

# 新世纪

理工科研究生入学考试指导丛书

## 典型题解析与实战模拟

# 物理化学

吴文健 主编

国防科技大学出版社

新世纪  
理工科研究生入学考试指导丛书

# 物理化学

## 典型题解析与实战模拟

吴文健 主编  
傅圣利 范真祥 王清华 刘萍云 编著

国防科技大学出版社  
·长沙·

## 内 容 简 介

本书根据国家教育部颁布的高等院校理工科“物理化学课程教学基本要求”而编写。全书分解析篇与实战篇两大部分,解析篇共 13 章,各章包括主要内容、要点分析、典型例题与精解、考研试题集及考研试题参考答案。实战篇选编了 18 所大学的考研试卷 19 套。

本书共选辑了全国 27 所重点大学物理化学考研试卷八十余套,所选考研试题量大、面广,具有广泛的代表性,可作为硕士学位研究生报考人员的考前复习辅导教材和本、专科大学生及自考生的自学教材,也是教师们备课、命题的重要参考资料。

### 图书在版编目(CIP)数据

物理化学:典型题解析与实战模拟/吴文健主编. —长沙:国防科技大学出版社, 2003.7  
(新世纪理工科研究生入学考试指导丛书)

ISBN 7-81024-974-6

I . 物… II . 吴… III . 物理化学—研究生—入学考试—自学参考资料 IV . 064

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2003)第 053220 号

国防科技大学出版社出版发行

电话:(0731)4572640 邮政编码:410073

E-mail:gfkdcbs@public.cs.bn.cn

责任编辑:石少平 责任校对:罗青

新华书店总店北京发行所经销

国防科技大学印刷厂印装

\*

787×1092 1/16 印张:20.75 字数:480 千

2003 年 7 月第 1 版第 1 次印刷 印数:1—3000 册

\*

定价:34.00 元

# 新世纪理工科研究生入学考试指导丛书

## 编审委员会

### 主任委员：

陈火旺（国防科技大学计算机学院教授，中国工程院院士）

### 副主任委员：

麦中凡（北京航空航天大学计算机科学与工程系教授）

侯文永（上海交通大学电子信息学院教授）

彭文生（华中科技大学机械工程学院教授，全国机械设计教学研究会理事长）

### 委员：

屈婉玲（北京大学计算机系教授）

王广芳（国防科技大学计算机学院教授）

陈松乔（中南大学信息工程学院教授）

宁 洪（国防科技大学计算机学院教授，全国高校计算机专业教学指导委员会委员）

邹逢兴（国防科技大学机电工程与自动化学院教授）

任钧国（国防科技大学航天与材料工程学院教授）

刘明俊（国防科技大学机电工程与自动化学院教授）

### 策划：

潘 生 张 静 石少平

# 序

\*\*\*\*\*

新世纪来临,挑战和机遇共存。作为当代大学生和有志青年,当务之急是积累知识,培养能力,以备将来为祖国为人民服务,实现自身的理想和价值。因而,近年来高校“考研热”不断升温,引人关注。

为满足广大学生考研复习之需,更为了适应培养高素质高水平人才的形势,不少出版社出版了辅导学生深入学习课程的参考书,但多是关于数学、外语、政治等公共基础课的,针对各门专业课的指导书较少,精品更少。鉴于此,国防科技大学出版社经多方调研,全面规划,精心组织作者编写了这套旨在帮助学生学习各门专业课、提高考研应试能力的指导丛书。该套丛书具有以下几大特色:

## (一)作者经验丰富,权威性强

本丛书的作者都是经悉心遴选,从事教学、科研、著书多年,某些是在全国有相当影响、所著的教材(或专著)在相应专业使用较广的资深专家教授。他们都是高校硕士或博士指导教师。他们在编写这套丛书时废寝忘食,躬行写作,将自己多年积累的经验、体会凝聚在字里行间,奉献给广大的读者,相信他们的辛勤劳动成果必然会对大家学习有关课程有极大帮助,这正是我们丛书编审委员会最感欣慰的。

## (二)题目收集广泛,针对性强

这套丛书紧扣国家教育部制定的课程教学大纲和研究生入学考试要求,合理安排各书内容,条理清晰,详略分明,深入浅出,释疑去惑,并广泛搜集近年全国 20 余所重点高

校或研究所考研试卷,加以分析、归纳、提高,使读者既能把握各门专业课程的全貌,又能抓住主脉络,领会其中的主要原理、方法,真正提高能力。

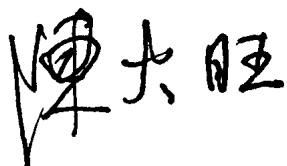
### (三)突出实战模拟,操作性强

这套丛书中每本书分解析篇和实战篇。其中解析篇按章分提要、例题、习题、习题解答,分别讲清理论、分析各种解题技巧、提供练习和检验机会,使学生全面掌握课程的概念、原理、方法和技巧,学深、学透。实战篇,提供几份模拟题及其参考答案、多份重点高校近年考研试卷,供学生在课程考试或考研的前夕实景备战,以巩固复习成果,丰富考场经验,增强自信心。这样的结构安排极利于学生使用好本丛书。

国防科技大学出版社、丛书编审委员会和编写者共同努力,辛勤劳动,所有的书稿均经多次审定、修改,使这套丛书达到了较高的质量水平,相信本丛书必能为在书海中遨游的学子指点迷津,助他们踏上成功之路。

本丛书除了适合高校学生学习使用外,对广大的自学者、相关专业工程技术人员亦会有所裨益。

丛书编审委员会邀我为该书作序,谨寄数言,既是对这套丛书的郑重推荐,也是对该套丛书编写者的敬意。

A handwritten signature in black ink, reading '陈大生' (Chen Daxing), consisting of two vertical columns of characters.

2001年5月

## 前　　言

\* \* \* \* \*

“物理化学”是化学化工专业的一门主干基础课程。初学物理化学的学生在学习过程中往往感到本课程中的概念多、原理多、公式多，而且这些概念、原理和公式的应用条件又颇为严格，因此，学生在如何准确理解和正确运用这些概念、原理和公式解决物理化学问题的过程中常常产生一些困难。尤其是初学者更感到内容抽象，不容易掌握重点。本书以物理化学的基本知识、基本理论和基本方法为重点，以掌握解题方法和技巧、突出重点和难点为原则，对普遍性的典型考试试题，特别是一些考研的重点、难点问题，详尽地给予了分析和解答。

本书为考研人员复习参考书，目的在于帮助考生在较短的时间内掌握本课程的精髓及有关内容，进行有效复习备考；本书也是在校本科生学习物理化学课程的辅导材料；同时还是教师们备课、命题的重要参考资料。

本书是根据教育部高教司制订的“物理化学课程教学基本要求”及作者多年的教学经验，参考了国内较普遍使用的几种相关教材，选辑了全国二十多所重点大学的八十余套物理化学考研试卷，精心编写而成。这些大学是：清华大学、北京理工大学、北京航空航天大学、天津大学、哈尔滨工业大学、吉林大学、东北大学、大连理工大学、同济大学、上海交通大学、浙江大学、南京航空航天大学、东南大学、华南理工大学、中南大学、湖南大学、复旦大学、兰州大学、中山大学、武汉大学、北京师范大学、北京化工大学、中国科技大学、华东师范大学、南京大学、南京理工大学、国防科技大学。本书所选考研试题面广、量大，有较广泛的代表性，具

有重要的参考价值。全书分解析篇与实战篇两大部分。解析篇共十三章,各章包括主要内容、要点分析、典型例题与精解、考研试题集及考研试题参考答案。在内容提要中概括了主要内容、基本要求及重点、难点;在要点分析中,对应掌握的基本知识、基本理论和基本方法,尤其是重点、难点内容进行了分析、归纳和指导;在典型题解析中,通过典型题示范解答,分析了解题的要点、思路与技巧;在考研试题选中,每章按简答题、填空题、选择填空题和判断题四种题型归纳了概念性考研试题及模拟题,并选择了较多的分析计算、相图考研试题;在考研试题的参考答案中,除少量的简答题外,全部给出了参考答案。实战篇中,选择了重点大学2002年的考研试卷十八套。

需要说明的是,由于各高校使用的教材不尽相同,为保持试题的“原汁原味”,所选各校考研试题的个别符号也不一致。本书所选试题全部注明了命题学校及年份。

国防科技大学出版社筹划、组织了此书的编写工作,并提供了部分参考资料,编者在此深表感谢。另外特别感谢为本书提供考题的各高校同行老师及国防科技大学研究院招生办的老师们。感谢国防科技大学航天与材料工程学院的领导和同志们支持与帮助;感谢谢凯教授、张炜教授、王本根教授、廖白霞副教授、陈国强副教授、朱慧副教授、阳世清副教授、毛永安副教授、王春华副教授、周旭章高级实验师在本书的编写过程中提出了宝贵的意见,同时感谢五〇四教研室的胡碧茹、邹晓蓉、满亚辉给我们提供的帮助;另外,刘海涛和章颖两位同学给出了部分习题的答案,周仲承同学提供了一些试卷,在此一并表示感谢。

由于编者水平及时间有限,书中错漏之处在所难免,恳请广大读者批评指正。

作 者  
2003年4月

# 目 录

\* \* \* \* \*

## 解 析 篇

### 第一章 热力学第一定律及其应用

1.1 主要内容.....	( 1 )
1.2 要点分析.....	( 1 )
1.3 典型例题与精解.....	( 4 )
1.4 考研试题集.....	( 14 )
1.5 考研试题参考答案.....	( 26 )

### 第二章 热力学第二定律

2.1 主要内容.....	( 29 )
2.2 要点分析.....	( 29 )
2.3 典型例题与精解.....	( 33 )
2.4 考研试题集.....	( 38 )
2.5 考研试题参考答案.....	( 57 )

### 第三章 统计热力学基础

3.1 主要内容.....	( 63 )
3.2 要点分析.....	( 63 )
3.3 典型例题与精解.....	( 65 )
3.4 考研试题集.....	( 67 )
3.5 考研试题参考答案.....	( 71 )

### 第四章 溶液—多组分体系热力学在溶液中的应用

4.1 主要内容.....	( 73 )
4.2 要点分析.....	( 73 )
4.3 典型例题与精解.....	( 76 )
4.4 考研试题集.....	( 79 )

4.5 考研试题参考答案	(89)
--------------	------

## 第五章 相平衡

5.1 主要内容	(91)
5.2 要点分析	(91)
5.3 典型例题与精解	(94)
5.4 考研试题集	(98)
5.5 考研试题参考答案	(119)

## 第六章 化学平衡

6.1 主要内容	(120)
6.2 要点分析	(120)
6.3 典型例题与精解	(125)
6.4 考研试题集	(136)
6.5 考研试题参考答案	(147)

## 第七章 电解质溶液

7.1 主要内容	(151)
7.2 要点分析	(151)
7.3 典型例题与精解	(153)
7.4 考研试题集	(155)
7.5 考研试题参考答案	(159)

## 第八章 可逆电池的电动势及其应用

8.1 主要内容	(161)
8.2 要点分析	(161)
8.3 典型例题与精解	(165)
8.4 考研试题集	(173)
8.5 考研试题参考答案	(185)

## 第九章 电解与极化作用

9.1 主要内容	(188)
9.2 要点分析	(188)
9.3 典型例题与精解	(189)
9.4 考研试题集	(189)
9.5 考研试题参考答案	(192)

## 第十章 化学动力学基础(一)

10.1 主要內容	(193)
10.2 要点分析	(193)
10.3 典型例题与精解	(203)
10.4 考研试题集	(212)
10.5 考研试题参考答案	(229)

## 第十一章 化学动力学基础(二)

11.1 主要內容	(234)
11.2 要点分析	(234)
11.3 典型例题与精解	(235)
11.4 考研试题集	(235)
11.5 考研试题参考答案	(237)

## 第十二章 界面现象

12.1 主要內容	(239)
12.2 要点分析	(239)
12.3 典型例题与精解	(242)
12.4 考研试题集	(245)
12.5 考研试题参考答案	(255)

## 第十三章 胶体分散体系和大分子溶液

13.1 主要內容	(259)
13.2 要点分析	(259)
13.3 典型例题与精解	(261)
13.4 考研试题集	(261)
13.5 考研试题参考答案	(266)

## 实 战 篇

### 第十四章 全国重点大学考研试卷选

14.1 国防科技大学 2001 年研究生入学考试试题	(269)
14.2 国防科技大学 2002 年研究生入学考试试题	(271)
14.3 北京化工大学 2002 年研究生入学考试试题	(273)
14.4 武汉大学 2002 年研究生入学考试试题	..... (277)
14.5 北京师范大学 2002 年研究生入学考试试题	(279)

14.6	中南大学 2002 年研究生入学考试试题 .....	(283)
14.7	湖南大学(理)2002 年研究生入学考试试题	(285)
14.8	南京大学 2002 年研究生入学考试试题 .....	(289)
14.9	东北大学 2002 年研究生入学考试试题 .....	(293)
14.10	复旦大学 2002 年研究生入学考试试题 .....	(295)
14.11	中山大学 2002 年研究生入学考试试题 .....	(297)
14.12	上海交通大学 2002 年研究生入学考试试题	(299)
14.13	北京理工大学 2002 年研究生入学考试试题	(301)
14.14	兰州大学 2002 年研究生入学考试试题 .....	(305)
14.15	华东师范大学 2002 年研究生入学考试试题	(307)
14.16	中国科学技术大学 2002 年研究生入学考试试题 .....	(310)
14.17	北京航空航天大学 2002 年研究生入学考试试题 .....	(313)
14.18	浙江大学 2002 年研究生入学考试试题 .....	(317)
14.19	南京理工大学 2002 年研究生入学考试试题	(319)

# 解析篇

## 第一章

# 热力学第一定律及其应用

## 1.1 主要内容

- 热力学基本概念
- 理想气体与实际气体
- 热力学第一定律
- 焓变与热效应

要求：理解热力学的基本概念，如体系、环境、状态、功、热量、变化过程。明确热力学第一定律和内能的概念。明确热和功只有在体系和环境有能量交换时才有意义。理解准静态过程与可逆过程的物理意义。理解焓和热容的基本概念和物理意义。熟练应用热力学第一定律计算理想气体在等温、等压、绝热过程中的  $\Delta U$ 、 $\Delta H$ 、 $Q$  和  $W$ 。了解焦耳—汤姆逊效应的意义，了解实际气体与理想气体的区别。了解热化学并掌握过程热效应的计算。

## 1.2 要点分析

### 1. 功与热

功是体系以作功的方式与环境进行的能量交换，以  $W$  表示。规定体系作功为负 ( $W < 0$ )，环境作功为正 ( $W > 0$ )。

功分为体积功和非体积功，体积功是指体系体积改变时体系或环境所作的功：

$$\delta W = - p_{\text{外}} dV \quad (1-1)$$

其中， $p_{\text{外}}$  为环境的压力。

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} p_{\text{外}} dV \quad (1-2)$$

对恒压过程:  $p_{\text{外}} = \text{常数}$ , 则

$$W = - p_{\text{外}} (V_2 - V_1) \quad (1-3)$$

对可逆过程,  $p_{\text{外}} = p_{\text{体系}} = p$ , 则

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} p dV \quad (1-4)$$

体积功以外的其他形式的功, 称非体积功, 如: 电功、表面功、距离功等, 以  $W'$  表示。

除功外, 体系与环境以其他方式交换的能量, 称为热, 以  $Q$  表示。规定体系吸热为正 ( $Q > 0$ ), 放热为负 ( $Q < 0$ )。

热有显热、潜热(相变热) 和化学反应热。

热和功都是非状态函数。

## 2. 内能

内能以  $U$  表示, 它包括: 平动能  $E_t$ 、振动能  $E_v$ 、转动能  $E_r$ 、电子能  $E_e$  和核能  $E_n$ 。对于封闭体系, 内能是体系任意两个独立状态参数的函数, 如:

$$U = f(T, V) \quad (1-5)$$

内能是状态函数, 但没有绝对值, 可求出体系从一个状态变到另一个状态的变化值:

$$\Delta U = U_2 - U_1 \quad (1-6)$$

理想气体的内能变化只和温度有关:

$$dU = C_v dT = \frac{3}{2} n R dT \quad (1-7)$$

非理想气体的内能还和体积或压强有关:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = C_v dT + \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p\right] dV \quad (1-8)$$

## 3. 热力学过程

热力学过程是指体系从一个状态变到另一个状态所经历的途径。热力学过程主要有:

(1) 等容过程(理想气体)

$$\begin{aligned} W &= 0 \\ \Delta U &= Q_v \\ p/T &= \text{常数} \end{aligned} \quad (1-9)$$

(2) 等压过程(理想气体)

$$\begin{aligned} W &= - p(V_2 - V_1) \\ \Delta H &= Q_p \\ V/T &= \text{常数} \end{aligned} \quad (1-10)$$

(3) 等温可逆过程(理想气体)

$$\Delta U = \Delta H = 0$$

$$W = -Q = -nRT \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \quad (1-11)$$

$$pV = \text{常数} \quad (1-12)$$

(4) 绝热可逆过程(理想气体)

$$Q = 0$$

$$\Delta U = W$$

$$pV' = \text{常数}$$

$$(1-13)$$

(5) 真空绝热膨胀过程

$$W = -Q = 0$$

$$\Delta U = \Delta H = 0$$

#### 4. 理想气体与实际气体

理想气体是指分子间没有相互作用力、分子体积可忽略不计的气体，它们符合理想气体状态方程

$$pV = nRT \quad (1-14)$$

实际气体的分子间作用力和分子体积都不能忽略，一般用范德华方程描述实际气体

$$(pV + \frac{a}{V^2})(V_m - b) = RT \quad (1-15)$$

#### 5. 焦耳—汤姆逊系数

焦耳—汤姆逊系数定义为：

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H \quad (1-16)$$

#### 6. 热力学第一定律

热力学第一定律实质是能量守恒定律，对于封闭体系：

$$\Delta U = Q + W \quad (1-17)$$

#### 7. 热力学函数——焓

$$H = U + pV \quad (1-18)$$

焓也是状态函数。理想气体的焓变只和温度有关：

$$dH = C_p dT = \frac{5}{2} nR dT \quad (1-19)$$

非理想气体的焓变还和压强或体积有关：

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp = C_p dT + \left[-T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + V\right] dp \quad (1-20)$$

化学反应焓变：

$$\Delta_r H_m = \sum v_B \Delta_f H_m \quad (1-21)$$

生成物的  $v_B$  为正, 反应物的  $v_B$  为负。

### 1.3 典型例题与精解

**例 1.1** (北京理工大学 1999 年研究生入学考试试题)

在 298K 时有反应:  $H_2(g) + 1/2O_2(g) = H_2O(g)$  + 过量  $O_2(g)$

已知:  $C_{p,m}(H_2, g) = 27.20 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ,  $C_{p,m}(O_2, g) = 28.17 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ,  $C_{p,m}(H_2O, g) = 30.00 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ,  $\Delta_f H_m^\theta(H_2O, g, 298K) = -241.82 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 按理想气体处理。计算:

(1) 此反应的  $\Delta_r H_m^\theta$  和  $\Delta_r U_m^\theta$ ;

(2) 498K 时的  $\Delta_r H_m^\theta$ 。

**解:**

(1) 实际反应:

$$\begin{aligned} H_2(g) + 1/2O_2(g) &= H_2O(g) \\ \Delta_r H_m^\theta &= \sum v_i \Delta_f H_m^\theta \\ &= \Delta_f H_m^\theta(H_2O, g, 298K) - \Delta_f H_m^\theta(H_2, g, 298K) - 1/2 \Delta_f H_m^\theta(O_2, g, 298K) \\ &= -241.82(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \\ \Delta_r U_m^\theta &= \Delta_r H_m^\theta - \Delta(pV) = \Delta_r H_m^\theta - RT \Delta(v_i) \\ &= -241.82 - 8.314 \times 298 \times (1 - 1 - 1/2)/1000 \\ &= -240.58(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \end{aligned}$$

(2) 498K 的焓变应包括反应焓变和过量氧的过程焓变:

$$\begin{aligned} \Delta_r H_m^\theta &= \Delta H_1 + \Delta H_2 \\ \Delta H_1 &= \Delta_r H_m^\theta(298K) + \int_{298}^{498} \Delta v_i C_{m,p}^i dT \\ &= -241.82 + (30.00 - 27.20 - 1/2 \times 28.17) \times (498 - 298)/1000 \\ &= -244.08(\text{kJ}) \\ \Delta H_2 &= (10 - 1/2) \times C_{p,m}(O_2, g) \times \Delta T = 9.5 \times 28.17 \times (498 - 298)/1000 \\ &= 53.52(\text{kJ}) \\ \Delta_r H_m^\theta(498K) &= -244.08 + 53.52 = -190.56(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \end{aligned}$$

**例 1.2** (复旦大学 1998 年研究生入学考试试题)

1molAr 气从 25°C 加热到 125°C, 相应的压力从 4.93 巴到 6.60 巴, 假定该气为 Vander-Waals 气体, 其焦尔—汤姆孙系数  $\mu_{J-T} = \left(\frac{\partial a}{\partial p}\right)_T / C_p$ , 导出  $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T$ , 并计算该过程的  $\Delta H$  值。

已知:  $a = 1.363 \text{ dm}^6 \cdot \text{bar} \cdot \text{mol}^{-2}$ ,  $b = 0.03219 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $C_p = 20.786 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 1bar =  $10^5 \text{ Pa}$ 。

解：

$$\begin{aligned} dH &= C_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp \\ \mu_{J-T} &= \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = - \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T / C_p \\ \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T &= - C_p \mu_{J-T} = b - \frac{2a}{RT} \\ &= 0.03219 \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} - \frac{2 \times 1.363 \text{dm}^6 \cdot \text{bar} \cdot \text{mol}^{-2}}{0.08314 \text{dm}^3 \cdot \text{bar} \cdot \text{K}^{-1} \text{mol}^{-1} \times 348 \text{K}} \\ &= -0.0620 \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

取平均温度： $(398 \text{K} + 298 \text{K})/2 = 348 \text{K}$

$$\begin{aligned} \Delta H &\approx C_p \Delta T + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \Delta p \\ &= 20.786 \times (398 - 298) + (-0.0620 \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}) \times (1 \text{mol}) \\ &\quad \times (6.60 \text{bar} - 4.93 \text{bar}) \times (10^5 \text{Pa/bar}) \times (\text{m}^3/10^3 \text{dm}^3) \times (\text{J/Pa} \cdot \text{m}^3) \\ &= 2080 - 10 = 2070 \text{(J)} \end{aligned}$$

例 1.3 (东南大学 1999 年研究生入学考试试题)

1000g 空气由 25°C 绝热膨胀降温至 -55°C。设空气为理想气体， $C_{v,m} = 20.92 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。求该过程的功 W 及焓变  $\Delta H$ 。

(已知空气的平均分子量为 29)

解：

$$C_{p,m} = C_{v,m} + R = 20.92 + 8.314 = 29.23 (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$$

$$\Delta H = n \times C_{p,m} \times \Delta T = 1000/29 \times 29.23 \times (-55 - 25)/1000 = -80.63 (\text{kJ})$$

$$W = \Delta U = n \times C_{v,m} \times \Delta T = 1000/29 \times 20.92 \times (-55 - 25)/1000 = -57.71 (\text{kJ})$$

例 1.4 (南京大学 1998 年研究生入学考试试题)

在 373K、压力为  $0.5p^\theta$ 、 $100 \text{dm}^3$  的  $\text{H}_2\text{O(g)}$  先恒温压缩至压力为  $p^\theta$ ，然后等温等压压缩至  $10 \text{dm}^3$ ，求整个过程的 Q、W、 $\Delta H$  和  $\Delta U$ 。

已知  $\Delta_{\text{vap}} H_m (\text{H}_2\text{O(l)}) = 44.0 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ， $\text{H}_2\text{O(g)}$  为理想气体， $\text{H}_2\text{O(l)}$  的体积可忽略。

解：

整个过程由气体恒温压缩和气体液化两个过程组成：

$$\Delta H_1 = \Delta U_1 = 0$$

$$\begin{aligned} W_1 &= - \int_{V_1}^{V_2} p dV = - nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = p_1 V_1 \ln \frac{p_2}{p_1} \\ &= 0.5 \times 101325 \times 100/1000 \times \ln(1.0/0.5) \\ &= 3.51 (\text{kJ}) = -Q_1 \end{aligned}$$

$$n_1 = p_1 V_1 / RT_1 = 0.5 \times 101325 \times 100/1000 / (8.314 \times 373) = 1.63 (\text{mol})$$

$$V_2 = V_1/2 = 50 (\text{dm}^3)$$