

21世纪

自学·复习·考研系列丛书

物理化学

试题精选与答题技巧

王艳芝 编

邵光杰 曾宪文 审

突出重点
明确思路
提高能力



哈尔滨工业大学出版社

内 容 提 要

本书的编写以现行高等院校非化学化工类各专业《物理化学教学大纲》和《硕士学位研究生入学考试大纲》为依据。全书共九章,分别是:热力学第一定律,热力学第二定律,溶液,化学平衡,化学动力学基础,相平衡,电化学基础,表面现象,胶体化学。各章内容包括(考试)基本要求、主要公式及其适用条件、典型概念题与答题技巧、典型范例与解题技巧、配套教材中习题解答。书末还有判断选择题 100 例及其答案。

本书既可作为高等院校非化学化工各有关专业本科生学习物理化学课程的指导书及报考硕士研究生的复习资料,也可以作为成人自学和相关专业青年教师的教学参考书。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学试题精选与答题技巧/王艳芝编. —哈尔滨:
哈尔滨工业大学出版社, 2005.3

(21 世纪自学·复习·考研系列丛书)

ISBN 7-5603-2111-9

I. 物… II. 王… III. 物理化学-研究生-入学
考试-解题 IV. O64-44

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2005)第 013443 号

出版发行 哈尔滨工业大学出版社
社 址 哈尔滨市南岗区复华四道街 10 号 邮编 150006
传 真 0451-86414749
印 刷 哈尔滨工业大学印刷厂
开 本 787×1092 1/16 印张 11 字数 248 千字
版 次 2005 年 5 月第 1 版 2005 年 5 月第 1 次印刷
书 号 ISBN 7-5603-2111-9/O·176
印 数 1~4 000
定 价 17.00 元

前 言

随着科教兴国战略的实施,崇尚知识、攻读学位已成为莘莘学子乃至全社会关注的热点。物理化学作为一门技术基础课,是很多重点院校金属材料、非金属材料、材料物理、材料加工等材料类各专业及环境类各专业硕士研究生入学考试必考科目。

物理化学是一门逻辑性、系统性、概念性及理论性都很强的学科,所涉及的基本概念多而且抽象,公式多而且推导复杂、应用条件严格。为了给应试者提供一本行之有效的考研复习资料,笔者根据现行的高等院校非化学化工类《物理化学教学大纲》和《硕士学位研究生入学考试大纲》,结合多年教学、辅导学生考研的经验精心编写本书。书中力求突出重点、明确思路、注重引导,以提高考生逻辑思维能力和独立解决问题的能力。

本书章节安排及其中符号、有关常数均与哈尔滨工业大学出版社出版的,由邵光杰、王锐、董红星等编著的《物理化学》(修订版)一致。为了使考生准确、深入地理解基本概念,掌握各章主要公式,灵活运用物理化学基本原理分析实际问题,书中每章都列出(考试)基本要求、主要公式及其适用条件、典型概念题与答题技巧、典型范例与解题技巧、习题解答。本书紧扣大纲,其中精选的题目作为配套教材中例题、习题的补充,既注意把握内容的深浅程度,又尽量使题型丰富、新颖,既有严谨的逻辑推导题,又有理论和实际相结合的综合应用题,而且解题时注意分析题意、阐明解题思路和方法。编写本书时力求严格执行国家标准及国际标准(ISO)中关于物理量的表示方法及其运算规则的规定。

本书既可作为高等院校非化学化工类各有关专业本科生学习物理化学课程的指导书及报考有关专业硕士研究生的本科生和在职人员系统复习物理化学的指导书,也可作为成人自学和相关专业青年教师教学的参考书。

由于编者水平有限,加之时间仓促,书中疏漏和不妥之处在所难免,恭请各位读者批评指正。

燕山大学环境与化学工程学院

王艳芝

2004年8月

目 录

第一章 热力学第一定律	1
1.1 基本要求	1
1.2 主要公式及其适用条件	1
1.3 典型概念题与答题技巧	3
1.4 典型范例与解题技巧	7
1.5 习题解答	22
第二章 热力学第二定律	26
2.1 基本要求	26
2.2 主要公式及其适用条件	26
2.3 典型概念题与答题技巧	29
2.4 典型范例与解题技巧	32
2.5 习题解答	47
第三章 溶 液	54
3.1 基本要求	54
3.2 主要公式及其适用条件	54
3.3 典型概念题与答题技巧	56
3.4 典型范例与解题技巧	58
3.5 习题解答	63
第四章 化学平衡	67
4.1 基本要求	67
4.2 主要公式及其适用条件	67
4.3 典型概念题与答题技巧	68
4.4 典型范例与解题技巧	71
4.5 习题解答	81
第五章 化学动力学基础	89
5.1 基本要求	89
5.2 主要公式及其适用条件	89
5.3 典型概念题与答题技巧	90
5.4 典型范例与解题技巧	92
5.5 习题解答	98

第六章 相平衡	104
6.1 基本要求	104
6.2 主要公式及其适用条件	104
6.3 典型概念题与答题技巧	105
6.4 典型范例与解题技巧	108
6.5 习题解答	115
第七章 电化学基础	124
7.1 基本要求	124
7.2 主要公式及其适用条件	124
7.3 典型概念题与答题技巧	126
7.4 典型范例与解题技巧	128
7.5 习题解答	136
第八章 表面现象	142
8.1 基本要求	142
8.2 主要公式及其适用条件	142
8.3 典型概念题与答题技巧	143
8.4 典型范例与解题技巧	146
8.5 习题解答	149
第九章 胶体化学	153
9.1 基本要求	153
9.2 典型概念题与答题技巧	153
9.3 典型范例与解题技巧	154
9.4 习题解答	155
判断选择题 100 例	158
主要参考文献	167

第一章 热力学第一定律

1.1 基本要求

1. 理解热力学基本概念:体系与环境、状态与状态函数、广度性质与强度性质、过程与途径、功与热、热力学能、焓、热容、热力学平衡态等。
2. 明确热力学第一定律的意义,掌握热力学第一定律的数学表达式。
3. 明确可逆过程与不可逆过程的基本特点及可逆过程在热力学方法中的地位 and 意义。
4. 掌握几种热效应,如相变热、物质的标准摩尔生成焓和标准摩尔燃烧焓的定义,并能应用这些基础数据进行相应过程热效应的计算。
5. 能熟练地应用热力学第一定律的有关公式计算理想气体在恒温、恒容、恒压、绝热等过程中的 ΔU 、 ΔH 、 Q 与 W 。
6. 会应用盖斯定律与基希霍夫定律进行有关热效应的计算。

1.2 主要公式及其适用条件

1. 热力学第一定律的数学表达式

$$dU = \delta Q + \delta W$$

或

$$\Delta U = Q + W$$

规定体系吸热为正,放热为负;体系得到功为正,体系对外做功为负。此式适用于封闭体系一切过程的能量计算。

2. 体积功的计算

$$\delta W = -p_{\text{环}} dV$$

或

$$W = \sum \delta W$$

此式适用于封闭体系任何过程体积功的计算。在特定条件下,可以演变成下列几种形式:

(1) 恒外压过程

$$W = -p_{\text{环}}(V_2 - V_1)$$

(2) 可逆过程

$$W_r = - \int_{V_1}^{V_2} p dV$$

(3) 等容过程

$$W = 0$$

(4) 自由膨胀过程 $W = 0$

(5) 理想气体恒压变温过程 $W = -nR\Delta T$

(6) 理想气体等温可逆过程

$$W = nRT \ln(V_1/V_2) = nRT \ln(p_2/p_1)$$

(7) 理想气体绝热过程(不论是否可逆)

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

(8) 恒温恒压化学变化或相变过程

$$W = -p(V_2 - V_1) = \Delta n(g)RT = \sum \nu_B(g)RT$$

式中, $\Delta n(g)$ 为过程前后气体物质的量的增量, 液态或固态物质所占的体积与气态物质所占体积相比较可忽略不计; $\sum \nu_B(g)$ 为变化过程中气态物质计量系数的累加和。

3. 热容

(1) 等压摩尔热容 $C_{p,m} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\delta Q_p}{dT} \stackrel{\text{②}}{=} \left(\frac{\partial H_m}{\partial T} \right)_p$

上式中等号 ① 由定义而来, 等号 ② 的适用条件为封闭体系无非体积功的等压过程。

(2) 等容摩尔热容 $C_{V,m} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\delta Q_V}{dT} \stackrel{\text{②}}{=} \left(\frac{\partial U_m}{\partial T} \right)_V$

上式中等号 ① 由定义而来, 等号 ② 的适用条件为封闭体系无非体积功的等容过程。

(3) $C_{p,m} - C_{V,m} = R$

该式只适用于理想气体。

(4) $C_{V,m} = \frac{3}{2}R$

该式适用于常温下单原子分子理想气体。

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

该式适用于常温下双原子分子理想气体。

4. 理想气体绝热可逆过程方程

$$pV^\gamma = \text{常数} \quad TV^{\gamma-1} = \text{常数} \quad p^{1-\gamma}T^\gamma = \text{常数}$$

式中, $\gamma = C_{p,m}/C_{V,m}$, 其中 $C_{p,m}$ 为常数。上述三式适用于物质的量一定的理想气体绝热可逆过程。它们相结合还可以导出

$$T_2/T_1 = (p_2/p_1)^{R/C_{p,m}} = (V_1/V_2)^{R/C_{V,m}}$$

5. 热力学能变的计算

(1) $\Delta U = Q + W$

该式适用于封闭体系任何过程。

(2) $\Delta U = Q_V$

该式适用于封闭体系无非体积功的等容过程。

(3) $\Delta U \stackrel{\text{①}}{=} \int_{T_1}^{T_2} nC_{V,m}dT \stackrel{\text{②}}{=} nC_{V,m}(T_2 - T_1)$

等式 ① 对于非理想气体体系,适用于无非体积功的、恒容的单纯状态变化;对于理想气体体系,则适用于单纯状态变化的一切过程。等式 ② 的适用条件是在等式 ① 的基础上再补充要求 $n, C_{V,m}$ 恒定。

6. 焓与焓变

$$(1) \quad H \stackrel{\text{def}}{=} U + pV$$

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

以上两式适用于物质的量一定的热力学体系的一切过程。

$$(2) \quad \Delta H \stackrel{\text{①}}{=} \int_{T_1}^{T_2} nC_{p,m}dT \stackrel{\text{②}}{=} nC_{p,m}(T_2 - T_1)$$

等式 ① 对于非理想气体体系,适用于无非体积功的、恒压的单纯状态变化;对于理想气体体系,适用于单纯状态变化的一切过程。等式 ② 的适用条件是在等式 ① 的基础上附加要求 $n, C_{p,m}$ 恒定。

$$(3) \quad \Delta H = Q_p$$

此式适用于封闭体系无非体积功的恒压过程。

7. 化学反应的热效应

$$(1) \quad Q_p = Q_v + \sum \nu_B(g)RT$$

此式适用于由同一始态出发,分别经等温恒压及等温恒容过程,达到仅 p, V 不同的终态的化学反应热效应的计算。

$$(2) \quad \Delta_r H_m^\ominus(T) = \sum \nu_B \Delta_f H_m^\ominus(B) = - \sum \nu_B \Delta_c H_m^\ominus(B)$$

此式适用于参加反应的各物质均处于温度为 T , 压力为 100 kPa 的标准状态下,按化学反应计量式进行单位反应(即 $\xi = 1 \text{ mol}$) 时反应焓变的计算。

$$(3) \quad \Delta_r H_m^\ominus(T_2) = \Delta_r H_m^\ominus(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \sum \nu_B C_{p,m}(B) dT$$

此式只适用于温度在 $T_1 \sim T_2$ 范围内,参加反应各物质的种类和相态皆不发生变化的反应。

8. 节流膨胀系数

$$\mu_{J-T} = (\partial T / \partial p)_H$$

又称为焦耳 - 汤姆生系数。此式适用于多孔塞(或节流阀)两侧较远处的流体(气体或液体)达到稳定流动时的节流膨胀过程。

1.3 典型概念题与答题技巧

1. 1 mol 某纯理想气体,当其温度、热力学能、焓都有定值时,体系是否具有确定的状态?

答 对于一定量的物质,如果有任意两个独立变量确定,体系就具有确定的状态。

1 mol 某纯理想气体的热力学能、焓都只是温度的函数,所以温度、热力学能、焓三个变量之间只有一个独立变量,因此对于该体系来说,当温度、热力学能、焓都有定值时,体

系不具有确定的状态。

答题关键 (1) 封闭体系如果任意两个独立变量确定, 体系就有确定的状态。(2) 找出该体系的独立变量数。

2. 根据道尔顿分压定律 $p = \sum p_B$, 可见压力具有加和性, 应属于广度性质, 此结论对吗? 为什么?

答 不对, 压力是强度性质, 在一个热力学平衡体系中, 当 n 、 T 、 V 一定时, 压力处处相等, 不具有加和性。这里的加和性是指同一热力学平衡体系中, 某物理量的数值与体系中物质的数量成正比。

道尔顿分压定律中分压 p_B 是指在同一温度下 B 组分单独占有与混合气体相同体积时所具有的压力, 总压 p 和分压 p_B 不是同一热力学平衡体系中的物理量, 且与物质的数量不成正比关系, 即 $p = \sum p_B$ 不属于加和性。

答题关键 (1) 明确什么是加和性。(2) 明确总压和分压的物理意义。(3) 指出 $p = \sum p_B$ 不属于加和性。

3. 夏天将室内电冰箱门打开, 接通电源, 紧闭门窗(设墙壁门窗隔热良好), 若冰箱运行, 室内温度能否降低? 为什么?

答 不能。该室可视为绝热恒容体系, 与外界无热及体积功的交换, 但它从环境中得到电功(非体积功), $\Delta U = Q_V + W_{\text{环}} + W' = W' > 0$, 所以室内气体温度升高, 室内温度绝不会逐渐降低。

答题关键 (1) 电冰箱开门运行, 环境对室内气体做电功。(2) 第一定律的数学表达式中功为总功, 总功包括体积功和非体积功。(3) 热力学能(封闭体系) $U = f(T, V)$, 在恒容条件下 $U = f(T)$, 所以 $\Delta U > 0$ 必导致室内气体温度升高。

4. 设有一恒容绝热容器, 其中有一可抽去的隔板。(1) 容器左方充以空气, 右方抽空, 将隔板抽去后, 问 ΔU 、 Q 、 W 为正, 还是为负或零?(2) 如右方也有空气, 但压力小于左方, 问抽去隔板后 ΔU 、 Q 、 W 如何变化?(设以左方空气为体系和以全部空气为体系分别讨论)

答 (1) 以左方空气为体系, 抽去隔板, 气体向真空膨胀, $W = 0$, 又因容器绝热, $Q = 0$, 所以 $\Delta U = Q + W = 0$, 即 ΔU 、 Q 、 W 均为零。

(2) 以全部空气为体系, 因恒容绝热, 所以 $Q = 0$, $W = 0$, $\Delta U = 0$, 即 ΔU 、 Q 、 W 均为零。

以左方空气为体系, 则因左方压力大于右方, 所以 $W < 0$, 为负值, $Q > 0$, 为正值。关于 ΔU 还需明确其他条件才能确定。

答题关键 (1) 明确以什么为体系。(2) 热力学中规定体系吸热 Q 为正值, 放热 Q 为负值; 体系对外做功 W 为负值, 得到功 W 为正值。

5. 某理想气体从同一始态 A 出发经三种不同途径到达不同终态: $A \xrightarrow{\text{等温可逆}} B$, $A \xrightarrow{\text{绝热可逆}} C$, $A \xrightarrow{\text{绝热不可逆}} D$, (1) 若终态体积相同, 问点 D 位于 BC 线上什么位置?(2) 若终态压力相同, 问 D 点位于 BC 线上什么位置? 为什么?

答 (1) 当终态体积相同, 都为 V_2 时, 点 D 在点 B、C 之间(图 1.1), 其具体位置因具

体绝热不可逆过程的不同而不同。因为等温可逆过程温度不变,绝热膨胀过程体系温度下降,又因为在绝热可逆过程中体系对外所做的功大于在绝热不可逆过程中体系所做的功,再根据绝热过程功的计算式 $W = nC_{V,m}(T_2 - T_1)$ 可知:绝热可逆过程终态温度 T_C 低于绝热不可逆过程终态温度 T_D ,而 $T_D < T_B = T_1$,因此点 D 在点 B 、 C 之间(V_2 相同时, $p = nRT/V$,终态温度越高,压强越大,即 $p_C < p_D < p_B$)。

(2) 当终态压力相同时,点 D 也在点 B 、 C 之间(图 1.2),其具体位置因具体过程不同而不同。根据前面分析可知 $T_C < T_D < T_B$,又 $V = nRT/p_2$,终态压力相同时,温度越高,体积越大,所以终态体积关系是 $V_C < V_D < V_B$,即点 D 在点 B 、 C 之间。

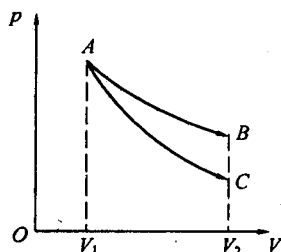


图 1.1 概念题 5 附图

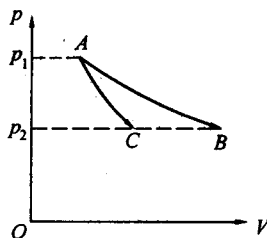


图 1.2 概念题 5 附图

答题关键 (1) 理想气体绝热膨胀对外所做的功来源于体系热力学能的降低,因此理想气体绝热膨胀过程,无论是否可逆,体系温度都降低。(2) 可逆过程做功最大。绝热过程,无论是否可逆,功的计算式均为 $W = nC_{V,m}(T_2 - T_1)$,由此可以比较绝热可逆过程与绝热不可逆过程的终态温度。

6. 对理想气体来说 $\Delta U_T = 0$,是否说明若水蒸气为理想气体,则在 25°C 下将水蒸发成水蒸气时 $\Delta U = 0$?

答 理想气体的 $\Delta U_T = 0$,说明理想气体由状态 I 变化到状态 II 时,若两状态温度相同,则热力学能不变。这里两状态都是理想气体,且物质的量不变。

在 25°C 时将水蒸发成水蒸气,虽然状态 II 是理想气体,但状态 I 却是液体水,不符合 $\Delta U_T = 0$ 的条件。所以此过程 $\Delta U \neq 0$ 。

答题关键 理想气体 $U = f(T)$ 是 $\Delta U_T = 0$ 的前提条件。

7. 体系经历一个循环后, ΔH 、 ΔU 、 Q 、 W 是否都等于零?

答 体系经历一个循环,意味着体系经过一系列变化后又回复到原来的状态。所以体系的所有状态函数都随之回复至原来的数值, H 和 U 是体系的状态函数,因此 $\Delta U = 0$, $\Delta H = 0$ 。但功和热都是过程函数,不仅与始态和终态有关,还与变化的途径有关。体系经一循环后状态复原,但一般情况下,体系从始态至中间态的途径与从中间态复原至始态时的途径不同,因此两过程的功不会刚好抵消,热也不会刚好抵消。当在特殊情况下,如体系经绝热可逆膨胀后又绝热可逆压缩回原状态,或体系经等温可逆膨胀后又等温可逆压缩回复原状态,这时 Q 、 W 都等于零。

答题关键 状态函数的数值只决定于状态,而过程函数的数值不仅与状态有关,还与变化的途径有关。

8. 1 mol 某理想气体在恒温下抵抗恒外压 $p_{\text{外}}$ 膨胀,则:(1) $\Delta H = \Delta U + \Delta(pV)$, $\Delta U = 0$, $\Delta(pV) = 0$, 所以 $\Delta H = 0$; (2) $\Delta H = \Delta U + p\Delta V$, $\Delta U = 0$, $p\Delta V \neq 0$, 所以 $\Delta H \neq 0$ 。

上面两种思考方法哪一种正确?为什么?

答 方法(1) 正确。因为:

① 理想气体 $U = f(T)$, 因此恒温下 $\Delta U = 0$;

② 理想气体恒温过程 $p_1 V_1 = p_2 V_2$, 因此 $\Delta(pV) = 0$ 。

方法(2) 错误。因为:

① $H = U + pV$ 中的 p 是指体系自身的压力, 即 $p_{\text{内}}$;

② 理想气体恒温下抵抗恒外压膨胀, $p_{\text{内}}$ 不可能是常数, 也不可能等于 $p_{\text{外}}$ 。所以 $\Delta H \neq \Delta U + p\Delta V$ 。

答题关键 (1) 理想气体等温过程方程是 $pV = \text{常数}$ 。(2) 焓定义式中压力是指体系内压。

9. 理想气体绝热膨胀时体积并不恒定,为什么能应用 $\delta W = C_V dT$ 公式?

答 根据 $C_{V,m}$ 的定义式

$$C_{V,m} = \left(\frac{\partial U_m}{\partial T} \right)_V$$

可得 $dU = nC_{V,m}dT = C_V dT$

此式只适用于恒容过程。

但如果利用 $U = f(T, V)$ 可得

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV$$

对于理想气体有 $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0$, 则上式变为

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT = C_V dT$$

此式适用于理想气体的任何过程。

本题中理想气体作绝热膨胀, $\delta Q = 0$, 根据第一定律得

$$dU = \delta W + \delta Q = \delta W$$

又 $dU = C_V dT$

所以 $\delta W = C_V dT$

即理想气体绝热膨胀时能应用 $\delta W = C_V dT$ 公式。

答题关键 $dU = C_V dT$ 对于理想气体任何过程都是适用的。

10. 应用公式 $\Delta H = Q_p$ 的条件是什么?是不是只有恒压过程才有 ΔH ?为什么?

答 $\Delta H = Q_p$ 的适用条件是封闭体系只有体积功的恒压过程。

并不是只有恒压过程才有 ΔH 。因为焓 H 是状态函数,只要体系的状态发生了变化,无论是恒压还是非恒压过程都会有焓的变化 ΔH 。只不过在恒压过程中 $\Delta H = Q_p$,可直接用 Q_p 来计算 ΔH ,而在非恒压过程中 $\Delta H \neq Q$,但是 ΔH 仍是客观存在的,可由其他方法求出。

答题关键 (1) $\Delta H = Q_p$ 的导出过程。(2) 焓是状态函数,具备状态函数的特点。

1.4 典型范例与解题技巧

例 1 求下列各过程的体积功(设 $H_2(g)$ 为理想气体)。

- (1) 3 mol H_2 由 300 K、100 kPa 等压加热到 800 K;
- (2) 3 mol H_2 由 300 K、100 kPa 等容加热到 800 K;
- (3) 3 mol H_2 由 300 K、1.0 MPa 等温可逆膨胀至 1.0 kPa;
- (4) 3 mol H_2 由 300 K、1.0 MPa 自由膨胀至 1.0 kPa。

解 (1)
$$W_1 = -p_{\text{环}}(V_2 - V_1) = -p_{\text{环}}\left(\frac{nRT_2}{p_2} - \frac{nRT_1}{p_1}\right)$$

因为

$$p_{\text{环}} = p_1 = p_2$$

所以
$$W_1 = -nR(T_2 - T_1) = [-3 \times 8.314 \times (800 - 300)] \text{ J} = -12.47 \text{ kJ}$$

(2) 等容过程

$$dV = 0$$

$$W_2 = 0$$

(3) 等温可逆膨胀过程

$$\begin{aligned} W_3 &= -\int_{V_1}^{V_2} p_{\text{环}} dV = -\int_{V_1}^{V_2} p dV = -\int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = \\ &= nRT \ln(V_1/V_2) = nRT \ln(p_2/p_1) = \\ &= \{3 \times 8.314 \times 300 \ln [10^3/(1.0 \times 10^6)]\} \text{ J} = -51.69 \text{ kJ} \end{aligned}$$

(4) 自由膨胀

$$p_{\text{环}} = 0$$

$$W_4 = 0$$

解题关键 $\delta W = -p_{\text{环}} dV$ 中 $p_{\text{环}}$ 为外压,在等压过程中 $p_1 = p_2 = p_{\text{环}}$,在可逆过程中 $p_{\text{环}} = p$ 。

例 2 某理想气体由 0℃、101.325 kPa、10.00 dm³ 的始态分别经历:(1) 绝热可逆膨胀;(2) 绝热不可逆膨胀两过程到压力为 101.325 kPa 的终态。设 $C_{V,m} = \frac{3}{2}R$,计算上述两过程的最后体积和所做的功。

解 $C_{V,m} = \frac{3}{2}R$, 则 $C_{p,m} = \frac{5}{2}R$, 所以

$$\gamma = C_{p,m}/C_{V,m} = \frac{5}{3}$$

$$n = \frac{p_1 V_1}{RT_1} = \frac{1.013.25 \times 10^3 \times 10.00 \times 10^{-3}}{8.314 \times 273.15} \text{ mol} = 4.462 \text{ mol}$$

(1) 根据绝热可逆过程方程

$$p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma$$

得 $V_2 = (p_1/p_2)^{1/\gamma} \cdot V_1 = [(1.013.25/101.325)^{3/5} \times 10.00] \text{ dm}^3 = 39.81 \text{ dm}^3$

$$T_2 = \frac{p_2 V_2}{nR} = \frac{101.325 \times 10^3 \times 39.81 \times 10^{-3}}{4.462 \times 8.314} \text{ K} = 108.73 \text{ K}$$

$$W_1 = \Delta U_1 = nC_{V,m}(T_2 - T_1) =$$

$$[4.462 \times \frac{3}{2} \times 8.314 \times (108.73 - 273.15)] \text{ J} = -9.149 \text{ kJ}$$

(2) 绝热不可逆过程仍有 $\Delta U = W$, 即

$$nC_{V,m}(T_2 - T_1) = -p_{\text{环}}(V_2 - V_1)$$

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

$$C_{V,m}(T_2 - T_1) = - \left(RT_2 - \frac{p_2 RT_1}{p_1} \right)$$

$$\frac{3}{2}(T_2 - 273.15 \text{ K}) = -T_2 + \frac{101.325 \times 273.15}{1.013.250} \text{ K}$$

解此方程得

$$T_2 = 174.82 \text{ K}$$

$$V_2 = \frac{nRT_2}{p_2} = \frac{4.462 \times 8.314 \times 174.82}{101.325} \text{ m}^3 = 64.01 \text{ dm}^3$$

$$W_2 = \Delta U_2 = nC_{V,m}(T_2 - T_1) = [4.462 \times \frac{3}{2} \times 8.314 \times (174.82 - 273.15)] \text{ J} = -5.472 \text{ kJ}$$

解题关键 (1) $pV^\gamma = \text{常数}$, 只适用于 γ 为常数的理想气体绝热可逆过程, 对于绝热不可逆过程不适用。(2) 对于理想气体的封闭体系, 无论绝热可逆还是绝热不可逆过程, 都可以用 $\Delta U = W$ 这一公式。对于绝热可逆过程直接利用此式计算功(也可用 $W = \frac{p_2 V_2 - p_1 V_1}{\gamma - 1}$ 计算功)。对于绝热不可逆过程一般先用 $\Delta U = W$ 计算终态温度, 再将终态温度代入 $\Delta U = W$ 计算功。

例3 设有 1 mol 氮气, 其 $C_{V,m} = \frac{5}{2}R$, 温度为 0°C , 压力为 101.3 kPa, 试计算下列过程中的 Q 、 W 、 ΔU 及 ΔH 。

(1) 等容加热至压力为 152.0 kPa;

(2) 等压膨胀至原来体积的 2 倍;

(3) 等温可逆膨胀至原来体积的 2 倍;

(4) 绝热可逆膨胀至原来体积的 2 倍。

解 (1) $dV = 0$ $W_1 = 0$

因为等容过程中,温度与压力成正比,所以

$$T_2 = \frac{p_2}{p_1} T_1 = \left(\frac{152.0 \times 10^3}{101.3 \times 10^3} \times 273.15 \right) \text{ K} = 409.86 \text{ K}$$

$$Q_1 = \Delta U_1 = \int_{T_1}^{T_2} nC_{V,m} dT = \left[1 \times \frac{5}{2} \times 8.314 \times (409.86 - 273.15) \right] \text{ J} = 2.842 \text{ kJ}$$

$$\Delta H_1 = nC_{p,m}(T_2 - T_1) = n(C_{V,m} + R)(T_2 - T_1) =$$

$$\left[1 \times \frac{7}{2} \times 8.314 \times (409.86 - 273.15) \right] \text{ J} = 3.978 \text{ kJ}$$

(2) 等压过程中,温度与体积成正比,所以

$$T_2 = \frac{V_2}{V_1} T_1 = (2 \times 273.15) \text{ K} = 546.30 \text{ K}$$

$$W_2 = -p_{\text{环}}(V_2 - V_1) = -p_{\text{环}}(2V_1 - V_1) = -p_{\text{环}}V_1 = -p_1V_1 = -nRT_1 =$$

$$(-1 \times 8.314 \times 273.15) \text{ J} = -2.271 \text{ kJ}$$

$$\Delta U_2 = nC_{V,m}(T_2 - T_1) = \left[1 \times \frac{5}{2} \times 8.314 \times (546.30 - 273.15) \right] \text{ J} = 5.677 \text{ kJ}$$

$$\Delta H_2 = Q_2 = nC_{p,m}(T_2 - T_1) = \left[1 \times \frac{7}{2} \times 8.314 \times (546.30 - 273.15) \right] \text{ J} = 7.948 \text{ kJ}$$

(3) 因为理想气体 $U = f(T)$, $H = f(T)$, 等温可逆膨胀时温度不变, 所以

$$\Delta U_3 = 0 \quad \Delta H_3 = 0$$

$$W_3 = - \int_{V_1}^{V_2} p dV = nRT \ln(V_1/V_2) = (1 \times 8.314 \times 273.15 \times \ln \frac{1}{2}) \text{ J} = -1.574 \text{ kJ}$$

$$Q_3 = -W_3 = 1.574 \text{ kJ}$$

(4) 因为

$$Q_4 = 0 \quad \gamma = \frac{7}{5}$$

所以

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}$$

$$T_2 = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} T_1 = \left[\left(\frac{1}{2} \right)^{\frac{7}{5}-1} \times 273.15 \right] \text{ K} = 207.01 \text{ K}$$

$$W_4 = \Delta U_4 = nC_{V,m}(T_2 - T_1) = \left[1 \times \frac{5}{2} \times 8.314 \times (207.01 - 273.15) \right] \text{ J} = -1.375 \text{ kJ}$$

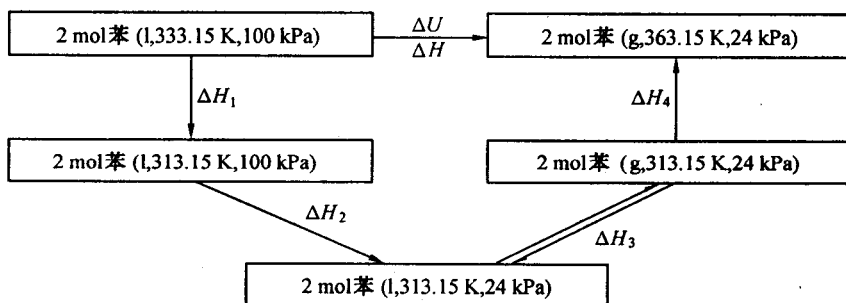
$$\Delta H_4 = nC_{p,m}(T_2 - T_1) = \left[1 \times \frac{7}{2} \times 8.314 \times (207.01 - 273.15) \right] \text{ J} = -1.925 \text{ kJ}$$

解题关键 (1) $\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} nC_{V,m} dT$ 和 $\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} nC_{p,m} dT$ 适用于理想气体的任何单纯状态变化过程。(2) 掌握常见过程的特点, 并能利用其特点求出相关的状态参数。

例 4 已知 40℃ 时苯的蒸气压为 24.00 kPa, 气化焓为 33.43 kJ · mol⁻¹。假定苯(l) 和苯(g) 的定压摩尔热容均与温度无关, 分别为 141.5 J · mol⁻¹ · K⁻¹ 和 94.12 J · mol⁻¹ · K⁻¹。试计算 2 mol 苯由 60℃、100 kPa 的液态, 在等压下全部变成 90℃、24 kPa 蒸气过程中的

$\Delta U, \Delta H$ 。

解 这个过程是不可逆相变过程,必须设计成可逆过程,再利用状态函数法求解。因为 313.15 K、24.00 kPa 时液态苯与苯蒸气之间的转化是可逆的,所以题给不可逆相变过程可以设计成如下可逆过程:



$$\Delta H_1 = nC_{p,m}(l)(T_2 - T_1) = [2 \times 141.5 \times (313.15 - 333.15)] \text{ J} = -5.660 \text{ kJ}$$

$$\Delta H_2 \approx 0 \quad (\text{压力对液体焓的影响常忽略})$$

$$\Delta H_3 = n\Delta_{\text{vap}}H_m^\ominus = (2 \times 33.43) \text{ kJ} = 66.86 \text{ kJ}$$

设苯(g)为理想气体,则因苯的 $C_{p,m}(g)$ 与温度无关,所以

$$\Delta H_4 = nC_{p,m}(g)\Delta T = [2 \times 94.12 \times (363.15 - 313.15)] \text{ J} = 9.412 \text{ kJ}$$

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 = (-5.660 + 0 + 66.86 + 9.412) \text{ kJ} = 70.612 \text{ kJ}$$

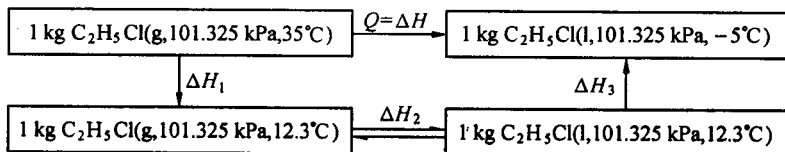
$$\Delta U = \Delta H - \Delta(pV) = \Delta H - (p_g V_g - p_l V_l) \approx \Delta H - p_g V_g = \Delta H - n(g)RT_g =$$

$$(70.612 - 2 \times 8.314 \times 363.15 \times 10^{-3}) \text{ kJ} = 64.57 \text{ kJ}$$

解题关键 (1) 40℃ 时苯的蒸气压为 24.00 kPa,意味着给定一个可逆相变,就可以利用这一可逆相变设计过程。(2) H 和 U 是状态函数, ΔH 和 ΔU 的数值只与始、终态有关,与过程无关。(3) 求出 ΔH 后,利用焓的定义求 ΔU 更快捷。

例 5 已知 $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}(g)$ 的 $C_{p,m}(g) = (18.8 + 148.5 \times 10^{-3} T/\text{K}) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}(l)$ 的 $C_{p,m}(l) = (87.5 + 0.042 T/\text{K}) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。氯乙烷的正常沸点为 12.3℃,在正常沸点时的气化热为 24.9 kJ·mol⁻¹。试计算 1 kg 氯乙烷在 101.325 kPa 下,由 35℃ 冷却到 -5℃ 时所需的热量。($M(\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}) = 64.5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$)

解 在 101.325 kPa 下,氯乙烷由 35℃ 冷却到 -5℃,既有简单状态变化,又有相变化,所以该过程可以设计成如下步骤,将不可逆相变过程设计成可逆过程:



$$\Delta H_1 = \int_{308.15}^{285.45} nC_{p,m}(g) dT = \int_{308.15}^{285.45} \frac{1 \times 10^3 \text{ g}}{64.5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \times$$

$$(18.8 + 148.5 \times 10^{-3} T/\text{K}) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} dT = -22.122 \text{ kJ}$$

$$\Delta H_2 = -n\Delta_{\text{vap}}H_m^\ominus = \left(-\frac{1 \times 10^3}{64.5} \times 24.9\right) \text{ J} = -385.95 \text{ kJ}$$

$$\Delta H_3 = \int_{285.45}^{268.15} nC_{p,m}(l)dT = \int_{285.45}^{268.15} \frac{1 \times 10^3 \text{ g}}{64.5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \times (87.5 + 0.042 T/\text{K}) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} dT = -26.581 \text{ kJ}$$

$$Q = \Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 = [(-22.122) + (-385.95) + (-26.581)] \text{ kJ} = -434.65 \text{ kJ}$$

解题关键 (1) 在等压无非体积功条件下 $Q = \Delta H$, 于是求热量变成求 ΔH 。(2) 在正常沸点时氯乙烷(l)与氯乙烷(g)的转化是可逆的。

例 6 试计算下列相变过程的 Q 、 W 、 ΔU 、 ΔH , 并比较计算结果。

(1) 1 g 100℃、101 325 Pa 的水在 101 325 Pa、100℃ 下蒸发为蒸气;

(2) 1 g 100℃、101 325 Pa 的水在 100℃、恒外压 50 662.5 Pa 时等温蒸发后, 再将蒸气慢慢加压到 100℃、101 325 Pa;

(3) 将 1 g 100℃、101 325 Pa 的水突然移放到恒温 100℃ 的真空箱中, 水汽即充满整个真空箱, 测其压力为 101 325 Pa。

设水蒸气为理想气体。在正常沸点时水的气化热为 40.662 kJ · mol⁻¹。M(H₂O) = 18 g/mol。

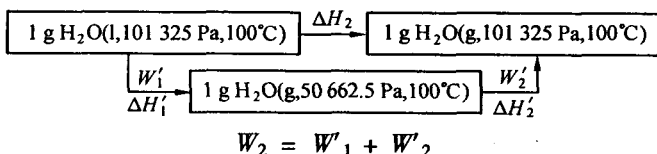
解 (1) 恒温恒压可逆相变过程

$$Q_1 = Q_p = \Delta H_1 = n\Delta_{\text{vap}}H_m^\ominus = \left(\frac{1}{18} \times 40\,662\right) \text{ J} = 2\,259.0 \text{ J}$$

$$W_1 = -p_{\text{环}}(V_g - V_l) \approx -p_g V_g = -nRT = \left(-\frac{1}{18} \times 8.314 \times 373\right) \text{ J} = -172.3 \text{ J}$$

$$\Delta U_1 = Q_1 + W_1 = [2\,259.0 + (-172.3)] \text{ J} = 2\,086.7 \text{ J}$$

(2) 该过程图示如下:



$$W'_1 = -p_{\text{环}}(V_g - V_l) \approx -p_{\text{环}} V_g = -nRT = \left(-\frac{1}{18} \times 8.314 \times 373\right) \text{ J} = -172.28 \text{ J}$$

$$W'_2 = nRT \ln \frac{p_2}{p_1} = \left(\frac{1}{18} \times 8.314 \times 373 \times \ln \frac{101\,325}{50\,662.5}\right) \text{ J} = 119.42 \text{ J}$$

$$W_2 = W'_1 + W'_2 = -52.9 \text{ J}$$

因为过程(2)与过程(1)始、终态相同, 所以

$$\Delta H_2 = \Delta H'_1 + \Delta H'_2 = \Delta H_1 = 2\,259.0 \text{ J}$$

$$\Delta U_2 = \Delta U_1 = 2086.7 \text{ J}$$

$$Q_2 = \Delta U_2 - W_2 = [2086.7 - (-52.9)] \text{ J} = 2139.6 \text{ J}$$

(3) 向真空蒸发, $p_{\text{环}} = 0$, $W_3 = 0$, 又因该过程始、终态与过程(1) 仍然相同, 所以

$$Q_3 = \Delta U_3 = \Delta U_1 = 2086.7 \text{ J}$$

$$\Delta H_3 = \Delta H_1 = 2259.0 \text{ J}$$

通过比较可以发现三个过程的始态都相同, 终态也都相同, 由于 H 和 U 是体系的状态函数, 所以三个过程的 ΔU 、 ΔH 分别相等。但 Q 、 W 都不是状态函数, 与过程有关, 所以三个过程的 Q 、 W 值不相同。并且可以看出可逆过程即过程(1) 的 Q 、 W 绝对值较大, 不可逆过程的较小, 且不可逆程度越大, Q 、 W 绝对值越小。

解题关键 (1) 状态函数 H 和 U 的改变量只取决于始、终态, 与途径无关。(2) 过程函数 Q 和 W 必须根据具体过程求算。

例 7 容积为 27 m^3 的绝热容器中有一小加热件, 器壁上有一小孔与 101.325 kPa 的大气相通。若利用加热件使容器内的空气维持恒压, 则当温度由 0°C 升高到 20°C 时需供给容器内的空气多少热量? 设空气为理想气体, $C_{V,m} = 20.40 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

解 题给过程可以看做是恒压加热排气过程, 但加热过程中, 随着容器内空气的升温, 容器内空气的物质的量却逐渐减少, 即 $n_{\text{空气}} = pV_{\text{容器}}/RT$, 所以

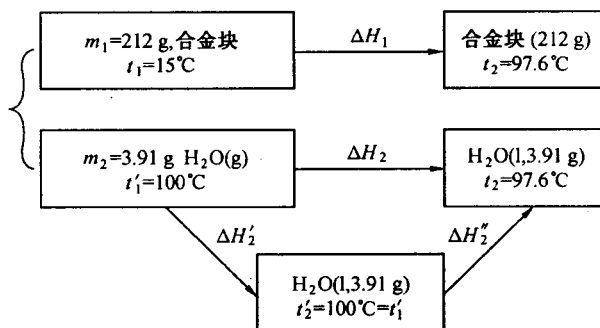
$$Q = \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} n C_{p,m} dT = \int_{T_1}^{T_2} \frac{pV_{\text{容器}}}{RT} (C_{V,m} + R) dT = \frac{pV_{\text{容器}}}{R} (C_{V,m} + R) \ln \frac{T_2}{T_1} =$$

$$\left[\frac{101.325 \times 27}{8.314} (20.40 + 8.314) \ln \frac{293.15}{273.15} \right] \text{ J} = 667.7 \text{ kJ}$$

解题关键 以剩余在容器内的空气为体系, 体系的物质的量随温度的变化而变化。

例 8 已知 100°C 时水的 $\Delta_{\text{vap}} H_m^\ominus = 40.64 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $C_p(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 4.184 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$, 今有 15°C 、 212 g 的合金块置于量热计中, 于 101.325 kPa 恒压下通过一定量 100°C 的水蒸气, 当金属块温度上升到 97.6°C 时, 表面上有 3.91 g 水凝出。设量热计绝热良好, 试求该金属块的比定压热容。($M(\text{H}_2\text{O}) = 18.02 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$)

解 在量热计内所进行的过程可表示为



此过程可看做绝热恒压过程, 则 $\Delta H = 0$, 即

$$\Delta H_1 + \Delta H_2 = 0$$