



高等学校理工类课程学习辅导书



普通高等教育“十一五”国家级规划教材配套参考书

# 物理化学 学习指导

药学类及医学检验专业用

赵光 主编



高等教育出版社  
HIGHER EDUCATION PRESS



高等学校理工类课程学习辅导书



普通高等教育“十一五”国家级规划教材配套参考书

# 物理化学 学习指导

WULI HUAXUE XUEXI ZHIDAO

药学类及医学检验专业用

赵光 主编

福建师范大学  
图书馆  
藏书印记



T0993612

0993612

高等教育出版社·北京  
HIGHER EDUCATION PRESS BEIJING



# 前 言

本书为詹先成主编的高等教育出版社出版的普通高等教育“十一五”国家级规划教材《物理化学》的配套参考书。

物理化学课程是化学四大主干基础课程之一，是化学学科的理论基础，是化学工程与工艺、应用化学、生物工程、食品、材料、药学、中药学、生物技术等专业的必修基础课程。

物理化学是用物理学的原理和实验手段来研究化学变化基本规律的一门科学。只有认识和掌握了物理化学领域中的普遍规律及解决问题的一般方法，才可以更加透彻地掌握、正确灵活地应用无机化学、分析化学、有机化学等基础知识，也即将宏伟的化学大厦建造在坚实的理论基础上。

本课程的目的主要有两个方面：(1) 通过本课程的学习，使学生系统地掌握物理化学的基本原理，加深对自然现象本质的认识。(2) 通过准确地掌握物理化学的科学思维方法，提高学生发现问题、分析问题和解决问题的能力，即用物理化学的知识与方法来解决药学和医学检验中的实际问题的能力。

物理化学的内容非常广泛。根据药学专业对本课程的要求，本书选定了化学热力学、化学平衡、相平衡、电化学、化学动力学、表面现象、溶胶、高分子溶液作为理论和实验课相关的基本内容。

物理化学是化学类基础课中理论性强、内容抽象、难于掌握的基础课程，让学生能学好这门“难教、难学、难懂”的课程，一直是教师们追求的目标。在教学过程中，教师应特别注重运用启发式的教学方法，以培养和提高学生分析问题、解决问题的能力。我们认为在物理化学课程的学习中应特别注意：(1) 逻辑推理的思维方法，反复体会感性认识和理性认识的相互关系。(2) 抓住重点——主要公式的应用。(3) 多做习题，学会解题方法。很多东西只有通过解题才能学到，不会解题，就不可能掌握物理化学。(4) 课前自学，课后复习，勤于思考，培养自学和独立工作的能力。

本书中的每章均由本章基本要求、基本公式和内容提要、思考题和例题、习题解答等4部分组成。希望通过例题详解帮助读者提高演算习题的能力和技巧，通过大量的练习加深对物理化学基本概念的理解。

全书共分7章，分别由四川大学华西药学院林冰、李琳丽，福建医科大学药学院戴伯川，山西医科大学药学院田青平，第二军医大学药学院赵卫权，西

上海交通大学理学院李骁勇，中国医科大学基础医学院李栢林，首都医科大学化学生物学与药学院李莉、赵光共同完成。

鉴于水平有限，不足之处恳请广大读者批评指正！

# 目 录

第 1 章 热力学第一定律	1
1.1 本章基本要求	1
1.2 基本公式和内容提要	1
1.3 思考题和例题	4
1.4 习题解答	12
第 2 章 热力学第二定律与化学平衡	21
2.1 本章基本要求	21
2.2 基本公式和内容提要	22
2.3 思考题和例题	26
2.4 习题解答	35
第 3 章 相平衡	54
3.1 本章基本要求	54
3.2 基本公式和内容提要	54
3.3 思考题和例题	57
3.4 习题解答	70
第 4 章 电化学	83
4.1 本章基本要求	83
4.2 基本公式和内容提要	83
4.3 思考题和例题	89
4.4 习题解答	107
第 5 章 化学动力学	118
5.1 本章基本要求	118
5.2 基本公式和内容提要	118
5.3 思考题和例题	128
5.4 习题解答	138
第 6 章 表面现象	152
6.1 本章基本要求	152
6.2 基本公式和内容提要	152
6.3 思考题和例题	157

6.4	习题解答 .....	167
<b>第7章</b>	<b>胶体分散系统 .....</b>	<b>175</b>
7.1	本章基本要求 .....	175
7.2	基本公式和内容提要 .....	175
7.3	思考题和例题 .....	180
7.4	习题解答 .....	193
1	第一章 绪论 .....	1
1	本章基本要求 .....	1.1
1	主要内容与学习方法 .....	1.2
4	思考题和例题 .....	1.3
13	习题解答 .....	1.4
15	第二章 溶液 .....	15
15	本章基本要求 .....	2.1
15	主要内容与学习方法 .....	2.2
20	思考题和例题 .....	2.3
22	习题解答 .....	2.4
24	第三章 胶体 .....	24
24	本章基本要求 .....	3.1
24	主要内容与学习方法 .....	3.2
27	思考题和例题 .....	3.3
30	习题解答 .....	3.4
33	第四章 高分子 .....	33
33	本章基本要求 .....	4.1
33	主要内容与学习方法 .....	4.2
38	思考题和例题 .....	4.3
101	习题解答 .....	4.4
118	第五章 胶体化学 .....	118
118	本章基本要求 .....	5.1
118	主要内容与学习方法 .....	5.2
120	思考题和例题 .....	5.3
128	习题解答 .....	5.4
133	第六章 表面现象 .....	133
133	本章基本要求 .....	6.1
133	主要内容与学习方法 .....	6.2
137	思考题和例题 .....	6.3

# 第1章 热力学第一定律

## 1.1 本章基本要求

1. 明确系统与环境、强度性质与广度性质(容量性质)、状态与状态函数、过程与途径、可逆过程与不可逆过程、热力学能(内能)与焓等概念。
2. 掌握功、热、定压热容、定容热容、焦耳-汤姆逊系数概念与意义。
3. 明确功和热两者是与过程相联系的物理量,而热力学能和焓则为状态函数。
4. 明确准静态过程和可逆过程的概念与意义。
5. 掌握热力学第一定律,并能计算系统在相变过程以及理想气体在自由膨胀过程、等温过程、等容过程、绝热过程、循环过程中的  $\Delta U$ ,  $\Delta H$ ,  $Q$  及  $W$  的值。
6. 了解节流膨胀的概念与意义。
7. 熟练掌握应用盖斯定律、生成焓和燃烧焓计算化学反应热效应的方法。
8. 熟悉溶解热和稀释热的定义与概念。
9. 熟悉反应热与温度的关系,并能用基尔霍夫定律计算各种温度下的反应热。

## 1.2 基本公式和内容提要

### 1.2.1 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:  $\delta W_e = -p_e dV$  或  $W_e = -\int_{V_1}^{V_2} p_e dV$

焓的定义:  $H \stackrel{\text{def}}{=} U + pV$



封闭系统, 非体积功为零的条件下:

等容  $\Delta V = 0$ , 则  $\Delta U = Q_V$

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

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:

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

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

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

对于理想气体:  $\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0, \left( \frac{\partial U}{\partial p} \right)_T = 0$

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

所以  $U = U(T) \quad H = H(T)$

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

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:  $W = C_V(T_2 - T_1)$

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

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

化学反应的热效应:  $Q_p = Q_V + (\Delta n)RT$

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:  $\Delta_r H_m^\ominus = \sum_B \nu_B \Delta_f H_m^\ominus(B)$

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

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

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

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

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

基尔霍夫定律：
$$\Delta_r H_m(T) = \int (\Delta C_p) dT + K$$

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

### 1.2.2 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。

**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。

**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。

**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  $\Delta H = Q_p$ 。焓的引出给许多物理和化学问题的处理带来了极大方便。

**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，称为该系统的热容 ( $C$ )。热容与过程有关。常用的有定容热容  $C_V$  和定压热容  $C_p$ 。 $C$  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  $C_{p,m} = a + bT + \frac{c'}{T^2}$ 。

**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， $U = U(T)$ ； $H = H(T)$ 。理想气体的定压摩尔热容与定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。

**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,  $\mu_{J-T} = \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_H$ 。当  $\mu > 0$  时, 气体节流膨胀后温度降低;  $\mu < 0$  时, 温度则升高。

**化学反应的热效应** 封闭系统在非体积功为零的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 mol 时引起系统的焓变和热力学能变分别称为反应的摩尔焓变  $\Delta_r H_m$  和反应的摩尔热力学能变  $\Delta_r U_m$ 。

**盖斯(Hess)定律** 一个化学反应, 不论是一步完成或是几步完成, 其热效应( $Q_p$  或  $Q_v$ )总是相同的。这就是盖斯定律。(它成立的前提条件是非体积功为零:  $W' = 0$ 。)

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 mol 标准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  $\Delta_f H_m^\ominus$ 。可以由反应各物质的  $\Delta_f H_m^\ominus$  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 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被称为该物质在此温度下的标准摩尔燃烧焓  $\Delta_c H_m^\ominus$ 。由反应各物质的  $\Delta_c H_m^\ominus$  数据可求得反应的热效应。

**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。

## 1.3 思考题和例题

### 1.3.1 思考题

1. 系统的热力学性质、状态函数指的是同一概念吗?
2. 可逆过程与不可逆过程的根本区别在哪里?
3. 在热力学中, 状态指的是平衡态; 过程是指状态发生变化, 也就是平衡遭到破坏, 状态和过程为两个互相矛盾的情况。可逆过程本身是一个过程, 但其每一小步又都可视为平衡态, 这岂不自相矛盾?
4. 既然可逆过程并不存在, 为什么在热力学中还要引入这个概念? 它有何重要意义?
5. 功和热都是能量传递的形式, 两者区别何在?

有充 6. 判断下列说法是否正确。

(1) 当系统的状态一定时,所有的状态函数都有一定的数值;当系统的状态发生变化时,所有的状态函数也随之发生变化。

(2) 在公式  $H = U + pV$  中,  $H > U$ ; 当系统发生某一状态变化后,有  $\Delta H = \Delta U + \Delta(pV)$ , 则一定有  $\Delta H > \Delta U$ 。

(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,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  $Q_p = \Delta H$ ,  $Q_v = \Delta U$ , 所以  $Q_p$  与  $Q_v$  都是状态函数。

(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 101.325 kPa 压力做绝热膨胀,则  $\Delta H = Q_p = 0$ 。

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

(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。

(13) 在等压条件下,将  $n$  mol 理想气体加热,使其温度升高 1 °C,其所做的功为  $nR$ 。

7. 在 101.325 kPa、373 K 下,水向真空蒸发成 101.325 kPa、373 K 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  $\Delta H = \Delta U + p \Delta V$ , 由于向真空汽化,  $W = p \Delta V = 0$ , 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 °C 和标准压力下,1 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. 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?

11. 将 Zn 与稀  $H_2SO_4$  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. 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)  $\mu < 0$  (B)  $\mu > 0$  (C)  $\mu = 0$  (D) 不必考虑  $\mu$

13.  $H_2$  和  $N_2$  在密闭的绝热钢瓶中生成  $NH_3$ , 系统  $\Delta U$  为( ) (填正、负或零),  $\Delta U$  ( )  $\Delta H$  (填  $>$ ,  $<$  或  $=$ )。

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

## 1.3.2 思考题答案

1. 是的, 系统的热力学性质就是状态函数。通常我们总是选择易于测定的性质作为独立变量, 而把其他的热力学性质表示成这些独立变量的函数。例如, 单组分系统的内能是温度和压力的函数,  $U = U(T, p)$ 。  $U$  是系统的性质, 是状态函数;  $T, p$  也是该系统的热力学性质, 也是状态函数。

2. 可逆过程与不可逆过程的根本区别在于当系统恢复原状时, 在环境中是否留下痕迹而不能复原。环境不能复原者为不可逆过程。

3. 状态和过程的确是互相矛盾的两种情况, 不可能同时兼有。但可逆过程是从极限情况来考虑问题的, 即内外强度性质相差无限小; 过程进行得无限缓慢; 每一小步都无限接近平衡态。在这种极限情况下, 就把过程和平衡统一起来了。所以, 这不是自相矛盾, 而是矛盾的统一。

4. 用热力学方法研究和解决实际问题时, 经常要计算某过程中系统状态函数的变化值。但在实际进行的不可逆过程中, 系统的状态函数不具有单值性。例如, 汽缸中的气体被下降的活塞压缩时, 气体的密度和压力都是不均匀的, 靠近活塞下面的气体, 其密度和压力都比内部的大。这时气体处于不平衡状态, 系统的气体压力没有固定不变的值。但是如果采用可逆压缩过程, 则

有充分的时间使气体各个部分的密度、压力均匀, 这样, 气体的密度和压力才具有单值性。只有在可逆条件下, 系统的状态函数才具有确定值, 从而才有可能计算出过程中状态函数的变化值。对于实际进行的不可逆过程, 可以在相同的始、末态之间设计一个(或几个)可逆过程, 计算出可逆过程状态函数的变化值, 就可得到此实际过程中状态函数的变化值。

5. 功和热都是能量传递的形式, 但热仅是由于温度不同而产生的一种能量传递形式, 功是除了热以外的所有能量的传递形式。从微观方面看, 在能量交换过程中, 热通过分子以无序运动形式表现出来, 功通过有序运动形式(一定的方向)表现出来。

6. (1) 错。第一句对, 第二句错。当系统的状态发生变化时, 其状态函数一定会变, 但不一定都变。例如, 理想气体的等温过程  $\Delta U = 0$ ,  $\Delta H = 0$ 。(2) 错。因为  $\Delta(pV)$  可以为零、正数或负数。(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。 $Q$  是与过程有关的量, 只是在特殊条件下才与状态函数的改变量相等。(8) 错。因为  $H = U + pV = H(T) + nRT = H'(T)$ , 所以理想气体的焓也仅是温度的函数。(9) 错。这是一个等外压过程, 不是等压过程。(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。(13) 对。气体在等压时所做的

体积功是  $W = p\Delta V = p(V_2 - V_1)$ ; 因为  $V_1 = \frac{nRT_1}{p}$ ,  $V_2 = \frac{nRT_2}{p} = \frac{nR(T_1 + 1)}{p}$ , 所以

$$W = p \left[ \frac{nR(T_1 + 1)}{p} - \frac{nRT_1}{p} \right] = nR.$$

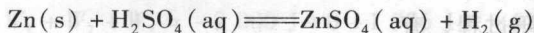
7. (1) 不对。因为只有对理想气体才有  $U = U(T)$  存在, 而此过程有相变, 故  $\Delta U \neq 0$ 。(2) 不对。因该过程不是等压过程, 所以  $W = p_e \Delta V \neq p \Delta V$ ,  $W = p_e \Delta V = 0$ , 但  $p \Delta V \neq 0$ , 所以  $\Delta H \neq \Delta U$ 。

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. 不能。因为热核反应及原子蜕变反应均发生在原子内部, 与涉及化学键断裂的生成焓无关。

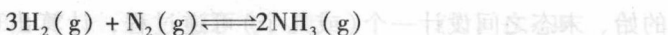
11. 闭口瓶放出热量较多。因为开口为等压过程, 闭口为等容过程, 所以



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

12. (1) C; (2) A 和 (D); (3) A; (4) A; (5) B。

13. “零”, 因为  $Q = 0$ ,  $W = 0$ , 所以  $\Delta U = 0$ ; “>”, 因为



$\Delta H = \Delta U + RT\Delta n$ , 因为  $\Delta n < 0$ , 所以  $\Delta U > \Delta H$ 。

14. “>”; “>”; “>”。

### 1.3.3 例题

**例 1** 某大礼堂的容积为  $1\,000\text{ m}^3$ , 室温为  $298\text{ K}$ , 大气压为  $101.325\text{ kPa}$ , 在一次大会结束后, 室温升高了  $5\text{ K}$ , 试问与会者对大礼堂内的空气贡献的热量是多少?

**解:** 若选礼堂内温度为  $298\text{ K}$  时的空气为系统, 则随着温度升高, 室内空气不断向外排出, 系统已不是封闭系统而是敞开系统。现选取礼堂内实际存在的空气为系统, 室内空气随着温度升高体积逐渐变大。若在压力和体积维持恒定时, 则

$$n = \left(\frac{pV}{R}\right) \frac{1}{T}$$

等压过程热量为

$$\begin{aligned} Q_p &= \int_{T_1}^{T_2} nC_{p,m}dT = \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{pV}{R}C_{p,m}\right) \frac{1}{T}dT \\ &= \frac{pV}{R}C_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1} \end{aligned}$$

设空气为双原子分子,  $C_{p,m} = \frac{7}{2}R$ , 则

$$\begin{aligned} Q_p &= \frac{pV}{R} \times \frac{7}{2}R \times \ln \frac{T_2}{T_1} \\ &= 101.325\text{ kPa} \times 1\,000\text{ m}^3 \times \frac{7}{2} \times \ln \frac{303\text{ K}}{298\text{ K}} = 5\,901\text{ kJ} \end{aligned}$$

**例 2**  $2\text{ mol N}_2$  经一可逆循环过程 (如图 1.1 所示), 分别计算各个步骤及整个循环过程的  $W$ ,  $Q$ ,  $\Delta U$  及  $\Delta H$ 。已知: A 状态为  $2p^\ominus$ ,  $V = 0.01\text{ m}^3$ ; B 状态为  $2p^\ominus$ ,  $V = 0.02\text{ m}^3$ ; C 状态为  $p^\ominus$ ,  $V = 0.02\text{ m}^3$ ; 过程 (3) 为等温过程。

**解:** 设  $\text{N}_2$  为理想气体, 则  $pV = nRT$ ,  $C_{v,m} = \frac{5}{2}R$ ,

$$C_{p,m} = \frac{7}{2}R。$$

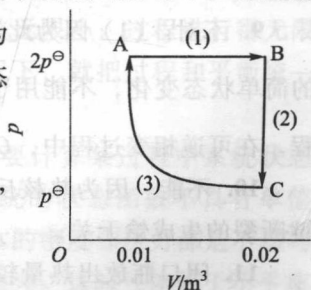


图 1.1

过程 (1) 为等压过程, 有

$$W_1 = - \int p dV = -2p^\ominus (V_2 - V_1)$$

$$= -2 \times 100\,000 \text{ Pa} \times (0.02 \text{ m}^3 - 0.01 \text{ m}^3) = -2\,000 \text{ J}$$

$$T_A = \frac{p_A V_A}{nR} = \frac{200\,000 \text{ Pa} \times 0.01 \text{ m}^3}{2 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}} = 120.28 \text{ K}$$

$$T_B = \frac{p_B V_B}{nR} = \frac{200\,000 \text{ Pa} \times 0.02 \text{ m}^3}{2 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}} = 240.56 \text{ K}$$

$$Q_1 = nC_p (T_B - T_A)$$

$$= 2 \text{ mol} \times \frac{7}{2} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (240.56 \text{ K} - 120.28 \text{ K})$$

$$= 7\,000 \text{ J}$$

$$\Delta H_1 = Q_1 = 7\,000 \text{ J}$$

$$\Delta U_1 = Q_1 - W_1 = 7\,000 \text{ J} - 2\,000 \text{ J} = 5\,000 \text{ J}$$

过程(2)为等容过程, 有

$$\Delta V = 0, \text{ 所以 } W_2 = 0$$

$$T_C = T_A = 120.28 \text{ K}$$

$$Q_2 = \Delta U_2 = nC_v (T_C - T_B)$$

$$= 2 \text{ mol} \times \frac{5}{2} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (120.28 \text{ K} - 240.56 \text{ K})$$

$$= -5\,000 \text{ J}$$

$$\Delta H_2 = nC_p (T_C - T_B)$$

$$= 2 \text{ mol} \times \frac{7}{2} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (120.28 \text{ K} - 240.56 \text{ K})$$

$$= -7\,000 \text{ J}$$

过程(3)为等温可逆过程, 理想气体的热力学能和焓只是温度的函数, 因此

$$\Delta U_3 = 0, \Delta H_3 = 0$$

$$W_3 = - \int p dV = -nRT \ln \frac{V_1}{V_3}$$

$$= -2 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 120.28 \text{ K} \times \ln \frac{0.01 \text{ m}^3}{0.02 \text{ m}^3}$$

$$= 1\,386 \text{ J}$$

$$Q_3 = -W_3 = -1\,386 \text{ J}$$

对于整个循环过程, 热力学能和焓是状态函数, 系统经一循环过程, 有

$$\Delta U = 0, \Delta H = 0$$

$$W = W_1 + W_2 + W_3 = -2\,000 \text{ J} + 0 + 1\,386 \text{ J} = -614 \text{ J}$$



$$Q = -W = 614 \text{ J}$$

**例3** 具有无摩擦活塞的绝热汽缸内有 5 mol 理想气体，压力为 1 013.25 kPa，温度为 298.2 K。（已知  $C_{V,m} = \frac{5}{2}R$ ,  $C_{p,m} = \frac{7}{2}R$ 。）

- (1) 若该气体绝热可逆膨胀至 101.325 kPa，计算系统所做的功。  
 (2) 若外压从 1 013.25 kPa 骤减至 101.325 kPa，计算系统膨胀所做的功。

解：(1)  $C_{V,m} = \frac{5}{2}R$ ,  $C_{p,m} = \frac{7}{2}R$ ,  $\gamma = C_{p,m}/C_{V,m} = 1.4$

$$T_1^\gamma p_1^{1-\gamma} = K, T_2^\gamma = T_1^\gamma p_1^{1-\gamma} / p_2^{1-\gamma}$$

$$T_2 = (298.2^{1.4} \times 10^{-0.4})^{1/1.4} \text{ K} = 154.5 \text{ K}$$

因为绝热过程  $Q = 0$ ，所以

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

$$= 5 \text{ mol} \times \frac{5}{2} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (154.5 \text{ K} - 298.2 \text{ K})$$

$$= -14.93 \text{ kJ}$$

(2) 对抗外压 101.325 kPa 绝热膨胀过程，有  $Q = 0$ ,  $W = \Delta U$ 。

$$W = -p_e(V_2 - V_1) = -p_e \left( \frac{nRT_2}{p_2} - \frac{nRT_1}{p_1} \right)$$

$$= nR \left( T_2 - \frac{298.2 \text{ K}}{10} \right)$$

$$\Delta U = C_{V,m}(T_2 - T_1) = \frac{5}{2} nR(T_2 - 298.2 \text{ K})$$

$$T_2 = 221.5 \text{ K}$$

$$W = -5 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times \left( 221.5 \text{ K} - \frac{298.2 \text{ K}}{10} \right) = -7 968.1 \text{ J}$$

**例4** 在氧弹式热量计测得 1 mol 苯甲酸(s) 完全燃烧放热 3 228.5 kJ，若反应时的平均温度为 25 °C，计算苯甲酸燃烧反应的摩尔焓变。

解：  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}(s) + \frac{15}{2}\text{O}_2(g) = 7\text{CO}_2(g) + 3\text{H}_2\text{O}(l)$

$\Delta n$  为生成物与反应物中气体物质的量之差： $\Delta n = \left( 7 - \frac{15}{2} \right) \text{ mol} = -\frac{1}{2} \text{ mol}$

氧弹式热量计是完全封闭的刚性容器，因此反应是在等容条件下进行的，则

$$Q_{V,m} = -3 228.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$Q_{p,m} = Q_{V,m} + \Delta nRT$$

$$= -3 228.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - \frac{1}{2} \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298.15 \text{ K}$$