

计算题及解答

例 1-1 在 25℃ 时, 2 mol 气体的体积为 15 dm³, 在等温下此气体: (1) 反抗外压为 10⁵ Pa, 膨胀到体积为 50 dm³; (2) 可逆膨胀到体积为 50 dm³。试计算各膨胀过程的功。

解 (1) 等温反抗恒外压的不可逆膨胀过程

$$W = -p_e(V_2 - V_1) = -\{10^5 \times 10^{-3} \times (50 - 15)\} \text{ J} = -3500 \text{ J}$$

(2) 等温可逆膨胀过程

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} p dV = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = -\{2 \times 8.314 \times 298.15 \times \ln(50/15)\} \text{ J} = -5989 \text{ J}$$

【点评】若题中未作说明, 一般均可把气体视为理想气体。由题意判断得出: (1) 为等温不可逆过程; (2) 为等温可逆过程。两种过程需采用不同的计算体积功公式。在不可逆过程, 外压 p_e 等于气体终态时的压力, 体积功的大小与外压 p_e 以及气体体积的变化 ΔV 成正比。

在等温可逆过程, $W = nRT \ln \frac{V_1}{V_2} = nRT \ln \frac{p_2}{p_1}$, 可逆功的大小与温度以及始、终态的体积

或压力变化有关。

例 1-2 在等温 100℃ 时, 1 mol 理想气体分别经历下列四个过程, 从始态体积 $V_1=25 \text{ dm}^3$ 变化到体积 $V_2=100 \text{ dm}^3$: (1) 向真空膨胀; (2) 在外压恒定为气体终态压力下膨胀至终态; (3) 先在外压恒定的气体体积 50 dm³ 时的气体平衡压力下膨胀至中间态, 然后再在外压恒定的气体体积等于 100 dm³ 时的气体平衡压力下膨胀至终态; (4) 等温可逆膨胀。试计算上述各过程的功。

解 (1) 向真空膨胀 $p_e=0$, 所以 $W_1=0$

(2) 在外压恒定为气体终态压力下膨胀至终态

$$p_e = \frac{nRT}{V} = \left\{ \frac{1 \times 8.314 \times (100 + 273.15)}{100} \right\} \text{ kPa} = 31.02 \text{ kPa}$$

$$W_2 = -p_e(V_2 - V_1) = -\{31.02 \times (100 - 25)\} \text{ J} = -2327 \text{ J}$$

(3) 分二步膨胀

第一步对抗外压

$$p' = \frac{nRT}{V'} = \left\{ \frac{1 \times 8.314 \times 373.15}{50} \right\} \text{ kPa} = 62.05 \text{ kPa}$$

$$W' = -p' \Delta V = -\{62.05 \times (50 - 25)\} \text{ J} = -1551 \text{ J}$$

第二步对抗外压 $p'' = 31.02 \text{ kPa}$

$$W'' = -p'' \Delta V = -\{31.02 \times (100 - 50)\} \text{ J} = -1551 \text{ J}$$

$$\text{所做的总功 } W_3 = W' + W'' = -3102 \text{ J}$$

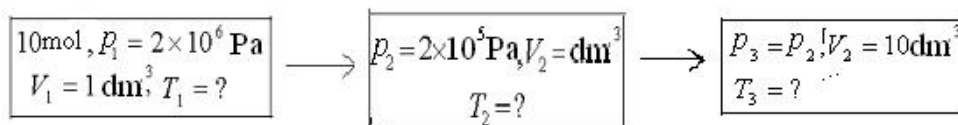
(4) 恒温可逆膨胀

$$W_4 = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = -\{1 \times 8.314 \times 373.15 \times \ln(100/25)\} \text{ J} = -4301 \text{ J}$$

【点评】由题意可知，系统在等温下分别经历四个不同的方式（过程）到达相同的终态。其中（1）向真空膨胀，外压 p_0 等于零，系统不做体积功；（2）为一次不可逆膨胀过程；（3）分二次不可逆膨胀完成，第一次不可逆膨胀到一个中间状态，再一次不可逆膨胀到终态，由于功为过程量，需分别求算各个过程的功，总功则为两个过程功的加和；（4）为可逆膨胀过程。计算结果表明：四个过程系统所做的体积功是不同的，验证了功不是状态函数，而是过程量；在相同的始、终态之间，系统所做的功与经历的过程有关。

例 1-3 10mol 理想气体从压力为 $2 \times 10^6 \text{ Pa}$ 、体积为 1 dm^3 等容降温使压力降到 $2 \times 10^5 \text{ Pa}$ ，再等压膨胀到 10 dm^3 ，求整个过程的 W 、 Q 、 ΔU 和 ΔH 。

解 由题意设计下列过程



利用已知数据求温度 T_1 、 T_2 、 T_3

$$T_1 = \frac{p_1 V_1}{nR} = \left\{ \frac{2 \times 10^6 \times 10^{-3} \times 1}{10 \times 8.314} \right\} \text{ K} = 24 \text{ K}$$

$$T_2 = \frac{p_2 V_2}{nR} = 2.4 \text{ K}, \quad T_3 = \frac{p_3 V_3}{nR} = 24 \text{ K}$$

$T_1 = T_3$ ，说明始终态的温度相等

所以整个过程的 $\Delta U = 0$ 、 $\Delta H = 0$

计算过程的 W 、 Q

第一步为等容降温过程，所以 $\Delta V = 0$ 、 $W_1 = 0$

第二步为等压膨胀过程，

$$W_2 = -p \Delta V = -\{2 \times 10^5 \times 10^{-3} \times (10 - 1)\} \text{ J} = -1800 \text{ J}$$

$$\text{总功为 } W = W_1 + W_2 = -1800 \text{ J}$$

由 $\Delta U = Q + W = 0$ 得

$$Q = -W = 1800 \text{ J}$$

【点评】正确分析题意，设计系统经历的过程是解本题的关键。整个系统变化过程由第一步

等容过程和第二步等压过程组成。解题时先分别计算系统的始态温度 T_1 、中间态温度 T_2 、终态温度 T_3 ，结果表明 $T_1 = T_3$ ，所以整个过程的 U 和 H 不变，即 $\Delta U = 0$ 、 $\Delta H = 0$ ；然后分别计算功 W_1 、 W_2 和整个过程的功 W_2 ，再由 $\Delta U = Q + W = 0$ ，求总过程 Q ，此方法简便。

例 1-4 将 100°C 、 $0.5 p^\ominus$ 的 100 dm^3 水蒸气等温可逆压缩到 $p^\ominus$ ，此时仍为水蒸气，再继续在此 $p^\ominus$ 压力下部分液化到体积为 10 dm^3 为止，此时气液平衡共存。试计算此过程的 Q 、 W 、 ΔU 和 ΔH 。假定凝结水的体积可忽略不计，水蒸气可视作理想气体，已知水的汽化热为 $2259 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

解 在 100°C 时， $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 经历如下二个步骤的过程

(1) 水蒸气等温可逆压缩到一个中间态

$\text{H}_2\text{O}(\text{g}), 0.5p^\ominus, 100 \text{ dm}^3 \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g}), p^\ominus, V' \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l}, \text{g}), p^\ominus, 10 \text{ dm}^3$

求始态时水蒸气物质的量

$$n = \frac{pV}{RT} = \left\{ \frac{0.5 \times 100 \times 100}{8.314 \times 373.15} \right\} \text{mol} = 1.612 \text{mol}$$

求中间态时水蒸气的体积

$$V' = \frac{nRT}{p} = \left\{ \frac{1.612 \times 8.314 \times 373.15}{100} \right\} \text{dm}^3 = 50 \text{dm}^3$$

等温可逆压缩过程的功

$$W_1 = -nRT \ln \frac{V'}{V_1} = -\{1.612 \times 8.314 \times 373.15 \times \ln(1/2)\} \text{J} = 3466 \text{J}$$

此为理想气体等温过程，所以

$$\Delta U_1 = 0, \Delta H_1 = 0$$

(2) 为等压可逆相变过程，有部分水蒸气凝结为同温度的水

求终态时水蒸气物质的量

$$n_g = \frac{pV_2}{RT} = \left\{ \frac{100 \times 10}{8.314 \times 373.15} \right\} \text{mol} = 0.3223 \text{mol}$$

则部分水蒸气液化为水的物质的量为

$$n_l = n - n_g = \{1.612 - 0.3223\} \text{mol} = 1.29 \text{mol}$$

$$W_2 = -p^\ominus (V_2 - V') = -\{100 \times (10 - 50)\} \text{J} = 4000 \text{J}$$

$$\Delta H_2 = n_l \Delta H_{g \rightarrow l} = \{1.29 \times (-2259) \times 18 \times 10^{-3}\} \text{kJ} = -52.45 \text{kJ}$$

$$\Delta U_2 = \Delta H_2 - p^\ominus (V_2 - V') = -52.45 \text{kJ} + 4.00 \text{kJ} = -48.45 \text{kJ}$$

总过程的功的 W 、 ΔH 、 ΔU 、 Q 分别为

$$W = W_1 + W_2 = 7466 \text{J}$$

$$\Delta H = \Delta H_2 = -52.45 \text{ kJ}$$

$$\Delta U = \Delta U_2 = -48.45 \text{ kJ}$$

$$Q = \Delta U - W = \{-48.45 - 7.466\} \text{ kJ} = -55.92 \text{ kJ}$$

【点评】分析题意可知，水蒸气在等温下先经可逆压缩至一个中间态，压力是原来的一倍，可视为理想气体等温可逆过程，系统的热力学能和焓均无变化；然后在等温、等压下压缩水蒸气至终态，过程中伴随有可逆相变发生，有部分水蒸气凝结为水，系统的热力学能变、焓变与凝结水的物质的量有关，凝结水的物质的量可以根据物料衡算求得。

另需说明的是，水的正常沸点为 100°C ，此时气液平衡压力应为 101.325 kPa ，而在标准压力 p^θ 下水的沸点是 99.67°C ，两种气液平衡状态是有区别的。但为了简化计算，常将 100°C 、 p^θ 近似看做水的两相平衡状态，可逆相变过程也常被设计在 p^θ 下进行。本习题解中可能还会涉及类似的计算，请读者在学习时注意。

例 1-5 一电热丝浸于容器内的已沸腾苯中，此电热丝的电阻 50Ω ，通以 1.34 A 电流，经 $5 \text{ min } 37 \text{ s}$ 后，液态苯汽化掉 78.1 g 。试求汽化 1 mol 液态苯所需吸收的热量。

解 假设电能完全转化为热能全部被苯所吸收，则热量

$$Q = I^2 R t = \{50 \times 1.34^2 \times 337 \times 10^{-3}\} \text{ kJ} = 30.256 \text{ kJ}$$

1 mol 苯的质量为 78.1 g ，所以，汽化 1 mol 苯所需吸热为 30.256 kJ 。

【点评】设电热丝产生的热全部用于加热液态苯蒸发为苯蒸气，无其他热量的损失。为此，掌握热与电功之间的转换关系是解此题的关键。计算电热丝放热的公式为 $Q = w(\text{电功率}) \cdot t$ (时间) $= I \cdot V \cdot t = I \cdot IR \cdot t = I^2 R t$ 。计算时各物理量都采用 SI 单位，其中电流 I 的单位为 A 、电阻 R 的单位为 Ω 、时间 t 的单位为 s 。

例 1-6 气体 He 从 0°C 、 $5 \times 10^5 \text{ Pa}$ 、 10 dm^3 的始态，(1) 经过一绝热可逆的过程膨胀至 10^5 Pa ，试计算终态的温度 T_2 、该过程的 W 、 Q 、 ΔU 和 ΔH ；(2) 经过一绝热不可逆过程，在恒外压 10^5 Pa 下快速膨胀到气体压力为 10^5 Pa ，试计算 T_2 、 W 、 Q 、 ΔU 和 ΔH 。

解 (1) 过程可表示为



设气体 He 为单原子理想气体，已知

$$C_{V,m} = \frac{3}{2} R, \quad C_{p,m} = \frac{5}{2} R$$

$$\text{所以热容比 } \gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{V,m}} = \frac{5}{3} = 1.67$$

由绝热过程方程式 $p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma$ ，得

$$V_2 = \left(\frac{p_1 V_1^\gamma}{p_2} \right)^{\frac{1}{\gamma}} = \left\{ \left(\frac{5 \times 10^5 \times 10^{1.67}}{10^5} \right)^{\frac{1}{1.67}} \right\} \text{dm}^3 = 26.2 \text{dm}^3$$

$$T_2 = \frac{p_2 V_2}{p_1 V_1} \cdot T_1 = \left\{ \frac{1 \times 26.2}{5 \times 10} \times 273.2 \right\} \text{K} = 143.2 \text{K}$$

绝热过程, $Q=0$

$$\Delta U = W = nC_{V,m}(T_2 - T_1) = \left\{ 2.2 \times \frac{3}{2} \times 8.314 \times (143.2 - 273.2) \right\} \text{J} = -3.57 \text{kJ}$$

$$\Delta H = nC_{p,m}(T_2 - T_1) = \Delta U \times \frac{5}{3} = -5.95 \text{kJ}$$

(2) 过程可表示为

$$\boxed{\begin{matrix} 273.2\text{K}, 5 \times 10^5 \text{Pa} \\ 2.2\text{mol}, 10\text{dm}^3 \end{matrix}} \xrightarrow[\text{绝热}]{\begin{matrix} \text{反抗恒外压} \\ 10^5 \text{Pa} \end{matrix}} \boxed{\begin{matrix} 10^5 \text{Pa}, T_2=? \\ 2.2\text{mol}, V_2=? \end{matrix}}$$

$$\Delta U = nC_{V,m}(T_2 - T_1)$$

$$W = -p_e \Delta V = -p_e(V_2 - V_1) = -p_e \left(\frac{nRT_2}{p_2} - \frac{nRT_1}{p_1} \right)$$

绝热过程, $Q=0$, $\Delta U = W$, 可得

$$nC_{V,m}(T_2 - T_1) = -p_e \left(\frac{nRT_2}{p_2} - \frac{nRT_1}{p_1} \right)$$

代入相关数据, 则

$$2.2 \times \frac{3}{2} \times 8.314 (T_2 - 273.2) = -10^5 \times \left(\frac{2.2 \times 8.314 \times T_2}{10^2} - 10 \right) \times 10^{-3}$$

可得 $T_2 = 186 \text{K}$

$$\Delta U = W = \left\{ \frac{3}{2} \times 2.2 \times 8.314 \times (186 - 273.2) \right\} \text{J} = -2.39 \text{kJ}$$

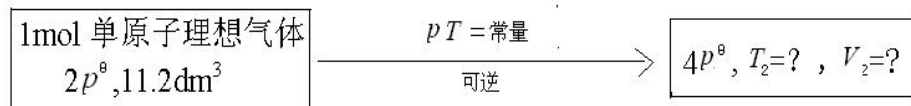
$$\Delta H = \frac{5}{3} \Delta U = -3.98 \text{kJ}$$

【点评】 1. 根据题意可知: (1) 为绝热可逆膨胀过程, 由理想气体绝热过程方程式和已知数据, 求出终态的温度 T_2 , 再求得过程的 ΔU 和 ΔH ; (2) 为绝热不可逆一次逆膨胀过程, 此过程 $Q=0$, 可利用 $\Delta U = W$ 的关系, 求得终态的温度 T_2 , 再求的过程的 ΔU 和 ΔH ;

2. 由计算结果可知: 从同一个始态出发, 理想气体分别经过绝热可逆膨胀和绝热不可逆膨胀不可能达到相同的终态, 若终态压力相同时, 终态的温度和体积各不相同; 理想气体的 U 、 H 只是温度的函数, 计算过程的 ΔU 和 ΔH 需要始、终态的温度 T_1 和 T_2 的数据。

例 1-7 1 摩尔单原子理想气体, 始态为 $2p^\ominus$ 、 11.2 dm^3 , 经 $pT = \text{常量}$ 的可逆过程压缩到终态为 $4p^\ominus$ 。已知 $C_{V,m} = 1.5R$, 求: (1) 终态的体积和温度; (2) ΔU 和 ΔH ; (3) 所需做的功。

解 (1) 过程可表示为



已知, $p_2 T_2 = p_1 T_1$

$$T_1 = \frac{p_1 V_1}{nR} = \left\{ \frac{2 \times 100 \times 11.2}{1 \times 8.314} \right\} \text{ K} = 269.4 \text{ K}$$

$$T_2 = \frac{2 p^\ominus T_1}{4 p^\ominus} = \frac{1}{2} T_1 = 134.7 \text{ K}$$

$$V_2 = \frac{nR T_2}{4 p^\ominus} = \left\{ \frac{1 \times 8.314 \times 134.7}{4 \times 100} \right\} \text{ dm}^3 = 2.8 \text{ dm}^3 = 2.8 \times 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$(2) \Delta U = n C_{V,m} (T_2 - T_1) = \{1 \times 1.5 \times 8.314 \times (134.7 - 269.4)\} \text{ J} = -1680 \text{ J}$$

$$\begin{aligned} \Delta H &= n C_{p,m} (T_2 - T_1) \\ &= \{1 \times 2.5 \times 8.314 \times (134.7 - 269.4)\} \text{ J} = -2800 \text{ J} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (3) W &= - \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{T_1}^{T_2} \frac{p_1 T_1}{T} d \left(\frac{nRT^2}{p_1 T_1} \right) = - \int_{T_1}^{T_2} 2nR dT = -2nR(T_2 - T_1) \\ &= -\{2 \times 8.314 \times (134.7 - 269.4)\} \text{ J} = 2240 \text{ J} \end{aligned}$$

【点评】 (1) 单原子理想气体、(2) $pT = \text{常量}$ 、(3) 可逆压缩过程是解本题的核心信息。

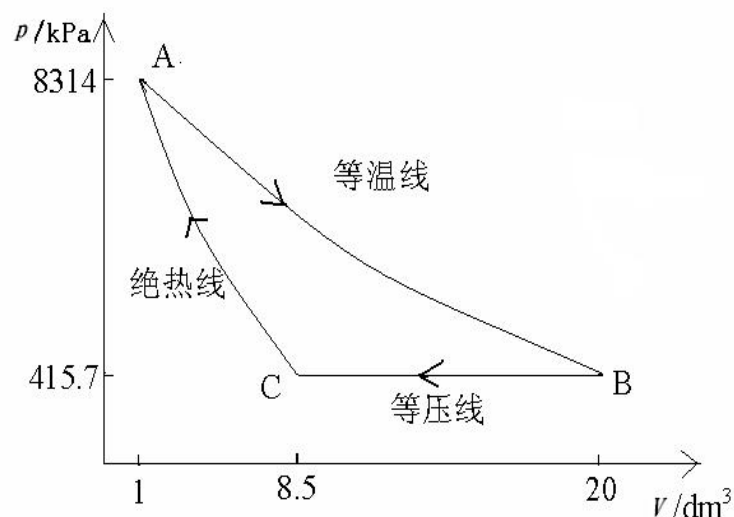
信息 (1) 表明气体服从理想气体方程式, 且可让我们推知其摩尔等压热容、摩尔等容热容;

信息 (2) 提示可利用始态时的数据求得终态温度 T_2 , 它是计算过程 ΔU 、 ΔH 必须的数据;

由 T_2 利用理想气体方程式求得 V_2 , 按信息 (3) 计算过程的可逆压缩功。

例 1-8 以 1 摩尔双原子理想气体为介质形成以下循环: $A \rightarrow B$ 等温可逆过程, $B \rightarrow C$ 等压过程, $C \rightarrow A$ 绝热可逆过程。已知 $T_A = 1000 \text{ K}$ 、 $V_A = 1 \text{ dm}^3$ 、 $V_B = 20 \text{ dm}^3$ 。(1) 画出此循环的 p - V 示意图; (2) 求 p_A 、 p_B 、 p_C 、 V_C 、 T_C ; (3) 求各过程的 ΔU 、 ΔH 、 Q 、 W 。

解 (1) 按题意画出此过程的 p - V 图如下

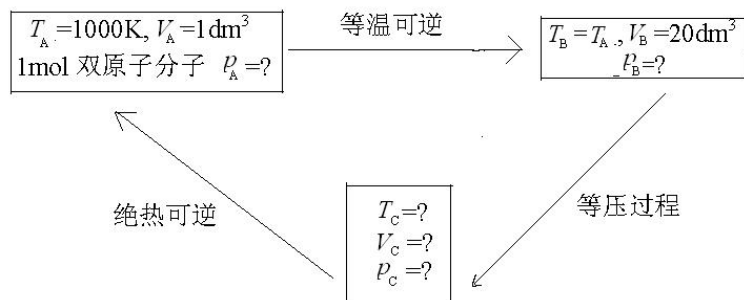


(2)

求 p_A 、 p_B 、

p_C 、 V_C 、 T_C

按题意设计下列过程



$$p_A = \frac{nRT_A}{V_A} = \left\{ \frac{1 \times 8.314 \times 1000}{1} \right\} \text{Pa} = 8314 \text{Pa}$$

$$p_B = \frac{1}{20} p_A = 415.7 \text{kPa} = p_C$$

$$p_A V_A^\gamma = p_C V_C^\gamma, \quad \gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{v,m}} = \frac{7}{5} = 1.4$$

$$V_C = \left(\frac{p_A V_A^\gamma}{p_C} \right)^{\frac{1}{\gamma}} = \left\{ \left(\frac{8.314 \times 1^{1.4}}{415.7} \right)^{\frac{1}{1.4}} \right\} \text{dm}^3 = 8.5 \text{dm}^3$$

$$T_C = \frac{p_C V_C}{nR} = \left\{ \frac{415.7 \times 8.5}{1 \times 8.314} \right\} \text{K} = 425 \text{K}$$

(3) **A → B**, 理想气体等温可逆过程

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

$$Q = -W = nRT_A \ln(V_B/V_A) = \{1 \times 8.314 \times 1000 \times \ln(20/1)\} \text{J} \\ = 24900 \text{J} = 24.90 \text{kJ}$$

(4) **B → C**, 理想气体等压降温过程

$$\Delta U = nC_{V,m}(T_C - T_B) = \{1 \times (5/2) \times 8.314 \times (425 - 1000)\} \text{ J} = -11.95 \text{ kJ}$$

$$\Delta H = nC_{p,m}(T_C - T_B) = \{1 \times (7/2) \times 8.314 \times (425 - 1000)\} \text{ J} = -16.73 \text{ kJ}$$

$$W = -p(V_C - V_B) = -\{415.7 \times (8.5 - 20)\} \text{ J} = 4.78 \text{ kJ}$$

$$Q = \Delta U - W = -11.95 \text{ kJ} - 4.78 \text{ kJ} = -16.73 \text{ kJ}$$

(5) **C → A**, 理想气体绝热可逆压缩过程

绝热过程, $Q = 0$

$$\Delta U = W = nC_{V,m}(T_A - T_C) = \{1 \times (5/2) \times 8.314 \times (1000 - 425)\} \text{ J} = 11.95 \text{ kJ}$$

$$\Delta H = nC_{p,m}(T_A - T_C) = \{1 \times (7/2) \times 8.314 \times (1000 - 425)\} \text{ J} = 16.73 \text{ kJ}$$

【点评】 1. 按照题意和初始数据, 在 p - V 图上画出系统经历不同途径过程的示意图, 注意选取合适的比例。

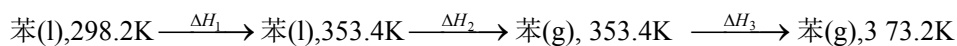
2. 在 p - V 图基础上设计出系统经历的循环过程的框图是解题的关键, 系统从始态出发, 经历了三个不同的状态变化过程, 回复到原态。

3. 正确把握 $A \rightarrow B$ (等温可逆过程)、 $B \rightarrow C$ (等压过程)、 $C \rightarrow A$ (绝热可逆过程) 的特性, 利用已知数据、应用相关的关系式分别求出 p_A 、 p_B 、 p_C 、 V_C 、 T_C 。

4. 对理想气体状态变化, 由系统始、终态的温度、体积或压力的数据, 应用相应的公式就能计算得各过程的 W 、 Q 、 ΔU 和 ΔH 。

例 1-9 将常压下 1 摩尔 25°C 的液体苯加热变成 100°C 、 101.325 kPa 压力的苯蒸气, 试求此过程的 ΔU 和 ΔH 。已知: 苯的沸点为 80.2°C , $C_{p,m}(\text{苯}, \text{l}) = 131 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, $C_{p,m}(\text{苯}, \text{g}) = [-21.09 + 400.12 \times 10^{-3} T/\text{K} - 169.87 \times 10^{-6} (T/\text{K})^2] \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, 苯在正常沸点时的汽化焓为 $394.4 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

解 按题意设计加热 1 mol 液体苯经历的多相状态变化过程



$$\Delta H_1 = \left\{ \int_{298.2}^{353.4} C_{p,m}(\text{l}) dT \right\} \text{ J} = \{131 \times (353.4 - 298.2)\} \text{ J} = 7231 \text{ J}$$

$$\Delta H_2 = m(\text{苯}) \Delta_{\text{vap}} H(\text{苯}) = \{78 \times 394.4\} \text{ J} = 30763 \text{ J}$$

$$\begin{aligned} \Delta H_3 &= \left\{ \int_{353.4}^{373.2} C_{p,m}(\text{g}) dT \right\} \text{ J} \\ &= \left\{ \int_{353.4}^{373.2} (-21.09 + 400.12 \times 10^{-3} T - 169.87 \times 10^{-6} T^2) dT \right\} \text{ J} \\ &= \left\{ -21.09 \times (373.2 - 353.4) + \frac{1}{2} \times 400.12 \times 10^{-3} \times (373.2^2 - 353.4^2) \right. \\ &\quad \left. - 169.87 \times 10^{-6} \times \frac{1}{3} \times (373.2^3 - 353.4^3) \right\} \text{ J} \\ &= \{-418 + 2878 - 444\} \text{ J} = 2016 \text{ J} \end{aligned}$$

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 = \{7231 + 30763 + 2016\} \text{ J} = 40843 \text{ J} = 40.84 \text{ kJ}$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) \approx \Delta U + pV_g = \Delta U + nRT$$

$$\Delta U = \Delta H - nRT = \{40.84 - 1 \times 8.314 \times 373.2 \times 10^{-3}\} \text{ kJ} = 37.74 \text{ kJ}$$

【点评】 1. 如题解中所示：在 101.325 kPa 下，1 mol 25℃ 的液体苯加热汽化为 1 mol 100℃ 的苯蒸气需经历等压升温、等压等温汽化、等压升温三个过程。题意已给出计算各过程 ΔH 所需的数据，苯蒸气的等压热容与温度有关，注意求焓变时的积分计算。

2. 先计算出总过程的 ΔH ，再利用 ΔU 和 ΔH 的关系，求总过程的 ΔU ，这是一种简便的方法，完全无必要先分步计算各过程的 ΔU ，再加和求总过程的 ΔU 。

例 1-10 在 300℃、0 Pa— 6×10^6 Pa 的压力范围内， N_2 的焦耳—汤姆逊系数 μ_{J-T} 与温度无关，并可用下式表示： $\mu_{J-T} = [1.42 \times 10^{-7} - 2.60 \times 10^{-4}(p/\text{Pa})] \text{ K} \cdot \text{kPa}^{-1}$ 。当 $\text{N}_2(\text{g})$ 从 6.0×10^6 Pa 作节流膨胀到 2.0×10^6 Pa 时，求温度的变化。

解 根据焦耳—汤姆逊系数的定义

$$\mu_{J-T} = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H, \text{ 则}$$

$$dT = \mu_{J-T} dp, \text{ 积分可得}$$

$$\begin{aligned} \Delta T &= \left\{ \int_{p_1}^{p_2} \mu_{J-T} dp \right\} \text{ K} = \left\{ \int_{6.0 \times 10^6}^{2.0 \times 10^6} (1.42 \times 10^{-7} - 2.60 \times 10^{-4}) dp \right\} \text{ K} \\ &= \{1.42 \times 10^{-7} \times (2.0 \times 10^6 - 6.0 \times 10^6)\} \text{ K} \\ &\quad - \left\{ \frac{1}{2} \times 2.60 \times 10^{-4} \times [(2.0 \times 10^6)^2 - (6.0 \times 10^6)^2] \right\} \text{ K} \\ &= -0.568 \text{ K} + 0.416 \text{ K} = -0.152 \text{ K} \end{aligned}$$

即温度下降了 0.152 K。

【点评】 正确理解焦耳—汤姆逊系数 μ_{J-T} 是解题的关键。由 μ_{J-T} 的定义式整理得 $dT = \mu_{J-T} dp$ 的关系式，题意已指出 μ_{J-T} 与温度无关，说明 N_2 在节流膨胀过程温度变化与压力的变化有关，积分该式即可求出温度的变化。

例 1-11 已知 $\text{CO}_2(\text{g})$ 的焦耳—汤姆逊系数 $\mu_{J-T} = 1.07 \times 10^{-2} \text{ K} \cdot \text{kPa}^{-1}$ ，求在 25℃ 时将 50 g $\text{CO}_2(\text{g})$ 由 $p^\ominus$ 压缩到 $10 p^\ominus$ 时的 ΔH 。已知 $\text{CO}_2(\text{g})$ 的 $C_{p,m}$ 为 $37.13 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

解 由题意分析 CO_2 应作为实际气体，焓是温度和压力的函数，则

$$H = f(T, p), \text{ 全微分可表示为}$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp$$

等焓过程 $dH=0$ ，可得

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = -C_{p,m} \cdot \mu_{J-T}, \text{ 或}$$

$$dH = -C_{p,m} \cdot \mu_{J-T} dp$$

$$\begin{aligned} \Delta H &= \left\{ -\int_{p_1}^{p_2} n C_{p,m} \cdot \mu_{J-T} dp \right\} J = \left\{ -n C_{p,m} \cdot \mu_{J-T} (p_2 - p_1) \right\} J \\ &= \left\{ -(50/44) \times 37.13 \times 1.07 \times 10^{-2} \times 9 \times 100 \right\} J = -406.3 J \end{aligned}$$

【点评】本题中 CO_2 应作为实际气体。实际气体的焓是温度和压力的函数。解本题的关键步骤是利用焓函数与温度和压力的全微分关系式，推导、整理得出在等温下气体焓变与压力的关系式： $dH = -C_{p,m} \cdot \mu_{J-T} dp$ ，设 $C_{p,m}$ 、 μ_{J-T} 与压力无关积分计算此式可求得焓变 ΔH 。

例 1-12 某理想气体经可逆的多方过程膨胀， $pV^m = C$ ， $m > 1$ 。(1) 若 $m = 2$ ，气体从 573K、 V_1 膨胀到 473K、 V_2 ，求过程的 W ；(2) 若 $C_{V,m} = 20.9 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，求该过程的 Q 、 ΔU 和 ΔH 。

解 (1) 由 $pV^2 = C$ 得， $p = \frac{C}{V^2}$

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} p dV = -\int_{V_1}^{V_2} \frac{C}{V^2} dV = \frac{C}{V_2} - \frac{C}{V_1}$$

$$C = p_1 V_1^2 = p_2 V_2^2 \text{ 代入上式，得}$$

$$W = p_2 V_2 - p_1 V_1 = nR(T_2 - T_1) = \{1 \times 8.314 \times (473 - 573)\} J = -831.4 J$$

$$(2) \Delta U = n C_{V,m} \Delta T = \{1 \times 20.9 \times (473 - 573)\} J = -2090 J$$

$$Q = \Delta U - W = -2090 J + 831.4 J = -1258.6 J$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = -2090 J - 831.4 J = -2921.4 J$$

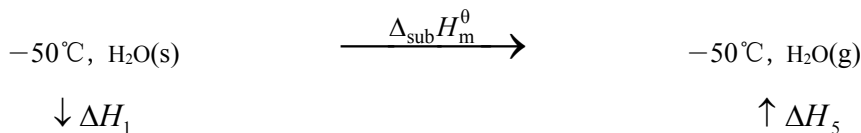
【点评】理想气体在多方可逆过程中， p 、 V 、 T 之间遵循特定的关系。本例中气体遵循 $pV^2 = C$ （常量）的关系式。把系统的压力 p 按照此式的关系代入，可计算过程的可逆功，过程的

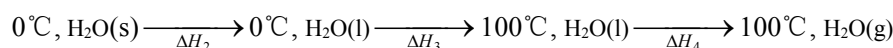
ΔU

和 ΔH ，仍然只与 ΔT 有关。

例 1-13 已知冰、水、水蒸气的平均等压比热容分别为 $C_{p,m}(\text{H}_2\text{O}, \text{s}) = 1.975 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $C_{p,m}(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 4.185 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $C_{p,m}(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = 1.860 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ ；冰在 0°C 、 $p^\ominus$ 时的融化焓为 $333.5 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ ，水在 100°C 、 $p^\ominus$ 时的汽化焓为 $2255.2 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ 。试由上述数据，计算冰在 -50°C 、 $p^\ominus$ 时的标准摩尔升华焓。

解 设计可逆变化过程





$$\Delta H_1 = \int_{T_1}^{T_2} nC_{p,m}(\text{s}) \, dT = \{1 \times 1.975 \times 18 \times 5\} \text{J} = 1777.5 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_2 = \Delta_{\text{fus}} H_{\text{m}}^{\theta} = \{18 \times 333.5\} \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} = 6003 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_3 = nC_{p,m}(\text{l}) \cdot (T_3 - T_2) = \{4.185 \times 18 \times 100\} \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} = 7533 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_4 = \Delta_{\text{vap}} H_{\text{m}}^{\theta} = \{2255.2 \times 18\} \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} = 40593.6 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_5 = nC_{p,m}(\text{g}) \cdot (T_1 - T_3) = \{1.860 \times 18 \times (223.2 - 373.2)\} \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} = -5022 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

所以冰的标准摩尔升华焓为

$$\Delta_{\text{sub}} H_{\text{m}}^{\theta} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5 = 50885 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} = 50.885 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

【点评】 如题解所示，根据题意正确设计求冰在 p^{θ} 、 -50°C 时的标准摩尔升华焓的可逆过程，过程均设计在 p^{θ} 下进行，温度取水的正常冰点、沸点。应用相关公式很容易求出各过程的焓变，冰的标准摩尔升华焓为各过程焓变的加和。

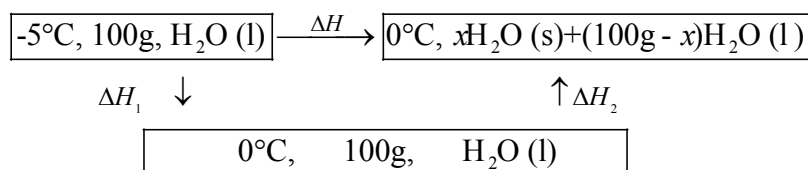
例 1-14 在常压下，将一极小的冰块投入到盛有 -5°C 、 100g 水的绝热容器中，使过冷水有一部分凝结为水，同时使水的温度回升到 0°C ，此可近似作为绝热过程。已知冰的融化焓为 $333.5 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ ，水在 $0^{\circ}\text{C} \sim -5^{\circ}\text{C}$ 之间的等压比热容为 $4.238 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

(1) 写出系统物态的变化，并求出过程的 ΔH ；

(2) 求析出的冰有多少克？

解 投入的一极小块的冰只是起到晶种的作用，其质量可以忽略。因过程等压绝热， $\Delta H = 0$ ，凝结成冰的那部分水所放出的热量用于将全部的水从 -5°C 升至 0°C 。

设计系统发生物相状态变化的过程，其中析出冰的质量为 x ：



$$\Delta H_1 = \left\{ \int_{T_1}^{T_2} mC_p(\text{l}) \, dT \right\} \text{J} = \{100 \times 4.238 \times 5\} \text{J} = 2119 \text{J}$$

$$\Delta H_2 = -333.5 \text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot x$$

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = 0, \text{ 则}$$

$$2119 \text{J} - 333.5 \text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot x = 0$$

解得析出冰的质量 $x = 6.35 \text{g}$

【点评】 1. 根据题意, 在相同的始、终态之间, 设计系统发生可逆变化的途径。对过冷水的相变过程, 常选水的正常冰点为中间状态。

2. 该过程可近似作为等压绝热过程, 所以总过程的焓变 $\Delta H=0$, 各过程的焓变之和等于总焓变, 由此可求析出冰的质量。

例 1-15 在 101.325kPa、423K 时, 将 1mol NH_3 气等温压缩到体积等于 10 dm^3 , 求最少需做功多少? (1) 假设 NH_3 是理想气体; (2) 假设 NH_3 服从范德华方程式。已知范氏常数 $a = 0.418 \text{ Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$, $b = 3.71 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

解 等温可逆压缩过程环境对系统做的功最少

(1) 设 NH_3 为理想气体, $p = \frac{nRT}{V}$

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} p dV = -\int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$V_1 = \frac{nRT_1}{p_1} = \left\{ \frac{1 \times 8.314 \times 423}{101.325} \right\} \text{dm}^3 = 34.7 \text{dm}^3$$

$$W = -\{1 \times 8.314 \times 423 \times \ln(10/34.7)\} \text{J} = 4375 \text{J}$$

(2) 设 NH_3 服从范德华方程式

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

$$\text{或 } p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$$

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} p dV = -\int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} \right) dV$$

$$= -RT \ln \left(\frac{V_2 - b}{V_1 - b} \right) + \left(\frac{a}{V_1} - \frac{a}{V_2} \right)$$

$$= -\left\{ 8.314 \times 423 \times \ln \frac{(10 - 3.71 \times 10^{-5} \times 10^3)}{(34.7 - 3.71 \times 10^{-2})} \right\} \text{J} + \left\{ 0.4187 \times 10^3 \left(\frac{1}{34.7} - \frac{1}{10} \right) \right\} \text{J}$$

$$= \{4384.8 - 29.8\} \text{J} = 4355 \text{J}$$

【点评】 对所有气体, 等温可逆压缩过程环境对气体所做的功最少, 因此需用可逆功的公式计算。

1. 若假设 NH_3 为理想气体, 则气体的压力 p 以服从理想气体方程式的关系代入公式计算体积功。

2. 若假设 NH_3 为服从范德华方程式的气体, 计算压缩功时, 气体的压力 p 需以服从范德华方程式的关系代入公式。

3.两种不同气体模型可逆压缩功的计算结果相差很小。当 NH_3 为服从范德华方程式的实际气体时, 由于分子间存在一定的吸引力, 与理想气体相比, 在等温下压缩到相同体积所需做的功更少一些。

例 1-16 甲烷气体在一定温度和压力下可看作理想气体, 其 $C_p/C_V = \gamma = 1.31$ 。若甲烷 3dm^3 在 100°C 从 $p^\ominus$ 压力经绝热可逆膨胀到 $0.1 p^\ominus$, 求 (1) 问终态的温度和体积各是多少? (2) 气体做了多少功?

解 (1) $p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma$

将 $\gamma = 1.31, V_1 = 3\text{dm}^3$ 代入可得

$V_2 = 17.4\text{dm}^3$, 根据理想气体方程式求得

$$T_2 = \frac{p_2 V_2}{p_1 V_1} \cdot T_1 = \left\{ \left(\frac{0.1 p^\ominus \times 17.4}{p^\ominus \times 3} \right) \times 373.2 \right\} \text{K} = 216.5 \text{K}$$

$$(2) W = \frac{p_2 V_2 - p_1 V_1}{\gamma - 1} = \left\{ \frac{(0.1 \times 100 \times 17.4 - 100 \times 3)}{0.31} \right\} \text{J} = -406 \text{J}$$

【点评】 1.理想气体绝热可逆过程需用绝热过程方程式表示 p 、 V 、 T 之间的关系。

2.注意绝热可逆功的计算方法。绝热过程 $Q=0$, $W=\Delta U=nC_{V,m}(T_2-T_1)$, 也可用此式计算体积功, 但本例中缺甲烷 $C_{V,m}$ 的数据。

例 1-17 计算在 20°C 时, 1mol CO_2 气体从 $3p^\ominus$ 等温膨胀到 $p^\ominus$ 过程的 ΔU 和 ΔH 。已知在上述温度和压力下, CO_2 的焦耳-汤姆逊系数 $\mu_{J-T} = 1.363 \times 10^{-2} \text{K/kPa}$; 在 20°C 、 $3p^\ominus$ 压力下, 1mol CO_2 的体积为 7.878dm^3 ; 在 $p^\ominus$ 压力下, 1mol CO_2 的体积为 23.900dm^3 , CO_2 的 $C_{p,m}$ 为 $37.6 \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

解 根据焓函数与温度和压力的关系, 可以推导得

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = -C_{p,m} \mu_{J-T}, \text{ 或}$$

$$dH = -C_{p,m} \mu_{J-T} dp, \text{ 积分可得}$$

$$\Delta H = - \int_{p_1}^{p_2} n C_{p,m} \mu_{J-T} dp = - \{ 1 \times 37.6 \times 1.363 \times 10^{-2} \times (-2) \times 100 \} \text{J} = 102.5 \text{J}$$

$$\begin{aligned} \Delta U &= \Delta H - \Delta(pV) = 103.86 \text{J} - \{ 23.9 \times 100 - 7.878 \times 3 \times 100 \} \text{J} \\ &= 103.86 \text{J} - 26.6 \text{J} = 77.26 \text{J} \end{aligned}$$

【点评】 本例利用 CO_2 的焦耳-汤姆逊系数 μ_{J-T} , 计算 CO_2 在等温膨胀过程的 ΔU 和 ΔH 。

从解题过程可以看出, 导出关系式 $dH = -C_{p,m} \mu_{J-T} dp$ 是关键的一步, 此式表示了等温下焓变与压力变化之间的关系。

例 1-18 某卡诺热机以 1mol 单原子理想气体为工作物质, 在 500°C 和 0°C 两个热源之间工作。

若 $V_1=0.01\text{ m}^3$, $V_2=0.10\text{ m}^3$, 计算 (1) V_3 、 V_4 ; (2) 每一步的 Q 、 W 、 ΔU ; (3) 整个过程的 Q 、 W 、 ΔU ; (4) 该热机的效率。

解 1mol 理想气体的卡诺循环由下列四个过程组成

(1) 等温可逆膨胀过程

$$T_2(773.2\text{K}), p_1, V_1(0.01\text{m}^3) \rightarrow T_2, p_2, V_2(0.1\text{m}^3)$$

理想气体等温过程, $\Delta U_1 = 0$

$$\begin{aligned} Q_1 = -W_1 &= -RT_2 \ln \frac{p_2}{p_1} = -RT_2 \ln \frac{V_1}{V_2} = RT_2 \ln \frac{V_2}{V_1} \\ &= \{8.314 \times 773.2 \ln(0.1/0.01)\} \text{J} = 14.80 \text{ kJ} \end{aligned}$$

(2) 绝热可逆膨胀过程

$$T_2(773.2\text{K}), p_2, V_2(0.1\text{m}^3) \rightarrow T_1(273.2\text{K}), p_3, V_3$$

由绝热过程方程式

$$T_2 V_2^{\gamma-1} = T_1 V_3^{\gamma-1}, \text{ 其中 } \gamma - 1 = 1.667 - 1 = 0.667, \text{ 所以}$$

$$V_3 = \left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{\frac{1}{\gamma-1}} \cdot V_2 = \left\{\left(\frac{773.2}{273.2}\right)^{\frac{1}{0.667}} \times 0.1\right\} \text{m}^3 = 0.477 \text{m}^3$$

绝热过程, $Q_2 = 0$

$$W_2 = \Delta U_2 = C_{V,m}(T_1 - T_2) = \{(3/2) \times 8.314 \times (-500)\} \text{J} = -6.235 \text{kJ}$$

(3) 等温可逆压缩过程

$$T_1(273.2\text{K}), p_3, V_3(0.476\text{m}^3) \rightarrow T_1, p_4, V_4$$

$\Delta U_3 = 0$, 则

$$Q_3 = -W_3 = RT_1 \ln \frac{V_4}{V_3}, \text{ 需先求出 } V_4$$

$T_1, p_4, V_4 \rightarrow T_2, p_1, V_1$, 绝热可逆过程, 则由

$$T_1 V_4^{\gamma-1} = T_2 V_1^{\gamma-1}, \text{ 求得}$$

$$V_4 = \left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{\frac{1}{\gamma-1}} \cdot V_1 = \left\{\left(\frac{773.2}{273.2}\right)^{\frac{1}{0.667}} \times 0.01\right\} \text{m}^3 = 0.0477 \text{m}^3, \text{ 所以}$$

$$Q_3 = -W_3 = \left\{8.314 \times 273.2 \ln \frac{0.0476}{0.476}\right\} \text{J} = -5.23 \text{kJ}$$

(4) 绝热可逆压缩过程

绝热过程, $Q_4=0$, 所以

$$W_4 = \Delta U_4 = C_{V,m}(T_2 - T_1) = \{(3/2) \times 8.314 \times 500\} \text{J} = 6.235 \text{kJ}$$

(5) 整个过程的 ΔU 、 Q 、 W 分别为

$$\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2 + \Delta U_3 + \Delta U_4 = 0 - 6.235 \text{ kJ} + 0 + 6.235 \text{ kJ} = 0$$

$$Q = Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 = \{14.80 + 0 - 5.23 + 0\} \text{ kJ} = 9.57 \text{ kJ}$$

$$W = -Q = -9.57 \text{ kJ}, \text{ 或}$$

$$W = W_1 + W_2 + W_3 + W_4 = \{-14.80 + 6.235 + 5.23 - 6.235\} \text{ kJ} = -9.57 \text{ kJ}$$

(6) 可逆热机的效率

$$\eta = \frac{T_2 - T_1}{T_2} = \frac{773.15 - 273.15}{773.15} = 0.6467 = 64.47\%$$

【点评】1. 明确构成卡诺循环四个可逆过程的物理意义是正确解题的先决条件。

2. 区分各过程的特点, 分别求每一过程终态时的温度、压力或体积, 再用有关公式求过程的 ΔU 、 Q 、 W 。

3. 气体经历一个卡诺循环, 系统复原, 状态函数的量值不变, 所以总的热力学能变 $\Delta U=0$, 与分步计算加和的结果相同。热量 Q 、功 W 均为过程量, 它们的总量应为各过程量的加和。

例 1-19 可逆冷冻机在冷冻箱为 0°C , 其周围环境为 25°C 时工作, 若要使冷冻箱内 $1\text{ kg } 0^\circ\text{C}$ 的水凝结成 0°C 的冰, 则: (1) 需要供给冷冻机多少功? (2) 冷冻机传递给环境多少热量? 已知 0°C , $p^\ominus$ 时冰的溶化热为 $333.5 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

解 (1) 若把卡诺热机倒开, 就变成可逆制冷机, 此时环境需对制冷机做功 W , 制冷机从低温 $T_1(273.15\text{K})$ 热源吸热 Q_1 , 放热 Q_2 给高温热源 (环境) $T_2(298.15\text{K})$, 该制冷机的冷冻系数 (或制冷效率) 为

$$\beta = \frac{Q_1}{W} = \frac{T_1}{T_2 - T_1} = \frac{273.15}{298.15 - 273.15} = 10.926$$

由题给数据得, $Q_1 = 333.5 \text{ kJ}$, 所以需供给冷冻机功

$$W = \frac{Q_1}{\beta} = \left\{ \frac{333.5}{10.926} \right\} \text{ kJ} = 30.52 \text{ kJ}$$

(2) 设冷冻机和 $1\text{ kg } 0^\circ\text{C}$ 的水为系统, 使 $1\text{ kg } 0^\circ\text{C}$ 的水凝结成冰, 系统的 $\Delta U = -Q_1$; 若考虑上述过程冷冻机接受环境功 W , 同时传递给环境的热量为 Q_2 , 则该过程系统的 $\Delta U = Q_2 + W$, 所以 $Q_2 + W = -Q_1$, 或

$$Q_2 = -(Q_1 + W) = -\{333.5 + 30.52\} \text{ kJ} = -364.02 \text{ kJ}$$

即冷冻机传递给环境的热量为 364.02 kJ

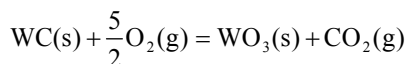
【点评】1. 解题 (1) 需利用冷冻系数的定义式, 注意正确理解冷冻系数的物理意义及其与可逆热机效率的区别。

2. 解题 (2) 需划清系统与环境的范围, 并能正确分析系统与环境在变化过程的热量

与功的交换情况。根据题意，以冷冻机和 1kg 0℃的水为系统是正确而方便的选择。

例 1-20 碳化钨 WC 在弹式刚性量热计中燃烧，反应式为 $\text{WC(s)} + \frac{5}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{WO}_3(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ ，在 300K 时，测得 $Q_V = -1192 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，已知 C 和 W 的标准摩尔燃烧焓分别为 $-393.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $-837.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，求该反应的 ΔH 和 WC 的标准摩尔生成焓。

解 WC(s) 完全燃烧的反应式为



反应的焓变为

$$\Delta H = Q_p = Q_V + RT \sum \nu_B(\text{g}) = \{-1192 + (-1.5) \times 8.314 \times 300 \times 10^{-3}\} \text{ kJ} = -1196 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\text{已知, } \Delta_c H_m^\theta(\text{C}) = \Delta_f H_m^\theta(\text{CO}_2, \text{g}), \quad \Delta_c H_m^\theta(\text{W}) = \Delta_f H_m^\theta(\text{WO}_3, \text{s})$$

$$\Delta_f H_m^\theta = \Delta_f H_m^\theta(\text{WO}_3, \text{s}) + \Delta_f H_m^\theta(\text{CO}_2, \text{g}) - \Delta_f H_m^\theta(\text{WC}, \text{s})$$

$$\Delta_f H_m^\theta(\text{WC}, \text{s}) = \{-837.5 - 393.5 - (-1196)\} \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = -35.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

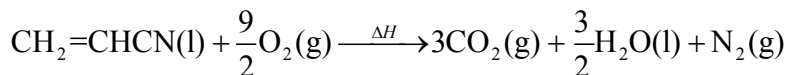
【点评】 1. 已知等容反应热 Q_V ，求反应的焓变可利用关系式 $\Delta H = Q_p = Q_V + RT \sum \nu_B(\text{g})$ ，注

意 $\sum \nu_B(\text{g})$ 等于产物气体分子数与反应物气体分子数的差值。

2. 利用反应的焓变 ΔH 求 WC 的标准摩尔生成焓，还需有 $\text{WO}_3(\text{s})$ 、 $\text{CO}_2(\text{g})$ 的标准摩尔生成焓数据。题中给出了 C 和 W 的标准摩尔燃烧焓数据，需解题者理解 $\Delta_c H_m^\theta(\text{C}) = \Delta_f H_m^\theta(\text{CO}_2, \text{g})$ 以及 $\Delta_c H_m^\theta(\text{W}) = \Delta_f H_m^\theta(\text{WO}_3, \text{s})$ 的关系。

例 1-21 在 25℃， $p^\ominus$ 时，丙烯腈 ($\text{CH}_2=\text{CHCN}$, l)、石墨和氢气的标准摩尔燃烧焓分别为 $-1761 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 、 $-393.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $-285.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，在相同条件下，从元素生成气态的氰化氢及乙炔的 ΔH 分别为 129.7 和 $226.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。在 $p^\ominus$ 时，丙烯腈的凝固点为 -82°C ，沸点为 78.5°C ，25℃ 时其蒸发焓为 $32.84 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，试计算 25℃、 $p^\ominus$ 时，从 $\text{HCN}(\text{g})$ 及 $\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})$ 生成 $\text{CH}_2=\text{CHCN}(\text{g})$ 的标准摩尔反应焓 $\Delta_r H_m^\ominus$ 。

解 $\text{CH}_2=\text{CHCN}(\text{l})$ 的完全燃烧反应为



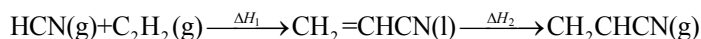
石墨、氢气的标准摩尔燃烧焓即为 $\text{CO}_2(\text{g})$ 、 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 的标准摩尔生成焓，所以

$$\Delta_c H_m^\theta(\text{CH}_2=\text{CHCN}, \text{l}) = 3\Delta_f H_m^\theta(\text{CO}_2, \text{g}) + \frac{3}{2}\Delta_f H_m^\theta(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - \Delta_f H_m^\theta(\text{CH}_2=\text{CHCN}, \text{l})$$

丙烯腈的标准摩尔生成焓

$$\Delta_f H_m^\theta(\text{CH}_2=\text{CHCN}, \text{l}) = \{3 \times (-393.5) + \frac{3}{2} \times (-285.9) - (-1761)\} \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = 151.65 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

设计过程



$$\Delta H_1 = \Delta_f H_m^\theta(\text{CH}_2=\text{CHCN, l}) - \Delta_f H_m^\theta(\text{HCN, g}) - \Delta_f H_m^\theta(\text{C}_2\text{H}_2, \text{g})$$

$$= \{151.65 - 129.7 - 226.7\} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -204.75 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_2 = \Delta_{\text{vap}} H_m^\theta(\text{CH}_2=\text{CHCN, l}) = 32.84 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H_m^\theta(\text{CH}_2=\text{CHCN, g}) = \Delta H_1 + \Delta H_2 = \{-204.75 + 32.84\} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -171.91 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

【点评】1. 求从 HCN(g) 及 $\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})$ 生成 $\text{CH}_2=\text{CHCN(g)}$ 的标准摩尔反应焓 $\Delta_r H_m^\theta$ ，需先求出 $\Delta_f H_m^\theta(\text{CH}_2=\text{CHCN, g})$ 。

2. $\Delta_f H_m^\theta(\text{CH}_2=\text{CHCN, l})$ 与 $\text{CH}_2=\text{CHCN(l)}$ 的蒸发焓之和等于 $\Delta_f H_m^\theta(\text{CH}_2=\text{CHCN, g})$ 。

3. $\Delta_f H_m^\theta(\text{CH}_2=\text{CHCN, l})$ 可根据标准态下， $\text{CH}_2=\text{CHCN(l)}$ 完全燃烧反应式求得。因为该燃烧反应的产物为 $\text{CO}_2(\text{g})$ 、 $\text{H}_2\text{O(l)}$ 和 $\text{N}_2(\text{g})$ ，而石墨、氢气的标准摩尔燃烧焓即为 $\text{CO}_2(\text{g})$ 、 $\text{H}_2\text{O(l)}$ 的标准摩尔生成焓。

例 1-22 已知在 25°C 时， $\text{CO}_2(\text{g})$ 、 $\text{CH}_3\text{COOH(l)}$ 和 $\text{H}_2\text{O(g)}$ 的标准摩尔生成焓分别为 $-393.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $-487.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $-241.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ；反应 $\text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O(g)}$ 的 $\Delta_r H_m^\theta(298.15\text{K})$ 为 $-806.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ；水在 100°C 时的汽化焓为 $39.33 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ； $\text{CH}_3\text{COOH(g)}$ 、 $\text{CO}_2(\text{g})$ 、 $\text{H}_2\text{O(g)}$ 、 $\text{CH}_4(\text{g})$ 和 $\text{H}_2\text{O(l)}$ 的 $C_{p,m}$ 分别为 $62.8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $29.14 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $33.58 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $35.71 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $75.31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

试利用上述数据，计算：

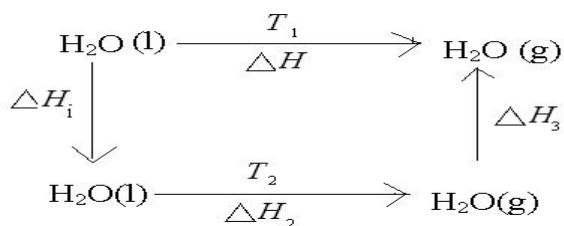
(1) $\text{H}_2\text{O(l)}$ 在 25°C 的 $\Delta_f H_m^\theta(298.15\text{K})$ ；

(2) 反应 $\text{CH}_3\text{COOH(l)} = \text{CH}_4(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$ 在 25°C 的 $\Delta_r H_m^\theta(298.15\text{K})$ ；

(3) 反应 $\text{CH}_3\text{COOH(g)} = \text{CH}_4(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$ 的 $\Delta_r H_m^\theta$ 等于 0 时的温度，假定该反应在 25°C 的

$$\Delta_r H_m^\theta(298.15\text{K}) = 16.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}。$$

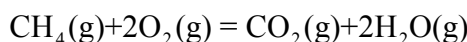
解 (1) 设计下列过程，其中 $T_1=298.2\text{K}$ ， $T_2=373.2\text{K}$



$$\begin{aligned}\Delta H &= \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 = \Delta H_2 + \int_{T_1}^{T_2} [C_{p,m}(l) - C_{p,m}(g)] dT \\ &= \{39.33 + (75.31 - 33.58) \times (373.2 - 298.2) \times 10^{-3}\} \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 42.46 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_f H_m^\theta(\text{H}_2\text{O}, l) &= \Delta_f H_m^\theta(\text{H}_2\text{O}, g) - \Delta H \\ &= \{-241.8 - 42.46\} \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -284.26 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

(2) $\text{CH}_4(g)$ 的燃烧反应



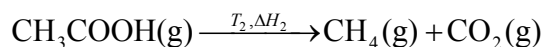
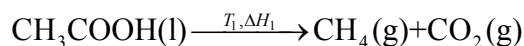
$$\Delta_r H_m^\theta = \Delta_f H_m^\theta(\text{CO}_2, g) + 2\Delta_f H_m^\theta(\text{H}_2\text{O}, g) - \Delta_f H_m^\theta(\text{CH}_4, g)$$

$$\Delta_f H_m^\theta(\text{CH}_4, g) = \{-393.5 + 2 \times (-241.8) - (-806.3)\} \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -70.8 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

所以 25°C 时, 反应 $\text{CH}_3\text{COOH}(l) = \text{CH}_4(g) + \text{CO}_2(g)$ 的 $\Delta_r H_m^\theta$ 为

$$\begin{aligned}\Delta_r H_m^\theta &= \Delta_f H_m^\theta(\text{CH}_4, g) + \Delta_f H_m^\theta(\text{CO}_2, g) - \Delta_f H_m^\theta(\text{CH}_3\text{COOH}, l) \\ &= \{-70.8 - 393.5 - (-487.0)\} \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 22.7 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

(3) 设计下列过程, 已知 $T_1 = 298.2\text{K}$, $\Delta H_1 = -16.7 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$



设 T_2 时, $\Delta H_2 = 0$, 则

$$\begin{aligned}\Delta H_1 &= \Delta H_2 + \Delta H_3 = -\int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT = \Delta C_p (T_1 - T_2) \\ -16700\text{J} &= \{35.71 + 29.14 - 62.8\} (\text{J/K}) \times (298.2\text{K} - T_2) \\ -16700\text{J} &= 2.05(\text{J/K}) \times (298.2\text{K} - T_2)\end{aligned}$$

解得 $T_2 = 8444\text{K}$, 或 8717°C

【点评】 1. 已知 25°C 时 $\text{H}_2\text{O}(g)$ 的标准生成焓, 求 $\text{H}_2\text{O}(l)$ 的标准生成焓, 需利用题给水的蒸发焓数据, 并正确设计热力学过程。

2. 解小题 (2), 可根据 $\text{CH}_4(\text{g})$ 完全燃烧反应及其标准摩尔燃烧焓, 先求出 $\text{CH}_4(\text{g})$ 的标准摩尔生成焓; 再用相关物质的标准摩尔生成焓数据, 计算所求反应的标准摩尔焓变。

3. 小题 (3) 需求反应的 $\Delta_r H_m = 0$ 时的温度, 反应在绝热条件下进行, 反应产生的热量全部用于系统自身升温所能达到的最高温度。解题需设计过程。

例 1-23 设气体的状态方程为 $pV = RT + \alpha p$, 式中 α 只是温度的函数, 若在等压下将气体从 T_1 加热到 T_2 , 求该过程功 W 的表达式。

解

$$\begin{aligned} W &= -p(V_2 - V_1) = -pV_2 + pV_1 = -RT_2 - \alpha_2 p + RT_1 + \alpha_1 p \\ &= R(T_1 - T_2) + p(\alpha_1 - \alpha_2) \end{aligned}$$

【点评】 计算等压下的体积功, 用 $W = -p_e(V_2 - V_1)$ 的公式, 此时 p_e 等于系统的压力 p , 所以 $W = -pV_2 + pV_1$ 。利用题给的气体状态方程, 可以把功 W 转化为与 T 、 p 关系的表示式。

例 1-24 在 27°C 、压力为 $p^\ominus$ 下, 氨气以 $0.041\text{dm}^3\cdot\text{s}^{-1}$ 的流速流过一绝热管, 管内用 $100\ \Omega$ 电热丝加热, 电流为 0.05A , 氨气离开管口处的温度为 31.09°C 。假定氨气为理想气体, 试计算氨气的 $C_{p,m}$ 、 $C_{V,m}$ 。

解 管内氨气每秒钟的通过量

$$n = \frac{pV}{RT} = \left\{ \frac{100 \times 10^3 \times 0.041 \times 10^{-3}}{8.314 \times 300.15} \right\} \text{mol} = 1.64 \times 10^{-3} \text{mol}$$

电热丝每秒放出的热量为

$$Q = I^2 R t = \{(0.050)^2 \times 100 \times 1\} \text{J} = 0.25 \text{J}$$

$$\begin{aligned} C_{p,m} &= \frac{Q}{n\Delta T} = \left\{ \frac{0.25}{1.64 \times 10^{-3} \times (304.24 - 300.15)} \right\} \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} > \\ &= 37.27 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

$$C_{V,m} = C_{p,m} - R = \{37.271 - 8.314\} \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 28.957 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

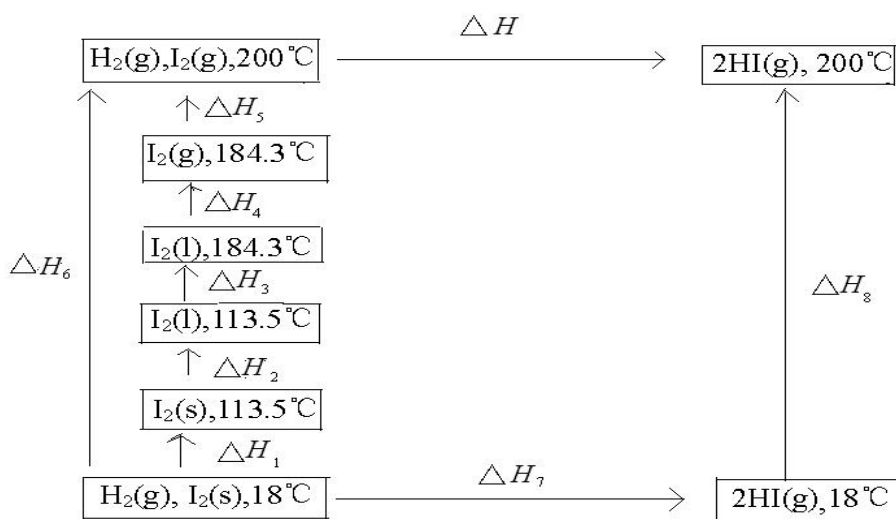
【点评】 计算氨气的等压热容, 需从等压热容的定义式展开, 即 $C_p = nC_{p,m} = \frac{Q}{\Delta T}$, 得

$C_{p,m} = \frac{Q}{n\Delta T}$ 。求得 n 、 Q 、 ΔT 后即可求得氨气的摩尔等压热容 $C_{p,m}$ 。

例 1-25 已知反应 $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{s}) \rightarrow 2\text{HI}(\text{g})$ 在 18°C 时的 $\Delta_f H_m^\ominus(291.15\text{K}) = 49.45 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\text{I}_2(\text{s})$ 的熔点是 113.5°C , 其沸点 184.3°C 时的汽化焓为 $42.68 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\text{I}_2(\text{s})$, $\text{I}_2(\text{l})$ 及 $\text{I}_2(\text{g})$ 的平均摩尔等压热容分别为 $55.645 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $62.76 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 及 $36.86 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。试计算反应 $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{s}) \rightarrow 2\text{HI}(\text{g})$ 在 200°C 时的标准摩尔反应焓。已知 $C_{p,m}(\text{HI}, \text{g})$

$=29.16 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ 、 $C_{p,m}(\text{H}_2, \text{g})=28.84 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ 、 I_2 的熔化热为 $16.74 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

解 由于反应物 $\text{I}_2(\text{s})$ 在 200°C 时要发生固 $\rightarrow$ 液 $\rightarrow$ 气的相变, 因此, 不能直接应用基尔霍夫定律计算焓变, 需设计下列过程求焓变 ΔH



根据状态函数的性质

$$\Delta H = \Delta H_7 + \Delta H_8 - \Delta H_1 - \Delta H_2 - \Delta H_3 - \Delta H_4 - \Delta H_5 - \Delta H_6$$

$$\Delta H_7 = 49.45 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \Delta H_8 &= 2C_{p,m}(\text{HI}, \text{g})(473.2\text{K} - 291.2\text{K}) \times 10^{-3} = \{2 \times 29.16 \times 0.182\} \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \\ &= 10.614 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\Delta H_1 = C_{p,m}(\text{I}_2, \text{s})(386.7\text{K} - 291.2\text{K}) \times 10^{-3} = \{55.645 \times 0.0955\} \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = 5.314 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_2 = \Delta_{\text{fus}}H_{\text{m}}^\ominus = 16.74 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \Delta H_3 &= C_{p,m}(\text{I}_2, \text{l})(475.5\text{K} - 386.7\text{K}) \times 10^{-3} \\ &= \{62.76 \times 0.0708\} \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = 4.443 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\Delta H_4 = \Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}}^\ominus = 42.68 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \Delta H_5 &= C_{p,m}(\text{I}_2, \text{g})(473.2\text{K} - 475.5\text{K}) \times 10^{-3} \\ &= \{36.86 \times 0.0157\} \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = 0.579 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

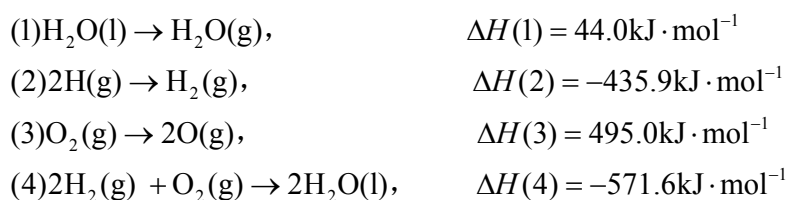
$$\begin{aligned} \Delta H_6 &= C_{p,m}(\text{H}_2, \text{g})(473.2\text{K} - 291.2\text{K}) \times 10^{-3} \\ &= \{28.84 \times 0.182\} \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = 5.249 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

所以总过程的焓变为

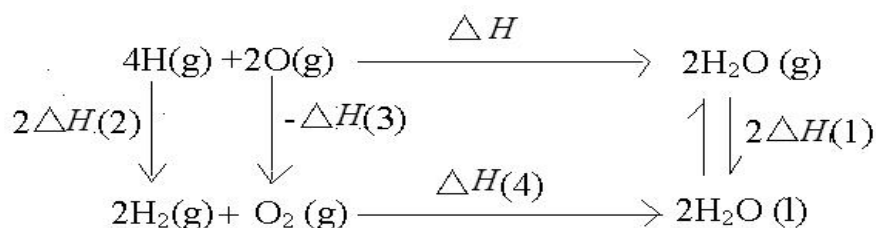
$$\begin{aligned} \Delta H &= \{49.45 + 10.614 - 5.314 - 16.74 - 4.443 - 42.68 - 0.579 - 5.249\} \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \\ &= -14.92 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

【点评】 本题已知 18°C 时反应 $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{s}) \rightarrow 2\text{HI}(\text{g})$ 的 $\Delta_r H_{\text{m}}$ 以及其他一些数据, 需求该反应在 200°C 时的 $\Delta_r H_{\text{m}}(473.15\text{K})$ 。由于反应物 $\text{I}_2(\text{s})$ 在 18°C - 200°C 范围内, 会发生固 $\rightarrow$ 液 $\rightarrow$ 气的相变, 因此, 解该题不能直接应用基尔霍夫定律计算焓变, 需设计合适的热力学过程, 正确设计热力学过程是解题的关键。计算步骤较多, 需分步求出各过程的 ΔH_i , 最后利用状态函数的性质求出总焓变 ΔH 。

例 1-26 从下列数据计算水中 H—O 的键能 (25℃)



解 设计下列过程



$$\begin{aligned}
 \Delta H &= 2\Delta H(2) - \Delta H(3) + \Delta H(4) + 2\Delta H(1) \\
 &= \{2 \times (-435.9) - 495.0 + (-571.6) + 2 \times 44.0\} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -1850.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

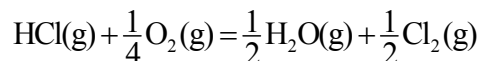
因为 $-\Delta H = 4D(\text{H}-\text{O})$

$$\text{所以 } D(\text{H}-\text{O}) = -0.25\Delta H = -\{0.25 \times (-1850.4)\} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 462.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

【点评】 计算水中 H—O 的键能，必须考虑由气态 H(g) 与 O(g) 生成 H₂O(g) 的反应，设计求该反应 ΔH 的热力学过程是解题的关键，根据题给的数据，确定中间态物质应为 H₂(g)、O₂(g) 和 H₂O(l)。最后根据该反应的焓变与 H—O 的键能的关系 $\Delta H = -4D(\text{H}-\text{O})$ ，计算得到 H—O 的键能。

例 1-27 某化工厂将物质的量之比为 1:2 的 18℃ 的氧气和氯化氢气体混合物连续地通过一个 386℃ 的催化剂层来生产氯气，气体混合物的流速缓慢，在催化剂中几乎可以达到平衡，即有 80% 的 HCl 转化为 Cl₂(g) 和 H₂O(g)。试计算欲使催化剂床温度保持不变，每通过 1 mol HCl 时，从床层中放出多少热量？（有关所需数据可查附录数据表，物质的热容与温度有关）

解 设原料气为 1 mol HCl(g) 和 0.5 mol O₂(g)，反应式为



查得下列数据

$$\Delta_f H_m^\theta(\text{HCl}, \text{g}) = -92.312 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H_m^\theta(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = -241.827 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$C_{p,m}(\text{O}_2, \text{g}) = [29.96 + 4.18 \times 10^{-3}(T/\text{K}) - 1.67 \times 10^{-6}(T/\text{K})^2] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$C_{p,m}(\text{HCl}, \text{g}) = [28.17 + 1.82 \times 10^{-3}(T/\text{K}) + 1.55 \times 10^{-6}(T/\text{K})^2] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$C_{p,m}(\text{Cl}_2, \text{g}) = [31.70 + 10.14 \times 10^{-3}(T/\text{K}) - 2.72 \times 10^{-7}(T/\text{K})^2] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$C_{p,m}(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = [30.36 + 9.16 \times 10^{-3}(T/\text{K}) + 11.8 \times 10^{-7}(T/\text{K})^2] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

反应在 298.2K 时的焓变为

$$\Delta_r H_m^\theta(298.2\text{K}) = \frac{1}{2} \Delta_f H_m^\theta(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) - \Delta_f H_m^\theta(\text{HCl}, \text{g}) = -28.607 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

反应系统的等压热容差为

$$\begin{aligned}\Delta_r C_{p,m} &= 0.5C_{p,m}(\text{Cl}_2, \text{g}) + 0.5C_{p,m}(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) - C_{p,m}(\text{HCl}, \text{g}) - 0.25C_{p,m}(\text{O}_2, \text{g}) \\ &= [-4.63 + 7.01 \times 10^{-3}T/\text{K} - 8.145 \times 10^{-7}(T/\text{K})^2] \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\end{aligned}$$

求积分

$$\begin{aligned}\int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_{p,m} dT &= \left\{ \int_{298.2}^{659.2} [-4.63 + 7.01 \times 10^{-3}T - 8.145 \times 10^{-7}T^2] dT \right\} \text{ J} \\ &= \left\{ -4.63 \times (659.2 - 298.2) + \frac{1}{2} \times 7.01 \times 10^{-3} \times (659.2^2 - 298.2^2) \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{3} \times 8.145 \times 10^{-7} \times (659.2^3 - 298.2^3) \right\} \text{ J} \\ &= \{-1664 + 1211 - 91\} \text{ J} = -544 \text{ J}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r H_m^\theta(659.2\text{K}) &= \Delta_r H_m^\theta(298.2\text{K}) + \int_{298.2\text{K}}^{659.2\text{K}} \Delta_r C_{p,m} dT \\ &= -28.607 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} + (-544 \times 10^{-3}) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \\ &= -29.151 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

原料气体升温过程的焓变

$$\begin{aligned}\Delta H(\text{升温}) &= \int_{291.2\text{K}}^{659.2\text{K}} [C_{p,m}(\text{HCl}, \text{g}) + \frac{1}{2}C_{p,m}(\text{O}_2, \text{g})] dT \\ &= \left\{ \int_{291.2}^{659.2} (43.15 + 3.91 \times 10^{-3}T + 0.715 \times 10^{-6}T^2) dT \right\} \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1} \\ &= \left\{ 43.15 \times (659.2 - 291.2) + \frac{1}{2} \times 3.91 \times 10^{-3} \times (659.2^2 - 291.2^2) \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{3} \times 0.715 \times 10^{-6} \times (659.2^3 - 291.2^3) \right\} \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1} \\ &= \{15879 + 684 + 62\} \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1} = 16.625 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

转化率为 80% 时，每通入 1mol HCl 产生的总焓变为

$$\begin{aligned}\Delta H &= \Delta_r H_m^\theta(659.2\text{K}) \times 80\% + \Delta H(\text{升温}) \\ &= \{-29.151 \times 80\% + 16.625\} \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = -6.70 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

所以，每通过 1mol HCl，在催化床层中放出热 6.70 kJ。

【点评】1. 本题数据来自实际化工生产，为保证结果的准确度，且考虑反应的温度在 386℃，在计算中需考虑物质的摩尔等压热容与温度有关，有关数据可从相关手册中查得。

2. 反应 $\text{HCl}(\text{g}) + \frac{1}{4}\text{O}_2(\text{g}) = \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{Cl}_2(\text{g})$ 放出的热等于反应的焓变，利用基尔霍夫定积分公式，可求得在反应条件下，该反应的焓变 $\Delta H(\text{放热})$ 。而原料气从 18℃ 升温至 386℃ 为吸热过程，由物质的摩尔等压热容，可求得过程的 $\Delta H(\text{吸热})$ 。每通过 1mol HCl 气体，实际反应过程放出的热量为 $\Delta H(\text{放热})$ 与 $\Delta H(\text{吸热})$ 的加和。

3. 计算过程需注意积分的运算。