

第一章 热力学体系与气体的 PVT 性质

§ 1.1 热力学研究方法 with 特点

1. 什么是热力学、化学热力学

热力学就是研究热和其他形式能量间的转换关系以及包括当体系状态发生变化时所引起的物理量变化的科学。广义地说，热力学就是研究体系宏观性质变化关系的科学。

将热力学原理用来研究化学现象以及与化学现象有关的物理现象的科学，称为化学热力学。

化学热力学的内容以三大经验定律为基础：

(1) 热力学第一定律：第一类永动机不可能造成。主要解决化学反应热效应计算问题。

(2) 热力学第二定律：不可能使一个发生了自发变化过程的体系和环境同时复原。主要解决化学反应的方向和限度问题。

(3) 热力学第三定律：不可能用有限手续将任何物质的温度降到绝对0K。第三定律规定了熵值(任何纯物质的完美晶体在绝对0K时的熵值为零)，解决了平衡常数计算问题。

热力学第三定律的说法与热力学第一定律和第二定律的说法采取同样的形式，都是说某种事情做不到，但在实际意义上第三定律与第一、第二两定律却很不同。头两个定律明白告诉我们，必须完全打消企图制造第一种、第二种永动机的念头；但是，第三定律却不阻止人们去想方设法地接近绝对零度。当然，温度越低，降低温度的工作就越困难，但是，只要温度不是绝对零度，总是可能使它进一步再降低的。

2. 热力学研究方法 with 特点

对象：是与热现象有关的宏观客体(大量微粒组成的体系)。

方法：是宏观的，由大量经验总结的规律，经过严密的逻辑推理，导出一些热力学函数(U 、 H 、 S 、 F 、 G ...)，结合物态方程得出体系之间的相互关系。

特点：其研究方法只考虑体系状态变化的始、终态，不注意变化过程的细节。由于这个特点就决定了它研究问题的优点和一定的局限性。

优点：

(1) 具有高度的可靠性和普遍性(导出的结论无任何假想成分)。

(2) 具有直观性和简练性。

(3) 从可测量的性质得到不易测量的性质。

局限性：

(1) 对物质变化过程细节不能有更深刻的了解。

(2) 不能对特殊物质具体性质进行推论。

(3) 只讨论平衡态，无时间概念。

§ 1.2 体系与环境

体系：是人们研究的对象(人为划分的)。注意：少数粒子不为热力学体系。

环境：体系之外与体系密切相关的(有能量交换的)部分。

体系与环境之间有一界面，可以是实际存在的物理界面，也可以是虚构的。据体系与环境间的关系，体系可分为三类。

(1) 敞开体系。体系与环境之间有物质、能量交换。

(2) 封闭体系。体系与环境之间只有能量交换，无物质交换。

(3) 孤立体系。体系与环境之间无物质、能量交换。

孤立体系只有近似意义(目前还找不到一种材料不受重力场的影响)，通常研究问题时把体系与环境合在一起作为孤立体系。

注意：体系与环境的划分并非绝对的，有一定的人为性。原则上讲，对同一问题，不论选哪一部分作为体系都可解决，只是处理上有简便和繁琐之分。当然，要选取便于处理问题的部分作为体系，正确确立体系是解决热力学问题程序的第一步。

§ 1.3 状态、状态性质和状态函数

1. 热力学状态

热力学状态是体系物理性质和化学性质的综合表现。当体系各相的诸性质均匀且不随时间变化，则体系就处于热力学平衡态。热力学平衡态应包括：热平衡，机械平衡，相平衡，化学平衡。

注意：

(1) 平衡态与定态的区别，在两端以恒定温差形成热流的液体为定态。

(2) 自然界实际上都处于非平衡态，平衡态只是非平衡态的一种极限，是理想化了的状态。正是非平衡态创造了世界，形成了丰富多彩的自然现象。像远离平衡态出现的多重态、化学振荡、混沌等自组织现象就是突出的实例。

2. 状态性质

状态性质是描述体系状态的参量。可分为：

(1) 容量性质：容量性质的数值与体系的数量成正比。例如： m 、 V 、 C_V 、 U 、 H 、 S …。此种性质具有加合性，即 $Z = \sum Z_i$ 。容量性质在数学上是一次齐函数。

(2) 强度性质：由体系自身性质决定，其数值与体系的数量无关。例如： T 、 P 、 V_m 、 ρ 、 $C_{V,m}$ 、 μ …。不具有加合性。强度性质在数学上是零次齐函数。

二者关系：强度性质 = 容量性质 / n 或 m 。

3. 状态函数

体系状态是由体系性质确定的。当体系性质确定后，其状态随着而定。反之亦然。

从数学上讲，状态性质是状态的单值函数，即为变数与函数的关系。也就是说，体系的性质既是决定状态的参数，又是由体系状态决定的单值函数。如理想气体，描述其状态时在 T 、 V 、 P 、 n 四个变量中，只要确立三个变量，另一个变量随之而定。即 $V = f(T, P, n)$ 或 $P = f(T, V, n)$ 。可见四个变量中任一个既是描述状态的参量又是状态的函数，这仅是讨论问题角度不同，不同的称呼而已。

值得强调的是，状态函数有两个显著的特征：

- (1) 状态函数的数值，只决定于体系当时所处的状态，与过去的历史无关。
- (2) 状态函数的增量决定于体系变化的始、终态，与经历的途径无关。

反映在数学上，状态函数的微分是全微分。

另需指出，当体系处于一定状态时，其容量性质、强度性质都有确定的值，且这些性质之间彼此相互关联着，有确定的关系（如 $PV = nRT$ ）。而确定一个体系的状态，并非需要所有性质都确定，只有少数几个就够了，其他性质随着而定。那么描述一个宏观体系状态，到底需要多少个独立的变量，单凭热力学还不能回答，要由研究问题的实际经验确定。大量事实表明：

- (1) 一个平衡态体系独立变量数目是惟一的。
- (2) 对于均相系，独立变量数取决于体系所含的独立物种数(R)和可逆功形式数(w)之和再加1（一种热交换形式），即

$$F = R + w + 1$$

单组分体系： $F = 3$ $F = f(T, P, n)$

多组分体系： $F = f(T, P, n_1, n_2, \dots)$

若组成一定，则需两个独立变量就可确定体系的状态。

§ 1.4 气体的 PVT 性质

1. 有关气体的几个定律及图示

在化学热力学学习中经常碰到有关气体的运算问题，虽然，在学习物理化学课程之前都已学过，这里依然有必要对有关定律作简要的回顾和复习，为读者学习化学热力学做些基础知识的准备。

(1) 玻义耳 (Boyle) 定律。

该定律的内容是：在恒定温度下，一定量的气体的体积与压力成反比，其数学式为：

$$PV = C \quad \text{或} \quad P_1V_1 = P_2V_2$$

该定律是玻义耳在1661年根据对低压下的气体行为进行研究所归纳出的经验定律，当然也适用于理想气体。

经常用 P - V 图 (图1-1) 来表示这个定律。

从图1-1中可以看出，等温过程的 P - V 线是双曲线，该曲线称为等温线，对一定量的气体来说，温度越高，等温线越向上移。沿等温线发生的过程便是等温过程。

P - V 图在物理化学教材中被广泛地用来说明某些过程的变化，由图 1-2 中可以看到，从同一始态 A 出发分别经等温和绝热过程，不会达到相同的终态。可作如下的解释：气体在绝热膨胀过程中对外作功，要消耗内能， $-\Delta U = W$ ，使体系温度下降， AE 曲线

位于AD曲线的下方，而不可能有第二个交点。

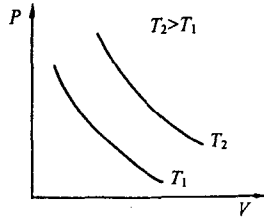


图1-1 等温过程的P-V图

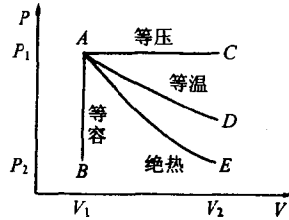


图1-2 某些过程的P-V曲线

(2) 查理·盖·吕萨克 (Charles-Gay · Lussac) 定律。

该定律的内容是：在恒定压力时，一定量气体的体积与其热力学温度成正比。或者说，恒容条件下，一定量气体的压力与其热力学温度成正比。数学表达式为

$$V \propto T \quad \text{或} \quad \frac{V_2}{V_1} = \frac{T_2}{T_1}$$

$$P \propto T \quad \text{或} \quad \frac{P_2}{P_1} = \frac{T_2}{T_1}$$

这个定律也是在研究了低压下气体的行为所归纳出的经验定律，同样适用于理想气体。

该定律可分别用图1-3 和图1-4 来表示。

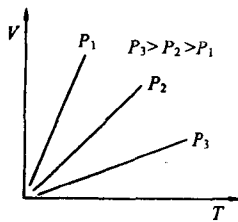


图1-3 理想气体的V-T图

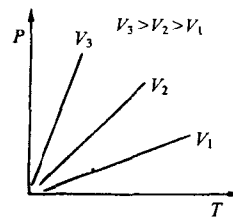


图1-4 理想气体的P-T图

(3) 阿伏加德罗(Avogadro)定律。

定律内容是：在相同的温度和压力下，同体积的各种气体的物质的量相同。

(4) 理想气体状态方程式。

根据上述三个定律，即得出所熟知的理想气体状态方程式

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2} = \dots = \frac{PV}{T} = nR$$

当物质的量为1mol 时：

$$PV_m = RT$$

R 值的求取采用了极限的外推法，这是因为只有压力很低、温度较高的真实气体才能较好地符合理想气体状态方程，即

$$\lim_{P \rightarrow 0} PV_m = RT$$

(5) 道尔顿(Dalton)分压定律。

此定律也是从低压下气体的行为归纳出来的，内容是：混合气体的总压等于各气体分压之和，表示为

$$P = \sum_B P_B$$

式中 $P_B = P x_B$ ， x_B 为 B 气体物质的摩尔分数。

(6) 阿玛格(Amagat)分体积定律。

此定律同样是从低压下气体的行为归纳出来的，内容是：混合气体的体积等于各气体分体积之和，表示为

$$V = \sum_B V_B$$

式中 $V_B = V x_B$ 。

在热力学中计算和分析问题时，经常把气体作为理想气体来处理，因此对上述几个定律必须熟练掌握和运用。

2. 实际气体状态方程

(1) 实际气体对理想气体的偏差。

实际气体对理想气体在性质上的偏差，既与气体的种类有关，也与气体存在的条件有关。图1-5 是 1mol 实际气体在 0°C 时的 PV_m - P 等温线。

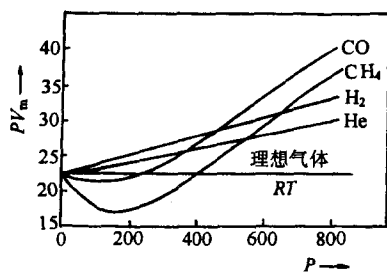


图1-5 一些实际气体的 PV_m - P 等温线

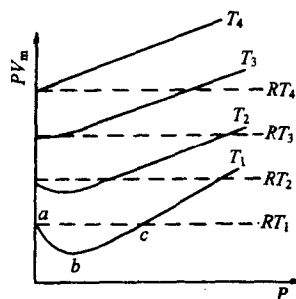


图1-6 实际气体在不同温度时的 PV_m - P 等温线

对于理想气体当温度一定时，任何压力下的 PV_m 值均相同， PV_m - P 等温线是一条平行于 P 轴的直线，而实际气体的 PV_m - P 等温线对理想气体有显著的偏差。

例如在 CH_4 的等温线上，当压力开始增加时 PV_m 值逐渐减少， $PV_m < RT$ ，若压力再增加，经过最低点， PV_m 值逐渐增加，甚至于超过理想气体的水平线而使 $PV_m > RT$ 。图中 H_2 的等温线没有最低点， PV_m 随压力的增加而增大，且总是大于 RT 。但在更低温度下， H_2 的等温线也会像 CO 、 CH_4 一样出现一个最低点。图1-6 表示同一气体在不同温度时的 PV_m - P 等温线。根据图1-6 我们可以将各等温线归纳为三种类型，分别以曲线 T_1 、 T_2 、 T_3 、 T_4 代表。

① 每种实际气体都有一个特定的温度，在此温度时，当压力较低时（约几千帕的范

围内) 它的 PV_m 值都等于或接近于 RT (如图中 T_3 所示), 我们称此温度为玻义耳温度 T_B (因为在此范围内能服从玻义耳定律), 例如在 H_2 、 He 、 N_2 、 CH_4 、 NH_3 玻义耳温度分别为 $-155^\circ C$ 、 $-249^\circ C$ 、 $59^\circ C$ 、 $244^\circ C$ 、 $587^\circ C$ 。若压力超过范围而再增高时, 则 $PV_m > RT$, 且随压力增加而增大。

② 每种气体在高于玻义耳温度的任何温度时, 气体 PV_m 值都大于 RT 时, 且随压力增加而增大。如图中 T_4 线所示。

③ 每种气体在低于它的玻义耳温度的任何温度时, 当 $P \rightarrow 0$ 时 $PV_m = RT$, 当 P 由零增大时, PV_m 值便随压力增加而下降, 但经过一个极小值后又随压力增加而增大。当 P 增加到某一定值时, $PV_m = RT$, P 再增大则 $PV_m > RT$, 如图中 T_1 线所示。

任何实际气体的 PV_m-T 等温曲线都会出现以上三种不同的情况, 特别是在温度很低时等温线都会出现最低点, 这说明实际气体的性质受以下两个相反因素的互相消长的影响。

(a) 实际气体分子本身具有一定的体积, 所以它比理想气体不易压缩 ($PV_m > RT$)。

(b) 实际气体分子之间有吸引力, 所以又比理想气体容易压缩 ($PV_m < RT$)。

(2) 实际气体状态方程。

对实际气体, 范德华 (Van der Waals) 考虑到分子间的相互作用力和分子本身的大小所造成的不理想因素, 对理想气体状态方程进行了修正, 则得实际气体状态方程

$$\left(P + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$

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

1mol 实际气体:

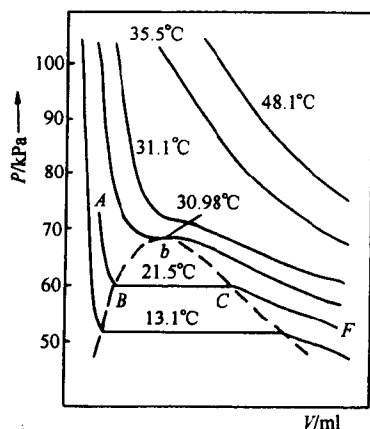


图1-7 CO_2 气体液化图

该方程包含了气体本性的特征常数 a 、 b 。其中 a 由气体的性质所决定, 它表示 1mol 气体在占有单位体积时, 由于分子间相互作用而引起的压力减小量; b 的数值可由实验测定, 约为 1mol 气体的分子真实体积的四倍。

(3) 气液间的转变。

以 CO_2 的液化图 (图 1-7) 讨论 (安得鲁在 1869 年根据实验所得), 图中帽形线把图分为三个区域:

右上侧为气相区; 左侧为液相区; 帽形区为气液平衡共存区。显然, 在温度较低时 CO_2 等温线与理想气体截然不同:

① 高温时 (帽线右上侧) 图较好地服从玻义耳定律。

② 低温时, 如 $21.5^\circ C$ 时的等温线, 曲线分为三段: FC 段, 体积随压力增加而减小, 遵守玻义耳定律, 到 C 点处 (约 $60kPa$) CO_2 开始液化。继续对 CO_2 压缩, CO_2 逐渐液化, 体系沿水平线 CB 变化, 在此线上液-汽两相平衡共存, 压力维持不变。到 B 点处气体全部液化, 以后继续加压, 体积随压力迅速上升, 表示液体体积变化很小, 不易压缩。 $13.1^\circ C$ 与 $21.5^\circ C$ 时的等温线类似, 只是温度降低水平线变长, 相应饱和蒸气压变小。

③ 当温度升到 $30.98^\circ C$ 时, 水平线缩成一点 C , 此时气液相没有区别, 呈乳浊现象。

在此温度以上无论加多大压力CO₂均不能液化。C点称为CO₂的临界点, 30.98°C称为CO₂的临界温度。C点的压力为72.8kPa, 便是CO₂在临界温度时液化所需的最小压力, 称为临界压力。一定数量的物质在临界温度与临界压力时的相应体积称为临界体积。

实践证明, CO₂等温线的图型具有普遍性和典型性。每种气体都有类似的等温线, 都有一个特定温度; 在此温度以上, 无论加多大的压力都不能使气体液化, 这就是该气体的临界温度(T_c)。在临界温度时, 气体液化所需的最小压力, 称为临界压力 P_c 。在 T_c 、 P_c 下, 一摩尔物质所具有的体积称为临界摩尔体积 $V_{m,c}$ 。各种气体的 T_c 、 P_c 、 $V_{m,c}$ 均有一定的数值, 称为临界参数。

气体处于临界态时, 气体与液体的性质完全一样, 为均匀的一相, 并且

$$\frac{RT_c}{P_c V_c} = \text{常数}(2.667)$$

我们从图中看到, 在临界点处曲线的极大点、极小点和转折点重叠在一起, 所以

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T_c} = 0 \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T_c} = 0$$

3. 对比状态定律

范德华方程引进两个校正因子, 使对实际气体的计算较符合真实情况。但对不同的气体其值各不相同, 因而实际使用时并不方便。但根据范氏方程来绘制CO₂等温线, 则基本上与图1-7一致, 为此我们可由范氏方程来求得实际气体的普遍化方程。

$$\text{已知范氏方程: } P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$$

$$\text{临界点时: } \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T_c} = -\frac{RT_c}{(V_{m,c} - b)^2} + \frac{2a}{V_{m,c}^3} = 0 \quad \text{①}$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T_c} = \frac{2RT_c}{(V_{m,c} - b)^3} + \frac{6a}{V_{m,c}^4} = 0 \quad \text{②}$$

$$P_c = \frac{RT_c}{V_{m,c} - b} - \frac{a}{V_{m,c}^2} \quad \text{③}$$

解①、②、③联立方程组得:

$$a = 3P_c V_{m,c}^2, \quad b = \frac{1}{3}V_{m,c}, \quad R = \frac{8}{3} \frac{P_c V_{m,c}^2}{T_c}$$

$$\text{代入范氏方程得: } \left(P + \frac{3P_c V_{m,c}^2}{V_m^2}\right) \left(V_m - \frac{V_{m,c}}{3}\right) = \frac{8}{3} \frac{P_c V_{m,c}}{T_c} \cdot T$$

$$\text{两边同除以 } P_c V_{m,c} \text{ 得: } \left(\frac{P}{P_c} + \frac{3V_{m,c}^2}{V_m^2}\right) \left(\frac{V_m}{V_{m,c}} - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{3} \frac{T}{T_c}$$

$$\text{令: } \pi = \frac{P}{P_c} \text{ 为对比压力, } \beta = \frac{V_m}{V_{m,c}} \text{ 为对比体积, } \tau = \frac{T}{T_c} \text{ 为对比温度, 则得:}$$

$$(\pi + 3/\beta^2)(3\beta - 1) = 8\tau$$

上式称为范德华对比状态方程。式中已消除了每一种气体的特征常数 a 及 b ，而代之以对任何气体都能适用的对比参数，为一普遍化方程式。

从上式看出，任何两种气体只要它们的对比压力与对比温度相同，则必有相同的对比体积。这一原理称为对比状态原理。

4. 压缩因子图

由于真实气体 PV_m 不等于 RT ，若我们引入一个校正因子（称为压缩因子）就可以得到反映真实情况的压缩因子方程式。

$$PV_m = ZRT \quad \text{或} \quad Z = \frac{PV_m}{RT}$$

对理想气体： $Z = 1$ ，对真实气体： $Z \neq 1$ 。

① 当 $Z > 1$ 时， V_m 实测值大于按理想气体计算值，表示气体难以压缩。

② 当 $Z < 1$ 时， V_m 实测值小于按理想气体计算值，表示气体易于压缩。

当然对不同气体在同样的 P 、 V 、 T 下，它们的 Z 值不同。但是在相同的对比状态下，它们的 Z 值为

$$Z = \frac{PV_m}{RT} = \frac{P_c V_{m,c}}{RT_c} \cdot \frac{\pi\beta}{\tau} = \frac{8}{3} \frac{\pi\beta}{\tau}$$

由此可见，两种气体处于相同的对比状态下，则压缩因子相同，即

$$Z = f(\pi, \tau)$$

在一定的对比温度下，以 Z 对 π 作图就可得到压缩因子图（图1-8），便可用于任何气体。范氏气体方程有一定的压力范围，压缩因子图不受这种限制，因为它是据实验而来的，在相当大的压力范围内可得到满意的结果。所以在工业上有很大的实用价值。不仅用来计算高压气体的 P 、 V 、 T 等性质，而且用类似的图形来计算逸度、比热、焓等热力学函数。

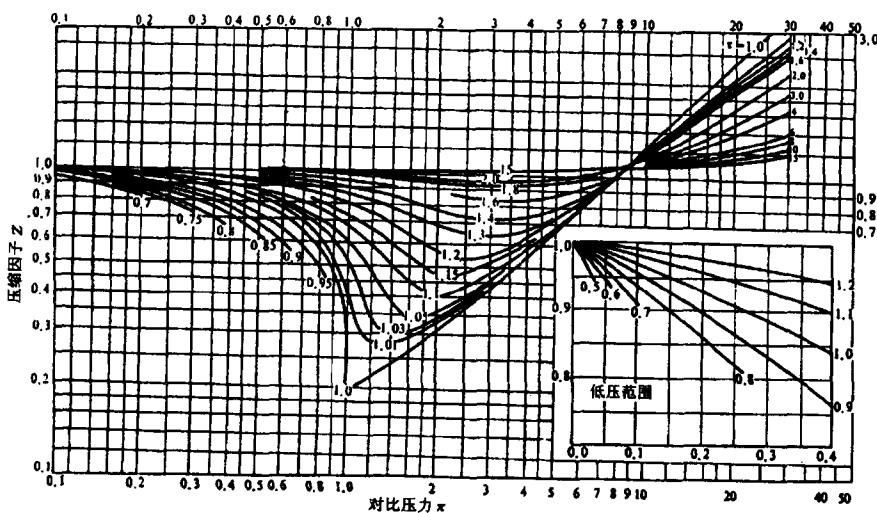


图1-8 压缩因子图

§ 1.5 基本数学方法

1. 偏微分及其重要关系

状态函数的微分是全微分。如令： $V = f(T, P)$ 则

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP$$

(1) 倒数关系、循环关系：

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial x}\right)_y = 1 / \left(\frac{\partial x}{\partial Z}\right)_y \quad \left(\frac{\partial Z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial Z}\right)_x = -1$$

(2) 链式关系：

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_z \left(\frac{\partial T}{\partial y}\right)_z$$

(3) 复合函数偏微分：

令： $F = F[x, Z(x, y)]$ 则

$$\left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_y = \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_z + \left(\frac{\partial F}{\partial Z}\right)_x \left(\frac{\partial Z}{\partial x}\right)_y$$

2. 全微分的特征

令： $Z = f(x, y)$ 则

$$dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial Z}{\partial y}\right)_x dy$$

据全微分的性质：

$$\left[\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial Z}{\partial x}\right)_y\right]_x = \left[\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial Z}{\partial y}\right)_x\right]_y \quad \text{或} \quad \frac{\partial}{\partial y} \cdot \frac{\partial}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \cdot \frac{\partial}{\partial y}$$

上式称为尤拉关系式，亦即为状态函数的判别式。

3. 齐函数及其性质

对于热力学量：容量性质是一次齐函数；强度性质是零次齐函数。

(1) 齐函数定义。

设某个函数 $F = f(x, y, z)$ 它的各个独立变量因次都相同，如将各变量 x, y, z 乘以一个参数 λ 。若

$$f(\lambda x, \lambda y, \lambda z) = \lambda^n f(x, y, z)$$

则原函数为 n 次齐函数。

例1. 审定 $u = ax^2 + bxy + cy^2$ 的齐次性

证：将原函数各个变量同乘以一个参数 λ ，则

$$\begin{aligned} u^* &= a(\lambda x)^2 + b(\lambda x)(\lambda y) + c(\lambda y)^2 \\ &= \lambda^2(ax^2 + bxy + cy^2) \\ &= \lambda^2 u \end{aligned}$$

原函数为二次齐函数。

(2) 齐函数重要性质。

(a) 若函数 $f(x, y, z)$ 和 $g(x, y, z)$ 是关于 x, y, z 的 m 和 n 次齐函数, 则函数 $\frac{f(x, y, z)}{g(x, y, z)}$ 必定是关于 x, y, z 的 $m-n$ 次齐函数。

如: $C_p/n = C_{p,m}$, C_p 是容量性质属一次齐函数, 则 $C_{p,m}$ 为强度性质属零次齐函数。

(b) 欧拉(Eular)定理:

若 $f(x, y)$ 为 n 次齐函数, 则有

$$x \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y + y \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_x = n f(x, y)$$

如两种理想气体混合: $PV = (n_1 + n_2) \cdot RT$, 当 T, P 一定时, $V = f(n_1, n_2)$, 因 V 是 n_B 的一次齐函数, 据欧拉定理:

$$n_1 \left(\frac{\partial V}{\partial n_1} \right)_{T, P, n_2} + n_2 \left(\frac{\partial V}{\partial n_2} \right)_{T, P, n_1} = V$$

即:

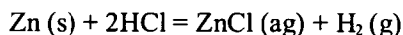
$$V = n_1 V_{1,m} + n_2 V_{2,m}$$

(c) 若 $f(x, y)$ 是 n 次齐函数, 则该函数对任一变数偏微商所得函数为 $n-1$ 次,

如: $\frac{\partial V}{\partial n_B} (= V_{B,m})$ 为零次齐函数。

典型习题解析

1. 在一定温度、压力下, 某容器中进行如下化学反应:



问: 这是什么体系? 界面在什么位置?

答: 按质量守恒定律, 上述反应属于封闭体系。如果是恒温恒压的封闭体系, 反应过程中不断产生的氢气就应该始终包含在界面之内, 所以界面应不断扩大。

如果所设想的界面停留在容器中液体的表面不动, 则在恒温恒压下, 氢气必将穿过此界面而逸出, 这时的反应体系就为开放体系。

由此可见明确界面位置对于选取体系的重要性。且“封闭体系”是建立在质量守恒定律上的一个概念。

如果上述反应不是在恒温恒压下进行, 而是在一个恒容, 绝热不透光、不导电的容器中进行, 这就是一个孤立体系。对同一问题, 限定不同的条件, 体系的性质就不同, 即选择体系有一定的任意性。值得注意的是, 体系的性质一旦选定, 在处理问题时就不能更动, 否则会出现矛盾。

2. 能否选取真空空间作为热力学体系?

答: 一个课题的研究对象就是该课题的体系。一般来说, 体系是物质世界中一个有限的宏观部分。单独选取真空空间作为体系没有实际意义。但是, 在处理某些问题时, 体系内可以包括一部分真空空间。

傅鹰先生这样描述体系与环境: “为明确讨论对象, 我们将所注意的一部分物质和空

间与其余的物质和空间分开（可以是实际的，也可以是想像的），这部分叫做体系，其余的叫做环境。”

3. 一个爆炸反应体系是属于绝热体系还是属于孤立体系？

答：绝热体系是指与环境完全没有热交换的体系。由于实际上不存在完全绝热的材料，所以绝热体系只能是一种理想情况。实践中常把进行的很快而来不及与环境充分进行热交换的变化体系称为绝热体系。如：爆炸反应体系，恒外压膨胀等。

孤立体系是指完全不受环境影响的体系（既没有物质交换也没有能量交换）。当然这也是一种理想的情况，实际上不存在。但实践常把受环境影响很小的体系近似看作孤立体系。如体系的自由膨胀等。

爆炸反应体系属于绝热体系。但不属于孤立体系，因爆炸常伴随着光能的传递。

值得指出的是，如果某体系本身并不是孤立体系，但若将该体系与对其有影响的那一部分环境加在一起，用一个新的界面包括起来，则此新的体系即可看作孤立体系。这是热学研究常采用的一种处理问题的方法。

4. 盛有一定量热水的保温瓶和正在进行蒸馏的装置，各属什么体系？

答：因为体系是人们研究的对象，对同一个课题，体系与环境的划分有着很大的人为性。对于盛有热水的保温瓶来讲，如把瓶中的水和水蒸气视为研究体系，当把瓶盖打开，此时，体系与环境既有能量交换又有物质交换（水蒸气逸出），为一敞开体系；当盖好瓶盖，体系与环境只有能量交换，而为一封闭体系；如果假设保温材料效果十分良好，则可以近似地认为是一个孤立体系。

对于正在进行的蒸馏装置，同理当将被蒸馏液体和馏出物视为体系，则体系与环境只有能量交换，为封闭体系；当仅将被蒸馏的液体视为体系，则体系与环境既有物质交换，又有能量交换，为一敞开体系；但当将包括加热器在内的蒸馏装置都视为研究对象时，则应为一近孤立体系。

5. 理想气体的内能 U 及焓 H 都仅仅是温度的函数。这是否说明，理想气体的状态仅用一个变量——温度 T 即可确定？

答：状态是体系所具有各种物理性质的总称。当体系处于某一状态时，它所具有的一系列物理性质都具有完全确立的值，这些性质是体系状态的函数，随体系状态变化而变化，故称为状态函数（或状态变量）。反之，若体系的一系列状态函数都已确定不变，则体系状态也就被惟一确定了。

但是，一个状态函数不能确立体系的状态。对于一个最简单的体系，即化学组成不变、单相、各相同性的封闭体系，确定其状态需要两个状态函数。对于更复杂的体系，则需要更多的状态函数才能确定其状态。

理想气体的内能和焓都仅为温度的函数 $U = f(T)$ ， $H = f(T)$ ，这是一个特例。理想气体是一个理想的抽象，是实际气体在压力趋于零时的极限状况，并不真实存在。但是要描述理想气体的一个状态，除温度外还需要有另一个状态函数，如体积 V 或压力 P 等方可确定。所以不能认为理想气体的状态是一单变量函数。

6. 某体系可以从状态 B 变化到状态 A ，也可以从状态 C 变化到状态 A 。那么，各状态函数在两种状态 A 的数值是否完全相同？

答：完全相同。状态与状态函数都只与体系的某一现实状况有关，而这种状况是由哪

一个初始状态变化而来，以及向哪一状态变化而去无关；与变化的途径及变化的时间长短无关。当体系从某一状态出发，经历了若干步骤又变到原来状态时，所有的状态函数也都恢复到了原来的数值。

7. 体系的压力与环境的压力有何关系？

答：体系的压力 $P_{\text{体}}$ 与环境的压力 $P_{\text{外}}$ 是两个不同的概念。相互有联系也有区别，应予正确区分。如果体系的界面是一个四壁均不可移动的坚固容器，则体系的压力与外压无关；如果界面的某一部分可视为理想活塞，可自由移动，则在达到平衡时，体系的压力与外压相等。即

$$P_{\text{体}} = P_{\text{外}} \text{ (单位: } \text{N} \cdot \text{m}^{-1} \text{ 或 Pa)}$$

例如：实验室中的凝聚相体系，若放在开口容器中，则体系的压力就等于实验室中的大气压。所以，恒压一定要有恒外压的条件保证，而恒外压却不一定恒压。

8. 理想气体向真空膨胀，当一部分气体进入真空容器后，余下的气体继续膨胀时所做的功是大于零，小于零，还是等于零？

答：若选余下的气体为体系，则其继续膨胀做功时 $W > 0$ 。

若选最后进入真空容器的全部理想气体为体系，则在膨胀过程中一部分气体对另一部分气体做功是在界面内的体系中进行，故 $W = 0$ 。

应该承认，当一部分气体进入真空容器后，余下的气体继续膨胀时是对前一部分气体作了功的，只是若以最后进入真空容器的全部气体作为体系的话，则这种功的传递只是在体系内部各部分之间进行，未通过界面。故未对体系与环境的能量交换作出贡献，不计入 W 中，所以 $W = 0$ 。

9. 恒温300K时，某钢瓶中装有压力为1.80MPa的理想气体B，今从钢瓶中放出部分的B气体，使钢瓶中气体的压力变为1.60MPa。放出的气体在体积为20dm³的抽空容器中压力为0.10MPa。试求钢瓶的体积。

解：假设钢瓶的体积为 V ，若在 $T = 300\text{K}$ ，钢瓶压力 $P_1 = 1.80\text{MPa}$ 时气体B的物质的量为 n_1 ；放出 $n\text{mol}$ 气体B后，钢瓶的压力 $P_2 = 1.60\text{MPa}$ ，剩余气体B的物质的量为 n_2 。

从放出的气体B在 $T = 300\text{K}$ 、钢瓶压力为 $P_3 = 0.10\text{MPa}$ 下的体积 $V_3 = 20\text{dm}^3$ 可求得放出气体的物质的量

$$\begin{aligned} n &= P_3 V_3 / RT = 0.1 \times 10^6 \text{ Pa} \times 20 \times 10^{-3} \text{ m}^3 / [8.314 \text{ (J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) \times 300\text{K}] \\ &= 0.80186 \text{ mol} \end{aligned}$$

此时物质的量 $n = n_1 - n_2$ ，从 $P_1 V = n_1 RT$ 及 $P_2 V = n_2 RT$ ，可得

$$(P_1 - P_2)V = (n_1 - n_2)RT$$

∴ 钢瓶的体积为 $V = (n_1 - n_2)RT / (P_1 - P_2)$

$$\begin{aligned} &= 0.80186 \text{ mol} \times 8.314 \text{ (J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) \times 300\text{K} / (0.2 \times 10^6 \text{ Pa}) \\ &= 0.01\text{m}^3 = 10\text{dm}^3 \end{aligned}$$

10. 一密封刚性容器中充满了空气，并有少量的水。当容器于300K条件下达平衡时，容器内压力为101.325 kPa，若把容器移至373.15K的沸水中，试求容器达新的平衡时应有的压力。设容器中始终有水存在，且可忽略水的任何体积变化，300K时水的蒸汽压力为3.567kPa。

解：体积 V 恒定

$$T_1 = 300\text{K时}, P_{1, \text{H}_2\text{O}} = 3.567\text{kPa}$$

$$P_1 = P_{1, \text{空气}} + P_{1, \text{H}_2\text{O}} = 101.325\text{kPa}$$

$$P_{1, \text{空气}} = P_1 - P_{1, \text{H}_2\text{O}} = (101.325 - 3.567)\text{kPa} = 97.758\text{kPa}$$

$$T_2 = 373.15\text{K时}, P_{2, \text{H}_2\text{O}} = 101.325\text{kPa}$$

$$P_{2, \text{空气}} = \frac{P_{1, \text{空气}}}{T_1} \times T_2 = \frac{97.758\text{kPa}}{300\text{K}} \times 373.15\text{K} = 121.595\text{kPa}$$

在新的平衡条件下, 刚性容器内的总压力

$$\begin{aligned} P_2 &= P_{2, \text{空气}} + P_{2, \text{H}_2\text{O}} = 121.595\text{kPa} + 101.325\text{kPa} \\ &= 222.92\text{kPa} \end{aligned}$$

11. 根据实验测定, 实际气体有一个特定的温度 T_B , 在此温度下气体在低压范围内的 (PV) 值等于或非常接近 (nRT) , 数学上可表示为 $P \rightarrow 0$ 时 $\{\partial(PV)/\partial P\}_T = 0$ 。温度 T_B 称为玻义耳温度。试证明范德华气体的 T_B 可表示为

$$T_B = a / (bR)$$

式中 a 、 b 为范德华常数。

证明: 将范氏气体方程式 $(P + \frac{an^2}{V^2})(V - nb) = nRT$ 改写为

$$PV = \frac{nRTV}{V - nb} - \frac{an^2}{V}$$

在 $T = T_B$ 的条件下, 上式对 P 微分, 可得

$$\begin{aligned} \left\{ \frac{\partial(PV)}{\partial P} \right\}_{T_B} &= \frac{nRT_B}{V - nb} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T_B} - \frac{nRT_B V}{(V - nb)^2} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T_B} + \frac{an^2}{V^2} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T_B} \\ &= \left\{ \frac{nRT_B}{V - nb} - \frac{nRT_B V}{(V - nb)^2} + \frac{an^2}{V^2} \right\} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T_B} = 0 \end{aligned}$$

在 T_B 温度下, 当 $P \rightarrow 0$ 时 $\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T_B} \neq 0$, 故必然存在

$$\frac{nRT_B}{V - nb} - \frac{nRT_B V}{(V - nb)^2} + \frac{an^2}{V^2} = 0$$

或

$$\frac{an^2}{V^2} = \frac{nRT_B V}{(V - nb)^2} - \frac{nRT_B}{V - nb} = \frac{n^2 RT_B b}{(V - nb)^2}$$

由上式可得

$$T_B = \frac{a}{bR} \times \frac{(V - nb)^2}{V^2}$$

当 $P \rightarrow 0$ 时, $V \rightarrow \infty$, $V - nb \approx V$, 即可证明出:

$$T_B = a / (bR)$$

12. 证明范氏气体方程中, 压力 P 是状态函数。

解: 用尤拉关系式证明:

范氏气体方程式: $(P + \frac{a}{V_m^2})(V_m - b) = RT$

则压力 P 的显函数形式改为:

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

则 $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V_m} = \frac{R}{V_m - b}$ $\frac{\partial^2 P}{\partial T \partial V_m} = -\frac{R}{(V_m - b)^2}$

又 $\left(\frac{\partial P}{\partial V_m}\right)_T = \frac{RT}{(V_m - b)^2} + \frac{a}{V_m^3}$ $\frac{\partial^2 P}{\partial V_m \partial T} = -\frac{R}{(V_m - b)^2}$

即: $\frac{\partial^2 P}{\partial V_m \partial T} = \frac{\partial^2 P}{\partial T \partial V_m}$

根据状态函数的数学性质, P 满足于尤拉关系, 所以 P 为状态函数得以证明。

13. 证明对理想气体

(1) $dV = \frac{nR}{P} dT - \frac{nRT}{P^2} dP$; (2) PdV 不是全微分。

证: (1) 设 $V = f(T, P)$

则 $dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP$

对理想气体: $PV = nRT$

所以 $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{nR}{P}$ $\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -\frac{nRT}{P^2}$

即 $dV = \frac{nR}{P} dT - \frac{nRT}{P^2} dP$

(2) 对上式两边同乘以 P 得:

$$PdV = nR dT - \frac{nRT}{P} dP$$

据全微分的性质

$$\left[\frac{\partial(nRT)}{\partial P}\right]_T = 0 \quad \left[\frac{\partial(-nRT/P)}{\partial T}\right]_P = -\frac{nR}{P}$$

不满足尤拉关系式, 故 PdV 不是全微分。

14. 证明理想溶液 $V_{理} = V_{m1}n_1 + V_{m2}n_2$ 为一次齐函数

证: 据齐函数定义, 将各变量 n_1 、 n_2 乘以一个参数 λ 。则有

$$\begin{aligned} V^* &= V_{m1}(\lambda n_1) + V_{m2}(\lambda n_2) \\ &= \lambda(V_{m1}n_1 + V_{m2}n_2) \\ &= \lambda V_{理} \end{aligned}$$

所以, 理想溶液的体积为一次齐函数。

练习题

第一部分 选择填空

1. 1mol 理想气体在298.15K、1dm³的体积中压力为 () Pa。
 (a) 2.48×10^3 (b) 2.48×10^6 (c) 24.47 (d) 2.447×10^4

2. 理想气体的两个微观特征是 ()。
 (a) 分子不停地运动和作弹性碰撞
 (b) 分子不停地运动和均匀分布
 (c) 分子无体积和分子之间相互作用可以忽略
 (d) 分子无内部结构和分子大小可以忽略

3. 在常温下测定了一系列低压下气体的体积 V , 则气体常数 R 为 ()。
 (a) $\frac{1}{T} \lim_{P \rightarrow \infty} (PV_m)$ (b) $\frac{V_m}{T} \lim_{P \rightarrow 0} P$ (c) $\frac{1}{T} \lim_{P \rightarrow 0} (PV_m)$ (d) $\frac{P}{T} \lim_{V \rightarrow \infty} V_m$

4. 常温下测得某气体物质一系列低压下的密度 ρ , 则气体的摩尔质量 M 为 ()。
 (a) $\frac{\rho RT}{P}$ (b) $\frac{R}{T} \lim_{T \rightarrow 0} (PT)$ (c) $\rho RT \lim_{P \rightarrow 0} \frac{1}{P}$ (d) $RT \lim_{P \rightarrow 0} \frac{\rho}{P}$

5. 在0℃、2dm³容器中有101.325kPa 的氢气, 现加入0℃、202.650kPa、1dm³的氧气, 则混合气体的压力是 () kPa。

(a) 101.325kPa (b) 202.650kPa (c) 303.975kPa (d) 405.30kPa

6. 体系为 V 物质的总量为 n mol 的混合气体中有 n_B mol 的 B 组分, 其分体积为 V_B , 则其分压力是 ()。

(a) $\frac{nRT}{V}$ (b) $\frac{n_B RT}{V_B}$ (c) $\frac{n_B RT}{V}$ (d) $\frac{nRT}{V_B}$

7. 物质总量为 n mol 的混合气体中组分B的物质的量为 n_B mol, 其分压力为 P_B , 则其分体积为 ()。

(a) $V_B = \frac{n_B RT}{P_B}$ (b) $V_B = \frac{nRT}{P_B}$ (c) $V_B = \frac{n_B RT}{P}$ (d) $V_B = \frac{nRT}{P}$

8. 298.15 K 在抽空的容器中充入 2.0g A 气体, 瓶中压力为 1.0×10^5 Pa, 今若再充入 2.0 g B 气体, 压力上升为 1.50×10^5 Pa, A、B 皆为理想气体, A、B 的摩尔质量之比 ()。

(a) 1 : 3 (b) 1 : 1 (c) 3 : 1 (d) 1 : 2

9. 某烟道气组成(体积百分数)为 CO₂: 13.10%, O₂: 7.7%, N₂: 79.2%, 则烟道气的平均摩尔质量为 () kg·mol⁻¹。

(a) 11.2×10^{-3} (b) 17.3×10^{-3} (c) 2.05×10^{-3} (d) 30.4×10^{-3}

10. 真实气体在下列什么条件下可以近似视为理想气体? ()

(a) 低温低压 (b) 高温高压 (c) 高温低压 (d) 低温高压

11. 对于理想气体 $\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = (\quad)$ 。
- (a) $\frac{V}{T}$ (b) $-\frac{V}{P}$ (c) $\frac{T}{P}$ (d) R
12. 1mol 理想气体分子的平动动能为 ()。
- (a) $\frac{1}{2}RT$ (b) RT (c) $\frac{3}{2}RT$ (d) $\frac{3}{2}kT$
13. 气体分子的平均动能为 $\bar{\varepsilon}_t = \frac{1}{2}mv^2$, 式中“v”指分子运动的什么速率? ()
- (a) v_m (b) v_a (c) $\sqrt{\bar{v}}$ (d) a、b、c 皆可
14. 某一真实气体, 在玻义耳温度下, 以下各式中哪一个能成立? ()
- (a) $\left[\frac{\partial(PV)}{\partial P}\right]_T > 0$ (b) $\left[\frac{\partial(PV)}{\partial P}\right]_T = 0$ (c) $\left[\frac{\partial(PV)}{\partial P}\right]_T < 0$ (d) $\left[\frac{\partial(PV)}{\partial P}\right]_{T, P \rightarrow 0} = 0$
15. 某真实气体, 当温度高于玻义耳温度时, 下列各式中何者能成立? ()
- (a) $PV = nRT$ (b) $PV > nRT$ (c) $PV < nRT$ (d) $PV \rightarrow 0$
16. 在相同温度、压力下各有 1mol 的两种气体 ()。
- (a) 必有相同体积 (b) 必有相同密度 (c) 必有相同质量 (d) 必有相同分子数
17. 范氏气体方程式为 $(P + a/V_m^2)(V_m - b) = RT$, 其中“b”的物理意义是 ()。
- (a) 1mol 气体体积 (b) 1mol 气体的排除体积
(c) 分子自由活动的空间体积 (d) 1mol 理想气体的体积
18. 某真实气体在一定条件下分子间相互作用力可以忽略, 但分子的体积不能忽略, 则该气体的状态方程式可表示为下列哪式? ()
- (a) $(P + \frac{n^2a}{V^2})V = nRT$ (b) $(P + \frac{n^2a}{V^2})(V - nb) = nRT$
(c) $PV = nRT$ (d) $P(V - nb) = nRT$
19. 高温高压下范氏气体方程式可以简化为 ()。
- (a) $PV_m = RT + bP$ (b) $PV_m = RT - a/V_m$
(c) $PV_m = RT - a$ (d) $PV_m = RT + b$
20. 低温低压下范氏气体方程式可以简化为 ()。
- (a) $PV_m = RT + bP$ (b) $PV_m = RT - a/V_m$
(c) $PV_m = RT - a$ (d) $PV_m = RT + b$
21. 某气体服从范氏气体方程式, 其玻义耳温度为 ()。
- (a) $\frac{1}{R}$ (b) $\frac{a}{Rb}$ (c) $\frac{b}{Ra}$ (d) $\frac{ab}{R}$
22. 气体的临界温度是 ()。
- (a) 气体能液化的最高温度 (b) 气体能液化的最低温度
(c) 气体与液体两相平衡的温度 (d) 在 101.325kPa 下液体沸腾时的温度
23. 对于物质临界状态的描述, 下列说法中哪一个是不恰当的? ()
- (a) 各物质有各自不同的临界参数。

(b) 临界状态下饱和液体和饱和蒸气的热力学性质不同。

(c) 在临界状态下有 $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T_c} = 0$, $\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T_c} = 0$ 。

(d) 在高于临界状态的压力下物质为液态。

24. N_2 的临界参数为 $P_c = 3394\text{kPa}$, $T_c = 126.1\text{K}$, $V_c = 0.090\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, 在 25°C 、 101.325kPa 下其对比温度为 ()。

(a) 2.365 (b) 0.423 (c) 126.1 (d) 298.2

25. 上题中的对比压力为 ()。

(a) 3.35 (b) 0.0299 (c) 33.5 (d) 10.0

26. 在 25°C 时, 一气体的对比温度为 $T_r = 1.40$, 其临界温度为 ()。

(a) -60°C (b) 0°C (c) 60°C (d) 132°C

27. 在 25°C 时, 某物质对比温度为 $T_r = 1.20$, 在此温度下将其置于钢瓶内, 则该物质为 ()。

(a) 气态 (b) 液态 (c) 固态 (d) 加压时可变为液态

28. 两气体具有相同的对比状态是指 ()。

(a) 具有相同温度和压力的状态 (b) 具有相同对比温度和对比压力的状态
(c) 具有相同的压缩因子的状态 (d) 具有相同体积和密度的状态

29. 两气体具有大致相同的压缩因子 Z , 则 ()。

(a) 必有相同的温度和压力 (b) 必有相同的对比温度和对比压力
(c) 必有相同分子数 (d) 不一定有相同的对比温度和对比压力

30. 一真实气体压缩因子 $Z = 1.23$, 此气体比理想气体 ()。

(a) 难于压缩 (b) 易于压缩 (c) 压缩性相同 (d) 压缩性无法比较

31. 某气体摩尔体积小于同温下理想气体的摩尔体积, 则该气体的压缩因子 ()。

(a) $Z = 0$ (b) $Z = 1$ (c) $Z < 1$ (d) $Z > 1$

32. 已知 $dV = MdT + NdP$, 则下列各式中能成立的是 ()。

(a) $\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial N}{\partial P}\right)_T$ (b) $\left(\frac{\partial M}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)_P$

(c) $\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial N}{\partial P}\right)_V$ (d) $\left(\frac{\partial M}{\partial P}\right)_V = \left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)_V$

33. 某气体的温度、压力、体积分别为 T 、 P 、 V , 则下列哪些式子可以成立? ()

(a) $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 1$ (b) $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -1$

(c) $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$ (d) $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V$

34. 定义: 恒压膨胀系数 $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$, 恒容压力系数 $\beta = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$, 恒温压缩系

数 $\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$, 则 α 、 β 、 κ 三者之间的关系为 ()。