

化学教育专业《热力学第一定律》测试答案 (2016-11-3)

一.判断题 (40分 判断对错,并简单说明理由)

1. 状态改变后,状态函数不一定都改变.

(对)

答: 状态给定了, 状态函数有定值. 状态改变了, 状态函数有变化, 但不一定都改变. 例如, 理想气体的等温膨胀或压缩, 体系状态发生变化, 但 ΔU 、 ΔH 不变. 又如, 体系发生一个等温过程, 体积、压力等发生变化, 系统的状态与原来的已不同, 但温度这一状态函数没有改变.

2. 从同一始态经不同过程到达同一终态, Q 和 W 的值一般不同, Q+W 的数值一般也不相同.

(错)

答: Q 和 W 是过程量, 从同一始态经不同过程到达同一终态, 其值不同; 但 $Q+W=\Delta U$, ΔU 为状态函数, 其值与始态、终态有关, 与途径没有关系. 因此, 从同一始态经不同过程到达同一终态, Q+W 的数值相同.

3. 因 $Q_p = \Delta H$; $Q_v = \Delta U$, 所以, $Q_p - Q_v = \Delta H - \Delta U = \Delta(PV) = W$.

(错)

答: $\Delta(PV)$, 即 $(PV)_2 - (PV)_1$, 表示始态到终态状态函数的增量, 与途径无关, 也不表示变化过程中体系与环境交换的功, 因为 $W = P_{\text{外}} dv$.

4. 因焓是温度、压力的函数, 即 $H = f(T, P)$, 所以, 在恒温、恒压下发生相变, 由于 $dT = 0$, $dP = 0$, 故 $\Delta H = 0$.

(错)

答: $H = f(T, P)$, 只对组成不变的均相封闭体系.

5. 某理想气体的 $\gamma = 1.4$, 则该气体为双原子气体.

(对)

答: 双原子理想气体, $C_p = (7/2)R$; $C_v = (5/2)R$, 所以, $\gamma = C_p / C_v = 1.4$.

6. 氢的标准摩尔燃烧热与液态水的标准摩尔生成热相等.

(错)

答: 根据标准摩尔燃烧热的定义, 氢气的燃烧产物是 $H_2O(l)$, 所以, 氢气的标准摩尔燃烧热与液态水的标准摩尔生成热相等. 而不是“氢的标准摩尔燃烧热与液态水的标准摩尔生成热相等”.

7. $\Delta_r H_m$ 与 $\Delta_r U_m$ 的差别取决与 Δv 的大小.

(错)

答: 对于理想气体, 不做其它功的化学反应, $\Delta_r H_m$ 与 $\Delta_r U_m$ 的差别取决与 Δv 的大小

8. $\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT = \int_{T_1}^{T_2} n C_{p,m} dT$ 适合于所有过程.

(错)

答: 公式适用于没有相变、没有化学变化, 且不做非膨胀功的均相封闭系统发生的过程.

二. 图解题 (30分)

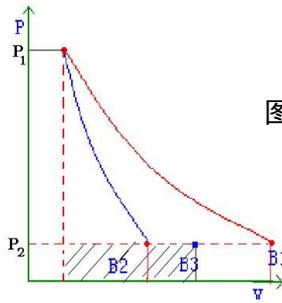


图 1

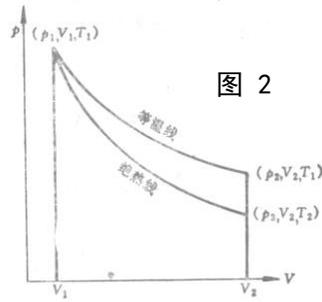


图 2

请回答：(1) 图 1 表示理想气体从同一始态经过等温可逆膨胀功、绝热可逆膨胀功、不可逆绝热膨胀过程到达同一终态压力的做功示意图。请分别指出图中 B1 B2 B3 分别表示那一个做功过程的终态体积？为什么？

答：图 1 表示理想气体从同一始态经过等温可逆膨胀功、绝热可逆膨胀功、不可逆绝热膨胀过程到达同一终态压力的做功示意图。根据三种不同过程的做功特点，B1、B2、B3 分别表示等温可逆膨胀功、绝热可逆膨胀功、不可逆绝热膨胀过程所达到的终态体积。

因为绝热过程中，体系与环境没有热量的交换，所以气体膨胀需要耗费体系能量，绝热可逆膨胀后体系温度将下降。根据 $PV = nRT$ ，终态压力相同，则等温可逆膨胀终态体积大于绝热可逆膨胀终态体积；即 $B1 > B2$

因为绝热可逆过程所做功大于绝热不可逆过程所做功，因此，体系耗费能量更大，绝热可逆膨胀过程的终态温度低于绝热不可逆过程的终态温度，根据 $PV = nRT$ ，终态压力相同，则绝热可逆膨胀终态体积小于绝热不可逆膨胀终态体积；即 $B2 < B3$ 。

(2) 图 2 表示理想气体从同一始态经过等温可逆膨胀功、绝热可逆膨到达同一终态体积的做功示意图。请说明为什么绝热可逆过程所做功小于等温可逆过程所做的功？

答：图 2 表示理想气体从同一始态经过等温可逆膨胀功、绝热可逆膨到达同一终态体积的做功示意图。因为绝热过程中，体系与环境没有热量的交换，所以气体膨胀需要耗费体系能量，绝热可逆膨胀后体系温度将下降。根据 $PV = nRT$ ，终态体积相同，则等温可逆膨胀终态压力将大于绝热可逆膨胀终态压力，如图 2 所示，可见，绝热可逆过程所做功小于等温可逆过程所做的功。

三. 已知反应, $3C_2H_2(g) = C_6H_6(l)$ 求反应在 P^θ 298.15K 和 358.15K 的标准摩尔焓变。(假设 358.15K, 苯以 $C_6H_6(l)$ 形式存在)

| | | |
|---------------------------------|-------------|-------------|
| 已知: | $C_2H_2(g)$ | $C_6H_6(l)$ |
| $\Delta_c H_m^\ominus$ (KJ/mol) | -1299.6 | -3267.5 |
| $\Delta_f H_m^\ominus$ (KJ/mol) | 226.73 | 49.04 |
| C_{pm} (J/ K mol) | 44.06 | 136.0 |

答： 根据题意，可分别利用标准摩尔燃烧热、标准摩尔生成热计算反应标准摩尔焓变。

298k、 p^\ominus 下，

$$\Delta_r H_m^\ominus = 3 \times (-1299.6) - (-3267.5) = -631.3 \text{ KJ/mol}$$

$$\Delta_r H_m^\ominus = 49.04 - 3 \times (226.73) = -631.15 \text{ KJ/mol}$$

根据基尔霍夫定律

$$\Delta_r H_m^\ominus (358.15K) = -631.3 \times 1000 + [136.0 - 3 \times 44.06] \times 60 = -631.07 \text{ KJ/mol}$$