

物理化学

双语基础

Bilingual Essentiality of Physical Chemistry

侯纯明 编著

中国石化出版社

物理化学双语基础

Bilingual Essentiality of Physical Chemistry

侯纯明 编著

中国石化出版社

内 容 提 要

为更好地配合双语教学,落实教育部提出的加强大学本科双语教学的要求,帮助广大教师和学生上好物理化学双语课,我们编写了此书。本书共分八章,每章包括三部分内容:1. 内容概要及举例。用双语讲述本章物理化学课的主要内容,力图使读者抓住本章的基本要点。2. 本章重点。将本章重点一一列举,便于学生对重点内容进行把握。3. 综合运用。包括填空题、判断题和计算题,着眼于引导学生准确理解和正确运用基本概念、基本原理,掌握基本公式的综合运用。

本书可作为双语物理化学的教学参考资料,与《物理化学》教材配套使用,同时也可供高校相关专业的师生以及科研单位研究人员参考使用。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学双语基础/侯纯明编著
—北京:中国石化出版社,2006
ISBN 7-80164-962-1

I. 物… II. 侯… III. 物理化学-双语教学-高等学校-教材
IV. 064

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2006)第 007474 号

中国石化出版社出版发行

地址:北京市东城区安定门外大街 58 号

邮编:100011 电话:(010)84271850

读者服务部电话:(010)84289974

<http://www.sinopec-press.com>

E-mail: press@sinopec.com.cn

北京精美实华图文制作中心排版

北京大地印刷厂印刷

全国各地新华书店经销

*

787×1092 毫米 16 开本 11.5 印张 290 千字

2006 年 2 月第 1 版 2006 年 2 月第 1 次印刷

定价:25.00 元

前 言

随着世界经济一体化,在全球使用最广的语言——英语已成为各国政治、经济、科技、文化、教育等各方面交流的重要工具。学习并掌握英语,不仅是学会一门技能,更重要的是拥有了一把进入国际社会的钥匙。随着中国加入世界贸易组织及现代化建设的进一步发展,中国急需大量能够熟练运用英语的人才。开设物理化学双语教学课程,可以帮助学生扩大专业英语词汇量,提高学生的外语水平,为今后阅读科技文献打下良好的基础,也将使学生更加开阔视野,紧跟时代的步伐。

物理化学是冶金、化工、制药、轻工、食品、石油等各类专业的重要基础课,为了帮助学生消化、吸收物理化学知识,更好地配合双语教学,给学习者以启发,我们编写了这本物理化学双语基础。本书每章包括三部分内容:1. 内容概要及举例。用双语讲述本章物理化学课的主要内容,力图使读者抓住本章的基本要点。2. 本章重点。列举本章重点,便于学生对重点内容进行把握。3. 综合运用。包括填空题、判断题和计算题,着眼于引导学生准确理解和正确运用基本概念、基本原理,掌握基本公式的综合运用,也适合学生自学。

本书共八章,各章执笔人分别为侯纯明(第一、二、三章),何美(第四、五章),周华锋(第六、七、八章),并由侯纯明负责全书的编辑和整理工作。此外,周鑫、李文泽、李云、王雅静、姚淑华、张丽清、谢颖、张志刚、吴全义等同志参加了部分编译工作。

本书承蒙东北大学沈峰满教授和王淑兰教授审阅。在编写过程中本书还参考了国内外出版的一些物理化学教材及习题(见书后的参考文献),获益匪浅。在此一并表示衷心感谢。

本书整体上采用汉语和英语两种语言形式,便于教师和学生参考与阅读,既适合国内进行的双语物理化学教学,也同样适合非双语的物理化学教学。

由于时间仓促及编者水平有限,书中难免有不妥和错误之处,敬请广大同行和读者批评指正。

目 录

第一章 气体及热力学第一定律 (Gas and First Law of Thermodynamics)	(1)
内容概要及举例	(1)
本章重点	(13)
综合运用	(14)
填空题	(14)
判断题	(15)
计算题	(16)
第二章 热力学第二定律 (Second Law of Thermodynamics)	(24)
内容概要及举例	(24)
本章重点	(35)
综合运用	(35)
填空题	(35)
判断题	(36)
计算题	(37)
第三章 多组分系统热力学 (Thermodynamics of Multicomponent System)	(45)
内容概要及举例	(45)
本章重点	(55)
综合运用	(56)
填空题	(56)
判断题	(57)
计算题	(57)
第四章 化学平衡 (Chemical Equilibrium)	(63)
内容概要及举例	(63)
本章重点	(71)
综合运用	(72)
填空题	(72)
判断题	(73)
计算题	(73)
第五章 相平衡 (Phase Equilibrium)	(81)
内容概要及举例	(81)
本章重点	(87)

综合运用	(87)
填空题	(87)
判断题	(88)
计算题	(89)
第六章 电化学(Electrochemistry)	(97)
内容概要及举例	(97)
本章重点	(108)
综合运用	(108)
填空题	(108)
判断题	(110)
计算题	(110)
第七章 界面现象(Phenomenon of Interface Layer)	(127)
内容概要及举例	(127)
本章重点	(135)
综合运用	(136)
填空题	(136)
判断题	(137)
计算题	(137)
第八章 化学动力学(Chemical Kinetics)	(143)
内容概要及举例	(143)
本章重点	(157)
综合运用	(157)
填空题	(157)
判断题	(159)
计算题	(159)
参考文献	(178)

第一章 气体及热力学第一定律

(Gas and First Law of Thermodynamics)

内容概要及举例

1. 理想气体状态方程 (state equations of the ideal gas)

$$pV = nRT$$

或

$$pV_m = RT$$

$$pV = (m/M)RT$$

$$pM = \rho RT$$

式中 p ——气体的压力 (gaseous pressure);

V ——气体的体积 (gaseous volume);

n ——气体物质的量 (gaseous amount-of-substance);

R ——摩尔气体常数 (molar gaseous constant);

T ——热力学温度 (thermodynamics temperature);

V_m ——气体的摩尔体积 (gaseous molar volume);

m ——气体的质量 (gaseous mass);

M ——气体的摩尔质量 (gaseous molar mass);

ρ ——气体的密度 (gaseous density)。

2. 理想气体在微观上的两个特征 (two microscopic features of ideal gas)

A. 分子本身不具有体积 (no volume occupied by the molecules themselves)

B. 分子与分子之间无相互作用力 (no interactions between the molecules)

3. 道尔顿分压定律 (Dalton's law of partial pressures)

气体的分压等于它的摩尔分数乘以总压 (The gaseous total pressure multiplied by the gaseous mole fraction equals the gaseous partial pressure)。

$$p_B = y_B p$$

4. 阿马加分体积定律 (Amagat's law of partial volumes)

气体的分体积等于它的摩尔分数乘以总体积 (The gaseous total volume multiplied by the gaseous mole fraction equals the gaseous partial volume)。

$$V_B = y_B V$$

【Example 1-1】

两个体积均为 V 的玻璃泡之间用细管连接, 泡内密封着标准状况下的空气, 若将其中一个泡加热到 100°C , 另一个维持 0°C , 忽略细管中的气体体积, 求玻璃泡内空气的压力。

Two glass bubbles of the same volume V are joined with a thin tube. There is air under standard state in the two tightly closed bubbles. If one is heated to 100°C and the other is kept at 0°C , neglecting the gas volume in the thin tube, please find the pressure of air in the glass bubbles.

解：将其中一个泡加热之后，另一泡虽保持恒温，但整个系统的压力皆上升为 p_2 。被加热的那个泡中空气的物质的量减少，整个系统内空气的物质的量为定值。

$$n = 2p_1 V / (RT_1) = p_2 V / (RT_1) + p_2 V / (RT_2)$$

$$p_2 = 2p_1 T_2 / (T_1 + T_2) = 2 \times 101.325 \text{ kPa} \times 373.15 \text{ K} / (273.15 + 373.15) \text{ K} = 117 \text{ kPa}$$

【Example 1-2】

今有 20°C 的乙烷-丁烷混合气体，充入一抽成真空的 200cm^3 容器中，直至压力达 101.325 kPa ，测得容器中混合气体的质量为 0.3897g 。试求该混合气体中两组分的摩尔分数及分压力。

A mixture of gases of ethane and butane at 20°C is put into a 200cm^3 vacuum container until the pressure reaches 101.325 kPa . The mass of the gaseous mixture is found to be 0.3897g . Please find the molar fraction of two components and their partial pressures.

解：设乙烷的物质的量为 n_A ，丁烷的物质的量为 n_B

$$pV = (n_A + n_B)RT$$

$$m = M_A n_A + M_B n_B$$

将已知数据代入以上两式中解之得：

$$n_A = 0.0033 \text{ mol}$$

$$n_B = 0.0050 \text{ mol}$$

$$y_A = n_A / (n_A + n_B) = 0.401$$

$$y_B = n_B / (n_A + n_B) = 0.599$$

$$p_A = y_A p = 40.63 \text{ kPa}$$

$$p_B = y_B p = 60.69 \text{ kPa}$$

【Example 1-3】

如图一带隔板的容器，两侧有同温同压的氢气与氮气，二者均可视为理想气体。

H_2	3dm^3	N_2	1dm^3
p	T	p	T

(1) 保持容器内温度恒定时抽去隔板，且隔板体积可忽略不计，试求两种气体混合后的压力。

(2) 隔板抽去前后， H_2 和 N_2 的摩尔体积是否相同？

(3) 隔板抽去后，混合气体中 H_2 和 N_2 分压力之比以及它们分体积各为若干？

There is a container with a plank as shown in the picture. On the two sides are hydrogen and nitrogen gases at the same temperature and pressure. Both of them may be regarded as ideal gas.

(1) Neglecting the volume of the plank, try to find the pressure of the gaseous mixture after removing the plank, with the temperature inside the container kept constant.

(2) Are the molar volumes of H_2 and N_2 the same before and after the removing of the plank?

(3) What are the partial pressure ratio and the partial volumes of H_2 and N_2 in the gaseous mixture after the removing of the plank?

解：(1) 混合后 $p_{\text{H}_2} = \frac{3}{3+1}p = \frac{3}{4}p$

$$p_{N_2} = \frac{1}{3+1}p = \frac{1}{4}p$$

$$p_{\text{总}} = p_{H_2} + p_{N_2} = p$$

所以抽去隔板后系统的压力不变。

$$(2) V_m = RT/p$$

T 、 p 不变, V_m 也不变。故隔板抽去前后, H_2 和 N_2 的摩尔体积相同。

$$(3) p_{H_2} : p_{N_2} = \frac{3}{4}p : \frac{1}{4}p = 3 : 1$$

根据分体积定律

$$V_{H_2} = \frac{3}{4} \times 4\text{dm}^3 = 3\text{dm}^3$$

$$V_{N_2} = \frac{1}{4} \times 4\text{dm}^3 = 1\text{dm}^3$$

5. 真实气体的范德华方程 (Van der Waals equation of real gas)

对于 1mol 真实气体和 n mol 真实气体范德华方程分别表示为:

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

$$\left(p + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$

式中 a , b ——范德华常数。

【Example 1-4】

今有 0°C , 40530kPa 的 $N_2(\text{g})$, 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 $70.3\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

There is a sample of $N_2(\text{g})$ at 0°C and 40530kPa . Please calculate its molar volume by using the state equation of ideal gas and the Van der Waals equation. Experimental value is $70.3 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$.

解: 按理想气体状态方程计算

$$\begin{aligned} V_m &= RT/p = 8.314\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 273.15\text{K} / 40530 \times 10^3\text{Pa} \\ &= 56.0\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

按范德华方程计算

$$N_2(\text{g}) \text{ 的范德华常数 } a = 0.1408\text{Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}; b = 3.913 \times 10^{-5}\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$(p + a/V_m^2)(V_m - b) = RT$$

将已知数据代入上式可得

$$V_m = 73.1\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

6. 压缩因子 Z (compression factor Z)

$$pV = ZnRT$$

其中 Z 称为压缩因子, Z 值的大小反映出真实气体对理想气体的偏差。当 $Z < 1$ 时, 说明真实气体比理想气体易于压缩; 当 $Z > 1$ 时, 说明真实气体比理想气体难于压缩。

7. 系统和环境(system and surroundings)

系统(system): 我们研究的对象(The object which we study)。

环境(surroundings): 与系统密切相关的周围部分(Surrounding parts which is closely relevant

to system)。

系统分三类：

A. 敞开系统 (open system)：系统与环境之间既有能量交换又有物质交换(The system in which matter and energy can be transferred between the system and its surroundings)。

B. 封闭系统(closed system)：系统与环境之间无物质交换有能量交换(The system in which matter cannot but energy can be transferred between the system and its surroundings)。

C. 隔离系统(isolated system)：系统与环境之间既无能量交换又无物质交换(The system in which matter and energy cannot be transferred between the system and its surroundings)。

8. 系统的性质(properties of system)

A. 广度性质(extensive property)：与系统中所含物质的量有关，有加和性，如 n ， V ， U ， H 等(Dependent on the amount of material present, having additive property)。

B. 强度性质(intensive property)：与系统中所含物质的量无关，无加和性，如 p ， T 等(Independent of the amount of material present, no additive property)。

9. 状态和状态函数(state and state function)

A. 系统的状态(state of system)：系统宏观性质总和决定了系统状态(The sum of all macroscopic properties determines the state of system)。

B. 状态函数(state function)：宏观性质也称为系统的状态函数(Every macroscopic property is called state function of system)。

状态函数的特点(features of state function)：

① 系统任意一个宏观性质是另外两个独立宏观性质的函数 $Z = f(x, y)$ 。

② 状态函数的改变量只决定于系统的始态和终态，而与变化的过程或途径无关。即状态函数的改变量 = 系统终态的函数值 - 系统始态的函数值 (State function changing value is dependent of initial state and final state. That is, $\Delta[\text{state function}] = \text{the final value} - \text{the initial value}$)。

③ 循环过程，状态函数改变为零。即异途同归，值变相等；周而复始，数值还原(cycle process: $\Delta[\text{state function}] = 0$)。

偏微分和全微分在描述系统状态变化上的应用

若 $Z = f(x, y)$ ，则其全微分为：

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x dy$$

10. 热力学平衡态(equilibrium state of thermodynamics)

系统在一定环境条件下，经足够长的时间，其各部分可观测到的宏观性质都不随时间而变，此时系统所处的状态叫热力学平衡态。

热力学平衡态应同时有：

A. 热平衡(heat equilibrium)

B. 力平衡(force equilibrium)

C. 相平衡(phase equilibrium)

D. 化学平衡(chemical equilibrium)

11. 过程与途径(process and path)

过程(process)：在一定环境条件下，系统由始态变化到终态的经过(In a given surrounding condition, the system change pass from initial state to final state)。

途径(path): 系统由始态变化到终态所经历的过程的总和(The Sum of the system processes go from initial state to final state)。

系统的变化过程分为:

A. 单纯 p, V, T 变化过程(p, V, T change process)

B. 相变化过程(phase transformation process)

C. 化学变化过程(chemical change process)

几种主要单纯 p, V, T 变化过程:

① 定温过程(isothermal process): $T_1 = T_2 = T_{su}$, 过程中温度恒定, $\Delta T = 0$ 。

② 定压过程(isobaric process): $p_1 = p_2 = p_{su}$, 过程中压力恒定, $\Delta p = 0$ 。

③ 定容过程(isochoric process): $V_1 = V_2$, 过程中体积保持恒定, $\Delta V = 0$ 。

④ 绝热过程(adiabatic process): $Q = 0$, 仅可能有功的能量传递形式。

⑤ 循环过程(cyclic process): 所有状态函数改变量为零, 如 $\Delta T = 0, \Delta U = 0$ 。

⑥ 对抗恒定外压过程(against constant external pressure process): $p_{su} = \text{常数}$ 。

⑦ 自由膨胀过程(free expansion process): 向真空膨胀(expansion into a vacuum)。

12. 热与功

热(heat): 由于系统与环境之间温度差的存在而引起的能量传递形式(The energy is transferred as a result of temperature difference between system and surroundings), 用符号 Q 表示, Q 不是状态函数, 不能以全微分表示, 微小变化过程的热, 用 δQ 表示。不能用 dQ 。

系统从环境吸热: $Q > 0$ (Heat has been transferred to the system: $Q > 0$)。

系统向环境放热: $Q < 0$ (Heat has flowed out of the system: $Q < 0$)。

功(work): 由于系统与环境之间压力差的存在引起的能量传递形式(The energy is transferred as a result of a pressure difference between system and surroundings), 用符号 W 表示。 W 不是状态函数, 不能以全微分表示, 微小变化过程的功, 用 δW 表示, 不能用 dW 。功的数值同样以环境的实际得失来衡量。

环境对系统做功: $W > 0$ (work has been done on the system: $W > 0$)

系统对环境做功: $W < 0$ (work has been done by the system on the surroundings: $W < 0$)

13. 热力学能(thermodynamic energy)

热力学能是系统各部分内能之和(total energy of all particles of system), 以 U 表示, 具有能量单位: J 或 kJ。它具有广度性质(It has extensive property); 是系统的状态函数(It is state function of system)。

对于一个组成及质量一定的均匀系统来说, 只要确定两个独立的性质后, 状态就随之确定, 热力学能也确定。若选用 T, V 为独立变量, 则热力学能是 T, V 的函数, $U = f(T, V)$ 。

14. 热力学第一定律(first law of thermodynamics)

$$\Delta U = Q + W$$

上式适用于封闭系统、非体积功为零的过程(closed system, $W' = 0$)。

15. 焓的定义(definition of enthalpy)

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

H 具有能量单位: J 或 kJ; 它具有广度性质(It have extensive property); 是系统的状态函

数(It is state function of system); 焓没有明确的物理意义(have no definite physical significance); 由于热力学能的绝对值无法测知, 焓的绝对值也不能确定(absolute value can't be known)。

16. 焓变(enthalpy change)

A. $\Delta H = \Delta U + \Delta(pV)$ 式中 $\Delta(pV)$ 为 pV 乘积的增量, 只有在恒压下 $\Delta(pV) = p(V_2 - V_1)$ 在数值上等于体积功。

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

此式适用理想气体单纯 pVT 变化的一切过程, 或真实气体的恒压变温过程, 也可适用纯液、固态物质压力变化不大的变温过程。

17. 热力学能的变化(thermodynamic energy change)

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} nC_{V,m}dT$$

此式适用于理想气体单纯 p 、 V 、 T 变化的一切过程。

18. 恒容热(the heat at constant volume)和恒压热(the heat at constant pressure)

恒容热等于系统热力学能的改变 $Q_V = \Delta U$ ($dV=0$, $W'=0$, 封闭系统)

恒压热等于系统焓的改变 $Q_p = \Delta H$ ($dp=0$, $W'=0$, 封闭系统)

19. 热容(heat capacity)

系统在给定条件及 $W'=0$, 无相变化, 无化学变化, 升高单位温度时所吸收的热(Heat absorbed by the system while raising unit temperature and having no phase transition, no chemical change, $W'=0$)。

A. 定压热容(heat capacity at constant pressure)

$$C_p(T) \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\delta Q_p}{dT}$$

B. 定容热容(heat capacity at constant volume)

$$C_V(T) \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\delta Q_V}{dT}$$

C. 摩尔定压热容和摩尔定容热容(molar heat capacity at constant pressure and molar heat capacity at constant volume)

$$C_{p,m}(T) \stackrel{\text{def}}{=} \frac{C_p(T)}{n} = \frac{1}{n} \frac{\delta Q_p}{dT} = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

$$C_{V,m}(T) \stackrel{\text{def}}{=} \frac{C_V(T)}{n} = \frac{1}{n} \frac{\delta Q_V}{dT} = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

上式分别适用于无相变化、无化学变化、 $W'=0$ 的恒压和恒容过程。

D. 对于理想气体(for the ideal gas):

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

E. 摩尔定压热容与温度的关系(relation between $C_{p,m}$ and T)

$$C_{p,m} = a + bT + cT^2 + dT^3$$

$$C_{p,m} = a + bT + c'T^{-2}$$

式中 a , b , c , d , c' 对指定气体皆为常数。

20. 焦耳实验的结论(conclusion of Joule experiment)

A. 理想气体的热力学能只是温度的函数, $U = f(T)$ 。

B. 理想气体的焓只是温度的函数, $H = f(T)$ 。

21. 体积功(volume work)

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} p_{\text{amb}} dV$$

A. 定容过程(isochoric process): $dV = 0, W = 0$

B. 自由膨胀过程(free expansion process): $p_{\text{amb}} = 0, W = 0$

C. 对抗恒定外压过程(against constant external pressure process):

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} p_{\text{amb}} dV = - p_{\text{amb}} (V_2 - V_1)$$

D. 理想气体恒压过程(isobaric process of the ideal gas):

$$W = - p (V_2 - V_1) = nR(T_2 - T_1)$$

E. 理想气体恒温可逆过程(isothermal reversible process of the ideal gas):

$$W = - nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = - nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{p_2}{p_1}$$

F. $C_{V,m}$ 为常数的理想气体绝热过程(adiabatic process of ideal gas, $C_{V,m}$ is const)

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

22. 理想气体绝热可逆过程方程(equation of adiabatic reversible process of ideal gas)

$$(T_2/T_1)(V_2/V_1)^{\gamma-1} = 1$$

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

$$(p_2/p_1)(V_2/V_1)^{\gamma} = 1$$

上式中 $\gamma = C_{p,m}/C_{V,m}$ 称为绝热指数(adiabatic exponent), 适用于 $C_{p,m}$ 、 $C_{V,m}$ 为常数, 理想气体绝热可逆过程 pVT 的计算。

23. 理想气体绝热可逆过程功的计算(work of adiabatic reversible process of ideal gas)

$$W = \frac{p_1 V_1}{\gamma - 1} \left[\left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} - 1 \right] = \frac{p_1 V_1}{\gamma - 1} \left[\left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1 \right]$$

【Example 1-5】

1 mol $N_2(g)$, 始态温度为 273.15K, 压力为 101.3kPa, 绝热可逆膨胀到原体积的 2 倍。计算此过程的 Q 、 W 、 ΔU 、 ΔH (N_2 : $C_{V,m} = \frac{5}{2}R$)。

1 mol $N_2(g)$ expands adiabatically and reversibly to twice its volume, with the initial temperature at 273.15K and the pressure 101.3kPa. Please calculate Q , W , ΔU , ΔH of this process (N_2 : $C_{V,m} = \frac{5}{2}R$)。

解: 绝热可逆过程中 $Q = 0$

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}, \gamma = \frac{7}{5}$$

$$T_2 = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \cdot T_1 = 0.5^{\frac{2}{5}} \times 273.15K = 207.0K$$

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} nC_{V,m}dT = nC_{V,m}(T_2 - T_1) = \left[1 \times \frac{5}{2} \times 8.314 \times (207.0 - 273.15)\right] \text{J} = -1.375 \text{kJ}$$

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} nC_{p,m}dT = nC_{p,m}(T_2 - T_1) = \left[1 \times \frac{7}{2} \times 8.314 \times (207.0 - 273.15)\right] \text{J} = -1.925 \text{kJ}$$

$$W = \Delta U = -1.375 \text{kJ}$$

【Example 1-6】

1 mol $\text{N}_2(\text{g})$, 始态温度为 273.15K, 压力为 101.3kPa, 恒温可逆膨胀到原体积的 2 倍。计算此过程的 Q 、 W 、 ΔU 、 ΔH (N_2 : $C_{V,m} = \frac{5}{2}R$)。

1 mol $\text{N}_2(\text{g})$ expands isothermally and reversibly to twice its volume, with the initial temperature at 273.15K and the pressure at 101.3 kPa. Please calculate Q , W , ΔU , ΔH of this process (N_2 : $C_{V,m} = \frac{5}{2}R$)。

解: 将 $\text{N}_2(\text{g})$ 视为理想气体, $dT = 0$ $\Delta U = \Delta H = 0$

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} p dV = - nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = (-1 \times 8.314 \times 273.15 \ln 2) \text{J} = -1.574 \text{kJ}$$

$$Q = -W = 1.574 \text{kJ}$$

【Example 1-7】

2mol 某理想气体, $C_{p,m} = 3.5R$, 由始态 100kPa, 50dm³, 先恒容加热使压力增大到 200kPa, 再恒压冷却使体积缩小到 25dm³, 求整个过程的 Q , W , ΔU 及 ΔH 。

2 mol of ideal gas with $C_{p,m} = 3.5R$ at 100kPa and 50dm³ is firstly heated isochorically to a pressure of 200 kPa then is cooled isobarically to a volume of 25 dm³. Please calculate Q , W , ΔU and ΔH of the whole process.

解: 题给过程可表示为

$n = 2\text{mol}$, 理想气体, $C_{p,m} = 3.5R$, $C_{V,m} = 2.5R$

$$\left\{ \begin{array}{l} p_1 = 100\text{kPa} \\ V_1 = 50\text{dm}^3 \\ T_1 \end{array} \right\} \xrightarrow{dV=0} \left\{ \begin{array}{l} p_2 = 200\text{kPa} \\ V_2 = V_1 \end{array} \right\} \xrightarrow{dp=0} \left\{ \begin{array}{l} p_3 = p_2 \\ V_3 = 25\text{dm}^3 \\ T_3 \end{array} \right\}$$

将已知数据代入 $pV = nRT$

$$\text{得} \quad p_1 V_1 / T_1 = p_2 V_2 / T_2 = p_3 V_3 / T_3$$

$$T_1 = T_3 = T_2 / 2$$

$$T_1 = p_1 V_1 / nR = 300.7 \text{K}$$

$$\Delta U = nC_{V,m}(T_3 - T_1) = 0$$

$$\Delta H = nC_{p,m}(T_3 - T_1) = 0$$

$$W = W_2 = -nR(T_3 - T_2) = 5.00 \text{kJ}$$

$$Q = \Delta U - W = -5.00 \text{kJ}$$

【Example 1-8】

5mol 双原子理想气体从始态 300K、200kPa, 先恒温可逆膨胀到压力 50kPa, 再绝热可逆压缩到末态压力为 200kPa。求末态温度 T 及整个过程的 Q , W , ΔU 及 ΔH 。

5mol of a double atomic ideal gas from the initial state of 300K and 200kPa expands firstly isothermally and reversibly to 50 kPa. Then it is compressed reversibly and adiabatically to a pressure of 200 kPa. Please calculate the temperature T of the end state and Q , W , ΔU , ΔH of the whole process.

解: 题给过程可表示为 $n = 5\text{mol}$

$$\left\{ \begin{array}{l} p_1 = 200\text{kPa} \\ T_1 = 300\text{K} \end{array} \right. \xrightarrow{dT=0} \left\{ \begin{array}{l} p_2 = 50\text{kPa} \\ T_2 = 300\text{K} \end{array} \right. \xrightarrow{Q=0} \left\{ \begin{array}{l} p_3 = 200\text{kPa} \\ T_3 \end{array} \right.$$

$$C_{V,m} = 5/2R, C_{p,m} = 7/2R$$

过程(2)为绝热可逆

$$(T_3/T_2)(p_3/p_2)^{(1-\gamma)/\gamma} = 1$$

将数据代入得 $T_3 = 445.8\text{K}$

$$\text{整个过程} \quad \Delta U = nC_{V,m}(T_3 - T_1) = 15.15\text{kJ}$$

$$\Delta H = nC_{p,m}(T_3 - T_1) = 21.21\text{kJ}$$

$$Q = Q_1 = -W_1 = nRT \ln p_1/p_2 = 17.29\text{kJ}$$

$$W = \Delta U - Q = -2.41\text{kJ}$$

24. 反应进度(extent of reaction)

$$\xi = \Delta n_B/\nu_B$$

适用于反应开始时反应进度为零的情况。

【Example 1-9】

25℃下, 密闭恒容的容器中有 10g 固体萘 $\text{C}_{10}\text{H}_8(\text{s})$ 在过量的 $\text{O}_2(\text{g})$ 中完全燃烧成 $\text{CO}_2(\text{g})$ 和 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$, 过程放热 401.727 kJ。求:

(1) $\text{C}_{10}\text{H}_8(\text{s}) + 12\text{O}_2(\text{g}) = 10\text{CO}_2(\text{g}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 的反应进度;

(2) $\text{C}_{10}\text{H}_8(\text{s})$ 的 $\Delta_c U_m^\ominus$;

(3) $\text{C}_{10}\text{H}_8(\text{s})$ 的 $\Delta_c H_m^\ominus$ 。

Under 25℃ and in a tightly closed isochoric container, 10g of naphthalene $\text{C}_{10}\text{H}_8(\text{s})$ was completely combusted into $\text{CO}_2(\text{g})$ and $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ in excess $\text{O}_2(\text{g})$, releasing heat of 401.727 kJ. Please calculate:

(1) Extent of reaction $\text{C}_{10}\text{H}_8(\text{s}) + 12\text{O}_2(\text{g}) = 10\text{CO}_2(\text{g}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{l})$;

(2) $\Delta_c U_m^\ominus$ of $\text{C}_{10}\text{H}_8(\text{s})$;

(3) $\Delta_c H_m^\ominus$ of $\text{C}_{10}\text{H}_8(\text{s})$;

解: (1) 萘的燃烧过程为恒温、恒容过程。



萘的摩尔质量 $M = 128\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$, 故此反应的进度

$$\begin{aligned} \xi &= \Delta n_B/\nu_B = (\Delta m/M)/\nu(\text{萘}) \\ &= (-10\text{g}/128\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})/(-1) \\ &= 0.078\text{mol} \end{aligned}$$

(2) 过程的热 $Q_V = -401.727\text{kJ}$ 是在恒温, 恒容, $W' = 0$, $\xi = 0.078\text{mol}$ 时的燃烧热。

当 $\xi = 1\text{mol}$ 时, $\Delta_c U_m^\ominus = Q_{V,m} = Q_V/\xi$

$$\begin{aligned} &= -401.727\text{kJ}/0.078\text{mol} \\ &= -5148.96\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}(3) \quad \sum \nu_B(g) RT &= -2 \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 298.15 \text{ K} \\ &= -4.958 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_c H_m^\ominus &= \Delta_c U_m^\ominus + \sum \nu_B \cdot (g) RT \\ &= -(5148.96 + 4.958) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -5153.91 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

25. 标准摩尔生成焓 (standard molar enthalpy of formation)

在温度 T 的标准态下, 由稳定相态的单质生成 1 mol 化合物 B, 其焓变为化合物 B 在温度 T 下的标准摩尔生成焓。以 $\Delta_f H_m^\ominus$ 表示, 单位: kJ/mol 或 J/mol。其中“f”表示生成反应。

26. 标准摩尔燃烧焓 (standard molar enthalpy of combustion)

在温度 T 下, 1 mol 物质 B 完全氧化成相同温度下指定产物时的标准摩尔焓变。以 $\Delta_c H_m^\ominus$ 表示, 单位: kJ/mol 或 J/mol。其中“c”表示燃烧反应。

27. 标准摩尔反应焓 (standard molar enthalpy change of reaction)

$$\Delta_r H_m^\ominus = \sum \nu_B \Delta_f H_m^\ominus(B, \beta) = - \sum \nu_B \Delta_c H_m^\ominus(B, \beta)$$

式中 $\Delta_f H_m^\ominus(B, \beta)$ 及 $\Delta_c H_m^\ominus(B, \beta)$ 分别为相态为 β 的物质 B 的标准摩尔生成焓和标准摩尔燃烧焓。

【Example 1 - 10】

已知反应: $\text{CH}_3\text{COOH}(1) + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(1) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5(1) + \text{H}_2\text{O}(1)$ 在 298.15K 的 $\Delta_r H_m^\ominus(298\text{K}) = -9.2 \text{ kJ/mol}$, 且知 $\Delta_c H_m^\ominus(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, 1, 298\text{K}) = -1366.91 \text{ kJ/mol}$, $\Delta_c H_m^\ominus(\text{CH}_3\text{COOH}, 1, 298\text{K}) = -873.8 \text{ kJ/mol}$, $\Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}_2, \text{g}, 298\text{K}) = -393.511 \text{ kJ/mol}$, $\Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, 1, 298\text{K}) = -285.838 \text{ kJ/mol}$ 。求 $\Delta_f H_m^\ominus(\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5, 1, 298\text{K}) = ?$

Given: $\text{CH}_3\text{COOH}(1) + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(1) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5(1) + \text{H}_2\text{O}(1)$ at 298.15K, $\Delta_r H_m^\ominus(298\text{K}) = -9.2 \text{ kJ/mol}$, $\Delta_c H_m^\ominus(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, 1, 298\text{K}) = -1366.91 \text{ kJ/mol}$, $\Delta_c H_m^\ominus(\text{CH}_3\text{COOH}, 1, 298\text{K}) = -873.8 \text{ kJ/mol}$, $\Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}_2, \text{g}, 298\text{K}) = -393.511 \text{ kJ/mol}$, $\Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, 1, 298\text{K}) = -285.838 \text{ kJ/mol}$. Please find $\Delta_f H_m^\ominus(\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5, 1, 298\text{K})$.

解: 对于反应

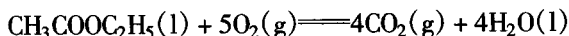


$$\begin{aligned}\Delta_r H_m^\ominus(298\text{K}) &= - [\Delta_c H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, 1, 298\text{K}) + \Delta_c H_m^\ominus(\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5, 1, 298\text{K}) \\ &\quad - \Delta_c H_m^\ominus(\text{CH}_3\text{COOH}, 1, 298\text{K}) - \Delta_c H_m^\ominus(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, 1, 298\text{K})]\end{aligned}$$

$$\text{即 } -9.200 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = - [0 + \Delta_c H_m^\ominus(\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5, 1, 298\text{K}) + 873.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 1366.91 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}]$$

$$\text{得 } \Delta_c H_m^\ominus(\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5, 1, 298\text{K}) = -2231.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

对 $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ 燃烧反应, 反应方程式表示为



$$\Delta_c H_m^\ominus(\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5, 1, 298\text{K}) = \Delta_r H_m^\ominus(298\text{K})$$

$$\begin{aligned}\text{而 } \Delta_r H_m^\ominus(298\text{K}) &= - \Delta_f H_m^\ominus(\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5, 1, 298\text{K}) - 0 + 4\Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}_2, \text{g}, 298\text{K}) + 4\Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, 1, 298\text{K}) \\ &= \Delta_c H_m^\ominus(\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5, 1, 298\text{K})\end{aligned}$$

$$\text{于是 } \Delta_f H_m^\ominus(\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5, 1, 298\text{K}) = - \Delta_c H_m^\ominus(\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5, 1, 298\text{K}) + 4\Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}_2, \text{g},$$

$$298\text{K}) + 4\Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l}, 298\text{K}) = -485.9\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

28. $\Delta_r H_m^\ominus$ 与温度的关系——基希霍夫公式(Kirchhoff's formula)

$$\Delta_r H_m^\ominus(T_2) = \Delta_r H_m^\ominus(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_{p,m} dT$$

式中 $\Delta C_{p,m} = \sum \nu_B C_{p,m}(B)$, 该式适用于无相变的恒压过程(No phase transition and isobaric process)。

【Example 1 - 11】

计算下列反应 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g}) = \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的 $\Delta_r H_m^\ominus(393\text{K})$ 和 $\Delta_r U_m^\ominus(393\text{K})$, 已知:

物质	$\Delta_f H_m^\ominus(298\text{K})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$C_{p,m}/\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}(\text{g})$	-105.0	$13.07 + 188.5 \times 10^{-3}(T/\text{K})$
$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	-241.84	$30.00 + 10.71 \times 10^{-3}(T/\text{K})$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{g})$	-235.3	$19.07 + 212.7 \times 10^{-3}(T/\text{K})$
$\text{HCl}(\text{g})$	-92.31	$26.53 + 4.62 \times 10^{-3}(T/\text{K})$

Please calculate $\Delta_r H_m^\ominus(393\text{K})$ and $\Delta_r U_m^\ominus(393\text{K})$ of the reaction: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g}) = \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$. Given:

substance	$\Delta_f H_m^\ominus(298\text{K})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$C_{p,m}/\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}(\text{g})$	-105.0	$13.07 + 188.5 \times 10^{-3}(T/\text{K})$
$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	-241.84	$30.00 + 10.71 \times 10^{-3}(T/\text{K})$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{g})$	-235.3	$19.07 + 212.7 \times 10^{-3}(T/\text{K})$
$\text{HCl}(\text{g})$	-92.31	$26.53 + 4.62 \times 10^{-3}(T/\text{K})$

解: $\Delta_r H_m^\ominus(298\text{K}) = \Delta_f H_m^\ominus(\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}, \text{g}, 298\text{K}) + \Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{g}, 298\text{K}) - \Delta_f H_m^\ominus(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, \text{g}, 298\text{K}) - \Delta_f H_m^\ominus(\text{HCl}, \text{g}, 298\text{K}) = -19.23\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

$$\Delta_r H_m^\ominus(393\text{K}) = \Delta_r H_m^\ominus(298\text{K}) + \int_{298}^{393} \sum \nu_B C_{p,m}(B) dT$$

$$\sum \nu_B C_{p,m}(B) = -2.53 - 18.09 \times 10^{-3}(T/\text{K})$$

$$\Delta_r H_m^\ominus(393\text{K}) = -19.23\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} + \int_{298}^{393} (-2.53 - 18.09 \times 10^{-3}T) dT$$

$$= -20.06\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r U_m^\ominus(393\text{K}) = \Delta_r H_m^\ominus(393\text{K}) - RT \sum \nu_B(g)$$

$$= -20.06\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

29. 相变过程(phase transformation process)

相变(phase transformation): 一定条件下, 指定系统中发生的聚集状态变化(change of substance state of aggregation in given conditions)。

可逆相变(reversible phase transformation): 指正常相变点的相变。

不可逆相变(irreversible phase transformation): 指非正常相变点的相变。

A. 相变热 Q (heat of phase transition) 及相变焓 ΔH (heat of phase transition Q and enthalpy of phase transition ΔH)