

高等学校教学用书

物理化学

学习指导

张业 主编
谢鲜梅 副主编



化学工业出版社
教材出版中心

高等学校教学用书

物理化学学习指导

张 业 主 编

谢鲜梅 副主编

化学工业出版社
教材出版中心
· 北 京 ·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目(CIP)数据

物理化学学习指导/张业主编. —北京: 化学工业出版社, 2003. 7
高等学校教材
ISBN 7-5025-4557-3

I. 物… II. 张… III. 物理化学-高等学校-教学参考资料 IV. 064

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2003) 第 064656 号

高等学校教学用书
物理化学学习指导
张 业 主 编
谢鲜梅 副主编
责任编辑: 陈有华
责任校对: 蒋 宇
封面设计: 潘 峰

*

化学工业出版社 出版发行
教材出版中心
(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)
发行电话: (010) 64982530
<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销
聚鑫印刷有限责任公司印刷
三河市延风装订厂装订
开本 787 毫米×1092 毫米 1/16 印张 19 字数 450 千字
2003 年 10 月第 1 版 2003 年 10 月北京第 1 次印刷
ISBN 7-5025-4557-3/G · 1226
定 价: 27.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前 言

物理化学是化学化工类专业的重要基础课之一，同时又是报考研究生的必考科目。该课程居大学四大基础化学难者之首，已成为学习过这门课程的学生们的共识。有鉴于此，我们根据多年来丰富的教学和辅导考研的实践经验编写了本书，力求帮助在读大学生度过这一学习难关，达到对物理化学知识的真正消化、吸收并学会灵活运用的目的，同时也为准备考研的人员提供一本系统而又实用的复习物理化学的指导书。

物理化学除了公认的概念抽象、理论严谨、公式繁多之外，其难点还在于：(1) 知识点分散，初学者往往不易发现其内在的联系，即知识的条理性和系统性不够明朗。因此，内容显得庞杂而冗繁；(2) 课本上总是从正面提出问题，因此，知识显得死板而枯燥，而物理化学知识的灵魂和鲜活往往无法体现；(3) 物理化学理论知识与其可以解决的实际问题之间存在着一定的距离，因此，学生往往会对如何运用理论知识来解决具体的实际问题感到迷惘和困惑，这也就是物理化学做题难的问题。基于以上实情，编写一本能够体现物理化学知识的条理性和系统性，能够将物理化学知识融会贯通以及反映如何运用物理化学理论知识来解决实际问题的学习指导书已势在必行，这就是编写本书的宗旨。

本书是参考了现行的物理化学教学大纲和最新版本的“面向 21 世纪物理化学课程教材”编写而成的。全书按章编写，每一章由内容提要、思考题、例题解析和习题四部分组成，在知识结构上既层层递进，又相互依存，相互渗透。本书具有如下特色：

1. 配合目前我国高等学校物理化学课程体系和教学模式的改革，与课堂教学相辅相成，相得益彰。近年来，物理化学课程教学时数不断压缩，教学内容不断充实，而教学要求却并未降低。本书希望能解决好这一矛盾，成为一本学生在有限教学时数之外进行充实和提高的必备自学参考书。

2. 在内容提要部分，注重知识的条理性、系统性和各知识点之间的内在联系，通过综合比较，主线贯穿，力求将庞杂的知识框架化、网络化，形成大的统一的知识体系，以便于学生的理解和掌握。

3. 在思考题部分，多角度、多层次地就同一概念和原理提出问题，进行思考和论证，以便学生真正地消化、吸收所学的基本知识和基本理论，并最终达到融会贯通的目的。

4. 在例题解析部分，注重理论联系实际的方法和技巧，按照由浅入深和循序渐进的原则，通过典型例题解题思路的剖析，使学生学会解题的思路和方法，能够做到触类旁通、举一反三，并实现理论知识和相关实际问题二者由此及彼和由彼及此式的双向联系，从而达到对于理论知识的深刻理解和学以致用目的。

5. 在习题部分，注重培养学生独立分析问题和解决问题的能力。通过一些精心选编的习题，督促学生进行自测，并注重知识的实用性，从而调动学生学习的主动性和积极性，培养他们综合运用知识的能力，并激励他们进行创新思维。习题后均附有答案。

6. 结合双语教学，对一些重要的物理化学概念给出英文名称，帮助学生扩大专业英

语词汇量,提高学习科技英语的兴趣,并为今后阅读本专业的科技文献打下良好的基础。

7. 结合网络教学,书中编入了利用计算机网络查阅有关物理化学资料的内容,以培养学生利用网络这一现代化的传媒工具更新知识的能力,跟上时代的步伐。

本书共分十章,其中第一、二、三章由张业编写,第四、五、八、章由杨冬花编写,第六、七、九章由安新跃编写,第十章由谢鲜梅编写。全书由张业副教授和谢鲜梅教授统稿,由周亚樵教授审稿。

《物理化学学习指导》内刊本曾在本校在读本科生和考研学生中试行多年,并受到了普遍的好评。这次修订,考虑到知识的系统性和新颖性,对原书内容又进行了进一步的充实和提高,并汲取了目前国内外理工科大学同类型教学和考研参考书的精华,选编了部分例题,希望本书能够成为大学生和考研人员必备的物理化学学习指导书。

由于时间紧、任务重,书中遗漏、缺点甚至错误之处在所难免,欢迎专家和读者批评指正。

编者
2003年6月

内 容 提 要

本书按现行的高等学校物理化学教学大纲编写。全书共分十章,内容包括热力学第一定律、热力学第二定律、多组分系统热力学、化学平衡、相平衡、电化学、统计热力学、界面现象、化学动力学和胶体化学。每章均由四部分组成:内容提要、思考题、例题解析和习题,习题后均附有答案。为配合学习,并配有五套测试题。

本书可作为理工科大学、综合性大学、高等师范院校及其他大专院校有关专业师生的教学参考书,也可作为报考研究生人员的自学用书。

目 录

第一章 热力学第一定律	1
内容提要.....	1
思考题.....	5
例题解析.....	7
习题.....	19
第二章 热力学第二定律	22
内容提要.....	22
思考题.....	27
例题解析.....	28
习题.....	48
第三章 多组分系统热力学	52
内容提要.....	52
思考题.....	56
例题解析.....	57
习题.....	65
第四章 化学平衡	67
内容提要.....	67
思考题.....	75
例题解析.....	77
习题.....	94
第五章 相平衡	98
内容提要.....	98
思考题.....	104
例题解析.....	105
习题.....	122
第六章 电化学	126
内容提要.....	126
思考题.....	130
例题解析.....	131
习题.....	161
第七章 统计热力学	164
内容提要.....	164
思考题.....	169

例题解析.....	169
习题.....	183
第八章 界面现象.....	185
内容提要.....	185
思考题.....	189
例题解析.....	191
习题.....	198
第九章 化学动力学.....	199
内容提要.....	199
思考题.....	206
例题解析.....	208
习题.....	241
第十章 胶体化学.....	244
内容提要.....	244
思考题.....	250
例题解析.....	251
习题.....	258
测试题.....	260
测试题一.....	260
测试题二.....	261
测试题三.....	264
测试题四.....	266
测试题五.....	270
测试题参考答案.....	276

化工生产中有各种物理变化与化学变化，系统 (system) 在经历这些变化时一般要与环境 (surrounding) 交换能量，也就是热 (heat) 的交换与各种功 (work) 的交换，这种能量交换就是能量形式的转化。热力学第一定律 (first law of thermodynamics) 就是研究各种形式的能量之间的相互转化规律。本章内容包括热力学第一定律及其某些推论与应用。

内

容

提

要

1. 热力学第一定律与状态函数

(1) 热力学第一定律 热力学第一定律即能量转化与守恒定律，其数学形式为：

$$\Delta U = Q + W \quad (\text{封闭系统})$$

其中 ΔU 为系统经历某一变化过程 (process) 热力学能 (thermodynamic energy) 的变化， Q 和 W 分别为伴随该过程系统与环境交换的热和功 (包括体积功和非体积功)。热力学第一定律揭示了 ΔU 、 Q 和 W 之间的关系。应用热力学第一定律可由 ΔU 、 Q 和 W 中的任意两个量求第三个量。

(2) 状态函数 在热力学中，有一种非常重要的量——状态函数 (state function)，如热力学第一定律中的热力学能 U ，还有以后要介绍的焓 (enthalpy) H 、熵 (entropy) S 、亥姆霍兹函数 (Helmholtz function) A 和吉布斯函数 (Gibbs function) G 等，这些状态函数具有以下共性。

① 系统的状态一定，所有状态函数都有定值；

② 系统的状态函数变化值只与始终态有关，而与变化的途径 (path) 无关，即

$$\int_{M_1}^{M_2} dM = \Delta M$$

③ 对于循环过程，系统的状态函数变化值等于零，即 $\oint dM = 0$ 。

此外，对于状态函数还有如下关系。

对于组成不变的单相封闭系统，任一状态函数 M 都是其他任意两个独立自变量 (状态函数) x 、 y 的单值函数，表示为 $M = M(x, y)$ ，则

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

$$\left(\frac{\partial M}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_M \left(\frac{\partial y}{\partial M}\right)_x = -1 \quad (\text{循环关系式})$$

$$\frac{\partial^2 M}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 M}{\partial y \partial x} \quad (\text{尤拉关系式})$$

热力学在解决各种实际问题时，正是以状态函数的上述性质为基础的。如利用上述性质

②, 在计算一定始终态间的某状态函数增量时, 为了简化问题, 可以撇开实际的复杂过程, 设计简单的或利用已知数据较多的过程进行计算。这种方法称为热力学的状态函数法。

在热力学第一定律中, 由于 U 为系统的状态函数, 所以其变化值 ΔU 只与系统的始终态有关, 而与变化的途径无关, ΔU 的计算可以利用状态函数法。 Q 和 W 则为途径函数, 不仅与系统的始终态有关, 而且还与变化的途径有关。体积功的定义式为 $W = -\int_{V_1}^{V_2} p_{\text{amb}} dV$, 其中 p_{amb} 为环境压力。可见, 当始终态确定后, W 的值取决于变化过程中 p_{amb} 的大小, 因而是途径的函数。而变化过程中的热 Q 由于热力学第一定律的制约, 同样是途径的函数。另外, 从热的定义, 也不难看出它是途径的函数。 Q 和 W 的计算必须依照实际过程进行。

将热力学第一定律应用于恒容或恒压过程, 在非体积功为零的情况下有: $Q_v = \Delta U$, $Q_p = \Delta H$ (H 的定义式: $H = U + pV$)。此时, 计算 Q_v 、 Q_p 转化为计算 ΔU 、 ΔH , 由于 U 、 H 的状态函数性质, 可以利用上面提到的状态函数法进行计算。下面就三种常见的过程进行展开。

2. 三种过程——物质三态 (g、l、s 态) pVT 变化、相变、化学反应 Q 的计算 (W 、 ΔU 和 ΔH 的计算可结合其定义或热力学第一定律进行计算)。

(1) 物质三态 pVT 变化 (无相变、无化学反应)

$$\text{只有当} \begin{cases} \text{恒容 (且 } W' = 0 \text{) 时: } Q_v = \Delta U = \int_{T_1}^{T_2} nC_{V,m} dT \\ \text{恒压 (且 } W' = 0 \text{) 时: } Q_p = \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} nC_{p,m} dT \end{cases}$$

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

对于理想气体, 由于其 U 、 H 均只是温度的函数 [即 $U = U(T)$, $H = H(T)$], 所以在计算理想气体任意过程的 ΔU 、 ΔH 时另有特殊的结论, 即

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} nC_{V,m} dT \quad \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} nC_{p,m} dT \quad C_{p,m} - C_{V,m} = R$$

这就是计算理想气体任意过程 ΔU 、 ΔH 的万能公式, 该公式图示如图 1-1 所示。

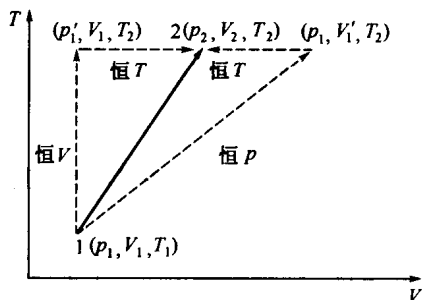


图 1-1 计算理想气体 ΔU 、 ΔH 万能公式示意图

此时应当注意, 对于理想气体的非恒容和非恒压的任意过程, $Q \neq \Delta U$, $Q \neq \Delta H$, Q 要依实际过程进行计算。 $W = -\int_{V_1}^{V_2} p_{\text{amb}} dV$ 。

对于非理想气体 (包括液体和固体) 的任意过程, 由于 $U = U(T, V)$, $H = H(T, p)$,

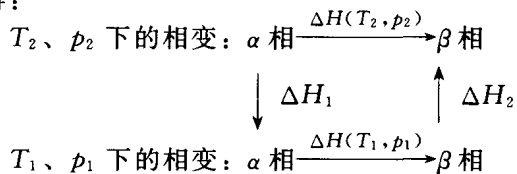
因此 ΔU 和 ΔH 的计算公式如下:

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV = \int_{T_1}^{T_2} nC_{V,m} dT + \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV$$

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT + \int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp = \int_{T_1}^{T_2} nC_{p,m} dT + \int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp$$

此时同样应注意, $Q \neq \Delta U$, $Q \neq \Delta H$, Q 要依实际过程进行计算。 $W = - \int_{V_1}^{V_2} p_{amb} dV$ 。

(2) 相变 相变一般在恒温恒压 (且 $W' = 0$) 下进行, 所以有 $Q_p = \Delta H$ 。不同温度压力下的相变焓值不同, 相变焓 ΔH 随相变温度压力的变化关系可通过设计如下途径来求得:



根据 H 的状态函数性质可得, $\Delta H(T_2, p_2) = \Delta H_1 + \Delta H(T_1, p_1) + \Delta H_2$ 。由于 $H = H(T, p)$, 因此,

$$\Delta H_1 = \int_{T_2}^{T_1} \left(\frac{\partial H(\alpha)}{\partial T} \right)_p dT + \int_{p_2}^{p_1} \left(\frac{\partial H(\alpha)}{\partial p} \right)_T dp = \int_{T_2}^{T_1} nC_{p,m}(\alpha) dT + \int_{p_2}^{p_1} \left(\frac{\partial H(\alpha)}{\partial p} \right)_T dp$$

$$\Delta H_2 = \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{\partial H(\beta)}{\partial T} \right)_p dT + \int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{\partial H(\beta)}{\partial p} \right)_T dp = \int_{T_1}^{T_2} nC_{p,m}(\beta) dT + \int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{\partial H(\beta)}{\partial p} \right)_T dp$$

$$\text{则} \quad \Delta H(T_2, p_2) = \Delta H(T_1, p_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT + \int_{p_1}^{p_2} \left[\frac{\partial(\Delta H)}{\partial p} \right]_T dp \quad (1)$$

其中 $\Delta C_p = nC_{p,m}(\beta) - nC_{p,m}(\alpha)$, $\left[\frac{\partial(\Delta H)}{\partial p} \right]_T = \left(\frac{\partial H(\beta)}{\partial p} \right)_T - \left(\frac{\partial H(\alpha)}{\partial p} \right)_T$

$$\left(\frac{\partial(\Delta H)}{\partial T} \right)_p = \Delta C_p$$

在第二章中可以证明, $\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$ 。对于凝聚态物质, 由于 $\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T$ 很小, 压力变化不太大时, 可以忽略不计。对于理想气体, 由于其焓值只是温度的函数, 因此 $\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = 0$ 。对于实际气体, 可由其状态方程求得 $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$, 则 $\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$ 。

若 $p_1 = p_2$ 或 $T_1 = T_2$, 则式 (1) 有更为简洁的形式:

$$\Delta H(T_2) = \Delta H(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT \quad \text{或} \quad \Delta H(p_2) = \Delta H(p_1) + \int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{\partial(\Delta H)}{\partial p} \right)_T dp$$

(3) 化学反应 对于化学反应: $aA + bB = lL + mM$, 或简写为 $0 = \sum_B \nu_B B$,

有: $\Delta H - \Delta U = Q_p - Q_v \approx \sum_B \nu_B(g)RT$

热力学规定了物质的标准态: 气体的标准态是标准压力 ($p^\ominus = 100\text{kPa}$) 下的纯理想气体, 液体或固体的标准态是标准压力下的纯液体或纯固体。在此基础上引出下述概念。

标准摩尔反应焓 $\Delta_r H_m^\ominus(T)$: 在温度 T 时, 反应物和产物均处于标准态下, 1mol 反应的焓变。

标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus(B)$: 一定温度下由热力学稳定单质生成化学计量数 $\nu_B = 1$ 的

物质 B 的标准摩尔反应焓 [稳定单质的 $\Delta_f H_m^\ominus(B)=0$]。

标准摩尔燃烧焓 $\Delta_c H_m^\ominus(B)$ ：一定温度下化学计量数 $\nu_B = -1$ 的物质 B 与氧气进行完全燃烧反应生成规定的燃烧产物时的标准摩尔反应焓 [规定的燃烧产物的 $\Delta_c H_m^\ominus(B)=0$]。

化学反应的标准摩尔反应焓可由物质的标准摩尔生成焓和标准摩尔燃烧焓进行计算：

$$\begin{aligned}\Delta_r H_m^\ominus(T) &= l\Delta_f H_m^\ominus(L) + m\Delta_f H_m^\ominus(M) - a\Delta_f H_m^\ominus(A) - b\Delta_f H_m^\ominus(B) = \sum_B \nu_B \Delta_f H_m^\ominus(B) \\ &= a\Delta_c H_m^\ominus(A) + b\Delta_c H_m^\ominus(B) - l\Delta_c H_m^\ominus(L) - m\Delta_c H_m^\ominus(M) = -\sum_B \nu_B \Delta_c H_m^\ominus(B)\end{aligned}$$

同样，不同温度下的标准摩尔反应焓值不同。标准摩尔反应焓随反应温度变化的关系与相变焓随相变温度变化的关系类似，即

$$\Delta_r H_m^\ominus(T_2) = \Delta_r H_m^\ominus(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_p^\ominus dT$$

$$\text{其中 } \Delta_r C_p^\ominus = lC_{p,m}^\ominus(L) + mC_{p,m}^\ominus(M) - aC_{p,m}^\ominus(A) - bC_{p,m}^\ominus(B) = \sum_B \nu_B C_{p,m}^\ominus(B)$$

$$\frac{d[\Delta_r H_m^\ominus(T)]}{dT} = \Delta_r C_p^\ominus$$

以上二式分别称为基尔霍夫公式的积分形式和微分形式。基尔霍夫公式适用于在 T_1 - T_2 的温度区间内反应物和产物在变温时均不发生相变。

3. 理想气体可逆体积功的计算

在热力学中，有一种非常重要的过程，称为可逆过程 (reversible process)。若过程的推动力无限小，系统内部及系统与环境之间无限接近于平衡状态，因而过程进行得无限缓慢，当系统沿原途径逆向回到原状态时，环境也恢复到原状态。则这样的过程就称为可逆过程。气体膨胀、压缩过程的推动力是环境与系统间的压力差，因此，环境与系统间的压力差为无限小的膨胀、压缩过程，即为可逆膨胀、压缩过程。传热过程的推动力是环境与系统间的温度差，同样，环境与系统间的温度差为无限小的传热过程，即为可逆传热过程。

可逆过程虽是一种理想化的过程，但可逆过程的概念在热力学中有着重要的意义。可逆过程涉及实际过程的最大效率问题。此外，可逆过程在第二章中还是计算实际过程熵变的基础。本章只讨论可逆膨胀或压缩过程。

(1) 恒温可逆过程 ($T = T_{\text{amb}} = \text{常数}$, $p = p_{\text{amb}}$)

$$W_r = - \int_{V_1}^{V_2} p_{\text{amb}} dV = - \int_{V_1}^{V_2} p dV = - \int_{V_1}^{V_2} pV \frac{dV}{V} \stackrel{\text{理想气体}}{=} - nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = - nRT \ln \frac{p_1}{p_2}$$

(2) 绝热可逆过程 ($Q=0$, $p = p_{\text{amb}}$)

$$W_r = - \int_{V_1}^{V_2} p_{\text{amb}} dV = - \int_{V_1}^{V_2} p dV \stackrel{\text{理想气体}}{=} \frac{p_1 V_1}{\gamma - 1} \left(\frac{1}{V_2^{\gamma-1}} - \frac{1}{V_1^{\gamma-1}} \right)$$

其中 $\gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{v,m}}$, $C_{p,m} - C_{v,m} = R$ 。

同时，依热力学第一定律，对于理想气体还有：

$$W_r = \int_{T_1}^{T_2} nC_{v,m} dT$$

理想气体绝热可逆过程方程： $pV^\gamma = \text{常数}$ ， $TV^{\gamma-1} = \text{常数}$ ， $p^{1-\gamma} T^\gamma = \text{常数}$

(3) 其他可逆过程 ($p = p_{\text{amb}}$)

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

其中 p 由实际的可逆过程方程决定。

4. 流体（气体或液体）的节流膨胀

流体的节流膨胀过程是化工生产中的一种常见过程。热力学第一定律对节流膨胀过程的应用，可以得到如下结果。

节流膨胀的定义：在绝热条件下流体的始终态分别维持恒定压力时的膨胀。

节流膨胀的热力学特征：恒焓过程，即 $\Delta H = 0$ 。

节流膨胀系数（焦耳-汤姆逊系数）： $\mu_{J-T} = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H$ 。

节流膨胀过程温度变化的计算： $\Delta T = \int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H dp = \int_{p_1}^{p_2} \mu_{J-T} dp$ 。



1. 什么是热力学能？它的主要热力学特征是什么？

2. 可逆过程有哪些特点？

3. 化学中的可逆反应是否就是热力学中的可逆过程？

4. 理想气体经恒温可逆变化 $\Delta U = 0$ ，所以 $Q = -W = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$ ，这里热 Q 和功 W 的值决定于始终态的体积，所以 Q 和 W 也具有状态函数的性质，这种说法对吗？为什么？

5. Q 和 W 都是途径函数， $Q+W$ 是不是途径函数？为什么？

6. 焓的内涵和意义是什么？

7. 某一化学反应在烧杯中进行放热 Q_1 ，焓变为 ΔH_1 ，若安排成可逆电池，使始终态同上，这时放热 Q_2 ，焓变为 ΔH_2 ，则 Q_1 与 Q_2 是否相等？ ΔH_1 与 ΔH_2 呢？

8. 非恒压过程有无 ΔH ？如有，如何计算？

9. 下列说法是否正确？

一定温度下，(1) C(石墨)的标准摩尔燃烧焓即 CO(g)的标准摩尔生成焓；(2) C(金刚石)的标准摩尔燃烧焓即 CO₂(g)的标准摩尔生成焓；(3) H₂(g)的标准摩尔燃烧焓即 H₂O(g)的标准摩尔生成焓；(4) S(正交)的标准摩尔燃烧焓即 SO₃(g)的标准摩尔生成焓。

10. 对于气体、液体和固体，是否都有 $C_{p,m} - C_{v,m} = R$ ？如果不是，则 $C_{p,m} - C_{v,m} = ?$

11. 对于恒温下的化学反应， $Q_p - Q_v = \sum_B \nu_B RT$ 是否正确？

12. 理想气体经节流膨胀焓值不变，温度和热力学能呢？

13. 已知反应 $A \rightleftharpoons 2B$ ， $C_{p,m}^\ominus(A) = C_{p,m}^\ominus(B)$ ，则恒压升温时 $\Delta_r H_m^\ominus$ 将如何变化？

14. 对于化学反应 $A \longrightarrow B$,



因为 $\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4$ ，所以 $Q_1 = Q_2 + Q_3 + Q_4$ 是否正确？

15. 理想气体的任何绝热过程或任何气体的绝热可逆过程都有 $pV^\gamma = \text{常数}$, 对吗?

16. 绝热恒容的封闭系统就是隔离系统吗?

17. 公式 $\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} nC_{V,m}dT$ 的适用条件是什么?

18. 100°C 、 101.325kPa 下, 有 1kg 的水与水蒸气平衡共存, 此时系统的状态及各状态函数是否惟一确定?

19. 在基尔霍夫公式中, 若考虑相变和压力的变化, 公式将如何变化?

20. 对于无相变、无化学反应的均相封闭系统, $dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$, 由于 $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V$, 故前式可写作 $dU = C_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$. 又因为 $C_V dT = \delta Q$, 故前式又可写作 $dU = \delta Q + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$, 将这个公式与 $dU = \delta Q - p dV$ 比较, 则应有 $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = -p$, 这个结论是错误的, 试说明为何是错误的.

21. 在一个密闭的玻璃容器中发生如下反应: $\text{H}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \xrightarrow{h\nu} 2\text{HCl}(\text{g})$, 反应前后 T 、 p 、 V 均未发生变化, 设所有气体均可看做理想气体, 因为理想气体的 $U = U(T)$, 所以该反应的 $\Delta U = 0$, 这一结论错在哪里?

22. 反应 $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$, 以 $\text{N}_2 : \text{H}_2 = 1 : 3$ 的投料比通过合成塔, 在压力为 p , 温度为 T_1 时, 测得反应热为 $\Delta_r H_1$, 保持压力不变, 温度升高到 T_2 时, 测得热效应为 $\Delta_r H_2$. 若用基尔霍夫公式计算发现计算值与实验值不符, 这是什么原因?

23. 判断下列过程中 Q 、 W 、 ΔU 、 ΔH 各量为正、零还是负值:

过 程	Q	W	ΔU	ΔH
理想气体自由膨胀				
理想气体可逆恒温压缩				
理想气体可逆绝热压缩				
理想气体焦耳-汤姆逊节流过程				
$\text{H}_2\text{O}(\text{l}, p^\ominus, 273.15\text{K}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{s}, p^\ominus, 273.15\text{K})$				
苯($\text{l}, p^\ominus, T_{\text{fus}}$) \rightarrow 苯($\text{s}, p^\ominus, T_{\text{fus}}$)				

24. 下列 p - V 图 (图 1-2) 中, $A \rightarrow B$ 是恒温可逆膨胀过程, $A \rightarrow C$ 是绝热可逆膨胀过程, 若从 A 点出发: (a) 经绝热不可逆膨胀过程同样到达 V_2 , 则终点 D (D 点未标出) 在 C 点之上还是之下? (b) 经绝热不可逆膨胀过程同样到达 p_2 , 则终点 D (D 点未标出) 在 C 点之左还是之右? 为什么?

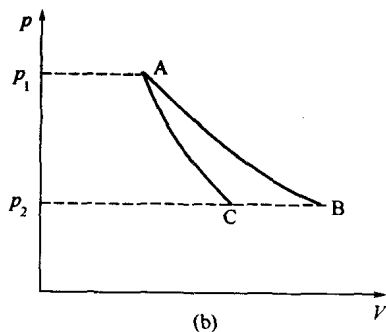
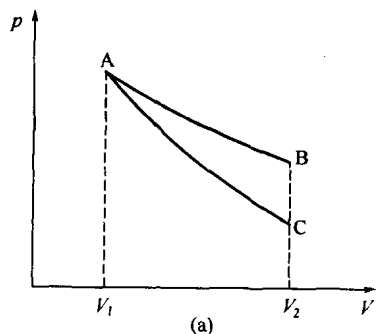


图 1-2 题 24 附图

25. 指出下列过程中 Q 、 W 、 ΔU 、 ΔH 何者为零：

- (1) 理想气体不可逆恒温压缩过程；
- (2) 实际气体可逆绝热膨胀过程；
- (3) 实际气体不可逆循环过程；
- (4) 实际流体节流膨胀过程；
- (5) 理想气体恒温恒容混合过程；
- (6) 在 $p_{\text{amb}}=0$ 下液体挥发为同温同压下的饱和蒸气过程；
- (7) 绝热恒容无非体积功时的化学反应；
- (8) 绝热恒压无非体积功的化学反应。

26. 既然理想气体的热力学能和焓都只是温度的函数，能否认为理想气体的状态只由一个变量即可确定？

27. 一个带有理想绝热活塞的绝热圆筒中有理想气体，内壁绕有电阻丝，当通电时气体就慢慢膨胀。因为是恒压过程， $Q_p = \Delta H > 0$ ；又因为是绝热系统，所以 $Q_p = \Delta H = 0$ 。如何解释这两个相互矛盾的结论？

28. 试按式 $C_{p,m} - C_{v,m} = \left[\left(\frac{\partial U_m}{\partial V_m} \right)_T + p \right] \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p$ ，讨论 $C_{p,m}$ 与 $C_{v,m}$ 差别的物理意义。

29. 试按式 $\mu_{J-T} = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = -\frac{1}{C_p} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_T + \left(\frac{\partial(pV)}{\partial p} \right)_T \right]$ 讨论 μ_{J-T} 正负的物理原因。

30. 指出下列公式的适用条件：

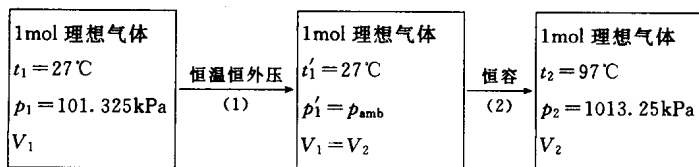
- (1) $H = U + pV$
- (2) $\Delta U = Q_v$, $\Delta H = Q_p$
- (3) $W = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$
- (4) $W = -p\Delta V$
- (5) $W = \int_{T_1}^{T_2} nC_{v,m} dT$
- (6) $pV^\gamma = \text{常数}$

例 题 解 析

【例 1-1】 1mol 理想气体自 27°C 、 101.325kPa 受某恒定外压恒温压缩到平衡，再由该状态恒容升温至 97°C ，则压力升到 1013.25kPa 。求整个过程的 W 、 Q 、 ΔU 及 ΔH ，已知 $C_{v,m} = 20.92\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

解题思路 在计算过程的 W 、 Q 、 ΔU 及 ΔH 时，应当结合题目的特点，依照先易算后难算的顺序进行计算。 ΔU 、 ΔH 与过程无关，可用理想气体万能公式计算，而 W 、 Q 与过程有关，必须依实际过程进行计算。

解 题给过程可表示为：



$$\Delta U = nC_{V,m}(t_2 - t_1) = 1 \text{ mol} \times 20.92 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (97 - 27) \text{ K} = 1464 \text{ J}$$

$$\Delta H = nC_{p,m}(t_2 - t_1) = 1 \text{ mol} \times (20.92 + 8.314) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (97 - 27) \text{ K} = 2046 \text{ J}$$

因为 $\frac{p'_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2}$ 所以 $p'_1 = p_2 \frac{T_1}{T_2}$

$$W = W_1 + W_2 = W_1 + 0 = - \int_{V_1}^{V'_1} p_{\text{amb}} dV = - p_{\text{amb}}(V'_1 - V_1) = - p'_1(V'_1 - V_1)$$

$$= - p'_1 V'_1 + p'_1 V_1 = - nRT'_1 + p_2 \frac{T_1}{T_2} \cdot \frac{nRT_1}{p_1}$$

$$= - 1 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 300.15 \text{ K} + 1013.25 \text{ kPa} \times \frac{300.15}{370.15}$$

$$\times \left(\frac{1 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 300.15 \text{ K}}{101.325 \text{ kPa}} \right) = 17740 \text{ J}$$

$$Q = \Delta U - W = (1464 - 17740) \text{ J} = -16276 \text{ J}$$

【例 1-2】 分别计算：(1) 将 1 mol 理想气体从 $p_1 = 101.325 \text{ kPa}$ 、 $V_1 = 22.4 \text{ dm}^3$ 无摩擦且缓慢压缩到 $p_2 = 1013.25 \text{ kPa}$ 、 $V_2 = 2.24 \text{ dm}^3$ ；(2) 将 1 mol 范德华气体从 $p_1 = 101.325 \text{ kPa}$ 、 $V_1 = 22.4 \text{ dm}^3$ 无摩擦且缓慢压缩到 $p_2 = 40530 \text{ kPa}$ 、 $V_2 = 0.0685 \text{ dm}^3$ 时，各需引出多少热量才能保证过程的温度恒定在 273K？（已知 $a = 2.28 \text{ Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$ ， $b = 4.3 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ），对于范德华气体， $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{n^2 a}{V^2}$ 。

解题思路 本题中 Q 无法直接进行计算。当 Q 、 W 或 ΔU 不能直接进行计算时，应当想到热力学第一定律： $\Delta U = Q + W$ 。设需引出 Q 的热量才能保证过程恒温在 273K，则 $Q = \Delta U - W$ 。本题中无摩擦缓慢压缩过程即可逆过程。

解 (1) 对于理想气体， $U = U(T)$ ，恒温时 $\Delta U = 0$ 。

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

$$= - nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = - 1 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 273 \text{ K} \times \ln \frac{2.24}{22.4} = 5227 \text{ J}$$

$$Q = \Delta U - W_r = (0 - 5227) \text{ J} = -5227 \text{ J}$$

即需引出 5227J 的热量。

(2) 对于范德华气体（实际气体）， $U = U(T, V)$ ，恒温时，

$$\Delta U = \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{n^2 a}{V^2} dV = - n^2 a \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1}\right)$$

$$W_r = - \int_{V_1}^{V_2} p_{\text{amb}} dV = - \int_{V_1}^{V_2} p dV = - \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{nRT}{V - nb} - \frac{n^2 a}{V^2}\right) dV$$

$$= - nRT \ln \frac{V_2 - nb}{V_1 - nb} - n^2 a \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1}\right)$$

$$Q = \Delta U - W_r$$

$$= nRT \ln \frac{V_2 - nb}{V_1 - nb} = 1 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 273 \text{ K} \times$$

$$\ln \frac{0.0685 \times 10^{-3} \text{ m}^3 - 1 \text{ mol} \times 4.3 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}}{22.4 \times 10^{-3} \text{ m}^3 - 1 \text{ mol} \times 4.3 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}}$$

$$= -15381 \text{ J}$$

即需引出 15381J 的热量。

【例 1-3】 1mol 理想气体由 1013.25kPa、5dm³、609K 恒外压 101.325kPa 绝热膨胀至压力等于外压，求终态的温度（已知 $C_{v,m} = \frac{3}{2}R$ ）。

解题思路 恒外压绝热膨胀过程不是可逆绝热膨胀过程（这是一个常见过程），因此，不能应用理想气体的可逆绝热过程方程来求终态的温度。本题可应用热力学第一定律列方程，解未知数，从而求得终态温度。

解 $\Delta U = Q + W = 0 + W = W$

$$nC_{v,m}(T_2 - T_1) = -p_{amb}(V_2 - V_1) = -p_2(V_2 - V_1) = -nRT_2 + p_2V_1$$

$$1\text{mol} \times \frac{3}{2} \times 8.314\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}(T_2 - 609\text{K})$$

$$= -1\text{mol} \times 8.314\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times T_2 + 101.325\text{kPa} \times 5\text{dm}^3$$

解得 $T_2 = 390\text{K}$ 。

【例 1-4】 5mol 范德华气体，始态为 400K，10dm³，经绝热自由膨胀至 50dm³。求终态的温度和过程的焓变。已知 $C_{v,m} = (25.104 + 8.368 \times 10^{-3}T)\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ， $a = 1.01\text{Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$ ， $b = 1.5 \times 10^{-6}\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ， $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$ 。

解题思路 本题解法与上题类似，但应注意，本题的研究对象为真实气体（范德华气体），因此 $U = U(T, V)$ 。

解 $\Delta U = Q + W = 0 + 0 = 0$

对于真实气体

$$U = U(T, V)$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = nC_{v,m}dT + \left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p\right]dV$$

对于范德华气体

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

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{n^2 a}{V^2}$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{nR}{V - nb}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p = \frac{nRT}{V - nb} - \left(\frac{nRT}{V - nb} - \frac{n^2 a}{V^2}\right) = \frac{n^2 a}{V^2}$$

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} nC_{v,m}dT + \int_{V_1}^{V_2} \frac{n^2 a}{V^2}dV$$

积分得

$$\begin{aligned} 0 &= n(25.104T + 4.184 \times 10^{-3}T^2) \Big|_{T_1}^{T_2} + \left(-\frac{n^2 a}{V}\right) \Big|_{V_1}^{V_2} \\ &= 5\text{mol} \times \{ (25.104T_2 + 4.184 \times 10^{-3}T_2^2) - [25.104 \times 400 + \\ & 4.184 \times 10^{-3} \times (400)^2] \} \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} + \left\{ \left[-\frac{(5\text{mol})^2 \times 1.01\text{Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}}{50 \times 10^{-3}\text{m}^3} \right] + \right. \\ & \left. \left[\frac{(5\text{mol})^2 \times 1.01\text{Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}}{10 \times 10^{-3}\text{m}^3} \right] \right\} \end{aligned}$$