

基础物理化学习题解

东京大学教授 理学博士

〔日〕白井道雄 著

基础物理化学习题解

东京大学教授 理学博士

[日] 白井道雄 著

郝德庆 译

李兰樱 校



机械工业出版社

《基础物理化学习题解》是根据〔日〕白井道雄《基础物理化学演习》一书而翻译的。书中包括了物理化学基本内容：气体、化学热力学、电化学、化学动力学、物理结构等方面的习题。

书中有基本理论及基本公式，有典型的例题，有可以举一反三的练习题，还附有解题思路及运算过程。理论与实际配合得比较紧密。

本书可作为理工科大学低年级学生物理化学的辅助教材；也可以作为中等专业学校有关专业的学生及生产第一线的工程技术人员自学物理化学的参考书。

基础物理化学演习

东京大学教授 理学博士 白井道雄 著

实教出版株式会社

1976年4月10日第1刷发行

1982年3月10日第5刷发行

* * *

基础物理化学习题解

东京大学教授 理学博士

〔日〕白井道雄 著

郝德庆 译

李兰樱 校

*

责任编辑：林静贤

封面设计：方 芬

*

机械工业出版社出版（北京阜成门外百万庄南街一号）

（北京市书刊出版业营业登记证出字第117号）

机械工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·新华书店经售

*

开本 $850 \times 1168^{1/32}$ · 印张 $4^{1/4}$ · 字数 111 千字

1988年1月北京第一版·1988年1月北京第一次印刷

印数 0,001—4,650 · 定价：1.35元

*

社科新书目：187-127

ISBN 7-111-00062-5/G · 1

译 者 的 话

日本东京大学教授、理学博士白井道雄所著《基础物理化学习题解》是一本与其所著的《物理化学入门》(1985年12月已由机械工业出版社出版)相得益彰的配套教材。

作者根据自己的长期教学实践,在借鉴国外,特别是借鉴欧美一些国家的大学教材的基础上,考虑到学生学习物理化学时间的有限及自学的难度而编著了这本深受学生欢迎的习题解。本书在出版后的六年里便重印了五次。

白井道雄教授的著作历来以简捷明快、深入浅出,便于自学而著称。本书所选的习题都是学习物理化学所必须要掌握的最基本而典型的习题,可以说是少而精的习题集。值得指出的是,本书的习题解不是就题解题,而是从培养学生能力的高度出发,每题都附有解题思路,这是国内教材不多见的。

本书不仅适用于大学理工科低年级学生,而且适用于非化学、化工类的机械热加工等专业的学生。本书也不失为一本中等专业学校有关专业学生学习物理化学的较好的教学参考书。

希望读者能够通过本习题集的演算,加深对物理化学的基本概念、基本理论、基本内容的理解,从而提高自己分析问题,解决问题的能力。

译 者

一九八六年十月

前 言

本书是为理工科大学低年级学生而编写的。众所周知,在大学的学习过程中,非常重要的是不仅要听好课,还要演算一些习题,才能加深理解。可是,在多数学校中,能够为演算习题而安排的时间是不多的,这就很自然要给学生自学带来很大困难。为便于学生自学,本书对所有习题都做了详尽的解答;同时,为便于理解还特意在例题中加有思路、思考方法的内容和部分。另外,考虑到学习化学知识所能挤出的时间是有限的,故此安排的习题数量是不太多的,但这些都是典型而基本的习题。

本书中所使用的单位多半是 cgs 单位或实用单位,而单位的写法及术语则依 SI 单位而定。书后的附录中有 SI 单位和换算表,对换算成 SI 单位是很方便的。

本书虽然主要是以大学低年级学生为对象而编写的,但也包含有对高年级学生有参考价值的内容。另外,由于时间的限制,对于不能演算很多习题的人来讲,既可以采取只演算例题的办法学习,也可以根据自己的需要而按书中所标明的类型进行选择性的学习。希望读者在学习时根据不同情况灵活掌握。

1976 年 1 月
白井道雄

目 录

译者的话

前言

1 气体的性质	1
例题(2) 练习题(4)解答(5)	
2 热力学第一定律	7
例题(8) 练习题(14)解答(15)	
3 热力学第二定律	20
例题(21) 练习题(27)解答(28)	
4 单组分体系的相平衡	33
例题(34)练习题(36)解答(37)	
5 化学平衡	39
例题(40) 练习题(47) 解答(48)	
6 溶液和多相平衡	53
例题(55) 练习题(60) 解答(61)	
7 化学反应速度	63
例题(64) 练习题(67) 解答(68)	
8 电解质溶液	70
例题(71) 练习题(75) 解答(76)	
9 电池电动势	80
例题(81) 练习题(87) 解答(89)	
10 原子结构和原子核	94
例题(95) 练习题(97) 解答(98)	
11 原子的电子结构	99
例题(100) 练习题(102) 解答(103)	
12 化学键	105
例题(106) 练习题(111) 解答(111)	
13 分子结构	117
例题(118)练习题(121) 解答(122)	
14 晶体结构	125
例题(125) 练习题(128) 解答(128)	
附录	129

i 气体的性质

1° 波义尔 (Boyle) 定律 $PV = \text{const}$

2° 盖 · 吕萨克 (Gay Lussac) 定律 (查理 Charles 定律) $\frac{V}{T} = \text{const}$

3° 理想气体状态方程 $PV = nRT$

$$\begin{aligned}\text{气体常数 } R &= 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 1.987 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 0.082 \text{ l} \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

4° 道尔顿 (Dalton) 分压定律 $P = P_1 + P_2 + \dots$
(总压) (分压)

5° $P_i = x_i P$
(摩尔分数)

6° 均方根速度 $\sqrt{u^2} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$

7° 平动动能 $E_k = \frac{3}{2} RT$

8° 气体的隙流

$$\frac{t_1}{t_2} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}} \quad (t_1, t_2: \text{等量的分子量为 } M_1, M_2 \text{ 的 2 种气}$$

体, 从同一个容器的孔中受同样的压力下流出所需要的时间。)

9° 真实气体 $PV = znRT$ (z : 压缩因子)

10° 范德华 (Van derwaals) 气体状态方程

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

11° 临界温度 T_c 、临界体积 V_c 、临界压力 P_c 与 a 、 b 有关。

12° 相应的状态定律

使用换算压力 $P_R = \frac{P}{P_c}$, 换算体积 $V_R = \frac{V}{V_c}$, 换算温度 $T_R = \frac{T}{T_c}$ 时, 所有的气体的范德华方程具有同样的形式。即, 所有的气体与理想气体的偏差是由 P_R, V_R, T_R 所决定的。

例 题

[1]——标准状态下气体的摩尔体积

在标准状态(0°C, 1atm)下体积为 100 l 的 NO 中氮气有多少克。

●思路 首先, 计算 NO 的摩尔数①。因 1 摩尔的 NO 含有 14g 的 N, 则可知 N 的克数。NO 的摩尔数为 $100 / 22.4$ 。从而, 含有 $100 / 22.4$ 摩尔的 N。

$$\langle\langle\text{解}\rangle\rangle \quad \frac{100}{22.4} \times 14 = 62.5$$

答 62.5g

[2]——气体的分子量

在标准状态(0°C, 1atm)下, 占有体积为 2.00 l 的某气体的质量为 5.71g。计算此气体的大致的分子量。

●思路 气体的分子量是 1 摩尔的气体的质量用克来表示的数。因此, 分子量为标准状态下占 22.4 l 的气体的质量用克表示的数。

$$\langle\langle\text{解}\rangle\rangle \quad 5.71 \times \frac{22.4}{2.00} = 64.0$$

答 64.0

[3]——混合气体和分压

① 摩尔数是指物质的量以摩尔为单位的数值, 下同。——译者注

在 5 l 的某反应器内, 放入 N_2 和 O_2 的混合气体, 其气压为 2 个 atm, 并保持在 25°C 。通过插入容器内的锌导线通以电流加热, 由于氧化生成 ZnO 而除去了 O_2 。容器内剩下的氮的压力在 25°C 时为 1.5atm。问最初在容器内混合的气体中氧气的摩尔百分比为多少? 另外, 质量百分比为多少。

●思路 在体积, 温度为一定时, 气体的摩尔数与压力成正比。又, 因氮的分压为 1.5atm, 所以, 氧气的分压为 0.5atm。

$$\langle\text{解}\rangle \quad \text{O}_2 \text{ 的摩尔百分比} = \frac{0.50}{2.0} \times 100 = 25$$

$$\begin{aligned} \text{O}_2 \text{ 的质量百分比} &= \frac{0.50 \times 32}{(0.50 \times 32) + (1.5 \times 28)} \times 100 \\ &= 28 \end{aligned}$$

答 25%, 28%

[4]——气体分子的速度

充满理想气体的容器保持在某一定温度和压力下。

(a) 使容器的温度(绝对温度)为初始温度的一半。

(b) 温度保持一定, 气体的量变为一半。

(c) 温度保持一定, 但容器内放入的是相同质量的、分子量为 2 倍的理想气体。在 (a)、(b)、(c) 中, 哪种情况的分子的平均速度最大。

●思路 均方根速度为 $\sqrt{3RT/M}$ 。

《解》 (a) 均方根速度变为 $1/\sqrt{2}$ 。

(b) 不变。

(c) 均方根速度变为 $1/\sqrt{2}$ 。

所以(b)的情况平均速度最大。

[5]——非理想气体

如测定某温度、压力下的蒸气密度, 则由理想气体的状态方程式可计算分子量。但是, 由于实际的气体并非理想, 因此, 由此方法确定的分子量会产生误差。由如下 4 个状态测定蒸气密

度,再由理想气体状态方程计算所得的分子量,哪种情况比真正的值小。

i) 临界点,ii) 极低温,iii) 极高压,iv) 上述以外的状态。

● **思路** 设气体的质量为 w , 体积为 V , 分子量为 M , 则有 $PV = \frac{w}{M} RT$, $M = w(\frac{RT}{PV})$ 。从而,所要计算的分子量与压缩因子成反比。

《解》根据理想气体状态方程进行计算得出的分子量与压缩因子成反比。从而,当压缩因子比 1 大时,即,在 iii) 极高压条件下测得的分子量比真实值小。

练 习 题

1. 在 25°C , 745 mmHg 时,多少 l 的乙炔含有 10.0 g 的碳。
2. 有分子量为 M_A 、 M_B 的 A、B 2 种气体。将一定量的 A 放入 100 l 的真空容器内,将与 A 同量的 B 放入另一 100 l 的真空容器内,两气体处于同样温度。问 A、B 两气体的压力同分子量的关系如何。

3. 同容积的 2 个烧瓶由细管如图 1-1 那样相连着。最初,两个烧瓶温度为 27°C ,放入 0.50 atm 的氢气 0.70 mol 。然后,将其中的一个烧瓶浸在 127°C

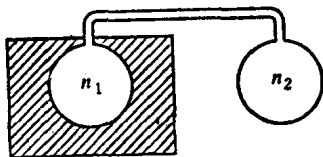


图 1-1

的油溶液中,另一个烧瓶仍处于 27°C 。计算平衡时各烧瓶内的氢气的压力和摩尔数。假设联接两个烧瓶的细管的容积可以忽略不计。

4. 将 50.0 g 氧气和 50.0 g 甲烷放入某容器内,总压为 600 mmHg 。此混合气体中的氧气的分压为多少。
5. 氙和氦在 1 atm 下,在各自的沸点温度时的蒸气密度相等。在 1 atm 下,两个气体在沸点时的速度哪个大。
6. 将某气体放入处于一定温度的具有细孔的容器内,加以一定

的压力使其流出需要 60s。在同一容器装入 CH_4 , 同样的压力下使其流出需要 40s。问最初气体的分子量是多少。

7. 氮的临界温度为 126K, 临界压力为 34atm。又, 乙烷的临界温度, 临界压力分别为 305K, 48atm。在 25°C, 10atm 下哪个气体表现出与理想气体相近的行为。

解 答

1. 因 1mol 乙炔 C_2H_2 含有 24g 的 C, 含有 10.0g 的 C 的 C_2H_2 的摩尔数为 $10/24$ 。10/24mol 的 C_2H_2 在 0°C, 1atm 下的体积为 $[(10 \times 22.4)/24]$ 。因此, 在 25°C, 745mmHg 时的体积为

$$\frac{10 \times 22.4}{24} \times \frac{298}{273} \times \frac{760}{745} = 10.4$$

答 10.4 l

2. 因为两气体的温度, 体积相同, 所以, 压力与容器内的气体的摩尔数成正比。即,

$$\frac{P_A}{P_B} = \frac{n_A}{n_B} = \frac{w_A / M_A}{w_B / M_B} = M_B / M_A$$

3. 设一个烧瓶的体积为 V , 由理想气体状态方程, 有

$$0.5 \times 2V = 0.70 \times 300R \quad (1)$$

取最后状态为 127°C 的烧瓶为 1, 其中氢气的摩尔数为 n_1 , 27°C 的烧瓶为 2, 其中氢气的摩尔数为 n_2 。又设烧瓶中氢气的压力为 P_{atm} , 则有

$$PV = n_1 \times 400R \quad (2)$$

$$PV = n_2 \times 300R \quad (3)$$

$$n_1 + n_2 = 0.70 \quad (4)$$

由式 (2) ÷ 式 (3) 得

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{3}{4} \quad (5)$$

由式 (4) 及式 (5) 得

$$n_1 = 0.3, \quad n_2 = 0.4$$

由式(2)÷式(1)得

$$P = \frac{n_1}{0.7} \times \frac{400}{300} = \frac{0.3}{0.7} \times \frac{400}{300} = 0.57$$

答 0.57atm, 0.3mol, 0.4mol

$$4. \text{O}_2 \text{ 的摩尔数} = \frac{50.0}{32.0} \quad \text{CH}_4 \text{ 的摩尔数} = \frac{50.0}{16.0}$$

$$\text{总摩尔数} = \frac{50.0}{32.0} + \frac{50.0}{16.0} = \frac{75.0}{16.0}$$

$$\text{氧的摩尔分数} = \frac{50.0 / 32.0}{75.0 / 16.0} = \frac{1}{3}$$

$$\text{氧的分压} = \frac{1}{3} \times 600 = 200$$

答 200mmHg

$$5. \text{均平方根速度为 } \sqrt{u^2} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

另一方面,由理想气体状态方程,有

$$PV = \frac{w}{M} RT$$

所以, $RT/M = P/\rho$ (ρ 为密度)。将此代入上式,有

$$\sqrt{u^2} = \sqrt{\frac{3P}{\rho}}$$

因在 1atm 下沸点时的蒸气密度相等,在 1atm 下,沸点时的速度也相等。

6. 设所求分子量为 M , 则有

$$\frac{60}{40} = \sqrt{\frac{M}{16}}, \quad M = 36$$

答 36

7. 因为 25°C, 即 298K 与乙烷的 T_c 相近, 氮气与理想气体的行为相近。

2 热力学第一定律

1° 热力学第一定律 $\Delta E = q + w$

(ΔE = 内能的增量, q = 吸收的热量, w = 外界对体系做的功)

状态变量、状态函数(状态量)是只取决于体系的始、终状态的量。

2° 伴随着气体的体积变化的功(理想气体)

外压 P_e 一定 $w = -P_e \Delta V$

等温可逆过程 $P(\text{内压}) = P_e$

$$-w_r = \int_{V_1}^{V_2} P dV = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{P_1}{P_2}$$

3° 可逆绝热膨胀

$$PV^\gamma = \text{const} \quad \frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma-1} \quad \gamma = \frac{C_p}{C_v}$$

4° 焓 H $H = E + PV$

$\Delta H = q_p$ (等压条件下吸收的热量), $\Delta E = q_v$ (等容条件下吸收的热量)

5° 热容量

等容热容量 $C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_v$, 等压热容量 $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$

对于 n mol 的理想气体, $C_p - C_v = nR$

$$\Delta E = \int_{T_1}^{T_2} C_v dT, \quad \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$$

6° 1 mol 的理想气体的热容

$$C_v = \frac{3}{2} R = 2.98 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1}, \quad C_p = \frac{5}{2} R = 4.97 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1},$$

$$\gamma = 1.67$$

一般有, $C_p = a + bT + cT^2$ (a, b, c : 气体固有的常数)

7° 焦耳定律数学表达式 $\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = 0$

8° 等容反应热 $q_V = \Delta E$

等压反应热 $q_P = \Delta H = \Delta E + \Delta n \cdot RT$

(Δn : 在反应中气体摩尔数的增量)。

9° 盖斯(Hess)定律

热化学方程式可进行加减。

10° 生成热

假定单质的焓为0时的物质的焓。

11° 反应热随温度的变化

基尔霍夫(Kirchhoff)方程式

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_P = \Delta C_P$$

$$\text{积分式 } \Delta H = \Delta H_0 + \int_0^T \Delta C_P dT$$

例 题

[1]——热力学第一定律

将 1mol 的理想气体做为工作物质的某循环过程中, 在 1 个周期内体系所做的功 $-w$ 为 80cal 问 1 个周期内吸收的热量 q 为多少 cal。

●思路 因在循环之后, E 不变化, 有 $\Delta E = 0$ 。

《解》 因为是循环过程, 所以, $\Delta E = 0$ 。由第一定律 $\Delta E = q + w = 0$, 则有, $q = -w = 80$

答 80cal

[2]——理想气体的等温膨胀

某一定量的理想气体从体积 V 进行等温膨胀至 $10V$, 此过程中做了 10kcal 的功。最初的压力为 100atm。计算体积 V 。

●思路 理想气体在做等温可逆膨胀时所做的功为 $-w$,

$= nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$ 。另一方面, 状态方程为 $PV = nRT$ 。由此二式可得最初的体积。

$$\langle\text{解}\rangle \quad -w_r = nRT \ln \frac{10V}{V} = 2.3nRT \log 10 = 2.3nRT$$

$$100V = nRT = \frac{-w_r}{2.3} = \frac{10000 / 24.2}{2.3} \quad (1 \text{ l} \cdot \text{atm} = 24.2 \text{ cal})$$

$$\therefore V = \frac{100}{24.2 \times 2.3} = 1.80$$

答 1.80 l

[3]——理想气体的绝热膨胀

使在 400K 时体积为 7 l 的 2mol 的理想气体在外压为 1atm 的条件下进行绝热膨胀, 在气体的压力为 2atm 时停止其膨胀。求最终状态的温度和气体的体积。1mol 的理想气体的等容热容量为 $3 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

●思路 因 $q = 0$, $\Delta E = w$ 。从而, $C_V \Delta T = -P_e \Delta V$ 。另一方面, 在终了状态, 因为状态方程式成立, 可得到以终态的温度、体积为未知数的联立方程式。此绝热膨胀为不可逆过程, 由于过程中不是平衡状态, 所以, 其 T , P 不可知。然而, 过程的始态和终态为平衡状态, T , P 是确定的, 状态方程也是成立的。

$$\langle\text{解}\rangle \quad \text{因 } q = 0, \Delta E = C_V \Delta T = -P_e \Delta V。$$

$C_V = 2 \times 3 = 6 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1}$, 并设终了状态时的温度, 体积为 T , V , 则有

$$6(T - 400) = -1(V - 7) \times 24.2$$

而, 由终态的状态方程可得

$$2V = 2 \times 0.0821T$$

由上两式得

$$T = 322, \quad V = 26.4$$

答 322K, 26.4 l

注: 24.2 是为使 $1 \cdot \text{atm}$ 换成 cal 而乘的系数。

[4]——理想气体的膨胀、压缩

使 0°C , 10atm 的 3mol 的理想气体进行可逆绝热压缩至 50°C , 其次, 使其进行可逆等温膨胀, 达到 50°C , 2.0atm 。求此过程中的 q , w , ΔE , ΔH 。设此理想气体的 1mol 等容热容量为 $4.97\text{cal} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

● 思路 最初状态的体积可由状态方程得知。其次, 可逆绝热过程中, 因 $T_1/T_2 = (V_2/V_1)^{\gamma-1}$, 则可得可逆绝热压缩后的体积。而此时的压力可由状态方程计算得出。其后的可逆等温膨胀后的体积可由波义尔定律计算得出。应用这些值, 可得到两过程的 q , w , ΔE , ΔH , 将两过程的值分别相加可得全过程的 q , w , ΔE , ΔH 。此类问题可将理想气体的可逆等温, 绝热体积变化的公式和理想气体的状态方程式联合起来求解。

《解》 设初始状态, 可逆绝热压缩时, 可逆等温膨胀后的温度, 压力, 体积分别为 $T_1, P_1, V_1; T_2, P_2, V_2; T_3, P_3, V_3$, 则由最初的状态方程得

$$10.0V_1 = 3 \times 0.0821 \times 273 \quad (1)$$

对于可逆绝热压缩

$$\frac{273}{323} = \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma-1} \quad (2)$$

由可逆绝热压缩后的状态的状态方程

$$P_2V_2 = 3R \times 323 \quad (3)$$

对可逆等温膨胀

$$P_2V_2 = 2.0V_3 \quad (4)$$

由式 (1) 得, $V_1 = 6.72 \text{ l}$ 。将此值代入式 (2) 有, $V_2 = 5.23 \text{ l}$ 。将此 V_2 的值代入式 (3) 时, $P_2 = 15.2\text{atm}$ 。将 P_2 , V_2 的值代入式 (4) 得, $V_3 = 39.7 \text{ l}$ 。

i) 可逆绝热压缩时 $q = 0$, $w = \Delta E = 3 \times 4.97 \times 50 = 746$

$$\Delta H = 3 \times (4.97 + 1.99) \times 50 = 1044$$

ii) 可逆等温膨胀时由焦耳定律, $\Delta E = 0$ 。在 $\Delta H = \Delta E$

+ $\Delta(PV)$ 中, 由波义尔定律, $\Delta(PV) = 0$ 。则 $\Delta H = 0$ 。

$$q = -w = 3 \times 1.987 \times 323 \times 2.303 \log(39.7 / 5.23) = 3904$$

对于全过程有, $q = 3904, w = 746 - 3904 = -3158, \Delta E = 746, \Delta H = 1044$

答 $q = 3904\text{cal}, w = -3158\text{cal}, \Delta E = 746\text{cal}, \Delta H = 1044\text{cal}$

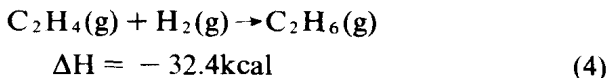
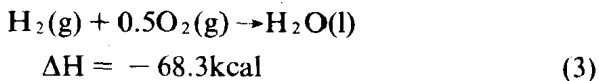
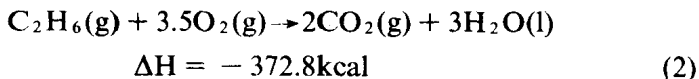
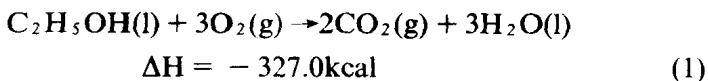
[5]——反应热

利用下面给出的数据计算 $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})$ 的反应热。

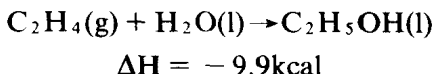
乙醇的燃烧热: $-327.0\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, 乙烷的燃烧热: $-372.8\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, 水的生成热: $-68.3\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, 乙烯的加氢反应热: $-32.4\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ (以上全部为在 20°C 时的值)。

● **思路** 此为应用盖斯定律的例子。写出与题中数据相应的热化学方程式, 将它们进行适当的加减, 直至得出题中的反应即可。

《解》 写出与题给数据相应的热化学方程式有



— 式(1) + 式(2) - 式(3) + 式(4)有



答 -9.9kcal