



全国中医药行业高等教育“十二五”规划教材



全国高等中医药院校规划教材(第九版)

配套教学用书

物 理 化 学

习 题 集

(第三版)

主编 刘幸平

4-44
29

全国百佳图书出版单位

中国中医药出版社

全国中医药行业高等教育“十二五”规划教材 配套教学用书
全国高等中医药院校规划教材(第九版)

物理化学习题集

(第三版)

主 编 刘幸平(南京中医药大学)
副主编 王颖莉(山西中医学院)
刘 雄(甘肃中医学院)
鲁传华(安徽中医学院)
周庆华(黑龙江中医药大学)
惠秋沙(山东中医药大学)
熊双贵(北京中医药大学东方学院)

太原工业学院图书馆



B0647339

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. —3版. —北京: 中国
中医药出版社, 2013.2

全国中医药行业高等教育“十二五”规划教材配套
教学用书

ISBN 978-7-5132-0994-6

I. ①物… II. ①刘… III. ①物理化学-中医
院校-习题集 IV. ①064-44

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012) 第 120602 号

(第三版)

(学大医国中京南) 平幸伙 主

(到学国中西山) 陈联王 主

(到学国中东北) 联 伙

(到学国中东北) 联 伙

(学大医国中京南) 平幸伙 主

中国中医药出版社出版

北京市朝阳区北三环东路 28 号易亨大厦 16 层

邮政编码 100013

传真 010 64405750

北京市燕鑫印刷有限公司印刷

各地新华书店经销

*

开本 787×1092 1/16 印张 13 字数 283 千字

2013 年 2 月第 3 版 2013 年 2 月第 1 次印刷

书号 ISBN 978-7-5132-0994-6

*

定价 21.00 元

网址 www.cptcm.com

如有印装质量问题请与本社出版部调换

版权专有 侵权必究

社长热线 010 64405720

购书热线 010 64065415 010 64065413

书店网址 csln.net/qksd/

官方微博 <http://e.weibo.com/cptcm>

全国中医药行业高等教育“十二五”规划教材
全国高等中医药院校规划教材(第九版) 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 王颖莉 (山西中医学院)
刘 雄 (甘肃中医学院)
鲁传华 (安徽中医学院)
周庆华 (黑龙江中医药大学)
惠秋沙 (山东中医药大学)
熊双贵 (北京中医药大学东方学院)

编 委 (按姓氏笔画排序)
马鸿雁 (成都中医药大学)
刘 强 (浙江中医药大学)
孙 波 (长春中医药大学)
李 红 (湖南中医药大学)
李 莉 (辽宁中医药大学)
李晓飞 (河南中医学院)
张 拴 (陕西中医学院)
陈振江 (湖北中医药大学)
杨茂忠 (贵阳中医学院)
邵江娟 (南京中医药大学)
林 舒 (福建中医药大学)
罗三来 (广东药学院)
赵小军 (广州中医药大学)
曹姣仙 (上海中医药大学)
韩修林 (江西中医学院)
韩晓燕 (天津中医药大学)
程世贤 (广西中医药大学)
魏泽英 (云南中医学院)

前 言

为了全面贯彻落实《国家中长期教育改革和规划纲要（2010 - 2020 年）》、《教育部关于“十二五”普通高等教育本科教材建设的若干意见》和《中医药事业发展“十二五”规划》，依据中医药行业人才培养需求和全国各高等中医药院校教育教学改革新发展，在国家中医药管理局人事教育司的主持下，由国家中医药管理局教材办公室、全国中医药高等教育学会教材建设研究会组织编写的“全国中医药行业高等教育‘十二五’规划教材”（即“全国高等中医药院校规划教材”第九版）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、巩固和强化，也为学生自我测试学习效果、参加考试提供便利。

习题集所命题范围与现行全国高等中医药院校本科教学大纲一致，与各规划教材内容一致。习题覆盖教材的全部知识点，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中医师、中西医结合医师资格考试题型。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。

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技能，顺利通过课程考试和执业医师资格考试，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。

编写说明

根据《教育部立足于“十二五”普通高等教育本科教材建设的若干意见》，国家中医药管理局教材办公室、全国高等中医药教材建设研究会，于2011年7月在北京召开了全国中医药行业高等教育“十二五”规划教材的主编会议，启动了新一轮教材编写工作。

物理化学习题集是《物理化学》的配套教材。物理化学是理论化学，学生在学习过程中常常会遇到一些困惑，在解题时也不知如何下手，为了加强学生对物理化学课程的理解，让学生学会如何解决问题，需要提供习题的解题过程。

本习题集是在前两版基础上稍作修改，与教材的章节保持一致，针对前一版的错误或不足做了一些改动。在去年的教材修订会议上，各位老师将自己的教学体会，教学经验作了介绍，对本次的修订工作提出了一些宝贵意见，对他们的参与以及对习题集修订所付出的努力，在此表示衷心感谢。

由于目前教学工作的繁忙，加之本人水平有限，书中难免有不当与甚至错误之处，恳请读者提出宝贵意见，以便重印再版时修订提高。

刘幸平
2012年12月

目 录

绪论	1
第一章 热力学第一定律和热化学	5
第二章 热力学第二定律	27
第三章 相平衡	58
第四章 电化学	70
第五章 化学动力学	83
第七章 溶胶	111
第八章 大分子溶液	120
综合试题一	130
综合试题二	135
综合试题三	139
综合试题四	145
综合试题五	149
综合试题六	152
综合试题七	155
综合试题八	158
综合试题九	161
综合试题十一	168
综合试题十二	172
综合试题十三	178
综合试题十四	182
综合试题十五	186
综合试题十六	191

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

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 是摩尔气体常数, 其值为 $8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

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。

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

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

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 100kPa, 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：

$$p_{N_2} = y_{N_2} p = 0.7803 \times 100 = 78.03 \text{ kPa}$$

同理： O_2 、 Ar 、 CO_2 的分压分别为 20.99 kPa、0.93 kPa、0.03 kPa。

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℃ 及 100 kPa 压力下，完全汽化为蒸气，体积为 0.194 L。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℃ 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 5066.3 kPa 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 500 kPa。然后，将一球浸入冰水混合物中，另一球仍保持在沸水中，求系统的压力为多少？

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 15 L 的氧气瓶中装有 1.20 kg 氧，若钢瓶能经受的最大压力是 1.5×10^4 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 $a = 0.1378 \text{ (Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2})$ ， $b = 0.03183 \times 10^{-4} \text{ (m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$

因为

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

由范德瓦尔斯方程得:

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

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

$$= 702 \text{ K}$$

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、100kPa 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 400m^3 , 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 100kPa、30℃ 的空气 41.2m^3 , 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 100.0cm^3 , 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 89.50cm^3 。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

$$V_m = \frac{RT}{p} = \frac{8.314 \times 273.15}{100 \times 10^3}$$

$$= 22.71 \times 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{44}{22.71} = 1.94 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

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

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

$$V_2 = V_1 \frac{p_1}{T_1} \cdot \frac{T_2}{p_2}$$

$$= 41.2 \times \frac{100 \times 363.2}{192.5 \times 303.2}$$

$$= 25.6 \text{ m}^3$$

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:

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

对于液体或固体系统:

$$C_p \approx C_V$$

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

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

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

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

若热与温度有关时

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

$$= n \int_{T_1}^{T_2} (a + bT + cT^2) dT$$

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:

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

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

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

系统: 自然界的物质被划分出来作为

研究对象的那一部分。

环境: 自然界中与系统密切相关的部分。

敞开系统: 系统与环境之间既有物质交换又有能量交换。

封闭系统: 系统与环境之间没有物质交换但有能量交换。

孤立系统: 系统与环境之间既无物质交换也无能量交换。

系统的性质:

广延量 (容量性质): 其数值与系统中物质的数量成正比。

强度量 (强度性质): 其数值取决于系统自身的性质, 与物质的数量无关。

状态函数: 仅由系统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) 状态一定, 状态函数值就确定; (2) 状态函数的变化值仅取决于系统的始、终态, 而与变化的途径无关; (3) 若系统变化经历一循环后又重新恢复到原态, 其改变值为零。

过程: 系统状态所发生的一切变化均称之为过程。

单纯状态变化过程: 系统仅有 T 、 p 、 V 等状态性质的变化。

定温过程: 系统始、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: 系统始、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: 系统的体积保持不变的过程。

相变化过程: 系统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: 系统的化学组成发生变化的过程。

途径：完成系统状态变化的具体路线。

热 (Q)：由于温度差存在，在系统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，系统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，或当系统恢复到原态，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，或当系统恢复到原态，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。

热力学能：系统内部能量总和。

焓的意义：系统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，只与系统始终态有关，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

理想气体的热力学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 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。

思考题

1. 区分下列基本概念，并举例说明之。
(1) 系统与环境；(2) 状态与状态函

数；(3) 功和热；(4) 热和温度；(5) 热力学能和焓；(6) 标准摩尔反应焓与标准摩尔反应热力学能变；(7) 标准摩尔生成焓与标准摩尔燃烧焓。

(1) 系统与环境：系统为自然界的物质被划分出来作为研究对象的那一部分。环境为自然界中与系统密切相关的部分。如：放在培养液中的细胞，如果想研究细胞的特性，则细胞为系统，而培养液为环境。

(2) 状态与状态函数：系统的状态即系统一切性质的综合表现。状态函数为只由系统状态确定的系统的各种热力学性质。如：冰就是水的一种状态，而此时冰所具有的温度或体积等即为描述冰所处状态的状态函数。

(3) 功和热：均为系统与环境之间传递的能量。但热为由于温度差存在时系统与环境之间传递的能量。除了热量形式以外，系统与环境之间所有其他的能量传递形式均为功。

(4) 热和温度：热为系统与环境之间传递的能量，它不是系统的性质，它的大小与途径有关；温度则是系统的性质，是用来描述系统所处的状态的。对于处在一定状态的系统，可以说这个系统的温度是多少，但不能说这个系统的热是多少。

(5) 热力学能和焓：热力学能即内能，是系统内所有粒子除整体势能及整体动能外，全部能量的总和，其改变值等于只作体积功时定容过程热效应。焓是为了处理问题方便而人为定义的一个状态函数，它没有具体的物理意义，它的改变值等于只作体积功时定压过程热效应。

(6) 标准摩尔反应焓与标准摩尔反应热力学能变：标准摩尔反应焓是指在标准压力及指定温度下的定压反应热，而标准摩尔反应热力学能变是指在标准压力及指定温度下

的定容反应热。对同一化学反应，它们之间存在下列定量关系： $\Delta_r H_m^\ominus = \Delta_r U_m^\ominus + (\Delta n)RT$

(7) 标准摩尔生成焓与标准摩尔燃烧焓：标准摩尔生成焓是指在标准压力和指定温度下，由最稳定单质生成标准状态下的1摩尔化合物时的焓变。由此定义可知，最稳定单质的标准摩尔生成焓为零。标准摩尔燃烧焓是指在标准压力和指定温度下，1摩尔物质完全燃烧时的焓变。由此定义可知，最稳定燃烧产物的标准摩尔燃烧焓为零。

2. 状态函数的基本特征是什么？ T 、 p 、 V 、 Q 、 m 、 n 中哪些是状态函数？哪些属于强度性质？哪些属于广度性质？

状态函数是仅由系统状态决定其值的物理量。状态函数的基本特征是：(1) 系统的状态一定，状态函数的值就确定了；(2) 状态函数的变化值仅取决于系统的始、终态，而与变化的途径无关；(3) 若系统经历一循环后又重新恢复到原态，其改变值为零；(4) 状态函数的微小变化在数学上是全微分的。

属于状态函数的是： T 、 p 、 V 、 m 、 n 。

属于强度性质的是： T 、 p 。

属于广度性质的是： V 、 m 、 n 。

3. 等量的气体自同一始态出发，分别经恒温可逆膨胀或恒温不可逆膨胀，达到相同的终态。由于可逆膨胀过程所作的功 $|W_R|$ 大于不可逆膨胀过程的功 $|W_{IR}|$ ，所以， $Q_R > Q_{IR}$ 。对吗？为什么？

答：正确。

因为是理想气体的恒温过程， $\Delta U = 0$ 。 $Q = -W$ ，而可逆过程做最大功，故 $|W_R| > |W_{IR}|$ ，因此有 $Q_R > Q_{IR}$ 。

4. $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 的标准摩尔生成焓等于 $\text{H}_2(\text{g})$ 的标准燃烧焓吗?

答: 若在相同温度下, $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 的标准摩尔生成焓等于 $\text{H}_2(\text{g})$ 的标准摩尔燃烧焓, 但 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的标准摩尔生成焓不等于 $\text{H}_2(\text{g})$ 的标准燃烧焓。

5. 反应 $\text{Fe} + \text{CuSO}_4(\text{aq}) \rightarrow \text{FeSO}_4(\text{aq}) + \text{Cu}$ 可经以下两种不同途径完成。一条途径是让其在烧杯中自动进行, 此时放热 Q_1 , 焓变为 ΔH_1 ; 另一条途径是使其在可逆电池中进行, 此时放热 Q_2 , 焓变为 ΔH_2 , 试问 Q_1 与 Q_2 是否相等? ΔH_1 与 ΔH_2 是否相等?

答: 因始、终态相同, 则: $\Delta H_1 = \Delta H_2$

对于定压过程, 当 $W' \neq 0$ 时, 有 $Q_p = \Delta H - W'$

途径 1: $W' = 0, Q_1 = Q_p = \Delta H_1$

途径 2: $W' \neq 0$ (系统作了电功), $Q_2 = Q_p = \Delta H_2 - W'$

故: $Q_1 \neq Q_2$

6. 有人说: 系统的温度越高, 其热量越大。这句话对吗?

答: 不对。温度是系统的状态函数, 系统状态确定了, 则温度有定值。

热量不是系统的状态函数, 是途径量, 没有具体途径就不可能有热量存在。

7. 因为 $\Delta H = Q_p$, 所以焓就是恒压热, 对吗?

答: 不对。焓 (H) 是系统的状态函数, 而恒压热 (Q_p) 是过程量。只是在恒压, 只作体积功条件下, 焓的改变值 ΔH 与恒压热在数值上相等。故焓不是恒压热。

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。如将下列情况作为系统, 试问 ΔU 、 Q 及 W 为正、为负还是为零?

(1) 以电炉丝为系统;

(2) 以电炉丝及水为系统;

(3) 以电炉丝、水、电源及其他一切有影响的各部分为系统。

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: $Q = 0$; 系统从环境得到电功, 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) 这是一个孤立系统, 故 $\Delta U = Q = -W = 0$ 。

2. 系统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系统;

(5) 水蒸气通过蒸汽机对外作一定量的功后恢复原状, 以水蒸气为系统。

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 $W=0$ 。

理想气体的热力学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, 理想气体的热力学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 $\Delta U=Q+W=0$ 。 $\Delta H>0$

由焓的定义式可得: $\Delta H = \Delta U + \Delta(pV)$, 该反应为放热反应, 因是定容绝热系统, 故随着反应的进行系统的温度升高, 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作功, 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;

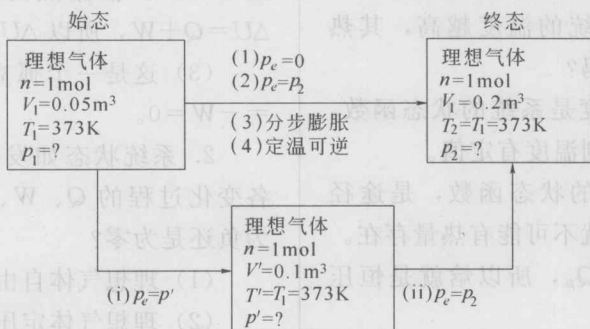
(2) 在外压恒定为气体终态的压力下膨胀;

(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:



(1) 因 $p_e=0$, 故 $W_1=-p_e\Delta V=0$

(2) 因 $p_e=p_2$,
故 $W_2=-p_e\Delta V=-p_2(V_2-V_1)$
$$= \frac{-nRT_2}{V_2}(V_2-V_1)$$
$$= \frac{-1 \times 8.314 \times 373}{0.2}(0.2-0.05)$$
$$= -2326(\text{J})$$

(3) 分步膨胀 (i) $p_e=p'$, 则
 $W_i=-p'(V'-V_1)$

$$= \frac{-nRT'}{V'}(V'-V_1)$$
$$= \frac{-1 \times 8.314 \times 373}{0.1} \times (0.1-0.05)$$
$$= -1550.6(\text{J})$$

分步膨胀 (ii) $p_e=p_2$, 则