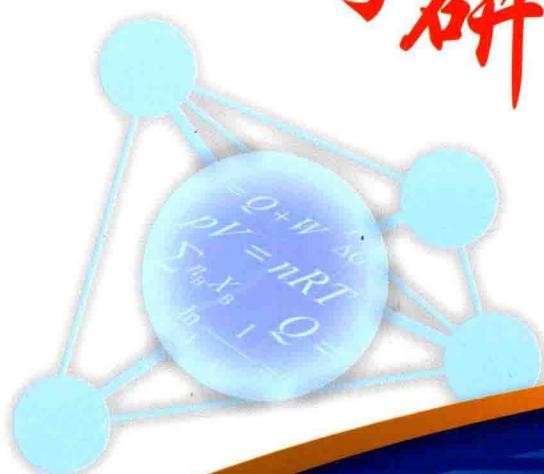




# 傅献彩《物理化学》

## 考研 考点精讲



◎主编 思如

名师主笔 紧扣考试要点

双色印刷 重点难点突出

内容详尽 考点系统全面

配套视频 轻松免费学习



重难考点 深度解读  
盗版复印均无法使用

荐组合：傅献彩《物理化学》考研考点精讲 + 傅献彩《物理化学》考研名校真题和经典试题详解

比“物理化学”经典教材更具应试针对性

根据傅献彩《物理化学》（第五版）编写



中国出版集团

世界图书出版公司

学府考研专业课经典教材系列



学府考研

中国最严格考研辅导品牌

# 傅献彩《物理化学》

## 考研 考点精讲

◎主编 思如



中国出版集团

世界图书出版公司

西安 北京 上海 广州

## 图书在版编目 (CIP) 数据

傅献彩《物理化学》考研考点精讲 / 思如主编. —西安：  
世界图书出版西安有限公司，2016.9

学府考研专业课经典教材系列

ISBN 978 - 7 - 5192 - 1731 - 0

I. ①傅… II. ①思… III. ①物理化学—研究生—入学考  
试—自学参考资料 IV. ①064

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2016) 第 229169 号

## 傅献彩《物理化学》考研考点精讲

主 编 思 如

责任编辑 陈宇彤

出版发行 世界图书出版西安有限公司

地 址 西安市北大街 85 号

邮 编 710003

电 话 029 - 87233647 (市场营销部)

029 - 87234767 (总编室)

传 真 029 - 87279675

经 销 全国各地新华书店

印 刷 西安东江印务有限公司

成品尺寸 787mm × 1092mm 1/16

印 张 23

字 数 450 千字

版 次 2016 年 9 月第 1 版 2016 年 9 月第 1 次印刷

书 号 ISBN 978 - 7 - 5192 - 1731 - 0

定 价 59.80 元

☆如印装错误, 请寄回本公司更换☆

# Preface 前言

物理化学是化学（包括与化学有关的）各专业的一门重要的基础课程。它研究的是各类物理化学过程所遵循的普遍性的规律，掌握这些规律，对其他相关课程的学习有很大的帮助。所以物理化学历来受到各相关专业的教师及学生的重视，且是硕士研究生入学考试的一门重要课程。

本书是以南京大学傅献彩等编著的第五版《物理化学》（上、下册）为蓝本，参考了目前国内外常用的物理化学教材及教辅资料，并总结了浙江大学、南开大学、中国科学技术大学、北京化工大学、陕西师范大学等多所高校的考研大纲，是与原教材匹配的辅助教材。

本书共分为 14 章，每章均分为以下 4 个部分：

1. 考情分析：该部分包含 4 个栏目，以章为单位进行总体的分析与概述。

（1）**考试概况**：根据教材、研究生入学考试大纲和历年考题，分析各章在考试中所占比例、题型等，引导学生宏观把控学习的方向；

（2）**命题规律**：参考历年各高校的考研真题，分析并总结各章中的知识点在历年考研试题中的考查形式，分析各知识点的命题规律；

（3）**考点清单**：将各章的知识点逐一列出，让学生在复习过程中快速了解各章的复习要点，达到事半功倍的效果；

（4）**复习建议**：分析总结各章知识的复习方法，指导读者全面复习各知识点。

2. 考点精要：将各章的知识点按照一般考点和重要考点进行划分，对每个知识点进行详细的概念辨析和原理阐释。其中，重要考点给出复习思路和大量的例题，同时每道例题都尽可能给出最为详细的解题过程，这样不仅能够加深考生对考点的记忆，同时也避免考生在高度紧张的复习过程中，因查找一些记忆模糊的知识或原理，耗费大量时间而影响学习效率。

最后，对部分典型例题给出技巧点拨或思路拓展，帮助学生达到举一反三的复习效果。

3. 易错辨析：作者结合多年教学的实践经验，通过对解题过程中易出现的思维误区和疑难疏漏的分析指正，进一步深化读者对知识的认识和理解。

4. 习题精讲：本书中的习题大部分精选于原教材中的课后习题，完全能满足考生的复习需求。

本书既可供学习物理化学和准备参加硕士研究生入学考试的学生使用，也可供讲授物理化学这门课程的教师使用。编写过程中，我们力求准确，但由于自身水平有限，考虑不周，难免书中会有不当或错误之处，敬请读者批评指正。

编 者

2016年7月

# C 目录

---

## contents

|             |    |
|-------------|----|
| 第一章 气体      | 1  |
| 考情分析        | 1  |
| 考点精要        | 2  |
| 易错辨析        | 20 |
| 习题精讲        | 21 |
| 第二章 热力学第一定律 | 25 |
| 考情分析        | 25 |
| 考点精要        | 27 |
| 易错辨析        | 49 |
| 习题精讲        | 54 |
| 第三章 热力学第二定律 | 61 |
| 考情分析        | 61 |
| 考点精要        | 63 |
| 易错辨析        | 80 |
| 习题精讲        | 85 |

|                       |     |
|-----------------------|-----|
| 第四章 多组分系统热力学及其在溶液中的应用 | 91  |
| 考情分析                  | 91  |
| 考点精要                  | 92  |
| 易错辨析                  | 112 |
| 习题精讲                  | 115 |
| 第五章 相平衡               | 119 |
| 考情分析                  | 119 |
| 考点精要                  | 120 |
| 易错辨析                  | 145 |
| 习题精讲                  | 148 |
| 第六章 化学平衡              | 155 |
| 考情分析                  | 155 |
| 考点精要                  | 156 |
| 易错辨析                  | 172 |
| 习题精讲                  | 174 |
| 第七章 统计热力学基础           | 185 |
| 考情分析                  | 185 |
| 考点精要                  | 186 |
| 易错辨析                  | 201 |
| 习题精讲                  | 203 |

|                  |     |
|------------------|-----|
| 第八章 电解质溶液        | 209 |
| 考情分析             | 209 |
| 考点精要             | 210 |
| 易错辨析             | 225 |
| 习题精讲             | 227 |
| 第九章 可逆电池的电动势及其应用 | 235 |
| 考情分析             | 235 |
| 考点精要             | 236 |
| 易错辨析             | 251 |
| 习题精讲             | 255 |
| 第十章 电解与极化作用      | 265 |
| 考情分析             | 265 |
| 考点精要             | 266 |
| 易错辨析             | 278 |
| 习题精讲             | 280 |
| 第十一章 化学动力学基础（一）  | 285 |
| 考情分析             | 285 |
| 考点精要             | 286 |
| 易错辨析             | 298 |
| 习题精讲             | 305 |

|                   |     |
|-------------------|-----|
| 第十二章 化学动力学基础（二）   | 309 |
| 考情分析              | 309 |
| 考点精要              | 310 |
| 易错辨析              | 324 |
| 习题精讲              | 325 |
| 第十三章 表面物理化学       | 331 |
| 考情分析              | 331 |
| 考点精要              | 332 |
| 习题精讲              | 343 |
| 第十四章 胶体分散系统和大分子溶液 | 345 |
| 考情分析              | 345 |
| 考点精要              | 346 |
| 易错辨析              | 356 |
| 习题精讲              | 356 |

# 第一章 气体

## 考情分析

### 考试概况

第一章作为知识铺垫章节，旨在帮助考生复习基础物理化学知识。本章在考研试题中所占的比例一般在5%~10%，知识点贯穿上下册，表现在后续很多章节是以气体作为讨论对象或者先讨论气体再过度到其他体系。

### 命题规律

在往年的考研试题中，本章题型以填空题和选择题为主，很少有计算题。本章内容在各高校的考研试题中一般不作为单独知识点进行考查，而多与其他章节如热力学第一定律、热力学第二定律、化学平衡等章节的知识点结合。本章主要考查理想气体概念及模型和理想气体或实际气体状态方程的相关计算这两个知识点。对于理想气体的概念及模型，要求考生能够掌握气体分子运动公式对几个经验定律的说明、分子速率的三个统计平均值与平均自由程的计算；对于理想气体或实际气体状态方程的相关计算，要求考生熟练掌握理想气体状态方程及范德华方程式，灵活结合其他章节内容，求解气体 $p$ 、 $V$ 、 $T$ 等参数。

本章常涉及计算题的知识点有：

- (1) 理想气体状态方程的计算
- (2) 最概然速率、数学平均速率与根均方速率的相关计算
- (3) 分子的碰撞速率与平均自由程的相关计算
- (4) 范德华方程的相关计算
- (5) 压缩因子的相关计算

### 考点清单

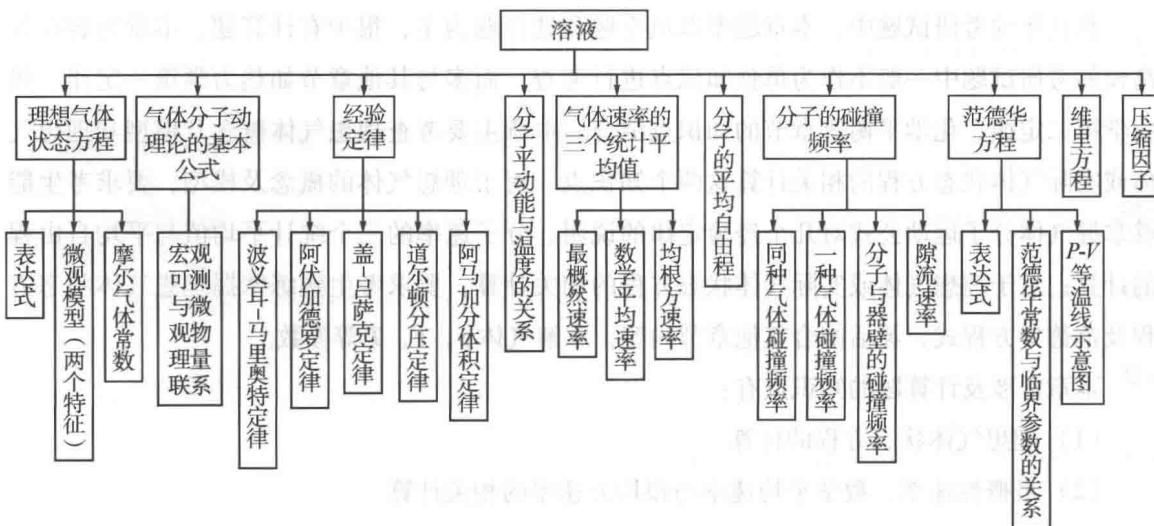
1. 理想气体状态方程
2. 气体分子动理论的基本公式
3. 气体运动公式对几个经验定律的说明
4. 分子平均平动能与温度的关系
5. 分子速率的三个统计平均值

6. 分子的平均自由程
7. 分子的碰撞频率
8. 范德华（实际气体）方程
9. 临界参数
10. 对比状态和对比状态方程
11. 维里方程
12. 压缩因子

### 复习建议

本章作为学习后续章节的基础，想要做到以“不变应万变”，取得满意的分数，则要求考生：细致理解基本概念；熟练使用理想气体的状态方程；知道摩尔气体常数的数值和单位；掌握实际气体与理想气体的差别；能够使用压缩因子图；了解对实际气体的计算。

可运用以下框架图将各部分知识点串联起来记忆：



## 考 点 精 要

### 考点 1 理想气体状态方程 (重要)

理想气体状态方程的表达式

$$pV = nRT \text{ 或 } pV_m = RT$$



扫一扫，看视频

此公式可以用来计算  $p$ ,  $V$ ,  $T$ ,  $n$  各量中的任一项，还可以求算气体密度和相对分子量。下面两个变形式较常用：

$$pV = \frac{m}{M} MRT \text{ 和 } pM = \rho RT$$

公式的使用条件：理想气体；近似地适用于低压下的真实气体。

### 复习思路

- (1) 理想气体的微观模型（两个特征）：①理想气体分子间无作用力；②分子本身不占体积，是一切真实气体压力趋近于0时的极限；
- (2) 对于一定量的理想气体， $pVT$  中有一个不独立，所以  $p$  可叙述为：将物质的量为  $n$  的理想气体置于一个温度为  $T$ ，体积为  $V$  的容器中，气体所具有的压力；
- (3) 低压实际气体可近似当做理想气体；
- (4) 摩尔气体常数  $R = \frac{pV_m}{T} = 8.3145 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ， $V_m$  为气体摩尔体积，使用时注意摩尔气体常数单位。

**【例 1】**用管道输送天然气，当输送压力为 200 kPa，温度为 25 °C 时，管道内天然气的密度为多少？假设天然气可看作是纯甲烷。

**【解析】**  $M_{\text{甲烷}} = 16.04 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\rho = \frac{pM}{RT} = \frac{200 \times 10^3 \times 16.04 \times 10^{-3}}{8.315 \times (25 + 273.15)} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} = 1.294 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

### 技巧点拨

这是一道典型的考查理想气体状态方程的试题，根据变形式可轻松得出答案。要求考生熟悉理想气体状态方程表达式及其变形式，注意各物理量的单位。

**【例 2】**两个容器相同的玻璃球中装有氮气，玻璃球之间用毛细管连接。将两个玻璃球都浸在 100 °C 的沸水中，球内的气体压力为 50 kPa。若设法将其中一个球浸在冰水混合物中保持 0 °C，另一个仍然浸在沸水中保持 100 °C，求瓶内的气体压力（毛细管的体积忽略不计，氮气看作理想气体）。

**【解析】**  $n = n_1 + n_2$

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

则有

$$\frac{2p_1}{T_1} = p_2 \left( \frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_2} \right) = p_2 \frac{T_1 + T_2}{T_1 T_2}$$

$$p_2 = \frac{T_2}{T_1 + T_2} 2p_1 = \frac{(0 + 273)}{(100 + 273) + (0 + 273)} \times 2 \times 50 \text{ kPa} = 42.3 \text{ kPa}$$

### 技巧点拨

本题是一道典型的考查气体  $pVT$  这一基础关系的试题。在解题过程中只要抓住定量关系，即明白什么量不变，再根据气体  $pVT$  关系解出答案。

【例3】(1) 在 0 ℃ 及 101.325 kPa 下, 纯干空气的密度为  $1.293 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , 试求空气的表观摩尔质量;

(2) 在室温下, 某氮气钢瓶内的压力为 538 kPa, 若放出压力为 100 kPa 的氮气  $160 \text{ dm}^3$ , 钢瓶内的压力降为 132 kPa, 试估计钢瓶的体积。设气体近似作为理想气体处理。

【解析】(1)  $pV = nRT = \frac{m}{M}RT = \frac{\rho V}{M}RT$

$$M = \frac{\rho RT}{p} = \frac{1.293 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 273 \text{ K}}{101.325 \text{ Pa}} = 29.0 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(2) 根据 Dalton 分压定律, 在相同体积, 相同压力条件下, 可得

$$p_{\text{总}} = p_{\text{前}} + p_{\text{后}}$$

则

$$p_1 = p_{\text{前}} = p_{\text{总}} - p_{\text{后}} = 538 \text{ kPa} - 132 \text{ kPa} = 406 \text{ kPa}$$

根据理想气体状态方程, 在相同温度条件下, 可得

$$p_1 V_1 = p_2 V_2$$

则

$$V_1 = \frac{p_2 V_2}{p_1} = \frac{100 \text{ kPa} \times 160 \text{ dm}^3}{406 \text{ kPa}} = 39.4 \text{ dm}^3$$

因此钢瓶的体积为  $39.4 \text{ dm}^3$ 。

### 技巧点拨

对于第一个问题, 只要熟练掌握理想气体状态方程及其变形式便可轻松求解, 但在求解过程一定要注意各物理量的单位。在分析类似第二个问题的题目时, 一定不要找变量, 而要找不变量, 再通过不变量得出各物理量之间的关系。

【例4】两个体积相同的烧瓶中间用玻璃管相通, 通入 0.7 mol 氮气后, 使整个系统密封。开始时, 两瓶的温度相同, 都是 300 K, 压力为 50 kPa, 今若将一个烧瓶浸入 400 K 的油浴内, 另一个烧瓶的温度保持不变, 试计算两瓶中各有氮气的物质的量和温度为 400 K 的烧瓶中气体的压力。

【解析】(1) 因为两瓶相通, 所以两烧瓶体积相同, 对应的压力也相等。即

$$p_1 = p_2, \quad \frac{n_1 RT_1}{V} = \frac{n_2 RT_2}{V}$$

$$n_1 T_1 = n_2 T_2 = (0.7 \text{ mol} - n_1) T_2$$

$$n_1 \times 400 \text{ K} = (0.7 \text{ mol} - n_1) \times 300 \text{ K}$$

可得

$$n_1 = 0.3 \text{ mol}, \quad n_2 = 0.4 \text{ mol}$$

(2) 因为将 0.7 mol 氮气通入两体积相同的烧瓶中, 故两烧瓶中均有  $0.7 \text{ mol} / 2 = 0.35 \text{ mol}$  的氮气, 根据理想气体状态方程, 烧瓶的体积为

$$V = \frac{nRT}{p} = \frac{0.35 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 300 \text{ K}}{50 \times 10^3 \text{ Pa}} = 17.5 \times 10^{-3} \text{ m}^3$$

400 K 的烧瓶中气体的压力

$$p = \frac{n_1 RT_1}{V} = \frac{0.3 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 400 \text{ K}}{17.5 \times 10^{-3} \text{ m}^3} = 5.7 \times 10^4 \text{ Pa}$$

### 技巧点拨

本题的关键在于理解题意中的“两个体积相同的烧瓶中间用玻璃管相通”的引申含义, 即这句话意味着两瓶的压力相同。在温度一定的情况下, 通入的气体可平均分给每一个烧瓶。

## 考点 2 气体分子动理论的基本公式 (一般)

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

### 复习思路

将宏观可测量 ( $p, V$ ) 和微观物理量 ( $m, u$ ) 联系在一起。

**【例 1】** 判断正误: 气体的压力是在单位时间内撞击在单位表面积上的分子所发生的动量的变化。

**【解析】** 根据气体分子动理论, 气体的压力是大量气体分子不断撞击容器器壁的统计效应, 平均起来等于单位时间内撞击在单位器壁表面上的分子所发生的动量的变化。

**【答案】** 正确

## 考点 3 气体运动公式对几个经验定律的说明 (重要)

波义耳 - 马利奥特 (Boyle - Mariotte) 定律: 定温下, 一定量的气体, 其体积与压力成反比。

盖 · 吕萨克 (Gay Lussac) 定律: 对定量的气体, 在定压下, 体积和  $T$  成正比。



扫一扫, 看视频

阿伏加德罗 (Avogadro) 定律: 同温同压下, 同体积的各种气体所含有的分子个数相同。

道尔顿 (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。(分压: 在同一温度下, 各种气体单独存在, 并占有与混合气体相同体积时所具有的压力。)

$$p = p_1 + p_2 + \cdots = (n_1 + n_2 + \cdots) RT/V$$

此公式只适用于理想气体混合系统或近似地适用于低压真实气体混合系统。

阿马格 (Amagat) 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。(分体积: 在相同温度  $T$ , 相同总压  $p$ , 各种气体单独存在时所占有的体积)

$$V = V_1 + V_2 + \cdots = (n_1 + n_2 + \cdots) RT/p$$



- (1) 注意各经验定律适用条件;
- (2) 道尔顿分压定律也是后续统计热力学、多组分热力学以及相平衡中涉及的知识点, 需要熟悉定律形式;
- (3) 由道尔顿分压定律和阿马格分体积定律可得

$$\frac{p_B}{p} = \frac{V_B}{V} = \frac{n_B}{n} = \gamma_B$$

两者关系为

$$\frac{p_B}{p} = \frac{V_B}{V} = \frac{n_B}{n}, \quad \frac{p_B}{p_C} = \frac{V_B}{V_C} = \frac{n_B}{n_C} = \frac{\gamma_B}{\gamma_C}$$

注意:  $p_B V = n_B RT$ ,  $p V = n RT$ , 但是  $p_B V_B \neq n_B RT$ ;

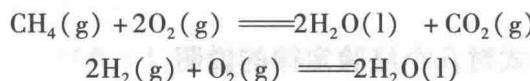
- (4) 理想气体混合物分压的计算

$$p_B = \gamma_B p = \frac{n_B}{N} = \frac{n_B RT}{p}$$

$$p = \sum_B p_B$$

**【例 1】**使 32 mL 的 CH<sub>4</sub>、H<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub> 的气体混合物与 61 mL 的 O<sub>2</sub>充分燃烧, 残余气体的体积为 34.5 mL, 其中 24.1 mL 被烧碱溶液吸收, 试确定混合气体中 CH<sub>4</sub>、H<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub> 的体积分数(所有体积都在相同室温和压力条件下测得)。

**【解析】**CH<sub>4</sub>、H<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub> 的反应式分别为



设混合气体中各气体的体积为  $V_{\text{CH}_4}$ ,  $V_{\text{H}_2}$ ,  $V_{\text{N}_2}$ 。

由题意得

$$V_{\text{CH}_4} + V_{\text{H}_2} + V_{\text{N}_2} = 32 \text{ mL}$$

$$V_{\text{CH}_4} = V_{\text{CO}_2} = 24.1 \text{ mL}$$

$$\text{则 } V_{\text{H}_2} + V_{\text{N}_2} = 7.9 \text{ mL} \quad (1)$$

设过量氧气的体积为  $V_{\text{O}_2}$ , 则有

$$V_{\text{N}_2} + V_{\text{O}_2} = (34.5 - 24.1) \text{ mL} = 10.4 \text{ mL} \quad (2)$$

从反应式看出, 1 体积 CH<sub>4</sub> 需要消耗 2 体积 O<sub>2</sub>, 2 体积 H<sub>2</sub> 要消耗 1 体积 O<sub>2</sub>, 所以

$$2V_{\text{CH}_4} + \frac{1}{2}V_{\text{H}_2} + V_{\text{O}_2} = 61 \text{ mL}$$

利用  $V_{\text{CH}_4} = V_{\text{CO}_2} = 24.1 \text{ mL}$ , 上式可化为

$$\frac{1}{2}V_{\text{H}_2} + V_{\text{O}_2} = (61 - 2 \times 24.1) \text{ mL} = 12.8 \text{ mL} \quad (3)$$

将上式(2)(3)联立,得

$$\frac{1}{2}V_{\text{H}_2} - V_{\text{N}_2} = 2.4 \text{ mL} \quad (4)$$

将上式(1)(4)联立,得

$$V_{\text{H}_2} = 6.87 \text{ mL}, V_{\text{N}_2} = 1.03 \text{ mL}$$

原始混合气体体积分数为

$$\gamma_{\text{CH}_4} = \frac{24.1}{32} \times 100\% = 75.3\%$$

$$\gamma_{\text{H}_2} = \frac{6.87}{32} \times 100\% = 21.5\%$$

$$\gamma_{\text{N}_2} = \frac{1.03}{32} \times 100\% = 3.2\%$$

### 技巧点拨

本题考查Amagat分体积定律。在解题过程中只要清楚题设中所给气体之间的关系,能够写出反应方程式,根据分体积定律即可解出答案。

**【例2】**有2.0 dm<sup>3</sup>潮湿空气,压力为101.325 kPa,其中水气的分压为12.33 kPa。设空气中O<sub>2</sub>(g)和N<sub>2</sub>(g)的体积分数分别为0.21和0.79。试求:

(1) H<sub>2</sub>O(g), O<sub>2</sub>(g), N<sub>2</sub>(g)的分体积;

(2) O<sub>2</sub>(g), N<sub>2</sub>(g)在潮湿空气中的分压力。

**【解析】**(1)潮湿空气中水的分压为12.33 kPa,则其摩尔分数为

$$x_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{\rho_{\text{H}_2\text{O}}}{\rho_{\text{总}}} = \frac{12.33 \text{ kPa}}{101.325 \text{ kPa}} = 0.122$$

根据Amagat分体积定律

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = V \cdot x_{\text{H}_2\text{O}} = 2.0 \text{ dm}^3 \times 0.122 = 0.244 \text{ dm}^3$$

$$V_{\text{空气}} = V - V_{\text{H}_2\text{O}} = 2.0 \text{ dm}^3 - 0.244 \text{ dm}^3 = 1.756 \text{ dm}^3$$

$$V_{\text{O}_2} = V_{\text{空气}} \cdot x_{\text{O}_2} = 1.756 \text{ dm}^3 \times 0.21 = 0.369 \text{ dm}^3$$

$$V_{\text{N}_2} = V_{\text{空气}} \cdot x_{\text{N}_2} = 1.756 \text{ dm}^3 \times 0.79 = 1.387 \text{ dm}^3$$

(2)根据Dalton分压定律

$$p_{\text{空气}} = p - p_{\text{H}_2\text{O}} = 101.325 \text{ kPa} - 12.33 \text{ kPa} = 88.995 \text{ kPa}$$

$$p_{\text{O}_2} = p_{\text{空气}} \cdot x_{\text{O}_2} = 88.995 \text{ kPa} \times 0.21 = 18.689 \text{ kPa}$$

$$p_{\text{N}_2} = p_{\text{空气}} \cdot x_{\text{N}_2} = 88.995 \text{ kPa} \times 0.79 = 70.306 \text{ kPa}$$

### 考点4 分子平均平动能与温度的关系(一般)

分子平均平动能与温度的关系:  $\bar{E}_{\text{i}} = \frac{1}{2}mu^2 = \frac{3}{2}k_{\text{B}}T$

$$pV = \frac{1}{3}Nm u^2 = \frac{2}{3}N \cdot \frac{1}{2}mu^2 = \frac{2}{3}N\bar{E}_{\text{i}}$$

$$pV = Nk_B T$$

式中  $N$  是分子的个数,  $n = N/L$ ; Boltzmann (玻尔兹曼) 常数  $k_B = \frac{R}{L}$ ,  $R = 1.38 \times 10^{-23}$ ,  $L = 6.02 \times 10^{23}$ ,  $L$  称为 Avogadro 常数。

### 复习思路

气体分子的平均平动能仅与热力学温度  $T$  有关, 且与  $T$  成正比。

**【例 1】** 确定理想气体分子平动能在 (a) 0 ℃ 和 (b) 100 ℃ 时的平均值, 在 (c) 0 ℃ 和 (d) 100 ℃ 时每摩尔理想气体的平均平动能是多少?

$$\text{(a)} \quad \bar{E}_t = \frac{3}{2} k_B T = \frac{3}{2} \times 1.38 \times 10^{-23} \times 273 \text{ J} = 5.65 \times 10^{-21} \text{ J}$$

$$\text{(b)} \quad \bar{E}_t = \frac{3}{2} k_B T = \frac{3}{2} \times 1.38 \times 10^{-23} \times 373 \text{ J} = 7.72 \times 10^{-21} \text{ J}$$

$$\text{(c)} \quad \bar{E}_{t,m} = \frac{3}{2} RT = \frac{3}{2} \times 8.314 \times 273 \text{ J} = 3.40 \times 10^3 \text{ J}$$

$$\text{(d)} \quad \bar{E}_{t,m} = \frac{3}{2} RT = \frac{3}{2} \times 8.314 \times 373 \text{ J} = 4.65 \times 10^3 \text{ J}$$

### 技巧点拨

熟记分子平均平动能表达式即可解出上题答案, 另外注意 (c), (d) 是每摩尔理想气体的平均平动能。开尔文和摄氏度的换算: 0 摄氏度 (℃)  $\approx 273$  开氏度 (K)。

**【例 2】** 在一个容器中, 假设开始时每一个分子的能量都是  $2.0 \times 10^{-21}$  J, 由于相互碰撞, 最后其能量分布适合于 Maxwell 分布。试计算:

(1) 气体的温度;

(2) 能量介于  $1.98 \times 10^{-21} \sim 2.02 \times 10^{-21}$  J 的分子在总分子中所占的分数 (由于这个区间的间距很小, 故用 Maxwell 公式的微分式)。

**【解析】** (1) 1 mol 分子的平均平动能为

$$E = N\bar{E} = 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \times 2.0 \times 10^{-21} \text{ J} = 1.204 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$T = \frac{2 \bar{E}_{t,m}}{3R} = \frac{2 \times 1.204 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{3 \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}} = 96.54$$

$$\begin{aligned} \text{(2)} \quad \frac{dN_E}{N} &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{1}{kT} \right)^{1.5} \exp \left( -\frac{E}{kT} \right) E^{0.5} dE \\ &= \frac{2}{\sqrt{3.1416}} \left( \frac{1}{1.38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \times 96.54 \text{ K}} \right)^{1.5} \times \exp \left[ -\frac{\frac{1}{2} \times (1.98 + 2.02) \times 10^{-21} \text{ J}}{1.38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \times 96.54 \text{ K}} \right] \times \left[ \frac{1}{2} \times (1.98 + 2.02) \times 10^{-21} \text{ J} \right]^{0.5} \end{aligned}$$