

大学基础课化学类习题精解丛书

物理化学习题精解

(下册)

王文清 高宏成 沈兴海 编著

科学出版社

024702

内 容 简 介

本书是在北京大学技术物理系从1972年至今物理化学教学的基础上编写的,共收集习题约700道。

全书按物理化学教学大纲共分十章,第十一章为综合试题,供自学读者测试学习成绩。内容包括热力学第一定律、热化学、热力学第二定律、多组分体系、相平衡、化学平衡、电化学、化学动力学、界面现象与胶体化学及统计热力学。

本书可作为综合大学、高等师范院校、工科院校化学、化工、生化、地质各专业的教学参考书及报考研究生、出国生自学必读教材。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学习题精解 (下册)/王文清等编著. -北京:科学出版社, 1999.8
(大学基础课化学类习题精解丛书)

ISBN 7-03-007408-4

I.物… II.北… III.物理化学-高等学校-解题 IV.O64-44

中国版本图书馆CIP数据核字(1999)第09790号

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号
邮政编码:100717

科地五印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1999年8月第一版 开本:850×1168 1/32

1999年8月第一次印刷 印张:12 1/8

印数:1—5110 字数:315 000

定 价:18.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈新欣〉)

《大学基础课化学类习题精解丛书》编委会

总策划人:唐任寰 胡华强

编委:

无机化学习题精解:唐任寰 (北京大学)
(上、下册) 胡少文 (北京大学)
廖宝凉 (北京大学)
兰雁华 (北京大学)
李东风 (华中师范大学)
周井炎 (华中理工大学)

有机化学习题精解:冯骏材 (南京大学)
(上、下册) 丁景范 (山西大学)
吴琳 (南京大学)

物理化学习题精解:王文清 (北京大学)
(上、下册) 高宏成 (北京大学)
沈兴海 (北京大学)

定量分析习题精解:潘祖亭 (武汉大学)
曾百肇 (武汉大学)

仪器分析习题精解:赵文宽 (武汉大学)

序

我国将开始全面实施《高等教育面向 21 世纪教育内容和课程体系改革计划》，按照新的专业方案，实现课程结构和教学内容的整合、优化，编写出版一批高水平、高质量的教材来。其目标就是转变教育思想，改革人才培养模式，实现教学内容、课程体系、教学方法和手段的现代化，形成和建立有中国特色高等教育的教学内容和课程体系。

演算习题是学习中的重要环节，是课堂和课本所学知识的初步应用与实践，通过演算和思考，不仅能考查对知识的理解和运用程度，巩固书本知识，而且培养了科学的思维方法和解题能力。在学习中，若仅是为了完成作业、应付考试，或舍身于题海，则会徒然劳多益少，趣味索然。反之，若能直取主题，举一反三，便可收事半功倍之效，心旷神怡。

本套丛书共分 8 卷，是从大学主干基础课的四大化学：无机化学、分析化学、有机化学和物理化学等课程中精选得来，包括了综合性大学、高等院校理科和应用化学类本科生从一年级至四年级的基本知识和能力运算。各书每章在简明扼要的基本知识或主要公式后，针对性挑选系列练习题，对每题均给出解题思路、方法和步骤，使同学能加深对相关章节知识的理解和掌握，以及运用知识之灵活性，并便于读者随时翻阅，不致在解题过程中因噎废食，半途而废。

约请参加本套丛书编写的有北京大学、南京大学、武汉大学、华中理工大学和华中师范大学等长期在教学第一线从事基础教学和科学研究的教师们，他们积累有丰富的教学经验和科研成果，相得益彰，并且深入同学实际，循循善诱。不管教育内容和课程体系作如何的更动调整，集四大化学的精选题解都具有提纲挈领的功

力,因其中筛集以千计的题条几囊括了化学类题海之精英,包含各类题型和不同层面的难度及其变化。融会贯通的结果将熟能生巧,并对其他“高、精、尖”难题迎刃而解。工欲善其事,必先利其器。从历年来综合性大学、高等院校理科化学专业及应用化学专业本科生、研究生和出国留学人员的沙场战绩中证明,本套丛书将是对他们十分有用而必备的学习工具书。

我们对北京大学、南京大学、武汉大学、华中理工大学、华中师范大学和科学出版社等有关领导给予的大力支持和积极帮助深表感谢。

鉴于首次组织著名大学的化学教授和专家们分别执写基础化学课目,虽经认真磋商和校核,仍难免存在错误和不妥之处,还望专家和读者们不吝赐教和指正,以便我们今后工作中加以改进,不胜感谢。

唐任寰

于北京大学燕园

1999年5月

前 言

1969年北京大学技术物理系教师下放到陕西汉中办分校。1972年恢复招生,由于讲授物理化学课程需要,我收集了国内外试题,钻研、演算了十多本笔记近千题。1979年技术物理系迁回北京,与化学系教师合作编著了《物理化学习题解答》上、下册。分别于1980年、1981年出版。销售了上册11万本、下册15万本,深受广大读者厚爱,收到了大量读者来信,并要求再版。

技术物理系的物理化学课程经过三代主讲教师们的努力,讲授了二十余届,积累了一定的教学经验。又经过我们讨论、删选及单位由C.G.S制改为SI制的换算,由王文清教授、高宏成教授、沈兴海副教授整理、修编成本书。全书按物理化学大纲分十章,第十一章为综合试题。本书的特点由浅入深,适合自学读者需要,解答力求简明,条理清晰。由于时间紧、任务重,书中遗漏、缺点、错误之处,敬请读者指正。

在编写过程中,统计热力学及综合试题部分,得到研究生易芳的验算、整理及尹航同学的帮助,特此致谢。

王文清

1998年11月于北京大学

本书主要符号

<p><i>A</i> 频率因子</p> <p><i>a</i> 活度 范德华常数</p> <p>a_{\pm} 平均离子活度</p> <p><i>b</i> 范德华常数</p> <p><i>C</i> 比热</p> <p><i>c</i> 光速 在脚标中表示临界状态</p> <p>c_{\pm} 平均离子浓度</p> <p>$C_{p,m}$ 恒压摩尔热容</p> <p>$C_{V,m}$ 恒容摩尔热容</p> <p><i>D</i> 扩散系数</p> <p><i>d</i> 比重 直径</p> <p><i>E</i> 能量 活化能</p> <p>E_a 表观活化能</p> <p><i>e</i> 电子或电子电荷</p> <p><i>F</i> 自由能(Helmholz 自由能) 法拉第常数</p> <p><i>f</i> 自由度 逸度</p> <p><i>G</i> Gibbs 自由能</p> <p>$\Delta_f G_m^\ominus$ 标准摩尔生成吉布斯自由能</p> <p><i>g</i> 气态</p> <p><i>g</i> 简并度</p> <p><i>g</i> 重力加速度</p> <p><i>H</i> 焓</p>	<p>$\Delta_f H_m^\ominus$ 标准摩尔生成焓</p> <p><i>h</i> 普朗克常数</p> <p><i>I</i> 电流强度 光强 离子强度</p> <p><i>K</i> 组分数 平衡常数($K_p^\ominus, K_p, K_x, K_c$)</p> <p>$K_{sp}$ 溶度积</p> <p>K_w 水的离子积</p> <p><i>k</i> 反应比速(速率常数)</p> <p>k_B 玻尔兹曼常数</p> <p><i>L</i> 阿佛加德罗常数(N_A) 电导 角动量</p> <p><i>l</i> 液态</p> <p><i>l</i> 自由程</p> <p><i>M</i> 分子量</p> <p><i>m</i> 质量</p> <p><i>N</i> 分子数</p> <p><i>n</i> 摩尔,物质的量 折射率</p> <p><i>p</i> 压力</p> <p><i>Q</i> 热量 电量 配分函数</p> <p><i>R</i> 气体常数 电阻</p> <p><i>r</i> 反应速率 半径</p>
---	---

在脚标中表示反应或转动

S 熵
溶解度

s 固态

T 热力学温度

T_b 沸点

T_f 凝固点

t 时间
迁移数
在脚标中表示平动

U 内能

u 方均根速度

V 电压
体积
在脚标中表示振动

v 速度

v_m 最可几速率

W 功

Z 碰撞数
压缩因子

α 离解度
膨胀系数

β 压缩系数

Γ 吸附量

γ 活度系数
表面吉布斯自由能(表面张力)
热容商 C_p/C_v

γ_{\pm} 平均离子活度系数

E 电动势

φ 电极电势

ϵ 分子能量

ζ 电势

η 粘度
超电势

θ 接触角

κ 压缩系数
比电导(电导率)

Δ_m 摩尔电导率

λ 波长

μ_B 物质 B 的化学势

ν 频率
计量系数

$\bar{\nu}$ 波数

π 渗透压

ρ 密度
电阻率

σ 碰撞截面

τ 弛豫时间

Φ 相数
量子效率

Ω 微观状态数
热力学概率

\ominus 上角标:标准状态

m 下角标:摩尔数量

本书采用自然常数值及符号

普朗克常数	h	$6.626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$
玻尔兹曼常数	k	$1.381 \times 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$
阿伏伽德罗常数	$L(N_A)$	$6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
摩尔气体常数	R	$8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
法拉第常数	F	$96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$
光 速	c	$2.998 \times 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$
重力加速度	g	$9.8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-2}$
大气压	p^\ominus	101.325 kPa
原子质量常数		$1.6605 \times 10^{-27} \text{ kg}$
$\left[\frac{1}{12} \text{m}({}^{12}\text{C}) \right]$	u	
电子伏	eV	$1.6022 \times 10^{-19} \text{ J}$

* 摩尔气体常数 R 值的量纲换算

$$\begin{aligned}
 R &= 8.314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} = 8.314 \times 10^7 \text{ erg}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} \\
 &= 1.987 \text{ cal}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} \\
 &= 0.08206 \text{ dm}^3\cdot\text{atm}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} \\
 &= 62.364 \text{ dm}^3\cdot\text{mmHg}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

目 录

前 言

本书主要符号.....

本书采用自然常数值及符号

第七章 电化学..... 1

第八章 化学动力学

第九章 界面现象与胶体化学..... 137

第十章 统计热力学..... 187

第十一章 综合试题..... 249

第七章 电化学

基本公式

法拉第(M. Faraday)定律:

$$Q = nzF$$

离子迁移数:

$$t_i = \frac{I_i}{I} = \frac{Q_i}{Q}$$

$$\sum t_i = \sum t_+ + \sum t_- = 1$$

摩尔电导率:

$$\Lambda_m = \frac{\kappa}{c}$$

科尔劳许(F. Kohlrausd)经验式:

$$\Lambda_m = \Lambda_m^\infty (1 - \beta\sqrt{c})$$

离子独立移动定律:

$$\Lambda_m^\infty = \nu_+ \lambda_{m,+}^\infty + \nu_- \lambda_{m,-}^\infty$$

奥斯特瓦尔德(W. Ostwald)稀释定律:

$$K_{c/c^\circ} = \frac{\frac{c}{c^\circ} \Lambda_m^2}{\Lambda_m^\infty (\Lambda_m^\infty - \Lambda_m)}$$

平均质量摩尔浓度:

$$m_{\pm} = (m_+^{\nu_+} \cdot m_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu}}$$

平均活度系数:

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+^{\nu_+} \cdot \gamma_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu}}$$

平均活度:

$$a_{\pm} = (a_{+}^{\nu_{+}} \cdot a_{-}^{\nu_{-}})^{\frac{1}{\nu}}$$

电解质 B 的活度:

$$a_B = a_{\pm}^{\nu} = \left(\gamma_{\pm} \frac{m_{\pm}}{m^{\ominus}}\right)^{\nu}$$

离子强度:

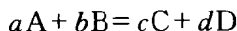
$$I = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2$$

德拜-休克尔(Debye-Hückel)极限公式:

$$\lg \gamma_{\pm} = -\frac{A |z_{+} z_{-}| \sqrt{I}}{1 + aB \sqrt{I}} \quad (I < 0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1})$$

$$\lg \gamma_{\pm} = -A |z_{+} z_{-}| \sqrt{I} \quad (I < 0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1})$$

Nernst 方程:



$$E = E^{\ominus} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_c^c a_d^d}{a_a^a a_b^b}$$

E^{\ominus} 与 K_a^{\ominus} 关系:

$$E^{\ominus} = \frac{RT}{zF} \ln K_a^{\ominus}$$

还原电极电势计算公式

$$\varphi = \varphi^{\ominus} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{还原态}}}{a_{\text{氧化态}}}$$

$\Delta_r S_m$ 、 $\Delta_r H_m$ 及 Q_R (恒温下可逆反应热效应) 与 E 关系:

$$\Delta_r S_m = zF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$$

$$\Delta_r H_m = -zEF + zFT \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$$

$$Q_R = T \Delta_r S_m = zFT \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$$

超电势公式:

$$\eta_{\text{阴}} = (\varphi_{\text{可逆}} - \varphi_{\text{不可逆}})_{\text{阴}}$$

$$\eta_{\text{阳}} = (\varphi_{\text{不可逆}} - \varphi_{\text{可逆}})_{\text{阳}}$$

分解电压:

$$E_{\text{分解}} = E_{\text{可逆}} + \Delta E_{\text{不可逆}} + IR$$

$$\Delta E_{\text{不可逆}} = \eta_{\text{阴}} + \eta_{\text{阳}}$$

塔菲尔(Tafel)公式:

$$\eta = a + b \lg(j/j^{\ominus})$$

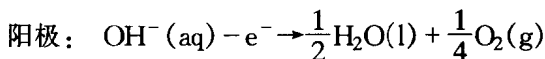
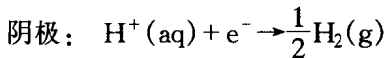
$$(j^{\ominus} = 1 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2})$$

7-1 300.2 K 和 101325 Pa 下,用 5.00A 的直流电来电解很稀的硫酸溶液,问:

(a) 如欲获得 $1.00 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ 氧气,需通电多少时间?

(b) 如欲获得 $1.00 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ 氢气,需通电多少时间?

解 电解时发生的电极反应为



300.2 K 和 101325 Pa 下, $1.00 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ 气体的物质的量为

$$\begin{aligned} n &= \frac{pV}{RT} \\ &= \frac{(101325 \text{ Pa}) \times (1.00 \times 10^{-3} \text{ m}^3)}{(8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) \times (300.2 \text{ K})} \\ &= 4.06 \times 10^{-2} \text{ mol} \end{aligned}$$

$$(a) \quad n\left(\frac{1}{4}\text{O}_2\right) = 4n(\text{O}_2) = 0.162 \text{ mol}$$

$$Q = It = n\left(\frac{1}{4}\text{O}_2\right)F$$

$$t = \frac{(0.162 \text{ mol}) \times (96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1})}{5.00 \text{ A}}$$

$$= 3.13 \times 10^3 \text{ s}$$

$$(b) \quad n\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\right) = 2n(\text{H}_2) = 8.12 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

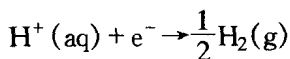
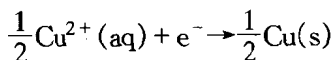
$$t = \frac{n\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\right)F}{I}$$

$$= \frac{(8.12 \times 10^{-2} \text{ mol}) \times (96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1})}{5.00 \text{ A}}$$

$$= 1.57 \times 10^3 \text{ s}$$

7-2 298.2 K 及 101325 Pa 下电解硫酸铜溶液,当通入的电量为 965.0 库仑时,在阴极上沉积出 $2.859 \times 10^{-4} \text{ kg}$ 的铜,问同时在阳极上有多少氢气放出?

解 在阴极上发生的反应:



在阴极上析出物质,其物质总量为

$$n_{\text{t}} = \frac{965.0 \text{ C}}{96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}} = 1.000 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

而
$$n_{\text{t}} = n\left(\frac{1}{2}\text{Cu}\right) + n\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\right)$$

$$n\left(\frac{1}{2}\text{Cu}\right) = \frac{2.859 \times 10^{-4} \text{ kg}}{\frac{63.54 \times 10^{-3}}{2} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}} = 8.999 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\begin{aligned} \text{故 } n\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\right) &= (1.000 \times 10^{-2} - 8.999 \times 10^{-3}) \text{ mol} \\ &= 1.00 \times 10^{-3} \text{ mol} \end{aligned}$$

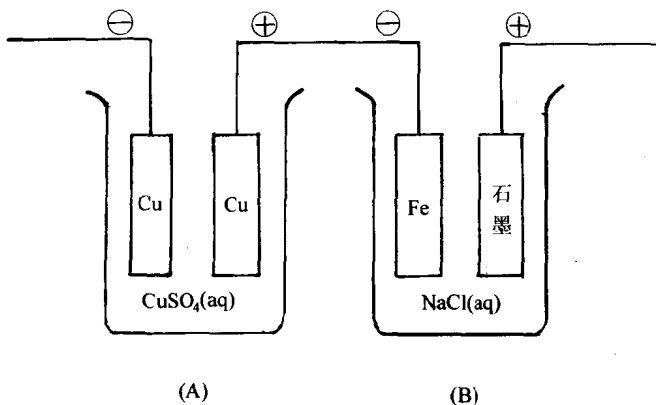
$$n(\text{H}_2) = \frac{1}{2} n\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\right) = \frac{1}{2} \times 1.00 \times 10^{-3} \text{ mol} = 5.00 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$\begin{aligned} V_{\text{H}_2} &= \frac{n(\text{H}_2)RT}{p} \\ &= \frac{(5.00 \times 10^{-4} \text{ mol}) \times (8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) \times (298.2 \text{ K})}{101325 \text{ Pa}} \\ &= 1.22 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \end{aligned}$$

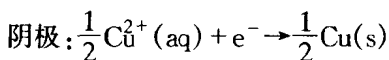
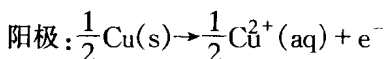
7-3 两个电解池串联如图,分别写出(A)、(B)两电解池的电极反应.现以 0.250 A 通电半小时,问:

(a) 电解池(A)的阴极增重多少克?

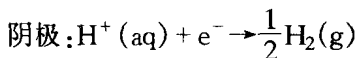
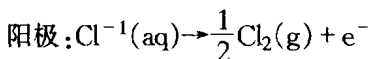
(b) 电解池(B)的阴极释放气体的体积是多少?(标准状况下)



解 电解池(A)的电极反应为



电解池(B)的电极反应为



通电半小时所耗电量为

$$Q = 0.250 \text{ A} \times 1800 \text{ s} = 4.50 \times 10^2 \text{ C}$$

由法拉第定律:各电极上发生变化的物质其物质的量(以元电荷为基本单元时)为

$$n = \frac{4.50 \times 10^2 \text{ C}}{96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}} = 4.66 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

(a)电解池(A)的阴极增重为

$$\begin{aligned} m &= n(\text{Cu}) \times (6.35 \times 10^{-2} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}) \\ &= \frac{1}{2} n \left(\frac{1}{2} \text{Cu} \right) \times (6.35 \times 10^{-2} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}) \\ &= \frac{1}{2} n \times (6.35 \times 10^{-2} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}) \\ &= \frac{1}{2} \times (4.66 \times 10^{-3} \text{ mol}) \times (6.35 \times 10^{-2} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}) \\ &= 1.48 \times 10^{-4} \text{ kg} \end{aligned}$$

(b)电解池(B)的阴极所释放的气体体积为

$$V_{\text{H}_2} = \frac{n(\text{H}_2)RT}{p} = \frac{\frac{1}{2} n \left(\frac{1}{2} \text{H}_2 \right) RT}{p}$$

$$\begin{aligned}
 &= \frac{\frac{1}{2} nRT}{p} \\
 &= \frac{\frac{1}{2} \times (4.66 \times 10^{-3} \text{ mol}) \times (8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) \times (273.2 \text{ K})}{101325 \text{ Pa}} \\
 &= 5.22 \times 10^{-5} \text{ m}^3
 \end{aligned}$$

7-4 电导池两极面积 A 都为 $1.25 \times 10^{-4} \text{ m}^2$, 两极间距离为 $4.02 \times 10^{-2} \text{ m}$, 测得电阻为 20.78Ω . 试求电导池常数和溶液的电导率.

解 电导池常数为

$$K_{\text{cell}} = \frac{l}{A} = \frac{4.02 \times 10^{-2} \text{ m}}{1.25 \times 10^{-4} \text{ m}^2} = 322 \text{ m}^{-1}$$

溶液的电导率为

$$\kappa = \frac{K_{\text{cell}}}{R} = \frac{322 \text{ m}^{-1}}{20.78 \Omega} = 15.5 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$$

7-5 298.2 K 时, 在某电导池中充以 $0.01000 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ KCl 溶液, 测得其电阻为 112.3Ω , 若改充以同浓度的溶液 X, 测得其电阻为 2184Ω , 试计算:

- (a) 此电导池的电导池常数;
- (b) 溶液 X 的电导率;
- (c) 溶液 X 的摩尔电导率(水的电导率可忽略不计).

解 (a) 由手册查得, 在 298.2 K 时, $0.01000 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ KCl 溶液的电导率为

$$\kappa = 0.14106 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$$

故 $K_{\text{cell}} = \kappa \cdot R = (0.14106 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}) \times (112.3 \Omega) = 15.84 \text{ m}^{-1}$