

837480

等学校教学参考书

物理化学习题解答 (上)

吉林大学物理化学教研室 编

3431

44472

T. 1

吉林科学技术出版社

837480

343

—

44472

T. 1

55

物理化学习题解

Wuli huaxue xitijie

46

(上)

lnQ

吉林大学物理化学教研室

50

吉林科学技术出版社

37

343

837470

44472

T. 2

物理化学习题解

Wuli huaxue xitijie

(下)

吉林大学物理化学教研室

吉林科学技术出版社

O₃
它的

于A
子,
Ca
因其
点,

1

1.1-

1

胶粒

869

物理化学习题解 (上册)

吉林大学物理化学教研室 编

责任编辑: 吕广仁

封面设计: 杨玉中

出版 吉林科学技术出版社 787×1092毫米 32开本 13.25印张
插页 2 293,000字

1988年1月第1版 1988年1月第1次印刷

发行 吉林省新华书店 印数: 1—3985册 定价: 3.90元

印刷 长春科技印刷厂 ISBN 7-5384-0125-0/O·5

物理化学习题解 (下册)

吉林大学物理化学教研室

责任编辑: 吕广仁

封面设计: 杨玉中

出版 吉林科学技术出版社 787 × 1092 毫米32开本 14.375印张
插页 2 319,000字

1988年1月第1版 1988年1月第1次印刷

发行 吉林省新华书店 印数: 3991册 定价: 4.20元

印刷 长春科技印刷厂 ISBN 7-5384-0126-0/O·6

内 容 提 要

本书系综合大学物理化学课程配套的教学参考用书。题解内容包括：气体、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、化学动力学、催化作用基础、电化学、表面现象与胶体溶液共十章。本书以吉林大学物理化学教研室编写的物理化学习题解讲义为基础，书中除了包括统编教材中的习题解答外，还从近年出版的同类出版物中选了一些较新的题目，类型全，变化多，特别是第六章统计热力学的题目比同类出版物多，对提高学生的分析能力和解题能力都有裨益。本书是高等学校化学系各专业学生学习物理化学的必备参考书，亦可供电视大学、业余大学学生和自学者学习物理化学时考参。

6A11.1.1

前 言

“物理化学”的教学目的，首先是掌握一些基础知识和理论；其次是提高分析问题和解决问题的能力。前者是基本的，后者是主要的。一般来说，在掌握知识的同时，能力的锻炼也在其中了。演算物理化学的习题是可以加深对基础知识和理论的理解，有助于提高两个能力，所以做习题是教学过程中十分重要的一环。物理化学习题种类比较多，变化也不少，这就要求教师除了布置一般的作业题之外，还应针对学生学习中存在的一些弱点和难点选择补充习题以提高教学质量。在出测验和考试题时也要考虑这个问题。对于学生来说，在做完习题后，往往需要一个较为标准的解答以资核对，尤其遇到不会解的题时，手头若有一本习题解答就方便多了。几年来，我们收到很多来信要求题解，为了满足读者的需要，我们编写了本书。希望对有关师生的教学起一点积极作用。在使用本书时，特别希望同学们充分发挥主观能动性，做到独立思考，认真分析，加强理解，不断提高解题能力。

本书内容经过多年教学实践，认为适应性较好。全书的题解按统编教材的章次编排，便于查阅。书中记有“*”号的是选自统编教材中的习题。

参加本书编写工作的有（按姓氏笔划为序）：杨永华、李荣生、郑桂荣、黄东律、童有勇、蒋大振、魏冷

在本书的组编过程中，王国雄、封继康、郭用猷、李国铨等同志，曾做了许多工作，在此表示感谢。

书中有谬误之处，请读者批评指正。

编者

1980年于长春

目 录

(上册)

第一章	气 体	1
第二章	热力学第一定律	26
第三章	热力学第二定律	143
第四章	相平衡	244
第五章	化学平衡	309

目 录

(下 册)

第六章	统计热力学初步.....	417
第七章	化学动力学.....	598
第八章	催化作用基础.....	709
第九章	电化学.....	746
第十章	表面现象与胶体溶液.....	831

第一章 气 体

1. 气体常数 R 值用实验确定时, 为什么在 PV - P 图上用外推法求 R 值? 其 R 值为多大?

解: 我们知道所谓理想气体是不存在的, 它只是一切气体在极限情况下的普遍行为。因此实际实验用气体只有在压力很小时才符合理想气体状态方程, 为了准确测量 R 值, 压力越小越好, 但压力很小时体积很大, 实验数据不易测准确, 因此当 $P \rightarrow 0$ 的极限值时只能用外推法求得 R 。

对于 1 摩尔气体, 在 0°C 下, 外推至 PV 轴可得:

$$\lim_{P \rightarrow 0} P\tilde{V} = 22.414 \text{ l} \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned}\therefore R &= \frac{PV}{nT} = \frac{P\tilde{V}}{T} = \frac{1\text{atm} \times 22.414\text{l}}{273.16\text{K} \cdot \text{mol}} \\ &= 0.08206 \text{ l} \cdot \text{atm} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 1.987\text{cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 8.3143\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

2. 某制氧机每小时可生产 1 大气压, 温度为 25°C 的纯氧 6000 米^3 , 试求每天能生产氧几吨?

解: 根据理想气体状态方程:

$$\begin{aligned}
 W &= \frac{MPV}{RT} = \frac{32 \times 1 \times 6000 \times 10^3}{0.082 \times 298 \times 10^3} \times 24 \\
 &= 1.885 \times 10^5 \text{ kg} \\
 &= 188.5 \text{ T}
 \end{aligned}$$

3. 某装甲烷气的气柜，其体积为 2000 米³，在夏季时气柜温度最高可达 42℃，冬季最低温度达 -30℃。试估计该气柜在冬季可比夏季多装多少公斤甲烷？（设气体压力为 1.03 大气压）

解：与 2 题同法，可得：

$$\begin{aligned}
 W_2 - W_1 &= \frac{P_1 V_1 M}{RT_2} - \frac{P_1 V_1 M}{RT_1} \\
 &= \frac{1.03 \times 2000 \times 10^3 \times 16}{0.082 \times 243 \times 10^3} \\
 &\quad - \frac{1.03 \times 2000 \times 10^3 \times 16}{0.082 \times 315 \times 10^3} \\
 &= 1654 - 1276 = 378 \text{ kg}
 \end{aligned}$$

4. 自行车轮胎气压为 2 大气压，其温度为 10℃，若骑自行车时由于摩擦生热使轮胎内温度升高至 35℃，体积增加 5% 时轮胎内压力为若干大气压？

解：轮胎内气体始、终态摩尔数不变，则得：

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}$$

根据题意 $V_2 = 1.05V_1$ ，代入上式得：

$$\begin{aligned}
 P_2 &= \frac{P_1 V_1 T_2}{1.05 V_1 T_1} = \frac{P_1 T_2}{1.05 T_1} = \frac{2 \times 308}{1.05 \times 283} \\
 &= 2.07 \text{ atm}
 \end{aligned}$$

5. 一开口烧瓶在 7°C 时所盛的气体，须热至多高度时，即可使其三分之一逸出。

解法一：

$$\text{始态时: } P_1 V_1 = n_1 R T_1$$

$$\text{终态时: } P_2 V_2 = n_2 R T_2$$

$$\because P_1 = P_2, V_1 = V_2 \quad \therefore P_1 V_1 = P_2 V_2, \text{ 则得:}$$

$$n_1 T_1 = n_2 T_2$$

$$T_2 = \frac{n_1}{n_2} T_1 = \frac{n_1}{n_2} T_1 = \frac{3}{2} T_1 = \frac{3}{2} \times 280 \\ = 420\text{K}$$

解法二：按封闭体系计算

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \quad (n, P \text{ 恒定})$$

设终态体积为 V_2 ，则得 $V_1 = \frac{2}{3} V_2$ ，代入上式得：

$$T_2 = \frac{V_2}{\frac{2}{3} V_2} T_1 = \frac{3}{2} T_1 = \frac{3}{2} \times 280 = 420\text{K}$$

6. 两个体积相同的烧瓶由毛细管相连（毛细管体积可忽略），在两个烧瓶里充以 27°C ，0.7 摩尔氢气，其压力为 0.5 大气压。若把烧瓶之一浸入在 127°C 的油浴中，另一烧瓶仍保持在 27°C ，试求终态的压力及氢气在各烧瓶中的摩尔数。

解法一：在题给条件下，气体的摩尔数不变。

而 $V_1 = V_2 = V$ ，则始态时，

$$n = n_1 + n_2 = \frac{2P_1V}{RT_1}$$

故得, $\frac{V}{R} = 0.7 \times 300$

终态时,

$$n = n_1 + n_2 = \frac{P_2V}{R} \left(\frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_2} \right)$$

$$0.7 = \frac{P_2V}{R} \left(\frac{1}{300} + \frac{1}{400} \right)$$

代入 $\frac{V}{R} = 0.7 \times 300$, 并简化后可得终态压力 P_2 为:

$$P_2 = \frac{300 \times 400}{(300 + 400) \times 300} = \frac{4}{7} \approx 0.57 \text{ atm}$$

$$\therefore n_1 = \frac{P_2V}{RT_1} = 0.7 \times 300 \times \frac{4}{300 \times 7} = 0.4 \text{ mol}$$

$$n_2 = 0.7 - 0.4 = 0.3 \text{ mol}$$

解法二: 终态时两个烧瓶温度不同, 但体系压力相同, 因此可得:

$$\frac{n_1RT_1}{V} = \frac{n_2RT_2}{V}$$

$$\therefore n_1T_1 = n_2T_2$$

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{T_2}{T_1} = \frac{400}{300} = \frac{4}{3}$$

$$\therefore n_1 + n_2 = 0.7$$

$$\therefore n_1 = 0.4 \text{ mol}$$

$$n_2 = 0.3 \text{ mol}$$

摩尔数确定后, 再求终态压力 P_2

$$P_2 = \frac{n_1 RT_1}{V} = \frac{0.4 \times 300}{0.7 \times 300} = \frac{4}{7} \approx 0.57 \text{ atm}$$

7. 在两个体积相同的容器中，分别充以氢气和氧气，且温度相同重量相等，试问氢气压力比氧气压力大多少倍？

解：

$$\because P_{H_2} M_{H_2} = \frac{W_{H_2} RT}{V}$$

$$P_{O_2} M_{O_2} = \frac{W_{O_2} RT}{V}$$

根据题意 T 、 V 、 W 皆相等，故得

$$P_{H_2} M_{H_2} = P_{O_2} M_{O_2}$$

由上式可看出压力与分子量成反比，所以氢气压力比氧气压力大 16 倍。

8. 合成氨的原料气体经用水洗后，用蚁酸-亚铜的氨溶液吸收 CO，去 CO 前气体成分为：H₂ 70.3%。N₂ 23.6%，CO 5.5%，CO₂ 为 0.6%。吸去 CO 时的温度为 0℃，压力为 120 大气压，已知溶液 1 m³ 在 $p_{CO} = 6.6$ 大气压时可吸收 CO 的量是 29 标 m³（即计算到标准状态的体积），问须要多少铜氨溶液才能将 100 标 m³ 的气体中之 CO 全部除去？

解法一：100 标 m³ 混合气中含 CO 的量为：

$$100 \times 0.055 = 5.5 \text{ 标 m}^3。$$

在混合气中 CO 的分压为：

$$p_{CO} = 120 \times 0.055 = 6.6 \text{ atm}$$

因此，每1立方米溶液可吸收29标 m^3CO ，而5.5标 m^3 的 CO 共须溶液的 m^3 数值至少应为：

$$\frac{5.5}{29} = 0.1897 \text{ m}^3$$

解法二：设溶液吸收系数为 α ， CO 的体积为 V ，溶液的体积为 V_0 ，在 $p_{\text{CO}} = 6.6$ 大气压时，

$$V = \alpha V_0$$

$$29 = \alpha 1 \quad \therefore \alpha = 29$$

若 $V = 5.5$ 标 m^3 ，则

$$V_0 = \frac{V}{\alpha} = \frac{5.5}{29} = 0.1897 \text{ m}^3$$

9. 某一容器的体积为3升，内有0.3克的氢气和1.40克的氮气，试求混合气体的总压，各气体的分压及摩尔分数。

解： H_2 的摩尔数： $n_1 = \frac{0.3}{2.0} = 0.15 \text{ mol}$

N_2 的摩尔数： $n_2 = \frac{1.40}{28} = 0.05 \text{ mol}$

H_2 的摩尔分数： $x_1 = \frac{0.15}{0.15 + 0.05} = 0.75$

N_2 的摩尔分数： $x_2 = 1 - 0.75 = 0.25$

$$\begin{aligned} \text{总压 } P &= p_{\text{N}_2} + p_{\text{H}_2} = \frac{n_1 RT}{V} + \frac{n_2 RT}{V} \\ &= \frac{(n_1 + n_2) RT}{V} \end{aligned}$$

$$= 0.2 \times 0.08206 \times 300 / 3 = 1.64 \text{ atm}$$

各气体的分压为：

$$p_{H_2} = x_1 P = 0.75 \times 1.64 = 1.23 \text{ atm}$$

$$p_{H_2} = 1.64 - 1.23 = 0.41 \text{ atm}$$

10. 我们说“压力是强度性质，没有加和性，而道尔顿分压定律指出，总压等于分压之和”是否有矛盾？

解：没有矛盾。所谓强度性质是指它的数值与体系中物质的量无关，没有加和性。如 1 升 1 大气压的气体与 1 升 1 大气压的气体混合时，物质的量增加 1 倍，但其压力仍为 1 大气压。道尔顿分压定律告诉我们“在等温条件下，各组分单独占有的体积与总体积相等时，总压等于分压之和”因此在等温等容的特定条件下，可有

$$P = \sum_i p_i = \frac{\sum_i n_i RT}{V}$$

由上式可看出， T 、 V 一定时总压与摩尔数之和成正比，摩尔数为容量性质，显然等 T 、 V 的特定条件下总压等于分压之和。

11. 以饱和气流法测定蒸气压。在 15°C 、760mmHg 下，将 2000 毫升的干空气通过一已知重量的 CS_2 的计泡器的球，空气与 CS_2 蒸气的混合物逸至 760mmHg 压力的空气中，称重球的重量有 3.011 克 CS_2 蒸发，求在 15°C 下 CS_2 的蒸气压力若干？

解：此题的关键是计泡器进口和出口压力相等，但体积不等。出口处体积增加的量就是在 1 大气压下， 15°C 、3.011 克 CS_2 蒸气之体积。

$$V = \frac{WRT}{PM} = \frac{3.011 \times 0.082 \times 288}{1 \times 76} = 0.9356 \text{ l}$$

因此混合物中 CS_2 之分压, 即 CS_2 之蒸气压:

$$\frac{p_i}{\Sigma p_i} = \frac{V_i}{\Sigma V_i} \quad (\text{式中 } \Sigma p_i = 1 \text{ atm})$$

$$\therefore p_{\text{CS}_2} = \frac{V_i}{\Sigma V_i} = \frac{935.6}{2000 + 935.6} = 0.319 \text{ atm}$$

12. 在 30°C 、 720mmHg 下, 将 1 升 $P = 720\text{mmHg}$ 的空气通过乙醚, 将带出多少升乙醚蒸气? (30°C 时乙醚蒸气压为 635.4mmHg) 在此条件下挥发了多少克乙醚?

解: 设最后混合气的体积为 V , 总压为 720mmHg , 其中乙醚的分压为 p_0 , 空气的分压为 $P - p_0$; 乙醚的摩尔数 n_1 , 空气的摩尔数 n_2 ;

$$n_2 = \frac{PV}{RT} = \frac{P}{RT}$$

$$P - p_0 = \frac{n_2 RT}{V} = \frac{PRT}{RTV}$$

$$\therefore V = \frac{P}{P - p_0} = \frac{720}{720 - 635.4} = 8.51 \text{ l}$$

$$\therefore W = M \frac{P_0 V}{RT} = \frac{74 \times 635.4 / 760 \times 8.51}{0.082 \times 303} = 21.19 \text{ g}$$

13. 已测得氩气在 0°C 、不同压力下的密度值如下:

$P (\text{atm})$	1/4	2/4	3/4	1
$\rho (\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$	0.4458	0.8918	1.3381	1.7846