

HENGZHIYOU

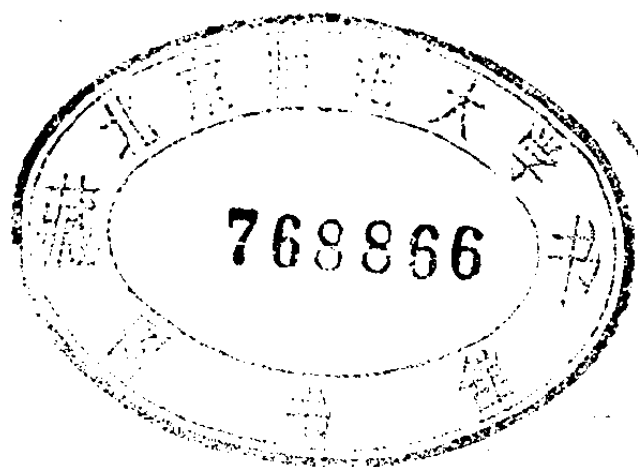
物理化学

解题分析

物理化学解题分析

许海涵 编

2011/209/28



江苏科学技术出版社

物理化学解题分析

许海涵 编

出版：江苏科学技术出版社

发行：江苏省新华书店

印刷：苏州印刷厂

开本 787×1092 毫米 1/32 印张 11.75 字数 248,000

1980 年 12 月第 1 版 1980 年 12 月第 1 次印刷

印数 1—12,500 册

书号 13196·046 定价 0.99 元

责任编辑 黄元森

《大学生之友》丛书出版说明

大学理工科的学生,包括电视大学、职工大学的学生,在学习过程中往往要演算大量的习题,以加深对课程内容的理解和记忆。但在解题时,经常会遇到各种各样的困难。《大学生之友》丛书就是为了帮助他们提高解题能力,熟练演算技巧,牢固地掌握学科知识而出版的。

丛书以解题分析为主。为了便于阅读,每节首先简要介绍有关的概念、定律和公式。然后,用较大的篇幅选择有代表性的例题进行剖析,交代解题的思路,归纳解题的规律,指出必须注意的事项。最后,附以适量的习题,并提供答案或提示。

丛书内容密切配合大学教材,选题以数理化基础课和专业基础课为主,兼顾各专业课。各书的出版时间,也基本上按此顺序安排,逐步配套。

我们的愿望,想使这套丛书成为大学生喜爱的“朋友”。能否如愿,还有待于广大师生的检验。我们诚恳地欢迎读者对每一本书提出宝贵意见,使它们成为名副其实的“大学生之友”。

江苏科学技术出版社

前 言

物理化学的宏观部分, 主要以热力学的三个基本定律为基础, 并以数学分析为工具, 来探讨化学科学上的有关理论问题, 从而对生产、科研具有指导意义。化学专业和其它有关专业的学生, 只有学好了物理化学这门基础课, 才能在学习其它课程时, 获得比较理想的效果。

本书通过 160 多个例题的分析, 阐明了有关定律、公式的应用范围, 以及它们的相互联系, 帮助学生触类旁通, 灵活运用已学过的知识。每章习题都分为两组, 第一组是基本习题, 第二组综合性较强, 难度稍大, 可满足读者进一步钻研的需要。

本书在编写过程中, 我院顾仁敖、陈菊、阙浩泉、庞梓芬、钱翠英、府虎根等同志协助计算了部分习题, 卢祥生、胡培荣同志校核了部分章节。南京大学化学系武传昌同志对全书进行了仔细的修改。借此机会, 谨致谢意。

编 者

1984年6月于江苏师范学院

目 录

第一章 气态

§1.1 低压气体的规律性	1
§1.2 用极限密度法求气态物质的准确分子量	10
§1.3 气体分子运动学说	12
§1.4 气体分子的几种性质	14
§1.5 实际气体的状态方程	19
§1.6 高压气体的普遍化算法—压缩因子	25
习 题	29
答 案	36

第二章 热力学第一定律

§2.1 热力学第一定律	37
§2.2 热力学第一定律对理想气体的应用	39
§2.3 热力学第一定律在物质相变过程中的应用	46
§2.4 实际气体的节流效应及 C_P 与 C_V 之差	49
§2.5 热力学第一定律在化学反应中的应用	54
§2.6 热效应与温度的关系—基尔戈夫定律	69
习 题	73
答 案	84

第三章 热力学第二定律

§3.1 热力学第二定律	86
§3.2 第二定律的数学式与熵的概念	88
§3.3 体系在不可逆过程中的热温商与熵变	89
§3.4 过程的方向性与进行限度的判断	90
§3.5 体系熵变的计算	91

§3.6 赫氏函数与吉氏函数	104
§3.7 热力学函数间的关系	105
§3.8 体系在一些过程中热力学函数改变的计算	106
§3.9 单组分体系的两相平衡	118
习 题	126
答 案	134

第四章 溶液

§4.1 引言	137
§4.2 偏摩尔数量	139
§4.3 化学势	143
§4.4 理想溶液与稀溶液	145
§4.5 非理想溶液	155
§4.6 水汽蒸馏与两相分配	159
习 题	167
答 案	174

第五章 相平衡

§5.1 相、组分与自由度的意义	177
§5.2 相律	178
§5.3 单组分体系的相图	182
§5.4 二组分体系的相图	183
§5.5 三组分体系的相图	197
习 题	202
答 案	213

第六章 化学平衡

§6.1 引言	216
§6.2 范特荷夫的化学反应等温式	216
§6.3 气相、液相和复相反应的化学平衡	220
§6.4 生成吉氏函数与物质的绝对熵值	227
§6.5 温度、压力以及惰性气体对化学平衡的影响	233
习 题	252
答 案	262

第七章 电解质溶液

§7.1 溶液的电导·····	264
§7.2 当量电导与浓度的关系·····	266
§7.3 离子淌度与电离度·····	268
§7.4 电导的应用·····	268
§7.5 离子的迁移·····	273
§7.6 电解质溶液的电离平衡·····	279
习 题·····	283
答 案·····	291

第八章 可逆电池及电动势

§8.1 可逆电池与不可逆电池·····	293
§8.2 电池电动势的符号及电池的写法·····	295
§8.3 可逆电池的电动势·····	297
§8.4 几种电池的电动势·····	301
§8.5 可逆电池的热力学·····	305
§8.6 电动势测定的应用·····	308
习 题·····	316
答 案·····	324

第九章 化学动力学

§9.1 反应级数·····	328
§9.2 反应级数的确定法·····	333
§9.3 复杂反应·····	341
§9.4 温度对反应速度的影响·····	351
§9.5 反应速度理论·····	353
习 题·····	357
答 案·····	365

附录 能量转换因子表

第一章 气 态

§1.1 低压气体的规律性

1. 波义耳-马略特(Robert Boyle-Edme Mariotte)定律
在恒定的温度下,一定量气体的体积与压力成反比。

$$(P \cdot V)_{T, n} = \text{常数} \quad (1-1)$$

2. 给-吕萨克(Gay-Lussac)定律

在恒定的压力下,一定量气体的体积与绝对温度成正比。

$$\left(\frac{V}{T}\right)_{P, n} = \text{常数} \quad (1-2)$$

3. 理想气体的状态方程

对于 n 摩尔的气体,联合波义耳定律与查理定律便得

$$PV = nRT \quad (1-3)$$

凡在任何情况下总是符合上述方程的气体,称为理想气体。上式称为理想气体的状态方程,式中的 R 称为理想气体通用常数,其量纲为

$$R = \frac{PV}{nT} \text{能量} \cdot \text{摩尔}^{-1} \cdot \text{开}^{-1} \quad (1-4)$$

R 的值随所选用能量单位的不同而不同。常用的值为

$$\begin{aligned} R &= 0.08206 \text{ 大气压} \cdot \text{升} \cdot \text{摩尔}^{-1} \cdot \text{开}^{-1} \\ &= 82.06 \text{ 大气压} \cdot \text{毫升} \cdot \text{摩尔}^{-1} \cdot \text{开}^{-1} \\ &= 8.314 \text{ 焦耳} \cdot \text{摩尔}^{-1} \cdot \text{开}^{-1} \end{aligned}$$

从理想气体的状态方程可得气体密度 ρ 的方程式

$$\rho = \frac{PM}{RT} \quad (1-5)$$

M 为该气体的分子量。

4. 道尔顿(Dalton)分压定律

混合气体的总压力等于各组分气体分压力 (各组分气体单独占据混合物的体积时所呈的压力) 的总和。

$$P_{\text{总}} = P_1 + P_2 + P_3 + \cdots = \sum_i P_i \quad (1-6)$$

道尔顿分压定律还可写成如下的形式

$$P_i = \frac{n_i RT}{V_{\text{总}}} \quad (1-7)$$

$$P_{\text{总}} = \sum_i \frac{n_i RT}{V_{\text{总}}} \quad (1-8)$$

$$P_i = P_{\text{总}} \frac{n_i}{n} = P_{\text{总}} x_i \quad (1-9)$$

x_i 为 i 组分气体的摩尔分数。

亚马概脱 (Amagat) 推导出与道尔顿分压定律形式相似的分体积定律:

$$V_{\text{总}} = \sum_i \frac{n_i RT}{P} = \sum_i V_i \quad (1-10)$$

$$V_i = V_{\text{总}} x_i$$

例 1 一支两端开口的 50.0 厘米长的玻璃管, 垂直地插入水银槽内, 管长的一半在水银液面之下。大气压力为 1 标准大气压。这时若用手指封闭管的上端, 提起该管, 使玻璃管的下端刚位于水银液面之下。问此时管内空气的高度为多少?

解 设玻璃管的截面为 A 厘米²。因提起玻璃管时, 管内空气

的数量未变,温度亦未变,故可应用波义耳定律。在未提起时

$$P_1 V_1 = \frac{1 \times 50.0 \times \frac{1}{2} \times A}{1000} \text{大气压} \cdot \text{升}$$

设玻管提起后,管内汞柱高度为 x 厘米,则管内空气压力为 $\left(1 - \frac{x}{76.0}\right)$ 大气压,体积为 $(50.0 - x) \times A$ 毫升。故

$$P_2 V_2 = \frac{\left(1 - \frac{x}{76.0}\right) [(50.0 - x) \times A]}{1000} \text{大气压} \cdot \text{升}$$

因 $P_1 V_1 = P_2 V_2$

所以 $\left(50.0 \times \frac{1}{2} \times A\right) = \left(1 - \frac{x}{76.0}\right) [(50.0 - x) \times A]$

解方程得 $x = 17.5$ 厘米。因而空气柱高度为 $50.0 - 17.5 = 32.5$ 厘米。

✓例2 某气体的摩尔质量为 $114.6 \text{ 克} \cdot \text{摩尔}^{-1}$,问 5.096 克的该气体在标准情况下的体积为多大? 设该气体服从理想气体行为。

解 在标准情况下,该气体的压力为 1 大气压,温度为 273.15 开。代入理想气体方程便可得 5.096 克该气体的体积:

$$V = \frac{W}{M} \cdot \frac{RT}{P} = \frac{5.096 \times 0.08206 \times 273.15}{114.6 \times 1} = 0.9967 \text{ 升}$$

✓例3 从梅言氏实验求得 0.1525 克的某液体样品气化后,被其置换出的空气,在 0.9605 大气压、 20°C 时的体积为 35.05 毫升。该液体的组成含 $\text{C } 22.10\%$, $\text{H } 4.58\%$, $\text{Br } 73.32\%$,试求该液体的分子式。

$$PV = nRT$$

解 若该液体的蒸气服从理想气体行为, 该蒸气在 0.9605 大气压、20℃ 时的体积即为 35.05 毫升。故该液体的摩尔质量为

$$M = \frac{WRT}{PV} = \frac{0.1525 \times 0.08206 \times 293.2}{0.9605 \times 0.03505}$$

$$= 109.0 \text{ 克} \cdot \text{摩尔}^{-1}$$

从该液体组成的数据, 可计算出 1 摩尔化合物中三种元素的原子个数比为

$$\text{C} : \text{H} : \text{Br} = \frac{22.10}{12} : \frac{4.58}{1} : \frac{73.32}{79.9} = 2 : 5 : 1$$

故该液体的分子式可能为 $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ 。按此分子式计算其摩尔质量为 108.9, 与上面计算值相等, 说明此分子式是正确的。

例 4 于 0.970 大气压, 25℃ 时, 将干燥空气 15.0 升通入水内, 充分混和后逸出水面, 带走水 0.01985 摩尔。试计算 25℃ 时水的饱和蒸气压力与逸出水面的潮湿空气的体积。

解 根据道尔顿分压定律, 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

$$n_{\text{空气}} = \frac{PV}{RT} = \frac{0.970 \times 15.0}{0.0821 \times 298} = 0.595 \text{ 摩尔}$$

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

$$P = \frac{nRT}{V} = \frac{0.01985 \times 8.314 \times 298.2}{0.5 \times 10^{-3}}$$

$$V_{\text{总}} = \sum_i \frac{n_i RT}{P} = \frac{(0.01985 + 0.595) \times 0.0821 \times 298.2}{0.970}$$

$$= 15.5 \text{ 升}$$

应该指出的是，在计算水的饱和蒸气压时，如果不按以上方法进行计算，而是根据水的摩尔数 0.01985 与空气体积 15.0 升，代入 $PV = nRT$ ，求水的蒸气压，那就会得到错误的结果，因带有水汽的潮湿空气体积已不再是 15.0 升。

例 5 汽油内燃机所排出的废气中含有相当量的 NO 和 NO₂。现将这种废气经过种种手段进行分离，最后在 30℃ 时获得 100 厘米³ 的 (NO + NO₂) 的混合气体，重 0.291 克，压力为 1.67 大气压。求其中所含 NO 的百分率为多少？

解 若将所述气体看作为理想气体，根据理想气体方程可计算出混合气体的总摩尔数，再从摩尔数配平的原则便可得到每种气体的百分率。

$$n_{\text{总}} = \frac{PV}{RT} = \frac{1.67 \times 100}{82.1 \times 303} = 0.00671 \text{ 摩尔}$$

设 NO 重为 x 克，则 NO₂ 重为 $(0.291 - x)$ 克。摩尔数配平方程式为

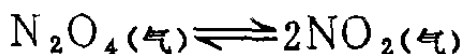
$$\frac{x}{30.0} + \frac{0.291 - x}{46.0} = 0.00671$$

解得 $x = 0.0331 \text{ 克}$

$$\text{NO 的百分率为 } \frac{0.0331}{0.291} \times 100\% = 11.4\%$$

5. 理想气体状态方程与气体的解离或缔合

有些气体在不同温度下能部分解离或缔合。如：





若该气体的解离度或缔合度为 α ，最初有 n 摩尔的气体，则反应后的气体混合物中，尚未解离或缔合的气体摩尔数为 $n(1 - \alpha)$ 。又每一个分子能解离或缔合成 ν 个气体分子，则已解离或缔合而成的气体摩尔数为 $n \nu \alpha$ 。因而气体混合物的总摩尔数是 $n(1 - \alpha) + n \nu \alpha$ ，即 $(1 - \alpha + \nu \alpha)n$ 。倘若混合气体服从理想气体行为，则其状态方程为

$$PV = (1 - \alpha + \nu \alpha)nRT \quad (1-11)$$

若最初的 n 摩尔气体的体积为 V_i ，

则 $PV_i = nRT$

因而可得

$$\frac{V}{V_i} = 1 + (\nu - 1)\alpha$$

或

$$\alpha = \frac{\left(\frac{V}{V_i} - 1\right)}{(\nu - 1)} \quad (1-12)$$

因气体的密度 ρ 与其体积 V 成反比，故此式亦可变成

$$\alpha = \frac{\left(\frac{\rho_i}{\rho} - 1\right)}{(\nu - 1)} \quad (1-13)$$

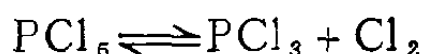
同样地可写成为

$$\alpha = \frac{\left(\frac{M_i}{\text{“}M\text{”}} - 1\right)}{(\nu - 1)}$$

上式中的 M_i 为最初的气体的分子量，“ M ”为部分解离或缔合后的混合气体的“表观分子量”。

例 6 已知在 250℃ 及 1 大气压下, PCl_5 的解离度为 0.800, 试计算混合气体每升的重量。

解 PCl_5 的解离方程为



平衡时的摩尔数 $(1 - \alpha)n$ $n\alpha$ $n\alpha$

所以混合气体的总摩尔数为 $(1 + \alpha)n$ 。

若设最初 PCl_5 的摩尔数 $n = 1$, 1 摩尔 PCl_5 气体重为 $30.98 + 5 \times 35.45 \approx 208.3$ 克, 因解离前后全体重量不会改变, 故混合气体的重量 $W = 208.3$ 克。

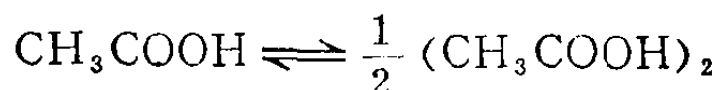
$$\begin{aligned} \text{混合气体体积 } V &= \frac{(1 + \alpha)nRT}{p} \\ &= \frac{(1 + 0.800) \times 0.0821 \times 523}{1} \\ &= 77.3 \text{ 升} \end{aligned}$$

故气体混合物的密度, 即混合气体的每升重为:

$$\rho = \frac{W}{V} = \frac{208.3}{77.3} = 2.70 \text{ 克} \cdot \text{升}^{-1}$$

例 7 用杜马(Dumas)氏法测得乙酸在 144.8℃ 时的分子量为 81.99, 试计算乙酸分子在 144.8℃ 时的缔合度。

解 乙酸在气态时缔合成双分子聚合体, 设缔合度为 α , 乙酸最初摩尔数为 n , 则



平衡时的摩尔数 $(1 - \alpha)n$ $\frac{1}{2} \alpha n$

所以,气态混合物的总摩尔数为 $\left(1 - \frac{1}{2} \alpha\right) n$ 。设单体分子量为 $M_{\text{单}}$,则 n 摩尔的单体重为 $nM_{\text{单}}$ 克。设部分缔合后的混合物的“表观分子量”为“ M ”,则 $\left(1 - \frac{1}{2} \alpha\right) n$ 摩尔的气态混合物重为 $\left(1 - \frac{1}{2} \alpha\right) n “M”$ 。因气体重量未变,有

$$\left(1 - \frac{1}{2} \alpha\right) n “M” = n M_{\text{单}}$$

故得
$$\alpha = \frac{2 (“M” - M_{\text{单}})}{“M”} = \frac{2(81.99 - 60.03)}{81.99}$$

$$= 0.5363$$

例 8 在 300 开时,将相当量的 NO 引入 1055 毫升的容器内,使容器内 NO 的压力为 0.228 大气压。然后将含 0.660 克 Br_2 的小球在容器内打破,容器内 NO、 Br_2 与生成的 NOBr 三种气体成平衡状态后,气体混合物的总压力为 0.2540 气压。问三种气体的分压力各为多少?

解 反应方程为 $2\text{NO} + \text{Br}_2 \rightleftharpoons 2\text{NOBr}$
在未加入 Br_2 前,容器内 NO 的摩尔数为

$$\frac{1055 \times 0.228}{82.06 \times 300} = 0.00977 \text{ 摩尔}$$

设混合气体中 NOBr 气体的摩尔数 n_{NOBr} 为 $2x$,则在平衡时,另两种气体的摩尔数为

$$n_{\text{NO}} = 0.00977 - 2x$$

$$n_{\text{Br}_2} = \frac{0.660}{159.8} - x = 0.00413 - x$$

气体混合物的总摩尔数为 $n_{\text{总}} = \frac{1055 \times 0.2540}{82.06 \times 300}$

$$= 0.0109 \text{ 摩尔}$$

由于

$$n_{\text{总}} = n_{\text{NO}} + n_{\text{Br}_2} + n_{\text{NOBr}}$$

所以 $0.0109 = (0.00977 - 2x) + (0.00413 - x) + 2x$

$$x = 0.00300 \text{ 摩尔}$$

计算出每种气体的摩尔数后，换算成摩尔分数。然后根据道尔顿分压定律，求出每种气体的分压力为

$$P_{\text{NOBr}} = P_{\text{总}} \cdot x_{\text{NOBr}} = 0.2540 \times \frac{0.00300 \times 2}{0.0109}$$

$$= 0.140 \text{ 大气压}$$

$$P_{\text{NO}} = 0.2540 \times \frac{0.00977 - (0.00300 \times 2)}{0.0109}$$

$$= 0.0879 \text{ 大气压}$$

$$P_{\text{Br}_2} = 0.2540 \times \frac{0.00413 - 0.00300}{0.0109} = 0.0263 \text{ 大气压}$$

例9 某日日间室温为 32°C ，气压为 0.9711 大气压，空气湿度为 80%。晚间室温为 20°C ，气压为 0.9803 大气压。问在晚间将从空气中凝结出百分之几的露水？（已知 32°C 时水的饱和蒸气压为 0.0474 大气压， 20°C 时为 0.0230 大气压）

解 先求出日间湿度为 80% 的单位重量空气中所含的水汽量，然后求出晚间空气中所含饱和水汽的量，两者之差即为凝结出的露水量

在日间 $P_{\text{水汽}} = 0.0474 \times 0.80 = 0.0379 \text{ 大气压}$

$$P_{\text{干空气}} = 0.9711 - 0.0379 = 0.9332 \text{ 大气压}$$