



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

第1章 热力学	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



中国水利水电出版社
www.waterpub.com.cn

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,也可供考研究生的同学复习时参考。

物理化学学习指导

李玉林 苏立 苏子义 主编

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

内 容 提 要

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

版权所有·侵权必究

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: $PV = \text{常数}; TV^{\gamma-1} = \text{常数}; TP^{(1-\gamma)/\gamma} = \text{常数}$ 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°C, 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。

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

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

【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°C 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°C，每小时处理 400kg 链轨节（碳钢），淬火温度为 850°C，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。

$$\text{(1)} \quad P_1 V_1 T_1 \xrightarrow{(1)} P_1 V_2 T' \xrightarrow{(2)} P_2 V_2 T_1$$

$$W = W_1 = -P_1(V_2 - V_1) = -nRT(P_1/P_2 - 1)$$

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

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

$$\text{(2)} \quad P_1 V_1 T_1 \xrightarrow{(1)} P_2 V_1 T' \xrightarrow{(2)} P_2 V_2 T_1$$

$$W = W_2 = -P_2(V_2 - V_1) = -nRT(1 - P_2/P_1)$$

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

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

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

$$= 29.3 \times \frac{101 \times 10^3}{8.314} \times (2-1) = 356\text{kJ}$$

$$\Delta U = \Delta H - P\Delta V$$

$$= 356 - 101 \times (2-1) = 255\text{kJ}$$

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

$$= \frac{5}{2} \times \frac{100}{28} \times 8.314 \times 273$$

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

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

$$= 10.1 + \frac{100}{28} \times 8.314 \times 273$$

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

$$W = 0$$

(2)
$$W = -P(2V_1 - V_1) = -PV_1 = -nRT_1$$

$$= -8.314 \times 273 \times 100/28 = -8.10\text{kJ}$$

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

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

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

(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。

$$W = -nRT \ln(V_2/V_1) = nRT \ln(P_2/P_1)$$

$$= 1 \times 8.314 \times 244 \times \ln(505/1010) = -1406\text{J}$$

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

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

$$\Delta U = nC_v \cdot \Delta T = 1 \times 3/2 \times 8.314 \times (184.9 - 244) = -0.737 \text{ kJ}$$

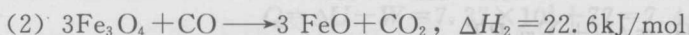
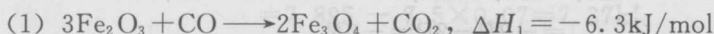
$$\Delta H = Q_p = nC_p \cdot \Delta T$$

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

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

$$Q = 0$$

1.3.8 已知下列反应在 600°C 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?

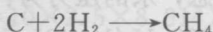
解: 反应式(4) = 1/3[(1) + 2(2)] + 2(3)

第四个反应的摩尔反应热为:

$$\begin{aligned} \Delta H_4 &= 1/3(\Delta H_1 + 2\Delta H_2) + 2\Delta H_3 \\ &= 1/3(-6.3 + 2 \times 22.6) + 2 \times (-13.9) = -14.8 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

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:

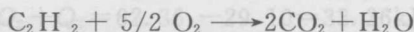


甲烷的标准生成热等于上述反应的标准反应热, 即:

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{CH}_4) &= \Delta H^\circ = -\sum \nu_i \Delta_c H_i^\circ \\ &= -3.93 \times 10^5 + 2 \times (-2.86) \times 10^5 + 8.9 \times 10^5 = -75 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

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:

$$\begin{aligned} \Delta_c H^\circ(\text{C}_2\text{H}_2) &= \Delta H^\circ = 2\Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) + \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) - \Delta_f H^\circ(\text{C}_2\text{H}_2) \\ \Delta_f H^\circ(\text{C}_2\text{H}_2) &= -\Delta_c H^\circ(\text{C}_2\text{H}_2) + 2\Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) + \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) \\ &= 1299.6 + 2 \times (-393.5) - 285.25 = 226.75 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

1.4 例 题

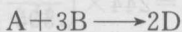
1.4.1 在一个体积恒定为 0.5 m^3 的绝热容器中发生某化学反应, 使容器内气体的温度升高 750°C , 压力增加 60 kPa 。求此反应的 Q 、 W 、 ΔU 、 ΔH 。

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:
$$\Delta C_P = \Delta C_V + \sum v_i R$$

$$= -3R - 2R = -5R$$

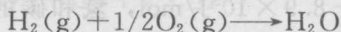
300K 时,
$$\Delta H_1 = \Delta U + \sum v_i RT$$

$$= -30 - 2 \times 8.314 \times 300 = -34.99\text{kJ/mol}$$

400K 时,
$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \Delta C_P \Delta T$$

$$= -34.99 - 5 \times 8.314 \times (400 - 300) = -39.15\text{kJ/mol}$$

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。

$$Q = \Delta U = \Delta H - \Delta(PV) = \Delta H - \sum v_i RT$$

$$= -241.82 \times 0.2 + 0.5 \times 8.314 \times 298.15 \times 0.2 \times 0.001 = -48.12\text{kJ}$$

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:

对 $PV = nRT$, 微分, 得: $PdV + VdP = nRdT$ (1)

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

两边同乘 V/T , 得: $VdP + nRdT = 0$ (2)

式 (1) 和式 (2) 组合, 得: $PdV = 2nRdT$

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

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(1)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 $P/V = \text{常数}$ 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

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

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

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

$$= -1.5P_1V_1 = -1.5 \times 5 \times 8.314 \times 300 = -18.7 \text{ kJ}$$

$$1.4.2 \quad \text{在恒压} \quad Q = \Delta U - W = 56.12 + 18.71 = 74.83 \text{ kJ}$$

$$(2) \quad \text{对其状态微分, 由} \quad \delta Q = dU - \delta W = nC_V dT + PdV$$

$$\text{因为} \quad \Delta C_V = -3R, \quad 300 \text{ K 时} \quad P/V = k$$

$$\text{所以对每一种理想气体} \quad PV = kV^2 = nRT$$

对上式微分, 得:

$$PdV = 0.5nRdT$$

$$\text{因为} \quad \delta Q = nC_V dT + 0.5nRdT = 2nRdT$$

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

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:

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

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

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

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

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

(2) 因为

$$PV^{0.8} = k$$

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

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

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

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

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

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

(3)

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

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

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

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

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:

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

所以
$$T_3 = T_2(2.5 + P_3/P_2)/3.5$$

$$= 412.5 \times (2.5 + 0.1/0.1304) / 3.5 = 385.0\text{K}$$

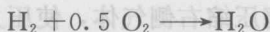
$$\Delta U = W = nC_V(T_3 - T_1)$$

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

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

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

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:

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

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

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

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

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

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

(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 , 5 dm^3 可逆绝热膨胀到 6 dm^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 , 101.325 kPa 的理想气体 54 dm^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 202.65 kPa , 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:

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 202.65 kPa , 若求得左侧气体的体积, 则其温度可求。

$$\begin{aligned} V_{\text{左}} &= V_{\text{总}} - V_{\text{右}} \\ &= 2 \times 54 \times 10^{-3} - \frac{2.409 \times 8.314 \times 360.43}{202.65 \times 10^3} = 0.07237 \text{ m}^3 \end{aligned}$$

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

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

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

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

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

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

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

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)

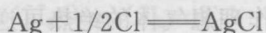
1.5.2 1mol 理想气体于 27°C、101.325kPa 受某恒定外压下恒温压缩到平衡,再由该状态恒容升温到 27°C,压力升到 1013.25kPa,已知该气体的定容摩尔热容为 20.92 J/(mol·k)。求整个过程的 W 、 Q 、 ΔU 、 ΔH 。

(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°C 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°C、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°C,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°C、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°C、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°C,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°C、101.3kPa 下,冰的熔化热为 333.5J/g,在 0°C 和 -10°C 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°C 的过冷水变为 -10°C 的冰放热多少?

所以 $T_2 = T_1 \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{1}{\gamma}} = 273.15 \times \left(\frac{101.325}{1013.25}\right)^{\frac{1}{1.4}} = 260.45 \text{ K}$ (-5.606kJ)

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

$$W = \Delta U = n C_{V,m} \Delta T = 2.409 \times \frac{5}{2} \times 8.314 \times (260.45 - 273.15) = -2622 \text{ J}$$

(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。

用状态末,态末至初态过程, $P_1 = 101.325 \text{ kPa}$, $T_1 = 273.15 \text{ K}$, 态末过程从初态到末态 $P_2 = 101.325 \text{ kPa}$, $T_2 = 260.45 \text{ K}$

用状态初,态初至初态过程, $P_1 = 101.325 \text{ kPa}$, $T_1 = 273.15 \text{ K}$, 态初过程从初态到末态 $P_2 = 202.65 \text{ kPa}$, $T_2 = 273.15 \text{ K}$