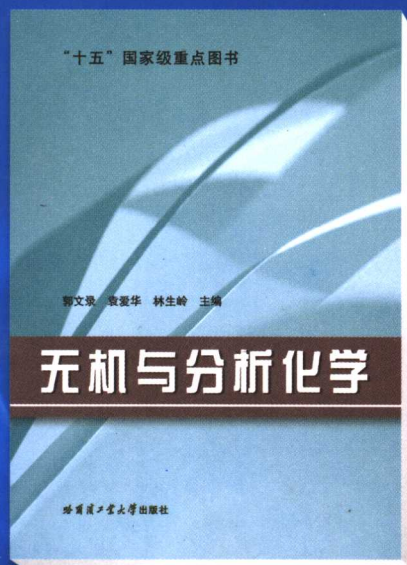


高等学校 辅助教材

无机与分析化学

学习指导

盛建国 郭文录 袁爱华 主编



哈尔滨工业大学出版社

高等学校辅助教材

无机与分析化学学习指导

盛建国 郭文录 袁爱华 主编

哈尔滨工业大学出版社

内 容 简 介

本书是哈尔滨工业大学出版社出版的《无机与分析化学》(郭文录、袁爱华、林生岭主编)的配套书。本书的章节与《无机与分析化学》的章节顺序一致,每章内容由四部分组成,即内容精要、典型例题分析、训练题和答案。为使综合性大学本、专科学生学好进入大学后的第一门化学课程,为强化本门课程的学习效果,本书的内容和主教材内容一致,同时又进行了必要的扩展,通过典型例题的训练帮助学习者掌握课程的基本概念和基本理论,复习和巩固所学知识,提高分析问题和解决问题的能力。

本书是学习“无机与分析化学”课程本、专科学生的辅助教材和考研参考书,还是教师的教学参考书。

图书在版编目(CIP)数据

无机与分析化学学习指导/盛建国等主编. —哈尔滨:
哈尔滨工业大学出版社, 2006.8

ISBN 7-5603-2377-4

I. 无… II. 盛… III. ①无机化学-高等学校-
教学参考资料②分析化学-高等学校-教材参考资料
IV. 06

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2006)第 084830 号

策划编辑 张秀华

责任编辑 杨明蕾

封面设计 卞秉利

出版发行 哈尔滨工业大学出版社

社 址 哈尔滨市南岗区复华四道街 10 号 邮编 150006

传 真 0451-86414749

网 址 <http://hitpress.hit.edu.cn>

印 刷 肇东粮食印刷厂

开 本 787mm × 1092mm 1/16 印张 12.25 字数 277 千字

版 次 2006 年 8 月第 1 版 2006 年 8 月第 1 次印刷

印 数 1~4 000 册

定 价 16.00 元

(如因印装质量问题影响阅读,我社负责调换)

前 言

本书是哈尔滨工业大学出版社出版的《无机与分析化学》(郭文录、袁爱华、林生岭主编)的配套参考书,是综合性大学本科生、专科生学习“无机与分析化学”及“普通化学”课程的参考书。

通过多年的教学实践,笔者深切感到为初学者学习“无机与分析化学”课程提供配套的《无机与分析化学学习指导》是很有必要的,这使他们在明确学习每章内容的同时,能准确地掌握本门课程的重点、难点所在,并能深入了解基本概念和基本理论,从而提高分析问题和解决问题的能力。作者编写本书的目的正是为了使学习者在学习本门课程的过程中少走弯路,得到事半功倍的效果。

本书的章节与《无机与分析化学》的章节一致,每章内容由四部分组成,即内容精要、典型例题分析、训练题和答案。为强化本门课程的学习效果,本书的内容在和主教材内容一致的同时,又进行了必要的扩展,通过典型例题的训练能达到复习和巩固所学知识的目的,能够提高学生分析问题和解决问题的能力。每章提供的训练题都具有一定的代表性,所附的答案便于学生自学和自我检查。本书是大学本、专科学生的辅助教材,也是报考研究生的参考书,还是教师的参考书。

参加本书编写的有盛建国(第4、7、8、10、16章)、郭文录(第9、11章)、徐敏(第6章)、张志生(第1、5、15、17章)、曹福(第2、3章)、商丹红(第12、13、14章)。全书由盛建国统稿、定稿,由袁爱华博士审核。在编写本书的过程中参考了许多相关的习题集、习题解答及学习指导等,在此对这些参考书的作者表示衷心的感谢。

由于编者水平有限,书中难免有疏漏和不妥之处,希望读者批评指正。

编 者

2006年5月

目 录

第1章 溶 液	1
一、内容精要	1
二、典型例题分析	3
三、训练题	4
四、答 案	5
第2章 化学热力学基本原理	7
一、内容精要	7
二、典型例题分析	11
三、训练题	14
四、答 案	18
第3章 化学反应速率和化学平衡	19
一、内容精要	19
二、典型例题分析	23
三、训练题	27
四、答 案	30
第4章 酸碱平衡	32
一、内容精要	32
二、典型例题分析	37
三、训练题	39
四、答 案	42
第5章 氧化还原与电化学	45
一、内容精要	45
二、典型例题分析	49
三、训练题	51
四、答 案	53
第6章 原子结构	58
一、内容精要	58
二、典型例题分析	64
三、训练题	66
四、答 案	70

第 7 章 金属元素化学与材料	72
一、内容精要	72
二、典型例题分析	73
三、训练题	75
四、答 案	77
第 8 章 非金属元素与材料	79
一、内容精要	79
二、典型例题分析	81
三、训练题	83
四、答 案	85
第 9 章 功能材料	87
一、内容精要	87
二、典型例题分析	88
三、训练题	88
四、答 案	89
第 10 章 配位化学基础	90
一、内容精要	90
二、典型例题分析	92
三、训练题	94
四、答 案	96
第 11 章 元素化学在生命科学和环境中的应用	99
一、内容精要	99
二、典型例题分析	100
三、训练题	101
四、答 案	103
第 12 章 分析化学概论	104
一、内容精要	104
二、典型例题分析	108
三、训练题	111
四、答 案	115
第 13 章 滴定分析	117
一、内容精要	117
二、典型例题分析	128
三、训练题	134
四、答 案	142

第 14 章 质量分析法	148
一、内容精要	148
二、典型例题分析	150
三、训练题	152
四、答 案	155
第 15 章 吸光光度法	158
一、内容精要	158
二、典型例题分析	162
三、训练题	163
四、答 案	166
第 16 章 电位分析和电导分析	170
一、内容精要	170
二、典型例题分析	173
三、训练题	175
四、答 案	178
第 17 章 分离方法	180
一、内容精要	180
二、典型例题分析	183
三、训练题	184
四、答 案	185
参考文献	186

第1章 溶 液

一、内容精要

1. 溶液的浓度和溶解度

(1) 溶液的浓度

一种物质以分子、原子或离子的形式分散在另一种物质中,形成的均匀稳定的分散体系称为溶液。一般溶液都是指液态溶液。溶液均由溶质和溶剂两部分组成。溶液的浓度是指一定量的溶液或溶剂中含有溶质的量。最常用的浓度表示方法有以下几种:

① 质量分数 w_B :代表溶质的质量(m_B)占溶液总质量(m)的分数,常用百分数表示。

$$w_B = \frac{m_B}{m}$$

② 物质的量分数(通常称为摩尔分数) x_B :即溶质的物质的量(n_B)与整个溶液中所有物质的物质的量之比。

$$x_B = \frac{n_B}{n}$$

③ 物质的量浓度(通常称为摩尔浓度) c_B :即单位体积溶液中溶解的溶质的物质的量(n_B),按国际单位制应表示为 $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$,但因数值通常太大,使用不方便,所以普遍采用 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。

$$c_B = \frac{n_B}{V}$$

④ 质量摩尔浓度 m_B :即每千克溶剂中溶解的溶质的物质的量(n_B),表示为 $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

$$m_B = \frac{n_B}{m_A}$$

(2) 溶液的溶解度

在一定温度和压力下,一定量的饱和溶液中溶解的溶质的量称为该溶质的溶解度。一般情况下,固体的溶解度是用100 g溶剂中能溶解的溶质的最大质量(g)表示,气体的溶解度则用体积分数表示。

影响溶解度的因素主要有温度和压力。温度升高,固体的溶解度往往增大,而气体的溶解度则普遍减小;压力增大,气体的溶解度均直线增大,而固体的溶解度变化很小。

2. 非电解质稀溶液的依数性

非电解质稀溶液的某些性质只决定于溶质粒子的浓度,而与溶质的组成、结构和性质

均无关,而且只要测定出其中的一种性质,就可以推算其余的几种性质,这类性质命名为依数性。非电解质稀溶液的依数性包括蒸气压下降、沸点升高与凝固点下降、渗透压。

(1) 蒸气压下降

当凝聚的速率和蒸发的速率达到相等时,液体和它的蒸气就处于平衡状态。此时,蒸气所具有的压力叫做该温度下液体的饱和蒸气压,或简称蒸气压。

1887年法国物理学家拉乌尔在研究了几十种溶液蒸气压与溶质浓度的关系后,得出结论:在一定温度下,难挥发非电解质稀溶液的蒸气压等于纯溶剂的饱和蒸气压乘以该溶剂在溶液中的摩尔分数,即

$$p_B = p_B^\ominus \cdot x_B$$

式中, p_B 代表溶液的饱和蒸气压; $p_B^\ominus$ 代表纯溶剂的饱和蒸气压; x_B 代表溶液中溶剂的摩尔分数。

由于 $x_B + x_A = 1$, 所以 $p_B = p_B^\ominus(1 - x_A) = p_B^\ominus - p_B^\ominus x_A$, 由此可导出

$$\Delta p = p_B^\ominus - p_B = p_B^\ominus \cdot x_A$$

式中, x_A 代表溶质的摩尔分数。

后来范特霍夫从热力学上论证了这一经验公式,并将此式命名为拉乌尔定律。

(2) 沸点上升与凝固点下降

当某一液体的蒸气压力等于外界压力时,液体就会沸腾,此时的温度称为该液体的沸点,以 T_b 表示。而某物质的凝固点(或熔点)是该物质的液相蒸气压力和固相蒸气压力相等时的温度,以 T_f 表示。一般由于溶质的加入会使溶剂的凝固点下降、溶液的沸点上升,而且溶液越浓,凝固点和沸点的改变越大。

非电解质稀溶液的沸点上升(ΔT_b)和凝固点下降(ΔT_f)符合如下关系

$$\Delta T_b = K_b \cdot m$$

$$\Delta T_f = K_f \cdot m$$

式中, K_b 和 K_f 分别代表溶剂的沸点上升常数和凝固点下降常数; m 代表溶质的质量摩尔浓度。

(3) 渗透压

如果在一个容器中间放置一张半透膜,容器一边放入纯溶剂,另一边放入非电解质稀溶液,并使半透膜两边的液面平行。放置一段时间后,发现纯溶剂的液面逐渐下降,而稀溶液的液面逐渐升高,最后达到一平衡状态,这样就在溶液与纯溶剂之间产生了一压力差 π , 由于 π 的产生是溶剂的渗透造成的,所以将其称为渗透压。

$$\pi = cRT$$

式中, c 代表溶液的物质的量浓度; R 是气体常数(其取值决定于 π 和 c 的量纲); T 代表绝对温度。

(4) 稀溶液依数性的应用

① 测量未知样品的相对分子质量。

② 医用等渗辅液的配制。

3. 电解质溶液的通性

电解质溶液,或浓度较大的溶液也与非电解质稀溶液一样具有溶液蒸气压下降、沸点

上升和凝固点下降及渗透压等性质。但是,稀溶液定律所表达的这些依数性与溶液浓度的定量关系不适用于浓溶液和电解质溶液。因为在浓溶液中,溶质的微粒较多,溶质微粒之间的相互影响以及溶质微粒与溶剂分子之间的相互影响大大加强,这些复杂的因素使稀溶液定律的定量关系产生了偏差,而在电解质溶液中,这种偏差的产生则是由于电解质的解离。

对同浓度的溶液来说,其沸点高低或渗透压大小的顺序为: A_2B 或 AB_2 型强电解质溶液、 AB 型强电解质溶液、弱电解质溶液、非电解质溶液,而蒸气压或凝固点的顺序则相反。

二、典型例题分析

例 1 - 1 现有两种溶液,一种为 1.50 g 尿素溶于 200 g 水中,另一种为 42.75 g 未知物(非电解质)溶于 1 000 g 水中。这两种溶液在同一温度结冰,问未知物的摩尔质量是多少?

解 因两种溶液的凝固点相同,故它们溶质的质量摩尔浓度相同,即

$$\frac{n_{\text{尿素}}}{m_{\text{尿素}}} = \frac{n_x}{m_x}$$

$$\frac{\frac{1.50}{60}}{200 \times 10^{-3}} = \frac{\frac{42.75}{M_x/(g \cdot \text{mol}^{-1})}}{1\,000 \times 10^{-3}}$$

$$M_x = 342 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

例 1 - 2 10.00 mL 饱和 NaCl 溶液的质量为 12.008 g,将其蒸干后得到固体 NaCl 3.173 g,试计算:

(1) NaCl 的溶解度; (2) 溶液的密度; (3) 溶液的质量分数; (4) 溶液的物质的量浓度; (5) 溶液的质量摩尔浓度; (6) 溶液的物质的量分数。

解 (1) 设 100 g 水中溶解 NaCl 的质量为 x g, 则

$$\frac{x/g}{100} = \frac{3.173}{12.008 - 3.173}$$

$$x = 35.914 \text{ g}$$

解得

(2) 溶液的密度为

$$\rho/(g \cdot \text{mL}^{-1}) = \frac{12.008}{10} = 1.2008$$

(3) 溶液的质量分数为

$$w_B = \frac{m_B}{m} = \frac{3.173}{12.008} = 26.42\%$$

(4) 溶液的物质的量浓度为

$$n_B/\text{mol} = \frac{3.173}{58.5} = 0.0542$$

$$c_B/(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}) = \frac{n_B}{V} = \frac{0.0542}{10 \times 10^{-3}} = 5.42$$

(5) 溶液的质量摩尔浓度为

$$m_B / (\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}) = \frac{n_B}{m_A} = \frac{0.0542}{(12.008 - 3.173) \times 10^{-3}} = 6.139$$

(6) 溶液的物质的量分数为

$$n_{\text{水}} / \text{mol} = \frac{12.008 - 3.173}{18} = 0.491$$

$$x_B = \frac{n_B}{n} = \frac{0.0542}{0.0542 + 0.491} = 9.95\%$$

三、训练题

(一) 选择题

1. 在恒温下被抽成真空的玻璃罩中封入两杯液面相同的糖水 A 和纯水 B。经过若干时间后, 两杯液面的高度将是()。

A. A 杯高于 B 杯 B. A 杯等于 B 杯 C. A 杯低于 B 杯 D. 视温度而定

2. 已知在 373 K 时液体 A 的饱和蒸气压为 66 662 Pa, 液体 B 的饱和蒸气压为 1.01325×10^5 Pa, 设 A 和 B 构成理想液体混合物, 则当 A 在溶液中的物质的量分数为 0.5 时, 气相 A 的物质的量分数应为()。

A. 0.200 B. 0.300 C. 0.397 D. 0.603

3. 假设 A、B 两组分混合可以形成理想液体混合物, 则下列叙述中不正确的是()。

A. A、B 分子之间的作用力很微弱
B. A、B 都遵守拉乌尔定律
C. 液体混合物的蒸气压介于 A、B 的蒸气压之间
D. 可以用重复蒸馏的方法使 A、B 完全分离

4. 主要决定于溶解在溶液中粒子的数目, 而不决定于这些粒子的性质的特性称为()。

A. 一般特性 B. 依数性特征 C. 各向同性特性 D. 等电子特性

5. (1) 冬季建筑施工中, 为了保证施工质量, 常在浇注混凝土时加入少量盐类, 主要作用是()。

A. 增加混凝土的强度 B. 防止建筑物被腐蚀
C. 降低混凝土固化温度 D. 吸收混凝土中水分

(2) 为达到上述目的, 下列几种盐中比较理想的是()。

A. NaCl B. NH_4Cl C. CaCl_2 D. KCl

6. 盐碱地的农作物长势不良, 甚至枯萎, 其主要原因是()。

A. 天气太热 B. 很少下雨
C. 肥料不足 D. 水分从植物向土壤倒流

7. 为马拉松运动员沿途准备的饮料应该是()。

- A. 高脂肪、高蛋白、高能量饮料 B. 质量分数为 20% 的葡萄糖水
C. 含适量维生素的等渗饮料 D. 含兴奋剂的饮料

8. 在 0.1 kg H_2O 中含 0.0045 kg 某纯非电解质的溶液, 于 272.685 K 时结冰, 该溶质的摩尔质量最接近于()。

- A. 0.135 $kg \cdot mol^{-1}$ B. 0.172 $kg \cdot mol^{-1}$ C. 0.090 $kg \cdot mol^{-1}$ D. 0.180 $kg \cdot mol^{-1}$

已知: 水的凝固点降低常数 $K_f = 1.86 K \cdot mol^{-1} \cdot kg$

9. 质量摩尔浓度凝固点降低常数 K_f 的值取决于()。

- A. 溶剂的本性 B. 溶质的本性 C. 溶液的浓度 D. 温度

10. 有一稀溶液浓度为 M , 沸点升高值为 ΔT_b , 凝固点下降值为 ΔT_f , 则()。

- A. $\Delta T_f > \Delta T_b$ B. $\Delta T_f = \Delta T_b$ C. $\Delta T_f < \Delta T_b$

11. 在温度为 T 时, 某纯液体的蒸气压为 11 732.37 Pa。当 0.2 mol 的某一非挥发性溶质溶于 0.8 mol 的该液体中形成溶液时, 溶液的蒸气压为 5 332.89 Pa。设该蒸气是理想的, 则在该溶液中, 溶剂的活度系数是()。

- A. 2.27 B. 0.568 C. 1.80 D. 0.23

12. 海水不能直接饮用的主要原因是()。

- A. 不卫生 B. 有苦味 C. 含致癌物 D. 含盐量高

(二) 计算题

1. 温度为 293.2 K 时, 乙醚的蒸气压为 58.95 kPa。今在 0.100 kg 乙醚中溶入某非挥发性有机物质 0.010 kg, 乙醚的蒸气压降低到 56.79 kPa, 试求该非挥发性有机物的摩尔质量。

2. 液体 A 和 B 形成理想液体混合物, 将一个含 A 的物质的量分数为 0.4 的蒸气相, 放在一个带活塞的气缸内, 恒温下将蒸气慢慢压缩, 直到有液相产生, 已知 p_A^* 和 p_B^* 分别为 $0.4 \times p^\ominus$ 和 $1.2 \times p^\ominus$ 。试计算:

(1) 当气相开始凝聚为液相时的蒸气总压;

(2) 欲使该液体在正常沸点下沸腾, 理想液体混合物的组成应为多少?

3. 有一浓度为 x_B 的稀的水溶液, 在 298 K 时测得渗透压为 1.38×10^6 Pa, 试求:

(1) 该溶液中物质 B 的浓度 x_B 为多少?

(2) 该溶液的沸点升高值为多少?

(3) 从大量的该溶液中取出 1 mol 水来放到纯水中, 需做功多少?

已知: 水的摩尔蒸发热 $\Delta_{\text{vap}} H_m = 40.63 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 纯水的正常沸点为 373 K。

四、答 案

(一) 选择题

1. A 2. C 3. A 4. B 5. (1) C (2) C 6. D 7. C 8. D 9. A 10. A 11. B 12. D

(二) 计算题

1. 解 $1 - (p_A/p_A^*) = x_B = n_B/(n_A + n_B) = (W_B/M_B)/(W_A/M_A + W_B/M_B)$
 $1 - (56.79 \text{ kPa}/58.95 \text{ kPa}) = (0.01 \text{ kg}/M_B)/(0.01 \text{ kg}/M_B +$

$$0.1 \text{ kg}/0.074 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1})$$

$$M_B = 0.1950 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

2. 解 设: 气相中 A 的摩尔分数为 y_A , 液相中 A 的摩尔分数为 x_A 。

$$(1) y_A = p_A/p_{\text{总}} = p_A^* x_A / (p_A + p_B) = p_A^* x_A / [p_A^* x_A + p_B^* (1 - x_A)]$$

$$0.4 = 0.4 \times p \times x_A / [0.4 \times p \times x_A + 1.2 \times p(1 - x_A)]$$

$$x_A = 0.6676 \quad p_{\text{总}} = 67.55 \text{ kPa}$$

(2) 正常沸点时

$$p_{\text{总}} = p_A^* x_A' + p_B^* (1 - x_A')$$

$$x_A' = 0.25 \quad x_B' = 0.75$$

3. 解 (1) $-\ln x_A = V_{A,m} \pi / RT \approx V_m(\text{H}_2\text{O}) \pi / RT = 0.01006$

$$x_A = 0.99 \quad x_B = 0.01$$

$$(2) -\ln x_A = (\Delta_{\text{vap}} H_m / R)(1/T_b^* - 1/T_b) \approx (\Delta_{\text{vap}} H_m / R) \times [\Delta T_b / (T_b^*)^2]$$

$$\Delta T_b = 0.286 \text{ K}$$

(3) $\text{H}_2\text{O}[x(\text{H}_2\text{O}) = 0.99] \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{纯水})$

$$W/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) = V(\text{H}_2\text{O}, m) \pi \approx V_m(\text{H}_2\text{O}, m) \pi = 24.91$$

解得

第2章 化学热力学基本原理

一、内容精要

1. 热力学基本概念和术语

(1) 系统和环境

系统:热力学研究的对象。系统与系统之外的周围部分存在边界。

环境:与系统密切相关、有相互作用或影响所能及的部分称为环境。

根据系统与环境之间发生物质的质量与能量的传递情况,系统分为三类:

- ① 敞开系统:系统与环境之间通过界面既有物质的质量传递,也有能量的传递。
- ② 封闭系统:系统与环境之间通过界面只有能量的传递,而无物质的质量传递。
- ③ 隔离系统:系统与环境之间既无物质的质量传递,亦无能量的传递。

(2) 系统的状态和状态函数

系统的状态是指系统所处的样子。热力学中采用系统的宏观性质来描述系统的状态,所以系统的宏观性质也称为系统的状态函数。

① 当系统的状态变化时,状态函数的改变量只决定于系统的始态和终态,而与变化的过程或途径无关,即

系统变化时其状态函数的改变量 = 系统终态的函数值 - 系统始态的函数值

② 状态函数的微分为全微分,全微分的积分与积分途径无关。

$$\Delta X = \int_{X_1}^{X_2} dX = X_2 - X_1$$

即

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

(3) 过程与途径

① 过程与途径:

过程:系统状态所发生的任何变化称为过程。

途径:系统状态变化的具体历程称为途径。

系统的变化过程分为 p 、 V 、 T 变化过程以及相变化过程、化学变化过程。

② 几种主要的 p 、 V 、 T 变化过程:

(I) 恒温过程。

(II) 恒压过程。

(III) 恒容过程。

(IV) 绝热过程。

(V) 循环过程。

③ 可逆过程

系统内部及系统与环境间在一系列无限接近平衡条件下进行的过程称为可逆过程。反之,如果过程的推动力不是无限小,系统与环境之间并非处于平衡状态,则过程称为不可逆过程。

可逆过程的特点:

(I) 可逆过程的推动力无限小,期间经过一系列平衡态,过程进行得无限慢。

(II) 可逆过程结束后,系统若沿原途径逆向进行回复到原状态,则环境也同时回复到原状态。

(III) 可逆过程系统对环境做最大功(环境对系统做最小功)。

(4) 热和功

① 定义:

(I) 热的定义:由于系统与环境间温度差的存在而引起的能量传递形式称为热,以符号 Q 表示。

$Q > 0$ 表示环境向系统放热, $Q < 0$ 表示环境从系统吸热。

Q 不是状态函数,不能以全微分表示,微小变化过程的热用 δQ 表示,而不能用 dQ 表示。

(II) 功的定义:由于系统与环境间压力差或其他机电“力”的存在引起的能量传递形式称为功,以符号 W 表示。

$W > 0$ 表示环境对系统做功, $W < 0$ 表示环境从系统得到功。

W 不是状态函数,不能以全微分表示,微小变化过程的功用 δW 表示,而不能用 dW 。

② 体积功与非体积功:功有多种形式,通常涉及的是体积功,它是系统发生体积变化时的功,定义为

$$\delta W \stackrel{\text{def}}{=} -p_{\text{amb}} dV$$
$$W = \sum \delta W = - \int_{V_1}^{V_2} p_{\text{amb}} dV$$

对恒外压过程($p_{\text{amb}} = \text{常数}$)

$$W = -p_{\text{amb}}(V_2 - V_1)$$

对可逆过程,因 $p = p_{\text{amb}}$, p 为系统的压力,则有

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

体积功以外的其他功,如本课程中涉及的电功、表面功等,称为非体积功,以符号 W' 表示。

(5) 热力学能

① 定义:热力学能以符号 U 表示,它是系统的状态函数。若系统从状态 1 变到状态 2,则过程的热力学能增量为

$$\Delta U = U_2 - U_1 \stackrel{\text{def}}{=} W(\text{封闭, 绝热})$$

热力学能 U 是一个广度量, 它的绝对值无法测定, 只能求出它的变化值。

② 热力学能的微观解释: 热力学能是系统内所有粒子除整体动能和整体势能外全部能量的总和。

③ 对于一定量、一定组成的均相流体, 其热力学能是任意两个独立状态参数的函数。如

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

则其全微分为

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

对一定量的纯理想气体, 则有

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

即一定量纯理想气体的热力学能只是温度的单值函数。

2. 热力学第一定律

对于封闭系统, 热力学第一定律的数学表达式为

$$dU = \delta Q + \delta W$$

$$\Delta U = Q + W$$

即封闭系统热力学能的改变量等于过程中环境传给系统的热及功的总和。

3. 焓

$$H \stackrel{\text{def}}{=} U + pV$$

① 定义

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV)$$

② 焓是状态函数, 属广度量, 是能量单位, 绝对值无法预测。

③ 对于一定量、一定组成的均相流体, 其焓是任意两个独立状态参数的函数, 如

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

则其全微分为

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

对于一定量的纯理想气体, 则有

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

即一定量纯理想气体的焓只是温度的单值函数。

4. 热力学第一定律在单纯 p 、 V 、 T 变化中的应用

(1) p 、 V 、 T 变化 ($W' = 0$ 时)

① 定容过程

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

$$\Delta H = \Delta U + V\Delta p$$

(真实气体、液体、固体定容过程;理想气体任意 p 、 V 、 T 变化过程)

② 定压过程

$$W = -p_{\text{amb}}(V_2 - V_1), \quad \Delta H = Q_p$$

$$\Delta U = \Delta H - p\Delta V$$

(真实气体、液体、固体定压过程;理想气体任意 p 、 V 、 T 变化过程)

5. 热力学第二定律的经典表述

① 克劳修斯说法(1850年):不可能把热由低温物体转移到高温物体,而不留下其他变化。

② 开尔文说法(1851年):不可能从单一热源吸热使之完全变为功,而不留下其他变化。

总之,热力学第二定律的实质是断定自然界中一切实际进行的过程都是不可逆的。

6. 熵

$$dS = \frac{\delta Q_r}{T}$$

(1) 定义

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q_r}{T}$$

熵是系统的状态函数,它的单位是 $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

(2) 熵判据与熵增原理

在绝热情况下,系统发生可逆过程时,其熵值不变;不可能发生熵值减小过程,此即熵增原理。

通常没有完全隔离热交换的可能,因而在采用熵增原理作为过程进行的方向与限度判别的依据时,总是把系统与环境一起看成是大的隔离系统,即

$$dS_{\text{iso}} = dS_{\text{sys}} + dS_{\text{amb}} \geq 0 \quad (\text{取“>”时不可逆,取“=”时可逆})$$

$$\Delta S_{\text{iso}} = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{amb}} \geq 0 \quad (\text{取“>”不可逆,取“=”可逆})$$

此式通常被看成是热力学第二定律的数学表达式,也就是熵判据所依赖的公式。

(3) 熵的统计意义与热力学第三定律

熵是系统内部混乱程度的量度。混乱度大,熵值就大,则系统内各种微观状态也就多,这就是熵的统计意义。

7. 环境熵变的计算

$$\Delta S = \frac{Q_r}{T}$$

8. 热力学第三定律与化学反应熵变的计算

(1) 热力学第三定律

① 普朗克(Planck·M)说法:纯物质完美晶体在 0 K 时的熵值为零。

② 热力学第三定律的数学式表述

$$\lim_{T \rightarrow 0} \Delta S^*(\text{完美晶体}, T) = 0 \quad \text{或} \quad S^*(\text{完美晶体}, 0\text{ K}) = 0$$