



高等学校教学用书

# 物理化学学习指导

张积树 孟阿兰 葛晓萍 编

考研必备



化学工业出版社  
教材出版中心

5.114

5.114

高等学校教学用书

# 物理化学学习指导

张积树 孟阿兰 葛晓萍 编

化学工业出版社  
教材出版中心  
·北京·

(京) 新登字 039 号

**图书在版编目 (CIP) 数据**

物理化学学习指导/张积树 孟阿兰 葛晓萍 编 北京:  
化学工业出版社, 2002.7

高等学校教学用书

ISBN 7-5025-3816-X

I. 物… II. ①张… ②孟… ③葛… III. 物理化  
学-高等学校-教学参考资料 IV. 064

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2002) 第 027343 号

---

高等学校教学用书

**物理化学学习指导**

张积树 孟阿兰 葛晓萍 编

责任编辑: 杨 菁

责任校对: 郑 捷

封面设计: 郑小红

\*

化学工业出版社 出版发行  
教材出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

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

\*

新华书店北京发行所经销

北京市昌平振南印刷厂印刷

三河市延风装订厂装订

开本 787×1092 毫米 1/16 印张 18 $\frac{1}{4}$  字数 454 千字

2002 年 7 月第 1 版 2002 年 7 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-3816-X/G·1012

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

物理化学是一门理论性很强的学科，所涉及的基本概念多而且抽象，公式多、推导复杂、应用条件严格，内容系统性强，在学习过程中尤其感到做题难。历届学生在考研时，物理化学往往得分不高。在多年的教学实践中我们体会到，学习好物理化学，关键在于准确、深入地理解基本概念，掌握各主要公式的适用条件，能灵活运用物理化学的基本原理去分析和解决实际问题。

《物理化学学习指导》是一本用于学生学习特别是考研复习的教学参考书。本书内容包括各章的主要内容辨析、主要公式及其适用条件、例题解析、习题及参考答案。这些例题和习题，相当一部分是各院校硕士研究生入学考试试题。

各章的主要内容辨析，就各章的基本概念、重点和难点内容进行了比较深入的探讨，使学生更易掌握基本概念的主要涵义，对重点和难点内容以及这些内容之间的内在联系有更加系统的理解和掌握。

主要公式及其适用条件，则就各章的主要公式进行必要的解释，特别是对使用它们所适用的条件进行了较为详细的说明。这样可以使同学们更加准确地掌握和更加灵活地应用这些公式。

例题解析是本书的主要内容，它选择的题目由浅入深，既有单一正确使用公式即可解决的例题，更有相当数量的例题是本章内甚至联章的综合题，编者力图引导读者正确运用基本概念，准确而又灵活地分析题意，在解题过程中对物理化学系统内容有更充分的理解，从而更好地掌握解题方法。

习题及参考答案也是本书的主要内容，它是建立在以上三部分内容的基础上，为了考察同学运用基本概念和主要公式来解决问题的能力层次，在参考答案中把解题的主要步骤都列了出来，从这些主要步骤就可以清楚地反映出解题思路，也有利于帮助同学们对自己解题的能力层次和正误程度有一个较为准确的自我判断，从而使自己的学习更有针对性。

在编写本书时严格执行国家标准及国际标准（ISO）关于物理量表示方法及运算规则的规定。采用压力  $p^{\ominus} = 100\text{kPa}$  作为标准压力。

本书可供理工科大学、综合大学、高等师范院校及其他大专院校有关专业教师备课参考及研究生考生复习。本书由张积树教授统稿，各章主要撰稿人是：孟阿兰副教授（1、2、3章），葛晓萍副教授（7、8、9章），任志华副教授（4、5章）和张积树教授（6章）。

青岛科技大学物理化学教研室全体教师都对如何编好本书提出了许多指导性意见，在此表示衷心感谢。

本书是山东省教学改革试点课程系列教材之一，一直受到山东省教育厅、学校各级领导的关注和支持，编者对在本书出版过程中给予各种帮助和支持的所有人士一并表示感谢。

由于编者水平所限，书中错误与不当之处在所难免，希望得到广大读者的批评指正。

编 者

2002年4月于青岛

# 目 录

<b>第 1 章 热力学基础</b> .....	1
1.1 主要内容辨析 .....	1
1.2 主要公式及适用条件 .....	7
1.3 例题解析 .....	16
1.4 习题 .....	39
1.5 参考答案 .....	45
<b>第 2 章 化学平衡</b> .....	51
2.1 主要内容辨析 .....	51
2.2 主要公式及适用条件 .....	57
2.3 例题解析 .....	60
2.4 习题 .....	75
2.5 参考答案 .....	81
<b>第 3 章 相平衡</b> .....	86
3.1 主要内容辨析 .....	86
3.2 主要公式及适用条件 .....	96
3.3 例题解析 .....	100
3.4 习题 .....	116
3.5 参考答案 .....	121
<b>第 4 章 量子力学基础知识</b> .....	126
4.1 主要内容辨析 .....	126
4.2 主要公式及适用条件 .....	128
4.3 例题解析 .....	128
4.4 习题 .....	137
4.5 参考答案 .....	139
<b>第 5 章 结构化学基础</b> .....	141
5.1 主要内容辨析 .....	141
5.2 主要公式及适用条件 .....	143
5.3 例题解析 .....	144
5.4 习题 .....	153
5.5 参考答案 .....	155
<b>第 6 章 统计热力学初步</b> .....	160
6.1 主要内容辨析 .....	160
6.2 主要公式及适用条件 .....	163
6.3 例题解析 .....	166
6.4 习题 .....	175

6.5 参考答案 .....	178
<b>第7章 电化学</b> .....	181
7.1 主要内容辨析 .....	181
7.2 主要公式及适用条件 .....	184
7.3 例题解析 .....	187
7.4 习题 .....	201
7.5 参考答案 .....	207
<b>第8章 界面现象与胶体</b> .....	214
8.1 主要内容辨析 .....	214
8.2 主要公式及适用条件 .....	216
8.3 例题解析 .....	217
8.4 习题 .....	227
8.5 参考答案 .....	232
<b>第9章 化学动力学</b> .....	235
9.1 主要内容辨析 .....	235
9.2 主要公式及适用条件 .....	238
9.3 例题解析 .....	241
9.4 习题 .....	259
9.5 参考答案 .....	268
<b>附录</b> .....	280
附录1 物质的标准摩尔生成焓、标准摩尔生成吉布斯函数、标准摩尔熵 和摩尔热容 (100kPa) .....	280
附录2 某些有机化合物的标准摩尔燃烧焓 (25℃) .....	283
附录3 基本物理常量 .....	284

# 第 1 章 热力学基础

## 1.1 主要内容辨析

### 1.1.1 系统与环境

热力学中把所研究的对象（物质及其空间）称为系统。而把除系统外与系统有密切联系的物质及其所在空间称为环境。这里所说的联系是指能量或物质交换。需要注意以下几点。

① 系统与环境的划分是人为的，他们的选取要为研究目的服务，但一经确定，在研究中就不能随意变更系统和环境的范围，否则会出现矛盾。

② 系统与环境间可以有也可以没有实际界面存在。环境必须是与系统有相互影响的有限部分，他们是宏观的系统与环境——既无统计涨落，又非无限大的情况。

③ 根据系统与环境间的联系不同，可将系统分为三类：敞开系统；封闭系统；孤立系统。由于自然界中的一切事物总是相互联系、相互影响的，因此孤立系统是一种假想的系统，实际并不存在，但实践中可以把受环境影响很小的系统近似看作孤立系统。此外，若将非孤立系统与对其有影响的那一部分环境加在一起，构成一个新系统，则此新系统可看作是孤立系统，这是应用熵判据时常用的处理方法。

还须强调指出，选择系统是求解热力学学习题的第一步，也是非常关键的一步。系统选择不当，将会使求解陷入困境从而不得其解。然而，很难说出一个选取系统的通用方法，只能通过对具体问题具体分析得到。

### 1.1.2 状态、状态函数与过程量

系统一切宏观性质（包括物理性质、化学性质）的综合称为状态。一个确定的系统具有一定状态，描述状态的宏观量被称为系统的热力学性质。热力学性质可分为容量性质和强度性质两大类。前者与系统的量有关，在一定条件下具有加和性，如质量、热力学能、熵等；后者与系统的量无关，不具有加和性，如温度、压强等。容量性质与强度性质在一定条件下可以相互转化，如  $V_m = V/n$ ， $\rho = m/V$  等。

系统的热力学性质由系统所处的状态决定，是系统状态的单值函数，因此又称为状态函数。状态函数的特点是：状态一定，状态函数的值一定；状态改变，状态函数的改变值只与始终状态有关，而与变化途径无关。这表明状态函数是单值、连续、可微函数。

系统的状态函数很多，但确定一个系统的状态并不需要测定所有的状态函数，因为各状态函数间存在内在联系。描述系统状态所需的最少状态函数数取决于系统的复杂程度。对纯物质单相封闭系统，只需指定物质的量及任意两种性质，任意状态函数通常表示为： $X = X(n, T, p)$ ；而对多组分单相系统： $X = X(T, p, n_A, n_B, \dots)$ ；对于更复杂的系统，则需要更多的变量才能确定系统的状态。

状态函数与过程量是两类完全不同的物理量。前者是系统的属性，用于描述系统的状态，而后者是过程的属性，用于描述过程。计算状态函数增量时，只需考虑始、终状态，求解比较简单。且在计算状态函数增量时，若给定过程不能或不易求得，可设计过程进行计算，如设计过程计算  $\Delta U$ 、 $\Delta H$ 、 $\Delta G$  等。而过程量是不可以设计过程计算的，因为对于不

同的过程，过程量的值可能不同。我们所接触的最典型的过程量是热和功，它们只有在过程进行中才有意义，一旦过程结束，就谈不上功和热的存在。

但在某些特定条件下，过程量与状态函数增量相等，因此我们可以通过确定状态函数的增量来确定过程量，使求解变得简单、可行。例如，封闭系统等温、等压、无非体积功过程  $Q = \Delta H$ ，从数据表中可以查得  $0^\circ\text{C}$ 、 $101.3\text{kPa}$  下冰的熔化热  $\Delta_{\text{fus}}H_m$  及冰、水的等压摩尔热容  $C_{p,m}(\text{H}_2\text{O}, \text{s})$  和  $C_{p,m}(\text{H}_2\text{O}, \text{l})$ ，设计过程可求得同压其他温度下冰熔化为水的热效应： $Q = \Delta H = n\Delta_{\text{fus}}H_m(273\text{K}) + \int_{273\text{K}}^T \Delta_s C_p dT$ 。

### 1.1.3 常用数学关系式

#### (1) 全微分与偏导数关系式

若函数  $z = z(x, y)$ ，则其全微分为

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

#### (2) 交差微分相等

将上式写成

$$dz = Mdx + Ndy$$

则

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y$$

式中

$$M = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y, N = \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x$$

#### (3) 链关系式

若  $z = z(x, y)$ ， $y = y(x, w)$ ， $z = z(x, w)$ ，则

$$\left(\frac{\partial z}{\partial w}\right)_x = \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial w}\right)_x$$

#### (4) 倒数关系式

若  $x = x(y, z)$ ， $y = y(x, z)$ ，则

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

#### (5) 循环关系式

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

### 1.1.4 可逆过程

系统经某一过程由始态变化到终态，如果能使系统和环境都复原（即系统回到原来状态，同时消除了原过程对环境产生的一切影响，环境也复原），则称该过程为可逆过程。反之，称为不可逆过程。

可逆过程具有以下特点。

(1) 过程进行的推动力无限小，因而过程的速度无限慢，所需的时间无限长。

(2) 可逆过程由一连串无限接近于平衡的状态所组成，所以在可逆过程中的任何时刻系统内部各部分的性质都可以认为是均匀一致的，只有在可逆过程中才能处处使用状态方程（对不可逆过程，只有始态和终态才能使用状态方程，而在变化当中不能使用状态方程）。

(3) 沿着可逆过程的逆过程能使系统和环境都复原。若以  $Q_r$ 、 $W_r$  分别表示可逆过程的热和功，以  $Q'_r$  和  $W'_r$  表示沿逆过程使系统复原的热和功，则  $Q_r = -Q'_r$ ， $W_r = -W'_r$ 。



(4) 一定条件下, 在确定的始终态间, 可逆过程系统对环境做功最大, 或环境对系统做功最小。例, 若在确定的始终之间存在多个等温过程, 则其中的等温可逆膨胀过程系统对环境做功最大, 或其中等温可逆压缩过程环境对系统做功最小; 从同一始态出发, 经过多种绝热过程达到相同的终态压力或体积 (绝热过程  $Q=0$ ,  $W=\Delta U$ , 过程不同  $W$  值不同,  $\Delta U$  不同, 因此不同的绝热过程不可能达到相同的终态), 则以可逆膨胀过程系统对环境做功最大, 或可逆压缩过程环境对系统做功最小。不同的可逆过程, 做功不同。如系统从同一始态出发分别经等温可逆和绝热可逆膨胀至相同的终态体积或压力, 则等温可逆过程系统对外做功大 (可以证明在  $p-V$  图上,  $|(\partial p/\partial V)_{Q=0}| > |(\partial p/\partial V)_T|$ , 即绝热线比等温线陡)。

应该注意以下几点。

① 只有由始至终每一微小过程都可逆, 整个过程才能是可逆过程。若其中有一段是不可逆的, 则全过程就是不可逆过程。

② 可逆过程由一系列接近平衡的状态所组成, 但它不是平衡态, 即过程不是状态。前面提到在可逆过程中可处处应用状态方程是一种近似处理。

③ 可逆过程是一种理想概念。一切实际发生的过程都是不可逆过程, 但可以无限趋近于可逆过程。如理想气体无摩擦膨胀, 物质在无限接近平衡条件下的相变, 无限接近平衡条件下的化学反应以及电池在电流无限小条件下的充、放电等过程常被视为可逆过程。

④ 可逆过程不同于可逆反应。后者是指正、逆两个方向能同时进行的反应, 不一定满足可逆过程的条件, 如通常可逆反应的速度不是无限慢的。

可逆过程是能量效率的极限, 如果将实际过程与理想的可逆过程相比较, 就可确定提高实际过程能量效率的可能性。此外, 一些重要的热力学函数也是通过可逆过程求得的, 因此说可逆过程是一个非常重要的概念。

### 1.1.5 节流膨胀

绝热条件下, 气体的始、终态压力分别保持恒定的气体膨胀过程称为节流膨胀过程或 Joule-Thomson 过程, 如图 1-1 所示。

节流膨胀过程中系统温度随压力而改变的现象称为节流效应或 Joule-Thomson 效应, 并定义气体经节流膨胀后, 每单位压力改变引起的温度变化为节流膨胀系数或 Joule-Thomson 系数:

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

因为节流膨胀过程压力降低, 即  $dp < 0$ , 所以:

$\mu_{J.T} < 0$ , 表示气体经节流膨胀后温度升高 (致热);

$\mu_{J.T} > 0$ , 表示气体经节流膨胀后温度下降 (致冷);

$\mu_{J.T} = 0$ , 表示气体经节流膨胀后温度不变, 称之为转换温度。每种气体都有自己的转换温度, 且一种气体的转换温度可能不止一个。因此严格地讲, 谈到某种气体的转换温度时应指明相应的转换压力 (转换温度对应的压力)。

$\mu_{J.T}$  是系统的强度性质。同其他强度性质一样, 对确定的系统它是  $T$ 、 $p$  的函数。

常温下, 一般气体的  $\mu_{J.T}$  为正值, 但氧、氮、氦、氢等气体例外, 它们的  $\mu_{J.T}$  在常温下为负值。

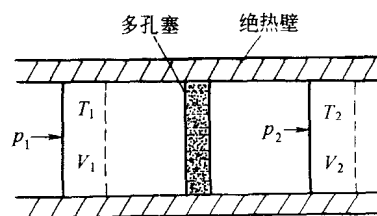


图 1-1 节流膨胀过程示意图

节流原理在气体液化及致冷工艺中有重要的应用。显然,只有  $\mu_{J,T} > 0$  时,气体才能因节流膨胀而降温或液化。

节流过程具有如下特点。

① 节流过程是绝热不可逆过程。

② 节流过程为等焓过程。设  $H = H(T, p)$ , 则

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

节流膨胀过程  $dH = 0$ , 由上式得

$$\mu_{J,T} = \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = - \frac{(\partial H / \partial p)_T}{(\partial H / \partial T)_p} = - \frac{1}{C_p} \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T$$

由理想气体  $(\partial H / \partial p)_T = 0$  可知,理想气体经节流膨胀后,温度不变。

③ 节流膨胀过程压力差一定,  $dp = p_2 - p_1 < 0$ , 且  $T_1$  一定, 因此经节流膨胀后气体能否液化取决于温度和压力区间。

应注意以下几点。

① 节流过程虽为绝热过程,但它又与前面所讲的绝热过程不同。如节流过程  $\Delta H = 0$ , 而绝热过程  $\Delta H \neq 0$ ; 节流过程系统仅始、终态物质的量保持不变,而绝热过程物质的量始终保持不变。

② 虽然节流膨胀与理想气体自由膨胀具有相同点:  $Q = 0, \Delta H = 0$ , 但它们又是完全不同的过程。如节流过程  $dT \neq 0, W = p_2 V_2 - p_1 V_1 \geq 0$ , 而理想气体自由膨胀过程  $dT = 0, dU = 0, W = 0$ 。

③ 实际气体的节流膨胀系数可能大于零、等于零或小于零, 而理想气体节流膨胀系数只有一个——零。

④ 节流过程为等焓过程是由一定律出发推导出来的, 不可理解为由  $Q = 0$  得  $\Delta H = 0$ 。节流过程为非等压过程  $Q \neq \Delta H$ , 由  $dH = (\partial H / \partial T)_p dT + (\partial H / \partial p)_T dp$  可知,  $\Delta H = 0$  是因为温度和压力改变对焓的影响相互抵消。

⑤ 节流膨胀及  $\mu_{J,T}$  的概念也实用于其他流体。

### 1.1.6 熵增原理与熵判据

热力学第二定律的数学表达式为

$$dS \geq \delta Q / T_{\text{环}}$$

该式也称为克劳修斯(Clausius)不等式。式中  $dS$  为系统发生微小变化时的熵变;  $\delta Q$  为变化过程中系统与环境交换的热;  $T_{\text{环}}$  为环境温度;  $\delta Q / T_{\text{环}}$  被称为热温熵。热力学第二定律同能量守恒定律一样是适用于一切过程的普遍定律, 因此, 在众多的热力学判据式中, 该式是最根本的一个, 用于判断过程可逆与否:

$$dS \begin{cases} > \delta Q / T_{\text{环}} & \text{不可逆} \\ = \delta Q / T_{\text{环}} & \text{可逆} \end{cases}$$

应该注意以下几点。①严格说来, 只有用不等号联系的才叫克劳修斯不等式, 而用等号联系的叫克劳修斯等式。②  $dS = \delta Q / T_{\text{环}}$  中  $T_{\text{环}}$  为环境温度, 但在可逆过程中系统无限接近平衡态, 故可以用系统的温度代替环境的温度, 即  $dS = Q_r / T$  (从卡诺定理出发可证明此式)。该式表明, 系统的熵变在数值上等于可逆过程的热温熵, 所以在热力学中都是通过求可逆过程的热温熵来求熵变。对不可逆过程, 可在确定的始、终态间设计一可逆过程, 然后求其可逆热温熵即熵变。③克劳修斯不等式用于判断过程的可逆性, 至于过程是否自发, 系

统或环境是否做功，不受限制。在特定的条件下，克劳修斯不等式变成不同的形式。

(1) 对绝热系统， $\delta Q = 0$ ，克劳修斯不等式变为

$$dS_{Q=0} \geq 0 \left\{ \begin{array}{l} > \text{不可逆} \\ = \text{可逆} \end{array} \right.$$

上式表明绝热不可逆过程系统的熵增加，绝热可逆过程系统的熵不变，系统熵减少的绝热过程（违反二定律）是不能发生的。

(2) 对孤立系统， $\delta Q = 0$ ，所以

$$dS_{\text{孤}} \geq 0 \left\{ \begin{array}{l} > 0 \text{ 自发} \\ = 0 \text{ 可逆} \\ < 0 \text{ 不能发生} \end{array} \right.$$

孤立系统与环境间无能量交换（ $Q = 0$ ， $W = 0$ ），因此孤立系统发生的不可逆过程为自发过程。上式表明，孤立系统所发生的一切自发变化都朝着熵增加的方向进行，直至熵值达到最大的平衡态为止。此式用于判断孤立体系自发变化的方向和限度，称为熵判据。对封闭系统可将对系统有影响的环境与系统合并到一起作为一个孤立系统，故封闭系统的熵判据为

$$\Delta S_{\text{总}} = \Delta S_{\text{系}} + \Delta S_{\text{环}} \geq 0 \left\{ \begin{array}{l} > 0 \text{ 自发} \\ = 0 \text{ 可逆} \\ < 0 \text{ 不能发生} \end{array} \right.$$

由于一般环境都比系统大得多，无论系统发生的过程可逆与否，环境的吸、放热均可视为等温可逆地进行，且  $Q_{\text{环}} = -Q$ ，所以

$$\Delta S_{\text{环}} = -Q/T_{\text{环}}$$

前面已经得到了  $\Delta S_{Q=0} \geq 0$ ； $\Delta S_{\text{孤}} \geq 0$ ；及  $\Delta S_{\text{总}} \geq 0$ ，它们所反映的内容也称为熵增原理，故熵增原理有三种表达方法。

① 绝热系统的熵永不减少或绝热不可逆过程总是向熵增加的方向进行。

② 孤立系统的熵永不减少或孤立系统总是自发地向熵增加的方向进行直至熵值达到最大为止。

③ 任一热力学过程中，总熵不会减少（该说法不适合敞开系统）。

通常所说的熵增原理是指①、②两种表述。

### 1.1.7 热力学基本关系式

常用的热力学函数有 5 个：熵（ $S$ ）、热力学能（ $U$ ）、焓（ $H$ ）、吉布斯函数（ $G$ ）和赫姆霍兹函数（ $A$ ），其中  $U$  和  $S$  有明确的物理意义，称为基本函数， $H$ 、 $A$ 、 $G$  由基本函数组合得到，称为导出函数。由它们的定义出发可得到：

$$\begin{array}{ccc} G = A + pV & & \\ \parallel & \parallel & \\ H = U + pV & & \\ \downarrow & \downarrow & \\ TS & TS & \end{array}$$

除以上函数间关系外，热力学基本关系式还包括热力学基本方程、麦克斯韦关系式和对应系数关系式等。

将热力学第一定律  $dU = \delta Q + \delta W$  及热力学第二定律  $dS \geq \delta Q/T$  应用于封闭系统，并结合体积功、焓、赫姆霍兹函数及吉布斯函数定义可得到：

$$dU \leq TdS - pdV + \delta W' \quad \text{①}$$

$$dH \leq TdS + Vdp + \delta W' \quad (2)$$

$$dA \leq -SdT - pdV + \delta W' \quad (3)$$

$$dG \leq -SdT + Vdp + \delta W' \quad (4)$$

对可逆过程取“=”号，对不可逆过程取“<”号。以上各式适用于组成不变的封闭系统。

若变化过程无非体积功，上述各式演变为：

$$dU = TdS - pdV \quad (5)$$

$$dH = TdS + Vdp \quad (6)$$

$$dA = -SdT - pdV \quad (7)$$

$$dG = -SdT + Vdp \quad (8)$$

虽然在推导式⑤~式⑧时引入了可逆过程这一条件，但由于式中只包含状态函数及其增量，在组成不变的情况下，其值与过程可逆与否无关，所以对无化学变化及相变化的系统可取消可逆过程这一条件，即式⑤~式⑧适用于封闭系统无非体积功的可逆过程或封闭系统无化学变化及相变化的任何没有非体积功的过程。一般把式⑤~式⑧称为热力学基本方程。

式①~式④是将热力学第一及第二定律应用于封闭系统的结果，而既符合第一定律又符合第二定律的不可逆过程为自发过程，因此由式①~式④出发可得到以下封闭系统变化方向与限度的判据：

判 据 式	适 用 条 件
$dU_{S,V} \leq \delta W'$	等熵等容过程
$dU_{S,V,W'=0} \leq 0$	等熵等容无非体积功过程
$dH_{S,p} \leq \delta W'$	等熵等压过程
$dH_{S,p,W'=0} \leq 0$	等熵等压无非体积功过程
$dA_{T,V} \leq \delta W'$	等温等容过程
$dA_{T,V,W'=0} \leq 0$	等温等容无非体积功过程
$dG_{T,p} \leq \delta W'$	等温等压过程
$dG_{T,p,W'=0} \leq 0$	等温等压无非体积功过程

在以上各式中，“<”号表示过程自发进行的方向，“=”号则为过程进行的限度。

除用作判据外， $dG_{T,p} \leq \delta W'$ 还表明，等温等压过程中，一个封闭系统所能做的非体积功不会超过系统吉布斯函数的减少（等温等压可逆过程系统对外所能做的最大非体积功等于其吉布斯函数的减少，等温等压不可逆过程系统对外所能做的最大非体积功小于其吉布斯函数的减少）。 $dA_{T,V} \leq \delta W'$ 表明，等温等容过程中一个封闭系统对外所能做的非体积功不会超过其赫姆霍兹函数的减少。由式③出发还可得到等温可逆过程中 $-dA_T = -\delta W$ ，即等温可逆过程中封闭系统对外所做的总功等于系统的赫姆霍兹函数减少。基于以上所述，赫姆霍兹函数变和吉布斯函数变也常用于衡量系统对外作功的本领。

把函数交换求导顺序其值相等的性质应用于热力学基本方程，得：

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \quad \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

将这4个关系式称为麦克斯韦（Max.well）关系式，它们是联系热力学量 $T$ 、 $p$ 、 $V$ 及 $S$ 在不同条件下的偏导数方程。它们由式⑤~式⑧得到，因此其适用条件与式⑤~式⑧相同。其主要作用是用易于测量的状态函数的偏微商代替不易测量的状态函数的偏微商，这将在例题

和习题中见到。

对均相、组成恒定的系统其状态可由两个热力学量来确定, 设  $U = U(S, V)$ ,  $H = H(S, p)$ ,  $A = A(T, V)$ ,  $G = G(T, p)$ , 它们相应的全微分为

$$\begin{aligned} dU &= \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV & dH &= \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p dS + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S dp \\ dA &= \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T dV & dG &= \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T dp \end{aligned}$$

将以上各式与热力学基本方程式⑤~式⑧比较得

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V &= \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p = T & \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S &= \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = -p \\ \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S &= \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V & \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V &= \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \end{aligned}$$

这 8 个关系式被称为对应系数关系式。很显然, 有了这些关系式, 在一定条件下的热力学函数的偏微商就可以用一个热力学变量代替, 这不但具体表达了偏微商的物理意义, 而且为有关的理论推导及计算提供了方便。

## 1.2 主要公式及适用条件

### 1.2.1 理想气体状态方程

$$pV = (m/M)RT = nRT \quad (1-1a)$$

或

$$pV_m = RT \quad (1-1b)$$

此式适用于理想气体或近似适用于低压气体。

式中  $p$  为气体压力, Pa;  $V$  为气体体积,  $\text{m}^3$ ;  $V_m$  为气体的摩尔体积,  $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $m$  为气体的质量, kg;  $M$  为气体的摩尔质量,  $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $n$  为气体的物质的量, mol;  $T$  为温度, K;  $R$  为气体常数, 其值是  $8.314 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

### 1.2.2 混合气体的摩尔质量

$$M_{\text{mix}} = \sum_B y_B m_B \quad (1-2)$$

式 (1-2) 适用于各种混合气体, 也适用于液态或固态等均相混合系统平均摩尔质量的计算。其中  $M_{\text{mix}}$  与  $M_B$  分别为混合气体和混合气体中组分 B 的摩尔质量, 单位为  $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $y_B$  为混合气体中组分 B 的物质的量分数。

### 1.2.3 道尔顿 (Dalton) 分压定律

$$p = \sum_B p_B \quad (1-3)$$

此式适用于理想混合气体或近似适用于低压混合气体。式中  $p$  为混合气体的总压;  $p_B$  为混合气体中组分 B 的分压, 是指在混合气体的温度  $T$  和体积  $V$  下, B 组分单独存在时所产生的压力, 即

$$p_B = n_B RT / V \quad (1-4a)$$

或

$$p_B = p y_B \quad (1-4b)$$

式 (1-4b) 是目前通用的分压定义, 也适用于真实气体。因此对各种混合气体均有

$$p = \sum_B y_B p \quad (1-5)$$

需指出, 真实气体的分压只是  $y_B p_B$ , 不再是与混合气体相同的温度、体积下单独存在时所表现的压力。

### 1.2.4 阿玛格 (Amagat) 分体积定律

$$V = \sum_B V_B \quad (1-6)$$

此式适用于理想混合气体或低压混合气体。\$V\$ 为混合气体的体积；\$V\_B\$ 为混合气体中组分 \$B\$ 的分体积，指混合气体中任一组分 \$B\$ 在混合气体的温度 \$T\$、压力 \$p\$ 下单独存在时所具有的体积，即

$$V_B = n_B RT / p \quad (1-7a)$$

或 
$$V_B = y_B V \quad (1-7b)$$

式 (1-7b) 也适用于真实气体。

### 1.2.5 范德华 (Van der Waals) 方程

$$\left( p + \frac{n^2 a}{V^2} \right) (V - nb) = nRT \quad (1-8a)$$

或 
$$\left( p + \frac{a}{V_m^2} \right) (V_m - b) = RT \quad (1-8b)$$

式 (1-8) 是对理想气体状态方程进行修正的结果，\$n^2 a / V^2\$ (或 \$a / V\_m^2\$) 是反映真实气体分子间作用力的修正项；\$nb\$ (或 \$b\$) 为反映分子本身体积的修正项，它适用于中压 (几个 MPa) 范围内的真实气体。其中 \$a\$、\$b\$ 是由气体种类决定的特性常数，称为范德华常数，可查手册得到，其单位分别为 \$\text{Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}\$ 和 \$\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}\$。

### 1.2.6 维理 (Virial) 方程

$$pV_m = A + Bp + Cp^2 + \dots \quad (1-9a)$$

或 
$$pV_m = A + B' / V_m + C' / V_m^2 + \dots \quad (1-9b)$$

该方程适用于一两个 MPa 以下的气体。其中 \$p\$ 为气体压力；\$V\_m\$ 为气体的摩尔体积；\$A\$ 为第一维理系数，\$B\$ 或 \$B'\$ 为第二维理系数，依次类推，它们的数值由气体的种类及温度决定。使用时可根据温度、压力范围及计算精度要求来决定方程右端选取几项。选取的项数越多，方程的适用范围越宽，计算结果也越准确。

### 1.2.7 压缩因子定义

$$Z = pV / (nRT) = pV_m / (RT) \quad (1-10)$$

式中 \$Z\$ 为压缩因子，是无量纲的纯数，其值对 1 的偏离表征该实际气体在所述情况下偏离理想气体行为的程度。\$Z > 1\$，则真实气体较理想气体难压缩；\$Z < 1\$，则真实气体较理想气体易压缩。当压力趋近于零时，压缩因子趋于 1。理想气体 \$Z = 1\$。

### 1.2.8 热力学第一定律

$$dU = \delta Q + \delta W \quad (1-11a)$$

或 
$$\Delta U = Q + W \quad (1-11b)$$

式 (1-11) 适用于封闭系统任何过程。式中 \$Q\$、\$W\$ 分别为变化过程中系统与环境交换的热和功。热力学中规定：系统吸热，\$Q\$ 为“+”；系统得功，功为“+”；\$\Delta U\$ 为系统由始态变化到终态时的热力学能增加，三者单位均为 J。

### 1.2.9 体积功

$$\delta W = -p_{\text{外}} dV \quad (1-12a)$$

或 
$$W = - \int_{V_1}^{V_2} p_{\text{外}} dV \quad (1-12b)$$

此式为体积功定义，适用于任何系统、任何过程的体积功计算。式中 \$W\$ 为体积功；\$p\_{\text{外}}\$ 为

环境压力； $V$  为系统体积；下标 1、2 分别代表始态和终态。

在不同过程中，式 (1-12) 可演变为以下不同形式。等容或气体自由膨胀或无气相参与的可变及化学反应过程

$$W = 0 \quad (1-13)$$

封闭系统可逆过程

$$W_r = - \int_{V_1}^{V_2} p dV \quad (1-14)$$

式中  $W_r$  为可逆过程体积功； $p$  为系统压力。使用此式时需知道  $p$  与  $V$  间的函数关系。

封闭系统等外压过程

$$W = - p_{\text{外}}(V_2 - V_1) \quad (1-15)$$

封闭系统等压过程

$$W = - p(V_2 - V_1) \quad (1-16)$$

一定量理想气体等压过程

$$W = - nR\Delta T \quad (1-17)$$

一定量理想气体等温可逆过程

$$W = - Q = nRT \ln \frac{V_1}{V_2} = nRT \ln \frac{p_2}{p_1} \quad (1-18)$$

一定量理想气体绝热过程

$$W = nC_{V,m}(T_2 - T_1) \quad (1-19)$$

一定量理想气体的绝热可逆过程

$$W = (p_2 V_2 - p_1 V_1) / (\gamma - 1) \quad (1-20)$$

其中  $\gamma = C_{p,m} / C_{V,m}$ ，称为绝热指数。

一定量理想气体绝热、等外压过程

$$W = - p_{\text{外}}(nRT_2 / p_2 - nRT_1 / p_1) \quad (1-21)$$

等温等压、气体可视为理想气体的 1mol 化学反应

$$W = - \sum_B \nu_{B(g)} RT \quad (1-22)$$

其中  $\nu_B$  为反应计量式中任一气体的计量系数。

气体可视为理想气体的 1mol 等压绝热反应

$$W = - R \sum_B \nu_{B(g)} (T_2 - T_1) \quad (1-23)$$

### 1.2.10 热容

1mol 物质等容无非体积功的单纯状态变化过程。

$$C_{V,m} = \frac{\delta Q_V}{dT} = \left( \frac{\partial U_m}{\partial T} \right)_V \quad (1-24)$$

其中  $C_{V,m}$  为摩尔定容热容，单位为  $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ 。

1mol 物质等压无非体积功的单纯状态变化过程。

$$C_{p,m} = \frac{\delta Q_p}{dT} = \left( \frac{\partial H_m}{\partial T} \right)_p \quad (1-25)$$

其中  $C_{p,m}$  为摩尔定压热容，单位为  $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ 。

对任意均匀系统

$$C_{p,m} - C_{V,m} = \left[ \left( \frac{\partial U_m}{\partial V} \right)_T + p \right] \left( \frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p \quad (1-26)$$

对理想气体

$$C_{p,m} - C_{V,m} = R \quad (1-27)$$

对等压无非体积功的化学反应或相变

$$\Delta C_{p,m} = \left( \frac{\partial \Delta H_m}{\partial T} \right)_p \quad (1-28)$$

对化学反应, 要求参加反应的各物质相态不发生变化。  $\Delta C_{p,m} = \sum_B \nu_B C_{p,m}(B)$ , 若  $\Delta C_{p,m} > 0$ , 等压反应热或焓变随温度升高而增大, 反之则相反; 若  $\Delta C_{p,m} = 0$ , 表明等压反应热与  $T$  无关, 为常数。

对相变过程,  $\Delta C_{p,m} = C_{p,m}(\beta) - C_{p,m}(\alpha)$ ,  $\alpha$  为相变前相,  $\beta$  为相变后相。若  $\Delta C_{p,m} > 0$ , 表明等压相变热随温度升高而增大, 反之则相反。

### 1.2.11 热

封闭系统等压无非体积功过程

$$Q_p = \Delta H \quad (1-29)$$

式中  $Q_p$  为等压无非体积功过程中系统与环境交换的热, 称为等压热;  $\Delta H$  为系统由始态变化到终态的焓变, 其单位均为 J。

封闭系统等容无非体积功过程

$$Q_V = \Delta U \quad (1-30)$$

式中  $Q_V$  为等容无非体积功过程中系统与环境交换的热, 称为等容热。

封闭系统等压无非体积功条件下的单纯状态变化过程

$$Q_p = \int_{T_1}^{T_2} n C_{p,m} dT \quad (1-31)$$

封闭系统等容无非体积功条件下的单纯状态变化过程

$$Q_V = \int_{T_1}^{T_2} n C_{V,m} dT \quad (1-32)$$

由同一始态分别经等温等压及等温等容反应达到仅  $p$ 、 $V$  不同的末态的化学反应

$$Q_{p,m} - Q_{V,m} = \Delta_r H_m(T) - \Delta_r U_m(T) = \sum_B \nu_B(g) RT \quad (1-33)$$

式中 下标  $m$  表示完成 1mol 反应。

绝热过程及理想气体自由膨胀过程

$$Q = 0 \quad (1-34)$$

等温等压无非体积功的相变过程

$$Q_p = \Delta H = n \Delta_{pc} H_m \quad (1-35)$$

该式主要用于可逆相变过程, 其  $\Delta_{pc} H_m$  可查。式中  $\Delta_{pc} H_m$  为等温等压无非体积功的相变过程的相变热, 单位为  $J \cdot mol^{-1}$ 。

等温等压无非体积功的相变过程

$$Q_p = \Delta H = \Delta_{pc} H(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT \quad (1-36)$$

式中  $\Delta_{pc} H(T_1)$  为温度为  $T_1$  下的相变热 (或焓变, 一般取熔、沸点温度);  $\Delta C_p$  为相变后与相变前物质的等压热容之差。



此外,式(1-11)也可用于计算等压热效应。

### 1.2.12 热力学能变计算

一定量理想气体等温过程或孤立系统任何过程

$$\Delta U = 0 \quad (1-37)$$

封闭系统等容无非体积功的单纯状态变化或一定量理想气体单纯状态变化过程

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} nC_{V,m}dT \quad (1-38)$$

无气体参与的化学反应或相变过程

$$\Delta U = \Delta H \quad (1-39)$$

此外,式(1-11)也用于计算热力学能变。

### 1.2.13 焓变计算

封闭系统任何过程

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = \Delta U + (p_2V_2 - p_1V_1) \quad (1-40)$$

对封闭系统等压过程,上式为

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V \quad (1-41)$$

封闭系统等压无非体积功的单纯状态变化或一定量理想气体任何状态变化过程

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} nC_{p,m}dT \quad (1-42)$$

一定量理想气体等温、实际气体节流膨胀及等压无非体积功的绝热化学反应过程。

$$\Delta H = 0$$

温度  $T$  下的 1mol 化学反应

$$\Delta_r H_m^\ominus(T) = \sum_B \nu_B \Delta_f H_{B,m}^\ominus(T) \quad (1-43)$$

$$\Delta_r H_m^\ominus(T) = - \sum_B \nu_B \Delta_c H_{B,m}^\ominus(T) \quad (1-44)$$

式中  $\Delta_f H_{B,m}^\ominus(T)$  为温度  $T$  下, B 物质的标准摩尔生成焓;  $\Delta_c H_{B,m}^\ominus(T)$  为温度  $T$  下, B 物质的标准摩尔燃烧焓, 它们的单位均为  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。298K 下其数据一般可查手册得到, 因此, 上面两式主要用于 298K 下的化学反应。

在 298K ~  $T$  之间各物质无相变的化学反应

$$\Delta_r H_m^\ominus(T) = \Delta_r H_m^\ominus(298\text{K}) + \int_{298\text{K}}^T \sum_B \nu_B C_{p,B,m}dT \quad (1-45)$$

此式被称为基尔霍夫定律。

此外,式(1-29)、式(1-35)、式(1-36)都适用于  $\Delta H$  计算。

### 1.2.14 理想气体绝热可逆过程方程式

$$pV^\gamma = \text{常数} \quad (1-46a)$$

$$\text{或} \quad TV^{\gamma-1} = \text{常数} \quad (1-46b)$$

$$\text{或} \quad Tp^{1-\gamma} = \text{常数} \quad (1-46c)$$

式(1-46)适用于一定量理想气体绝热可逆不做非体积功, 且  $\gamma = C_p/C_v$  为常数的过程。

### 1.2.15 节流膨胀系数(Joule-Thomson)

$$\mu_{J,T} = \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_H \quad (1-47)$$

适用于节流阀两侧较远处的流体达到稳定流动时的节流膨胀过程。