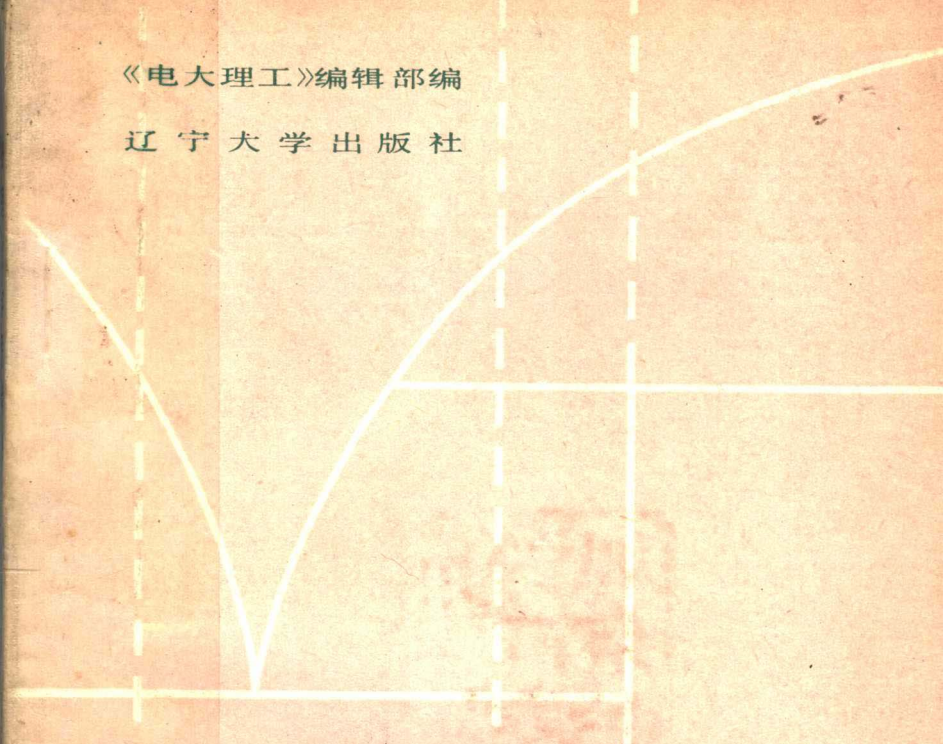


《电大理工》编辑部编

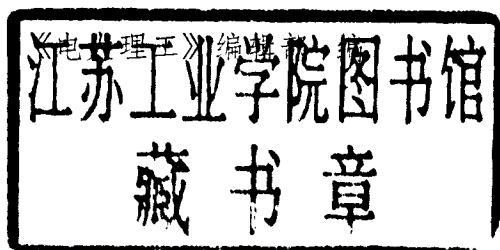
辽宁大学出版社



物理化学

思考与练习

物理化学思考与练习



辽宁大学出版社

一九八八年 沈阳

物理化学思考与练习
《电大理工》编辑部 编

※

辽宁大学出版社出版 (沈阳市崇山西路3段4号)
辽宁省新华书店发行 东北工学院印刷厂印刷

※

开本: $787 \times 1092 \frac{1}{32}$ 印张: 6.75 字数: 140千
1988年4月第1版 1988年4月第1次印刷
印数: 1—2000

前 言

在学习物理化学时，初学者往往感到比较困难。这是由于物理化学中，概念多而抽象，公式推导复杂，使用条件严格，稍有疏忽，就会出错。他们看教材似乎明白了，但一遇到具体问题时，往往又觉得糊涂。目前国内已经出版了不少物理化学习题集，但选材大都偏重于计算题。我们在多年教学实践中体会到，学好物理化学的关键，在于准确理解概念，灵活掌握方法。为了帮助读者更好地理解概念，我们编写了这本小册子。

本书共分气体、热力学第一定律、热力学第二定律、化学平衡、溶液及相平衡、电化学、表面现象、化学动力学、胶体化学等九章。每章的第一部分为思考题及其剖析。这些思考题多是根据初学者常常提出的疑问编写的。笔者不是从正面阐述概念，而是通过对一些极易产生的似是而非的理解进行剖析，或者通过对一些具体问题的解决阐明概念的应用，以此来帮助读者深入理解物理化学的概念和方法，达到灵活运用目的。

为了便于读者自我练习，每章的第二部分为综合练习题。它有判断题、填空题和选择题几种形式。这些题目主要是帮助读者考查自己对基本概念掌握情况。练习题中还有少量运用概念的简单计算题。它们的解答简单明确，比较符合标准化试题的要求。每章的第三部分为练习题的答案和简要说明，供读者参考。

本书可供化学专业学生学习物理化学之用，也可供教师备课时参考。

本书使用的物理量单位和符号，除少数地方使用传统单位制外，基本上采用 SI 制。

本书的前三章由北京师范大学戚慧心编写，四至六章由中央广播电视大学赵莉编写，最后三章由北京师范大学徐仁英编写。全书由天津大学李竞庆教授审阅定稿。在编写过程中得到李竞庆教授的热情帮助和指导，在此表示深切谢意。

限于编者水平，加之编写时间仓促，书中缺点和错误之处，欢迎读者批评指正。

编 者

1988.1

目 录

第一章 气 体

I	思考题	(1)
II	综合练习题	(5)
III	综合练习题参考答案	(9)

第二章 热力学第一定律

I	思考题	(11)
II	综合练习题	(30)
III	综合练习题参考答案	(37)

第三章 热力学第二定律

I	思考题	(41)
II	综合练习题	(56)
III	综合练习题参考答案	(65)

第四章 化 学 平 衡

I	思考题	(69)
II	综合练习题	(85)
III	综合练习题参考答案	(92)

第五章 溶液及相平衡

I	思考题	(97)
---	-----	------

II	综合练习题·····	(115)
III	综合练习题参考答案·····	(123)

第六章 电 化 学

I	思考题·····	(127)
II	综合练习题·····	(143)
III	综合练习题参考答案·····	(150)

第七章 表 面 现 象

I	思考题·····	(151)
II	综合练习题·····	(163)
III	综合练习题参考答案·····	(168)

第八章 化 学 动 力 学

I	思考题·····	(172)
II	综合练习题·····	(186)
III	综合练习题参考答案·····	(194)

第九章 胶 体 化 学

I	思考题·····	(199)
II	综合练习题·····	(202)
III	综合练习题参考答案·····	(207)

第一章 气 体

I. 思 考 题

1-1 自然界中是否有理想气体？为什么在压力趋于零的极限条件下，各种实际气体均具有理想气体的行为？

答：在自然界中没有真正的理想气体。因为理想气体的微观模型是以下述两条基本假设为基础的：① 分子本身没有体积，可视为一个几何质点。② 分子之间没有作用力。这种气体在自然界中是找不到的。然而任何实际气体在 $p \rightarrow 0$ 时，由于分子之间相互作用力小到可以不必考虑，而分子本身体积与实际气体所占有体积相比，可忽略不计，则可认为其符合理想气体的条件，因而具有理想气体的行为。

1-2 为什么准确的 R 值不能由实验直接测得？应如何求得它？

答：原则上说， R 的数值可以由实验测得，即取 n 摩尔的气体，实验测出其 p 、 V 、 T 值，代入公式 $R = \frac{pV}{nT}$ ，则可求得 R 值。但由于用于测量的气体均为实际气体，不能严格遵守理想气体定律，故用上述方法求得的 R 值不够准确。

欲精确求得 R 值需用外推法，即将实际气体在不同压力 p 下的 pV 值，在 $pV-p$ 图上，外推到 $p \rightarrow 0$ ，得到 $(pV)_{p \rightarrow 0}$ 值，此时实际气体的 $(pV)_{p \rightarrow 0}$ 值就严格遵守理

想气体公式。即 $\lim_{p \rightarrow 0} (pV_m) = RT$, 故 $R = \frac{1}{T} \lim_{p \rightarrow 0} (pV_m)$ 。

1-3 在恒温下, 若测定了一系列极低压力下某气体 A 的 V_m 值, 是否可直接在 $p-V_m$ 图上利用外推法求取 R 的准确值?

答: 不能。因为在 $p-V_m$ 图上, 当 $p \rightarrow 0$ 时, $V_m \rightarrow \infty$, 故不能直接在 $p-V_m$ 图上用外推法求取 R 值。但在 $p \rightarrow 0$ 时, pV_m 趋于定值, 故应作 pV_m-p 图, 用外推法求取 R 值。(参见 1-2 题)。

1-4 当温度为 T 时, 体积恒定为 V 的容器中, 有 A 、 B 两组分混合理想气体, 其分压力及分体积分别为 p_A 、 p_B 和 V_A 、 V_B 。若又往容器中注入 n_C mol 的理想气体 C 。试问: 组分 A 、 B 的分压和分体积是否均保持不变?

答: A 、 B 的分压力不变, 而分体积均变小了。这是因为在温度为 T 、容积为 V 的容器中, 在注入 C 之前其分压力分别为 $p_A = \frac{n_A RT}{V}$ 和 $p_B = \frac{n_B RT}{V}$ 。在加入气体 C 之后, T 、 V 、 n_A 、 n_B 均未变, 故 p_A 和 p_B 也不变。

加入 C 之前, 气体总压为 $p_{\text{总}} = p_A + p_B$, 则分体积分别为 $V_A = \frac{n_A}{p_{\text{总}}} RT$ 和 $V_B = \frac{n_B}{p_{\text{总}}} RT$; 加入 C 之后, $p_C = \frac{n_C}{V} RT$, 其总压力为 $p'_{\text{总}} = p_A + p_B + p_C$ 。则 A 、 B 两气体的分体积为 $V'_A = \frac{n_A}{p'_{\text{总}}} RT$ 和 $V'_B = \frac{n_B}{p'_{\text{总}}} RT$ 。由于 n_A 、 n_B 、 p_A 、 p_B 及 T 均未变, 但 $p'_{\text{总}} > p_{\text{总}}$, 故 $V'_A < V_A$ 、 $V'_B < V_B$ 。

1-5 工业上的分压概念与道尔顿分压定律中分压概念是否相同?

答：不完全相同。道尔顿分压定律中的分压是指“低压混合气体中，某组分单独存在并具有与混合气体相同的温度和体积时所产生的压力。”而工业上分压的概念并不只限于在低压混合条件下使用，而是得到扩展，即某组分 i 分压的概念来源于 $\frac{p_i}{p} = y_i$ 的定义式中，因此它只是在混合气体总压力为 p 的条件下摩尔分数的另一种表示方法；因为在混合物中各组分摩尔分数总和为 1，故 $\sum p_i = \sum y_i p = p(\sum y_i) = p$ ，此式在形式上仍保留分压之和等于总压的结论，但是在理想气体状态方程不能适用的条件下， p_i 已完全失去了道尔顿分压定律中分压 p_i 的含义；如果气体服从理想气体状态方程，则 p_i 即为道尔顿分压定律中的 p_i 。

1-6 若某种实际气体的分子本身所占空间的影响，可用体积因子 b 来表示，则描述该气体较合适的方程是何种形式？

答：对于 1 mol 理想气体而言，其状态方程为 $pV_m = RT$ ，其中 p 是气体分子之间没有引力时所表现出的压力， V_m 应当是可以被无限压缩的、亦即分子可以自由到达的空间之体积。

根据题给条件，若该实际气体分子之间相互作用力可忽略，只需考虑分子本身体积的校正，若体积因子为 b ，亦即分子可以自由活动的空间要比 V_m 小，真正可被压缩的体积要从气体所占有的体积 V_m 中减去体积因子 b 。

考虑到上述修正量，则对 1 mol 的该实际气体的状态方程为 $p(V_m - b) = RT$ 或 $pV_m = RT + bp$ 。

1-7 什么是纯液体的饱和蒸气压？它与哪些因素有关？
25℃ 时容器中充满水而无任何其它空间，问此时水有没有

饱和蒸气压？

答：在某温度 T 时，若纯物质 A 的气液两相达平衡，气相压力 p_s 即为该温度下的饱和蒸气压。其平衡的含义是指分子自液面蒸发的速率与气相在液面上凝结的速率相等。

纯液体在指定温度下有确定的饱和蒸气压，它是表示液体蒸发能力的物理量，是物质的属性； p_s 与气液两相量的相对大小无关；不同液体在相同温度下有不同的饱和蒸气压；同一液体在不同温度下饱和蒸气压也不同。温度愈高， p_s 愈大，达临界温度时， p_s 达最大，即临界压力。

当 25°C 时，若容器中充满水而无其它空间，此时水仍具有饱和蒸气压，数值仍为 25°C 时水的 p_s ，因为 p_s 是物质的属性，当指定温度时 p_s 为定值。

1-8 若压力单位分别用 atm 、 Nm^{-2} 、 mmHg 表示，温度单位分别用 $^\circ\text{C}$ 、 K 表示，则某确定状态下的气体，其对比压力及对比温度的值是否随各量所用单位的变化而异？

答：如果不同单位之间的换算系数为相乘关系，则比值可相消，因 $p_r = \frac{p}{p_c}$ ，即对比压力为指定状态下的压力与临界压力的比值，则 p_c 与所用压力单位无关，故可用任何压力单位。而 K 与 $^\circ\text{C}$ 的换算系数为 273.15K 相加减的关系，则比值不能相消，故计算 T_r 时必须是以 K 为单位的比值。

1-9 物质的热膨胀系数 α 及压缩系数 β 定义如下：

$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$ ， $\beta = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$ 。问：理想气体的 α 、 β 与温度、压力关系如何？

答：对于理想气体， $pV = nRT$ ， $V = \frac{nRT}{p}$ ，在恒压

下, V 对 T 求偏导数, $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{nR}{p}$, 在恒温下, V 对 p

求偏导数, $\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\frac{nRT}{p^2}$ 。

$$\text{则 } \alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{V} \cdot \frac{nR}{p} = \frac{1}{T},$$

$$\beta = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -\frac{1}{V} \left(-\frac{nRT}{p^2} \right) = \frac{1}{p}。$$

1-10 62℃ 时, 已知钢瓶中某物质的对比温度为 1.10, 则钢瓶中物质状态能确定吗? 为什么?

答: 根据题给条件钢瓶内某物质所处的温度 $T = 62 + 273.2 = 335.2\text{K}$, 而对比温度 $T_r = \frac{T}{T_c} = 1.10$, 则 $T_c = 304.7\text{K}$, 因为 $T > T_c$, 即 $T_r > 1$, 即该物质的温度处在临界温度之上, 则无论施加多大压力都不能使其液化, 故钢瓶中该物质的状态肯定无疑为气态。

II 综 合 练 习 题

一、判断题

1. 对理想气体来说, 恒温下, $pV-p$ 关系应为一平行于 x 轴 (代表 p) 的直线。 ()

2. 当压力为 740 mmHg, 温度为 27℃ 时, 100cm³ 理想气体, 若处于标准状况 (0℃, 1 atm) 下, 则其体积约为 89cm³。 ()

3. 温度为 T K 的抽空容器中, 分别加入 0.3mol N₂、0.1mol O₂ 及 0.1mol Ar, 容器的总压力为 1 atm, 此时 O₂ 的分压为 152mmHg。 ()

4. 在恒压下, 为了将烧瓶中 20°C 的空气赶出 $\frac{1}{5}$, 需将烧瓶加热到 78°C 。()
5. 在任何温度和压力下都能遵守波义尔和盖-吕萨克定律的气体就称为理想气体。()
6. 若实际气体的体积小于同温、同压、同量的理想气体的体积, 则其压缩因子 $Z < 1$; () 它表示该气体不易液化。()
7. 物质能以液态形式存在的最高温度是沸腾温度 T_b 。()
8. 普遍化压缩因子图是建立在范德华方程的基础上的。()
9. 若在一封闭容器中, 装有某种气体, 如果保持它的压力和体积不变, 则其温度一定不变。()
10. 温度为 T 、压力为 p 、分压力为 p_i 、总摩尔数为 n 的理想气体混合物, 组分 i 的摩尔数为 n_i , 其分体积等于 $\frac{n_i RT}{p_i}$ 。()

二、填空题

1. 在恒压下, 某理想气体摩尔体积对温度的变化率 $\left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_p = \underline{\hspace{2cm}}$ 。
2. 若空气的组成是 21.0% 的 O_2 及 79.0% 的 N_2 , 大气压力为 740 mmHg , 则 O_2 的分压为 $\underline{\hspace{2cm}} \text{ kPa}$ 。
3. 已知甲醇蒸气的临界温度为 239.9°C , 当甲醇蒸气处于 300°C 时, 其对比温度 $T_r = \underline{\hspace{2cm}}$ 。
4. 某气体在 300 K 时 $\lim_{p \rightarrow 0} \left(\frac{\rho}{p}\right) = 3.70 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$

则该气体的摩尔质量为_____ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

5. 已知 25°C 时, 水的饱和蒸气压为 23.76mmHg , 在该温度下, 若某容器充满水, 无任何其它空间, 则此时水的饱和蒸气压为_____。

6. 密闭容器中有 100°C 的水, 水面上有平衡压力为 p 的空气与水蒸气的混合气体, 若近似认为该混合气体具有理想气体行为, 则水蒸气的分压力为_____ atm 。

7. 在一定温度下, 某一物系的气液两相达平衡, 当增加气相压力使之超过该温度下的饱和蒸气压时, 将出现_____现象。

8. 0°C 时, 将 2mol 氢气和 1mol 氮气充入体积 $V = 22.4$ 升的抽空容器中, H_2 和 N_2 没有发生反应时, 容器内总压力 $p_{\text{总}} =$ _____ atm ; 若 H_2 全部与 N_2 反应生成了氮气时, 容器内的总压力为_____ atm 。

9. 同温下两种理想气体 A 和 B , 气体 A 的密度是气体 B 的密度的两倍, 气体 A 的摩尔质量是气体 B 的摩尔质量的一半, 则 $p_A/p_B =$ _____。

10. 压缩因子图中, 纵坐标表示_____, 横坐标表示_____。它描述了 Z 随_____和_____变化的函数关系。

11. NO 和 CCl_4 气体的临界温度分别为 177K 和 550K , 临界压力分别为 64atm 和 45atm , 则

(1) 范德华常数 a 较小的气体为_____。

(2) 范德华常数 b 较小的气体为_____。

(3) 临界体积较大的气体为_____。

(4) 在 300K 和 10atm 下更接近于理想气体行为的气体为_____。

三、选择题

1. 温度为 T 、体积为 V 、总摩尔数为 n 的理想气体混合物, 其中组分 i 的摩尔数为 n_i , 分体积为 V_i , 其分压力 p_i 等于 ()。

(A) $\frac{nRT}{V}$ (B) $\frac{n_iRT}{V_i}$ (C) $\frac{n_iRT}{V}$ (D) $\frac{nRT}{V_i}$

2. 若某实际气体的 $\lim_{p \rightarrow 0} (pV_m) = 24.62 \text{ atm} \cdot \text{l} \cdot \text{mol}^{-1}$, 则该气体的温度等于 ()。

(A) 2.96°C (B) 300.0°C (C) 300.0K
(D) 129.39K

3. 20°C 时, 10 克 H_2O 的饱和蒸气压为 p_1 , 100 克水的饱和蒸气压为 p_2 , 则 p_1 和 p_2 的关系是 ()。

(A) $p_1 > p_2$ (B) $p_1 = p_2$ (C) $p_1 < p_2$
(D) 不能确定。

4. 若在 A 、 B 两个封闭容器中, 装有同一种气体, 压力相同, 体积相同, 则它们的温度 ()。

(A) $T_A = T_B$ (B) $T_A > T_B$ (C) $T_A < T_B$
(D) 无法确定

5. 物质处于临界状态时, 摩尔气化热 ()。

(A) 大于零 (B) 等于零 (C) 小于零
(D) 与物质本性有关

6. 在 0°C 时测定了一系列较低压力的三氯甲烷气体密度 ρ 随压力的变化关系, 则可在 () 上用外推法求取三氯甲烷的分子量。

(A) $p-\rho$ 图 (B) $\left(-\frac{\rho}{p}\right)-p$ 图 (C) $p \cdot \rho-p$ 图
(D) $\frac{1}{p} - \frac{1}{\rho}$ 图

7. 在恒定温度下, 向一容积为 2 升的抽空容器中, 依次充入 1 atm、2 升的气体 A 和 2 atm、1 升的气体 B, 视 A、B 为理想气体, 且 A、B 之间不发生化学反应。在该温度下, 此混合气体的总压力为 () atm。

(A) 3 (B) 2 (C) 1.5 (D) 1

8. 对于实际气体, 下列 () 情况中, 其行为与理想气体相近。

(A) 高温高压 (B) 低温高压 (C) 高温低压
(D) 低温低压

9. 1 mol 理想气体, 其 $\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$ 是 ()。

(A) $-\frac{V}{p}$ (B) $\frac{R}{pV}$ (C) $-\frac{R}{pV}$ (D) $\frac{V}{p}$

10. 下列对某物质临界点的描述中, () 是不正确的。

(A) 临界温度是气体可加压液化的最低温度;
(B) 临界常数 T_c 、 p_c 、 V_c 皆为定值;
(C) 在临界点处 $V_{c, m(g)} = V_{c, m(l)}$;
(D) 临界温度是气体可加压液化的最高温度。

III 综合练习题参考答案

一、判断题

1. (+) 因为 $pV = nRT$

2. (+) $V = \frac{740 \times 100 \times 273}{760 \times 300} = 88.6 \text{ ml}$

3. (+)

4. (-) $T_2 = 5/4 \times T_1 = 366.25 \text{ K} = 93^\circ\text{C}$

5. (+)
6. (+), (-)
7. (-), 应为临界温度 T_c 。
8. (-), 应为对应状态原理。
9. (+)
10. (-), 应为 $\frac{n_i RT}{p}$

二、填空题

1. $\frac{R}{p}$
2. 20.72 kPa
3. $T_r = \frac{300 + 273.2}{239.9 + 273.2} = \underline{1.12}$
4. $91.1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \because M = 0.08206 \times 300 \times 3.70$
 $= 91.1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
5. 23.76 mmHg
6. 1 atm
7. 液化
8. 3 atm. 1.66 atm
9. 4
10. Z , p_r , p_r 和 T_r
11. NO、NO、CCl₄、NO

三、选择题

1. (C) 2. (C) $T = \frac{24.62}{0.08206} = 300 \text{ K}$ 3. (B)
4. (D) $\because$ 摩尔数 n 未知。 5. (B) 6. (B)
7. (B) 8. (C) 9. (A) 10. (A)