

112

064

G26

高等学校教学参考书

物理化学学习指南

—例题解析·习题简解·考研试卷—

北京大学 高盘良 编

高等教育出版社

内容提要

本书是北京大学韩德刚等编写的《物理化学》教科书的配套教学参考书。每章有主要公式、例题解析、习题、习题简解四部分组成,其中例题解析对精选的典型例题进行了解题思路分析、题解,最后进行深入的讨论和总结,使能达到举一反三的启发作用。

全书还收集了近年来的研究生入学考试的试题及解答。

本书作者在北京大学多年从事物理化学教学,具有较丰富的教学经验,因而本书可供理、工、农、医、林各专业本科生学习“物理化学”课时的参考书及报考研究生时的复习资料,也可作为物理化学教师的教学指导书和课堂讨论课的教学参考书。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学学习指南/高盘良编. —北京:高等教育出版社,2002.10

化学类本科教材

ISBN 7-04-011169-1

I. 物... II. 高... 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(2002)第 043638 号

物理化学学习指南——例题解析·习题简解·考研试卷

北京大学 高盘良 编

出版发行 高等教育出版社
社 址 北京市东城区沙滩后街 55 号
邮政编码 100009
传 真 010-64014048

购书热线 010-64054588
免费咨询 800-810-0598
网 址 <http://www.hep.edu.cn>
<http://www.hep.com.cn>

经 销 新华书店北京发行所
印 刷 中国农业出版社印刷厂

开 本 787×960 1/16
印 张 29
字 数 530 000

版 次 2002 年 10 月第 1 版
印 次 2002 年 10 月第 1 次印刷
定 价 35.90 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

目 录

第一篇 化学热力学

第1章	热力学基础:概念及基本定律	1
第2章	热力学势函数及热力学基本方程	26
第3章	气体热力学	62
第4章	溶液热力学基础	72
第5章	化学反应体系热力学	86
第6章	相平衡热力学	113
第7章	非平衡态热力学	152

第二篇 统计热力学基础

第8章	物质运动状态的量子力学描述	155
第9章	Boltzmann 分布	159
第10章	热力学宏观量的统计诠释和求算	174
第11章	化学反应平衡常数的统计表达式	192
第12章	统计系综	201

第三篇 化学动力学

第13章	化学动力学的唯象规律	207
第14章	元反应和复杂反应	225
第15章	元反应速率理论	247
第16章	链反应动力学	263
第17章	催化反应动力学	278
第18章	溶液反应动力学	297
第19章	光化学反应	310
第20章	分子反应动态学	322

第四篇 电 化 学

第 21 章	电解质溶液	331
第 22 章	电化学热力学	345
第 23 章	电极反应动力学	365
第 24 章	电化学应用的若干专题	381

第五篇 表面化学与胶体化学

第 25 章	表面化学及膜化学	385
第 26 章	疏液溶胶及高分子溶液	398

第六篇 研究生试题

第 27 章	测试题	411
附录		440
一、数学基本知识		440
二、SI 单位及常用基本常数		445
三、代索引——《物理化学》目录		447
后记		453

第一篇 化学热力学

第1章

热力学基础：概念及基本定律

主要公式

范德华方程：
$$\left(p + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - b) = nRT \quad (1.4.2)$$

体膨胀系数：
$$\alpha \equiv \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

等温压缩系数：
$$\kappa \equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$$

压力系数：
$$\beta \equiv \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$$

(1.4.12)

热力学第一定律：
$$dU = \delta Q + \delta W \quad (1.7.2)$$

(W 为环境对体系作的功)

体积功：
$$\delta W' = p dV \quad (1.7.3)$$

(W' 体系对环境作的功)

等压热效应：
$$dH = \delta Q_p \quad (1.7.7)$$

(封闭体系、等压过程，只有体积功)

U、H 与 T、p、V 之关系，等式右边是可直接测量或可由物态方程求得的微商关系：

(1) $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V$	(1) $\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = C_p$
(2) $\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_V = C_V \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V$	(2) $\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_p = C_p \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p$
(3) $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = C_p - p \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$	(3) $\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_V = C_V + V \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$
(4) $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p = C_p \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p - p$	(4) $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_V = C_V \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V + V$
(5) $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = (C_p - C_V) \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_T - p$	(5) $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - (C_p - C_V) \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V$
(6) $\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = -(C_p - C_V) \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V - p \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$	(6) $\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T = V \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T + (C_p - C_V) \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p$

热容公式:

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p, \quad C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

$$C_p - C_V = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (1.7.16)$$

$$C_p - C_V = \left[V - \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \right] \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

理想气体多方可逆过程方程:

$$pV^m = \text{常数}, \quad m = \frac{C - C_p}{C - C_V} \quad (1.7.23)$$

$m = \gamma$, (绝热过程), $m = 0$ (恒压过程), $m = \infty$ (恒容过程), $m = 1$ (恒温过程)。

熵:

$$\Delta S = \sum \frac{(\delta Q_R)_i}{T_i}$$

$$\Delta S_{\text{隔}} \geq 0 \begin{cases} > : \text{不可逆过程} \\ = : \text{可逆过程} \end{cases} \quad (1.8.1)$$

$$dS_V = \frac{C_V dT}{T}, \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{C_V}{T}, \Delta S_V = \int_{T_i}^{T_f} \frac{C_V}{T} dT \quad (1.8.6)$$

$$dS_p = \frac{C_p dT}{T}, \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{C_p}{T}, \Delta S_p = \int_{T_i}^{T_f} \frac{C_p}{T} dT \quad (1.8.7)$$

热机转换效率: $\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$ (T_1 为高温热源温度) (1.8.10)

制冷机工作系数: $\epsilon = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$ (1.8.11)

$$\text{Clausius 不等式: } \oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0 \quad \left(\begin{array}{l} < \text{不可逆循环} \\ = \text{可逆循环} \end{array} \right) \quad (1.8.13)$$

$$\text{晶体低温}(0 \sim 20\text{K})\text{摩尔熵: } S_m^\ominus(c, T) - S_m^\ominus(c, 0\text{K}) = \frac{1}{3} C_{p,m}(T) \quad (1.9.5)$$

例题解析

例 1.1 某气体的 $\alpha = \frac{nR}{pV}$, $\kappa = \frac{1}{p} + \frac{a}{V}$, n, R, a 为常数。求该气体的物态方程。

解析: 根据定义 $\alpha \equiv \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$, $\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$, 可设 V 是 T, p 的函数, 即 $V = V(T, p)$, 又据 V 是状态函数, 具有全微分的性质, 可推演如下:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp = V\alpha dT - V\kappa dp \quad (A)$$

将 α, κ 代入(A)式:

$$\begin{aligned} dV &= \frac{nR}{p} dT - \left(\frac{V+pa}{p} \right) dp \\ p dV &= nR dT - V dp - a p dp \\ p dV + V dp &= d(pV) = nR dT - a p dp \end{aligned} \quad (B)$$

积分(B)式得:

$$pV = nRT - \frac{1}{2} a p^2 + C(\text{积分常数}) \quad (C)$$

根据理想气体模型, $p \rightarrow 0$ 时, $pV = nRT$, 可得 $C = 0$, 故状态方程(C)式为

$$pV = nRT - \frac{1}{2} a p^2 \quad (D)$$

讨论: (1) α, β, κ 是强度量, 是实验上可测量的量, 是体系的状态函数, 由 α, β, κ 可求物态方程, 由物态方程则可求 α, β, κ ;

(2) 解题时应充分应用题中提供的信息, 如 α 及 κ 的解析式, 联系相关的知识点, 如 α, κ 的定义式、理想气体状态方程、状态函数的性质等。可以说即使再简单的题总是要关联若干知识点, 带有一定的综合性, 训练联想能力和灵活应用已有知识是解题的重要目的。

例 1.2 证明范德华气体的第二及第三维利系数 B, C 为

$$B = b - a/RT, C = b^2$$

解析：对比两种气体状态方程，寻找关系：

$$\text{Virial 方程：} \quad pV_m = RT + BRT/V_m + CRT/V_m^2 \quad (\text{A})$$

$$\text{范德华方程：} \quad pV_m = RT + pb - a/V_m + ab/V_m^2 \quad (\text{B})$$

由(A)式及(B)式可得

$$BRT/V_m + CRT/V_m^2 = pb - a/V_m + ab/V_m^2 \quad (\text{C})$$

若求证的结果是正确的，可代入(C)式分析结果是否合理。

$$\begin{aligned} bRT/V_m + b^2RT/V_m^2 &= pb + ab/V_m^2 \\ RT(1 + b/V_m)/V_m &= p + a/V_m^2 \end{aligned} \quad (\text{D})$$

根据范德华气体模型， $b \ll V_m$ 、 $b/V_m \ll 1$ ，及 $(1+x)^{-1} = 1 - x + \dots$ ，(D)式可转化为

$$\begin{aligned} RT(1 + b/V_m) &= (RT/V_m)(1 - b/V_m)^{-1} \\ \frac{RT}{V_m - b} &= p + \frac{a}{V_m^2} \quad \text{或} \quad \left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT \end{aligned}$$

由维利方程求得范德华方程，说明题设结果是正确的。

讨论：(1) 气体状态方程之可逆性使得各种状态方程的经验参数存在着互相转换的数学关系。例如，在临界点时 $(\partial p / \partial V)_{T_c} = 0$ ， $(\partial^2 p / \partial V^2)_{T_c} = 0$ ，

Dieterici 物态方程为 $p = \frac{nRT}{V - nb} e^{-na/RTV}$ ，可用临界常数表示 a 和 b （请读者练习证明）：

$$a = 4e^{-2} R^2 T_c^2 / p_c, b = RT_c e^{-2} / p_c$$

这样就可实行 Dieterici 物态方程与以临界参数表示的对比状态方程间的转换，此外 Berthelot 方程也可转换为 Virial 形式。

(2) 本题还有另一种证法：从范德华方程出发，利用 $b \ll V_m$ 及级数展开，与 Virial 方程对比同类项系数即可证得。即

$$\frac{pV_m}{RT} = 1 + \frac{1}{V_m} \left(b - \frac{a}{RT} \right) + \frac{b^2}{V_m^2} \quad (\text{范德华方程})$$

$$\frac{pV_m}{RT} = 1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} \quad (\text{Virial 方程})$$

(3) 熟练地掌握基本的数学方法(微积分、级数、……)达到运用自如的程度

是学好物理化学的基本条件。任何企图躲过数学手段都将严重的损害对物理化学基本原理的理解和对物理化学方法的掌握。

例 1.3 理想气体, $n = 1.00 \text{ mol}$ 分别经历下述等温过程由 $V_i = 10.00 \text{ dm}^3$ 膨胀到 $V_f = 100.0 \text{ dm}^3$, 求各个过程体系对外作的功。

- (1) 向真空自由膨胀;
- (2) 对抗等外压 $p_2 = 100 \text{ kPa}$;
- (3) 分三步对抗等外压 $1000 \text{ kPa} \rightarrow 500 \text{ kPa} \rightarrow 200 \text{ kPa} \rightarrow 100 \text{ kPa}$;
- (4) 分别在 300 K 和 500 K 下恒温可逆膨胀。

解析: 主要依据体系对环境作的微功为 $\delta W' = p dV$ (1.7.3):

(1) 气体向真空膨胀, 由于气体不对任何其它物体作用, 故气体不对外界作功, 即 $W'_1 = 0$ 。

(2) 对抗等外压作功是一个复杂的过程, 因为气体对外的作用力在变化, 但由于体系对环境作的功 W' 与环境对体系作功 W 数值相等, 正负号相反, 即 $W = -W'$ 。由于外压恒定, 故

$$W = p_{\text{外}} (V_f - V_i)$$

$$\begin{aligned} W'_2 = -W &= p_2 (V_f - V_i) = 100 \times 10^3 \text{ Pa} (100 \times 10^{-3} \text{ m}^3 - 10 \times 10^{-3} \text{ m}^3) \\ &= 9.00 \text{ kJ} \end{aligned}$$

(3) 原理同前

p_i / Pa	1×10^6	5×10^5	2×10^5	1×10^5
V_i / dm^3	10	20	50	100

$$\begin{aligned} W'_3 = \sum p_i \Delta V_i &= 5 \times 10^5 \text{ Pa} (20 - 10) \times 10^{-3} \text{ m}^3 + 2 \times 10^5 \text{ Pa} (50 - 20) \times 10^{-3} \text{ m}^3 \\ &\quad + 1 \times 10^5 \text{ Pa} (100 - 50) \times 10^{-3} \text{ m}^3 \\ &= 16.00 \text{ kJ} \end{aligned}$$

(4) 恒温可逆过程可用积分, 因 $p = \frac{nRT}{V}$, 则 $T = 300 \text{ K}$ 时

$$W'_4 = \int_{V_i}^{V_f} p dV = \int_{V_i}^{V_f} \frac{nRT}{V} dV = nRT \ln \frac{V_f}{V_i} = 5.74 \text{ kJ}$$

(5) 同上, $T = 500 \text{ K}$ 时, $W'_4 = nRT \ln \frac{V_f}{V_i} = 9.57 \text{ kJ}$

讨论: (1) 由(1)、(2)、(3)功的计算说明, 即使始、终态相同, 若过程不同, 则作功也不同, 说明功是与过程相联系的热力学量, 不是状态函数。就作功之大小而言, 越接近准静态过程, 作功越大, 而以向真空自由膨胀最小。

(2) 由(4)、(5)比较,相同的可逆过程,始、终态的体积分别相同时,高温时作功为大。

(3) 计算中物理量应采用 SI 单位,免去计算时产生混乱,如压力用 Pa、体积用 m^3 、功用 J 等。

(4) 由本题可见,体积功能直接计算的只有向真空膨胀、对抗等外压膨胀(或等外压压缩)及恒温可逆膨胀(或压缩)三种,其它过程的体积功只能间接求算。如可计算 ΔU 及 Q ,由热力学第一定律可得 $W = \Delta U - Q$ 。

例 1.4 (1) 1 mol H_2O 在 373 K、 $p^\circ = 101.325 \text{ kPa}$ 下蒸发为理想气体,吸热 $2259 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ 。问此过程 Q_1 、 W'_1 及水的 $\Delta^{\text{f}}U_1$ 、 $\Delta^{\text{f}}H_1$ 各为多少?

(2) 始态同(1),当外界压力恒定为 $p^\circ/2$ 时,将水蒸发,然后将此 $p^\circ/2$ 、373 K 之水气恒温可逆压缩为 p° 、373 K 之水气,求该过程的 Q_2 、 W'_2 及水的 $\Delta^{\text{f}}U_2$ 、 $\Delta^{\text{f}}H_2$ 。

(3) 将 1 mol H_2O 在 373 K、 p° 下突然放在 373 K 之真空箱中,水气立即充满整个真空箱(水全部汽化),测其压力为 p° ,求过程(3)之 Q_3 、 W'_3 、及水的 $\Delta^{\text{f}}U_3$ 、 $\Delta^{\text{f}}H_3$ 。

比较(1)、(2)、(3)之结果,可总结出哪些结论?(已知 $M(\text{H}_2\text{O}) = 18.01 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。)

解析: 此题为一定温度下的可逆与不可逆相变过程。

(1) 正常相变温度、压力下为可逆相变。

$$\Delta^{\text{f}}H_1 = Q_p = Q_1 = 1 \text{ mol} \times 18.01 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times 2259 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} = 40.68 \text{ kJ}$$

$$W'_1 = p^\circ(V_{\text{m}}^{\text{g}} - V_{\text{m}}^{\text{l}}) = p^\circ V_{\text{m}}^{\text{g}} = nRT = 3.101 \text{ kJ}$$

$$\Delta^{\text{f}}U_1 = Q_1 - W'_1 = 37.58 \text{ kJ}$$

(2) 由始态 373 K、 p° 的 $\text{H}_2\text{O}(\text{l}, 1 \text{ mol})$ 变为终态 373 K、 p° 的 $\text{H}_2\text{O}(\text{g}, 1 \text{ mol})$,分为两步:对抗等外压 $p^\circ/2$ 汽化为 $p^\circ/2$ 、373 K 的 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$,然后恒温可逆压缩至终态,故

$$\begin{aligned} W'_2 &= p_{\text{外}} \Delta V + \int_{V_i}^{V_f} p \text{d}V = \frac{p^\circ}{2} \left(\frac{nRT}{p^\circ/2} - V_{\text{l}} \right) + nRT \ln \frac{V_f}{V_i} \\ &= nRT + nRT \ln [p^\circ / (p^\circ/2)] = 0.952 \text{ kJ} \end{aligned}$$

根据状态函数的性质:

$$\Delta^{\text{f}}U_2 = \Delta^{\text{f}}U_1, \quad \Delta^{\text{f}}H_2 = \Delta^{\text{f}}H_1$$

$$Q_2 = \Delta U_2 + W'_2 = 38.53 \text{ kJ}$$

(3) 向真空汽化, $W'_3 = 0$, $Q_3 = \Delta^f U_3 = \Delta^f U_1$, $\Delta^f H_3 = \Delta^f H_1$

讨论: (1) 由计算结果可见: $Q_1 > Q_2 > Q_3$, $W'_1 > W'_2 > W'_3$, 即 Q 和 W 与过程相关, 可逆过程从环境吸热最多, 对环境作功最大, 偏离可逆过程越远, 则 Q 及 W' 值越少。

(2) ΔU 及 ΔH 是状态函数改变量, 始、终态一定时, 与过程性质无关。

(3) 体系温度不变时, 吸收或放出热量的计算只能通过热力学第一定律 $Q = \Delta U + W'$ 间接进行。

例 1.5 (1) 1 mol O_2 (设为理想气体), 在 p/V 恒定的可逆膨胀过程中, 从 $2p^\ominus$ 、 18 dm^3 变为 $p^\ominus$, 求算氧气作的功 W' 、吸的热 Q 、内能变 ΔU 及焓变 ΔH ;

(2) 证明无其它功时, 纯物质理想气体在 p/V 恒定下的摩尔热容为 $C_{V,m} + R/2$, 通过实例验证该结论的正确性。

解析: (1) 根据理想气体状态方程及 p/V 恒定条件, 求始、终态的 p 、 V 、 T :

始态 $p_i = 2p^\ominus$, $V_i = 18 \text{ dm}^3 = 1.8 \times 10^{-2} \text{ m}^3$, $T_i = 438.6 \text{ K}$

终态 $p_f = p^\ominus$, $V_f = 9 \text{ dm}^3 = 9 \times 10^{-3} \text{ m}^3$, $T_f = 109.7 \text{ K}$

由上可知, 该过程为非等温、非等压过程, 应充分利用理想气体的性质 ($C_{V,m} = 5R/2$ 、 $C_{p,m} = 7R/2$ 及 ΔU 、 ΔH 仅是温度的函数) 及可逆过程的性质 (如体积功用积分计算)。

$$\begin{aligned} W' &= \int_{V_i}^{V_f} p dV = \int_{V_i}^{V_f} \frac{p}{V} \cdot V dV = \frac{p}{V} \int_{V_i}^{V_f} V dV \\ &= \frac{p}{V} \times \frac{1}{2} (V_f^2 - V_i^2) \\ &= \frac{2 \times 1.01 \times 10^5 \text{ Pa}}{18 \times 10^{-3} \text{ m}^3} \times \frac{1}{2} [(9 \times 10^{-3})^2 \text{ m}^6 - (18 \times 10^{-3})^2 \text{ m}^6] \\ &= -1.364 \text{ kJ} \end{aligned}$$

$$\Delta U = nC_{V,m}(T_f - T_i) = -6.834 \text{ kJ}$$

$$Q = \Delta U + W' = -8.198 \text{ kJ}$$

$$\Delta H = nC_{p,m}(T_f - T_i) = -9.570 \text{ kJ}$$

或根据定义式求

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV)$$

(2) 令 $p/V = K$ (常量), 求热容即求 $C_V = (\delta Q / \partial T)_K$, 从热力学第一定律入手:

$$dU_m = \delta Q - p dV_m, \quad \delta Q = dU_m + p dV_m \quad (A)$$

在 K 定值条件下对 T 进行偏微商, 可得

$$\left(\frac{\delta Q}{\delta T}\right)_K = C_m = \left(\frac{\partial U_m}{\partial T}\right)_K + p \left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_K \quad (\text{B})$$

对于理想气体内能仅是温度的函数,故

$$\left(\frac{\partial U_m}{\partial T}\right)_K = \left(\frac{\partial U_m}{\partial T}\right)_V = C_{V,m} \quad (\text{C})$$

$$K = \frac{p}{V} = \frac{nRT}{V^2}, V_m^2 = \frac{RT}{K}, 2V_m \left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_K = \frac{R}{K}$$

$$\left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_K = \frac{R}{K \cdot 2V_m} = \frac{R}{2p} \quad (\text{D})$$

将(C)、(D)代入(B),即得 $C_m = C_{V,m} + R/2$ 。

可用(A)中 Q 之计算来验证,由于 C_m 是常量,故

$$\begin{aligned} Q &= C_m \Delta T = (C_{V,m} + R/2)(T_f - T_i) \\ &= (5R/2 + R/2)(T_f - T_i) = 3R(T_f - T_i) = -8.203 \text{ kJ} \end{aligned}$$

结果相同。

讨论: (1) 定义式是基本公式,而其它计算式往往是由定义式派生出来的,因此不能忽视定义式在解题中的作用。

(2) 对解题所得的结果应分析其合理性或准确性,如本题中温度降低, $\Delta T < 0$, 是否合理? 用不同方法求的 ΔU 、 ΔH 是否一致? 也就是说并不是做出解答就算完成解题了,正如在科研中对测量的数据及由此计算的结果总要思考、分析、总结一样。

例 1.6 始、终态确定的下列不可逆过程,设计出可供计算该始、终态间的熵变的可逆过程,写出计算公式。

(1) 混合理想气体 $A(g) + B(g)$, 分离成纯 $A(g)$ 和纯 $B(g)$;

(2) 303 K, $p^\circ = 101.3 \text{ kPa}$ 的 $H_2O(l)$ 向真空蒸发为 303 K, $p^\circ = 101.3 \text{ kPa}$ 的 $H_2O(g)$;

(3) 理想气体从 p_1, V_1, T_1 经绝热不可逆过程变化到 p_2, V_2, T_2 。

解析: (1) 分离过程是混合过程的逆过程,故 $\Delta S_{\text{分离}} = -\Delta S_{\text{混合}}$, 若为等温、等容分离,理想气体 $\Delta U = 0, \Delta H = 0, W = 0$, 所以 $\Delta Q_R = 0$, 则 $\Delta S_{\text{分离}} = -\Delta S_{\text{混合}} = 0$ 。

若为等温等压分离,根据式(1.8.8):

$$\Delta S_{\text{分离}} = -\Delta S_{\text{混合}} = R \sum (n_A \ln x_A + n_B \ln x_B)$$

可以证明 $x_A = x_B = 0.5$ 时 $\Delta S_{\text{混合}}$ 为最大。

(2) 始、终态确定的不可逆相变过程,为计算熵变,设计的可逆过程一定包括两种平衡相变过程之一:(i) 正常相变点(沸点、凝点)时之相变;(ii) 一般温度 T 时饱和蒸气压下的相变。为此可设计如下两种(向上或向下)可逆过程:

$$\begin{array}{ccc}
 373 \text{ K}, p^{\circ}, \text{H}_2\text{O}(\text{l}) & \xrightarrow[\Delta S_2]{\text{沸点下相变}} & 373 \text{ K}, p^{\circ}, \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \\
 \text{变温} \uparrow \Delta S_1 & & \Delta S_3 \downarrow \text{变温} \\
 \text{始态 } 303 \text{ K}, p^{\circ}, \text{H}_2\text{O}(\text{l}) & \xrightarrow[\Delta S]{\text{向真空蒸发}} & 303 \text{ K}, p^{\circ}, \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \text{ 终态} \\
 \text{变压} \downarrow \Delta S_4 & & \Delta S_6 \uparrow \text{变压} \\
 303 \text{ K}, p_l, \text{H}_2\text{O}(\text{l}) & \xrightarrow[\Delta S_5]{\text{饱和蒸气压下相变}} & 303 \text{ K}, p_l, \text{H}_2\text{O}(\text{g})
 \end{array}$$

$$\begin{aligned}
 \Delta S &= \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{\partial S_l}{\partial T} \right)_p dT + \frac{\Delta^{\text{f}} H_m^{\ominus}}{T_b} + \int_{T_2}^{T_1} \left(\frac{\partial S_g}{\partial T} \right) dT \\
 &= \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p^{\text{l}}}{T} dT + \frac{\Delta^{\text{f}} H_m^{\ominus}}{T_b} + \int_{T_2}^{T_1} \frac{C_p^{\text{g}}}{T} dT \\
 &= (C_p^{\text{g}} - C_p^{\text{l}}) \ln \frac{T_1}{T_2} + \frac{\Delta^{\text{f}} H_m^{\ominus}}{T_b} \quad (\text{设 } C_p^{\text{l}}, C_p^{\text{g}} \text{ 为常数}) \\
 \Delta S &= \Delta S_4 + \Delta S_5 + \Delta S_6 \\
 &= \int_{p^{\circ}}^{p_l} \left(\frac{\partial S_l}{\partial p} \right)_T dp + \frac{\Delta^{\text{f}} H_m(303 \text{ K})}{T} + \int_{p_l}^{p^{\circ}} \left(\frac{\partial S_g}{\partial p} \right)_T dp \\
 &= \int_{p^{\circ}}^{p_l} - \left(\frac{\partial V_l}{\partial T} \right)_p dp + \frac{\Delta^{\text{f}} H_m(303 \text{ K})}{T} + \int_{p_l}^{p^{\circ}} \left(\frac{\partial V_g}{\partial T} \right) dp \quad (\text{A})
 \end{aligned}$$

因 $\alpha \equiv \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$, $\left(\frac{\partial V_l}{\partial T} \right)_p = \alpha V_l$ (由于凝聚相可压缩性小, V 近似为常数), 又设水蒸气为理想气体 $\left(\frac{\partial V_g}{\partial T} \right)_p = \frac{nR}{p}$, 则(A)式可得:

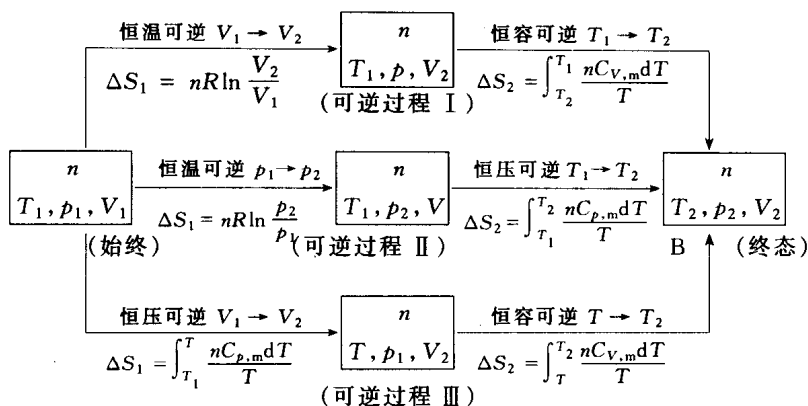
$$\Delta S = -\alpha V_l (p_l - p^{\circ}) + \frac{\Delta^{\text{f}} H_m(303 \text{ K})}{303 \text{ K}} - nR \ln \frac{p^{\circ}}{p_l}$$

至于采用哪一种过程应视已知条件,如给出 $C_p^{\text{l}}, C_p^{\text{g}}$, 则用变温过程;如已知 p^{l} 及 $\Delta^{\text{f}} H_m(T)$, 则用变压过程(习题 1.19, 1.20)。

(3) 绝热不可逆过程是热力学中特殊而又重要的过程,应明确两点:

(i) 在求终态时,一定要遵守所给的绝热不可逆过程。

(ii) 在确定了始、终态后,求熵变一定要设计非绝热可逆过程,因为相同的始、终态间不可能既通过绝热不可逆过程,又可通过绝热可逆过程进行。



若不受理想气体的限制,应用第2章变量变换的方法,可得

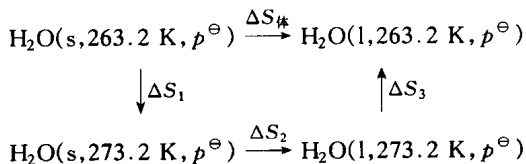
$$\begin{aligned}
 dS &= \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV = \frac{C_V}{T} dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV \\
 dS &= \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp = \frac{C_p}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp \\
 \Delta S &= \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V}{T} dT + \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV \\
 &= \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT - \int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp
 \end{aligned}$$

例 1.7 1 mol 冰在等温等压下转变为水, 求算熵变, 并判断此过程的方向性:



已知 $C_{p,m}^{\text{l}}(\text{H}_2\text{O}) = 75.31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, $C_{p,m}^{\text{s}}(\text{H}_2\text{O}) = 37.66 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta_{\text{s}}^{\text{l}} H_{\text{m}}^\ominus = 5857.6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} (273 \text{ K})$

解析: 根据例 1.6 中(2)及已知 $C_{p,m}$ 数据, 可设计变温过程及平衡相变过程如下:



$$\begin{aligned}
 \Delta S_{\text{体}} &= \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 \\
 &= C_{p,m}^{\text{s}} \ln \frac{273.2}{263.2} + \frac{\Delta_{\text{s}}^{\text{l}} H_{\text{m}}^\ominus}{273 \text{ K}} + C_{p,m}^{\text{l}} \ln \frac{263.2}{273.2}
 \end{aligned}$$

$$= 1.40 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} + 21.46 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} + (-2.81 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) \\ = 20.05 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

为求环境的熵变,必须用实际过程的热效应 $\Delta_s H_m(263.2 \text{ K})$,即

$$\Delta S_{\text{环}} = -Q/263.2 \text{ K} = \Delta_s H_m(263.2 \text{ K})/263.2 \text{ K} \\ = (\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3)/263.2 \text{ K}$$

$$\Delta H_1 = \int_{263.2 \text{ K}}^{273.2 \text{ K}} C_{p,m}^s dT = C_{p,m}^s (273.2 - 263.2 \text{ K})$$

$$\Delta H_3 = \int_{273.2 \text{ K}}^{263.2 \text{ K}} C_{p,m}^l dT = C_{p,m}^l (263.2 - 273.2 \text{ K})$$

$$\Delta S_{\text{环}} = -[(C_{p,m}^s - C_{p,m}^l)(273.2 \text{ K} - 263.2 \text{ K}) + \Delta_s H_m(273 \text{ K})]/263.2 \text{ K} \\ = -5481.1 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}/263.2 \text{ K} = -20.82 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \\ \Delta S_{\text{隔}} = \Delta S_{\text{体}} + \Delta S_{\text{环}} = -0.77 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} < 0$$

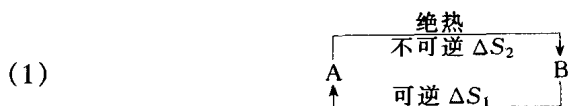
$\Delta S_{\text{隔}} < 0$ 表明题述过程不可能发生,而其逆过程即在 $T = 263.2 \text{ K}$ 过冷水变为过冷冰, $\Delta S_{\text{隔}}(l \rightarrow s) = -\Delta S_{\text{隔}}(s \rightarrow l) > 0$ 是可行的,或者说 263.2 K , $p^\ominus$ 时 $\text{H}_2\text{O}(s)$ 是稳定态。

例 1.8 根据熵增加原理,请论证:

(1) 体系经绝热不可逆过程由 A 态变到 B 态,不可能用一个绝热可逆过程使体系从 B 态回到 A 态;

(2) 一封闭体系由 A 态到 B 态,不同恒温可逆过程吸的热均相等、作的功均相等。

解析: 此类命题往往采用反证法,假设一结论存在,用热力学原理证明其不可能或荒谬。例如:



体系经绝热不可逆过程由 A 态到 B 态,依据熵增加原理:

$$\Delta S_2 = S_B - S_A > 0 \quad (\text{因为 } \Delta S_{\text{环}} = 0)$$

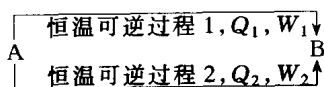
则 $S_A < S_B$

假设可用绝热可逆过程从 B 态回到 A 态,则

$$\Delta S_1 = S_A - S_B = 0, \quad S_B = S_A$$

两者结果矛盾,说明假设是不成立的,说明(1)是正确的。

(2) 设 $A \rightarrow B$ 有两个恒温可逆过程 1 和 2:



假设 $Q_1 \neq Q_2$, $W_1 \neq W_2$, 现用过程 2 的逆过程与过程 1 构成一可逆循环, 体系复原, 则 $\Delta S_{\text{体}} = 0$ 。

恒温过程的环境一定是温度为 T 的热源, 则

$$\Delta S_{\text{环}} = \frac{-Q_1 + Q_2}{T} = \Delta S_{\text{隔}}$$

由于 $Q_1 \neq Q_2$, 故 $\Delta S_{\text{隔}} \neq 0$, 与可逆循环 $\Delta S_{\text{隔}} = 0$ 相矛盾, 因此, $Q_1 = Q_2$ 且 $W_1 = W_2$ 。

例 1.9 对于凝聚态, 经过绝热可逆过程, 请推导 $(\partial T / \partial p)_S$ 的表达式, 式中仅存在热响应函数(如 C_p 、 C_V)、力学响应函数(如 α 、 β 、 κ)及可测量的状态变量。已知水在 25.00°C 时, $\alpha = 2.35 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$, $V_m = 18.0 \text{ mL} \cdot \text{mol}^{-1}$, $C_{p,m} = 75.3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, 求经绝热可逆压缩, 当压力改变 10.0 bar ($1 \text{ bar} = 100 \text{ kPa}$) 时的温度改变值(设 $(\partial T / \partial p)_S \approx \Delta T / \Delta p$)。[提示: $(\partial S / \partial p)_T = -(\partial V / \partial T)_p$]

解析: 绝热可逆过程是 $dS = 0$ 的过程, 利用熵是状态函数具有全微分的性质, 可得

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp = 0$$

因为 $\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = \frac{C_p}{T}$, $\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = -\alpha V_m$, 代入上式:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = \frac{\alpha V_m T}{C_{p,m}}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S \approx \frac{\Delta T}{\Delta p}, \frac{\alpha V_m T \Delta p}{C_{p,m}} = \Delta T$$

$$\begin{aligned} \Delta T &= \frac{2.35 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1} \times 18.0 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{cm}^{-3} \times 10.0 \text{ bar} \times 100 \text{ kPa} \cdot \text{bar}^{-1}}{75.3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}} \\ &= 1.67 \times 10^{-2} \text{ K} \end{aligned}$$

讨论: (1) 恒熵过程是难于设计实验的, 而恒熵过程温度随压力之变化是必须解决的一个命题, 因此将其转化为实验可测量的量来表示是实验研究中必定要解决的问题。本题即是一例。

(2) 当公式中出现力学量、热学量或还有电量等混合的物理量时, 只有转化为 SI 基本单位才能得到正确的结果。

习 题

1. 下列说法中, 哪些说法不正确?

(1) 绝热封闭体系就是隔离体系;

(2) 不作功的封闭体系未必是隔离体系;

(3) 吸热又作功的体系是封闭体系;

(4) 与环境有化学作用的体系是敞开体系;

(5) 封闭的透热壁容器内,用只能允许水透过的半透膜将高分子水溶液与纯水隔开,高分子水溶液为敞开体系,而高分子水溶液与纯水合在一起则是封闭体系。

2. 等温、等压混合过程是指始态为同温、同压下的纯物质而变为同温、同压的混合物的过程。该过程进行后,由于始终态的 T 、 p 及各物质的量都相同,所以说体系的状态没变。此结论对吗? 阐述理由。

3. 20 dm^3 的气瓶在 298 K 下能装压力为 15.2 MPa 的乙烯多少千克? 用压缩因子图求算。已知 $T_c = 283.06 \text{ K}$, $p_c = 5.117 \text{ MPa}$ 。

4. 将固体、液体的 α 、 κ 当作常数,已知 T_0 、 p_0 时体积为 $V_0(T_0, p_0)$ 。证明它们的物态方程为

$$V(T, p) = V_0(T_0, p_0) [1 + \alpha(T - T_0) - \kappa(p - p_0)]$$

5. 应用压缩因子图首先要已知 p_r 值或 p 值,但一般是不知道精确的值,为此可按如下程序:先以理想气体处理得 p ,再由 T_r 、 p_r 求压缩因子 Z ,由于 T_r 是一定的,就可由所求之 Z 及 T_r 利用 $Z - p_r$ 图求 p_r ,如此反复直到 Z 值不变之 p_r 及 p 值。今有 CO_2 气体, $T = 363 \text{ K}$, $n = 1.0 \text{ mol}$,在 0.0949 dm^3 的容器中,已知 $T_c = 304 \text{ K}$, $p_c = 7385 \text{ kPa}$,求样品的压力。

6. 对 1 mol 范德瓦耳斯气体,请证明:

$$(1) \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V_m} = \frac{R}{V_m - b};$$

$$(2) \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p = \frac{R}{RT - \frac{2a}{V_m}} - \frac{2a}{V_m^3(V_m - b)};$$

(3) 验证循环关系的正确性

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V_m} \right)_T \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_{V_m} = -1$$

7. 铜在 $p = 101.3 \text{ kPa}$ 、 $T = 300 \text{ K}$ 的条件下,其 $\alpha = 50.4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 、 $\kappa = 7.78 \times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$,现有一块铜严实地封在不胀的钢板壳内。

(1) 请估算铜的温度上升到 320 K 时的压力;

(2) 若不胀钢板壳能承受的最大压力为 122 MPa ,估算铜温度上升到何值时就会使钢壳破裂。

8. 一实际气体的物态方程为

$$(p + n^2 a/V^2) V = nRT$$

其中, $T \leq T_x$ 时 $a = 0$, $T > T_x$ 时 $a = a_0/T$, a_0 为常数,试求 α 及 κ 。

9. 在一个绝热恒容箱内,中间有一绝热隔板,用销钉固定,隔板两边皆盛 $1 \text{ mol N}_2(\text{g})$,其状态分别为 298 K 、 $10 p^\ominus$ 和 298 K 、 $p^\ominus$ 。设为理想气体,试求拔掉销钉后隔板两边的平衡压力 p_f ,若将箱内气体作为体系,求算 W 、 Q 、 ΔU 、 ΔH 。