

科学版习题精解系列

大学化学

习题精解

(上册)

● 物理化学部分

湖南大学化学化工学院 组编
刘跃龙 申成 张季爽 编

 科学出版社
www.sciencep.com

内 容 简 介

本书为《科学版习题精解系列》之一。

本书以湖南大学化学化工学院组编的《基础物理化学(上、下册)》教材为蓝本,对教材上的习题和思考题进行了详细的解答。内容涵盖了基础物理化学与结构化学的基本内容和各种题型,因此对使用各种教材的师生均有重要的参考价值。同时,本书还特别精选了中国科学院和各高校近年来的研究生入学考试试题及解答,以提高学生的知识水平和思维能力。

本书可供理工科化学化工专业及相关专业的学生使用,也可用于备考研究生入学考试的人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

大学化学习题精解(上册):物理化学部分/刘跃龙,申成,张季爽编.

—北京:科学出版社,2003

(科学版习题精解系列)

ISBN 7-03-011011-0

I. 大… II. ①刘…②申…③张… III. 物理化学—高等学校—解題
IV. O64-44

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2002)第 095752 号

责任编辑:刘俊来 王志欣/责任校对:钟洋

责任印制:安春生/封面设计:槐寿明

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

丽源印刷厂 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2003年6月第 一 版 开本:720×1000 1/16

2003年6月第一次印刷 印张:29 1/2

印数:1—4 000 字数:569 000

定价:35.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换(环伟))

前 言

本书编者在长期的物理化学教学工作中,深感初学者对物理化学概念掌握不好、理解不深,从而在解题时无从下手的现象较普遍,故有必要编写一本针对学习难点的习题集,希望能借此加深学生对基本概念、基本原理和基础知识的理解与掌握,提高他们分析问题和解决问题的能力。

本习题精解以湖南大学化学化工学院组编的《基础物理化学(上、下册)》教材为蓝本,对教材上的思考题及习题做了较详细的解答。内容涵盖了基础物理化学及结构化学的基本内容和各类题型,因此对使用各种教材的学生都有参考价值。为了提高学生的知识水平、思维能力和帮助考研备考,本书还特意精选了中国科学院及各高校近年来的研究生入学试题。我们认为要学习好物理化学,首先对基本概念和理论应有较透彻的理解,故本习题精解注重对基础知识的掌握和运用。对于学习者容易混淆的概念和容易犯错的地方,通过思考题的解答予以解决;而解题技巧则在研究生入学试题精选部分予以体现。

由于国内对标准压力 p^\ominus 的定义并未完全统一,所以本书在习题解答中, p^\ominus 取 100kPa,而在研究生入学试题解答中,对 $p^\ominus = 100\text{kPa}$ 和 $p^\ominus = 101.325\text{kPa}$ 的两种取值都有使用。为了便于学生阅读文献,部分研究生入学试题中还保留了压力的其他单位,如 mmHg、atm 等。其他物理量也有类似情况。

刘跃龙编解了 1~3 和 5~11 章;申成编解 4, 14, 16, 21 章和 22 章的晶体结构部分;张季爽编解了 12, 13, 15, 17~20 章和 22 章的物理化学部分。刘跃龙通阅了 1~11 章,申成通阅了 12~22 章。

本书在编写过程中,得到科学出版社刘俊来编辑、湖南大学化学化工学院领导及一些兄弟单位的支持与帮助,特致谢意!由于水平所限,书中错误和不妥之处在所难免,恳请读者批评指正。

编 者

目 录

1	化学中的一些基本量与气体	(1)
2	热力学概论	(10)
3	热力学第一定律及其应用	(18)
4	热力学第二定律	(43)
5	多组分系统的组分性质与混合性质	(69)
6	相平衡	(85)
7	化学平衡	(103)
8	酸碱理论和电解质离子的电迁性质	(139)
9	电化学基础知识及应用	(153)
10	化学动力学基础	(178)
11	表面现象与分散系统	(206)
12	量子力学基础	(226)
13	原子结构与性质	(241)
14	双原子分子的结构	(262)
15	分子的对称性	(271)
16	多原子分子的结构	(278)
17	共轭分子的结构	(286)
18	分子的电学性质、磁学性质和分子间作用力	(305)
19	原子簇化学	(325)
20	分子光谱	(336)
21	晶体结构	(351)
22	历届试题荟萃	(359)
23	模拟试题及解答(一)	(430)
24	模拟试题及解答(二)	(439)
25	模拟试题及解答(三)	(449)
26	模拟试题及解答(四)	(458)

1 化学中的一些基本量与气体

内容提要:本章主要介绍物理量的表示方法及运算、理想气体方程和模型、实际气体方程及实际气体与理想气体间的联系。

思考题

1.1 分子是构成物质的最小微粒,这种说法对吗?

答 广义地讲,由于分子可再分,这种说法是不对的。在保持物质化学性质的前提下,分子是构成物质的最小微粒。虽然有些物质的原子也能保持物质的化学性质,如惰性气体,这时我们可把这些原子看作单原子分子。

1.2 同位素的存在,使每种元素有着不同的化学性质,这种说法对吗?

答 不对。元素化学性质不同,是因为其原子核质子数的不同。同一种元素的不同同位素,其化学性质是相同的。

1.3 由于相对原子质量和平均原子的质量数值上相同,因此,相对原子质量就是平均原子的质量,这种说法对吗?

答 不对。相对原子质量是个相对量,无单位,而平均原子质量有单位,其单位是 u 。当平均原子质量单位取 u 时,相对原子质量和平均原子质量在数值上相同,但这是两个不同的概念,当平均原子质量取别的单位时,它们在数值上也不会相等。

1.4 通过物理量有关概念的学习,“物质的量”称为“物质的量”,对吗?
 n_A mol A 和 n_B mol B 构成的混合物,这种说法对吗? “1 mol A 和 2 mol B 构成的混合物”的说法对吗?

答 物质的量是指物质基本单元的多少,可以用“物质的量”来表示,但物质的量不能称为“物质的量”,因物质的量还可用其他方法表示,如 10^3 个 H_2 分子也表示 H_2 的物质的量。后两种说法是对的。

1.5 在什么条件下,实际气体的 pVT 行为可用 $pV = nRT$ 来描述?

答 严格地讲,只有在 $p \rightarrow 0$ 的条件下,实际气体的 pVT 行为可用 $pV = nRT$ 来描述。但通常情况下,当温度不太低,压力不太高时,实际气体的 pVT 行为可近似地用 $pV = nRT$ 来描述。

1.6 为何在求理想气体摩尔气体常量 R 时要用实际气体 $\rho/p \rightarrow p$ 图,并外

推出 $p=0$ 来求? 用实际测到的 pVT 值代入 $pV = nRT$ 求 R 不是更简单吗?

答 求 R 的原理如下: 由理想气体状态方程 $pV = nRT$ 可得

$$M = \frac{\rho}{p}RT \quad (\text{a})$$

其中 M 为气体摩尔质量, ρ 为气体密度。在一定温度, 已知 M 的条件下, 显然, 求出 ρ/p 即可求出 R 。但由于实测的是实际气体的 ρ/p , 而要求的是理想气体的 R , 故(a)式中代入的要是理想气体的 ρ/p , 实际气体只有在 $p \rightarrow 0$ 时, 其 pVT 行为才和理想气体 pVT 行为相同, 所以必须用外推法求出 $p \rightarrow 0$ 时实际气体的 ρ/p , 这时的 ρ/p 才和理想气体的 ρ/p 相同, 方可代入(a)式求 R 。不能用实际测到的 p 、 V 、 T 值代入 $pV = nRT$ 求 R , 因为测到的是实际气体的 p 、 V 、 T , 由于 $p \neq 0$, 此时实际气体的 pVT 不满足理想气体状态方程 $pV = nRT$ 。

1.7 道尔顿定律和分压定律一样都适合于任何气体的描述, 对吗?

答 不对。道尔顿定律仅适用于理想气体混合物或接近理想气体的气体混合物。

1.8 什么叫玻意耳温度(T_B)? 有的气体只存在 $pV_m > RT$, 对吗?

答 对于实际气体, $\left(\frac{\partial(pV_m)}{\partial p}\right)_{p \rightarrow 0} = 0$ 时的温度, 叫玻意耳温度。温度低于玻意耳温度时, pV_m 随 p 的增大先减少后增大。当温度大于玻意耳温度时, pV_m 总是随 p 的增大而增大。任何气体都存在一个玻意耳温度, 所以, 任意气体在低于玻意耳温度时, pV_m 在低压时总是小于 RT , 因为在玻意耳温度时 $p \rightarrow 0$ 时, $pV_m = RT$, 尔后 pV_m 随压力增大而减少, $pV_m < RT$, 所以有的气体只存在 $pV_m > RT$ 的说法是不对的。

1.9 压缩因子的大小反映了什么?

答 $pV_m = ZRT$, $V_m = \frac{ZRT}{p}$, 在同样的压力、温度下, Z 越大, 气体摩尔体积越大, 故 Z 反映了气体被压缩的难易程度, Z 越大, 该气体越难于被压缩, Z 越小, 该气体越易于被压缩。

1.10 为什么要提出对比状态?

答 显然, 有了对比状态这一概念后, 才会有对比状态原理, 从而使得普遍化压缩因子图成为可能, 使对实际气体的研究更加方便。

1.11 0°C , 101.325kPa 的温度、压力条件称为气体的标准状态(STP), STP 条件下空气($21\% \text{O}_2$, $79\% \text{N}_2$) 的密度为多少?

答 把空气作混合理想气体处理:

空气的平均分子质量

$$\bar{M} = 0.21 \times 32 + 0.79 \times 28 = 28.84$$

$$pV = nRT = \frac{m}{M}RT$$

$$\rho = \frac{m}{V} = \bar{M} \cdot p / RT$$

$$\bar{M} = 28.84 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}, p = 101.325 \times 10^3 \text{Pa}, R = 8.31 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$T = 273 \text{K} \text{ 代入得 } \rho = 1.288 \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

1.12 物质热膨胀系数 α 定义如下:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

该式的物理意义是什么? 对于理想气体, α 与 T 、 p 的关系怎样?

答 上式的物理意义: 物质的热膨胀系数等于在等压条件下系统体积随温度的变化率除以系统的体积。

对于理想气体

$$pV = nRT \quad V = \frac{nRT}{p}$$

故

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{nRT}{p} \right) \right]_p = \frac{nR}{p}$$

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{nR}{pV} = \frac{nR}{nRT} = \frac{1}{T}$$

习 题

基 础 题

1.1 7.70g CO 与多少克 CO₂ 所含分子个数相等? 与多少克 CO₂ 所含氧原子个数相等? 在同温度、同压力下与多少克 CO₂ 所占据的体积相等?

解 设 7.70g CO 与 x g CO₂ 所含分子个数相等。显然, CO 与 CO₂ 分子个数相等, 即 CO 与 CO₂ 物质的量相等。

$$\frac{7.70}{28} = \frac{x}{44}$$

$$x = 12.1$$

由于一个 CO 分子中只有一个 O 原子而一个 CO₂ 分子中有 2 个 O 原子, 故 7.70g CO 与 $\frac{12.1}{2} = 6.05$ (g) CO₂ 所含氧原子个数相同。根据理想气体状态方程, 在 T 、 p 相同时, 体积相同, 物质的量相同, 故 7.7g CO 与同温度、同压力下 12.1g CO₂ 所占据体积相等。

答 7.70g CO 与 12.1g CO₂ 所含分子个数相等,与 6.05g CO₂ 所含氧原子个数相等,与同温度、同压力下 12.1g CO₂ 所占体积相同。

1.2 27℃, 99.99kPa 压力下,取 100mL 含有 N₂、H₂、NH₃ 的混合气体,经用 H₂SO₄ 溶液吸收 NH₃ 后,混合气体体积减少到 86mL,求混合气体中 NH₃ 的分压及物质的量。

解 混合气体中 NH₃ 的分压:

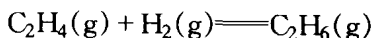
$$p_{\text{NH}_3} = \frac{100 - 86}{100} \times 99.99 = 14.0 \text{ kPa}$$

NH₃ 的物质的量:

$$n_{\text{NH}_3} = \frac{p_{\text{NH}_3} \cdot V}{RT} = \frac{14 \times 10^3 \times 100 \times 10^{-6}}{8.31 \times (27 + 273.15)} = 5.6 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

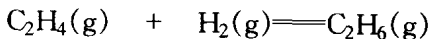
答 混合气体中 NH₃ 的分压为 14.0kPa,物质的量为 5.6×10^{-4} mol。

1.3 使总压力为 6.93kPa 的 C₂H₄ 和过量 H₂ 的混合气体,通过铂催化剂进行下列反应



完全反应后,在相同的体积和温度下,总压力为 4.53kPa,求原来混合物中 C₂H₄ 的摩尔分数。

解 设原来混合物中 C₂H₄ 的摩尔分数为 x ,则



反应前各物质分压 6.93 x 6.93(1- x) 0

反应后各物质分压 0 6.93(1- x) - 6.93 x 6.93 x

则 $0 + 6.93(1-x) - 6.93x + 6.93x = 4.53$

$$x = 0.346$$

答 原来混合物中 C₂H₄ 的摩尔分数为 0.346。

1.4 在 0℃ 和 1 个大气压下,CO₂ 的密度是 $1.96 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$,试求它在 86.66kPa 和 25℃ 的密度。

解 把 CO₂ 看作理想气体。

$$pV = nRT = \frac{m}{M}RT$$

$$p \cdot M = \rho RT \quad \rho = \frac{p \cdot M}{RT}$$

故

$$\frac{\rho_1}{\rho_2} = \frac{p_1}{p_2} \cdot \frac{T_2}{T_1}$$

$$\frac{1.96}{\rho} = \frac{101.325}{86.66} \times \frac{298.15}{273.15}$$

$$\rho = 1.54 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

答 在 86.66kPa 和 25℃ 时 CO_2 的密度为 $1.54 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。

1.5 1 个大气压等于多少毫米汞柱? 1mmHg 等于多少帕斯卡?

解 1 个大气压等于 760 毫米汞柱, $1 \text{ mmHg} = \frac{101.325 \times 10^3}{760} = 133.3 \text{ Pa}$ 。

1.6 某气体在 293K 与 $9.97 \times 10^4 \text{ Pa}$ 时占有体积 $1.9 \times 10^{-1} \text{ dm}^3$, 其质量为 0.132g, 试求这种气体的相对分子质量, 它有可能是何种气体?

解

$$pV = nRT$$

$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{9.97 \times 10^4 \times 1.9 \times 10^{-1} \times 10^{-3}}{8.31 \times 293} = 7.78 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

摩尔质量为

$$M = \frac{0.132}{7.78 \times 10^{-3}} = 16.97 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

答 这种气体的相对分子质量为 16.97。它可能是 NH_3 。

1.7 一容器中有 4.4g CO_2 、14g N_2 和 12.8g O_2 , 总压为 $2.026 \times 10^5 \text{ Pa}$, 求各组分分压。

解 容器中 CO_2 、 N_2 、 O_2 的物质的量分别是

$$n_{\text{CO}_2} = \frac{4.4}{44} = 0.1 \text{ mol}, n_{\text{N}_2} = \frac{14}{28} = 0.5 \text{ mol}, n_{\text{O}_2} = \frac{12.8}{32} = 0.4 \text{ mol}$$

故

$$p_{\text{CO}_2} = p \cdot x_{\text{CO}_2} = 2.026 \times 10^5 \times \frac{0.1}{0.1 + 0.5 + 0.4} \\ = 2.026 \times 10^4 \text{ Pa}$$

$$p_{\text{N}_2} = p \cdot x_{\text{N}_2} = 2.026 \times 10^5 \times \frac{0.5}{0.1 + 0.5 + 0.4} \\ = 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$$

$$p_{\text{O}_2} = p \cdot x_{\text{O}_2} = 2.026 \times 10^5 \times \frac{0.4}{0.1 + 0.5 + 0.4} \\ = 8.104 \times 10^4 \text{ Pa}$$

答 容器中 CO_2 、 N_2 、 O_2 的分压分别为 $2.026 \times 10^4 \text{ Pa}$ 、 $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ 、 $8.104 \times 10^4 \text{ Pa}$ 。

1.8 在 300K, $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ 时, 加热一敞口细颈瓶到 500K, 然后封闭其细颈口, 并冷却至原来温度, 求这时瓶内的压力。

解 考虑封口后瓶内的这部分气体, 在 500K 时, 其压力为 $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$, 封口后气体的体积和量都不变, 故:

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{T_1}{T_2}$$

$$p_2 = \frac{p_1 T_2}{T_1} = \frac{1.013 \times 10^5 \times 300}{500} = 6.078 \times 10^4 \text{ Pa}$$

答 冷却至原来温度后瓶内的压力为 $6.078 \times 10^4 \text{ Pa}$ 。

1.9 在 273K 和 $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ 下, 将 1.0 dm^3 洁净干燥的空气缓慢通过 H_3COCH_3 液体, 在此过程中, 液体损失 0.0335 g , 求该液体在 273K 时的饱和蒸气压。

解 设该液体的饱和蒸气压为 p 。由于外压恒定, CH_3OCH_3 挥发进入干燥空气后使空气的体积增大, 不再是 1.0 dm^3 , 对于空气: $p_1 V_1 = p_2 V_2$, p_1, V_1 为通入前空气的压力、体积, p_2 为通过液体后空气的分压, 通过液体后体积为

$$V_2 = \frac{p_1 V_1}{p_2} = \frac{1.013 \times 10^5 \times 1 \times 10^{-3}}{1.013 \times 10^5 - p}$$

显然, V_2 为挥发出来的 CH_3OCH_3 所占体积。将理想气体状态方程应用于 CH_3OCH_3 , 有

$$pV_2 = nRT$$

$$p \cdot \frac{1.013 \times 10^5 \times 1 \times 10^{-3}}{1.013 \times 10^5 - p} = \frac{0.0335}{46} \times 8.31 \times 273$$

解得

$$p = 1.63 \times 10^3 \text{ Pa}$$

答 该液体在 273K 时的饱和蒸气压为 $1.63 \times 10^3 \text{ Pa}$ 。

1.10 在 273K 时测得一氯甲烷在不同压力下的密度如下:

$p/10^5 \text{ Pa}$	1.013	0.675	0.507	0.338	0.253
$\rho/(\text{g} \cdot \text{dm}^{-3})$	2.3074	1.5263	1.1401	0.7571	0.5666

用作图外推法(p 对 p/ρ 作图)求一氯甲烷的相对分子质量。

[解题分析] 根据理想气体状态方程:

$$pV = nRT = \frac{m}{M}RT$$

得:

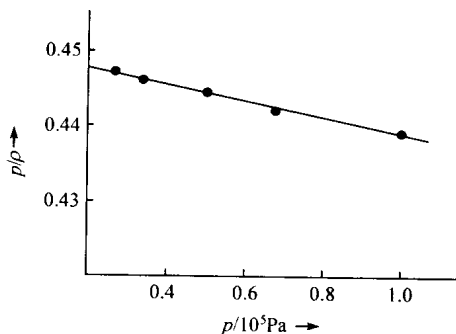
$$\frac{p}{\rho} \cdot \frac{1}{RT} = \frac{1}{M} \quad (\text{a})$$

其中, M 为气体摩尔质量, 求出 M , 即可知气体相对分子质量。在(a)式中, R 为常数, R 已知, 求出 p/ρ 即可求出 M 。但我们测到的是实际气体的 p/ρ , 只有在 $p \rightarrow 0$ 的情况下, 实际气体的 pVT 行为与理想气体 pVT 行为相同, 所以要用外推法求 $p \rightarrow 0$ 时的 p/ρ 。另外, 解题时要注意单位的统一。

[参考答案] 求不同压力下的 p/ρ 值, 列表如下:

$p/10^5\text{Pa}$	1.013	0.675	0.507	0.338	0.253
$\rho/(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$	2.3074	1.5263	1.1401	0.7571	0.5666
$(p/\rho)/(10^5\text{Pa}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{m}^3)$	0.4390	0.4422	0.4447	0.4464	0.4465

作 $p \rightarrow p/\rho$ 图,如下。



题 1.10 图

外推至 $p=0$, 得当 $p \rightarrow 0$ 时, $p/\rho = 0.4475 \times 10^5 \text{Pa}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{m}^3$

将 $p=0$ 时的 p/ρ 值代入 $M = \frac{RT}{p/\rho}$, 得

$$M = \frac{273 \times 8.31}{0.4475 \times 10^5} = 5.07 \times 10^{-2} \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$$

故由外推法求得一氯甲烷的相对分子质量为 50.7。

答 一氯甲烷的相对分子质量为 50.7。

综 合 题

1.11 25℃ 时被水蒸气饱和的氢气, 经冷凝器冷却至 10℃ 以除去其中大部分的水蒸气。冷凝器的操作压力恒定为 128.5kPa。已知水在 10℃ 及 25℃ 时的饱和蒸气压分别为 1227.8Pa, 3167.2Pa。

试求:

- (1) 在冷却前、后混合气体中含水蒸气的摩尔分数;
- (2) 每摩尔氢气经过冷凝器时冷凝出水的物质的量。

【解题分析】 冷凝器的操作压力(总压)等于氢气的分压加水饱和蒸气压。水的饱和蒸气压在一定温度下为常数, 不随体系体积变化。混合气体中某种气体的摩尔分数等于其分压除总压。

[参考答案] (1)25℃时及10℃时混合气体中的水蒸气的摩尔分数分别为

$$x_{\text{H}_2\text{O},25^\circ\text{C}} = \frac{p_{\text{H}_2\text{O},25^\circ\text{C}}}{p_{\text{总}}} = \frac{3167.2}{128.5 \times 10^3} = 0.02465$$

$$x_{\text{H}_2\text{O},10^\circ\text{C}} = \frac{p_{\text{H}_2\text{O},10^\circ\text{C}}}{p_{\text{总}}} = \frac{1227.8}{128.5 \times 10^3} = 0.00955$$

(2)混合气体中气体分压之比等于气体物质的量之比。

$$\frac{n_{\text{H}_2\text{O},25^\circ\text{C}}}{n_{\text{H}_2,25^\circ\text{C}}} = \frac{p_{\text{H}_2\text{O},25^\circ\text{C}}}{p_{\text{H}_2,25^\circ\text{C}}}$$

$$\begin{aligned} n_{\text{H}_2\text{O},25^\circ\text{C}} &= n_{\text{H}_2,25^\circ\text{C}} \cdot \frac{p_{\text{H}_2\text{O},25^\circ\text{C}}}{p_{\text{H}_2,25^\circ\text{C}}} = 1 \times \frac{3167.2}{128.5 \times 10^3 - 3167.2} \\ &= 0.0253 \text{ mol} \end{aligned}$$

同理

$$n_{\text{H}_2\text{O},10^\circ\text{C}} = 1 \times \frac{1227.8}{128.5 \times 10^3 - 1227.8} = 0.00965 \text{ mol}$$

每摩尔氢气在25℃和10℃含水的物质的量分别为0.0253mol和0.00965mol,故经冷凝器时每摩尔氢气析出水的物质的量为

$$n_{\text{析}} = 0.0253 - 0.00965 = 0.0157 \text{ mol}$$

[评注] 此题亦可计算出两个温度下1mol H₂所占体积,该体积也是水蒸气所占体积,在水的饱和蒸气压及温度已知的情况下,可用理想气体状态方程求n_{H₂O},注意,计算体积时要用H₂的分压,且1mol氢气在冷凝前后的体积不同。

答 (1)冷却前后混合气体中含水蒸气的摩尔分数分别为0.02465和0.00955。(2)每摩尔氢气经过冷凝器时冷凝出水的物质的量为0.0157mol。

1.12 今有0℃,40530kPa的N₂气,分别用理想气体状态方程及范德华方程计算其摩尔体积(实验值为70.3cm³·mol⁻¹)。

解 用理想气体状态方程:

$$V_m = \frac{RT}{p} = \frac{8.31 \times 273}{40530 \times 10^3} = 5.60 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = 56.0 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

用范德华方程:

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

查得N₂的

$$a = 1.41 \times 10^{-1} \text{ m}^5 \cdot \text{Pa} \cdot \text{mol}^{-2} \quad b = 3.91 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

代入数据

$$\left(40530 \times 10^3 + \frac{0.141}{V_m^2}\right)(V_m - 3.91 \times 10^{-5}) = 8.31 \times 273$$

得

$$4.053 \times 10^7 V_m^3 - 3853.4 V_m^2 + 0.141 V_m - 5.5 \times 10^{-6} = 0$$

解得

$$\begin{aligned} V_m &= 7.06 \times 10^{-5} \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 70.6 \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

注:解上述一元三次方程可用尝试法。

答 由理想气体状态方程和范德华方程分别计算出的摩尔体积是 $56.0 \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $70.6 \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。显然,根据范德华方程计算出的结果更接近实验值。

2 热力学概论

内容提要:本章讨论了热力学的内容、方法及其局限性,给出了热力学中的一些基本概念。要掌握功、热的计算及可逆过程的概念及特点。

思考题

2.1 什么是热力学?热力学的基础是什么?

答 热力学是研究能量相互转换过程中所应遵循的规律的科学。热力学的基础是热力学三定律,这三个定律是人们在研究能量转化、功热当量、热机效率等的长期过程中发展起来的,是人们长期经验的归纳与总结,有非常牢固的实验基础。这三个定律虽不能用数学的方法来推导证明,但它们本身及由它们出发推导出的结论是非常可靠的。

2.2 热力学不仅研究物质的宏观性质,而且还研究物质的微观性质,对吗?

答 热力学仅研究大量粒子集合体的平均行为,不讨论单个粒子的具体行为,所以热力学仅研究物质的宏观性质而不涉及物质的微观性质,不能从微观结构上阐述热力学的结论。故热力学不仅研究物质的宏观性质,而且还研究物质的微观性质这种说法是不对的。

2.3 热力学不仅可用来描述过程进行的方向和进行的程度,而且还能预示过程的速率,对吗?为什么?

答 上述说法不对。热力学可用来判断过程进行的方向和限度,但由于热力学中不包含时间变量,故热力学不能预示变化进行的速度,以及变化什么时候发生,什么时候结束。由热力学得出的变化方向,是变化的一种可能性,但该变化要实实在在的发生,则需动力学的配合,即变化需一定的变化速度。如根据热力学的结论, H_2 和 O_2 在通常条件下能自发地形成 H_2O ,但实际上,把 H_2 和 O_2 混合在一起,而无任何其他条件(如加催化剂或点燃)的话, H_2 和 O_2 永远也不会生成 H_2O ,原因是此时这种变化的速率是无限缓慢的(所花时间无限长)。但热力学关于变化方向和限度的结论又是非常可靠的:通常条件下, H_2 和 O_2 能自发地变为 H_2O ,那么,同样条件下 H_2O 不可能自发分解为 H_2 和 O_2 。故要使一个变化发生,首先要具有热力学上的可能性,然后是要有动力学上的可能性。如一定条件下某一变化不具备热力学的可能性,则在该条件下这一变化永远不会发生。

2.4 什么是化学热力学？化学热力学主要解决化学中一些什么问题？

答 化学热力学是将热力学规律应用到化学中，研究化学变化及与化学有关的物理变化基本规律的科学。

化学热力学主要解决化学中下面这些问题：(1) 化学反应过程及相变过程的能量转化关系问题：伴随化学反应，有多少能量发生了转化？(2) 化学反应及相变化的方向和限度问题：化学反应及相变化能否进行？如能进行，进行到何种程度？达到的化学平衡状态如何？

2.5 由于热力学没有理论基础，所以将它应用到化学中时，可能有一些结论不可靠，对吗？为什么？

答 上述说法不对。虽然我们不能从数学上证明热力学定律，但热力学定律是人们长期实践和经验的总结与归纳，有非常牢固的实验基础，其可靠性毋庸置疑，所以从可靠性毋庸置疑的热力学定律出发经严格的推导所得出的结论也都是可靠的。

2.6 只有知道反应中的微观经历后，才能将热力学应用于化学之中，对吗？为什么？

答 不对。热力学研究大量分子的平均行为，不涉及物质的微观结构，将热力学应用于化学，也不必要知道反应的微观经历，而仅需知道物质的整体性质及其变化。

2.7 系统与环境间的界面是真实存在的，只有这样才能给研究带来方便，对吗？为什么？

答 不对。有时系统与环境间存在实在的界面，如研究一个封闭容器内的物质，该封闭容器与外界界面就是系统和环境的界面，是真实存在的。但多数情况下，系统和环境间并没有一真实界面存在，而仅在概念上或在想像中存在界面，如研究 1mol 水从液态变成气态的过程，这时体系(水)和环境之间就不存在一真实界面，概念上把体系和环境分割开来的界面是研究者想像的，当然，这种想像的界面也必须是合理的。

2.8 隔离系统是客观存在的，对吗？为什么？

答 严格地讲，自然界中不存在隔离系统。如一个容器内的物质要成为隔离系统，则该容器必须是完全绝热及绝对刚性的以保证无能量交换，实际上，完全绝热和绝对刚性的材料现在还没有。但在要求不太高的情况下，某些系统可近似看作隔离系统。

2.9 什么叫状态？什么叫过程？什么叫途径？

答 状态是系统热力学性质的综合表现；过程是系统所发生的变化；途径是实现过程的具体步骤。

2.10 状态一定,则每个状态函数也就有定值,状态改变后,状态函数一定都改变,对吗?

答 不对。状态一定,系统每个状态函数都有一定的值。系统的一个或多个状态函数改变,系统的状态改变。当状态改变后,状态函数至少一个发生改变,而不一定是全部状态函数都改变。

2.11 系统从状态 I 变化到状态 II,若 $\Delta T = 0$,则 $Q = 0$,无热量交换,对吗?

答 不对。在一个始、末态确定的过程中, ΔT 与 Q 并无必然联系。 T 是状态函数,始、末态一定,不管实现过程的途径如何, ΔT 不变,而 Q 不是状态函数,其值与实现过程的途径有关,途径不同, Q 不同。故不能由 $\Delta T = 0$ 而导出 $Q = 0$ 的结论。

2.12 什么叫标准状态? 定义它有何意义?

答 不同物质的具体的标准态并不相同,但所有物质的标准状态其压力为标准压力 $p^\ominus = 100\text{kPa}$,即标准态是指 $p = p^\ominus$,温度为 T 的状态,也叫热力学标准态,每个温度都有其标准态,定义标准态,是为计算热力学函数的相对值建立一个公共的参考态。

2.13 只有可逆过程的循环过程,其状态函数的改变量才为零,对吗?

答 状态函数的变化值仅由始末态决定,而与实现过程的途径无关。任意循环过程始末态相同,故任意循环过程,包括可逆循环过程,其状态函数的改变量均为零。所以,上面的说法是不对的。

2.14 可逆过程的条件是什么? 一个可逆反应一定是一个可逆过程,对吗? 为什么?

答 一个可逆过程发生后,经过另一个可逆过程,使体系和环境回到原来状态,并在环境中不留下任何痕迹。在无摩擦或无类似摩擦的消耗存在时,过程中每一步无限接近于热力学平衡状态,过程的推动力无限小,所花时间无限长。以前所讲的可逆反应是指既能向正方向进行、又能向逆方向进行的反应,一般这不是一个可逆过程,因为过程的推动力不是无限小(反应以一定的速度进行),所花时间也不是无限长。要注意的是:以后所讲的可逆反应,是指在无限接近于平衡的情况下进行的反应,这是一个热力学的可逆过程。

2.15 系统有 300kJ 的热和 400kJ 的功,这种说法对吗? 为什么?

答 功和热是被传递的能量,是和过程联系在一起的,而不是和状态联系在一起的,和状态联系在一起的能量是热力学能(U),正确的说法是某个过程中系统做功多少,热效应为多少和 ΔU 为多少,系统的某个状态的热力学能(U)是多少,而不能讲系统有多少功或热。故上面说法是错的。

2.16 系统的始、终态确定之后,不同过程的 Q 、 W 都具有相同的值,对吗?

为什么?

答 不对。 Q 和 W 不是状态函数,其值与过程有关。始、终态确定后,实现变化过程的途径不同, Q 、 W 的值不同,即不同过程的 Q 、 W 具有不同的值。

2.17 无反应的理想气体经过一定温过程后,其热力学能可能增大,亦可能减少,对吗?为什么?

答 不对。无反应的理想气体经过一定温过程后,其热力学能 U 不变。因为一定量的某种理想气体其热力学能 U 仅是温度的函数, $U = U(T)$,过程中温度不变,则热力学能不变。

2.18 气体膨胀功的计算式中为什么压力用外压?什么情况下用内压代替?为什么可逆过程做膨胀功最大?

答 气体膨胀功是指气体反抗外压做功,故其计算式中压力用外压。在可逆过程中,可用内压代替外压,因为这时内压与外压仅相差一无穷小量,可看成相等。 $|dW| = |p_e dV|$,在膨胀过程中($dV > 0$)时,要使 $|p_e dW|$ 最大,则 p_e 要最大,但要使膨胀过程发生, $p_e < p$, p 为内压,所以 p_e 最大时: $p_e = p - dp = p$,即做最大功时外压比内压小一无穷小量,而这时的膨胀过程是可逆过程。

习 题

基 础 题

2.1 5mol 理想气体于始态 $t_1 = 25^\circ\text{C}$, $p = 101.325\text{kPa}$ 恒温膨胀至末态,已知末态体积 $V_2 = 2V_1$ 。分别计算气体膨胀时,反抗恒定外压 $p_0 = 0.5p_1$ 及进行可逆膨胀时系统所做的功,并在 p - V 图上绘出两种不同途径的功所对应的面积。

解 由理想气体状态方程:

$$V_1 = \frac{nRT_1}{p_1} = \frac{5 \times 8.31(273.15 + 25)}{101.325 \times 10^3} = 0.1223\text{m}^3$$

反抗 $0.5p_1$ 恒定外压时:

$$W_1 = -p_e \Delta V = -0.5 \times 101.325 \times 10^3 \times 0.1223 = -6196\text{J}$$

可逆膨胀时:

$$\begin{aligned} W_2 &= -\int_{V_1}^{V_2} p dV = -\int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \\ &= -5 \times 8.31(25 + 273.15) \ln 2 = -8587\text{J} \end{aligned}$$

答 反抗恒定 $0.5p_1$ 外压及进行可逆膨胀时系统所做的功分别为 -6196J 和 -8587J ,图如下页所示。