物理化学中的公式与概念

朱文涛　编著

清 华 大 学 出 版 社

需要全本请访问 www.ertongbook.com

(京)新登字 158 号

内 容 简 介

物理化学是一门非常重要,又是比较难学习的课程,公式多且限定条件严格,概念多又较抽象。本书作者在清华大学执教物理化学多年,深知学生学习物理化学的难点。为了帮助读者学习物理化学中的基本概念、基本公式,掌握分析问题的方法,编撰了本书。读者在学习中,若能结合本书作者编著的《物理化学》(上、下)(清华大学出版社,1995 年),将会收益更大。

本书共有热力学第一定律和第二定律、统计热力学、溶液热力学、相平衡热力学、化学平衡热力学、电化学、表面化学与胶体、化学动力学等九章。每一章都分为重要概念、主要公式和思考题三部分。对于难度较大的思考题提供了解答辅导。

读者对象:大专院校师生。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学中的公式与概念/朱文涛编著.—北京:清华大学出版社,1998

ISBN 7-302-03038-3

Ⅰ.物… Ⅱ.朱… Ⅲ.①物理化学-公式 ②物理化学-概念

Ⅳ.064-64

中国版本图书馆 CIP 数据核字(98)第 18811 号

出版者:清华大学出版社 (北京清华大学校内,邮编 100084)

http://www.tup.tsinghua.edu.cn

印刷者: 印刷厂

发行者:新华书店总店北京科技发行所

开 本:850×1168 1/32 印张:6 字数:134 千字

版 次:1998 年 8 月 第 1 版 1998 年 8 月 第 1 次印刷

书 号:ISBN 7-302-03038-3/O·196

印 数:00001～00000

定 价: 元

前　言

自编者所编写的《物理化学》(上、下册)出版以来,部分读者通过多种渠道与作者联系,希望能编写一本供复习巩固物理化学基本知识的参考书。为了满足这一要求,特编写此书供读者参考使用。

本书是在总结清华大学化学系及化工系的物理化学讨论课的基础上编写的。初学者普遍觉得物理化学中公式多,概念多,许多公式具有苛刻的适用条件和多变的表示形式,部分概念由于过于抽象而难于理解。物理化学的这一学科特点造成部分学生感到学习困难,有人甚至把物理化学视为"老虎课",觉得难以对付。鉴于这种情况,本书主要帮助学生复习物理化学的基本概念、基本公式和掌握分析问题的基本方法。在学习了物理化学的每一部分内容之后,再对本书中所提供的有关题目深入思考,反复推敲,最终得出正确的结论,这对于理解、巩固与深化基本概念和公式会有很大好处。

物理化学中的内容难点,主要靠读者自己刻苦钻研与深入思考去解决,为此编者在本书的每一章中都编写了思考题。大多数题目都是初学者容易疏忽甚至误解的,但又往往是学好物理化学所必须解决的问题,从这个意义上说,本书是学习物理化学课程的一个必要补充。书中对部分难度较大的思考题给以提示和辅导,目的是为了给读者以借鉴和启发。为了提高本书思考题的使用效果,建议首先认真独立思考,之后,还是难于解答时再参看提示和辅导。如果先看辅导然后思考,这是本末倒置,不利于概念和公式的真正掌握。

书中的量和公式,一律采用国家法定计量单位和 SI 单位制。关于功 W 的符号,现有两种不同的规定,本书规定系统做功为正(即 $W > 0$)。近来 IUPAC 建议将标准压力 p 规定为 100 kPa。为了照顾手册数据的连续性,也为了与编者所写的《物理化学》(上、下册)一致,本书取 p = 101.325 kPa。

本书承薛方渝教授在百忙中抽空详细审校,提出了许多宝贵意见,编者在此谨致谢意。

由于编者水平有限,加之时间仓促,书中定有不当甚至错误之处。恳请读者提出建议和批评,以利进一步改进和提高。

编 著 者

1998 年 2 月于清华园

目　　录

第 1 章　热力学第一定律 …… 1

1.1　**重要概念** …… 1

1.2　**主要公式** …… 4

1.3　**思考题** …… 8

第 2 章　热力学第二定律 …… 17

2.1　**重要概念和方法** …… 17

2.2　**主要公式** …… 20

2.3　**思考题** …… 27

第 3 章　统计热力学 …… 41

3.1　**重要概念** …… 41

3.2　**主要公式** …… 44

3.3　**思考题** …… 48

第 4 章　溶液热力学 …… 52

4.1　**重要概念和方法** …… 52

4.2　**主要公式** …… 57

4.3　**思考题** …… 65

第 5 章　相平衡热力学 …… 80

5.1　**重要概念和规律** …… 80

5.2　**主要公式** …… 82

需要全本请访问 www.ertongbook.com

5.3 思考题…… 84

第 6 章 化学平衡热力学 …… 96
6.1 重要概念和方法…… 96
6.2 主要公式…… 99
6.3 思考题 …… 101

第 7 章 电化学…… 108
7.1 重要概念、方法及注意事项…… 108
7.2 主要公式 …… 112
7.3 思考题 …… 120

第 8 章 表面化学与胶体…… 130
8.1 重要概念和规律 …… 130
8.2 主要公式 …… 133
8.3 思考题 …… 139

第 9 章 化学动力学…… 145
9.1 重要概念、规律和方法…… 145
9.2 主要公式 …… 149
9.3 思考题 …… 156

思考题解答辅导…… 164

第 1 章　热力学第一定律

1.1　重 要 概 念

1．状态函数与过程量

这是两类完全不同的物理量。状态函数是系统的性质，如温度(T)，压力 (p)，体积(V)，内能 (U)，焓 (H) 和定压热容 (C_p) 等，而过程量是指功(W) 和热 (Q)，它们是过程的属性。状态函数与过程量主要区别如下：

(1) 状态函数决定于系统的状态，而过程量取决于过程。所以状态函数用来描述系统状态，而过程量用于描述过程。

(2) 当系统中发生变化时，状态函数的变化只取决于系统的初末状态，而与变化的具体方式(过程)无关。因而在计算状态函数变化时，若给定过程不能或不易求得，可通过设计途径进行计算，与此相反，过程量则不可以设计途径进行计算，因为对于不同途径，它们的值可能不同。过程量，即功和热是在系统和环境之间的两种能量传递方式，在系统内部不能讨论功和热。可见在计算 W 和 Q 时，首先要明确系统是什么，其次要搞清过程的特点。

(3) 若 Y 代表某个状态函数，任意一个过程的状态函数变为 ΔY，功和热为 W 和 Q。假设该过程在相反方向进行时上述各量分别为 $\Delta Y_{逆}$、$W_{逆}$ 和 $Q_{逆}$，则

必有　　$\Delta Y = -\Delta Y_{逆}$

一般　　$W \neq -W_{逆}$

$Q \neq -Q_{逆}$

2．等温过程

环境温度恒定不变的情况下,系统初态和末态温度相同且等于环境温度的过程,即

$$T_1 = T_2 = T_{环} = 常数$$

所谓等温过程,是指上式中三个等号同时成立的过程。有人认为等温过程是系统温度始终不变的过程,这是一种误解。诚然,在某一过程中如果系统温度始终不变,则过程必是等温过程,因为该过程服从上式。但这并非等温过程的全部,只不过是等温过程的一种特殊情况。

3. 等压过程

外压(即环境压力)恒定不变的情况下,系统初态和末态的压力相同且等于外压的过程,即

$$p_1 = p_2 = p_{外} = 常数$$

所谓等压过程,是指式中三个等号同时成立的过程。有人把等压过程说成是系统压力始终不变的过程,这是一种不全面的理解,因为这只是等压过程的一种特殊情况。在热力学中会遇到 $p_1 = p_2$ 的过程,称为初末态压力相等的过程,还会遇到 $p_{外}$ = 常数的过程,称为恒外压过程,但它们都不是等压过程。对于多相系统,若各相的压力不完全相同(例如相间有刚性壁隔开时),且各相均服从上式,则整个系统经历的过程仍属于等压过程。

4. 可逆过程

它由一连串无限接近于平衡的状态所组成,所以可逆就意味着平衡。可逆过程是并非能够具体实现的过程。一切能够实际发生的过程都是不可逆的。与实际过程相比,可逆过程具有如下特点:

(1) 若以 Q_r 和 W_r 分别代表任一可逆过程的热和功,$Q_{逆}$ 和 $W_{逆}$ 代表该可逆过程在相反方向上进行时的热和功,则

$$Q_r = - Q_{逆}$$

$$W_{\mathrm{r}} = - W_{逆}$$

而实际过程中这两个等式均不成立。可逆过程的这个特点称为“双复原”,即当一个可逆过程逆向返回之后,系统和环境能够同时恢复到原来状态。所以可逆过程进行之后,在系统和环境中所产生的后果能够同时得以完全消除。

(2) 可逆过程进行的速度无限缓慢,而任何实际过程的速度都是有限的。

(3) 若在系统的初末态之间存在多个等温过程,则其中的等温可逆过程的功值最大,即

$$W_{T,\mathrm{r}} > W_{T,\mathrm{ir}}$$

5. 绝热过程(绝热膨胀或绝热压缩)

(1) 由于系统与环境不交换热量,所以在绝热过程中系统内能的增加与它从环境中所得到的功等值,即

$$\Delta U = - W$$

(2) 一般说来,在绝热过程中系统的 pVT 同时变化。

(3) 从同一状态出发,不同的绝热过程具有不同的末态。即在相同的初末态之间不会有多种绝热途径。

(4) 一个实际的绝热过程发生之后,系统不可能循任何绝热途径恢复到原来状态。

(5) 从同一初态出发,经多种绝热过程后,系统到达同一压力(或同一体积),则其中绝热可逆过程的功值最大。即

$$W_{\mathrm{r},Q=0} > W_{\mathrm{ir},Q=0}$$

(6) 与等温可逆过程相比,绝热可逆过程的压力对体积的变化更敏感。所以在 p-V 图上,绝热线比等温线要陡,即

$$\left|\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{Q=0}\right| > \left|\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T}\right|$$

6. 理想气体

理想气体严格遵守 $pV = nRT$。该方程只是实际气体在 $p\rightarrow$

0 时的极限情况,因此理想气体只是一个科学的抽象,实际上并不存在。但为了处理问题方便,在生产及科研实践中,人们均把低压下的气体近似当作理想气体。

(1) 理想气体的微观特征: 理想气体分子间没有相互作用,分子体积为零。

(2) 关于理想气体的重要结论:

① 理想气体的 U, H, C_V 和 C_p 只是温度的函数,即

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0 \qquad \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = 0$$

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = 0 \qquad \left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = 0$$

所以,在等温过程中,理想气体的内能、焓和热容均不发生变化。

② 理想气体的定压摩尔热容($C_{p,\mathrm{m}}$)与定容摩尔热容($C_{V,\mathrm{m}}$)之差等于常数 R,即

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

③ 理想气体无 Joule-Thomson 效应,即

$$\mu_{\mathrm{J-T}} = 0$$

其中 $\mu_{\mathrm{J-T}}$是 Joule-Thomson 系数。因为节流过程是等焓过程,对于理想气体等焓就意味着等温,所以理想气体节流膨胀之后,温度不发生变化。

1.2 主 要 公 式

1. $$\mathrm{d}U = \delta Q - \delta W$$

或 $$\Delta U = Q - W$$

式中 ΔU 为系统的内能变, Q 代表系统所吸收的热量, W 代表系统所做的功。此式是热力学第一定律的数学表达式,它适用于宏观静止且无外场作用的非敞开系统的任意过程。

2. $$\delta W = p_{外}\,\mathrm{d}V$$

若系统发生明显体积变化且 $p_{外}$ 是连续函数,则

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p_{外}\,\mathrm{d}V$$

其中 W 为体积功, $p_{外}$ 是环境的压力, V 为系统的体积。此式是计算体积功的通式,它可用于任何过程体积功的计算。在应用此公式时,右端的被积函数必须是环境压力。只有在可逆过程中(此时系统内部及系统与环境之间均处于力学平衡),由于 $p_{外}$ 等于系统的压力 p,才可用 p 代替 $p_{外}$。在某些常见的特定条件下,此通式演变成以下更具体的几种形式:

(1) 对于恒外压过程

$$W = p_{外}\Delta V$$

(2) 对于等压过程

$$W = p\Delta V$$

(3) 对于自由膨胀过程

$$W = 0$$

(4) 对于等容过程

$$W = 0$$

(5) 理想气体的等温可逆过程

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

3. $$H = U + pV$$

此式是焓的定义式,它适用于任意系统的平衡状态。对于任意系统中的任意过程,均满足

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

4. $$Q_p = \Delta H + W'$$

此式反映等压热与焓变的关系。其中 Q_p 是等压热, W'是等压过程中的非体积功。此式适用于任意等压过程。对于没有非体积功

需要全本请访问 www.ertongbook.com

的等压过程,此式变为

$$Q_p = \Delta H$$

5. $$\mathrm{d}H = C_p \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p$$

此式适用于任意简单物理过程(系统中只发生简单的 pVT 变化)。式中 C_p 为定压热容,其定义为

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$$

$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T$ 代表焓随压力的变化,其值可由状态方程求得,也可由公式

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

计算,其中 μ_{J-T} 是系统的 Joule-Thomson 系数。

6. $$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p \mathrm{d}T$$

此式适用于等压简单变温过程。对于理想气体,此式可用于任意简单物理过程。

7. $$Q_V = \Delta U$$

式中 Q_V 为等容热。此式适用于等容且没有非体积功的过程。

8. $$\mathrm{d}U = C_V \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V$$

此式适用于任意简单物理过程。式中 C_V 为定容热容,其定义为

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ 叫做内压,是分子间相互作用力大小的标志,其值可由状态方程求得。

9. $$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V \mathrm{d}T$$

此式适用于等容简单变温过程。对于理想气体,此式可用于一切简单物理过程。

10. $$C_p - C_V = \left(\frac{U}{V}\right)_T + p\left(\frac{V}{T}\right)_p$$

此式描述定压热容与定容热容的关系,它适用于处在平衡状态的任意系统。

11. $$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}$$

或 $$p_1 V_1^{\gamma} = p_2 V_2^{\gamma}$$

或 $$T_1^{\gamma} p_1^{1-\gamma} = T_2^{\gamma} p_2^{1-\gamma}$$

此三式叫做绝热过程方程,其中 $\gamma = C_{p,m}/C_{V,m}$,称绝热指数。绝热过程方程只适用于理想气体的绝热、可逆、不做非体积功且 γ 为常数的过程。公式常用于计算绝热过程的末态。

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

此式是 Joule-Thomson 系数的定义式,它表示在节流过程中温度随压力的变化率。

13. $$\mathrm{d}\xi = \frac{\mathrm{d}n_B}{\nu_B}$$

式中 ν_B 是物质 B 的化学计量数,ξ 为反应进度。此式适用于任意化学反应。在处理化学反应问题时,人们常利用此式将参与反应物质 B 的物质的量的变化用反应进度的变化来表示。

14. $$\Delta_r H_m = \sum_B \nu_B \Delta_f H_{m,B}$$

式中 $\Delta_r H_m$ 为化学反应的标准摩尔焓变,$\Delta_f H_{m,B}$ 为物质 B 的标准摩尔生成焓。由于各种物质的 $\Delta_f H_m$ (298.15K) 可从手册中查到,所以此式为各种反应提供了一种计算 $\Delta_r H_m$ (298.15K) 的简单方法。

15. $$\Delta_r H_m = -\sum_B \nu_B \Delta_c H_{m,B}$$

式中 $\Delta_r H_m$ 是化学反应的标准摩尔焓变,$\Delta_c H_{m,B}$ 为物质 B 的标准

摩尔燃烧焓。此式用于由燃烧焓计算反应热。

16. $$\Delta_r H_m = \Delta_r U_m + \sum_{B(g)} \nu_B \cdot RT$$

式中 $\Delta_r H_m$ 和 $\Delta_r U_m$ 分别代表一个化学反应在等压条件和等容条件下进行时的反应热，$\sum_{B(g)} \nu_B$ 为气态物质的化学计量数的代数和。此式将参与反应的所有气体物质视为理想气体，它反映等压热与等容热的关系。

17. $$\left(\frac{\Delta_r H_m}{T}\right)_p = \Delta_r C_{p,m}$$

或 $$\Delta_r H_m(T_2) = \Delta_r H_m(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_{p,m} \mathrm{d}T$$

此式称做 Kirchhoff 公式，其中 $\Delta_r H_m(T_1)$ 和 $\Delta_r H_m(T_2)$ 分别为温度 T_1 和 T_2 时的反应摩尔焓变，$\Delta_r C_{p,m}$ 为反应过程中引起的热容变化。此式表明：产物与反应物的热容差是反应热对温度变化敏感程度的度量，即热容差越大，反应热随温度的变化越大。应该注意，只有当从 T_1 到 T_2 之间参与反应的各种物质均不发生相变时，此式才能使用。Kirchhoff 公式不仅适用于计算温度对反应焓变的影响，也适用于相变焓、混合焓和溶解焓等。

1.3 思 考 题

1. 在 373.15K, 101325Pa 下，1 mol $H_2O(l)$ 蒸发成水蒸气。假设水蒸气为理想气体，因为此过程中系统的温度不变，所以 $\Delta U = 0$。由于是等压过程，所以热量 $Q_p = \int_{T_1}^{T_2} C_p \mathrm{d}T = 0$。即此过程无内能变且没有热效应。根据第一定律可知，此过程无功，即 $W = 0$。这一结论对吗？为什么？

2. 一气体从某一状态出发，分别经绝热可逆压缩和等温可逆

压缩到达一固定的体积,哪一种压缩过程所需的功多些?为什么?如果是膨胀,情况又将如何?

3. 设一气体经过如图中 A→B→C→A 的可逆循环过程,应如何在图上表示下列各量:

第 3 题

(1) 系统净做的功;

(2) B→C 过程的 ΔU;

(3) B→C 过程的 Q。

4. 任意过程的 $\mathrm{d}U$ 可以写成

$$\mathrm{d}U = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V$$

因为 $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V$,所以上式可变为

$$\mathrm{d}U = C_V \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V$$

因为 $C_V \mathrm{d}T = \delta Q$,所以

$$\mathrm{d}U = \delta Q + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V$$

将此式与热力学第一定律表达式

$$\mathrm{d}U = \delta Q - p_{外}\,\mathrm{d}V$$

相比较,可得

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = -p_{外}$$

此结论对否?如不对,错在何处?

5. 如图所示,有一个气缸,装有无重量无摩擦的理想活塞。缸内装有气体,活塞以上为真空。气缸的筒壁内侧装有多个排列得几乎无限紧密的销卡。当自下而上地逐个拔除销卡时,活塞将几乎无限缓慢地上移,气体将几乎无限缓慢地膨胀。试问这一过程是不是可逆膨胀过程?为什么?



第 5 题

6. 认为在 298.15K 及标准压力下各不同元素的稳定单质的焓的绝对数值都相等,这是有道理的吗?为什么把它们全部规定为零是可行的?

7. 原子蜕变反应及热核反应能不能用‘产物生成焓之总和减去反应物生成焓之总和”来求得热效应?为什么?

8. 因为 $Q_p = \Delta H$, $Q_V = \Delta U$,能否作如下结论: Q_p 和 Q_V 是状态函数。

9. 1 mol 理想气体在等温和恒定外压条件下由 V_1 膨胀到 V_2,此过程 $Q = p_{外}(V_2 - V_1)$。因为过程是等压过程,所以 $\Delta H = Q$,即 $\Delta H = p_{外}(V_2 - V_1)$。此结果与理想气体等温过程 $\Delta H = 0$ 是否矛盾?

10. 如图所示,一个绝热气缸带有一个理想的(无摩擦无重量)的绝热活塞,上面放置一定质量的砝码。气缸内装有理想气体,内壁绕有电阻丝。当通电时气体就慢慢地膨胀。因为这是一

个等压过程，所以 $Q_p = \Delta H$。又因为是绝热系统，$Q_p = 0$，所以此过程的 $\Delta H = 0$。此结论对吗？

第 10 题

11．100℃，101325Pa 的水向真空蒸发成 100℃，101325Pa 的水蒸气。此过程 $\Delta H = \Delta U + p\Delta V$，$p\Delta V = W$。而此过程的 $W = 0$，所以上述过程 $\Delta H = \Delta U$，此结论对吗？为什么？

12．在(a)，(b)图中，A→B 为理想气体的等温可逆过程，A→C 为绝热可逆过程。见图(a)，如果从 A 经过一个绝热不可逆过程膨胀到 p_2，则终态在 C 之左、B 之右、还是二者之间？见图(b)，如果从 A 经过一个绝热不可逆过程膨胀到 V_2，则终态将在 C 之下、B 之上、还是 B 和 C 之间？

13．有一铝制的密闭容器，容积为 1 升。预先将此容器抽成真空，后在其上面穿一小孔，于是外面 101325Pa 的空气徐徐流入容器，直至容器内空气达 101325Pa 为止(假设空气为理想气体)。(1) 因为空气流入真空，所以此过程无功。又因为空气进入容器后温度没变，即 $\Delta U = 0$，于是由第一定律可知，此过程没有热效应；(2) 因为在空气流入过程中，容器内压力逐渐增大，于是后进入的空气必克服容器内的压力而做功，而且做功越来越大，此功值无法计算。由于此过程 $\Delta U = 0$，所以热也无法计算。以上两种推

需要全本请访问 www.ertongbook.com