

编 委 会

主 审 张师愚

主 编 陈振江 戴 航

副主编 周庆华 赵晓娟 张光辉 张秀云 李维峰 马鸿雁

编 委 (按姓氏笔画为序)

马鸿雁 (成都中医药大学)

王颖莉 (山西中医药大学)

冯 玉 (山东中医药大学)

刘 强 (浙江中医药大学)

刘 雄 (甘肃中医药大学)

刘幸平 (南京中医药大学)

孙 波 (长春中医药大学)

杨 涛 (广西中医药大学)

杨 晶 (长春中医药大学)

杨茂忠 (贵州中医药大学)

李晓飞 (河南中医药大学)

李维峰 (北京中医药大学)

何玉珍 (湖北中医药大学)

张 旭 (辽宁中医药大学)

张光辉 (陕西中医药大学)

张师愚 (天津中医药大学)

张秀云 (山东中医药大学)

张彩云 (安徽中医药大学)

陈欣妍 (湖北中医药大学)

陈振江 (湖北中医药大学)

邵江娟 (南京中医药大学)

罗三来 (广东药科大学)

罗小莉 (广西中医药大学)

周庆华 (黑龙江中医药大学)

赵晓娟 (甘肃中医药大学)

徐 黎 (湖北中医药大学)

栾泽柱 (辽宁中医药大学)

曹姣仙 (上海中医药大学)

韩晓燕 (天津中医药大学)

程 林 (江西中医药大学)

戴 航 (广西中医药大学)

前 言

《物理化学》、《物理化学实验》及《物理化学概要、演算与习题》第1版自2015年8月出版以来，在全国各医药院校的物理化学教学中发挥了很好的作用。在此基础上，对第1版教材中存在的问题进行了校正。本教材是根据教育部对中药、药学、制药技术、制药工程专业物理化学课程教学大纲的要求，由科学出版社组织全国约20所高等中医药院校物理化学教学第一线的专家、教授编写完成的。物理化学全套三本教材的篇幅与第1版基本相同，但也补充了相关的新内容。本书的编写得到了全国约20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）：曹姣仙（上海中医药大学）；罗三来（广东药科大学）；戴航、杨涛、罗小莉（广西中医药大学）；冯玉、张秀云（山东中医药大学）；王颖莉（山西中医药大学）；张师愚、韩晓燕（天津中医药大学）；李维峰（北京中医药大学）；孙波、杨晶（长春中医药大学）；刘雄、赵晓娟（甘肃中医药大学）；程林（江西中医药大学）；马鸿雁（成都中医药大学）；张彩云（安徽中医药大学）；张旭、栾泽柱（辽宁中医药大学）；李晓飞（河南中医药大学）；张光辉（陕西中医药大学）；杨茂忠（贵州中医药大学）；刘强（浙江中医药大学）；刘幸平、邵江娟（南京中医药大学）；陈振江、何玉珍、陈欣妍、徐黎（湖北中医药大学）；周庆华（黑龙江中医药大学），特致谢意。

由于编写时间仓促，加之编者学识水平有限，不妥之处在所难免，恳请各位同行和读者批评指正。

编 者
2019年3月

第 1 版前言

物理化学是介于普通理论课程（如数学、物理学、无机化学、有机化学、分析化学、生物化学等）与专业理论课程（如化工原理、生物工程、环境工程等）的基础理论课程。同时也是高等学校药学类相关各专业的基础课。它是培养专业人才的整体知识结构和能力结构的重要组成部分。本课程教学对于学生专业知识系统的建构、自主学习意识的培养、综合素质的训练都有至关重要的作用。

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，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。本书的内容分为两大部分即第一部分每章的概要、演算与习题和第二部分全国各大中医药院校的经典试题及解答。《物理化学》教材的每一章后面配有一些基本习题，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，还有演算习题和综合考题，所有这些习题都做了解答。通过对演算习题和经典习题的详尽解答，学生可以全面衡量自己对物理化学课程的掌握程度；而通过综合试题的解答，学生了解全国中医药院校物理化学课程考试的基本试题及解答方法。本书是配合科学出版社“十三五”规划教材、全国医药院校规划教材《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。

本书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约 20 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）：曹姣仙（上海中医药大学）；罗三来（广东药学院）；戴航、黄宏妙（广西中医药大学）；冯玉、张秀云（山东中医药大学）；王颖莉（山西中医学院）；张师愚、韩晓燕（天津中医药大学）；李维峰（北京中医药大学）；魏泽英（云南中医学院）；孙波、杨晶（长春中医药大学）；刘雄、赵晓娟（甘肃中医学院）；程林（江西中医药大学）；马鸿雁（成都中医药大学）；张彩云（安徽中医药大学）；李莉、张旭、栾泽柱（辽宁中医药大学）；李晓飞（河南中医药大学）；张光辉（陕西中医药大学）；杨茂忠（贵州中医药大学）；刘强（浙江中医药大学）；刘幸平、邵江娟、吕翔（南京中医药大学）；陈振江、何玉珍、陈欣妍、徐黎（湖北中医药大学）、李红（湖南中医药大学）、周庆华（黑龙江中医药大学），特致谢意。

由于编写时间仓促，加之编者学识水平有限，不妥之处在所难免，恳请各位同行和读者批评指正。

编者
2015 年 5 月

目 录

第一篇 概要、演算与习题

绪论	1	演算参考答案	66
第1节 概要	1	第3节 习题与解答	69
第2节 演算	1	第5章 化学动力学	73
演算参考答案	2	第1节 概要	73
第3节 习题与解答	2	第2节 演算	77
第1章 热力学第一定律与热化学	5	演算参考答案	80
第1节 概要	5	第3节 习题与解答	84
第2节 演算	7	第6章 表面现象	92
演算参考答案	10	第1节 概要	92
第3节 习题与解答	12	第2节 演算	94
第2章 热力学第二定律与化学平衡	19	演算参考答案	97
第1节 概要	19	第3节 习题与解答	100
第2节 演算	24	第7章 溶胶	103
演算参考答案	29	第1节 概要	103
第3节 习题与解答	35	第2节 演算	106
第3章 相平衡	46	演算参考答案	108
第1节 概要	46	第3节 习题与解答	109
第2节 演算	52	第8章 大分子溶液	112
演算参考答案	55	第1节 概要	112
第3节 习题与解答	57	第2节 演算	114
第4章 电化学	61	演算参考答案	118
第1节 概要	61	第3节 习题与解答	120
第2节 演算	64		

第二篇 综合试题

湖北中医药大学物理化学试题及参考答案	123	天津中医药大学物理化学试题及参考答案	131
试题	123	试题	131
参考答案	125	参考答案	134
广西中医药大学物理化学试题及参考答案	127	南京中医药大学物理化学试题及参考答案	136
试题	127	试题	136
参考答案	129	参考答案	139

广州中医药大学物理化学试题及参考答案	江西中医药大学物理化学试题及参考答案
..... 141 179
试题 141	试题 179
参考答案 144	参考答案 180
湖南中医药大学物理化学试题及参考答案	河南中医药大学物理化学试题及参考答案
..... 146 182
试题 146	试题 182
参考答案 148	参考答案 185
北京中医药大学物理化学试题及参考答案	山西中医学院物理化学试题及参考答案
..... 150 188
试题 150	试题 188
参考答案 152	参考答案 189
上海中医药大学物理化学试题及参考答案	贵州中医药大学物理化学试题及参考答案
..... 154 191
试题 154	试题 191
参考答案 156	参考答案 193
黑龙江中医药大学物理化学试题及参考答案	云南中医药大学物理化学试题及参考答案
..... 158 194
试题 158	试题 194
参考答案 160	参考答案 196
辽宁中医药大学物理化学试题及参考答案	浙江中医药大学物理化学试题及参考答案
..... 162 198
试题 162	试题 198
参考答案 165	参考答案 201
长春中医药大学物理化学试题及参考答案	山东中医药大学物理化学试题及参考答案
..... 167 203
试题 167	试题 203
参考答案 169	参考答案 206
陕西中医药大学物理化学试题及参考答案	甘肃中医药大学物理化学试题及参考答案
..... 172 207
试题 172	试题 207
参考答案 173	参考答案 210
安徽中医药大学物理化学试题及参考答案	成都中医药大学物理化学试题及参考答案
..... 175 212
试题 175	试题 212
参考答案 177	参考答案 214

第一篇 概要、演算与习题

绪 论

第 1 节 概 要

一、基本公式

- (1) 理想气体状态方程: $pV = nRT$
- (2) 道尔顿分压定律: $p = \sum p_i$ 或 $p_B = y_i p$
- (3) 阿马加分体积定律: $V = \sum V_i$ 或 $V_i = y_i V$
- (4) 范德瓦耳斯方程式: $(p + n^2 a/V^2)(V - nb) = nRT$

二、内容提要

1. 理想气体 是质点模型,视气体分子本身体积为零,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。阿马加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。

2. 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耳斯方程式,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。

第 2 节 演 算

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 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 101.325kPa、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. 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 1.5×10^4 kPa,问此瓶能热至多少度(用范德瓦耳斯方程计算)? 如用理想气体公式计算,误差多大?

5. 干燥空气中主要成分(体积百分数)为氮气(78.03%)、氧气(20.99%)、氩气(0.93%)、二氧化碳(0.03%)。如果总压力为 101.3kPa,求各气体的分压。

◆ 演算参考答案 ◆

1. 解:因为 1mol 丙烷为 44g,设其体积为 V_m

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

根据

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{44 \times 10^{-3}}{22.4 \times 10^{-3}} = 1.96 (\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$$

2. 解:根据理想气体状态方程 $n = pV/RT$ $n = m/M$ 已知 $M = 62.54 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$m = \frac{pVM}{RT} = \frac{200 \times 10^3 \times 400 \times 62.54 \times 10^{-3}}{8.314 \times 300} = 2.00 \times 10^3 (\text{kg})$$

$$t = \frac{2.00 \times 10^3}{90} = 22.2 (\text{h})$$

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

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

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

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

因为

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

由范德瓦耳斯方程得

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

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

由理想气体方程得

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

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

5. 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

$$p_{\text{N}_2} = y_{\text{N}_2} p = 0.7803 \times 101.3 = 79.04 (\text{kPa})$$

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

第 3 节 习题与解答

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. 87kg 理想气体样品在 60.8kPa 压力下, 体积增至 2 倍, 绝对温度增至 3 倍, 求最终压力。

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

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

3. 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:
$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{100 \times 0.194}{8.314 \times 393} = 5.937 \times 10^{-3} \text{ (mol)}$$

$$M = \frac{1}{n} = \frac{1}{0.005937} = 168.4 \text{ (g} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$$

碳原子数为 $N_c = 168.4 \times 0.143 / 12 = 2$

氢原子数为 $N_H = 168.4 \times 0.012 / 1 = 2$

氯原子数为 $N_{Cl} = 168.4 \times 0.845 / 35.5 = 4$

所以分子式为 $C_2H_2Cl_4$ 。

4. 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 为范德瓦耳斯气体, 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} , 将其代入以下方程。

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

$$\left[p + \frac{0.3640}{(0.381 \times 10^{-3})^2} \right] (0.381 \times 10^{-3} - 4.267 \times 10^{-5}) = 8.314 \times 313$$

故
$$p = 5184.0 \text{ (kPa)}$$

$$\text{相对误差} = \frac{5184.0 - 5066.3}{5066.3} \times 100\% = 2.32\%$$

5. 将温度为 300K, 压力为 1800kPa 的钢瓶中的氮气放一部分到体积为 10 dm^3 的储气瓶中, 使储气瓶压力在 300K 时为 100kPa, 这时钢瓶中的压力降为 1600kPa (假设温度未变)。试求原钢瓶的体积。假设气体为理想气体。

解: 设氮气总的物质的量为 n , 放出的氮气物质的量为 n_1 , 则根据理想气体状态方程 $pV = nRT$ 得

$$\text{放出的氮气的物质的量为 } n_1 = \frac{pV}{RT} = \frac{100 \times 10^3 \times 10 \times 10^{-3}}{RT}$$

$$\text{钢瓶中氮气总的物质的量为 } n = \frac{pV}{RT} = \frac{1800 \times 10^3 \times V \times 10^{-3}}{RT}$$

$$1600 \times 10^3 \times V \times 10^{-3} = (n - n_1) RT$$

$$V = 5 \text{ (dm}^3\text{)}$$

6. 在两个等体积的球内充以氧气, 并用一根可忽略体积的管子连起来, 将两球浸入沸水中时, 球内气体的压力为 300kPa。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:

$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{300 \times 2V}{8.314 \times 373}$$

$$n = \frac{p'V}{RT_1} + \frac{p'V}{RT_2} = \frac{p'V}{R} \left(\frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_2} \right) = \frac{p'V}{R} \left(\frac{T_2 + T_1}{T_1 T_2} \right)$$

故

$$p' = \frac{nR}{V} \left(\frac{T_1 T_2}{T_1 + T_2} \right) = \frac{300 \times 2V}{8.314 \times 373} \times \frac{8.314 \times 273 \times 373}{(273 + 373)V} = 254 \text{ (kPa)}$$

7. 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,之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。

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 $\frac{1}{320} \times 100\% = 0.313\%$

第 1 章 热力学第一定律与热化学

第 1 节 概 要

一、内容提要

本章主要介绍热力学的研究内容和方法、热力学的基本概念、热力学能与焓两个状态函数及热与功的计算,其中热力学第一定律的数学表达式是本章的核心,并在此基础上将热力学扩展到化学热力学,对任意化学反应的热效应进行计算。掌握状态函数的特征是学好本章的关键。首先掌握热力学第一定律,通过热力学第一定律对理想气体的应用计算掌握热力学能、焓两个状态函数,熟悉常见过程的热、功、热力学能、焓的计算,熟悉盖斯定律的应用及生成焓、燃烧焓的概念与计算。

(一) 基本概念

1. **系统** 自然界中被划分出来的作为研究对象的物质或空间。

2. **环境** 自然界中与系统密切相关的部分。

3. **敞开系统** 与环境之间既有物质交换,又有能量交换的系统。

4. **封闭系统** 与环境之间没有物质交换,但有能量交换的系统。

5. **孤立系统** 与环境之间既无物质交换,也无能量交换的系统。

6. **状态** 是系统一切性质的综合表现。当系统处于某一确定的状态时,系统的性质都具有确定的值。反之,当系统的所有性质如温度、压力、体积、密度、组成等都确定时,系统就处于一个确定的状态。

7. **状态函数** 描述系统热力学状态的参数称为状态函数,状态函数是描述热力学科学的语言。

(1) 状态函数的特点:①状态函数一定,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;④状态函数在数学上是全微分的。

(2) 状态函数的分类

1) **广度性质**:与系统的物质的量成正比的状态函数。

2) **强度性质**:与系统的物质的量无关的状态函数。

8. **过程** 系统状态所发生的一切变化均称为过程。

9. **单纯状态变化过程** 系统仅有 T 、 p 、 V 等状态性质的变化。

10. **等温过程** 系统始、终态温度相同并等于环境的温度。

11. **等压过程** 系统始、终态压力相同并等于环境的压力。

12. **等容过程** 系统的体积保持不变的过程。

13. **复杂物理过程** 发生相变化、扩散、混合和渗透等变化的过程。

14. **化学过程** 是系统的化学组成发生变化的过程。

15. **绝热过程** 系统与环境之间没有热交换的过程。

16. 循环过程 系统从某一状态出发,经一系列变化又恢复到原来状态的过程。
17. 途径 完成某一过程的具体步骤。
18. 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。
19. 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。
注意:热与功均与具体途径有关,故不是状态函数。
20. 准静态过程 过程进行得非常慢、速率趋于零时的过程。
21. 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。
22. 不可逆过程 推动力为有限量的过程,或当系统复原、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,又称能量守恒定律。常见表述如下:不供给能量而可连续不断对外做功的第一类永动机是不可能造成的;自然界的一切物质都具有能量,能量有多种不同的形式,能量可以从一种形式转化为另一种形式,在转化过程中能量的总量保持不变。

(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仅是温度的函数。

(四) 热化学

(1) 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。即化学反应的热效应只与反应的始、终态有关,而与反应所经历的途径无关。

根据盖斯定律可以从已知的一些化学反应的热效应来间接求得那些难于测准或无法测量的化学反应的热效应。

(2) 等容反应热:等容下的化学反应热。

(3) 等压反应热:等压下的化学反应热。

(4) 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 mol 化合物时的焓变(等压反应热),称为该化合物的标准摩尔生成焓。

(5) 燃烧热:物质完全燃烧(氧化)时的反应热。

(6) 基尔霍夫定律:描述化学反应的等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。

二、基本公式

1. 热力学第一定律,又称能量守恒定律 $\Delta U = U_2 - U_1 = Q + W$ 或 $dU = \delta Q + \delta W$

2. 焓 $H = U + pV$

3. 等容热 $\Delta U = Q_V$

4. 等容摩尔热容 $C_{V,m} = \frac{\delta Q_V}{dT} = \left(\frac{\partial U_m}{\partial T} \right)_V$

5. 等压热 $\Delta H = Q_p$

6. 等压摩尔热容 $C_{p,m} = \frac{dH_m}{dT} = \left(\frac{\partial H_m}{\partial T} \right)_p$

7. 理想气体等压摩尔热容与等容摩尔热容的关系 $C_{p,m} = C_{V,m} + R$

8. 理想气体各种过程中 Q 、 W 、 ΔU 、 ΔH 的计算

(1) 自由膨胀: $p_e = 0, W = 0, Q = \Delta U$

理想气体自由膨胀: $dT = 0, W = 0, Q = \Delta U = 0, \Delta H = 0$

(2) 等温可逆: $dT = 0, \Delta U = \Delta H = 0, Q = -W = nRT \ln(V_2/V_1)$

(3) 等容过程: $dV = 0$

$$W = 0, \quad Q_V = \Delta U = n \int_{T_1}^{T_2} C_{V,m} dT$$

等外压过程: $W = -p_e(V_2 - V_1)$

(4) 等压过程: $p_e = p = \text{常数}$, 非体积功为零 $W' = 0$

$$W = -p_e(V_2 - V_1), \quad \Delta H = Q_p = n \int_{T_1}^{T_2} C_{p,m} dT, \quad U = H - pV, \quad Q = \Delta U - W$$

(5) 绝热过程: $\delta Q = 0$

绝热可逆过程: $W = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \Delta U = n \int_{T_1}^{T_2} C_{V,m} dT$

绝热一般过程: 由方程 $W = \int_{V_1}^{V_2} p_e dV = \Delta U = n \int_{T_1}^{T_2} C_{V,m} dT$ 建立方程求解。

化学反应的等容反应热与等压反应热的关系: $Q_p = Q_V + \Delta n_g RT$

基希霍夫公式(适用于相变和化学反应过程): $\Delta_r H(T_2) - \Delta_r H(T_1) = \Delta_r C_p(T_2 - T_1)$

第 2 节 演 算

一、判 断 题

1. 只要一个状态函数发生变化, 系统状态就发生变化; 当所有状态函数都有确定的值, 系统的状态才能确定。[]
2. 因理想气体的热力学能仅是温度的函数, 而 $H = U + pV$, 所以理想气体的焓与 p 、 V 、 T 均有关。[]
3. 封闭系统, 系统与环境之间既有物质交换, 又有能量传递。[]
4. 公式 $pV^\gamma = \text{常数}$, 适用于理想气体的绝热变化。[]
5. 在热化学方程式的书写过程中, 由于物质状态不同对热效应有明显影响, 故一定要注明反应物与产物的物态。[]
6. 在碳元素的所有异构体中, 金刚石硬度最大, 故金刚石的标准摩尔生成焓为零。[]
7. 热力学第一定律的数学表达式 $\Delta U = Q + W$ 适用于任何系统。[]
8. 因 $\Delta H = Q_p$, 所以系统焓变等于等压过程的热效应, 而非等压过程没有焓变。[]
9. 系统 ($W' = 0$ 时) 在等容条件下从环境吸收的热全部用来增加系统的热力学能。[]
10. 公式 $W_{\text{膨}} = C_V(T_2 - T_1)$ 适用于理想气体的任何绝热变化。[]

二、单项选择题

1. 下列均属于广度性质的是 []
A. 质量、密度 B. 体积、温度 C. 质量、体积 D. 密度、温度
2. 有一容器四壁导热, 上部有一可移动的活塞, 在该容器中同时放入锌块和盐酸, 发生化学反应后活塞将上移一定距离, 若以锌和盐酸为系统, 则 []
A. $Q < 0, W = 0, \Delta_r U < 0$ B. $Q < 0, W > 0, \Delta_r U < 0$

C. $Q < 0, W > 0, \Delta_r U = 0$ D. $Q < 0, W < 0, \Delta_r U < 0$

3. 1 mol 单原子理想气体, 从 273K、200kPa 经 $pT = \text{常数}$ 的可逆途径压缩到 400kPa 的终态, 该气体的 ΔU 为 []

A. 1702J

B. -406.8J

C. 406.8J

D. -1702J

4. 理想气体从同一始态(p_1, V_1) 出发, 经等温可逆压缩或绝热可逆压缩, 使其终态均达到体积 V_2 , 这两个过程做功的绝对值应是 []

A. 等温功大于绝热功

B. 等温功等于绝热功

C. 等温功小于绝热功

D. 无法确定关系

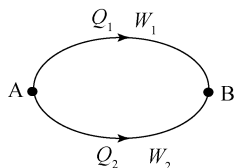


图 1-1-1

5. 一封闭系统, 当状态从 A 到 B 发生变化时, 如图 1-1-1 经历两条任意的不同途径, 下列选项正确的是 []

A. $Q_1 = Q_2, W_1 = W_2$ B. $Q_1 + W_1 = Q_2 + W_2$ C. $\Delta U = 0$ D. $Q_1 = -W_1, Q_2 = -W_2$

6. 当热力学第一定律以 $dU = \delta Q - pdV$ 表示时, 它适用于 []

A. 理想气体的可逆过程

B. 封闭系统只做体积功的过程

C. 理想气体的等压过程

D. 封闭系统的等压过程

7. 1 mol、373K、标准压力下的水经下列两个不同过程达到 373K、标准压力下的水蒸气。

① 等温等压可逆蒸发; ② 真空蒸发, 这两个过程中功和热的关系为 []

A. $W_1 < W_2, Q_1 > Q_2$ B. $W_1 < W_2, Q_1 < Q_2$ C. $W_1 = W_2, Q_1 = Q_2$ D. $W_1 > W_2, Q_1 < Q_2$

8. 1 mol 单原子理想气体从 298K、200kPa 经历①等温; ②绝热; ③等压三条途径可逆膨胀使体积增加到原来的 2 倍, 所做的功分别为 W_1, W_2, W_3 , 三者的关系是 []

A. $W_1 > W_2 > W_3$ B. $W_2 > W_1 > W_3$ C. $W_3 > W_2 > W_1$ D. $W_3 > W_1 > W_2$

9. 物质的量各为 1 mol 的下列四种气体, 若都以温度为 T_1 等容加热到 T_2 , 则吸收热量最多的气体是 []

A. 氦气

B. 氢气

C. 氧气

D. 二氧化碳

10. 化学反应在只做体积功的等温等压条件下, 若从反应物开始进行反应, 则此过程为 []

A. 热力学可逆过程

B. 热力学不可逆过程

C. 是否可逆不能确定

D. 不能进行的过程

11. 苯在一个刚性的绝热容器中燃烧, 方程式为 $C_6H_6(l) + (15/2)O_2(g) = 6CO_2 + 3H_2O(g)$, 则 []

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

12. 封闭系统从 A 态变到 B 态, 可以沿两条等温途径: (甲) 可逆途径; (乙) 不可逆途径则下列关系式: ① $\Delta U_{\text{可逆}} > \Delta U_{\text{不可逆}}$; ② $W_{\text{可逆}} > W_{\text{不可逆}}$; ③ $Q_{\text{可逆}} < Q_{\text{不可逆}}$; ④ $(Q_{\text{可逆}} - W_{\text{可逆}}) > (Q_{\text{不可逆}} - W_{\text{不可逆}})$, 正确的是 []

A. ①, ②

B. ②, ③

C. ③, ④

D. ①, ④

13. 式 $\Delta H = Q_p$ 适用于下列哪个过程 []

A. 理想气体从 1000kPa 反抗恒定外压 100kPa 膨胀到 100kPa

B. 0°C, 100kPa 下冰融化成水

C. 电解 $CuSO_4$ 溶液

D. 气体从 (298K, 100kPa) 可逆变化到 (373K, 100kPa)

五、计算题

1. 1 mol 单原子理想气体, 初始状态为 25°C、100kPa, 经历 $\Delta U=0$ 的可逆变化后, 体积为初始状态的 2 倍。请计算 Q 、 W 和 ΔH 。

2. 反应 $C_3H_8(g) + 5O_2(g) = 3CO_2(g) + 4H_2O(l)$ 在敞开容器系统中燃烧, 测得其 298K 的等压反应热为 $-2220 kJ \cdot mol^{-1}$, 求: (1) 反应的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 是多少? (2) 反应的 ΔU 是多少?

3. 有一绝热真空钢瓶体积为 V_0 , 从输气管向它充空气(空气可视为理想气体), 输气管中气体的压力为 p_0 , 温度为 T_0 , 由于气体量很大, 且不断提供气体, 所以在充气时输入气管中的气体的压力、温度保持不变, 当钢瓶中气体压力为 p_0 时, 问钢瓶中气体温度为多少?

4. 2 mol H_2 由 300K、100kPa 等压加热到 1200K, 求 ΔH 。已知 $C_{p,m}(H_2) = 29.09 - 0.836 \times 10^{-3} T - 0.3265 \times 10^{-6} T^2 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ 。

5. 298K 时, $5 \times 10^{-3} m^3$ 的理想气体绝热可逆膨胀到 $6 \times 10^{-3} m^3$, 这时温度为 278K。试求该气体的 $C_{v,m}$ 和 $C_{p,m}$ 。

6. 某炸弹内盛有 1 mol CO 和 0.5 mol O_2 , 估计完全燃烧后的最高温度和压力各为多少。设起始温度 $T_1 = 300K$, 压力 $p_1 = 100kPa$ 。300K 时反应: $CO(g) + (1/2) O_2(g) = CO_2(g)$ 。其 $Q_v = -281.58 kJ$, CO_2 的 $C_{v,m}(J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}) = 20.96 + 0.0293(T/K)$, 并假定高温气体服从理想气体行为。

◆ 演算参考答案 ◆

一、判断题

1. \checkmark 2. \times 3. \times 4. \times 5. \checkmark 6. \times 7. \times 8. \times 9. \checkmark 10. \checkmark

二、单项选择题

1. C 2. D 3. D 4. C 5. B 6. B 7. A 8. D 9. D 10. C 11. A 12. B 13. B 14. C 15. A

三、填空题

1. \geq \equiv \geq \geq

2. 敞开系统 封闭系统 孤立系统

3. \geq \geq \geq \geq

4. 非体积功为零的等容过程 非体积功为零的等压过程

5. $\Delta U = Q + W$

6. \geq $H = U + pV$ \geq $\Delta H = \Delta U + (\Delta n)RT$, 而 Δn 为正

7. 0 $p_2 V_2 - p_1 V_1$

四、简答题

1. 答:只能看作是绝热系统。
2. 答:前句不对(如绝热膨胀,温度有变化但不吸热)。后句也不对(如相变过程,温度可以不变,但有热量变化)。
3. 答:错。因为① Q_V 为等容条件下传递的能量,总是与过程伴随着的物理量。②当存在非体积功时, $\Delta U=Q_V-W_f, \Delta U \neq Q_V$ 。
4. 答:不会沸腾。因为系统与环境间无温差。
5. 答:封闭系统不做功也不吸热的过程 $\Delta U=0$,这是正确的,系统的状态未发生变化是不正确的。例如,在绝热钢瓶内由 $H_2(g)$ 和 $O_2(g)$ 反应生成水。
6. 答:错。
7. 答: $Q=W=0$,所以 $\Delta U=0$,热力学能是守恒量。 $\Delta H=\Delta U+\Delta(pV)=(pV) \neq 0$,焓不是守恒量。例如,在绝热钢瓶内由 $H_2(g)$ 和 $O_2(g)$ 反应生成水。
8. 答:错。应是理想气体的可逆绝热过程。
9. 答: $Q=0, W=0, \Delta U=0, \Delta H=0$ 。

五、计算题

1. 解: $\Delta U=0, \therefore \Delta T=0, W=nRT \ln(V_2/V_1)=1718(J), Q=-W=-1718(J), \Delta H=0$
2. 解:(1) $\Delta_r H_m^\ominus = -2220(kJ \cdot mol^{-1})$
(2) $\Delta U=Q+W=\Delta_r H_m^\ominus - p\Delta V=\Delta_r H_m^\ominus - \Delta nRT=-2220-(-3) \times 8.314 \times 298 \times 10^{-3}=-2212.6(kJ \cdot mol^{-1})$
3. 解:设进入钢瓶中 n mol 空气的系统始态为 p_0, T_0, V_0 ,终态 p, T, V ,均视为理想气体。 $W=p_0 V_0=nRT_0, \Delta U=W, nC_{V,m}(T-T_0)=nRT_0$

$$C_{p,m}=C_{V,m}+R, C_{p,m}/C_{V,m}=\gamma$$

$$T=(C_{p,m}/C_{V,m}) \times T_0=\gamma T_0$$

$$4. \text{解: } \Delta H=Q_p=\int_{T_1}^{T_2} C_p dT=n \int_{T_1}^{T_2} C_{p,m} dT$$

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

$$=n \left\{ a(T_2-T_1) + \frac{b}{2}(T_2^2-T_1^2) + \frac{c}{3}(T_2^3-T_1^3) \right\}$$

$$=2 \times \left\{ 29.09 \times (1200-300) + \frac{-0.836 \times 10^{-3}}{2}(1200^2-300^2) \right.$$

$$\left. + \frac{-0.3265 \times 10^{-6}}{3}(1200^3-300^3) \right\} = 50.6(kJ)$$

$$5. \text{解: } (T_2/T_1)=(V_2/V_1)^{1-\gamma}, \ln(T_2/T_1)=(\gamma-1)\ln(V_1/V_2), \gamma=1.381$$

$$C_{p,m}=R\gamma/(\gamma-1)=30.1(J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}), C_{V,m}=C_{p,m}-R=21.8(J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1})$$

$$6. \text{解: 最高温度为 } T_m, \text{ 则 } \int_{T_1}^{T_m} (20.96+0.0293T) dT=281580J \text{ (式中,积分限 } T_1=300K, T_2=T_m)$$

$$T_m=3785K, \text{ 最终压力 } p_2=n_2RT_m/V_2=852.3(kPa)$$

