



“十二五”普通高等教育本科国家级规划教材配套参考书



高等学校理工类课程学习辅导丛书

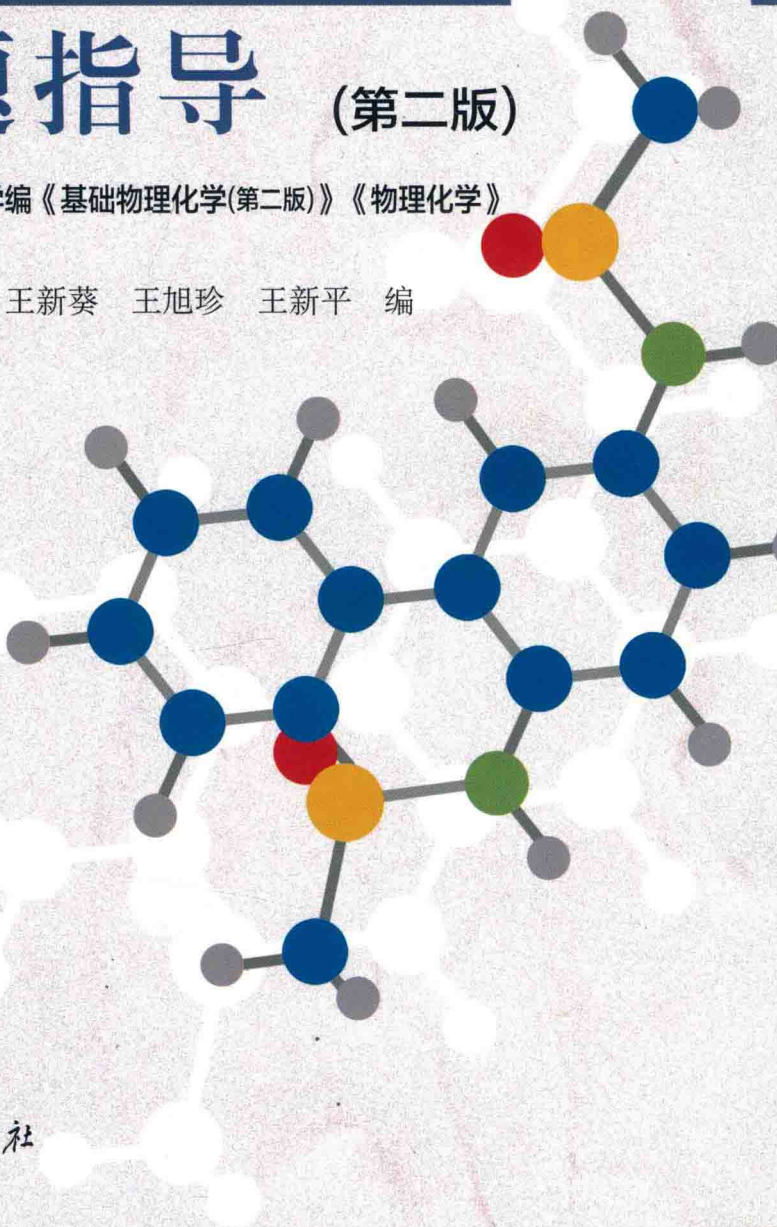
基础物理化学

解题指导 (第二版)

配套大连理工大学编《基础物理化学(第二版)》《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





“十二五”普通高等教育本科国家级规划教材配套参考书



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 (第二版)

配套大连理工大学编《基础物理化学(第二版)》《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

内容提要

本书是与《基础物理化学》(第二版)(大连理工大学 王新平、王旭珍、王新葵编,高等教育出版社)和40~64学时《物理化学》(大连理工大学 王新平、王新葵、王旭珍编,高等教育出版社)相配套的教学参考书,为一本适应不同学时数要求的新形态学习指导书。各章节与《基础物理化学》(第二版)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。每一章由核心内容、基础篇、提高篇和综合篇四部分组成,书后附有期末模拟试卷和大连理工大学硕士研究生入学考试试题各两份,同时提供了所有习题的参考答案,并提供了有利于开阔学生视野和培养学生创新能力的微视频和其他形式的数字化素材。

本书也可作为其他版本物理化学教材的学习指导书及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.--2版.--北京:高等教育出版社,2018.4

ISBN 978-7-04-048750-3

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(2017)第 258039 号

策划编辑 付春江
插图绘制 杜晓丹

责任编辑 付春江
责任校对 陈 杨

封面设计 于文燕
责任印制 韩 刚

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 北京东君印刷有限公司
开 本 787mm×1092mm 1/16
印 张 16.5
字 数 370 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.hepmall.com.cn>
<http://www.hepmall.com>
<http://www.hepmall.cn>
版 次 2013 年 5 月第 1 版
2018 年 4 月第 2 版
印 次 2018 年 4 月第 1 次印刷
定 价 31.10 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 48750-00

第二版前言

物理化学是高等院校化学、化工及相关专业(如生物化工、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,本书编者旨在精炼题目,通过一两道典型题目解题思路的梳理、分析和解答,使学生掌握一类题目的解题思路和方法。学生可不必泡在题海中,而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。由于不同专业对物理化学基本内容要求的不同,因此,各高校不同专业物理化学的学时数不同,知识点和基本内容要求的深度也不同,这就需要我们针对不同学时数进行习题编写。本教材充分考虑到这一点,将习题分成基础篇、提高篇和综合篇,学生可根据自己的需要选择做不同类型的题目。这是本书的第一大特色。另外,本书提供了有利于开阔学生视野和培养学生创新能力的微视频和其他形式的数字化素材,为一本新形态学习指导书,这是本书的第二大特色。

本书的编写充分参考和借鉴了诸多高校教学一线老师的教学经验,北京大学高盘良老师给予了极大的支持,编者表示深深的谢意!此外,参加本书编写并做出重要贡献的编者如下,在此表示由衷的感谢!

新疆大学	甄卫军
吉林化工学院	张建坡 金星
仲恺农业工程学院	李英玲
湖北理工学院	焦元红
沈阳工业大学(辽阳)	薛斌
辽宁石油化工大学	刘道胜
辽宁何氏医学院	刘洋
广东石油化工学院	周建敏

欢迎广大读者批评指正!

王新葵、王旭珍、王新平

于大连理工大学

2017年9月

目 录

第一章 化学热力学基础	1
核心内容	1
基础篇	6
提高篇	15
综合篇	37
第二章 多组分系统热力学	53
核心内容	53
基础篇	57
提高篇	61
综合篇	68
第三章 化学平衡	80
核心内容	80
基础篇	83
提高篇	87
综合篇	92
第四章 相平衡	102
核心内容	102
基础篇	107
提高篇	112
综合篇	119
第五章 界面化学	124
核心内容	124
基础篇	129
提高篇	132
综合篇	136
第六章 化学动力学	142
核心内容	142
基础篇	148
提高篇	155
综合篇	170
第七章 光化学反应	182
核心内容	182
基础篇	182
提高篇	183

II 目录

综合篇	184
第八章 电化学	185
核心内容	185
基础篇	191
提高篇	196
综合篇	207
第九章 统计热力学初步	219
核心内容	219
基础篇	222
提高篇	224
综合篇	226
期末模拟试卷	228
试卷(一)	228
试卷(二)	233
大连理工大学 2004 年硕士生入学考试“物理化学及实验”试题	239
大连理工大学 2005 年硕士生入学考试“物理化学及实验”试题	248
参考文献	255

第一章 化学热力学基础

核 心 内 容

1. 基本概念

(1) 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。

(2) 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。

(3) 状态与状态函数 系统的状态是指系统的所有宏观物理性质和化学性质一定时的形态。化学热力学采用系统的宏观性质来描述系统的状态。系统的宏观性质与状态之间具有数学上的单值对应关系,故又称“状态函数”。系统的状态一定,则其状态函数一定;当系统的状态发生变化时,状态函数随之改变,其数值的改变量只决定于系统的始态和终态,与系统变化的途径无关。

例如,温度 T 、压强 p 、体积 V 、热力学能 U 、焓 H 等都是状态函数。但热 Q 和功 W 不是状态函数,它们的正、负和数值大小与变化的具体过程直接相关。还需注意:状态函数的微小增量用符号 d 表示,如 dT 、 dp 、 dU ,表示全微分;而 Q 和 W 是过程量,其微小增量用符号 δ 表示,即 δQ 和 δW 。

(4) 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强时,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。

(5) 准静态过程 系统由始态到终态的变化经由一连串临近且无限接近于平衡的状态构成,整个过程进行得无限缓慢。在始、终态一定,且其他条件相同时(如定温或绝热),系统总是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。

(6) 可逆过程 在热力学中将无摩擦力(包括无黏滞性、电阻、磁滞性等广义摩擦力)的准静态过程视为可逆过程。它们具有下列几个特点:

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、压强与系统的温度、压强相差甚微,可以看作相等,即

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

③ 若采用同样的手续,沿着原途径反向进行,可使系统和环境都复原。

2. 体积功

$W_V = - \int_{V_1}^{V_2} p_{su} dV$ (其中 p_{su} 为环境的压强),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:

$$W_V = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = - nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

3. 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 W' 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 W' 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

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

4. 热容

$$\text{摩尔定容热容: } C_{V,m}(T) = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial U_m}{\partial T} \right)_V$$

$$\text{摩尔定压热容: } C_{p,m}(T) = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial H_m}{\partial T} \right)_p$$

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 (或压强) 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 为摩尔气体常数, $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。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。

理想气体的绝热过程:

$Q = 0$, $W = \Delta U = \int_{T_1}^{T_2} n C_{V,m}(T) dT$ 。该式适用于绝热的可逆及不可逆过程。

5. 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,其 p 、 V 、 T 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。

6. 相变焓

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

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

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摩尔定压热容之差,该公式可通过设计可逆过程推出。

7. 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 (或压强 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。

8. 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 在任一状态下的 $H_m^\ominus(B)$ 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:

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

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

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

9. 热力学第二定律

热力学第二定律是在蒸汽机发展的推动下建立起来的,它阐述了热和功的本质差别,以解决热和功相互转化时的方向和限度问题,并论证了过程的不可逆性。不可逆程度由克劳修斯不等式来度量, S 称为熵。

卡诺定理:对于工作在两个一定温度热源(T_1 、 T_2)之间的热机,以理想可逆热机的效率为最大,即 $\eta \leq \eta_r$ 。其中:

$$\eta = \frac{-W_v}{Q_1} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1}, \eta_r = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

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

10. 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 $=$)



熵判据能判定过程的自发性吗

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。

11. 熵变计算

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

系统的定压、变温过程: $\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_{p,m}dT}{T}$ (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

$$\Delta_{\text{mix}} S = -R(n_1 \ln y_1 + n_2 \ln y_2)$$

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

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。

12. 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

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

13. 化学反应的熵变

$$\Delta_r S_m^\ominus(298.15 \text{ K}) = \sum_B \nu_B S_m^\ominus(B, 298.15 \text{ K})$$

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

14. 亥姆霍兹函数判据

(1) 在定温、定容且非体积功 $W' = 0$ 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:

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

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:

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

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。

15. 吉布斯函数判据

(1) 在定温、定压且非体积功 $W' = 0$ 的条件下:

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

如 $\Delta G_{T,p} < 0$,过程自发地进行;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:

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

封闭系统在定温、定压过程中,对环境能做的最大非体积功(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:

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

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。

16. 热力学函数的基本关系式

(1) 热力学基本方程

$$dU = TdS - pdV, \quad dH = TdS + Vdp$$

$$dA = -SdT - pdV, \quad dG = -SdT + Vdp$$

(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: $\begin{matrix} T & \nearrow & V \\ p & \searrow & S \end{matrix}$, 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

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



热力学函数关系式

(4) 吉布斯-亥姆霍兹方程

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

17. 化学反应的标准摩尔吉布斯函数变

$$\text{定温时:} \quad \Delta_r G_m^\ominus(T) = \Delta_r H_m^\ominus(T) - T \Delta_r S_m^\ominus(T) \quad (1-8)$$

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。

18. 克拉佩龙方程

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

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。

19. 克劳修斯-克拉佩龙方程(简称克-克方程)

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。

基 础 篇

1. 计算下列各过程的体积功 W_v (设气体视为理想气体)。

(1) 1 mol N_2 由 400 K、1.00 MPa, 定容条件下加热到 500 K;

(2) 1 mol N_2 由 400 K、1.00 MPa, 定压条件下加热到 500 K;

(3) 1 mol O_2 由 30 °C、1 013.25 Pa 的始态自由膨胀到 101.325 Pa;

(4) 1 mol 冰在 273 K、101.325 kPa 条件下的熔化过程(已知该条件下,冰和水的体积质量分别为 $920 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $1.00 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$);

(5) 1 mol 水在 373.15 K、101.325 kPa 下蒸发为水蒸气。

解:(1) 定容过程: $dV = 0$, 故 $W_v = 0$

$$(2) \text{ 定压过程: } W_V = -p_{su} \Delta V = -p_{su} \left(\frac{nRT_2}{p_2} - \frac{nRT_1}{p_1} \right) \\ = nR(T_1 - T_2) = 1 \times 8.314 \times (400 - 500) \text{ J} = -831 \text{ J}$$

$$(3) \text{ 自由膨胀过程: } p_{su} = 0, W_V = 0$$

$$(4) \text{ 定温定压下相变化过程:}$$

$$W_V = -p_{su}(V_l - V_s) = -101.325 \times 10^3 \times 1 \times 1.8 \times 10^{-2} \times \left(\frac{1}{1000} - \frac{1}{920} \right) \text{ J} = 0.159 \text{ J}$$

$$(5) \text{ 定温定压下相变化过程:}$$

$$W_V = -p_{su}(V_g - V_l) \approx -nRT = -1 \times 8.314 \times 373.15 \text{ J} = -3.102 \text{ kJ}$$

2. 某气体从状态 I 经一定容过程吸热 177.0 kJ 到达状态 II, 再从状态 II 经一定压过程, 系统放热 186.2 kJ, 从环境得到功 42.3 kJ, 到达状态 III。试问该气体经过一绝热过程直接从状态 I 到达状态 III, 环境需做多少体积功?

解: 由热力学第一定律得 $\Delta U = Q + W$, 本题 $W' = 0, W = W_V$ 。

$$\text{定容过程: } W_1 = 0, Q_1 = 177.0 \text{ kJ} = \Delta U_1$$

$$\text{定压过程: } Q_2 = -186.2 \text{ kJ}, W_2 = 42.3 \text{ kJ}, \Delta U_2 = Q_2 + W_2 = (-186.2 + 42.3) \text{ kJ} = -143.9 \text{ kJ}$$

$$\text{绝热过程: } Q = 0, W = \Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2 = 33.1 \text{ kJ}$$

$$\text{环境需做功 } W = 33.1 \text{ kJ (即系统得功)}$$

3. 1 mol H_2 由 300 K、1.00 MPa (可视理想气体) 的始态, 分别经下述四种不同途径变到 300 K、1.00 kPa 的终态, 试计算不同途径变化时系统的 Q 、 W_V 、 ΔU 。

$$(1) \text{ 自由膨胀;}$$

$$(2) \text{ 反抗恒外压 1.00 kPa 膨胀;}$$

$$(3) \text{ 定温可逆膨胀;}$$

$$(4) \text{ 膨胀时做功为最大功的 50%。}$$

解: 热力学能 U 是状态函数, 在给定始终状态时, 不论系统经历何种途径, 其 ΔU 相同。在本题中, 始、终态温度相等, 由于理想气体的热力学能只是温度的函数, 故这四种变化途径的 $\Delta U = 0$ 。而 W 和 Q 不是状态函数, 其量值与具体的途径有关。 W_V 需根据体积功的计算公式 $W_V = - \int_{V_1}^{V_2} p_{su} dV$, 按照具体情况进行计算; 而 $Q = \Delta U - W$ (热力学第一定律), 在本题目中 $Q = -W_V$ 。

$$(1) \text{ 理想气体自由膨胀过程:}$$

$$\text{因为 } p_{su} = 0, \text{ 所以 } W_V = 0, Q_1 = 0$$

$$(2) \text{ 反抗恒外压过程: } p_{su} = p_2$$

$$W_V = -p_{su}(V_2 - V_1) = -p_{su} nRT \left(\frac{1}{p_2} - \frac{1}{p_1} \right) = nRT \left(\frac{p_2}{p_1} - 1 \right) \\ = \left[1 \times 8.314 \times 300 \times \left(\frac{1.0}{1000} - 1 \right) \right] \text{ J} = -2.49 \text{ kJ}$$

$$Q_2 = 2.49 \text{ kJ}$$

$$(3) \text{ 定温可逆膨胀, 利用可逆过程体积功的计算公式:}$$



基础 1.2 题



$$W_v = - \int_{V_1}^{V_2} p dV = nRT \ln \frac{p_2}{p_1} = \left(1 \times 8.314 \times 300 \times \ln \frac{1.0}{1\,000} \right) \text{ J} = -17.2 \text{ kJ}$$

$$Q_3 = 17.2 \text{ kJ}$$

(4) 对于定温膨胀,经可逆过程系统对环境做功最大(即 $W_{\max} = W_3 = -17.2 \text{ kJ}$)。因此,膨胀时做最大功的 50%,应为

$$W_v = \frac{1}{2} W_{\max} = -8.60 \text{ kJ}$$

$$Q_4 = 8.60 \text{ kJ}$$

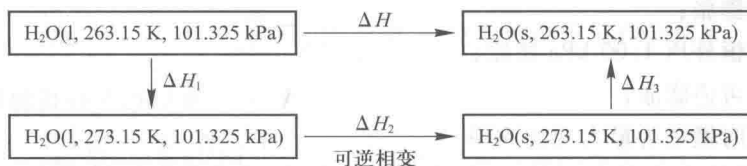
4. 已知液态苯的摩尔定压热容为 $126.8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。现将 1 mol 过冷液体苯从 268.2 K 的始态,在 $p = 101.3 \text{ kPa}$ 的定压条件下升温到 278.2 K ,求该过程的 Q 。

解:液体的定压升温过程:

$$\begin{aligned} Q_p &= \Delta H = nC_{p,m}(l)(T_2 - T_1) \\ &= [1 \times 126.8 \times (278.2 - 268.2)] \text{ J} = 1.268 \text{ kJ} \end{aligned}$$

5. 已知冰的正常熔点为 273.15 K ,摩尔熔化焓为 $\Delta_{\text{fus}}H_m = 6.02 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,冰与水的摩尔定压热容分别为 $C_{p,m}(\text{H}_2\text{O}, \text{s}) = 37.6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $C_{p,m}(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 75.3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。现将 1 mol 过冷水在 263.15 K 、 101.325 kPa 的条件下凝固为同温同压下的冰,计算此过程系统的 ΔH 。

解:冰的正常熔点 273.15 K ,而该过程发生在 263.15 K 、 101.325 kPa 条件下,是一个不可逆相变过程,需设计可逆途径计算,如下框图所示:



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

过程(1),液态水定压升温过程:

$$\Delta H_1 = \int_{T_1}^{T_2} nC_{p,m}(l) dT = [1 \times 75.3 \times (273.15 - 263.15)] \text{ J} = 753 \text{ J}$$

过程(2),定温、定压下,液态水在正常冰点的可逆凝固过程:

$$\Delta H_2 = -n\Delta_{\text{fus}}H_m = [1 \times (-6.02)] \text{ kJ} = -6.02 \text{ kJ}$$

过程(3),固态冰定压降温过程:

$$\Delta H_3 = \int_{T_2}^{T_1} nC_{p,m}(s) dT = [1 \times 37.6 \times (263.15 - 273.15)] \text{ J} = -376 \text{ J}$$

所以,整个过程:

$$\begin{aligned} \Delta H &= \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 \\ &= (0.753 - 6.02 - 0.376) \text{ kJ} = -5.64 \text{ kJ} \end{aligned}$$

【说明】在解析物理化学题目时,最好画出由始态到终态变化过程的框图。因为有些复杂的题目仅看文字比较难理解,不容易找到解题思路。如果画出过程的框图,会有新的发现,有助于理清解题思路,而且还能看出一些隐含在字里行间的已知条件。



基础 1.5 题

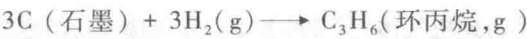
6. 环丙烷(g)异构化制丙烯(g)的反应: $\text{C}_3\text{H}_6(\text{环丙烷, g}) \longrightarrow \text{C}_3\text{H}_6(\text{丙烯, g})$, 已知各物质在 298.2 K 的热力学数据如表所示:

物质	$\Delta_c H_m^\ominus(298.2\text{ K})/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta_f H_m^\ominus(298.2\text{ K})/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
$\text{H}_2(\text{g})$	-285.84	0
$\text{C}(\text{石墨})$	-393.51	0
$\text{C}_3\text{H}_6(\text{环丙烷, g})$	-2 091.68	—
$\text{C}_3\text{H}_6(\text{丙烯, g})$	—	20.40

试计算该反应在 298.2 K 时的 $\Delta_r H_m^\ominus(298.2\text{ K})$ 。

解:利用各物质的燃烧焓 $\Delta_c H_m^\ominus$ 数据,先求出 298.2 K 环丙烷的生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus$ 。

写出环丙烷(g)的生成反应:



$$\Delta_f H_m^\ominus(\text{环丙烷, g, } 298.2\text{ K}) = -\sum \nu_B \Delta_c H_m^\ominus(\text{B})$$
$$= [3 \times (-393.51 - 285.84) - (-2\,091.68)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 53.63 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

则对异构化反应:



$$\Delta_r H_m^\ominus(298.2\text{ K}) = \Delta_f H_m^\ominus(\text{丙烯, g, } 298.2\text{ K}) - \Delta_f H_m^\ominus(\text{环丙烷, g, } 298.2\text{ K})$$
$$= (20.40 - 53.63) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -33.23 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

7. 理想气体反应: $\text{CH}_3\text{OH}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{HCHO}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$, 已知各物质在 298 K 的热力学数据如下表:

物质	$\Delta_f H_m^\ominus(298\text{ K})/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$C_{p,m}^\ominus(298\text{ K})/(\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$
$\text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$	-201.2	20.4
$\text{HCHO}(\text{g})$	-115.9	18.8
$\text{H}_2(\text{g})$	0	29.1

设 $C_{p,m}^\ominus$ 与温度无关。试计算该反应在 298 K 和 600 K 时的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 。

解: $\Delta_r H_m^\ominus(298\text{ K}) = \sum \nu_B \Delta_f H_m^\ominus(\text{B}) = (-115.9 + 201.2) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 85.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\sum \nu_B C_{p,m}^\ominus(\text{B}) = (18.8 + 29.1 - 20.4) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 27.5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H_m^\ominus(600\text{ K}) = \Delta_r H_m^\ominus(298\text{ K}) + \int_{298\text{ K}}^{600\text{ K}} \sum \nu_B C_{p,m}^\ominus(\text{B}) dT$$
$$= [85.3 + 27.5 \times (600 - 298) \times 10^{-3}] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 93.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

8. 气相反应: $\text{A}(\text{g}) + \text{B}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Y}(\text{g})$, 已知各物质的热力学数据如下表:

物质	$\Delta_f H_m^\ominus(298\text{ K})/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$C_{p,m}^\ominus/(\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$
$\text{A}(\text{g})$	-235.0	19.1
$\text{B}(\text{g})$	52.0	4.2
$\text{Y}(\text{g})$	-241.0	30.0

注: $C_{p,m}^\ominus$ 的适用范围为 25~800 ℃

试计算该反应在 500 °C、100 kPa 进行时, $\Delta_r H_m^\ominus$ 、 $\Delta_r U_m^\ominus$ 各为多少?

$$\begin{aligned}\Delta_r H_m^\ominus(298 \text{ K}) &= \sum_B \nu_B \Delta_f H_m^\ominus(B, 298 \text{ K}) \\ &= [-241.0 - (52.0 - 235.0)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -58.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ \sum \nu_B C_{p,m}^\ominus(B) &= (30.0 - 19.1 - 4.2) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 6.7 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \\ \Delta_r H_m^\ominus(773 \text{ K}) &= \Delta_r H_m^\ominus(298 \text{ K}) + \int_{298 \text{ K}}^{773 \text{ K}} \sum_B \nu_B C_{p,m}^\ominus(B) dT \\ &= [-58.0 + 6.7 \times (773 - 298) \times 10^{-3}] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -54.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ \Delta_r U_m^\ominus(773 \text{ K}) &= \Delta_r H_m^\ominus(773 \text{ K}) - \sum \nu_B RT \\ &= [-54.8 - (1 - 1 - 1) \times 8.314 \times 773 \times 10^{-3}] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -48.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

9. 将 1 mol N_2 (可视为理想气体) 从 298 K、25 dm³ 的始态, 经绝热可逆膨胀到 250 dm³, 求该过程的 Q 、 W_v 、 ΔU 、 ΔH 和 ΔS 。

解: 绝热可逆膨胀: $Q = 0$

由理想气体绝热可逆过程方程式: $T_1 V_1^\gamma = T_2 V_2^\gamma$

$$\text{即 } \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^\gamma = \frac{T_2}{T_1}$$

$$\text{双原子理想气体 } \gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{v,m}} = \frac{(7/2)R}{(5/2)R} = 1.4$$

$$\text{代入上式, 有 } \left(\frac{25}{250}\right)^{1.4} = \frac{T_2}{298 \text{ K}}$$

$$\text{解得 } T_2 = 119 \text{ K}$$

$$\text{则 } \Delta U = \int_{T_1}^{T_2} n C_{v,m}(T) dT = \left[1 \times \frac{5}{2} \times 8.314 \times (119 - 298) \right] \text{ J} = -3.72 \text{ kJ}$$

$$W_v = \Delta U = -3.72 \text{ kJ}$$

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} n C_{p,m}(T) dT = \left[1 \times \frac{7}{2} \times 8.314 \times (119 - 298) \right] \text{ J} = -5.21 \text{ kJ}$$

$$\Delta S = 0 \quad (\text{绝热可逆})$$

10. 某 1 mol 单原子理想气体, 从 273.15 K、1 013.25 kPa 的始态, 反抗恒定外压 101.325 kPa, 绝热膨胀至终态压强为 101.325 kPa, 求该过程的 ΔS 。

解: 设终态温度为 T_2 , 反抗恒定外压 101.325 kPa 进行绝热膨胀过程, 则

$$Q = 0, \Delta U = W_v$$

$$W_v = -p_{\text{su}}(V_2 - V_1)$$

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} n C_{v,m} dT$$

$$\text{即 } n C_{v,m}(T_2 - T_1) = -p_{\text{su}} \left(\frac{nRT_2}{p_2} - \frac{nRT_1}{p_1} \right)$$

等式两边同时除以 nR , 得



$$\frac{3}{2}(T_2 - 273.15 \text{ K}) = -T_2 + \frac{101.325 \text{ kPa} \times 273.15 \text{ K}}{1013.25 \text{ kPa}}$$

解得 $T_2 = 174.82 \text{ K}$

$$\begin{aligned} \Delta S &= nC_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{p_1}{p_2} \\ &= \left(1 \times \frac{5}{2} \times 8.314 \times \ln \frac{174.82}{273.15} + 1 \times 8.314 \times \ln \frac{1013.25}{101.325} \right) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = 9.868 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

11. 某 1 mol 双原子理想气体由 300 K、200 kPa 的始态, 分别进行下列三种可逆变化:
(1) 定温下压强变为原来的 3 倍; (2) 定压下体积变为原来的 3 倍; (3) 定容下压强变为原来的 3 倍。试计算上述各过程系统的 ΔS 。

解: (1) 定温过程: $p_1 V_1 = p_2 V_2$

$$\Delta S = nR \ln \frac{p_1}{p_2} = \left(1 \times 8.314 \times \ln \frac{1}{3} \right) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = -9.13 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

(2) 定压过程: $\frac{T_2}{T_1} = \frac{V_2}{V_1}$

$$\Delta S = nC_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1} = \left(1 \times \frac{7}{2} \times 8.314 \times \ln 3 \right) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = 32.0 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1};$$

(3) 定容过程: $\frac{p_2}{p_1} = \frac{T_2}{T_1}$

$$\Delta S = nC_{v,m} \ln \frac{T_2}{T_1} = \left(1 \times \frac{5}{2} \times 8.314 \times \ln 3 \right) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = 22.8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}.$$

12. 某 1 mol 理想气体在 $T = 300 \text{ K}$ 的定温条件下, 从 100 kPa 的始态, 分别进行下列三种过程: (1) 可逆膨胀到终态压强为 50 kPa; (2) 反抗恒定外压 50 kPa 不可逆膨胀至平衡态; (3) 向真空自由膨胀至原体积的 2 倍。试计算上述各过程的系统的 ΔS 和 $\Delta S_{\text{环境}}$ 。

解: S 为状态函数, ΔS 只与始、末态有关, 与变化的途径无关。所以三种途径系统的熵变相等, 可根据第一种途径定温可逆过程来计算。

$$(1) \Delta S = nR \ln \frac{p_1}{p_2} = \left(1 \times 8.314 \times \ln \frac{100}{50} \right) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = 5.76 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{环境}} = \frac{Q_{\text{环境}}}{T} = \frac{-Q_{\text{系统}}}{T} = \frac{-nRT \ln \frac{p_1}{p_2}}{T} = -nR \ln \frac{p_1}{p_2} = -5.76 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

(2) 反抗恒外压过程: $\Delta S = 5.76 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

$$\Delta S_{\text{环境}} = \frac{Q_{\text{环境}}}{T} = \frac{-Q_{\text{系统}}}{T}$$

理想气体定温过程 $\Delta U = 0, Q = W$

故

$$\Delta S_{\text{环境}} = \frac{-p_{\text{su}}(V_2 - V_1)}{T} = \frac{-p_2 \left(\frac{nRT}{p_2} - \frac{nRT}{p_1} \right)}{T} = -nR \left(1 - \frac{50}{100} \right)$$