

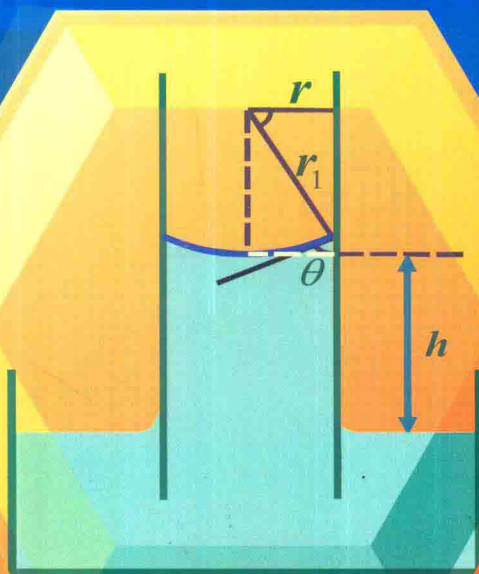
“十二五”普通高等教育本科国家级规划教材配套用书

物理化学

学习指导

黄永清 邵谦 主编

WULI HUAXUE
XUEXI ZHIDAO



化学工业出版社

“十二五”普通高等教育本科国家级规划教材配套用书

物理化学学习指导

黄永清 邵 谦 主编
靳 涛 杨 静 孙海清 参编



化学工业出版社

· 北京 ·

本书是与“十二五”普通高等教育本科国家级规划教材《物理化学简明教程》(邵谦主编)配套的参考书。与教材相对应,全书共9章,即热力学基本原理、多组分系统热力学、化学平衡、相平衡、电化学、统计热力学、界面现象、化学动力学和胶体化学。每章均由基本知识点归纳及总结、例题分析、思考题、概念题和习题解答五部分组成,旨在帮助读者掌握知识要点,学会分析问题和解决问题的方法与技巧,并且提高学习能力。此外,为避免学生对物理化学公式多、抽象的一贯印象,本书涉及的题目尽可能取材于实际或科研工作,以利于培养学生的独立工作能力,对学生理解物理化学理论知识在实际生产、科研中的应用有很大帮助。

本书可作为工院校化学、化工类及相关专业物理化学课程的参考书,也可作为研究生入学考试的复习资料。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学学习指导/黄永清,邵谦主编. —北京:化学工业出版社,2014.11

“十二五”普通高等教育本科国家级规划教材配套用书
ISBN 978-7-122-21880-3

I. ①物… II. ①黄…②邵… 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(2014)第219470号

责任编辑:宋林青 李 琰
责任校对:宋 玮

装帧设计:史利平

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:三河市延风印装厂

787mm×1092mm 1/16 印张13 字数329千字 2015年1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:25.00元

版权所有 违者必究

前言

《物理化学学习指导》是与“十二五”普通高等教育本科国家级规划教材《物理化学简明教程》(邵谦主编)配套的教学参考书,旨在帮助学生解决学习物理化学课程中经常遇到的困难。

本书以教材内容为依据,对教材的主要内容、基本公式进行了归纳和总结,并对教材所列出的思考题、概念题和习题进行了详细解答。此外,为了提高学生利用所学知识分析问题和解决问题的能力,本书在每一章中均选取了部分典型例题,并对其进行全面的分析和解答。本书除了有传统辅导书的解题过程外,主要有以下特点。

知识总结:运用定义、定律及公式来点明知识点。

例题分析:例题典型,详细阐述习题解题过程,阐明逻辑关系。

习题解答:概念清晰、解答全面、数据准确、附图齐全。

“知识总结”、“例题分析”、“习题解答”三者有机衔接,在学生熟练掌握主要知识点的情况下,在解题思路和解题技巧上进行精炼分析和引导,巩固所学,达到举一反三的效果。

“知识总结”是本书精华所在,是编者在多年的教学经验基础上,对物理化学基础知识进行的全面、简洁概括,能使学生在短时间内厘清概念、抓住重点。“例题分析”注重培养学生抓住题目核心知识,了解出题者意图,旨在培养学生科学的思维方法,即掌握解题的逆向思维技巧;在此基础上提供详细的解题过程,使学生熟悉解题过程。“习题解答”全面、详细,旨在解决学生在初学过程中的疑惑,培养学生的解题能力。

本书层次分明,内容精炼,适用面广,既可与山东科技大学邵谦主编的《物理化学简明教程》配套,也可作为物理化学学习参考书独立使用,可供工科院校应用化学、化工类及相关专业本科生学习物理化学课程时参考,也可供考研学生及教师使用。

由于编者水平有限且编写时间仓促,书中不妥、疏漏之处在所难免,恳请广大读者批评指正。

编者

2014年9月

目 录

◎ 第 1 章 热力学基本原理	1
基本知识点归纳及总结	1
一、重要概念及定义	1
二、热力学第一定律	2
三、不同过程中体积功的计算	2
四、不同过程中热的计算	2
五、热力学第一定律对理想气体的应用	3
六、节流膨胀	3
七、卡诺循环和卡诺定理	3
八、热力学第二定律	4
九、热力学判据	4
十、系统熵变的计算	4
十一、亥姆霍兹函数变 ΔA 的计算	5
十二、吉布斯函数变 ΔG 的计算	5
十三、热力学关系式	6
十四、一些基本过程的 ΔU , ΔH , W , Q , ΔS , ΔG , ΔA 的运算公式	6
例题分析	7
思考题	13
概念题	18
习题解答	20
◎ 第 2 章 多组分系统热力学	48
基本知识点归纳及总结	48
一、偏摩尔量	48
二、化学势	48
三、稀溶液中的两个经验定律	49
四、实际气体的状态方程	49
五、化学势的表达式	49
六、化学势的应用	50
例题分析	51

思考题	55
概念题	57
习题解答	59
◎ 第 3 章 化学平衡	65
基本知识点归纳及总结	65
一、化学反应的等温方程	65
二、化学反应的平衡常数	65
三、各种因素对化学平衡的影响	65
例题分析	66
思考题	70
概念题	71
习题解答	73
◎ 第 4 章 相平衡	84
基本知识点归纳及总结	84
一、相律	84
二、单组分系统相图	84
三、二组分系统相图	85
例题分析	88
思考题	91
概念题	94
习题解答	96
◎ 第 5 章 电化学	110
基本知识点归纳及总结	110
一、电解质溶液	110
二、可逆电池及其电动势	111
三、不可逆电极过程	111
例题分析	112
思考题	118
概念题	122
习题解答	124
◎ 第 6 章 统计热力学初步	136
基本知识点归纳及总结	136
一、各种运动形式的能级表达式	136
二、能级分布的微态数及系统的总微态数	136
三、波尔兹曼分布	137
四、粒子配分函数	137

五、热力学函数与配分函数的关系	138
例题分析	139
思考题	140
概念题	141
习题解答	143
◎ 第 7 章 界面现象	147
基本知识点归纳及总结	147
一、表面张力、表面功和表面吉布斯函数	147
二、液体对固体的润湿现象	147
三、弯曲液面的附加压力——拉普拉斯方程	147
四、弯曲表面上的蒸汽压——开尔文公式	147
五、固体吸附（固气表面）	148
六、溶液表面的吸附现象——吉布斯吸附等温式	148
例题分析	148
思考题	151
习题解答	154
◎ 第 8 章 化学动力学	162
基本知识点归纳及总结	162
一、反应速率	162
二、简单级数反应的速率公式	162
三、温度对反应速率的影响—阿伦尼乌斯方程	163
四、典型复合反应	163
五、复合反应速率的近似处理方法	163
六、基元反应速率理论	164
例题分析	165
思考题	169
概念题	171
习题解答	173
◎ 第 9 章 胶体化学	192
基本知识点归纳及总结	192
一、胶体系统定义及特点	192
二、胶体系统的性质	192
三、溶胶的稳定与聚沉	193
例题分析	193
思考题	195
习题解答	197
◎ 参考文献	201

第1章

热力学基本原理

基本知识点归纳及总结

一、重要概念及定义

1. 状态函数及其特征

状态函数具有以下几个重要特征：

- (1) 状态函数是系统状态的单值函数；
- (2) 如果系统变化的始、终态确定，则某状态函数 X 的改变量 ΔX 为定值，与系统变化的具体途径无关；
- (3) 状态函数的微小变化在数学上具有全微分形式。

凡是状态函数都具有上述特征。反之，某物理量只要满足其中一条，就说明它是状态函数。

2. 可逆过程

可逆过程是热力学中一种极为重要的过程。从宏观上来看，可逆过程强调“系统和环境都能恢复原状且未留下其他变化”；从微观角度看，它强调“过程进行时的推动力和阻力始终相差无限小”。

3. 功

功分为体积功和非体积功。

体积功定义式

$$\delta W = -p_{\text{ex}} dV \quad \text{或} \quad W = -\int p_{\text{ex}} dV$$

非体积功为除体积功以外的功，如电功、表面功、机械功等。

4. 热容

$$C \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\delta Q}{dT}$$

(1) 等压热容

$$C_p \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\delta Q_p}{dT}, \quad C_{p,m} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\delta Q_{p,m}}{dT}$$

(2) 等容热容

$$C_V \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\delta Q_V}{dT}, \quad C_{V,m} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\delta Q_{V,m}}{dT}$$

(3) 理想气体的热容

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

常温下单原子分子

$$C_{V,m} = \frac{3}{2}R$$

常温下双原子分子

$$C_{V,m} = \frac{5}{2}R$$

5. 焓

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

6. 亥姆霍兹函数

$$A \stackrel{\text{def}}{=} U - TS$$

7. 吉布斯函数

$$G \stackrel{\text{def}}{=} H - TS$$

二、热力学第一定律

解决系统在变化过程中其内能的变化与环境交换的热 (Q) 与传递的功 (W) 的关系问题。

$$\Delta U = Q + W \quad \text{或} \quad dU = \delta Q + \delta W$$

适用于封闭系统的一切过程。

三、不同过程中体积功的计算1. 等容过程 ($dV=0$)

$$W = 0$$

2. 等压过程 ($p = p_{\text{ex}} = \text{常数}$)

$$W = -p\Delta V$$

3. 自由膨胀 (向真空膨胀) ($p_{\text{ex}} = 0$)

$$W = 0$$

4. 理想气体等温可逆膨胀 (压缩) 过程

$$W = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{p_2}{p_1}$$

5. 理想气体绝热可逆膨胀 (压缩) 过程

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

四、不同过程中热的计算

1. 简单状态变化中热的计算

$$\delta Q = nC_m dT$$

适用于无相变化、化学变化且无非体积功的过程。

$$(1) \text{ 等容过程} \quad Q_V = \Delta U = n \int C_{V,m} dT$$

$$(2) \text{ 等压过程} \quad Q_p = \Delta H = n \int C_{p,m} dT$$

2. 化学变化及相变化中热的计算

$$(1) \text{ 等温、等压、非体积功为零的化学变化: } Q_p = \Delta_r H_m$$

298K, 标准状态下,

$$Q_p = \Delta_r H_m^\ominus(298\text{K}) = \sum_B \nu_B \Delta_f H_{m,B}^\ominus(298\text{K}) = - \sum_B \nu_B \Delta_c H_{m,B}^\ominus(298\text{K})$$

其他温度时, 利用基希霍夫公式

$$Q_p = \Delta_r H_m^\ominus(T_2) = \Delta_r H_m^\ominus(298\text{K}) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_{p,m}$$

其中
$$\Delta_r C_{p,m} = \sum_B \nu_B C_{p,m}(B)$$

(2) 等温、等容非体积功为零的化学变化

$$Q_V = \Delta U$$

$$Q_V = Q_p - \Delta n_g RT$$

(3) 可逆相变化 (在相平衡温度 T 压力 p 下的相变)

$$Q_p = \Delta_{\text{相变}} H = n \Delta_{\text{相变}} H_m$$

(4) 不可逆相变化

通常设计一条等压下包括可逆相变步骤在内的途径, 然后利用基希霍夫公式, 由已知温度下可逆相变的热, 求出实际温度下相变的热。

五、热力学第一定律对理想气体的应用

1. 理想气体的内能和焓

理想气体的内能和焓只是温度的函数。

2. 理想气体绝热可逆过程的过程方程

$$pV^\gamma = \text{常数}$$

$$TV^{\gamma-1} = \text{常数}$$

$$p^{1-\gamma} T^\gamma = \text{常数}$$

从同一个始态出发, 经绝热可逆和绝热不可逆两个过程, 不可能到达相同的终态。

六、节流膨胀

焦耳-汤姆逊实验
$$\mu_{J-T} = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H$$

节流膨胀的特点: 绝热、恒焓、降压、变温。

七、卡诺循环和卡诺定理

卡诺循环是理想气体在卡诺热机中进行等温可逆膨胀、绝热可逆膨胀、等温可逆压缩、绝热可逆压缩 4 个过程后回到始态的一个可逆循环过程。卡诺热机效率 η_R

$$\eta_R = \frac{T_h - T_c}{T_h}$$

其中, T_h 和 T_c 分别为高温热源和低温热源的温度。

卡诺定理: 若高温热源和低温热源温度确定, 则在其间工作的热机效率不会超过卡诺热机效率。

推论: 若高温热源和低温热源温度确定, 则在其间工作的任意可逆热机效率都等于卡诺热机效率。

由卡诺定理可以得到一个不等式, 这个不等式是热力学第二定律表达式的基础。

八、热力学第二定律

主要解决过程的方向和限度问题。其数学表达式为克劳修斯不等式：

$$dS \begin{cases} = \delta Q/T, \text{可逆过程} \\ > \delta Q/T, \text{不可逆过程} \end{cases}$$

对于隔离系统， $\delta Q=0$ ，隔离系统发生的过程若不可逆，则必是自发过程；若可逆，则必是平衡过程。上式可进一步写为：

$$\Delta S_{\text{iso}} = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{sur}} \begin{cases} = 0, \text{可逆, 平衡} \\ > 0, \text{不可逆, 自发} \end{cases}$$

其中环境熵变： $\Delta S_{\text{sur}} = \frac{Q_{\text{sur}}}{T_{\text{sur}}} = -\frac{Q_{\text{sys}}}{T_{\text{sur}}}$

熵增原理：在隔离系统中，一切自发的过程都是向熵增大的方向进行。

九、热力学判据

- (1) 熵判据 $\Delta S_{\text{iso}} \geq 0$
- (2) 亥姆霍兹函数变判据 $\Delta A_{T, V, W'=0} \leq 0$
- (3) 吉布斯函数变判据 $\Delta G_{T, p, W'=0} \leq 0$

十、系统熵变的计算

1. 简单状态变化中熵变的计算

(1) 等温过程

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q_r}{T} = \frac{Q_r}{T}$$

理想气体等温过程

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nR \ln \frac{p_1}{p_2}$$

(2) 等容变温过程（非体积功 W' 为零）

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_{V,m} dT}{T} \xrightarrow{C_{V,m} \text{ 常数}} \Delta S_{\text{sys}} = nC_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

(3) 等压变温过程（非体积功 W' 为零）

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_{p,m} dT}{T} \xrightarrow{C_{p,m} \text{ 常数}} \Delta S_{\text{sys}} = nC_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

(4) 理想气体的任意 p 、 V 、 T 变化

$$\Delta S = nC_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

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

$$\Delta S = nC_{p,m} \ln \frac{V_2}{V_1} + nC_{V,m} \ln \frac{p_2}{p_1}$$

2. 相变化中熵变的计算

(1) 可逆相变（在相平衡温度 T 压力 p 下的相变）

$$\Delta S_{\text{相变}} = \frac{n\Delta_{\text{相变}} H_m}{T}$$

(2) 不可逆相变

通常设计一条要包括可逆相变步骤在内的可逆途径，此可逆途径的热温熵才是该不可逆过程的熵变。

3. 化学变化中熵变的计算

(1) 298K 时

$$\Delta_r S_m^\ominus = \sum_B \nu_B S_m^\ominus(B) (298\text{K})$$

(2) 其他温度时

$$\Delta_r S_m^\ominus(T_2) = \Delta_r S_m^\ominus(298\text{K}) + \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_r C_{p,m}}{T} dT$$

十一、亥姆霍兹函数变 ΔA 的计算

1. 简单状态变化中 ΔA 的计算

(1) 等温、非体积功为零的任意过程

$$\Delta A = \Delta U - T\Delta S$$

(2) 等温、非体积功为零的可逆过程

由热力学基本状态方程得 $dA = -pdV$

由始态 1 到终态 2 积分得 $\Delta A = \int_1^2 dA = - \int_{V_1}^{V_2} pdV$

理想气体等温可逆过程

$$\Delta A = \int_1^2 dA = - \int_{V_1}^{V_2} pdV = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

2. 可逆相变化中 ΔA 的计算

由于可逆相变是在等温等压下进行的，所以

$$\Delta A = p(V_1 - V_2)$$

3. 化学变化中 ΔA 的计算

(1) 等温、等容且不做非体积功的化学反应

$$\Delta_r A_m = \Delta_r U_m - T\Delta_r S_m$$

(2) 其他温度下则利用吉布斯-亥姆霍兹方程

$$\left[\frac{\partial(\Delta_r A_m/T)}{\partial T} \right]_V = -\frac{\Delta U}{T^2}$$

十二、吉布斯函数变 ΔG 的计算

1. 简单状态变化中 ΔG 的计算

(1) 等温、非体积功为零的过程

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

(2) 等温、非体积功为零的可逆过程

由热力学基本状态方程得 $dG = Vdp$

由始态 1 到终态 2 积分得 $\Delta G = \int_1^2 dG = \int_{p_1}^{p_2} Vdp$

对理想气体的等温可逆过程

$$\Delta G = \int_1^2 dG = \int_{p_1}^{p_2} Vdp = \int_{p_1}^{p_2} \frac{nRT}{p} dp = nRT \ln \frac{p_2}{p_1}$$

2. 可逆相变化中 ΔG 的计算

由于可逆相变是在等温等压下进行的, 即 $dp=0$, 所以

$$\Delta G=0$$

3. 化学变化中 ΔG 的计算

(1) 等温、等压且无非体积功的化学反应

$$\Delta_r G_m = \Delta_r H_m - T \Delta_r S_m$$

(2) 298K 时

$$\Delta_r G_m^\ominus(298\text{K}) = \sum \nu_B \Delta_f G_{m,B}^\ominus(298\text{K})$$

(3) 其它温度下则利用吉布斯 亥姆霍兹方程

$$\left[\frac{\partial(\Delta_r G_m / T)}{\partial T} \right]_p = -\frac{\Delta_r H}{T^2}$$

十三、热力学关系式

1. 热力学基本方程

$$\begin{aligned} dU &= TdS - pdV & dH &= TdS + Vdp \\ dA &= -SdT - pdV & dG &= -SdT + Vdp \end{aligned}$$

2. 微分导出式

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V &= T; \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = -p; \quad \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p = T; \quad \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S = V \\ \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_V &= -S; \quad \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_T = -p; \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S; \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V \end{aligned}$$

3. 麦克斯韦 (Maxwell) 关系式

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

在学习和应用这些关系式做题的过程中, 千万不要沉迷于数学推导变换的迷宫中, 应该明白进行各种推导变换最终目的是将未知的或不可测的量与已知的或可测的量联系起来, 建立关系式。

十四、一些基本过程的 $\Delta U, \Delta H, W, Q, \Delta S, \Delta G, \Delta A$ 的运算公式

一些基本过程的 $\Delta U, \Delta H, W, Q, \Delta S, \Delta G, \Delta A$ 的运算公式列于表 1-1。

表 1-1 一些基本过程的 $\Delta U, \Delta H, W, Q, \Delta S, \Delta G, \Delta A$ 的运算公式

基本过程	W	Q	ΔU	ΔH
理想气体, 自由膨胀过程	0	0	0	0
理想气体, 等温可逆过程	$nRT \ln(V_1/V_2)$	$-nRT \ln(V_1/V_2)$	0	0
理想气体, 等压过程	$-p\Delta V$	$\int nC_{p,m} dT$	$\int nC_{V,m} dT$	$\int nC_{p,m} dT$
任意物质, 等压过程	$-p\Delta V$	$\int nC_{p,m} dT$	$Q_p - p\Delta V$	Q_p
理想气体, 等容过程	0	$\int nC_{V,m} dT$	$\int nC_{V,m} dT$	$\int nC_{p,m} dT$
任意物质, 等容过程	0	$\int nC_{V,m} dT$	Q_V	$Q_V + V\Delta p$
理想气体, 绝热可逆过程	$nC_{V,m}(T_1 - T_2)$	0	$\int nC_{V,m} dT$	$\int nC_{p,m} dT$
理想气体, 任意 pVT 变化过程	$-\sum p_{ex} dV$	$\sum nC_{in} dT$	$\int nC_{V,m} dT$	$\int nC_{p,m} dT$
等温、等压可逆相变	$-p_{ex}\Delta V$	$d(\Delta H) = \Delta nC_{p,m} dT$	$Q_p + W$	$d(\Delta H) = \Delta nC_{p,m} dT$
等温、等压化学反应	$\Delta_r U - Q_p$	$d(\Delta_r H) = \Delta nC_{p,m} dT$	$\Delta_r H - \Delta n_g RT$	$d(\Delta_r H) = \Delta nC_{p,m} dT$

续表

基本过程	ΔS	ΔG	ΔA
理想气体,自由膨胀过程	$nR\ln(V_2/V_1)$	$nRT\ln(V_1/V_2)$	$nRT\ln(V_1/V_2)$
理想气体,等温可逆过程	$nR\ln(V_2/V_1)$	$nRT\ln(p_2/p_1)$	$nRT\ln(V_1/V_2)$
理想气体,等压过程	$nC_{p,m}\ln(T_2/T_1)$	$\int S(T)dT$	$\Delta U - \Delta(TS)$
任意物质,等压过程	$\int (nC_{p,m}/T)dT$	$\Delta H - \Delta(TS)$	$\Delta U - \Delta(TS)$
理想气体,等容过程	$nC_{V,m}\ln(T_2/T_1)$	$\Delta H - \Delta(TS)$	$-\int S(T)dT$
任意物质,等容过程	$\int (nC_{V,m}/T)dT$	$\Delta H - \Delta(TS)$	$\Delta U - \Delta(TS)$
理想气体,绝热可逆过程	0	$\Delta H - S\Delta T$	$\Delta U - S\Delta T$
理想气体,任意 pVT 变化过程	$\begin{cases} nR\ln(V_2/V_1) + nC_{V,m}\ln(T_2/T_1) \\ nR\ln(p_1/p_2) + nC_{p,m}\ln(T_2/T_1) \\ nC_{V,m}\ln(p_2/p_1) + nC_{p,m}\ln(V_2/V_1) \end{cases}$	$\Delta H - \Delta(TS)$	$\Delta U - \Delta(TS)$
等温、等压可逆相变	$\Delta_{\text{相变}} H/T$	0	W_r
等温、等压化学反应	$d(\Delta_r S) = \Delta_r(nC_{p,m}/T)dT$	$\Delta_r H - T\Delta_r S$	$\Delta_r U - T\Delta_r S$

例题分析

例题 1.1 某双原子分子理想气体从 1.5dm^3 、 300kPa 、 300K 的初态过程经绝热可逆膨胀到 3dm^3 。计算：(1) 终态的温度与压力；(2) 该过程的 Q 、 W 、 ΔU 和 ΔH 。

解：(1) 过程如下

$$\left\{ \begin{array}{l} T_1 = 300\text{K} \\ p_1 = 300\text{kPa} \\ V_1 = 1.5\text{dm}^3 \end{array} \right. \xrightarrow{\text{绝热可逆}} \left\{ \begin{array}{l} T_2 = ? \\ p_2 = ? \\ V_2 = 3\text{dm}^3 \end{array} \right.$$

$$n = \frac{p_1 V_1}{RT_1} = \frac{300 \times 10^3 \times 1.5 \times 10^{-3}}{8.314 \times 300} \text{mol} = 0.180 \text{mol}$$

因是双原子分子理想气体，所以有

$$C_{V,m} = \frac{5}{2}R; C_{p,m} = \frac{7}{2}R; \gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{V,m}} = 1.4$$

由过程方程式 $TV^{\gamma-1} = \text{常数}$ ，得

$$T_2 = T_1 \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} = \left[300 \times \left(\frac{1.5}{3} \right)^{1.4-1} \right] \text{K} = 227.4 \text{K}$$

$$p_2 = \frac{p_1 V_1}{T_1} \times \frac{T_2}{V_2} = \left(\frac{300 \times 10^3 \times 1.5 \times 10^{-3} \times 227.4}{300 \times 3 \times 10^{-3}} \right) \text{Pa} = 113.7 \text{kPa}$$

(2) 因过程绝热，所以 $Q=0$

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

$$= \left[0.180 \times \frac{5}{2} \times 8.314 \times (227.4 - 300) \right] \text{J} = -271.6 \text{J}$$

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

$$= \left[0.180 \times \frac{7}{2} \times 8.314 \times (227.4 - 300) \right] \text{J} = -380.3 \text{J}$$

例题 1.2 在 25°C 和 100kPa 下，将 15g 的萘置于氧弹量热计中，充以足够的氧气，完

全燃烧后, 放热 602.6 kJ, 求萘在 25°C 时的标准摩尔燃烧焓 $\Delta_c H_m^\ominus$ 。

解: 萘的燃烧反应为:



萘的摩尔质量 $M = 128.17 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

物质的量 $n = \frac{15}{128.17} \text{ mol} = 0.117 \text{ mol}$

因为氧弹量热计中的反应为等容反应, 故等容燃烧焓按如下方法计算

$$\Delta_c U_m^\ominus = \frac{Q_V}{n} = \frac{-602.6 \text{ kJ}}{0.117} = -5150 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \Delta_c H_m^\ominus &= \Delta_c U_m^\ominus + \Delta n_g RT \\ &= [-5150 + (-2) \times 8.314 \times 298.2 \times 10^{-3}] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -5155 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

例题 1.3 有 10 mol CO_2 (视为理想气体) 由 25°C、1013.25 kPa 膨胀到 25°C、101.325 kPa。计算下列过程中系统的 ΔS , 环境的 ΔS_{sur} , 以及隔离系统的 ΔS_{iso} 熵变。假定过程是: (1) 可逆膨胀; (2) 自由膨胀; (3) 对抗外压 101.325 kPa 膨胀。

解: 因题给三过程的初终态相同, 即 10 mol $\text{CO}_2(\text{g})$

$$\left\{ \begin{array}{l} T_1 = 298.2 \text{ K} \\ p_1 = 1013.25 \text{ kPa} \\ V_1 = ? \end{array} \right. \longrightarrow \left\{ \begin{array}{l} T_2 = 298.2 \text{ K} \\ p_2 = 101.325 \text{ kPa} \\ V_2 = ? \end{array} \right.$$

因熵是状态函数, 所以三过程中系统的 ΔS 应相同, 现由过程(1) 求出系统的 ΔS 。可逆膨胀为等温过程, 故有

$$\Delta S = nR \ln \frac{p_1}{p_2} = \left(10 \times 8.314 \times \ln \frac{1013.25}{101.325} \right) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = 191.4 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

下面分别计算各过程的 ΔS_{sur} 与 ΔS_{iso} 。

(1) 是理想气体的等温可逆过程, 故有

$$\Delta U = 0, Q_R = -W_R = nRT \ln \frac{p_1}{p_2}$$

所以
$$\Delta S_{\text{环}} = \frac{-Q_R}{T} = nR \ln \frac{p_2}{p_1} = -191.4 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{iso}} = \Delta S + \Delta S_{\text{sur}} = 0$$

(2) 因为理想气体等温自由膨胀, 故有

$$W = 0, \Delta U = 0, Q = 0, \Delta S_{\text{sur}} = 0$$

$$\Delta S_{\text{iso}} = \Delta S + \Delta S_{\text{sur}} = 191.4 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

(3) 因为理想气体等温等外压过程, 即 $T_1 = T_2 = T_{\text{ex}} = \text{常数}$, $p_2 = p_{\text{ex}} = \text{常数}$, 故有:

$$\Delta U = 0, -W = Q$$

$$W = -p_{\text{ex}} \left(\frac{nRT_2}{p_2} - \frac{nRT_1}{p_1} \right)$$

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{sur}} &= -\frac{Q}{T} = -nR \left(\frac{p_{\text{ex}}}{p_2} - \frac{p_{\text{ex}}}{p_1} \right) \\ &= \left[-10 \times 8.314 \times \left(\frac{101.325}{101.325} - \frac{101.325}{1013.25} \right) \right] \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= -74.8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

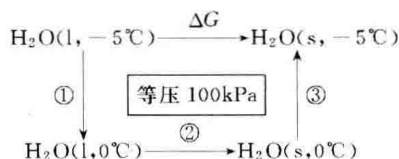
$$\Delta S_{\text{iso}} = \Delta S + \Delta S_{\text{sur}} = 116.6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

从计算结果可看出：过程(1)为可逆的，过程(2)与(3)为不可逆的，且过程(2)的不可逆性比过程(3)的大。

例题 1.4 有 5mol 过冷的水在 -5°C 、100kPa 结成冰，请在下列两种不同的条件下分别计算此过程的 ΔG 。(1) 已知在 0°C 、100kPa 下的冰的熔化焓 $\Delta_{\text{fus}} H_{\text{m}} = 6009 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，又知水与冰的平均等压热容分别为 $\bar{C}_{p,m}(l) = 75.3$ 和 $\bar{C}_{p,m}(s) = 36.0 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。(2) 已知 -5°C 时水与冰的饱和蒸气压分别为 $p^*(l) = 421 \text{ Pa}$ ， $p^*(s) = 401 \text{ Pa}$ 。两条件下均假设体积 $V(l) = V(s)$ 。

解：这是一等温等压的不可逆相变过程。计算 ΔG 时，必须设计一条始终态与此相同的可逆途径。根据(1)与(2)的不同条件，需设计不同的可逆途径。

(1) 对 5mol 水，假设一条等压变温的四步循环如下



由

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$$

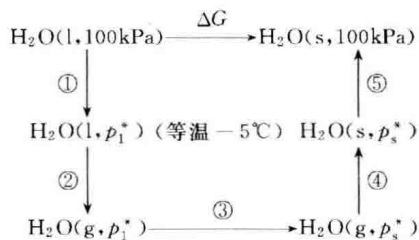
$$\begin{aligned}
 &= n\bar{C}_{p,m}(l)\Delta T + n(-\Delta_{\text{fus}} H_{\text{m}}) + n\bar{C}_{p,m}(s)(-\Delta T) \\
 &= [5 \times 75.3 \times 5 + 5 \times (-6009) + 5 \times 36.0 \times (-5)] \text{ J} \\
 &= -29062.5 \text{ J}
 \end{aligned}$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3$$

$$\begin{aligned}
 &= n\bar{C}_{p,m}(l) \ln \frac{T_2}{T_1} + \frac{n(-\Delta_{\text{fus}} H_{\text{m}})}{T_2} + n\bar{C}_{p,m}(s) \ln \frac{T_1}{T_2} \\
 &= -106.4 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}
 \end{aligned}$$

$$\text{得 } \Delta G = \Delta H - T\Delta S = [-29062.5 - 268.2 \times (-106.4)] \text{ J} = -526.0 \text{ J}$$

(2) 在此条件下对 5mol 水假设一等温变压的六步循环如下



因 G 是状态函数，故

$$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3 + \Delta G_4 + \Delta G_5$$

因过程②与④均为等温等压可逆相变，且 $W' = 0$ 故由吉布斯函数判据可知， $\Delta G_2 = 0$ ， $\Delta G_4 = 0$ 。

过程①与⑤可用式 $\Delta G = \int_{p_1}^{p_2} V dp$ 计算，即

$$\Delta G_1 = \int_{100}^{p_1^*} V(l) dp < 0 \quad \Delta G_5 = \int_{p_s^*}^{100} V(s) dp > 0$$

因 $V(l)$ 与 $V(s)$ 数值不大，且有 $V(l) = V(s)$ ，另外 p_1^* 与 p_s^* 相差很小，故 ΔG_1 与

ΔG_5 的绝对值都不大, 而且二者近似相等。由此可得: $\Delta G_1 + \Delta G_5 \approx 0$ 。

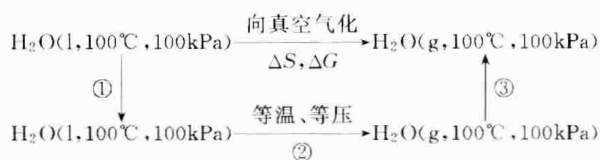
对过程③, 当将水蒸气视为理想气体时, 此过程为理想气体的等温可逆膨胀过程, 可用下式计算 ΔG , 即

$$\Delta G_3 = nR T \ln \frac{p_s^*}{p_1^*} = \left(5 \times 8.314 \times 268.2 \times \ln \frac{401}{421} \right) \text{J} = -542.6 \text{J}$$

得 $\Delta G = \Delta G_3 = -542.6 \text{J}$

例题 1.5 1mol 水在 100°C , 100kPa 时向真空蒸发成同温同压下的水蒸气。(1) 求此过程的 ΔS 与 $\Delta S_{\text{环}}$, 并判断过程的可逆性; (2) 求此过程的 ΔG 与 ΔA , 并判断过程的可逆性。已知在此 100°C , 100kPa 下水的气化焓 $Q_{\text{气化}} = 40.64 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

解: (1) 水向真空蒸发为不可逆相变过程, 为计算 ΔS 需设计一初终态与此相同的可逆途径如下:



由以上过程可知, 第①、③两步系统状态无任何改变。而第②步为等温等压可逆相变, 且 $W' = 0$ 。故

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = 0 + \frac{Q_{\text{气化}}}{T} + 0 = \frac{40.64 \times 10^3}{373.2} \text{J} \cdot \text{K}^{-1} = 108.9 \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

在计算 $\Delta S_{\text{环}}$ 时, 要用到系统与环境在过程中实际交换的热量 $Q_{\text{实际}}$ 。由于此过程是向真空膨胀, 系统在此过程中实际上没有做功, $W_{\text{实际}} = 0$ 。故由第一定律可得:

$$Q_{\text{实际}} = \Delta U - W_{\text{实际}} = \Delta U$$

$$\text{又} \quad Q_{\text{气化}} = \Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = Q_{\text{实际}} + \Delta(pV)$$

$$\text{则} \quad Q_{\text{实际}} = Q_{\text{气化}} - \Delta(pV) \approx Q_{\text{气化}} - pV(g) = Q_{\text{气化}} - nRT$$

$$\text{所以} \quad \Delta S_{\text{环}} = \frac{-Q_{\text{实际}}}{T} = \frac{-Q_{\text{气化}}}{T} + nR$$

由计算可知此为不可逆过程。

(2) 由所设计的可逆过程知:

$$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3 = 0 + 0 + 0 = 0$$

虽然算的 $\Delta G = 0$, 但因原过程不等压, 故不能由此作为判别过程的依据。

因原过程是等温的, 所以

$$\Delta A = \Delta U - T\Delta S = Q_{\text{实际}} - Q_{\text{气化}} = -nRT = -3.103 \text{kJ}$$

即 $-\Delta A > -W_{\text{实际}}$

由此可知此过程为不可逆过程。

例题 1.6 计算向绝热容器内 1mol, -20°C 的冰块上加入 1mol, 80°C 水后的 ΔS 。已知, 0°C 时冰的熔化焓 $\Delta_{\text{fus}} H_m = 6009 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。水与冰的平均热容分别为: $\bar{C}_{p,m}(l) = 75.3 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $\bar{C}_{p,m}(s) = 36.0 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

解: 要计算 ΔS , 必须知道系统终态时的状况, 如冰是否融化完, 以及最终温度。现用能量衡算来确定终态状况。

若 1mol, -20°C 的冰全部融化, 需吸热

$$\Delta H_1 = \bar{C}_{p,m}(s) \times 20 + \Delta_{\text{fus}} H_m = 6729 \text{J}$$