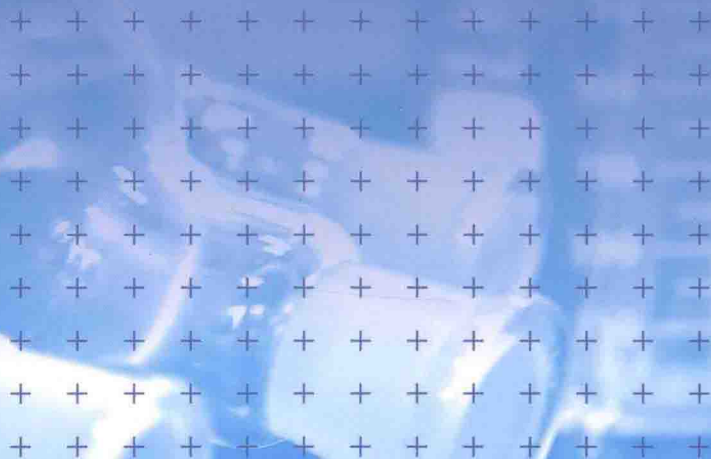


应用型本科化学化工系列丛书
普通高等教育“十二五”规划教材

物理化学学习指导

LEARNING GUIDE OF PHYSICAL CHEMISTRY

刘维俊 郑 丹 吴贵生 孙迎新 编



化学工业出版社

应用型本科化学化工系列丛书
普通高等教育“十二五”规划教材

物理化学学习指导

刘维俊 郑 丹 吴贵生 孙迎新 编



化学工业出版社

· 北京 ·

《物理化学学习指导》是具有辅导性质的学习参考书。全书共分 11 章, 包括了《物理化学》的基本内容: 化学热力学、化学动力学、电化学、界面与胶体等, 还包括了量子化学及结构化学基础。每章均由 5 个部分组成, 基本知识及重点难点部分将各章关键知识点、难点有条理、系统地进行了归纳和讨论, 侧重于解决基本概念的理解和基本理论的应用, 并通过一定量综合性典型例题的解析, 将分散的知识点的应用完整地贯穿在一起, 避免初学者解题时无从下手的尴尬。习题部分从多角度、多层次对难以理解的概念进行训练, 力求使学习者真正地消化、吸收基本知识和基本理论, 并最终达到融会贯通的目的。

《物理化学学习指导》可供化学、化工、应化、材料及相关专业学习物理化学的学生使用, 也可作结构化学学习参考书, 同时是考研者物理化学复习考试的良好参考书。

图书在版编目 (CIP) 数据

物理化学学习指导/刘维俊, 郑丹, 吴贵生, 孙迎新编.
北京: 化学工业出版社, 2015. 4
(应用型本科化学化工系列丛书)
普通高等教育“十二五”规划教材
ISBN 978-7-122-22917-5

I. ①物… II. ①刘…②郑…③吴…④孙… 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 (2015) 第 021339 号

责任编辑: 刘俊之

文字编辑: 颜克俭

责任校对: 宋 玮

装帧设计: 刘丽华

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: 北京永鑫印刷有限责任公司

装 订: 三河市宇新装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张 13 $\frac{3}{4}$ 字数 358 千字 2015 年 5 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: 29.80 元

版权所有 违者必究

前 言

物理化学是化学化工类专业重要基础课之一，课程中的概念抽象、理论严谨、公式繁多、使用条件严格，使初学者感到难度较大，尤其习题具有一定难度，学习者往往无从着手。鉴于此，我们根据多年的教学体会与实践，编写了《物理化学学习指导》，以帮助在校大学生学好这门课程。

《物理化学学习指导》包括热力学第一、二定律，多组分系统热力学等共 11 章，每章均由基本知识及重点难点、知识点典型例题解析、研究生考题选析、习题和习题答案共 5 部分组成。

全书各章通过对基本内容提要 and 重点难点概念的剖析，将知识的条理性、系统性和各知识点之间的内在联系贯穿起来，使之系统化。典型例题解题思路的剖析展示了基本知识的应用，能使学生对理论知识深刻地理解，达到学以致用、举一反三的目的。

书中题目包括习题在内，除改编或摘自于相关参考文献外，部分改编或源自 CECS 全国普通高等学校学科课程试题库（物理化学）、百度文库、中华文库、豆丁网、道客巴巴、考研网、考研教育网、可可英语等相关网站，以及内蒙古大学结构化学课程建设光盘，为此表示衷心感谢！并在参考文献中列出相关网址以供读者拓展学习使用。

量子化学基础部分，除对工科化学工程、应用化学等专业要求的基本知识、重点难点剖析外，增加了结构化学的主要知识、重点难点，并扩充了相应习题，对复习考研无疑是一本可以起到事半功倍的辅导材料。

本书第四、六、七章分别由上海应用技术学院孙迎新、郑丹、吴贵生编写，其余章节主要由刘维俊编写。李慧英、袁联群、胡猛、马国仙、裴素朋、李文琼、汪玉、方亚辉等参与了部分章节与习题的编写，在此表示衷心感谢。

限于编者水平，书中不当之处在所难免，欢迎广大读者提出宝贵意见。

编者

2014 年 12 月

目 录

第一章 热力学第一定律	1	二、反应的等温方程及标准平衡常数	50
第一节 基本知识及重点难点	1	三、平衡常数的计算	52
一、热力学基本概念及术语	1	四、温度对标准平衡常数的影响	52
二、热力学第一定律	2	五、影响反应平衡移动的因素	53
三、恒容热、恒压热及焓	3	第二节 知识点典型例题解析	54
四、摩尔热容	3	第三节 研究生考题选析	58
五、可逆过程	4	第四节 习题	61
六、几种特定过程体积功计算	5	第五章 相平衡	64
七、化学反应焓	6	第一节 基本知识及重点难点	64
八、焦耳-汤姆逊系数	7	一、相律	64
第二节 知识点典型例题解析	8	二、单组分体系相图	65
第三节 研究生考题选析	12	三、二组分体系的相图	65
第四节 习题	13	四、三组分体系的相图	69
第二章 热力学第二定律	17	第二节 知识点典型例题解析	70
第一节 基本知识及重点难点	17	第三节 研究生考题选析	74
一、热力学第二定律	17	第四节 习题	75
二、卡诺定理	17	第六章 电化学	79
三、熵函数	18	第一节 基本知识及重点难点	79
四、克劳修斯不等式及熵增加原理	19	一、电导、电导率与摩尔电导率	79
五、熵变的计算	20	二、离子的平均活度及平均活度因子	80
六、热力学第三定律	21	三、可逆电池及可逆电极	81
七、亥姆霍兹函数和吉布斯函数	21	四、可逆电池热力学	81
八、热力学函数间的基本关系	23	五、电池电动势及其计算	82
九、克劳修斯-克拉佩龙方程	25	六、电极电势及液接界电势	83
第二节 知识点典型例题解析	26	七、电池反应的设计	84
第三节 研究生考题选析	32	八、极化作用	85
第四节 习题	35	第二节 知识点典型例题解析	86
第三章 多组分系统的热力学	38	第三节 研究生考题选析	90
第一节 基本知识及重点难点	38	第四节 习题	93
一、偏摩尔量及其关系	38	第七章 量子力学基础	97
二、化学势及用途	39	第一节 基本知识及重点难点	97
三、稀溶液的性质	40	一、量子力学基础	97
四、理想液态混合物及理想稀溶液	41	二、势箱中粒子的薛定谔方程的求解	98
五、活度与活度因子	42	三、一维谐振子	100
第二节 知识点典型例题解析	43	四、刚体转动模型	101
第三节 研究生考题选析	46	五、类氢原子及多电子原子的薛定谔方程及解	101
第四节 习题	47	六、分子轨道理论简介	104
第四章 化学平衡	50	七、杂化轨道理论的应用	106
第一节 基本知识及重点难点	50	八、分子对称性和分子点群	107
一、化学反应的平衡条件	50	九、配位化合物	109

十、晶体结构	110	八、固体表面的吸附作用	151
十一、分子光谱简介	115	九、溶液表面的吸附与表面活性剂	154
第二节 知识点典型例题解析	116	第二节 知识点典型例题解析	154
第三节 硕士研究生考题选析	118	第三节 研究生考题选析	158
第四节 习题	118	第四节 习题	160
第五节 补充习题	119	第十章 化学动力学	163
第八章 统计热力学基础	128	第一节 基本知识及重点难点	163
第一节 基本知识及重点难点	128	一、化学反应速率及方程	163
一、基本概念	128	二、速度方程的形式	164
二、系统的微观状态数及总微态数	129	三、确定速度方程——反应级数的测定	166
三、最概然分布与平衡分布	130	四、温度对反应速度的影响及活化能	167
四、玻耳兹曼分布律	130	五、典型复杂反应	168
五、热力学函数与配分函数的关系	131	六、近似处理方法	170
六、配分函数的计算	132	七、链式反应	171
七、热力学函数的计算	134	八、反应速度理论简介	172
八、理想气体反应标准平衡常数的 计算	137	第二节 知识点典型例题解析	173
第二节 知识点典型例题解析	139	第三节 研究生考题选析	176
第三节 研究生考题选析	143	第四节 习题	178
第四节 习题	144	第十一章 胶体化学	181
第九章 界面现象	148	第一节 基本知识及重点难点	181
第一节 基本知识及重点难点	148	一、分散体系	181
一、表面与界面	148	二、胶体基本性质	181
二、表面张力、表面功与表面吉布斯 函数	148	三、溶胶的稳定性	183
三、界面张力及影响因素	149	四、乳状液、泡沫及悬浮液	184
四、润湿与杨氏方程	149	五、高分子溶液	185
五、弯曲液面的附加压力——Laplace 方程	149	第二节 知识点典型例题解析	186
六、微小颗粒界面性质——Kelvin 方程	150	第三节 研究生考题选析	189
七、亚稳现象	151	第四节 习题	190
		习题答案	195
		参考文献	213

第一章 热力学第一定律

第一节 基本知识及重点难点

一、热力学基本概念及术语

1. 系统与环境

系统：热力学中指定研究对象的那部分物质称为系统。

环境：系统以外与之相联系的部分。系统与环境之间存在一个实际的或虚拟的分界面。

根据系统与环境间是否有能量、物质交换，将系统分成 3 类：

- a. 敞开系统；
- b. 封闭系统；
- c. 隔离系统（孤立系统）。

2. 状态与状态函数

（1）状态 当系统的所有性质都有确定值时，系统就处于某一状态，因此系统的状态是系统性质的综合表现。

（2）状态函数 通常用系统的宏观可测性质来描述系统的热力学状态，这些性质如体积、压力、温度、黏度、密度等。状态确定，系统所有的性质也就确定，因此系统的热力学性质又称为状态函数。

（3）状态函数特点

- a. 一定状态下状态函数就有定值。
- b. 系统的状态发生变化，状态函数的改变量只取决于系统的始、终状态，与变化时系统所经历的具体途径无关。如系统从状态 A 变化到状态 B，状态函数 Z 的增量为 ΔZ ，则：

$$\Delta Z = Z_B - Z_A = \int_A^B dZ$$

c. 系统状态的微小变化所引起的状态函数 Z 的变化是全微分的，以 dZ 表示。若 $Z = f(x, y)$ ，则 $dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial Z}{\partial y}\right)_x dy$ ，且 $\frac{\partial^2 Z}{\partial y \partial x} = \frac{\partial^2 Z}{\partial x \partial y}$ ，即状态函数的二阶导数与求导先后次序无关。

d. 无论经过多么复杂的变化，系统经过一个循环后复原，系统任意一个状态函数的变量为 0。

（4）状态函数的分类 根据系统状态函数的数值与物质的量关系，状态函数分为两类。

① 广度性质（容量性质） 其数值的大小与系统中所含物质的数量成正比，具有加和性。广度性质在数学上是一次奇函数。如质量、体积、热力学能等。

② 强度性质 其数值的大小与系统中所含物质的量无关，而取决于系统自身的特性，不具有加和性。强度性质在数学上是零次奇函数，如温度、压力等。

3. 平衡态

热力学中的状态是指平衡态，即一定条件下，系统中各个相的宏观性质不随时间变化；

且当系统与环境间的联系被隔绝后, 系统的热力学性质也不改变的状态, 称为热力学平衡态。通常热力学平衡态应满足如下条件:

- a. 热平衡;
- b. 力学平衡;
- c. 相平衡;
- d. 化学平衡。

4. 过程与途径

系统从一个状态变化至另一个状态的经过, 称为过程。

系统状态发生变化时, 可以由不同的方式或者步骤, 从同一始态到同一终态, 这些不同的方式或步骤称为途径。

物理化学中以系统内部物质变化类型分类, 过程可分为单纯 pVT 变化、相变化、化学变化; 以过程进行特定条件分类, 过程可分为恒温过程 ($T = T_{\text{环境}} = \text{定值}$)、恒压过程 ($p = p_{\text{环境}} = \text{定值}$)、恒容过程 ($V = \text{定值}$)、绝热过程 ($Q = 0$) 和循环过程 (始态 = 末态)、可逆过程 (无限趋近平衡的条件下进行的过程, 实为准静态过程)。

5. 热与功

热与功是系统与环境间能量传递的两种形式。

(1) 热 系统与环境间由于温度差而传递的能量, 以符号 Q 表示, 规定: 体系吸热为正, 放热为负。

(2) 功 除热以外, 系统与环境间传递的能量, 用 W 表示。若环境对系统做功, 系统得到功, $W > 0$; 系统对环境做功, 环境得到功, 则 $W < 0$ 。

功包括体积功和非体积功。热力学中最常遇到的是体积功。体积功是系统因体积变化反抗环境压力 p_{amb} , 与环境交换的能量, 其定义式为:

$$\delta W = -p_{\text{amb}} dV$$

显然, 对于恒外压过程 p_{amb} 为定值, 则有:

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} p_{\text{amb}} dV = -p_{\text{amb}} (V_2 - V_1) = -p_{\text{amb}} \Delta V$$

非体积功用 W' 表示 (如电功、表面功等)。

功和热不是体系固有的性质, 不是状态函数, 我们不能说体系含有多少功、多少热。功和热都是途径函数 (过程量), 其数值与变化途径有关。过程不同, 功和热一般也不同。因此, 微小变化过程的功, 用 δW 表示, 不能用 dW 。

6. 热力学能

体系的总能量通常是由三部分组成, 即体系整体运动 (机械运动) 的动能、体系在外力场中的位能 (电磁场、重力场等) 和热力学能。

在化学热力学中, 通常是研究宏观静止的体系, 无整体运动, 并且一般没有特殊的外力场存在, 所以只考虑热力学能。

热力学能 U : 又称为内能 (internal energy), 是指系统内部所有粒子具有的能量, 包括平动能、转动能、振动能、电子及核的能量以及分子间相互作用的位能。热力学能是状态函数, 因此具有状态函数的基本特性, 且具有广度性质。到目前为止, 热力学能的绝对值尚无法测定, 但其变化量可由热与功来度量。

二、热力学第一定律

能量守恒定律应用于热和功的研究中即得热力学第一定律, 表述为: 封闭系统热力学能的改变量等于系统变化过程中环境传递给系统的热与功的总和。数学表示式为:

$$\Delta U = Q + W$$

对微小过程有

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

适用条件：封闭体系的一切过程。

热力学第一定律数学表达式的物理意义：系统从始态变到末态，所经历的途径不同， Q 、 W 都不同，但 $Q+W$ 值是相同的，即各途径的 ΔU 值均相同，与途径无关。

三、恒容热、恒压热及焓

1. 恒容热 (Q_V)

定义：系统在恒容，且非体积功为零的过程中与环境交换的热则为恒容热，以 Q_V 表示。因恒容过程 $dV=0$ ，所以 $\delta W=0$ ，由热力学第一定律，有：

$$\Delta U = Q_V \text{ 或 } dU = \delta Q_V (\text{恒容, } W'=0)$$

上式说明以下 2 点。

① 封闭系统在 $W'=0$ 时经恒容过程，系统与环境的交换热等于系统热力学能的变化 ΔU 。

② 因 ΔU 仅取决于始、终态，因此恒容热也只取决于系统的始、终态，与实现变化的具体途径无关。

2. 恒压热 (Q_p) 及焓的定义

系统在恒压、非体积功为零的过程中与环境交换的热则为恒压热，以 Q_p 表示。由热力学第一定律， $\Delta U = Q_p - p_{\text{amb}}\Delta V$ ，

$$\text{所以 } U_2 - U_1 = Q_p - p_{\text{amb}}(V_2 - V_1)$$

因是恒压变化， $p = p_{\text{amb}} = p_1 = p_2 = \text{定值}$

$$\text{则 } U_2 - U_1 = Q_p - (p_2 V_2 - p_1 V_1)$$

$$\text{故 } Q_p = (U_2 + p_2 V_2) - (U_1 + p_1 V_1) = \Delta(U + pV)$$

定义：
$$H \stackrel{\text{def}}{=} U + pV \quad H \text{ 称为焓 (enthalpy)}$$

则 $Q_p = \Delta H$ 或 $\delta Q_p = dH$ (恒压, $W'=0$)

上式说明：在恒压、不做非体积功的封闭体系中，过程的恒压热 Q_p 与系统的焓变在数值上相等，因此，恒压热 Q_p 仅取决于系统的始、终态。

注意：① 定义的焓 H 为重要的热力学函数，因 U 、 p 、 V 为状态函数，所以 H 也为状态函数，且具有广度性，因 U 、 V 为广度量；

② H 无明确物理意义，因 U 的绝对值不知，故 H 的绝对值也不知；

③ 因 H 是状态函数，对系统任意状态变化都有 ΔH 存在，而不是只有恒压过程才有 ΔH ，只是恒压过程的焓变 ΔH 等于系统的恒压热 Q_p ，其他变化过程 $\Delta H \neq Q_p$ ，而是 $\Delta H = \Delta U + \Delta(pV)$ 。

四、摩尔热容

1. 摩尔定容热容

物质的量为 n 的物质，恒容、 $W'=0$ 下，发生无限小 dT 的温度变化所需的热量为 δQ_V ，则 $\frac{1}{n} \times \frac{\delta Q_V}{dT}$ 为该物质的摩尔定容热容，以 $C_{V,m}$ 表示，即 $C_{V,m} = \frac{1}{n} \times \frac{\delta Q_V}{dT}$ 。因恒容下 $\delta Q_V = dU$ ，代入并以偏微商形式表示为：

$$C_{V,m} = \frac{1}{n} \times \frac{\delta Q_V}{dT} = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial U_m}{\partial T} \right)_V \quad \text{单位: } J \cdot \text{mol}^{-1} \cdot K^{-1}$$

应用:

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

适用条件: 真实气体、液体、固体恒容过程; 理想气体任意 p 、 V 、 T 变化过程。

2. 摩尔定压热容

类似于摩尔定容热容的定义, 摩尔定压热容 $C_{p,m} = \frac{1}{n} \times \frac{\delta Q_p}{dT}$, 因恒压下 $\delta Q_p = dH$

所以 $C_{p,m} = \frac{1}{n} \times \frac{\delta Q_p}{dT} = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial H_m}{\partial T} \right)_p$ 单位: $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$

应用:

$$\Delta H = Q_p = \int_{T_1}^{T_2} nC_{p,m} dT$$

适用条件: 真实气体恒压过程、液体、固体恒压过程 (或压力变化不大); 理想气体任意 p 、 V 、 T 变化过程。

3. $C_{p,m}$ 和 $C_{V,m}$ 的关系

由 $C_{p,m}$ 与 $C_{V,m}$ 的定义式, 则:

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

由 $U = f(V, T)$ 的全微分等式, 恒压下等式两边同除以 dT 后, 代入上式整理后得:

$$C_{p,m} - C_{V,m} = \left[\left(\frac{\partial U_m}{\partial V_m} \right)_T + p \right] \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p \quad (1-1)$$

表明 $C_{p,m}$ 与 $C_{V,m}$ 的差别源自两方面, $p \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p$ 为系统膨胀时对环境做功吸收的热量; $\left(\frac{\partial U_m}{\partial V_m} \right)_T \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p$ 为升温体积膨胀, 克服分子间引力使热力学能增加吸收的热量。

对于理想气体: 因 $\left(\frac{\partial U_m}{\partial V_m} \right)_T = 0$ (理想气体的内能 U 、焓 H 仅是温度的函数, 即恒温下无论气体的体积或压力如何变化, ΔU 或 ΔH 均为零), $pV_m = RT$ 代入式(1-1) 得:

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

单原子分子: $C_{V,m} = \frac{3}{2}R$; 双原子分子: $C_{V,m} = \frac{5}{2}R$

对凝聚态 (固、液) 物质: $C_{p,m} - C_{V,m} \approx 0$

4. 摩尔热容与温度关系

热容是温度的函数, 随温度升高而增大, 常见的经验式为:

$$C_{p,m} = a + bT + cT^2 + \dots$$

式中, a 、 b 、 c 为经验常数, 由物质本性决定。

五、可逆过程

1. 可逆过程及特点

热力学可逆过程是指: 系统经某一过程, 由状态 I 变化到状态 II, 其逆过程能使系统和环境都完全复原 (即系统回到原来的状态, 同时消除了原来过程对环境所产生的一切影响, 环境也复原), 这样的过程就称为可逆过程。反之, 如果用任何方法都不可能使体系和环境完全复原, 则称为不可逆过程。

可逆过程的特点如下。

① 系统与环境是以无限小的变化进行, 其温度、压力始终相差一个无限小量, 可看作相等。整个过程无限接近于平衡, 进行得无限缓慢, 是一种理想的极限过程。

② 循着原来过程的逆过程可以使体系和环境都完全恢复到原来的状态。

③ 在恒温可逆过程中系统对环境做功最大, 而环境对系统做功最小。

实际意义: 由于可逆过程系统能做最大功, 是实际过程所能达到的极限, 所以从实用的观点看, 将实际过程尽量接近可逆过程, 就可以提高实际过程的效率。

2. 绝热可逆过程

当理想气体由始态 (p_1, V_1, T_1) 绝热可逆变化到末态 (p_2, V_2, T_2) 时 (非体积功为零), 由热力学第一定律表达式 $dU = \delta Q + \delta W$, 可得:

$$dU = \delta W$$

所以

$$nC_{V,m}dT = -p dV$$

因 $pV = nRT$, 代入整理得:

$$\frac{dT}{T} + \frac{R}{C_{V,m}} \times \frac{dV}{V} = 0 \quad (1-2)$$

定义: $\gamma = C_{p,m}/C_{V,m}$ 为热容比, 因理想气体 $C_{p,m} - C_{V,m} = R$, 代入式(1-2) 得:

$$\frac{dT}{T} + (\gamma - 1) \frac{dV}{V} = 0$$

理想气体 γ 为常数, 不定积分得: $\ln T + (\gamma - 1) \ln V = \text{常数}$, 所以有:

$$TV^{\gamma-1} = \text{常数} \quad (1-3)$$

此即为理想气体绝热可逆方程。以理想气体方程 T, V 的表示式代入式(1-3) 得不同表示形式:

$$pV^\gamma = \text{常数} \quad (1-4)$$

$$Tp^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = \text{常数} \quad (1-5)$$

方程应用于: 理想气体绝热可逆过程始末态 p, V, T 的计算。

六、几种特定过程体积功计算

系统经过某一过程由状态 I 变化到状态 II, 系统与环境交换的体积功计算, 由定义

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} p_{\text{amb}} dV$$

应用于以下几种常见过程, 得到各过程体积功的计算式。

① 恒压过程: 系统的压力 $p = p_{\text{amb}} = \text{常数}$, $W = -p(V_2 - V_1)$ 。

② 自由膨胀过程 (向真空膨胀): 过程反抗的外压 $p_{\text{amb}} = 0$, $W = 0$ 。

③ 恒容过程: 过程中系统的体积不发生变化, 即 $dV = 0$, $W = 0$ 。

④ 理想气体的恒温可逆过程: 根据可逆过程的定义及特点, 有 $p_{\text{amb}} = p$, 恒温下 n mol 的理想气体由始态 (p_1, V_1) 可逆变化到末态 (p_2, V_2), 则:

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

积分得 $W = nRT \ln \frac{V_1}{V_2} = nRT \ln \frac{p_2}{p_1}$ 。

⑤ 理想气体绝热可逆过程: 由理想气体绝热可逆过程方程 $pV^\gamma = \text{常数}$, 所以 $p = p_1 \left(\frac{V_1}{V}\right)^\gamma$, 则:

$$W_{a,r} = - \int_{V_1}^{V_2} p dV = - p_1 V_1^\gamma \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V^\gamma} dV = \frac{p_1 V_1^\gamma}{\gamma - 1} \left(\frac{1}{V_2^{\gamma-1}} - \frac{1}{V_1^{\gamma-1}} \right) \quad (1-6)$$

可见利用式(2-6) 计算比较烦琐, 简便方法: 因绝热过程 $Q=0$, 故 $W_{a,r}=\Delta U$, 则:

$$W_{a,r} = \Delta U = nC_{V,m}(T_2 - T_1)$$

如果已知系统始末态温度, 即可通过上式进行计算。而 $Tp^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = \text{常数}$, 常被用于求解系统经绝热可逆变化的温度。

⑥ 理想气体绝热不可逆过程: 因过程绝热不可逆, 因此可直接利用绝热过程 $Q=0$ 的特点, 用下式进行计算:

$$W_{a,ir} = \Delta U = nC_{V,m}(T'_2 - T_1)$$

注意: 末态温度 T'_2 不能用绝热可逆过程方程式求取, 可应用上述公式建立关于 T'_2 的方程求解, 然后再代入 $W_{a,ir} = \Delta U = nC_{V,m}(T'_2 - T_1)$ 进行体积功的计算。

七、化学反应焓

1. 反应进度

反应进度是描述化学反应进行程度的物理量, 用符号 ξ 表示。对任意反应



反应进度定义为:

$$d\xi = \frac{dn_B}{\nu_B}$$

式中, B 为任一反应组分; ν_B 为物质 B 的化学计量数, 对反应物为负, 产物为正。

注意: 应用化学反应进度时必须指明化学方程式。

2. 标准摩尔反应焓

反应热的大小可用摩尔反应焓来衡量。对某气相反应 $aA + bB \rightleftharpoons yY + zZ$, 在恒定 T 、 p 下, 发生微小反应进度 $d\xi$, 引起系统焓 H 的微小变化为:

$$dH = (yH_Y + zH_Z - aH_A - bH_B)d\xi = (\sum \nu_B H_B)d\xi$$

故有:

$$dH/d\xi = \sum \nu_B H_B$$

定义: 恒定 T 、 p 下, 发生单位反应进度引起的焓变 $dH/d\xi$ 为摩尔反应焓, 以 $\Delta_r H_m$ 表示 (单位: $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), 则:

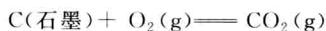
$$\Delta_r H_m = \sum \nu_B H_B$$

若反应中各个组分均处在温度 T 的标准态下, 其摩尔反应焓就称为该温度下的标准摩尔反应焓, 以 $\Delta_r H_m^\ominus(T)$ 表示, 即:

$$\Delta_r H_m^\ominus(T) = \sum \nu_B H_B^\ominus(T) \quad (1-7)$$

3. 标准摩尔反应焓的计算

(1) 由标准摩尔生成焓计算 在温度为 T 的标准态下, 由稳定单质生成化学计量数 $\nu_B=1$ 时的物质 B (β 相态) 的标准摩尔反应的焓变, 为该化合物 B(β) 的标准摩尔生成焓, 以 $\Delta_f H_m^\ominus(B, \beta, T)$ 表示。如温度 298.15K、标准态下, 反应



$$\Delta_r H_m^\ominus = -393.50 \text{ kJ}$$

则 298.15K 时 $\text{CO}_2(\text{g})$ 的标准摩尔生成焓, $\Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}_2, \text{g}, 298.15\text{K}) = \Delta_r H_m^\ominus = -393.50 \text{ kJ}$

稳定态单质: 气体是指纯单质气体; 多晶型固体有规定, 如磷为 P (白)、碳为 C (石墨)、硫为 S (正交) 等。任意温度 T 时稳定单质的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 均为零。

计算 $\Delta_r H_m^\ominus$: 常用热力学数据为 298.15K 时, 因此, 对任意化学反应其标准摩尔反应

焓 $\Delta_r H_m^\ominus$ 可为同样温度下参与反应的各组分标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus(B, \beta, T)$ 与其计量数乘积的代数和。

$$\Delta_r H_m^\ominus = \sum \nu_B \Delta_f H_m^\ominus(B)$$

即，反应各产物标准摩尔生成焓之和减去各反应物标准摩尔生成焓之和。

(2) 由标准摩尔燃烧焓计算 在温度为 T 的标准态下，由化学计量数 $\nu_B = -1$ 的 β 相态的物质 $B(\beta)$ 与氧进行完全燃烧生成指定产物时的标准摩尔反应焓变，为该物质在温度 T 时的标准摩尔燃烧焓，以 $\Delta_c H_m^\ominus(B, \beta, T)$ 表示。如温度 298.15K、标准态下，反应



$$\Delta_r H_m^\ominus = -89.04 \text{ kJ}$$

则 298.15K 时 $\text{CH}_4(\text{g})$ 标准摩尔燃烧焓， $\Delta_c H_m^\ominus(\text{CH}_4, \text{g}, 298.15\text{K}) = \Delta_r H_m^\ominus = -89.04 \text{ kJ}$

指定产物：是指 C 转化为 $\text{CO}_2(\text{g})$ ，H 转化为 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ ，N 转化为 $\text{N}_2(\text{g})$ ，S 转化为 $\text{SO}_2(\text{g})$ 。规定任意温度 T 标准状态下的 $\text{O}_2(\text{g})$ ，完全氧化物 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 、 $\text{CO}_2(\text{g})$ 、 $\text{SO}_2(\text{g})$ 的 $\Delta_c H_m^\ominus$ 均为零。

计算 $\Delta_r H_m^\ominus$ ：298.15K 的标准摩尔反应焓 $\Delta_r H_m^\ominus$ 等于同样温度下参与反应的各组分标准摩尔燃烧焓 $\Delta_c H_m^\ominus(B, \beta, T)$ 与其计量数乘积的代数和的负值。

$$\Delta_r H_m^\ominus = -\sum \nu_B \Delta_c H_m^\ominus(B)$$

即各反应物燃烧焓之和减去各产物燃烧焓之和。

(3) $\Delta_r H_m^\ominus$ 随温度的变化 利用 298.15K 下物质的标准摩尔生成焓或标准摩尔燃烧焓等热力学数据，可计算出 298.15K 时反应的标准摩尔反应焓 $\Delta_r H_m^\ominus(298.15\text{K})$ 。若反应在 298.15K~ T 的范围内物质不发生相变，以基尔霍夫方程，可计算出任意温度 T 时反应的标准摩尔反应焓 $\Delta_r H_m^\ominus(T)$ ：

$$\Delta_r H_m^\ominus(T) = \Delta_r H_m^\ominus(298.15\text{K}) + \int_{298.15\text{K}}^T \Delta_r C_{p,m}(B) dT$$

式中， $\Delta C_{p,m}(B)$ 为各反应产物的 $C_{p,m}$ 之和减去各反应物的 $C_{p,m}$ 之和。

注意：① 若 $\Delta C_{p,m} = 0$ ，表明标准摩尔反应焓不随温度变化；

② 若各物质的 $C_{p,m}$ 随温度变化，代入具体函数关系得 $\Delta C_{p,m}$ ， $\Delta_r H_m^\ominus(T)$ 通常有三项的积分关系式。

4. $Q_{p,m}$ 与 $Q_{v,m}$ 的关系

化学反应一般在一定温、定压下进行，由式(1-7) 以及焓的定义，化学反应焓变为：

$$\Delta_r H_m(T) = \sum \nu_B H_m(T) = \sum \nu_B U_m(T) + \sum \nu_B [pV(T)] \quad (1-8)$$

对于没有气体参与的凝聚态体系，液体、固体体积变化很小，可近似为恒容，即 $\sum \nu_B [pV(T) = 0]$ ，因此，上式有：

$$\Delta_r H_m = Q_{p,m} = \Delta_r U_m = Q_{v,m}$$

对于有气体参与的反应，气体视为理想气体，定温下式(1-8) 变为：

$$\Delta_r H_m = \Delta_r U_m + RT \sum_B \nu_{B(g)}$$

即

$$Q_{p,m} - Q_{v,m} = \sum \nu_{B(g)} RT$$

八、焦耳-汤姆逊系数

在绝热条件下，气体的始、末态压力分别保持恒定不变的膨胀过程，称为节流膨胀。气体经过节流膨胀后焓 H 恒定不变，这一个过程的特征。为描述气体节流膨胀致冷或致热能力大小，等焓条件下定义节流膨胀系数为：

$$\mu_{J-T} = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H$$

其单位为 $\text{K} \cdot \text{Pa}^{-1}$ 。因发生膨胀, $\partial p < 0$, 若 $\mu_{J-T} > 0$, 流体节流膨胀后 $dT < 0$, 制冷; 若 $\mu_{J-T} < 0$, 流体节流膨胀后 $dT > 0$, 制热; 若 $\mu_{J-T} = 0$, 流体节流膨胀后温度不变 $dT = 0$, 膨胀气体为理想气体。

第二节 知识点典型例题解析

一、基本概念

1. 封闭系统在压力恒定的过程中吸收的热等于该系统的焓。对吗?

答: 错。封闭系统在恒压, $W' = 0$ 的过程的热等于系统的焓变。

2. 在 101.325kPa 下, 1mol 100℃ 的水恒温蒸发为 100℃ 的水蒸气。若水蒸气可视为理想气体, 那么由于过程等温, 所以该过程 $\Delta U = 0$ 。此说法是否正确?

答: 错。这不是理想气体的单纯的 PVT 变化, 有相变。

3. 一个系统经历了一个无限小的过程, 则此过程是可逆过程。

答: 错。无限小的过程不一定是可逆过程, 必须满足可逆过程的特点的过程才是可逆过程。

4. 因焓是温度、压力的函数 $H = f(T, p)$, 所以在恒温、恒压下发生相变时, 由于 $dT = 0$, $dp = 0$, 故 $\Delta H = 0$ 。对吗?

答: 错。这只对组成不变的均相封闭系统成立。相变焓不等于零。

5. 当系统向环境传热 ($Q < 0$) 时, 系统的热力学能一定减少。对吗?

答: 错。由第一定律 $\Delta U = Q + W$, 若过程 $W > 0$, 则 ΔU 不一定减小, 如理想气体的恒温可逆压缩过程 $Q < 0$, 但热力学能不变 $\Delta U = 0$ 。

6. 气体经绝热自由膨胀, 因 $Q = 0$, $W = 0$, 所以 $\Delta U = 0$, 气体温度不变。这个结论对吗?

答: 错。对于实际气体不成立。

7. 对于同一始态出发的理想气体的绝热变化过程, 因 $W_r = \Delta U = nC_{V,m} \Delta T$, $W_{ir} = \Delta U = nC_{V,m} \Delta T$, 所以 $W_{ir} = W_r$, 这个结论成立吗?

答: 不成立。两个过程的 ΔT 不同。

8. 1mol, 正常沸点为 80.1℃、101.325kPa 的液态苯向真空蒸发为 80.1℃、101.325kPa 的气态苯。已知该过程的焓变为 30.87kJ, 所以此过程的 $Q = 30.87\text{kJ}$ 。是否正确?

答: 不正确。该过程始态压力为真空, 末态为 101.325kPa, 压力不恒定。所以 $Q \neq \Delta H$ 。

二、计算题

1. 298K 时, 将 0.05kg 的 N_2 由 0.1MPa 定温可逆压缩到 2MPa, 试计算此过程的功。如果被压缩了的气体在反抗外压力为 0.1MPa 下做定温膨胀再回到原来状态, 问此过程的功又是多少?

解 $n = 50\text{g} / 28\text{g} \cdot \text{mol}^{-1} = 1.79\text{mol}$

第一过程为定温可逆压缩, 气体看作理想气体:

$$W = nRT \ln \frac{p_2}{p_1} = 1.79 \times 8.314 \times 298 \times \ln \frac{2}{0.1} = 13285.6(\text{J}) = 13.29(\text{kJ})$$

第二过程为反抗恒外压 0.1 MPa, 定温膨胀

$$\begin{aligned} W &= -p_{\text{amb}}(V_3 - V_2) = -p_{\text{amb}} \left(\frac{nRT}{p_3} - \frac{nRT}{p_2} \right) \\ &= -0.1 \times 10^6 \times 1.79 \times 8.314 \times 298 \times \left(\frac{1}{0.1} - \frac{1}{2} \right) = -4213.1(\text{J}) = -4.2(\text{kJ}) \end{aligned}$$

2. 将 1mol 空气视为理想气体, 由 20°C, 101.325kPa, 采用 (1) 恒温可逆; (2) 绝热可逆两种不同途径压缩到终态 506.625kPa, 分别计算 ΔU 、 ΔH 、 Q 、 W 。已知空气的 $C_{p,m} = 29.1\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

解 (1) 因是恒温过程, 所以 ΔU 、 $\Delta H = 0$

$$\begin{aligned} W &= nRT \ln \frac{p_2}{p_1} = 1 \times 8.314 \times 293 \times \ln \frac{506.625}{101.325} = 3920.5(\text{J}) = 3.92(\text{kJ}) \\ Q &= -W = -3.92\text{kJ} \end{aligned}$$

(2) 因过程绝热 $Q=0$, $C_{p,m} = 29.1\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 所以 $\gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{v,m}} = \frac{29.1}{29.1 - 8.314} = 1.4$

由绝热可逆方程 $T_1^\gamma p_1^{1-\gamma} = T_2^\gamma p_2^{1-\gamma}$, 所以 $T_2 = 464\text{K}$

$$\Delta U = nC_{v,m} \Delta T = 1 \times 20.87 \times (464 - 293) = 3568.8(\text{J}) = 3.57(\text{kJ})$$

$$\Delta H = nC_{p,m} \Delta T = 1 \times 29.1 \times (464 - 293) = 4976.1(\text{J}) = 4.98(\text{kJ})$$

$$W = \Delta U$$

启发: 绝热可逆压缩过程系统温度会升高, 因为 $Q=0$ 下环境对系统做功。可以推测, 绝热可逆膨胀过程系统温度会降低。

3. 1mol 氧气由 0°C, 10^6Pa , 经过 (1) 绝热可逆膨胀; (2) 对抗恒定外压 10^5Pa 绝热不可逆膨胀, 使气体最终压力为 10^5Pa , 求此两种过程的终态温度及环境对系统做的功。

解 (1) 因 $Q=0$, 过程可逆, 方程: $T_1 p_1^{(1-\gamma)/\gamma} = T_2 p_2^{(1-\gamma)/\gamma}$

所以

$$T_2 = T_1 (p_1/p_2)^{(1-\gamma)/\gamma}$$

而双原子气体: $C_{v,m} = 5/2R$, $C_{p,m} = 7/2R$, 所以 $\gamma = 7/5$

$$T_2 = T_1 (p_1/p_2)^{(1-\gamma)/\gamma} = 273.15 \times (10^6/10^5)^{(1-7/5) \times 5/7} = 141.5(\text{K})$$

又 $W = \Delta U = nC_{v,m} (T_2 - T_1) = 1 \times 5/2 \times 8.314 \times (141.5 - 273.15) = -2736.3(\text{J})$

(2) 在恒外压 10^5Pa 下绝热不可逆过程, $Q=0$, 所以 $\Delta U = W$

即

$$nC_{v,m} (T_2 - T_1) = -p_{\text{amb}} (nRT_2/p_2 - nRT_1/p_1)$$

$$1 \times 5/2 \times R \times (T_2 - 273.15) = -1 \times R \times (T_2 - 273.15 \times 10^5/10^6)$$

$$T_2 = 202.9\text{K}$$

又

$$W = nC_{v,m} (T_2 - T_1) = 1 \times 5/2 \times 8.314 \times (202.9 - 273.15) = -1460.1(\text{J})$$

启发: 过程 (1) 的 T_2 与过程 (2) 的 T_2 不等, 表明同一始态经绝热可逆与绝热不可逆过程不能达到相同的终态。过程 (1) 的温度比 (2) 的温度低, 是因为绝热条件下系统做膨胀功只能消耗自身内能, 而可逆膨胀功为最大功, 因此消耗内能比绝热不可逆过程多, 温度更低。

4. 某理想气体 3mol, 由 293K, 101.3kPa 下定压加热到 353K, 计算此过程的 Q 、 W 、 ΔU 、 ΔH 。已知该气体 $C_{v,m} = (31.38 + 13.4 \times 10^{-3} T)\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

解 由于过程压力恒定, 所以

$$\begin{aligned} W &= -p_{\text{amb}}(V_2 - V_1) = -nR(T_2 - T_1) \\ &= -3 \times 8.314 \times (353 - 293) = -1497(\text{J}) \\ &= -1.50(\text{kJ}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta H = Q_p &= \int_{T_1}^{T_2} nC_{p,m}dT = \int_{T_1}^{T_2} n(C_{V,m} + R)dT \\ &= 3 \times \int_{293}^{353} (31.38 + 13.4 \times 10^{-3}T + 8.314)dT \\ &= 7.92 \text{ kJ}\end{aligned}$$

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} nC_{V,m}dT = 3 \times \int_{293}^{353} (31.38 + 13.4 \times 10^{-3}T)dT = 6.42 \text{ kJ}$$

或 $\Delta U = Q + W = (7.92 - 1.50) \text{ kJ} = 6.42 \text{ kJ}$

5. $C_{p,m} = 2.5R$ 的某理想气体 4mol, 由始态 100K, 100dm³, 先恒压加热使体积增大到 150dm³, 再恒容加热使压力增大到 150kPa, 求过程的 W 、 Q 、 ΔU 和 ΔH 。

解 $n = 4 \text{ mol}$, 理想气体, $C_{p,m} = 2.5R$, $C_{V,m} = 1.5R$

$$\left\{ \begin{array}{l} p_1 = 100 \text{ kPa} \\ V_1 = 100 \text{ dm}^3 \\ T_1 \end{array} \right\} \xrightarrow{dp=0} \left\{ \begin{array}{l} p_1 = p_2 \\ V_2 = 150 \text{ dm}^3 \\ T_2 \end{array} \right\} \xrightarrow{dV=0} \left\{ \begin{array}{l} p_3 = 150 \text{ kPa} \\ V_3 = V_2 \\ T_3 \end{array} \right\}$$

$$T_1 = \frac{p_1 V_1}{nR} = \frac{100 \times 100}{4 \times 8.314} = 300.70 \text{ (K)}, T_3 = \frac{p_3 V_3}{nR} = \frac{150 \times 150}{4 \times 8.314} = 676.57 \text{ (K)}$$

由于 ΔU 和 ΔH 只取决于始末态而与中间过程无关, 所以

$$\Delta U = nC_{V,m}(T_3 - T_1) = 4 \times 1.5 \times 8.314 \times (676.57 - 300.70) = 18749.8 \text{ (J)} = 18.75 \text{ (kJ)}$$

$$\Delta H = nC_{p,m}(T_3 - T_1) = 4 \times 2.5 \times 8.314 \times (676.57 - 300.70) = 31249.8 \text{ (J)} = 31.25 \text{ (kJ)}$$

$$W = W_1 + W_2 = W_1 = -p(V_2 - V_1) = -100 \times (150 - 100) = -5000 \text{ (J)} = -5.00 \text{ (kJ)}$$

$$Q = \Delta U - W = 18.75 + 5 = 23.75 \text{ (kJ)}$$

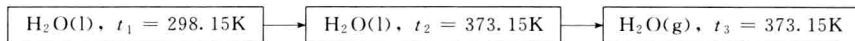
计算 Q 也可以:

因 $T_2 = \frac{p_2 V_2}{nR} = \frac{100 \times 150}{4 \times 8.3145} = 451.05 \text{ (K)}$

$$\begin{aligned}Q &= Q_1 + Q_2 = \Delta H_1 + \Delta U_2 = nR[2.5(T_2 - T_1) + 1.5(T_3 - T_2)] \\ &= 4 \times 8.3145 \times [2.5 \times (451.05 - 300.70) + 1.5 \times (676.57 - 451.05)] \\ &= 23751 \text{ (J)} = 23.75 \text{ (kJ)}\end{aligned}$$

6. 3.5mol $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 于恒定 101.325kPa 压力下由 $t_1 = 25^\circ\text{C}$ 升温并蒸发成 $t_2 = 100^\circ\text{C}$ 的 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 。求过程的热 Q 、 W 及系统的 ΔU 和 ΔH 。已知 $\Delta_{\text{vap}}H_m(\text{H}_2\text{O}, 100^\circ\text{C}) = 40.637 \text{ kJ/mol}$; 25~100°C 范围内水的 $C_{p,m} = 75.6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 蒸气看作理想气体。

解 变化过程



恒压下

$$Q_1 = \Delta H_1 = 3.5 \times 75.6 \times (373.15 - 298.15) = 19.845 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1}), W_1 \approx 0$$

$$Q_2 = \Delta H_2 = 3.5 \times 40.637 = 142.230 \text{ (kJ)},$$

$$W_2 = -pV(\text{g}) = -nRT = -3.5 \times 8.314 \times 373.15 = -10858 \text{ (J)} = -10.858 \text{ (kJ)}$$

$$Q = \Delta H = Q_1 + Q_2 = 162.075 \text{ kJ}$$

$$\Delta U = Q + W = 162.075 \text{ kJ} - 10.858 \text{ kJ} = 151.217 \text{ kJ}$$

7. 单原子理想气体 A 与双原子理想气体 B 的混合物共 5mol, 摩尔分数 $y_B = 0.4$, 始态温度 $T_1 = 400 \text{ K}$, 压力 $p_1 = 200 \text{ kPa}$ 。今该混合气体绝热反抗恒外压 $p = 100 \text{ kPa}$ 膨胀到平衡态。求末态温度 T_2 及过程的 W 、 ΔU 、 ΔH 。

