

全国高等医药院校药学类规划教材

配套教材

物理化学 学习指导

WULI HUAXUE XUEXI ZHIDAO

主编 王齐放

全国高等医药院校药学类规划教材 配套教材

物理化学学习指导

主 编 王齐放

编 者 (以姓氏笔画为序)

王中彦(沈阳药科大学)

王齐放(沈阳药科大学)

石恩嫻(山西医科大学)

朱澄云(沈阳药科大学)

沈雪松(桂林医学院)

张 荣(广东药学院)

杨茂忠(贵阳中医学院)

栾玉霞(山东大学药学院)

谢 英(北京大学药学院)



中国医药科技出版社

内 容 提 要

本书是全国高等医药院校药学类规划教材配套教材之一。本书是全国高等医药院校药学类规划教材《物理化学》的配套教学参考书,也可单独使用。本书共分九章,每章均由四部分组成:教学基本要求、知识要点、例题与解析和思考题与习题解答(《物理化学》教材中的习题答案),书后还附有综合练习题。题型多样是本书的一个亮点,填空、选择、简答、证明、判断、分析及计算都包含其中。本书通过合理编排,能满足不同层次、不同专业学生的学习需求。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学学习指导/王齐放主编. —北京:中国医药科技出版社,2010.1

全国高等医药院校药学类规划教材配套教材

ISBN 978-7-5067-4280-1

I. 物… II. 王… III. 物理化学—医学院校—教学参考资料 IV. 064

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 147048 号

美术编辑 陈君杞

版式设计 郭小平

出版 中国医药科技出版社

地址 北京市海淀区文慧园北路甲 22 号

邮编 100082

电话 发行:010-62227427 邮购:010-62236938

网址 www.cmstp.com

规格 787×1092mm $\frac{1}{16}$

印张 14

字数 292 千字

版次 2010 年 1 月第 1 版

印次 2010 年 1 月第 1 次印刷

印刷 北京市松源印刷有限公司

经销 全国各地新华书店

书号 ISBN 978-7-5067-4280-1

定价 26.00 元

本社图书如存在印装质量问题请与本社联系调换

全国高等医药院校药学类规划教材常务编委会

名誉主任委员 吴阶平 蒋正华 卢嘉锡

名誉副主任委员 邵明立 林蕙青

主任委员 吴晓明 (中国药科大学)

副主任委员 吴春福 (沈阳药科大学)

姚文兵 (中国药科大学)

吴少楨 (中国医药科技出版社)

刘俊义 (北京大学药学院)

朱依谆 (复旦大学药学院)

张志荣 (四川大学华西药学院)

朱家勇 (广东药学院)

委 员 (按姓氏笔画排列)

王应泉 (中国医药科技出版社)

叶德泳 (复旦大学药学院)

刘红宁 (江西中医学院)

毕开顺 (沈阳药科大学)

吴 勇 (四川大学华西药学院)

李元建 (中南大学药学院)

李 高 (华中科技大学同济药学院)

杨世民 (西安交通大学药学院)

陈思东 (广东药学院)

姜远英 (第二军医大学药学院)

娄红祥 (山东大学药学院)

曾 苏 (浙江大学药学院)

程牛亮 (山西医科大学)

秘 书 罗向红 (沈阳药科大学)

徐晓媛 (中国药科大学)

浩云涛 (中国医药科技出版社)

高鹏来 (中国医药科技出版社)

出版说明

全国高等医药院校药学类专业规划教材是目前国内体系最完整、专业覆盖最全面、作者队伍最权威的药学类教材。随着我国药学教育事业的快速发展,药学及相关专业办学规模 and 水平的不断扩大和提高,课程设置的不断更新,对药学类教材的质量提出了更高的要求。

全国高等医药院校药学类规划教材编写委员会在调查和总结上轮药学类规划教材质量和使用情况的基础上,经过审议和规划,组织中国药科大学、沈阳药科大学、广东药学院、北京大学药学院、复旦大学药学院、四川大学华西药学院、北京中医药大学、西安交通大学药学院、山东大学药学院、山西医科大学药学院、第二军医大学药学院、山东中医药大学、上海中医药大学和江西中医学院等数十所院校的教师共同进行药学类第三轮规划教材的编写修订工作。

药学类第三轮规划教材的编写修订,坚持紧扣药学类专业本科教育培养目标,参考执业药师资格准入标准,强调药学特色鲜明,体现现代医药科技水平,进一步提高教材水平和质量。同时,针对学生自学、复习、考试等需要,紧扣主干教材内容,新编了相应的学习指导与习题集等配套教材。

本套教材由中国医药科技出版社出版,供全国高等医药院校药学类及相关专业使用。其中包括理论课教材 82 种,实验课教材 38 种,配套教材 10 种,其中有 45 种入选普通高等教育“十一五”国家级规划教材。

全国高等医药院校药学类规划教材

编写委员会

2009 年 8 月 1 日

前 言

物理化学是一门系统性、逻辑性、概念性及理论性很强的学科，它所涉及的基本概念多且抽象，公式多且复杂、应用条件严格。学生在学习时，对一些概念似乎明白，但遇到实际问题，往往又觉得模糊不清，无从下手，反应最突出的问题是做题难。编者在多年的教学实验中体会到，解决做题难问题的关键是深入理解基本概念，掌握主要公式的应用条件，而且演算习题的各种方法与技巧是非常必要的。提供这本书的目的是引导学生通过习题的练习，加深对物理化学基本概念、基本原理和基本方法的理解，能灵活运用物理化学的原理去分析和解决实际问题，以帮助解决在学习物理化学过程中的困难。

《物理化学学习指导》是中国医药科技出版社出版的《物理化学》（第二版）的配套教学参考书，也可单独使用。本书的每章均由四部分组成：教学基本要求、本章知识要点、例题与解析、思考题与习题解答（《物理化学》教材中的习题答案），书后还附有综合练习题。题型多样是本书的一个亮点，填空、选择、简答、证明、判断、分析及计算排列有序，交相辉映，最终达到融会贯通灵活应用的目的。教学基本要求和知识要点是各章内容的提炼和概括，使得知识点相互联系，重点和难点一目了然，从而对物理化学的学习、复习起到指导作用；例题与解析均有详细的解答，起到示范作用，以便举一反三，提供习题演练思路，有助于巩固和提高所学知识。综合练习题中以本科考试试题的形式编写，可供同学进行自我检测，评价学习效果。本书通过合理编排，能满足不同层次、不同专业学生的学习需求。

全书共分九章，分别由沈阳药科大学药学院、北京大学药学院、山东大学药学院、桂林医学院、贵阳中医学院、山西医科大学和广东药学院等学校共同完成。在本书的编写过程中，一直得到《物理化学》教材的主编莫凤奎教授的关心和支持，在此表示由衷的谢意。

由于编者水平有限，加之编写时间紧迫，书中不当、疏漏之处在所难免，恳请广大的同行和读者赐教，给予批评指正。

编 者
2009年5月

第一章 热力学第一定律	(1)
一、教学基本要求	(1)
二、本章知识要点	(1)
三、例题与解析	(3)
四、思考题与习题解答	(11)
第二章 热力学第二定律	(23)
一、教学基本要求	(23)
二、本章知识要点	(23)
三、例题与解析	(28)
四、思考题与习题解答	(35)
第三章 化学平衡	(45)
一、教学基本要求	(45)
二、本章知识要点	(45)
三、例题与解析	(47)
四、思考题与习题解答	(56)
第四章 相平衡	(70)
一、教学基本要求	(70)
二、本章知识要点	(70)
三、例题与解析	(71)
四、思考题与习题解答	(77)
第五章 电化学	(84)
一、教学基本要求	(84)
二、本章知识要点	(84)



三、例题与解析	(87)
四、思考题与习题解答	(98)

第六章 化学动力学 (108)

一、教学基本要求	(108)
二、本章知识要点	(108)
三、例题与解析	(113)
四、思考题与习题解答	(121)

第七章 表面现象..... (129)

一、教学基本要求	(129)
二、本章知识要点	(129)
三、例题与解析	(131)
四、思考题与习题解答	(137)

第八章 胶体 (147)

一、教学基本要求	(147)
二、本章知识要点	(147)
三、例题与解析	(148)
四、思考题与习题解答	(151)

第九章 高分子溶液 (156)

一、教学基本要求	(156)
二、本章知识要点	(156)
三、例题与解析	(159)
四、思考题与习题解答	(165)

综合练习题与解答..... (170)

综合练习题一	(170)
综合练习题二	(177)
综合练习题三	(183)
综合练习题四	(190)
综合练习题五	(196)
综合练习题六	(202)
附 录	(209)



热力学第一定律

一、教学基本要求

1. 掌握热力学的一些基本概念, 如系统与环境、状态与状态函数、热和功、过程与途径及热力学能等。
2. 掌握热力学第一定律, 能够应用公式计算各种不同过程的功、热、内能的变化及焓变。
3. 熟悉准静态过程与可逆过程的意义和特点。
4. 掌握应用赫斯定律、生成焓及燃烧焓计算反应热的方法。
5. 熟悉反应热与温度的关系, 并能应用基尔霍夫定律求算各种温度下的反应热。

二、本章知识要点

(一) 基本概念

1. **系统与环境** 将一部分物质从其他部分划分出来, 作为研究对象, 这一部分物质就称为系统。系统之外与系统密切相关的部分称为环境。
2. **广度性质** 数值大小与系统中所含物质的量成正比的性质。如质量、体积、内能、熵等。广度性质具有加和性。
3. **强度性质** 数值取决于系统的特性而与系统所含物质的量无关的性质。如温度、压力、密度、黏度等。强度性质不具有加和性。
4. **状态** 系统所有性质的综合表现。
5. **状态函数** 确定系统状态的系统的各种热力学性质, 称为系统的状态函数。
6. **状态方程** 系统的状态与状态函数之间的定量关系式称为状态方程。
7. **过程与途径** 系统状态所发生的一切变化称为过程; 完成某一状态变化所经历的具体步骤称为途径。
8. **热力学平衡态** 当系统的性质不随时间而变时, 则该系统就处于热力学平衡态。热力学平衡态应同时存在热平衡、力平衡、相平衡和化学平衡。
9. **准静态过程** 系统经历无限缓慢的过程, 在过程中任一瞬间, 系统的状态都无限地接近于平衡态, 这样的过程称为准静态过程。
10. **可逆过程** 系统经历某一过程, 从一种状态变为另一种状态, 当系统经原过程逆



向返回起始状态时, 系统和环境同时复原, 则该过程称为可逆过程。

11. **热容** 无化学变化和相变化的封闭系统, 经历非体积功为零的过程, 其吸收的热量和温度的变化之比, 被称为该系统的热容 (C)。热容与过程有关。常用的有等容热容 C_V 和等压热容 C_p 。

12. **标准摩尔生成焓** ($\Delta_f H_m^\circ$) 在标准压力 p° (100kPa) 和指定温度下, 由最稳定单质生成 1mol 该状态下的化合物时所对应的焓变称为该化合物在此温度下的标准摩尔生成焓。

13. **标准摩尔燃烧焓** ($\Delta_c H_m^\circ$) 在标准压力 p° (100kPa) 和指定温度下, 1mol 某物质完全燃烧生成该状态下最稳定的氧化物或单质时所对应的焓变称为该物质在此温度下的标准摩尔燃烧焓。

14. **化学反应的热效应** 在等温、等容或等温、等压的封闭系统中, 若发生一个非体积功为零的化学反应, 则系统与环境之间交换的热量称为该化学反应的热效应。反应进度为 1mol 时引起系统的焓变和热力学能的变化, 分别称为摩尔反应焓变 ($\Delta_r H_m$) 和摩尔反应热力学能的变化 ($\Delta_r U_m$)。

15. **赫斯定律** 一个化学反应, 若发生一个非体积功为零的化学反应, 不论是一步完成或是几步完成, 其热效应 (Q_p 或 Q_V) 总是相同的。

16. **基尔霍夫定律** 反应热与温度的关系。根据该定律可以用已知某一温度下反应的 $\Delta_r H_m (T_1)$ 求出另一温度下的 $\Delta_r H_m (T_2)$ 。若在温度变化的范围内系统有相的变化, 应该在各相区分段使用该定律, 而最终计算得到的 $\Delta_r H_m$ 还应包括相变热的影响。

(二) 基本公式

1. 热力学第一定律数学表达式 $\Delta U = Q + W$

其微小变化

$$dU = \delta Q + \delta W$$

2. 体积功

$$\delta W = -p_e dV$$

或

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} p_e dV$$

3. 焓的定义式

$$H = U + pV$$

焓变

$$\Delta H = \Delta U + \Delta (pV)$$

4. 封闭系统, $W' = 0$ 条件下

恒容过程

$$\Delta U = Q_V$$

恒压过程

$$\Delta H = Q_p$$

5. **热容** 在无化学变化、相变化且非体积功为零的封闭系统中, 系统热容的定义为

$$C = \frac{\delta Q}{dT}$$

恒容热容

$$C_V = \frac{\delta Q_V}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

恒压热容

$$C_p = \frac{\delta Q_p}{dT} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

恒容摩尔热容记作 $C_{V,m}$, 则 $C_V = nC_{V,m}$ 。

恒压摩尔热容记作 $C_{p,m}$, 则 $C_p = nC_{p,m}$ 。

6. **理想气体的单纯状态变化**

$$U = f(T)$$

$$H = f(T)$$



7. 理想气体的任何过程

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT = \int_{T_1}^{T_2} n C_{V,m} dT$$

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT = \int_{T_1}^{T_2} n C_{p,m} dT$$

$$C_{p,m} - C_{V,m} = R$$

8. 理想气体的绝热可逆方程

$$p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma$$

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}$$

$$p_1^{1-\gamma} T_1^\gamma = p_2^{1-\gamma} T_2^\gamma$$

$$\text{绝热指数 } \gamma = \frac{C_p}{C_V}$$

9. 功的计算 (封闭系统, $W' = 0$)

恒外压过程

$$W = -p_e (V_2 - V_1)$$

恒压过程

$$W = -p_e (V_2 - V_1) = -p (V_2 - V_1)$$

恒容过程

$$W = 0$$

可逆过程

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} p dV$$

绝热过程

$$W = -\Delta U = -n C_{V,m} (T_2 - T_1)$$

10. 热的计算 (封闭系统, $W' = 0$)

(1) 单纯的状态变化

恒压

$$Q_p = \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$$

恒容

$$Q_V = \Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT$$

(2) 相变化

$$Q_p = \Delta H_V \text{ (相变热)}$$

(3) 化学变化

$$Q_p = \Delta H \text{ (恒压反应热)}$$

$$Q_V = \Delta U \text{ (恒容反应热)}$$

$$\Delta_r H_m^\circ = \sum (p_B \Delta_f H_{m,B}^\circ)_{\text{产物}} - \sum (r_B \Delta_f H_{m,B}^\circ)_{\text{反应物}}$$

$$\Delta_r H_m^\circ = \sum (r_B \Delta_c H_{m,B}^\circ)_{\text{反应物}} - \sum (p_B \Delta_c H_{m,B}^\circ)_{\text{产物}}$$

11. 反应热随温度的变化——基尔霍夫定律

$$\Delta_r H_{m(T_2)}^\circ = \Delta_r H_{m(T_1)}^\circ + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT \quad (\text{在 } T_1 \sim T_2 \text{ 积分区间内无相变化})$$

式中,

$$\Delta C_p = \sum \nu_B C_{p,m(B)}$$

三、例题与解析

(一) 简答题

1. 若系统经历下列变化过程, 则 Q 、 W 、 $Q+W$ 和 ΔU 各量是否已完全确定, 为什么?



(1) 封闭系统由某一始态经不同途径变到某一终态;

(2) 绝热的条件下封闭系统从某一始态变到某一终态。

2. 在一个带有无重量、无摩擦活塞的绝热圆筒内充入理想气体, 圆筒内壁上绕有电热丝。当通电时气体缓慢膨胀, 设此过程为恒压过程。(1) 选理想气体为系统; (2) 选电热丝和理想气体为系统。则两个过程的 Q 、 ΔH 分别是等于、小于还是大于零?

3. 夏天打开室内正在运行中的电冰箱门, 若紧闭门窗 (设门窗及墙壁均不传热), 能否使室内温度降低, 为什么?

4. 在 373K 和 101.325kPa 下, 1mol 水等温蒸发为水蒸气 (假设水蒸气为理想气体)。因为此过程中系统的温度不变, 所以 $\Delta U=0$, $Q_p = \int C_p dT = 0$ 。这一结论是否正确, 为什么?

5. 在 101.325kPa、373K 下, 水向真空蒸发成 101.325kPa、373K 的水蒸气 (此过程环境温度保持不变)。下述两个结论是否正确?

(1) 设水蒸气可以视为理想气体, 因为此过程为等温过程, 所以 $\Delta U=0$;

(2) 此过程 $\Delta H = \Delta U + p\Delta V$, 由于向真空气化, $W = -p\Delta V = 0$, 所以此过程 $\Delta H = \Delta U$ 。

6. 将 Zn 与稀 H_2SO_4 作用, (1) 在开口瓶中进行; (2) 在闭口瓶中进行。何者放热较多, 为什么?

(二) 判断题

1. 凡是在孤立系统中进行的变化, 其 ΔU 和 ΔH 的值一定。

2. 封闭系统恒压过程中系统吸收的热量 Q_p 等于其焓的增量 ΔH 。

3. 当系统将热量传递给环境之后系统的焓必定减少。

4. 系统的温度越高, 向外传递的热量越多。

5. 一个绝热的刚性容器一定是个孤立系统。

6. 水的生成热即是氢气的燃烧热。

7. 尽管 Q 和 W 的值都与途径有关, 但是 $(Q-W)$ 的数值与途径无关。

8. 不作功的封闭系统未必就是孤立系统。

9. 凡是系统温度升高就一定吸热; 而温度不变时, 则系统既不吸热也不放热。

10. n mol 理想气体恒压变温过程的 $\Delta U = nC_{V,m} (T_2 - T_1)$ 。

11. 化学反应的恒压反应热一定大于恒容反应热。

12. 理想气体绝热向真空膨胀 $\Delta H = 0$, $\Delta U = 0$ 。

13. 因为 $H = U + pV$, 而理想气体的热力学能仅是温度的函数, 所以理想气体的焓与 p 、 V 、 T 都有关。

14. 一定量的理想气体反抗一个大气压作绝热膨胀, 则 $\Delta H = Q_p = 0$ 。

15. 系统经一循环过程对环境做 1kJ 的功, 它必然从环境吸热 1kJ。

(三) 选择题

1. 热力学第一定律 $\Delta U = Q + W$ 只能适用于 ()。

A. 理想气体

B. 封闭系统

C. 孤立系统

D. 敞开系统

2. 若系统为 1mol 的物质, 则下列哪一组所包含的物理量皆属状态函数 ()。

A. U 、 Q_p 、 C_p 、 C

B. C_V 、 H 、 C_p 、 C



C. U 、 H 、 C_p 、 C_V D. ΔU 、 ΔH 、 ΔQ_p 、 ΔQ_V

3. 理想气体经可逆与不可逆两种绝热过程()。

- A. 可以从同一始态出发达到同一终态
- B. 从同一始态出发, 不可能达到同一终态
- C. 不能断定(A)、(B)中哪一种正确
- D. 可以达到同一终态, 视绝热膨胀还是绝热压缩而定

4. 在一个绝热的钢壁容器中, 发生一个化学反应, 使系统的温度从 T_1 升到 T_2 , 压力从 p_1 升到 p_2 , 则()。

- A. $Q>0$, $W>0$, $\Delta U>0$
- B. $Q=0$, $W=0$, $\Delta U=0$
- C. $Q=0$, $W>0$, $\Delta U<0$
- D. $Q>0$, $W=0$, $\Delta U>0$

5. 凝聚相 $C_{p,m}$ 与 $C_{V,m}$ 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. 无法比较

6. $dU=nC_{V,m}dT$, $dH=nC_{p,m}dT$ 适用于()。

- A. 理想气体的等压或等容过程
- B. 理想气体的任何过程
- C. 化学变化或相变化过程
- D. 系统对外做非体积功的过程

7. 下列各式哪个不受理想气体的条件限制()。

- A. $\Delta H=\Delta U+p\Delta V$
- B. $C_{p,m}-C_{V,m}=R$
- C. $pV^\gamma=\text{常数}$
- D. $W=nRT\ln\frac{V_2}{V_1}$

8. 关系式 $pV^\gamma=C$ 只适用于()。

- A. 理想气体的可逆过程
- B. 理想气体的绝热过程
- C. 理想气体的可逆绝热过程
- D. 任何气体的绝热过程

9. 已知反应 $\text{CO(g)}+\frac{1}{2}\text{O}_2\text{(g)}\rightarrow\text{CO}_2\text{(g)}$ 的 ΔH , 下列说法中何者是不正确的()。

- A. ΔH 与反应 ΔU 的数值不等
- B. ΔH 是 CO(g) 的燃烧热
- C. ΔH 是负值
- D. ΔH 是 $\text{CO}_2\text{(g)}$ 的生成热

10. 某化学反应的 $\Delta C_{p,m}<0$, 则该反应的 $\Delta_r H_m^\circ$ 随温度的升高而()。

- A. 增大
- B. 减少
- C. 不变
- D. 无法确定

11. ΔH 是系统的()。

- A. 反应热
- B. 吸收的热量
- C. 焓的变化
- D. 生成热

12. 对于组成确定的理想气体封闭系统, 下述判断中正确的是()。

- A. $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p=0$
- B. $\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_V=0$
- C. $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V=0$
- D. $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T=0$

13. 在 298K, 100kPa 下, 反应 $\text{Zn(s)}+\text{CuSO}_4\text{(aq.)}\rightarrow\text{Cu(s)}+\text{ZnSO}_4\text{(aq.)}$ 分别在 (1) 烧杯中; (2) 原电池中进行, 以下等式中成立的是()。

- A. $\Delta H_1=\Delta H_2$
- B. $Q_1=Q_2$
- C. $\Delta H_1=Q_1$
- D. $\Delta H_2=Q_2$

(四) 计算题

1. 某 60m^2 房间内装有一部空调, 室温为 288K。今在 100kPa 下, 将室温升至 298K, 试求需要提供多少热量? 假设空气为理想气体, 平均热容 $C_{p,m}=29.30\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$, 墙壁



为绝热壁。

2. 1mol 单原子分子理想气体, 从 273.2K、 $1.0 \times 10^5 \text{Pa}$ 的始态, 发生某一变化过程后体积增大一倍, Q 为 1674J, ΔH 为 2092J。

(1) 计算终态的温度、压力和此过程的 W 、 ΔU ;

(2) 若该气体经等温和等容两步可逆过程到达上述终态, 试计算 Q 、 W 、 ΔU 、 ΔH 。

3. 1mol 单原子理想气体, 始态压力为 202.65kPa, 体积为 11.2dm^3 , 经过 $pT=B$ 的可逆压缩过程至终态压力为 405.3kPa, 求: (1) 终态的温度与体积; (2) 系统的 ΔU 及 ΔH ; (3) 该过程系统所作的功。

4. 在 273.15K 和 506.6kPa 条件下, 2dm^3 的双原子理想气体, 以下述二个过程恒温膨胀至压力为 101.325kPa, 求 Q 、 W 、 ΔU 和 ΔH 。

(1) 可逆膨胀;

(2) 对抗恒外压 101.325kPa 下膨胀。

5. 已知冰在 273K、101.325kPa 时的熔化热是 $5.997 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 水在 373 K、101.325kPa 时的蒸发热是 $40.64 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 在 273~373K 之间水的平均热容为 $75.32 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 今在 101.325kPa 下, 若将 1mol 的冰变化成 373K 的水蒸气, 试计算其 ΔU 和 ΔH 。设水蒸气可作为理想气体, 液态水的体积可忽略不计。

6. 绝热容器中有绝热活塞 (不考虑摩擦力和质量), 两边各装入 298K、101325Pa 的 1mol 理想气体, $C_{p,m}=29.10 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。左边有一电阻丝缓慢加热 (如图 1-1 所示), 活塞慢慢向右移动, 当右边压力变为始态压力的 1.5 倍时停止加热。计算: (1) 活塞两边气体终态的温度 $T_{\text{左}}$ 、 $T_{\text{右}}$; (2) 右边气体得到的功; (3) 左边气体从电阻丝得到的热; (4) 两边总内能的改变。

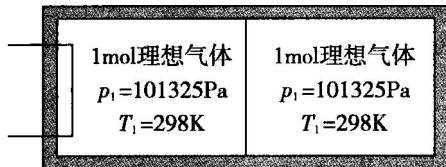


图 1-1 题 6 图

7. 容积为 27m^3 的绝热容器中有一个加热件, 器壁上有一小孔与 101.325kPa 的大气相通, 利用加热件使容器内的空气维持恒压下由 273K 升温到 293K, 问需供给容器内的空气多少热量? 设空气为理想气体, $C_{V,m}=20.40 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

8. 在 298.15K 时, 将 0.4362g 的萘置于氧弹中充分燃烧, 量热器的温度上升了 1.701 度, 若量热器总热容量为 $10325 \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$, 并已知 $\Delta_f H_{\text{m}, \text{CO}_2(\text{g})}^\circ = -393.51 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta_f H_{\text{m}, \text{H}_2\text{O}(\text{l})}^\circ = -285.84 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 试计算萘在 298.15K 时的标准生成热。

9. 已知 298K 下, $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{l}) + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l}) \rightarrow \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5(\text{l}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 的标准反应热 $\Delta_r H^\circ = -9.20 \text{kJ}$, $\Delta_c H_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})}^\circ = -1366.8 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta_c H_{\text{CH}_3\text{COOH}(\text{l})}^\circ = -874.5 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta_f H_{\text{CO}_2(\text{g})}^\circ = -393.5 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta_f H_{\text{H}_2\text{O}(\text{l})}^\circ = -285.84 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 试计算 298K 时 $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5(\text{l})$ 的标准生成热。

10. 求反应 $\text{CO}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$ 在 673K 时的 $\Delta_r H^\circ$ 。甲醇的正常沸点为 337.7K, 蒸发热为 $35.24 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 且已知:



物质	$\Delta_f H_{m,298}^{\ominus} (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$C_{p,m} (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$
CO(g)	-110.44	30.14
H ₂ (g)		29.26
CH ₃ OH(l)	-238.34	77.08
CH ₃ OH(g)		59.10

【参考答案】

(一) 简答题

1. 答: (1) Q 、 W 不确定; ΔU 和 $Q+W$ 完全确定, 因为 $\Delta U=Q+W$ 。

(2) Q 、 W 、 $Q+W$ 及 ΔU 均确定, 因为 $Q=0$, $\Delta U=W$ 。

2. 答: (1) 若系统为理想气体, 则电阻丝为环境, 此时恒压, $W'=0$, $Q_p=\Delta H$ 成立, 但此时系统不是绝热的, $Q_p \neq 0$; 电阻丝放热给系统, 所以 $Q_p=\Delta H>0$ 。

(2) 若系统为“理想气体+电阻丝”, 此时恒压, $W' \neq 0$, 所以 $Q_p \neq \Delta H$ 。虽然 $Q_p=0$, 但 $\Delta H \neq 0$, $\Delta H=W_{\text{电功}}>0$ 。

3. 答: 不能。整个房间可以看成是一个绝热的封闭系统, 因为 $Q=0$, 根据热力学第一定律有 $\Delta U=W'$, 因为外界对系统作电功, $W'>0$, 所以 $\Delta U>0$ 。又因为理想气体的内能只是温度的函数, 所以整个房间的温度会升高。

4. 答: 不正确。因为此过程有相变化。等温过程的 $\Delta U=0$ 只适用于理想气体单纯的状态变化, 不能用于相变过程, $Q_p=\int_{T_1}^{T_2} C_p dT$ 也不能用于相变过程。在可逆相变过程中 $Q_p=\Delta H_m$ (相变热)。

5. 答: (1) 不对。因为只有对理想气体才有 $U=f(T)$ 存在, 而此过程有相变, 故 $\Delta U \neq 0$ 。

(2) 不对。因该过程不是等压过程, 所以 $W=-p_e \Delta V \neq -p \Delta V$, 即 $W=-p_e \Delta V=0$, 但 $p \Delta V \neq 0$, 所以 $\Delta H \neq \Delta U$ 。

6. 答: 闭口瓶放出热量较多。因为 $\text{Zn(s)} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2(\text{g})$

$Q_p=Q_v+\Delta nRT$, 而 $\Delta n=1$, Q_p 和 Q_v 均为负值, 所以 $|Q_v|>|Q_p|$ 。

(二) 判断题

1. 错。孤立系统中其 ΔU 为一定。
2. 错。封闭系统恒压过程中, 当 $W'=0$ 时, $Q_p=\Delta H$ 。
3. 错。焓变在特定条件下才和热量相等。
4. 错。热的传递和环境因素有关。
5. 错。绝热 $Q=0$, 刚性容器中只是不作体积功。
6. 错。液态水的生成热即是氢气的燃烧热。
7. 对。因为 $(Q-W)$ 等于 ΔU 。
8. 对。只是 $W=0$, 还有 $\Delta U=Q$ 。
9. 错。此结论适用没有相变化和化学变化的过程。
10. 对。



11. 错。放热反应 Q_p 和 Q_v 均为负值, $Q_p = Q_v + \Delta nRT$ 当 $\Delta n < 0$ 时有 $|Q_v| < |Q_p|$ 。
 12. 对。
 13. 错。因为恒温时, $pV = nRT$ 。
 14. 错; 此过程不是恒压过程。
 15. 对。

(三) 选择题

1. B; 2. C; 3. B; 4. B; 5. B; 6. B; 7. A; 8. C; 9. D; 10. B; 11. C; 12. D; 13. AC

(四) 计算题

1. 解: 若欲保持 p 、 V 恒定, 由 $pV = nRT$ 可知, 随 T 升高时, 物质的量 n 也随之而变。即, 若选 $n = f(T)$ 的敞开系统, 则

$$\begin{aligned} Q_p &= \int_{T_1}^{T_2} n C_{p,m} dT = \int_{T_1}^{T_2} \frac{pV}{RT} C_{p,m} dT = \frac{C_{p,m} pV}{R} \ln \frac{T_2}{T_1} \\ &= \frac{29.30 \times 100000 \times 60}{8.314} \ln \frac{298}{288} = 721.7 \text{ kJ} \end{aligned}$$

2. 解: (1) 据 $\Delta H = nC_{p,m}(T_2 - T_1)$ 得

$$\begin{aligned} T_2 &= \frac{\Delta H}{nC_{p,m}} + T_1 = \frac{\Delta H}{5/2R} + T_1 \\ &= \frac{2092}{2.5 \times 8.314} + 273.2 = 373.8 \text{ K} \end{aligned}$$

$$p_2 = \frac{p_1 V_1 T_2}{T_1 V_2} = \frac{10^5 \times 373.8}{273.2 \times 2} = 6.84 \times 10^4 \text{ Pa}$$

$$\begin{aligned} \Delta U &= nC_{V,m}(T_2 - T_1) = \frac{3}{2}R(T_2 - T_1) \\ &= 1.5 \times 8.314 \times (373.8 - 273.2) = 1255 \text{ J} \end{aligned}$$

$$W = \Delta U - Q = 1255 - 1674 = -419 \text{ J}$$

(2) 的始、终态与 (1) 相同, 所以状态函数的改变值与 (1) 相同, 即 $\Delta U = 1255 \text{ J}$, $\Delta H = 2092 \text{ J}$ 。

第一步等温可逆过程, $W_1 = -nRT_1 \ln(V_2/V_1) = -8.314 \times 273.2 \times \ln 2 = -1574 \text{ J}$

第二步等容可逆过程, $W_2 = 0$, 所以,

$$W = W_1 + W_2 = -1574 \text{ J}$$

$$Q = \Delta U - W = 1255 + 1574 = 2829 \text{ J}$$

3. 解: (1) $T_1 = \frac{p_1 V_1}{nR} = 202650 \times 11.2 \times 10^{-3} / 8.314 = 273 \text{ K}$

$$pT = B \quad T_2 = \frac{p_1 T_1}{p_2} = 202.65 \times 273 / 405.3 = 136.5 \text{ K}$$

$$V_2 = \frac{nRT_2}{p_2} = 8.314 \times 136.5 / 405.3 = 2.8 \text{ dm}^3$$

(2) 单原子理想气体 $C_{V,m} = 3/2R$, $C_{p,m} = 5/2R$,

$$\Delta U = nC_{V,m}(T_2 - T_1) = 3/2 \times 8.314 \times (136.5 - 273) = -1702 \text{ J}$$

$$\Delta H = nC_{p,m}(T_2 - T_1) = 5/2 \times 8.314 \times (136.5 - 273) = -2837 \text{ J}$$

(3) $pT = B$, $p = B/T$, $V = RT/p = RT^2/B$, $dV = (2RT/B)dT$

$$W = - \int p dV = - \int \frac{B}{T} \frac{2RT}{B} dT = - \int 2R dT$$



$$= -2 \times 8.314 \times (136.5 - 273) = 2270 \text{ J}$$

$$4. \text{解: } n = pV/RT = \frac{506.6 \times 10^3 \times 2 \times 10^{-3}}{8.314 \times 273} = 0.4464 \text{ mol}$$

(1) 理想气体等温过程 $\Delta U = \Delta H = 0$

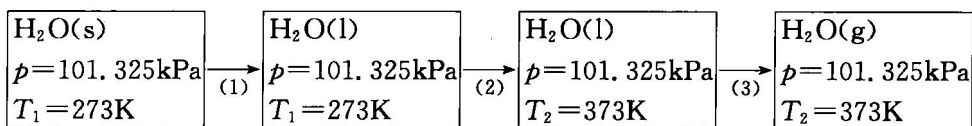
$$Q_1 = W_1 = nRT \ln \frac{p_1}{p_2} = 0.4464 \times 273 \times 8.314 \times \ln \frac{506.6}{101.325} = 1631 \text{ J}$$

(2) $\Delta U = \Delta H = 0$

$$Q_2 = W_2 = p_e (V_2 - V_1)$$

$$= 101325 \times \left(\frac{0.4464 \times 8.314 \times 273}{101325} - 2 \times 10^{-3} \right) = 811 \text{ J}$$

5. 解: $n = 1 \text{ mol}$



对于凝聚态

$$\Delta V_1 = 0, \Delta U_1 = Q_1 = 5.997 \text{ kJ}$$

$$\Delta H_1 = \Delta U_1 + \Delta(pV_1) = \Delta U_1 = 5.997 \text{ kJ}$$

$$\Delta V_2 = 0, \Delta U_2 = Q_2 = nC_{V,m}(T_2 - T_1) = 1 \times 75.32 \times (373 - 273) = 7.53 \text{ kJ}$$

$$\Delta H_2 = \Delta U_2 = 7.532 \text{ kJ}$$

$$\begin{aligned} \Delta U_3 &= Q_3 - W_3 = Q_3 - P(V_g - V_l) = Q_3 - P_g V_g \\ &= Q_3 - nRT = 40.64 \times 10^3 - 1 \times 8.314 \times 373 \\ &= 37.54 \text{ kJ} \end{aligned}$$

$$\Delta H_3 = Q_3 = 40.64 \text{ kJ}$$

$$\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2 + \Delta U_3 = 5.997 + 7.532 + 37.54 = 51.07 \text{ kJ}$$

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 = 5.997 + 7.532 + 40.64 = 54.17 \text{ kJ}$$

6. 解: (1) 右边气体可看作绝热可逆压缩

$$\gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{v,m}} = \frac{29.10}{29.10 - 8.3145} = 1.40$$

$$T_{\text{右}} = T_2 = T_1 \left(\frac{p_1}{p_2} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = 298 \times \left(\frac{1}{1.5} \right)^{(1-1.40)/1.40} = 334.6 \text{ K}$$

$$\begin{aligned} \text{因为 } V_{\text{左}} &= V_{\text{总}} - V_{\text{右}} = \frac{n_{\text{左}} RT_1}{p_1} - \frac{n_{\text{右}} RT_{\text{右}}}{1.5 p_1} = \frac{R}{p_1} \left(n_{\text{左}} T_1 - \frac{n_{\text{右}} T_{\text{右}}}{1.5} \right) \\ &= \frac{8.3145}{101325} \left(2 \times 298 - \frac{1 \times 334.6}{1.5} \right) \\ &= 0.03060 \text{ m}^3 \end{aligned}$$

$$\text{所以 } T_{\text{左}} = \left(\frac{pV}{nR} \right)_{\text{左}} = \frac{1.5 \times 101325 \times 0.03060}{1 \times 8.314} = 559.4 \text{ K}$$

(2) 因为绝热, 所以 $Q_{\text{右}} = 0$

$$\begin{aligned} W_{\text{右}} &= \Delta U_{\text{右}} = nC_{V,m}(T_{\text{右}} - T_1) \\ &= -1 \times 20.786 \times (334.6 - 298) = 760.8 \text{ J} \end{aligned}$$

$$(3) W_{\text{左}} = -W_{\text{右}} = -760.8 \text{ J}$$

$$\Delta U_{\text{左}} = nC_{V,m}(T_{\text{左}} - T_1)$$

