

科学版学习指导系列

物理化学

学习指导

董元彦 李宝华 路福绥 尹业平 主编



科学出版社

www.sciencep.com

科学版学习指导系列

物理化学学习指导

董元彦 李宝华 主编
路福绥 尹业平

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书是与《物理化学》(第三版)配套的教学辅助用书,内容安排与《物理化学》(第三版)完全一致,与“面向 21 世纪课程教材”《物理化学》(第二版)也可配套使用。各章内容包括:学习要求、内容概要、例题和习题解答、练习题及练习题答案,还有若干套模拟试卷,其中包括研究生入学考试模拟试卷。

本书可供农林院校学生学习物理化学课程及参加研究生入学考试时参考使用,也可供其他院校的学生和教师参考。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学学习指导/董元彦等主编. —北京:科学出版社,2004

(科学版学习指导系列)

ISBN 7-03-012235-6

I. 物… II. 董… III. 物理化学-高等学校-教学参考资料 IV. O64

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2003)第 088474 号

策划编辑:刘俊来 杨向萍 / 文案编辑:吴伶伶 / 责任校对:陈丽珠

责任印制:安春生 / 封面设计:槐寿明

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

双青印刷厂 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2004 年 3 月第 一 版 开本:720×1000 1/16

2004 年 3 月第一次印刷 印张:14

印数:1—5 000

字数:262 000

定价:20.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换(环伟))

前 言

物理化学是化学科学的一门重要分支科学,该课程是农林院校的重要基础课程。该课程理论性强、逻辑性强、公式很多,学生在学习中普遍感到困难。针对学生的困难和课程的特点,结合教师多年的教学经验,我们为农林院校“21 世纪高等院校教材”《物理化学》(第三版)编写这本配套的学习指导书,该书同时可与“面向 21 世纪课程教材”《物理化学》(第二版)配套使用。

书中明确地指出了农林院校对物理化学课程的学习要求,概要地归纳了各章的主要内容,从易到难列举各种类型的例题,并解答了教材中的全部习题,还提供多种类型的练习题。为方便学生学习和满足研究生报考者复习的需要,本书还收集、整理了若干套模拟试卷,以供学生参考。

参加本书编写的有李宝华、唐树戈、卜平宇、夏泉(沈阳农业大学,第 1、2 章),吕小丽、梁大栋(吉林农业大学,第 3、4 章),杨丽华、张红燕(河北农业大学,第 5、6 章),董元彦、尹业平、王嘉讯(华中农业大学,第 7~11 章),赵海双、马亚团(西北农业大学,第 12、13 章),路福绥、李丽芳(山东农业大学,第 14、15 章)。全书由董元彦、李宝华、路福绥、尹业平定稿。

感谢科学出版社和编辑刘俊来、杨向萍等同志,他们为本书的出版做了大量的工作。

由于编者水平所限,书中不当之处在所难免,欢迎读者批评指正。

编者

2004 年 2 月

目 录

前言

第 1 章 化学热力学基础	1
1.1 学习要求	1
1.2 内容概要	1
1.3 例题和习题解答	9
1.4 练习题	17
1.5 练习题答案	20
第 2 章 自由能、化学势和溶液	22
2.1 学习要求	22
2.2 内容概要	22
2.3 例题和习题解答	30
2.4 练习题	36
2.5 练习题答案	40
第 3 章 相平衡	41
3.1 学习要求	41
3.2 内容概要	41
3.3 例题和习题解答	43
3.4 练习题	46
3.5 练习题答案	50
第 4 章 化学平衡	51
4.1 学习要求	51
4.2 内容概要	51
4.3 例题和习题解答	53
4.4 练习题	58
4.5 练习题答案	61
第 5 章 电解质溶液	63
5.1 学习要求	63
5.2 内容概要	63
5.3 例题和习题解答	67
5.4 练习题	72

5.5 练习题答案·····	75
第6章 可逆电池电动势 ·····	76
6.1 学习要求·····	76
6.2 内容概要·····	76
6.3 例题和习题解答·····	80
6.4 练习题·····	89
6.5 练习题答案·····	92
* 第7章 不可逆电极过程 ·····	94
7.1 学习要求·····	94
7.2 内容概要·····	94
7.3 例题和习题解答·····	96
第8章 化学动力学 ·····	98
8.1 学习要求·····	98
8.2 内容概要·····	98
8.3 例题和习题解答·····	105
8.4 练习题·····	113
8.5 练习题答案·····	116
* 第9章 光化学 ·····	117
9.1 学习要求·····	117
9.2 内容概要·····	117
9.3 例题和习题解答·····	119
9.4 练习题·····	121
9.5 练习题答案·····	122
第10章 液体表面 ·····	123
10.1 学习要求·····	123
10.2 内容概要·····	123
10.3 例题和习题解答·····	126
10.4 练习题·····	131
10.5 练习题答案·····	133
第11章 固体表面 ·····	134
11.1 学习要求·····	134
11.2 内容概要·····	134
11.3 例题和习题解答·····	137
11.4 练习题·····	142
11.5 练习题答案·····	144

第 12 章 溶胶	145
12.1 学习要求	145
12.2 内容概要	145
12.3 例题和习题解答	151
12.4 练习题	155
12.5 练习题答案	157
第 13 章 乳状液与泡沫	159
13.1 学习要求	159
13.2 内容概要	159
13.3 例题和习题解答	162
13.4 练习题	163
13.5 练习题答案	164
第 14 章 高分子溶液	165
14.1 学习要求	165
14.2 内容概要	165
14.3 例题和习题解答	171
14.4 练习题	176
14.5 练习题答案	177
第 15 章 凝胶及膜平衡	179
15.1 学习要求	179
15.2 内容概要	179
15.3 例题和习题解答	180
15.4 练习题	184
15.5 练习题答案	184
模拟试卷	186
物理化学模拟试卷(一)	186
物理化学模拟试卷(二)	188
物理化学模拟试卷(三)	189
物理化学模拟试卷(四)	192
研究生入学考试物理化学模拟试卷(一)	196
研究生入学考试物理化学模拟试卷(二)	199
研究生入学考试物理化学模拟试卷(三)	203
研究生入学考试物理化学模拟试卷(四)	206
参考答案	210

第 1 章 化学热力学基础

1.1 学习要求

- 1) 掌握化学热力学的基本概念和基本公式。
- 2) 复习热化学内容;掌握 Kirchhoff 公式。
- 3) 掌握熵变的计算;了解熵的统计意义。

1.2 内容概要

1.2.1 热力学基本概念

(1) 体系和环境

热力学中,将研究的对象称为体系(system)。热力学体系是大量微观粒子构成的宏观体系。

体系之外与体系密切相关的周围部分称为环境(surrounding)。体系与环境之间可以有明显的界面,也可以是想像的界面。

1) 敞开体系(open system)。体系与环境间既可有物质交换,又可有能量交换。

2) 封闭体系(closed system)。体系与环境间只有能量交换,没有物质交换。体系中物质的量守恒。

3) 孤立体系(isolated system)。体系与环境间既无物质交换,又无能量交换。

(2) 体系的性质

用来描述体系状态的宏观物理量称为体系的性质(property of system),如 T 、 V 、 p 、 U 、 H 、 S 、 G 、 F 等。

1) 广度性质(extensive properties)。体系这种性质的数值与体系物质含量成正比,具有加和性。

2) 强度性质(intensive properties)。这种性质的数值与体系物质含量无关,无加和性,如 T 、 p 、 ρ (密度)等。

(3) 状态及状态函数

状态(state)是体系的物理性质及化学性质的综合表现,即体系在一定条件下存在的形式。热力学中常用体系的宏观性质来描述体系的状态。

体系性质的数值又取决于体系的状态,它们是体系状态的单值函数,所以体系的性质又称状态函数(state function)。

根据经验知,一个纯物质体系的状态可由两个状态变量来确定, T 、 p 、 V 是最常用的确定状态的三个变量。例如,若纯物质体系的状态用其中的任意两个物理量(如 T 、 p)来确定,则其他的性质可写成 T 、 p 的函数 $Z = f(T, p)$ 。

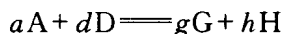
状态函数的微小变化,在数学上是全微分,并且是可积分的。体系由状态 1 变到状态 2,状态函数的改变量只与体系的始、终态有关,与变化过程无关。

(4) 过程与途径

状态变化的经过称为过程(process)。

完成变化的具体步骤称为途径(path)。

化学反应



即

$$0 = \sum \nu_B R_B$$

式中: R_B 是各种反应物和产物的量; ν_B 是反应物和产物的化学计量数(对于反应物, ν_B 是负值,即 $\nu_A = -a$, $\nu_D = -d$;对于产物 ν_B 是正值,即 $\nu_G = g$, $\nu_H = h$)。 ν_B 的量纲为 1。在反应开始时,物质 B 的量为 $n_{B,0}$,反应到 t 时刻,物质 B 的量为 $n_{B,t}$,反应进度 ξ 定义为

$$\xi = \frac{\Delta n_B}{\nu_B} = \frac{n_{B,t} - n_{B,0}}{\nu_B} \quad \text{mol}$$

反应的微小变化

$$d\xi = \frac{dn_{B,t}}{\nu_B}$$

即

$$dn_{B,t} = \nu_B d\xi$$

或有限变化

$$\Delta n_{B,t} = \nu_B \Delta \xi$$

(5) 热力学平衡态

体系在一定外界条件下,经足够长的时间后,可观察的体系性质均不随时间变

化,这种状态称为定态。若将体系与环境隔离,体系中各部分可观察的体系性质仍不随时间变化,体系所处的状态称作热力学平衡态(thermodynamic equilibrium)。

体系的热力学平衡态应同时包括以下几个平衡:①热平衡(thermal equilibrium),体系各部分的温度 T 相等且与环境温度相等;②力平衡(mechanic equilibrium),体系各部分的压力相等且体系与环境的边界不发生相对位移;③相平衡(phase equilibrium),体系内各相的组成和数量不随时间变化;④化学平衡(chemical equilibrium),体系的组成不随时间变化。

(6) 热与功

因体系与环境间有温度差所引起的能量流动称为热(heat),用 Q 表示。本书规定:体系吸热, Q 为正值;体系放热, Q 为负值。

体系与环境间因压力差或其他机电“力”引起的能量流动称为功(work),功以符号 W 表示。本书规定:环境对体系做功, $W > 0$;体系对环境做功, $W < 0$ 。

热力学中,体积功(volume work)最为重要。体积功是因体系体积发生变化做的功。设体系反抗外力 p_e , 体积膨胀了 dV , 因为压力 p 的作用方向与体积变化方向相反,故体系所做功是负值。计算体积功的通式是

$$\delta W = -p_e dV$$

若 p_e 的变化是连续的,在有限的变化区间可积分上式求体积功

$$W = - \int p_e dV$$

在可逆过程中,可用体系的压力 p 代替环境压力 p_e , 即 $p = p_e$ 。

$$W = - \int p dV$$

一些特定情况下,体积功的计算如下:

恒外压过程
$$W = -p_e \Delta V$$

定容过程
$$W = - \int p_e dV = 0$$

理想气体的定温可逆过程

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

理想气体自由膨胀($p_e = 0$)过程 $W = 0$

除体积功以外,将电功、表面功等称为其他功,用符号 W' 表示, W' 也称非体积功(nonvolume work)。

1.2.2 热力学能和热力学第一定律

封闭体系的一种性质,它在指定始终态间的变化的改变值恒等于过程的 $Q +$

W ,而与途径无关,这个性质称为热力学能(thermodynamic energy),用符号 U 表示。体系的热力学能的绝对值无法知道。

封闭体系热力学第一定律(first law of thermodynamics)就是能量守恒定律在热力学中的应用,其数学表达式为

$$dU = \delta Q + \delta W \quad \text{或} \quad \Delta U = Q + W$$

1.2.3 焓

焓(enthalpy)定义为 $H \equiv U + pV$,焓是状态函数,广度量,绝对值无法确定。

1.2.4 热和热容

定容热: $Q_V = \Delta U; \delta Q_V = dU$ 封闭体系无其他功定容过程。

定压热: $Q_p = \Delta H; \delta Q_p = dH$ 封闭体系无其他功定压过程。

相变热: $\Delta H = Q_p$ 定温定压下封闭体系相变过程。

热容(heat capacity):体系无相变、无化学变化时温度改变 1K 所需的热。

定容摩尔热容(molar heat capacity at constant volume): $C_{V,m} = \frac{\delta Q_{V,m}}{dT} = \left(\frac{\partial U_m}{\partial T} \right)_V$; 定压摩尔热容(molar heat capacity at constant pressure): $C_{p,m} = \frac{\delta Q_{p,m}}{dT} = \left(\frac{\partial H_m}{\partial T} \right)_p$ 。

理想气体(ideal gas): $C_{p,m} - C_{V,m} = R$

摩尔热容与温度的经验公式: $C_{p,m} = a + bT + cT^2$

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

1.2.5 热力学第一定律在理想气体中的应用

(1) 焦耳(Joule)实验

由理想气体自由膨胀(向真空膨胀)直接观测结果 $dT=0$, (体系温度不变)得出结论

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

理想气体的热力学能 U 及焓 H 只是温度的函数,与体积、压力的变化无关。

(2) 理想气体 ΔU 、 ΔH 的计算

定温过程

$$\Delta U = 0, \quad \Delta H = 0, \quad -Q = W = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = -nRT \ln \frac{p_1}{p_2}$$

无化学变化、无相变的任意变温过程

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

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

(3) 理想气体绝热可逆过程方程

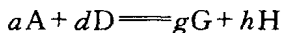
$$Q = 0, \quad \Delta U = W = -p_e dV = \int_{T_1}^{T_2} nC_{V,m}dT \quad (\text{理想气体绝热可逆或不可逆过程})$$

$$R \ln \frac{V_2}{V_1} = -C_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1}, \quad C_{p,m} \ln \frac{V_1}{V_2} = C_{V,m} \ln \frac{p_2}{p_1} \quad (\text{理想气体绝热可逆过程})$$

1.2.6 热力学第一定律在化学变化中应用

(1) 化学反应热效应

化学反应



$$\Delta_r H_m = \frac{\Delta H}{\Delta \xi} = \frac{\nu_B \Delta H}{\Delta n_B} = Q_{p,m} \quad \text{化学反应摩尔焓变是当 } \Delta \xi = 1 \text{ mol 时的定压热}$$

$$\Delta_r U_m = \frac{\Delta U}{\Delta \xi} = \frac{\nu_B \Delta U}{\Delta n_B} = Q_{V,m} \quad \text{化学反应摩尔热力学能变化是当 } \Delta \xi = 1 \text{ mol 的}$$

定容热

(2) 化学反应的 $\Delta_r H_m$ 与 $\Delta_r U_m$ 的关系

$$\Delta_r H_{m,T} = \Delta_r U_{m,T} + p\Delta V \approx \Delta_r U_{m,T} \quad (\text{无气相物质的化学反应体系})$$

$$\Delta_r H_{m,T} = \Delta_r U_{m,T} + RT \sum \nu_{B,g} \quad (\text{有气相物质的化学反应体系})$$

(3) 化学反应摩尔焓变 $\Delta_r H_m$ 与温度的关系——Kirchhoff 公式

$$d\Delta_r H_m^\ominus = \sum \nu_B C_{p,m,B}^\ominus dT$$

$$\Delta_r H_{m,T}^\ominus = \Delta_r H_{m,T_1}^\ominus + \int_{T_1}^{T_2} \sum \nu_B C_{p,m} dT$$

(4) 计算 $\Delta_r H_m^\ominus$

热力学规定:温度为 T , $p^\ominus = 100\text{kPa}$ 的纯物质状态,即 $p^\ominus$ 下的纯固体、纯液体状态; $p^\ominus$ 下的纯气体的理想气体状态为物质的标准态。

指定温度 T 及标准状态下,由稳定单质生成 1mol 产物时的反应焓变,称为标准摩尔生成焓(standard molar enthalpy of formation),符号 $\Delta_f H_m^\ominus$ 。

$$\Delta_r H_m^\ominus = \sum \nu_B \Delta_f H_{m,B,T}^\ominus$$

指定温度 T 及标准状态下,燃烧 1mol 有机化合物时的反应热称作该化合物的标准摩尔燃烧焓(standard molar enthalpy of combustion),符号 $\Delta_c H_m^\ominus$ 。

$$\Delta_r H_m^\ominus = - \sum \nu_B \Delta_c H_{m,B,T}^\ominus$$

Tecc 定律:一个化学反应不管一步完成或几步完成,反应的热效应是相同的。

Tecc 定律不仅适用于反应热的计算,而且适用于一切状态函数变化值的计算。

(5) 自发过程及其不可逆性

1) 自发过程(spontaneous process)。不靠外力就能自动进行的过程。自发过程都有确定的方向,它的逆过程绝不会自发进行。若靠外力干涉,使原过程逆向进行,体系恢复原状,则在环境中会留下无论如何也不能消除的后果。这种不能消除的后果就是自发过程的不可逆性,即一切自发过程都是不可逆的。

2) 可逆过程(reversible process)。可逆过程是由一连串近平衡态的微小变化组成的。变化的动力与阻力相差无限小,因而可逆变化进行的无限缓慢。

循原过程相反方向无限缓慢变化,可使体系与环境同时恢复原状,可逆过程的后果是可以消除的。

可逆过程中,体系对环境做功最大,环境对体系做功最小。

过程在热力学上是否可逆,最终归结为过程热功的转换问题。由于热不能完全变为功,所以凡是涉及功和热转换的过程都是不可逆的。

1.2.7 热力学第二定律

对热力学第二定律有两种表述。

Kelvin 的表述:“不可能从单一热源取热使之完全变为功而不产生其他变化”。单一热源取热使之完全变为功虽不违背热力学第一定律,但涉及热功转换现象。此表述也可说成“第二类永动机不可能制成”。

Clausius 的表述:“热不能自动地由低温热源传到高温热源而不发生其他变化”。

两种表述都断言:一切实际过程都是不可逆的。

1.2.8 熵

熵(entropy)是体系的性质,状态函数,以符号 S 表示

$$dS \equiv \frac{\delta Q_R}{T}$$

式中: δQ_R 为可逆过程的热; T 是可逆过程体系的温度。

熵的微观解释:体系任一平衡的宏观状态都与一定的微观状态数,即称混乱度相对应。混乱度(Ω)(disorder)、微观状态数(number of complexion)是体系的单值函数,熵与混乱度的关系可由玻耳兹曼(Boltzman)公式表示为

$$S = k \ln \Omega$$

(1) 克劳修斯不等式

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} \quad \text{或} \quad \Delta S \geq \sum \frac{\delta Q}{T}$$

“=”适用于可逆过程,“>”适用于不可逆过程。克劳修斯不等式(Clausius inequality)表示:可逆过程的热温商 $\left(\frac{\delta Q}{T}\right)_R$ 等于过程的熵变 dS ;不可逆过程的热温商 $\frac{\delta Q}{T}$ 小于过程的熵变 dS 。

(2) 熵增加原理

将克劳修斯不等式用于孤立体系时,有 $\frac{\delta Q}{T}=0$,所以

$$dS_{\text{孤}} \geq 0 \quad \text{大于表示自发过程,等于表示可逆过程}$$

此式称为熵增加原理(principle of entropy increacing),也是热力学第二定律(second law of thermodynamics)的熵表述。

1.2.9 热力学第三定律及规定熵、标准熵

(1) 热力学第三定律(third law of thermodynamics)

在热力学温度为零时,任何纯物质完美晶体的熵都等于零,即

$$\lim_{T \rightarrow 0} S_T = 0 \quad \text{或} \quad S_{0K} = 0$$

(2) 规定熵(conventional entropy)

将纯物质 B 在定压下从 0K 加热到 TK 时,过程的熵变即为物质 B 的规定熵,符号为 S_T ,即

$$\Delta S = S_T - S_{0K} = S_T = \int_0^T nC_{p,m} \frac{dT}{T}$$

(3) 标准熵

1mol 纯物质 B 在指定温度及标准状态的规定熵称为标准熵 (standard entropy)。符号为 $S_{m,B}^\ominus$, 单位是 $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ 。由热力学数据表查得的均为 $T = 298K$ 时的标准熵, 即 $S_{m,B}^\ominus$ 。

1.2.10 熵变 ΔS 的计算

(1) 体系单纯 p 、 V 、 T 变化过程的 ΔS

液体或固体(凝聚相)的 p 、 V 、 T 变化如下:

$$\Delta S = \int \frac{dU + pdV}{T} = \int \frac{dH}{T} = \int \frac{nC_{p,m}dT}{T}$$

定压变温过程

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_{p,m}dT}{T}$$

若 $C_{p,m}$ 为常数, 则

$$\Delta S = nC_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

同理, 定容变温过程

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_{V,m}dT}{T}$$

若 $C_{V,m}$ 为常数, 则

$$\Delta S = nC_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

理想气体单纯 p 、 V 、 T 变化过程的 ΔS 为

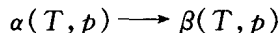
$$\Delta S = nC_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{p_1}{p_2} \quad \text{或} \quad \Delta S = nC_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

理想气体混合过程的 ΔS 为

$$\Delta S = -nR \sum x_B \ln x_B \quad \text{或} \quad \Delta S = -R \sum n_B \ln x_B$$

(2) 相变过程的熵变 ΔS

在两相平衡共存的温度和压力下的相变是可逆相变



$$\Delta S = \frac{Q_R}{T} = \left(\frac{n \Delta_a^\beta H_m}{T} \right)_{\text{相变}}$$

不可逆相变 $\Delta S \neq \frac{Q_R}{T}$, 需设计一可逆过程完成始、终同间的变化, 通过此过程求熵变。

(3) 化学变化的熵变 ΔS

298K、 $p^\ominus$ 下, 化学反应



$$\Delta S_{298K}^\ominus = \sum \nu_B S_{B,m}^\ominus$$

式中, $S_{B,m}^\ominus$ 为物质 B 在 298K、 $p^\ominus$ 下的标准熵, 可由热力学数据表查得。

其他 T 、 $p^\ominus$ 下的 $\Delta S_T^\ominus$ 为

$$\Delta S_T^\ominus = \Delta S_{298K}^\ominus + \int_{298}^T \frac{\sum \nu_B C_{p,m,B} dT}{T}$$

式中, $C_{p,m,B}$ 为物质 B 的定压摩尔热容。

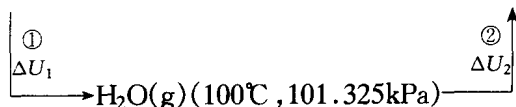
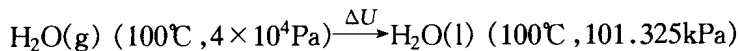
1.3 例题和习题解答

【例 1-1】 理想气体自由膨胀过程中, 先进入真空的气体会对余下的气体产生压力, 而且随进入真空气体的量越大, 压力越大, 余下气体膨胀反抗的压力会更大, 为什么体积功还是零?

答 热力学讲的体积功是指体系反抗外压做的功, $W = -p_e dV$ 。体系膨胀过程中, $p_e = 0$, 所以, 功等于零。体系内一部分物质对另一部分的压力引起的作用, 在热力学定律中不予考虑。热力学定律是对体系整体而言。

【例 1-2】 试计算 1mol, 100℃, $4 \times 10^4 \text{Pa}$ 的水蒸气变为 100℃ 及 101.325kPa 时的水, 该过程的 ΔU 和 ΔH 。设水蒸气为理想气体, 水的摩尔汽化热为 $40.67 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

解 要计算在不同压力下的相变, 需将此过程设计成下列可逆变化: ①定温可逆变压; ②可逆相变。



过程① 水蒸气为理想气体, 温度不变, 则 $\Delta U_1 = \Delta H_1 = 0$ 。

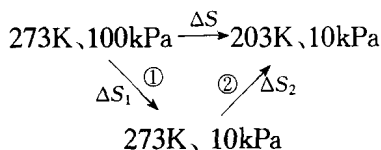
$$\begin{aligned}
 \text{过程② } \Delta H_2 &= -1 \times 40.67 = -40.67 \text{ kJ} \\
 \Delta U_2 &= \Delta H_2 - p \Delta V = \Delta H_2 - p(V_1 - V_g) \\
 &\approx \Delta H_2 + pV_g = \Delta H_2 + RT \\
 &= -40.67 + 8.314 \times 373 \times 10^{-3} = -37.57 \text{ kJ} \\
 \Delta U &= \Delta U_1 + \Delta U_2 = -37.57 \text{ kJ} \\
 \Delta H &= \Delta H_1 + \Delta H_2 = -40.67 \text{ kJ}
 \end{aligned}$$

【例 1-3】 1mol 某理想气体, $C_{p,m} = 29.36 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 在绝热条件下, 由 273K、100kPa 膨胀到 203K、10kPa, 求该过程 Q 、 W 、 ΔH 、 ΔS 。

解 理想气体绝热过程 $Q=0$, 因此

$$\begin{aligned}
 \Delta U &= \int n C_{V,m} dT = \int_{T_1}^{T_2} n (C_{p,m} - R) dT \\
 &= 1 \times (29.36 - 8.314) \times (203 - 273) = -1473 \text{ J} \\
 \Delta H &= \int n C_{p,m} dT = 1 \times 29.36 \times (203 - 273) = -2055 \text{ J} \\
 W &= \Delta U = -1473 \text{ J}
 \end{aligned}$$

为求 ΔS 需将该过程设计成①定温可逆过程和②定压可逆过程。



过程①

$$\begin{aligned}
 \Delta S_1 &= \int \frac{dU + p dV}{T} = \int \frac{p}{T} dV = \int \frac{nR}{V} dV = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nR \ln \frac{p_1}{p_2} \\
 &= 1 \times 8.314 \times \ln \frac{100}{10} = 19.14 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}
 \end{aligned}$$

过程②

$$\begin{aligned}
 \Delta S_2 &= \int \frac{dU + p dV}{T} = \int \frac{dH}{T} dT = \int \frac{nC_{p,m}}{T} dT = nC_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1} \\
 &= 1 \times 29.36 \times \ln \frac{203}{273} = -8.70 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}
 \end{aligned}$$

因此

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = 19.14 - 8.70 = 10.44 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

【例 1-4】 1mol 单原子理想气体从状态 A 出发, 沿 ABCA 经历一循环, $T_A = 400\text{K}$, $V_2 = 2V_1$, $p_2 = 2p_1$ 。求 (1) AB 定容过程 Q 、 W 、 ΔU 、 ΔS ; (2) BC 定压过程 Q 、 ΔS ; (3) CA 过程 Q 、 W ; (4) 整个过程 ΔG 、 ΔS 、 W 。