



普通高等教育“十二五”规划教材

物理化学学习指导

主 编 李玉林 苏 立 苏子义



中国水利水电出版社
www.waterpub.com.cn



普通高等教育“十二五”规划教材

物理化学学习指导

主 编 李玉林 苏 立 苏子义



中国水利水电出版社
www.waterpub.com.cn

064
C759+2

内 容 提 要

全书共分8章,各章分5部分:内容概要,对每章的内容做了高度的概括;部分思考题解答、部分习题解答,对大连理工大学程兰征等编的《物理化学》书后的大部分思考题及习题做了较详细的解答;例题,大部分是概念性强、思路新颖、知识点多的综合性题;自测题,题后附有答案。

本书可作为各类专业(如机械热加工、金属材料、冶金及化工等)师生的教学参考书,也可供考研研究生的同学复习时参考。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学学习指导 / 李玉林, 苏立, 苏子义主编
— 北京: 中国水利水电出版社, 2013. 1
普通高等教育“十二五”规划教材
ISBN 978-7-5170-0650-3

I. ①物… II. ①李… ②苏… ③苏… III. ①物理化学—高等学校—教学参考资料 IV. ①064

中国版本图书馆CIP数据核字(2013)第026496号

书 名	普通高等教育“十二五”规划教材 物理化学学习指导
作 者	李玉林 苏立 苏子义 主编
出版发行	中国水利水电出版社 (北京市海淀区玉渊潭南路1号D座 100038) 网址: www.waterpub.com.cn E-mail: sales@waterpub.com.cn 电话: (010) 68367658 (发行部)
经 售	北京科水图书销售中心(零售) 电话: (010) 88383994、63202643、68545874 全国各地新华书店和相关出版物销售网点
排 版	中国水利水电出版社微机排版中心
印 刷	三河市鑫金马印装有限公司
规 格	184mm×260mm 16开本 6.75印张 160千字
版 次	2013年1月第1版 2013年1月第1次印刷
印 数	0001—2000册
定 价	15.00元

凡购买我社图书,如有缺页、倒页、脱页的,本社发行部负责调换

版权所有·侵权必究

目 录

第 1 章 热力学第一定律	1
1.1 内容概要	1
1.2 部分思考题解答	2
1.3 部分习题解答	2
1.4 例题	5
1.5 自测题	11
第 2 章 热力学第二定律	13
2.1 内容概要	13
2.2 部分思考题解答	14
2.3 部分习题解答	15
2.4 例题	20
2.5 自测题	32
第 3 章 化学平衡	35
3.1 内容概要	35
3.2 部分思考题解答	36
3.3 部分习题解答	37
3.4 例题	41
3.5 自测题	45
第 4 章 溶液	48
4.1 内容概要	48
4.2 部分思考题解答	48
4.3 部分习题解答	49
4.4 例题	54
4.5 自测题	57
第 5 章 相平衡	58
5.1 内容概要	58
5.2 部分思考题解答	58
5.3 部分习题解答	59

5.4 例题	62
5.5 自测题	65
第 6 章 电化学	68
6.1 内容概要	68
6.2 部分思考题解答	69
6.3 部分习题解答	70
6.4 例题	75
6.5 自测题	79
第 7 章 化学动力学	81
7.1 内容概要	81
7.2 部分思考题解答	82
7.3 部分习题解答	83
7.4 例题	85
7.5 自测题	92
第 8 章 表面现象	96
8.1 内容概要	96
8.2 部分思考题解答	97
8.3 部分习题解答	97
8.4 例题	99
8.5 自测题	100
参考文献	101

第1章 热力学第一定律

1.1 内容概要

1.1.1 热力学第一定律的数学式（适用于封闭系统）

1. 一般式

$$dU = \delta Q + \delta W$$
$$\text{或 } \Delta U = Q + W$$

2. 特殊式

恒容而且非体积功为零时, $dU = \delta Q_V$ 或 $\Delta U = Q_V$ 。

恒压而且非体积功为零时, $dH = \delta Q_P$ 或 $\Delta H = Q_P$ 。

1.1.2 热力学第一定律的应用

1. 在理想气体系统中的应用（见下表）

项 目	ΔU	ΔH	Q	W
恒温过程	0	0	$-W$	$nRT \ln(P_1/P_2) = nRT \ln(V_2/V_1)$
恒压过程	$nC_V \Delta T$	$nC_P \Delta T$	ΔH	$\Delta U - Q_P$
恒容过程	$nC_V \Delta T$	$nC_P \Delta T$	ΔU	0
PVT 都变化过程	需要设计一个中间状态,分两步计算过程的 ΔU 和 ΔH			
绝热过程	可逆: $PV^\gamma = \text{常数}$; $TV^{(\gamma-1)} = \text{常数}$; $TP^{(1-\gamma)/\gamma} = \text{常数}$ 不可逆: 一般为恒外压过程,由 $\Delta U = W$ 可解出 T_2			

注 表中 C_V 和 C_P 与温度无关,否则应该用积分式求 ΔU 和 ΔH ; $\gamma = C_P/C_V$ 。

2. 在多相系统中的应用

可逆相变:

$$\Delta H = Q_P; W = -P\Delta V$$

不可逆相变: 设计可逆途径计算 ΔU 和 ΔH 。设计的每一步都必须有相应的公式与可利用的数据,方可计算出 ΔU 和 ΔH 。

3. 在化学变化系统中的应用

在等温等容或等温等压条件下进行的化学反应,根据热力学第一定律分别有: $\Delta U = Q_V$ 和 $\Delta H = Q_P$ 。大多数化学反应是在后一种条件下进行的。所以,热化学的主要任务是计算恒压反应的 ΔH 或 Q_P , 主要有以下几种方法:

(1) 直接测量 Q_V , 然后利用 $Q_P = Q_V + \Delta(PV)$, 计算 Q_P 。

(2) 利用盖斯定律求不容易测得的化学反应热, 热化学方程式就像代数方程式那样可

以进行加减。

(3) 利用基本反应的反应热数据, 如标准生成热或标准燃烧热, 求标准反应热。

(4) 利用基尔霍夫公式求其他温度下的化学反应热。

1.1.3 有用的概念

1. 状态函数

状态函数的微分是全微分, 其特点是: 其值由体系的状态唯一确定, 其增量只与始、终态有关, 而与变化的途径无关; 其二阶偏导数与求导的先后次序无关。这些性质不仅在引出一些状态函数(熵)和验证一些状态函数过程中极为有用, 而且广泛用于热力学过程的推导、论证和计算。

2. 可逆过程

过程发生时, 内、外强度因素相差无限小, 过程发生后, 沿着无限趋近于原途径逆向进行后, 体系和环境同时恢复原来的状态。可逆过程可以看作是由一系列平衡态组成的。

1.2 部分思考题解答

1.2.1 在非等压过程中, 有无焓的变化, 若有, 则如何计算? 它的物理意义是否可以理解成在此过程中体系吸收或放出的热? 说明理由。

答: 根据 $\Delta H = \Delta U + \Delta(PV)$ 知, 在非等压过程中有焓的变化。非等压过程的热 $Q = \Delta U - W$, 所以 $\Delta H \neq Q$ 。

1.2.2 下列公式各应用于什么条件下?

(1) $\Delta H = \Delta U + \Delta(PV)$; (2) $\Delta H = \Delta U + \sum v_i(g)RT$;

(3) $\Delta H = Q_p$; (4) $\Delta U = Q_v$

答: (1) 适用于封闭系统任何过程; (2) 等温等压条件下有气体参加的化学反应;

(3) 等压而且非体积功为零; (4) 等容而且非体积功为零。

1.2.3 (1) $dH = nC_p dT$, $dU = nC_v dT$, 对于理想气体可适用于任何过程, 为什么不必限制在等温或等容条件下? (2) 在发生了化学变化或相变化, 上述两式还能适用吗?

答: (1) 因为理想气体的内能和焓都只是温度的函数, 与压力和体积无关; (2) 不能。

1.2.4 在一个绝热汽缸中, 有一理想的绝热活塞(无摩擦、无重量), 其中含有理想气体, 内壁绕有电阻丝, 当通电时, 气体就慢慢膨胀。因为是一等压过程, $Q_p = \Delta H$, 又因为是绝热体系, 故 $Q_p = 0$, 所以 $\Delta H = 0$, 这个结论对吗? 为什么?

答: 若以理想气体为系统, 因电阻丝通电后放热, 使气体吸热后膨胀, 它不是绝热系统, 故 $Q_p = \Delta H \neq 0$ 。

1.3 部分习题解答

1.3.1 10mol 理想气体, 压力为 1010kPa, 温度为 27℃, 分别求出下列过程的功:

(1) 反抗恒外压 101kPa 等温膨胀到气体的压力 101kPa;

(2) 等温可逆膨胀到 101kPa。

$$\begin{aligned}\text{解: (1)} \quad W &= -P_e \Delta V = -nRT(1 - P_2/P_1) \\ &= -10 \times 8.314 \times 300 \times (1 - 101/1010) = -22.4 \text{ kJ}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}(2) \quad W &= nRT \ln(P_2/P_1) \\ &= 10 \times 8.314 \times 300 \times \ln(101/1010) = -57.4 \text{ kJ}\end{aligned}$$

【说明】由此可见：两种变化虽然有相同的始态和终态，但是因为 (1) 为不可逆过程；(2) 为可逆过程，故 W 的数值不同；可逆过程中体系对环境做功最大，大于不可逆过程中对环境作的功，而且不可逆性越大，对环境作的功越小，如自由膨胀的不可逆性最大，对环境做功为最小即零。

1.3.2 2mol 水蒸气在 100℃ 和 101.325kPa 下变为水，求 Q 、 W 、 ΔU 、 ΔH 。已知水的汽化热为 2258J·g⁻¹

解：此为可逆相变过程。

$$Q_P = \Delta H = 2 \times 18 \times 2258 = -81.3 \text{ kJ}$$

$$W = -P(V_l - V_g) \approx PV_g = nRT = 2 \times 8.314 \times 373 = 6202 \text{ J}$$

$$\Delta U = Q_P + W = -81.3 + 6.2 = -75.1 \text{ kJ}$$

1.3.3 某热处理车间室温为 25℃，每小时处理 400kg 链轨节（碳钢），淬火温度为 850℃，假定炉子热损失量是加热链节的 30%，问电炉每小时耗电量为多少？

已知碳钢的 $C_p = 0.5523 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

解：电炉放热

$$Q = 400 \times 10^3 \times 0.5523 \times (850 - 25) \times (1 + 0.3) = 2.37 \times 10^8 \text{ J}$$

$$\text{耗电量} = \frac{2.37 \times 10^8}{3600 \times 10^3} = 65.8 \text{ kW} \cdot \text{h}$$

1.3.4 1mol 单原子分子理想气体，由 10.1kPa、300K 下，按下列两种不同的途径压缩到 25.3kPa、300K，试计算两种途径的 Q 、 W 、 ΔU 、 ΔH 。

(1) 等压冷却，然后再等容加热；

(2) 等容加热，然后再等压冷却。

解：两种途径的 ΔU 、 ΔH 都等于零。

$$\begin{aligned}(1) \quad P_1 V_1 T_1 &\xrightarrow{(1)} P_1 V_2 T' \xrightarrow{(2)} P_2 V_2 T_1 \\ W &= W_1 = -P_1(V_2 - V_1) = -nRT(P_1/P_2 - 1)\end{aligned}$$

$$= -1 \times 8.314 \times 300 \times \left(\frac{10.1}{25.3} - 1 \right) = 1498 \text{ J}$$

$$Q = -W = -1498 \text{ J}$$

$$\begin{aligned}(2) \quad P_1 V_1 T_1 &\xrightarrow{(1)} P_2 V_1 T' \xrightarrow{(2)} P_2 V_2 T_1 \\ W &= W_2 = -P_2(V_2 - V_1) = -nRT(1 - P_2/P_1)\end{aligned}$$

$$= -1 \times 8.314 \times 300 \times \left(1 - \frac{25.3}{10.1} \right) = 3754 \text{ J}$$

$$Q = -W = -3754 \text{ J}$$

1.3.5 20mol 氧气 (理想气体), 在 101kPa 时等压加热, 使体积由 1m^3 膨胀到 2m^3 , C_p 为 $29.3\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 求 ΔU 、 ΔH 。

解:

$$\begin{aligned}\Delta H &= Q_p = nC_p \Delta T = nC_p \frac{P}{nR} (V_2 - V_1) \\ &= 29.3 \times \frac{101 \times 10^3}{8.314} \times (2 - 1) = 356\text{kJ} \\ \Delta U &= \Delta H - P \Delta V \\ &= 356 - 101 \times (2 - 1) = 255\text{kJ}\end{aligned}$$

1.3.6 有 100g 氮气, 温度为 0°C , 压力为 101kPa, 分别进行下列过程:

- (1) 等容加热到初始压力的 1.5 倍;
- (2) 等压膨胀到体积为初始体积的 2 倍;
- (3) 等温可逆膨胀到体积为初始体积的 2 倍。

求: 各过程的 Q 、 W 、 ΔU 、 ΔH 。

解: (1) $\Delta U = Q_v = nC_v \Delta T = C_v (P_2 - P_1) V / R = \frac{5}{2} V (P_2 - P_1)$

$$= \frac{5}{2} \times \frac{\frac{100}{28} \times 8.314 \times 273}{101 \times 10^3} \times 101 \times 10^3 \times (1.5 - 1) = 10.1\text{kJ}$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) = \Delta U + V \cdot \Delta P$$

$$= 10.1 + \frac{\frac{100}{28} \times 8.314 \times 273}{101 \times 10^3} \times 101 \times 10^3 (1.5 - 1) \times 10^{-3} = 14.2\text{kJ}$$

$$W = 0$$

(2)
$$\begin{aligned}W &= -P(2V_1 - V_1) = -PV_1 = -nRT_1 \\ &= -8.314 \times 273 \times 100 / 28 = -8.10\text{kJ}\end{aligned}$$

$$\Delta H = Q_p = nC_p \Delta T = nC_p \frac{P}{nR} (V_2 - V_1)$$

$$= \frac{7}{2} \times \frac{100}{28} \times 8.314 \times 273 = 28.4\text{kJ}$$

$$\Delta U = Q_p + W = 20.3\text{kJ}$$

(3)
$$W = -nRT \ln(V_2 / V_1)$$

$$= -\frac{100}{28} \times 8.314 \times 273 \ln 2 = -5.62\text{kJ}$$

$$Q = -W = 5.62\text{J}, \Delta U = 0, \Delta H = 0$$

1.3.7 1mol 单原子气体, 初态为 1.01MPa、244K, 终态压力为 505kPa, 求下列两种途径的 Q 、 W 、 ΔU 、 ΔH 。(1) 等温可逆膨胀过程; (2) 绝热可逆膨胀过程。

解: (1) ΔU 和 ΔH 都为零。

$$\begin{aligned}W &= -nRT \ln(V_2 / V_1) = nRT \ln(P_2 / P_1) \\ &= 1 \times 8.314 \times 244 \times \ln(505 / 1010) = -1406\text{J}\end{aligned}$$

$$Q = -W = 1406\text{J}$$

$$(2) \quad T_2 = T_1 \left(\frac{P_1}{P_2} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = 244 \times \left(\frac{1010}{505} \right)^{\frac{1-5/3}{5/3}} = 184.9 \text{ K}$$

$$\Delta U = nC_v \cdot \Delta T$$

$$= 1 \times 3/2 \times 8.314 \times (184.9 - 244) = -0.737 \text{ kJ}$$

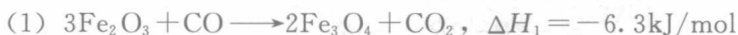
$$\Delta H = Q_p = nC_p \cdot \Delta T$$

$$= 1 \times 5/2 \times 8.314 \times (184.9 - 244) = -1.23 \text{ kJ}$$

$$W = \Delta U = -0.737 \text{ kJ}$$

$$Q = 0$$

1.3.8 已知下列反应在 600℃ 时的反应热:



求在相同温度下, 反应 $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{CO} \longrightarrow 2\text{Fe} + 3\text{CO}_2$, ΔH_4 的值?

解: 反应式(4) = $1/3[(1) + 2(2)] + 2(3)$

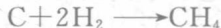
第四个反应的摩尔反应热为:

$$\Delta H_4 = 1/3(\Delta H_1 + 2\Delta H_2) + 2\Delta H_3$$

$$= 1/3(-6.3 + 2 \times 22.6) + 2 \times (-13.9) = -14.8 \text{ kJ/mol}$$

1.3.9 甲烷的燃烧热为 $-8.9 \times 10^5 \text{ J/mol}$, 氢和碳的燃烧热分别为 -2.86×10^5 、 $-3.93 \times 10^5 \text{ J/mol}$, 求甲烷的标准生成热。

解:



甲烷的标准生成热等于上述反应的标准反应热, 即:

$$\Delta_f H^0(\text{CH}_4) = \Delta H^0 = -\sum v_i \Delta_c H_i^0$$

$$= -3.93 \times 10^5 + 2 \times (-2.86) \times 10^5 + 8.9 \times 10^5 = -75 \text{ kJ/mol}$$

1.3.10 已知 298K 时, 乙烯气体的标准燃烧热为 -1299 kJ/mol , 液体水和二氧化碳的标准生成热分别为 -285.25 、 -393.5 kJ/mol , 求 298K 时乙烯气体的标准生成热。

解:



乙烯的标准燃烧热是上述反应的标准反应热, 即:

$$\Delta_c H^0(\text{C}_2\text{H}_2) = \Delta H^0 = 2\Delta_f H^0(\text{CO}_2) + \Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O}) - \Delta_f H^0(\text{C}_2\text{H}_2)$$

$$\Delta_f H^0(\text{C}_2\text{H}_2) = -\Delta_c H^0(\text{C}_2\text{H}_2) + 2\Delta_f H^0(\text{CO}_2) + \Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O})$$

$$= 1299.6 + 2 \times (-393.5) - 285.25 = 226.75 \text{ kJ/mol}$$

1.4 例 题

1.4.1 在一个体积恒定为 0.5 m^3 的绝热容器中发生某化学反应, 使容器内气体的温度升高 750°C , 压力增加 60 kPa . 求此反应的 Q 、 W 、 ΔU 、 ΔH 。

解: 因为是绝热系统, 所以 $Q=0$, 由于恒容, 故 $W=0$, 所以 $\Delta U=0$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) = V\Delta P$$

$$= 0.5 \times 60 = 30 \text{ kJ}$$

1.4.2 在恒温 300K 下, 理想气体反应:



已知该反应的 $\Delta C_V = -3R$, 300K 时, $\Delta U = -30\text{kJ/mol}$, 求 400K 时, ΔH 为多少?

解: 对每一种理想气体, 有:

$$C_P - C_V = R$$

对多种理想气体, 有:

$$\sum v_i C_P(i) - \sum v_i C_V(i) = \sum v_i R$$

即:

$$\Delta C_P - \Delta C_V = \sum v_i R$$

所以:

$$\begin{aligned}\Delta C_P &= \Delta C_V + \sum v_i R \\ &= -3R - 2R = -5R\end{aligned}$$

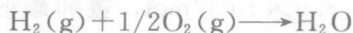
300K 时,

$$\begin{aligned}\Delta H_1 &= \Delta U + \sum v_i RT \\ &= -30 - 2 \times 8.314 \times 300 = -34.99\text{kJ/mol}\end{aligned}$$

400K 时,

$$\begin{aligned}\Delta H_2 &= \Delta H_1 + \Delta C_P \Delta T \\ &= -34.99 - 5 \times 8.314 \times (400 - 300) = -39.15\text{kJ/mol}\end{aligned}$$

1.4.3 25°C 时, 水的饱和蒸气压为 3.167kPa, 水蒸气的标准生成热为 -241.82kJ/mol , 求 0.2mol 的氢气与理论量的氧气, 在一个体积恒定为 1m^3 , 温度恒定为 25°C 的容器中进行下列反应过程的热。



解: 由题给条件判断生成水的状态, 水的压力为:

$$nRT/V = 0.2 \times 8.314 \times 298.15 / 1 = 495.76\text{Pa} < \text{水的饱和蒸气压}$$

故反应生成的水为气态。

$$\begin{aligned}Q &= \Delta U = \Delta H - \Delta(PV) = \Delta H - \sum v_i RT \\ &= -241.82 \times 0.2 + 0.5 \times 8.314 \times 298.15 \times 0.2 \times 0.001 = -48.12\text{kJ}\end{aligned}$$

1.4.4 2mol 理想气体由 T_1 、 P_1 沿着 $TP=\text{常数}$ 的途径可逆膨胀至 P_2 , 求该过程体积功的计算公式。

解: 方法一:

$$\text{对 } PV=nRT, \text{ 微分, 得: } PdV + VdP = nRdT \quad (1)$$

$$\text{对 } TP=\text{常数, 微分, 得: } TdP + PdT = 0$$

$$\text{两边同乘 } V/T, \text{ 得: } VdP + nRdT = 0 \quad (2)$$

$$\text{式 (1) 和式 (2) 组合, 得: } PdV = 2nRdT$$

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} PdV = - \int_{T_1}^{T_2} 2nRdT = 2nR(T_2 - T_1)$$

$$\text{方法二: } W = - \int_1^2 PdV = - \int_1^2 \frac{PT}{T} \times d \frac{nRT^2}{PT} = - \int_1^2 \frac{1}{T} 2nRTdT = 2nR(T_2 - T_1)$$

1.4.5 有一汽缸内充满 400K 下, 0.3mol 的 A(l), 汽缸下部有一个被销钉固定的理想活塞, 外界对活塞的压力为 1.10kPa。已知 A(l) 在 400K 下的饱和蒸气压为 7.50kPa, 这时 A(l) 蒸发热为 50kJ/mol。当拔下销钉后, 活塞移至汽缸的顶端被固定, 系统的体积为 0.07m^3 , A(l) 的体积可忽略不计, A(g) 可视为理想气体。求 400K 下拔下销钉后所发生过

程的 Q 、 W 、 ΔU 、 ΔH 。

解:此过程为不可逆等温相变过程,拔下销钉后 A(l) 将汽化,终态压力为其饱和蒸气压,汽化量为:

$$n = PV/RT = \frac{7.5 \times 10^3 \times 0.07}{8.314 \times 673} = 0.1579 \text{ mol}$$

$$W = -P_{\text{环}}(V_2 - V_1) \approx -P_{\text{环}} V_2$$

$$= -1.10 \times 10^3 \times 0.07 = -77 \text{ J}$$

$$\Delta H = n\Delta H(\text{蒸}) = 0.1579 \times 50 = 7.895 \text{ kJ}$$

$$\Delta U = \Delta H - \Delta(PV) \approx \Delta H - P_2 V_2$$

$$= 7.895 - 7.5 \times 0.07 = 7.37 \text{ kJ}$$

$$Q = \Delta U - W = 7.37 \times 10^3 + 77 = 7.447 \text{ kJ}$$

1.4.6 10mol 某理想气体,由始态 300K, 1000kPa 依次经过下列过程:

(1) 恒容加热至 600K; (2) 再恒压冷却到 500K; (3) 最后可逆绝热膨胀至 400K。

已知该气体的 $\gamma = C_p/C_v = 1.4$, 试求整个过程的 Q 、 W 、 ΔU 、 ΔH 。

解:先求该气体的摩尔热容 C_v 和 C_p

因为

$$C_p/C_v = 1.4$$

$$C_p - C_v = R$$

所以

$$C_p = 3.5R, C_v = 2.5R$$

因为内能和焓的变化与途径无关,故对整个过程,有:

$$\Delta U = nC_v \Delta T = 10 \times 2.5 \times 8.314 \times 100 = 20.79 \text{ kJ}$$

$$\Delta H = nC_p \Delta T = 10 \times 3.5 \times 8.314 \times 100 = 29.10 \text{ kJ}$$

功和热与具体途径有关,故应按实际途径计算:

$$Q_1 = nC_v(600 - 300) = 10 \times 2.5 \times 8.314 \times 300 = 62.36 \text{ kJ}$$

$$Q_2 = nC_p(500 - 600) = 10 \times 3.5 \times 8.314 \times (-100) = -29.10 \text{ kJ}$$

$$Q_3 = 0$$

$$Q = Q_1 + Q_2 + Q_3 = 62.36 - 29.10 = 33.26 \text{ kJ}$$

$$W = \Delta U - Q = 20.79 - 33.26 = -12.47 \text{ kJ}$$

1.4.7 5mol 理想气体,其定容摩尔热容为 $\frac{3}{2}R$,由始态 300K, 400kPa, 沿着 P/V = 常数的途径,可逆变化到 800kPa 的终态,求此过程的:

(1) Q 、 W 、 ΔU ; (2) $\delta Q/dT$

解: (1) 因为

$$\frac{P_2}{V_2} = \frac{P_1}{V_1} \text{ 即 } \frac{P_2}{P_1} = \frac{V_2}{V_1} = 2$$

所以

$$T_2 = \frac{P_2 V_2}{P_1 V_1} T_1 = 4T_1 = 1200 \text{ K}$$

$$\Delta U = nC_v \Delta T = 5 \times 1.5 \times 8.314 \times (1200 - 300) = 56.12 \text{ kJ}$$

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} P dV = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{P}{V} V dV = \frac{P}{V} \times 0.5(V_2^2 - V_1^2)$$

$$= -1.5P_1 V_1 = -1.5 \times 5 \times 8.314 \times 300 = -18.7 \text{ kJ}$$

$$Q = \Delta U - W = 56.12 + 18.71 = 74.83 \text{ kJ}$$

$$(2) \quad \delta Q = dU - \delta W = nC_V dT + PdV$$

因为

$$P/V = k$$

所以

$$PV = kV^2 = nRT$$

对上式微分,得:

$$PdV = 0.5nRdT$$

因为

$$\delta Q = nC_V dT + 0.5nRdT = 2nRdT$$

所以

$$\delta Q/dT = 2nR = 2 \times 5 \times 8.314 = 83.14 \text{ J/K}$$

1.4.8 今有温度为 400K, 压力为 1013.25kPa, 体积为 0.008m³ 的理想气体, 其定容摩尔热容为 2.5R, 上述气体分别经过下列可逆过程达到体积都是 0.016m³ 的末态。

(1) 绝热可逆; (2) $PV^{0.8} = k$; (3) $TV = k$ 。求上述各过程的 T_2 和 W 。

解: 先求出各过程的 PTV 之间的关系, 再求 T_2 和 W 。

(1) 由理想气体绝热可逆过程的方程可得:

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\frac{R}{C_V}} = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{R}{C_P}}$$

所以

$$T_2 = T_1 \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\frac{R}{C_V}} = 400 \times \left(\frac{8}{16}\right)^{\frac{R}{2.5R}} = 303.14 \text{ K}$$

$$W = \Delta U = nC_V \Delta T$$

$$= \frac{1013.25 \times 10^3 \times 0.008}{8.314 \times 400} \times 2.5 \times 8.314 \times (303.14 - 400)$$

$$= -4.907 \text{ kJ}$$

(2) 因为

$$PV^{0.8} = k$$

所以

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{-0.2} = \left(\frac{P_1}{P_2}\right)^{0.25}$$

所以

$$T_2 = T_1 \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{-0.2} = 400 \times \left(\frac{8}{16}\right)^{-0.2} = 459.5 \text{ K}$$

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} P dV = - \int_{V_1}^{V_2} V^{0.8} \frac{1}{V^{0.8}} dV = PV^{0.8} \times 5 (V_2^{0.2} - V_1^{0.2})$$

$$= -5nR(T_2 - T_1)$$

$$= -5 \times \frac{1013.25 \times 10^3 \times 0.008}{8.314 \times 400} \times 8.314 \times (459.5 - 400)$$

$$= -6.028 \text{ kJ}$$

(3)

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{V_1}{V_2} = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{0.5}$$

所以

$$T_2 = T_1 \frac{V_1}{V_2} = 400 \times \frac{8}{16} = 200 \text{ K}$$

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} P dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} \frac{V}{V} dV = -nRTV \int_1^2 V^{-2} dV = nR(T_2 - T_1)$$

$$= \frac{1013.25 \times 10^3 \times 0.008}{8.314 \times 400} \times 8.314 \times (200 - 400) = -4.053 \text{ kJ}$$

1.4.9 1mol 某理想气体, 从压力 2.0MPa, 温度为 900K 的初态, 依次经过下列两过程:

(1) 可逆绝热变化到使 $\Delta(PV) = -4053\text{J}$;

(2) 再反抗恒外压 0.1MPa, 绝热变化到平衡态为止。

已知该气体的定容摩尔热容为 $2.5R$, 求上述过程的 W 、 ΔU 、 ΔH 。

解: 欲求 ΔU 、 ΔH , 得先求末态的温度 T_3 , 两个过程都是绝热过程, 故:

$$\Delta U = W$$

因为 $\Delta(PV) = nR(T_2 - T_1) = -4053\text{J}$

所以 $T_2 = \frac{-4053}{1 \times 8.314} + 900 = 412.5\text{K}$

因为 $\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{R}{C_p}}$

所以 $P_2 = P_1 \left(\frac{T_1}{T_2}\right)^{\frac{C_p}{R}} = 2.0 \left(\frac{900}{412.5}\right)^{3.5} = 0.1304\text{MPa}$

对过程 (2), 由 $\Delta U = W$, 得:

$$nC_V(T_3 - T_2) = -P_{\text{外}}(V_3 - V_2) = -nR(T_3 - P_3 T_2 / P_2)$$

所以 $T_3 = T_2(2.5 + P_3/P_2)/3.5$
 $= 412.5 \times (2.5 + 0.1/0.1304)/3.5 = 385.0\text{K}$

$$\Delta U = W = nC_V(T_3 - T_1)$$

$$= 1 \times 2.5 \times 8.314 \times (385.0 - 900) = -10.70\text{kJ}$$

$$\Delta H = nC_P(T_3 - T_1)$$

$$= 1 \times 3.5 \times 8.314 \times (385.0 - 900) = -14.99\text{kJ}$$

1.4.10 已知水蒸气的标准生成热为 -241.82kJ/mol , 摩尔定容热容为 $4.5R$, 参加下列反应的都是理想气体:



该反应系统初始状态温度 298.15K, 压力为 101.325kPa, 求下列条件下进行 1mol 反应时, 反应末态温度和过程的 W 、 ΔU 、 ΔH 。

(1) 绝热恒压反应; (2) 绝热恒容反应。

解: (1) 将反应设计为两步进行, 第一步在 298.15K 下进行, 第二步水蒸气升温。

$$\Delta H = Q_P = 0$$

由基尔霍夫公式, 得:

$$\Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) + C_P(\text{H}_2\text{O}, \text{g})(T - T_1) = 0$$

$$-241.82 + (4.5R + R)(T - 298.15) = 0$$

$$T = 5586.49\text{K}$$

$$W = -P(V_2 - V_1) = -(n_2 RT_2 - n_1 RT_1)$$

$$= -8.314 \times (1 \times 5586.49 - 1.5 \times 298.15) = -42.73\text{kJ/mol}$$

$$\Delta U = W = -42.73\text{kJ/mol}$$

(2) 方法一:

$$\Delta U = Q_V = 0, W = 0$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) = n_2 RT_2 - n_1 RT_1$$

又

$$\Delta H = \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) + C_p(\text{H}_2\text{O}, \text{g})(T - T_1)$$

所以

$$8.314 \times (T - 1.5 \times 298.15)$$

$$= -241.82 \times 1000 + 5.5 \times 8.314 \times (T - 298.15)$$

$$T = 6728.55 \text{ K}$$

所以

$$\Delta H = 8.314 \times (6728.55 - 1.5 \times 298.15) = 52.223 \text{ kJ/mol}$$

方法二;

$$\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2 = 0$$

$$\Delta H - RT_1 \sum v_i(\text{g}) + C_V(\text{H}_2\text{O}, \text{g})(T_2 - T_1) = 0$$

$$-241.82 \times 1000 - 8.314 \times 298.15 \times (-0.5) + 4.5 \times 8.314 \times (T - 298.15) = 0$$

$$T = 6728.55 \text{ K}$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) = \Delta(PV) = 52.223 \text{ kJ/mol}$$

1.4.11 某理想气体自 25°C , 5dm^3 可逆绝热膨胀到 6dm^3 , 温度下降为 5°C , 求该气体的定容摩尔热容和定压摩尔热容。

解: 由理想气体绝热可逆过程方程式:

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\frac{R}{C_V}} = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{R}{C_P}}$$

得:

$$C_V = \frac{R \ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right)}{\ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)} = \frac{8.314 \times \ln\left(\frac{5}{6}\right)}{\ln\left(\frac{278.15}{298.15}\right)} = 21.83 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$C_P = C_V + R = 21.83 + 8.314 = 30.144 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

1.4.12 一个水平放置的绝热圆筒中, 装有无摩擦的绝热理想活塞, 左右两侧各装 0°C , 101.325kPa 的理想气体 54dm^3 , 左侧内部装有体积及热容都可忽略的电阻丝, 经过通电缓慢加热左侧气体, 推动活塞压缩右侧气体, 使压力最终达到 202.65kPa , 已知气体的 $C_V = 12.47 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。求:

(1) 右侧气体的最终温度; (2) 右侧气体得到的功;

(3) 左侧气体的最终温度; (4) 左侧气体从电阻丝得到的热。

解: (1) 右侧气体进行的过程可看作理想气体绝热可逆压缩, 则:

$$\text{所以 } T_2 = T_1 \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{R}{C_P}} = 273.15 \times \left(\frac{202.65}{101.325}\right)^{\frac{8.314}{20.784}} = 360.43 \text{ K}$$

(2) 活塞两侧气体的量都为:

$$n = \frac{P_1 V_1}{RT_1} = \frac{101.325 \times 54 \times 10^{-3}}{8.314 \times 273.15} = 2.409 \text{ mol}$$

$$W = \Delta U = n C_V \Delta T = 2.409 \times 12.47 \times (360.43 - 273.15) = 2622 \text{ J}$$

(3) 左侧气体的压力为 202.65kPa , 若求得左侧气体的体积, 则其温度可求。

$$V_{\text{左}} = V_{\text{总}} - V_{\text{右}}$$

$$= 2 \times 54 \times 10^{-3} - \frac{2.409 \times 8.314 \times 360.43}{202.65 \times 10^3} = 0.07237 \text{ m}^3$$

$$T_{\text{左}} = \frac{P_2 V_{\text{左}}}{nR} = \frac{202.65 \times 10^3 \times 0.07237}{2.409 \times 8.314} = 732.24 \text{K}$$

$$(4) \quad W_{\text{左}} = -W_{\text{右}} = -2622 \text{J}$$

$$Q_{\text{左}} = \Delta U_{\text{左}} - W_{\text{左}}$$

$$= 2.409 \times 12.47 \times (732.24 - 273.15) + 2622 = 16.414 \text{kJ}$$

1.4.13 某一绝热容器中有 25°C 、 910mmHg 的某理想气体，容器上有一个旋塞，打开旋塞使气体从容器中喷出，使容器内压力下降为 760mmHg ，即将旋塞关闭，然后把容器内的气体加热到 25°C ，压力升高到 780mmHg 。求该气体的定压摩尔热容（设为定值）。

解：容器放气是个瞬间完成的过程，设放出的气体与剩余气体有一隔膜，膜两侧压力相差 dP ，故剩余气体的膨胀可看作理想气体的绝热可逆过程。

解：

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{R}{C_p}}$$

对于恒容加热过程，有：

$$\frac{T_2}{T_3} = \frac{p_2}{p_3} = \frac{T_2}{T_1}$$

所以

$$\frac{P_2}{P_3} = \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{R}{C_p}}$$

所以

$$C_p = \frac{R \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right)}{\ln \left(\frac{P_2}{P_3} \right)} = \frac{8.314 \times \ln \left(\frac{760}{910} \right)}{\ln \left(\frac{760}{780} \right)} = 57.65 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

1.4.14 将一个电热丝放在水中通电后，分别确定下列三种情况的 Q 、 W 、 ΔU 的值是大于零、小于零还是等于零。

(1) 以电热丝为体系；

(2) 以电热丝和水为体系；

(3) 以电热丝、水及其他一切部分为体系。

答：(1) 为封闭系统，体系放热，故 Q 小于零；电源（环境）对体系做功，故 W 大于零；电热丝温度升高，故 ΔU 大于零；

(2) 封闭系统的绝热过程， Q 等于零；电源（环境）对体系做功，故 W 大于零； $\Delta U = Q + W$ ，故 ΔU 大于零；

(3) 为孤立系统，三者都为零。

可见，体系与环境的划分是研究问题的前提，不同的划分就会得出不同的结论。

1.5 自 测 题

1.5.1 5mol 理想气体从最初状态 25°C 、 101.325kPa ，恒温膨胀至末态，末态体积为初态的 2 倍，分别计算下列膨胀时，系统所做的功。(1) 反抗恒外压为最初系统状态压力的一半；(2) 可逆膨胀。

(−6.197kJ, −8.591kJ)

1.5.2 1mol 理想气体于 27℃、101.325kPa 受某恒定外压下恒温压缩到平衡, 再由该状态恒容升温到 27℃, 压力升到 1013.25kPa, 已知该气体的定容摩尔热容为 20.92 J/(mol·K)。求整个过程的 W 、 Q 、 ΔU 、 ΔH 。

(17.74kJ, −16.276kJ, 1.464kJ, 2.046kJ)

1.5.3 在压力 101.325kPa 下, 1mol 液体苯在其沸点 80℃ 变为蒸气, 求 Q 、 W 、 ΔU 、 ΔH 。设蒸气为理想气体, 以知苯在沸点时的蒸发热为 394.4J/g。

(30.76kJ, 2.94kJ, 27.82kJ, 30.76kJ)

1.5.4 已知在 25℃、101.3kPa 下, 下列反应



在烧杯中直接进行时, 放热 127.03kJ; 若将此反应组成原电池, 在上述条件下进行, 则除了做膨胀功外, 还对外做电功 109.60kJ, 求在电池做功的同时放出多少热?

(−17.43kJ)

1.5.5 10mol 理想气体温度为 27℃, 压力 1013kPa, 求下列过程中气体所做的功:

(1) 在空气中 (101.325kPa) 体积增大 1dm³;

(2) 在空气中恒温膨胀到 101.3kPa;

(3) 恒温可逆膨胀到 101.3kPa。

(1) 0.1013kJ; (2) 22.43kJ; (3) 57.44kJ

1.5.6 5mol 双原子理想气体 0℃、1013kPa 下, 进行下列过程, 求各过程的 W 、 Q 、 ΔU 、 ΔH 。

(1) 绝热可逆膨胀到 101.3kPa;

(13.72kJ, 0kJ, −13.72kJ, −19.21kJ)

(2) 反抗 101.3kPa 的恒外压做绝热膨胀。

(7.275kJ, 0kJ, 7.275kJ, −10.185kJ)

1.5.7 在 25℃、3039kPa 下, 2mol 的氮经恒温反抗恒外压膨胀到 101.3kPa 后, 再恒容加热到 300℃, 求整个过程的 Q 、 W 、 ΔU 、 ΔH 。已知氮气的定容摩尔热容为 29.1J·K^{−1}·mol^{−1}。

(16.223kJ, 4.791kJ, 11.432kJ, 16.005kJ)

1.5.8 已知在 0℃、101.3kPa 下, 冰的熔化热为 333.5J/g, 在 0℃ 和 −10℃ 之间冰的比热为 1.97J/(g·K), 水的比热为 4.18J/(g·K), 求在 101.3kPa 下, 1mol 的 −10℃ 的过冷水变为 −10℃ 的冰放热多少?

(−5.606kJ)