

普通高等教育“十一五”国家级规划教材配套教材

物理化学教程

习题精解

周 鲁 谈宁馨 主编



科学出版社

内 容 简 介

本书是与普通高等教育“十一五”国家级规划教材《物理化学教程》(第三版)(科学出版社,2012年)配套的习题精解,本书章节顺序与教材章节顺序完全一致。本书内容包括热力学基础、多组分多相系统热力学、化学反应热力学、化学反应动力学、相变热力学、电化学、表面化学、胶体化学等各章学习要求、概念题(判断题、填空题及参考答案)和计算题及参考答案,此外还有10套模拟试题及参考答案。

本书可供高等学校工科类各专业本科生学习物理化学课程时使用,也可供本科生准备研究生入学考试时借鉴,还可供广大工程技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学教程习题精解/周鲁,谈宁馨主编. —北京:科学出版社,2012.8
普通高等教育“十一五”国家级规划教材配套教材
ISBN 978-7-03-035406-8

I. 物… II. ①周… ②谈… III. 物理化学-高等学校-题解 IV. O64-44

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 199584 号

责任编辑:陈雅娴 丁 里 / 责任校对:林青梅

责任印制:闫 磊 / 封面设计:迷底书装

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号
邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

北京市安泰印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2012年8月第一版 开本:787×1092 1/16

2012年8月第一次印刷 印张:9 3/4

字数:246 000

定价:22.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

前 言

在众多化学课程中,物理化学课程是一门高度理论化和量化的课程。毋庸讳言,物理化学课程的教与学从来就不是一件很容易的事情。与其他化学课程相比,初学物理化学者首先感觉是数学运用很多,其实差异更大的是物理化学课程中独特的思维方式和逻辑推理,所以初学物理化学者有不知所云的感觉是很正常的。

多年的教学实践使我们认识到,听课和做题是学好物理化学这门课程不可或缺的两个重要环节。但只听课而不做题,学生永远完成不了物理化学知识的内化过程。因此,要学好物理化学这门课程,学生就必须完成相当数量的课程习题。通过课外练习,学生不仅能巩固和加强课堂教学的物理化学有关知识,而且也能逐步学会物理化学分析问题和解决问题的思路和方法。

有鉴于此,我们编写了这本与科学出版社 2012 年出版的《物理化学教程》(第三版)配套的习题精解。本书内容包括各章学习要求、概念题(判断题、填空题及参考答案)和计算题及参考答案,此外还有 10 套模拟试题及参考答案。本书各章学习要求中,对有关知识提出了解、理解和掌握三种要求,要求掌握的知识即为各章重点。各章判断题是考查学生对基本概念的掌握,填空题是考查学生对基本公式的掌握,而计算题是考查学生对概念和公式的综合运用能力。需要强调的是,对物理化学中众多概念和公式的运用固然重要,但对物理化学中独特的思维方式和逻辑推理的体会更为重要,这是学好物理化学课程关键之所在。

自《物理化学教程》第一版于 2002 年问世以来,我们就不断收到国内许多院校师生的信函,询问和索求与《物理化学教程》配套的习题精解,我们首先非常感谢多年来关注和使用《物理化学教程》的广大师生,其次对配套习题精解的姗姗来迟而谨表歉意。

本书第一至五章由周鲁编写,第六、七章由谈宁馨编写,第八章由李赛编写,模拟试题由谈宁馨、高翔、李娟琴、李赛、唐星烁编写。全书由周鲁、谈宁馨统稿。

由于编者水平所限,书中难免有疏漏和不当之处,恳请使用本书的广大师生和读者批评指正。

周 鲁

2012 年 6 月于四川大学

目 录

前言	
第一章 热力学基础	1
§ 1-1 学习要求	1
§ 1-2 概念题	1
§ 1-3 计算题	2
第二章 多组分多相系统热力学	12
§ 2-1 学习要求	12
§ 2-2 概念题	12
§ 2-3 计算题	13
第三章 化学反应热力学	20
§ 3-1 学习要求	20
§ 3-2 概念题	20
§ 3-3 计算题	21
第四章 化学反应动力学	31
§ 4-1 学习要求	31
§ 4-2 概念题	31
§ 4-3 计算题	32
第五章 相变热力学	42
§ 5-1 学习要求	42
§ 5-2 概念题	42
§ 5-3 计算题	43
第六章 电化学	54
§ 6-1 学习要求	54
§ 6-2 概念题	54
§ 6-3 计算题	55
第七章 表面化学	65
§ 7-1 学习要求	65
§ 7-2 概念题	65
§ 7-3 计算题	66
第八章 胶体化学	74
§ 8-1 学习要求	74
§ 8-2 概念题	74
§ 8-3 计算题	75
模拟考试题及参考答案	84
模拟考试题 1	84

模拟考试题 2	91
模拟考试题 3	96
模拟考试题 4	104
模拟考试题 5	111
模拟考试题 6	117
模拟考试题 7	122
模拟考试题 8	129
模拟考试题 9	135
模拟考试题 10	142

第一章 热力学基础

§ 1-1 学习要求

掌握系统与环境、性质与状态、过程与途径、热力学平衡态、可逆过程、热和功等热力学基本概念。理解热力学第一定律的表述,掌握孤立系统和封闭系统热力学第一定律的数学表达式。

理解热力学能和焓的定义,掌握状态函数的数学特征,掌握理想气体的热力学能和焓的特征。理解等容热容和等压热容的定义和关系,掌握理想气体等容、等压、等温和绝热过程的热和功、热力学能变和焓变的计算方法。

掌握可逆过程、不可逆过程、自发过程的概念、定义、区别和关系。理解热力学第二定律的两种表述。了解卡诺定理和熵函数的导出方法,理解熵变的定义,理解熵增原理,掌握孤立系统和封闭系统热力学第二定律的数学表达式。

掌握理想气体等容、等压、等温和绝热过程的熵变计算方法。理解亥姆霍兹函数和吉布斯函数的定义,掌握理想气体的亥姆霍兹函数变和吉布斯函数变的计算方法。理解单组分单相封闭系统的热力学基本方程的导出方法和使用条件,理解麦克斯韦关系及常用的一些重要的关系式,并能推导常用的热力学关系式,理解用可测的物理量代换不可测的物理量的处理方法。掌握非理想系统的热力学能变、焓变和熵变计算方法。

难点:

状态函数的数学特征,可逆过程、不可逆过程、自发过程,熵增原理,单组分单相封闭系统的热力学基本方程,非理想系统的热力学能变、焓变和熵变计算方法。

§ 1-2 概念题

一、判断题

1. 系统状态发生变化,所有状态函数也随之发生变化。
2. 封闭系统有无穷多个平衡态,孤立系统只有一个平衡态。
3. 因为自发过程是不可逆过程,所以不可逆过程是自发过程。
4. 理想气体的热力学能和焓仅仅是温度的函数。
5. 因为 $Q_p = \Delta H, Q_v = \Delta U$, 所以 Q_p 与 Q_v 都是状态函数。
6. 若气体的 $C_{p,m} - C_{v,m} = R$, 则该气体必定是理想气体。
7. 从同一始态出发,经绝热可逆过程和绝热不可逆过程达到的末态不同。
8. 封闭系统的熵可以减少,孤立系统的熵只能增加。
9. 因为绝热不可逆膨胀过程熵增加,所以绝热不可逆压缩过程熵减少。
10. 理想气体的熵仅仅是温度的函数。

参考答案

1. 错 2. 对 3. 错 4. 对 5. 错 6. 错 7. 对 8. 对 9. 错 10. 错

二、填空题

1. 封闭系统经历任意循环过程之后,有 $\Delta T(\quad)0, \Delta p(\quad)0$ 。
2. 孤立系统经历任意自发过程之后,有 $Q(\quad)0, W(\quad)0$ 。
3. 理想气体的等压升温过程有 $Q_p(\quad)\Delta H, Q_p(\quad)\Delta U$ 。
4. 理想气体的等容降温过程有 $Q_v(\quad)\Delta H, Q_v(\quad)\Delta U$ 。
5. 理想气体的等温可逆压缩过程有 $\Delta U(\quad)0, \Delta H(\quad)0$ 。
6. 理想气体的绝热可逆膨胀过程有 $\Delta U(\quad)0, \Delta H(\quad)0$ 。
7. 理想气体的等压降温过程有 $\Delta S(\quad)0$, 等容升温过程有 $\Delta S(\quad)0$ 。
8. 理想气体的等温压缩过程有 $\Delta S(\quad)0, \Delta A(\quad)\Delta G$ 。
9. 按全微分的性质,有 $(\partial U/\partial S)_v(\quad)0, (\partial U/\partial V)_s(\quad)0$ 。
10. 按全微分的性质,有 $(\partial H/\partial S)_p(\quad)0, (\partial H/\partial p)_s(\quad)0$ 。

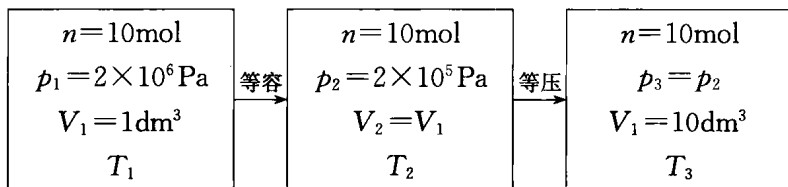
参考答案

1. =, = 2. =, = 3. =, > 4. >, = 5. =, = 6. <, < 7. <, > 8. <, = 9. >, < 10. >, >

§ 1-3 计算题

1-1 10mol 理想气体从 $2.00 \times 10^6 \text{ Pa}$, 1.00 dm^3 , 等容降压到 $2.00 \times 10^5 \text{ Pa}$, 再经等压膨胀到 10.0 dm^3 , 求整个过程的 W 、 Q 、 ΔU 和 ΔH 。

解 题给过程可表示为



因为 $p_3 V_3 = p_1 V_1$, 所以 $T_3 = T_1$ 。

从始、末态看, 这是一个等温过程, 对理想气体的等温过程有 $\Delta U = 0, \Delta H = 0$ 。

$$W = W_1 + W_2 = W_2 = -p_2(V_3 - V_2)$$

$$= [-2 \times 10^5 \times (10 - 1) \times 10^3] \text{ Pa} \cdot \text{cm}^3$$

$$= [-2 \times 10^5 \times (10 - 1) \times 10^3 \times 10^{-6}] \text{ J} = -1800 \text{ J} \quad (\text{因为 } 1 \text{ Pa} \cdot \text{cm}^3 = 10^{-6} \text{ J})$$

$$Q = \Delta U - W = -W = 1800 \text{ J}$$

1-2 1mol 理想气体从 25 K , $1.00 \times 10^5 \text{ Pa}$ 的始态, 经等容过程和等压过程分别升温到 100 K , 已知此气体的 $C_{p,m}$ 为 $29.10 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 求过程的 ΔU 、 ΔH 、 Q 和 W 。

解 (1) 等容过程。

$$\Delta U = nC_{v,m}(T_2 - T_1) = [1 \times (29.1 - 8.314) \times (100 - 25)] \text{ J} = 1559 \text{ J}$$

$$\Delta H = nC_{p,m}(T_2 - T_1) = [1 \times 29.1 \times (100 - 25)] \text{ J} = 2182.5 \text{ J}$$

$$W=0 \quad Q=\Delta U=1559\text{J}$$

(2) 等压过程。

因为本题中等压过程与等容过程的始、末态温度相同,而理想气体的热力学能和焓仅仅是温度的函数,所以等压过程的 ΔU 、 ΔH 与等容过程的 ΔU 、 ΔH 相同。

$$\Delta U=1559\text{J} \quad \Delta H=2182.5\text{J}$$

$$Q=\Delta H=2182.5\text{J} \quad W=\Delta U-Q=(1559-2182.5)\text{J}=-623.5\text{J}$$

1-3 2mol 理想气体由 25°C 、 $1.00 \times 10^6\text{Pa}$ 的始态膨胀到 25°C 、 $1.00 \times 10^5\text{Pa}$ 的终态。设过程分别为(1)自由膨胀;(2)反抗恒定外压($1.00 \times 10^5\text{Pa}$)等温膨胀;(3)等温可逆膨胀。分别计算以上各过程的 W 、 Q 、 ΔU 、 ΔH 。

解 (1) 自由膨胀过程。

从始、末态看,这是一个等温过程,对理想气体的等温过程有 $\Delta U=0$ 、 $\Delta H=0$ 。自由膨胀过程即向真空膨胀过程,有 $p_{\text{环}}=0$,所以 $W=0$ 、 $Q=0$ 。

(2) 反抗恒定外压($1.00 \times 10^5\text{Pa}$)等温膨胀过程。

过程(2)与过程(1)的始、末态相同,所以过程(2)与过程(1)的 ΔU 、 ΔH 相同,有 $\Delta U=0$ 、 $\Delta H=0$ 。

$$\begin{aligned} W &= -p_{\text{环}}(V_2 - V_1) = -p_{\text{环}} \left(\frac{nRT_2}{p_2} - \frac{nRT_1}{p_1} \right) \\ &= \left[-1 \times 10^5 \times \left(\frac{2 \times 8.314 \times 298.15}{1 \times 10^5} - \frac{2 \times 8.314 \times 298.15}{1 \times 10^6} \right) \right] \text{J} = -4462\text{J} \\ Q &= \Delta U - W = 4462\text{J} \end{aligned}$$

(3) 等温可逆膨胀过程。

过程(3)与过程(1)的始、末态相同,所以过程(3)与过程(1)的 ΔU 、 ΔH 相同,有 $\Delta U=0$ 、 $\Delta H=0$ 。

$$\begin{aligned} W &= -nRT \ln \frac{p_1}{p_2} = \left(-2 \times 8.314 \times 298.15 \times \ln \frac{1 \times 10^6}{1 \times 10^5} \right) \text{J} = -11415\text{J} \\ Q &= \Delta U - W = 11415\text{J} \end{aligned}$$

1-4 2mol 单原子理想气体由 600K 、 1MPa , 反抗恒定外压(100kPa)绝热膨胀到 100kPa , 求该过程的 Q 、 W 、 ΔU 和 ΔH 。

解 单原子理想气体 $C_{V,m} = \frac{3}{2}R$ 。理想气体的绝热膨胀过程有 $Q=0$ 、 $\Delta U=W$ 。

因为 $\Delta U=W$, $p_{\text{环}}=p_2$, 所以

$$\begin{aligned} nC_{V,m}(T_2 - T_1) &= -p_{\text{环}}(V_2 - V_1) = -nRT_2 + p_2 \frac{nRT_1}{p_1} \\ T_2 &= \frac{C_{V,m} + \frac{p_2 R}{p_1}}{C_{V,m} + R} T_1 = \frac{1.5R + 0.1R}{2.5R} T_1 = \left(\frac{1.6}{2.5} \times 600 \right) \text{K} = 384\text{K} \end{aligned}$$

$$W = \Delta U = nC_{V,m}(T_2 - T_1) = \left[2 \times \frac{3}{2} \times 8.314 \times (384 - 600) \right] \text{J} = -5387\text{J}$$

$$\Delta H = n(C_{V,m} + R)(T_2 - T_1) = \left[2 \times \frac{5}{2} \times 8.314 \times (384 - 600) \right] \text{J} = -8979\text{J}$$

1-5 1mol 理想气体的 $C_{p,m}$ 为 $3.5R$, 始态为 100kPa 、 41.57dm^3 , 经 $pT=\text{常数}$ 的可逆过程

压缩到终态压力为 200kPa。试计算：(1)终态温度；(2)该过程的 W 、 Q 、 ΔU 、 ΔH 。

解 (1) 终态温度。

始态温度

$$T_1 = \frac{p_1 V_1}{nR} = \left(\frac{100 \times 10^3 \times 41.57 \times 10^3 \times 10^{-6}}{1 \times 8.314} \right) \text{K} = 500 \text{K}$$

终态温度

因为 $T_1 p_1 = T_2 p_2$, 所以

$$T_2 = \frac{p_1 T_1}{p_2} = \left(\frac{100 \times 500}{200} \right) \text{K} = 250 \text{K}$$

(2) 可逆压缩过程。

$$\Delta U = n(C_{p,m} - R)(T_2 - T_1) = [1 \times (3.5 - 1) \times 8.314 \times (250 - 500)] \text{J} = -5196 \text{J}$$

$$\Delta H = nC_{p,m}(T_2 - T_1) = [1 \times 3.5 \times 8.314 \times (250 - 500)] \text{J} = -7275 \text{J}$$

因为 $pT = C$, 所以

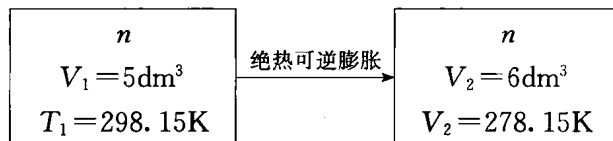
$$V = \frac{nRT}{p} = \frac{nRT^2}{C} \quad p dV = p \frac{2nRT}{C} dT = 2nRdT$$

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} p dV = - \int_{T_1}^{T_2} 2nRdT = -2nR(T_2 - T_1) = [-2 \times 1 \times 8.314 \times (250 - 500)] \text{J} = 4157 \text{J}$$

$$Q = \Delta U - W = (-5196 - 4157) \text{J} = -9353 \text{J}$$

1-6 某理想气体自 25°C、5dm³ 的始态绝热可逆膨胀至 5°C、6dm³ 的终态。求该气体的 $C_{p,m}$ 与 $C_{v,m}$ 。

解 题给过程可表示为



由理想气体绝热可逆过程方程式可知

$$T_2/T_1 = (V_1/V_2)^{R/C_{v,m}}$$

$$C_{v,m} = \frac{R \ln(V_1/V_2)}{\ln(T_2/T_1)} = \left[8.314 \times \frac{\ln(5/6)}{\ln(278.15/298.15)} \right] \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 21.83 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$C_{p,m} = C_{v,m} + R = (21.83 + 8.314) \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 30.14 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

1-7 理想气体经等温可逆膨胀, 体积从 V_1 膨胀到 $10V_1$, 对外做功 41.85kJ, 若气体的起始压力为 202.65kPa。(1)求 V_1 ; (2)若气体的物质的量为 2mol, 求气体的温度。

解 (1) 求 V_1 。对理想气体的等温可逆膨胀过程, 有

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

$$V_1 = - \frac{W}{p_1 \ln \frac{V_2}{V_1}} = \left(\frac{41.85 \times 10^3 \times 10^6}{202.65 \times 10^3 \times \ln 10} \right) \text{cm}^3 = 89.69 \text{dm}^3$$

(2) 若气体的物质的量为 2mol, 求气体的温度。

$$T = \frac{p_1 V_1}{nR} = \left(\frac{202.65 \times 10^3 \times 89.69 \times 10^3}{2 \times 8.314 \times 10^6} \right) \text{K} = 1093 \text{K}$$

1-8 有两个卡诺热机,在高温热源温度皆为 500K、低温热源分别为 300K 和 250K 之间工作,若两者分别经一个循环所做的功相等。试问:(1)两个热机的效率是否相等?(2)两个热机自高温热源吸收的热量是否相等?(3)向低温热源放出的热量是否相等?

解 (1) 第一个卡诺热机(热量从 500K 传到 300K)的效率

$$\eta = -\frac{W_r}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \frac{500 - 300}{500} \times 100\% = 40\%$$

第二个卡诺热机(热量从 500K 传到 250K)的效率

$$\eta' = -\frac{W_r}{Q'_1} = \frac{T_1 - T'_2}{T_1} = \frac{500 - 250}{500} \times 100\% = 50\%$$

因为 $\eta \neq \eta'$, 所以两个热机的效率不相等。

(2) 第一个卡诺热机吸收的热量

$$Q_1 = \frac{-W_r}{\eta} = \frac{-W_r}{0.4} = -2.5W_r$$

第二个卡诺热机吸收的热量

$$Q'_1 = \frac{-W_r}{\eta'} = \frac{-W_r}{0.5} = -2W_r$$

因为 $Q_1 \neq Q'_1$, 所以两个热机自高温热源吸收的热量不相等。

(3) 第一个卡诺热机向低温放出的热量

$$Q_2 = -W_r - Q_1 = -W_r - (-2.5W_r) = 1.5W_r$$

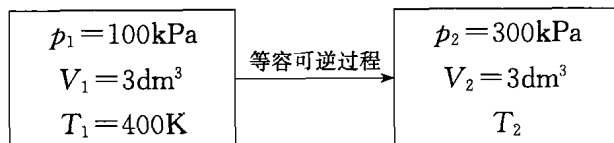
第二个卡诺热机向低温放出的热量

$$Q'_2 = -W_r - Q'_1 = -W_r - (-2W_r) = W_r$$

因为 $Q_2 \neq Q'_2$, 所以两个热机向低温热源放出的热量不相等。

1-9 理想气体经过等容可逆过程从始态 3dm³、400K、100kPa 升压到 300kPa。始态的熵是 125.52J·K⁻¹, C_v 为 64.35J·K⁻¹, 计算过程的 ΔU 、 ΔH 、 ΔS 、 ΔG 、 Q 、 W 。

解 题给过程可表示为



因为

$$V_2 = V_1$$

所以

$$T_2 = T_1 \frac{p_2}{p_1} = \left(400 \times \frac{300}{100}\right) \text{K} = 1200\text{K}$$

$$\Delta U = Q_v = C_v(T_2 - T_1) = [64.35 \times (1200 - 400) \times 10^{-3}] \text{kJ} = 51.48\text{kJ}$$

$$W = \Delta U - Q_v = 0$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = \Delta U + V(p_2 - p_1)$$

$$= [51.48 + 3 \times 10^3 \times (300 - 100) \times 10^3 \times 10^{-6} \times 10^{-3}] \text{kJ} = 52.08\text{kJ}$$

$$\Delta S = C_v \ln \frac{T_2}{T_1} = \left(64.35 \ln \frac{1200}{400}\right) \text{J} \cdot \text{K}^{-1} = 70.70 \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

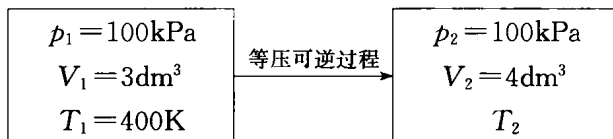
$$S_2 = S_1 + \Delta S = (125.52 + 70.70) \text{J} \cdot \text{K}^{-1} = 196.2 \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta G = \Delta H - \Delta(TS) = \Delta H - (T_2 S_2 - T_1 S_1)$$

$$= [52.08 - (1200 \times 196.2 - 400 \times 125.52) \times 10^{-3}] \text{kJ} = -133.276 \text{kJ}$$

1-10 理想气体经过等压可逆过程从始态 3dm^3 、 400K 、 100kPa 膨胀到末态 4dm^3 。始态的熵是 $125.52 \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$ ， C_p 为 $83.68 \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$ ，计算过程的 ΔU 、 ΔH 、 ΔS 、 ΔG 、 Q 、 W 。

解 题给过程可表示为



因为

$$p_2 = p_1$$

所以

$$T_2 = T_1 \frac{V_2}{V_1} = \left(400 \times \frac{4}{3}\right) \text{K} = 533.3 \text{K}$$

$$\Delta H = Q_p = C_p(T_2 - T_1) = [83.68 \times (533.3 - 400) \times 10^{-3}] \text{kJ} = 11.155 \text{kJ}$$

$$W = -p(V_2 - V_1) = [-100 \times 10^3 \times (4 - 3) \times 10^{-3} \times 10^{-6} \times 10^{-3}] \text{kJ} = -0.1 \text{kJ}$$

$$\Delta U = \Delta H - \Delta(pV) = \Delta H - p(V_2 - V_1) = (11.155 - 0.1) \text{kJ} = 11.055 \text{kJ}$$

$$\Delta S = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} = \left(83.68 \ln \frac{533.3}{400}\right) \text{J} \cdot \text{K}^{-1} = 24.07 \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$S_2 = S_1 + \Delta S = (125.52 + 24.07) \text{J} \cdot \text{K}^{-1} = 149.57 \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta G = \Delta H - \Delta(TS) = \Delta H - (T_2 S_2 - T_1 S_1)$$

$$= [11.155 - (533.3 \times 149.57 - 400 \times 125.52) \times 10^{-3}] \text{kJ} = -18.41 \text{kJ}$$

1-11 将 0.4mol 、 300K 、 200.0kPa 的理想气体绝热压缩到 1000kPa ，此过程环境做功 4988.4J 。已知该理想气体在 300K 、 200.0kPa 时的摩尔熵 S_m 为 $205.0 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，等压摩尔热容 $C_{p,m}$ 为 $3.5R$ 。求此过程的 ΔU 、 ΔH 、 ΔS 、 ΔG 、 ΔA 。

解 这是理想气体的绝热过程，有 $Q=0$ ， $\Delta U=W$ 。

因为

$$\Delta U = nC_{v,m}(T_2 - T_1) = n(C_{p,m} - R)(T_2 - T_1) = W$$

所以

$$T_2 = \frac{W}{n(C_{p,m} - R)} + T_1 = \left(\frac{4988.4}{0.4 \times 2.5 \times 8.314} + 300\right) \text{K} = 900 \text{K}$$

$$\Delta H = nC_{p,m}(T_2 - T_1) = [0.4 \times 3.5 \times 8.314 \times (900 - 300)] \text{J} = 6983.8 \text{J}$$

$$\Delta S = nC_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{p_1}{p_2}$$

$$= \left[0.4 \times \left(3.5 \times \ln \frac{900}{300} + 8.314 \times \ln \frac{200}{1000}\right)\right] \text{J} \cdot \text{K}^{-1} = 7.435 \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$S_1 = nS_m = (0.4 \times 205.0) \text{J} \cdot \text{K}^{-1} = 82.0 \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$S_2 = S_1 + \Delta S = (82.0 + 7.435) \text{J} \cdot \text{K}^{-1} = 89.435 \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta G = \Delta H - \Delta(TS) = \Delta H - (T_2 S_2 - T_1 S_1)$$

$$= [6983.8 - (900 \times 89.435 - 300 \times 82.0)] \text{J} = -48907.7 \text{J}$$

$$\begin{aligned}\Delta A &= \Delta U - \Delta(TS) = \Delta U - (T_2 S_2 - T_1 S_1) \\ &= [4988.4 - (900 \times 89.435 - 300 \times 82.0)] \text{J} = -50\,903.1 \text{J}\end{aligned}$$

1-12 1mol 理想气体由始态 300K、 $10p^\circ$ 经下列各等温膨胀过程至终态压力为 p° 。(1)可逆膨胀;(2)外压恒定为 p° 膨胀;(3)向真空膨胀。求各过程的 Q 、 W 、 ΔU 、 ΔH 、 ΔS 、 ΔG 、 ΔA 。

解 (1)等温可逆膨胀过程。

对理想气体的等温过程有 $\Delta U=0$ 、 $\Delta H=0$ 。

因为

$$T_1 = T_2$$

所以

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{p_1}{p_2} = \frac{10}{1} = 10$$

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} p dV = - nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = (-1 \times 8.314 \times 300 \times \ln 10) \text{J} = -5743 \text{J}$$

$$Q = \Delta U - W = -W = 5743 \text{J}$$

$$\Delta S = \frac{Q_r}{T} = \left(\frac{5743}{300} \right) \text{J} \cdot \text{K}^{-1} = 19.14 \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta G = \Delta H - \Delta(TS) = -T\Delta S = (-300 \times 19.14) \text{J} = -5743 \text{J}$$

$$\Delta A = \Delta U - \Delta(TS) = -T\Delta S = (-300 \times 19.14) \text{J} = -5743 \text{J}$$

(2) 等温外压恒定为 p° 膨胀过程。

对理想气体的等温过程有 $\Delta U=0$ 、 $\Delta H=0$ 。

因为

$$T_1 = T_2$$

所以

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{p_1}{p_2} = \frac{10}{1} = 10$$

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} p_{\text{外}} dV = - p_{\text{外}} (V_2 - V_1) = - p^\circ (10 - 1) V_1 = - 9 p^\circ \frac{nRT_1}{p_1} = - \frac{9}{10} nRT_1$$

$$= \left(- \frac{9}{10} \times 1 \times 8.314 \times 300 \right) \text{J} = -2245 \text{J}$$

$$Q = \Delta U - W = -W = 2245 \text{J}$$

$$\Delta S = nR \ln \frac{p_1}{p_2} = (1 \times 8.314 \times \ln 10) \text{J} \cdot \text{K}^{-1} = 19.14 \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta G = \Delta H - \Delta(TS) = -T\Delta S = (-300 \times 19.14) \text{J} = -5743 \text{J}$$

$$\Delta A = \Delta U - \Delta(TS) = -T\Delta S = (-300 \times 19.14) \text{J} = -5743 \text{J}$$

(3) 等温向真空膨胀过程。

对理想气体的等温过程有 $\Delta U=0$ 、 $\Delta H=0$ 。对理想气体向真空膨胀过程有 $W=0$ 、 $Q=0$ 。

因为

$$T_1 = T_2$$

所以

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{p_1}{p_2} = \frac{10}{1} = 10$$

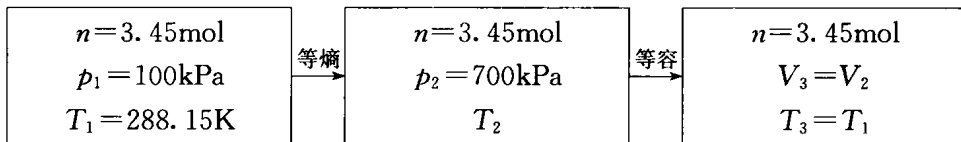
$$\Delta S = nR \ln \frac{p_1}{p_2} = (1 \times 8.314 \times \ln 10) \text{J} \cdot \text{K}^{-1} = 19.14 \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta G = \Delta H - \Delta(TS) = -T\Delta S = (-300 \times 19.14) \text{J} = -5743 \text{J}$$

$$\Delta A = \Delta U - \Delta(TS) = -T\Delta S = (-300 \times 19.14) \text{J} = -5743 \text{J}$$

1-13 在等熵条件下,将 3.45mol 理想气体从 15°C、100kPa 压缩到 700kPa,然后保持体积不变,降温到 15°C。已知气体的 $C_{v,m}$ 为 $20.785 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。求过程的 Q 、 W 、 ΔU 、 ΔH 、 ΔS 、 ΔA 和 ΔG 。

解 所谓等熵条件即绝热可逆过程,题给过程可表示为



因为 $T_3 = T_1$,所以整个过程是等温过程,对理想气体的等温过程有 $\Delta U = 0$, $\Delta H = 0$ 。

由理想气体绝热可逆过程方程式可知

$$T_2 = T_1 (p_2/p_1)^{(C_{v,m} + R)/C_{v,m}} = [288.15 \times (700/100)^{(20.785 + 8.314)/20.785}] \text{K} = 502.43 \text{K}$$

因为第一步为绝热过程,故对整个过程有

$$\begin{aligned} Q &= Q_1 + Q_2 = Q_2 = nC_{v,m}(T_3 - T_2) \\ &= [3.45 \times 20.785 \times (288.15 - 502.43)] \text{kJ} = -15.37 \text{kJ} \end{aligned}$$

$$W = \Delta U - Q = -Q = 15.37 \text{kJ}$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = \Delta S_2 = nC_{v,m} \ln \frac{T_3}{T_2}$$

$$= [3.45 \times 20.785 \times \ln(288.15/502.43)] \text{J} \cdot \text{K}^{-1} = -39.87 \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta G = \Delta H - \Delta(TS) = -T\Delta S = [-288.15 \times (-39.87) \times 10^{-3}] \text{kJ} = 11.49 \text{kJ}$$

$$\Delta A = \Delta U - \Delta(TS) = -T\Delta S = [-288.15 \times (-39.87) \times 10^{-3}] \text{kJ} = 11.49 \text{kJ}$$

1-14 证明:

$$(1) \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p = C_v \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p + T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p \quad (2) dS = \frac{nC_{v,m}}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v dp + \frac{nC_{p,m}}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p dV$$

证 (1) 由 $U = f(T, V)$ 可得

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

在等压下对 V 求导得

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p = C_v \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \quad (1)$$

由 $dU = TdS - pdV$ 可得

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p$$

由麦克斯韦关系 $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$ 可得

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p \quad (2)$$

将式②代入式①即得

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p = C_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p + T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$$

(2) 由 $S=f(p, V)$ 可得

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V dp + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p dV = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V dp + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p dV \quad (3)$$

由 $dU = TdS - pdV$ 可得

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{C_V}{T} \quad (4)$$

由 $dH = TdS + Vdp$ 可得

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{C_p}{T} \quad (5)$$

将式④、式⑤代入式③得

$$dS = \frac{C_V}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V dp + \frac{C_p}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p dV = \frac{nC_{V,m}}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V dp + \frac{nC_{p,m}}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p dV$$

1-15 证明:

$$(1) \left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V \quad (2) \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\frac{T}{C_V} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad (3) \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = -\frac{T}{C_p} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

证 (1)

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T &= \left[\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V\right]_T = \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right]_V = \left\{ \frac{\partial}{\partial T} \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \right] \right\}_V \\ &= \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V + T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V - \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V \end{aligned}$$

(2)

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V} = -\frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V}{\frac{C_V}{T}} = -\frac{T}{C_V} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

(3)

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p} = -\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}{\frac{C_p}{T}} = -\frac{T}{C_p} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

1-16 某气体的状态方程为 $(p+\alpha)(V-\beta) = nRT$ (α, β 为常数), 试求 C_p 和 C_V 的关系式。

解 根据气体的状态方程可得

$$p = \frac{nRT}{V-\beta} - \alpha \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{nR}{V-\beta} \quad V = \frac{nRT}{p+\alpha} + \beta \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{nR}{p+\alpha}$$

根据教材式(1-5-31)和气体的状态方程可得

$$C_V = C_p - T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = C_p - T \frac{nR}{V-\beta} \frac{nR}{p+\alpha} = C_p - nR \frac{nRT}{nRT} = C_p - nR$$

1-17 某气体的状态方程为 $p(V-\beta) = nRT$ (β 为常数)。试导出等压过程该气体 ΔU 、 ΔS 、 ΔH 的表示式。

解 根据气体的状态方程可得

$$p = \frac{nRT}{V-\beta} \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{nR}{V-\beta} \quad V = \frac{nRT+\beta p}{p} \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{nR}{p}$$

根据教材式(1-5-24)和气体的状态方程可得

$$\begin{aligned} \Delta U &= \int_{T_1}^{T_2} C_V dT + \int_{V_1}^{V_2} \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \right] dV = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT + \int_{V_1}^{V_2} \left(T \frac{nR}{V-\beta} - p \right) dV \\ &= \int_{T_1}^{T_2} C_V dT + \int_{V_1}^{V_2} (p-p) dV = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT \end{aligned}$$

根据教材式(1-5-26)和等压过程可得

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT + \int_{p_1}^{p_2} \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \right] dp = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$$

根据教材式(1-5-28)和等压过程可得

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT - \int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT$$

1-18 某气体的状态方程为 $(p+\alpha)V = nRT$ (α 为常数)。试导出等容过程该气体 ΔU 、 ΔS 、 ΔH 的表示式。

解 根据气体的状态方程可得

$$p = \frac{nRT - \alpha V}{V} \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{nR}{V} \quad V = \frac{nRT}{p+\alpha} \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{nR}{p+\alpha}$$

根据教材式(1-5-24)和等容过程可得

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT + \int_{V_1}^{V_2} \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \right] dV = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT$$

根据教材式(1-5-26)和气体的状态方程可得

$$\begin{aligned} \Delta H &= \int_{T_1}^{T_2} C_p dT + \int_{p_1}^{p_2} \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \right] dp = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT + \int_{p_1}^{p_2} \left(V - \frac{nRT}{p+\alpha} \right) dp \\ &= \int_{T_1}^{T_2} C_p dT + \int_{p_1}^{p_2} (V-V) dp = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT \end{aligned}$$

根据教材式(1-5-29)和等容过程可得

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V}{T} dT - \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT$$

1-19 设氧气的状态方程为 $pV(1-\beta p) = nRT$ 。已知氧气的 β 为 $-9.277 \times 10^{-9} \text{Pa}^{-1}$ ，若在 273K 时，将 0.5mol 氧气由 1013250Pa 的压力减到 101325Pa，试求过程的 ΔH 、 ΔS 和 ΔG 。

解 氧气的状态方程可写为

$$V = \frac{nRT}{p(1-\beta p)}$$

在等温条件下， $dH = TdS + Vdp$ 除以 dp 可得

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T + V \quad (1)$$

根据麦克斯韦关系式可得

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (2)$$

由氧气的状态方程可得

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{nR}{p(1-\beta p)} \quad (3)$$

将式②、式③代入式①并根据氧气的状态方程可得

$$(\partial H/\partial p)_T = -\frac{nRT}{p(1-\beta p)} + V = -V + V = 0 \quad ④$$

即在等温条件下,氧气的焓不随压力变化,有 $\Delta H=0$ 。

因为

$$(\partial S/\partial p)_T = -(\partial V/\partial T)_p$$

所以

$$\begin{aligned} \Delta S &= -\int_{p_1}^{p_2} (\partial V/\partial T)_p dp = -\int_{p_1}^{p_2} \frac{nR}{p(1-\beta p)} dp = -\int_{p_1}^{p_2} nR \left(\frac{1}{p} + \frac{\beta}{1-\beta p} \right) dp \\ &= -nR [\ln p - \ln(1-\beta p)] \Big|_{p_1}^{p_2} = -nR \ln \frac{p}{1-\beta p} \Big|_{p_1}^{p_2} \\ &= \left[-0.5 \times 8.314 \times \left(\ln \frac{101325}{1+9.277 \times 10^{-9} \times 101325} - \ln \frac{101325}{1+9.277 \times 10^{-9} \times 101325} \right) \right] \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 9.537 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -T\Delta S = (-273 \times 9.537) \text{J} = -2603.563 \text{J}$$

1-20 设氮气的状态方程为 $(p+a/V^2)V=nRT$ 。已知氮气的 a 为 $4.352 \times 10^7 \text{Pa} \cdot \text{dm}^6$, 若在 273K 时, 0.5mol 氮气由 10dm^3 膨胀到 100dm^3 , 试求过程的 ΔU 、 ΔS 和 ΔA 。

解 氮气的状态方程可写为

$$p = \frac{nRT}{V} - \frac{a}{V^2}$$

在等温条件下, $dU = TdS - pdV$ 除以 dV 可得

$$(\partial U/\partial V)_T = T(\partial S/\partial V)_T - p \quad ①$$

根据麦克斯韦关系式可得

$$(\partial S/\partial V)_T = (\partial p/\partial T)_V \quad ②$$

由氮气的状态方程可得

$$(\partial p/\partial T)_V = \frac{nR}{V} \quad ③$$

将式②、式③代入式①可得

$$(\partial U/\partial V)_T = \frac{nRT}{V} - p = \frac{a}{V^2} \quad ④$$

设 $U=f(T, V)$, 在等温条件下, 有

$$\begin{aligned} \Delta U &= \int_{V_1}^{V_2} (\partial U/\partial V)_T dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{a}{V^2} dV = -a \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right) \\ &= \left[-4.352 \times 10^7 \times \left(\frac{1}{100} - \frac{1}{10} \right) \times 10^{-3} \right] \text{J} = 3917 \text{J} \end{aligned}$$

因为

$$(\partial S/\partial V)_T = (\partial p/\partial T)_V$$

所以

$$\Delta S = \int_{V_1}^{V_2} (\partial p/\partial T)_V dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nR}{V} dV = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = \left(0.5 \times 8.314 \ln \frac{100}{10} \right) \text{J} \cdot \text{K}^{-1} = 9.572 \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta A = \Delta U - T\Delta S = (3917 - 273 \times 9.572) \text{J} = 1304 \text{J}$$

第二章 多组分多相系统热力学

§ 2-1 学习要求

理解偏摩尔量与化学势的定义、物理意义以及影响化学势的因素,掌握偏摩尔量集合公式和吉布斯-杜亥姆方程。了解多组分系统组成的表示方法,理解物质的标准态。掌握过程自发性的熵判据和吉布斯判据。

理解单组分和多组分理想气体的化学势表示式及相互关系,理解单组分和多组分非理想气体的化学势表示式及相互关系,理解理想气体和非理想气体的标准态的规定。理解液体和固体的化学势表示式及标准态的规定。掌握单组分非理想气体逸度和逸度系数的计算方法。

理解拉乌尔定律的表述,掌握相关计算。理解理想溶液的定义、各组分的化学势的表示式及标准态的规定。理解非理想溶液的定义、各组分的化学势的表示式及标准态的规定。掌握非理想溶液中各组分的活度和活度系数的计算方法。

理解亨利定律的表述,掌握相关计算。理解理想稀溶液的定义、溶剂和溶质的化学势表示式及标准态的规定。理解非理想稀溶液的定义、溶剂和溶质的化学势表示式及标准态的规定。掌握非理想稀溶液中溶质的活度和活度系数的计算方法。

理解理想气体和非理想气体的混合性质,掌握相关计算。理解理想溶液和非理想溶液的混合性质,掌握相关计算。理解稀溶液的依数性质,掌握相关计算。

难点:

偏摩尔量与化学势的概念。非理想气体、非理想溶液和非理想稀溶液中各组分化学势的表示式及标准态的规定。逸度和逸度系数的计算方法。活度和活度系数的计算方法。

§ 2-2 概念题

一、判断题

1. 系统的所有热力学状态函数都存在偏摩尔量。
2. 对于单组分单相系统,化学势等于摩尔吉布斯函数。
3. 系统的化学势等于系统中各组分化学势之和。
4. 对于理想气体的 pVT 变化过程,吉布斯判据不适用。
5. 对于非理想气体的 pVT 变化过程,逸度系数保持不变。
6. 两种气体的分压一定,则亨利常数越大的,气体的溶解度也越大。
7. 如果两种气体的混合过程没有热效应,这就是理想气体的混合过程。
8. 如果一种溶液会自动分离为纯液体,则这种溶液一定是非理想溶液。
9. 在密闭容器中放置一杯纯水和一杯盐水,经过很长时间后,观察到纯水减少。
10. 某非挥发性溶质加入水中,如果导致沸点升高,一定导致凝固点降低。

参考答案

1. 错 2. 对 3. 错 4. 对 5. 错 6. 错 7. 错 8. 对 9. 对 10. 对