

高等学 校 教 学 用 书

吕德义 张庆轩
张忠诚 王芳珠 主编

物理化学考研

附赠光盘

知识梳理 考点剖析
例题详解 真题锦集

方略



化学工业出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

物理化学考研方略/吕德义等编. —北京: 化学工业出版社, 2006. 10
高等学校教学用书
ISBN 978-7-5025-9481-7

I. 物… II. 吕… III. 物理化学-研究生-入学考试-自学参考资料 IV. O64

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2006) 第 130234 号

高等学校教学用书

物理化学考研方略

吕德义 张庆轩 主编

张忠诚 王芳珠

责任编辑: 宋林青 王丽娜

责任校对: 王素芹

封面设计: 史利平

*

化学工业出版社出版发行

(北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

购书咨询: (010)64518888

购书传真: (010)64519686

售后服务: (010)64518899

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

化学工业出版社印刷厂印刷

化学工业出版社印刷厂装订

开本 787mm×1092mm 1/16 印张 15½ 字数 379 千字

2007 年 2 月第 1 版 2007 年 2 月北京第 1 次印刷

ISBN 978-7-5025-9481-7

定 价: 28.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前 言

《物理化学考研方略》由山东大学、浙江工业大学和中国石油大学（华东）共同编写而成，是多位长期从事物理化学教学和考研辅导教师的经验总结，具有很强的针对性和实用性。将其提供给准备考研的同学复习之用，可收到事半功倍之效；同时，这也是一本很好的本科生学习物理化学的辅导教材；而对于刚从事物理化学教学的年轻教师，它同样是一本有价值的参考书。

在本书的编写过程中，编者特别注意到目前许多同学“不识物化真面目，只缘身在题海中”的现象。诚然，在物理化学的学习过程中，要理解、学好、并能灵活运用物理化学的定理、定律解决实际问题，需要做相当量的题目。但是，若只注重做题，而对各章的主要内容、各知识点之间的相互关系、乃至整个物理化学各章之间的关联注意不足，会导致理解不深，学得不活。为此，在编写本书时，在每一章之前，我们首先对这一章的内容进行了归纳和总结，以回答这样一个提问：这一章讲了哪些内容以及为什么要讲这些内容？随后给出这一章的知识点架构、主要考点、经典例题精解、考研真题及解答四个部分。各部分之间环环相扣，层层递进。概括起来，本书具有如下特点：

1. 概述部分高屋建瓴、纲目分明。这部分包括每一章的主要内容，纲举目张，给出知识点的架构图，使读者对每一章的内容和公式、各知识点之间的相互关系一目了然。“章节概述”和“知识点架构图”这两部分总结是同学们在学习物理化学过程中想做而又很难做到的。相信在看完每章中这两部分内容之后，同学们会对该章内容及其相互间的关系有一个较为清晰地了解。

2. 给出主要考点，使复习过程有的放矢。主要考点部分是在概述和知识点架构图的基础上，更加具体、详细地给出每一章的主要内容和公式及其应用。通过上联下挂，对每一考点和内容进行简洁明了地解释和说明，使读者对每一章的内容和公式的使用有一个更深入地理解和全面地把握。

3. 选择经典例题，精心解析、点评。根据知识点的分布，紧扣主要考点，由易到难地选取一些有代表性的题目进行解剖。每道例题解前给出启发性的解题分析和思路，之后有进一步的讨论和点评。使读者不仅知其然，更知其所以然，做到举一反三。

4. 考研真题来源广、类型多、题解详细。书中的考研真题选自中国科学院及全国 30 多所名校、名院所近年来的研究生入学试题，具有一定代表性；题型包括计算题、选择题、判断题、问答题四个类型；真题解答详细，以便帮助读者自我考查对相关内容的掌握情况。

5. 书中附赠考研试题的光盘一张。光盘中列有中国科学院和一些重点大学近年来的研究生入学试题。这些试题一方面可以作为模拟试卷，以检验对物理化学内容的掌握程度；另一方面可便于读者了解所要报考学校物理化学的出题范围、难度和题量，做到成竹在胸。

参加本书编写的有山东大学张忠诚老师（第 1、2、3 章），中国石油大学（华东）张庆轩老师（第 7、8、10 章）、王芳珠老师（第 9 章），浙江工业大学吕德义老师（第 6 章）、唐洁东老师（第 5 章）、周向东老师（第 4 章）。全书由吕德义老师统稿。中国石油大学（华东）王芳珠老师和张庆轩老师审、校了全稿。化学工业出版社对本书的出版给予了大力支

持，在此表示感谢。本书编写过程中参考了许多物理化学教材和教辅类书籍，书中的例题和习题主要来自各种物理化学试题库及各高校的研究生入学试题，在此谨向有关书籍的作者、试题库的建设者和有关试卷的命题老师表示深深的谢意。

限于编者的水平，书中不当之处在所难免，欢迎读者批评指正。

编者
2006 年 9 月

目 录

第 1 章 热力学第一定律	1	第 6 章 电化学	116
1.1 概述	1	6.1 电解质溶液理论	116
1.2 主要考点	3	6.2 电化学热力学	127
1.3 典型例题精解	6	6.3 电解与极化	150
1.4 考研真题	15	第 7 章 统计热力学基础	157
1.5 考研真题解答	18	7.1 概述	157
第 2 章 热力学第二定律	21	7.2 主要考点	157
2.1 概述	21	7.3 典型例题精解	162
2.2 主要考点	23	7.4 考研真题	166
2.3 典型例题精解	27	7.5 考研真题解答	172
2.4 考研真题	42	第 8 章 界面现象	176
2.5 考研真题解答	45	8.1 概述	176
第 3 章 多组分系统热力学	53	8.2 主要考点	177
3.1 概述	53	8.3 典型例题精解	180
3.2 主要考点	56	8.4 考研真题	183
3.3 典型例题精解	60	8.5 考研真题解答	190
3.4 考研真题	67	第 9 章 化学动力学基础	195
3.5 考研真题解答	70	9.1 概述	195
第 4 章 化学平衡	75	9.2 主要考点	196
4.1 概述	75	9.3 典型例题精解	202
4.2 主要考点	77	9.4 考研真题	209
4.3 典型例题精解	80	9.5 考研真题解答	218
4.4 考研真题	85	第 10 章 胶体化学	225
4.5 考研真题解答	88	10.1 概述	225
第 5 章 相平衡	93	10.2 主要考点	226
5.1 概述	93	10.3 典型例题精解	231
5.2 主要考点	95	10.4 考研真题	233
5.3 典型例题精解	100	10.5 考研真题解答	237
5.4 考研真题	108	参考文献	239
5.5 考研真题解答	112		

第 1 章 热力学第一定律

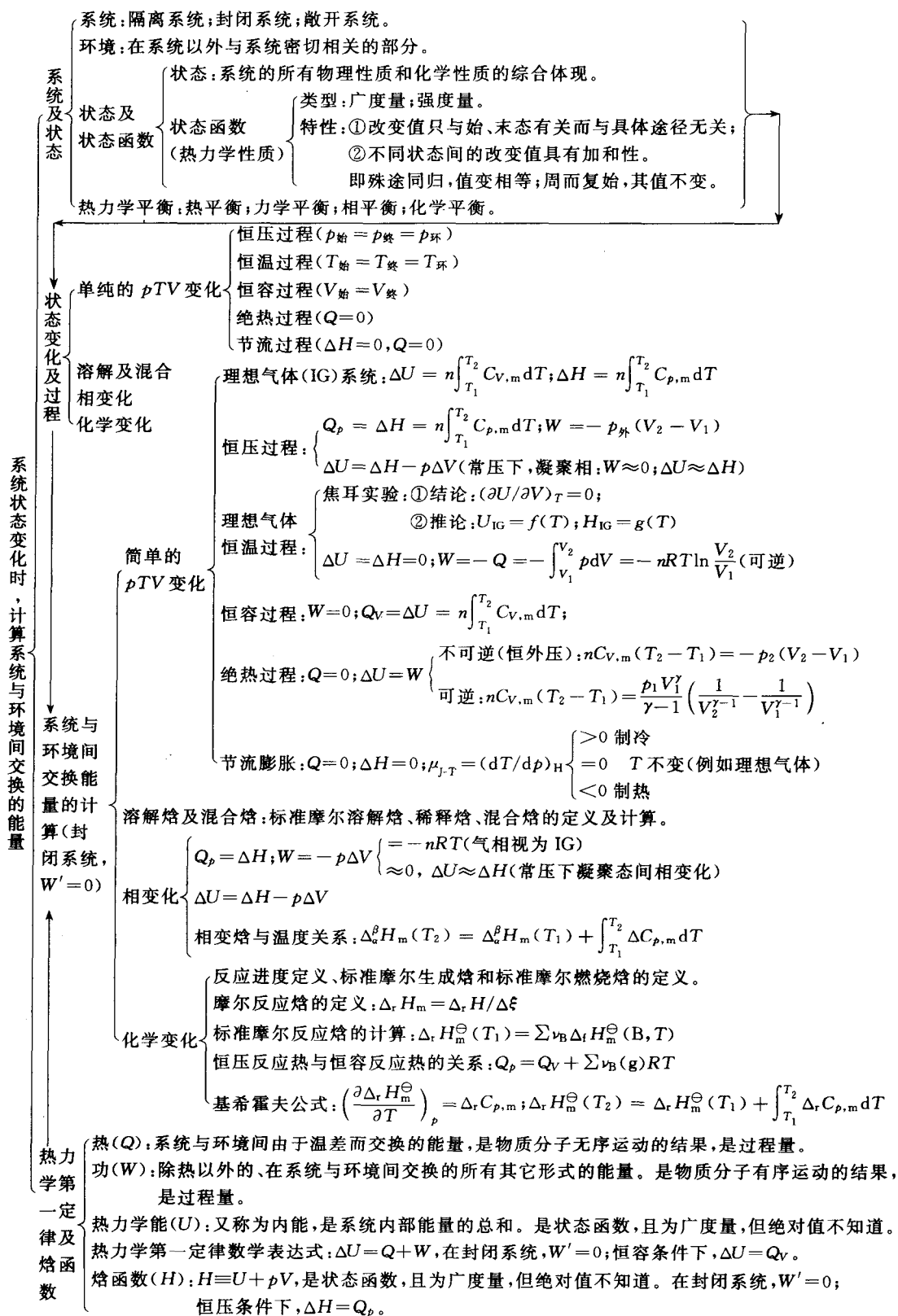
1.1 概述

能量转化与守恒定律：“自然界的一切物质都具有能量，能量有各种不同的形式。能量能从一种形式转化为另一种形式，在转化中，能量的总量不变”。将能量转化与守恒定律具体应用于热力学系统就是热力学第一定律。

本章的主要内容是通过热力学第一定律计算系统从一个平衡状态经过某一过程到达另一平衡状态时，系统与环境之间交换的能量以及由此所引起的系统能量的变化。在具体应用热力学第一定律时，首先必须确定系统，所谓系统就是被划定的研究对象；而在系统外，与系统密切相关的部分称为环境。根据系统与环境的关系，可将系统分为三种：孤立（隔离）系统，封闭系统和敞开系统。在第 1 章和随后的第 2 章中，主要研究的是封闭系统。确定了研究对象（系统）之后，还要解决如何具体描述系统所处的状态问题。在热力学研究中，通常用系统宏观可测性质，如体积 V 、压力 p 、温度 T 、黏度 η 、表面张力 γ 等描述系统的状态。这些可测量的量称为热力学变量或热力学性质或状态函数。可分为两类：广度性质或称广度量（ V 、 n 、 U 等）和强度性质或称强度量（ T 、 p 、 η 等）。描述一个单组分、物质的量一定的均相封闭系统的热力学状态，只需两个独立的变量， T 、 p 或 p 、 V 或 V 、 T 。且 T 、 p 、 V 之间存在一定的关系： $V=f(p, T)$ 。系统 p 、 V 、 T 之间的定量关系称为系统的状态方程。系统经过某一过程从状态（1）→状态（2），系统与环境之间交换的能量是以热力学能的改变值 ΔU 给出的。尽管理论上可以根据状态函数的性质利用公式 $\Delta U=U_2-U_1$ 来计算系统从状态（1）→状态（2）在系统与环境之间交换的能量。但是，由于热力学能 U 的绝对值不知道，我们无法直接计算 ΔU 。刚好，热力学第一定律是建立热力学能函数的依据，其数学表达式为 $\Delta U=Q+W$ 。式中热 Q 是系统与环境之间由于温差而交换或传递的能量；功 W 是除热以外，系统与环境之间交换的其它所有形式的能量。换句话说，热和功之和是系统与环境之间所能交换的所有形式的能量。根据热力学能的定义，当然有 $\Delta U=Q+W$ 。此式既说明热力学能、热和功可以互相转化，又表述了它们转化时的定量关系。因此，可以利用热力学第一定律通过计算系统从状态（1）→状态（2）的变化过程中系统与环境之间交换的 Q 和 W ，进而计算系统与环境之间交换的能量 ΔU 。

遗憾的是 Q 和 W 不是状态函数，而是过程函数。系统从同一始态（1）经过不同的过程变到同一终态（2），其 Q 值以及 W 值是不同的。因此，在热力学第一定律这一章（包括热力学第二定律）中，为了计算从状态（1）→状态（2），系统与环境之间能量交换导致热力学能的变化 ΔU （或其它状态函数的改变值），用了大量的篇幅介绍系统经过不同过程发生的简单（ pVT ）状态变化，或相变化，或化学变化，或几种变化兼而有之的复杂变化时 Q 和 W 的计算。这些不同过程可以是可逆或不可逆的恒压过程，或恒温过程，或恒容过程，或绝热过程，或由几种简单过程串联进行的多步骤过程以及节流膨胀过程。

有许多过程例如相变化、化学变化多在恒压条件下进行，为方便计算过程热，在本章中



引进了一个辅助函数——焓 ($H \equiv U + pV$)。焓也是状态函数，且为广度量，其绝对值不知道，本身只是 U 、 p 、 V 的一个组合，并没有其它的物理意义。但是，在封闭系统、恒压不做非体积功条件下有 $Q_p = \Delta H$ ，该式有明确的物理意义；同理，封闭系统、恒容不做非体积功条件下，有 $Q_V = \Delta U$ 。

热力学第一定律在化学反应中的应用叫热化学，其目的同样是计算系统经过化学变化从状态 (1)→状态 (2) 时系统与环境之间所交换的能量。若封闭系统化学反应在恒压条件下进行，且非体积功 $W' = 0$ ，则可用 ΔH 表示化学反应前后系统与环境之间交换的能量，且有 $Q_p = \Delta H$ 。由于 H 的绝对值不知道，为了便于反应前后摩尔反应热 $\Delta_r H_m$ 的计算和不同反应间 $\Delta_r H_m$ 大小的比较，特定义了标准摩尔生成焓和标准摩尔燃烧焓。根据手册数据，我们能很容易地计算出 298K 时反应的摩尔反应热 $\Delta_r H_m$ 。为了计算不同温度下的摩尔反应焓，必须用到基希霍夫定律。此外，还有一个 Hess 定律。其实 Hess 定律是热力学第一定律在热化学中的必然推论。

本章各知识点架构纲目图如上页所示。

1.2 主要考点

1.2.1 状态函数的性质

状态函数也称热力学性质或变量，其值由系统所处的状态决定。当系统的状态变化时，状态函数 Z 的改变量 ΔZ 只取决于系统始态函数值 Z_1 和终态函数值 Z_2 ，而与变化的途径过程无关。

即

$$\Delta Z = Z_2 - Z_1$$

如

$$\Delta T = T_2 - T_1, \Delta U = U_2 - U_1$$

另外，状态函数也即数学上的全微分函数，具有全微分的性质。例如， $U = f(T, V)$ ，则

$$dU = (\partial U / \partial T)_V dT + (\partial U / \partial V)_T dV$$

热力学方法也即是状态函数法，所谓状态函数法就是利用状态函数①改变值只与始、末态有关而与具体途径无关以及②不同状态间的改变值具有加和性的性质，即殊途同归，值变相等，周而复始，其值不变的特点，用一个或几个较容易计算的假设的变化途径代替一个难以计算的复杂变化过程，从而求出复杂的物理变化或化学变化过程中系统与环境之间交换的能量或其它热力学状态函数的变化值。

1.2.2 平衡态

在一定条件下，将系统与环境隔开，系统的性质不随时间改变，这样的状态称为平衡态。系统处于平衡态一般应满足如下四个条件：

- ① 热平衡：系统各点温度均匀；
- ② 力学平衡：系统各点压力相等；
- ③ 相平衡：即宏观上无相转移；
- ④ 化学平衡：化学反应已经达到平衡。

应该特别注意平衡态与稳态的不同。一个处于热力学平衡态的系统必然达到稳态，即各热力学性质不随时间而变化。但是处于稳态的系统未必达到平衡态，稳态只不过是系统的各物理量不随时间变化而已。例如，稳定的热传导过程，系统各处温度并不相等，但不随时间变化；还有，稳定的扩散过程，各点浓度并不相等，但却不随时间变化。

1.2.3 热

热是系统与环境间由于温差而交换的能量。热是物质分子无序运动的结果，热不是状态函数，是过程函数，从同一始态到同一终态，途径不同热也不同。在绝热系统中发生了放热反应，尽管系统的温度升高，但 $Q=0$ 。这是因为系统没有与环境交换热量。常用的有恒压热 Q_p 和恒容热 Q_v 。热值的符号规定为系统吸热取正值，放热取负值。

1.2.4 功

功是除热以外的、在系统与环境间交换的所有其它形式的能量。功是物质分子有序运动的结果，功与热一样，不是状态函数，也是过程函数，故相同的始态和终态间发生的变化，其途径不同所做的功不同。热力学中将功分为体积功和非体积功。涉及的非体积功主要有表面功和电功，将分别在界面现象和电化学部分进行讨论。本章涉及的体积功的计算公式为

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} p_{\text{amb}} dV$$

式中， p_{amb} 为环境压力。这是体积功计算的基本公式或通用公式。此公式对可逆或不可逆功、膨胀功或压缩功的计算都是适用的。若是可逆过程，系统压力与环境压力处处相等（实际上只相差无限小量），此时环境压力 p_{amb} 可以用系统压力 p 来代替，体积功的计算公式变为 $W = - \int_{V_1}^{V_2} p dV$ 。功的符号规定为系统对外做功取负值，环境对系统做功取正值。

1.2.5 热力学能

热力学能也称为内能。是状态函数，包括系统内部一切能量，但是不包括系统整体的动能和势能，即系统整体所处位置的高低，以及系统整体是处于运动状态还是处于静止状态对热力学能并无影响；热力学能的绝对值不知道。理想气体的热力学能仅是温度的函数。因为理想气体分子间没有作用力，体积变化不会引起分子间势能的变化，但是温度的改变会引起分子动能的变化。对于凝聚态物质，如果压力变化范围不大，则压力对热力学能的影响可忽略不计。

封闭系统在恒容及 $W'=0$ (W' 表示非体积功，下同) 的条件下， $\Delta U = Q_v = \int C_v dT$ 。

对于单纯（简单）的 pVT 变化过程， $\Delta U = \int C_v dT$ 。对理想气体即使不恒容仍可用此式计算热力学能的变化，因为理想气体 $U=f(T)$ ，仅是温度的函数，恒容与否对 ΔU 并无影响。

1.2.6 焓

焓的定义为 $H=U+pV$ 。焓是状态函数，绝对值不知道。从定义式看，焓并无明确的物理意义。比较重要的性质是封闭系统在恒压及 $W'=0$ 时， $\Delta H=Q_p$ 。即此时焓的改变值与恒压热相等。对于单纯 pVT 变化，在上述条件下有 $\Delta H = Q_p = \int C_p dT$ ，但对于非恒压过程，焓的变化并不等于过程热。不过，对于理想气体即使不恒压仍可用此式来计算焓变，因为理想气体 $H=f(T)$ ，仅是温度的函数，恒压与否对 ΔH 并无影响。同热力学能一样，在通常情况下，由于凝聚系统的不可压缩性，改变压力导致系统状态的变化很小，故状态函数焓的变化值也就很小，可忽略不计。

1.2.7 热力学第一定律

热力学第一定律的数学表达式为 $\Delta U=Q+W$ 。要注意此式的使用条件是封闭系统。另外，要注意功和热的正负号。值得注意的是：当系统从状态 (1)→状态 (2)，经过不同的途

径时, W 和 Q 分别有不同的值, 但二者之和 $Q+W$ 却为一定值, 只与始末态有关。 $\Delta U=Q+W$ 既说明了热力学能、热和功可以互相转化, 又表述了它们转化时的定量关系。因此可以利用热力学第一定律通过计算系统从状态 (1)→状态 (2) 的变化过程中系统与环境之间交换的 Q 和 W , 进而计算由于系统与环境之间能量的交换而导致系统热力学能的变化 ΔU 。

1.2.8 C_p 与 C_V 的关系

$C_p - C_V = [p + (\partial U / \partial V)_T](\partial V / \partial T)_p$ 。对于理想气体, 上式变为 $C_p - C_V = nR$, 若没有摩尔热容数据时, 可根据能量均分原理近似得到其数据。每个运动自由度对热容的贡献为 $\frac{1}{2}R$ 。单原子分子只有 3 个平动自由度, 故其 $C_{V,m} = \frac{3}{2}R$, $C_{p,m} = \frac{5}{2}R$; 双原子理想气体, 除三个平动自由度外还有两个转动自由度, 故 $C_{V,m} = \frac{5}{2}R$, $C_{p,m} = \frac{7}{2}R$ 。

1.2.9 可逆过程

系统经过某一过程由状态 (1) 变到状态 (2) 之后, 如果能使系统和环境完全复原 (即系统回到始态且不在环境留下任何痕迹), 则这样的过程就称为可逆过程。可逆过程有如下特点:

- ① 状态变化时推动力与阻力相差无限小, 系统与环境始终无限接近于平衡态;
- ② 过程中的任何一个中间态都可以从正、逆两个方向到达;
- ③ 系统经过一个循环后, 系统和环境均恢复原态, 变化过程中无任何耗散效应;
- ④ 在相同的始、终态间, 恒温可逆过程系统对环境做最大功, 环境对系统做最小功;
- ⑤ 由于状态变化时推动力与阻力相差无限小, 所以完成过程所需时间为无限长。

可逆过程是一种科学的抽象, 是一种假想的理想化过程, 实际发生的过程均为不可逆过程。尽管如此, 可逆过程却是物理化学中一个非常重要的过程, 例如“在相同的始、终态间, 恒温可逆过程系统对环境做最大功, 环境对系统做最小功”; 在热力学和电化学之间起着桥梁作用的重要公式 $(\Delta_r G_m)_{T,p} = -zFE$ 也只有在可逆条件下才成立。对于实际的变化过程, 有些状态函数的改变值只有通过设计可逆过程才能进行计算, 例如第 2 章中计算实际变化过程熵变 ΔS 。通过设计可逆过程来计算不可逆过程状态函数的改变值是物理化学的重点、也是考研的重点之一。如何辨别和设计可逆过程, 是进行物理化学计算必须重点掌握的内容。在物理化学计算中, 将在推动力与阻力相差无限小条件下进行的实际过程, 如: 在 $p_{\text{体}} - p_{\text{环}} = \pm dp$ 条件下进行的恒温膨胀和压缩过程, 在 $T_{\text{体}} - T_{\text{环}} = \pm dT$ 条件下进行的传热过程, 在某一温度以及与该温度对应的平衡压力下进行的相变过程等, 近似按可逆过程处理。

1.2.10 理想气体绝热过程

理想气体绝热可逆过程方程式有下列三种形式: $pV^\gamma = \text{常数}$; $TV^{\gamma-1} = \text{常数}$; $Tp^{(1-\gamma)/\gamma} = \text{常数}$; 或者 $p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma$; $T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}$; $T_1 p_1^{(1-\gamma)/\gamma} = T_2 p_2^{(1-\gamma)/\gamma}$ 。其中 $\gamma = C_p / C_V$, 称为热容比, 也曾称为理想气体的绝热指数。理想气体绝热过程是考研的重要内容之一。对于理想气体绝热过程, 关键是求终态温度 T_2 。值得注意的是, 可逆过程和不可逆过程 (恒外压过程) 求 T_2 所用的方程是不同的, 千万不可用错。对于可逆过程, 根据题目给定的条件, 可用上述三个过程方程中的任意一个, 也可用公式 $nC_{V,m}(T_2 - T_1) = [p_1 V_1^\gamma / (\gamma - 1)](1/V_2^{\gamma-1} - 1/V_1^{\gamma-1})$ 计算 T_2 ; 而对于不可逆过程则只能用公式 $nC_{V,m}(T_2 - T_1) = -p_2(V_2 - V_1)$ 计算 T_2 。

1.2.11 相变焓

通常纯物质的相变化是在恒定压力和恒定温度下进行,因此恒压下的相变焓也就是相变过程的热效应,故也称相变热。

1.2.12 标准摩尔反应焓的计算

主要有两种方法计算标准摩尔反应焓 $\Delta_r H_m^\ominus$, 即由标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus$ 和标准摩尔燃烧焓 $\Delta_c H_m^\ominus$ 计算。

$$\Delta_r H_m^\ominus = \sum_B \nu_B \Delta_f H_m^\ominus(B) \quad (\text{由标准摩尔生成焓计算})$$

$$\Delta_r H_m^\ominus = - \sum_B \nu_B \Delta_c H_m^\ominus(B) \quad (\text{由标准摩尔燃烧焓计算})$$

1.2.13 标准摩尔生成焓

物质 B 的标准摩尔生成焓是一定温度下由热力学稳定单质生成化学计量数 $\nu_B=1$ 的物质 B 的标准摩尔反应焓。离子的标准摩尔生成焓是在标准状态下由稳定单质生成无限稀溶液中 1mol 离子的焓变。规定在标准状态下由 $H_2(g)$ 生成无限稀溶液中 1mol H^+ 的标准摩尔生成焓为零。值得注意的是物质 B 的标准摩尔生成焓并不是其焓的绝对值,而是相对于稳定单质的标准摩尔生成焓为零的焓值。

1.2.14 标准摩尔反应焓随温度的变化——基希霍夫公式

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

1.2.15 恒容反应热与恒压反应热的关系

对于没有气体参加的凝聚态间的反应, $W \approx 0$, $\Delta(pV) \approx 0$, $Q \approx \Delta U \approx \Delta H$ 。对于有气态物质参加的反应, $\Delta_r H_m = \Delta_r U_m + \sum_B \nu_{B(g)} RT$ 。

1.2.16 节流膨胀

节流膨胀是指在绝热条件下,气体始末态压力分别保持恒定的膨胀过程。该过程是一个等焓过程。 $\mu_{J-T} = (\partial T / \partial p)_H$ 称为焦耳-汤姆逊系数,或节流膨胀系数,是系统的强度性质。通常情况下,大部分气体经节流膨胀后 $\mu_{J-T} > 0$, 温度下降,产生制冷效应。理想气体经节流膨胀后温度不变。

1.3 典型例题精解

1.3.1 选择题

1. 当理想气体冲入一真空绝热容器后,其温度将

- (a) 升高 (b) 降低 (c) 不变 (d) 难以确定

答: c; 因为是真空,故不做功,又因为是绝热,故无热交换,故 $\Delta U = 0$, 温度不变。

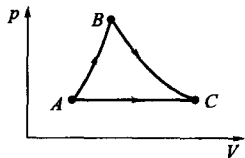


图 1

2. 如图 1, $A \rightarrow B$ 和 $A \rightarrow C$ 均为理想气体变化过程,若 B、C 在同一条绝热线上,那么 ΔU_{AB} 与 ΔU_{AC} 的关系是:

- (a) $\Delta U_{AB} > \Delta U_{AC}$ (b) $\Delta U_{AB} < \Delta U_{AC}$
(c) $\Delta U_{AB} = \Delta U_{AC}$ (d) 无法比较两者大小

答: a; $\Delta U_{AB} + \Delta U_{BC} = \Delta U_{AC}$, 过程 BC 为绝热膨胀过程,

对外做功，故热力学能减少。因此 $\Delta U_{AB} > \Delta U_{AC}$ 。

3. 如图 2 所示，设某热力学系统经历一个由 $b \rightarrow c \rightarrow a$ 的准静态过程， a 、 b 两点在同一条绝热线上，该系统在 $b \rightarrow c \rightarrow a$ 过程中：

- (a) 只吸热，不放热。
- (b) 只放热，不吸热。
- (c) 有的阶段吸热，有的阶段放热，净吸热为正值。
- (d) 有的阶段吸热，有的阶段放热，净吸热为负值。

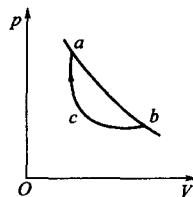


图 2

答：c； $\Delta U_{bc} + \Delta U_{ca} = \Delta U_{ba}$ ，即 $Q_{bc} + W_{bc} = Q_{ca} + W_{ca}$ 。因是环境对系统做功， W_{bc} 和 W_{ca} 皆为正值，且 $Q_{ba} = 0$ ，又因 bca 过程的总功小于 ba 过程的功（如图所示），故 $Q_{ca} > Q_{bc} = 0$ ，即 bca 为吸热过程。但 bc 在绝热线 ba 之下，故 bc 过程是放热过程，而 ca 是吸热过程。

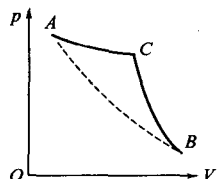


图 3

4. 如图 3 某循环过程： $A \rightarrow B$ 是绝热不可逆过程； $B \rightarrow C$ 是绝热可逆过程； $C \rightarrow A$ 是恒温可逆过程，问在 $C \rightarrow A$ 过程中系统与环境交换的热 $Q_{C \rightarrow A}$

- (a) $Q_{C \rightarrow A} > 0$
- (b) $Q_{C \rightarrow A} < 0$
- (c) $Q_{C \rightarrow A} = 0$
- (d) 不能确定

答：b； $\Delta U_{AB} = \Delta U_{BC} + \Delta U_{CA}$ ，因 BCA 为可逆过程，则其逆过程 ACB 相对于过程 $A \rightarrow B$ 对外做功更多，故过程 ACB 吸热，也即过程 BCA 放热。又因为 BC 是绝热，故 CA 放热。

讨论：3、4 两题都是在相同的始、终态间比较不同过程的热效应。由于是在 p - V 图上，故不同过程功的大小一目了然。而要判断不同过程的热效应的大小，必须利用状态函数“改变值只与始、末态有关而与具体途径无关”的性质，再结合热力学第一定律进行逻辑推理。

5. 在一刚性的绝热箱中，隔板两边均充满空气（视为理想气体），只是两边压力不等，已知 $p_{右} < p_{左}$ ，则将隔板抽去后应有

- (a) $Q=0$, $W=0$, $\Delta U=0$
- (b) $Q=0$, $W<0$, $\Delta U>0$
- (c) $Q>0$, $W<0$, $\Delta U>0$
- (d) $Q=W \neq 0$, $\Delta U=0$

答：a；因为整个刚性绝热容器为系统，与环境无功和热的传递。

6. 范德华气体的 $(\partial U / \partial V)_T$ 等于

- (a) na/V
- (b) n^2a/V
- (c) n^2a/V^2
- (d) n^2a^2/V^2

答：c；van der Waals 方程为 $(p + n^2a/V^2)(V - nb) = nRT$ ，而 $dU = C_V dT + [T(\partial p / \partial T)_V - p]dV$ 。对比公式 $dU = C_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$ 得 $(\partial U / \partial V)_T = T(\partial p / \partial T)_V - p$ ，将 van der Waals 方程求导代入即可。

7. 下列诸过程可应用公式 $dU = (C_p - nR)dT$ 进行计算的是

- (a) 实际气体恒压可逆冷却
- (b) 恒容搅拌某液体以升高温度
- (c) 理想气体绝热可逆膨胀
- (d) 量热弹中的燃烧过程

答：c；原式 $dU = (C_p - nR)dT$ 为 $(\partial U / \partial T)_V = C_p - nR = C_V$ ，只适用于理想气体。

8. 一个纯物质的膨胀系数 $\alpha = 1/V(\partial V / \partial T)_p \times 1\text{m}^3 \cdot \text{K}^{-1}$ (T 为绝对温度)，则该物质的摩尔恒压热容 C_p 将

- (a) 与体积 V 无关 (b) 与压力 p 无关
(c) 与温度 T 无关 (d) 与 V 、 p 、 T 均有关

答: b; 根据 $(\partial C_p / \partial p)_T = -T(\partial^2 V / \partial T^2)_p$ 可知。

9. 若一气体的方程为 $pV_m = RT + \alpha p (\alpha > 0 \text{ 常数})$, 则

- (a) $(\partial U / \partial V)_T = 0$ (b) $(\partial U / \partial p)_V = 0$
(c) $(\partial U / \partial T)_V = 0$ (d) $(\partial U / \partial T)_p = 0$

答: a; 对气体方程求导 $(\partial p / \partial T)_V = R / (V_m - \alpha)$ 。代入 $(\partial U / \partial V)_T = T(\partial p / \partial T)_V - p$ 。

10. 恒压下, 无相变的单组分封闭系统的焓值随温度的升高而

- (a) 增加 (b) 减少 (c) 不变 (d) 不一定

答: a; $(\partial H / \partial T)_p > 0$ 。

11. 如图 4, 叙述不正确的是

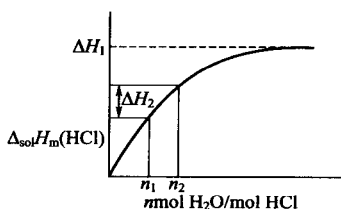


图 4

- (a) 曲线上任一点均表示对应浓度时积分溶解热大小
(b) ΔH_1 表示无限稀释积分溶解热
(c) ΔH_2 表示两浓度 n_1 和 n_2 之间的积分稀释热
(d) 曲线上任一点的斜率均表示对应浓度时 HCl 的微分溶解热

答: d; 应为微分稀释焓。

12. 计算“反应热效应”时, 为了简化运算, 常假定

反应热效应与温度无关, 其实是

- (a) 状态函数之值与历史无关 (b) 物质的热容与状态无关
(c) 物质的热容与温度无关 (d) 反应前后系统的热容不变

答: d; 可由 Kirchhoff 公式看出, $d\Delta_r H_m^\ominus / dT = \Delta_r C_{p,m}^\ominus$ 。

13. 一种实际气体, 其状态方程为 $pV_m = RT + \alpha p (\alpha < 0)$, 该气体经节流膨胀后

- (a) 温度升高 (b) 温度下降 (c) 温度不变 (d) 不能确定温度如何变化

答: b; 节流膨胀是等焓过程, 由 $dH = C_p dT + [V - T(\partial V / \partial T)_p] dp = 0$ 得

$\mu_{J-T} = (\partial T / \partial p)_H = -1 / C_p [V - T(\partial V / \partial T)_p]$, 对题中所给状态方程求导, $(\partial V / \partial T)_p = R / p$, 代入上式, 可得 $\mu_{J-T} = (\partial T / \partial p)_H = -\alpha / C_p > 0$, 故节流膨胀后温度下降。

14. 范氏气体经焦耳实验后 (绝热向真空膨胀) 气体的温度将

- (a) 上升 (b) 下降 (c) 不变 (d) 不确定

答: b; 因过程 $\Delta U = 0$ 。令 $U = f(T, V)$, 有 $(\partial U / \partial T)_V (\partial T / \partial V)_U (\partial V / \partial U)_T = -1$ 。可得 $(\partial T / \partial V)_U = -1 / [(\partial U / \partial T)_V (\partial V / \partial U)_T] = -(\partial U / \partial V)_T / C_V = -a / (C_V \cdot V_m^2) < 0$, 故体积增大, 温度下降。

1.3.2 填空题

1. 如图 5, 两条恒温线的温度分别为 T_a , T_b 。1mol 理想气体经过路径 1231 的 W_I 与经过路径 4564 的 W_{II} 大小关系是_____。

答: $W_I = W_{II}$ 。

$$\begin{aligned} W_{1 \rightarrow 2} &= -RT_a \ln(V_2^* / V_1) = -RT_a \ln(V_2 / V_3) \\ &= -RT_a \ln(T_a / T_b) \end{aligned}$$

$$W_{2 \rightarrow 3} = -p(V_3 - V_2) = -R(T_b - T_a)$$

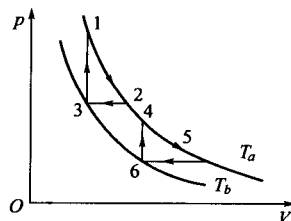


图 5

$$W_{4 \rightarrow 5} = -RT_a \ln(V_5/V_4) = -RT_a \ln(V_5/V_6) \\ = -RT_a \ln(T_a/T_b)$$

$$W_{5 \rightarrow 6} = -p(V_6 - V_5) = -R(T_b - T_a)$$

$$W_I = W_{1 \rightarrow 2} + W_{2 \rightarrow 3} = -RT_a \ln(T_a/T_b) - R(T_b - T_a)$$

$$W_{II} = W_{4 \rightarrow 5} + W_{5 \rightarrow 6} = -RT_a \ln(T_a/T_b) - R(T_b - T_a), \text{ 故 } W_I = W_{II}.$$

2. 刚性绝热容器内发生反应 $2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, 以容器整体为系统, ΔU 和 ΔH 两者当中为零的是_____ ; 若反应在绝热恒压容器中进行, 仍以容器整体为系统, ΔU 和 ΔH 为零的是_____.

答: ΔU ; ΔH .

3. 焦耳实验 (A) 和焦耳-汤姆逊实验 (B) 分别得出了什么结论?

A _____; B _____

答: 理想气体的热力学能只是温度的函数; 实际气体的热力学能不仅是温度的函数, 还与压力或体积有关。

4. 某气体在恒温可逆膨胀过程中, 服从状态方程 $pV_m = RT + Bp + Cp^2$, 其可逆功的表示式为_____.

$$\text{答: } W = - \int_{V_1}^{V_2} p dV_m = RT \ln \frac{p_2}{p_1} - \frac{C}{2} (p_2^2 - p_1^2); \text{ 因为 } dV_m = -\frac{RT}{p^2} dp + C dp,$$

$$\text{故 } W = - \int_{V_1}^{V_2} p dV_m = \int_{p_1}^{p_2} \frac{RT}{p} dp - \int_{p_1}^{p_2} C p dp = RT \ln \frac{p_2}{p_1} - \frac{C}{2} (p_2^2 - p_1^2)$$

5. 某气体服从状态方程 $pV_m = RT + bp$ ($b > 0$, 常数), 若该气体经恒温可逆膨胀, 其热力学能变化 $\Delta U =$ _____.

答: 0; 证明如下, 因 $dU = C_V dT + [T(\partial p / \partial T)_V - p] dV$, 由所给状态方程得到 $p = RT / (V_m - b)$, $(\partial p / \partial T)_V = R / (V_m - b)$. 故 $T(\partial p / \partial T)_V - p = RT / (V_m - b) - p = 0$, 又因恒温, 即 $dT = 0$, 故 $dU = 0$.

1.3.3 问答题

1. 1mol 双原子分子理想气体, 沿热容 $C = R$ (气体常数) 途径可逆加热, 请推导此过程的过程方程式。

答: $C = \delta Q / dT$, $\delta W = (-nRT/V) dV$; $dU = \delta Q + \delta W$, $C_V dT = C dT - p dV$; $[R - C_{V,m}] \ln T + \text{常数} = R \ln V$.

$$T^{3/2} V = \text{常数} \text{ 或 } T^{5/2} p^{-1} = \text{常数}, p^{3/2} V^{5/2} = \text{常数}, p^3 V^5 = \text{常数}.$$

2. (1) 式: $\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} n C_{V,m} dT$ 和 (2) 式: $\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} n C_{p,m} dT$ 的适用条件是什么?

答: (1) 式的适用条件是: 封闭系统、恒容、 $W' = 0$ 的简单状态变化系统及封闭系统、理想气体、 $W' = 0$ 的单纯 pVT 变化过程。(2) 式的适用条件是: 封闭系统、恒压、 $W' = 0$ 的简单状态变化系统及封闭系统、理想气体、 $W' = 0$ 的单纯 pVT 变化过程。

3. 从同一初态 (p_1, V_1) 分别经可逆的绝热膨胀与不可逆的绝热膨胀至终态体积都是 V_2 时, 气体压力相同吗? 为什么?

答: 不相同。同样由 (p_1, V_1) 到 V_2 , 可逆绝热膨胀系统付出的功大于不可逆绝热膨胀系统所付出的功。两过程的 Q 都为零, 因而前一过程中系统热力学能降低得更多, 相应的终态气体温度也更低。所以可逆绝热膨胀比不可逆绝热膨胀到终态 V_2 时气体的压力更低。

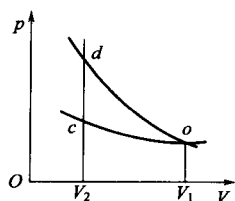


图 6

4. 从同一初态 (p_1, V_1) 出发对气体进行恒温可逆压缩和绝热可逆压缩到相同的终态体积, 所做压缩功哪个大些? 为什么?

答: 如图 6 所示在以 p 、 V 为坐标的图中作出绝热可逆曲线和恒温可逆曲线, 由于绝热可逆过程用方程 $pV^\gamma = K$ (常数) 描述, 恒温可逆用方程 $pV = nRT$ 描述, 可以证明绝热可逆曲线的斜率大于恒温可逆曲线的斜率:

$$\begin{aligned} (\partial p / \partial V)_T &= [\partial(nRT/V) / \partial V]_T = [(0 - nRT)/V^2]_T = -p/V \\ (\partial p / \partial V)_{\text{绝热}} &= [\partial(K/V^\gamma) / \partial V]_{\text{绝热}} = [(0 - K\gamma V^{\gamma-1})/V^{2\gamma}]_{\text{绝热}} = [(-p\gamma V^{\gamma-1})/V^\gamma]_{\text{绝热}} \\ &= -\gamma p/V \end{aligned}$$

由于增加压力体积要缩小, 两条曲线的斜率均为负值, 而且 $\gamma = C_p/C_v > 1$, 故

$$|(\partial p / \partial V)_{\text{绝热}}| > |(\partial p / \partial V)_T|$$

即绝热可逆曲线比恒温可逆曲线更陡一些, 两条曲线相交于一点, 如图所示: 由于 dV_2V_1o 的面积大于 cV_2V_1o 的面积, 即绝热可逆压缩过程系统做功的绝对值大于恒温可逆压缩过程做功的绝对值。

5. $(\partial U / \partial T)_p = (\partial U / \partial T)_V + (\partial U / \partial V)_T (\partial V / \partial T)_p$ 的物理意义是什么?

答: 上式表明, 在恒压下改变温度而引起热力学能变化是由两方面引起的, 也就是上式右端的两项。一方面, 是由于恒容下改变温度而引起热力学能的变化。此变化是由于温度的改变导致分子运动的动能改变, 从而引起热力学能的变化; 另一方面, 恒压下, 温度改变会引起体积变化, 使分子间距发生变化, 引起势能变化, 热力学能亦随之变化。

6. 对于只用两个热力学量描述的封闭系统, 其 p - V 图上任意两条恒温可逆线都不可能相交。这一说法对否?

答: 对, 如果两条线相交, 那么两条线具有相同的温度, 因而除交点外, 同一压力 p 时, 系统就有两个不同的体积。此时 T , p 都固定, 与只用两个独立变量描述系统的假设矛盾。

7. 焓可以写成温度和压力的函数, 即 $H = H(T, p)$, 因此

$$dH = (\partial H / \partial T)_p dT + (\partial H / \partial p)_T dp$$

在一定外压下, 单组分系统有一定的沸点, 若在该沸点温度下液体变为气体, 则按上式 $dT = 0$, $dp = 0$ 。所以 $dH = 0$ 。但实际上, 液体汽化时需吸收热量, 即 $dH > 0$, 为什么会出现这种矛盾的结论。

答: $H = H(T, p)$ 这一类双变量函数只适用于简单系统。所谓简单系统, 包括 (1) 纯物质单相封闭系统; (2) 多组分但组成不变的单相封闭系统。有相变时不能用, 因此此题中 $dH = 0$ 是错误的。

8. 绝热循环过程一定是可逆过程吗?

答: 对, 如果其中有一个过程不可逆, 则整个循环的熵变必大于零, 不可能回到初始的状态。

9. 理想气体从 p_1 绝热膨胀至 p_2 时, $W = \Delta U$, 绝热膨胀时若外压为零则 $W = 0$, $\Delta U = 0$; 若外压不为零则 $\Delta U \neq 0$ 。以上两 ΔU 不相等与 U 为状态函数的性质是否矛盾?

答: 不矛盾。在本例中, 从同一始态出发进行绝热膨胀, 若外压不同则终态是不可能相同的。因此 ΔU 亦不会相同。若外压不等于零时, 系统的热力学能要消耗一部分用以转化为功, 同时系统的温度要下降; 当外压等于零时, 系统不对外做功, 不消耗热力学能, 故

$\Delta U=0$, 同时系统的温度也不变。

10. 理想气体恒温条件下反抗恒外压膨胀, 有两种考虑计算 ΔH 的方法, 即

(1) $\Delta H=\Delta U+\Delta(pV)$, $\Delta U=0$, $\Delta(pV)=0$, 故 $\Delta H=0$

(2) $\Delta H=\Delta U+p\Delta V$, $\Delta U=0$, $p\Delta V\neq 0$, 故 $\Delta H\neq 0$

上面两个考虑问题的方法哪个是正确的?

答: 方法 (1) 是正确的。理想气体热力学能只是温度的函数, 因恒温故 $\Delta U=0$, 理想气体恒温下 $pV=nRT$ 为常数, 故 $\Delta(pV)=0$ 。方法 (2) 的错误在于将 $H=U+pV$ 中的 p 误认为是外压。在反抗恒外压膨胀过程中, 系统的压力既不是常数亦不等于外压, 故不能认为 $\Delta(pV)=p\Delta V$ 。

11. 理想气体经一恒温循环, 能否将环境的热转化为功? 如果是恒温可逆循环又怎样?

答: 不能。理想气体的热力学能在恒温过程中不变, $\Delta U=0$

假设体系由: $A(p_1, V_1, T) \xrightarrow{\text{恒外压膨胀}} B(p_2, V_2, T) \xrightarrow{\text{可逆压缩}} A(p_1, V_1, T_1)$

所做功: $W(\text{不})=-Q(\text{不})=-p_2(V_2-V_1)$

再经可逆压缩回到始态: $B(p_2, V_2, T) \xrightarrow{\text{可逆压缩}} A(p_1, V_1, T)$

所做功: $W(\text{可逆})=-Q(\text{可逆})=-RT\ln(V_1/V_2)$ (因为可逆压缩环境消耗的功最小)

整个循环过程: $W=W(\text{不})+W(\text{可逆})=-p_2(V_2-V_1)-RT\ln(V_1/V_2)=-Q$

因 $-p_2(V_2-V_1)<0$, $-RT\ln(V_1/V_2)>0$, 并且前者的绝对值小于后者;

故 $W=-Q>0$, $Q<0$, 环境得热, $W>0$ 系统得功, 即环境失热。

说明整个循环过程中, 环境对系统做功, 而得到是等量的热, 不是把环境的热变成功。

同样, 如果 $A \rightarrow B$ 是恒温可逆膨胀, $B \rightarrow A$ 是恒温不可逆压缩, 结果也是 $W>0$, $Q<0$, 系统得功, 环境得热, 即环境付出功得到热。不能把环境热变成功。

如果 $A \rightarrow B$ 是恒温可逆膨胀, $B \rightarrow A$ 是恒温可逆压缩, 即为恒温可逆循环过程, $W=-RT\ln(V_2/V_1)-RT\ln(V_1/V_2)=0$, 则 $W=-Q=0$, 不论是系统还是环境, 均未得失功, 各自状态未变。由上分析, 理想气体经一恒温循环, 不能将环境热转化为功。

12. 理想气体绝热膨胀时并不恒容, 为什么仍可使用公式 $\delta W=C_V dT$?

答: $dU=(\partial U/\partial T)_V dT+(\partial U/\partial V)_T dV$ 。对理想气体 $(\partial U/\partial T)_V=(\partial U/\partial V)_T=0$, 故 $dU/dT=(\partial U/\partial T)_V$ 或 $dU=C_V dT$ 。因此在本例中 $dU=\delta W=C_V dT$ 完全适用。

讨论: 同样解释也适用于 $dH=C_p dT$ 。因 $dH=(\partial H/\partial T)_p dT+(\partial H/\partial p)_T dp$, 对理想气体 $(\partial H/\partial p)_T=0$, 故对理想气体即使不是恒压过程, $dH=C_p dT$ 也是完全适用的。

13. 理想气体由始态 101325Pa 出发在 1013250Pa 恒定外压下绝热压缩至平衡态, 则 $Q=0$, $W>0$, $\Delta U>0$, $\Delta H>0$, 此结论对吗?

答: 对。因为绝热 $Q=0$, 压缩时, 系统得功 $W>0$; $\Delta U=Q+W=W>0$;

$\Delta H=\Delta U+p_2V_2-p_1V_1=\Delta U+R(T_2-T_1)>0$, 因为 $T_2>T_1$ (绝热压缩)。

14. 某物质的焦耳-汤姆逊系数 μ 和 C_p 均仅为温度的函数而与压力无关。证明 μC_p 之积必为常数, 且有焓 $H=\Phi(T)-\mu C_p p$, 式中 $\Phi(T)$ 为温度的函数。

答: $dH=(\partial H/\partial T)_p dT+(\partial H/\partial p)_T dp$

故 $(\partial T/\partial p)_H=-(\partial H/\partial p)_T/(\partial H/\partial T)_p=(-1/C_p)\times(\partial H/\partial p)_T$

由此得 $(\partial H/\partial p)_T=-\mu C_p$, $dH=(\partial H/\partial T)_p dT+(-\mu C_p)dp=C_p dT-\mu C_p dp$

故 $(\partial C_p/\partial p)_T=[\partial(-\mu C_p)/\partial T]_p$

因 C_p 仅为温度的函数而与 p 无关, 故 $(\partial C_p / \partial p)_T = 0 = [\partial(-\mu C_p) / \partial T]_p$

即 μC_p 之积与 T 无关, 与 p 亦无关, 其必为常数。

故 $H = \Phi(T) - \mu C_p p + \text{常数}$, 整理得 $H = \Phi(T) - \mu C_p p$, 其中 $\Phi(T) = C_p T + \text{常数}$ 。

15. 请说明下列公式的适用条件:

(1) $\Delta H = Q_p$; (2) $H = U + pV$; (3) $W_{\text{体}} = - \int_{V_1}^{V_2} p dV$;

(4) $\Delta U_p = n C_{V,m}(T_2 - T_1)$; (5) $\Delta H = \Delta U + V \Delta p$

答: (1) 封闭系统, 恒压且 $W' = 0$; (2) 封闭系统; (3) 封闭系统, 可逆过程。

(4) 封闭系统, 理想气体, $W' = 0$, 单纯 pVT 变化, $C_{V,m}$ 为常数;

(5) 封闭系统, 恒容过程。

16. 试从热力学第一定律的原理出发, 论证封闭系统, 理想气体不做非体积功的恒压绝热过程不可能发生。

答: 对不做非体积功的恒压、绝热过程 $\Delta H = Q_p = 0$, $Q_p = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT = 0$

因 $C_p \neq 0$, 故 $dT = 0$, 即 $T_2 = T_1$; 又因 $p_2 = p_1$, 故必有 $V_2 = V_1$, 故系统状态未变化。

17. 试证明若某气体的 $(\partial U / \partial V)_T > 0$, 则该气体向真空绝热膨胀时, 气体温度必然下降。

答: 因向真空绝热膨胀, 故 $\delta Q = 0$, $\delta W = 0$, $dU = 0$

又因 $dU = (\partial U / \partial V)_T dV + (\partial U / \partial T)_V dT = (\partial U / \partial V)_T dV + C_V dT$

由于 $dU = 0$, $(\partial U / \partial V)_T > 0$, $dV > 0$, $C_V > 0$, 所以 $dT < 0$ 。

18. 为什么膨胀功和压缩功均使用相同的公式 $W = - \int p(\text{外}) dV$?

答: 热力学中功是以环境为基础, 即以环境所留下的变化来衡量的。膨胀时, 系统反抗外压对环境做功, 环境得到功, 相当于将一重物升高。因此 $W = - \int p(\text{外}) dV$ 。当外压大于系统压力时, 系统被压缩, 环境对系统做功, 相当于重物高度下降, 环境损失掉做功的能力, 本身做功的能力就减小。因此压缩过程中, 起作用的压力不是内压而是外压, 外压决定了系统做功的大小, 故其体积功的表达式仍为 $W = - \int p(\text{外}) dV$ 。

19. 物系的 C_V 是否有可能大于 C_p ?

答: 有可能。根据 C_p 与 C_V 的关系式: $C_p - C_V = [(\partial U / \partial V)_T + p](\partial V / \partial T)_p$, 一般情况下, $(\partial V / \partial T)_p > 0$, 故 C_p 总大于 C_V 。但有些系统如液体水在 0°C 至 3.98°C 其密度随温度的增加反而增大, 即 $(\partial V / \partial T)_p < 0$ 。此时 C_V 大于 C_p 。

20. 证明对理想气体有 $(\partial C_V / \partial V)_T = 0$; $(\partial C_p / \partial p)_T = 0$ 。

答: 对理想气体 $pV = nRT$, $U = f(T)$, $H = g(T)$ 即 $(\partial U / \partial V)_T = 0$, $(\partial H / \partial p)_T = 0$

$$(\partial C_V / \partial V)_T = [\partial(\partial U / \partial T)_V / \partial V]_T = [\partial(\partial U / \partial V)_T / \partial T]_V = 0$$

$$(\partial C_p / \partial p)_T = [\partial(\partial H / \partial T)_p / \partial p]_T = [\partial(\partial H / \partial p)_T / \partial T]_p = 0$$

21. 证明范德华气体 $(p + a/V_m^2)(V_m - b) = RT$ 的焦耳系数 $(\partial T / \partial V_m)_U = -a / (V_m^2 C_{V,m})$ 。

答: $(\partial U_m / \partial T)_V (\partial T / \partial V_m)_U (\partial V_m / \partial U_m)_T = -1$

$$(\partial T / \partial V_m)_U = - \frac{1}{C_{V,m}} [RT / (V_m - b) - RT / (V_m - b) + a / V_m^2] = -a / (C_{V,m} V_m^2)$$