

· 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

供药学类专业用

供药学类专业用

供药学类专业用

主审 侯新朴
主编 李三鸣

 人民卫生出版社

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

主 审 侯新朴

主 编 李三鸣

编 者 (以姓氏笔画为序)

王中彦 (沈阳药科大学)

王 晶 (沈阳药科大学)

卢凤琦 (山东大学药学院)

李三鸣 (沈阳药科大学)

李晓燕 (北京大学药学院)

李琳丽 (四川大学华西药学院)

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/李三鸣主编. —北京:
人民卫生出版社, 2006. 3
ISBN 7-117-06830-2

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(2005)第 043792 号

物理化学学习指导

主 编: 李三鸣

出版发行: 人民卫生出版社(中继线 67616688)

地 址: (100078)北京市丰台区方庄芳群园 3 区 3 号楼

网 址: <http://www.pmph.com>

E - mail: pmph@pmph.com

邮购电话: 010-67605754

印 刷: 北京人卫印刷厂

经 销: 新华书店

开 本: 787×1092 1/16 印张: 11.25

字 数: 265 千字

版 次: 2006 年 3 月第 1 版 2006 年 3 月第 1 版第 1 次印刷

标准书号: ISBN 7-117-06830-2/R·6831

定 价: 16.00 元

著作权所有, 请勿擅自用本书制作各类出版物, 违者必究

(凡属印装质量问题请与本社销售部联系退换)

前 言

全国高等医药院校药学专业《物理化学》第五轮规划教材出版后,许多读者在学习过程中希望有一本针对《物理化学》第五轮规划教材的辅助教学指导书,以帮助解决在学习物理化学过程中的困难,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。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和运用。如果这本书能对学生的学习有所帮助,我们的目的就达到了。

本教材中每章均由三部分组成:基本公式和内容提要、思考题和例题、习题解答。在思考题和例题中,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。

在本书的编写过程中,一直得到药学专业《物理化学》第五轮规划教材的主编侯新朴教授和詹先成教授的关心和支持,在此表示由衷的谢意。

由于作者水平有限,书中可能存在错误,恳请读者批评指正。

编 者

2004年3月

目 录

第一章	热力学第一定律	1
第二章	热力学第二定律	20
第三章	化学平衡	47
第四章	相平衡	66
第五章	电化学	81
第六章	化学动力学	111
第七章	表面现象	138
第八章	胶体	158

第一章 热力学第一定律

一、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: $\Delta U = Q - W$ (1-1)

微小变化: $dU = \delta Q - \delta W$ (1-2)

体积功: $\delta W = p_e dV$ (1-3)

或 $W = \int_{V_1}^{V_2} p_e dV$ (1-4)

焓的定义: $H = U + pV$ (1-5)

封闭体系,非体积功为零的条件下:

恒容 $\Delta V = 0$, 则 $\Delta U = Q_v$ (1-6)

恒压 $p_1 = p_2 = p_e$, 则 $\Delta H = Q_p$ (1-7)

在无化学变化、相变化且非体积功为零的封闭体系中,体系热容的定义:

$$C = \frac{\delta Q}{dT} \quad (1-8)$$

恒容热容: $C_v = \frac{\delta Q_v}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v$ (1-9)

恒压热容: $C_p = \frac{\delta Q_p}{dT} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$ (1-10)

对于理想气体: $U = U(T)$ (1-11)

$$H = H(T) \quad (1-12)$$

$$C_{p,m} - C_{v,m} = R \quad (1-13)$$

理想气体绝热可逆过程: $TV^{\gamma-1} = K$ (1-14)

$$pV^{\gamma} = K' \quad (1-15)$$

$$T^{\gamma} p^{1-\gamma} = K'' \quad (1-16)$$

理想气体绝热功: $W = C_v(T_1 - T_2)$ (1-17)

$$W = \frac{p_1 V_1 - p_2 V_2}{\gamma - 1} = \frac{nR(T_1 - T_2)}{\gamma - 1} \quad (1-18)$$

气体节流膨胀的焦耳-汤姆逊系数: $\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H$ (1-19)

化学反应的热效应: $Q_p = Q_v + RT\Delta n$ (1-20)

式中 n 为参与反应的气体物质的量。

$$\text{反应进度定义: } \xi = \frac{\Delta n_B}{\nu_B}, \quad d\xi = \frac{dn_B}{\nu_B} \quad (1-21)$$

$$\text{由标准摩尔生成焓计算反应焓: } \Delta_r H_m^\ominus = \sum_B \nu_B \Delta_f H_m^\ominus(B) \quad (1-22)$$

$$\text{由标准摩尔燃烧焓计算反应焓: } \Delta_r H_m^\ominus = - \sum_B \nu_B \Delta_c H_m^\ominus(B) \quad (1-23)$$

$$\text{由键焓估算反应焓: } \Delta_r H_m^\ominus = \sum(\Delta_b H_m^\ominus)_{\text{断裂}} - \sum(\Delta_b H_m^\ominus)_{\text{形成}} \quad (1-24)$$

$$\text{摩尔积分溶解热的定义: } \Delta_{\text{isol}} H_m = \frac{\Delta_{\text{isol}} H_m}{n_B} \quad (1-25)$$

$$\text{摩尔微分溶解热的定义: } \Delta_{\text{dsol}} H_m = \left(\frac{\partial H}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_A} \quad (1-26)$$

$$\text{摩尔积分稀释热的定义: } \Delta_{\text{idil}} H_m = \frac{\Delta_{\text{idil}} H}{n_A} \quad (1-27)$$

$$\text{摩尔微分稀释热的定义: } \Delta_{\text{idil}} H_m = \left(\frac{\partial Q}{\partial n_A} \right)_{T, p, n_B} \quad (1-28)$$

$$\text{基尔霍夫定律: } \Delta_r H_m(T) = \int (\Delta C_p) dT + K \quad (1-29)$$

$$\text{或 } \Delta_r H_m(T_2) = \Delta_r H_m(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} (\Delta C_p) dT \quad (1-30)$$

(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:体系和环境,体系的性质,热力学平衡态,状态函数,状态方程,过程和途径,热和功。

1. **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,当体系变化非常微小时,则表示为 $dU = \delta Q - \delta W$ 。

鉴于在化学热力学中所研究体系的特殊性,一般情况下,在体系总能量中只关注内能的变化。内能是体系中物质的所有能量的总和,其绝对值目前仍无法确定。内能是状态函数,具有状态数所具有的一切性质。

2. **可逆过程与体积功** 体系经一无限缓慢的过程,在过程中任一瞬间,体系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。体系经一过程从一状态变为另一状态,当体系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,体系都无限接近于平衡态;体系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。体系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,体系做的功不同。可逆过程体系做最大功。

3. **焓** 从热力学第一定律导出的一个新的热力学函数—焓。焓是体系的状态函数。封闭体系经历一非体积功为零的恒压过程,其焓的增量等于恒压热效应,即 $\Delta H = Q_p$ 。焓的引出给处理许多物理和化学问题带来极大方便。

4. **热容** 一个无化学变化和相变化的封闭体系,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,被称为该体系的热容(C)。热容与过程有关。常用的有恒容热容 C_V 和恒压热容 C_p 。 C 是温度的函数,常用的经验方程的形式有 $C_{p,m} = a + bT +$

cT^2 或 $C_{p,m} = a + bT + c'/T^2$ 。

5. 热力学第一定律在理想气体中的应用 理想气体的内能和焓都只是温度的函数, $U = U(T)$, $H = H(T)$ 。理想气体的恒压摩尔热容与恒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。

6. 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, $\mu = (\partial T / \partial P)_H$ 。当 $\mu > 0$ 时, 气体经节流膨胀后温度降低; $\mu < 0$ 时, 温度则升高。

7. 化学反应的热效应 封闭体系在非体积功为零情况下发生某化学反应, 若产物与反应物温度相同, 则体系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 时引起体系的焓变和内能的变化, 分别称为摩尔反应焓变 $\Delta_r H_m$ 和摩尔反应内能的变化 $\Delta_r U_m$ 。

8. 赫斯 (Hess) 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 $\Delta_c H_m^\ominus$ 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 $\Delta_r H_m$ 。

9. 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 $\Delta_r H_m(T_1)$ 求出另一温度下的 $\Delta_r H_m(T_2)$ 。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 $\Delta_r H_m$ 还应包括相变热的影响。

二、思考题和例题

(一) 思考题

1. 什么是状态函数? 它们有哪些性质?
2. 热、功、内能和焓都是与能量有关的物理量, 它们之间有何区别?
3. 可逆过程的特点是什么?
4. 什么是热力学平衡态? 它有哪些条件?
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) 体系的温度越高, 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体系。

(二) 思考题答案

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, 这是一个恒外压过程, 不是恒压过程。 (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 $\Delta U \neq 0$ 。

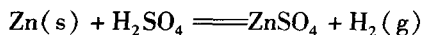
(2) 不对。因该过程不是恒压过程, 所以 $W=p_e \Delta V \neq p \Delta V$, $W=p_e \Delta V=0$, 但 $p \Delta V \neq 0$, 所以 $\Delta H \neq \Delta U$ 。

7. 不能。因为这相当于一个绝热体系中做电功, 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. 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。

10. 闭口瓶放出热量较多。因为



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

11. (1) d (2) a, d (3) a (4) a (5) b

12. 0, 因为 $Q=0, W=0$, 所以 $\Delta U=0$; $>$, 因为

$3\text{H}_2(g) + \text{N}_2(g) = 2\text{NH}_3(g)$, $\Delta H = \Delta U + RT\Delta n$, 因为 $\Delta n < 0$, 所以 $\Delta U > \Delta H$ 。

13. $>$, $<$, $>$

(三) 例题

例 1 计算 1mol 理想气体在下列过程中所做的功。

(1) $V=1\text{m}^3$, 从 p^\ominus 恒容变化至 $2p^\ominus$ 。

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

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

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

(2) $W = p_e (V_2 - V_1) = 101325 \times (0.02 - 0.01) = 1013.25\text{J}$

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

例 2 某大礼堂的容积为 1000m^3 , 室温为 298K , 大气压为 101.325kPa , 在进行一次大会结束后, 使室温升高了 5K , 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 298K 时的空气为体系, 则随着温度升高, 室内空气不断向外排出, 体系已不是封闭体系而是敞开体系。现选取礼堂内实际存在的空气为体系, 室内空气随着温度升高体积逐渐变大。若在压力和体积维持恒定时, 则

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

恒压过程热量为:

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

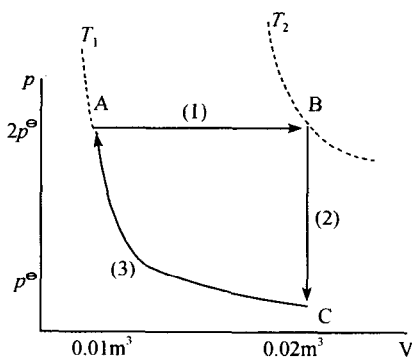
$$= \frac{pV}{R} C_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

设空气为双原子分子, $C_{p,m} = 7/2R$

$$Q_p = \frac{pV}{R} \times \frac{7}{2} R \times \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$= 101325 \times 1000 \times \frac{7}{2} \ln \frac{298}{293} = 6000.8 \text{ kJ}$$

例3 2mol N_2 经一可逆循环过程(如下图所示),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

$$W_1 = \int p dV = p(V_2 - V_1)$$

$$= 202650 \times (0.02 - 0.01) = 2026.5 \text{ J}$$

$$T_1 = \frac{p_1 V_1}{nR} = \frac{202650 \times 0.01}{2 \times 8.314} = 121.9 \text{ K}$$

$$T_2 = \frac{p_2 V_2}{nR} = \frac{202650 \times 0.02}{2 \times 8.314} = 243.8 \text{ K}$$

$$Q_1 = n C_{p,m} (T_2 - T_1)$$

$$= 2 \times \left(\frac{7}{2} \times 8.314 \right) \times (243.8 - 121.9) = 7094 \text{ J}$$

$$\Delta H_1 = Q_p = 7094 \text{ J}$$

$$\Delta U_1 = Q_1 - W_1 = 7094 - 2026.5 = 5067.5 \text{ J}$$

第二步为等容过程

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

$$T_3 = T_1 = 121.9 \text{ K},$$

$$Q_2 = \Delta U_2 = nC_v(T_3 - T_2) = 2 \times \left(\frac{5}{2} \times 8.314\right) \times (121.9 - 243.8) = -5067\text{J}$$

$$\Delta H_2 = nC_p(T_3 - T_2) = 2 \times \left(\frac{7}{2} \times 8.314\right) \times (121.9 - 243.8) = -7094\text{J}$$

第三步为等温可逆过程

理想气体的内能和焓只是温度的函数,因此 $\Delta U_3 = 0, \Delta H_3 = 0$ 。

$$W_3 = \int p dV = nRT \ln \frac{V_1}{V_3} = 2 \times 8.314 \times \ln \frac{0.01}{0.02} = -1405\text{J}$$

$$Q_3 = W_3 = -1405\text{J}$$

整个循环过程:

内能和焓是状态函数,体系经一循环过程, $\Delta U = 0, \Delta H = 0$ 。

$$W = W_1 + W_2 + W_3 = 2027 - 1405 = 622\text{J}$$

$$Q = W = 622\text{J}$$

例 4 试计算在 $p^\ominus, 78^\circ\text{C}$ (乙醇的沸点), 1m^3 乙醇蒸气完全凝聚成液体的 ΔU 和 ΔH 。已知乙醇的气化热为 $39.7\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

解: 设乙醇蒸气为理想气体, $n = pV/RT$

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

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

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

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

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 。计算体系所做的功及 $\Delta U, \Delta H$ 。

解: $TV = B, V = B/T, dV = d(B/T) = -B/T^2 dT$

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

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

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

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

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

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

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: $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ (2)

将(2)式代入(1)式, 得:

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

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

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, 计算体系所做的功。

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

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

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

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

绝热 $Q = 0$,

$$W = -\Delta U = -C_v(T_2 - T_1)$$

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

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

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

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

$$\Delta U = C_v(T_2 - T_1) = 5 \times \frac{5}{2} \times 8.314 \times (T_2 - 298.2)$$

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

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

例 8 25℃时, 将 0.1265g 蔗糖放在弹式量热计中燃烧, 反应完成后温度升高 1.743℃。若用电热丝加热该体系, 在电压为 5.0V, 电流强度为 0.50A 的情况下加热 12 分 15 秒, 温度升高 1.538℃。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它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

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

(2) $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}(\text{s}) + 12\text{O}_2(\text{g}) = 12\text{CO}_2(\text{g}) + 11\text{H}_2\text{O}(\text{l})$

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

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

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

$$(3) \Delta_f H_{\text{CO}_2} \times 12 + \Delta_f H_{\text{H}_2\text{O}} \times 11 - \Delta_f H_{\text{蔗糖}} - \Delta_f H_{\text{O}_2} \times 12 = -5630 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

查表知: CO_2 、 H_2O 和 O_2 的标准生成热分别为 -393.5 、 $-285.9, 0$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)

$$\Delta_f H_{\text{蔗糖}}^\ominus = 5630 - 12 \times (-393.5) - 11 \times (-285.9) = -2237.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

例 9 已知 298K 时, $\text{H}_2 + 1/2\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}(l)$ 的反应热: $\Delta_f H_m$ 为 $-285.84 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, H_2 、 O_2 、 $\text{H}_2\text{O}(l)$ 、 $\text{H}_2\text{O}(g)$ 的热容分别为 $29.07 - 0.84 \times 10^{-3} T$, $31.46 + 3.34 \times 10^{-3} T$, 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 $\Delta_f H_m$ 。

解: 由于水在 500K 时已经气化, 所以应分段计算。

(1) 298K → 373K

$$\begin{aligned} \Delta C_p &= 74.48 - (29.07 - 0.84 \times 10^{-3} T) - 1/2(31.46 + 3.34 \times 10^{-3} T) \\ &= 29.68 - 0.83 \times 10^{-3} T \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta H_1 &= \int_{298}^{373} (29.68 - 0.83 \times 10^{-3} T) dT \\ &= 29.68 \times (373 - 298) - \frac{1}{2} \times 0.83 \times 10^{-3} \times (373^2 - 298^2) \\ &= 2205 \text{ J} \end{aligned}$$

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

(3) 373K → 500K

$$\begin{aligned} \Delta C_p &= 30.36 + 9.61 \times 10^{-3} T - (29.07 - 0.84 \times 10^{-3} T) \\ &\quad - \frac{1}{2}(31.46 + 3.34 \times 10^{-3} T) = -14.44 + 8.78 \times 10^{-3} T \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta H_3 &= \int_{373}^{500} (-14.44 + 8.78 \times 10^{-3} T) dT \\ &= -14.44 \times (500 - 373) - \frac{1}{2} \times 8.78 \times 10^{-3} (500^2 - 373^2) \\ &= -1347 \text{ J} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_f H_{m,500} &= \Delta_f H_{m,298} + \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 \\ &= -285.84 + 2.205 + 40.6 + (-1.347) \\ &= -244.38 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

例 10 根据实验测得 1 摩尔 H_2SO_4 溶于 n_1 摩尔水中时, 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 1 摩尔 H_2SO_4 溶于 10 摩尔水中。

(2) 积分稀释热, 在上述溶液中再加 10 摩尔水。

$$\text{解: (1) } \Delta_{\text{isol}} H = -\frac{an_1}{b+n_1} = -\frac{7.473 \times 10^4 \times 10}{1.798 + 10} = -6.334 \times 10^4 \text{ J}$$

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

三、习题解答

1. 板将一刚性绝热容器分为左右两侧,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。若以全部气体作为体系,则 ΔU 、 Q 、 W 为正? 为负? 或为零?

解:以全部气体为体系,经过所指定的过程,体系既没有对外作功,也无热传递。所以 W 、 Q 和 ΔU 均为零。

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

解:因为是理想气体的恒压过程,所以:

$$W = p(V_2 - V_1) = p \left(\frac{nRT_2}{P} - \frac{nRT_1}{P} \right) = R$$

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 1 mol 的水发生如下变化:

(1) 在 100°C 、 101.325 kPa 下蒸发为水蒸气,且水蒸气可视为理想气体;

(2) 在 0°C 、 101.325 kPa 下变为冰。

试求上述过程体系所作的体积功。

解:设水的密度和温度无关。

$$\begin{aligned} (1) \quad W &= p_e(V_g - V_l) = p_e \left(\frac{nRT}{P} - \frac{n \times M}{d_l} \right) \\ &= 101325 \times \left(\frac{1 \times 8.314 \times 373.15}{101325} - \frac{1 \times 1.8 \times 10^{-2}}{1.0 \times 10^3} \right) \\ &= 3100 \text{ J} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (2) \quad W &= p_e(V_s - V_l) = p_e \left(\frac{n \times M}{d_s} - \frac{n \times M}{d_l} \right) \\ &= 101325 \times 1.8 \times 10^{-2} \times \left(\frac{1}{0.92 \times 10^3} - \frac{1}{1.0 \times 10^3} \right) = 0.16 \text{ J} \end{aligned}$$

4. 若一封闭体系从某一始态变化到某一终态。

(1) Q 、 W 、 $Q - W$ 、 ΔU 是否已完全确定;

(2) 若在绝热条件下,使体系从某一始态变化到某一终态,则(1)中的各量是否已完全确定? 为什么?

解:(1) ΔU 和 $Q - W$ 完全确定,因为 $\Delta U = Q - W$,而 Q 及 W 与过程有关,只有始、终态是不能确定的。

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

5. 1 mol 理想气体从 100°C 、 0.025 m^3 经下述四个过程变为 100°C 、 0.1 m^3 :

(1) 恒温可逆膨胀;

(2) 向真空膨胀;

(3) 恒外压为终态压力下膨胀;

(4) 恒温下先以恒外压等于 0.05m^3 的压力膨胀至 0.05m^3 , 再以恒外压等于终态压力下膨胀至 0.1m^3 。

求诸过程体系所作的体积功。

解:

$$(1) \quad W = \int p dV = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$= 1 \times 8.314 \times 373.15 \times \ln \frac{0.1}{0.025} = 4301\text{J}$$

$$(2) \quad W = p_e (V_2 - V_1) = 0 \times (V_2 - V_1) = 0$$

$$(3) \quad W = p_2 (V_2 - V_1) = \frac{nRT}{V_2} \times (V_2 - V_1)$$

$$= \frac{1 \times 8.314 \times 373.15}{0.1} \times (0.1 - 0.025) = 2326\text{J}$$

$$(4) \quad W = \frac{nRT}{0.05} (0.05 - 0.025) + \frac{nRT}{0.1} \times (0.1 - 0.05) = 3102\text{J}$$

6. 在一个带有无重量无摩擦活塞的绝热圆筒内充入理想气体, 圆筒内壁上绕有电热丝。通电时气体缓慢膨胀, 设为等压过程。若(1)选理想气体为体系; (2)选电热丝和理想气体为体系。两过程的 Q 、 ΔH 分别是等于、小于还是大于零?

解: (1) 因为是等压过程且非体积功为零, 所以 $Q_p = \Delta H > 0$ (吸热)。

(2) 因为是绝热 $Q = 0$, 且非体积功不为零, 所以

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = Q - (W_{\text{体积}} + W_{\text{电功}}) + p\Delta V = -W_{\text{电功}} > 0$$

7. 在 373K 和 101.325kPa 的条件下, 1mol 体积为 18.80cm^3 的液态水变为 30.200cm^3 的水蒸气, 已知水的蒸发热为 $4.067 \times 10^4 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。求此过程体系的 ΔH 及 ΔU 。

解: $\Delta H = Q_p = 4.067 \times 10^4 \times 1 = 4.067 \times 10^4 \text{J}$

$$\Delta U = \Delta H - \Delta(pV) = \Delta H - p(V_g - V_l)$$

$$= 4.067 \times 10^4 - 101325 \times (30200 - 18.80) \times 10^{-6}$$

$$= 3.761 \times 10^4 \text{J}$$

8. 分别判断下列各过程中的 Q 、 W 、 ΔU 和 ΔH 为正、为负还是为零?

(1) 理想气体自由膨胀。

(2) 理想气体恒温可逆膨胀。

(3) 理想气体节流膨胀。

(4) 理想气体绝热、反抗恒外压膨胀。

(5) 水蒸气通过蒸汽机对外做出一定量的功之后恢复原态, 以水蒸气为体系。

(6) 水 ($101325\text{Pa}, 273.15\text{K}$) \rightarrow 冰 ($101325\text{Pa}, 273.15\text{K}$)。

(7) 在充满氧的定容绝热反应器中, 石墨剧烈燃烧, 以反应器及其中所有物质为体系。

解: (1) 因为 $p_e = 0$, 所以 $W = 0$; 又因为 $Q = 0$, 所以 $\Delta U = \Delta H = 0$ 。

(2) 因为理想气体恒温可逆膨胀, 所以 $\Delta U = 0, \Delta H = 0$, 而 $Q = W > 0$ 。

(3) 因为 $\Delta T = 0$, 所以 $\Delta U = \Delta H = 0$; 又因为绝热 $Q = 0$, 所以 $W = 0$ 。

(4) 因为绝热 $Q = 0$; $W = p_e \Delta V, \Delta V > 0$, 故 $W > 0$; $\Delta U = Q - W = 0 - W < 0$; 又因为 ΔT

<0, 所以 $\Delta H = C_p \Delta T < 0$ 。

(5) 体系对外作功, 故 $W > 0$; 因体系经循环后恢复原态, 状态函数都恢复原值, 所以 $\Delta U = 0, \Delta H = 0$; 又据 $Q = \Delta U + W$, 所以 $Q > 0$ 。

(6) $W = p_e \Delta V = p_e (V_2 - V_1)$, 因为冰的体积大于水的体积, 即 $V_2 > V_1$, 所以 $W > 0$; 又因为水凝固放热, 故 $Q < 0$; 则 $\Delta U = Q - W < 0; \Delta H = Q < 0$ 。

(7) 因为绝热、恒容, 所以 $Q = 0, W = 0$, 则 $\Delta U = 0$; 体系内发生反应 $C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$, 由反应式可见, 体系内的气体分子数保持不变, 但随着反应的绝热进行, 体系的温度升高, 压力增大, 而体积不变, 因此:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = \Delta U + V\Delta p, \Delta p > 0, \Delta U = 0, \text{故 } \Delta H > 0。$$

9. 已知 $H_2(g)$ 的 $C_{p,m} = (29.07 - 0.836 \times 10^{-3}T + 2.01 \times 10^{-6}T^2) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, 现将 1mol 的 $H_2(g)$ 从 300K 升至 1000K, 试求:

(1) 恒压升温吸收的热及 $H_2(g)$ 的 ΔH ;

(2) 恒容升温吸收的热及 $H_2(g)$ 的 ΔU 。

$$\begin{aligned} \text{解: (1) } Q_p &= \Delta H = \int_{300}^{1000} (29.07 - 0.836 \times 10^{-3}T + 2.01 \times 10^{-6}T^2) dT \\ &= 29.07 \times (1000 - 300) - \frac{0.836 \times 10^{-3}}{2} \times (1000^2 - 300^2) \\ &\quad + \frac{2.01 \times 10^{-6}}{3} (1000^3 - 300^3) = 20620 \text{ J} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{(2) } Q_v &= \Delta U = \Delta H - \Delta(pV) = \Delta H - nR\Delta T \\ &= 20621 - 1 \times 8.314 \times (1000 - 300) = 14800 \text{ J} \end{aligned}$$

10. 在 0°C 和 506.6kPa 条件下, 2dm³ 的双原子理想气体体系以下述二个过程恒温膨胀至压力为 101.325kPa, 求 $Q, W, \Delta U$ 和 ΔH 。

(1) 可逆膨胀;

(2) 对抗恒外压 101.325kPa 膨胀。

$$\text{解: } n = pV/RT = \frac{506.6 \times 10^3 \times 2 \times 10^{-3}}{8.314 \times 273} = 0.4464 \text{ mol}$$

(1) 理想气体等温过程 $\Delta U = \Delta H = 0$

$$Q_1 = W_1 = nRT \ln \frac{p_1}{p_2} = 0.4464 \times 273 \times 8.314 \times \ln \frac{506.6}{101.325} = 1631 \text{ J}$$

(2) $\Delta U = \Delta H = 0$

$$\begin{aligned} Q_2 &= W_2 = p_e (V_2 - V_1) \\ &= 101325 \times \left(\frac{0.4464 \times 8.314 \times 273}{101325} - 2 \times 10^{-3} \right) = 811 \text{ J} \end{aligned}$$

11. (1) 在 373K、101.325kPa 下, 1mol 水全部蒸发为水蒸气, 求此过程的 $Q, W, \Delta U$ 和 ΔH 。已知水的汽化热为 $40.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。(2) 若在 373K、101.325kPa 下的 1mol 水向真空蒸发, 变成同温同压的水蒸气, 上述各量又如何? (假设水蒸气可视为理想气体)。

解: (1) 相变在恒温恒压且非体功为零下进行, 故

$$\Delta H = Q_p = 40.7 \text{ kJ}$$

$$W = p^\ominus (V_g - V_l) \approx p^\ominus V_g = RT = 8.314 \times 373 = 3.10 \text{ kJ}$$