

工科课程提高与应试丛书

物 理 化 学

典型题解析及自测试题

胡小玲 苏克和 张新丽 编

西北工业大学出版社

【内容简介】 本书是根据高等学校《物理化学》教材编写的学习指导书,共分两大部分。第一部分共分八章,各章均按内容提要、典型题解析及习题的格式编写。第二部分收录了四套自测试题,以供读者参考。另附有各章习题及自测试题的参考答案,便于读者自学,旨在帮助学生熟练掌握物理化学课程的基本理论知识、重点、难点及解题的方法与技巧。

本书适用于工科院校本科物理化学课程的学习指导,也可作为研究生入学考试的考前参考。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学典型题解析及自测试题/胡小玲,苏克和,张新丽编.
—西安:西北工业大学出版社,2002.3
(工科课程提高与应试丛书)
ISBN 7-5612-1437-5

I. 物… II. ① 胡… ② 苏… ③ 张… III. 物理化学—高等学校—试题 IV. 064-44

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2002)第 005583 号

出版发行:西北工业大学出版社
通信地址:西安市友谊西路 127 号 邮编:710072
电话:(029)8493844,8491757

网 址:<http://www.nwpu.com>

印 刷 者:长安县第二印刷厂

开 本:850 mm×1 168 mm 1/32

印 张:8.5

字 数:213 千字

版 次:2002 年 8 月第 1 版 2002 年 8 月第 1 次印刷

印 数:1~6 000 册

定 价:12.00 元

前 言

物理化学课程是化学、化工、材料、环境、生物医学等学科中一门重要的基础理论课程,又是承上启下、联系化学各分支学科的理论纽带,对后续专业基础课和专业课程的学习,有着深远的影响。

物理化学的特点是对一系列基本概念及物理量给予严格的定义,使用严密的数理逻辑来表达和推导有关关系式。本课程不仅学习众多的科学方法,尤其强调并训练提出问题与解决问题的思想方法,着重培养抽象思维能力与良好的科学素质。这与工科课程体系更注重技术性和应用性的特点相比较,有显著的不同。正是由于该课程理论方法严密、逻辑思维和逻辑推理丰富,致使多数初学者在学习中难以适应,普遍反映理论概念和数学公式较多,学习起来很困难。

鉴于物理化学课程的特点,以及大量的教学实践表明,要学好物理化学课程,不仅需要认真听讲,课后反复复习和思考,而且必须认真解答一定数量的习题。因为在理论联系实际、灵活应用理论方法解答习题方面,困难尤为突出,常有同学反映听课效果、课后复习以及对内容的理解都很好,就是解题时不知从何下手,往往一筹莫展。在国内外的物理化学课程教学中,这是一个具有普遍性的问题。因此,不少学校利用习题课来弥补,但也有不少学校因课时较少,难以开设习题课。为了克服这一困难,适应读者需求,我们根据多年来的教学实践,编写了这本《物理化学典型题解析及自测试题》。

希望本书能正确引导同学们的思路,使同学们掌握解答物理化学习题的基本方法,正确理解课程内容,提高科学素养和解决科

学问题的能力。

本书根据教育部《工科物理化学教学基本要求》编写,内容涵盖化学热力学、化学动力学、多组分热力学、相平衡、化学平衡、表面现象和电化学。第一部分各章分别由内容提要、典型题解析和习题组成。第二部分为自测试题,并在附录中提供了各章习题及自测试题的答案。其中典型题解析部分主要采纳了一些优秀教材的习题,由我们自行解答,以期更能启发同学们的解题思路。本书适用于工科院校本科生物物理化学课程,也可作为研究生入学考试的考前参考。

本书第一部分由胡小玲(第一、二、六、七章,附录)和苏克和(第三、四、五、八章)编写,第二部分由张新丽编写。鉴于编者水平所限,难免有不妥之处,习题解答也可能有其他更简捷的方法,望读者批评指正。

编 者

2001 年 11 月

目 录

第一部分 典型题解析

第一章 热力学第一定律	1
一、内容提要	1
二、典型题解析	5
三、习题一	29
第二章 热力学第二定律	33
一、内容提要	33
二、典型题解析	39
三、习题二	58
第三章 多组分体系热力学	62
一、内容提要	62
二、典型题解析	65
三、习题三	77
第四章 相平衡	81
一、内容提要	81
二、典型题解析	88
三、习题四	112

第五章 化学平衡·····	117
一、内容提要·····	117
二、典型题解析·····	121
三、习题五·····	147
第六章 电化学·····	152
一、内容提要·····	152
二、典型题解析·····	154
三、习题六·····	164
第七章 表面现象与分散体系·····	167
一、内容提要·····	167
二、典型题解析·····	169
三、习题七·····	177
第八章 化学动力学·····	180
一、内容提要·····	180
二、典型题解析·····	184
三、习题八·····	205

第二部分 自测试题

自测试题一·····	209
自测试题二·····	211
自测试题三·····	215
自测试题四·····	219

附录 习题及自测试题答案

附录一	习题答案·····	223
附录二	自测试题答案·····	234
附录三	·····	245
I	国际单位制(SI)·····	245
II	一些基本的物理常数·····	246
III	一些物质的标准摩尔恒压热容与温度的关系·····	247
IV	某些气体自 298.15 K 至某温度的平均摩尔恒压热容 ·····	253
V	某些物质在 298.15 K 的标准摩尔生成焓、标准摩尔 生成吉布斯函数、标准摩尔熵·····	254
VI	在 298.15 K 有机化合物的标准摩尔燃烧焓·····	260
参考文献	·····	262

第一部分 典型题解析

第一章 热力学第一定律

一、内容提要

本章涉及热力学的许多基本概念和基本方法。着重讨论了热力学第一定律的基本内容,以及应用热力学第一定律求取理想气体在各种物理过程、相变过程及化学过程的内能(U)和焓(H)的改变量及热(Q)和功(W)。

1. 热力学第一定律

(1) 数学表达式:

$$\begin{aligned}dU &= \delta Q - \delta W & (\text{微分式}) \\ \Delta U &= Q - W & (\text{积分式})\end{aligned}\tag{1-1}$$

明确该式的适用条件:封闭系统、静止、无外场作用。

(2) 定义式:

$$H = U + pV\tag{1-2}$$

作为定义而言,此式无任何限制条件。焓是热力学第一定律的辅助函数,没有实际的物理意义。内能有明确的物理意义。

(3) U, H 与 Q, W 的区别与联系: U, H 与 Q, W 是有本质区别的物理量。前二者是状态函数,其基本特点是,在一定状态下有惟

一确定的值,其改变量只取决于系统所处的始、终态,与变化途径无关;而后二者不是状态函数,只有当系统发生状态变化时才会有 Q 与 W , 它们的数值不仅取决于系统的始、终态,而且随途径的不同而异。

在某些特定条件下,热或功的数值只取决于系统所处的始、终态,而与变化的途径无关。这表现在下列三个等式中:

$$\begin{aligned}\Delta H &= Q_p \text{ (封闭系统, 恒压过程, } W' = 0) \\ \Delta U &= Q_V \text{ (封闭系统, 恒容过程, } W' = 0) \\ \Delta U &= -W \text{ (封闭系统, 绝热过程)}\end{aligned}\quad (1-3)$$

因此,在上述特定的条件下,对过程的热或功的计算就转变为对 ΔU 及 ΔH 的计算,从而可利用状态函数的性质,设计新途径的方法来求得。但应注意,除了上述特定条件下的过程之外,一般情况下,过程的 Q 与 W 是通过 $\Delta U = Q - W$ 联系在一起的,与变化途径有关,因而不能用设计新途径的方法来求,只能根据实际给定的过程来求。

2. 掌握各种过程的 $Q, W, \Delta U$ 和 ΔH 的计算

(1) 理想气体各种物理过程的 $\Delta U, \Delta H$ 的计算: 因一定量的理想气体的内能与焓仅是温度的函数,与压力、体积无关,且其恒压与恒容摩尔热容也仅是温度的函数,所以下面两式

$$\begin{aligned}\Delta U &= \int_{T_1}^{T_2} nC_{V,m} dT = nC_{V,m}(T_2 - T_1) \\ \Delta H &= \int_{T_1}^{T_2} nC_{p,m} dT = nC_{p,m}(T_2 - T_1)\end{aligned}\quad (1-4)$$

可以用来计算无相变、无化学反应,且 $W' = 0$ 的理想气体各种物理过程的 ΔU 及 ΔH 。

(2) 体积功的计算: 体积无论是膨胀还是压缩,计算体积功的基本公式是

$$\delta W = p_{\text{外}} dV$$

$$\begin{aligned}
 W &= \int p_{\text{外}} dV = p_{\text{外}} (V_2 - V_1) && (\text{恒外压过程}) \\
 &= \int P dV && (\text{无相变, 无化学变化的可逆过程}) \\
 &= -\Delta U && (\text{绝热过程, } W' = 0)
 \end{aligned} \tag{1-5}$$

(3) 热的计算: 对无相变、无化学变化的简单变温过程, 热的计算通式为

$$Q = \int_{T_1}^{T_2} C dT \tag{1-6}$$

对恒压变温过程

$$Q_p = \int_{T_1}^{T_2} nC_{p,m} dT \tag{1-7}$$

对恒容变温过程

$$Q_V = \int_{T_1}^{T_2} nC_{V,m} dT \tag{1-8}$$

(4) 各种过程的 $Q, W, \Delta U, \Delta H$ 的计算公式: 将各种 $W' = 0$ 过程的 $Q, W, \Delta U, \Delta H$ 的计算公式归纳如下。

1) 单纯 pVT 变化过程:

恒温可逆过程

$$\begin{aligned}
 \Delta U &= \Delta H = 0 \\
 Q &= W = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}
 \end{aligned} \tag{1-9}$$

恒压过程

$$\begin{aligned}
 \Delta U &= nC_{V,m} (T_2 - T_1) \\
 \Delta H &= nC_{p,m} (T_2 - T_1) \\
 Q_p &= \Delta H \\
 W &= p(V_2 - V_1)
 \end{aligned} \tag{1-10}$$

恒容过程

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

$$\begin{aligned} Q_V &= \Delta U \\ W &= 0 \end{aligned} \quad (1-11)$$

绝热过程

$$\begin{aligned} \Delta U &= nC_{V,m}(T_2 - T_1) \\ \Delta H &= nC_{p,m}(T_2 - T_1) \\ Q &= 0 \\ W &= -\Delta U = nC_{V,m}(T_1 - T_2) \end{aligned} \quad (1-12)$$

2) 恒温恒压相变过程:

$$\begin{aligned} W &= p(V_2 - V_1) \\ Q_p &= \Delta H = n\Delta H_m \\ \Delta U &= \Delta H - p(V_2 - V_1) \end{aligned} \quad (1-13)$$

焓变与温度的关系

$$\Delta H_m(T_2) = \Delta H_m(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_{p,m} dT \quad (1-14)$$

式中 $\Delta C_{p,m} = C_{p,m}(2) - C_{p,m}(1)$

3) 恒温化学反应过程:

$$\Delta_r H_m^\ominus(T) = \sum \nu_i \Delta_f H_m^\ominus(\text{产物}) - \sum \nu_i \Delta_f H_m^\ominus(\text{反应物}) \quad (1-15)$$

$$\begin{aligned} \Delta_r H_m^\ominus(T) &= \sum \nu_i \Delta_c H_m^\ominus(\text{反应物}) - \sum \nu_i \Delta_c H_m^\ominus(\text{产物}) \\ \Delta_r H_m^\ominus(T) &= \Delta_r U_m^\ominus + RT\Delta n(\text{理想气体}) \end{aligned} \quad (1-16)$$

式中 $\Delta n = \sum n(\text{产物}, g) - \sum n(\text{反应物}, g)$

$$\begin{aligned} Q_p &= \Delta H \quad (\text{恒压反应}, W' = 0) \\ Q_V &= \Delta U \quad (\text{恒容反应}, W' = 0) \\ W &= Q - \Delta U \end{aligned} \quad (1-17)$$

反应热效应与温度的关系

$$\Delta_r H_m^\ominus(T_2) = \Delta_r H_m^\ominus(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT \quad (1-18)$$

$T_1 - T_2$ 区间反应各组分无相变时

$$\Delta C_p = \sum \nu_i C_{p,m,i}(\text{产物}) - \sum \nu_i C_{p,m,i}(\text{反应物})$$

3. 节流膨胀

节流膨胀又称为焦耳-汤姆逊效应,该过程的热力学特征是恒焓,即无论做节流膨胀的理想气体,还是实际气体, ΔH 均为零。

在节流膨胀中,体系的温度随压力的变化率称为焦耳-汤姆逊系数,即 $\mu_{J-T} = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H$ 。 μ_{J-T} 值的正负与大小,不仅与气体的本性有关,还与气体所处的温度与压力有关。在通常情况下, H_2 和 He 在节流膨胀中为负效应,即 $\mu_{J-T} < 0$,其他绝大多数气体都是正效应,即 $\mu_{J-T} > 0$,温度随压力的下降而下降,所以工业上常用节流膨胀使气体致冷。

理想气体在节流膨胀中, $\mu_{J-T} = 0$, $\Delta T = 0$,所以 $\Delta U = 0$ 。

二、典型题解析

例 1-1 在符号“ $>$ 、 $=$ 、 $<$ ”中选择一个正确的填入下列空格:

- (1) 理想气体恒温可逆膨胀(体积增大), W 0, Q 0, ΔU 0, ΔH 0;
- (2) 理想气体绝热节流膨胀, W 0, Q 0, ΔU 0, ΔH 0;
- (3) 理想气体恒压膨胀($\Delta V > 0$), W 0, Q 0, ΔU 0, ΔH 0;
- (4) 理想气体自由膨胀, W 0, Q 0, ΔU 0, ΔT 0;
- (5) 实际气体绝热自由膨胀, W 0, Q 0, ΔU 0, ΔT 0;
- (6) 实际气体恒温自由膨胀, W 0, Q 0, ΔU 0;
- (7) 常温下, H_2 经节流膨胀, ΔT 0, W 0, Q 0, ΔU 0, ΔH 0;

(8) 在 273K 及 $p^\ominus$ 下, 冰融化成水, 以冰和水为系统, $Q \underline{\hspace{1cm}} 0$, $W \underline{\hspace{1cm}} 0$, $\Delta U \underline{\hspace{1cm}} 0$, $\Delta H \underline{\hspace{1cm}} 0$;

(9) 水蒸气通过蒸汽机对外做出一定量的功之后恢复原状, 以水蒸气为系统, $Q \underline{\hspace{1cm}} 0$, $W \underline{\hspace{1cm}} 0$, $\Delta U \underline{\hspace{1cm}} 0$, $\Delta H \underline{\hspace{1cm}} 0$;

(10) 在充满氧的绝热恒容反应器中, 石墨剧烈燃烧, 以反应器以及其中所有物质为系统, $Q \underline{\hspace{1cm}} 0$, $W \underline{\hspace{1cm}} 0$, $\Delta U \underline{\hspace{1cm}} 0$, $\Delta H \underline{\hspace{1cm}} 0$ 。

解 (1) 理想气体的 U 和 H 都是温度的函数, 恒温时, $\Delta T = 0$, 故 $\Delta U = 0$, $\Delta H = 0$ 。因为 $\Delta V > 0$, 所以 $W > 0$ 。

根据热力学第一定律 $\Delta U = Q - W$, 因为 $\Delta U = 0$, 所以 $Q = W > 0$ 。

(2) 节流膨胀的特点是绝热、恒焓, 所以 $Q = 0$, $\Delta H = 0$ 。由于理想气体的 U 和 H 只是温度的函数, $\Delta H = 0$, 意味着系统的温度不变, 故 $\Delta U = 0$ 。

由 $\Delta U = Q - W$, $\Delta U = 0$, $Q = 0$, 故 $W = 0$ 。

理想气体在节流膨胀过程中, 尽管压力减少, 体积增大, 但系统对环境做的功与环境对系统做的功相等, 总效果为零。

(3) 恒压膨胀, $W = p\Delta V$, 因 $\Delta V > 0$, 故 $W > 0$ 。

由理想气体状态方程 $pV = nRT$ 可知, 恒压时, V 增大, T 随之增大, 而理想气体的 U 和 H 只是温度的函数, 则 $\Delta U > 0$, $\Delta H > 0$ 。

由 $\Delta U = Q - W$, $\Delta U > 0$, $W > 0$, 故 $Q > 0$ 。

(4) 自由膨胀即向真空膨胀, $p_{\text{外}} = 0$, 故 $W = 0$ 。

根据焦耳—盖·吕萨克实验, 理想气体的 U 和 H 都是温度的函数, 与体积无关, 故 $\Delta U = 0$, $\Delta H = 0$ 。

由 $Q = \Delta U + W$, $\Delta U = 0$, $W = 0$, 故 $Q = 0$ 。

(5) 绝热条件, $Q = 0$ 。

对于自由膨胀, $p_{\text{外}} = 0$, 故 $W = 0$ 。

由 $\Delta U = Q - W$, $Q = 0$, $W = 0$, 所以 $\Delta U = 0$ 。

实际气体分子之间存在相互作用, 当膨胀时, 由于体积增大,

分子之间距离增大,则分子的势能必然增加。又因 $\Delta U = 0$,说明系统与环境之间没有能量交换,根据能量守恒原理,分子势能的增加只能由分子动能转化而来,所以分子动能必然减小,而温度是分子运动的宏观体现,分子动能减小会导致系统的温度下降,即 $\Delta T < 0$ 。

(6) 自由膨胀, $p_{\text{外}} = 0$,故 $W = 0$ 。

如(5)中所述,实际气体膨胀时,分子的势能增加,但恒温表明分子动能维持不变,根据能量守恒原理,分子势能的增加只能由环境提供,这就导致内能增加, $\Delta U > 0$ 和 $Q > 0$ 。

【评注】在(5),(6)两小题中都无法判断系统焓的变化趋势,因为 $\Delta H = \Delta U + \Delta(pV)$, pV 的变化趋势有赖于实际气体的状态方程及具体的变化条件,防止用理想气体状态方程硬套。例如,有人认为(5)中因温度下降, $\Delta(pV)$ 一定小于0,所以 $\Delta H < 0$, (6)中因恒温, $\Delta(pV) = 0$,所以 $\Delta H = \Delta U > 0$,这些都是误解。

(7) 节流膨胀, $\Delta H = 0$, $Q = 0$ 。

常温下, H_2 和 He 在节流膨胀过程中为负效应,即 $\mu_{\text{J-T}} < 0$ 。根据定义 $\mu_{\text{J-T}} = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H$,在节流膨胀中,系统压力总是下降,因此温度必然上升,即 $\Delta T > 0$ 。

作为实际气体,体积增大,分子的势能增加;温度升高,分子动能亦增加,系统的内能必然增加,所以 $\Delta U > 0$ 。

由 $W = Q - \Delta U$, $Q = 0$, $\Delta U > 0$,则 $W < 0$ 。

说明 H_2 在节流膨胀时,环境必须对系统做功。

注意:若将系统换成另一种在节流膨胀中为正效应的气体,就不能判断其内能的变化趋势,为什么?请读者思考。

(8) 由分子运动规律可知,在相同温度、压力下,同一种物质有: $U(\text{气态}) > U(\text{液态}) > U(\text{固态})$,因此,冰融化为水,内能必定增加,所以 $\Delta U > 0$ 。

在 0°C 时,冰的比容大于水,冰融化为水时,体积减小,故 $W < 0$ 。

该相变过程为恒温、恒压且只做体积功,故 $\Delta H = Q_p$,而冰融化为水的过程一定吸热,所以 $\Delta H = Q_p > 0$ 。

注意:一般说来,在相变过程中,无论正、负如何,体积功的绝对值均比热效应的数值小得多,因此 ΔU 与 ΔH 的符号总是一致的。

(9) 系统对外做功,所以 $W > 0$ 。

根据状态函数的特点,系统经循环过程后恢复原状态,一切状态函数都必然恢复原值,故 $\Delta U = 0, \Delta H = 0$ 。

根据 $Q = \Delta U + W, \Delta U = 0, W > 0$, 所以 $Q > 0$ 。

功和热不是系统的状态函数,也不是状态函数的改变量,当系统恢复原状态时,一切状态函数的改变量均为零,但功和热不一定为零。

(10) 题目所给条件为绝热、恒容,故 $Q = 0, W = 0$ 。

根据 $\Delta U = Q - W, \Delta U = 0$ 。

实际上这是一个孤立系统。根据能量守恒原理,在孤立系统中无论发生如何剧烈的变化,系统的内能都保持不变。例如,石墨绝热燃烧,系统温度必然升高,但不能因温度升高就误认为内能一定增大,这与单组分理想气体系统是不相同的。

系统内发生的变化是 $C(s) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g)$, 由反应式可知,系统内的气体分子数保持不变,但随着反应的绝热进行,系统的温度升高,压力增大,而体积不变,因此, $\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = \Delta U + V\Delta p, \Delta p > 0, \Delta U = 0$, 故 $\Delta H > 0$ 。

注意:本题 $\Delta H > 0$ 并不能说明系统吸热,因为系统的变化不是在恒压条件下进行的, $\Delta H \neq Q$ 。

例 1-2 始态温度为 273 K、压力为 10^6 Pa、体积为 10 dm^3 的氦气经下列各种途径膨胀至终态压力为 10^5 Pa, 请分别求算各途径的 $Q, W, \Delta U, \Delta H$ (假设氦气为理想气体)。

(1) 自由膨胀;

- (2) 恒温抗恒外压力 10^5 Pa 膨胀;
 (3) 恒温可逆膨胀;
 (4) 绝热可逆膨胀;
 (5) 绝热抗恒外压力 10^5 Pa 膨胀。

解 (1) 根据焦耳实验,理想气体自由膨胀

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

(2) 因为理想气体的 U 和 H 都只是温度的函数,恒温下

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

$$\begin{aligned} Q = W &= p_{\text{外}}(V_2 - V_1) = p_2[(nRT/p_2) - (nRT/p_1)] = \\ &= nRT[1 - (p_2/p_1)] = p_1 V_1[1 - (p_2/p_1)] = \\ &= V_1(p_1 - p_2) = 9.0 \times 10^3 \text{ J} \end{aligned}$$

(3) 因是理想气体恒温过程,所以 $\Delta U = \Delta H = 0$ 。

$$Q = W = \int p dV = nRT \ln \frac{p_1}{p_2} = p_1 V_1 \ln \frac{p_1}{p_2} = 2.3 \times 10^4 \text{ J}$$

(4) 因绝热, $Q = 0$, 所以 $\Delta U = -W$ 。

$$\text{He 为单原子分子, } C_{V,m} = \frac{3}{2}R, C_{p,m} = \frac{5}{2}R, \gamma = \frac{5}{3}。$$

理想气体绝热可逆过程, $p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma$ 。

$$V_2 = V_1 (p_1/p_2)^{1/\gamma} = \left[10 \times \left(\frac{10^6}{10^5} \right)^{3/5} \right] \text{ dm}^3 = 39.8 \text{ dm}^3$$

$$W = \frac{1}{\gamma - 1} (p_1 V_1 - p_2 V_2) = 9.0 \times 10^3 \text{ J (绝热功)}$$

$$\Delta U = -W = -9.0 \times 10^3 \text{ J}$$

$$\Delta H = \gamma \Delta U = -1.5 \times 10^4 \text{ J}$$

或者先求出系统内气体的物质的量 n 和 T_2

$$n = \frac{p_1 V_1}{RT_1} = \left(\frac{10^6 \times 10 \times 10^{-3}}{8.314 \times 273} \right) \text{ mol} = 4.4 \text{ mol}$$

由绝热可逆过程 $T_2^\gamma p_2^{1-\gamma} = T_1^\gamma p_1^{1-\gamma}$, 可得

$$T_2 = T_1 \left(\frac{p_1}{p_2} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = \left[273 \times \left(\frac{10^6}{10^5} \right)^{-2/5} \right] \text{K} = 109 \text{ K}$$

$$\Delta U = nC_{V,m}(T_2 - T_1) = \left[4.4 \times \frac{3}{2} R (109 - 273) \right] \text{J} = -9.0 \times 10^3 \text{ J}$$

$$W = -\Delta U = 9.0 \times 10^3 \text{ J} (Q = 0)$$

$$\Delta H = nC_{p,m}(T_2 - T_1) = \gamma \Delta U = -1.5 \times 10^4 \text{ J}$$

(5) 因绝热, $Q = 0$, 故 $W = -\Delta U$ 。

抗恒外压力膨胀

$$W = p_{\text{外}}(V_2 - V_1) = p_2(V_2 - V_1) = nRT_2 - nRT_1 p_2/p_1$$

$$\Delta U = nC_{V,m}(T_2 - T_1) = n \times \frac{3}{2} R (T_2 - T_1)$$

所以

$$nRT_2 - nRT_1 p_2/p_1 = \frac{3}{2} nR (T_1 - T_2)$$

$$T_2 = \frac{1.6}{2.5} T_1 = 175 \text{ K}$$

$$\begin{aligned} \Delta U &= C_{V,m}(T_2 - T_1) = \\ &\left[4.4 \times \frac{3}{2} \times 8.314 \times (175 - 273) \right] \text{J} = \\ &-5.4 \times 10^3 \text{ J} \end{aligned}$$

$$\Delta H = \gamma \Delta U = -9.0 \times 10^3 \text{ J}$$

$$W = -\Delta U = 5.4 \times 10^3 \text{ J}$$

【评注】 比较上述结果不难看出, 在(1), (2), (3) 中 ΔU 和 ΔH 值都为 0, 但(4), (5) 的 ΔU 和 ΔH 却与之不同, 这与状态函数的改变量与途径无关的性质是否矛盾?

结论是不矛盾。因为状态函数的改变量与途径无关的前提是始、终态一定, 过程(1), (2), (3) 的始、终态相同, 所以 ΔU 和 ΔH 的值相同。过程(4), (5) 的始态虽与(1), (2), (3) 相同, 终态压力也相同, 但终态温度不同, 说明