

21 世纪通向研究生之路系列丛书

物 理 化 学

常见题型解析及模拟题

朱 艳 编著

西北工业大学出版社

【内容简介】 本书是根据国家教育部颁发的高等工业学校“物理化学课程教学基本要求”,针对物理化学中数学理论严格、逻辑性强、物理和化学概念丰富、比较抽象等特点而编写的一本辅助教材。全书共分10章,每章包括该章的重点与难点、例题精选和习题三部分。书中还收集了全国部分高等院校的物理化学考研试题和模拟题以及参考答案,书后附有各章习题参考答案。

本书可供报考有关专业研究生的本科生和在职人员作为系统复习用的参考书,也可作为高等工业学校化学化工类本科生学习物理化学课程的辅助教材。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学常见题型解析及模拟题 朱艳编著. —西安:西北工业大学出版社,2002.9
(21世纪通向研究生之路系列丛书)
ISBN 7-5612-1483-9

I 物… II 朱… III 物理化学—研究生—入学考试—解题 IV .064-44

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2002)第 039511 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)8493844

网 址: <http://www.nwpup.com>

印 刷 者:陕西向阳印务有限公司

开 本:787 mm×1 092 mm 1/16

印 张:18.5

字 数:550千字

版 次:2002年9月第1版 2002年9月第1次印刷

印 数:1~6 000册

定 价:24.00元

前言

本书是西北工业大学出版社根据教育部(原国家教委)教学指导委员会制定的“物理化学课程教学基本要求”及硕士学位研究生入学考试基本要求,策划和组织编写的通向研究生之路系列丛书之一。目的在于为有志攻读硕士学位的考生提供考前系统复习的参考书,同时也可供大学本科、专科学生在学习物理化学课程时作为辅导教材。

全书共分 10 章:热力学第一定律、热力学第二定律、统计热力学基础、多组分系统的热力学、相平衡、化学平衡、电化学、化学动力学、界面现象、胶体分散体系。每章内容分为重点和难点、例题精选和习题三个部分。重点与难点简要阐述各章的基本内容和要求;例题精选通过对典型例题的分析,使读者加深对基本概念和内容的理解,提高分析问题、解决问题的能力;每章均精选了少量习题,供读者学习和复习后进行自我检测。书中附录部分提供了 5 套 2001 年有关院校的研究生入学考试物理化学试题(含参考解答),读者和考生从中可了解试题的题型、范围、难易程度以及解题的方法。

本书严格执行国家标准(GB3102.8—93)及国际标准(ISO)关于物理量的表示方法及其运算规则的规定。采用压力 $p = 100 \text{ kPa}$ 作为标准压力。功的正负号和热力学第一定律的表达式也用国标进行了规范。

本书在编写过程中参阅了大量的著作、文献和资料。西安交通大学、西北工业大学、兰州大学、西北大学及西安工程科技学院(原西北纺织工学院)提供了研究生入学考试试题。王尧宇教授、马建泰教授、李丙瑞教授、王小芳教授等许多同仁都给予了大力支持,谨此一并致以诚挚的谢意。

笔者对书中某些问题的考虑有可能欠妥,欢迎同行和读者批评指正。

编 者

2002 年 3 月

出版说明

随着经济建设的快速发展和科教兴国战略的实施,社会对高素质专业人才的需求更加迫切。崇尚知识,攻读学位,不仅是一种知识价值的体现,更是社会进步的标志。“考研热”已成为当今社会一道引人注目的风景线,成为莘莘学子乃至全社会关注的热点。

研究生入学考试是通向研究生之路上必过的一关。除了政治、英语、数学等公共基础课之外,技术基础课(专业基础课)和专业课也是必考的科目。为了配合全国各高校加强高素质、知识型人才的培养的需求,也为了给广大同学提供一套行之有效的、切合实际的考研指导用书,西北工业大学出版社精心策划和组织编写了《通向研究生之路系列丛书》,并于1997年9月陆续出版,至今已出版17种,基本涵盖了全国工科院校所开设的技术基础课和拟选定的考研科目。

本丛书具有以下4大特点。

1. 选题新颖,独树一帜

该丛书站在新的视角,有针对性、有计划地推出整套工科学技术基础课的学习用书,令人耳目一新。

2. 紧扣大纲,严把尺度

丛书紧紧围绕国家教育部制定的教学大纲及研究生入学考试大纲,按照基础知识与提高解题技巧的主线,把握住内容的深浅程度,既保证课程学习时开卷有益,又能对复习应试行之有效。

3. 重视能力,提高技巧

该丛书严格遵从不管是课程学习还是考试,其最终目的都是为提高学生分析问题、解决问题的能力这一主旨,重在通过阐明基本要点及典型例题解析来引导学生识题、解题。

4. 选材得当,重点突出

参加本丛书编写的作者均是从事教学工作多年的资深教师。在丛书内容的取舍、材料的选编及文字表达方面能更胜一筹。因此,丛书内容得当,材料全而不滥,精而易懂,注释简明,

解析扼要。

这套丛书的价值和生命,在时间的考验和市场的竞争中得到充分的证实。3年多来,从读者热忱的来函、来电和来访中可以看出,丛书不仅使广大报考硕士研究生的同学们深受裨益,而且对高校的教学改革起到了推波助澜的作用。基于此,在科学技术高速发展、高校基础课教材不断更新的今天,我们深感有责任、有义务,增新摒旧,扬长弥短,下大功夫,继续努力,使这套丛书日臻完美,以更好地为广大读者服务,为科技进步服务。

本次修订我们是在组织了资深作者,经过认真的讨论,多次的酝酿,在完成扎实的前期工作的基础上进行的。首先,对各分册第1版进行了精细、严格的审订;其次,在保持原有的结构严谨、重点突出、实用性强等特点的基础上,对部分内容予以删改、补充、更新;第三,为了配合当前高等学校注重培养高素质的知识型人才,拓宽基础知识面,加强基础理论的教学要求,修订时特别注意将科技发展中成熟的新技术予以补充;第四,与新修订的全国通用教材的内容相应配套,补充了例题或习题,有的分册增加了新的章节;第五,各个分册的附录部分都做了较大的变动,使读者不仅可以了解具体内容,而且为那些有志深造的读者提供有积累价值的资料。

本丛书的出版得到了多方面的支持和关心,陕西省学位委员会办公室、西安交通大学、西安电子科技大学、西北工业大学等单位的有关人士为本丛书的出版出谋划策,提出了许多建设性的意见。西安交通大学邱关源教授献身教育事业50余年,德高望重,学识渊博,他在百忙中为本丛书写了序,充分肯定了本丛书的价值。为此,我们一并表示衷心的感谢。

这套丛书现以《21世纪通向研究生之路系列丛书》的崭新面貌进入市场。它把丛书的作者、读者和出版者紧紧地联系在一起。在本套丛书第2版即将付梓之际,我们对辛勤耕耘在教学、科研第一线,将自己在实践中积累的知识无私奉献给社会、奉献给读者的各位作者老师表示衷心的感谢。我们坚信,修订后的这套丛书将为在书海中勤奋进取的同学们指引一条通向成功的捷径,也必将成为在知识海洋中遨游的学子们不断搏击,获取胜利的力量源泉。

丛书编委会

2000年9月

序

● 邱关源^①

面向 21 世纪, 社会对德才兼备的高素质科技人才的需求更加迫切。通过行之有效的途径和方法培养符合时代要求的优秀人才, 是摆在全社会尤其是高等学校、科研院(所)面前一项艰巨而现实的问题。

为了强化素质教育, 使大学生学有所长, 增强才智, 高等教育部门各有关单位对高等学校公共基础课、技术基础课到专业课的整个教学过程做了大量细致的工作。与之相配合, 不少出版社也相继出版了指导学生理解、领会教学内容, 增强分析、解决问题能力的辅导读物, 其中多数是关于外语、数学、政治等公共基础课的, 极大地满足了大学生基础课学习阶段相应的要求。但当学习技术基础课时, 学生们同样需要合适的参考书来帮助他们掌握课程重点和难点, 提高课程学习水平, 以及指导解题的思路和技巧, 乃至适应研究生入学考试的需求。不过, 这类读物目前比较少见。基于此, 西北工业大学出版社的同志们深入作者、读者之中, 进行调查研究, 在广泛听取意见的基础上, 组织数十位在重点大学执教多年, 具有较高学术造诣的一线教师, 经历两年, 精心编撰了这套旨在有效指导大学生学习技术基础课, 为课程学习、应试考研及以后工作提供帮助的参考书。

^① 邱关源——西安交通大学教授, 博士生导师。曾任第一、二届中国电工技术学会理论电工专业委员会副主任委员, 高等教育委员会工科电工课程教学指导委员会委员。

该丛书首批推出9种,所有书稿几经修改,并经同行专家审定。内容选材符合课程基本要求,并且重在对基本概念的后发、理解和提高读者分析问题的能力。我热情地向大家推荐这套丛书,希望它能对广大读者的学习有所帮助,更期望它能在强化素质教育、推动教学改革方面起到积极作用。

邱关源

1997年10月

通向研究生之路系列丛书编委会

顾 问 戴冠中(西北工业大学原校长,博士生导师,教授)

主 任 委 员 徐德民(西北工业大学原副校长,博士生导师,教授)

副主任委员 孙 朝(陕西省学位委员会办公室主任)

王润孝(西北工业大学校长助理,教务处处长,教授)

冯博琴(西安交通大学教务处原副处长,教授)

韦全生(西安电子科技大学教务处原副处长,教授)

郑永安(西北工业大学出版社社长兼副总编,副编审)

委 员 史忠科 张畴先 王公望 葛文杰

刘 达 支希哲 范世贵 武自芳

丛 书 策 划 王 璐 张近乐

常用符号名称一览表

1. 物理量符号名称

A 化学反应亲和势, 指数前因子, 表面积
 B 任意物质, 溶质, 二组分体系中的一个组分
 C 热容, 组合符号, 独立组分
 C 库仑
 c 物质的量浓度, 光速
 $C_{p,m}$ 摩尔定压热容
 $C_{V,m}$ 摩尔定容热容
 D 介电常数, 离解能
 d 直径
 E 能量, 电动势
 E_a 表现活化能
 e 电子电荷, 自然对数的底
 F 亥姆霍兹自由能, 法拉第常数
 f 自由度, 逸度, 力
 G 吉布斯自由能, 电导
 g 简并度, 重力加速度
 H 焓
 h 高度, 普朗克常数
 I 转动惯量, 电流强度, 离子强度
 J 转动量子数
 K 平衡常数, 离解常数
 k 玻兹曼常数, 反应速率常数
 L 阿伏加德罗常数
 M 摩尔质量
 M_r 物质的相对分子质量
 b_B 物质 B 的质量摩尔浓度
 N 体系中的分子数
 n 物质的量, 反应级数
 Q 热量, 电量
 p 压力
 n_x, n_y, n_z 平动量子数
 q 配分函数
 R 摩尔气体常数, 电阻
 r 半径, 反应速率
 S 熵, 物种数
 s 溶解度
 T 热力学温度
 t 时间
 $t_{1/2}$ 半衰期
 t_B 离子 B 的迁移数

U 内能, 焓度
 u 速率
 V 体积
 $V_m(B)$ 物质 B 的摩尔体积
 $V_{B,m}$ 物质 B 的偏摩尔体积
 W 功, 分子间作用能
 w_B 物质 B 的质量分数
 x_B 物质 B 的物质的摩尔分数
 y_B 物质 B 在气相中物质的摩尔分数
 α 热膨胀系数, 转化率, 解离度
 γ $C_{p,m}/C_{V,m}$ 之值, 活度系数
 σ 表面张力
 Γ 表面吸附超量
 非状态函数的微小变化量
 Δ 状态函数变化量
 ζ 电动电势
 η 热机效率, 超电势
 Θ 特征温度
 θ 接触角, 覆盖度
 h 等温压缩系数, 电导率
 λ 波长
 Λ_m 摩尔电导率
 μ 化学势, 折合质量
 μ 焦耳系数
 μ_{-T} 焦耳-汤姆逊系数
 ν 振动频率
 z 碰撞频率
 v_B 物质 B 的计量系数
 ξ 反应进度
 γ 化学反应速率
 Π 渗透压, 表面压
 ρ 密度, 电阻率
 ρ_B 物质 B 的质量浓度
 Φ 相数
 ϕ 电极电势
 Ω 微观状态数

2. 常用的上、下标及其他有关符号名称

标准态
 * 纯物质, 纯物质标准态
 ∞ 无限稀薄, 时间为无穷大
 b 沸腾

c 燃烧,临界
f 生成,凝固
g 气态
l 液态
s 固态,秒
m 摩尔
e 电子,平衡
n 原子核
r 转动,化学反应
t 平动
v 振动
aq 水溶液
fus 熔化

sln 溶液
sol 溶解
sub 升华
trs 固相转变
mix 混合
vap 蒸发
± 离子平均
𠂔 活化络合物或过渡状态
Π 连乘号
Σ 加和号
exp 指数函数
def 定义

目 录

1	热力学第一定律	1
1.1	重点和难点	1
1.1.1	化学热力学概论	1
1.1.2	基本概念及术语	1
1.1.3	热力学第一定律	2
1.1.4	指定条件下体积功的计算	3
1.1.5	恒容热、恒压热及焓	5
1.1.6	热容	5
1.1.7	相变焓	6
1.1.8	化学反应焓	6
1.2	例题精选	9
1.3	习题	22
2	热力学第二定律	24
2.1	重点和难点	24
2.1.1	自发过程的共同特征	24
2.1.2	热力学第二定律	24
2.1.3	熵	25
2.1.4	热力学第三定律	28
2.1.5	熵差的计算	29
2.1.6	亥姆霍兹 (Helmholtz) 函数和吉布斯 (Gibbs) 函数	30
2.1.7	热力学基本方程及麦克斯韦 (Maxwell) 关系式	32
2.2	例题精选	32
2.3	习题	43
3	统计热力学基础	45
3.1	重点和难点	45
3.1.1	统计热力学概论	45
3.1.2	玻兹曼统计	46
3.1.3	配分函数	49
3.1.4	各配分函数的求法及其对热力学函数的贡献	51
3.1.5	单原子理想气体的热力学函数	53
3.2	例题精选	54
3.3	习题	66

4	多组分系统的热力学	68
4.1	重点和难点	68
4.1.1	偏摩尔数量	68
4.1.2	化学势	69
4.1.3	气体化学势的表达式	70
4.1.4	溶液	71
4.1.5	拉乌尔(Raoult)定律和亨利(Henry)定律	72
4.1.6	理想溶液	72
4.1.7	稀溶液	73
4.1.8	非理想溶液	76
4.2	例题精选	76
4.3	习题	83
5	相平衡	85
5.1	重点和难点	85
5.1.1	相律	85
5.1.2	单组分系统的相平衡	87
5.1.3	二组分系统的相平衡	88
5.1.4	完全互溶双液系	89
5.1.5	部分互溶双液系	93
5.1.6	完全不互溶双液系	94
5.1.7	简单低共熔混合物系统	95
5.1.8	生成稳定化合物系统	96
5.1.9	生成不稳定化合物系统	97
5.2	例题精选	99
5.3	习题	112
6	化学平衡	115
6.1	重点和难点	115
6.1.1	化学反应的方向及限度	115
6.1.2	化学反应的等温方程式	116
6.1.3	化学反应的平衡常数	117
6.1.4	标准摩尔反应吉布斯(Gibbs)函数变的计算	118
6.1.5	化学反应平衡的影响因素	119
6.2	例题精选	121
6.3	习题	133
7	电化学	137
7.1	重点和难点	137
7.1.1	电解质溶液的概念及法拉第定律	137
7.1.2	离子的迁移	138
7.1.3	电解质溶液电导、电导率和摩尔电导率	140
7.1.4	强电解质溶液的活度、活度系数和离子强度	142

7.1.5	德拜—休克尔极限公式	142
7.1.6	电池	143
7.1.7	电动势	144
7.1.8	可逆电池热力学	145
7.1.9	电动势的计算	146
7.1.10	标准电极电势数据及电池电动势测定应用	148
7.1.11	分解电压及极化作用	150
7.1.12	电解时的电极反应	151
7.2	例题精选	152
7.3	习题	174
8	化学动力学	178
8.1	重点和难点	178
8.1.1	化学反应速率	178
8.1.2	化学反应速率方程	178
8.1.3	化学反应速率方程的积分形式(动力学方程)	179
8.1.4	反应级数的确定	181
8.1.5	温度对反应速率的影响	182
8.1.6	典型复杂反应动力学	185
8.1.7	复杂反应速率的近似处理法	188
8.1.8	反应机理探索和确定举例	189
8.1.9	反应速率理论	190
8.2	例题精选	193
8.3	习题	206
9	界面现象	214
9.1	重点和难点	214
9.1.1	表面吉布斯(Gibbs)自由能和表面张力	214
9.1.2	润湿与铺展	216
9.1.3	弯曲液面的附加压力和蒸气压	216
9.1.4	亚稳态的新相的生成	219
9.1.5	固体表面的吸附	219
9.1.6	溶液表面的吸附	223
9.1.7	不溶性的表面膜	224
9.1.8	表面活性剂及其应用	225
9.2	例题精选	225
9.3	习题	233
10	胶体分散体系	235
10.1	重点和难点	235
10.1.1	胶体分散系统	235
10.1.2	溶胶的光学性质	236
10.1.3	溶胶的动力性质	237
10.1.4	溶胶的电性质	238

10.1.5	憎液溶胶的稳定和聚沉	240
10.1.6	乳状液	241
10.1.7	高分子化合物溶液	241
10.2	例题精选	243
10.3	习题	247
附录		249
1	西安交通大学 2001 年攻读硕士学位研究生入学考试试题	249
2	西北工业大学 2001 年攻读硕士学位研究生入学考试试题	255
3	西安工程科技学院 2001 年攻读硕士学位研究生入学考试试题	259
4	西北大学 2001 年攻读硕士学位研究生入学考试试题	261
5	兰州大学 2001 年攻读硕士学位研究生入学考试试题	266
6	硕士研究生入学考试物理化学模拟试题	268
各章部分习题参考答案		272
参考文献		278

热力学第一定律

- 热力学第一定律
- 指定条件下体积功的计算
- 恒容热、恒压热及焓
- 化学反应焓

1.1 重点和难点

1.1.1 化学热力学概论

1. 化学热力学的定义

化学热力学就是应用热力学的基本定律研究化学变化及其有关物理变化的科学。

2. 化学热力学的任务

- (1) 研究系统在指定变化过程中与外界各种形式能量的交换量。
- (2) 研究系统在指定条件下能否自动发生所需变化及变化的限度。

3. 化学热力学研究的依据

依据是热力学第一、第二、第三定律。

4. 化学热力学的主要内容

- (1) 利用热力学第一定律计算过程能量的转化。
- (2) 利用热力学第二定律解决变化的方向和限度的问题。
- (3) 利用热力学第三定律为研究和计算化学反应熵变提供方便。

5. 化学热力学研究的主要方法和特点

(1) 方法——状态函数法:利用状态函数的特点(状态函数的增量只与始、终态有关,而与途径无关)是热力学研究中的一个重要方法。

(2) 特点:

- 1) 只确定系统的宏观性质,不涉及系统的微观结构和运动。
- 2) 只考虑系统的始、终态,不追究过程的细节和速率。

1.1.2 基本概念及术语

1. 系统和环境

(1) 系统(体系):系统即热力学划定的研究对象。它包括隔离系统(系统和环境既没有能量的交换,又没有物质的交换)、封闭系统(系统和环境只有能量的交换,没有物质的交换)、敞开系统(系统和环境既有能

量的交换,又有物质的交换)。

(2) 环境:指与系统有直接联系的部分。

2. 状态、状态函数和状态方程

(1) 状态:指系统所有性质的描述,是系统一切宏观性质的综合表现。

(2) 状态函数:是状态所特有的、描述系统状态的宏观物理量,也称为状态性质或状态变量。状态性质分为广延性质和强度性质。广延性质指与系统物质的量成正比的状态性质;强度性质指与系统物质的量无关的状态性质。

(3) 状态方程:描述系统状态宏观性质之间的定量关系式。

3. 热力学平衡态

在指定外界条件下,无论系统与环境是否完全隔离,系统各个状态的性质均不随时间发生变化,则称为系统处于热力学平衡态(简称平衡态)。热力学平衡须同时满足热平衡($\Delta T = 0$)、力平衡($\Delta p = 0$)、相平衡($\Delta \mu = 0$)和化学平衡($\Delta G = 0$)四个条件。严格地说,在经典热力学中描述的系统均指平衡态。

4. 过程与途径

(1) 过程:系统状态所发生的任何变化均称为过程。

(2) 途径:完成一个过程所经历的具体步骤称为途径。

5. 可逆过程和不可逆过程

(1) 可逆过程:某过程进行之后,系统恢复原状的同时,环境也恢复原状而未留下任何痕迹,称为热力学可逆过程。反之称为不可逆过程。

(2) 准静态过程:整个过程可以看成是由一系列极接近于平衡的状态所构成的,这种过程称为准静态过程。当一个过程速度趋于零时其过程趋于准静态过程。

6. 热和功

(1) 热(Q):系统与环境间因温度差而交换的能量称为热。热为非状态函数,规定吸热为正,放热为负,绝热为零。

(2) 功(W):功是在系统发生变化的过程中与环境交换的能量的另一种形式。功为非状态函数,分为体积功和非体积功。规定系统对环境做功,功为负;环境对系统做功,功为正。

7. 内能(U)

系统内部质点各种形式能量的总和称为内能。内能 = 分子动能 + 分子间相互作用的位能 + 分子内部能量。内能是状态函数(广延性质)。

$$U = f(T, V) \text{ 或 } U = f(T, p)$$

1.1.3 热力学第一定律

1. 热力学第一定律定义

第一永动机不可能实现,否则违反能量守恒定律。

2. 热力学第一定律数学表达式

$$\Delta U = Q + W$$

式中, Q 和 W 为非状态函数(途径函数),与途径有关; U 是状态函数, ΔU 与途径无关。

3. 焦耳(Joule)实验

实验条件下的空气可视为理想气体。

(1) 实验操作:实验装置如图 1.1 所示,打开旋塞直至平衡。

(2) 实验结果:

$$W = 0 \quad (\text{因为 } p_{\text{环}} = 0)$$

$$Q = 0 \quad (\text{因为 } \Delta T = 0)$$

$$\Delta U = Q + W = 0$$

(3) 推论:

$$\text{由} \quad dU = \left[\frac{U}{T} \right]_V dT + \left[\frac{U}{V} \right]_T dV$$

$$\text{因为} \quad dT = 0 \quad dU = 0 \quad dV \neq 0$$

$$\text{故} \quad \left[\frac{U}{V} \right]_T = 0$$

$$\text{同理} \quad \left[\frac{U}{p} \right]_T = 0$$

$$\text{即} \quad U = f(T) \quad (\text{理想气体})$$

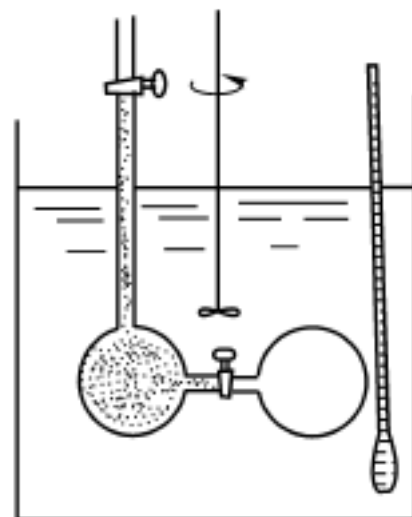


图 1.1 焦耳实验装置示意图

1.1.4 指定条件下体积功的计算

1. 定义

由系统体积的变化而引起的系统和环境交换的功称为体积功。

2. 表达式

由图 1.2 可知

$$W = Fdl = p_{\text{环}} Adl = p_{\text{环}} dV$$

式中, $dV = Adl$ 。

规定气体膨胀时做负功,压缩时做正功。

$$\text{故} \quad W = - p_{\text{环}} dV$$

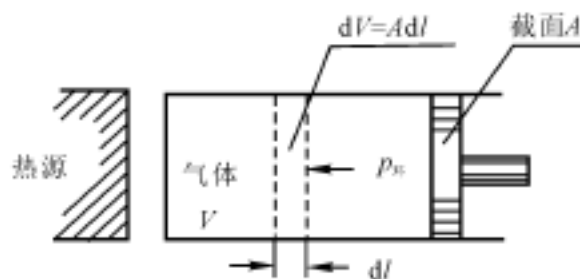


图 1.2 体积功示意图

3. 指定条件下体积功的计算

(1) 气体向真空膨胀时体积功的计算:

$$W = 0 \quad (\text{因为 } p_{\text{环}} = 0)$$

(2) 气体恒外压膨胀时体积功的计算:

$$W = \sum W = - \sum_{V_1}^{V_2} p_{\text{环}} dV$$

当 $p_1 = p_2 = p_{\text{环}}$ 时,

$$W = - p_{\text{环}} (V_2 - V_1) = - p_{\text{环}} \Delta V$$

(3) 气体可逆膨胀体积功计算:

1) 如图 1.3 所示,可逆功表达式如下:

I → II 膨胀过程:

$$W_R = - \sum_1^2 p_{\text{环}} dV = - \int_1^2 (p_{\text{系}} - dp) dV = - \int_1^2 p_{\text{系}} dV$$

II → I 压缩过程: