

College

高等学校经典教材配套辅导丛书

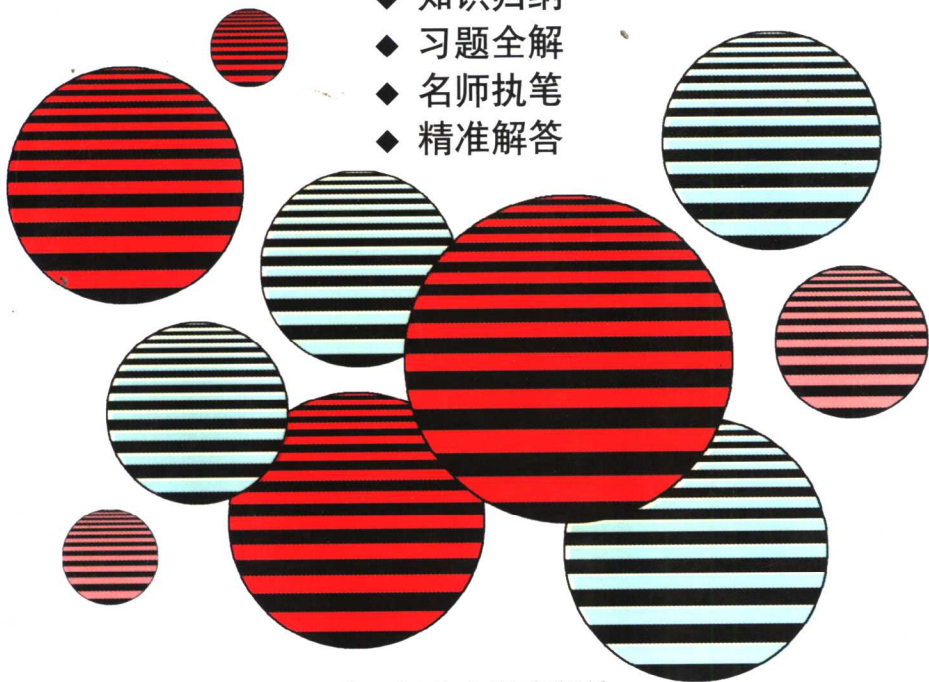
# 物理化学

## 辅导及习题精解

### 第四版

南京大学 郑武 主编

- ◆ 知识归纳
- ◆ 习题全解
- ◆ 名师执笔
- ◆ 精准解答



陕西师范大学出版社



高等学校经典教材配套辅导丛书

# 物 理 化 学

## 辅导及习题精解

(第四版)

南京大学 郑 武 主编

陕西师范大学出版社

图书代号:JC4N0116

**图书在版编目(CIP)数据**

物理化学辅导及习题精解/郑武主编. —西安:陕西师范大学出版社,2004.7  
(高等学校经典教材配套辅导丛书)

ISBN 7-5613-3026-X

I. 物… II. 郑… III. 物理化学—高等学校—教学参考资料 IV. 064

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2004)第 065539 号

---

**责任编辑** 史 进

**装帧设计** 王静婧

**出版发行** 陕西师范大学出版社

**社 址** 西安市陕西师大 120<sup>#</sup> (邮政编码:710062)

**网 址** <http://www.snuph.com>

**经 销** 新华书店

**印 刷** 南京人民印刷厂

**开 本** 850×1168 1/32

**印 张** 11.25

**字 数** 250 千

**印 数** 8000 册

**版 次** 2004 年 8 月第 1 版

**印 次** 2004 年 8 月第 1 次印刷

**定 价** 15.00 元

---

开户行:光大银行西安南郊支行 账号:0303070—00330004695

读者购书、书店添货或发现印装问题,请与本社营销中心联系、调换。

电 话:(029)85307864 85233753 85251046(传真)

E-mail:if-centre@snuph.com

# 前 言

物理化学课程十分强调概念和逻辑,被公认是比较难学的基础理论课程,让不少学习这门课程的学生深感头痛。为了帮助学生能更好地学好这门课程,本书配合南京大学傅献彩等编著的《物理化学》第四版,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,在解题过程中提供了相关的解题思路,有助于学生掌握解题技巧。

本书可供高等学校中学习物理化学课程的学生和相关专业的学生以及自学成材的学生参考使用。

由于编者水平有限及编写时间仓促,不妥之处在所难免,希望广大读者给予批评指正。

郑 武

2004年7月于南京大学

# 目 录

第一章	热力学第一定律及其应用 .....	1
第二章	热力学第二定律 .....	44
第三章	统计热力学基础 .....	73
第四章	溶液——多组分体系热力学在溶液中的应用 .....	98
第五章	相平衡 .....	118
第六章	化学平衡 .....	140
第七章	电解质溶液 .....	169
第八章	可逆电池的电动势及其应用 .....	192
第九章	电解与极化作用 .....	233
第十章	化学动力学基础(一) .....	254
第十一章	化学动力学基础(二) .....	297
第十二章	界面现象 .....	320
第十三章	胶体分散体系大分子溶液 .....	341

# 第一章 热力学第一定律及其应用

## 一、知识点归纳

1. 热力学第一定律:  $\Delta U = Q - W$

2. 焓和热容

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  $H = U + pV$

$$\text{等容热容 } C_v = \frac{\delta Q_v}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v$$

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

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  $W$ 、 $Q$ 、 $\Delta U$ 、 $\Delta H$  的计算

(1) 自由膨胀:  $W = 0$

$$Q = 0$$

$$\Delta U = 0$$

$$\Delta H = 0$$

(2) 等温可逆:  $W = \int p dV = \int \frac{nRT}{V} dV = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$

$$Q = W = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\Delta U = 0$$

$$\Delta H = 0$$

(3) 等容可逆:  $W = 0$

$$Q = \int C_v dT$$

$$\Delta U = \int C_v dT$$

$$\Delta H = \int C_p dT$$

(4) 等压可逆:  $W = p_{\text{外}} \cdot \Delta V$

$$Q = \int C_p dT$$

$$\Delta U = \int C_v dT$$

$$\Delta H = \int C_p dT$$

(5) 绝热可逆:  $W = C_v(T_1 - T_2)$

$$Q = 0$$

$$\Delta U = \int C_v dT$$

$$\Delta H = \int C_p dT$$

(6) 多方可逆:  $W = \frac{nR}{1-\delta}(T_2 - T_1)$

$$Q = \int C_v dT + W$$

$$\Delta U = \int C_v dT$$

$$\Delta H = \int C_p dT$$

#### 4. 热化学

(1) 生成焓:

$$\Delta_r H_m^\ominus(T) = \sum_B (P_B \Delta_f H_m^\ominus)_{\text{产物}} - \sum_B (R_B \Delta_f H_m^\ominus)_{\text{反应物}}$$

(2) 燃烧焓:

$$\Delta_f H_m^\ominus(T) = \sum (R_B \Delta_c H_m^\ominus)_{\text{反应物}} - \sum_B (P_B \Delta_c H_m^\ominus)_{\text{产物}}$$

(3) 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。

## 二、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。

解 由于  $C_V dT = \delta Q_V$ , 即以上推导过程中的  $C_V dT = \delta Q$  仅适用于等容过程, 而不一定等同于  $dU = \delta Q - p dV$  中的  $\delta Q$ , 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, 由于  $dU = T dS - p dV$

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

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  $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = 0$ , 即等容过程中, 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  $W$  的取决于始终态的体积, 所以  $Q$  和  $W$  也具有状



态函数的性质,这说法对吗?为什么?

解 状态函数(function of state):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,而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 这个结论不正确。

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  $Q_R$ 、 $Q_{IR}$  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?

解 不一定。因为  $Q < 0$  时,由热力学第一定律以及焓的定义。

$$H \equiv U + pV,$$

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

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

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

若  $\delta Q < 0$ ,体系放热,若有外界环境对体系作功(例如加热、体积功)。 $\delta W < 0$ ,若  $\delta W$  足够大,可以抵消  $\delta Q$  造成的负值使  $\Delta H$  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。

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?

解 不能。因为此种设计即为第一类永动机，不靠外界供给能量本身也不减少能量，却不断地对外工作，这是不可能的。根据热力学第一定律，这是不可能的，即  $dU, \delta Q$  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。

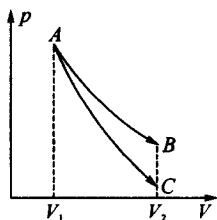
6. 某一化学反应在烧杯中进行，放热  $Q$ ，焓变为  $\Delta H_1$ ，若安排成可逆电池，使始终态相同，这时放热  $Q_2$ ，焓变为  $\Delta H_2$ ，则  $\Delta H_1$  与  $\Delta H_2$  是否相同？

解 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，一般来说，在这些过程中， $W, Q$  的数值也将不同；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  $\Delta H_1 = \Delta H_2$ 。

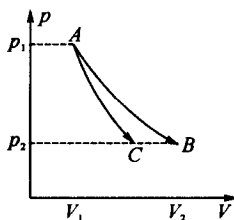
7. 下列  $p$ - $V$  图中， $A \rightarrow B$  是等温可逆过程， $A \rightarrow C$  是绝热可逆过程，若从  $A$  点出发：

(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？



(a)



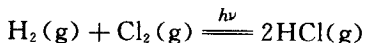
(b)

解 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做功大。由于在绝热过程中， $W =$

$\int_{T_1}^{T_2} C_v dT$ , 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。又由于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  $V_2$  相同时,  $D$  在  $B$ 、 $C$  之间; 即  $C$  点之上  $B$  点之下; 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?

解 由热力学第一定律:

$$du = \delta Q - \delta W, \delta Q = 0$$

而  $\delta W = \delta W_e + \delta W_f$ ,  $W_e$  为膨胀功, 由于  $\Delta V = 0$ ,  $W_e = 0$ ,

$\delta W_f$  为非膨胀功, 此瓶中反应  $h\nu$ , 是另一种形式的功, 故  $dU \neq 0$  故此判断有误。

9. 有一装有绝热壁的房间, 容积是  $100 \text{ m}^3$ , 室温是  $273 \text{ K}$ 。今欲将室温提高  $10 \text{ K}$ , 保持室内压力仍为  $p^\circ$ , 问需供给多少热量? 设空气为理想气体, 其  $C_{p,m} = 30 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

解 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

$$pV = nRT$$

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

又由热容定义:

$$C_p = \frac{\delta Q_p}{dT}$$

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

10. 判断下列过程中  $Q$ 、 $W$ 、 $\Delta U$ 、 $\Delta H$  各量是正、零还是负值：

过 程	$Q$	$W$	$\Delta U$	$\Delta H$
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
$\text{H}_2\text{O}(1, p^\ominus, 273 \text{ K}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(s, p^\ominus, 273 \text{ K})$	< 0	> 0	< 0	< 0
$\text{苯}(s, p^\ominus, T_{\text{fus}}) \rightarrow \text{苯}(1, p^\ominus, T_{\text{fus}})$	> 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?

解 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,

标准生成焓: 由标准状态 (TK, 101.325 kPa) 下元素的稳定单质完全反应生成 1 mol 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;

标准燃烧焓: 在标准状态 (TK, 101.325 kPa) 下, 1 mol 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, 一是反应条件不符合, 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?

解 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,  $\text{N}_2$  和  $\text{H}_2$  并未全部转化为  $\text{NH}_3$ , 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。

### 三、习题解答

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

解题思路 利用能量的转化和守恒律求解, 求出 40 g 巧克力的燃烧热联立重力势能表达式求出  $h$ 。

解  $E = mgh$

$$h = E/mg = \frac{6.28 \times 10^5 \text{ J}}{70 \text{ kg} \times 9.8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}} = 915.5 \text{ m}$$

2. 在 291 K 和  $p^\ominus$  压力下, 1 mol  $\text{Zn}(\text{s})$  溶于足量稀盐酸中, 置换出 1 mol  $\text{H}_2$  并放热 152 kJ. 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。

解题思路 以 Zn 和盐酸为体系, 该反应做的功全部用于生成气体  $\text{H}_2$  的膨胀至常压, 其过程可近似为一等温恒压过程, 做的功可用公式  $p_{\text{外}} \cdot \Delta V$  计算, 而体系的内能变化, 可用热力学第一定律  $dU = \delta Q - \delta W$  计算。

解 该反应



$$\text{故 } W = p_{\text{外}} \cdot \Delta V = p^{\ominus}(V_{\text{生成物}} - V_{\text{反应物}})$$

$$\approx p^{\ominus}V_{\text{H}_2}$$

$$= nRT$$

$$= 1 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 291 \text{ K}$$

$$= 2.42 \text{ kJ}$$

$$\Delta U = Q - W$$

$$= -152 - 2.42$$

$$= -154.4 \text{ kJ}$$

3. 在 373.2 K 和  $p^{\ominus}$  压力下, 使 1 mol  $\text{H}_2\text{O}(l)$  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)  $\Delta_{\text{vap}}H_m^{\ominus}$  之值各为多少?

**解题思路** 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,

$$\Delta_{\text{vap}}U_m^{\ominus} = \frac{Q - W}{n}, \text{ 而}$$

又  $\Delta H = \Delta Q + \Delta(pV)$  求得  $\Delta H$ 。

$$\text{解 (1) } W_R = p_{\text{外}} \cdot \Delta V$$

$$= p(V_g - V_l)$$

$$\approx pV_g$$

$$= p^{\ominus}V_g$$

$$= nRT$$

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

$$= 3103 \text{ J}$$

$$= 3.10 \text{ kJ}$$

(2) 由  $\Delta_{\text{vap}}U_m^{\ominus}$  的定义知

$$\Delta_{\text{vap}}U_m^{\ominus} = \frac{Q - W}{n}$$

$$= (40.69 - 3.10) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= 37.59 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$(3) \Delta_{\text{vap}} H_m^\ominus = Q_{p,m} (\text{恒压过程})$$

$$= 40.69 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

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 41.85 kJ 的功, 体系的起始压力为 202.65 kPa。

(1) 求  $V_1$ 。

(2) 若气体的量为 2 mol, 试求体系的温度。

**解题思路** (1) 对于等温可逆过程,  $T$  不变, 故

$$W = \int p dV = \int \frac{nRT}{V} dV = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

然后由此式, 得到  $W$  与  $V_1$  的关系,

再由理想气体状态方程求解。

(2) 根据等温可逆过程做功公式求得

$$T = \frac{W}{nR \ln \frac{V_2}{V_1}} \text{ 即得。}$$

**解** (1)  $W = nRT \ln(V_2/V_1)$  (等温可逆膨胀, 推导见上)

又根据理想气体状态方程,

$$p_1 V_1 = nRT_1 = \frac{W}{\ln(V_2/V_1)}$$

$$\begin{aligned} \text{故 } V_1 &= \frac{W}{p \ln(V_2/V_1)} \\ &= \frac{41.85 \times 10^3 \text{ J}}{202.65 \times 10^3 \times \ln 10} \\ &= 8.97 \times 10^{-2} \text{ m}^3 \end{aligned}$$

(2) 由 ① 式,

$$nRT = \frac{W}{\ln \frac{V_2}{V_1}}$$

$$\begin{aligned} \text{则 } T &= \frac{W}{nR \ln \frac{V_2}{V_1}} \\ &= \frac{41850 \text{ J}}{2 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \times \ln 10} \\ &= 1093 \text{ K} \end{aligned}$$

5. 在  $p^\ominus$  及 423 K 时, 将 1 mol  $\text{NH}_3$  等温压缩到体积等于  $10 \text{ dm}^3$ , 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

$$a = 0.417 \text{ Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}, b = 3.71 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}.$$

**解题思路** (1) 先根据  $p, T, n$  求出氨气的初始体积, 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) 若气体服从范德华方程, 则上述  $W_T$  的公式不再适用, 因  $p, T$  不再是线性关系, 可以通过范德华方程求出  $V$  的微分式, 代入公式  $W = \int p dV$  通过积分求解。

**解** (1)  $p_0 = p^\ominus, T_0 = 423 \text{ K}, n = 1 \text{ mol}$

由  $pV = nRT$

$$V_0 = \frac{nRT_0}{p_0} = \frac{1 \text{ mol} \times 8.314 \text{ K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 423 \text{ K}}{101325 \text{ Pa}}$$

$$= 0.03469 \text{ m}^3 = 34.69 \text{ dm}^3$$

由等温压缩气体做功公式,

$$W = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$= 1 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 423 \text{ K} \times \ln \frac{10 \text{ dm}^3}{34.69 \text{ dm}^3}$$

$$= -4375 \text{ J}$$

(2) 若气体服从范德华方程,



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

代入各个量,整理得:

$$\left(101\,325 + \frac{0.417}{V_m^2}\right) \times (V_m - 3.71 \times 10^{-5}) = 8.314 \times 423 \text{ K}。$$

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

此式是一个三次方程,可由公式或写程序求解:

$$V_m = 0.034\,69 \text{ dm}^3$$

$$\text{又 } W = \int p dV = \int_{V_1}^{V_2} \left( \frac{nRT}{V - nb} - \frac{an^2}{V^2} \right) dV \quad \text{积分得:}$$

$$\begin{aligned} W &= nRT \ln \frac{V_2 - nb}{V_1 - nb} + an^2 \left( \frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right) \\ &= 1 \times 8.314 \times 423 \times \ln \frac{0.01 - 1 \times 3.71 \times 10^{-5}}{0.034\,69 - 1 \times 371 \times 10^{-5}} \\ &\quad + 0.417 \times 1^2 \times \left( \frac{1}{0.01} - \frac{1}{0.346} \right) \\ &= -4\,345 \text{ J} \end{aligned}$$

可见,理想气体和实际气体是有差别的,但若条件不是很极端的话,这个差异不是很大,这也是为什么常把一般气体当作理想气体处理的原因。

事实上,对实际气体,由范德华方程

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

所以

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

由于是恒温可逆过程,

$$W = \int p_{\text{外}} dV = \int p dV = \int \left( \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} \right) dV_m$$