

〔日〕越山季一 著

物理化学 习题和题解 (上)

化学工业出版社

物 理 化 学

习题和题解(上)

(日) 越山季一 著

孙文粹、苏裕光、童安渝 译

1.627/21



化学工业出版社

本书分上、中、下三册,上册共分8章,内容包括:热力学第一定律、热力学第二、第三定律,气体、液体和固体,化学平衡,多相平衡,电解质溶液和电池。

在本书的每章中,通常是先介绍物理化学的基础理论,然后是例题和题解,为了帮助读者加深理解,在各章末汇集了大量习题并附有解答。各章还附有补充题,其答案放在书末,以便读者自行解答。

本书可供高等院校、中等专业学校师生以及各研究部门、工厂的科技人员参考。

全书是由上海华东化工学院孙文粹同志(第1~6章)、成都科技大学苏裕光同志(第8章)和童安渝同志(第7章)翻译,由苏裕光同志整理。

物 理 化 学
演 習 と 解 法 (上)
越山季一

物 理 化 学
习 题 和 题 解 (上)
孙文粹、苏裕光、童安渝 译

★
化学工业出版社 出版
(北京和平里七区十六号楼)
化学工业出版社印刷厂印刷
新华书店北京发行所发行

★
开本 $787 \times 1092 \frac{1}{32}$ 印张 $14\frac{1}{2}$ 字数 321 千字印数 1—20,300

1983年1月北京第1版 1983年1月北京第1次印刷

统一书号 15063·3426 定价 1.50 元

前 言

笔者过去曾经编写了“物理化学——理论与计算”(上、下册)一书(由东海大学出版会发行)。通过其中的理论和例题,可使读者很好地领会物理化学的基础理论。在各章末尾还汇集了大量习题,并附有解答,便于读者理解。

该书已经再版几次,看来,对读者多少还是有所收益的。但因该书篇幅较大,所以,这次编写,只从其中选取了实际上特别需要的理论;为了帮助读者加深理解,还增补了很多例题和新的习题及其解法。因此,本书如作为大学本科以上学生的习题和共同研究的教科书、参考书以及作为工厂工作人员的参考书使用,对他们理解并应用物理化学的理论会是有帮助的。习题虽都有解法,但仍希望读者先独立进行解题,然后再看解答。另外,各章都附有补充题,并将答案放在书末,也望读者自行解答。

此外,在上述拙著“理论与计算”中,还载有本书没有编入的很多理论、习题及解法,也请读者们参阅。

新近规定了国际单位制(SI单位制),虽已逐渐被采用,但因目前正处于过渡阶段,难免有些混乱。由于本书未能全面采用国际单位制,故在书末附录了比较详细的换算表,读者可用此表进行适当的换算。

最后,编写本书时,除在上述“理论与计算”一书中引用的参考书外,还参考了很多国内外的书刊,特别是参考了下列的计算书。在此,谨向这些书的著者表示感谢,同时也希望读者

64.2 vff
能进一步参考这些书刊。

L. C. Labowitz, J. S. Arents; **Physical Chemistry Problems and Solution** (1969)(Academic Press)

H. E. Avery, D. J. Shaw; **Advanced Physical Chemistry Calculations** (1971)(Butterworths)

P. J. F. Griffiths, J. D. Thomas; **Calculations Advanced Physical Chemistry** (1971)(Edward Arnold)

1977 年 8 月 9 日

著 者

目 录

第1章 热力学第一定律	1
1.1 热力学第一定律	1
1.2 气体热容	4
1.3 理想气体的膨胀功	7
1.4 生成热	14
1.5 中和热和溶解热	18
1.6 原子间的键能	21
1.7 反应热和温度	23
练习题 1	28
补充题 1	36
第2章 热力学第二定律和热力学第三定律	41
2.1 卡诺循环	41
2.2 熵	44
2.3 自由能	51
2.4 吉布斯-赫姆霍兹方程	54
2.5 克劳修斯-克拉贝龙方程	56
2.6 化学位	59
2.7 热力学第三定律	63
2.8 热力学的各种关系式	65
练习题 2	72
补充题 2	82
第3章 气体	85
3.1 理想气体状态方程	85
3.2 气体分子运动学说	86
3.3 气体分子的速度分布	91
3.4 气体分子的碰撞次数和平均自由程	98
3.5 气体的粘度	101

3.6	气体的热传导和扩散	103
3.7	大气压公式	107
3.8	气体的热容	108
3.9	真实气体的状态方程	111
3.10	服从范德华方程气体的热力学关系式	114
	练习题 8	118
	补充题 8	126
第 4 章	液体	129
4.1	范德华方程在气体液化中的应用	129
4.2	液体的蒸气压	130
4.3	液体的内压	132
4.4	液体的表面张力	134
4.5	表面张力和液滴的蒸气压	137
4.6	液体的毛细管上升	140
4.7	表面张力的测定方法	142
4.8	液体的粘度	145
4.9	橡胶弹性的热力学	149
	练习题 4	151
	补充题 4	157
第 5 章	固体	159
5.1	结晶结构	159
5.2	用 X 射线确定结晶结构	165
5.3	固体的热容	168
5.4	结晶能	172
	练习题 5	177
	补充题 5	185
第 6 章	化学平衡	187
6.1	质量作用定律	187
6.2	均一气相反应的平衡	189
6.3	溶液中的均相平衡	196
6.4	非均相体系的平衡	197
6.5	热力学在化学平衡中的应用	198
6.6	压力对于化学平衡的影响	201

6.7	温度对于化学平衡的影响	202
6.8	平衡常数的温度变化	205
6.9	标准自由能和化学平衡	207
6.10	热力学第三定律和化学平衡	211
6.11	逸度和活度	214
6.12	活度系数	216
	练习题 6	218
	补充题 6	235
第 7 章	多相平衡	240
7.1	相律	240
7.2	单组分体系的平衡	241
7.3	单变量体系	242
7.4	无变量体系	247
7.5	互变二形和单变二形	249
7.6	二组分体系的平衡关系	250
7.7	气相和液相的平衡	251
7.8	物质在不互溶两液相间的分配	253
7.9	混合溶液的蒸气压	259
7.10	溶液的分馏	264
7.11	液相和液相的平衡	267
7.12	液相和固相的平衡	272
7.13	溶液的凝固点降低和沸点升高	273
7.14	溶液的渗透压	277
7.15	液相和二固相的平衡	281
7.16	二固相生成化合物的体系	284
7.17	一个组分为水的平衡	286
7.18	固相形成固溶体的体系	289
7.19	气体与二固相的平衡	292
7.20	三组分体系的平衡	294
7.21	具有共同离子的二盐水溶液的平衡	295
7.22	液相三组分体系的平衡	297
7.23	三组分体系的液相与固相平衡	300
	练习题 7	303

补充题 7	319
第8章 电解质溶液和电池	324
8.1 电解质溶液	324
8.2 电导	325
8.3 离子迁移	328
8.4 离子的迁移速度	333
8.5 电解质电离度的测定法	338
8.6 电导测定的应用	341
8.7 电离常数	343
8.8 酸和碱	345
8.9 具有共同离子的两种电解质的混合	349
8.10 水的电离	354
8.11 盐的水解	356
8.12 缓冲溶液	360
8.13 中和	363
8.14 中和指示剂	366
8.15 溶度积	370
8.16 两性电解质	375
8.17 强电解质的活度	377
8.18 活度系数之间的关系	382
8.19 混合溶液中的活度	384
8.20 电解质溶液的自由能	386
8.21 德拜-尤格尔 (Debye-Hückel) 的强电解质理论	388
8.22 电池的电动势	390
8.23 单极电位	394
8.24 标准电极	396
8.25 液体间的电位差	398
8.26 电池的种类	400
8.27 蓄电池	404
8.28 氧化还原电位	407
8.29 电动势的应用	411
8.30 难溶盐的溶解度测定	412
8.31 水的电离度的测定	413

8.32 氢离子浓度的测定	414
8.33 电动势滴定法	415
8.34 盐类水解度的测定	416
8.35 由电动势测定平衡常数	417
8.36 极化、分解电压、电气分析	418
8.37 过电压	422
练习题 8	425
补充题 6	447
补充题答案	450

第1章 热力学第一定律

1.1 热力学第一定律

当体系吸收热量为 Q , 对外作功 W 时, 则体系内能增加 ΔU , 根据热力学第一定律可由下式求得:

$$\Delta U = Q - W \quad (1.1.1)$$

因恒压下对外所作的功只适用于体积膨胀 ($v_1 \rightarrow v_2$) 的过程, 故得:

$$W = p(v_2 - v_1) = p\Delta v \quad (1.1.2)$$

因此, 恒压过程吸收的热量 Q_p 可由(1.1.1)、(1.1.2)两式求得:

$$\begin{aligned} Q_p &= \Delta U + W = \Delta U + p\Delta v \\ &= (U_2 + pv_2) - (U_1 + pv_1) \end{aligned} \quad (1.1.3)$$

令 $(U + pv) = H$, H 称之为体系的焓。由状态 1 变为状态 2 时的焓的变化是:

$$\begin{aligned} \Delta H &= H_2 - H_1 = (U_2 + pv_2) - (U_1 + pv_1) \\ &= \Delta U + p\Delta v = Q_p \end{aligned} \quad (1.1.4)$$

即恒压过程的焓的变化与 Q_p 相等。当在一定容积内发生变化时, 因为对外不作功, 设此时吸收的热量为 Q_v , 则

$$\Delta U = Q_v \quad (1.1.5)$$

从而

$$Q_p = Q_v + p\Delta v \text{ 或 } \Delta H = \Delta U + p\Delta v \quad (1.1.6)$$

【例题 1.1】试求在 25°C , 一定容积下 1 摩尔苯完全燃

1105932

烧时的恒容反应热。已知恒压下产生的热量为 781.0 千卡·摩尔⁻¹。

解 $\text{C}_3\text{H}_8(1) + 7\frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 6\text{CO}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2\text{O}(1)$; $\Delta H_{298} = -781.0$ 千卡。略去液体体积, 则燃烧后体积减少 $\Delta v = -\frac{3}{2}$ 摩尔, 故得:

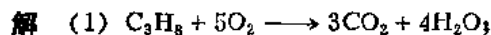
$$p\Delta v = -\frac{3}{2}RT = -\frac{3}{2} \times 1.987 \times (273 + 25) = -888.19 \text{ 卡}$$

$$\Delta U = \Delta H + p\Delta v = (-781000 + 888.19)$$

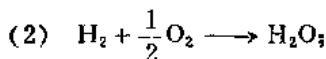
$$= -780112 \text{ 千卡} \cdot \text{摩尔}^{-1}$$

热效应总值一定定律(盖斯定律) 根据热力学第一定律, 化学反应中的热量变化只决定于体系的初始状态和最终状态, 而与途径无关, 这就是热效应总值一定定律。因为它是盖斯早先(1846年)由实验得到的结果, 故又叫做盖斯定律。据此, 把热化学方程式相互加减和移项, 就能够间接计算不能直接测定的反应热。

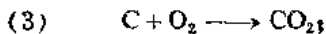
[例题 1.2] 试求在 25°C 下, (a) 压力一定, (b) 容积一定时, 由元素生成丙烷的生成热值。已知 298 K, 1 大气压时丙烷燃烧热 $\Delta H^\circ = -2220$ 千焦耳·摩尔⁻¹, $\text{H}_2\text{O}(1)$ 的生成热 $\Delta H_f^\circ = -286.0$ 千焦耳·摩尔⁻¹, CO_2 的生成热 $\Delta H_f^\circ = -393.5$ 千焦耳·摩尔⁻¹。



$$\Delta H^\circ = -2220 \text{ 千焦耳} \cdot \text{摩尔}^{-1}$$



$$\Delta H_f^\circ = -286.0 \text{ 千焦耳} \cdot \text{摩尔}^{-1}$$



$$\Delta H_f^\circ = -393.5 \text{ 千焦耳} \cdot \text{摩尔}^{-1}$$

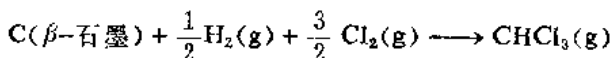
(1) - (2) $\times 4$ - (3) $\times 3$ 可得: $3C + 4H_2 \longrightarrow C_3H_8$;

$$\Delta H_f^\circ = -104.5 \text{ 千焦耳} \cdot \text{摩尔}^{-1}$$

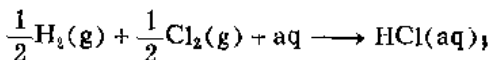
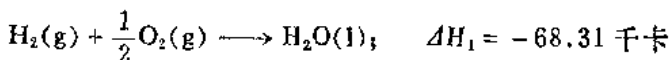
因压力一定时体积减少 3 摩尔, 容积一定则

$$\begin{aligned} \Delta U_f^\circ &= \Delta H_f^\circ + nRT = (-104500 + 3 \times 8.31 \times 298) \\ &= -97.1 \text{ 千焦耳} \cdot \text{摩尔}^{-1} \end{aligned}$$

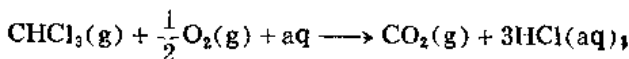
[例题 1.3] 试由下列数据求



的生成热。已知:

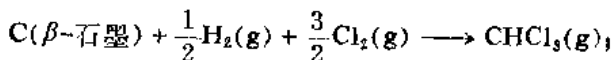


$$\Delta H_3 = -39.67 \text{ 千卡}$$



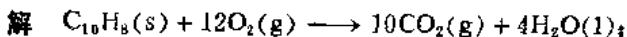
$$\Delta H_4 = -96.25 \text{ 千卡}$$

解 $\Delta H_f = \Delta H_2 + 3\Delta H_3 - \Delta H_4 - \Delta H_1 = -48.65 \text{ 千卡}$

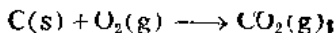


$$\Delta H_f = -48.65 \text{ 千卡} \cdot \text{摩尔}^{-1}$$

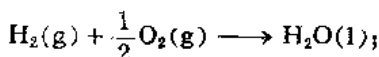
[例题 1.4] 若固体萘的标准燃烧热为 $\Delta H_{298}^\circ = -1231.6$ 千卡 $\cdot \text{摩尔}^{-1}$, 燃烧生成物是 $CO_2(g)$ 和 $H_2O(l)$, 试求萘的生成热。已知 $CO_2(g)$ 和 $H_2O(l)$ 的生成热分别为 -94.0518 千卡 $\cdot \text{摩尔}^{-1}$ 和 -68.3174 千卡 $\cdot \text{摩尔}^{-1}$ 。



$$\Delta H_{298}^\circ = -1231.6 \text{ 千卡} \cdot \text{摩尔}^{-1}$$



$$\Delta H_{298}^\circ = -94.0518 \text{ 千卡} \cdot \text{摩尔}^{-1}$$



$$\Delta H_{298}^\circ = -68.3174 \text{ 千卡} \cdot \text{摩尔}^{-1}$$

$$\Delta H^\circ = 10 \times (-94.0518) + 4$$

$$\times (-68.3174) - x = -1231.6 \text{ 千卡}$$

$$\therefore x = \text{蔡生成热}(\Delta H_f^\circ) = +17.81 \text{ 千卡} \cdot \text{摩尔}^{-1}$$

1.2 气体热容

1 摩尔理想气体从 (T, v) 变化为 $(T + dT, v + dv)$ 时, U 仅是 (T, v) 的函数, 且为全微分, 故 U 的变化是:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v dT + \left(\frac{\partial U}{\partial v} \right)_T dv \quad (1.2.1)$$

将其代入 $dQ = dU + dW = dU + p dv$, 则

$$\begin{aligned} dQ &= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v dT + \left(\frac{\partial U}{\partial v} \right)_T dv + p dv \\ &= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial v} \right)_T + p \right] dv \end{aligned} \quad (1.2.2)$$

在一定容积下, 将 1 摩尔气体的温度升高 1 度所需要的热量叫做恒容摩尔热容 (C_v), 在一定压力下的则称为恒压摩尔热容 (C_p)。将式 (1.2.2) 在恒压下对温度微分求得:

$$\begin{aligned} \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p &= \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = C_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \\ &\quad + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial v} \right)_T + p \right] \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \end{aligned} \quad (1.2.3)$$

但因

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \quad (1.2.4)$$

因此

$$C_p = C_v + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial v} \right)_T + p \right] \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \quad (1.2.5)$$

而 $\left(\frac{\partial U}{\partial v} \right)_T$ 是在恒温下因体积变化而引起的内能变化, 根据焦耳的实验, 对于理想气体该值则为零。又因 $pv = RT$,

$$\therefore v = \frac{RT}{p}, \text{ 故 } \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = \frac{R}{p},$$

将其代入式(1.2.5), 得:

$$C_p = C_v + R \quad (1.2.6)$$

在焓一定时, 将温度变化与压力变化的比值叫做焦耳-汤姆逊(Joule-Thomson)系数, 如以 μ 表示, 则

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = - \frac{1}{C_p} \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T \quad (1.2.7)$$

在焦耳-汤姆逊实验中, 由上述关系可以知道, 压力改变 Δp 时的温度变化为 $\Delta T = \mu \Delta p$, 这叫做焦耳-汤姆逊效应。如 ΔT 是正值, 则因体积膨胀而温度降低; 如为负值, 则温度增高。这个符号随温度而改变, 符号改变的温度叫做倒转温度, 此时 $\mu = 0$ 。例如氢的倒转温度为 -80°C , 所以氢在此温度以下进行绝热膨胀时, 温度也要下降。

气体的膨胀系数(α)和压缩系数(β)可以表示如下:

$$\alpha = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p, \quad \beta = - \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T \quad (1.2.8)$$

【例题 1.5】试证明下列关系式。

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p} \right)_T = - \mu \left(\frac{\partial C_p}{\partial T} \right)_p - C_v \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_p$$

解

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p} \right)_T = \left[\frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \right]_T = \frac{\partial^2 H}{\partial p \partial T} = \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T \right]_p$$

① 参见[例题 1.5]的解法。

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp$$

当 H 一定, 对温度求导, 则

$$0 = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_H$$

$$\therefore \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = -C_p \mu$$

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p} \right)_T = \frac{\partial}{\partial T} (-C_p \mu) = -\mu \left(\frac{\partial C_p}{\partial T} \right)_p - C_p \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_p$$

[例题 1.6] 试根据下列关系式证明理想气体的

$$C_p - C_v = R.$$

$$(a) C_p - C_v = \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial v} \right)_T \right] \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p$$

$$(b) C_p - C_v = -T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p^2 / \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T$$

$$(c) C_p - C_v = T v \alpha^2 / \beta$$

解 (a) 参见式(1.2.5)

$$(b) v = \frac{RT}{p}, \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T = \frac{-RT}{p^2}, \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = \frac{R}{p}$$

$$\therefore C_p - C_v = -T \left(\frac{R}{p} \right)^2 / \frac{-RT}{p^2} = R$$

(c) 由式(1.2.8)及解(b)可得:

$$\alpha = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{v} \left(\frac{R}{p} \right) = \frac{1}{T}$$

$$\beta = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T = -\frac{1}{v} \cdot \frac{-RT}{p^2} = \left(-\frac{1}{v} \right) \left(-\frac{v}{p} \right) = \frac{1}{p}$$

$$\therefore C_p - C_v = T v \alpha^2 / \beta = T v \frac{1}{T^2} / \frac{1}{p} = \frac{pv}{T} = R$$

[例题 1.7] 已知乙醇在 0°C 、1 大气压下密度 $\rho = 0.924$ 克·厘米 $^{-3}$, 膨胀系数 $\alpha = 1.05 \times 10^{-3}$ 度 $^{-1}$, 压缩系数 $\beta = 99.5$

$\times 10^{-6}$ 大气压 $^{-1}$, 恒压摩尔热容 $C_p = 25.2$ 卡·摩尔 $^{-1}$ ·度 $^{-1}$, 试求恒容摩尔热容 C_v 。

解 将 $T = 273\text{ K}$, $\alpha = 1.05 \times 10^{-3}$ 度 $^{-1}$, $\beta = 99.5 \times 10^{-6}$ 大气压 $^{-1} = (99.5 \times 10^{-6} / 1.013 \times 10^5)$ 达因, $\rho = 0.924$ 克·厘米 $^{-3}$ 代入 $C_p - C_v = T \frac{v\alpha^2}{\beta} = T \frac{\alpha^2}{\beta\rho} M$ 中, 则

$$\begin{aligned} C_p - C_v &= \\ \frac{273 \times (1.05 \times 10^{-3}) \times 1.013 \times 10^5}{99.5 \times 10^{-6} \times 0.924 \times 4.184 \times 10^7} M &= 0.079 \times 46 \\ C_v &= 25.2 - 0.079 \times 46 = 21.6 \text{ 卡·摩尔}^{-1}\cdot\text{度}^{-1} \end{aligned}$$

1.3 理想气体的膨胀功

(1) **恒温膨胀** 恒温情形下使理想气体进行可逆膨胀时所作的功是

$$W = \int_{v_1}^{v_2} dW = \int_{v_1}^{v_2} p dv,$$

将 $pv = RT$ 即 $p = RT/v$ 代入上式, 则

$$W = \int_{v_1}^{v_2} p dv = \int_{v_1}^{v_2} \frac{RT}{v} dv = RT \ln \frac{v_2}{v_1} = RT \ln \frac{p_1}{p_2} \quad (1.3.1)$$

$$W = 2.303 RT \lg \frac{v_2}{v_1} = 2.303 \lg \frac{p_1}{p_2} \quad (1.3.2)$$

作这些功所需要的能量 (Q) 系由周围热源吸收而得, 如果这个热量全部用于作功, 则 $W = Q$, 因而

$$W = Q = RT \ln \frac{v_2}{v_1} = RT \ln \frac{p_1}{p_2} \quad (1.3.3)$$

[例题 1.8] 10 升容器中装有 1 大气压的氢。在 25°C 下将它排气至 0.001 大气压时, 需作功多少?

解 至少需要气体膨胀所必须的能量。 25°C 、1 大气压