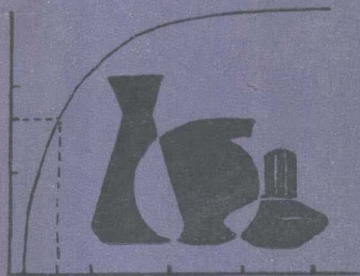


物理化学

习题集解答

武汉大学
西北大学
吉林大学 编
山东大学
广西大学



山东科学技术出版社

物理化学习题集解答

武 汉 大 学
西 北 大 学
吉 林 大 学 编
山 东 大 学
广 西 大 学

山东科学技术出版社

一九八六年·济南

内 容 提 要

本书是人民教育出版社出版的《物理化学习题集》的参考解答，是按综合大学化学系物理化学基础课的要求编写的。全书包括气态、热力学第一定律、热力学第二定律、相平衡、化学平衡、统计热力学初步、表面现象、化学动力学、催化作用基础、电化学和胶体等十一章，700余题，其中约200题为稍困难的参考习题。可供综合大学、师范院校、工、农、医、林等院校有关专业学生学习之用，供教师备课和辅导参考，也可作为报考化学类研究生的备考复习及自学者的参考书。

物理化学习题集解答

武汉大学
西北大学
吉林大学 编
山东大学
广西大学

*

山东科学技术出版社出版
山东省新华书店发行
山东新华印刷厂临沂厂印刷

*

187×1092毫米32开本 22.125印张 466千字
1986年9月第1版 1986年9月第1次印刷
印数 1—4700

书号 13195·134 定价 4.65元

前 言

《物理化学习题集》1982年由人民教育出版社出版，后由高等教育出版社连续重印。该书发行以来，受到广大读者的欢迎，同时也收到许多读者的来信要求出版解答。为满足广大读者的需要，特将《物理化学习题集》中全部习题的解答汇集成本书出版。本书可与原习题集配套，也可独立使用。

本书包括基本习题504道、参考习题187道，分配在气态、热力学第一定律、热力学第二定律、相平衡、化学平衡、统计热力学初步、表面现象、化学动力学、催化作用基础、电化学和胶体等十一章中。各章的习题都是根据综合大学化学系物理化学基础课教学大纲的要求筛选的。

作为一本习题集解答，对于学好物理化学无疑会有一定帮助。多年的教学实践告诉我们，大部分学生只有在演算了大量习题之后，方能较好地消化物理化学的内容。读者使用此书时，应该先通过自己的分析，在理解的基础上独立演算，然后再与书中的解答比较、核对，从中受到启发，这才是正确的方法。应该看到，对于同一个问题，可以从不同角度或采用不同的思路去考虑，解题的方法也会是多种多样的，本书的解法并非唯一，只能供读者参考。本书所选的题目难易程度不一，有些较易，有些稍难，各类学生都能从中受益。我们常常看到，学习本课程的学生，即使很有才

华，有时也难免在一些简单问题上出错，对照题解得到指正，这对学好本课程是有益的。

本书由武汉大学屈松生主编，西北大学张国鼎副主编，参加本书各章编写的工作者如下：

第一、六章何俊（广西大学）；第二、七、十一章杨永华、秦良（吉林大学）；第三、九章奚正楷、张洪林（山东大学）；第四、十章屈松生、龚本铃、谢昌礼（武汉大学）；第五章张国鼎；第八章张国鼎、黄道亮（西北大学）。

本书可供综合大学、师范院校化学系以及工、农、医、林等院校有关专业学生学习物理化学之用，也可供有关教师备课和辅导以及报考化学类硕士研究生备考复习时参考。

本书编写过程中，得到山东大学印永嘉老师的指导和支持，许多兄弟院校给予帮助和鼓励，在此一并表示深切谢意。

编者
1981年9月

目 录

| | | |
|---------|---------------|---------|
| 第一章 | 气态..... | (1) |
| 第二章 | 热力学第一定律..... | (42) |
| 第三章 | 热力学第二定律 | (138) |
| 第四章 | 相平衡 | (240) |
| 第五章 | 化学平衡 | (289) |
| 第六章 | 统计热力学初步 | (411) |
| 第七章 | 表面现象 | (464) |
| 第八章 | 化学动力学 | (483) |
| 第九章 | 催化作用基础 | (576) |
| 第十章 | 电化学 | (604) |
| 第十一章 | 胶体 | (688) |
| 本书所用符号表 | | (700) |

第一章 气 态

I、基本习题

〔1—1〕在 100°C 、 50atm ($5.066 \times 10^6 \text{N} \cdot \text{m}^{-2}$) 下, 1 mol H_2 和 1 mol CO_2 的体积分别为 629cm^3 和 537cm^3 试用理想气体状态方程计算 H_2 和 CO_2 具有的压力, 并求出与实际压力偏差的百分数。

$$\begin{aligned} \text{解 (1) H}_2: P &= \frac{RT}{\bar{V}} = \frac{82.06 \times (273.2 + 100)}{629} \\ &= 48.7 (\text{atm}) \quad (4.935 \times 10^5 \text{N} \cdot \text{m}^{-2}) \\ \frac{48.7 - 50}{50} \times 100\% &= -2.6\% \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{(2) CO}_2: P &= \frac{82.06 \times 373.2}{537} = 57.0 (\text{atm}) \\ &\quad (5.776 \times 10^5 \text{N} \cdot \text{m}^{-2}) \\ \frac{57.0 - 50}{50} \times 100\% &= 14\% \end{aligned}$$

〔1—2〕某气柜内贮存氯乙烯 ($\text{CH}_2 = \text{CHCl}$) 气体 300m^3 , 压力为 1.2atm ($1.22 \times 10^5 \text{N} \cdot \text{m}^{-2}$), 温度为 27°C , 求气柜内氯乙烯气体的密度和质量, 若提用其中的 100m^3 , 相当于多少摩尔的氯乙烯 ($M = 62.5$)?

解 (1) 密度 $\rho = M \frac{P}{RT} = 62.5 \frac{1.2}{0.08206 \times 300.2}$
 $= 3.045 (\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$

(2) 质量 $W = \rho V = 3.045 \times 300 \times 10^3$
 $= 9.135 \times 10^5 \text{g} = 913.5 (\text{kg})$

(3) 提用的摩尔数 $n = \frac{1}{3} n_{\text{总}} = \frac{1}{3} \cdot \frac{9.135 \times 10^5}{62.5}$
 $= 4872 (\text{mol})$

〔1—3〕1.3882g 的某气态有机化合物，在 220℃、747 Torr ($1.996 \times 10^4 \text{N} \cdot \text{m}^{-2}$) 时，占有体积 420 cm³，对该有机物进行分析，得到下面结果：含 C 70.60%，H 5.88%，O 23.52%，求该气态有机物的分子量及分子式。

解 其分子量为

$$M = \frac{WRT}{PV}$$

$$= \frac{1.3882 \times 0.08206 \times (273.2 + 220)}{\frac{747}{760} \times 0.420}$$

$$= 136.1$$

有机物分子中含 C 原子的个数

$$\frac{136.1 \times 0.706}{12.01} = 8$$

有机物分子中含 H 原子的个数

$$\frac{136.1 \times 0.0588}{1.008} = 8$$

有机物分子中含 O 原子的个数

$$\frac{136.1 \times 0.2325}{16.0} = 2$$

有机物的分子式是 C₈H₈O₂

[1-4] 0 °C时, 测得不同压力下NO 的密度数据如下:

$P(\text{atm})$ 1.0000 0.8000 0.5000 0.3000

$\rho(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$ 1.3402 1.0719 0.66973 0.40174

试求N的原子量.

解 求出不同压力下的 ρ/P 值如下:

$P(\text{atm})$ 1.0000 0.8000 0.5000 0.3000

$\rho(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$ 1.3402 1.0719 0.66973 0.40174

$\rho/P(\text{g}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{atm}^{-1})$ 1.3402 1.3399 1.3395 1.3391

作 $\rho/P\sim P$ 图(图1-1), 外推到 $P\rightarrow 0$ 处.

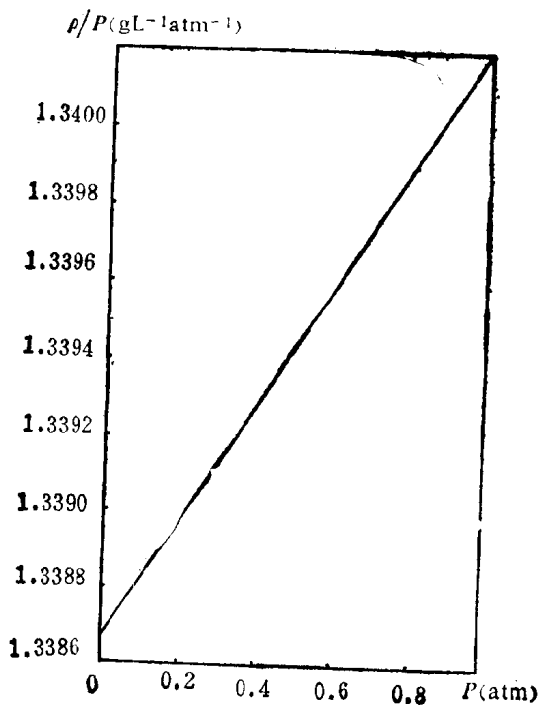


图1-1

由图得到

$$\lim_{\rho \rightarrow 0} \left(\frac{\rho}{P} \right) = 1.3386$$

$$\begin{aligned} \text{因此, } M_{\text{NO}} &= 0.08206 \times 273.2 \times 1.3386 \\ &= 30.008 \end{aligned}$$

$$\text{N的原子量} = 30.008 - 16.000 = 14.008 (\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$$

[1-5]定义:

$$\text{等压膨胀系数 } \alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

$$\text{等容压缩系数 } \beta = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$$

$$\text{等温压缩系数 } \kappa = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$$

(1) 列式表示理想气体的 α 、 β 、 κ ,

(2) 证明其间关系为 $\alpha = \beta \kappa P$.

解 (1) 对理想气体 $PV = nRT$

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{V} \frac{nR}{P} = \frac{1}{T}$$

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

$$\begin{aligned} \kappa &= - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = - \frac{1}{V} \left(-nRT \frac{1}{P^2} \right) \\ &= \frac{nRT}{PV^2} = \frac{1}{P} \end{aligned}$$

(2) 将(1)中解得的 β 、 κ 与 P 相乘, 得

$$\beta \kappa P = \frac{1}{T} \frac{1}{P} P = \frac{1}{T} = \alpha$$

[1-6] 有氮气和甲烷的气体混合物 100g, 其中含氮

31.014% (重量百分数), 在150℃和一定压力下, 混合气体占据体积9.9456L, 假定混合气体遵从分压定律, 计算混合气体的总压和各组分的分压。

解 (1) 先求总压 P

$$\begin{aligned}
 P &= \frac{nRT}{V} = \frac{(n_{N_2} + n_{CH_4})}{V} RT \\
 &= \frac{\left(\frac{W_{N_2}}{M_{N_2}} + \frac{W_{CH_4}}{M_{CH_4}} \right)}{V} RT \\
 &= \left(\frac{31.014}{28} + \frac{100 - 31.014}{16} \right) \\
 &\quad \frac{0.08206 \times (273.2 + 150)}{9.9456} \\
 &= 18.92(\text{atm}) \quad (1.917 \times 10^6 \text{N} \cdot \text{m}^{-2})
 \end{aligned}$$

(2) 求分压 P_{N_2} , P_{CH_4}

$$\begin{aligned}
 P_{N_2} &= PX_{N_2} = 18.92 \frac{\frac{31.014}{28}}{\frac{31.014}{28} + \frac{100 - 31.014}{16}} \\
 &= 3.87(\text{atm}) \quad (3.92 \times 10^5 \text{N} \cdot \text{m}^{-2})
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 P_{CH_4} &= 18.92 - 3.87 = 15.05(\text{atm}) \quad (1.525 \\
 &\quad \times 10^6 \text{N} \cdot \text{m}^{-2})
 \end{aligned}$$

[1—7] 某一容器中含有 H_2 和 N_2 , 总压力为 1.5 atm ($1.520 \times 10^6 \text{N} \cdot \text{m}^{-2}$), 温度为 27℃, 将 N_2 分离后, 容器中只剩下 H_2 , 压力降为 0.5 atm ($0.507 \times 10^6 \text{N} \cdot \text{m}^{-2}$), 容器的重量减少了 14g, 试计算:

(1) 容器的体积;

(2) 容器中H₂的重量;

(3) 容器中最初H₂和N₂的摩尔分数.

解 (1) 氮的分压 $p_{N_2} = P - p_{H_2}$
 $= 1.5 - 0.5 = 1.0(\text{atm})$
 $= 1.013 \times 10^5 (\text{N} \cdot \text{m}^{-2})$

$$n_{N_2} = \frac{14}{28} = 0.5 (\text{mol})$$

容器的体积 $V = \frac{n_{N_2}RT}{P_{N_2}}$
 $= \frac{0.5 \times 0.082 \times (273 + 27)}{1.0}$
 $= 12.3(\text{L})$

$$(2) \quad \frac{n_{H_2}}{n_{N_2}} = \frac{p_{H_2}}{p_{N_2}} = \frac{0.5}{1.0} = \frac{1}{2}$$

$$n_{H_2} = \frac{1}{2} n_{N_2} = \frac{1}{2} \times 0.5 = 0.25(\text{mol})$$

$$W_{H_2} = n_{H_2}M_{H_2} = 0.25 \times 2 = 0.5(\text{g})$$

$$(3) \quad x_{N_2} = \frac{0.5}{0.5 + 0.25} = \frac{2}{3}$$

$$x_{H_2} = 1 - \frac{2}{3} = \frac{1}{3}$$

[1—8]干燥空气的体积百分组成为N₂ 79, O₂ 21. 试问在25°C, 1 atm下, 空气相对湿度为60%时, 此湿空气的密度为多少? 已知: 25°C下水蒸气分压为23.76 Torr(3.168 × 10³ N·m⁻²).

解 空气的相对湿度为60%, 所以有

$$p_{H_2O} = 23.76 \times 0.60 = 14.26(\text{Torr})$$

$$= 1.901 \times 10^8 (\text{N} \cdot \text{m}^{-2})$$

$$\begin{aligned} \text{又 } p_{\text{H}_2\text{O}} + p_{\text{N}_2} + p_{\text{O}_2} &= 1 \text{ atm} = 760 (\text{Torr}) \\ &= 1.013 \times 10^5 (\text{N} \cdot \text{m}^{-2}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{所以 } p_{\text{N}_2} &= (760 - 14.26) \times 0.79 = 589.1 (\text{Torr}) \\ &= 7.854 \times 10^4 (\text{N} \cdot \text{m}^{-2}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} p_{\text{O}_2} &= 760 - 14.26 - 589.1 = 156.6 (\text{Torr}) \\ &= 2.088 \times 10^4 (\text{N} \cdot \text{m}^{-2}) \end{aligned}$$

自分压定律 $p_i = P x_i$ 得到

$$x_{\text{N}_2} = \frac{589.1}{760} = 0.775$$

$$x_{\text{O}_2} = \frac{156.6}{760} = 0.206$$

$$x_{\text{H}_2\text{O}} = 1 - 0.775 - 0.206 = 0.019$$

∴ 混合气体的平均分子量 $\bar{M} = \sum_i x_i M_i$

$$\begin{aligned} \therefore \bar{M} &= 0.775 \times 28 + 0.206 \times 32 + 0.019 \times 18 \\ &= 28.63 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{湿空气的密度 } \rho &= \frac{W}{V} = \frac{\bar{M}P}{RT} \\ &= \frac{28.63 \times 1}{0.082 \times 298} = 1.17 (\text{g} \cdot \text{L}^{-1}) \end{aligned}$$

〔1—9〕一水煤气的重量百分组成如下：

H_2 6.43； CO 67.82； N_2 10.71； CO_2 14.03；
 CH_4 1.02。

试计算：（1）混合气体中各气体的摩尔分数；

（2）混合气体在 400°C 和总压为 1.5 atm ($1.520 \times 10^5 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$) 时的密度 ρ ；

(3)在(2)的条件下,各气体的分压。

解 (1) $n_{\text{总}} = n_{\text{H}_2} + n_{\text{CO}} + n_{\text{N}_2} + n_{\text{CO}_2} + n_{\text{CH}_4}$

设水煤气重量为100g, 则有

$$n_{\text{H}_2} = 6.43/2 = 3.215(\text{mol})$$

$$n_{\text{CO}} = 67.82/28 = 2.422(\text{mol})$$

$$n_{\text{N}_2} = 10.71/28 = 0.3825(\text{mol})$$

$$n_{\text{CO}_2} = 14.02/44 = 0.3186(\text{mol})$$

$$n_{\text{CH}_4} = 1.02/16 = 0.0638(\text{mol})$$

$$n_{\text{总}} = 6.402(\text{mol})$$

$$x_{\text{H}_2} = \frac{n_{\text{H}_2}}{n_{\text{总}}} = 0.502, \quad x_{\text{CO}} = \frac{n_{\text{CO}}}{n_{\text{总}}} = 0.378$$

$$x_{\text{N}_2} = \frac{n_{\text{N}_2}}{n_{\text{总}}} = 0.0597, \quad x_{\text{CO}_2} = \frac{n_{\text{CO}_2}}{n_{\text{总}}} = 0.0498$$

$$x_{\text{CH}_4} = \frac{n_{\text{CH}_4}}{n_{\text{总}}} = 0.0105$$

(2) 由于 $PV = n_{\text{总}} RT$

$$\therefore V = \frac{6.402(273 + 400) \times 0.082}{1.5} = 235.5(\text{L})$$

由于 $W = 100\text{g}$, 所以密度 $\rho = \frac{W}{V} = \frac{100}{235.5}$

$$= 0.425(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$$

(3) 自分压定律 $p_i = Px_i$ 得:

$$p_{\text{H}_2} = 1.5 \times 0.502 = 0.753(\text{atm})$$

$$= 7.63 \times 10^4(\text{N} \cdot \text{m}^{-2})$$

$$p_{\text{CO}} = 1.5 \times 0.378 = 0.567(\text{atm})$$

$$= 5.75 \times 10^4(\text{N} \cdot \text{m}^{-2})$$

$$p_{N_2} = 1.5 \times 0.0597 = 0.090(\text{atm})$$

$$= 9.12 \times 10^3(\text{N} \cdot \text{m}^{-2})$$

$$p_{CO_2} = 1.5 \times 0.0498 = 0.075(\text{atm})$$

$$= 7.60 \times 10^3(\text{N} \cdot \text{m}^{-2})$$

$$p_{CH_4} = 1.5 \times 0.0105 = 0.016(\text{atm})$$

$$= 1.62 \times 10^3(\text{N} \cdot \text{m}^{-2})$$

〔1—10〕计算:

(1) N_2 分子在 27°C 时的均方根速率 $\sqrt{\overline{v^2}}$,

(2) 在什么温度下, N_2 分子的均方根速率和 He 分子在 27°C 时的均方根速率相同?

$$\begin{aligned} \text{解 (1)} \quad \sqrt{\overline{v^2}} &= \sqrt{\frac{3RT}{M}} = \left(\frac{3 \times 8.314 \times 10^7 \times 300.2}{28} \right)^{\frac{1}{2}} \\ &= 5.17 \times 10^4(\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}) = 517(\text{m} \cdot \text{s}^{-1}) \end{aligned}$$

$$(2) \quad \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

$$\text{据题意} \quad \left(\sqrt{\overline{v^2}} \right)_{N_2} = \left(\sqrt{\overline{v^2}} \right)_{He}$$

$$\therefore \left(\frac{T}{M} \right)_{N_2} = \left(\frac{T}{M} \right)_{He}$$

$$\begin{aligned} T_{N_2} &= \frac{M_{N_2}}{M_{He}} \cdot T_{He} = \frac{28}{4} \times 300 \\ &= 2100(\text{K}) \end{aligned}$$

〔1—11〕 计算理想气体分子在下列各温度时的平均平动能(1) 100°C ; (2) 0°C ; 并分别以 J、cal 和电子伏特 eV 表示.

$$\text{解} \quad \overline{\varepsilon_t} = \frac{3}{2} kT$$

(1) 100℃时

$$\begin{aligned}\bar{\varepsilon}_t &= \frac{3}{2} \times 1.3807 \times 10^{-23} \times 373.2 \\ &= 7.73 \times 10^{-21} (\text{J}) \\ &= \frac{7.73 \times 10^{-21}}{4.184} = 1.85 \times 10^{-21} (\text{cal}) \\ &= \frac{7.73 \times 10^{-21}}{1.602 \times 10^{-19}} = 4.83 \times 10^{-2} (\text{eV})\end{aligned}$$

(2) 0℃时

$$\begin{aligned}\bar{\varepsilon}_t &= \frac{3}{2} \times 1.3807 \times 10^{-23} \times 273.2 \\ &= 5.66 \times 10^{-21} (\text{J}) \\ &= \frac{5.66 \times 10^{-21}}{4.184} = 1.35 \times 10^{-21} (\text{cal}) \\ &= \frac{5.66 \times 10^{-21}}{1.602 \times 10^{-19}} = 3.53 \times 10^{-2} (\text{eV})\end{aligned}$$

〔1—12〕计算：

(1) 100℃时 CCl_4 分子的均方根速率 $\sqrt{\overline{v^2}}$ ；

(2) 100℃时 NH_3 分子的均方根速率 $\sqrt{\overline{v^2}}$ ；

(3) 0.001mol 的 CCl_4 蒸气扩散到一个细孔的外面所花的时间，比 0.001mol 的 NH_3 扩散到同样大小细孔的外面所花的时间长多少？

$$\begin{aligned}\text{解 (1)} \quad \sqrt{\overline{v^2}} &= \left(\frac{3RT}{M} \right)^{\frac{1}{2}} \\ &= \left(\frac{3 \times 8.314 \times 10^7 \times 373.2}{153.8} \right)^{\frac{1}{2}} \\ &= 2.46 \times 10^4 \text{cm} \cdot \text{s}^{-1} = 246 (\text{m} \cdot \text{s}^{-1})\end{aligned}$$

$$(2) \sqrt{\bar{v}^2} = \left(\frac{3 \times 8.314 \times 10^7 \times 373.2}{17} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$= 7.4 \times 10^4 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1} = 740 (\text{m} \cdot \text{s}^{-1})$$

$$(3) \frac{t_{\text{CCl}_4}}{t_{\text{NH}_3}} = \frac{(\sqrt{\bar{v}^2})_{\text{NH}_3}}{(\sqrt{\bar{v}^2})_{\text{CCl}_4}} = \frac{740}{246} \approx 3$$

〔1—13〕已知某氧气的均方根速率为 $3 \times 10^4 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ ，试计算当压力为 $1 \times 10^5 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$ 时，气体的密度。

$$\text{解 } (1) \sqrt{\bar{v}^2} = \left(\frac{3RT}{M} \right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{3P}{\rho} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$\rho = \frac{3P}{(\sqrt{\bar{v}^2})^2} = \frac{3 \times 10^6}{(3 \times 10^4)^2}$$

$$= 3.33 \times 10^{-3} (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}) = 3.33 (\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$$

$$(2) \rho = \frac{MP}{RT}, \quad T = \frac{MP}{\rho R}$$

$$T = \frac{32 \times 10^6}{3.33 \times 10^{-3} \times 8.314 \times 10^7} = 115.6 (\text{K})$$

$$\text{或 } \sqrt{\bar{v}^2} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}, \quad T = \frac{M \bar{v}^2}{3R}$$

$$T = \frac{32 \times (3 \times 10^4)^2}{3 \times 8.314 \times 10^7} = 115.5 (\text{K})$$

〔1—14〕在二维空间中运动的气体，其速率分布的公式

是： $\frac{dN}{N} = \frac{m}{kT} v e^{-\frac{1}{2} \frac{mv^2}{kT}} dv$ ，试证明：

$$(1) \text{最大几率速率为： } v_p = \sqrt{\frac{kT}{m}}$$