

“十二五”普通高等教育本科国家级规划教材配套参考书

物理化学 教学与学习指南

第二版

华东理工大学 黑恩成 史济斌 等编

高等教育出版社

“十二五”普通高等教育本科国家级规划教材配套参考书

物理化学 教学与学习指南

Wuli Huaxue Jiaoxue yu Xuexi Zhinan

第二版

华东理工大学 黑恩成 史济斌 等编

高等教育出版社·北京

内容提要

本书是与胡英院士主编的《物理化学》(第六版,高等教育出版社,2014年)配套的教学参考书。内容包括教材中各章内容安排的原则和建议,思考题及解答,例题及解答,自测题及参考答案,习题及解答。

本书适用于使用上述《物理化学》教材的教师和学生,也可供其他教授和学习物理化学的师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学教学与学习指南 / 黑恩成等编. --2版

—北京:高等教育出版社,2015.4

ISBN 978-7-04-042269-6

I. ①物… II. ①黑… III. ①物理化学—高等学校—
教学参考资料 IV. ①O64

中国版本图书馆CIP数据核字(2015)第037807号

策划编辑 翟怡
插图绘制 杜晓丹

责任编辑 沈晚晴
责任校对 杨凤玲

封面设计 杨立新
责任印制 韩刚

版式设计 杜微言

出版发行 高等教育出版社
社址 北京市西城区德外大街4号
邮政编码 100120
印刷 涿州市星河印刷有限公司
开本 787mm×960mm 1/16
印张 24
字数 440千字
购书热线 010-58581118
咨询电话 400-810-0598

网 址 <http://www.hep.edu.cn>
<http://www.hep.com.cn>
网上订购 <http://www.landracom.com>
<http://www.landracom.com.cn>
版 次 2010年6月第1版
2015年4月第2版
印 次 2015年4月第1次印刷
定 价 34.90元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换
版权所有 侵权必究
物料号 42269-00

几点说明

思考题中包括一些需要深刻理解和一些在教材中未充分展开的内容,有一定的难度,鼓励学生深入思考后回答这些问题。

选编的例题是各章一些比较典型的题目,目的在于启发解题思路和提示解题方法。

自测题是供学生学完一章内容后,检验自身对知识的掌握程度。

解习题是学习物理化学的一个十分重要的环节,通过解题能加深对所学内容的理解,培养运用所学理论分析和解决问题的能力。学生应该仔细阅读教材和参考书,对有关的概念及公式的含义和适用条件有了较为正确的认识后再动手解题,不要看到一个似乎合适的公式就急于代入有关数据计算。希望学生解题时不要只满足于得到结果,而应当力图通过解题加深对概念的理解,解出结果后应判断其符号及大小是否合理,考虑能否用更为简捷的方法求解。因此,绝不能只阅读习题解答而不自己动手解题。

关于如何做好题,提出以下注意事项供参考。

1. 解题时首先用文字式进行运算,得出结果;然后以原始数据代入,且次序与文字式中的物理量符号一一对应。前一种做法常可简化计算过程;后一种做法便于检查代入数据的过程是否有误。

2. 解题方法力求简捷。

3. 计算过程和结果应该符合有效数字的运算规则。对于题目中常出现的 1 mol 、 0.1 MPa 等,按约定,它们的有效数字位数可看成是无限多的,而不是只有一位。

4. 因为物理量 = 纯数 \times 单位,即 $X = \{X\} [X]$, $[X]$ 是物理量 X 的单位, $\{X\}$ 是对应于该单位的物理量的数值,所以写出物理量时,必须同时写出其数值与单位,而不能只写出数值。例如,用理想气体状态方程计算 1 kg CO_2 在 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 5.07 MPa 下的体积,严格地应写成

$$V = \frac{nRT}{p} = \frac{m}{M} \frac{RT}{p}$$

$$\begin{aligned}
 &= \frac{1 \text{ kg}}{44.01 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}} \times 8.3145 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times (100 + 273.15) \text{ K} \\
 &= \frac{5.07 \times 10^6 \text{ Pa}}{13.9 \times 10^{-3} \text{ m}^3} = 13.9 \text{ dm}^3
 \end{aligned}$$

考虑到式两边各物理量均采用 SI 单位,故上式也可写成如下简明形式:

$$\begin{aligned}
 V &= \frac{m}{M} RT = \left[\frac{1}{44.01 \times 10^{-3}} \times 8.3145 \times (100 + 273.15) \right] \text{ m}^3 \\
 &= 13.9 \times 10^{-3} \text{ m}^3 = 13.9 \text{ dm}^3
 \end{aligned}$$

另外,物理化学中常用到对数,必须注意只有纯数才能取对数,例如,克拉佩龙-克劳修斯方程

$$\ln\{p^*\} = -\frac{\Delta_{\text{vap}}H_m}{RT} + C$$

其中 $\ln\{p^*\}$ 不能写成 $\ln p^*$, 因为 p^* 是纯液体的饱和蒸气压,有单位,不能取对数,而 $\{p^*\}$ 或 $\frac{p^*}{\text{Pa}}$ 或 $\frac{p^*}{\text{kPa}}$ 是纯数,可以取对数。

5. 符号的写法要规范,主要有下面几项。

(1) 应该写成斜体的是:

物理量符号如 p 、 V 、 T 、 n 、 U 、 H 、 S 、 G 、 K (平衡常数)、 k (速率系数)、 E (电池反应电势)、...

(2) 应该写成正体的是:

单位符号如 Pa、 m^3 、K、mol、J、s、V、A、 Ω 、...

词头符号如 n(10^{-9})、 μ (10^{-6})、m(10^{-3})、c(10^{-2})、d(10^{-1})、k(10^3)、M(10^6)、G(10^9)、...

化学元素符号如 C、H、O、S、Na、...

数学中已定义的算子如 Σ 、 Π 、d、 ∂ 、...

数学中有定义的已知函数如 sin、ln、lg、exp、...

数学常数符号如 π (圆周率)、e(自然对数的底)、 $i(\sqrt{-1})$ 、...

不表示数量的外文缩写字如 R(可逆)、eq(平衡)、m(摩尔量)、g(气体)、vap(蒸发)、a(活化)、...

(3) 还应该区分大写与小写。

目 录

第 1 章 物质的 pVT 关系和热性质	1
内容安排的原则和建议	1
思考题及解答	2
例题及解答	6
自测题	9
自测题参考答案	12
习题及解答	13
第 2 章 热力学定律和热力学基本方程	20
内容安排的原则和建议	20
思考题及解答	20
例题及解答	29
自测题	34
自测题参考答案	38
习题及解答	41
第 3 章 多组分系统的热力学, 逸度和活度	57
内容安排的原则和建议	57
思考题及解答	58
例题及解答	63
自测题	66
自测题参考答案	69
习题及解答	71
第 4 章 相平衡	79
内容安排的原则和建议	79
思考题及解答	79
例题及解答	89
自测题	93

自测题参考答案	97
习题及解答	98
第5章 化学平衡	104
内容安排的原则和建议	104
思考题及解答	104
例题及解答	107
自测题	112
自测题参考答案	117
习题及解答	119
第6章 传递现象	128
内容安排的原则和建议	128
思考题及解答	129
例题及解答	131
自测题	132
自测题参考答案	135
习题及解答	136
第7章 化学动力学	139
内容安排的原则和建议	139
思考题及解答	140
例题及解答	146
自测题	149
自测题参考答案	152
习题及解答	155
第8章 各类反应的动力学	170
内容安排的原则和建议	170
思考题及解答	170
例题及解答	178
自测题	180
自测题参考答案	184
习题及解答	186
第9章 量子力学基础	193
内容安排的原则和建议	193

思考题及解答	194
例题及解答	198
自测题	200
自测题参考答案	203
习题及解答	204
第 10 章 化学键和分子间力的理论	208
内容安排的原则和建议	208
思考题及解答	209
例题及解答	214
自测题	217
自测题参考答案	219
习题及解答	221
第 11 章 波谱的基本原理	227
内容安排的原则和建议	227
思考题及解答	227
例题及解答	230
自测题	231
自测题参考答案	233
习题及解答	234
第 12 章 独立子系统的统计热力学	237
内容安排的原则和建议	237
思考题及解答	238
例题及解答	243
自测题	245
自测题参考答案	247
习题及解答	249
第 13 章 相倚子系统的统计热力学	259
内容安排的原则和建议	259
思考题及解答	260
例题及解答	262
自测题	263
自测题参考答案	264
习题及解答	266

第 14 章 速率理论	269
内容安排的原则和建议	269
思考题及解答	269
例题及解答	274
自测题	276
自测题参考答案	277
习题及解答	278
第 15 章 界面现象	283
内容安排的原则和建议	283
思考题及解答	284
例题及解答	293
自测题	296
自测题参考答案	299
习题及解答	301
第 16 章 电解质溶液	306
内容安排的原则和建议	306
思考题及解答	306
例题及解答	313
自测题	315
自测题参考答案	317
习题及解答	319
第 17 章 电化学	326
内容安排的原则和建议	326
思考题及解答	327
例题及解答	336
自测题	339
自测题参考答案	342
习题及解答	345
第 18 章 胶体	357
内容安排的原则和建议	357
思考题及解答	357
例题及解答	361

自测题	363
自测题参考答案	365
习题及解答	366
参考书目	370

第十章 物质的 pVT 关系和热性质

内容安排的原则和建议

1. 《物理化学》第六版绪论指出,物理化学的内容可分为三个层次,即宏观的层次,从现象到现象的层次,以及微观的层次。每个层次均包含两个相对独立的成分,一个是普遍规律,一个是物质特性。本章主要介绍纯物质在宏观层次上的两个平衡特性, pVT 关系和热性质,它们是分子热运动和分子间相互作用在宏观上的反映。宏观层次上平衡的普遍规律则由热力学提供(见第2章)。普遍规律只有与物质特性相联之才能解决实际问题,因此本章在物理化学整个的平衡路中占有重要地位。

2. 本章后半部分,物质的 pVT 关系和相变现象,系从实验规律、经验半经验状态方程、理论状态方程等三个方面阐述的。正如绪论中所指出的那样,物质特性通常由两种方法得到,即实验测定、经验半经验方法和理论方法。本部分即按此安排。其中理论方法需引进下一个层次,即从微观到宏观的层次,对此仅作简要的提及。

3. 本章为什么不讲气体的 pVT 关系,为什么要包括相变现象?为什么要介绍 pT 相图。首先,纯物质包括气、液、固三种聚集状态,只讲气体不够全面。既然物质有三种聚集状态,就不可避免地涉及它们间的相互转变,即相变。许多教材虽然在名称上取用气体的性质(如 Atkins' Physical Chemistry),但实际上总要涉及气液相变,也就是要涉及液体的 pVT 关系。其次,通常那是在第1章讲气体、液体的 pVT 状态图,而在以后相平衡中介绍涉及气液固三相的 pT 相图。现在这样处理可以使状态图与相图的关系很清楚,即 pT 相图是 pVT 状态图在 pT 平面上的投影。再次,在第2章热力学定律和热力学基本方程中,如果有了 pT 相图的知识,对于求解能及熵平衡的计算题,将带来很大方便,还可以讨论克拉佩龙—克劳修斯方程,使热力学理论得到初步应用。

4. 状态方程中的范德瓦耳斯方程在《大一化学或物理化学》已讲授,这里只需简要复习。重点放在范德瓦耳斯方程对气液相变的应用,以及普遍化计算。对应状态原理和维里方程可仅作简要概述。

5. 本章后半部分,物质的热性质,虽很重要,但都在大一化学中基本学习

第 1 章 物质的 pVT 关系和热性质

内容安排的原则和建议

1. 《物理化学》第六版绪论指出,物理化学的内容可分为三个层次,即宏观的层次,从微观到宏观的层次,以及微观的层次。每个层次均包含两个相对独立的部分,一个是普遍规律,一个是物质特性。本章主要介绍纯物质在宏观层次上的两类平衡特性: pVT 关系和热性质,它们是分子的热运动和分子间相互作用在宏观上的反映。宏观层次上平衡的普遍规律则由热力学提供(见第 2 章)。普遍规律只有与物质特性相结合才能解决实际问题,因此本章在物理化学框架的平衡篇中占有重要地位。

2. 本章第 I 部分,物质的 pVT 关系和相变现象,是从实验规律、经验半经验状态方程、理论状态方程等三个方面阐述的。正如绪论中所指出的那样,物质特性通常由三种方法得到,即实验测定、经验半经验方法和理论方法。本部分即据此安排。其中理论方法需要进入下一个层次,即从微观到宏观的层次,对此仅作概要的提及。

3. 本章为什么不称气体的 pVT 关系,为什么要包括相变现象,为什么要介绍 pT 相图。首先,纯物质包括气、液、固三种聚集状态,只称气体不够全面。既然物质有三种聚集状态,就不可避免地涉及它们间的相互转变,即相变。许多教材虽然在名称上取用气体的性质(如 Atkins' Physical Chemistry),但实际上总要涉及气液相变,也就是要涉及液体的 pVT 关系。其次,通常都是在第 1 章讲气体、液体的 pVT 状态图,而在以后相平衡中介绍涉及气液固三相的 pT 相图。现在这样处理可以使状态图与相图的关系很清楚,即 pT 相图是 pVT 状态图在 pT 平面上的投影。再次,在第 2 章热力学定律和热力学基本方程中,如果有了 pT 相图的知识,对于求解涉及相平衡的计算题,将带来很大方便,还可以讨论克拉佩龙-克劳修斯方程,使热力学理论得到初步应用。

4. 状态方程中的范德华方程在大一化学或物理课中已讲授,这里只需简要复习。重点放在范德华方程对气液相变的应用,以及普遍化计算。对应状态原理和维里方程可仅作概要阐述。

5. 本章第 II 部分,物质的热性质,虽然很重要,但却在大一化学中基本学习

过,所以无须再用很多时间。在讲授时需要说明它在物理化学框架中的地位,对热力学标准状态要作强调。

思考题及解答

1. 物质的聚集状态除气态、液态、固态外,还有哪些?

解:通常认为物质有三种聚集状态:气态、液态和固态。其实,物质还有其他聚集状态,如等离子体、液晶。

2. 强度性质除 p 和 T 外,广延性质除 V 和 n 外,摩尔性质除 V_m 外,其他各还有哪些?各举出两个例子。

解:强度性质除 p 和 T 外,还有密度 ρ 和黏度 η 等。广延性质除 V 和 n 外,还有热力学能 U 和焓 H 等。摩尔性质除 V_m 外,还有 U_m 和 H_m 等。

3. 对于 A-B 二元系,状态方程式(1-2)如何写?

解:对于 A-B 二元系,状态方程式(1-2)可写成 $V = V(p, T, n_A, n_B)$ 或 $p = p(V, T, n_A, n_B)$ 。

4. 说出简化示意图 1-22 中的点、线、面的意义。

解: a 点——临界点; b 点——饱和液体; c 点——饱和蒸气。

①——临界恒温线;②——低于临界温度的恒温线。

各区域所代表的相态已标在图上。



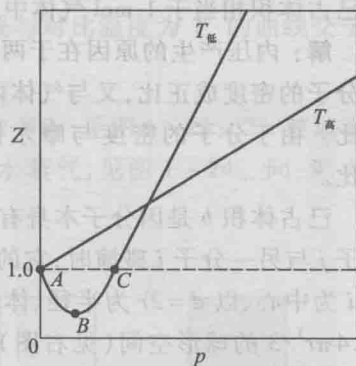
图 1-22

5. 为什么压力趋近于零时各温度下的 Z 都趋于 1? 并分析随着压力增大 Z 和 $(\partial Z/\partial p)_T$ 变化的原因。

解:压缩因子的定义为 $Z = pV/(nRT) = V/V^{id}$ 。因为压力趋近于零时,各温度下的气体均可视为理想气体,定义式中气体的体积 V 就是理想气体的体积 V^{id} ,故压缩因子 Z 都趋近于 1。

影响流体压缩因子 Z 的因素有两个:分子间的相互吸引和相互排斥作用。当温度高于或低于流体的波义耳温度 T_B 时,其 $Z-p$ 恒温线有如下图所示的两种情况。温度低于波义耳温度时,在 $Z-p$ 恒温线的 AB 段,由于分子间的相互吸引起主导作用,随 p 增大 Z 先是减小, $(\partial Z/\partial p)_T < 0$, Z 小于 1。以后由于分子间的相互吸引所起的主导作用减弱, Z 减小缓慢,直到最低点 B , $(\partial Z/\partial p)_T = 0$ 。在 $Z-p$ 恒温线的 BC 段,依然是分子间的相互吸引起主导作用,因此 Z 依然小于 1。但由于分子间的相互排斥作用在逐渐增强, Z 逐渐增大, $(\partial Z/\partial p)_T > 0$ 。

直至 C 点,吸引与排斥的作用相互抵消,使得 $Z=1$ 。 C 点之后,随压力增大,分子间的排斥起主导作用, $(\partial Z/\partial p)_T > 0$, Z 大于 1, 并且越来越大。温度高于波义耳温度时,随压力增大,分子间的排斥作用始终占主导地位,并且越来越强, Z 单调增大, $(\partial Z/\partial p)_T > 0$, Z 大于 1。

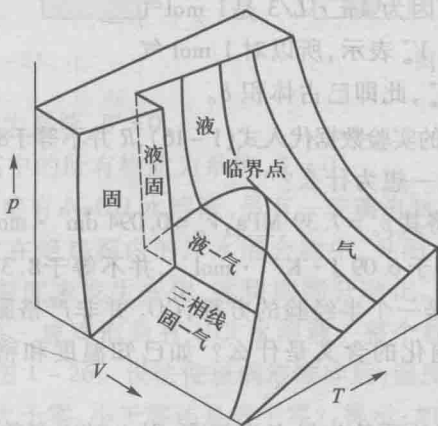


6. 图 1-3 与图 1-8 是什么关系?

解: 图 1-3 是包括气液两相的 pV 图, 图 1-8 是包括气液固三相的 pV 图。实际上, 图 1-3 可看作是图 1-8 温度较高部分的 pV 关系。

7. 类似于图 1-7, 示意画一张与图 1-10 对应的 pVT 状态图。

解: 示意画出的与图 1-10 对应的 pVT 状态图如下:



8. 利用图 1-10 描述当 $-10\text{ }^\circ\text{C}$ 的低压水蒸气恒温加压时的相态变化。

解: $-10\text{ }^\circ\text{C}$ 的低压水蒸气恒温加压时, 将在 260.0 Pa 时凝华为冰, 当压力升至 110.4 MPa 时, 冰将融化为水。

9. 图 1-11 硫的相图中的 o_1o_2 线和 o_1o_3 线与图 1-10 中水的 oc 线有什么区别? 液态硫缓慢冷却, 首先析出什么? 快速冷却时可能析出什么?

解: 在硫的相图中, o_1o_2 线为单斜硫的熔点随压力的变化曲线, o_1o_3 线为单斜硫与正交硫的转变温度随压力的变化曲线, 该两曲线的 dp/dT 均大于零, 而水的 oc 线的 dp/dT 小于零。

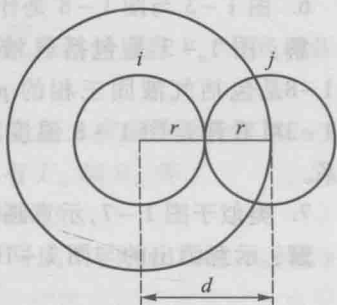
当液态硫缓慢冷却时, 首先析出单斜硫; 当快速冷却时, 可能析出正交硫。

10. 为什么内压正比于分子密度的平方, 或反比于摩尔体积的平方? 为什

么已占体积相当于 1 mol 气体中所有分子本身体积的 4 倍?

解: 内压产生的原因在于两个分子之间的相互吸引作用。它应既与邻近器壁分子的密度成正比, 又与气体内部分子的密度成正比, 即内压与密度的平方成正比。由于分子的密度与摩尔体积成反比, 因此, 内压与摩尔体积的平方成反比。

已占体积 b 是因分子本身有一定大小而对体积的校正。当某一半径为 r 的分子 j 与另一分子 i 碰撞时, 它的质心不能进入以 i 为中心、以 $d=2r$ 为半径、体积为 $4\pi d^3/3 = 8 \times 4\pi r^3/3$ 的球形空间(见右图)。由于这个球形空间是属于 i, j 两个分子的, 故每个分子应分承一半, 即 $4 \times 4\pi r^3/3$, 并且要从整个气体体积中扣除。对于 1 mol 气体, 共有 L 个分子(L 为阿伏加德罗常数), 应从整个气体体积中扣除的体积为 $4 \times 4\pi r^3 L/3$ 。因为 $4\pi r^3 L/3$ 是 1 mol 气体分子本身的体积, 以 V_m^* 表示, 所以对 1 mol 气体应扣除的体积为 $4V_m^*$, 此即已占体积 b 。



11. 如以 p_c, V_c, T_c 的实验数据代入式(1-16), R 并不等于 $8.3145 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。请亲自检验一下, 并想一想为什么?

解: 以 CO_2 为例, 将其 $p_c = 7.39 \text{ MPa}, V_c = 0.094 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}, T_c = 304.2 \text{ K}$ 代入式(1-16), 算得的 R 等于 $6.09 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, 并不等于 $8.3145 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。这是因为范德华方程是一个半经验的方程, CO_2 并非严格服从这个方程。

12. 状态方程普遍化的含义是什么? 如已知温度和密度, 如何用普遍化压缩因子图求得压力?

解: 普遍化是指以物质的临界点为基准, 引入对比参数, 得到含对比参数, 不含物质的任何特性参数的规律, 并且该规律对任何流体都普遍适用, 即具有普遍性。例如, 当引入对比参数后, 可得普遍化的范德华方程 $\left(p_r + \frac{3}{V_r^2}\right) \left(V_r - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{3} T_r$ 。由方程可知, 不同气体只要 p_r, T_r 相同, 它们的 V_r 必定相同, 压缩因子也应该相同, 即对理想气体的偏差相同。实际上, 以上的普遍规律, 也是对应状态原理的一个雏形。

已知温度和密度, 用普遍化压缩因子图求压力的步骤为: ① 由气体的摩尔质量 M 和密度 ρ , 计算其摩尔体积 $V_m, V_m = M/\rho$; ② 查出该气体的 T_c 和 p_c , 计算对比温度 $T_r, T_r = T/T_c$; ③ 由于 $Z = \frac{p_c V_m}{RT} p_r$, 所以, 在压缩因子图上经点 $(p_r = 1,$

$Z = \frac{p_c V_m}{RT}$) 作与横坐标夹角为 45° 的直线, 该直线与对比温度为 T'_c 的曲线交于一点, 该点的对比压力为 p'_c , 则所求压力 $p = p'_c p_c$ 。

13. (1) 1 MPa 的气体反抗真空膨胀为 0.1 MPa, 见图 1-23; (2) 玻璃泡中封有液体水, 在真空中破碎后变为 0.1 MPa 的水蒸气, 见图 1-24。问: W 大于零、小于零还是等于零?

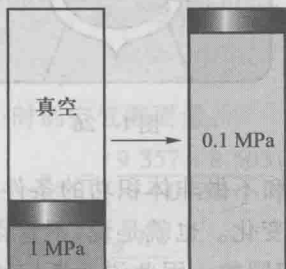


图 1-23

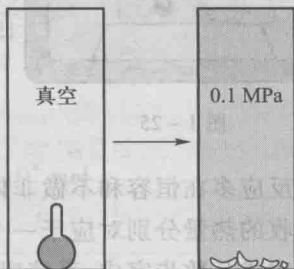


图 1-24

解: (1) 取气体为系统, $W = 0$ 。

(2) 取容器及其中的所有物质为系统, $W = 0$ 。

14. (1) 烧杯中盛有 NaOH 水溶液, 另有一玻璃泡封有 HCl 水溶液, 亦置于烧杯中。整个烧杯放在绝热箱内的冰水混合物中, 见图 1-25。设法使玻璃泡破碎后, 温度计所示温度未发生变化, 冰块则部分融化。(2) 一杜瓦瓶中盛有 NaOH 水溶液, 其中有一玻璃泡封有 HCl 水溶液。整个杜瓦瓶放在盛有冰水混合物的玻璃缸中, 见图 1-26。设法使玻璃泡破碎后, 温度计所示温度升高 5 K, 冰块未融化。问: Q 大于零、小于零还是等于零? 提示: 如何选择系统?

解: (1) 若取烧杯及烧杯中的物质为系统, 则 Q 小于零; 若取绝热箱内的所有物质为系统, 则 Q 等于零。

(2) 取杜瓦瓶及其中的物质为系统, Q 等于零。

15. 为什么说盖斯定律是热力学第一定律的推论?

解: 若封闭系统经历一个恒容且不做非体积功的过程, 则过程的 $dW = 0$, 按热力学第一定律可得 $dU = dQ_v$ 或 $\Delta U = Q_v$ 。这表明, 在此条件下, 系统吸收的热量等于其热力学能的变化。若封闭系统经历一个恒压且不做非体积功的过程, 按热力学第一定律可得 $dH = dQ_p$ 或 $\Delta H = Q_p$ 。这表明, 在此条件下, 系统吸收的热量等于其焓的变化。

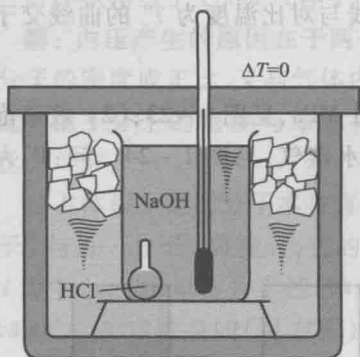


图 1-25

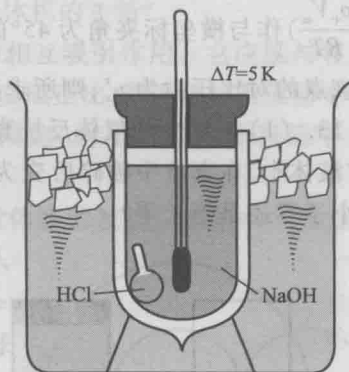


图 1-26

化学反应多在恒容和不做非体积功或恒压和不做非体积功的条件下进行,系统所吸收的热量分别对应于一个状态函数的变化。也就是说,不管化学过程是一步完成或分数步完成,系统吸收的热量是相同的。因此说盖斯定律是热力学第一定律的推论。

16. 在下列关系式中,请指出哪些是正确的,哪些是不正确的。

$$(1) \Delta_c H_m^\ominus(\text{石墨}, s) = \Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}_2, g)$$

$$(2) \Delta_c H_m^\ominus(\text{N}_2, g) = \Delta_f H_m^\ominus(2 \text{NO}_2, g)$$

$$(3) \Delta_f H_m^\ominus(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, g) = \Delta_f H_m^\ominus(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, l) + \Delta_{\text{vap}} H_m^\ominus(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$$

$$(4) \Delta_c H_m^\ominus(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, g) = \Delta_c H_m^\ominus(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, l) + \Delta_{\text{vap}} H_m^\ominus(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$$

解: (1)和(3)正确, (2)和(4)不正确。

例题及解答

1. 硫在燃烧炉中燃烧生成 SO_2 ,若每小时向炉中加入 300 kg 硫,并通入过量的空气(其中 O_2 的摩尔分数为 0.21,其余的均为 N_2)。经对炉中出来的混合气体进行分析,其中 O_2 的摩尔分数为 0.10。已知 S 的摩尔质量为 $32.06 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$,试求每小时通入的空气为多少立方米(STP)。

解: 硫的燃烧反应为 $\text{S}(s) + \text{O}_2(g) = \text{SO}_2(g)$

以 n_{O_2} 表示 O_2 的理论需要量,则

$$n_{\text{O}_2} = n_{\text{SO}_2} = n_{\text{S}} = \frac{300 \text{ kg}}{32.06 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}} = 9357 \text{ mol}$$

燃烧炉出来的混合气体中有 N_2 , SO_2 以及剩余的 O_2 ,设其中 O_2 的物质的量为 $x \text{ mol}$,则

$$\frac{x \text{ mol}}{n_{\text{SO}_2} + n_{\text{N}_2} + x \text{ mol}} = 0.10$$

O_2 的实际用量为 $(9\,357 + x) \text{ mol}$, 因为空气中 N_2 和 O_2 的物质的量之比等于摩尔分数之比, 所以

$$n_{\text{N}_2} = \left[(9\,357 + x) \times \frac{0.79}{0.21} \right] \text{ mol}$$

$$\frac{x}{9\,357 + (9\,357 + x) \times \frac{0.79}{0.21} + x} = 0.10$$

解得 $x = 8\,503$

每小时的空气需要量:

$$n_{\text{空}} = \left(\frac{9\,357 + 8\,503}{0.21} \right) \text{ mol} = 8.505 \times 10^4 \text{ mol}$$

$$V_{\text{空}}(\text{STP}) = \frac{n_{\text{空}} RT}{p} \\ = \left(\frac{8.505 \times 10^4 \times 8.314\,5 \times 273.15}{101\,325} \right) \text{ m}^3 = 1.906 \times 10^3 \text{ m}^3$$

2. 一车间的容积为 $1\,000 \text{ m}^3$, 温度为 $10 \text{ }^\circ\text{C}$, 气压为 $101\,325 \text{ Pa}$ 。要将车间内的空气温度升高到 $20 \text{ }^\circ\text{C}$, 需要提供多少热量? 设空气服从理想气体状态方程, 其 $C_{p,m}^\ominus = \frac{7}{2}R$ 。

解: 求解本题时应该注意, 在空气的升温过程中气压保持不变, 但车间内空气的物质的量在变化。

$$Q = \int_{T_1}^{T_2} n C_{p,m}^\ominus dT = \int_{T_1}^{T_2} \frac{pV}{RT} C_{p,m}^\ominus dT = \frac{pV}{R} C_{p,m}^\ominus \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} \\ = \frac{pV}{R} C_{p,m}^\ominus \ln \frac{T_2}{T_1} \\ = \left[\frac{101\,325 \times 1\,000}{8.314\,5} \right] \times \left(\frac{7}{2} \times 8.314\,5 \right) \times \ln \frac{20 + 273.15}{10 + 273.15} \text{ J} \\ = 12.31 \times 10^3 \text{ kJ}$$

3. 1 mol 单原子理想气体从 0.2 MPa , 11.2 dm^3 的初态, 经 $pT = \text{常数}$ 的可逆途径压缩到 0.4 MPa 。设该气体服从理想气体状态方程, 试求其终态温度以及该过程所做的体积功 W 。

解: $T_1 = p_1 V_1 / nR = [0.2 \times 10^6 \times 11.2 \times 10^{-3} / (1 \times 8.314\,5)] \text{ K} = 269 \text{ K}$

$T_2 = p_1 T_1 / p_2 = [0.2 \times 10^6 \times 269 / (0.4 \times 10^6)] \text{ K} = 135 \text{ K}$