

中等专业学校教学用书

中专物理化学 思考题及习题解答

蓝 克 主编

ZHONGDENG
ZHUANYE
XUEXIAO
JIAOXUE
YONGSHU

冶金工业出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

中专物理化学思考题及习题解答/蓝克主编. —北京: 冶金工业出版社, 2000. 1

中等专业学校教学用书

ISBN 7-5024-2325-7

I. 物… II. 蓝… III. 物理化学-专业学校-解题
IV. O 64-44

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (1999) 第 61462 号

出版人 卿启云 (北京沙滩嵩祝院北巷 39 号, 邮编 100009)

责任编辑 俞跃春

北京梨园彩印厂印刷; 冶金工业出版社发行: 各地新华书店经销

2000 年 1 月第 1 版, 2000 年 1 月第 1 次印刷

787mm×1092mm 1/16; 16.75 印张; 388 千字; 257 页; 1-2300 册

24.00 元

冶金工业出版社发行部 电话: (010) 64044283 传真: (010) 64013877

冶金书店 地址: 北京东四西大街 46 号 (100711) 电话: (010) 65289081

(本社图书如有印装质量问题, 本社发行部负责退换)

前 言

物理化学的概念抽象、公式繁多且许多公式的导出都要引入严格的条件,在应用时稍有不慎就会出现错误。不少学生在学习或解题过程中感到困难,特别是那些帮助消化理解基本定理、概念的物理意义的思考题,初学者能准确回答的不多。为了帮助读者克服困难,巩固所学理论,编者根据多年物化教学经验和体会,在收集积累的大量典型思考题和习题的基础上,整理精选了若干题目,并作出详细解答,汇集编写了此书。

本书共收集气体、热力学第一定律及热化学、热力学第二定律和第三定律、化学平衡、溶液、相平衡、电化学、表面现象、胶体化学、化学动力学等内容的思考题 262 题、习题 349 题。全书分上、下两部分编排。上篇是思考题及习题原题,且在原题前设有本章内容提要,下篇是思考题参考答案及习题详解。为节约篇幅,解答部分不印原题,只标题号。本书按照我国的量和单位的国家标准及 ISO 国际标准进行编写,在计算中严格执行 SI 国际单位制关于物理量的表示法及其运算规则的规定。

本书可作为高职和中等专业学校的物理化学教学辅助资料,也可作为自学物理化学的读者及中专物化教师的参考书。

本书由吉林冶金工业学校高级讲师蓝克担任主编,太原冶金工业学校高级讲师马青担任副主编。具体编写人员包括:蓝克(第 3 章),马青(第 6 章),河北冶金工业学校高级讲师刘翠乔(第 1、5 章),昆明冶金高等专科学校高级讲师周晓东(第 7 章),天津铁厂职工大学讲师杨祝英(第 4 章),太原冶金工业学校讲师宋平稳(第 2 章),山东冶金工业学校讲师赵红军(第 8、9 章),太原冶金工业学校高级讲师曹金贵(第 10 章)。最后由蓝克对各章的题目进行整理、补充、修改和定稿。全书由吉林冶金工业学校高级讲师朱长有详细审阅,并提出了宝贵的修改意见,在此谨致衷心的感谢。书中所给思考题、习题的解答未必是最佳或惟一的,只希望它能启发读者的积极思维,起到抛砖引玉的作用。由于编者水平所限,缺点和错误在所难免,恳请读者批评指正。

编 者

1999. 6

目 录

上篇 物理化学思考题及习题

1 气体	3
1.1 内容提要	3
1.2 思考题	4
1.3 习题	5
2 热力学第一定律及热化学	7
2.1 内容提要	7
2.2 思考题	11
2.3 习题	14
3 热力学第二定律和第三定律	18
3.1 内容提要	18
3.2 思考题	23
3.3 习题	25
4 化学平衡	32
4.1 内容提要	32
4.2 思考题	35
4.3 习题	37
5 溶液	43
5.1 内容提要	43
5.2 思考题	44
5.3 习题	44
6 相平衡	47
6.1 内容提要	47
6.2 思考题	52
6.3 习题	55
7 电化学	64
7.1 内容提要	64
7.2 思考题	68
7.3 习题	69
8 表面现象	73
8.1 内容提要	73
8.2 思考题	75
8.3 习题	77

9 胶体化学.....	80
9.1 内容提要.....	80
9.2 思考题.....	83
9.3 习题.....	84
10 化学动力学	87
10.1 内容提要	87
10.2 思考题	94
10.3 习题	95

下篇 物理化学思考题及习题解答

1 气体	103
1.1 思考题参考答案	103
1.2 习题解答	104
2 热力学第一定律及热化学	111
2.1 思考题参考答案	111
2.2 习题解答	117
3 热力学第二定律和第三定律	128
3.1 思考题参考答案	128
3.2 习题解答	136
4 化学平衡	160
4.1 思考题参考答案	160
4.2 习题解答	163
5 溶液	180
5.1 思考题参考答案	180
5.2 习题解答	181
6 相平衡	188
6.1 思考题参考答案	188
6.2 习题解答	191
7 电化学	207
7.1 思考题参考答案	207
7.2 习题解答	210
8 表面现象	222
8.1 思考题参考答案	222
8.2 习题解答	224
9 胶体化学	233
9.1 思考题参考答案	233
9.2 习题解答	236
10 化学动力学.....	243
10.1 思考题参考答案.....	243

10.2 习题解答.....	245
参考文献.....	257

上 篇

物理化学思考题及习题

1 气 体

1.1 内 容 提 要

本章介绍描述气体性质的三个基本定律，着重讨论理想气体的状态方程式、气体分压定律以及压缩因子图的应用及计算方法。

1.1.1 基本概念

(1) 理想气体。理想气体是指分子间无作用力，分子体积可视为零的气体，即完全符合四个实验定律的气体。在高温低压下，任何真实气体都很接近于理想气体。

(2) 真实气体。真实气体分子是有一定的形状和大小的，并且分子间有作用力。

(3) 物质的临界参数。临界温度 T_c 是气体能够液化的最高温度。临界压强 p_c 是在临界温度 T_c 时，使气体液化所需施加的最小压强。临界体积 V_c 是在 T_c 、 p_c 时，物质所占的体积。

(4) 压缩因子图。气体压缩因子的定义是： $Z = pV/nRT$ ， Z 是气体的一种性质，表示气体压缩的难易。试验证明，处于同一对比状态的不同气体，具有相同的压缩因子。据此，可以绘制成普通适用于任何气体的压缩因子图，这在处理较高压力气体行为时经常用到。

1.1.2 基本定律

(1) 理想气体状态方程。 $pV = nRT$ 或 $pV_m = RT$ ，此两式为理想气体状态方程式。 $V_m = V/n$ 是气体的摩尔体积， R 是通用气体常数，其常用数值单位如下：

$$R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(2) 混合理想气体定律（常用于低压混合气体）：

1) 分压定律： $p_B = p x_B$

式中 p ——混合理想气体的总压；

x_B ——B 种气体的摩尔分数，即 $x_B = \frac{n_B}{n_B}$ ；

p_B ——第 B 种气体的分压，它是在相同温度时第 B 种气体单独占有混合气体的体积的压强值。

2) 分体积定律

$$V_B = V x_B$$

式中分体积 V_B 是在相同温度时第 B 种气体单独具有混合理想气体的总压 p 的体积值。

(3) 范德华方程式。当气体的物质的量为 1 mol 时，范氏方程为：

$$(p + a/V_m^2)(V_m - b) = RT$$

气体的物质的量为 n mol 时，则有：

$$(p + n^2 a/V^2)(V - nb) = nRT$$

式中 a 、 b 是气体的特性常数，随气体的不同而异。

(4) 对比状态定律:

$$p_r = \frac{p}{p_c}$$

$$T_r = \frac{T}{T_c}$$

$$V_r = \frac{V_m}{V_c}$$

p_r 、 T_r 、 V_r 分别称为气体的对比压强、对比温度和对比体积, 两种气体具有相同的 p_r 和 T_r 时, 称为处于同一对比状态。这时它们的 V_r 相同。试验证明: 处于同一对比状态的不同气体, 他们的其他性质, 如压缩系数、粘滞系数之间也具有简单的关系, 这种规律称为对比状态定律。

1.2 思考题

1-1 什么是理想气体? 为什么真实气体在高温低压状态下就可以看作理想气体?

1-2 混合气体中的分压和分体积是怎样定义的?

1-3 范德华方程根据哪两种因素来修正理想气体状态方程?

1-4 为什么分子间相互作用力对压强的影响与体积的平方成反比?

1-5 为什么气体在临界温度以上无论加多大压强也不能使其液化?

1-6 下列某物质临界点的描述, 哪一点是不确切的?

(1) 临界状态下的饱和液体和饱和蒸气的摩尔体积相等。

(2) 临界参数 T_c 、 p_c 、 V_c 皆为恒定值。

(3) 气体不能液化。

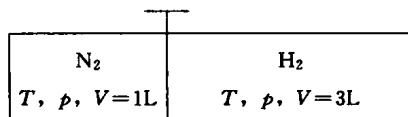
1-7 对比温度是代表温度 T 和哪个温度的比值?

(1) 临界温度; (2) 沸腾温度; (3) 波义尔温度; (4) 273K。

1-8 双参数普通化压缩因子图的建立是基于:

(1) 范德华方程; (2) 理想气体状态方程; (3) 对比状态定律; (4) 不同物质的特征临界参数。

1-9 如下所示一个带有隔板的容器, 隔板两侧 H_2 和 N_2 的温度、压强相同, 两种气体均具有理想气体行为。问:



(1) 如将隔板抽掉, 容器中 T 、 p 会不会变化?

(2) 隔板抽掉前, 两侧气体每升内含有的物质的量是否相同?

(3) 隔板抽掉后, 混合气体中 H_2 和 N_2 的分体积以及分压之比是多少?

1-10 已知 25℃ 时水的饱和蒸气压为 3.1663kPa, 在该温度下, 若某容器中充满水无任何其他空间, 则此时水的饱和蒸气压为多少?

1-11 在 27℃ 时, 某一钢瓶中某物质的对比温度为 9.19, 则瓶中肯定是一_____无疑, 其临界温度为_____。

1-12 今有一定量氧气在 $1.013 \times 10^5 \text{Pa}$ 、27℃ 时的体积为 2L。一定量的氮气在 2.026

$\times 10^5 \text{Pa}$ 、 27°C 时的体积为 1L 。将它们在 1L 的容器中混合，如果温度仍为 27°C ，问混合气体的总压是否等于 $3.039 \times 10^5 \text{Pa}$ ？为什么？

1-13 有一气体混合物，内含甲烷、乙烯、丙烯。甲烷的临界温度 -83.0°C 。临界压强 $46.2 \times 10^5 \text{Pa}$ ，乙烯的临界温度 9.9°C 、临界压强 $51.2 \times 10^5 \text{Pa}$ ，丙烯的临界温度 91.9°C 、临界压强 $46.2 \times 10^5 \text{Pa}$ ，你能否设计一个粗略的方案将它们分离？

1-14 为什么压缩因子图适用于各种高压气体的计算？

1.3 习题

1-1 在恒压下，为了将烧瓶中 293K 的空气赶出 $1/5$ ，问需将烧瓶加热到什么温度？

1-2 1.2kg 碳在充足的氧气中燃烧，假定温度为 1273K ，压力为 101.325kPa ，问生成的 CO_2 的体积是多少？

1-3 有一气柜体积为 2000m^3 ，气柜中压强保持为 $1.04 \times 10^5 \text{Pa}$ ，内装氢气。设夏季的最高温度为 42°C ，冬季的最低温度为 -38°C ，试计算该气柜在冬季最低温度时可以比夏季最高温度时多装多少氢气？

1-4 一个 2.80L 的容器中有 $0.174 \times 10^{-3}\text{kg}$ 氢和 $1.344 \times 10^{-3}\text{kg}$ 氮，试求容器中各气体的摩尔分数和 0°C 时各气体的分压强。

1-5 一个混合气体含有 0.15g H_2 、 0.7g N_2 和 0.34g NH_3 ，计算在 101325Pa 的压强下 H_2 、 N_2 、 NH_3 各气体的分压强。如果温度为 27°C ，这个混合气体的总体积应是多少？

1-6 (1) 用理想气体状态方程式计算在 40°C 、 100g 氧气在 5L 容器中的压强。(2) 改用范德华方程式计算，并比较 (1)、(2) 所得结果。

1-7 在一只容积为 20L 能承受最高压强为 15198750Pa 的储氧钢瓶内，储有 1.64kg 的氧气时，使用范德华方程计算出最高允许温度为多少？

1-8 计算 0.1kg CH_4 在 0°C 、 $1.013 \times 10^5 \text{Pa}$ 下的体积。(1) 用理想气体状态方程式；(2) 用压缩因子图。

1-9 有一台 CO_2 压缩机，出口压强为 $151.5 \times 10^5 \text{Pa}$ 、出口温度 150°C 。试用压缩因子图计算该状态下 1000mol CO_2 的体积。

1-10 恒温下有两个相连的容器，一个体积为 1L ，内装氮气，压力为 $1.6 \times 10^5 \text{Pa}$ ，另一个体积为 4L ，内装氧气，压力为 $0.6 \times 10^5 \text{Pa}$ 。当打开连通的旋塞后，两种气体充分混合，试计算：(1) 混合气体的总压；(2) 每种气体的分压和摩尔分数。中间连通管的体积可以忽略不计。

1-11 室温下一高压釜内有 $1.01325 \times 10^5 \text{Pa}$ 的空气，为了进行试验的安全，需用同样温度下的氮气进行置换，置换的方法如下：向釜内通入氮气至 $4 \times 1.01325 \times 10^5 \text{Pa}$ ，然后排气至釜内为 $1.01325 \times 10^5 \text{Pa}$ ，若这样的置换操作进行三次，求最后釜内气体中氧气的摩尔分数。空气中氧气、氮气比取 $1:4$ 。

1-12 25°C 时被水蒸气饱和了的乙炔气，经冷却器冷却至 10°C ，以除去其中大部分的水，冷却器的操作压力是：气体的总压为 $1.38653 \times 10^5 \text{Pa}$ 。已知水在 10°C 及 25°C 时的饱和蒸气压分别为 $1.2281 \times 10^3 \text{Pa}$ 及 $3.1674 \times 10^3 \text{Pa}$ 。试求：(1) 冷却后乙炔气的含水量（摩尔分数）。(2) 每摩尔干乙炔气在冷却器中凝结出水的物质的量。

1-13 碘在 137°C 时的蒸气压是 26.67kPa ，问至少通入多少升的空气从 10g 碘上逸出，

才能使 5g 碘升华。已知空气的入口状态是 20°C 、 101.7kPa ，出口状态是 137°C 、 101.7kPa 。

1-14 一支一端开口的 50.0cm 长的玻璃管，垂直地倒着插入水银槽中，管长的一半在水银面以下。问此时管内空气的高度是多少？

1-15 两个体积相等的玻璃球，中间用细管连通（管的体积可以忽略），开始时两球的温度为 27°C ，共含有 0.7mol 氢气，压强为 50663Pa 。若将其中一个球放在 127°C 的油浴中，另一个球仍然保持在 27°C 。试计算此时球内的压强和两球中氢的物质的量各为多少？

1-16 左右两个容器，左侧的容器体积为 2L，右侧的体积为 4L，两个容器之间有一个活塞。左侧容器内放有氧气，温度为 200K，压强为 303975Pa ，右侧容器中放有氮气，温度为 600K，压强为 911925Pa 。当将活塞打开后，两种气体混合，混合后当气体的温度为 400K 时，计算此气体混合物中氧和氮的分压强以及混合物的总压强。设其为理想混合气体。

1-17 将 20°C 、 101325Pa 下的干燥空气 20L 通过 30°C 的溴苯中，并为溴苯蒸气压所饱和，结果溴苯的质量减少了 30.950g。试计算 30°C 时溴苯的蒸气压。设外部压强为 101325Pa 。

1-18 在压强为 151985Pa 、温度为 25°C 时，一个容器中盛有氮气和二氧化硫组成的混合气体。已知氮气的体积分数为 0.54。设其为理想气体，计算氮气和二氧化硫的分压强。

1-19 有 1.5mol 的 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$ 气体，在 105°C 和 75994Pa 下：(1) 用理想气体状态方程；(2) 用范德华方程计算这个气体的体积。已知 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$ 的范德华常数 $a=18.75\times 101325\text{Pa}\cdot\text{m}^6\cdot\text{mol}^{-2}$ ， $b=0.1214\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

2 热力学第一定律及热化学

2.1 内容提要

2.1.1 热力学第一定律

热力学第一定律是能量守恒与转化定律在宏观系统中的体现。它反映了能、功和热的相互转化关系。对于没有物质交换的封闭系统，热力学第一定律的数学表达式是：

$$\Delta U = Q - W \quad (2-1)$$

式中 ΔU ——系统热力学能（也称内能）的增量；

Q ——热，指系统与环境之间有温度差时所传递的能量，一般规定系统吸热为正值，放热为负值；

W ——功，是指除热以外其它各种被传递的能量。如膨胀功、电功、表面功等。一般规定系统对外做功，功为正值；环境对系统做功，功为负值。

式（2-1）对在封闭系统内进行的任何过程都适用。

2.1.1.1 热

在物理化学中主要讨论三种过程的热：

（1）系统不发生化学变化和相变化的简单升温或降温过程所吸收或放出的热，称为物理热或显热，也叫 $p \cdot V \cdot T$ 过程热，可利用热容进行计算。

（2）物质在等温等压下聚集状态变化（气、液、固三态转变）或同素异构体中晶型转变所吸收或放出的热，称为相变热或潜热，可从热力学数据手册中查到。

（3）化学反应热。

2.1.1.2 膨胀功

微小量的膨胀功为 $\delta W = p_{\text{外}} dV$ （ $p_{\text{外}}$ 为外界压强， V 为系统的体积）。在本章中讨论系统所做的功时，只考虑膨胀功。

当系统反抗外压 $p_{\text{外}}$ ，体积由 V_1 变到 V_2 时，系统所做的膨胀功为：

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p_{\text{外}} dV \quad (2-2)$$

公式（2-2）为膨胀功（或体积功）的定义式。据此式可计算出系统经各种过程所做的膨胀功。

（1）对可逆过程，因为 $p - p_{\text{外}} = dp$ （ p 为系统的压强），故公式（2-2）中的 $p_{\text{外}}$ 可用系统的 p 代替。如果能找出 p 与 V 的函数关系，代入下列积分式，即可求得功。

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV \quad (2-3)$$

（2）等温过程（即恒温过程）是指 $T_{\text{始}} = T_{\text{终}} = T_{\text{外}} = \text{常数}$ 。 $T_{\text{始}}$ 、 $T_{\text{终}}$ 分别为系统的始态与终态温度， $T_{\text{外}}$ 为环境温度，其值始终恒定。但在等温过程中，系统的温度可以有波动也可以保持不变。而等温可逆过程，则一定要符合 $T_{\text{始}} = T_{\text{终}} = T_{\text{外}} = T = \text{常数}$ 。 T 为系统在变化

过程中任一时刻的温度，即系统的温度。

理想气体经等温可逆过程所做的功为：

$$\begin{aligned} W &= \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV \\ &= nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{p_1}{p_2} \end{aligned} \quad (2-4)$$

(3) 等压过程（即恒压过程）是指 $p_{\text{始}} = p_{\text{终}} = p_{\text{外}} = \text{常数}$ ， $p_{\text{始}}$ 、 $p_{\text{终}}$ 分别指系统的始态与终态压强（压强俗称压力）。在该过程中， $p_{\text{外}}$ 始终是恒定的，而系统的压力 p 则可以有波动也可以保持不变。但等压可逆过程，则一定要符合 $p_{\text{始}} = p_{\text{终}} = p_{\text{外}} = p = \text{常数}$ 。只做膨胀功的系统经等压过程所做的功是：

$$W = p_{\text{外}}(V_2 - V_1) \quad (2-5)$$

在公式 (2-5) 中， $p_{\text{外}}$ 可按等压条件以 $p_{\text{始}}$ 或 $p_{\text{终}}$ 代替。

还有一种情况，当 $p_{\text{始}} > p_{\text{外}}$ ，而 $p_{\text{外}}$ 始终不变，这时所做的膨胀功即常说的系统克服恒定的外压所做的功：

$$W = p_{\text{外}}(V_2 - V_1) \quad (2-6)$$

这个过程总是不可逆的，也不是等压过程，它是一个等外压过程，所以绝不能用 $p_{\text{始}}$ 或变量 p 代替 $p_{\text{外}}$ 。

(4) 等容过程，由于系统的体积始终不变，故 $W=0$

2.1.1.3 焓

只做膨胀功的系统经等压过程，吸收了 Q_p 的热，则

$$Q_p = \Delta U + p\Delta V = (U_2 + p_2V_2) - (U_1 + p_1V_1) \quad (2-7)$$

焓的定义式即为 $H \stackrel{\text{def}}{=} U + pV$ 。此式对于平衡系统而言，应用时没有任何其他附加条件。由 (2-7) 式得：

$$\Delta H = Q_p \quad (2-8)$$

公式 (2-8) 仅能应用于只做膨胀功的系统的等压过程（不论过程可逆与否以及是否发生化学反应）。

同样，对于只做膨胀功的系统的等容过程，内能的变化为

$$\Delta U = Q_v \quad (2-9)$$

对理想气体，因为 $pV=nRT$ ，所以焓的定义式可改写为：

$$H = U + nRT \quad (2-10)$$

对一定量的理想气体的变温过程（如等容、等压、绝热等过程），焓变为：

$$\Delta H = \Delta U + nR\Delta T \quad (2-11)$$

因为理想气体的内能仅为温度的函数，即 $U=f(T)$ ，故在等温过程中 $\Delta H=0$ ，即理想气体的焓也仅是温度的函数，故有 $H=f(T)$ 。

2.1.1.4 热容

在等压或等容条件下，简单的升温或降温过程中，内能、焓与热容的关系为：

等压时

$$\frac{dH}{dT} = \frac{\delta Q_p}{dT} = c_p$$

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} c_p dT \quad (2-12)$$

等容时

$$\frac{\delta U}{dT} = \frac{\delta Q_v}{dT} = c_v$$

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} c_v dT \quad (2-13)$$

若 c_p 、 c_v 为摩尔热容，在计算物质的 ΔH 、 ΔU 时，公式 (2-12) 及公式 (2-13) 分别成为：

$$\Delta H = n \int_{T_1}^{T_2} C_{p,m} dT \quad (2-12a)$$

$$\Delta U = n \int_{T_1}^{T_2} C_{v,m} dT \quad (2-13a)$$

公式 (2-12) 和公式 (2-13) 可运用于系统只发生吸热或放热的物理过程（即不发生相变和化学变化的过程），系统可为任何物质。公式 (2-12) 条件为等压，公式 (2-13) 条件为等容， ΔH 、 ΔU 的数值只取决于系统的始终状态，与过程可逆与否没有关系。因为 H 、 U 都是状态函数，故在此 Q_p 、 Q_v 的值也只决定于始态和终态。

对理想气体，因为内能和焓都只是温度的函数，所以公式 (2-12)、公式 (2-13) 不限于在等压或等容条件下应用。它可以计算理想气体任何过程的 ΔH 与 ΔU 。

在冶金原理计算中，常常会遇到计算物质在等压下的升温热之问题。

若

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

则

$$\begin{aligned} \Delta H &= n \int_{T_1}^{T_2} C_{p,m} dT = n \int_{T_1}^{T_2} (a + bT + c'T^{-2}) dT \\ &= n \{ a(T_2 - T_1) + b/2(T_2^2 - T_1^2) - c'[(1/T_2) - (1/T_1)] \} \end{aligned} \quad (2-14)$$

若物质从 T_1 升温到 T_2 过程中有相变发生，则

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_{\text{相}}} C_{p,m_1} dT + \Delta H_{\text{相}} + \int_{T_{\text{相}}}^{T_2} C_{p,m_2} dT \quad (2-15)$$

式中 $\Delta H_{\text{相}}$ 为相变热，如熔化热、蒸发热及晶型转变热等。 C_{p,m_1} 与 C_{p,m_2} 为物质相变前后的摩尔热容。

在冶金生产的理论计算中，常用平均热容来计算物质在升降温过程中吸收或放出的热。

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} \bar{c}_p dT = \bar{c}_p (T_2 - T_1) \quad (2-16)$$

式中 $\bar{c}_p$ 值可在教课书附表中查到，当计算的温度区间不是表中直接列出的，则应用内插法计算。

2.1.1.5 绝热过程

任意封闭系统的绝热过程：

$$Q = 0 \quad \Delta U = -W$$

理想气体的绝热过程：

$$Q = 0 \quad W = -\Delta U = -n \int_{T_1}^{T_2} C_{V,m} dT$$

2.1.1.6 相变过程

正常的相变过程是近似于可逆过程的，而且是等温等压的可逆过程。对于液体在沸点时的蒸发过程（或固体的升华过程）：

$$M(l) = M(g) \\ \Delta H = Q_p = \text{蒸发热}$$

膨胀功

$$W = P(V_g - V_l)$$

式中 V_g 为气体体积； V_l 为液相体积。

当 V_g 远大于 V_l 时， $W \approx pV_g$

若视气体为理想气体，则 $W = nRT$

对于固、液相变，或晶型转变，其膨胀功都很小，与相变热相比可忽略。

非正常相变过程，（如在非正常相变温度或压强下的相变）都是不可逆过程，计算 ΔH 、 ΔU 时，利用 ΔH 、 ΔU 只与始末态有关，与过程无关的特点，可设计另外的可逆等压（等容）过程求得。

2.1.1.7 理想气体在各过程中的 ΔH 、 ΔU 、 W 、 Q

过程名称	ΔU	ΔH	W	Q
一般过程	$Q - W$	$\Delta U + \Delta(pV)$	$\int_{T_1}^{T_2} p_{\text{外}} dV$	$\Delta U + W$
等温可逆	0	0	$nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$	同 W
等压	$nC_{V,m}\Delta T$	$nC_{p,m}\Delta T$	$p_{\text{外}} \Delta V$	同 ΔH
等容	$nC_{V,m}\Delta T$	$nC_{p,m}\Delta T$	0	同 ΔU
绝热	$nC_{V,m}\Delta T$	$nC_{p,m}\Delta T$	$-nC_{V,m}\Delta T$	0
自由膨胀	0	0	0	0

2.1.2 热化学

2.1.2.1 化学反应热效应

在等温等压（或等温等容）且只做膨胀功的条件下，化学反应系统吸收或放出的热量，称为化学反应的等压热效应（或等容热效应）。

若把参加化学反应的气体视为理想气体，则等压热效应与等容热效应的关系是：

$$Q_p = Q_v + \Delta nRT \quad (2-17)$$

或

$$\Delta H = \Delta U + \Delta nRT$$

式中

$$\Delta n = (\sum n_{B,\text{气体}})_{\text{产物}} - (\sum n_{B,\text{气体}})_{\text{反应物}}$$

盖斯定律指出：始态及终态相同的化学反应，不论是一步完成，还是分几步完成，其过程的等压热效应（或等容热效应）总是相同的。

化学反应热效应的各种计算方法，例如热化学方程式的代数运算法，应用生成热、燃烧热、基尔霍夫公式等计算方法，其原理都起源于盖斯定律。也就是说其原理都是出于 H 和 U 是状态函数， ΔH 、 ΔU 只决定于始终态，而与过程无关。查表时要注意看清物质的聚

集状态，注意各符号的单位，吸热及放热，有无相变热。

通常是利用标准生成热，求化学反应的热效应：

$$\Delta H_{298}^{\ominus} = \sum \nu_B \Delta_f H_m^{\ominus}(B, 298K) \quad (2-18)$$

其中 ν 对于反应物为负，对于产物为正。

一般物质标准生成热数据表是在 298K 温度下测定的，即由公式 (2-18) 可求得 298K 下化学反应热效应数值。有时也可利用标准燃烧热求化学反应的热效应：

$$\Delta H_{298}^{\ominus} = \sum \nu_B \Delta_c H_m^{\ominus}(B, 298K) \quad (2-19)$$

其中 ν 对于反应物为负，对于产物为正。

在较低压力下，压力对焓的影响很小，故用在标准状态下测定的标准生成热数据，计算反应热效应所产生的误差可忽略不计。

2.1.2.2 反应热效应与温度的关系

在温度 T_1 下，已知某反应的等压热效应为 ΔH_{T_1} ，欲求反应在另一温度 T_2 下的等压热效应 ΔH_{T_2} ，需用基尔霍夫公式：

$$\left[\frac{d(\Delta H)}{dT} \right]_p = \Delta c_p$$

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta c_p dT \quad (2-20)$$

ΔH_{T_1} 常取为 $\Delta H_{298}^{\ominus}$ ，因此

$$\Delta H_T = \Delta H_{298}^{\ominus} + \int_{298}^T \Delta c_p dT$$

若

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

$$\Delta c_p = (\sum n_B C_{p,m,B})_{\text{产物}} - (\sum n_B C_{p,m,B})_{\text{反应物}}$$

利用定积分可直接得出反应在 T 温度下的反应热效应：

$$\Delta H_T = \Delta H_{298}^{\ominus} + \Delta a(T - 298) + \frac{\Delta b}{2}(T^2 - 298^2) - \Delta c' \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right) \quad (2-21)$$

利用不定积分可得出反应在 Δc_p 适合的温度范围内，反应热效应与温度的关系式：

$$\Delta H_T = \Delta H_0 + \Delta aT + \frac{\Delta b}{2}T^2 - \Delta c'T^{-1} \quad (2-22)$$

积分常数为 ΔH_0 ，由反应在某温度下已知的热效应定出（适用的温度范围与 Δc_p 温度范围相同）。

若在计算的温度范围内，物质发生相变，由于相变前后物质的 c_p 不一样，要分段积分，并注意在计算中要考虑相变热（同时考虑相变热的符号、单位以及参加反应的物质的量）。

2.2 思考题

2-1 什么是状态函数？它有什么特征？

2-2 可逆过程的特征是什么？它和不可逆过程的根本区别在哪里？

2-3 可逆过程和循环过程是否相同？