



21 世纪高等院校经典教材同步辅导
ERSHIYISHIJIGAODENGYUANXIAOJINGDIANJIAOCAITONGBUFUDAO

物理化学

第五版

全程导学及习题全解

杨 奇 舒慧明 肖 义 编



中国时代经济出版社



21 世纪高等院校经典教材同步辅导
ERSHIYISHUJIGAODENGYUAXIAOJINGDIJIAOCAITUBUDAO

物理化学

第五版

全程导学及习题全解

常州大学图书馆
藏书章

中国时代经济出版社

图书在版编目(CIP)数据

物理化学(第五版)全程导学及习题全解 / 杨奇,舒慧明,肖义编.

—北京:中国时代经济出版社,2011.9

(21 世纪高等院校经典教材同步辅导)

ISBN 978-7-5119-0942-8

I. ①物… II. ①杨… ②舒… ③肖… III. ①物理化学—高等学校—教学参考资料 IV. ①064

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2011)第 149233 号

书 名: 物理化学(第五版)全程导学及习题全解

出 版 人: 王鸿津

作 者: 杨 奇 舒慧明 肖 义

出版发行: 中国时代经济出版社

社 址: 北京市丰台区玉林里 25 号楼

邮政编码: 100078

发行热线: (010)83910219

传 真: (010)68320584

邮购热线: (010)88361317

网 址: www.cmepub.com.cn

经 销: 各地新华书店

印 刷: 北京市优美印刷有限责任公司

开 本: 787×1092 1/16

字 数: 220 千字

印 张: 12.375

版 次: 2011 年 9 月第 1 版

印 次: 2011 年 9 月第 1 次印刷

书 号: ISBN 978-7-5119-0942-8

定 价: 22.50 元

本书如有破损、缺页、装订错误,请与本社发行部联系更换

版权所有 侵权必究

前 言

本书为华东理工大学胡英院士主编的《物理化学》(第五版)的配套用书,为使學生更加准确、牢固的理解和掌握物理化学课程的基础知识和重点内容,培养正确的思维方法,有效提高学生的学习水平和应试能力,我们在内容上做了如下安排:

1. 本章知识要点。该部分依据教材的基本内容,简要概括了各章内容要点及重点、难点。使學生在学习过程中做到目标明确,有的放矢。

2. 典型例题解析。本部分精选教材外的典型习题,并做出详细解答,以帮助学生理解和掌握基本概念、基本理论和解题技巧,提高应用知识的能力。

3. 课后习题详解。本部分全面、规范的对教材中的课后习题做了解答,其中包括详细的解题步骤,以利于学生深入理解和掌握所学知识点,做到触类旁通,举一反三。

4. 历年考研真题精选。我们按题型精心选编了部分高校历年物化考研真题当中有针对性的试题,同时附有题解供考生复习之用。

本书适合高等院校物理化学教师和学习物理化学的学生参考使用,也可供自学者参考。

参加本书编写的除杨奇、舒慧明、肖义外,张盛、李冰、王新智、马誉伟、宋鹏也为本书的题解和校对作了细致的工作,在此表示感谢。对《物理化学》(第五版)教材作者胡英院士、吕瑞东、刘国杰、黑恩成教授,表示衷心的感谢!

由于编者水平有限,加之时间仓促,错误和不当之处在所难免,敬请读者批评指正。

编 者

目 录

平 衡 篇

第一章 物质的 pVT 关系和热性质	2
本章知识要点	2
重点与难点	4
典型例题讲解	4
课后习题全解	6
第二章 热力学定律和热力学基本方程	12
本章知识要点	12
重点与难点	15
典型例题讲解	15
课后习题全解	17
第三章 多组分系统的热力学,逸度和活度	30
本章知识要点	30
重点与难点	31
典型例题讲解	32
课后习题全解	32
第四章 相 平 衡	40
本章知识要点	40
重点与难点	42
典型例题讲解	42
课后习题全解	43
第五章 化学平衡	49
本章知识要点	49

重点与难点	50
典型例题讲解	51
课后习题全解	52

速 率 篇

第六章 传递现象	60
本章知识要点	60
重点与难点	61
典型例题讲解	61
课后习题全解	61
第七章 化学动力学	64
本章知识要点	64
重点与难点	67
典型例题讲解	68
课后习题全解	69
第八章 各类反应的动力学	82
本章知识要点	82
重点与难点	84
典型例题讲解	84
课后习题全解	85

结 构 篇

第九章 量子力学基础	92
本章知识要点	92
重点与难点	95
典型例题讲解	95
课后习题全解	96
第十章 化学键和分子间力的理论	99
本章知识要点	99
重点与难点	101

典型例题讲解	101
课后习题全解	101
第十一章 波谱的基本原理	106
本章知识要点	106
重点与难点	107
典型例题讲解	108
课后习题全解	108

统 计 篇

第十二章 独立子系统的统计热力学	112
本章知识要点	112
重点与难点	114
典型例题讲解	114
课后习题全解	114

第十三章 相倚子系统的统计热力学	123
本章知识要点	123
重点与难点	124
典型例题讲解	125
课后习题全解	125

第十四章 速率理论	128
本章知识要点	128
重点与难点	130
典型例题讲解	130
课后习题全解	131

扩 展 篇

第十五章 界面现象	136
本章知识要点	136
重点与难点	137
典型例题讲解	137

课后习题全解	138
第十六章 电解质溶液	143
本章知识要点	143
重点与难点	144
典型例题讲解	145
课后习题全解	145
第十七章 电 化 学	151
本章知识要点	151
重点与难点	153
典型例题讲解	153
课后习题全解	154
第十八章 胶 体	165
本章知识要点	165
重点与难点	166
典型例题讲解	167
课后习题全解	167
各校历年考研真题精选	170
参考答案	182

平 衡 篇

第一章 物质的 pVT 关系和热性质

本章知识要点

P. W. Atkins 将平衡列为《物理化学》教科书三大部分之一,可以看出平衡态在物理化学中占据了何等重要的位置。而作为研究相平衡、化学平衡的基础,首先得明白物质的 pVT 关系和热性质。

1. 热力学术语

体系(System)

在科学研究时必须先确定研究对象,把一部分物质与其余分开,这种分离可以是实际的,也可以是想象的。这种被划定的研究对象称为体系,亦称为物系或系统。

环境(Surroundings)

除体系以外,并与体系密切相关的部分。须说明的是:体系不能是无穷大,即整个宇宙;体系与环境之间一定有一个边界,这个边界可以是真实的物理界面,也可以是虚构的界面。

根据体系与环境之间的关系,把体系分为四类:

(1)敞开体系:该体系与环境既可以有物质的交换,也可以有能量的交换。如加热一烧杯水(烧杯以内为体系)。

(2)封闭体系:该体系与环境没有物质的交换,只有能量的交换。如一封闭的反应器(反应器以内为体系)。

(3)孤立体系或隔绝体系:该体系与环境之间既没有物质的交换,也没有能量的交换。如绝热性能良好的封闭反应器(反应器以内为体系)。有时把封闭体系和体系影响所及的环境一起作为孤立体系来考虑。

(4)绝热体系:体系与环境之间没有热的交换,但可以有功的交换。

应该说明的是:体系与环境的划分是人为的,而不是体系本身有什么本质上的不同。

状态、状态函数和状态方程

由状态(平衡态)单值决定的那些性质统称为状态函数,其依赖于其他状态变量,通常可用连续函数表示。这些状态变量(物质性质)都是宏观的物理量,如体系的压力、温度、粘度、密度、折光率等。

(1)容量性质或广度性质:如体积、质量、内能等。这种性质具有加合性,即整个体系的容量性质的数值是体系中各部分该性质数值的总合。

(2)强度性质:这种性质的数值与体系中物质的量无关,即这种性质没有加合性。如体系的压力、温度、粘度、密度等。

联系各状态函数的数学方程就是状态方程。

体系状态性质的特点:

(1)体系的性质只决定它当时的状态,而与其历史无关。

体系状态性质的改变只取决于体系的始态和终态,而与体系变化的具体途径无关,所以状态性质的微小变化在数学上应是一全微分。

(2)体系的状态性质是相互关联的。

一般地,对纯组分,单相体系,要确定其状态需要三个变量,或需三个状态性质。常采用(p 、 T 、 n)。当物质的量 n 固定,即为封闭体系,此时只需两个状态性质如用 p 、 T 就能确定体系的状态:

$$V=f(p, T) \quad (\text{单组分单项体系})$$

对于多种物质组成的体系,要用 T 、 p 、 n_1 、 $n_2 \cdots n_i$ 来描述其状态:

$$T=f(p, V, n_1, n_2 \cdots) \quad (\text{多组分单项体系})$$

状态函数之间的定量关系称为状态方程。

当体系的诸性质不随时间而改变,则体系就处于热力学平衡态,它包括下列几个平衡:

(1)热平衡:体系中各部分没有温度差。

(2)机械平衡:体系中各部分压力相同。

(3)化学平衡:体系的组成不随时间而变。

(4)相平衡:体系中各相(g, l, s)的数量和组成不随时间而变。

2. 热力学第一定律

热力学第一定律实际上是能量守恒和转化定律在热现象中所具有的特殊形式,不考虑体系的宏观运动。

热 Q : 由于温差体系与环境之间传递的能量。

当 $Q < 0$ 时,体系放热; $Q > 0$ 时,体系吸热。

功 W : 除热以外,体系与环境之间传递的其它各种形式的能量。

热和功不是状态性质,说一体系含若干热或若干功是没有意义的。热和功是与过程有关的量。

对于定量的气体, U 由 p 、 V 、 T 中任意两变量来确定。

$$\text{由焓的定义可得 } H=U+pV=U+nRT=f(T) \text{ 或 } \frac{(\frac{\partial H}{\partial p})_T=0}{(\frac{\partial H}{\partial V})_T=0}$$

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

$$\therefore C_V = f(T); C_p = f(T)$$

$$\begin{aligned} \text{对任意气体 } C_p - C_V &= \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial(U+pV)}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \\ &= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \end{aligned}$$

把内能看成是 V 和 T 的函数,即 $U=f(V, T)$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT$$

$$\text{对理想气体 } \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0, V = \frac{nRT}{p}, \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{nR}{p}$$

$$C_p - C_v = nR, C_{p,m} - C_{v,m} = R$$

注: C_p 恒大于 C_v , 因为在等容过程体系不做功, 而在等压过程中, 升高温度时, 体系除增加内能外, 还要吸收热量对外作功。

重点与难点

重点: 可逆过程的概念, 状态函数的特性。能熟练地应用生成焓、燃烧焓来计算反应热。

难点: 在于理解热力学基本概念的内涵和外延, 掌握它们之间的内在联系。

典型例题讲解

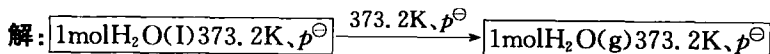
例 1 101kPa 下, 10mol 氧气等压加热, 使体积自 1000dm³ 膨胀到 2000dm³, 设其为理想气体, 求系统对外所做的功。

$$\text{解: } W = -p\Delta V = -101 \times 10^3 \text{ Pa} \times (2000 - 1000) \times 10^{-3} \text{ m}^3 = -101 \times 10^3 \text{ J}$$

即系统对外做功 101 × 10³ J。

例 2 在 373.2K 和 $p^\ominus$ 压力下, 使 1mol H₂O(l) 汽化。已知水在气化时吸热 40.69kJ · mol⁻¹。求:

(1) W_R ; (2) $\Delta_{\text{vap}} U_m^\ominus$; (3) $\Delta_{\text{vap}} H_m^\ominus$ 之值各为多少?



$$(1) W_R = p\Delta V = pV_g = RT = 8.314 \times 373 = 3.1 \times 10^3 \text{ J}$$

$$(2) \Delta_{\text{vap}} U_m^\ominus = Q + W = 40.69 - 3.1 = 37.59 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

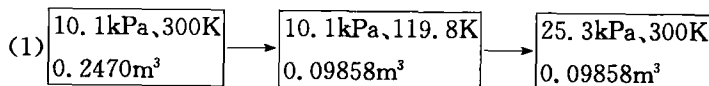
$$(3) \Delta_{\text{vap}} H_m^\ominus = Q = 40.69 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

例 3 1.00mol (单原子分子) 理想气体, 由 10.1kPa、300K 按下列两种不同的途径压缩到 25.3kPa、300K, 试计算并比较两途径的 Q 、 W 、 ΔU 及 ΔH 。

(1) 等压冷却, 然后经过等容加热;

(2) 等容加热, 然后经过等压冷却。

$$\text{解: } C_{p,m} = 2.5R, C_{v,m} = 1.5R$$



$$Q = Q_1 + Q_2 = nR(T_2 - T_1) + nR(T_3 - T_2)$$

$$= 1.00\text{mol} \times 2.5R \times (119.8 - 300\text{K}) + 1.00\text{mol} \times 1.5R \times (300 - 119.8)\text{K}$$

$$= -3745\text{J} + 2247\text{J}$$

$$= -1499\text{J}$$

$$W = W_1 + W_2 = -10.1 \times 10^3 \text{ Pa} \times (0.09858 - 0.2470)\text{m}^3 + 0 = 154.4\text{J}$$

$$\Delta U = Q + W = 0$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = 0 + 25.3 \text{ kPa} \times 0.09858 \text{ m}^3 - 10.1 \text{ kPa} \times 0.2470 \text{ m}^3 = 0$$

$$(2) \begin{array}{|c|} \hline 10.1 \text{ kPa}, 300 \text{ K} \\ \hline 0.2470 \text{ m}^3 \\ \hline \end{array} \rightarrow \begin{array}{|c|} \hline 25.3 \text{ kPa}, 751.6 \text{ K} \\ \hline 0.2470 \text{ m}^3 \\ \hline \end{array} \rightarrow \begin{array}{|c|} \hline 25.3 \text{ kPa}, 300 \text{ K} \\ \hline 0.09858 \text{ m}^3 \\ \hline \end{array}$$

$$\begin{aligned} Q &= Q_1 + Q_2 = nR(T_2 - T_1) + nR(T_3 - T_2) \\ &= 1.00 \text{ mol} \times 1.5R \times (751.6 - 300) \text{ K} + 1.00 \text{ mol} \times 2.5R \times (300 - 751.6) \\ &= 5632 \text{ J} - 9387 \text{ J} = -3755 \text{ J} \end{aligned}$$

$$W = W_1 + W_2 = 0 - 25.3 \times 10^3 \text{ Pa} \times (0.09858 - 0.2470) \text{ m}^3 = 386.8 \text{ J}$$

$$\Delta U = Q + W = 0$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = 0 + 25.3 \text{ kPa} \times 0.09858 \text{ m}^3 - 10.1 \text{ kPa} \times 0.2470 \text{ m}^3 = 0$$

计算结果表明, Q 、 W 与途径有关, 而 ΔU 、 ΔH 与途径无关。

例 4 有 100g 氮气, 温度为 0°C , 压力为 101kPa, 分别进行下列过程:

- (1) 等容加热到 $p = 1.5 \times 101 \text{ kPa}$;
- (2) 等压膨胀至体积等于原来的二倍;
- (3) 等温可逆膨胀至体积等于原来的二倍;
- (4) 绝热反抗恒外压膨胀至压力等于原来的一半。

求各过程的 Q 、 W 、 ΔU 及 ΔH 。

$$\text{解: } V_1 = 100 \times 8.314 \times 273 / 101000 / 28 = 0.08026 \text{ m}^3$$

(1) 温度升高到 409.5K

$$W = 0$$

$$Q = \Delta H = \frac{100}{28} \times 2.5R \times (409.5 - 273) = 10133 \text{ J}$$

$$\Delta U = Q + W = 28372 - 8106 = 20266 \text{ J}$$

(2) 温度升高到 546K

$$W = -101000 \times 0.08026 = -8106 \text{ J}$$

$$Q = \Delta H = \frac{100}{28} \times 3.5R \times (546 - 273) = 28372 \text{ J}$$

$$\Delta U = Q + W = 28372 - 8106 = 20266 \text{ J}$$

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

$$W = -Q = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = -\frac{100}{28} \times 8.314 \times 273 \times \ln 2 = -5619 \text{ J}$$

(4) $Q = 0$; $W = \Delta U$, 即

$$-p(V_2 - V_1) = nC_{V,m}(T_2 - T_1)$$

$$-0.5p_1 \left(\frac{nRT_2}{0.5p_1} - \frac{nRT_1}{p_1} \right) = nC_{V,m}(T_2 - T_1)$$

$$-R(T_2 - 0.5T_1) = C_{V,m}(T_2 - T_1)$$

$$-8.314 \times (T_2 - 0.5 \times 273) = 2.5 \times 8.314 \times (T_2 - 273)$$

$$T_2 = 234 \text{ K}$$

$$W = \Delta U = nC_{V,m}(T_2 - T_1) = \frac{100}{28} \times 2.5 \times 8.314 \times (234 - 273) = -2895 \text{ J}$$

$$\Delta H = nC_{p,m}(T_2 - T_1) = \frac{100}{28} \times 3.5 \times 8.314 \times (234 - 273) = -4053 \text{ J}$$

课后习题全解

1. 两只容积相等的烧瓶装有氮气,烧瓶之间有细管相通。若两只烧瓶都浸在 100°C 的沸水中,瓶内气体的压力为 0.06MPa ,若一只烧瓶浸在 0°C 的冰水混合物中,另一只仍然浸在沸水中,试求瓶内气体的压力。

解:开始时,两个烧瓶内的压力均为 p_1 ,温度为 T_1 。一只烧瓶浸在 0°C 的冰水混合物中后的温度为 T_2 ,另一只仍然浸在沸水中的温度仍为 T_1 ,压力仍相等为 p_2 。两个烧瓶内总的气体的物质的量 n 保持不变。

$$\begin{aligned} n &= 2p_1V/RT_1 = p_2V/RT_1 + p_2V/RT_2 \\ p_2 &= 2p_1T_2/(T_1 + T_2) \\ &= 2 \times 0.06 \times 10^6 \times 273/(373 + 273) \\ &= 5.07 \times 10^4 \text{ Pa} \end{aligned}$$

2. 让 20°C , 20dm^3 的空气在 101325Pa 下缓慢通过盛有 30°C 溴苯液体的饱和器,经测定从饱和器中带出 0.950g 溴苯,试计算 30°C 时溴苯的饱和蒸气压。设空气通过溴苯之后即被溴苯蒸气所饱和;又设饱和器前后的压力差可以忽略不计[溴苯($\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$)的摩尔质量为 $157.0\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$]。

解:通过饱和器之前,空气的压力为 p_1 ,物质的量为 n_1 ,体积为 V_1 。

$$p_1V_1 = n_1RT_1$$

$$n_1 = p_1V_1/RT = 101325 \times 20 \times 10^{-3} / 8.314 \times 293 = 0.832\text{mol}$$

通过饱和器之前,混有溴苯蒸气(物质的量为 n_2)的空气的压力为 p_1 ,体积为 V_2 。

$$p_1V_2 = (n_1 + n_2)RT_2$$

$$V_2 = (n_1 + n_2)RT_2/p_1 = (0.832 + 0.950/157.0) \times 8.314 \times 303/101325 = 0.0208\text{m}^3$$

$$p^*V_2 = n_2RT_2$$

$$p^* = n_2RT_2/V_2 = (0.950/157.0) \times 8.314 \times 303/0.0208 = 732.85\text{Pa}$$

3. 计算 1000gCO_2 在 100°C , 5.07MPa 下的体积。

(1)用理想气体状态方程;

(2)用压缩因子图。

$$\text{解: (1)} V = nRT/p = (1000/44) \times 8.314 \times 373/(5.07 \times 10^6) = 0.0139\text{m}^3$$

(2) CO_2 的临界参数为 $T_c = 304.3\text{K}$, $p_c = 7.38\text{MPa}$, 所以

$$T_r = 373/304.3 = 1.22, p_r = 5.07/7.38 = 0.69$$

查表得 $Z = 0.88$

$$V = Z \times nRT/p = 0.88 \times (1000/44) \times 8.314 \times 373/(5.07 \times 10^6) = 0.0122\text{m}^3$$

4. 1mol N_2 在 0°C 时体积为 70.3cm^3 , 计算其压力, 并与实验值 40.5MPa 比较:

(1)用理想气体状态方程;

(2)用范德华方程;

(3)用压缩因子图。

解: (1) $p = nRT/V = 1 \times 8.314 \times 273 / (70.3 \times 10^{-6}) = 32.3 \text{ MPa}$

(2) $\text{N}_2(\text{g})$ 的 van der Waals 常数 $a = 0.1368 \text{ Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-1}$, $b = 0.386 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

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

$$= 8.3145 \times 273 / (70.3 \times 10^{-6} - 0.386 \times 10^{-4}) - 0.1368 / (7.03 \times 10^{-3})^2 = 43.9 \text{ MPa}$$

(3) $\text{N}_2(\text{g})$ 的临界参数为 $T_c = 126.1 \text{ K}$, $P_c = 3.39 \text{ MPa}$, 所以

$$T^* = 273 / 126.1 = 2.165$$

$$p_r = p / (3.39 \times 10^6)$$

$$p = p_r \times 3.39 \times 10^6$$

$$\therefore Z = pV_m / RT = p_r \times 3.39 \times 10^6 \times V_m / (8.314 \times 273) = 0.105 p_r$$

在教材图上作 $Z = 0.105 p_r$ 直线, 与 $T_r = 2.165$ 的曲线相交, 交点对应的 $p_r \approx 12.5$

$$p = p_r \times 3.39 \times 10^6 = 42.4 \text{ MPa}$$

三种方法中, 用压缩因子图得到的结果与实验值最接近。

5. 1 mol , 100°C 的 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 在 $101\,325 \text{ Pa}$ 的外压下蒸发。已知 100°C 及 $101\,325 \text{ Pa}$ 时 1 g 水的体积为 1.004 cm^3 , 1 g 水蒸气的体积为 1673 cm^3 。

(1) 试求此过程的功;

(2) 假定略去液态水的体积, 试求结果的百分误差;

(3) 假定把水蒸气当作理想气体试求结果的百分误差;

(4) 根据(2)、(3)的假定。证明恒温下若外压等于液体的饱和蒸气压, 则物质的量为 n 的液体变为饱和蒸气过程的功为 $-nRT$ 。

解: 1 kg , $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$, 373 K , $101\,325 \text{ Pa} \rightarrow 1 \text{ kg}$, $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, 373 K , $101\,325 \text{ Pa}$

$$(1) W = -p(V_g - V_l) = -101\,325 \times (1.673 - 1.044 \times 10^{-3}) \times (18.0 \times 10^{-3}) = -3.053 \text{ kJ}$$

(2) 略去液态水的体积, 此过程的功为

$$W' = -pV_g = -101\,325 \times (18.0 \times 10^{-3}) \times 1.673 = -3.051 \text{ kJ}$$

$$\text{百分误差为 } (W - W') / W = -(3.053 - 3.051) / 3.053 \times 100\% = -0.06\%$$

$$(3) W'' = -pV_g = -nRT = -1 \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 373 \text{ K} = -3.10 \text{ kJ}$$

$$\text{百分误差为 } (W - W'') / W = -(3.053 - 3.10) / 3.053 \times 100\% = -1.5\%$$

(4) 设外界压强为 p_3 , 则当 $p_3 = p_1 = p_2 = p$ 时,

$$\text{此过程做的功为 } W = -P(V_g - V_l)$$

又因为 $V_g \gg V_l$

$$\text{所以 } W = -pV_g = -nRT$$

6. 在 0°C 和 $101\,325 \text{ Pa}$ 下, 1 mol $\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 熔化为 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$, 求此过程中的功。已知在此条件下冰与水的密度分别为 $0.9175 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 与 $1.000 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。将计算结果与习题 5 中的(1)比较, 有何结论?

$$\text{解: } W = p[V_m(\text{s}) - V_m(\text{l})] = p[W_m(\text{s})/\rho_s - W_m(\text{l})/\rho_l]$$

$$= 101\,325 \text{ Pa} \times 18.0 \times 10^{-3} \text{ kg} \times [1 / (0.9175 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}) - 1 / (10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3})]$$

$$= 0.164 \text{ J}$$

这是冰融化为水的过程中环境对体系所做的功, 水的体积比冰小, 故功为正值, 但这数值相

对于有气相参与的转变过程做的功可以忽略不计,这是由于凝聚相之间变化导致的分子间作用力变化不大的缘故。

7. 将 101 325 Pa 下的 100 g 气态氨在正常沸点 (-33.4°C) 凝结为液体, 计算 $Q, W, \Delta U, \Delta H$ 。已知氨在正常沸点时的蒸发焓为 $1368\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$, 气态氨可作为理想气体, 液体的体积可忽略不计

$$\text{解: } \Delta H = Q_p = 100 \times (-1368) = -136.8\text{kJ}$$

$$\begin{aligned} W &= -p_{\text{外}} \times (V_1 - V_g) \approx p_{\text{外}} V_g = nRT \\ &= \frac{100}{17.03} \times 8.314 \times (-33.4 + 273.15) \\ &= 11.70\text{kJ} \end{aligned}$$

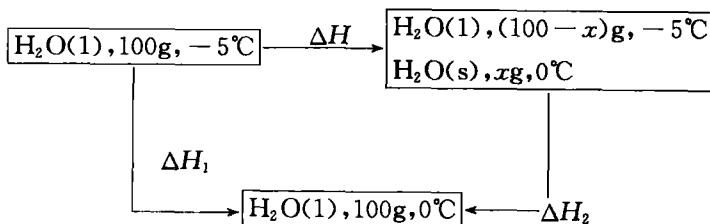
$$\Delta U = Q + W = -136.8 + 11.70 = -125.1\text{kJ}$$

8. 在 101 325 Pa 下, 把极小的一块冰投到 100 g -5°C 的过冷水中, 结果有一定数量的水凝结为冰, 而温度变为 0°C 。由于过程进行得很快, 所以可看作是绝热过程。已知冰的熔化焓为 $333.5\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$ 。在 $-5^{\circ}\text{C} \sim 0^{\circ}\text{C}$ 时水的比热容为 $4.230\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

(1) 试确定系统的初、终状态, 并求过程的 ΔH ;

(2) 求析出的冰的质量。

解:



(1) 过程为绝热恒压过程

$$\therefore \Delta H = Q_p = 0$$

$$(2) \Delta H_1 = m \int_{T_1}^{T_2} c dT = mc(T_2 - T_1) = 100 \times 4.230 \times [0 - (-5)] = 2.115\text{kJ}$$

$$\Delta H_1 = x \times (-333.5) = -333.5x\text{J}$$

由得 $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = 0$ 得

$$2115 - 333.5x = 0$$

$$x = 6.34$$

即析出冰的质量为 6.34 g。

9. 试用教材附录所载上丁烷 $\text{C}_4\text{H}_{10}(\text{g})$ 的标准摩尔燃烧焓数据及 $\text{CO}_2(\text{g})$, $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 的标准摩尔生成焓数据计算 C_4H_{10} 的标准摩尔生成焓。若 C_4H_{10} 燃烧焓的实验相对误差为 $\pm 0.2\%$, 问在计算生成焓时引入多大误差。

$$\text{解: } \text{C}_4\text{H}_{10}(\text{g}) + \frac{13}{2}\text{O}_2(\text{g}) = 4\text{CO}_2(\text{g}) + 5\text{H}_2\text{O}(\text{l})$$

$$\Delta_r H_m^\ominus = \Delta_c H_m^\ominus(\text{C}_4\text{H}_{10}) = 4\Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}_2) + 5\Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}) - \Delta_f H_m^\ominus(\text{C}_4\text{H}_{10})$$

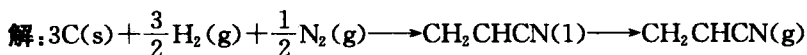
$$\Delta_f H_m^\ominus(\text{C}_4\text{H}_{10}) = 4\Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}_2) + 5\Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}) - \Delta_c H_m^\ominus(\text{C}_4\text{H}_{10})$$

$$= 4 \times (-393.509) + 5 \times (-285.830) - (-2878.3)$$

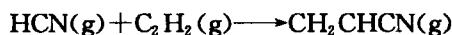
$$=-124.9\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\text{计算生成焓时引入的误差为 } \pm \frac{2878.3 \times (0.2\%)}{124.9} = \pm 4.6\%$$

10. 25℃时 $\text{CH}_2\text{CHCN}(1)$ 丙烯腈, $\text{C}(\text{石墨})$ 和 $\text{H}_2(\text{g})$ 的标准摩尔燃烧焓分别为 $-1759.5\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $-393.5\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 及 $-285.8\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。在相同温度下, $\text{CH}_2\text{CHCN}(1)$ 的摩尔蒸发焓为 $32.84\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 求 25℃时反应 $\text{HCN}(\text{g}) + \text{C}_2\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_2\text{CHCN}(\text{g})$ 的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 。 $\text{HCN}(\text{g})$, $\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})$ 的标准摩尔生成焓可查教材附录。



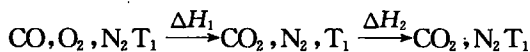
$$\begin{aligned}\Delta_f H_m^\ominus(\text{CH}_2\text{CHCN}, \text{g}) &\approx \Delta_f H_m^\ominus(\text{CH}_2\text{CHCN}, 1) + \Delta_{\text{vap}} H_m^\ominus(\text{CH}_2\text{CHCN}, 1) \\ &= 3 \times (-393.5) + \frac{3}{2} \times (-285.8) - (-1759.5) + 32.84 \\ &= 183.1\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\end{aligned}$$



$$\Delta_r H_m^\ominus = [\Delta_f H_m^\ominus] = [183.1 - (135.1 + 226.73)] = -178.7\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

11. 试估计 CO 在空气中完全燃烧时火焰的最高温度。设 CO 和空气的初始温度均为 25℃, 空气中 O_2 与 N_2 的物质的量之比为 1:4, CO 的标准摩尔燃烧焓为 $-283.0\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, CO_2 的 $C_{p,m}^\ominus/(\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}) = 26.65 + 42.3 \times 10^{-3}(T/\text{K})$, N_2 的 $C_{p,m}^\ominus/(\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}) = 28.28 + 7.61 \times 10^{-3}(T/\text{K})$ 。

解: 设初始 CO, O_2 , N_2 分别为 1, 0.5, 2mol, 温度为 $T_1(298\text{K})$; 完全反应后 CO_2 , N_2 分别为 1, 2mol 温度为 T_2 。



$$\Delta H_1 = -283.0\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

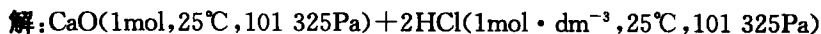
$$\begin{aligned}\Delta H_2 &= \int_{T_1}^{T_2} \left\{ 1 \times \left[26.64 + 42.3 \times 10^{-3} \left(\frac{T}{\text{K}} \right) \right] + 2 \times \left[28.28 + 7.61 \times 10^{-3} \left(\frac{T}{\text{K}} \right) \right] \right\} dT \\ &= \left\{ (26.65 + 2 \times 28.28) \left(\frac{T_2}{\text{K}} - \frac{T_1}{\text{K}} \right) + (42.3 + 7.61) \times 10^{-3} \times \frac{1}{2} \left[\left(\frac{T_2}{\text{K}} \right)^2 - \left(\frac{T_1}{\text{K}} \right)^2 \right] \right\} \\ &= \left\{ 83.21 \times \left(\frac{T_2}{\text{K}} - 298 \right) + 24.955 \times 10^{-3} \times \left(\frac{T_2}{\text{K}} \right)^2 - (298)^2 \right\}\end{aligned}$$

$$\text{又有 } \Delta H_1 + \Delta H_2 = \Delta H = 0$$

$$\text{则 } -283.0 \times 10^3\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1} + \left\{ 83.21 \times \left(\frac{T_2}{\text{K}} - 298 \right) + 24.955 \times 10^{-3} \times \left(\frac{T_2}{\text{K}} \right)^2 - (298)^2 \right\} = 0$$

$$T = 2142\text{K}$$

12. 25℃ 101 325Pa 压力下把 1mol CaO 溶于 $1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 的 HCl 溶液中, 放热 193.30 kJ ; 如用 1mol CaCO_3 , 则放热 15.02 kJ 。试问要把 1 000g 25℃ CaCO_3 变为 885℃ (101 325Pa 下的分解温度) 的 CaO 和 CO_2 需吸热多少。已知 25~885℃ 范围内 CaCO_3 , CO_2 , CaO 的平均比热容分别为 $1.121\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$, $1.013\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$, $0.895\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$



$$= \text{Ca}^{2+} + 2\text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O} \quad -193.30\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \quad (1)$$