



“十二五”普通高等教育本科国家级规划教材

# 物理化学教程 习题精解

(第二版)

周 鲁 主编



科学出版社

(O-7003.01)

# 物理化学教程习题精解

(第二版)

配套教材



物理化学教程(第四版) 周鲁 主编



科学出版社互联网入口

科学出版社 化学与资源环境分社

联系电话: 010-64011132

E-mail: chem@mail.sciencep.com

网上书店: <http://www.ecsponline.com>

ISBN 978-7-03-054118-5



9 787030 541185 >

定价: 29.00 元

“十二五”普通高等教育本科国家级规划教材

# 物理化学教程习题精解

(第二版)

周 鲁 主编

科学出版社

北 京

## 内 容 简 介

本书是与“十二五”普通高等教育本科国家级规划教材《物理化学教程》(第四版)(科学出版社,2017年)配套的习题精解,章节顺序与教材章节顺序完全一致。本书内容包括热力学基础、多组分多相系统热力学、化学反应热力学、化学反应动力学、相变热力学、表面化学、电化学、胶体化学各章选择题及参考答案、填空题及参考答案、计算题及参考答案。

本书可供高等学校工科类各专业本科生学习物理化学课程时使用,也可供学生准备研究生入学考试时借鉴,还可供广大工程技术人员参考。

### 图书在版编目(CIP)数据

物理化学教程习题精解 / 周鲁主编. —2 版. —北京: 科学出版社, 2017.8

“十二五”普通高等教育本科国家级规划教材

ISBN 978-7-03-054118-5

I. ①物… II. ①周… III. ①物理化学—高等学校—题解 IV. ①O64-44

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 191788 号

责任编辑: 陈雅娟 / 责任校对: 张小霞

责任印制: 赵 博 / 封面设计: 陈 敬

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>

保定中画美凯印刷有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

\*

2012 年 8 月第 一 版 开本: 787×1092 1/16

2017 年 8 月第 二 版 印张: 9 1/2

2018 年 1 月第十次印刷 字数: 237 000

定价: 29.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

## 第二版前言

本书是与科学出版社 2017 年出版的《物理化学教程》(第四版)配套的习题精解。内容包括与《物理化学教程》(第四版)各章配套的选择题及参考答案、填空题及参考答案、计算题及参考答案。各章选择题重点是考查学生对基本概念的掌握,填空题重点是考查学生对基本公式的掌握,而计算题是考查学生对基本概念和基本公式的综合运用能力。

需要再次强调指出的是,听课和做题是学好物理化学这门课程不可或缺的两个重要环节。因此要学好物理化学这门课程,学生就必须完成相当数量的课程习题。通过课外练习,学生才能体会物理化学中独特的思维方式和逻辑推理,学会物理化学中分析问题和解决问题的思路和方法,巩固和加强课堂教学的物理化学有关知识,逐步完成物理化学知识的内化过程。有鉴于此,并结合《物理化学教程》(第四版)的修订内容,本次再版对选择题、填空题和计算题的题量有所增加。

本书第 1~4、5、8 章由周鲁编写,第 6 章由李娟琴、周鲁编写,第 7 章由朱权、周鲁编写。

由于编者水平所限,书中难免有疏漏和不当之处,恳请使用本书的广大师生和读者批评指正。

周 鲁

2017 年 6 月于四川大学

## 第一版前言

在众多化学课程中，物理化学课程是一门高度理论化和定量化的课程。毋庸讳言，物理化学课程的教与学从来就不是一件很容易的事情。与其他化学课程相比，初学物理化学者首先感觉是数学运用很多，其实差异更大的是物理化学课程中独特的思维方式和逻辑推理，所以初学物理化学者有不知所云的感觉是很正常的。

多年的教学实践使我们认识到，听课和做题是学好物理化学这门课程不可或缺的两个重要环节。但只听课而不做题，学生永远完成不了物理化学知识的内化过程。因此，要学好物理化学这门课程，学生就必须完成相当数量的课程习题。通过课外练习，学生不仅能巩固和加强课堂教学的物理化学有关知识，而且也能逐步学会物理化学分析问题和解决问题的思路和方法。

有鉴于此，我们编写了这本与科学出版社 2012 年出版的《物理化学教程》(第三版)配套的习题精解。内容包括各章学习要求、判断题及参考答案、填空题及参考答案、计算题及参考答案，此外还有 10 套模拟考试题。本书各章学习要求中，对有关知识提出了解、理解和掌握三种要求，要求掌握的知识即为各章重点。各章判断题是考查学生对基本概念的了解，填空题是考查学生对基本公式的掌握，而计算题是考查学生对概念和公式的综合运用能力。需要强调的是，对物理化学中众多概念和公式的运用固然重要，但对物理化学中独特的思维方式和逻辑推理的体会更为重要，这是学好物理化学课程关键之所在。

自《物理化学教程》第一版于 2002 年问世以来，我们就不断收到国内许多院校师生的信函，询问和索求与《物理化学教程》配套的习题精解，我们首先非常感谢多年来关注和使用《物理化学教程》的广大师生，其次对配套习题精解的姗姗来迟而谨表歉意。

本书第一至五章由周鲁编写，第六、七章由谈宁馨编写，第八章由李赛编写，模拟考试题由谈宁馨、高翔、李娟琴、李赛、唐星烁编写。全书由周鲁、谈宁馨统稿。

由于编者水平所限，书中难免有疏漏和不当之处，恳请使用本书的广大师生和读者批评指正。

周 鲁

2012 年 6 月于四川大学

# 目 录

第二版前言

第一版前言

第 1 章 热力学基础	1
§1-1 选择题	1
§1-2 填空题	3
§1-3 计算题	4
第 2 章 多组分多相系统热力学	21
§2-1 选择题	21
§2-2 填空题	23
§2-3 计算题	24
第 3 章 化学反应热力学	38
§3-1 选择题	38
§3-2 填空题	40
§3-3 计算题	42
第 4 章 化学反应动力学	60
§4-1 选择题	60
§4-2 填空题	62
§4-3 计算题	63
第 5 章 相变热力学	79
§5-1 选择题	79
§5-2 填空题	81
§5-3 计算题	82
第 6 章 表面化学	101
§6-1 选择题	101
§6-2 填空题	103
§6-3 计算题	104
第 7 章 电化学	116
§7-1 选择题	116
§7-2 填空题	118
§7-3 计算题	119
第 8 章 胶体化学	136
§8-1 选择题	136
§8-2 填空题	138
§8-3 计算题	139

# 第 1 章 热力学基础

## §1-1 选 择 题

1. 下列关于封闭系统和孤立系统的说法正确的是( )。
  - A. 封闭系统与环境之间既有能量的传递和交换, 又有物质的传递和交换
  - B. 孤立系统与环境之间只有能量的传递和交换, 没有物质的传递和交换
  - C. 封闭系统与环境之间没有能量的传递和交换, 只有物质的传递和交换
  - D. 孤立系统与环境之间既无能量的传递和交换, 也无物质的传递和交换
2. 下列关于广度性质状态函数和强度性质状态函数的说法错误的是( )。
  - A. 广度性质状态函数的值与系统所含物质的量有关
  - B. 强度性质状态函数的值与系统所含物质的量无关
  - C. 强度性质状态函数除以物质的量之后就变成广度性质状态函数
  - D. 广度性质状态函数除以物质的量之后就变成强度性质状态函数
3. 下列关于状态函数的变化的说法正确的是( )。
  - A. 系统状态发生变化后, 所有状态函数都发生变化
  - B. 系统状态发生变化后, 部分状态函数发生变化
  - C. 系统状态发生变化后, 所有状态函数都不发生变化
  - D. 系统状态发生变化后, 所有或者部分状态函数发生变化
4. 下列关于封闭系统平衡态的说法错误的是( )。
  - A. 封闭系统处于平衡态时, 系统所有的状态函数都有确定值
  - B. 封闭系统处于非平衡态时, 系统所有的状态函数没有确定值
  - C. 封闭系统处于平衡态时, 系统的状态函数之间存在函数关系
  - D. 封闭系统处于非平衡态时, 系统的状态函数之间不存在函数关系
5. 下列关于封闭系统和孤立系统平衡态的说法正确的是( )。
  - A. 封闭系统有无穷多个平衡态, 孤立系统只有一个平衡态
  - B. 封闭系统只有一个平衡态, 孤立系统有无穷多个平衡态
  - C. 封闭系统的平衡态是指系统内部达到了平衡
  - D. 孤立系统的平衡态是指系统与环境之间达到了平衡
6. 下列关于可逆过程和不可逆过程的说法错误的是( )。
  - A. 可逆过程中所经历的每个状态都是平衡态
  - B. 不可逆过程中所经历的每个状态都是非平衡态
  - C. 可逆过程是状态空间中一条从始态到末态的连续曲线
  - D. 不可逆过程是状态空间中一条从始态到末态的不连续曲线
7. 下列关于热和功的说法正确的是( )。
  - A. 热和功是系统与环境之间传递和交换能量的形式
  - B. 热和功仅仅与系统的始末态有关, 与过程无关

- C. 因为循环过程的始末态相同, 所以循环过程的热和功为零  
D. 因为  $Q_p = \Delta H$ ,  $Q_V = \Delta U$ , 所以  $Q_p$  与  $Q_V$  都是状态函数
8. 下列关于热力学第一定律的说法错误的是( )。
- A. 热力学第一定律表明能量传递和转化过程必须满足守恒性  
B. 热力学第一定律表明热传递和功交换导致系统热力学能的改变  
C. 热力学第一定律表明孤立系统的热力学能是一个常数  
D. 热力学第一定律表明能量传递和转化过程一定是可逆过程
9. 下列关于理想气体的说法正确的是( )。
- A. 理想气体的热力学能和焓仅仅是温度的函数  
B. 理想气体的热力学能和焓不仅是温度的函数  
C. 压力不变, 则理想气体热力学能和焓不变  
D. 体积不变, 则理想气体热力学能和焓不变
10. 下列关于理想气体过程的说法错误的是( )。
- A. 理想气体等容过程的热力学能增量与过程的热相等  
B. 理想气体等压过程的焓增量与过程的热相等  
C. 理想气体绝热过程的热力学能增量与过程的功相等  
D. 理想气体等温过程的焓增量与过程的功相等
11. 下列关于理想气体绝热过程的说法正确的是( )。
- A. 理想气体绝热膨胀过程使得系统的体积增大, 热力学能增加  
B. 理想气体绝热压缩过程使得系统的体积减小, 热力学能减少  
C. 从同一始态出发, 绝热可逆过程的末态温度低于绝热不可逆过程的末态温度  
D. 从同一始态出发, 绝热可逆过程的末态温度高于绝热不可逆过程的末态温度
12. 下列关于热传递和热功转化过程的说法错误的是( )。
- A. 从高温物体向低温物体的热传递过程具有自发性  
B. 热传递过程具有方向性是指热传递过程具有自发性  
C. 功转化为热的热功转化过程具有自发性  
D. 热功转化过程具有方向性是指热转化为功的过程不具有自发性
13. 下列关于热力学第二定律的说法正确的是( )。
- A. 热力学第二定律的克劳修斯说法表明, 不可能把热从低温物体传到高温物体  
B. 热力学第二定律的开尔文说法表明, 不可能从单一热源吸热并使之全部变为功  
C. 满足热力学第二定律的能量传递和转化过程一定是不可逆过程  
D. 满足热力学第二定律的能量传递和转化过程一定是可逆过程
14. 下列关于孤立系统过程熵变的说法错误的是( )。
- A. 如果孤立系统的熵变大于零, 则系统中发生了一个自发过程  
B. 如果孤立系统的熵变大于零, 则系统中发生了一个绝热过程  
C. 如果孤立系统的熵变等于零, 则系统中发生了一个可逆过程  
D. 如果孤立系统的熵变等于零, 则系统中发生了一个循环过程
15. 下列关于封闭系统过程熵变的说法正确的是( )。
- A. 封闭系统中发生了一个等温不可逆过程, 系统的熵变小于过程热温商  
B. 封闭系统中发生了一个等温可逆过程, 系统的熵变等于过程热温商

- C. 封闭系统中发生了一个绝热不可逆过程, 系统的熵变等于过程热温商  
 D. 封闭系统中发生了一个绝热可逆过程, 系统的熵变小于过程热温商
16. 下列关于自发过程的说法错误的是( )。
- A. 系统从非平衡态到平衡态的过程是自发过程  
 B. 无需环境施加任何影响就会发生的过程是自发过程  
 C. 自发过程是不可逆过程, 不可逆过程也是自发过程  
 D. 自发过程不是可逆过程, 可逆过程也不是自发过程
17. 下列关于理想气体过程熵变的说法正确的是( )。
- A. 对于理想气体的等容升温过程, 系统的熵变小于零  
 B. 对于理想气体的等压升温过程, 系统的熵变大于零  
 C. 对于理想气体的等温膨胀过程, 系统的熵变小于零  
 D. 对于理想气体的绝热压缩过程, 系统的熵变大于零
18. 下列关于状态方程的说法错误的是( )。
- A. 状态方程是指系统的任何状态函数之间的函数关系  
 B. 状态方程的几何表示是在状态空间中的一张状态曲面  
 C. 状态曲面上的任何一个点对应于系统的一个平衡态  
 D. 状态曲面上的任何一条连续曲线对应于系统的一个可逆过程
19. 下列关于等压膨胀系数和等温压缩系数的说法正确的是( )。
- A. 等压膨胀系数仅与压力有关, 等温压缩系数仅与温度有关  
 B. 等压膨胀系数仅与温度有关, 等温压缩系数仅与压力有关  
 C. 等压膨胀系数和等温压缩系数与温度和压力都有关  
 D. 等压膨胀系数和等温压缩系数与温度和压力都无关
20. 下列关于热力学基本方程适用条件的说法正确的是( )。
- A. 非体积功为零, 单组分单相封闭系统的任何过程  
 B. 非体积功不为零, 单组分单相封闭系统的任何过程  
 C. 非体积功为零, 单组分单相封闭系统的自发过程  
 D. 非体积功不为零, 单组分单相封闭系统的自发过程

### 参 考 答 案

1. D。 2. C。 3. D。 4. B。 5. A。 6. B。 7. A。 8. D。 9. A。 10. D。 11. C。 12. B。 13. C。  
 14. D。 15. B。 16. C。 17. B。 18. A。 19. C。 20. A。

### §1-2 填 空 题

1. 封闭系统经历循环过程之后, 有  $\Delta T$ ( )0,  $\Delta p$ ( )0。  
 2. 孤立系统经历任何过程之后, 有  $Q$ ( )0,  $W$ ( )0。  
 3. 理想气体的等温膨胀过程, 有  $\Delta U$ ( )0,  $\Delta H$ ( )0。  
 4. 理想气体的等温压缩过程, 有  $\Delta U$ ( )0,  $\Delta H$ ( )0。  
 5. 理想气体的等压升温过程, 有  $\Delta U$ ( )0,  $\Delta H$ ( )0。  
 6. 理想气体的等容降温过程, 有  $\Delta U$ ( )0,  $\Delta H$ ( )0。

7. 理想气体的绝热压缩过程, 有  $\Delta U$ ( )0,  $\Delta H$ ( )0。
8. 理想气体的绝热膨胀过程, 有  $\Delta U$ ( )0,  $\Delta H$ ( )0。
9. 理想气体的等温膨胀过程有  $\Delta S$ ( )0, 等温压缩过程有  $\Delta S$ ( )0。
10. 理想气体的等压降温过程有  $\Delta S$ ( )0, 等容升温过程有  $\Delta S$ ( )0。
11. 对于封闭系统的等温过程, 有  $Q_r$ ( ) $Q$ ,  $W_r$ ( ) $W$ 。
12. 对于孤立系统的自发过程, 有  $\Delta U$ ( )0,  $\Delta S$ ( )0。
13. 对于理想气体的等温过程, 有  $\Delta U$ ( ) $\Delta H$ ,  $\Delta A$ ( ) $\Delta G$ 。
14. 理想气体的等压膨胀系数  $\alpha$ ( )0, 等温压缩系数  $\beta$ ( )0。
15. 按照全微分的性质, 有  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$  ( )0,  $\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p$  ( )0。
16. 按照全微分的性质, 有  $\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V$  ( )0,  $\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T$  ( )0。
17. 按照麦克斯韦关系式, 有  $\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V$  ( )0,  $\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p$  ( )0。
18. 按照麦克斯韦关系式, 有  $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$  ( )0,  $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T$  ( )0。
19. 对于单组分单相封闭系统, 有  $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$  ( )0,  $\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$  ( )0。
20. 对于单组分单相封闭系统, 有  $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$  ( )0,  $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p$  ( )0。

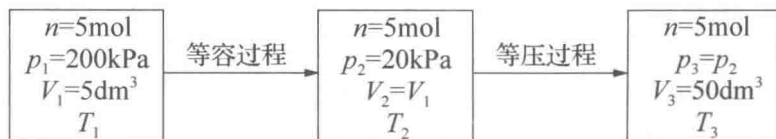
### 参 考 答 案

1. =, =。 2. =, =。 3. =, =。 4. =, =。 5. >, >。 6. <, <。 7. >, >。 8. <, <。  
 9. >, <。 10. <, >。 11. >, <。 12. =, >。 13. =, =。 14. >, >。 15. <, >。 16. <, >。  
 17. >, >。 18. >, <。 19. >, >。 20. >, >。

### §1-3 计 算 题

**1-1** 5mol 理想气体从 200kPa、5dm<sup>3</sup> 等容降压到 20kPa, 再经等压膨胀到 50dm<sup>3</sup>, 求整个过程的  $W$ 、 $Q$ 、 $\Delta U$  和  $\Delta H$ 。

**解** 题给过程可表示为



因为  $p_3V_3 = p_1V_1$ , 所以  $T_3 = T_1$ 。从始末态看, 这是一个等温过程, 对理想气体的等温过程有

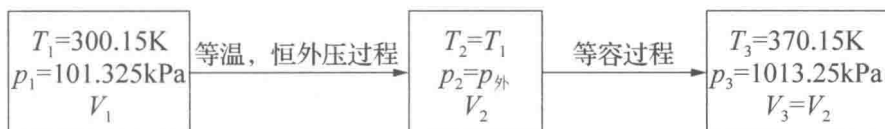
$$\Delta U = 0 \quad \Delta H = 0$$

$$\begin{aligned} W &= W_1 + W_2 = W_2 = -p_2(V_3 - V_2) = -2 \times 10^4 \times (50 - 5) \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{cm}^3 \\ &= -2 \times 10^4 \times (50 - 5) \times 10^3 \times 10^{-6} \times 10^{-3} \text{ kJ} = -0.900 \text{ kJ} \end{aligned}$$

$$Q = \Delta U - W = -W = 0.900 \text{ kJ}$$

**1-2** 1mol 理想气体从 300.15K、101.325kPa 的始态经等温恒外压压缩至气体的压力等于外压，再由该状态经等容过程到 370.15K、1013.25kPa 的末态。已知该气体的  $C_{V,m}$  为 2.5R。求整个过程的  $Q$ 、 $W$ 、 $\Delta U$  和  $\Delta H$ 。

解 题给过程可表示为



$$\text{因为 } p_{\text{外}} = p_2 = p_3 \frac{T_2}{T_3} \quad V_2 = V_1 \frac{p_1}{p_2} = V_1 \frac{p_1 T_3}{p_3 T_2} \quad V_1 = \frac{nRT_1}{p_1}$$

$$\begin{aligned} W_1 &= -p_{\text{外}}(V_2 - V_1) = -p_2 V_1 \left( \frac{p_1}{p_2} - 1 \right) = nRT_1 \frac{p_2}{p_1} \left( 1 - \frac{p_1}{p_2} \right) = nRT_1 \left( \frac{p_3 T_2}{p_1 T_3} - 1 \right) \\ &= 1 \times 8.314 \times 300.15 \times \left( \frac{1013.25 \times 300.15}{101.325 \times 370.15} - 1 \right) \times 10^{-3} \text{ kJ} = 17.740 \text{ kJ} \end{aligned}$$

因为  $W_2 = 0$ ，所以  $W = W_1 + W_2 = W_1 = 17.740 \text{ kJ}$ 。

$$\Delta H = nC_{p,m}(T_3 - T_1) = n(C_{V,m} + R)(T_3 - T_1)$$

$$= 1 \times (2.5 + 1) \times 8.314 \times (370.15 - 300.15) \times 10^{-3} \text{ kJ} = 2.037 \text{ kJ}$$

$$\Delta U = nC_{V,m}(T_3 - T_1) = 1 \times 2.5 \times 8.314 \times (370.15 - 300.15) \times 10^{-3} \text{ kJ} = 1.455 \text{ kJ}$$

$$Q = \Delta U - W = (1.455 - 17.740) \text{ kJ} = -16.285 \text{ kJ}$$

**1-3** 2mol 理想气体从 400K、100kPa 的始态，经等容过程和等压过程分别升温到 500K，已知该气体的  $C_{p,m}$  为 3.5R。求过程的  $\Delta U$ 、 $\Delta H$ 、 $Q$  和  $W$ 。

解 (1) 等容过程。

$$\Delta U = nC_{V,m}(T_2 - T_1) = 2 \times (3.5 - 1) \times 8.314 \times (500 - 400) \times 10^{-3} \text{ kJ} = 4.157 \text{ kJ}$$

$$\Delta H = nC_{p,m}(T_2 - T_1) = 2 \times 3.5 \times 8.314 \times (500 - 400) \times 10^{-3} \text{ kJ} = 5.820 \text{ kJ}$$

$$Q = \Delta U = 4.157 \text{ kJ} \quad W = 0$$

(2) 等压过程。因为本题中等压过程与等容过程的始末态温度相同，而理想气体的热力学能和焓仅仅是温度的函数，所以等压过程的  $\Delta U$ 、 $\Delta H$  与等容过程的  $\Delta U$ 、 $\Delta H$  相同。

$$\Delta U = 4.157 \text{ kJ} \quad \Delta H = 5.820 \text{ kJ}$$

$$Q = \Delta H = 5.820 \text{ kJ} \quad W = \Delta U - Q = (4.157 - 5.820) \text{ kJ} = -1.663 \text{ kJ}$$

**1-4** 1kg 空气由 298.15K 经绝热膨胀过程降温至 218.15K, 设空气为理想气体, 平均摩尔质量  $\bar{M}$  为  $28.85 \times 10^{-3} \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 平均等容摩尔热容  $\bar{C}_{V,m}$  为  $20.921 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。求此过程的  $Q$ 、 $W$ 、 $\Delta U$  及  $\Delta H$ 。

解 绝热膨胀过程有  $Q = 0$

$$\begin{aligned}\Delta U &= nC_{V,m}(T_2 - T_1) \\ &= \frac{1}{28.85 \times 10^{-3}} \times 20.921 \times (218.15 - 298.15) \times 10^{-3} \text{kJ} = -58.013 \text{kJ} \\ \Delta H &= nC_{p,m}(T_2 - T_1) = n(C_{V,m} + R)(T_2 - T_1) \\ &= \frac{1}{28.85 \times 10^{-3}} \times (20.921 + 8.314) \times (218.15 - 298.15) \times 10^{-3} \text{kJ} = -81.068 \text{kJ} \\ W &= \Delta U = -58.013 \text{kJ}\end{aligned}$$

**1-5** 2mol 理想气体由 298.15K、500kPa 的始态膨胀到 298.15K、100kPa 的末态。设过程分别为 (1) 自由膨胀; (2) 反抗恒定外压 100kPa 等温膨胀; (3) 等温可逆膨胀。分别计算以上各过程的  $W$ 、 $Q$ 、 $\Delta U$ 、 $\Delta H$ 。

解 (1) 自由膨胀过程。

自由膨胀过程即向真空膨胀过程, 有  $p_{\text{外}} = 0$ , 所以  $W = 0$ 。从始末态看, 这是一个等温过程, 对理想气体的等温过程有  $\Delta U = 0$ ,  $\Delta H = 0$ , 所以  $Q = 0$ 。

(2) 反抗恒定外压 100kPa 等温膨胀过程。

过程 (2) 与过程 (1) 的始末态相同, 所以过程 (2) 与过程 (1) 的  $\Delta U$ 、 $\Delta H$  相同, 有  $\Delta U = 0$ ,  $\Delta H = 0$ 。

$$\begin{aligned}W &= -p_{\text{外}}(V_2 - V_1) = -p_{\text{外}}nRT \left( \frac{1}{p_2} - \frac{1}{p_1} \right) \\ &= -1 \times 10^5 \times 2 \times 8.314 \times 298.15 \times \left( \frac{1}{1 \times 10^5} - \frac{1}{5 \times 10^5} \right) \times 10^{-3} \text{kJ} = -3.966 \text{kJ} \\ Q &= \Delta U - W = 3.966 \text{kJ}\end{aligned}$$

(3) 等温可逆膨胀过程。

过程 (3) 与过程 (1) 的始末态相同, 所以过程 (3) 与过程 (1) 的  $\Delta U$ 、 $\Delta H$  相同, 有  $\Delta U = 0$ ,  $\Delta H = 0$ 。

$$\begin{aligned}W &= -nRT \ln \frac{p_1}{p_2} = -2 \times 8.314 \times 298.15 \times \ln \frac{5 \times 10^5}{1 \times 10^5} \times 10^{-3} \text{kJ} = -7.979 \text{kJ} \\ Q &= \Delta U - W = 7.979 \text{kJ}\end{aligned}$$

**1-6** 理想气体从  $1.43 \text{dm}^3$ 、304kPa、298.15K 的始态绝热可逆膨胀到  $2.86 \text{dm}^3$  的末态。已知该气体的  $C_{p,m}$  为  $3.5R$ 。(1) 求末态的温度和压力; (2) 求该过程的  $Q$ 、 $W$ 、 $\Delta U$  及  $\Delta H$ 。

解 (1) 求末态的温度和压力。

$$\gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{v,m}} = \frac{3.5R}{3.5R - R} = 1.4$$

$$T_2 = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1} T_1 = \left(\frac{1}{2}\right)^{1.4-1} \times 298.15\text{K} = 225.96\text{K}$$

$$p_2 = \left(\frac{T_1}{T_2}\right)^{\frac{\gamma}{1-\gamma}} p_1 = \left(\frac{298.15}{225.96}\right)^{\frac{1.4}{1-1.4}} \times 304\text{kPa} = 115\text{kPa}$$

(2) 求过程的  $Q$ 、 $W$ 、 $\Delta U$  及  $\Delta H$ 。

$$Q = 0 \quad n = \frac{p_1 V_1}{RT_1} = \frac{304 \times 10^3 \times 1.43 \times 10^{-3}}{8.314 \times 298.15} \text{mol} = 0.18\text{mol}$$

$$\Delta U = nC_{v,m}(T_2 - T_1) = 0.18 \times (3.5 - 1) \times 8.314 \times (225.96 - 298.15) \times 10^{-3} \text{kJ} = -0.270\text{kJ}$$

$$\Delta H = nC_{p,m}(T_2 - T_1) = 0.18 \times 3.5 \times 8.314 \times (225.96 - 298.15) \times 10^{-3} \text{kJ} = -0.378\text{kJ}$$

$$W = \Delta U = -0.270\text{kJ}$$

**1-7** 1mol 单原子理想气体由 500K、1MPa (=1000kPa) 反抗恒外压 200kPa 绝热膨胀到 200kPa。求该过程的  $Q$ 、 $W$ 、 $\Delta U$  和  $\Delta H$ 。

解 理想气体的绝热膨胀过程有  $Q = 0$ ,  $\Delta U = W$ 。

因为  $\Delta U = W$ , 所以

$$nC_{v,m}(T_2 - T_1) = -p_{\text{外}}(V_2 - V_1) = -p_2(V_2 - V_1) = -nR \left(T_2 - T_1 \frac{p_2}{p_1}\right)$$

$$T_2 = \frac{C_{v,m} + R \frac{p_2}{p_1}}{C_{v,m} + R} T_1 = \frac{1.5R + 0.2R}{2.5R} T_1 = \frac{1.7}{2.5} \times 500\text{K} = 340\text{K}$$

$$W = \Delta U = nC_{v,m}(T_2 - T_1) = 1 \times \frac{3}{2} \times 8.314 \times (340 - 500) \times 10^{-3} \text{kJ} = -1.995\text{kJ}$$

$$\Delta H = n(C_{v,m} + R)(T_2 - T_1) = 1 \times \frac{5}{2} \times 8.314 \times (340 - 500) \times 10^{-3} \text{kJ} = -3.326\text{kJ}$$

**1-8** 2mol 理想气体的  $C_{p,m}$  为 3.5R, 始态为 80kPa、38.20dm<sup>3</sup>, 经  $pT$ =常数的可逆过程压缩到末态压力为 120kPa。试计算 (1) 末态温度; (2) 该过程的  $W$ 、 $Q$ 、 $\Delta U$ 、 $\Delta H$ 。

解 (1) 求末态温度。

因为

$$T_1 p_1 = T_2 p_2 \quad T_1 = \frac{p_1 V_1}{nR} = \frac{80 \times 10^3 \times 38.20 \times 10^{-3}}{2 \times 8.314} \text{K} = 183.79\text{K}$$

所以

$$T_2 = \frac{p_1 T_1}{p_2} = \frac{80 \times 183.79}{120} \text{K} = 122.53\text{K}$$

(2) 求过程的  $W$ 、 $Q$ 、 $\Delta U$ 、 $\Delta H$ 。

$$\Delta U = nC_{V,m}(T_2 - T_1) = 2 \times 2.5 \times 8.314 \times (122.53 - 183.79) \times 10^{-3} \text{ kJ} = -2.547 \text{ kJ}$$

$$\Delta H = nC_{p,m}(T_2 - T_1) = 2 \times 3.5 \times 8.314 \times (122.53 - 183.79) \times 10^{-3} \text{ kJ} = -3.565 \text{ kJ}$$

因为  $pT = C$ ,  $p = \frac{C}{T}$ , 所以

$$V = \frac{nRT}{p} = \frac{nRT^2}{C} \quad pdV = p \frac{2nRT}{C} dT = 2nRdT$$

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

$$= -2 \times 2 \times 8.314 \times (122.53 - 183.79) \times 10^{-3} \text{ kJ} = 2.037 \text{ kJ}$$

$$Q = \Delta U - W = (-2.547 - 2.037) \text{ kJ} = -4.584 \text{ kJ}$$

**1-9** 已知理想气体的  $T_1$  为 293.15K,  $p_1$  为 253.310kPa,  $V_1$  为 200dm<sup>3</sup>, 气体绝热指数  $\gamma$  为 1.4, 试求该气体的  $C_{V,m}$ 。若在等容条件下将该气体加热至  $T_2$  为 353.15K, 试求所需的热。

**解** 因为

$$\gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{V,m}} = \frac{C_{V,m} + R}{C_{V,m}} = 1.4$$

所以

$$C_{V,m} = \frac{R}{\gamma - 1} = \frac{8.314}{0.4} = 20.785 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned} Q_V &= nC_{V,m}(T_2 - T_1) = \frac{p_1 V_1}{RT_1} C_{V,m}(T_2 - T_1) \\ &= \frac{253.310 \times 10^3 \times 200 \times 10^{-3}}{8.314 \times 293.15} \times 20.785 \times (353.15 - 293.15) \times 10^{-3} \text{ kJ} = 25.923 \text{ kJ} \end{aligned}$$

**1-10** 某理想气体自 303.15K、10dm<sup>3</sup> 的始态, 绝热可逆膨胀至 278.15K、18dm<sup>3</sup> 的末态, 求该气体的  $C_{p,m}$  与  $C_{V,m}$ 。

**解** 由理想气体绝热可逆过程方程式可知

$$\begin{aligned} \frac{T_2}{T_1} &= \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \\ \ln \frac{T_2}{T_1} &= (\gamma - 1) \ln \frac{V_1}{V_2} = \frac{R}{C_{V,m}} \ln \frac{V_1}{V_2} \\ C_{V,m} &= R \frac{\ln \frac{V_1}{V_2}}{\ln \frac{T_2}{T_1}} = 8.314 \times \frac{\ln \frac{10}{18}}{\ln \frac{278.15}{303.15}} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 56.780 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \\ C_{p,m} &= C_{V,m} + R = (56.780 + 8.314) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 65.094 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

**1-11** 5mol 单原子理想气体经等温可逆膨胀, 体积从  $V_1$  膨胀到  $10V_1$ , 若理想气体对环境做功 41.85kJ, 始态压力为 202.650kPa, (1) 求始态体积和末态压力; (2) 求始末态的温度。

**解** (1) 求始态体积和末态压力。

对单原子理想气体的等温可逆膨胀过程, 有

$$W = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = -p_1 V_1 \ln \frac{V_2}{V_1} = -p_1 V_1 \ln 10$$

$$V_1 = -\frac{W}{p_1 \ln 10} = \frac{41.85 \times 10^3}{202.650 \times 10^3 \times \ln 10} \times 10^3 \text{ dm}^3 = 89.69 \text{ dm}^3$$

$$T_1 = T_2 \quad p_2 = p_1 \frac{V_1}{V_2} = 202.650 \times \frac{1}{10} \text{ kPa} = 20.265 \text{ kPa}$$

(2) 求始末态的温度。

$$T_2 = T_1 = \frac{p_1 V_1}{nR} = \frac{202.650 \times 10^3 \times 89.69 \times 10^{-3}}{5 \times 8.314} \text{ K} = 437.23 \text{ K}$$

**1-12** 5mol 单原子理想气体经绝热可逆压缩, 体积从  $10V_2$  压缩到  $V_2$ , 若环境对理想气体做功 41.85kJ, 末态压力为 202.650kPa。求 (1) 始末态的温度; (2) 末态体积和始态压力。

**解** (1) 始末态的温度。

对单原子理想气体的绝热可逆压缩过程, 有

$$\frac{T_2}{T_1} = \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \quad W = nC_{V,m}(T_2 - T_1) \quad \gamma - 1 = \frac{C_{p,m}}{C_{V,m}} - 1 = \frac{C_{V,m} + R}{C_{V,m}} - 1 = \frac{R}{C_{V,m}} = \frac{2}{3}$$

$$T_2 = \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} T_1 = 10^{0.667} T_1$$

$$T_1 = \frac{W}{nC_{V,m}(10^{0.667} - 1)} = \frac{41.85 \times 10^3}{5 \times 1.5 \times 8.314 \times (10^{0.667} - 1)} \text{ K} = 184.12 \text{ K}$$

$$T_2 = 10^{0.667} T_1 = 855.27 \text{ K}$$

(2) 末态体积和始态压力。

$$V_2 = \frac{nRT_2}{p_2} = \frac{5 \times 8.314 \times 855.27}{202.650 \times 10^3} \times 10^3 \text{ dm}^3 = 175.44 \text{ dm}^3$$

$$p_1 = \frac{nRT_1}{V_1} = \frac{5 \times 8.314 \times 184.12}{175.44 \times 10 \times 10^{-3}} \times 10^{-3} \text{ kPa} = 4.363 \text{ kPa}$$

**1-13** 试证明: 如果理想气体从同一始态出发, 经绝热可逆过程和经绝热不可逆过程达到的末态一定是不同的。

**证明** 已知理想气体经绝热可逆过程和经绝热不可逆过程的始末态温度和压力的关系是

$$\frac{T_1}{T_2} = \left( \frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} \quad \frac{T_1}{T_2} = \frac{C_{V,m} + R}{C_{V,m} + R \frac{p_2}{p_1}}$$

假设理想气体从同一始态出发，经绝热可逆过程和绝热不可逆过程达到的末态是相同的，即对绝热可逆过程和绝热不可逆过程存在相同的  $p_1$  和相同的  $p_2$  (但是  $p_1 \neq p_2$ )，使下式成立

$$\left( \frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = \frac{C_{V,m} + R}{C_{V,m} + R \frac{p_2}{p_1}} \quad (1)$$

由①可得

$$\left[ \left( \frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} - 1 \right] C_{V,m} + \left[ \left( \frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{1}{\gamma}} - 1 \right] R = 0 \quad (2)$$

因为  $C_{V,m} \neq 0$ ,  $R \neq 0$ , 由②可得

$$\left( \frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} - 1 = 0 \quad \left( \frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{1}{\gamma}} - 1 = 0 \quad (3)$$

因为  $\frac{1-\gamma}{\gamma} \neq 0$ ,  $\frac{1}{\gamma} \neq 0$ , 则③只有当  $p_1 = p_2$  时成立，所以对绝热可逆过程和绝热不可逆过程存在相同的  $p_1$  和相同的  $p_2$  (但是  $p_1 \neq p_2$ ) 是不成立的。即理想气体从同一始态出发，经绝热可逆过程和绝热不可逆过程达到的末态一定是不同的。

**1-14** 有两个卡诺热机，在高温热源温度皆为 600K、低温热源分别为 300K 和 250K 之间工作，若两者分别经一个循环过程所做的功相等。试问：(1) 两个热机的效率是否相等？(2) 两个热机从高温热源吸收的热量是否相等？(3) 两个热机向低温热源放出的热量是否相等？

**解** (1) 第一个卡诺热机(在 600K 和 300K 之间工作)的效率

$$\eta = -\frac{W_r}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \frac{600 - 300}{600} \times 100\% = 50\%$$

第二个卡诺热机(在 600K 和 250K 之间工作)的效率

$$\eta' = -\frac{W_r}{Q_1'} = \frac{T_1 - T_2'}{T_1} = \frac{600 - 250}{600} \times 100\% = 58.3\%$$

因为  $\eta \neq \eta'$ , 所以两个热机的效率不相同。