

■ 李志伟 主编 傅玉普 主审

物理化学

考研

复习指导

WULI HUAXUE
KAOYAN FUXI
ZHIDAO



化学工业出版社

物理化学考研复习指导

李志伟 主编
傅玉普 主审



化学工业出版社

· 北京 ·

本书将天津大学历年的物理化学考研真题,按照内容分章节编写。并在各章概述其主要内容,提出学习注意事项,增加考试中常遇到的概念题,以帮助考生复习理解。各章后附习题答案,以供参考。

本书是化工及相关专业考生及本科生复习物理化学的有用参考书,也可供该科目的任课教师参考。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学考研复习指导/李志伟主编. —北京:化学工业出版社, 2008.1
ISBN 978-7-122-01684-3

I. 物… II. 李… III. 物理化学-研究生-入学考试-试题 IV. 064-44

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2007) 第 193552 号

责任编辑:刘俊之
责任校对:吴 静

文字编辑:向 东
装帧设计:史利平

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 装:化学工业出版社印刷厂

787mm×1092mm 1/16 印张 14½ 字数 395 千字 2008 年 3 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价: 25.00 元

版权所有 违者必究

前 言

本书的素材是自 1985 年以来，天津大学物理化学教研室编制的硕士生入学考试试卷及其答案。这是集体劳动的成果。我的工作是将它们收集起来，按试题内容分章节编写，增加了“学习要点”部分，选择、改写了教学中有用的“概念题”部分，最后按照现行国家标准对一些题作了规范化的工作。

十分感谢大连理工大学傅玉普教授在百忙之中，不顾天气炎热，精心审阅了全书，并提出了许多具体、中肯的修改意见。也十分感谢本教研室王正烈教授热情地为本书作序。最后还要诚挚地感谢化学工业出版社的编辑近一年来的耐心指点及教研室老师们的大力支持。

由于本人水平有限，书中不当之处，请老师和同学们多多指正。

编者

2007 年 11 月

序

我国改革开放三十多年来,在各个方面均取得了举世瞩目的成就,2006年我国国民生产总值(GDP)仅次于美国、日本和德国,居世界第四位,但仍属于发展中国家。要想使我国成为中等发达国家,还需要几十年的努力。为此,需要培养各行各业不同层次的人才。

高等院校除了培养本科生外,还担负着培养硕士生、博士生的任务,选拔硕士生、博士生,培养具有独立研究能力、开拓创新能力的高层次人才,对于提高我国科学技术水平、增强我国经济实力,具有长远的意义。

对于学习化学、化工、应用化学、材料、轻工等专业的本科生来说,物理化学是一门必修的重要基础课,它研究的是各类物理化学过程所遵循的普遍性的规律,掌握了这些规律,就会对于各个具体的物理化学过程有着更深入的、更本质的了解。所以物理化学历来受到有关专业教师及学生的重视,也是硕士研究生入学考试的一门重要课程。

物理化学涉及的内容非常广泛,它包括化学热力学、化学动力学、表面现象和胶体、统计热力学以及物质结构等部分。对于工科特别是化工、应用化学、材料等专业,最重要的是化学热力学、化学动力学,其次是表面现象和胶体。化学热力学是在热力学第一定律、热力学第二定律分析简单过程的基础上讨论化学变化、相变化、电化学变化,分析过程的方向、限度以及过程的功、热及系统热力学函数的变化。这部分份量重、概念多、公式多、难度大。化学动力学讨论化学反应的速率、影响反应速率的各种因素,相比之下,这部分内容概念较少,公式也不多。表面现象和胶体部分相对较容易。至于统计热力学及物质结构这两部分,按照工科物理化学课程教学基本要求,只是介绍统计力学初步及量子力学基础,而且各类专业、各个学校还可根据情况选讲或不讲。因而并不作为课程的重点。

为了帮助考生准备硕士研究生物理化学入学考试,李志伟老师根据多年的教学经验,编写了这本《物理化学考研复习指导》。为了便于复习,本书按照天津大学物理化学教研室编的《物理化学》(第四版)中各章的顺序编写。书中给出了除量子力学基础外各章的学习要点、概念复习题、真题练习,以及这两类练习题的答案。在学习要点中概括介绍了重要的概念、定义、定理、公式等,起到复习总结的作用。概念复习题部分着重练习概念,特别是较难掌握的概念。真题练习部分汇集了天津大学历年硕士研究生入学考题,这些考题大体上反映出要求考生掌握的程度,多数题目属于基本要求,但也有少数有一定难度的题目。这些考题虽然仅摘自天津大学硕士研究生入学考题,但也大体上反映了我国大多数工科院校对硕士研究生入学考试中物理化学的要求。答案部分则给出概念复习题及真题练习中各题目的解答。

一些考生对物理化学教材、对学习指导和解题指南等辅导书中给出的计算题,往往根据自己记忆的公式,或从教材中找到的适合公式,代入题目所给数据加以计算,然后核对答数或答案。这对简单的直代式的题目并无不当,因为这类题目主要是考查考生对有关公式是否掌握。然而对于较复杂或综合性的题目,则需要仔细审题,根据

所学知识理出解题思路，然后寻找最简捷合理的解题方法求解。这类题目的练习能够起到全面分析问题、深入理解概念、灵活运用公式的作用，也是更好地掌握物理化学课的一种重要手段。

我们提倡考生要做一定数量的题目，特别是一些有着一定难度的题目，因为对概念的掌握和公式的运用是否正确是通过解题才能看得出来，而只背诵概念和公式，只看例题和题解，自己却不做题，是不能学好物理化学的。

最后，希望这本《物理化学考研复习指导》能够为报考工科化工、应用化学、材料等专业的考生，在准备硕士研究生入学考试时，对物理化学课起到复习、巩固、启发、提高的作用。

王正烈序于天津大学

2007年10月

目 录

第 0 章 预备知识	1
0.1 工具	1
0.2 各种题型的解题注意事项	1
第 1 章 气体的 p 、 V 、 T 关系	3
1.1 学习要点	3
1.2 概念复习题	6
1.3 真题练习	6
本章答案	7
第 2 章 热力学第一定律	8
2.1 学习要点	8
2.2 概念复习题	15
2.3 真题练习	17
2.4 补充题	19
本章答案	19
第 3 章 热力学第二定律	25
3.1 学习要点	25
3.2 概念复习题	30
3.3 真题练习	32
本章答案	36
第 4 章 多组分系统热力学	54
4.1 学习要点	54
4.2 概念复习题	59
4.3 真题练习	60
本章答案	61
第 5 章 化学平衡	64
5.1 学习要点	64
5.2 概念复习题	68
5.3 真题练习	70
本章答案	73
第 6 章 相平衡	87
6.1 学习要点	87
6.2 概念复习题	102
6.3 真题练习	104
本章答案	110
第 7 章 电化学	124
7.0 概况	124
7.1 学习要点	124
7.2 概念复习题	129
7.3 真题练习	131

本章答案.....	134
第 8 章 量子力学基础	148
8.1 学习要点	148
8.2 概念复习题	150
本章答案.....	151
第 9 章 统计热力学初步	153
9.1 学习要点	153
9.2 概念复习题	156
9.3 真题练习	157
本章答案.....	159
第 10 章 界面现象	162
10.1 学习要点.....	162
10.2 概念复习题.....	163
10.3 真题练习.....	164
本章答案.....	166
第 11 章 化学动力学	168
11.1 学习要点.....	168
11.2 概念复习题.....	174
11.3 真题练习.....	177
本章答案.....	182
第 12 章 胶体化学	193
12.1 学习要点.....	193
12.2 概念复习题.....	197
12.3 真题练习.....	198
本章答案.....	199
第 13 章 实验知识与技巧	201
13.1 学习要点.....	201
13.2 真题练习.....	201
附 1: 求曲线斜率的镜面法	204
附 2: 用 Mathematica 的解题过程	205
附 3: 方程系数求解	207
本章答案.....	208
附录 1 天津大学 2007 年硕士学位研究生入学考试试题	212
附录 2 天津大学 2007 年硕士学位研究生入学考试试题参考答案	215
附录 3 天津大学 2008 年硕士学位研究生入学考试试题	219
附录 4 天津大学 2008 年硕士学位研究生入学考试试题参考答案	221

第0章 预备知识

0.1 工具

“工欲善其事，必先利其器”在解题之前，考生应当有以下几种工具。

1. 计算器

要有档次高一些的科学计算器，至少要有4个储存器。具有作直线回归的功能。若能编30~50步小程序的更好。

2. 直尺与曲线尺（或曲线板）

手工作图的技能必然是需要直尺与曲线尺。

3. 一块矩形平面镜

镜子边缘要平滑而不锋利，用来做图解微分。即使计算机可以做数值微分，因为实验值有误差，数值微分稳定性不好，误差大。若先做一条曲线将实验数据代表的函数关系描出来，这等于将实验值光滑了一下，再在这条曲线上做图解微分，那微分的稳定性要好得多。做图解微分的方法，参看书末附1。

最后总结一句：各种工具要用得非常熟练。考场上分分秒秒都是宝贵的，只有平时运用自如，考时才能信手拈来。

0.2 各种题型的解题注意事项

1. 填空题

这类题往往在卷子的头部或尾部，占分20%左右。内容是概念题或小型的计算题或证明题。一般不允许将答案填在考卷里的题目（横线_____）上，要求将答案写到专用的答题纸上。过去曾有学生将答案填在考卷里的违规情况，整个20多分没有了，损失惨重。

2. 计算题

这类题一般占分50%左右。希望考生依循以下步骤解题，因为它简单而又有效。

① 认真读一遍原题。

② 在原题下列出已知条件，定义你所用的、代表各种变量的字母（符号），并将各已知变量的量值变换为以国家法定计量单位表示的量值（SI单位及可与国际单位制并用的我国法定计量单位），这实际也是第二遍读题的过程。

③ 必要时绘出简图，它可以帮助你理清思路，避免出错。而且很多时候在阅卷中，图也是计分的。

④ 列出计算公式，一步一步求解，中间过程得到的数值可以存入一个储存器，记下储存器标号，以便调用，在考卷上记下该值的储存器号（及有效数字），以便参考。

⑤ 复核：在整个考卷答完之后，逐题看一遍，或用另一种解法做一遍，或由结果出发做一次逆运算，查验是否有误。

3. 讨论题

约占分20%左右，答题前最好想一遍，列出简单的回答提纲，然后再动手写。答题要简明扼要，重点突出。关键点不要遗漏，无关的东西不要写，不会的不要胡编乱造，以免给阅卷

人留下坏印象。

4. 作图题与证明题 (过去比较少, 今后也许会有)

作图题用作图纸, 要标出纵、横轴代表的物理量及其单位, 每一分度只能代表 1、2、4、5、8 倍单位值, 不可代表 3、6、7、9 倍单位值, 以便于估读图上点的位置。图形大体与横轴成 45° , 太陡或太平坦都不好。而且纵、横轴的分划要体现出测量精度, 实验点要均匀分布于曲线两侧。若纵、横轴标明具体数字, 则坐标原点用数字 0 标出, 否则用 O (斜体) 标出。

证明题的证明方法要尽可能简单, 逻辑严密。证明方法可由 A (已知) $\rightarrow B$ (结果), 也可由 $B \rightarrow A$, 也可以是 $A \rightarrow C$ (另一中间结果) 和 $B \rightarrow C$ 。不要想当然地设定某种条件。例如, 若题中没有说明, 就不要认为讨论的系统是理想气体。

第1章 气体的 p 、 V 、 T 关系

1.1 学习要点

1. 理想气体状态方程

$$pV = nRT$$

2. 分压定律与分体积定律

$$p_B = y_B p_{\text{总}}, \text{ 其中: } y_B = \frac{n_B}{\sum_A n_A}$$

注: 为了更加明确, 此处 p 右下方加了“总”字, 表示是“总压力”, 以下类同。

或

$$p_B = \frac{n_B RT}{V_{\text{总}}}$$

$$V_B = \frac{n_B RT}{p_{\text{总}}}, y_B = \frac{V_B}{V_{\text{总}}} = \frac{p_B}{p_{\text{总}}}$$

3. 临界参数

① 临界温度 (T_c 或 t_c): 使气体能够被液化所允许的最高温度。(在该温度以上, 无论加多大压力, 都不可能使气体液化)

② 临界压力 (p_c): 临界温度 T_c 时的饱和蒸气压。(即在临界温度下使气体液化所需的最低压力)

③ 临界摩尔体积 ($V_{m,c}$): 在临界温度和临界压力下, 物质的摩尔体积。

④ 临界状态: 临界温度与临界压力下的状态。

⑤ 临界参数: T_c 、 p_c 、 $V_{m,c}$ 的统称。

⑥ 超临界状态: 温度与压力都略高于临界点的状态。

⑦ 超临界流体的特性: 密度大, 有一定溶解性能。在恒温变压或恒压变温时 (温度或压力稍有变化), 体积就有很大变化, 溶解性能也有变化。

4. 对“图 1-1 真实气体 p - V_m 等温线示意图”

中 $T > T_c$, $T = T_c$, $T < T_c$ 三种情况下曲线的形状要熟记。最好能随手画出。

5. 临界点的特征

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V_m}\right)_{T_c} = 0; \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V_m^2}\right)_{T_c} = 0 \quad (\text{实际是一个拐点})$$

6. 范德华方程

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

由 $V_m = \frac{V}{n}$ 可以很容易得到上式, 所以其推导的公式就不要记了, 只要练习其推导过程

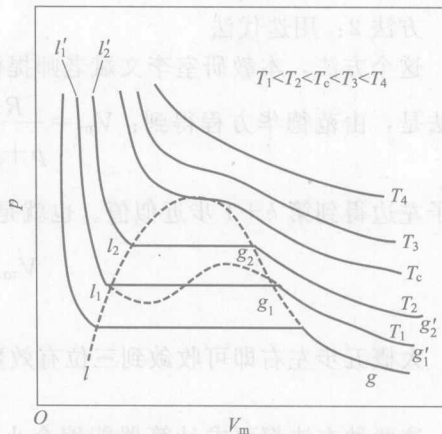


图 1-1 真实气体 p - V_m 等温线示意图

即可。

解范德华方程的三种情况：

① 已知 p 、 V_m 求 T ，代入即可；

② 已知 T 、 V_m 求 p ，代入即可；

③ 已知 p 、 T 求 V_m ，要解个一元三次方程。这个三次方程的解的意义，书上有讨论。

关于这个解的求法，这里略作讲解。

方法 1：用牛顿法弦切法

先由 $pV_m = RT$ 得到 V_m 的初值 $V_{m,0} = RT/p$

$$\text{设 } y = \left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) - RT = pV_m - pb + \frac{a}{V_m} - \frac{ab}{V_m^2} - RT \quad (1-1)$$

$$\text{所以 } \frac{dy}{dV_m} = p - \frac{a}{V_m^2} + \frac{2ab}{V_m^3} \quad (1-2)$$

$$V_{m,k+1} = V_{m,k} - \frac{y(V_{m,k})}{\left(\frac{dy}{dV_m}\right)_{V_{m,k}}}$$

其中， $y(V_{m,k})$ 指将 V_m 的第 k 步结果代入式(1-1)得到的 y ； $\left(\frac{dy}{dV_m}\right)_{V_{m,k}}$ 是指将 V_m 的第 k 步结果代入式(1-2)得到的 $\frac{dy}{dV_m}$ 。既然我们已有 $V_{m,0}$ ，那就可以求 $V_{m,1}$ ，求得了 $V_{m,1}$ ，就可以求 $V_{m,2}$ ……除非初值太坏，一般三、五步之后就会收敛的（第四位有效数字不变）。

方法 2：用迭代法

这个方法，本教研室李文斌老师提倡过，本人试过多次，结果不错，所以在此介绍。它的做法是，由范德华方程得到： $V_m = \frac{RT}{p + \frac{a}{V_m^2}} + b$ ，就利用此式子右边代入第 k 步得到的近似值，式子左边得到第 $k+1$ 步近似值。也就是

$$V_{m,k+1} = \frac{RT}{p + \frac{a}{V_{m,k}^2}} + b$$

大概五步左右即可收敛到三位有效数字左右。

这两种方法都要求计算器能编个小程序（至少也要有几个储存器），如果用笔记本电脑，那就没有那么麻烦了。（有了一个根，如何再求其余两个根就不用我说了吧！）建议读者用相关例题做一下练习，笔者用 Mathematica 做的练习请看第 13 章后附 2。

7. 维里方程

维里方程的重要性在于，用统计力学可以解释它的系数的物理意义。在这里，我们先熟悉它的两种形式。

$$pV_m = RT \left(1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \frac{D}{V_m^3} + \dots \right)$$

$$pV_m = RT(1 + B'p + C'p^2 + D'p^3 + \dots)$$

第二维里系数 B ，反映了二分子间的相互作用对气体 p 、 V 、 T 关系的影响。第三维里系数 C ，反映了三分子间的相互作用对气体 p 、 V 、 T 关系的影响。因此，由宏观 p 、 V 、 T 性质测定拟合得出的维里系数，可与微观上分子间作用势联系起来。

8. 压缩因子

定义: $Z = \frac{pV_m}{RT}$, 意义: $Z = \frac{V(\text{真实})}{V(\text{理想})}$, Z 的大小反映了真实气体对理想气体的偏差程度。

$Z > 1$ 真实气体比理想气体难于压缩; $Z < 1$ 真实气体比理想气体容易压缩。

临界压缩因子定义: $Z_c = \frac{p_c V_{m,c}}{RT_c}$

9. 对应状态原理

定义: $p_r = \frac{p}{p_c}$, $V_r = \frac{V_m}{V_{m,c}}$, $T_r = \frac{T}{T_c}$

式中, p_r 为对比压力; V_r 为对比体积; T_r 为对比温度; 总称为对比参数; 量纲均为 1。

对于氢、氦、氖, $p_r = \frac{p}{p_c + 800 \text{ kPa}}$, $T_r = \frac{T}{T_c + 8 \text{ K}}$ 。

对应状态: 若有几种不同气体具有相同的对比参数, 则我们说, 它们处于对应状态。

对应状态原理: 不同气体, 只要有二个对比参数相同, 则第三个对比参数一定大致相同。

10. 普遍化压缩因子图

它表示 $Z = f(T_r, p_r)$ 的普遍化关系 (一般误差 5% 左右)。注意: 当 $T_r < 1$ 时, 由于液化, 曲线中断。

用该图解题的三种情况如下。

① 已知 p 、 T 求 Z 、 V_m : 由 p_r 、 T_r 在图上查得 Z , 即可算 V_m 。

② 已知 T 、 V_m 求 Z 、 p : 需在压缩因子图上作辅助直线 $Z = \frac{pV_m}{RT} = \frac{p_c V_m}{RT} p_r$, 它与 T_r 线交点对应的 Z 和 p_r 即为所求值。

③ 已知 p 、 V_m 求 Z 、 T : 需作辅助图。

因为 p 、 V_m 已知, 所以有: $Z = \frac{pV_m}{RT} = \frac{pV_m}{RT_c} \times \frac{1}{T_r}$, 在绘图方格纸上绘出 $Z = \frac{pV_m}{RT_c} \times \frac{1}{T_r}$ 曲线, 在压缩因子图上沿垂线 $p_r = p/p_c$ 读出 $Z = f(T_r)$, 也绘在方格纸上。由两曲线交点, 即求出 Z 、 T_r 。(该问题用范德华方程解比较容易)

11. 偏导数的表示及它们之间的关系

若对某真实气体, 摩尔体积是温度与压力的函数: $V_m = f(T, p) = V_m(T, p)$, 则我们用记号 $\left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_p$ 表示当保持压力 p 不变时, V_m 对 T 的偏导数。

在高等数学中我们已经学过偏导数的表示法为 $\frac{\partial f}{\partial T}$, 或在目前情况下说是 $\frac{\partial V_m}{\partial T}$ 。这与我们在课本中使用的表示法, 基本是一样的。但是记号 $\left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_p$ 更明确地表示, V_m 是 T 与 p 两个自变量的函数, 而记号 $\frac{\partial V_m}{\partial T}$ 既没有明确 V_m 是几个自变量的函数, 也没有明确 V_m 是哪几个自变量的函数, 所以容易引起混淆与混乱。要知道, 右下角的变量不同, 代表的便完全是不同的事情。所以下面我们均采用如 $\left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_p$ 这种形式来表示偏导数, 请读者务必重视右下角的函数。

以下引入偏导数运算中常用的几个简单关系式, 以后我们还要用到它们。

$$\textcircled{1} \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \frac{1}{\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z}$$

$$\textcircled{2} \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1.$$

$$\textcircled{3} \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \left(\frac{\partial x}{\partial w}\right)_z \left(\frac{\partial w}{\partial y}\right)_z.$$

④ 若有 $dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy$, 则在保持变量 w 不变的条件下, 式子两边除以 dx , 则可得 $\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_w = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_w$ 。这条规则, 其实质是链式法则。即 z 是 x 与 y 的函数 $z = z(x, y)$, 而 y 是 x 、 w 的函数 $y = y(x, w)$; 所以有 $z = z(x, y) = z[x, y(x, w)]$, 由此可得:

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_w = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_w$$

在以后几章中, 我们经常要在热力学证明题中用到以上四个运算法则。

12. 定义

$\alpha_V = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ 称为恒压体积膨胀系数;

$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$ 称为恒温压缩系数(注意式子中的负号)。

看到这里, 联系到规则 $\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1$, 你一定会想到还有一个偏导数 $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$ 是可以由以上两者推导出来的, 所以还有一个恒容压力系数 $\beta = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$ 。它们之间的关系正是 $\alpha_V = \kappa_T \beta p$ 。

1.2 概念复习题

1. 在测量气体的压力时, 标准大气压相当于 (多少) 1.01325 bar, 或 (多少) 101325 Pa; 而 标准态 下的压力, 指的是 (多少) 100kPa bar 或 (多少) 100kPa Pa。

2. 方程 $pV = nRT$ 对理想气体和实际气体都适用吗?

3. 在以下临界点的描述中, 哪条是错误的? (2)

$$\textcircled{1} \left(\frac{\partial p}{\partial V_m}\right)_{T_c} = 0, \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V_m^2}\right)_{T_c} = 0;$$

② 在 p_c 、 $V_{m,c}$ 、 T_c 三个临界参数中, 临界体积 最容易 测定;

③ 在临界点, 液体与气体密度相同

4. 对于实际气体, 处于以下哪种情况, 其行为与理想气体近似? ()

① 高温高压; ② 高温低压; ③ 低温高压; ④ 低温低压

5. 若定义: $\alpha_V = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ 为恒压体积膨胀系数, $\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$ 为恒温压缩系数, 对于理想气体, $\alpha_V =$ 1/T, $\kappa_T =$ 1/p。

1.3 真题练习(这部分题的顺序是先概念题, 后计算题, 分别按时间顺序排)

1. 据有效数字运算规则, $1.67 - 0.21 + 12.233 =$ 13.693;

$0.75 \times 1.856 \div 4.20 =$ 0.33。(1991 年考研题)

2. 真实气体的压缩因子 Z 与处在临界点时的压缩因子 Z_c 的比值 $Z/Z_c = \frac{p_r V_r}{T_r}$ 。(1991 年考研题)

3. 已知水在 25°C 下的饱和蒸气压为 3.67kPa , 于 25°C 下, 在体积恒定容器中有少量液体水和被水蒸气饱和的空气共存 (设空气不溶于水), 容器的压力为 100kPa , 在此温度、压力下混合气体中空气的摩尔分数 $y_{\text{空}} = 0.9633$ 。若将该容器升温至 100°C 并保持不变, 达到平衡后, 容器中仍有一滴水存在, 则此时空气的摩尔分数 $y_{\text{空}} =$ (两空处都要填入具体数值)。设液体的体积可忽略。(2002 年考研题)

4. 写出实际气体压缩因子定义 $Z = \frac{pV_m}{RT}$, 当实际气体的 $Z > 1$ 时, 说明该气体比理想气体 难于压缩。(2003 年考研题)

5. 实际气体 A 的温度为 T , 其临界温度为 T_c , 当 $T < T_c$ 时, 该气体可通过加压被液化, 该气体的对比温度 $T_r =$ 。(2004 年考研题)

本章答案

1.2 概念复习题

1. 0.101325bar , 101325Pa ; 1.00bar , $1.00 \times 10^5\text{Pa}$ 。
2. 仅适用于理想气体及高温低压下的实际气体。
3. ②。在临界点, 温度与压力的微小变化, 会引起体积的很大变化。
4. ②。高温下, 分子运动动能大, 彼此之间的势能可忽略不计; 低压下, 气体体积大, 分子彼此之间的距离远, 分子的体积可忽略不计。
5. $\frac{1}{T}, \frac{1}{p}$ 。

1.3 真题练习

1. 13.69 ; 0.33

解: 加减法, 结果的有效数字位数, 与小数点后有效数字位数最少的数相同; 乘法, 结果的有效数字位数, 与有效数字位数最少的数相同。

2. 真实气体的压缩因子 Z 与处在临界点时的压缩因子 Z_c 的比值

$$Z/Z_c = \frac{p_r V_r}{T_r}, \text{ 由定义: } Z = \frac{pV}{RT}, Z_c = \frac{p_c V_c}{RT_c}$$

3. 解 压力单位取 kPa , 其余物理量若未注明, 均取国家法定计量单位。

$$25^\circ\text{C} \text{ 下: } y_{\text{空},1} = \frac{p_{\text{空},1}}{p_{\text{总},1}} = \frac{100 - 3.67}{100} = 0.9633 \text{ (kPa)}$$

100°C 下: 因为体积不变 $V_1 = V_2$, 液体水体积忽略不计,

因为

$$p_{\text{空},2}/T_2 = p_{\text{空},1}/T_1$$

所以

$$p_{\text{空},2} = \frac{p_{\text{空},1} T_2}{T_1} = \frac{(100 - 3.67)(273.15 + 100)}{273.15 + 25} \times \frac{\text{kPa} \times \text{K}}{\text{K}} = 120.56\text{kPa}$$

$$p_{\text{水},2} = 101.325\text{kPa}, \text{ 所以: } p_{\text{总},2} = (101.325 + 120.56)\text{kPa} = 221.89\text{kPa}$$

$$y_{\text{空},2} = \frac{p_{\text{空},2}}{p_{\text{总},2}} = \frac{120.56}{221.89} = 0.5433$$

4. $Z = \frac{pV_m}{RT}$; 难于压缩。

5. $< \frac{T}{T_c}$ 。

第2章 热力学第一定律

本章概念较多，要弄清概念；计算中单位要分清， $C_{V,m}$ 、 $C_{p,m}$ 、 R 中的能量单位是 J， $\Delta H_m^\ominus$ 、 $\Delta U_m^\ominus$ 中的能量单位一般是 kJ。

2.1 学习要点

1. 热力学基本概念

① 系统：我们所研究的那部分物质，即研究的对象。

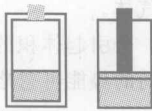
环境：是系统以外，与之相联系的那部分物质（但并不包括整个宇宙）。

系统与环境间有界面（假想的或真实的）分开，相互间可以有物质或能量的交换。

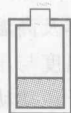
② 系统分为：封闭系统、隔离系统和敞开系统。



隔离系统的例子。一个完好的热水瓶：既不传热，也无体积功与非体积功的交换，且无物质交换



封闭系统的例子。一个不保温的热水瓶：传热但无物质交换；一个汽缸：有功的交换，但无物质交换



敞开系统的例子。一个打开塞子的热水瓶：既有能量交换，又有物质交换

③ 状态和状态函数。系统的状态即是它所有宏观性质（如温度 T ，压力 p ，体积 V ，热力学能 U 等）的总体表现。状态确定以后，系统所有的性质也就确定了。与达到该状态的历程无关。所以，各种性质均为状态的函数。各种性质即是状态函数。

因为，各种性质间存在一定的联系，在除了压力以外，没有其它广义力的场合，由一定量的、一定组成的流体系统，只需指定任意两个能独立改变的性质，即可确定系统的状态。

状态函数的特征：

- 函数的改变值 ΔX 只由系统变化的始态与末态决定，与变化的具体历程无关；
- 从数学上来看，状态函数的微分具有全微分的特性，全微分的积分和积分途径无关。

④ 广度和强度量。

广度量（或广度性质）：与物质的数量成正比的性质。它具有加和性。如 V ， C_p ， U ，…，等。

强度量（或强度性质）：与物质的数量无关的性质。它不具有加和性。如 p 、 T 和组成等。

广度量与广度量的比是强度性质，例如，定压热容 C_p 为广度量，物质的量 n 为广度量，摩尔定压热容 $C_{p,m}$ 为强度量。

⑤ 平衡态：在一定条件下，系统中各个相的宏观性质不随时间变化的状态；且如系统已

与环境达到平衡，则将系统与环境隔离，系统性质仍不改变的状态。

若系统处于平衡态，则系统满足：

- a. 内部有单一的温度，即热平衡；
- b. 内部有单一的压力，即力平衡；
- c. 内部各相组成不变，即相间扩散平衡；
- d. 内部各组分的物质的量不变，即化学平衡。

⑥ 过程和途径。

过程：系统由某一状态变化为另一状态的经历（或经过）。

途径：实现某一个过程的具体步骤。

状态函数法：在计算实际过程中状态函数的变化时，利用“状态函数的变化仅取决于始末态而与途径无关”的特性，设计始末态与实际过程相同的假设途径，经由计算该假设途径的状态函数变化来替代实际过程的状态函数变化的方法。

⑦ 热与功。

热：由于系统与环境间存在温差而交换的能量形式。系统吸热 Q 为正，放热 Q 为负。

除热之外，其它形式传递的能量统称为功。如体积功、电功、表面功等。系统得到环境做的功， $W > 0$ ，系统对环境做功， $W < 0$ 。

热与功都不是状态函数，它们应根据具体途径来计算。

⑧ 热力学能：系统内部能量的总和。符号 U ，单位 J。其绝对值是不知道的。它包括分子的平动能、转动能、振动能、电子能、原子核能及分子间相互作用的势能。 U 是状态函数，它的变化量只与始末态有关，与途径无关。

热力学能 U 为广度量。

2. 热力学第一定律

积分式：

$$\Delta U = Q + W$$

微分式：

$$dU = \delta Q + \delta W$$

还有其它功 $\delta W'$ 时：

$$dU = \delta Q - p dV + \delta W'$$

热力学第一定律还可表述为：第一类永动机是不可能造成的。

Q 与 W 都是途径函数，而 U 是状态函数， $\Delta U = Q + W$ ，说明了两个途径函数的代数和，为一个状态函数的变化值。

3. 恒容热、恒压热、焓

恒容热 (Q_V)：系统在恒容，且非体积功为零的过程中与环境交换的热。所谓恒容，指在整个过程中系统体积始终不变。

恒容过程体积功 W 为零，由第一定律可得

$$Q_V = \Delta U = U_2 - U_1$$

恒压热 (Q_p)：系统在恒压，且非体积功为零的过程中与环境交换的热。所谓恒压，指在整个过程中系统压力等于环境压力，且始终不变。

恒压热微分式为：

$$\delta Q_p = d(U + pV) = dH$$

积分式为：

$$Q_p = \Delta H$$

焓的定义：

$$H = U + pV$$

U 、 p 、 V 都是热力学状态函数，它们的乘积的加和 H 称为组合状态函数，也是热力学状态函数。它的单位是 J。它的绝对量值未知。

因为 U 与 pV 是广度量，所以 H 也是广度量。

$Q_V = \Delta U$ ， $Q_p = \Delta H$ ，两式表明，若满足非体积功为零且恒容或恒压的条件，热已与过程的热力学能变化或焓变化相等。（注意：在第 7 章原电池热力学讨论中，非体积功不为零，所