



普通高等教育“十一五”国家级规划教材配套参考书

# 物理化学简明教程

## 例题与习题

(第二版)

■ 印永嘉 王雪琳 奚正楷 编



高等教育出版社  
Higher Education Press

普通高等教育“十一五”国家级规划教材配套参考书

64

# 物理化学简明教程

## 例题与习题

(第二版)

印永嘉 王雪琳 奚正楷 编

高等教育出版社

064

Y613.04+2.02

## 内容提要

本书是与印永嘉等编《物理化学简明教程》(第四版)配套的解题指导书。全书共 10 章,即热力学第一定律、热力学第二定律、化学势、化学平衡、多相平衡、统计热力学初步、电化学、表面现象与分散系统、化学动力学基本原理、复合反应动力学。每章分为四个部分:内容提要、例题分析、习题解答和思考题解答,其中例题分析是本书的重点。书中对一题多解也进行了分析和讨论。

本书可作为综合性大学、高等师范院校化学类专业物理化学课程的教学参考书,也可供其他类高校学生学习物理化学时参考。

## 图书在版编目(CIP)数据

物理化学简明教程例题与习题/印永嘉,王雪琳,奚正楷编.—2 版.—北京:高等教育出版社,2009.12

ISBN 978-7-04-028073-9

I. 物… II. ①印…②王…③奚… 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(2009)第 181472 号

策划编辑 鲍浩波 责任编辑 赵 熙 封面设计 于文燕 责任绘图 尹 莉  
版式设计 余 杨 责任校对 王 雨 责任印制 尤 静

出版发行 高等教育出版社  
社 址 北京市西城区德外大街 4 号  
邮政编码 100120  
总 机 010-58581000  
经 销 蓝色畅想图书发行有限公司  
印 刷 北京宏信印刷厂

购书热线 010-58581118  
咨询电话 400-810-0598  
网 址 <http://www.hep.edu.cn>  
<http://www.hep.com.cn>  
网上订购 <http://www.landaco.com>  
<http://www.landaco.com.cn>  
畅想教育 <http://www.widedu.com>

开 本 787×960 1/16  
印 张 21.5  
字 数 400 000

版 次 1999 年 6 月第 1 版  
2009 年 12 月第 2 版  
印 次 2009 年 12 月第 1 次印刷  
定 价 23.30 元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换。

版权所有 侵权必究

物料号 28073-00

## 第二版前言

印永嘉等编《物理化学简明教程》(第四版)作为普通高等教育“十一五”国家级规划教材于2007年8月出版,并于2008年9月被教育部评定为2008年度普通高等教育精品教材。本书第一版是为配合《物理化学简明教程》(第三版)而编写的解题指导书,应读者要求,高等教育出版社亦安排了本书修订再版。此次修订再版继续沿用了原版的构思和结构,为适应《物理化学简明教程》(第四版)的修订,本书在内容上做相应增减和修改,所用标准、符号等随之而变,以便能更好地与之配套。

本书的重点是各章中的例题分析,其内容主要来源于编者长期从事物理化学习题课教学的素材,通过这些典型例题的分析,旨在启发学生训练逻辑推理的思维方法和综合运用基本原理处理具体问题的能力。改革开放初期在校的学生,工作二十多年后回母校看望老师,深有感触地表示:通过物理化学的学习,他们受益最深的,不是记住了某些结论,而是这种方法和能力的训练。期望读者也能从中受益,那将是编者最大的欣慰。

本书修订和多媒体课件制作过程中得到物理化学界多位同仁的关爱、指导和帮助,借此谨表谢意,期望各位同仁和读者能够继续关爱本书,并给予指导和帮助。

编者

2008.12

# 第一版序

由印永嘉教授等编写的《物理化学简明教程》(以下简称《简明教程》)自1965年问世以来,经过两次修订,至今已出至第三版。该书的深度和广度符合教学要求,适应多种不同化学专业使用,并始终保持了简明扼要的特色。因而该书自发行以来,深受广大师生的欢迎,是国内一本非常畅销的物理化学教材。

鉴于国内外一些著名的教材都配有习题集,又应国内广大读者的再三要求,作者编写了这本例题与习题集,与《简明教程》配套使用。本书对《简明教程》的每一章都给出内容提要、例题分析、习题解答和思考题解答四个部分,内容丰富,编排得体。

物理化学作为化学专业的一门基础课,它具有不同于其他基础课的一些特殊性,如它反映化学变化过程中的诸多规律都带有普遍性,它常常包含着较多的抽象概念、理论、逻辑推理、数学公式以及运算等。正是有了这些特点就更有利于培养学生的想象力、抽象思维能力、理论联系实际的能力以及有发挥他们创造才能的余地。对每一个问题,如何利用已掌握的知识,独立的、综合的、灵活的去解决它,实际上就是对诸种能力的一次考验,特别是理论联系实际能力的检验。书中给出了一些典型的(或有代表性的)例题,读者应深入了解其解题思路和解题方法,借以提高自己的能力。特别是对一题多解的例题,它可以启发我们如何灵活运用已有的知识,相互联系,开拓思路,相互补充,用不同的方法达到异途同归的目的。为了收到更好的效果,我建议读者对书中的每一题最好先自己想一想如何去解决,或者演算一遍,然后再与正确答案相对照,而不要急于去看答案。

学好物理化学,一方面要掌握基本概念、基本理论和基本公式,以及了解前人解决问题的途径和方法;另一方面,更重要的是要学以致用,利用已掌握的知识去解决一些实际问题,逐步提高自己的独立分析问题和解决问题的能力。因此,在学习物理化学的过程中,演算一定数量的题目,是重要的、必不可少的手段。我国老一代物理化学家,如黄子卿教授、李方训教授、张江树教授、吴征铠教授、唐敖庆教授等,无不在多种场合不止一次指出演算题目对学好物理化学的重要性。

印永嘉教授等在教学岗位上辛勤耕耘几十年,具有丰富的教学经验,在国内享有很高的知名度。他们对本书进行了精心设计、精心选材。我非常乐意向读者推荐这本书,相信读者一定能从本书中获得许多有益的教益,相信本书的出版一定会受到广大读者的欢迎。

南京大学 傅献彩

1998.8

# 第一版前言

物理化学是化学专业及与化学密切相关的专业的一门主干基础课。通过这门课程的学习,可以学会对化学中一些基本问题的思考方法,培养解决实际问题时必须具备的一些基本观点和思路。但是对初学物理化学的学生来说,往往感到它的基本概念比较抽象,公式特别多,而且每个公式又有各种限制条件;做习题时往往感到无从下手,因而认为物理化学难学。可是,我们亦经常听到学过物理化学的学生反映,学了物理化学后他们感到自己“长大”了,就是会思考一些问题了。我们在多年的教学实践中,深深感到要使学生缩短这个距离,让学生能独立地多做一些习题,提高他们的解题能力是很重要的步骤。亦就是说,要使物理化学的“理论”联系“实际”,即用物理化学的观点和方法来考虑和解决问题,提高他们的解题能力是第一步的工作。

本书是为配合印永嘉等编《物理化学简明教程》(第三版)而编写的一本解题指导,目的是为了帮助学生提高他们的解题能力,亦为了方便他们在独立解题以后的自我检验,特别是针对社会上广大的自学青年的需要。因此,本书的每一章都由四个部分构成:(1)内容提要,(2)例题分析,(3)习题解答,(4)思考题解答。其中第二部分是本书的重点,这些例题有些是直接选自《物理化学简明教程》中的习题和思考题,有些则选自其他书籍中的典型例题。通过对这些例题的解析,阐明解题的思路和方法。有时还对一题多解的情况进行一些分析和讨论。我们希望这种编写方式能对提高读者的解题能力有所裨益。

在编写本书过程中,我们对《物理化学简明教程》(第三版)中某些习题答案的错误作了更正,但我们对某些很好的例题却由于篇幅所限,不得不忍痛割爱,原书中已经做过分析的例题一般都没有选入,读者可结合参阅。对一些思考题,如果思考的角度不同,如联系微观的知识和理论或者直接从生产实践角度来思考,则有可能使答案不一定是唯一的。我们所提供的答案只能说是参考性的,有些方面可能没有涉及。至于所用的单位,均采用我国的“法定计量单位”(GB)。我们恳切地盼望广大读者能提出宝贵的意见,供再版时修改。

山东大学张红光、魏忠诚、王沂轩、郭敬忠等老师为本书的编写提供了有益的帮助,借此谨表谢意。

编者

1998.6

# 郑重声明

高等教育出版社依法对本书享有专有出版权。任何未经许可的复制、销售行为均违反《中华人民共和国著作权法》，其行为人将承担相应的民事责任和行政责任，构成犯罪的，将被依法追究刑事责任。为了维护市场秩序，保护读者的合法权益，避免读者误用盗版书造成不良后果，我社将配合行政执法部门和司法机关对违法犯罪的单位和个人给予严厉打击。社会各界人士如发现上述侵权行为，希望及时举报，本社将奖励举报有功人员。

反盗版举报电话：(010)58581897/58581896/58581879

反盗版举报传真：(010)82086060

E-mail : dd@ hep. com. cn

通信地址：北京市西城区德外大街4号

高等教育出版社打击盗版办公室

邮编：100120

购书请拨打电话：(010)58581118

# 目 录

<b>第一章 热力学第一定律</b> .....	1
1.1 内容提要 .....	1
1.2 例题分析 .....	4
1.3 习题解答 .....	27
1.4 思考题解答 .....	44
<b>第二章 热力学第二定律</b> .....	47
2.1 内容提要 .....	47
2.2 例题分析 .....	52
2.3 习题解答 .....	76
2.4 思考题解答 .....	88
<b>第三章 化学势</b> .....	94
3.1 内容提要 .....	94
3.2 例题分析 .....	96
3.3 习题解答 .....	105
3.4 思考题解答 .....	111
<b>第四章 化学平衡</b> .....	114
4.1 内容提要 .....	114
4.2 例题分析 .....	116
4.3 习题解答 .....	130
4.4 思考题解答 .....	146
<b>第五章 多相平衡</b> .....	149
5.1 内容提要 .....	149
5.2 例题分析 .....	153
5.3 习题解答 .....	164
5.4 思考题解答 .....	179
<b>第六章 统计热力学初步</b> .....	185
6.1 内容提要 .....	185
6.2 例题分析 .....	187
6.3 习题解答 .....	192
6.4 思考题解答 .....	198
<b>第七章 电化学</b> .....	201



---

7.1	内容提要 .....	201
7.2	例题分析 .....	203
7.3	习题解答 .....	219
7.4	思考题解答 .....	238
<b>第八章</b>	<b>表面现象与分散系统 .....</b>	<b>243</b>
8.1	内容提要 .....	243
8.2	例题分析 .....	245
8.3	习题解答 .....	250
8.4	思考题解答 .....	255
<b>第九章</b>	<b>化学动力学基本原理 .....</b>	<b>259</b>
9.1	内容提要 .....	259
9.2	例题分析 .....	262
9.3	习题解答 .....	273
9.4	思考题解答 .....	284
<b>第十章</b>	<b>复合反应动力学 .....</b>	<b>287</b>
10.1	内容提要 .....	287
10.2	例题分析 .....	290
10.3	习题解答 .....	306
10.4	思考题解答 .....	322
<b>三十年教诲 一辈子恩师——忆物理化学教育家印永嘉先生 .....</b>		<b>326</b>

# 第一章 热力学第一定律

## 1.1 内容提要

### 1.1.1 热力学第一定律

封闭系统的状态发生变化时,其热力学能的增加等于系统从环境所吸收的热量与环境对系统所做功之和,这就是热力学第一定律,亦称能量守恒原理,其数学表达式为:

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

### 1.1.2 热力学能与焓

焓的定义式:  $H = U + pV$  (1-2)

热力学能  $U$  与焓  $H$  是系统的状态函数。所以任意一系统有某一变化发生时,热力学能与焓的改变量只取决于系统的始态和终态,而与变化的途径无关;热力学能与焓都是容量性质,与系统内所含物质的量有关。

状态函数的微小改变量是全微分,所以任何纯物质单相密闭系统(即双变量系统):

令  $U = f(T, V), H = f(T, p)$

则  $dU = C_v dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$  (1-3)

$$dH = C_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp \quad (1-4)$$

### 1.1.3 功与热

功和热不是系统的状态函数,其数值的大小与系统状态变化的途径有关。功分为体积功和非体积功(或称其他功)两大类,分别以  $W_v$  和  $W'$  表示。无论是体积膨胀还是压缩,计算体积功的基本公式都是:

$$\delta W_v = -p_{\text{外}} dV \quad (1-5)$$

$$\begin{aligned}
 W_V &= - \int p_{\text{外}} dV \\
 &= - p_{\text{外}} (V_2 - V_1) \quad (\text{定外压力过程}) \\
 &= - \int p dV \quad (\text{无相变、无化学变化的可逆过程}) \\
 &= \Delta U \quad (\text{绝热过程})
 \end{aligned}$$

其中,  $p_{\text{外}}$  是指体积变化过程中, 系统必须对抗的外压力(下同)。

计算系统因温度变化(无相变、无化学变化)而与环境发生的热交换公式为:

$$\delta Q_V = C_V dT, \delta Q_p = C_p dT \quad (1-6)$$

式中,  $C_V$ 、 $C_p$  是系统的定容热容和定压热容。

#### 1.1.4 定容、定压下的热

任何物质在只做体积功及定容条件下

$$dU = \delta Q + \delta W \xrightarrow{\delta W' = 0} \delta Q - p_{\text{外}} dV \xrightarrow{dV = 0} \delta Q_V = C_V dT \quad (1-7)$$

或

$$\Delta U = Q_V = \int C_V dT$$

任何物质在只做体积功及定压条件下 ( $dp = 0$ ,  $p_{\text{外}} = p$ )

$$\begin{aligned}
 dH &= dU + dpV \xrightarrow{\delta W' = 0} \delta Q - p_{\text{外}} dV + p dV + V dp \\
 &\xrightarrow{dp = 0} \delta Q_p = C_p dT
 \end{aligned} \quad (1-8)$$

或

$$\Delta H = Q_p = \int C_p dT$$

#### 1.1.5 理想气体的热力学能与焓

理想气体的热力学能与焓只是温度的函数, 而与体积或压力的变化无关, 所以对理想气体的定温过程:

$$dU = 0, dH = 0,$$

或

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

对于变温过程:

$$\Delta U = \int n C_{V,m} dT \quad (1-9)$$

$$\Delta H = \int n C_{p,m} dT$$

无论系统的体积、压力或其他性质如何改变, 上述结论都是正确的, 但必须再次明确指出, 这只是对无化学变化的理想气体系统而言的。

单组分理想气体系统的定压热容与定容热容之间的关系为:

$$C_p - C_v = nR \quad (1-10)$$

通常温度下,单组分理想气体的摩尔定容热容为:

$$C_{v,m} = \frac{3}{2}R \quad (\text{单原子分子})$$

$$C_{v,m} = \frac{5}{2}R \quad (\text{双原子分子或线型分子}) \quad (1-11)$$

$$C_{v,m} = 3R \quad (\text{非线性型多原子分子})$$

### 1.1.6 理想气体的绝热过程

理想气体在绝热可逆过程中,系统  $p$ 、 $T$ 、 $V$  之间有下列关系:

$$p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma \quad \text{或} \quad pV^\gamma = \text{常数}$$

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1} \quad \text{或} \quad TV^{\gamma-1} = \text{常数} \quad (1-12)$$

$$T_1^\gamma p_1^{1-\gamma} = T_2^\gamma p_2^{1-\gamma} \quad \text{或} \quad T^\gamma p^{1-\gamma} = \text{常数}$$

其中  $\gamma = C_{p,m}/C_{v,m}$  (热容商), (1-12) 式称为理想气体绝热可逆过程的“过程方程”,对于不可逆过程是不适用的。

无论过程可逆与否,理想气体绝热过程中,环境对系统所做的功可用下式求算:

$$W = \frac{1}{\gamma-1} (p_2 V_2 - p_1 V_1) = C_v (T_2 - T_1) \quad (1-13)$$

### 1.1.7 节流膨胀

节流膨胀又称焦耳-汤姆逊效应,该过程的热力学特征是定焓,即无论作节流膨胀的是理想气体,还是实际气体,  $\Delta H$  均为零。

在节流膨胀中,系统的温度随压力的变化率称为焦耳-汤姆逊系数,即

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

$\mu_{J-T}$  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和压力有关。通常温度下,  $H_2$ 、 $He$  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制冷。

### 1.1.8 热化学

化学反应在定压或定容条件下进行时的反应热分别称作定压反应热  $Q_p$  和定容反应热  $Q_v$ 。在系统只做体积功时,有  $Q_p = \Delta H$ ,  $Q_v = \Delta U$ 。两者的关系为:

$$Q_p = Q_v + \Delta nRT$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta nRT \quad (1-14)$$

其中,  $\Delta n = \sum n(\text{产物}, g) - \sum n(\text{反应物}, g)$ , 定压反应热又称反应焓。

由元素的稳定单质在指定温度和标准压力下反应生成单位物质的量的某物质的反应焓, 称该物质的标准摩尔生成焓, 以符号  $\Delta_f H_m^\ominus$  表示。同一温度下, 反应焓为:

$$\Delta_r H_m^\ominus = \sum \nu_B \Delta_f H_m^\ominus(B) \quad (1-15)$$

其中  $\nu_B$  是反应的化学计量数, 对于产物取正, 反应物取负。

在标准压力及指定温度下, 单位物质的量的某种物质被氧完全氧化时的反应焓, 称为该物质的标准摩尔燃烧焓, 以  $\Delta_c H_m^\ominus$  表示。相同温度下, 反应焓为:

$$\Delta_r H_m^\ominus = -\sum \nu_B \Delta_c H_m^\ominus(B) \quad (1-16)$$

反应焓与温度的关系称为基尔霍夫方程:

$$d(\Delta H) = \Delta C_p dT \quad (1-17)$$

或

$$\Delta H(T_2) = \Delta H(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT$$

其中

$$\Delta C_p = \sum \nu_B C_{p,m}(B) \quad (1-18)$$

## 1.2 例题分析

**例题 1-1** 在符号“>、=、<”中, 选择一个正确的填入下列空格:

(1) 理想气体定温可逆膨胀,  $W$  \_\_\_\_\_ 0,  $Q$  \_\_\_\_\_ 0,  $\Delta U$  \_\_\_\_\_ 0,  $\Delta H$  \_\_\_\_\_ 0;

(2) 理想气体绝热节流膨胀,  $W$  \_\_\_\_\_ 0,  $Q$  \_\_\_\_\_ 0,  $\Delta U$  \_\_\_\_\_ 0,  $\Delta H$  \_\_\_\_\_ 0;

(3) 理想气体定压膨胀,  $W$  \_\_\_\_\_ 0,  $Q$  \_\_\_\_\_ 0,  $\Delta U$  \_\_\_\_\_ 0,  $\Delta H$  \_\_\_\_\_ 0;

(4) 理想气体自由膨胀,  $W$  \_\_\_\_\_ 0,  $Q$  \_\_\_\_\_ 0,  $\Delta U$  \_\_\_\_\_ 0,  $\Delta H$  \_\_\_\_\_ 0;

(5) 实际气体绝热自由膨胀,  $W$  \_\_\_\_\_ 0,  $Q$  \_\_\_\_\_ 0,  $\Delta U$  \_\_\_\_\_ 0,  $\Delta T$  \_\_\_\_\_ 0;

(6) 实际气体定温自由膨胀,  $W$  \_\_\_\_\_ 0,  $Q$  \_\_\_\_\_ 0,  $\Delta U$  \_\_\_\_\_ 0;

(7) 常温下, 氢气节流膨胀,  $\Delta T$  \_\_\_\_\_ 0,  $W$  \_\_\_\_\_ 0,  $Q$  \_\_\_\_\_ 0,  $\Delta U$  \_\_\_\_\_ 0,  $\Delta H$  \_\_\_\_\_ 0;

(8) 273K 及  $p^\ominus$  下, 冰融化为水, 以冰和水为系统,  $Q$  \_\_\_\_\_ 0,  $W$  \_\_\_\_\_ 0,  $\Delta U$  \_\_\_\_\_ 0,  $\Delta H$  \_\_\_\_\_ 0;

(9) 水蒸气通过蒸气机对外做出一定量的功之后恢复原状, 以水蒸气为系统,  $Q$  \_\_\_\_\_ 0,  $W$  \_\_\_\_\_ 0,  $\Delta U$  \_\_\_\_\_ 0,  $\Delta H$  \_\_\_\_\_ 0;

(10) 在充满氧的绝热定容反应器中, 石墨剧烈燃烧, 以反应器以及其中所

有物质为系统,  $Q$  \_\_\_\_\_ 0,  $W$  \_\_\_\_\_ 0,  $\Delta U$  \_\_\_\_\_ 0,  $\Delta H$  \_\_\_\_\_ 0。

解 (1) 理想气体的  $U$  和  $H$  都只是温度的函数, 定温时  $\Delta T=0$ , 故  $\Delta U=0$ ,  $\Delta H=0$ 。因为膨胀  $\Delta V>0$ , 所以  $W<0$ 。

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

(2) 节流膨胀的热力学特点是绝热、定焓, 所以  $Q=0$ ,  $\Delta H=0$ 。由于理想气体的  $U$  和  $H$  都只是温度的函数,  $\Delta H=0$  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) 定压膨胀,  $W=-p\Delta V$ , 因  $\Delta V>0$ , 故  $W<0$ 。

由理想气体状态方程  $pV=nRT$  可知, 定压时,  $V$  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  $Q=\Delta U-W$ ,  $\Delta U>0$ ,  $W<0$ , 故  $Q>0$ 。

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

根据焦耳实验, 理想气体向真空膨胀时, 温度不变, 故理想气体的  $\Delta U=0$ ,  $\Delta H=0$ 。

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,  $p_{\text{外}}=0$ ,  $W=0$ 。

由  $\Delta U=Q+W$ ,  $W=0$ ,  $Q=0$ , 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, 分子势能增加, 但定温表明分子动能保持不变, 根据能量守恒原理, 分子势能的增加只能由环境提供, 这就导致热力学能增加,  $\Delta U>0$  和  $Q>0$ 。

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,  $\Delta pV$  一定小于零, 所以  $\Delta H<0$ , (6)中因定温,  $\Delta pV=0$ , 所以  $\Delta H=\Delta U>0$ , 这些都是误解。

(7) 节流膨胀,  $Q=0$ ,  $\Delta H=0$ 。

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

对于实际气体, 体积增大, 分子的势能增加; 温度升高, 分子的动能亦增加, 系统的热力学能必然增加, 所以  $\Delta U > 0$ 。

由  $W = \Delta U - Q$ ,  $Q = 0$ ,  $\Delta U > 0$ , 故  $W > 0$ 。说明氢气在节流膨胀时, 环境必须对系统做功。

若将系统换成另一种在节流膨胀中为正效应的气体, 就不能判断其热力学能的变化趋势, 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, 热力学能必定增加, 所以  $\Delta U > 0$ 。

在  $0^\circ\text{C}$  时, 冰的比容大于水的比容, 冰融化为水时, 体积减小, 故  $W > 0$ 。

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

一般说来, 在相变过程中, 体积功的绝对值均比热效应的数值小得多, 因此  $\Delta U$  与  $\Delta H$  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) 题给条件是绝热、定容, 故  $Q = 0$ ,  $W = 0$ 。

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

实际上这是个孤立系统。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, 系统的热力学能都保持不变。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热力学能增大, 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  $C(s) + O_2(g) = CO_2(g)$ , 由反应式可知, 系统内的气体分子数保持不变, 因此,  $\Delta H = \Delta U + \Delta pV = \Delta U + V\Delta p$ ,  $\Delta U = 0$ , 故  $\Delta H > 0$ 。

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

**例题 1-2** 请说明下列公式的适用条件:

$$(1) \Delta U = -p_{\text{外}}(V_2 - V_1)$$

$$(2) W = RT \ln \frac{V_1}{V_2}$$

$$(3) dH = C_p dT$$

$$(4) H = U + pV$$

$$(5) pV^\gamma = \text{常数}$$

**解** 要了解公式的适用条件,最好能知道该公式的推导过程,从推导过程自然就可了解在什么条件下方可得出此公式,这就是该公式的适用条件。

(1)  $dU = \delta Q + (\delta W_V + \delta W')$   $= \delta Q - p_{\text{外}} dV + \delta W'$ ,这是热力学第一定律的数学表达式,适用于密闭系统在进行微小变化的任何过程。

当  $\delta W' = 0$ ,即只做体积功时,  $dU = \delta Q - p_{\text{外}} dV$ ;

当  $\delta Q = 0$ ,即绝热过程时,  $dU = -p_{\text{外}} dV$ ;

当  $p_{\text{外}} = \text{常数}$ ,即外压力恒定时,  $\Delta U = - \int p_{\text{外}} dV = - p_{\text{外}} (V_2 - V_1)$ 。

综上所述,该公式的适用条件为:① 密闭系统,② 只做体积功,③ 绝热过程,④ 外压力恒定。同时满足这四个条件的一定数量系统的宏观过程方能适用,只要一个条件不符合就不能使用。

(2) 任何物质的体积功均为(1-5)式,  $W_V = - \int p_{\text{外}} dV$ 。

当  $W' = 0$  时,即  $W = W_V$ ;

当过程可逆时,  $p_{\text{外}} = p \pm dp \approx p$ ,则  $W_V = - \int p dV$ ;

当系统为 1 mol 理想气体时,  $W_V = - R \int \frac{T}{V} dV$ ;

当过程为定温时,  $W_V = RT \ln \frac{V_1}{V_2} = W$ 。

综上所述,  $W = RT \ln \frac{V_1}{V_2}$  的适用条件为:① 只做体积功,② 1 mol 理想气体,

③ 定温可逆过程。

按上面的分析,读者可自行分析其他公式的适用条件。

(3)  $dH = C_p dT$  的适用条件:① 密闭系统的微小变化,② 只做体积功,③ 无相变和化学变化,④ 定压过程。或者,① 密闭系统,② 只做体积功,③ 组成不变的理想气体的任何过程。

(4)  $H = U + pV$ ,密闭系统。

(5)  $pV^\gamma = \text{常数}$ ,① 密闭系统,② 组成一定的理想气体,③ 只做体积功,

④ 绝热可逆过程。

**例题 1-3** 任何过程的  $dU$  可以写为

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



因为  $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V$ , 所以上式可变为

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

因为  $C_V dT = \delta Q$ , 所以

$$dU = \delta Q + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

与

$$dU = \delta Q - p_{\text{外}} dV \quad \text{相比较, 可得}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = -p_{\text{外}}$$

此结论对否? 如不对, 错在何处? (《物理化学简明教程》第一章思考题 7)

**解** 这结论显然是错误的, 但究竟错在何处? 关键就在于各公式的适用条件。

任何单相纯物质或单相、组成不变的混合物系统, 其热力学能可设为温度和体积的函数, 即  $U = f(T, V)$ , 其全微分表达式:

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

当代入  $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V$  时:

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

其适用条件不变。但当代入  $C_V dT = \delta Q$  时, 就出问题了, 因为  $C_V dT = \delta Q$  只适用于定容过程, 只能在定容条件下代入上式, 即  $dV = 0$ ,  $dU = \delta Q_V$ , 而

$$dU = \delta Q + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

是不成立的, 因此  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = -p_{\text{外}}$  也是不成立的。

本题说明在热力学计算中, 千万要注意公式的适用条件, 不能乱套乱用, 否则就要产生错误。

**例题 1-4** 一绝热气缸, 如图 1.1。带有一个无重量、无摩擦的绝热活塞, 塞外为恒定外压。气缸内装有气体, 壁内绕有电热丝。当通电时, 气体将慢慢膨胀。因为这是一个定压过程,  $Q_p = \Delta H$ ; 又因是绝热系统,  $Q_p = 0$ , 所以  $\Delta H = 0$ , 这个结论对否? 若不对, 错在哪里? (《物理化学简明教程》第一章思考题 3)

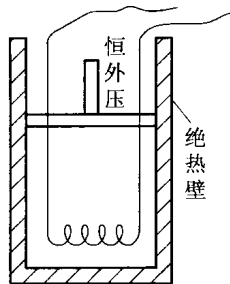


图 1.1

**解** 错。错误的原因是这两种情况所指的系统不一致, 公式的适用条件也不对。