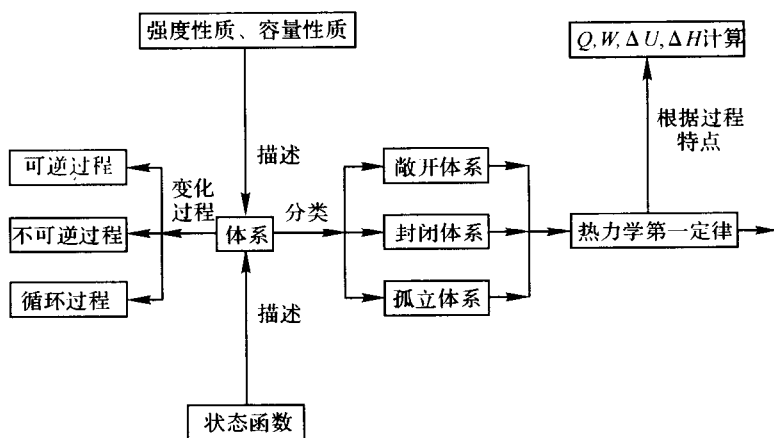
$$T_B = \frac{a}{bR}$$

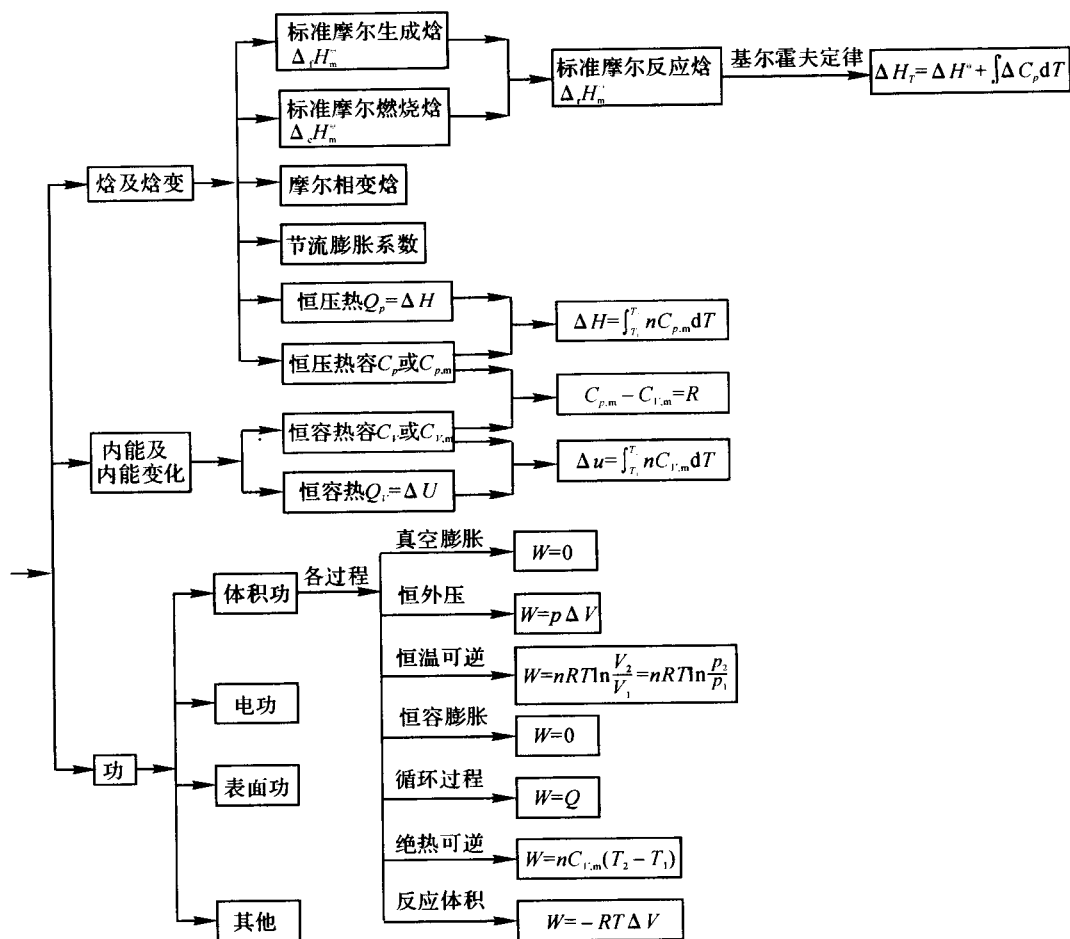


第 2 章 热力学第一定律

2.1

知识脉络图解







2.2

重点、难点解读

1. 热力学基本概念

(1) 体系和环境。被研究的对象称为体系,也叫物系。与体系密切相关的其余部分叫环境或外界。体系与环境间有实在的物理界面,有时则以理想的范围作为界面。体系可分为三类:

- 1) 敞开体系。体系与环境间既有物质交换又有能量交换。
- 2) 封闭体系。体系与环境间只有能量交换而没有物质的交换。
- 3) 隔离(或孤立)体系。体系与环境间既无物质的交换,也无能量的交换。

(2) 体系性质。在热力学中,不考虑体系内的微观结构,而是将体系所含大量的质点作为整体来考虑,以研究其表现出来的许多宏观性质如压力、温度、体积、组成、表面张力等,简称性质。它可以分为两大类:

1) 容量性质(广度性质)。这种性质的数值与体系中物质的数量成正比,例如质量、体积、能量等。在一定条件下,容量性质的数值具有加和性。

2) 强度性质。这种性质的数值与体系中物质的数量无关,例如密度、温度、压力等。强度性质的数值不具有加和性。

体系的某一容量性质除以体系的总数量(或总质量)就变成强度性质。

(3) 状态和状态函数。热力学用体系所有的性质来描述体系的状态,所以体系的状态是体系所有性质的综合。当一个体系的各种性质都确定以后,体系就有完全确定的状态;反之,当体系状态确定之后,各性质就有完全确定的数值。由于性质和状态间的这种单值对应关系,故体系的性质又称为状态函数。

(4) 过程与途径。体系状态发生的任何变化称为过程。体系状态的变化的具体步骤称为途径。热力学中常遇到的一些变化过程有恒温过程、恒压过程、绝热过程和循环过程等。

(5) 热和功。热和功是体系在状态发生变化的过程中与环境交换的两种不同形式的能量。在 SI 制中单位为焦耳(J)。

体系与环境间因温度差而交换的能量称为热,以符号 Q 表示。热不仅与体系的始、终态有关,而且与变化过程的具体途径有关,它不是状态函数。

除热之外,在体系与环境之间其他各种形式被传递的能量称为功,以符号 W 表示。与热一样,功不是状态函数。常见的功有体积功、电功和表面功等。

体积功是指体系的体积发生改变时与环境交换的功,它的计算式为

$$\text{体积功} = \text{外压力} \times \text{体积变化}$$

(6) 可逆过程和不可逆过程。凡能循原过程的逆过程使体系与环境同时而复原者称为可逆过程。无摩擦阻力的准静态过程就是可逆过程。可逆过程中体系的状态无限接近平衡态,过程进行的推动力无限小,变化的速度无限缓慢。

(7) 内能。内能是体系的总能量,包括体系内质点的动能、位能、电子运动能、原子核能等,用符号 U 表示。

内能是状态函数,其值只决定于始、终态,与途径无关。对于单相纯物质的封闭体系而言,只要确定两个性质,体系的状态就随之而定,因而其内能也应具有定值,若以 T, V 作为独立变量,则

$$U = f(T, V)$$





当体系发生微小变化时,内能的变化为

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

2. 热力学第一定律

热力学第一定律即能量守恒定律。封闭体系的热力学第一定律的数学表达式为

$$\Delta U = Q - W$$

或

$$dU = \delta Q - \delta W$$

规定系统吸热为正,放热为负。系统得功为正,对环境做功为负。上式适用于封闭系统的一切过程。

对于理想气体,内能 U 可表示为

$$U = f(T)$$

3. 恒容热(Q_V)、恒压热(Q_p)与焓(H)

恒容热(Q_V):体系在一个恒容且无非体积功的过程中与环境交换的热,即

$$Q_V = \Delta U$$

$$\delta Q_V = dU$$

恒压热(Q_p):体系在一个恒压且无非体积功的过程中与环境交换的热,即

$$Q_p = (U_2 + p_2 V_2) - (U_1 + p_1 V_1)$$

焓(H):定义 $H = U + pV$,称 H 为焓,则

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H$$

或

$$\delta Q_p = dH$$

焓是状态函数,具有能量的单位,是体系的容量性质。它的绝对值不能确定。

4. 定容热容(C_V)与定压热容(C_p)

定容热容(C_V):一定量的物质在恒容、非体积功为零以及在没有化学变化及相变化的条件下,温度升高 1 K 所吸收的热量。若物质的量是 1 mol,则称摩尔定容热容,以符号 $C_{V,m}$ 表示,其单位为 $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$,可表示为

$$C_{V,m} = -\frac{\Delta Q_V}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \quad (\text{封闭体系,恒容, } W_{\neq} = 0)$$

实际测定物质的 $C_{V,m}$ 随温度的变化而变化,所以它是温度的函数,则

$$C_{V,m} = f(T)$$

而

$$Q_V = \Delta U = \int_{T_1}^{T_2} n C_{V,m} dT$$

此式适用于理想气体单质中 p, V, T 变化的一切过程。

定压热容(C_p):一定量的物质在恒压、非体积功为零以及在没有化学变化及相变化的条件下,温度升高 1 K 所吸收的热量。若物质的量是 1 mol,则称摩尔定压热容,以符号 $C_{p,m}$ 表示,其单位为 $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$,可表示为

$$C_{p,m} = -\frac{\Delta Q_p}{dT} = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \quad (\text{封闭体系,恒压, } W_{\neq} = 0)$$

