

高等院校化学解題

物理化学解題

毛耀华
黄锡麟
编写

江西科学技术出版社

高等院校化学解题指导丛书

物理化学解题指导

毛耀华 黄锡麟 编

高等院校化学解题指导丛书

物理化学解题指导

毛耀华 黄锡麟 编

江西科学技术出版社出版

(南昌市新魏路)

江西省新华书店发行 江西印刷公司印刷

开本 787×1092 1/32 印张18.625 字数42万

1987年8月第1版 1987年8月第1次印刷

印数1—5,000

ISBN 7-5390-0016-3/C·1

统一书号: 7425·20

定价: 3.10元

前 言

物理化学是化学、化工各专业的一门重要基础课。为了帮助有关专业的学生和自学青年学好这门课程，江西科学技术出版社准备出版一套高等院校化学解题指导丛书。这套丛书包括《无机化学解题指导》、《有机化学解题指导》、《分析化学解题指导》和《物理化学解题指导》。演算习题是学好物理化学的必不可少的一个重要环节，通过演算习题可以加深对基本概念、基础理论和基本公式的理解和掌握，提高分析问题和解决问题的能力。

由于物理化学概念比较抽象，公式应用条件比较严格，因而初学者在做习题时往往会乱用公式，甚至有不知从何下手之苦，所以为初学者提供演算习解的各种方法与技巧是很有必要的。本书按照由浅入深和循序渐进的原则，着重基本概念和基础理论的阐述。通过各种类型的例题引导读者分析题意，正确地运用基本原理和基本公式解决实际问题，力求在解题的思路和方法上给予读者一些有益的启示。关于物理量的单位，目前正处于过渡阶段，我们没有完全采用国际单位制。

本书共分十一章，每一章节都叙述了有关基础知识和基本公式，选编了适量的具有一定典型性的例题，每章附有难易不等的习题，题后列有答案。

本书可供高等院校、电视大学、职工大学、业余大学有关专业学生学习物理化学使用，也可供有关教师备课和报考化学化工类研究生者复习时参考。

本书一至六章由毛耀华同志编写，七至十一章由黄锡麟

FCCG4/27

同志编写。全书稿承刘懋燮同志审阅，谨表谢忱。由于我们水平有限，书中难免有错误和不当之处，请读者批评指正。

编 者

1985年10月

目 录

第一章 气体	(1)
一、理想气体状态方程式	(1)
二、混合气体	(6)
三、气体分子运动论	(9)
四、气体分子的速率分布和能量分布	(12)
五、气体分子的几种性质	(15)
六、实际气体	(22)
第二章 热力学第一定律 热化学	(40)
一、热力学第一定律	(40)
二、焓和热容	(46)
三、绝热过程	(64)
四、气体的液化	(69)
五、反应热	(77)
六、由燃烧热和生成热计算反应热	(79)
七、反应热与温度的关系—基尔霍夫公式	(86)
八、溶解热和稀释热	(91)
第三章 热力学第二定律	(103)
一、卡诺循环	(103)
二、熵函数	(107)
三、热力学第三定律	(123)
四、功函、自由能及热力学函数间的关系式	(126)
五、化学势	(148)
第四章 溶液	(166)
一、溶液浓度的表示方法及其换算	(166)

二、稀溶液与理想溶液	(170)
三、稀溶液的依数性	(178)
四、分配定律 萃取	(187)
五、实际溶液	(191)
第五章 相平衡	(213)
一、相律	(213)
二、单组分体系	(220)
三、二组分体系	(232)
四、三组分体系	(254)
第六章 化学平衡	(269)
一、化学反应的方向和限度	(269)
二、平衡常数	(274)
三、标准生成自由能	(286)
四、影响化学平衡的因素	(296)
五、高压下的气体反应	(304)
六、同时平衡	(308)
第七章 统计热力学初步	(320)
一、分布和微观状态	(320)
二、分布定律	(338)
三、热力学关系式	(352)
四、配分函数	(358)
五、平衡常数	(381)
第八章 电解质溶液	(396)
一、法拉第电解定律	(396)
二、电解质溶液的电导	(398)
三、离子的迁移	(406)
四、电解质溶液的活度和活度系数	(409)
第九章 可逆电池的电动势及电解	(424)
一、电极电位	(425)

二、电池与化学反应	(433)
三、可逆电池的电动势	(439)
四、浓差电池	(446)
五、电动势测定的应用	(454)
六、水溶液的电解	(466)
第十章 吸附作用	(481)
一、表面能	(481)
二、弗兰德里胥等温式	(484)
三、朗格缪等温式	(487)
四、吸附热	(491)
五、B.E.T等温式	(492)
六、吉布斯等温式	(494)
第十一章 化学动力学	(501)
一、反应速度	(501)
二、浓度对反应速度的影响	(505)
三、反应速度方程的建立	(530)
四、温度对反应速度的影响	(542)
五、反应速度理论	(550)
六、几种典型的复杂反应	(558)
七、快速反应 酶催化反应	(569)

第一章 气 体

在人类的认识史上，对气体性质的研究促进了原子—分子学说的形成与发展，现在的许多化工生产和科学研究都直接并广泛地涉及到各种气体，所以关于气体的性质及其变化规律的研究具有重要的意义。

一、理想气体状态方程式

1. 热力学第零定律——热平衡定律：即是若体系A和B达到热平衡，B和C达到热平衡，则A和C也必然是热平衡的。温度这一概念就是根据这条热平衡定律引出来的，即当相互处于热平衡的几个体系存在一个数值相等的物理量时这个物理量就叫做温度。

2. 气体常数R：一定量(n 摩尔)的气体在具有一定体积 V 的容器中，在一定的温度 T 时，气体的压力 P 也有一定的值。这就是说气体处于一定的状态。描述气体状态的可以测定的物理量 P 、 T 、 V ，称为状态参变量。表示气体的 P 、 T 、 V 之间关系的数学式就叫做气体状态方程式。压力很低时的一切气体都可称之为理想气体。联合波义耳定律、查理定律和阿佛加德罗定律，可以得到理想气体状态方程式如下：

$$PV = nRT \quad \text{或} \quad P\tilde{V} = RT$$

在 0°C (273.15K) 时，用不同压力下测得的 $\tilde{V}$ ，绘制 $P\tilde{V}$

-P 图, 将直线外推至 $P \rightarrow 0$ 处, 得到 $\lim_{P \rightarrow 0} P \tilde{V} = 22.4140$ 大气压·升·摩尔⁻¹, 即

$$RT = R \times 273.15 = 22.4140$$

$$R = \frac{22.4140}{273.15} = 0.082056 \text{ 大气压} \cdot \text{升} \cdot \text{摩尔}^{-1} \cdot \text{开}^{-1}$$

$\therefore 1 \text{ 大气压} \cdot \text{升} = 101.325 \text{ 焦耳}$

$\therefore R = 8.3143 \text{ 焦耳} \cdot \text{摩尔}^{-1} \cdot \text{开}^{-1}$

又 $1 \text{ 卡} = 4.1840 \text{ 焦耳}$

故 $R = 1.9872 \text{ 卡} \cdot \text{摩尔}^{-1} \cdot \text{开}^{-1}$

【例题 1】 已知 1 克氧在 273.2K 时 P 和 PV 数据如下:

P (大气压)	0.25	0.50	0.75	1.00
PV (大气压·升)	0.700292	0.700133	0.699723	0.699981

利用上述数据求气体常数 R。

解: 当 $P \rightarrow 0$ 时, 一切气体都服从理想气体状态方程式, 根据题给数据, 用 PV 为纵坐标, 以 P 为横坐标作图(图略), 得一直线, 将直线外推至 $P = 0$, 得 $PV = 0.70045$, 根据理想气体状态方程式, 得

$$R = \frac{PV}{nT} = \frac{0.70045}{\frac{1}{32} \times 273.2} = 0.08204 \text{ 大气压} \cdot \text{升/摩尔} \cdot \text{度}$$

【例题 2】 1 标准大气压等于 0.760 米高的汞柱, 若换算成水柱, 其高度相当于多少米 (已知 273.2K 时, 汞的密度为 13.596×10^3 公斤/立方米)? 若 U 形管两臂的水面差为 20 毫米, 两臂中的压力差是多少?

解: 压力在物理学上称为压强, 其数值等于垂直作用于单

位面积上的力，而力又等于质量乘重力加速度。密度是单位体积的质量，从而可以推出压力与密度的关系式。

(1) 水在273.2K时密度 $\rho_{\text{水}}$ 为 0.99987×10^3 公斤/米³，设水柱高为 $h_{\text{水}}$ 。由 $F=mg$ (g 为重力加速度) 得

$$P = \frac{F(\text{力})}{S(\text{面积})} = \frac{mg}{S} = \frac{V\rho g}{S} = \frac{Sh\rho g}{S} = h \cdot \rho \cdot g$$

现在要把以汞柱高表示的压力换算成水柱高来表示压力，故得：

$$(h \cdot \rho \cdot g)_{\text{汞}} = (h \cdot \rho \cdot g)_{\text{水}} \quad \text{即} \quad h_{\text{汞}} \cdot \rho_{\text{汞}} = h_{\text{水}} \cdot \rho_{\text{水}}$$

$$h_{\text{水}} = \frac{h_{\text{汞}} \cdot \rho_{\text{汞}}}{\rho_{\text{水}}} = \frac{0.760 \times 13.596 \times 10^3}{0.9999 \times 10^3} = 10.33 \text{米}$$

$$\begin{aligned} (2) \quad \Delta h_{\text{汞}} &= \frac{\Delta h_{\text{水}} \cdot \rho_{\text{水}}}{\rho_{\text{汞}}} \\ &= \frac{20 \times 0.9999 \times 10^3}{13.596 \times 10^3} = 1.471 \text{毫米汞柱} \end{aligned}$$

【例题3】 分析氢气和氧气的混合物，是让它通过加热的氧化铜和干燥管。

氢还原氧化铜： $\text{CuO} + \text{H}_2 = \text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$

氧与铜反应： $\text{Cu} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{CuO}$

实验测得，在100厘米³，25℃，压力为750毫米汞柱下的混合气体，通过氧化铜后剩下84.5厘米³的干燥氧气（仍为25℃，750毫米），求混合气体的原始组成（按摩尔百分数计）。

解：在通常情况下，一般气体可视为理想气体，设通过前混合气体的体积为 V_1 ，通过后的体积为 V_2 ，由题意可得：

$$(n_{\text{H}_2} + n_{\text{O}_2})RT = PV_1$$

$$\left(n_{O_2} - \frac{1}{2}n_{H_2}\right)RT = PV_2$$

解得:

$$n_{H_2} = \frac{2}{3} \frac{P}{RT} (V_1 - V_2)$$

$$n_{O_2} = \frac{2}{3} \frac{P}{RT} \left(\frac{1}{2}V_1 + V_2\right)$$

$$x_{H_2} = \frac{n_{H_2}}{n_{H_2} + n_{O_2}} = \frac{V_1 - V_2}{\frac{3}{2}V_1}$$

$$= \frac{100 - 84.5}{\frac{3}{2} \times 100} = 10.3\%$$

即原混合气体中, 氢气的摩尔百分数为10.3%, 氧气为89.7%。

3. 气体的分子量: 设物质的质量为 m , 摩尔质量为 M , 则

$$PV = nRT = \frac{m}{M}RT$$

因为密度 $\rho = \frac{m}{V}$, 所以

$$P = \frac{m}{M \cdot V} RT = \frac{\rho}{M} RT$$

$$M = \frac{\rho}{P} RT$$

作 $\rho/P \sim P$ 图, 将 ρ/P 值外推至 $P \rightarrow 0$, 即得 M 的精确值。
这种方法叫极限密度法, 即

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

【例题 4】 测得三甲胺 $N(CH_3)_3$ 在 $0^\circ C$ 时不同压力下的密度值如下:

P (大气压)	0.2000	0.4000	0.6000	0.8000
ρ (克/升)	0.5336	1.0790	1.6363	2.2054

试根据以上数据求出三甲胺的分子量。

解: 为了求出准确的分子量, 必须用极限密度法

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

为此, 将所给数据作如下变换:

P (大气压)	0.2000	0.4000	0.6000	0.8000
ρ/P (克/升·大气压)	2.6680	2.6975	2.7271	2.7568

作 $\rho/P \sim P$ 图得一直线(图略), 将直线外推到 $P=0$ 时, 得到 $\rho/P=2.637$, 故

$$M = \left(\frac{\rho}{P} \right)_{P \rightarrow 0} \cdot R T = 2.637 \times 0.0826 \times 273.2 = 59.12$$

【例题 5】 假定干空气中 N_2 和 O_2 的体积百分数分别为 79% 和 21%, 试求相对湿度为 60% 时, 在 298.2K、1 大气压下, 潮湿空气的密度为多少? 已知 298.2K 时水的饱和蒸气压为 23.76 毫米汞柱。

解: 相对湿度 = $\frac{\text{空气中水蒸气压}}{\text{同温度下水的饱和蒸气压}} \times 100\%$

依题意, $\frac{P_{H_2O}}{P_{\text{水饱和}}} = 0.60$

$$P_{H_2O} = 0.60 \times P_{\text{水饱和}} = 0.60 \times 23.76 = 14.26 (\text{毫米汞柱})$$

$$P_{O_2} = (760 - P_{H_2O}) \times 0.21 = (760 - 14.26) \times 0.21 \\ = 156.6 \text{ (毫米汞柱)}$$

$$P_{N_2} = (760 - P_{H_2O}) \times 0.79 = (760 - 14.26) \times 0.79 \\ = 589.1 \text{ (毫米汞柱)}$$

$$n_{H_2O} = \frac{P_{H_2O} \cdot V}{R T}, \quad n_{O_2} = \frac{P_{O_2} \cdot V}{R T}, \quad n_{N_2} = \frac{P_{N_2} \cdot V}{R T}$$

$$M_{\text{平}} = \frac{n_{H_2O} M_{H_2O} + n_{O_2} M_{O_2} + n_{N_2} M_{N_2}}{n_{H_2O} + n_{O_2} + n_{N_2}} \\ = \frac{\frac{V}{R T} [P_{H_2O} M_{H_2O} + P_{O_2} M_{O_2} + P_{N_2} M_{N_2}]}{\frac{V}{R T} [P_{H_2O} + P_{O_2} + P_{N_2}]} \\ = \frac{14.26 \times 18.02 + 156.6 \times 32 + 589.1 \times 28.0}{14.26 + 156.6 + 589.1} = 28.65$$

$$\rho = \frac{P M_{\text{平}}}{R T} = \frac{1 \times 28.65}{0.08206 \times 298.2} = 1.171 \text{ 克/升}$$

二、混合气体

1. 分压定律：理想气体混合物中，某一种气体的分压力 P_i ，等于在同一温度下该气体单独存在并且占有混合气体的体积 V 时所具有的压力；混合气体的总压力 P ，等于各组分气体的分压力之和，这就是分压定律，即

$$P_i = \frac{n_i R T}{V}; \quad P = \sum p_i$$

式中 n_i 是组分 i 的摩尔数，而总压力和分压的关系可用下式表示，

$$P_i = P x_i; \quad x_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$$

在上式中 x_i 叫组分 i 的摩尔分数。

2. 分体积定律：理想气体混合物中，某一种气体的分体积 V_i ，等于在同一温度下该气体单独存在并且具有混合气体总压力时所占有的体积；混合气体的总体积 V 是各组分气体的分体积之和，这就是分体积定律，即

$$V_i = \frac{n_i R T}{P}; \quad V = \sum V_i$$

而 $V_i = V x_i$

【例题 6】 某炼钢炉，加入 10000 公斤生铁，生铁中含碳 3%，通入空气使碳燃烧。

(1) 若五分之一的碳燃烧为 CO_2 ，五分之四的碳燃烧为 CO ，试问应通入 300 K、1 大气压的空气若干立方米？

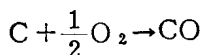
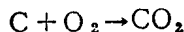
(2) 求从炉内放出的气体中各气体的分压。

解：(1) 碳的原子量是 12，燃烧为 CO_2 的用碳摩尔数

$$= \frac{10000 \times 10^3 \times 0.03 \times \frac{1}{5}}{12} = 5 \times 10^3$$

燃烧为 CO 的用碳摩尔数

$$= \frac{10000 \times 10^3 \times 0.03 \times \frac{4}{5}}{12} = 20 \times 10^3$$



按化学反应式系数比可知共需用氧的摩尔数为：

$$5 \times 10^3 + \frac{1}{2} \times 20 \times 10^3 = 15 \times 10^3$$

设空气组成为 N_2 79%， O_2 21%，则 15×10^3 摩尔氧相应的空气体积为：

$$V = \frac{n_i RT}{p_i} = \frac{15 \times 10^3 \times 0.082 \times 300}{0.21}$$

$$= 1758 \times 10^3 (\text{升}) = 1758 (\text{立方米})$$

(2) 设通入炉中空气里的氧已用尽, 则从炉中放出的气体中还有 N_2 、 CO 和 CO_2 , 总压仍为 1 大气压, 温度仍为 300 K, 故进出气体中 N_2 的摩尔数不变, 为:

$$n_{N_2} = \frac{P_{N_2} V}{R T} = \frac{0.79 \times 1758 \times 10^3}{0.082 \times 300} = 56.45 \times 10^3$$

从(1)中可知:

$$n_{CO_2} = 5 \times 10^3; \quad n_{CO} = 20 \times 10^3$$

$$n_{\text{总}} = n_{N_2} + n_{CO_2} + n_{CO}$$

$$= (56.45 + 5 + 20) \times 10^3 = 81.45 \times 10^3$$

$$p_{N_2} = x_{N_2} \cdot P = \frac{n_{N_2}}{n_{\text{总}}} P = \frac{56.45 \times 10^3}{81.45 \times 10^3} \times 1 = 0.693 (\text{大气压})$$

$$p_{CO_2} = x_{CO_2} \cdot P = \frac{5 \times 10^3}{81.45 \times 10^3} \times 1 = 0.061 (\text{大气压})$$

$$p_{CO} = x_{CO} \cdot P = \frac{20 \times 10^3}{81.45 \times 10^3} \times 1 = 0.246 (\text{大气压})$$

【例题 7】 在 0.970 大气压、25℃ 时, 将干燥空气 15.0 升通入水内, 充分混合后逸出水面, 带走水 0.01985 摩尔, 试计算 25℃ 时水的饱和蒸气压和逸出水面的潮湿空气的体积。

解: 在潮湿空气中含有水汽, 其体积不再是 15.0 升, 所以不能将水的摩尔数 0.01985 和空气体积 15.0 升代入 $PV = nRT$, 水的蒸气压必须根据分压定律来求。逸出水面的蒸气总压力为:

$$P_{\text{总}} = P_{\text{空气}} + P_{\text{水汽}} = 0.970 \text{ 大气压}$$

通入水内的空气摩尔数为:

$$n_{\text{空气}} = \frac{P V}{R T} = \frac{0.970 \times 15.0}{0.0821 \times 298} = 0.595 \text{ 摩尔}$$

逸出水面的气体中所含水汽的摩尔分数为:

$$x_{\text{水汽}} = \frac{0.01985}{0.01985 + 0.595} = 0.0323$$

故水汽的蒸气压(即25℃时水的饱和蒸气压)为:

$$P_{\text{水汽}} = P_{\text{总}} \times x_{\text{水汽}} = 0.970 \times 0.0323 = 0.0313 \text{ 大气压}$$

根据分体积定律, 可得潮湿空气的体积为:

$$\begin{aligned} V_{\text{总}} &= \sum_i \frac{n_i R T}{P} = \frac{(0.01985 + 0.595) \times 0.0821 \times 298.2}{0.970} \\ &= 15.5 \text{ 升} \end{aligned}$$

三、气体分子运动论

气体是由大量分子组成的, 不能用个别粒子的运动方程来描述, 必须用统计方法来处理分子运动以说明气体的各种性质, 这种理论就是气体分子运动论。其基本假定是:

(1) 分子本身的大小, 与它们之间的距离相比, 可以忽略不计。

(2) 由于气体分子之间的距离很大, 每个分子都在无规则地自由运动着, 因而可以认为气体分子间不存在相互作用力。

(3) 气体分子总是处于不断的无规则运动之中, 而在一定状态下的气体, P 、 T 都具有一定数值, 并且不随时间而改变。因此可以认为, 分子之间的相互碰撞和分子与器壁间的碰撞都没有动能损失, 即都是完全弹性碰撞。

(4) 气体的体积随容器而定, 在一定状态时, 容器各部分的温度、压力和密度等均具有一确定的数值。这说明作杂乱无