

物理化学

(天大·第五版)

导教·导学·导考

朱 艳 原 帅◎编著

- 自主学习 (知识要点提示)
- 课程过关 (典型例题解析)
- 考研备考 (考研真题分析)
- 教师备课 (重点难点归纳)

新三导丛书·物理化学精品教程

物理化学 导教·导学·导考

(天大·第五版)

朱 艳 原 帅 编著

西北工业大学出版社

【内容简介】 本书是根据国家教育部制定的高等学校“物理化学课程教学基本要求”,针对物理化学中数学理论严格、逻辑性强、物理和化学概念丰富、比较抽象等特点而编写的一本辅助教材。全书共分 10 章,每章包括该章的重点、难点及考点辅导,典型例题精析和课后习题三个部分。书中还收集了全国部分高等学校的物理化学考研试题和模拟题,并给出参考答案,书后附有各章部分课后习题参考答案。

本书可供报考有关专业研究生的本科生和在职人员作为系统复习的参考书,也可作为高等学校化学化工类本科生学习物理化学课程的辅助教材。

图书在版编目 (CIP) 数据

物理化学导教·导学·导考/朱艳,原帅编著. —西安:西北工业大学出版社,2014.8
(新三导丛书)

ISBN 978-7-5612-4080-9

I. ①物… II. ①朱…②原… 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 (2014) 第 185864 号

出版发行:西北工业大学出版社

通信地址:西安市友谊西路 127 号 邮编:710072

电 话:(029)88493844 88491757

网 址:www.nwpup.com

印 刷 者:兴平市博闻印务有限公司

开 本:787 mm×1 092 mm 1/16

印 张:17.25

字 数:522 千字

版 次:2014 年 8 月第 1 版 2014 年 8 月第 1 次印刷

定 价:35.00 元





前 言

本书是根据国家教育部教学指导委员会制定的高等学校“物理化学课程教学基本要求”及硕士学位研究生入学考试基本要求而组织编写的。目的在于为学生学习本课程以及有志攻读硕士学位的考生提供考前系统复习的参考书,同时也可供其他读者在学习物理化学课程时作为辅助教材。

全书共分 10 章:热力学第一定律、热力学第二定律、统计热力学基础、多组分系统的热力学、相平衡、化学平衡、电化学、化学动力学、表面化学、胶体化学。每章内容分为重点、难点及考点辅导、典型例题精析和课后习题三个部分。重点、难点及考点辅导简要阐述各章的基本内容和要求;典型例题精析通过对典型例题的分析,使读者加深对基本概念和内容的理解,提高分析问题、解决问题的能力;每章均精选了少量习题,供读者学习和复习后进行自我检测。书中附录部分提供了 4 套有关院校的研究生入学考试物理化学试题(部分含参考答案),读者从中可了解试题的题型、范围、难易程度以及解题的方法。

本书严格执行国家标准(GB3102.8—93)及国际标准(ISO)关于物理量的表示方法及其运算规则的规定。采用压力 $p^{\ominus}=100\text{ kPa}$ 作为标准压力。功的正、负号和热力学第一定律的表达式也用国标进行了规范。

本书在编写过程中参阅了大量的著作、文献和资料。感谢浙江大学、南京大学、西安交通大学、天津大学、西北工业大学、兰州大学、西北大学及西安工程大学对本书的支持。感谢王尧宇教授、马建泰教授、李丙瑞教授、王小芳教授等许多同仁的大力支持,谨此一并致以诚挚的谢意。

笔者对书中某些问题的考虑有可能欠妥,欢迎同行和读者批评指正。

编 者

2014 年 6 月

常用符号名称一览表

1. 物理量符号名称

A	化学反应亲和势, 指数前因子, 表面积	s	溶解度
B	任意物质, 溶质, 二组分体系中的一个组分	T	热力学温度
C	热容, 组合符号, 独立组分	t	时间
c	物质的量浓度, 光速	$t_{1/2}$	半衰期
$C_{p,m}$	摩尔定压热容	t_B	离子 B 的迁移数
$C_{V,m}$	摩尔定容热容	U	内能, 淌度
D	介电常数, 离解能	u	速率
d	直径	V	体积
E	能量, 电动势	$V_m(B)$	物质 B 的摩尔体积
E_a	表现活化能	$V_{B,m}$	物质 B 的偏摩尔体积
e	电子电荷, 自然对数的底	W	功, 分子间作用能
F	亥姆霍兹自由能, 法拉第常数	w_B	物质 B 的质量分数
f	自由度, 逸度, 力	x_B	物质 B 的摩尔分数
G	吉布斯自由能, 电导	y_B	物质 B 在气相中的摩尔分数
g	简并度, 重力加速度	α	热膨胀系数, 转化率, 解离度
H	焓	γ	$C_{p,m}/C_{V,m}$ 之值, 活度系数
h	高度, 普朗克常数	σ	表面张力
I	转动惯量, 电流强度, 离子强度	Γ	表面吸附超量
J	转动量子数	d	非状态函数的微小变化量
K	平衡常数, 离解常数	Δ	状态函数变化量
k	玻耳兹曼常数, 反应速率常数	ζ	电动电势
L	阿伏加德罗常数	η	热机效率, 超电势
M	摩尔质量	Θ	特征温度
M_r	物质的相对分子质量	θ	接触角, 覆盖度
b_B	物质 B 的质量摩尔浓度	h	等温压缩系数, 电导率
N	体系中的分子数	λ	波长
n	物质的量, 反应级数	Δ_m	摩尔电导率
Q	热量, 电量	μ	化学势, 折合质量
p	压力	μ_J	焦耳系数
n_x, n_y, n_z	平动量子数	μ_{J-T}	焦耳-汤姆逊系数(简称焦-汤系数)
q	配分函数	ν	振动频率
R	摩尔气体常数, 电阻	z	碰撞频率
r	半径, 反应速率	ν_B	物质 B 的计量系数
S	熵, 物种数	ξ	反应进度
		γ	化学反应速率
		Π	渗透压, 表面压

ρ 密度,电阻率 ρ_B 物质 B 的质量浓度 Φ 相数 φ 电极电势 Ω 微观状态数

2. 常用的上、下标及其他有关符号名称

⊖ 标准态

* 纯物质,纯物质标准态

 ∞ 无限稀薄,时间为无穷大

b 沸腾

c 燃烧,临界

f 生成,凝固

g 气态

l 液态

s 固态,秒

m 摩尔

e 电子,平衡

n 原子核

r 转动,化学反应

t 平动

v 振动

aq 水溶液

fus 熔化

sln 溶液

sol 溶解

sub 升华

trs 固相转变

mix 混合

vap 蒸发

 $\pm$ 离子平均 $\rightleftharpoons$ 活化络合物或过渡状态 Π 连乘号 Σ 加和号

exp 指数函数

def 定义

目 录

第 1 章 热力学第一定律	1
1.1 重点、难点及考点辅导	1
1.1.1 化学热力学概论	1
1.1.2 基本概念及术语	1
1.1.3 热力学第一定律	2
1.1.4 指定条件下体积功的计算	3
1.1.5 定容热、定压热及焓	5
1.1.6 热容	5
1.1.7 相变焓	6
1.1.8 化学反应焓	6
1.2 典型例题精析	8
1.3 课后习题	19
第 2 章 热力学第二定律	21
2.1 重点、难点及考点辅导	21
2.1.1 自发过程的共同特征	21
2.1.2 热力学第二定律	21
2.1.3 熵	22
2.1.4 热力学第三定律	25
2.1.5 熵差的计算	25
2.1.6 亥姆霍兹(Helmholtz)函数和吉布斯(Gibbs)函数	26
2.1.7 热力学基本方程及麦克斯韦(Maxwell)关系式	28
2.2 典型例题精析	29
2.3 课后习题	39
第 3 章 统计热力学基础	41
3.1 重点、难点及考点辅导	41
3.1.1 统计热力学概论	41
3.1.2 玻耳兹曼统计	42
3.1.3 配分函数	45
3.1.4 各配分函数的求法及其对热力学函数的贡献	46
3.1.5 单原子理想气体的热力学函数	48
3.2 典型例题精析	49

3.3 课后习题	61
第4章 多组分系统的热力学	63
4.1 重点、难点及考点辅导	63
4.1.1 偏摩尔数量	63
4.1.2 化学势	64
4.1.3 气体化学势的表达式	65
4.1.4 溶液	66
4.1.5 拉乌尔(Raoult)定律和亨利(Henry)定律	67
4.1.6 理想溶液	67
4.1.7 稀溶液	68
4.1.8 非理想溶液	71
4.2 典型例题精析	71
4.3 课后习题	77
第5章 相平衡	79
5.1 重点、难点及考点辅导	79
5.1.1 相律	79
5.1.2 单组分系统的相平衡	80
5.1.3 二组分系统的相平衡	82
5.1.4 完全互溶双液系	83
5.1.5 部分互溶双液系	87
5.1.6 完全不互溶双液系	88
5.1.7 简单低共熔混合物系统	89
5.1.8 生成稳定化合物系统	90
5.1.9 生成不稳定化合物系统	91
5.2 典型例题精析	92
5.3 课后习题	104
第6章 化学平衡	107
6.1 重点、难点及考点辅导	107
6.1.1 化学反应的方向及限度	107
6.1.2 化学反应的等温方程式	108
6.1.3 化学反应的平衡常数	109
6.1.4 标准摩尔反应吉布斯(Gibbs)函数变的计算	110
6.1.5 化学反应平衡的影响因素	111
6.2 典型例题精析	113
6.3 课后习题	124

第 7 章 电化学	128
7.1 重点、难点及考点辅导	128
7.1.1 电解质溶液的概念及法拉第定律	128
7.1.2 离子的迁移	129
7.1.3 电解质溶液电导、电导率和摩尔电导率	130
7.1.4 强电解质溶液的活度、活度系数和离子强度	133
7.1.5 德拜-休克尔极限公式	133
7.1.6 电池	134
7.1.7 电动势	135
7.1.8 可逆电池热力学	136
7.1.9 电动势的计算	136
7.1.10 标准电极电势数据及电池电动势测定应用	139
7.1.11 分解电压及极化作用	140
7.1.12 电解时的电极反应	142
7.2 典型例题精析	142
7.3 课后习题	160
第 8 章 化学动力学	164
8.1 重点、难点及考点辅导	164
8.1.1 化学反应速率	164
8.1.2 化学反应速率方程	164
8.1.3 化学反应速率方程的积分形式(动力学方程)	165
8.1.4 反应级数的确定	167
8.1.5 温度对反应速率的影响	168
8.1.6 典型复杂反应动力学	170
8.1.7 复杂反应速率的近似处理法	173
8.1.8 反应机理探索和确定举例	174
8.1.9 反应速率理论	176
8.2 典型例题精析	178
8.3 课后习题	190
第 9 章 表面化学	197
9.1 重点、难点及考点辅导	197
9.1.1 表面吉布斯(Gibbs)自由能和表面张力	197
9.1.2 润湿与铺展	198
9.1.3 弯曲液面的附加压力和蒸气压	199
9.1.4 亚稳态和新相的生成	201
9.1.5 固体表面的吸附	202

9.1.6 溶液表面的吸附	205
9.1.7 不溶性的表面膜	206
9.1.8 表面活性剂及其应用	207
9.2 典型例题精析	207
9.3 课后习题	214
第 10 章 胶体化学	217
10.1 重点、难点及考点辅导	217
10.1.1 胶体分散系统	217
10.1.2 溶胶的光学性质	218
10.1.3 溶胶的动力性质	219
10.1.4 溶胶的电性质	220
10.1.5 憎液溶胶的稳定和聚沉	221
10.1.6 乳状液	222
10.1.7 高分子化合物溶液	223
10.2 典型例题精析	224
10.3 课后习题	228
各章部分课后习题参考答案	230
附录	237
南京大学 2013 年硕士研究生入学考试试题	237
天津大学 2013 年硕士研究生入学考试试题	243
浙江大学 2013 年硕士研究生入学考试试题	249
西北大学 2013 年硕士研究生入学考试试题	254
硕士研究生入学考试物理化学模拟试题	260
参考文献	264

第1章 热力学第一定律

- 热力学第一定律
- 指定条件下体积功的计算
- 定容热、定压热及焓
- 化学反应焓

1.1 重点、难点及考点辅导

1.1.1 化学热力学概论

1. 化学热力学的定义

化学热力学就是应用热力学的基本定律研究化学变化及其有关物理变化的科学。

2. 化学热力学的任务

- (1) 研究系统在指定变化过程中与外界各种形式能量的交换量。
- (2) 研究系统在指定条件下能否自动发生所需变化及变化的限度。

3. 化学热力学研究的依据

依据是热力学第一、第二、第三定律。

4. 化学热力学的主要内容

- (1) 利用热力学第一定律计算过程能量的转化。
- (2) 利用热力学第二定律解决变化的方向和限度的问题。
- (3) 利用热力学第三定律为研究和计算化学反应熵变提供方便。

5. 化学热力学研究的主要方法和特点

(1) 方法 —— 状态函数法: 利用状态函数的特点(状态函数的增量只与始、终态有关, 而与途径无关) 是热力学研究中的一个重要方法。

(2) 特点:

- 1) 只确定系统的宏观性质, 不涉及系统的微观结构和运动。
- 2) 只考虑系统的始、终态, 不追究过程的细节和速率。

1.1.2 基本概念及术语

1. 系统和环境

(1) 系统(体系): 系统即热力学划定的研究对象。它包括隔离系统(系统和环境既没有能量的交换, 又没有物质的交换)、封闭系统(系统和环境只有能量的交换, 没有物质的交换)、敞开系统(系统和环境既有能量的交换, 又有物质的交换)。

(2) 环境: 指与系统有直接联系的部分。

2. 状态、状态函数和状态方程

(1) 状态: 指系统所有性质的描述, 是系统一切宏观性质的综合表现。

(2) 状态函数:是状态所特有的、描述系统状态的宏观物理量,也称为状态性质或状态变量。状态性质分为广延性质和强度性质。广延性质指与系统物质的量成正比的状态性质;强度性质指与系统物质的量无关的状态性质。

(3) 状态方程:描述系统状态宏观性质之间的定量关系式。

3. 热力学平衡态

在指定外界条件下,无论系统与环境是否完全隔离,系统各个状态的性质均不随时间发生变化,则称为系统处于热力学平衡态(简称平衡态)。热力学平衡须同时满足热平衡($\Delta T = 0$)、力平衡($\Delta p = 0$)、相平衡($\Delta \mu = 0$)和化学平衡($\Delta G = 0$)四个条件。严格地说,在经典热力学中描述的系统均指平衡态。

4. 过程与途径

(1) 过程:系统状态所发生的任何变化均称为过程。

(2) 途径:完成一个过程所经历的具体步骤称为途径。

5. 可逆过程和不可逆过程

(1) 可逆过程:某过程进行之后,系统恢复原状的同时,环境也恢复原状而未留下任何痕迹,称为热力学可逆过程。反之称为不可逆过程。

(2) 准静态过程:整个过程可以看成是由一系列极接近于平衡的状态所构成的,这种过程称为准静态过程。当一个过程速度趋于零时,其过程趋于准静态过程。

6. 热和功

(1) 热(Q):系统与环境间因温度差而交换的能量称为热。热为非状态函数,规定吸热为正,放热为负,绝热为零。

(2) 功(W):功是在系统发生变化的过程中与环境交换的能量的另一种形式。功为非状态函数,分为体积功和非体积功。规定系统对环境做功,功为负;环境对系统做功,功为正。

7. 内能(U)

系统内部质点各种形式能量的总和称为内能。内能 = 分子动能 + 分子间相互作用的位能 + 分子内部能量。内能是状态函数(广延性质)。 $U = f(T, V)$ 或 $U = f(T, p)$

1.1.3 热力学第一定律

1. 热力学第一定律定义

第一永动机不可能实现,否则违反能量守恒定律。

2. 热力学第一定律数学表达式

$$\Delta U = Q + W$$

式中, Q 和 W 为非状态函数(途径函数),与途径有关; U 是状态函数, ΔU 与途径无关。

3. 焦耳(Joule)实验

实验条件下的空气可视为理想气体。

(1) 实验操作:实验装置如图 1.1 所示,打开旋塞直至平衡。

(2) 实验结果:

$$W = 0 \quad (\text{因为 } p_{\text{环}} = 0)$$

$$Q = 0 \quad (\text{因为 } \Delta T = 0)$$

$$\Delta U = Q + W = 0$$

(3) 推论:

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

$$\text{因为} \quad dT = 0 \quad dU = 0 \quad dV \neq 0$$

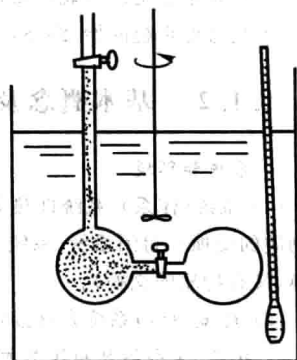


图 1.1 焦耳实验装置示意图



故

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$$

同理

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = 0$$

即

$$U = f(T) \text{ (理想气体)}$$

1.1.4 指定条件下体积功的计算

1. 定义

由系统体积的变化而引起的系统和环境交换的功称为体积功。

2. 表达式

由图 1.2 可知

$$dW = Fdl = p_{\text{环}} Adl = p_{\text{环}} dV$$

式中, $dV = Adl$ 。

规定气体膨胀时做负功, 压缩时做正功。

故

$$dW = -p_{\text{环}} dV$$

3. 指定条件下体积功的计算

(1) 气体向真空膨胀时, 体积功的计算:

$$W = 0 \text{ (因为 } p_{\text{环}} = 0 \text{)}$$

(2) 气体恒外压膨胀时, 体积功的计算:

$$W = \sum dW = - \sum_{V_1}^{V_2} p_{\text{环}} dV$$

当 $p_1 = p_2 = p_{\text{环}}$ 时,

$$W = -p_{\text{环}}(V_2 - V_1) = -p_{\text{环}} \Delta V$$

(3) 气体可逆体积功计算:

1) 如图 1.3 所示, 可逆功表达式如下:

$$\text{I} \rightarrow \text{II} \quad \text{膨胀过程:} \quad W_R = - \sum_1^2 p_{\text{环}} dV = - \int_1^2 (p_{\text{系}} - dp) dV = - \int_1^2 p_{\text{系}} dV$$

$$\text{II} \rightarrow \text{I} \quad \text{压缩过程:} \quad W_R = - \sum_2^1 p_{\text{环}} dV = \int_1^2 (p_{\text{系}} + dp) dV = \int_1^2 p_{\text{系}} dV$$

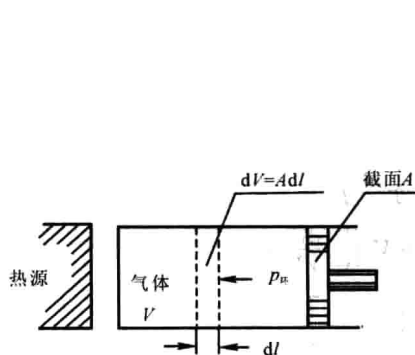


图 1.2 体积功示意图

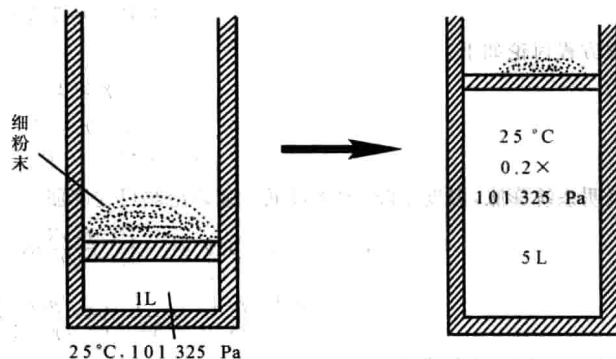


图 1.3 气体可逆膨胀

2) 可逆过程的特征:

- ① 可逆过程时, 系统始终接近平衡态。
- ② 可逆过程时, 过程的推动力和阻力相差无限小。

③ 可逆过程时,完成一个有限变化需无限长时间。

④ $W_R = -\int p_{\text{系}} dV$ 。

⑤ 恒温可逆过程中系统对环境做最大功,环境对系统做最小功。

⑥ $W_R(A \rightarrow B) = -W_R(B \rightarrow A)$ 。

3) 理想气体恒温可逆功计算:

$$W_R = \int_1^2 p dV$$

因为

$$p = \frac{nRT}{V}$$

又因为

$$\Delta T = 0$$

故

$$W_R = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

4) 理想气体绝热可逆功计算:

因为

$$Q = 0 \quad W_{\text{非}} = 0 \quad \Delta S = 0$$

$$dU = dW_R = -p dV$$

又因为

$$dU = nC_{V,m} dT$$

$$p = \frac{nRT}{V}$$

$$R = C_{p,m} - C_{V,m}$$

$$\int_{T_1}^{T_2} C_{V,m} \frac{dT}{T} = -R \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = (C_{V,m} - C_{p,m}) \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}$$

$$\ln \frac{T_2}{T_1} = \frac{C_{V,m} - C_{p,m}}{C_{V,m}} \ln \frac{V_2}{V_1} = \left(1 - \frac{C_{p,m}}{C_{V,m}}\right) \ln \frac{V_2}{V_1}$$

令

$$\gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{V,m}}$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{1-\gamma}$$

故得过程方程如下:

$$\begin{cases} p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma \\ T_1 p_1^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = T_2 p_2^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} \\ T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1} \end{cases}$$

过程方程讨论如下:

因为

$$\gamma > 1$$

$$1 - \gamma < 0$$

若

$$V_2 > V_1 \quad T_2 < T_1$$

则表明系统膨胀,温度下降,内能降低。强调绝热可逆膨胀 $U_2 < U_1, T_2 < T_1$ 。

$$W_R = -\int_{V_1}^{V_2} p dV = -\int_{V_1}^{V_2} \frac{p_1 V_1^\gamma}{V^\gamma} dV = -p_1 V_1^\gamma \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^\gamma} =$$

$$\frac{p_1 V_1^\gamma}{\gamma-1} \left(\frac{1}{V_2^{\gamma-1}} - \frac{1}{V_1^{\gamma-1}} \right) = \frac{p_1 V_1}{\gamma-1} \left[\left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} - 1 \right]$$

(4) 可逆相变体积功计算:

因为

$$\Delta T = 0 \quad \Delta p = 0$$

$$W_R = -\int_1^2 p dV = -p \Delta V$$

如果 $\alpha \rightarrow \beta(\text{气})$, 则

$$W_R = -p(V_{\text{气}} - V_{\text{另相}}) = -pV_{\text{气}} = -nRT$$



1.1.5 定容热、定压热及焓

1. 定容热(Q_V)

定容热是系统进行一个定容而无非体积功的过程中与环境交换的热,即

$$Q_V = \Delta U \quad (\text{封闭系统}, W_{\neq} = 0, \Delta V = 0)$$

2. 定压热(Q_p)

定压热是系统进行一个定压而无非体积功的过程中与环境交换的热,即

$$Q_p = \Delta H \quad (\text{封闭系统}, W_{\neq} = 0, \Delta p = 0)$$

3. 焓(H)

定义: $H \equiv U + pV$ (H 是状态函数)

理想气体

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T = 0 \\ \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = 0 \end{cases}$$

$$H = f(T)$$

即

1.1.6 热容

1. 定义

热容是指一定量的物质温度升高 1 K 时所需的显热。

2. 摩尔定容热容($C_{V,m}$)

即一定量的物质在定容,且非体积功为零的条件下,温度升高 1 K 时所需的显热。若物质的量为 1 mol,则称为摩尔定容热容($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)。若物质的质量为 1 kg,则称为比定容热容($\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)。

$$C_{V,m} = \frac{dQ_V}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \quad (\text{封闭系统, 定容}, W_{\neq} = 0)$$

$$C_{V,m} = f(T)$$

3. 摩尔定压热容($C_{p,m}$)

即一定量的物质在定压,且非体积功为零的条件下,温度升高 1 K 时所需的显热。摩尔定压热容一般简称为定压热容($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)。

$$C_{p,m} = \frac{dQ_p}{dT} = \left(\frac{dH}{dT}\right)_p \quad (\text{封闭系统, 定压}, W_{\neq} = 0)$$

$$C_{p,m} = f(T)$$

4. $C_{p,m}$ 与 $C_{V,m}$ 的关系

$$\begin{aligned} C_{p,m} - C_{V,m} &= \left(\frac{\partial H_m}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial U_m}{\partial T}\right)_V = \left[\frac{\partial(U_m + pV_m)}{\partial T}\right]_p - \left(\frac{\partial U_m}{\partial T}\right)_V = \\ &= \left(\frac{\partial U_m}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial U_m}{\partial T}\right)_V + p\left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_p = \left[\left(\frac{\partial U_m}{\partial V}\right)_T + p\right] \left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_p \end{aligned}$$

如果系统为理想气体,则有

$$C_{p,m} - C_{V,m} = R$$

如果系统为凝聚物质,则有

$$C_{p,m} - C_{V,m} \approx 0$$

5. 热容与温度的关系

常用的定压热容的经验公式为

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

或

$$C_{p,m} = a + bT + c'T^{-2}$$

以上为常用的经验方程, a, b, c, d 等经验常数是物质的特性常数,可以从物理化学数据表中查到。

1.1.7 相变焓

1. 相

系统中性质完全相同的均匀部分称为相。

2. 相变焓

一定量的物质在恒定温度及压力下(通常指恒定温度及平衡压力下)发生相变时与环境交换的热。

3. 相变热随温度变化

$$\Delta_g^{\beta} H_m(T_2) = \Delta_g^{\beta} H_m(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_{p,m} dT$$

式中, $\Delta C_{p,m} = C_{p,m}(2) - C_{p,m}(1)$ 。

1.1.8 化学反应焓

1. 反应焓

在定压或定容的条件下,当产物的温度和反应物的温度相同,而反应的过程中只做体积功而不做其他功时,化学反应的焓变通常称为反应焓。

2. 定容反应焓和定压反应焓

(1) 定容反应焓(Q_V): 恒温、定容、非体积功为零时,反应的焓变称为定容反应焓。

$$Q_V = \Delta U$$

(2) 定压反应焓(Q_p): 恒温、定压、非体积功为零时,反应的焓变称为定压反应焓。

$$Q_p = \Delta H$$

3. Q_p 与 Q_V 的关系

当化学反应 $aA(g) + bB(g) \longrightarrow lL(g) + mM(g)$ 发生时,则有

$$Q_p = \Delta \xi \Delta_r H_m$$

$$Q_V = \Delta \xi \Delta_r U_m$$

$$Q_p - Q_V = \Delta \xi (\Delta_r H_m - \Delta_r U_m) = \Delta \xi RT \sum \nu_B$$

$$\sum \nu_B = (l + m) - (a + b)$$

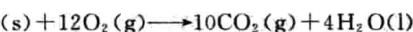
讨论 (1) 系统若是理想气体,则 $Q_p - Q_V = \Delta \xi RT \sum \nu_B$

(2) 系统若是凝聚系统,则 $Q_p - Q_V \approx 0$

(3) 系统若是多相系统,则 $Q_p - Q_V = \Delta \xi RT \sum (\nu_B)_g$

式中, $\sum (\nu_B)_g$ = 产物中气体计量系数之和 - 反应物中气体计量系数之和。

例如



当 $\Delta \xi = 1$ 时,

$$\sum \nu_B = 10 - 12 = -2$$

$$Q_p - Q_V = -2RT$$

4. 热化学方程式写法

(1) 写出普通化学反应方程式。

(2) 注明各物质物态。

(3) 方程式后注明 ΔH 数值(省略角标指温度为 298 K)。

例如 $C(\text{石墨}) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g), \Delta H = -393.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

5. 盖斯(Hess)定律

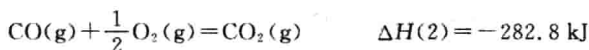
一个化学反应不论是一步完成还是分几步完成,其反应焓变都是相同的。过程进行图如图 1.4 所示。



$$\Delta H = \Delta H'(1) + \Delta H''(1) = \Delta H'(2) + \Delta H''(2) + \Delta H'''(2)$$

用途为利用已测的反应焓变,求难测或暂时不能测定的反应焓变。

例 已知 $\text{C(s)} + \text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g}) \quad \Delta H(1) = -393.3 \text{ kJ}$



求 $\text{C(s)} + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) = \text{CO(g)}$ 的 ΔH 值。

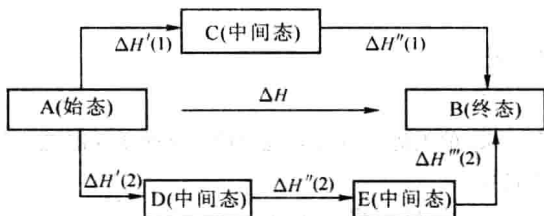
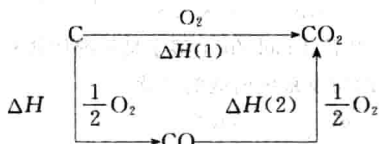


图 1.4 过程进行图

解



$$\Delta H = \Delta H(1) - \Delta H(2) = -110.7 \text{ kJ}$$

6. 反应焓变的计算

(1) 基本概念:

1) 标准摩尔生成焓 $[\Delta_f H_m^\ominus(\beta, T) / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}]$: 在温度 T 的标准态下, 稳定相态的单质生成 $1 \text{ mol } \beta$ 相态化合物时的焓变。

规定: 各种稳定相态的单质在任一温度下的标准摩尔生成焓为零。

2) 标准摩尔燃烧焓 $[\Delta_c H_m^\ominus(\beta, T) / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}]$: 在温度 T 的标准态下, $1 \text{ mol } \beta$ 相态的某物质 B 完全燃烧时(与氧进行完全的氧化反应)的焓变。

规定完全氧化产物 $\text{C} \rightarrow \text{CO}_2(\text{g})$, $\text{H} \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$, $\text{N} \rightarrow \text{N}_2(\text{g})$, $\text{S} \rightarrow \text{SO}_2(\text{g})$, $\text{Cl} \rightarrow \text{HCl}$ 。

(2) 标准摩尔反应焓 $\Delta_r H_m^\ominus(T)$ 的计算:

1) 由 $\Delta_f H_m^\ominus(\beta, T)$ 计算化学反应标准摩尔反应焓 $\Delta_r H_m^\ominus(T)$:

反应



$$\Delta_r H_m^\ominus(T) = \sum [\nu_B \Delta_f H_m^\ominus(\beta, T)]_{\text{产物}} - \sum [\nu_B \Delta_f H_m^\ominus(\beta, T)]_{\text{反应物}} =$$

$$l\Delta_f H_m^\ominus(\gamma, T) + m\Delta_f H_m^\ominus(\delta, T) - a\Delta_f H_m^\ominus(\alpha, T) - b\Delta_f H_m^\ominus(\beta, T)$$

2) 由 $\Delta_c H_m^\ominus(\beta, T)$ 计算化学反应标准摩尔反应焓 $\Delta_r H_m^\ominus(T)$:

反应



$$\Delta_r H_m^\ominus(T) = \sum [\nu_B \Delta_c H_m^\ominus(\beta, T)]_{\text{反应物}} - \sum [\nu_B \Delta_c H_m^\ominus(\beta, T)]_{\text{产物}} =$$

$$a\Delta_c H_m^\ominus(\alpha, T) + b\Delta_c H_m^\ominus(\beta, T) - l\Delta_c H_m^\ominus(\gamma, T) - m\Delta_c H_m^\ominus(\delta, T)$$

3) 标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus(\beta, T)$ 与标准摩尔燃烧焓 $\Delta_c H_m^\ominus(\beta, T)$ 相互换算:

例

$$\Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}_2, 298\text{K}) = \Delta_c H_m^\ominus(\text{石墨}, 298\text{K})$$

$$\Delta_c H_m^\ominus(\text{H}_2, 298\text{K}) = \Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l}, 298\text{K})$$

(3) $\Delta_r H_m^\ominus$ 随温度的变化——基尔霍夫(Kirchhoff)定律:

反应



$$\Delta_r H_m(T)^\ominus = \Delta_r H_m(298\text{K})^\ominus + \int_{298}^T \Delta_r C_{p,m} dT$$