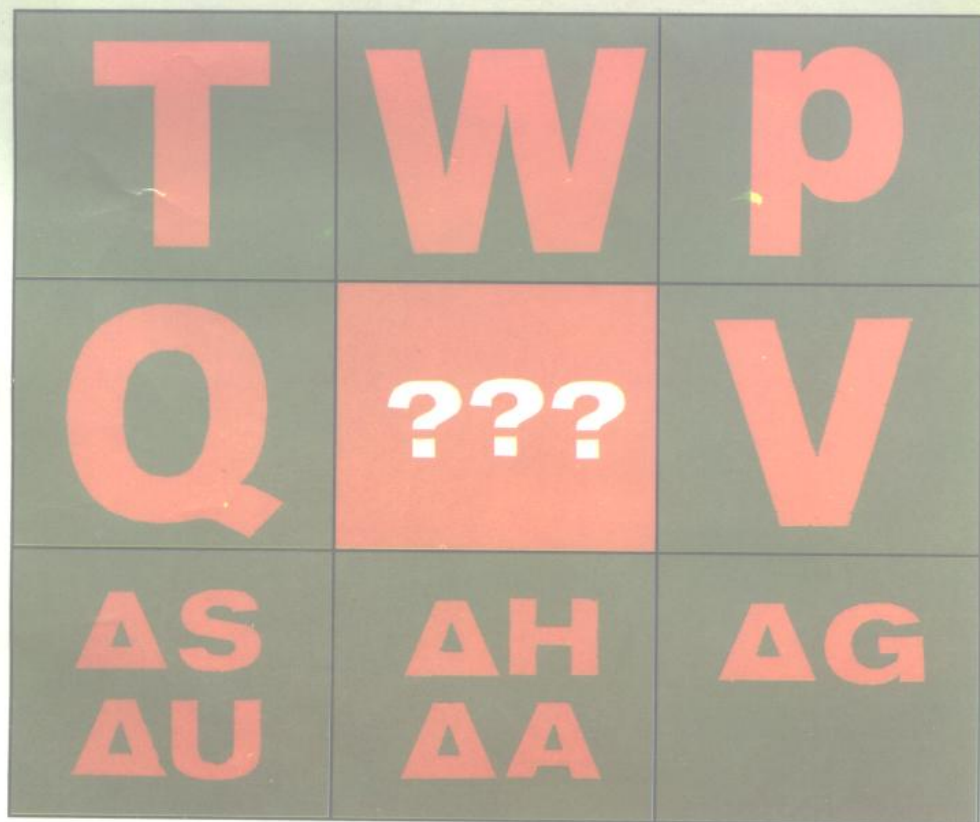


高等学校教学参考书

化学热力学问题 300例

(第二版)

屈松生 编



高等教育出版社

54.231

341(2)

化学热力学问题 300例

(第二版)

屈松生 编

341.231/13

化学工业出版社

(京)112号

内 容 简 介

本书初版于1981年发行,这次根据高等学校化学专业教学基本要求进行了全面修订。仍保留原书的特点,以问答的形式来阐明化学热力学的基础知识和它在化学中的初步应用。内容包括基础热力学、热化学、溶液相平衡、化学平衡、电化平衡、生化平衡、表面热力学和统计热力学诸方面,其广度和深度能满足该课程对培养和选拔人才的需要,尤其适用于初学者。可以作为综合大学、高等师范院校、工科及其他高等院校有关化学专业的教学参考书。

图书在版编目(CIP)数据

化学热力学问题300例/屈松生编. —2版. —北京: 高等教育出版社, 1995
高等学校教学用书
ISBN 7-04-005391-8

I. 化… II. 屈… III. 化学热力学-高等学校-教学参考资料 IV. 0642.1-44

中国版本图书馆CIP数据核字(95)第07217号

*

高等教育出版社出版

北京沙滩后街55号

邮政编码: 100009 传真: 4014048 电话总机: 4016633

新华书店总店北京发行所发行

北京朝阳北苑印刷厂印装

*

开本 850×1168 1/32 印张 8.5 字数 220 000

1981年10月第一版

1996年1月第2版 1996年1月第1次印刷

印数 0001—2 139

定价 10.00 元

凡购买高等教育出版社的图书,如有缺页、倒页、脱页等质量问题者,请与本社经营办公室联系调换,电话: 4054588。

版权所有,不得翻印

第二版前言

本书初版于1981年，当时是鉴于初学者缺乏参考书，而化学热力学单靠教科书通常难以融会贯通而编写的。十多年来，陆续出版了一批这方面的好书，《300例》已完成了它的历史任务。但没料到一直到最近还不断收到读者索问本书的信息，认为它仍是一本可读之书，鼓励我们对它作一次全面地修订。

与初版比较，它仍保留了可读性和启发性的特点，以问答的形式来阐明化学热力学的基础知识和它在化学中的初步应用；内容上增添了许多更富有启发性、更易于领会，又能激发学习志趣的新问题；删节了一些意义不大、重复繁琐的老问题；改正了许多错误、欠妥之处。另外，化学热力学中涉及到许多量，在阐述和表达这些量时，我们努力采用国家标准。

对曾使用过初版的老师和同学们，热情提出的许多宝贵意见，我们都一一认真考虑和采纳了；在新增的问题中得到许多同事们的支持和帮助；借此，向他们表示衷心的感谢。

热力学的基本定律具有普适性，它把系统的各种性质通过一群方程式和一些不等式联系起来，其中某一些量比另一些量容易测量。这样就提供了一种只要测定某些易于测量的量再计算其他需要量的可能。所以说化学热力学是一门实验的科学，通过热力学计算体现它的用处。

屈德宇参加了本书的修订并撰写了序章中部分内容。希望修订本能有所提高，使读者用起来感到愉快。限于编者水平，修订本中欠妥甚至错误之处，竭诚请读者继续斧正。

编者

1994年于珞珈山

初版编者的话

1978年春, 我们根据1977年10月全国高等学校理科化学类教材编写大纲会议上定的《物理化学编写大纲》, 在武汉大学与即将要参加这门课程教学工作的有关同志们办了一个《物理化学》学习班。这本书就是应学习班上同志们的要求, 把学习班上关于化学热力学部分的讨论题、思考题和练习题汇编而成的。它的内容包括了基础热力学、热化学、相平衡、化学平衡和统计热力学几个部分, 其广度和深度与教育部制定的《物理化学教学大纲》的要求基本相适应。侧重在基础知识及其在化学上的初步应用。由于教材一般总是从正面提出问题, 而通过思考题、习题则往往可以更活跃地从各个侧面来讨论问题, 藉此把所学的基础知识融会贯通。根据我们的实践, 在学习中配合教材思考一些问题、演习一些计算, 是能加深对抽象概念的理解和得到灵活运用基本规律解题的训练, 从而提高学习质量。

为了便于初学者的自学, 把全部问题分类为八章(序章、热力学第一定律、热化学、热力学第二定律、溶液、相平衡、化学平衡和统计热力学初步)。除序章是讨论经验方程、偏微分练习等数学准备知识和气态外, 其余各章均在具体问题之前写了个简短的目的要求, 并把有关基本概念和公式汇列在一起。本书虽每问之后附有解答, 但建议在使用时最好先独立演算, 闭卷做一做, 得出自己的结果; 然后再参照书上的解答比较核对, 这样才有利提高解题能力。因而把问题和解答分开编辑, 通过各问的题号不难追索到它的解答。众所周知、对同一个问题, 可以从不同的角度进行分析来解答。因而书中所给出的方法, 不能说是最好的和唯一的, 只是提供参考而已。希望能对初学者提供一些思考问题的方法, 并在逻辑推理和科学分析方面得到一些启发。

关于各种化学热力学量的符号及其意义, 一般从惯例, 表列

于序章。关于能量的单位，虽在一些演算中为了照顾传统习惯仍沿用“卡”(热化学卡)，但最后结果均已换算成现时化学热力学文献中普遍采用的“焦耳”表示(即SI单位)。至于压力(这里指的是压强)的单位暂保留常用的“大气压”。温度单位用“开”，克分子改为摩尔(简称“摩”)表示。各单位间的换算关系见附录。

在编写过程中曾得到谢昌礼同志整理、核算，编者在此深表感谢。

由于编者水平有限、经验不足，虽曾对书中的问题作过推敲和核算，但错误和欠妥之处在所难免，欢迎读者批评指正。

编 者

1979年5月于珞珈山

目 录

序章	(1)
§ 0-1 常用符号	(1)
1. 量的符号	(1)
2. 单位的符号	(2)
3. 聚集状态的符号	(3)
4. 热力学过程的符号	(3)
§ 0-2 用于热力学的数学	(4)
1. 微分	(4)
2. 偏微分	(5)
3. 全微分	(6)
4. 完全微分	(6)
5. 偏微分的重要关系式	(6)
6. 齐次式	(7)
7. 微积分的重要公式	(7)
§ 0-3 热力学关系式与矛盾转化	(9)
§ 0-4 多组分均相系统组成的表达	(17)
第一章 基础热力学	(21)
1. 问1—问99的题	(21)
2. 问1—问99的参考解答	(37)
第二章 热化学	(85)
1. 问100—问119的题	(85)
2. 问100—问119的参考解答	(89)
第三章 溶液相平衡	(101)
1. 问120—问164的题	(101)
2. 问120—问164的参考解答	(110)
第四章 化学平衡	(135)
1. 问165—问196的题	(135)
2. 问165—问196的参考解答	(143)

第五章 电化平衡	(169)
1. 问197—问235的题	(169)
2. 问197—问235的参考解答	(178)
第六章 生化平衡	(207)
1. 问236—问257的题	(207)
2. 问236—问257的参考解答	(212)
第七章 表面热力学	(222)
1. 问258—问271的题	(222)
2. 问258—问271的参考解答	(224)
第八章 统计热力学初步	(232)
1. 问272—问300的题	(232)
2. 问272—问300的参考解答	(237)
附录	(258)
一、国际单位制	(258)
二、一些物理和化学的基本常数	(259)
三、在298.2K时一些物质的标准热力学函数	(260)
四、在298.2K时某些化合物的标准燃烧热	(263)
五、能量换算因子	(264)

序 章

§0-1 常用符号

1. 量的符号

物理量是用于描述物理现象的，一般称为量。量的符号，表示其量值（数值与单位之乘积），量值与单位的选择无关。量的符号通常是单个的拉丁或希腊字母，有时带有下标或其他的说明性标记。无论其余文字所用字体如何，量的符号必须是斜体，符号后不附加圆点（正常的语法所需标点符号除外）。下面列出常用的量及其符号：

长度	l		
质量	m		
时间	t		
电流	I		
热力学温度	T	摄氏温度	t
物质的量	n		
发光强度	I_v		
力	F	压力	p
		渗透压（力）	π
		表面张力	σ
密度	ρ		
内能 ^①	U	摩尔内能	U_m
焓	H	摩尔焓	H_m
熵	S	摩尔熵	S_m

① 即热力学能

亥姆霍兹自由能	A	摩尔亥姆霍兹自由能	A_m
吉布斯自由能	G	摩尔吉布斯自由能	G_m
热	Q		
功	W		
热容	C	摩尔热容	C_m
等压热容	C_p	摩尔等压热容	$C_{p,m}$
等容热容	C_v	摩尔等容热容	$C_{v,m}$
化学势	μ	物质B的化学势	μ_B
反应进度	ξ		
标准平衡常数	K°		
摩尔气体常数	R		
玻耳兹曼常数	k		
法拉第常数	F		

2. 单位的符号

单位是可以任意选择的，但单位制一经选定，就应按规定采用。国家标准是等效采用了国际标准，国际单位制是一种一贯单位制。在书写时无论其他部分的字体如何，单位符号都应该用正体。除正常语法所需标点符号外，单位符号后不得附加圆点，并应置于表示一个量的整个数值之后。

下面列出一些常用单位及其符号：

米	m	焦〔耳〕	J
千克（公斤）	kg	牛〔顿〕	N
秒	s	欧〔姆〕	Ω
安〔培〕	A	法〔拉〕	F
开〔尔文〕	K	伏〔特〕	V
摄氏度	$^{\circ}\text{C}$	库〔仑〕	C
摩〔尔〕	mol	瓦〔特〕	W
帕〔斯卡〕	Pa		

3. 聚集状态的符号

代表热力学量的符号，一般需要用注解来表明物质的聚集状态（也称为物质状态或物态）。另外，在化学反应方程式中，代表各种类型物质的化学符号，或者在正文、表格和图形中代表这些物质的简称，一般也需要用注解来表明相应物质在所述情况下的聚集状态。各种聚集状态的符号必须用正体书写和印刷，在符号后不得附加圆点，且置于代表量或有关化学物质符号后的括号中。物质状态的附加知识，可以应用简单的上标或下标，或者应用补充标志来给出。按国际标准，上标“ $\ominus$ ”代表“标准”，上标“*”代表“纯的”。如果要用一个以上的上标，或者一个以上的下标，那么就应该用逗号将这些上标或下标分开。应避免使用二级上标或二级下标。对一般具体物质的化学符号，应当避免采用下标，而用括号来加以注明。

气体（或蒸气）	g	液晶	lc
液体	l	结晶固体	cr
固体	s	溶液	sln
凝聚相	cd	水溶液	aq
流体	fl		

例如： $S_m^\ominus(g)$ 指气体的标准摩尔熵

$\sigma_B^*(l)$ 指纯液体B的表面张力

4. 热力学过程的符号

所谓热力学过程是指系统中发生了某种变化，例如：聚集状态的变化，或者出现了反应中的各种物质的变化。热力学的变化，以写在量的符号前面的算符 Δ 来表示，而变化的性质则以 Δ 的注解来表示。

例如： $\Delta_f H_m^\ominus = H_m^\ominus(l) - H_m^\ominus(s)$

指物质由固体状态变成液体状态时的标准摩尔焓变，即固体的标

准摩尔熔化焓。

应用以下的专门符号来表示过程，尤其对表示化学变化是方便的。

蒸发	vap	(液体) 混合	mix
升华	sub	溶解	sol
熔化	fus	(溶液) 稀释	dil
(固相) 转变	trs	(化学) 反应	r
燃烧 (反应)	c		
生成	f	(代表化合物由元素生成的反应)	
活化 (作用)	≠	(代表反应物生成“活化络合物”或“过渡状态”的过程)	

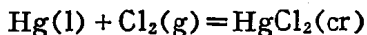
以上符号后均不附加圆点，符号都必须用正体书写或印刷。

例如： $\Delta_r G_m^\circ(1000\text{K})$

指在热力学温度1000K时，由于化学反应所引起的标准摩尔吉布斯自由能变化。

$$\Delta_r S_m^\circ(\text{HgCl}_2, \text{cr}, 298.15\text{K})$$

指在热力学温度298.15K时 HgCl_2 由它的元素生成，即由下列反应所引起的标准摩尔熵变。



§0-2 用于热力学的数学

1. 微分

函数 $y = f(x)$

(1) 微分系数 (导函数)

$$y' = f'(x) = \frac{dy}{dx} = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\Delta y}{\Delta x} = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{f(x + \Delta x) - f(x)}{\Delta x}$$

即表示对于变数 x 的微小变化而引起函数 y 的变化率。

(2) 微分 $dy = f'(x)dx$

(3) 微分系数的关系式

$$\frac{dy}{dx} = \frac{1}{\left(\frac{dx}{dy}\right)}$$

$$\frac{d}{dx}\left(\frac{dy}{dx}\right) = \frac{d^2y}{dx^2}$$

$$\frac{dy}{dt} = \frac{dy}{dx} \cdot \frac{dx}{dt} \quad \text{但 } x = \phi(t)$$

当 $x = \phi(t)$, $y = \psi(t)$ 时

$$\frac{dy}{dx} = \frac{\frac{dy}{dt}}{\frac{dx}{dt}} = \frac{\psi'(t)}{\phi'(t)}$$

(4) 常数的微分或微分系数为零

2. 偏微分

在函数 $z = f(x, y)$, x 和 y 为独立变数时, 若把 y 固定, 则 z 仅为 x 的函数, 所以对 x 能进行微分。以下式表示

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{f(x + \Delta x, y) - f(x, y)}{\Delta x}$$

同理, 若把 x 固定, 则

$$\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x = \lim_{\Delta y \rightarrow 0} \frac{f(x, y + \Delta y) - f(x, y)}{\Delta y}$$

把 $\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y$, $\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x$ 称为偏微分系数。

3. 全微分

函数 $z=f(x,y)$, 当 x 和 y 同时在 dx, dy 范围变化时, 以下的
全微分式子给出 z 的改变量 dz 。

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x dy$$

4. 完全微分

独立变数 x, y 具有某函数 M, N 为系数的微分式

$$Mdx + Ndy$$

当

$$\frac{\partial M}{\partial y} = \frac{\partial N}{\partial x}$$

关系成立时 $Mdx + Ndy$ 称为完全微分, 此系完全微分的必要且充分的条件。

例如: $z=f(x,y)$ 的全微分 dz 为

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x dy$$

在此, 若把 M, N 写成下式那样

$$M = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y, \quad N = \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x$$

$$\frac{\partial M}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right) = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right) = \frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y}$$

$$= \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right) = \frac{\partial N}{\partial x}$$

所以, dz 是完全微分。

5. 偏微分的重要关系式

(1) $z=f(x,y)$ 时

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = \frac{1}{\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y}$$

(2) $z = f(x, y)$, $x = \phi(t)$ 时

$$\left(\frac{\partial z}{\partial t}\right)_y = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial t}\right)_y = \frac{\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y}{\left(\frac{\partial t}{\partial x}\right)_y}$$

(3) $z = f(x, y)$, $x = \phi(t)$, $y = \psi(t)$ 时

$$\left(\frac{dz}{dt}\right) = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \frac{dx}{dt} + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \frac{dy}{dt}$$

$$(4) \quad \frac{\partial^2 z}{\partial x^2} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)$$

$$(5) \quad \frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y} = \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right) = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)$$

$$(6) \quad \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y = -1$$

6. 齐次式

若把在函数式 $G(x_1, x_2, \dots, x_n)$ 中的独立变数 $x_1, x_2, \dots, x_n$ 各扩大 λ 倍, 则函数 G 也扩大 λ 倍的情况时, 把 G 称为一次齐次式, 即:

$$\lambda G(x_1, x_2, \dots, x_n) = G(\lambda x_1, \lambda x_2, \dots, \lambda x_n)$$

7. 微积分的重要公式

微 分

微分系数 (导函数)

$$d(x^n) = nx^{n-1}dx$$

$$\frac{d}{dx}(x^n) = nx^{n-1}$$

$$d(\ln x) = \frac{dx}{x}$$

$$\frac{d}{dx}(\ln x) = \frac{1}{x}$$

$$d(uv) = u dv + v du$$

$$\frac{d}{dx}(uv) = u \frac{dv}{dx} + v \frac{du}{dx}$$

$$d\left(\frac{u}{v}\right) = \frac{u'v - uv'}{v^2}$$

(u, v 为 x 的函数)

$$\frac{d}{dx}\left(\frac{u}{v}\right) = \frac{v \frac{du}{dx} - u \frac{dv}{dx}}{v^2}$$

$$d\left(\frac{1}{x}\right) = -\frac{dx}{x^2}$$

$$\frac{d}{dx}\left(\frac{1}{x}\right) = -\frac{1}{x^2}$$

$$d\left(\frac{1}{x^n}\right) = -\frac{n dx}{x^{n+1}}$$

$$\frac{d}{dx}\left(\frac{1}{x^n}\right) = -\frac{n}{x^{n+1}}$$

$$d[Kf(x)] = Kd[f(x)]$$

(K 为常数)

$$\frac{d}{dx}[Kf(x)] = K \frac{d}{dx}[f(x)]$$

不定积分

定积分

$$\int x^n dx = \frac{x^{n+1}}{n+1} + c$$

(但 $n \neq -1$)

$$\int_a^b f(x) dx = -\int_b^a f(x) dx$$

$$\int \frac{dx}{x} = \ln x + c$$

$$\int_a^b f(x) dx + \int_b^c f(x) dx$$

$$= \int_a^c f(x) dx$$

$$\int Kf(x) dx = K \int f(x) dx$$

(K 为常数)

$$\int_a^b f'(x) dx = [f(x)]_a^b$$

$$= f(b) - f(a)$$

$$\int \frac{dx}{x^n} = \int x^{-n} dx$$

$$\int_a^b [f_1(x) + f_2(x)] dx$$

$$= -\frac{1}{(n-1)x^{n-1}} + c = \int_a^b f_1(x)dx + \int_a^b f_2(x)dx$$

($n \neq 1$)

分部积分

$$\int uv' dx = uv - \int u' v dx \quad (u, v \text{ 为 } x \text{ 的函数})$$

§0-3 热力学关系式与矛盾转化

热力学的基本定律具有普适性，能用于各类系统的各种效应。热力学关系给出了系统处于平衡态时各种性质之间的联系。在确定一个系统的平衡状态时，需要一定数目的独立参数。这些参数有些可以直接测定，一些不能直接测定，须要借助热力学参数间的一些关系式，通过可测的其他参数和其他一些量的数据来计算。有时可借此用较简单的实验或计算代替那些较困难的实验或较复杂的运算。这种把不可测量转化为可测量，把困难或复杂的实验或运算转化为简单的实验或计算的过程，就是热力学关系式的矛盾转化功能。它深刻地反映了系统性质之间联系的多样性，由此提供了处理问题的简便途径。

在物理化学中讨论均相、组成不变、只能传热和作体积功的封闭系统时，我们常用的八个热力学函数是 p, V, T, U, H, S, A, G 。如果任取其中的三个，就可以组成像 $\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x$ 的一阶偏导数 336 个 ($8 \times 7 \times 6 = 336$)，一般若每 4 个组成一个关系式，那么就有 $C_{836}^4 \approx 5 \times 10^8$ 个……，可见热力学关系式的数目是大得几乎无法胜数。但我们经常用的是下面一些基本热力学关系式。

热力学函数定义式

$$H = U + pV \quad (1)$$

$$A = U - TS \quad (2)$$

$$G = H - TS \quad (3)$$