

基礎物理化學詳解

(習題)

W · J · 穆尔 原著



曉園出版社
世界圖書出版公司

内 容 简 介

本书是 W.J.Moore 所著的《Basic physical chemistry》一书的习题详解

基础物理化学详解(习题)

W.J.穆尔 著

黄源昌 译著

晓 园 出 版 社 出 版

世界图书出版公司北京分公司重印

(北京朝阳门内大街 137 号)

北 京 中 西 印 刷 厂 印 刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

1992 年 5 月 重印 开本 850×1168 1/32
1992 年 5 月 第一次印刷 印张 11

印数: 0,001—1,700

ISBN: 7-5062-1175·0/O·33

定价: 9·50 元

世界图书出版公司通过中华版权代理公司

购得重印权 限国内发行

前 言

研習理工的同學，都有一種認識，那就是：一本書的習題往往是該書的精華所在，藉着習題的印證，才能對書中的原理原則澈底的吸收與瞭解。

有鑒於此，曉園出版社特地聘請了許多在本科上具有相當研究與成就的人士，精心出版了一系列的題解叢書，為各該科目的研習，作一番介紹與鋪路的工作。

一個問題的解答方法，常因思惟的角度而異。曉園題解叢書，毫無疑問的都是經過一番精微的思考與分析而得。其目的在提供對各該科目研讀時的參考與比較；而對於一般的自修者，則有啓發與提示的作用。希望讀者能藉着這一系列題解叢書的幫助，而在本身的學問進程上有更上層樓的成就。

Moore 基礎物化問題詳解

(目 錄)

第 一 章	度量 and 定義	1
第 二 章	物質的狀態	5
第 三 章	分子能量	25
第 四 章	分子量子位能	33
第 五 章	波茲曼分佈和溫度	43
第 六 章	熱力學第一定律——能量	51
第 七 章	熱力學第二定律——熵	67
第 八 章	物理和化學平衡	83
第 九 章	理想和稀釋溶液	103
第 十 章	實際氣體和溶液	117
第 十 一 章	相轉換和相平衡	131
第 十 二 章	統計熱力學	139
第 十 三 章	化學動力學	151
第 十 四 章	觸 媒	171
第 十 五 章	反應速率理論	181
第 十 六 章	電化學——溶液中離子	195
第 十 七 章	電化學電池	209

第十八章	表面和膠體	221
第十九章	電化學速率程序	233
第二十章	粒子和波動	239
第二十一章	原子結構和光譜	249
第二十二章	化學鍵	261
第二十三章	分子的電性和磁性	269
第二十四章	磁共振	275
第二十五章	對稱	281
第二十六章	旋轉和振動光譜——微波紅外線 和拉曼線	287
第二十七章	電子光譜和光化學	303
第二十八章	結晶學	313
第二十九章	固態	323
第三十章	液態和分子間作用力	335

1. 度量 and 定義

- 1 水銀在 0°C 的密度為 $13.595 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ ，當重力加速度為 9.80665 ms^{-2} 時， 0°C 1.000mm 水銀柱高的壓力相當於多少巴斯卡 (Pa)？這個古老的壓力單位稱做托耳 (torr)。

解： $P = \rho gh$

$$\begin{aligned}\therefore P &= 13.595 \times 10^3 \times 9.80665 \times 1.000 \times 10^{-3} \\ &= 133.32 \text{ N/m}^2 \\ &= 133.32 \text{ Pa}\end{aligned}$$

答： 133.32 Pa

- 2 能量單位電子伏特 (eV) 表示基本電荷 e ，當它電位增加 1 伏特時所吸收的能量。試求 J/eV 。

解： $e = 1.602 \times 10^{-19} \text{ 庫侖/分子}$

焦耳 = 庫侖 \times 伏特

$$\therefore \text{J/eV} = \frac{1}{1.602 \times 10^{-19}} = 6.242 \times 10^{18} \text{ (molecules)}$$

答： $6.242 \times 10^{18} \text{ molecules}$

- 3 壓力單位“巴” (bar) 相當於 10^5 N/m^2 ，試求每“巴” (bar) 相當於多少巴斯卡 (Pa)？並求 1 標準大氣壓 (atm) 相當於多少“巴” (bar)？

解： $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ N/m}^2 = 10^5 \text{ Pa}$

$$1 \text{ atm} = 1.0133 \times 10^5 \text{ N/m}^2 = 1.0133 \text{ bar}$$

答： $\begin{cases} 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa} \\ 1 \text{ atm} = 1.0133 \text{ bar} \end{cases}$

- 4 下列方程式中何者單位相符合？

(a) $PV = RT$

(b) $\frac{1}{2}mv^2 = KT \ln P/P_0$

(c) $nRT \ln C = E$ (E 表示能量)

2 基礎物理化學問題詳解

解：(a) PV 的單位為 ml^2t^{-2}
 RT 的單位為 $\text{ml}^2\text{t}^{-2}\text{mol}^{-1}$ \therefore 不符合

(b) $\frac{1}{2}mv^2$ 的單位為 ml^2t^{-2}
 $KT \ln P/P^\circ$ 的單位為 ml^2t^{-2} \therefore 符合

(c) $nRT \ln C$ 的單位為 ml^2t^{-2}
 E (能量) 的單位為 ml^2t^{-2} \therefore 符合

答：(b)(c)

5 從愛因斯坦質能關係 $E = mc^2$ ，試求相當於一個電子和一個質子質量的能量？

解：① 電子質量 $m_e = 9.11 \times 10^{-31} \text{ kg}$
 $\therefore E = m_e c^2 = 9.11 \times 10^{-31} \times (3 \times 10^8)^2$
 $= 8.2 \times 10^{-14} \text{ (J)}$

② 質子質量 $m_p = 1.673 \times 10^{-27} \text{ kg}$
 $\therefore E = m_p c^2 = 1.673 \times 10^{-27} \times (3 \times 10^8)^2$
 $= 1.51 \times 10^{-10} \text{ (J)}$

答： $\begin{cases} \text{① } 8.2 \times 10^{-14} \text{ J} \\ \text{② } 1.51 \times 10^{-10} \text{ J} \end{cases}$

6 1 公斤質量的物體在 Quito ($g = 9.780 \text{ ms}^{-2}$) 和在 Minneapolis ($g = 9.806 \text{ ms}^{-2}$) 各重多少？

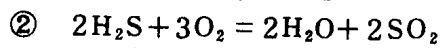
解：在 Quito $W = mg = 1 \times 9.780 = 9.780 \text{ (牛頓)}$
 在 Minneapolis $W = mg = 1 \times 9.806 = 9.806 \text{ (牛頓)}$

答： $\begin{cases} \text{① } 9.780 \text{ 牛頓} \\ \text{② } 9.806 \text{ 牛頓} \end{cases}$

7 對反應 $\text{H}_2\text{S} + \frac{3}{2}\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2$ ，當 1 莫耳 O_2 反應時，此反應的反應度 (extent of reaction) ξ 為多少？對反應 $2\text{H}_2\text{S} + 3\text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{SO}_2$ 當 1 莫耳 H_2S 反應後，此反應的反應度 ξ 為多少？

解：① $\text{H}_2\text{S} + \frac{3}{2}\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2$
 $n_j - n_{j0} = -1 \quad \nu_j = -\frac{3}{2}$

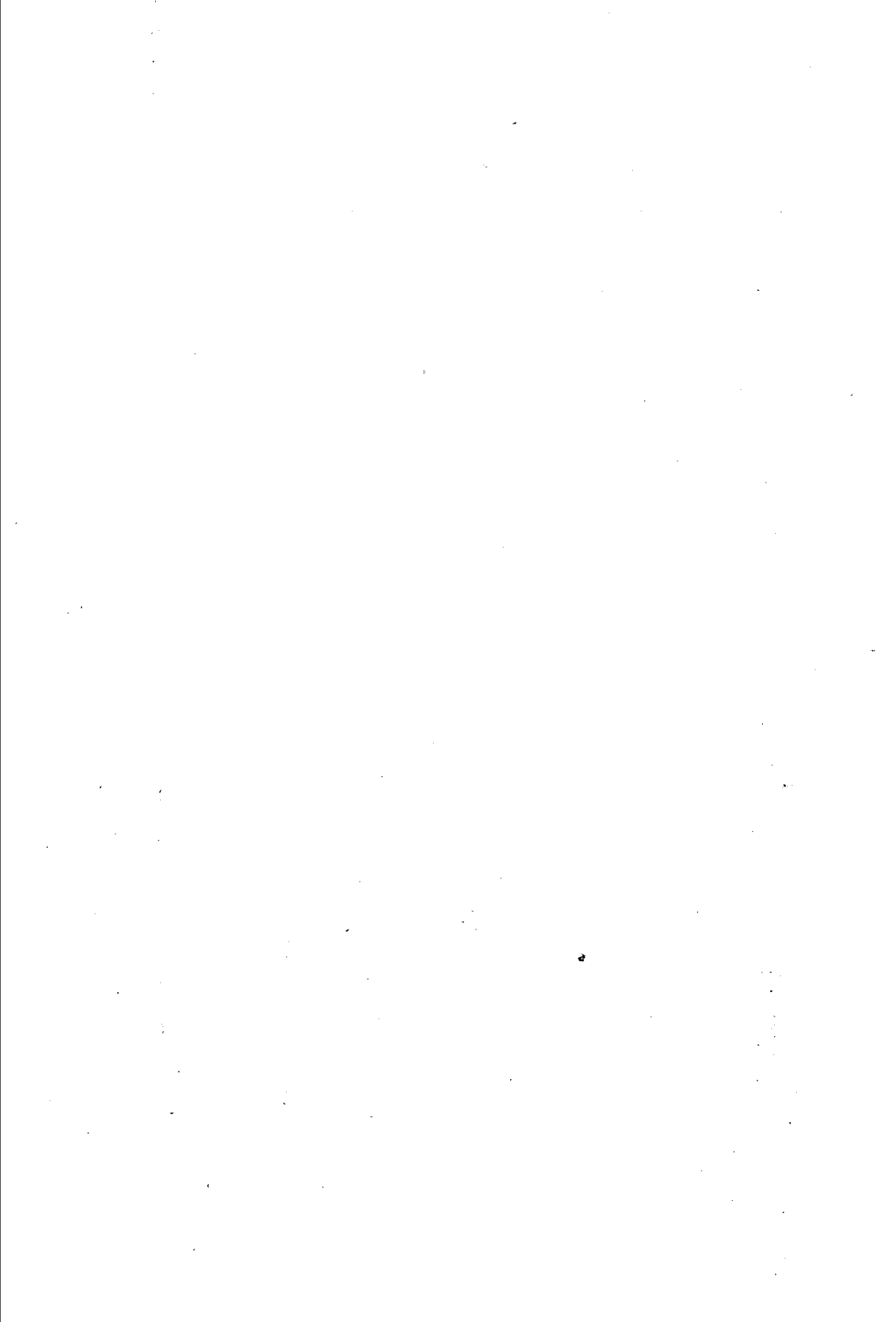
$$\therefore \xi = \frac{n_j - n_{j0}}{\nu_j} = \frac{2}{3} = 0.667 (\text{mol})$$



$$n_j - n_{j0} = -1 \quad \nu_j = -2$$

$$\therefore \xi = \frac{n_j - n_{j0}}{\nu_j} = \frac{1}{2} = 0.5 (\text{mol})$$

$$\text{答: } \begin{cases} \textcircled{1} 0.667 \text{ mol} \\ \textcircled{2} 0.5 \text{ mol} \end{cases}$$



2. 物質的狀態

1. 一莫耳理想氣體在 101.32KP_a 和 273.15K 的情況下，體積為 0.022414m³，試求在相同壓力下，溫度為 298.15K 時的體積為何？

$$\text{解： } \frac{V_2}{V_1} = \frac{T_2}{T_1}$$

$$\begin{aligned} \therefore V_2 &= \frac{298.15}{273.15} \times 0.022414 \\ &= 0.024465\text{m}^3 \end{aligned}$$

答：0.024465m³

2. 試求在溫度 300K 下，1.00m³ 體積內 1.00 公斤的空氣所造成的壓力為何？假設為理想氣體。

解：由 ideal-gas equation

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

$$\therefore P = \frac{\left(\frac{1000}{29}\right) (8.314) (300)}{1} = 8.60 \times 10^4 \text{P}_a$$

答：8.60 × 10⁴ P_a

3. 在測量萘 (naphthalene) 蒸氣壓的實驗中，空氣以每分鐘 1.000dm³ (STP 下) 的流量通過 298.15K 的萘晶體。一小時內有 0.0475g 萘昇華至空氣中而被空氣流帶走，試求萘的蒸氣壓，假設空氣通過萘晶體後內含飽和萘蒸氣。

解：萘的分子式為 C₁₀H₈，分子量為 128.16

由 Dalton's law of partial pressure

$$P_j = x_j P$$

$$x_j = \frac{n_j}{n}$$

$$n_j = \frac{0.0475}{128.16} = 3.706 \times 10^{-4} (\text{mole})$$

6 基礎物理化學問題詳解

$$n = \frac{101.32 \times 10^3 \times 1 \times 10^{-3} \times 60}{8.314 \times 273.15} = 2.677 \text{ (mole)}$$

$$\therefore P_1 = \frac{3.706 \times 10^{-4}}{2.677} \times 101.32 \times 10^3 = 14.0 \text{ Pa}$$

答：14.0 Pa。

4. 試求乙炔 (ethylene) C_2H_4 100 克在 $25^\circ C$ 300 kPa 的情況下所佔有的體積 (a) 將它視同理想氣體 (b) 將它視同凡得瓦氣體 (van der Waals gas)，見表 2.3 (提示：可用 Newton-Raphson 法求得 V 三次方程式的解)

解：(a) C_2H_4 分子量為 28

$$V = \frac{\left(\frac{100}{28}\right)(8.314)(298.15)}{300 \times 10^3} \\ = 0.0295 \text{ (m}^3\text{)}$$

(b) 由表 2.3 知

$$C_2H_4 \text{ 的 } a = 453 \times 10^{-3} \text{ m}^6 \text{ Pa mol}^{-2}$$

$$b = 57.1 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$$

由式 (2.21)

$$\left[P + a \left(\frac{n}{V} \right)^2 \right] (V - nb) = nRT$$

$$\therefore \left[300 \times 10^3 + 453 \times 10^{-3} \left(\frac{100}{28} \right)^2 \frac{1}{V^2} \right]$$

$$\left[V - \left(\frac{100}{28} \right) (57.1 \times 10^{-6}) \right]$$

$$= \left(\frac{100}{28} \right) (8.314) (298.15)$$

$$\left(3 \times 10^5 + \frac{5.778}{V^2} \right) (V - 2.039 \times 10^{-6}) = 8853$$

$$\therefore V^3 - 0.0295 V^2 + 1.926 \times 10^{-5} V - 3.927 \times 10^{-11} = 0$$

$$\therefore V = 0.02883 \text{ m}^3$$

答：(a) 0.0295 m³
(b) 0.02883 m³

- 5 一個抽真空的玻璃瓶重 24.8015g，將 101.32KP_a 和 298.15K 下的乾空氣裝入此瓶中結果重 24.9295g。若在相同的 T、P 下將甲烷和乙烷的混合氣裝入，則此瓶重 24.8768g。試求甲烷在此混合氣內的莫耳百分率為何？

解：空氣分子量 28.84

甲烷分子量 16.03

乙烷分子量 30.05

設甲烷在此混合氣內的莫耳分率為 X 則乙烷的莫耳分率為 1-X 由亞佛加厥學說知道同溫同壓同體積下含有相同數目的分子。

所以此混合物的總莫耳數為 n，則

$$n = \frac{24.9295 - 24.8015}{28.84} = 0.004438 \text{ (mol)}$$

∴ 甲烷的莫耳數為 0.004438 X

乙烷的莫耳數為 0.004438 (1-X)

$$\begin{aligned} \therefore 24.8768 &= 24.8015 + 0.004438X(16.03) \\ &\quad + 0.004438(1-X)(30.05) \end{aligned}$$

$$\therefore X = 0.933$$

答：0.933

- 6 CH₃NH₂ 在 273.15K 時的密度如下：

P (KP _a)	20.264	50.660	81.056
ρ (gdm ⁻³)	0.2796	0.7080	1.1476

試求 CH₃NH₂ 的莫耳分子量 M (畫 ρ/P vs. P 的圖)

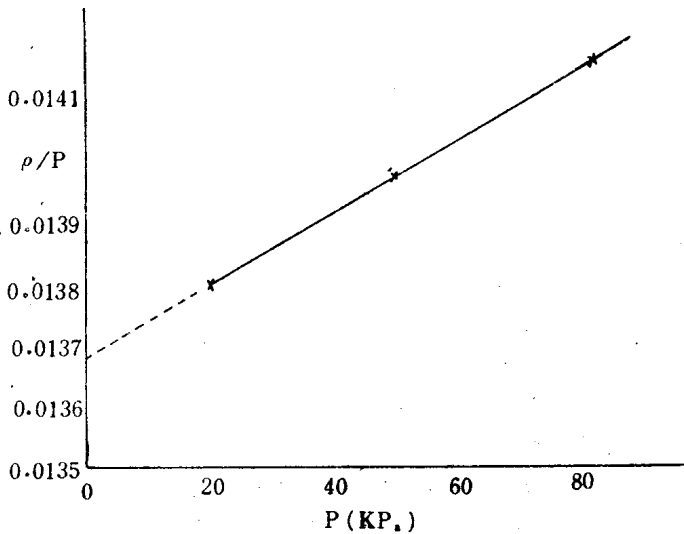
解：當 P → 0 時 CH₃NH₂ 可視為理想氣體此時

$$\lim_{P \rightarrow 0} \frac{\rho}{P} = \frac{M}{RT}$$

$$\therefore \text{由圖 } \frac{\rho}{P} \text{ vs. } P \text{ 知當 } P=0 \text{ 時 } \frac{\rho}{P} = 0.01368 \text{ gdm}^{-3} \text{ KP}_a^{-1}$$

$$\therefore M = 31.066 \text{ g/gmole}$$

答：M = 31.066 g/mole



7. Henning 和 Heuse 測量氦氣 (helium) 的膨脹率為壓力的函數，如下：

$\alpha \times 10^6$	3658.9	3660.3	3659.1	3658.2	3658.1
P (mm Hg)	504.8	520.5	760.1	1102.9	1116.5

依照 Charles 和 Gay-Lussac 定律，理想氣體的體積 $V = V_0 \alpha T$ 。

試求 α 和 $1/\alpha = T_0$ 。

解：由實驗數據看出 P 在 504.8 mmHg 到 1116.5 mmHg 間的 α 的變化並不大，故可視 α 為一常數

$$\therefore \alpha = \frac{3658.9 + 3660.3 + 3659.1 + 3658.2 + 3658.1}{5 \times 10^6}$$

$$= 3658.9 \times 10^{-6}$$

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

在定壓下，理想氣體的

$$\frac{V}{V_0} = \frac{T}{T_0} \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{R}{P}$$

$$\text{而 } \alpha = \frac{1}{V_0} \left(\frac{R}{P} \right) = \frac{1}{T_0}$$

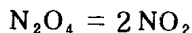
$$\therefore V = V_0 \left(\frac{1}{T_0} \right) T = V_0 \alpha T$$

$$\therefore T_0 = \frac{1}{\alpha} = 273.3 \text{ K}$$

$$\text{答: } \begin{cases} \alpha = 3658.9 \times 10^{-6} \\ T_0 = 273.3 \text{ K} \end{cases}$$

8. 四氧化二氮分解反應式為 $\text{N}_2\text{O}_4 = 2\text{NO}_2$ ，將 1.0386 克的此化合物在溫度 45°C 壓力 101.45 KPa 的條件下，放入一體積 $V = 347.5 \text{ cm}^3$ 的真空瓶中，試求其分解度？（用理想氣體來估計）

解：設 N_2O_4 的分解度為 x ，則



$$1-x \quad 2x$$

設在此真空瓶內氣體符合 ideal-gas equation

$$\therefore n = \frac{PV}{RT} = \frac{(101.45 \times 10^3)(347.5) \times 10^{-6}}{(8.314)(45+273.15)} = 0.0133 \text{ mol}$$

$$\text{而最初的莫耳數 } \text{N}_2\text{O}_4 \quad n_0 = \frac{1.0386}{92} = 0.01129$$

$$n = n_0(1-x+2x) = n_0(1+x)$$

$$\therefore x = 0.178$$

答：0.178

9. 試求相對於 van der Waals 狀態方程式的第二和第三維里係數的 (virial coefficient) $B(T)$ 和 $C(T)$ ？展開 van der Waals 方程式如 Eq. (2.16) 且比較之。

解：van der Waals 狀態方程式為

$$\left[P + a \left(\frac{n}{V} \right)^2 \right] (V - nb) = nRT$$

$$\text{展開爲 } PV - nbP + \frac{an^2}{V} - \frac{n^3ab}{V^2} = nRT$$

$$\therefore \frac{PV}{nRT} = 1 + \frac{bP}{RT} - \frac{an}{VRT} + \frac{n^2ab}{V^2RT}$$

10 基礎物理化學問題詳解

$$= 1 + \frac{n}{V} \left(-\frac{a}{RT} \right) + \frac{n^2}{V^2} \left(\frac{ab}{RT} \right) + \frac{bP}{RT}$$

$$= 1 + \frac{n}{V} B(T) + \frac{n^2}{V^2} C(T) + \dots$$

$$\therefore B(T) = -\frac{a}{RT} \quad C(T) = \frac{ab}{RT}$$

$$\text{答: } \begin{cases} B(T) = -\frac{a}{RT} \\ C(T) = \frac{ab}{RT} \end{cases}$$

10. 在STP下理想氣體 1cm^3 內含多少分子？

解：ideal gas equation

$$PV = nRT$$

$$\therefore n = \frac{PV}{RT} = \frac{101.32 \times 10^3 \times 1 \times 10^{-6}}{8.314 \times (273.15)}$$

$$= 4.46 \times 10^{-5} \text{ (mol)}$$

$$\therefore \text{分子數 } N = 4.46 \times 10^{-5} \times 6.02 \times 10^{23}$$

$$= 2.69 \times 10^{19} \text{ (個分子)}$$

$$\text{答: } 2.69 \times 10^{19} \text{ 個分子}$$

11. 星際間的氣體每立方公分約有一個原子，其溫度約為 3K ，試求其壓力。

解：設該氣體符合 ideal-gas equation，則

$$P = \frac{nRT}{V} = \frac{\left(\frac{1}{6.02 \times 10^{23}} \right) (8.314) (3)}{1 \times 10^{-6}}$$

$$= 4.14 \times 10^{-17} \text{ Pa}$$

$$\text{答: } 4.14 \times 10^{-17} \text{ Pa}$$

12. 如果一個氦氣球在 25°C 和大氣壓下，昇舉力為 50kg ，試求此氦氣球的體積？

解：浮力 = 昇舉力

$$\begin{aligned} \text{空氣的密度 } \rho_{\text{air}} &= \frac{PM}{RT} = \frac{101.32 \times 10^3 \times 28.84 \times 10^{-3}}{8.314 \times 298.15} \\ &= 1.179 \text{ kg/m}^3 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{氦氣的密度 } \rho_{\text{He}} &= \frac{PM}{RT} = \frac{101.32 \times 10^3 \times 4.0026 \times 10^{-3}}{8.314 \times 298.15} \\ &= 0.1636 \text{ kg/m}^3 \end{aligned}$$

$$50 = V (\rho_{\text{air}} - \rho_{\text{He}})$$

$$\therefore V = \frac{50}{1.179 - 0.1636} = 49.24 \text{ m}^3$$

答：49.24 m³

13. 人的呼吸一次約有 $6 \times 10^{-4} \text{ m}^3$ 體積，而地球大氣體積在 STP 下有 $4 \times 10^{18} \text{ m}^3$ ，如果凱撒大帝 (Julius Caesar) 的最後一次呼吸與大氣完全均勻混合，則你吸入凱撒大帝最後呼吸內的一個氬 (Argon) 原子的機率多少？(大氣中約有 1% 的氬氣)

解：大氣中氬原子於 STP 下有

$$\begin{aligned} N &= \frac{4 \times 10^{18}}{22.4 \times 10^{-3}} \times 6.02 \times 10^{23} \times 1\% \\ &= 1.075 \times 10^{42} \text{ (個原子)} \end{aligned}$$

∴ 凱撒大帝最後一次呼吸的氬原子為

$$\frac{6 \times 10^{-4}}{4 \times 10^{18}} \times 1.075 \times 10^{42} = 1.61 \times 10^{20} \text{ (個原子)}$$

∴ 大氣中每 m³ 約有 $\frac{1.61 \times 10^{20}}{4 \times 10^{18}} = 40.25$ 個凱撒大帝最後一次呼吸的氬原子

∴ 一次呼吸中吸入的機會為 $6 \times 10^{-4} \times 40.25 = 0.024$

答：0.024

14. 一個天然氣樣品經分析結果有如下的成份 (體積百分比)：CH₄ = 25%，C₂H₆ = 35%，C₃H₈ = 40%，試求在總壓 100 KPa 下各氣體的分壓為何？每公斤氣體內丙烷 (Propane) 重量多少？

解：P_i = X_iP

所以 CH₄ 的分壓為 25% · 100 KPa = 25 KPa.

C_2H_6 的分壓為 $35\% \cdot 100\text{KPa} = 35\text{KPa}$.

C_3H_8 的分壓為 $40\% \cdot 100\text{KPa} = 40\text{KPa}$.

此氣體中丙烷的重量百分比為

$$\frac{0.40 \times 44}{0.25 \times 16 + 0.35 \times 30 + 0.40 \times 44} = 0.548$$

\therefore 每公斤氣體內丙烷重 0.548 公斤

答：0.548 公斤

15. 馬里亞納海溝 (Marianas Trench) 最深處為 11022 m, 忽略密度隨壓力和溫度的改變量假設 $\rho = 1.05\text{gcm}^{-3}$ 則估計在此深度時的壓力為何?

解： $P = \rho gh$

$$= 1.05 \times 10^3 \times 9.8 \times 11022$$

$$= 1.13 \times 10^8 \text{ (Pa)}$$

答： $1.13 \times 10^8 \text{ Pa}$.

16. 氡 (radon) 的 $T_c = 377\text{K}$, $P_c = 6.28\text{MPa}$, 從 Corresponding States Principles, 試估計 V_c (單位莫耳), 和在臨界點下的 Z 值 (壓縮因子)

解： $P_R = P_c / P_c = 1.0$

$$T_R = T_c / T_c = 1.0$$

由 Fig 2.6 可得臨界點下的 $Z = 0.4$

$$\therefore V_c = \frac{ZRT_c}{P_c} = \frac{0.4 (8.314) (377)}{6.28 \times 10^6}$$

$$= 2.0 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{mole}$$

答： $\begin{cases} \text{① } 2.0 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{mole} \\ \text{② } Z = 0.4 \end{cases}$

17. 一顆熱空氣球裝有一輕而堅的容器, 此容器在底部有個開口, 上有一氣體火焰以保持氣球內空氣溫度高於外界 20K, 氣球重 200kg, 如果此氣球能舉起兩人 (每人重 70kg) 時, 試估計此氣球的體積 (設外界溫度為 20°C)。

解：浮力 = 載重力

$$\text{載重力} = 200 + 70 \times 2 = 340 \text{ (kg)}$$