

21

世纪

高等医药院校教材

刘幸平 主编
杜 薇

物理化学 解题指导



科学出版社

www.sciencep.com

5.5

064-44
L75

21 世纪 高 等 医 药 院 校 教 材

物 理 化 学 解 题 指 导

刘 幸 平 杜 薇 主 编

科 学 出 版 社
北 京

内 容 简 介

本套教材是根据教育部对药学、中药、制药工程专业物理化学课程教学大纲的要求,由南京中医药大学、北京中医药大学、黑龙江中医药大学、山东中医药大学、贵阳中医学院等全国14所高等中医药院校物理化学专家、教授编写的,供中药、药学、制药工程专业本科及相关专业使用的全国高等中医药院校教材《物理化学》、《物理化学实验》、《物理化学解题指导》系列之三。本书为《物理化学》配套教材。在内容编排上有章节的内容提要、习题指导及补充习题。本书另外一个特点是将各个参编院校的综合考试题目及研究生题目编在书中,方便自学以提高学习。

本书可供全国高等中医药院校中药、药学、制药工程等各专业本科学生使用,也可作为成人教育中药、药学、制药工程等各专业学生、自学考试应试人员、广大中医药专业工作者及中医爱好者的学习参考书。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学解题指导/刘幸平,杜薇主编. —北京:科学出版社,2002.8

(21世纪高等医药院校教材)

ISBN 7-03-010638-5

I. 物… II. ①刘… ②杜… III. 物理化学-医学院校-解

IV. O64-44

中国版本图书馆CIP数据核字(2002)第号

责任编辑:曹丽英 郭海燕/责任校对:潘瑞琳

责任印制:刘士平/封面设计:王 浩 卢秋红

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>

源 海 印 刷 厂 印 刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2002年8月第 一 版

开本:720×1000 1/16

2003年1月第二次印刷

印张:11 1/4

印数:4 001—7 000

字数:212 000

定价:16.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈环伟〉)

目 录

绪论	1
内容提要	1
习题解答	1
第一章 热力学第一定律与热化学	5
内容提要	5
习题解答	7
补充习题	15
补充习题选解	19
第二章 热力学第二定律	22
内容提要	22
习题解答	27
补充习题	33
补充习题选解	38
第三章 化学平衡	41
内容提要	41
习题解答	43
补充习题	48
补充习题选解	51
第四章 相平衡	53
内容提要	53
习题解答	56
补充习题	60
补充习题选解	64
第五章 电解质溶液	66
内容提要	66
习题解答	68
补充习题	72
补充习题选解	76
第六章 化学动力学	78

内容提要	78
习题解答	82
补充习题	88
补充习题选解	92
第七章 表面现象	95
内容提要	95
习题解答	99
补充习题	103
补充习题选解	105
第八章 胶体化学	108
内容提要	108
习题解答	112
补充习题	113
补充习题选解	116
第九章 大分子溶液	118
内容提要	118
习题解答	121
补充习题	123
补充习题选解	124
综合试题一	127
综合试题二	132
综合试题三	139
综合试题四	144
综合试题五	148
综合试题六	151
综合试题七	154
综合试题八	157
综合试题九	161
综合试题十	165
综合试题十一	169

绪 论

内容提要

气体

1. 理想气体

分子间无作用力,分子体积视为零的气体。在高温高压下,任何实际气体的行为都很接近于理想气体的行为。

平衡状态的理想气体的 p 、 V 、 T 及 n 之间满足下列关系式:

$$pV = nRT$$

此式称为理想气体状态方程。式中 R 是气体常数,常用的数值与单位是 $8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

对于混合的理想气体有

分压定律:混合气体的总压力等于各组分子单独存在于混合气体的温度、体积条件下产生压力的总和,称道尔顿分压定律。

数学式为 $p_B = y_B p$

分体积定律:混合气体中任一组分 B 的分体积 V_B 是所含 n_B 的 B 单独存在于混合气体的温度、总压力条件下占有的体积,称阿马格分体积定律。

数学式为 $V_B = y_B V$

2. 实际气体的范德瓦耳斯方程式

实际气体分子是有一定的形状和大小并且分子间有作用力。实际气体状态方程形式很多,最著名的是范德瓦耳斯方程式:

$$(p + n^2 a / V^2)(V - nb) = nRT$$

习题解答

0-1 气柜内贮有 121.6 kPa 、 27°C 的氯乙烯($\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$)气体 300 m^3 ,若以每小时 90 kg 的流量输往使用车间,试问贮存的气体能用多少小时?

解 根据理想气体状态方程 $n = pV/RT$ $n = m/M$ 已知 $M = 62.54$

$$m = \frac{pVM}{RT} = \frac{121.6 \times 10^3 \times 300 \times 62.54}{8.314 \times 300} = 914.7 \text{ kg}$$

$$t = \frac{914.7}{90} = 10.16 \text{ 小时}$$

0-2 273.15 K 、 101.325 kPa 的温度、压力条件常称为气体的标准状况,可以用 STP

表示。试求甲烷在STP条件下的密度。

解 因为1mol 甲烷为16.04g, 设其体积为 V_m

$$V_m = \frac{RT}{p} = \frac{8.314 \times 273.15}{101.325 \times 10^3} = 22.41 \times 10^{-3} \text{ m}^3$$

根据

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{16.04}{22.41} = 0.716 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

- 0-3 两个体积均为 V_1 的玻璃泡之间用细管连接, 泡内密封着STP条件下的空气。若将其中一个球加热到100℃, 另一个球则维持0℃, 忽略连接细管中气体体积, 试求该容器内空气的压力。

解 设在STP条件下空气的总量为 n , 在100℃的球内空气的量为 n_1 , 0℃的球内为 n_2 最终连通器内的压力为 p ,

$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{101.325 \times 2V}{8.314 \times 273.15} = 89.24V_1$$

$$n_1 = \frac{pV}{RT_1} = \frac{pV}{8.314 \times 373.15}$$

$$n_2 = \frac{pV}{RT_2} = \frac{pV}{8.314 \times 273.15} = 89.24V_1$$

$$\text{解得 } \frac{n_1}{n_2} = \frac{273.15}{373.15} = 0.7320$$

$$n_1 + n_2 = 0.7320n_2 + n_2 = 89.24V_1$$

$$n_2 = 51.52V_1$$

$$51.52V_1 = \frac{pV}{RT} = \frac{pV}{8.314 \times 273.15}$$

$$\text{解得 } p = 117.0 \text{ kPa}$$

- 0-4 今有20℃的乙烷-丁烷混合气体, 充入一抽成真空的200mL 容器中, 直至压力达101.325kPa, 测得容器中混合气体的质量为0.3897g。试求该混合气体中两种组分的摩尔分数及分压力。

解 设混合气体总物质的量为 n , 乙烷为组分A, 丁烷为组分B, 则有

$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{101.325 \times 10^3 \times 0.200}{8.314 \times 293.15} = 0.008315 \text{ mol}$$

$$n = \frac{m_A}{M_A} + \frac{m_B}{M_B} = \frac{m_A}{30.07} + \frac{0.3897 - m_A}{58.12} = 0.008315 \text{ mol}$$

$$\text{解得 } m_A = 0.1005 \text{ g} \rightarrow m_B = 0.2892 \text{ g}$$

$$y_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} = \frac{0.1005/30.07}{0.1005/30.07 + 0.2892/58.12} = 0.401$$

$$y_B = 0.599$$

$$p_A = 0.401 \times 101.325 = 40.63 \text{ kPa}$$

$$p_B = 0.599 \times 101.325 = 60.69 \text{ kPa}$$

答 混合气体中乙烷的摩尔分数为0.401,分压力为40.63kPa,丁烷的摩尔分数为0.599,分压力为60.69kPa。

- 0-5 室温下一高压釜内有常压的空气。为进行实验时确保安全,采用同样温度的纯氮进行置换,步骤如下:向釜内通氮直到4倍于空气的压力,尔后将釜内混合气体排出直至恢复常压。这种操作步骤共重复三次。求釜内最后排气至恢复常压时其中气体含氧的摩尔分数。设空气中氧、氮摩尔分数之比为1:4。

解 第一次操作后,氧氮之比为

$$\frac{1}{5} \div \left(\frac{4}{5} + 3 \right) = \frac{1}{5} + \frac{19}{5} = 1 : 19$$

第二次操作后,氧氮之比为

$$\frac{1}{20} \div \left(\frac{19}{20} + 3 \right) = \frac{1}{20} + \frac{79}{20} = 1 : 79$$

第三次操作后,氧氮之比为

$$\frac{1}{80} \div \left(\frac{79}{80} + 3 \right) = \frac{1}{80} + \frac{319}{80} = 1 : 319$$

故最后气体中含氧的摩尔分数为 $\frac{1}{320} \times 100\% = 0.313\%$ 。

- 0-6 CO_2 气体在40℃时的摩尔体积为 $0.381 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。设 CO_2 为范德瓦耳斯气体,试求其压力,并与实验值5066.3kPa作比较。

解 查表得: CO_2 气体范德瓦耳斯常数 $a = 3.64 \times 10^{-1} \text{ Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$,
 $b = 0.4267 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$,代入公式:

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2} \right) (V_m - b) = RT$$

$$\left(p + \frac{0.364}{(0.381 \times 10^{-3})^2} \right) (0.381 \times 10^{-3} - 0.04267 \times 10^{-3}) = 8.314 \times$$

313.15

解得 $p = 5187.7 \text{ kPa}$

$$\text{相对误差 } E = \frac{5187.7 - 5066.3}{5066.3} = 2.4\%$$

- 0-7 今有0℃、40530kPa的 N_2 气体,分别用理想气体状态方程及范德瓦耳斯方程计算其摩尔体积。实验值为 $70.3 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

解 (1) 用理想气体状态方程计算

$$V_m = \frac{RT}{p} = \frac{8.314 \times 273.15}{40530 \times 10^3} = 56.0 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

(2) 将范德瓦耳斯方程整理为

$$V_m^3 - \left(b + \frac{RT}{p} \right) V_m^2 + \frac{a}{p} V_m - \frac{ab}{p} = 0$$

查表得: N_2 气体的范德瓦耳斯常数 $a = 0.1408 \text{ Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$, $b = 0.3913 \times$

$10^{-4} \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, 代入上式得 $A = V_m^3 - 95.15V_m^2 + 3473V_m - 135900 = 0$

其中 V_m 的单位用 cm^3 即可, 此三次方程用试差法求解, 结果见表

V_m	71	73	73.1	73.2
A	-11057	-408	150	871

从尝试结果可知, 范德瓦耳斯方程求出最终结果为 73.1cm^3 , 与实际值更接近。

第一章 热力学第一定律与热化学

内容提要

自然界中一切物质都具有能量,能量有各种不同的形式,能量可以从一种形式转化成另一种形式,但能量的总值不变,这就是著名的能量守恒原理。把它应用于宏观热力学体系,就形成了热力学第一定律。

一、基本概念

1. 体系与环境

自然界的物质被划分出来作为研究对象的那一部分就是体系,与体系密切相关的部分就是环境。体系可分为三类:

- (1) 敞开体系:体系与环境之间既有物质交换又有能量交换。
- (2) 封闭体系:体系与环境之间没有物质交换但有能量交换。
- (3) 孤立体系:体系与环境之间既无物质也无能量交换。

2. 体系的性质和状态函数

体系性质分为二类:

- (1) 广延量(容量性质),其数值与体系中物质的数量成正比,如体积、热容量、质量、内能等。该性质在一定条件下具有加和性。
- (2) 强度量(强度性质),其数值取决于体系自身性质,无加和性,如压力、温度、密度等。经验证明,在一个单组分均相封闭体系中,只要指定两个强度性质,其他的强度性质也就随之而定了。

某热力学体系的状态是体系的物理性质和化学性质的综合表现,可以用体系的性质来描述。仅决定于现在所处状态与其过去历史无关的体系的性质,在热力学中叫做状态函数。状态函数具有全微分性质。

3. 过程与途径

体系状态所发生的一切变化均称之为过程。在体系状态发生变化时,从同一始态到同一终态可以有不同的方式,这种不同的方式就称之为途径。常见过程有以下三类:

- (1) 单纯状态变化过程 体系的化学组成、聚集状态不变,只有温度 T 、压力 p 、体积 V 等状态性质发生变化。

定温过程(也称恒温、等温过程) 体系始、终态温度相同并等于环境的温度。

定压过程(也称恒压、等压过程) 体系始、终态压力相同并等于环境的压力。

定容过程(也称恒容、等容过程) 体系的体积保持不变的过程。

(2) 相变化过程 体系的化学组成不变而聚集状态发生变化。

(3) 化学变化过程 体系化学组成发生变化。

4. 热与功

由于温度不同,在体系与环境之间传递的能量称为热 Q ;除了热量形式以外,所有其他的能量传递形式均称为功 W 。 Q 和 W 是与过程的途径紧密相关的,是途径函数。

5. 可逆过程与不可逆过程

当体系经某种途径从始态1变化到终态2,如果体系能以相反方向,经过与原来相同的途径从终态2变回到始态1,同时环境也恢复到原始态,则任一方向的状态变化都是可逆的,相应的过程称可逆过程。如果体系从终态2沿原途径的反方向回到始态1,而环境不能同时恢复到原始态,即环境发生了永久性的变化,则体系的状态变化是不可逆的,相应的过程称不可逆过程。

二、热力学第一定律

热力学第一定律实际上是能量守恒与转化定律在热现象中所具有的特殊形式,体系由始态变化到终态,内能的增量 ΔU 等于体系从环境中吸收的热量 Q 减去对环境所做的功, $\Delta U = Q - W$,内能是状态函数,热和功与途径有关。为了应用需要,定义一个状态函数——焓: $H = U + pV$ 。由该定义和第一定律得到 $\Delta H = Q_p$ 的关系,此式很有实用价值,因为大多数化学反应是在定压下进行的。在非体积功为零的封闭体系,体系在定压过程中所吸收的热量全部用于焓的增加。

表 1-1 一些基本过程的 W 、 Q 、 ΔU 、 ΔH 的运算公式

过 程	W	Q	ΔU	ΔH
理想气体自由膨胀	0	0	0	0
理想气体等温可逆	$nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$	$nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$	0	0
等容可逆 任意物质	0	$\int C_V dT$	Q_V	$\Delta U + V \Delta p$
理想气体	0	$\int C_V dT$	$\int C_V dT$	$\int C_p dT$
等压可逆 任意物质	$p_{\text{外}} \Delta V$	$\int C_p dT$	$Q_p - p \Delta V$	Q_p
理想气体	$p_{\text{外}} \Delta V$	$\int C_p dT$	$\int C_V dT$	$\int C_p dT$
	$C_V(T_1 - T_2)$			
理想气体绝热过程	$\frac{1}{\gamma - 1} (p_1 V_1 - p_2 V_2)$	0	$\int C_V dT$	$\int C_p dT$
可逆相变	$p_{\text{外}} \Delta V$	Q_p	$Q_p - W$	Q_p (相变热)
化学反应(等温等压)	$p_{\text{外}} \Delta V$	Q_p	$Q_p - W$ $\Delta H - \Delta n(RT)$	Q_p $\sum \Delta H_{f,p}^\ominus - \sum \Delta H_{f,r}^\ominus$

热力学第一定律应用于理想气体,通过焦耳实验得到理想气体的内能和焓仅是温度的函数的结论。有关 Q 、 W 、 ΔU 、 ΔH 在各种过程中的计算公式列于表1-1。

三、热效应

化学反应热效应是指当体系发生化学变化后,使反应物的温度回到反应前原始物的温度,体系放出或吸收的热量。当压力为 $p^\ominus$,温度为298K,此时反应的热效应称为标准反应热。定压反应热与定容反应热的关系为

$$Q_p = Q_v + \Delta nRT \text{ 或 } \Delta H = \Delta U + \Delta nRT \text{ (气体视为理想气体)}$$

盖斯定律:化学反应不管是一步完成还是分几步完成,其热效应总值相等。

热效应分为生成热、燃烧热、溶解热和稀释热。

生成热:由元素的单质化合成单一化合物时的反应热。

燃烧热:物质完全燃烧(氧化)时的反应热。

溶解热:在定温定压下,定量物质溶于定量溶剂中所产生的热效应。

稀释热:定量溶剂加到定量溶液中,使之冲稀时的热效应。

利用标准生成焓和标准燃烧焓可以计算化学反应的热效应。

$$\Delta_r H^\ominus = \sum (\Delta_f H^\ominus)_{pr} - \sum (\Delta_f H^\ominus)_{re}$$

$$\Delta_c H^\ominus = \sum (\Delta_c H^\ominus)_{re} - \sum (\Delta_c H^\ominus)_{pr}$$

习题解答

1-1 设有一装置如下图所示。

(1) 若将隔板抽去后,以空气为体系时, Q 、 W 和 ΔU 为正、为负,还是为零?

(2) 若右边小室也有空气,但压力小于左边,将隔板抽去后,以所有空气为体系时, Q 、 W 、 ΔU 为正、为负,还是为零?

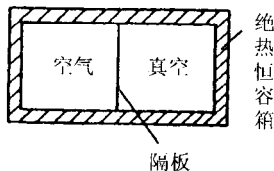


图1-1

解 (1) 因为绝热向真空膨胀,所以 $Q=0$, $W=0$, $\Delta U=0$

(2) 因为孤立体系,所以 $Q=0$, $W=0$, $\Delta U=0$

1-2 设有一电炉丝浸于水中,以通电前为始态,通电一定时间为终态。如果按下列几种情况作为体系,试问 ΔU 、 Q 、 W 为正、为负,还是为零?

(1) 以电炉丝为体系。

(2) 以电炉丝和水为体系。

(3) 以水、电炉丝、电源及其他一切有影响的部分为体系

解 (1) $\Delta U=0$,体系放热, $Q<0$,环境对体系做功, $W<0$ (电炉丝状态未变)

(2) $Q=0$, $W<0$, $\Delta U>0$

(3) $Q=0$, $W=0$, $\Delta U=0$ (孤立体系)。

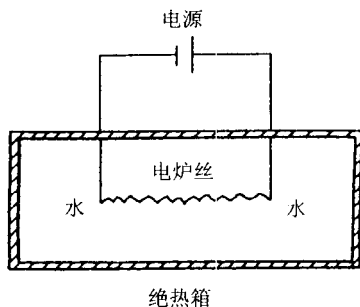


图 1-2

1-3 体系状态发生下列变化过程,试问各过程的 Q 、 W 、 ΔU 和 ΔH 为正?为负?或为零?

- (1) 理想气体定温可逆膨胀(体积增大)。
- (2) 理想气体定压膨胀($\Delta V > 0$)。
- (3) 理想气体自由膨胀。
- (4) 水蒸气通过蒸汽机对外做出一定量的功之后恢复原状,以水蒸气为体系。
- (5) 在充满氧的定容绝热反应器中,石墨剧烈燃烧,以反应器及其中所有物质为体系。

解 (1) 理想气体定温过程 $\Delta U = \Delta H = 0$, 因为 $\Delta V > 0$, 所以 $W > 0$, 则 $Q > 0$
 (2) $W = p\Delta V > 0$; 由 $pV = nRT$ 可知, 定压时, V 增大, T 随之增大, 而理想气体的 U 和 H 只是温度的函数, 则 $\Delta U > 0$, $\Delta H > 0$; 由于 $\Delta U = Q - W$, $\Delta U > 0$, $W > 0$, 故 $Q > 0$
 (3) 理想气体真空膨胀过程, $W = 0$, $\Delta U = 0$, $\Delta H = 0$, $Q = 0$
 (4) 体系对外作功, 故 $W > 0$, 体系经循环后恢复原态, 状态函数都恢复原值, 故 $\Delta U = 0$, $\Delta H = 0$, 据 $Q = \Delta U + W$, 所以 $Q > 0$ 。
 (5) 因为绝热、定容, 故 $Q = 0$, $W = 0$, 则 $\Delta U = 0$; 体系内发生反应 $C_s + O_{2g} \rightarrow CO_{2g}$, 由反应式可见, 体系内的气体分子数保持不变, 但随着反应的绝热进行, 体系的温度升高, 压力增大, 而体积不变, 因此:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = \Delta U + V\Delta p, \Delta p > 0, \Delta U = 0, \text{ 故 } \Delta H > 0。$$

1-4 计算下列过程中 1mol 理想气体所做的功。已知气体始态体积为 $25 \times 10^{-3}\text{m}^3$, 终态体积为 $1.00 \times 10^{-1}\text{m}^3$, 始、终态的温度均为 373K 。

- (1) 定温可逆膨胀。
- (2) 向真空膨胀。
- (3) 在外压恒定为气体终态的压力下膨胀。
- (4) 开始膨胀时, 在外压恒定为体积等于 $50 \times 10^{-3}\text{m}^3$ 的平衡压力下膨胀, 当

膨胀到 $50 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ 后(此时温度仍为 373 K)，再在外压减到体积等于 $100 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ 时气体的平衡压力下膨胀。试比较计算结果说明什么问题？

- 解** (1) $W_1 = nRT \ln(V_2/V_1) = 1 \times 8.314 \times 373 \ln(1.00 \times 10^{-1}/25 \times 10^{-3})$
 $= 4.2998 \text{ kJ}$
- (2) 向真空膨胀, $p_e = 0$, 故 $W_2 = 0$
- (3) 在外压恒定为气体终态压力 p_2 下膨胀, 而 $p_2 = nRT_2/V_2 = 1 \times 8.314 \times 373 / (1.00 \times 10^{-1}) = 31011.2 \text{ Pa}$
 $W_3 = p_e(V_2 - V_1) = p_2(V_2 - V_1) = 31011.2 \times (1.00 \times 10^{-1} - 25 \times 10^{-3})$
 $= 2.326 \text{ kJ}$
- (4) $p_1 = nRT_1/V_1 = 1 \times 8.314 \times 373 / (50 \times 10^{-3}) = 62022.4 \text{ Pa}$
 $p_2 = p_1 V_1 / V_2 = 62022.4 \times 50 \times 10^{-3} / (100 \times 10^{-3}) = 31011.2 \text{ Pa}$
 $W_4 = p_1 \Delta V_1 + p_2 \Delta V_2 = 62022.4 \times (50 \times 10^{-3} - 25 \times 10^{-3}) + 31011.2 \times (100 \times 10^{-3} - 50 \times 10^{-3}) = 3.101 \text{ kJ}$

结果说明功与过程有关, 可逆膨胀体系做最大功。

- 1-5 已知冰和水的密度分别为 $0.92 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $1.0 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, 现有 1 mol 的水发生如下变化:

- (1) 在 100°C 、 101.325 kPa 下蒸发为水蒸气(水蒸气可视为理想气体)。
 (2) 在 0°C 、 101.325 kPa 下变为冰。试求上述两过程体系所做的体积功。

- 解** (1) $W = p(V_g - V_l) \approx pV_g = nRT = 1 \times 8.314 \times 373 = 3101 \text{ J}$
- (2) $W = p_e(V_2 - V_1) = 101325 \times \left(\frac{18 \times 10^{-3}}{0.92 \times 10^3} - \frac{18 \times 10^{-3}}{1 \times 10^3} \right) = 0.16 \text{ J}$

- 1-6 1 mol 单原子理想气体, 经由如图所示的(1)、(2)、(3)三个可逆过程组成一个循环, 已知: 状态 A 为 405.3 kPa , 11.2 L , 546 K ; 状态 B 为 202.65 kPa , 11.2 L , 273 K ; 状态 C 为 202.65 kPa , 22.4 L , 546 K 。试求:

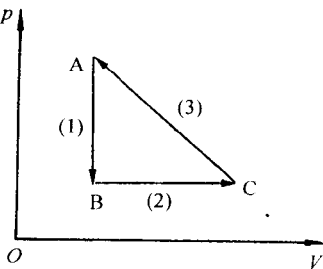


图 1-6

- (1) 每一个过程的 Q 、 W 和 ΔU 。
 (2) 整个循环过程的 Q 、 W 和 ΔU 。

- 解** (1) 定容过程, $W_1 = 0$, 故 $Q_1 = \Delta U_1 = (3/2)R(273 - 546) = -3.4 \text{ kJ}$
 $\Delta U_2 = (3/2)R(546 - 273) = 3.4 \text{ kJ}$
 $Q_2 = (5/2)R(546 - 273) = 5.68 \text{ kJ}$
 $W_2 = Q_2 - \Delta U_2 = 5.68 - 3.4 = 2.28 \text{ kJ}$
 理想气体等温过程, $\Delta U_3 = 0$
 $Q_3 = W_3 = nRT \ln(V_2/V_1) = 8.314 \times 546 \ln(11.2/22.4)$

$$= -3.15 \text{ kJ}$$

(2) 整个循环过程, $\Delta U = 0$

$$Q = W = W_1 + W_2 + W_3 = -0.87 \text{ kJ}$$

1-7 在 0°C 和 506.6 kPa 下, 2 L 的双原子分子理想气体经下列两个过程定温膨胀到压力为 101.325 kPa , 试求 W 、 Q 、 ΔU 和 ΔH 。

(1) 可逆膨胀。

(2) 在外压恒定为 101.325 kPa 时膨胀。

解
$$n = \frac{p_1 V_1}{RT_1} = \frac{506.6 \times 10^3 \times 2 \times 10^{-3}}{8.314 \times 273} = 0.446 \text{ mol}$$

(1) 理想气体定温可逆过程, $\Delta U = 0$, $\Delta H = 0$,

$$Q = W = nRT \ln(p_1/p_2) = 0.446 \times 8.314 \times 273 \ln(506.6/101.325) = 1629 \text{ J}$$

(2) $\Delta U = 0$, $\Delta H = 0$,

$$Q = W = p_e \Delta V = p_2 \left(\frac{nRT}{p_2} - \frac{nRT}{p_1} \right) = 810 \text{ J}$$

1-8 1 mol 单原子理想气体, 始态压力为 202.65 kPa , 体积为 11.2 L , 经过 $pT = \text{常数}$ 的可逆压缩过程至终态压力为 405.3 kPa , 试求:

(1) 终态的体积和温度。

(2) ΔU 和 ΔH 。

(3) 该过程体系所做的功。

解 (1) 据 $p_1 V_1 = nRT_1$, 则

$$T_1 = p_1 V_1 / nR = 202650 \times 11.2 \times 10^{-3} / (1 \times 8.314) = 273 \text{ K},$$

因为 $pT = \text{常数}$, 所以 $p_1 T_1 = p_2 T_2$, 则

$$T_2 = p_1 T_1 / p_2 = 202650 \times 273 / 405300 = 136.5 \text{ K}$$

$$V_2 = nRT_2 / p_2 = 1 \times 8.314 \times 136.5 / 405300 = 2.8 \times 10^{-3} \text{ m}^3 = 2.8 \text{ L}$$

(2) $\Delta U = C_V(T_2 - T_1) = (3/2)R(T_2 - T_1)$

$$= (3/2) \times 8.314 \times (136.5 - 273) = -1702 \text{ J}$$

$$\Delta H = C_p(T_2 - T_1) = (5/2)R(T_2 - T_1)$$

$$= 2.5 \times 8.314 \times (136.5 - 273) = -2837 \text{ J}$$

(3) 因为 $pT = \text{常数}(C)$, $p = \frac{C}{T}$

$$V = \frac{nRT}{p} = \frac{RT^2}{C}, \quad dV = \frac{2RT}{C} dT$$

$$W = \int p dV = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C}{T} \cdot \frac{2RT}{C} dT = \int_{T_1}^{T_2} 2R dT = 2R(T_2 - T_1)$$

$$= 2 \times 8.314 \times (136.5 - 273) = -2270 \text{ J}$$

1-9 (1) 0.020 kg 液体乙醇在压力 101.325 kPa , 温度 351.4 K (乙醇沸点) 下蒸发为

气体。已知蒸发热为 $858 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$, 每 0.001 kg 蒸气的体积为 $607 \times 10^{-6} \text{ m}^3$ 。试求此过程的 Q 、 W 、 ΔU 和 ΔH (计算时可忽略液体体积)。(2) 若将温度 351.4 K , 压力 101.325 kPa 下 0.020 kg 的液体乙醇突然移放到定温 351.4 K 的真空容器中, 乙醇立即蒸发并充满整个容器, 最后使气体的压力为 101.325 kPa , 温度为 351.4 K , 求此过程的 Q 、 W 、 ΔU 和 ΔH 。

解 (1) $Q_p = \Delta H = 0.02 \times 858 \times 10^3 = 17160 \text{ J} = 17.16 \text{ kJ}$

$$W = p \Delta V \approx p V_g = 101325 \times \left(\frac{0.02 \times 607 \times 10^{-6}}{0.001} \right) = 1230 \text{ J} = 1.23 \text{ kJ}$$

$$\Delta U = Q - W = 17.16 - 1.23 = 15.93 \text{ kJ}$$

(2) 真空蒸发, $W = 0$; 因为始、终态同(1), 所以, ΔH 同(1), $Q = \Delta U = 15.93 \text{ kJ}$

1-10 今有 1 mol 单原子理想气体, 体积为 $22.41 \times 10^{-3} \text{ m}^3$, 温度为 273.1 K 。试求下列两过程的 Q 、 W 、 ΔU 和 ΔH 。

(1) 在定压 101.325 kPa 下使气体冷却到体积为 $2.241 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ 。

(2) 再在定容下加热使气体温度回到原来温度 273.1 K 。已知气体的 $C_{V,m} = (3/2)R$, $C_{p,m} = (5/2)R$ 。

解 (1) $T_2 = (V_2/V_1)T_1$, 代入数据:

$$T_2 = 2.241 \times 10^{-3} / (22.41 \times 10^{-3}) \times 273.1 = 27.31 \text{ K}$$

$$\begin{aligned} W &= p_e(V_2 - V_1) = 101325 \times (2.241 \times 10^{-3} - 22.4 \times 10^{-3}) \\ &= -2043.6 \text{ J} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} Q_p &= \Delta H = nC_{p,m}(T_2 - T_1) = (5/2)R(T_2 - T_1) = 2.5 \\ &\times 8.314 \times (27.31 - 273.1) = -5108.7 \text{ J} \end{aligned}$$

$$\Delta U = Q_p - W = -3065 \text{ J}$$

(2) 定容, $W = 0$,

$$\begin{aligned} Q_V &= \Delta U = nC_{V,m}(T_2 - T_1) = 1 \times (3/2)R(T_2 - T_1) = 1.5 \\ &\times 8.314 \times (273.1 - 27.31) = 3065 \text{ J} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta H &= 1 \times (5/2)R(T_2 - T_1) = 2.5 \times 8.314 \times (273.1 - 27.31) \\ &= 5108.7 \text{ J} \end{aligned}$$

1-11 (1) 1 mol 水在 373 K 、 $p^\ominus$ 下全部蒸发为水蒸气, 试求该过程的 Q 、 W 、 ΔU 和 ΔH 。已知水的气化热为 $40.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

(2) 若是 1 mol 、 373 K 、 $p^\ominus$ 的水向真空蒸发, 变成同温同压的水蒸气, 结果又如何? (假设水蒸气视为理想气体)

解 (1) 相变在定温定压下进行, 且只作体积功, 故 $\Delta H = Q_p = 40.7 \text{ kJ}$

$$W = p^\ominus(V_g - V_l) \approx p^\ominus V_g = RT = 8.314 \times 373 = 3.10 \text{ kJ}$$

$$\Delta U = Q_p - W = 40.7 - 3.10 = 37.6 \text{ kJ}$$

- (2) 该相变向真空进行为不可逆相变, $p_e = 0, W = 0$ 。因为(2)的始、终态同(1), 所以 ΔU 和 ΔH 与(1)相同, 即 $\Delta U = 37.6 \text{ kJ}$, $\Delta H = 40.7 \text{ kJ}$, $Q = \Delta U = 37.6 \text{ kJ}$

1-12 已知氢的定压摩尔热容 $C_{p,m}$ 为

$$C_{p,m} = 26.88 + 4.347 \times 10^{-3} T - 0.3265 \times 10^{-6} T^2 (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$$

试求温度为1000K时的 $C_{p,m}$ 值; 定压下1mol 氢的温度从300K 升到1000K 时需要多少热? 若在定容下, 需要多少热量? 并求在这个温度范围内氢的平均定压摩尔热容。

解 (1) 将 $T = 1000 \text{ K}$ 代入 $C_{p,m}$ 关系式:

$$\begin{aligned} C_{p,m} &= 26.88 + 4.347 \times 10^{-3} \times 1000 - 0.3265 \times 10^{-6} \times 1000^2 \\ &= 30.9 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

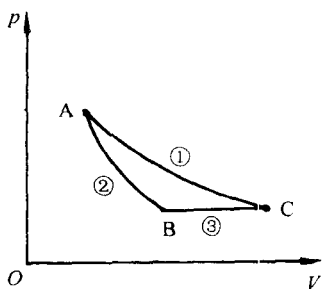
(2) 定压下且只作体积功, 则

$$\begin{aligned} Q_p = \Delta H &= \int_{T_1}^{T_2} C_{p,m} dT = \int_{300}^{1000} C_{p,m} dT = 26.88 \times (1000 - 300) + \frac{1}{2} \\ &\quad \times 4.347 \times 10^{-3} \times (1000^2 - 300^2) - \frac{1}{3} \times 0.3265 \times 10^{-6} \\ &\quad \times (1000^3 - 300^3) = 20.69 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

(3) 定容下且只作体积功, 则

$$\begin{aligned} Q_V = \Delta U &= \Delta H - \Delta(pV) = \Delta H - V\Delta p = \Delta H - R\Delta T \\ &= 20690 - 8.314 \times (1000 - 300) = 14.87 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$(4) C_{p,m} = \frac{Q_p}{T_2 - T_1} = \frac{20690}{1000 - 300} = 29.55 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$



1-13 1mol 双原子分子理想气体从 $2 \text{ L}, 10^6 \text{ Pa}$ 经下列两过程可逆膨胀到 $5 \times 10^5 \text{ Pa}$: ① 定温可逆膨胀; ② 绝热可逆膨胀。试求:

- (1) 两过程①和②的 $Q, W, \Delta U$ 和 ΔH 。
- (2) 示意画出两过程在 $p-V$ 图上的形状。
- (3) 在 $p-V$ 图上画出第三过程将①、②两过程相连, 则该过程为定容还是定压过程?

解 (1) $T_1 = p_1 V_1 / nR = 10^6 \times 2 \times 10^{-3} / 8.314 = 240.6 \text{ K}$

过程(1)为理想气体定温可逆膨胀, $\Delta U = \Delta H = 0$

$$\begin{aligned} Q = W &= nRT_1 \ln(p_1/p_2) = 8.314 \times 240.6 \times \ln(10^6/5 \times 10^5) \\ &= 1386 \text{ J} \end{aligned}$$

过程(2)为理想气体绝热可逆膨胀, 据

$$\text{将 } p_1 = 10^6 \text{ Pa}, p_2 = 5 \times 10^5 \text{ Pa}, T_1 = 240.6 \text{ 代入 } T_1^\gamma p_1^{1-\gamma} = T_2^\gamma p_2^{1-\gamma}$$