

第一章 气体的 pVT 性质

1.1 物质的体膨胀系数 α_V 与等温压缩率 κ_T 的定义如下

$$\alpha_V = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad \kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$$

试推出理想气体的 α_V ， κ_T 与压力、温度的关系。

解：根据理想气体方程 $pV = nRT$

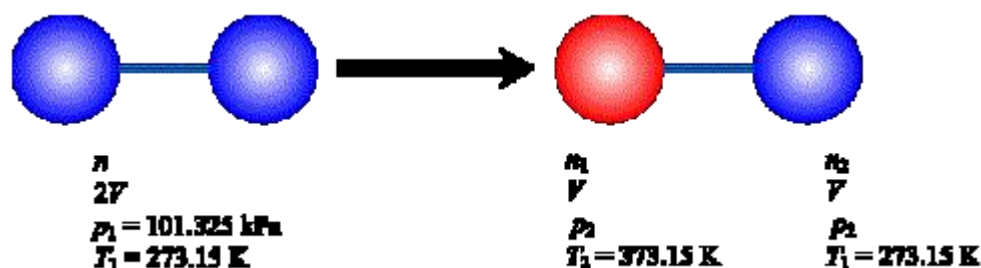
$$V = \frac{nRT}{p} \quad \therefore \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{nR}{p} = \frac{V}{T}; \quad \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -\frac{nRT}{p^2} = -\frac{V}{p}$$

$$\therefore \alpha_V = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{T}; \quad \kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = \frac{1}{p}$$

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°C ，另一个球则维持 0°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： $p = 101.325 \text{ kPa}$, $T = 273.15 \text{ K}$

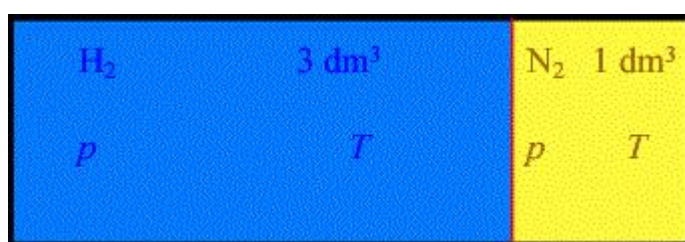


因此，

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

$$n = \frac{2p_1V}{RT_1} = n_1 + n_2 = \frac{p_2V}{RT_2} + \frac{p_2V}{RT_1}$$
$$\therefore p_2 = 2p_1 / \left(1 + \frac{T_1}{T_2}\right) = 2 \times 101.325 / \left(1 + \frac{273.15}{373.15}\right) = 117.0 \text{ (kPa)}$$

1.9 如图所示，一带隔板的容器内，两侧分别有同温同压的氢气与氮气，二者均可视为理想气体。



(1) 保持容器内温度恒定时抽去隔板，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) 隔板抽取前后，H₂及N₂的摩尔体积是否相同？

(3) 隔板抽取后，混合气体中H₂及N₂的分压立之比以及它们的分体积各为若干？

解：(1) 等温混合后

$$p' = \frac{(n_{\text{H}_2} + n_{\text{N}_2})RT}{(V_{\text{H}_2} + V_{\text{N}_2})} = \left(\frac{pV_{\text{H}_2}}{RT} + \frac{pV_{\text{N}_2}}{RT} \right) \frac{RT}{(V_{\text{H}_2} + V_{\text{N}_2})} = p$$

即在上述条件下混合，系统的压力认为 p 。

(2) 混合气体中某组分的摩尔体积怎样定义？

(3) 根据分体积的定义

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

$$V(\text{H}_2) = 3 \text{ dm}^3, \quad V(\text{N}_2) = 1 \text{ dm}^3$$

对于分压

$$\begin{aligned} n_{\text{H}_2} &= \frac{pV_{\text{H}_2}}{RT}, \quad n_{\text{N}_2} = \frac{pV_{\text{N}_2}}{RT} \\ \therefore x(\text{H}_2) &= \frac{V_{\text{H}_2}}{V_{\text{H}_2} + V_{\text{N}_2}} = \frac{3}{4}, \quad x(\text{N}_2) = 1 - x(\text{H}_2) = \frac{1}{4} \\ p(\text{H}_2) : p(\text{N}_2) &= 3 : 1 \end{aligned}$$

1.11 室温下一高压釜内有常压的空气，为进行实验时确保安全，采用同样温度的纯氮进行置换，步骤如下：向釜内通氮气直到4倍于空气的压力，尔后将釜内混合气体排出直至恢复常压。重复三次。求釜内最后排气至恢复常压时其中气体含氧的摩尔分数。

解：分析：每次通氮气后至排气恢复至常压 p ，混合气体的摩尔分数不变。

设第一次充氮气前，系统中氧的摩尔分数为 $y(\text{O}_2)$ ，充氮气后，系统中氧的摩尔分数为 $y_1(\text{O}_2)$ ，则， $y_1(\text{O}_2) \times 4p = y(\text{O}_2) \times p \Rightarrow y_1(\text{O}_2) = y(\text{O}_2)/4$ 。重复上面的过程，第 n 次充氮气后，系统的摩尔分数为

$$y_n(\text{O}_2) = y_{n-1}(\text{O}_2)/4 = y(\text{O}_2)/4^n,$$

因此

$$y_3(\text{O}_2) = y(\text{O}_2)/4^3 = 0.313\%。$$

1.13 今有 0°C , 40.530 kPa 的 N_2 气体，分别用理想气体状态方程及 van der Waals 方程计算其摩尔体积。实验值为 $70.2 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

解：用理想气体状态方程计算

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

$$V_m = \frac{RT}{p} = \frac{8.314 \times 273.15}{40530 \times 10^3} = 5.60 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = 56.0 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

用 van der Waals 计算，查表得知，对于 N_2 气（附录七）

$$a = 140.8 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}, b = 39.13 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT$$

，用 MatLab fzero 函数求得该方

程的解为

$$V_m = 73.08 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

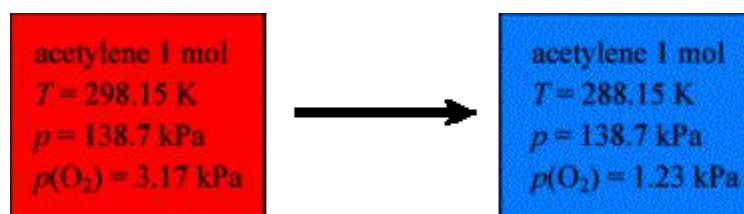
也可以用直接迭代法，
$$V_m = b + RT / \left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)$$
，取初值

$$V_m = 39.13 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

，迭代十次结果 $V_m = 73.08 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$

1.16 25 °C 时饱和了水蒸气的湿乙炔气体（即该混合气体中水蒸气分压力为同温度下水的饱和蒸气压）总压力为 138.7 kPa，于恒定总压下冷却到 10 °C，使部分水蒸气凝结为水。试求每摩尔干乙炔气在该冷却过程中凝结出水的物质的量。已知 25 °C 及 10 °C 时水的饱和蒸气压分别为 3.17 kPa 及 1.23 kPa。

解：该过程图示如下



设系统为理想气体混合物，

则

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

$$y(\text{O}_2) = \frac{p(\text{O}_2)}{p} = \frac{n(\text{O}_2)}{n(\text{C}_2\text{H}_2) + n(\text{O}_2)} \therefore n(\text{O}_2) = \frac{p(\text{O}_2)n(\text{C}_2\text{H}_2)}{p - p(\text{O}_2)}$$
$$\Delta n(\text{O}_2) = n(\text{C}_2\text{H}_2) \left[\frac{p_1(\text{O}_2)}{p - p_1(\text{O}_2)} - \frac{p_2(\text{O}_2)}{p - p_2(\text{O}_2)} \right]$$
$$\because n(\text{C}_2\text{H}_2) = 1 \text{ mol}, p = 138.8 \text{ kPa}, p_1(\text{O}_2) = 3.17 \text{ kPa}, p_2(\text{O}_2) = 1.23 \text{ kPa}$$
$$\therefore \Delta n(\text{O}_2) = 1 \times \left[\frac{3.17}{138.8 - 3.17} - \frac{1.23}{138.8 - 1.23} \right] = 0.01444 \text{ mol}$$

1.17 一密闭刚性容器中充满了空气，并有少量的水。但容器于 300 K 条件下大平衡时，容器内压力为 101.325 kPa。若把该容器移至 373.15 K 的沸水中，试求容器中到达新的平衡时应有的压力。设容器中始终有水存在，且可忽略水的任何体积变化。300 K 时水的饱和蒸气压为 3.567 kPa。

解：将气相看作理想气体，在 300 K 时空气的分压为

$$p_1(\text{air}) = p_1 - p(\text{H}_2\text{O}, 300 \text{ K})$$

由于体积不变（忽略水的任何体积变化），373.15 K 时空气的分压为

$$p_2(\text{air}) = \frac{T_2}{T_1} p_1(\text{air}) = \frac{373.15}{300} (101.325 - 3.567) = 121.595 \text{ kPa}$$

由于容器中始终有水存在，在 373.15 K 时，水的饱和蒸气压为 101.325 kPa，系统中水蒸气的分压为 101.325 kPa，所以系统的总压

$$p_2 = p_2(\text{air}) + p(\text{H}_2\text{O}, 373.15 \text{ K}) = 121.595 + 101.325 = 222.92 \text{ kPa}$$

第二章 热力学第一定律

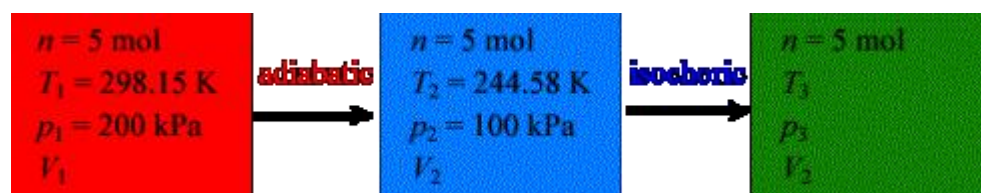
2.5 始态为 25 °C，200 kPa 的 5 mol 某理想气体，经途径 a，b 两不同途径到达相同的末态。途径 a 先经绝热膨胀到 -28.47 °C，100 kPa，步骤的功

完整版，请访问 www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

$W_a = -5.57 \text{ kJ}$ ；再恒容加热到压力 200 kPa 的末态，步骤的热 $Q_a = 25.42 \text{ kJ}$ 。途径 b 为恒压加热过程。求途径 b 的 W_b 及 Q_b 。

解：先确定系统的始、末态



对于途径 b，其功为

$$W_b = -p_1 \Delta V = -p_1 \times \left(\frac{nRT_2}{p_2} - \frac{nRT_1}{p_1} \right) = -nR p_1 \left(\frac{T_2}{p_2} - \frac{T_1}{p_1} \right)$$
$$W_b = -5 \times 8.314 \times 200 \times 10^3 \times \left(\frac{244.58}{100 \times 10^3} - \frac{298.25}{200 \times 10^3} \right) = 7.940 \text{ kJ}$$

根据热力学第一定律

$$W_a + Q_a = W_b + Q_b$$
$$\therefore Q_b = W_a + Q_a - W_b = -5.57 + 25.42 - (-7.940) = 27.79 \text{ kJ}$$

2.6 4 mol 的某理想气体，温度升高 20 °C，求 $\Delta H - \Delta U$ 的值。

解：根据焓的定义

$$H = U + pV$$
$$\therefore \Delta H - \Delta U = \Delta(pV)$$

而对理想气体 $pV = nRT$

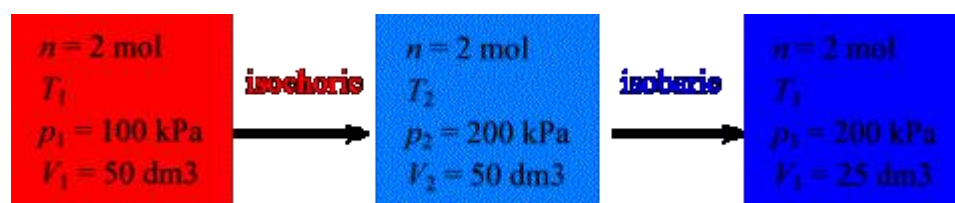
$$\therefore \Delta H - \Delta U = \Delta(nRT) = nR\Delta T = 4 \times 8.314 \times 20 = 665.12 \text{ J}$$

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

2.10 2 mol 某理想气体， $C_{p,m} = 7R/2$ 。由始态 100 kPa，50 dm³，先恒容加热使压力体积增大到 150 dm³，再恒压冷却使体积缩小至 25 dm³。求整个过程的

$$W, Q, \Delta U, \Delta H。$$

解：过程图示如下



由于 $p_1V_1 = p_3V_3$ ，则 $T_3 = T_1$ ，对理想气体 ΔH 和 ΔU 只是温度的函数

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

该途径只涉及恒容和恒压过程，因此计算功是方便的

$$\begin{aligned} W &= -p_{\text{ext}} \Delta V = -p_3 \Delta V = -200 \times 10^3 \times (25 \times 10^{-3} - 50 \times 10^{-3}) \\ &= 5.00 \text{ kJ} \end{aligned}$$

根据热力学第一定律

$$Q = \Delta U - W = 0 - 5.00 = -5.00 \text{ kJ}$$

2.13 已知 20 °C 液态乙醇 (C₂H₅OH, l) 的体膨胀系数 $\alpha_V = 1.12 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ ，等温压缩率 $\kappa_T = 1.11 \times 10^{-9} \text{ Pa}^{-1}$ ，密度 $\rho = 0.7893 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ，摩尔定压热容 $C_{p,m} = 114.30 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。求 20 °C，液态乙醇的 $C_{v,m}$ 。

完整版，请访问 www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

解：由热力学第二定律可以证明，定压摩尔热容和定容摩尔热容有以下关系

$$\begin{aligned} C_{p,m} - C_{v,m} &= \left(\frac{\partial U_m}{\partial T} \right)_p + p \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p - T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_p V_m \\ &= \frac{TV_m \alpha_V^2}{k_T} = \frac{TM \alpha_V^2}{k_T} \\ &= \frac{293.15 \times 46.05 \times (1.12 \times 10^{-3})^2 \times 10^6}{1.11 \times 10^{-9} \times 0.7893} = 18.49 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ \therefore C_{v,m} &= C_{p,m} - 18.49 = 114.30 - 18.49 = 95.81 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

2.14 容积为 27 m^3 的绝热容器中有—小加热器件，器壁上有一小孔与 100 kPa 的大气相通，以维持容器内空气的压力恒定。今利用加热器件使器内的空气由 0°C 加热至 20°C ，问需供给容器内的空气多少热量。已知空气的 $C_{v,m} = 20.4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

假设空气为理想气体，加热过程中容器内空气的温度均匀。

解：在该问题中，容器内的空气的压力恒定，但物质质量随温度而改变

$$\begin{aligned} \delta Q &= n C_{p,m} dT = \frac{pV}{RT} C_{p,m} dT \\ Q &= \int_{T_1}^{T_2} \frac{pV}{RT} C_{p,m} dT = \frac{pV}{R} C_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1} \\ &= \frac{100 \times 10^3 \times 27}{8.314} \times (20.4 + 8.314) \times \ln \frac{293.15}{273.15} = 659 \text{ kJ} \end{aligned}$$

注：在上述问题中不能应用 $C_{v,m}$ ，虽然容器的体积恒定。这是因为，从

小孔中排出去的空气要对环境做功。所作功计算如下：

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

在温度 T 时，升高系统温度 dT ,

排出容器的空气的物质量为

$$dn = \frac{p_0 V_0}{R} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T+dT} \right] = \frac{p_0 V_0}{R} \left[\frac{dT}{T(T+dT)} \right] = \frac{p_0 V_0}{RT^2} dT$$

$$\text{体积增量为 } dV = \frac{RT}{p_0} dn = \frac{V_0}{T} dT$$

所作功

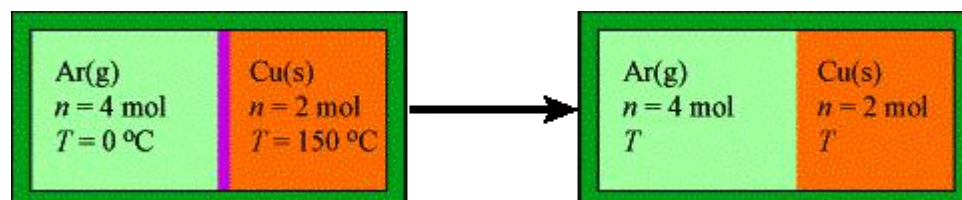
$$W = -p_{\text{ext}} \int_{V_1}^{V_2} dV = -p_{\text{ext}} \int_{T_1}^{T_2} \frac{V_0}{T} dT = -p_{\text{ext}} V_0 \ln \frac{T_2}{T_1}$$

这正等于用 $C_{p,m}$ 和 $C_{v,m}$ 所计算

热量之差。

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°C , 4 mol 的 Ar(g) 及 150°C , 2 mol 的 Cu(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： Ar(g) 和 Cu(s) 的摩尔定压热容 $C_{p,m}$ 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

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

则该过程可看作恒容过程，因此

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

假设气体可看作理想气体，

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

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

2.16 水煤气发生炉出口的水煤气的温度是 1100°C ，其中 $\text{CO}(g)$ 和 $\text{H}_2(g)$ 的摩尔分数均为 0.5。若每小时有 300 kg 的水煤气由 1100°C 冷却到 100°C ，并用所收回的热量来加热水，是水温由 25°C 升高到 75°C 。求每小时生产热水的质量。 $\text{CO}(g)$ 和 $\text{H}_2(g)$ 的摩尔定压热容 $C_{p,m}$ 与温度的函数关系查本书附录，水 ($\text{H}_2\text{O}, l$) 的比定压热容 $C_p = 4.184 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

解：300 kg 的水煤气中 $\text{CO}(g)$ 和 $\text{H}_2(g)$ 的物质质量分别为

$$n(\text{CO}) = n(\text{H}_2) = \frac{m}{M(\text{CO}) + M(\text{H}_2)} = \frac{300 \times 10^3}{28 + 2} = 10^4 \text{ mol}$$

300 kg 的水煤气由 1100°C 冷却到 100°C 所放热量

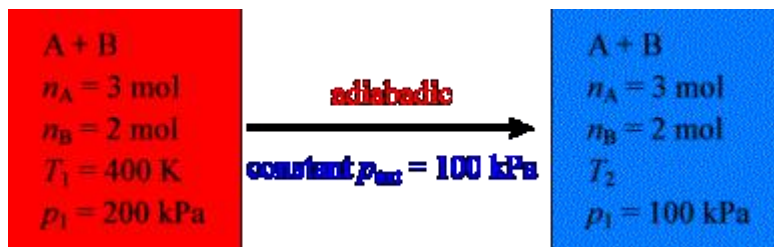
$$\begin{aligned}
 Q &= n(\text{CO}) \int_{T_1}^{T_2} C_{p,m}(\text{CO}) dT + n(\text{H}_2) \int_{T_1}^{T_2} C_{p,m}(\text{H}_2) dT \\
 &= n(\text{CO}) \left[26.537(T_2 - T_1) + \frac{1}{2} \cdot 7.6831 \cdot 10^{-3}(T_2^2 - T_1^2) - \frac{1}{3} \cdot 1.172 \cdot 10^{-6}(T_2^3 - T_1^3) \right] \\
 &\quad + n(\text{H}_2) \left[26.88(T_2 - T_1) + \frac{1}{2} \cdot 4.347 \cdot 10^{-3}(T_2^2 - T_1^2) - \frac{1}{3} \cdot 0.3265 \cdot 10^{-6}(T_2^3 - T_1^3) \right] \\
 &= n(\text{CO}) \left[3.217(T_2 - T_1) + 6.0151 \cdot 10^{-3}(T_2^2 - T_1^2) - 0.4995 \cdot 10^{-6}(T_2^3 - T_1^3) \right] \\
 &= 6.2454 \cdot 10^4 \text{ kJ}
 \end{aligned}$$

设生产热水的质量为 m ，则

$$m C_p (75 - 25) = Q_1 \therefore m = \frac{Q_1}{50 C_p} = \frac{6.2454 \times 10^9}{50 \times 4.184} = 2985.4 \text{ kg}$$

2.18 单原子理想气体 A 与双原子理想气体 B 的混合物共 5 mol，摩尔分数 $y_B = 0.4$ ，始态温度 $T_1 = 400 \text{ K}$ ，压力 $p_1 = 200 \text{ kPa}$ 。今该混合气体绝热反抗恒外压 $p = 100 \text{ kPa}$ 膨胀到平衡态。求末态温度 T_2 及过程的 $W, \Delta U, \Delta H$ 。

解：过程图示如下



分析：因为是绝热过程，过程热力学能的变化等于系统与环境间以功的形势所交换的能量。因此，

$$\Delta U = -p_{\text{ext}} \Delta V = [n_A C_{V,m}(A) + n_B C_{V,m}(B)] \Delta T$$

$$\text{单原子分子 } C_{V,m} = \frac{3}{2} R, \text{ 双原子分子 } C_{V,m} = \frac{5}{2} R$$

$$-p_{\text{ext}} \left[\frac{nRT_2}{p_2} - \frac{nRT_1}{p_1} \right] = \left[\frac{3}{2} R n_A + \frac{5}{2} R n_B \right] (T_2 - T_1)$$

$$\text{i.g. } -5RT_2 + \frac{5RT_1 p_{\text{ext}}}{p_1} = \frac{19}{2} R (T_2 - T_1)$$

$$\therefore T_2 = \left(\frac{5p_{\text{ext}}}{p_1} + \frac{19}{2} \right) T_1 / \left(5 + \frac{19}{2} \right) = 331.03 \text{ K}$$

由于对理想气体 U 和 H 均只是温度的函数，所以

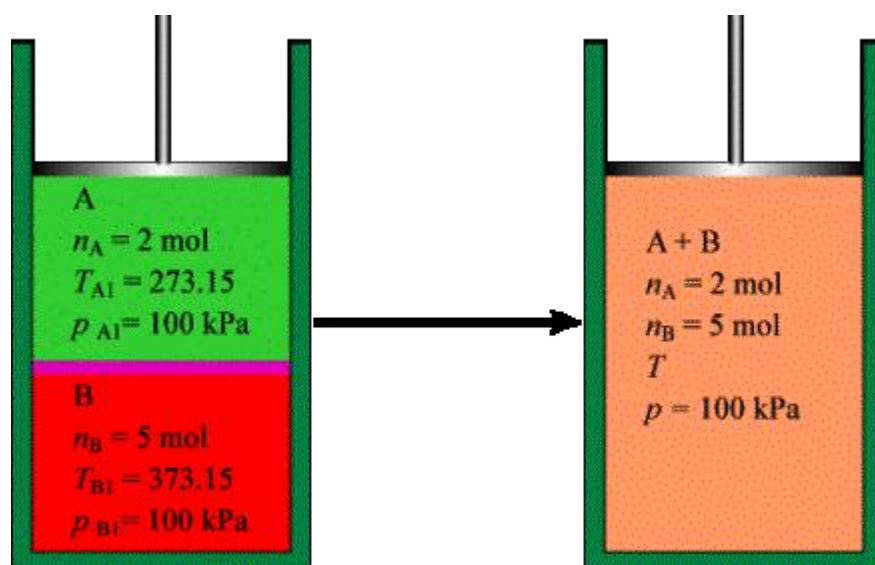
$$\Delta U = \frac{19}{2} R \Delta T = \frac{19}{2} \times 8.314 \times (331.03 - 400) = 5.448 \text{ kJ}$$

$$\Delta H = [n_A C_{p,m}(A) + n_B C_{p,m}(B)] \Delta T = \frac{29}{2} R (331.03 - 400) = -8.315 \text{ kJ}$$

$$Q = 0, W = \Delta U = 5.448 \text{ kJ}$$

2.19 在一带活塞的绝热容器中有一绝热隔板，隔板的两侧分别为 2 mol, 0 °C 的单原子理想气体 A 及 5 mol, 100 °C 的双原子理想气体 B，两气体的压力均为 100 kPa。活塞外的压力维持在 100 kPa 不变。今将容器内的隔板撤去，使两种气体混合达到平衡态。求末态的温度 T 及过程的 $W, \Delta U$ 。

解：过程图示如下



假定将绝热隔板换为导热隔板，达热平衡后，再移去隔板使其混合，则

$$\begin{aligned}
 n_A C_{p,m}(A)(T - T_{A1}) &= n_B C_{p,m}(B)(T_{B1} - T) \\
 T &= \frac{n_A C_{p,m}(A)T_{A1} + n_B C_{p,m}(B)T_{B1}}{n_A C_{p,m}(A) + n_B C_{p,m}(B)} \\
 &= \frac{2 \times (5R/2) \times 273.15 + 5 \times (7R/2) \times 373.15}{2 \times (5R/2) + 5 \times (7R/2)} = 350.93 \text{ K}
 \end{aligned}$$

由于外压恒定，求功是方便的

$$\begin{aligned}
 W &= -p_{\text{ext}} \Delta V = -p_{\text{ext}} \left[\frac{(n_A + n_B)RT}{p} - \left(\frac{n_A RT_{A1}}{p_{A1}} + \frac{n_B RT_{B1}}{p_{B1}} \right) \right] \\
 &= -R[(n_A + n_B)T - (n_A T_{A1} + n_B T_{B1})] \\
 &= -8.314 \times [7 \times 350.93 - (2 \times 273.15 + 5 \times 373.15)] = -369.6 \text{ J}
 \end{aligned}$$

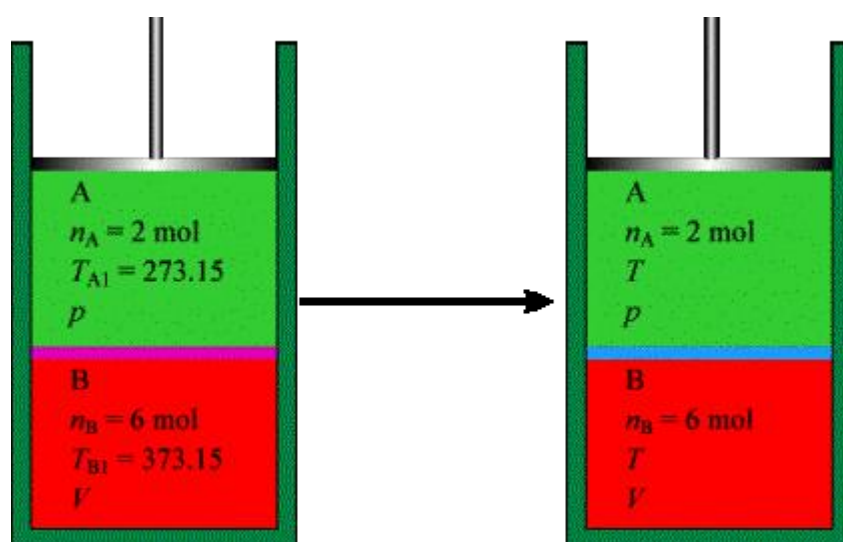
由于汽缸为绝热，因此

$$\Delta U = W = -369.6 \text{ J}$$

$$\begin{aligned}\Delta H &= \Delta U + [pV - (p_{A1}V_{A1} + p_{B1}V_{B1})] \\ &= \Delta U + R[nT - (n_A T_{A1} + n_B T_{B1})] \\ &= -369.6 + 8.314 \times [7 \times 350.93 - (2 \times 273.15 + 5 \times 373.15)] \\ &= 0 \text{ J}\end{aligned}$$

2.20 在一带活塞的绝热容器中有一固定的绝热隔板。隔板靠活塞一侧为 2 mol, 0°C 的单原子理想气体 A, 压力与恒定的环境压力相等; 隔板的另一侧为 6 mol, 100°C 的双原子理想气体 B, 其体积恒定。今将绝热隔板的绝热层去掉使之变成导热板, 求系统达平衡时的 T 及过程的 $W, \Delta U, \Delta H$ 。

解: 过程图示如下



显然, 在过程中 A 为恒压, 而 B 为恒容, 因此

$$\begin{aligned}n_A C_{p,m}(A)(T - T_{A1}) &= n_B C_{v,m}(B)(T_{B1} - T) \\ \therefore T &= \frac{n_A C_{p,m}(A)T_{A1} + n_B C_{v,m}(B)T_{B1}}{n_A C_{p,m}(A) + n_B C_{v,m}(B)} \\ &= \frac{2 \times (5R/2) \times 273.15 + 6 \times (5R/2) \times 373.15}{2 \times (5R/2) + 6 \times (5R/2)} = 348.15 \text{ K}\end{aligned}$$

同上题，先求功

$$W = -p_{\text{ext}} \Delta V = -p_{\text{ext}} \left[\frac{n_A RT}{p_{A1}} - \frac{n_A RT_{A1}}{p_A} \right]$$

$$= -n_A R(T - T_{A1}) = -2 \times 8.314 \times (348.15 - 273.15) = -1.247 \text{ kJ}$$

同样，由于汽缸绝热，根据热力学第一定律

$$\Delta U = W = -1.247 \text{ kJ}$$

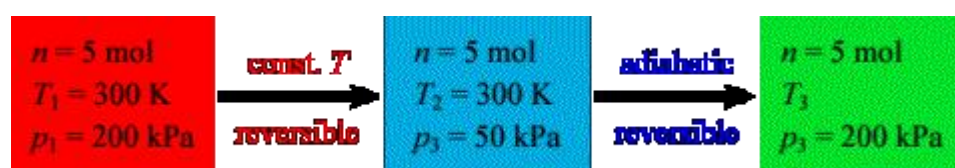
$$\Delta H = n_A C_{p,m}(A)(T - T_{A1}) + n_B C_{p,m}(B)(T - T_{B1})$$

$$= 2 \times (5R/2) \times (348.15 - 273.15) + 6 \times (7R/2) \times (348.15 - 373.14)$$

$$= -1.247 \text{ kJ}$$

2. 23 5 mol 双原子气体从始态 300 K, 200 kPa, 先恒温可逆膨胀到压力为 50 kPa, 在绝热可逆压缩到末态压力 200 kPa。求末态温度 T 及整个过程的 $Q, W, \Delta U$ 及 ΔH 。

解：过程图示如下



要确定 T_3 ，只需对第二步应用绝热状态方程

$$T_3 = T_2 \left(\frac{p_3}{p_2} \right)^{(\gamma-1)/\gamma}, \text{ 对双原子气体}$$

$$C_{V,m} = \frac{5R}{2}, C_{p,m} = \frac{7R}{2}, \gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{V,m}} = \frac{7}{5}$$

因此

$$T_3 = T_2 \left(\frac{p_3}{p_2} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = 300 \times \left(\frac{200}{50} \right)^{\frac{2}{7}} = 445.80 \text{ K}$$

由于理想气体的 U 和 H 只是温度的函数，

$$\Delta U = nC_{V,m}(T_3 - T_1) = 5 \times (5R/2) \times (445.8 - 300) = 15.15 \text{ kJ}$$

$$\Delta H = nC_{p,m}(T_3 - T_1) = 5 \times (7R/2) \times (445.8 - 300) = 21.21 \text{ kJ}$$

整个过程由于第二步为绝热，计算热是方便的。

而第一步为恒温可逆

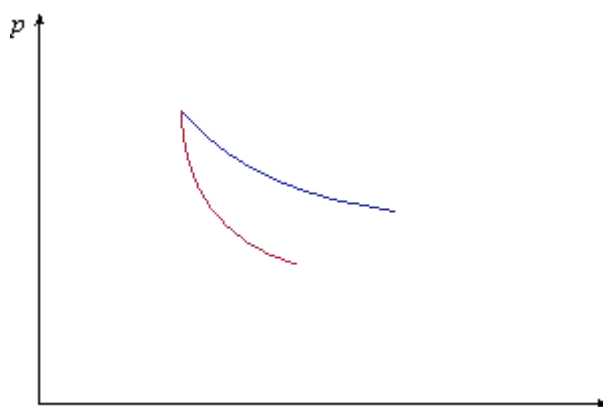
$$\Delta U_1 = 0$$

$$\therefore Q = Q_1 = -W_1 = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{p_1}{p_2}$$

$$= 5 \times 8.314 \times 300 \times \ln \frac{200}{50} = 17.29 \text{ kJ}$$

$$W = \Delta U - Q = 15.15 - 17.29 = -2.14 \text{ kJ}$$

2.24 求证在理想气体 p - V 图上任一点处，绝热可逆线的斜率的绝对值大于恒温可逆线的绝对值。



证明：根据理想气体绝热方程，

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

$$\frac{p_2 V_2^\gamma}{p_1 V_1^\gamma} = 1 \quad \text{得}$$

$p = p_1 V_1^\gamma V^{-\gamma} = nRT V_1^{\gamma-1} V^{-\gamma}$ ，因此

$$\left. \frac{dp}{dV} \right|_T = -nRT g V_1^{\gamma-1} V^{-\gamma-1} \quad \text{。因此}$$

绝热线在 (p_1, V_1) 处的斜率为

$$\left. \frac{dp}{dV} \right|_{V=V_1} = -nRT g V_1^{\gamma-1} V_1^{-\gamma-1} = -\frac{nRT g}{V_1^2}$$

恒温线在 (p_1, V_1) 处的斜率为

$$\left. \frac{dp}{dV} \right|_{V=V_1} = -\frac{nRT}{V^2} \bigg|_{V=V_1} = -\frac{nRT}{V_1^2} \quad \text{。由于 } \gamma > 1, \text{ 因此绝热可逆线的斜率的绝对值}$$

大于恒温可逆线的绝对值。

2.25 一水平放置的绝热恒容的圆筒中装有无摩擦的绝热理想活塞，活塞左、右两侧分别为 50 dm^3 的单原子理想气体 A 和 50 dm^3 的双原子理想气体 B。两气体均为 0°C ， 100 kPa 。A 气体内部有一体积和热容均可忽略的电热丝。现在经过通电缓慢加热左侧气体 A，使推动活塞压缩右侧气体 B 到最终压力增至 200 kPa 。求：

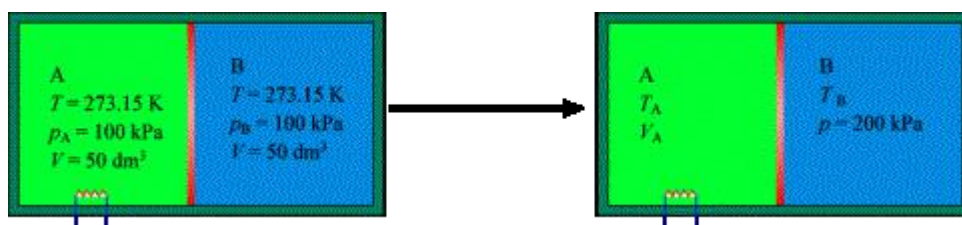
(1) 气体 B 的末态温度 T_B 。

(2) 气体 B 得到的功 W_B 。

(3) 气体 A 的末态温度 T_A 。

(4) 气体 A 从电热丝得到的热 Q_A 。

解：过程图示如下



由于加热缓慢，B 可看作经历了一个绝热可逆过程，因此

$$T_B = T \left(\frac{p}{p_B} \right)^{(\gamma-1)/\gamma} = 273.15 \times \left(\frac{200}{100} \right)^{2/7} = 332.97 \text{ K}$$

功用热力学第一定律求解

$$\begin{aligned} W = \Delta U &= nC_{V,m}(T_B - T) = \frac{pV}{RT} \cdot \frac{5R}{2}(T_B - T) \\ &= \frac{5pV}{2T}(T_B - T) = \frac{5 \times 100 \times 10^3 \times 50 \times 10^{-3}}{2 \times 273.15} (332.97 - 273.15) \\ &= 2.738 \text{ kJ} \end{aligned}$$

气体 A 的末态温度可用理想气体状态方程直接求解，

$$T_A = \frac{pV_A}{nR}$$

$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{100 \times 10^3 \times 50 \times 10^{-3}}{8.314 \times 273.15} = 2.2017 \text{ mol}$$

$$V_A = 2V - V_B = 2 \times 50 \times 10^{-3} - \frac{2.2017 \times 8.314 \times 332.97}{200 \times 10^3} = 69.53 \text{ dm}^3$$

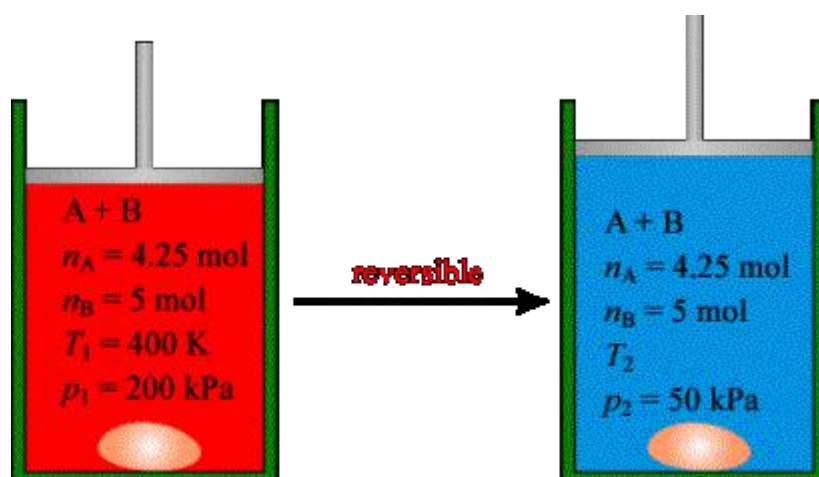
$$T_A = \frac{200 \times 10^3 \times 69.53 \times 10^{-3}}{2.2017 \times 8.314} = 759.69 \text{ K}$$

将 A 与 B 的看作整体， $W=0$ ，因此

$$\begin{aligned} Q_A = \Delta U &= n_A C_{V,m}(A)(T_A - T) + n_B C_{V,m}(B)(T_B - T) \\ &= 2.2015 \times \left[\frac{3R}{2}(759.69 - 273.15) + \frac{5R}{2}(332.97 - 273.15) \right] \\ &= 16.095 \text{ kJ} \end{aligned}$$

2.25 在带活塞的绝热容器中有 4.25 mol 的某固态物质 A 及 5 mol 某单原子理想气体 B，物质 A 的 $C_{p,m} = 24.454 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。始态温度 $T_1 = 400 \text{ K}$ ，压力 $p_1 = 200 \text{ kPa}$ 。今以气体 B 为系统，求经可逆膨胀到 $p_2 = 50 \text{ kPa}$ 时，系统的 T_2 及过程的 $Q, W, \Delta U, \Delta H$ 。

解：过程图示如下



将 A 和 B 共同看作系统，则该过程为绝热可逆过程。作以下假设(1)固体 B 的体积不随温度变化；(2)对固体 B $C_{V,m}(B) \approx C_{V,m}(A)$ ，则

$$dU = [n_A C_{V,m}(A) + n_B C_{V,m}(B)]dT = -\frac{n_B RT}{V}dV$$

从而

$$\begin{aligned} [n_A C_{V,m}(A) + n_B C_{V,m}(B)] \ln \frac{T_2}{T_1} &= -n_B R \ln \frac{V_2}{V_1} = n_B R \ln \frac{p_2}{p_1} - n_B R \ln \frac{T_2}{T_1} \\ \ln \frac{T_2}{T_1} &= \left[\frac{n_B R}{n_A C_{V,m}(A) + n_B C_{V,m}(B)} \right] \ln \frac{p_2}{p_1} \\ &= \frac{5 \times 8.314}{4.25 \times 24.454 + 5(5 \times 8.314/2)} \ln \frac{50}{200} \\ &= -0.2773 \\ T_2 &= 400 \exp(-0.2773) = 303.15 \text{ K} \end{aligned}$$

对于气体 B

$$\begin{aligned}\Delta U &= n_B C_{V,m}(B) \Delta T = \frac{5 \times 3 \times 8.314}{2} \times (303.15 - 400) = -6.039 \text{ kJ} \\ \Delta H &= n_B C_{p,m}(B) \Delta T = \frac{5 \times 5 \times 8.314}{2} \times (303.15 - 400) = -10.07 \text{ kJ} \\ Q &= -n_A C_{V,m}(B) = -4.25 \times 24.454 \times (303.15 - 400) = 10.07 \text{ kJ} \\ W &= \Delta U - Q = -6.039 - 10.07 = -16.11 \text{ kJ}\end{aligned}$$

2.26 已知水 (H_2O , 1) 在 100°C 的饱和蒸气压 $p^* = 101.325 \text{ kPa}$ ，在此温度、压力下水的摩尔蒸发焓 $\Delta_{\text{vap}} H_m = 40.668 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。求在在 100°C ， 101.325 kPa 下使 1 kg 水蒸气全部凝结成液体水时的 $Q, W, \Delta U, \Delta H$ 。设水蒸气适用理想气体状态方程式。

解：该过程为可逆相变

$$\begin{aligned}\Delta H &= -n \Delta_{\text{vap}} H_m = -\frac{10^3}{18.0184} \times 40.668 = -2257 \text{ kJ} \\ \text{恒压, } Q &= \Delta H = -2257 \text{ kJ} \\ W &= -p_{\text{exp}} \Delta V = -p_{\text{exp}} \frac{nRT}{p} = -nRT = \frac{10^3}{18.0184} \times 8.314 \times 373.15 \\ &= 172.2 \text{ kJ} \\ \Delta U &= W + Q = -2257 + 172.2 = -2085 \text{ kJ}\end{aligned}$$

2.28 已知 100 kPa 下冰的熔点为 0°C ，此时冰的比熔化焓热 $D_{\text{fus}} h = 333.3 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ 。水的平均定压热容 $\bar{c}_p = 4.184 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。求在绝热容器内向 $1 \text{ kg } 50^\circ\text{C}$ 的水中投入 $0.1 \text{ kg } 0^\circ\text{C}$ 的冰后，系统末态的温度。计算时不考虑容器的热容。

解：经粗略估算可知，系统的末态温度 T 应该高于 0°C ，因此

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

$$\begin{aligned} m_{\text{ice}} D_{\text{fus}} h + m_{\text{ice}} \bar{c}_p (T - 0) &= m_{\text{water}} \bar{c}_p (50 - T) \\ T &= \frac{50 \bar{c}_p m_{\text{water}} - m_{\text{ice}} D_{\text{fus}} h}{(m_{\text{ice}} + m_{\text{water}}) \bar{c}_p} = \frac{50 \times 4.184 \times 1000 - 100 \times 333.3}{(1000 + 100) \times 4.184} \\ &= 38.21^\circ \text{C} \end{aligned}$$

2.29 已知 100 kPa 下冰的熔点为 0°C ，此时冰的比熔化焓

$D_{\text{fus}} h = 333.3 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ 。水和冰的平均定压热容 $\bar{c}_p$ 分别为 $4.184 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 及

$2.000 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。今在绝热容器内向 1 kg 50°C 的水中投入 0.8 kg 温度 -20°C 的冰。求：

(1) 末态的温度。

(2) 末态水和冰的质量。

解：1 kg 50°C 的水降温致 0°C 时放热

$$Q_{\text{r}} = m_{\text{water}} \bar{c}_p (\text{water}) \Delta T = 1000 \times 4.184 \times 50 = 209.2 \text{ kJ}$$

0.8 kg -20°C 的冰升温致 0°C 时所吸热

$$Q_{\text{a}} = m_{\text{ice}} \bar{c}_p (\text{ice}) \Delta T = 800 \times 2.00 \times 20 = 32.0 \text{ kJ}$$

完全融化则需热

$$Q_{\text{m}} = m_{\text{ice}} D_{\text{fus}} h = 800 \times 333.3 = 266.64 \text{ kJ}$$

因此，只有部分冰熔化。所以系统末态的温度为 0°C 。设有 $m \text{ g}$ 的冰熔化，则有

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

$$\begin{aligned}
 m_{\text{ice}} \bar{c}_p(\text{ice})(T - T_{\text{ice}}) + m D_{\text{fus}} h &= m_{\text{water}} \bar{c}_p(\text{water})(T_{\text{water}} - T) \\
 m_{\text{ice}} &= \frac{m_{\text{water}} \bar{c}_p(\text{water})(T_{\text{water}} - T) - m_{\text{ice}} \bar{c}_p(\text{ice})(T - T_{\text{ice}})}{D_{\text{fus}} h} \\
 &= \frac{1000 \times 4.184 \times 50 - 800 \times 2.000 \times 20}{333.3} \\
 &= 531.65 \text{ g}
 \end{aligned}$$

系统冰和水的质量分别为

$$\begin{aligned}
 m_{\text{ice}}^{\text{f}} &= 800 - 531.65 = 268.34 \text{ g} \\
 m_{\text{water}}^{\text{f}} &= 1000 + 531.65 = 1531.65 \text{ g}
 \end{aligned}$$

2.30 蒸汽锅炉中连续不断地注入 20°C 的水，将其加热并蒸发成 180°C ，饱和蒸汽压为 1.003 MPa 的水蒸气。求生产 1 kg 水蒸气所需要的热量。

已知：水 $(\text{H}_2\text{O}, l)$ 在 100°C 的摩尔蒸发焓 $D_{\text{vap}} H_{\text{m}} = 40.668 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，水的平均摩尔定压热容 $\bar{C}_{p, \text{m}} = 75.32 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ，水蒸气 $(\text{H}_2\text{O}, g)$ 的摩尔定压热容与温度的函数关系见附录。

解：将过程看作是恒压过程 ($p = 1.003 \text{ MPa}$)，系统的初态和末态分别为

$$(l, 20^\circ\text{C}, 1.003 \text{ MPa}) \text{ 和 } (g, 150^\circ\text{C}, 1.003 \text{ MPa})$$

插入平衡相变点

$$(100^\circ\text{C}, 100 \text{ kPa})$$

，并将蒸汽看作理想气体，则过

程的焓变为

$$D H = n \int_{293.15}^{373.15} \bar{C}_{p, \text{m}}(l) dT + n D_{\text{vap}} H_{\text{m}} + n \int_{373.15}^{453.15} \bar{C}_{p, \text{m}}(g, T) dT$$

(注：压力对凝聚相焓变的影响可忽略，而理想气体的焓变与压力无关)

查表知

$$C_{p,m}(g, T) = 29.16 + 14.49 \times 10^{-3} T - 2.022 \times 10^{-6} T^2$$

因此，

$$\begin{aligned} \Delta H_m &= 75.32 \times 80 + 40.668 \times 10^3 + 29.16 \times 50 + \\ &\quad \frac{14.49 \times 10^{-3}}{2} (373.15^2 - 293.15^2) - \frac{2.022 \times 10^{-6}}{3} (453.15^3 - 373.15^3) \\ &= 49.385 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\Delta H = n \Delta H_m = \frac{1000}{18.015} \times 49.072 = 2.741 \text{ MJ}$$

$$Q_p = \Delta H = 2.741 \text{ MJ}$$

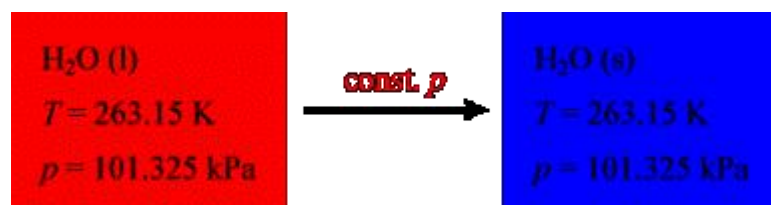
2.31 100 kPa 下，冰 ($\text{H}_2\text{O}, \text{s}$) 的熔点为 0°C 。在此条件下冰的摩尔融化热

$\Delta_{\text{fus}} H_m = 6.012 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。已知在 $-10^\circ\text{C} \sim 0^\circ\text{C}$ 范围内过冷水 ($\text{H}_2\text{O}, \text{l}$) 和

冰的摩尔定压热容分别为 $C_{p,m}(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 76.28 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 和

$C_{p,m}(\text{H}_2\text{O}, \text{s}) = 37.20 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。求在常压及 -10°C 下过冷水结冰的摩尔凝固焓。

解：过程图示如下



平衡相变点 $(273.15 \text{ K}, 101.325 \text{ kPa})$ ，因此

$$\begin{aligned}\Delta H_m &= C_{p,m}(\text{H}_2\text{O}, l)(273.15 - 263.15) - \Delta_{\text{fus}} H_m \\ &\quad + C_{p,m}(\text{H}_2\text{O}, s)(263.15 - 273.15) \\ &= 75.75 \times 10 - 6.012 \times 10^3 - 37.30 \times 10 \\ &= -5.621 \text{ kJ}\end{aligned}$$

2.33 25 °C 下，密闭恒容的容器中有 10 g 固体奈 $\text{C}_{10}\text{H}_8(s)$ 在过量的 $\text{O}_2(g)$ 中完全燃烧成 $\text{CO}_2(g)$ 和 $\text{H}_2\text{O}(l)$ 。过程放热 401.727 kJ。求

(1) $\text{C}_{10}\text{H}_8(s) + 12\text{O}_2(g) \rightleftharpoons 10\text{CO}_2(g) + 4\text{H}_2\text{O}(l)$ 的反应进程；

(2) $\text{C}_{10}\text{H}_8(s)$ 的 $\Delta_c U_m^\circ$ ；

(3) $\text{C}_{10}\text{H}_8(s)$ 的 $\Delta_c H_m^\circ$ ；

解：(1) C_{10}H_8 的分子量 $M = 128.174$ ，反应进程
 $\xi = 10/M = 78.019 \text{ mmol}$ 。

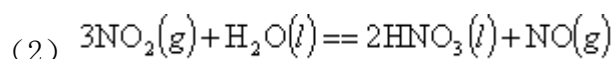
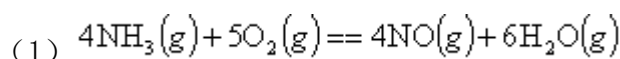
(2)

$$\Delta_c U_m^\circ = Q/\xi = -401.727 / (78.019 \times 10^{-3}) = -5149 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}。$$

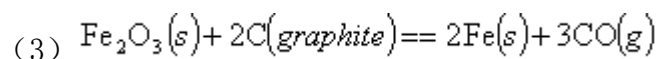
(3)

$$\begin{aligned}\Delta_c H_m^\circ - \Delta_c U_m^\circ &= \Delta n RT \\ \Delta_c H_m^\circ &= -\Delta_c U_m^\circ + \Delta n RT = -5149 \times 10^3 - 2 \times 8.314 \times 298.15 \\ &= -5154 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

2.34 应用附录中有关物资在 25 °C 的标准摩尔生成焓的数据，计算下列反应在 25 °C 时的 $\Delta_r H_m^\circ$ 及 $\Delta_r U_m^\circ$ 。



高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net



解：查表知

	$\text{NH}_3(g)$	$\text{NO}(g)$	$\text{H}_2\text{O}(g)$	$\text{H}_2\text{O}(l)$
$\Delta_f H_m^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-46.11	90.25	-241.818	-285.830
	$\text{NO}_2(g)$	$\text{HNO}_3(l)$	$\text{Fe}_2\text{O}_3(s)$	$\text{CO}(g)$
$\Delta_f H_m^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	33.18	-174.10	-824.2	-110.525

$$\Delta_r H_m^\circ = \sum_B \nu_B \Delta_f H_m^\circ, \quad \Delta_r U_m^\circ = \Delta_r H_m^\circ - \Delta n(g)RT$$

(1)

$$\Delta_r H_m^\circ = -905.47 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \quad \Delta_r U_m^\circ = -907.95 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \Delta n(g) = 1$$

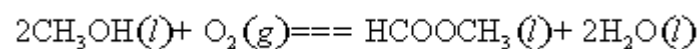
(2)

$$\Delta_r H_m^\circ = -71.66 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \quad \Delta_r U_m^\circ = -66.70 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \Delta n(g) = -2$$

(3)

$$\Delta_r H_m^\circ = -492.63 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \quad \Delta_r U_m^\circ = -485.19 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \Delta n(g) = 3$$

3.35 应用附录中有关物资的热化学数据，计算 25 °C 时反应



的标准摩尔反应焓，要求：

(1) 应用 25 °C 的标准摩尔生成焓数据；

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

(2) 应用 25 °C 的标准摩尔燃烧焓数据。

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

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

Compound	$D_f H_m^s / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$D_c H_m^s / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\text{CH}_3\text{OH}(l)$	- 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

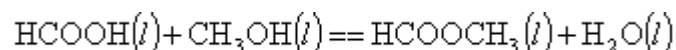
因此，由标准摩尔生成焓

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

由标准摩尔燃烧焓

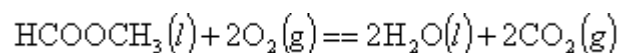
$$\begin{aligned} D H_m^s &= - \sum_B n_B D_c H_m^s (B) \\ &= - \{ -979.5 - 2' (-726.51) \} \\ &= -473.52 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

2.37 已知 25 °C 甲酸甲酯 (HCOOCH_3 , 1) 的标准摩尔燃烧焓 $\Delta_c H_m^\circ$ 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 $\Delta_f H_m^\circ$ 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 $-309.509 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。应用这些数据求 25 °C 时下列反应的标准摩尔反应焓。



高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

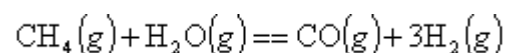
解：显然要求出甲酸甲酯 (HCOOCH_3 , l) 的标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^\circ$



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

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

2.39 对于化学反应



应用附录中 4 种物资在 25 °C 时的标准摩尔生成焓数据及摩尔定压热容与温度的函数关系式：

(1) 将 $\Delta_r H_m^\circ(T)$ 表示成温度的函数关系式

(2) 求该反应在 1000 °C 时的 $\Delta_r H_m^\circ$ 。

解： $\Delta_r H_m^\circ$ 与温度的关系用 Kirchhoff 公式表示

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

$$D_r H_m^s(T) = D_r H_m^s(T_0) + \int_{T_0}^T D_r C_{p,m}^s dT$$

$$\begin{aligned} D_r C_{p,m}^s &= \sum_B \nu_B C_{p,m}^s(B) \\ &= (3 \times 26.88 + 26.537 - 14.15 - 29.16) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &\quad + (3 \times 4.347 + 7.6831 - 75.496 - 14.49) \times 10^{-3} T \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-2} \\ &\quad + (-3 \times 0.3265 - 1.172 + 17.99 + 2.022) \times 10^{-6} T^2 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-3} \\ &= 63.867 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} - 69.2619 \times 10^{-3} T \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-2} \\ &\quad + 17.8605 \times 10^{-6} T^2 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-3} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} D_r H_m^s(T_0) &= \sum_B \nu_B D_r H_m^s(B) \\ &= -110.525 + 241.818 + 74.81 = 206.103 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

因此，

$$\begin{aligned} \Delta_r H_m^s(T) / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} &= \left[\Delta_r H_m^s(T_0) + \int_{T_0}^T \Delta_r C_{p,m}^s dT \right] / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} = 206.103 \times 10^3 \\ &\quad + \left[63.867(T/K) - 34.1309 \times 10^{-3} (T/K)^2 + 5.9535 \times 10^{-6} (T/K)^3 \right] \\ &\quad - 16.166 \times 10^3 \\ &= 189.937 \times 10^3 + 63.867(T/K) - 34.1309 \times 10^{-3} (T/K)^2 \\ &\quad + 5.9535 \times 10^{-6} (T/K)^3 \end{aligned}$$

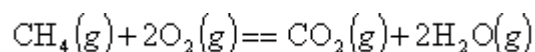
$$1000 \text{ K 时}, \Delta_r H_m^s(1000 \text{ K}) = 225.627 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

2.40 甲烷与过量 50% 的空气混合，为使恒压燃烧的最高温度能达到 2000 °C，求燃烧前混合气体应预热到多少摄氏度。物资的标准摩尔生成焓数据见附录。空

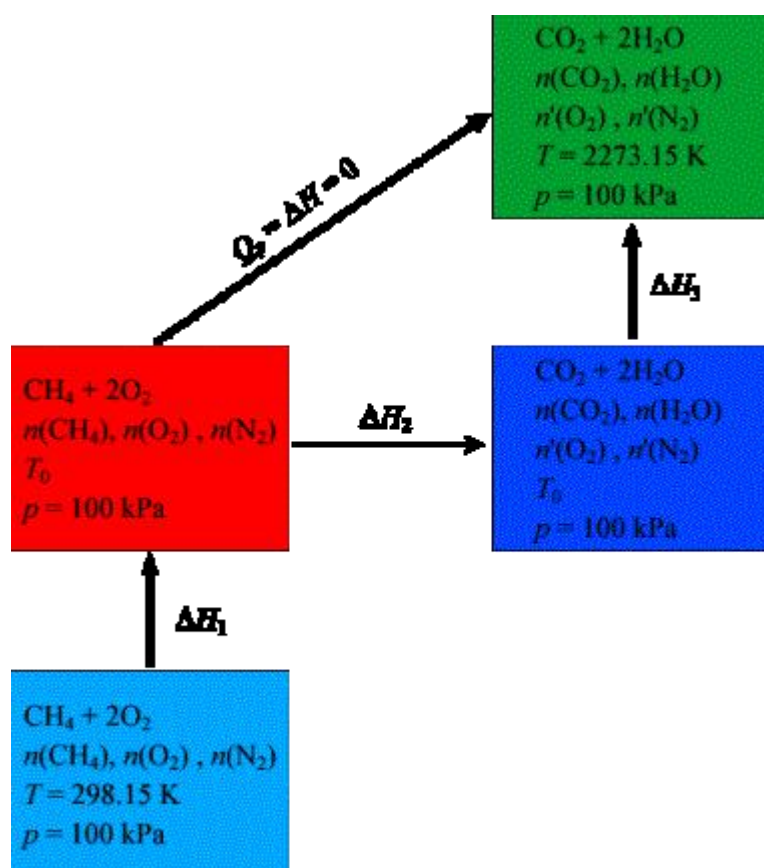
气组成按 $y(\text{O}_2, g) = 0.21$ ， $y(\text{N}_2, g) = 0.79$ 计算。各物资的平均摩尔定压热容

$\bar{C}_{p,m} / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 分别为： $\text{CH}_4(g)$ 75.31； $\text{O}_2(g)$ 33.47； $\text{N}_2(g)$ 33.47；
 $\text{CO}_2(g)$ 54.39； $\text{H}_2\text{O}(g)$ 41.84。

解：燃烧为恒压绝热过程。化学反应式



设计途径如下



在 T_0 下甲烷燃烧的摩尔反应热为 $\Delta_r H_m^\circ(T_0)$ ，则

$$\begin{aligned}
 \Delta H &= \Delta H_2 + \Delta H_3 = 0 \\
 \therefore \Delta H_2 &\approx \Delta_r H_m^\circ(T_0) = -\Delta H_3 \\
 &= -[n(\text{CO}_2)\bar{C}_{p,m}(\text{CO}_2) + n(\text{H}_2\text{O})\bar{C}_{p,m}(\text{H}_2\text{O}) + n'(\text{O}_2)\bar{C}_{p,m}(\text{O}_2) \\
 &\quad + n'(\text{N}_2)\bar{C}_{p,m}(\text{N}_2)](2273.15 - T_0) \\
 &= -[54.39n(\text{CO}_2) + 41.84n(\text{H}_2\text{O}) + 33.47n'(\text{O}_2) + 33.47n'(\text{N}_2)] \\
 &\quad \times (2273.15 - T_0)
 \end{aligned}$$

$\Delta_r H_m^\circ(T_0)$ 可由 $\Delta_r H_m^\circ(298.15 \text{ K})$ 表出 (Kirchhoff 公式)

$$\begin{aligned}\Delta_r H_m^\circ(T_0) &= \Delta_r H_m^\circ(298.15 \text{ K}) + \Delta_r C_{p,m} \times (T_0 - 298.15) \\ &= [-2 \times 241.818 - 393.509 + 74.81] \times 10^3 - 4.18(T_0 - 298.15) \\ &= -802.335 \times 10^3 - 4.18(T_0 - 298.15)\end{aligned}$$

设甲烷的物质量为 1 mol，则 $n(\text{CO}_2) = 1 \text{ mol}$ ， $n(\text{H}_2\text{O}) = 2 \text{ mol}$ ，
 $n'(\text{O}_2) = 1 \text{ mol}$ ， $n'(\text{N}_2) = 11.2857 \text{ mol}$

最后得到

$$\begin{aligned}-802.335 \times 10^3 - 4.18(T_0 - 298.15) &= -549.2724(2273.15 - T_0) \\ \therefore T_0 &= 808.54 \text{ K} = 535.4^\circ \text{C}\end{aligned}$$

第三章 热力学第二定律

3.1 卡诺热机在 $T_1 = 600 \text{ K}$ 的高温热源和 $T_2 = 300 \text{ K}$ 的低温热源间工作。求

(1) 热机效率 η ；

(2) 当向环境作功 $-W = 100 \text{ kJ}$ 时，系统从高温热源吸收的热 Q_1 及向低温热源放出的热 $-Q_1$ 。

解：卡诺热机的效率为

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1} = 1 - \frac{300}{600} = 50\%$$

根据定义

$$\eta = \frac{-W}{Q} \therefore Q = \frac{-W}{\eta} = \frac{100}{0.5} = 200 \text{ kJ}$$

$$Q + Q_1 = -W \therefore -Q_1 = Q - (-W) = 200 - 100 = 100 \text{ kJ}$$

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

3.5 高温热源温度 $T_1 = 600 \text{ K}$ ，低温热源 $T_2 = 300 \text{ K}$ 。今有 120 kJ 的热直接从高温热源传给低温热源，求此过程的 ΔS 。

解：将热源看作无限大，因此，传热过程对热源来说是可逆过程

$$\begin{aligned}\Delta S &= \Delta S_1 + \Delta S_2 = \frac{-Q}{T_1} + \frac{Q}{T_2} = Q \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = 120 \times 10^3 \times \left(\frac{1}{300} - \frac{1}{600} \right) \\ &= 200 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}\end{aligned}$$

3.6 不同的热机中作于 $T_1 = 600 \text{ K}$ 的高温热源及 $T_2 = 300 \text{ K}$ 的低温热源之间。求下列三种情况下，当热机从高温热源吸热 $Q_1 = 300 \text{ kJ}$ 时，两热源的总熵变 ΔS 。

(1) 可逆热机效率 $\eta = 0.5$ 。

(2) 不可逆热机效率 $\eta = 0.45$ 。

(3) 不可逆热机效率 $\eta = 0.45$ 。

解：设热机向低温热源放热 $-Q_2$ ，根据热机效率的定义

$$\begin{aligned}\eta &= \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1} \\ \Delta S &= \Delta S_1 + \Delta S_2 = \frac{-Q_1}{T_1} + \frac{-Q_2}{T_2} = Q_1 \left(\frac{1-\eta}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)\end{aligned}$$

因此，上面三种过程的总熵变分别为 $0 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1}$, $50 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1}$, $100 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

3.7 已知水的比定压热容 $C_p = 4.184 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。今有 1 kg ， 10°C 的水经下列三种不同过程加热成 100°C 的水，求过程的 ΔS_{sys} ， ΔS_{amb} 及 ΔS_{iso} 。

(1) 系统与 100°C 的热源接触。

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

(2) 系统先与 55 °C 的热源接触至热平衡，再与 100 °C 的热源接触。

(3) 系统先与 40 °C，70 °C 的热源接触至热平衡，再与 100 °C 的热源接触。

解：熵为状态函数，在三种情况下系统的熵变相同

$$\begin{aligned}\Delta S_{\text{sys}} &= \int_{T_1}^{T_2} \frac{mC_p}{T} = mC_p \ln \frac{T_2}{T_1} = 1000 \times 4.184 \times \ln \frac{373.15}{283.15} \\ &= 1155 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}\end{aligned}$$

在过程中系统所得到的热为热源所放出的热，因此

$$\begin{aligned}(1) \Delta S_{\text{amb}} &= \frac{-mC_p(T_2 - T_1)}{T_2} = \frac{-1000 \times 4.184 \times (373.15 - 283.15)}{373.15} \\ &= -1009 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}\end{aligned}$$

$$\Delta S_{\text{iso}} = \Delta S_{\text{amb}} + \Delta S_{\text{sys}} = 1155 - 1009 = 146 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\begin{aligned}(1) \Delta S_{\text{amb}} &= \frac{-mC_p(T_2 - T_1)}{T_2} + \frac{-mC_p(T_3 - T_2)}{T_3} \\ &= -1000 \times 4.184 \left[\frac{45}{328.15} + \frac{45}{373.15} \right] = -1078 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \\ \Delta S_{\text{iso}} &= \Delta S_{\text{amb}} + \Delta S_{\text{sys}} = 1155 - 1078 = 77 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}(3) \Delta S_{\text{amb}} &= \frac{-mC_p(T_2 - T_1)}{T_2} + \frac{-mC_p(T_3 - T_2)}{T_2} + \frac{-mC_p(T_4 - T_3)}{T_2} \\ &= -1000 \times 4.184 \times \left[\frac{30}{313.15} + \frac{30}{343.15} + \frac{30}{373.15} \right] \\ &= -1103 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \\ \Delta S_{\text{iso}} &= \Delta S_{\text{amb}} + \Delta S_{\text{sys}} = 1155 - 1103 = 52 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}\end{aligned}$$

3.8 已知氮 (N_2, g) 的摩尔定压热容与温度的函数关系为

$$C_{p,m} = \left\{ 27.32 + 6.226 \times 10^{-3} (T/\text{K}) - 0.9502 \times 10^{-6} (T/\text{K})^2 \right\} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

将始态为 300 K, 100 kPa 下 1 mol 的 $N_2(g)$ 置于 1000 K 的热源中, 求下列过程 (1) 经恒压过程; (2) 经恒容过程达到平衡态时的 $Q, \Delta S$ 及 ΔS_{iso} 。

解：在恒压的情况下

$$\begin{aligned}\Delta S &= \int_{T_1}^{T_2} n C_{p,m}(T) \frac{dT}{T} = 27.32 \ln \frac{T_2}{T_1} + 6.226 \times 10^{-3} (T_2 - T_1) \\ &\quad - \frac{0.9502 \times 10^{-6}}{2} (T_2^2 - T_1^2) \\ &= 36.82 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}Q &= \int_{T_1}^{T_2} n C_{p,m}(T) dT = 27.32 (T_2 - T_1) + \frac{6.226 \times 10^{-3}}{2} (T_2^2 - T_1^2) \\ &\quad - \frac{0.9502 \times 10^{-6}}{3} (T_2^3 - T_1^3) \\ &= 21.65 \text{ kJ}\end{aligned}$$

$$\Delta S_{amb} = \frac{-21.65 \times 10^3}{1000} = -21.65 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_{iso} = \Delta S + \Delta S_{amb} = 36.82 - 21.65 = 15.17 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

在恒容情况下，将氮 (N_2, g) 看作理想气体

$$\begin{aligned}C_{v,m} &= C_{p,m} - R \\ &= \left\{ 19.01 + 6.226 \times 10^{-3} (T/\text{K}) - 0.9502 \times 10^{-6} (T/\text{K})^2 \right\} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}\end{aligned}$$

将 $C_{v,m}(T)$ 代替上面各式中的 $C_{p,m}(T)$ ，即可求得所需各量

$$\begin{aligned}\Delta S &= 26.81 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}, Q = 15.83 \text{ kJ}, \Delta S_{amb} = -15.83 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}; \\ \Delta S_{iso} &= -10.98 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}\end{aligned}$$

完整版，请访问 www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

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， $\Delta U = 0$ ，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 ：

$$\begin{aligned} T &= T_1 \frac{p}{p_1} = 300 \times \frac{100}{200} = 150 \text{ K} \\ Q_1 &= nC_{V,m}(T - T_1) = 1 \times \frac{5R}{2} \times (150 - 300) = -3.118 \text{ kJ} \\ \Delta S_1 &= nC_{V,m} \ln \frac{T}{T_1} = -14.41 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \\ Q_2 &= nC_{p,m}(T_2 - T) = 1 \times \frac{7R}{2} \times (300 - 150) = 4.365 \text{ kJ} \\ \Delta S_2 &= nC_{p,m} \ln \frac{T_2}{T} = 20.170 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \\ Q &= Q_1 + Q_2 = 1.247 \text{ kJ} \\ \Delta S &= \Delta S_1 + \Delta S_2 = 5.76 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

- (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 ：

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

根据理想气体绝热过程状态方程，

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

各热力学量计算如下

$$Q_1 = 0; \Delta S_1 = 0$$

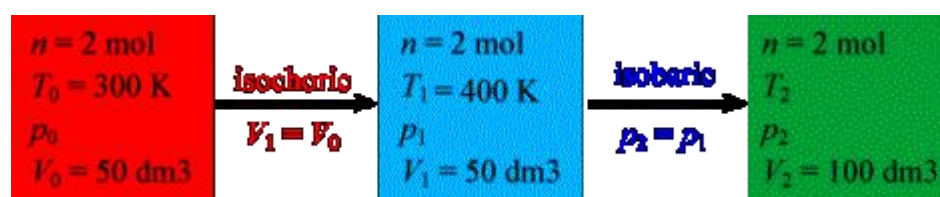
$$Q_2 = \Delta H_2 = nC_{p,m}(T_2 - T) = \frac{7R}{2} \times (300 - 246.1) = 1.568 \text{ kJ}$$

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

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

2.12 2 mol 双原子理想气体从始态 300 K, 50 dm³, 先恒容加热至 400 K, 再恒压加热至体积增大到 100 dm³, 求整个过程的 $Q, W, \Delta U, \Delta H$ 及 ΔS 。

解：过程图示如下



先求出末态的温度

$$T_2 = \frac{p_2 V_2}{nR} = \left(\frac{nRT_1}{V_1} \right) \times \frac{V_2}{nR} = T_1 \frac{V_2}{V_1} = 400 \times \frac{100}{50} = 800 \text{ K}$$

因此，

$$\Delta U = nC_{V,m}(T - T_0) = 2 \times \frac{5R}{2} \times (800 - 300) = 20.79 \text{ kJ}$$

$$\Delta H = nC_{p,m}(T_2 - T_0) = 2 \times \frac{7R}{2} \times (800 - 300) = 29.10 \text{ kJ}$$

$$\begin{aligned}\Delta S &= nC_{V,m} \ln \frac{T_1}{T_0} + nC_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1} = 2 \times \frac{5R}{2} \ln \frac{400}{300} + 2 \times \frac{7R}{2} \ln \frac{800}{400} \\ &= 52.30 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}Q &= nC_{V,m}(T_1 - T_0) + nC_{p,m}(T_2 - T_1) \\ &= 2 \times \frac{5R}{2} \times (400 - 300) + 2 \times \frac{7R}{2} \times (800 - 400) = 27.44 \text{ kJ}\end{aligned}$$

$$W = \Delta U - Q = 20.79 - 27.44 = -6.65 \text{ kJ}$$

两个重要公式

$$(1) \quad dH = C_p dT + V(1 - \alpha T) dp$$

$$(2) \quad dS = \frac{C_p}{T} dT - \alpha V dp = \frac{C_V}{T} dT + \frac{\alpha}{\kappa} dV$$

对理想气体

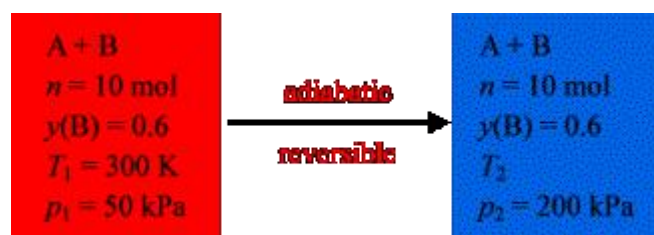
$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{T}; \quad \kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = \frac{1}{p}$$

$$dH = C_p dT$$

$$dS = \frac{C_p}{T} dT - \frac{nR}{p} dp = \frac{C_V}{T} dT + \frac{nR}{V} dV$$

3.17 组成为 $y(\text{B}) = 0.6$ 的单原子气体 A 与双原子气体 B 的理想气体混合物共 10 mol，从始态 $T_1 = 300 \text{ K}$, $p_1 = 50 \text{ kPa}$ ，绝热可逆压缩至 $p_2 = 200 \text{ kPa}$ 的平衡态。求过程的 $\Delta U, \Delta H, \Delta S(\text{A}), \Delta S(\text{B})$ 。

解：过程图示如下



混合理想气体的绝热可逆状态方程推导如下

$$dU = [n_A C_{V,m}(A) + n_B C_{V,m}(B)] dT = -p dV$$

$$\frac{n_A C_{V,m}(A) + n_B C_{V,m}(B)}{T} dT = -\frac{nR}{V} dV$$

$$\therefore [n_A C_{V,m}(A) + n_B C_{V,m}(B)] \ln \frac{T_2}{T_1} = -nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nR \ln \frac{p_2}{p_1} - nR \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$\ln \frac{T_2}{T_1} = \frac{nR}{[n_A C_{V,m}(A) + n_B C_{V,m}(B) + nR]} \ln \frac{p_2}{p_1}$$

$$C_{V,m}(A) = \frac{3R}{2}; C_{V,m}(B) = \frac{5R}{2}$$

$$\ln \frac{T_2}{T_1} = \frac{nR}{[n_A C_{V,m}(A) + n_B C_{V,m}(B) + nR]} \ln \frac{p_2}{p_1}$$

$$\ln \frac{T_2}{T_1} = \frac{1}{3.1} \ln \frac{V_2}{V_1} \quad \therefore T_2 = T_1 \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{1/3.1} = 300 \left(\frac{200}{50} \right)^{1/3.1} = 469.17 \text{ K}$$

容易得到

$$\begin{aligned}
 W &= \Delta U = [n_A C_{V,m}(A) + n_B C_{V,m}(B)](T_2 - T_1) \\
 &= \left(4 \times \frac{3R}{2} + 6 \times \frac{5R}{2}\right)(469.17 - 300) = 29.54 \text{ kJ} \\
 \Delta H &= [n_A C_{p,m}(A) + n_B C_{p,m}(B)](T_2 - T_1) \\
 &= \left(4 \times \frac{5R}{2} + 6 \times \frac{7R}{2}\right)(469.17 - 300) = 43.60 \text{ kJ} \\
 \Delta S(A) &= n_A C_{p,m}(A) \ln \frac{T_2}{T_1} - n_A R \ln \frac{y(A)p_2}{y(A)p_1} \\
 &= 10R \ln \frac{469.17}{300} - 4R \ln \frac{200}{50} \\
 &= -8.924 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \\
 \Delta S &= \Delta S(A) + \Delta S(B) = 0, \therefore \Delta S(B) = -\Delta S(A) = 8.924 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}
 \end{aligned}$$

3.18 单原子气体 A 与双原子气体 B 的理想气体混合物共 8 mol，组成为 $y(B) = 0.25$ ，始态 $T_1 = 400 \text{ K}$ ， $V_1 = 50 \text{ dm}^3$ 。今绝热反抗恒定外压不可逆膨胀至末态体积 $V_2 = 250 \text{ dm}^3$ 的平衡态。求过程的 $W, \Delta U, \Delta H, \Delta S$ 。

解：过程图示如下



先确定末态温度，绝热过程 $\Delta U = Q + W = W$ ，因此

$$[n_A C_{V,m}(A) + n_B C_{V,m}(B)](T_2 - T_1) = -p_{\text{ext}}(V_2 - V_1) = -\frac{nRT_2}{V_2}(V_2 - V_1)$$

$$T_2 = T_1 \frac{[n_A C_{V,m}(A) + n_B C_{V,m}(B)]}{[n_A C_{V,m}(A) + n_B C_{V,m}(B) + nR[1 - (V_1/V_2)]]}$$

$$= 400 \times \frac{6 \times (3R/2) + 2 \times (5R/2)}{6 \times (3R/2) + 2 \times (5R/2) + 6.4R} = 274.51 \text{ K}$$

$$W = \Delta U = [n_A C_{V,m}(A) + n_B C_{V,m}(B)](T_2 - T_1) = 14R(274.51 - 400)$$

$$= -14.61 \text{ kJ}$$

$$\Delta H = [n_A C_{p,m}(A) + n_B C_{p,m}(B)](T_2 - T_1) = 22R(274.51 - 400)$$

$$= -22.95 \text{ kJ}$$

$$\Delta S = [n_A C_{V,m}(A) + n_B C_{V,m}(B)] \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$= 14R \ln \frac{274.51}{400} + 8R \ln \frac{250}{50}$$

$$= 63.23 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

3.19 常压下将 100 g, 27 °C 的水与 200 g, 72 °C 的水在绝热容器中混合, 求最终水温 t 及过程的熵变 ΔS 。已知水的比定压热容 $C_p = 4.184 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

解：过程图解如下

