



考研真题详解系列

物理化学

精讲与考研真题详解

牛家治 编著



精选全国高校考研真题，并进行详细解答，

参考众多专业讲义、笔记、重难点习题，

一网打尽专业典型考题！



中国石化出版社

[HTTP://WWW.SINOPEC-PRESS.COM](http://www.sinopec-press.com)

内 容 提 要

本书是基础专业课物理化学精讲及各个高校考研真题与典型题的详解。全书共分 14 章, 每章分成两部分: 内容精讲和精选题解。前者是对基础理论的简单回顾和再学习, 并在深度和广度上给予了适当的扩充; 后者介绍了几种不同的题型, 精选了相当数量历届各类重点高校的考研试题, 进行详解或提供了参考答案。

本书特别适合于参加硕士研究生入学考试物理化学科目的考生, 也适用于各大院校学习物理化学的师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学精讲与考研真题详解/牛家治编著.

—北京: 中国石化出版社, 2006

(考研真题详解系列)

ISBN 7-80229-050-3

I. 物… II. 牛… III. 物理化学 - 研究生 - 入学考试 - 解题 IV. O64-44

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2006)第 088850 号

中国石化出版社出版发行

地址: 北京市东城区安定门外大街 58 号

邮编: 100011 电话: (010)84271850

读者服务部电话: (010)84289974

<http://www.sinopec-press.com>

E-mail: press@sinopec.com.cn

北京精美实华图文制作中心排版

北京大地印刷厂印刷

全国各地新华书店经销

*

787×1092 毫米 16 开本 17.25 印张 430 千字

2006 年 8 月第 1 版 2006 年 8 月第 1 次印刷

定价: 38.00 元

(购买时请认明封面防伪标识)

前 言

在化学专业各学科中，物理化学是一门重要的基础课程，其特点是内容丰富、概念抽象、公式繁多，要真正学好物理化学，谈何容易。不少甚至很多、尤其是那些准备考研的同学，往往不惜以牺牲时间为代价，在物理化学上狠下工夫。而《物理化学精讲与考研真题详解》一书在学习方法上会给人们一个惊喜，同时引导学生学会思考，从而调动自身的聪明才智，进一步提高学习效率，扎扎实实地把基础打好。

本书内容充实，编写过程中十分注重简明扼要、突出重点、“把基本概念进行到底”。全书共分14章，每章分成两部分：内容精讲和精选题解。前者是对基础理论的简单回顾和再学习，以求温故知新，并在深度和广度上给予适当的扩充，清晰的思维、详细的诠释和新颖的技巧正寓于其中；后者介绍了几种不同的题型，精选了相当数量历届各类重点高校的考研真题，其中判断题和多选题均有参考答案，证明题和计算题也都逐步详解，此举旨在加强基础训练。

总之，《物理化学精讲与考研真题详解》精益求精，是一本充满创意的、为读者授理解惑并使之受用不尽的学习教程，也不失为化学、应用化学以及相关专业的师生难得的教学参考。当然，鉴于主观和客观原因，书中的缺点和错误在所难免，热忱希望大家不吝指正，在此谨致谢意！

目 录

第一章 基本概念	(1)
一、关于热力学、化学热力学和物理化学	(1)
二、热力学体系、环境和热源	(1)
三、状态、平衡态和热力学平衡	(1)
四、状态性质、状态变量和状态函数	(1)
五、物态和物态方程	(2)
六、热力学过程与途径	(2)
七、热和功	(3)
八、关于温标	(3)
精选题解(1)	(4)
第二章 热力学基本原理	(8)
【热力学第一定律】	(8)
一、热力学第一定律的产生和表述	(8)
二、焓	(8)
三、热容	(9)
【热力学第二定律】	(9)
一、热力学第二定律的各种表述	(9)
二、克氏说法、开氏说法与克劳修斯不等式的一致性	(10)
三、熵增加原理和熵判据	(10)
四、熵的统计意义	(10)
五、热力学第二定律的实质	(11)
【热力学第三定律】	(11)
一、内容表述	(11)
二、关于标准热力学熵	(11)
【自由能判据】	(11)
一、关于自由能 F 和 G	(11)
二、利用自由能和自由焓作可逆性判据	(12)
三、利用自由能改变作过程方向性判据	(12)
【热力学基本方程及导出公式】	(12)
一、热力学基本方程	(12)
二、Maxwell 关系式	(13)
三、内能方程	(13)
四、焓方程	(13)
五、熵方程	(14)

六、用偏微商表示的热力学性质	(14)
【吉布斯-亥姆霍兹方程】(简称 G-H 方程)	(14)
【多组分均相开放体系热力学】	(15)
一、Gibbs 方程	(15)
二、化学势	(16)
三、偏摩尔量	(16)
【怎样求解偏微商】	(18)
精选题解(2)	(19)
第三章 气体	(37)
【理想气体热力学】	(37)
一、理想气体的定义、状态方程及过程方程	(37)
二、理想气体节流膨胀	(38)
三、理想气体卡诺循环	(38)
四、理想气体的内能、焓、熵和热容	(39)
五、理想气体混合规律	(40)
六、理想气体的化学势	(42)
【真实气体热力学】	(42)
一、范德华气体状态方程及玻义耳温度	(42)
二、真实气体的状态图	(43)
三、真实气体过程计算	(43)
四、真实气体的化学势和逸度	(44)
精选题解(3)	(44)
第四章 溶液	(63)
一、溶液浓度的表示方法	(63)
二、稀溶液的两个经验定律	(63)
三、理想溶液的定义及组分的化学势	(64)
四、稀溶液的定义及组分的化学势	(65)
五、稀溶液的依数性	(65)
六、化学势通式	(68)
精选题解(4)	(69)
第五章 相变与相平衡	(80)
一、基础知识	(80)
二、相变的计算	(80)
三、吉布斯相律	(81)
四、单组分体系相图及其相平衡规律	(82)
五、两组分体系相图	(82)
六、三组分体系相图	(85)
精选题解(5)	(86)
第六章 化学过程与化学平衡	(96)
一、热化学	(96)

二、化学反应熵变的计算	(98)
三、化学反应的标准吉布斯自由能改变	(98)
四、化学反应的吉布斯自由能改变	(99)
五、化学平衡等温式	(99)
六、理想气体反应的各种平衡常数	(100)
七、平衡常数的应用	(101)
八、化学平衡的移动	(101)
精选题解(6)	(102)
第七章 统计热力学基础	(116)
一、统计热力学和统计体系	(116)
二、分子的运动形态	(116)
三、分子中各种运动的能量、能级和简并度	(116)
四、玻耳兹曼统计	(117)
五、关于 q	(118)
六、热力学函数的统计表达式	(118)
七、配分函数的计算	(121)
八、分子的全配分函数	(122)
九、配分函数对理想气体的应用	(123)
十、理想气体反应平衡常数的统计表达式	(126)
精选题解(7)	(126)
第八章 电解质溶液	(135)
一、电解质与电离	(135)
二、离子的电迁移	(135)
三、溶液的电导	(136)
四、强电解质溶液	(137)
精选题解(8)	(139)
第九章 可逆电池	(146)
一、电池反应热力学	(146)
二、电极电势和可逆电极	(147)
三、设计原电池	(150)
四、电动势的测定原理	(151)
五、浓差电池	(151)
六、电动势的应用	(152)
精选题解(9)	(152)
第十章 极化与电解	(167)
一、电极的极化与超电势	(167)
二、难极化电极	(168)
三、法拉第电解定律	(168)
四、水溶液中的电解反应	(168)
五、金属的电化学腐蚀	(170)

精选题解(10).....	(171)
第十一章 化学动力学(一)	(177)
一、反应速率.....	(177)
二、基元反应、总包反应和速率方程.....	(177)
三、简单反应的热力学特征.....	(178)
四、整数反应级数的判断方法.....	(179)
五、几种典型的复杂反应.....	(180)
六、温度对反应速率的影响及活化能.....	(182)
七、由反应机理建立速率方程.....	(184)
精选题解(11).....	(185)
第十二章 化学动力学(二)	(208)
一、基元反应速率理论——碰撞理论.....	(208)
二、基元反应速率理论——过渡态理论.....	(209)
三、光化学反应.....	(213)
四、催化反应动力学.....	(214)
精选题解(12).....	(218)
第十三章 表面现象	(229)
一、表面张力和比表面能.....	(229)
二、表面相热力学.....	(230)
三、弯曲液面下的附加压力.....	(231)
四、弯曲液面上的蒸气压.....	(233)
五、固体的表面现象.....	(233)
六、液体的铺展和润湿.....	(234)
七、溶液的表面吸附和表面活性剂.....	(235)
精选题解(13).....	(236)
第十四章 溶胶和大分子溶液	(247)
一、溶胶的性质.....	(247)
二、胶团的双电层结构.....	(248)
三、溶胶的稳定性.....	(250)
四、溶胶的聚沉.....	(250)
五、乳状液和泡沫.....	(251)
六、大分子溶液.....	(252)
精选题解(14).....	(254)
判断题、选择题参考答案	(263)
附录一 常用数学公式	(265)
附录二 本书使用符号	(266)
附录三 常数及水的物理量	(267)

第一章 基本概念

一、关于热力学、化学热力学和物理化学

概括地说，热力学就是研究热能和别种能相互转化的一门科学，热力学的主要基础是热力学第一、第二定律。热力学进入化学领域便形成化学热力学。化学热力学主要是利用第一定律研究化学反应的热效应，利用第二定律判断化学过程的方向和限度，利用第三定律解决物质的熵和化学反应熵变的计算。

需要说明的是，①热力学只适用于大量质点构成的体系，对少数粒子不适用；②热力学只根据体系的始态、终态和过程进行的条件进行有关计算，不考虑过程进行的速度和机理，因而不涉及物质内部结构及时间的概念；③热力学定律是人们大量实践经验的总结，不能从其它理论导出。

物理化学研究化学现象和各种物理现象(力、热、光、电等)之间的相互联系，属于理论化学，它可以为其它化学化工方面的问题提供直接的理论基础。物理化学的内容包括化学热力学、化学动力学和结构化学(本书不包含结构化学)。

二、热力学体系、环境和热源

热力学体系是指人们所选定的研究对象，体系以外与体系密切相关的部分称为环境。按照两者之间的相互影响，可将体系分为：

- ① 开放体系：与环境发生质量和能量交换的体系；
- ② 封闭体系：只与环境发生能量交换的体系；
- ③ 孤立体系：不与环境发生质、能交换的体系。

此外，也常按照所含组分数、相数或变量数对体系分类，比如一定量某种理想气体属于单组分、均相、封闭体系或双变量体系(两个变量是根据 Gibbs 相律判断的)。

热源属于环境或环境的一部分，当有限的热量输入或输出时，热源的温度和其它性质应无明显变化，海洋、大气和地球可以说是最大的热源，实验室中恒温槽是最常用的热源。

三、状态、平衡态和热力学平衡

若体系内部各相所有的宏观性质均不随时间而改变，就是平衡态，又称状态。在一定状态下体系的内部及体系与环境之间将不存在任何宏观流动(包括物质流和能流)。如果体系发生了某种变化，则变化前后的状态分别称为始态和终态。

热力学平衡具体可以包括以下四种平衡：

- ① 热平衡：在无绝热壁时体系各部分的温度相等；
- ② 力平衡：在无刚性壁时体系各部分的压力相等(在考虑表面效应时，以平面分界的部分压力相等，以曲面分界的压力平衡符合 Laplace 方程)；
- ③ 相平衡：无阻力因素(如半透膜)存在时，物质在各相中的分布达到平衡；
- ④ 化学平衡：无阻力因素(如活化能)存在时，体系中的化学反应达到平衡。

四、状态性质、状态变量和状态函数

体系的宏观性质(或称热力学性质)会因状态确定而确定，并随状态变化而改变，因此宏

观性质也可称为状态性质、状态变量或状态函数。

状态函数的变化取决于体系的始、终态，与变化的途径无关，比如体积的变化 $\Delta V = V_2 - V_1$ 。状态函数的微小变化在数学上属于全微分，以双变量体系为例，体积 V 是温度 T 、压力 p 的函数，即 $V = V(T, p)$ ，

写成全微分：
$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp$$

写成 Euler 关系：
$$\frac{\partial^2 V}{\partial T \partial p} = \frac{\partial^2 V}{\partial p \partial T}$$

写成循环关系：
$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -1$$

写成环程积分：
$$\oint dV = 0$$

以上四式是等价的。

体系的状态性质分为两类，一类是广度性质，如 V 、 U 、 H 、 F 、 G 等，它们与体系中物质的数量成正比；另一类是强度性质，如 T 、 p 、 μ 和摩尔量（如 V_m 、 S_m ）等。它们与物质的数量无关。

五、物态和物态方程

物质的聚集状态称为物态。常见的有气态、液态和固态，还有第四态——等离子体和第五态——超密态。

均相体系的各种状态性质之间存在一定的依赖关系，通常将包含 p 、 V 、 T 的关系式称为物态方程或状态方程，常见的是气态方程。理论上认为液体和固体也应有状态方程，但比较复杂，且难以获得。多相体系不存在统一的状态方程。

六、热力学过程与途径

热力学体系从一个状态到另一个状态的变化称为热力学过程。

体系从始态到终态总的变化所遵循的具体路线称为途径。图 1-1 中体系从始态 A 变化到终态 B 有两条途径，第 1 条途径包括四个热力学过程，第 2 条途径只有一个热力学过程。热力学过程的分类方法如下：

1. 按过程的复杂性分

① 简单变化过程：是只有 p 、 V 、 T 变化而无相变和化学变化的过程；

② 相变过程：物态发生改变的过程；

③ 化学过程：有化学反应发生的过程。

2. 按过程进行的条件分

① 等温过程：是指 $T_1 = T_2 = T_{\text{环}}$ （ $T_{\text{环}}$ 为定值，过程进行中体系的温度可能变化）的过程。如果满足 $T = T_{\text{环}}$ （ $T_{\text{环}}$ 为定值，过程进行中体系的温度始终保持不变），则称为恒温过程；

② 等压过程：是指 $p_1 = p_2 = p_{\text{环}}$ （ $p_{\text{环}}$ 为定值）的过程。如果满足 $p = p_{\text{环}}$ （ $p_{\text{环}}$ 为定值），则称为恒压过程；

③ 等容过程：是指容积不变的过程，也就是恒容过程；

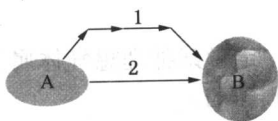


图 1-1 热力学过程与途径

④ 绝热过程：是指体系与环境无热交换的过程。

3. 按做功能力分

① 可逆过程：是指可以沿原来的步骤返回使体系和环境同时复原、没有功的损耗的过程。可逆过程是在一系列无限接近平衡的准静态下进行的，速度无限缓慢，不存在任何摩擦损耗，自然做功能力最大，逆转复原时消耗功最少。可逆过程的特点可以形象地概括成几句话：

慢似停，总平衡，摩擦损耗等于零，过程逆转不损功。

可逆过程是一种理想化的过程，实践中只能实现近似的可逆过程，如温度和压力一定时的可逆相变、可逆电池反应等。

② 不可逆过程：此类过程都有明显的速度、偏离平衡并存在摩擦损耗，不能沿原来的步骤返回使体系和环境同时复原。自然界中发生的正向或反向过程都是不可逆过程，如火山爆发、秋风扫荡、物质的混合及热化学反应等。

七、热和功

由于温度不同，体系与环境之间所交换的能量称为热(量)，这种交换能量的方式称为传热。热(量)以 Q 表示， $Q > 0$ 代表体系吸热， $Q < 0$ 代表体系放热。

区别于热的其它各种形式所传递的能量统称为功，而其传递能量的方式称为做功。功以 W 表示， $W > 0$ 表示环境对体系做功， $W < 0$ 表示体系对环境做功。

从字面上已经看出，“传热”、“做功”都离不开过程，所以 Q 和 W 属于过程量，不能视为状态函数，无限小过程的热和功不是全微分，以 δQ 和 δW 表示。从统计的意义上说(也就是从微观角度描述)，热是大量质点在无序运动中交换的能量，而功则是通过有序运动交换的能量。

物理化学中研究以下三种热：

① 显热：又称物理热，如水升温(简单变化)过程的热。

② 潜热：又称相变热，如水在标准压力下和 100°C 汽化时的摩尔蒸发热。

③ 反应热：即化学反应过程中体系吸收或放出的热。

物理化学中研究以下两种功：

① 体积功：以往称为无用功，是体系克服外压 $p_{\text{外}}$ 时体积改变所做的功，计算式为：

$$W = \int p_{\text{外}} dV \quad (1-1)$$

② 非体积功：又称有用功，如电功、表面功等，用 W' 表示。一定条件下可逆的非体积功在数值上等于某个状态函数的变化，具有重要意义。

八、关于温标

温标是衡量温度高低的标尺。历史上曾有过多种温标，每种温标都设有两个固定温度点。比如百度摄氏温标，规定 1 大气压下水的冰点为 0°C 、沸点为 100°C ，摄氏温标的符号为 t 。根据摄氏温标，利用不同的物质做成的温度计测温时，除了 0°C 和 100°C 外，其它温度下显示的温度值彼此都不一致，也就是说这种摄氏温标的温度值与测温物质的性质有关。

1848 年 Kelvin 计算可逆热机的效率时得到一个公式：

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{|Q_2|}{|Q_1|}$$

于是建议用此原理定义热力学温标，或称为绝对温标。这种热力学温度的计算只取决于两个热量的比值而完全与测温物质的特性无关。

1954年国际计量大会上确定了热力学温标惟一的一个固定点——水的三相点温度 $T = 273.16\text{K}$ 。现在的摄氏温度不再以水的冰点和沸点为参考，而是规定 273.15K 为摄氏温标的零点 $t = 0^\circ\text{C}$ ，并且 $1\text{K} = 1^\circ\text{C}$ 。两种温度的换算公式为：

$$T = t + 273.15 \quad (1-2)$$

物理化学中经常遇到的温度是 0K 、 273.15K 、 0°C 、 298.15K 、 25°C 、 373.15K 和 100°C ，注意 0°C 与水的冰点、 100°C 和水的沸点并不是一个概念。

精选题解(1)

一、判断题

1. 经典热力学中没有速度和时间的概念。
2. 体系与环境之间可以划定一个真实的或虚构的几何界面。体系还可以包括一部分真空空间。
3. 状态一定时，体系的所有宏观性质也都单值确定。所以状态是体系全部宏观性质的总和。
4. 基本热力学过程通常指等温过程、等压过程、等容过程和绝热过程。
5. 在相同的始、终态间，可逆过程的功一定大于不可逆过程的功。
在相同的始、终态间，不同可逆过程的功也都相等。
6. 实践中只有被良好绝热材料密闭的体系中进行的过程或瞬间完成的过程(如爆炸反应等)才视为绝热过程。
7. 热力学可以肯定任何均相体系一定存在一个状态方程，但不能给出具体形式，需要由实验确定。
8. 现在摄氏温标的 0°C 和 100°C ，并不是根据水的冰点和沸点确定的。
9. 水的三相点温度严格地等于 0.01°C 。
10. 在 1 大气压下，水的冰点和沸点严格地等于 0°C 和 100°C 。
11. 贝克曼温度计是用于精确测定温度的。
12. $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T$ 属于强度性质。
13. 水银导电表是用于控制温度的。
14. 测温用的铂-铂铑热电偶的分度号为 LB。
15. 在化学实验中，常用的水银温度计有普通温度计、成套温度计、精密温度计、贝克曼温度计和水银接触温度计。在“用凝固点降低法测量稀溶液中溶质的摩尔质量”的实验中，我们选用贝克曼温度计测量系统的温差，该温度计的最小分度为 0.01°C ；在恒温槽装置中，我们选用水银接触温度计控制恒温系统的温度，用普通温度计测量恒温系统的温度。

二、选择题

1. 体积功的定义式可表示为：

A. $\delta W = p dV$ B. $\delta W = d(pV)$ C. $\delta W = -p_{\text{外}} dV$ D. $\delta W = \delta Q - dU$

2. 下面表述正确的是:

- A. 水→冰为简单变化过程
- B. 在冰-水平衡体系中, 一定存在状态方程
- C. 在 H_2 和 He 混合气体中, 一定存在状态方程
- D. 一只充气的气球视为孤立体系

3. 下面表述正确的是:

- A. 只有封闭体系才有状态方程
- B. 只有开放体系才有状态方程
- C. 只有均相体系才有状态方程
- D. 只有均相封闭体系才有状态方程

4. 下面说法正确的是

- A. 体系的不同状态可具有相同的体积
- B. 体系的同一状态可具有不同的体积
- C. 体系的某一状态函数改变, 其它状态函数也必改变
- D. 体系的某一状态函数改变, 其它状态函数可以全不改变

5. 在一刚性绝热的密闭容器内放入一杯挥发性的液体, 此容器及其中所含的液体、气体属于

- A. 封闭体系
- B. 隔离体系
- C. 绝热体系
- D. 敞开体系

三、证明题

1. 已知理想气体的状态方程为 $pV = nRT$, ①将其变成动态的状态方程式; ②证明 p 、 V 、 T 循环关系式成立。

解: ① 方法一: 对 $pV = nRT$ 两边同时微分

$$pdV + Vdp = nRdT$$

两边同除以 pV , 得

$$\frac{dV}{V} + \frac{dp}{p} = \frac{dT}{T}$$

$$d\ln V + d\ln p = d\ln T$$

方法二: 对 $pV = nRT$ 两边取对数

$$\ln V + \ln p = \ln nR + \ln T$$

微分得:

$$d\ln V + d\ln p = d\ln T$$

② 参照附录中的循环关系图写出偏微商

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

$$\therefore \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V = -\frac{p}{V} \frac{nR}{p} \frac{V}{nR} = -1$$

2. 写出理想气体体积 V 的全微分表达式, 设 $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = M$, $\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = N$, 试证明:

$$\left(\frac{\partial M}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)_p$$

证: $V = V(T, p)$

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp$$

$$= MdT + Ndp$$

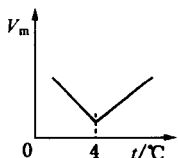
$$\left(\frac{\partial M}{\partial p}\right)_T = \left[\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right]_T = \frac{\partial^2 V}{\partial p \partial T} = -\frac{V}{Tp}$$

$$\left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)_p = \left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T\right]_p = \frac{\partial^2 V}{\partial p \partial T} = -\frac{V}{Tp}$$

$$\therefore \left(\frac{\partial M}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)_p$$

3. 证明 0~3℃ 时水的膨胀系数小于零。并指出水在 4℃ 时水的膨胀系数等于多少？

证：膨胀系数的定义为



$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

水在 4℃ 时摩尔体积最小(如图所示), 0~3℃ 时 $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p < 0$, V 为正值, 故 $\alpha < 0$ 。

水在 4℃ 时曲线上为拐点, 膨胀系数等于 0。

四、计算题

1. 【中科院：2005(A)】水的蒸气压与温度的关系如下： $\lg(p/\text{Pa}) = A - 2121/(T/\text{K})$, A 为一常数, 其值决定于 p 所取的单位。问将 10g 水置于温度为 323K、体积为 10dm³ 的真空中, 液态水尚存多少克？

解：已知 373.15K 时水的饱和蒸气压为 101325Pa, 则

$$A = \lg p + \frac{2121}{T} = \lg 101325 + \frac{2121}{373.15} = 10.69$$

323K 时水的饱和蒸气压为 p

$$\lg(p/\text{Pa}) = 10.69 - 2121/323$$

求得：

$$p = 1.328 \times 10^4 \text{ Pa}$$

设水蒸气为理想气体, 则气态水的质量(W)为：

$$W = 18.02 \times \frac{pV}{RT} = 18.02 \times \frac{1.328 \times 10^4 \times 10 \times 10^{-3}}{8.3145 \times 323} = 0.7716 \text{ g}$$

剩余水的质量为：

$$10 - W = 10 - 0.7716 = 9.23 \text{ g}$$

2. 设水的体积与压力的关系为 $V = V_0(1 - \beta p)$, 已知膨胀系数 $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = 2.0 \times 10^{-4}$

K⁻¹, 压缩系数 $\beta = -\frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = 4.9 \times 10^{-5} (\text{p}^\circ)^{-1}$, 298.15K 时 $V_0 = 1.8068 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$ 。

求(1) $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$, $\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$, $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$; (2) 计算 25℃ 时三个偏微商的值。

解：(1) 由已知条件, 可以计算出

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \alpha V_0 \quad \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = \beta V_0$$

p 、 V 、 T 的循环关系式为： $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -1$ ，结合题给条件，可以导出：

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

(2) 计算 25℃ 时三偏微商的值：

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \alpha V_0 = 2.0 \times 10^{-4} \times 1.8068 \times 10^{-5} = 3.6 \times 10^{-9} \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = \beta V_0 = 4.9 \times 10^{-5} \times (101325 \text{Pa})^{-1} = 4.8 \times 10^{-10} \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{\alpha}{\beta} = \frac{2.0 \times 10^{-4}}{4.9 \times 10^{-5} \times (101325)^{-1}} = 4.1 \times 10^5 \text{Pa} \cdot \text{K}^{-1}$$

3.【中科院 - 科大：2005(A)】今有 A, B, C 三种液体，其温度分别为 303K, 293K, 283K。在恒压下，若将等质量的 A 与 B 混合，混合后终态温度为 299K；若将 A 与 C 等质量混合，则终态温度为 298K，试求 B 与 C 等质量混合的终态温度。（设所有混合过程均无热的损失）

解：设液体 A、B、C 的比热容分别为 c_A 、 c_B 、 c_C ，根据能量守恒原理：

$$c_A(303 - 299) = c_B(299 - 293) \quad (a)$$

$$c_A(303 - 298) = c_C(298 - 283) \quad (b)$$

(a)/(b), 得

$$\frac{c_B}{c_C} = \frac{(303 - 299)(298 - 283)}{(303 - 298)(299 - 293)} = 2$$

$$c_B(293 - T) = c_C(T - 283)$$

$$\frac{c_B}{c_C} = \frac{(T - 283)}{(293 - T)} = 2$$

$$T = 289.7 \text{K}$$

五、读者思考

1. 怎样定义热力学体系？ $1 \times 10^{-22} \text{mol}$ 粒子构成的是热力学体系吗？
2. 什么是热力学体系的宏观性质？什么是热力学体系的强度性质和容量性质？
3. 浓度扩散平衡属于哪一种热力学平衡？将食盐溶入水中达到饱和属于哪一种热力学平衡？
4. 摄氏温度和热力学温度是通过什么测温物质和什么温度计测量的？
5. 放在电冰箱中的食品属于开放体系、封闭体系、孤立体系还是绝热体系？
6. 【大连化物所：2002】在化学实验中，常用的水银温度计有普通温度计、成套温度计、精密温度计、贝克曼温度计和水银接触温度计。在“用凝固点降低法测量稀溶液中溶质的摩尔质量”的实验中，我们选用_____温度计测量系统的温差，该温度计的最小分度为_____℃；在恒温槽装置中，我们选用_____温度计控制恒温系统的温度，用_____温度计测量恒温系统的温度。

第二章 热力学基本原理

【热力学第一定律】

一、热力学第一定律的产生和表述

人类在长期的实践中发现，自然界中一切物质都具有能量，能量可以从一种形式转化为另一种形式，在转化中能量总值保持不变，这就是能量转化与守恒定律。

内能是一定量物质内部能量(包括分子的平动能、转动能、振动能、电子及核运动能和分子之间的相互作用能等)的总和。将能量转化与守恒定律运用于封闭体系中内能、热和功的转化关系，便得到热力学第一定律，数学式表达为

$$\Delta U = Q + W + W' \quad (2-1a)$$

或

$$dU = \delta Q + \delta W + \delta W' \quad (2-1b)$$

设想有一种机器能使体系连续不断地对外做功，也不需要供给热量($Q=0$)，体系的能量却不减少($\Delta U=0$)，这是第一类永动机。这种机器违背热力学第一定律，所以常用“第一类永动机不能实现”作为该定律的文字表述。

(2-1a)式用于孤立体系中的变化时， $\Delta U=0$ ；用于封闭体系、无其它功的绝热过程时， $\Delta U=W$ ；用于封闭体系、无其它功的等容过程时， $\Delta U=Q_V$ 。

二、焓

焓是人们根据实际需要定义的一个新函数，用 H 表示：

$$H \stackrel{\text{def}}{=} U + pV$$

U 、 p 、 V 都是状态函数，所以 H 也是状态函数，具有能量单位，其物理意义并不明确。对于封闭体系、无其它功的恒压过程

$$dH_p = dU + d(pV) = \delta Q_p - p dV + p dV = \delta Q_p \quad (2-2a)$$

或

$$\Delta H_p = Q_p \quad (2-2b)$$

通常化学反应和相变都是在压力一定的条件下进行的，不做其它功，从而可直接利用焓变来计算反应热和相变热。

此外，对于稳定流动的开放体系，热力学第一定律也是用焓变来表示的，在忽略流体进出口动能和位能的差别时，表达式为

$$\Delta H = Q + W_{\text{轴}} \quad (2-3)$$

该式用于气体节流时，因绝热 $Q=0$ ，又无轴功 $W_{\text{轴}}=0$ ，所以 $\Delta H=0$ ，即节流过程中气体的焓不变。

根据(2-3)式，在锅炉及其它加热和冷却设备中，无轴功，则 $\Delta H=Q$ ，表明流体从进口到出口吸收或放出的热量等于其焓变；而在汽轮机、风机和泵中，流体迅速通过可视为绝

热, $Q=0$, 因而 $\Delta H = W_{\text{轴}}$, 即流体的焓变仅与轴功有关。

三、热容

热容是均相体系在不发生相变和化学反应的情况下温度升高 1K 所吸收的热量, 由于热与过程有关, 故热容又分为等压热容 C_p 和等容热容 C_v , 定义式为

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \frac{\delta Q_p}{dT} \quad (2-4a)$$

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v = \frac{\delta Q_v}{dT} \quad (2-4b)$$

C_p 和 C_v 都是状态函数。 $C_{p,m}$ 和 $C_{v,m}$ 表示摩尔热容, 单位是 $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。摩尔热容不仅与物质的性质有关, 还是温度的函数。

利用热容计算显热的公式为:

$$\Delta H = Q_p = \int C_p dT \quad (2-5a)$$

$$\Delta U = Q_v = \int C_v dT \quad (2-5b)$$

【热力学第二定律】

一、热力学第二定律的各种表述

人类在长期实践中发现, 自然界中的宏观过程都是不可逆的, 其不可逆程度不尽相同, 但一切不可逆过程之间都存在着共同的规律。因此, 只要指出任一种过程的不可逆性, 便可作为热力学第二定律, 以下是关于热力学第二定律的几种经典表述:

克劳修斯说法: 热不可能自动地从低温物体传给高温物体(无其它变化)。

开尔文说法: 不可能从单一热源取热, 并不断地把热全部转变为功(无其它变化)。

奥斯特沃尔德把开尔文说法改述成“第二类永动机不可能实现”。

1865 年克劳修斯发现热力学体系中还存在一个新的状态函数——熵, 用符号 S 表示, 并用体系的熵变加环境的熵变(即总熵变)来判断过程的不可逆程度:

$$dS_{\text{总}} = dS + dS_{\text{环}} \geq 0 \begin{pmatrix} > \text{不可逆} \\ = \text{可逆} \end{pmatrix} \quad (2-6)$$

式中 dS 为无限小可逆过程中体系的热温商, 即体系的熵变, 定义式为

$$dS \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\delta Q_r}{T} \quad (2-7)$$

环境之大, 其吸热或放热都可以看成是可逆的, 所以环境的熵变为

$$\delta S_{\text{环}} = - \frac{\delta Q}{T_{\text{环}}}$$

于是(2-6)式可写成

$$dS - \frac{\delta Q}{T_{\text{环}}} \geq 0 \begin{pmatrix} > \text{不可逆} \\ = \text{可逆} \end{pmatrix} \quad (2-8a)$$

积分式为

$$\Delta S - \sum \frac{\delta Q}{T_{\text{环}}} \geq 0 \begin{cases} > \text{不可逆} \\ = \text{可逆} \end{cases} \quad (2-8b)$$

公式(2-6)或(2-8)称为克劳修斯不等式,也是热力学第二定律的数学表达式。

二、克氏说法、开氏说法与克劳修斯不等式的一致性

与克氏说法和开氏说法相比较,用克劳修斯不等式判断过程的不可逆性更具可操作性,三者之间是完全相通的。可证明如下:

首先用克劳修斯不等式来验证克氏说法的正确性。假设有热量 Q 自动地从低温环境 T_1 传到高温体系 T_2 (如图 2-1a),则

$$\Delta S_{\text{总}} = \Delta S + \Delta S_{\text{环}} = \frac{Q}{T_2} - \frac{Q}{T_1} < 0$$

设想的过程违背克氏说法,也违背克劳修斯不等式,因此克氏说法与克劳修斯不等式是一致的。

再假设某体系从单一热源 T 吸热 Q ,并通过可逆永动机完全转化为功而不发生其它变化,如图 2-1b 所示,则对于体系 $\Delta S = 0$,而对于环境

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

故

$$\Delta S_{\text{总}} = 0 - \frac{Q}{T_{\text{环}}} < 0$$

设想的过程违背开氏说法,也违背克劳修斯不等式,因此开氏说法与克劳修斯不等式也是一致的。这就证明了克氏说法、开氏说法与克劳修斯不等式的一致性。

三、熵增加原理和熵判据

“对于封闭体系的绝热过程或孤立体系中的变化,熵永不减少”,这是根据克劳修斯不等式(2-8)得出的结论,称为熵增加原理,可表示为:

封闭体系中的无限小绝热过程

$$dS \geq 0 \begin{cases} > \text{不可逆} \\ = \text{可逆} \end{cases} \quad (2-9)$$

在孤立体系中,不可逆变化只能是自发,如果熵不再改变,说明已经达到了平衡状态,即

$$dS \geq 0 \begin{cases} > \text{自发} \\ = \text{平衡} \end{cases} \quad (2-10)$$

四、熵的统计意义

1877 年玻耳兹曼提出了一个公式,把熵——这一宏观物理量与体系的热力学概率 Ω (微观量)联系了起来:

$$S = k \ln \Omega \quad (2-11)$$

此称为玻耳兹曼熵定理,热力学概率 Ω 又称为微观状态数,它代表体系中的全部粒子按各