

高校经典教材同步辅导

配套南京大学《物理化学》(第四版)

九章丛书

物理化学

(第四版)

辅导及习题全解

主编 / 尹宝岩 黄树森
编写 / 九章系列课题组

- 知识点窍 ■ 逻辑推理
- 习题全解 ■ 全真考题
- 名师执笔 ■ 题型归类



人民教育出版社

高校经典教材同步辅导

物 理 化 学

(南大第四版)

辅导及习题全解

主编 尹宝岩 黄树森

主审 杨富云

编写 九章系列课题组

王艳云 唐明星

孙怀东 张志敏

人民邮电出版社

图书在版编目(CIP)数据

高校经典教材同步辅导·物理化学(南大第四版)/尹宝岩,黄树森主
编. —北京:人民日报出版社,2004.9

ISBN 7-80153-967-2

I. 高… II. ①尹…②黄… III. 高校—教学参考资料

IV. G634

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2004)第 099674 号

高校经典教材同步辅导·物理化学(南大第四版)

主 编: 尹宝岩 黄树森

责任编辑: 曲 易

封面设计: 伍克润

出版发行: 人民日报出版社(北京金台西路2号/邮编:100733)

经 销: 新华书店

印 刷: 北京顺天意印刷有限公司

字 数: 354 千字

开 本: 787×960 1/16

印 张: 23

印 数: 3000

版 次: 2005 年 8 月第 1 次印刷

书 号: ISBN 7-80153-967-2/G·550

定 价: 24.80 元(全五册·128.00 元)

前 言

南京大学物理化学教研室编写的《物理化学》(第四版),目前是一套备受读者欢迎并多次获奖的优秀教材,并被全国许多院校采用。为帮助在校学生解决学习中经常遇到的困难,我九章系列课题组,精心编写了《物理化学辅导及习题全解》一书。

本辅导书以教材内容为依据,对教材的主要内容,基本公式进行了知识点归纳,并对教材课后的复习题和习题进行了全面解答。习题详实,分析透彻,文字简明,内容紧扣教材,在习题的解答过程中,本书除了有传统辅导书的解题过程外,主要有以下特点:

1. 知识点窍:运用公式、定理及定义来点明知识点。
2. 逻辑推理:阐述习题的解题过程。
3. 解题过程:概念清晰,步骤完善,数据准确,附图齐全。

把知识点窍——逻辑推理——解题过程联系起来,做到融会贯通,最后给出本书的习题答案。在解题思路和解题技巧上进行精练分析和引导,巩固所学,达到举一反三的效果。

“知识点窍”和“逻辑推理”是本书的精华所在,是由多位著名教授根据学生在解题过程中存在的问题,进行分析而研究出来的一种新型的、拓展思路的解题方法。“知识点窍”提纲挈领地抓住了题目的核心知识,让学生清楚地了解出题者的意图,而“逻辑推理”则注重引导学生思维,旨在培养学生科学的思维方法,即掌握答题的思维技巧。在此基础上提供了详细的“解题过程”,使学生熟悉整个答题过程。

本书在编写过程中,参考了郑武老师编写的《物理化学辅导及习题精解》一书,在此深表感谢。

本书由于编者水平有限,书中错误之处在所难免,恳切希望同行和广大读者批评指正。

编者

2005年6月

目 录

第一章 热力学第一定律及其应用	1
一、基本要求	1
二、知识点归纳	1
三、复习题	3
四、习题解答	7
第二章 热力学第二定律	35
一、基本要求	35
二、知识点归纳	35
三、复习题	38
四、习题解答	43
第三章 统计热力学基础	64
一、基本要求	64
二、知识点归纳	64
三、复习题	65
四、习题解答	74
第四章 溶液——多组分体系热力学在溶液中的应用	87
一、基本要求	87
二、知识点归纳	87
三、复习题	89
四、习题解答	91
第五章 相平衡	107
一、基本要求	107
二、知识点归纳	107
三、复习题	108
四、习题解答	110
第六章 化学平衡	128
一、基本要求	128
二、知识点归纳	128
三、复习题	130
四、习题解答	133

第七章 电解质溶液	161
一、基本要求	161
二、知识点归纳	161
三、复习题	164
四、习题解答	166
第八章 可逆电池的电动势及其应用	190
一、基本要求	190
二、知识点归纳	190
三、复习题	193
四、习题解答	197
第九章 电解与极化作用	232
一、基本要求	232
二、知识点归纳	232
三、复习题	234
四、习题解答	236
第十章 化学动力学基础(一)	253
一、基本要求	253
二、知识点归纳	253
三、复习题	255
四、习题解答	259
第十一章 化学动力学基础(二)	296
一、基本要求	296
二、知识点归纳	296
三、复习题	299
四、习题解答	303
第十二章 界面现象	321
一、基本要求	321
二、知识点归纳	321
三、复习题	325
四、习题解答	330
第十三章 胶体分散体系大分子溶液	345
一、基本要求	345
二、知识点归纳	345
三、复习题	349
四、习题解答	351

第一章 热力学第一定律及其应用

一、基本要求

1. 理解热力学的一些基本概念,如体系、环境、状态、功、热量、变化过程与途径、平衡状态、状态函数、热力学标准态。
2. 理解热力学第一定律叙述及数学表达式。明确热和功只在体系与环境有能量交换时才有意义;熟知功与热正、负号的取号惯例。
3. 明确准静态过程与可逆过程的意义。
4. 明确 U 及 H 都是状态函数,以及状态函数的特性。
5. 较熟练地应用热力学第一定律计算理想气体在等温、等压、绝热等过程中的 ΔU 、 ΔH 、 Q 和 W 。
6. 能熟练地应用生成焓、燃烧焓来计算反应热。会应用赫斯定律和基尔霍夫定律。
7. 了解卡诺循环的意义以及理想气体在诸过程中热、功的计算。
8. 从微观角度了解热力学第一定律的本质。

二、知识点归纳

1. 热力学第一定律

热力学第一定律的本质是能量守恒定律,对于封闭系统,其数学表达式为

$$\Delta U = Q - W$$

微小过程变化

$$dU = \delta Q - \delta W$$

只作体积功

$$dU = \delta Q - p_{\text{外}} dV$$

理想气体的内能只是温度的函数

$$U = f(T)$$

2. 焓和热容

①由于一般的化学反应大都在等压下进行,为应用方便,定义了一个新函数焓

$$H = U + pV$$

②焓是状态函数,属广度量,具有能量单位

③等容热容
$$C_V = \frac{\delta Q_V}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

等压热容
$$C_p = \frac{\delta Q_p}{dT} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

对于理想气体: $C_p - C_V = nR$ 或 $C_{p,m} - C_{V,m} = R$

3. 理想气体各基本过程中 W 、 Q 、 ΔU 、 ΔH 的运算

表 1-1 理想气体各基本过程中 W 、 Q 、 ΔU 、 ΔH 的运算

过程	W	Q	ΔU	ΔH
自由膨胀	0	0	0	0
等温可逆	$nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$	$nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$	0	0
等容可逆	0	$\int C_V dT$	$\int C_V dT$	$\int C_p dT$
等压可逆	$p_{\text{外}} \cdot \Delta V$	$\int C_p dT$	$\int C_V dT$	$\int C_p dT$
绝热可逆	$C_V(T_1 - T_2)$	0	$\int C_V dT$	$\int C_p dT$
多方可逆	$\frac{nR}{1-\delta}(T_2 - T_1)$	$\int C_V dT + W$	$\int C_V dT$	$\int C_p dT$

4. 焦耳—汤姆逊系数

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = -\frac{1}{C_p} \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T$$

5. 热效应的计算

不做非体积功的等压过程 $\Delta H = Q_p$

不做非体积功的等容过程 $\Delta U = Q_V$

化学反应等压热效应与等容热效应关系

$$Q_p - Q_V = (\Delta n)RT$$

由标准摩尔生成焓求标准摩尔反应焓变

$$\Delta_r H_m^\ominus = \sum_B \nu_B \Delta_f H_m^\ominus(B)$$

由标准摩尔燃烧焓求标准摩尔反应焓变

$$\Delta_r H_m^\ominus = - \sum_B \nu_B \Delta_c H_m^\ominus(B)$$

式中 ν_B 是化学计量系数,对反应物取负值,对生成物取正值。

6. 基尔霍夫定理:

$$\Delta_r H_m(T_2) = \Delta_r H_m(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_p dT$$

由此可计算同一化学反应在不同温度下的反应热。

三、复习题

1. $dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$, 由于 $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V$, 故前式可写作 $dU = C_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$ 。又因 $C_V dT = \delta Q$, 故前式又可写作 $dU = \delta Q + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$, 将这个公式与 $dU = \delta Q - p dV$ 比较, 则应有 $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = -p$, 这个结论是错误的, 试说明何以是错误的。

【知识点窍】 公式 $C_V dT = \delta Q$ 仅适于等容过程

【解题过程】 在以上推导过程中, $C_V dT = \delta Q$ 等式仅在等容过程成立, 且不一定等同于 $dU = \delta Q - p dV$ 中的 δQ , 所以得出的结论 $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = -p$ 也仅适用于等容过程, 故此结论是错误的, 因为

$$\begin{aligned} dU &= T dS - p dV \\ &= T \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV \right] - p dV \\ &= T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left[T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p \right] dV \end{aligned}$$

所以

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p$$

根据麦克斯韦关系式 $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$ 代入 $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$

亦即说明 $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = 0$, 故等容过程中, 结论 $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = -p$ 才成立。

2. 理想气体经等温可逆变化, $\Delta U = 0$, 所以 $Q = W = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$, 这里热 Q 和功 W 决定于始态的体积, 所以 Q 和 W 也具有状态函数的性质, 这说法对吗? 为什么?

【知识点窍】 状态函数的概念

【解题过程】 凡是仅由状态决定的物理量都叫状态函数; 状态函数的改变值仅决定于体系的起始和终了状态, 与它的变化途径无关。功 W 和热 Q 决定于引起状态变化的方法, 即决定于途径。而仅凭一个特定的过程, 就断定 Q 、 W 是状态函数是不充分

的,故此说法错误。

3. 任一气体从同一始态出发,经一等温可逆过程和一等温不可逆过程到达同一状态,因 $W_R > W_{IR}$, 所以 $Q_R > Q_{IR}$, 这个结论对不对? 为什么?

【解题过程】 此结论不正确

因为 W_{IR} 不一定是体积功,外界可以通过热或功使体系实现等温不可逆过程,所以由热力学第一定律知, Q_R 、 Q_{IR} 的大小不能确定。

4. 当热由体系传给环境时,体系的焓是否一定减少?

【知识点窍】 热力学第一定律、焓

【解题过程】 不一定减少。当热由体系传给环境时,其 $Q < 0$, 则由热力学第一定律以及焓的定义可知 $H \equiv U + pU$,

$$\text{则} \quad \Delta H = \Delta U + \Delta(pV),$$

$$\text{又} \quad \Delta U = \delta Q - \delta W,$$

$$\Delta H = \delta Q - \delta W + \Delta(pV)。$$

若 $\delta Q < 0$, 体系放热,若有外界环境对体系做功, $\delta W < 0$, 若 δW 足够大,可以抵消 δQ 造成的负值使 ΔH 可能反而增加。从另一个角度, H 是状态函数。

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} nC_p dT$$

体系放热,但可能由于外界做功使系统的温度升高: $T_2 > T_1$ 从而 $\Delta H > 0$ 是有可能的。所以体系的焓不一定减少。

5. 某山脚下的大气压为 $p^\ominus$,而在山顶上的压力下降 $\frac{1}{2}$,能否在山腰上架一风车,用压力差来推动作功? 为什么?

【知识点窍】 热力学第一定律

【解题过程】 根据热力学第一定律,这是不可能的,即 dU 、 δQ 不变,而使 $\delta W > 0$, 是不可能使等式 $dU = \delta Q - \delta W$ 成立的,亦即违反了热力学第一定律,所以这种说法是错的。

6. 某一化学反应在烧杯中进行,放热 Q ,焓变为 ΔH_1 ,若安排成可逆电池,使始终态相同,这时放热 Q_2 ,焓变为 ΔH_2 ,则 ΔH_1 与 ΔH_2 是否相同?

【知识点窍】 焓是状态函数

【解题过程】 ΔH_1 与 ΔH_2 相同。

因为使体系由指定的始态到达指定的终态,可以通过不同的过程来实现,在这些过程中, W 、 Q 的数值将有所不同;但焓是体系的宏观性质,它是状态函数,故只要始终态相同,焓变是相等的,即 $\Delta H_1 = \Delta H_2$ 。

7. 下列 $p-V$ 图中, $A \rightarrow B$ 是等温可逆过程, $A \rightarrow C$ 是绝热可逆过程,若从 A

点出发：

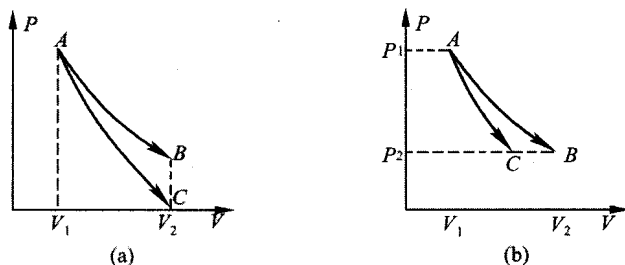


图 1-1

(a) 经绝热不可逆过程同样到达 V_2 , 则终点 D 在 C 点之上还是在 C 点之下?

(b) 经绝热不可逆过程同样到达 p_2 , 则终点 D 在 C 点之左还是在 C 点之右? 为什么?

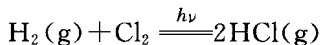
【知识点窍】 等温可逆过程、绝热可逆过程、绝热不可逆过程

【解题过程】 因为(a)在绝热过程中, $W = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT$, 所以绝热不可逆过程的温度大于绝热可逆过程的终了温度。在终态的 p 相同时, $V = nRT/p$ 。绝热不可逆过程的终了体积大于绝热可逆过程的终了体积。则从同一始态出发经过一绝热可逆膨胀过程和一绝热不可逆膨胀过程时, 当到达相同的终态体积 V_2 或相同的状态压力 p_2 时, 绝热可逆过程做功比绝热不可逆过程作功大。

由上可知, 当 V_2 相同时, D 在 B 、 C 之间; 即 C 点之上 B 点之下。又因为等温可逆过程温度不变, 绝热膨胀温度下降, 故等温过程的终了温度大于绝热过程的终了温度, 在终了体积 V_2 相同时, p_2 (等温可逆) 大于 p_2 (绝热可逆); 在 p_2 相同的时候, V_2 (等温可逆) 大于 V_2 (绝热可逆)。

综上所述当 p_2 相同时, D 在 B 、 C 之间, 即 C 点右方 B 点左方。

8. 在一个玻璃瓶中发生如下的反应:



反应前后 T 、 p 、 V 均未发生变化, 设所有气体都可看作理想气体, 因为理想气体的 $U = f(T)$, 所以该反应的 $\Delta U = 0$, 这样判断错在哪里?

【知识点窍】 热力学第一定律、功

【解题过程】 由热力学第一定律可知 $dU = \delta Q - \delta W$, $\delta Q = 0$

而 $\delta W = \delta W_e + \delta W_f$, W_e 为膨胀功, W_f 为非膨胀功, $\Delta V = 0$, $W_e = 0$; 而瓶中有光作用, 是一种非膨胀功, 故 $dU \neq 0$, 则此判断有误。

9. 有一装有绝热壁的房间, 容积 100 m^3 , 室温是 273 K 。今欲将室温提高

10K, 保持室内压力仍为 $p^\ominus$, 问需供给多少热量? 设空气为理想气体, 其 $C_{p,m} = 30 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

【知识点窍】 理想气体状态方程 $pV = nRT$, 热容 $C_p = \frac{\delta Q_p}{dT}$

【逻辑推理】 利用热容定义导出求解热量公式; 再利用理想气体状态方程求得物质的量, 代入上式即可。

【解题过程】 在升温过程中, 房间中空气量不断减少, 由理想气体状态方程可得理想气体的物质的量

$$n = \frac{pV}{RT}$$

又由热容定义 $C_p = \frac{\delta Q_p}{dT}$ 可知,

$$\begin{aligned} Q_p &= \int_{T_1}^{T_2} n C_{p,m} dT = \int_{T_1}^{T_2} C_{p,m} \cdot \frac{pV}{R} \cdot \frac{1}{T} dT = \frac{C_{p,m} \cdot pV}{R} \ln \frac{T_2}{T_1} \\ &= \frac{(30 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) \times (101\,325 \text{ Pa}) \times 100 \text{ m}^3}{8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}} \ln \frac{283}{273} \\ &= 1.32 \times 10^6 \text{ J} \end{aligned}$$

10. 判断下列过程中 Q 、 W 、 ΔU 、 ΔH 各量是正, 零还是负值:

过程	Q	W	ΔU	ΔH
理想气体自由膨胀				
理想气体可逆等温压缩				
理想气体可逆绝热压缩				
理想气体焦耳-汤姆逊节流过程				
$\text{H}_2\text{O}(1, p^\ominus, 273 \text{ K}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(s, p^\ominus, 273 \text{ K})$				
$\text{苯}(s, p^\ominus, T_{\text{fus}}) \rightarrow \text{苯}(l, p^\ominus, T_{\text{fus}})$				

【知识点窍】 热力学第一定律。

【逻辑推理】 气体自由膨胀, 其 $Q = W = \Delta U = \Delta H = 0$;

理想气体可逆等温压缩, 其 $\Delta T = 0$, 则 $\Delta U = \Delta H = 0$;

可逆绝热压缩, 其 $Q = 0$;

第一章 热力学第一定律及其应用

过程	Q	W	ΔU	ΔH
理想气体自由膨胀	0	0	0	0
理想气体可逆等温压缩	<0	<0	0	0
理想气体可逆绝热压缩	0	<0	>0	>0
理想气体焦耳-汤姆逊节流过程	0	0	0	0
$\text{H}_2\text{O}(1, p^\ominus, 273 \text{ K}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(s, p^\ominus, 237 \text{ K})$	<0	>0	<0	<0
$\text{苯}(s, p^\ominus, T_{\text{fus}}) \rightarrow \text{苯}(l, p, T_{\text{fus}})$	>0	<0	>0	>0

11. 反应 $\text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \xrightarrow{\text{催化剂}} 2\text{NO}(\text{g})$, 热效应为 $\Delta_r H_m$ 。这就是 $\text{N}_2(\text{g})$ 的燃烧热, 也是 $\text{NO}(\text{g})$ 生成热的 2 倍。这种说法对不对? 为什么?

【知识点窍】 反应热、燃烧热、生成热及焓的概念

【解题过程】 在一定温度下, 反应系到生成系之间的变化所伴随放出或吸收的热量称为反应热, 物质完全燃烧时的反应热称为燃烧热。

由单质元素生成化合物时, 其反应热称为该化合物的生成热, 由标准状态 (TK, 101.325kPa) 下元素的稳定单质完全反应生成 1mol 纯物质的焓变, 叫做该物质的标准生成焓, 用符号 $\Delta_f H_f$ 表示;

在标准状态 (TK, 101.325kPa) 下, 1mol 物质完全燃烧, 其所含的元素被氧气氧化为标准状态下稳定的氧化物或形成单质的焓变, 叫做该物质的标准燃烧焓;

由此可见, 以上说法显然是不对的, 因为其反应条件不符合, 且生成物也不是稳定的氧化物。

12. 反应 $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{NH}_3(\text{g})$, 以 $\text{N}_2 : \text{H}_2 = 1 : 3$ 的投料比通过合成塔, 在压力为 p 温度为 T_1 时, 测得反应热为 $\Delta_r H_1$, 保持压力不变, 温度升高到 T_2 时, 测得热效应为 $\Delta_r H_2$ 。若用基尔霍夫公式计算发现计算值与实验值不符, 这是什么原因?

【知识点窍】 基尔霍夫定律

【解题过程】 因为基尔霍夫定律中的 $\Delta_r H_m$ 是反应进行完全时的热效应, 而合成氨则是一个化学平衡, N_2 和 H_2 并未全部转化为 NH_3 , 且不同温度下的平衡也不相同, 所以用此定律得到的计算值与实验值不符。

四、习题解答

1. 如果一个体重为 70kg 的人能将 40g 巧克力的燃烧焓 (628kJ) 完全转变为垂直位移所要做的功, 那么这点热量可支持他爬多少高度?

【知识点窍】 能量转化和守恒定律

【逻辑推理】 求出 40g 巧克力的燃烧热,然后联立重力热能表达式求出高度 h 。

【解题过程】 由题意知,40g 巧克力的燃烧焓为 $6.28 \times 10^5 \text{ J}$,又知,这点热量全部转化为重力势能,且重力势能 $W = mgh$

由其爬升高度为

$$\begin{aligned} h &= W/mg = 6.28 \times 10^5 \text{ J} / (70 \text{ kg} \times 9.8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}) \\ &= 915.5 \text{ m} \end{aligned}$$

2. 在 291K 和 $p^\ominus$ 压力下,1mol Zn(s)溶于足量稀盐酸中,置换出 1mol H_2 并放热 152kJ。若以 Zn 和盐酸为体系,求该反应所作的功及体系内能的变化。

【知识点窍】 热力学第一定律

【逻辑推理】 该反应做的功全部用于生成气体 H_2 的膨胀做功,其过程可近似看作一等温恒压过程,做的功可用公式 $p_{\text{外}} \cdot \Delta V$ 计算,而体系的内能的变化,可用热力学第一定律计算。

【解题过程】 由题意可知,其反应过程为



则生成的 1 mol H_2 膨胀到常压所做的功为

$$\begin{aligned} W &= p\Delta V = p(V_2 - V_1) \approx pV(\text{H}_2) = nRT \\ &= (1 \text{ mol}) \times (8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) \times (291) \text{ K} \\ &= 2.42 \text{ kJ} \end{aligned}$$

则由热力学第一定律可知,其体系的内能变化为

$$\begin{aligned} \Delta_r U_m &= \frac{Q - W}{\xi} = (-152 - 2.42) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -154.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

3. 在 373.2K 和 $p^\ominus$ 压力下,使 1mol $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 气化。已知水在气化时吸热 $40.69 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,求:(1) W_R , (2) $\Delta_{\text{vap}} U_m^\ominus$, (3) $\Delta_{\text{vap}} H_m^\ominus$ 。

【知识点窍】 热力学第一定律及 $\Delta_{\text{vap}} U_m^\ominus$ 的定义。

【逻辑推理】 水在恒压下气化,可看成恒压条件下,体系对外膨胀做功的过程,用 $W = p_{\text{外}} \cdot \Delta V$ 求解;又根据热力学第一定律及 $\Delta_{\text{vap}} U_m^\ominus$ 的定义可得 $\Delta_{\text{vap}} U_m^\ominus$;由 $\Delta H = \Delta Q + \Delta(pV)$ 可求得 ΔH 。

【解题过程】 (1)因为水在恒压下气化,则此过程可被看成恒压条件,由此可知其对外做功为

$$\begin{aligned} W_R &= p_{\text{外}} \cdot \Delta V = p(V_g - V_l) \\ &\approx pV_g = nRT \end{aligned}$$

$$= 1\text{mol} \times 8.314\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 373.2\text{K} = 3103\text{J}$$

(2) 由 $\Delta_{\text{vap}} U_{\text{m}}^{\ominus}$ 的定义及热力学第一定律知, 其体系的内能变化为

$$\begin{aligned}\Delta_{\text{vap}} U_{\text{m}}^{\ominus} &= \frac{Q - W}{\xi} \\ &= (40.69 - 3.10)\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 37.59\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

(3) 因为整个过程为恒压过程, 则体系的焓变为

$$\Delta_{\text{vap}} H_{\text{m}}^{\ominus} = Q_{p,m} = 40.69\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

4. 理想气体等温可逆膨胀, 体积从 V_1 胀大到 $10V_1$, 对外作了 41.85kJ 的功, 体系的起始压力为 202.65kPa 。

(1) 求 V_1 。

(2) 若气体的量为 2mol , 试求体系的温度。

【知识点窍】 等温可逆膨胀做功及理想气体状态方程

【逻辑推理】 (1) 对等温可逆过程 $W = \int p dV = \int \frac{nRT}{V} dV = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$, 结合理想气体状态方程求得 V_1 。(2) 由理想气体状态方程求得。

【解题过程】 (1) 理想气体等温可逆膨胀:

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = pV_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

又因为理想气体对外做功为 41.85kJ ,

$$\begin{aligned}\text{即} \quad 41.85 \times 10^3 \text{J} &= pV_1 \ln \frac{10V_1}{V_1} \\ &= 202.65 \times 10^3 \text{Pa} \times V_1 \times \ln 10\end{aligned}$$

$$\text{解得} \quad V_1 = 8.97 \times 10^{-2} \text{m}^3$$

(2) 当气体的量为 2mol 时, 体系的温度

$$T = \frac{pV_1}{nR} = \left(\frac{202.65 \times 10^3 \times 8.97 \times 10^{-2}}{2 \times 8.314} \right) \text{K} = 1093\text{K}$$

5. 在 $p^{\ominus}$ 及 423K 下, 将 1mol NH_3 等温压缩到体积等于 10dm^3 , 求最少需作功多少?

(1) 假定是理想气体。

(2) 假定服从于范德华方程式。已知范氏常数 $a = 0.417\text{Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$, $b = 3.71 \times 10^{-5} \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

【知识点窍】 气体等温压缩做功及范德华方程

【逻辑推理】 (1) 由理想气体状态方程求出氨气初始体积, 再根据气体等温压缩

做功公式 $W_T = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$ 代入求解即得。

(2) 通过范德华方程求出 V 的微分式, 代入公式 $W = \int p dV$ 求解。

【解题过程】 (1) 当气体是理想气体, 由理想气体状态方程可知

$$\begin{aligned} V_1 &= \frac{nRT}{p_1} \\ &= \frac{(1\text{mol}) \times (8.314\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) \times (423\text{K})}{101325\text{Pa}} \\ &= 0.03469\text{m}^3 \end{aligned}$$

由等温压缩气体做功公式,

$$\begin{aligned} W &= nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \\ &= (1\text{mol}) \times (8.314\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) \times (423\text{K}) \times \ln \frac{0.01\text{m}^3}{0.03469\text{m}^3} \\ &= -4375\text{J} \end{aligned}$$

(2) 当气体服从范德华状态方程时, 其 $\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT$ 代入各量, 整理得:

$$\begin{aligned} &\left(101325\text{Pa} + \frac{0.417\text{Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}}{V_m^2}\right) \times (V_m - 3.17 \times 10^{-5}\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}) \\ &= (8.314\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) \times (423\text{K}) \end{aligned}$$

$$\text{即} \quad V_m^3 - 3.472 \times 10^{-2} V_m^2 + 4.17 \times 10^{-6} V_m - 1.547 \times 10^{-10} = 0$$

由此可解得气体的初始体积为 $V_m = 0.03469\text{m}^3$

则

$$\begin{aligned} W &= \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{nRT}{V - nb} - \frac{an^2}{V^2} \right) dV \\ &= nRT \ln \frac{V_2 - nb}{V_1 - nb} + an^2 \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right) \\ &= 1\text{mol} (8.314\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) (423\text{K}) \times \\ &\quad \ln \frac{0.01\text{m}^3 - (1\text{mol}) \times (3.71 \times 10^{-5}\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})}{0.03469\text{m}^3 - (1\text{mol}) \times (3.71 \times 10^{-5}\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})} + \\ &\quad (0.417\text{Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}) (1\text{mol})^2 \times \left(\frac{1}{0.01\text{m}^3} - \frac{1}{0.03469\text{m}^3} \right) \\ &= -4335\text{J} = -4.345\text{kJ} \end{aligned}$$

6. 已知在 373K 和 $p^\ominus$ 时, 1kg 液态水的体积为 1.043dm^3 , 1kg 水汽的体积为 1667dm^3 , 水的等压蒸发热为 40.63kJ/mol 。当 1mol 液态水在 372K 和外压为 $p^\ominus$ 时完全蒸发为水蒸气时, 试求:

(1) 蒸发过程中体系对环境所做的功。

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

$$(p + \frac{a}{V_m^2})(V_m - nb) = nRT$$

(2) 假定液态水的体积略而不计, 试求蒸发过程中的功, 并计算所得结果的百分误差。

(3) 假定把蒸汽看做理想气体, 且略去液态水的体积, 求体系所做的功。

(4) 求(1)中变化的 $\Delta_{\text{vap}} H_m$ 和 $\Delta_{\text{vap}} U_m$ 。

(5) 解释何故蒸发热大于体系所做的功。

【知识点窍】 恒压条件下体系对外膨胀做功 $W = p_{\text{外}} \Delta V$, 理想气体状态方程及热力学第一定律。

【逻辑推理】 蒸发过程可以看作恒压下体系对外膨胀的过程, 做功为 $W = p_{\text{外}} \Delta V = p_{\text{外}} (V_g - V_l)$; 其 $\Delta U = Q - W$ 。

$$\begin{aligned} \text{【解题过程】} \quad (1) W &= p_{\text{外}} \Delta V = p^{\ominus} (V_g - V_l) \\ &= 101325 \times (1.677 - 1.043 \times 10^{-3}) \text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \times \\ &\quad (18.0 \times 10^{-3}) \text{kg} \\ &= 3.057 \text{kJ} \end{aligned}$$

(2) 因为液体体积可略而不计, 则 $V_l = 0$, 由此可知蒸发过程中的功

$$\begin{aligned} W &= p_{\text{外}} V_g = 101325 \text{Pa} \times (18.0 \times 10^{-3} \text{kg}) \times (1.677 \text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}) \times 10^{-3} \\ &= 3.059 \text{kJ} \end{aligned}$$

$$\text{百分误差 } x = \frac{3059 - 3057}{3057} \times 100\% = 0.065\%$$

(3) 若看作理想气体, 忽略 V_l , 则体系所做的功

$$\begin{aligned} W &= p_{\text{外}} V_g = nRT \\ &= 1 \text{mol} \times (8.314 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) \times (373 \text{K}) \\ &= 3.101 \text{kJ} \end{aligned}$$

$$(4) \Delta_{\text{vap}} H_m = \int C_{p,m} dT = Q_{p,m} = 40.63 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{vap}} U_m &= \frac{Q - W}{\xi} \\ &= 40.63 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 3.057 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 37.57 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

(5) 水在蒸发过程中吸收的热量一部分用于胀大自身体积对外做功, 另一部分用于克服分子间距离, 提高分子内能。

7. 在 273.16 K 和 $p^{\ominus}$ 时, 1 mol 的冰熔化为水, 计算过程中的功。已知在该情况下冰和水的密度分别为 $917 \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $1 \times 10^3 \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ (将此结果与第 6 题中的(1)相比较)。

【逻辑推理】 从 s-l 的相变过程, $p_{\text{外}} = p^{\ominus}$, 故 W 可用 $p_{\text{外}} \Delta V$ 求解。