



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

全国高等学校配套教材·供药学类专业用

物理化学 学习指导与习题集

第2版

主 编 李三鸣



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
全国高等学校配套教材
供药学类专业用

物 理 化 学

学习指导与习题集

第 2 版

主 编 李三鸣

编 者 (以姓氏笔画为序)

王 晶 (沈阳药科大学)

王中彦 (沈阳药科大学)

李三鸣 (沈阳药科大学)

李晓燕 (北京大学药学院)

林 冰 (四川大学华西药学院)

陈纪岳 (复旦大学药学院)

邵 伟 (山东大学药学院)

崔黎丽 (第二军医大学药学院)

韩修林 (江西中医学院)

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 / 李三鸣主编 .—2 版 .—北京: 人民卫生出版社, 2007.8

ISBN 978-7-117-08979-1

I. 物… II. 李… III. 物理化学-医学院校-教学参考资料 IV.064

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2007) 第 103738 号

物理化学学习指导与习题集 第 2 版

主 编: 李三鸣

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](http://www.pmph.com)

E - mail: [pmph @ pmph. com](mailto:pmph@pmph.com)

购书热线: 010-67605754 010-65264830

印 刷: 三河市宏达印刷有限公司

经 销: 新华书店

开 本: 787×1092 1/16 印张: 13.25

字 数: 306 千字

版 次: 2006 年 3 月第 1 版 2007 年 8 月第 2 版第 3 次印刷

标准书号: ISBN 978-7-117-08979-1/R·8980

定 价: 19.00 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

本书是在《物理化学》第5版规划教材的配套教材《物理化学学习指导》的基础上完成的。在《物理化学》第6版规划教材编写和定稿会上，参加会议的各位学者与出版社的同志一致认为《物理化学学习指导》在全国药学物理化学教学中起到了积极作用，有必要在修订物理化学教材的同时也对其进行修改、完善和补充，并更名为《物理化学学习指导与习题集》。

《物理化学学习指导与习题集》是全国高等医药院校药学专业《物理化学》第6版规划教材的配套教材。许多读者在使用《物理化学》第6版规划教材时，希望有一本针对性较强的教学指导书，以帮助解决在学习物理化学过程中遇到的问题和困难，本书正是在这种情况下编写的。

演算习题是物理化学教学必不可少的重要环节。我们在教学中感到为初学者提供演算习题的各种方法与技巧是非常必要的。编写这本书的目的是引导学生通过习题的练习，加深对物理化学基本概念、基本原理和基本方法的理解。如果这本书能对学生的学学习有所帮助，我们的目的就达到了。

本教材的每章均由三部分组成：基本公式和内容提要、概念题和例题、习题解答。在概念题和例题中，我们尽量选择具有启发性的题目，尽可能多地收集题型；在习题解答部分，我们对教材后的所有习题进行了详解。这些无疑会对学生的复习有较大的帮助，对备考研究生也有一定的作用。

全书共分九章，分别由复旦大学药学院、北京大学药学院、四川大学华西药学院、山东大学药学院、沈阳药科大学、第二军医大学药学院、江西中医学院等学校完成。

在本书的编写过程中，一直得到全国高等医药院校药学专业《物理化学》第6版规划教材的主编侯新朴教授的关心和支持，在此表示由衷的谢意。

由于作者水平有限，书中存在不少错误，恳请读者批评指正。

编 者

2007年3月

目 录

第一章 热力学第一定律	1
一、本章基本要求	1
二、基本公式和内容提要	1
三、概念题和例题	4
四、习题解答	11
第二章 热力学第二定律	22
一、本章基本要求	22
二、基本公式和内容提要	22
三、概念题和例题	25
四、习题解答	35
第三章 化学平衡	51
一、本章基本要求	51
二、基本公式和内容提要	51
三、概念题和例题	53
四、习题解答	57
第四章 相平衡	71
一、本章基本要求	71
二、基本公式和内容提要	71
三、概念题和例题	75
四、习题解答	81
第五章 电化学	89
一、本章基本要求	89
二、基本公式和内容提要	89
三、概念题和例题	94
四、习题解答	112
第六章 化学动力学	126
一、本章基本要求	126
二、基本公式和内容提要	126

三、概念题和例题·····	131
四、习题解答·····	141
第七章 表面现象·····	156
一、本章基本要求·····	156
二、基本公式和内容提要·····	156
三、概念题和例题·····	160
四、习题解答·····	167
第八章 胶体分散系统·····	178
一、本章基本要求·····	178
二、基本公式和内容提要·····	178
三、概念题和例题·····	180
四、习题解答·····	183
第九章 大分子溶液·····	187
一、本章基本要求·····	187
二、基本公式和内容提要·····	187
三、概念题和例题·····	191
四、习题解答·····	198

第一章 热力学第一定律

一、本章基本要求

1. 熟悉热力学的一些基本概念,如系统与环境、状态与性质、热和功及过程与途径等;
2. 熟悉热力学第一定律及热力学能的概念。掌握热和功只有在系统与环境间有能量交换时才有意义;
3. 掌握状态函数的概念和特性,掌握热力学能和焓都是状态函数;
4. 熟悉准静态过程与可逆过程的意义和特点;
5. 掌握热力学第一定律的各种计算方法,如计算理想气体在等温、等压及绝热等过程中的 Q 、 W 、 ΔU 和 ΔH ;
6. 了解节流膨胀的概念和意义;
7. 掌握应用赫斯定律、生成焓及燃烧焓计算反应热的方法;
8. 熟悉溶解热及稀释热的定义和概念;
9. 熟悉反应热与温度的关系,并能应用基尔霍夫定律求算各种温度下的反应热。

二、基本公式和内容提要

(一) 基本公式

热力学第一定律数学表达式: $\Delta U = Q + W$

微小变化: $dU = \delta Q + \delta W$

体积功: $\delta W = -p_e dV$

或 $W = - \int_{V_1}^{V_2} p_e dV$

焓的定义: $H = U + pV$

封闭系统,非体积功为零的条件下:

等容 $\Delta V = 0$, $\Delta U = Q_v$

等压 $p_1 = p_2 = p_e$, $\Delta H = Q_p$

在无化学变化、相变化且非体积功为零的封闭系统中,系统热容的定义:

$$C = \frac{\delta Q}{dT}$$

等容热容: $C_V = \frac{\delta Q_V}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$

等压热容: $C_p = \frac{\delta Q_p}{dT} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$

对于理想气体: $U = U(T)$

$$H = H(T)$$

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

理想气体绝热可逆过程: $TV^\gamma = K$

$$pV^\gamma = K'$$

$$T^\gamma p^{1-\gamma} = K''$$

理想气体绝热功: $W = C_V(T_2 - T_1)$

$$W = \frac{nR(T_2 - T_1)}{\gamma - 1} = \frac{p_2 V_2 - p_1 V_1}{\gamma - 1}$$

气体节流膨胀的焦耳-汤姆逊系数: $\mu_{J-T} = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H$

化学反应的热效应: $Q_p = Q_V + \Delta nRT$

式中 n 为参与反应的气体物质的量。

反应进度定义: $\xi = \frac{\Delta n_B}{\nu_B}, \quad d\xi = \frac{dn_B}{\nu_B}$

由标准摩尔生成焓计算反应焓变: $\Delta_r H_m^\ominus = \sum_B \nu_B \Delta_f H_m^\ominus(B)$

由标准摩尔燃烧焓计算反应焓变: $\Delta_r H_m^\ominus = - \sum_B \nu_B \Delta_c H_m^\ominus(B)$

由键焓估算反应焓变: $\Delta_r H_m^\ominus = \sum (\Delta H_{b,m}^\ominus)_{\text{断裂}} - \sum (\Delta H_{b,m}^\ominus)_{\text{形成}}$

摩尔积分溶解热的定义: $\Delta_{\text{isol}} H_m = \frac{\Delta_{\text{isol}} H_m}{n_B}$

摩尔微分溶解热的定义: $\Delta_{\text{dsol}} H_m = \left(\frac{\partial(\Delta H)}{\partial n_B} \right)_{T,p,n_A} = \left(\frac{\delta Q_p}{\partial n_B} \right)_{T,p,n_A}$

摩尔积分稀释热的定义: $\Delta_{\text{idil}} H_m = \frac{\Delta_{\text{idil}} H}{n_B}$

摩尔微分稀释热的定义: $\Delta_{\text{ddil}} H_m = \left(\frac{\delta Q}{dn_A} \right)_{T,p,n_B} = \left(\frac{\partial(\Delta H)}{\partial n_A} \right)_{T,p,n_B}$

基尔霍夫定律: $\Delta_r H_m(T) = \int (\Delta C_p) dT + K$

或 $\Delta_r H_m(T_2) = \Delta_r H_m(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} (\Delta C_p) dT$

(二) 内容提要

研究化学热力学首先要掌握热力学的基本概念:系统、环境,系统的性质,热力学平衡态,状态函数,状态方程,过程和途径,热和功。

热力学第一定律 热力学第一定律是能量守恒和转化定律在热力学范畴的表述,它是人类长期实践的经验总结。热力学第一定律有多种表述形式, $\Delta U = Q + W$ 是其数

学表达式,当系统变化非常微小时,则表示为 $dU = \delta Q + \delta W$ 。

鉴于在化学热力学中所研究系统的特殊性,一般情况下,在系统总能量中只关注热力学能的变化。热力学能是系统中物质的所有能量的总和,其绝对值目前仍无法确定。热力学能是状态函数,具有状态数所具有的一切性质。

可逆过程与体积功 系统经一无限缓慢的过程,在过程中任一瞬间,系统的状态都无限地接近于平衡态,这样的过程称为准静态过程。系统经一过程从一状态变为另一状态,当系统经原过程逆向返回起始状态时,环境也完全复原,则该过程称为可逆过程。可逆过程的特点是:过程的任一瞬间,系统都无限接近于平衡态;系统在可逆过程中做最大功;完成该过程的时间无限长。由此可见,可逆过程为一理想过程,现实中只有一些近似的可逆过程。系统由于体积变化所做的功为体积功。功不是状态函数,不同的过程,系统做的功不同。可逆过程系统做最大功。

焓 从热力学第一定律可以导出一个新的热力学函数焓。焓是系统的状态函数。封闭系统经历一非体积功为零的等压过程,其焓的增量等于等压热效应,即 $\Delta H = Q_p$ 。焓的引出给处理许多物理和化学问题时带来极大方便。

热容 一个无化学变化和相变化的封闭系统,经历非体积功为零的过程,其吸收的热 δQ 和温度的变化 dT 之比,被称为该系统的热容(C)。热容与过程有关。常用的有等容热容 C_V 和等压热容 C_p 。 C 是温度的函数,常用的经验方程多具有下面的形式:

$$C_{p,m} = a + bT + cT^2 \text{ 或 } C_{p,m} = a + bT + \frac{c'}{T^2}。$$

热力学第一定律在理想气体中的应用 理想气体的热力学能和焓都只是温度的函数, $U = U(T)$, $H = H(T)$ 。理想气体的等压摩尔热容与等容摩尔热容的差等于摩尔气体常数 R 。理想气体经绝热可逆过程,由于 $Q = 0$, 因此 $\delta W = dU = C_V dT$, 并可导出理想气体绝热可逆过程方程式。

节流膨胀 实际气体经节流膨胀后, H 不发生变化。气体节流膨胀时温度随压力的变化率称为焦耳-汤姆逊系数, $\mu_{J-T} = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H$ 。当 $\mu_{J-T} > 0$ 时, 气体经节流膨胀后温度降低; $\mu_{J-T} < 0$ 时, 温度则升高。

化学反应的热效应 在等温等容或等温等压的封闭系统中,若发生一个非体积功为零的化学反应,则系统与环境之间交换的热量称为该化学反应的热效应。反应进度为 1 mol 时引起系统的焓变和热力学能的变化,分别称为摩尔反应焓变 $\Delta_r H_m$ 和摩尔反应热力学能的变化 $\Delta_r U_m$ 。

赫斯定律 一个化学反应,不论是一步完成或是几步完成,其热效应(Q_p 或 Q_V)总是相同的。这就是赫斯定律。它的前提是 $W' = 0$ 。

用热力学手册中所给的数据可计算 $\Delta_r H_m$ 。

(1) **标准摩尔生成焓**: 在标准压力和指定温度下,由最稳定单质生成 1 mol 该状态下的化合物的焓变称为该化合物在此温度下的标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus$ 。由反应各物质的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 数据可求得反应的热效应。

(2) **标准摩尔燃烧焓**: 在标准压力和指定温度下, 1 mol 某物质完全燃烧生成该状态下最稳定的氧化物或单质的焓变称为该物质在此温度下的标准摩尔燃烧焓 $\Delta_c H_m^\ominus$ 。

由反应各物质的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 数据可求得反应的热效应。

(3) **键焓**: 某化学键的键焓为该键在各种化合物中键能的平均值。用键焓可以估算 $\Delta_f H_m$ 。

基尔霍夫定律 反应热与温度的关系可用基尔霍夫定律来表示。根据该定律可以用已知某一温度下反应的 $\Delta_f H_m(T_1)$ 求出另一温度下的 $\Delta_f H_m(T_2)$ 。若在温度变化的范围内体系有相的变化, 应该在各相区分段使用该定律, 而最终计算得到的 $\Delta_f H_m$ 还应包括相变热的影响。

三、概念题和例题

(一) 概念题

1. 下列说法中哪些是不正确的?

- (1) 绝热封闭系统就是孤立系统;
- (2) 不作功的封闭系统未必就是孤立系统;
- (3) 做功又吸热的系统是封闭系统;
- (4) 与环境有化学作用的系统是敞开系统。

2. 一隔板将一刚性绝热容器分作左右两侧, 左室气体的压力大于右室气体的压力。现将隔板抽去, 左、右气体的压力达到平衡。若以全部气体作为系统, 则 ΔU 、 Q 、 W 为正? 为负? 或为零?

3. 若系统经下列变化过程, 则 Q 、 W 、 $Q+W$ 和 ΔU 各量是否已完全确定? 为什么?

- (1) 使一封闭系统由某一始态经不同途径变到某一终态;
- (2) 若在绝热的条件下使系统从某一始态变到某一终态。

4. 试根据可逆过程特征指出下列过程中哪些是可逆过程?

- (1) 在室温和大气压力(101.325kPa)下, 水蒸发为同温同压的水蒸气;
- (2) 在 373.15K 和大气压力(101.325kPa)下, 水蒸发为同温同压的水蒸气;
- (3) 摩擦生热;
- (4) 用干电池使灯泡发光;
- (5) 水在冰点时凝结成同温同压的冰;
- (6) 在等温等压下将氮气与氧气混合。

5. 判断下列说法是否正确?

- (1) 状态函数改变后, 状态一定改变;
- (2) 状态改变后, 状态函数一定都改变;
- (3) 系统的温度越高, 向外传递的热量越多;
- (4) 一个绝热的刚性容器一定是个孤立系统;
- (5) 系统向外放热, 则其热力学能必定减少;
- (6) 孤立系统内发生的一切变化过程, 其 ΔU 必定为零;

(7) 因为 $\Delta H = Q_p$, 而 H 是状态函数, 所以热(Q_p)也是状态函数;

(8) 因为 $H = U + pV$, 而理想气体的热力学能仅是温度的函数, 所以理想气体的焓与 p 、 V 、 T 都有关;

(9) 一定量的理想气体反抗一大气压作绝热膨胀, 则 $\Delta H = Q_p = 0$;

(10) 系统经一循环过程对环境做 1kJ 的功,它必然从环境吸热 1kJ;

(11) 理想气体绝热变化过程中 $W_{\text{可逆}} = C_V \Delta T$, $W_{\text{不可逆}} = C_V \Delta T$, 所以 $W_{\text{可逆}} = W_{\text{不可逆}}$;

(12) 化学中的可逆过程就是热力学中的可逆过程。

6. 在 101.325kPa、373K 下水向真空蒸发成 101.325kPa、373K 的水蒸气(此过程环境温度保持不变)。下述两个结论是否正确?

(1) 设水蒸气可以视为理想气体,因为此过程为等温过程,所以 $\Delta U = 0$;

(2) 此过程 $\Delta H = \Delta U + p\Delta V$, 由于向真空气化, $W = -p\Delta V = 0$, 所以此过程 $\Delta H = \Delta U$ 。

7. 夏天打开室内正在运行中的电冰箱的门,若紧闭门窗(设门窗及墙壁均不传热),能否使室内温度降低?为什么?

8. 在 373K 和 101.325kPa 下, 1mol 水等温蒸发为水蒸气(假设水蒸气为理想气体)。因为此过程中系统的温度不变,所以 $\Delta U = 0$, $Q_p = \int C_p dT = 0$ 。这一结论是否正确?为什么?

9. C(石墨)和 $H_2(g)$ 的标准摩尔燃烧焓分别与什么物质的标准摩尔生成焓相等?

10. 将 Zn 与稀 H_2SO_4 作用,(1)在开口瓶中进行;(2)在闭口瓶中进行。何者放热较多?为什么?

11. 热核反应及原子蜕变反应可否用“产物生成焓总和减去反应物生成焓总和”的方法来求得热效应?为什么?

12. 选择题

(1) 一封闭系统从 A 态出发,经一循环过程后回到 A 态,则下列何者为零()。

- A. Q B. W C. $Q + W$ D. $Q - W$

(2) 下列物理量中哪些是强度性质()。

- A. U_m B. H C. Q D. T

(3) 下列各式哪个不受理想气体的条件限制()。

- A. $\Delta H = \Delta U + p\Delta V$ B. $C_{p,m} - C_{v,m} = R$
C. $pV^\gamma = \text{常数}$ D. $W = -nRT \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$

(4) 系统经一等压过程从环境吸热,则()。

- A. $Q > 0$ B. $\Delta H > 0$ C. $\Delta U > 0$ D. a, b 都对

(5) 若要通过节流膨胀达到制冷目的,则节流操作应控制的条件是()。

- A. $\mu_{J-T} < 0$ B. $\mu_{J-T} > 0$ C. $\mu_{J-T} = 0$ D. 不必考虑 μ_{J-T} 值

13. H_2 和 N_2 在密闭的绝热钢瓶中生成 NH_3 , 系统 ΔU 为() (正, 负或零), ΔU () ΔH 。(“>”, “<”或“=”)

14. 在 101.325kPa, 273.15K 下, 1mol 固体冰融化为水时的 Q () 0; W () 0; ΔU () 0。(填 >, < 或 =)

(二) 概念题答案

1. (1)、(3) 不正确。因为(1)可能有作功,所以不是孤立系统。(3)中若有物质传递即不为封闭系统。

2. 以全部气体为系统, 经过所指定的过程, 系统既没有对外做功, 也无热传递。所以 W 、 Q 和 ΔU 均为零。

3. (1) ΔU 和 $Q + W$ 完全确定, 因为 $\Delta U = Q + W$ 。

(2) Q 、 W 、 ΔU 及 $Q + W$ 均确定, 因为 $Q = 0$, $\Delta U = W$ 。

4. (2) 和 (5) 是可逆过程, 即可逆相变过程。

5. (1) 对 (2) 错 (3) 错 (4) 错, 因为 $Q = 0$, 体积功为零, 但 W' 不一定为零。(5) 错 (6) 对 (7) 错 (8) 错, 因为 $H = U + pV = f(T) + nRT = f'(T)$, 所以理想气体的焓也仅是温度的函数。(9) 错, 这是一个等外压过程, 不是等压过程。(10) 对 (11) 错, 从同一始态出发, 经绝热可逆和绝热不可逆两条途径不可能到达同一终态。可逆过程因做功多, 而温度下降较大, 故 ΔT 不同。(12) 错。

6. (1) 不对。因为只有对理想气体才有 $U = f(T)$ 存在, 而此过程有相变, 故 $\Delta U \neq 0$ 。

(2) 不对。因该过程不是等压过程, 所以 $W = -p_e \Delta V \neq p \Delta V$, 即 $W = -p_e \Delta V = 0$, 但 $p \Delta V \neq 0$, 所以 $\Delta H \neq \Delta U$ 。

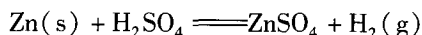
7. 不能。因为这相当于一个绝热系统中做电功, 电机发热只能使室温升高。

8. 不对。(1) 因为此过程有相变。等温过程的 $\Delta U = 0$ 只适用于理想气体的简单状态变化, 不能用于相变过程。

(2) $Q_p = \int C_p dT = 0$ 也不能用于相变过程。在可逆相变过程中, $Q_p = \Delta H_m$ 。

9. 根据定义可知: C(石墨) 和 $H_2(g)$ 的标准摩尔燃烧焓分别与 $CO_2(g)$ 和 $H_2O(l)$ 的标准摩尔生成焓相等。

10. 闭口瓶放出热量较多。因为

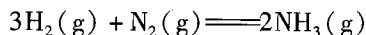


$Q_p = Q_v + \Delta nRT$, 而 $\Delta n = 1$, Q_p 和 Q_v 均为负值, 所以 $|Q_v| > |Q_p|$ 。

11. 不能。因为热核反应及原子蜕变反应均发生在原子内部, 与涉及到化学键断裂的生成焓无关。

12. (1) C (2) A, D (3) A (4) A (5) B

13. 0, 因为 $Q = 0$, $W = 0$, 所以 $\Delta U = 0$; $>$, 因为



$\Delta H = \Delta U + \Delta nRT$, 而 $\Delta n < 0$, 所以 $\Delta U > \Delta H$ 。

14. $>$, $>$, $>$

(三) 例题

例1 计算 1 mol 理想气体在下列过程中所做的功。

(1) $V = 1 m^3$, 从 p^\ominus 等容变化至 $2p^\ominus$

(2) 在 p^\ominus 下, 从 $0.01 m^3$ 等压膨胀至 $0.02 m^3$

(3) 温度为 244 K, 从 $0.01 m^3$ 等温可逆变化至 $0.02 m^3$ 。

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

(2) $W = -p_e(V_2 - V_1) = -100000 \times (0.02 - 0.01) = -1000.0 J$

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

例2 某大礼堂的容积为 1000 m^3 , 室温为 298 K , 大气压为 100 kPa , 在进行一次大会结束后, 使室温升高了 5 K , 试问与会者对大礼堂内的空气贡献的热量是多少?

解: 若选礼堂内温度为 298 K 时的空气为系统, 则随着温度升高, 室内空气不断向外排出, 系统已不是封闭系统而是敞开系统。现选取礼堂内实际存在的空气为系统, 室内空气的量随着温度升高而逐渐变少。若在压力和体积维持恒定时, 则

$$n = \left(\frac{pV}{R} \right) \frac{1}{T}$$

等压过程热量为:

$$\begin{aligned} Q_p &= \int_{T_1}^{T_2} n C_{p,m} dT = \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{pV}{R} C_{p,m} \right) \frac{1}{T} dT \\ &= \frac{pV}{R} C_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1} \end{aligned}$$

设空气为双原子分子, $C_{p,m} = \frac{7}{2} R$

$$\begin{aligned} Q_p &= \frac{7pV}{2R} R \ln \frac{T_2}{T_1} \\ &= 100000 \times 1000 \times \frac{7}{2} \ln \frac{298}{293} = 5922.3 \text{ kJ} \end{aligned}$$

例3 2 mol N_2 经一可逆循环过程如图 1-1 所示, 分别计算各个步骤及整个循环过程的 $W, Q, \Delta U$ 及 ΔH 。

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 $p^\ominus, V = 0.02 \text{ m}^3$

过程(3)为等温过程

解: 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

$$\begin{aligned} W_1 &= - \int_{V_1}^{V_2} p_e dV = - p_e (V_2 - V_1) \\ &= -200000 \times (0.02 - 0.01) = -2000.0 \text{ J} \end{aligned}$$

$$T_1 = \frac{p_1 V_1}{nR} = \frac{200000 \times 0.01}{2 \times 8.314} = 120.28 \text{ K}$$

$$T_2 = \frac{p_2 V_2}{nR} = \frac{200000 \times 0.02}{2 \times 8.314} = 240.56 \text{ K}$$

$$Q_1 = C_p (T_2 - T_1)$$

$$= 2 \times \left(\frac{7}{2} \times 8.314 \right) \times (240.56 - 120.28) = 7000 \text{ J}$$

$$\Delta H_1 = Q_p = 7000 \text{ J}$$

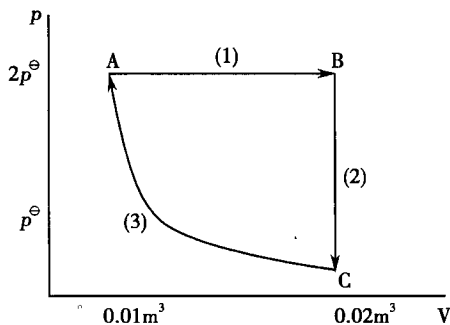


图 1-1 2 mol N_2 的可逆循环过程

$$\Delta U_1 = Q_1 + W_1 = 7000 - 2000 = 5000\text{J}$$

第二步为等容过程

$$\Delta V = 0, \quad W_2 = 0$$

$$T_3 = T_1 = 120.28\text{K},$$

$$Q_2 = \Delta U_2 = nC_{V,m}(T_3 - T_2) = 2 \times \left(\frac{5}{2} \times 8.314\right) \times (120.28 - 240.56) = -5000\text{J}$$

$$\Delta H_2 = nC_{p,m}(T_3 - T_2) = 2 \times \left(\frac{7}{2} \times 8.314\right) \times (120.28 - 240.56) = -7000\text{J}$$

第三步为等温可逆过程

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

$$W_3 = - \int_{V_2}^{V_1} p dV = -nRT \ln \frac{V_1}{V_2} = -2 \times 8.314 \times 120.28 \ln \frac{0.01}{0.02} = 1386\text{J}$$

$$Q_3 = -W_3 = -1386\text{J}$$

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, $\Delta U = 0, \Delta H = 0$ 。

$$W = W_1 + W_2 + W_3 = -2000 - 1386 = -614\text{J}$$

$$Q = -W = 614\text{J}$$

例 4 试计算在 101.325kPa, 351K (乙醇的沸点), 1m^3 乙醇蒸气完全变成液体的 ΔU 和 ΔH 。已知乙醇的汽化热为 $39.7\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

解: 设乙醇蒸气为理想气体, $n = \frac{pV}{RT}$

$$n = \frac{101325 \times 1}{8.314 \times 351} = 34.72\text{mol}$$

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

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

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

例 5 1mol N_2 , 始态压力为 202.65kPa, 体积为 11.2dm^3 , 经 TV 为一常数的可逆过程膨胀至 22.4dm^3 。计算系统所做的功及 $\Delta U, \Delta H$ 。

解: $TV = B, V = \frac{B}{T}, dV = d\left(\frac{B}{T}\right) = -\frac{B}{T^2}dT$

$$W = - \int p dV = - \int \frac{nRT}{V} dV = - \int \frac{nRT^2}{B} \left(-\frac{B}{T^2}\right) dT = nR \int_{T_1}^{T_2} dT = nR(T_2 - T_1)$$

$$T_1 = \frac{p_1 V_1}{nR} = \frac{202.65 \times 11.2}{1 \times 8.314} = 273\text{K}$$

$$T_1 V_1 = T_2 V_2 \quad T_2 = \frac{T_1 V_1}{V_2} = \frac{273 \times 11.2}{22.4} = 136.5\text{K}$$

$$W = 8.314 \times (136.5 - 273) = -1135\text{J}$$

$$\Delta U = C_V(T_2 - T_1) = \frac{5}{2} \times 8.314 \times (136.5 - 273) = -2837\text{J}$$

$$\Delta H = C_p(T_2 - T_1) = \frac{7}{2} \times 8.314 \times (136.5 - 273) = -3972\text{J}$$

例6 试证明 $C_p - C_v = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$

证明 $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p, C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v, H = U + pV$

$$C_p - C_v = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \quad (1)$$

对 $U = U(T, V)$ 全微分, 得: $dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV$

定 p 对 T 微分, 得: $\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (2)$

将(2)代入(1)式, 得:

$$C_p - C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v$$

$$C_p - C_v = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

例7 具有无摩擦活塞的绝热气缸内有 5mol 双原子理想气体, 压力为 1013.25kPa, 温度为 298.2K。

(1) 若该气体绝热可逆膨胀至 101.325kPa, 计算系统所做的功。

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

解: (1) $C_{v,m} = \frac{5}{2}R, C_{p,m} = \frac{7}{2}R, \gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{v,m}} = 1.4$

$$T^\gamma p^{1-\gamma} = K, T_2 = T_1 \frac{p_1^{1-\gamma}}{p_2^{1-\gamma}}$$

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

绝热 $Q = 0,$

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

$$W = 5 \times \frac{5}{2} \times 8.314 \times (154.4 - 298.2) = -14.94\text{kJ}$$

(2) 对抗恒定外压 101.325kPa 绝热膨胀, $Q = 0, W = \Delta U$

$$W = -p_e(V_2 - V_1) = -p_e \left(\frac{nRT_2}{p_2} - \frac{nRT_1}{p_1} \right)$$

$$= -5 \times 8.314 \times \left(T_2 - \frac{298.2}{10} \right)$$

$$\Delta U = nC_{v,m}(T_2 - T_1) = 5 \times \frac{5}{2} \times 8.314 \times (T_2 - 298.2)$$

$$T_2 = 221.5\text{K}$$

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

例8 298K 时, 将 0.1265g 蔗糖样品放在弹式量热计中燃烧, 反应完成后温度升高 1.743K。若用电热丝加热该系统, 在电压为 5.0V, 电流强度为 0.50A 的情况下加热 12.25min, 温度升高 1.538K。试计算

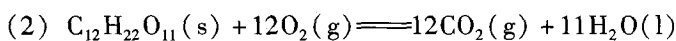
(1) 量热计的总热容是多少?

(2) 蔗糖的燃烧热是多少?

(3) 试从蔗糖的燃烧热及其他有关数据计算蔗糖的标准生成焓。

解: (1) 所做的电功全部转化为热

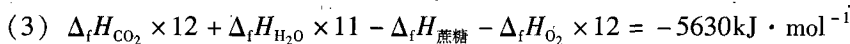
$$\text{体系的热容: } C = \frac{0.5 \times 5 \times (12 \times 60 + 15)}{1.538} = 1194.7 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$



$$M_{\text{蔗糖}} = 342 \quad n = \frac{0.1265}{342}$$

$$Q_V = \frac{1194.7 \times 1.743}{n} = -5630 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta n = 0, \quad \Delta_c H_m^\ominus = Q_p = Q_V = -5630 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



查表知: CO_2 、 H_2O 和 O_2 的标准生成焓分别为 -393.5 、 -285.83 和 $0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\Delta_f H_{\text{蔗糖}}^\ominus = 5630 + 12 \times (-393.5) + 11 \times (-285.83) = -2236.13 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

例9 已知298K时, $\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 的反应热: $\Delta_f H_m^\ominus$ 为 $-285.84 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, H_2 、 O_2 、 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 、 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的热容分别为 $29.07 - 0.8 \times 10^{-3} T$, $31.46 + 3.34 \times 10^{-3} T$, 74.48 和 $30.36 + 9.61 \times 10^{-3} T \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。水的气化热为 $40.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。试计算该反应在500K时的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 。

解: 由于水在373K时汽化, 所以应以373K为界分段计算。

(1) 298K → 373K

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

$$= 29.68 - 0.83 \times 10^{-3} T$$

$$\Delta H_1 = \int_{298}^{373} (29.68 - 0.83 \times 10^{-3} T) dT$$

$$= 29.68 \times (373 - 298) - \frac{1}{2} \times 0.83 \times 10^{-3} \times (373^2 - 298^2)$$

$$= 2205 \text{ J}$$

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

(3) 373K → 500K

$$\Delta C_p = 30.36 + 9.61 \times 10^{-3} T - (29.07 - 0.84 \times 10^{-3} T)$$

$$- \frac{1}{2}(31.46 + 3.34 \times 10^{-3} T) = -14.44 + 8.78 \times 10^{-3} T$$

$$\Delta H_3 = \int_{373}^{500} (-14.44 + 8.78 \times 10^{-3} T) dT$$

$$= -14.44 \times (500 - 373) - \frac{1}{2} \times 8.78 \times 10^{-3} (500^2 - 373^2) = -1347 \text{ J}$$

$$\Delta_f H_{m,500}^\ominus = \Delta_f H_{m,298}^\ominus + \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$$

$$= -285.84 + 2.205 + 40.6 + (-1.347)$$

$$= -244.38 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

例 10 根据实验测得 1mol H_2SO_4 溶于 n_1 mol 水中时,溶解热 $\Delta_{\text{isol}}H$ 可用下式表示

$$\Delta_{\text{isol}}H = -\frac{an_1}{b+n_1}$$

式中 $a=7.473 \times 10^4 \text{J}$; $b=1.798 \text{mol}$ 。试求:

- (1) 积分溶解热,用 1mol H_2SO_4 溶于 10mol 水中;
- (2) 积分稀释热,在上述溶液中再加 10mol 水。

解:(1) $\Delta_{\text{isol}}H = -\frac{an_1}{b+n_1}$

$$= -\frac{7.473 \times 10^4 \times 10}{1.798 + 10} = -6.334 \times 10^4 \text{J}$$

(2) $\Delta_{\text{dil}}H = -\frac{7.473 \times 10^4 \times 20}{1.798 + 20} - \left(-\frac{7.473 \times 10^4 \times 10}{1.798 + 10} \right) = -5225 \text{J}$

四、习题解答

1. (1) 若某系统从环境接受了 160kJ 的功,热力学能增加了 200kJ,则系统将吸收或是放出了多少热量?

(2) 如果某系统在膨胀过程中对环境作了 100kJ 的功,同时系统吸收了 260kJ 的热,则系统热力学能变化为多少?

解:(1) $W = 160 \text{kJ}, \Delta U = 200 \text{kJ}$,

$$Q = \Delta U - W = 200 - 160 = 40 \text{kJ},$$

(2) $W = -100 \text{kJ}, Q = 260 \text{kJ}$,

$$\Delta U = Q + W = 260 - 100 = 160 \text{kJ},$$

2. 证明 1mol 理想气体在等压下升温 1K 时,气体与环境交换的功等于摩尔气体常数 R 。

解:因为是理想气体的等压过程,所以:

$$W = -p_e(V_2 - V_1) = -p \left(\frac{nRT_2}{p} - \frac{nRT_1}{p} \right) = -nR(T_2 - T_1) = -1 \times 1 \times R = -R$$

3. 已知冰和水的密度分别为 $0.92 \times 10^3 \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $1.0 \times 10^3 \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$, 现有 1mol 的水发生如下变化:

- (1) 在 373K、101.325kPa 下蒸发为水蒸气,且水蒸气可视为理想气体;
- (2) 在 273K、101.325kPa 下变为冰。

试求上述过程系统所作的体积功。

解:设水的密度和温度无关。

(1) $W = -p_e(V_g - V_l) = -p_e \left(\frac{nRT}{P} - \frac{nM}{d_l} \right)$

$$= -101325 \times \left(\frac{1 \times 8.314 \times 373.15}{101325} - \frac{1 \times 1.8 \times 10^{-2}}{1.0 \times 10^3} \right) = -3100 \text{J}$$

(2) $W = -p_e(V_s - V_l) = -p_e \left(\frac{nM}{d_s} - \frac{nM}{d_l} \right)$

$$= -101325 \times 1.8 \times 10^{-2} \times \left(\frac{1}{0.92 \times 10^3} - \frac{1}{10 \times 10^3} \right) = -0.16 \text{J}$$