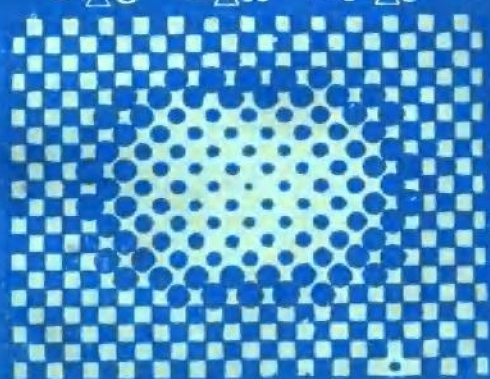


RELIXUE XUE XIYUJIE TI ZHIDAO

热力学学习与解题指导

- 归纳题目类型 28 类
- 充分提供了解题规律和方法
- 刘宗修 编

- $\Delta G^\circ = -RT \lg K$
- $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$



陕西师范大学出版社

热力学学习与解题指导

刘宗修 编

陕西师范大学出版社

热力学学习与解题指导

刘宗修 编

•
陕西师范大学出版社出版

(西安市陕西师大120信箱)

陕西省新华书店经销

陕西韩城矿务局印刷厂印刷

•
开本 787×1092 1/32 印张 13.125 字数277千字

1987年7月第1版 1987年7月第1次印刷

印数：1—4 000册

ISBN 7-5613-0011-5/G·51

统一书号：7403·51 定价：2.10元

内 容 提 要

本书共分七章。每章给出基本概念和基本内容，列出问题的基本类型，提供了解题规律和方法，列举了相应的例题以作示范。共归纳题目类型28类，列举例题169个。每章还附有相当数量的习题以供选作练习，共收入习题318个。第一章至第三章是热力学基础知识；第四章是热力学函数及其应用；第五章至第七章是热力学基本知识在低湿、相平衡、化学平衡诸方面的应用。本书适合高等师范院校、综合大学物理专业学生学习热力学辅导使用。也可作为大专院校从事热力学教学的教师及有关物理工作者的参考用书，还可供报考有热力学考试科目的硕士研究生考生入学考试复习应考使用。

目 录

第一章 热力学第零定律 温度 物态方程……………(1)

基本概念及基本内容……………(1)

一、热力学系统……………(1)

二、热力学稳恒态及平衡态……………(2)

三、状态参量……………(3)

四、热平衡……………(4)

五、热力学第零定律……………(4)

六、温标……………(4)

七、物态方程……………(6)

八、简单可压缩系统的几个系数……………(9)

各类问题的一般解法及例题……………(10)

一、关于温标的问题……………(10)

二、平衡态的判定……………(16)

三、关于物态方程的问题……………(17)

四、已知某物质的 α 、 β 或 k 求温度的变化
引起的压力或体积的变化等……………(28)

习题一……………(29)

第二章 热力学第一定律……………(40)

基本概念及其本内容……………(40)

一、准静态过程.....	(40)
二、功.....	(40)
三、热量.....	(41)
四、功与热的异同点.....	(42)
五、内能.....	(43)
六、热力学第一定律.....	(44)
七、焦耳实验.....	(44)
八、循环过程.....	(45)
九、理想气体热力学过程的主要公式表.....	(47)
各类问题的一般解法及例题.....	(48)
一、过程中功、热量、内能增量的计算.....	(48)
二、过程中参量的变化及热容量的计算.....	(52)
三、循环过程的有关计算.....	(55)
四、证明题.....	(64)
习题二.....	(69)
第三章 热力学第二定律.....	(81)
基本概念及基本内容.....	(81)
一、可逆过程与不可逆过程.....	(81)
二、热力学第二定律.....	(81)
三、卡诺定理.....	(82)
四、绝对热力学温标.....	(83)
五、克劳修斯等式与不等式.....	(83)
六、熵.....	(84)
七、热力学基本方程.....	(85)
八、理想气体的熵.....	(86)

九、 $T-S$ 图	(87)
各类问题的一般解法及例题	(87)
一、求熵增值	(87)
二、熵增值原理的应用	(101)
三、应用卡诺定理求解的问题及 关于热力学温标的问题	(108)
四、热力学基本方程及其它关系式 的应用	(116)
五、关于热力学平面图的问题	(123)
习题三	(130)

第四章 热力学函数及其应用 (142)

基本概念及基本内容	(142)
一、自由能	(142)
二、吉布斯函数	(142)
三、理想气体的 F 与 G	(143)
四、麦克斯韦关系	(143)
五、特性函数	(145)
六、吉布斯—亥姆霍兹方程	(148)
七、 TdS 方程	(148)
八、某些均匀物质的热力学性质	(149)
各类问题的一般解法及例题	(151)
一、简单可压缩系统热力学关系 的推证	(151)
二、用可测量及物态方程表达简单 可压缩系统的热容量及特性函数	(165)

三、特性函数的证明·····	(170)
四、其它系统热力学关系的推证·····	(172)
五、热力学关系式的应用·····	(188)
习题四·····	(224)
第五章 气体的液化和低温·····	(255)
基本概念及基本内容·····	(255)
一、临界状态·····	(255)
二、焦耳—汤姆逊效应·····	(256)
三、气体的绝热膨胀·····	(259)
四、绝对温标冰点的测定·····	(259)
各类问题的一般解法及例题·····	(259)
一、关于临界态的问题·····	(259)
二、关于焦汤效应的问题·····	(265)
三、关于低温的获得与测量的问题·····	(274)
习题五·····	(280)
第六章 相平衡·····	(285)
基本概念及基本内容·····	(285)
一、平衡态判据·····	(285)
二、在给定的外界环境中系统的 平衡条件及稳定性条件·····	(286)
三、单元系的复相平衡·····	(287)
四、多元系的复相平衡·····	(297)
各类问题的一般解法及例题·····	(301)
一、关于平衡判据的问题·····	(301)

二、粒子数可变系统（单元开系 或多元系）热力学关系的推证·····	(314)
三、单元系复相平衡性质的问题·····	(318)
四、多元系复相平衡性质的问题·····	(343)
习题六·····	(352)

第七章 理想气体的化学平衡

热力学第三定律·····	(362)
基本概念及基本内容·····	(362)
一、理想气体的性质·····	(362)
二、混合理想气体的表观摩尔 质量及物态方程·····	(363)
三、化学反应平衡·····	(363)
四、理想气体的化学反应平衡 ——质量作用定律·····	(365)
五、赫斯定律·····	(366)
六、热力学第三定律·····	(367)
七、热力学第三定律的推论·····	(368)
各类问题的一般解法及例题·····	(369)
一、关于混合理想气体性质的问题·····	(369)
二、关于理想气体的化学反应平衡问题·····	(377)
三、关于热力学第三定律的问题·····	(387)
习题七·····	(392)
附录一·····	(395)
附录二·····	(401)
附录三·····	(401)

附录四..... (404)
参考文献..... (407)
编后记..... (408)

第一章 热力学第零定律

温度 物态方程

基本概念及基本内容

一、热力学系统

1. 热力学所研究的物体系统叫热力学系统，简称系统。它是由大量微观粒子组成的包含在某指定边界之内的聚集物质。边界可以是运动的，也可以是固定的。它排除了少量粒子体系及整个宇宙空间。

2. 对系统可以产生影响的周围一切事物叫环境或外界。“影响”是指与系统的能量交换及物质交换。能量交换通过热传导及作功两种方式进行。

3. 系统的分类

孤立系统：与外界不能进行能量及物质交换的系统。

闭合系统：与外界可以进行能量交换但不能进行物质交换的系统。

开放系统：与外界既可进行能量交换又可进行物质交换的系统。

4. 在化学组成和物理结构上均匀一致的一定量物质叫做相。气体只能形成一个相，即气相。有的液体和许多固体在不同的压力及温度下能够生成不同的相。例如，液态氮

可以生成氮 I 和氮 II；在固体中铁有 α 铁和 γ 铁，碳可以生成石墨和金刚石，硫有正交晶硫和单斜晶硫，冰可以生成七个不同的相。同一元素的固体所生成的不同相叫同素异晶体。

由单一相组成的系统称单相系，也叫均匀系；由多于一相的物质组成的系统叫复相系，又叫非均匀系。

由一种化学纯物质组成的系统叫单元系；由两种以上的物质组成的系统叫多元系。热力学系统有单元单相系，单元复相系，多元单相系及多元复相系。

二、热力学稳恒态及平衡态

1. 系统在某个时刻的存在状况叫做它在相应时刻的状态。

2. 经验表明，如果系统处于不变的外界条件下，则经过一定的时间后，系统必将达到一个宏观上看来不随时间变化的状态，以后系统将长久地保持着这样的状态，这种状态称为稳恒态。如果达到稳恒态以后，外界的状态也不再变化，则这个稳恒态又叫做平衡态。处于平衡态的系统，在其内部允许出现某种不均匀性，但不能出现某些“流”，如粒子流、热流等，因为既然系统的宏观状态已不再变化，这些流必然给外界带来影响，使外界状态变化，于是按照定义，这个态应属于稳恒态。

3. 处于平衡态的系统，在系统内及系统与外界之间必然没有非平衡位势。非平衡位势可以是力的、热的、电的、化学的以及它们的组合型的。当没有非平衡力时，则说系统处于力平衡；当没有温度梯度时，则说系统处于热平衡；当没有电位梯度时，则说系统处于电平衡；当没有化学反应及溶

解、扩散等过程发生时，则说系统处于化学平衡。当以上各平衡条件都被满足时，则系统处于平衡态。任何一个或几个条件不被满足时，则说系统处于非平衡态。

4. 平衡态有两个特征

1°、任何系统如不受外界影响，其内部总要发生从非平衡态向平衡态的过渡，直至到达平衡态。

2°、已经到达平衡态的系统，将长期保持平衡态不变，直至外界影响破坏其平衡态。

三、状态参量

1. 系统处于平衡态时，具有一些可以用来描述其状态的宏观可测量，叫状态参量。系统的状态参量是确定该系统状态的单值、连续、可导的函数，反解其状态参量也可以认为是确定系统状态的态函数，也叫点函数。

2. 状态参量分为四类

1°、力学参量：描述系统力学性质的量。

2°、几何参量：描述系统空间位形的量。

3°、电磁参量：描述系统电磁性质的量。

4°、化学参量：系统中各种组分的含量。

这些参量都是温度的函数，温度可做为描述系统状态的状态参量。

3. 由系统的外界特征所决定的参量叫外参量；由系统的内部性质决定的参量叫内参量。

4. 仅由系统的宏观性质所决定，而与质量无关的参量叫强度量；与系统的质量成正比的参量叫广延量。广延量具有相加性。

四、热平衡

1. 系统之间可以交换热量的接触叫热接触。

2. 原来各自处于平衡态的两个系统经热接触后达到新的共同平衡态。或两个相互之间不发生热接触的系统，如果使这两个系统热接触，则它们在原来状态都不发生变化的情况下就可达到共同的平衡态，称之为热平衡。

五、热力学第零定律

如果两个热力学系统中的每一个都与第三个热力学系统处于热平衡，则它们彼此必定也处于热平衡。

六、温标

1. 温度是决定一系统是否与其它系统处于热平衡的宏观性质。它的特征就在于一切互为热平衡的系统都具有相同的温度。

温度在宏观上是物体冷热程度的量度，从微观上看它是组成物体大量微观粒子无规则热运动剧烈程度的量度，它反映了物体内部热运动的特征。

2. 温度的数值表示法叫温标，建立一个温标需要包含三个要素

1°、选择测温物质的某一随温度变化的属性（称测温属性）来标志温度；

2°、选定固定点；

3°、对测温属性随温度的变化关系作出规定。

3. 几种温标

1°、气体温标

定容气体温标

$$T(P) = 273.16K \frac{P}{P_{tr}}. \quad (1.1)$$

此处保持测温物质体积不变。式中 P 是测温泡与被测物质热接触达到热平衡时测温物质的压力， P_{tr} 是测温物质在水的三相点时的压力， $T(P)$ 是测温物质压力为 P 时由定容气体温标确定的被测物质的温度， K 是温度的单位。

定压气体温标

$$T(V) = 273.16K \frac{V}{V_{tr}}. \quad (1.2)$$

此处保持测温物质压力不变。 V 是测温泡与被测物质热接触达到热平衡时测温物质的体积， V_{tr} 是测温物质在水的三相点时的体积， $T(V)$ 是测温物质体积为 V 时由定压气体温标确定的被测物质的温度。

定容与定压气体温标的测温物质都是实际气体。同一种气体温标如果采用不同的气体作为测温物质，或不同的气体温标采用同一种气体作为测温物质，对同一温度测量的结果是有差别的。

2°、理想气体温标

$$T = \lim_{P \rightarrow 0} T(P) = 273.16K \lim_{P \rightarrow 0} \frac{P}{P_{tr}}. \quad (1.3)$$

$$T = \lim_{P \rightarrow 0} T(V) = 273.16K \lim_{P \rightarrow 0} \frac{V}{V_{tr}}. \quad (1.4)$$

以上两式各量物理意义与(1.1)及(1.2)式相同。只是在理想气体温标中 T 为定容气体温标在 $P_{tr} \rightarrow 0$ 以及定压气体温

标在 $P \rightarrow 0$ 条件下所测温度的极限值。这时测温物质是理想气体，不同气体及不同温标的差异完全消失，因之无论采用什么气体及温标对同一温度的测量结果是一样的。

3°、绝对热力学温标。建立在热力学第二定律基础上的温标。它完全不依赖于任何测温物质及其属性。亦叫热力学温标或开尔文温标。用这种温标确定的温度叫热力学温度，单位为“开”，用K表示，通常记为TK。在理想气体温标所能测量的范围内，理想气体温标和热力学温标完全一致。

4°、摄氏温标

$$\text{定义式为 } t = T - 273.15, \quad (1.5)$$

规定热力学温度的273.15K为摄氏温标的零点（ $t = 0$ ）。摄氏温标的单位叫摄氏度，用“℃”表示。

5°、华氏温标

它与摄氏温标的关系为

$$t_F = 32 + \frac{9}{5}t. \quad (1.6)$$

华氏度记作“°F”， $1^\circ\text{F} = \frac{5}{9}^\circ\text{C}$ 。

七、物态方程

1. 描述系统平衡态的状态参量与温度间的函数关系叫物态方程，即

$$f(x_1, x_2, \dots, x_n, T) = 0, \quad (1.7)$$

$x_1, x_2, \dots, x_n$ 均为独立参量，其个数 n 叫做系统的自由度数。具有两个自由度的系统叫简单系统。

气、液、固体如不处在电磁场中，并且没有化学成分的变化

化时，由这样的物质组成的系统叫简单可压缩系统。液体与固体具有不可压缩性，是由于它们的压缩系数很小，在一般情况下将其忽略了的缘故。简单可压缩系统的状态用压力— P 和体积— V 两个参量描写。其物态方程是

$$f(P, V, T) = 0 \quad (1.8)$$

2. 几种系统的物态方程

1°、理想气体

$$PV = \frac{M}{\mu} RT = NRT. \quad (1.9)$$

式中 M 是气体的质量， μ 是其摩尔质量， N 是其摩尔数， R 是气体普适恒量。

2°、实际气体

(1) 范德瓦尔斯方程

对1摩尔气体

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT. \quad (1.10)$$

式中常数 a 由气体的性质决定，它表示1摩尔气体在占有单位体积时，由于分子之间的吸引作用而引起的压力减小量。常数 b 是1摩尔气体分子固有体积的四倍。 V 是摩尔体积。

对质量为 M 的气体

$$\left(P + \frac{M^2 a}{\mu^2 V^2}\right)\left(V - \frac{M}{\mu} b\right) = \frac{M}{\mu} RT. \quad (1.11)$$

(2) 底特里奇方程，对 N 摩尔气体是

$$P = \frac{NRT}{V - b} \exp\left(-\frac{a}{NRT^s V}\right) \quad (1.12)$$

式中常数 a 是对 N 摩尔气体考虑到气体分子之间的吸引作用而引进的修正量，常数 b 是对 N 摩尔气体考虑分子固有