

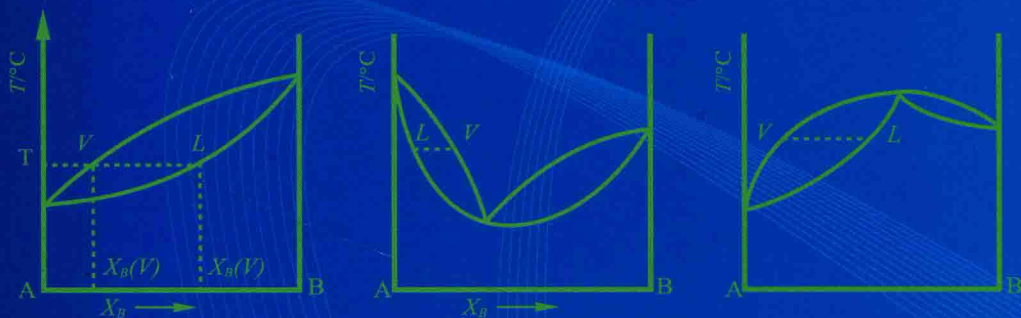
高等学校“十三五”规划教材

物理化学 学习指导



路慧哲 冉红涛 姚广伟 主编

WULI HUAXUE XUEXI ZHIDAO



化学工业出版社

高等学校“十三五”规划教材

物理化学 学习指导

路慧哲 冉红涛 姚广伟 主编



化学工业出版社

· 北京 ·

《物理化学学习指导》为针对农林院校的普通高等教育“十一五”国家级规划教材《简明物理化学》的配套辅导书,其章节与主教材相对应,内容包括热力学第一定律及其应用、热力学第二定律、化学势与平衡、化学动力学基础、电化学、界面现象、胶体化学。每一章由学习要求、内容概要、思考题、思考题解答、习题解答与知识拓展六部分组成。知识拓展部分包含具有典型性与综合性的题目或相关领域的研究进展,锻炼读者解决实际问题的能力,开阔知识面,同时增加学习内容的趣味性,以期达到活跃思维的学习目的。

《物理化学学习指导》既可作为农林院校学习物理化学的本科生的教材配套资料,也可供教师和相关专业的科研人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学学习指导/路慧哲,冉红涛,姚广伟主编.
北京:化学工业出版社,2017.2
高等学校“十三五”规划教材
ISBN 978-7-122-28788-5

I. ①物… II. ①路…②冉…③姚… III. ①物理化
学-高等学校-教学参考资料 IV. ①O64

中国版本图书馆CIP数据核字(2016)第321378号

责任编辑:李 琰 宋林青
责任校对:边 涛

文字编辑:林 媛
装帧设计:关 飞

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印 装:三河市航远印刷有限公司

787mm×1092mm 1/16 印张11¼ 字数287千字 2017年7月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址:<http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:29.80元

版权所有 违者必究

前言

本书为针对农林院校的普通高等教育“十一五”国家级规划教材《简明物理化学》(第2版)的配套辅导书。全书包括热力学第一定律及其应用、热力学第二定律、化学势与平衡、化学动力学基础、电化学、界面现象、胶体化学,共7章。适合应用化学、土壤及植物营养、环境资源、生命科学、食品科学、植物保护、林产化工、畜牧兽医等专业学生学习使用,也可作为医、药院校相关专业的教学参考书。

本书以《简明物理化学》为基础,总结各章的学习要求、内容概要,使读者在学习之初对所学内容能有轮廓性认识,了解学习重点及知识的内在联系;本书对教材中涉及的所有习题及思考题均作了详尽解答,并分析了各题目的解题思路,使读者举一反三,触类旁通,通过解题提高思维能力,培养创新意识;本书的知识拓展部分包含具有典型性与综合性的题目或相关领域的研究进展,锻炼读者解决实际问题的能力,开阔知识面,同时增加学习内容的趣味性,以期达到活跃思维的学习目的。

本书的完成得益于中国农业大学、北京林业大学、东北林业大学、扬州大学多年的教学积累以及国内外物理化学领域的诸多资料,中国农业大学的杜凤沛教授、扬州大学的沈明教授对本书的完成提供了大力支持,并提出许多宝贵意见,在此谨致衷心感谢。

感谢本书编写过程中化学工业出版社的大力支持。

由于编者水平所限,书中不足之处,承望读者不吝指出,以便订正。

编者

2016. 6. 28

目 录

1 热力学第一定律及其应用 / 1

学习要求	1
内容概要	1
思考题	7
思考题解答	8
习题解答	9
知识拓展	15

2 热力学第二定律 / 19

学习要求	19
内容概要	19
思考题	29
思考题解答	29
习题解答	30
知识拓展	38

3 化学势与平衡 / 41

学习要求	41
内容概要	41
思考题	45
思考题解答	46
习题解答	47
知识拓展	60

4 化学动力学基础 / 65

学习要求	65
内容概要	65

思考题	71
思考题解答	72
习题解答	74
知识拓展	90

5 电化学 / 97

学习要求	97
内容概要	97
思考题	112
思考题解答	113
习题解答	115
知识拓展	124

6 界面现象 / 132

学习要求	132
内容概要	132
思考题	138
思考题解答	140
习题解答	144
知识拓展	151

7 胶体化学 / 154

学习要求	154
内容概要	154
思考题	161
思考题解答	162
习题解答	166
知识拓展	172

参考文献 / 174

1

热力学第一定律及其应用

学习要求

- (1) 掌握热力学基本概念。
- (2) 掌握热力学第一定律的内容及应用。
- (3) 掌握基本物理、化学过程中功、热、热力学能、焓的基本运算。
- (4) 掌握热化学中基本概念及反应热的各种计算方法。

内容概要

1.1 热力学与化学热力学

热力学 研究能量转换过程中所遵循规律的科学，研究对象是具有足够大量的质点（原子、分子等）所构成的集合体。

化学热力学 运用热力学的基本原理来研究化学现象以及由此引起的物理现象。

1.1.1 体系和环境

体系 (system) 热力学将用于研究的对象（物质或空间）称为体系。

环境 (surrounding) 体系以外与体系密切相关的物质或空间则称为环境。体系与环境之间可以有实际的或虚拟的器壁隔开。体系与环境是相对而言的。

按体系与环境之间的关系，可以把体系分为三类。

① **封闭体系 (closed system)** 体系与环境之间没有物质传递，但有能量交换者，在化学热力学中，若不注明即指封闭体系。

② **敞开体系 (open system)** 体系与环境之间既有物质传递又有能量交换者为敞开体系。

③ **孤立体系 (isolated system)** 体系与环境之间既无物质传递又无能量交换者为孤立体系，又称隔离体系。

1.1.2 状态和状态函数

状态体系的状态就是体系一切性质（温度、压力、体积、组成等）的总和。

热力学中所指的状态一般均指**热力学平衡状态** (thermodynamical equilibrium state), 亦称为平衡态。平衡态应包括下列一种或多种平衡。

① **热平衡** (thermal equilibrium) 温度相等的两部分间称为热平衡。

② **力平衡** (mechanical equilibrium) 体系两部分之间各种作用力达到相等, 不存在由于力的不平衡而引起的边界位移。在不考虑引力场的影响下, 就是指体系各个部分压力相等。

③ **相平衡** (phase equilibrium) 当相变化达到平衡后, 体系中各相之间没有物质的净转移, 各相的组成和数量不随时间而改变。

④ **化学平衡** (chemical equilibrium) 当化学反应达到平衡后, 体系的组成不随时间而改变。

状态函数 (state function) 热力学中由体系状态决定的体系的性质。

当体系的状态确定后, 状态函数的值亦随之确定; 反之若体系的状态发生改变, 则状态函数亦随之改变。并且其改变值只取决于体系开始发生变化时的状态 (始态) 和变化完成时的状态 (终态), 与变化发生的具体步骤无关。从一个平衡态到另一个平衡态的这种变化为过程。

状态函数全微分的概念:

$$\Delta Z = \int_{Z_1}^{Z_2} dZ = Z_2 - Z_1$$

描述均相体系状态函数之间的定量关系式称为**状态方程** (equation of state)。对一定量的单组分均相体系来说, 其状态函数 p 、 V 、 T 中只有两个是独立的, 对于多组分均相体系, 体系的状态还与组成有关。

1.1.3 体系的性质

用于描述体系热力学状态的宏观性质称为体系的性质, 又称为热力学变量。按其与人物的量之间的关系可分为两类。

① **强度性质** (intensive properties) 只与体系自身的特性有关, 与体系中物质的量无关的性质称为强度性质。该性质不具有加和性, 如温度、压力、密度、黏度、折射率等均为强度性质。

② **广度性质** (extensive properties) 与体系中物质的量成正比的体系性质为广度性质, 又称容量性质 (capacity properties)。该性质具有加和性, 如体积、质量、能量等均为广度性质。

两个广度性质之比为强度性质。

1.2 热力学第一定律

1.2.1 热和功

热 由于体系和环境之间温度不同而传递的能量。用符号 Q 表示, $Q > 0$, 则表示体系吸热, 获得能量; $Q < 0$, 则表示体系放热, 失去能量。热的单位为焦耳 (J)。

功 除热以外体系与环境交换的一切其他能量。用符号 W 表示, $W > 0$, 则表示环境对体系做功, 体系获得能量; $W < 0$, 则表示体系对环境做功, 体系失去能量。功的单位为焦耳 (J)。几种常见功的表示形式见表 1-1。

热和功都是能量传递的形式，它们总是与体系所发生的具体过程相联系的，因此热和功都不是状态函数，不能以全微分表示。微小变化过程的热和功，应用 δQ 和 δW 表示，不能用 dQ 和 dW 来表示。

表 1-1 几种常见功的表示形式

功的形式	强度性质	广度性质的变化量	功的表达式
机械功	$f(\text{力})$	$dl(\text{位移})$	$f dl$
电功	$E(\text{外加电位差})$	$dQ(\text{通过的电量})$	$E dQ$
体积功	$p(\text{外压})$	$dV(\text{体积的变化量})$	$p dV$
表面功	$\gamma(\text{表面张力})$	$dA(\text{表面积的变化量})$	γdA

1.2.2 热力学能

热力学能体系中分子运动的平动能 U_t 、转动能 U_r 、振动能 U_v 、电子的能量 U_e 、核的能量 U_n 以及分子与分子间的相互作用位能 $U_{\text{分子-分子}}$ 等能量的总和，其绝对值是无法确定的。在热力学研究中，我们只关注体系在变化过程中伴随的热力学能的改变量 ΔU 。热力学能是一个状态函数。对于一个单组分均相封闭体系，如式(1.1.3)所示，可将热力学能表示为 $U=f(T,V)$ 或 $U=f(T,p)$ 。热力学能的全微分则可分别表示为

$$dU=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT+\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \tag{1.2.3}$$

和

$$dU=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p dT+\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T dp \tag{1.2.4}$$

1.2.3 热力学第一定律

热力学第一定律也称能量守恒原理，表述形式如下。

- ① 能量可以有各种形式，能量也可以由一种形式转化为另一种形式，但是在转化过程中能量的总量不变。
- ② 孤立体系中能量的形式可以相互转化，能量的总量不变。
- ③ 第一类永动机是不可能实现的。所谓第一类永动机，即是一种无需消耗任何能量，就能不断地对外做功，或者只需要少量外界能量驱动就能源源不断地对外做功的机器。
- ④ 数学表达式 对于封闭体系，设体系从环境吸收热为 Q ，环境对体系做功为 W ，体系热力学能的增量为 ΔU ，

$$\Delta U=Q+W \tag{1.2.5}$$

若体系发生的是一个微小的变化，则上式可写作

$$dU=\delta Q+\delta W$$

1.3 热与过程

1.3.1 恒容热

若体系进行一恒容、且非体积功为零的过程，则体系与环境交换的总功 $W=0$ ， $\Delta U=Q_V$ ($dV=0$ ， $W'=0$)。

恒容、没有非体积功时体系的 Q_V 在数值上与状态函数 U 的改变量相等，但必须注意

Q_V 不是状态函数。

1.3.2 恒压热

若保持反应体系的压力恒定 $dp=0$, $p_{\text{外}}=p_1=p_2$ 为常数 (p_1 、 p_2 分别为始、终态压力), 且只做体积功, $\Delta H=H_2-H_1=Q_p$

H 为焓 (enthalpy), 由于 U 、 p 和 V 为状态函数, 因此 H 也是状态函数, 具有广度性质。 Q_p 称为恒压热, 是封闭体系只做体积功的恒压过程热。

1.3.3 相变焓

相变过程所伴随的热效应为相变焓或相变热, 以符号 $\Delta_{\text{相变}} H(T)$ 表示。

1.3.4 焦耳实验

理想气体的热力学能仅是温度的函数, 记作 $U=f(T)$ 。由于 $H=U+pV$, 对理想气体来说, pV 是温度的函数, 因此 H 亦仅是温度的函数, 记为 $H=f(T)$ 。

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = 0$$

1.4 热容

1.4.1 热容

热容 (heat capacity) 组成不变且只做体积功的封闭体系温度升高 1K 所吸收的热, 用符号 C 表示。热容的单位为 $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

热容的常用形式有如下两种。

平均热容 若体系的温度自 T_1 升至 T_2 吸热为 Q , 则有

$$\bar{C} = \frac{Q}{T_2 - T_1}$$

式中, $\bar{C}$ 为体系在 T_1 至 T_2 温度区间内的平均热容。

真热容 若温度变化趋于微量时上式变为

$$C = \frac{\delta Q}{dT} \quad (1.4.2)$$

式中, C 称为真热容, 它是某一温度时体系的热容。

1.4.2 摩尔热容

若真热容所涉及体系是物质的量为 n 的体系, 则

$$C_m = \frac{C}{n}$$

式中, n 为体系物质的量; C_m 称为摩尔热容, 单位为 $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

① **摩尔恒容热容** 摩尔热容在恒容条件下测定, 以 $C_{V,m}$ 表示。

$$C_{V,m} = \frac{1}{n} \frac{\delta Q_V}{dT} = \left(\frac{\partial U_m}{\partial T}\right)_V$$

$$\Delta U = n \int C_{V,m} dT$$

② 摩尔恒压热容 在恒压条件下测定的摩尔热容, 以 $C_{p,m}$ 表示。

$$C_{p,m} = \frac{1}{n} \frac{\delta Q_p}{dT} = \left(\frac{\partial H_m}{\partial T} \right)_p$$

$$\Delta H_m = n \int C_{p,m} dT$$

1.4.3 $C_{p,m}$ 与 $C_{v,m}$ 之差

对于任何 1mol 纯物质

$$C_{p,m} - C_{v,m} = \left[\left(\frac{\partial U_m}{\partial V_m} \right)_T + p \right] \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p$$

对于 1mol 理想气体, $C_{p,m} - C_{v,m} = R$

在通常温度下, 对单原子分子有

$$C_{v,m} = \frac{3}{2}R, \quad C_{p,m} = \frac{5}{2}R$$

双原子分子或线性多原子分子有

$$C_{v,m} = \frac{5}{2}R, \quad C_{p,m} = \frac{7}{2}R$$

非线性多原子分子有

$$C_{v,m} = 3R, \quad C_{p,m} = 4R$$

1.5 功与过程

自由膨胀过程 (free expansion process) 即体系不对外做功。

$$W_1 = - \int p_{\text{外}} dV = 0$$

恒外压膨胀过程 (external pressure expansion process)

$$W_2 = - \int_{V_1}^{V_2} p_{\text{外}} dV = -p_2(V_2 - V_1)$$

准静态过程 (quasistatic process) 整个过程可以看作由一系列极其接近平衡的状态构成。

可逆过程 (reversible process) 若体系经过一过程后由状态 (1) 变到状态 (2), 如果能使体系由状态 (2) 回到状态 (1), 并且同时环境也完全复原, 则这样的过程就称为可逆过程 (reversible process)。

① 可逆过程是由一系列连续渐变的平衡态构成的。

② 若变化循原过程的逆过程进行, 体系和环境均复原。

③ 在等温可逆膨胀过程中体系对外做最大膨胀功, 在等温可逆压缩过程中环境对体系做最小压缩功。

绝热可逆过程 (adiabatic process) 即 $\delta Q = 0$, 体系的状态在发生变化时与环境无热量交换的过程。

绝热可逆过程的热力学第一定律: $dU = \delta W = -p dV$

(1.5.1)

1.6 热化学 (thermochemistry)

热化学是对化学反应中的热效应进行精密测定并研究其变化规律的学科。热化学是热力

学第一定律在化学反应过程中的具体应用。

1.6.1 化学反应的热效应——恒压热与恒容热

化学反应的热效应 只做体积功时体系发生化学反应后使反应产物的温度回到反应始态的温度时体系所吸收或放出的热量。

若反应是在恒温恒压条件下进行的, 则得到的热效应为恒压热效应 $Q_p = \Delta H$ 。

若反应是在恒温恒容条件下进行的, 则得到的热效应为恒容热效应 $Q_V = \Delta U$ 。

1.6.2 反应进度 (extent of reaction)

反应进行的程度, 以 ξ 表示。

$$\begin{array}{l} \text{反应前物质的量} \\ \text{反应中物质的量} \end{array} \quad \begin{array}{cccc} dD + eE \longrightarrow gG + hH \\ n_D(0) \quad n_E(0) \quad n_G(0) \quad n_H(0) \\ n_D \quad n_E \quad n_G \quad n_H \end{array}$$
$$\xi = \frac{n_D - n_D(0)}{-d} = \frac{n_E - n_E(0)}{-e} = \frac{n_G - n_G(0)}{g} = \frac{n_H - n_H(0)}{h}$$

写成通式可表示为

$$\xi = \frac{n_i - n_i(0)}{\nu_i} \quad (1.6.2)$$

式中, ν_i 为反应方程式中的计量系数, 对反应物 ν_i 为负, 对产物 ν_i 为正。

1.6.3 热化学反应方程式

表示化学反应与反应热效应的方程式称为热化学反应方程式。

热化学反应方程式要求在通常的反应方程式中注明反应的热效应, 并且由于反应的热效应会随参加反应物质的存在状态而改变, 因此写热化学方程式时同时要注明物质存在的状态。

1.6.4 赫斯定律 (Hess's law)

一个化学反应不管是一步完成的, 还是分几步完成的, 反应总的热效应是相同的。

1.6.5 几种热效应

标准摩尔生成焓 (standard molar enthalpy of formation) 在标准态下, 由最稳定的单质生成 1mol 指定相态的某化合物时的反应生成焓称为标准摩尔生成焓, 用符号 $\Delta_f H_m^\ominus(T)$ 表示。

离子的标准摩尔生成焓是指在标准状态下, 由最稳定的单质生成 1mol 无限稀释离子水溶液时所产生的热效应。

标准摩尔燃烧焓 (standard molar combustion enthalpy) 在标准态下, 1mol 指定相态的某化合物完全燃烧时的反应热称为标准摩尔燃烧焓, 用符号 $\Delta_c H_m^\ominus(T)$ 表示。

积分溶解热 在标准状态下, 将 1mol 纯物质溶解于一定量溶剂中形成溶液时的焓变为该物质在此温度下的积分溶解热, 用 $\Delta_{\text{sol}} H_m^\ominus$ 表示。

微分溶解热 若溶解过程在一定量某浓度溶液中加入 dn_2 溶质时产生的摩尔热效应称为微分溶解热, 用 $\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial n_2}\right)_{T, P, n_1}$ 表示。

稀释热 标准态下将一定量溶剂加入到含有 1mol 溶质的一定浓度溶液中形成另一浓度溶液时的热效应称为积分稀释热, 用 $\Delta_{\text{dil}} H_m^\ominus$ 表示。

1.6.6 反应热与温度的关系——基尔霍夫定律 (Kirchhoff's law)

基尔霍夫定律可适用于由一个温度下的反应焓求任意温度下的反应焓, 亦可用于由一个温度下的相变焓求任意温度下的相变焓。

$$\left(\frac{\partial \Delta_r H_m^\ominus(T)}{\partial T}\right)_p = \Delta_r C_{p, m} \quad (1.6.7)$$

1.6.7 生命体的热力学第一定律

$$\Delta U = Q + W + U_m$$

式中, U_m 为生命体从外界获取的营养转变的能量。

思考题

1. 在孤立体系中无论发生何种变化, 其 ΔU _____。(填 >0 , $=0$ 或 <0)
2. 被绝热材料包围的房间内放有一电冰箱, 将冰箱门打开且使冰箱运行, 室内的温度将 _____。
3. 在一恒容绝热箱中有一隔板, 将其分为左、右两部分。在隔板两侧分别通入温度、压力均不同的同种气体, 然后将隔板抽走, 气体发生混合。若以箱内全部气体为系统, 则混合过程的 Q _____, W _____, ΔU _____。(填 >0 , $=0$ 或 <0)
4. 若已知反应 $A \longrightarrow 2B$ 的标准摩尔反应焓为 $\Delta_r H_m^\ominus(1)$, 与反应 $2A \longrightarrow C$ 的标准摩尔反应焓为 $\Delta_r H_m^\ominus(2)$, 则反应 $C \longrightarrow 4B$ 的标准摩尔反应焓 $\Delta_r H_m^\ominus(3)$ 与 $\Delta_r H_m^\ominus(1)$ 及 $\Delta_r H_m^\ominus(2)$ 的关系为 _____。
5. 在一绝热良好的刚性容器中发生一化学反应, 如果系统的压力和温度都升高, 则过程的 Q _____; W _____; ΔU _____; ΔH _____。(填 >0 , $=0$ 或 <0)
6. 理想气体从同一始态出发, 经过绝热可逆压缩与恒温可逆压缩到相同终态体积 V_2 , 则 p_2 (恒温) _____ p_2 (绝热), W_r (恒温) _____ W_r (绝热), ΔU (恒温) _____ ΔU (绝热)。(填 >0 , $=0$ 或 <0)
7. 理想气体从同一始态出发, 分别经过等温可逆过程和等温不可逆过程到达相同终态, 因 $W_R > W_{IR}$, 所以 $Q_R > Q_{IR}$, 这结论对不对? 为什么?
8. 当热由体系传给环境时, 体系的焓是否一定减少?
9. 某一化学反应在烧杯中进行, 放热 Q_1 , 焓变为 ΔH_1 , 若安排成可逆电池, 使始终态相同, 这时放热 Q_2 , 焓变为 ΔH_2 , 则 ΔH_1 与 ΔH_2 是否相等?
10. 在一个玻璃瓶中发生如下的反应:
$$H_2(g) + Cl_2(g) \longrightarrow 2HCl(g)$$
反应前后 T 、 p 、 V 均未发生变化, 设所有的气体都可以看作理想气体, 因为理想气体的 $U = f(T)$, 所以该反应的 $\Delta U = 0$, 这样判断是否正确?
11. 在标准状态下, 认为各元素的稳定单质其焓的绝对量值都相等, 是否可行? 若将它

们全部规定为零是否可行?

12. 已知某一化学反应的 $\Delta_r C_{p,m} < 0$, 则该反应的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 值随温度的升高而_____。

13. 判断下列过程中 Q 、 W 、 ΔU 、 ΔH 各量是正值、零还是负值。

过 程	Q	W	ΔU	ΔH
理想气体自由膨胀				
理想气体可逆等温压缩				
理想气体可逆绝热压缩				
$H_2O(l, p^\ominus, 273K) \longrightarrow H_2O(s, p^\ominus, 273K)$				
苯($s, p^\ominus, T_{fus}$) $\longrightarrow$ 苯($l, p^\ominus, T_{fus}$)				

思考题解答

1. $=0$

简析: 体系热力学能的变化取决于体系与环境功与热的交换, 而孤立体系与环境无任何功与热的交换, 因此根据第一定律, 体系能量守恒, 热力学能不发生变化。

2. 升高

简析: 冰箱工作原理是利用压缩机把冰箱内的热量转移至室内, 从而达到制冷效果, 符合能量守恒原理。但是打开冰箱门就相当于没有交换能量, 而且压缩机工作会向房间释放热量, 所以房间温度会升高。

3. $=0, =0, =0$

简析: 以全部气体为体系, 则整个过程体系与环境无任何形式功与热的交换, 因此功、热、热力学能变化值均为零。

4. $\Delta_r H_m^\ominus(3) = 2\Delta_r H_m^\ominus(1) - \Delta_r H_m^\ominus(2)$

简析: 由方程式关系可推得反应焓的关系式。本题体现出焓作为状态函数的基本性质。

5. $=0, =0, =0, >0$

简析: 对于绝热刚性容器, 系统不可以与环境进行热与功的交换, 因此热与功的变化值均为零, 也导致热力学能变化值也为零; 根据焓的定义, 焓值升高。

6. $<0, <0, <0$

简析: 对于绝热过程, 由于与环境没有热交换, 体系所获得的功都用来增加体系热力学能, 因此相同终态体积, 绝热过程温度更高, 由理想气体状态方程及第一定律数学表达式, 可推知结论。

7. 简析: 结论不正确, 由第一定律, $Q_R < Q_{IR}$ 。

8. 简析: 由焓的定义, 仅由传热来判断焓的变化不正确。

9. 相同

简析: 焓为状态函数, 其变化值只与状态有关。

10. 判断错误

简析: 根据第一定律, 热力学能变化由功与热决定。

11. 可行

简析: 标准摩尔生成焓、标准摩尔燃烧焓、离子生成焓等是用来计算热效应的几种途径, 其本质都是利用赫斯定律。因此规定标准状态下各元素稳定单质焓值为零是可行的。

12. 降低

简析: 参考基尔霍夫定律。

过 程	Q	W	ΔU	ΔH
理想气体自由膨胀	0	0	0	0
理想气体可逆等温压缩	负	正	0	0
理想气体可逆绝热压缩	0	正	正	正
$\text{H}_2\text{O}(\text{l}, p^\ominus, 273\text{K}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{s}, p^\ominus, 273\text{K})$	负	0*	负	负
$\text{苯}(\text{s}, p^\ominus, T_{\text{fus}}) \longrightarrow \text{苯}(\text{l}, p^\ominus, T_{\text{fus}})$	正	0*	正	正

注：* 忽略固液态体积变化

习题解答

1. 1mol 理想气体依次经过下列过程：(1) 恒容下从 25℃ 升温至 100℃，(2) 绝热自由膨胀至两倍体积，(3) 恒压下冷却至 25℃。试计算整个过程的 Q 、 W 、 ΔU 及 ΔH 。

【解题思路】 本题需要利用恒容过程、绝热自由膨胀过程、恒压过程特点及理想气体性质与状态函数的关系。

解：将三个过程中 Q 、 ΔU 及 W 的变化值列表如下：

过程	Q	ΔU	W
(1)	$C_{V,m}(T_{1\text{末}} - T_{1\text{初}})$	$C_{V,m}(T_{1\text{末}} - T_{1\text{初}})$	0
(2)	0	0	0
(3)	$C_{p,m}(T_{3\text{末}} - T_{3\text{初}})$	$C_{V,m}(T_{3\text{末}} - T_{3\text{初}})$	$p(V_{3\text{末}} - V_{3\text{初}})$

则对整个过程：

$$\begin{aligned} T_{1\text{初}} &= T_{3\text{末}} = 298.15\text{K} & T_{1\text{末}} &= T_{3\text{初}} = 373.15\text{K} \\ Q &= nC_{V,m}(T_{1\text{末}} - T_{1\text{初}}) + 0 + nC_{p,m}(T_{3\text{末}} - T_{3\text{初}}) \\ &= nR(T_{3\text{末}} - T_{3\text{初}}) \\ &= 1 \times 8.314 \times (-75) = -623.55\text{J} \\ \Delta U &= nC_{V,m}(T_{1\text{末}} - T_{1\text{初}}) + 0 + nC_{V,m}(T_{3\text{末}} - T_{3\text{初}}) = 0 \\ W &= -p(V_{3\text{末}} - V_{3\text{初}}) = -nR(T_{3\text{末}} - T_{3\text{初}}) \\ &= -1 \times 8.314 \times (-75) = 623.55\text{J} \end{aligned}$$

因为体系的温度没有改变，所以 $\Delta H = 0$ 。

2. 0.1mol 单原子理想气体，始态为 400K、101.325kPa，经下列两途径到达相同的终态：
- (1) 恒温可逆膨胀到 10dm³，再恒容升温至 610K；
 - (2) 绝热自由膨胀到 6.56dm³，再恒压加热至 610K。

分别求两途径的 Q 、 W 、 ΔU 及 ΔH 。若只知始态和终态，能否求出两途径的 ΔU 及 ΔH ？

【解题思路】 利用过程性质与状态函数的关系，注意状态函数只与始终态有关、而与过程无关的特点，即其值“殊途同归变化等”。

解：(1) 始态体积 $V_1 = nRT_1/p_1 = (0.1 \times 8.314 \times 400 / 101325)\text{dm}^3 = 32.8\text{dm}^3$

$$\begin{aligned} W &= W_{\text{恒温}} + W_{\text{恒容}} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} + 0 \\ &= -0.1 \times 8.314 \times 400 \times \ln \frac{10}{32.8} + 0 \\ &= -370.7\text{J} \end{aligned}$$

$$\Delta U = nC_{V,m}(T_2 - T_1) = 0.1 \times \frac{3}{2} \times 8.314 \times (610 - 400) = 261.9 \text{ J}$$

$$Q = \Delta U + W = 632.6 \text{ J}$$

$$\Delta H = nC_{p,m}(T_2 - T_1) = 0.1 \times \frac{5}{2} \times 8.314 \times (610 - 400) = 436.4 \text{ J}$$

$$(2) \quad Q = Q_{\text{绝热}} + Q_{\text{恒压}} = 0 + nC_{p,m}(T_2 - T_1) = 436.4 \text{ J}$$

$$\Delta U = \Delta U_{\text{绝热}} + \Delta U_{\text{恒压}} = 0 + nC_{V,m}(T_2 - T_1) = 261.9 \text{ J}$$

$$\Delta H = \Delta H_{\text{绝热}} + \Delta H_{\text{恒压}} = 0 + Q_{\text{绝热}} = 436.4 \text{ J}$$

$$W = \Delta U - Q = -174.5 \text{ J}$$

若只知始态和终态也可以求出两途径的 ΔU 及 ΔH ，因为 U 和 H 是状态函数，其值只与体系的始终态有关，与变化途径无关。

3. 已知 100°C ， 101.325kPa 下水的 $\Delta_{\text{vap}} H_m^\ominus = 40.67\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，水蒸气与水的摩尔体积分别为 $V_m(\text{g}) = 30.19\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ， $V_m(\text{l}) = 18.00 \times 10^{-3}\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ，试计算下列两过程的 Q 、 W 、 ΔU 及 ΔH 。

(1) 1mol 水于 100°C 、 101.325kPa 下可逆蒸发为水蒸气；

(2) 1mol 水在 100°C 恒温下于真空容器中全部蒸发为蒸气，而且蒸气的压力恰好为 101.325kPa 。

【解题思路】 本题涉及始终态对应的可逆与不可逆相变，因此状态函数变化值相同，而过程量发生变化。

解：(1) 恒压下的可逆变化 $Q = \Delta H = n\Delta_{\text{vap}} H_m^\ominus = 40.67\text{kJ}$

$$\begin{aligned} W &= -p_{\text{外}} \Delta V = -p_{\text{外}} (V_{\text{气}} - V_{\text{液}}) \\ &= -101325(30.19 - 18.00 \times 10^{-3}) \times 10^{-3} \\ &= -3.06\text{kJ} \end{aligned}$$

$$\Delta U = Q + W = 40.67 - 3.061 = 37.61\text{kJ}$$

(2) 向真空中蒸发，所以 $W = 0$ ，由于两过程的始终态相同，故 ΔH 和 ΔU 与问题(1)相同

$$Q = \Delta U - W = 37.61\text{kJ}$$

4. 1mol 乙醇在其沸点时蒸发为蒸气，已知乙醇的蒸发热为 $858\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$ ， 1g 蒸气的体积为 607cm^3 ，忽略液体的体积，试求过程的 Q 、 W 、 ΔU 及 ΔH 。

【解题思路】 本题关键是要理解“在其沸点蒸发为蒸气”的过程为恒压相变过程。

解：因为是恒压蒸发

$$Q = Q_p = (46 \times 858)\text{J} = 39.47\text{kJ}$$

$$W = -p_{\text{外}} \times (V_2 - V_1) = -1.013 \times 10^5 \times 670 \times 10^{-6} \times 46 = -2.83\text{kJ}$$

$$\Delta U = Q + W = 36.64\text{kJ}$$

恒压过程

$$\Delta H = Q_p = 39.47\text{kJ}$$

5. 在 101.325kPa 下，把一块极小冰粒投入 100g 、 -5°C 的过冷水中，结果有一定数量的水凝结为冰，体系的温度则变为 0°C 。过程可看作是绝热的。已知冰的熔化热为 $333.5\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$ ，在 $-5 \sim 0^\circ\text{C}$ 之间水的比热容为 $4.230\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ 。投入极小冰粒的质量可以忽略不计。

(1) 确定体系的初、终状态，并求过程的 ΔH 。

(2) 求析出冰的量。

【解题思路】 本题中过程为凝聚态体系的恒压绝热过程，由过程量确定状态函数值。

解: (1) 体系初态: 100g、 -5°C 、过冷水

终态: 0°C 、冰水混合物

因为是一个恒压绝热过程, 所以 $\Delta H = Q = 0$

(2) 可以把这个过程理解为一部分水凝结成冰放出的热量用以体系升温至 0°C 。

设析出冰的数量为 m , 则:

$$\begin{aligned} m_{\text{水}} C_p \Delta t &= m \Delta_{\text{fus}} H \\ 100 \times 4.230 \times 5 &= m \times 333.5 \\ \text{得 } m &= 6.34\text{g} \end{aligned}$$

6. 0.500g 正庚烷放在氧弹量热计中, 燃烧后温度升高 3.26°C , 燃烧前后的平均温度为 25°C 。已知量热计的热容量为 $8176\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$, 计算 25°C 时正庚烷的恒压摩尔燃烧热。

【解题思路】本题过程为恒容燃烧过程, 因此解题关键首先要通过热容量计算恒容燃烧热, 进而由热化学方程式特点推导出恒压摩尔燃烧热。

解: 反应方程式 $\text{C}_7\text{H}_{16}(\text{l}) + 11\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 7\text{CO}_2(\text{g}) + 8\text{H}_2\text{O}(\text{l})$

反应前后气体化学计量数之差 $\Delta n = -4$

$$Q_v = C_{\text{量热计}} \Delta t = (8176 \times 3.26)\text{J} = -26.65\text{kJ}$$

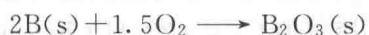
$$\Delta_r U_m = \frac{Q_v}{n} = \frac{-26.65}{\frac{0.500}{100}}\text{kJ} = -5330.0\text{kJ}$$

$$\Delta_r H_m = \Delta_r U_m + \Delta n RT = -5330.0 - 4 \times 8.314 \times 298.15 \times 10^{-3} = -5332.48\text{kJ}$$

7. $\text{B}_2\text{H}_6(\text{g})$ 的燃烧反应为: $\text{B}_2\text{H}_6(\text{g}) + 3\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{B}_2\text{O}_3(\text{s}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 。在 298.15K 标准状态下每燃烧 1mol $\text{B}_2\text{H}_6(\text{g})$ 放热 2020kJ , 同样条件下 2mol 单质硼燃烧生成 1mol $\text{B}_2\text{O}_3(\text{s})$ 时放热 1264kJ 。求 298.15K 下 $\text{B}_2\text{H}_6(\text{g})$ 的标准摩尔生成焓。已知 25°C 时 $\Delta_f H_m^{\ominus}(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -285.83\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 水的 $\Delta_{\text{vap}} H_m = 44.01\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

【解题思路】本题要求在理解标准摩尔生成焓的概念基础上, 运用热化学方程式的相关运算。

解: 2mol 元素硼燃烧生成 1mol $\text{B}_2\text{O}_3(\text{s})$ 时放热 1264kJ



$\Delta_r H_m^{\ominus} = -1264\text{kJ}$, 此反应是 $\text{B}_2\text{O}_3(\text{s})$ 的生成反应, 则 $\Delta_f H_m^{\ominus}(\text{B}_2\text{O}_3) = -1264\text{kJ}$

由反应方程式可得:

$$\Delta_r H_m^{\ominus} = \Delta_f H_m^{\ominus}(\text{B}_2\text{O}_3, \text{s}) + 3[\Delta_f H_m^{\ominus}(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) + \Delta_{\text{vap}} H_m] - \Delta_f H_m^{\ominus}(\text{B}_2\text{H}_6, \text{g})$$

$$\Delta_f H_m^{\ominus}(\text{B}_2\text{H}_6, \text{g}) = \Delta_f H_m^{\ominus}(\text{B}_2\text{O}_3) + 3[\Delta_f H_m^{\ominus}(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) + \Delta_{\text{vap}} H_m] - \Delta_r H_m^{\ominus}$$

$$\Delta_f H_m^{\ominus}(\text{B}_2\text{O}_3) = -1264\text{kJ}, \Delta_r H_m^{\ominus} = -2020\text{kJ}$$

$$\text{可求得 } \Delta_f H_m^{\ominus}(\text{B}_2\text{H}_6, \text{g}) = 30.54\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

8. 试求反应 $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{g}) \longrightarrow \text{CH}_4(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$ 在 727°C 的反应焓。已知该反应在 25°C 时的反应焓为 $-36.12\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。 $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{g})$ 、 $\text{CH}_4(\text{g})$ 与 $\text{CO}_2(\text{g})$ 的平均恒压摩尔热容分别为 $52.3\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 、 $37.7\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 与 $31.4\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

【解题思路】本题为基尔霍夫定律的具体应用。

解: 反应的 $\Delta_r C_{p,m} = 37.7 + 31.4 - 52.3 = 16.8\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

由基尔霍夫方程可得:

$$\begin{aligned} \Delta_r H_m(1000\text{K}) &= \Delta_r H_m(298\text{K}) + \Delta C_{p,m} \Delta t \\ &= -36.12 + 16.8 \times (727 - 25) \times 10^{-3} = -24.3\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$