

卫生部“十二五”规划教材

全国高等医药教材建设研究会“十二五”规划教材

全国高等学校药学专业第七轮规划教材



• 供药学类专业用 •

# 物理化学

## 学习指导与习题集

主 编 李三鸣

第 3 版



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

九江学院图书馆



1489565

1442180

卫生部“十二五”规划教材  
 全国高等医药教材建设研究会“十二五”规划教材  
 全国高等学校药学专业第七轮规划教材  
 供药学类专业用

# 物理化学

## 学习指导与习题集

### 第3版

主 编 李三鸣

编 者 (以姓氏笔画为序)

王 晶 (沈阳药科大学)

王中彦 (沈阳药科大学)

刘 艳 (北京大学药学院)

李 森 (哈尔滨医科大学)

李三鸣 (沈阳药科大学)

汪继红 (华中科技大学同济药学院)

陈纪岳 (复旦大学药学院)

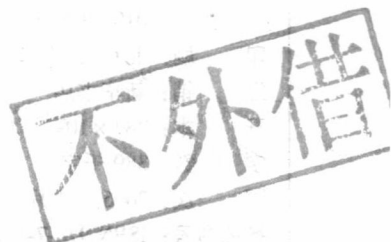
林贵梅 (山东大学药学院)

徐 璐 (沈阳药科大学)

崔黎丽 (第二军医大学)

韩修林 (江西中医学院)

064/3398-V7-P



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/李三鸣主编. —3 版.  
—北京: 人民卫生出版社, 2011. 8  
ISBN 978-7-117-14522-0

I. ①物… II. ①李… III. ①物理化学—高等学校—  
教学参考资料 IV. ①O64

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2011) 第 132830 号

门户网: <a href="http://www.pmph.com">www.pmph.com</a>	出版物查询、网上书店
卫人网: <a href="http://www.ipmph.com">www.ipmph.com</a>	护士、医师、药师、中医师、卫生资格考试培训

版权所有, 侵权必究!

## 物理化学学习指导与习题集 第 3 版

主 编: 李三鸣  
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](mailto:pmph@pmph.com)  
购书热线: 010-67605754 010-65264830  
010-59787586 010-59787592

印 刷: 北京市燕鑫印刷有限公司 (万通)  
经 销: 新华书店  
开 本: 787×1092 1/16 印张: 16  
字 数: 389 千字  
版 次: 2006 年 4 月第 1 版 2011 年 8 月第 3 版第 8 次印刷  
标准书号: ISBN 978-7-117-14522-0/R·14523  
定 价: 26.00 元

打击盗版举报电话: 010-59787491 E-mail: [WQ@pmph.com](mailto:WQ@pmph.com)

(凡属印装质量问题请与本社销售中心联系退换)

# 卫生部“十二五”规划教材 全国高等学校药学类专业第七轮规划教材

## 出版说明

全国高等学校药学类专业本科卫生部规划教材是我国最权威的药学类专业教材,于1979年出版第一版,1987年、1993年、1998年、2003年、2007年进行了5次修订,并于2007年出版了第六轮规划教材。第六轮规划教材主干教材29种,全部为卫生部“十一五”规划教材,其中22种为教育部规划的普通高等教育“十一五”国家级规划教材;配套教材25种,全部为卫生部“十一五”规划教材,其中3种为教育部规划的普通高等教育“十一五”国家级规划教材。本次修订编写出版的第七轮规划教材中主干教材共30种,其中修订第六轮规划教材28种。《生物制药工艺学》未修订,沿用第六轮规划教材;新编教材2种,《临床医学概论》、《波谱解析》;配套教材21种,其中修订第六轮配套教材18种,新编3种。全国高等学校药学专业第七轮规划教材及其配套教材均为卫生部“十二五”规划教材、全国高等医药教材建设研究会“十二五”规划教材,具体品种详见出版说明所附书目。

该套教材曾为全国高等学校药学类专业唯一一套统编教材,后更名为规划教材,具有较高的权威性和一流水平,为我国高等教育培养大批的药学专业人才发挥了重要作用。随着我国高等教育体制改革的不断深入发展,药学类专业办学规模不断扩大,办学形式、专业种类、教学方式亦呈多样化发展,我国高等药学教育进入了一个新的时期。同时,随着国家基本药物制度建设的不断完善及相关法规政策、标准等的出台,以及《中国药典》(2010年版)的颁布等,对高等药学教育也提出了新的要求和任务。此外,我国新近出台的《医药卫生中长期人才发展规划(2011—2020年)》对我国高等药学教育和药学专门人才的培养提出了更高的目标和要求。为跟上时代发展的步伐,适应新时期我国高等药学教育改革和发展的要求,培养合格的药学专门人才,以满足我国医药卫生事业发展的需要,从而进一步做好药学类专业本科教材的组织规划和质量保障工作,全国高等学校药学专业教材第三、第四届评审委员会围绕药学专业第六轮教材使用情况、药学教育现状、新时期药学领域人才结构等多个主题,进行了广泛、深入地调研,并对调研结果进行了反复、细致地分析论证。根据药学专业教材评审委员会的意见和调研、论证的结果,全国高等医药教材建设研究会、人民卫生出版社决定组织全国专家对第六轮教材进行修订,并根据教学需要组织编写了部分新教材。

药学类专业第七轮规划教材的编写修订,坚持紧紧围绕全国高等学校药学类专业(本科)教育和人才培养目标要求,突出药学专业特色,以教育部新的药学教育纲要为基础,以国家执业药师资格准入标准为指导,按照卫生部等相关部门及行业用人要求,强调培养目标与用人要求相结合,在继承和巩固前六轮教材建设工作成果的基础上,不断创新

和发展,进一步提高教材的水平和质量。同时还特别注重学生的创新意识和实践能力培养,注重教材整体优化,提高教材的适应性和可读性,更好地满足教学的需要。

为了便于学生学习、教师授课,在做好传承的基础上,本轮教材在编写形式上有所创新,采用了“模块化编写”。教材各章开篇,以普通高等学校药学本科教学要求为标准编写“学习要求”,正文中根据课程、教材特点有选择性地增加“知识链接”“实例解析”“知识拓展”“小结”。为给希望进一步学习的学生提供阅读建议,部分教材在“小结”后增加了“选读材料”。

需要特别说明的是,全国高等学校药学专业第三届教材评审委员会成立于2001年,至今已10年,随着教育教学改革的发展和专家队伍的发展变化,根据教材建设工作的需要,在修订编写本轮规划教材之初,全国高等医药教材建设研究会、人民卫生出版社对第三届教材评审委员会进行了改选换届,成立了第四届教材评审委员会。无论新老评审委员,都为本轮教材工作做出了重要贡献,在此向他们表示衷心的感谢!

由于众多学术水平一流和教学经验丰富的专家教授都积极踊跃和严谨认真地参与本套教材的编写,从而使教材的质量得到不断完善和提高,并被广大师生所认同。在此我们对长期支持本套教材编写修订的专家和教师及同学们表示诚挚的感谢!

本轮教材出版后,各位教师、学生在使用过程中,如发现问题请反馈给我们,以便及时更正和修订完善。

全国高等医药教材建设研究会

人民卫生出版社

2011年5月

# 卫生部“十二五”规划教材 全国高等学校药学类专业 第七轮规划教材书目

序号	教材名称	主编	单位
1	药学导论(第3版)	毕开顺	沈阳药科大学
2	高等数学(第5版)	顾作林	河北医科大学
	高等数学学习指导与习题集(第2版)	王敏彦	河北医科大学
3	医药数理统计方法(第5版)	高祖新	中国药科大学
4	物理学(第6版)(配光盘)	武宏	山东大学物理学院
	物理学学习指导与习题集(第2版)	武宏	山东大学物理学院
5	物理化学(第7版)(配光盘)	李三鸣	沈阳药科大学
	物理化学学习指导与习题集(第3版)	李三鸣	沈阳药科大学
	物理化学实验指导(第2版)(双语)	崔黎丽	第二军医大学
6	无机化学(第6版)	张天蓝	北京大学药学院
	无机化学学习指导与习题集(第3版)	姜凤超	华中科技大学同济药学院
7	分析化学(第7版)(配光盘)	李发美	沈阳药科大学
	分析化学学习指导与习题集(第3版)	赵怀清	沈阳药科大学
	分析化学实验指导(第3版)	赵怀清	沈阳药科大学
8	有机化学(第7版)	陆涛	中国药科大学
	有机化学学习指导与习题集(第3版)	陆涛	中国药科大学
9	人体解剖生理学(第6版)	岳利民	四川大学华西基础医学与法医学院
		崔慧先	河北医科大学
10	微生物学与免疫学(第7版)	沈关心	华中科技大学同济医学院
11	生物化学(第7版)	姚文兵	中国药科大学
12	药理学(第7版)	朱依淳	复旦大学药学院
		殷明	上海交通大学药学院
	药理学学习指导与习题集(第2版)	程能能	复旦大学药学院
13	药物分析(第7版)	杭太俊	中国药科大学
	药物分析学习指导与习题集***	于治国	沈阳药科大学
	药物分析实验指导***	范国荣	第二军医大学
14	药用植物学(第6版)	张浩	四川大学华西药学院
	药用植物学实践与学习指导***	黄宝康	第二军医大学

续表

序号	教材名称	主编	单位
15	生药学(第6版)	蔡少青	北京大学药学院
	生药学实验指导(第2版)	刘塔斯	湖南中医药大学
16	药物毒理学(第3版)	楼宜嘉	浙江大学药学院
17	临床药物治疗学(第3版)	姜远英	第二军医大学
18	药物化学(第7版)(配光盘)	尤启冬	中国药科大学
	药物化学学习指导与习题集(第3版)	孙铁民	沈阳药科大学
19	药剂学(第7版)	崔福德	沈阳药科大学
	药剂学学习指导与习题集(第2版)	王东凯	沈阳药科大学
	药剂学实验指导(第3版)	崔福德	沈阳药科大学
20	天然药物化学(第6版)	吴立军	沈阳药科大学
	天然药物化学习题集(第3版)	吴立军	沈阳药科大学
	天然药物化学实验指导(第3版)	吴立军	沈阳药科大学
21	中医学概论(第7版)	王建	成都中医药大学
22	药事管理学(第5版)(配光盘)	杨世民	西安交通大学医学院
	药事管理学学习指导与习题集(第2版)	杨世民	西安交通大学医学院
23	药学生物学(第4版)	张景海	沈阳药科大学
24	生物药剂学与药物动力学(第4版)	刘建平	中国药科大学
	生物药剂学与药物动力学学习指导与习题集(第2版)	李高	华中科技大学同济药学院
25	药学英语(上、下册)(第4版)(配光盘)	史志祥	中国药科大学
	药学英语学习指导(第2版)	史志祥	中国药科大学
26	药物设计学(第2版)	徐文方	山东大学药学院
27	制药工程原理与设备(第2版)	王志祥	中国药科大学
28	生物技术制药(第2版)	王凤山	山东大学药学院
29	生物制药工艺学*	何建勇	沈阳药科大学
30	临床医学概论**	于锋	中国药科大学
31	波谱解析**	孔令义	中国药科大学

\*为第七轮未修订,直接沿用第六轮规划教材;\*\*为第七轮新编教材;\*\*\*为第七轮新编配套教材。

# 全国高等学校药学专业第四届 教材评审委员会名单

顾 问

郑 虎 四川大学华西药学院

主任委员

毕开顺

副主任委员

姚文兵 朱家勇 张志荣

委 员 (以姓氏笔画为序)

王凤山	山东大学药学院
刘俊义	北京大学药学院
朱依淳	复旦大学药学院
朱家勇	广东药学院
毕开顺	沈阳药科大学
张志荣	四川大学华西药学院
张淑芳	中国执业药师协会
李 高	华中科技大学同济药学院
李元建	中南大学药学院
李勤耕	重庆医科大学
杨世民	西安交通大学医学院
杨晓红	吉林大学药学院
陆 涛	中国药科大学
陈 忠	浙江大学药学院
罗光明	江西中医学院
姚文兵	中国药科大学
姜远英	第二军医大学
曹德英	河北医科大学
黄 民	中山大学药学院
彭代银	安徽中医学院
潘卫三	沈阳药科大学



# 前 言

本书是在《物理化学》第六轮规划教材的配套教材《物理化学学习指导与习题集》的基础上完成的。在《物理化学》第七轮规划教材编写和定稿会上,参加会议的各位学者与出版社的同志一致认为《物理化学学习指导与习题集》在全国药学物理化学教学中起到了积极作用,有必要在修订物理化学教材的同时也对其进行修改、完善和补充。

《物理化学学习指导与习题集》是全国高等医药院校药学专业《物理化学》第七轮规划教材的辅助教材。许多读者在使用《物理化学》教材时,希望有一本针对性较强的教学指导书,以帮助解决在学习物理化学过程中遇到的问题和困难,本书正是在这种情况下编写的。

演算习题是物理化学教学必不可少的重要环节。我们在教学中感到为初学者提供演算习题的各种方法与技巧是非常必要的。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。如果这本书能对学生的学习有所帮助,我们的目的就达到了。

本教材的每章均由四部分组成:本章基本要求、基本公式和内容提要、概念题和例题、习题解答。在概念题和例题中,我们尽量选择具有启发性的题目,尽可能多地收集题型;在习题解答部分,我们对教材后的所有习题进行了详解。这些无疑会对学生的复习有较大的帮助。此外,为本科学期末考试或备考研究生,特意增加了部分学校的期末考试和研究生入学考试的真题,希望对学生的学习有所帮助。

全书共分十一章,分别由复旦大学药学院、北京大学药学院、哈尔滨医科大学、华中科技大学同济药学院、山东大学药学院、沈阳药科大学、第二军医大学、江西中医学院等学校完成。

参加编写本书的作者中增加了几位思维活跃的年轻教师,他们的参与和努力,为本书提供了活力。

在本书的编写过程中,许多热心读者通过各种渠道将他们对本书的学习体会和建议转达给我们,使我们深受感动,这成为我们继续努力工作的动力,在此对他们表示由衷的谢意。

由于作者水平有限,书中错误之处在所难免,恳请读者批评指正。

编 者

2011年3月

# 目 录

<b>第一章 热力学第一定律</b> .....	1
一、本章基本要求 .....	1
二、基本公式和内容提要 .....	1
三、概念题和例题 .....	4
四、习题解答 .....	11
<b>第二章 热力学第二定律</b> .....	22
一、本章基本要求 .....	22
二、基本公式和内容提要 .....	22
三、概念题和例题 .....	24
四、习题解答 .....	34
<b>第三章 多组分系统热力学</b> .....	48
一、本章基本要求 .....	48
二、基本公式和内容提要 .....	48
三、概念题和例题 .....	51
四、习题解答 .....	54
<b>第四章 化学平衡</b> .....	59
一、本章基本要求 .....	59
二、基本公式和内容提要 .....	59
三、概念题和例题 .....	61
四、习题解答 .....	65
<b>第五章 相平衡</b> .....	79
一、本章基本要求 .....	79
二、基本公式和内容提要 .....	79
三、概念题和例题 .....	83
四、习题解答 .....	88
<b>第六章 电化学</b> .....	97
一、本章基本要求 .....	97

二、基本公式和内容提要 .....	97
三、概念题和例题 .....	102
四、习题解答 .....	121
<b>第七章 化学动力学 .....</b>	<b>137</b>
一、本章基本要求 .....	137
二、基本公式和内容提要 .....	137
三、概念题和例题 .....	143
四、习题解答 .....	152
<b>第八章 表面现象 .....</b>	<b>165</b>
一、本章基本要求 .....	165
二、基本公式和内容提要 .....	165
三、概念题和例题 .....	169
四、习题解答 .....	175
<b>第九章 胶体分散系统 .....</b>	<b>186</b>
一、本章基本要求 .....	186
二、基本公式和内容提要 .....	186
三、概念题和例题 .....	187
四、习题解答 .....	191
<b>第十章 大分子溶液 .....</b>	<b>195</b>
一、本章基本要求 .....	195
二、基本公式和内容提要 .....	195
三、概念题和例题 .....	198
四、习题解答 .....	206
<b>第十一章 物理化学试卷真题 .....</b>	<b>213</b>
一、考试题 .....	213
二、试题答案 .....	228

### 一、本章基本要求

1. 掌握系统与环境、状态和状态函数、热和功基本的概念和性质；状态函数和过程变量的差异；热力学第一定律的表达式及其意义；热力学能、焓、热容的定义及其性质；准静态过程与可逆过程的意义和特点。

2. 熟悉热力学第一定律在气体简单状态变化、相变化和化学变化等系统中的应用；计算上述过程的  $Q$ 、 $W$ 、 $\Delta U$  和  $\Delta H$ ；利用标准生成焓和标准燃烧焓计算化学反应的热效应以及温度对化学反应的热效应的影响。

3. 了解节流膨胀的概念和意义；由键焓估算反应热效应；化学反应的热效应的测定方法和等压热效应与等容热效应的关系。

### 二、基本公式和内容提要

#### (一) 基本公式

热力学第一定律数学表达式： $\Delta U = Q + W$

微小变化： $dU = \delta Q + \delta W$

体积功： $\delta W = -p_e dV$

或  $W = - \int_{V_1}^{V_2} p_e dV$

焓的定义： $H = U + pV$

封闭系统，非体积功为零的条件下：

等容  $\Delta V = 0$ ， $\Delta U = Q_V$

等压  $p_1 = p_2 = p_e$ ， $\Delta H = Q_p$

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：

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

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

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

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

对于理想气体： $U = U(T)$

$$H = H(T)$$

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

理想气体绝热可逆过程:

$$TV^{\gamma-1} = K$$

$$pV^{\gamma} = K'$$

$$T^{\gamma} p^{1-\gamma} = K''$$

理想气体绝热功:

$$W = C_v(T_2 - T_1)$$

$$W = \frac{nR(T_2 - T_1)}{\gamma - 1} = \frac{p_2 V_2 - p_1 V_1}{\gamma - 1}$$

气体节流膨胀的焦耳-汤姆逊系数:  $\mu_{J-T} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H$

化学反应的热效应:  $Q_p = Q_v + \Delta nRT$

式中  $n$  为参与反应的气体物质的量。

反应进度定义:  $\xi = \frac{\Delta n_B}{\nu_B}, \quad d\xi = \frac{dn_B}{\nu_B}$

由标准摩尔生成焓计算反应焓变:  $\Delta_r H_m^\ominus = \sum_B \nu_B \Delta_f H_m^\ominus(B)$

由标准摩尔燃烧焓计算反应焓变:  $\Delta_r H_m^\ominus = - \sum_B \nu_B \Delta_c H_m^\ominus(B)$

$$\Delta_r H_m^\ominus = - \sum_B \nu_B \Delta_c H_m^\ominus(B)$$

由键焓估算反应焓变:  $\Delta_r H_m^\ominus = \sum (\Delta H_{b,m}^\ominus)_{\text{断裂}} - \sum (\Delta H_{b,m}^\ominus)_{\text{形成}}$

摩尔积分溶解热的定义:  $\Delta_{\text{isol}} H_m = \frac{\Delta_{\text{isol}} H_m}{n_B}$

摩尔微分溶解热的定义:  $\Delta_{\text{dsol}} H_m = \left(\frac{\partial(\Delta H)}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_A} = \left(\frac{\delta Q_p}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_A}$

摩尔积分稀释热的定义:  $\Delta_{\text{dil}} H_m = \frac{\Delta_{\text{dil}} H_m}{n_B}$

摩尔微分稀释热的定义:  $\Delta_{\text{ddil}} H_m = \left(\frac{\delta Q}{dn_A}\right)_{T,p,n_B} = \left(\frac{\partial(\Delta H)}{\partial n_A}\right)_{T,p,n_B}$

基尔霍夫定律:  $\left(\frac{\partial(\Delta H)}{\partial T}\right)_p = \Delta C_p$

或

$$\Delta_r H_m(T_2) = \Delta_r H_m(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} (\Delta C_p) dT$$

## (二) 内容提要

研究化学热力学首先要掌握热力学的基本概念:系统、环境,系统的性质,热力学平衡态,状态函数,状态方程,过程和途径,热和功。

1. 热力学第一定律 热力学第一定律是能量守恒和转化定律在热力学范畴的表述,它是人类长期实践的经验总结。热力学第一定律有多种表述形式,  $\Delta U = Q + W$  是其数学表达式,当系统变化非常微小时,则表示为  $dU = \delta Q + \delta W$ 。

鉴于在化学热力学中所研究系统的特殊性,一般情况下,在系统总能量中只关注热力学能的变化。热力学能是系统中物质的所有能量的总和,其绝对值目前仍无法确定。热力学能是状态函数,具有状态函数所具有的一切性质。

2. 可逆过程 系统经一无限缓慢的过程,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。系统经一过程从一状态变为另一状态,当系

统经原过程逆向返回起始状态时,环境也完全复原,则该过程称为可逆过程。可逆过程的特点是:过程的任一瞬间,系统都无限接近于平衡态;系统在可逆过程中做最大功;完成该过程的时间无限长。由此可见,可逆过程为一理想过程,现实中只有一些近似的可逆过程。系统由于体积变化所做的功为体积功。功不是状态函数,不同的过程,系统做的功不同。可逆过程系统做最大功。

3. 焓 从热力学第一定律可以导出一个新的热力学函数焓。焓是系统的状态函数。封闭系统经历一非体积功为零的等压过程,其焓的增量等于等压热效应,即  $\Delta H = Q_p$ 。焓的引出给处理许多物理和化学问题带来极大方便。

4. 热容 一个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  $\delta Q$  和温度的变化  $dT$  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  $C_p$ 。 $C$  是温度的函数,常用的经验方程多具有下面的形式:  
 $C_{p,m} = a + bT + cT^2$  或  $C_{p,m} = a + bT + c'/T^2$ 。

5. 热力学第一定律在理想气体中的应用 理想气体的热力学能和焓都只是温度的函数,  $U = U(T)$ ,  $H = H(T)$ 。理想气体的等压摩尔热容与等容摩尔热容的差等于摩尔气体常数  $R$ 。理想气体经绝热可逆过程,由于  $Q = 0$ ,因此  $\delta W = dU = C_V dT$ ,并可导出理想气体绝热可逆过程方程式。

6. 节流膨胀 实际气体经节流膨胀后, $H$  不发生变化。气体节流膨胀时温度随压力的变化率称为焦耳-汤姆逊系数,  $\mu_{J-T} = (\partial T / \partial P)_H$ 。当  $\mu_{J-T} > 0$  时,气体经节流膨胀后温度降低;  $\mu_{J-T} < 0$  时,温度则升高。

7. 化学反应的热效应 封闭系统在非体积功为零情况下发生某化学反应,若产物与反应物温度相同,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  $1\text{mol}$  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  $\Delta_r U_m$ 。

8. 赫斯(Hess)定律 一个化学反应,不论是一步完成还是几步完成,其热效应( $Q_p$  或  $Q_V$ )总是相同的。这就是赫斯定律。它的前提是  $W' = 0$ 。

用热力学手册中所给的数据可计算  $\Delta_r H_m$ 。

(1) 标准摩尔生成焓:在标准压力和指定温度下,由最稳定单质生成  $1\text{mol}$  该状态下的化合物的焓变称为该化合物在此温度下的标准摩尔生成焓  $\Delta_f H_m^\ominus$ 。由反应中各物质的  $\Delta_f H_m^\ominus$  数据可求得反应的热效应。

(2) 标准摩尔燃烧焓:在标准压力和指定温度下,  $1\text{mol}$  某物质完全燃烧生成该状态下最稳定的氧化物或单质的焓变称为该物质在此温度下的标准摩尔燃烧焓  $\Delta_c H_m^\ominus$ 。由反应中各物质的  $\Delta_c H_m^\ominus$  数据可求得反应的热效应。

(3) 键焓:某化学键的键焓为该键在各种化合物中键能的平均值。用键焓可以估算  $\Delta_r H_m$ 。

9. 基尔霍夫定律 反应热与温度的关系可用基尔霍夫定律来表示。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。

## 三、概念题和例题

## (一) 概念题

1. 指出下列物理量中哪些是强度性质? 哪些是广度性质? 哪些不是状态函数?

$$Q, V, C_{p,m}, H, T, W, p, C_p, U, V_m, C_v, U_m, C_{v,m}$$

2. 下列说法中哪些是不正确的?

- (1) 绝热封闭系统就是孤立系统。
- (2) 不做功的封闭系统未必就是孤立系统。
- (3) 做功又吸热的系统是封闭系统。
- (4) 与环境有化学作用的系统是敞开系统。

3. 一隔板将一刚性绝热容器分为左右两侧, 左室气体的压力大于右室气体的压力。现将隔板抽去, 左、右气体的压力达到平衡。若以全部气体作为系统, 则  $\Delta U$ 、 $Q$ 、 $W$  为正、为负或为零?

4. 若系统经下列变化过程, 则  $Q$ 、 $W$ 、 $Q+W$  和  $\Delta U$  各量是否已完全确定? 为什么?

- (1) 使一封闭系统由某一始态经不同途径变到某一终态;
- (2) 若在绝热的条件下使系统从某一始态变到某一终态。

5. 试根据可逆过程特征指出下列过程中哪些是可逆过程?

- (1) 在室温和大气压力 (101.325kPa) 下, 水蒸发为同温同压的水蒸气;
- (2) 在 373.15K 和大气压力 (101.325kPa) 下, 水蒸发为同温同压的水蒸气;
- (3) 摩擦生热;
- (4) 用干电池使灯泡发光;
- (5) 水在冰点时凝结成同温同压的冰;
- (6) 在等温等压下将氮气与氧气混合。

6. 判断下列说法是否正确。

- (1) 状态函数改变后, 状态一定改变。
- (2) 状态改变后, 状态函数一定都改变。
- (3) 系统的温度越高, 向外传递的热量越多。
- (4) 一个绝热的刚性容器一定是个孤立系统。
- (5) 系统向外放热, 则其热力学能必定减少。
- (6) 孤立系统内发生的一切变化过程, 其  $\Delta U$  必定为零。
- (7) 因为  $\Delta H = Q_p$ , 而  $H$  是状态函数, 所以热 ( $Q_p$ ) 也是状态函数。
- (8) 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。

- (9) 一定量的理想气体反抗一大气压作绝热膨胀, 则  $\Delta H = Q_p = 0$ 。

- (10) 系统经一循环过程对环境做 1kJ 的功, 它必然从环境吸热 1kJ。

- (11) 理想气体绝热变化过程中  $W_{\text{可逆}} = C_v \Delta T$ ,  $W_{\text{不可逆}} = C_v \Delta T$ , 所以  $W_{\text{可逆}} = W_{\text{不可逆}}$ 。

- (12) 化学中的可逆过程就是热力学中的可逆过程。

7. 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  $\Delta H = \Delta U$ 。

8. 夏天打开室内正在运行中的电冰箱的门, 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?

9. 在  $100^\circ\text{C}$  和  $101.325\text{kPa}$  下,  $1\text{mol}$  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?

10.  $\text{C}$ (石墨)和  $\text{H}_2(\text{g})$  的标准摩尔燃烧焓分别与什么物质的标准摩尔生成焓相等?

11. 将  $\text{Zn}$  与稀  $\text{H}_2\text{SO}_4$  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?

12. 指出下列公式适用的条件:

(1)  $dU = \delta Q + pdV$

(2)  $\Delta H = Q_p$

(3)  $H = U + pV$

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

(5)  $TV^{\gamma-1} = K$

(6)  $W = \frac{nR(T_2 - T_1)}{\gamma - 1} = \frac{p_2 V_2 - p_1 V_1}{\gamma - 1}$

13. 热核反应及原子蜕变反应可否用“产物生成焓总和减去反应物生成焓总和”的方法来求得热效应? 为什么?

14. 选择题

(1) 一封闭系统从 A 态出发, 经一循环过程后回到 A 态, 则下列何者为零( )

- A.  $Q$       B.  $W$       C.  $Q + W$       D.  $Q - W$

(2) 下列物理量中哪些是强度性质( )

- A.  $U_m$       B.  $H$       C.  $Q$       D.  $T$

(3) 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.  $W = -nRT \ln(V_2/V_1)$

(4) 系统经一等压过程从环境吸热, 则( )

- A.  $Q > 0$       B.  $\Delta H > 0$       C.  $\Delta U > 0$       D. A, B 都对

(5) 若要通过节流膨胀达到制冷目的, 则节流操作应控制的条件是( )

- A.  $\mu_{J-T} < 0$       B.  $\mu_{J-T} > 0$       C.  $\mu_{J-T} = 0$       D. 不必考虑  $\mu_{J-T}$  值

15.  $\text{H}_2$  和  $\text{N}_2$  在密闭的绝热钢瓶中生成  $\text{NH}_3$ , 系统  $\Delta U$  为( ) (填正、负或零),  $\Delta U$  ( )  $\Delta H$  (填“>”、“<”或“=”)。

16. 在  $101.325\text{kPa}$ ,  $273.15\text{K}$  下,  $1\text{mol}$  固体冰融化为水时的  $Q$  ( )  $0$ ;  $W$  ( )  $0$ ;  $\Delta U$  ( )  $0$  (填 >、< 或 =)。

(二) 概念题答案

1. 属于强度性质的是:  $C_{p,m}$ ,  $T$ ,  $p$ ,  $V_m$ ,  $U_m$ ,  $C_{v,m}$ ; 属于广度性质的是:  $V$ ,  $H$ ,  $C_p$ ,  $U$ ,  $C_v$ ; 不属于状态函数的是:  $Q$ ,  $W$ 。

2. (1)、(3) 不正确。因为(1)可能有做功, 所以不是孤立系统。(3)中若有物质传递



即不为封闭系统。

3. 以全部气体为系统,经过所指定的过程,系统既没有对外做功,也无热传递。所以  $W$ 、 $Q$  和  $\Delta U$  均为零。

4. (1)  $\Delta U$  和  $Q+W$  完全确定,因为  $\Delta U=Q+W$ 。

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

5. (2)和(5)是可逆过程,即可逆相变过程。

6. (1) 对

(2) 错

(3) 错

(4) 错,因为  $Q=0$ ,体积功为零,但  $W'$  不一定为零。

(5) 错

(6) 对

(7) 错

(8) 错,因为  $H=U+pV=f(T)+nRT=f'(T)$ ,所以理想气体的焓也仅是温度的函数。

(9) 错,这是一个恒外压过程,不是恒压过程。

(10) 对

(11) 错,从同一始态出发,经绝热可逆和绝热不可逆两条途径不可能到达同一终态。可逆过程因做功多,而温度下降较大,故  $\Delta T$  不同。

(12) 错

7. (1) 不对。因为只有对理想气体的简单状态变化才有  $U=f(T)$  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  $\Delta H \neq \Delta U$ 。

8. 不能。因为这相当于一个绝热系统中做电功,电机发热只能使室温升高。

9. 不对。(1) 因为此过程有相变。等温过程的  $\Delta U = 0$  只适用于理想气体的简单状态变化,不能用于相变过程。

(2)  $Q_p = \int C_p dT = 0$  也不能用于相变过程。在可逆相变过程中,  $Q_p = \Delta H_m$ 。

10. 根据定义可知:  $C$ (石墨)和  $H_2(g)$  的标准摩尔燃烧焓分别与  $CO_2(g)$  和  $H_2O(l)$  的标准摩尔生成焓相等。

11. 闭口瓶放出热量较多。因为



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

12. 指出下列公式适用的条件

(1) 封闭系统,非体积功为零。

(2) 封闭系统,平衡态,非体积功为零,等压过程。

(3) 封闭系统,平衡态。

(4) 封闭系统,平衡态,非体积功为零,理想气体等温可逆过程。

(5) 封闭系统,平衡态,非体积功为零,理想气体绝热可逆过程。