

全国高等中医药院校配套教材

供中药学专业用

物理化学 学习指导与习题集

主编 夏厚林 张小华



人民卫生出版社
PEOPLE'S MEDICAL PUBLISHING HOUSE

全国高等中医药院校配套教材

供中药学专业用

物理化学

学习指导与习题集

主 编 夏厚林 张小华

副主编 张师愚 周庆华
魏泽英 李维峰
张明波

编 者 (以姓氏笔画为序)

马鸿雁 (成都中医药大学)	张明波 (辽宁中医药大学)
王颖莉 (山西中医学院)	苑 娟 (河南中医学院)
杜 薇 (贵阳中医学院)	周庆华 (黑龙江中医药大学)
李 红 (湖南中医药大学)	赵跃刚 (长春中医药大学)
李维峰 (北京中医药大学)	夏厚林 (成都中医药大学)
李琴韵 (上海中医药大学)	惠秋沙 (山东中医药大学)
张小华 (北京中医药大学)	魏泽英 (云南中医学院)
张师愚 (天津中医药大学)	

人民卫生出版社

图书在版编目(CIP)数据

物理化学学习指导与习题集/夏厚林,张小华主编.—北京:
人民卫生出版社,2013.6

ISBN 978-7-117-17285-1

I. ①物… II. ①夏… ②张… III. ①物理化学-高等学校-教学参考资料 IV. ①064

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 084676 号

人卫社官网	www.pmph.com	出版物查询, 在线购书
人卫医学网	www.ipmph.com	医学考试辅导, 医学数据库服务, 医学教育资源, 大众健康资讯

版权所有, 侵权必究!

物理化学学习指导与习题集

主 编: 夏厚林 张小华

出版发行: 人民卫生出版社(中继线 010-59780011)

地 址: 北京市朝阳区潘家园南里 19 号

邮 编: 100021

E - mail: pmph@pmph.com

购书热线: 010-59787592 010-59787584 010-65264830

印 刷: 潮河印业有限公司

经 销: 新华书店

开 本: 787×1092 1/16 印张: 14

字 数: 332 千字

版 次: 2013 年 6 月第 1 版 2013 年 6 月第 1 版第 1 次印刷

标准书号: ISBN 978-7-117-17285-1/R·17286

定 价: 27.00 元

打击盗版举报电话: 010-59787491 E-mail: WQ@pmph.com

(凡属印装质量问题请与本社市场营销中心联系退换)

前 言

《物理化学学习指导与习题集》是全国高等院校中医药类专业卫生部“十二五”规划教材《物理化学》的配套学习参考书。

习题的演算是学好物理化学的一个十分重要的手段。在解题过程中一方面可以帮助深入了解、熟悉课程内容,另一方面可以培养独立分析问题和解决问题的能力。但物理化学由于概念多、理论抽象、公式繁多且适用范围和限制条件也多,难以掌握,学生在解题时往往不知从何入手。为了帮助学生归纳、总结其基本概念和基本原理,熟悉各种公式的用法,提高运用基本原理分析问题和解决问题的能力,培养严谨的科学思维能力,我们编写了本书。

本书第一至九章均包括:内容提要、重难点解析、基本公式、习题解析、补充习题及补充习题参考答案六大模块。“内容提要”和“基本公式”模块简明扼要地汇总了教材相应章节的主要概念及公式,目的在于帮助学生理清知识脉络,夯实基础。“重难点解析”模块对教材相应章节的重点、难点进行梳理,使学生加深对各章节重点、难点的理解和掌握。“习题解析”模块对教材全部习题进行了详细解答,便于学生了解解题思路,掌握解题的关键所在。教材各章所附习题是最基本的,要全面掌握物理化学还远远不够,还需要大量的练习。有鉴于此,设立了“补充习题”及“补充习题参考答案”模块,便于学生深入理解和全面掌握物理化学的基本内容。本书最后部分是由参编院校提供的十二套综合试题,此部分内容不仅可以帮助学生检验学习结果,而且有助于学生拓展思路,全面而深入地理解和掌握物理化学的主要内容。

本书不仅适用于初学者,还可作为备考研究生读者的参考书,以解决学习和复习物理化学过程中所遇到的困难。

本书各章编者为:第一章及第三章由惠秋沙、李红编写,第二章由王颖莉、张师愚编写,第四章由赵跃刚、周庆华编写,第五章由张明波、张小华编写,第六章由魏泽英、杜薇编写,第七章由夏厚林、马鸿雁编写,第八章由苑娟、李琴韵编写,第九章由李琴韵、苑娟编写,综合试题由张小华、夏厚林、李维峰整理。

在本书编写过程中,得到了参编院校领导及同行们的大力支持与协助,在此表示衷心的感谢。

限于编者水平,本书定有不足甚至错误之处,恳请读者提出宝贵意见。

编 者

2013年4月

题型说明

本书所涉题型包括选择题、判断题、填空题、简答题、计算题等。各题型的简介与解题说明如下：

(一) 选择题

本书选择题为一般的多选题。

(二) 判断题

要求判断该题的对错。

(三) 填空题

提出一个不完整的陈述句,要求学生填空,可空 1 处,也可空多处,所要填写的必须是关键的字、词、句。主要考核对知识的记忆、理解和简单应用。

(四) 简答题

简答题要求突出重点、概念正确、简明扼要回答所问内容。

(五) 计算题

这种题型要求经过计算后得出正确答案。

目 录

第一章 热力学第一定律	1
一、内容提要	1
二、重难点解析	2
三、基本公式	3
四、习题解析	3
五、补充习题	11
六、补充习题参考答案	19
第二章 热力学第二定律	26
一、内容提要	26
二、重难点解析	27
三、基本公式	28
四、习题解析	30
五、补充习题	35
六、补充习题参考答案	42
第三章 化学平衡	48
一、内容提要	48
二、重难点解析	48
三、基本公式	49
四、习题解析	50
五、补充习题	54
六、补充习题参考答案	57
第四章 相平衡	61
一、内容提要	61
二、重难点解析	62
三、基本公式	62
四、习题解析	63
五、补充习题	68
六、补充习题参考答案	75
第五章 电化学基础	79
一、内容提要	79

二、重难点解析·····	80
三、基本公式·····	80
四、习题解析·····	81
五、补充习题·····	83
六、补充习题参考答案·····	87
第六章 化学动力学 ·····	91
一、内容提要·····	91
二、重难点解析·····	92
三、基本公式·····	94
四、习题解析·····	95
五、补充习题·····	104
六、补充习题参考答案·····	108
第七章 表面现象 ·····	114
一、内容提要·····	114
二、重难点解析·····	115
三、基本公式·····	115
四、习题解析·····	116
五、补充习题·····	120
六、补充习题参考答案·····	123
第八章 溶胶 ·····	127
一、内容提要·····	127
二、重难点解析·····	128
三、基本公式·····	129
四、习题解析·····	129
五、补充习题·····	131
六、补充习题参考答案·····	135
第九章 大分子溶液 ·····	137
一、内容提要·····	137
二、重难点解析·····	138
三、基本公式·····	139
四、习题解析·····	139
五、补充习题·····	141
六、补充习题参考答案·····	144
综合试题一(成都) ·····	147
综合试题二(云南) ·····	153

综合试题三(北京)	158
综合试题四(河南)	163
综合试题五(上海)	169
综合试题六(山西)	176
综合试题七(辽宁)	182
综合试题八(长春)	187
综合试题九(黑龙江)	193
综合试题十(湖南 1)	198
综合试题十一(湖南 2)	202
综合试题十二(山东)	205

第一章 热力学第一定律

一、内容提要

1. 基本概念

系统:自然界的物质被划分出来作为研究对象的那一部分。

环境: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。

封闭系统:与环境之间没有物质交换但有能量交换。

隔离系统:与环境之间既无物质交换也无能量交换。

广度性质:其数值与系统中物质的数量成正比。

强度性质:其数值取决于系统自身性质,无加和性。

状态函数:仅由系统状态决定其值的物理量。状态函数的微小变化在数学上是全微分。其特点是:①状态一定,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系统经历一循环后,状态函数的改变值为零。

过程:系统状态所发生的一切变化均称为过程。

途径:系统状态发生变化的具体方式。

单纯状态变化过程:系统仅有 T 、 p 、 V 的变化。

等温过程:系统始、终态温度相同并等于环境的温度($T_1 = T_2 = T_{\text{环}}$)。

等压过程:系统始、终态压力相同并等于环境的压力($p_1 = p_2 = p_{\text{环}}$)。

等容过程:系统的体积保持不变的过程。

相变化过程:系统的化学组成不变而聚集状态发生变化的过程。

化学变化过程:系统的化学组成发生变化的过程。

可逆过程:任意过程中,当系统恢复到原态,环境能同时复原的原过程。

不可逆过程:任意过程中,当系统恢复到原态,环境不能同时复原的原过程。

热:系统与环境之间因温差而传递的能量。

功:除热外,所有其他的能量传递方式。

2. 热力学第一定律

热力学第一定律:能量守恒定律;或第一类永动机不能造成。

热力学能:系统内部能量总和。

焓的意义:系统的焓变等于等压、只做膨胀功过程的热效应,将等压热与状态函数的改变量联系起来。即等压只做膨胀功过程的热效应具有状态函数的特点,只与系统始终态有关,而与具体途径无关。

3. 热容 系统吸收的热与系统温度改变的变化率(与物质本性、物质的量、具体过程、温度范围有关)。

4. 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是温度的单值函数。

5. 热化学

化学反应热:只做膨胀功的封闭体系中发生化学反应后,使体系的温度回到反应前原始物质的温度,体系吸收或放出的热量。根据条件的不同,分为等容反应热和等压反应热。

盖斯定律:一个化学反应,无论是一步完成还是分几步完成,其热效应总是相同的。

标准摩尔生成焓:在标准压力 100kPa 和指定温度 T 时,由最稳定单质生成标准状态下 1mol 化合物时的焓变,称为该化合物的标准摩尔生成焓。

标准摩尔燃烧焓:在标准压力 100kPa 和指定温度 T 的标准状态下,1mol 物质完全燃烧时的等压反应热,称为该物质的标准摩尔燃烧焓。

基尔霍夫定律:描述化学反应的等压反应热与温度的关系方程,同样可用于相变化(其作用是利用已知温度下热效应求另一温度下的反应热)。

二、重难点解析

1. 弄清几个基本概念间的关系

(1)系统与环境:系统是人为定的,其与环境间可以有真实的物理界面,也可以是虚拟的界面。如研究空气中的氮气,则氮气为系统,与氮气密切联系的部分称为环境,此时的系统与环境之间的界面是虚拟的。

(2)状态性质或状态函数:描述系统宏观状态的一切物理量称为状态性质。这些物理量之间彼此联系,互为变量,互为函数,所以状态性质也称为状态函数。

(3)功和热:虽然热、功不是状态函数,都是与途径有关的量,但热的本质是通过粒子无规则运动传递的能量,而功的本质是通过粒子有规则运动传递的能量。

(4)热和温度:热为系统与环境之间因为存在温差而传递的能量,它不是系统的性质,它的大小与途径有关;温度则是系统的性质,是用来描述系统所处状态的。对于处在一定状态的系统,可以说这个系统的温度是多少,但不能说这个系统的热是多少。

(5)热力学能和焓:热力学能即内能,是系统内所有粒子除整体势能及整体动能外全部能量的总和,其改变值 ΔU 等于只做膨胀功时等容过程热效应。焓是为了处理问题方便而人为定义的一个状态函数,它没有具体的物理意义,任意过程中焓值都可以发生改变,但只有在只做膨胀功的等压过程,焓的改变值 ΔH 才等于过程的热效应。

(6)标准摩尔反应焓变 $\Delta_r H_m^\ominus$ 与标准摩尔反应热力学能变 $\Delta_r U_m^\ominus$:对同一化学反应,它们之间存在下列定量关系: $\Delta H = \Delta U + \Delta nRT$ 。

(7)标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus$ 与标准摩尔燃烧焓 $\Delta_c H_m^\ominus$:它们都是人为规定的相对值。两者选择的起始点即零点不同。标准摩尔生成焓选择在标准压力和指定温度下最稳定单质的标准摩尔生成焓值为零。标准摩尔燃烧焓选择在标准压力和指定温度下,最稳定燃烧产物的标准摩尔燃烧焓值为零。

2. 可逆过程与不可逆过程 某过程进行之后,若能使系统恢复原状的同时,环境亦能恢复原状而未留下任何永久性的变化,则原过程称为热力学可逆过程。反之为热力学不可逆过程。所以过程可逆与否取决于在系统复原时,环境中是否留下永久痕迹。

可逆过程的特征是:①系统与环境之间推动力与阻力相差无限小,过程进行得无限缓慢。过程的每一小步,系统都无限接近平衡态。②过程沿着与原来方向相反的途径进行时,系统和环境同时复原。③可逆过程中,系统能对环境做最大功(绝对值),可逆过程中做功效率最大。

$$3. \text{理想气体的任意过程} \quad \Delta U = \int C_V dT, \Delta H = \int C_p dT$$

因为理想气体的热力学能、焓仅是温度的函数。如 $H = f(T, p)$, 全微分为 $dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp$, 因 $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = 0$, 等压热容 $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = \frac{dH}{dT}$, 则理想气体的焓变 $\Delta H = \int C_p dT$

$$\text{同理,理想气体的热力学能变} \quad \Delta U = \int C_V dT$$

三、基本公式

热力学第一定律数学表达式: $\Delta U = Q + W$ 或 $dU = \delta Q + \delta W$

$$\text{膨胀功的计算式: } W_{\text{膨胀}} = - \int_{V_1}^{V_2} p_{\text{外}} dV$$

焓的定义式: $H = U + pV$

$$\text{热容定义: } C = \frac{\delta Q}{\delta T}$$

$$\text{等容热容: } C_{V,m} = \frac{\delta Q_V}{dT} = \left(\frac{\partial U_m}{\partial T}\right)_V$$

$$\text{等压热容: } C_{p,m} = \frac{\delta Q_p}{dT} = \left(\frac{\partial H_m}{\partial T}\right)_p$$

理想气体等压热容和等容热容的差值: $C_{p,m} - C_{V,m} = R$

等容热: $Q_V = \Delta U$

$$\text{物质单纯状态变化 } Q_V = \int_{T_1}^{T_2} n C_{V,m} dT$$

等压热: $Q_p = \Delta H$

$$\text{物质单纯状态变化 } Q_p = \int_{T_1}^{T_2} n C_{p,m} dT$$

理想气体热力学能与焓: $U = f(T), H = f(T)$

理想气体绝热可逆过程方程式: $pV^\gamma = \text{常数}, TV^{\gamma-1} = \text{常数}, T^\gamma p^{1-\gamma} = \text{常数}$

$$\text{由 } \Delta_f H_m^\ominus \text{ 求 } \Delta_r H_m^\ominus(298\text{K}): \Delta_r H_m^\ominus(298\text{K}) = \sum_{B\nu B} \Delta_f H_m^\ominus(B)$$

$$\text{由 } \Delta_c H_m^\ominus \text{ 求 } \Delta_r H_m^\ominus(298\text{K}): \Delta_r H_m^\ominus(298\text{K}) = - \sum_{B\nu B} \Delta_c H_m^\ominus(B)$$

$$\text{基尔霍夫定律: } \Delta_r H(T_2) = \Delta_r H(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT$$

四、习题解析

1. 设有一电炉丝,浸于绝热箱内水中,以未通电为始态,通电指定时间为终态,如按下列情况作为系统,问 ΔU 、 Q 和 W 之值为正、为负还是为零? (1)以电炉丝为系统;

(2)以电炉丝和水为系统;(3)以电炉丝、水、电源和一切有影响的部分为系统。

解:(1)此时水、电源等为环境,通电一段时间后达到平衡后,电炉丝将从电源(环境)得到的电能转化为热能,又有部分传递给水(环境), $Q < 0$ 而本身状态改变,温度升高,故 $\Delta U > 0$;从环境得到电功,故 $W > 0$ 。

(2)此时电源环境,故为一绝热过程,即 $Q = 0$;系统从环境得到电功,故 $W > 0$ 。根据热力学第一定律可知: $\Delta U = Q + W$,所以 $\Delta U = W > 0$ 。

(3)这是一个隔离系统,故 $\Delta U = Q = -W = 0$ 。

2. 试证明 1mol 理想气体在等压下升温 1K 时,气体与环境交换的功在数值上等于摩尔气体常数 R 。

证明:定外压下所做的功为: $W = -p_e \Delta V$

对理想气体,有: $W = -p_e \Delta V = -nR\Delta T$

故 1mol 理想气体在等压下升高 1K 时所做的功为: $W = -nR\Delta T = -R$

即 1mol 理想气体在等压下升温 1K 时,气体与环境交换的功在数值上等于摩尔气体常数 R 。

3. 系统状态变化有下列各过程,试述各过程的 W 、 Q 、 ΔU 和 ΔH 为正、为负还是为零? (1)理想气体绝热、反抗恒外压膨胀;(2)理想气体等温、反抗恒外压膨胀;(3)理想气体绝热自由膨胀;(4)在等温等压下,一液体在沸点时可逆地完全转化为蒸汽;(5)在 298K 时,使密闭箱内的 H_2 和 O_2 发生反应,生成水,并且系统温度回到 298K。

解:(1)系统对外做功 $W < 0$,绝热过程 $Q = 0$,所以 $\Delta U < 0$, $\Delta H < 0$;

(2)系统对外做功 $W < 0$,系统吸热 $Q > 0$,理想气体等温过程 $\Delta U = 0$, $\Delta H = 0$;

(3)自由膨胀 $W = 0$,绝热过程 $Q = 0$,所以 $\Delta U = 0$, $\Delta H = 0$;

(4)液体转化为气体是膨胀过程 $W < 0$,此过程吸热 $Q > 0$,所以 $\Delta U > 0$, $\Delta H > 0$;

(5)等容过程 $W = 0$,放热反应 $Q < 0$,所以 $\Delta U < 0$, $\Delta H < 0$ 。

4. (1)如果一系统从环境中接受了 160kJ 的功,热力学能增加了 200kJ,则系统将吸收或者放出多少热量?

(2)如果某系统在膨胀过程中对环境做了 100kJ 的功,同时系统吸收了 260kJ 的热,则系统热力学能变化为多少?

解:(1)由题意: $W = 160\text{kJ}$, $\Delta U = 200\text{kJ}$

由热力学第一定律: $\Delta U = Q + W$

$$Q = \Delta U - W = 200 - 160 = 40\text{kJ}$$

(2)由题意: $W = -100\text{kJ}$, $Q = 260\text{kJ}$

$$\Delta U = Q + W = 260 - 100 = 160\text{kJ}$$

5. 可视为理想气体的 1mol He, 由压力 200kPa、温度 273K 变为压力 100kPa、温度 323K, 经历以下甲、乙两种途径: 甲: (1)等压加热; (2)等温可逆膨胀; 乙: (3)等温可逆膨胀; (4)等压加热。分别求(1)、(2)、(3)、(4)各分过程及甲乙两种途径的 W 、 Q 、 ΔU 和 ΔH 。计算结果说明什么问题?

解:(1)等压加热

$$W_1 = -p_e \Delta V = -nR\Delta T = -8.314 \times (323 - 273) = -416\text{J}$$

$$Q_1 = nC_{p,m}\Delta T = \frac{5}{2}R \cdot (323 - 273) = 1039.5 \text{ J}$$

$$\Delta U = Q + W = 1039.5 - 416 = 623.5 \text{ J}$$

$$\Delta H = Q_1 = 1039.5 \text{ J}$$

(2) 等温可逆膨胀

$$W_2 = -Q_2 = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = -nRT \ln \frac{p_1}{p_2} = -8.314 \times 323 \ln \frac{200}{100} = -1861.7 \text{ J}$$

$$\Delta U = \Delta H = 0$$

(3) 等温可逆膨胀

$$W_3 = -Q_3 = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = -nRT \ln \frac{p_1}{p_2} = -8.314 \times 273 \ln \frac{200}{100} = -1573.5 \text{ J}$$

$$\Delta U = \Delta H = 0$$

(4) 等压加热

$$W_4 = -p_e \Delta V = -nR\Delta T = -8.314 \times (323 - 273) = -416 \text{ J}$$

$$Q_4 = nC_{p,m}\Delta T = \frac{5}{2}R \cdot (323 - 273) = 1039.5 \text{ J}$$

$$\Delta U = Q + W = 1039.5 - 416 = 623.5 \text{ J}$$

$$\Delta H = Q_4 = 1039.5 \text{ J}$$

故, 甲: $Q_{\text{总}} = 1039.5 + 1861.7 = 2901.2 \text{ J}$

$$W_{\text{总}} = -416 - 1861.7 = -2277.7 \text{ J}$$

$$\Delta H = 1039.5 + 0 = 1039.5 \text{ J}$$

$$\Delta U = 623.5 + 0 = 623.5 \text{ J}$$

乙: $Q_{\text{总}} = 1573.5 + 1039.5 = 2613 \text{ J}$

$$W_{\text{总}} = -416 - 1573.5 = -1989.5 \text{ J}$$

$$\Delta H = 0 + 1039.5 = 1039.5 \text{ J}$$

$$\Delta U = 0 + 623.5 = 623.5 \text{ J}$$

甲乙两种途径的 ΔU 和 ΔH 相同, 说明 U 、 H 是状态函数, ΔU 、 ΔH 只取决于始、终态。| $W_{\text{甲}}$ | > | $W_{\text{乙}}$ |, $Q_{\text{甲}}$ > $Q_{\text{乙}}$, 说明 Q 、 W 与途径有关。

6. 已知水和冰的密度分别为 $1000 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $920 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, 现有 1 mol 的水发生如下变化(假设密度与温度无关): (1) 在 100°C 和标准压力下蒸发为水蒸气(假设水蒸气为理想气体); (2) 在 0°C 和标准压力下凝结为冰。试求上述两过程系统所做的膨胀功。

解: (1) 该过程为等温等压可逆过程, 有:

$$\begin{aligned} W_1 &= -p\Delta V = -p(V_g - V_l) \approx -pV_g = -p \frac{nRT}{p} = nRT \\ &= -8.314 \times (273 + 100) \\ &= -3101 \text{ J} \end{aligned}$$

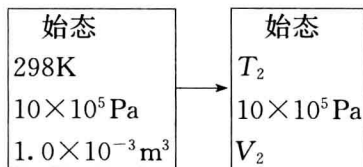
(2) 该过程为等温等压可逆过程, 故有:

$$W_2 = -p\Delta V = -p(V_s - V_l) = -100 \times 10^3 \times 18 \times 10^{-3} \times \left(\frac{1}{920} - \frac{1}{1000} \right) = -0.16 \text{ J}$$

7. 在温度 298 K , 压力 $10 \times 10^5 \text{ Pa}$ 下的 $1.0 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ N}_2$, 经绝热可逆膨胀到最终压力

为 $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ 。(1)最终体积和最终温度是多少?(2)计算此时气体对外所做的功(已知氮气的 $\gamma=1.40$)。

解:始、终态为



$$(1) \text{ 根据 } p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma, V_2 = (p_1/p_2)^{\frac{1}{\gamma}} \cdot V_1 = 5.18 \times 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$n = \frac{p_1 V_1}{RT} = \frac{10 \times 10^5 \times 10^{-3}}{8.314 \times 298} = 0.404 \text{ mol}$$

$$T_2 = \frac{p_2 V_2}{nR} = \frac{1 \times 10^5 \times 5.18 \times 10^{-3}}{8.314 \times 0.404} = 154 \text{ K}$$

$$(2) W = \frac{1}{\gamma-1} (p_2 V_2 - p_1 V_1) = \frac{1}{1.4-1} (10^5 \times 5.18 \times 10^{-3} - 10 \times 10^5 \times 10^{-3})$$

$$= -1205 \text{ J}$$

8. 已知水的汽化热为 $2259 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ 。现将 115 V 、 5 A 的电流通过浸在 100°C 、装在绝热筒里的水中的电加热器,电流通了 1 小时。试计算:(1)有多少水变成水蒸气?(2)将做多少功?(3)以水和蒸汽为系统,求 ΔU 。

解:(1)通电 1 小时水吸收的热量为:

$$Q = E I t = 5 \times 115 \times 60 \times 60 = 2.07 \times 10^6 \text{ J}$$

则变为水蒸气的质量为: $2.07 \times 10^6 / 2259 = 916 \text{ g}$

$$(2) W = -p \Delta V = -p(V_g - V_l) \approx -p V_g = -nRT$$

$$= -\frac{916}{18} \times 8.314 \times 373 = -1.58 \times 10^5 \text{ J}$$

(3)由热力学第一定律得

$$\Delta U = Q + W = 2.07 \times 10^6 - 1.58 \times 10^5 = 1.91 \times 10^6 \text{ J}$$

9. 查表知氢的 $C_{p,m} = (26.88 + 4.347 \times 10^{-3} T - 0.3265 \times 10^{-6} T^2) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, 求 1000 K 时的 $C_{p,m}$ 值;等压下 1 mol 氢的温度从 300 K 升到 1000 K 时需要多少热? 等容下,需要多少热量? 求在这个温度范围内氢的平均等压摩尔热容。

解:(1) $C_{p,m} = 26.88 + 4.347 \times 10^{-3} \times 1000 - 0.3265 \times 10^{-6} \times 1000^2 = 30.9 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$(2) \Delta H = Q_p$$

$$= 26.88(1000-300) + \frac{4.347 \times 10^{-3}}{2} (1000^2 - 300^2) - \frac{0.3265 \times 10^{-6}}{3} (1000^3 - 300^3)$$

$$= 20688 \text{ J}$$

$$(3) Q_v = Q_p - R \Delta T = 20688 - 8.314(1000-300) = 14868.2 \text{ J}$$

$$(4) \bar{C}_{p,m} = \frac{20688}{1000-300} = 29.55 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

10. (1) 0.020 kg 液体乙醇在压力 100 kPa 、温度为 351.4 K (乙醇沸点)下蒸发为气体。已知蒸发热为 $858 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$, 每 0.001 kg 蒸气的体积为 $6.07 \times 10^{-4} \text{ m}^3$ 。试求此过程的 ΔU 、 ΔH 、 Q 和 W (计算时可忽略液体的体积)。

(2)若将温度 351.4K、压力 100kPa 下 0.020kg 的液体乙醇突然移放到等温 351.4K 的真空容器中,乙醇立即蒸发并充满整个容器,最后使气体的压力为 100kPa,温度为 351.4K。求此过程的 ΔU 、 ΔH 、 Q 和 W 。

解:(1)已知乙醇的蒸发热为 $858 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$

$$\text{根据 } W = -p\Delta V \approx -pV_g = -10^5 \times 6.07 \times 10^{-4} \times \frac{0.02}{0.001} = -1.214 \text{ kJ}$$

$$\Delta H = Q_p = 0.02 \times 858 \times 10^3 = 17.16 \text{ kJ}$$

$$\Delta U = Q + W = 17.16 - 1.214 = 15.95 \text{ kJ}$$

$$(2) W = -p\Delta V = 0$$

$$\Delta H = 0.02 \times 858 \times 10^3 = 17.16 \text{ kJ}$$

$$\Delta U = Q_v = 15.95 \text{ kJ}$$

11. 葡萄糖发酵反应为: $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{s}) \rightarrow 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l}) + 2\text{CO}_2(\text{g})$ 。已知葡萄糖在 100kPa、298K 下产生 -67.8 kJ 的等压反应热,试求该反应的热力学能变化 ΔU 为多少?

解: $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{s}) \rightarrow 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l}) + 2\text{CO}_2(\text{g})$

由于该反应的 $\Delta n = 2$, 又知 $\Delta H = Q_p = -67.8 \text{ kJ}$, 故:

$$\Delta_r U_m = \Delta_r H_m - (\Delta n)RT = -67.8 + 2 \times 8.314 \times 298 \times 10^{-3} = -62.84 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

12. 今有 1mol 单原子理想气体, 体积为 $22.41 \times 10^{-3} \text{ m}^3$, 温度为 273.1K。

(1)在等压 $p_e = 100 \text{ kPa}$ 下使气体冷却到体积为 $2.241 \times 10^{-3} \text{ m}^3$; (2)再在等容下加热使气体温度回到原来温度 273.1K, 已知气体的 $C_{v,m} = \frac{3}{2}R$, $C_{p,m} = \frac{5}{2}R$, 求这两过程的 ΔU 、 ΔH 、 Q 和 W 。

解:(1) $W = -p_e \Delta V = -100\,000(2.241 \times 10^{-3} - 22.41 \times 10^{-3}) = 2043.6 \text{ J}$

$$T_2 = \frac{p_2 V_2}{nR} = \frac{100\,000 \times 2.241 \times 10^{-3}}{1 \times 8.314} = 27.31 \text{ K}$$

$$\Delta H = Q_p = \frac{5}{2}R(T_2 - T_1) = \frac{5}{2} \times 8.314 \times (27.31 - 273.1) = -5108.7 \text{ J}$$

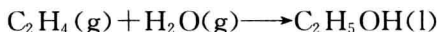
$$\Delta U = Q_p + W = -5108.7 + 2043.6 = -3065.1 \text{ J}$$

$$(2) W = -p\Delta V = 0$$

$$\Delta U = Q_v = \frac{3}{2}R(T_2 - T_1) = \frac{3}{2} \times 8.314 \times (273.1 - 27.31) = 3065.2 \text{ J}$$

$$\Delta H = \frac{5}{2}R(T_2 - T_1) = \frac{5}{2} \times 8.314 \times (273.1 - 27.31) = 5108.7 \text{ J}$$

13. 下列反应的热力学数据如下:



$$\Delta_f H_m^\ominus(298\text{K})/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad 52.3 \quad -241.84 \quad -277.7$$

$$C_{p,m}/\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \quad 43.56 \quad 33.56 \quad 111.5$$

(1)计算在 298K 时生成 1mol 乙醇反应的焓变 ΔH_m^\ominus ;

(2)计算上面反应在初态(反应物)为 288K, 终态(产物)为 373K 时反应的焓变 ΔH_m 。

解:(1) $\Delta_r H_m^\ominus = \sum_B \nu_B \Delta_f H_m^\ominus(\text{B})$

$$\Delta_r H_m^\ominus = -277.7 - (53.3 - 241.84) = -88.16 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(2) 288K 反应物 $\xrightarrow{\Delta H_m}$ 产物 373K

等压升温 $\downarrow \Delta H_1$ $\uparrow \Delta H_2$ 等压升温

298K 反应物 $\xrightarrow{\Delta H_{298K}}$ 产物 298K

$$\Delta H_m = \Delta H_1 + \Delta H_{298} + \Delta H_2$$

$$\Delta H_1 = \int_{288}^{298} nC_{p,m} dT = (43.56 + 33.56) \times (298 - 288) = 0.7712 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{298} = -88.16 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_2 = \int_{298}^{373} nC_{p,m} dT = 111.5 \times (373 - 298) = 8.3625 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_m = \Delta H_1 + \Delta H_{298} + \Delta H_2 = 0.7712 - 88.16 + 8.3625 = -79.03 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

14. 在室温(298K)人静坐时,吃 0.25kg 干乳酪可产生约 4000kJ 的热量,若不涉及体内其他能量,为维持体温不变,将此热量通过汗液蒸发排出体外,需要多少千克水?(已知在室温、等压下水的蒸发热 $\Delta_{vap} H_m^\ominus = 44.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。提示: $n\Delta_{vap} H = Q$)。

解: 设需要水的质量为 M , 因 $n\Delta_{vap} H_m = Q$, 则 $\frac{M}{0.01802} \times 44 = 4000$

解得 $M = 1.64 \text{ kg}$

15. 试证明: (1) $\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_V = C_V + V\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$; (2) $\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_V = C_p + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$

证明: (1) 由 $H = U + pV$, 微分得, $dH = dU + pdV + Vdp$

等容条件下 $dV = 0$, 则 $dH = dU + Vdp$

将上式 H 对 T 求偏导:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + V\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = C_V + V\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

(2) 设 $H = f(T, p)$, 微分得

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

等容条件下将上式两边同除以 dT 得:

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

即 $\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V + C_p$

16. 1mol 理想气体, $C_{V,m} = \frac{3}{2}R$, 经过下列三个可逆过程恢复到原态:

(1) 由 A($T_1, 20 \text{ kPa}, 1.0 \times 10^{-2} \text{ m}^3$) 等温压缩到 B($T_1, p_2, 1.0 \times 10^{-3} \text{ m}^3$);

(2) 由 B 等压膨胀 C($T_2, p_2, 1.0 \times 10^{-2} \text{ m}^3$);

(3) 由 C 等容冷却, 使系统恢复到原来始态 A($T_1, 20 \text{ kPa}, 1.0 \times 10^{-2} \text{ m}^3$)。

试回答下列问题: (1) 计算 T_1 和 T_2 ; (2) 计算等温、等压、等容和循环等可逆过程的 Q, W 和 ΔU 。

解: (1) 等温下 A($20 \text{ kPa}, 1.0 \times 10^{-2} \text{ m}^3, T_1$) \rightarrow B($p_2, 1.0 \times 10^{-3} \text{ m}^3, T_1$)

$$T_1 = \frac{p_1 V_1}{nR} = \frac{20 \ 000 \times 0.01}{1 \times 8.314} = 24.06 \text{ K}$$

$$Q = -W = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = 8.314 \times 24.06 \ln \frac{0.001}{0.01} = -460.6 \text{ J}$$

$$\Delta U = 0$$

(2) 等压下 $B(T_1, p_2, 1.0 \times 10^{-3} \text{ m}^3) \rightarrow C(T_2, p_2, 1.0 \times 10^{-2} \text{ m}^3)$

$$p_2 = \frac{nRT}{V_2} = \frac{8.314 \times 24.06}{0.001} = 200 \text{ kPa}$$

$$T_2 = \frac{p_2 V_2}{nR} = \frac{200 \times 0.01}{1 \times 8.314} = 240.6 \text{ K}$$

$$W = -p_2 \Delta V = -1800 \text{ J}$$

$$\Delta U = nC_{v,m} \Delta T = \frac{3}{2} R \cdot (240.6 - 24.06) = 2700.5 \text{ J}$$

$$Q_p = nC_{p,m} \Delta T = \frac{5}{2} R \cdot (240.6 - 24.06) = 4500.8 \text{ J}$$

(3) 等容下 $C(T_2, p_2, 1.0 \times 10^{-2} \text{ m}^3) \rightarrow A(T_1, 20 \text{ kPa}, 1.0 \times 10^{-2} \text{ m}^3)$

$$W = 0$$

$$\Delta U = Q = nC_{v,m} \Delta T = -\frac{3}{2} R \cdot (240.6 - 24.06) = -2700.5 \text{ J}$$

(4) 循环过程, $\Delta U = 0, Q = -W = -(460.6 - 1800) = 1339.4 \text{ J}$

17. 在 298K 和压力 100kPa 下, 测定葡萄糖和麦芽糖的燃烧热 $\Delta_c H_m^\ominus$ 为 $-2816 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $-5648 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。问在此条件下, 0.018 kg 葡萄糖转化为麦芽糖反应的 $2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{s}) \rightarrow \text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 的焓变是多少?

$$\text{解: } \Delta_r H_m^\ominus = - \sum_B \nu_B \Delta_c H_m^\ominus(\text{B}) = 2 \times (-2816) - (-5648) = 16 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{298}^\ominus = 16 \times \frac{18}{180 \times 2} = 0.8 \text{ kJ}$$

18. 人体内产生的尿素是一系列酶催化反应的结果, 可用下列反应式来表示(设为 25°C): $2\text{NH}_3(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) \xrightarrow{\text{酶}} \text{NH}_2\text{CONH}_2(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 。计算此反应的 $\Delta_r U_m$ 和 $\Delta_r H_m$ 。(已知尿素的 $\Delta_f H_m^\ominus = -333.51 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)

解: 查表各个化合物的生成焓如下:

$$\Delta_f H_m^\ominus(\text{l}, \text{H}_2\text{O}) = -285.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H_m^\ominus(\text{g}, \text{NH}_3) = -46.11 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H_m^\ominus(\text{g}, \text{CO}_2) = -393.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \text{则 } \Delta_r H_m &= \sum_B \nu_B \Delta_f H_m^\ominus(\text{B}) = (-333.51) + (-285.8) - 2(-46.11) - (-393.5) \\ &= -133.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\Delta_r U_m = \Delta_r H_m - (\Delta n)RT = -133.6 + 3 \times 8.314 \times 298 \times 10^{-3} = -126.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

19. 在 25°C 时, 液态水的生成热为 $-285.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。已知在 $25 \sim 100^\circ\text{C}$ 的温度区间内, H_2 、 O_2 和 H_2O 的平均等压摩尔热容分别为 $28.82 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $29.36 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $75.31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, 试计算在 100°C 时液体水的生成热。

解: 根据题意可知生成水的反应为 $\text{H}_2(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$, 则

$$\Delta C_p = \sum_B \nu_B C_p(\text{B}) = C_p(\text{l}, \text{H}_2\text{O}) - C_p(\text{g}, \text{H}_2) - \frac{1}{2} C_p(\text{g}, \text{O}_2)$$