

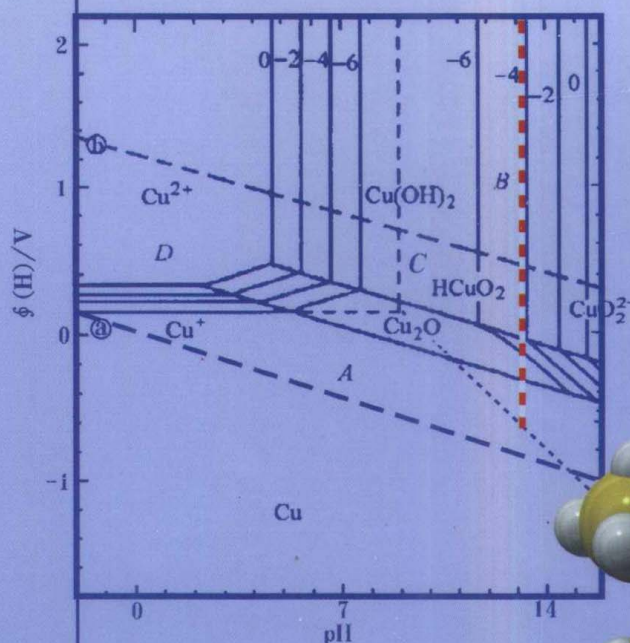
物理化学

解题思路和方法

李支敏

王保怀 编写

高盘良



180

064-44

L36

物理化学解题思路和方法

李支敏 王保怀 高盘良 编写

北京大学出版社
北 京

图书在版编目(CIP)数据

物理化学解题思路和方法/李支敏,王保怀,高盘良编著. —北京:北京大学出版社,2002.10
ISBN 7-301-05890-X

I. 物... II. ①李...②王...③高... III. 物理化学—高等学校—解题 IV. 064-44

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2002) 第 074626 号

书 名: 物理化学解题思路和方法

著作责任者: 李支敏 王保怀 高盘良

责任编辑: 赵学范

标准书号: ISBN 7-301-05890-X/O·0552

出版者: 北京大学出版社

地 址: 北京市海淀区中关村北京大学校内 100871

网 址: <http://cbs.pku.edu.cn>

电 话: 出版部 62752015 发行部 62754140 编辑部 62752038

电子邮箱: zpup@pup.pku.edu.cn

排 版 者: 兴盛达打字服务社 62549189

印 刷 者: 世界知识印刷厂

发 行 者: 北京大学出版社

经 销 者: 新华书店

787 毫米×1092 毫米 16 开本 23.625 印张 600 千字

2002 年 11 月第 1 版 2002 年 11 月第 1 次印刷

印 数: 0001—3000 册

定 价: 35.00 元

前 言

物理化学是一门重要的化学基础课,掌握物理化学的基本原理、基本概念和基本方法,是对学生最重要的要求。学生在学习物理化学这门课程的过程中,通过解适量的习题,从而加深对物理化学中基本原理、基本概念和基本方法的理解与应用,是十分必要的。然而对于许多学生,解物理化学习题是一件十分枯燥和头痛的事:面对习题,他们常常不知如何下手,或者在繁多的公式里,不知该用哪一个。出于帮助同学能尽快摆脱困难,学习好这门重要课程的目的,我们编写了这本书。

本书共 15 章,着重介绍了化学热力学,统计热力学,化学动力学,电化学,表面及胶体化学等最基本的内容。每一章分成若干节,每一节均包括内容纲要、例题解析及习题三部分。本书并不是一本习题解答,它更侧重于物理化学解题思路、解题方法与技巧,从而可提高运用物理化学基本原理、基本概念及基本方法去分析问题、解决问题的能力。

本书主要面向在校大学生及自修的学生,对准备研究生应试的同学和从事物理化学教学工作的读者,也有一定的帮助。

全书第 1~6 章由李支敏完成,第 7~10 章及 14~15 章由高盘良完成,第 11~13 章由王保怀完成。全书由高盘良和李支敏审阅。本书的编写与出版得到了北京大学出版社赵学范编审的大力支持和帮助,得到了许多物理化学老师的指正,成书前高宏成教授审校了全稿。在此谨向他们表示最诚挚的谢意。

由于学识有限,书中出现的错误及不当之处,欢迎批评指正,在此我们表示衷心的感谢。

编 者

2001 年 11 月

于北京大学

目 录

第 1 章 热力学基本定律	(1)
1.1 热力学第一定律和内能	(1)
1.2 热力学第二定律和熵	(20)
1.3 热力学第三定律及标准摩尔熵	(41)
第 2 章 热力学函数及其关系	(46)
2.1 自由能与热力学函数间的关系	(46)
2.2 偏摩尔量及化学势	(74)
2.3 平衡条件与平衡稳定条件	(82)
第 3 章 相平衡热力学及相图	(87)
3.1 相律	(87)
3.2 相平衡热力学	(91)
3.3 相图	(103)
第 4 章 化学反应热力学及平衡常数	(121)
4.1 相变及化学反应的热效应	(121)
4.2 化学反应热力学及平衡常数	(130)
第 5 章 气体热力学及逸度	(149)
第 6 章 溶液热力学及活度	(158)
第 7 章 统计热力学概论	(180)
7.1 统计热力学基本原理和方法	(180)
7.2 统计热力学基础	(191)
第 8 章 化学动力学的唯象规律	(206)
8.1 化学反应速率方程	(206)
8.2 反应速率方程的确立	(209)
8.3 平行反应	(217)
8.4 对峙反应	(223)
8.5 连续反应及稳态近似	(226)
8.6 反应历程的推测	(232)
第 9 章 化学反应速率理论	(238)
9.1 简单碰撞理论	(238)
9.2 过渡态理论	(240)
9.3 单分子反应速率理论	(245)
9.4 有关活化能的若干问题	(247)

第 10 章	化学动力学理论应用与研究方法	(252)
10.1	溶液反应动力学	(252)
10.2	链反应动力学	(257)
10.3	光化学反应	(264)
10.4	催化反应动力学	(269)
10.5	放射性衰变动力学	(275)
10.6	弛豫动力学方法	(276)
第 11 章	电解质溶液	(280)
11.1	离子的活度及活度系数	(280)
11.2	电迁移	(285)
11.3	电导	(289)
11.4	电导测定的应用	(294)
第 12 章	电池的电动势	(299)
12.1	电极电势	(299)
12.2	电池的电动势	(303)
12.3	浓差电池与液接电势	(308)
12.4	可逆电池的热力学	(312)
12.5	电动势测定的应用	(316)
第 13 章	极化和超电势	(327)
13.1	极化作用	(327)
13.2	分解电压	(330)
13.3	金属的腐蚀与防腐	(334)
第 14 章	表面现象	(337)
14.1	表面能和表面热力学基本方程	(337)
14.2	弯曲液面	(340)
14.3	二元体系的表面张力	(342)
14.4	固体表面吸附	(345)
14.5	复相催化反应动力学	(349)
第 15 章	胶体体系及大分子溶液	(355)
15.1	胶体的动力性质	(355)
15.2	胶体的光学性质	(358)
15.3	胶体的流变性质	(360)
15.4	胶体的电动性质	(362)
15.5	大分子溶液及大分子溶液的性质	(364)

第 1 章 热力学基本定律

1.1 热力学第一定律和内能

(一) 内容纲要

能量守恒与转化原理在热力学系统上的应用——热力学第一定律.

封闭体系热力学第一定律

任何一个不作整体运动的封闭体系, 在平衡态都存在一个称为内能的单值状态函数, 符号记为 U , 它是广度量. 当体系从平衡态 A 经任一过程变到平衡态 B 时, 体系内能的增量 $\Delta U = U(B) - U(A)$, 就等于在该过程中体系从环境吸的热量 Q 与环境对体系所做功 W 之和.

内能 是体系内部贮存的能量总和. 在一定条件下, 内能可以与其他形式的能量相互转化, 转化中总能量守恒, 但内能未必守恒.

功与热 是能量交换的两种本质上不同方式, 它们都是传递着的能量, 而且是与过程相联系的物理量.

1. 热力学第一定律数学表达式

$$\Delta U = Q + W \quad (\text{封闭体系任何过程})$$

$$dU = \delta Q + \delta W \quad (\text{封闭体系微小过程})$$

注意, 上述功 W 包括了体积功 $W_{\text{体}}$ 和非体积功 $W_{\text{其}}$, 且规定环境对体系做功为正. 体系从环境吸热为正, 反之为负. 而

$$dW_{\text{体}} = -p dV, W_{\text{体}} = - \int_{V_1}^{V_2} p dV \quad (1-1)$$

为在可逆过程中环境对体系做的功. 符号 W' 为体系对环境做的功. 热力学第一定律的其他形式请见本节第一定律小结.

焓 H $H = U + pV$. 对任何平衡态均匀系:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = (U_2 - U_1) + (p_2 V_2 - p_1 V_1)$$

H 是状态函数, 是广度量. 在 $W_{\text{其}} = 0$ 的封闭体系等压过程中:

$$\Delta H = H_2 - H_1 = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1) = Q_p \quad (1-2)$$

注意: 焓是平衡态体系的一个性质, 只有在上述条件下, ΔH 才与 Q_p 相关联.

热容 对于无限小的过程 pr , 封闭系统热容 C_{pr} 定义为:

$$C_{pr} = \frac{\delta Q_{pr}}{dT} \quad (1-3)$$

式中 δQ_{pr} 及 dT 分别为体系吸的热量及过程中体系温度的变化, C 的角标表示热容和过程的性质有关.

● 等压热容

$$C_p = \frac{\delta Q_p}{dT} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (1-4)$$

● 等容热容
$$C_V = \frac{\delta Q_V}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (1-5)$$

● 摩尔等压及等容热容
$$C_{p,m} = \frac{C_p}{n}, C_{V,m} = \frac{C_V}{n} \quad (1-6)$$

(n : 物质的量)

在标准压力下($p^\ominus$) $C_{p,m}$ 与 T 关系式大都写成如下形式

$$C_{p,m} = a + bT + cT^2 + dT^3 + \cdots \quad (1-7)$$

$$C_{p,m} = a' + b'T + \frac{C'}{T^2} + \cdots$$

其中 $a, b, c \cdots$ 及 a', b', c' 等是经验常数, 不同物质有不同数值, 可查表获得.

在假定 $C_{p,m}$ 与 T 无关时, 对理想气体^①:

● 单原子分子 $C_{V,m} = \frac{3}{2}R, C_{p,m} = \frac{5}{2}R$

● 双原子分子 $C_{V,m} = \frac{5}{2}R, C_{p,m} = \frac{7}{2}R$

2. 热力学第一定律应用于一定量理想气体

$$U = U(T) \quad (\text{Joule 定律})$$

$$H = H(T), C_p = C_p(T), C_V = C_V(T) \quad (1-8)$$

或

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0, \left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_T = 0, \left(\frac{\partial H}{\partial V} \right)_T = 0, \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = 0$$

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial V} \right)_T = 0, \left(\frac{\partial C_p}{\partial p} \right)_T = 0, \left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T = 0, \left(\frac{\partial C_V}{\partial p} \right)_T = 0$$

$$C_p - C_V = nR \quad \text{或} \quad C_{p,m} - C_{V,m} = R$$

$$dU = C_V dT, dH = C_p dT \quad (\text{任何微小过程}) \quad (1-9)$$

$$\Delta H = \int_{T_i}^{T_f} C_p dT, \Delta U = \int_{T_i}^{T_f} C_V dT \quad (\text{任何过程})$$

理想气体绝热可逆过程方程

$$pV^\gamma = \text{常数}, TV^{\gamma-1} = \text{常数}, p^{1-\gamma}T = \text{常数} \quad (1-10)$$

($\gamma = C_p/C_V$ 为常数)

(二) 例题解析

【例 1.1-1】 在一个带有理想绝热活塞(无摩擦无质量)的绝热气缸内装有氮气, 气缸内壁绕有电阻丝, 但导线是绝热的, 当通电时, 气体将对抗 $p = p^\ominus$ 而膨胀. 请分别讨论下列推论是否正确? 并阐述理由.

(1) 若将气体作为体系;

(2) 若将气体与电阻丝作为体系.

由于是等压过程, 故体系的 $\Delta H = Q_p$, 又由于是绝热过程 $Q_p = 0$, 从而得体系焓不变.

解析 在学习热力学过程中要牢牢记住以下几点:

● 当研究某一具体问题, 研究的对象(即体系)是什么? 与体系相关的其他部分(即

^① 即指符合状态方程 $pV = nRT$ 的气体.

环境)又是什么?

● 体系在经历某一变化(即过程)后,体系的状态发生了哪些变化? 环境又发生了哪些变化? 这些变化主要的体现是热的得失及功的得失. 因此明确体系在经过一过程后,体系始态和终态是非常重要的.

● 在应用某一公式或结论解决问题时,必须首先明确它们的适用范围,超过这些范围必将得出错误的结论,因而不要去死记硬背那些繁多的公式,而要抓住基本原理、基本公式、基本方法去灵活应用.

(1) 体系为氮气,其他部分(电阻丝等)为环境. 通电后电阻丝将放热($I^2 R t$),电阻丝与气体(N_2)有热传导,所以 $Q \neq 0$,虽然电源对电阻丝作电功,但它们均属环境,因此 $W_{\text{其}} = 0$,此时 $\Delta H = Q_p$.

(2) 气体与电阻丝为体系, $Q = 0$, $W_{\text{其}} \neq 0$, $\Delta U = W_{\text{体}} + W_{\text{其}}$, $\Delta H = \Delta U + p\Delta V = W_{\text{其}}$, $W_{\text{其}}$ 即为电功.

【例 1.1-2】 图 1-1 中(以电阻丝为体系),水流经管道以维持电阻丝的状态不变,试讨论下列问题(导线电阻和电池内阻可不予考虑):

(1) 此体系是开放体系、封闭体系、还是孤立体系?

(2) 体系与环境间有无能量交换?

(3) 热力学第一定律对此过程如何应用?

(4) Q 、 W' 、 ΔU 的值是大于 0, 小于 0, 还是等于 0?

若将电阻丝和电池合起来作为体系,重复讨论上述问题.

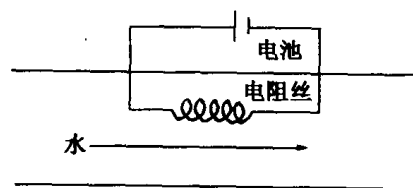


图 1-1

解析 以电阻丝为体系,此时和体系有关的其他部分为环境,因此环境应为电池、水等. 判断一个体系属于什么

体系,主要应从有无物质及能量交换这两条来看. 此题中电池和电阻丝有电子的交换(电子流动是恒定的),因而属开放体系. 另外电池对电阻丝做电功,功又变为热放到环境(水)中,以图保持电阻丝温度不变. 第一定律对开放体系是不适用的,但由于电子流恒定,因此体系 $\Delta U = Q + W$ 仍可用,其中 $Q < 0$, $W > 0$, $W' < 0$, $\Delta U = 0$ (电阻丝状态未变).

如果以电阻丝和电池为体系,此时体系为封闭体系,体系向环境(水)放热,但无物质交换,也没有做功,因此 $\Delta U = Q < 0$, $W = 0$.

从以上分析可知,体系的选择取决于所研究的对象,因此研究热力学具体问题应首先确定体系和环境,否则结论可能完全不同.

思考 若(1) 以电池为体系,(2) 电阻丝和水为体系,(3) 水为体系,(4) 水、电阻丝及电池为体系. 分别对上述情况进行同样的讨论.

【例 1.1-3】 注明下列公式成立(或应用)的条件.

编 号	公 式	成立(应用)条件
(1)	$dU = \delta Q - p dV$	
(2)	$\Delta U = -W' = -p(V_2 - V_1)$	
(3)	$W' = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$	
(4)	$dH = C_p dT$	
(5)	$\Delta H = Q_p$	
(6)	$H = U + pV$	

续表

编 号	公 式	成立(应用)条件
(7)	$pV^\gamma = \text{常数}$	
(8)	$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$	
(9)	$\Delta U = 0, dU = 0$	
(10)	$\Delta U = Q + W_{\text{体}}, dU = \delta Q + \delta W_{\text{体}}$	
(11)	$\Delta U = W_{\text{体}}, dU = \delta W_{\text{体}}$	
(12)	$\Delta U = Q_V, dU = \delta Q_V$	
(13)	$\Delta U = Q_p - p\Delta V, d(U + pV) = \delta Q$	

解析 热力学公式的应用自有其适用范围. 因此, 千万不能死背公式, 更不能乱套公式, 否则往往得出错误的结论. 欲解决此类问题, 方法之一是熟悉每一公式是在什么条件下得出的, 这些条件当然就是公式的应用条件.

- (1) 封闭体系, $W_{\text{其}} = 0$, 微变过程.
- (2) 封闭体系, $W_{\text{其}} = 0$, 绝热对抗恒外压过程.
- (3) 封闭体系, $W_{\text{其}} = 0$, 质量为 n 的理想气体恒温可逆过程.
- (4) 封闭体系, $W_{\text{其}} = 0$, 组成固定的理想气体的任何过程, 或者实际体系, 无相变无化学反应等压过程.

(5) 封闭体系, $W_{\text{其}} = 0$, 等压过程.

问题 如果 $W_{\text{其}} \neq 0$, 其他条件相同时, ΔH 表达式如何?

- (6) 平衡态均相体系.
- (7) 封闭体系, 组成一定的理想气体, $W_{\text{其}} = 0$ 绝热可逆过程, 其中 $\gamma = C_p/C_V$.
- (8) 组成固定的理想气体.
- (9) 封闭体系无功无热的任何过程.
- (10) 封闭体系无其他功的任何过程.
- (11) 封闭体系无其他功的绝热过程.
- (12) 封闭体系无其他功的等容过程.
- (13) 封闭体系无其他功的等压过程.

从上述练习可知, 热力学公式的应用条件大致包括体系、过程及过程的限制条件等几方面.

【例 1.1-4】 在一个绝热恒容箱内, 中间有一绝热板用销钉固定. 隔板两边各装有 1 mol 氮气, 其状态分别为 298 K、 $10 p^\ominus$ 和 298 K、 $p^\ominus$. (1) 试求拔掉销钉后隔板两边平衡压力 (隔板为无重量无摩擦滑动隔板); (2) 若将隔板两边的 N_2 气合起来作为体系 (N_2 气可视为理想气体), 求算 W 、 Q 、 ΔU 、 ΔH .

解析 体系始、终态^① 如图 1-2 所示:

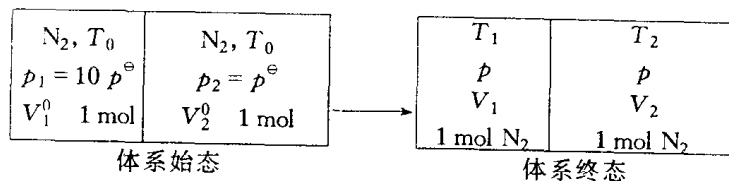


图 1-2

^① 本书中热力学状态函数以下角 i, f 标记始 (initiate)、终 (finish) 态。

因为绝热恒容, 所以 $W=0, Q=0$. 据第一定律 $\Delta U=0$, 而

$$\Delta U = \Delta_1 U + \Delta_2 U = 0$$

$$\therefore \Delta_1 U = -\Delta_2 U$$

即

$$C_{V,m}(T_1 - T_0) = -C_{V,m}(T_2 - T_0)$$

$$T_1 + T_2 = 2T_0$$

且

$$V_1^0 + V_2^0 = V_1 + V_2$$

$$\frac{RT_0}{10 p^\ominus} + \frac{RT_0}{p^\ominus} = \frac{RT_1}{p} + \frac{RT_2}{p} = \frac{R}{p}(T_1 + T_2) = \frac{2RT_0}{p}$$

$$\therefore p = 1.82 p^\ominus$$

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

$$= p(V_1 + V_2) - (p_1 V_1^0 + p_2 V_2^0)$$

$$= R(T_1 + T_2 - 2T_0)$$

$$= 0$$

解此题时应注意, 体系内部一部分对另一部分做“功”并不是第一定律表达式中功, 因此 $W=0$.

【例 1.1-5】 将 373 K、 $0.5 p^\ominus$ 的水蒸气 100 dm^3 恒温可逆压缩到 $p^\ominus$, 继续在 $p^\ominus$ 下压缩到体积为 10 dm^3 为止, 试计算此过程的 Q, W' 及水的 $\Delta U, \Delta H$. 假设液态水的体积可忽略不计, 水蒸气为理想气体, 水的气化热为 $2259 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$.

解析 解决热力学问题首先明确体系、状态及过程. 本题如不分辨水在过程中相态变化及水蒸气量的变化, 而直接用理想气体等温可逆方程 $W' = nRT \ln(10/100)$ 就错了. 整个过程可分解为下列两个过程(1)和(2), 如图 1-3 所示:

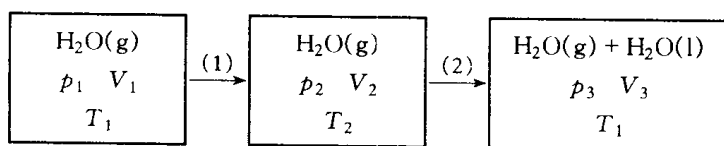


图 1-3

其中 $p_1 = 0.5 p^\ominus$, $V_1 = 100 \text{ dm}^3$, $T_1 = 373 \text{ K}$, $p_2 = p^\ominus$, $T_2 = 373 \text{ K}$, $V_2 = ?$, $p_3 = p^\ominus$, $V_3 = 10 \text{ dm}^3$, $T_3 = 373 \text{ K}$.

过程(1)为恒温可逆压缩过程, 可直接用理想气体求 W 的公式. 另外, 由 $p_1 V_1 = p_2 V_2$, 得 $V_2 = 50 \text{ dm}^3$.

过程(2)为恒温恒压下相变过程, 显然有 40 dm^3 的水蒸气凝结了, 为放热过程. 注意水蒸气量的变化.

$$\text{始态 } n_{g,i} = \frac{p_1 V_1}{RT_1} = \frac{0.5 \times 100\,000 \times 100 \times 10^{-3} \text{ mol}}{8.314 \times 373} = 1.634 \text{ mol}$$

$$\text{终态 } n_{g,f} = \frac{p_3 V_3}{RT_3} = \frac{100\,000 \times 10 \times 10^{-3}}{8.314 \times 373} \text{ mol} = 0.327 \text{ mol}$$

$$\text{凝结成水的量 } n'_l = (1.634 - 0.327) \text{ mol} = 1.307 \text{ mol}$$

(1) 为理想气体恒温可逆过程

$$\Delta_1 U = 0, \Delta_1 H = 0$$

$$\begin{aligned} Q_1 &= W'_1 = nRT \ln(V_2/V_1) \\ &= [1.634 \times 8.314 \times 373 \times \ln(50/100)] \text{ J} \\ &= -3513 \text{ J} \end{aligned}$$

(2) 为恒温恒压相变过程

$$W'_2 = p(V_3 - V_2) = 101325 \times (10 - 50) \times 10^{-3} \text{ J} = -4052 \text{ J}$$

$$Q_2 = Q_p = -2259 \times 18.0 \times 1.307 \text{ J} = -53145 \text{ J}$$

$$\Delta_2 H = Q_p = -53145 \text{ J}$$

$$\Delta_2 U = Q_2 - W'_2 = -49093 \text{ J}$$

总的过程:

$$Q = Q_1 + Q_2 = -56.7 \text{ kJ}$$

$$W' = W'_1 + W'_2 = -7.57 \text{ kJ}$$

$$\Delta U = \Delta_1 U + \Delta_2 U = -49.1 \text{ kJ}$$

$$\Delta H = \Delta_2 H + \Delta_1 H = -53.1 \text{ kJ}$$

问题 本题上述解法中做了哪些近似?

【例 1.1-6】 2 mol 理想气体 O_2 , 由 300 K、 $10 p^\ominus$ 经下列途径膨胀到 $p^\ominus$. 求下述各过程的 Q , W' 及 O_2 的 ΔU , ΔH .

(1) 绝热向真空膨胀. (2) 等温可逆膨胀. (3) 绝热可逆膨胀. (4) 迅速将压力减为 $p^\ominus$ 膨胀.

解析 此题关键是弄清过程性质, 然后再确定用相应公式. 如(4)由于压力骤减, 可以看做快速膨胀而来不及由外界吸热, 这是一个绝热不可逆过程.

解 (1) 绝热向真空膨胀: $Q = 0$, $W' = 0$. 根据热力学第一定律 $\Delta U = 0$, 由于内能不变, 因而温度也不变, 故 $\Delta H = 0$.

(2) 等温可逆膨胀: $\Delta U = 0$, $\Delta H = 0$

$$Q = W' = nRT \ln \frac{p_1}{p_2} = 11.5 \text{ kJ}$$

(3) 绝热可逆过程: $Q = 0$

$$T_1^\gamma p_1^{1-\gamma} = T_2^\gamma p_2^{1-\gamma}$$

$$\text{对于双原子理想气体 } \gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{v,m}} = \frac{7R/2}{5R/2} = 1.4$$

$$\therefore T_2 = T_1 \left(\frac{p_1}{p_2} \right)^{(1-\gamma)/\gamma} = 155.4 \text{ K}$$

$$\Delta U = nC_{v,m}(T_2 - T_1) = 2 \times (5/2) \times 8.314(155.4 - 300) \text{ J} = -6.02 \text{ kJ}$$

$$W' = -\Delta U = 6.02 \text{ kJ}$$

$$\Delta H = nC_{p,m}(T_2 - T_1) = 2 \times (7/2) \times 8.314(155.4 - 300) \text{ J} = -8.42 \text{ kJ}$$

W' 也可由公式 $W' = \frac{p_2 V_2 - p_1 V_1}{1-\gamma}$ 求算.

(4) 绝热不可逆过程无现成公式可用, 此时必须知道始终态, 这里关键是求出 T_2 , 需要解联立方程. 根据理想气体及绝热过程特点, 得

$$Q = 0, W' = -\Delta U = -nC_{V,m}(T_2 - T_1)$$

$$W' = p_2(V_2 - V_1)$$

故

$$-nC_{V,m}(T_2 - T_1) = p_2(V_2 - V_1) = p_2\left(\frac{nRT_2}{p_2} - \frac{nRT_1}{p_1}\right)$$

求得

$$T_2 = 222.9 \text{ K}$$

$$\Delta U = nC_{V,m}(T_2 - T_1) = -3.20 \text{ kJ}$$

$$W' = -\Delta U = 3.20 \text{ kJ}$$

$$\Delta H = nC_{p,m}(T_2 - T_1) = -4.49 \text{ kJ}$$

通过解本题,要学会准确运用理想气体的状态方程和过程方程.由同一始态出发,经绝热可逆过程和绝热不可逆过程,不可能达到同一终态,当二个过程的终态压力相等时绝热可逆过程做的功大于绝热不可逆过程做的功.

【例 1.1-7】 1 mol 单原子理想气体(如图 1-4)经 A、B、C 可逆过程完成一个循环回到状态 1. 已知:(1) 状态 1: $p_1 = 4 p^\ominus$, $T_1 = 546 \text{ K}$; (2) 状态 2: $p_2 = 2 p^\ominus$, $V_2 = 11.2 \text{ dm}^3$; (3) 状态 3: $p_3 = 2 p^\ominus$, $T_3 = 546 \text{ K}$. 试计算各过程 Q 、 W' 及体系的 ΔU 、 ΔH .

解析 (1) A 为等容过程, 则

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{T_1}{T_2}, T_2 = 273 \text{ K}$$

$$\Delta_A U = nC_{V,m}(T_2 - T_1)$$

$$= 1 \text{ mol} \times \frac{3}{2} R (273 \text{ K} - 546 \text{ K}) \text{ J} = -3.40 \text{ kJ}$$

$$W'_A = 0, Q_A = \Delta U_A = -3.40 \text{ kJ}$$

$$\Delta_A H = nC_{p,m}(T_2 - T_1)$$

$$= 1 \text{ mol} \times \frac{5}{2} R (273 \text{ K} - 546 \text{ K}) = -5.67 \text{ kJ}$$

(2) B 为等压过程, 则

$$\Delta_B U = 3.40 \text{ kJ}, \Delta_B H = 5.67 \text{ kJ}$$

$$W'_B = p_3(V_3 - V_2) = 2 \times 100 \times 10^3 \times (22.4 - 11.2) \times 10^{-3} \text{ J} = 2.27 \text{ kJ}$$

$$Q_B = \Delta_B U + W'_B = 5.67 \text{ kJ}$$

(3) C 过程只是 $T_1 = T_3$, 并不是恒温过程, 所以 W' 的求算无现成公式. 利用直线上两点坐标求出直线方程:

$$\frac{p_1 - p_3}{V_1 - V_3} = \frac{p - p_1}{V - V_1}$$

得 $V = -5.6 \times 10^{-3} \text{ m}^3 p \cdot (\text{Pa})^{-1}$

$$W'_C = \int_{p_3}^{p_1} p dV = \int_{p_3}^{p_1} -5.6 \times 10^{-3} \text{ m}^3 (\text{Pa})^{-1} p dp = -3.40 \text{ kJ}$$

整个过程为循环过程, 所以

$$\Delta U = 0, \Delta H = 0, Q = Q_A + Q_B + Q_C = -1.13 \text{ kJ}$$

$$W' = W'_A + W'_B + W'_C = -1.13 \text{ kJ}$$

【例 1.1-8】 (1) 1 g 水在 373 K、 $p^\ominus$ 下蒸发为理想气体, 吸热 $2259 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$, 问此过程 Q 、 W'

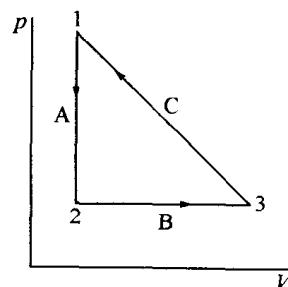


图 1-4

及水的 ΔU 、 ΔH 为多少?

(2) 始态同(1), 当外界压力恒为 $0.5 p^\ominus$ 时, 将水等温蒸发, 然后将此 $0.5 p^\ominus$ 、 373 K 的 1 g 水气恒温可逆压缩变为 373 K 、 $p^\ominus$ 水气。

(3) 将 1 g 水突然放到 373 K 的真空箱中, 水气立即充满整个真空箱(水全部气化)测其压力为 $p^\ominus$. 求过程 Q 、 W' 及水的 ΔU 、 ΔH , 试比较三种结果。

解析 这是较典型相变题, 即在 373 K 、 $p^\ominus$ 下水变为水气可采用不同过程进行: (1) 为可逆相变过程, (2) 和 (3) 为不可逆相变过程. 由于三种过程始、终态相同, 因此一切状态函数改变量如 ΔU 、 ΔH 等都是同样的, 不必重复计算。

$$(1) Q_1 = Q_p = 2259 \text{ J}$$

$$\Delta_1 H = Q_p = 2259 \text{ J}$$

$$W'_1 = p_{\text{外}}(V^g - V^l) = pV^g = nRT$$

$$= \frac{1}{18.0} \times 8.314 \times 373 \text{ J} = 172.3 \text{ J}$$

$$\Delta_1 U = Q_1 - W'_1 = 2259 \text{ J} - 172.3 \text{ J} = 2086.7 \text{ J}$$

(2) 可设计为等温相变及等温可逆压缩过程

$$W'_2 = p'_{\text{外}} \Delta V + nRT \ln 0.5 = 52.9 \text{ J}$$

$$\Delta_2 U = \Delta U_1 = 2086.7 \text{ J}, \Delta_2 H = \Delta H_1 = 2259 \text{ J}$$

$$Q_2 = \Delta U_2 + W'_2 = 2086.7 \text{ J} + 52.9 \text{ J} = 2139.6 \text{ J}$$

(3) 向真空气化

$$W'_3 = 0, Q_2 = \Delta_3 U = \Delta_1 U = 2086.7 \text{ J}$$

$$\Delta_3 H = \Delta_1 H = 2259 \text{ J}$$

比较上述结果, 列入下表。

过 程	(1)	(2)	(3)
W'/J	172.3	52.9	0
Q/J	2259	2139.6	2086.7

由上述比较可知, 可逆过程做的功大, 吸的热也大. 不可逆程度越大, Q 、 W' 值愈小。

【例 1.1-9】 证明: 在 p - V 平面上的绝热线往往比同一点的等温线具有比较大的斜率。

解析 本题实际上是证明 $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{\text{绝热}} > \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T$. 证明此题只限于第一定律的范围, 以后可用其他方法证明。

内能 U 是 p 、 V 的函数, 则

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_V dp + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p dV \quad (1)$$

对于绝热可逆过程

$$dU = -\delta W' = -p dV \quad (2)$$

将②式代入①式, 整理, 得

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_V dp + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p + p\right] dV = 0$$

绝热线的斜率

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{\text{绝热}} = -\frac{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p + p}{\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_V} \quad (3)$$

$$\text{式中} \quad \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V = C_V \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V \quad (4)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p = \left[C_p - p \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right] \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p = C_p \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p - p \quad (5)$$

所以 $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{\text{绝热}} = \frac{-C_p \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p}{C_V \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V}$. 利用循环关系, 则有

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{\text{绝热}} = \frac{C_p}{C_V} \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T$$

根据平衡稳定条件 $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T > 0$, 及 $C_p > C_V > 0$, 故

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{\text{绝热}} > \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T$$

对于证明题: 一是要抓住基本定义式、基本公式; 二是要透彻地了解所要证明的有关物理量的物理意义, 选择适当的变量, 运用学过的数学及化学知识进行推理. 另外, 热力学证明题可以有多种方法选择, 在以后的章节中将会谈到.

【例 1.1-10】 在一管道中装一固定的多孔塞(示意图 1-5). 最初多孔塞左边为 1 dm^3 、 $5 p^\ominus$ 、 298 K 的 $\text{N}_2(\text{g})$, 缓慢推动活塞 A 使气体通过多孔塞并将紧靠多孔塞的活塞 B 缓慢地向右移动. 活塞 B 受的外压为 $p^\ominus$, 整个过程中多孔塞左右两边的气体始终分别保持为 $5 p^\ominus$ 与 $p^\ominus$. 设气体为: (1) 理想气体, (2) 范德华气体. 请分别求算等温下将气体完全压到多孔塞右边后, 外界对气体做的功.

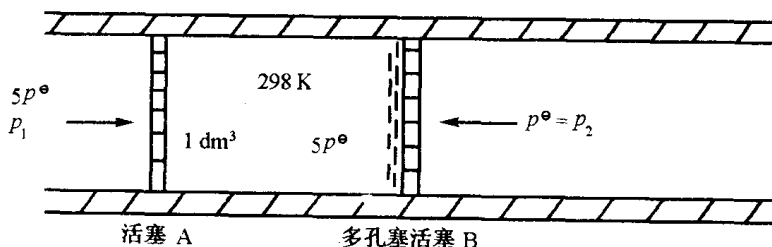


图 1-5

解析 过程中环境对体系做的功为两部分之和, 即以多孔塞为界的左右两部分. 令终态时右边气体体积为 V_2 , 则

$$W = -p_1(0 - V_1) + [-p_2(V_2 - 0)] = p_1 V_1 - p_2 V_2$$

(1) 对理想气体, 因为是等温过程且体系量 n 未变, 则有

$$p_1 V_1 = p_2 V_2, W = 0$$

问此过程 Q 为多少? 体系 $\Delta U, \Delta H$ 又为多少?

(2) 对范德华气体, 有

$$\frac{n^3 ab}{V^2} - \frac{n^2 a}{V} + (pb - RT)n + pV = 0$$

(n, V 为未知数)

解上述方程可有多种方法, 运用尝试法, 得到

$$n = 0.2052 \text{ mol}, V_2 = 5.014 \times 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$\begin{aligned} W &= p_1 V_1 - p_2 V_2 \\ &= 5 \times 100 \text{ kPa} \times 1 \times 10^{-3} \text{ m}^3 - 100 \times 5.014 \times 10^{-3} \text{ kPa} \cdot \text{m}^3 \\ &= 1.418 \text{ J}. \end{aligned}$$

【例 1.1-11】 1 mol N_2 气(设为理想气), 在 $p^\ominus$ 下使其体积增大 1 dm^3 , 求 N_2 气内能改变多少?

解析 解这类问题一般可有两种思路:(i) 从定义式出发;(ii) 选择合适的独立变量, 通过全微分方程求算.

方法 1 令 $U = U(p, V)$, 其全微分为

$$\mathrm{d}U = \left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_V \mathrm{d}p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_p \mathrm{d}V$$

等压下, 则有

$$\begin{aligned} \mathrm{d}U &= \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_p \mathrm{d}V \\ &= \left[\frac{\partial(H - pV)}{\partial T} \right]_p \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p \mathrm{d}V \\ &= \left[\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p - p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p \mathrm{d}V \\ &= \left[C_p - p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p \mathrm{d}V \\ &= \left[C_p \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p - p \right] \mathrm{d}V \end{aligned}$$

所以

$$\begin{aligned} \Delta U_m &= \int_{V_{m,i}}^{V_{m,f}} \left[C_{p,m} \left(\frac{\partial T}{\partial V_m} \right)_p - p \right] \mathrm{d}V_m \\ &= \int_{V_{m,i}}^{V_{m,f}} \left(C_{p,m} \frac{p}{R} - p \right) \mathrm{d}V_m = \int_{V_{m,i}}^{V_{m,f}} \left(\frac{7}{2} p - p \right) \mathrm{d}V_m \\ &= \frac{5}{2} p (V_{m,f} - V_{m,i}) = \frac{5}{2} \times 100 \times 10^3 \text{ Pa} \times 1 \text{ dm}^3 \times 10^{-3} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 253.3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

方法 2 因为等压, 则

$$\begin{aligned} \Delta H_m &= \int_{T_1}^{T_2} C_{p,m} \mathrm{d}T \quad (pV_m = RT, \mathrm{d}T = \frac{p}{R} \mathrm{d}V_m) \\ &= \int_{V_{m,i}}^{V_{m,f}} C_{p,m} \frac{p}{R} \mathrm{d}V_m = C_{p,m} \frac{p}{R} (V_{m,f} - V_{m,i}) \\ W &= -p(V_{m,f} - V_{m,i}) \\ \Delta U_m &= Q + W \quad (\Delta H = Q) \\ &= C_{p,m} \frac{p}{R} (V_{m,f} - V_{m,i}) - p(V_{m,f} - V_{m,i}) \\ &= \frac{5}{2} p (V_{m,f} - V_{m,i}) = 253.3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

【例 1.1-12】 2 mol $\text{NH}_3(\text{g})$ 理想气体, 由 300 K 、 $2 p^\ominus$ 分别经下列两种过程膨胀到 $p^\ominus$, 请求算下述两过程中 $\text{NH}_3(\text{g})$ 做的功 W' , $\text{NH}_3(\text{g})$ 的 ΔU 、 ΔH .

(1) 绝热可逆;

(2) 对抗恒定的 p° 做绝热快速膨胀.

已知 $\text{NH}_3(\text{g}) C_{p,m} = 35.606 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, 并为常数.

解析 绝热过程体系从同一始态出发是不可能通过可逆和不可逆(均在绝热条件下)达到相同的终态的. 因此(1)和(2)终态 p 虽然相同, 但 T 是不同的.

(1) $Q = 0, \Delta U = W, C_{V,m} = C_{p,m} - R = 27.292 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}, \gamma = C_p/C_V = 1.305,$
 $p_1^{1-\gamma} T^\gamma = p_2^{1-\gamma} T_2^\gamma, T_2 = 255 \text{ K}$

$$\Delta U = nC_{V,m}(T_2 - T_1) = 2 \times 27.292(255 - 300) \text{ J} = -2.456 \text{ kJ}$$

$$W' = -\Delta U = 2.456 \text{ kJ}$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = \Delta U + nR(T_2 - T_1)$$

$$= \left\{ -2.456 + \frac{2 \times 8.314(255 - 300)}{1000} \right\} \text{ kJ} = -3.02 \text{ kJ}$$

或由 $\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} nC_{p,m} dT$ 求算.

(2) $Q = 0, \Delta U = W$, 即

$$nC_{V,m}(T_2 - T_1) = -p_{\text{外}}(V_2 - V_1) = -p_{\text{外}} \left(\frac{nRT_2}{p_2} - \frac{nRT_1}{p_1} \right)$$

$$2 \times 27.292 \left(\frac{T_2}{\text{K}} - 300 \right) = -100 \times 10^3 \left\{ \frac{2 \times 8.314 \frac{T_2}{\text{K}}}{100 \times 10^3} - \frac{2 \times 8.314 \times 300}{2 \times 100 \times 10^3} \right\}$$

$$T_2 = 265 \text{ K}$$

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} nC_{V,m} dT = [2 \times 27.292(265 - 300)] \text{ J} = -1.91 \text{ kJ}$$

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} nC_{p,m} dT = [2 \times 35.606(265 - 300)] \text{ J} = -2.49 \text{ kJ}$$

$$W' = 1.91 \text{ kJ}$$

【例 1.1-13】 一个有绝热壁的真空室, 体积为 V_0 , 通过活塞可与大气(压力 p_0 , 温度 T_0)相通. 慢慢旋开活塞空气流入真空室直到其压力为 p_0 , 如果空气可以看做理想气体. 证明:

(1) $U_0 + nRT_0 = U_f$ (式中 n 为进入真空室空气量, U_0, U_f 分别为该空气在真空室外及室内的内能).

(2) 真空室内最终温度为 γT_0 (γ 为热容比).

(3) 若原真空室内已有 n_0 的空气, 温度也为 T_0 , 压力 $p_1 < p_0$, 证明当室内外压力相等时, 室内温度为

$$T = \frac{n_0 + n'\gamma}{n_0 + n'} T_0$$

n' 为流入室中空气的物质的量, 并导出计算 n' 的公式.

解析 关键在于知道终态温度发生了改变, 并不等于 T_0 . 因此物质的量为 n 的空气在真空室外占有的体积不等于 V_0 .

(1) 因为绝热, 则

$$Q = 0, \Delta U = W = U_f - U$$