

新世纪高等学校
化学学习指导用书

物理化学 学习指导

与范楼珍、王艳、方维海主编的《物理化学》同步

主 编◎范楼珍 李晓宏 方维海

WULI HUAXUE
XUEXI ZHIDAO

系统梳理知识体系
全面总结方法技巧
细致解答疑惑难点
配套考研竞赛试题



北京师范大学出版集团
BEIJING NORMAL UNIVERSITY PUBLISHING GROUP
北京师范大学出版社

新世纪高等学校
化学学习指导用书

物理化学 学习指导

与范楼珍、王艳、方维海主编的《物理化学》同步

主 编◎范楼珍 李晓宏 方维海



北京师范大学出版集团
BEIJING NORMAL UNIVERSITY PUBLISHING GROUP
北京师范大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

物理化学学习指导/范楼珍, 李晓宏, 方维海主编. —北京:
北京师范大学出版社, 2010.11
ISBN 978-7-303-11587-7

I. ①物… II. ①范…②李…③方… 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 (2010) 第 194341 号

营销中心电话 010-58802181 58808006
北师大出版社高等教育分社网 <http://gaojiao.bnup.com.cn>
电子邮箱 beishida168@126.com

出版发行: 北京师范大学出版社 www.bnup.com.cn
北京新街口外大街 19 号
邮政编码: 100875

印 刷: 北京京师印务有限公司
经 销: 全国新华书店
开 本: 184 mm × 260 mm
印 张: 20.5
字 数: 486 千字
版 次: 2010 年 11 月第 1 版
印 次: 2010 年 11 月第 1 次印刷
定 价: 35.00 元

策划编辑: 范 林	责任编辑: 范 林
美术编辑: 毛 佳	装帧设计: 毛 佳
责任校对: 李 菡	责任印制: 李 啸

版权所有 侵权必究

反盗版、侵权举报电话: 010-58800697

北京读者服务部电话: 010-58808104

外埠邮购电话: 010-58808083

本书如有印装质量问题, 请与印制管理部联系调换。

印制管理部电话: 010-58800825

前 言

物理化学是化学科学中的一门重要学科,是从研究化学现象和物理现象之间的相互联系入手,找出化学运动中最具普遍性的基本规律的一门学科。物理化学是化学及相关专业本科生的重要理论基础课程。通过物理化学课程的学习,掌握解决科学研究及实际应用过程中提出的化学理论问题的方法。

在出版《物理化学》(范楼珍等编,北京师范大学出版社出版)时,我们就决定随后将配套出版相应的习题解答等内容,旨在提高学生学习物理化学课程的兴趣,强化学习效果,进而更好地掌握学习内容。因此,我们编写了这本《物理化学学习指导》,与已经出版的《物理化学》配套。

《物理化学学习指导》的每一章都由四部分组成:(1)基本公式和基本概念:全面、系统地总结了本章所涉及的公式和概念。(2)例题:针对本章的重点和难点,选择具有代表性的例题。通过解答和分析,阐明解题的思路和方法,有助于进一步理解和掌握定义和概念。(3)思考题解答:解答本章后附的思考题。(4)习题解答:解答本章后附的习题。对一些特殊的习题,有选择性地进行了详细解答。希望通过这种编写方式对提高读者理解、掌握物理化学知识的能力有所帮助。另外,考虑到准备奥林匹克化学竞赛读者的需要,本书的后面附有从1999年至2009年全国高中生化学竞赛试题中所有与物理化学知识有关的试题和答案。本书的最后还附有北京师范大学2006年以来共5套硕士学位研究生入学考试物理化学部分的试题和答案,以供准备考研的读者参考。

在编写本书的过程中,我们对《物理化学》中某些习题和答案的错误做了更正。在本书的编写过程中,特别是全国高中生化学竞赛试题及答案部分,戚慧心教授给予了大力支持和帮助。北京师范大学出版社的范林编辑在本书的组稿、编辑工作方面做了大量工作,在此表示衷心感谢!

编者虽然都是长期主讲物理化学课程的教师,具有丰富的教学经验,但是,由于水平有限,疏漏或错误之处在所难免,我们诚恳地期望同行和读者予以批评、指正。

编者

2010年10月

北京师范大学化学学院简介

北京师范大学化学系成立于 1923 年,其前身为北京高等师范学校于 1913 年设立的物理化学部,至今有近百年的历史。1952 年,我国大规模进行院系调整时,辅仁大学化学系并入北京师范大学化学系。2005 年 9 月,北京师范大学化学系撤系建院,并更名为北京师范大学化学学院。

化学学院具有辉煌的历史,曾培养和造就了一大批杰出的学者,许多著名的化学家和教育家先后在此学习或任教。包括陈裕光教授、吴承洛教授、邢其毅院士、杨葆昌教授、严梅和教授、鲁宝重教授、陈光旭教授、蒋丽金院士、董绍俊院士、刘若庄院士、刘伯里院士和刘知新教授等。经过几代学者和师生员工们的共同努力,尤其是经过改革开放 30 年来的发展,化学学院已成为综合实力雄厚、在我国具有重要影响的化学教育和研究机构,是我国培养高水平化学教育和科研人才的重要基地。

化学学院设有博士后科研流动站,是化学一级学科博士学位授权单位;无机化学、分析化学、有机化学、物理化学和高分子化学与物理等化学学科的全部 5 个二级学科均为博士学位授权点,其中,有机化学和物理化学为国家首批博士学位授权点,无机化学为国家第二批博士学位授权点;药物化学具有硕士学位授予权;此外,化学学科教学论也可以授予博士学位。物理化学是国家重点学科,无机化学和有机化学是北京市重点学科。拥有 1 个放射性药物教育部重点实验室和 1 个量子化学生物学教育部创新团队。化学实验教学中心于 2007 年 12 月被评为国家级实验教学示范中心建设单位。

近 10 年来,化学学院获国家级教育教学成果二等奖 1 项、北京市教育教学成果一等奖 2 项、二等奖 1 项,主持国家级教改项目重点项目 1 项、国家级一般项目 3 项、北京市教改项目 2 项。拥有国家级教学团队 1 个、北京市教学团队 1 个,主持国家级精品课 3 门和国家级双语示范课 1 门,主持北京市精品课 5 门,拥有北京市教学名师奖获得者 2 位。编写本科生教材 30 余部,其中面向 21 世纪教材 4 部、“十五”规划教材 3 部、“十一五”规划教材 6 部和北京市精品教材 4 部;2007 年获北京市精品教材立项项目 6 项。

这一切映射出了百年北京师范大学和近一个世纪的北京师范大学化学学院的历史积淀和厚重的底蕴所应具有的水平 and 办学实力!

目 录

第一章	热力学第一定律	(1)
第二章	热力学第二定律	(29)
第三章	多组分系统热力学及其在溶液中的应用	(56)
第四章	化学平衡	(80)
第五章	相平衡	(104)
第六章	统计热力学基础	(124)
第七章	电化学	(144)
第八章	表面和胶体化学	(185)
第九章	化学动力学基础	(203)
第十章	分子反应动力学	(234)
附录 1	1999—2009 年中国化学会全国高中学生化学竞赛(决赛) 试题(物理化学部分)	(257)
附录 2	北京师范大学硕士学位研究生入学考试试题(物理化学部分)	(309)

第一章

热力学第一定律

一、内容提要

(一) 基本公式

1. 功

$\delta W = \delta W_{\text{体积}} + \delta W'$, $W_{\text{体积}}$: 体积功; W' : 非体积功

热力学中体积功为重要的概念: $\delta W_{\text{体积}} = -p_{\text{外}} dV$

本书规定: 系统对环境做功为负, 反之, 环境对系统做功为正。

如果 $p_{\text{外}}$ 的变化是连续的, 在有限的变化区间可积分上式求体积功, 即

$$W = - \int p_{\text{外}} dV$$

在可逆过程中, 可用系统的压力 p 代替外压 $p_{\text{外}}$, 即 $p = p_{\text{外}}$, 则

$$W = - \int p dV$$

在一些特定条件下, 体积功计算如下:

恒外压过程: $W = -p_{\text{外}} \Delta V$

定容过程: $W = - \int p_{\text{外}} dV = 0$

理想气体定温可逆过程: $W = - \int_{V_1}^{V_2} p dV = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = -nRT \ln \frac{p_1}{p_2}$

理想气体自由膨胀(向真空膨胀)过程: $W = 0$

2. 热力学第一定律

$$\Delta U = Q + W$$

3. 焓

$$H = U + pV$$

焓是状态函数, 容量性质, 绝对值无法确定。理想气体的热力学能和焓只是温度的单值函数。

4. 热容

$$C = \frac{\delta Q}{dT}$$

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

注意: $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$ 的适用条件为封闭系统, 无相变, 无化学变化, 无非体积功的定压过程。

$$(2) \text{定容热容: } C_v = \frac{\delta Q_v}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v$$

同样, $C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v$ 的适用条件为封闭系统, 无相变, 无化学变化, 无非体积功的定容过程。

$$\text{任意系统: } C_p - C_v = \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

$$\text{理想气体: } C_p - C_v = nR$$

摩尔热容与温度的经验公式:

$$C_{p,m} = a + bT + cT^2; \quad C_{p,m} = a + b'T + c'T^{-2}$$

5 热

定容热: $\delta Q_v = dU$; $Q_v = \Delta U$ 。条件为封闭系统无其他功的定容过程。

定压热: $\delta Q_p = dH$; $Q_p = \Delta H$ 。条件为封闭系统无其他功的定压过程。

相变热: $\Delta H = Q_p$ 。条件为定温、定压条件下系统的相变过程。

6 热力学第一定律在理想气体中的应用

(1) 理想气体 $\Delta U, \Delta H$ 的计算

$$\text{定温过程: } \Delta U = 0, \Delta H = 0, -Q = W = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = -nRT \ln \frac{p_1}{p_2}$$

无化学变化、无相变的任意过程:

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

(2) 理想气体绝热可逆过程方程

$$\text{绝热可逆过程方程: } pV^\gamma = \text{常数}; \quad TV^{\gamma-1} = \text{常数}; \quad p^{1-\gamma} T^\gamma = \text{常数} \quad \left(\gamma = \frac{C_p}{C_v} \right)$$

$$\text{理想气体绝热功: } W = -C_v(T_1 - T_2) = -\frac{1}{\gamma-1}(p_1 V_1 - p_2 V_2)$$

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

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

7 热力学第一定律在化学变化中的应用

$$\text{反应进度: } \xi = \frac{n_B - n_B(0)}{\nu_B} \text{ mol}$$

(1) 化学反应热效应

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

化学反应摩尔热力学能变化: $\Delta_r U_m = \frac{\Delta U}{\Delta \xi} = \frac{\nu_B \Delta U}{\Delta n_B} = Q_{V,m}$, 即 $\Delta \xi = 1 \text{ mol}$ 时的定容热。

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

无气相物质参与的化学反应系统: $\Delta_r H_{m,T} = \Delta_r U_{m,T} + \Delta p V \approx \Delta_r U_{m,T}$

有气相物质(理想气体)参与的化学反应系统: $\Delta_r H_{m,T} = \Delta_r U_{m,T} + \Delta p V = \Delta_r U_{m,T} + RT \sum \nu_{B,g}$

(3) 化学反应定压热效应的几种计算方法

利用标准摩尔生成焓值计算: $\Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K}) = - \sum_B \nu_B \Delta_f H_m^\ominus(B)$

利用标准摩尔燃烧焓值计算: $\Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K}) = - \sum_B \nu_B \Delta_c H_m^\ominus(B)$

(4) 化学反应焓变与温度的关系——基尔霍夫方程:

$$\Delta_r H_m(T_2) = \Delta_r H_m(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \sum_B \nu_B C_{p,m}(B) dT$$

(二) 基本概念

1 系统和环境

热力学中,将研究的对象称为系统,是由大量微观粒子构成的宏观系统。而系统之外与系统密切相关的周围部分称为环境。系统与环境之间可以有明显的界面,也可以是想象的界面。系统可以分为三类:敞开系统、封闭系统和孤立系统。

2 系统的性质和状态函数

用来描述系统状态的宏观物理量称为系统的性质,分为两类:一类是容量性质,其数值与系统中物质的数量成正比,如体积、质量、热量、热力学能等。另一类是强度性质,其数值取决于系统自身性质,无加和性,如温度、密度、压力等。系统的两个容量性质之比则成为系统的强度性质,如摩尔体积、摩尔质量、比容等。

某热力学系统的状态是系统的物理性质和化学性质的综合表现,可以用系统的性质来描述。在热力学中把仅仅决定于现在所处状态而与过去的历史无关的系统的性质叫做状态函数,状态函数具有全微分的性质。

3 过程与途径

当系统的状态发生变化时,称其经历了一个过程。变化的具体步骤称为途径。

4 可逆过程

当一个过程进行得无限缓慢,每一步都趋近于平衡状态,并且没有摩擦力,则该过程为可逆过程。与不可逆过程相比,可逆过程中,系统对环境做功最大,环境对系统做功最小。

5 热力学平衡态

包括热平衡、力学平衡、相平衡和化学平衡的系统称为热力学平衡态。

6 热量和功

由于温度不同,在系统和环境之间传递的能量称为热量,在被传递的能量中,除了热量形式以外,其他形式的能量都叫做功。

7 热力学第一定律

封闭系统热力学第一定律实际上就是能量守恒与转化定律在热力学中的应用。不考虑系统的宏观运动,不考虑特殊外力场作用,能量只限于热力学能形式,其数学表达式为

$$\Delta U = Q + W$$

热力学能是状态函数,功和热则与途径有关。

另一个非常有用的状态函数是焓,定义为 $H = U + pV$ 。焓为容量性质的状态函数,具有能量量纲,由于热力学能的绝对值不知,因此也不能确定焓的绝对值。焓没有明确的物理意义,之所以定义这样一个新的状态函数,是因为当非体积功等于零时,在定压过程中有 $\Delta H = Q_p$ 。此式具有实用价值,因为大多数化学反应是在定压下进行的。在非体积功为零的封闭系统中,系统在定压过程中所吸收的热量全部用于焓的增加,为计算化学反应热带来了很大方便。

8 焦耳-汤姆逊效应(节流膨胀)

焦耳自由膨胀实验是不精确的,作为改进,焦耳-汤姆逊实验(节流膨胀实验)较好地观察了实际气体在膨胀时所发生的温度变化。可以证明,节流过程实验前后,气体的焓不变,即节流过程是一个等焓过程。

焦耳-汤姆逊实验得到了一个重要的物理量——Joule-Thomson 系数: $\mu_{J-T} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H$ 。 μ_{J-T} 是强度性质。焦耳-汤姆逊效应的实际意义是提供了一个制冷的应用条件:大多数物质(除了 H_2 和 He 以外)在常温下有 $\mu_{J-T} > 0$,即通过节流膨胀后温度下降。焦耳-汤姆逊效应的理论意义是认识了实际气体的热力学能和焓不仅是温度的函数,而且还与压力有关。

9 热效应

化学反应热效应是指当系统发生化学变化后,使反应产物的温度回到反应前始态的温度,系统放出或吸收的热量。热化学方程式是表示一个已经完成了的反应,即反应进度 $\xi = 1 \text{ mol}$ 的反应。

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

当反应物和生成物都处于标准状态,且反应进度为 1 mol 时,此时定压热效应称为标准摩尔焓变 $\Delta_r H_m^\ominus$,单位为 $J \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

化学反应定容或定压过程不管是一步完成还是分几步完成,该反应的热效应相同,这一

规律称为盖斯定律。利用该定律可以通过已知的反应热效应求算难以直接测量的反应的热效应。

热效应的种类有生成焓、燃烧焓等。规定在反应温度和 p° 下,由最稳定单质生成 1 mol 化合物的热效应称为该化合物的标准生成焓。1 mol 有机化合物在反应温度和 p° 下完全燃烧时所放出的热量称为该化合物的标准燃烧焓。利用标准生成焓和标准燃烧焓可以计算化学反应的反应热。反应热与温度的关系可由基尔霍夫定律计算。

二、典型例题

【例 1】 理想气体自由膨胀过程中,先进入真空容器的气体会对剩下的气体产生压力,而且随着进入容器的气体量增大,压力将增大,剩下气体膨胀反抗的压力会更大,为什么理想气体自由膨胀的体积功还是零?

解 将进入真空容器前的理想气体定为系统,真空为环境。系统中一部分对另一部分的作用在热力学中不考虑。根据 $W = -\int p_{\text{外}} dV$, 整个过程中 $p_{\text{外}} = 0$, 因此体积功为零。

【例 2】 有一真空绝热瓶子,通过阀门和大气相隔。当阀门打开时,大气(视为理想气体,温度为 T_0)进入瓶内,此时瓶内气体温度为多少?

解 选择进入瓶子内的所有空气为系统,始态在瓶子外,终态在瓶子内。

始态:温度为 T_0 , 压力为 p_0 , 体积为 V_0 。

终态:温度为 T , 压力为 p_0 , 体积为 V 。

(1) 系统变化为一绝热过程(不是绝热可逆),所以,系统在整个过程中所做的功为

$$W = \frac{1}{\gamma-1} (p_0 V - p_0 V_0) = \frac{1}{\gamma-1} (nRT - nRT_0)$$

(2) 环境推动系统进入瓶内为一恒外压过程。系统进入瓶内后则做真空膨胀,不做功。所以,

$$W = p_0 V_0 = nRT_0$$

$$\text{因此有: } \frac{1}{\gamma-1} (nRT - nRT_0) = nRT_0$$

$$\text{则: } T = \gamma T_0$$

提示:该过程与焦耳实验过程是不一样的。前者选择进入绝热真空瓶的理想气体为系统,过程中系统得到了环境的功 $p_0 V_0$, 膨胀前后压力相等,因此终态温度升高, $T = \gamma T_0$ ($\gamma > 1$)。而在焦耳实验中,选择进入真空容器前的理想气体为系统,膨胀过程中系统没有做功,膨胀前后压力不同,实验证明温度不变。因此,这两个实验貌似相同,实质是不同的。

【例 3】 2 mol 双原子理想气体,始态为 300 K, 101.325 kPa, 经下列各过程后压力降为原来的一半,试求算各过程所做的功:

- (1) 向等体积的真空膨胀;
- (2) 反抗恒外压 0.5×101.325 kPa 定温膨胀;
- (3) 定温可逆膨胀;
- (4) 绝热可逆膨胀;

- (5) 绝热对抗恒外压 $0.5 \times 101.325 \text{ kPa}$ 膨胀;
 (6) 沿着 $pV^{0.5} = \text{常数}$ 的可逆多方过程;
 (7) 沿着 $pT = \text{常数}$ 的可逆多方过程;
 (8) 沿着 $VT = \text{常数}$ 的可逆多方过程;
 (9) 沿着 $T-p$ 图中 $T_1, p_1 (300 \text{ K}, 101.325 \text{ kPa})$ 到 $T_2, p_2 (240 \text{ K}, 0.5 \times 101.325 \text{ kPa})$ 的直线可逆膨胀。

解 (该题包括了各种过程功的计算)

(1) 向真空膨胀, $p_{\text{外}} = 0, W = - \int p_{\text{外}} dV = 0$

(2) 反抗恒外压, $W = -p_{\text{外}} \Delta V = -p_{\text{外}} (V_2 - V_1)$

$$= -p_2 \left(\frac{nRT}{p_2} - \frac{nRT}{p_1} \right) = -nRT + \frac{nRT}{2}$$

$$= -\frac{nRT}{2} = -\left(\frac{1}{2} \times 2 \times 8.314 \times 300 \right) \text{ J}$$

$$= -2494 \text{ J}$$

(3) 理想气体定温可逆膨胀, $W = - \int p dV = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV$

$$= -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = -nRT \ln \frac{p_1}{p_2}$$

$$= -\left(2 \times 8.314 \times 300 \times \ln \frac{101.325}{0.5 \times 101.325} \right) \text{ J}$$

$$= -3457.7 \text{ J}$$

(4) 理想气体绝热可逆膨胀, 对于双原子理想气体: $\gamma = 1.4$ 。绝热可逆过程方程如下:

$$p_1^{1-\gamma} T_1^\gamma = p_2^{1-\gamma} T_2^\gamma, \left(\frac{p_1}{p_2} \right)^{1-\gamma} = \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^\gamma$$

$$T_2 = T_1 \left(\frac{p_1}{p_2} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = (300 \times 2^{\frac{1-1.4}{1.4}}) \text{ K} = 246.1 \text{ K}$$

$$W = -C_V (T_1 - T_2) = -nC_{V,m} (T_1 - T_2)$$

$$= \left[-2 \times \frac{5}{2} \times 8.314 \times (300 - 246.1) \right] \text{ J} = -2240.6 \text{ J}$$

[提示: 这里同样可以利用公式 $W = -\frac{nR}{\gamma-1} (T_1 - T_2)$ 来计算理想气体绝热可逆过程的功]

(5) 理想气体绝热对抗恒外压膨胀, 这是一个绝热不可逆膨胀过程, 因此要注意不能使用绝热可逆过程方程来求算终态的物理量 p, V, T 。在这种情况下需要根据绝热和恒外压过程功的公式来求:

绝热过程: $W = -nC_{V,m} (T_1 - T_2)$

恒外压过程: $W = -p_{\text{外}} (V_2 - V_1) = -p_2 \left(\frac{nRT_2}{p_2} - \frac{nRT_1}{p_1} \right)$

联立两个方程则得: $nC_{V,m} (T_1 - T_2) = p_2 \left(\frac{nRT_2}{p_2} - \frac{nRT_1}{p_1} \right)$

解得: $T_2 = 257.1 \text{ K}$

$$\text{则: } W = -nC_{V,m}(T_1 - T_2) = -\left[2 \times \frac{5}{2} \times 8.314 \times (300 - 257.1)\right] \text{ J} = -1\,783.4 \text{ J}$$

(6) 理想气体的可逆多方过程: 根据公式 $W = -\int p dV$ 很容易证明对于理想气体沿着 $pV^\delta = \text{常数}$ 的可逆多方过程的功的计算公式为:

$$W = -\frac{nR}{\delta - 1}(T_1 - T_2)$$

终态温度 T_2 可利用过程方程和理想气体的状态方程联立解出:

$$p_1 V_1^{0.5} = p_2 V_2^{0.5}, \quad \frac{p_1}{p_2} = 2, \quad \frac{V_2}{V_1} = 4$$

$$\text{又因为 } \frac{p_1 V_1}{p_2 V_2} = \frac{T_1}{T_2}$$

$$\text{所以: } T_2 = T_1 \frac{p_2 V_2}{p_1 V_1} = \left(300 \times \frac{1}{2} \times 4\right) \text{ K} = 600 \text{ K}$$

$$\text{则: } W = -\left[\frac{2 \times 8.314}{0.5 - 1} \times (300 - 600)\right] \text{ J} = -9\,977 \text{ J}$$

(7) 理想气体沿着 $pT = \text{常数}$ 的多方过程:

$$T_2 = \frac{p_1 T_1}{p_2} = 2T_1 = 600 \text{ K}$$

根据理想气体的状态方程, 可将其余的多方过程转换为 $pV^\delta = \text{常数}$ 的形式:

$$pT = C$$

$$pV = nRT$$

$$\text{有 } p^2 V = nRC, \quad pV^{0.5} = C'$$

$$\text{则 } W = -\frac{nR}{\delta - 1}(T_1 - T_2) = -\frac{2 \times 8.314}{0.5 - 1} \times (300 - 600) \text{ J} = -9\,976.8 \text{ J}$$

(8) 理想气体沿着 $VT = \text{常数}$ 的多方过程:

首先计算终态的 T_2 :

$$V_1 T_1 = V_2 T_2, \quad \frac{p_1 V_1}{p_2 V_2} = \frac{T_1}{T_2}, \quad 2 \frac{T_2}{T_1} = \frac{T_1}{T_2}$$

$$T_2 = \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{1}{2}} T = \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{1}{2}} \times 300 \text{ K} = 212.1 \text{ K}$$

方法与(7)相同, 可以推出 p, V 之间的关系: $pV^2 = nRC'$

$$\text{则 } W = -\frac{nR}{\delta - 1}(T_1 - T_2) = -\left[\frac{2 \times 8.314}{2 - 1} \times (300 - 212.1)\right] \text{ J} = -1\,461.6 \text{ J}$$

(9) 沿着 $T-p$ 图中 T_1, p_1 (300 K, 101.325 kPa) 到 T_2, p_2 (240 K, $0.5 \times 101.325 \text{ kPa}$) 的直线可逆膨胀。该过程只给了始、终态的 T, p , 根据公式 $W = -\int p dV$, 则需要将 dV 变换成 dT 和 dp 的形式, 以便利用已知的条件积分。

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp = \frac{nR}{p} dT - \frac{nRT}{p^2} dp$$

设 T, p 的直线关系式是 $T = ap + b$

$$\text{斜率 } a = \frac{\Delta T}{\Delta p} = \frac{T_2 - T_1}{p_2 - p_1} = \frac{240 - 300}{0.5 \times 101\,325 - 101\,325} \text{ K} \cdot \text{Pa}^{-1} = 1.184 \times 10^{-3} \text{ K} \cdot \text{Pa}^{-1}$$

$$T = 1.184 \times 10^{-3} \times (p - 101\,325) + 300 = 1.184 \times 10^{-3} p + 180$$

$$dT = 1.184 \times 10^{-3} dp$$

$$\begin{aligned} W &= - \int p dV = - \int_{p_1}^{p_2} p \left[1.184 \times 10^{-3} \frac{nR}{p} dp - \frac{nR}{p^2} (1.184 \times 10^{-3} p + 180) dp \right] \\ &= nR \int_{p_1}^{p_2} \frac{180}{p} dp = nR \times 180 \times \ln \frac{p_2}{p_1} = -2\,074.6 \text{ J} \end{aligned}$$

从以上的计算可知,功是过程函数,不同的过程功的数值不同。

【例 4】 (1) 1 mol 水在 373 K, 101 325 Pa 下全部蒸发为水蒸气, 求该过程的 $W, Q, \Delta U, \Delta H$ 。已知水的汽化热为 $40.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。(2) 若 1 mol 水在 373 K, 101 325 Pa 下向真空蒸发, 成为同温、同压的水蒸气, 结果如何? (水蒸气可视为理想气体)

解 (1) 该过程是在定温、定压下进行相变, 且只做体积功, 所以

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

$$W = - \int p_{\text{外}} dV = - p_{\text{外}} (V_g - V_l) \approx - p_{\text{外}} V_g = - RT = - (8.314 \times 373) \text{ J} = -3\,100 \text{ J}$$

$$\Delta U = Q_p + W = (40.7 - 3.1) \text{ kJ} = 37.6 \text{ kJ}$$

(2) 该相变过程是向真空进行的, 为不可逆相变, $p_{\text{外}} = 0$, 因此

$$W = 0$$

由于过程(1)和(2)的始、终态相同, 因此 $\Delta U, \Delta H$ 的值应相同, 即

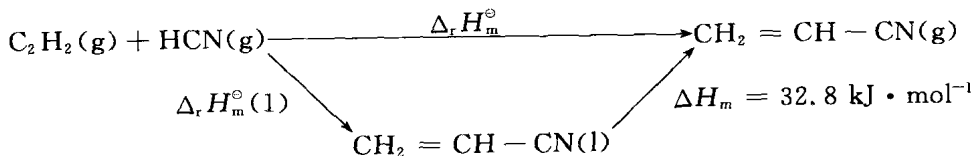
$$\Delta U = 37.6 \text{ kJ}, \Delta H = 40.7 \text{ kJ}$$

$$\text{则: } Q = \Delta U - W = \Delta U = 37.6 \text{ kJ}$$

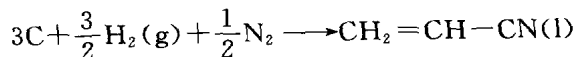
提示: 本题应注意 $\Delta H = Q_p$ 的条件。

【例 5】 已知 298 K, 101.325 kPa 时, 液态丙烯腈 ($\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CN}$), 石墨和 $\text{H}_2(\text{g})$ 的 $\Delta_c H_m^\ominus$ 分别为 $-1\,756.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $-392.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $-285.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 气态氰化氢和乙炔的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 分别为 $129.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 及 $226.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 在 101.325 kPa 下, 液态丙烯腈的沸点为 351.7 K。298 K 时其蒸发热为 $32.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 求 298 K 及 101.325 kPa 下反应 $\text{C}_2\text{H}_2(\text{g}) + \text{HCN}(\text{g}) \longrightarrow \text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CN}(\text{g})$ 的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 。

解 可以将已知和所求的数据表示为以下关系图:



可以看出, 如果求出 $\Delta_r H_m^\ominus(1)$, 则可以根据盖斯定律求出 $\Delta_r H_m^\ominus$ 。 $\Delta_r H_m^\ominus(1)$ 的求法则可以根据题中所给的条件求出:



该反应的反应热是液态 $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CN}(\text{l})$ 的生成热:

$$\Delta_f H_m^\ominus[\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CN}(\text{l})] = 3\Delta_c H(\text{C}) + \frac{3}{2}\Delta_c H(\text{H}_2) - \Delta_c H(\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CN})$$

$$= \left[3 \times (-392.9) + \frac{3}{2} \times (-285.5) + 1756.9 \right] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ = 149.95 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

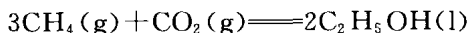
因此: $\Delta_r H_m^\ominus(1) = (149.95 - 129.6 - 226.5) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -206.15 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\Delta_r H_m^\ominus = (-206.15 + 32.8) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -173.35 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

通过本题,要搞清楚生成焓、燃烧焓与反应焓的关系。同时,应该学会利用盖斯定律来计算反应焓。

【例6】 已知 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})$, $\text{CO}_2(\text{g})$, $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 在 298 K 时的摩尔生成焓分别为 $-276.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $-393.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $-285.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\text{CO}(\text{g})$ 和 $\text{CH}_4(\text{g})$ 在 298 K 时的燃烧焓分别为 $-284.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $-887 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\text{CH}_4(\text{g})$, $\text{CO}_2(\text{g})$ 和 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})$ 的定压热容 $C_{p,m}$ 分别为 $20.92 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $29.29 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $133.9 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

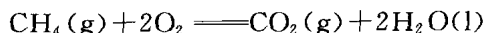
(1) 计算下列反应的 $\Delta_r H_m^\ominus(298 \text{ K})$:



(2) 计算上述反应的 $\Delta_r U_m^\ominus(298 \text{ K})$ 。

(3) 计算上述反应的 $\Delta_r H_m^\ominus(173 \text{ K})$ 与 $\Delta_r H_m^\ominus(298 \text{ K})$ 的差值。

解 (1) 可以利用 $\text{CH}_4(\text{g})$ 的燃烧焓来计算 $\text{CH}_4(\text{g})$ 的生成焓:



显然,该反应的热效应就是 $\text{CH}_4(\text{g})$ 的燃烧焓:

$$\Delta_r H_m^\ominus = \Delta_c H_m^\ominus[\text{CH}_4(\text{g})] = \Delta_f H_m^\ominus[\text{CO}_2(\text{g})] + 2\Delta_f H_m^\ominus[\text{H}_2\text{O}(\text{l})] - \Delta_f H_m^\ominus[\text{CH}_4(\text{g})] \\ - 887 = -393.3 + 2 \times (-285.8) - \Delta_f H_m^\ominus[\text{CH}_4(\text{g})] \\ \Delta_f H_m^\ominus[\text{CH}_4(\text{g})] = -77.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

对于反应 $3\text{CH}_4(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})$

$$\Delta_r H_m^\ominus = 2\Delta_f H_m^\ominus[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})] - 3\Delta_f H_m^\ominus[\text{CH}_4(\text{g})] - \Delta_f H_m^\ominus[\text{CO}_2(\text{g})] \\ = [2 \times (-276.1) - 3 \times (-77.9) - (-393.3)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ = 74.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$(2) \Delta_r U_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - \sum_B \nu_B RT \\ = [74.8 - (-4 \times 8.314 \times 298 \times 10^{-3})] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 84.71 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(3) 根据基尔霍夫方程:

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

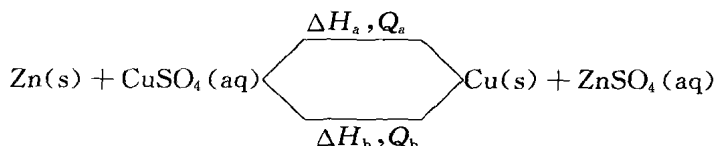
所以:

$$\Delta_r H_m^\ominus(298 \text{ K}) - \Delta_r H_m^\ominus(173 \text{ K}) \\ = \{2C_{p,m}[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})] - 3C_{p,m}[\text{CH}_4(\text{g})] - C_{p,m}[\text{CO}_2(\text{g})]\} (T_2 - T_1) \\ = (2 \times 133.9 - 3 \times 20.92 - 29.29) \times (298 - 173) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ = 21.97 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

三、思考题解答

1. 在 298.15 K, $p^\ominus$ 时, 下列反应分别于烧杯中和在原电池中对外放电来实现, 并分别称

为途径 a 和 b, 过程的热及焓变分别用 Q 和 ΔH 表示:



则以下结论能成立的是()。

- A. $\Delta H_a = \Delta H_b$ B. $Q_a = Q_b$ C. $\Delta H_b = Q_b$ D. $\Delta H_a < Q_a$

解答: 答案为 A。焓 H 是状态函数, 两个过程的始、终态一样, 所以状态函数的变化量一样。

2. 对于理想气体, δQ 可写成下式: $\delta Q = C_V dT + \left(\frac{nRT}{V}\right) dV$, 其中 C_V 只是 T 的函数, 试证明 δQ 不是全微分, 而 $\frac{\delta Q}{T}$ 是全微分。

解答: 状态函数在数学上是单值连续函数, 具有全微分性质。具有全微分性质的函数显示下述特性:

设函数 $Z = f(x, y)$, 则: $dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial Z}{\partial y}\right)_x dy = Mdx + Ndy$

特性(1) 循环积分等于零, 即: $\oint dZ = 0$

表示该函数是单值的, ΔZ 仅决定于始态及终态, 而与积分途径无关。

特性(2) 具有对易关系, 即: $\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y$

这是全微分的充要条件, 可以用于检验某函数是否具有全微分性质, 某物理量是否为状态函数。

$$(1) \delta Q = C_V dT + \left(\frac{nRT}{V}\right) dV$$

$$\text{理想气体: } \left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = 0, \text{ 而 } \left[\frac{\partial(nRT/V)}{\partial T}\right]_V = \frac{nR}{V} \neq 0$$

上述两式不等, 不符合对易关系, 因此, δQ 不具有全微分性质, Q 不是状态函数。

$$(2) \frac{\delta Q}{T} = \frac{C_V}{T} dT + \left(\frac{nR}{V}\right) dV$$

$$\text{理想气体: } \left[\frac{\partial(C_V/T)}{\partial V}\right]_T = 0, \left[\frac{\partial(nR/V)}{\partial T}\right]_V = 0$$

上述两式相等, 符合对易关系。因此, $\frac{\delta Q}{T}$ 具有全微分性质。

3. 在 101.325 kPa 和 373.15 K 条件下, 1 mol 水定温蒸发为水蒸气, 假设水蒸气为理想气体, 因为系统的温度不变, 所以 $\Delta U = 0$, $Q_p = \int C_p dT = 0$ 。这一结论是否正确, 为什么?

解答: 不正确, 这两个公式都不适合包含相变的过程。

4. 试证明理想气体绝热过程的功可用下式表示:

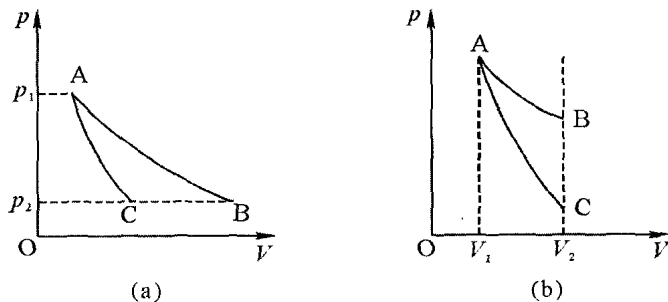
$$W = \frac{p_2 V_2 - p_1 V_1}{\gamma - 1}$$

其中, $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$

解答: 绝热过程, $Q=0$

$$\begin{aligned} W = \Delta U &= C_v(T_2 - T_1) = \frac{C_v(p_2V_2 - p_1V_1)}{nR} = \frac{C_v(p_2V_2 - p_1V_1)}{C_p - C_v} \\ &= \frac{p_2V_2 - p_1V_1}{\gamma - 1} \end{aligned}$$

5. 如下图所示, $A \rightarrow B$ 为定温可逆过程, $A \rightarrow C$ 为绝热可逆过程。对于图(a), 如果从 A 经过一绝热不可逆过程膨胀到 p_2 , 终态将在 C 的左边, B 的右边还是 BC 之间? 对于图(b), 如果从 A 经历一绝热不可逆膨胀到 V_2 , 终态将在什么位置?



思考题 5 图

解答: (a) BC 之间, (b) BC 之间。从同一始态出发经过一个绝热可逆膨胀过程和绝热不可逆膨胀过程, 当到达相同的终态压力 p_2 或相同的终态体积 V_2 时, 绝热可逆过程做功比绝热不可逆过程做功大。而对于绝热过程有 $W = -C_v(T_1 - T_2)$, 所以, $T_2(\text{绝热不可逆}) > T_2(\text{绝热可逆})$ 。则容易推出, 在终态压力 p_2 相同时, $V = nRT/p$, $V_2(\text{绝热不可逆}) > V_2(\text{绝热可逆})$ 。在终态体积 V_2 相同时, $p = nRT/V$, 则 $p_2(\text{绝热不可逆}) > p_2(\text{绝热可逆})$ 。对于绝热不可逆过程与定温可逆过程比较, 由于定温可逆过程温度不变, 绝热膨胀温度下降, 因此 $T_2(\text{定温可逆}) > T_2(\text{绝热不可逆})$ 。在终态体积 V_2 相同时, $p_2(\text{定温可逆}) > p_2(\text{绝热不可逆})$ 。在终态压力 p_2 相同时, $V_2(\text{定温可逆}) > V_2(\text{绝热不可逆})$ 。

6. 有一真空绝热瓶子, 通过阀门和大气相隔, 当阀门打开时, 大气(视为理想气体)进入瓶内, 此时瓶内气体温度将升高、降低还是不变?

解答: 见例 2。

7. 在标准压力和 298 K 下, 某电池反应放出的热量为 $350 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 则该反应的 $\Delta_r H(298 \text{ K}) = -350 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 该结论是否正确?

解答: 不正确。 $\Delta H = Q_p$ 的前提条件是定压, 不做非体积功, 而该反应过程有电功。

8. 认为在指定温度及标准压力下, 各不同元素的稳定单质其焓的绝对量值都相等, 这是有道理的吗? 为什么将它们全部规定为零是可行的?

解答: 没有道理。但是在同一反应中, 反应物和产物都可以解离为相同的单质, 在热力学计算过程中, 这些单质的焓值可以消去, 因此将它们规定为零是可行的。

9. 原子蜕变反应及热核反应能不能用“产物的生成焓之和减去反应物生成焓之和”来求反应热效应, 为什么?

解答: 不能。因为原子蜕变反应和热核反应发生在原子内部, 生成物和反应物没有共同