

高等学校教学参考书

物理化学学习指导

主编 王绪
副主编 刁兆玉
李曼尼

陕西人民教育出版社

高等学校教学参考书

物理化学学习指导

主 编 王 绪

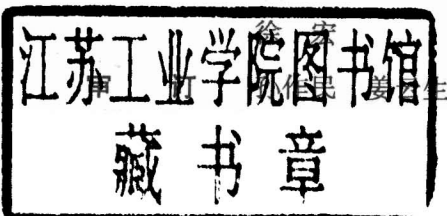
副 主 编 李曼尼 刁兆玉

编 委 (以姓氏笔画为序)

刁兆玉 王 绪 邓海腾

刘守信 李曼尼 巩育军

陈亚苟 张治峰 姜云生



陕西人民教育出版社

元 08.81 定价

(陕)新登字 007 号

内容提要

本书是以理工科大学和高等师范院校物理化学教学大纲和部分教材为参考编写的。全书分为十二章，即热力学第一定律，热力学第二定律，统计热力学基础，溶液，化学平衡，相平衡，化学反应动力学，电解质溶液，可逆电池的电动势及其应用，不可逆电极过程，界面现象，胶体与大分子溶液等。每章包括内容要点、学习指导、例题和两套模拟标准化试题及其解答。

本书对物理化学的基本内容进行了全面概括；对知识的结构和内在联系作了详尽分析；对疑难点作了比较深入的解释；每章还有泛例及以试题形式给出的大量习题。

本书中量的单位和符号全部采用 SI 制和 GB 规定。

本书供理工、师范类院校化学及化工专业的学生、函授生和教师使用，也可供其他化学工作者参考。

物理化学学习指导

主 编 王 绪

副主编 李曼尼 刁兆玉

陕西人民教育出版社出版发行

(西安长安路南段 376 号)

西安市青松图形图像技术公司排版

西北政法学院 印刷厂印刷

787×1092 毫米 1/16 开本 30.69 印张 756 千字

1992 年 12 月第 1 版 1992 年 12 月第 1 次印刷

印数 1—2500

ISBN 7-5419-3109-8/G·2687

定价: 13.80 元

前 言

物理化学具有理论性强, 概念、定律、公式多等特点, 学习中只有搞清思路, 把握重点, 并做大量的习题才能记得牢、理解得深刻、学得扎实。本书是基于这样的想法和认识编写的。可供理工、师范类院校化学系的学生阅读, 还可供讲授物理化学课的教师参考。

编写本书时, 我们主要参考了傅献彩等编《物理化学》(第四版)、上海师大等校编《物理化学》(第三版)、印永嘉等编《物理化学简明教程》(第三版)及天津大学物理化学教研室等编《物理化学》等教材, 章节次序和所涉及的内容与这些教材基本一致。每章中编有内容要点、学习指导、例题分析、模拟标准化试题及其解答。

本书内容要点是各章内容的压缩, 侧重于总结和条理化, 力求使学生复习时可全面了解其主要结论; 学习指导是本书的重点, 除了介绍各章的知识结构、内在联系、重点和应熟记的公式外, 还对疑难点作了较详细的解析; 例题分析对各章的基本题型进行了归纳, 并相应列举了一些典型实例做了示范性解答; 模拟标准化试题每章有两套, 每套有选择题、证明题和计算题。这些试题是对教材中所选习题的补充, 目的是针对近年来实行标准化考试, 而现行教材所选习题又缺乏相应的练习。另外也考虑到习题以试题的形式出现能引起学生兴趣, 便于自我测试。读者在学完教材后可先参考本书的内容要点和学习指导, 整理自己的思路, 寻找讨论问题的主线索, 对基本知识进行理解记忆, 此后再解答教材中的习题及本书的标准化试题。书末编有标准化试题解答, 供参考。

本书中的符号系统一律采用 SI 制和 GB 规定。对一些非 SI 制单位在必要处也作了相应说明。

本书由陕西师范大学等六所院校从事物理化学教学的部分教师合编而成。参加编写的有: 陕西师大陈亚芍、刘守信、徐宏、王绪(第一、二、三、七章); 山东师大姜云生、刁兆玉(第九、十二章); 内蒙古大学李曼尼(第十一章); 延安大学巩育军(第四、六章); 华南师大邓海腾(第八、十章); 宝鸡教育学院张治峰(第五章)。

本书由王绪主编, 李曼尼、刁兆玉副主编, 孙作民、姜云生审订。陕西师大的刘守信、陈亚芍两同志在统定稿、校对、绘图及出版过程中做了大量的具体工作。

限于编者水平, 书中的缺点和错误在所难免, 恳请读者给予指正, 我们深表感谢。

编 者

1992年8月

目 录

前 言	
物理化学基本内容概貌	
第一章 热力学第一定律	
I 内容要点	(1)
II 学习指导	(8)
III 例题分析	(17)
IV 模拟标准化试题	(29)
(一)	(29)
(二)	(33)
第二章 热力学第二定律	
I 内容要点	(38)
II 学习指导	(53)
III 例题分析	(68)
IV 模拟标准化试题	(74)
(一)	(74)
(二)	(77)
第三章 统计热力学基础	
I 内容要点	(82)
II 学习指导	(100)
III 例题分析	(107)
IV 模拟标准化试题	(122)
(一)	(122)
(二)	(127)
第四章 溶液	
I 内容要点	(133)
II 学习指导	(139)
III 例题分析	(145)
IV 模拟标准化试题	(150)
(一)	(150)
(二)	(155)
第五章 化学平衡	
I 内容要点	(160)
II 学习指导	(169)

III	例题分析	(176)
IV	模拟标准化试题	(182)
	(一)	(182)
	(二)	(188)
第六章	相平衡	
I	内容要点	(194)
II	学习指导	(200)
III	例题分析	(206)
IV	模拟标准化试题	(211)
	(一)	(211)
	(二)	(216)
第七章	化学反应动力学	
I	内容要点	(223)
II	学习指导	(251)
III	例题分析	(257)
IV	模拟标准化试题	(271)
	(一)	(271)
	(二)	(276)
第八章	电解质溶液	
I	内容要点	(282)
II	学习指导	(286)
III	例题分析	(288)
IV	模拟标准化试题	(293)
	(一)	(293)
	(二)	(296)
第九章	可逆电池的电动势及其应用	
I	内容要点	(300)
II	学习指导	(309)
III	例题分析	(313)
IV	模拟标准化试题	(324)
	(一)	(324)
	(二)	(328)
第十章	不可逆电极过程	
I	内容要点	(333)
II	学习指导	(336)
III	例题分析	(338)
IV	模拟标准化试题	(341)
	(一)	(341)
	(二)	(345)

第十一章 界面现象

I 内容要点	(350)
II 学习指导	(356)
III 例题分析	(363)
IV 模拟标准化试题	(368)
(一)	(368)
(二)	(372)

第十二章 胶体与大分子溶液

I 内容要点	(377)
II 学习指导	(390)
III 例题分析	(376)
IV 模拟标准化试题	(406)
(一)	(406)
(二)	(410)

模拟标准化试题解答

第一章	(414)
(一)	(414)
(二)	(416)
第二章	(421)
(一)	(421)
(二)	(423)
第三章	(427)
(一)	(427)
(二)	(429)
第四章	(431)
(一)	(431)
(二)	(434)
第五章	(437)
(一)	(437)
(二)	(441)
第六章	(444)
(一)	(444)
(二)	(446)
第七章	(449)
(一)	(449)
(二)	(453)
第八章	(456)
(一)	(456)
(二)	(459)

第九章	(463)
(一)	(463)
(二)	(466)
第十章	(468)
(一)	(468)
(二)	(471)
第十一章	(475)
(一)	(475)
(二)	(477)
第十二章	(480)
(一)	(480)
(二)	(482)
(三)	(251)
(四)	(271)
(五)	(276)
(六)	(282)
(七)	(286)
(八)	(293)
(九)	(293)
(十)	(300)
(十一)	(300)
(十二)	(303)
(十三)	(303)
(十四)	(308)
(十五)	(308)
(十六)	(311)
(十七)	(311)
(十八)	(315)
(十九)	(315)
(二十)	(341)
(二十一)	(341)
(二十二)	(345)

第一章 热力学第一定律

I 内容要点

热力学的主要任务是研究各种物理变化和化学变化中的能量效应，研究一定条件下各种变化的方向和限度。热力学的基础是热力学的三大经验定律。本章主要讨论热力学第一定律。热力学第一定律是指在热力学体系中的能量守恒与转化定律，此定律应用于封闭体系所得到的内能的改变与热和功的定量关系，解决了体系在简单状态变化、相变化和化学变化中的能量转化问题。内能和焓是两个重要的热力学函数，因此，内能和焓的概念、内能改变、焓变、热和功的计算及其应用是本章的主要内容。

一、基本概念

(一) 体系与环境

将所研究的部分物质或空间称为体系或系统。与体系相联系的其余部分称为环境。根据体系与环境的关系，将体系可分为三类：

敞开体系：指与环境间既有能量交换又有物质交换的体系。

封闭体系：指与环境间只有能量交换而无物质交换的体系。

孤立体系：指与环境间既无能量交换又无物质交换的体系。

经典热力学研究的体系是由大量粒子组成的宏观体系，而且是处于热力学平衡态的体系，即是满足机械平衡、热平衡、化学平衡和相平衡的体系。因为，只有这样的体系才能用统一的宏观性质来描述其状态。处于热力学平衡态的体系简称为热力学体系。

(二) 状态和状态函数

状态是体系的一切宏观性质（质量、温度、压力、密度和内能等）的综合表现。体系的宏观性质统称为状态函数，也称为热力学函数、状态性质或热力学性质。状态函数分为二类：广度性质和强度性质。状态函数具有二个重要特征：（一）状态函数是体系状态的单值函数，即体系状态确定后，一个状态函数不会有多个不等的值；（二）当体系的状态发生变化时，状态函数也要变化，但其改变量只与始、终态有关，而与变化的途径无关。这两个特征用数学语言表达，则可以说，状态函数具有全微分的性质，且其二阶导数与求导的先后次序无关。例如，对一定量纯物质体系，其某一状态函数

$$Z = f(T, P)$$

则

$$dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial Z}{\partial P} \right)_T dP \quad (1-1)$$

$$\left[\frac{\partial \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_P}{\partial P} \right]_T = \left[\frac{\partial \left(\frac{\partial Z}{\partial P} \right)_T}{\partial T} \right]_P \quad (1-2)$$

若体系由 A 态变到 B 态, 则

$$\Delta Z = Z_B - Z_A = \int_{Z_A}^{Z_B} dZ \quad (1-3)$$

(三) 过程与途径

体系的状态随时间变化的经过称为过程。完成一个过程所经历的具体步骤称为途径。完成一个过程可经历不同的途径。根据体系状态变化时条件的不同, 一般将过程分为:

1. 等温过程: 体系始态和终态的温度相同并等于环境温度的过程。
2. 等压过程: 体系始态和终态的压力相同并等于环境压力的过程。
3. 等容过程: 体系始态和终态的体积相同的过成。

4. 可逆过程: 设一个体系经 A 过程从始态到终态, 若经与 A 过程完全相反的方向, 再由终态到始态时, 体系和环境能同时恢复原态, 则称 A 过程为可逆过程。可逆过程具有以下三个特征:

(1) 可逆过程是由一连串无限接近于平衡的状态所组成, 过程进行的速度无限慢, 即为准静态过程。

(2) 过程进行的推动力无限小, 若改变此推动力的方向就能使过程沿原过程相同的途径反向进行。

(3) 若正过程中体系对环境作最大功, 则逆过程中环境对体系作最小功。

可逆过程是科学的抽象。它虽然在实际中不存在, 但在以后的讨论中, 可以看出它具有重大的理论和实际意义。

5. 循环过程: 指体系由始态开始, 经过一系列变化又回到原状态所经历的整个过程。循环过程中, 所有状态函数的改变量均为零,

即
$$\oint dZ = 0 \quad (1-4)$$

式中 \oint 表示环路积分号。

卡诺循环是一种特定的循环过程。它是由二个等温可逆过程和二个绝热可逆过程所组成的可逆循环。

(四) 过程方程

描述体系在某一特定可逆变化过程中各状态之间相互关系的表达式称为过程方程。过程方程与体系的性质和过程有关。理想气体在不同过程中的过程方程见下表。

过程	过程方程
等容可逆	$\frac{T}{P} = K$ (K 为常数)
等压可逆	$\frac{T}{V} = K$
等温可逆	$PV = K$
绝热可逆	$PV^\gamma = K$ (γ 为热容商) 或 $TV^{\gamma-1} = K$, $T^\gamma P^{1-\gamma} = K$
多方可逆	$PV^m = K$ (m 为多方指数)

注: 多方可逆过程指介于等温与绝热之间的可逆过程。

可逆过程进行时, 体系始终接近于平衡态。在 $P-V$ 图上可逆过程可用某一线段来表

示, 线上的各点都对应于某一状态, 状态符合状态方程。联系各状态间相互关系的式子就是过程方程。

二、热、功与热力学第一定律

(一) 热和功

体系与环境之间由于温度差而引起的能量传递称为热, 用 Q 表示。规定: 体系吸热时 Q 为正值, 体系放热时 Q 为负值。

除热以外, 体系与环境之间以其它各种形式传递的能量称为功, 用 W 表示。规定: 体系对环境作功时 W 为正值, 环境对体系作功时 W 为负值。功一般分为二类: 体积功 W_v 和其它功 W_o (如电功和表面功等)。在热力学中, 最常遇到的是体积功, 其定义为

$$\delta W_v = P_e dV \quad (1-5)$$

式中 P_e 表示外压, 只有对可逆过程或等压过程, P_e 才能用体系的压力 P 代替。

热和功是体系状态发生变化时所传递的能量。热和功不是体系的状态函数, 而是过程量, 即当体系始、终态确定后, 它们的值随变化途径不同而不同。

(二) 热力学第一定律

封闭体系从始态变到终态时, 内能的增量等于体系吸收的热减去体系对环境所做的功, 即

$$\Delta U = Q - W \quad (1-6)$$

这就是热力学第一定律的表达式。注意: 式中的 W 是总功, 它包括体积功和其它功。

对封闭体系发生的微小变化

$$dU = \delta Q - \delta W \quad (1-7)$$

1. 内能 U

内能是体系内部能量的总和, 它包括体系内分子的平动能、转动能、振动能、电子能以及分子之间相互作用的位能。内能是状态函数 (广度性质), 其绝对值无法确定。内能的改变量可用热和功之差来量度。

2. 焓 H

焓的定义式
$$H = U + (PV) \quad (1-8)$$

焓的改变量
$$\Delta H = \Delta U = \Delta(PV) \quad (1-9)$$

对无其它功的等压过程
$$\Delta H = Q_p \quad (1-10)$$

焓是状态函数 (广度性质), 其绝对值无法确定。焓的改变量可用无其它功的等压过程中的热来量度。

三、热容

(一) 定义 体系温度升高 1K 时所吸收的热量称为热容, 用 C 表示, 即

$$C = \frac{\delta Q}{dT} = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{Q}{\Delta T} \quad (1-11)$$

热容与过程有关, 根据过程不同分为等压热容 C_p 和等容热容 C_v , 对组成不变的均相体系, 且无非体积功的条件下, 其定义分别为

$$C_p = \frac{\delta Q_p}{dT} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (1-12)$$

$$C_V = \frac{\delta Q_V}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (1-13)$$

此时, C_P 和 C_V 具有状态函数的属性。

(二) C_P 与 C_V 的关系

$$C_P - C_V = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \left[V - \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T \right] \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \quad (1-14)$$

对理想气体 $C_P - C_V = nR$ 或 $C_{P,m} - C_{V,m} = R$

对凝聚体系 $C_P - C_V \approx 0$

(三) $C_{P,m}$ 随温度的变化关系

$$C_{P,m} = a + bT + cT^2 \quad (1-15)$$

或 $C_{P,m} = a + bT + c'T^{-2} \quad (1-16)$

上二式为经验公式, 式中 a 、 b 、 c 和 c' 均为物质的特性常数。一般由实验测定 $C_{P,m}$, 再从理论上计算 $C_{V,m}$ 。 $C_{P,m}$ 和 $C_{V,m}$ 均是温度的函数。

(四) 理想气体的 $C_{P,m}$ 与 $C_{V,m}$

单原子理想气体的 $C_{P,m}$ 和 $C_{V,m}$ 与温度无关。对双原子和多原子分子理想气体, 由于分子振动能级的能级间隔大, 在温度不太高的情况下, 可忽略振动能, 因此, 在一般温度下, 双原子和多原子分子理想气体的 $C_{P,m}$ 和 $C_{V,m}$ 也可看作是与温度无关的常数。根据能量均分原理得

$$\text{单原子理想气体} \quad C_{V,m} = \frac{3}{2}R \quad C_{P,m} = \frac{5}{2}R$$

$$\text{双原子理想气体} \quad C_{V,m} = \frac{5}{2}R \quad C_{P,m} = \frac{7}{2}R$$

四、第一定律对气体的应用

(一) 对理想气体的应用——盖·吕萨克—焦耳实验

利用一侧装有气体的连通器, 使气体向真空膨胀, 这就是盖吕萨克—焦耳实验。由此实验得到的结论是: 理想气体的内能只是温度的函数, 与体积或压力无关, 即

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0 \quad \left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_T = 0 \quad (1-17)$$

因为理想气体的焓为 $H = U + PV = U + nRT$

故推得: 理想气体的焓也只是温度的函数, 即

$$\left(\frac{\partial H}{\partial V} \right)_T = 0 \quad \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = 0 \quad (1-18)$$

当理想气体的温度发生变化时, 则有

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} nC_{V,m} dT \quad (1-19)$$

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} nC_{P,m} dT \quad (1-20)$$

(二) 对实际气体的应用——焦耳—汤姆逊实验

焦耳—汤姆逊实验是较高压力的气体经多孔塞向较低压力方向绝热膨胀的过程，也称气体的节流膨胀过程。可证明，此过程是一等焓过程，即

$$\Delta H = 0 \quad (1-21)$$

焦耳—汤姆逊系数 μ_{J-T} 定义为

$$\mu_{J-T} = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H \quad (1-22)$$

设 $H = f(T, P)$ ，由 $\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H \left(\frac{\partial P}{\partial H} \right)_T = -1$ 得

$$\mu_{J-T} = -\frac{1}{C_p} \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = \frac{1}{C_p} \left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P - V \right]$$

$\mu_{J-T} = 0$ 表示节流膨胀后温度不变（理想气体的 $\mu_{J-T} = 0$ ）， $\mu_{J-T} = 0$ 时的温度称为倒转温度； $\mu_{J-T} > 0$ 表示节流膨胀后温度降低（常用于气体的液化）； $\mu_{J-T} < 0$ 表示节流膨胀后温度升高。

五、第一定律在化学反应中的应用——热化学

(一) 反应进度 ξ

若化学反应的计量方程表示为

$$\sum_B \nu_B B = 0$$

式中 ν_B 表示物质 B 的化学计量系数， ν_B 对反应物取负值，对产物取正值，则反应进度 ξ 的定义为

$$\xi = \frac{n_B - n_{B,0}}{\nu_B} = \frac{\Delta n_B}{\nu_B}$$

或

$$d\xi = \frac{dn_B}{\nu_B} \quad (1-23)$$

式中 $n_{B,0}$ 及 n_B 分别表示反应前后 B 的物质的量。 ξ 的单位为 mol。请注意：

1. ξ 是状态函数（广度性质）。对同一计量方程， Δn_B 值不同， ξ 值不同。
2. ξ 值与计量方程式的写法有关。对同一 Δn_B 值， ν_B 不同， ξ 值不同。
3. $\xi \geq 0$ 。 $\xi = 0$ 表示反应的开始； $\xi = 1$ 表示按计量方程中反应物的物质的量比例，完成了一个单位化学反应。在热化学中，反应热效应的单位为 $J \cdot mol^{-1}$ ，其值指 $\xi = 1 mol$ 时的反应热效应。

(二) 反应热效应

当无其它功时，化学反应在等温过程中放出或吸收的热称为该反应的热效应。热效应分为等容热效应 Q_V 和等压热效应 Q_P 。无其它功时，由第一定律及焓的定义得

$$Q_V = \Delta_r U$$

$$Q_P = \Delta_r H$$

两种热效应之间的关系为

$$Q_P = Q_V + P\Delta V$$

或

$$\Delta_r H = \Delta_r U + P\Delta V \quad (1-24)$$

对凝聚相反应 $Q_p \approx Q_v$ 或 $\Delta_r H \approx \Delta_r U$
 对理想气体反应 $Q_p = Q_v + \Delta n(RT)$
 或 $\Delta_r H = \Delta_r U + \Delta n(RT)$ (1-25)

Δn 表示产物气体物质的量的总和与反应物气体物质的量的总和之差。当反应进度 $\xi = 1$ 时，(1-25) 式可表示为

$$\Delta_r H_m = \Delta_r U_m + \sum_B \nu_B RT$$

(三) 赫斯定律

在等压或等容条件下化学反应无论是一步完成还是分几步完成，其热效应总是相同的，即反应热效应只与始、终态有关，而与变化途径无关，这就是赫斯定律。虽然赫斯定律的发现比第一定律早，但它是第一定律的必然结果。根据赫斯定律，可由一些已知反应热效应的热化学方程式的线性组合，来计算有关化学反应的热效应。

(四) 生成焓、燃烧焓、键焓、溶解热及稀释热

1. 标准状态的规定

纯气体的标准态是压力 $P^\ominus = 101.325 \text{ kPa}$ 及任意指定温度下，并具有理想气体性质的纯气体状态。

纯液体和纯固体的标准态是压力 $P^\ominus = 101.325 \text{ kPa}$ 及任意指定温度下的纯态。

2. 化合物的生成焓

指定温度和压力下，由稳定单质生成 1 mol 化合物 B 所产生的等压热效应称为该化合物 B 的生成焓，用 $\Delta_f H_m(B)$ 表示。在标准态下的生成焓即为标准生成焓，用 $\Delta_f H_m^\ominus(B)$ 表示。此定义实际上已规定，各种稳定单质在任意温度下的焓值为零。由赫斯定律可导出， P^\ominus 和 T 下，标准反应热效应与标准生成焓的关系为

$$\Delta_r H_m^\ominus(T) = \sum_B \nu_B \Delta_f H_m^\ominus(T, B) \quad (1-26)$$

通常表中列出的是 $\Delta_f H_m^\ominus(298 \text{ K}, B)$ 值，利用上式可算出 298 K 下反应的标准热效应值 $\Delta_r H_m^\ominus(298 \text{ K})$ 。

3. 离子生成焓

由稳定单质生成溶于大量水中的 1 mol 离子 B^{Z^+} 所产生的热效应称为该离子 B^{Z^+} 的生成焓， $\Delta_f H_m [B^{Z^+}(\infty, aq)]$ 表示。离子的标准生成焓用 $\Delta_f H_m^\ominus [B^{Z^+}(\infty, aq)]$ 表示。由于溶液中正负离子同时存在，因此测不出单独一种离子的生成焓。通常规定 $H^+(\infty, aq)$ 的离子生成焓等于零，从而可获得其它各种离子的生成焓，这样，对于有离子参加的化学反应，只要从表中查得 298 K 下各离子及化合物的标准生成焓，代入 (1-26) 式中，就可计算 298 K 下反应的标准热效应。

4. 燃烧焓

在指定温度和压力下，1 mol 物质 B 完全氧化所产生的等压热效应称为该物质 B 的燃烧焓，用 $\Delta_c H_m(B)$ 表示。标准燃烧焓用 $\Delta_c H_m^\ominus(B)$ 表示。完全氧化的含义是指反应物中的 C、H、S、N 和 Cl 等元素，要以生成 $CO_2(g)$ 、 $H_2O(l)$ 、 $SO_2(g)$ 、 $N_2(g)$ 和 $HCl(aq)$ 为最终

产物, 因此, 这几种物质的燃烧焓均为零。另外, $O_2(g)$ 作为助燃剂, 其燃烧焓也为零。由赫斯定律导出标准反应热效应与标准燃烧焓的关系为

$$\Delta_r H_m^\ominus(T) = - \sum_B \nu_B \Delta_c H_m^\ominus(T, B) \quad (1-27)$$

5. 键焓

气态化合物解离为气态原子时, 分子中某一化学键 B 解离能的平均值称为该键 B 的键焓, 用 ϵ_B 表示。对于反应物和产物均为气态物质的化学反应, 可由赫斯定律导出反应热效应与键焓之间的关系

$$\Delta_r H_m = (\sum_B n_B \epsilon_B)_{\text{反应物}} - (\sum_B n_B \epsilon_B)_{\text{产物}} \quad (1-28)$$

式中 n_B 表示 B 种键的个数。如果反应物或产物中有非气态物质, 应用 (1-28) 式估算反应热效应时, 需考虑相变热。

6. 溶解热和稀释热

(i) 溶解热

在等温等压下, 将一定量溶质加入到一定量的溶剂中所产生的热效应称为溶解热, 用 $\Delta_{\text{sol}} H$ 表示。溶解热与 T 、 P 及溶质和溶剂的量有关。一般情况下, 溶解热为负值。溶解热分为二类: 积分溶解热和微分溶解热。

(i) 积分溶解热

在等温等压下, 将 1mol 溶质 B 溶解在一定量溶剂中, 溶液浓度由零逐渐变成一定浓度时所产生的热效应称为溶质 B 的积分溶解热, 用 $\Delta_I H_m(B)$ 表示, 即

$$\Delta_I H_m(B) = \frac{\Delta_{\text{sol}} H}{n_B} \quad (1-29)$$

$\Delta_I H_m(B)$ 的绝对值随溶液的稀释而变大, 无限稀释溶液中 $\Delta_I H_m(B)$ 为一常数。

(ii) 微分溶解热

等温等压下, 在组成一定的溶液中, 加入 dn_B 的溶质 B 所产生的微量热效应 $d\Delta_{\text{sol}} H$ 与 dn_B 的比值称为溶质 B 的微分溶解热, 用 $\Delta_D H_m(B)$ 表示, 即

$$\Delta_D H_m(B) = \left(\frac{\partial \Delta_{\text{sol}} H}{\partial n_B} \right)_{T, P, n_A} \quad (1-30)$$

$\Delta_D H_m(B)$ 还可理解为: 等温等压下, 在大量的组成一定的溶液中, 加入 1mol 溶质 B 所产生的热效应。若作 $\Delta_{\text{sol}} H \sim n_B$ 图, 曲线上某一点的正切就是该浓度时溶质 B 的微分溶解热。对无限稀释溶液, $\Delta_D H_m^\infty(B) = \Delta_I H_m^\infty(B)$ 成立。对同一溶液, 组成相同时, 溶质 B 的微分溶解热与积分溶解热的关系为

$$\left(\frac{\partial \Delta_I H_m(B)}{\partial n_B} \right)_{T, P, n_A} = \left(\frac{\partial \frac{\Delta_{\text{sol}} H}{n_B}}{\partial n_B} \right)_{T, P, n_A} = \frac{\Delta_D H_m(B) - \Delta_I H_m(B)}{n_B}$$

(2) 稀释热

等温等压下, 把一定量溶剂加到一定量的溶液中使之冲稀, 此过程的热效应称为稀释

热, 用 $\Delta_{\text{dil}}H$ 表示。稀释热也分为二类: 积分稀释热和微分稀释热。

(i) 积分稀释热

等温等压下, 将一定量的溶剂加入到含溶质 1mol 的某浓度溶液中所产生的热效应称为积分稀释热。积分稀释热等于两个不同浓度的积分溶解热之差。

(ii) 微分稀释热

等温等压下, 在大量的组成一定的溶液中, 加入 1mol 溶剂 A 所产生的热效应称为微分稀释热, 用 $\left(\frac{\partial \Delta_{\text{sol}}H}{\partial n_A}\right)_{T,P,n_B}$ 表示。若作 $\Delta_{\text{sol}}H \sim n_A$ 图, 曲线上某一点的正切就是该浓度时的

微分稀释热。

(五) 反应热效应与温度的关系——基尔霍夫定律

由 $\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = C_p$ 及 $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v = C_v$ 得基尔霍夫定律的微分表达式为

$$\left(\frac{\partial \Delta_r H_m}{\partial T}\right)_p = \Delta_r C_p \quad (\text{等压过程}) \quad (1-31)$$

$$\left(\frac{\partial \Delta_r U_m}{\partial T}\right)_v = \Delta_r C_v \quad (\text{等容过程}) \quad (1-32)$$

式中 $\Delta_r C_p = (\sum_B C_p(B))_{\text{产物}} - (\sum_B C_p(B))_{\text{反应物}}$, $\Delta_r C_v$ 亦然。

基尔霍夫定律的积分表达式为

$$\Delta_r H_m(T_2) = \Delta_r H_m(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_p dT \quad (1-33)$$

$$\Delta_r U_m(T_2) = \Delta_r U_m(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_v dT \quad (1-34)$$

一般反应都是在等压条件下进行的, 因此 (1-33) 式经常用到。下面对 (1-33) 式作几点说明:

(1) 此式不但用于计算不同温度下化学反应的热效应, 还可用来计算不同温度下物质的相变热。

(2) 若 $C_p(B)$ 与温度有关, 需代入 $C_p(B) = f(T)$ 的函数关系式后再积分; 若 $C_p(B)$ 与温度无关, 则上式可简化为

$$\Delta_r H_m(T_2) = \Delta_r H_m(T_1) + \Delta_r C_p(T_2 - T_1) \quad (1-35)$$

(3) 若整个变温过程中, 体系中的某一物质有相态变化, 上式不能直接套用, 应分段计算。

II 学习指导

一、基本思路

热力学主要包括热力学第一定律和热力学第二定律。本章讲热力学第一定律, 即介绍封闭的热力学体系在状态变化时内能、热和功之间相互转化所遵循的规律, 前后内容具有清晰