

高 等 学 校 教 学 参 考 书

物理化学

学习指南 (第二版)

北京大学 高盘良 编



高等教育出版社
Higher Education Press

高等学校教学参考书

物理化学学习指南

第二版

北京大学 高盘良 编

高等教育出版社

内容提要

本书是与韩德刚等教授编著的《物理化学》第二版配套的教学指导书。

根据“新而精”的指导思想,《物理化学》第二版对原书的习题做了精选并补充了一些源自研究成果和密切结合实际问题。

对物理化学学习起主要作用的是计算题、证明题和综合题,作者采用“研究习题”的指导思想编写题解,即研究解题思路、研究结论、研究实验与理论的结合,或“借题发挥”、或“画龙点睛”。读者不必泡在题海里,只需做一定量的典型题和综合题,即可达到事半功倍的成效。基于以上指导思想,本书仅提供简解,而把注意力放在研究习题上,着力于把书本的原理与解决的问题之间的桥搭好,培养分析研究的习惯。

本书可供理、工、农、医、林各专业本科生学习“物理化学”课时的参考书及报考研究生时的复习资料,也可作为物理化学教师的教学指导书和课堂讨论课的教学参考书。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学学习指南 / 高盘良编. —2 版. —北京:高等教育出版社,2009. 11

ISBN 978 - 7 - 04 - 028071 - 5

I. 物… II. 高… III. 物理化学 - 高等学校 - 教学参考资料 IV. O64

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 171601 号

出版发行	高等教育出版社	购书热线	010 - 58581118
社 址	北京市西城区德外大街 4 号	咨询电话	400 - 810 - 0598
邮政编码	100120	网 址	http://www.hep.edu.cn
总 机	010 - 58581000		http://www.hep.com.cn
经 销	蓝色畅想图书发行有限公司	网上订购	http://www.landaco.com
印 刷	国防工业出版社印刷厂		http://www.landaco.com.cn
		畅想教育	http://www.widedu.com
开 本	787 × 960 1/16	版 次	2002 年 10 月第 1 版
印 张	12.25		2009 年 11 月第 2 版
字 数	220 000	印 次	2009 年 11 月第 1 次印刷
		定 价	13.80 元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换。

版权所有 侵权必究

物料号 28071 - 00

序

为了掌握物理化学的基本原理和基本方法,逐步提高提出问题、分析和解决实际问题的能力,演算习题是重要的环节。著名化学家、国家最高科学技术奖获得者徐光宪院士曾多次谈到:“我做完了书中 498 道题,……我自信物理化学读通了,使人终身受益……”。著名化学家 Pauling 说:“(解题)大大加深了对物理化学的认识,……对我自己的科学思维方式影响巨大。”

怎样演算习题才能取得事半功倍的效果? 诺贝尔奖获得者 Shannon 在回答学生提问时指出:“优秀的学生……做完一道题后返回去追问:为什么我做了这么长时间? 我最后发现的通向正确道路的线索是什么? 以后再遇到同类的问题怎样才能尽快地解出? 这就学会了解题的方法”。

针对“做习题”的提法,这里提出在大学里应“研究习题”,就是说对待习题就如同对待“研究科研课题”一样,通过研究习题,培养研究的兴趣和能力。为什么?

一般来说习题有多种类型:类型一,选择填空题,除概念原理的辨析外,还有死记一些公式进行简单的计算。这类题当然不用研究。类型二,计算及证明题。类型三,综合题。这后两类题多数源自研究成果和密切结合实际问题。“研究习题”是指研究后两类型的习题。

怎样研究? 一要研究解题思路,就像开题报告一样,根据基本原理和方法去探求思路,决不能在那么多的概念、原理、公式之间乱窜。这里有两条经验值得借鉴:逆向思维(从要解决的问题找需要的信息)和重视基本方法。笔者曾命了一道研究生入学试题,出了考场就有人出言不逊,当指出用状态函数法设计过程就很易解决时,考生感到豁然开朗,连说“不难不难”。可见基本方法的重要。二要研究结论。要自我判断对与错,并展开讨论举一反三,获取最大的收益。曾有一本书上,要求计算绝热可逆过程熵变,转了一大圈,结果竟是 $\Delta S > 0$,问题就是没有对结果进行研究。三要研究实验与理论的结合,如何把研究的命题通过转换设计实验研究方案;实验的数据又如何上升为规律、检验理论,树立一切以实验研究为第一性的观点。如果这样,那么就不必也不可能泡在题海里,只需做一定量的典型题和综合题,即可达到事半功倍的成效。

基于以上指导思想,本书仅仅提供简要的题解,而把注意力放在研究习题

上,着力于把书本的原理与解决的问题之间的桥搭好,培养分析研究的习惯。为此本书编写时与第一版换了一种方式,初看就是一本普通的题解,仔细翻看就会发现其不同之处,该简则简,该啰嗦时则像放慢镜头电影一样展现解题过程;或“借题发挥”;或“画龙点睛”。

以上几条,无非是想让读者能更好地用好这本书。

在编写教材和题解时,作者吸取了国内同类教材中的精华及各类考试中的精彩试题,在此表示衷心的感谢。高等教育出版社对本书的出版给予了大力支持,策划编辑鲍浩波博士、责任编辑赵熙博士及编辑部的同事进行了精心的工作,编者在此表示深深的谢意。

欢迎广大读者批评指正。

编者 于燕北园

2009年4月

目 录

第一篇 化学热力学基础

第一章	热力学基础:概念和基本定律	1
第二章	热力学势函数及热力学基本方程	14
第三章	化学势表达式及逸度和活度	30
第四章	化学反应平衡热力学	37
第五章	相平衡热力学	52
第六章	非平衡态热力学概论	66

第二篇 统计热力学基础

第七章	统计力学的基本原理	69
第八章	统计热力学概论	76

第三篇 化学动力学基础

第九章	宏观化学动力学的基本规律	85
第十章	元反应速率理论及分子反应动态学	105
第十一章	光化学反应动力学	112
第十二章	催化反应动力学	121
第十三章	溶液反应动力学	135

第四篇 电化学基础

第十四章	电解质溶液热力学和动力学	141
第十五章	电化学反应热力学	148
第十六章	电极反应动力学	169

第五篇 胶体化学基础

第十七章	表面化学及膜化学	177
第十八章	疏液溶胶及高分子溶液	185

第一篇

化学热力学基础

第一章 热力学基础:概念和基本定律

1. 下列说法中,哪些说法不正确?

- (1) 绝热封闭系统就是隔离系统;
- (2) 不作功的封闭系统未必是隔离系统;
- (3) 吸热又作功的系统是封闭系统;
- (4) 与环境有化学作用的系统是敞开系统;

(5) 封闭的透热壁容器内,用只能允许水透过的半透膜将高分子水溶液与纯水隔开,高分子水溶液为敞开系统,而高分子水溶液与纯水合在一起则是封闭系统。

【解】(1) 错。未指明不作功;(3)错。未指明没有物质交换。

2. 等温等压混合过程是指始态为同温同压下的纯物质而变为同温同压的混合物的过程。该过程进行后,由于始终态的 T 、 p 及各物质的量都相同,所以说系统的状态没变。此结论对吗? 阐述理由。

【解】不对,因为始态为 T, p, n_1^*, n_2^* , 终态为 T, p, x_1, x_2 , 状态变了。

3. 将固体、液体的 α, κ 当作常数,已知 T_0, p_0 时体积为 $V_0(T_0, p_0)$ 。试证明它们的物态方程为

$$V(T, p) = V_0(T_0, p_0) [1 + \alpha(T - T_0) - \kappa(p - p_0)]$$

【解】据相律(本书第二章 § 2.11),均相,纯凝聚相为双变量系统,从要求证的物态方程为 V 与 p 或 V 与 T 的关系,设 $V = V(T, p)$,按全微分展开

$$\begin{aligned} dV &= \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp \\ \frac{dV}{V} &= \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT + \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp \end{aligned} \quad (A)$$

据 § 1.2 中之(5)膨胀系数和压缩系数的定义,从(A)式可得

$$d\ln V = \alpha dT - \kappa dp \quad (B)$$

$$\text{积分(B)式} \quad \ln(V/V_0) = \alpha(T - T_0) - \kappa(p - p_0) \quad (C)$$

对凝聚相(液态或固态),在 T, p 变化不大时, V 改变很小,按级数展开, $\ln(V/V_0) = V/V_0 - 1$ 代入(C)式即得所求的公式。

【讨论】 α, β, κ 是实验可测量的量,是系统的状态函数,由此可建立凝聚态的物态方程。反之,由物态方程也可求 α, β, κ 。

4. 铜在 $p^0 = 101.3 \text{ kPa}$, 300 K 时 $\alpha = 50.4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\kappa = 7.78 \times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$, 有一块铜严实地封在不胀的钢板壳内。

(1) 试估算铜的温度上升到 320 K 时的压力;

(2) 若不胀钢板壳能承受的最大压力为 122 MPa , 试估算铜温度上升到何时就会使钢壳破裂。

【解】根据恒容条件($dV=0$), 求出 p, T 的函数关系, 仿第 3 题得出(A)式如下,

$$dV = V\alpha dT - V\kappa dp = 0 \text{ 则 } dp = (\alpha/\kappa) dT \quad (A)$$

$$\text{积分(A)式} \quad p - p^0 = (\alpha/\kappa)(T - T_0) \quad (B)$$

(1) 据(B)式, $T = 320 \text{ K}$, $p = 130 \text{ MPa}$

(2) 据(B)式, $p = 122 \text{ MPa}$, $T = 319 \text{ K}$

5. 一实际气体的物态方程为 $(p + n^2 a/V^2)V = nRT$

其中, $T \leq T_x$ 时 $a = 0$, $T > T_x$ 时 $a = a_0/T$, a_0 为常数, 试求 α 和 κ 。

【解】 α, κ 的定义实际上是 p, V, T 状态函数的另一种表达式。为此把状态方程展开

$$pV^2 - nRTV + n^2 a = 0 \quad (A)$$

p 一定, 进行全微分操作

$$2pVdV - nR(VdT + TdV) + n^2 da = 0 \quad (B)$$

① 已知 $T \leq T_x$ 时, $a = 0$, 据(A)式 $pV = nRT$, 代入(B)式, 可得

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{T}$$

② 已知 $T > T_x$ 时, $a = a_0/T$, 据(B)式可得

$$2p\alpha - \frac{nR}{V} - \frac{\alpha nRT}{V} - \frac{n^2 a_0}{T^2 V^2} = 0 \quad (C)$$

解(C)式得

$$\alpha = \frac{RT^2 V + na_0}{VRT^3 - 2na_0 T}$$

T 一定时, 对(A)式进行全微分操作

① $T \leq T_x$ 时, $\alpha = 0$, $\kappa = 1/p$

$$\textcircled{2} T > T_r \text{ 时, } a = a_0/T, p dV + V dp - (n^2 a_0/TV^2) dV = 0, \kappa = \frac{TV^2}{pTV^2 - n^2 a_0}$$

6. 在一个绝热恒容箱内,中间有一绝热隔板,用销钉固定,隔板两边皆盛 1 mol $N_2(g)$,其状态分别为 298 K、 $10p^\ominus$ 和 298 K、 $p^\ominus$ 。设为理想气体,试求拔掉销钉后隔板两边的平衡压力 p_f ,若将箱内气体作为系统,试求算 $W, Q, \Delta U, \Delta H$ 。

【解】以整个恒容绝热箱为系统解决问题最简单,然后以热力学变量表示始终态。

始态: N_2 1 mol, $T_{\text{左}} = 298 \text{ K}, p_{\text{左}} = 10 p^\ominus$; N_2 1 mol, $T_{\text{右}} = 298 \text{ K}, p_{\text{右}} = p^\ominus$

终态: N_2 1 mol, $T_{\text{左}} = T_1, p_{\text{左}} = p_f$; N_2 1 mol, $T_{\text{右}} = T_2, p_{\text{右}} = p_f$

因恒容绝热, $Q = 0, W = 0$, 据此 $\Delta U = 0$

据理想气体内能仅是温度的函数,即

$$\Delta U = C_{V,m}(T_1 - T_0) + C_{V,m}(T_2 - T_0) = 0 \quad (\text{A})$$

解(A)式得 $T_1 + T_2 = 2T_0$

恒容即 $V_1 + V_2 = V_{1,0} + V_{2,0}$

可解得 $p_f = 1.82 p^\ominus$

根据定义式: $\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = 0$

7. 1 mol 氧气(设为理想气体)在 p/V 恒定的可逆膨胀过程中,从 $2 p^\ominus$ ($p^\ominus = 101.325 \text{ kPa}$)、 18 dm^3 变到 $p^\ominus$,试求算作的功 W 、吸收的热量 Q 及 ΔU 、 ΔH ,并证明摩尔热容为 $C_{V,m} + R/2$ 。

【解】(1) 根据理想气体状态方程及 p/V 恒定条件,确定始终态。

始态: $p_i = 2p^\ominus, V_i = 18 \text{ dm}^3 = 1.8 \times 10^{-2} \text{ m}^3, T_i = 438.6 \text{ K}$

终态: $p_f = p^\ominus, V_f = 9 \text{ dm}^3 = 9 \times 10^{-3} \text{ m}^3, T_f = 109.7 \text{ K} (p/V \text{ 恒定})$

由于该过程是非等温非等压过程,应充分利用理想气体的性质 [$C_{V,m} = (5/2)R, C_{p,m} = (7/2)R$ 及 $\Delta U, \Delta H$ 仅是温度的函数] 及可逆过程的性质(如体积功用积分计算)。

$$\begin{aligned} \text{据体积功的定义 } W &= - \int_{V_i}^{V_f} p dV = - \int_{V_i}^{V_f} \frac{p}{V} V dV = - \frac{p}{V} \int_{V_i}^{V_f} V dV \\ &= - \frac{p}{V} \times \frac{1}{2} (V_f^2 - V_i^2) = 1.368 \text{ kJ} \end{aligned}$$

$$\Delta U = nC_{V,m}(T_f - T_i) = -6.836 \text{ kJ}, \quad Q = \Delta U - W = -8.204 \text{ kJ}$$

$$\Delta H = nC_{p,m}(T_f - T_i) = -9.570 \text{ kJ} (\text{或据定义式 } H = U + pV)$$

(2) 令 $p/V = K$ (常量), 求热容即, 求 $C_K = (\partial Q / \partial T)_K$, 为此从热力学第一定律入手,

$$dU_m = \delta Q - p dV_m \quad dU_m + p dV_m = \delta Q \quad (A)$$

在 K 定值条件下 Q 对 T 进行偏微商, 可得

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_K = C_{K,m} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_K + p \left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_K \quad (B)$$

$$\text{由于理想气体内能仅是温度的函数, } \left(\frac{\partial U_m}{\partial T}\right)_K = \left(\frac{\partial U_m}{\partial T}\right)_V = C_{V,m} \quad (C)$$

$$K = \frac{p}{V} = \frac{nRT}{V^2}, V_m^2 = \frac{RT}{K}, 2V_m \left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_K = \frac{R}{K}$$

$$\left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_K = \frac{R}{2V_m K} = \frac{R}{2p} \quad (D)$$

用(C)式, (D)式代入(B)式, 即得 $C_{K,m} = C_{V,m} + R/2$

不妨用此来计算 Q , 以与(1)中的结果来对照。

$$Q = C_{K,m} \Delta T = (C_{V,m} + R/2)(T_f - T_i) = 3R(T_f - T_i) = -8.203 \text{ kJ}$$

结果相同。

【讨论】 ① 不能忽视定义式的作用, 它是基本公式, 而其他计算式往往是由定义式派生出来的, 对定义式的作用要高度重视。② 解题所得的结果要分析其合理性或准确性, 如本题中温度降低, $\Delta T < 0$, 是否合理? 用不同的方法求的 ΔU 、 ΔH 是否一致? 也就是说并不是作出解答就算完成解题了, 正如在科研中对测量的数据及由此计算的结果总要思考、分析、总结一样。

8. 对理想气体, 试推出无摩擦准静态过程中吸收的热量为 $\delta Q = C_V dT + (nRT/V)dV$, 其中 C_V 只是 T 的函数, 并论证 δQ 不是全微分, 而 $(\delta Q/T)$ 则是全微分。

【解】 这是命题的论证题, 先从第一个命题开始。

I. 已知为理想气体和无摩擦准静态过程(可逆过程), 要充分利用。为求热量, 一般从热力学第一定律出发, 据 $dU = \delta Q + \delta W$ 及 $dU = C_V dT$

$$\text{可得} \quad \delta Q = C_V dT + p dV = C_V dT + (nRT/V)dV \quad (A)$$

II. 证明 δQ 不具全微分性质, 据附录(A-3)全微分条件, 由(A)式可得

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T \neq \left[\frac{\partial(nRT/V)}{\partial T}\right]_V$$

即 δQ 不是全微分的变量。

为证 $(\delta Q/T)$ 具全微分性质, 改写(A)式为

$$\frac{\delta Q}{T} = \left(\frac{C_V}{T}\right)dT + \left(\frac{nR}{V}\right)dV \quad (B)$$

据附录(A-3)全微分条件,由(B)式可得

$$\left[\frac{\partial(C_V/T)}{\partial V} \right]_T = \left[\frac{\partial(nR/V)}{\partial T} \right]_V = 0$$

符合全微分条件。

【讨论】说明 δQ 不是状态函数,与过程有关,而 $(\delta Q/T)$ 是状态函数,只与始终态有关,这一结论为证明状态函数熵的存在提供了依据。

9. 氩气 $C_{p,m} = 20.79 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, 当 $n = 1.000 \text{ mol}$, $T_1 = 273.15 \text{ K}$, $V_1 = 22.414 \text{ dm}^3$ 膨胀至 50.000 dm^3 , 试计算下列两种过程的 $Q, W, \Delta U, \Delta H$ (当作理想气体)。(1) 恒温过程, (2) 绝热可逆。

【解】本题应充分利用理想气体的性质,如理想气体的内能及焓仅是温度的函数;绝热可逆过程方程(1.4.20)。

(1) 恒温过程 $\Delta U = 0, \Delta H = 0, Q + W = 0$

$$W = - \int_{V_1}^{V_f} p dV = - \int_{V_1}^{V_f} \frac{nRT}{V} dV = - nRT \ln \left(\frac{V_f}{V_1} \right) = - 1.822 \text{ kJ} = - Q$$

(2) 绝热可逆过程:首先要找出始终态中的未知量,应用绝热可逆过程方程(1.4.20) $(T_f/T_1) = (V_f/V_1)^{\gamma-1}$ 。已知 $T_1, V_1, V_f, \gamma = 1.67$, 即可求得 $T_f = 159.57 \text{ K}$ 。

绝热可逆过程 $Q = 0, \Delta U_m = C_{V,m}(T_f - T_1) = -1417 \text{ J} = W$

$$\Delta H_m = C_{p,m}(T_f - T_1) = -2361 \text{ J}$$

10. 将 290 K 、 101.325 kPa 下的 2 mol N_2 气(设为理想气体)用恒定的 607.95 kPa 绝热压缩到始态体积之一半,设 $C_{p,m}(\text{N}_2, \text{g}) = (7/2)R$ 为常数,求算此过程作的功、吸的热及 $\Delta U, \Delta H$ 。

【解】绝热过程是典型的过程,求热力学量改变量,首先要按实际进行的绝热过程确定始终态,而后计算状态函数的改变量就不必考虑过程性质,即也可通过非绝热过程计算。

绝热过程 $Q = 0 \quad \Delta U = W \quad \Delta U = nC_{V,m}(T_f - T_1) \quad (\text{A})$

$$W = -p_{\text{外}}(V_f - V_1) = 14.5 \text{ kJ} = \Delta U$$

代入(A)式,得

$$T_f = 639 \text{ K} \quad \Delta H = nC_{p,m}(T_f - T_1) = 20.3 \text{ kJ}$$

11. 试证明 $(\partial U/\partial p)_V = \kappa C_V/\alpha$, 作为范德华气体的 1 mol N_2 , 从 298 K 、 100 kPa 恒温下增至 1000 kPa , 求 ΔU 。已知 $\alpha(\text{N}_2) = 141 \times 10^{-3} \text{ m}^6 \cdot \text{Pa} \cdot \text{mol}^{-2}$ 。

【解】本题是通过变量变换将不能直接测量的 ΔU 转换为实验可测量的函数关系来进行计算,转换时充分利用定义式及状态函数的全微分性质(见附录A)。

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v = C_v \left[-\frac{(\partial V/\partial p)_T}{(\partial V/\partial T)_p} \right] = C_v \frac{\kappa}{\alpha} \quad (\text{A})$$

(A) 式的第二个等号是利用循环关系,第三个等号是上下都乘 $(1/V)$ 变成 κ 和 α 。

本题的第二部分是求 $(\partial U/\partial p)_T$,同样需要进行变量变换,为利用范德华方程,变量变换要转换为 pVT 间的函数关系。

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \quad (\text{B})$$

可以证明 $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$ 代入(B)式可得

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = \left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = \frac{\alpha}{V^2} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \quad (\text{C})$$

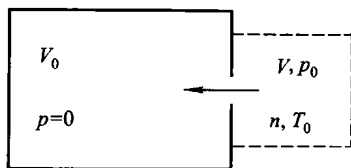
对(C)式进行积分

$$\Delta U = \int_{p_i}^{p_f} \frac{\alpha}{V^2} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp = \int_{V_i}^{V_f} \frac{\alpha}{V^2} dV = -\alpha \left(\frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_i} \right) = -51.6 \text{ J}$$

12. (1) 在空气中有一真空的绝热箱,其体积为 V_0 ,将箱上刺一小孔,空气就会流入箱内,箱外空气的温度及压力分别为 T_0 、 p_0 。设空气为理想气体,将它的热容近似当作常数。试证明当箱内外压力相等时,箱内空气温度为 $T = \gamma T_0$ 。式中 $\gamma = C_p/C_v$,并求流入空气的物质的量 n 。

(2) 如原来箱中就有 n_0 的空气,其温度也为 T_0 ,但压力 $p_1 < p_0$ 。试证明当箱内外压力相等时,箱内空气的温度为 $T = (n_0 + n'\gamma)T_0/(n_0 + n')$ 。式中, n' 为流入箱内空气的物质的量,并请导出计算 n' 的公式。

【解】(1) 选择好系统使问题简化相当于成功了一半,选择不好系统使问题复杂化。如本题,以进入箱内的空气与真空箱一起作为系统,把其他部分的空气作为环境,如图。



$$\text{绝热 } Q=0, \Delta U=W=p_0 V=nRT_0 \quad (\text{A})$$

据(A)式 $C_v(T-T_0) = (C_p - C_v)T_0, T = \gamma T_0$

$$n = \frac{p_f V_f}{RT_f} = \frac{p_0 V_0}{\gamma RT_0}$$

$$(2) Q=0, \Delta U=W=p_0 V=n'RT_0=n'(C_{p,m}-C_{v,m})T_0 \quad (B)$$

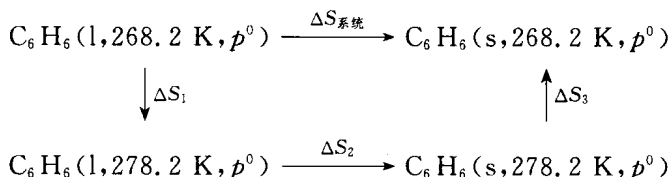
$$\Delta U=n'C_{v,m}(T-T_0)+n_0C_{v,m}(T-T_0) \quad (C)$$

联立(B)式和(C)式,可得

$$T=\left(\frac{n_0+n'}{n_0+n'}\right)T_0, n_0+n'=\frac{p_0V_0}{RT}, n'=\frac{1}{\gamma}\left(\frac{p_0V_0}{RT_0}-n_0\right)$$

13. 在 $p=101.3 \text{ kPa}$ 下, 苯的熔点 $T_f=278.2 \text{ K}$, $\Delta_f^\circ H_m=9916 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$; 在 $T=268.2 \text{ K}$, $p=101.3 \text{ kPa}$ 下的 $\Delta_s^\circ H_m=9874 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。 $C_{p,m}^\text{l}=126.8 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, $C_{p,m}^\text{s}=122.6 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, 可当作常数, 试用熵增加原理判断 268.2 K 、 101.3 kPa 下的 1 mol 液态苯能否经等温等压过程变为固态苯。

【解】这是一个非平衡相变过程, 应设计可逆过程计算熵变, 其中一定包括平衡相变过程。由于已知条件为热容, 故设计变温过程便于计算。如给密度数据, 则设计变压过程为好。



据熵是状态函数, 故 $\Delta S_{\text{系统}}=\Delta S_1+\Delta S_2+\Delta S_3$ (A)

$\Delta S_1, \Delta S_3$ 是变温过程的熵变:

$$\Delta S_1=C_{p,m}^\text{l}\ln(278.2/268.2)=4.642 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta S_3=C_{p,m}^\text{s}\ln(268.2/278.2)=-4.488 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

ΔS_2 是平衡相变过程:

$$\Delta S_2=\Delta_f^\circ H_m/T=-9916 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}/278.2 \text{ K}=-35.64 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\text{环境熵变 } \Delta S_{\text{环境}}=-(-9874 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1})/268.2 \text{ K}=36.82 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{隔离}}=\Delta S_{\text{系统}}+\Delta S_{\text{环境}}=1.33 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}>0$$

据熵增原理, 过冷液体苯凝固为过冷固体苯为不可逆过程, 即过冷液体苯在 p° 时是不稳定态。

14. 试求算下列过程熵变, 并判断过程的方向性。 1 mol 水由 101.3 kPa 、 373 K 经: (1) 等温等压无摩擦准静态相变过程, (2) 等温向真空自由汽化为 101.3 kPa 水蒸气, 计算中所作合理的近似应说明。已知 $\Delta_f^\circ H_m^\ominus=40.62 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

【解】(1) $\Delta S_{\text{隔离}}=\Delta S_{\text{系统}}+\Delta S_{\text{环境}}=\Delta_f^\circ H_m/T+(-\Delta_f^\circ H_m/T)=0$

可见,无摩擦准静态等温等压过程是可逆过程。

(2) 等温向真空自由汽化 $W=0$, 设为理想气体, 由于始终态相同, $\Delta S_{\text{系统}}$ 同(1),

$$\Delta S_{\text{环境}} = -Q/T \quad Q = \Delta U = \Delta_1^g H_m^\ominus - p\Delta V_m = \Delta_1^g H_m^\ominus - RT \quad (V_m^g \gg V_m^l)$$

$$\Delta S_{\text{隔离}} = \Delta S_{\text{系统}} + \Delta S_{\text{环境}} = R > 0 \text{ (不可逆过程)}$$

15. 设氧气为理想气体, 试求 300 K、1 mol $O_2(g)$ 经下列不同过程后的熵变, 指明各过程 $O_2(g)$ 的环境是什么, 并求环境的熵变。(1) 等温自由膨胀 $V \rightarrow 2V$, (2) 等温可逆膨胀 $V \rightarrow 2V$, (3) 绝热自由膨胀 $V \rightarrow 2V$, (4) 绝热可逆膨胀。

【解】(1) 等温自由膨胀 $\Delta U=0, \Delta S_{\text{系统}} = Q_R/T = -W_R/T$ (A)

$$W_R = - \int_V^{2V} p dV = nRT \ln(2V/V) = nRT \ln 2 \quad (B)$$

把(B)式代入(A)式 $\Delta S_{\text{系统}} = R \ln 2 = 5.76 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

环境为 $T=300 \text{ K}$ 的热源, 实际交换的热 Q 对热源就是 $Q_R, W=0 = -Q$
 $\Delta S_{\text{环境}} = 0, \Delta S_{\text{隔离}} = \Delta S_{\text{系统}} + \Delta S_{\text{环境}} > 0$, 故为不可逆过程。

(2) 等温可逆膨胀 $\Delta S_{\text{系统}} = R \ln 2 = -\Delta S_{\text{环境}}$

$$\Delta S_{\text{隔离}} = \Delta S_{\text{系统}} + \Delta S_{\text{环境}} = 0$$

(3) 绝热自由膨胀 $Q=0, W=0, \Delta U=0, T_i = T_f$,

$$\Delta S_{\text{系统}} = R \ln 2 \quad \Delta S_{\text{环境}} = 0.$$

(4) 绝热可逆膨胀 $Q_R=0$,

$$\Delta S_{\text{系统}} = 0 \quad \Delta S_{\text{环境}} = 0.$$

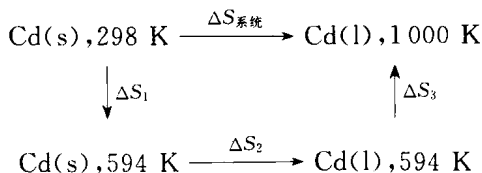
16. 镉的熔点为 594 K, 标准摩尔熔化焓为 $6109 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$, 固体与液体的标准摩尔等压热容分别为

$$C_{p,m}^\ominus(s, T) = [22.84 + 10.32 \times 10^{-3} (T/K)] \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1},$$

$$C_{p,m}^\ominus(l, T) = 29.83 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (\text{与温度无关})$$

求镉从 298 K 加热到 1000 K 的 ΔS 。

【解】对于不知为何种性质的过程时, 必须设计可逆过程(应包括平衡相变)计算熵变。



$$\Delta S_{\text{系统}} = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3$$

$$= \int_{298 \text{ K}}^{594 \text{ K}} \frac{C_{p,m}^{\ominus}(\text{s})}{T} dT + \frac{\Delta_i H_m^{\ominus}}{T} + \int_{594 \text{ K}}^{1000 \text{ K}} \frac{C_{p,m}^{\ominus}(\text{l})}{T} dT = 44.63 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

17. 液体物质封闭在活塞筒中, 温度为 T_0 , 活塞对液体的压力正好是该物质在 T_0 时之蒸气压 p_0 , 物态方程为

$$V_m(T, p) = V_m^{\ominus}(T_0, p_0) [1 + \alpha(T - T_0) - \kappa(p - p_0)]$$

式中膨胀系数 α 与等温压缩系数 κ 为常数, $V_m^{\ominus}$ 为该液体在 T_0, p_0 时的摩尔体积。

(1) 欲使液体经绝热可逆过程部分地变为蒸气, 试设计一种具体实施的方法。

(2) 若液体经绝热可逆过程使温度由 T_0 降到 T , 此时液体的平衡蒸气压为 p , 试证明液体所汽化的摩尔分数为

$$x = \frac{T}{\Delta_i^{\text{R}} H_m(T)} \left[C_{p,m}^{\text{l}} \ln \frac{T_0}{T} + V_m^{\ominus} \alpha (p - p_0) \right]$$

$$\text{已知, } (\partial S / \partial p)_T = -(\partial V / \partial T)_p, (\partial S / \partial T)_p = C_p / T.$$

【解】(1) 由于系统绝热, 液体汽化所需的热量靠系统降温来实现。

(2) 据题意, 写出始终态, 且因为绝热可逆过程, $\Delta S = 0$, 于是可设计循环过程如下:

$$\begin{array}{ccc} T_0, p_0, n_l & \xrightarrow{\Delta S=0} & T, p, (n-m)_l, m_g \\ \downarrow \Delta S_1 = \int_{T_0}^T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT & & \uparrow \Delta S_3 = \frac{m \Delta_i^{\text{R}} H_m}{T} \\ T, p_0, n_l & \xrightarrow{\Delta S_2 = \int_{p_0}^p \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp} & T, p, n_l \end{array}$$

利用变量变换法, 通过状态方程求出 $\Delta S_1, \Delta S_2$, 据 $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = 0$, 即得 $x = m/n$ 的计算公式。

$$\begin{aligned} \Delta S &= \int_{T_0}^T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT + \int_{p_0}^p \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp + \frac{m \Delta_i^{\text{R}} H_m}{T} \\ &= n C_{p,m}^{\text{l}} \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) - n V_m^{\ominus} (p - p_0) \alpha + m \frac{\Delta_i^{\text{R}} H_m}{T} = 0 \end{aligned} \quad (\text{A})$$

(A) 式中 $\alpha = (1/V)(\partial V / \partial T)_p$

$$\text{解(A)式,可得 } x = \frac{m}{n} = \frac{T}{\Delta_f^s H_m} \left[C_{p,m}^l \ln \frac{T_0}{T} + V_m^\ominus \alpha (p - p_0) \right]$$

【讨论】初看求 $x=m/n$ 的计算式,似乎与题意风马牛不相及,因此无从下手,但把变量设计到始终态里,再根据状态函数性质就不难求得。实质上仍是状态函数法(循环法)的具体应用。可见基本方法威力是很大的。

18. 物质 B 的物质的量都为 n 的两个液体,在标准压力 $p^\ominus$ 下,其温度分别为 T_1 和 T_2 ,试证明等压绝热下混合的熵变为 $\Delta S = 2nC_{p,m}^\ominus \ln \frac{T_1 + T_2}{2(T_1 T_2)^{1/2}}$,并证明当 $T_1 \neq T_2$ 时, $\Delta S > 0$, 设 $C_{p,m}^\ominus$ 为常数。

【解】混合后的温度设为 T , 因绝热 $Q=0$, 则

$$Q = nC_{p,m}^\ominus (T - T_1) + nC_{p,m}^\ominus (T - T_2) = 0$$

故

$$T = (T_1 + T_2) / 2$$

$$\Delta S = \int_{T_1}^T (nC_{p,m}^\ominus / T) dT + \int_{T_2}^T (nC_{p,m}^\ominus / T) dT = 2nC_{p,m}^\ominus \ln \frac{T_1 + T_2}{2 \sqrt{T_1 T_2}}$$

当 $T_1 \neq T_2$ 时, $T_1 + T_2 > 2 \sqrt{T_1 T_2}$, $C_{p,m}^\ominus > 0$, $n > 0$, 故 $\Delta S > 0$ 。

19. 有 r 种不同物质的纯气体(设为理想气体), 分别用隔板分开, 它们的温度及压力都为 T, p , 而体积分别为 $V_1, V_2, \dots, V_i, \dots, V_r$ 。将隔板全部抽走, 气体将均匀混合, 试证明混合熵公式为 $\Delta_{mix} S = \frac{p}{T} \sum_{i=1}^r V_i \ln \frac{V}{V_i}$, 式中 V 为混合后的体积。

【解】据(1.5.7)式 $x_i = V_i / V, n_i = p V_i / RT$

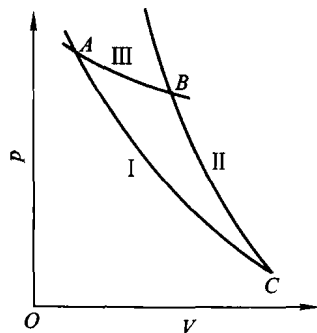
$$\Delta_{mix} S = -R \sum_{i=1}^r n_i \ln x_i = \frac{p}{T} \sum_{i=1}^r V_i \ln \frac{V}{V_i}$$

20. 对于双变量的封闭系统, 请在 $p-V$ 图上证明下列结论: (1) 两条绝热可逆线不会相交, (2) 两条等温可逆线不会相交, (3) 一条绝热可逆线与一条等温可逆线只能相交一次。

【解】(1) 这种命题可用反证法和正证法证明。

反证法: 设两条绝热线可相交, 如图所示。

今设计一辅助线 III 为等温过程与两条绝热线相交, 构成一循环。



$$A \rightarrow B \quad \Delta U_{\text{II}} = 0 \quad Q_{\text{II}} = -W_{\text{II}} = -nRT \ln(V_B/V_A)$$

$$B \rightarrow C \quad Q_{\text{II}} = 0, W_{\text{II}} = \Delta U_{\text{II}} = C_V(T_B - T_C)$$

$$C \rightarrow A \quad Q_{\text{I}} = 0, W_{\text{I}} = \Delta U_{\text{I}} = C_V(T_C - T_A)$$

在等温线上, $T_A = T_B$ 故 $W_{\text{I}} + W_{\text{II}} = 0$,

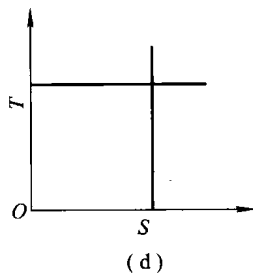
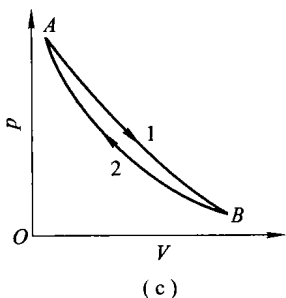
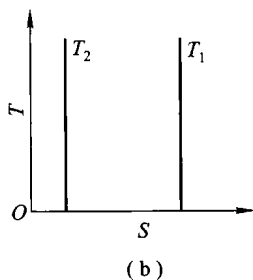
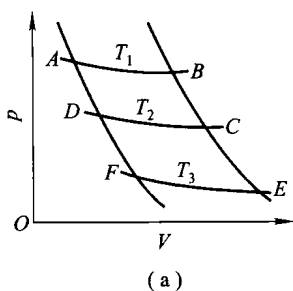
$W = W_{\text{II}}, Q = Q_{\text{II}} = -W$, 即从单一热源取热全部转化为功, 且未留下不可消除的后果, 违反 Kelvin 说法, 原因是前提(两条绝热线可相交)不正确导致结论错误。

正证法: 用一系列平行的等温可逆线与两条绝热可逆线构成一系列 Carnot 循环, 如图(a)。 $S_B - S_A = nR \ln(V_A/V_B)$, $S_D - S_C = nR \ln(V_D/V_C)$ 。

绝热可逆线是等熵线, 故 $S_B = S_C, S_A = S_D$, 可得 $V_B/V_A = V_C/V_D = V_E/V_F \dots$

依据平行线原理, 两条绝热可逆线也属于平行线, 永不相交。

本题的证法很多, 如作 $T-S$ 图[如图(b)], 两条绝热可逆线(等熵线)为平行于温度坐标轴的平行线, 永不相交。



(2) 设两条恒温线交于两点 A、B, 如图(c), 构成一循环($A \xrightarrow{1} B \xrightarrow{2} A$), $\Delta S_{\text{系统}} = 0$ 。

由于恒温过程, 只有一个热源, 温度为 T , 则 $\Delta S_{\text{环境}} = -(Q_1 + Q_2)/T$