



卫生部“十一五”规划教材

全国高等医药教材建设研究会规划教材

全国高等学校配套教材·供临床药学专业用

基础化学 学习指导与习题集

主 编 徐春祥 刘有训



人民卫生出版社

卫生部“十一五”规划教材
全国高等医药教材建设研究会规划教材
全国高等学校配套教材
供临床药学专业用

基础化学 学习指导与习题集

主 编 徐春祥 刘有训

编 者 (以姓氏笔画为序)

王 蓓 (首都医科大学燕京医学院)	陈 彪 (北京大学化学学院)
王蕴鹏 (哈尔滨医科大学)	陈 敏 (江苏大学化学化工学院)
卢继新 (天津医科大学)	陈治宇 (承德医学院)
刘亚琴 (齐齐哈尔医学院)	周明达 (中南大学化学化工学院)
刘有训 (大连医科大学)	苑星海 (嘉应学院化学系)
刘利平 (内蒙古医学院)	范 琦 (重庆医科大学)
孙勤枢 (济宁医学院)	宣贵达 (浙江大学城市学院)
刘毅敏 (第三军医大学)	赵福岐 (泰山医学院)
张爱平 (山西医科大学)	高 静 (牡丹江医学院)
张琼梅 (海南师范大学化学学院)	徐春祥 (哈尔滨医科大学)
李 珊 (青岛大学医学院)	徐黔江 (贵阳医学院)
李武宏 (第二军医大学)	顾志红 (安徽医科大学)
李星全 (哈尔滨医科大学)	章小丽 (昆明医学院)
李栢林 (中国医科大学)	黄丽英 (福建医科大学)
李铁福 (沈阳药科大学)	彭新君 (湖南中医药大学)
李雪华 (广西医科大学)	慕 慧 (西安交通大学理学院)
陆家政 (广东药学院)	

人 民 卫 生 出 版 社

图书在版编目(CIP)数据

基础化学学习指导与习题集/徐春祥等主编. —北京:
人民卫生出版社, 2008. 5
ISBN 978-7-117-10038-0

I. 基… II. 徐… III. 化学—高等学校—教学参考资料
IV. O6

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2008) 第 037859 号

基础化学学习指导与习题集

主 编: 徐春祥 刘有训
出版发行: 人民卫生出版社 (中继线 010-67616688)
地 址: 北京市丰台区方庄芳群园 3 区 3 号楼
邮 编: 100078
网 址: <http://www.pmph.com>
E - mail: pmph@pmph.com
购书热线: 010-67605754 010-65264830
印 刷: 北京市燕鑫印刷有限公司
经 销: 新华书店
开 本: 787×1092 1/16 印张: 19.5
字 数: 449 千字
版 次: 2008 年 5 月第 1 版 2008 年 5 月第 1 版第 1 次印刷
标准书号: ISBN 978-7-117-10038-0/R·10039
定 价: 28.00 元

版权所有, 侵权必究, 打击盗版举报电话: 010-87613394

(凡属印装质量问题请与本社销售部联系退换)

前 言

《基础化学学习指导与习题集》是卫生部“十一五”规划教材《基础化学》(供临床药学专业用)(徐春祥主编)的配套教学参考书,全书的编排顺序与《基础化学》教材相同。为了便于学生学习,本书将《基础化学》一书中的全部习题进行了解答,可供学生学习《基础化学》时参考。为了方便教师考试出题和学生考试复习,本书还精心编写了三套无机化学水平测试题、三套物理化学水平测试题和三套分析化学水平测试题。所有水平测试题均给出参考答案,可供学生复习时参考。

全书采用中华人民共和国国家标准 GB 3100~3102—93《量和单位》所规定的量的符号和单位。书中的化学名词采用全国自然科学名词审定委员会公布的《化学名词》(科学出版社,1991年第一版)所推荐的名称;无机化合物和配位化合物的命名及化学式的书写执行中国化学会1980年颁布的《化学命名原则》(科学出版社,1984年第一版)。

《基础化学学习指导与习题集》由徐春祥、刘有训主编。参加本书编写的有内蒙古医学院刘利平(第一章)、牡丹江医学院高静(第二章)、承德医学院陈治宇(第三章)、泰山医学院赵福岐(第四章)、第二军医大学李武宏(第五章)、贵阳医学院徐黔江(第六章)、嘉应学院苑星海(第七章)、哈尔滨医科大学张乐华(第八章)、安徽医科大学顾志红(第九章)、山西医科大学张爱平(第十章)、中国医科大学李栢林(第十一章)、广西医科大学李雪华(第十二章)、北华大学陈彪(第十三章)、齐齐哈尔医学院刘亚琴(第十四章)、沈阳药科大学李铁福(第十五章)、浙江大学宣贵达(第十六章)、福建医科大学黄丽英(第十七章)、青岛大学李珊(第十八章)、江苏大学陈敏(第十九章)、广东药学院陆家政(第二十章)、哈尔滨医科大学朱玲(第二十一章)、昆明医学院章小丽(第二十二章)、中南大学周明达(第二十三章)、湖南中医药大学彭新君(第二十四章)、大连医科大学刘有训(第二十五章)、重庆医科大学范琦(第二十六章)、天津医科大学卢继新(第二十七章)、济宁医学院孙勤枢(第二十八章)、哈尔滨医科大学徐春祥[无机化学水平测试题(一)、物理化学水平测试题(一)、物理化学水平测试题(二)]、第三军医大学刘毅敏[无机化学水平测试题(二)]、首都医科大学燕京医学院王蓓[无机化学水平测试题(三)]、哈尔滨医科大学王蕴鹏[物理化学水平测试题(三)]、海南师范大学张琼梅[分析化学水平测试题(一)]、西安交通大学慕慧[分析化学水平测试题(二)]、哈尔滨医科大学李星全[分析化学水平测试题(三)]。

由于编者水平有限,且本书的习题数量较大,因此书中错误和不当之处在所难免,恳请使用本书的教师、同学们批评指正。

编 者

2007年12月10日

目 录

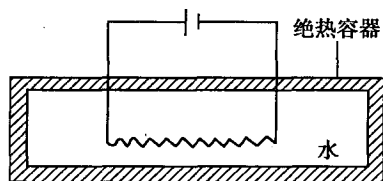
第一章 热力学第一定律	1
第二章 热力学第二定律	12
第三章 多组分系统热力学	20
第四章 化学平衡	27
第五章 相平衡	36
第六章 化学动力学	43
第七章 表面现象与胶体分散系统	55
第八章 酸碱解离平衡	64
第九章 沉淀-溶解平衡	75
第十章 电解质溶液	84
第十一章 氧化还原与电化学基础	94
第十二章 原子的结构和性质	107
第十三章 离子键和离子晶体	114
第十四章 分子结构	120
第十五章 配位化合物	126
第十六章 定量分析化学概论	137
第十七章 滴定分析法	143
第十八章 s 区元素	157
第十九章 p 区元素	162
第二十章 d 区元素	175
第二十一章 ds 区元素	185
第二十二章 紫外-可见吸收光谱法	192
第二十三章 分子荧光分析法	198
第二十四章 红外吸收光谱法	201
第二十五章 原子吸收光谱法	204
第二十六章 电势分析法	206
第二十七章 色谱分析法	208
第二十八章 核磁共振波谱和质谱分析法	214

无机化学水平测试题 (一)	217
无机化学水平测试题 (二)	226
无机化学水平测试题 (三)	235
物理化学水平测试题 (一)	246
物理化学水平测试题 (二)	258
物理化学水平测试题 (三)	270
分析化学水平测试题 (一)	279
分析化学水平测试题 (二)	289
分析化学水平测试题 (三)	296

第一章 热力学第一定律

1. 将一电炉丝浸在水中, 接上电源, 通以电流, 假定通电后电阻丝和水的温度皆升高。如果按下列几种情况作为系统, 试问 ΔU 、 Q 和 W 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、电源及其他一切有影响的部分为系统。

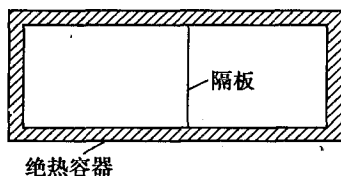


答: (1) 以电炉丝为系统。当电源提供的电流通过电炉丝时产生热, 而电炉丝又浸在水中, 产生的热就传递给水。在这个过程中, 环境(电源)对系统做了电功, 故 $W > 0$; 而系统向环境(水)放出了热, 故 $Q < 0$; 由于通电后电阻丝的温度升高, 因此 $\Delta U > 0$ 。

(2) 以电炉丝和水为系统。系统从环境(电源)得到电功, 故 $W > 0$; 系统与环境之间没有热交换, 故 $Q = 0$, 因此 $\Delta U > 0$ 。

(3) 以电炉丝、水、电源及一切有影响的部分为系统。此系统为隔离系统, 因此 $Q = 0$, $W = 0$, $\Delta U = 0$ 。

2. 设有一装置如下图所示:



(1) 若左方小室内为空气, 右方小室内为真空, 将隔板抽去以后, 以空气为系统, ΔU 、 Q 和 W 为正? 为负? 还是为零?

(2) 若右方小室中也有空气, 不过压力较左方小, 将隔板抽去以后, 以空气为系统,

ΔU 、 Q 和 W 为正? 为负? 还是为零?

答: (1) 以空气为系统。系统绝热向真空膨胀, $Q = 0, W = 0, \Delta U = 0$ 。

(2) 以所有空气为系统。此系统为隔离系统, $Q = 0, W = 0, \Delta U = 0$ 。

3. 某封闭系统由某一指定的始态变化到某一指定的终态, 在 Q 、 W 、 $Q + W$ 和 ΔU 中哪些量确定? 哪些量不能确定?

答: 热和功不是状态函数, 它们与实现过程的途径有关, 因此当始态和终态确定时, Q 和 W 不能确定。热力学能是状态函数, 其改变量只取决于系统的始态和终态, 与实现过程的途径无关, 因此当始态和终态确定时, ΔU 有确定值。对于封闭系统, $\Delta U = Q + W$, 因此当始态和终态确定时, $Q + W$ 也有确定值。

4. 焓变的物理意义是什么? 是否只有等压过程才有焓变?

答: 对于定压不做非体积功的封闭系统:

$$\Delta H = Q_p$$

因此封闭系统的焓变在数值上等于定压不做非体积功过程的热。由于焓是状态函数, 系统的状态确定了, 系统就有确定的焓。只要是系统的状态改变了, 不管是通过什么途径实现的, 都会有焓变。只不过在定压不做非体积功的过程中 $\Delta H = Q_p$, 而对于其他过程 $\Delta H \neq Q_p$ 。

5. 一个绝热气缸带有一个理想的(无摩擦、无质量的)绝热活塞, 其中含有理想气体, 内壁绕有电炉丝。当通电时, 气体慢慢地膨胀, 因为是一定压过程, $Q_p = \Delta H$; 又是绝热系统, $Q_p = 0$, 所以 $\Delta H = 0$ 。这个结论对不对? 为什么?

答: 结论不正确。该过程是一个定压非体积功不等于零的过程, 因此 $\Delta H \neq Q_p$ 。对于该过程:

$$\Delta H = Q + W' = W'$$

由于环境对系统做电功, 故 $W' > 0$, 因此 $\Delta H > 0$ 。

6. 在教室中有 100 人在上课, 每个人平均每分钟向教室内散发出 7.0 kJ 的热, 若以人为系统, 试计算在上课的 100 min 内系统的热力学能改变。若以人和教室内的空气、桌椅等一切物质为系统, 系统的热力学能改变又是多少?

解: 如果以人为系统:

$$Q = 100 \times 100 \times (-7.0) = -70\,000 \text{ (kJ)}$$

$$W = 0$$

$$\Delta U = Q + W = -70\,000 \text{ (kJ)}$$

如果以人和教室内的空气、桌椅等一切物质为系统, 则为隔离系统, 故 $\Delta U = 0$ 。

7. 一系统由状态 A 到状态 B, 沿途径 I 放热 100 J, 环境对系统做功 50 J。试计算:

(1) 系统由状态 A 沿途径 II 到状态 B, 对环境做功 80 J, 则 Q 为多少?

(2) 系统由状态 A 沿途径 III 到状态 B, 吸热 40 J, 则 W 为多少?

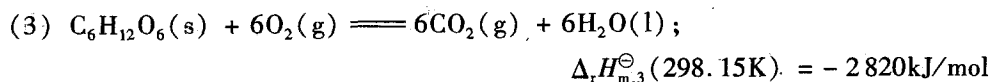
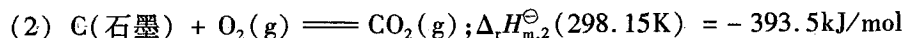
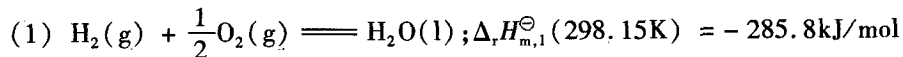
解: 系统由状态 A 到状态 B 时的热力学能变化为:

$$\Delta U = Q_I + W_I = -100 + 50 = -50 \text{ (J)}$$

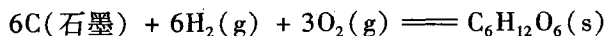
$$(1) Q_{II} = \Delta U - W_{II} = -50 - (-80) = 30 \text{ (J)}$$

$$(2) W_{III} = \Delta U - Q_{III} = -50 - 40 = -90 \text{ (J)}$$

8. 已知下列反应:

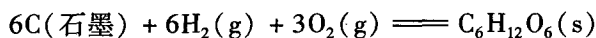


试利用赫斯定律计算反应:



在 298.15K 时的标准摩尔焓变。

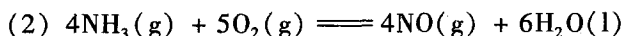
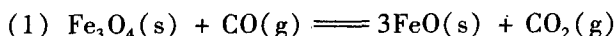
解: $6 \times (1)$ 式 + $6 \times (2)$ 式 - (3) 式得:



上述反应在 298.15K 时的标准摩尔焓变为:

$$\begin{aligned} \Delta_r H_{\text{m}}^\ominus &= 6\Delta_r H_{\text{m},1}^\ominus + 6\Delta_r H_{\text{m},2}^\ominus - \Delta_r H_{\text{m},3}^\ominus \\ &= 6 \times (-285.8) + 6 \times (-393.5) - (-2820) \\ &= -1255.8(\text{kJ/mol}) \end{aligned}$$

9. 利用 298.15K 时有关物质的标准摩尔生成焓, 计算下列反应在 298.15K 时的标准摩尔焓变。



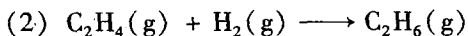
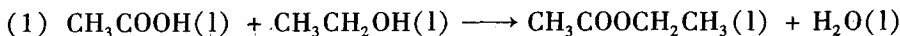
解: (1) 298.15K 时反应的标准摩尔焓变为:

$$\begin{aligned} \Delta_r H_{\text{m}}^\ominus &= 3\Delta_f H_{\text{m}}^\ominus(\text{FeO}, \text{s}) + \Delta_f H_{\text{m}}^\ominus(\text{CO}_2, \text{g}) - \Delta_f H_{\text{m}}^\ominus(\text{Fe}_3\text{O}_4, \text{s}) - \Delta_f H_{\text{m}}^\ominus(\text{CO}, \text{g}) \\ &= 3 \times (-2720) + (-393.51) - (-1118.4) - (-110.53) \\ &= -7324.6(\text{kJ/mol}) \end{aligned}$$

(2) 298.15K 时反应的标准摩尔焓变为:

$$\begin{aligned} \Delta_r H_{\text{m}}^\ominus &= 4\Delta_f H_{\text{m}}^\ominus(\text{NO}, \text{g}) + 6\Delta_f H_{\text{m}}^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - 4\Delta_f H_{\text{m}}^\ominus(\text{NH}_3, \text{g}) - 5\Delta_f H_{\text{m}}^\ominus(\text{O}_2, \text{g}) \\ &= 4 \times 90.25 + 6 \times (-285.83) - 4 \times (-46.11) - 5 \times 0 \\ &= -1169.54(\text{kJ/mol}) \end{aligned}$$

10. 利用 298.15K 时有关物质的标准摩尔燃烧焓, 计算下列反应在 298.15K 时的标准摩尔焓变。



解: (1) 298.15K 时反应的标准摩尔焓变为:

$$\begin{aligned} \Delta_r H_{\text{m}}^\ominus &= \Delta_c H_{\text{m}}^\ominus(\text{CH}_3\text{COOH}, \text{l}) + \Delta_c H_{\text{m}}^\ominus(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}, \text{l}) \\ &\quad - \Delta_c H_{\text{m}}^\ominus(\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3, \text{l}) - \Delta_c H_{\text{m}}^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) \\ &= -874.2 + (-1366.82) - (-2254.2) - 0 \\ &= 13.2(\text{kJ/mol}) \end{aligned}$$

(2) 298.15K 时反应的标准摩尔焓变为:

$$\Delta_r H_{\text{m}}^\ominus = \Delta_c H_{\text{m}}^\ominus(\text{C}_2\text{H}_4, \text{g}) + \Delta_c H_{\text{m}}^\ominus(\text{H}_2, \text{g}) - \Delta_c H_{\text{m}}^\ominus(\text{C}_2\text{H}_6, \text{g})$$

$$\begin{aligned}
 &= -1410.94 + (-285.83) - (-1559.83) \\
 &= -136.94 \text{ (kJ/mol)}
 \end{aligned}$$

11. 当仓鼠从冬眠状态苏醒时,它的体温可升高30K。假定仓鼠体温升高所需的热全部来自其体内脂肪酸($M = 284\text{g/mol}$)的氧化作用,仓鼠组织的热容是 $3.30\text{J}/(\text{K}\cdot\text{g})$ 。已知脂肪酸的摩尔燃烧焓为 -11381kJ/mol ,试计算1只体重为100g的仓鼠从冬眠状态苏醒过来所需氧化的脂肪酸的质量。

解: 仓鼠从冬眠状态苏醒过来时,体温升高30K所需的热为:

$$Q = 30 \times 3.30 \times 100 = 9.9 \text{ (kJ)}$$

所需氧化脂肪酸的质量为:

$$m = \frac{9.9}{11381/284} = 0.25 \text{ (g)}$$

12. 葡萄糖($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$)和硬脂酸($\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_2$)在人体内完全氧化时,其标准摩尔焓变分别是 -2820kJ/mol 和 -11381kJ/mol 。试讨论动物淀粉(以葡萄糖为单体所形成的高分子化合物)和脂肪酸,哪一种是更有效的体内能量储备形式?

解: 葡萄糖和硬脂酸的摩尔质量分别是 180g/mol 和 284g/mol ,则1g葡萄糖和1g硬脂酸完全氧化时分别放热 15.7kJ 和 40.1kJ 。相同质量的葡萄糖与硬脂酸比较,硬脂酸的发热量是葡萄糖的2.6倍。此外,脂肪酸贮存时只需较少的结合水。上述两个因素决定了脂肪酸比动物淀粉是更有效的体内能量储备。

13. 人体所需能量大多来自食物在体内的氧化反应,如葡萄糖在细胞中与 O_2 发生氧化反应生成 $\text{CO}_2(\text{g})$ 和 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$,并释放出能量。通常用摩尔燃烧焓去估算人们对食物的需求量,已知葡萄糖在 298.15K 时的标准摩尔生成焓为 -1260kJ/mol ,试计算 298.15K 时葡萄糖的标准摩尔燃烧焓。

解: 葡萄糖的氧化反应为:



298.15K 时葡萄糖的标准摩尔燃烧焓为:

$$\begin{aligned}
 \Delta_c H_m^\ominus(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6, \text{s}) &= \Delta_f H_m^\ominus \\
 &= 6\Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}_2, \text{g}) + 6\Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) \\
 &\quad - \Delta_f H_m^\ominus(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6, \text{s}) - 6\Delta_f H_m^\ominus(\text{O}_2, \text{g}) \\
 &= 6 \times (-393.51) + 6 \times (-285.83) - (-1260) - 6 \times 0 \\
 &= -2816 \text{ (kJ/mol)}
 \end{aligned}$$

14. 假如一个不劳动的成年人平均每天需要 6300kJ 能量以维持生命。某病人每天只能吃 500g 牛奶(燃烧值为 3kJ/g)和 50g 面包(燃烧值为 12kJ/g),问每天还需给他输入多少升 100g/L 葡萄糖(燃烧值为 15.6kJ/g)溶液?

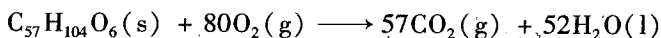
解: 该病人每天需要葡萄糖的质量为:

$$m_{\text{葡萄糖}} = \frac{6300 - 500 \times 3 - 50 \times 12}{15.6} = 269 \text{ (g)}$$

每天还需要输入 100g/L 葡萄糖溶液的体积为:

$$V_{\text{葡萄糖}} = \frac{m_{\text{葡萄糖}}}{\rho_{\text{葡萄糖}}} = \frac{269}{100} = 2.69(\text{L})$$

15. 甘油三油酸酯是一种典型的脂肪,它在人体内代谢时发生下列反应:



$\Delta_r H_m(310.15\text{K}) = -3.35 \times 10^4 \text{kJ/mol}$, 如果上述反应的摩尔焓变的 40% 可用作肌肉活动的能量,试计算 1kg 这种脂肪在人体内代谢时将获得肌肉活动的能量。

解: 甘油三油酸酯的摩尔质量是 884g/mol。1kg 这种脂肪在人体内代谢时所获得的肌肉活动的能量为:

$$E = \frac{1000}{884} \times 3.35 \times 10^4 \times 40\% \approx 1.52 \times 10^4 (\text{kJ})$$

16. 一妇女体重为 65.0kg, 每天按 350g 蛋白质(燃烧值为 20.1kJ/g)、22g 脂肪(燃烧值为 39.8kJ/g) 和 79g 糖(燃烧值为 16.7kJ/g) 的食谱进食。她每天爬山高度为 3500m, 所做总功(包括代谢功)相当于把自身提升 3500m 所做的机械功的 5 倍。如果每天欠缺的能量由她体内的葡萄糖(燃烧值为 15.6kJ/g) 来提供, 问几天后可减重 1kg?

解: 该妇女每天做的总功为:

$$W = 5mgh = 5 \times 65.0 \times 9.8 \times 3500 = 1.11 \times 10^4 (\text{kJ})$$

该妇女每天从食物中获得的热量为:

$$Q = 350 \times 20.1 + 22 \times 39.8 + 79 \times 16.7 = 9.23 \times 10^3 (\text{kJ})$$

该妇女每天需由体内提供的葡萄糖的质量为:

$$m_{\text{葡萄糖}} = \frac{1.11 \times 10^4 - 9.23 \times 10^3}{15.6} = 120(\text{g})$$

该妇女减重 1kg 所需的时间为:

$$t = \frac{1000}{120} \times 1 = 8.3(\text{d})$$

17. 2mol 理想气体等温可逆膨胀, 体积从 V_1 胀大到 $10V_1$, 对外做了 41.85kJ 的功, 系统的起始压力为 200.0kPa, 试求系统的温度和始态的体积 V_1 。

解: 对理想气体的等温可逆膨胀过程, 系统所做的体积功为:

$$W = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

系统的温度为:

$$T = \frac{-W}{nR \ln(V_2/V_1)} = \frac{41.85 \times 10^3}{2 \times 8.314 \times \ln 10} = 1093(\text{K})$$

系统始态的体积为:

$$V_1 = \frac{nRT}{p_1} = \frac{2 \times 8.314 \times 1093}{200.0 \times 10^3} = 0.0909(\text{m}^3)$$

18. 在 400K、100kPa 时, 将 2mol NH_3 (假定是理想气体) 等温压缩到体积 20.0dm³, 求最少需做功多少?

解：系统始态的体积为：

$$V_1 = \frac{nRT}{p_1} = \frac{2 \times 8.314 \times 400}{100 \times 10^3} = 0.0665 (\text{m}^3) = 66.5 \text{dm}^3$$

在等温可逆压缩中，环境对系统所做的功最小。环境最少需对系统做功为：

$$\begin{aligned} W &= -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \\ &= -2 \times 8.314 \times 400 \times \ln \frac{20.0}{66.5} = 7.99 \times 10^3 (\text{J}) \end{aligned}$$

19. 已知在 373K、101.325kPa 时，1kg H₂O(l) 的体积为 1.043dm³，1kg 水蒸气的体积为 1677dm³，水的摩尔汽化焓 $\Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}}(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 40.67 \text{kJ/mol}$ 。当 2mol H₂O(l) 在 373K、101.325kPa 时完全蒸发成水蒸气时，试求：

- (1) 蒸发过程中系统对环境所做的功；
- (2) 假定液态水的体积忽略不计，试求蒸发过程中系统所做的功；
- (3) 假定把水蒸气看作理想气体，且略去液态水的体积，求系统所做的功。

解：(1) 系统所做的功为：

$$\begin{aligned} W_1 &= -p_{\text{外}}(V_{\text{g}} - V_1) \\ &= -101.325 \times 10^3 \times (1677 - 1.043) \times 10^{-3} \times 2 \times 18.02 \times 10^{-3} = -6120 (\text{J}) \end{aligned}$$

(2) 系统所做的功为：

$$\begin{aligned} W_2 &= -pV_{\text{g}} \\ &= -101.325 \times 10^3 \times 1677 \times 10^{-3} \times 2 \times 18.02 \times 10^{-3} = -6124 (\text{J}) \end{aligned}$$

(3) 系统所做的功为：

$$\begin{aligned} W_3 &= -pV_{\text{g}} = -nRT \\ &= -2 \times 8.314 \times 373 = -6202 (\text{J}) \end{aligned}$$

20. 在 273.15K、101.325kPa 时，2mol 冰融化为水，计算该过程所做的功。已知在该条件下冰和水的密度分别为 917kg/m³ 和 1.00 × 10³kg/m³。

解：融化过程系统所做的功为：

$$\begin{aligned} W &= -p_{\text{外}}(V_1 - V_2) \\ &= -101.325 \times 10^3 \times \left(\frac{2 \times 18.02 \times 10^{-3}}{1.00 \times 10^3} - \frac{2 \times 18.02 \times 10^{-3}}{917} \right) = 0.331 (\text{J}) \end{aligned}$$

21. 10.0mol 理想气体，压力为 1013.25kPa，温度为 300K，分别求出等温条件下下列过程系统所做的功：

- (1) 在空气中（压力为 101.325kPa）体积胀大 1.00dm³；
- (2) 在空气中膨胀到气体的压力也是 101.325kPa；
- (3) 等温可逆膨胀到气体的压力为 101.325kPa。

解：(1) 系统所做的功为：

$$\begin{aligned} W_1 &= -p_{\text{外}}(V_2 - V_1) \\ &= -101.325 \times 10^3 \times 1.0 \times 10^{-3} = -101.3 (\text{J}) \end{aligned}$$

(2) 系统始态和终态的体积分别为：

$$V_1 = \frac{nRT}{p_1} = \frac{10.0 \times 8.314 \times 300}{1013.25 \times 10^3} = 0.0246 (\text{m}^3)$$

$$V_2 = \frac{nRT}{p_2} = \frac{10.0 \times 8.314 \times 300}{101.325 \times 10^3} = 0.246(\text{m}^3)$$

系统所做的功为:

$$\begin{aligned} W_2 &= -p_{\text{外}}(V_2 - V_1) \\ &= -101.325 \times 10^3 \times (0.246 - 0.0246) = -2.24 \times 10^4(\text{J}) \end{aligned}$$

(3) 系统所做的功为:

$$\begin{aligned} W_3 &= -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{p_2}{p_1} \\ &= 10.0 \times 8.314 \times 300 \times \ln \frac{101.325}{1013.25} = -5.74 \times 10^4(\text{J}) \end{aligned}$$

22. 273.2K、500kPa 的 $2\text{dm}^3 \text{N}_2$ (假定是理想气体), 在外压为 100kPa 下等温膨胀, 直到 N_2 的压力也等于 100kPa 为止, 求此过程的 W 、 ΔU 、 ΔH 和 Q 。

解: 系统的物质的量和终态的体积分别为:

$$n = \frac{p_1 V_1}{RT} = \frac{500 \times 10^3 \times 2.0 \times 10^{-3}}{8.314 \times 273.2} = 0.4403(\text{mol})$$

$$V_2 = \frac{nRT}{p_2} = \frac{0.4403 \times 8.314 \times 273.2}{100 \times 10^3} = 0.01000(\text{m}^3)$$

对理想气体的等温状态变化过程, $\Delta U = 0$, $\Delta H = 0$ 。在恒外压下的等温膨胀过程为不可逆过程, 该过程的功和热分别为:

$$\begin{aligned} W &= -p_{\text{外}}(V_2 - V_1) \\ &= -100 \times 10^3 \times (0.01000 - 2 \times 10^{-3}) = -800(\text{J}) \\ Q &= -W = 800(\text{J}) \end{aligned}$$

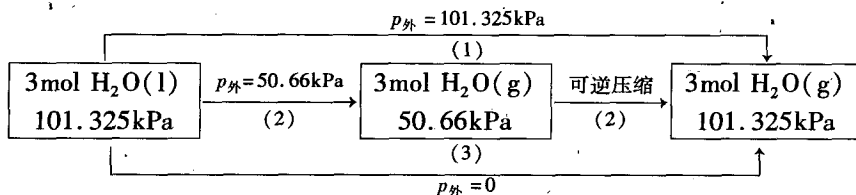
23. 已知 $\Delta_{\text{vap}} H_m(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 40.67\text{kJ/mol}$, 3.0mol 水在 373.15K、101.325kPa 时, 经下列不同过程变为 373.15K、101.325kPa 的水蒸气, 试分别求出各过程的 Q 、 W 、 ΔU 和 ΔH 。

(1) 在 373.15K、101.325kPa 下变成同温、同压的水蒸气;

(2) 先在 373.15K、51.325kPa 下转变为水蒸气, 再可逆加压成 373.15K、101.325kPa 的水蒸气;

(3) 把水放进恒温 373.15K 的真空箱中, 控制体积使终态为 101.325kPa 的水蒸气。

解: 373.15K 时三个过程可图示如下:



(1) 该过程为可逆相变过程:

$$\begin{aligned} Q &= \Delta H = n\Delta_{\text{vap}} H_m(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) \\ &= 3.0 \times 40.67 = 122(\text{kJ}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} W &= -p_{\text{外}}(V_g - V_1) \approx -pV_g = -nRT \\ &= -3.0 \times 8.314 \times 373.15 = -9307(\text{J}) \\ \Delta U &= Q + W = 122 - 9307 \times 10^{-3} = 113(\text{kJ}) \end{aligned}$$

(2) 该过程系统所做的功为:

$$\begin{aligned} W_1 &= -p_{\text{外}}(V_g - V_1) \approx -p_1 V_g = -nRT \\ &= -3 \times 8.314 \times 373.15 = -9307(\text{J}) \\ W_2 &= -nRT \ln \frac{p_1}{p_2} \\ &= -3 \times 8.314 \times 373.15 \times \ln \frac{50.66}{101.325} = 6452(\text{J}) \\ W &= W_1 + W_2 = -9307 + 6452 = -2855(\text{J}) \end{aligned}$$

由于 U 和 H 是状态函数, 因此 ΔU 和 ΔH 与(1)中的 ΔU 和 ΔH 相同。

$$Q = \Delta U - W = 113 - (2855 \times 10^{-3}) = 116(\text{kJ})$$

(3) 该过程的 ΔU 和 ΔH 与(1)中的 ΔU 和 ΔH 相同, 系统所做的功和吸收的热量分别为:

$$\begin{aligned} W &= - \int_{V_1}^{V_2} p_{\text{外}} dV = 0 \\ Q &= \Delta U - W = \Delta U = 113(\text{kJ}) \end{aligned}$$

24. 100kPa、293K 的 3.0dm³ 理想气体, 在定压下加热, 直到最后的温度为 353K 时止。计算过程中的 W 、 ΔU 、 ΔH 和 Q , 已知该气体的定压摩尔热容为 $C_{p,m} = 27.28\text{J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$ 。

解: 该理想气体的物质的量和终态体积分别为:

$$\begin{aligned} n &= \frac{p_1 V_1}{RT_1} = \frac{100 \times 10^3 \times 3.0 \times 10^{-3}}{8.314 \times 293} = 0.123(\text{mol}) \\ V_2 &= \frac{nRT_2}{p_2} = \frac{0.123 \times 8.314 \times 353}{100 \times 10^3} = 3.61 \times 10^{-3}(\text{m}^3) = 3.61\text{dm}^3 \end{aligned}$$

该过程的热、功、焓变和热力学能变分别为:

$$\begin{aligned} Q &= \Delta H = nC_{p,m}(T_2 - T_1) = 0.123 \times 27.28 \times (353 - 293) = 201(\text{J}) \\ W &= -p_{\text{外}}(V_2 - V_1) = -100 \times 10^3 \times (3.61 - 3.0) \times 10^{-3} = -61(\text{J}) \\ \Delta U &= Q + W = 201 - 61 = 140(\text{J}) \end{aligned}$$

25. 证明: $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = C_p - p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$, 并证明对于理想气体有 $\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T = 0$, $\left(\frac{\partial C_v}{\partial V}\right)_T = 0$ 。

证: (1) 由焓的定义式可得:

$$U = H - pV$$

在定压下将上式对温度微分, 得:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p - p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = C_p - p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

(2) 理想气体的热力学和焓只是温度的函数, 当温度不变时, 焓不发生变化。若把焓看作是温度和体积的函数, $H = f(T, V)$, 则有:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T dV$$

若在等温条件下改变系统的体积, 由于 $dT = 0$, 则 $dH = 0$, 由上式可知:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T dV = 0$$

因为 $dV \neq 0$, 因此可知:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T = 0$$

(3) U 为状态函数, 其二阶偏导数与求导顺序无关, 因此有:

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = \left[\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V\right]_T = \left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right]_V$$

对理想气体, $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$, 由上式可得:

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = 0$$

26. 证明:

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

$$C_p - C_V = -\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left[\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T - V\right]$$

证: (1) 由焓的定义式, 得:

$$U = H - pV$$

在定压下将上式对体积微分, 得:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_p - p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p - p = C_p \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p - p$$

(2) 由定压热容和定容热容的定义得:

$$\begin{aligned} C_p - C_V &= \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p - \left[\frac{\partial(H - pV)}{\partial T}\right]_V \\ &= \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_V + V \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \end{aligned} \quad (1)$$

若把 H 看作 T, p 的函数, $H = f(T, p)$, 则有:

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

上式在定容条件下除以 dT , 得:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad (2)$$

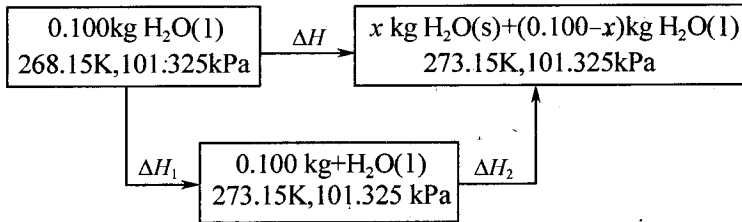
将(2)式代入(1)式:

$$\begin{aligned} C_p - C_V &= \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p - \left[\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\right] + V \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \\ &= -\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left[\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T - V\right] \end{aligned}$$

27. 在 101.325 kPa 下, 把一个极微小的冰块投入 0.100 kg、268.15 K 的过冷水中,

结果使系统的温度上升为 273.15K, 并有一定量的水凝结成冰。由于过程进行得很快, 可以看作是绝热过程, 求析出冰的质量。已知冰的熔化热为 333.5kJ/kg, 在 268 ~ 273K 之间水的比热为 4.21kJ/(K·kg)。

解: 该过程可图示如下:



由于该过程为绝热定压过程, 则有:

$$\Delta H_1 + \Delta H_2 = \Delta H = Q_p = 0$$

由上式得:

$$\Delta H_1 = -\Delta H_2$$

将已知数据代入:

$$0.100 \times 4.21 \times (273.15 - 268.15) = -x \times 333.5$$

$$x = 6.31 \times 10^{-3}$$

析出 6.31×10^{-3} kg 冰。

28. 3 mol H₂ 在 298.15 K、100 kPa 下, 经绝热可逆过程压缩到 5 dm³。设 H₂ 为理想气体, 计算 H₂ 的最后温度和最后压力, 并计算该过程所做的功。

解: H₂ 的始态体积为:

$$V_1 = \frac{nRT_1}{p_1} = \frac{3 \times 8.314 \times 298.15}{100 \times 10^3} = 0.07436 (\text{m}^3)$$

H₂ 是双原子气体, 热容比为:

$$\gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{v,m}} = \frac{2.5R + R}{2.5R} = 1.4$$

对理想气体的绝热可逆过程, $p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma$ 。终态的压力为:

$$p_2 = p_1 (V_1/V_2)^\gamma = 100 \times (74.36/5)^{1.4} = 4378 (\text{kPa})$$

终态的温度为:

$$T_2 = \frac{p_2 V_2}{nR} = \frac{4378 \times 10^3 \times 5 \times 10^{-3}}{3 \times 8.314} = 877.6 (\text{K})$$

该过程系统所做的功为:

$$W = \Delta U - Q = \Delta U = nC_{v,m}(T_2 - T_1)$$

$$= 3 \times \frac{5}{2} \times 8.314 \times (877.6 - 298.2) = 36.13 (\text{kJ})$$

29. 在 300 K 时, 一定量的单原子理想气体, 从始态 2000 kPa、20 dm³ 经下列不同过程膨胀到终态压力为 100 kPa, 求 ΔU、ΔH、Q 和 W。

- (1) 等温可逆膨胀;
- (2) 绝热可逆膨胀。

解：该单原子理想气体的物质的量为：

$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{2000 \times 10^3 \times 20 \times 10^{-3}}{8.314 \times 300} = 16.0 \text{ (mol)}$$

(1) 对等温可逆过程, $\Delta U = 0, \Delta H = 0$ 。系统所做的功和吸收的热分别为：

$$W = -nRT \ln \frac{p_1}{p_2} = -16.0 \times 8.314 \times 300 \times \ln \frac{2000}{100} = -120 \text{ (kJ)}$$

$$Q = \Delta U - W = -W = 120 \text{ (kJ)}$$

(2) 对理想气体绝热可逆过程, $Q = 0$ 。热容比和终态温度分别为：

$$\gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{v,m}} = \frac{2.5R}{1.5R} = 1.67$$

$$T_2 = \left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{(1-\gamma)/\gamma} T_1 = \left(\frac{2000}{100}\right)^{(1-1.67)/1.67} \times 300 = 90.2 \text{ (K)}$$

系统的热力学能变、焓变的所做的功分别为：

$$\Delta U = nC_{v,m}(T_2 - T_1) = 16.0 \times \frac{3}{2} \times 8.314 \times (90 - 300) = -41.9 \text{ (kJ)}$$

$$\Delta H = nC_{p,m}(T_2 - T_1) = 16.0 \times \frac{5}{2} \times 8.314 \times (90 - 300) = -69.8 \text{ (kJ)}$$

$$W = \Delta U - Q = \Delta U = -41.9 \text{ (kJ)}$$

30. 10mol 单原子理想气体从始态 300K、200kPa 经等温可逆膨胀过程和绝热可逆膨胀过程使其体积增加到始态的 2 倍, 试计算上述两种过程的终态压力及各过程的 Q 、 W 、 ΔU 和 ΔH 。

解：(1) 等温可逆膨胀：

$$\Delta U = 0$$

$$\Delta H = 0$$

$$W = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = -10 \times 8.314 \times 300 \times \ln 2 = -17.29 \text{ (kJ)}$$

$$Q = \Delta U - W = -W = 17.29 \text{ (kJ)}$$

(2) 绝热可逆膨胀：

热容比和终态温度分别为：

$$\gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{v,m}} = \frac{2.5R}{1.5R} = 1.67$$

$$T_2 = T_1 \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1} = 300 \times \left(\frac{V_1}{2V_1}\right)^{1.67-1} = 189 \text{ (K)}$$

该过程的热、热力学能变、焓变和功分别为：

$$Q = 0$$

$$\Delta U = nC_{v,m}(T_2 - T_1) = 10 \times \frac{3}{2} \times 8.314 \times (189 - 300) = -13.8 \text{ (kJ)}$$

$$\Delta H = nC_{p,m}(T_2 - T_1) = 10 \times \frac{5}{2} \times 8.314 \times (189 - 300) = -23.1 \text{ (kJ)}$$

$$W = \Delta U - Q = \Delta U = -13.8 \text{ (kJ)}$$