

## 内 容 简 介

本书为《大学基础课化学类习题精解丛书(师范类)》之一。

本书共十二章和五套综合练习题。每章包括三部分:一、基本内容,依据教学大纲,简明阐述本章内容;二、重点与难点,进一步阐述本章的难点和重点;三、精选题及其解,是本书的精华所在。精选的题目中基本题与提高题各半,强调典型性、实用性、趣味性,而且每个题目均有解答。综合练习题的编写也是本书的一个特色,本书精选的综合练习题从各校的期末考试和研究生入学考试题目中精选。因此本书无论是对日常学习还是对报考研究生均有十分重要的参考价值。

本书可作为高等师范院校化学和应用化学专业学生学习和报考硕士研究生的参考教材,对理工科化学化工专业学生、中学化学老师等都有重要的参考价值。

### 图书在版编目(CIP)数据

物理化学习题精解/朱传征主编.-北京:科学出版社,2001

(大学基础课化学类习题精解丛书·师范类)

ISBN 7-03-009524-3

I.物… II.朱… III.物理化学-高等学校:师范学术-解题 IV.064.44

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2001)第 048984 号

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

新蕾印刷厂 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

\*

2001年9月第 一 版 开本:720×1000 1/16

2001年9月第一次印刷 印张:24 1/2

印数:1—5 000 字数:467 000

定价:28.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈新欣〉)

## 前 言

物理化学是化学系的一门重要基础课。初学者往往感到难学,解题时应变能力差,针对这一现象,在对教与学两个方面的规律进行探索和总结的基础上,编写出本书,以帮助学生学好这门课程。演练习题是学好物理化学的重要环节。演练习题强调的是运用知识的能力,在这个过程中,要注意培养自己独立思考问题、解决问题和掌握规律的能力。学习是一个循序渐进的过程,通过知识的积累与贯穿,才能更加深刻地理解知识间的连结和规律。有了好的基础才能厚积薄发,遇到新的问题才能有思路、有信心。

在编写过程中,我们努力按照丛书编委会的要求进行编写、统稿和定稿。本书由朱传征任主编。参加本书编写工作的有:华东师范大学朱传征(第一章),东北师范大学孙闻东(第二章)、褚莹(第十一、十二章),四川师范大学蔡冀英(第三、五章),浙江师范大学朱凯汉(第四章),西南师范大学何佑秋(第六章),华南师范大学李星华(第七章),南京师范大学周益明(第八章)、卢文庆(第九、十章)。他们都是高等师范教育物理化学教学研讨活动的骨干力量。该书的编写,也得益于众多同行们的启迪、鼓励和帮助。同时感谢上述师范大学和科学出版社的有关领导在成书过程中所给予的大力支持和帮助。

本书选用国家法定单位,标准压力为 100kPa,功的正、负号的规定是基于热力学第一定律的表达形式:  $\Delta U = Q + W$ ,请读者阅读时注意与其他教材的区别。

由于编者水平所限和时间仓促,难免存在错误和疏漏,甚至谬误之处,敬请各位同仁和读者不吝赐教和指正。

编 者

2001年3月

# 第一章 热力学第一定律

本章是能量守恒与转化定律在热力学体系中的应用。讨论热力学第一定律必须引进热力学的术语及热力学能、热、功、焓等重要概念,通过热力学第一定律在理想气体、实际气体及热化学反应中的应用,加深理解这些基本概念,熟练掌握热力学处理问题的特点,并灵活运用热力学方法去解决实际问题。

## 一、基本内容

### (一) 热力学术语

#### 1. 体系(系统)与环境

人们把物体群中所研究的对象划分出来,确定其范围和界限,这一作为研究对象的部分物体及其空间称为体系(或称系统)。环境是体系以外且与体系密切相关的物质及其所在的空间,体系与环境并无本质的差别,它们的划分是人为的,它们的选取要为研究目的服务;体系与环境间可以有实际界面存在,也可以没有实际界面存在;根据体系与环境间是否存在物质和能量的交换,体系又可以分为敞开体系、封闭体系与孤立(或隔离)体系。

体系的性质又称热力学变量,可分为广度性质(或称容量性质)和强度性质,前者的数值与体系的数量成正比,后者的数值与体系的数量无关,取决于体系自身的特性。

#### 2. 状态与状态函数

体系里一切宏观性质的综合称为状态。描述体系状态的宏观物理量称为热力学性质或状态性质(状态变量),通常可用连续函数表示,依赖于其他状态变量的状态性质称状态函数。

#### 3. 过程与途径

系统发生状态的改变称为过程,它是指发生状态变化的方式,涉及为完成状态变化而经历的一系列体系的中间状态和环境的作用。过程随条件的不同,可分为等温过程、等压过程、等容过程、等焓过程、绝热过程、循环过程、多方过程、自由膨胀过程、相变过程等。完成过程的具体步骤称为途径。

## (二) 热力学第一定律

热力学第一定律是在涉及热现象领域内的能量守恒与转化定律。它有几种表述:①第一类永动机不可能制造成功;②孤立体系能量守恒;③体系经过绝热过程而发生状态改变,其所做功的大小与途径无关。

封闭体系的热力学第一定律可表示为  $\Delta U = Q + W$ , 或  $dU = \delta Q + \delta W$ 。式中指体系在过程中得到能量(热或功)是正值,体系膨胀,功应为负值。有的教材用  $\Delta U = Q - W$  表示热力学第一定律,这里表示体系对环境做功为正值。

### 1. 热力学能

热力学体系内部物质所有能量的总和,但不包括体系作为一个整体的动能和势能。

### 2. 热和功

热是体系与环境因温度差而进行交换或传递的能量,它是物质的大量微粒以无序运动的方式而传递的能量。除热量以外的其他各种能量传递形式称为功,它以有序运动的形式表现出来。

热力学第一定律的功应包括体积功和非体积功,根据本书采用的规定,体积功  $W = -p_{\text{外}} \Delta V$ 。计算单纯变温过程的热量时,涉及体系改变单位温度时所吸收或放出的热,即体系的热容,由于体系处于不同的温度时,升高相同的温度吸收的热量通常并不相同,因此可以定义平均热容

$$\bar{C} = \frac{Q}{T_2 - T_1} = \frac{Q}{\Delta T}$$

温度  $T$  时的热容则为

$$C = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{Q}{\Delta T} = \frac{\delta Q}{dT}$$

由于  $\delta Q$  与过程有关,所以热容的数值也与过程有关。对于组成不变的均相封闭体系在等容或等压过程中的热容,分别称为等容热容或等压热容,即

$$C_V = \frac{\delta Q_V}{dT} \quad \text{和} \quad C_p = \frac{\delta Q_p}{dT}$$

对于 1mol 物质,分别称为摩尔等容热容  $C_{V,m}$  和摩尔等压热容  $C_{p,m}$ 。任何组成不变的均匀封闭体系  $C_p - C_V = \left[ p + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$ , 应用于理想气体,  $C_p - C_V = nR$  和  $C_{p,m} - C_{V,m} = R$ 。

### 3. 焓

它是为了解决实际问题而引入的一个物理量,定义  $H = U + pV$ 。焓不是能量,仅具有能量的量纲,它没有明确的物理意义。

由焓的定义式,等压过程  $\Delta H = \Delta U + p\Delta V$ ,非等压过程  $\Delta H = \Delta U + \Delta(pV)$ 。

### (三) 热力学第一定律的应用

应用于理想气体和实际气体涉及  $\Delta U$ 、 $\Delta H$ 、 $Q$ 、 $W$  的计算,因为  $U$ 、 $H$  是状态函数, $\Delta U$  和  $\Delta H$  往往可设计一些中间过程去计算,只要始、终态确定,分别与原始条件相同,而  $Q$  和  $W$  必须根据实际过程求算。

焦耳实验表明理想气体  $U$  和  $H$  仅是温度函数,  $U = f(T)$  和  $H = f(T)$ 。

若体系没有相变和化学变化,仅发生温度的变化,则

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

通常将  $C_{V,m}$  和  $C_{p,m}$  在一定温度范围内看作定值。事实上它们与温度有关,较常用的是  $C_p = a + bT + cT^2$  或  $C_p = a' + b'T + c'T^{-2}$ 。

理想气体绝热可逆与不可逆过程功的计算是

$$W = C_V(T_2 - T_1)$$

或

$$W = \frac{p_2V_2 - p_1V_1}{\gamma - 1}$$

焦耳-汤姆逊实验是实际气体的一个等焓过程,定义焦耳-汤姆逊系数  $\mu_{J-T} = \left(\frac{\Delta T}{\Delta p}\right)_{H}$  可以推导出

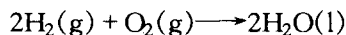
$$\mu_{J-T} = -\frac{1}{C_p} \left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T + \left[\frac{\partial(pV)}{\partial p}\right]_T \right\}$$

显然, $\mu_{J-T}$  是温度、压力的函数,当  $\mu_{J-T} > 0$ , 气体发生致冷效应; $\mu_{J-T} < 0$ , 气体发生致热效应, $\mu_{J-T}$  理论上用于判断实际气体能否液化。选择始态  $p_1$ 、 $T_1$ , 再确定小于  $p_1$  的  $p_2$  ( $p_3$ 、 $p_4$ ...) 值,经节流膨胀后,测得  $T_2$  ( $T_3$ 、 $T_4$ ...) 值,在  $T$ - $p$  图上可得等焓线,该线上最高点的斜率即  $\mu_{J-T} = 0$ , 该点对应的温度称转换温度。

### (四) 化学反应的热效应

在等温、等容或等温、等压下,不做非体积功的化学反应或某些物理化学过程中体系吸收或放出的热量称为热效应。

此外,热化学中常运用摩尔等压反应热与摩尔等容反应热,它们是指按反应计量式发生 1mol 反应(或称反应进度为 1mol 时)的等压反应热或等容反应热。例如,298K,100kPa 下



若发生了 1mol 反应( $\xi = 1\text{mol}$ ),则  $\Delta_r H_m^\ominus = Q_{p,m} = -571.68\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,若发生

了 0.5mol 反应 ( $\xi = 0.5\text{mol}$ ), 则  $\Delta_r H_m^\ominus = 0.5\Delta_r H_m^\ominus = -285.84\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

在热化学计算中常用到赫斯定律, 即反应的热效应只与起始状态和终了状态有关, 而与变化的途径无关。

用物质的生成焓(热)  $\Delta_f H_m^\ominus$  数据计算反应焓变时, 根据赫斯定律

$$\Delta_r H_m^\ominus = \left( \sum_i \nu_i \Delta_f H_{m,i}^\ominus \right)_{\text{产物}} - \left( \sum_j \nu_j \Delta_f H_{m,j}^\ominus \right)_{\text{反应物}}$$

用物质的燃烧焓(热)  $\Delta_c H_m^\ominus$  数据计算反应焓变时, 根据赫斯定律

$$\Delta_r H_m^\ominus = \left( \sum_j \nu_j \Delta_c H_{m,j}^\ominus \right)_{\text{反应物}} - \left( \sum_i \nu_i \Delta_c H_{m,i}^\ominus \right)_{\text{产物}}$$

基尔霍夫定律是描述等压、不做非体积功和无相变的化学反应热效应与温度的关系。

$$\left[ \frac{\partial(\Delta H_m)}{\partial T} \right]_p = \Delta_r C_{p,m}$$

它的积分式

$$\Delta_r H_{m,T_2}^\ominus = \Delta_r H_{m,T_1}^\ominus + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_{p,m} dT$$

若各物质均处于标准态

$$\Delta_r H_{m,T_2}^\ominus = \Delta_r H_{m,T_1}^\ominus + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_{p,m}^\ominus dT$$

若各物质均处于标准态, 但反应  $\xi \neq 1\text{mol}$  时

$$\Delta_r H_{T_2}^\ominus = \Delta_r H_{T_1}^\ominus + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_p^\ominus dT$$

可将  $C_p = f(T)$  关系式代入积分中。  $\Delta_r H_m^\ominus$  与  $\Delta_r H_T^\ominus$  的单位不同。

## 二、重点与难点

### (一) 正确理解状态函数的特性

- ①体系有确定的状态, 状态函数就有定值;
- ②体系始、终态确定后, 状态函数改变有定值;
- ③体系恢复到原来状态, 状态函数亦恢复到原值。

需注意的是, 一个指定的状态有确定的状态函数值, 但是不同状态可以允许某一状态函数值相同。

### (二) 熟练掌握各种公式的适用条件与范围

善于区别易混淆的概念, 从相互比较去加深对概念和公式的理解。例如

①理想气体状态方程是描述状态参量间有  $pV = nRT$  的关系。而理想气体的过程是描述经某一过程参量间的关系,如理想气体绝热可逆过程

$$pV^\gamma = \text{定值}$$

$$TV^{\gamma-1} = \text{定值}$$

$$p^{1-\gamma}T^\gamma = \text{定值}$$

②节流过程与绝热过程的区别;节流过程与理想气体自由膨胀的区别。

③绝热可逆与绝热不可逆的区别。同一始态出发经绝热可逆与绝热不可逆过程是不能到达相同的终态。

④绝热燃烧反应放出的热量全部用于产物(包括剩余的原始物)的升温,所能达到的最高温度 ( $T_f$ ),  $\Delta H_m = \int_{298}^{T_f} \sum C_{p, \text{产物}} dT$  该式与基尔霍夫积分式意义完全不同,适用范围也不同。

### (三) 可逆过程与不可逆过程的比较

它们都是针对过程而言,一些重要的热力学函数变化值,往往借助于可逆过程才能求得。

可逆过程	不可逆过程
1. 作用于体系的力无限小,即不平衡的力无限小,体系无限接近平衡状态	1. 作用于体系的力有定值,不是无限小,体系至少有时处于非平衡态
2. 过程的速度无限缓慢,所需时间无限长	2. 过程的速度不是无限小
3. 无任何摩擦阻力存在,无能量耗散	3. 有阻力存在,有能量耗散
4. 其逆过程能使体系与环境同时恢复原状	4. 其逆过程不能使体系与环境同时恢复原状
5. 实际不存在的理想过程	5. 实际过程但在某种情况下可使之接近于极限的可逆过程

## 三、精选题及其解

1-1 某体系恒压时功的表示式为 ( )

(a)  $-p(V_2 - V_1)$                       (b)  $-np(V_2 - V_1)$

(c)  $-nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$                       (d)  $-RT\Delta n$

1-2 若恒容不做非体积功情况下,3mol 理想气体自 273K 升温到 283K 吸热  $Q_1$ , 若 2mol 该气体同样自 273K 升温到 283K,吸热  $Q_2$ ,则 ( )

- (a)  $Q_1 > Q_2$  (b)  $Q_1 < Q_2$   
 (c)  $Q_1 = Q_2$  (d) 无法比较  $Q_1$  和  $Q_2$  的相对大小
- 1-3 若恒压下不做非体积功的氯, 自 73K 变化到 83K 吸热为  $Q_1$ , 而自 373K 变化到 383K 吸热为  $Q_2$ , 则 ( )  
 (a)  $Q_1 > Q_2$  (b)  $Q_1 < Q_2$   
 (c)  $Q_1 = Q_2$  (d) 无法比较  $Q_1$  和  $Q_2$  的相对大小
- 1-4 焓的定义式中  $H = U + pV$ , 式中的  $p$  代表 ( )  
 (a) 体系的总压力 (b) 体系中各组分的分压  
 (c) 100kPa (d) 外压
- 1-5 非理想气体在绝热条件下, 向真空膨胀后, 下述答案中不正确的是 ( )  
 (a)  $Q = 0$  (b)  $\Delta U = 0$  (c)  $W = 0$  (d)  $\Delta H = 0$
- 1-6 工厂在钢瓶充  $N_2$  或  $CO_2$  时, 检验充满与否的标志是 ( )  
 (a)  $N_2$ 、 $CO_2$  均以压力 (b)  $N_2$ 、 $CO_2$  均以重量  
 (c)  $N_2$  以压力,  $CO_2$  均以重量 (d)  $N_2$  以重量,  $CO_2$  以压力
- 1-7 1mol 理想气体由同一始态出发, 分别经(1)等温可逆压缩(2)绝热可逆压缩到达与(1)相同压力的终态, 以  $H_1$  和  $H_2$  分别表示(1)和(2)过程终态的焓值, 则 ( )  
 (a)  $H_1 > H_2$  (b)  $H_1 < H_2$   
 (c)  $H_1 = H_2$  (d) 缺少条件, 难以比较
- 1-8 热力学第一定律选择  $\Delta U = Q + W$  形式, 压缩功应为正值, 则 1-7 题的功 ( )  
 (a)  $W_1 > W_2$  (b)  $W_1 < W_2$   
 (c)  $W_1 = W_2$  (d) 缺少条件, 难以比较
- 1-9 1mol 理想气体由压力 100kPa 经恒外压 1000kPa 压缩至平衡的终态, 则 ( )  
 (a)  $Q = 0, W > 0, \Delta U > 0, \Delta H < 0$  (b)  $Q < 0, W < 0, \Delta U = 0, \Delta H > 0$   
 (c)  $Q > 0, W = 0, \Delta U < 0, \Delta H = 0$  (d) 上述三种答案都不对
- 1-10 某气体状态方程为  $pV = RT + bp$  ( $b > 0$ ), 1mol 该气体经等温等压压缩后, 其热力学能变化为 ( )  
 (a)  $\Delta U > 0$  (b)  $\Delta U < 0$   
 (c)  $\Delta U = 0$  (d) 该过程本身不能实现
- 1-11 某气体状态方程为  $pV = RT + bp$  ( $b > 0$ ), 1mol 该气体经绝热向真空膨胀后, 温度变化为 ( )  
 (a) 上升 (b) 下降 (c) 不变 (d) 先升后降



- 1-12 某体系经不可逆循环后,下列答案中不正确的是 ( )  
 (a)  $Q=0$  (b)  $\Delta U=0$  (c)  $\Delta H=0$  (d)  $\Delta C_p=0$
- 1-13 A、B 两种理想气体在绝热刚性容器中进行化学反应后,体系温度升高,压力增大,其热力学能和焓的变化为 ( )  
 (a)  $\Delta U=0, \Delta H=0$  (b)  $\Delta U>0, \Delta H>0$   
 (c)  $\Delta U=0, \Delta H\neq 0$  (d)  $\Delta U<0, \Delta H<0$
- 1-14 某理想气体进行绝热自由膨胀,其热力学能和焓的变化为 ( )  
 (a)  $\Delta U=0, \Delta H=0$  (b)  $\Delta U>0, \Delta H>0$   
 (c)  $\Delta U=0, \Delta H\neq 0$  (d)  $\Delta U<0, \Delta H<0$
- 1-15 某理想气体恒外压下进行绝热自由膨胀,其热力学能和焓的变化为 ( )  
 (a)  $\Delta U=0, \Delta H=0$  (b)  $\Delta U>0, \Delta H>0$   
 (c)  $\Delta U=0, \Delta H\neq 0$  (d)  $\Delta U<0, \Delta H<0$
- 1-16 某理想气体在恒温条件下,自  $T_1$  温度开始加热并进行了膨胀,此过程的热力学能和焓的变化为 ( )  
 (a)  $\Delta U>0, \Delta H>0$  (b)  $\Delta U<0, \Delta H>0$   
 (c)  $\Delta U=0, \Delta H\neq 0$  (d) 缺少条件,上述答案都不对
- 1-17 某理想气体的  $\gamma = \frac{C_p}{C_v} = 1.40$ ,则该气体应为 ( )  
 (a) 单原子分子气体 (b) 双原子分子气体  
 (c) 三原子分子气体 (d) 四原子分子气体
- 1-18 计算体积功的公式  $W = \frac{1}{\gamma-1}(p_2V_2 - p_1V_1)$ ,适用于 ( )  
 (a) 任何气体的绝热过程 (b) 理想气体的等温过程  
 (c) 理想气体的任何过程 (d) 理想气体的绝热可逆与绝热不可逆
- 1-19 若体系按下列途径构成循环 A  $\xrightarrow{\text{绝热不可逆}}$  B  $\xrightarrow{\text{绝热可逆}}$  C  $\xrightarrow{\text{等温可逆}}$  A, 现欲逆上述途径,经相同的中间态 C、B 回到 A,则后一循环 ( )  
 (a) 可以实现 (b) 不可以实现  
 (c) 有时可以,有时不可以 (d) 缺少条件,无法判断
- 1-20 某化学反应在烧杯中进行,放热 2000J,若设计在电池中进行,该体系作电功 800J,若两过程的始终态相同,而且不做体积功,电池中进行反应的  $Q$  为 ( )  
 (a) -1200J (b) 1200J (c) -2800J (d) 2800J
- 1-21 实际气体节流膨胀,其  $Q=0, \Delta H=0$ ,而且 ( )  
 (a)  $\Delta p>0, \Delta T>0$  (b)  $\Delta p>0, \Delta T<0$

- (c)  $\Delta p > 0, \Delta T = 0$                       (d)  $\Delta p < 0, \Delta T \neq 0$
- 1-22  $\text{H}_2$  的标准摩尔燃烧热与下列哪一物质的标准摩尔生成热相等 ( )  
 (a)  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$     (b)  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$     (c)  $\text{H}_2\text{O}(\text{s})$     (d) 都不是
- 1-23 S 的标准摩尔燃烧热与下列物质的标准摩尔生成热相等的是 ( )  
 (a) SO            (b)  $\text{SO}_2$             (c)  $\text{SO}_3$             (d)  $\text{H}_2\text{SO}_3$
- 1-24 对于有理想气体参与的化学反应, 其  $\Delta H$  和  $\Delta U$  的相对大小 ( )  
 (a)  $\Delta H > \Delta U$     (b)  $\Delta H < \Delta U$     (c)  $\Delta H = \Delta U$     (d) 不能确定
- 1-25  $\text{N}_2(\text{g})$  的键焓是断开 N—N 键后, 形成下列哪一种物质所需要的能量 ( )  
 (a) 氮分子    (b) 氮原子    (c) 氮离子    (d) 氮蒸气

## 答案

- 1-1 (a)    1-2 (a)    1-3 (d)    1-4 (a)    1-5 (d)  
 1-6 (c)    1-7 (b)    1-8 (a)    1-9 (d)    1-10 (d)  
 1-11 (c)    1-12 (a)    1-13 (c)    1-14 (a)    1-15 (d)  
 1-16 (d)    1-17 (b)    1-18 (d)    1-19 (b)    1-20 (a)  
 1-21 (d)    1-22 (b)    1-23 (b)    1-24 (d)    1-25 (b)

- 1-26 在一个封闭而能膨胀的绝热容器中, 置一电阻为  $20\Omega$  的电阻丝, 通过  $0.5\text{A}$  电流, 通电  $10\text{min}$  后使容器内空气膨胀了  $0.01\text{m}^3$ , 容器内外压力始终维持在  $100\text{kPa}$ , 假设过程结束后, 电阻丝增加的温差忽略不计, 电阻丝恢复原状, 试计算选择下列不同体系时的  $Q$ 、 $W$ 、 $\Delta U$  和  $\Delta H$  值: (1) 电阻丝为体系; (2) 整个绝热容器为体系。

解 (1) 电阻丝为体系, 通电后它接受电功为

$$W_e = I^2 R t = 0.5^2 \times 20 \times 10 \times 60 = 3000\text{J}$$

电阻丝将电能转化为热, 传导给容器内空气(环境),

$$Q = -W = -3000\text{J}$$

因通电后电阻丝恢复原状,  $\Delta U = 0, \Delta H = 0$ 。

(2) 整个绝热容器为体系,  $Q = 0$

$$W = -p_{\text{外}} \Delta V = -100 \times 0.01 \times 10^3 = -1000\text{J}$$

$$\Delta U = Q + W = Q + W_e - p \Delta V = 0 + 3000 - 1000 = 2000\text{J}$$

$$\Delta H = \Delta U + p \Delta V + V \Delta p = 2000 + 1000 + 0 = 3000\text{J}$$

点评 当选择不同的体系时, 热力学量的变化会出现不同值。

- 1-27 设一房间的体积为  $10^6\text{dm}^3$ , 室温为  $15^\circ\text{C}$  现在  $100\text{kPa}$  下欲将温度升至  $25^\circ\text{C}$ , 须供热若干? 假设墙壁为绝热壁, 空气为理想气体,  $C_{p,m} = 29.30\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

解 欲保持  $p$ 、 $V$  恒定, 温度升高, 则根据  $pV = nRT$  可知物质的量  $n$  是变化的:

$$\begin{aligned}
 Q_p &= \int_{T_1}^{T_2} n C_{p,m} dT = \int_{T_1}^{T_2} \frac{pV}{RT} C_{p,m} dT \\
 &= \frac{C_{p,m} pV}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = \frac{C_{p,m} pV}{R} \ln \frac{T_2}{T_1} \\
 &= \frac{29.30 \times 100 \times 10^6}{8.314} \ln \frac{298}{288} = 12.03 \times 10^3 \text{ kJ}
 \end{aligned}$$

**点评** 一般热力学学习题均自然地作为封闭体系考虑。该题若选起始房间里空气为体系,随着升温为了维持  $p$  和  $V$  不变,  $n$  会变化,先排出与后排出房间的空气吸收热量也不同,问题相当复杂。若选敞开体系,则  $n = f(T)$ ,代入积分式很容易计算。可见选择热力学体系的重要性。

**1-28** 1mol 理想气体自初态  $0^\circ\text{C}$ 、1000kPa、 $2.27\text{dm}^3$ ,经图 1.1 所示途径变化,计算过程的  $Q$ 、 $W$ 、 $\Delta U$  和  $\Delta H$  值。已知  $C_p = \frac{5}{2}R$ 。

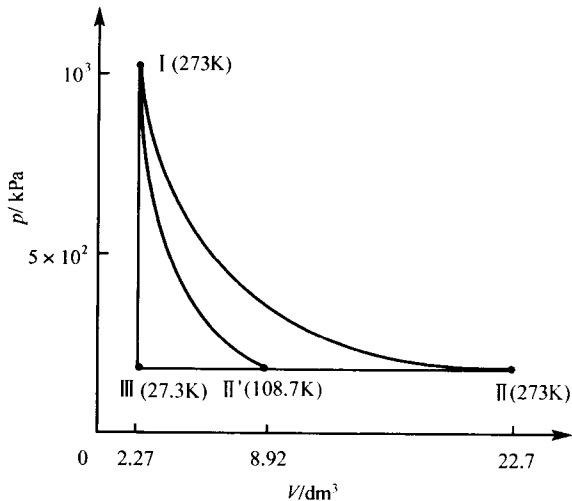


图 1.1

**解** 根据题意的初态,可知系统的  $n = 1\text{mol}$ ,下面计算均省略。

(1) 循环 A: 由状态 I  $\rightarrow$  II  $\rightarrow$  III  $\rightarrow$  I。

① 由状态 I  $\rightarrow$  状态 II 是等温可逆膨胀到 100kPa,即状态 II 的  $T_2 = 273\text{K}$ ,  $V_2 = 22.70\text{dm}^3$ 。

因为是理想气体等温可逆变化,

$$\Delta U = \Delta H = 0$$

$$W = -RT \ln \frac{p_1}{p_2} = -8.314 \times 273 \times 2.303 = -5.23 \text{ kJ}$$

$$Q = -W = 5.23 \text{ kJ}$$

②由状态 II → 状态 III 是等压过程, 压缩到  $2.27 \text{ dm}^3$

$$T_3 = \frac{V_3}{V_2} T_2 = 27.3 \text{ K}$$

$$W = -p_{\text{外}} \Delta V = -R \Delta T = -8.314 \times (27.3 - 273) = 2.04 \text{ kJ}$$

$$Q = C_p \Delta T = \frac{5}{2} R (27.3 - 273) = -5.10 \text{ kJ}$$

$$\Delta U = C_V \Delta T = \frac{3}{2} R (27.3 - 273) = -3.06 \text{ kJ}$$

或  $\Delta U = Q + W = -5.10 + 2.04 = -3.06 \text{ kJ}$

$$\Delta H = C_p \Delta T = Q_p = -5.10 \text{ kJ}$$

③由状态 III → 状态 I 是等容过程

$$W = -p_{\text{外}} \Delta V = 0$$

$$Q = C_V \Delta T = \frac{3}{2} R (273 - 27.3) = 3.06 \text{ kJ}$$

$$\Delta U = Q_V = C_V \Delta T = 3.06 \text{ kJ}$$

$$\Delta H = C_p \Delta T = \frac{5}{2} R (273 - 27.3) = 5.10 \text{ kJ}$$

所以循环 A  $\Delta U = 0, \Delta H = 0, Q = 3.19 \text{ kJ}, W = -3.19 \text{ kJ}$

(2) 循环 B: 由状态 I → II' → III → I

①由状态 I → II' 是绝热可逆膨胀到  $1000 \text{ kPa}$ , 以  $\gamma = \frac{5}{3}$  及  $p_1 = 1000 \text{ kPa}$ 、

$T_1 = 273 \text{ K}$  和  $p_2 = 100 \text{ kPa}$  代入  $p^{1-\gamma} T^\gamma = \text{常量}$ , 并取对数得

$$\lg \frac{T_2}{T_1} = \frac{2}{5} \lg \frac{p_2}{p_1} = -0.4$$

$$T_2 = 108.7 \text{ K}$$

绝热变化中  $Q = 0$

$$\Delta U = C_V \Delta T = \frac{3}{2} R (108.7 - 273) = -2.05 \text{ kJ}$$

$$\Delta H = C_p \Delta T = \frac{5}{2} R (108.7 - 273) = -3.14 \text{ kJ}$$

$$W = \Delta U = -2.05 \text{ kJ}$$

②由状态 II' → 状态 III 是等压过程, 计算方法与(1)中②相同。

$$W = -p\Delta V = -R\Delta T = -8.314 \times (27.3 - 108.7) = 0.68\text{kJ}$$

$$Q = C_p\Delta T = \frac{5}{2}R(27.3 - 108.7) = -1.69\text{kJ}$$

$$\Delta U = C_v\Delta T = \frac{3}{2}R(27.3 - 108.7) = -1.01\text{kJ}$$

$$\Delta H = Q_p = C_p\Delta T = -1.69\text{kJ}$$

③由状态Ⅲ→状态Ⅰ是等容过程,与(1)中③计算结果完全相同。

所以循环B:  $\Delta U=0, \Delta H=0, Q=1.37\text{kJ}, W=-1.37\text{kJ}$

点评 由计算结果可见:

1. 循环过程,无论是循环A还是循环B,其  $\Delta U=0, \Delta H=0$ ,表明热力学能和焓都是状态函数。而  $Q$  和  $W$  随过程的变化,表明  $Q$  和  $W$  不是状态函数。

2. 在  $p$ - $V$  图上绝热线的陡度比等温线大,自同一初态出发,经绝热可逆与等温可逆过程不能达到同一终态。

1-29 有 1mol 单原子理想气体,自始态 273K、200kPa 沿  $\frac{p}{V} = K$  (常量)的可逆途径至终态 400kPa,计算该过程的  $Q$  和气体沿此途径的摩尔热容  $C_m$  (假设  $C_m$  与温度无关)。

解

$$V_1 = \frac{nRT_1}{p_1} = \frac{1 \times 8.314 \times 273}{200} = 11.34\text{dm}^3$$

因沿  $\frac{p}{V} = K$  途径

$$V_2 = \frac{V_1 p_2}{p_1} = \frac{11.34 \times 400}{200} = 22.68\text{dm}^3$$

$$T_2 = \frac{p_2 V_2}{nR} = \frac{400 \times 22.68}{1 \times 8.314} = 1091\text{K}$$

又因

$$\delta Q = dU + p dV = C_{v,m} dT + p dV$$

所以

$$C \equiv \frac{\delta Q}{dT} = C_{v,m} + p \frac{dV}{dT}$$

因  $\frac{p}{V} = K, pV = RT$ , 所以  $V^2 = \frac{RT}{K}$ 。

两边微分

$$2V dV = \left(\frac{R}{K}\right) dT$$

得

$$\frac{dV}{dT} = \frac{R}{2KV}$$

所以

$$C_m = C_{v,m} + p \frac{R}{2KV} = C_{v,m} + \frac{R}{2} = \frac{3}{2}R + \frac{R}{2}$$

$$= \frac{5}{2}R = 20.79\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$Q = nC_m(T_2 - T_1) = 20.79(1091 - 273) = 17006\text{J}$$

**点评** 1. 热力学对理想气体的应用, 不仅局限于等温、等压、等容、绝热、循环过程。今列举了  $\frac{p}{V} = K$  (常量) 的过程。

2. 该过程为  $\frac{p}{V} = K$ , 既非等压也非等容过程, 热容定义为

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

3. 理想气体的热力学能仅是温度的函数, 在  $\frac{p}{V} = K$  过程中,  $dU = nC_{V,m}dT$  仍适用。

**1-30** 设某单原子理想气体从始态 273K、1000kPa、10dm<sup>3</sup>, 分别经(1)等温可逆(2)绝热可逆(3)绝热不可逆膨胀, 到压力为 100kPa 的终态, 试计算各过程中的  $Q$ 、 $W$ 、 $\Delta U$ 、 $\Delta H$ 。

**解** (1)等温可逆过程

$$\Delta U_1 = 0 \quad \Delta H_1 = 0$$

$$n = \frac{p_1 V_1}{RT_1} = \frac{1000 \times 10}{8.314 \times 273} = 4.41\text{mol}$$

$$\begin{aligned} W_1 &= -nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} = -nRT_1 \ln \frac{p_1}{p_2} \\ &= -4.41 \times 8.314 \times 273 \ln 10 = -23.05\text{kJ} \end{aligned}$$

$$Q_1 = -W_1 = 23.05\text{kJ}$$

(2)绝热可逆过程

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

$$\left(\frac{T_2}{273}\right)^{5/3} = \left(\frac{10}{1}\right)^{-2/3}$$

所以  $T_2 = 108.7\text{K}$

$$V_2 = \frac{nRT_2}{p_2} = \frac{4.41 \times 8.314 \times 108.7}{100} = 39.85\text{dm}^3$$

$$Q = 0$$

$$W = \Delta U = nC_{V,m}(T_2 - T_1)$$

$$= 4.41 \times \frac{3}{2}R(108.7 - 273) = -9159\text{J}$$

$$\begin{aligned}\Delta H &= nC_{p,m}\Delta T = 4.41 \times \frac{5}{2}R(108.7 - 273) \\ &= -15.06\text{kJ}\end{aligned}$$

(3) 绝热不可逆过程

$$\begin{aligned}Q &= 0 \quad W = \Delta U \\ nC_{V,m}(T'_2 - T_1) &= -p_{\text{外}}(V_2 - V_1) \\ &= -p_2 \left( \frac{nRT'_2}{p_2} - \frac{nRT_1}{p_1} \right) \\ nC_{V,m}(T'_2 - T_1) &= -nRT'_2 + nRT_1 \frac{p_2}{p_1}\end{aligned}$$

解得  $T'_2 = 174.7\text{K}$

$$V'_2 = \frac{nRT'_2}{p_2} = \frac{4.41 \times 8.314 \times 174.7}{100} = 63.05\text{dm}^3$$

$$\begin{aligned}W = \Delta U &= nC_{V,m}(T'_2 - T_1) \\ &= 4.41 \times \frac{3}{2}R(174.7 - 273) \\ &= -5406\text{J}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta H &= nC_{p,m}\Delta T = 4.41 \times \frac{5}{2}R(174.7 - 273) \\ &= -9010\text{J}\end{aligned}$$

点评

1. 计算时要注意物质的量有时不是 1mol。
2. 理想气体从同一始态出发, 经等温可逆、绝热可逆和绝热不可逆过程不能达到相同的终态。
3. 在  $p$ - $V$  图上无法表示绝热不可逆过程, 只能用点表示出始态和终态。

**1-31** 273K 和 1000kPa 下, 10dm<sup>3</sup> 单原子理想气体以下列不同的过程膨胀到最终压力为 100kPa, 求气体最终体积和功。(1) 等温可逆膨胀; (2) 绝热可逆膨胀; (3) 外压为 100kPa 的绝热膨胀; (4) 外压为零的绝热膨胀。

解 单原子理想气体  $n = \frac{pV}{RT} = \frac{1000 \times 10}{8.314 \times 273} = 4.41\text{mol}$

(1) 等温可逆膨胀  $p_1 V_1 = p_2 V_2$

$$V_2 = \frac{p_1 V_1}{p_2} = \frac{1000 \times 10}{100} = 100\text{dm}^3$$

$$W_2 = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = -4.41 \times 8.314 \times 273 \ln \frac{100}{10} = -23047\text{J}$$

$$(2) \text{绝热可逆膨胀} \quad \gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{v,m}} = \frac{5}{3}$$

$$V_2 = \left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{1/\gamma} V_1 = \left(\frac{1000}{100}\right)^{3/5} \times 10 = 39.81 \text{ dm}^3$$

$$W_2 = -\frac{1}{\gamma-1}(p_1 V_1 - p_2 V_2) = -\frac{3}{2}(1000 \times 10 - 100 \times 39.81) \\ = -9028.5 \text{ J}$$

(3) 外压为 100kPa 绝热膨胀

$$W_3 = -p_{\text{外}}(V_2 - V_1) \quad \text{及} \quad W_3 = -\frac{1}{\gamma-1}(p_1 V_1 - p_2 V_2)$$

$$\text{则} \quad -p_{\text{外}}(V_2 - V_1) = -\frac{1}{\gamma-1}(p_1 V_1 - p_2 V_2)$$

$$100(V_2 - 10) = \frac{3}{2}(1000 \times 10 - 100 V_2)$$

解出

$$V_2 = 64 \text{ dm}^3$$

$$W_3 = -p_{\text{外}} \Delta V = -100 \times (64 - 10) = -5400 \text{ J}$$

(4) 外压为零的绝热膨胀实际上是自由膨胀, 终态与进行等温可逆膨胀相同

$$V_2 = 100 \text{ dm}^3 \quad W_4 = 0$$

点评 理想气体从同一始态出发, 经不同过程不能到达同一终态。若利用绝热特

点  $W = nC_{v,m}(T_2 - T_1) = p_{\text{外}}(V_1 - V_2) = p_2 \left( \frac{nRT_1}{p_1} - \frac{nRT_2}{p_2} \right)$  求出  $T_2$ , 同样可求出  $W$ 。

1-32 298K 1mol 气体从 23dm<sup>3</sup> 经绝热可逆膨胀到 46dm<sup>3</sup>, 求热力学能的变化。

(1) 假设为双原子理想气体, (2) 假设为范德华 (van der Waal) 气体  $a_0 = 0.0139 \text{ dm}^6 \cdot \text{kPa} \cdot \text{mol}^{-2}$ ,  $b_0 = 0.039 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $C_{v,m} = a + bT + c'T^{-2} = 20.3 + 3.77 \times 10^{-3} T - 0.50 \times 10^{-5} T^{-2} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

解 (1) 理想气体绝热可逆过程

$$\left(\frac{T_1}{T_2}\right) = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1} \quad \ln \frac{T_2}{T_1} = (\gamma-1) \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\ln T_2 = \ln T_1 - \frac{2}{5} \ln \frac{V_2}{V_1} = \ln 298 - \frac{2}{5} \ln 2 = 5.4198$$

$$T_2 = 226 \text{ K}$$

$$\Delta U = nC_{v,m}(T_2 - T_1) = \frac{5}{2} R(226 - 298) = -1496 \text{ J}$$

(2) 绝热过程  $dU = p dV$ , 范德华气体的



$$p = \frac{nRT}{V - nb_0} - \frac{a_0 n^2}{V^2}$$

及  $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{nR}{V - b_0}$

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

得  $\frac{C_{V,m}}{RT}dT = -\frac{dV}{V - nb_0}$

再以  $C_{V,m} = a + bT + cT^{-2}$  代入, 定积分得

$$a \ln \frac{T_2}{T_1} + b(T_2 - T_1) - \frac{c}{2}(T_2^{-2} - T_1^{-2}) = -R \ln \frac{V_2 - b_0}{V_1 - b_0}$$

将  $T_1 = 298$ ,  $a = 20.3$ ,  $b = 3.77 \times 10^{-3}$ ,  $c = 0.5 \times 10^5$ ,  $b_0 = 0.039$  代入, 解得

$$T_2 = 224\text{K}$$

因 1mol 范德华气体

$$T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p = \frac{RT}{V - b_0} - \frac{RT}{V - b_0} + \frac{a_0}{V^2} = \frac{a_0}{V^2}$$

所以  $\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_{V,m} dT + \int_{V_1}^{V_2} \frac{a_0 dV}{V^2}$

$$= [20.3 \times (224 - 298) + \frac{3.77 \times 10^{-3}}{2} \times (224^2 - 298^2)$$

$$- 0.50 \times 10^5 \times (224^{-1} - 298^{-1})] - 0.0139 \times 10^3 \times \left(\frac{1}{23} - \frac{1}{46}\right)$$

$$= -1520 - 0.302 = -1520.3\text{J}$$

**点评** 用理想气体方程与范德华方程计算的结果相差甚小, 这就表明当不要求精确计算或缺少数据的情况下, 可用理想气体状态方程来处理非理想气体的有关问题。

- 1-33** (1) 25℃、2mol 理想气体从 15.0dm<sup>3</sup> 等温可逆膨胀到 40.0dm<sup>3</sup>, 求过程的功; (2) 若使外力保持为 100kPa, 从 15.0dm<sup>3</sup> 等温膨胀到 40.0dm<sup>3</sup>, 求过程的功; (3) 若气体的压力与外压均保持恒定且相等, 然后对气体加热(从  $T_1$  到  $T_2$ ), 使气体从 15.0dm<sup>3</sup> 膨胀到 40.0dm<sup>3</sup>, 求过程的功。

**解** (1) 等温可逆膨胀

$$W = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = -2 \times 8.314 \times 298 \times \ln \frac{40.0}{15.0}$$

$$= -4.86 \times 10^3 \text{J} = -4.86 \text{kJ}$$

(2) 外压恒定为 100kPa

$$W = -p(V_2 - V_1) = -100 \times (40.0 - 15.0) = -2.50 \times 10^3 \text{J} = -2.50 \text{kJ}$$