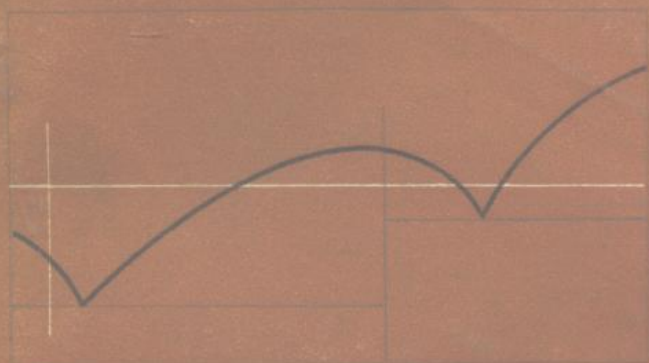




# 物理化学 习题解答

上册

王 文 清 高 执 棣 等 编  
郑 克 祥 高 盘 良 审  
韩 德 刚

北京大学出版社

2055  
5  
1

# 物理化学习题解答

上 册

王文清 高执棣 等编  
郑克祥 高盘良  
韩 德 刚 审

北京人民教育出版社

## 內 容 提 要

本书是在北京大学历年来物理化学教学的基础上编写的，共收集约一千道习题。

全书分上、下两册。上册是化学热力学基础部分；下册内容包括：化学动力学、电化学、胶体化学及统计热力学基础等部分，并附有综合试题。

本书可作为综合大学及高等师范院校有关专业的教学参考书。

### 物理化学习题解答(上册)

---

北京大学出版社出版  
(北京大学校内)

新华书店北京发行所发行

北京大学印刷厂排版

北京新华印刷厂印装

787×1092毫米 32开本 12.5印张 300千字  
1980年12月第一版 1980年12月第一次印刷

印数：000001—100000

---

统一书号：13209·7 定价：1.30元

## 前 言

2/5/18/11

演算习题是学习物理化学必不可少的一个重要环节。我们在教学中感到为初学者提供演算习题的各种方法与技巧是非常必要的，因此曾为学生印发过题解。本题解就是在历年教学的基础上整理编成的，它包括化学热力学、化学动力学、电化学、胶体化学、统计热力学等基础部分，并在最后附有综合性试题。全书共收集约一千道习题，除少数题只给答案外，其余都作了解答。

在编写过程中我们试图着重指明解题的思路与方法，在此前提下，力求解答简明、条理清晰。关于物理量的单位，目前正处于过渡阶段，我们没有完全采用国际单位制。

为水平所限，书中一定存在不少错误，恳请读者批评指正。

在编写过程中，得到了一些兄弟单位的支持与帮助，特致谢意。参加编写工作的还有我校的陈定芳、王骊、彭启秀、陈金榜、张克旭、赵洁同志以及进修教师范寿谿（贵州大学）、颜承农（抚州地质学院）二同志。统计热力学部分由我校钟云霄同志审核。

编 者

1979.12. 于北京大学

35759

# 本书主要符号

|           |               |                    |                                |
|-----------|---------------|--------------------|--------------------------------|
| A         | 频率因子          | f                  | 自由度                            |
| a         | 活度            |                    | 逸度                             |
|           | 范德华常数         |                    | 在脚标中表示终止态或表示“生成”               |
| $a_{\pm}$ | 平均离子活度        | G                  | 自由焓 (即吉布斯函数)                   |
| aq        | 水溶液           | $\Delta G_f^\circ$ | 标准生成自由焓                        |
| b         | 范德华常数         | g                  | 气态                             |
| C         | 比热            |                    | 简并度 (统计权重)                     |
|           | 体积摩尔浓度        |                    | 重力加速度                          |
| c         | 光速            | H                  | 焓                              |
|           | 在脚标中表示临界状态    | $\Delta H_f^\circ$ | 标准生成焓                          |
| $c_{\pm}$ | 平均离子浓度        | h                  | 普朗克常数                          |
| $C_p$     | 恒压热容          | I                  | 电流强度                           |
| $C_v$     | 恒容热容          |                    | 光强                             |
| D         | 扩散系数          |                    | 离子强度                           |
| d         | 比重            | i                  | 在脚标中表示第 i 种物质或表示初始态            |
|           | 直径            | K                  | 组分数                            |
| E         | 能量            |                    | 平衡常数 ( $K_p$ 、 $K_x$ 、 $K_c$ ) |
|           | 活化能           | $K_{sp}$           | 溶度积                            |
| $E_a$     | 表观活化能         |                    |                                |
| e         | 电子或电子电荷       |                    |                                |
| F         | 自由能 (即赫姆霍兹函数) |                    |                                |
|           | 法拉第常数         |                    |                                |

|        |                   |           |                        |
|--------|-------------------|-----------|------------------------|
| $K_w$  | 水的离子积             | S         | 熵                      |
| k      | 反应比速<br>(即速度常数)   |           | 溶解度                    |
|        | 玻尔兹曼常数            | $S^\circ$ | 固态                     |
| L      | 电导                | T         | 标准熵                    |
|        | 角动量               | $T_b$     | 热力学温度                  |
| l      | 液态                | $T_m$     | 沸点                     |
|        | 自由程               | t         | 熔点                     |
| M      | 分子量               |           | 时间                     |
| m      | 质量                |           | 迁移数                    |
|        | 在脚标中表示<br>“熔化”    |           | 摄氏温度 $t^\circ\text{C}$ |
| $\sim$ | 亚佛加得罗常数           | U         | 在脚标中表示平<br>动           |
| N      | 分子数               |           | 内能                     |
| n      | 以摩尔为单位的<br>物质数量   | V         | 方均根速度                  |
|        | 折射率               |           | 电压                     |
| P      | 压力                |           | 体积                     |
| Q      | 热量                |           | 速度                     |
|        | 电量                | $V_m$     | 在脚标中表示振<br>动           |
|        | 配分函数              | $\bar{V}$ | 最可几速度                  |
| R      | 气体常数              | W         | 平均速度                   |
|        | 电阻                |           | 功                      |
| r      | 反应速度              | X         | 重量                     |
|        | 在脚标中表示转<br>动或对比状态 | Z         | 摩尔分数                   |
|        | 半径                | $\alpha$  | 碰撞数                    |
|        |                   |           | 压缩因子                   |
|        |                   |           | 解离度                    |

|                |               |             |               |
|----------------|---------------|-------------|---------------|
| $\beta$        | 膨胀系数          | $\bar{\nu}$ | 计量系数          |
| $\Gamma$       | 压强系数          | $\pi$       | 波数            |
| $\gamma$       | 吸附量           | $\rho$      | 渗透压           |
|                | 表面自由焓         |             | 密度            |
|                | 热容商 $C_p/C_v$ | $\sigma$    | 电阻率           |
|                | 活度系数          | $\gamma$    | 碰撞截面          |
| $\gamma_{\pm}$ | 平均离子活度系数      | $\tau$      | 表面张力          |
| $\varepsilon$  | 电动势           | $\Phi$      | 弛豫时间          |
|                | 电极电势          |             | 相数            |
|                | 分子能量          | $\Omega$    | 量子效率          |
| $\zeta$        | 电势            |             | 微观状态数         |
| $\eta$         | 粘度            | 0           | 热力学几率         |
|                | 超电压           |             | 上角标：标准状态      |
| $\theta$       | 接触角           | 298         | 下角标：298K的某物理量 |
| $\kappa$       | 压缩系数          | $\bar{L}$   | 物理量 L 的偏摩尔数量  |
|                | 比电导           | $\hat{L}$   | 物理量 L 的摩尔数量   |
| $\Lambda$      | 当量电导          | [A]         | 物质 A 的浓度      |
| $\lambda$      | 波长            |             |               |
| $\mu_i$        | 物质 i 的化学势     |             |               |
| $\nu$          | 频率            |             |               |

# 目 录

(上 册)

|     |               |     |
|-----|---------------|-----|
| 第一章 | 气体 .....      | 1   |
| 第二章 | 热力学第一定律 ..... | 16  |
| 第三章 | 热化学 .....     | 66  |
| 第四章 | 热力学第二定律 ..... | 92  |
| 第五章 | 相平衡 .....     | 209 |
| 第六章 | 溶液 .....      | 282 |
| 第七章 | 化学平衡 .....    | 330 |



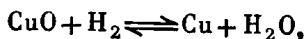
# 第一章 气 体

1-1 计算在 1 大气压、56℃ 时六氟化铀气体的密度。  
假定六氟化铀蒸气为理想气体。 (答:  $13.04 \text{ g dm}^{-3}$ )

1-2 干燥空气中主要成分 (体积百分数) 为: 氮 (1) 78.03%; 氧 (2) 20.99%; 氩 (3) 0.93%; 二氧化碳 (4) 0.03%。如果总压力为 760 mm Hg, 求各气体的分压和摩尔分数。 (答:  $P_1=592.8 \text{ mm Hg}$ ;  $P_2=159.6 \text{ mm Hg}$ ,  
 $P_3=7.1 \text{ mm Hg}$ ;  $P_4=0.2 \text{ mm Hg}$ .)

1-3 管式裂解炉的入口温度为 600℃, 通入压力为 3 大气压、重量比为 1:1 的丁烷 (1) 和水蒸气 (2) 的混合气体。试计算两者的分压。 (答:  $P_1=0.71 \text{ atm}$ ;  $P_2=2.29 \text{ atm}$ .)

1-4 分析氢气 (1) 和氧气 (2) 的混合物, 是让它通过加热的氧化铜和干燥管。氢还原氧化铜:



氧与铜反应:  $\text{Cu} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CuO}.$

已知  $100 \text{ cm}^3$ 、25℃、压力为 750 mm Hg 的被测混合物在通过氧化铜后, 得到  $84.5 \text{ cm}^3$  的干燥氧气 (仍为 25℃、750 mm Hg)。求混合气体的原始组成 (按摩尔分数计)。

解 设通过前混合气的体积为  $V_1$ , 通过后体积为  $V_2$ 。  
由题意可得

$$(n_1 + n_2) RT = PV_i,$$

$$(n_2 - 0.5n_1) RT = PV_f.$$

解得

$$n_1 = \frac{2}{3} \frac{P}{RT} (V_i - V_f),$$

$$n_2 = \frac{2}{3} \frac{P}{RT} \left( \frac{1}{2} V_i + V_f \right),$$

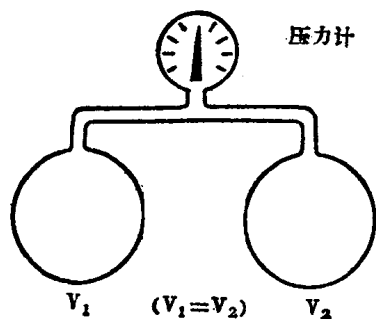
$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} = \frac{V_i - V_f}{\frac{3}{2} V_i} \\ = \frac{100 - 84.5}{\frac{3}{2} \times 100} = 10.3\%.$$

即原混合气体中，氢气的摩尔百分数为10.3%，氧气为89.7%。

1-5 某化合物具有下列的重量百分组成：

C 14.3%；H 1.2%；Cl 84.5%。将1克该物质在120℃及752mm Hg压力下，完全气化为蒸气，体积为194 cm<sup>3</sup>。通过计算写出该化合物的分子式。（答：C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>。）

1-6 如图，两球充以氮气，当两球浸入沸水中时，体系内气体压力为0.500 atm。然后，将一球浸入冰水混合物中，另一球仍保持在沸水中，求体系的压力为多少？



解 在题给情况

下, 气体的量不变。

而  $V_1 = V_2 = V$  (设其不随温度变化), 则始态 (i) 时,

$$\begin{aligned} n &= n_1(i) + n_2(i) \\ &= \frac{P_i(V_1 + V_2)}{R T_i} = \frac{2P_i V}{R T_i} \end{aligned}$$

终态 (f) 时,

$$\begin{aligned} n &= n_1(f) + n_2(f) \\ &= \frac{P_f}{R} \left[ \frac{V_1}{T_{1(f)}} + \frac{V_2}{T_{2(f)}} \right] \\ &= \frac{P_f V}{R} \left[ \frac{T_{1(f)} + T_{2(f)}}{T_{1(f)} T_{2(f)}} \right] \end{aligned}$$

故 
$$P_f = \frac{0.500 \times 2}{373} \times \frac{273 \times 373}{273 + 373} = 0.423 \text{ atm.}$$

1-7 已测得  $N(CH_3)_3$  在  $t=0^\circ\text{C}$ 、不同压力下的密度值如下:

|                          |        |        |        |        |
|--------------------------|--------|--------|--------|--------|
| $P(\text{atm})$          | 0.2000 | 0.4000 | 0.6000 | 0.8000 |
| $\rho(\text{g dm}^{-3})$ | 0.5336 | 1.0790 | 1.6363 | 2.2054 |

请应用极限密度法确定  $N(CH_3)_3$  的分子量及 N 的原子量。已知 C、H 原子量分别为 12.011 和 1.008。

解 将数据整理为

|          |        |        |        |        |
|----------|--------|--------|--------|--------|
| $P$      | 0.2000 | 0.4000 | 0.6000 | 0.8000 |
| $\rho/P$ | 2.668  | 2.698  | 2.727  | 2.757  |

作  $\rho/P \sim P$  图。

当  $P \rightarrow 0$  时,

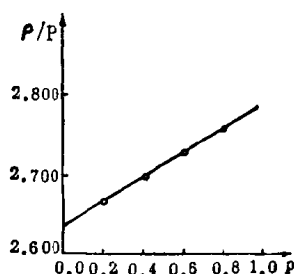
$$\frac{\rho}{P} = 2.637.$$

则  $N(CH_3)_3$  的分子量为

$$M = \left( \frac{\rho}{P} \right)_{P \rightarrow 0} RT$$

$$= 2.637 \times 0.08206 \times 273.2$$

$$= 59.12.$$



氮的原子量为

$$M_N = 59.12 - 3(12.011 + 3.024) = 14.02.$$

1-8 计算10克氮气在25℃、体积为1 dm<sup>3</sup>时的压力。

(a) 用理想气体状态方程。

(b) 用范德华方程。已知氮气的  $a = 1.39 \text{ atm dm}^6 \text{ mol}^{-2}$ ,  $b = 0.0391 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ 。

(c) 已知临界常数  $P_c = 33.5 \text{ atm}$ ,  $T_c = 126 \text{ K}$ , 如  $P = 8.67 \text{ atm}$ , 用压缩因子图求10克氮气所占体积。

[答: (a) 8.73 atm; (b) 8.68 atm; (c) 0.99 dm<sup>3</sup>.]

1-9 从范德华方程导出下列关系:

$$(a) \quad a = \frac{27}{64} \frac{R^2 T_c^2}{P_c}, \quad b = \frac{1}{8} \frac{RT_c}{P_c},$$

(b) 氢的临界参数为

$$T_c = 33.3 \text{ K}, \quad P_c = 12.8 \text{ atm},$$

$$V_c = 64.3 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}.$$

现有 2 mol 氢, 当温度为 0℃ 时, 体积为 150 cm<sup>3</sup>。分别

应用理想气体状态方程式、范德华方程式及对比状态方程式计算该气体的压力。

解 (a) 据范德华方程式 
$$P = \frac{RT}{\widetilde{V} - b} - \frac{a}{\widetilde{V}^2}$$

在临界点,

$$\left( \frac{\partial P}{\partial \widetilde{V}} \right)_T = 0, \quad \left( \frac{\partial^2 P}{\partial \widetilde{V}^2} \right)_T = 0.$$

故 
$$-\frac{RT_c}{(V_c - b)^2} + \frac{2a}{V_c^3} = 0, \quad (1)$$

$$\frac{2RT_c}{(V_c - b)^3} - \frac{6a}{V_c^4} = 0. \quad (2)$$

两式联立求解 
$$b = \frac{1}{3} V_c. \quad (3)$$

将 (3) 式代入到 (1) 式, 则

$$a = \frac{9}{8} RT_c V_c \quad (4)$$

将 (3)、(4) 式代入范德华方程式, 可得

$$V_c = \frac{3}{8} \frac{RT_c}{P_c}, \quad b = \frac{1}{8} \frac{RT_c}{P_c}, \quad a = \frac{27}{64} \frac{R^2 T_c^2}{P_c}$$

(b) 以理想气体方程式计算, 该气体的压力为

$$P = \frac{nRT}{V} = \frac{2 \times 0.08206 \times 273.2}{\frac{150}{1000}} = 299 \text{ atm.}$$

以范德华方程式计算, 则

$$a = \frac{27}{64} \frac{R^2 T_c^2}{P_c} = \frac{27}{64} \frac{(0.08206 \times 33.3)^2}{12.8}$$

$$= 0.246 \text{ dm}^6 \text{ atm mol}^{-2},$$

$$b = \frac{1}{8} \frac{R T_c}{P_c} = \frac{1}{8} \frac{0.08206 \times 33.3}{12.8}$$

$$= 2.67 \times 10^{-2} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1},$$

$$P = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{n^2 a}{V^2}$$

$$= \frac{2 \times 0.08206 \times 273}{0.150 - 2 \times 2.67 \times 10^{-2}} - \frac{2^2 \times 0.246}{(0.150)^2}$$

$$= 420 \text{ atm.}$$

以对比状态方程式计算，则

$$\left(P_r + \frac{3}{V_r^2}\right)(3V_r - 1) = 8T_r,$$

$$P_r = \frac{8T_r}{3V_r - 1} - \frac{3}{V_r^2}$$

$$= \frac{8 \times \frac{273.2}{33.3}}{3 \times \frac{15}{64.3} - 1} - \frac{3}{\left(\frac{15}{64.3}\right)^2} = 24.1,$$

$$P = P_r P_c = 24.1 \times 12.8 = 308 \text{ atm.}$$

1-10 27°C、60 atm 时容积为 20 dm<sup>3</sup> 的氧气钢瓶能装多少重量的二氧化碳？试用

(a) 理想气体状态方程；

(b) 范德华方程；

(c) 压缩因子图,

计算并进行比较。

解 (a)  $W = 2.1 \text{ kg}$ 。

(b) 查得二氧化碳的范德华常数为

$$a = 3.61 \text{ dm}^6 \text{ atm mol}^{-2},$$

$$b = 0.0429 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}.$$

由范德华方程可得:

$$\left(\frac{ab}{V^2}\right)n^3 - \left(\frac{a}{V}\right)n^2 + (bP + RT)n - PV = 0.$$

则 
$$\left(\frac{3.61 \times 0.0429}{20^2}\right)n^3 - \left(\frac{3.61}{20}\right)n^2 +$$

$$+ (0.0429 \times 60 + 0.08206 \times 300)n$$

$$- 60 \times 20 = 0,$$

$$3.87 \times 10^{-4} n^3 - 0.181 n^2 + 27.2 n - 1200 = 0.$$

用尝试法解得  $n = 77.3 \text{ mol}$ ,

则

$$W = nM = 77.3 \times 44 = 3.4 \text{ kg}.$$

(c) 查得二氧化碳的临界常数为

$$P_c = 73 \text{ atm},$$

$$T_c = 304.2 \text{ K}.$$

因此, 
$$P_r = \frac{P}{P_c} = \frac{60}{73} = 0.82,$$

$$T_r = \frac{T}{T_c} = \frac{300}{304.2} = 0.986.$$

由压缩因子图得  $Z = 0.58$ 。

而 
$$PV = nZRT = \frac{W}{M} ZRT.$$

故 
$$W = \frac{MPV}{0.58RT} = \frac{44 \times 60 \times 20}{0.58 \times 0.082 \times 300}$$
  

$$= 3.7 \text{ kg}.$$

1-11 一氧化氮的  $P_c$ 、 $T_c$  分别为 64 atm 和 177 K, 氯气的  $P_c$ 、 $T_c$  分别为 45 atm 和 550 K. 问:

(a) 哪种气体有较小的范德华常数  $b$  ?

(b) 哪种气体有较小的范德华常数  $a$  ?

(c) 哪种气体有较大的临界体积?

解 (a) 对范德华气体, 有如下关系:

$$V_c = 3b, \quad P_c = \frac{a}{27b^2}, \quad T_c = \frac{8a}{27bR}.$$

则 
$$\frac{T_c}{P_c} = \frac{8b}{R}$$

即常数  $b$  与  $\frac{T_c}{P_c}$  成正比, 故 NO 有较小的  $b$  值.

(b) 常数  $a$  与  $\frac{T_c^2}{P_c}$  成正比, 故 NO 的  $a$  较小.

(c) 因  $V_c = 3b$ , NO 的  $b$  较小, 故其  $V_c$  也较小.

1-12 一个  $20 \text{ dm}^3$  的氧气瓶中装有  $1.6 \text{ kg}$  氧, 若钢瓶能经受的最大压力是  $150 \text{ atm}$ , 问此瓶能热至多少度? 如用理想气体公式计算, 误差多大?

解 查得氧的范德华常数  $a = 1.36 \text{ dm}^6 \text{ atm mol}^{-2}$ ,  
 $b = 0.032 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ .



而 
$$n = \frac{1.6 \times 10^3}{32} = 50 \text{ mol}$$

由范德华方程得

$$\begin{aligned} T &= \frac{\left( P + \frac{n^2 a}{V^2} \right) (V - nb)}{nR} \\ &= \frac{\left( 150 + \frac{50^2 \times 1.36}{20^2} \right) (20 - 50 \times 0.032)}{50 \times 0.0821} \\ &= 710 \text{ K.} \end{aligned}$$

若用理想气体公式，则

$$T = \frac{PV}{nR} = \frac{150 \times 20}{50 \times 0.0821} = 731 \text{ K.}$$

相对误差为 
$$\frac{731 - 710}{710} = 3.0\%.$$

1-13 膨胀系数  $\alpha$ ，压缩系数  $\kappa$  和压强系数  $\beta$  分别定义如下：

$$\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P, \quad \kappa = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T,$$

$$\beta = \frac{1}{P} \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V.$$

(a) 求理想气体的  $\alpha$ 、 $\beta$  和  $\kappa$ 。

(b) 证明：

$$\alpha = - \left( \frac{1}{\rho} \right) \left( \frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_P \quad (\rho \text{ 为密度}),$$

$$\alpha = \kappa \beta P.$$