

经典教材辅导用书



物理化学习题详解

高教社·《物理化学·第四版》(傅献彩等编)

金继红 何明中 编



华中科技大学出版社

经典教材辅导丛书

物理化学习题详解

高教社·《物理化学·第四版》(傅献彩等编)

金继红 何明中 编

华中科技大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

物理化学习题详解/金继红 何明中 编
武汉:华中科技大学出版社, 2003年11月
ISBN 7-5609-3060-3

I. 物…

II. ①金… ②何…

III. 物理化学-题解

IV. O64

物理化学习题详解

金继红 何明中 编

策划编辑:周芬娜

封面设计:潘 群

责任编辑:周芬娜 古 中

责任监印:张正林

责任校对:吴 晗

出版发行:华中科技大学出版社

武昌喻家山 邮编:430074 电话:(027)87545012

录 排:华大图文设计室

印 刷:华中科技大学印刷厂

开本:850×1168 1/32

印张:13.375

字数:323 000

版次:2003年11月第1版

印次:2003年11月第1次印刷

定价:17.00元

ISBN 7-5609-3060-3/O·294

(本书若有印装质量问题,请向出版社发行部调换)

前 言

物理化学是化学化工类各专业的重要理论基础课,也是众多专业招收研究生的必考科目。学好物理化学的一个重要途径就是要演算大量的习题,通过演算习题,可以加深对概念的理解和对公式的灵活运用。一道好的习题往往是前人科研探索和研究的结晶,通过解题,可以培养独立分析问题、解决问题的能力。

为了帮助同学们学习物理化学课程及备考研究生入学考试,我们编写了这本题解。本书对南京大学物理化学教研室傅献彩、沈文霞、姚天扬编的《物理化学》(第四版)的习题做了解答。此外每一章都列有基本公式,还选编了一部分自测题,并附有解答。全书共有题目 650 余题。

本书为与傅献彩等编的《物理化学》(第四版)保持一致,第一定律仍采用 $\Delta U = Q - W$,即系统对环境作功 $W > 0$,系统得到功 $W < 0$,与国家标准 3102.4—93 中规定 $\Delta U = Q + W$ 有所不同,请阅读时注意。

本书标准压力 $p^\circ = 100 \text{ kPa}$ (题中作了说明的除外)。

由于编者水平有限,书中难免存在不当甚至错误之处,敬请各位同仁和读者不吝赐教和指正。

编者

2003 年 8 月于武汉

目 录

第一章 热力学第一定律及其应用.....	(1)
基本公式.....	(1)
习题解答.....	(2)
自测题	(29)
自测题参考解答	(32)
第二章 热力学第二定律	(37)
基本公式	(37)
习题解答	(38)
自测题	(60)
自测题参考解答	(63)
第三章 统计热力学基础	(68)
基本公式	(68)
习题解答	(71)
自测题	(88)
自测题参考解答	(90)
第四章 溶液——多组分体系热力学在溶液中的应用	(94)
基本公式	(94)
习题解答	(95)
自测题.....	(115)
自测题参考解答.....	(117)
第五章 相平衡.....	(121)
基本公式.....	(121)
习题解答.....	(121)
自测题.....	(143)

自测题参考解答·····	(146)
第六章 化学平衡 ·····	(150)
基本公式·····	(150)
习题解答·····	(151)
自测题·····	(186)
自测题参考解答·····	(189)
第七章 电解质溶液 ·····	(194)
基本公式·····	(194)
习题解答·····	(195)
自测题·····	(221)
自测题参考解答·····	(223)
第八章 可逆电池的电动势及其应用 ·····	(228)
基本公式·····	(228)
习题解答·····	(229)
自测题·····	(265)
自测题参考解答·····	(268)
第九章 电解与极化作用 ·····	(274)
基本公式·····	(274)
习题解答·····	(274)
自测题·····	(293)
自测题参考解答·····	(295)
第十章 化学动力学基础(一) ·····	(300)
基本公式·····	(300)
习题解答·····	(301)
自测题·····	(340)
自测题参考解答·····	(343)
第十一章 化学动力学基础(二) ·····	(349)
基本公式·····	(349)
习题解答·····	(350)

自测题.....	(367)
自测题参考解答.....	(370)
第十二章 界面现象.....	(375)
基本公式.....	(375)
习题解答.....	(376)
自测题.....	(392)
自测题参考解答.....	(395)
第十三章 胶体分散体系和大分子溶液.....	(400)
基本公式.....	(400)
习题解答.....	(401)
自测题.....	(412)
自测题参考解答.....	(415)

第一章 热力学第一定律及其应用

基本公式

1. 体积功

$$\delta W = p_{\text{外}} dV$$

2. 热力学第一定律^①

$$\Delta U = Q - W$$

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 $U = f(T)$

3. 焓的定义

$$H = U + pV$$

理想气体的焓只是温度的函数 $H = f(T)$

4. 等压热容

$$C_p = (\delta Q_p / dT)_p = (\partial H / \partial T)_p$$

等容热容 $C_V = (\delta Q_V / dT)_V = (\partial U / \partial T)_V$

等压热容与等容热容关系 $C_p - C_V = \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$

理想气体等压热容与等容热容关系 $C_{p,m} - C_{V,m} = R$

5. 理想气体的绝热可逆过程方程式

$$pV^\gamma = \text{常数}, \quad \gamma = C_p / C_V$$

^① 我国国家标准3102.4—93中规定： $\Delta U = Q + W$ 。本题解为与原书保持一致，采用 $\Delta U = Q - W$ ，即系统对环境作功 $W > 0$ ，系统得到功 $W < 0$ 。

$$TV^{\gamma-1} = \text{常数}$$

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

理想气体绝热过程功 $W = -\Delta U = C_V(T_1 - T_2)$

理想气体绝热可逆过程功 $W = \frac{p_1 V_1 - p_2 V_2}{\gamma - 1}$

6. 焦耳-汤姆逊系数

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

7. 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

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

由标准摩尔燃烧焓求标准摩尔反应焓变

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

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。

8. 任意温度下的热效应由基尔霍夫公式求出

基尔霍夫方程的积分形式

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

基尔霍夫方程的微分形式 $\left(\frac{\partial \Delta_r H_m}{\partial T} \right)_p = \sum_B \nu_B C_{p,m}(B)$

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, 那么这点热量能支持

他爬多少高度?

解

$$W = mgh$$

$$h = \frac{W}{mg} = \left(\frac{628 \times 10^3}{70 \times 9.8} \right) \text{ m} = 915.45 \text{ m}$$

2. 在 291 K 和 p° 压力下, 1 mol Zn (s) 溶于足量稀盐酸中, 置换出 1 mol 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 反应所作的功:

$$W = p\Delta V \approx pV(\text{H}_2) = nRT = (1 \times 8.314 \times 291) \text{ J} = 2.42 \text{ kJ}$$

体系内能的变化:

$$\Delta U = Q - W = (-152 - 2.42) \text{ kJ} = -154.42 \text{ kJ}$$

3. 在 373.2 K 和 p° 压力下, 使 1 mol H_2O (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) $\Delta_{\text{vap}}U_m^\circ$, (3) $\Delta_{\text{vap}}H_m^\circ$ 之值各为多少?

解 (1) 1 mol 水在气化时所作的功:

$$W_R = p\Delta V_m \approx pV_m(\text{H}_2\text{O}) = RT$$

$$= (8.314 \times 373.2) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 3.10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$(2) \Delta_{\text{vap}}U_m^\circ = Q - W_R = (40.69 - 3.10) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

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

(3) 水在 373.2 K 和 p° 压力下气化, 这是一个等压过程, 所以

$$\Delta_{\text{vap}}H_m^\circ = Q = 40.69 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

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 (1) 理想气体等温可逆膨胀:

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

所以

$$41.85 \times 10^3 \text{ J} = pV_1 \ln \frac{10V_1}{V_1}$$

$$= 202.65 \times 10^3 \text{ Pa} \times V_1 \times \ln 10$$

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

(2) 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° 及 423 K 下, 将 1 mol NH_3 等温压缩到体积等于 10 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 (1) 假定气体是理想气体, 始态体积:

$$V_1 = \frac{nRT}{p} = \left(\frac{1 \times 8.314 \times 423}{1 \times 10^5} \right) \text{ m}^3 \\ = 0.03517 \text{ m}^3 = 35.17 \text{ dm}^3$$

由于等温可逆压缩时作功最少, 所以

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \\ = \left(1 \times 8.314 \times 423 \times \ln \frac{10}{35.17} \right) \text{ J} \\ = -4422.78 \text{ J} = -4.42 \text{ kJ}$$

(2) 假定气体服从于范德华方程

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

将上式化为 $V_m^3 - \left(\frac{RT}{p} + b \right) V_m^2 + \frac{a}{p} V_m - \frac{ab}{p} = 0$

将有关数据代入上式:

$$V_m^3 - \left(\frac{8.314 \times 423}{1 \times 10^5} + 3.71 \times 10^{-5} \right) V_m^2 + \frac{0.417}{1 \times 10^5} V_m - \frac{0.417 \times 3.71 \times 10^{-5}}{1 \times 10^5} = 0$$

整理得 $V_m^3 - 0.035V_m^2 + 0.42 \times 10^{-5} V_m - 1.55 \times 10^{-10} = 0$

由上式解得气体始态体积 $V_m = 0.0349 \text{ m}^3 = 34.9 \text{ dm}^3$

最小功为

$$\begin{aligned} W &= \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} \right) dV \\ &= RT \ln \frac{V_{m,2} - b}{V_{m,1} - b} + a \left(\frac{1}{V_{m,2}} - \frac{1}{V_{m,1}} \right) \\ &= \left[8.314 \times 423 \times \ln \frac{0.010 - 3.71 \times 10^{-5}}{0.0349 - 3.71 \times 10^{-5}} \right. \\ &\quad \left. + 0.417 \times \left(\frac{1}{0.0349} - \frac{1}{0.010} \right) \right] \text{ J} \\ &= -4435 \text{ J} \end{aligned}$$

6. 已知在 373 K 和 p° 时, 1 kg $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 的体积为 1.043 dm^3 , 1 kg 水气的体积为 1677 dm^3 , 水气化时吸热 $\Delta_{\text{vap}} H_m^\circ = 40.63 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。当 1 mol $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$, 在 373 K 和外压 p° 时完全蒸发成水蒸气时, 试求

(1) 蒸发过程中体系对环境所作的功。

(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) 假定把蒸气看做理想气体, 且略去液态水的体积, 求体系所作的功。

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

(5) 解释为何蒸发热大于体系所作的功。

解 (1) 这是等外压过程, 1 mol $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 完全蒸发成水蒸气时, 体系所作的功:

$$\begin{aligned} W &= p_{\text{外}} \Delta V = p_{\text{外}} (V_g - V_l) \\ &= \left[100 \times 10^3 \times (1677 - 1.043) \times 10^{-3} \times \frac{18.02}{1000} \right] \text{ J} \\ &= 3020.1 \text{ J} \end{aligned}$$

(2) 忽略液态水的体积, 则

$$W = p_{\text{外}} \Delta V \approx p_{\text{外}} V_g$$

$$= \left(100 \times 10^3 \times 1677 \times 10^{-3} \times \frac{18.02}{1000} \right) \text{ J} = 3022.0 \text{ J}$$

误差为 $\frac{3022.0 - 3020.1}{3020.1} \times 100\% = 0.063\%$

(3) 把蒸气看作理想气体,且略去液态水的体积,体系所作的功:

$$\begin{aligned} W &= p_{\text{外}} \Delta V \approx p_{\text{外}} V_g = nRT = (1 \times 8.314 \times 373) \text{ J} \\ &= 3101.12 \text{ J} \end{aligned}$$

(4) 因为过程是等压的,所以

$$\Delta_{\text{vap}} H_m = Q_p = 40.63 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{vap}} U_m &= Q_p - W = (40.63 - 3.02) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 37.61 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

(5) 由以上计算可看出, $Q_p > W$, 这是因为液态水变为气态水的过程中,水分子间距离增加,所以吸收的热一部分用来克服分子间引力,一部分用来作体积功。

7. 在 273.15 K 和 p° 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)。

解 这是等外压过程, 体系所作的功:

$$\begin{aligned} W &= p_{\text{外}} \Delta V = p_{\text{外}} (V_l - V_s) = p_{\text{外}} \left(\frac{1}{\rho_l} - \frac{1}{\rho_s} \right) \\ &= \left[100 \times 10^3 \times \left(\frac{1}{1 \times 10^3} - \frac{1}{917} \right) \times \frac{18.02}{1000} \right] \text{ J} \\ &= -0.163 \text{ J} \end{aligned}$$

与第 6 题中的(1)相比较可看出, 水由液态变为气态, 体积变化较大, 所以体积功较大; 而水由固态变为液态, 体积变化很小, 所以体积功几乎可以忽略。

8. 10 mol 的气体(设为理想气体), 压力为 1013.25 kPa, 温度为 300 K, 分别求出等温时下列过程的功:

(1) 在空气中(压力为 p°) 体积胀大 1 dm^3 。

(2) 在空气中膨胀到气体的压力也是 p° 。

(3) 等温可逆膨胀至气体的压力为 p° 。

解 (1) 等外压过程, 体系所作的功:

$$W = p_{\text{外}} \Delta V = (100 \times 10^3 \times 1 \times 10^{-3}) \text{ J} = 100 \text{ J}$$

(2) 在空气中膨胀到气体的压力也是 p° , 体系所作的功:

$$\begin{aligned} W &= p_{\text{外}} \Delta V = p_{\text{外}} (V_2 - V_1) \\ &= p^\circ \left(\frac{nRT}{p^\circ} - \frac{nRT}{p_1} \right) = nRT \left(1 - \frac{p^\circ}{p_1} \right) \\ &= \left[10 \times 8.314 \times 300 \times \left(1 - \frac{100 \times 10^3}{1013.25 \times 10^3} \right) \right] \text{ J} \\ &= 22480 \text{ J} = 22.48 \text{ kJ} \end{aligned}$$

(3) 等温可逆膨胀至气体的压力为 p° , 体系所作的功:

$$\begin{aligned} W &= \int_{V_1}^{V_2} p dV = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{p_1}{p_2} \\ &= \left(10 \times 8.314 \times 300 \times \ln \frac{1013.25 \times 10^3}{100 \times 10^3} \right) \text{ J} \\ &= 57.76 \text{ kJ} \end{aligned}$$

9. 273.2 K、压力为 $5 \times p^\circ$ 的 N_2 气 2 dm^3 , 在外压为 p° 下等温膨胀, 直至 N_2 气的压力也等于 p° 为止。求过程中的 W 、 ΔU 、 ΔH 和 Q 。假定气体是理想气体。

解 终态时 N_2 气的体积为

$$\begin{aligned} V_2 &= \frac{p_1 V_1}{p_2} = \left(\frac{5 \times 100 \times 10^3 \times 2 \times 10^{-3}}{100 \times 10^3} \right) \text{ m}^3 \\ &= 1 \times 10^{-2} \text{ m}^3 \end{aligned}$$

题给过程是在外压为 p° 下的等外压过程, 体系所作的功:

$$\begin{aligned} W &= p_{\text{外}} (V_2 - V_1) = [100 \times 10^3 \times (1 \times 10^{-2} - 2 \times 10^{-3})] \text{ J} \\ &= 800 \text{ J} \end{aligned}$$

理想气体的内能与焓只是温度的函数, 等温过程:

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

$$Q = \Delta U + W = 800 \text{ J}$$

10. 0.02 kg 乙醇在其沸点时蒸发为气体。已知蒸发热为 $858 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$, 蒸气的比容为 $0.607 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ 。试求过程中的 ΔU 、 ΔH 、 Q 、 W (计算时略去液体的体积)。

解 乙醇在其沸点时蒸发是等温等压的可逆过程:

$$\Delta H = Q = (0.02 \times 858) \text{ kJ} = 17.16 \text{ kJ}$$

$$W = p_{\text{外}} \Delta V \approx p_{\text{外}} V_g = (101325 \times 0.02 \times 0.607) \text{ J} \\ = 1.23 \text{ kJ}$$

$$\Delta U = Q - W = (17.16 - 1.23) \text{ kJ} = 15.93 \text{ kJ}$$

11. 如图 1-1 所示, 一摩尔单原子理想气体, 经环程 A、B、C 三步, 从态 1 经态 2、态 3 又回到态 1, 假设均为可逆过程, 已知该气体的 $C_{V,m} = \frac{3}{2}R$ 。试计算各个状态下的压力并填充下表。

步骤	过程的名称	Q	W	ΔU
A				
B				
C				

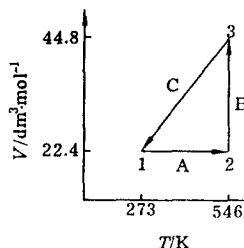


图 1-1

解 由图 1-1 上各点数据可知:

状态 1 $V_1 = 22.4 \text{ dm}^3$ 、 $T_1 = 273 \text{ K}$

$$p_1 = \frac{nRT_1}{V_1} = \left(\frac{1 \times 8.314 \times 273}{22.4 \times 10^{-3}} \right) \text{ Pa} = 101.32 \text{ kPa}$$

状态 2 $V_2 = 22.4 \text{ dm}^3$ 、 $T_2 = 546 \text{ K}$

$$p_2 = \frac{nRT_2}{V_2} = \left(\frac{1 \times 8.314 \times 546}{22.4 \times 10^{-3}} \right) \text{ Pa} = 202.64 \text{ kPa}$$

状态 3 $V_3 = 44.8 \text{ dm}^3$ 、 $T_3 = 546 \text{ K}$

$$p_3 = \frac{nRT_3}{V_3} = \left(\frac{1 \times 8.314 \times 546}{44.8 \times 10^{-3}} \right) \text{ Pa} = 101.32 \text{ kPa}$$

步骤 A 是可逆等容过程:

$$Q_A = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT = C_V (T_2 - T_1)$$

$$= \left[1 \times \frac{3}{2} \times 8.314 \times (546 - 273) \right] \text{ J} = 3405 \text{ J}$$

$$W_A = 0, \quad \Delta U_A = Q_A = 3405 \text{ J}$$

步骤B是理想气体的可逆等温膨胀过程:

$$\Delta U_B = 0$$

$$\begin{aligned} Q_B = W_B &= nRT \ln \frac{V_3}{V_2} \\ &= \left(1 \times 8.314 \times 546 \times \ln \frac{44.8}{22.4} \right) \text{ J} = 3147 \text{ J} \end{aligned}$$

步骤C是理想气体可逆等压过程:

$$C_{p,m} = C_{v,m} + R = \frac{3}{2}R + R = \frac{5}{2}R$$

$$\begin{aligned} Q_C &= \int_{T_1}^{T_2} C_p dT = C_p (T_2 - T_1) \\ &= \left[1 \times \frac{5}{2} \times 8.314 \times (273 - 546) \right] \text{ J} \\ &= -5674.3 \text{ J} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} W_C &= p_3 (V_1 - V_3) \\ &= [101.325 \times 10^3 \times (22.4 - 44.8) \times 10^{-3}] \text{ J} \\ &= -2269.7 \text{ J} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta U_C &= Q_C - W_C = [-5674.3 - (-2269.7)] \text{ J} \\ &= -3405 \text{ J} \end{aligned}$$

将以上结果填入下表:

步骤	过程的名称	Q	W	ΔU
A	可逆等容过程	3405 J	0	3405 J
B	可逆等温过程	3147 J	3147 J	0
C	可逆等压过程	-5674 J	-2270 J	-3405 J

12. $1 \times 10^{-3} \text{ kg}$ 水在 373 K、 p° 压力时, 经下列不同的过程变

为 373 K、 p° 压力的汽, 请分别求出各个过程的 Q 、 W 、 ΔU 和 ΔH 。

(1) 在 373 K、 p° 压力下变成同温、同压的汽。

(2) 先在 373 K、外压为 $0.5 \times p^\circ$ 下变为汽, 然后加压成 373 K、 p° 压力的汽。

(3) 把这水突然放进恒温 373 K 的真空箱中, 控制容积使终态为 p° 压力的汽。已知水的汽化热为 $2259 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

解 (1) 在 373 K、 p° 压力下水变成同温同压的汽, 是一个等压过程:

$$Q = (1 \times 10^{-3} \times 2259) \text{ kJ} = 2.259 \text{ kJ}$$

$$W = p_{\text{外}} \Delta V \approx p_{\text{外}} V_g = nRT$$

$$= \left[\frac{1 \times 10^{-3}}{18 \times 10^{-3}} \times 8.314 \times 373 \right] \text{ J} = 172.3 \text{ J}$$

因为过程是等压的, 所以

$$\Delta H = Q = 2.25 \text{ kJ}$$

$$\Delta U = Q - W = (2.259 \times 10^3 - 172.3) \text{ J} = 2086.7 \text{ J}$$

(2) 在外压为 $0.5 \times p^\circ$ 下水变为汽过程中所作的功:

$$W_1 = p_{\text{外}} \Delta V \approx p_{\text{外}} V_g = nRT$$

$$= \left(\frac{1 \times 10^{-3}}{18 \times 10^{-3}} \times 8.314 \times 373 \right) \text{ J} = 172.3 \text{ J}$$

373 K、 $0.5 \times p^\circ$ 的汽加压成 373 K、 p° 压力的汽过程中所作的功:

$$W_2 = nRT \ln \frac{p_1}{p_2} = \left(\frac{1 \times 10^{-3}}{18 \times 10^{-3}} \times 8.314 \times 373 \times \ln \frac{0.5 p^\circ}{p^\circ} \right) \text{ J}$$

$$= -119.4 \text{ J}$$

$$\text{总功 } W = W_1 + W_2 = (172.3 - 119.4) \text{ J} = 52.88 \text{ J}$$

$$Q = \Delta U + W = (2086.7 + 52.88) \text{ J} = 2139.6 \text{ J}$$

此过程的始、终态与(1)相同, 故 $\Delta H = 2.25 \text{ kJ}$, $\Delta U = 2086.7 \text{ J}$ 。

(3) 把水突然放进恒温 373 K 的真空箱中: 此过程的始、终态与(1)相同, 故 $\Delta H = 2.25 \text{ kJ}$, $\Delta U = 2086.7 \text{ J}$ 。

$$W = 0, \quad Q = \Delta U = 2086.7 \text{ J}$$