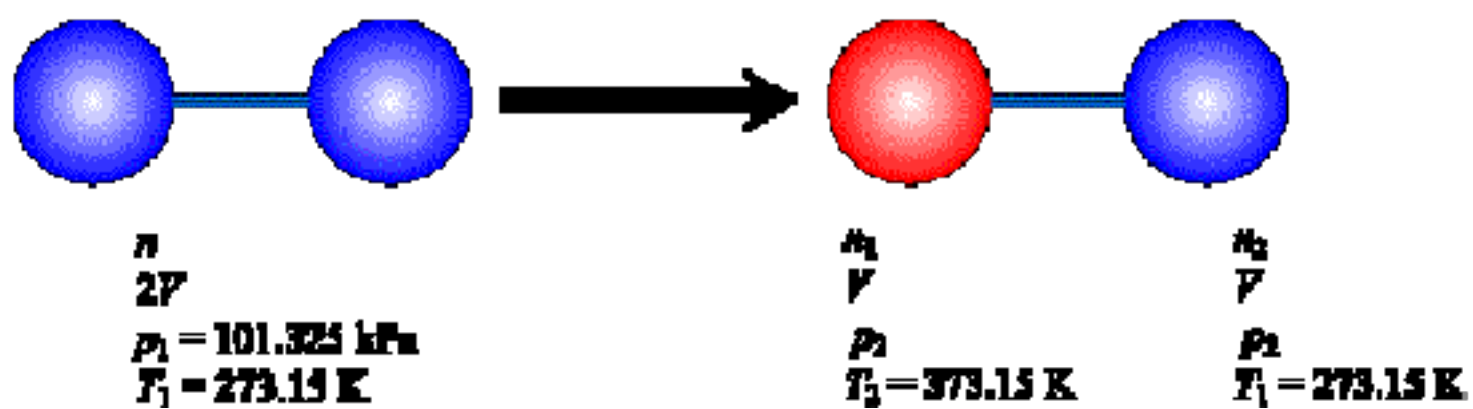


第一章

1.5 两个容积均为 V 的玻璃球泡之间用细管连结，泡内密封着标准状态下的空气。若将其中的一个球加热到 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，另一个球则维持 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，忽略连接细管中气体体积，试求该容器内空气的压力。

解：由题给条件知，（1）系统物质总量恒定；（2）两球中压力维持相同。

标准状态： $p = 101.325\text{ kPa}$, $T = 273.15\text{ K}$



因此，

$$n = \frac{2p_1V}{RT_1} = n_1 + n_2 = \frac{p_2V}{RT_2} + \frac{p_2V}{RT_1}$$

$$\therefore p_2 = 2p_1 / \left(1 + \frac{T_1}{T_2} \right) = 2 \times 101.325 / \left(1 + \frac{273.15}{373.15} \right) = 117.0\text{ (kPa)}$$

1.8 如图所示，一带隔板的容器中，两侧分别有同温、不同压的 H_2 与 N_2 ， $P(\text{H}_2) = 20\text{ kPa}$ ， $P(\text{N}_2) = 10\text{ kPa}$ ，二者均可视为理想气体。

| | | | |
|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| H_2 | 3 dm^3 | N_2 | 1 dm^3 |
| $P(\text{H}_2)$ | T | $P(\text{N}_2)$ | T |

(1) 保持容器内温度恒定,抽去隔板,且隔板本身的体积可忽略不计,试求两种气体混合后的压力;

(2) 计算混合气体中 H_2 和 N_2 的分压力;

(3) 计算混合气体中 H_2 和 N_2 的分体积。

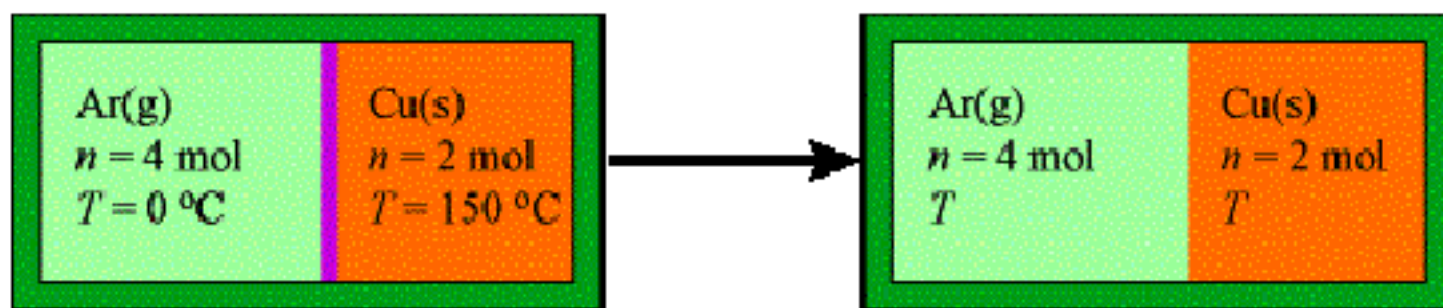
第二章

2.2 1mol 水蒸气 ($\text{H}_2\text{O},\text{g}$) 在 100°C , 101.325kpa 下全部凝结成液态水,求过程的功。假设:相对水蒸气的体积,液态水的体积可以忽略不计。

2.11 1mol 某理想气体与 27°C , 101.325kpa 的始态下,先受某恒定外压恒温压缩至平衡态,在恒容升温至 97.0°C , 250.00kpa 。求过程的 $W, Q, \Delta U, \Delta H$ 。已知气体的体积 $C_{v,m}=20.92\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。

2.15 容积为 0.1 m^3 的恒容密闭容器中有一绝热隔板，其两侧分别为 $0 \text{ }^\circ\text{C}$, 4 mol 的 $\text{Ar}(\text{g})$ 及 $150 \text{ }^\circ\text{C}$, 2 mol 的 $\text{Cu}(\text{s})$ 。现将隔板撤掉，整个系统达到热平衡，求末态温度 t 及过程的 ΔH 。已知： $\text{Ar}(\text{g})$ 和 $\text{Cu}(\text{s})$ 的摩尔定压热容 $C_{p,m}^\circ$ 分别为 $20.786 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 及 $24.435 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ，且假设均不随温度而变。

解：图示如下



假设：绝热壁与铜块紧密接触，且铜块的体积随温度的变化可忽略不计

则该过程可看作恒容过程，因

此

$$\begin{aligned}
 n(\text{Ar}, \text{g})C_{V,m}(\text{Ar}, \text{g})[t - t(\text{Ar}, \text{g})] &= n(\text{Cu}, \text{s})C_{V,m}(\text{Cu}, \text{s})[t(\text{Cu}, \text{s}) - t] \\
 t &= \frac{n(\text{Cu}, \text{s})C_{V,m}(\text{Cu}, \text{s})t(\text{Cu}, \text{s})}{n(\text{Ar}, \text{g})C_{V,m}(\text{Ar}, \text{g}) + n(\text{Cu}, \text{s})C_{V,m}(\text{Cu}, \text{s})} \\
 &= \frac{2 \times 24.435 \times 150}{4 \times (20.786 - 8.314) + 2 \times 24.435} = 74.23 \text{ }^\circ\text{C}
 \end{aligned}$$

假设气体可看作理想气体，

$C_{V,m}(\text{Cu}, \text{s}) \approx C_{p,m}(\text{Cu}, \text{s})$ ，则

$$\begin{aligned}\Delta H &= n(\text{Ar}, g)C_{p,m}\Delta t + n(\text{Cu}, s)C_{p,m}\Delta t' \\ &= 4 \times 20.784 \times (74.23 - 0) + 2 \times 24.435 \times (150 - 74.23) \\ &= 2.47 \text{ kJ}\end{aligned}$$

2.25 冰 (H₂O,S) 在 100kpa 下的熔点为 0℃, 此条件下的摩尔熔化焓 $\Delta_{\text{fus}}H_m = 6.012 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。已知在 -10~0℃ 范围内过冷水 (H₂O,l) 和冰的摩尔定压热容分别为 $C_{p,m}(\text{H}_2\text{O},l) = 76.28 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 和 $C_{p,m}(\text{H}_2\text{O},s) = 37.20 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。求在常压及 -10℃ 下过冷水结冰的摩尔凝固焓。

2.26 已知水 (H₂O,l) 在 100℃ 的摩尔蒸发焓 $\Delta_{\text{vap}}H_m = 40.668 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。水和水蒸气在 25~100℃ 间的平均摩尔定压热容分别为 $C_{p,m}(\text{H}_2\text{O},l) = 75.75 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 和 $C_{p,m}(\text{H}_2\text{O},g) = 33.76 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。求在 25℃ 时水的摩尔蒸发焓。

2.29 应用附录中有关物资的热化学数据, 计算 25℃ 时反应

$2\text{CH}_3\text{OH}(l) + \text{O}_2(g) \rightleftharpoons \text{HCOOCH}_3(l) + 2\text{H}_2\text{O}(l)$ 的标准摩尔反应焓, 要求:

(1) 应用 25℃ 的标准摩尔生成焓数据;

$$D_f H_m^\ominus (\text{HCOOCH}_3, l) = - 379.07 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(2) 应用 25℃ 的标准摩尔燃烧焓数据。

解: 查表知 $D_f H_m^\ominus (\text{CH}_3\text{OH}, l) = - 238.66 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

| Compound | $D_f H_m^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ | $D_c H_m^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ |
|---------------------------|---|---|
| $\text{CH}_3\text{OH}(l)$ | - 238.66 | - 726.51 |
| $\text{O}_2(g)$ | 0 | 0 |
| $\text{HCOOCH}_3(l)$ | - 379.07 | - 979.5 |
| $\text{H}_2\text{O}(l)$ | - 285.830 | 0 |

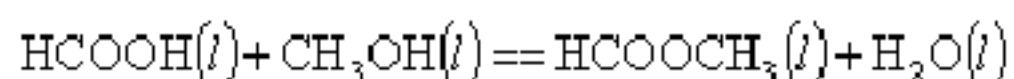
因此，由标准摩尔生成焓

$$\begin{aligned} D H_m^\ominus &= \sum_B n_B D_f H_m^\ominus (B) \\ &= 2' (- 285.830) + (- 379.07) - 2' (- 238.66) \\ &= - 473.41 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

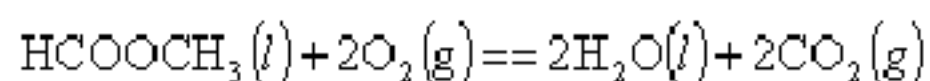
由标准摩尔燃烧焓

$$\begin{aligned} D H_m^\ominus &= - \sum_B n_B D_c H_m^\ominus (B) \\ &= - \{ - 979.5 - 2' (- 726.51) \} \\ &= - 473.52 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

2.31 已知 25 °C 甲酸甲酯 (HCOOCH_3) 的标准摩尔燃烧焓 $\Delta_c H_m^\ominus$ 为 $-979.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，甲酸 (HCOOH , 1)、甲醇 (CH_3OH , 1)、水 (H_2O , 1) 及二氧化碳 (CO_2, g) 的标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus$ 分别为 $-424.72 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $-238.66 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $-285.83 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 及 $-393.509 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。应用这些数据求 25 °C 时下列反应的标准摩尔反应焓。



解：显然要求出甲酸甲酯 (HCOOCH_3) 的标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus$



$$\begin{aligned} \Delta_c H_m^\circ(\text{HCOOCH}_3, l) &= 2\Delta_f H_m^\circ(\text{CO}_2, g) + 2\Delta_f H_m^\circ(\text{H}_2\text{O}, l) \\ &\quad - \Delta_f H_m^\circ(\text{HCOOCH}_3, l) \\ \Delta_f H_m^\circ(\text{HCOOCH}_3, l) &= 2\Delta_f H_m^\circ(\text{CO}_2, g) + 2\Delta_f H_m^\circ(\text{H}_2\text{O}, l) \\ &\quad - \Delta_c H_m^\circ(\text{HCOOCH}_3, l) \\ &= -2 \times (393.509 + 285.83) + 979.5 = -379.178 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r H_m^\circ &= \Delta_f H_m^\circ(\text{HCOOCH}_3, l) + \Delta_f H_m^\circ(\text{H}_2\text{O}, l) \\ &\quad - \Delta_f H_m^\circ(\text{CH}_3\text{OH}, l) - \Delta_f H_m^\circ(\text{HCOOH}, l) \\ &= -379.178 - 285.83 + 238.66 + 424.72 = 1.628 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

2.38 某双原子理想气体 1mol 从始态 350K, 200kpa 经过如下五个不同过程达到各自的平衡态, 求各过程的功 W

- (1) 恒温可逆膨胀到 50kpa;
- (2) 恒温反抗 50kpa 恒外压不可逆膨胀;
- (3) 恒温向真空膨胀到 50kpa;
- (4) 绝热可逆膨胀到 50kpa;
- (5) 绝热反抗 50kpa 恒外压不可逆膨胀。

第三章

3.9 始态为 $T_1 = 300 \text{ K}$, $p_1 = 200 \text{ kPa}$ 的某双原子理想气体 1 mol , 经下列不同途径变化到 $T_2 = 300 \text{ K}$, $p_2 = 100 \text{ kPa}$ 的末态。求各步骤及途径的 $Q, \Delta S$ 。

- (1) 恒温可逆膨胀;
- (2) 先恒容冷却至使压力降至 100 kPa , 再恒压加热至 T_2 ;
- (3) 先绝热可逆膨胀到使压力降至 100 kPa , 再恒压加热至 T_2 。

解: (1) 对理想气体恒温可逆膨胀, $U = 0$, 因此

$$\begin{aligned} Q_r &= -W_r = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{p_1}{p_2} \\ &= 1 \times 8.314 \times 300 \times \ln \frac{200}{100} = 1.729 \text{ kJ} \\ \Delta S &= \frac{Q_r}{T} = \frac{1729}{300} = 5.763 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

- (2) 先计算恒容冷却至使压力降至 100 kPa , 系统的温度 T :

$$T = T_1 \frac{p}{p_1} = 300 \times \frac{100}{200} = 150 \text{ K}$$

$$Q_1 = nC_{V,m}(T - T_1) = 1 \times \frac{5R}{2} \times (150 - 300) = 3.118 \text{ kJ}$$

$$\Delta S_1 = nC_{V,m} \ln \frac{T}{T_1} = -14.41 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$Q_2 = nC_{p,m}(T_2 - T) = 1 \times \frac{7R}{2} \times (300 - 150) = 4.365 \text{ kJ}$$

$$\Delta S_2 = nC_{p,m} \ln \frac{T_2}{T} = 20.170 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$Q = Q_1 + Q_2 = 7.483 \text{ kJ}$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = 5.76 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

(3) 同理，先绝热可逆膨胀到使压力降至 100 kPa 时系统的温度 T:

根据理想气体绝热过程状态方程，

$$T = T_1 \left(\frac{p}{p_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = 300 \times \left(\frac{100}{200} \right)^{\frac{2}{3}} = 246.1 \text{ K}$$

各热力学量计算如下

$$Q_1 = 0, \Delta S_1 = 0$$

$$Q_2 = \Delta H_2 = nC_{p,m}(T_2 - T) = \frac{7R}{2} \times (300 - 246.1) = 1.568 \text{ kJ}$$

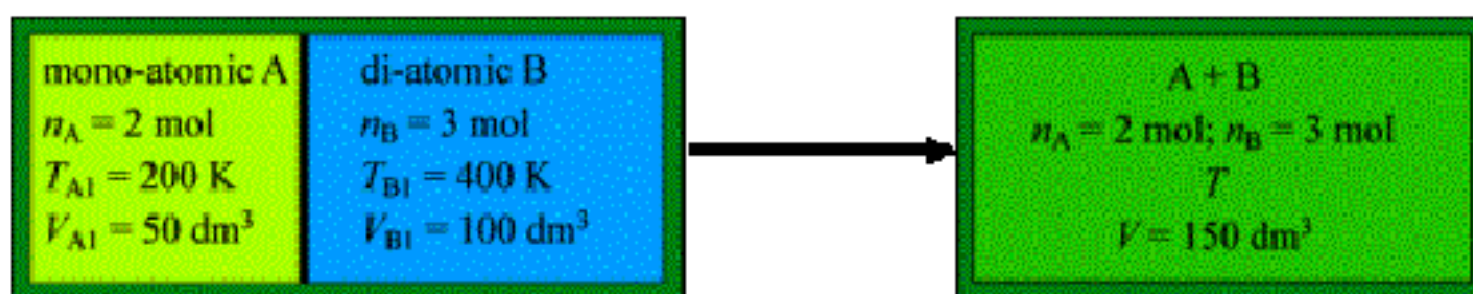
$$\Delta S_2 = nC_{p,m} \ln \frac{T_2}{T} = \frac{7R}{2} \ln \frac{300}{246.1} = 5.763 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$Q = Q_2 = 1.568 \text{ kJ}; \Delta S = \Delta S_2 = 5.763 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

3.15 5mol 单原子理想气体从始态 300K, 50kpa, 先绝热可逆压缩至 100kpa, 再恒压冷却使体积小至 85dm。求整个过程的 W, Q, ΔU, ΔH 及 ΔS。

3.21 绝热恒容容器中有一绝热耐压隔板，隔板一侧为 2 mol 的 200 K，50 dm³ 的单原子理想气体 A，另一侧为 3 mol 的 400 K，100 dm³ 的双原子理想气体 B。今将容器中的绝热隔板撤去，气体 A 与气体 B 混合达到平衡。求过程的 ΔS 。

解：过程图示如下



系统的末态温度 T 可求解如下

$$\begin{aligned} \Delta U &= n_A C_{V,m}(A)(T - T_{A1}) + n_B C_{V,m}(B)(T - T_{B1}) = 0 \\ \therefore T &= \frac{n_A C_{V,m}(A) T_{A1} + n_B C_{V,m}(B) T_{B1}}{n_A C_{V,m}(A) + n_B C_{V,m}(B)} \\ &= \frac{2 \times (3R/2) \times 200 + 3 \times (5R/2) \times 400}{2 \times (3R/2) + 3 \times (5R/2)} = 342.86 \text{ K} \end{aligned}$$

系统的熵变

$$\begin{aligned}
\Delta S &= \Delta S(A) + \Delta S(B) \\
&= n_A C_{V,m}(A) \ln \frac{T}{T_{A1}} + n_A R \ln \frac{V_A}{V_{A1}} + n_B C_{V,m}(B) \ln \frac{T}{T_{B1}} + n_B R \ln \frac{V_B}{V_{B1}} \\
&= 3R \ln \frac{342.86}{200} + 2R \ln \frac{150}{50} + 7.5R \ln \frac{342.86}{400} + 3R \ln \frac{150}{100} \\
&= 32.31 \cdot \text{K}^{-1}
\end{aligned}$$

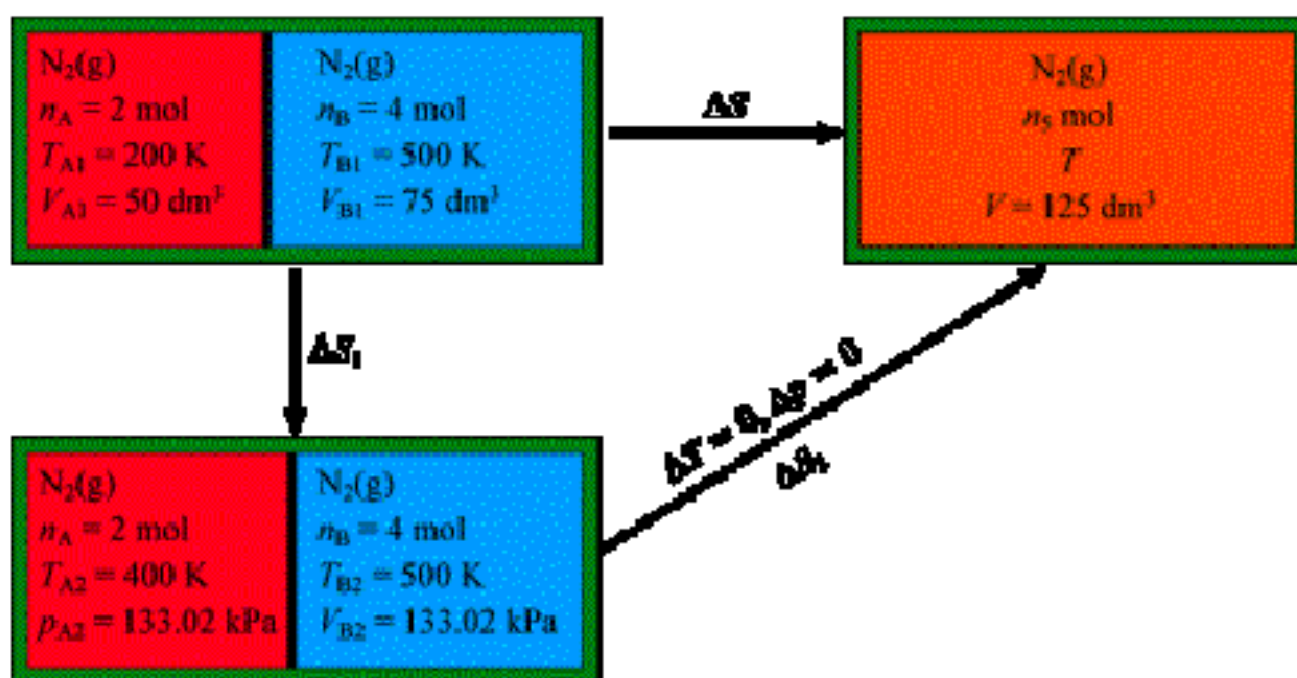
注：对理想气体，一种组分的存在不影响另外组分。即

A和B的末态体

积均为容器的体积。

3.22 绝热恒容容器中有一绝热耐压隔板，隔板两侧均为 $\text{N}_2(\text{g})$ 。一侧容积 50 dm^3 ，内有 200 K 的 $\text{N}_2(\text{g})$ 2 mol ；另一侧容积为 75 dm^3 ，内有 500 K 的 $\text{N}_2(\text{g})$ 4 mol ； $\text{N}_2(\text{g})$ 可认为理想气体。今将容器中的绝热隔板撤去，使系统达到平衡态。求过程的 ΔS 。

解：过程图示如下



同上题，末态温度 T 确定如下

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/017013201040006116>