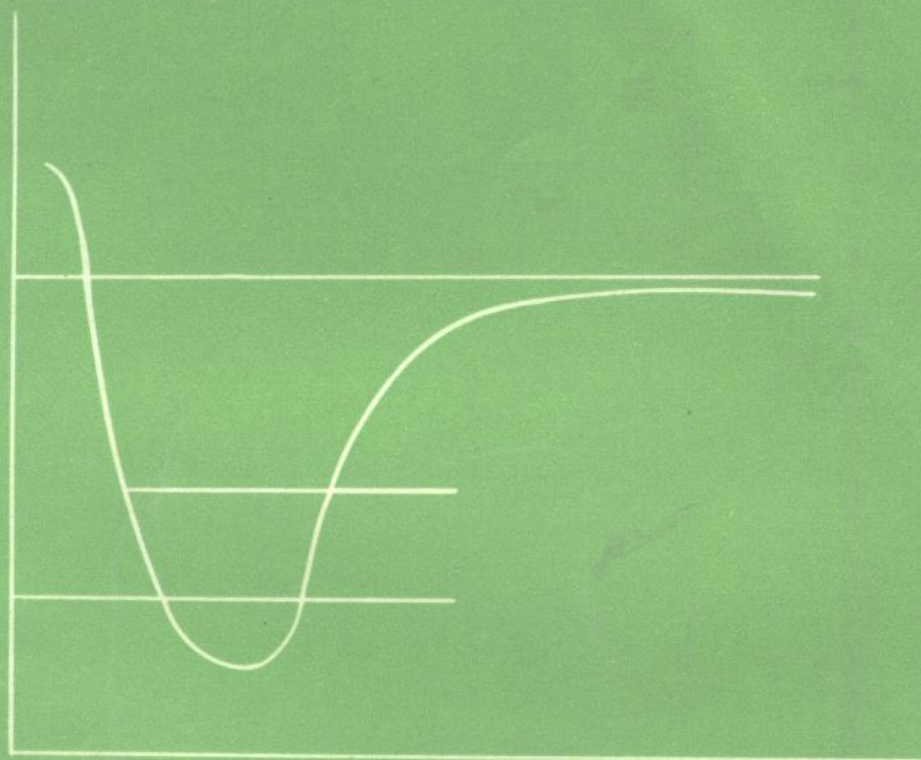


物理化学学习指导

(含结构化学)

范康年 邓景发 主编



复旦大学出版社

06.1
F 10

387294

物理化学学习指导 (含结构化学)

范康年 邓景发 主编

陆 靖 范嘉范 李宏珉 编
胡建华 严曼明 秦金妹



复旦大学出版社

DM61/06

内 容 提 要

本书系综合性大学化学系基础课程物理化学和结构化学的教学参考书,特别与高等教育出版社最新出版的包括宏观和微观两方面内容的新编《物理化学》一书密切配套。本书包含大量习题,其内容包括化学热力学、结构化学、统计热力学和化学动力学等目前综合性大学物理化学和结构化学所有部分,共 18 章。每章分基本要点、例题精解、习题选解和习题答案(包括题目)四部分。本书可供综合性大学化学各专业学生学习物理化学和结构化学时使用,亦可作为其他高校有关专业学习此两课程时参考使用。

责任编辑 陈国斌

责任校对 陈国斌



物理化学学习指导

(含结构化学)

范康年 邓景发 主编

复旦大学出版社出版

(上海国权路 579 号)

南京理工大学激光照排公司照排

新华书店上海发行所发行 上海译成印刷厂印刷

开本 787×1092 1/16 印张 25.25 插页 2 字数 628,000

1996 年 3 月第 1 版 1996 年 3 月第 1 次印刷

印数 1—3,000

ISBN7-309-01606-8/O · 163

定价:20.00 元

前言

物理化学和结构化学是大学化学(包括与化学有关的)专业的重要基础理论课程,它们分别反映了化学学科在宏观和微观方面的规律性。随着近代化学学科的发展,它们之间的相互联系越来越密切。为此,我们根据理科物理化学教材编审组的安排和高等教育出版社所约编写了包括物理化学和结构化学内容的新的《物理化学》教材(高等教育出版社,1993年6月)。为了配合此教材的使用,也是为了帮助化学及有关专业的学生学好“物理化学”及“结构化学”这两门理论性较强的基础课,我们编写了这本学习指导书。

物理化学和结构化学是两门理论性较强的基础课,要学好它们,多练、多用是关键。练就是多做习题,通过演算习题可以加深对基本概念、基本原理和基础知识的理解和掌握。此外,用就是把基本理论应用于解决日常生活、生产实践或科学研究中的问题(本书包括了许多这方面的习题),这样就能提高分析问题和解决问题的能力。

本书包含了综合性大学化学专业中物理化学和结构化学基础课的全部内容,包括热力学第一定律和热化学、热力学第二定律、溶液、化学平衡、相平衡、界面现象和胶体分散体系、量子力学基础、原子结构和原子光谱、共价键理论和双原子分子结构、分子对称性和群论初步、多原子分子结构、晶体结构、微观结构测定方法的原理及应用、统计热力学基础、宏观反应动力学、基元反应的速率理论、光化学、电化学等共18章(《物理化学》一书中第十七章分子反应动力学及表面化学由于习题较少,故本书未安排)。每章分基本要点、例题精解、习题选解和习题答案四部分。基本要点是提纲挈领地概括了该章的基本概念、基本原理和学习要点,帮助读者总结学过的内容;例题精解是提供一些《物理化学》一书以外的若干典型例题,并进行详细解答、分析和综合归纳;习题选解是选择《物理化学》一书中的约1/3习题作示范解答,为读者提供解题思路和帮助读者掌握解题要领;另外2/3习题提供读者自行练习,我们在第四部分中除了给出题目外,同时提供参考答案,以便读者练习后检验。全书共提供各类题目约900道。本书可供化学(包括有关的)专业学生学习物理化学和结构化学之用,也可供有关教师备课、报考化学类专业研究生者备考复习时参考。

全书采用以国际单位制(SI)单位为基础的法定计量单位,并有附录提供单位换算,常用物理和化学常数等工具性表格。

本书由范康年、邓景发主编。第一、四、五章胡建华编写;第二、十四、十六、十八章李宏珉编写;第三、六章范嘉范编写;第七、八、九、十、十一章陆靖编写;第十二、十三章严曼明编写;第十五、十九章秦金妹编写。范嘉范、陆靖和李宏珉还协助主编分别负责化学热力学(第一至六章),结构化学(第七至十三章)和动力学及电化学(第十四至十九章)三部分的校核工作,最后全书由范康年、邓景发统稿复核。

限于编者水平、书中缺点和错误之处恐难避免,祈盼读者指正。

范康年、邓景发

1994.3

目 录

第一章 热力学第一定律和热化学 1

一、基本要点(1)

二、例题精解(2)

三、习题选解(10)

四、习题答案(22)

第二章 热力学第二定律..... 30

一、基本要点(30)

二、例题精解(31)

三、习题选解(43)

四、习题答案(54)

第三章 溶液..... 62

一、基本要点(62)

二、例题精解(63)

三、习题选解(76)

四、习题答案(85)

第四章 化学平衡..... 91

一、基本要点(91)

二、例题精解(92)

三、习题选解(99)

四、习题答案(105)

第五章 相平衡 112

一、基本要点(112)

二、例题精解(112)

三、习题选解(116)

四、习题答案(124)

第六章 界面现象和胶体分散体系 ... 130

一、基本要点(130)

二、例题精解(131)

三、习题选解(140)

四、习题答案(144)

第七章 量子力学基础 148

一、基本要点(148)

二、例题精解(149)

三、习题选解(157)

四、习题答案(163)

第八章 原子结构和原子光谱 167

一、基本要点(167)

二、例题精解(169)

三、习题选解(177)

四、习题答案(187)

第九章 共价键理论和双原子

分子结构 193

一、基本要点(193)

二、例题精解(194)

三、习题选解(197)

四、习题答案(200)

第十章 分子对称性和群论初步 204

一、基本要点(204)

二、例题精解(205)

三、习题选解(216)

四、习题答案(220)

第十一章 多原子分子结构 225

一、基本要点(225)

二、例题精解(226)

三、习题选解(233)

四、习题答案(241)

第十二章 晶体结构 247

一、基本要点(247)

二、例题精解(248)

三、习题选解(253)

四、习题答案(263)

**第十三章 微观结构测定方法的原理
及应用** 269

一、基本要点(269)

二、例题精解(270)

三、习题选解(280)

四、习题答案(291)

第十四章 统计热力学基础 298

一、基本要点(298)

二、例题精解(299)

三、习题选解(307)

四、习题答案(315)

第十五章 宏观反应动力学 321

一、基本要点(321)

二、例题精解(323)

三、习题选解(330)

四、习题答案(340)

第十六章 基元反应的速率理论 347

一、基本要点(347)

二、例题精解(348)

三、习题选解(355)

四、习题答案(357)

**第十七章 分子反应动力学和表面
化学(略)**

第十八章 光化学 361

一、基本要点(361)

二、例题精解(361)

三、习题选解(364)

四、习题答案(366)

第十九章 电化学 367

一、基本要点(367)

二、例题精解(369)

三、习题选解(376)

四、习题答案(386)

附 录 395

I. 国际单位制(SI) 395

II. 一些物理和化学的基本常数
..... 396

III. 常用的换算因数 397

IV. 原子基态的核外电子排布
及基谱项 398

V. 离子半径、共价半径、金属原子
半径和范德华半径表 400

第一章 热力学第一定律和热化学

一、基本要点

热力学是一门研究能量相互转化过程中所应遵循的规律的科学。它的基础主要是热力学第一、第二和第三定律。把热力学的基本原理用于研究化学现象以及和化学有关的物理现象,就构成了化学热力学。本章介绍热力学第一定律,并将热力学第一定律应用于化学过程来计算化学变化中的热效应。它包括以下几个方面。

1. 热力学基本概念

体系的状态可用体系的状态性质来描述。体系的状态就是体系所有状态性质的综合表现,当体系的各种状态性质确定后,体系就有确定的状态。反之,当体系的状态确定以后,各种状态性质也就有确定的数值。考虑到状态性质与状态之间的这种单值函数的对应关系,所以体系的状态性质又叫做状态函数。

一个体系经历某过程后,体系和环境发生了变化,如果能使体系和环境都完全复原而不引起其他变化,则把这种过程叫做可逆过程。

掌握热力学基本概念,特别是掌握状态函数和可逆过程这两个重要概念是学好热力学的关键。

2. 热力学第一定律的表达法

自然界一切物质都具有能量。能量有各种不同的形式,且能够以一种形式转化为另一种形式,而不同形式的能量在相互转化时,能量的总数是相等的。这就是能量守恒与能量转化定律。热力学第一定律表达为体系和环境的总能量守恒。在化学热力学中,所研究的体系是不做宏观运动、相对静止的体系,也没有特殊的外力场作用,因此只考虑体系的内能。体系的内能用 U 表示,它就是体系内部所包含一切形式的能量。对于封闭体系,当体系由始态变到终态时,内能的变化为:

$$\Delta U = Q - W$$

式中的 Q 和 W 分别是过程中体系从环境吸收的热量和体系对环境所作的功。由于过程常在恒压下进行,为了实用,热力学第一定律引进了焓 H 这一概念,定义: $H = U + pV$ 。内能 U 和焓 H 都是体系的状态函数。

3. 热力学第一定律的应用

热力学第一定律建立在大量实验基础上,其中焦耳(Joule)实验和焦耳-汤姆逊(Joule-Thomson)实验分别测量了 $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U$ 和 $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H$, 这些偏微商与 $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ 和 $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T$ 有着

密切的关系. 通过焦耳实验得知: 对于理想气体, 体系的内能和焓都只是温度的函数, 即 $U = f(T)$, $H = f(T)$. 这是因为理想气体除弹性碰撞外无分子间的相互作用. 通过焦耳 - 汤姆逊实验得知: 对于实际气体, 体系的内能和焓不仅是温度的函数, 同时也是压力的函数. 这是因为实际气体分子间存在着相互作用力.

热力学第一定律的计算涉及 ΔU , ΔH , Q , W 这几个物理量. 由于 U 和 H 是状态函数, 所以只要始态和终态定了, ΔU 和 ΔH 就有定值. 在计算状态函数改变量时, 常须设计一些中间过程. 设计的要求之一是始态、终态必须与要求的相同; 另一是中间过程状态函数的改变量可以计算, 一般设计为可逆过程. 而对 Q 和 W 则必须根据实际过程求算, 因为它们不是状态函数.

4. 化学反应的热效应

焓 H 是体系的状态函数, 所以反应焓变 $\Delta_r H_m$ 之值只取决于反应的始态和终态, 而与反应途径无关, 这就是盖斯定律.

用物质的燃烧焓 $\Delta_c H_m$ 数据计算反应焓变时, 根据盖斯定律应有:

$$\Delta_r H_m^\ominus = (\sum \Delta_c H_m^\ominus)_{\text{反应物}} - (\sum \Delta_c H_m^\ominus)_{\text{产物}}.$$

用物质的生成焓 $\Delta_f H_m$ 数据计算反应焓变时, 根据盖斯定律应有:

$$\Delta_r H_m^\ominus = (\sum \Delta_f H_m^\ominus)_{\text{产物}} - (\sum \Delta_f H_m^\ominus)_{\text{反应物}}.$$

二、例题精解

1. 2mol 单原子理想气体, 始态为 101.325kPa 和 300K, 经历下列可逆循环: (1) 恒温压缩到 202.648kPa; (2) 恒压下温度升到 400K; (3) 通过 $p = a + bT$ (式中 a, b 为不等于零的常数) 的途径返回始态. 请在 $p-T$ 图上绘出该循环过程, 并计算每一过程的 ΔU .

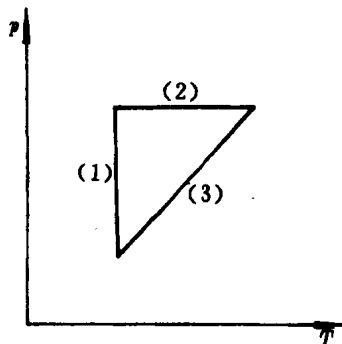


图 1-1 例题 1 图

解: 因为 (1) 过程是理想气体恒温过程, 所以 $\Delta U_1 = 0$

$$\begin{aligned} \Delta U_2 &= \int_{300}^{400} n C_{V,m} dT = 2 \times \frac{3}{2} R (400 - 300) \\ &= 3 \times 8.314 \times 100 = 2494.2 \text{ J} \end{aligned}$$

又因为 U 是状态函数

$$\text{所以 } \Delta U_1 + \Delta U_2 + \Delta U_3 = 0$$

$$\Delta U_3 = -\Delta U_2 = -2494.2 \text{ J}$$

此题要求掌握 U 是状态函数. $\oint dU = 0$, 利用它, 可求得一循环过程中的某一过程的 ΔU_i , 使运算方便.

2. 10dm³ 氩气由 0℃, 506.625kPa, 经过绝热可逆过程膨胀到 101.325kPa, 试计算终态的温度, 此过程的 Q 、 W 、 ΔU 和 ΔH . 假使过程在恒定外压 101.325kPa 的绝热环境中进行, 这时终态的温度、 Q 、 W 、 ΔU 和 ΔH 又是如何?

解: 绝热可逆过程

$$n = \frac{p_1 V_1}{RT_1} = \frac{506625 \times 10 \times 10^{-3}}{8.314 \times 273.15} = 2.231 \text{ mol}$$

$$p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma, \gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{v,m}} = \frac{\frac{5}{2}R}{\frac{3}{2}R} = \frac{5}{3}$$

$$V_2 = V_1 \left(\frac{p_1}{p_2} \right)^{1/\gamma} = 10 \times \left(\frac{506.625}{101.325} \right)^{3/5} = 26.27 \text{ dm}^3$$

$$T_2 = \frac{p_2 V_2}{nR} = \frac{101325 \times 26.27 \times 10^{-3}}{2.231 \times 8.314} = 143.5 \text{ K}$$

则终态温度为 -129.2°C .

绝热过程 $Q = 0$

$$W = -\Delta U = - \int_{T_1}^{T_2} nC_{v,m} dT = -2.231 \times \frac{3}{2}R(T_2 - T_1)$$

$$= -2.231 \times \frac{3}{2} \times 8.314 \times (143.5 - 273.15) = 3607 \text{ J}$$

$$\Delta U = -W = -3607 \text{ J}$$

$$\Delta H = nC_{p,m}(T_2 - T_1) = 2.231 \times \frac{5}{2}R \times (143.5 - 273.15) = -6012 \text{ J}$$

由于恒压绝热膨胀是不可逆过程

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

$$nC_{v,m}(T_2 - T_1) = -p_2(V_2 - V_1) = -nRT_2 + \frac{p_2 nRT_1}{p_1}$$

$$T_2 = \frac{p_2 V_1 + nC_{v,m}T_1}{n(R + C_{v,m})} = \frac{p_2 V_1 + nC_{v,m}T_1}{nC_{p,m}}$$

$$= \frac{101325 \times 10 \times 10^{-3} + 2.231 \times \frac{3}{2} \times 8.314 \times 273.15}{2.231 \times \frac{5}{2} \times 8.314}$$

$$= 185.7 \text{ K}$$

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

$$= -2.232 \times \frac{3}{2} \times 8.314(185.7 - 273.15) = 2433 \text{ J}$$

$$\Delta U = -W = -2433 \text{ J}$$

$$\Delta H = nC_{p,m}(T_2 - T_1) = 2.231 \times \frac{5}{2} \times 8.314 \times (185.7 - 273.15)$$

$$= -4055 \text{ J}$$

从结果可以知道,从同一始态出发,经绝热可逆过程与绝热不可逆过程达不到同一终态,由于绝热可逆过程做功多,故其温度下降得也多.

3. 101.325 kPa 的 1 mol 单原子理想气体,连续经历以下几步由始态至终态:(a) 恒容下从 25°C 加热到 100°C ; (b) 向真空绝热膨胀至体积增大一倍; (c) 恒压下冷却到 25°C .

(1) 用 $p \sim V$ 图画始态至终态过程图.

(2) 求始态至终态的 $Q, W, \Delta U$ 和 ΔH .

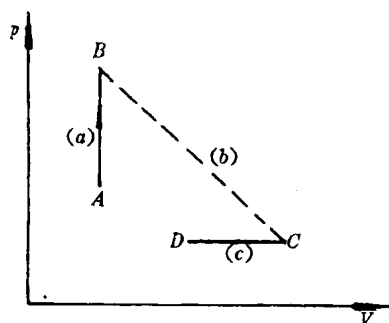


图 1-2 例题 3 图

解: (1) $A \xrightarrow{(a)} B$ 是恒容过程,

$B \xrightarrow{(b)} C$ 是绝热向真空膨胀过程,

$C \xrightarrow{(c)} D$ 是恒压冷却过程.

(2) $T_A = 298.15\text{K}$, $p_A = 101.325\text{kPa}$,

$$V_A = \frac{nRT_A}{p_A} = \frac{1 \times 8.314 \times 298.15}{101325} = 24.46 \times 10^{-3}\text{m}^3 = 24.46\text{dm}^3$$

$$T_B = 373.15\text{K}, V_B = V_A = 24.46\text{dm}^3,$$

$$p_B = \frac{nRT_B}{V_B} = \frac{8.314 \times 373.15}{24.46 \times 10^{-3}} = 126834\text{Pa}$$

因为 $B \rightarrow C$ 是绝热向真空膨胀,

所以 $Q = 0$, $W = 0$, $\Delta U_b = 0$, 即为恒温向真空膨胀过程

$$T_C = 373.15\text{K} \quad V_C = 2V_B = 48.92\text{dm}^3$$

$$p_C = \frac{nRT_C}{V_C} = \frac{8.314 \times 373.15}{48.92 \times 10^{-3}} = 63.417\text{kPa}$$

$$T_D = 298.15\text{K} \quad p_D = 63.417\text{kPa} \quad V_D = \frac{nRT_D}{p_D} = 39.09\text{dm}^3$$

$$\text{总变化量 } Q = Q_a + Q_b + Q_c = nC_{V,m}(T_B - T_A) + 0 + nC_{p,m}(T_D - T_C)$$

$$= \frac{3}{2} \times 8.314 \times (373.15 - 298.15) + \frac{5}{2} \times 8.314 \times (298.15 - 373.15) = -8.314 \times 75 = -623.55\text{J}$$

$$W = W_a + W_b + W_c = 0 + 0 + p_D(V_D - V_C) = R(T_D - T_C) = 8.314 \times (298.15 - 373.15) = -623.55\text{J}$$

$$\Delta U = nC_{V,m}(298.15 - 298.15) = 0$$

$$\Delta H = nC_{p,m}(T_D - T_A) = nC_{p,m}(298.15 - 298.15) = 0$$

解此题关键在于会画出过程状态图,知道 U 和 H 对于理想气体只是 T 的函数.同时掌握绝热过程中的不同公式的运用,在计算不可逆绝热过程的终态温度时不能用绝热可逆过程方程,但只要是绝热过程, $\Delta U = -W$ 则总是成立.

4. 将 $1\text{g } 100^\circ\text{C}, 101.325\text{kPa}$ 的水经下列不同过程气化成 $100^\circ\text{C}, 101.325\text{kPa}$ 的 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$:

(1) 在 $100^\circ\text{C}, 101.325\text{kPa}$ 下气化, 已知水的气化热为 $2259\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$;

(2) 在恒外压 $p = 50662.5\text{Pa}$ 下恒温气化为 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, 然后将水蒸气可逆加压变为 $100^\circ\text{C}, 101.325\text{kPa}$ 的水蒸气;

(3) 恒温向真空气化, 求上述三个过程的 $Q, W, \Delta U, \Delta H$.

解:



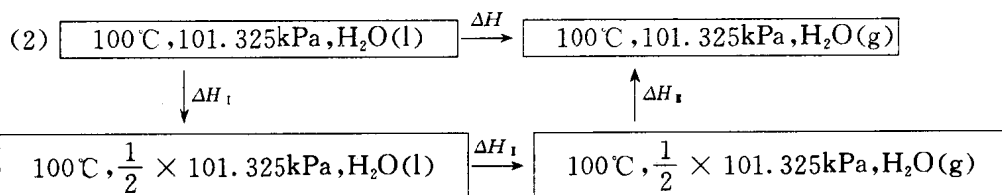
$$\Delta H = Q_p = 2259\text{J}$$

$$\Delta U = \Delta H - p(V_g - V_l) = \Delta H - nRT = 2259 - \frac{1}{18} \times 8.314 \times 373.15$$

$$= 2086.6\text{J}$$

假定 V_1 略而不计, 蒸气为理想气体

$$W = p(V_g - V_1) = pV_g = nRT = \frac{1}{18} \times 8.314 \times 373.15 = 172.4\text{J}$$



H 是状态函数, $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_1 + \Delta H_2 = 2259\text{J}$

同理 $\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_1 + \Delta U_2 = 2086.6\text{J}$

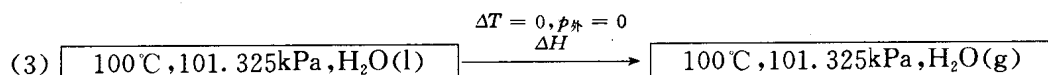
$$W = W_1 + W_2 = nRT + nRT \ln p_1/p_2$$

$$= \frac{1}{18} \times 8.314 \times 373.15 + \frac{1}{18} \times 8.314 \times 373.15 \ln 0.5$$

$$= 52.9\text{J}$$

根据第一定律: $\Delta U = Q - W$

$$Q = \Delta U + W = 2086.6 + 52.9 = 2139.5\text{J}$$



$$\Delta H = 2259\text{J}$$

$$\Delta U = 2086.6\text{J}$$

$$W = 0, Q = \Delta U = 2086.6\text{J}$$

(1) 为可逆过程, (2)、(3) 为不可逆过程. 不可逆程度 (3) 最大, 从计算中知道 $W_1 > W_2 > W_3$ 和 $Q_1 > Q_2 > Q_3$, 说明可逆过程 W 和 Q 较大. 本题要掌握 U 和 H 是状态函数, 计算其变化也可设计可逆过程, 分步计算, 再相加.

5. 1mol 范德华气体 10dm^3 在 27°C 下等温可逆膨胀到 30dm^3 , 计算所作的功和吸收的热量. 已知该气体的 $a = 5.49\text{kPa} \cdot \text{dm}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$, $b = 0.084\text{dm}^3\text{mol}^{-1}$, $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{a}{V^2}$.

解: 因为 1mol 范德华气体状态方程为 $\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$, $p = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2}$

所以 $W = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2} \right) dV$

$$W = RT \ln \frac{V_2 - b}{V_1 - b} + a \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right)$$

$$= 8.314 \times 300 \times \ln \frac{30 - 0.084}{10 - 0.084} + 5.49 \left(\frac{1}{30} - \frac{1}{10} \right) \times 101.325$$

$$= 2717.12\text{J}$$

由于题给条件不能直接求出 Q , 故先求 ΔU :

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

因为过程是等温可逆过程

$$\begin{aligned}\text{所以 } dU &= \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV = \frac{a}{V^2} dV \\ \Delta U &= \int_{V_1}^{V_2} \frac{a}{V^2} dV = -a \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right) \\ &= -5.49 \left(\frac{1}{30} - \frac{1}{10} \right) \times 101.325 \\ &= 37.1 \text{ J}\end{aligned}$$

$$Q = \Delta U + W = 37.1 + 2718 = 2754 \text{ J}$$

本题是实际气体,故不能应用理想气体的恒温可逆膨胀的计算公式,此题要求掌握如何从定义出发推导,求算所需的实际气体的热力学函数.

6. (1) 已知 $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p$, 导出 1mol 范德华气体 $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = \frac{a}{V^2}$. 若 1mol CO_2 服从范德华气体方程从 5 dm^3 膨胀到 25 dm^3 , 计算在焦耳膨胀实验中温度的变化为多少度? 已知 $C_V = 28.1 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, $a = 0.364 \text{ Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$.

(2) 由于焦耳-汤姆逊系数是 T, p 的函数, 证明如果 C_p 被证为是常数(即与 T, p 无关), 则焦耳-汤姆逊膨胀的终态温度为: $T_2 = T_1 + \int_{p_1}^{p_2} \mu(T, p) dp$

解: (1) 因为范德华气体状态方程式为

$$\left(p + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = RT$$

$$\text{即 } p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{R}{V-b}$$

$$\text{所以 } \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p = \frac{RT}{V-b} - \frac{RT}{V-b} + \frac{a}{V^2} = \frac{a}{V^2}$$

$$\text{又因为 } \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = -C_V \mu_J = -C_V \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_U$$

$$\text{所以 } -C_V \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_U = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = \frac{a}{V^2}$$

$$\Delta T = \int_{V_1}^{V_2} -\frac{a}{C_V V^2} dV = \frac{0.364}{28.1} \left(\frac{1000}{25} - \frac{1000}{5} \right) = -2.07 \text{ K}$$

$$(2) \mu_{J,T} = \mu(T, p) = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H$$

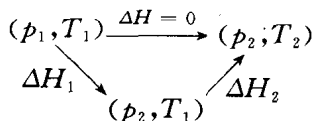
整个过程可设计如右

$$\text{因为 } \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = -C_p \mu(T, p)$$

$$\text{所以 } \Delta H_1 = -C_p \int_{p_1}^{p_2} \mu(T, p) dp, \quad \Delta H_2 = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT = C_p (T_2 - T_1)$$

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = 0 \quad \text{即} \quad -\Delta H_1 = \Delta H_2$$

$$\text{所以 } C_p \int_{p_1}^{p_2} \mu(p, T) dp = C_p (T_2 - T_1)$$



$$T_2 = T_1 + \int_{p_1}^{p_2} \mu(p, T) dp$$

由本题的证明,我们可以知道,对于实际气体来说 $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \neq 0$, U 不仅是温度函数,也是压力的函数,原因在于分子间存在着的作用。

7. 以1mol理想气体(N_2)为介质形成以下循环: $A \rightarrow B$ 等温可逆过程; $B \rightarrow C$ 等容过程; $C \rightarrow A$ 绝热可逆过程. 已知 $T_A = 1000K$, $V_A = 1dm^3$, $V_B = 20dm^3$.

(1) 画出此循环 p - V 图.

(2) 求 A, B, C 各状态的 T, p, V .

(3) 求出各个过程的 $\Delta U, \Delta H, Q, W$.

(4) 求此循环的热机效率 η , 并求出在相同高低温热源条件下此机 η 与卡诺循环之 η_c 的比值 η/η_c .

解:(1) 如图 1-3.

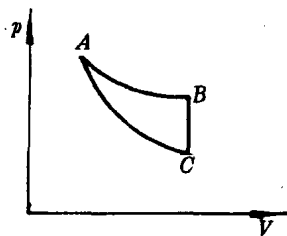


图 1-3 例题 7 图

$$(2) T_A = 1000K, V_A = 1dm^3, p_A = \frac{nRT_A}{V_A} = \frac{1 \times 8.314 \times 1000}{1} = 8314kPa$$

因为 $A \rightarrow B$ 是恒温可逆过程, 所以 $T_B = 1000K$

$$V_B = 20dm^3, p_B = \frac{nRT_B}{V_B} = \frac{1 \times 8.314 \times 1000}{20} = 415.7kPa$$

因为 $B \rightarrow C$ 是等容过程, 所以 $V_C = 20dm^3$, $p_C/T_C = p_B/T_B$

又因为 $C \rightarrow A$ 是绝热可逆过程

$$pV^\gamma = \text{常数}$$

$$\text{则 } p_C = p_A(V_A/V_C)^\gamma = 8314 \left(\frac{1}{20}\right)^{7/5} = 125.42kPa$$

$$\text{于是 } T_C = \frac{T_B p_C}{p_B} = \frac{1000 \times 125.42}{415.7} = 301.7K$$

(3) 因为 $A \rightarrow B$ 是恒温可逆过程,

所以对理想气体: $\Delta U_{A \rightarrow B} = 0, \Delta H_{A \rightarrow B} = 0$

$$Q_{A \rightarrow B} = W_{A \rightarrow B} = nRT_A \ln V_B/V_A = 1 \times 8.314 \times 1000 \ln \frac{20}{1} = 24.91kJ$$

又因为 $B \rightarrow C$ 是恒容过程

$$\text{所以 } \Delta U_{B \rightarrow C} = Q_{B \rightarrow C} = \int_{T_B}^{T_C} nC_{V,m} dT = \frac{5}{2} R (T_C - T_B) = \frac{5}{2} \times 8.314 (301.7 - 1000) = -14.51kJ$$

$$W_{B \rightarrow C} = 0$$

$$\Delta H_{B \rightarrow C} = \Delta U_{B \rightarrow C} + V_B(p_C - p_B)$$

$$= -14.51 \times 10^3 + 20(125.42 - 415.7)$$

$$= -20.32kJ$$

$$\text{或 } \Delta H_{B \rightarrow C} = \int_{T_B}^{T_C} nC_{p,m} dT = \frac{7}{2} \times 8.314 (301.7 - 1000) = -20.32kJ$$

因为 $C \rightarrow A$ 是绝热可逆过程

所以 $Q_{C \rightarrow A} = 0$

$$\Delta U_{C \rightarrow A} = -W_{C \rightarrow A} = \int_{T_C}^{T_A} nC_{V,m} dT = \frac{5}{2} \times 8.314 \times (1000 - 301.7) = 14.51 \text{ kJ}$$

$$W_{C \rightarrow A} = -14.51 \text{ kJ} \quad \Delta H_{C \rightarrow A} = \int_{T_C}^{T_A} nC_{p,m} dT = 20.32 \text{ kJ}$$

或是一循环过程

$$\Delta U = \Delta U_{A \rightarrow B} + \Delta U_{B \rightarrow C} + \Delta U_{C \rightarrow A} = 0, \quad \text{且 } \Delta U_{A \rightarrow B} = 0$$

所以 $-\Delta U_{B \rightarrow C} = +\Delta U_{C \rightarrow A} = -(-14.51) = 14.51 \text{ kJ}$

同理 $\Delta H_{C \rightarrow A} = -\Delta H_{B \rightarrow C} = 20.32 \text{ kJ}$

由于是绝热过程 $\Delta U_{C \rightarrow A} = -W_{C \rightarrow A}$

所以 $W_{C \rightarrow A} = -\Delta U_{C \rightarrow A} = -14.51 \text{ kJ}$

$$(4) \text{ 对此循环的 } \eta = \frac{W}{Q_{\text{吸}}} = \frac{Q_{\text{总}}}{Q_{\text{吸}}} = \frac{24.91 + (-14.51)}{24.91} = 41.75\%$$

对同样高低温热源的卡诺循环

$$\eta_c = 1 - T_2/T_1 = 1 - \frac{301.7}{1000} = 69.83\%$$

$$\eta/\eta_c = \frac{41.75}{69.83} = 0.598$$

从本题中得知对卡诺循环来说,其热机的效率只与两个热源的温度有关,而与工作物质的本性无关,在同样的两个高低温热源之间工作的卡诺热机和任何其它热机比较,以卡诺热机的效率最大。

8. 在 20°C 的房间里有一个电冰箱,试问:

(1) 使 $250\text{g}, 0^\circ\text{C}$ 的水在电冰箱里结冰所需的功为多少?若电冰箱的功率为 100W ,那么 250g 水全部结冰需要多少时间?

(2) 若放入 $250\text{g}, 20^\circ\text{C}$ 的水,那么在电冰箱里结冰所需的功为多少?已知水的凝固热 $\Delta_f H_m = -6010\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$, 水的平均比热为 $4.184\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. 水的摩尔质量为 $18.02\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

解:电冰箱的致冰效率为

$$\beta = -\frac{Q_{\text{吸}}}{W} = \frac{T_l}{T_h - T_l} \quad [T_h > T_l]$$

$$(1) \beta = \frac{T_l}{T_h - T_l} = \frac{273.15}{293.15 - 273.15} = 13.66$$

$$n = \frac{250}{18.02} = 13.87 \text{ mol}$$

因为 $\Delta_f H_m = -6010\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$

所以 $Q_{\text{吸}} = -n\Delta_f H_m = 13.87 \times 6010 = 83358.7\text{J}$

$$W = -\frac{Q_{\text{吸}}}{\beta} = \frac{-83358.7}{13.66} = -6102\text{J}$$

因此所需的功为 6102J ;

$$\text{所需时间 } t = \frac{6102}{100} = 61\text{s}.$$

(2) 要使 20℃ 的水结冰, 那么水先要冷却至 0℃, 此时体系的温度在变化, 因而致冷机效率也在变化, 为了求出物体降温所需要的功, 可写出

$$\begin{aligned}
 -\delta W(T_1) &= \frac{\delta Q_{\text{吸}}(T_1)}{\beta(T_1)} = \frac{C_p(T_1)dT_1}{\frac{T_h - T_1}{T_1}} \\
 W_1 &= \int_{T_1}^{T_2} C_p(T_1) \frac{T_h - T_1}{T_1} dT_1 = C_p \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{T_h}{T_1} - 1 \right) dT_1 \\
 &= nC_{p,m} [T_h \ln T_2/T_1 - (T_2 - T_1)] \\
 &= 13.87 \times 4.184 \times 18.02 \left[293.15 \ln \frac{273.15}{293.15} - (273.15 - 293.15) \right] \\
 &= -747.7 \text{ J}
 \end{aligned}$$

使 20℃ 水全部结冰所需的功为

$$\begin{aligned}
 W &= W_1 + W_f = -747.7 + \left[-\frac{Q_{\text{吸}}}{\beta} \right] \\
 &= -747.7 - 6102 = -6850 \text{ J}
 \end{aligned}$$

卡诺热机的逆转即为致冷机, 可逆冷机的致冷效率 β 可表示为 $\beta = \frac{Q_{\text{吸}}}{-W} = \frac{T_1}{T_h - T_1}$, 其中 $-W$ 为环境对致冷机所作的功. 本题计算说明 20℃ $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow 0^\circ\text{C} \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 时 β 是变化的.

9. 已知一氧化碳和水蒸气的生成焓各为 -110.46 和 $-243.01 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 计算: (1) $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{C}(\text{石}) = \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$ 的反应焓变; (2) 将水蒸气通入 1000℃ 的焦炭中, 若要保持温度不变, 问进料中水蒸气与空气的体积比为多少? 假定 $\text{C}(\text{石})$ 与氧反应产生的热量中有 20% 散失, 按 25℃ 计算.

解: (1) $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{C}(\text{石}) = \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$

$$\begin{aligned}
 \Delta_r H_m^\ominus &= \Delta_f H_m^\ominus [\text{CO}(\text{g})] - \Delta_f H_m^\ominus [\text{H}_2\text{O}(\text{g})] \\
 &= -110.46 - (-243.01) \\
 &= 132.55 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

(2) 设进料气中水蒸气与空气的体积比为 $1:x$, 空气中氧气按 20% 计算, 此状态变化如下:

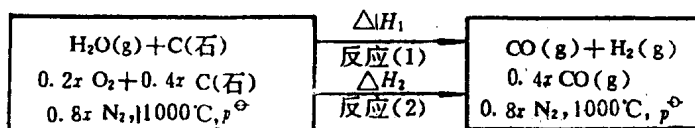


图 1-4 例题 9 图

其中反应(1)为: $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{C}(\text{石}) = \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$

假定 ΔH 随温度变化不大, 按 25℃ 计算, $\Delta_r H_m^\ominus(1) = 132.55 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

反应(2)为: $\frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) + \text{C}(\text{石}) = \text{CO}(\text{g})$

$$\Delta_r H_m^\ominus(2) = \Delta_f H_m^\ominus [\text{CO}(\text{g})] = -110.46 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

要维持温度不变, 则 $\Delta H_1 + \Delta H_2 = 0$

$$\begin{aligned}\text{即 } \Delta_f H_m^\circ(1) + 0.4x \times 80\% \times \Delta_f H_m^\circ(2) &= 0 \\ 132.55 + 0.4x \times 0.8 \times (-110.46) &= 0 \\ x &= 3.75\end{aligned}$$

实际上,如果考虑温度对 ΔH 的影响的话,则有:

$$\begin{aligned}\Delta_f H_m^\circ, 1(1273\text{K}) &= \Delta_f H_m^\circ, 1(298\text{K}) + \int_{298\text{K}}^{1273\text{K}} \Delta C_p dT \\ &\doteq 132.57 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{而 } \Delta_f H_m^\circ, 2(1273\text{K}) &= \Delta_f H_m^\circ, 2(298\text{K}) + \int_{298\text{K}}^{1273\text{K}} \Delta C_p dT \\ &\doteq -113.42 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$x = \frac{132.57}{113.42 \times 0.4 \times 0.8} = 3.65$$

数据并没有差别多少,所以本题可采用 25°C 时的数据进行计算.

三、习题选解

1-6 试导出等式 $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -1$.

解: $V = f(p, T)$, $dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp$. (1)

$T = f(V, p)$, $dT = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V dp + \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p dV$. (2)

$p = f(T, V)$, $dp = \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dT$. (3)

将(1)式和(3)式代入(2)式,得:

$$\begin{aligned}dT &= \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT \\ &\quad + \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp.\end{aligned}$$

两边乘上 $(1/\partial T)_p$ 得

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial T}{\partial T}\right)_p &= \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial T}\right)_p \\ &\quad + \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_p\end{aligned}$$

$$1 = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + 1 + 1 + 0$$

整理 $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -1$.

1-14 根据能量均分定理计算下列物质的 $C_{V,m}$:

(1) $\text{O}_3(\text{g})$; (2) $\text{Xe}(\text{g})$; (3) $\text{HCl}(\text{g})$; (4) $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$.

解: (1) $\text{O}_3(\text{g})$ 为非线性多原子分子

$$C_{V,m} = [3 + 3 + (3n - 6) \times 2] \times \frac{R}{2} = 6R.$$

(2) Xe(g) 为单原子分子, $C_{V,m} = \frac{3}{2}R$.

(3) HCl(g) 为线性双原子分子

$$C_{V,m} = [3 + 2 + (3n - 5) \times 2] \times \frac{R}{2} = \frac{7R}{2}$$

(4) C₂H₄(g) 为非线性多原子分子

$$C_{V,m} = [3 + 3 + (3n - 6) \times 2] \times \frac{R}{2} = 15R$$

1-17 试导出下列等式:

$$(1) C_V = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_U; \quad (2) C_p - C_V = - \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left[\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T - V \right];$$

$$(3) \left(\frac{\partial C_p}{\partial p} \right)_T = 0, \text{ 说明该式在什么情况下才成立.}$$

解: (1) 因为 $U = f(V, T)$, 所以 $dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT$

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_U = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_U + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial T} \right)_U = 0$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_U + C_V = 0, \quad C_V = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_U$$

(2) 因为 $H = f(T, p)$, 所以 $dH = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp + \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp + C_p dT$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V + C_p$$

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_V - \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$$

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \left[\frac{\partial (H - pV)}{\partial T} \right]_V = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_V - V \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$$

C_p 和 C_V 两式相减, 得

$$C_p - C_V = - \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V + V \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = - \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left[\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T - V \right]$$

$$(3) C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p, \quad \left[\frac{\partial C_p}{\partial p} \right]_T = \left[\frac{\partial \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p}{\partial p} \right]_T = \left(\frac{\partial^2 H}{\partial p \partial T} \right)_{T,p} = \left(\frac{\partial \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T}{\partial T} \right)_p$$

根据焦耳实验可知只有理想气体 $H = f(T)$, $\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = 0$, 即 $\left[\frac{\partial C_p}{\partial p} \right]_T = 0$. 故该式在理想气体的条件下才成立.

1-18 如果某氧弹盛有 1mol CO 和 0.5mol 纯 O₂, 估计完全燃烧的最高温度和压力为多少? 设原始温度为 300K, 压力为 101.325kPa, 300℃ 时的反应 $\text{CO(g)} + (1/2)\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CO}_2(\text{g})$, 放热 281.58kJ · mol⁻¹, CO₂ 的 $C_{V,m} = 20.96(\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) + 0.0293T(\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$. 已知是恒容反应, 并假定高温气体服从理想气体行为.

解: 方法(1): 氧弹内反应是绝热且不做外功, 故 $\Delta U = 0$, 设计过程见图 1-5.

由于 $\Delta H = \Delta U + \Delta nRT$