



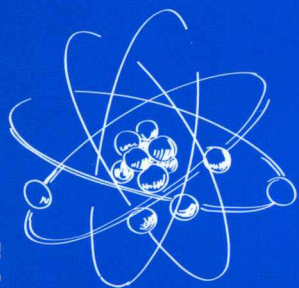
物理化学 经典习题及解答

WULI HUAXUE JINGDIAN XITI JI JIEDA

瞿俊雄 刘 鹏 童叶翔 © 编著



中山大学
出版社
ZHONGSHAN UNIVERSITY PRESS



物理化学

经典习题及解答



官方微信二维码

ISBN 978-7-306-06480-6



9 787306 064806 >

定价：55.00元



物理化学 经典习题及解答

WULI HUAXUE JINGDIAN XITI JI JIEDA

瞿俊雄 刘 鹏 童叶翔 © 编著



中山大学出版社
SUN YAT-SEN UNIVERSITY PRESS

· 广州 ·

版权所有 翻印必究

图书在版编目 (CIP) 数据

物理化学经典习题及解答/瞿俊雄, 刘鹏, 童叶翔编著. —广州: 中山大学出版社, 2018. 12

ISBN 978 - 7 - 306 - 06480 - 6

I. ①物… II. ①瞿… ②刘… ③童… III. ①物理化学—高等学校—题解
IV. ①O64 - 44

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2018) 第 256830 号

出 版 人: 王天琪

策划编辑: 王 润

责任编辑: 梁嘉璐

封面设计: 曾 斌

责任校对: 付 辉

责任技编: 何雅涛

出版发行: 中山大学出版社

电 话: 编辑部 020 - 84111996, 84113349, 84111997, 84110779

发行部 020 - 84111998, 84111981, 84111160

地 址: 广州市新港西路 135 号

邮 编: 510275 传 真: 020 - 84036565

网 址: <http://www.zsup.com.cn> E-mail: zdcbs@mail.sysu.edu.cn

印 刷 者: 佛山市浩文彩色印刷有限公司

规 格: 787mm × 1092mm 1/16 18.5 印张 427.5 千字

版次印次: 2018 年 12 月第 1 版 2018 年 12 月第 1 次印刷

定 价: 55.00 元

如发现本书因印装质量影响阅读, 请与出版社发行部联系调换

目 录

第一章 热力学第一定律及其应用·····	1
第二章 热力学第二定律·····	25
第三章 多组分体系热力学·····	49
第四章 化学平衡·····	68
第五章 相平衡·····	93
第六章 统计热力学基础·····	117
第七章 宏观反应动力学·····	136
第八章 基元反应速率理论·····	160
第九章 各类反应动力学·····	185
第十章 电解质溶液·····	202
第十一章 电化学平衡·····	222
第十二章 电极过程·····	252
第十三章 界面现象·····	265
第十四章 胶体化学·····	279

第一章 热力学第一定律及其应用

1. 10 mol 理想气体由 25 °C、1.0 MPa 膨胀到 25 °C、0.1 MPa，设过程为：

- (1) 自由膨胀；
- (2) 对抗恒外压 0.1 MPa 膨胀；
- (3) 等温可逆膨胀。

试计算三种膨胀过程中体系对环境做的功。

解 根据体积功的计算公式 $W = - \int_{V_1}^{V_2} p_e dV$ 进行计算。

(1) 自由膨胀 $p_e = 0$ ，故 $W = 0$ 。

(2) 若为恒外压膨胀，则

$$\begin{aligned} W &= - p_e \Delta V = - p_e nRT \left(\frac{1}{p_1} - \frac{1}{p_2} \right) \\ &= - 0.1 \text{ MPa} \times 10 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298.15 \text{ K} \times \\ &\quad \left(\frac{1}{0.1 \text{ MPa}} - \frac{1}{1.0 \text{ MPa}} \right) \\ &= - 22.31 \text{ kJ} \end{aligned}$$

(3) 若为等温可逆过程，则

$$W = - nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{p_2}{p_1} = - 57.08 \text{ kJ}$$

2. 298 K 时，将 0.05 kg 的 N_2 由 0.1 MPa 等温可逆压缩到 2 MPa，试计算此过程的功。如果被压缩了的气体在反抗外压为 0.1 MPa 下做等温膨胀再回到原来状态，则此过程的功又是多少？

解 N_2 的物质的量为

$$n = \frac{50 \text{ g}}{28 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 1.79 \text{ mol}$$

对于等温可逆压缩，根据等温过程体积功的计算公式，得

$$\begin{aligned} W_1 &= nRT \ln \frac{p_2}{p_1} \\ &= 1.79 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298 \text{ K} \times \ln \frac{2 \text{ MPa}}{0.1 \text{ MPa}} = 13.29 \text{ kJ} \end{aligned}$$

反抗外压 0.1 MPa 等温膨胀，由等外压过程体积功的计算公式，得

$$W_2 = - p_e (V'_2 - V_2) = - p_e \left(\frac{nRT}{p'_2} - \frac{nRT}{p_2} \right)$$

$$\begin{aligned}
 &= -0.1 \times 10^6 \text{ Pa} \times 1.79 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298 \text{ K} \times \\
 &\quad \left(\frac{1}{0.1 \text{ MPa}} - \frac{1}{2 \text{ MPa}} \right) \\
 &= -4.21 \text{ kJ}
 \end{aligned}$$

3. 1 mol 单原子理想气体, 始态的温度为 273 K, 体积为 22.4 dm³, 经历如下三步又回到始态, 请计算每步过程的 Q , W 和 ΔU 。

- (1) 等容可逆升温, 由始态到 546 K 的状态;
- (2) 等温 (546 K) 可逆膨胀, 由 (1) 的状态到 44.8 dm³ 的状态;
- (3) 经等压过程由 (2) 的状态回到始态。

解 (1) 此过程为等容过程, 单原子理想气体 $C_{V,m} = \frac{3}{2}R$, 故

$$\begin{aligned}
 W &= - \int p_e dV = 0 \\
 \Delta U &= \int_{T_1}^{T_2} C_V dT = nC_{V,m}(T_2 - T_1) \\
 &= n \cdot \frac{3}{2}R \cdot (T_2 - T_1) \\
 &= 1 \text{ mol} \times \frac{3}{2} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (546 \text{ K} - 273 \text{ K}) \\
 &= 3404.6 \text{ J} \\
 Q &= \Delta U - W = \Delta U = 3404.6 \text{ J}
 \end{aligned}$$

(2) 第二步为等温可逆过程, 故

$$\begin{aligned}
 W &= -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = -1 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 546 \text{ K} \times \ln \frac{44.8 \text{ dm}^3}{22.4 \text{ dm}^3} \\
 &= -3146.5 \text{ J}
 \end{aligned}$$

$$\Delta U = 0$$

$$Q = -W = 3146.5 \text{ J}$$

(3) 这是等压过程, 故

$$\begin{aligned}
 W &= -p\Delta V = -\frac{nRT_1}{V_1}(V_1 - V_3) \\
 &= -\frac{1 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 273 \text{ K}}{22.4 \times 10^{-3} \text{ m}^3} \times (22.4 - 44.8) \times 10^{-3} \text{ m}^3 \\
 &= 2269.7 \text{ J}
 \end{aligned}$$

$$\Delta U = nC_{V,m}(T_2 - T_1)$$

$$\begin{aligned}
 &= 1 \text{ mol} \times \frac{3}{2} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (273 \text{ K} - 546 \text{ K}) \\
 &= -3404.6 \text{ J}
 \end{aligned}$$

$$Q = \Delta U - W = -3404.6 \text{ J} - 2269.7 \text{ J} = -5674.3 \text{ J}$$

4. 某理想气体, 其 $C_{V,m} = 20 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, 现有该气体 10 mol 处于 283 K, 采用

下列不同途径升温至 566 K。试计算各个过程的 Q 、 W 、 ΔU 、 ΔH ，并比较之。

- (1) 体积保持不变；
- (2) 体系与环境无热交换；
- (3) 压力保持不变。

解 (1) 等容过程， $dV=0$ ，且不做非体积功， $W=0$ ，根据热力学第一定律，有 $Q_V = \Delta U$ 。对于理想气体不做非体积功的过程， ΔU_1 和 ΔH_1 可用下式计算：

$$\begin{aligned} Q_V &= \Delta U_1 = nC_{V,m}(T_2 - T_1) \\ &= 10 \text{ mol} \times 20 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times (566 - 283) \text{ K} = 56.6 \text{ kJ} \\ \Delta H_1 &= nC_{p,m}(T_2 - T_1) \\ &= 10 \text{ mol} \times (20 + 8.314) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times (566 - 283) \text{ K} \\ &= 80.129 \text{ kJ} \end{aligned}$$

(2) 绝热过程， $Q=0$ 。由状态函数的特点可知，此过程的 ΔU 和 ΔH 与 (1) 的过程相同，即

$$\begin{aligned} \Delta U_2 &= \Delta U_1 = 56.6 \text{ kJ} \\ \Delta H_2 &= \Delta H_1 = 80.129 \text{ kJ} \end{aligned}$$

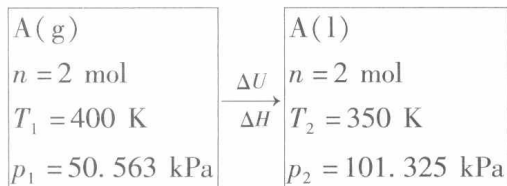
根据热力学第一定律，得

$$W = \Delta U_2 = 56.6 \text{ kJ}$$

(3) 等压过程 $dp=0$ ，

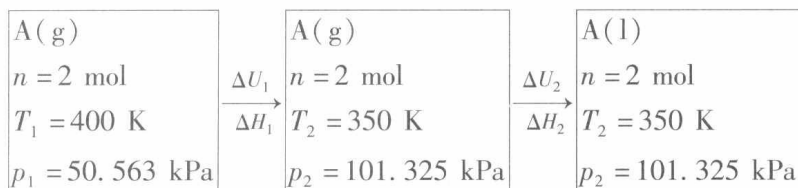
$$\begin{aligned} \Delta U_3 &= \Delta U_1 = 56.6 \text{ kJ} \\ Q_p &= \Delta H_1 = 80.129 \text{ kJ} \\ W &= - \int_{V_1}^{V_2} p dV = -p(V_2 - V_1) = -nRT_2 + nRT_1 \\ &= -23.529 \text{ kJ} \end{aligned}$$

5. 试求下列过程的 ΔU 和 ΔH ：



已知液体 A 的正常沸点为 350 K，此时的汽化焓 $\Delta_{\text{vap}} H_m = 38 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。A 蒸气的平均等压摩尔热容 $C_{p,m} = 30 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。（蒸气视为理想气体）。

解 根据液体 A 的正常沸点为 350 K，将题设过程设计为如下变化途径



其中第一步为理想气体不做非体积功的变化过程，第二步为气液平衡过程。

$$\begin{aligned}\Delta H_1 &= nC_{p,m}(T_2 - T_1) \\ &= 2 \text{ mol} \times 30 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \times (350 - 400) \text{ K} \\ &= -3 \text{ kJ}\end{aligned}$$

$$\Delta H_2 = n \times (-\Delta_{\text{vsp}}H_m) = -2 \text{ mol} \times 38 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -76 \text{ kJ}$$

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = (-3 - 76) \text{ kJ} = -79 \text{ kJ}$$

$$\Delta U_1 = nC_{V,m}(T_2 - T_1), \Delta U_2 = \Delta H_2 - \Delta(pV)$$

$$\begin{aligned}\Delta U &= \Delta U_1 + \Delta U_2 = nC_{V,m}(T_2 - T_1) + \Delta H_2 - \Delta(pV) \\ &= nC_{V,m}(T_2 - T_1) + \Delta H_2 + nRT_2 \\ &= 2 \text{ mol} \times (30 - 8.314) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times (350 - 400) \text{ K} - \\ &\quad 76 \times 10^3 \text{ J} + 2 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 350 \text{ K} \\ &= -72.35 \text{ kJ}\end{aligned}$$

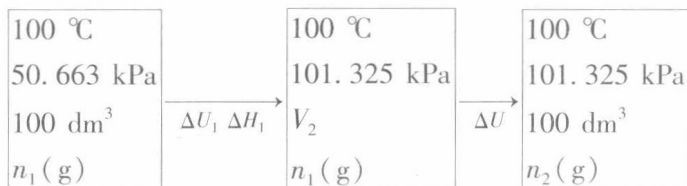
6. 100 °C, 50.663 kPa 的水蒸气 100 dm³, 等温可逆压缩至 101.325 kPa, 并在 101.325 kPa 下继续压缩至 10 dm³。

(1) 试计算此过程的 Q , W , ΔU , ΔH 。已知 100 °C, 101.325 kPa 下水的蒸发热为 $4.06 \times 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(2) 若使终态物系恒温 100 °C, 反抗 50.663 kPa 外压使其恢复到始态, 求此过程中的 Q , W , ΔU , ΔH 。

(3) 若使终态物系恒温 100 °C 向真空蒸发, 并使其恢复至始态, 求 Q , W , ΔU , ΔH 。

解 该过程如下, 其中第一步为等温可逆压缩过程, 第二步为可逆相变过程。



(1) 将水蒸气视为理想气体, 若为等温过程, 则

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

$$\begin{aligned}Q_1 &= -W_1 = nRT \ln \frac{p_1}{p_2} = p_1 V_1 \ln \frac{p_1}{p_2} \\ &= 50.663 \times 10^3 \text{ Pa} \times 100 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \times \ln \frac{50.663 \text{ kPa}}{101.325 \text{ kPa}} = -3511 \text{ J}\end{aligned}$$

由 $p_2 V_2 = p_1 V_1$, 得

$$V_2 = \frac{100 \text{ dm}^3 \times 50.663 \text{ kPa}}{101.325 \text{ kPa}} = 50 \text{ dm}^3$$

对于等温、等压下的第二步可逆相变, 气体体积减小是由于水的冷凝所致, 故可算出冷凝的水的物质的量为

$$n = n_2 - n_3 = \frac{p_2 V_2}{RT} - \frac{p_3 V_3}{RT} = \frac{101.325 \times 50 - 101.325 \times 10}{8.314 \times 373.15} \text{ mol} = 1.306 \text{ mol}$$

$$\Delta H_2 = -1.306 \times 4.06 \times 10^4 \text{ J} = -5.302 \times 10^4 \text{ J}$$

$$Q_2 = \Delta H_2 = -5.302 \times 10^4 \text{ J}$$

$$W_2 = -p_2 \Delta V = -[101.325 \times (10 - 50)] \text{ J} = (40 \times 101.325) \text{ J} = 4052 \text{ J}$$

$$\Delta U_2 = Q_2 + W_2 = (-53020 + 4052) \text{ J} = -48968 \text{ J}$$

此过程的 Q , W , ΔU , ΔH 为

$$\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2 = -48968 \text{ J}$$

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = -53020 \text{ J}$$

$$Q = Q_1 + Q_2 = (-3511 - 53020) \text{ J} = -56531 \text{ J}$$

$$W = W_1 + W_2 = (3511 + 4052) \text{ J} = 7563 \text{ J}$$

(2) 此过程的始态和终态与过程 (1) 相反, 所以此过程状态函数变化值与过程 (1) 数值相等, 正负相反, 故

$$\Delta U = 48968 \text{ J}, \Delta H = 53020 \text{ J}$$

热和功的值为

$$W = -p_c \Delta V = -50.663 \times (100 - 10) \text{ J} = -4559 \text{ J}$$

$$Q = \Delta U - W = (48968 + 4559) \text{ J} = 53527 \text{ J}$$

(3) 此过程与过程 (2) 途径不同, 但具有相同的始态、终态, 对于状态函数变化值, 有

$$\Delta U = 48968 \text{ J}, \Delta H = 53020 \text{ J}$$

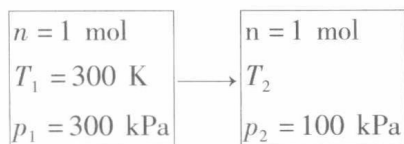
热和功为

$$W = -p_c \Delta V = 0$$

$$Q = \Delta U = 48968 \text{ J}$$

7. 1 mol 单原子理想气体从 300 K、300 kPa 的始态, 沿 $TV=c$ (c 为常数) 的途径可逆膨胀到 100 kPa 的终态, 求该过程的 W , Q , ΔU , ΔH 。

解



根据理想气体状态方程, 结合 $TV=c$, 可求出终态温度 T_2 :

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{p_1 V_1} = \frac{100 \text{ kPa } V_2}{300 \text{ kPa } V_1} = \frac{1}{3} \frac{T_1}{T_2}, T_2 = 173.2 \text{ K}$$

对于理想气体, 不做非体积功的过程, 故

$$\Delta U = nC_{V,m}(T_2 - T_1), \Delta H = nC_{p,m}(T_2 - T_1)$$

$$\Delta U = \left[\frac{3}{2} \times 8.314 \times (173.2 - 300) \right] \text{ J} = -1.581 \text{ kJ}$$

$$\Delta H = \left[\frac{5}{2} \times 8.314 \times (173.2 - 300) \right] \text{ J} = -2.636 \text{ kJ}$$

$$TV = c, d(TV) = 0$$

$$TdV + VdT = 0, dV = -\frac{VdT}{T}$$

将 dV 代入到体积功的计算公式, 得

$$\delta W = -pdV = pV \frac{dT}{T} = nRdT$$

那么

$$W = \int_{T_1}^{T_2} nRdT = nR(T_2 - T_1) = -1.054 \text{ kJ}$$

$$Q = \Delta U - W = -0.527 \text{ kJ}$$

8. 在 101.325 kPa、423 K 的条件下, 将 1 mol $\text{NH}_3(\text{g})$ 等温压缩到 10 dm^3 , 在下列情况下, 最少需做多少功?

(1) 假定是理想气体。

(2) 假定符合范德华方程。已知范德华常数 $a = 0.417 \text{ Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$, $b = 3.71 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

解 对于可逆压缩过程, 环境对体系做的功最小, 因此, 只需计算等温可逆压缩过程的功。

(1) 根据理想气体状态方程, 得

$$V_1 = \frac{nRT}{p_1} = \frac{1 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 423 \text{ K}}{101325 \text{ Pa}}$$

$$= 0.03471 \text{ m}^3$$

$$W = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$= -1 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 423 \text{ K} \times \ln \frac{0.01 \text{ m}^3}{0.03471 \text{ m}^3}$$

$$= 4376 \text{ J}$$

(2) 对于 1 mol 气体, 根据范德华方程可求出体系的始态体积:

$$\left(p + \frac{a}{V_1^2}\right)(V_1 - b) = RT$$

$$\left(101325 \text{ Pa} + \frac{0.417 \text{ Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}}{V_1^2}\right) \times (V_1 - 3.71 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$$

$$= 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 423 \text{ K}$$

$$V_1 = 0.03464 \text{ m}^3$$

由体积功的计算公式, 得

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} p dV = -\int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{nRT}{V - nb} - \frac{an^2}{V^2}\right) dV$$

$$= -nRT \ln \frac{V_2 - nb}{V_1 - nb} - an^2 \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1}\right)$$

$$= -1 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 423 \text{ K} \times$$

$$\ln \frac{0.01 \text{ m}^3 - 1 \text{ mol} \times 3.71 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}}{0.03464 \text{ m}^3 - 1 \text{ mol} \times 3.71 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}} -$$

$$0.417 \text{ Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2} \times (1 \text{ mol})^2 \times \left(\frac{1}{0.01 \text{ m}^3} - \frac{1}{0.03464 \text{ m}^3} \right)$$

$$= 4349 \text{ J}$$

9. 已知在 373 K、101.325 kPa 时, 1 kg H₂O(l) 的体积为 1.043 dm³, 1 kg H₂O(g) 的体积为 1677 dm³, H₂O(l) 的摩尔汽化焓变值 $\Delta_{\text{vap}} H_m = 40.66 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。当 1 mol H₂O(l) 在 373 K 和外压为 101.325 kPa 时完全蒸发成 H₂O(g), 试求:

(1) 蒸发过程中体系对环境所做的功;

(2) 假定液态水的体积可忽略不计, 试求蒸发过程中体系对环境所做的功, 并计算所得结果的相对误差;

(3) 假定把蒸气看作理想气体, 且忽略液态水的体积, 求体系所做的功;

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

(5) 解释为何蒸发的焓变大于体系所做的功。

解 在 373 K、101.325 kPa 时, 水处于气液平衡且温度、压力保持不变。

(1) 这是等外压过程, 当 1 mol H₂O(l) 完全蒸发成 H₂O(g) 时, 有

$$W = -p(V_2 - V_1)$$

$$= -101325 \text{ Pa} \times (1.677 - 1.043 \times 10^{-3}) \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \times 18.0 \times 10^{-3} \text{ kg}$$

$$= -3.057 \text{ kJ}$$

(2) 若忽略液态水体积, 则

$$W = -pV_2 = -101325 \text{ Pa} \times 18.0 \times 10^{-3} \text{ kg} \times 1.677 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$= -3.059 \text{ kJ}$$

$$x = \frac{3059 - 3057}{3057} \times 100\% = 0.065\%$$

(3) 若把蒸气看作理想气体, 且忽略液态水的体积, 则

$$W = -pV_2 = -nRT = -1 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 373 \text{ K}$$

$$= -3.101 \text{ kJ}$$

(4) $\Delta_{\text{vap}} H_m = Q_p = 40.66 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\Delta_{\text{vap}} U_m = \frac{Q_p + W}{n} = (40.66 \text{ kJ} - 3.057 \text{ kJ}) / 1 \text{ mol} = 37.60 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(5) 液体蒸发是从分子间距小的液态变为分子间距大的气态, 必须吸收能量克服分子间的引力, 那么 $\Delta U > 0$ 。同时体系的体积增大需对外做体积功, $W < 0$ 。 $\Delta U = Q + W = Q - |W| > 0$, 故 $Q > |W|$, 即蒸发焓大于体系所做的功。

10. 温度为 300 K 的 1 mol 范德华气体由 30 dm³ 等温压缩到 10 dm³, 求最少需对体系做多少功及体系放出的热量。已知该气体的范德华常数 $a = 5.563 \times 10^5 \text{ dm}^6 \cdot \text{Pa} \cdot \text{mol}^{-2}$, $b = 0.084 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

解 压缩过程外界对体系做功, 只有可逆过程外界对体系做的功最小, 其数值也等于体系对外做的功 (可逆时体系对外做的功最大), 因此对体系做的最小功为

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} p dV$$

将范德华方程

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

表达为

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$$

则

$$\begin{aligned} W &= - \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} \right) dV = - RT \ln \frac{V_2 - b}{V_1 - b} - a \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right) \\ &= - (8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 300 \text{ K}) \times \ln \frac{(10 - 0.084) \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}}{(30 - 0.084) \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}} - \\ &\quad 5.563 \times 10^5 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{Pa} \cdot \text{mol}^{-2} \times \left(\frac{1}{10 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}} - \frac{1}{30 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}} \right) \\ &= - (-2754 + 37.09) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 2717 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

在等温条件下, 将热力学函数关系

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p = \frac{a}{V_m^2}$$

改写成

$$dU = \frac{a}{V_m^2} dV$$

$$\begin{aligned} \Delta U &= \int_{V_1}^{V_2} dU = a \left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right) \\ &= 5.563 \times 10^5 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{Pa} \cdot \text{mol}^{-2} \times \left(\frac{1}{30 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}} - \frac{1}{10 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}} \right) \\ &= -37.09 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ Q &= \Delta U - W = (-37.09 - 2717) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -2754 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

11. 在 273 K 时将 0.01 kg 铜的压力从 100 kPa 升至 1×10^5 kPa, 需做多少功? 已知铜的密度为 $8930 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, 等温压缩系数 $\beta = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = 0.079 \text{ Pa}^{-1}$ 。

解 $V = V(p, T)$, 对于组成不变的封闭体系, 根据全微分性质, 在等温时, 有

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT = \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp$$

将等温压缩系数代入, 得

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp = -\beta V dp$$

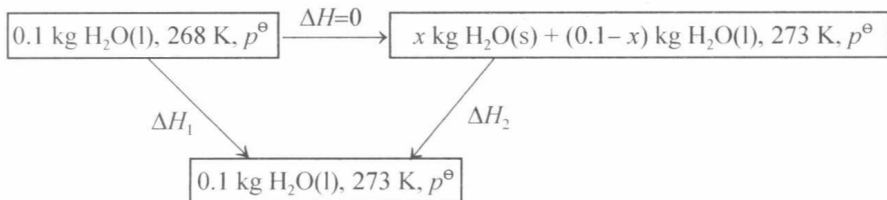
$$W = - \int_{V_1}^{V_2} p dV = - \int_{p_1}^{p_2} - p \beta V dp = \beta V \times \frac{1}{2} (p_2^2 - p_1^2)$$

因压力变化时铜的体积变化很小，可视为常数，将相关数据代入上式，有

$$\begin{aligned} W &= \beta V \times \frac{1}{2} (p_2^2 - p_1^2) \\ &= 0.079 \text{ Pa}^{-1} \times \frac{0.01 \text{ kg}}{8930 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}} \times \frac{1}{2} [(10^8 \text{ Pa})^2 - (10^5 \text{ Pa})^2] \\ &= 4.42 \times 10^9 \text{ J} \end{aligned}$$

12. 在 $1 \times 10^5 \text{ Pa}$ 的压力下，将一小块冰投入过冷到 268 K 的 0.1 kg 水中，使过冷水有一部分凝结成冰，体系温度回升到 273 K 。由于过程进行很快，来不及散热，可将其视为绝热过程。已知冰的融化热为 $333.5 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ ， 273 K 至 268 K 之间水的热容为 $4.314 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$ ，求此过程中析出冰的质量。

解 设析出冰的质量为 $x \text{ kg}$ ，则



由题意可知，该过程等压、不做非体积功且绝热，因此， $\Delta H = Q_p = 0$ ，根据状态函数特性，有 $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = 0$ 。

$$\begin{aligned} \Delta H_1 &= \int_{T_1}^{T_2} C_p dT = C_p (T_2 - T_1) \\ &= 4.314 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1} \times 0.1 \text{ kg} \times (273 \text{ K} - 268 \text{ K}) \\ &= 2.157 \text{ kJ} \\ \Delta H_2 &= (-333.5 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}) \cdot x \text{ kg} \\ \Delta H_1 + \Delta H_2 &= \Delta H = 0 \\ x &= \frac{2.157 \text{ kJ}}{333.5 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}} = 6.47 \times 10^{-3} \text{ kg} \\ &= 6.47 \text{ g} \end{aligned}$$

13. 1 mol 理想气体的 $C_{p,m}$ 为 $3.5R$ ，始态为 100 kPa 、 41.57 dm^3 ，经 $pT = c$ (c 为常数) 的可逆过程压缩到 200 kPa 。

(1) 求终态温度；

(2) 求该过程的 W ， Q ， ΔU 和 ΔH 。

解 (1) 根据理想气体状态方程，计算得体系始态温度为

$$T_1 = \frac{p_1 V_1}{nR} = \frac{100 \times 10^3 \times 41.57 \times 10^{-3} \times 10^{-6}}{1 \times 8.314} \text{ K} = 500 \text{ K}$$

因为 $T_1 p_1 = T_2 p_2$ ，所以终态温度为

$$T_2 = \frac{p_1 T_1}{p_2} = \frac{100 \times 500}{200} \text{ K} = 250 \text{ K}$$

(2) 对于理想气体, 有

$$\Delta U = n(C_{p,m} - R)(T_2 - T_1) = [1 \times (3.5 - 1) \times 8.314 \times (250 - 500)] \text{ J} = -5196 \text{ J}$$

$$\Delta H = nC_{p,m}(T_2 - T_1) = [1 \times 3.5 \times 8.314 \times (250 - 500)] \text{ J} = -7275 \text{ J}$$

因为过程 $pT = c$, 所以

$$V = \frac{nRT}{p} = \frac{nRT^2}{c}, \quad p dV = p \frac{2nRT}{c} dT = 2nR dT$$

$$\begin{aligned} W &= - \int_{V_1}^{V_2} p dV = - \int_{T_1}^{T_2} 2nR dT \\ &= -2nR(T_2 - T_1) = [-2 \times 1 \times 8.314 \times (250 - 500)] \text{ J} \\ &= 4157 \text{ J} \end{aligned}$$

$$Q = \Delta U - W = (-5196 - 4157) \text{ J} = -9353 \text{ J}$$

14. 某气体的状态方程为 $(p+a)V = nRT$ (a 为常数)。试导出等容过程该气体的 ΔU 、 ΔH 的表达式。

解 将气体的状态方程改写为

$$p = \frac{nRT - aV}{V}, \quad V = \frac{nRT}{p + a}$$

分别将上述两式微分, 得

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{nR}{V}, \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{nR}{p + a}$$

将 U 和 H 看作 p , T 的函数, 即 $U = U(p, T)$, $H = H(p, T)$, 则

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T dp$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp$$

因此

$$\begin{aligned} \Delta U &= \int_{T_1}^{T_2} C_V dT + \int_{V_1}^{V_2} \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \right] dV = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT \\ \Delta H &= \int_{T_1}^{T_2} C_p dT + \int_{p_1}^{p_2} \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \right] dp = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT + \int_{p_1}^{p_2} \left(V - \frac{nRT}{p + a} \right) dp \\ &= \int_{T_1}^{T_2} C_p dT + \int_{p_1}^{p_2} (V - V) dp = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT \end{aligned}$$

15. 证明下列方程。

$$(1) \left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V;$$

$$(2) \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\frac{T}{C_V} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V;$$

$$(3) \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \frac{T}{C_p} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p.$$

证明 (1) 根据 C_V 定义式 $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ 和公式 $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$, 得

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T &= \left[\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V\right]_T = \left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right]_V = \left\{\frac{\partial}{\partial T}\left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p\right]\right\}_V \\ &= \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V + T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V - \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V \end{aligned}$$

(2) 根据循环关系式 $\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1$ 和倒易关系 $\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \left[\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z\right]^{-1}$, 得

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V} = \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V}{C_V} = \frac{T}{C_V}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

(3) 根据导数的循环关系 $\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1$ 和倒易关系 $\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \left[\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z\right]^{-1}$, 得

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = -\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p} = \frac{\left(\frac{\partial T}{\partial T}\right)_V}{C_p} = \frac{T}{C_p}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

16. 证明: 对于任何物质, 均有 $C_p - C_V = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ 。

证明 根据等压热容、等容热容和焓的定义, 有

$$\begin{aligned} C_p &= \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p, C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V, H = U + pV \\ C_p - C_V &= \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \left[\frac{\partial(U + pV)}{\partial T}\right]_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \\ &= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \end{aligned}$$

利用状态函数全微分性质

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

恒压下上式两边对 T 求微分, 得

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p &= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \\ C_p - C_V &= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \\ &= \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \end{aligned}$$

17. 证明下列方程。

$$(1) \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p = C_p \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p - p;$$

$$(2) C_p - C_V = -\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left[\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T - V\right].$$

证明 (1) 根据焓的定义式, 有 $U = H - pV$, 等压时两边对 V 求微分, 得

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p &= \left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_p - p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p - p \\ &= C_p \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p - p\end{aligned}$$

(2) 根据等压热容、等容热容和焓的定义, 有

$$\begin{aligned}C_p - C_v &= \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p - \left[\frac{\partial(H - pV)}{\partial T}\right]_v \\ &= \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_v + V \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v\end{aligned}$$

将 H 看作关于 T, p 的函数 $H = H(T, p)$, 有全微分关系式

$$\begin{aligned}dH &= \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp \\ \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_v &= \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v\end{aligned}$$

将上式代入到前面推得的公式 $C_p - C_v = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_v + V \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$, 得

$$\begin{aligned}C_p - C_v &= \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p - \left[\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v\right] + V \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \\ &= - \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \left[\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T - V\right]\end{aligned}$$

18. 某容器中有 $N_2(g)$ 和 $Ar(g)$ 的混合气体, 温度为 298 K, 压力为 404 kPa, 经绝热可逆膨胀到 273 K、303 kPa, 试确定该混合气体的组成。已知: 混合气体可视为理想气体混合物。 $N_2(g)$ 的 $C_{v,m} = 2.5R$, $Ar(g)$ 的 $C_{v,m} = 1.5R$ 。容器的热容可忽略不计。

解 设体系中 $N_2(g)$ 的摩尔分数为 x , 则 $Ar(g)$ 的摩尔分数为 $1 - x$, 二者总的物质的量为 n , 则

$$\begin{aligned}dU &= \delta W = -pdV \\ dU &= C_v dT = nx \left(\frac{5}{2}R\right) dT + n(1-x) \left(\frac{3}{2}R\right) dT\end{aligned}$$

那么

$$dU = C_v dT = nx \left(\frac{5}{2}R\right) dT + n(1-x) \left(\frac{3}{2}R\right) dT = -pdV$$

根据理想气体状态方程, 有

$$\begin{aligned}V &= \frac{nRT}{p} \\ dV &= \frac{nR}{p} dT - \frac{nRT}{p^2} dp\end{aligned}$$

由上述关系, 得

$$nx \left(\frac{5}{2}R\right) dT + n(1-x) \left(\frac{3}{2}R\right) dT = \frac{nRT}{p} dp - nRdT$$

即

$$\left(\frac{5}{2}x + \frac{3}{2} - \frac{3}{2}x + 1\right) \frac{dT}{T} = \frac{dp}{p}$$