

● 大连工学院 傅玉普 等编

(第二版) 物理化学
例题
与习题

高等学校教学参考书

物理化学例题与习题

(第二版)

大连工学院

傅玉普等编

高等教育出版社

高等学校教学参考书
物理化学例题与习题
(第二版)

大连工学院 傅玉普 等编

*

高等教育出版社出版
新华书店北京发行所发行
北京展望印刷厂印装

*

开本850×1168 1/32 印张 17.25 字数 490,000

1980年1月第1版 1985年11月第2版

1985年11月第1次印刷

印数 00,001—9,700

书号 13010·01143 定价 3.90元

第二版前言

本书的第一版于1980年出版后,受到广大读者的热情关怀和鼓励。许多读者还诚恳地提出了宝贵的改进意见,希望本书修订再版后,成为学生在掌握物理化学基本原理和方法方面更有实际效益的参考书。这也是编者的愿望。因此,征得高等学校工科大学教材编审委员会物理化学编审小组的同意,对本书第一版进行了修订。

修订版共分十三章及三个附录(见目录)。修订版仍保持第一版的编排方式,即在每章的各节中首先扼要地介绍一下有关的原理和公式,接着按照由浅入深、循序渐进的原则选编数量较多的并具有一定代表性和典型性的例题,从而引导学生清楚、准确地运用物理化学的原理和方法,分析和解决物理化学问题。每章之后附有一定数量的习题供学生选作。习题答案集中附于书末。

与第一版相比,修订版做了如下改进:

1. 增加了“统计热力学初步”和“界面现象”两章及“量和单位”一个附录。

2. 将第一版的“热力学第二定律”一章扩展成“热力学第二定律和第三定律”及“亥姆霍兹自由能和吉布斯自由能”两章。将第一版的“化学动力学”一章扩展成“化学动力学基础”及“复杂反应动力学”两章。

3. 对各章原有的例题作了较大的修改和删减,增加了一定数量并具有一定难度的例题。例题总数由第一版的230题增加到修订版的327题。

4. 全书实行国家法定计量单位制,并采用国家标准规定的符

485
388
108

号和书写方式。

本书的第一版是由南京化工学院、浙江化工学院、成都科学技术大学、河北工学院、华东石油学院、山东化工学院、鞍山钢铁学院、北京化工学院、浙江大学、华南工学院等十所院校集体审阅的。

修订版初稿由高等学校工科大学教材编审委员会物理化学编审小组委托华南工学院霍瑞贞和浙江大学李国珍审阅，提出了十分具体和非常有益的改进意见。根据审阅意见进行了修改定稿。

参加本书修订工作的有：韩宝华(第一章及其它某些章节中的部分例题)、金玳(第二、三章)、靳长德(第四、五章及附录 I)、秦文渝(第六、八章)、傅玉普(第七、十一、十二章及附录 III)、赵国良(第九章及附录 II)、周卓华(第十、十三章)。由傅玉普担任主编。修订过程中得到教研室许多同志的多方面帮助。一些兄弟院校物理化学教研室的同志也给以热情的支持和鼓励，华东化工学院吕瑞东同志对第一版曾提出许多具体的修改意见，对修订工作十分有益。借此修订出版之际一併表示我们的谢意。

本书经修订后，虽已改正了初版中出现的错误和不妥之处，但由于编者水平所限，修订版中的缺点、错误仍难避免，恳请读者批评指正，以利进一步改进。

编 者

1984.5.

本书所用符号

(一) 主要物理量符号

A	亥姆霍兹自由能, 吸光度, 频率因子	M	摩尔质量
a	范德华常数, 活度	M_r	物质的相对分子质量
b	范德华常数, 吸附平衡常数, 质量摩尔浓度	m	质量, 多变指数, 质量摩尔浓度
C	热容, 组分数	N	分子数
c	真空中的光速	N_A	阿佛加德罗常数
c_B	物质 B 的量浓度 (或物质 B 的浓度)	n	物质的量, 反应级数
d	直径	P	相数
E	能量, 活化能, 电动势	p	压力
e	电子电荷	Q	热量, 电量
F	法拉第常数	q	配分函数
f	逸度, 自由度	R	摩尔气体常数, 电阻
G	吉布斯自由能, 电导	r	半径, 浓度增长速率
g	统计权重(简并度)	S	熵, 铺展系数
H	焓	T	热力学温度
h	普朗克常数, 高度	t	摄氏温度, 时间, 迁移数
I	电流强度, 离子强度, 转动惯量	U	内能
K	平衡常数	V	体积
k	玻耳兹曼常数, 反应速率常数, 吸附平衡常数	$V_{B,m}$	物质 B 的摩尔体积
l	长度	V_B	物质 B 的偏摩尔体积
		W	功, 微观状态数
		w_B	物质 B 的质量分数
		x_B	物质 B 的物质的量分数 (液体或固体混合物)
		y_B	物质 B 的物质的量分数 (气

	体混合物)
Z	压缩因子
z	电荷数
α	体积膨胀系数, 反应级数
β	反应级数
γ	绝热指数, 活度系数, 表面张力
ε	能量
η	超电势, 热机效率
Θ	特征温度
θ	接触角, 覆盖度
κ	电导率, 等温压缩系数
Λ_m	摩尔电导率
λ	波长
μ	折合质量, 化学势
ν	频率
ν_B	物质 B 的化学计量系数
ξ	反应进度
$\dot{\xi}$	反应速率
Π	渗透压
φ	电极电势
Φ	逸度系数, 电势
Φ_B	物质 B 的体积分数
ρ	密度, 电阻率
ρ_B	物质 B 的质量浓度
σ	面积
σ_r	比表面
Ω	微观状态数

(二) 符号的上标

*	纯物质, 纯物质标准态
\ominus	标准态

∞	无限稀释
(三) 符号的下标	
B	物质 B
b	沸腾
c	燃烧, 临界状态
c	物质的量浓度
d	分解
e	电子
f	生成, 熔化, 逸度
m	摩尔, 质量摩尔浓度
n	原子核
p	压力
r	转动, 对比状态, 相对
s	升华
T	温度一定
U	内能一定
V	体积一定
v	蒸发
x	物质的量分数
‡	过渡状态

(四) 符号的侧标

(B)	物质 B
(c)	物质的量浓度
(g)	气态
(l)	液态
(m)	质量摩尔浓度
(p)	压力
(s)	固态
(STP)	标准状况
(T)	热力学温度
(x)	物质的量分数

(y) 物质的量分数 (用于气体混合物)

(五) 数字符号

Σ 加和

Π 连乘

$\langle \rangle$ 平均值

exp 指数函数

def 定义式

目 录

第一章 气体	1
§ 1-1 理想气体状态方程式	1
§ 1-2 分压定律和分体积定律	7
§ 1-3 实际气体状态方程式	16
§ 1-4 实际气体的普遍化图表算法	19
习题	25
第二章 热力学第一定律	30
§ 2-1 热力学第一定律	30
§ 2-2 热力学第一定律在各种特定过程中的应用	35
§ 2-3 节流膨胀和焦耳-汤姆逊效应	54
习题	55
第三章 热化学	60
§ 3-1 盖斯定律	60
§ 3-2 利用标准生成热、标准燃烧热计算反应热效应	65
§ 3-3 反应热效应与温度的关系——基希霍夫公式	73
§ 3-4 最高反应温度的计算	80
习题	84
第四章 热力学第二定律和第三定律	90
§ 4-1 热力学第二定律和物理过程熵变化的计算	90
§ 4-2 热力学第三定律	107
习题	114
第五章 亥姆霍兹自由能和吉布斯自由能	119
§ 5-1 亥姆霍兹自由能和吉布斯自由能	119
§ 5-2 化学势	131

§ 5-3 气体的逸度	137
§ 5-4 纯物质两相平衡	141
习题	147
第六章 溶液	151
§ 6-1 稀溶液的性质	151
§ 6-2 理想溶液	172
§ 6-3 实际溶液	181
习题	190
第七章 相图	195
§ 7-1 相律	195
§ 7-2 单组分物系相图	198
§ 7-3 双组分物系气-液及液-液平衡相图	205
§ 7-4 双组分物系液-固平衡相图	219
§ 7-5 三组分物系相图	232
习题	238
第八章 化学平衡	245
§ 8-1 平衡常数	245
§ 8-2 平衡常数的热力学计算	251
§ 8-3 各种因素对化学平衡的影响	282
习题	291
第九章 统计热力学初步	296
§ 9-1 微观状态数和玻耳兹曼分布	296
§ 9-2 分子配分函数	300
§ 9-3 理想物系的热力学函数	307
§ 9-4 理想气体反应的平衡常数	316
§ 9-5 用吉布斯自由能函数计算 K_p^\ominus	320
习题	322
第十章 界面现象	326
§ 10-1 表面张力	326
§ 10-2 弯曲液面产生的附加压力	328

§ 10-3	弯曲液面的蒸气压	330
§ 10-4	溶液界面上的吸附	332
§ 10-5	液体在固体和液体表面上的润湿和铺展	334
§ 10-6	固体表面上的吸附	339
	习题	346
第十一章	化学动力学基础	350
§ 11-1	反应速率与浓度的关系	350
§ 11-2	动力学方程式的建立方法	367
§ 11-3	反应速率常数与温度的关系	377
§ 11-4	反应速率理论	385
	习题	388
第十二章	复杂反应动力学	393
§ 12-1	典型的复杂反应	393
§ 12-2	稳态近似法和预平衡态近似法	417
§ 12-3	气-固相催化反应动力学	428
	习题	433
第十三章	电化学	438
§ 13-1	电导 电导率 摩尔电导率	438
§ 13-2	电解质溶液的活度和活度系数	455
§ 13-3	电极电势	451
§ 13-4	电池电动势的计算	457
§ 13-5	可逆电池的热力学	462
§ 13-6	电动势测定的应用	467
§ 13-7	分解电压	480
	习题	484
附录 I	量和单位	489
	(一) 量和量的方程	489
	(二) 计量单位	490
	(三) 物理化学和分子物理学的量和单位	491
附录 II	物理化学常用数据和图表	495

表 II-1	某些物理常数	495
表 II-2	某些物质的临界常数	496
表 II-3	范德华常数 (气态)	497
表 II-4	某些物质的标准生成热 (298 K)、标准熵 (298 K)、 标准生成吉布斯自由能 (298 K) 和摩尔恒压热容	498
表 II-5	某些有机化合物的标准燃烧热 (298 K)	510
表 II-6	某些物质的沸点及在沸点时的气化热	512
表 II-7	某些物质的熔点及在熔点时的熔化热	513
表 II-8	某些物质的凝固点降低常数和沸点升高常数	515
表 II-9	298 K 时无限稀释溶液中离子的摩尔电导率 Λ_m^∞	517
表 II-10	25°C 时水溶液中的标准电极电势 φ^\ominus	518
表 II-11	强电解质溶液的离子平均活度系数 γ_{\pm}	520
表 II-12	KCl 溶液的电导率	522
图 II-1	普遍化压缩因子图	523
图 II-2	普遍化逸度系数图	524
附录 III	物理化学常用数学公式和方法	525
(一)	偏导数和全微分	525
(二)	积分公式	526
(三)	变数可分离的一阶微分方程	526
(四)	数值积分法	526
(五)	经验公式中常数的求法	528
(六)	内插法及外推法	531
(七)	用切线法求 dy/dx	531
习题答案	533

第一章 气 体

§ 1-1 理想气体状态方程式

理想气体状态方程式为：

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

式中， T ——气体的热力学温度；

p ——气体的压力；

n ——气体物质的量；

V ——气体物质的量为 n 、在温度 T 、压力 p 时所占的体积；

R ——摩尔气体常数，

$$R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

例 1-1 在温度保持为常数时($t=0^\circ\text{C}$)，三甲胺的密度是压力的函数，有人测得了如下的数据：

$p/10^4\text{Pa}$	2.027	4.053	6.080	8.106
$\rho/\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	0.5336	1.0790	1.6363	2.2054

试根据以上数据计算三甲胺的相对分子质量。

[解] 为了准确的测定气体的摩尔质量，必须在实际气体的压力十分低的极限情况下，即 $p \rightarrow 0$ 时，应用(1-1)式计算，才能得到较准确的结果。

按(1-1)式： $\lim pV = nRT$

$$\therefore n = \frac{m}{M}$$

式中, m ——三甲胺的质量;

M ——三甲胺的摩尔质量。

$$\begin{aligned} \therefore \lim_{p \rightarrow 0} pV &= \frac{m}{M} RT \\ M &= \lim_{p \rightarrow 0} \left\{ \frac{m/V}{p} \right\} RT \\ &= \lim_{p \rightarrow 0} \left(\frac{\rho}{p} \right) RT \end{aligned}$$

由所给数据求出 $p \rightarrow 0$ 时的 ρ/p 值, 代入上式即可求出三甲胺的摩尔质量 M 。为此, 将所给数据作如下变换:

$p/10^4 \text{Pa}$	2.027	4.053	6.080	8.106
$\left(\frac{\rho}{p}\right) / (10^{-5} \text{kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{Pa}^{-1})$	2.633	2.662	2.691	2.721

以 (ρ/p) 为纵坐标, 以 p 为横坐标作图, 如图 1-1 所示。

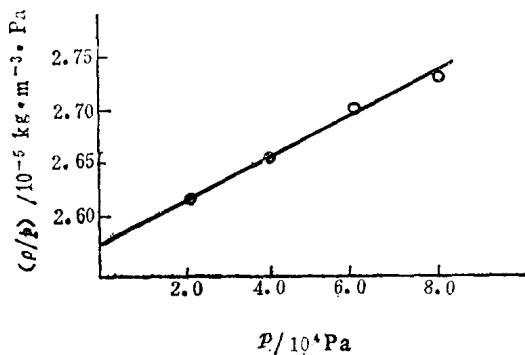


图 1-1

由图 1-1 将直线外推至 $p=0$ 时, 得到:

$$\frac{\rho}{p} = 2.604 \times 10^{-5} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{Pa}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \therefore M &= (2.604 \times 10^{-5} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \text{Pa}^{-1}) (8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) \\ &\quad (273.2 \text{ K}) \\ &= 0.05915 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

则三甲胺的相对分子质量为：

$$\begin{aligned} M_r &= \frac{M}{(10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1})} \\ &= \frac{0.05915 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}}{10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}} = 59.15 \end{aligned}$$

例 1-2 有一台煤气鼓风机，每小时送风 1680 m^3 ，入口压力为 1961 Pa （表压），温度为 30°C 。今要在不增加设备的情况下，提高产量 3% ，采取的措施是降低水煤气的温度。问在其它条件不变的情况下，温度降到多少度？

[解] 当鼓风机一定时，每小时入口状态下的气体体积是一定的；入口温度、压力改变时，只能改变气体的物质的量。

因为压力不高，所以可以利用理想气体状态方程式进行计算。

由(1-1)式，可以写成： $p_1 V_1 = n_1 R T_1$ ， $p_2 V_2 = n_2 R T_2$ 。

$$\therefore p_1 = p_2, V_1 = V_2, \therefore n_1 T_1 = n_2 T_2。$$

要提高送风量 3% ，即 $n_2 = 1.03 n_1$

$$\therefore T_2 = \frac{n_1 T_1}{n_2} = \frac{n_1 T_1}{1.03 n_1} = \frac{T_1}{1.03}$$

$$\text{已知 } T_1 = 30 + 273 = 303 \text{ K}, \text{ 则 } T_2 = \frac{303 \text{ K}}{1.03} = 294 \text{ K}$$

即降低温度到 21°C 。

例 1-3 已知水蒸汽的温度为 350°C ，压力为 20.27 kPa 质量流量为 $3128 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$ ，求体积流量是多少？

[解] 由(1-1)式有：

$$V = \frac{nRT}{p}$$

因 $m/t = 3128 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$, 所以 $n/t = \frac{3128 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}}{18.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}$

而 $\frac{n}{h} = \frac{3128 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}}{18.0 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}}$

而 $p = 2.027 \times 10^4 \text{ Pa}$, $T = (273 + 350) \text{ K}$, 则:

$$\begin{aligned} V/t &= \frac{(3128 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1})(8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})(623 \text{ K})}{(18.0 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1})(2.027 \times 10^4 \text{ Pa}^{-2})} \\ &= 44.410^4 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1} \end{aligned}$$

例 1-4 气态的 S_2Cl_2 按下式发生解离:



实验测得如下数据:

$t / ^\circ\text{C}$	$p / 10^4 \text{ Pa}$	m / g	$V / 10^{-5} \text{ m}^3$
272.0	9.886	0.1335	4.53
366.0	9.998	0.1125	4.53
451.0	10.01	0.1025	4.77
525.0	9.986	0.0886	4.77

试求 S_2Cl_2 在不同温度下的解离度。

[解] 物质的量为 n 的 S_2Cl_2 , 气体在一定温度下其解离度为 α , 则由反应的计量方程式得到:



开始: n 0 0

平衡: $n(1-\alpha)$ $n\alpha$ $n\alpha$

解离后混合气体的总的物质的量为:

$$n_{\text{总}} = n(1-\alpha) + n\alpha + n\alpha = n(1+\alpha)$$

解离后的气体混合物, 假定符合理想气体状态方程式, 则应

有:

$$pV = n_{\text{总}}RT$$

或
$$pV = n(1 + \alpha)RT$$

但在未发生解离时,应有:

$$pV_B = nRT$$

式中 V_B 是未发生解离时,在相应温度、压力下物质的量为 n 的 S_2Cl_2 气体所占的体积。两式相比则得到:

$$\frac{V}{V_B} = 1 + \alpha$$

$$\therefore \alpha = \frac{V}{V_B} - 1$$

代入 V 及 V_B 的数据,则得到相应温度、压力下的解离度 (α)

计算结果如下:

$t/^\circ\text{C}$	$p/10^5\text{Pa}$	m/g	$V/10^{-5}\text{m}^3$	$V_B/10^{-5}\text{m}^3$	α
272.0	9.886	0.1335	4.53	4.53	0.000
366.0	9.998	0.1125	4.53	4.44	0.024
451.0	10.01	0.1025	4.77	4.57	0.044
525.0	9.986	0.0886	4.77	4.36	0.094

例 1-5 两个体积相等的玻璃球(如图 1-2),中间用细管连通(管的体积可忽略不计),开始时两球温度为 27°C ,共含有 0.7molH_2 ,压力是 50.6625kPa 若将其中一个球放在 127°C 的油浴中,另一个球仍保持在 27°C ,试计算此时球内的压力和各球中 H_2 的物质的量为多少?

[解] 已知 $p=50.6625\text{ kPa}$, $T=300\text{K}$, $n=0.7\text{mol}$, 则由 (1-1)式, 应有:

$$p(V_2+V_1)=nRT \text{ 或}$$