高等学校教学参考书

TWP

化学热力学问题300例

ΔS

ΔU

ΔH

ΔFΔZ

屈松生 编

人民教育出版社

高等学校教学参考书

化学热力学问题300例

屈松生 编

人民教育出版社

内 容 简 介

本书以问答的形式来阐明化学热力学的基础知识和它在化学中的应用。内容包括基础热力学、热化学、相平衡、化学平衡和统计热力学各方面，而其广度和深度基本上与教育部规定的《物理化学教学大纲》的要求相适应。可作为综合大学、高等师范院校化学系、工科及其它高等院校有关专业师生的教学参考书。

高等学校教学参考书
化学热力学问题300例
屈松生 编
*
人民教育出版社出版
新华书店北京发行所发行
北京印刷二厂印刷
*
开本 850×1168 1/32　印张 8.375　字数 190,000
1981年2月第1版　1981年10月第1次印刷
印数 00,001—30,500
书号 13012·0581　　定价 0.76元

编者的话

七八年春、我们根据七七年十月全国高等学校理科化学类教材编写大纲会议上定的《物理化学编写大纲》在武汉大学与即将要参加这门课程教学工作的有关同志们办了一个《物理化学》学习班。这本书就是应学习班上同志们的要求，把学习班上关于化学热力学部份的讨论题、思考题和练习题汇编而成的。它的内容包括了基础热力学、热化学、相平衡、化学平衡和统计热力学几个部分，其广度和深度与教育部制定的《物理化学教学大纲》的要求基本相适应。侧重在基础知识及其在化学上的初步应用。由于教材一般总是从正面提出问题，而通过思考题、习题则往往可以更活跃地从各个侧面来讨论问题，藉此把所学的基础知识融会贯通。根据我们的实践，在学习中配合教材思考一些问题、演习一些计算，是能加深对抽象概念的理解和得到灵活运用基本规律解题的训练，从而提高学习质量。

为了便于初学者的自学，把全部问题分类为八章(序章、热力学第一定律、热化学、热力学第二定律、溶液、相平衡、化学平衡和统计热力学初步)。除序章是讨论经验方程、偏微分练习等数学准备知识和气态外，其余各章均在具体问题之前写了个简短的目的要求，并把有关基本概念和公式汇列在一起。本书虽每问之后附有解答，但建议在使用时最好先独立演算，闭卷做一做，得出自己的结果；然后再参照书上的解答比较核对，这样才有利提高解题能力。因而把问题和解答分开编辑，通过各问的题号不难追索到它的解答。众所周知、对同一个问题，可以从不同的角度进行分析来解答。因而书中所给出的方法，不能说是最好的和唯一的，只是提供参考而已。希望能对初学者提供一些思考问题的方法，并在

逻辑推理和科学分析方面得到一些启发。

关于各种化学热力学量的符号及其意义，一般从惯例，表列于序章。关于能量的单位，虽在一些演算中为了照顾传统习惯仍沿用“卡”(热化学卡)，但最后结果均已换算成现时化学热力学文献中普遍采用的“焦耳”表示(即SI单位)。至于压力(这里指的是压强)的单位暂保留常用的“大气压”。温度单位用“开”，克分子改为摩尔(简称“摩”)表示。各单位间的换算关系见附录。

在编写过程中曾得到谢昌礼同志整理、核算，编者在此深表感谢。

由于编者水平有限、经验不足，虽曾对书中的问题作过推敲和核算，但错误和欠妥之处在所难免，欢迎读者批评指正。

编　　者

1979年5月于珞珈山

目　　录

序　　章

一、常用符号

U	内能				
H	焓			ΔH_f°	标准生成热
S	熵			S°	标准熵
F	赫氏自由能				
Z	吉氏自由能	μ	化学势	ΔZ_f°	标准生成吉氏自由能
T	温度				
P	压强	π	渗透压		
V	体积				
Q	热量	Q_V	恒容热效应	Q_P	恒压热效应
W	工				
C	热容	C_V	恒容热容	C_P	恒压热容
f	自由度				
K	组份数				
Φ	相				
g	气态				
l	液态				
c 或 s	晶态				
J	焦	KJ	千焦		
C	卡	KC	千卡		
ΔH_v	蒸发热	ΔH_f	融化热		
T_b	正常沸点	K_b	沸点升高常数		

T_f　凝固点　　K_f　凝固点降低常数

R　气体常数

$\mu_{J.T.}$　焦耳-汤姆逊系数

"Δ"　表示终态(或产物)某物理量的总和减去始态(或反应物)该物理量的总和,如 ΔU、ΔH、ΔC_P、Δn……等等均是。

二、热力学的重要公式

1. 定义式

焓　$H=U+PV$

赫氏自由能　$F=U-TS$

吉氏自由能　$Z=H-TS$

2. 热力学第一定律

$$dU=\delta Q-\delta W$$

3. 热力学第二定律

$$\delta Q\leqslant TdS$$

(等号为可逆过程,不等号为不可逆过程)

4. 热力学函数的微分式

$$dU=TdS-PdV$$

$$dH=TdS+VdP$$

$$dF=-SdT-PdV$$

$$dZ=-SdT+VdP$$

5. 热力学函数的一些关系式

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V=\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P=T$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S=\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T=-P$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S=\left(\frac{\partial Z}{\partial P}\right)_T=V$$

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_P=\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V=-S$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T=T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V-P=T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T-P$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T=V-T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P=V+T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T$$

6. 关于热容的一般关系式

（虽然一般气体的热容是 T、V 或 T、P 的函数，但对理想气体则仅为 T 的函数）。

$$C_V=\left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_V=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V=T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$$

$$C_P=\left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_P=\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P=T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P$$

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T=T\left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V$$

$$\left(\frac{\partial C_P}{\partial P}\right)_T=-T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P$$

$$\begin{aligned}C_P-C_V&=T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\\&=-T\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V^2\\&=-T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^2\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T\\&=\left[P+\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\end{aligned}$$

7. 麦克斯威关系式

（关系式的左边是可测量的，而右边则为不可测量的）

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S=-\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S=\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V=\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P=-\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T$$

8. 其它一般关系式

$$\delta Q=C_V dT+T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV$$

$$=C_P dT-T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP$$

$$dS=C_V\frac{dT}{T}+\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV$$

$$=C_P\frac{dT}{T}-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP$$

$$dU=C_V dT+\left[T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V-P\right]dV$$

$$dH=C_P dT-\left[T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P-V\right]dP$$

9. 吉布斯-亥姆霍兹公式

$$\Delta U=\Delta F-T\left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T}\right)_V=-T^2\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\Delta F}{T}\right)\right]_V$$

$$\Delta H=\Delta Z-T\left(\frac{\partial \Delta Z}{\partial T}\right)_P=-T^2\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\Delta Z}{T}\right)\right]_P$$

10. 焦耳-汤姆逊效应

$$\mu_{\text{J.T.}}=\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H=\frac{T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P-V}{C_P}$$

11. 基尔霍夫公式

$$\frac{\delta Q}{dT}=-(C_{P_2}-C_P)$$

12. 克劳修斯-克拉贝龙公式

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v=\frac{\Delta H_v}{T(V_g-V_e)}$$

三、用于热力学的数学

1. 微分

函数 $y=f(x)$

(1) 微分系数(导函数)

$$y'=f'(x)=\frac{dy}{dx}=\lim_{\Delta x\to 0}\frac{\Delta y}{\Delta x}=\lim_{\Delta x\to 0}\frac{f(x+\Delta x)-f(x)}{\Delta x}$$

即表示对于变数 x 的微小变化而引起函数 y 的变化率。

(2) 微分 $dy=f'(x)dx$

(3) 微分系数的关系式

$$\frac{dy}{dx}=\frac{1}{\left(\frac{dx}{du}\right)}$$

$$\frac{d}{dx}\left(\frac{dy}{dx}\right)=\frac{d^2y}{dx^2}$$

$$\frac{dy}{dt}=\frac{dy}{dx}\cdot\frac{dx}{dt}\qquad(\text{但 } x=\phi(t))$$

当 $x=\phi(t)$, $y=\psi(t)$时

$$\frac{dy}{dx}=\frac{\frac{dy}{dt}}{\frac{dx}{dt}}=\frac{\psi'(t)}{\phi'(t)}$$

(4) 常数的微分或微分系数为零

2. 偏微分

在函数 $z=f(x,y)$, x、y 为独立变数时, 若把 y 固定, 则 z 仅为

x 的函数，所以对 x 能进行微分。以下式表示

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = \lim_{\Delta x \to 0} \frac{f(x+\Delta x, y)-f(x, y)}{\Delta x}$$

同理，若把 x 固定，则

$$\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x = \lim_{\Delta y \to 0} \frac{f(x, y+\Delta y)-f(x, y)}{\Delta y}$$

把 $\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y$，$\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x$ 称为偏微分系数。

3. 全微分

函数 $z=f(x, y)$，当 x 和 y 同时在 dx, dy 范围变化时，以下的全微分式子给出 z 的改变量 dz。

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

4. 完全微分

独立变数 x, y 具有某函数 M、N 为系数的微分式

$$Mdx+Ndy$$

当
$$\frac{\partial M}{\partial y}=\frac{\partial N}{\partial x}$$

关系成立时 $Mdx+Ndy$ 称为完全微分，此系完全微分的必要且充分的条件。

例如：$z=f(x, y)$的全微分 dz 为

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

在此，若把 M, N 写成下式那样

$$M=\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y, \quad N=\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x$$

$$\frac{\partial M}{\partial y}=\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)=\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)=\frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y}$$

$$=\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)=\frac{\partial N}{\partial x}$$

所以,dz 是完全微分

5. 偏微分的重要关系式

(1) $z=f(x,y)$时

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y=\frac{1}{\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y}$$

(2) $z=f(x,y),x=\phi(t)$时

$$\left(\frac{\partial z}{\partial t}\right)_y=\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y\left(\frac{\partial x}{\partial t}\right)_y=\frac{\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y}{\left(\frac{\partial t}{\partial x}\right)_y}$$

(3) $z=f(x,y),x=\phi(t)\ \ y=\psi(t)$时

$$\left(\frac{dz}{dt}\right)=\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y\frac{dx}{dt}+\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x\frac{dy}{dt}$$

(4)
$$\frac{\partial^2 z}{\partial x^2}=\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)$$

(5)
$$\frac{\partial^2 z}{\partial x\partial y}=\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)=\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)$$

(6)
$$\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y=-1$$

6. 齐次式

若把在函数式 $G(x_1,x_2,\cdots\cdots x_n)$ 中的独立变数 x_1, x_2, $\cdots\cdots x_n$ 各扩大 λ 倍，则函数 G 也扩大 λ 倍的情况时，把 G 称为一次齐次式,即:

$$\lambda G(x_1,x_2,\cdots\cdots x_n)=G(\lambda x_1,\lambda x_2,\cdots\cdots\lambda x_n)$$

7. 微积分的重要公式

微　分	微分系数(导函数)
$d(x^n)=nx^{n-1}dx$	$\frac{d}{dx}(x^n)=nx^{n-1}$

$$d(\ln x)=\frac{dx}{x} \qquad \frac{d}{dx}(\ln x)=\frac{1}{x}$$

$$d(uv)=udv+vdu \qquad \frac{d}{dx}(uv)=u\frac{dv}{dx}+v\frac{du}{dx}$$

$$d\left(\frac{u}{v}\right)=\frac{u'v-uv'}{v^2} \qquad \frac{d}{dx}\left(\frac{u}{v}\right)=\frac{v\frac{du}{dx}-u\frac{dv}{dx}}{v^2}$$

（但 u、v 为 x 的函数）

$$d\left(\frac{1}{x}\right)=-\frac{dx}{x^2} \qquad \frac{d}{dx}\left(\frac{1}{x}\right)=-\frac{1}{x^2}$$

$$d\left(\frac{1}{x^n}\right)=-\frac{ndx}{x^{n+1}} \qquad \frac{d}{dx}\left(\frac{1}{x^n}\right)=-\frac{n}{x^{n+1}}$$

$$d[Kf(x)]=Kd[f(x)] \qquad \frac{d}{dx}[Kf(x)]=K\frac{d}{dx}[f(x)]$$

（K 为常数）

不定积分 定积分

$$\int x^n dx=\frac{x^{n+1}}{n+1}+c \qquad \int_a^b f(x)dx=-\int_b^a f(x)dx$$

（但 $n\neq-1$）

$$\int\frac{dx}{x}=\ln x+c \qquad \int_a^b f(x)dx+\int_b^c f(x)dx=\int_a^c f(x)dx$$

$$\int Kf(x)dx=K\int f(x)dx \qquad \int_a^b f'(x)dx=[f(x)]_a^b=f(b)-f(a)$$

（但 K 为常数）

$$\int\frac{dx}{x^n}=\int x^{-n}dx=-\frac{1}{(n-1)x^{n-1}}+c \qquad \int_a^b[f_1(x)+f_2(x)]dx=\int_a^b f_1(x)dx+\int_a^b f_2(x)dx$$

(但 $n\neq1$)

分部积分

$$\int uv'\,dx=uv-\int u'v\,dx \quad (u、v \text{ 为 } x \text{ 的函数})$$

四、经验方程的问题与解答

根据实验数据找出函数关系是科学研究和生产实践中常遇到的问题。通常叫做配曲线找经验方程，我们在化学热力学中常用到的热容与温度的关系公式：

$$C_P=a+bT+cT^2$$

或

$$C_P=a+bT+\frac{c'}{T^2}$$

等经验方程可以用“最小二乘法”处理得到。

1. 问1—问2的题目

[问1] 下表是一个浮子流量计的流量与浮子高度的实验数据。

浮子高度 h(厘米)	$h_1=5$	$h_2=10$	$h_3=15$	$h_4=20$	$h_5=25$	$h_6=28$
流量 Q(升/分)	$Q_1=0.04$	$Q_2=0.14$	$Q_3=0.27$	$Q_4=0.48$	$Q_5=0.87$	$Q_6=1.13$

试用最小二乘法找出此流量计流量与浮子高度的经验方程。

[问2] 已知合成氨：

$$\frac{1}{2}N_2(g)+\frac{3}{2}H_2(g)\longrightarrow NH_3(g)$$