

普通高等教育“十一五”国家级规划教材配套教材
科学版习题精解系列·师范类

物理化学

习题精解 (第二版)

褚莹 朱传征 主编

 科学出版社
www.sciencep.com

普通高等教育“十一五”国家级规划教材配套教材
科学版习题精解系列·师范类

物理化学习题精解

(第二版)

褚莹 朱传征 主编

科学出版社

北京

内 容 简 介

本书是普通高等教育“十一五”国家级规划教材《物理化学》(第二版)的配套学习指导书。

本书是在《物理化学习题精解》(科学出版社,2001年9月)的基础上修订的,全书内容与配套教材对应,共分12章,每章包括基本内容、重点与难点、精选题及解答、练习题四个部分。本次修订加强了与教材的配套性,在精选题及解答部分,对《物理化学》(第二版)中的习题进行解答,并一一点评;在练习题部分,新设置了一定数量的单项选择题和计算题,供读者检验学习效果;另外还选编了六套部分参编院校的考研试卷,供学生在做考研准备时模拟练习。

本书可作为高等师范院校化学和应用化学专业本科生学习和考研的参考书,也可作为物理化学教师的教学参考书,还可供理工科化学和化工专业、农林和医药等相关专业本科生、部分研究生以及中学教师参考使用。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学习题精解/褚莹,朱传征主编. —2版. —北京:科学出版社, 2010

普通高等教育“十一五”国家级规划教材配套教材
科学版习题精解系列·师范类

ISBN 978-7-03-025963-9

I. 物… II. ①褚…②朱… III. 物理化学-高等学校-解题 IV. O64-44

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 200734 号

责任编辑:丁 里 王国华 / 责任校对:宋玲玲
责任印制:张克忠 / 封面设计:耕者设计工作室

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号
邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

新 蕾 印 刷 厂 印 刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2001年9月第 一 版 开本:B5(720×1000)

2010年1月第 二 版 印张:24 1/2

2010年1月第五次印刷 字数:480 000

印数:12 501—15 500

定价:38.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

序

我国正全面实施《高等教育面向 21 世纪教育内容和课程体系改革计划》，为了适应新的专业调整方案和满足迅速变化的社会需求，我国高等教育战线上的许多老师都付出了艰苦而富有创造性的劳动，从而涌现出一批具有高水平的教学改革成果。其目标是转变教育思想，改革人才培养模式，实现教学内容、课程体系、教学方法、教学手段的现代化，形成和建立有中国特色的高等教育的教学内容和课程体系。

演练习题是学习中的重要环节，是课堂和课本所学知识的初步应用和实践，通过演算和思考，不仅能考查对知识的理解和运用程度，巩固书本知识，而且能培养科学的思维方法和解题能力。在充分调查研究的基础上，《科学版习题精解系列》（师范化学类）编委会于 2000 年 11 月在上海师范大学召开会议，就本套丛书的定位、特色、编写原则、编写分工等进行了充分而深入的讨论，并达成如下共识：

1. 本套丛书要针对师范类化学专业学生的特点。众所周知，师范生将来大多从事教育工作，他们要有“传道、解惑、授业”的本领，必须“学高为师，身正为范”。为帮助我国越来越多的师范学生提高学习效果，使其具有更加符合社会需求的知识结构和知识层次，我们认为这套针对师范学生特点的习题解答类教学辅导书将会对他们有很好的帮助。

2. 本套丛书所精选的习题具有典型性、代表性、趣味性、实用性、普适性，并在解答中体现“精解”的特点。力求对读者掌握每门学科的特点和研究方法有所帮助，并在科学思维方式上有所突破，使其既有丰富的想象力，善于进行发散性思维，习惯于寻找各种解法和答案，又善于进行收敛性思维，能够做出最优化的选择。

3. 本套丛书不仅能够对学生的日常学习起到很好的帮助作用，而且对报考研究生也有很好的参考作用。尤其是在“综合练习题”的设置上，我们充分考虑到了读者的各种需求，力求体现三个层次：普通师范院校期末考试试题—重点师范院校期末考试试题—重点师范院校硕士研究生考试试题。

4. 本套丛书的每章由三个部分组成：

一、基本内容。本部分依据教学大纲，简明扼要地阐述本章的基本内容，清晰、实用，力求使读者一目了然，起到提纲挈领的作用。

二、重点与难点。本部分具体提出各章的重点要求，并对其中的难点和易混淆、疏漏之处及时给予提醒，同时还适当拓宽、增加了提高方面的内容，激励学生进一步探究。

三、精选题及其解。本部分是全书的重点和精华。精选题中基本题和提高题各半。有题必有解,对难度较大的习题在给出解答的同时还注意解题思路的阐述、多种解法的比较、错误的分析等,以利于引导读者开拓思路,培养科学的思维方法,强化解题能力。

在上述共识的基础上,编委会决定本套丛书由无机化学、有机化学、物理化学、分析化学四门课程组成,一门课程一本书。经过编委会卓有成效的工作,华东师范大学、西南师范大学、东北师范大学、上海师范大学、南京师范大学、华南师范大学、四川师范大学、浙江师范大学、西北师范大学、广西师范大学等十所师范大学中长期从事教学工作的教师参加了编写工作。参加编写工作的老师都有丰富的教学经验和科研成果,对教和学两个方面的规律进行了探索和总结,编写的内容力求有针对性,切合师范类学生的实际情况,因而无论是对在校学生还是刚刚踏上教学岗位的青年教师,都有很好的参考价值。

本套丛书是集体智慧的结晶,在此我们感谢所有参编单位和科学出版社有关领导所给予的大力支持和积极帮助。

鉴于首次组织十所师范大学的众多老师编写针对师范类化学系学生的化学主干课程习题解答辅导书,虽然已经多次讨论并认真校核,仍难免存在不妥甚至错误之处,敬请各位专家和读者批评指正,以便在重印时补充改正。

《科学版习题精解系列》(师范化学类)

编委会

2001年3月

第二版前言

由朱传征教授主编的《物理化学习题精解》(2001年9月)是科学出版社出版的《科学版习题精解系列》(师范化学类)之一。多年的教学实践证明,该书对于帮助学生深入理解物理化学的基本理论、培养学生自主学习的能力发挥了重要的作用,也为本科生考研起到了较好的辅助作用,受到学生的普遍欢迎。

随着朱传征、褚莹、许海涵主编,八所高等师范院校合编的普通高等教育“十一五”国家级规划教材《物理化学》(第二版)的出版,我们对《物理化学习题精解》进行了修订,作为《物理化学》(第二版)的配套教材。在保持第一版的突出重点与难点和便于学生自学等特色的前提下,本次修订加强了与教材的配套性,对《物理化学》(第二版)中各章节的习题进行解答,并一一评点;统一了各章的结构和模式,规范了物理量的表示和运算;在保留第一版中所有精选题的基础上,设置了一定数量的单项选择题和计算题,进一步拓展了本书的知识容量;选编了参编院校的考研试卷,供学生在做考研准备时模拟练习。本次修订旨在进一步加强学生对概念、公式的理解和应用,提高解题的能力和技巧,力图展示习题解在物理化学教学中的辅助作用和对学自或课后复习的指导作用。

本书由褚莹、朱传征主编。参加编写的有华东师范大学徐承天、朱传征(第一章)、杨平(第六章),东北师范大学孙闻东(第二章)、褚莹(第十一、十二章),四川师范大学冉鸣(第三、五章),浙江师范大学朱凯汉(第四章),华南师范大学李星华、何广平(第七章),南京师范大学周益明(第八~十章)。全书由褚莹、朱传征定稿。本书虽各有分工,但经过了几次集中讨论和沟通审核,体现了各参编院校之间的充分交流和通力合作。

衷心感谢参加本书第一版编写工作的老师,他们为本书的再版工作打下了坚实的基础。

感谢科学出版社的编辑,他们为本书的出版做了非常细致的工作。

由于编者水平所限,虽经多次讨论与修改,仍难免有不当或疏漏之处,敬请各位同仁和读者批评指正。

编者

2009年5月

第一版前言

物理化学是化学系的一门重要基础课。初学者往往感到难学,解题时应变能力差,针对这一现象,在对教与学两个方面的规律进行探索和总结的基础上,编写出本书,以帮助学生学好这门课程。演练习题是学好物理化学的重要环节。演练习题强调的是运用知识的能力,在这个过程中,要注意培养自己独立思考问题、解决问题和掌握规律的能力。学习是一个循序渐进的过程,通过知识的积累与贯穿,才能更加深刻地理解知识间的连接和规律。有了好的基础才能厚积薄发,遇到新的问题才能有思路、有信心。

在编写过程中,我们努力按照丛书编委会的要求进行编写、统稿和定稿。本书由朱传征任主编。参加本书编写工作的有:华东师范大学朱传征(第一章),东北师范大学孙闻东(第二、十二章)、褚莹(第十一章),四川师范大学蔡冀英(第三、五章),浙江师范大学朱凯汉(第四章),西南师范大学何佑秋(第六章),华南师范大学李星华(第七章),南京师范大学周益明(第八章)、卢文庆(第九、十章)。他们都是高等师范教育物理化学教学研讨活动的骨干力量。该书的编写,也得益于众多同行们的启迪、鼓励和帮助。同时感谢上述师范大学和科学出版社的有关领导在成书过程中所给予的大力支持和帮助。

本书选用国家法定单位,标准压力为 100 kPa,功的正、负号的规定是基于热力学第一定律的表达形式为 $\Delta U=Q+W$,请读者阅读时注意与其他教材的区别。

由于编者水平所限和时间仓促,难免存在错误和疏漏,甚至谬误之处,敬请各位同仁和读者不吝赐教和指正。

编者

2001年3月

目 录

序

第二版前言

第一版前言

第一章 热力学第一定律	1
第二章 热力学第二定律	35
第三章 多组分系统热力学	74
第四章 相平衡	96
第五章 化学平衡	125
第六章 统计热力学	155
第七章 化学动力学	174
第八章 电解质溶液	221
第九章 可逆电池	237
第十章 不可逆电极过程	271
第十一章 界面现象	293
第十二章 胶体分散系统与高分子溶液	315
硕士研究生入学考试物理化学模拟试卷(一)	335
硕士研究生入学考试物理化学模拟试卷(二)	343
硕士研究生入学考试物理化学模拟试卷(三)	351
硕士研究生入学考试物理化学模拟试卷(四)	358
硕士研究生入学考试物理化学模拟试卷(五)	365
硕士研究生入学考试物理化学模拟试卷(六)	374

第一章 热力学第一定律

热力学第一定律是能量守恒与转化定律在热力学系统中的应用。讨论热力学第一定律必须引进热力学的术语及热力学能、热、功、焓等重要概念,通过热力学第一定律在理想气体、实际气体及热化学反应中的应用,可以加深理解这些基本概念,熟练掌握热力学处理问题的特点和方法,并灵活运用热力学原理、方法解决实际问题。

一、基本内容

(一) 热力学术语

1. 系统与环境

人们把物体群中所研究的对象划分出来,确定其范围和界限,这一作为研究对象的部分物体及其空间称为系统(或称体系)。环境是系统以外且与系统密切相关的物质及其所在的空间,系统与环境并无本质的差别,它们的划分是人为的,它们的选取要为研究目的服务;系统与环境间可以有实际界面存在,也可以没有实际界面存在;根据系统与环境间是否存在物质和能量的交换,系统又可以分为敞开系统、封闭系统与孤立(或隔离)系统。

系统的性质又称热力学变量,可分为广度性质(或称容量性质)和强度性质,广度性质与系统中物质的数量成正比,强度性质与系统物质的数量无关,取决于系统自身的特性。

2. 状态与状态函数

系统中一切宏观性质的综合称为状态。描述系统状态的宏观物理量称为热力学性质或状态性质(状态变量),通常可用连续函数表示,依赖于其他状态变量的状态性质称为状态函数。

3. 过程和途径

系统发生状态的改变称为过程,它是指发生状态变化的方式,涉及为完成状态变化而经历一系列的中间状态和环境的作用。过程随条件的不同,可分为等温过程、等容过程、等焓过程、绝热过程、循环过程、多方过程、自由膨胀过程、相变过程等。完成过程的具体步骤称为途径。

(二) 热力学第一定律

热力学第一定律是涉及热现象领域的能量守恒与转化定律。它有几种表述：
①第一类永动机不可能制造成功；②孤立系统能量守恒；③系统经过绝热过程而发生状态改变，其所做功的大小与途径无关。

封闭系统的热力学第一定律可表示为 $\Delta U = Q + W$ 或 $dU = \delta Q + \delta W$ ，此式规定系统从环境吸热或接受外界做功，过程的热和功均为正量值，若系统膨胀，功应为负量值。有的教材用 $\Delta U = Q - W$ 表示热力学第一定律，则系统对环境做功为正量值。

1. 热力学能

热力学能是指热力学系统内部物质所有能量的总和，但不包括系统作为一个整体的动能和势能。

2. 热和功

热是系统与环境因温度差而交换或传递的能量，它是物质的大量微粒以无序运动的方式而传递的能量。除热量以外的其他各种形式传递的能量称为功，它以有序运动的形式表现出来。

热力学中讨论的功应包括体积功和非体积功，本书采用的规定是，体积功 $W = -\int p_{\text{外}} dV$ 。计算单纯变温过程的热量时，涉及系统改变单位温度时所吸收或放出的热，即系统的热容，由于系统处于不同的温度时，升高相同的温度所吸收的热量通常并不相同，因此，可以定义平均热容 $C = \frac{Q}{T_2 - T_1} = \frac{Q}{\Delta T}$ ，温度 T 时的热容则为 $C = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{Q}{\Delta T} = \frac{\delta Q}{dT}$ 。由于 δQ 与过程有关，因此热容的量值也与过程有关。对于组成不变的均相封闭系统在等容或等压过程的热容，分别称为等容热容和等压热容，即

$$C_V = \frac{\delta Q_V}{dT}$$

和

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

对于 1 mol 物质，分别称为摩尔等容热容 $C_{V,m}$ 和摩尔等压热容 $C_{p,m}$ 。任何组成不变的均匀封闭系统， $C_{p,m} - C_{V,m} = \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$ 。应用于理想气体，

$$C_p - C_v = nR \text{ 或 } C_{p,m} - C_{v,m} = R.$$

3. 焓

焓是热力学的一个辅助函数,定义 $H=U+pV$ 。焓不是能量函数,仅具有能量的量纲,它没有明确的物理意义。

由焓的定义式,等压过程 $\Delta H = \Delta U + p\Delta V$,非等压过程 $\Delta H = \Delta U + \Delta(pV)$ 。

(三) 热力学第一定律的应用

应用于理想气体和实际气体涉及 ΔU 、 ΔH 、 Q 、 W 的计算,因为 U 、 H 是状态函数, ΔU 和 ΔH 通常可通过设计一些中间过程去计算,只要始、终态确定,分别与原始条件相同,而 Q 和 W 必须根据实际过程的条件进行计算。

焦耳实验表明理想气体的热力学能和焓仅是温度函数,即 $U=f(T)$, $H=f(T)$ 。

若系统没有相变和化学变化,仅发生温度的变化,则

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_v dT = \int_{T_1}^{T_2} nC_{v,m} dT$$

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT = \int_{T_1}^{T_2} nC_{p,m} dT$$

通常将 $C_{v,m}$ 和 $C_{p,m}$ 在一定温度范围内看作常量。事实上它们与温度有关,较常用的是

$$C_{p,m} = a + bT + cT^2$$

或

$$C_{p,m} = a' + b'T + c'T^{-2}$$

理想气体绝热可逆与不可逆过程功的计算公式为

$$W = C_v(T_2 - T_1)$$

或

$$W = \frac{p_2 V_2 - p_1 V_1}{\gamma - 1}$$

实际气体在焦耳-汤姆逊实验中的变化是一个等焓过程,定义焦耳-汤姆逊系数 $\mu_{J-T} = \left(\frac{\Delta T}{\Delta p} \right)_H$,可以推导得

$$\mu_{J-T} = -\frac{1}{C_p} \left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_T + \left[\frac{\partial(pV)}{\partial p} \right]_T \right\}$$

显然, μ_{J-T} 是温度、压力的函数,当 $\mu_{J-T} > 0$,气体发生致冷效应; $\mu_{J-T} < 0$,气体发生致热效应。 μ_{J-T} 可用于判断实际气体能否液化。在节流膨胀实验中,先选择始态 p_1 、 T_1 ,再确定小于 p_1 的 p_2 (p_3 , p_4 , ...) 值。气体经节流膨胀后,测得温度 T_2 (T_3 ,

T_4, \dots), 在 $T-p$ 图上可得等焓线, 该线上最高点的斜率即 $\mu_{j,T} = 0$, 该点对应的温度称为气体的转换温度。

(四) 化学反应的焓变

在等温、等容或等温、等压下, 不做非体积功的化学反应或某些物理化学过程中系统吸收或放出的热量等于过程的焓变。

此外, 热化学中常运用摩尔等压反应热与摩尔等容反应热, 它们是指按反应计量式发生 $\xi=1$ mol 反应的等压反应热或等容反应热。在等压且不做非体积功时, 化学反应的焓变等于反应的等压热。

例如, 298.15 K、100 kPa 下的反应 $2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$

若 $\xi=1$ mol, 则 $\Delta_r H_m^\ominus = Q_{p,m} = -571.68 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;

若 $\xi=0.5$ mol, 则 $\Delta_r H_m^\ominus = 0.5Q_{p,m} = -285.84 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

在热化学计算中常用到赫斯定律, 即反应的焓变只与反应的始、终态有关, 而与变化的途径无关。

根据赫斯定律, 用物质的标准摩尔生成焓数据计算反应的焓变的公式为

$$\Delta_r H_m^\ominus = \sum_B \nu_B \Delta_f H_m^\ominus(\text{B}, \beta, T)$$

用物质的标准摩尔燃烧焓数据计算反应焓变的公式为

$$\Delta_r H_m^\ominus = - \sum_B \nu_B \Delta_c H_m^\ominus(\text{B}, \beta, T)$$

基尔霍夫定律是描述等压、不做非体积功和无相变时化学反应焓变与温度的关系。它的微分式为

$$\left[\frac{\partial(\Delta_r H_m)}{\partial T} \right]_p = \Delta_r C_{p,m}$$

定积分式为

$$\Delta_r H_m(T_2) = \Delta_r H_m(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_{p,m} dT$$

若各物质均处于标准态, 则

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

若各物质均处于标准态, 但反应进度 $\xi \neq 1$ mol 时, 则

$$\Delta_r H_\xi^\ominus(T_2) = \Delta_r H_\xi^\ominus(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_{p,m}^\ominus dT$$

若物质的热容与温度有关, 可将 $C_{p,m} = f(T)$ 关系式代入上述积分式中, 可求得一定压力下反应焓变与温度的关系式。注意区分 $\Delta_r H_m^\ominus$ 与 $\Delta_r H_\xi^\ominus$ 。

二、重点与难点

(一) 正确理解状态函数的特性

- (1) 系统有确定的状态, 状态函数就有确定的量值。
- (2) 系统的始、终态确定后, 状态函数改变有确定的量值。
- (3) 系统恢复到原来状态, 状态函数也恢复到原量值。

需注意的是, 一个指定的状态有确定的状态函数值, 但是不同状态可以允许某一状态函数的量值相同。

(二) 熟练掌握各种公式的适用条件与范围

善于区别易混淆的概念, 通过相互比较加深对概念和公式的理解。例如:

(1) 理想气体状态方程是描述状态参量间有 $pV = nRT$ 的关系, 而理想气体的过程是描述经某一过程参量间的关系, 如理想气体绝热可逆过程

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

(2) 节流过程与绝热过程的区别, 节流过程与理想气体自由膨胀过程的区别。

(3) 绝热可逆与绝热不可逆的区别。系统从同一始态出发经绝热可逆与绝热不可逆过程不能到达相同的终态。

(4) 绝热燃烧反应放出的热量全部用于产物(包括剩余的反应物)的升温, 所能达到的最高温度(T_f), $\Delta H_m = \int_{298\text{ K}}^{T_f} \sum C_{p,m}(\text{产物}) dT$, 该计算式与基尔霍夫积分式的意义完全不同, 适用范围也不同。

(三) 可逆过程与不可逆过程的比较

可逆过程	不可逆过程
(1) 作用于系统的力无限小, 即不平衡的力无限小, 系统无限接近平衡态	(1) 作用于系统的力有确定的量值, 不是无限小, 系统至少有时处于非平衡态
(2) 过程的速率无限缓慢, 所需时间无限长	(2) 过程的速率不是无限小
(3) 无任何摩擦阻力存在, 无能量耗散	(3) 有阻力存在, 有能量耗散
(4) 其逆过程能使系统与环境同时恢复原状	(4) 其逆过程不能使系统与环境同时恢复原状
(5) 实际不存在的理想过程	(5) 实际过程, 但在某种情况下可使之接近于极限的可逆过程

三、精选题及解答

例 1-1 在 25 °C 时, 2 mol 气体的体积为 15 dm³, 在等温下此气体: (1) 反抗

外压为 10^5 Pa, 膨胀到体积为 50 dm^3 ; (2) 可逆膨胀到体积为 50 dm^3 。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

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} p dV = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = -\left\{2 \times 8.314 \times 298.15 \times \ln \frac{50}{15}\right\} \text{ J} = -5969 \text{ J}$$

【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°C 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 dm^3 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 dm^3 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) 分两步膨胀

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 $p'' = 31.02 \text{ kPa}$

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

所做的总功

$$W_3 = W' + W'' = -3102 \text{ J}$$

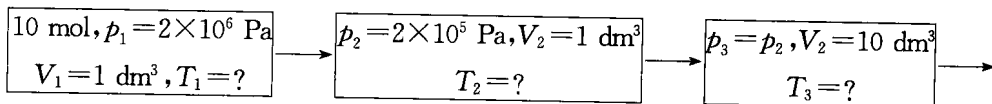
(4) 恒温可逆膨胀

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

【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_e 等于零,系统不做体积功;(2)为一次不可逆膨胀过程;(3)分两次不可逆膨胀完成,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 10 mol 理想气体从压力为 2×10^6 Pa、体积为 1 dm^3 等容降温使压力降到 2×10^5 Pa,再在等压下膨胀到 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

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

总功为

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

由 $\Delta U = Q + W = 0$,得

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

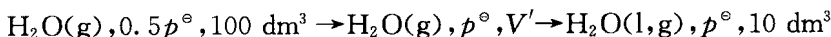
【点评】 正确分析题意,设计系统经历的过程是解本题的关键。整个系统变化过程由第一步等容过程和第二步等压过程组成。解题时先分别计算系统的始态温度 T_1 、中间态温度 T_2 、终态温度 T_3 ,结果表明 $T_1 = T_3$,所以整个过程的 U 和 H 不变,即 $\Delta U = 0$ 、 $\Delta H = 0$;然后分别计算功 W_1 、 W_2 和整个过程的功 W_2 ,再由 $\Delta U = Q + W = 0$,求总过程 Q ,此方法简便。

例 1-4 将 100°C 、 $0.5 p^\circ$ 压力的水蒸气 100 dm^3 等温可逆压缩到 p° ,此时仍为水蒸气,再继续在 p° 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,已知水的气化热为 $2259 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

解 在 100°C 时, $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 经历如下两个步骤的过程:

(1) 水蒸气等温可逆压缩到一个中间态



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为

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

此为理想气体等温过程,所以

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

(2) 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

$$n_1 = n - n_g = \{1.612 - 0.3223\} \text{ mol} = 1.29 \text{ mol}$$

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

$$\Delta H_2 = n_1 \Delta H_{\text{g} \rightarrow \text{l}} = \{1.29 \times (-2259) \times 18 \times 10^{-3}\} \text{ kJ} = -52.45 \text{ kJ}$$

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

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^\ominus 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^\ominus 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^\ominus 下进行。本书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的苯中，此电热丝的电阻 $50\ \Omega$ ，通以 $1.34\ \text{A}$ 电流，经 $337\ \text{s}$ 后液态苯气化了 $78.1\ \text{g}$ 。试求气化 $1\ \text{mol}$ 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

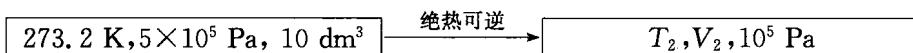
$$Q = I^2 R t = \{50 \times 1.34^2 \times 337 \times 10^{-3}\} \text{kJ} = 30.256\ \text{kJ}$$

$1\ \text{mol}$ 苯的质量为 $78.1\ \text{g}$ ，所以气化 $1\ \text{mol}$ 苯所需吸热为 $30.256\ \text{kJ}$ 。

【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 $Q = w(\text{电功率}) \cdot t(\text{时间}) = I \cdot V \cdot t = I \cdot IR \cdot t = I^2 R t$ 。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 、 $5 \times 10^5\ \text{Pa}$ 、 $10\ \text{dm}^3$ 的始态：(1) 经过一绝热可逆的过程膨胀至 $10^5\ \text{Pa}$ ，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 $10^5\ \text{Pa}$ 下快速膨胀到气体压力为 $10^5\ \text{Pa}$ ，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

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

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

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

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

绝热过程， $Q=0$ 。

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