

科学版

大学化学习题精解系列

# 物理化学

## 习题精解

(上)

(第二版)

王文清 高宏成 编著

- ◆ 简述基本概念与原理
- ◆ 精选国内外典型试题
- ◆ 传授解题思路与技巧
- ◆ 课程学习与考研复习的理想读物



科学出版社

[www.sciencep.com](http://www.sciencep.com)

大学化学习题精解系列

# 物理化学习题精解(上)

(第二版)

王文清 高宏成 编著

科学出版社

北 京

## 内 容 简 介

本书为《大学化学习题精解系列》之一,是原《大学基础课化学类习题精解丛书》之《物理化学习题精解(上)》的第二版。

全书(上、下册)按物理化学教学大纲编写共分11章。上册内容包括热力学第一定律、热化学、热力学第二定律、多组分体系、相平衡、化学平衡;下册内容包括电化学、化学动力学、界面现象与胶体化学及统计热力学。第十一章为综合试题,供自学读者测试学习成绩。本书的编写由浅入深,适合自学读者需要,解答力求简明,条理清晰。

本书可作为高等院校化学、化工、生化、地质等专业本科生及硕士研究生备考者的参考用书。

### 图书在版编目(CIP)数据

物理化学习题精解(上)/王文清,高宏成编著. —2版 —北京:科学出版社,2004

大学化学习题精解系列

ISBN 7-03-012922-9

I. 物… II. ①王…②高… 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(2004)第 010997 号

责任编辑:王志欣 胡华强 / 责任校对:朱光光

责任印制:安春生 / 封面设计:陈 敬

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

\*

1999年8月第 一 版 开本:BS(720×1000)

2004年7月第 二 版 印张:17 1/4

2005年2月第六次印刷 字数:317 000

印数:23 101—26 100

定价:21.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换(新欣))

《大学化学习题精解系列》  
原《大学基础课化学类习题精解丛书》编委会

总策划人:唐任寰 胡华强

编委:

无机化学习题精解:唐任寰 (北京大学)  
(上、下册) 胡少文 (北京大学)  
廖宝凉 (华中科技大学)  
兰雁华 (华中科技大学)  
李东风 (华中师范大学)  
周井炎 (华中科技大学)

有机化学习题精解:冯骏材 (南京大学)  
(上、下册) 丁景范 (山西大学)  
吴琳 (南京大学)

物理化学习题精解:王文清 (北京大学)  
(上、下册) 高宏成 (北京大学)  
沈兴海 (北京大学)

定量分析习题精解:潘祖亭 (武汉大学)  
曾百肇 (武汉大学)

仪器分析习题精解:赵文宽 (武汉大学)

## 第二版前言

作者王文清(女),出生于1932年10月,1950年入学浙江大学,1953年毕业于复旦大学,1956年由浙江大学调入北京大学,曾在三个大学学习、执教过物理化学。作者前半生从事原子能核燃料萃取,后半生探索生命起源中手性均一性之谜。50年的教学、科研经历,深感物理化学涵盖的自然规律的重要性,而一生从事的科学研究,就是一道道物理化学和统计力学的实例题解。

物理化学是化学专业的一门重要基础课,又是一门推理性极强的学科,它把人们对科学追求的实验事实与数学逻辑推理紧密结合,这需要深厚的基础与相当的科学造诣。物理化学中热力学一、二、三定律发展成熟,逻辑推理严密。例如讲热力学第三定律就是一个层层剖析的过程。最初, Richard 研究电池反应,发现低温时  $\Delta H$  与  $\Delta G$  趋于相等。1906年 Nernst 系统研究低温下各种化学反应,提出在热力学温度趋于 0 K 时,凝聚相体系在等温过程中的熵变亦趋于零的热力学原理。1911年 Planck 又推进一步,在 0 K 时,纯凝聚态熵等于零。以后又发现了两种不同原子组成的分子晶体,在 0 K 时由于排列方式不同而有残余熵。1920年 Lewis 和 Gibson 又修正为:在 0 K 时,一切完美晶体的量热熵等于零。Boltzmann 定理又把宏观熵与微观混乱度相联系( $S = k \ln \Omega$ ),得到两种不同原子组成的分子晶体  $S = k \ln 2^N = R \ln 2$ ,与量热残余熵是绝妙的吻合。讲这样的课真是无穷乐趣,简直是一种享受。

但是,也有一些概念例如偏摩尔数量,讲解时感到枯燥。如果结合科研成果,就会栩栩如生。例如:我们曾接受核工业部委托测定我国自己的铀棒、国产萃取剂、硝酸的萃取数据。开始时物料不能平衡,后来发现是铀和硝酸在水相与有机相中的偏摩尔体积不同,萃取后水相减少的体积并不等于有机相增加的体积。如不加以偏摩尔体积校正,不仅物料不能平衡,也给核工业提供了不正确的数据,且会造成计算机模拟铀临界浓度曲线时,判断铀临界浓度的失误。

再如,讲解稀溶液的四个依数性之一——当溶质溶于溶液会引起蒸气压下降时,我以在美国马里兰大学生命起源实验室的一次学术讨论为例。土星的卫星 Titan 被认为很可能有生命或正在孕育生命的地方,它的大气中主要含氮( $N_2$ )、甲烷( $CH_4$ )及有机磷化物,它也有海洋,但海洋不是水。根据蒸气压与沸点测定,马里兰大学的物理学家认为可能是液态甲烷。根据他们的数据,我提出土星的卫星 Titan 的海洋可能是液氮,而甲烷是溶质的看法。它的蒸气压下降与沸点升高是由于

甲烷溶入形成浓溶液之故. 我的看法深得 Cyril Ponnamperna 教授赞赏, 给他印象极深. 这样的讲解使同学们感到物理化学知识渗透到各个研究领域, 可以激发他们的创新精神.

我感到常年的教学, 能使我从学生众多问题中吸取智慧, 它启发我的科学思维, 它使我变得年轻、快乐. 教师并不只是照亮别人、毁灭自己的蜡烛, 而是燃起学生奋发之心、唤回自己青春的火种. 以上体会愿与物理化学教育家共勉.

1999 年出版的《物理化学习题精解(上, 下)》是北京大学技术物理系三代主讲教师 20 多年教学经验的积累, 由王文清教授、高宏成教授、沈兴海副教授整理修编, 至 2003 年已经四次印刷发行.

此次修订, 作者结合化学、物理学、生命科学学科交叉需要, 加强了统计热力学部分, 鼓励青年要青出于蓝, 探索科学真理. 本书也可作为配合读者自学唐有祺先生所著《统计力学及其在物理化学中的应用》的基础教材.

本书上册由王文清教授、高宏成教授编著, 下册由王文清教授、沈兴海教授(现为化学学院物理化学主讲教师之一)编著. 以 \* 号标注的习题系高盘良教授编著.

王文清

2004 年 3 月 4 日于北京大学

E-mail: wangwqchem@pku.edu.cn

## 第一版序

我国将开始全面实施《高等教育面向 21 世纪教育内容和课程体系改革计划》。按照新的专业方案,实现课程结构和教学内容的整合、优化,编写出版一批高水平、高质量的教材来。其目标就是转变教育思想,改革人才培养模式,实现教学内容、课程体系、教学方法和手段的现代化,形成和建立有中国特色高等教育的教学内容和课程体系。

演算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与实践,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,而且培养了科学的思维方法和解题能力。在学习中,若仅是为了完成作业、应付考试,或舍身于题海,则会徒然劳多益少,趣味索然。反之,若能直取主题,举一反三,便可收事半功倍之效,心旷神怡。

本套丛书共分 8 卷,是从大学主干基础课的四大化学:无机化学、有机化学、物理化学和分析化学等课程中精选得来,包括了综合性大学、高等院校理科和应用化学类本科生从一年级至四年级的基本知识和能力运算。各书每章在简明扼要的基本知识或主要公式后,针对性挑选系列练习题,对每题均给出解题思路、方法和步骤,使同学能加深对相关章节知识的理解和掌握,以及运用知识之灵活性,并便于读者随时翻阅,不致在解题过程中因噎废食,半途而废。

约请参加本套丛书编写的有北京大学、南京大学、武汉大学、华中科技大学和华中师范大学等长期在教学第一线从事基础教学和科学研究的教师们,他们积累了丰富的教学经验和科研成果,相得益彰,并且深入同学实际,循循善诱。不管教育内容和课程体系作如何的更动调整,集四大化学的精选题解都具有提纲挈领的功力,因其中筛选以千计的题条几囊括了化学类题海之精英,包含各类题型和不同层面的难度及其变化。融会贯通的结果将熟能生巧,并对其他“高、精、尖”难题迎刃而解。工欲善其事,必先利其器。历年来综合性大学、高等院校理科化学专业及应用化学专业本科生、研究生和出国留学人员的沙场战绩证明,本套丛书将是对他们十分有用而必备的学习工具。

我们对北京大学、南京大学、武汉大学、华中科技大学、华中师范大学和科学出

版社等有关领导给予的大力支持和积极帮助深表感谢。

鉴于首次组织著名大学的化学教授和专家们分别执写基础化学课目,虽经认真磋商和校核,仍难免存在错误和不妥之处,还望专家和读者们不吝赐教和指正,以便我们今后工作中加以改进,不胜感谢。

唐任寰

1999年5月于北京大学燕园

## 本书主要符号

|                                              |                                             |
|----------------------------------------------|---------------------------------------------|
| $A$ 频率因子                                     | $p$ 压力                                      |
| $a$ 活度;范德华常量                                 | $Q$ 热量;电量;配分函数                              |
| $a_{\pm}$ 平均离子活度                             | $R$ 摩尔气体常量;电阻                               |
| $b$ 范德华常量                                    | $r$ 反应速率;半径;在脚标中表示反应或转动                     |
| $C$ 比热容                                      | $S$ 熵                                       |
| $c$ 光速;在脚标中表示临界状态                            | $s$ 溶解度                                     |
| $c_{\pm}$ 平均离子浓度                             | $s$ 固态                                      |
| $C_{p,m}$ 恒压摩尔热容                             | $T$ 热力学温度                                   |
| $C_{V,m}$ 恒容摩尔热容                             | $T_b$ 沸点                                    |
| $D$ 扩散系数                                     | $T_f$ 凝固点                                   |
| $d$ 相对密度;直径                                  | $t$ 时间;迁移数;在脚标中表示平动(正体)                     |
| $E$ 能量;活化能                                   | $U$ 内能;方均根速度                                |
| $E_a$ 表观活化能                                  | $V$ 电压;体积;速度;在脚标中表示振动                       |
| $e$ 电子或电子电荷                                  | $V_m$ 最可几速度                                 |
| $F$ 自由能(Helmholz 自由能);法拉第常量                  | $W$ 功                                       |
| $f$ 自由度;逸度                                   | $Z$ 碰撞数;压缩因子                                |
| $G$ Gibbs 自由能                                | $\alpha$ 离解度;膨胀系数                           |
| $\Delta_f G_m^\ominus$ 标准摩尔生成吉布斯自由能          | $\beta$ 压缩系数                                |
| $g$ 气态                                       | $\Gamma$ 表面吸附超量                             |
| $g$ 简并度;重力加速度                                | $\gamma$ 活度系数;表面自由能(表面张力);<br>热容商 $C_p/C_V$ |
| $H$ 焓                                        | $\gamma_{\pm}$ 平均离子活度系数                     |
| $\Delta_f H_m^\ominus$ 标准摩尔生成焓               | $\epsilon$ 电动势;分子能量                         |
| $h$ 普朗克常量                                    | $\zeta$ 电势                                  |
| $I$ 电流强度;光强;离子强度                             | $\eta$ 黏度;超电势                               |
| $K$ 组分数;平衡常数( $K_p^\ominus, K_p, K_x, K_c$ ) | $\theta$ 接触角                                |
| $K_{sp}$ 溶度积                                 | $\kappa$ 压缩系数;比电导(电导率)                      |
| $K_w$ 水的离子积                                  | $\Delta_m$ 摩尔电导率                            |
| $k$ 反应比速(速率常数);玻耳兹曼常量                        | $\lambda$ 波长                                |
| $L$ 阿伏伽德罗常量( $N_A$ );角动量;电导                  | $\mu_B$ 物质 B 的化学势                           |
| $l$ 液态                                       | $\nu$ 频率;计量系数                               |
| $l$ 自由程                                      | $\bar{\nu}$ 波数                              |
| $M$ 相对分子质量                                   | $\pi$ 渗透压                                   |
| $m$ 质量                                       | $\rho$ 密度;电阻率                               |
| $N$ 分子数                                      | $\sigma$ 碰撞截面                               |
| $n$ 物质的量;折射率                                 |                                             |

---

|                |                      |
|----------------|----------------------|
| $\tau$ 弛豫时间    | $\Omega$ 微观状态数;热力学概率 |
| $\Phi$ 相数;量子效率 | $\ominus$ 上脚标:标准状态   |
| $\varphi$ 电极电势 | $m$ 下脚标:物质的量         |

### 本书采用自然常数及符号

|                                        |          |                          |                                                      |
|----------------------------------------|----------|--------------------------|------------------------------------------------------|
| 普朗克常量                                  | $h$      | $6.626 \times 10^{-34}$  | $\text{J} \cdot \text{s}$                            |
| 玻耳兹曼常量                                 | $k$      | $1.381 \times 10^{-23}$  | $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$                       |
| 阿伏伽德罗常量                                | $N_A(L)$ | $6.022 \times 10^{23}$   | $\text{mol}^{-1}$                                    |
| 摩尔气体常量                                 | $R$      | 8.314                    | $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ |
| 法拉第常量                                  | $F$      | 96 485                   | $\text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$                     |
| 光速                                     | $c$      | $2.998 \times 10^8$      | $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$                       |
| 重力加速度                                  | $g$      | 9.8                      | $\text{m} \cdot \text{s}^{-2}$                       |
| 大气压                                    | atm      | 101.325                  | kPa                                                  |
| 原子质量常数 $\frac{1}{12} m(^{12}\text{C})$ | $u$      | $1.6605 \times 10^{-27}$ | kg                                                   |
| 电子伏                                    | eV       | $1.6022 \times 10^{-19}$ | J                                                    |

\* 摩尔气体常量  $R$  值的量纲换算

$$\begin{aligned}
 R &= 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \\
 &= 8.314 \times 10^7 \text{ erg} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \\
 &= 1.987 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \\
 &= 0.08206 \text{ dm}^3 \cdot \text{atm} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \\
 &= 62.364 \text{ dm}^3 \cdot \text{mmHg} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

## 目 录

|                    |     |
|--------------------|-----|
| 第二版前言 .....        | i   |
| 第一版序 .....         | iii |
| 本书主要符号 .....       | v   |
| 本书采用自然常数值及符号 ..... | vii |
| 第一章 热力学第一定律 .....  | 1   |
| 第二章 热化学 .....      | 41  |
| 第三章 热力学第二定律 .....  | 63  |
| 第四章 多组分体系 .....    | 126 |
| 第五章 相平衡 .....      | 161 |
| 第六章 化学平衡 .....     | 203 |

## 第一章 热力学第一定律

### 主要公式

1. 体积功:  $\delta W_{\text{体}} = p_{\text{外}} dV$

2. 热力学第一定律:  $\Delta U = Q - W$   
 $dU = \delta Q - \delta W$

3. 焓的定义:  $H = U + pV$

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

5. 等容热容:  $C_V = \frac{\delta Q_V}{dT} = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$

6. 理想气体绝热可逆过程方程和做功:

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

$$TV^{\gamma-1} = \text{常数}$$

$$p^{1-\gamma} T^\gamma = \text{常数}$$

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

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

7. 理想气体任意过程:

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

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

8. 理想气体:  $C_p - C_V = nR$ ,  $C_{p,m} - C_{V,m} = R$

9. 焦耳-汤姆逊系数:

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

**1-1** 1 mol 理想气体, 初始态体积为 25 dm<sup>3</sup>, 温度为 373.2 K. 分别通过下列四个过程等温膨胀到终态体积为 100 dm<sup>3</sup>, 求体系所做的功.

(a) 可逆过程.

(b) 向真空膨胀.

(c) 先在外压等于体积为  $50 \text{ dm}^3$  时气体的平衡压力下,使气体等温膨胀到  $50 \text{ dm}^3$ ,然后再在外压等于体积为  $100 \text{ dm}^3$  时气体的平衡压力下进行等温膨胀;

(d) 在外压等于终态压力下进行等温膨胀.

计算结果说明什么问题?

解 (a) 等温可逆膨胀

$$W = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = (1 \text{ mol}) \times (8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) \times (373.2 \text{ K}) \ln \frac{100}{25} \\ = 4.302 \text{ kJ}$$

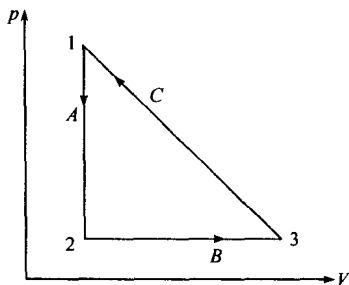
(b) 向真空膨胀时  $p_{\text{外}} = 0$ ,  $W = 0$

(c) 分两个阶段进行等温不可逆膨胀

$$W = W_1 + W_2 = p_2(V_2 - V_1) + p_3(V_3 - V_2) \\ = \frac{nRT}{V_2}(V_2 - V_1) + \frac{nRT}{V_3}(V_3 - V_2) \\ = (1 \text{ mol})(8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})(373.2 \text{ K}) \\ \times \left( \frac{50 - 25}{50} + \frac{100 - 50}{100} \right) \\ = 3.102 \text{ kJ}$$

$$(d) \quad W = p_{\text{终}}(V_{\text{终}} - V_{\text{初}}) \\ = nRT \left( 1 - \frac{V_{\text{初}}}{V_{\text{终}}} \right) \\ = 2.327 \text{ kJ}$$

计算结果表明,虽体系始态与终态相同,但所做的膨胀功不同,它与过程有关,其中以可逆过程(a)做功最大.



1-2 如左图,1 mol 单原子理想气体,由状态 1 经 A、B、C 三个可逆过程进行一个循环. 已知  $p_1 = 4p^\ominus$ ,  $T_1 = 546 \text{ K}$ ;  $p_2 = 2p^\ominus$ ,  $V_2 = 11.2 \text{ dm}^3$ ;  $p_3 = 2p^\ominus$ ,  $T_3 = 546 \text{ K}$ . 试求出各个过程的  $Q$ 、 $W$ 、 $\Delta H$ 、 $\Delta U$  及整个循环的  $Q$  和  $W$ .

解 A 为等容可逆过程,因此

$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{T_2}{T_1}, \quad T_2 = 273 \text{ K}$$

$$\Delta U_A = nC_{V,m}(T_2 - T_1) \\ = (1 \text{ mol}) \times \left( \frac{3}{2} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \right) \times (273 \text{ K} - 546 \text{ K}) \\ = -3.41 \text{ kJ}$$

$$\begin{aligned}
 \Delta H_A &= nC_{p,m}(T_2 - T_1) \\
 &= (1 \text{ mol}) \times \left( \frac{5}{2} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \right) \times (273 \text{ K} - 546 \text{ K}) \\
 &= -5.67 \text{ kJ}
 \end{aligned}$$

$$W_A = 0$$

$$Q_A = \Delta U_A = -3.41 \text{ kJ}$$

B 为等压可逆过程

$$\begin{aligned}
 \Delta U_B &= nC_{V,m}(T_3 - T_2) \\
 &= (1 \text{ mol}) \times \left( \frac{3}{2} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \right) \times (546 \text{ K} - 273 \text{ K}) \\
 &= 3.41 \text{ kJ}
 \end{aligned}$$

$$\Delta H_B = nC_{p,m}(T_3 - T_2) = 5.67 \text{ kJ}$$

$$\begin{aligned}
 W_B &= p_3(V_3 - V_2) \\
 &= p_3V_3 - p_3V_2 = p_3V_3 - p_2V_2 = nR(T_3 - T_2) \\
 &= (1 \text{ mol}) \times (8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) \times (546 \text{ K} - 273 \text{ K}) \\
 &= 2.27 \text{ kJ}
 \end{aligned}$$

或

$$\begin{aligned}
 W_B &= p_3(V_3 - V_2) = p_3 \left( \frac{nRT_3}{p_3} - V_2 \right) \\
 &= (2 \times 101\,325 \text{ Pa}) \times (22.4 \times 10^{-3} \text{ m}^3 - 11.2 \times 10^{-3} \text{ m}^3) \\
 &= 2.27 \text{ kJ}
 \end{aligned}$$

$$Q_B = \Delta U_B + W_B = 3.41 \text{ kJ} + 2.27 \text{ kJ} = 5.68 \text{ kJ}$$

C 过程并不是恒温可逆过程, 只是  $T_3 = T_1$ . 该过程方程为

$$\frac{p_1 - p_3}{V_1 - V_3} = \frac{p - p_1}{V - V_1}$$

解得

$$\begin{aligned}
 V/p &= -5.6 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{Pa}^{-1} \\
 W_C &= \int_{p_3}^{p_1} p dV = \int_{p_3}^{p_1} (-5.6 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{Pa}^{-1}) p dV = -3.40 \text{ kJ}
 \end{aligned}$$

$$\Delta U_C = nC_{V,m}(T_1 - T_3) = 0$$

$$\Delta H_C = nC_{p,m}(T_1 - T_3) = 0$$

$$Q_C = \Delta U_C + W_C = -3.40 \text{ kJ}$$

整个过程

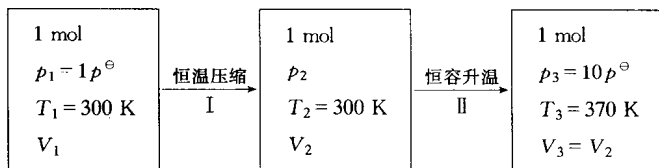
$$\Delta U = 0, \quad \Delta H = 0$$

$$W = W_A + W_B + W_C = -1.13 \text{ kJ}$$

$$Q = Q_A + Q_B + Q_C = -1.13 \text{ kJ}$$

**1-3** 1 mol 双原子分子理想气体, 起始态为 300 K 和  $1p^\ominus$ . 开始经恒温恒外压压缩到平衡状态, 然后再恒容升温到 370 K, 此时体系压力为  $10p^\ominus$ . 求整个过程的  $W$ 、 $Q$ 、 $\Delta U$  和  $\Delta H$ .

**解** 整个过程可以表示为



本题  $\Delta U$ 、 $\Delta H$  可以从整个过程的始态  $T_1$  与终态  $T_3$  来计算

$$\Delta H = nC_{p,m}(T_3 - T_1)$$

$$= (1 \text{ mol}) \left( \frac{7}{2} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \right) (370 \text{ K} - 300 \text{ K})$$

$$= 2.037 \text{ kJ}$$

$$\Delta U = nC_{V,m}(T_3 - T_1)$$

$$= 1 \text{ mol} \left( \frac{5}{2} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \right) (370 \text{ K} - 300 \text{ K}) = 1.455 \text{ kJ}$$

$$W = W_{\text{I}} + W_{\text{II}} = W_{\text{I}} = p_2(V_2 - V_1) = p_2 V_2 - p_2 V_1 = nRT_2 - p_2 V_1$$

$$V_2 = V_3$$

因为  
所以

$$p_2/T_2 = p_3/T_3$$

所以

$$p_2 = p_3 T_2 / T_3 = (10p^\ominus) \times (300 \text{ K} / 370 \text{ K}) = 8.11p^\ominus$$

$$V_1 = nRT_1 / p_1 = 0.0246 \text{ m}^3$$

所以

$$W = (1 \text{ mol}) \times (8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) \times (300 \text{ K})$$

$$- (8.11 \times 101325 \text{ Pa} \times 0.0246 \text{ m}^3) = -17.72 \text{ kJ}$$

所以

$$Q = \Delta U + W = -16.26 \text{ kJ}$$

**1-4** 在 101.325 kPa 及 423.2 K 时, 把 1 mol 的氨气等温压缩到体积等于  $10 \text{ dm}^3$ , 求最少需做多少功?

(a) 假定氨气是理想气体.

(b) 假定服从范德华(van der Waals)气体.

已知  $a = 0.425 \text{ Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$ ,  $b = 3.73 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ .

解 (a) 等温压缩过程对体系做的最小功, 就是恒温可逆过程对体系所做的功.

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

$$V_1 = \frac{nRT}{p_1} = \frac{(1 \text{ mol}) \times (8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) \times (423.2 \text{ K})}{101\,325 \text{ Pa}} \\ = 0.0347 \text{ m}^3 = 34.7 \text{ dm}^3$$

所以

$$W = (1 \text{ mol}) \times (8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) \times (423.2 \text{ K}) \ln \frac{10}{34.7} = -4.38 \text{ kJ}$$

(b) 由  $\left(p_1 + \frac{n^2 a}{V_1^2}\right)(V_1 - nb) = nRT_1$ , 有

$$\left[101\,325 \text{ Pa} + \frac{(1 \text{ mol})^2 \times (0.425 \text{ Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2})}{V_1^2}\right] \\ \times [V_1 - (1 \text{ mol}) \times (3.73 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})] \\ = (1 \text{ mol}) \times (8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) \times (423.2 \text{ K})$$

解得  $V_1 = 34.64 \text{ dm}^3$ . 气体做功为

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} \left( \frac{nRT}{V - nb} - \frac{n^2 a}{V^2} \right) dV \\ = nRT \ln \frac{V_2 - nb}{V_1 - nb} + n^2 a \left( \frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right) \\ = (1 \text{ mol}) \times (8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) \times (423.2 \text{ K}) \\ \times \ln \frac{10 \times 10^{-3} \text{ m}^3 - (1 \text{ mol}) \times (3.73 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})}{34.64 \times 10^{-3} \text{ m}^3 - (1 \text{ mol}) \times (3.73 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})} \\ + (1 \text{ mol})^2 \times (0.425 \text{ Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}) \\ \times \left( \frac{1}{10 \times 10^{-3} \text{ m}^3} - \frac{1}{34.7 \times 10^{-3} \text{ m}^3} \right) \\ = -4.35 \text{ kJ}$$

**1-5** 1 mol 单原子理想气体, 在  $2p^\ominus$  和  $11.2 \text{ dm}^3$ , 经过  $pT = \text{常数}$  的可逆过程压缩到  $4p^\ominus$ , 求此过程的  $\Delta U$ 、 $\Delta H$ 、 $W$  和  $Q$ .

解 先求出始态与终态的温度  $T_1$  与  $T_2$

$$T_1 = \frac{p_1 V_1}{nR} = \frac{(2 \times 101\,325 \text{ Pa}) \times (0.0112 \text{ m}^3)}{(1 \text{ mol}) \times (8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})} = 273 \text{ K}$$

因为

$$p_1 T_1 = p_2 T_2$$