



新世纪全国高等中医药院校规划教材

配套教学用书

物理化学

习题集

主编 刘幸平

中国中医药出版社

新世纪全国高等中医药院校规划教材配套教学用书

物理化学习题集

主 编 刘幸平 (南京中医药大学)
副主编 程世贤 (广西中医学院)
张师愚 (天津中医学院)
周庆华 (黑龙江中医药大学)
惠秋沙 (山东中医药大学)
刘 雄 (甘肃中医学院)
李 红 (湖南中医学院)
陈振江 (湖北中医学院)

中国中医药出版社
• 北 京 •

图书在版编目(CIP)数据

物理化学习题集/刘幸平主编. —北京:中国中医药出版社,
2005.3

(新世纪全国高等中医药院校规划教材配套教学用书)

ISBN 7-80156-666-1

I. 物… II. 刘… III. 物理化学-中医学院-习题

IV. 064-44

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2004)第 134408 号

中国中医药出版社出版

发行者:中国中医药出版社

(北京市朝阳区北三环东路 28 号易亨大厦 电话:64405750 邮编:
100013)

(邮购联系电话:84042153 64065413)

印刷者:北京时代华都印刷有限公司

经销者:新华书店总店北京发行所

开 本:850×1168 毫米 16 开

字 数:264 千字

印 张:11.625

版 次:2005 年 3 月第 1 版

印 次:2005 年 3 月第 1 次印刷

册 数:5000

书 号:ISBN 7-80156-666-1/R·666

定 价:14.00 元

如有质量问题,请与出版社发行部调换。

HTTP://WWW.CPTCM.COM

新世纪全国高等中医药院校规划教材配套教学用书

《物理化学习题集》编委会

- 主 编 刘幸平 (南京中医药大学)
- 副主编 程世贤 (广西中医学院)
- 张师愚 (天津中医学院)
- 周庆华 (黑龙江中医药大学)
- 惠秋沙 (山东中医药大学)
- 刘 雄 (甘肃中医学院)
- 李 红 (湖南中医学院)
- 陈振江 (湖北中医学院)
- 编 委 (以姓氏笔画为序)
- 杜 薇 (贵阳中医学院)
- 杨惠森 (陕西中医学院)
- 李 莉 (辽宁中医学院)
- 李琴韵 (上海中医药大学)
- 张小华 (北京中医药大学)
- 张晓薇 (山西中医学院)
- 陈 靖 (浙江中医学院)
- 胡润淮 (河南中医学院)
- 赵 群 (南京中医药大学)
- 赵小军 (广州中医药大学)
- 赵跃刚 (长春中医学院)
- 韩修林 (江西中医学院)
- 夏厚林 (成都中医药大学)
- 鲁传华 (安徽中医学院)

前 言

为了全面贯彻国家的教育方针和科教兴国战略,深化教育教学改革,全面推进素质教育,培养符合新世纪中医药事业发展要求的创新人才,在全国中医药高等教育学会、全国高等中医药教材建设研究会组织编写的“普通高等教育‘十五’国家级规划教材(中医药类)、新世纪全国高等中医药院校规划教材(第一版)”(习称“七版教材”)出版后,我们组织原教材编委会编写了与上述规划教材配套的教学用书——习题集,目的是使学生对已学过的知识,以习题形式进行复习、巩固、强化,也为学生自我测试学习效果、参加考试提供便利。

本套习题集与已出版的46门规划教材配套,所命习题范围与现行全国高等中医药院校本科教学大纲一致,与上述规划教材一致。习题覆盖规划教材的全部知识点,对必须熟悉、掌握的“三基”知识和重点内容以变换题型的方法予以强化。内容编排与相应教材的章、节一致,方便学生同步练习,也便于与教材配套复习。题型与各院校各学科现行考试题型一致,同时注意涵盖国家执业医师资格考试题型。命题要求科学、严谨、规范,注意提高学生分析问题、解决问题的能力,临床课程更重视临床能力的培养。为方便学生全面测试学习效果,每章节后均附有参考答案和答案分析。“答案分析”可使学生不仅“知其然”,而且“知其所以然”,使学生对教材内容加深理解,强化已学知识,进一步提高认知能力。

书末附有模拟试卷,分本科A、B试卷和硕士研究生入学考试模拟试卷,有“普通、较难、难”三个水准,便于学生对自己学习效果的自我测试,同时可提高应考能力。

本套习题集供高等中医药院校本科生、成人教育学生、执业医师资格考试人员及其他学习中医药人员与教材配套学习和应考复习使用。学习者通过对上述教材的学习和本套习题集的习题练习,可全面掌握各学科的知识 and 技能,顺利通过课程考试和执业医师考试,为从事中医药工作打下坚实的基础。

由于考试命题是一项科学性、规范化要求很高的工作,随着教材和教学内容的不断更新与发展,恳请各高等中医药院校师生在使用本套习题集时,不断总结经验,提出宝贵的修改意见,以使本套习题集不断修订提高,更好地适应本科教学和各种考试的需要。

编者

2003年5月

编写说明

物理化学是化学(包括与其相关的学科)各专业的重要基础课。演算习题是学习物理化学必不可少的一个重要环节,初学者往往缺乏演算习题的方法和技巧,看着一堆公式不知如何下手解题。因此,我们觉得有必要将习题的解答过程整理成册,让学生学会各种解物理化学习题的方法和技巧,同时也可以帮助学生加深对所学基本概念、基本理论和基础知识的理解和掌握,提高分析问题和解决问题的能力。

物理化学课程的学习难度较大,学生在听课过程中总感到似懂非懂,有问题却不知如何提出,也不知问题出在哪?但是通过做习题就能发现问题,并通过解题最终解决问题。《物理化学》教材的每一章后面附有一些基本习题,这是最基本要求,但要真正掌握物理化学的概念还远不能满足需要,还需要大量的练习。在这本书中,除有教材中各章的基本运算公式、内容提要及书后习题解答外,还有补充习题和综合考题,对教材内的书后习题有详细的解答过程,对补充习题,大部分做了解答。通过对综合考题的演算,学生可以全面衡量自己对物理化学课程的掌握程度。现在这方面的习题解答也不少,各类学校对物理化学的学习要求也不同,学生自己常常不能判断哪些习题适合自己,无从选择。本书是配合2005年出版的新世纪全国高等中医药院校规划教材《物理化学》的学习指导用书,与中医药院校的教学大纲、教学要求相符。

在编写过程中,我们将着重指明解题的思路和方法,力求解答简明,条理清晰,并尽量采用国际单位制。本书的编写得到了全国21所兄弟院校同行们的大力支持,他们是(按学校名称笔画顺序排列):李琴韵(上海中医药大学)、赵小军(广州中医药大学)、程世贤(广西中医学院)、惠秋沙(山东中医药大学)、张晓薇(山西中医学院)、张师愚(天津中医学院)、张小华(北京中医药大学)、赵跃刚(长春中医学院)、刘雄(甘肃中医学院)、韩修林(江西中医学院)、夏厚林(成都中医药大学)、鲁传华(安徽中医学院)、李莉(辽宁中医学院)、胡润淮(河南中医学院)、杨惠森(陕西中医学院)、赵群(南京中医药大学)、杜薇(贵阳中医学院)、陈靖(浙江中医学院)、陈振江(湖北中医学院)、李红(湖南中医学院)、周庆华(黑龙江中医药大学),特此致谢。

由于水平所限,书中难免有不当与错误之处,恳请读者提出宝贵意见。

刘幸平

2005年1月

目 录

绪论	(1)	综合试题四	(134)
第一章 热力学第一定律和热化学	(5)	综合试题五	(138)
第二章 热力学第二定律	(25)	综合试题六	(141)
第三章 相平衡	(56)	综合试题七	(144)
第四章 电化学	(66)	综合试题八	(147)
第五章 化学动力学	(78)	综合试题九	(150)
第六章 表面现象	(93)	综合试题十	(153)
第七章 溶胶	(103)	综合试题十一	(157)
第八章 大分子溶液	(111)	综合试题十二	(161)
综合试题一	(120)	综合试题十三	(166)
综合试题二	(124)	综合试题十四	(170)
综合试题三	(128)	综合试题十五	(174)

绪 论

基本公式与内容提要

一、基本公式

理想气体状态方程:

$$pV = nRT$$

道尔顿分压定律:

$$p = \sum p_i$$

另一种形式为:

$$p_i = y_i p$$

阿马格分体积定律:

$$V = \sum V_i \text{ 或 } V_i = y_i V$$

范德瓦尔斯方程式:

$$\left(p + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$

二、内容提要

(一)理想气体

理想气体是质点模型,视气体分子体积为零,分子间无作用力。在高温低压下,任何实际气体的行为都很接近于理想气体。其状态方程中的 R 是气体常数,SI 单位为 $8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

道尔顿分压定律指出,混合气体的总压力等于各组分单独存在于混合气体的温度、体积条件下产生压力的总和。阿马格分体积定律指出,混合气体中任一组分 i 的分体积 V_i 是所含 n_i 的 i 单独存在于混合气体的温度、总压力条件下占有的体积。

(二)实际气体

实际气体不符合理想气体状态方程,若

气体分子间有相互作用力和分子本身体积不可忽略时,需对理想气体的模型加以修正。实际气体状态方程形式很多,其中最著名的是范德瓦尔斯方程式,该方程中引进了压力修正因子 a 和体积修正因子 b ,这两个因子揭示了真实气体和理想气体存在差别的根本原因,修正了理想气体的运动模型。

习题解答

1. 装氧的钢筒体积为 20L,温度在 15°C 时压力为 100kPa,经使用后,压力降低到 25kPa。问共使用了多少千克氧?

解:

$$pV = nRT = \frac{mRT}{M}$$

$$m = \frac{(p_1 - p_2)V}{RT} M$$

$$= \frac{(100 - 25) \times 20}{8.314 \times 288} \times 32$$

$$= 20.05 \text{ g} = 2.005 \times 10^{-2} \text{ kg}$$

2. 87mg 理想气体样品在 60.8kPa 压力下,体积增至二倍,绝对温度增至三倍,求最终压力。

解:因为

$$p = \frac{nRT}{V} \quad \text{故} \quad \frac{p_2}{p_1} = \frac{T_2}{T_1} \cdot \frac{V_1}{V_2}$$

所以

$$p_2 = \frac{T_2}{T_1} \cdot \frac{V_1}{V_2} p_1 = \frac{3}{2} \times 60.8 = 91.2 \text{ kPa}$$

3. 干燥空气中主要成分(体积百分数)为:氮(1) 78.03%;氧(2) 20.99%;氩(3)

0.93%；二氧化碳(4)0.03%。如果总压力为101.3kPa,求各气体的分压。

解:用理想气体方程可以知道,在温度相同时,气体的体积分数即为压力分数和摩尔分数,所以根据分压定律有:

$$p_{N_2} = y_{N_2} p = 0.7803 \times 101.3 = 79.04 \text{ kPa}$$

同理: O_2 、 Ar 、 CO_2 的分压分别为 21.26kPa、0.9421kPa、0.03039kPa。

4. 某化合物具有下列的重量百分组成: C 14.3%, H 1.2%, Cl 84.5%, 将 1g 该物质在 120°C 及 100kPa 压力下,完全汽化为蒸气,体积为 0.194L。通过计算写出该化合物的分子式。

解:

$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{100 \times 0.194}{8.314 \times 393}$$

$$= 5.937 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$M = \frac{1}{n} = \frac{1}{0.005937}$$

$$= 168.4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

碳原子数为

$$N_C = 168.4 \times \frac{0.143}{12} = 2$$

氢原子数为

$$N_H = 168.4 \times \frac{0.012}{1} = 2$$

氯原子数为

$$N_{Cl} = 168.4 \times \frac{0.845}{35.5} = 4$$

所以分子式为 $C_2H_2Cl_4$ 。

5. CO_2 气体在 40°C 时的摩尔体积为 $0.381 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。设 CO_2 为范德瓦尔斯气体,试求其压力,并与实验值 5066.3kPa 作比较。

解:由表中查得, CO_2 气体的 a 、 b 值分别为 0.3640、 4.267×10^{-5} ,代入其方程:

$$\left(p + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$

$$\left(p + \frac{0.3640}{(0.381 \times 10^{-3})^2}\right) \times (0.381 \times 10^{-3} -$$

$$4.267 \times 10^{-5}) = 8.314 \times 313$$

$$\text{故 } p = 5184 \text{ kPa}$$

$$\text{相对误差} = \frac{5184.0 - 5066.3}{5066.3} \times 100\%$$

$$= 2.32\%$$

6. 用一根可忽略体积的管子把两个等体积的球连起来,两球内充以氮气,当两球浸入沸水中时,球内气体的压力为 500kPa。然后,将一球浸入冰水混合物中,另一球仍保持在沸水中,求体系的压力为多少?

解:

$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{500 \times 2V}{8.314 \times 373}$$

$$= 0.3225V$$

$$n = \frac{p'V}{RT_1} + \frac{p'V}{RT_2}$$

$$= \frac{p'V}{R} \left(\frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_2} \right)$$

$$= \frac{p'V}{R} \left(\frac{T_2 + T_1}{T_1 T_2} \right)$$

故

$$p' = \frac{nR}{V} \left(\frac{T_1 T_2}{T_1 + T_2} \right)$$

$$= \frac{0.3225 \times 8.314 \times 273 \times 373}{273 + 373}$$

$$= 423 \text{ kPa}$$

7. 一个 15L 的氧气瓶中装有 1.20kg 氧,若钢瓶能经受的最大压力是 $1.5 \times 10^4 \text{ kPa}$,问此瓶能热至多少度(用范德瓦尔斯方程计算)?如用理想气体公式计算,误差多大?

解:查得氧气的范德瓦尔斯常数 $a = 0.1378 (\text{Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2})$, $b = 0.3183 \times 10^{-4} (\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$

因为

$$n = \frac{1.20 \times 10^3}{32} = 37.5 \text{ mol}$$

由范德瓦尔斯方程得:

$$T = \frac{\left(p + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb)}{nR}$$

$$= \frac{\left[1.5 \times 10^7 + \frac{37.5^2 \times 0.1378}{(15 \times 10^{-3})^2}\right](15 \times 10^{-3} - 37.5 \times 0.3183 \times 10^{-4})}{37.5 \times 8.314}$$
$$= 702 \text{ K}$$

由理想气体方程得:

$$T = \frac{pV}{nR} = \frac{1.5 \times 10^4 \times 15}{37.5 \times 8.314} = 722 \text{ K}$$

$$\text{相对误差} = \frac{(722 - 702)}{702} = 2.85\%$$



补充习题

1. 273.15K、101.325kPa 的温度、压力条件常称为气体的标准状况,可以用 STP 表示。试求丙烷在 STP 条件下的密度。

2. 气柜内贮有 200kPa、27℃ 的氯乙烯($\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$)气体 400m³,若以每小时 90kg 的流量输往使用车间,试问贮存的气体能用多少小时?

3. 某空气压缩机每分钟吸入 101.325kPa、30℃ 的空气 41.2m³,经压缩后,排出空气的压力为 192.5kPa,温度升高到 90.0℃。试求每分钟排出空气的体积。

4. 室温下一高压釜内有常压的空气。为进行实验时确保安全,采用同样温度的纯氮进行置换,步骤如下:向釜内通氮直到 4 倍于空气的压力,尔后将釜内混合气体排出直至恢复常压。这种操作步骤共重复三次。求釜内最后排气至恢复常压时其中气体含氧的摩尔分数。设空气中氧、氮摩尔分数之比为 1:4。

5. 某待分析的混合气体中仅含 CO_2 一

种酸性成分。在常温常压下取样 100.0cm³,经 NaOH 溶液充分洗涤除去其中所含 CO_2 后,于同样温度、压力下测得剩余气体体积为 89.50cm³。试求混合气体中 CO_2 的摩尔分数。



补充习题参考答案

1. 解:因为 1mol 丙烷为 44g,设其体积为 V_m

根据

$$V_m = \frac{RT}{p} = \frac{8.314 \times 273.15}{101.325 \times 10^3}$$
$$= 22.4 \times 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{44}{22.4} = 1.96 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

2. 解:根据理想气体状态方程 $n = \frac{pV}{RT}$

$$n = \frac{m}{M} \quad \text{已知 } M = 62.54 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$m = \frac{pVM}{RT}$$
$$= \frac{200 \times 10^3 \times 400 \times 62.54 \times 10^{-3}}{8.314 \times 300}$$

$$= 2.00 \times 10^3 \text{ kg}$$

$$t = \frac{2.00 \times 10^3}{90} = 22.2 \text{ 小时}$$

3. 解:压缩机稳定操作时,单位时间吸入与排出空气的物质的量应相等,所以有

$$n_1 = n_2 \quad \frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2}$$

$$V_2 = V_1 \frac{p_1}{T_1} \cdot \frac{T_2}{p_2}$$
$$= 41.2 \times \frac{101.3 \times 363.2}{192.5 \times 303.2}$$
$$= 26.0 \text{ m}^3$$

4. 解:第一次操作后,氧氮之比为

$$\frac{1}{5} \div \left(\frac{4}{5} + 3\right) = \frac{1}{5} \div \frac{19}{5} = 1:19$$

第二次操作后,氧氮之比为

$$\frac{1}{20} \div \left(\frac{19}{20} + 3 \right) = \frac{1}{20} \div \frac{79}{20} = 1 : 79$$

第三次操作后,氧氮之比为

$$\frac{1}{80} \div \left(\frac{79}{80} + 3 \right) = \frac{1}{80} \div \frac{319}{80} = 1 : 319$$

故最后气体中含氧的摩尔分数为 $\frac{1}{320} \times 100\% = 0.313\%$ 。

5. 解: 设混合气体中 CO_2 的体积为 V ,

其他各种气体的体积之和为 V'

$$V + V' = 100$$

$$V = 100 - 89.5 = 10.5 \text{ cm}^3$$

由分体积定律可知 CO_2 的摩尔分数也就是其体积分数, 故有

$$y(\text{CO}_2) = \frac{V}{V_{\text{总}}} = \frac{10.5}{100} = 0.105$$

第一章 热力学第一定律和热化学

基本公式与内容提要

一、基本公式

热力学第一定律:

$$dU = \delta Q - \delta W \text{ 或 } \Delta U = Q - W$$

功的计算式:

$$\delta W = p_e dV$$

定外压下所作的功为:

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

理想气体定温可逆过程的功为:

$$W = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{p_1}{p_2}$$

定容热容:

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

定压热容:

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

对于液体或固体体系:

$$C_p \approx C_V$$

对于理想气体:

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

理想气体单原子分子的:

$$C_{V,m} = \frac{3}{2}R, \quad C_{p,m} = \frac{5}{2}R$$

双原子分子(或线性分子):

$$C_{V,m} = \frac{5}{2}R, \quad C_{p,m} = \frac{7}{2}R$$

多原子分子(非线性):

$$C_{V,m} = 3R, \quad C_{p,m} = 4R$$

热的计算公式:

定容热:

$$\delta Q_V = dU \text{ 或 } Q_V = \Delta U$$

物质单纯状态变化时

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

若热容与温度无关时

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

焓的定义: $H = U + pV$

定压热:

$$\delta Q_p = dH \text{ 或 } Q_p = \Delta H$$

物质单纯状态变化时

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

若热容与温度无关时

$$\Delta H = Q_p = n C_{p,m} (T_2 - T_1)$$

若热与温度有关时

$$\begin{aligned} \Delta H = Q_p &= n \int_{T_1}^{T_2} C_{p,m} dT \\ &= n \int_{T_1}^{T_2} (a + bT + cT^2) dT \end{aligned}$$

理想气体:

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

理想气体定温过程:

由焦耳实验得理想气体的内能和焓是温度的单值函数,数学式为:

$$U = f(T) \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0 \quad \left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_T = 0$$

$$H = f(T) \quad \left(\frac{\partial H}{\partial V} \right)_T = 0 \quad \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = 0$$

$$\Delta U = 0 \quad Q = W$$

理想气体的绝热过程:

绝热指数

$$\gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{v,m}}$$

绝热可逆过程方程式:

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1} \text{ 或 } TV^{\gamma-1} = \text{常数}$$

$$p_1 V_1^{\gamma} = p_2 V_2^{\gamma} \text{ 或 } pV^{\gamma} = \text{常数}$$

$$T_1^{\gamma} p_1^{1-\gamma} = T_2^{\gamma} p_2^{1-\gamma} \text{ 或 } T^{\gamma} p^{1-\gamma} = \text{常数}$$

绝热过程功的计算式:

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

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

热化学部分:

化学反应的定容反应热与定压反应热的关系:

$$Q_v = \Delta_r U = (\sum U)_{\text{产物}} - (\sum U)_{\text{反应物}}$$

$$Q_p = \Delta_r H = (\sum H)_{\text{产物}} - (\sum H)_{\text{反应物}}$$

$$\Delta_r H = \Delta_r U + (\Delta n)RT$$

$$Q_p = Q_v + (\Delta n)RT$$

反应热与温度的关系(基尔霍夫定律):

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

式中 Δn 为反应前后气体物质的物质的量之差。

式中 $\Delta_r H(T_1)$ 、 $\Delta_r H(T_2)$ 分别为温度 T_1 与 T_2 时的定压反应热。若温度变化范围不大时, 可将 ΔC_p 视为与温度无关的常数, 则上式可以写成:

$$\Delta_r H(T_2) = \Delta_r H(T_1) + \Delta C_p(T_2 - T_1)$$

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2$$

$$\Delta a = (\sum P_B a_B)_{\text{产物}} - (\sum R_B a_B)_{\text{反应物}}$$

$$\Delta b = (\sum P_B b_B)_{\text{产物}} - (\sum R_B b_B)_{\text{反应物}}$$

$$\Delta c = (\sum P_B c_B)_{\text{产物}} - (\sum R_B c_B)_{\text{反应物}}$$

$$\Delta_r H(T_2) = \Delta_r H(T_1) + \Delta a(T_2 - T_1) + \frac{1}{2} \Delta b(T_2^2 - T_1^2) + \frac{1}{3} \Delta c(T_2^3 - T_1^3)$$

二、内容提要

(一) 基本概念

体系: 自然界的物质被划分出来作为研究对象的那一部分。

环境: 自然界中与体系密切相关的部分。

敞开体系: 体系与环境之间既有物质交换又有能量交换。

封闭体系: 体系与环境之间没有物质交换但有能量交换。

孤立体系: 体系与环境之间既无物质交换也无能量交换。

体系的性质:

广延量(容量性质): 其数值与体系中物质的数量成正比。

强度量(强度性质): 其数值取决于体系自身的性质, 与物质的数量无关。

状态函数: 仅由体系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) 状态函数一定, 状态函数数值就确定; (2) 状态函数的变化值仅取决于体系的始、终态, 而与变化的途径无关; (3) 若体系变化经历一循环后又重新恢复到原态, 其改变值为零。

过程: 体系状态所发生的一切变化均称之为过程。

单纯状态变化过程: 体系仅有 T 、 p 、 V 等状态性质的变化。

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

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

定容过程: 体系的体积保持不变的过

程。

相变化过程: 体系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: 体系的化学组成发生变

化的过程。

途径:完成体系状态变化的具体路线。

热(Q):由于温度差存在,在体系与环境之间传递的能量称为热,是途径函数。

功(W):除了热量形式以外,体系与环境之间所有其他的能量传递形式均称为功 W 。 Q 和 W 是与过程的途径紧密相关的,是途径函数。

准静态过程:过程进行得非常慢,为速率趋于零时的过程。

可逆过程:无摩擦力的准静态过程,或当体系恢复到原态,环境能同时复原的过程。

不可逆过程:过程推动力为有限量的过程,或当体系恢复到原态,环境不能同时复原的过程。

(二)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。

内能:体系内部能量总和。

焓的意义:体系的焓变等于定压过程热效应,将定压热与状态函数的改变量联系起来。即定压下的热效应具有状态函数的特点,只与体系始终态有关,与具体定压过程无关。

(三)热力学第一定律对理想气体的应用
理想气体的内能和焓是温度的单值函数。

理想气体的定压摩尔热容比定容摩尔热大一 R 值, R 值是温度升高 1°C 时,气体定压膨胀所作的功。

(四)热化学

盖斯定律:“一个化学反应,不论是一步完成还是分几步完成,其热效应总是相同的。”

其作用是利用已知反应热求一些未知反应热,利用可以测量的反应热计算出一些

不能测量的反应热。

定容反应热:定容下化学反应热。

定压反应热:定压下化学反应热。注意与前面单纯状态变化时的热有区别。

生成热:由元素的单质化合成单一化合物时的反应热;在标准压力 $p^\ominus$ 和指定温度 T 时,由最稳定单质生成标准状态下1摩尔化合物时的焓变(定压反应热),称为该化合物的标准摩尔生成焓。

燃烧热:物质完全燃烧(氧化)时的反应热;在标准压力 $p^\ominus$ 和指定温度 T 的标准状态下,1摩尔物质完全燃烧时的定压反应热,称为该物质的标准摩尔燃烧焓。

任一反应的标准摩尔焓变(定压反应热) $\Delta_r H_m^\ominus$,等于产物的标准摩尔生成焓总和减去反应物的标准摩尔生成焓总和;或等于反应物的标准摩尔燃烧焓总和减去产物的标准摩尔燃烧焓总和。

积分溶解热:在定温定压下,1mol溶质溶于一定量溶剂中形成某浓度溶液时的热效应。

微分溶解热:定温定压下,加1mol溶质于大量的某浓度溶液(浓度视为不变)中时所产生的热效应。

若为液相反应,要注意各液相物质的焓应包括溶解热。

基尔霍夫定律:描述化学反应的定压反应热与温度的关系方程,其作用是可以利用已知温度下反应热求另一温度下的反应热。

习题解答

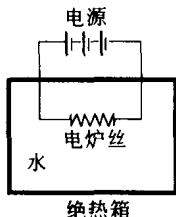
1. 设有一电炉丝,浸于绝热箱内的水中。以未通电为始态,通电一段时间后为终态。如将下列情况作为体系,试问 ΔU 、 Q 及 W 为正、为负还是为零?

(1)以电炉丝为体系;

(2)以电炉丝及水为体系;

(3)以电炉丝、水、电源及其他一切有影响的为体系。

解:(1)此时水、电源等为环境,通电一段时间达到平衡后,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)此时电源为环境,故为一绝热过程。即: $Q=0$;体系从环境得到电功,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)这是一个孤立体系,故 $\Delta U=Q=W=0$ 。

2. 体系状态如发生下列变化,试问各变化过程的 Q 、 W 、 ΔU 和 ΔH 为正、为负还是为零?

(1)理想气体自由膨胀;

(2)理想气体定压膨胀($\Delta V>0$);

(3)理想气体定温可逆膨胀;

(4)在充满氧气的定容绝热反应器中,石墨剧烈燃烧,以反应器及其中所有物质为体系;

(5)水蒸气通过蒸汽机对外作一定量的功后恢复原状,以水蒸气为体系。

解:(1)根据焦耳实验可知,理想气体自由膨胀时 $\Delta T=0$,故 $Q=0$;又因该过程为向真空膨胀, $p_e=0$,故 $W=0$ 。

理想气体的内能与焓只与温度有关,该过程温度未变,故 $\Delta U=\Delta H=0$ 。

(2)该过程的 $W=p\Delta V>0$ 。根据 $pV=$

nRT 可知:该过程的 $\Delta T>0$,即该过程为吸热过程,故: $Q>0$ 。

由理想气体的性质可知,理想气体的内能与焓只是温度的函数。该过程为升温过程,故 $\Delta U>0$, $\Delta H>0$ 。

(3)因该过程为定温过程,故 $\Delta U=\Delta H=0$ 。且为膨胀过程, $\Delta V>0$,故 $W>0$ 。由热力学第一定律得: $Q=W>0$ 。

(4)因该过程为定容过程,有: $\Delta V=0$,故 $W=0$ 。该过程亦为绝热过程,有: $Q=0$,故 $\Delta U=Q-W=0$ 。

由焓的定义式可得: $\Delta H=\Delta U+\Delta(pV)$,该反应为放热反应,因是定容绝热体系,故随着反应的进行体系的温度升高,压力增大,体积不变。对于上式有: $\Delta H=\Delta U+V\Delta p$,因 $\Delta p>0$ 、 $\Delta U=0$,所以 $\Delta H>0$ 。

(5)因该过程为循环过程,故状态函数 U 与 H 均恢复原值。即: $\Delta U=\Delta H=0$

因在该过程中水蒸气通过蒸汽机对外做功,故 $W>0$

由热力学第一定律知: $Q=\Delta U+W$,故 $Q>0$ 。

3. 计算 1mol 理想气体在下列过程中所作的功。已知气体的始态体积为 0.050m^3 ,终态为 0.20m^3 ,始态和终态的温度均为 100°C 。

(1)向真空膨胀;

(2)在外压恒定为气体终态的压力下膨胀;

(3)开始膨胀时,在外压恒定为气体体积等于 0.10m^3 的平衡压力下膨胀,当膨胀至 0.10m^3 后(此时温度仍为 100°C),再在外压减小至气体体积等于 0.20m^3 时的平衡压力下膨胀;

(4)定温可逆膨胀;

(5)试将上述过程所作的功加以比较,结果说明什么问题?

解:根据题意有:

$$= 2270(\text{J})$$

$$Q_b = nC_{p,m}\Delta T$$

$$= n(C_{v,m} + R)(T_3 - T_2)$$

$$= 1 \times \frac{5}{2} \times 8.314 \times [(273 + 273)$$

$$- (0 + 273)]$$

$$= 5674(\text{J})$$

$$\Delta U_b = Q_b - W_b$$

$$= 5674 - 2270 = 3404(\text{J})$$

由状态 1 与 3 的数据可知,过程(c)为恒温过程,而理想气体的内能为温度的函数,故此过程 $\Delta U_c = 0$ 。则

$$Q_c = W_c$$

$$= nRT \ln \frac{V_1}{V_3}$$

$$= 1 \times 8.314 \times (273 + 273)$$

$$\times \ln \frac{11.2 \times 10^3}{22.4 \times 10^3}$$

$$= -3147(\text{J})$$

(2) U 是状态函数,对于循环过程有: $\Delta U = 0$

$$Q = Q_a + Q_b + Q_c$$

$$= -3405 + 5674 - 3147 = -878(\text{J})$$

$$W = Q = -878(\text{J})$$

5. 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 1mol 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。

试求上述两过程体系所作的体积功。

解:(1)该过程为恒温恒压可逆过程,故对该过程有:

$$W_1 = p_e \Delta V$$

$$= p_e (V_g - V_l)$$

$$\approx p_e V_g = p_e \frac{nRT}{p}$$

$$= 101.325 \times 10^3 \times \frac{1 \times 8.314 \times (100 + 273)}{101.325 \times 10^3}$$

$$= 3101(\text{J})$$

(2)该过程为恒温恒压可逆过程,故对该过程有:

$$W_2 = p_e \Delta V$$

$$= p_e (V_s - V_l)$$

$$= 101.325 \times 10^3 \times 18 \times 10^{-3} \times \left(\frac{1}{920} - \frac{1}{1000} \right)$$

$$= 0.16(\text{J})$$

6. 一礼堂中有 950 人在开会,每人平均每小时向周围散发出 420kJ 的热量。

(1)如果以礼堂中空气和椅子等为体系,则在开会时 20min 内体系内能增加了多少?

(2)如果以礼堂中的空气、人和其他所有的东西为体系,则其内能的增加又为多少?

解:(1)开会 20min 时释放的热量为:

$$Q = 950 \times 420 \times 10^3 \times \frac{20}{60}$$

$$= 1.33 \times 10^8(\text{J})$$

此为恒容体系,故 $W = 0$

由热力学第一定律知:

$$\Delta U = Q - W = 1.33 \times 10^8(\text{J})$$

(2)此为孤立体系,则 $\Delta U = 0$

7. 已知乙醇的蒸发热为 $858 \times 10^3 \text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$, 每 0.001kg 蒸气的体积为 $607 \times 10^{-6} \text{m}^3$ 。试计算下列过程的 Q 、 W 、 ΔU 和 ΔH :

(1) 0.020kg 液体乙醇在标准压力、温度 78.4°C (乙醇沸点)下蒸发为气体(计算时可忽略液体体积);

(2)若将压力 101.325kPa 、温度 78.4°C 下 0.02kg 的液体乙醇突然移放到定温 78.4°C 的真空容器中,乙醇立即蒸发并充满容器,最后气体的压力为 101.325kPa 。

解:(1)该过程为恒温恒压可逆过程,则有:

$$W_1 = p \Delta V \approx p V_g$$

$$= 101.325 \times 10^3 \times \frac{607 \times 10^{-6} \times 0.020}{0.001}$$

$$= 1230(\text{J})$$

$$\Delta H_1 = Q_p = Q_1 = 858 \times 10^3 \times 0.020$$