



北京大学
PEKING UNIVERSITY

物理化学B 习题课 (一)

赵亮

2024.03.17

1. 第一、二章重要知识点回顾

2. 作业、课堂练习中部分问题讲解

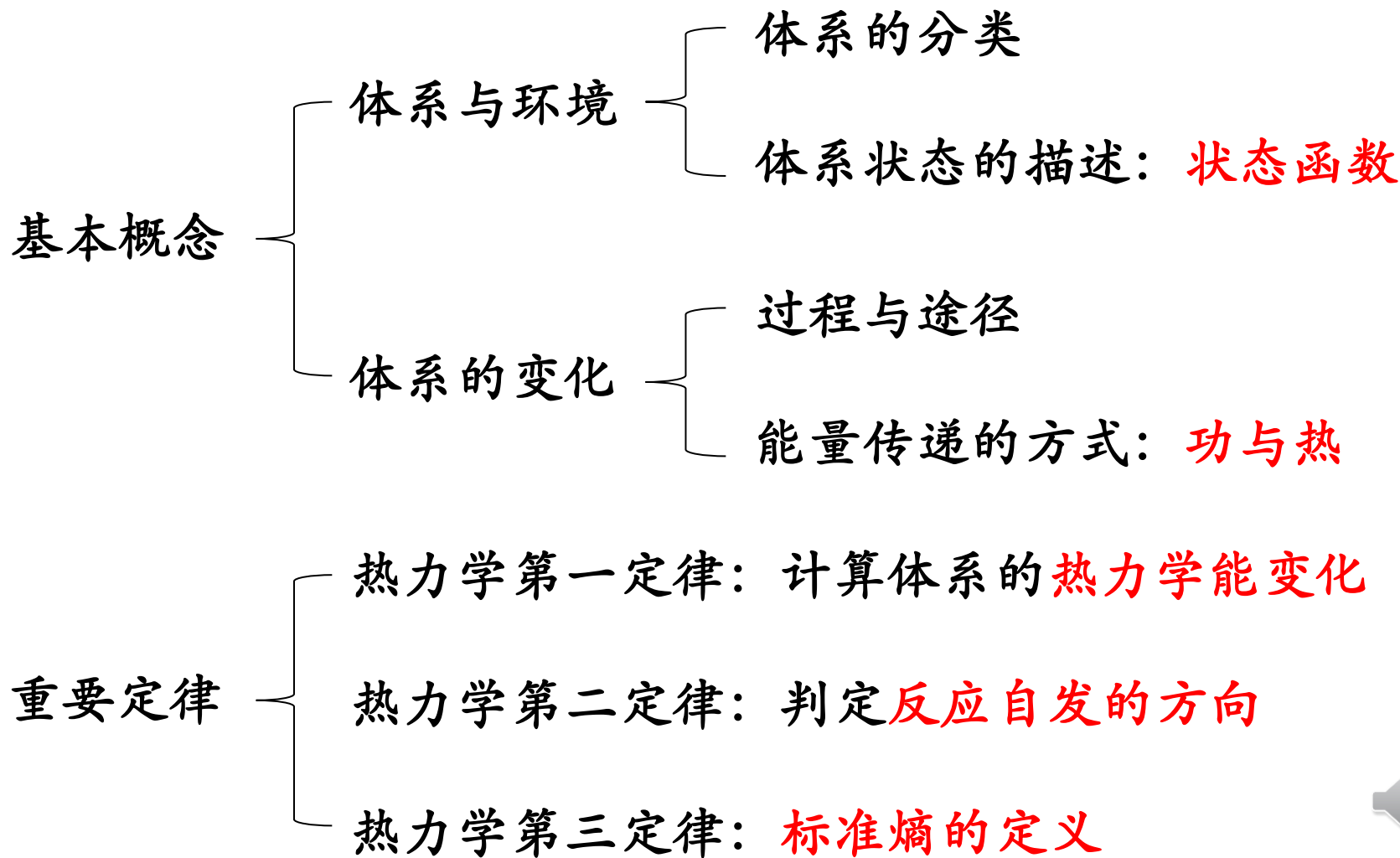
※ 本课件使用指南：

1. 红框的公式及其使用条件要求熟练掌握，其余部分为复习提纲，不熟悉的概念参看课本和王老师课件；
2. 课件中部分页面的录音为 20 年本课程线上授课时助教王鑫师兄录制，内容丰富，讲解清晰，特留做参考！

1. 第一、二章重要知识点回顾

2. 作业、课堂练习中部分问题讲解

基本概念和重要定律



➤ 1. 体系和环境

(a) 体系（或系统）：**人为选定的研究对象**

(b) 环境：体系以外其他**一切与体系有关的部分**，通常考虑与体系有相互影响（存在**物质或能量交换**）的有限部分。

(c) 根据体系与环境的关系，热力学体系（或称系统）可分为：

分类	开放体系	封闭体系	孤立体系
物质交换	有	无	无
能量交换	有	有	无



➤ 2. 状态和状态函数

(a) 状态函数的特点：

状态一定值一定

状态函数的变化仅仅与始态终态有关：殊途同归变化等，周而复始变化零

(b) 状态函数分类：

强度量（无加和性，与物质的多少无关）： $T, p, C_{p,m}, C_{V,m}, V_m, \rho$

广度量（有加和性，物质越多，数值越大）： V, U, H, S, G, C_p, C_V

(c) 只有状态函数才有强度量和广度量的区别

$$\text{广度量} / \text{广度量} = \text{强度量}$$

Q, W 是过程量，不是状态函数

故它们不具有强度性质或广度性质



例：根据道尔顿分压定律 $p = \sum p_B$ 。可见压力具有加和性，应属于广度性质，此结论是否正确 错误。

补充：状态函数 $x = f(y, z)$ 的数学特征：

1) 循环积分为零 $\oint dx = 0$

2) 全微分 $dx = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z dy + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y dz$

尤拉关系式 $\partial^2 x / \partial y \partial z = \partial^2 x / \partial z \partial y$

3) 存在归一化关系 $\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1$



关系式 1) 2) 3) 等价，均可作为判断状态函数的充要条件。

➤ 3. 过程和过程相关物理量

(a) 简单状态变化过程：

系统化学组成、聚集态不变的前提下发生的变化（即没有相变）
可分为等温、等压、绝热、循环等过程

(b) 相变过程：功和热

(c) 化学变化过程：功、热和反应进度 ξ



➤4. 准静态过程和可逆过程

- (a) 准静态过程：一系列接近于平衡的状态组成。
- (b) 可逆过程：存在反方向使得体系和环境都复原而不留下任何痕迹。
- (c) 可逆过程一定是准静态过程。
- (d) 没有能量耗散的准静态过程是可逆过程。



➤ 5. 热力学第一定律

封闭体系的热力学能变等于体系获得的热加上环境对体系所做的功

$$\Delta U = Q + W$$
$$dU = \delta Q + \delta W$$

(符号“d”和“δ”具有不同的含义)

注意功和热的符号：体系得到热为正，体系失去热为负；
体系对环境做功为负，环境对体系做功为正。



➤ 6. 体积功的计算

对抗外压做的功 $\delta W = -p_{\text{外}} dV$, $W = -\int_{V_1}^{V_2} p_{\text{外}} dV$

(a) 自由 (向真空) 膨胀 $p_{\text{外}} = 0, W = 0$

(b) 对抗恒外压膨胀 $W = -p_{\text{外}} \Delta V$

(c) 等温可逆膨胀 $W = -\int_{V_1}^{V_2} p_{\text{外}} dV$
 $= -\int_{V_1}^{V_2} (p_{\text{内}} - dp) dV$
 $= -\int_{V_1}^{V_2} p_{\text{内}} dV$
 $= -\int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV$

理想气体

温度恒定

$$= nRT \ln \frac{V_1}{V_2}$$

可逆过程中的 dp 为无穷小量, 可略去



➤ 7. 热容、焓（不考虑非体积功）：

$$C_V = \frac{\delta Q_V}{dT} = \left(\frac{dU - \delta W}{dT} \right)_V = \left(\frac{dU}{dT} \right)_V$$

封闭体系，均相，等容过程（体积功为0）

$$C_p = \frac{\delta Q_p}{dT} = \left(\frac{dU - \delta W}{dT} \right)_p = \left(\frac{dU + pdV}{dT} \right)_p = \left(\frac{dU + d(pV)}{dT} \right)_p = \left(\frac{dH}{dT} \right)_p$$

封闭体系，均相，等压过程



➤ 8. 理想气体的性质：

- 物态方程： $pV = nRT$
- Joule 定律： 理想气体的 U, H, C_V, C_p 只是温度的函数

$$dU = C_V dT, \quad \Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT$$

$$dH = C_p dT, \quad \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$$

适用于理想气体的
任何简单变化过程



➤ 9. 理想气体的 C_p 与 C_V 之差

摩尔等压热容与摩尔等容热容:

$$C_{p,m} - C_{V,m} = R$$

请注意 C 与 C_m
量纲上的差异!

温度不太高的情况下, 须考虑不同气体分子的平动、转动自由度不同:

	单原子分子	双原子分子 (线性分子)	非线性多原子 分子
$C_{p,m}$	$\frac{5}{2} R$	$\frac{7}{2} R$	$4R$
$C_{V,m}$	$\frac{3}{2} R$	$\frac{5}{2} R$	$3R$
$\gamma = C_{p,m}/C_{V,m}$	$\frac{5}{3}$	$\frac{7}{5}$	$\frac{4}{3}$



➤10. 理想气体过程方程

(a) 等温

$$pV = nRT = \text{常数}$$

$$\Delta U = \Delta H = 0 \quad Q = -W$$

(b) 恒压

$$V/T = \text{常数} \quad \Delta H = Q_p$$

(c) 等容

$$p/T = \text{常数}$$

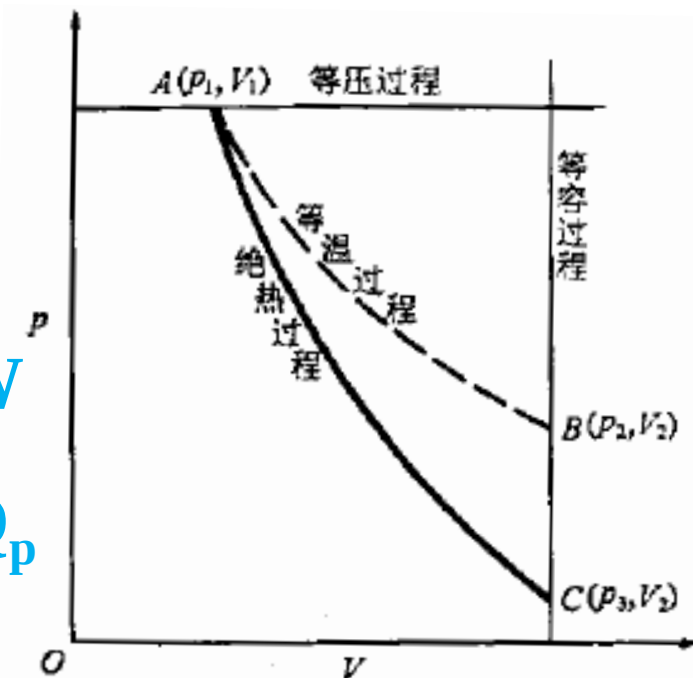
$$W = 0 \quad \Delta U = Q_v$$

(d) 绝热可逆

$$p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma = \text{常数}$$

$$\gamma = C_{p,m} / C_{v,m}$$

$$W = \Delta U$$



不考虑非体积功!



➤ 11. 化学反应进度 ξ :

(a) ξ 是表示反应进程的参数。按照反应方程式发生反应转化或生成 B 物种的摩尔数 Δn_B 与反应计量数 ν_B 相等时，反应进度 ξ 为 1 mol。

(b) 注意 ξ 必须与给定的反应方程式相对应，反应式写法不同， $\xi = 1 \text{ mol}$ 所代表意义不同：



➤ 12. Hess (盖斯) 定律

Hess: “任一化学反应不管是一步还是分几步完成，其热效应总是相同的。” 即 反应热只与反应的始终态有关，而与反应经历的途径无关 (只做体积功、恒压/恒容)

➤ 13. 生成焓

- 相对标准：标准状态（298.15 K, $p^\theta = 1 \times 10^5 \text{ Pa}$ ）下 **最稳定单质** 的摩尔生成焓为 0
- 标准摩尔生成焓： p^θ 下由 **最稳定单质** 生成标准状态下 1 mol 化合物时的反应热，用 $\Delta_f H_m^\theta$ 表示
- 可由 **产物** 的生成焓总和 **减去反应物** 生成焓总和求得

$$\Delta_r H_m^\theta = \sum_B (\nu_B \Delta_f H_m^\theta)_{\text{产物}} - \sum_B (\nu_B \Delta_f H_m^\theta)_{\text{反应物}}$$



➤ 14. 燃烧焓

- 标准摩尔燃烧焓：1 mol 物质在 p^θ 下完全氧化成相同温度的指定产物时的焓变，用 $\Delta_c H_m^\theta$ 表示
- 某一化学反应的反应热可由反应物的燃烧焓总和减去产物燃烧焓总和求得

$$\Delta_r H_m^\theta = \sum_B (\nu_B \Delta_c H_m^\theta)_{\text{反应物}} - \sum_B (\nu_B \Delta_c H_m^\theta)_{\text{产物}}$$



➤ 15. 反应热与温度关系

——Kirchhoff (基尔霍夫) 定律

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

$$\Delta_r C_{p,m} = \left(\sum_B \nu_B C_{p,m} \right)_{\text{产物}} - \left(\sum_B \nu_B C_{p,m} \right)_{\text{反应物}}$$

注意：实际体系的热容本身也是一个和温度有关的函数，考虑热容随温度变化时，应注意带入 $C_{p,m}$ 关于 T 的表达式计算积分！



➤ 16. 热力学第二定律

Clausius（克劳修斯）说法：

不可能把热从低温物体传到高温物体而不引起其它变化。

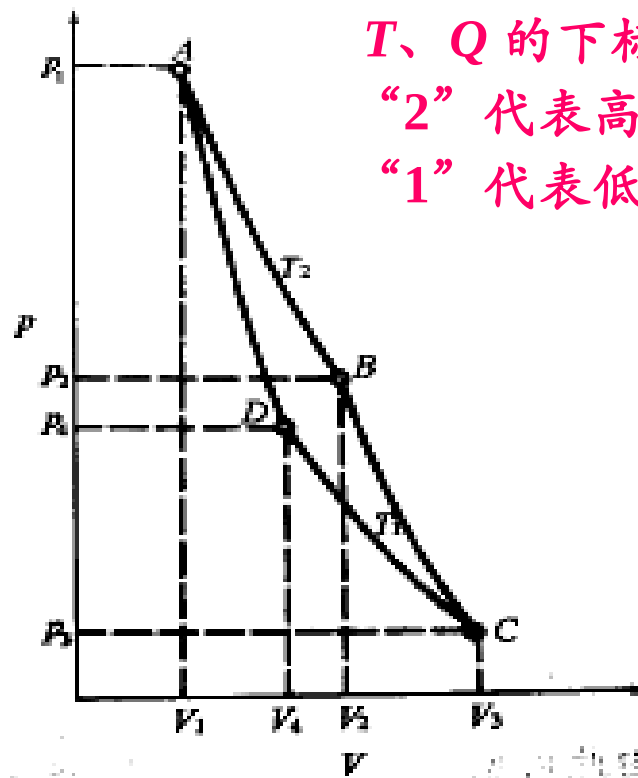
Kelvin（开尔文）说法：

不可能从单一热源取出热使之完全变为功而不发生其它的变化。



➤ 17. Carnot (卡诺) 循环

- 1、 $A(p_1, V_1, T_2) \rightarrow B(p_2, V_2, T_2)$
等温可逆膨胀
- 2、 $B(p_2, V_2, T_2) \rightarrow C(p_3, V_3, T_1)$
绝热可逆膨胀
- 3、 $C(p_3, V_3, T_1) \rightarrow D(p_4, V_4, T_1)$
等温可逆压缩
- 4、 $D(p_4, V_4, T_1) \rightarrow A(p_1, V_1, T_2)$
绝热可逆压缩



T 、 Q 的下标：
“2” 代表高温部分
“1” 代表低温部分

1. 理想气体等温可逆膨胀：

T 恒定； U, H 恒定；
 $S = nR \ln(V_2/V_1)$ 增加；

2. 理想气体绝热可逆膨胀：

$Q = 0$ ， S 恒定；
 $W < 0$ ， U 减小， T 降低；

• 可逆热机效率：

只与高温低温热源温度有关

$$\eta = \frac{W}{Q_2} = \frac{T_2 - T_1}{T_2} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_2}$$



➤ 18. 状态函数：熵

$$\boxed{dS = \frac{\delta Q_R}{T}} \quad S_B - S_A = \Delta S = \int_A^B \frac{\delta Q_R}{T}$$

可逆过程的热温商，此处下标“R”表示“可逆过程”。

Clausius不等式：（热力学第二定律的数学表达式）

$$\boxed{\Delta S - \sum \frac{\delta Q}{T} \geq 0}$$

> 不可逆（自发）
= 可逆

体系在两个状态之间的变化过程中，不可逆过程的热温商总是小于体系的熵变。

熵增加原理：孤立体系的熵不会减少。



➤ 19. 熵变的计算

将题设变化过程拆分为熟悉的、可求算的过程，逐步求解！

(1) 理想气体的等温变化过程

理想气体等温变化： $\Delta U = 0$ ，所以

$$Q_R = -W_R = \int_{V_1}^{V_2} p_{\text{外}} dV = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{p_1}{p_2}$$

$$\Delta S = \frac{Q_R}{T} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nR \ln \frac{p_1}{p_2}$$

(封闭体系，理想气体，等温过程， $W_{\text{其它}} = 0$)



➤ 19. 熵变的计算

(2) 相变过程

系统在两相平衡的温度和压力下发生相变，此时相变可以看作是**可逆**的

$$\Delta S = \frac{Q_R}{T} = \frac{n\Delta H_m}{T}$$

常见可逆相变包括：

等温等压可逆相变 $\Delta G = 0!$

1. 正常相变点时的相变即指 $p = p^\theta$ 时在相变点温度下的相变
2. 在与温度 T 相应的平衡蒸气压（饱和蒸气压）时的相变

求算不可逆相变的热力学函数变化时需在始末状态间
设计可逆过程分别求算！



➤ 19. 熵变的计算

(3) 理想气体等温混合过程

(a) 等温等容混合

$$\Delta U = 0, \quad \Delta H = 0, \quad \Delta S = 0$$

(b) 等温等压混合

$$\Delta S_{\text{混合}} = -n_A R \ln x_A - n_B R \ln x_B$$

$$\Delta S_{\text{混合}} = -R \sum_i n_i \ln x_i$$



➤ 19. 熵变的计算

(4) 非等温过程的熵变

(a) 等容变温过程

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

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

(b) 等压变温过程

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

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

当需要热容为与温度有关的函数时，注意计算其对 T 的积分！



➤ 19. 熵变的计算

(c) 绝热过程

绝热可逆过程: $\Delta S = 0$

绝热不可逆过程: (其他不可逆过程也适用)

求出相应始终态状态参数 ($T, p, V, \dots$), 再在相同始终态间
设计若干可逆过程, 逐一求算。



➤ 19. 熵变的计算

(5) 环境的熵变

一般认为“环境”是一个非常大的热源

- 1) 环境所包含的物质数量无限大：实际过程所释放的热量 Q 是“有限”的，它对于环境而言是一个无限小过程，因此实际过程吸收或放出的热量可以看作可逆过程热量。
- 2) 环境的热容无限大：“有限”的热量 Q 不会引起环境这个巨大热容器的温度改变，即 $T_{\text{环}}$ 是恒定的。

$$\Delta S_{\text{环}} = \frac{-Q}{T_{\text{环}}}$$



Q : 实际过程中体系吸收的热量

➤20. 熵的统计意义

微观状态数 W : 在一个体系中, 微观粒子分布状态的总数目。

热力学概率 Ω : 一种宏观状态或一种分布所包含的微观状态数, 也称为系统的混乱度 (无序度)。

数学概率: 均匀分布的数学概率等于均匀分布的热力学概率除以所有可能的微观状态数的总和 (Ω/W)。



Boltzmann 公式

$$S = k \ln \Omega$$

式中的 k 为 Boltzmann 常数。

$$k = \frac{R}{N_A} = 1.380658 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

- 同一物质 T 增加, S 增加
- 不对称性增加, S 增加, 分子越大, S 越大
- 聚集态不同, 熵值不同: $S_g > S_l > S_s$
- 分解反应, S 增加
- 混合, S 增加



➤ 21. 热力学第三定律:

在热力学温度为零度时, 任何纯物质 **完美晶体** 的熵值为零。

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0$$

摩尔规定熵: 在等压下, 将 1 mol 纯物质从 0 K 升高到 T 时的熵变称为该物质在 T 、 p 下的摩尔规定熵。

$$S_T = \int_0^T C_p d \ln T$$



➤22. 热力学能、焓、Helmholtz (亥姆霍兹) 自由能、Gibbs (吉布斯) 自由能和它们的关系

定义:

平衡态均相系统的 $(U + pV)$ 称为系统的焓, 以 H 表示

$$H \equiv U + pV$$

平衡态均相系统的 $(U - TS)$ 称为系统的 Helmholtz (亥姆霍兹) 自由能, 以 F 表示。(有的旧教材用 A)

$$F \equiv U - TS$$

平衡态均相系统的 $(U + pV - TS)$ 称为系统的 Gibbs (吉布斯) 自由能, 以 G 表示:

$$G \equiv U + pV - TS \equiv H - TS$$



➤ 23. 过程进行方向判据

1. 熵判据 —— 孤立体系过程方向性与限度的普遍判据

$$(\Delta S)_{\text{孤}} = (\Delta S)_{\text{系}} + (\Delta S)_{\text{环}} \geq 0 \quad \left[\begin{array}{l} > \text{不可逆} \\ = \text{可逆} \end{array} \right]$$

2. Helmholtz 自由能判据

$$-(\Delta F)_{T,V} \geq 0 \quad \left[\begin{array}{l} > \text{不可逆} \\ = \text{可逆} \end{array} \right]$$

封闭系统
等温等容
无其它功

3. Gibbs 自由能判据 —— 化学反应常用！

$$-(\Delta G)_{T,p} \geq 0 \quad \left[\begin{array}{l} > \text{不可逆} \\ = \text{可逆} \end{array} \right]$$

封闭系统
等温等压
无其它功



➤ 24. 热力学基本公式和 Maxwell (麦克斯韦) 关系式

状态函数具有全微分性质，其二阶偏微商与求导次序无关：

$$dZ = M(x, y)dx + N(x, y)dy$$
$$(\partial M / \partial y)_x = (\partial N / \partial x)_y$$



$$dU = TdS - pdV$$
$$dH = TdS + Vdp$$
$$dF = -SdT - pdV$$
$$dG = -SdT + Vdp$$

热力学基本公式

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p$$
$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p = T, \quad \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S = V$$
$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p$$
$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V$$

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

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p$$

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

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

Maxwell 关系式



➤24. 热力学基本公式和 Maxwell (麦克斯韦) 关系式

很多公式, 不必死记, 均可从dU方程入手:

$$dU = \delta q + \delta w$$

$$\Delta U = q + w$$

$$H = U + PV$$

$$A = U - TS$$

$$\begin{aligned} G &= H - TS \\ &= U + PV - TS \\ &= A + PV \end{aligned}$$

$$dU = TdS - PdV$$

$$+d(PV)$$

$$-d(TS)$$

$$-d(TS)$$

$$dA = -SdT - PdV$$

$$+d(PV)$$

$$dG = -SdT + VdP$$

$$+d(PV)$$

$$dH = TdS + VdP$$

$$-d(TS)$$

全微分+交叉偏微分得Maxwell关系式

➤ 24. 热力学基本公式和 Maxwell (麦克斯韦) 关系式

(1) $(\frac{\partial U}{\partial T})_V = C_V$ 公式证明题

(2) $(\frac{\partial U}{\partial p})_V = C_V (\frac{\partial T}{\partial p})_V$

(3) $(\frac{\partial U}{\partial T})_p = C_p - p(\frac{\partial V}{\partial T})_p$

(4) $(\frac{\partial U}{\partial V})_p = C_p (\frac{\partial T}{\partial V})_p - p$

(5) $(\frac{\partial U}{\partial V})_T = (C_p - C_V)(\frac{\partial T}{\partial V})_p - p$

(6) $(\frac{\partial U}{\partial p})_T = -(C_p - C_V)(\frac{\partial T}{\partial p})_V - p(\frac{\partial V}{\partial p})_T$

(7) $(\frac{\partial H}{\partial T})_p = C_p$

(8) $(\frac{\partial H}{\partial V})_p = C_p (\frac{\partial T}{\partial V})_p$

(9) $(\frac{\partial H}{\partial T})_V = C_V + V(\frac{\partial p}{\partial T})_V$

(10) $(\frac{\partial H}{\partial p})_V = C_V (\frac{\partial T}{\partial p})_V + V$

(11) $(\frac{\partial H}{\partial p})_T = V - (C_p - C_V)(\frac{\partial T}{\partial p})_V$

(12) $(\frac{\partial H}{\partial V})_T = V(\frac{\partial p}{\partial V})_T + (C_p - C_V)(\frac{\partial T}{\partial V})_p$

(13) $C_p - C_V = [(\frac{\partial U}{\partial V})_T + p](\frac{\partial V}{\partial T})_p = [V - (\frac{\partial H}{\partial p})_T](\frac{\partial p}{\partial T})_V$

以上公式均可应用基本关系式、全微分和偏微商性质加以证明!

循环关系 $\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1$, 链关系 $(\frac{\partial F}{\partial X})_Z = (\frac{\partial F}{\partial Y})_Z (\frac{\partial Y}{\partial X})_Z$



➤25. 简单变化过程的 ΔF 和 ΔG

$$\begin{aligned}dF &= -SdT - pdV \\dG &= -SdT + Vdp\end{aligned}$$

1. 等温简单状态变化: $(T, V_1, p_1) \rightarrow (T, V_2, p_2)$

理想气体:

$$pV = nRT$$

$$\Delta G = \int_{p_1}^{p_2} Vdp = \int_{p_1}^{p_2} \frac{nRT}{p} dp = nRT \ln \frac{p_2}{p_1}$$

$$\Delta F = -\int_{V_1}^{V_2} pdV = -\int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = nRT \ln \frac{V_1}{V_2}$$

液体和固体:

$$V_1 = V_2 = V_0$$

$$\Delta G = \int_{p_1}^{p_2} Vdp = \int_{p_1}^{p_2} V_0(1 + \beta p)dp = V_0(p_2 - p_1)$$

$$\Delta F = -\int_{V_1}^{V_2} pdV = 0$$

2. 等温等压相变:

在**无其他功**的情况下, 等温等压**可逆**相变过程:

$$\Delta G = 0$$

$$\Delta F = \Delta G + \Delta(pV) = \Delta(nRT) = nR\Delta T$$

➤26. 温度和压力对 ΔG 的影响

温度变化范围不大时

温度影响：

$$\frac{\Delta G_2}{T_2} - \frac{\Delta G_1}{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} -\frac{\Delta H}{T^2} dT = \Delta H \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

—— Gibbs-Helmholtz 公式

若已知 T_1 、 p 时的 ΔG_1 和 $\Delta H = f(T)$ 的具体函数关系，可以计算 T_2 、 p 时的 ΔG_2 。

此页公式中的 ΔG 常指化学反应的 ΔG

压力影响：

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V$$

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial p} \right)_T = \Delta V$$

若知道恒温条件下 ΔV 与 p 的关系，即可求不同压力时的 ΔG

$$\Delta G_2 - \Delta G_1 = \int_{p_1}^{p_2} \Delta V dp$$



1. 第一、二章重要知识点回顾

2. 作业、课堂练习中部分问题讲解

1. 第一、二章重要知识点回顾

2. 习题一部分讲解

3. 作业、课堂练习中部分问题讲解

作业、小测中部分问题讲解



第一章作业第1题

1. 解：单原子分子理想气体的热容

$$C_{V,m} = \frac{3}{2}R \quad C_{p,m} = \frac{5}{2}R$$

因理想气体的内能、焓只与温度有关，故：

$$\Delta U = nC_{V,m}\Delta T = \frac{3}{2}nR(T_2 - T_1) = \frac{3}{2} \times 1 \times 8.314 \times (323 - 273) \text{ J} = 623.6 \text{ J}$$

$$\Delta H = nC_{p,m}\Delta T = \frac{5}{2}nR(T_2 - T_1) = \frac{5}{2} \times 1 \times 8.314 \times (323 - 273) \text{ J} = 1039.3 \text{ J}$$

(1) 恒压加热后

$$P = P_1 = 2 \times 10^5 \text{ Pa} \quad T_2 = 323 \text{ K}$$

此过程 $\Delta U_1 = nC_{V,m}\Delta T = \frac{3}{2}nR(T_2 - T_1) = \frac{3}{2} \times 1 \times 8.314 \times (323 - 273) \text{ J} = 623.6 \text{ J}$

$$W_1 = -P_1\Delta V = P_1 \left(\frac{nRT_2}{P} - \frac{nRT_1}{P_1} \right) = nR(T_2 - T_1) = -1 \times 8.314 \times (323 - 273) \text{ J} = -415.7 \text{ J}$$

$$\Delta U_1 = Q_1 + W_1$$

$$Q_1 = \Delta U - W_1 = 623.6 \text{ J} + 415.7 \text{ J} = 1039.3 \text{ J}$$

恒温可逆膨胀 $W_2 = nRT_2 \ln \frac{P_2}{P_1} = 1 \times 8.314 \times 323 \times \ln \frac{1 \times 10^5}{2 \times 10^5} \text{ J} = -1861 \text{ J}$

总过程

$$W = W_1 + W_2 = -415.7 \text{ J} - 1861 \text{ J} = -2277 \text{ J}$$

$$Q = \Delta U - W = 623.6 \text{ J} + 2277 \text{ J} = 2901 \text{ J}$$

(2) 恒温可逆膨胀

$$W_1' = nRT_1 \ln \frac{P_2}{P_1} = 1 \times 8.314 \times 273 \times \ln \frac{1 \times 10^5}{2 \times 10^5} \text{ J} = -1573 \text{ J}$$

恒压加热

$$W_2' = -P_2\Delta V = P_2 \left(\frac{nRT_2}{P_2} - \frac{nRT_1}{P_2} \right) = nR(T_2 - T_1) = 1 \times 8.314 \times (323 - 273) \text{ J} = -415.7 \text{ J}$$

总过程

$$W' = W_1' + W_2' = -415.7 \text{ J} - 1573 \text{ J} = -1989 \text{ J}$$

$$Q' = \Delta U - W' = 623.6 \text{ J} + 1989 \text{ J} = 2613 \text{ J}$$

结果说明：状态函数 U 、 H 的变化与过程无关， W 、 Q 随过程不同有可能不同。

第一章作业第3题

3. 解：经等压过程后

$$P_1 = P_2 \quad n_1 = n_2 \quad V_2 = 2V_1$$

由 $PV = nRT$

得 $T_2 = 2T_1 = 600 \text{ K}$

双原子理想气体

$$C_{p,m} = \frac{7}{2}R \quad C_{v,m} = \frac{5}{2}R$$

理想气体内能和焓只与温度有关

$$\begin{aligned} \Delta U &= C_v \Delta T = nC_{v,m} \Delta T = n \times \frac{5}{2} R \times (T_2 - T_1) = 1 \times \frac{5}{2} \times 8.314 \times (600 - 300) \text{ J} \\ &= 6235.5 \text{ J} \approx 6.24 \text{ kJ} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta H &= C_p \Delta T = nC_{p,m} \Delta T = n \times \frac{7}{2} R \times (T_2 - T_1) = 1 \times \frac{7}{2} \times 8.314 \times (600 - 300) \text{ J} \\ &= 8729.7 \text{ J} \approx 8.73 \text{ kJ} \end{aligned}$$

第一章作业第4题

4. 解: $pV = nRT$ $n = \frac{pV}{RT} = \frac{1 \times 10^5 \times 3 \times 10^{-3}}{8.314 \times 293} \text{ mol} = 0.123 \text{ mol}$

理想气体内能只与温度有关

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT = \int_{T_1}^{T_2} n C_{V,m} dT = \int_{293}^{353} 0.123 \times (31.4 + 13.4 \times 10^{-3} T) \times dT = 263.6 \text{ J}$$

$$\begin{aligned} \Delta H &= \int_{T_1}^{T_2} C_p dT = \int_{T_1}^{T_2} n C_{p,m} dT = \int_{T_1}^{T_2} n (C_{V,m} + R) dT \\ &= \int_{293}^{353} 0.123 \times (31.4 + 13.4 \times 10^{-3} T + 8.314) dT = 325.0 \text{ J} \end{aligned}$$

等压过程 $Q = \Delta H = 325.0 \text{ J}$

$$W = \Delta U - Q = (263.6 - 325.0) \text{ J} = -61.4 \text{ J}$$



第一章作业第5题功的计算：

$$\left. \begin{array}{l} pT = C \\ pV = nRT \end{array} \right\} \longrightarrow pV = nR \frac{C}{p} \quad p = \sqrt{\frac{nRC}{V}}$$

$$\begin{aligned} W &= -\int_{V_1}^{V_2} PdV = -\int_{V_1}^{V_2} \sqrt{\frac{nRC}{V}} dV = -\sqrt{nRC} \int_{V_1}^{V_2} V^{-\frac{1}{2}} dV \\ &= -\sqrt{1 \times 8.314 \times 2 \times 10^5 \times 269.42} \int_{11.2 \times 10^{-3}}^{2.80 \times 10^{-3}} V^{-\frac{1}{2}} dV \\ &= 2240 \text{ J} \end{aligned}$$



第一章作业第6题：

6. 解：正常沸点指 p^θ 下的沸点，即 $p_{\text{外}} = p^\theta$

$$W = -p_{\text{外}} \Delta V = -1 \times 10^5 \times (20 \times 607 \times 10^{-6}) \text{ J} = -1214 \text{ J}$$

$$Q = 858 \times 20 \text{ J} = 17160 \text{ J}$$

$$\Delta U = Q + W = 17160 \text{ J} - 1214 \text{ J} = 15946 \text{ J}$$

$$\text{等压过程 } \Delta H = Q = 17160 \text{ J}$$

第一章作业第7题

7. 解:

273 K, 1×10^5 Pa 的冰 $\xrightarrow{Q_1, W_1}$ 273 K, 1×10^5 Pa 的水 $\xrightarrow{Q_2, W_2}$

373 K, 1×10^5 Pa 的水 $\xrightarrow{Q_3, W_3}$ 373 K, 1×10^5 Pa 的水蒸气

$$Q_1 = 334.7 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \times 18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times 1 \text{ mol} = 6024.6 \text{ J} \quad \Delta V_1 \approx 0 \quad W_1 \approx 0$$

$$Q_2 = nC_{p,m}(\text{H}_2\text{O}, 1) \times \Delta T = \underline{1 \times 75.30 \times (373 - 273) \text{ J}} = 7.53 \times 10^3 \text{ J} \quad \Delta V_2 \approx 0 \quad W_2 \approx 0$$

$$Q_3 = 2255 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \times 18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times 1 \text{ mol} = 40590 \text{ J}$$

$$W_3 = -p\Delta V = -PV_{\text{气}} = -nRT = -1 \times 8.314 \times 373 \text{ J} = -3101.1 \text{ J}$$

$$\Delta U = (Q_1 + W_1) + (Q_2 + W_2) + (Q_3 + W_3) = (6024.6 + 7530 + 40590 - 3101.1) \text{ J} = 51043 \text{ J}$$

等压过程

$$\Delta H = Q_p = Q_1 + Q_2 + Q_3 = (6024.6 + 7530 + 40590) \text{ J} = 54145 \text{ J}$$



第一章作业第8题

1) 过冷水部分结冰，最终为冰水混合物，所以混合物平衡时温度为 273 K (273.15 K, 273.16 K)

2) 该过程为绝热等压过程，所以 $\Delta H = 0$

3) 设有 x 克水结成冰，释放的热量使水升温

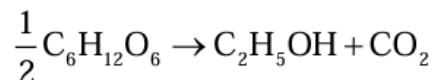
$$333.5 x = 100 \times 4.238 \times (273 - 268)$$

解得 $x = 6.354 \text{ g}$



第一章作业第13.15题

13. 解:



$$\begin{aligned} Q &= n\Delta_r H_m^\ominus = \sum_{\text{B}} (n_{\text{B}}\Delta_c H_m^\ominus)_{\text{反应物}} - \sum_{\text{B}} (n_{\text{B}}\Delta_c H_m^\ominus)_{\text{产物}} \\ &= \left[\frac{1}{2} \times (-2803.03) - 1 \times (-1366.83) \right] \text{ kJ} \\ &= -34.69 \text{ kJ} \end{aligned}$$

15. 解:

延胡索酸和马来酸燃烧的反应式为: $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4 + 3\text{O}_2 = 4\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

$$4 \times \Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}_2) + 2 \times \Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}) - \Delta_f H_m^\ominus(\text{延胡索酸}) = -1335.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H_m^\ominus(\text{延胡索酸}) = -809.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

同理,

$$4 \times \Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}_2) + 2 \times \Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}) - \Delta_f H_m^\ominus(\text{马来酸}) = -1359.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H_m^\ominus(\text{马来酸}) = -786.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

则,

$$\Delta H_{\text{异构}} = \Delta_f H_m^\ominus(\text{延胡索酸}) - \Delta_f H_m^\ominus(\text{马来酸}) = -23.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

作业、小测中部分问题讲解



2.1 1mol理想气体经过可逆卡诺循环过程，请列出每一步变化的 ΔU 、 ΔH 及 ΔS 。

1. 解：如图所示：Carnot 循环由 $a \rightarrow b$ （等温可逆膨胀）、 $b \rightarrow c$ （绝热可逆膨胀）、 $c \rightarrow d$ （等温可逆压缩）和 $d \rightarrow a$ （绝热可逆压缩）构成。

	ΔU	ΔH	ΔS
$a \rightarrow b$	0	0	$nR \ln \frac{V_b}{V_a}$
$b \rightarrow c$	$\int_{T_H}^{T_L} C_V dT$	$\int_{T_H}^{T_L} C_p dT$	0
$c \rightarrow d$	0	0	$nR \ln \frac{V_d}{V_c}$
$d \rightarrow a$	$\int_{T_L}^{T_H} C_V dT$	$\int_{T_L}^{T_H} C_p dT$	0

作业、小测中部分问题讲解



2.2 设 5 mol 氦 (He) 从 273 K、100 kPa 变化到 298 K、1000 kPa, 求 ΔS 。 $C_{V,m} = \frac{3}{2}R$ 。

解法1: 设计先等压、再等温的可逆过程

273 K、100 kPa $\rightarrow$ 298 K、100 kPa $\rightarrow$ 298 K、1000 kPa

$$\begin{aligned}\Delta S_1 &= \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT = n(C_{V,m} + R) \ln \frac{T_2}{T_1} \\ &= 5 \times \frac{5}{2} \times 8.314 \times \ln \frac{298}{273} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 9.11 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta S_2 &= \frac{Q_2}{T_2} = nR \ln \frac{p_1}{p_2} \\ &= 5 \times 8.314 \times \ln \frac{100}{1000} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= -95.72 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}\end{aligned}$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = -86.61 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

作业、小测中部分问题讲解



解法2：设计先等容、再等温的可逆过程：

273 K、100 kPa、 $V_1 \rightarrow$ 298 K、 p' 、 $V_1 \rightarrow$ 298 K、1000 kPa、 V_2

$$\begin{aligned}\Delta S_1 &= \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V}{T} dT = nC_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1} \\ &= 5 \times \frac{3}{2} \times 8.314 \times \ln \frac{298}{273} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 5.46 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}\end{aligned}$$

$$p' = \frac{298}{273} \times 100 \text{ kPa} = 109.2 \text{ kPa}$$

$$\begin{aligned}\Delta S_2 &= \frac{Q_2}{T_2} = nR \ln \frac{p'}{p_2} \\ &= 5 \times 8.314 \times \ln \frac{109.2}{1000} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= -92.06 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}\end{aligned}$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = -86.60 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

☆解题思路：设计可逆过程 $\rightarrow$ 寻找过程方程 $\rightarrow$ 逐步求解变量
(可以通过设计多种变化途径验证状态函数的改变量计算结果)

解法3: 直接利用热力学第一定律公式

$$\begin{aligned}\Delta S &= \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \int_1^2 \frac{dU - \delta W}{T} = \int_1^2 \left(\frac{nC_{V,m}dT}{T} + \frac{pdV}{T} \right) \\&= nC_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1} + \int_1^2 \frac{nRdV}{V} \\&= nC_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1} \\&= nC_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{T_2 p_1}{T_1 p_2} \\&= \left(5 \times \frac{3}{2} \times 8.314 \times \ln \frac{298}{273} + 5 \times 8.314 \times \ln \frac{298 \times 100 \times 10^3}{273 \times 10^6} \right) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \\&= -86.61 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}\end{aligned}$$

作业、小测中部分问题讲解



2.3 将100g、283K的水与200g、313K的水混合，求这一混合过程的熵变。

3. 解：设混合后水温为 T_3 ，有：

$$4.184 \times 100 \times (T_3/\text{K} - 283) = 4.184 \times 200 \times (313 - T_3/\text{K}) \quad \text{解得： } T_3 = 303 \text{ K}$$

$$\begin{aligned} \Delta S &= \Delta S_1 + \Delta S_2 = \int_{T_1}^{T_3} \frac{C_p}{T} dT + \int_{T_2}^{T_3} \frac{C_p}{T} dT \\ &= \left(100 \times 4.184 \times \ln \frac{303}{283} + 200 \times 4.184 \times \ln \frac{303}{313} \right) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= (28.57 - 27.17) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 1.40 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

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

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

作业、小测中部分问题讲解



2.4 1 mol $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 从 473 K 冷却到 298 K, 变为 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$, 试求此过程的 ΔS 。已知 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的 $C_{p,m} = (30.21 + 9.92 \times 10^{-3}T/\text{K}) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 的比热为 $4.184 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$, 373 K 时每克水的蒸发热为 $2255 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

解: 设计可逆过程 $473 \text{ K (g)} \rightarrow 373 \text{ K (g)} \rightarrow 373 \text{ K (l)} \rightarrow 298 \text{ K (l)}$

$$\Delta S_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_{p,m}(\text{g})}{T} dT = \int_{473 \text{ K}}^{373 \text{ K}} \frac{1 \times (30.21 + 9.92 \times 10^{-3}T)}{T} dT = -8.17 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

(注意带入 $C_{p,m}$ 关于 T 的表达式计算积分)

$$\Delta S_2 = \frac{Q_2}{T_2} = \frac{-2255 \times 18}{373} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = -108.8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_3 = \int_{T_2}^{T_3} \frac{nC_{p,m}(\text{l})}{T} dT = nC_{p,m}(\text{l}) \ln \frac{T_3}{T_2} = 4.184 \times 18 \times \ln \frac{298}{373} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = -16.90 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = -133.9 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

作业、小测中部分问题讲解



2.5 298 K 将 1 mol O_2 从 101.325 kPa 等温可逆压缩到 607.95 kPa, 求此过程中的 Q 、 W 、 ΔU 、 ΔH 、 ΔF 、 ΔG 、 $\Delta S_{\text{体系}}$ 、 $\Delta S_{\text{环境}}$ 和 $\Delta S_{\text{孤立}}$ 。

5. 解: 因为是理想气体等温变化, 所以 $\Delta U = \Delta H = 0$

$$W = -nRT \ln \frac{p_1}{p_2} = -8.314 \times 298 \times \ln \frac{101.325}{607.95} \text{ J} = 4439.2 \text{ J}$$

$$Q = -W = -4439.2 \text{ J}$$

$$\text{等温下: } dF = -SdT - pdV = -pdV, \Delta F = -\int_{V_1}^{V_2} pdV = -nRT \ln \frac{p_1}{p_2} = 4439.2 \text{ J}$$

$$\text{或 } \Delta F = \Delta U - T\Delta S_{\text{体系}} = 4439.2 \text{ J}$$

$$\text{或根据过程为等温可逆且无非体积功得 } \Delta F = W_{\text{体积}} = 4439.2 \text{ J}$$

$$\text{等温下: } dG = -SdT + Vdp = Vdp, \Delta G = \int_{p_1}^{p_2} Vdp = nRT \ln \frac{p_2}{p_1} = 4439.2 \text{ J}$$

$$\text{或 } \Delta G = \Delta H - T\Delta S_{\text{体系}} = 4439.2 \text{ J}$$

$$\text{等温过程 } \Delta S_{\text{体系}} = \frac{Q}{T} = \frac{-4439.2}{298} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = -14.9 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{环境}} = \frac{Q_{\text{环}}}{T_{\text{环}}} = \frac{4439.2}{298} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = 14.9 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{孤立}} = \Delta S_{\text{体系}} + \Delta S_{\text{环境}} = 0$$

作业、小测中部分问题讲解



2.6 p^θ 时将 1 mol 甲苯在其沸点 383 K 蒸发为蒸气，求该过程的 Q 、 W 、 ΔU 、 ΔH 、 ΔG 、 $\Delta S_{\text{体系}}$ 。已知该温度时甲苯的蒸发热是 361.9 J kg^{-1} 。

6. 解：此过程为可逆过程

$$W = -p^\theta \Delta V = -p^\theta V_g = -nRT = -1 \times 8.314 \times 383 \text{ J} = -3184 \text{ J}$$

$$Q = nM_{\text{toluene}}\Delta H_0 = 1 \text{ mol}^{-1} \times 92.14 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times 361.9 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} = 33345 \text{ J}$$

$$\text{等压过程 } \Delta H = Q = 33345 \text{ J}$$

$$\Delta U = Q + W = 30161 \text{ J}$$

$$\text{等温过程 } \Delta S = Q/T = 87.06 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = \Delta H - Q = 0 \text{ (可逆相变过程规律)}$$

(书后答案带入的甲苯摩尔质量 M_{toluene} 似乎有问题)

作业、小测中部分问题讲解



2.9 在 293 K 下, 将 1 mol 乙醇(l)的压力从 100 kPa 增加至 2533 kPa, 求此过程的 ΔG 。已知乙醇遵守下述物态方程 $V = V_0(1 - \beta p)$ 。乙醇 $\beta = 1.04 \times 10^{-6} (\text{kPa})^{-1}$; 293 K、100 kPa 时密度 $\rho = 0.789 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

解: 293 K, 100 kPa, 1 mol 乙醇体积为

$$V = m/\rho = 1 \times 46.07 / 0.789 \text{ cm}^3 = 58.390 \text{ cm}^3$$

由此计算 $V_0 = \frac{V}{1 - \beta p} = \frac{58.390 \times 10^{-6}}{1 - 1.04 \times 10^{-6} \times 100} \text{ m}^3 = 58.396 \times 10^{-6} \text{ m}^3$

$$\begin{aligned} \Delta G &= \int_{p_1}^{p_2} V dp = \int_{p_1}^{p_2} V_0(1 - \beta p) dp = V_0(p_2 - p_1) - \frac{1}{2} V_0 \beta (p_2^2 - p_1^2) \\ &= 58.396 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \times (2533 \text{ kPa} - 100 \text{ kPa}) - \frac{1}{2} \times 58.396 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \\ &\quad \times 1.04 \times 10^{-6} \times (\text{kPa})^{-1} \times [(2533 \text{ kPa})^2 - (100 \text{ kPa})^2] \\ &= 141.88 \text{ J} \end{aligned}$$



物理化学学习提示:

1. 概念理解: 多看书, 多看书, 多看书!
2. 公式掌握: 特别注意公式的使用条件!
3. 例题练习: 解题思路就只有那些, 熟能生巧!



第二章作业周三交!



北京大学
PEKING UNIVERSITY

谢谢大家！