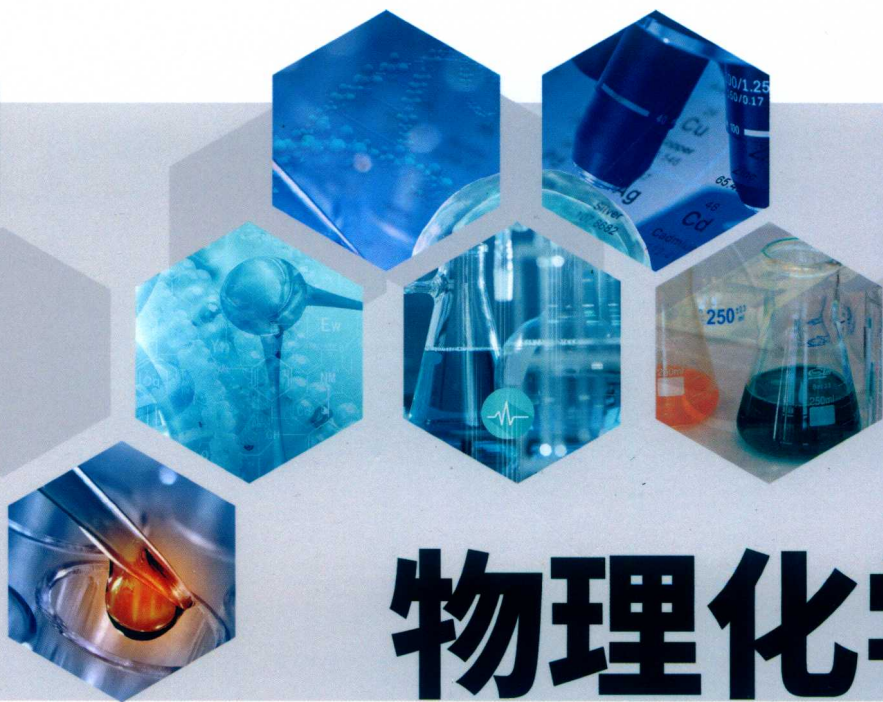




物理化学

知识点解析及解题指导

任冬梅 夏云生 包德才 周颖 编著



中国石化出版社

[HTTP://WWW.SINOPEC-PRESS.COM](http://www.sinopec-press.com)

物理化学知识点解析 及解题指导

任冬梅 夏云生 包德才 周颖 编著

中国石化出版社

内 容 提 要

本书旨在通过重要知识点概述、基本结构梳理及大量习题解析,帮助学生突破学习物理化学的难点,提高学生分析问题、解决问题的实际能力。全书共12章,包括热力学第一定律、热力学第二定律、多组分系统热力学、相平衡、化学平衡、统计热力学、电解质溶液、可逆电池电动势及其应用、电解与极化作用、化学反应动力学基础、表面及胶体化学及自我测试题。全书所选习题均为近年我国多所学校研究生入学试题真题,并给出全部答案。

本书是化工及相关专业本科生复习物理化学、考研时的参考书,也可供该科目的任课教师参考。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学知识点解析及解题指导 / 任冬梅
等编著. —北京:中国石化出版社, 2018. 10
ISBN 978-7-5114-5088-3

I. ①物… II. ①任… III. ①物理化学-研
究生-入学考试-自学参考资料 IV. ①O64

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2018)第 253148 号

未经本社书面授权,本书任何部分不得被复制、抄袭,或者以任何形式或任何方式传播。版权所有,侵权必究。

中国石化出版社出版发行

地址:北京市朝阳区吉市口路9号

邮编:100020 电话:(010)59964500

发行部电话:(010)59964526

<http://www.sinopec-press.com>

E-mail:press@sinopec.com

北京富泰印刷有限责任公司印刷

全国各地新华书店经销

*

710×1000 毫米 16 开本 16.5 印张 307 千字

2018 年 12 月第 1 版 2018 年 12 月第 1 次印刷

定价:45.00 元

前 言

本书是根据“高等教育面向 21 世纪教学内容和物理化学课程体系改革计划”的指导思想，专门为高等学校化学专业及化学密切相关专业的学生所编写的物理化学解题指导。

物理化学作为化学学科的一个分支，是化学专业及与化学密切相关专业的一门主干基础课。物理化学中公式较多且适用条件严格，部分概念由于过于抽象而难以理解，因此部分学生常常感到学习困难。编写本书的目的是希望帮助学生理解物理化学的重要知识点，突破学习物理化学的难点，明确各章的基本思路，并通过对典型疑难问题的思考分析帮助读者提高物理化学的理论水平，提高自学能力。

本书所选取的内容均为长期教学实践总结的初学者容易疏忽甚至误解的，但又往往是学好物理化学所必须解决的问题。各章的内容主要分为以下三个部分：

(1) 重要知识点。这部分简洁明了地解释和说明了各章的知识点，使学生在在学习过程有的放矢。

(2) 基本结构。这部分以表及图的形式总结了每一章的基本概念、基本定律及基本计算，纲目举张，少而精地展示出物理化学的基本内容，使学生对每一章的各知识点之间的相互关系一目了然。

(3) 习题解析。根据知识点的分布，选择具有一定代表性的全国多所学校研究生入学试题为例题，题型包括选择题、填空题、问答题、计算题四个类型，每道例题均给出启发性的解题分析和思路，以便帮助读者自我考查对相关内容的掌握情况，达到触类旁通、提高解题能力的目的。

本书也是一本较好的考研参考书。通过大量习题的解析，加深学生对物理化学抽象概念、基本计算、公式运用的理解，对考研复习取

得事半功倍的效果。

本书编写过程中参考了许多物理化学教材和教辅类书籍，在此谨向有关书籍的作者、试题库的建设者和有关试卷的命题老师表示深深的谢意。本书采用的名词术语、公式符号及基础数据均与南京大学傅献彩等编著的《物理化学》(第五版)一致。

由于编者水平有限，疏漏及不足之处在所难免，敬请读者批评指正。

编者
于渤海大学

目 录

§1 热力学第一定律	(1)
1.1 重要知识点	(1)
1.2 基本结构	(4)
1.3 例题精解	(5)
§2 热力学第二定律	(19)
2.1 重要知识点	(19)
2.2 基本结构	(22)
2.3 例题精解	(24)
§3 多组分体系热力学	(47)
3.1 重要知识点	(47)
3.2 基本结构	(52)
3.3 例题精解	(53)
§4 相平衡	(63)
4.1 重要知识点	(63)
4.2 例题精解	(67)
§5 化学平衡	(90)
5.1 重要知识点	(90)
5.2 基本结构	(93)
5.3 例题精解	(94)
§6 统计热力学	(110)
6.1 重要知识点	(110)
6.2 基本结构	(114)
6.3 例题精解	(115)
§7 电解质溶液	(127)
7.1 重要知识点	(127)

7.2	基本结构	(129)
7.3	例题精解	(130)
§ 8	可逆电池的电动势及其应用	(138)
8.1	重要知识点	(138)
8.2	基本结构	(139)
8.3	例题精解	(140)
§ 9	电解与极化作用	(153)
9.1	重要知识点	(153)
9.2	知识脉络	(154)
9.3	例题精解	(154)
§ 10	化学动力学基础	(164)
10.1	重要知识点	(164)
10.2	基本结构	(169)
10.3	例题精解	(171)
§ 11	表面与胶体化学	(195)
11.1	重要知识点	(195)
11.2	基本结构	(201)
11.3	例题精解	(203)
§ 12	练习题	(218)
12.1	练习题	(218)
	参考答案	(226)
12.2	西北大学 2013 年考研试题	(236)
	参考答案	(241)
12.3	西北大学 2014 年考研试题	(245)
	参考答案	(250)



§ 1 热力学第一定律

1.1 重要知识点

1.1.1 状态函数与过程量

状态函数是系统的性质，如温度(T)，压力，体积，内能(U)，焓(H)，等压热容(C_p)及等容热容(C_v)等；过程量指功(W)和热(Q)，它们是过程的属性。

两者的主要区别为：①状态函数决定于体系的状态，用来描述体系状态。过程量则与变化的过程有关，用于描述过程。②体系发生变化的时候，状态函数的变化只取决于始终状态，与变化的过程无关。因此若给定途径状态函数的变化不易直接求算时，可以设计成容易求算的途径。过程量的变化则不能通过设计途径解决。

1.1.2 内能及热力学第一定律

内能指体系内部能量的总和，包括分子运动的平动能、转动能、振动能、电子能、核能以及分子之间相互作用的位能等能量的总和。它的绝对值目前无法确定。

热力学第一定律的数学表达式为 $\Delta U = Q + W$ ，其中 W 为总功， $W = W_e + W'$ (或 W_f)， W_e 为体积功， W' 或 W_f 为非体积功。

1.1.3 热容

对于任意的简单物理变化过程(体系中只发生简单的 p 、 V 、 T 变化)

$dH = C_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp$ ， $dU = C_v dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$ 。其中 C_p 为等压热容， C_v 为等容热容。 $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ 叫作内压，是分子间相互作用力大小的标志。

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



1.1.4 等温过程

在环境温度恒定不变的情况下，系统始态与终态温度相同并且与环境温度相同。

$$T_{\text{始}} = T_{\text{终}} = T_{\text{环}} = \text{Const.}$$

1.1.5 等压过程

等压过程即在外压(即环境压力)恒定不变的情况下，体系始态和终态的压力相同且等于外压的过程。

$$p_{\text{始}} = p_{\text{终}} = p_{\text{环}} = \text{Const.}$$

这里需要区分恒外压过程及始终态压力相等的过程。恒外压过程是外压恒定，但始终态压力不一定相等的过程， $p_{\text{环}} = \text{Const.}$ ，而始终态压力相等的过程强调 $p_{\text{始}} = p_{\text{终}}$ ，外压不一定恒定。

1.1.6 可逆过程

可逆过程由一连串无限接近于平衡的状态组成，所以可逆就意味着平衡。

与实际过程相比，可逆过程具有以下特征：

① 双复原 $Q_{\text{R}} = -Q_{\text{逆}}$ (Q_{R} 为可逆过程热， $Q_{\text{逆}}$ 为可逆过程在相反方向上进行的热)

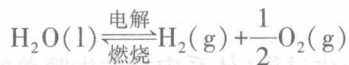
$W_{\text{R}} = -W_{\text{逆}}$ (W_{R} 为可逆过程功， $W_{\text{逆}}$ 为可逆过程在相反方向上进行的功)

② 进行的速度无限缓慢，而实际过程的速度都是有限的。

③ 在可逆变化过程中，体系对环境做最大功。

可逆过程不同于循环过程和可逆反应过程，把它们混淆在一起都是错误的。

可逆过程是体系与环境可以同时复原，而在环境中不留下任何痕迹的过程，而循环过程是体系恢复原状的过程，但在环境中可能留下影响。如反应



是循环过程，而非可逆过程。因为燃烧热不能完全转变为原始消耗的电功，环境中留下热的影响。但是液体在正常沸点时的蒸发，固体在正常熔点时的熔化过程，都是可逆过程，而非循环过程，因此，“可逆过程一定是循环过程或反过来说”的观点都是错误的。此外，热力学中的可逆过程无时间概念，体系有返回的可能性，而不强调一定要返回。因此，为了避免混淆，在化学动力学中把“可逆反应”改称为“对峙反应”。



1.1.7 绝热过程

- (1) 绝热过程即体系与环境没有热交换的过程，即 $\Delta U = W$ 。
- (2) 在绝热过程中，体系的 p 、 V 、 T 都会发生变化。
- (3) 从同一始态，不同的绝热过程具有不同的终态。即相同的始终态间不会有多种绝热途径。
- (4) 一个实际的绝热过程发生之后，系统不可以循任何绝热途径恢复到原来状态。
- (5) 从同一始态出发，经过不同绝热过程，体系到达同一压力（或同一体积），则绝热可逆过程功值最大，即 $W_{R, Q=0} > W_{IR, Q=0}$ 。
- (6) 与等温可逆过程相比，绝热可逆过程的压力对体积的变化更敏感。

1.1.8 理想气体

(1) 特征：分子间无相互作用，分子体积为零。

(2) 状态方程： $pV = nRT$

(3) 重要结论：

① 理想气体的 U 、 H 、 C_V 和 C_p 只是温度的函数。

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0 \quad \left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = 0 \quad \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = 0 \quad \left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = 0$$

② $C_{p, m} - C_{V, m} = R$

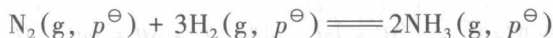
③ 无 Joule-Thomson 效应，即 $\mu_{J-T} = 0$

④ 理想气体混合物的容量性质可以按照组分进行加和。

$$\Delta_{\text{mix}} U = \sum_B \Delta U_B \quad \Delta_{\text{mix}} H = \sum_B \Delta H_B \quad \Delta_{\text{mix}} C_p = \sum_B \Delta C_{p, B}$$

1.1.9 反应进度

对于化学反应 $0 = \sum_B \nu_B B$ ，反应进度(ξ)的定义： $d\xi = \frac{dn_B}{\nu_B}$ 。由于在化学反应中，各物质的物质的量决定于 ξ ，因此 ξ 也是描述物质所处状态的量，对于合成氨反应：



当 10mol N_2 和 20mol H_2 在通过合成塔后有 5mol NH_3 生成，其反应进度无论对于反应物还是对产物都等于 2.5mol。当反应按各自的化学计量系数进行化学变化时， $\xi = 1\text{mol}$ 。反应热单位中的 mol^{-1} 就是由反应进度引入的，即 $d\xi$ 为 1mol 时的热效应就是反应热。

1.1.10 积分溶解热和微分溶解热

在标准压力和室温下,一定量物质溶于一定量溶剂中所产生的热效应,称为积分溶解热。在一定温度、压力和溶剂中,在给定浓度的溶液里,加入 dn 溶质时产生的微量热效应,称为微分溶解热。

1.2 基本结构

	内容	定义或注意事项
基本概念	状态函数	性质
	功	定义式: $\delta W = -p_e dV$, 最大功: $\delta W_{\max} = -p_i dV$
	热	
	可逆过程与不可逆过程	
	内能	定义式: $U = \sum_i \varepsilon_i + E_p$ (势能)
	焓	定义式: $H = U + pV$ 引申: $\Delta H = Q_p + W'$
	热容	平均热容, 等压热容, 等容热容
	反应进度	
基本定律	反应热	标准生成焓, 标准燃烧焓, 溶解热
	第一定律	热与功的符号为得大(正)失小(负)
	Hess 定律	
	Kirchhoff 定律	$\Delta_r H_m^\ominus(T_2) = \Delta_r H_m^\ominus(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_p dT$

基本计算		公式
理想 气体	等温过程 ($W' = 0$)	$\Delta U = \Delta H = 0 \quad Q = -W \quad W_{\max} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$
	等容过程 ($W' = 0$)	$Q_V = \Delta U = \int nC_{V,m} dT \quad \Delta H = \int nC_{p,m} dT \quad W = 0$
	等压过程 ($W' = 0$)	$\Delta U = \int nC_{V,m} dT \quad Q_p = \Delta H = \int nC_{p,m} dT \quad W = -\int p_e dV$
	绝热过程 ($W' = 0$)	$\Delta U = \int nC_{V,m} dT \quad \Delta H = \int nC_{p,m} dT \quad Q = 0 \quad W = \frac{p_2 V_2 - p_1 V_1}{\gamma - 1}$
	等焓过程 ($W' = 0$)	$\Delta U = \Delta H = Q = W = 0$



续表

基本计算		公式
相变过程	可逆过程	$Q_p = \Delta H_{\text{相变}} \quad W = -p(V_{\text{终}} - V_{\text{始}}) \quad \Delta U = Q + W$
	不可逆过程	设计若干可逆过程
化变过程	298K 时	$\Delta_r H_m^\ominus = \sum_B \nu_B \Delta_f H_{m,B}^\ominus = - \sum_B \nu_B \Delta_c H_{m,B}^\ominus = - \sum_B \nu_B \epsilon_B$
	任意温度	$\Delta_r U_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - \sum_B \nu_B RT$ Kirchhoff 定律

1.3 例题精解

1.3.1 选择题

1. 物质的量为 n 的纯理想气体, 该气体的哪一组物理量确定后, 其他状态函数方有定值? ()

- (A) p (B) V (C) T 、 U (D) T 、 p

解析: 理想气体的内能仅是温度的函数

答案: (D)

2. 如图 1-1, $A \rightarrow B$ 和 $A \rightarrow C$ 均为理想气体变化过程, 若 B、C 在同一条绝热线上, 那么 ΔU_{AB} 与 ΔU_{AC} 的关系是()

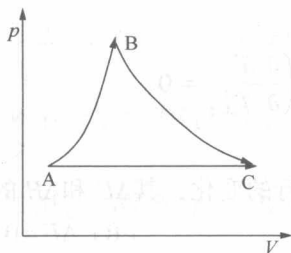


图 1-1

- (A) $\Delta U_{AB} > \Delta U_{AC}$ (B) $\Delta U_{AB} < \Delta U_{AC}$
(C) $\Delta U_{AB} = \Delta U_{AC}$ (D) 无法比较

解析: $\left. \begin{aligned} \Delta U_{AB} + \Delta U_{BC} &= \Delta U_{AC} \\ \Delta U_{BC} &= Q + W < 0 \end{aligned} \right\} \Rightarrow \Delta U_{AB} > \Delta U_{AC}$

答案: (A)



3. 系统经历某个状态函数始终保持不变的途径是什么途径? ()

- (A) 一定是可逆途径 (B) 一定是不可逆途径
(C) 不一定是可逆途径 (D) 绝热途径

答案: (C)

4. 在同一温度下, 同一气体物质的摩尔定压热容 $C_{p, m}$ 与摩尔定容热容 $C_{V, m}$ 之间的关系为()

- (A) $C_{p, m} < C_{V, m}$ (B) $C_{p, m} > C_{V, m}$
(C) $C_{p, m} = C_{V, m}$ (D) 难以比较

解析: $C_p - C_V = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p > 0$

答案: (B)

5. 一个纯物质的膨胀系数 $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{V} \times 1 \text{ m}^3 \cdot \text{K}^{-1}$ (T 为绝对温度),

则该物质的摩尔恒压热容 C_p 将()

- (A) 与体积 V 无关 (B) 与压力 p 无关
(C) 与温度 T 无关 (D) 与 V 、 p 、 T 均有关

解析:

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial \left(V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right)_T}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = 1$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial C_p}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial T}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = 0$$

答案: (B)

6. 凡是在孤立系统中进行的变化, 其 ΔU 和 ΔH 的值一定是()

- (A) $\Delta U > 0$ $\Delta H > 0$ (B) $\Delta U = 0$ $\Delta H = 0$
(C) $\Delta U < 0$ $\Delta H < 0$ (D) $\Delta U = 0$ ΔH 不确定

解析: $dH = dU + d(pV) = dU + p dV + V dp$, 即焓变取决于 U 、 V 及 p 三因素变化, 因此焓变不能确定。

答案: (D)

7. 苯与氧在绝热刚性容器中燃烧, $\text{C}_6\text{H}_6(\text{l}) + 7.5\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 6\text{CO}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, 此过程的()

- (A) $Q < 0$, $W = 0$, $\Delta U = 0$, $\Delta H < 0$



(B) $Q = 0, W = 0, \Delta U = 0, \Delta H < 0$

(C) $Q = 0, W = 0, \Delta U = 0, \Delta H > 0$

(D) $Q < 0, W > 0, \Delta U = 0, \Delta H < 0$

解析: 绝热 $Q=0$, 不做功 $W=0$, 故 $\Delta U=0$; $dH = dU + d(pV) = dU + p dV + V dp$, 燃烧后压力增大, 故 $\Delta H > 0$ 。

答案: (C)

8. 当理想气体反抗一定的压力做绝热膨胀时, 则()

(A) 焓总是不变

(B) 热力学能总是增加

(C) 焓总是增加

(D) 热力学能总是减少

解析: $ig, Q = 0 \Rightarrow \Delta U = \int n C_{V,m} dT \Rightarrow \Delta U < 0$
绝热膨胀 $\Rightarrow dT < 0$

答案: (D)

9. 对于一定量的理想气体, 有可能发生的过程是()

(1) 对外做功且放出热量

(2) 恒容绝热升温、无非膨胀功

(3) 恒压绝热膨胀

(4) 恒温绝热膨胀

(A) (1)、(4) (B) (2)、(3) (C) (3)、(4) (D) (1)、(2)

解析: 过程 1 中, $W < 0, Q < 0 \Rightarrow \Delta U < 0$, 因此过程成立; 过程 2 中恒容且 $W'=0$, 则 $W=0$, 绝热则 $Q=0$, 从而 $\Delta U=0$, 则 $\Delta T=0$ 不可能升温; 过程 3 中由恒压绝热得 $\Delta H=Q=0$, 而 $\Delta T \neq 0$, 则 $\Delta H = C_p \Delta T \neq 0$, 过程不成立; 过程 4 中, 理想气体向真空作绝热膨胀时 $Q=0, W=0$, 因而 $\Delta U=0, \Delta T=0$, 为可实现过程。

答案: (A)

10. 封闭系统指定的始末态之间, 绝热可逆途径可以有()

(A) 一条

(B) 二条

(C) 三条

(D) 无限多条

解析: $Q = 0 \Rightarrow \Delta U = W$, W 有定值且为过程量, 因此只能有一种途径。

答案: (A)

11. 某实际气体状态方程为 $pV_m = RT + bp$ (b 为大于零的常数), 此气体向真空绝热膨胀后的温度将()

(A) 不变

(B) 上升

(C) 下降

(D) 不确定

解析: $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U \left(\frac{\partial V}{\partial U}\right)_T \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = -1 \Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = -\frac{1}{C_V} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = -\frac{1}{C_V} \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \right] \Rightarrow T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p = \frac{RT}{V_m - b} - p = p - p = 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = 0$ 温度不变。

答案: (A)



12. 范氏气体经 Joule 实验后(绝热向真空绝热膨胀)气体的温度将()

- (A) 上升 (B) 下降 (C) 不变 (D) 不确定

解析:
$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p = \frac{RT}{V_m - b} - p = \frac{a}{V_m^2}$$

$$= -\frac{a}{C_V \cdot V_m^2} < 0$$

答案: (B)

13. 下述说法正确的是()

- (A) 水的标准摩尔生成焓是氧气的标准摩尔燃烧焓
(B) 水蒸气的标准摩尔生成焓是氧气的标准摩尔燃烧焓
(C) 水的标准摩尔生成焓是氢气的标准摩尔燃烧焓
(D) 水蒸气的标准摩尔生成焓是氢气的标准摩尔燃烧焓

解析: 区分燃烧热、生成热及反应热的概念

答案: (C)

14. 在等压下, 无论用什么手段进行一个 $A+B=C$ 的反应, 若 $\Delta_r H_m > 0$, 则该反应一定为()

- (A) 吸热反应 (B) 放热反应
(C) 视反应手段而定 (D) 无热量变化

解释: $\Delta H = Q_p + W'$, 因此该反应吸热亦或放热是由反应手段而定。

答案: (C)

15. 定压下一放热的化学反应, 且 $\Delta_r C_{p,m} > 0$, 则当温度升高时()

- (A) 放热减少或变为吸热反应 (B) 放热增加
(C) 热减少 (D) 由放热变为吸热

解析: 根据 $\left(\frac{\partial \Delta_r H_m}{\partial T} \right)_p = \Delta_r C_p$ 而得 $\left(\frac{\partial \Delta_r H_m}{\partial T} \right)_p > 0$, 则温度升高, 焓变增大, 放热则减少。

答案: (C)

16. 已知 1.6324g 蔗糖在量热计中燃烧时, 温度升高 2.854K, 1mol 蔗糖的燃烧热为 $5646.73 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 量热计与其中水的总热容量为()

- (A) $2.00 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ (B) $11.96 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$
(C) $9.444 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1}$ (D) $8.361 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1}$

解析: $Q_{\text{吸}} = -Q_{\text{放}} \Rightarrow C_V \Delta T = -Q_{\text{放}}$



$$C_V = \frac{- \left(-5646.73 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \times \frac{1.6324 \text{ g}}{342 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \right)}{2.854 \text{ K}} = 9.44 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1}$$

答案: (C)

1.3.2 填空题

1. 在一个封闭的锅内装半锅水, 放在火上加热, 以水和蒸汽为系统, 则 Q 0, ΔU 0。

答案: $>$, $>$

解析: 体系得到热量, $Q > 0$, 体系未做功, $W = 0$, 则 $\Delta U > 0$

2. 1 mol 理想气体于恒压下降温 1°C , 气体与环境交换的功为 。

解析: $W = -p_e \Delta V = -nR\Delta T = R$

答案: 8.314 J

3. 封闭系统中, 2 mol 单原子理想气体经历某过程后, 其 $\Delta(pV) = 20 \text{ kJ}$, 则此过程的 $\Delta T =$, $\Delta H =$ 。

解析: $\Delta(pV) = nR\Delta T$; $\Delta H = nC_{p,m}\Delta T$

答案: 1203 K ; 50 kJ

4. 1 mol 单原子理想气体从 300 K , $p^\ominus$ 的始态, 经 $pT = \text{常数}$ 的可逆过程压缩到压力为 $2p^\ominus$, 则该过程的 $\Delta U =$, $\Delta H =$ 。

解析: $p_1 T_1 = p_2 T_2 \Rightarrow T_2 = 150 \text{ K} \Rightarrow \Delta U = nC_{V,m}(T_2 - T_1)$; $\Delta H = nC_{p,m}(T_2 - T_1)$

答案: $-1871 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $-3118 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

5. 某气体服从状态方程 $pV_m = RT + bp$ ($b > 0$, 常数), 若该气体经恒温可逆膨胀, 其热力学能变化 $\Delta U =$ 。

$$\begin{aligned} \text{解析: } dU &= C_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV = C_V dT + \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right] dV \\ &= 0 + \left(\frac{RT}{V_m - b} - p \right) dV = 0 \end{aligned}$$

答案: 0

6. 5 mol 理想气体(单原子分子)的 $\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_V =$ 。

解析: $\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + V \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = C_V + nR = 12.5R$

答案: $12.5R$

7. 理想气体从相同始态分别经绝热可逆膨胀和绝热不可逆膨胀到达相同的终态压力, 则终态的温度 $T_{\text{可逆}}$ $T_{\text{不可逆}}$, 终态的体积 $V_{\text{可逆}}$ $V_{\text{不可逆}}$, 过

程的焓变 $\Delta H_{\text{可逆}} = \Delta H_{\text{不可逆}}$ 。

解析: $W_{\text{R}, Q=0} > W_{\text{IR}, Q=0} \Rightarrow T_{\text{R}} < T_{\text{IR}}; V = \frac{nRT}{p} \Rightarrow V_{\text{R}} < V_{\text{IR}}; \Delta H$

$$= \int nC_{p,m} dT \Rightarrow \Delta H_{\text{R}} < \Delta H_{\text{IR}}$$

答案: $<; <; <$

8. 取量均为 1mol 的三种理想气体 He、 H_2 及 CO_2 , 若都从温度为 T_1 恒容加热到 T_2 , 则吸热最多的物质是_____。

答案: CO_2

9. 氧弹量热计中 1mol 液态苯完全燃烧, 生成 $\text{CO}_2(\text{g})$ 和 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 。保持反应前后的温度都是 298K, 测得的放出热量为 3264kJ。设气体为理想气体, 则该反应的 $Q_p =$ _____。

解析: $Q_p = Q_v - 1.5RT = -3301\text{kJ}$

答案: -3301kJ

10. 某气体符合状态方程 $p(V - nb) = nRT$, b 为常数。若一定温度和压力下, 摩尔体积 $V_m = 10b$, 则其压缩因子 $Z =$ _____。

$$\text{解析: } Z = \frac{pV}{nRT} = \frac{p10b}{p(10b - b)} = \frac{10}{9}$$

答案: $10/9$

1.3.3 简答题

1. 从同一始态 A 出发, 经历三种不同途径到达不同的终态(如图 1-2): ①经等温可逆过程从 $A \rightarrow B$; ②经绝热可逆过程从 $A \rightarrow C$; ③经绝热不可逆过程从 $A \rightarrow D$ 。试问:

(a) 若使终态的体积相同, D 点应位于 BC 虚线的什么位置, 为什么?

(b) 若使终态的压力相同, D 点应位于 BC 虚线的什么位置, 为什么?

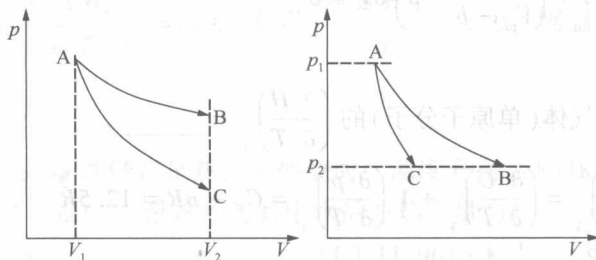


图 1-2