



高等学校理工类课程学习辅导丛书

基础物理化学解题指导

配套大连理工大学《基础物理化学》

大连理工大学 王新葵 王旭珍 王新平 编



高等教育出版社
HIGHER EDUCATION PRESS



高等学校理工类课程学习辅导丛书

基础物理化学解题指导

JICHU WULI HUAXUE JIETI ZHIDAO

配套大连理工大学《基础物理化学》

大连理工大学 王新葵 王旭珍 王新平 编



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

内容提要

本书是与《基础物理化学》(王新平,王旭珍,王新葵编著,高等教育出版社)相配套的教学参考书,各章内容与主教材相对应。内容包括化学热力学基础、多组分系统热力学、化学平衡、相平衡、界面化学、化学动力学、光化学反应、电化学和统计热力学初步。除第七章光化学反应为重要自学内容外,每章由核心内容、综合练习、习题解析三部分组成,书后附有期末模拟试卷和大连理工大学近年硕士研究生入学试题,同时提供了所有习题的参考答案,并加以必要的分析。

本书也可作为其他版本物理化学教材的学习指导书和考研人员的复习参考书。

图书在版编目(CIP)数据

基础物理化学解题指导/王新葵,王旭珍,王新平

编. --北京:高等教育出版社,2013.6

ISBN 978-7-04-037376-9

I. ①基… II. ①王… ②王… ③王… III. ①物理化学-高等学校-题解 IV. ①O64-44

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 096303 号

策划编辑 付春江
插图绘制 郝林

责任编辑 顾姚星
责任校对 孟玲

封面设计 于文燕
责任印制 朱学忠

版式设计 马敬茹

出版发行 高等教育出版社
社址 北京市西城区德外大街4号
邮政编码 100120
印刷 高教社(天津)印务有限公司
开本 787mm × 1092mm 1/16
印张 11
字数 260千字
购书热线 010-58581118

咨询电话 400-810-0598
网 址 <http://www.hep.edu.cn>
<http://www.hep.com.cn>
网上订购 <http://www.landaco.com>
<http://www.landaco.com.cn>
版 次 2013年6月第1版
印 次 2013年6月第1次印刷
定 价 16.70元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换
版权所有 侵权必究
物料号 37376-00

序

物理化学是高等院校化学化工类专业及与之相关专业,如化学工程、生物化工、环境工程、药物工程、精细化工等本科生的重要基础课之一。演算习题是物理化学学习的重要环节之一,但许多同学“不识物化真面目,只因身在题海中”。因此,需要编者精炼题目,通过一两道典型题目解题思路的梳理、分析、解答,从而掌握一类题目的解题思路和方法。学生可不必泡在题海中,却能掌握到物理化学的基本概念、基本原理和基础知识,培养学生分析和解决科研、生产中实际问题的能力。

本书的内容包括:

- 核心内容——这部分内容有助于读者理清每一章的主要内容、各知识点之间的相互关系,乃至整个物理化学各章之间的关联。
- 综合练习——通过综合题目的练习,学生可以将物理化学的基本概念、基本知识点融会贯通,针对典型例题给出启发性的解题分析和思路,使读者举一反三。
- 习题解析——根据知识点的分布,紧扣物理化学的基本知识点,由易到难选择经典例题,对每道题目进行解析。
- 物化基础知识自我检查——通过一整套试题的模拟,检查自己对物理化学知识的掌握情况,并给出习题答案和解答,有利于读者自我检查。

在编写题解时,作者吸取了国内同类教材中的精华及各类考试中的精彩试题,在此表示衷心的感谢!北京大学高盘良老师给予了极大的支持,提供了部分典型题目,编者表示深深的谢意!感谢大连理工大学物理化学教研室的靳长德老师、傅玉普老师在编书过程中给予的无私帮助。

本书是与《基础物理化学》(王新平,王旭珍,王新葵编著,高等教育出版社)相配套的教学参考书;也可作为其他版本教材的学习指导书和考研人员的复习参考书。章序与主教材一致,“*”标记为适合学生自学的重要内容。

参加本书编写工作的有:王新葵(第2—7章以及第9章的综合练习、习题解析及物理化学知识自我检查),王旭珍(第1章综合练习、习题解析,第8章的核心内容、综合练习、习题解析),王新平(第1—7章、第9章的核心内容)。

欢迎广大读者批评指正!

编者 于大连理工大学
2012年9月

目 录

第一章 化学热力学基础	1
核心内容	1
综合练习	6
习题解析	15
第二章 多组分系统热力学	34
核心内容	34
综合练习	36
习题解析	39
第三章 化学平衡	46
核心内容	46
综合练习	48
习题解析	52
第四章 相平衡	59
核心内容	59
综合练习	62
习题解析	65
第五章 界面化学	74
核心内容	74
综合练习	77
习题解析	81
第六章 化学动力学	86
核心内容	86
综合练习	91
习题解析	97
第七章 光化学反应*	111
核心内容	111
习题解析	111
第八章 电化学	114
核心内容	114
综合练习	120
习题解析	126
第九章 统计热力学初步	136
核心内容	136
综合练习	139

II 目录

习题解析	140
物化知识自我检查	143
试题(一)	143
试题(二)	147
大连理工大学二零零四年硕士生入学考试《物理化学及实验》试题	158
大连理工大学二零零五年硕士生入学考试《物理化学及实验》试题	166
参考书目	169

第一章 化学热力学基础

● 核心内容

封闭系统

系统与环境之间通过界面只有能量传递,而无物质传递的系统。

隔离系统

系统与环境之间既无物质传递也无能量传递的系统。

液体的沸点

对液体进行加热时,随温度升高,液体的饱和蒸气压增大。当液体的饱和蒸气压达到外界压力时,液体就沸腾了(即在液面和液体内部同时气化),此时的温度称为液体的沸点。

基本规律

在始、终态一定,且其他条件相同时(如定温或绝热),系统经历准静态过程膨胀时对环境做的体积功($-W_v$)最大;而经历准静态过程压缩时需环境做的体积功(W_v)最小。

可逆过程的特点

在热力学中可视为可逆过程的过程都是无摩擦力(以及无黏滞性、电阻、磁滞性等广义摩擦力)的准静态过程。它们具有下列特点:

- ① 在整个过程中的系统态都无限接近平衡态。
- ② 在整个过程中,过程的进展无限缓慢;环境的温度、压力与系统的温度、压力相差甚微,可以看作相等,即

$$T = T_{su}, p = p_{su}$$

体积功

$W_v = - \int_{v_1}^{v_2} p_{su} dV$ (其中 p_{su} 为环境的压力),体积功的大小可用 $p-V$ 图表示。

理想气体定温可逆膨胀或定温可逆压缩过程的体积功

$$W_v = - \int_{v_1}^{v_2} \frac{nRT}{V} dV = - nRT \int_{v_1}^{v_2} \frac{1}{V} dV = - nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

热力学第一定律

$\Delta U = U_2 - U_1 = Q + W$ (封闭系统), 或 $dU = \delta Q + \delta W$ (封闭系统)

对于非体积功为 0 的定容过程, 封闭系统从环境吸收的热量, 全部用于系统热力学能的增加, 即

$$Q_v = \Delta U (\text{定容}, W' = 0) \quad (1-1)$$

对于非体积功为 0 的定压过程, 封闭系统从环境所吸收的热量, 全部用于系统焓的增加, 即

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H (\text{定压}, W' = 0) \quad (1-2)$$

热容

$$C_{V,m}(T) = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial U_m}{\partial T} \right)_V, C_{p,m}(T) = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial H_m}{\partial T} \right)_p$$

对于理想气体而言,因为其分子间没有作用力(理想气体的第一个基本假定),所以其热力学能中没有来自分子间势能的贡献。因此,无论理想气体的体积(或压力)如何改变,只要温度不变,其热力学能就不改变。

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

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

其中 R 为摩尔气体常量, $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。在常温附近,对于单原子分子 $C_{p,m} \approx \frac{5R}{2}$,

$C_{V,m} \approx \frac{3R}{2}$; 双原子分子(如 N_2 、 O_2 等)可取 $C_{p,m} \approx \frac{7R}{2}$, $C_{V,m} \approx \frac{5R}{2}$ 。

在定容、无非体积功、不发生化学变化及相变化,仅改变温度时,有

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} n C_{V,m}(T) dT$$

在定压、无非体积功、不发生化学变化及相变化,仅改变温度时,有

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} n C_{p,m}(T) dT$$

对于理想气体,因为其热力学能和焓仅是温度的函数,所以无论其发生任何 p 、 V 、 T 变化过程,上两式都是适用的。

理想气体的绝热可逆过程方程式

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}$$

$$p_1 V_1^{\gamma} = p_2 V_2^{\gamma}$$

$$T_1 p_1^{(1-\gamma)/\gamma} = T_2 p_2^{(1-\gamma)/\gamma}$$

对于理想气体,经绝热可逆过程的变化总是符合以上三式。它们之间可通过理想气体状态方程相互转换。

相变焓

物质聚集态发生的变化称为相变。相变包括气化、冷凝、融化、凝固、升华、凝华以及晶型转化。在相变过程中系统吸收或放出的热称为相变热。

$$Q_p = \Delta_{\alpha}^{\beta} H, \text{ 由 } \Delta H_m(\text{循环}) = 0, \text{ 可得 } \Delta_{\alpha}^{\beta} H_m = -\Delta_{\beta}^{\alpha} H_m$$

当物质 B 在正常沸点(T_1)以外沸点温度(T_2)下蒸发时,可直接利用下述公式求蒸发焓:

$$\Delta_{\text{vap}} H_m(T_2) = \Delta_{\text{vap}} H_m(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_{p,m}(B) dT$$

其中 $\Delta C_{p,m}$ 为物质 B 的终态相与始态相的定压摩尔热容之差,该公式可通过设计可逆过程推出。

节流效应

对于实际气体,其热力学能和焓不仅是温度的函数,还是体积 V (或压力 p) 的函数,这由焦耳-汤姆逊效应(节流效应)得到了证明。

不同气体,焦-汤系数 $\mu_{J-T} = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H$ (也称节流膨胀系数)不同。冰箱、空调即根据节流效应原理制得。

化学反应的标准摩尔焓[变]

定义为 $\Delta_r H_m^\ominus = \sum \nu_B H_m^\ominus(B)$ 。该式没有计算意义,因为任意物质 B 在任一形态下的 $H_m^\ominus(B)$ 均为未知。需要注意的是, $\Delta_r H_m^\ominus$ 对应所有反应参与物均为该温度的标准态时所引起的系统的焓变。它可由标准摩尔生成焓或标准摩尔燃烧焓计算,如下式。

$$\Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K}) = \sum_B \nu_B \Delta_f H_m^\ominus(B, 298.15 \text{ K}) \quad (1-3)$$

$$\Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K}) = - \sum_B \nu_B \Delta_c H_m^\ominus(B, 298.15 \text{ K}) \quad (1-4)$$

$$\Delta_r H_m^\ominus(T) = \Delta_r H_m^\ominus(T_1) + \int_{T_1}^T \sum_B \nu_B C_{p,m}^\ominus(B) dT \text{ (基希霍夫公式)} \quad (1-5)$$

热力学第二定律

$dS \geq \frac{\delta Q}{T_{su}}$ (即克劳修斯不等式,不可逆为 $>$,可逆为 $=$)

来自卡诺定理 $\eta = \frac{-W}{Q_1} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} \leq \eta_r$

$$\eta_r = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

熵增原理

$\Delta S_{\text{绝热}}(A \rightarrow B) \geq 0$ (不可逆为 $>$,可逆为 $=$), $\Delta S_{\text{隔}} \geq 0$ (不可逆为 $>$,可逆为 $=$)

只能判断系统或原系统发生的过程是否可逆,而不能判断系统或原系统发生的过程是否自发。

熵变计算

系统的定容、变温过程, $\Delta S = \int \frac{\delta Q_V}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{n C_{V,m} dT}{T}$ (视为可逆过程),

系统的定压、变温过程, $\Delta S = \int \frac{\delta Q_p}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{n C_{p,m} dT}{T}$ (视为可逆过程),

对于理想气体的 p 、 V 、 T 变化过程,只要始、终态一定,其熵变为

$$\Delta S = n \left(C_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1} \right) \quad (1-6)$$

$$\Delta S = n \left(C_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{p_1}{p_2} \right)$$

$$\Delta S = n \left(C_{V,m} \ln \frac{p_2}{p_1} + C_{p,m} \ln \frac{V_2}{V_1} \right)$$

理想气体的定温、定压混合(相当于每一气体组分的体积增大),由式(1-6),有

$$\Delta_{\text{mix}} S = -R(n_1 \ln y_1 + n_1 \ln y_2)$$

可逆相变 $\Delta S = \frac{Q_r}{T} = \frac{Q_p}{T} = \frac{n \Delta_{\alpha}^{\beta} H_m}{T}$

由于 $\Delta_{\text{fus}} H_m > 0$, $\Delta_{\text{vap}} H_m > 0$, 同一物质在一定 T 、 p 下,气、液、固三态的熵的相对大小为 $S_m(s) < S_m(l) < S_m(g)$ 。

不可逆相变(非平衡相变过程),需设计对应于始、终两态的可逆途径进行计算。

热力学第三定律

纯物质的完美晶体在 0 K 时的熵值为零,即

$$S_m^*(\text{完美晶体}, 0 \text{ K}) = 0 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \text{ (上标“*”表示纯物质)}$$

化学反应的熵变

$$\begin{aligned} \Delta_r S_m^\ominus(298.15 \text{ K}) &= \sum_B \nu_B S_m^\ominus(B, 298.15 \text{ K}) \\ \Delta_r S_m^\ominus(T) &= \Delta_r S_m^\ominus(298.15 \text{ K}) + \int_{298.15 \text{ K}}^T \frac{\sum_B \nu_B C_{p,m}^\ominus(B)}{T} dT \end{aligned} \quad (1-7)$$

亥姆霍兹函数判据

(1) 在定温、定容且 $W' = 0$ 的条件下

$$\Delta A_{T,V} \leq 0 \quad (\text{自发为} < 0, \text{平衡为} = 0)$$

$\Delta A_{T,V} < 0$ 的过程自发地进行; $\Delta A_{T,V} = 0$ 的过程, 实际处于平衡状态; 一个 $\Delta A_{T,V} > 0$ 的过程, 其逆向过程一定为 $\Delta A_{T,V} < 0$, 即其逆向过程自发地进行。

(2) 判断利用自发过程, 在定温、定容条件下环境可获取的最大非体积功

$$-\Delta A_{T,V} \geq -W' \quad (\text{不可逆为} > W', \text{可逆为} = W')$$

对于一个定容条件下的自发过程(其 $\Delta A_{T,V} < 0$), 只要满足上式, 则过程可以实现。即封闭系统在定温、定容过程中, 对环境能做的最大非体积功等于系统亥姆霍兹函数的减少。

(3) 判断要实现一个定温、定容条件下的非自发过程, 环境至少必须付出的非体积功为

$$\Delta A_{T,V} \leq W' \quad (\text{不可逆为} < W', \text{可逆为} = W')$$

它表明, 对于一个定容条件下的非自发过程(其 $\Delta A_{T,V} > 0$), 只要环境对其所做非体积功等于或超过系统的亥姆霍兹函数变 $\Delta A_{T,V}$, 则仍可使该过程可逆或不可逆地实现。

(4) 判断要实现一个定温条件下的非自发过程, 环境至少必须付出的功

$$\Delta A_T \leq W \quad (\text{不可逆为} < W, \text{可逆为} = W)$$

它表明, 对于一个定温条件下的非自发过程(其 $\Delta A_{T,V} > 0$), 只要环境对其做功等于或超过系统的亥姆霍兹函数变 ΔA_T , 则仍可使该过程可逆或不可逆地实现。

吉布斯函数判据

(1) 在定温、定压、 $W' = 0$ 的条件下

$$\Delta G_{T,p} \leq 0 \quad (\text{自发为} < 0, \text{平衡为} = 0)$$

如 $\Delta G_{T,p} < 0$, 过程自发发生; 如 $\Delta G_{T,p} > 0$, 其逆向过程自发地进行; 如 $\Delta G_{T,p} = 0$, 则系统处于平衡。

(2) 判断利用自发过程, 在定温、定压条件下环境可获取的最大非体积功

$$-\Delta G_{T,p} \geq -W' \quad (\text{自发为} > -W', \text{平衡为} = -W')$$

封闭系统在定温、定压过程中, 对环境能做的最大非体积功(自发沿可逆途径进行)等于系统吉布斯函数的减少。

(3) 判断要实现定温、定压条件下的一个非自发过程, 环境至少必须付出的非体积功

$$\Delta G_{T,p} \leq W' \quad (< W' \text{ 为自发}, = W' \text{ 为平衡})$$

在定温、定压下, 一个非自发过程, 并非不能实现。只要环境对系统所做的非体积功大于封

闭系统该过程吉布斯函数的改变量,就可以实现这样的过程。

热力学函数的基本关系式

(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) 麦克斯韦关系式

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

[特点: $\begin{matrix} T & \nearrow & H \\ p & \searrow & S \end{matrix}$, 交换角标, 等式左、右两侧的状态函数性质相同, 即均为强度性质或广度性质时取正号, 两侧函数性质不同时取负号。]

(3) 热力学状态方程

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p, \quad \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + V$$

(4) 吉布斯-亥姆霍兹方程

$$\left[\frac{\partial\left(\frac{G}{T}\right)}{\partial T}\right]_p = -\frac{H}{T^2}, \quad \left[\frac{\partial\left(\frac{A}{T}\right)}{\partial T}\right]_V = -\frac{U}{T^2}$$

化学反应的标准摩尔吉布斯函数变

$$\Delta_r G_m^\ominus(T) = \Delta_r H_m^\ominus(T) - T\Delta_r S_m^\ominus(T) \quad (1-8)$$

式(1-3)、式(1-4)、式(1-5)、式(1-7)和式(1-8)是计算定温下化学反应平衡常数的依据。

克拉佩龙方程

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_\alpha^\beta H_m^*}{T\Delta_\alpha^\beta V_m^*} \quad \text{或} \quad \frac{dT}{dp} = \frac{T\Delta_\alpha^\beta V_m^*}{\Delta_\alpha^\beta H_m^*}$$

由该方程可定性判断液体(或固体)饱和蒸气压随温度改变的大小, 及固体熔点随外压改变的大小。

克劳修斯-克拉佩龙方程

对于由凝聚相(液或固相)与气相之间达到的两相平衡, 对克拉佩龙方程进行以下两处近似: ① 忽略凝聚相的体积; ② 将气相视为理想气体, 则可得到克-克方程的微分式

$$\frac{d \ln \{p\}}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m^*}{RT^2}$$

若视 $\Delta_{\text{vap}} H_m^*$ 为与温度无关的常数, 对克-克方程的微分式进行不定积分, 有

$$\ln \{p^*\} = -\frac{\Delta_{\text{vap}} H_m^*}{RT} + B \quad (\text{克-克方程的不定积分式})$$

对克-克方程的微分式进行定积分, 有

$$\ln \frac{p_2^*}{p_1^*} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m^*}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (\text{克-克方程的定积分式})$$

利用克-克方程的不定积分式, 可通过实验测定液体蒸发焓; 通过克-克方程的定积分式, 可方便地得到任意温度下液体的饱和蒸气压。

● 综合练习

一、是非题,正确的在括号中填“√”,错误的填“×”:

- () 1. 一定量理想气体的热力学能是温度的单值函数。
- () 2. 绝热过程都是定熵过程。
- () 3. 一定温度下,同一反应的 $\Delta_r H_m^\ominus(T)$ 一定大于 $\Delta_r U_m^\ominus(T)$ 。
- () 4. 在 101 325 Pa 及 373.15 K,定量水汽冷凝成水,过程的 $\Delta S < 0, \Delta A > 0, \Delta G = 0$ 。
- () 5. 对于压缩过程来说,系统经过无摩擦的准静态过程,环境对系统做功最小。
- () 6. 在定温下,CO₂液体变为该温度下 CO₂的饱和蒸气,其热力学能和焓不变。
- () 7. 纯水的饱和蒸气压与温度的关系,满足克劳修斯-克拉佩龙方程。
- () 8. 在定温条件下,一个封闭系统经一过程对外所能做得最大功等于该过程亥姆霍兹函数的减少值。
- () 9. 液体的饱和蒸气压与外压相等时,该液体的温度称液体的沸点。
- () 10. 定温、定压下吉布斯函数的降低量可以量度封闭系统做非体积功的最大能力。

二、选择题,将正确答案的编号填在题前括号内:

- () 1. H₂(g) 和 Cl₂(g) 在绝热刚性容器中生成 HCl(g),则状态函数改变值为零的是
(A) ΔT ; (B) Δp ;
(C) ΔU ; (D) ΔH 。
- () 2. 理想气体由同一始态出发,经绝热可逆压缩(1)或定温可逆压缩(2)至同样的终态体积,若两过程所做的体积功分别为 W_1 和 W_2 ,则
(A) $|W_1| > |W_2|$; (B) $|W_1| < |W_2|$;
(C) $|W_1| = |W_2|$; (D) 不确定。
- () 3. 定温、定压下,液态水变为水蒸气,系统的热力学函数
(A) 熵增加,焓减小; (B) 熵减小,焓增加;
(C) 熵和焓都增加; (D) 熵和焓都减小。
- () 4. 若理想气体反应 $0 = \sum \nu_B B$ 在 $T_1 \sim T_2$ 的温度区间内,各物质均无相变,且 $\sum \nu_B C_{p,m}(B) < 0$,则在此温度区间内,反应摩尔焓变 $\Delta_r H_m$ 随温度升高而
(A) 增大; (B) 减小;
(C) 不变; (D) 无法确定其变化。
- () 5. 下列公式只适用于理想气体的是
(A) $\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p = T$; (B) $pV^\gamma = \text{常数}$;
(C) $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$ 。
- () 6. 某 1 mol 理想气体由 p_1, V_1 的始态经节流膨胀过程变为 p_2, V_2 ,系统经历此过程的 $\Delta A, \Delta G$ 为

- (A) $\Delta A < 0, \Delta G > 0$; (B) $\Delta A > 0, \Delta G < 0$;
 (C) $\Delta A = 0, \Delta G = 0$; (D) $\Delta A < 0, \Delta G < 0$ 。
- () 7. 公式 $dG = -SdT + Vdp$ 可适用于下列哪一个过程?
 (A) 在 269 K、101 325 Pa 下, 水凝固为冰; (B) 非理想气体的真空膨胀;
 (C) $N_2(g) + 3H_2(g) = 2NH_3(g)$, 未达平衡; (D) 电解水制氢。
- () 8. 从热力学四个基本方程可导出 $\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V =$
 (A) $\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T$; (B) $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$;
 (C) $\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p$; (D) $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p$ 。
- () 9. 某理想气体绝热系统在接受了环境所做的功之后, 其温度
 (A) 一定升高; (B) 一定降低;
 (C) 一定不变; (D) 不一定改变。
- () 10. 下列说法正确的是
 (A) 熵增加的过程必为不可逆过程;
 (B) 熵增加的过程必为自发过程;
 (C) $\Delta G = W'$ 适用于封闭系统定温定压下的可逆过程;
 (D) 计算绝热不可逆过程的熵变, 可以在始、终态之间设计一个绝热可逆过程来计算。
- () 11. 封闭系统在指定状态下, 下列哪个状态函数的绝对值在理论意义上是可知的?
 (A) 热力学能 U ; (B) 熵 S ;
 (C) 亥姆霍兹函数 A ; (D) 焓 H 。
- () 12. 在 273.15 K、101.325 kPa 下, 水结成冰时
 (A) $\Delta U = 0, \Delta H = 0, W_V < 0, Q < 0$;
 (B) $\Delta U < 0, \Delta H < 0, W_V < 0, Q < 0$;
 (C) $\Delta U < 0, \Delta H > 0, W_V > 0, Q < 0$;
 (D) $\Delta U > 0, \Delta H > 0, W_V = 0, Q > 0$ 。
- () 13. 水汽化为同温同压的水蒸气, 则系统与环境的熵变为
 (A) $\Delta S(\text{系统}) < 0, \Delta S(\text{环境}) < 0$;
 (B) $\Delta S(\text{系统}) < 0, \Delta S(\text{环境}) > 0$;
 (C) $\Delta S(\text{系统}) > 0, \Delta S(\text{环境}) < 0$;
 (D) $\Delta S(\text{系统}) > 0, \Delta S(\text{环境}) > 0$ 。
- () 14. 对封闭的单组分均相系统, 且 $W' = 0$ 时, $\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T$ 的量值应该是
 (A) > 0 ; (B) < 0 ;
 (C) $= 0$; (D) 不能确定。
- () 15. 纯物质在一定温度和压力下于 α, β 两相平衡时, 两相中下述物理量相等的是
 (A) 摩尔焓; (B) 摩尔热力学能;
 (C) 摩尔熵; (D) 摩尔吉布斯函数。

三、填空题,在各题的“_____”处填上答案:

1. 压力 p , 体积 V , 偏摩尔熵 S_B , 热力学能 U , 焓 H , 化学势 μ , 其中属于强度性质的物理量有_____。

2. 在一密闭的刚性容器内装入一定量的水, 放在炉子上加热, 以容器内的水和含有空气的蒸气为系统, 则 W _____; Q _____; ΔU _____; ΔH _____ (填 $=0$; >0 ; <0 ; 或不确定)。

3. 一定量的理想气体进行绝热自由膨胀后, $\Delta U =$ _____, $\Delta H =$ _____。

4. 写出下列公式的应用条件:

(1) $Q = \Delta H$ _____。

(2) $\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} n C_{V,m}(T) dT$ _____。

(3) $\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} n C_{p,m}(T) dT$ _____。

5. 1 mol 理想气体由同一始态开始分别经可逆绝热膨胀 (I) 与不可逆绝热膨胀 (II) 至相同终态温度, 则 ΔU_I _____ ΔU_{II} , ΔS_I _____ ΔS_{II} (选填 $>$, $=$, $<$)。

6. 一定量纯理想气体由同一始态 T_1, p_1, V_1 分别经绝热可逆膨胀至 T_2, p_2, V_2 和经绝热不可逆膨胀至 T'_2, p'_2, V'_2 。若 $p_2 = p'_2$, 则 V_2 _____ V'_2 (选填 $>$, $=$, $<$)。

7. 1 mol 理想气体 ($C_{p,m} = 29.10 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$), 由始态 400 K、200 kPa 定压加热到 600 K, 则过程的 $Q =$ _____, $W =$ _____, $\Delta U =$ _____, $\Delta H =$ _____, $\Delta S =$ _____。

8. 热力学第二定律的文字叙述为_____。

9. 在 298.2 K 时, 将 1 mol O_2 (视为理想气体) 从 101.325 kPa 定温可逆压缩到 $6 \times 101.325 \text{ kPa}$, 则该过程的 $Q =$ _____, $W =$ _____, $\Delta U =$ _____, $\Delta H =$ _____, $\Delta A =$ _____, $\Delta G =$ _____, $\Delta S_{\text{系统}} =$ _____, $\Delta S_{\text{隔离}} =$ _____。

10. 已知 $\text{H}_2\text{O}(l)$ 的摩尔汽化焓 $\Delta_{\text{vap}} H_m = 40.67 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。使用一高压锅时, 允许的最高温度是 150 °C, 此时, 锅内的压力约为_____ kPa。

四、计算题:

1. 在 100 °C 恒温槽中, 有一个容积为 100 dm^3 的密闭定容容器, 内有饱和蒸汽, 压力为 120 kPa。当过饱和蒸汽失稳, 部分凝结成液态水、达到热力学稳定的平衡态时, 求该过程的 Q , W , ΔU , ΔH , ΔS , ΔA 及 ΔG 。已知 100 °C 时水的饱和蒸气压为 101.325 kPa, 摩尔汽化焓 $\Delta_{\text{vap}} H_m = 40.67 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

2. 在 298.2 K 定温条件下, 两个瓶子中间有旋塞连通。开始时, 一边放 0.2 mol O_2 , 压力为 $0.2 \times 101.325 \text{ kPa}$, 另一边放 0.8 mol N_2 , 压力为 $0.8 \times 101.325 \text{ kPa}$, 打开旋塞后, 两种气体互相混合。试计算:

(1) 混合过程中的 Q , W , ΔU , ΔS 及 ΔG ;

(2) 若在定温条件下可逆地使气体回复到原状, 计算该过程的 Q 和 W 。

3. 有 H_2 (假定为理想气体) 1.00 mol, 从 100 °C、400 kPa 膨胀到 25 °C、100 kPa, 求变化过程的 ΔU , ΔH , ΔA , ΔG 。已知 298 K 时, $S_m^\ominus(\text{H}_2, g) = 130.6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $C_{p,m}(\text{H}_2, g) = 3.5R$ 。

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

5. 若 $\text{H}_2(\text{g})$ 服从状态方程 $pV_m = RT + bp$, $b = 2.67 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, 试回答下列问题:

(1) $n(\text{H}_2) = 1 \text{ mol}$, $T = 298 \text{ K}$, 始压为 $10p^\ominus$, 对抗恒外压 $p^\ominus$ 定温膨胀, 求过程的功 W_1 ;

(2) 若 $\text{H}_2(\text{g})$ 为理想气体, 如(1)中过程, 求所做的功 W_2 , 比较(1)与(2)中的结果, 并阐明异同的原因;

(3) 计算过程(1)的 $\Delta U, \Delta H, \Delta S, \Delta A, \Delta G$;

(4) 求算该气体的 $C_p - C_v$ 值;

(5) 该气体热容与温度无关, 试导出该气体的绝热可逆过程方程式。

6. 已知 25°C 时热力学数据如下:

物质	标准摩尔生成焓/($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	标准摩尔熵/($\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)
$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-285.838	69.940
$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	-241.825	188.823

(1) 求 25°C 时水的饱和蒸气压;

(2) 某地区某天的气温为 30°C , 相对湿度为 78%, 求其室外空气中水蒸气分压。

(注: 相对湿度是指空气中水汽压与饱和水汽压的百分比。)

参 考 答 案

一、是非题, 正确的在括号中填“√”, 错误的填“×”:

1√; 2×; 3×; 4√; 5√; 6×; 7√; 8√; 9√; 10√。

二、选择题, 将正确答案的编号填在题前括号内:

1C; 2A; 3C; 4B; 5B; 6D; 7B; 8C; 9A; 10C; 11B; 12B; 13C; 14A; 15D。

三、填空题, 在各题的“_____”处填上答案:

1. 压力 p , 偏摩尔熵 S_B , 化学势 μ ;

2. $=0$; >0 ; >0 ; >0 ;

3. $0, 0$;

4. (1) 封闭系统、 $W' = 0$ 、定压过程;

(2) 理想气体的单纯 p, V, T 变化; 实际气体、液体、固体的定容变温过程;

(3) 理想气体的单纯 p, V, T 变化; 实际气体、液体、固体的定压变温过程;

5. $=$; $<$;

6. $<$;

7. 5.82 kJ ; -1.66 kJ ; 4.16 kJ ; 5.82 kJ ; $11.8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$;

8. 不可能把热由低温物体转移到高温物体, 而不留下其他变化;

或不可能从单一热源吸热使之完全变为功, 而不留下其他变化。

9. -4.44 kJ ; 4.44 kJ ; 0 kJ ; 0 kJ ; 4.44 kJ ; 4.44 kJ ; $-14.89 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$; 0 kJ ;

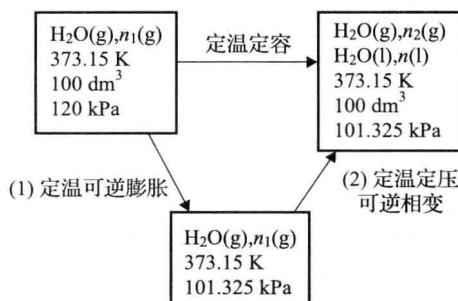
10. 476.92 。

四、计算题:

1. 【分析】这是一个发生在定温、定容条件下的变化过程。压力为 120 kPa 的过饱和水蒸气失稳,部分凝结成液态水,达到 $p_{(\text{H}_2\text{O})}^* = 101.325 \text{ kPa}$ 的平衡态,为不可逆相变化过程。需设计可逆途径求算变化过程的各热力学函数变化值。根据已知条件,容易求出变化过程的 ΔH 和 ΔS ,其他函数变化可分别利用定义式 $\Delta U = \Delta H - \Delta(pV)$, $\Delta A = \Delta U - T\Delta S$, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ 求出。而 Q 和 W 为过程量,必须根据具体发生的过程进行计算,因是定容变化,所以 $W = 0$;由热力学第一定律可得 $Q = \Delta U$ 。

【题解】设凝结成液态水的物质的量为 $n(1)$,视水蒸气为理想气体。

设计如下可逆变化途径:



由理想气体状态方程 $pV = nRT$,可分别求出始、末态时气态水的物质的量。

$$n_1(\text{g}) = \frac{p_1 V_1}{RT_1} = \left(\frac{120 \times 100}{8.314 \times 373.15} \right) \text{ mol} = 3.868 \text{ mol}$$

$$n_2(\text{g}) = \frac{p_2 V_2}{RT_2} = \left(\frac{101.325 \times 100}{8.314 \times 373.15} \right) \text{ mol} = 3.266 \text{ mol}$$

根据物料守恒,凝结成液态水的物质的量为 $n(1) = n_1(\text{g}) - n_2(\text{g}) = 0.602 \text{ mol}$

过程(1)为理想气体的定温可逆膨胀过程:

$$\Delta H_1 = 0$$

$$\Delta S_1 = n_1(\text{g}) R \ln \frac{p_1}{p_2} = \left(3.868 \times 8.314 \times \ln \frac{120}{101.325} \right) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = 5.440 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

对过程(2),可将 3.868 mol 气态水分成两部分:一部分(0.602 mol)气态水凝结为液态水的可逆相变过程,另一部分(3.266 mol)气态水为始末态不变的过程。根据状态函数的特点,后一部分(3.266 mol)气态水的各状态函数变化 ΔH 和 ΔS 均为 0,故只需计算前一部分气态水凝结过程中状态函数的变化值即可。

$$\Delta H_2 = -n(1) \Delta_{\text{vap}} H_{\text{m}} = -0.602 \times 40.67 \text{ kJ} = -24.48 \text{ kJ}$$

$$\Delta S_2 = \frac{\Delta H_2}{T} = \frac{-24.48 \times 10^3}{373.15} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = -65.60 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\text{整个过程 } \Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = -24.48 \text{ kJ}$$

$$\text{整个过程 } \Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = (5.440 - 65.60) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = -60.16 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

对整个过程,因 $dV = 0$,所以 $W = 0$;由热力学第一定律可得

$$Q_v = \Delta U = \Delta H - \Delta(pV)$$

$$\begin{aligned}
&= \Delta H - V(p_2 - p_1) \\
&= [-24.48 - 100 \times (101.325 - 120) \times 10^{-3}] \text{ kJ} = -22.61 \text{ kJ} \\
\Delta A &= \Delta U - T\Delta S = -22.61 \text{ kJ} - 373.15 \times (-60.16) \times 10^{-3} \text{ kJ} = -0.1613 \text{ kJ} \\
\Delta G &= \Delta H - T\Delta S = -24.48 \text{ kJ} - 373.15 \times (-60.16) \times 10^{-3} \text{ kJ} = -2.031 \text{ kJ}
\end{aligned}$$

2. 【分析】这是理想气体定温混合与定温分离的过程。因为理想气体的热力学能和焓只是温度的函数,故混合或分离过程 $\Delta U=0, \Delta H=0$ 。根据热力学第一定律,有 $Q=-W$,而 Q 和 W 的数值随具体进行的过程而异。

【题解】(1) 以两个瓶内气体为系统,混合过程没有对外做功, $W=0$; 又混合过程在定温条件下进行, $\Delta U=0$, 则 $Q=0$ 。

视 O_2 和 N_2 为理想气体,由理想气体状态方程 $pV=nRT$,可得

$$\begin{aligned}
V_{O_2} &= \frac{nRT}{p_{O_2}} = \left(\frac{0.2 \times 8.314 \times 298.2}{0.2 \times 101.325} \right) \text{ m}^3 = 0.02447 \text{ m}^3 \\
V_{N_2} &= \frac{nRT}{p_{N_2}} = \left(\frac{0.8 \times 8.314 \times 298.2}{0.8 \times 101.325} \right) \text{ m}^3 = 0.02447 \text{ m}^3 \\
p_{\text{终}} &= \frac{n_{\text{总}}RT}{V_{\text{总}}} = \left[\frac{(0.2+0.8) \times 8.314 \times 298.2}{2 \times 0.02447} \right] \text{ Pa} = 50.66 \text{ kPa}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\Delta_{\text{mix}} S &= \Delta S_{O_2} + \Delta S_{N_2} \\
&= n_{O_2} R \ln \frac{V_{\text{总}}}{V_{O_2}} + n_{N_2} R \ln \frac{V_{\text{总}}}{V_{N_2}} \\
&= (0.2 \times \ln 2 + 0.8 \times \ln 2) \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = 5.763 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}
\end{aligned}$$

$$\Delta_{\text{mix}} G = \Delta_{\text{mix}} H - T\Delta_{\text{mix}} S = 0 - T\Delta_{\text{mix}} S = -(298.2 \times 5.763) \text{ J} = -1718 \text{ J}$$

另解: $\Delta_{\text{mix}} G = \Delta G_{O_2} + \Delta G_{N_2}$

$$\begin{aligned}
&= n_{O_2} RT \ln \frac{(p_{O_2})_{\text{终}}}{(p_{O_2})_{\text{始}}} + n_{N_2} RT \ln \frac{(p_{N_2})_{\text{终}}}{(p_{N_2})_{\text{始}}} \\
&= \left(0.2 \times 8.314 \times 298.2 \times \ln \frac{1}{2} + 0.8 \times 8.314 \times 298.2 \times \ln \frac{1}{2} \right) \text{ J} = -1718 \text{ J}
\end{aligned}$$

(2) 在定温条件下,可逆分离使气体各回原态,则分离过程的 $\Delta S = -\Delta_{\text{mix}} S$ 。

分离过程 $Q_r = -T\Delta_{\text{mix}} S = -298.2 \times 5.763 \text{ J} = -1718 \text{ J}$

理想气体的定温过程: $\Delta U=0$

根据热力学第一定律,可得 $W = -Q_r = 1718 \text{ J}$

3. 【分析】本题目涉及比较复杂的 p 、 V 、 T 变化过程,各种状态函数增量的求算均应采用状态函数“异途同归、值变相等”的特性。但是 ΔA 与 ΔG 的计算需引起注意:(1) 定温过程中, $\Delta A = \Delta U - T\Delta S$, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ 。(2) 若变化过程中温度发生改变,如果是绝热可逆(恒熵)过程,有 $\Delta A = \Delta U - S\Delta T$, $\Delta G = \Delta H - S\Delta T$; 否则, $\Delta A = \Delta U - (T_2 S_2 - T_1 S_1)$, $\Delta G = \Delta H - (T_2 S_2 - T_1 S_1)$ 。

【题解】变化前后, p 、 T 、 V 均发生改变,需设计可逆过程求解。

设从始态先经定压可逆降温,再经定温可逆膨胀至终态,如下页图所示: