

普通高等教育“十三五”规划教材
全国高等医药院校规划教材

供中药、药学、制药技术、制药工程等相关专业使用

物理化学概要、 演算与习题

主编◎陈振江 戴 航



科学出版社

普通高等教育“十三五”规划教材
全国高等医药院校规划教材

供中药、药学、制药技术、制药工程等相关专业使用

物理化学概要、演算与习题

陈振江 戴 航 主编

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本教材是根据教育部对中药、药学、制药技术、制药工程专业物理化学课程教学大纲的要求,由科学出版社组织全国22所高等中医药院校物理化学专家、教授编写完成的普通高等教育“十三五”规划教材、全国高等医药院校规划教材。本书为习题教材,在内容编排上分为二大部分,其中第一大部分分章节讲述了各章的概要、基本公式、演算习题和基本习题。这部分的编写特点是总结了各章的要点难点和基本公式。既给出了不同题型的演算习题,又对各章后面的基本习题作了精准的详细解答,便于学生的自学,以提高学生独立思考的能力和独立解决问题的能力。第二大部分是综合试题。这部分给出了全国22所中医药院校的物理化学试题及解答。这部分内容将对准备考研的学生提供帮助,同时学生试着解答这些试卷,以检验自己的实际学习状态。

本教材可供全国高等中医药院校中药、药学、制药技术、制药工程及相关专业本科学生使用,也可作为成人教育药学、中药、制药工程及相关专业学生,自学考试应试人员,广大中医药专业工作者及中医药爱好者的学习参考书。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学概要、演算与习题/陈振江,戴航主编. —北京:科学出版社, 2015.6

普通高等教育“十三五”规划教材 全国高等医药院校规划教材

ISBN 978-7-03-045174-3

I. 物… II. ①陈…②戴 III. 物理化学—高等学校—教学参考资料 IV. 064

中国版本图书馆CIP数据核字(2015)第155504号

责任编辑:丁毅 郭海燕/责任校对:郑金红

责任印制:肖兴/封面设计:范璧合

版权所有,违者必究。未经本社许可,数字图书馆不得使用

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

天津市新科印刷有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2015年8月第一版 开本:787×1092 1/16

2015年8月第一次印刷 印张:14 1/2

字数:390 000

定价:39.80元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

《物理化学概要、演算与习题》编委会

主 编 陈振江 戴 航

主 审 张师愚

副主编 周庆华 何玉珍 张秀云 李维峰

编 委 (按姓氏笔画排序)

马鸿雁 (成都中医药大学) 冯 玉 (山东中医药大学)

吕 翔 (南京中医药大学) 刘幸平 (南京中医药大学)

刘 雄 (甘肃中医学院) 刘 强 (浙江中医药大学)

齐学洁 (天津中医药大学) 孙 波 (长春中医药大学)

杨 晶 (长春中医药大学) 李 红 (湖南中医药大学)

李 莉 (辽宁中医药大学) 李晓飞 (河南中医学院)

李维峰 (北京中医药大学) 何玉珍 (湖北中医药大学)

张师愚 (天津中医药大学) 张光辉 (陕西中医药大学)

张 旭 (辽宁中医药大学) 张秀云 (山东中医药大学)

张彩云 (安徽中医药大学) 陈欣妍 (湖北中医药大学)

陈振江 (湖北中医药大学) 邵江娟 (南京中医药大学)

周庆华 (黑龙江中医药大学) 赵晓娟 (甘肃中医学院)

黄宏妙 (广西中医药大学) 韩晓燕 (天津中医药大学)

戴 航 (广西中医药大学) 魏泽英 (云南中医学院)

序

经常有人问我如何学好物理化学这门课，我的回答是看七遍书。其实学习者不可能真的像看小说一样，把教材从头到尾阅读七遍，所谓的看七遍书，其实是在做习题中实现的。学习完某一章节，当第一个习题时可能就感到不好理解，无法完成习题，这就要看一遍教材，当复习、理解并掌握了这个知识点时，就可以解出第一个习题了。再做第二题，又遇到了一个新的知识点，可能又不会了，可以再翻书，当会解答此题时，就掌握了这个知识点。再做第三题，可能还是不会，再翻一遍书，这样经历七八次反复，也就掌握了这个章节的内容。所谓的看七遍书其实就是在不断地习题训练中总结并提高。

为什么物理化学学习起来会觉得很困难？为什么物理化学学习中要通过习题训练来掌握物理化学的原理、知识与技能？这是因为物理化学是应用物理学原理和方法，从化学现象与物理现象的联系入手来探求化学变化基本规律的一门学科。物理化学要研究所有化学现象与化学反应的一般规律，其研究内容与研究范围就不得不广泛，要掌握这些内容就不得不花费较多的精力；同时要概括出化学变化的一般规律，就不得不具有高度的逻辑性与思想性，这种抽象性很强的学科对于初学者来说是非常困难的。因而学习物理化学时只看书、思考是不够的，必须要有大量的习题训练。根据多年的实践经验，要学好物理化学，至少要做 300 个习题。

当然这并不是说非要搞题海战术，只是提示必须经历习题训练，必须花费一定的时间、精力。如果不想陷入题海战术，就要抓住重点、核心。可喜的是，该书的习题都是一线教师在长期教学经验的基础上精心挑选、编撰的，具有代表性和典型性，并且是由浅入深的，因此学生在课后通过做习题可以快速整理、总结物理化学知识，并对知识的总结逐渐能够变得有条理。

在本书中，对应《物理化学》教材每一章的课后习题就是为了帮助学生掌握必要的知识点而设计的，做习题时注意到这一点就不会为做题而做题了。

当然，习题训练不能搞成机械训练，而要有头脑。对课前的预习、课后的总结，都要问自己，这一章的主要内容是什么，和其他章节的关系是什么，学习的目的是什么，哪些知识点是需要了解的，哪些知识点是要掌握的，这样分清主次，学习的目标和方法就容易找到了，或者说就能够抓住重点、核心。《物理化学概要、演算与习题》除了介绍物理化学需要掌握的基础知识、重点、难点和疑点外，还包含习题训练中非常重要的解题思路，当然最重要的是该书对教材中的课后习题做了精准的解答，方便了初学者检查自己是否领会了课后习题，是否掌握了这些知识点。此外，该书还专门设计了演算习题，这部分习题题型多样，是为学有余力、希望通过自己的努力有进一步提高的学生预备的。当然这部分习题对快速提高学生的物理化学知识水平很有帮助。另外该书还编辑了各院校的一些物理化学试题供学生检查自己的学习效果，学生要训练自己在规定时间内完成，发现自己的优势与不足，然后进行针对性的改进、提高，避免无目标的学习、复习。

就本身的意义来说,习题并不是训练创新能力的。除了上面说的帮助整理知识、掌握知识外,习题训练的另一个目的是帮助学生理解概念、定律、公式的适用条件、范围。物理化学运用了大量的数学知识,有很多的公式,当然基本公式并不多,对初学者来说较困难的恰恰是公式的适用条件、范围。在习题训练中要有意识地针对公式的适用条件、范围以及解题思路进行自主训练。物理化学区别于其他学科的特点之一是运用的数学语言较多,如状态函数。抓住这一特点,有意识地学会用状态函数表达自己的解题思路,就能够做到条理清晰并逐渐提高,最终做到举一反三。当然,这样学生也就是习题的主人、知识的主人、学习的主人。

张师愚
2015年7月

前 言

物理化学是介于普通理论课程（如数学、物理学、无机化学、有机化学、分析化学、生物化学等）与专业理论课程（如化工原理、生物工程、环境工程等）之间的基础理论课程，同时也是高等院校药学类各相关专业的基础课程。它是培养专业人才的整体知识结构和能力结构的重要组成部分。本课程教学对于学生专业知识系统的建构、自主学习意识的培养、综合素质的训练都有至关重要的作用。

演算习题是学生学习物理化学必不可少的重要环节，初学者往往缺乏演算习题的方法和技巧，面对一堆公式不知如何下手解题。因此，有必要将习题的解答过程整理成册，以让学生学会各种解答物理化学习题的方法和技巧，同时也可以帮助学生加深对所学基本概念、基本理论和基础知识的理解和掌握，提高分析问题和解决问题的能力。

物理化学课程的学习难度较大，学生在听课过程中总感到似懂非懂，有问题不知如何提出，也不知问题出在何处。但是通过做习题就能发现问题，并通过解题最终解决问题。本书的内容分为两大部分，第一部分为每章的概要、演算与习题，第二部分为全国各大高等中医药院校的经典试题及解答。《物理化学》教材的每一章后面配有一些基本习题，这是对学生的最基本要求，但要真正掌握物理化学的概念还远不能满足需要，还需要大量的练习。本书中除有教材中各章的基本运算公式、内容提要及书后习题与解答外，还有演算习题和综合试题，所有这些习题都做了解答。通过对演算习题和经典习题的详尽解答，学生可以全面衡量自己对物理化学课程的掌握程度；通过对综合试题的解答，学生可以了解全国高等中医药院校物理化学课程考试的基本试题及解答方法。本书是配合科学出版社“十三五”规划教材、全国高等中医药院校规划教材《物理化学》的学习指导用书，与全国高等中医药院校的教学大纲、教学要求相符。

本书将着重指明解题的思路和方法，力求解答简明，条理清晰，并尽量采用国际单位制。本书的编写得到了全国 22 所兄弟院校同行们的大力支持，他们是（按学校名称笔画顺序排列）：唐莹（上海中医药大学）、王颖莉（山西中医学院）、冯玉、张秀云（山东中医药大学）、戴航、黄宏妙（广西中医药大学）、赵小军（广州中医药大学）、齐学洁（天津中医药大学）、魏泽英（云南中医学院）、孙波、李晶（长春中医药大学）、刘雄、赵晓娟（甘肃中医学院）、李维峰（北京中医药大学）、李莉、张旭（辽宁中医药大学）、马鸿雁（成都中医药大学）、程林（江西中医药大学）、张彩云（安徽中医药大学）、李晓飞（河南中医药大学）、张光辉（陕西中医药大学）、刘幸平、邵江娟、吕翔（南京中医药大学）、杨茂忠（贵阳中医学院）、刘强（浙江中医药大学）、李红（湖南中医药大学）、陈振江、何玉珍、陈欣妍（湖北中医药大学）、周庆华（黑龙江中医药大学）、张师愚、韩晓燕，特致谢意。

因为编者水平所限，书中难免有不当与疏漏之处，恳请读者提出宝贵意见。

编 者
2015 年 5 月

目 录

第一部分 概要、演算与习题

第一章 绪论	1
第二章 热力学第一定律与热化学	8
第三章 热力学第二定律与化学平衡	22
第四章 相平衡	52
第五章 电化学	68
第六章 化学动力学	80
第七章 表面现象	100
第八章 溶胶	110
第九章 高分子溶液	119

第二部分 综合试题

湖北中医药大学物理化学试题及参考答案	130
广西中医药大学物理化学试题及参考答案	134
天津中医药大学物理化学试题及参考答案	138
南京中医药大学物理化学试题及参考答案	142
广州中医药大学物理化学试题及参考答案	146
湖南中医药大学物理化学试题及参考答案	151
北京中医药大学物理化学试题及参考答案	155
上海中医药大学物理化学试题及参考答案	159
黑龙江中医药大学物理化学试题及参考答案	163
辽宁中医药大学物理化学试题及参考答案	167
长春中医药大学物理化学试题及参考答案	172
陕西中医药大学物理化学试题及参考答案	177
安徽中医药大学物理化学试题及参考答案	181
江西中医药大学物理化学试题及参考答案	185
河南中医药大学物理化学试题及参考答案	188
山西中医学院物理化学试题及参考答案	194
贵阳中医学院物理化学试题及参考答案	197
云南中医学院物理化学试题及参考答案	200
浙江中医药大学物理化学试题及参考答案	204
山东中医药大学物理化学试题及参考答案	209
甘肃中医学院物理化学试题及参考答案	213
成都中医药大学物理化学试题及参考答案	218

第一部分 概要、演算与习题

第一章 绪 论

第一节 概 要

一、内 容 提 要

本节主要介绍物理化学的发展简史、课程价值、研究内容和方法,物理化学的学习目的和学习方法及物理化学在医药中的作用。希望学生重点了解物理化学与其他化学学科的区别与联系,在后续的学习中调整自己的学习方法,不断提高学习效率。

此外,本节还将介绍理想气体的数学模型与物理模型以及实际气体的状态方程。希望学生掌握理想气体状态方程及其应用,了解理想气体的数学模型与物理模型的方法论意义,了解实际气体的范德华方程处理方法。

(一) 物理化学发展简史及课程价值

1. 物理化学发展简史

物理化学的发展大致可以分为三个时间段,每一个时间段都有其特殊的成就作为标志。

(1)“物理化学”一词最早由苏联伟大的科学家罗蒙诺索夫(Ломоносов, 1711—1765)在18世纪中叶提出。1887年德国物理化学家奥斯特瓦尔德(Ostwald, 1853—1932)首先在德国的莱比锡大学开设物理化学讲座,并与荷兰的化学家范特霍夫(Van't Hoff)创办了第一份德文的《物理化学》杂志,这标志着“物理化学”这一名称已经逐渐被采用。

(2)物理化学的正式形成是在19世纪的最后25年。1876年,美国化学家吉布斯(Gibbs)提出了用于多相平衡体系的相律,由此奠定了热力学的理论基础。他通过对热力学状态函数的研究,得出了吉布斯自由能并定义了化学势,形成了一套完整的热力学处理方法,进而对相平衡、化学平衡等进行了严密的数学处理,使化学热力学得到了长足发展。1884年,荷兰化学家范特霍夫创立了稀溶液理论,推导出了化学平衡的等温方程式。范特霍夫也因此于1901年成为第一个获得诺贝尔化学奖的人。1886年,瑞典物理化学家阿伦尼乌斯(Arrhenius)提出了电离学说,揭示了电解质水溶液的本质,并在化学动力学方面也作出了重要贡献。

(3)20世纪初,德国物理学家、物理化学家、化学史家、发明家能斯特(Nernst)发现了热定理,进而建立了热力学第三定律,同时他还奠定了电化学的理论基础。

2. 物理化学课程的价值

(1)构成了综合和整理庞杂而彼此孤立的化学事实的理论骨架,使认识物质世界的方式能够逐步摆脱纯粹经验式的实验方法,做到有较可靠的预见性,从而促进了化学的全面发展,使化学成为现

代自然科学的主要推动力之一。

(2) 为化学用于认识和比较物质某些重要性质如酸碱性、氧化还原性、络合性、对外界条件的依赖性;变化过程和能量等提供定量测定的理论依据和方法,从而使一些经验性描述用语有了明确的物理意义。

(3) 为广泛而迅速地吸收物理学的新成就、新技术用于化学体系的研究及新现象的诠释提供了一条合理而有效的学术途径,包括学科体系、研究方法和人才培养方式等。

(二) 物理化学的研究内容及方法

1. 研究内容

(1) 化学热力学(chemical thermodynamics):运用热力学方法研究化学反应的方向与限度,包括化学平衡、相平衡关系。

(2) 电化学(electrochemistry):主要研究化学能与电能间相互转化的规律。

(3) 化学动力学(chemical kinetics):研究化学反应的速率,探讨化学反应的机理,并研究浓度、温度、光、介质、催化剂等因素对反应速率的影响。

(4) 表面现象(surface phenomenon):研究多相系统中各相界面间物质的特性。

(5) 胶体化学(colloid chemistry):主要研究胶体物质的特殊性能。

2. 研究方法

1) 热力学研究方法

热力学的研究方法可以分为经典热力学、统计热力学和非平衡态热力学方法。

2) 动力学研究方法

动力学研究方法一般可分为宏观化学动力学方法和微观化学动力学方法。

3) 量子力学研究方法

量子力学适用于微观系统,以微观物体(如分子、原子、电子等)为研究对象,以微粒能量转换的量子性及微粒运动的统计性为基础,研究微粒运动的规律。

(三) 物理化学的主要任务及与医药学的关系

化学变化的基本规律可以概括为三大本源性问题:①任意一个化学反应能不能发生;②反应速率的快慢;③为什么会反应。基于三大本源性问题,物理化学面临的主要任务有以下三个方面:①化学反应进行的方向和限度,这是化学热力学要解决的问题;②化学反应的速率和机理,这是化学动力学要解决的问题;③化学反应发生的原因,这属于结构和功能的问题,也就是物质的构效关系,解决此问题的理论依据是结构化学。物理化学的理论很多都是从生产实践中概括出来的,因此,它将反过来为生产和科研服务。随着医疗技术的发展和医药研究的深入,学科之间的相互渗透与相互联系越来越多,医药学与物理化学的结合也越来越紧密。

(四) 物理化学的学习目的与学习方法

1. 学习目的

进一步扩大知识面,打好专业基础;学习前人提出问题、考虑问题和解决问题的方法;通过实验了解物理化学的一些实验方法,掌握一些基本技能,以便将来在工作中加以选择和利用。

2. 学习方法

物理化学的学习方法主要是注意学习特点、学会抓住重点、掌握重点公式的由来、进行课前预习、多做习题及重视实验课等。

(五) 理想气体的状态方程

1. 理想气体

$pV=nRT$ 称为理想气体的数学模型;理想气体是质点模型,视气体分子本身的体积为零,分子间无作用力。在高温低压下,任何实际气体的行为都很接近于理想气体,这称为理想气体的物理模型。理想气体状态方程中的 R 是摩尔气体常量,SI(国际单位制)单位为 $8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

2. 道尔顿分压定律

混合气体的总压力等于各组分单独存在于混合气体的温度、体积条件下产生压力的总和。

3. 阿马格分体积定律

混合气体中任一组分 B 的分体积 V_B 是物质的量为 n_B 的 B 单独存在于混合气体的温度、压力条件下占有的体积。

(六) 实际气体的状态方程

实际气体不符合理想气体状态方程,若气体分子间有相互作用力和分子本身体积不可忽略时,需对理想气体的模型加以修正。实际气体状态方程的形式很多,其中最著名的是范德华方程式,该方程中引进了压力修正因子 a 和体积修正因子 b ,这两个因子揭示了真实气体和理想气体存在差别的根本原因,修正了理想气体的运动模型。

二、基本公式

1. 理想气体状态方程

$$pV = nRT$$

2. 摩尔气体常量 R

$$R = \frac{(pV_m)_{p \rightarrow 0}}{nT} = \frac{2271.10}{1 \times 273.15} = 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

3. 道尔顿分压定律

$$p = \sum_B p_B \quad \text{或} \quad p_B = px_B$$

4. 阿马格分体积定律

$$V = \sum_B V_B \quad \text{或} \quad V_B = Vx_B$$

5. 范德华方程

$$\left(p + a \frac{n^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$

6. 实际气体与理想气体的偏差

$$pV_m = ZRT$$

压缩因子 Z 的量纲为 1,压缩因子图可用于查找任意条件下实际气体的压缩因子。由于计算结果常产生较大误差,因此只适用于近似计算。

7. 位力方程

位力方程是卡末林-昂尼斯(Kammerlingh-Onnes)于 20 世纪初作为纯经验方程提出的。一般有两种形式:

$$pV_m = RT\left(1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \frac{D}{V_m^3} + \cdots\right)$$

$$pV_m = RT(1 + B'p + C'p^2 + D'p^3 + \cdots)$$

式中, $B, C, D, \cdots$ 与 $B', C', D', \cdots$ 分别称为第二、第三、第四……位力系数。它们都是温度 T 的函数, 并与气体的本性有关。两式中的位力系数有不同的数值和单位, 其值通常由实测的 pVT 数据拟合得出。当 $p \rightarrow 0, V_m \rightarrow \infty$ 时, 位力方程还原为理想气体状态方程。虽然位力方程表示成无穷级数的形式, 但实际上通常只用最前面的几项进行计算。在计算精度要求不高时, 有时只用到第二项即可, 所以第二位力系数较其他位力系数更为重要。

位力方程最初虽然完全是一个经验方程, 但后来从统计力学的角度得到了证明, 所以位力方程已由原来的纯经验式发展为具有一定理论意义的方程。第二位力系数反映了两个气体分子间的相互作用对气体 pVT 关系的影响, 第三位力系数则反映了三分子相互作用引起的偏差。因此, 根据由宏观 pVT 性质测定拟合得出的位力系数, 可建立宏观的 pVT 性质与微观领域的势能函数之间的关系。

第二节 演 算

一、单项选择题

1. 温度恒定为 373.15K, 体积为 2.0dm^3 的容器中含有 0.035mol 的水蒸气, 如果再向容器中加入 0.025mol 的液态水, 则容器中的水必然是 []
A. 液态 B. 气态 C. 气-液两相平衡 D. 无法确定其状态
2. 如果一真实气体的压缩因子 $Z < 1$, 则表示该气体 []
A. 容易压缩 B. 难被压缩 C. 容易汽化 D. 难被液化
3. 在温度恒定为 298.15K, 体积恒定为 25dm^3 的容器中含有 A 种理想气体 0.65mol, B 种理想气体 0.35mol。如果向容器中再加入 0.4mol 的理想气体 D, 则 B 的分压力为 []
A. 变大 B. 变小 C. 不变 D. 难以确定

二、填空题

1. 理想气体在微观上的特征是_____。
2. 在 300K、100kPa 下, 一种理想气体的密度 $\rho = 80.83 \times 10^{-3} \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$, 则该气体的摩尔质量为_____。
3. 在临界状态下, 任何真实气体在宏观上的特征为_____。

三、简答题

1. 在两个体积相等、密封、绝热的容器中装有压力相等的某理想气体, 试问两容器中气体的温度是否相等?
2. 在大气压力为 101325Pa 的条件下将沸腾的水迅速倒入保温瓶中, 加至保温瓶容积的 2/3 时迅速加上塞子使保温瓶不漏气。此时会发生什么现象? 请说明原因。
3. 在相同的温度和压力下, 一实际气体的摩尔体积大于理想气体的摩尔体积, 该实际气体的压缩因子 Z 是大于 1 还是小于 1?

四、计算题

1. 气柜内储有 150kPa、27℃ 的氯乙烯 ($\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$) 气体 500m^3 , 若以每小时 90kg 的流量输往使用车

间,试问储存的气体能用多少小时?

2. 在温度为 350K, 体积为 10dm^3 的钢瓶中有压力为 8000kPa 的 $\text{O}_2(\text{g})$, 试用理想气体状态方程式求该气体的物质的量。

3. 现有 0°C 、50530kPa 的 N_2 气体, 试用理想气体状态方程式计算该气体的摩尔体积。

4. CO_2 气体在 40°C 时的摩尔体积为 $0.381\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, 设 CO_2 为范德华气体。试求其压力为多少?

演算参考答案

一、单项选择题

1. B 2. A 3. C

二、填空题

1. 理想气体的分子间无作用力; 分子本身不占有体积

2. $M = \rho RT / p = 80.83 \times 10^{-3} \times 8.314 \times 300 / (100 \times 10^3) = 2.016 \times 10^{-3} \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$

3. 气相、液相不分, 两相之间的界面消失

三、简答题

1. 答 由 $pV = nRT$ 可知, 两容器中气体的温度 T 不一定相等。若两容器中气体的物质的量 n 相等, 则 T 必然相等; 若两容器中气体的物质的量 n 不相等, 则 n 大者 T 低, n 小者 T 高。

2. 答 瓶塞会迅速崩开。这是因为热水在瓶内迅速蒸发, 瓶内剩余的空气因被热水加热, 其分压力增加, 当热水和空气的压力之和足以克服瓶塞的阻力及大气压力时, 瓶塞就会立刻崩开。

3. 答 由 $pV_m(\text{实}) = ZRT$ 及 $pV_m(\text{理}) = RT$ 可知, 当 $V_m(\text{实}) > V_m(\text{理})$ 时, Z 必然大于 1。

四、计算题

1. 解 根据理想气体状态方程 $n = pV / RT$

又因为 $n = m / M$, 已知 $M = 62.54 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$m = \frac{pVM}{RT} = \frac{150 \times 10^3 \times 500 \times 62.54 \times 10^{-3}}{8.314 \times 300.15} = 1.88 \times 10^3 (\text{kg})$$

$$t = \frac{1.88 \times 10^3}{90} = 20.9 (\text{h})$$

2. 解 $n = \frac{pV}{RT} = \frac{8000 \times 10}{8.314 \times 350} = 27.492 (\text{mol})$

3. 解 $V_m = RT / p = 8.314 \times 273.15 / 50530 \times 10^3 = 4.494 \times 10^{-5} (\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$

4. 解 CO_2 气体的范德华常量 $a = 0.3640 \text{Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$, $b = 0.4267 \times 10^{-4} \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
因为

$$(p + a/V_m^2)(V_m - b) = RT$$

所以

$$p = RT/(V_m - b) - a/V_m^2 =$$

$$8.314 \times 313.15 / (0.381 \times 10^{-3} - 0.4267 \times 10^{-4}) - 0.3640 / (0.381 \times 10^{-3})^2 = 5187.3 \times 10^3 (\text{Pa}) = 5187.7 (\text{kPa})$$

第三节 习题与解答

1. 设有含水蒸气的天然气混合物, 温度为 298K, 压力为 101kPa, 其中水蒸气的分压为 3.0kPa, 试求水蒸气和天然气的摩尔分数。

解 水蒸气的摩尔分数为

$$x_{\text{水蒸气}} = \frac{p_{\text{水蒸气}}}{p} = \frac{3.0}{101} = 0.030$$

天然气的摩尔分数为

$$x_{\text{天然气}} = 1 - 0.030 = 0.97$$

2. 装氮气的钢筒体积为 40dm³, 在 20℃ 时压力为 100kPa, 经使用后压力降低到 25kPa。问共使用了多少千克氮气?

解 因为 $pV = nRT = \frac{mRT}{M}$

$$\text{所以 } m = \frac{(p_1 - p_2)V}{RT} M = \frac{(100 - 25) \times 40}{8.314 \times 293} \times 28 = 34.48 \text{g} = 3.448 \times 10^{-2} (\text{kg})$$

3. 在 298K 时, 将直径为 1m、压力为 100kPa 的空气球带至高空, 此时温度降为 273K, 球的直径膨胀到 3m, 试求此时球内的压力。

解 因为

$$p = \frac{nRT}{V}$$

故

$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{T_2 V_1}{V_2 T_1}$$

所以

$$p_2 = \frac{T_2 V_1}{V_2 T_1} p_1 = \frac{273}{\frac{4}{3}\pi \times 3^3} \times \frac{\frac{4}{3}\pi \times 1^3}{298} \times 100 = 3.39 (\text{kPa})$$

4. 在一体积恒定的容器内装入一定量温度为 300K 的气体, 若保持压力不变, 将气体释放 $\frac{1}{6}$, 则需要将容器加热到多高温度? 假定气体为理想气体。

解 根据理想气体状态方程 $pV = nRT$, 由于体积和压力不变, 因此可得

$$nRT_1 = \left(1 - \frac{1}{6}\right) nRT_2$$

将 $T_1 = 300\text{K}$ 代入, 得 $T_2 = 360\text{K}$

所以需将容器加热到 360K。

5. 将温度为 300K, 压力为 1800kPa 的钢瓶中的氮气放一部分到体积为 10dm³ 的储气瓶中, 使储气瓶压力在 300K 时为 100kPa, 这时钢瓶中的压力降为 1600kPa (假设温度未变), 试求原钢瓶的体积。假设气体为理想气体。

解 设氮气总的物质的量为 n , 放出的氮气物质的量为 n_1 , 则根据理想气体状态方程 $pV = nRT$ 得

$$\text{放出的氮气的物质的量为 } n_1 = \frac{pV}{RT} = \frac{100 \times 10^3 \times 10 \times 10^{-3}}{RT}$$

$$\text{钢瓶中氮气总的物质的量为 } n = \frac{pV}{RT} = \frac{1800 \times 10^3 \times V \times 10^{-3}}{RT}$$

$$1600 \times 10^3 V \times 10^{-3} = (n - n_1) RT$$

则

$$V = 5 (\text{dm}^3)$$

6. 在两个等体积的球内充以氧气,并用一根可忽略体积的管子连起来,将两球浸入沸水中时,球内气体的压力为 300kPa。然后将一球浸入冰水混合物中,另一球仍保持在沸水中,求体系的压力为多少?

解

$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{300 \times 2V}{8.314 \times 373} (\text{mol})$$

$$n = \frac{p'V}{RT_1} + \frac{p'V}{RT_2} = \frac{p'V}{R} \left(\frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_2} \right) = \frac{p'V}{R} \left(\frac{T_2 + T_1}{T_1 T_2} \right)$$

故

$$p' = \frac{nR}{V} \left(\frac{T_1 T_2}{T_1 + T_2} \right) = \frac{300 \times 2V}{8.314 \times 373} \times \frac{8.314 \times 273 \times 373}{(273 + 373)V} = 254 (\text{kPa})$$

7. 在 273K 时将 1mol O_2 放入容积为 0.4dm^3 的容器内,试分别采用理想气体状态方程和范德华方程求算容器内的压力。已知氧气的范德华常量 $a = 0.1378\text{Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$, $b = 0.3183 \times 10^{-4}\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

解 根据理想气体状态方程

$$p = \frac{nRT}{V} = \frac{1 \times 8.314 \times 273}{0.4 \times 10^{-3}} = 5.67 \times 10^3 (\text{kPa})$$

根据范德华方程

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} = \frac{8.314 \times 273}{0.4 \times 10^{-3} - 0.3183 \times 10^{-4}} - \frac{0.1378}{(0.4 \times 10^{-3})^2} = 5.30 \times 10^3 (\text{kPa})$$

第二章 热力学第一定律与热化学

第一节 概 要

一、内 容 提 要

本章主要介绍热力学的研究内容和方法、热力学的基本概念、热力学能与焓两个状态函数以及热与功的计算,其中热力学第一定律的数学表达式是本章的核心,并在此基础上将热力学扩展到化学热力学,对任意化学反应的热效应进行计算。掌握状态函数的特征是学好本章的关键。首先掌握热力学第一定律,通过热力学第一定律对理想气体的应用来掌握热力学能、焓两个状态函数,熟悉常见过程的热、功、热力学能、焓的计算,熟悉盖斯定律的应用及生成焓、燃烧焓的概念与计算。

(一) 基本概念

系统:自然界中被划分出来的作为研究对象的物质或空间。

环境:自然界中与系统密切相关的部分。

敞开系统:与环境之间既有物质交换又有能量交换的系统。

封闭系统:与环境之间没有物质交换但有能量交换的系统。

孤立系统:与环境之间既无物质交换又无能量交换的系统。

状态:指系统一切性质的综合表现。当系统处于某一确定状态时,系统的性质都具有确定值。反之,当系统的所有性质如温度、压力、体积、密度、组成等都确定时,系统处于一个确定的状态。

状态函数:描述系统热力学状态的参数称为状态函数,状态函数是描述热力学科学的语言。

状态函数的特点:①状态函数一定,状态函数值就确定;②状态函数的变化值仅取决于系统的始、终态,而与变化的途径无关;③若系统变化经历一循环后又重新恢复到原态,其改变值为零;④状态函数在数学上是全微分的。

广度性质:与系统的物质的量成正比的状态函数。

强度性质:与系统的物质的量无关的状态函数。

过程:系统状态所发生的一切变化均称为过程。

单纯状态变化过程:系统仅有 T 、 p 、 V 等状态性质的变化。

等温过程:系统始、终态温度相同并等于环境的温度。

等压过程:系统始、终态压力相同并等于环境的压力。

等容过程:系统的体积保持不变的过程。

复杂物理过程:发生相变化、扩散、混合和渗透等变化的过程。

化学过程:系统的化学组成发生变化的过程。

绝热过程:系统与环境之间没有热交换的过程。

循环过程:系统从某一状态出发,经一系列变化,又恢复到原来状态的过程。

途径:完成某一过程的具体步骤。

热(Q):由于温度差的存在,在系统与环境之间传递的能量称为热。

功(W):除了热量形式以外,系统与环境之间所有其他的能量传递形式均称为功。 Q 和 W 是与过程的途径紧密相关的。

注意:热 Q 与功 W 均与具体途径有关,所以不是状态函数。

准静态过程:进行得非常慢、速率趋于零时的过程。

可逆过程:无摩擦力的准静态过程,或当系统恢复到原态时,环境能同时复原的过程。

不可逆过程:过程推动力为有限量的过程,或当系统复原时,环境不能同时复原的过程。

(二) 热力学第一定律

热力学第一定律又称为能量守恒定律。常见表述如下:不供给能量而可连续不断对外做功的第一类永动机是不可能造成的;自然界的一切物质都具有能量,能量有多种不同的形式,能量可以从一种形式转化为另一种形式,在转化中能量的总量保持不变。

(三) 热力学第一定律对理想气体的应用

理想气体的热力学能和焓仅是温度的函数。

(四) 热化学

盖斯定律:一个化学反应不论是一步完成还是分几步完成,其热效应总是相同的。即化学反应的热效应只与反应的始、终态有关,而与反应所经历的途径无关。

根据盖斯定律可以从已知的一些化学反应的热效应间接求得难以测准或无法测量的化学反应的热效应。

恒容反应热:恒容条件下的化学反应热。

恒压反应热:恒压条件下的化学反应热。

生成热:由元素的单质化合成单一化合物时的反应热;在标准压力 $p^\ominus$ 和恒定温度 T 时,由最稳定单质生成标准状态下1mol化合物时的焓变(恒压反应热)称为该化合物的标准摩尔生成焓。

燃烧热:物质完全燃烧(氧化)时的反应热。

基希霍夫定律:描述化学反应的恒压反应热与温度的关系的方程,其作用是可以利用已知温度下的反应热求另一温度下的反应热。

二、基本公式

热力学第一定律,又称能量守恒定律: $\Delta U = U_2 - U_1 = Q + W$ 或 $dU = \delta Q + \delta W$

焓 $H = U + pV$

恒容反应热 $\Delta U = Q_V$

恒容摩尔热容 $C_{V,m} = \frac{\delta Q_V}{dT} = \left(\frac{\partial U_m}{\partial T} \right)_V$

恒压反应热 $\Delta H = Q_p$

恒压摩尔热容 $C_{p,m} = \frac{dH_m}{dT} = \left(\frac{\partial H_m}{\partial T} \right)_p$

理想气体恒压摩尔热容与恒容摩尔热容的关系 $C_{p,m} = C_{V,m} + R$

理想气体各种过程中 Q 、 W 、 U 、 H 的计算