




高等学校理工类课程学习辅导丛书

物理化学简明教程 学习指南

配套《物理化学简明教程》

■ 北京化工大学

■ 张丽丹 马丽景 贾建光 吕志 编

 高等教育出版社
HIGHER EDUCATION PRESS



014035385

064-42
39

高等学校理工类课程学习辅导丛书

物理化学简明教程 学习指南

Wuli Huaxue Jianming Jiaocheng Xuexi Zhinan

配套《物理化学简明教程》

■ 北京化工大学

■ 张丽丹 马丽景 贾建光 吕志 编



 高等教育出版社·北京
HIGHER EDUCATION PRESS BEIJING



北航

C1715301

D64-42
39

内容简介

本书为配合《物理化学简明教程》(北京化工大学张丽丹等编)而编写的学习指南。本书归纳总结了物理化学的知识点,给出了各章的学习要点,同时将主教材中的书后习题进行了详解,便于学生在学习过程中参考。通过这本书的配套使用,可以帮助学生提高科学思维能力,学会总结物理化学原理中科学逻辑规律,从而更好地掌握物理化学原理为科研及生产实践服务。

本书可作为高等学校化学、化工类专业少学时物理化学课程教学的辅助教材,也可供研究生考试复习参考。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学简明教程学习指南 / 张丽丹等编. -- 北京: 高等教育出版社, 2014.3

ISBN 978-7-04-039046-9

I. ①物… II. ①张… III. ①物理化学—高等学校—教学参考资料 IV. ①064

中国版本图书馆CIP数据核字(2013)第296183号

策划编辑	付春江	责任编辑	顾姚星	封面设计	于文燕	版式设计	杜微言
插图绘制	于博	责任校对	张小镝	责任印制	田甜		

出版发行	高等教育出版社	咨询电话	400-810-0598
社址	北京市西城区德外大街4号	网址	http://www.hep.edu.cn
邮政编码	100120		http://www.hep.com.cn
印刷	北京四季青印刷厂	网上订购	http://www.landaco.com
开本	787mm×1092mm 1/16		http://www.landaco.com.cn
印张	11.75	版次	2014年3月第1版
字数	280千字	印次	2014年3月第1次印刷
购书热线	010-58581118	定价	17.40元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换。

版权所有 侵权必究

物料号 39046-00

前 言

随着科学技术的不断发展和高等学校教学改革的深入进行,有必要深入系统地研究基础课程的教学内容,删去重复陈旧的内容,增加学科发展与交叉的新知识,处理好课程内容的相对完整与课程间的互相融合和衔接,使之达到培养创新人才的要求。

在高等教育出版社和教育部高等学校化学与化工学科教学指导委员会化学工程与工艺专业教学指导分委员会的组织下,天津大学(无机化学)、大连理工大学(有机化学)、浙江大学(分析化学)和北京化工大学(物理化学)四校的相关教师,根据化工类工程教育专业认证的要求,结合化学工程与工艺专业培养方案与规范,兼顾相关专业的需求,联合编写《无机化学简明教程》、《有机化学简明教程》、《分析化学简明教程》和《物理化学简明教程》等教材。为了更好地使用这套教材,我们分别为这套教材编写了配套使用的学习指导书,本书即为其中一本。

本书编排与主教材同步,共分为十章,分别为热力学基本原理(分为三章介绍)、多组分系统热力学、化学平衡、相平衡、统计热力学初步、电化学、化学反应动力学基础及界面现象与胶体。书中对各章的物理化学原理进行了系统的归纳总结,每章开始总结出本章的学习要点,使得在学习物理化学原理的同时,学习和掌握物理化学的科学思维方法、教材中各章节之间的逻辑关系,从而更好地掌握物理化学原理为科研和生产实践服务。本书重点归纳总结了物理化学中重要的基本概念、基本原理、基本公式及重点问题,有利于教师的教学和学生自学。同时对每章的习题进行了详细的解析,使学生进一步加深对所学内容的深入理解,能够运用所学的知识分析问题,从而提高解决问题的能力。

本书中涉及诸多物理量,其符号及运算均按照国家标准及 ISO 国际标准执行,物理量的单位采用国际单位制(SI)单位及我国规定的法定计量单位。公式后序号与主教材不一一对应,本书可独立使用。* 亦为自学内容。

除本书外,《物理化学简明教程》还配套有多媒体电子教案等教学资料。以配合物理化学的学习,帮助学生理解物理化学学习内容的理解。

参加本书编写的人员均具有多年从事物理化学教学主讲、参与教学改革和教学研究,并具有较丰富的实践经验的老师,各章执笔人分别是张丽丹(热力学基本原理,分三章介绍)、吕志(多组分系统热力学、化学平衡、统计热力学初步)、贾建光(相平衡、电化学)、马丽景(化学反应动力学基础、界面现象与胶体)。高等教育出版社编辑付春江老师为本书出版做了大量工作。在此表示衷心的感谢!

由于编者水平有限,书中的错误及不当之处在所难免,衷心希望读者批评指正并提出宝贵意见。

编 者

2013年8月

目 录

第一章 气体的性质及状态方程	1	学习要点	80
学习要点	1	习题解答	86
习题解答	4	第七章 统计热力学初步	94
第二章 热力学第一定律	9	学习要点	94
学习要点	9	习题解答	103
习题解答	17	第八章 电化学	108
第三章 热力学第二定律	27	学习要点	108
学习要点	27	习题解答	115
习题解答	38	第九章 化学动力学基础	123
第四章 多组分系统热力学	50	学习要点	123
学习要点	50	习题解答	132
习题解答	59	第十章 界面现象与胶体	146
第五章 化学平衡	64	学习要点	146
学习要点	64	习题解答	153
习题解答	72	综合练习试题	161
第六章 相平衡	80	附录	167

第 一 章 气体的性质及状态方程

学习要点

一、理想气体 p, V, T 性质及其状态方程

物质的聚集状态主要有三种:气态(g)、液态(l)和固态(s)。气态与液态又称为流体(fl),液态与固态又称为凝聚态(cd)。决定物质聚集状态的主要因素:

- ① 分子间相互作用力;
- ② 分子的无规则热运动。

理想气体微观模型为

- ① 气体分子本身体积可以忽略不计,假想为几何质点;
- ② 分子之间相互作用力可以忽略不计;
- ③ 分子之间的碰撞认为是完全的弹性碰撞。

1. 三个低压定律

(1) 玻意耳-马里奥特定律:在低压下且温度一定时,一定量气体的体积与压力成反比,即

$$p \propto \frac{1}{V} \quad \text{或} \quad pV = \text{常数} \quad (1.1.1)$$

(2) 查理-盖吕萨克定律:低压时一定量气体的体积与温度成正比,即

$$V \propto T \quad \text{或} \quad \frac{V}{T} = \text{常数} \quad (1.1.2)$$

(3) 阿伏伽德罗定律:在温度和压力一定时,气体所占有的体积同物质的量成正比,即

$$V \propto n \quad \text{或} \quad \frac{V}{n} = \text{常数} \quad (1.1.3)$$

当 $T=273.15 \text{ K}$, $p=101.325 \text{ kPa}$ 时, 1 mol 气体的体积 $V_m = 22.4 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

2. 理想气体状态方程

理想气体状态方程:

$$pV = nRT \quad (1.1.4a)$$

或以物质的量为 1 mol 表示,即

$$pV_m = RT \quad (1.1.4b)$$

式中物理量的单位： p —[Pa]， V —[m³]， T —[K]， n —[mol]， V_m —[m³·mol⁻¹]。

R 为摩尔气体常数，单位为 J·mol⁻¹·K⁻¹。

理想气体的宏观定义：凡在任何温度、任何压力下均符合理想气体状态方程的气体，称为理想气体。

3. 道尔顿分压定律及阿马加分体积定律

(1) 道尔顿分压定律

混合气体中某组分 B 单独存在，且具有与混合气体相同的温度、体积时的压力称为组分 B 的分压。用 p_B 表示。

混合气体的总压等于混合气体各组分的分压之和，称为道尔顿分压定律。

$$p_{\text{总}} = \sum_B p_B \quad (1.1.5a)$$

推论：混合气体中组分 B 的分压等于混合气体的总压与组分 B 摩尔分数的乘积。

$$p_B = p_{\text{总}} \cdot y_B \quad (1.1.5b)$$

式(1.1.5b)对实际气体也适用。

(2) 阿马加分体积定律

混合气体中某组分 B 单独存在，且具有与混合气体相同的温度、压力时的体积称为组分 B 的分体积。用 V_B 表示。

混合气体的总体积等于混合气体各组分的分体积之和，称为阿马加分体积定律。

$$V_{\text{总}} = \sum_B V_B \quad (1.1.6a)$$

推论：混合气体组分 B 的分体积等于混合气体的总体积与组分 B 摩尔分数的乘积。

$$V_B = V_{\text{总}} \cdot y_B \quad (1.1.6b)$$

式(1.1.6b)对压力较高的实际气体不适用。

二、CO₂ 气体的液化及临界性质

1. 液体的饱和蒸气压及 CO₂ 气体的液化

(1) 液体的饱和蒸气压

一定温度下，某纯液体于密闭的真空容器中，容器内液体发生气、液相变化，当液体的蒸发速率和蒸气的凝结速率相等时，液体上方蒸气的压力称为该液体在该温度下的饱和蒸气压。液体的饱和蒸气压是温度的函数。

(2) CO₂ 气体的液化

CO₂ 的等温曲线如图 1-1：

① 当 $T < T_c$ 时，低压时曲线 ab 段 CO₂ 呈气态， be 段保持压力不变，呈气液平衡状态，继续

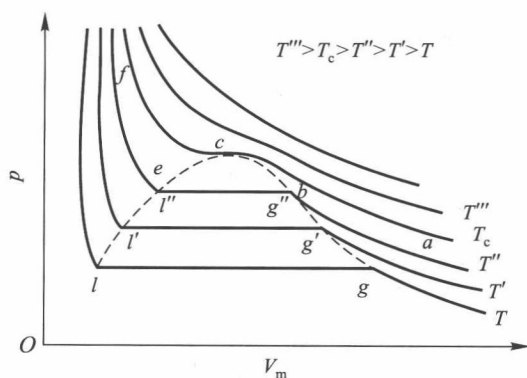


图 1-1 CO₂ 在不同温度下的 p - V_m 曲线

压缩,表现出液体的难压缩性。

② 当 $T > T_c$ 时,气体不能液化,温度越高,越接近于理想气体行为。

③ 当 $T = T_c$ 时, c 点定义为临界点。

2. 临界状态及其临界性质

p_c 、 $V_{m,c}$ 、 T_c 分别为临界压力、临界摩尔体积和临界温度,统称为临界参数。

物质处于临界点处具有如下性质:

(1) 临界点处气体的摩尔体积与液体的摩尔体积相等, $V_{m,c}(g) = V_{m,c}(l)$, 该条件下呈气液不分状态,是一种特殊的流体。

(2) 在临界点处,物质的等温曲线的一阶导数和二阶导数为零:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V_m}\right)_{T_c} = 0; \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V_m^2}\right)_{T_c} = 0 \quad (1.2.1)$$

(3) 在临界温度下,临界压力是气体能够液化的最低压力。

三、范德华状态方程

1 mol 实际气体的范德华方程:

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT \quad (1.3.1a)$$

物质的量为 n 的范德华状态方程为

$$\left(p + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \quad (1.3.1b)$$

式中 a 、 b 分别为范德华状态方程的压力修正因子和体积修正因子,统称为范德华参数。

四、对应状态原理及普遍化压缩因子图

1. 压缩因子 Z

压缩因子为实际气体的 p 、 V 、 T 偏离理想气体的 p 、 V 、 T 的行为,定义:

$$Z = \frac{pV}{nRT} \quad \text{或} \quad Z = \frac{pV_m}{RT} \quad (1.4.1)$$

若 $Z = 1$ 时,实际气体与理想气体无偏差;

若 $Z > 1$ 时,实际气体比理想气体难压缩;

若 $Z < 1$ 时,实际气体比理想气体易压缩。

2. 对比参数

实际气体的 p 、 V 、 T 分别除以临界参数 p_c 、 V_c 、 T_c 得对比参数,即

$$p_r = \frac{p}{p_c} \quad (1.4.2a)$$

$$T_r = \frac{T}{T_c} \quad (1.4.2b)$$

$$V_r = \frac{V}{V_c} \quad (1.4.2c)$$

式中 p_r 、 V_r 、 T_r 分别为对比压力、对比体积、对比温度，统称为对比参数。对非极性气体 (H_2 、He、Ne) 特例，如下：

$$p_r = \frac{p}{p_c + 910.6 \text{ kPa}} \quad (1.4.3a)$$

$$T_r = \frac{T}{T_c + 8 \text{ K}} \quad (1.4.3b)$$

3. 对应状态原理

对比参数 p_r 、 T_r 、 V_r 之间大致存在着一个普遍适用的关系式

$$f(p_r, T_r, V_r) = 0 \quad (1.4.4)$$

由此关系式表明，不同的气体若有两个对比参数彼此相等，则第三个对比参数具有相同的值，该原理称为对应状态原理。人们把具有相同对比参数的物质称为具有相同的对应状态。

4. 普遍化压缩因子图

普遍化压缩因子图如图 1-2：

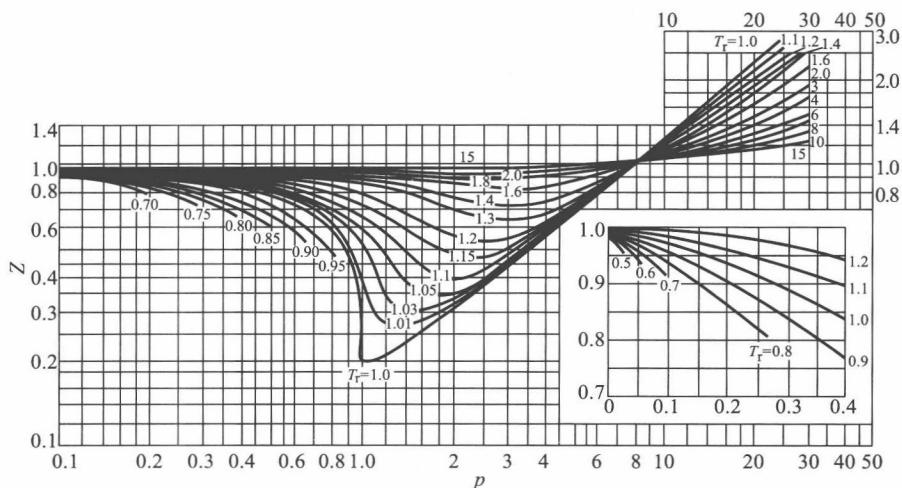


图 1-2 普遍化压缩因子图

用普遍化压缩因子图可计算实际气体的 p 、 V 、 T 关系。

习题解答

1. 某理想气体在温度 $T=298.15 \text{ K}$ ，压力 $p=160 \text{ kPa}$ ，计算该气体的摩尔体积。

解：根据理想气体状态方程 $pV_m = RT$

$$V_m = \frac{RT}{p} = \frac{8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 298.15 \text{ K}}{160 \text{ kPa}}$$

$$= 15.49 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

2. 一加压容器中盛有 170 kg 15.0 MPa 的 N_2 , 298.15 K 时, 以 $20 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ 的流速进入反应器, 问该容器中的 N_2 能够使用多少小时?

解: 根据理想气体状态方程, 首先计算该容器中 N_2 的体积

$$V = \frac{nRT}{p} = \frac{mRT}{M} = \frac{170 \times 1000}{28} \text{ mol} \times \frac{8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 298.15 \text{ K}}{15 \times 1000 \text{ kPa}}$$

$$= 1003.33 \text{ dm}^3 = 1003.33 \times 1000 \text{ cm}^3$$

根据流速 N_2 能够使用的时间

$$t = \frac{V}{v} = \frac{1003.33 \times 1000 \text{ cm}^3}{20 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}} = 50166.5 \text{ min} = 836 \text{ h}$$

3. 273.15 K、101.325 kPa 的条件下称为气体的标准状况, 求 O_2 在标准状况下的密度。

解: 根据理想气体状态方程

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

$$\rho = \frac{pM}{RT} = \frac{101.325 \text{ kPa} \times 32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 273.15 \text{ K}} = 1.43 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$$

4. 298.15 K, 将 CO 和 H_2 混合气体充入抽真空的 20 dm^3 的容器中, 压力达到 247.89 kPa, 测得容器内气体的质量为 30 g, 试计算该混合气体中每种组分的摩尔分数和分压力。

解: 根据理想气体状态方程

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

混合气体的平均摩尔质量

$$M_{\text{平均}} = \frac{mRT}{pV} = \frac{30 \text{ g} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 298.15 \text{ K}}{247.89 \text{ kPa} \times 20 \text{ dm}^3} = 15 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

由混合气体的平均摩尔质量关系

$$M_{\text{平均}} = y_{\text{CO}} \cdot M_{\text{CO}} + y_{\text{H}_2} \cdot M_{\text{H}_2}$$

$$y_{\text{CO}} + y_{\text{H}_2} = 1$$

解方程得

$$y_{\text{CO}} = 0.5$$

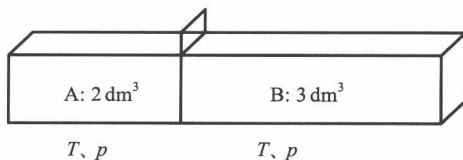
$$y_{\text{H}_2} = 0.5$$

则, 各气体的分压力为

$$p_{\text{CO}} = p_{\text{H}_2} = 247.89 \text{ kPa} \times 0.5 = 123.94 \text{ kPa}$$

5. A、B两种理想气体在等温、等压条件下分别充入带有隔板的体积分别为 2 dm^3 和 3 dm^3 的刚性容器内。抽去隔板后,求混合气体中 A、B 的分压力之比和分体积之比。

解:带有隔板的体积分别为 2 dm^3 和 3 dm^3 的刚性容器,见 5 题图。



由分体积定义

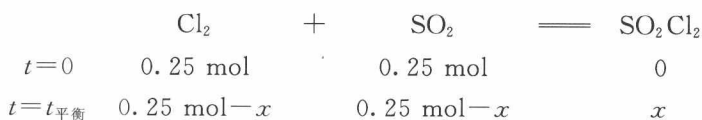
$$n_B = \frac{pV_B}{RT}$$

$$\frac{n_B}{n_A} = \frac{\frac{pV_B}{RT}}{\frac{pV_A}{RT}} = \frac{3}{2}$$

$$\frac{p_B}{p_A} = \frac{n_B}{n_A} = \frac{V_B}{V_A} = \frac{3}{2}$$

6. 在 2.0 dm^3 真空容器中,装入 0.25 mol Cl_2 和 0.25 mol SO_2 。190 K 时 Cl_2 和 SO_2 部分反应为 SO_2Cl_2 ,当平衡时容器压力变为 212.35 kPa ,求平衡时各气体的分压力。

解:有反应:



$$n_{\text{总}} = 0.25 \text{ mol} - x + 0.25 \text{ mol} - x + x = 0.5 \text{ mol} - x$$

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

$$n_{\text{总}} = \frac{pV}{RT} = \frac{212.35 \text{ kPa} \times 2 \text{ dm}^3}{8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 190 \text{ K}} = 0.269 \text{ mol}$$

$$0.5 \text{ mol} - x = 0.269 \text{ mol}$$

$$x = 0.231 \text{ mol}$$

$$y_{\text{Cl}_2} = y_{\text{SO}_2} = \frac{0.25 \text{ mol} - 0.231 \text{ mol}}{0.269 \text{ mol}} = 0.07$$

$$y_{\text{SO}_2\text{Cl}_2} = \frac{0.231 \text{ mol}}{0.269 \text{ mol}} = 0.86$$

$$p_{\text{Cl}_2} = p_{\text{SO}_2} = 14.86 \text{ kPa}$$

$$p_{\text{SO}_2\text{Cl}_2} = 182.62 \text{ kPa}$$

7. 某温度 T 条件下有 2 dm^3 的湿空气, 压力为 101.325 kPa , 其中水蒸气的分压力为 12.33 kPa 。求 N_2 和 O_2 在湿空气中的分压力。(设空气中 N_2 和 O_2 的体积分数分别为 0.21 和 0.79)

解: 空气中水蒸气的摩尔分数

$$y_{\text{空气}} = \frac{p_{\text{空气}}}{p} = \frac{12.33 \text{ kPa}}{101.325 \text{ kPa}} = 0.122$$

$$\begin{cases} y_{\text{O}_2} + y_{\text{N}_2} = 1 - 0.122 = 0.878 \\ \frac{y_{\text{O}_2}}{y_{\text{N}_2}} = \frac{0.79}{0.21} \end{cases}$$

解方程, 得

$$\begin{aligned} y_{\text{O}_2} &= 0.694 \\ y_{\text{N}_2} &= 0.184 \\ p_{\text{O}_2} &= 70.31 \text{ kPa} \\ p_{\text{N}_2} &= 18.69 \text{ kPa} \end{aligned}$$

8. 有 1 mol CH_4 气体在 273.15 K 时的摩尔体积为 $22.35 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, 设 CH_4 气体为范德华气体, 试求其压力并与理想气体作比较。

解: 查数据得范德华气体常数

$$\begin{aligned} a &= 0.228 \text{ Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2} \\ b &= 0.427 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT$$

$$p_{\text{范德华气体}} = \frac{RT}{(V_m - b)} - \frac{a}{V_m^2} = \left(\frac{8.314 \times 273.15}{22.35 \times 10^{-3} - 0.427 \times 10^{-4}} - \frac{0.228}{(22.35 \times 10^{-3})^2}\right) \text{ Pa} = 101.34 \text{ kPa}$$

$$p_{\text{理想}} = \frac{nRT}{V} = \frac{1 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 273.15 \text{ K}}{22.35 \text{ dm}^3} = 101.61 \text{ kPa}$$

9. 某气体的对比温度为 1.1 , 对比压力为 1.6 , 利用普遍化压缩因子图计算 1 mol 该气体温度 $T = 300 \text{ K}$, 压力 $p = 300 \text{ kPa}$ 时的体积 V , 并说明该气体与理想气体相比较的压缩难易。

解: 查普遍化压缩因子图, 当 $T_r = 1.1$, $p_r = 1.6$ 时, 压缩因子 $Z = 0.45$

则: 当气体温度 $T = 300 \text{ K}$, 压力 $p = 300 \text{ kPa}$ 时的体积:

$$\begin{aligned} V &= \frac{ZRT}{p} = \frac{0.45 \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 300 \text{ K}}{300 \text{ kPa}} \\ &= 3.741 \text{ dm}^3 \end{aligned}$$

而按照理想气体状态方程计算, 该条件下的体积:

$$\begin{aligned} V &= \frac{nRT}{p} = \frac{8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 300 \text{ K}}{300 \text{ kPa}} \\ &= 8.314 \text{ dm}^3 \end{aligned}$$

该实际气体比理想气体易压缩。

10. 采用普遍化压缩因子图计算 CO_2 气体温度 $T=300\text{K}$, $V_m=4\text{ dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ 时的压力。

解: 查表得 CO_2 的 $T_c=304.3\text{ K}$, $p_c=7.39\times 10^3\text{ kPa}$

$$Z = \frac{pV_m}{RT} = \frac{p_c V_m}{RT} \cdot p_r = \frac{7.39 \times 10^3 \times 4}{8.314 \times 300} \cdot p_r = 11.85 p_r$$

$$T_r = \frac{T}{T_c} = \frac{300\text{ K}}{304.3\text{ K}} = 0.986$$

在普遍化压缩因子图上作直线 $Z=11.85 p_r$

与 $T_r=0.986$ 等温线交点对应的 $Z=0.98$

$$p = \frac{RT}{V_m} = \frac{0.98 \times 7.39 \times 10^3 \times 300}{4 \times 10^{-3}} \text{ Pa} = 611.08\text{ kPa}$$

第 二 章 热力学第一定律

学习要点

一、基本概念及热力学第一定律

1. 基本概念

(1) 系统和环境

研究对象称为**系统**，而系统以外与之具有相互联系的那部分物质或空间称为**环境**。系统的分类有

- ① **隔离系统**又称**孤立系统**：系统与环境之间既无能量交换也无物质交换。
- ② **封闭系统**：系统与环境之间有能量交换，无物质交换。
- ③ **敞开系统**：系统与环境之间既有能量交换，也有物质交换。

(2) 系统的性质

① **广度性质**：又称为**容量性质**，这类性质与系统的物质的量有关，若系统分割成若干部分时，系统的该性质等于若干部分性质的加和。

② **强度性质**：这类性质由系统自身特性所决定，系统分割成若干部分时，该性质不具有加和关系，与系统的物质的量无关。

(3) 状态及状态函数

热力学系统的状态是系统中所有物理性质和化学性质的综合表现。而描述系统状态的热力学性质的函数称为**状态函数**。

状态函数的变化只与系统的始终态有关，与变化的具体途径无关。

(4) 热力学平衡态

- ① **热平衡**：系统内无绝热壁分隔时，各处温度相同。
- ② **力平衡**：系统内无刚性壁分隔时，各处压力相同。
- ③ **相平衡**：当系统中存在两相以上时，系统中各相组成和数量不随时间变化。
- ④ **化学平衡**：当系统中存在化学反应时，系统中各物质的组成和数量不随时间变化。

(5) 过程与途径

在一定条件下，系统由始态变化到终态，发生的变化过程称为**热力学过程**，简称**过程**。始态变化到终态的具体历程则称为**途径**。

热力学常见过程：

- ① **等温过程**：系统始态与终态温度相同，且变化过程中环境温度也相同，则称此过程为等温

过程。

② **等容过程**: 系统状态在变化过程中体积始终保持恒定, 则称此过程为等容过程。

③ **等压过程**: 系统始态与终态压力相同, 且变化过程中始终等于环境压力, 则称此过程为等压过程。

④ **绝热过程**: 系统与环境在变化过程中没有热交换, 则称此过程为绝热过程。

⑤ **循环过程**: 系统由始态经历一系列的变化又回到始态的过程称为循环过程。循环过程系统所有状态函数的变化量均为零。

(6) 热与功

系统与环境之间, 由温度差引起的能量交换的形式称为热, 用 Q 表示。规定 $Q > 0$ 表示系统吸热, $Q < 0$ 表示系统放热。热的单位为 J。

系统与环境之间除热之外的能量交换形式称为功, 用 W 表示, 规定系统得到功为正, $W > 0$; 系统对环境做功为负, $W < 0$ 。系统因体积变化与环境之间交换的能量称为体积功, 除此之外的功称为非体积功, 用 W' 表示, 单位为 J。

当系统由 V_1 连续变化到 V_2 时, 产生的体积功为

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} p_{\text{外}} dV \quad (2.1.1)$$

(7) 可逆过程

系统在变化过程中, 经历一系列无限接近平衡条件下的过程, 在热力学上称为可逆过程。

(8) 热力学能

热力学能是系统内部所有能量的总和, 包括分子的动能和分子间势能。

2. 热力学第一定律

热力学第一定律: 隔离系统无论经历何种变化, 其能量是守恒的。

热力学第一定律数学表达式为

$$\Delta U = Q + W \quad (2.1.2)$$

二、等容热、等压热、焓及摩尔热容

1. 等容热

等容热: 在等容且非体积功为零时, 系统与环境交换的热称作等容热, 用 Q_V 表示。等容且非体积功为零时, 系统由状态 1 变化到状态 2, 由热力学第一定律可得

$$Q_V = \Delta U \quad (2.2.1)$$

2. 等压热和焓

焓的定义为 $U + pV$, 用 H 表示。单位为 J。

等压热: 等压且非体积功为零时, 系统与环境交换的热称作等压热, 用 Q_p 表示。等压且非体积功为零时, 由状态 1 变化到状态 2, 由热力学第一定律可得

$$Q_p = \Delta H \quad (2.2.2)$$

3. 焦耳实验结论

理想气体的热力学能和焓均只是温度的函数。

4. 摩尔热容

(1) 等容摩尔热容: 1 mol 物质在等容、非体积功为零的条件下, 温度升高 1 K 时所需要的热。可用下式表示

$$C_{V,m}(T) = \frac{\delta Q_{V,m}}{dT} \quad (2.2.3)$$

等容且非体积功为零时, $\delta Q_V = dU$, 则等容摩尔热容又可以表示为

$$C_{V,m}(T) = \left(\frac{\partial U_m}{\partial T} \right)_V \quad (2.2.4)$$

等容热和热力学能变化值分别可用下两式求得

$$Q_V = \int_{T_1}^{T_2} nC_{V,m} dT \quad (2.2.5)$$

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} nC_{V,m} dT \quad (2.2.6)$$

(2) 等压摩尔热容: 1 mol 物质在等压、非体积功为零的条件下, 温度升高 1 K 时所需要的热。可用下式表示:

$$C_{p,m}(T) = \frac{\delta Q_{p,m}}{dT} \quad (2.2.7)$$

等压且非体积功为零时, $\delta Q_p = dH$, 则等压摩尔热容又可以表示为

$$C_{p,m}(T) = \left(\frac{\partial H_m}{\partial T} \right)_p \quad (2.2.8)$$

等压热和焓变分别可用下两式求得

$$Q_p = \int_{T_1}^{T_2} nC_{p,m} dT \quad (2.2.9)$$

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} nC_{p,m} dT \quad (2.2.10)$$

(3) 理想气体的等压摩尔热容和等容摩尔热容及两者之间的关系

$$C_p - C_V = nR \quad (2.2.11a)$$

对于 1 mol 理想气体:

$$C_{p,m} - C_{V,m} = R \quad (2.2.11b)$$

单原子分子

$$C_{V,m} = \frac{3}{2}R \quad (2.2.12)$$

双原子分子

$$C_{V,m} = \frac{5}{2}R \quad (2.2.13)$$

(4) 等压摩尔热容与温度的关系:

$$C_{p,m} = a + bT + cT^2 + dT^3 \quad (2.2.14a)$$

$$C_{p,m} = a + bT + cT^2 \quad (2.2.14b)$$

$$C_{p,m} = a + bT \quad (2.2.14c)$$

式中 a, b, c, d 均为经验常数。

三、热力学第一定律在理想气体 p, V, T 变化过程中的应用

1. 理想气体等温过程

$$\Delta U = 0, \Delta H = 0$$

可逆过程:

$$W = -Q = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (2.3.1a)$$

或

$$W = -Q = -nRT \ln \frac{p_1}{p_2} \quad (2.3.1b)$$

等温反抗一定外压过程:

$$W = -Q = -\int_{V_1}^{V_2} p_{\text{外}} dV = -p_{\text{外}}(V_2 - V_1) \quad (2.3.2)$$

2. 理想气体等容过程

$$W = 0$$

$$\Delta U = Q_V = \int_{T_1}^{T_2} nC_{V,m} dT \quad (2.3.3)$$

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} nC_{p,m} dT \quad (2.3.4)$$

3. 理想气体等压过程

$$\Delta H = Q_p = \int_{T_1}^{T_2} nC_{p,m} dT \quad (2.3.5)$$

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} nC_{V,m} dT \quad (2.3.6)$$

$$W = -p(V_2 - V_1) = -\Delta(nRT) \quad (2.3.7)$$

4. 理想气体绝热过程

(1) 理想气体绝热可逆过程