

物理化学复习 与思考

叶静娴 王风云 编

兵器工业出版社

(京)新登字049号

内 容 简 介

全书共分十章。包括气体、热力学第一定律及其应用、热力学第二定律、热力学在多组分体系中的应用、相平衡、化学平衡、统计热力学基础、电化学、化学动力学和表面现象。每章均分成三个部分，第一部分为一般的复习思考题；第二部分为补充习题；第三部分为英文练习题。每章题后均有答案或说明。

本书适用于各类高等院校化学和化工类专业的师生，可作为教学参考书或复习、自学用书。

物理化学复习与思考

叶静娴 王风云 编

*

兵器工业出版社出版发行

(北京市海淀区车道沟10号)

各地新华书店经销

北京市燕山联合印刷厂印装

*

开本：787×1092 1/32 印张：6.5625 字数：143.91千字

1991年12月第1版 1991年12月第1次印刷

印数：1—5000 定价：3.40元

ISBN 7-80038-358-X/G·61 定价

前 言

温故知新，勤于思考，对任何一门课程的学习都是重要的。《物理化学》作为化学和化工专业的重要基础理论课，比其它基础化学课较为抽象难学，因此通过多看多做习题，复习思考，加深理解，尤其显得迫切需要。

基于上述认识，根据全国高等学校工科《物理化学》(150学时)教学大纲，我们曾于1984年为华东工学院化工系学生编写过《物理化学思考题集》。在多年教学实践使用过程中吸取了教研室老师和许多学生的意见，又参阅了国内外各具特色的物理化学参考书，逐章进行修改充实，遂成本书。

全书共有十章，每一章均分成三部分。第一部分为一般的复习思考题，目的在于使学生注重基本概念和基础理论的学习，以便较全面系统地掌握物理化学的基本内容。第二部分可作为补充习题或作为习题讨论课的内容，旨在调动学生学习的积极性和主动性，激励他们进行创造性的思维活动，使学习更深入一步。第三部分为英文练习题，主要为了扩大学生知识面，帮助他们扩大专业英语词汇，增长学习科技英语的兴趣。为节省篇幅，将上述三个层次的复习思考题，在每章都依次以1，2和3加以标注区分，三个层次的复习思考题全都提供答案或说明，以供查考。不过希望读者不要先去看答案，而应该尽量通过自己复习、分析思考或通过讨论以求得解决。

本书适用于各高等院校化学和化工类专业的师生，可作为教学参考书、复习、自学用书。

肖鹤鸣教授主审了全书，并对编写工作提出了宝贵建

议。在此仅向所有关心过这本书出版的同志表示诚挚的谢意。

由于编写本书多用业余时间完成，催稿紧迫；加之我们水平精力所限，书中的缺点和错误在所难免，欢迎专家和读者批评指正。

编者

1991年2月于南京

目 录

第一章 气体	(1)
复习思考题.....	(1)
§1.1 1.1.1—1.1.10	(1)
§1.2 1.2.1—1.2.12	(2)
§1.3 1.3.1—1.3.4.....	(4)
提示与答案.....	(5)
§1.1 1.1.1—1.1.10	(5)
§1.2 1.2.1—1.2.12	(8)
§1.3 1.3.1—1.3.4.....	(11)
第二章 热力学第一定律及其应用	(13)
复习思考题.....	(13)
§2.1 2.1.1—2.1.20	(13)
§2.2 2.2.1—2.2.20	(15)
§2.3 2.3.1—2.3.5.....	(21)
提示与答案.....	(22)
§2.1 2.1.1—2.1.20	(22)
§2.2 2.2.1—2.2.20	(29)
§2.3 2.3.1—2.3.5.....	(33)
第三章 热力学第二定律	(35)
复习思考题.....	(35)
§3.1 3.1.1—3.1.15	(35)
§3.2 3.2.1—3.2.21	(36)
§3.3 3.3.1—3.3.5.....	(41)
提示与答案.....	(42)

§3.1	3.1.1—3.1.15	(42)
§3.2	3.2.1—3.2.21	(46)
§3.3	3.3.1—3.3.5	(52)
第四章	热力学在多组分体系中的应用	(55)
	复习思考题	(55)
§4.1	4.1.1—4.1.10	(55)
§4.2	4.2.1—4.2.17	(56)
§4.3	4.3.1—4.3.4	(59)
	提示与答案	(60)
§4.1	4.1.1—4.1.10	(60)
§4.2	4.2.1—4.2.17	(64)
§4.3	4.3.1—4.3.4	(70)
第五章	相平衡	(72)
	复习思考题	(72)
§5.1	5.1.1—5.1.12	(72)
§5.2	5.2.1—5.2.15	(73)
§5.3	5.3.1—5.3.5	(77)
	提示与答案	(78)
§5.1	5.1.1—5.1.12	(78)
§5.2	5.2.1—5.2.15	(83)
§5.3	5.3.1—5.3.5	(87)
第六章	化学平衡	(91)
	复习思考题	(91)
§6.1	6.1.1—6.1.15	(91)
§6.2	6.2.1—6.2.16	(93)
§6.3	6.3.1—6.3.4	(97)
	提示与答案	(98)

§6.1	6.1.1—6.1.15	(98)
§6.2	6.2.1—6.2.16	(103)
§6.3	6.3.1—6.3.4	(108)
第七章 统计热力学基础		(111)
复习思考题		(111)
§7.1	7.1.1—7.1.8	(111)
§7.2	7.2.1—7.2.18	(112)
§7.3	7.3.1—7.3.3	(115)
提示与答案		(116)
§7.1	7.1.1—7.1.8	(116)
§7.2	7.2.1—7.2.18	(119)
§7.3	7.3.1—7.3.3	(124)
第八章 电化学		(126)
复习思考题		(126)
§8.1	8.1.1—8.1.20	(126)
§8.2	8.2.1—8.2.21	(128)
§8.3	8.3.1—8.3.5	(133)
提示与答案		(134)
§8.1	8.1.1—8.1.20	(134)
§8.2	8.2.1—8.2.21	(143)
§8.3	8.3.1—8.3.5	(150)
第九章 化学动力学		(153)
复习思考题		(153)
§9.1	9.1.1—9.1.16	(153)
§9.2	9.2.1—9.2.32	(154)
§9.3	9.3.1—9.3.6	(163)
提示与答案		(164)

§9.1	9.1.1—9.1.16	(164)
§9.2	9.2.1—9.2.32	(171)
§9.3	9.3.1—9.3.6	(182)
第十章	表面现象	(184)
	复习思考题	(184)
§10.1	10.1.1—10.1.10	(184)
§10.2	10.2.1—10.2.20	(185)
§10.3	10.3.1—10.3.2	(190)
	提示与答案	(190)
§10.1	10.1.1—10.1.10	(190)
§10.2	10.2.1—10.2.20	(194)
§10.3	10.3.1—10.3.2	(200)

第一章 气 体

复 习 思 考 题

§1.1

1.1.1 何谓理想气体？分别写出 n mol和 g kg理想气体的状态方程。

1.1.2 导出通用气体常数 R 的正确量纲，写出 R 的数值。

1 用 $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ 表示。

2 用 $\text{erg}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ 表示。

3 用 $\text{cal}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ 表示。

4 用 $\text{dm}^3\cdot\text{atm}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ 表示。

5 用 $\text{dm}^3\cdot\text{mmHg}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ 表示。

1.1.3 如何求得气态物质的准确分子量？

1.1.4 什么是标准压力？

1.1.5 试述分压、分体积的意义和道尔顿分压定律、阿末格分体积定律的内容。列出理想混合气体中组分 i 的分压与总压、分体积与总体积的关系式。

1.1.6 画出实际气体的 $pV_m - p$ 等温线图，并说明之。何谓波义耳温度？

1.1.7 实际气体与理想气体发生偏差的主要原因是什么？在范德华方程中对它们是如何考虑的？范德华方程是否

可以适用于任何情况下的实际气体？

1.1.8 何谓临界温度、临界压力和临界体积？

1.1.9 引入对比状态的意义何在？什么叫对比状态定律？它有什么用处？

1.1.10 何谓压缩因子？它在化工计算中有什么用处？

§1.2

1.2.1 对于实际气体，处于下列哪种情况时，其行为与理想气体相近？

- 1 高温高压；
- 2 高温低压；
- 3 低温高压；
- 4 低温低压。

1.2.2 在高温高压下一种实际气体若其分子所占有的空间的影响可用体积因子 b 来表示，则描述该气体的较合适的状态方程是什么？

1.2.3 在温度为 T K的抽空容器中，分别加入 0.3mol N_2 ， 0.1mol O_2 及 0.1mol Ar ，容器内总压力为 101.325kPa ，则 O_2 的分压是多少？

1.2.4 对某物质临界点的描述哪一条是不确切的？

- 1 饱和液体和饱和蒸气的摩尔体积相等；
- 2 临界参数 T_c 、 p_c 、 V_c 皆为恒定值；
- 3 气体不能液化；

4 $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = 0, \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T = 0。$

1.2.5 当用压缩因子 $Z = \frac{pV}{nRT}$ 来讨论实际气体时，若 $Z > 1$ 则表示该气体

- 1 易于压缩;
- 2 不易压缩;
- ✓ 3 易于液化;
- 4 不易液化。

1.2.6 1 在一封闭容器中,装有某种理想气体,如果保持它的压强和体积不变,试问温度能否改变?

2 在两个封闭容器中,装着同一种理想气体,若它们的压强、体积相同,试问温度是否一定相同?

1.2.7 若实际混合气体中 i 气体的分压定义为 $p_i = p x_i$ (x_i 为 i 气体的摩尔分数, p 为混合气体的总压力),则 p_i 是否等于气体在同一温度下单独占有混合气体的体积时所具有的压力?

1.2.8 在玻义耳温度,气体的性质满足玻义耳定律,是否意味着气体分子间不存在相互作用及气体分子本身的体积可以忽略不计?为什么?

1.2.9 用气体饱和法测定溴苯的蒸气压:将温度为293K、压力为101.325kPa、体积为20dm³的空气通过303K的溴苯,发现从饱和器中带走溴苯 9.5×10^{-4} kg,求溴苯在303K时的蒸气压。

1.2.10 将N₂和水蒸气的混合物通入放有足量固体干燥剂的瓶中。刚通入时,瓶中压力为101.325kPa。放置数小时后,压力达到99.325kPa的稳定值。

1 求原气体混合物的组成(以摩尔分数表示)。

2 如果实验是在293K时完成,此时干燥剂的重量增加了 0.150×10^{-3} kg,求瓶的体积。(假定干燥剂占有的体积可以忽略,而且不吸附氮气。)

1.2.11 348.2K、0.3kg氨占有体积28.5dm³,用压缩

因子图法计算氮的压力。已知氮的 $T_c = 405.6\text{K}$, $p_c = 111.5 \times 101.325\text{kPa}$ 。

1.2.12 一体积为 5dm^3 的钢瓶盛有 0.4kg 的氮，若瓶内压力不许超过 5.066MPa ，钢瓶可以加热到多高温度？（ $T_c = 126.1\text{K}$, $p_c = 3.394\text{MPa}$ ）

§1.3

1.3.1 $4 \times 10^{-3}\text{kg}$ of an ideal gas is introduced into a bulb of volume 10 dm^3 at certain pressure p and temperature $(T + 125)\text{K}$. $0.8 \times 10^{-3}\text{kg}$ of the gas is let off to keep the original pressure. Calculate p and T if the molecular weight of the gas is $40\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

1.3.2 Calculate the pressure exerted by 0.02kg of nitrogen in a closed 1 liter vessel at 298K , using (a) the ideal-gas equation; (b) the van der Waals equation. Repeat calculation for a vessel of 0.100 dm^3 volume.

1.3.3 At high pressure and temperatures a quite good equation of state is $p(V - nb) = nRT$, where

b is a constant. Find $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ and $\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$ from this

equation and hence dV from $dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT +$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp. \text{ Confirm } \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T} = \frac{\alpha}{\beta} \text{ for}$$

this equation of state.

1.3.4 Assume the ideal gas law $pV = nRT$, and derive an expression for the total fractional error in the pressure as calculated from measurements of the volume and temperature of n moles of gas, if one assumes the error in T is independent of error in V .

提示与答案

§1.1

1.1.1 在任何压力、温度范围内都符合

$$pV = nRT$$

的气体为理想气体。理想气体视分子间无相互作用力、分子本身无体积。实际上并不存在，但这个概念很重要。 n mol 理想气体状态方程为： $pV = nRT$ ， g kg 理想气体的状态方程为： $pV = \frac{g}{M} RT$ 。

$$1.1.2 \quad R \text{ 的量纲: } R = \frac{pV}{nT} = \frac{[\text{压力}] \times [\text{体积}]}{[\text{摩尔}] \times [\text{K}]} =$$

$$\frac{\left[\frac{\text{力}}{\text{面积}} \right] \times [\text{面积}] \times [\text{长度}]}{[\text{摩尔}] \times [\text{K}]} = \frac{[\text{力}] \times [\text{长度}]}{[\text{摩尔}] \times [\text{K}]} = \frac{\text{功的单位}}{\text{摩尔} \times \text{K}}$$

$$R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 8.314 \times 10^7 \text{ erg} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 1.9872 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 0.08206 \text{ dm}^3 \cdot \text{atm} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 62.366 \text{ dm}^3 \cdot \text{mmHg} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

1.1.3 采取外推法。由 $M = \left(\frac{\rho}{p} \right)_{p \rightarrow 0} \times RT$ (ρ 为气体密度) 计算。

1.1.4 标准压力为 101.325 kPa, 常以符号 p° 表示。

1.1.5 分压：个别气体在相同温度下，单独占有混合气体体积时所具有的压力。

分体积：个别气体在具有与混合气体相同温度、压力下单独占有的体积。

道尔顿分压定律：在一定的温度下，混合气体的总压力等于各别气体所施加的压力（分压力）的总和。 $p = \sum_i p_i$ ，（第*i*种气体的分压力为 p_i ， p 为总压） $p_i = p x_i$ （ x_i 为*i*种气体的摩尔分数）。

阿末格分体积定律：在一定的温度下，混合气体的总体积等于各别气体的分体积的总和。即 $V = \sum V_i$ 及 $V_i = V x_i$ 。

1.1.6 实际气体的 $pV_m - p$ 图如图1：

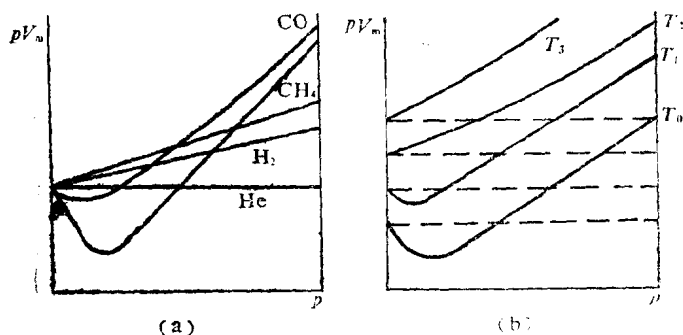


图 1 实际气体的 $pV_m - p$ 示意图

(a) 不同气体在273.15K时 $pV_m - p$ 图。

(b) 同一种气体在不同温度下的 $pV_m - p$ 图。

图1(b)中虚线表示在不同温度下理想气体的 $pV_m - p$ 线。 T_2 为波义耳温度，在此温度时，几个大气压内，气体服从波义耳定律。每种实际气体都具有波义耳温度，此时在低压范围内，其 pV_m 值都等于或接近于理想气体的数值，在图1(b)

中此点时等温线的坡度都等于零。

$$\left[\frac{\partial (pV_m)}{\partial p} \right]_{T, p \rightarrow 0} = 0$$

1.1.7 实际气体与理想气体发生偏差的原因，主要是实际气体分子具有一定体积、且分子间有一定的作用力。而理想气体则是自由地、无规则地运动着的弹性分子球的集合体，是无体积的质点，分子间无作用力。可把引起偏差的分子间力归结为体积因素和引力因素。

范德华方程：

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2} \right) (V_m - b) = RT \quad (1)$$

理想气体状态方程：

$$pV_m = RT \quad (2)$$

考虑实际气体分子本身存在体积，自由活动空间减少，1mol实际气体分子自由活动的空间为 $(V_m - b)$ ，相当于理想气体方程中 V_m ， b 为与分子本身体积有关的修正项。又由于实际气体分子间存在引力，气体分子施于器壁的压力要比忽略引力（即理想气体情况）时小。这个差额叫做内压力 p_i 。这样，气体施于器壁的压力应等于

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - p_i \quad (3)$$

而分子间力所产生的内压力 p_i 和体积的平方成反比：

$$p_i \propto \frac{1}{V_m^2}$$

或
$$p_i = \frac{a}{V_m^2}$$

代入式(3)得

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2} \right) (V_m - b) = RT$$

即为范德华方程式，式中 a 为分子间引力的校正因素项。

范德华方程适用于中压范围的实际气体。

1.1.8 临界温度 T_c 是气体液化的最高温度。在这个温度之上，无论加多大的压力，气体均不能液化。

临界压力 p_c ：在临界温度时使气体液化所需要的最小压力称为临界压力。

临界体积 V_c ：在临界温度、临界压力时的体积称为临界体积。

1.1.9 对比状态的引入，使范氏方程在一定范围内能适用于各种实际气体，为普遍化方程。不同的物质处于各自的对比状态时，它们的许多性质（如压缩性、膨胀系数、粘滞系数等）之间具有简单的关系。

对比状态定律：各种气体在相同的对比压力和对比温度下会具有相同的对比体积，此时它们所处的状态称为对比状态，这个关系称为对比状态定律。应用对比状态定律能比较准确地确定结构相近的物质的某种性质。

1.1.10 $Z = \frac{pV}{nRT}$ ，其中 Z 称为压缩因子。它反映了实际气体与理想气体的偏差。

压缩因子图能在相当大的压力范围内计算实际气体的 p 、 V 、 T ，也可以利用来计算逸度、比热等热力学函数。

§1.2

1.2.1 2。

1.2.2 $pV_m = RT + bp$ 。（ V_m —摩尔体积）

1.2.3 20.265kPa。

1.2.4 3。

1.2.5 2。

1.2.6 1 不改变。

2 不一定相同，因为摩尔数可能不同。

1.2.7 由于实际气体分子间存在引力，第*i*种物质本身分子间的引力和第*i*种物质分子与气体混合物中其他物质分子间的引力不尽相同，故不能用 $p_i = p x_i$ 来定义其分压。

1.2.8 在玻义耳温度，气体的性质满足玻义耳定律，并不意味着实际气体分子间不存在相互作用及气体分子本身体积可以忽略。

由于气体分子本身具有体积，使实际气体较理想气体不易压缩 ($pV > RT$)，另外，实际气体分子之间有吸引力，又使实际气体较理想气体易于压缩 ($pV < RT$)。对某一种气体来说，只有在玻义耳温度时，其引力因素与体积因素所产生的偏差值在低压范围内正好相等而相消，故服从 $pV_m = RT$ 。

1.2.9 气体饱和法测定蒸气压的原理如下：

将已知体积具有惰性的气体以恒定速度通过恒温下的物质。在该处，气体为该物质的蒸气所饱和。从通过的气体的体积和物质被蒸发的量可以算出该物质的蒸气压。

在303K时 $p_{\text{溴苯}} = 0.7322 \text{ kPa}$ 。

1.2.10 1 $x_{\text{N}_2} = 0.98$, $x_{\text{H}_2\text{O}} = 0.02$ 。

2 瓶的体积 $V = 10.02 \text{ dm}^3$ 。

1.2.11 $p = \frac{nRT}{V}$ ，其中 $n = \frac{300}{17} = 17.65 \text{ mol}$ ，要求 p 应

先求 Z ： $Z = f(\tau, \pi)$, $\tau = \frac{T}{T_c} = \frac{348.2}{405.6} = 0.86$, $\pi = \frac{p}{p_c}$