

高等学校教学参考书

物理化学例题与习题

大连工学院物理化学教研室编

人民教育出版社

126814

高等学校教学参考书

前 言

物理化学例题与习题

大连工学院物理化学教研室编

大连工学院
物理化学教研室
编

本书是根据大连工学院物理化学教研室多年教学实践编写而成的。全书共分八章，第一章至第七章为物理化学的基本原理，第八章为物理化学在工业中的应用。本书可作为高等院校物理化学课程的教学参考书，也可供从事物理化学工作的工程技术人员参考。

本书由大连工学院物理化学教研室编，大连工学院物理化学教研室编，大连工学院物理化学教研室编。本书由大连工学院物理化学教研室编，大连工学院物理化学教研室编。本书由大连工学院物理化学教研室编，大连工学院物理化学教研室编。

人民教育出版社

13881

中等专业学校化学等

前 言

本书系根据1977年11月高等学校工科基础课化学课程教材编写会议所拟订的教材规划编写的。

本书共分气体、热力学第一定律、热化学、热力学第二定律、溶液、相平衡、化学平衡、电化学、化学动力学等九章及物理化学常用数据和图表、物理化学常用数学公式和方法等两个附录。全书共选编230道例题和420道习题。可作为高等工科院校化工及化学类各专业的教学参考书。

考虑到当前高等工科院校化工及化学类各专业对物质结构、统计热力学另外设课(或选课),因而本书暂未包括这两部分内容。又由于光化学、表面化学、胶体化学等涉及的计算题较少,所以本书对有关内容也暂未列入。

由于物理化学理论比较严谨,概念比较抽象,公式应用条件比较严格,因而学生在学习这门课程时往往遇到的困难较多。尤其是在做习题时,在稍为复杂的情况下就有不知从何下手之苦,从而影响了学生对物理化学基本原理的进一步掌握。针对这种情况,本书着重于选编数量较多的和具有一定典型性的例题。按照由浅入深和循序渐进的原则,通过各种类型的例题引导学生清楚、准确地运用物理化学基本原理,分析和解决一些实际问题;同时也力求在解题的思路和方法上给予学生一些有益的启发。为了达到这些目的,在一些例题中除了题解之外,尚加进了简要的讨论和必要的注释。

显然,学生只依赖学习例题,而不亲自动手有系统地做一定数量的习题,就仍然达不到较好地掌握物理化学基本原理的

目的。因而本书也选编了一定数量的习题供学生选作。学生在细读例题的基础上，收到举一反三效果之后，再选作相应的习题，就会起到亲口吃个梨子的作用，方能初步品味到物理化学基本原理的精粹，经过一定的反复，进而达到对物理化学基本原理能融会贯通、运用自如的目的。

本书习题中的计算题均附有答案。有的习题由于解题时所用数据的差别，或在读图时不可避免的主观误差，可能出现不同的但数值较为相近的答数，则给出参考答案，并以*号标记之。

本书基本上采用国际单位制(SI)及其允许的并用单位。但某些章节仍沿用一些惯用单位。为了计算上的方便，在附录I中给出了国际单位制及其与其它单位的换算系数；而对常用的热力学数据，则在表中同时给出了两种单位的数据。

为了给学生阅读例题和选作习题以方便，每章中对物理化学的重要原理和公式都作了简要的介绍和说明。但是这些介绍和说明对于没有预先从其它教材里得到有关物理化学知识的读者来说肯定是不够的。

参加本书审稿工作的单位有：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。各校在审稿过程中，对本书提出了许多宝贵的改进意见，并对各自负责重点审查章节中的例题和习题逐题进行了计算。其中北京化工学院对全书的习题都一一进行了计算；华南工学院、华东石油学院还提供了部分例题和习题。特别是在审稿过程中还得到了誉文德、杨浩芳两位教授的热情指导，这对本书质量的提高，起了很大作用。上海化工学院，天津大学物理化学教研室的同志也对本书提了许多宝贵的改进意见。因而本书的出版，完全是各兄弟院校协同努力，集体劳动的成果。

参加本书编写工作的有：韩宝华(第一章)、金玳(第二、三章)、靳长德(第四、七章)、傅玉普(第五、六、九章及附录Ⅱ)、周卓华、秦文渝(第八章及其它各章部分习题)、赵国良(附录Ⅰ)。书中的全部插图及附图由金玳绘制或改制。全书由傅玉普统一整理定稿。在编写过程中还得到教研室李吕辉教授的具体指导和其他同志的许多帮助。

我们感到，编写一本质量高的物理化学习题集，除了从全书的总体上在思想性、科学性、和系统性方面要具有一定水平而外，对每一道例题的题解，应力求做到：抓住要领、深入浅出、方法简捷、概念清楚、文字精炼、数字准确。显然，这是一件十分繁重和细致的工作。由于我们水平有限，缺乏经验，本书离上述要求相差甚远，缺点错误和遗漏之处也在所难免。恳切希望读者及时批评指正，以使我们能从实践中不断总结经验，有机会再版时予以改进。

编 者

一九七九年七月于大连工学院

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	11
§ 1-4 实际气体的普遍化图表算法	15
习题	23
第二章 热力学第一定律	31
§ 2-1 封闭物系的热力学第一定律	31
§ 2-2 热力学第一定律在各特定过程中的应用	35
§ 2-3 流动物系的热力学第一定律	51
习题	55
第三章 热化学	64
§ 3-1 盖斯定律	64
§ 3-2 利用标准生成热、标准燃烧热计算反应热效应	68
§ 3-3 溶解热、稀释热的计算	74
§ 3-4 基尔戈夫公式——反应热效应与温度的关系	78
§ 3-5 非恒温反应热的计算	84
习题	90
第四章 热力学第二定律	99
§ 4-1 热力学第二定律和物理过程熵变化的计算	99
§ 4-2 热力学第三定律	118
§ 4-3 热力学函数	126
§ 4-4 化学位	138
§ 4-5 气体的逸度	146
习题	150

第五章 溶液	163
§ 5-1 稀溶液的性质	163
§ 5-2 理想溶液	172
§ 5-3 非理想溶液——活度及活度系数	178
习题	187
第六章 相平衡	198
§ 6-1 相平衡关系	198
§ 6-2 单组分物系气-液-固平衡相图	206
§ 6-3 双组分物系气-液及液-液平衡相图	210
§ 6-4 双组分物系液-固平衡相图	224
§ 6-5 三组分物系的平衡相图	235
习题	243
第七章 化学平衡	263
§ 7-1 平衡常数	263
§ 7-2 利用热力学数据计算平衡常数	271
§ 7-3 各种因素对化学平衡的影响	291
习题	307
第八章 电化学	317
§ 8-1 电导 电导率 当量电导	317
§ 8-2 电解质溶液的活度和活度系数	323
§ 8-3 电极电位	329
§ 8-4 电池电动势的计算	333
§ 8-5 电动势测定的应用	341
§ 8-6 分解电压	353
习题	357
第九章 化学动力学	366
§ 9-1 反应速度及其表示法	366
§ 9-2 反应速度与浓度的关系	367
§ 9-3 动力学方程式的建立方法	382

§ 9-4	反应速度与温度的关系	390
§ 9-5	复杂反应的动力学	397
§ 9-6	静态态原理	406
§ 9-7	反应速度理论	411
§ 9-8	流动物系中的动力学	413
	习题	425
附录 I 物理化学常用数据和图表		445
表 I-1	国际原子量表	445
表 I-2	国际单位制(SI)及其与其它单位的换算系数	448
表 I-3	某些物理常数	458
表 I-4	某些物质的临界常数	459
表 I-5	范德华常数(气态)	462
表 I-6	某些气体的偏心率因子 ω	464
表 I-7	不同温度时水、冰和过冷水的饱和蒸汽压	465
表 I-8	某些物质的安托因常数及克-克方程式有关常数	467
表 I-9	某些物质的标准生成热、标准熵、 标准生成自由焓和热容	470
表 I-10	某些有机化合物的标准燃烧热	512
表 I-11	计算燃烧热的经验公式中的热量校正值 Δ_i	515
表 I-12	某些物质的积分溶解热	520
表 I-13	某些物质的沸点及在沸点时的气化热	527
表 I-14	某些物质的熔点及在熔点时的熔化热	529
表 I-15	某些物质的凝固点降低常数和 沸点升高常数	531
表 I-16	气体在水中的溶解度	533
表 I-17	25℃时水溶液中的标准电极电位 ϵ°	534
表 I-18	在25℃无限稀释溶液中离子的当量电导 L (欧 ⁻¹ ·厘米 ²)和电导温度系数 $\alpha = \frac{1}{L_{25}} \left(\frac{dL}{dt} \right)$	538
表 I-19	强电解质溶液的活度系数 γ_{\pm}	539

002	表 I-20	KCl 溶液的电导率	541
702	图 I-1	压缩因子-对比压力图	542
301	图 I-2	简单流体的 Z^0 与对比压力 and 对比温度的关系	543
111	图 I-3	Z' 值与对比压力 and 对比温度的关系	544
211	图 I-4	逸度系数与对比压力 and 对比温度的关系	544
221	图 I-5	甲醇的焓-温图	546
231	图 I-6	混酸无限稀释热线解图	547
241	图 I-7	氨的温-焓图	547
251	图 I-8	空气的温-焓图	547
	附录 II	物理化学常用数学公式和方法	548
621	(一)	偏导数和全微分	548
631	(二)	积分公式	549
131	(三)	变数可分离的一阶微分方程	549
231	(四)	数值积分法	550
331	(五)	经验公式中常数的求法	551
	(六)	内插法及外推法	554
471	(七)	用切线法求 $\frac{dy}{dx}$	554

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 ——气体的摩尔数；

V —— n 摩尔的气体在 T 、 p 时所占的体积；

R ——通用气体常数。 R 的数值如下：

$$R = 0.08206 \text{ l} \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

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

例 1-1 某煤气厂生产的煤气用气柜储存，气柜内的压力为 1.020 atm，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 m³，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〕 因为压力较低，所以可用 (1-1) 式计算。

已知： $p = 1.020 \text{ atm}$ ； $V = 1600 \text{ m}^3$ ；

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

$$\therefore n = \frac{1.020 \times 1600 \times 1000}{0.0821 \times 298.2} = 6.669 \times 10^4 \text{ mol}$$

标准立方米数： $V_0 = 6.669 \times 10^4 \times 22.40$

$$= 1.494 \times 10^6 \text{ l}$$

$$= 1494 \text{ m}^3 \text{ (STP)}$$

例 1-2 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 (atm)	0.2	0.4	0.6	0.8
d ($\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$)	0.5336	1.0790	1.6363	2.2054

试根据以上数据计算三甲胺的分子量。

〔解〕 为了准确地测定分子量，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。

$$\text{按(1-1)式: } \lim_{p \rightarrow 0} pV = nRT$$

\therefore

$$n = \frac{g}{M}$$

\therefore

$$\lim_{p \rightarrow 0} pV = \frac{g}{M} RT$$

故

$$M = \lim_{p \rightarrow 0} \left(\frac{g}{V} \right) RT$$

$$= \lim_{p \rightarrow 0} \left(\frac{d}{p} \right) RT$$

由所给数据求出 $p \rightarrow 0$ 时的 $\frac{d}{p}$ 值，代入上式即可求出分子量 M 。为此，将所给数据作如下变换：

p (atm)	0.2	0.4	0.6	0.8
$\frac{d}{p}$ ($\text{g}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{atm}^{-1}$)	2.6680	2.6975	2.7272	2.7568

以 $\frac{d}{p}$ 为纵坐标，以 p 为横坐标作图，如图 1-1 所示。

由图 1-1 将直线外推至 $p=0$ 时，得到：

$$\frac{d}{p} = 2.638$$

$$\therefore M = 2.638 \times 0.08206 \times 273.2 = 59.14$$

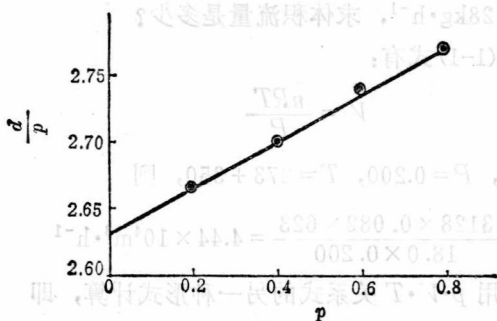


图 1-1

例 1-3 有一台煤气鼓风机，每小时送风量为 1680m^3 ，入口压力为 $200\text{mm}(\text{H}_2\text{O})$ (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送风量的体积是一定的。入口温度、压力改变时，只能改变气体的摩尔数。因为压力不高，所以可以用理想气体状态方程式计算。

$$\text{由 (1-1) 式有: } p_1V_1 = n_1RT_1, \quad p_2V_2 = n_2RT_2$$

$$\therefore p_1 = p_2, \quad V_1 = V_2$$

$$\therefore n_1T_1 = n_2T_2$$

要求提高送风量 3%，即 $n_2 = 1.03n_1$ ，所以

$$T_2 = \frac{n_1T_1}{n_2} = \frac{n_1T_1}{1.03n_1} = \frac{T_1}{1.03}$$

已知 $T_1 = 30 + 273 = 303\text{K}$ ，所以

$$T_2 = \frac{303}{1.03} = 294\text{K}$$

即降温到 21°C 。

例 1-4 已知水蒸气的温度为 350°C ，压力为 0.200atm ，

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：

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

而 $n = \frac{3128}{18.0}$ ， $P = 0.200$ ， $T = 273 + 350$ ，则

$$V = \frac{3128 \times 0.082 \times 623}{18.0 \times 0.200} = 4.44 \times 10^4 \text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$$

此题也可用 $p \cdot V \cdot T$ 关系式的另一种形式计算，即

$$\frac{pV}{T} = \frac{p^\circ V^\circ}{T^\circ}$$

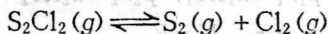
则： $V = V^\circ \times \frac{T}{T^\circ} \times \frac{p^\circ}{p}$

式中 V° 、 T° 、 p° 分别为标准状况下 (STP) 的体积、温度和压力。

$$V^\circ = \frac{3128}{18.0} \times 22.4$$

$$\begin{aligned} \therefore V &= \frac{3128}{18.0} \times 22.4 \times \frac{273 + 350}{273} \times \frac{1}{0.200} \\ &= 4.44 \times 10^4 \text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1} \end{aligned}$$

例 1-5 气态的 S_2Cl_2 按下式发生离解：

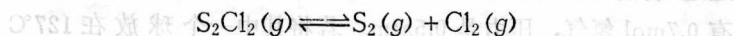


实验测得如下的数据：

$t(^{\circ}\text{C})$	$p(\text{mmHg})$	质量(g)	$V(\text{ml})$
272.0	741.5	0.1335	45.3
366.0	747.9	0.1125	45.3
451.0	750.5	0.1025	47.7
525.0	749.0	0.0886	47.7

试求 S_2Cl_2 在不同温度下的解离度。

【解】设有 $n \text{ mol S}_2\text{Cl}_2$ 气体，在一定温度下其离解度为 α ，则由反应式得到：



开始： n 0 0

平衡： $n(1-\alpha)$ $n\alpha$ $n\alpha$

离解后混合气体的总摩尔数应为：

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

$$n_{\text{总}} = n(1+\alpha)$$

离解后的气体混合物，假定符合理想气体状态方程式，则应有：

$$pV = n_{\text{总}}RT$$

$$\text{或} \quad pV = n(1+\alpha)RT$$

但在未发生离解时，应有：

$$pV_i = nRT$$

式中 V_i 是未发生离解时，在相应温度、压力下 $n \text{ mol S}_2\text{Cl}_2$ 气体所占的体积。两式相比则得到：

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

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

代入 V 及 V_i 的数据，则可得到相应温度、压力下的离解度 (α)。

计算结果如下：

$t(^{\circ}\text{C})$	$p(\text{mmHg})$	质量 (g)	V	V_i	α
272.0	741.5	0.1335	45.3	45.3	0.000
366.0	747.9	0.1125	45.3	44.4	0.024
451.0	750.5	0.1025	47.7	45.7	0.044
525.0	749.0	0.0886	47.7	43.6	0.094

例 1-6 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 0.7mol 氢气, 压力是 0.5atm 。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氢的摩尔数为多少。

〔解〕 已知 $p = 0.5\text{atm}$, $T = 300\text{K}$, $n = 0.7\text{mol}$ 。则由 (1-1)

式, 应有:

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

$$\text{或 } p(2V) = nRT$$

代入已知数据得到:

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

当其中一球放在油浴

中后, 设球内压力为 p' , 球 1 与球 2 内氢的摩尔数

分别为 n_1 和 n_2 , 则

$$n = n_1 + n_2 = 0.7 \text{ mol}$$

由 (1-1) 式:

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

$$n = n_1 + n_2 = \frac{p'V_1}{RT_1} + \frac{p'V_2}{RT_2}$$

而

$$V_1 = V_2 = V$$

$$\therefore n = \frac{p'V}{R} \left(\frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_2} \right)$$

代入已知数据, 求得: $p' = 0.57 \text{ atm}$

$$n_1 = \frac{p'V}{RT_1} = 0.3 \text{ mol}$$

$$n_2 = 0.7 - 0.3 = 0.4 \text{ mol}$$

§ 1-2 分压定律和分体积定律

(一) 分压定律

理想气体混合物中，某一种气体分压力的大小，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时所具有的压力；而混合气体的总压力则等于每种气体的分压力之和。这就是分压定律。即

$$p_i = \frac{n_i RT}{V} \quad (1-2)$$

$$p = \sum p_i \quad (1-3)$$

式中 p_i ——混合气体中第 i 种气体的分压力；

n_i ——混合气体中第 i 种气体的摩尔数；

V ——混合气体的总体积；

p ——混合气体的总压力。

而总压和分压的关系还可用下式表示：

$$p_i = p x_i \quad (1-4)$$

式中 x_i ——混合气体中第 i 种气体的摩尔分数。

(二) 分体积定律

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种气体单独存在，并且具有混合气体总压力时所占有的体积；而混合气体的总体积则等于每种气体的分体积之和。这就是分体积定律。即

$$V_i = \frac{n_i RT}{p} \quad (1-5)$$

$$V = \sum V_i \quad (1-6)$$

式中 V_i ——混合气体中第 i 种气体的分体积；

n_i ——混合气体中第 i 种气体的摩尔数；

p ——混合气体的总压力；

V ——混合气体的总体积。

而分体积和总体积的关系还可用下式表示：

$$V_i = V x_i \quad (1-7)$$

式中 x_i ——混合气体中第 i 种气体的摩尔分数。

例 1-7 1mol 氮气和 3mol 氢气混合后体积为 20 l，问在 25°C 下混合气体具有多大压力。各气体的分压力又为多少。

〔解〕 设 n_1 及 n_2 分别为 N_2 和 H_2 的摩尔数，则由 (1-1) 式对混合气体应有：

$$pV = (n_1 + n_2) PT$$

$$\therefore p = \frac{(n_1 + n_2) RT}{V}$$

代入已知数据得到：

$$p = \frac{(1+3) \times 0.08206 \times (273+25)}{20} = 4.9 \text{ atm}$$

而由 (1-4) 式，可得 N_2 及 H_2 的分压分别为

$$p_{N_2} = p x_{N_2} = 4.9 \times \frac{1}{3+1} = 1.2 \text{ atm}$$

$$p_{H_2} = p x_{H_2} = 4.9 \times \frac{3}{3+1} = 3.7 \text{ atm}$$

例 1-8 有 2 l 湿的空气混合物，压力为 760 mmHg，其中水蒸气的分压为 92.5 mmHg，空气的组成 (体积%) 按 O_2 21%， N_2 79% 计算。试计算水蒸气、 N_2 、 O_2 的分体积及 N_2 和 O_2 在湿空气中的分压。

〔解〕 先算水蒸气的分体积，由 (1-5) 式：

$$V_{H_2O} = \frac{n_{H_2O} RT}{p}$$

又由 (1-2) 式，水蒸气的分压力应为：

$$p_{H_2O} = \frac{n_{H_2O} RT}{V}$$