

Chemistry

物理化学习题详解

(第二版)

汪存信 张 恒 主编



WUHAN UNIVERSITY PRESS

武汉大学出版社

Chemistry

物理化学习题详解



WUHAN UNIVERSITY PRESS

武汉大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

物理化学习题详解/汪存信,张恒主编. —2版. —武汉:武汉大学出版社,2010.12

ISBN 978-7-307-08316-5

I. 物… II. ①汪… ②张… 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(2010)第 211427 号

责任编辑:黄汉平 责任校对:王 建 版式设计:詹锦玲

出版发行:武汉大学出版社 (430072 武昌 珞珈山)

(电子邮件:cbs22@whu.edu.cn 网址:www.wdp.whu.edu.cn)

印刷:湖北民政印刷厂

开本:720×1000 1/16 印张:27 字数:542千字 插页:1

版次:2006年1月第1版 2010年12月第2版

2010年12月第2版第1次印刷

ISBN 978-7-307-08316-5/O·436

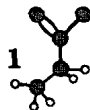
定价:38.00元

版权所有,不得翻印;凡购买我社的图书,如有质量问题,请与当地图书销售部门联系调换。

内 容 提 要

本书是为配合武汉大学出版社出版的《物理化学》(第二版)教材而编写的。全书包括化学热力学、相平衡、统计热力学、化学动力学、电化学、界面化学及胶体化学等学科内容,共分为 17 章习题。每一章均分为本章基本内容与习题解答两部分。“基本内容”部分对各章节的基本概念、重要原理和主要公式作了概括与总结,以方便学习者全面了解与掌握各章节的内容。“习题解答”部分除了给出习题的解答外,对于有代表性及较难的习题的解题方法及所涉及的基本原理、解题思路与方法作了较详细的分析,以帮助初学者尽快熟悉与掌握物理化学习题的解题方法。全书采用以 SI 单位为基础的《中华人民共和国法定计量单位》和国家标准所规定的符号。本书最后附有武汉大学历届硕士研究生物理化学入学试题及其参考答案。

本书可供各高等院校物理化学课程教师和化学类专业学生及自学者参考与使用。



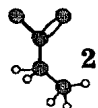
前 言

物理化学是以物理学的原理和实验技术为基础,研究化学系统的性质与行为,发现并建立化学系统的特殊规律的学科。物理化学是一门理论性较强的学科,初学者往往感到抽象难懂。学习物理化学课程,除了掌握其基本内容外,读者还应该特别重视在学习物理化学中提出问题、分析问题和解决问题的方法,培养独立思考和解决问题的能力。

多做习题是学习物理化学课程的一个很重要的手段。在独立解答习题的过程中,可以加深对物理化学基本概念与重要公式的理解。相对于化学学科其他基础课程,物理化学课程中的计算公式无疑比较多、比较复杂,这些公式是热力学函数间关系的最简洁方法。热力学的一些重要公式反映了客观世界中十分重要的普遍规律。学习、掌握物理化学公式的难点在于必须弄清每一个公式的适用范围与使用条件,若将热力学公式当作绝对真理而无限制地推广到尚未被证实其是否适用的场合中去,则往往会导致严重的错误。做习题正是学习如何正确运用物理化学公式,弄清其适用范围与使用条件的重要手段。

通过学习物理化学课程,培养学生独立分析问题、解决问题的能力,比单纯地死记硬背一大堆概念、公式更加重要,而多做习题正是培养学生分析与解决实际问题能力的重要步骤,也是加深初学者对基本概念和公式的理解的重要手段。初学者应尽量做到独立解题,在解习题时,最好脱离教材自行解题,尽可能不参阅习题解答。通过解题可以考查自己对物理化学课程内容了解与掌握的程度,还可以加深对课程内容的理解和记忆。本教材选用的习题中许多是非常经典的习题,一个好的物理化学习题往往是前人对某个课题多年探索和研究的结晶,一些习题就是从生产实践中总结出来的,这些习题得之不易。通过做习题,可以培养独立思考和解决问题的能力。

本书是在第一版的基础上,按照国家教育部高等学校化学与化工学科教学指导委员会颁布的“化学专业和应用化学专业化学教育基本内容”的要求,结合武汉大学物理化学教研组多年执教物理化学课程的实践,从所积累的教学资料与解题素材中精选而成。所选习题涵盖面广、难度适中,适应不同层次读者,特别是自学者的需要。本书最后还附有武汉大学化学学院历届硕生物理化学入学试题及答案。本习题详解与武汉大学出版的《物理化学》(第二版)相配套。



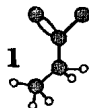
本书的编写得到武汉大学物理化学教研组的全力支持与帮助。本书热力学、统计热力学、相平衡部分由汪存信、刘欲文、王志勇、李学丰、张恒负责编写；动力学部分由汪存信、张恒、王志勇负责编写；电化学部分由张恒、刘欲文负责编写；表面与胶体部分由刘义、张恒负责编写。武汉大学出版社黄汉平编辑为本书的出版做了大量工作，付出了辛勤的劳动。在此，一并表示衷心的感谢。

本书可供各高等院校物理化学课程教师、化学及相关专业学生和自学者参考与使用。

限于编者水平，欠妥之处敬请指正。

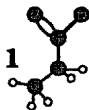
编 者

2010 年 10 月于珞珈山



目 录

第 1 章 热力学第一定律	1
第 2 章 热力学第二定律	36
第 3 章 多组分系统热力学	67
第 4 章 气体热力学	74
第 5 章 溶液热力学	82
第 6 章 统计热力学	108
第 7 章 相平衡	135
第 8 章 化学平衡	165
第 9 章 化学反应动力学的唯象规律	199
第 10 章 复杂反应动力学	224
第 11 章 基元反应速率理论	242
第 12 章 几种反应动力学体系	254
第 13 章 电解质溶液	276
第 14 章 电化学热力学	291
第 15 章 电化学动力学	313
第 16 章 界面化学	327
第 17 章 胶体分散体系	348
武汉大学 1995 年化学学院硕士生入学物理化学试题	362
武汉大学 1996 年化学学院硕士生入学物理化学试题	368
武汉大学 1997 年化学学院硕士生入学物理化学试题	373
武汉大学 1998 年化学学院硕士生入学物理化学试题	382
武汉大学 1999 年化学学院硕士生入学物理化学试题	389
武汉大学 2003 年化学学院硕士生入学物理化学试题	396
武汉大学 2007 年化学学院硕士生入学物理化学试题	401
武汉大学 2008 年化学学院硕士生入学物理化学试题	408
武汉大学 2009 年化学学院硕士生入学物理化学试题	414
武汉大学 2010 年化学学院硕士生入学物理化学试题	420



第1章 热力学第一定律

一、基本内容

1. 定义与基本概念

(1) 系统与环境

被划定的研究对象称为系统，系统以外与体系密切相关的部分叫环境。系统和环境的界面可以是容器的壁，也可以是假想界面。

系统可以分为三类：

敞开系统：系统与环境间既有物质交换又有能量交换。

封闭系统：系统与环境间只有能量交换而无物质交换。

隔离系统(或孤立系统)：系统与环境间既无物质交换又无能量交换。

(2) 状态与状态函数

状态是表征系统的一切宏观性质(温度、压力、体积、密度、内能等)的综合表现。这些宏观性质叫状态性质或状态函数。状态函数是系统状态的单值函数，当系统的状态一定时，每个状态函数的值一定，它的变化值只决定于体系的始态和终态，而与变化的途径无关。

(3) 可逆过程

凡能循原过程的逆过程使系统与环境同时复原的过程叫可逆过程。大多数无摩擦阻力的准静态过程就是可逆过程，可逆过程中系统的状态无限接近平衡态，所以使过程进行的推动力无限小，变化的速度无限缓慢。

(4) 功与热

由于温度不同，在系统和环境之间传递的能量称为热量，热量的符号用 Q 表示，规定系统吸热为正值，放热为负值。在被传递的能量中，除了热量形式之外，其他各种形式的能量度都叫做功。功有多种形式，通常讨论的是体积功。

体积功：
$$\delta W = -p_{\text{外}} dV$$

功与过程有关，可逆过程中系统做最大功，规定系统对环境做功， W 为负值，反之环境对系统做功， W 为正值。



热和功是过程量，系统处在定态时没有功和热。

2. 热力学第一定律

热力学第一定律：自然界的能量具有不同形式，并可以相互转化；自然界能量的总量是恒定的，既不会产生，也不会消灭。

封闭系统热力学第一定律的数学表达式为：

$$dU = \delta Q + \delta W \quad \text{或} \quad \Delta U = Q + W$$

上式中的 W 应是体积功与非体积功的总和。

3. 焓

焓是系统的性质，是状态函数，用符号 H 表示。

定义：
$$H = U + pV$$

4. 热容

系统的热容可定义为在不发生相变化和化学变化时一定量均匀物质温度升高 1 度所需之热量，用符号 C 表示。

$$C = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\delta Q}{\Delta T} = \frac{\delta Q}{dT}$$

热容除以物质的量得摩尔热容 C_m ，单位是 $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ 。由于热量 Q 是过程量，所以热容也因过程不同而不同。

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

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

任意系统的等压热容与等容热容之差为

$$C_p - C_v = \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

理想气体的等压热容与等容热容之差为

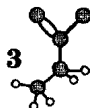
$$C_p - C_v = nR$$

5. 热化学

(1) 热化学方程式

表示化学反应与热效应关系的方程称热化学方程式，是表示一个按计算关系已完成了的反应，即反应进度 ξ 为 1 mol 的反应。

(2) 化学反应的热效应



当系统发生化学变化后,使反应产物的温度回到反应前始态的温度,系统放出或吸收的热量,叫该反应的热效应或反应热。

等压热效应 $\Delta_r H = Q_p$

等容热效应 $\Delta_r U = Q_v$

当反应系统中有气体,且可当作理想气体时

$$\Delta_r H = \Delta_r U + \Delta n RT$$

Δn 是指产物中气体总摩尔数与反应物中气体总摩尔数之差。对液相或固相反应有:

$$\Delta_r H \approx \Delta_r U$$

当反应物和生成物都处于标准态,且反应进度为1摩尔时,此时等压热效应称为标准摩尔反应焓,以符号“ $\Delta_r H_m^\ominus$ ”表示,其单位是 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

标准状态的规定如下:

纯固体的标准状态:压力为 $1 p^\ominus$ 下的纯固体。

纯液体的标准状态:压力为 $1 p^\ominus$ 下的纯液体。

气体的标准状态:压力为 $1 p^\ominus$ 下的纯理想气体。

$1 p^\ominus = 100\,000 \text{ Pa}$ 叫标准压力

(3) 标准摩尔反应焓的计算

① 根据化合物的标准摩尔生成焓数据计算

在温度 T 及标准压力下,由稳定单质生成1摩尔化合物的热效应叫做该化合物的标准生成焓,用符号“ $\Delta_f H_m^\ominus$ ”表示。

则标准摩尔反应焓

$$\Delta_r H_m^\ominus(T) = \left(\sum_j \nu_j \Delta_f H_m^\ominus \right)_{\text{产物}} - \left(\sum_i \nu_i \Delta_f H_m^\ominus \right)_{\text{反应物}}$$

② 由物质的标准摩尔燃烧焓计算

在温度 T 及标准压力下,1 mol 化合物被氧完全氧化时的反应热称为该物质的标准燃烧焓,用符号“ $\Delta_c H_m^\ominus$ ”表示。

$$\Delta_r H_m^\ominus(T) = \left(\sum_i \nu_i \Delta_c H_m^\ominus \right)_{\text{反应物}} - \left(\sum_j \nu_j \Delta_c H_m^\ominus \right)_{\text{产物}}$$

③ 由键焓计算

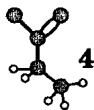
$$\Delta_r H_m^\ominus(T) = \left(\sum_i \varepsilon \right)_{\text{反应物}} - \left(\sum_j \varepsilon \right)_{\text{产物}}$$

(4) 反应热与温度的关系

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

6. 有关 Q 、 W 、 ΔU 、 ΔH 在各种过程中的计算公式

(1) 简单状态变化(只是 p 、 V 、 T 的变化,非体积功 $W_f = 0$)



① 等容过程 因为 $dV = 0$, 所以 $W = 0$, $Q_V = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT$, $\Delta U = Q_V$, $\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$ 。

② 等压过程 因为 $dp = 0$, 所以 $W = -p_{\text{外}} \Delta V = -p_1 \Delta V = -p_2 \Delta V$, $Q_p = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT = \Delta H$, $\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT$ 。

③ 等温可逆过程

对理想气体则有: $\Delta U = 0$, $\Delta H = 0$, $Q = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{p_1}{p_2}$ 。

④ 自由膨胀过程

对理想气体, 因为 $dT = 0$, 所以 $\Delta U = 0$, $\Delta H = 0$, $Q = W = 0$ 。

⑤ 绝热过程

$Q = 0$, $\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT$, $\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$, $W = \Delta U$ 或 $W = \frac{p_2 V_2 - p_1 V_1}{\gamma - 1}$ $\gamma = \frac{C_p}{C_V}$

(2) 相变化过程(等温等压)

体系由 α 相变到 β 相, 体系的相变热亦即系统的焓变, 即 $Q_p = \Delta H_{\alpha \rightarrow \beta}$,

$$W = p_{\text{外}}(V_{\beta} - V_{\alpha}) = p_{\text{外}}(V_{\beta} - V_{\alpha})$$

若 β 为气相, 可看成理想气体, α 为液相或固体, 则 $V_{\beta} \gg V_{\alpha}$,

$$W = pV_{\beta} = nRT, \Delta U = Q_p + W。$$

(3) 化学变化(等温等压)

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

$$\nu_B = (\text{反应产物系数之和}) - (\text{反应物系数之和})$$

$$\Delta_r U_m = \Delta_r H_m - \sum_B \nu_B RT \quad (\nu_B \text{ 应指反应体系中气态物质的系数的加和之差})。$$

二、习题解答

1. 设有一电炉丝浸入水中(见图 1.1), 接上电源, 通以电流一段时间。分别以下列几种情况作为系统, 试问 ΔU 、 Q 、 W 为正、为负, 还是为零?

- (1) 以水和电阻丝为系统;
- (2) 以水为系统;
- (3) 以电阻丝为系统;
- (4) 以电池为系统;
- (5) 以电池、电阻丝为系统;

(6)以电池、电阻丝、水为系统。

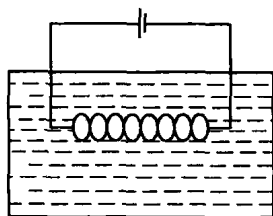


图 1.1

解:

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
W	+	0	+	-	0	0
Q	0	+	-	0	-	0
ΔU	+	+	+	-	-	0

2. 设有一装置图如图 1.2 所示, 一边是水, 另一边是浓硫酸, 中间以薄膜分开, 两边的温度均为 T_1 。若:

(1) 当将薄膜弄破以后温度由 T_1 升到 T_2 , 如果以水和浓硫酸为系统, 问此系统的 ΔU 是正、负, 还是零?

(2) 如果在薄膜破了以后, 设法通入冷水使浓硫酸和水的温度仍为 T_1 , 仍以原来的水和浓硫酸为系统, 问 ΔU 是正、负, 还是零?

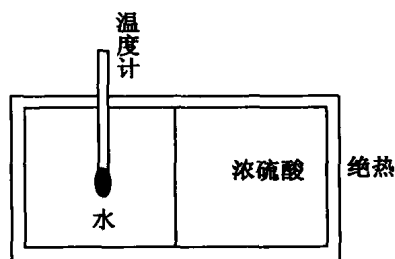
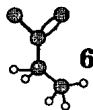


图 1.2

解: (1) 当将薄膜弄破以后温度由 T_1 升到 T_2 , 因水和浓硫酸为系统, 虽然系统的温度升高了, 但无热量传给环境, 所以 $Q = 0$, 又 $W = 0$, 根据第一定律 $\Delta U = Q +$



W , 则 $\Delta U = 0$ 。

(2) 当通过冷却水时, 冷却水带走了热量, 热量传给了环境, 则 $Q < 0$, 又 $W = 0$, 因为 $\Delta U = Q + W$, 则 $\Delta U < 0$ 。

3. 一个绝热圆筒上有一个无摩擦无重量的绝热活塞, 其内有理想气体, 圆筒内壁绕有电炉丝。当通电时气体慢慢膨胀, 这是等压过程。请分别讨论: (1) 选理想气体为系统; (2) 选理想气体和电阻丝为系统, 两个过程的 Q 和系统的 ΔH 是大于零、等于零还是小于零?

解: (1) $Q = \Delta H > 0$;

(2) $Q = 0$, $\Delta H = W_{\text{电功}} > 0$

4. 理想气体等温可逆膨胀, 系统从 V_1 膨胀到 $10V_1$, 对外做了 41.85 kJ 的功, 系统的起始压力为 202.65 kPa。

(1) 求 V_1 。

(2) 若气体的量为 2 mol, 试求系统的温度。

解: (1) $W = -nRT \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$

$$p_1 V_1 = nRT_1 = nRT = \frac{W}{\ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)}$$

$$V_1 = \frac{W}{p_1 \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)} = \frac{-41850 \text{ J}}{(2.0265 \times 10^5 \text{ Pa}) \ln 0.1}$$

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

$$(2) \quad T = -\frac{W}{nR \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)}$$

$$= \frac{41850 \text{ J}}{(2 \text{ mol}) (8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) \ln 10}$$

$$= 1093 \text{ K}$$

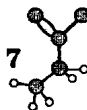
5. 计算 1 mol 理想气体在下列四个过程中所做的体积功。已知始态体积为 25 dm³, 终态体积为 100 dm³, 始态及终态温度均为 100 °C。

(1) 等温可逆膨胀;

(2) 向真空膨胀;

(3) 在外压恒定为气体终态的压力下膨胀;

(4) 先在外压恒定为气体等于 50 dm³ 时气体的平衡压力下膨胀, 当膨胀到 50 dm³ (此时温度仍为 100 °C) 以后, 再在外压等于 100 dm³ 时气体的平衡压力下膨胀。



试比较这四个过程的功。比较的结果说明什么？

解：(1) 温等可逆膨胀

$$W_1 = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = 1 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 373 \text{ K} \times \ln \frac{100 \text{ dm}^3}{25 \text{ dm}^3} \\ = 4299 \text{ J}$$

(2) 向真空膨胀

$$W_2 = p_{\text{外}}(V_2 - V_1) = 0(V_2 - V_1) = 0$$

(3) 恒外压膨胀

$$W_3 = p_{\text{外}}(V_2 - V_1) = p_2(V_2 - V_1) \\ = \frac{nRT}{V_2}(V_2 - V_1) \\ = \frac{1 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 373 \text{ K}}{0.1 \text{ dm}^3} (0.1 \text{ dm}^3 - 0.025 \text{ dm}^3) \\ = 2326 \text{ J}$$

(4) 二步恒外压膨胀

$$W_4 = p_{\text{外}}(V_2 - V_1) + p_{\text{外}}(V_3 - V_2) \\ = \frac{nRT}{V_2}(V_2 - V_1) + \frac{nRT}{V_3}(V_3 - V_2) \\ = nRT \left(1 - \frac{V_1}{V_2} + 1 - \frac{V_2}{V_3} \right) = nRT \left(2 - \frac{25 \text{ dm}^3}{50 \text{ dm}^3} - \frac{50 \text{ dm}^3}{100 \text{ dm}^3} \right) \\ = nRT = 1 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 373 \text{ K} = 3101 \text{ J}$$

由于 $W_1 > W_2 > W_3 > W_4$ ，说明膨胀次数越多，即系统与环境的压力差越小，做的功越大。

6. 假定某气体服从于范德华方程式，将 1 mol 此气体在 101325 Pa 及 423 K 时等温压缩到体积等于 10 dm³，求最少需做多少功？

范氏方程为 $\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT$ ，其中 $a = 0.417 \text{ Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$ ， $b = 3.71 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

解：首先计算此气体初态的体积 V_1 ，根据范氏方程：

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

代入题给数据，可得下列方程：

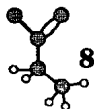
$$V_m^3 - 3.472 \times 10^{-2} V_m^2 + 4.17 \times 10^{-6} V_m - 1.547 \times 10^{-10} = 0,$$

解此方程得：

$$V_m = 0.0346 \text{ m}^3$$

即

$$V_m = V_1。$$



$$\begin{aligned}
 W &= - \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{nRT}{V-nb} - \frac{an^2}{V^2} \right) dV \\
 &= -nRT \ln \frac{V_2-nb}{V_1-nb} - an^2 \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right) \\
 &= -1 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 423 \text{ K} \times \ln \frac{0.01 \text{ dm}^3 - (1 \text{ mol} \times 3.71 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})}{0.03469 \text{ dm}^3 - (1 \text{ mol} \times 3.71 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})} \\
 &\quad - 0.417 \text{ Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2} \times (1 \text{ mol})^2 \times \left(\frac{1}{0.01 \text{ dm}^3} - \frac{1}{0.0346 \text{ dm}^3} \right) \\
 &= 4345 \text{ J}
 \end{aligned}$$

7. 在 291 K 和 101325 Pa 压力下, 1 mol Zn(s) 溶于足量稀盐酸中, 置换出 1 mol H₂(g) 并放出热 152 kJ。若以 Zn 和盐酸为体系, 求该反应所做的功及体系内能的变化。

解: $\text{Zn(s)} + 2\text{HCl(aq)} = \text{ZnCl}_2(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g})$

$$\begin{aligned}
 W &= -p\Delta V = -p(V_2 - V_1) \approx -pV(\text{H}_2) = -nRT \\
 &= -1 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 291 \text{ K} \\
 &= -2419 \text{ J}
 \end{aligned}$$

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

8. 有 273.2 K、压力为 $5 \times 101325 \text{ Pa}$ 的 N₂ 气 2 dm³, 在外压为 101325 Pa 下等温膨胀, 直到 N₂ 气的压力也等于 101325 Pa 时为止。求过程中的 W、ΔU、ΔH 和 Q。假定气体是理想气体。

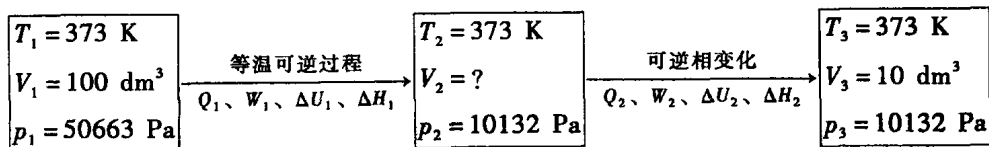
$$\text{解: } V_2 = \frac{p_1 V_1}{p_2} = \frac{(5 \times 101325 \text{ Pa}) \times 0.002 \text{ m}^3}{101325 \text{ Pa}} = 0.01 \text{ m}^3$$

$$W = -p(V_2 - V_1) = -101325 \text{ Pa} \times (0.01 \text{ m}^3 - 2 \times 10^{-3} \text{ m}^3) = -810.5 \text{ J}$$

$$\Delta U = \Delta H = 0 \quad Q = -W = 810.6 \text{ J}$$

9. 将 373 K 及 50663 Pa 的水蒸气 100 dm³ 恒温可逆压缩到 101325 Pa, 再继续 在 101325 Pa 下部分液化到体积为 10 dm³ 为止 (此时气液平衡共存)。试计算此过程的 Q、W、ΔU 和 ΔH。假定凝结水的体积忽略不计, 水蒸气可视作理想气体。已知水的汽化热为 2259 kJ · kg⁻¹。

解:



(1) 等温可逆压缩过程

$$n = \frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{50663 \text{ Pa} \times 100 \times 10^{-3} \text{ m}^3}{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 373 \text{ K}} = 1.634 \text{ mol}$$

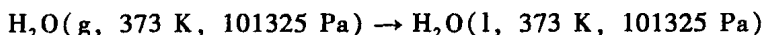
$$V_2 = \frac{p_1 V_1}{p_2} = \frac{50663 \text{ Pa} \times 100 \times 10^{-3} \text{ m}^3}{101325 \text{ Pa}} = 50 \times 10^{-3} \text{ m}^3$$

因为是理想气体等温过程, 故 $\Delta U_1 = 0$, $\Delta H_1 = 0$ 。因为 $\Delta U = Q + W = 0$, 则:

$$\begin{aligned} Q_1 &= -W_1 = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \\ &= (1.634 \text{ mol}) (8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) (373 \text{ K}) \ln \frac{1}{2} \\ &= -3512 \text{ J} \end{aligned}$$

$$W_1 = 3512 \text{ J}$$

(2) 可逆相变过程



水蒸气液化的物质量

$$n = \frac{p(V_2 - V_3)}{RT} = \frac{101325 \text{ Pa} \times (50 \times 10^{-3} \text{ m}^3 - 10 \times 10^{-3} \text{ m}^3)}{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 373 \text{ K}} = 1.307 \text{ mol}$$

水的摩尔质量是 $0.018 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$Q_2 = \Delta H_2 = 0.018 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} \times 1.307 \text{ mol} \times 2259 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} = -53145 \text{ J}$$

$$W_2 = -p(V_1 - V_g) = pV_g = nRT = 1.307 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 373 \text{ K} = 4053 \text{ J}$$

$$\Delta U_2 = Q + W = -53145 \text{ J} + 4053 \text{ J} = -49092 \text{ J}$$

$$\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2 = -49092 \text{ J}$$

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = -53145 \text{ J}$$

$$Q = Q_1 + Q_2 = -3512 \text{ J} + (-53145 \text{ J}) = -56657 \text{ J}$$

$$W = W_1 + W_2 = 3512 \text{ J} + 4053 \text{ J} = 7565 \text{ J}$$

10. (1) 将 $1 \times 10^{-3} \text{ kg}$, 373 K , 101325 Pa 的水经下列三种不同过程汽化为 373 K 、 101325 Pa 的水蒸气, 求不同过程的 Q 、 W 、 ΔH 、 ΔU 的值, 并比较其结果。

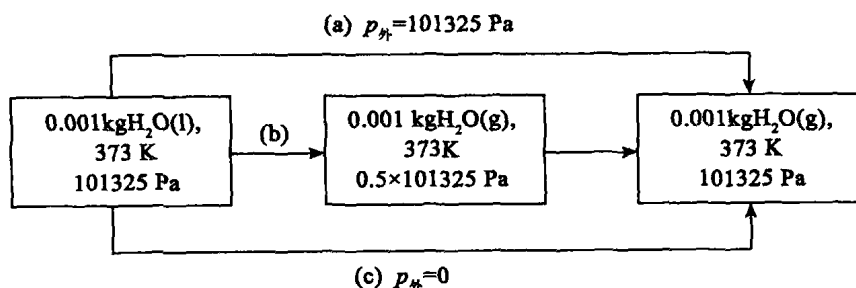
(a) 373 K 、 101325 Pa 下进行等温等压汽化。

(b) 在恒外压 $0.5 \times 101325 \text{ Pa}$ 下, 恒温汽化为水蒸气, 然后再可逆加压成 373 K 、 101325 Pa 的水蒸气。

(c) 将该状态的水突然放入恒温 373 K 的真空箱中, 控制容积使终态压力为 101325 Pa 。

(2) 将上述终态的水蒸气等温可逆压缩至体积为 $1.0 \times 10^{-3} \text{ m}^3$, 求该过程的 Q 、 W 、 ΔU 、 ΔH 。已知水的汽化热为 $2259 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。水和水蒸气的密度分别为 $1000 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 、 $0.6 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。

解: (1) 三种不同过程图示如下



(a) 相变化过程

$$\Delta H = Q_p = (2259 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}) (10^{-3} \text{ kg}) = 2259 \text{ J}$$

$$W = -p(V_g - V_l)$$

$$\approx -nRT = -\frac{1 \times 10^{-3} \text{ kg}}{18 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 373 \text{ K}$$

$$= -172.3 \text{ J}$$

$$\Delta U = Q + W = 2087 \text{ J}$$

(b) 先恒外压 ($p_{\text{外}} = 0.5 \times 101325 \text{ Pa}$) 汽化, 后等温可逆压缩:

$$W_a = -p(V_g - V_l) \approx -nRT = -172.3 \text{ J}$$

$$W_b = nRT \ln \frac{p_2}{p_1}$$

$$= \left(\frac{1}{18} \text{ mol} \right) (8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) (373 \text{ K}) \ln \frac{101325 \text{ Pa}}{0.5 \times 101325 \text{ Pa}}$$

$$= 119.4 \text{ J}$$

$$W = W_a + W_b = -172.3 \text{ J} + 119.4 \text{ J} \approx -52.9 \text{ J}$$

因为始末态同(a)过程: $\Delta U = 2087 \text{ J}$ $\Delta H = 2259 \text{ J}$

$$Q = \Delta U - W = 2087 \text{ J} + 52.9 \text{ J} = 2140 \text{ J}$$

(c) 向真空蒸发

$$W = -p\Delta V = 0 \cdot \Delta V = 0$$

$$\Delta H = 2259 \text{ J} \quad \Delta U = 2087 \text{ J}$$

$$Q = \Delta U - W = 2087 \text{ J}$$

(2) 此可逆压缩过程是一等压过程, 系统一直处于两相平衡状态, 首先求凝结下来的水的量。此过程的始态是题(1)的终态, 始态的体积为:

$$V_1 = \frac{nRT}{p} = \frac{\frac{1}{18} \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 373 \text{ K}}{101325 \text{ Pa}} \\ = 1.700 \times 10^{-3} \text{ m}^3$$