



国家级规划教材配套参考书

# 物理化学 学习指导

配套王淑兰主编《物理化学》(第4版)

王淑兰 霍玉秋 边立君 编著



冶金工业出版社  
Metallurgical Industry Press

068-42  
J0141

阅 览

国家级规划教材配套参考书

# 物理化学学习指导

王淑兰 霍玉秋 边立君 编著



北 京

冶 金 工 业 出 版 社

2013

## 内 容 提 要

本书为普通高等教育“十一五”国家级规划教材《物理化学》(第4版)(冶金工业出版社,2013)的配套参考书,全书共11章,由主要公式、教材习题解答、补充习题(附答案)、模拟试卷(附答案)等部分组成,旨在帮助读者掌握知识要点,巩固所学知识,提高学习能力。

本书可作为高等院校物理化学课程的同步辅导书,也可作为研究生入学考试的复习资料。

## 图书在版编目(CIP)数据

物理化学学习指导/王淑兰,霍玉秋,边立君编著. —北京:  
冶金工业出版社,2013.8

国家级规划教材配套参考书

ISBN 978-7-5024-6347-2

I. ①物… II. ①王… ②霍… ③边… 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(2013)第160219号

出 版 人 谭学余

地 址 北京北河沿大街嵩祝院北巷39号,邮编100009

电 话 (010)64027926 电子信箱 yjchs@cnmip.com.cn

责任编辑 谢冠伦 美术编辑 彭子赫 版式设计 葛新霞

责任校对 卿文春 责任印制 牛晓波

ISBN 978-7-5024-6347-2

冶金工业出版社出版发行;各地新华书店经销;北京慧美印刷有限公司印刷

2013年8月第1版,2013年8月第1次印刷

169mm×239mm;14.25印张;275千字;219页

26.00元

冶金工业出版社投稿电话:(010)64027932 投稿信箱: tougao@cnmip.com.cn

冶金工业出版社发行部 电话:(010)64044283 传真:(010)64027893

冶金书店 地址:北京东四西大街46号(100010) 电话:(010)65289081(兼传真)

(本书如有印装质量问题,本社发行部负责退换)

# 前 言

由东北大学王淑兰主编的《物理化学》(第4版)(冶金工业出版社, 2013)是一本很受读者欢迎的优秀教材, 已被全国多所高等院校冶金工程、材料科学与工程、材料加工、矿物加工、化学工程与工艺等专业选用。

经验证明, 通过适量的习题练习, 可以加深对物理化学的理解和应用; 同时为了帮助学生解决学习中经常遇到的问题, 东北大学物理化学教研室精心编写了《物理化学学习指导》一书。

本书是在高等学校规划教材《物理化学习题解答》(冶金工业出版社, 2009)的基础上修订而成的, 本次修订修改了原习题解答中的错误, 以最新版教材的内容为依据, 对教材中的主要公式进行了补充归纳, 并对教材中的所有习题进行了全面解答; 在附录中还增加了五套模拟试卷, 可以帮助读者检验学习成果。

本书共11章, 1~3章及模拟试卷由霍玉秋编写, 8~10章由边立君编写, 其余章节由王淑兰编写。全书的统稿工作由王淑兰负责。

由于作者水平所限, 书中不足之处, 恳请读者批评指正。

作者  
2013年5月

# 目 录

|     |                |     |
|-----|----------------|-----|
| 1   | 热力学第一定律 .....  | 1   |
| 1.1 | 主要公式 .....     | 1   |
| 1.2 | 教材习题解答 .....   | 2   |
| 1.3 | 补充习题 .....     | 17  |
| 2   | 热力学第二定律 .....  | 21  |
| 2.1 | 主要公式 .....     | 21  |
| 2.2 | 教材习题解答 .....   | 23  |
| 2.3 | 补充习题 .....     | 40  |
| 3   | 化学平衡 .....     | 43  |
| 3.1 | 主要公式 .....     | 43  |
| 3.2 | 教材习题解答 .....   | 45  |
| 3.3 | 补充习题 .....     | 64  |
| 4   | 多组分系统热力学 ..... | 67  |
| 4.1 | 主要公式 .....     | 67  |
| 4.2 | 教材习题解答 .....   | 70  |
| 4.3 | 补充习题 .....     | 86  |
| 5   | 相图 .....       | 90  |
| 5.1 | 主要公式 .....     | 90  |
| 5.2 | 教材习题解答 .....   | 90  |
| 5.3 | 补充习题 .....     | 104 |
| 6   | 量子力学基础 .....   | 106 |
| 6.1 | 主要公式 .....     | 106 |
| 6.2 | 教材习题解答 .....   | 108 |
| 7   | 统计热力学 .....    | 113 |
| 7.1 | 主要公式 .....     | 113 |

|                         |            |
|-------------------------|------------|
| 7.2 教材习题解答 .....        | 114        |
| 7.3 补充习题 .....          | 127        |
| <b>8 表面现象</b> .....     | <b>129</b> |
| 8.1 主要公式 .....          | 129        |
| 8.2 教材习题解答 .....        | 130        |
| 8.3 补充习题 .....          | 141        |
| <b>9 电化学</b> .....      | <b>143</b> |
| 9.1 主要公式 .....          | 143        |
| 9.2 教材习题解答 .....        | 146        |
| 9.3 补充习题 .....          | 164        |
| <b>10 化学反应动力学</b> ..... | <b>167</b> |
| 10.1 主要公式 .....         | 167        |
| 10.2 教材习题解答 .....       | 169        |
| 10.3 补充习题 .....         | 185        |
| <b>11 分散系统</b> .....    | <b>187</b> |
| 11.1 主要公式 .....         | 187        |
| 11.2 教材习题解答 .....       | 188        |
| 11.3 补充习题 .....         | 191        |
| <b>附录</b> .....         | <b>192</b> |
| 模拟试卷 (一) .....          | 192        |
| 模拟试卷 (一) 答案 .....       | 194        |
| 模拟试卷 (二) .....          | 197        |
| 模拟试卷 (二) 答案 .....       | 200        |
| 模拟试卷 (三) .....          | 203        |
| 模拟试卷 (三) 答案 .....       | 206        |
| 模拟试卷 (四) .....          | 208        |
| 模拟试卷 (四) 答案 .....       | 211        |
| 模拟试卷 (五) .....          | 214        |
| 模拟试卷 (五) 答案 .....       | 217        |

# 1 热力学第一定律

## 1.1 主要公式

(1) 体积功:

$$W = -p_{\text{ex}}\Delta V \quad (1-1)$$

式中,  $p$  为环境压力。

(2) 热力学第一定律:

$$\Delta U = Q + W \quad (1-2)$$

$$dU = \delta Q + \delta W \quad (1-3)$$

$$dU = \delta Q - pdV + \delta W' \quad (1-4)$$

热力学第一定律中的加号是由功的正负号的规定决定的。当系统得到功为正功时, 就取加号。

(3) 理想气体的焓变:

$$H = U + pV \quad (1-5)$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = \Delta U + \Delta(nRT) = \Delta U + nR\Delta T \quad (1-6)$$

(4) 恒容热及恒容热容:

$$\delta Q_V = dU, \quad Q_V = \Delta U \quad (1-7)$$

$$C_V(T) = \frac{\delta Q_V}{dT} = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V, \quad Q_V = \Delta U = \int_{T_1}^{T_2} nC_{V,m} dT \quad (1-8)$$

(5) 恒压热及恒压热容:

$$\delta Q_p = dH, \quad Q_p = \Delta H \quad (1-9)$$

$$C_p(T) = \frac{\delta Q_p}{dT} = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p, \quad Q_p = \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} nC_{p,m} dT \quad (1-10)$$

(6) 热容与温度的关系:

$$C_{p,m}^{\ominus}(T) = a + bT + c'T^{-2} \quad (1-11)$$

式中,  $a$ ,  $b$  及  $c'$  是经验常数。

(7) 理想气体恒温可逆功:

$$W_r = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{p_2}{p_1} \quad (1-12)$$

(8) 理想气体绝热可逆过程方程:

$$\frac{T_2}{T_1} = \left( \frac{V_2}{V_1} \right)^{1-\gamma} \quad (1-13)$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \left( \frac{p_2}{p_1} \right)^{1-\frac{1}{\gamma}} \quad (1-14)$$

$$p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma \quad (1-15)$$

(9) 焦汤系数:

$$\mu_{J-T} = \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_H \quad (1-16)$$

(10) 理想气体恒压热效应与恒容热效应的关系:

$$\Delta_r H_m = \Delta_r U_m + \Delta n_m (RT) \quad (1-17)$$

(11) 物质标准摩尔生成焓与反应焓的关系:

$$\Delta_r H_m^\ominus = \sum_B \nu_B H_m^\ominus (B) \quad (1-18)$$

即化学反应的标准焓变等于产物的标准摩尔生成焓减去反应物的标准摩尔生成焓。

(12) 物质标准摩尔燃烧焓与反应焓的关系:

$$\Delta_r H_m^\ominus (T) = \sum_B \nu_B \Delta_c H_m^\ominus (B, T) \quad (1-19)$$

即化学反应的标准焓变等于反应物的标准摩尔燃烧焓减去产物的标准摩尔燃烧焓。

(13) 基尔霍夫公式:

$$\Delta_r H_m^\ominus (T) = \Delta_r H_0 + \int \Delta_r C_{p,m}^\ominus (B) dT \quad (1-20)$$

不定积分

$$\Delta_r H_m^\ominus (T) = \Delta H_0 + \Delta a T + \frac{1}{2} \Delta b T^2 - \Delta c' \frac{1}{T} \quad (1-21)$$

相变过程

$$\Delta_r H_m^\ominus (T) = \Delta_r H_m^\ominus (T_1) \pm \Delta_{\text{相变}} H_m + \int_{T_1}^T \Delta_r C_{p,m,l}^\ominus (B) dT + \int_{T_{\text{相变}}}^{T_2} \Delta_r C_{p,m,II}^\ominus (B) dT \quad (1-22)$$

式中,  $T_{\text{相变}}$  为相变温度;  $\Delta_{\text{相变}} H_m$  为摩尔相变焓。若产物发生相变, 则  $\Delta_{\text{相变}} H_m$  取“+”号; 若反应物发生相变, 则  $\Delta_{\text{相变}} H_m$  取“-”号。

## 1.2 教材习题解答

1-1 某系统在压力 100kPa 下, 恒压可逆膨胀, 体积增大 5L, 计算所做

的功。

解：根据可逆膨胀过程体积功的公式，直接计算得到

$$W = -p\Delta V = -100 \times 10^3 \text{ Pa} \times 5 \times 10^{-3} \text{ m}^3 = -500 \text{ J}$$

1-2 在压力 100kPa 下，1mol 液体苯在其沸点 80℃ 变为蒸气，求  $Q$ ， $W$ ， $\Delta U$ ， $\Delta H$ 。设苯蒸气为理想气体，已知苯在沸点时的蒸发热为  $394.4 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

解：该反应是可逆的相变过程，

$$\begin{aligned}\Delta H &= Q_p = M_{\text{苯}} \Delta_{\text{vap}} H = 78 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times 394.4 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \\ &= 30763.2 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 30.76 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}W &= -p\Delta V \approx -pV(\text{g}) = -n(\text{g})RT \\ &= -1 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (273 + 80) \text{ K} \\ &\approx -2935 \text{ J} = -2.94 \text{ kJ}\end{aligned}$$

$$\Delta U = Q + W = 30.76 \text{ kJ} - 2.94 \text{ kJ} = 27.82 \text{ kJ}$$

1-3 2mol  $\text{H}_2$  在 0℃，压力为 100kPa 下恒压可逆膨胀至 100L，求  $Q$ ， $W$ ， $\Delta U$ ， $\Delta H$ 。

解： $\text{H}_2$  在常压下可按理想气体处理，先求出末态温度，再计算  $\Delta U$  和  $\Delta H$ 。

末态温度

$$\begin{aligned}T_2 &= T_1 V_2 / V_1 = T_1 V_2 / (nRT_1 / p_1) = (p_1 V_2) / (nR) \\ &= (100 \times 10^3 \text{ Pa} \times 100 \times 10^{-3} \text{ m}^3) / (2 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) \\ &= 601.4 \text{ K}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}W &= -p(V_2 - V_1) = -nR\Delta T \\ &= -2 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (601.4 - 273) \text{ K} \\ &\approx -5461 \text{ J} = -5.46 \text{ kJ}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}Q &= \Delta H = n \times C_{p,m}(T_2 - T_1) \\ &= 2 \text{ mol} \times \frac{7}{2} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (601.4 - 273) \text{ K} \\ &\approx -19112 \text{ J} = 19.11 \text{ kJ}\end{aligned}$$

$$\Delta U = Q + W = 19.11 \text{ kJ} - 5.46 \text{ kJ} = 13.65 \text{ kJ}$$

1-4 已知在温度 25℃，压力 100kPa 下，反应  $\text{Ag} + \frac{1}{2}\text{Cl}_2 = \text{AgCl}$  在烧杯中直接进行，放热 127.03kJ。若将此反应组装成原电池，在上述条件下进行反应，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。

解：相同始末态经历两个途径， $\Delta U$  相同， $Q$ 、 $W$  不同。

途径 I：在烧杯中进行反应

$$\Delta U_1 = Q_1 + W_1$$

途径 II：在原电池中进行反应

$$\Delta U_2 = Q_2 + W_2 = Q_2 + W_1 + W'$$

式中,  $W_1$  为体积功;  $W'$  为非体积功。

$$\text{由} \quad \Delta U_1 = \Delta U_2$$

$$\text{则} \quad Q_1 = Q_2 + W'$$

$$Q_2 = Q_1 - W' = -127.03 \text{ kJ} - (-109.6 \text{ kJ})$$

$$= -17.43 \text{ kJ}$$

**1-5** 计算 1 mol 铅由 25℃ 加热到 300℃ 时所吸收的热。

**解:** 无非体积功的恒压过程,  $Q_p = \Delta H$ 。

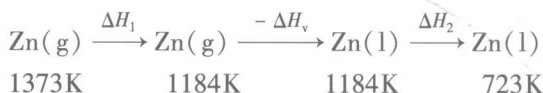
查表得  $C_{p,m}(\text{铅}) = (23.55 + 9.74 \times 10^{-3} T) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

$$\begin{aligned} \Delta H &= \int_{T_1}^{T_2} n C_{p,m} dT = n \int_{298}^{573} (23.55 + 9.74 \times 10^{-3} T) dT \\ &= 1 \text{ mol} \times [23.55 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (573 - 298) \text{ K} + \\ &\quad 9.74 \times 10^{-3} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-2} \times (573^2 - 298^2) \text{ K}^2 / 2] \\ &\approx 7640 \text{ J} = 7.64 \text{ kJ} \end{aligned}$$

**1-6** 竖罐炼锌时, 锌蒸气由 1100℃ 进入 450℃ 的冷凝室被冷凝成锌液。求冷凝每 1 kg 锌蒸气所放出的热。

**解:** 对无非体积功的恒压过程,  $Q_p = \Delta H$ 。

由于锌的沸点是 911℃, 所以设计下列几步恒压过程:



查表得

$$\Delta H_v = 115.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$C_{p,m}(\text{g}) = 20.79 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}, \quad C_{p,m}(\text{l}) = 31.38 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$M(\text{Zn}) = 65.4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \Delta H &= \Delta H_1 - \Delta H_v + \Delta H_2 \\ &= (1000 \text{ g} / 65.4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}) \times \left[ \int_{1373}^{1184} C_{p,m}(\text{g}) dT - \Delta H_v + \int_{1184}^{723} C_{p,m}(\text{l}) dT \right] \\ &= (1000 \text{ g} / 65.4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}) \times [20.79 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} (1184 - 1373) \text{ K} - \\ &\quad 115100 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} + 31.38 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} (723 - 1184) \text{ K}] \\ &\approx -2041 \times 10^3 \text{ J} = -2041 \text{ kJ} \end{aligned}$$

**1-7** 1 mol 单原子理想气体, 温度为 25℃, 压力为 100 kPa, 经两种过程达到同一末态: (1) 恒压加热, 温度上升到 1217℃, 然后再经恒容降温到 25℃。(2) 恒温可逆膨胀到 20.26 kPa。分别计算两个过程的  $\Delta H$ ,  $\Delta U$ ,  $W$ ,  $Q$ 。

**解:** (1) 恒压过程

$$Q_p = \Delta H = nC_{p,m}\Delta T_1 = 1\text{mol} \times (5/2) \times 8.314\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (1490 - 298)\text{K}$$

恒容过程

$$Q_v = \Delta U = nC_{v,m}\Delta T_2 = 1\text{mol} \times (3/2) \times 8.314\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (298 - 1490)\text{K}$$

$$Q_1 = Q_p + Q_v = 1\text{mol} \times (5/2 - 3/2) \times 8.314\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (1490 - 298)\text{K}$$

$$\approx 9.91 \times 10^3\text{J} = 9.91\text{kJ}$$

理想气体的  $\Delta U$ 、 $\Delta H$  只与温度有关, 系统状态变化后, 温度不变, 即

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

$$W_1 = \Delta U_1 - Q_1 = -9.91\text{kJ}$$

$$Q_1 = 9.91\text{kJ}$$

$$(2) \Delta U_2 = 0 \quad \Delta H_2 = 0$$

$$W_2 = -nRT \ln(p_1/p_2) = -1\text{mol} \times 8.314\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298\text{K} \times \ln(100/20.26)$$

$$\approx -3.96 \times 10^3\text{J} = -3.96\text{kJ}$$

$$Q_2 = \Delta U_2 - W_2 = 3.96\text{kJ}$$

**1-8** 10mol 理想气体, 温度为  $27^\circ\text{C}$ , 压力为  $1013\text{kPa}$ 。求下列过程中气体所做的功:

(1) 在空气中 ( $101.3\text{kPa}$ ) 体积增大  $1\text{L}$ ;

(2) 在空气中恒温膨胀到压力为  $101.3\text{kPa}$ ;

(3) 恒温可逆膨胀到压力为  $101.3\text{kPa}$ 。

解: (1)  $W_1 = -p_{\text{外}} \Delta V = -101.3 \times 10^3\text{Pa} \times 1 \times 10^{-3}\text{m}^3 = -101.3\text{J}$

(2)  $V_1 = nRT_1/p_1 = 10\text{mol} \times 8.314\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 300\text{K} / (1013 \times 10^3\text{Pa})$

$$= 24.6 \times 10^{-3}\text{m}^3$$

$$V_2 = p_1 V_1 / p_2$$

$$= 1013 \times 10^3\text{Pa} \times 24.6 \times 10^{-3}\text{m}^3 / (101.3 \times 10^3\text{Pa})$$

$$= 246 \times 10^{-3}\text{m}^3$$

$$W_2 = -p_{\text{外}}(V_2 - V_1)$$

$$= -101.3 \times 10^3\text{Pa} \times (246 - 24.6) \times 10^{-3}\text{m}^3$$

$$\approx -22.43 \times 10^3\text{J} = -22.43\text{kJ}$$

(3)  $W_3 = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = -nRT \ln \frac{p_1}{p_2}$

$$= -10\text{mol} \times 8.314\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 300\text{K} \times \ln \frac{1013}{101.3}$$

$$= -57.43\text{kJ}$$

**1-9** (1)  $2\text{mol H}_2$ , 温度为  $0^\circ\text{C}$ , 压力为  $100\text{kPa}$ , 恒温可逆压缩到  $10\text{L}$ , 求这一过程所做的功。

(2) 从相同的初态, 经绝热可逆压缩到  $10\text{L}$ , 求最后的温度及过程所做的功。

解: (1)  $V_1 = nRT_1/p_1 = 2\text{mol} \times 8.314\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 273\text{K}/100 \times 10^3\text{Pa} = 45.4 \times 10^{-3}\text{m}^3$

$$\begin{aligned} W_1 &= -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \\ &= -2\text{mol} \times 8.314\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 273\text{K} \times \ln \frac{10 \times 10^{-3}}{45.4 \times 10^{-3}} \\ &\approx 6.87 \times 10^3\text{J} = 6.87\text{kJ} \end{aligned}$$

$$(2) T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}$$

$$\begin{aligned} T_2 &= T_1 \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \\ &= 273\text{K} (45.4 \times 10^{-3}\text{m}^3 / 10 \times 10^{-3}\text{m}^3)^{1.40-1} \\ &= 500\text{K} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} W_2 &= \Delta U_2 = \int_{T_1}^{T_2} nC_{V,m} dT = 2 \times \frac{5R}{2} (T_2 - T_1) \\ &= 5\text{mol} \times 8.314\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (500 - 273)\text{K} \\ &\approx 9.436 \times 10^3\text{J} = 9.436\text{kJ} \end{aligned}$$

**1-10** 下列几种说法是否有误, 请予指出:

(1) 因为热力学能(内能)和焓是状态函数, 而恒容过程  $Q_V = \Delta U$ , 恒压过程  $Q_p = \Delta H$ , 所以  $Q_V$  和  $Q_p$  也是状态函数;

(2) 由于绝热过程  $Q=0$ ,  $\Delta U=W$ , 所以  $W$  也是状态函数。

答: (1) 错。封闭系统发生无非体积功的恒容、恒压过程时,  $Q_V = \Delta U$ ,  $Q_p = \Delta H$ , 并不代表  $Q_V$  和  $Q_p$  是状态函数。

(2) 错。在绝热过程中, 系统内能变化等于和环境交换的功, 即  $\Delta U=W$ 。不代表  $W$  是状态函数。

**1-11** 在一个绝热密闭(容积不变)的反应器中, 通一电火花(设电火花的能量可以不计), 使下列物质反应



由于过程是绝热恒容的, 所以  $Q=0$ ,  $W=0$ ,  $\Delta U=0$ ,  $\Delta H=0$ , 这个结论对吗?

解: (1)  $Q=0$ ,  $W=0$ ,  $\Delta U=0$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = \Delta U + \Delta nRT = \Delta U = 0$$

所以, 结论对。

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

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = \Delta U + \Delta nRT = \Delta U + (20 - 15)RT = 5RT \neq 0$$

所以, 结论不对。

**1-12** 一个绝热气缸，带有一理想的无摩擦、无质量的绝热活塞（见图 1-1）。气缸内盛有一定量的  $H_2$  和  $O_2$  混合气体，若通一电火花引爆，系统经一恒压膨胀过程  $\Delta H = Q_p$ ，又因是绝热系统  $Q_p = 0$ ，故  $\Delta H = 0$ 。

若：（1）不考虑电火花的能量；

（2）考虑电火花的能量。

试分析这两种情况下，上述结论对吗？

答：（1）对。  $W' = 0$ ，  $\Delta H = Q_p$  成立。

绝热过程  $Q_p = 0$ ，得  $\Delta H = 0$ 。

（2）不对。  $W' \neq 0$ ，  $\Delta H = Q_p$  不成立。

$Q_p = 0$ ，  $\Delta H \neq 0$ 。

**1-13** 有一绝热密闭容器（见图 1-2），带有理想的（无摩擦、无质量）活塞，活塞的左边盛空气，右边为真空。

（1）若将销子拔掉，则空气向真空膨胀，问过程的  $Q$ ，  $W$ ，  $\Delta U$  分别为多少？

（2）如（1），膨胀后，再将活塞推回原位置，问过程的  $Q$ ，  $W$ ，  $\Delta U$  为正、为负还是为零？

（3）活塞回到原位置时，系统和环境是否恢复原状态？

解：（1）  $W = 0$ ，  $Q = 0$ ，  $\Delta U = 0$ ；

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

（3）系统与环境都不能复原。

**1-14** 在图 1-2 所示的容器中，中间设一隔板，隔板左右两边分别盛等量的  $H_2$  和  $N_2$ ，将隔板抽掉后，过程的  $Q$ ，  $W$ ，  $\Delta U$  为正、为负还是为零？

解：以整个容器内的气体为系统，  $W = 0$ ，  $Q = 0$ ，  $\Delta U = 0$ 。

**1-15** 证明理想气体绝热可逆过程的功为：  $W = \frac{p_1 V_1 - p_2 V_2}{\gamma - 1}$ 。

解：由理想气体绝热可逆过程方程  $pV^\gamma = C$ （常数）

得可逆功

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} p dV = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{C}{V^\gamma} dV = \frac{1}{1 - \gamma} \left( \frac{CV_2}{V_2^\gamma} - \frac{CV_1}{V_1^\gamma} \right)$$

将  $p = \frac{C}{V^\gamma}$  代入上式，得

$$W = \frac{1}{1 - \gamma} (p_2 V_2 - p_1 V_1) = \frac{1}{\gamma - 1} (p_1 V_1 - p_2 V_2)$$

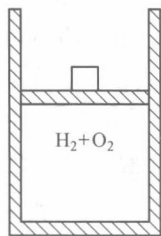


图 1-1 题 1-12

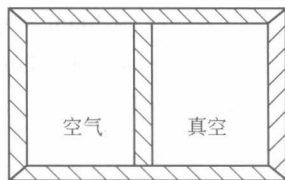


图 1-2 题 1-13

**1-16** 5mol 双原子分子理想气体在 0℃, 压力 1013kPa 下进行下列过程:

(1) 绝热可逆膨胀至 101.3kPa;

(2) 反抗 101.3kPa 恒定外压做绝热膨胀。

求各过程的  $W$ ,  $Q$ ,  $\Delta U$ ,  $\Delta H$ 。

解: (1)  $Q_1 = 0$

$$T_2 = (p_1/p_2)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} T_1 = 10^{-\frac{0.4}{1.4}} \times 273\text{K} = 141\text{K}$$

$$\Delta U_1 = nC_{V,m}(T_2 - T_1)$$

$$= 5\text{mol} \times \frac{5}{2} \times 8.314\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (141 - 273)\text{K}$$

$$= -13720\text{J}$$

$$W_1 = \Delta U_1 = -13720\text{J}$$

$$\Delta H_1 = nC_{p,m}(T_2 - T_1)$$

$$= 5\text{mol} \times (7/2) \times 8.314\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (141 - 273)\text{K}$$

$$= -19210\text{J}$$

(2)  $Q_2 = 0$

$$\Delta U = W$$

$$nC_{V,m}(T_2 - T_1) = -p_{\text{外}}(V_2 - V_1)$$

$$p_{\text{外}} = p_2$$

得

$$nC_{V,m}(T_2 - T_1) = -nRT_2 + nRT_1\left(\frac{p_2}{p_1}\right)$$

$$T_2 = \frac{\left[C_{V,m} + \left(\frac{p_2}{p_1}\right)R\right]}{C_{V,m} + R} \times T_1 = \frac{2.6R}{3.5R} T_1 = 203\text{K}$$

$$\Delta U_2 = nC_{V,m}(T_2 - T_1)$$

$$= 5\text{mol} \times \frac{5}{2} \times 8.314\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (203 - 273)\text{K}$$

$$= -7275\text{J}$$

$$W_2 = \Delta U_2 = -7275\text{J}$$

$$\Delta H_2 = nC_{p,m}(T_2 - T_1)$$

$$= 5\text{mol} \times \frac{7}{2} \times 8.314\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (203 - 273)\text{K}$$

$$= -10185\text{J}$$

**1-17** 在 25℃, 压力 3039kPa 下, 2mol  $\text{N}_2$  经恒温反抗恒外压膨胀至 100kPa 后, 再恒容加热至 300℃, 求整个过程的  $Q$ ,  $W$ ,  $\Delta U$ ,  $\Delta H$ 。已知  $\text{N}_2$  的  $C_{p,m} = 29.1\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

解：恒温恒外压膨胀过程：

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

$$Q_1 = -W_1 = p_{\text{外}}(V_2 - V_1) = nRT_2 - nRT_1\left(\frac{p_2}{p_1}\right)$$

$$p_{\text{外}} = p_2, T_1 = T_2 = T$$

得

$$\begin{aligned} Q_1 &= -W_1 = nRT\left(1 - \frac{p_2}{p_1}\right) \\ &= 2\text{mol} \times 8.314\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298\text{K}\left(1 - \frac{100\text{kPa}}{3039\text{kPa}}\right) \\ &= 4792\text{J} \end{aligned}$$

恒容升温过程：

$$\begin{aligned} \Delta U_2 &= nC_{V,m}(T_2 - T_1) = n(C_{p,m} - R)(T_2 - T_1) \\ &= 2\text{mol} \times (29.1 - 8.314)\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (573 - 298)\text{K} \\ &= 11432\text{J} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta H_2 &= nC_{p,m}(T_2 - T_1) = 2\text{mol} \times 29.1\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (573 - 298)\text{K} \\ &= 16005\text{J} \end{aligned}$$

$$W_2 = 0, Q_2 = \Delta U_2 = 11432\text{J}$$

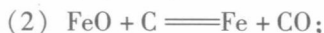
总过程  $W = W_1 + W_2 = -4792\text{J}$

$$Q = Q_1 + Q_2 = 4792\text{J} + 11432\text{J} = 16224\text{J}$$

$$\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2 = 11432\text{J}$$

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = 16005\text{J}$$

1-18 求 25℃ 时下列反应的恒压热效应与恒容热效应之差。



解：(1)  $\Delta n = 3\text{mol} - 3\text{mol} = 0$

$$Q_p - Q_v = \Delta nRT = 0$$

(2)  $\Delta n = 1\text{mol} - 0 = 1\text{mol}$

$$Q_p - Q_v = \Delta nRT$$

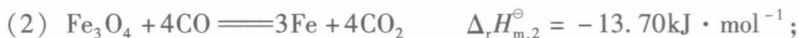
$$\begin{aligned} &= 1\text{mol} \times 8.314\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298\text{K} \\ &= 2478\text{J} \end{aligned}$$

(3)  $\Delta n = 2\text{mol} - 4\text{mol} = -2\text{mol}$

$$Q_p - Q_v = \Delta nRT$$

$$\begin{aligned} &= -2\text{mol} \times 8.314\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298\text{K} \\ &= -4955\text{J} \end{aligned}$$

1-19 已知 25℃ 时反应

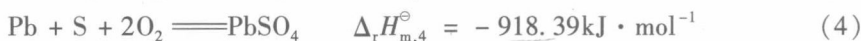
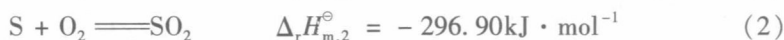
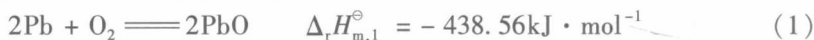


求反应 (3)  $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{C(石墨)} \rightleftharpoons 3\text{Fe} + 4\text{CO}$  的热效应  $\Delta_r H_{m,3}^\ominus$ 。

解: 由  $4(1) + (2) = (3)$  得

$$\begin{aligned} \Delta_r H_{m,3}^\ominus &= 4\Delta_r H_{m,1}^\ominus + \Delta_r H_{m,2}^\ominus \\ &= 4 \times 172.52 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 13.70 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 676.38 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

1-20 已知 25℃ 时下列反应的热效应

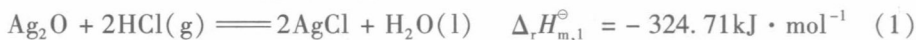


求反应 (5)  $\text{PbO} + \text{SO}_3 \rightleftharpoons \text{PbSO}_4$  的热效应。

解: 由  $(5) = (4) - \frac{1}{2}(3) - \frac{1}{2}(1) - (2)$  得

$$\begin{aligned} \Delta_r H_{m,5}^\ominus &= \Delta_r H_{m,4}^\ominus - \frac{1}{2}\Delta_r H_{m,3}^\ominus - \frac{1}{2}\Delta_r H_{m,1}^\ominus - \Delta_r H_{m,2}^\ominus \\ &= -918.39 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - \frac{1}{2}(-197.72) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - \\ &\quad \frac{1}{2}(-438.56) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 296.90 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -303.35 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

1-21 已知 25℃ 时下列反应的热效应



求 AgCl 的标准摩尔生成焓。

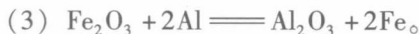
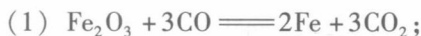
解: 设  $\text{Ag} + \frac{1}{2}\text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{AgCl}$  为反应 (5)

由  $(5) = \frac{1}{2}[(1) + (2) + 2(3) - (4)]$  得

$$\begin{aligned}
 \Delta_f H_{m,5}^\ominus &= \frac{1}{2} (\Delta_f H_{m,1}^\ominus + \Delta_f H_{m,2}^\ominus + 2\Delta_f H_{m,3}^\ominus - \Delta_f H_{m,4}^\ominus) \\
 &= \frac{1}{2} [(-324.71 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) + (-30.57 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) + \\
 &\quad 2(-92.31 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) - (-285.84 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1})] \\
 &= -127.03 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

即  $\Delta_f H_m^\ominus(\text{AgCl}) = -127.03 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

**1-22** 查表求  $25^\circ\text{C}$  时下列反应的热效应



解：查表得

$$\Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}_2) = -393.52 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}) = -110.50 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H_m^\ominus(\text{Fe}_2\text{O}_3) = -825.50 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H_m^\ominus(\text{CaO}) = -634.29 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H_m^\ominus(\text{CaCO}_3) = -1206.87 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H_m^\ominus(\text{Al}_2\text{O}_3) = -1674.43 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned}
 (1) \Delta_r H_{m,1} &= 3\Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}_2) - [3\Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}) + \Delta_f H_m^\ominus(\text{Fe}_2\text{O}_3)] \\
 &= 3(-393.52 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) - 3(-110.50 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) - \\
 &\quad (-825.50 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \\
 &= -23.56 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 (2) \Delta_r H_{m,2} &= \Delta_f H_m^\ominus(\text{CaO}) + \Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}_2) - \Delta_f H_m^\ominus(\text{CaCO}_3) \\
 &= 179.06 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 (3) \Delta_r H_{m,3} &= \Delta_f H_m^\ominus(\text{Al}_2\text{O}_3) - \Delta_f H_m^\ominus(\text{Fe}_2\text{O}_3) \\
 &= -848.93 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

**1-23** 已知  $25^\circ\text{C}$  时反应



求白云石  $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$  的标准摩尔生成焓，其他数据可查附录。

解：

$$\Delta_r H_m = \Delta_f H_m^\ominus(\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3) - \Delta_f H_m^\ominus(\text{CaCO}_3) - \Delta_f H_m^\ominus(\text{MgCO}_3)$$

$$\text{由查表得：} \Delta_f H_m^\ominus(\text{CaCO}_3) = -1206.87 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H_m^\ominus(\text{MgCO}_3) = -1096.21 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H_m^\ominus(\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3) = \Delta_r H_m + \Delta_f H_m^\ominus(\text{CaCO}_3) + \Delta_f H_m^\ominus(\text{MgCO}_3)$$