

21世纪高等教育教学参考书

袁爱华 罗士平 主编

WULI HUAXUE XUEXI ZHIDAO

物理化学

学习指导



◆ 苏州大学出版社

21 世纪高等教育教学参考书

物理化学学习指导

主编 袁爱华 罗士平

苏州大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

物理化学学习指导/袁爱华,罗士平主编. —苏州:
苏州大学出版社, 2002. 10
21 世纪高等教育教学参考书
ISBN 7-81090-009-9

I. 物… II. ①袁…②罗… III. 物理化学—高等
学校—教学参考资料 IV. O64

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2002)第 061192 号

物理化学学习指导

袁爱华 罗士平 主编

责任编辑 陈孝康

苏州大学出版社出版发行

(地址: 苏州市干将东路 200 号 邮编: 215021)

丹阳市兴华印刷厂印装

(地址: 丹阳市胡桥镇 邮编: 212313)

开本 850×1168 1/32 印张 15.625 字数 390 千

2002 年 10 月第 1 版 2002 年 10 月第 1 次印刷

印数 1-7000 册

ISBN 7-81090-009-9/O·1 定价: 22.00 元

苏州大学版图书若有印装错误,本社负责调换
苏州大学出版社营销部 电话: 0512-67258802

前 言

物理化学是化学化工类、材料类、生物技术类专业的一门重要的基础课。但由于其理论内容逻辑性和系统性强,较为抽象,不少初学者觉得难以深入理解和掌握,特别是对一些基本概念的内涵和重要公式的适用条件理解含糊不清,导致解题时束手无策,更谈不上举一反三、灵活运用。因此,加强物理化学课程的辅导和训练,是教学过程的一个重要环节。

编者在从事高等教育十多年资料积累的基础上,依据教育部对高等工科院校物理化学课程的教学基本要求,以天津大学物理化学教研室编写的《物理化学》教材为基本系统,同时参考了国内外工科院校常用的物理化学教材和教学参考书,并结合众多教师丰富的教学经验编成此书。全书共十三章,前十二章由教学基本要求、内容精要、典型例题解析、训练题和参考答案五部分构成,第十三章为综合练习,附有模拟试题库。全书内容编写突出基本概念、基本公式和基本计算,并通过一定的试题训练加以巩固深化,以培养学生运用基本理论和知识分析问题、解决问题的能力。本书可作为工科化学化工类、材料类、生物技术类专业学生的教学参考书,对高校教师 and 有志报考研究生的学生也有很好的参考价值。

参加本书编写的有华东船舶工业学院和江苏石油化工学院等院校的物理化学教师袁爱华、罗士平、沈力人、徐敏、张伟党、殷开梁、刘天华等,全书由袁爱华和罗士平统稿定稿。限于编者水平,书中错误和不妥之处在所难免,敬请广大同行和读者批评指正。

编 者

2002 年 8 月

目 录

第一章 气体

一、教学基本要求	(1)
二、内容精要	(1)
三、典型例题解析	(4)
四、训练题	(7)
五、参考答案	(12)

第二章 热力学第一定律

一、教学基本要求	(16)
二、内容精要	(16)
三、典型例题解析	(23)
四、训练题	(30)
五、参考答案	(43)

第三章 热力学第二定律

一、教学基本要求	(56)
二、内容精要	(56)
三、典型例题解析	(61)
四、训练题	(73)
五、参考答案	(88)

第四章 多组分系统热力学

一、教学基本要求	(105)
二、内容精要	(106)
三、典型例题解析	(116)
四、训练题	(121)

五、参考答案	(126)
第五章 化学平衡	
一、教学基本要求	(130)
二、内容精要	(131)
三、典型例题解析	(134)
四、训练题	(162)
五、参考答案	(173)
第六章 相平衡	
一、教学基本要求	(193)
二、内容精要	(193)
三、典型例题解析	(205)
四、训练题	(217)
五、参考答案	(231)
第七章 电化学	
一、教学基本要求	(241)
二、内容精要	(242)
三、典型例题解析	(252)
四、训练题	(262)
五、参考答案	(270)
第八章 统计热力学初步	
一、教学基本要求	(280)
二、内容精要	(281)
三、典型例题解析	(290)
四、训练题	(297)
五、参考答案	(305)
第九章 表面现象	
一、教学基本要求	(319)
二、内容精要	(319)

三、典型例题解析	(325)
四、训练题	(329)
五、参考答案	(335)
第十章 化学动力学基础	
一、教学基本要求	(339)
二、内容精要	(340)
三、典型例题解析	(350)
四、训练题	(359)
五、参考答案	(372)
第十一章 各类特殊反应的动力学	
一、教学基本要求	(383)
二、内容精要	(383)
三、典型例题解析	(387)
四、训练题	(391)
五、参考答案	(398)
第十二章 胶体化学	
一、教学基本要求	(404)
二、内容精要	(404)
三、典型例题解析	(414)
四、训练题	(417)
五、参考答案	(421)
第十三章 综合练习	
综合自测题(1)	(424)
综合自测题(2)	(433)
综合自测题(3)	(441)
综合自测题(4)	(448)
考研模拟试题(1)	(455)
考研模拟试题(2)	(461)

考研模拟试题(3)	(466)
考研模拟试题(4)	(471)
考研模拟试题(5)	(481)
考研模拟试题(6)	(485)
主要参考文献	(492)

第一章 气 体

一、教学基本要求

1. 了解气体的基本特征,理解理想气体的定义及微观模型,掌握理想气体状态方程式及其应用。
2. 掌握混合气体中组分气体分压力、分体积的概念及道尔顿定律和阿马格定律。
3. 掌握实际气体的范德华方程,了解维里方程。
4. 掌握实际气体 p - V_m 等温线的一般规律,理解实际气体的临界状态及临界参数。
5. 理解压缩因子的定义及物理意义,掌握对应状态原理及压缩因子图的应用。

二、内容精要

1. 理想气体

(1) 理想气体状态方程

在任何温度、任何压力下均服从理想气体状态方程的气体为理想气体。从微观上讲,分子间除碰撞外无相互作用力,分子本身不占据几何空间,是理想气体微观模型的两个最基本的特征。理想气体只是人们研究气体状态变化时提出的一种物理模型,实际并不存在。通常可以把高温、低压下的真实气体近似地看作为理想气体。

对于一定量(n)的理想气体,其温度(T)、压力(p)和体积(V)之间满足理想气体状态方程: $pV=nRT$, 式中各物理量的单位是: p 为 Pa, V 为 m^3 , T 为 K, n 为 mol, $R=8.314\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

理想气体状态方程的另外几种特殊表达式:

① n 一定时, $p_1V_1/T_1=p_2V_2/T_2$

② n 、 T 一定时, $p_1V_1=p_2V_2$

③ n 、 p 一定时, $V_1/V_2=T_1/T_2$

④ p 、 T 一定时, $n_1/n_2=V_1/V_2$

⑤ 将 $n=m/M$ 代入 $pV=nRT$ 中, 则有 $M=mRT/(pV)$, 式中 m 为气体的质量, 单位为 g, M 为气体的摩尔质量, 单位为 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

理想气体状态方程不仅可以计算 p 、 V 、 T 变化, 还可以计算理想气体的其他性质, 如 ρ 、 M 等。

(2) 道尔顿定律和阿马格定律

理想气体状态方程不仅适用于单一组分的理想气体, 也适用于多组分的混合理想气体或混合理想气体中的某一组分。

理想气体混合物中的某一组分 B 的分压力是该组分单独存在于混合理想气体的温度、体积条件下产生的压力, 即 $p_B=n_BRT/V$ 。

混合理想气体的总压力等于各组分气体的分压力之和, 即 $p=p_1+p_2+\cdots=\sum_B p_B$ 。这一关系称为道尔顿定律。其中 p_B 为任一组分的分压力, 等于混合气体的总压力与组分 B 的摩尔分数之积, 即 $p_B=p \cdot x_B=p \cdot n_B/n$ 。

理想气体混合物中的某一组分 B 的分体积是该组分具有与混合理想气体相同温度和压力时所占有的体积, 即 $V_B=n_BRT/p$ 。

混合理想气体的总体积等于各组分气体的分体积之和, 即

$V = V_1 + V_2 + \cdots = \sum V_B$, 这一关系称为阿马格定律。其中 V_B 为任一组分的分体积, 等于混合理想气体的总体积与组分 B 的摩尔分数之积, 即 $V_B = V \cdot x_B = V \cdot n_B/n$ 。

2. 实际气体

(1) 范德华方程与维里方程

实际气体分子间存在作用力, 分子本身也占有一定的体积, 故对理想气体状态方程发生偏差。若要较精确地讨论气体状态, 必须对理想气体状态方程进行修正, 形式比较简单的公式有范德华方程式, 它的具体形式为:

$$(p + an^2/V^2)(V - nb) = nRT$$

n 表示物质的量; a, b 叫做范德华常数, 与气体的种类和温度等有关。

范德华方程在中压范围的计算精度要比理想气体状态方程高, 但在高压范围对实际气体的 p, V, T 性质发生较大的偏差。

维里方程是实际气体的另一种形式比较简单的状态方程, 一般有两种表达式:

$$pV_m = RT + B_2/V_m + B_3/V_m^2 + \cdots$$

$$\text{或} \quad pV_m = RT + B_2'p + B_3'p^2 + \cdots$$

$B_2, B_3, \cdots, B_n$, 或 $B_2', B_3', \cdots, B_n'$ 称为维里常数。

(2) 实际气体的液化和临界性质

在温度、压力范围足够宽的条件下测定实际气体 p, V, T 性质, 可观察到实际气体的液化和临界性质。在指定温度下气液平衡共存时, 液体上方蒸气的压力称为该液体在该温度下的饱和蒸气压, 用符号 p^* 表示。对于纯物质而言, 温度越高, p^* 越大。

在纯物质的 $p-V_m$ 图上, 气液密度及其他性质相同的点称为临界点。临界点处的温度称为临界温度 T_c , 是气体加压液化所允许的最高温度; 气体在临界温度时发生液化所需要的最小压力, 称为临界压力 p_c ; 临界点的摩尔体积称为临界摩尔体积 V_c 。 p_c, V_c, T_c

总称为物质的临界参数,是各物质的一种特性参数。

临界参数与范德华常数的关系如下:

$$a = 27R^2T_c^2/(64p_c)$$

$$b = RT_c/(8p_c)$$

$$V_c = 3b$$

$$T_c = 8a/(27Rb)$$

$$p_c = a/(27b^2)$$

(3) 对应状态原理及压缩因子图

实验证明,当各种气体有两个对比状态参数彼此相同时,则第三个对比状态参数大体上具有相同的值,这就是对应状态原理,即 $f(p_r, V_r, T_r) = 0$ 。式中 $p_r = p/p_c$,称为对比压力; $V_r = V_m/V_c$,称为对比体积; $T_r = T/T_c$,称为对比温度。

实际气体的行为偏离理想气体的程度可用压缩因子来表示:

$$Z = pV_m/(RT)$$

对于理想气体 Z 恒等于 1。对于实际气体,若 $Z < 1$,则实际气体比理想气体易压缩;反之,则实际气体比理想气体难压缩。当压力趋于 0 时,所有实际气体的 Z 趋于 1。

根据对应状态原理,可作出双参数普遍化压缩因子图。因为各种气体在相同的对应状态下,压缩因子也几乎相同,即 $Z = pV_m/(RT) = [p_c V_c/(RT_c)](p_r V_r/T_r) = f(p_r, T_r)$ 。由气体的 p 、 T 、 p_c 、 T_c 可得 p_r 、 T_r ,通过压缩因子图可查得相应的 Z ,将 Z 代入普遍化状态方程 $pV_m = ZRT$ 可计算实际气体的 p 、 V 、 T 、 ρ 等。

三、典型例题解析

[例 1-1] 在容积为 50dm^3 的容器中,含有 140g CO 和 20.0g H_2 ,温度为 300K 。试计算:

(1) CO 和 H_2 的分压;

(2) 混合气体的总压。

$$\text{解: (1) } n(\text{CO}) = m(\text{CO})/M(\text{CO}) = 140/28.0 = 5.00(\text{mol})$$

$$n(\text{H}_2) = m(\text{H}_2)/M(\text{H}_2) = 20.0/2.02 = 9.90(\text{mol})$$

$$\begin{aligned} p(\text{CO}) &= n(\text{CO})RT/V = 5.00 \times 8.314 \times 300 / (50.0 \times 10^{-3}) \\ &= 2.49 \times 10^5 (\text{Pa}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} p(\text{H}_2) &= n(\text{H}_2)RT/V = 9.90 \times 8.314 \times 300 / (50.0 \times 10^{-3}) \\ &= 4.94 \times 10^5 (\text{Pa}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (2) \quad p &= p(\text{CO}) + p(\text{H}_2) = (2.49 + 4.94) \times 10^5 \\ &= 7.43 \times 10^5 (\text{Pa}) \end{aligned}$$

[例 1-2] 某气体化合物是氮的氧化物,其中含氮的质量分数为 30.5%。在一容器中充有该氮氧化物,质量是 4.107g,其体积为 0.500dm^{-3} ,压力为 202.7kPa,温度为 0℃。试求:

(1) 在 STP 条件下该气体的密度;

(2) 该化合物的相对分子质量;

(3) 该化合物的分子式。

解: (1) 已知 $p_1 = 202.7\text{kPa}$, $V_1 = 0.500\text{dm}^{-3}$, $T_1 = 273.15\text{K}$,
 $p_2 = 101.325\text{kPa}$, $T_2 = 273.15\text{K}$, $n_1 = n_2$ 。

$$n, T \text{ 一定时, } p_1 V_1 = p_2 V_2$$

$$V_2 = p_1 V_1 / p_2 = 202.7 \times 0.500 / 101.325 = 1.00(\text{dm}^{-3})$$

若该气体的密度以 ρ 表示,则

$$\rho = m/V = 4.107/1.00 = 4.107(\text{g} \cdot \text{dm}^{-3})$$

(2) 该气体的摩尔质量

$$M = mRT_1 / (p_1 V_1)$$

$$= 4.107 \times 8.314 \times 273.15 / (202.7 \times 10^3 \times 0.500 \times 10^{-3})$$

$$= 92.0(\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$$

故该气体化合物的相对分子质量 $M_r = 92.0$ 。

(3) 在该化合物分子中

$$n(\text{N}) = 92.0 \times 0.305 / 14.0 = 2.00$$

$$n(\text{O}) = 92.0 \times (1 - 0.305) / 14.0 = 4.00$$

故该氮氧化物的分子式为 N_2O_4 。

〔例 1-3〕 25℃时, 0.100mol 液态苯在一个可通过活塞而改变体积的容器中蒸发, 苯在该温度下的蒸气压为 12.3kPa, 试求:

(1) 体积增加至何值时液体恰巧消失?

(2) 当体积为 12.0dm³ 和 30.0dm³ 时, 苯蒸气压将分别是多少?

(3) 1 大气压、4dm³ 空气缓慢地鼓泡通过足量的苯中, 苯将损失多少克?

解: (1) 由于苯液体恰好都变成蒸气, 所以可运用理想气体状态方程。

$$V = nRT/p = 0.100 \times 8.314 \times 298.15 / 12.3 = 20.2 (\text{dm}^3)$$

(2) 当体积为 12.0dm³ 时, 由于苯处于气液共存状态, 所以苯的蒸气压即为其饱和蒸气压 12.3kPa, 当体积为 30.0dm³ 时, 苯只存在气态, 所以在 T 不变时, $p_1V_1 = p_2V_2$ 。

$$\text{由(1)有 } p_1 = 12.3 \text{ kPa}, V_1 = 20.2 \text{ dm}^3,$$

$$\text{所以, } p_2 = p_1V_1/V_2 = 12.3 \times 20.2 / 30.0 = 8.28 (\text{kPa}).$$

$$(3) \text{ 空气通过苯液体后, } p_{\text{总}} = p_{\text{空气}} + p_{\text{苯}},$$

$$p_{\text{空气}} = p_{\text{总}} - p_{\text{苯}} = 101.3 - 12.3 = 89 (\text{kPa})$$

这时 4dm³ 空气体积变为 $V = 101.3 \times 4 / 89 = 4.55 (\text{dm}^3)$, 该体积为 1 大气压下混合气体体积, 也是苯蒸气的体积。

$$\text{由 } pV = nRT = mRT/M, \text{ 得}$$

$$m = pVM/(RT) = 12.3 \times 4.55 \times 78 / (8.314 \times 298) = 1.76 (\text{g})$$

〔例 1-4〕 100kPa, 25℃时将干燥空气 15.0dm³ 鼓泡通入水中, 经充分接触后气泡逸出水面, 气泡里的气体可以认为被水所饱和。当气体全部通过后, 经称重发现水减少了 0.01985mol。试计算 25℃时水的饱和蒸气压及逸出水面的潮湿空气的体积。

解: 原干燥空气的物质的量 n_1 为:

$$n_1 = \frac{pV}{RT} = \frac{100 \times 10^3 \times 15.0 \times 10^{-3}}{8.314 \times 298.15} = 0.6051 (\text{mol})$$

带出水的物质的量 $n_2 = 0.01985 \text{ mol}$, 则在潮湿空气中水的物质的量分数 y_2 为:

$$y_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{0.01985}{0.01985 + 0.6051} = 0.03176$$

$$p^*(\text{H}_2\text{O}) = p \cdot y_2 = 100 \times 0.03176 = 3.176 (\text{kPa})$$

$$V = \frac{nRT}{p} = \frac{0.6250 \times 8.314 \times 298.15}{100.0 \times 10^3} = 1.549 \times 10^{-2} (\text{m}^3)$$

四、训练题

(一) 选择题

1. 1.00 mol 某气体, 在 0°C 时体积为 10.0 dm^3 , 则其压力为 ()
A. 2.24 kPa B. 10.1 kPa C. 101 kPa D. 227 kPa
2. 相同的温度、压力条件下, 1 g 下列各种物质, 占体积最大的是 ()
(原子量: H 1, C 12, O 16, Ne 20, S 32)
A. 乙烷 B. 氮 C. 氧 D. 硫化氢
3. 在 T, p 相同下, 气体 A 充满烧瓶时, 测得 A 为 0.34 g , 而充满 O_3 时, 测得其为 0.48 g , 则气体 A 是 ()
A. O_2 B. SO_2
C. H_2S D. 无法判断
4. 现有 1 mol 理想气体, 若它的摩尔质量为 M , 密度为 ρ , 在温度 T 下体积为 V , 下列关系正确的为 ()
A. $pV = (M/\rho)RT$ B. $pV\rho = RT$
C. $pV = (\rho/n)RT$ D. $pM/\rho = RT$
5. 在室温、 101 kPa 条件下, 将 $4 \text{ dm}^3 \text{ N}_2$ 和 $2 \text{ dm}^3 \text{ H}_2$ 充入一个

8dm³的容器后,混合均匀,则混合气体中 N₂和 H₂的分压力分别是 ()

- A. $p(\text{N}_2)=1\times 101\text{kPa}$ $p(\text{H}_2)=2\times 101\text{kPa}$
B. $p(\text{N}_2)=2/3\times 101\text{kPa}$ $p(\text{H}_2)=1/3\times 101\text{kPa}$
C. $p(\text{N}_2)=1/2\times 101\text{kPa}$ $p(\text{H}_2)=1/4\times 101\text{kPa}$
D. $p(\text{N}_2)=3/2\times 101\text{kPa}$ $p(\text{H}_2)=1\times 101\text{kPa}$

6. A、B 两种气体在容器中混合,容器体积为 V ,在温度 T 下测得压力为 p , V_A 、 V_B 分别为两气体的分体积, p_A 、 p_B 分别为两气体的分压力,下列算式中不正确的一个是 ()

- A. $pV_A=n_ART$ B. $p_AV_A=n_ART$
C. $p_AV=n_ART$ D. $p_A(V_A+V_B)=n_ART$

7. 若空气的组成是 21.0%(体积分数)的 O₂及 79%的 N₂,大气压力为 100kPa,那么 O₂的分压力是 ()

- A. 92kPa B. 43kPa C. 21kPa D. 53kPa

8. 在恒定温度下,向一个容积为 2dm³的抽空的容器中依次充入始态为 100kPa、2dm³的 N₂和 200kPa、1dm³的 Ar。若两种气体均可视为理想气体,那么容器中混合气体的压力为 ()

- A. 300kPa B. 200kPa C. 150kPa D. 100kPa

9. 在 25℃时,A、B 两个抽空的容器中分别装入 10g 和 20g 水。当达到气液平衡时,两个容器中的水蒸气压力分别为 p_A 和 p_B ,那么二者的关系是 ()

- A. $p_A > p_B$ B. $p_A = p_B$
C. $p_A < p_B$ D. 不能确定

10. 气体被液化的必要条件是 ()

- A. 气体温度低于沸点
B. 气体温度不高于临界温度
C. 气体压力大于临界压力
D. 气体温度小于波义尔温度

(二) 填空题

1. 分体积是指在相同温度下,组分气体具有和_____时所占有的体积。每一组分气体的体积分数就是该组分气体的_____。

2. 25℃时,在 30.0dm³ 容器中装有混合气体,其总压力为 600kPa,若组分气体 A 为 3.00mol,则 A 的分压力 p_A = _____, A 的分体积 V_A = _____。

3. 已知 O₂ 的密度在标准状况下是 1.43g · dm⁻³, 计算 O₂ 在 17℃ 和 207kPa 时的密度为_____。

4. 理想气体分子最基本的特征是_____和_____,当温度越_____,压力越_____时,一切实际气体的行为就越接近理想气体。

5. 等容压力系数为: $\beta = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$, 理想气体的 β = _____; 范德华气体的 β = _____; 服从 $pV = nRT + nbp$ (b 为常数) 的气体的 β = _____。

6. 等压膨胀系数为: $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$, 理想气体的 α = _____; 范德华气体的 α = _____; 服从 $pV = nRT + nbp$ (b 为常数) 的气体的 α = _____。

7. 在有隔板的密闭容器中分别装有温度和压力相同的 1dm³ 氮气和 3 dm³ 氢气,两者均可视为理想气体。当隔板抽开后,混合气体中两气体的分压 $p(\text{N}_2)$ = _____, $p(\text{H}_2)$ = _____; 摩尔分数 $y(\text{N}_2)$ = _____, $y(\text{H}_2)$ = _____。

8. 碘在 137℃ 时的蒸气压为 26.66kPa,被碘饱和的空气中的压力为 100kPa,在此温度和总压下,混合气体中空气的摩尔分数 y = _____。

9. 当用压缩因子 $Z = pV_m/RT$ 来讨论实际气体时,若 $Z > 1$, 则表示该气体_____。