

高等学校教学参考书

物理化学解题指南

陈平初 詹正坤 万洪文 编



高等教育出版社
HIGHER EDUCATION PRESS

内容提要

本书是与“面向 21 世纪课程教材”《物理化学》(万洪文、詹正坤主编)配套的教学参考书。编写出版本书的目的,就是引导和帮助读者有意识地开拓思路、分析总结,掌握正确的方法和技巧,提高解题水平,从而加深对物理化学的基本概念、基本理论的理解,对相关的规律有更确切而形象的认识,以及提高逻辑思维和分析问题、解决问题的能力。

全书除第一篇外,其余五篇对应于主教材五个部分的内容:化学热力学、统计热力学基础、胶体与界面化学、化学动力学和电化学。这五篇都是由内容提要、概念辨析、解题方法及典型题解、习题简解组成。

本书可作为高等师范院校及其他高等院校本科化学及相关专业的教学参考书,与上述《物理化学》配套使用,也可单独使用。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学解题指南 / 陈平初, 詹正坤, 万洪文编. - 北京: 高等教育出版社, 2002. 12

ISBN 7-04-011586-7

I. 物... II. ①陈...②詹...③万... III. 物理化学 - 高等学校 - 解题 IV. 064-44

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2002)第 079551 号

出版发行 高等教育出版社
社 址 北京市东城区沙滩后街 55 号
邮政编码 100009
传 真 010-64014048

购书热线 010-64054588
免费咨询 800-810-0598
网 址 <http://www.hep.edu.cn>
<http://www.hep.com.cn>

经 销 新华书店北京发行所
印 刷 北京中科印刷有限公司

开 本 787×960 1/16
印 张 16.25
字 数 280 000

版 次 2002 年 12 月第 1 版
印 次 2002 年 12 月第 1 次印刷
定 价 20.60 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

前 言

解答习题是学习物理化学的一个不可缺少的重要环节。通过解题,可以发现对基本概念理解不深、对基本原理领会不透的方面,从而对相关的规律有更确切、更深刻、更形象的认识;可以巩固、加深和扩大所学的理论;可以发展逻辑思维和综合思考的能力;可以培养理论联系实际、善于分析问题和解决问题的能力。试图只听教师讲授和阅读教科书却不亲自动手演算习题来学习物理化学,其结果就好像为了学会游泳,却试图只通过阅读有关书籍而不下水一样。

诚然,牢固地掌握有关的理论知识,深刻地理解相关的基本概念,是解好习题的前提条件,但解题本身亦是一种创造性劳动,有其自身的规律与特点。要善于有意识地开阔思路、分析总结,掌握正确的方法和必要的技巧以提高解题的水平,本书就是为此目的而编写的。

本书是与面向 21 世纪课程教材《物理化学》(万洪文、詹正坤主编)配套的教学参考书。除第一篇外,本书的其余五篇对应于主教材五个部分的内容:化学热力学、统计热力学基础、胶体与界面化学、化学动力学和电化学。这五篇的每一篇都由内容提要、概念辨析、解题方法及典型题解、习题简解四个部分组成。习题简解部分给出了教材中每章后面练习题的简单解答过程。

本书对所涉及物理量的单位及符号都与主教材一致。参加教材编写的王键吉、肖小明、沈鹤柏、覃海错、童汝亭提供了部分习题及解答,周明华、陈涛参加了习题的解答校对工作,在此一并表示感谢。本书编写过程中参考了大量有关物理化学教材和物理化学教辅类书籍。本书的习题主要来自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、试题库的建设者及有关试卷的命题人表示深深的谢意。

由于水平所限,书中谬误之处难免,欢迎批评、指正。

编 者

2002.9.10

目 录

第一篇 概 述

1 解题步骤与解题技巧	1
1.1 解题的一般步骤	1
1.2 审题要领	2
1.3 确立解题思路的两种方法	4
1.4 如何把握公式使用条件	6
1.5 重点突破,势如破竹	13
1.6 有效的“状态函数法”	16
1.7 演算要诀	20
1.8 辨误数法	22
1.9 总结与提高	25

第二篇 化学热力学

2 内容提要	30
2.1 热力学基本定律	30
2.2 混合物与溶液	31
2.3 相平衡	32
2.4 化学平衡	33
3 概念辨析	33
3.1 状态、性质、状态函数	33
3.2 热和功	35
3.3 热力学能和焓	37
3.4 可逆过程和不可逆过程	38
3.5 自发过程、非自发过程及其判据	38
3.6 偏摩尔量	39
3.7 化学势	40
3.8 Clapeyron 方程应用要点	41
3.9 物种数与独立组分数关系	43
3.10 $\Delta_r G_m$ 与 $\Delta_r G_m^\ominus$	44
3.11 平衡常数与标准平衡常数	45

3.12	化学反应平衡移动	47
4	解题方法及典型题解	48
4.1	$\Delta U, \Delta H, W, Q$ 的各类计算方法	48
4.2	热力学偏微商关系式证法四则	58
4.3	熵变求算五法	64
4.4	ΔG 求法种种	74
4.5	非电解质溶液典型计算	83
4.6	相平衡典型题解	88
4.7	化学反应平衡典型计算	95
5	习题简解	105
5.1	热力学基本定律练习题(第一章)	105
5.2	多相多组分系统热力学练习题(第二章)	111
5.3	化学反应系统热力学练习题(第三章)	119

第三篇 统计热力学

6	内容提要	124
6.1	平动、转动、振动	124
6.2	Boltzmann 分布律	124
6.3	Boltzmann 熵定律	125
6.4	热力学量与配分函数	125
7	概念辨析	125
7.1	微观状态和宏观状态	125
7.2	独立子系统与相依子系统	126
7.3	统计力学基本假设	126
7.4	最概然分布与平衡分布	127
7.5	平衡统计三步曲	127
7.6	平衡和非平衡统计力学	127
8	解题方法及典型题解	128
8.1	Boltzmann 公式及其应用	128
8.2	配分函数的计算	129
8.3	热力学函数的计算	131
8.4	平衡常数的求算	133
9	习题简解	134
9.1	统计热力学基本概念及定律练习题(第四章)	134
9.2	统计热力学基本方法练习题(第五章)	135

第四篇 胶体及界面化学

10	内容提要	137
10.1	界面化学	137
10.2	胶体与大分子化合物溶液	138
11	概念辨析	138
11.1	界面张力与界面自由能	138
11.2	介稳状态	139
11.3	表面吸附量与表面浓度	140
11.4	物理吸附与化学吸附	140
11.5	胶体	141
11.6	电动电势与热力学电势	141
11.7	电解质对溶胶聚沉的影响	142
11.8	渗透压法测相对分子质量及 Donnan 平衡	142
12	解题方法及典型题解	143
12.1	比表面积及界面自由能的计算	143
12.2	表面过程热力学函数变化的计算	144
12.3	弯曲液面有关计算	144
12.4	表面吸附量有关计算	145
12.5	吸附等温式的应用	146
12.6	润湿与铺展	146
12.7	ζ 电势有关计算	146
12.8	大分子化合物平均相对分子质量的计算	147
12.9	Donnan 平衡有关计算	147
13	习题简解(第六章)	148

第五篇 化学动力学

14	内容提要	151
14.1	化学反应速率	151
14.2	Arrhenius 定律	151
14.3	反应动力学规律	151
14.4	典型复杂反应(对峙反应、平行反应、连续反应)	151
14.5	反应历程及近似处理方法	152
14.6	反应速率理论	152
14.7	反应级数的实验测定	152
14.8	链反应、光化学反应、催化反应	152
15	概念辨析	153

15.1	平衡转化率与反应速率	153
15.2	反应级数与反应分子数	154
15.3	速率系数与影响反应速率的因素	155
15.4	决速步骤与慢步骤	156
15.5	稳态近似和平衡假设	157
16	解题方法及典型题解	157
16.1	确定速率方程的三条途径	157
16.2	反应级数求法 10 种	161
16.3	速率系数的实验测定和理论计算	173
16.4	有关反应时间、反应程度的计算	184
16.5	有关控制和改变反应速率的计算	190
17	习题简解	197
17.1	基元反应动力学练习题(第七章)	197
17.2	复杂反应动力学练习题(第八章)	200

第六篇 电 化 学

18	内容提要	205
18.1	电解质溶液	205
18.2	可逆电池热力学	205
18.3	实际电极过程	206
19	概念辨析	207
19.1	电导率、摩尔电导率、极限摩尔电导率、离子极限摩尔电导率	207
19.2	平均离子活度、平均活度系数、平均浓度	208
19.3	电极电势	209
19.4	电池反应热效应	211
19.5	极化现象与超电势	213
20	解题方法及典型题解	214
20.1	电解质溶液典型计算	214
20.2	电池表示式与电池反应的“互译”	217
20.3	电池热力学计算	222
20.4	电极过程动力学计算	233
21	习题简解	237
21.1	电化学基础知识练习题(第九章)	237
21.2	应用电化学系统练习题(第十章)	243

参 考 文 献

第一篇 概 述

1 解题步骤与解题技巧

由于物理化学习题涉及的内容广泛,题目类型灵活多变,公式繁多且条件严格,所以除了应该牢固地掌握有关的理论知识、深刻地理解相关的基本概念外,研究解答各类习题的规律、特点及关键环节,探索解题的多种方法,积累解题技巧是很有必要的。

1.1 解题的一般步骤

1.1.1 进行题意分析

进行题意分析,即常说的审题,目的是弄清题意,这是回答任何类型的题目所必须进行的步骤。有的人在解题时,题目未看懂,甚至未看完就动手,一看到待求量,就列出含有该量的某个公式。在他们看来,解题步骤就是套公式和演算求解两步。这种瞎碰式的解题习惯是一种不科学的恶习,务必加以克服。同时,也切忌无目的地将题目读了一遍又一遍,这样可能始终是在云山雾海之中,一点解题“灵感”都产生不了。审题本身有一定的技巧或者说规律性,值得加以研究。

1.1.2 确立解题思路

确立解题思路,即找到解题规律,亦即找到联系题给已知量和待求量的数学关系式。

对于比较简单的题目,由已知量和待求量联想连接它们的关系式,并确认该关系在题给条件下成立(初学者最常见的错误就是将公式应用到它并不适用的过程中)即可。而对一些较复杂的题目,已知量和待求量的关系并非一目了然,而是涉及多个物理规律,解答这类题目有两种基本的思维方法,即分析法和综合法。

1.1.3 演算求解

演算是解题的一个重要环节,一步算错则前功尽弃。若平时练习只满足于

列出式子,不屑于具体的计算,考试时常常错误百出。

1.1.4 检查

(一) 辨误

一道题目做完了,其答案是否正确,由解题者自己作出判断往往是困难的。但对于某些题目,可遵循一定的规律排除部分错误答案,称之为辨误。辨误的主要依据是结果的物理意义与题意有无矛盾,量纲是否正确以及是否符合常理等。

(二) 验算(略)

1.1.5 讨论

题目做完了,应想一想,还有无别的解法;解题时易出现哪些方面的错误;出题者为什么出这道题;它能给予我们什么有益的启示;本题和以前做过的某题是否为同一类型,各有何特点;还有哪些类型的题目也可用本题的解法……勤于思考,总会有所收获,坚持下去,量变就会引起质变,就会发生飞跃。

概言之,解题过程一般可分为四个主要步骤:①理解题意,②拟定解题方案,③演算求解,④讨论所得结果。自觉地按上述四步有条不紊地解答每一道习题,是良好的学习习惯,是成熟的表现。

1.2 审题要领

审题没有一成不变的固定模式,然而,不同人的审题水平又确有高低之分,说明审题本身有一定的技巧或者说规律性。参考下面的步骤可能是有益的。

1.2.1 明确已知信息和待求目标

阅读完题目后,要尽快地在头脑中对题目已知什么和求什么有一个明确的认识,为此,应以比较清晰的方式表示之,即在草稿纸上罗列出题给的数据资料,同时注意两点:

- (1) 尽量将文字叙述“翻译”成数学语言。如:“绝热过程”可写成“ $Q=0$ ”。
- (2) 找出隐含的已知条件和近似条件。

1.2.2 弄清题目所涉及的过程

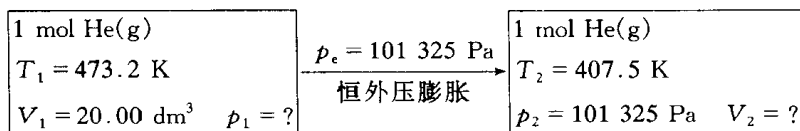
根据过程特点,可将题给已知条件分成几个部分。若用简图表示,则清晰醒目,可启发解题思路。下面以热力学学习题为例加以说明。

大多数物理化学习题均要涉及一个过程。平衡态热力学涉及的过程其系统初始态为一平衡状态,而平衡态的维持,是在一定条件(或称“限制”)下得以实现的。当条件改变时,系统的性质发生变化直至达另一平衡态,即终态。所以,我们解答平衡态热力学学习题时,首先应主动找出有关初态条件、过程条件、终态条件三组数据,明确其中哪些已由题目直接给出,哪些可间接求出。为了眉目清晰,通常画出联系三者的框图。

【例 1】 1 mol He 气由 473.2 K、20.00 dm³ 反抗 101 325 Pa 的恒外压膨胀

至 407.5 K, 求该过程的 W 。

[题意分析] 该题目涉及的过程为:



画出框图后, 要能将已知条件归类, 便于明确其中关系。

$p_2 = 101\,325 \text{ Pa}$ 为隐含的已知条件。读者应注意此类恒外压膨胀至终态压力等于外压时, 习惯上不作交代。 p_1 、 V_2 为间接已知条件。

将 He 气视为理想气体(近似条件), 则由理想气体状态方程可知 p_1 、 V_2 , 该近似条件之所以可用, 原因有二: ①题给条件下 He 气可近似地视为理想气体, ②若不是理想气体, 因题目未给出其状态方程, 不可能求解。

[解题思路] 恒外压过程求功公式为 $W = p_e(V_2 - V_1)$ 。 p_e 已知, V_2 可由 $p_2 V_2 = nRT_2$ 求得。

[解] 若视 He 气为理想气体, 则

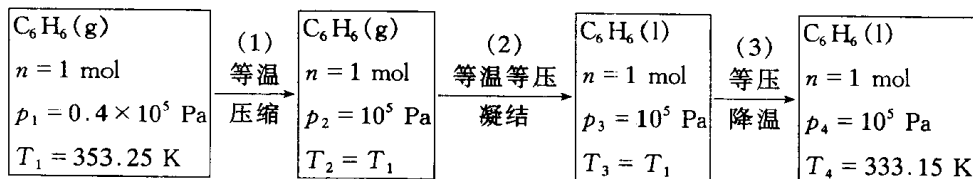
$$V_2 = \frac{nRT_2}{p_2} = \frac{1 \times 8.314 \times 407.5}{101\,325} \text{ m}^3 = 33.44 \times 10^{-3} \text{ m}^3$$

则:

$$W = p_e(V_2 - V_1) = [101\,325(33.44 - 20.00) \times 10^{-3}] \text{ J} = 1.362 \text{ kJ}$$

[例 2] 已知苯在 10^5 Pa 、 80.1°C 时沸腾, 其汽化热为 $30\,878 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。液态苯的 $C_{p,m} = 142.7 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。将 1 mol 、 $0.4 \times 10^5 \text{ Pa}$ 的苯蒸气在等温 (80.1°C) 下压缩至 10^5 Pa , 然后凝结为液态苯, 并将液体冷却到 60°C 。求整个过程的熵变, 设苯蒸气为理想气体。

[题意分析] 整个过程可表示为:



$$\Delta_{\text{vap}} H_m^\ominus(\text{C}_6\text{H}_6) = 30\,878 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}, C_{p,m}[\text{C}_6\text{H}_6(\text{l})] = 142.7 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3$$

画出框图后, 就将这一较复杂的过程清晰地展现出来, 对每一步用什么公式, 可有条不紊地加以考虑。代入数字演算时, 也可避免发生张冠李戴的错误。

$$[\text{解}] \quad \Delta S_1 = nR \ln \frac{p_1}{p_2} = \left(1 \times 8.314 \ln \frac{0.4 \times 10^5}{10^5} \right) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = -7.618 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_2 = \frac{n \Delta_{\text{g}} H_m^\ominus}{T} = \frac{1 \times (-30\,878)}{353.25} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = -87.41 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_3 = nC_{p,m} \ln \frac{T_4}{T_3} = \left(1 \times 142.7 \ln \frac{333.15}{353.25} \right) \text{J} \cdot \text{K}^{-1} = -8.360 \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = -103.4 \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

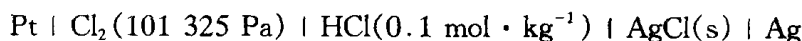
并非所有物理化学题目都要画框图,但仔细分析题意,弄清题目涉及的过程和已知什么、求什么,是普遍适用的。

1.3 确立解题思路的两种方法

1.3.1 分析法

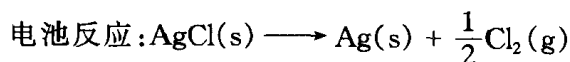
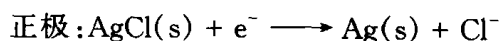
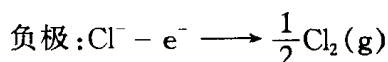
分析法即“执果索因”法:从待求量出发,由未知找需知,再找需知……如果需知恰好是已知,解题思路就明确了。

【例3】 对于电池:



已知:AgCl在25℃的标准生成热是 $-126.91 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。Ag、AgCl和 $\text{Cl}_2(\text{g})$ 在25℃的规定熵分别是 42.661 、 96.015 和 $243.64 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。试计算25℃时电池的电动势。

【题意分析】 所给电池的电池反应如下:



已知25℃时:

$$\Delta_f H_m^\ominus(\text{AgCl, s}) = -126.91 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, S_m^\ominus(\text{Ag, s}) = 42.661 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1},$$

$$S_m^\ominus(\text{AgCl, s}) = 96.015 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}, S_m^\ominus(\text{Cl}_2, \text{g}) = 243.64 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

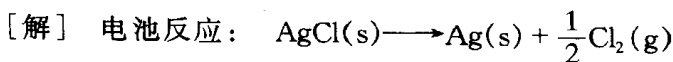
求 $E^\ominus$ 。

【解题思路】

1. 由 $\Delta_r G_m^\ominus = -zFE^\ominus$,若能求出电池反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$,则 $E^\ominus$ 可求;

2. 由 $\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T\Delta_r S_m^\ominus$,若知电池反应的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 和 $\Delta_r S_m^\ominus$,则 $\Delta_r G_m^\ominus$ 可求;

3. 由 $\Delta_r H_m^\ominus = \sum \nu_B \Delta_f H_m^\ominus(\text{B})$ 和 $\Delta_r S_m^\ominus = \sum \nu_B S_m^\ominus(\text{B})$ 及题给已知数据可求得 $\Delta_r H_m^\ominus$ 和 $\Delta_r S_m^\ominus$ 。



则

$$\begin{aligned}\Delta_r H_m^\ominus &= [0 - 0 - \Delta_f H_m^\ominus(\text{AgCl}, s)] \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 126.91 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r S_m^\ominus &= S_m^\ominus(\text{Ag}, s) + \frac{1}{2} S_m^\ominus(\text{Cl}_2, g) - S_m^\ominus(\text{AgCl}, s) \\ &= \left(42.661 + \frac{1}{2} \times 243.64 - 96.015\right) \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 68.466 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m^\ominus &= \Delta_r H_m^\ominus - T \Delta_r S_m^\ominus = (126.91 \times 10^3 - 298.15 \times 68.466) \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 106\,497 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$E^\ominus = -\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{zF} = -\frac{106\,497}{1 \times 96\,500} \text{ V} = -1.103\,6 \text{ V}$$

故电池写反了。

即使是较简单的题目,亦不应慌忙“套公式求解”。思维有一定的“模式”,条理清晰,可避免因忙中出错,而将本来很容易求解的题目错得莫名其妙。

1.3.2 综合法

同时从已知量和待求量出发(并非所谓“从两头挤中间”的方法),从多个不同的角度列出关联待求量和已知量的关系式,将几个关系式联合处理,找出待求量和已知量的函数关系,从而求解(常为联立方程求解)。综合法相对于分析法而言,具有较大的灵活性,比较难于掌握,要求我们对基础知识理解、掌握得更深刻牢固,对某类题目有比较丰富的解题经验。

【例4】80℃时纯苯的蒸气压为100 kPa,纯甲苯的蒸气压为38.7 kPa。若有苯-甲苯的气-液平衡混合物,80℃时气相苯的摩尔分数为0.30,求液相的组成和蒸气压。

【题意分析】已知: $p_{\text{苯}}^* = 100 \text{ kPa}$, $p_{\text{甲苯}}^* = 38.7 \text{ kPa}$, $y_{\text{苯}} = 0.30$ ($y_{\text{甲苯}} = 0.70$)。求 $x_{\text{苯}}$ ($x_{\text{甲苯}}$) 及 p 。

该题为多组分系统气液两相平衡问题:

苯-甲苯的液相混合物可视为理想溶液,则 Raoult 定律成立;

其平衡气相可视为理想气体,则分压定律成立。

经验告诉我们,上述两定律是描述气液两相平衡系统有关变量的十分有用的关系式。

【解题思路】利用综合法。

对于组分苯,由 Raoult 定律:

$$p_{\text{苯}} = x_{\text{苯}} p_{\text{苯}}^*$$

由分压定律:

$$p_{\text{苯}} = y_{\text{苯}} p$$

同理,对于组分甲苯有:

$$p_{\text{甲}} = x_{\text{甲}} p_{\text{甲}}^*, p_{\text{甲}} = y_{\text{甲}} p$$

加上 $\sum x = 1$ 、 $\sum y = 1$, 共 6 个方程, 9 个变量, 其中 3 个已知, 故原则上所有未知量均可求。

[解]
$$p_{\text{苯}} = x_{\text{苯}} p_{\text{苯}}^* = y_{\text{苯}} p, p_{\text{甲}} = x_{\text{甲}} p_{\text{甲}}^* = y_{\text{甲}} p$$

两式相除

$$\frac{x_{\text{苯}} p_{\text{苯}}^*}{x_{\text{甲}} p_{\text{甲}}^*} = \frac{y_{\text{苯}}}{y_{\text{甲}}}$$

则

$$\frac{x_{\text{苯}}}{1 - x_{\text{苯}}} = \frac{y_{\text{苯}} p_{\text{甲}}^*}{(1 - y_{\text{苯}}) p_{\text{苯}}^*}$$
$$\frac{x_{\text{苯}}}{1 - x_{\text{苯}} + x_{\text{苯}}} = \frac{y_{\text{苯}} p_{\text{甲}}^*}{(1 - y_{\text{苯}}) p_{\text{苯}}^* + y_{\text{苯}} p_{\text{甲}}^*}$$

所以

$$x_{\text{苯}} = \frac{0.3 \times 38.7}{(1 - 0.3) \times 100 + 0.3 \times 38.7} = 0.142$$

$$x_{\text{甲}} = 1 - 0.142 = 0.858$$

$$p = \frac{p_{\text{苯}}}{y_{\text{苯}}} = \frac{x_{\text{苯}} p_{\text{苯}}^*}{y_{\text{苯}}} = \frac{0.142 \times 100}{0.30} \text{ kPa} = 47.3 \text{ kPa}$$

本题用分析法很困难, 读者不妨尝试一下。

“分析法”适用于已知量和待求量之间有“线形”联系的习题。

“综合法”适用于多个已知量和待求量之间形成“面”的联系的习题。

有时可将上述两种方法结合起来运用, 还可以考虑解题思路用分析法, 具体解题时用综合法。当然, 这都要视具体题目而定。(见后面的相关例题)

1.4 如何把握公式使用条件

初学物理化学者最常见的错误, 就是不顾使用条件盲目套用公式。而物理化学的诸多公式有着各自不同的严格的适用条件, 这也是最令初学者头痛的问题之一。注意以下几点可能是有益的。

1.4.1 理论公式的使用条件

许多理论公式的建立, 第一步即建立物理模型。为了从复杂的实际事物中突出主要矛盾, 找到基本规律, 往往将一些次要因素简化, 或对模型理想化。这些简化或理想化给理论公式的成立带来一定的约束, 这个约束就是公式的使用条件。如: 理想气体状态方程, 简单碰撞理论求 k 公式, Langmuir 吸附等温式……其适用范围都受到导出公式时所建立的模型的限制。因此, 应用这些公式时要考虑所处理的系统是否相同于或近似相同于理论模型。

1.4.2 热力学基本定律的普适性

经典热力学基本定律,如第一定律和第二定律,是面对大量的、宏观的、直接的现象观测和实验事实,没有人造的假想、理想化或简化[如统计力学的等概率假设(假想)、理想气体(理想化)、van der Waals 气体(简化)],利用归纳综合法,把感性的认识上升到理性的定律,并立即接受大量实践的检验。这些定律的产生符合人类认识真理的客观规律,在较广泛的观测范围内无条件成立。

必须明确的是,不能把热力学定律的某些数学表达式完全等同于相应的热力学定律。如第一定律的数学表达式 $\Delta U = Q + W$ 对于开放系统就不成立,它只是反映热力学第一定律在封闭系统(含孤立系统)范围内的规律。

1.4.3 恒成立的定义式

热力学函数 H 、 G 、 F 由几个热力学状态函数经有限次简单复合而得,故仍为状态函数。其定义式为:

$$H \equiv U + pV, G \equiv H - TS, F \equiv U - TS$$

是在任何条件下均成立的恒等式。常见的恒成立的定义式还有 $\delta W_{\text{体}} \equiv p_e dV$ 等。

1.4.4 “派生公式”的使用条件

“由特殊到一般,又由一般到特殊”是认识事物的辩证进程。经典热力学基本定律的产生,是“由特殊到一般”的过程。而我们研究的往往是特定条件下的现象,如化学反应多在等温等压或等温等容条件下进行,故常常从基本定律出发,在特定条件的制约下,经过严格的逻辑推理,演绎出一些特定条件下适用的派生公式。这就是“从一般到特殊”的过程。在解决处于该条件下的具体问题时,可以直接运用这些派生公式,不必总是着眼于基本定律而从头开始。

把握公式使用条件,首先应能区分哪些关系式是基本定律的数学表达式或定义式,哪些关系式是由基本定律的数学表达式或定义式演绎得到的派生公式;其次,应明确这些派生公式是在哪些条件下推导出来的。

例如:在“热力学第一定律”部分,最基本和恒成立的关系式只有三个:

第一定律数学表达式: $\Delta U = Q + W$ (1.4.1)

定义式: $\delta W_{\text{体}} = -p_e dV$ (1.4.2)

定义式: $H = U + pV$ (1.4.3)

其中式(1.4.1)对封闭系统恒成立,式(1.4.2)和式(1.4.3)无任何条件限制恒成立。这些无疑是要牢记的。同时,由这三个公式出发可得到许多派生公式。例如:

$$(一) \Delta H = Q_p, \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$$

推导过程	演绎条件	公式使用条件
$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV)$	式(1.4.3)	无条件成立
$= \Delta U + p\Delta V + V\Delta p$	(恒等变形)	
$= \Delta U + p\Delta V$	$\Delta p = 0$ (等压过程)	等压过程
$= Q + W + p\Delta V$	式(1.4.1)	封闭系统, 等压过程
$= Q - p\Delta V + W' + p\Delta V$	式(1.4.2)及等压条件	等压过程
$= Q_p$	$W' = 0$ (无其他功)	封闭系统、等压、无其他功过程
$= \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$	C_p 有意义 (相变化、化学变化过程中 C_p 为无穷大, 无物理意义)	无相变化, 无化学变化过程

故上述公式对封闭系统、等压、无其他功的简单变化过程成立。

显然, 推导公式时应用过的条件, 是该公式成立的保证, 即该公式的使用条件。

(二) $W_{\text{体}} = nRT \ln(p_2/p_1)$

推导过程	演绎条件	公式使用条件
$W_{\text{体}} = \int_{V_1}^{V_2} p_e dV$	式(1.4.2)	恒成立
$= \int_{V_1}^{V_2} (p \pm dp) dV$	$p_e = p \pm dp$	可逆过程
$= \int_{V_1}^{V_2} p dV$	(略去二阶无穷小)	
$= \int_{V_1}^{V_2} (nRT/V) dV$	$pV = nRT$	理想气体系统
$= nRT \int_{V_1}^{V_2} d \ln V$	nRT 为常数	等温过程
$= nRT \ln(V_2/V_1)$		
$= nRT \ln(p_2/p_1)$	$p_1 V_1 = p_2 V_2$	理想气体, 等温过程

故上述公式对于理想气体系统、等温可逆过程成立。

在“热力学第二定律”部分, 恒成立的有:

$$\text{第二定律数学表达式:} \quad dS - \frac{\delta Q}{T} \geq 0 \quad (1.4.4)$$

$$\text{定义式:} \quad G = H - TS \quad (1.4.5)$$

$$\text{定义式:} \quad F = U - TS \quad (1.4.6)$$

本部分其他公式大多可由式(1.4.1)~(1.4.6)导出。

因此,牢记基本公式,并能弄清每个“派生公式”的来龙去脉,就能理解各个公式的适用条件,从而避免乱用(滥用)公式的错误。在此基础上多加练习,就能心中有数,运用自如。

1.4.5 充分条件和必要条件

如上所述,由基本公式(或定义式)在特定条件制约下演绎得来的公式,演绎过程中应用了的条件,就构成了该公式的使用条件。但要注意的是,这些条件并不具有唯一性,即它们只是公式成立的充分条件,而不是必要条件。这是因为,从同一基本公式出发,有可能在各自不同的条件,推导出同一“派生公式”。从不同的起点,应用不同的条件,也有可能推导出同一“派生公式”。下面举例说明。

$$(一) dU = C_V dT \quad (1.4.7)$$

1. 由式(1.4.1)出发:

$$dU \stackrel{(a)}{=} \delta Q - \delta W \stackrel{(b)}{=} \delta Q - p_e dV - \delta W' \stackrel{dV=0, W'=0}{=} \delta Q = C_V dT$$

故式(1.4.7)对无相变化、无化学变化(因公式中有 C_V)的等容、无其他功的过程成立。

2. 对单组分均相封闭系统有: $U = f(T, V)$

据状态函数全微分性质:

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

(1) 对于等容过程:因为 $dV = 0$, 所以 $dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT = C_V dT$, 故式(1.4.7)对等容的简单变化过程成立。

(2) 对于理想气体系统: $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0$ (理想气体的热力学能为温度的单值函数), 故 $dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT = C_V dT$, 因此, 式(1.4.7)对理想气体系统简单变化过程成立。

可见式(1.4.7)在两种情况下成立, 即对理想气体系统简单变化过程, 无论等容与否均成立; 而对于实际气体或液、固体(非理想气体)式(1.4.7)在等容的条件下才成立。

初学者常常认为, 式(1.4.7)中有等容热容 C_V , 所以等容是公式成立的必

要条件。

类似的还有 $dH = C_p dT$ (初学者常产生的疑问是,为什么等容条件下可用公式 $dH = C_p dT$,而等压条件下能用公式 $dU = C_v dT$)。

$$(二) W = (p_2 V_2 - p_1 V_1) / (\gamma - 1) \quad (1.4.8)$$

1. 一般物理化学教材均据理想气体绝热可逆过程方程式 $pV^\gamma = K$, 由体积功的定义式推导出式(1.4.8), 故其对理想气体绝热可逆过程成立。

2. 对理想气体绝热过程(无论可逆与否)有:

$$\text{因为} \quad Q = 0$$

$$\begin{aligned} \text{所以} \quad W = \Delta U &= C_v (T_2 - T_1) = \frac{nR(T_2 - T_1)}{nR/C_v} \\ &= \frac{nRT_2 - nRT_1}{(C_p - C_v)/C_v} = \frac{p_2 V_2 - p_1 V_1}{\gamma - 1} \end{aligned}$$

显然, 式(1.4.8)对理想气体绝热不可逆过程亦成立。

$$(三) dG = -SdT + Vdp \quad (1.4.9)$$

一般物理化学教材是利用热力学第一、第二定律联合表达式及可逆、 $W' = 0$ 的条件推导出该公式的, 所以该式对 $W' = 0$ 的可逆过程成立。

还可以从另一角度推导此公式。一般情况下(例如不考虑表面现象), 对于一个非单组分 or/and 非均相 or/and 非封闭系统有:

$$\begin{aligned} G &= f(T, p, n_1, n_2, \dots) \\ dG &= \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{T, p, n_{i \neq 1}} dn_1 + \dots \\ &= -SdT + Vdp + \sum \mu_B dn_B \end{aligned}$$

1. 对于 $W' = 0$ 的可逆过程有 $\sum \mu_B dn_B = 0$, 故 $dG = -SdT + Vdp$ 。

2. 对于单组分均相封闭系统, 因为单组分系统不存在组分间转变(化学变化), 均相系统不存在相间转变(相变化), 封闭系统不存在系统与环境间物质的交换, 故恒有 $dn_B = 0$, 所以 $\sum \mu_B dn_B = 0$, 故亦有 $dG = -SdT + Vdp$ 。

可见, 对于单组分均相封闭系统的不可逆过程, 式(1.4.9)亦成立。

3. 若进一步讨论, 可知只要 $G = f(T, p)$ 成立(即两个状态参变量就能确定系统的热力学状态), 式(1.4.9)就成立。一般情况下(例如无突出的表面现象), 我们认为对于(物质质量一定的)单组分均相封闭系统, $G = f(T, p)$ 是成立的。

其他由 $dG = -SdT + Vdp$ 推导出来的公式, 亦在前述条件下成立。如理想气体等温过程 $dG = Vdp$, $\Delta G = nRT \ln(p_2/p_1)$ 等。

1.4.6 含有常数的公式