



中等专业学校教学参

# 物理化学例题与习题集

庄宏鑫 主编

化学工业出版社

本书是为配合中等专业学校化工类“物理化学”课程而编写的教学参考书。

全书共分八章，包括理想和实际气体状态方程及其有关计算；热力学基础；化学平衡；相平衡；溶液，电化学；化学动力学；物质结构基础。每章均有基本概念及有关理论概述，解题和复习所必需的公式，各种类型的例题及习题。最后附有附录图表以及习题答案。

本书可供中等专业学校化工工艺专业、分析专业的师生学习参考，也可供化工技工学校、中等职业学校的师生以及具有初中文化水平的化工厂职工阅读。

中等专业学校教学参考书

物理化学例题与习题集

庄宏鑫 主编

\*

化学工业出版社出版

(北京和平里七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

\*

开本787×1092 1/32印张18字数399千字印数1-14,110

1983年10月北京第1版1983年10月北京第1次印刷

统一书号15063·3530定价1.85元

## 前 言

本书主要为配合中等专业学校化工类“物理化学”课程而编写的。可作为基本有机化工、无机化工及化工分析三专业的教学参考书。本书是在一九八〇年化工部举办的中专物理化学师资培训班所用《物理化学习题详解》一书的基础上增编而成。在增编时，适当补充了一些范围略为超出教学大纲要求的例题及习题，以供物理化学教师、化工厂职工及科技人员学习参考。

为了演算时的方便，在每章节编写例题之前，先概括介绍一些基本概念、原理和公式，以供读者复习。在例题解答中，对某些例题作了较为详细的说明，并指出解题时易产生误解或错误之处。这些是在学生习作中经常遇到的问题。书末附有习题答案，以便查对。

本书由北京化工学校庄宏鑫同志主编、该校部分物理化学教师参加编写，其中高致诚同志编写第二章热力学基础，段雪梅同志编写第三章化学平衡，刘麟书同志编写第四章相平衡，其余章节由庄宏鑫同志编写及负责全书的修改和定稿。

限于编者水平不高，教学任务繁忙，编写也较为仓促，书中必然存在不少缺点和错误，恳盼读者批评指正，以俾改进。

编者

1982年4月

# 目 录

## 前言

<b>第一章 气体</b> .....	1
第一节 理想气体状态方程式 .....	1
第二节 分压定律和分体积定律 .....	7
第三节 实际气体状态方程式 .....	17
第四节 实际气体普遍化图表算法 .....	22
习 题 .....	29
<b>第二章 热力学基础</b> .....	36
第一节 热力学第一定律 .....	36
第二节 热容和热量计算 .....	38
第三节 热力学第一定律对理想气体的应用 .....	43
第四节 热力学第一定律对相变过程的应用 .....	57
第五节 盖斯定律 .....	62
第六节 利用标准生成热、标准燃烧热计算反应热效应 .....	70
第七节 反应热效应与温度的关系 .....	79
第八节 热力学第二定律、熵变的计算 .....	96
第九节 热力学第三定律 .....	110
第十节 自由能和自由焓 .....	115
第十一节 化学位 .....	129
第十二节 气体的逸度 .....	136
习 题 .....	144
<b>第三章 化学平衡</b> .....	162
第一节 平衡常数 .....	162
第二节 利用热力学数据计算平衡常数及平衡常数的应用 .....	170

第三节	温度对平衡常数的影响 .....	192
第四节	高压下气体和浓溶液中的化学平衡 .....	200
习 题	.....	206
<b>第四章</b>	<b>相平衡</b> .....	215
第一节	基本概念和相律 .....	215
第二节	单组分体系相图 .....	220
第三节	单组分体系两相平衡时温度与压强的关系 .....	227
第四节	双组分凝聚体系相图 .....	233
第五节	三组分体系的相图 .....	241
习 题	.....	244
<b>第五章</b>	<b>溶液</b> .....	252
第一节	溶液浓度的计算及相互换算 .....	252
第二节	亨利定律 .....	257
第三节	稀溶液的性质 .....	262
第四节	理想溶液 .....	271
第五节	二元体系液气平衡及蒸馏 .....	277
第六节	不相溶液体混合物的蒸气压、水蒸气蒸馏 .....	290
第七节	分配定律和萃取 .....	294
习 题	.....	298
<b>第六章</b>	<b>电化学</b> .....	311
第一节	法拉第定律 .....	311
第二节	电解质溶液的导电 .....	316
第三节	电极电势 .....	325
第四节	原电池电动势及其应用 .....	330
第五节	析出电势和分解电压 .....	337
习 题	.....	345
<b>第七章</b>	<b>化学动力学</b> .....	352
第一节	化学反应速度的表示法 .....	352
第二节	反应级数 .....	354

第三节	反应速度与温度的关系	374
第四节	复杂反应的动力学	382
第五节	流动体系动力学	391
习 题		409
<b>第八章</b>	<b>物质结构基础</b>	<b>421</b>
第一节	微观粒子的波粒二象性	421
第二节	波函数	427
第三节	原子轨道及电子能级	435
第四节	价键理论	458
第五节	分子轨道理论	466
第六节	分子的转动及振动	479
习 题		486
<b>附录</b>		<b>492</b>
表 1	热力学数据	492
表 2	物质的标准燃烧热	535
表 3	25℃时水溶液中的标准电极电势 $e^{\ominus}$	537
图 1	普遍化逸度系数图	
(a)	低压下气体的逸度系数	539
(b)	中压下气体的逸度系数	539
(c)	高压下气体的逸度系数	540
习题答案		540

# 第一章 气 体

## 第一节 理想气体状态方程式

### 理想气体状态方程式

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

式中 T——气体的热力学温度K；

P——气体的压强；

n——气体的摩尔数；

V——n摩尔气体在温度T和压强P时所占的体积；

R——通用气体常数，其数值和单位如下；

$$R = 0.08205 \text{ 大气压} \cdot \text{摩尔}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}；$$

$$R = 8.314 \text{ 焦耳} \cdot \text{摩尔}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}；$$

$$R = 1.987 \text{ 卡} \cdot \text{摩尔}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}。$$

例1-1 计算5.00摩尔理想气体在25℃和压强为720毫米汞柱时所占的体积。

〔解〕 按照式(1-1)可得

$$\begin{aligned} V &= \frac{nRT}{P} \\ &= \frac{5.00 \times 0.0821 \times 298}{\frac{720}{760}} = 129 \text{ 升} \end{aligned}$$

例1-2 当温度为26.84℃时，在体积为100.00升的容器中有300.00克氧，若设为理想气体时，计算其压强。

〔解〕 根据式 (1-1), 并以质量  $g$  除以分子量  $M$  来代替  $n$ , 可得

$$\begin{aligned} P &= \frac{gRT}{VM} \\ &= \frac{300.00 \times 0.08205 \times 300.00}{100.00 \times 32.00} \\ &= 2.308 \text{ 大气压} \end{aligned}$$

例1-3 求氨在  $100^\circ\text{C}$  和压强为 800 毫米汞柱时的密度  $d$ , 以每毫升的克数来表示。

〔解〕 根据式 (1-1), 并以  $g/M = n$  和  $d = g/V$  来代替, 可得

$$\begin{aligned} d &= \frac{PM}{RT} = \frac{800}{760} \times 17.03 \\ &= 0.585 \text{ 克} \cdot \text{升}^{-1} = 0.000585 \text{ 克} \cdot \text{毫升}^{-1} \end{aligned}$$

例1-4 在实验室中, 于水面收集制得的氧 500 毫升, 瓶中气体的压强与外界大气压相平衡。当时的大气压是 740.2 毫米汞柱, 气体温度为  $40^\circ\text{C}$ , 假定瓶中氧气被水蒸气所饱和, 问收集到的氧气有多少克 ( $40^\circ\text{C}$  水的饱和蒸气压为 55.2 毫米汞柱)。

〔解〕

$$\begin{aligned} n_{\text{O}_2} &= \frac{(P_{\text{总}} - P_{\text{水}})V}{RT} \\ &= \frac{(740.2 - 55.2) \times 0.5}{760 \times 0.082 \times 313} = 0.0176 \text{ 摩尔} \\ &= 0.0176 \times 32 = 0.562 \text{ 克} \end{aligned}$$

例1-5 由实验测得某种碳氢化合物  $100^\circ\text{C}$  及 760 毫米汞



柱时的蒸气密度为  $2.55 \text{ 克} \cdot \text{升}^{-1}$ 。由化学分析得知，该化合物内碳原子数与氢原子数之比为1:1。求此化合物的分子式。

〔解〕

$$\begin{aligned} M &= \frac{dRT}{P} \\ &= \frac{2.55 \times 0.082 \times 373}{1} = 77.98 \approx 78 \\ 78 \div 13 &= 6 \end{aligned}$$

故得

分子式为  $\text{C}_6\text{H}_6$ 。

例1-6 3克某理想气体在  $10^\circ\text{C}$  及2大气压时所占有的体积为1.2升。试求在多大压强下，0.4克此种气体于  $25^\circ\text{C}$  所占体积为0.3升。

〔解〕

$$\begin{aligned} M &= \frac{gRT}{PV} \\ &= \frac{3 \times 0.082 \times 283}{2 \times 1.2} = 29 \end{aligned}$$

$$P = \frac{nRT}{V} = \frac{0.4 \times 0.082 \times 298}{29 \times 0.3} = 1.123 \text{ 大气压}$$

例1-7 为测定碳酸氢铵中的水分，取其样品1.0650克，使与过量的  $\text{CaC}_2$  粉末混合，则其中的水分就与  $\text{CaC}_2$  作用而放出乙炔，其反应如下：



然后收集放出的乙炔，得到温度为  $20.0^\circ\text{C}$ 、压强为735毫米汞柱的干燥气体21.04毫升。求样品中水分的百分含量。

〔解〕

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{735 \times 0.02104}{760 \times 0.082 \times 293} = 0.0008468$$

$$\frac{0.0008468 \times 2 \times 18}{1.0650} \times 100\% = 2.86\%$$

例1-8 有一气柜容积为 2000 立方米，气柜中压强保持 780 毫米汞柱，内装氢气，设夏季最高温度为 42°C，冬季的最低温度为 -38°C。问在冬季最低温度时，比夏季最高温度时气柜可多装多少千克氢气？

〔解〕 从式 (1-1) 可得

$$PV = nRT$$

由此得出

$$\begin{aligned} \Delta n &= \frac{PV}{R} \left( \frac{1}{T_{\text{冬}}} - \frac{1}{T_{\text{夏}}} \right) \\ &= \frac{780 \times 2000}{760 \times 0.082} \left( \frac{1}{235} - \frac{1}{315} \right) = 27.07 \end{aligned}$$

$$27.07 \times 2.02 \text{ 千克} \cdot \text{千摩尔}^{-1} = 54.68 \text{ 千克} \cdot \text{千摩尔}^{-1}$$

例1-9 燃烧所得之产物，在烟道起点处，温度为 1200°C，压强为 780 毫米汞柱；在烟道终点处为 250°C，760 毫米汞柱。求烟道终点的气体为起点处的气体体积的多少倍？

〔解〕 设原来起点之体积为  $V_1$ ，终点为  $V_2$

则

$$\begin{aligned} \frac{P_1 V_1}{T_1} &= \frac{P_2 V_2}{T_2} \\ \frac{\frac{780}{760} \times V_1}{1200 + 273.2} &= \frac{\frac{760}{760} \times V_2}{250 + 273.2} \end{aligned}$$

所以

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{780 \times 523.2}{760 \times 1473.2} = 0.3645$$

例1-10 蒸发0.110克 $\text{H}(\text{CH}_2)_n\text{H}$ , 体积为27.0厘米<sup>3</sup>(温度为26.1°C, 压强为743毫米汞柱), 求此 $\text{H}(\text{CH}_2)_n\text{H}$ 的分子量及n的数值。

〔解〕

$$\begin{aligned} M &= \frac{gRT}{PV} \\ &= \frac{0.110 \times 0.0821 \times 299.2}{\frac{743}{760} \times 0.0270} \\ &= 102.37 \text{克} \cdot \text{摩尔}^{-1} \end{aligned}$$

因为

$$\begin{aligned} M &= (12 + 2)_n + 2 \\ 102.37 &= 14n + 2 \\ n &\approx 7 \end{aligned}$$

例1-11 某煤气厂生产的煤气用气柜贮存, 气柜内的压强为1.020大气压, 温度为25°C, 此时从气柜的标尺上可以看出, 煤气所占的体积为1600米<sup>3</sup>, 试计算气柜中的煤气为多少摩尔(不计水的蒸气压)? 多少标准立方米?

〔解〕 可用式(1-1)计算。

已知  $P = 1.020$  大气压;  $V = 1600$  米<sup>3</sup>;

$$T = 25 + 273.2 = 298.2 \text{K}$$

所以

$$n = \frac{1.020 \times 1600 \times 1000}{0.0821 \times 298.2} = 6.666 \times 10^4 \text{摩尔}$$

标准立方米数  $V_0 = 6.666 \times 10^4 \times 22.40$

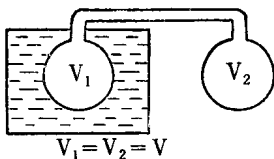


图 1-1 两个等体积玻璃  
容器连接图

$=1.493 \times 10^6 \text{升} = 1493 \text{米}^3$  (标准状况)

例1-12 两个体积相等的玻璃球 (如图1-1), 中间用细管连通 (管的体积可忽略不计), 开始时两球温度为 $27^\circ\text{C}$ , 共含有 $0.7$ 摩尔氢气, 压强为 $0.5$ 大气压。若将其中一个球放在 $127^\circ\text{C}$ 的油浴中, 另一个球仍保持在 $27^\circ\text{C}$ , 试计算此时球内的压强和各球中氢的摩尔数为多少?

〔解〕 已知 $P = 0.5$ 大气压,  $T = 300\text{K}$ ,  $n = 0.7$ 摩尔。  
则由式 (1-1):

$$P(V_1 + V_2) = nRT$$

或  $P(2V) = nRT$

代入已知数据得到:

$$\frac{V}{R} = 0.7 \times 300$$

当其中一球放入油浴中后, 设球内压强为 $P'$ , 球1与球2内氢的摩尔数分别为 $n_1$ 和 $n_2$ , 则

$$n = n_1 + n_2 = 0.7 \text{摩尔}$$

由式 (1-1):

$$n_1 = \frac{P'V_1}{RT_1} \quad n_2 = \frac{P'V_2}{RT_2}$$

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

代入已知数据, 求得

$$P' = 0.57 \text{大气压}$$

$$n_1 = \frac{P/V}{RT_1} = 0.3 \text{ 摩尔}$$

$$n_2 = 0.7 - 0.3 = 0.4 \text{ 摩尔}$$

## 第二节 分压定律和分体积定律

### 分压定律

**分压强** 理想气体混合物中,某一种气体分压强的大小,等于在同一温度下,该气体单独占有与混合气体同体积时所具有的压强。

**总压强** 理想气体混合物的总压强等于组成混合物的各个气体分压强之和,称为道尔顿(Dalton)分压定律。

如以  $P$  代表总压强,而  $P_1$ 、 $P_2$ 、 $P_3$ ……分别表示各个气体的分压强,则

$$P = P_1 + P_2 + P_3 + \dots \quad (1-2)$$

因为

$$P_i = \frac{n_i RT}{V}$$

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

$$x_i = \frac{n_i}{n}$$

故有

$$P_i = Px_i \quad (1-3)$$

式中  $n_i$  为第  $i$  种气体的摩尔数;  $n$  为混合气体的总摩尔数;  $x_i$  为混合气体中第  $i$  种气体的摩尔分数。

### 分体积定律

**分体积** 理想气体混合物中,某一种气体分体积的大小,

等于在同一温度下该气体单独具有与混合气体相同的压强时所占有的体积。

**总体积** 理想气体混合物的总体积等于组成这个混合物的各个气体分体积之和，称为阿末加 (Amagat) 分体积定律。

如以  $V$  表示在一定压强及温度下混合物的总体积，而以  $V_1$ 、 $V_2$ 、 $V_3$ ……表示各个分体积时，则

$$V = V_1 + V_2 + V_3 + \dots \quad (1-4)$$

因为

$$V_i = \frac{n_i RT}{P}$$

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

故有  $V_i = x_i V$  (1-5)

式中  $n_i$ 、 $n$ 、 $x_i$  分别表示第  $i$  种气体的摩尔数；混合气体的总摩尔数；第  $i$  种气体的摩尔分数。

综合上述各式，可得出：

$$\frac{P_i}{P} = \frac{V_i}{V} = \frac{n_i}{n} \quad (1-6)$$

例1-13 图 1-2 中左右两个容器，左侧的容器体积为 2 升，右侧的为 4 升。两个容器中间有一个旋塞，连通管的容

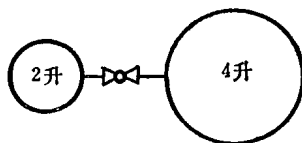


图 1-2 两种气体混合示意图

积可忽略不计。左侧容器中放有氧气，温度为 200K，氧气压强为 3 大气压，右侧容器中放有氮气，温度为 600K，氮气压强为 9 大气压。当将旋塞打开后，两种气体混合，混合

后当气体温度为 400 K 时，计算此气体混合物中氧和氮的分压强以及混合物的总压强。设其为理想气体混合物。

〔解〕 两种气体混合后，气体所占的总体积为 6 升，温度为 400° K，设  $P_{O_2}$  为氧的分压强，按照下式：

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

可得

$$\frac{6P_{O_2}}{400} = \frac{3 \times 2}{200}$$

$$P_{O_2} = 2 \text{ 大气压}$$

同理可得

$$\frac{6P_{N_2}}{400} = \frac{9 \times 4}{600}$$

$$P_{N_2} = 4 \text{ 大气压}$$

根据分压定律，总压强为  $P = P_{O_2} + P_{N_2} = 6$  大气压。

例1-14 在体积为 50 升的容器中，有 140 克 CO 和 20 克  $H_2$ ，温度为 27°C，假设气体均遵守理想气体状态方程式。

计算：（1）混合气体中两种气体的摩尔分数；（2）混合气体的总压强；（3）CO 及  $H_2$  的分压强。

〔解〕 （1）CO 及  $H_2$  的摩尔数为

$$n_{CO} = \frac{140}{28} = 5.0 \text{ 摩尔}$$

$$n_{H_2} = \frac{20}{2.0} = 10 \text{ 摩尔}$$

摩尔分数为

$$x_{CO} = \frac{n_{CO}}{n_{CO} + n_{H_2}} = \frac{5.0}{5.0 + 10} = 0.3333$$

由于  
故得

$$x_{\text{CO}} + x_{\text{H}_2} = 1$$

$$x = 0.6667$$

(2) 根据下式

$$\begin{aligned} P &= \frac{nRT}{V} \\ &= \frac{(n_{\text{CO}} + n_{\text{H}_2})RT}{V} \\ &= \frac{15 \times 0.0821 \times 300}{50} = 7.4 \text{ 大气压} \end{aligned}$$

(3) 按照下式

$$P_i = x_i P$$

$$P_{\text{CO}} = x_{\text{CO}} P$$

$$= 0.333 \times 7.4 = 2.5 \text{ 大气压}$$

由于  
故得

$$P_{\text{CO}} + P_{\text{H}_2} = P$$

$$P_{\text{H}_2} = 7.4 - 2.5 = 4.9 \text{ 大气压}$$

例 1-15 合成氨生产中，以  $\text{N}_2:\text{H}_2=1:3$  (体积比) 混合，混合气体压强为 300 大气压，求  $\text{N}_2$ 、 $\text{H}_2$  的分压。

[解]  $\text{N}_2 = 25\%$ ,  $\text{H}_2 = 75\%$ ;

$$x_{\text{N}_2} = 0.25, \quad x_{\text{H}_2} = 0.75;$$

故此

$$P_{\text{N}_2} = 300 \times 0.25 = 75 \text{ 大气压}$$

$$P_{\text{H}_2} = 300 \times 0.75 = 225 \text{ 大气压}$$

例 1-16 气体 A 在 0.6 大气压，27°C 下，体积为 125 厘米<sup>3</sup>；气体 B 在 0.8 大气压，27°C，体积为 150 厘米<sup>3</sup>。将这两种气体在 500 厘米<sup>3</sup> 的容器中混合，如温度仍为 27°C，求混合气体之总压。

[解]  $P_1 V_1 = P_2 V_2$



$$P_A \times 500 = 0.6 \times 125$$

$$P_A = \frac{0.6 \times 125}{500} = 0.15 \text{ 大气压}$$

$$P_B \times 500 = 0.8 \times 150$$

$$P_B = \frac{0.8 \times 150}{500} = 0.24 \text{ 大气压}$$

总压:  $P = P_A + P_B = 0.15 + 0.24 = 0.39 \text{ 大气压}$

例1-17 在15℃时容积20公升的罐中有30克氧及20克氨, 试求混合气体中各气体的分压和混合气体的总压。

〔解〕  $T = 273 + 15 = 288 \text{ K}$

$$n_{\text{O}_2} = 30/32 = 0.9376$$

$$n_{\text{NH}_3} = 25/17 = 1.471$$

$$P_{\text{O}_2} = \frac{n_{\text{O}_2}RT}{V} = \frac{0.9376 \times 0.082 \times 288}{20}$$

$$= 1.108 \text{ 大气压}$$

$$P_{\text{NH}_3} = \frac{n_{\text{NH}_3}RT}{V} = \frac{1.471 \times 0.082 \times 288}{20}$$

$$= 1.737 \text{ 大气压}$$

总压  $P = 1.108 + 1.737 = 2.845 \text{ 大气压}$

例1-18 在容积为3.2升的容器中装有CO<sub>2</sub>气体, 其压强为230毫米汞柱, 在此容器内加入同温度的N<sub>2</sub>气2.4升, 其压强为730毫米汞柱, 再加入同温度, 压强为510毫米汞柱的H<sub>2</sub>气5.8升。问混合后容器中的总压为多少? 各气体的分压为多少?

〔解〕  $P_{\text{CO}_2} = 230 \text{ 毫米汞柱}$

$$P_{\text{N}_2} = 730 \times \frac{2.4}{3.2} = 547.5 \text{ 毫米汞柱}$$