

物理化学 思考题解

潘国新 孙仁义 编著



河南大学出版社

44

物理化学思考题解

潘国新 孙仁义

河南大学出版社

物理化学思考题解

潘国新 孙仁义
责任编辑 马尚文

*

河南大学出版社出版
河南省新华书店发行
河南兰考印刷厂印刷

*

开本：850×1168 1/32 印张：8.25 字数：207千字

1986年12月第1版 1986年12月第1次印刷

印数：1—10,000

统一书号：13435·001 定价：1.90元

前 言

在物理化学教学中，如何开发学生智力，激励学生进行创造性的思维活动，燃烧起他们求知的渴望，是我们长期以来思考的一个问题。编选物理化学思考题解，就是试图解决这个问题的一种尝试。

本书共收入物理化学思考题近 490 个，篇末附有解答。我们在编选中，并不企求搜罗的思考题越多越好，那将会把读者淹没在思考题的海洋里，对学习反倒无益。所以，我们对一些较为单纯、对开拓学生思维能力作用不甚大的思考题、复习题，或略而不录，或尽可能少录，而着重收录了那些对学生学习物理化学较有普遍意义、较为典型的思考题。希望通过对这些有限的思考题的思考与选作，在巩固地掌握物理化学知识的基础上，进一步养成学生勤于思考、善于思考的习惯，培养他们善于分析事物的训练有素的头脑，从而做到思路敏捷开阔，举一反三，事半功倍。

应该说，本书是集体劳动的成果。在编写过程中，我们较为广泛地浏览了目前国内出版的各具特色的物理化学教科书和参考书。这些著作从不同的侧面给了我们许多有益的启迪。本书正式出版前，曾几次印刷过征求意见稿，我们从不少同行那里得到了热情的鼓励和有益的帮助。张仲仪副教授审阅了初稿，并对全书的编写工作提出过指导性的意见。物理化学教研室的部分同志曾参与过本书修改稿的讨论工作。历届使用过本书打印稿的教师和学生，也先后给我们提出过一些中肯的建议，对本书的修改工作有着重要的参考价值。在此，我们向所有关心过本书出版的同志，表示诚挚的谢意。

由于我们才疏学浅，本书的取舍失当、解答错误之处，恐所难免，敬希专家和读者不吝赐教。

潘国新

孙仁义

1986年初春

(2)

目 录

第一章 气体	(1)
§ 1 理想气体.....	(1)
§ 2 气体分子运动论.....	(2)
§ 3 真实气体.....	(3)
答 案	(5)
第二章 热力学第一定律	(12)
§ 1 热力学基本概念、热和功.....	(12)
§ 2 热力学第一定律.....	(14)
§ 3 焓、热容、焦——汤效应.....	(17)
§ 4 化学反应的热效应.....	(20)
答 案	(22)
第三章 热力学第二定律	(42)
§ 1 可逆过程.....	(42)
§ 2 卡诺循环、第二定律.....	(43)
§ 3 熵、熵增加原理.....	(47)
§ 4 热力学函数与热力学方程.....	(51)
§ 5 热力学第三定律.....	(55)
答 案	(57)
第四章 相平衡	(86)
答 案	(92)
第五章 溶 液	(106)
§ 1 偏摩尔量、化学势.....	(106)

§ 2 活度、逸度、标准状态	(109)
§ 3 溶液的性质	(112)
答 案	(116)
第六章 化学平衡	(136)
答 案	(142)
第七章 统计热力学基础	(155)
答 案	(163)
第八章 化学动力学	(182)
§ 1 化学动力学	(182)
§ 2 催化作用	(190)
答 案	(194)
第九章 电化学	(206)
§ 1 电解质溶液	(206)
§ 2 可逆电池	(207)
§ 3 不可逆电极过程	(211)
答 案	(213)
第十章 表面现象与胶体化学	(244)
§ 1 表面现象	(244)
§ 2 胶体化学	(248)
答 案	(251)

第一章

气 体

§ 1 理 想 气 体

1—1—1 什么叫做理想气体？为什么对理想气体来说， $pV = p$ 的关系应为一平行于 P 轴的直线？不同的温度下，其等温线将发生怎样的变化？

1—1—2 为什么要用外推法求 R 的数值？

1—1—3 理想混合气体的分压 $P_i = PX_i$ ， P 为混合气体的总压， X_i 为 i 气体的摩尔分数，则 P_i 等于 i 气体在同一温度下单独占有混合气体的体积时所具有的压力。若真实混合气体的分压也定义为 $P_i = PX_i$ ，则 P_i 是否等于 i 气体在同一温度下单独占有混合气体的体积时所具有的压力？

1—1—4 (1) 在一个封闭容器中，装有某种理想气体，如果保持它的压强和体积不变，温度能否改变？

(2) 在两个封闭容器中，装着同一种理想气体，它们的压强、体积相同，温度是否一定相同？

1—1—5 理想气体的状态方程可化为

$$M = (\rho/P)RT$$

式中 ρ 与 M 分别为气体的密度与摩尔质量。试根据该式设计一种通过测定气体的密度与压力求得气体分子量的方法。

1—1—6 设 i 为理想气体混合气中的一个组分，下列方程式中哪些是正确的？（ P_i 为分压， V_i 为分体积）

$$(1) P_i/P = V_i/V = n_i/n$$

$$(2) P_i V_i = n_i RT$$

$$(3) P_i V = P V_i = n_i RT$$

1-1-7 一面积为 V 的容器 (图1-1-7), 分隔为若干部分,

内各贮有不同的理想气体, 其压强均为 P , 温度均为 T 。将分隔各部分的器壁除去, 使气体混合, 求证当气体恢复平衡后, 如果气体温度仍为 T , 则总压强仍为 P (设气体间无化学反应发生)。

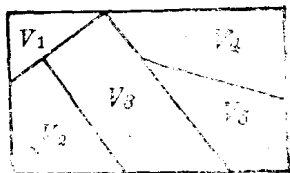


图1-1-7

§ 2 气体分子运动论

1-2-1 两瓶不同种类的气体, 设分子平均平移动能相同, 但气体的密度不相同, 问它们的温度是否相同? 压力是否相同? 为什么?

1-2-2 对一定质量的气体来说, 当温度不变时气体的压力随体积的减小而增大; 当体积不变时, 压力随温度升高而增大。从宏观看, 这两种变化同样使压力增大, 从微观来看, 它们有什么区别?

1-2-3 有两瓶不同种类的气体, 一瓶是氦, 一瓶是氮, 它们的压力相同, 温度相同, 但体积不同, 问

(1) 单位体积的分子数是否相同?

(2) 单位体积的气体质量是否相同?

1-2-4 两种不同种类气体分子的算术平均速度相同, 问

(1) 它们的均方根速度是否相同?

(2) 它们的最可几速度是否相同?

(3) 它们的分子平均平动动能是否相同?

1-2-5 请在分子速率分布的图上标出根均方速率、数学平均

速率与最大或然速率的位置。

- 1—2—6 一定质量的气体，保持容积不变，当温度增加时分子运动得更剧烈，因而平均碰撞次数增多，平均自由程是否也因此而减小？

§ 3 真 实 气 体

- 1—3—1 在波义耳温度，气体的性质满足波义耳定律，这是否意味着气体分子间不存在相互作用以及气体分子本身的体积可以忽略不计？为什么？
- 1—3—2 真实气体分子与器壁碰撞时一方面受到气体内部分子的吸引，另一方面也受到器壁分子的吸引，为什么真实气体与理想气体相比多出内聚压力？
- 1—3—3 范德华方程式中，体积的修正项 b 代表气体分子的总体积吗？ b 的数值应怎样从理论上推算？
- 1—3—4 范德华方程是在修正了理想气体方程中的压力和体积之后得到的，在两个修正项中，一个加上，一个减下来，修正的精神是否一致？
- 1—3—5 一定量 O_2 气在 $101325 P_a$ 、 $300 K$ 时体积为 2 升，一定量 N_2 气在 $202650 P_a$ 、 $300 K$ 时体积是 1 升。将这两种气体在 1 升的容器中混合，如温度仍为 $300 K$ ，问混合气体的总压是否等于 $303975 P_a$ ，为什么？
- 1—3—6 NO 和 Cl_2 气体的临界温度分别为 $177 K$ 和 $500 K$ ，临界压力分别为 6484.8 和 $4559.625 k P_a$ ，试问：
- (甲) 哪一种气体的范德华常数 a 较小？
 - (乙) 哪一种气体的范德华常数 b 较小？
 - (丙) 哪一种气体的临界体积较大？
 - (丁) 在 $300 K$ 和 $101325 P_a$ 下，哪一种气体更接近理

想气体?

1—3—7 在经验方程 $P\tilde{V} = ZRT$ 中, 对不同的真实气体在同样的情况 (P 、 V 、 T 同) 下它们的 Z 值不同。但处于相同的对比状态 (π 、 ϕ 、 τ 相同) 时, 则它们的 Z 相同。试问: 若取两种不同的真实气体各 1 摩尔, 在 P 、 \tilde{V} 、 T 都相同的情况下, 代入方程式中, 其 Z 值不也相同吗?

§1 理想气体

1—1—1 所谓理想气体，是一个科学的抽象的概念，它是指在任何压力、任何温度下完全符合状态方程式 $PV = nRT$ 的气体，这种气体并不存在。在通常的温度和很低的压力下，将实际气体作为理想气体来处理，其误差并不太大。

对于一定量的理想气体，由于在一定温度下 $PV = \text{常数}$ ，这个常数的值只决定于温度，所以在一定温度下的 $PV-p$ 关系应为一平行于 p 轴的直线。温度不同时将有一系列与 p 轴平行的直线。

1—1—2 R 值的实验确定，从原则上说，可以对一定量气体测定其 P 、 V 、 T 值后从 $R = \frac{PV}{nT}$ 求得。但作实验用的是实际气体，不能从实验数据中得出 $P=0$ 时一定量气体在温度 T 时的 PV 值，只有用外推法将测量数据间的函数关系外推至测量范围以外，才能求得实际气体在 $P \rightarrow 0$ 时的 PV 值，从而求得 R 。因为只有当实际气体的 $P \rightarrow 0$ 时可看作理想气体。

1—1—3 由于理想气体分子间不存在引力，因而理想气体混合物中第 i 种物质的分压与第 i 种物质在同一温度下单独占有混合气体的体积时所具有的压力是相同的，所以才能这样定义。而实际气体，由于第 i 种物质本身分子间的引力和第 i 种物质分子与气体混合物中其他物质分子之间的引力不尽相同，势必导致两种情况下的压力不同，故不能按此定义分压。

1-1-4 (1) 温度不能改变;

(2) 温度不一定相同。

1-1-5 测定恒温下不同 P 时的 ρ/P , 以 ρ/P 对 P 作图, 并用外推法求得 $(\rho/P)_{P \rightarrow 0}$ 之值, 代入理想气体状态方程式中计算 M , 从而求得分子量。

1-1-6 (1) 正确;

(2) 不正确;

(3) 正确。

1-1-7 设 $V = V_1 + V_2 + V_3 + V_4 + V_5$ 为总体积。在温度不变下, 对各部分气体分别用玻—马定律列方程:

$$P_1 V_1 = P_1' V, P_2 V_2 = P_2' V \cdots P_5 V_5 = P_5' V$$

因 $P_1 = P_2 = P_3 = P_4 = P_5 = P$

$$\text{则 } (P_1' + P_2' + P_3' + P_4' + P_5') V = P (V_1 + V_2 + \cdots + V_5) = PV$$

$$\therefore P = P_1' + P_2' + P_3' + P_4' + P_5'$$

即混合气体的总压强也保持不变, 此即分压定律。

§ 2 气体分子运动论

1-2-1 由 $\overline{\epsilon}_{\text{平移}} = \frac{3}{2} kT$ 可知气体的温度是理想气体分子平

均平移动能的量度。两瓶不同种类的气体, 虽其密度不同, 只要分子平均平移动能相同, 它们的温度就相同。而压力则不相同, 因为气体的压力与其密度成正比。

$$\begin{aligned} P &= \frac{1}{3} \left(\frac{N}{V} \right) m \overline{c^2} = \frac{1}{3} \left(\frac{Nm}{V} \right) \overline{c^2} \\ &= \frac{1}{3} \rho \overline{c^2} \quad \left(\frac{Nm}{V} \text{ 为密度 } \rho \right) \end{aligned}$$

1-2-2 对一定质量的气体来说, 当温度不变时气体的压力随

体积的减小而增大，体积减小，实际上就是增大了单位体积内的分子数，使得单位时间内与器壁碰撞的分子数增多，于是压力增大。然而，当体积不变，压力随温度的升高而增加时，则是由于温度升高使得气体分子的平均平移动能 $\bar{\epsilon}_{\text{平动}}$ 的增加，分子的平均速度增大，每次碰撞时的冲量就大，当然器壁所受压力增大。

- 1-2-3 (1) 相同；
(2) 不相同。

- 1-2-4 (1) 相同；
(2) 相同；
(3) 不相同。

- 1-2-5 以 u_m 代表最大或然速率（或最可几速率），
 u_a 代表数学平均速率，
 u 代表根均方速率。

它们的比值是：

$$u_m : u_a : u = 1 : 1.128 : 1.224$$

1-2-6 因 $\bar{l} = \frac{0.707kT}{\sigma P}$

又 $P = \frac{N}{V} kT$

故 $\bar{l} = \frac{0.707kT}{\sigma (\frac{N}{V}) kT} = \frac{0.707}{\sigma (\frac{N}{V})}$

由式可看出：如保持容积不变，当温度增加时，平均自由程不受影响。

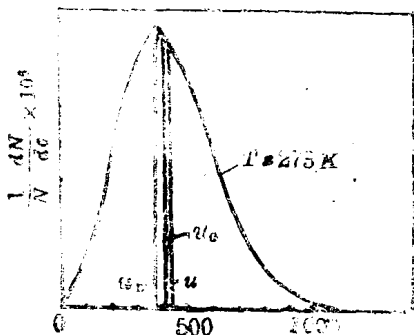


图1-2-5 分子速率

式中 k 、 σ 皆为常数

§ 3 真实气体

1-3-1 在波义耳温度，气体的性质满足波义耳定律，并不意味着真实气体分子间不存在相互作用及气体分子本身体积可以忽略。而是由于这样的原因所造成：根据实验数据得知，真实气体与理想气体在性质上的偏差，既与气体的种类，也与气体存在的条件有关。对于理想气体，当温度一定时，在任何压力下的 PV 值均相同，而真实气体的 $PV-p$ 等温线对直线有显著的偏差。通常都有一个最低点，这说明真实气体的性质受两个相反的因素互相消长的影响。这两个相反因素是：气体分子本身具有体积，使实际气体较理想气体不易压缩（ $PV > RT$ ）；另外实际气体分子之间有吸引力，又使实际气体较理想气体易于压缩（ $PV < RT$ ）。对某一种气体来说，只有在波义耳温度时，其引力因素与体积因素所产生的偏差值在低压范围内正好相等而相消。即服从 $\tilde{PV} = RT$ 。

1-3-2 我们在讨论问题时，并没有考虑气体分子与器壁分子间的相互吸引作用。乍看起来，器壁分子的引力要使分子碰撞器壁时给予器壁的冲量增大，因而使压强增大。但实际上器壁分子的引力对压强并没有影响。理由如下：当分子进入靠近器壁的厚度为 r' （ r' 是气体分子与器壁分子相互吸引作用的有效作用距离）的区域内时，受到器壁分子的向外引力，其平均值为 f' 。并设向着器壁运动的分子在碰撞器壁前（或碰撞器壁以后）通过厚度为 r' 的区域所经历的时间为 τ 。首先应注意到，不仅在碰撞器壁的瞬时，气体分子给予器壁冲量，而且在碰撞前后，因气体分子吸引器壁也给予器壁冲量。如果只考虑前者，那么，因受向外引力 f' 的影响，分子在接近器壁过程中，与器壁垂直方向上的动量值增加了

$\overline{f'} \cdot \tau$ 。因此，在碰撞时给予器壁的冲量增加了 $2\overline{f'} \cdot \tau$ 。但是，我们还要考虑当分子在接近与离开器壁的两段过程中（即碰撞器壁之前与碰撞之后的两段过程），对器壁有一向内的引力，按牛顿第三定律，这个向内引力的平均值也是 $\overline{f'}$ ，因此在这两段过程中，分子将给予器壁向内的冲量，其值为 $\overline{f'}$ 与两段过程所经历的时间 2τ 的乘积，即 $2\overline{f'} \cdot \tau$ 。这样，在碰撞的瞬时分子给予器壁的向外冲量的增加 $2\overline{f'} \cdot \tau$ ，恰好与碰撞前后分子吸引器壁的向内冲量的增加大小相等，因而互相抵消。由此可见，器壁与气体分子间的相互引力虽然确实改变了分子在靠近器壁时的运动情况，但是并没有改变分子施于器壁的总冲量，因此对压强并无影响。这样，真实气体分子在碰撞器壁时就只受到气体内部分子的吸引，与理想气体相比多出内聚力。

1-3-3 体积的修正项 b 并不是气体分子总体积，而是一摩尔气体分子体积总和的4倍。

b 的数值从理论上的粗略估计如下：假设分子是半径为 r 的弹性球，则当两个半径均为 r 的分子相碰时，它们质心间的最短距离 $d = 2r$ (图1-3-3)。

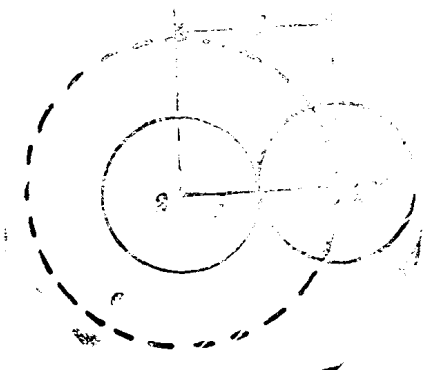


图1-3-3

可以把第一个分子设想为位于其球心处的一个质点，这个质点不可能进入以第二个分子的中心为球心且半径为 $2r$ 的球形禁区之内。这球形禁区的体积等于 $\frac{4}{3} \pi (2r)^3 = 8 \cdot \frac{4}{3} \pi r^3$ ，即分子体积的8倍。这样，任一个分子中心，都不能进入其余 (N

—1) 个分子 (N 是分子总数) 的禁区里去, 这些禁区的总体积应该等于

$$8(N-1) \cdot \frac{4}{3} \pi r^3, \text{ 即 } 8N \cdot \frac{4}{3} \pi r^3 \text{ (因为 } N \gg 1 \text{),}$$

亦即各分子体积总和的 8 倍。初看起来, 似乎修正量 b 应等于分子体积总和的 8 倍, 但不难看出, 这样的估计是偏高的。因为不论某个分子向什么方向运动, 对于分子碰撞来说, 都只有朝向分子速度方向的一半是禁区。因此, 有效禁区的体积不是分子总体积的 8 倍而是 4 倍。

1—3—4 1873年, 范德华从实验事实出发, 针对理想气体状态方程应用于实际气体时所产生的偏差, 引进了两个修正项, 提出了一个适用于真实气体的状态方程。这个状态方程, 仍继续使用理想气体状态方程的形式, 以真实气体的压力和体积连同修正项来代替理想气体的压力和体积。

如对压力的修正: 由于真实气体分子间内聚力的影响, 使得 $P_{\text{真}} < P_{\text{理}}$,

$$P_{\text{理}} - P_{\text{真}} = \frac{a}{V^2}$$

$$P_{\text{理}} = P_{\text{真}} + \frac{a}{V^2}$$

即以 $P_{\text{真}} + \frac{a}{V^2}$ 来代替理想气体的压力 $P_{\text{理}}$ 。

关于体积的修正: 理想气体状态方程中的 $V_{\text{理}}$, 应理解为每个气体分子可以自由活动的空间 (理想气体分子是不占有体积的质点, 它的自由活动的空间就是容器的体积), 当考虑到真实气体分子本身的体积时, 为了符合 $V_{\text{理}}$ 为分子自由活动的空间的要求, 必须从 $V_{\text{真}}$ 中减去体积的修正项 b 。即以 $V_{\text{真}} - b$ 代替 $V_{\text{理}}$ 。