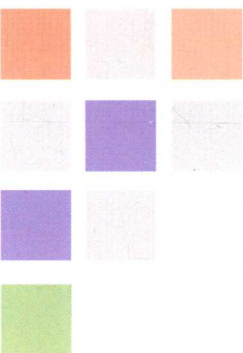


科学考研复习指南



# 物理化学

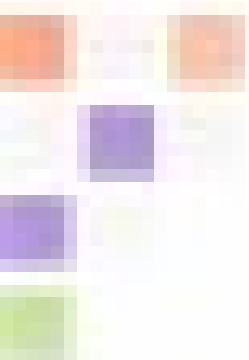
## 学习及考研指导 (第二版)

沈文霞 编著

南京大学化学化工学院



科学出版社



# 物理化学

## 学习及考研指南

（第二版）

傅献彩 主编

北京理工大学出版社

ISBN 7-302-11111-1

内 容 简 介

# 物理化学学习及考研指导

(第二版)

沈文霞 编著

南京大学化学化工学院

科学出版社

北 京

## 内 容 简 介

本书不同于物理化学教材，不是全面介绍物理化学的内容，而是协助学习者掌握物理化学的重点，解决学习中遇到的疑难问题，提高解析物理化学习题的能力。

全书共6章，分别为热力学基础、化学热力学及其应用、化学反应动力学、电化学、表面与胶体化学、统计热力学初步。每章分为五个部分：复习指南、内容提要、要点及疑难点解析、例题解析、自测题及参考答案。本书还给出了五套硕士、博士研究生入学考试的模拟试卷和参考答案。

本书参考了国内外常用的物理化学教材，量和单位采用“中华人民共和国国家标准 GB 3100~3102—93”。

本书可供高等学校化学及相关专业本科生学习物理化学和准备参加硕士、博士研究生入学考试的学生复习时使用，也可供从事物理化学教学的教师参考。

### 图书在版编目(CIP)数据

物理化学学习及考研指导 / 沈文霞编著. —2版. —北京: 科学出版社, 2018.1

ISBN 978-7-03-056347-7

I. ①物… II. ①沈… III. ①物理化学-高等学校-教学参考资料  
IV. ①O64

中国版本图书馆CIP数据核字(2018)第010603号

责任编辑: 丁里 / 责任校对: 何艳萍  
责任印制: 师艳茹 / 封面设计: 陈敬

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

北京市密东印刷有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

\*

2007年7月第 一 版 开本: 787×1092 1/16

2018年1月第 二 版 印张: 29 1/4

2018年1月第十七次印刷 字数: 768 000

定价: 69.00元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

## 编者的话

《物理化学学习及考研指导》第一版自 2007 年出版以来,受到了许多读者的欢迎,也获得了一些很好的建议。因为读者来自不同的院校或工作单位,有的学“物理化学”的课时太少,不足 60 学时;有的“统计热力学”没学;也有的离开学校多年,在校时学的物理化学有点忘了,所以要求也各不相同。有的希望多介绍一些物理化学的内容;有的希望疑难点解释得详细一点;有的希望自测题和模拟试卷的答案要详细一点,不要只给一个最后结果,免得自己做的答案与书本上的不同,但又找不出问题所在而花费很多时间,甚至动摇考研的信心;也有的希望增加一些问答题,以便应对试题的变化和更透彻地理解物理化学的概念。我十分理解读者的各种想法,力争在这次再版中尽量顾及不同读者的需求。但限于书本的篇幅,做得不周到之处还请读者谅解。

这次再版主要的改进有:例题解析部分,在原有的选择题和计算题的基础上增加了问答题,提升对物理化学概念的理解;自测题部分,不仅给出最后的答案,而且对选择题在答案后进行解析,说明选择的理由,对问答题给出扼要的答案,对计算题给出关键的解题步骤,便于读者对照检查,免得读者为了解一道题花费太多的时间。当然,希望读者在解题时不仅是为了得到答案,而主要是弄清楚题目包含的概念和掌握解题方法,提升自己的自学能力和解题水平。

本书不包含“物质结构”的内容。全书共 6 章:第 1 章热力学基础,介绍三个热力学基本定律、常用热力学函数的计算和判据;第 2 章化学热力学及其应用,介绍化学热力学在多组分系统、化学平衡和相平衡等方面的应用;第 3 章化学反应动力学,介绍化学反应动力学的基本概念、具有简单级数反应的特点和两种化学动力学的理论;第 4 章电化学,介绍电解质溶液、可逆电池电动势以及电解和极化等方面的内容;第 5 章表面与胶体化学,介绍表面化学的基础知识和憎液溶胶的制备、净化和性质等;第 6 章统计热力学初步,介绍玻尔兹曼分布和如何用配分函数计算宏观热力学函数的变化值。每章都分为以下五个部分:

### 一、复习指南

提纲挈领地提示:①掌握核心内容;②熟练基本计算;③了解应用前景。

### 二、内容提要

简明扼要地叙述本章的核心内容,帮助读者复习和抓住重点。

### 三、要点及疑难点解析

对在教学中遇到的、或曾经困惑我自己的和学生容易误解的一些疑难问题进行解析,供读者在学习和复习时参考,也可以作为翻转课堂的讨论题,通过思考、讨论,达到理解和掌握的目的。

#### 四、例题解析

这部分占了本书的主要篇幅。将例题分为选择题、问答题和计算题三类：对于选择题，主要说明为什么要这样选，通过解析一道题，达到掌握一类题的目的，起到举一反三的作用；对于问答题，有利于厘清物理化学的概念，弄清楚容易引起误解的问题；对于计算题，首先给出解题思路，通过解剖一道题，使读者掌握一类题的解题方法，收到触类旁通的效果。题目不是做得越多越好，题目也不是越难越有水平，做习题始终要为掌握物理化学知识服务，有时一道习题实际就是一个简单科研的数据处理。

#### 五、自测题及参考答案

每章最后都提供了相应的自测题，供读者检测自己对本章内容掌握的程度。自测题也分为选择题、问答(或填充)题和计算题三类，其参考答案就附在题后，便于读者对照检查。对选择题提供了选择答案和解析，对问答(或填充)题给出了较详细的参考答案，对计算题给出了关键的计算步骤和最后结果。

在书末列出了五套硕士、博士研究生入学考试的模拟试卷和参考答案，试题基本上选自考研真题，但并不是完整的考研试卷。由于不同时期和不同院校对物理化学考试的要求不同，所以模拟试卷是按分值为100分、时间为120分钟设置的，仅供参考。

由于本人水平有限，书中定有不当或疏漏之处，敬请读者批评指正。

沈文霞

2017年10月于南京大学

shenwx@nju.edu.cn

# 目 录

编者的话

<b>第1章 热力学基础</b>	<b>1</b>
一、复习指南	1
(一) 掌握核心内容	1
(二) 熟练基本计算	1
(三) 了解应用前景	1
二、内容提要	2
(一) 物理化学内容和热力学研究方法	2
(二) 热力学第一定律	2
(三) 热化学	7
(四) 熵和热力学判据	9
(五) 热力学函数间的基本公式	15
三、要点及疑难点解析	19
(一) 用热力学第一定律正确计算能量之间的转换	19
(二) 状态函数的概念要融会贯通地体现在解题之中	21
(三) 要时刻注意公式的适用条件	23
(四) 学会设计可逆过程	25
(五) 注意判据的适用条件	27
(六) 判断常见过程的 $Q, W, \Delta U, \Delta H, \Delta S, \Delta A$ 和 $\Delta G$ 中哪些值为零, 哪些值相等	29
(七) 容易出错的一些数学计算	30
(八) 记住常用的数学关系式	34
四、例题解析	35
(一) 选择题	35
(二) 问答题	44
(三) 计算题	47
五、自测题及参考答案	74
(一) 选择题	74
(二) 问答题	77
(三) 计算题	77
自测题参考答案	79
<b>第2章 化学热力学及其应用</b>	<b>84</b>
一、复习指南	84
(一) 掌握核心内容	84
(二) 熟练基本计算	84

(三) 了解应用前景 .....	85
二、内容提要 .....	85
(一) 低压气体的经验定律和状态方程 .....	85
(二) 描述气体分子运动的基本方程 .....	86
(三) 多组分系统热力学 .....	88
(四) 液体的混合和转移 .....	92
(五) 化学热力学在化学平衡中的应用 .....	93
(六) 各种因素对化学平衡的影响 .....	96
(七) 化学热力学在相平衡中的应用 .....	97
(八) 单组分系统的相图 .....	98
(九) 二组分系统的相图 .....	100
(十) 三组分系统相图 .....	105
(十一) 相图中的计算与应用 .....	106
三、要点及疑难点解析 .....	108
(一) 实际气体的对比状态、对比状态定律和压缩因子 .....	108
(二) 偏摩尔量与化学势的异同 .....	109
(三) 多组分系统的热力学基本公式与单组分系统的区别 .....	109
(四) 使用拉乌尔定律和亨利定律必须注意的问题 .....	109
(五) 稀溶液依数性的定义、表现和用处 .....	110
(六) 化学势能否相加减? .....	110
(七) 溶质 B 浓度表示的方法不同, 所得化学势是否相同? .....	111
(八) 复相化学反应的定义、标准平衡常数的特征和解离压 .....	111
(九) 在公式 $\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus$ 中, $\Delta_r G_m^\ominus$ 与 $K^\ominus$ 所处的热力学状态是否相同? .....	112
(十) $\Delta_r G_m^\ominus$ 和 $K^\ominus$ 的值与化学计量方程的关系 .....	112
(十一) 分析各种因素对化学平衡的影响及影响的程度 .....	113
(十二) 如何确定系统的组分数 $C$ ? .....	113
(十三) 利用相律确定组分数、相数和自由度 .....	114
(十四) 水的三相点与冰点的异同 .....	115
(十五) 沸点和恒沸点有何不同? 恒沸混合物是不是化合物? .....	116
四、例题解析 .....	116
(一) 选择题 .....	116
(二) 问答题 .....	124
(三) 计算题 .....	129
五、自测题及参考答案 .....	158
(一) 选择题 .....	158
(二) 填充题 .....	161
(三) 计算题 .....	162
自测题参考答案 .....	164
<b>第3章 化学反应动力学</b> .....	<b>169</b>
一、复习指南 .....	169



(一) 掌握核心内容 .....	169
(二) 熟练基本计算 .....	169
(三) 了解应用前景 .....	169
二、内容提要 .....	170
(一) 化学动力学的任务、速率表示法和基本概念 .....	170
(二) 具有简单级数反应的特点和确定反应级数的方法 .....	171
(三) 四种典型复杂反应的特点 .....	174
(四) 三种处理复杂反应的近似方法 .....	176
(五) 阿伦尼乌斯经验式 .....	178
(六) 活化能对速率的影响及计算方法 .....	179
(七) 碰撞理论 .....	181
(八) 过渡态理论 .....	182
(九) 快速反应的测试 .....	184
(十) 光化学反应 .....	185
(十一) 酶催化反应 .....	187
三、要点及疑难点解析 .....	187
(一) 基本概念辨析 .....	187
(二) 衰期与寿期的区别 .....	194
(三) 反应物转化掉 1/2、3/4 和 7/8 所需的时间之比对于一级、二级 ( $a=b$ ) 和三级 ( $a=b=c$ ) 反应各有何规律? .....	195
(四) 反应 $A+B \longrightarrow P$ ( $a=b$ ) 与反应 $2A \longrightarrow P$ 的定积分式和半衰期表示式有什么不同? .....	196
(五) 用阿伦尼乌斯定积分式计算活化能时用 $k_p$ 或 $k_c$ 计算所得结果有何不同? .....	196
(六) 两个级数相同的平行反应的活化能之间有何关系? .....	197
(七) 处理复杂反应时几种近似方法的适用条件 .....	198
(八) 根据碰撞理论, 用计算说明升高温度导致反应速率增加的本质 .....	200
四、例题解析 .....	201
(一) 选择题 .....	201
(二) 问答题 .....	206
(三) 计算题 .....	210
五、自测题及参考答案 .....	244
(一) 选择题 .....	244
(二) 填空题 .....	246
(三) 计算题 .....	247
自测题参考答案 .....	249
<b>第 4 章 电化学</b> .....	<b>254</b>
一、复习指南 .....	254
(一) 掌握核心内容 .....	254
(二) 熟练基本计算 .....	254
(三) 了解应用前景 .....	254

二、内容提要	255
(一) 电化学的基本概念	255
(二) 离子的电迁移率和迁移数	256
(三) 电导及其应用	257
(四) 强电解质溶液理论	257
(五) 可逆电池的电动势	258
(六) 可逆电池的热力学	259
(七) 电动势测定的应用	260
(八) 分解电压与极化作用	260
三、要点及疑难点解析	261
(一) 电导率和摩尔电导率与溶液浓度的关系	261
(二) 离子的摩尔电导率、迁移速率、电迁移率与离子迁移数之间的关系式	262
(三) 讨论影响难溶盐溶解度的主要因素	262
(四) 讨论 $\Delta_r G_m^\ominus = -zE^\ominus F$ , $E^\ominus = \frac{RT}{zF} \ln K^\ominus$ 中各物理量所处的状态	263
(五) 学会设计电池	263
(六) 讨论电动势与离子活度的关系	267
(七) 盐桥的作用及其制备方法	268
(八) 讨论原电池在不同放电情况下的热效应	269
(九) 氢-氧燃料电池的电极反应与介质酸碱性的关系	270
(十) 讨论超电势存在的利弊	271
(十一) 电解混合电解质溶液时, 判断电极上的析出次序	271
四、例题解析	272
(一) 选择题	272
(二) 问答题	281
(三) 计算题	286
五、自测题及参考答案	330
(一) 选择题	330
(二) 填充题	332
(三) 计算题	333
自测题参考答案	335
<b>第5章 表面与胶体化学</b>	<b>339</b>
一、复习指南	339
(一) 掌握核心内容	339
(二) 熟练基本计算	339
(三) 了解应用前景	339
二、内容提要	339
(一) 表面张力和表面吉布斯自由能	339
(二) 弯曲表面上的附加压力	340
(三) 弯曲表面上的蒸气压——开尔文公式	341

(四) 吉布斯吸附等温式·····	341
(五) 液-液和液-固界面的性质·····	342
(六) 表面活性剂·····	342
(七) 固体表面的吸附与催化·····	343
(八) 胶体的分类和特性·····	344
(九) 胶体的主要性质·····	344
(十) 憎液溶胶的稳定性·····	345
(十一) 大分子溶液·····	346
三、要点及疑难点解析·····	346
(一) 杨-拉普拉斯公式及其运用·····	346
(二) 开尔文公式及其运用·····	348
(三) 书写胶团结构和判断胶粒的电性·····	351
(四) 外加电解质对溶胶的聚沉作用·····	352
(五) 判断胶粒的带电性质或电泳方向·····	352
四、例题解析·····	353
(一) 选择题·····	353
(二) 问答题·····	358
(三) 计算题·····	362
五、自测题及参考答案·····	378
(一) 选择题·····	378
(二) 填充题·····	379
(三) 计算题·····	381
自测题参考答案·····	381
<b>第6章 统计热力学初步</b> ·····	<b>384</b>
一、复习指南·····	384
(一) 掌握核心内容·····	384
(二) 熟练基本计算·····	384
(三) 了解应用前景·····	384
二、内容提要·····	384
(一) 统计热力学的基本概念·····	384
(二) 粒子配分函数的定义与析因子性质·····	385
(三) 粒子的能级公式·····	386
(四) 各种配分函数的表示式·····	386
(五) 各种配分函数对热力学函数的贡献·····	387
(六) 理想气体的摩尔统计熵·····	388
(七) 用配分函数计算定位和非定位系统热力学函数的区别·····	389
(八) 用配分函数计算 $\Delta_r G_m^\ominus$ 、 $K^\ominus$ 和 $\Delta_r H_m^\ominus$ ·····	390
三、要点及疑难点解析·····	391
(一) 排列组合问题·····	391
(二) 分子在能级上的分布·····	393

(三) 拉格朗日待定因子法 .....	395
(四) 斯特林近似公式 .....	396
(五) 宏观状态和微观状态 .....	397
(六) 平动熵的计算公式 .....	398
(七) 公共能量标度 .....	400
(八) 一些热力学函数值与分子结构的关系 .....	401
四、例题解析 .....	403
(一) 选择题 .....	403
(二) 问答题 .....	407
(三) 计算题 .....	409
五、自测题及参考答案 .....	432
(一) 选择题 .....	432
(二) 填充题 .....	433
(三) 计算题 .....	433
自测题参考答案 .....	434
<b>模拟试卷及参考答案</b> .....	<b>437</b>
模拟试卷一 .....	437
模拟试卷二 .....	441
模拟试卷三 .....	444
模拟试卷四 .....	448
模拟试卷五 .....	453
<b>主要参考书目</b> .....	<b>458</b>

# 第 1 章

## 热力学基础

### 一、复习指南

#### (一) 掌握核心内容

经典热力学有 4 个经验定律,即热力学第零、第一、第二和第三定律,其中第一和第二定律是主要的。这些定律都是人类经验的总结,其正确性只有用实践检验,凡是违背这些定律的试验都会以失败告终。第一定律引出了功( $W$ )、热( $Q$ )和热力学能( $U$ ),后又定义了焓( $H$ ),用以计算封闭系统中能量转换的问题。第二定律引出了熵( $S$ )和熵判据,后又定义了亥姆霍兹自由能( $A$ )和吉布斯自由能( $G$ ),从熵判据引出了亥姆霍兹自由能判据和吉布斯自由能判据,完成了热力学判断变化方向和限度的基本任务。 $U, H, S, A, G$  都是状态函数,除  $S$  根据第三定律有规定值外,由于  $U$  的绝对值无法测量,因而  $H, A, G$  的绝对值也都无法测量,只能计算它们的变化值。掌握热力学的基本概念十分重要,是学好化学热力学的基础。

经典热力学的研究对象是以大量质点所构成的处于平衡态的宏观系统,以宏观实验和观察为基础,只注重系统的始、终态,不考虑物质的结构和变化的具体细节,对化学变化是知其然而不知其所以然。

#### (二) 熟练基本计算

对于物质的  $p, V, T$  变化、相变化和化学变化,能判断各种过程中哪些热力学函数的变化值为零、哪些变量的绝对值相等,会熟练计算  $Q, W, \Delta U, \Delta H, \Delta S, \Delta A$  和  $\Delta G$  的值。会将实际不可逆过程设计成可逆过程,会运用热力学判据用计算的方法判断变化的方向和限度。

记住在恒组成、均相封闭系统中热力学函数之间的基本关系式,能熟练地从已知的热力学函数计算未知的函数变化值。

#### (三) 了解应用前景

本章是“化学热力学”的理论基础,根据本章介绍的热力学基本原理计算气体、多组分系统、化学平衡和相平衡等各章中热力学函数的变化情况,完成化学热力学判断变化方向和限度的重要任务。尤其是吉布斯自由能这个物理量,今后在定义偏摩尔量、定义化学势、推导化学反应等温式、计算反应的标准平衡常数、用电化学的方法测定热力学函数的变量和表面物理化学中都要用到,所以掌握  $\Delta G$  的概念和计算就显得特别重要。

## 二、内容提要

### (一) 物理化学内容和热力学研究方法

物理化学是化学学科的重要分支之一,是从物质的物理现象和化学现象的联系入手来探讨化学变化基本规律的一门学科。在实验方法上主要采用物理的方法,从理论上研究物质结构与其性能之间的关系,是整个化学学科和化学工艺学的理论指导,所以也称之为“理论化学”。根据我国的情况,通常将物理化学分为两部分,一部分是基础物理化学,包括化学热力学、化学动力学、电化学、光化学、表面和胶体化学等,主要研究化学反应的可能性和限度,反应的速率、机理以及温度、压力等外部条件对反应的影响;另一部分称为“结构化学”,包括物质结构和量子化学初步,大部分院校将这部分内容开设为“物质结构”课程,本书不包含这部分内容。

经典热力学研究方法是以大量质点所构成的宏观系统为研究对象,直接以宏观实验和观察为基础,处理问题时只注重宏观系统的起始和终了状态,不考虑宏观物体个别分子的行为,不研究系统内部粒子的结构以及变化的具体细节,不考虑磁场、离心力场等外力场的影响。经典热力学只研究处于平衡态时的系统,系统的宏观性质不再随时间而改变,所以经典热力学也称为平衡态热力学。本书主要介绍经典热力学的研究方法。

统计热力学方法是根据组成宏观物体的大量粒子的知识,应用统计力学的原理,用概率统计的方法解释与推算物体的宏观性质和规律。利用粒子配分函数来计算宏观热力学函数的变化,这是一个从微观、个别粒子的行为,经过统计平均得到宏观的性质,所以常把统计热力学说成是联系微观与宏观的桥梁。本书将在第6章介绍统计热力学最基础的内容。

非平衡态热力学也称为不可逆过程热力学。非平衡态热力学方法是把平衡态热力学方法进一步推广到非平衡态系统和敞开系统,描述系统的状态参数时要考虑时间和空间的坐标,它的研究方法属于微观的范畴,用来揭示实际过程的热力学本质,本书暂不介绍这部分内容。

### (二) 热力学第一定律

#### 1. 热力学基本概念

##### 1) 热力学第零定律

温度的科学定义是由热力学第零定律导出的。两个系统分别与处于确定状态的第三个系统达到热平衡,则这两个系统彼此也将处于热平衡,这个热平衡的规律就称为热平衡定律或热力学第零定律。这个结论是大量实验事实的总结和概括,是20世纪30年代由福勒(Fowler)提出的。历史上,热力学第一和第二定律早在该定律发现的80年前已为公众所接受,为了表明在逻辑上这个定律应该排在最前面,所以称之为热力学第零定律。

##### 2) 系统与环境

研究时将被划定的研究对象称为系统,与系统密切接触、有相互作用的部分称为环境。系统与环境之间的界面可以是实际存在的(如器壁),也可以是想象的(如混合气体中的某一气体)。系统可分为三类:①孤立系统(系统与环境之间无任何物质和能量交换);②封闭系统(系统与环境之间无物质交换但有能量交换);③敞开系统(系统与环境之间既有物质又有能量交换)。热力学主要研究封闭系统,几乎不研究敞开系统,因为该系统物质不守恒,则能量也不

可能守恒。环境一般要比系统大得多，可以为系统提供恒定的温度和压力。

### 3) 系统的性质

用来描述系统热力学状态的宏观可测量称为热力学变量，也称为系统的性质。性质分为两类：①容量性质(也称为广度性质)，其数值与系统的数量有关，如体积、质量和热力学能等，这种性质在一定条件下具有加和性；②强度性质，其数值只取决于系统的状态，与系统的数量无关，如温度、压力和密度等。将两个容量性质相除，可以得到强度性质，如  $\rho = m/V$ 。将容量性质除以物质的量，也可以得到强度性质，如  $V_m = V/n$ ，即单位物质的量的容量性质就是强度性质。

### 4) 热力学平衡态

热力学平衡态必须满足如下四个平衡：①热平衡，系统的温度处处相等；②力平衡，系统的压力处处相等，边界不再移动，对于有刚性器壁的容器或有半透膜存在的系统，虽两边的压力不等，但也能保持力平衡；③相平衡，各相的组成与数量不再随时间而变；④化学平衡，反应系统中各物质的数量不再随时间而改变。热力学平衡态是经典热力学的主要研究对象。

### 5) 状态函数和状态方程

系统的一些函数其数值仅取决于系统所处的状态，而与系统的历史无关；它的变化量仅取决于系统的始态与终态，而与变化的途径无关，这样的函数称为系统的状态函数。状态函数的特点可描述为：异途同归，值变相等；周而复始，数值还原。状态函数的和、差、积、商等也是状态函数。

描述这些状态函数之间相互关联的数学式称为状态方程。例如，描述理想气体  $p, V, T$  之间关系的状态方程为  $pV = nRT$ 。

### 6) 过程和途径

在一定的环境条件下，系统发生了由一个平衡态变到另一个平衡态的变化，称为发生了一个过程。完成这个变化过程所经历的具体步骤称为途径。常见的过程有等温过程(系统的  $T_{\text{始}} = T_{\text{终}} = T_{\text{环}}$ )、等压过程( $p_{\text{始}} = p_{\text{终}} = p_{\text{环}}$ )、等容过程( $dV = 0$ )、绝热过程( $\delta Q = 0$ )以及环状过程(系统经历若干变化后又回到了始态)等。今后还会学到化学变化和相变化过程。

### 7) 可逆过程及其特点

系统经过一个进行得无限缓慢、每一步都接近于平衡态且可以不考虑摩擦等能量耗散的过程从状态 1 变到状态 2 后，如果沿原来途径返回，系统和环境都能恢复原状而不留下任何永久性的变化，这种过程称为热力学可逆过程。这是一种理想过程，实际过程只能无限地趋近它。实际变化过程中，液体在其饱和蒸气压下(保持温度不变)的蒸发、固体在其熔点时(保持压力不变)的熔化、可逆电池在其可逆电动势与外加电压相差无限小时的充电和放电，以及系统的压力与环境压力相差无限小时的膨胀或压缩等，都可以近似地作为可逆过程来处理。系统在可逆膨胀时对环境做最大功(指功的绝对值)，可逆压缩时环境对系统做最小功，这两种功的数值相同，但符号相反。在计算系统的熵变时，对于实际的不可逆过程必须设计始、终态相同的可逆过程才能计算。

### 8) 热和功

热的本质是大量粒子(分子、原子等)无规则运动的体现，表征其运动强度的物理量是温度，粒子运动得越激烈，温度就越高。热的定义为：系统与环境之间由于温度不同而传递的能量，用符号  $Q$  表示，单位是 J。 $Q$  的取号为：系统从环境得到热， $Q > 0$ ；系统将热释放给环

境,  $Q < 0$ 。热不是状态函数。

功是大量质点作有序运动时被传递的能量。除热以外, 系统与环境之间传递或交换的其他各种能量都称为功, 用符号  $W$  表示, 单位是 J。功的取号: 系统从环境得到功,  $W > 0$ ; 系统对环境做功,  $W < 0$ 。功也不是状态函数。各种形式的功都可以看作是强度因素与在强度因素作用下的广延因素变量的乘积。在物理化学中常见的功有体积功(也称为膨胀功, 用  $W_e$  表示)和非体积功(如电功和表面功等, 用  $W_f$  表示), 因此系统与环境之间传递的总功  $W = W_e + W_f$ 。

## 2. 不同过程体积功的计算

经典热力学中一般不考虑非体积功, 故这里只介绍体积功的计算, 以下介绍的体积功的计算公式务必熟记。

$$(1) \text{ 真空膨胀} \quad W_1 = -\int_{V_1}^{V_2} p_e dV = 0 \quad (\text{因为外压 } p_e = 0)$$

$$(2) \text{ 等外压膨胀} \quad W_2 = -p_e \Delta V = -p_e (V_2 - V_1)$$

$$(3) \text{ 可逆膨胀} \quad W_3 = -\int_{V_1}^{V_2} p_e dV \approx -\int_{V_1}^{V_2} p_i dV$$

因为是可逆膨胀, 外压与内压相差无穷小, 所以外压  $p_e$  近似可用内压  $p_i$  代替, 至此尚未引入任何限制条件。若设气体是理想气体, 代入其状态方程, 则

$$W_3 = -\int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV$$

再引入等温的条件, 将  $nRT$  移到积分号外边, 得

$$W_3 = -nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V} dV = nRT \int_{V_2}^{V_1} \frac{1}{V} dV = nRT \ln \frac{V_1}{V_2}$$

这样写的目的是为了让大家记住对数项中  $V_1$  是在分子位置,  $V_2$  是在分母位置, 若写颠倒了,

则功的正、负号刚好相反。对于理想气体等温过程, 因为  $\frac{V_1}{V_2} = \frac{p_2}{p_1}$ , 所以

$$W_3 = nRT \ln \frac{p_2}{p_1}$$

$$(4) \text{ 绝热过程} \quad W_4 = \Delta U = C_v (T_2 - T_1)$$

$$(5) \text{ 理想气体的绝热可逆过程} \quad W_5 = \frac{p_2 V_2 - p_1 V_1}{\gamma - 1} = \frac{nR(T_2 - T_1)}{\gamma - 1}$$

有时需要用到理想气体的绝热可逆过程方程求  $T_2$  或  $\gamma$  的值。

## 3. 热力学第一定律的表述

热力学第一定律是能量守恒和转化定律在热现象领域内所具有的特殊形式, 说明热力学能、热与功之间可以相互转化, 但能量的总值不变。也就是说那种既不需要环境供给能量、系统本身也不减少能量却可以不断对外做功的“第一类永动机”是不可能制成的。

热力学能(以前称为内能)是指系统内分子运动的平动能、分子内部的转动能、振动能、电子和核运动的能量以及分子之间相互作用的势能等能量的总和, 它的绝对值目前还无法测量, 只能计算它的变化值。因此, 凡是与热力学能相关的其他热力学函数如  $H$ ,  $A$ ,  $G$  的绝对值也都无法测量, 只能计算其变化值。热力学第一定律的数学表达式为



$$\Delta U = Q + W = Q + W_e + W_f$$

说明热力学能的变化值既可用绝热过程的功来测定,  $\Delta U = W_{Q=0}$ , 又可以用不做功过程的热交换来衡量,  $\Delta U = Q_{W=0}$ 。

#### 4. 焓的定义和计算

焓是为了使用方便而定义的函数, 因为等压热容易测定, 人们希望用容易测定的物理量来衡量系统其他热力学函数的变化值。焓的定义式为

$$H = U + pV \quad \Delta H \xrightarrow{dp=0, W_f=0} Q_p$$

焓是由状态函数组成, 所以焓也是状态函数, 但它的绝对值无法知道。在等压、不做非体积功的条件下, 焓的变化值等于等压热效应。

$\Delta H$  的计算:

(1) 理想气体的  $p, V, T$  变化过程:  $dH = C_p dT$

(2) 非理想气体的  $p, V, T$  变化过程:  $dH = C_p dT + \left[ V - T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] dp$

(3) 等温、等压相变过程:  $\Delta H = Q_p$  (相变)

(4) 等温、等压化学变化过程:

$$\Delta_r H_m^\ominus(T) = \sum_B \nu_B \Delta_f H_m^\ominus(B, P, T) = - \sum_B \nu_B \Delta_c H_m^\ominus(B, P, T)$$

(5) 可逆电池:  $\Delta_r H_m(T) = -zEF + zFT \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$

(6) 从定义式计算:  $\Delta H = \Delta U + \Delta(pV)$ ,  $\Delta H = \Delta G + \Delta(TS) \xrightarrow{dT=0} \Delta G + T\Delta S$

#### 5. 能量均分原理

物理学中将决定粒子在空间位置所需的独立坐标称为自由度。对于含  $n$  个原子的分子, 共有  $3n$  个自由度, 平动自由度均等于 3。根据分子运动理论, 能量是均匀地分配在每个自由度上的, 每个自由度对总能量的贡献为  $\frac{1}{2}kT$ , 这就是能量均分原理。对于单原子分子理想气体, 它有 3 个平动自由度, 没有转动和振动自由度, 因此对摩尔热力学能的贡献为  $3 \times \frac{1}{2}RT = \frac{3}{2}RT$ , 其摩尔等容热容  $C_{V,m} = \frac{3}{2}R$ ; 对于双原子分子理想气体, 它有 3 个平动自由度、2 个转动自由度和 1 个振动自由度, 每摩尔振动自由度的贡献为  $1RT$ , 但在温度不太高时不考虑振动自由度的贡献, 因此双原子分子理想气体对摩尔热力学能的贡献为  $\frac{5}{2}RT$ , 其摩尔等容热容  $C_{V,m} = \frac{5}{2}R$ 。

#### 6. 焦耳实验

1843 年焦耳做了气体向真空膨胀的实验, 由于实验比较粗糙, 没有测到系统与环境之间有热交换发生, 因此得出了  $Q=0$ 、 $W=0$ 、 $\Delta U=0$  的结论。后来焦耳-汤姆孙节流实验证实