

物理化学学习指导与习题解析

(机械热加工及金属材料专业用)

王旭珍 任素贞 施 维 田东旭 编

上海科学技术出版社

内 容 提 要

本书是与程兰征、章燕豪主编的《物理化学》(第三版,上海科学技术出版社,2007年)配套的教学参考书,针对性较强,且章节与主教材相对应。内容包括热力学第一定律、热力学第二定律、化学平衡、液态混合物和溶液、相平衡、电解质溶液、电池电动势及极化现象、界面现象、化学动力学基础、复合反应动力学及反应速率理论。每一章由学习要点、思考题、典型例题和习题全解四部分组成,并附有期末模拟试卷和近年硕士研究生入学试题,还提供了所有习题的参考答案。

本书既可使学习物理化学的本科生巩固所学知识,拓宽视野,也可供教师和相关专业的科研人员参考。

前 言

《物理化学》是化学、化工、材料、冶金、生物、医学、航天、能源等学科的重要理论基础,是众多专业招收研究生的必考科目。由于物理化学课程内容涉及到较多的抽象概念、理论、逻辑推理、数学公式和计算,初学者普遍感到有不同程度的困难。为帮助学生顺利渡过这个难关,提供一本系统而实用的学习指导书是很有必要的。正如许多物理化学界前辈所言:“演算习题是学好物理化学的重要环节”,多年的教学实践更加深了我们对这一点的认识。因此,结合多年的教学体会,组织编写了这本《物理化学学习指导与习题解析》。

本书依据现行的物理化学教学基本要求,按章编写,每一章由学习要点、思考题、典型例题和习题全解四部分组成。在知识结构上层层递进,可帮助学生理解物理化学的基本原理和基本概念,培养科学思维能力,并逐渐提高应用基础知识来分析解决实际问题的能力。

“学习要点”部分系统提炼出各章的知识框架和重要公式,便于学生从整体上把握各章内容。“思考题”部分侧重于加强学生对基本概念和原理的理解,从多角度、多层次设问讨论,启发思维。“典型例题”是针对各章重点内容,从积累的 teaching 资料和解题素材中精心筛选的具有代表性的题目,力求从广度和深度上准确把握,通过分析解题思路、介绍解题关键步骤,使学生领悟应用基本原理分析解决问题的要领,开阔思路;对典型代表或较难的题,还进一步总结解题方法,对所涉及的基本概念原理作较深入细致的分析,指出需要思考和注意的问题;部分题目给出一题多解,以活跃思维,从而使学生解一题掌握一题,达到举一反三、触类旁通的目的。“习题全解”是第三版教材中的习题解答,但不单纯限于简单地给出各道习题答案,而是通过对习题进行解析、评注,启迪学生解题思路,拓宽解题途径。有些题的解法可能不止一种,由于篇幅所限,不能全部列举,请谅解。

书中还附有若干套期末模拟试卷和近几年高等院校及科研院所硕士研究生入学试题,均做出了参考答案,供读者自我检测提高。

本书第一、二章由王旭珍编写,第三、四章由田东旭编写,第五、六、七章由任素贞编写,第八、九、十章由施维编写。全书由王旭珍和任素贞统稿,靳长德教授审定,程兰征教授审阅了部分章节。

本书编写过程中参考了许多优秀的物理化学教材和学习指导书、试题库及兄弟院校的历届研究生入学试题。在此向有关书籍作者、试题库的建设者以及有关试卷命题人表示诚挚的谢意。

限于时间和水平,书中疏漏之处在所难免,敬请专家和读者指正。

编 者

于大连理工大学

2007年3月

目 录

前言

第一章 热力学第一定律	1
§ 1.1 学习要点	1
§ 1.2 思考题	3
§ 1.3 典型例题	9
§ 1.4 习题全解	22
第二章 热力学第二定律	37
§ 2.1 学习要点	37
§ 2.2 思考题	41
§ 2.3 典型例题	46
§ 2.4 习题全解	57
第三章 化学平衡	72
§ 3.1 学习要点	72
§ 3.2 思考题	74
§ 3.3 典型例题	79
§ 3.4 习题全解	83
第四章 液态混合物和溶液	95
§ 4.1 学习要点	95
§ 4.2 思考题	96
§ 4.3 典型例题	97
§ 4.4 习题全解	100
第五章 相平衡	111
§ 5.1 学习要点	111
§ 5.2 思考题	113
§ 5.3 典型例题	116
§ 5.4 习题全解	124

第六章 电解质溶液	134
§ 6.1 学习要点	134
§ 6.2 思考题	135
§ 6.3 典型例题	136
§ 6.4 习题全解	137
第七章 电池电动势及极化现象	141
§ 7.1 学习要点	141
§ 7.2 思考题	143
§ 7.3 典型例题	147
§ 7.4 习题全解	152
第八章 界面现象	166
§ 8.1 学习要点	166
§ 8.2 思考题	168
§ 8.3 典型例题	170
§ 8.4 习题全解	175
第九章 化学动力学基础	180
§ 9.1 学习要点	180
§ 9.2 思考题	181
§ 9.3 典型例题	183
§ 9.4 习题全解	189
第十章 复合反应动力学及反应速率理论	198
§ 10.1 学习要点	198
§ 10.2 思考题	199
§ 10.3 典型例题	200
§ 10.4 习题全解	204
模拟试题	208
模拟试卷 I	208
模拟试卷 II	212
模拟试卷 III	214
模拟试题参考答案	219
模拟试卷 I	219
模拟试卷 II	221

模拟试卷Ⅲ	223
部分单位近年硕士研究生入学考试试题	226
中国科学院金属研究所 2004 年硕士研究生入学考试	226
中国科学院金属研究所 2006 年硕士研究生入学考试	227
北京航空航天大学 2005 年硕士研究生入学考试	230
南京航空航天大学 2005 年硕士研究生入学考试	232
硕士研究生入学考试试题参考答案	236
中国科学院金属研究所 2004 年硕士研究生入学考试	236
中国科学院金属研究所 2006 年硕士研究生入学考试	238
北京航空航天大学 2005 年硕士研究生入学考试	242
南京航空航天大学 2005 年硕士研究生入学考试	246
参考文献	252

第一章 热力学第一定律

在化工、冶金生产和科学研究中常涉及各种物理变化和化学变化,系统经历这些变化时总是伴随着与环境之间有能量传递或转化,能量的传递形式有两种:热(Q)和功(W)。热力学第一定律就是研究各种形式的能量之间相互转化的规律,它建立了重要的热力学基本函数——热力学能 U ,并将系统变化时热、功、热力学能三者转化的定量关系表述为 $\Delta U = Q + W$,进而应用于各种不同过程解决能量转化问题。状态函数焓 H 的引进,是为了解决某些特定过程的能量求算,如在化学反应热效应方面有实用价值。本章内容包括热力学基本概念的理解与运用、热力学第一定律及其推论在某些具体过程中的应用。

§ 1.1 学习要点

本章以第一定律为核心,较详细地讨论了热力学能、焓、功、热、热容等物理量的定义及其相互关系。在此基础上通过具体例子对系统的 p 、 V 、 T 变化,相变化,化学变化的热力学函数计算做了较细致的分析。

一、基本概念

1. 明确系统与环境、过程与途径、功与热、可逆过程等基本概念

明确功与热都与过程有关,只有当系统与环境有能量交换时才有意义。注意功与热正负号的含义。

可逆过程的特点:

① 可逆过程发生后,系统和环境能够由终态,沿着无限接近于原来的途径,步步回复,直到都恢复原来的状态,而不留下任何影响。

② 在整个过程中,系统与环境的相互作用无限接近于平衡,故可逆过程可看成是由一系列无限接近于平衡的状态所组成,即 $T_{\text{ex}} = T$, $p_{\text{ex}} = p$ 。

③ 在整个过程中,系统内部无限接近于平衡,过程进行无限缓慢,所需时间无限长。

④ 等温可逆膨胀过程,系统对环境做的功最大。

等温可逆压缩过程,环境对系统做的功最小。

2. 明确状态及状态函数的含义

系统的状态是系统物理性质和化学性质(统称热力学性质)的综合表现,而由系统的状态决定的热力学性质(或称热力学函数)称为状态函数。系统的状态一定,状态函数必有一确定的数值。因此,其改变量也只取决于系统的始、终状态而与途径无关。状态函数的微分必为全微分。

3. 化学反应进度(ξ)

对任一化学反应 $aA + bB = yY + zZ$ 或 $0 = \sum \nu_B B$

令 ν_B 表示计量方程中任一物质 B 的化学计量数, n_B 为 B 的物质的量。化学反应进度的定义为 $d\xi = \nu_B^{-1} dn_B$ 。反应进度 ξ 的 SI 单位为 mol。

应用反应进度时, 必须指明化学反应方程式。

二、基本关系式

1. 热力学第一定律及基本定义式

(1) 体积功的定义

$$\delta W \stackrel{\text{def}}{=} -p_{\text{ex}} dV$$

(2) 封闭系统热力学第一定律

$$\Delta U = Q + W$$

或
若
则

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

$$\delta W' = 0$$

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

(3) 焓(H)的定义

$$H \stackrel{\text{def}}{=} U + pV$$

$$dH = dU + d(pV)$$

或

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV)$$

式中 $\Delta(pV)$ 为 pV 乘积的增量, 只有在等压下 $\Delta(pV) = p \cdot \Delta V$, 在数值上等于体积功。

(4) 热容的定义

$$C_V \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\delta Q_V}{dT}, \quad C_p \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\delta Q_p}{dT}$$

对理想气体

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

对凝聚系统

$$C_{p, m} - C_{V, m} \approx 0$$

摩尔等压热容与温度的关系的经验式

$$C_{p, m} = a + bT + cT^2 \quad \text{或} \quad C_{p, m} = a + bT + c'T^{-2}$$

2. 特定条件下的基本关系式

系统进行 p 、 V 、 T 变化:

(1) $dH = \delta Q_p$ 封闭系统, 等压过程, $W' = 0$ 。

(2) $dU = \delta Q_V$ 封闭系统, 等容过程, $W' = 0$ 。

(3) $dH = nC_{p, m} dT$ 封闭系统, $W' = 0$, p 、 V 、 T 变化的等压过程。

(或理想气体任何 p 、 V 、 T 变化过程)

(4) $dU = nC_{V, m} dT$ 封闭系统, $W' = 0$, p 、 V 、 T 变化的等容过程。

(或理想气体任何 p 、 V 、 T 变化过程)

(5) 绝热过程 $Q = 0$, $\Delta U = W$ 。

理想气体绝热可逆过程方程

$$pV^\gamma = \text{常数}; TV^{\gamma-1} = \text{常数}; p^{1-\gamma}T^\gamma = \text{常数}$$

式中 $\gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{v,m}}$, 称为热容比。

3. 热力学第一定律对化学反应的应用

(1) 化学反应的摩尔焓及摩尔热力学能

$$Q_{p,m} = \Delta_r H_m$$

$$Q_{v,m} = \Delta_r U_m$$

$$\Delta_r H_m = \Delta_r U_m + \sum_B \nu_B(g)RT$$

(2) 反应的标准摩尔焓、标准摩尔生成焓、标准摩尔燃烧焓的定义及其计算

$$\Delta_r H_m^\ominus(T) = \sum_B \nu_B \Delta_f H_m^\ominus(B, T) = - \sum_B \nu_B \Delta_c H_m^\ominus(B, T)$$

式中 $\Delta_f H_m^\ominus(B, T)$ 及 $\Delta_c H_m^\ominus(B, T)$ 分别为物质 B(某相态)的标准摩尔生成焓和标准摩尔燃烧焓。一般易查得 $\Delta_f H_m^\ominus(B, 298 \text{ K})$ 及 $\Delta_c H_m^\ominus(B, 298 \text{ K})$ 数据, 可求出 $\Delta_r H_m^\ominus(298 \text{ K})$; 也可三者互求。

(3) 基尔霍夫定律

$$\left[\frac{\partial(\Delta_r H_m)}{\partial T} \right]_p = \sum_B \nu_B C_{p,m}(B)$$

$$\Delta_r H_m(T_2) = \Delta_r H_m(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \sum_B \nu_B C_{p,m}(B) dT$$

§ 1.2 思考题

1.1 状态函数具有什么特征? 系统的状态一定, 状态函数是否一定? 反过来, 系统的状态变了, 状态函数能否不变? 是否所有的状态函数都必须改变?

【解答】 状态函数的特点是: 系统处在一定状态下它有单一的确定值; 系统状态发生变化时, 状态函数至少有两个发生改变, 但不一定所有的都变化。如一定量气体的等温膨胀过程, p, V 变化而 T 不变。状态函数的变化值只决定于始、终态, 与中间途径无关。若 X 为状态函数, 则 dX 必为全微分。

1.2 列出下列两公式的应用条件:

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} p dV, \quad W = - p \Delta V$$

【解答】 (1) 封闭系统, 可逆过程的体积功。

(2) 封闭系统, 反抗恒外压过程的体积功。

1.3 在非等压过程中有没有焓 H 的变化? 如有, 怎样计算? 它的物理意义是否可理解为在此过程中系统所吸收(或放出)的热? 并述其理由。

【解答】 焓是状态函数, 状态一定即有确定的数值。若状态改变了, 就可能有焓的变化, 但不一定都变(如在节流膨胀中 $H_1 = H_2$)。

非等压过程系统的焓变, 可根据焓的定义式, 按 $\Delta H = \Delta U + \Delta(pV)$ 计算。

在非等压过程中, 焓的物理意义不能理解为在此过程中系统吸收或放出的热。根据热力学第一定律, 在不做非体积功的情况下, $dU = \delta Q - p_{\text{ex}} dV$ 。因此, 非等压过程中, $\Delta H \neq Q$ 。只有在等压不做非体积功时, $\Delta H = Q_p$ 成立。

1.4 如图所示, 1 mol 理想气体从状态 1(V_1, T_1) 等压膨胀到状态 2(V_2, T_2), 求 Q 、 W 、 ΔU 及 ΔH 。若将此理想气体从状态 1 先等容加热到状态 3(V_1, T_2), 然后再等温膨胀到状态 2(V_2, T_2), 求 Q 、 W 、 ΔU 、 ΔH , 并与直接从 1 到 2 的途径相比较。

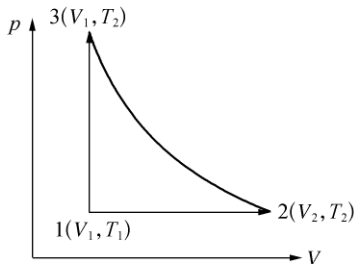


图 1-1

【解答】 理想气体, $n = 1 \text{ mol}$

第一种情况: 只经过等压过程,

$$\Delta H = Q_p = nC_{p,m}(T_2 - T_1)$$

$$W = -p(V_2 - V_1) = -nR(T_2 - T_1) \quad (\text{注: 理想气体 } pV = nRT)$$

$$\Delta U = Q_p + W = nC_{p,m}(T_2 - T_1) - nR(T_2 - T_1) = nC_{v,m}(T_2 - T_1)$$

第二种情况: 先等容升温再等温可逆膨胀, 总的变化为

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

$$\Delta H = nC_{p,m}(T_2 - T_1)$$

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

$$Q = \Delta U - W = nC_{v,m}(T_2 - T_1) + nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

比较上述两种情况, 可知 ΔU 、 ΔH 两项变化值都相同, 这与 U 、 H 为状态函数的特点是一致的; 而 Q 和 W 的值却不同, 表明 Q 和 W 与变化途径有关。

1.5 写出热力学第一定律的数学表达式。热与功的符号是怎样规定的? 试举几个例子说明功、热不是状态函数, 而是在过程中能量的传递形式。

【解答】 热力学第一定律的数学表达式为:

$$\Delta U = Q + W$$

或

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

物理化学中一般习惯规定: 系统吸热, Q 为正值; 系统放热, Q 为负值。环境对系统做功为正值, 系统对环境做功为负值。功和热不是状态函数, 而是过程中能量的传递形式(举例见教材 § 1-4 节及上例中功、热的计算)。

1.6 下面的说法是否正确? 并述其理由。

(1) 系统的焓等于等压热。

(2) 系统的焓改变值 ΔH 等于等压热。

(3) 系统的焓等于系统的热量。

【解答】 (1) 不正确。 $H = U + pV \neq Q_p$, 等压热 Q_p 是指在等压不做非体积功时焓的变化。

(2) 不完全。应当指明条件是“封闭系统, 等压, 不做非体积功时, 焓变 ΔH 等于等压热”。

(3) 系统的焓在定态下有单一确定值。而热是能量的传递形式, 不能说在定态下系统有热, 即系统的焓不等于系统的热量。

1.7 今有一封闭系统, 当过程的始态和终态确定后, 问下列各项是否有一定值?

(1) Q ; (2) $Q + W$; (3) $W(Q = 0)$; (4) $Q(W = 0)$ 。

【解答】 (1) 因 Q 不仅与过程有关, 还与途径有关, 故 Q 没有一定值。

(2) 因 $\Delta U = Q + W$, U 为状态函数, ΔU 有一定值, 所以 $(Q + W)$ 有一定值。

(3) 因 $\Delta U = Q + W$, 绝热过程 $Q = 0$, $\Delta U = W$, 而 ΔU 有一定值, 所以 $W(Q = 0)$ 有一定值。

(4) 因 $\Delta U = Q + W$, 不做功的变化过程 $W = 0$, 则 $\Delta U = Q$, ΔU 有一定值, 故 $Q(W = 0)$ 有一定值。

1.8 下列公式各应用于什么条件下?

(1) $\Delta H = \Delta U + \Delta(pV)$ (2) $\Delta H = \Delta U + \sum_B \nu_B(g)RT$

(3) $\Delta H = Q_p$ (4) $\Delta U = Q_V$

【解答】 (1) 用于任何系统的任何过程。

(2) 用于等温等压下有气体(设为理想气体)参加的化学反应焓变计算。

(3) 封闭系统, 不做非体积功的等压过程。

(4) 封闭系统, 不做非体积功的等容过程。

1.9 对于一定量的理想气体, 温度一定时, 热力学能与焓是否一定? 压力与体积是否一定? 是否对所有气体来说温度一定, 热力学能与焓都一定呢?

【解答】 (1) 因理想气体的热力学能和焓只是温度的函数。故对理想气体, 温度一定时, 热力学能和焓是一定的。而压力和体积并不一定, 但 pV 的乘积却是一定的 ($pV = nRT$)。

(2) 以上结论只适用于理想气体, 对真实气体不适用。这是因为真实气体的热力学能和焓不仅与温度有关, 还要受压力、体积的影响。故真实气体在一定温度下, 其热力学能和焓是不一定的。

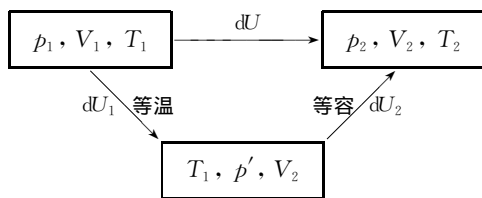
1.10 在 100°C 、 $101\,325\text{ Pa}$ 下, 水的气化是等温等压相变过程, 始、终态的温度、压力相等; 如果把水蒸气看成是理想气体, 则因理想气体的热力学能只是温度的函数, 所以 ΔU 应等于零。上面的说法有什么不对? 应如何解释?

【解答】 100°C 、 $101\,325\text{ Pa}$ 下水的气化为一个相变化过程。虽然生成的水蒸气可以看成是理想气体, 但不能将水的气化过程看成是理想气体的等温变化。因此说该过程 $\Delta U = 0$ 是错误的。

1.11 (1) $dH = nC_{p,m}dT$, $dU = nC_{V,m}dT$, 对于理想气体可用于任何过程。为什么

不必限制在等压或等容条件下？(2) 在发生了化学变化、相变化或做了非体积功的情况下，上两式还能应用吗？

【解答】 (1) 设理想气体从 (p_1, V_1, T_1) 变化到 (p_2, V_2, T_2) 的过程，可通过先等温后等容两步可逆过程实现，如下图所示：



因热力学能是状态函数，其变化值仅由始、终态决定，所以 $dU = dU_1 + dU_2$ 。又理想气体的热力学能只是温度的函数，故上式中 $dU_1 = 0$ ， $dU = dU_2 = nC_{V,m}dT$ ，适用于理想气体的任何过程。

$$\text{另解：设 } U = f(T, V), \text{ 则有 } dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

因理想气体的热力学能只是温度的函数，必有 $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$ ，而 $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V$ ；

故 $dU = nC_{V,m}dT$ ，该式适用于理想气体的任何过程。

同理可推出， $dH = nC_{p,m}dT$ 可用于理想气体的任何过程，而不必限定在等压条件。

(2) 在发生了化学变化、相变化或做非体积功的情况下，以上两式不能应用。

1.12 1 mol 理想气体从 0°C 等容加热至 100°C 和从 0°C 等压加热至 100°C ， ΔU 是否相同？ Q 是否相同？ W 是否相同？

【解答】 对理想气体，无论是等容还是等压变化过程，其热力学能变化都是 $\Delta U = \int_{273\text{ K}}^{373\text{ K}} nC_{V,m}dT$ 。

而等容过程的热 $Q_V = \int_{273\text{ K}}^{373\text{ K}} nC_{V,m}dT$ ，等压过程的热 $Q_p = \int_{273\text{ K}}^{373\text{ K}} nC_{p,m}dT$ ，所以 $Q_V \neq Q_p$ 。又因等容过程的功 $W = 0$ ，等压过程的功 $W = -p_{\text{ex}}(V_2 - V_1) = -nR(T_2 - T_1)$ ，所以 $W_V \neq W_p$ 。

1.13 一个绝热气缸有一理想绝热活塞(无摩擦、无重量)，其中含有理想气体，内壁绕有电阻丝，当通电时，气体就慢慢膨胀。因为是一等压过程， $Q_p = \Delta H$ ，又因为是绝热系统， $Q_p = 0$ ，所以 $\Delta H = 0$ 。这结论对吗？为什么？

【解答】 这个结论是错误的。

由热力学第一定律可知，等压过程中

$$\Delta U = Q + W = Q_p - p_{\text{ex}}\Delta V + W'$$

等压下输入电功时

$$\Delta U + p_{\text{ex}}\Delta V = \Delta H$$

即有

$$\Delta H = Q_p + W'$$

故在绝热、等压做非体积功时， $Q_p = 0$ ， $\Delta H \neq 0$ ，而是有 $\Delta H = W'$ 。

1.14 什么是热化学？热化学的研究内容是什么？热化学与热力学第一定律有何联系？

【解答】 研究化学反应热效应的科学称为热化学。热化学研究的内容是测定化学反应过程的热效应,找出计算热效应的方法,为有关化学反应提供必要的的数据。

热化学的一个基本定律是盖斯定律,它是热力学第一定律在特定条件下的表现形式。因此,热力学第一定律是热化学的理论基础,热化学是热力学第一定律在化学过程中的一个应用。

1.15 盖斯定律的内容如何?它能解决什么问题?应如何理解“化学反应焓只决定于反应前后的状态,而与反应的具体途径无关”?这种说法有无条件限制?

【解答】 盖斯定律的内容:“一个化学反应,不管是一步完成还是分几步完成,其热效应(即反应的标准摩尔焓变)总是相同。”也就是说,反应热只与反应的始、终态有关,而与反应经历的途径无关。应用盖斯定律,可以使热化学方程式像普通代数方程那样进行运算,从而可以根据已经准确测定的反应热来计算难以实验测定的,甚至不能测定的反应热。

从热力学第一定律知道,热效应与途径有关,但反应在等压或等容,并且不做非体积功的条件下,其热效应的数值与途径无关。亦即在 $W' = 0$, $\Delta H = Q_p$ 或 $\Delta U = Q_V$ 的特定条件下,热才具有了类似状态函数的性质。因此,题目中的说法只有在等压、无非体积功参与的情况下才成立。

1.16 某反应的反应焓与温度的关系 $\left[\frac{\partial(\Delta H)}{\partial T}\right]_p = \sum_B \nu_B C_{p,m}(B)$ 。试分别讨论 $\sum_B \nu_B C_{p,m}(B) > 0$ 和 $\sum_B \nu_B C_{p,m}(B) < 0$ 时反应焓随温度的变化。

【解答】 若 $\sum_B \nu_B C_{p,m}(B) > 0$, 则 $\left(\frac{\partial(\Delta H)}{\partial T}\right)_p > 0$, 说明温度升高时,反应焓(变)增大;温度下降时,反应焓(变)减小。

若 $\sum_B \nu_B C_{p,m}(B) < 0$, 则 $\left(\frac{\partial(\Delta H)}{\partial T}\right)_p < 0$, 说明温度升高时,反应焓(变)减小;温度下降时,反应焓(变)增加。

1.17 什么叫标准摩尔生成焓和标准摩尔燃烧焓?定义这两个量有什么用?利用标准摩尔生成焓或标准摩尔燃烧焓来计算标准摩尔反应焓时,两者有何不同?

【解答】 在 100 kPa 和一定温度下,由稳定单质生成 1 mol 混合物时的等压反应热称为该化合物的标准摩尔生成焓;在 100 kPa 和一定温度下,1 mol 物质完全氧化(燃烧)时的等压反应热,称为该物质的标准摩尔燃烧焓。

有了这两个概念,可以计算化学反应热效应。计算公式如下:

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

$$\text{或 } \Delta_r H_m^\ominus(T) = - \sum_B \nu_B \Delta_c H_m^\ominus(B, T)$$

1.18 系统的压力与环境的压力有何关系?

【解答】 系统的压力 p 与环境的压力 p_{ex} 是两个不同的概念,相互有联系也有区别,应正确区分。如果系统的界面是一个四壁均不可移动的坚固容器,则系统压力与外压无关;如果界面的某一部分可视为理想活塞,可以自由移动,则在达到平衡时,系统的压力与外压相等。例如实验室中的凝聚相系统,若放在敞口容器中,则 $p = p_{\text{大气}}$ 。所以,恒压一定要有恒外压的条件作保证;而恒外压却不一定是恒压过程,如气体反抗恒定外压膨胀的过程,

$p_{\text{始}} \neq p_{\text{终}}$ 。

1.19 热 Q 与温度 T 有何联系与区别？

【解答】 仅由于温度的差异而在系统与环境之间通过界面所传递的能量形式称为热 (Q)。即热是一种能量传递的形式,它出现的条件为:(1) 系统与环境间有温度差异;(2) 传递须通过界面。

温度 T 是系统本身的性质,是状态函数,强度性质。而热只有在传递过程中出现,热虽有加和性,但并不是广度性质,它是过程量。

例如:“煤炭中包含着许多热量”这句话是不准确的,应表达为“煤炭在燃烧时会放出许多热量”,或者说“煤炭中储藏着许多能量”。

1.20 如果物体 A 分别与物体 B、C 达到温度一致,则物体 B 与 C 是否达到热平衡？

【解答】 温度是一种状态函数,是强度性质。温度是体系中大量微观粒子无规则运动的平均动能大小的宏观量度。当两个温度不同的物体相接触时,热量就会自发从高温物体不断传递给低温物体。经过一段时间之后,两个物体内的微观粒子热运动的平均动能终会趋于一致,即具有相同的温度,此时称这两个物体达到了热平衡。

如果物体 A 的温度分别与物体 B 及物体 C 达到一致,说明物体 B 和 C 中的微观粒子的平均动能亦相等,即也达到了热平衡,具有相同的温度。这一结论称为热力学第零定律。只有有了第零定律,才使得运用温度计作为测量各种体系冷热程度的参比标准成为可能。

1.21 凡是系统的温度有变化,则系统一定有吸热或放热现象。而温度不变时,系统既不吸热也不放热。这种说法对吗?请举例说明。绝热的封闭系统就是隔离系统,对否?

【解答】 (1) 不正确。例如:理想气体绝热可逆膨胀(或压缩)时,温度要降低(或升高),但 $Q = 0$, 无吸热或放热现象。理想气体等温可逆膨胀(或压缩)时,温度不变,但要吸热或放热;物质发生相变化时温度不变,但吸热或放热。

(2) 否。隔离系统是指系统与环境之间既没有物质交换,也没有能量交换,交换的能量包括热和功两种形式。绝热的封闭系统只是与环境没有物质交换和热量传递,但可以有功的交换,如系统绝热膨胀可以对外做体积功,环境也可以对系统做功(如绝热压缩或施加其他非体积功)。

1.22 为什么热和功的转换是不可逆的？

【解答】 虽然热和功都是能量传递的形式,而且是可以相互转换的,但这种转换并不是等价的。体系经过一个循环,从单一热源吸取的热量不能全部无条件地转换为功;但功可以全部无条件地转换为热。称此为热功转换的不可逆性。

这是因为功与热的微观本质不同:功是能量传递的高级形式,称为有序能,即是系统中所有微观粒子同时发生定向运动时才能传递给环境的能量形式;热是能量的低级形式,称为无序能,它是通过系统与环境的微观粒子的无规则运动,发生碰撞,即可进行传递的能量形式。所以,高级能可以无条件地全部转变为低级能,但低级能全部转变为高级能却是有条件的——给环境留下影响,因而热和功的转换是不可逆的。

1.23 1 mol 理想气体等温条件下由体积 V_1 膨胀到 V_2 ($V_2 > V_1$), 试讨论该过程最多能对外做多大功? 最少对外做多大功? 两过程的终态是否相同?

【解答】 等温可逆膨胀过程对外做功最多: $-W = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$; 向真空膨胀对外做功最

少: $-W = 0$ 。两过程的终态相同(因终态的 n, T, V 一致, 故 p 也相同)。

1.24 在室温下(15°C), 用 CO_2 高压钢瓶制取干冰, 采用下列哪种方法可行?

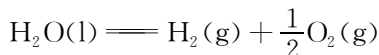
A. 钢瓶正立, 打开阀门。

B. 钢瓶倒立, 打开阀门。

【解答】 B。 15°C 时高压钢瓶中的 CO_2 有气相和液相两种形态。钢瓶正立时打开阀门, 气态 CO_2 放出, 得不到干冰。钢瓶倒立时打开阀门, 被压出的是液态 CO_2 ; 液态 CO_2 流出后压力突然减小, 部分液体急剧气化, 由于液体气化需要吸收大量潜热, 所以余下部分的液态 CO_2 温度会大幅度下降。因为此过程进行很快, 系统来不及从外界得到热量(可近似看作绝热系统), 部分液态 CO_2 的温度就会降到 CO_2 的冰点(-75°C)以下, 于是可以得到干冰。

§ 1.3 典型例题

【例 1.1】 在 25°C 及恒定压力下, 电解 1 mol 水($\text{H}_2\text{O}, \text{l}$), 求过程的体积功。



【题解】 在 25°C 及恒定压力下, 电解 1 mol $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$, 产生 1 mol $\text{H}_2(\text{g})$ 和 0.5 mol $\text{O}_2(\text{g})$ (可视为理想气体), 反抗恒定外压做功,

则

$$\begin{aligned} W &= -p_{\text{ex}}(V_{\text{g}} - V_1) \approx -p_{\text{ex}}V_{\text{g}} = -\sum_{\text{B}} n_{\text{g}}(\text{B})RT \\ &= -(1 + 0.5)\text{mol} \times 8.3145 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298.15 \text{ K} \\ &= -3718 \text{ J} \end{aligned}$$

【例 1.2】 10 mol 的气体(设为理想气体), 压力为 1000 kPa , 温度为 300 K , 分别求出等温时下列过程的功:

(1) 在空气中(压力为 p^\ominus)体积胀大 1 dm^3 。

(2) 在空气中膨胀到气体的压力也是 p^\ominus 。

(3) 等温可逆膨胀至气体的压力为 p^\ominus 。

【题解】 (1) $W_1 = -p_{\text{ex}}(V_2 - V_1) = -p^\ominus \Delta V = -100 \text{ kPa} \times 1 \times 10^{-3} \text{ m}^3 = -100 \text{ J}$

$$\begin{aligned} (2) W_2 &= -p_{\text{ex}}(V_2 - V_1) = -p^\ominus \left(\frac{nRT}{p_2} - \frac{nRT}{p_1} \right) = -p^\ominus \left(\frac{nRT}{p^\ominus} - \frac{nRT}{10p^\ominus} \right) \\ &= -nRT \left(1 - \frac{1}{10} \right) = -10 \text{ mol} \times 8.3145 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 300 \text{ K} \times \left(1 - \frac{1}{10} \right) \\ &= -22.45 \text{ kJ} \end{aligned}$$

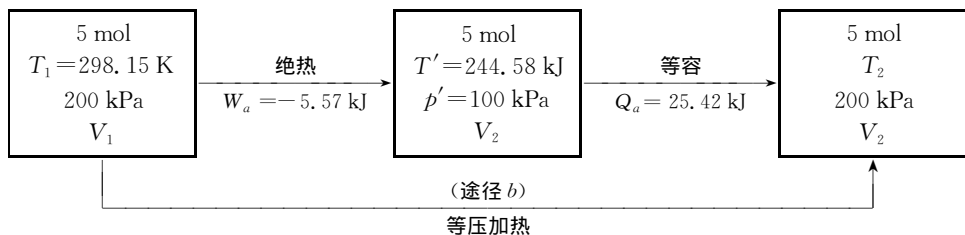
$$\begin{aligned} (3) W_3 &= -nRT \ln \frac{p_1}{p_2} = -10 \text{ mol} \times 8.3145 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 300 \text{ K} \times \ln \frac{1000 \text{ kPa}}{100 \text{ kPa}} \\ &= -57.43 \text{ kJ} \end{aligned}$$

【说明】 由以上计算结果可看出, 功的数值取决于具体过程。系统从同一始态出发, 过程进行的条件不同, 则功值不同。

【例 1.3】 始态为 25°C , 200 kPa 的 5 mol 某理想气体, 经 a, b 两不同途径到达相同的末态。途径 a 先经绝热膨胀到 -28.57°C , 100 kPa , 步骤的功 $W_a = -5.57\text{ kJ}$; 再等容加热到压力 200 kPa 的末态, 步骤的热 $Q_a = 25.42\text{ kJ}$ 。途径 b 为等压加热过程。求途径 b 的 W_b 及 Q_b 。

【解题思路】 本题中 Q_b 无法直接计算。当 Q, W 或 ΔU 不能直接进行计算时, 要用热力学第一定律 $\Delta U = Q + W$ 设法互求。题目给出从相同的始态出发, 经过两个不同途径到达相同的终态, 并提供了途径 a 的一些数据, 因此可利用状态函数的特性获得 $\Delta U_b = \Delta U_a$, 再结合直接求出的 W_b 数值计算 Q_b 。

【题解】 题给过程可表示为:



从相同的始态出发, 经由两种途径到达相同的末态, 应有

$$\Delta U_a = \Delta U_b$$

对途径 a , 由热力学第一定律

$$\Delta U_a = Q_a + W_a = (25.42 - 5.57)\text{ kJ} = 19.85\text{ kJ}$$

对途径 b , 有 $W_b = -p_{\text{ex}}(V_2 - V_1) = -p\left(\frac{nRT_2}{p_2} - \frac{nRT_1}{p_1}\right) = -nR(T_2 - T_1)$ (注: $p_1 = p_2 = p$)

$$Q_b = \Delta U_b - W_b = 19.85\text{ kJ} - W_b$$

由途径 a 之等容过程, 可得 $\frac{T_2}{p_2} = \frac{T'}{p'}$

$$T_2 = \frac{p_2}{p_1} \cdot T' = \frac{200\text{ kPa}}{100\text{ kPa}} \times 244.58\text{ K} = 489.16\text{ K}$$

代入前式得 $W_b = -5\text{ mol} \times 8.314\text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times (489.16\text{ K} - 298.15\text{ K})$
 $= -7940\text{ J}$

则 $Q_b = 19.85\text{ kJ} - (-7.94\text{ kJ}) = 27.79\text{ kJ}$

【例 1.4】 4 mol 理想气体从 27°C 等压加热到 327°C , 求此过程的 $Q, W, \Delta U, \Delta H$ (已知气体的 $C_{p,m} = 30.00\text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)。

【题解】 对等压过程, 有: $\Delta H = Q_p$ 及 $\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} nC_{p,m} dT$

则 $Q_p = \Delta H = nC_{p,m}\Delta T = 4\text{ mol} \times 30.00\text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (600\text{ K} - 300\text{ K})$
 $= 36.00\text{ kJ}$

$$\begin{aligned}\Delta U &= \int_{T_1}^{T_2} nC_{V,m}dT = n(C_{p,m} - R)\Delta T \\ &= 4 \text{ mol} \times (30.00 - 8.3145) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (600 \text{ K} - 300 \text{ K}) \\ &= 26.02 \text{ kJ}\end{aligned}$$

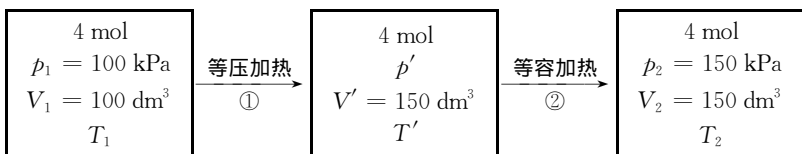
又

$$\Delta U = Q + W$$

$$W = \Delta U - Q_p = (26.02 - 36.00) \text{ kJ} = -9.98 \text{ kJ}$$

【例 1.5】 4 mol 某理想气体, $C_{p,m} = \frac{5}{2}R$ 。由始态 100 kPa, 100 dm³, 先等压加热使体积增大到 150 dm³, 再等容加热使压力增大到 150 kPa, 求过程的 W , Q , ΔU 和 ΔH 。

【题解】 题给过程示意如下:



$$\begin{aligned}W &= W_1 + W_2 = W_1 + 0 = -p_{\text{ex}}(V' - V_1) \\ &= -100 \text{ kPa} \times (150 - 100) \times 10^{-3} \text{ m}^3 \\ &= -5.00 \text{ kJ}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta U &= nC_{V,m}(T_2 - T_1) = nC_{V,m}\left(\frac{p_2V_2}{nR} - \frac{p_1V_1}{nR}\right) \\ &= (C_{p,m} - R) \times \frac{1}{R} \times (p_2V_2 - p_1V_1) \\ &= \left(\frac{5}{2}R - R\right) \times \frac{1}{R} \times (p_2V_2 - p_1V_1) \\ &= \left(\frac{5}{2} - 1\right) \times (150 \text{ kPa} \times 150 \text{ dm}^3 - 100 \text{ kPa} \times 100 \text{ dm}^3) \\ &= 18.75 \text{ kJ}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta H &= nC_{p,m}(T_2 - T_1) = \frac{5}{2}R \times \frac{1}{R} \times (p_2V_2 - p_1V_1) \\ &= \frac{5}{2} \times (150 \text{ kPa} \times 150 \text{ dm}^3 - 100 \text{ kPa} \times 100 \text{ dm}^3) \\ &= 31.25 \text{ kJ}\end{aligned}$$

$$Q = \Delta U - W = [18.75 - (-5.00)] \text{ kJ} = 23.75 \text{ kJ}$$

【说明】 此题与上一题有相似之处, 但变化过程更复杂。其共同点是: U 和 H 是状态函数, 而对理想气体, 两者均仅为温度的函数, 与过程是在等容还是等压条件下进行无关,