

思考题

1.

	ΔU	Q	W
(1)	+	-	-
(2)	+	-	-
(3)	0	0	0

2.

	ΔU	Q	W
(1)	0	0	0
(2)	0	0	0

3. 不对，体系中存在非体积功。

$$Q_p = \Delta U + p\Delta V + W' = \Delta(U + pV) + W' = \Delta H + W'$$

4. 不对，发生化学变化，存在非体积功。

5. 不对，发生相变。

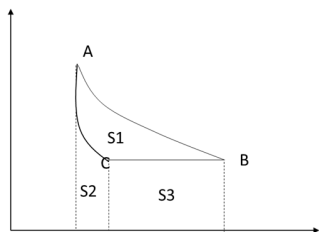
6. 不对， $p_1 = p_2 \neq p_{\text{外}}$ ，全过程并非等压过程，此时 $\Delta(pV) \neq p\Delta V$ 。

本题的要点在于， $p_1 = p_2 \neq p_{\text{外}}$ ，全过程并非等压过程，此时 $\Delta(pV) \neq p\Delta V$ ，因此 $\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) \neq \Delta U + p\Delta V$ 。出题人故意混淆 H 定义中的 pV 与计算体积功 W 中的 $p\Delta V$ ，前者是体系压强 $p_{\text{内}}$ ，是代表体系状态变化的强度性质参数；后者是外压 $p_{\text{外}}$ ，反映体积功做功的大小。

7. 不矛盾。恒定外压膨胀时内部压力与外部压力一定不相同，此时会出现力的不平衡，考虑气体的话，功可以用 $\int d(pV)$ 计算，由于气体一定存在 $pV = nRT$ ，而 n 和 T 都没有变化，因此 $Q=0$ 。

$$8. \eta = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

9. (1) S1, (2) S2, (3) S2+S3; 注意三个符号均为负值。注意第一个问题是环境净做的功，本题循环是系统膨胀做功大于压缩时环境做的功，因此环境净做负功。大部分同学都考虑到了面积的意义，但没有注意到符号，**三个符号均为负值**。



10. 真空膨胀不做功，温度不变；可逆膨胀做最大功，温度最低。

单原子气体 $\gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{V,m}} = 1.67$

$$T_2 V_2^{0.67} = T_1 V_1^{0.67}$$

11. 1, 3 是标准摩尔生成焓，2 是标准摩尔燃烧焓。

12. 不对，放热的符号为负

习题

1. 利用 $pV = nRT$, $V_1 = 0.0249 \text{ m}^3$

$$(1) W_1 = p\Delta V = 1.0 \times 10^5 \times (0.1 - V_1) = 7.5 \text{ kJ}$$

$$(2) V_2 = 0.25 \text{ m}^3, \text{ 同理 } W_2 = 22.5 \text{ kJ}$$

$$(3) W = nRT \ln \frac{p_1}{p_2}, \text{ 带入数值, 算出功为 } 57.4 \text{ kJ}.$$

$$2.(1) W = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}, \text{ 带入数值, 算出功为 } 4.3 \text{ kJ}$$

$$(2) 0$$

$$(3) \text{ 由 } pV = nRT \text{ 算出 } p_2 \text{ 为 } 31 \text{ kPa}, W = p\Delta V = 2.3 \text{ kJ}$$

$$(4) \text{ 由 } pV = nRT \text{ 算出 } p_3 \text{ 为 } 64 \text{ kPa}, W = p_3(V_3 - V_1) + p_2(V_2 - V_3) = 3.1 \text{ kJ}$$

结论: 可逆过程系统做的膨胀功最大; 不可逆过程的实现过程越接近可逆过程, 系统做功越大。

$$3. (1) \Delta H = c_p n_{\text{total}} + \Delta_{\text{fre}} H \cdot n_{\text{ice}} = 0 \text{ (第二问的基础)}$$

全过程为等压过程, 此时 $\Delta(pV) = p\Delta V$, 因此 $\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = \Delta U + p\Delta V$ 。而又由于过程为绝热, 故而 $\Delta U = -W = -p\Delta V$, 因此 $\Delta H = 0$ 。此过程微小冰晶起到凝结核的作用, 而冰水相变具有体积变化, 不能简单地说 W 为 0, 但焓变确为 0。

$$(2) dQ_{\text{吸}} = dQ_{\text{放}}, (273-268) \times 4.21 \times 100 = 333.5 \times n_{\text{ice}}, \text{ 得到冰的质量为 } 6.3 \text{ g}$$

$$4. C_{p,m} / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) = 27.28 + 3.26 \times 10^{-3} (T / \text{K})$$

多原子理想气体的摩尔热容 $C_{p,m}$ 通常都是温度 T 的函数, 这是由体系自身决定的, 可以近似表示为 $C_{p,m} = a + bT$, 其中 a 、 b 为无量纲的经验参数。题给公式的书写方式是除去单位的数值式写法, 因此将温度 T 和温度单位 K 写在一起构成 (T / K) 无量纲数, 热容也除以单位 $(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$ 成为无量纲数, 此时 $a = 27.28$, $b = 3.26 \times 10^{-3}$ 。相应的热效应 Q_p 应从积分式计算

$$Q_p = \int_{T_1}^{T_2} C_{p,m} dT = \int_{T_1}^{T_2} (a + bT) dT = a(T_2 - T_1) + \frac{1}{2}b(T_2^2 - T_1^2)$$

$$= 0.1248 \times (27.28 \times (353 - 293) + 0.5 \times 3.26 \times 10^{-3} \times (353^2 - 293^2)) = 212.2 \text{ J}$$

$$W = p\Delta V = 62.2 \text{ J}$$

5.

状态	p/kPa	V/dm ³	T/K
(1)	101.3	22.4	273
(2)	202.6	22.4	546
(3)	101.3	44.8	546

过程	过程特点	W/J	Q/J	ΔU /J
A	等容	0	$c_{V,m}\Delta T$	Q
B	等温	$W = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$	W	0
C	等压	$W = p\Delta V$	$c_{p,m}\Delta T$	Q-W

6. 利用 $pV = nRT$ 算出各个状态的参数，再

$$\Delta U_1 = 0; \Delta H_1 = 0$$

$$W_1 = Q_1 = 823 \times (3.03 - 24.62) = -17.78 \text{ kJ}$$

$$W_2 = 0; Q_2 = c_{V,m}n\Delta T = 1.46 \text{ kJ}$$

$$W = W_1 + W_2 = -17.78 \text{ kJ}$$

$$Q = Q_1 + Q_2 = -16.28 \text{ kJ}$$

$$\Delta U = \Delta U_2$$

$$\Delta H = c_{p,m}\Delta T$$

$$= 2.05$$

7. (1) $W = p\Delta V = 3.057 \text{ kJ}$

(2) $W = pV_2 = 3.059 \text{ kJ}$, 0.062%

8. 由 $TV^{\gamma-1} = K$ 算出 $\gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{V,m}}$, 单原子气体是 1.67, 双原子气体是 1.4, 所以是 N_2

9. 双原子气体 $\gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{V,m}}$ 是 1.4, 直接带公式计算

10. 水蒸气凝结成水时温度不变, 由 $pV = nRT$ 计算各状态的参数。

$$n_1 = 1.63 \text{ mol}$$

$$\Delta U_1 = 0; \Delta H_1 = 0$$

$$Q_1 = W_1 = nRT \ln \frac{V_1}{V_2} = 3.511 \text{ kJ}$$

$$n_2 = 0.326 \text{ mol}; W_2 = 101.325 \times (10 - 50) = -4.053 \text{ kJ}$$

$$Q_2 = (n_2 - n_1) \times \Delta H_{\text{vap}}$$

11. (1) 草酸根的摩尔量为 $0.16 \times 25 \times 10^{-3} = 4.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$, 高锰酸根为 $0.08 \times 20 \times 10^{-3} = 1.6 \times 10^{-3} \text{ mol}$

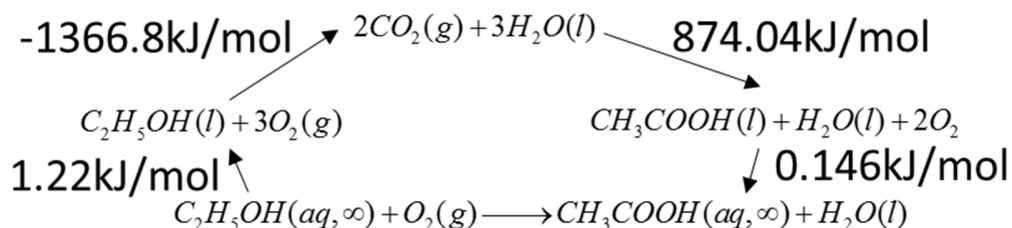
一个草酸根消耗 2/5 个高锰酸根, 因此草酸根量少, 反应进度按草酸根计算, 为 4.0×10^{-3} , 摩尔焓变为 $-1200 / (4.0 \times 10^{-3}) \text{ J/mol}$

(2) 1 摩尔反应需要消耗 5 摩尔草酸根, 因此是上面一问的 5 倍。

$$12. -\frac{5.18 \times 92}{0.1 \times 1} = -4765 \text{ J/mol} = -4.77 \text{ kJ/mol}$$

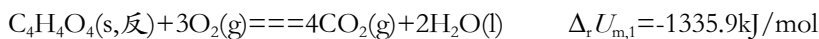
13. 查表进行加减即可。另外由于 $\Delta H = \Delta U + p\Delta V$, 所以如果 ΔV 大于 0, 则 $\Delta H > \Delta U$

14. 设计如下图的过程, 计算总体摩尔焓变



15. 将反应进行加减, 可以得出: $-\Delta H_{m,4}^\ominus + \Delta H_{m,3}^\ominus + \Delta H_{m,2}^\ominus - \Delta H_{m,1}^\ominus$ 即为要求的反应

16. 此题有两个细节：丁烯二酸结构式为 $\text{HOOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$ ；题中测的是定容燃烧热 Q_V ，须转化为定压燃烧热 Q_p 后才能作为摩尔燃烧焓 $\Delta_b H_m$ 使用。第二问的内能差等于焓差，因为顺反丁烯二酸相互转化时没有气体体积变化。



$$\therefore \Delta_r H_{m,1} = \Delta_r U_{m,1} + \sum_B \nu_B V(g) RT = \Delta_r U_{m,1} + RT = -1333.4 \text{ kJ/mol}$$

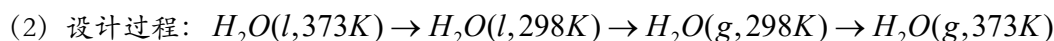
$$\Delta_r H_{m,1} = \sum_B \nu_B \Delta_f H_m, B = 4\Delta_f H_m(\text{CO}_2, \text{g}) + 2\Delta_f H_m(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - \Delta_f H_m(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4, \text{s, 反})$$

$$\text{查表计算 } \Delta_f H_m, \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4(\text{s, 反}) = -812.3 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{同理的 } \Delta_f H_m, \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4(\text{s, 顺}) = -789.1 \text{ kJ/mol}$$

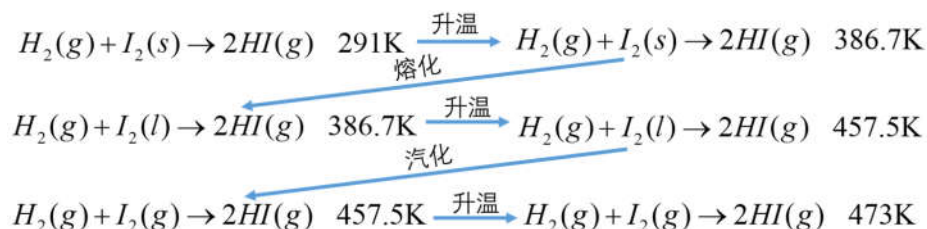
摩尔内能差即生成焓差，为 23.2 kJ/mol

17. (1) 直接利用气体和液体的数据计算即可



$$\text{所以 } \Delta_r H(373\text{K}) = \int_{373}^{298} C_{p,m}(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) dT + \Delta_r H(298\text{K}) + \int_{298}^{373} C_{p,m}(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) dT$$

18. 设计过程：



把每一步的焓变计算出来加起来。

19. $pV = nRT$ 只要是理想气体就一定成立，无论其他什么环境，并且还有 $C_{p,m} - C_{v,m} = R$ 。

本题方法是将 ΔU 、 ΔH 作为状态函数处理，从理想气体热容出发计算。 W 则需要通过关系 $pT = c$ (常数) 和理想气体方程将积分式 $W = \int p dV$ 化为单一变量的积分，可以对 V 积分，也可以对 T 积分。答案数字也有出入， W 应为 -41.57 kJ ， Q 应为 -93.47 kJ 。

(1) 先算出 $T_1 = 1000\text{K}$ ，由 pT 为常数算出 $T_2 = 500\text{K}$

$$\begin{array}{l} \Delta U = nC_{v,m}\Delta T \\ (2) \text{状态函数: } \Delta H = nC_{p,m}\Delta T \end{array}$$

由 $\begin{matrix} pV = nRT \\ pT = K \end{matrix}$ 消掉温度得出 $p = \sqrt{\frac{nRK}{V}}$,

积分: $W = \int p dV = \int \sqrt{\frac{nRK}{V}} dV$ 即可得出 W, 最后计算 Q