

物 理 化 学 习 题 集

武汉大学 西北大学 吉林大学 山东大学 广西大学 编

人民教育出版社

物理化学习题集

武汉大学 西北大学
吉林大学 山东大学 广西大学 编

人 民 出 版 社 551218

内 容 提 要

本书系综合大学化学系物理化学课程配套的教学参考用书。习题内容包括：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、电化学和胶体化学共十一章。每章分概要、例题、基本习题和参考习题三个部分。本书可供综合大学化学各专业学生学习物理化学时使用，亦可供其它高等院校学习物理化学时参考使用。

物 理 化 学 习 题 集

武汉大学 西北大学 广西大学 编
吉林大学 山东大学

*

人民教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

青浦任屯印刷厂印装

*

开本 850×1168 1/32 印张 18 字数 434,000

1982年2月第1版 1982年11月第1次印刷

印数 00,001—20,500

书号 13012·0722 定价 1.85 元

前 言

物理化学是化学(包括与化学有关的)各专业的重要基础课。做习题是学好本课程的重要环节,通过演算习题可以加深对基本概念、基本原理和基础知识的理解与掌握,提高分析问题和解决问题的能力。

本书是根据综合大学化学系物理化学课程的要求编写的,在定稿前又按照一九八〇年五月教育部在长春召开的理科教材编委扩大会上订的物理化学教学大纲作了修改。内容包括: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。每章分概要与例题、基本习题和参考习题三部份。概要是提纲挈领地概括了该章的基本概念、基本理论和基本运算公式(不作推导)等,为了便于自学在主要规律之后都附有带启发性或示范性的典型例题,说明解题原则、公式的条件和运用范围,个别章节还附有综合分析用以阐明各部份知识之间的联系。习题包括基本习题和广度、难度稍大的参考题,以供练习时选用,题后附有答案。

本书可供化学(包括与化学有关的)各专业学生学习物理化学之用,也可供有关教师备课、报考化学类研究生者为备考复习时参考。

书中虽一般采用了国际单位(SI 单位制),但考虑到目前实际情况,为了读者的方便还保留了某些被允许的传统表示方法。在书前附有“本书所用符号表”,书后编有附录。

本书由武汉大学屈松生主编、西北大学张国鼎副主编。参加各章编写的有:第一、六章何俊(广西大学),第二、七和十一章杨永华、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)。

本书曾于1980年7月在济南集体互审时,得到山东大学印永嘉老师的关怀并提出很多宝贵意见。编写中承许多兄弟院校给予帮助,在此一并表示深切谢意。

限于编者水平,书中缺点和错误之处,请读者批评指正。

编 者

1981年4月

本书所用符号表

符号	符号意义
A	指前因子
a	活度、吸附量
a_0	范德华气体常数
b_0	范德华气体常数
C	体积摩尔浓度
c	光速
C_P	等压热容
C_V	等容热容
\bar{C}	平均热容
D	介电常数、扩散系数、离解能
d	直径
E	电动势、电压、活化能
\bar{E}	摩尔平动能
e	单位电荷
F	功函、法拉第
f	逸度、自由度数
G	自由能
g	重力加速度、气态物质、简并度
H	焓
h	普朗克常数、高度
I	电流强度、离子强度、转动惯量、光强
id	极限电流
J	焦耳、转动量子数
K	平衡常数、电导池常数、组分数
K_b	沸点升高常数
K_f	凝固点降低常数
k	速率常数、波兹曼常数
L	电导

\bar{L}	电导率
l	长度、液态物质
\bar{l}	平均自由路程
M	分子量
m	重量摩尔浓度、质量
N	粒子数
N_0	阿佛加德罗常数
n	摩尔数、反应级数、平动量子数
P	压力、几率
P_c	临界压力
P_r	对比压力
p	分压、蒸气压
Q	热量、配分函数、电量
R	气体常数、电阻
r	半径
S	熵、面积、物种数
s	固态物质
T	开尔文温度
T_c	临界温度
T_r	对比温度
t	时间、摄氏温度、迁移数
$t_{\frac{1}{2}}$	半衰期
U	内能、离子淌度
u	离子速度
V	体积
V_c	临界体积
V_r	对比体积
v	速度、振动量子数
W	功、重量
X	摩尔分数
\bar{X}	偏摩尔数量
x	位移

Z	碰撞数、离子价数、压缩因子
α	离解度、旋光度
β	冷冻系数
γ	活度系数、热容商
ν	频率
$\bar{\nu}$	波数
μ	化学位、折合质量
ρ	密度
η	粘度系数、热机效率、过电位
σ	表面张力、对称数
Γ	表面超量
θ	复盖度、接触角
Θ	特征温度
δ	扩散层厚度
ξ	电动电位
π	渗透压、圆周率
φ	电极电位
Ω	微观状态数
Λ	当量电导
λ	波长、离子当量电导
Φ	相数、量子效率

物理化学习题集目录

本书所用符号表	1
第一章 气体	1
I. 概要与例题	1
§1. 理想气体和理想气体的定律	1
§2. 气体分子运动学说	6
§3. 气体分子的速率分布和能量分布	8
§4. 碰撞频率和平均自由路程	11
§5. 气体的输运性质	13
§6. 实际气体	15
II. 基本习题	18
III. 参考习题	23
第二章 热力学第一定律	27
I. 概要与例题	27
§1. 基本概念	27
§2. 功、热量与第一定律	28
§3. 热化学	57
II. 基本习题	84
III. 参考习题	103
第三章 热力学第二定律	112
I. 概要与例题	112
§1. 卡诺定理	112
§2. 熵函数	114
§3. 功函、自由能及热力学基本关系式	127
§4. 化学位	138
II. 基本习题	148
III. 参考习题	165
第四章 相平衡	174
I. 概要与例题	174

§1. 基本概念	174
§2. 单组分体系	178
§3. 二组分体系	182
§4. 三组分体系	196
II. 基本习题	201
III. 参考习题	211
第 五 章 化学平衡	218
I. 概要与例题	218
§1. 化学反应的方向和限度	218
§2. 平衡常数及其应用	219
§3. 标准自由能的增量与平衡常数的计算	225
§4. 温度对平衡常数的影响	240
§5. 影响平衡的其它因素	244
§6. 高压下的气相反应	249
§7. 同时平衡	253
§8. 绝热反应	255
§9. 综合分析	258
II. 基本习题	272
III. 参考习题	290
第 六 章 统计热力学初步	298
I. 概要与例题	298
§1. 概论	298
§2. 分子的运动状态和能级公式	298
§3. 数学准备	301
§4. 粒子体系的分布及其微观状态数	304
§5. 玻兹曼熵公式和分布定律	307
§6. 独立粒子体系的统计热力学关系式	309
§7. 分子配分函数的计算和简单应用	310
§8. 理想气体反应的平衡常数	320
II. 基本习题	326
III. 参考习题	333
第 七 章 表面现象	339

I. 概要与例题	339
§1. 基本概念和公式	339
II. 基本习题	352
第八章 化学动力学	357
I. 概要与例题	357
§1. 基本概念	357
§2. 浓度对反应速率的影响	358
§3. 温度对反应速率的影响	377
§4. 反应速率理论	383
§5. 典型复杂反应	390
§6. 溶液中的反应	399
§7. 光化学	402
§8. 综合分析	406
II. 基本习题	415
III. 参考习题	430
第九章 催化作用基础	438
I. 概要与例题	438
§1. 催化作用的基本特性	438
§2. 均相催化	440
§3. 复相催化	444
II. 基本习题	447
III. 参考习题	452
第十章 电化学	456
I. 概要与例题	456
§1. 电解质溶液	456
§2. 电化学平衡	469
§3. 电极过程	487
II. 基本习题	495
III. 参考习题	509
第十一章 胶体	517
I. 概要与例题	517

§1. 基本概念和公式	517
II. 基本习题	530
附录	535
I. 国际单位制(SI)和基本物理常数	535
表 1. 国际制基本单位及定义	
表 2. 国际制辅助单位	
表 3. 有专门名称的导出单位和一些常用的导出单位	
表 4. 表示倍数或分数的词冠	
表 5. 一些物理化学常数	
表 6. 一些非国际制单位与国际制单位间的换算因子	
II. 一些物质的热力学函数	538
表 1. 1大气压、298.2K时一些单质和化合物的热力学函数	
表 2. 298.2K 在水溶液中某些物质的标准热力学数据	
表 3. 一些物质在 1 大气压时的摩尔热容	
表 4. 一些物质的自由能函数 $-(G^\circ - H_0^\circ)/T$ 和 ΔH_0°	
表 5. 在 298K 有机化合物的燃烧热	
III. 标准电极电位(25°C)	550
IV. 压缩因子图	554
V. 常用的数学公式	556
VI. 国际原子量表	559
VII. 对数表	561

第一章 气 体

I. 概要与例题

§ 1. 理想气体和理想气体的定律

1. 理想气体

理想气体是指分子间无作用力,分子体积可视为零的气体.在高温低压下,任何实际气体的行为都很接近于理想气体的行为,即有

$$\lim_{P \rightarrow 0} \text{实际气体} = \text{理想气体}$$

2. 理想气体状态方程式

平衡状态的理想气体,它的 P 、 V 、 T 和摩尔数 n 之间满足下列关系式:

$$PV = nRT \quad (1-1)$$

或
$$P\tilde{V} = RT \quad (1-2)$$

(1-1), (1-2) 称为理想气体状态方程式. $\tilde{V} = V/n$ 是气体的摩尔体积, R 是气体常数,其常用的数值单位如下:

$$\begin{aligned} R &= 0.08206 && 1 \cdot \text{atm} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 82.06 && \text{cm}^3 \cdot \text{atm} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 8.314 && \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 1.987 && \text{cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

若气体的质量、密度和分子量分别用 W 、 ρ 和 M 表示,则有

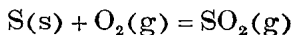
$$W = M \frac{PV}{RT} \quad (1-3)$$

$$\rho = M \frac{P}{RT} \quad (1-4)$$

$$M = \rho \frac{RT}{P} \quad (1-5)$$

〔例 1-1〕 制备 SO_2 的燃烧炉中，若每小时加入 300 kg 硫，通入过量空气以保证燃烧完全。设从燃烧炉出来的混合气中含有 10% (摩尔百分数) 的氧。试求每小时应通入 293 K, 1 atm 的空气若干立方米？(假定空气中氧的摩尔百分数为 20%.)

〔解〕 反应式为：



分子量 32 32

由反应式知道，燃烧 300 kg 的 S(固)，需要 O_2 的摩尔数为：

$$n_{\text{O}_2} = n_{\text{S}} = \frac{300 \times 10^3}{32} = 9375 \text{ mol}$$

需要空气的摩尔数为：

$$n_{\text{空气}} = 5 \times 9375 = 46875 \text{ mol}$$

为保证燃烧完全，设需要过量空气的摩尔数为 $n'_{\text{空气}}$ ，按题意要有：

$$0.10 = \frac{\frac{20}{100} n'}{46875 + n'}$$

解得 $n' = 46875 \text{ mol}$ 。

因此，需要空气的总摩尔数为：

$$n_{\text{总}} = n + n' = 2 \times 46875 = 93750 \text{ mol}$$

当 293 K, 1 atm 时，则空气的体积应为：

$$V = \frac{n_{\text{总}} \times RT}{P} = 93750 \times 0.082 \times 293 = 2.252 \times 10^6 \text{ l} = 2252 \text{ m}^3$$

〔例 1-2〕 实验测得, 在 0°C , 三甲胺在不同压力下的密度数据是:

$P(\text{atm})$	0.2	0.4	0.6	0.8
$\rho(\text{g}\cdot\text{l}^{-1})$	0.5336	1.0790	1.6363	2.2054

试确定三甲胺的分子量(理论值是 $59.112 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$).

〔解〕 为了求得分子量 M 的精确值, 应采用下式:

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

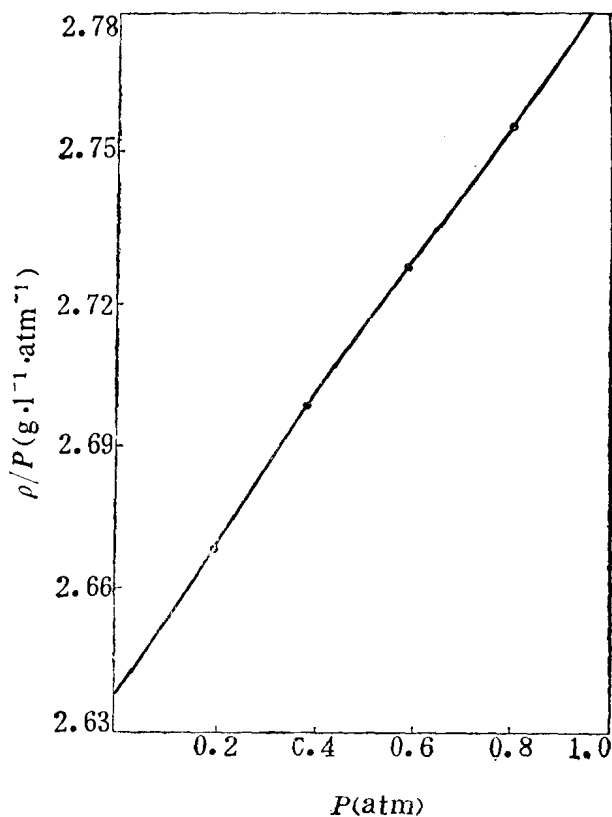


图 1-1

$P \rightarrow 0$ 时的 ρ/P 值, 可通过作 ρ/P 对 P 作图, 外推到 $P=0$ 而得到, 如图 1-1 所示.

$P(\text{atm})$	$\rho/P(\text{g}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{atm}^{-1})$
0.2	2.6680
0.4	2.6975
0.6	2.7272
0.8	2.7568

由图可得 $\lim_{P \rightarrow 0} \left(\frac{\rho}{P} \right) = 2.6382(\text{g}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{atm}^{-1})$

因此 $M = 0.08206 \times 273.15 \times 2.6382$
 $= 59.137 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

3. 混合理想气体定律

(1) 分压定律

$$p_i = PX_i \quad (1-6)$$

式中: P 是混合理想气体的总压;

X_i 是其中第 i 种理想气体的摩尔分数, 即 $X_i = n_i/n_{\text{总}}$;

p_i 是第 i 种气体的分压, 它是第 i 种气体单独占有混合气体的体积, 并有相同温度时所具有的压力值.

(2) 分体积定律

$$\underline{V_i} = VX_i \quad (1-7)$$

式中分体积 V_i 是第 i 种气体单独具有混合气体的总压 P , 并有相同温度时所占有的体积值.

[例 1-3] 在 25°C 、 740 mmHg , 1 m^3 的湿空气中, 水蒸气的分压为 22 mmHg , 现将此空气冷却到 15°C 并保持压力不变, 则有部分水蒸气冷凝, 冷凝后水蒸气的分压为 12.7 mmHg . 计算

(1) 冷却后空气的体积为多少?

(2) 冷凝水的重量为多少?

〔解〕 (1)

$$\text{空气的摩尔数 } n = \frac{P_{\text{空气}}V}{RT} = \frac{(740 - 22) \times 1000}{760 \times 0.082 \times 298}$$

$$\begin{aligned} \text{冷凝后空气的体积 } V &= \frac{nRT'}{P'} = \frac{nR \times 288}{\frac{740 - 12.7}{760}} \\ &= \frac{718 \times 1000 \times 288}{298 \times 727.3} = 954 \text{ l} \end{aligned}$$

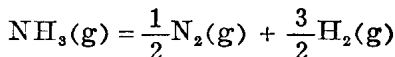
(2)

$$\text{冷凝前水蒸气重 } W = \frac{22 \times 1000}{760 \times 0.082 \times 298} \times 18 = 21.3 \text{ g}$$

$$\text{冷凝后水蒸气重 } W' = \frac{12.7 \times 954}{760 \times 0.082 \times 288} \times 18 = 12.1 \text{ g}$$

所以, 冷凝水的重量 $W - W' = 9.2 \text{ g}$.

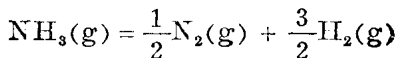
〔例 1-4〕 在 20°C , 1 l 的容器内, 起始含有压力为 14.7 atm 的 NH_3 , 加热到 350°C , 在催化剂作用下, NH_3 按下式离解:



达到平衡时, 混合气体的总压力为 50 atm, 求 NH_3 的离解度 α 及各气体的分压.

〔解〕 设起始 NH_3 的摩尔数为 n . 则有

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{14.7 \times 1}{0.082 \times 293} = 0.612 \text{ mol}$$



起始	n	0	0
平衡	$n(1 - \alpha)$	$\frac{1}{2}n\alpha$	$\frac{3}{2}n\alpha$