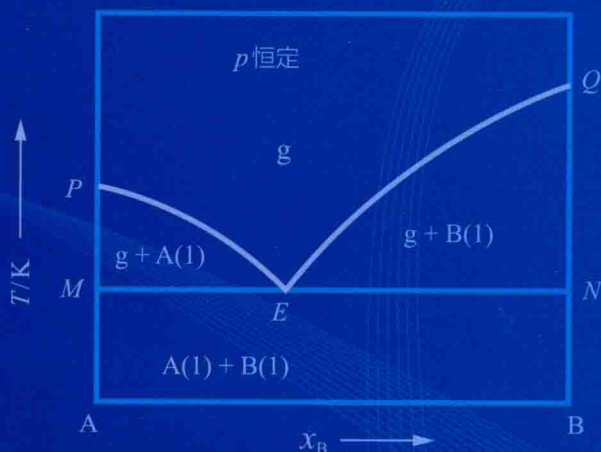


高等学校“十三五”规划教材

物理化学学习要点 及习题详解

张玉军 许元栋 主编

WULIHUAXUE XUEXI YAODIAN
JI XITI XIANGJIE



化学工业出版社

高等学校“十三五”规划教材

物理化学学习要点 及习题详解



张玉军 许元栋 主编



化学工业出版社

· 北京 ·

《物理化学学习要点及习题详解》是与张玉军主编的《物理化学（第二版）》（化学工业出版社，2014年）配套的教学参考书，针对性较强，且章节与主教材相对应。内容包括热力学第一定律及应用、热力学第二定律、多组分系统热力学与溶液、化学平衡、相平衡、电解质溶液理论、电池电动势及极化现象、基础化学反应动力学、复杂反应及特殊反应动力学、液体的表面现象、固体的表面现象、胶体分散系统和分子溶液及凝胶。每一章由学习要点（基本概念、常用公式及典型题示例），考试题选编及答案、思考题与习题详解三部分组成，并附有期末模拟试卷及参考答案。

《物理化学学习要点及习题详解》可作为本科生学习物理化学及考研的指导书，也可供化学教师参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

物理化学学习要点及习题详解/张玉军，许元栋主编.

北京：化学工业出版社，2017.9

高等学校“十三五”规划教材

ISBN 978-7-122-30100-0

I. ①物… II. ①张… ②许… III. ①物理化学-高等学校-教材 IV. ①O64

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2017) 第 158099 号

责任编辑：宋林青

文字编辑：刘志茹

责任校对：宋 夏

装帧设计：关 飞

出版发行：化学工业出版社（北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011）

印 刷：三河市延凤印装有限公司

装 订：三河市宇新装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张 19¼ 字数 485 千字 2017 年 9 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询：010-64518888（传真：010-64519686） 售后服务：010-64518899

网 址：<http://www.cip.com.cn>

凡购买本书，如有缺损质量问题，本社销售中心负责调换。

定 价：38.00 元

版权所有 违者必究

《物理化学学习要点及习题详解》

编写人员名单

主 编 张玉军 许元栋

编写人员(按姓氏笔画排序)

卢明霞 朱利敏 许元栋 李 新

杨喜平 杨新丽 张 霞 张玉军

苗永霞 郭丽红

前言

本书是与高等学校“十二五”规划教材《物理化学（第二版）》（张玉军主编，化学工业出版社）相配套的教学参考书，也可以作为学习物理化学和考研的参考材料。

许多读者在使用《物理化学（第二版）》教材时，希望有一本针对性较强的教学指导书，以帮助解决在学习物理化学过程中遇到的问题和困难，本书正是在这种情况下编写的。

习题演算和概念的理解是学好物理化学必不可少的重要环节。我们在教学过程中感到为初学者提供习题演算和概念理解的各种方法和技巧是非常必要的。编写本书的目的是引导学生通过习题练习和重要概念的理解，使学生能够正确运用基本概念、原理和公式解决学习物理化学过程中遇到的问题。

本教材每章均由三个部分组成，即学习要点（基本概念、常用公式及典型题示例）、考试题选编及答案、思考题与习题详解。在概念题和典型题解析中，我们尽量选择具有启发性的题目，尽可能多地收集题型；在习题解答部分，我们对教材每章后的所有习题进行了详解。书末附有8套模拟考试题，这对学生的复习有很大的帮助，对备考研究生也有一定的作用。

参加本书编写工作的人员有：卢明霞（第1章）、李新（第2章）、郭丽红（第3章）、张霞（第4、5章）、朱利敏（第6、7章）、杨新丽（第8、9章）、苗永霞（第10、11章）、杨喜平（第12、13章）、张玉军、许元栋（各章学习要点和试题选编及答案）。全书由张玉军、许元栋主编。

由于编者水平有限，书中疏漏不足之处在所难免，恳请广大读者批评指正。

张玉军

2017年1月于郑州

目 录

第 1 章 热力学第一定律及应用 / 1

1.1 学习要点	1
1.1.1 基本概念及主要计算公式	1
1.1.2 典型题示例	7
1.2 试题及解答	10
1.2.1 选择题	10
1.2.2 填空题	13
1.2.3 解释概念或问题简答	13
1.2.4 计算题	13
1.3 思考题与习题详解	20
1.3.1 思考题	20
1.3.2 习题详解	21

第 2 章 热力学第二定律 / 32

2.1 学习要点	32
2.1.1 基本概念及主要计算公式	32
2.1.2 典型题示例	36
2.2 试题及解答	38
2.2.1 选择题	38
2.2.2 填空题	41
2.2.3 解释概念或问题简答	41
2.2.4 计算题	41
2.3 思考题与习题详解	46
2.3.1 思考题	46
2.3.2 习题详解	47

第 3 章 多组分系统热力学与溶液 / 61

3.1 学习要点	61
3.1.1 基本概念及主要计算公式	61
3.1.2 典型题示例	65

3.2 试题及解答	67
3.2.1 选择题	67
3.2.2 填空题	69
3.2.3 解释概念或问题简答	69
3.2.4 计算题	69
3.3 思考题与习题详解	75
3.3.1 思考题	75
3.3.2 习题详解	76

第4章 化学平衡 / 85

4.1 学习要点	85
4.1.1 基本概念及主要计算公式	85
4.1.2 典型题示例	87
4.2 试题及解答	90
4.2.1 选择题	90
4.2.2 填空题	92
4.2.3 解释概念或问题简答	92
4.2.4 计算题	93
4.3 思考题与习题详解	97
4.3.1 思考题	97
4.3.2 习题详解	98

第5章 相平衡 / 108

5.1 学习要点	108
5.1.1 基本概念及主要计算公式	108
5.1.2 典型题示例	112
5.2 试题及解答	114
5.2.1 选择题	114
5.2.2 填空题	116
5.2.3 解释概念或问题简答	116
5.2.4 计算题	116
5.3 思考题与习题详解	120
5.3.1 思考题	120
5.3.2 习题详解	120

第 6 章 电解质溶液理论 / 131

6.1 学习要点	131
6.1.1 基本概念及主要计算公式	131
6.1.2 典型题示例	133
6.2 试题及解答	135
6.2.1 选择题	135
6.2.2 填空题	137
6.2.3 解释概念或问题简答	138
6.2.4 计算题	138
6.3 思考题与习题详解	140
6.3.1 思考题	140
6.3.2 习题详解	141

第 7 章 电池电动势及极化现象 / 146

7.1 学习要点	146
7.1.1 基本概念及主要计算公式	146
7.1.2 典型题示例	149
7.2 试题及解答	152
7.2.1 选择题	152
7.2.2 填空题	154
7.2.3 解释概念或问题简答	154
7.2.4 计算题	154
7.3 思考题与习题详解	157
7.3.1 思考题	157
7.3.2 习题详解	158

第 8 章 基础化学反应动力学 / 164

8.1 学习要点	164
8.1.1 基本概念及主要计算公式	164
8.1.2 典型题示例	168
8.2 试题及解答	170
8.2.1 选择题	170
8.2.2 填空题	172
8.2.3 解释概念或问题简答	172
8.2.4 计算题	172

8.3	思考题与习题详解	177
8.3.1	思考题	177
8.3.2	习题详解	179

第9章 复杂反应及特殊反应动力学 / 191

9.1	学习要点	191
9.1.1	基本概念及主要计算公式	191
9.1.2	典型题示例	194
9.2	试题及解答	195
9.2.1	选择题	195
9.2.2	填空题	197
9.2.3	解释概念或问题简答	198
9.2.4	计算题	198
9.3	思考题与习题详解	200
9.3.1	思考题	200
9.3.2	习题详解	202

第10章 液体的表面现象 / 209

10.1	学习要点	209
10.1.1	基本概念及主要计算公式	209
10.1.2	典型题示例	211
10.2	试题及解答	212
10.2.1	选择题	212
10.2.2	填空题	213
10.2.3	解释概念或问题简答	213
10.2.4	计算题	214
10.3	思考题与习题解答	216
10.3.1	思考题	216
10.3.2	习题详解	217

第11章 固体的表面现象 / 222

11.1	学习要点	222
11.1.1	基本概念及主要计算公式	222
11.1.2	典型题示例	224
11.2	试题及解答	225
11.2.1	选择题	225

11.2.2	填空题	226
11.2.3	解释概念或问题简答	226
11.2.4	计算题	226
11.3	思考题与习题详解	228
11.3.1	思考题	228
11.3.2	习题详解	230

第 12 章 胶体分散系统 / 236

12.1	学习要点	236
12.1.1	基本概念及主要计算公式	236
12.1.2	典型题示例	239
12.2	试题及解答	240
12.2.1	选择题	240
12.2.2	填空题	243
12.2.3	解释概念或问题简答	243
12.2.4	计算题	244
12.3	思考题与习题详解	246
12.3.1	思考题	246
12.3.2	习题详解	247

第 13 章 高分子溶液与凝胶 / 252

13.1	学习要点	252
13.1.1	基本概念及主要计算公式	252
13.1.2	典型题示例	254
13.2	试题及解答	255
13.2.1	选择题	255
13.2.2	填空题	256
13.2.3	解释概念或问题简答	256
13.2.4	计算题	257
13.3	思考题与习题详解	260
13.3.1	思考题	260
13.3.2	习题详解	261

附录 《物理化学》模拟试卷 / 268

参考文献 / 296

第1章

热力学第一定律及应用

1.1 学习要点

1.1.1 基本概念及主要计算公式

1. 系统与环境

热力学中把研究的对象（物质和空间）称为系统，与其密切相关的其他部分的物质和空间称为环境。系统与环境之间有假想的或真实的界面分开，相互间可以有物质和能量交换，根据交换方式不同，系统分为三类。

(1) 孤立（或隔离）系统

系统与环境之间既没有物质交换，也没有能量交换，环境与系统彼此不影响。

(2) 封闭系统

系统与环境之间可以通过界面交换能量，而没有物质的交换。但是，这并不意味着系统内部不能因发生化学反应而改变其组成。

(3) 敞开（或开放）系统

系统与环境之间可以通过界面进行能量和物质的交换。

例如：一个具有绝热盖子的保温瓶，内装有热水。现以瓶内的热水为系统，瓶加盖使水不能蒸发且保温良好，则形成孤立系统；瓶加盖使水不能蒸发，但保温性能不好，则形成封闭系统；打开盖子让瓶中的热水蒸发掉一些且保温性能也不好，则是敞开系统。

2. 系统的性质

热力学系统是大量分子、原子、离子等微观粒子组成的宏观集合体，这个集合体所表现出来的集体行为，如 p 、 V 、 T 、 U 、 H 等物理量称为热力学系统的宏观性质，简称热力学性质。

根据系统的性质与系统中物质的数量关系，可将系统的性质分为广度性质和强度性质两类。

(1) 广度性质（或容量性质）

此种性质的数值与系统中物质的量成正比，且具有加和性，如 V 、 U 、 H 、 S 、 A 、 G 。

(2) 强度性质（或强度量）

强度性质是系统的本身特征，其数值与系统中物质的量无关，不具有加和性，如摩尔量、 T 、 p 。

注意:

广度性质 $\div$ 广度性质=强度性质

强度性质 $\times$ 广度性质=广度性质

例如

$$\frac{\text{体积}(V)}{\text{物质的量}(n)} = \text{摩尔体积}(V_m)$$

$$\text{密度}(\rho) \times \text{体积}(V) = \text{质量}(m)$$

3. 状态与状态函数

系统的状态即是它某一确定的物理状况,是它所有宏观性质(如 T 、 p 、 V 、 U)的总表现。热力学将各种宏观性质称为状态函数。

状态函数的特征如下:

① 系统处于确定的平衡状态时,状态函数有确定值;

② 系统的始、终态确定时,状态函数的增量有确定值,或者说状态函数的增量只取决于系统的始态和终态,而与变化途径无关,即

$$\Delta X = X_2 - X_1$$

③ 状态函数微变 dX 为全微分;若 $X = f(x, y)$, 则其全微分为

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

例如, $V = f(T, p)$, 则其全微分为

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

④ 系统恢复原态,其状态函数的增量为零。

4. 热力学平衡态

系统的各种宏观性质不随时间而变化,则称该系统处于热力学平衡态。热力学平衡态必须同时包括四个平衡。

(1) 热平衡

系统有单一的温度;或者说系统的各个部分温度相等。

(2) 力平衡

系统有单一的压力;或者说系统各个部分之间,没有不平衡力存在。

(3) 化学平衡

系统内部处于化学平衡时,各组分数量不随时间而变化。

(4) 相平衡

系统在各相中的分布达到平衡时,各相的组成和数量不随时间而变化。

5. 过程与途径

当系统的状态发生变化时,把状态变化的经过称为过程,而完成这一变化过程的具体步骤称为途径。

热力学中常见的过程有以下几种。

(1) 等温过程

指系统状态发生变化时,系统的温度 T (系)等于环境的温度 T (环)且为常数的过程。如系统状态变化时,系统的始态温度等于终态温度且等于环境的温度并为常数,此即为等温过程。

(2) 等压过程

指系统的始态压力 p_1 及终态压力 p_2 与环境的压力 p (环) 相等, 此即为等压过程。

(3) 等容过程

指系统变化过程中体积始终保持不变的过程。

(4) 绝热过程

指系统变化过程中与环境间没有热量交换的过程。

(5) 循环过程

指系统经过一系列变化后, 又回到原来的状态的过程 (始终态相同的过程)。循环过程中, 所有的状态函数的改变量均为零, 如 $\Delta p=0$ 、 $\Delta T=0$ 、 $\Delta U=0$ 等。

(6) 对抗恒定外压过程

系统在体积膨胀过程中所对抗的环境的压力 $p(\text{环}) = \text{常数}$ 。

(7) 自由膨胀过程 (或向真空膨胀)

系统在体积膨胀过程中所对抗的环境的压力, $p(\text{环}) = 0$ 。

6. 热与功

(1) 热与功的定义

① 热的定义 系统状态发生变化时, 总是伴随着与环境之间的能量交换。所交换的能量形式有两种: 一种是因系统与环境之间有温度差存在所交换的能量, 称为热。系统状态变化时总是表现为吸热或放热, 以 Q 表示, $Q>0$ 表示环境向系统传热, $Q<0$ 表示系统向环境传热。

② 功的定义 在系统与环境能量交换的过程中, 除热以外, 其他形式的能量称为功。例如, 系统与环境之间压力差的存在或其他机、电的存在引起的能量传递形式, 以 W 表示。 $W>0$ 表示环境对系统做功; $W<0$ 表示系统对环境做功。

(2) 体积功与非体积功

功有多种形式, 通常涉及的是体积功, 是系统体积变化时的功, 其定义为:

$$\delta W = -p(\text{环})dV$$

式中, $p(\text{环})$ 表示环境的压力。

对于等外压过程 $W = -p(\text{环})(V_2 - V_1)$

对于可逆过程, 因 $p = p(\text{环})$, p 为系统的压力, 则有

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} p dV$$

体积功以外的其他形式的功, 如电功、表面功等叫非体积功, 以 W' 表示。

7. 热力学能

系统的能量形式有三种: ①系统整体运动的动能; ②系统在外力场作用下的势能; ③热力学能。热力学能包括系统内分子的平动能、转动能、振动能以及分子间相互作用能、原子、电子动能和核能等, 用 U 表示。热力学能是系统的状态函数。若系统由状态 1 变化到状态 2, 则过程的热力学能增量为 $\Delta U = U_2 - U_1$ 。

对于一定量的系统, 热力学能是任意两个独立变量的状态函数, 即

$$U = f(T, V)$$

则其全微分为

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV$$

对一定量的理想气体, 则有

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0 \quad \text{或} \quad U = f(T)$$

即一定量纯态理想气体的热力学能只是温度的单值函数。

8. 热力学第一定律及数学表达式

(1) 热力学第一定律的经典描述

- ① 能量可以从一种形式转变为另一种形式, 但在转化和传递过程中数量不变。
- ② 不供给能量而可连续不断做功的机器称为第一类永动机, 第一类永动机是不可能存在的。

(2) 数学表达式

对于封闭系统, 热力学第一定律的数学表达式为

$$dU = \delta Q + \delta W \quad \text{或} \quad \Delta U = Q + W$$

即封闭系统的热力学能的改变量等于过程中环境传给系统的热和功的总和。

9. 焓

焓以符号 H 表示, 是系统状态函数的组合。其定义为

$$H = U + pV$$

对于一定量的系统, 焓是任意两个独立变量的状态函数, 即

$$H = f(T, p)$$

则其全微分为

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

对一定量的理想气体, 则有

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = 0 \quad \text{或} \quad H = f(T)$$

即一定量纯态理想气体的焓只是温度的单值函数。

10. 可逆过程

能通过原来过程的反方向变化而使系统恢复到原来状态, 同时环境中没有留下任何永久性变化的过程, 称为热力学可逆过程; 反之, 称为不可逆过程。

可逆过程的特征如下:

- ① 可逆过程是由一连串连续的无限接近平衡态的过程所构成, 整个过程是无限缓慢的;
- ② 只要以相同手续沿着原来途径进行一个逆过程, 可使系统和环境同时恢复原状;
- ③ 在等温可逆过程中, 系统对环境所做功为最大功, 环境对系统所做功为最小功。

11. 热容

(1) 热容的定义

在没有非体积功的条件下, 若一定量的物质在不发生相变化或化学变化的情况下, 吸热 δQ 后, 其温度由 T 升至 $T + dT$, 该 δQ 与 dT 的比值称为该物质的热容 C 。

$$C = \frac{\delta Q}{dT}$$

(2) 等容摩尔热容 $C_{V,m}$

若 $n \text{ mol}$ 某物质在等容条件下由温度 T 升到 $T + dT$ 所吸收的热为 δQ_V , 则等容摩尔热容为

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

(3) 等压摩尔热容 $C_{p,m}$

若 $n \text{ mol}$ 某物质在等压条件下由温度 T 升到 $T+dT$ 所吸收的热为 δQ_p , 则等压摩尔热容为

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

(4) $C_{V,m}$ 和 $C_{p,m}$ 的关系

理想气体: $C_{p,m} - C_{V,m} = R$

凝聚态: $C_{p,m} - C_{V,m} \approx 0$

单原子理想气体分子: $C_{V,m} = \frac{3}{2}R$

$$C_{p,m} = \frac{5}{2}R$$

双原子理想气体分子: $C_{V,m} = \frac{5}{2}R$

$$C_{p,m} = \frac{7}{2}R$$

(5) 热容与温度关系的经验式

$$C_{p,m} = a + bT + cT^2 \quad \text{或} \quad C_{p,m} = a + bT + cT^2 + dT^3$$

12. 热力学第一定律在 p 、 V 、 T 变化中的应用 (W 、 Q 、 ΔU 、 ΔH 的计算)

(1) 体积功

$$\delta W = -p(\text{环})dV$$

(2) p 、 V 、 T 变化过程中 W 、 Q 、 ΔU 、 ΔH 的计算 (非体积功 $W' = 0$ 时)

① 等容过程

$$W = 0, \Delta U = Q_V$$

$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} nC_{V,m} dT$ (适用于真实气体、液体、固体的等容过程, 理想气体的任意 p 、 V 、 T 变化过程)

② 等压过程

$$W = -p(\text{环})(V_2 - V_1), \Delta H = Q_p$$

$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} nC_{p,m} dT$ (适用于真实气体、液体、固体的等容过程, 理想气体的任意 p 、 V 、 T 变化过程)

③ 理想气体的等温过程

$$\Delta U = 0, \Delta H = 0, Q = -W = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{p_1}{p_2}$$

④ 绝热可逆过程

$$Q = 0, \Delta U = W = \int_{T_1}^{T_2} nC_{V,m} dT$$

对于理想气体的绝热过程, 不管过程是否可逆, 上式均可适用。

对于理想气体的绝热可逆过程有:

$$pV^\gamma = \text{常数}; TV^{\gamma-1} = \text{常数}; p^{1-\gamma} T^\gamma = \text{常数}; \gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{V,m}}$$

$$W = -\frac{K}{1-\gamma} \left(\frac{1}{V_2^{\gamma-1}} - \frac{1}{V_1^{\gamma-1}} \right) = \frac{p_2 V_2 - p_1 V_1}{\gamma - 1} = \frac{nR(T_2 - T_1)}{\gamma - 1}$$

13. 热力学第一定律在相变化中的应用

(1) 相变热 (焓)

系统发生聚集态变化即为相变化, 包括汽化、熔化、升华及晶型转化等, 相变化过程中吸收或放出的热, 即为相变热 (焓)

$$Q_p = \Delta_a^\beta H$$

(2) 相变化过程的体积功和热力学能的计算

若系统在等温等压条件下由 α 相变化到 β 相, 则相变化过程中体积功为

$$W = -p(\text{环})(V_\beta - V_\alpha)$$

若 β 相为气相, 忽略凝聚相的体积, 气相可视为理想气体, 则有

$$W \approx -p(\text{环})V_\beta = -nRT$$

相变化过程中的热力学能为

$$\Delta U = Q + W \quad \text{或} \quad \Delta U = \Delta H - p(\text{环})(V_\beta - V_\alpha)$$

若气相可视为理想气体

$$\Delta U = \Delta H - \Delta n(g)RT$$

14. 热力学第一定律在化学变化中的应用

(1) 反应进度

若 $n_B(\xi_0)$ 及 $n_B(\xi)$ 为系统中任一物质 B 在反应开始时 (ξ_0) 及反应进行到 ξ 时物质的量, ν_B 为 B 的化学计量数。则

$$\Delta\xi = \frac{n_B(\xi) - n_B(\xi_0)}{\nu_B} = \frac{\Delta n_B}{\nu_B}$$

式中, ξ 为反应进度。

(2) 物质的热力学标准态的规定

气体的标准态: 不管是纯气体 B 或气体混合物中的任一组分 B, 都是温度为 T 、压力为 $p^\ominus$ 下并表现出理想气体特性的气体纯物质 B 的 (假想) 状态。

液体 (或固体) 的标准态: 不管是纯液体 (或固体) B 或是液体 (或固体) 混合物中的组分 B, 都是温度 T 、压力 $p^\ominus$ 下液体 (或固体) 纯物质 B 的状态。

(3) 标准摩尔反应热 (焓) 的计算

① 标准摩尔生成热 (焓) 的定义

在温度 T 的标准态下, 由稳定相态的单质生成 1mol β 相态的化合物 B 的焓变称为化合物 B(β) 在温度 T 下的标准摩尔生成热 (焓), 用符号 $\Delta_f H_m^\ominus(B, \beta, T)$ 表示。f 表示生成 (formation), 其单位用 $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ 或 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。例如: 25°C (298.15K) 时, 由石墨和 O_2 化合生成 1mol CO_2 时的标准摩尔反应热 (焓) 为 $-393.40\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 该反应热 (焓) 即为 298.15K 时 CO_2 的标准摩尔生成热 (焓), 即 $\Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}_2, \text{g}, 298.15\text{K}) = -393.40\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

注意: 稳定相态单质的标准摩尔生成热 (焓) 为 0。

② 由 $\Delta_f H_m^\ominus(B, \beta, T)$ 计算 $\Delta_r H_m^\ominus(T)$

$$\Delta_r H_m^\ominus = \sum_B \nu_B \Delta_f H_m^\ominus(B, \beta, T)$$

③ 标准摩尔燃烧热 (焓) 的定义

在温度 T 的标准态下, 由 1mol β 相态化合物 B 与氧进行完全氧化 (燃烧) 反应的焓变, 称为物质 B(β) 在温度 T 时的标准摩尔燃烧热 (焓), 用 $\Delta_c H_m^\ominus(B, \beta, T)$ 表示, c 表示燃烧 (combustion), 其单位为 $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ 或 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

室温条件下对有机化合物的完全燃烧的产物有所规定：有机化合物中 C 的完全燃烧产物是 CO_2 ，H 的完全燃烧产物为 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ ，N 的完全燃烧产物为 N_2 。注意 CO 不是完全燃烧产物。据上述规定完全燃烧产物的摩尔燃烧热（焓）为 0。

④ 由 $\Delta_{\text{c}}H_{\text{m}}^{\ominus}(\text{B}, \beta, T)$ 计算 $\Delta_{\text{r}}H_{\text{m}}^{\ominus}(T)$

$$\Delta_{\text{r}}H_{\text{m}}^{\ominus} = - \sum_{\text{B}} \nu_{\text{B}} \Delta_{\text{c}}H_{\text{m}}^{\ominus}(\text{B}, \beta, T)$$

⑤ 反应热随温度的变化关系——基尔霍夫定律

由某一温度（通常是 25°C ）下标准摩尔生成热（焓）或标准摩尔燃烧热（焓），只能求得该温度下的标准摩尔反应热（焓）。但是经常需要其他温度下的标准摩尔反应热（焓），因此需要找出标准摩尔反应热（焓）随温度变化的函数关系，这一关系就是基尔霍夫定律。

$$\Delta_{\text{r}}H_{\text{m}}^{\ominus}(T_2) = \Delta_{\text{r}}H_{\text{m}}^{\ominus}(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_{\text{r}}C_{p, \text{m}} dT$$

⑥ 反应的标准摩尔焓变与标准摩尔热力学能变的关系

$$\Delta_{\text{r}}H_{\text{m}}^{\ominus}(T) = \Delta_{\text{r}}U_{\text{m}}^{\ominus}(T) + \Delta n(\text{g})RT$$

或者

$$Q_p = Q_V + \Delta n(\text{g})RT$$

1.1.2 典型题示例

1. 1mol 理想气体于 27°C 、100kPa 状态下受某恒定外压等温压缩到平衡，再由该状态等容升温到 97°C ，则压力升到 1000kPa。求整个过程的 W 、 Q 、 ΔU 及 ΔH 。已知该气体的 $C_{V, \text{m}}$ 恒定为 $20.92\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

解题思路：需先利用理想气体状态方程计算有关状态：

$(T_1=27^{\circ}\text{C}, p_1=100\text{kPa}, V_1) \longrightarrow [T_2=27^{\circ}\text{C}, p_2=p(\text{环})=?, V_2=?] \longrightarrow (T_3=97^{\circ}\text{C}, p_3=1000\text{kPa}, V_3=V_2)$

解：根据题意，得

$$V_1 = \frac{nRT_1}{p_1} = \frac{1\text{mol} \times 8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} \times 300\text{K}}{100 \times 10^3\text{Pa}} = 2.494 \times 10^{-2}\text{m}^3$$

$$V_3 = V_2 = \frac{nRT_3}{p_3} = \frac{1\text{mol} \times 8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} \times 370\text{K}}{1000 \times 10^3\text{Pa}} = 3.076 \times 10^{-3}\text{m}^3$$

$$p_2 = \frac{nRT_2}{V_2} = \frac{1\text{mol} \times 8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} \times 300\text{K}}{3.076 \times 10^{-3}\text{m}^3} = 810858\text{Pa}$$

$$W = W_1 + W_2 = -p(\text{环})(V_2 - V_1) + 0$$

$$= -810858\text{Pa} \times (3.076 \times 10^{-3} - 2.494 \times 10^{-2})\text{m}^3 = 17728\text{J}$$

$$\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2 = 0 + 1\text{mol} \times 20.92\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} \times (370 - 300)\text{K} = 1464\text{J}$$

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = 0 + 1\text{mol} \times (20.92 + 8.314)\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} \times (370 - 300)\text{K} = 2046\text{J}$$

$$Q = \Delta U - W = (1464 - 17728)\text{J} = -16264\text{J}$$

2. 求下列各过程的体积功（视 H_2 为理想气体）：

- (1) 5mol H_2 由 300K、100kPa 等压下加热到 800K；
- (2) 5mol H_2 由 300K、100kPa 等容下加热到 800K；
- (3) 5mol H_2 由 300K、1.00MPa 等温膨胀到 1.0kPa；
- (4) 5mol H_2 由 300K、1.00MPa 自由膨胀到 1.0kPa。

解：(1) 由式 $W = - \int_{V_1}^{V_2} p(\text{环}) dV$ ，对等压过程，则