



卫生部“十一五”规划教材

全国高等医药教材建设研究会规划教材

全国高等学校医学成人学历教育(专科)配套教材

供药学专业用

物理化学 学习指导与习题集

主 编 邵 伟



人民卫生出版社

卫生部“十一五”规划教材
全国高等医药教材建设研究会规划教材
全国高等学校医学成人学历教育(专科)配套教材
供药学专业用

物 理 化 学

学习指导与习题集

主 编 邵 伟

编 者 (以姓氏笔画为序)

宋全道 (山东大学药学院)

汪继红 (华中科技大学药学院)

林贵梅 (山东大学药学院)

袁 悦 (沈阳药科大学)

黄双路 (福建医科大学)

傅旭春 (浙江大学城市学院)

蒋启华 (重庆医科大学)

韩启坤 (郑州大学化学系)

人 民 卫 生 出 版 社

图书在版编目(CIP)数据

物理化学学习指导与习题集/邵伟主编. —北京:人民
卫生出版社, 2007. 10

ISBN 978-7-117-08956-2

I. 物… II. 邵… III. 物理化学-高等学校-教学参考
资料 IV. 064

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 104358 号

物理化学学习指导与习题集

主 编: 邵 伟

出版发行: 人民卫生出版社(中继线 010-67616688)

地 址: 北京市丰台区方庄芳群园 3 区 3 号楼

邮 编: 100078

网 址: <http://www.pmph.com>

E - mail: pmph@pmph.com

购书热线: 010-67605754 010-65264830

印 刷: 尚艺印装有限公司

经 销: 新华书店

开 本: 787 × 1092 1/16 印张: 10

字 数: 231 千字

版 次: 2007 年 10 月第 1 版 2007 年 10 月第 1 版第 1 次印刷

标准书号: ISBN 978-7-117-08956-2/R · 8957

定 价: 18.00 元

版权所有, 侵权必究, 打击盗版举报电话: 010-87613394

(凡属印装质量问题请与本社销售部联系退换)

前 言

本书是卫生部“十一五”规划教材、全国高等学校医学成人学历教育(专科)教材《物理化学》的配套学习指导和习题集(供药学专业用),也可以作为其他版本教材的学习参考书。本书编写考虑成人教育的特点,每一章由基本要求、重要公式及概念、疑难解析、问题与思考解答以及习题解答5部分组成,目的是帮助学生学会归纳总结,掌握解决物理化学过程中一些基本问题的思考方法,养成分析问题和解决实际问题的能力。另外,本书附有综合试题及参考答案,方便学生自我检查学习效果。

全书分八章和综合试题。第一章热力学第一定律,由黄双路编写;第二章热力学第二定律,由蒋启华编写;第三章化学平衡,由袁悦编写;第四章相平衡,由汪继红编写;第五章电化学,由韩启坤编写;第六章化学动力学,由傅旭春编写;第七章表面现象,由林贵梅编写;第八章胶体与大分子化合物溶液,由宋全道编写。最后全书由邵伟统稿。山东大学药学院林贵梅博士为本教材的插图及整理付出了辛勤工作,在此表示衷心感谢。

由于作者水平所限和时间仓促,在教材内容取舍安排上存在的不妥之处在所难免,望读者不吝指正。

编 者

2007年7月于山东大学

目 录

第一章 热力学第一定律	1
一、基本要求.....	1
二、重要公式及概念.....	1
三、疑难解析.....	2
四、问题与思考解答.....	3
五、习题解答.....	5
第二章 热力学第二定律	11
一、基本要求	11
二、重要公式及概念	11
三、疑难解析	15
四、问题与思考解答	17
五、习题解答	18
第三章 化学平衡	25
一、基本要求	25
二、重要公式及概念	25
三、疑难解析	27
四、问题与思考解答	30
五、习题解答	31
第四章 相平衡	44
一、基本要求	44
二、重要公式及概念	44
三、疑难解析	47
四、问题与思考解答	49
五、习题解答	49
第五章 电化学	59
一、基本要求	59
二、重要公式及概念	59

三、疑难解析	61
四、问题与思考解答	63
五、习题解答	66
第六章 化学动力学	73
一、基本要求	73
二、重要公式及概念	73
三、疑难解析	74
四、问题与思考解答	75
五、习题解答	76
第七章 表面现象	85
一、基本要求	85
二、重要公式及概念	85
三、疑难解析	88
四、问题与思考解答	91
五、习题解答	92
第八章 胶体与大分子化合物溶液	102
一、基本要求	102
二、重要公式及概念	102
三、疑难解析	106
四、问题与思考解答	107
五、习题解答	110
综合试题 (一)	117
综合试题 (二)	120
综合试题 (三)	123
综合试题 (四)	126
综合试题 (五)	129
综合试题 (六)	132
综合试题 (七)	135
综合试题 (八)	137
综合试题参考答案	140

第一章

热力学第一定律

一、基本要求

1. 熟悉系统与环境、系统的分类、热力学平衡态、状态函数、过程与途径、可逆过程、反应进度等重要概念。掌握封闭系统热力学第一定律的数学表达式。
2. 掌握热和功的定义、正负号规定、单位及性质；体积功的定义及计算公式。
3. 掌握热力学能和焓的定义、性质及单位；理想气体热力学能和焓的性质。
4. 掌握 $C_{V,m}$ 、 $C_{p,m}$ 的定义及单位， $C_{V,m}$ 、 $C_{p,m}$ 为常数时，利用热容求 Q 。
5. 掌握相变焓的定义及单位，不同温度下的相变焓的计算。
6. 掌握 $\Delta_f H_m^\ominus$ 、 $\Delta_c H_m^\ominus$ 、 $\Delta_f H_m^\ominus$ 的定义和利用 $\Delta_f H_m^\ominus$ 、 $\Delta_c H_m^\ominus$ 求算 $\Delta_f H_m^\ominus$ 的方法；理想气体中 $\Delta_f H_m$ 和 $\Delta_f U_m$ 的关系；能够利用基尔霍夫公式定量计算不同温度下的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 或定性判断 $\Delta_f H_m^\ominus$ 随温度的变化。
7. 掌握盖斯定律，掌握各类过程中 Q 、 W 、 ΔU 、 ΔH 的计算。
8. 掌握利用途径法计算状态函数变化的步骤及方法。

二、重要公式及概念

1. 热力学第一定律

热力学第一定律就是能量守恒定律。可表述为：隔离系统中能量的形式可以相互转化，但是能量的总值不变。

热力学第一定律数学表达式 $\Delta U = Q + W$

2. 膨胀功

系统在外压力作用下，体积发生改变时对环境所做的膨胀功，其定义式为

$$\delta W \stackrel{\text{def}}{=} -p_e dV$$

对膨胀功的定义式作定积分 $W = - \int_{V_1}^{V_2} p_e dV$

3. 可逆过程

系统经过某一过程，由状态(1)变化到状态(2)之后，如果能使系统和环境都完全复原(系统回到原来的状态，同时消除了原来过程对环境所产生的一切影响)，则原来的过程就称为可逆过程。反之，如果用任何方法都不能使系统和环境完全复原，则称为不可逆过程。

4. 焓

焓是状态函数,它用符号 H 表示,属于广度性质,与热力学能有相同的量纲,其绝对值无法测算。在等压且没有非膨胀功的过程中,封闭系统吸收的热量在数值上等于系统焓的增加。其定义式如下

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

5. 热容

一个没有非膨胀功的封闭系统,在不发生相变和化学变化的情况下,升高单位热力学温度时所吸收的热称为热容。热容用符号 C 表示,单位是 $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$,定义式为

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

等压过程中的热容称为等压热容,即 $C_p = \frac{\delta Q_p}{dT} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$

等容过程中的热容称为等容热容,即 $C_v = \frac{\delta Q_v}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v$

对于理想气体

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

6. 理想气体的绝热过程

理想气体绝热功

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

理想气体绝热可逆过程

$$pV^\gamma = K'$$

$$TV^{\gamma-1} = \text{常数}$$

$$p^{1-\gamma}T^\gamma = \text{常数}$$

7. 化学反应的热效应

当系统发生了变化之后,使反应产物的温度回到反应前原始物质的温度,系统放出或吸收的热量,就称为该反应的热效应。由 $\Delta_r H_m^\ominus$ 计算反应焓

$$\Delta_r H^\ominus = \sum \nu_B \Delta_f H_{m,B}^\ominus$$

8. 基尔霍夫定律

$$\Delta H(T_2) = \Delta H(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT$$

三、疑难解析

1. 可逆过程

与实际过程相比,可逆过程具有如下特点:

(1) 若以 Q_R 和 W_R 分别代表任一可逆过程的热和功, $Q_{\text{逆}}$ 和 $W_{\text{逆}}$ 代表该可逆过程在相反方向上进行时的热和功,则 $Q_R = -Q_{\text{逆}}$ $W_R = -W_{\text{逆}}$

而实际过程中这两个等式均不成立。可逆过程的这个特点称为“双复原”,即当一个可逆过程逆向返回后,系统和环境能够同时恢复到原来状态。所以可逆过程进行之后,在系统和环境中所产生的后果能够同时得以完全消除。

(2) 可逆过程进行的速率无限缓慢,而任何实际过程的速率都是有限的。

(3) 若在系统的始、终态之间存在多个等温过程,则其中的等温可逆过程的功值最大,即 $W_R > W_{\text{IR}}$ 。

2. 绝热过程(绝热膨胀或绝热压缩)

(1) 由于系统与环境不交换热量,所以在绝热过程中系统热力学能的增加与它从环境中所得到的功等值,即 $\Delta U = W$ 。

(2) 一般说来,在绝热过程中系统的 p 、 V 、 T 同时变化。

(3) 从同一状态出发,不同的绝热过程具有不同的终态。即在相同的始、终态之间不会有多种绝热途径。

(4) 一个实际的绝热过程发生后,系统不可能循任何绝热途径恢复原态。

(5) 从同一始态出发,经多种绝热过程后,系统到达同一压力(或同一体积),则其中绝热可逆过程的功最大,即 $W_R > W_{IR}$ 。

(6) 与等温可逆过程相比,绝热可逆过程的压力对体积的变化更敏感。所以在 $p \sim V$ 图上,绝热线比等温线要陡,即 $\left| \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{Q=0} \right| > \left| \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \right|$ 。

四、问题与思考解答

1. 道尔顿分压定律可表示为 $p = \sum_B p_B$ 。能否据此判断气体混合物的总压力也具有加和性,因此压力 p 是广度性质?

答:压力不是广度性质。广度性质与系统的总量有关,而压力与系统的总量无关。我们所指压力是系统的强度性质,不具有加和性,这话的前提是指系统已处在确定的状态(T 、 p 、 V 一定)之下,系统是稳定的、平衡的,此时系统的总压与本系统中某任意一部分的压力相同,即总压与系统的量无关。

道尔顿分压定律 $p = \sum_B p_B$ 是指系统的总压和组成此总压的各分压之间的关系,此时总压所代表的系统和各分压在组成总压之前所代表的各系统是完全不同的系统,根本不是指的同一个人确定的平衡系统,所以谈不到一个确定系统的压力的性质问题。

2. 下列说法是否正确?

(1) 系统的温度越高,所含的热量越多;(2) 系统的温度越高,向外传递的热量越多;(3) 系统与环境之间没有热传递,则系统的温度必然恒定;反之,系统的温度恒定,则与环境间必然没有热传递。

答:(1) 这种说法不对。“热是物质运动的一种表现形式”,这从本质上或者说从微观角度来定义热(或热量)的。在热力学中,“由于温度不同,在系统与环境之间传递的能量就是热”。因此,“热”是一个过程量,不是系统的状态函数。热是系统和环境之间能量传递的方式,只在能量传递过程中才能表现出来,说系统在一定的状态时包含有热是没有意义的;(2) 这种说法不对。热是系统和环境之间能量的传递,系统的温度只有和环境的温度比较,才能确定热的传递方向;(3) 这种说法不对。系统吸热固然可使系统的温度升高,但在绝热的情况下,若系统接受了外功,系统的温度也会升高。例如理想气体的绝热压缩过程,会导致系统的温度升高。而系统温度不变时,不见得完全是系统既不吸热也不放热的结果。例如在理想气体的等温可逆膨胀或等温可逆压缩的过程中,系统吸收的热等于对外做的功,或者系统放出的热等于接受的外功。

3. 若有 n 摩尔气体,反抗恒外压体积从 V_1 膨胀到 V_2 ,求膨胀功的计算式写为:

$W = -np(V_2 - V_1)$, 这样表示对么? 为什么?

答: 等压过程做功, 不管是 1 摩尔或 n 摩尔气体, 在计算时均应写成 $W = -p(V_2 - V_1)$, 不能写成 $W = -np(V_2 - V_1)$, 因为物质的量的多少已经包括在体积变化之中了。

4. 在一个带有无摩擦、无质量的绝热活塞的绝热气缸内充入一定量的气体。气缸内壁绕有电阻丝, 活塞上方施以一恒定压力, 并与缸内气体成平衡状态, 如图 1-1 所示。现通入一微小电流, 使气体缓慢膨胀。此过程为一等压过程, 故 $Q_p = \Delta H$, 而该系统为绝热系统, 则 $Q_p = 0$, 所以此过程的 $\Delta H = 0$, 此结论对否?

答: 结论不对。题中并没有确定系统和环境, 因为不同的系统和不同的环境得出的结论是不同的。若系统为理想气体 + 电炉丝, 因为系统接受了电功, 此时 $Q_p \neq \Delta H$; 若系统为理想气体, 电炉丝为环境, 那么, 此时系统不是绝热的。则 $Q_p = \Delta H$, 此时 $\Delta H \neq 0$ $\therefore Q_p \neq 0$ 。在讨论此类问题时, 应首先确定系统和环境, 并考虑有无非体积功。

5. 一理想气体, 经 (a) 等压过程, (b) 等温过程, (c) 绝热过程, 均使体积增加 1 倍, 试用图作定性说明:

(1) 哪一个过程引起的温度变化最大、最小? (2) 哪一个过程气体做的功最大、最小? (3) 哪一个过程吸收的热量最多、最少?

答:

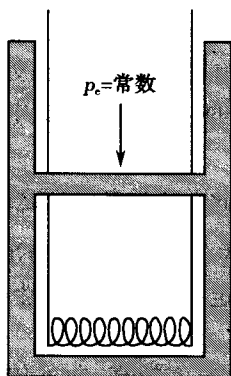


图 1-1 平衡状态示意图

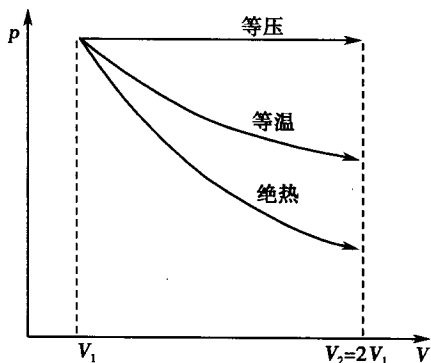


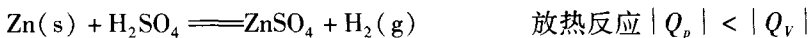
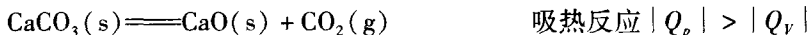
图 1-2 等压、等温和绝热示意图

(1) 在等压过程中, $\frac{T_1}{T_2} = \frac{V_1}{V_2}$, 当体积增加 1 倍时, 温度也增加 1 倍; 在绝热过程中, $\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1}$, 由 $0 < \gamma - 1 < 1$ 可知, 当体积增加 1 倍时, 温度降低不到 1 倍; 所以, 等压过程温度变化最大, 等温过程温度变化为零。(2) 再从 $p \sim V$ 图的面积来看, 等压过程做功最大, 绝热过程做功最小。(3) 绝热过程不吸热, 肯定是三种过程中吸热最小的过程; 等压过程中吸收的热量 Q_p 一方面使热力学能增加, 另一方面对外作功 W_p , 即 $Q_p = \Delta U - W_p$; 而等温过程吸收的热量 Q_T 完全转变为对外做功 W_T , 即 $Q_T = -W_T$ 。从 $p \sim V$ 图可以看出, $W_p > W_T$, 而 $\Delta U > 0$, 故 $Q_p > Q_T$, 即等压过程吸热最多。

6. 任何化学反应的等压热效应为: $Q_p = Q_v + \Delta nRT$, 是否 Q_p 一定大于 Q_v ? 为什么? 试举例说明之。

答: Q_p 不一定总大于 Q_v , 要视其化学反应的具体情况而定。在 $Q_p = Q_v + \Delta nRT$ 式

中,对于 $\Delta n > 0$ 的反应, $Q_p > Q_v$, 如反应吸热, 则等压下吸的热大于等容下吸的热; 如反应放热, 则等压下放的热小于等容下放的热。例如



对于 $\Delta n < 0$ 的反应, 则 $Q_v > Q_p$; 对于 $\Delta n = 0$ 的反应, 则 $Q_p = Q_v$ 。

7. “化合物的摩尔生成焓就是 1mol 该物质所具有的焓值”, 对吗? 为什么?

答: 化合物的摩尔生成焓不是 1mol 物质所具有的焓值。这里所说的“所具有的焓值”意味着焓的绝对值, 这是不对的。因为化合物的焓值是相对于合成它的参考单质的相对焓值(规定参考单质的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 都等于零)。化合物的绝对焓值是无法测定的。另外, 还需注意化合物的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 是人们规定在 100kPa 压力下, 在进行反应的温度时, 由参考单质合成标准状态下 1mol 物质的反应热。其中所要求的条件是要注意的。

8. 加热 0°C 的冰, 使其成为 100°C 水的过程能否应用 $\int_{T_1}^{T_2} nC_p dT$ 计算过程热? 应如何计算?

答: 应用公式 $Q_p = \int_{T_1}^{T_2} nC_p dT$ 的前提条件是在 $T_1 \rightarrow T_2$ 的范围内, 物质不发生相变或化学变化。加热 0°C 的冰使其成为 100°C 水的过程, 其中包含了 0°C 的冰变为 0°C 水这一相变过程, 显然不能直接应用上述公式。应这样计算:

$$Q = Q_R + Q_p = Q_R + \int_{T_1}^{T_2} nC_p dT$$

Q 为加热过程中吸收的总热量; Q_R 为 n 摩尔冰的可逆相变热。

五、习题解答

1. 计算 1mol 理想气体在下列过程中所做的功。

- (1) $V = 1\text{m}^3$, 从 p^\ominus 等容变化至 $2p^\ominus$ 。
- (2) 在 p^\ominus 下, 从 0.01m^3 等压膨胀至 0.02m^3 。
- (3) 温度为 244K , 从 0.01m^3 等温可逆变化至 0.02m^3 。

解:

(1) $W = - \int p_e dV \quad dV = 0 \quad W = 0$

(2) $W = - \int p_e (V_2 - V_1)$
 $= - 101325 \times (0.02 - 0.01)$
 $= - 1013.25\text{J}$

(3) $W = - \int p_e dV = - nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$
 $= - 1 \times 8.314 \times 244 \times \ln \frac{0.02}{0.01}$
 $= - 1406\text{J}$

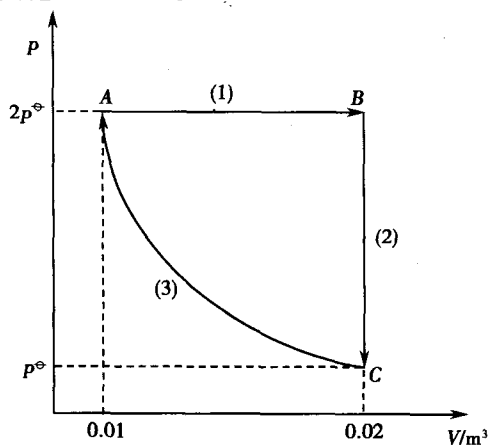


图 1-3 可逆循环过程

2. 2mol N_2 经一可逆循环过程(图

1-3), 分别计算各个步骤及整个循环过程的 W 、 Q 、 ΔU 及 ΔH 。过程(3)为等温过程。

解:

A 状态为 $2p^\ominus, V=0.01\text{m}^3$; B 状态为 $2p^\ominus, V=0.02\text{m}^3$; C 状态为 $p^\ominus, V=0.02\text{m}^3$ 。设 N_2 为理想气体, $pV=nRT, C_{V,m}=\frac{5}{2}R, C_{p,m}=\frac{7}{2}R$ 。

过程(1)为等压过程。

$$W_1 = - \int p dV = -p(V_2 - V_1) = -202650 \times (0.02 - 0.01) = -2026.5 \text{ J}$$

$$T_1 = \frac{p_1 V_1}{nR} = \frac{202650 \times 0.01}{2 \times 8.314} = 121.9 \text{ K} \quad T_2 = \frac{p_2 V_2}{nR} = \frac{202650 \times 0.02}{2 \times 8.314} = 243.8 \text{ K}$$

$$Q_1 = C_p(T_2 - T_1) = 2 \times \left(\frac{7}{2} \times 8.314 \right) \times (243.8 - 121.9) = 7094 \text{ J}$$

$$\Delta H_1 = Q_p = 7094 \text{ J} \quad \Delta U_1 = Q_1 + W_1 = 7094 + (-2026.5) = 5067 \text{ J}$$

过程(2)为等容过程。

因为 $\Delta V=0$, 所以 $W_2=0, T_3=T_1=121.9 \text{ K}$

$$Q_2 = \Delta U_2 = C_V(T_3 - T_2) = 2 \times \left(\frac{5}{2} \times 8.314 \right) \times (121.9 - 243.8) = -5067 \text{ J}$$

$$\Delta H_2 = C_p(T_3 - T_2) = 2 \times \left(\frac{7}{2} \times 8.314 \right) \times (121.9 - 243.8) = -7094 \text{ J}$$

过程(3)为等温可逆过程。

理想气体的热力学能和焓只是温度的函数, 因此 $\Delta U_3=0, \Delta H_3=0$ 。

$$W_3 = - \int p dV = -nRT \ln \frac{V_1}{V_3} = -2 \times 8.314 \times \ln \frac{0.01}{0.02} = 1402 \text{ J}$$

$$Q_3 = -W_3 = -1402 \text{ J}$$

整个循环过程:

热力学能和焓是状态函数, 系统经一循环过程, $\Delta U=0, \Delta H=0$ 。

$$W_3 = W_1 + W_2 + W_3 = (-2027) + 0 + 1402 = -625 \text{ J} \quad Q = -W = 625 \text{ J}$$

3. 试计算在 $p^\ominus, 78^\circ\text{C}$ (乙醇的沸点), 1m^3 乙醇蒸气完全变成液体的 ΔU 和 ΔH 。已知乙醇的摩尔汽化焓为 $39.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

解:

设乙醇蒸气为理想气体, $n = \frac{pV}{RT} = \frac{101325 \times 1}{8.314 \times 351} = 34.72 \text{ mol}$

$$\Delta H = Q_p = (-39.47) \times 34.72 = -1370.4 \text{ kJ}$$

$$W = -p_e(V_1 - V_g) \approx p_e V_g = 101325 \times 1 = 101.3 \text{ kJ}$$

$$\Delta U = Q + W = -1370.4 + 101.3 = -1269.1 \text{ kJ}$$

4. 具有无摩擦活塞的绝热气缸内有 5 mol 双原子理想气体, 压力为 1013.25 kPa , 温度为 298.2 K 。

(1) 若该气体绝热可逆膨胀至 101.325 kPa , 计算系统所做的功。

(2) 若外压从 1013.25 kPa 骤减至 101.325 kPa , 系统膨胀所做的功为多少?

解:

$$(1) C_{V,m} = \frac{5}{2}R, C_{p,m} = \frac{7}{2}R, \gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{V,m}} = 1.4 \quad T^\gamma p^{1-\gamma} = K, T_2^\gamma = \frac{T_1^\gamma p_1^{1-\gamma}}{p_2^{1-\gamma}}$$

$$T_2 = \left(\frac{298^{1.4} \times 10^{-0.4}}{1^{0.4}} \right)^{\frac{1}{1.4}} = 154.4 \text{ K}$$

绝热 $Q=0, W = \Delta U = C_V(T_2 - T_1) = 5 \times 8.314 \times (298.2 - 154.4) = 14.94 \text{ kJ}$

(2) 对抗等外压 101.325 kPa 绝热膨胀, $Q=0, W = \Delta U$

$$W = -p_e(V_2 - V_1) = -p_e \left(\frac{nRT_2}{P_2} - \frac{nRT_1}{P_1} \right) = -5 \times 8.314 \times \left(T_2 - \frac{298.2}{10} \right)$$

$$\Delta U = C_V(T_2 - T_1) = 5 \times \frac{5}{2} \times 8.314 \times (T_2 - 298.2) \quad T_2 = 221.5 \text{ K}$$

$$W = -5 \times 8.314 \times \left(221.5 - \frac{298.2}{10} \right) = -7.97 \text{ kJ}$$

5. 已知 298K 时, $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) = \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 的摩尔焓变 $\Delta_r H_m$ 为 $-285.84 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\text{H}_2(\text{g})$ 、 $\text{O}_2(\text{g})$ 、 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 、 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的等压摩尔热容分别为 $29.07 - 0.8 \times 10^{-3} T$, $31.46 + 3.34 \times 10^{-3} T$, 74.48 和 $30.36 + 9.61 \times 10^{-3} T \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。水的摩尔汽化焓为 $40.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。试计算该反应在 500K 时的 $\Delta_r H_m$ 。

解:

由于水在 500K 时已经气化, 所以应分段计算。

(1) 298K → 373K

$$\begin{aligned} \Delta C_p &= 74.48 - (29.07 - 0.84 \times 10^{-3} T) - \frac{1}{2}(31.46 + 3.34) \times 10^{-3} T \\ &= 29.68 - 2.51 \times 10^{-3} T \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta H_1 &= \int_{298}^{373} (29.68 - 2.51 \times 10^{-3} T) dT \\ &= 29.68 \times (373 - 298) - 12 \times 2.51 \times 10^{-3} \times (373^2 - 298^2) = 2163 \text{ J} \end{aligned}$$

(2) 373K $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad \Delta H_2 = 40.6 \text{ kJ}$

(3) 373K → 500K

$$\begin{aligned} \Delta C_p &= 30.36 + 9.61 \times 10^{-3} T - (29.07 - 0.84 \times 10^{-3} T) - \frac{1}{2}(31.46 - 3.34 \times 10^{-3} T) \\ &= -14.44 + 8.78 \times 10^{-3} T \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta H_3 &= \int_{373}^{500} (-14.44 + 8.78 \times 10^{-3} T) dT \\ &= -14.44 + 8.78 \times (500 - 373) - \frac{1}{2} \times 8.78 \times 10^{-3} (500^2 - 373^2) = -1347 \text{ J} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r H_{m,500} &= \Delta_r H_{m,298} + \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 \\ &= -285.84 + 2.163 + 40.6 + (-1.347) = -244.42 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

6. 分别判断下列各过程中的 Q 、 W 、 ΔU 和 ΔH 为正、为负还是为零?

- (1) 理想气体自由膨胀。
- (2) 理想气体等温可逆膨胀。

- (3) 理想气体绝热、反抗等外压膨胀。
 (4) 水蒸气通过蒸汽机对外做出一定量的功之后恢复原态,以水蒸气为系统。
 (5) 水(101325Pa, 273.15K)→冰(101325Pa, 273.15K)。
 (6) 在充满氧的定容绝热反应器中,石墨剧烈燃烧,以反应器及其中所有物质为系统。

解:

- (1) 因为 $p_e = 0$, 所以 $W = 0$; 又因为 $Q = 0$, 所以 $\Delta U = \Delta H = 0$ 。
 (2) 因为理想气体等温可逆膨胀, 所以 $\Delta U = 0, \Delta H = 0$, 而 $Q > 0, W = -Q < 0$ 。
 (3) 因为绝热 $Q = 0$; $W = -p_e \Delta V, \Delta V > 0$, 故 $W < 0$; $\Delta U = Q + W = 0 + W < 0$; 又因为 $\Delta T < 0$, 所以 $\Delta H = C_p \Delta T < 0$ 。
 (4) 系统对外做功, $W < 0$; 因系统经循环后恢复原态, 状态函数都恢复原值, 所以 $\Delta U = 0, \Delta H = 0$; 又据 $Q = \Delta U - W$, 所以 $Q > 0$ 。

(5) $W = -p_e \Delta V = -p_e (V_s - V_l)$, 因为冰的体积大于水的体积, 即 $V_s > V_l$, 所以 $W < 0$; 又因为水凝固放热, 故 $Q < 0$; 则 $\Delta U = Q + W < 0$; $\Delta H = Q < 0$ 。

(6) 因为绝热、等容, 所以 $Q = 0, W = 0$, 则 $\Delta U = 0$; 系统内发生反应 $C_{\text{石墨}} + O_2(g) = CO_2(g)$, 由反应式可见, 系统内的气体分子数保持不变, 但随着绝热反应的进行, 系统的温度升高, 压力增大, 而体积不变, 因此

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = \Delta U + V\Delta p, \text{其中 } \Delta U = 0, \Delta p > 0, \text{故 } \Delta H > 0.$$

7. 在 0°C 和 506.6kPa 条件下, 2dm^3 的双原子理想气体系统以下述二个过程等温膨胀至压力为 101.325kPa , 求 $Q, W, \Delta U$ 和 ΔH 。

- (1) 可逆膨胀;
 (2) 对抗等外压 101.325kPa 膨胀。

解:

$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{506.6 \times 10^3 \times 2 \times 10^{-3}}{8.314 \times 273} = 0.4464\text{mol}$$

- (1) 理想气体等温过程 $\Delta U = \Delta H = 0$

$$Q_1 = -W_1 = -nRT \ln \frac{p_1}{p_2} = -0.4464 \times 273 \times 8.314 \times \ln \frac{506.6}{101.325} = -1631\text{J}$$

- (2) 等温过程仍有 $\Delta U = \Delta H = 0$

$$Q_2 = -W_2 = -p_e (V_2 - V_1) = -101325 \times \left(\frac{0.4464 \times 8.314 \times 273}{101325} - 2 \times 10^{-3} \right) = 811\text{J}$$

8. 1mol 双原子理想气体在 0°C 和 101.325kPa 时经绝热可逆膨胀至 50.65kPa , 求该过程的 W 及 ΔU 。

解:

双原子理想气体 $C_{V,m} = \frac{5}{2}R, C_{p,m} = \frac{7}{2}R, \gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{V,m}} = 1.4$ $T^\gamma p^{1-\gamma} = \text{常数}$

$$T_2 = T_1 \left(\frac{p_1}{p_2} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = 273 \times \left(\frac{101.325}{50.65} \right)^{\frac{1-1.4}{1.4}} = 224\text{K}$$

$$\Delta U = C_V (T_2 - T_1) = \frac{5}{2} \times 8.314 \times (224 - 273) = -1018.5\text{J}$$

$$W = \Delta U = -1018.5 \text{ J}$$

9. 25°C 的 0.5 克正庚烷在等容条件下完全燃烧使热容为 $8175.5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 的量热计温度上升了 2.94°C , 求正庚烷在 25°C 完全燃烧的 ΔH 。

解:

$$\begin{aligned} \text{C}_7\text{H}_{16}(\text{l}) + 11\text{O}_2(\text{g}) &= 7\text{CO}_2(\text{g}) + 8\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad M = 100 \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1} \\ \Delta H &= Q_p = Q_V + \Delta nRT = n_{\text{正庚烷}} C_V \Delta T + \Delta n_g RT \\ &= -\frac{0.5}{100} \times 8175.5 \times 2.94 + (7 - 11) \times 8.314 \times 298 = -4817.1 \text{ kJ} \end{aligned}$$

10. 某反应系统, 起始时含 10 mol H_2 和 20 mol O_2 , 在反应进行的 t 时刻, 生成了 $4 \text{ mol H}_2\text{O}$ 。请计算下述反应方程式的反应进度。

- (1) $\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}$
 (2) $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$
 (3) $\frac{1}{2}\text{H}_2 + \frac{1}{4}\text{O}_2 = \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$

解:

$$(1) \xi = \frac{\Delta n_B}{\nu_B} = \frac{4}{1} = 4 \text{ mol} \quad (2) \xi = \frac{4}{2} = 2 \text{ mol} \quad (3) \xi = \frac{4}{\frac{1}{2}} = 8 \text{ mol}$$

11. 试分别由标准摩尔生成焓和标准摩尔燃烧焓计算下列反应: $3\text{C}_2\text{H}_2(\text{g}) = \text{C}_6\text{H}_6(\text{l})$ 在 101.325 kPa 和 298.15 K 时的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 和 $\Delta_r U_m^\ominus$ 。

解:

由标准摩尔生成焓计算(所需数据查表):

$$\Delta_r H_m^\ominus = \sum_B \nu_B \Delta_f H_{m,B}^\ominus = 49.0 - 3 \times 227.0 = -632 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

由标准摩尔燃烧焓计算

$$\Delta_r H_m^\ominus = \sum_B \nu_B \Delta_c H_{m,B}^\ominus = 3 \times (-1300) - (-3268) = -632 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r U_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - \Delta nRT = -632 \times 10^3 - (-3) \times 8.314 \times 298 = -624.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

12. 反应 $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) = 2\text{NH}_3(\text{g})$ 在 298 K 时的 $\Delta_r H_m^\ominus = -92.88 \text{ kJ}$, 求此反应在 398 K 时的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 。已知:

$$C_{p,m,N_2} = 27.87 + 4.27 \times 10^{-3} T$$

$$C_{p,m,H_2} = 29.0658 + (-0.8364) \times 10^{-3} T$$

$$C_{p,m,NH_3} = 25.895 + 32.99 \times 10^{-3} T$$

解:

$$\Delta_r H_m^\ominus(398 \text{ K}) = \Delta_r H_m^\ominus(298 \text{ K}) + \int_{298}^{398} \Delta C_p dT$$

$$\therefore \Delta a = 25.895 \times 2 - 29.0658 \times 3 - 27.87 = -63.2774$$

$$\Delta b = [32.999 \times 2 - (-0.8364) \times 3 - 4.27] \times 10^{-3} = 64.2372 \times 10^{-3}$$

$$\therefore \Delta C_p = (-63.2774) + 64.2372 \times 10^{-3} T$$

$$\begin{aligned} \Delta_r H_m^\ominus(398\text{K}) &= (-92.88 \times 10^3) + \int_{298}^{398} [(-63.2774) + 64.2374 \times 10^{-3} T] dT \\ &= (-92.88 \times 10^3) + [(-63.2774) \times (398 - 298) + \frac{64.2374 \times 10^{-3}}{2} \times \\ &\quad (398^2 - 298^2)] \\ &= (-92.88 \times 10^3) + (-6327.74 + 2235.46) \\ &= -723418.54 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -723.42 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

一、基本要求

1. 熟悉自发过程的共同特征及从卡诺原理得出克劳修斯不等式和熵函数的逻辑推理,明确热力学第三定律的基本内容,了解标准摩尔熵、标准熵的概念及其应用,了解熵的统计意义。

2. 熟悉第二定律的几种说法及热力学第二定律作为过程与方向判据的意义,熟悉克劳修斯不等式与熵函数概念,明确熵与热温熵的区别和联系。

3. 熟悉并理解亥姆霍兹能 F 、吉布斯自由能 G 的定义,并能使用熵判据和吉布斯能判据。

4. 熟悉偏摩尔量与化学势的概念和意义,了解它们之间的区别。

5. 掌握热力学基本方程,能熟练计算一些简单过程的 ΔS 、 ΔG 与 ΔF 值,掌握每一热力学函数的变量只是在各自特定条件下才能作为过程进行方向与限度的判据。

二、重要公式及概念

1. 自发变化过程

自发变化过程是指系统不受外界影响(无外力帮助)自然发生的过程,其逆过程是非自发过程。自发变化过程的主要特征就是热力学的不可逆性。

2. 热力学第二定律

克劳修斯说法:不可能把热从低温物体传到高温物体,而不引起其他变化;

开尔文说法:不可能从单一热源取出热使之完全变为功,而不发生其他变化,或者说第二类永动机是不可能造成的。

3. 卡诺循环与卡诺定理

卡诺循环由等温可逆膨胀过程,绝热可逆膨胀过程,等温可逆压缩过程,绝热可逆压缩过程四个过程组成,构成一可逆循环,其热机效率

$$\eta_R = \frac{W}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

卡诺定理:工作于两个确定温度热源之间的任意热机,以卡诺热机的效率最大。

$$\eta_{\text{IR}} = \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} \leq \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \eta_R$$