



教育部高职高专规划教材

物理化学学习指导

▶ 吴英绵 主编
张志华 主审



化学工业出版社
教材出版中心

湛师图书馆



A0642187

号 0642187 (5)

教育部高职高专规划教材

物理化学学习指导

吴英绵 主编

张志华 主审

064
78



化学工业出版社
教材出版中心

·北京·

(京)新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

物理化学学习指导/吴英绵主编. —北京:化学工业出版社, 2005. 5
教育部高职高专规划教材
ISBN 7-5025-7050-0

I. 物… II. 吴… III. 物理化学-高等学校: 技术学院-教学参考资料 IV. 064

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2005) 第 046391 号

教育部高职高专规划教材

物理化学学习指导

吴英绵 主编

张志华 主审

责任编辑: 陈有华 蔡洪伟

责任校对: 凌亚男

封面设计: 于兵

*

化学工业出版社 出版发行
教材出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京市彩桥印刷厂印刷

三河市前程装订厂装订

开本 787mm×1092mm 1/16 印张 10 $\frac{1}{4}$ 字数 248 千字

2005 年 6 月第 1 版 2005 年 6 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-7050-0

定 价: 18.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

教育部高职高专制药技术专业规划教材 编审委员会

主任委员 程桂花

副主任委员 曹克广 陈炳和 丁志平 金长义 乔德阳 王爱广
杨宗伟 于兰平 袁红兰

委员 陈文华 崔一强 丁敬敏 关荐伊 韩忠霄 黄一石
雷和稳 冷士良 李丽娟 李晓华 刘军 陆敏
申玉双 苏建智 孙乃有 王炳强 吴晓明 吴英绵
辛述元 薛叙明 杨瑞虹 杨永杰 叶昌伦 于淑萍
于文国 张宏丽 张素萍 张文雯 张雪荣 张正兢
张志华 周长丽 (按姓氏汉语拼音排序)

出版说明

高职高专教材建设工作是整个高职高专教学工作中的重要组成部分。改革开放以来，在各级教育行政部门、有关学校和出版社的共同努力下，各地先后出版了一些高职高专教育教材。但从整体上看，具有高职高专教育特色的教材极其匮乏，不少院校尚在借用本科或中专教材，教材建设落后于高职高专教育的发展需要。为此，1999年教育部组织制定了《高职高专教育专门课课程基本要求》（以下简称《基本要求》）和《高职高专教育专业人才培养目标及规格》（以下简称《培养规格》），通过推荐、招标及遴选，组织了一批学术水平高、教学经验丰富、实践能力强的教师，成立了“教育部高职高专规划教材”编写队伍，并在有关出版社的积极配合下，推出一批“教育部高职高专规划教材”。

“教育部高职高专规划教材”计划出版500种，用5年左右时间完成。这500种教材中，专门课（专业基础课、专业理论与专业能力课）教材将占很高的比例。专门课教材建设在很大程度上影响着高职高专教学质量。专门课教材是按照《培养规格》的要求，在对有关专业的人才培养模式和教学内容体系改革进行充分调查研究和论证的基础上，充分汲取高职、高专和成人高等学校在探索培养技术应用型专门人才方面取得的成功经验和教学成果编写而成的。这套教材充分体现了高等职业教育的应用特性和能力本位，调整了新世纪人才必须具备的文化基础和技术基础，突出了人才的创新素质和创新能力的培养。在有关课程开发委员会组织下，专门课教材建设得到了举办高职高专教育的广大院校的积极支持。我们计划先用2~3年的时间，在继承原有高职高专和成人高等学校教材建设成果的基础上，充分汲取近几年来各类学校在探索培养技术应用型专门人才方面取得的成功经验，解决新形势下高职高专教育教材的有无问题；然后再用2~3年的时间，在《新世纪高职高专教育人才培养模式和教学内容体系改革与建设项目计划》立项研究的基础上，通过研究、改革和建设，推出一大批教育部高职高专规划教材，从而形成优化配套的高职高专教育教材体系。

本套教材适用于各级各类举办高职高专教育的院校使用。希望各用书学校积极选用这批经过系统论证、严格审查、正式出版的规划教材，并组织本校教师以对事业的责任感对教材教学开展研究工作，不断推动规划教材建设工作的发展与提高。

教育部高等教育司

2001年4月3日

前 言

本教材是在全国化工高职教学指导委员会制药专业委员会的指导下，根据教育部有关高职高专教材建设的文件精神，以高职高专制药技术专业学生的培养目标为依据编写的。教材在编写过程中广泛征求了制药企业专家的意见，具有较强的实用性。

物理化学是制药、化学、化工、材料等专业的重要基础和骨干课程之一。该课程概念抽象、理论性强、公式繁多且应用条件严格，居四大基础化学难者之首，使许多初学者难以深入理解和掌握所学知识。本书以教育部“高等教育面向 21 世纪教学内容和教学体系改革计划”为指导思想，依据现行物理化学教学大纲，以理清理论体系的精髓及相互联系，总结科学的解题方法和技巧，培养学生的创新能力和学以致用为目的，在多位一线教师多年教学经验的基础上编写而成，它与《物理化学》教材密切配合，指导学生有效地掌握该课程的学习要领。

为配合目前我国高等职业学校物理化学课程教学课时不断压缩、教学内容不断充实、教学要求并未降低的教学体系和教学模式的改革，以及适合学生的特点和便于自学，书中对各章教学内容分五个方面分别给予说明。第一部分是教学基本要求，把每章的有关内容分为掌握、理解、了解三个层次，要求学生在学习中把握基本要求，抓住重点，举一反三，联系实际。第二部分是预习思考题，题目围绕教学重点，便于学生带着问题预习学习内容，提高课堂教学效率。第三部分是重要公式，归纳了每章的重要公式及应用条件。第四部分是重点内容分析及典型例题解析，对各章的基本思路、重点内容及一些疑难问题进行了分析和归纳，并加以简明扼要的说明，使有关的理论系统一目了然。此外，为了使学生能综合运用所学知识，书中还对本课程各章节之间的内在联系、重要概念之间的区别和联系、重要公式的灵活运用、典型和综合题目的解题思路 and 技巧等问题进行了较为系统的分析和阐述。题型丰富，由浅入深，理论与实际结合密切，有助于因材施教。第五部分为自测题（书后附有答案），便于学生了解自己对所学知识的掌握情况。本书内容包括化学热力学基础、化学热力学应用、化学动力学与催化作用、表面现象与胶体化学。

全书共分四篇十一章，其中第一～第六章由石家庄职业技术学院吴英绵编写，第七章由太原科技大学化学与生物工程学院高竹青编写，第八～十一章由石家庄职业技术学院张坤玲编写，全书由吴英绵统稿。张志华副教授对全书进行了审阅，并提出了许多宝贵的修改意见，在此表示衷心的感谢。

由于编者水平有限，书中不当之处在所难免，敬请读者批评指正，以便进一步修改和完善。

编者

2005 年 3 月

目 录

第一篇 化学热力学基础

第一章 气体	3
第二章 热力学第一定律	9
第三章 热力学第二定律	27

第二篇 化学热力学应用

第四章 多组分系统热力学	51
第五章 相平衡	56
第六章 化学平衡	67
第七章 电化学	88

第三篇 化学动力学与催化作用

第八章 化学动力学	114
第九章 催化作用	130

第四篇 表面现象与胶体化学

第十章 表面现象	134
第十一章 胶体化学	142

自测题答案	145
-------	-----

参考文献	155
------	-----

第一篇 化学热力学基础

通过本篇的学习, 学生应掌握热力学的一些基本概念和基本方法, 并熟练应用热力学第一定律计算理想气体和纯凝聚相物质各类物理变化和化学变化过程中的 Q 、 W 、 ΔU 、 ΔH 计算及 S 和 G 的定义、性质、计算和应用。

教学基本要求

掌握

1. 理想气体状态方程式, R 的数值和单位, 利用该式求算理想气体的 p 、 V 、 T 、 n 、 M 及 ρ 等物理量。
2. 气体混合物中某组分分压的定义及道尔顿分压定律, 理想气体混合物中分压的物理意义及计算。
3. 热和功的定义、正负号规定、单位及性质; 体积功的定义及计算公式。
4. 热力学第一定律的文字表述及应用于封闭系统的数学表达式。
5. 内能和焓的定义、性质及单位; 理想气体内能和焓的性质; $\Delta H = Q_p$, $\Delta U = Q_v$ 两式成立的条件及意义。
6. $C_{V,m}$ 、 $C_{p,m}$ 、 $\Delta_{\text{相变}} H_m$ 以及 $\Delta_f H_m^\ominus$ 、 $\Delta_c H_m^\ominus$ 、 $\Delta_r H_m^\ominus$ 的准确定义, 并在以上基础上熟练掌握物质在各类过程 (理想气体单纯 p 、 V 、 T 变化, 相变化, 化学变化) 中 Q 、 W 、 ΔU 和 ΔH 的计算。
7. 利用途径法计算状态函数变化的步骤及方法。
8. 熵的定义、性质和单位; 克劳修斯不等式和熵增加原理的数学表达式及其作为过程方向与限度的判据的适用条件。
9. 吉布斯函数的定义、性质、单位、判据及其适用条件。
10. 各类过程中 ΔS 、 ΔG 的计算 (ΔG 的计算仅限于等温过程)。

理解

1. 气体混合物中某组分分体积的定义及阿马格分体积定律。
2. 实际气体与理想气体的偏差, 范德华方程的表达式及压力、体积修正项的意义, 饱和蒸气压的概念, 物质的临界状态。
3. 系统与环境、系统的分类、热力学平衡态、状态函数、过程与途径 (等温、等压、等容、绝热等)。
4. 可逆过程的特点。
5. 热力学第二定律的经典表述形式。

6. 热力学第三定律的叙述、规定熵和标准熵的定义。
7. 亥姆霍兹函数的定义、性质、单位、判据及其适用条件。

了解

1. 对应状态原理及普遍化压缩因子图的应用。
2. 热容与温度的关系。
3. 实际气体的内能与焓——焦耳-汤姆逊效应。
4. 封闭系统的热力学基本关系式及其适用条件， G 随 T 、 p 的变化。
5. 化学势及其判据，化学势与 T 、 p 的关系，理想气体的化学势表达式，偏摩尔量的定义。

第一章 气 体

预 习 思 考 题

在预习过程中建议学生思考以下问题。

1. 本课程为什么最先研究气体及其 p - V - T 行为?
2. 理想气体的微观模型是什么? 既然它在实际中并不存在, 为何要研究它?
3. 什么是理想气体混合物? 对温度、体积、总压及各种气体的物质的量确定的气体混合物, 如何定义其中任一组分 B 的分压力 p_B ?

重 要 公 式

1. 理想气体状态方程式 $pV_m = RT$

(此式适用于理想气体或近似地适用于低压气体)

2. 分压的定义式 $p_B = y_B p$

(此式适用于各种混合气体)

3. 道尔顿分压定律 $p = \sum_B \frac{n_B RT}{V} = \sum_B p_B$

(此式只适用于理想气体混合系统或近似适用于低压混合气体)

重 点 内 容 分 析

一、理想气体状态方程

$$pV = nRT \quad \text{或} \quad pV_m = RT$$

由于当时提出这些定律所依据的实验精度不高, 实验用的气体压力较低, 因此这些定律只能近似地反映各种气体低压下的 p - V - T 关系。

该方程不仅适用于纯组分理想气体, 也适用于理想气体混合物。但此时对整个系统, 该式应为: $p_{\text{总}} V_{\text{总}} = n_{\text{总}} RT$; 而对系统中的任一组分 B 则应为: $p_B = \frac{n_B RT}{V}$, 式中 p_B 为组分 B 的分压。

二、理想气体状态方程式的应用

1. 指定状态下各种宏观性质 (n 、 T 、 V 、 p 、 m 、 M 、 ρ 等) 的求算

基本公式
$$pV = nRT = \frac{m}{M} RT; \quad pM = \rho RT$$

【例题 1-1】 在 80℃ 时, 将 2.50g XeF₄ 气体导入 3.00dm³ 的真空容器中, 求该气体的压力为多少?

解 由上述基本公式可知:

$$\begin{aligned} p &= \frac{nRT}{V} = \frac{mRT}{MV} \\ &= \frac{2.50 \times 10^{-3} \times 8.314 \times 353}{207 \times 10^{-3} \times 3.00 \times 10^{-3}} \text{ kPa} \\ &= 11.8 \text{ kPa} \end{aligned}$$

注意: 解题过程中单位要统一。

【例题 1-2】 在 273.15K、101.325kPa 时, 实验测得某气体密度为 1.9804kg/m³。现将该气体 10.0g 置于 1.00dm³ 的容器中, 则当温度为 283.15K 时, 容器承受的压力是多大?

分析 根据题给的条件, 首先要找到密度 ρ 与 p - V - T 的关系。

由 $pV = nRT$ 和 $\rho = \frac{M}{V}$ 可得到基本公式 $pV = \frac{m}{M}RT$, 则

$$\rho = \frac{M}{V} = \frac{pM}{RT}$$

解

$$\begin{aligned} M &= \frac{\rho RT}{p} \\ &= \frac{1.9804 \times 10^{-3} \times 8.314 \times 273.15}{101.325 \times 10^3} \text{ kg/mol} \\ &= 4.439 \times 10^{-2} \text{ kg/mol} \end{aligned}$$

将该气体放入 283.15K、1.00dm³ 的容器后, 容器承受的压力为

$$\begin{aligned} p &= \frac{mRT}{MV} \\ &= \frac{10.0 \times 10^{-3} \times 8.314 \times 283.15}{4.439 \times 10^{-2} \times 1.00 \times 10^{-3}} \text{ Pa} \\ &= 5.30 \times 10^5 \text{ Pa} \end{aligned}$$

此题的另一种解法:

$$p = \frac{\rho RT}{M}$$

所以 $\frac{p_1}{p_2} = \frac{\rho_2 T_2}{\rho_1 T_1}$ 其中 $\rho_2 = \frac{m}{V_2}$

所以有
$$\begin{aligned} p_2 &= \frac{m T_2}{\rho_1 T_1 V_2} p_1 \\ &= \frac{10.0 \times 10^{-3} \times 283.15 \times 101325}{1.9804 \times 273.15 \times 1.00 \times 10^{-3}} \text{ Pa} \\ &= 5.30 \times 10^5 \text{ Pa} \end{aligned}$$

由以上两例题可以看到, 理想气体状态方程式可以变换出不同的形式, 并可以用来求得气体的摩尔质量、密度等其他性质。

【例题 1-3】 某反应器操作压力为 106.4kPa, 温度为 723K, 每小时送入反应器的气体为 4.00 × 10⁴ m³ (STP)^①, 试计算每小时实际通过反应器的气体体积 (即体积流量)。

① 标准状况为 273.15K、101.325kPa 下, 用符号 “STP” 表示。

分析 此题是已知一个温度、压力下的体积，求另一个温度、压力下的体积的计算。

解 由基本公式 $\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2}$ 得

$$V_2 = \frac{p_1 V_1 T_2}{T_1 p_2} = \frac{101.325 \times 4.00 \times 10^4 \times 723}{273.15 \times 106.4} \text{ m}^3 \\ = 1.01 \times 10^5 \text{ m}^3$$

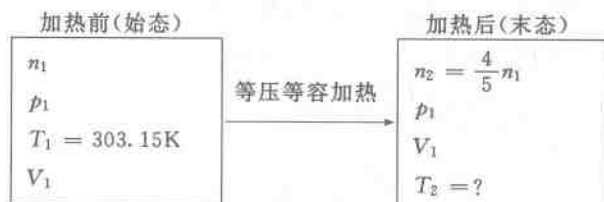
2. 气体状态变化时，系统中各种性质的计算

基本公式 $\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2}$

【例题 1-4】 等压下，为了将烧瓶中 30°C 的空气（视为理想气体）赶出 $\frac{1}{5}$ ，需将烧瓶加热到多少度？设烧瓶中气体的温度是均匀的。

分析 此过程为理想气体的等压等容加热过程，涉及到加热前后两个状态，但烧瓶中物质的量有改变。

解 系统的始态、末态和过程特性可示意如下：



因为过程等容等压，故 $pV = n_1 RT_1 = \frac{4}{5}n_1 RT_2$

所以 $T_2 = \frac{n_1}{n_2} T_1 = \frac{5}{4} T_1 = \frac{5}{4} \times 303.15\text{K} = 378.94\text{K} = 105.79^\circ\text{C}$

本题解题关键：首先，应将加热前后两个状态分开考虑；其次，需根据过程特性找出加热前后系统中各状态参量之间的关系，从而确定末态参量。如本题过程等压且加热前后容器体积 V 不变，但瓶中气体的物质的量改变 $n_2 = \frac{4}{5}n_1$ 。

三、分压、分体积定律及其计算

1. 分压的概念

(1) 分压的定义式

$$p_B = y_B p$$

该式不仅适用于理想气体的混合物，也适用于实际气体的混合物。

(2) 理想气体混合物中某一组分的分压及其物理意义 对理想气体混合物来说，分压表示为

$$p_B = y_B p = \frac{n_B}{n} p = \frac{n_B RT}{V}$$

即：对理想气体的混合物而言，某一气体组分的分压就是该组分与混合物同温度、同体积下单独存在时具有的压力。特别注意：“单独存在”及“同温度”、“同体积”三个条件。

(3) 分压与总压的关系

$$p = \sum_B p_B = \sum_B y_B p \quad (\text{或} \quad p = \sum_B n_B \frac{RT}{V})$$

即混合气体总压等于各组分气体的分压之和, 此式不仅适用于理想气体混合物, 也适用于实际气体混合物。

2. 理想气体分压的计算

(1) 指定状态下 p_B 、 y_B 或 p 的求算

【例题 1-5】 在一个 2.80dm^3 的容器中, 有 0.174g 的 $\text{H}_2(\text{g})$ 与 1.344g 的 $\text{N}_2(\text{g})$ 。求容器中各气体的摩尔分数及 0°C 时各气体的分压力。

分析 本题仅涉及一种状态。

已知 $M(\text{H}_2)=2.016\text{g/mol}$ $M(\text{N}_2)=28.01\text{g/mol}$ $V=2.80\times 10^{-3}\text{m}^3$

$$\text{解} \quad n(\text{H}_2) = \frac{m(\text{H}_2)}{M(\text{H}_2)} = \frac{0.174}{2.016} \text{mol} = 0.08631 \text{mol}$$

$$n(\text{N}_2) = \frac{m(\text{N}_2)}{M(\text{N}_2)} = \frac{1.344}{28.01} \text{mol} = 0.04798 \text{mol}$$

$$n_{\text{总}} = n(\text{H}_2) + n(\text{N}_2) = 0.13429 \text{mol}$$

$$y(\text{N}_2) = \frac{n(\text{N}_2)}{n_{\text{总}}} = \frac{0.04798}{0.13429} = 0.3573$$

$$y(\text{H}_2) = 1 - y(\text{N}_2) = 0.6427$$

$$p_{\text{总}} = \frac{n_{\text{总}} RT}{V} \\ = \frac{0.13429 \times 8.314 \times 273.15}{2.80 \times 10^{-3}} \text{kPa}$$

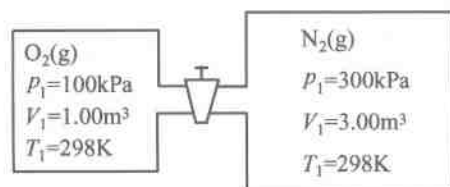
$$= 108.917 \text{kPa}$$

$$p(\text{H}_2) = y(\text{H}_2) p_{\text{总}} = 0.6427 \times 108.917 \text{kPa} = 70.002 \text{kPa}$$

$$p(\text{N}_2) = p_{\text{总}} - p(\text{H}_2) = 38.915 \text{kPa}$$

(2) 状态变化时 p_B 、 y_B 或 p 的求算

【例题 1-6】 在两个细管连接的容器中, 分别放有氧气和氮气, 其温度、压力和体积如图所示。现将连通细管上的阀门打开, 试求出两种气体混合后各自分压及混合气体的总压。混合过程温度保持不变。



分析 因为此气体混合物服从道尔顿分压定律的条件, 因此混合后 $\text{N}_2(\text{g})$ 和 $\text{O}_2(\text{g})$ 的分压即为它们分别单独占有两个容器容积时所具有的压力。

解 设 p_1 、 V_1 分别为混合前某组分的气体的压力和体积。 p_2 为某组分混合后的分压, V_2 为两容器总的容积。由于混合过程气体的物质的量及温度均不变, 根据理想气体状态方程则有:

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{V_2}{V_1} \quad \text{即} \quad p_2 = \frac{V_2}{V_1} p_1$$

$$\text{代入数据, 可得:} \quad p_2(\text{O}_2) = \frac{V_1(\text{O}_2) p_1(\text{O}_2)}{V_2} = \frac{1.00 \times 100}{3.00 + 1.00} \text{kPa} \\ = 25.0 \text{kPa}$$

$$p_2(\text{N}_2) = \frac{V_1(\text{N}_2) p_1(\text{N}_2)}{V_2} = \frac{3.00 \times 300}{3.00 + 1.00} \text{kPa} \\ = 225 \text{kPa}$$

$$\begin{aligned} \text{总压力 } p &= p_2(\text{O}_2) + p_2(\text{N}_2) = 25.0\text{kPa} + 225\text{kPa} \\ &= 250\text{kPa} \end{aligned}$$

四、饱和蒸气压

1. 定义

液体的饱和蒸气压是指物质在指定温度下的密闭系统中处于气液平衡共存时蒸气的压力。“平衡”即蒸气的蒸发速率与液体的凝结速率相等。宏观上，系统的各相组成及所有热力学性质均不随时间而变；但微观上，液体的蒸发和气体的凝结过程仍在进行，只是速率相等。

与此类似，纯固体的饱和蒸气压是指物质在指定的温度下的密闭系统中处于气固平衡共存时蒸气的压力。

2. 特性

饱和蒸气压是纯物质特有的性质。纯物质在指定温度下有确定的饱和蒸气压；纯物质的饱和蒸气压与温度有关。

纯液体的沸点是指其饱和蒸气压与外界压力相等时液体的温度；而纯液体的正常沸点则是指该液体其饱和蒸气压为 101.325kPa 时的温度。

自 测 题

一、填空题

- 在 300K、400kPa 下，摩尔分数 $y_B=0.40$ 的 5mol A、B 理想气体混合物，其中 A 气体的分压 $p_A = \underline{\hspace{2cm}}$ kPa。
- 在恒压下，为了将某容器中 300K 的气体赶出 1/6，需将容器（设容积不变）加热到 $\underline{\hspace{2cm}}$ K。
- 理想气体分子最基本的特征是 $\underline{\hspace{2cm}}$ 和 $\underline{\hspace{2cm}}$ ，当温度越 $\underline{\hspace{2cm}}$ ，压力越 $\underline{\hspace{2cm}}$ 时，一切实际气体的行为就越接近理想气体。
- 在恒温 100°C 下，用 101.325kPa 的压力对气缸内的饱和水蒸气进行压缩，当缸内的容积减至原来的 1/2 时，缸内水蒸气的压力为 $\underline{\hspace{2cm}}$ kPa。
- 在 25°C 时，A、B 两个抽空的容器中分别装入 10g 和 20g 水。当达到气液平衡时，两个容器中的水蒸气压力分别为 p_A 和 p_B ，那么两者的关系是 $\underline{\hspace{2cm}}$ 。

二、选择题

- 在恒定温度下，向一个容积为 2dm^3 的抽空容器中，依次充入初始状态为 100kPa、 2dm^3 的气体 A 和 200kPa、 1dm^3 的气体 B。若两种气体均可视为理想气体，那么容器中混合气体的压力为（ ）。
A. 300kPa B. 200kPa C. 150kPa D. 100kPa
- 恒温时测定了一系列较低压力下气体 A 的 p 、 V_m ，则可在（ ）图上用外推法求取摩尔气体常数 R 的准确值。

A. $p-V_m$ B. pV_m-T C. pV_m-V_m D. $\frac{pV_m}{T}-p$

3. 对于实际气体, 处于下列哪种情况时, 其行为与理想气体相近()。

A. 高温高压 B. 高温低压 C. 低温高压 D. 低温低压

4. 当用压缩因子 $Z = \frac{pV}{nRT}$ 来讨论实际气体时, 若 $Z > 1$ 则表示该气体()。

A. 易于压缩 B. 不易压缩 C. 易于液化 D. 不易液化

5. 为识别各类气瓶, 在实验室或实际生产中, 对氧气钢瓶, 其外表颜色所涂的颜色规定为(); 对氢气钢瓶, 其外表所涂的颜色规定为(); 对氮气钢瓶, 其外表所涂的颜色规定为(); 对乙炔钢瓶, 其外表所涂的颜色规定为()。

A. 天蓝色 B. 黑色 C. 深绿色 D. 白色

第二章 热力学第一定律

预习思考题

在预习过程中建议学生思考以下问题。

1. 什么是化学热力学？它主要用于解决哪些问题？平衡热力学的特点是什么？
2. 为什么说内能 U 和焓 H 是状态函数，而 Q 和 W 是途径函数？ $Q+W$ 是不是途径函数？为什么？
3. 状态函数有哪些特点和应用？任一封闭系统在任意指定的始、末状态之间可以设计出无数多个具体的途径，设计途径法的适应条件和基本步骤如何？
4. p (环境) = ? ; T (系统) - T (环境) = ?
5. 什么是恒压过程？始末状态压力相等的过程，即 $p_1 = p_2$ 的过程，一定是恒压过程吗？
6. $\Delta U = Q_V$ 、 $\Delta H = Q_p$ 公式代表什么意义？有何重要作用？
7. $\Delta U = n \int_{T_1}^{T_2} C_{V,m} dT$ 和 $\Delta H = n \int_{T_1}^{T_2} C_{p,m} dT$ 的适用条件是什么？常见的理想气体单纯 p - V - T 变化过程有哪几种？
8. 什么是相变焓？如何通过设计途径法求得不同温度下的相变焓或任一不可逆相变过程的 ΔH ？
9. 对于气体、液体、固体，是否都有 $C_{p,m} - C_{V,m} = R$ ？
10. 对于恒温化学反应， $\Delta_r H_m$ 与 $\Delta_r U_m$ 两者关系如何？

重要公式

1. 封闭系统热力学第一定律数学表达式 $\Delta U = Q + W$

(此式适用于封闭系统一切过程的能量衡算)

2. 体积功的定义式

$$\delta W = -p_{\text{环}} dV \quad \text{或} \quad W = -\sum \delta W = -\int_{V_1}^{V_2} p_{\text{环}} dV$$

- (1) $W = -p_{\text{环}} (V_2 - V_1)$ (此式适用于恒外压过程)

- (2) $W = -p (V_2 - V_1) = -nR\Delta T$ 式中 p 为系统的压力， n 为气体的物质的量
(此式适用于理想气体恒压变温过程)

- (3) $W_{\text{可逆}} = -\int_{V_1}^{V_2} p dV$ 式中 $W_{\text{可逆}}$ 为可逆体积功， p 为系统的压力

(此式适用于封闭系统可逆过程体积功的计算)

$$(4) W_{\text{可逆}} = - \int_{V_1}^{V_2} p dV = - nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = - nRT \ln \frac{p_1}{p_2}$$

(此式适用于一定量的理想气体恒温可逆过程)

$$(5) W = \Delta U = nC_{V,m} (T_2 - T_1)$$

(此式适用于 n 、 $C_{V,m}$ 恒理想气体任何绝热过程)

$$(6) W = -p(V_2 - V_1) = -\Delta n_g RT \quad (\text{式中, } \Delta n_g \text{ 为过程前后气体物质的量的增量})$$

(此式适用于液态或固态物质所占体积与气态物质所占体积相比较可以忽略不计, 气体为理想气体, 恒温、恒压化学反应过程或相变过程)

3. 焓的定义式 $H = U + pV$

4. $\Delta_r H_m^\ominus$ 的计算式

$$\Delta_r H_m^\ominus = \sum_B \nu_B \Delta_f H_{m,B}^\ominus \quad \text{或} \quad \Delta_r H_m^\ominus = - \sum_B \nu_B \Delta_c H_{m,B}^\ominus$$

(此式适用于参加反应各物质均处于温度 T 、压力为 100kPa 的标准状态)

5. Q_p 、 Q_V 与 ΔH 、 ΔU 的关系式

$$\Delta H = Q_p \quad (\text{此式适用于封闭系统、} W' = 0 \text{、等压过程})$$

$$\Delta U = Q_V \quad (\text{此式适用于封闭系统、} W' = 0 \text{、等容过程})$$

6. 理想气体和纯凝聚相物质的任意单纯的 p 、 V 、 T 变化过程中 ΔU 、 ΔH 的计算公式

$$\Delta U = n \bar{C}_{V,m} (T_2 - T_1)$$

(此式适用于 n 、 $C_{V,m}$ 恒定, 理想气体单纯 p 、 V 、 T 变化的一切过程)

$$\Delta H = n \bar{C}_{p,m} (T_2 - T_1)$$

(此式适用于 n 、 $C_{p,m}$ 恒定, 理想气体单纯 p 、 V 、 T 变化的一切过程)

7. 理想气体绝热可逆过程方程式

$$pV^\gamma = \text{常数}$$

$$TV^{\gamma-1} = \text{常数} \quad (\text{式中, } \gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{V,m}})$$

$$Tp^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = \text{常数}$$

(上述三式适用于物质的量一定, $C_{p,m}$ 为常数, 理想气体可逆绝热过程)

8. 基尔霍夫公式

$$\Delta_r H_m^\ominus(T_2) = \Delta_r H_m^\ominus(T_1) + \Delta \bar{C}_{p,m} (T_2 - T_1)$$

$$\text{式中} \quad \Delta \bar{C}_{p,m} = \sum_B \nu_B \bar{C}_{p,m}$$

(此式只适用于在 $T_1 \sim T_2$ 的温度范围内, 参加反应各物质的种类和相态皆不发生变化的反应)

9. 理想气体反应中 $\Delta_r H_m$ 和 $\Delta_r U_m$ 的关系式

$$\Delta_r H_m(T) - \Delta_r U_m(T) = RT \sum_B \nu_B(g)$$

$$\text{或} \quad Q_p - Q_V = RT \sum_B \nu_B(g)$$

(此式适用于由同一始态, 分别经恒温恒压及恒温恒容反应, 达到仅 p 、 V 不同的末态化学反应摩尔热效应的计算)