



普通高等教育“十一五”国家级规划教材配套参考书

物理化学 教学与学习指南

华东理工大学

黑恩成 史济斌 彭昌军 蔡 钧 孙 瑛 编



高等教育出版社
Higher Education Press

普通高等教育“十一五”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

华东理工大学

黑恩成 史济斌 彭昌军 蔡 钧 孙 瑛 编



高等教育出版社·北京
HIGHER EDUCATION PRESS BEIJING

内容提要

本书是与胡英院士主编的《物理化学》(第五版,高等教育出版社,2007年)配套的教学参考书。内容包括教材中的全部思考题和习题的解答,以及为各章选编的例题及解答、自测题及自测题参考答案。

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. —北京:高等教育出版社, 2010.6

ISBN 978-7-04-029179-7

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 (2010) 第 040989 号

策划编辑	付春江	责任编辑	赵 熙	封面设计	张 楠
责任绘图	尹 莉	版式设计	马敬茹	责任校对	杨凤玲
责任印制	陈伟光				

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

经 销 蓝色畅想图书发行有限公司
印 刷 北京印刷一厂

开 本 787×960 1/16
印 张 22.5
字 数 420 000

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.landaco.com>
<http://www.landaco.com.cn>
畅想教育 <http://www.widedu.com>

版 次 2010 年 6 月第 1 版
印 次 2010 年 6 月第 1 次印刷
定 价 30.60 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 29179-00

前 言

高等教育出版社于 2007 年出版了胡英院士主编的《物理化学》(第五版)。该书被列为普通高等教育“十一五”国家级规划教材。为配合《物理化学》(第五版)的使用,方便学生的学习和教师的授课,我们编写了这本配套的教学参考书。

本书是在 1998 年出版的《物理化学教学指南》(吕瑞东、黑恩成、叶汝强、马树人、史济斌、盛克俭等编)一书的基础上编写而成。按照《物理化学》(第五版)大框架和小脉络的布局与内容的更新,将本书每章的内容分为四个部分:第一部分是教材中的思考题及解答,第二部分是例题及解答,第三部分是自测题及自测题参考答案,第四部分是教材中的习题及解答。

本书由黑恩成、史济斌、彭昌军、蔡钧、孙瑛编写初稿,黑恩成、史济斌修改定稿。本教研室杨磊、周山花、邬时清、薛平核算了部分例题和习题,对书稿进行了校对。

全书承蒙北京大学高盘良教授审阅,并提出不少宝贵的修改意见和建议,在此致以衷心的感谢。高等教育出版社对本书的出版给予了大力支持,编者在此对策划编辑付春江、责任编辑赵熙及编辑部同事们的精心工作致以深深的谢意。

限于编者的水平,恐仍难避免书中尚存不妥和错误之处,敬请读者批评指正。

编 者

华东理工大学 2009 年 11 月

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,供学生参考。

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×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°C 、5.07 MPa 下的体积,严格地应写成:

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

$$= 13.9 \times 10^{-3} \text{ m}^3 = 13.9 \text{ dm}^3$$

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:

$$V = \frac{\frac{m}{M}RT}{p} = \left[\frac{\frac{1}{44.01 \times 10^{-3}} \times 8.3145 \times (100 + 273.15)}{5.07 \times 10^6} \right] \text{ m}^3$$

$$= 13.9 \times 10^{-3} \text{ m}^3 = 13.9 \text{ dm}^3$$

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 $\text{n}(10^{-9})$ 、 $\mu(10^{-6})$ 、 $\text{m}(10^{-3})$ 、 $\text{c}(10^{-2})$ 、 $\text{d}(10^{-1})$ 、 $\text{k}(10^3)$ 、 $\text{M}(10^6)$ 、 $\text{G}(10^9)$ 、...

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
思考题解答	1
例题及解答	5
自测题	8
自测题参考答案	11
习题解答	13
第 2 章 热力学定律和热力学基本方程	19
思考题解答	19
例题及解答	27
自测题	32
自测题参考答案	35
习题解答	38
第 3 章 多组分系统的热力学,逸度和活度	52
思考题解答	52
例题及解答	57
自测题	60
自测题参考答案	63
习题解答	65
第 4 章 相平衡	73
思考题解答	73
例题及解答	82
自测题	87
自测题参考答案	91
习题解答	92
第 5 章 化学平衡	98
思考题解答	98
例题及解答	101
自测题	106
自测题参考答案	110

习题解答	112
第 6 章 传递现象	120
思考题解答	120
例题及解答	122
自测题	123
自测题参考答案	126
习题解答	127
第 7 章 化学动力学	130
思考题解答	130
例题及解答	136
自测题	139
自测题参考答案	142
习题解答	144
第 8 章 各类反应的动力学	160
思考题解答	160
例题及解答	167
自测题	170
自测题参考答案	174
习题解答	175
第 9 章 量子力学基础	182
思考题解答	182
例题及解答	186
自测题	188
自测题参考答案	190
习题解答	192
第 10 章 化学键和分子间力的理论	195
思考题解答	195
例题及解答	199
自测题	203
自测题参考答案	204
习题解答	207
第 11 章 波谱的基本原理	212
思考题解答	212
例题及解答	214
自测题	216

自测题参考答案	217
习题解答	219
第 12 章 独立子系统的统计热力学	222
思考题解答	222
例题及解答	226
自测题	228
自测题参考答案	230
习题解答	232
第 13 章 相倚子系统的统计热力学	241
思考题解答	241
例题及解答	243
自测题	244
自测题参考答案	245
习题解答	247
第 14 章 速率理论	250
思考题解答	250
例题及解答	254
自测题	256
自测题参考答案	257
习题解答	258
第 15 章 界面现象	263
思考题解答	263
例题及解答	271
自测题	275
自测题参考答案	277
习题解答	279
第 16 章 电解质溶液	284
思考题解答	284
例题及解答	290
自测题	292
自测题参考答案	295
习题解答	296
第 17 章 电化学	303
思考题解答	303
例题及解答	311

自测题.....	315
自测题参考答案	318
习题解答	320
第 18 章 胶体	333
思考题解答	333
例题及解答	336
自测题.....	338
自测题参考答案	340
习题解答	342
参考书目	346

第1章 物质的 pVT 关系和热性质

思考题解答

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。

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 $Z = pV / (nRT) = V / V^{\text{id}}$ 。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

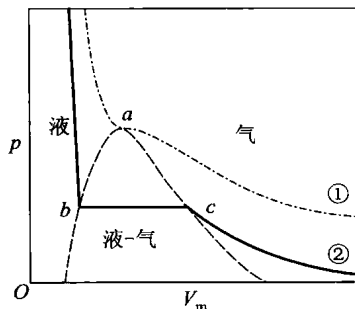
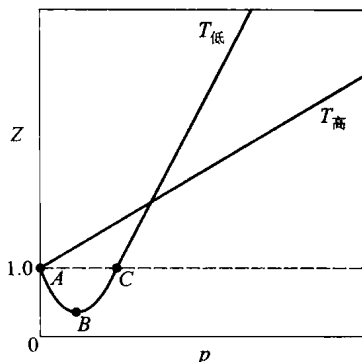


图 1-22

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。

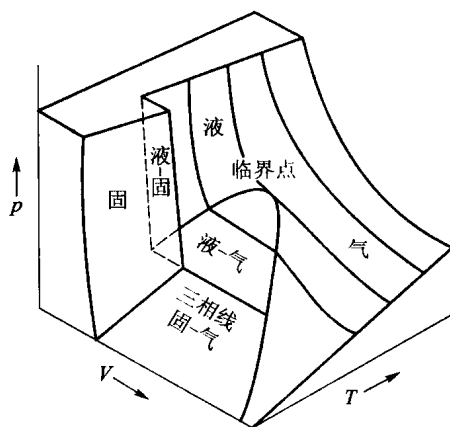


6. 图 1-3 与图 1-8 是什么关系?

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°C 的低压水蒸气恒温加压时的相态变化。

解: -10°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,冰将熔化为水。

9. 图 1-11 硫的相图中的 o_1o_2 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, o_1o_3 线为单斜硫与

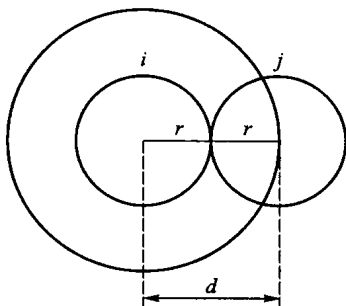
正交硫的转变温度随压力的变化,该两曲线的 dp/dT 均大于零,而水的 oc 线的 dp/dT 小于零。

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. 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'_r 的曲线交于一点,该点的对比压力为 p'_r ,则所求压力 $p = p'_r p_c$ 。

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 0、小于 0 还是等于 0?

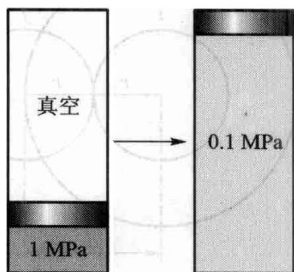


图 1-23

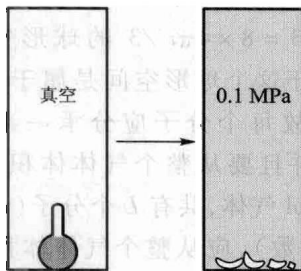


图 1-24

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 0、小于 0 还是等于 0? 提示:系统如何选择?

解:(1) 若取烧杯及烧杯中的物质为系统,则 $Q < 0$;若取绝热箱内的所有物质为系统,则 $Q = 0$ 。

(2) 取杜瓦瓶及其中的物质为系统, $Q = 0$ 。

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 $\delta W = 0$,按

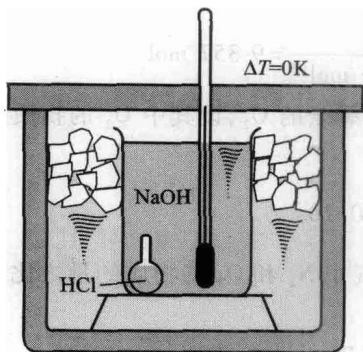


图 1-25

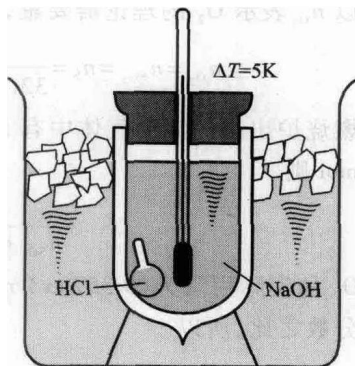


图 1-26

热力学第一定律可得 $dU = \delta Q_v$ 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 $dH = \delta Q_p$ 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。

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 S 在燃烧炉中燃烧生成 SO_2 , 若每小时向炉中加入 300 kg 的硫, 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

$$n_{\text{O}_2} = n_{\text{SO}_2} = n_{\text{S}} = \frac{300 \text{ kg}}{32.06 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}} = 9\,357 \text{ mol}$$

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

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

所以

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

$$\text{解之} \quad x = 8\,503$$

每小时的空气需要量:

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

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

2. 一车间的容积为 $1\,000 \text{ m}^3$, 温度为 10°C , 气压为 $101\,325 \text{ Pa}$ 。要将车间内的空气温度升高到 20°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。

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

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 。

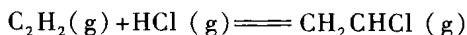
$$\text{解: } T_1 = p_1 V_1 / nR = [0.2 \times 10^6 \times 11.2 \times 10^{-3} / (1 \times 8.3145)] \text{ K} = 269 \text{ K}$$

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

$$p = \frac{p_1 T_1}{T}, \quad V = \frac{nRT}{p} = \frac{nRT^2}{p_1 T_1}, \quad dV = \frac{2nRTdT}{p_1 T_1}$$

$$\begin{aligned} W = W_R &= - \int_{V_1}^{V_2} p dV = - \int_{T_1}^{T_2} 2nRdT = 2nR(T_1 - T_2) \\ &= [2 \times 1 \times 8.3145 \times (269 - 135)] \text{ J} = 2.23 \text{ kJ} \end{aligned}$$

4. 制备氯乙烯的反应为:



若将反应器的温度维持在 25 °C, 试求每用掉 1 kg HCl (g), 至少需要 15 °C 的冷却水多少? 已知 H_2O 和 HCl 的摩尔质量分别为 $18.02 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $36.46 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 的 $C_{p,m} = 75.0 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。设各气态物质均服从理想气体状态方程, 已知数据如下表:

物 质	$\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})$	$\text{HCl}(\text{g})$	$\text{CH}_2\text{CHCl}(\text{g})$
$\frac{\Delta_f H_m^\ominus(298.15 \text{ K})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	226.73	-92.307	35.6

解: 将参加反应的物质和冷却水一起取作系统, 则该系统进行了一个恒压绝热和不做非体积功的过程, 故

$$\Delta H = Q_p = 0$$

对于反应 $\text{C}_2\text{H}_2(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{CHCl}(\text{g})$

$$\Delta_r H_m^\ominus = \{35.6 - [(-92.307) + 226.73]\} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -98.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

反应掉 1 kg HCl (g) 的焓变为

$$\Delta H_1 = \left[\frac{1000}{36.46} \times (-98.8) \right] \text{ kJ} = -2.71 \times 10^3 \text{ kJ}$$

设需要冷却水 $x \text{ kg}$, 则水的焓变为

$$\Delta H_2 = \left[\frac{x \times 10^3}{18.02} \times 75.0 \times (25 - 15) \right] \text{ J} = 41.6 x \text{ kJ}$$

由于过程恒压绝热和不做非体积功, 则

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = 0$$

$$\text{即} \quad 41.6x - 2.71 \times 10^3 = 0$$

$$\text{则} \quad x = 65.1$$