

中国科学技术大学

物理化学

2018 版

考研重要知识点

考研鸟独家提供

www.kaoyanniao.com

QQ : 2376541525

2018 版序

说明 :本书为 2018 年中科大物理化学复习全书的最新版本。本书在考研鸟 2017 版基础上进行了大范围修改,删除了书中不重要的知识点。新增每个知识点的考点和历年考研真题,同时在每个知识点后给出了每个知识点常考的题目,大家有问题不会的题可以咨询我们。另外在每章后附录了本章重要公式,供大家在学完一章后做一个深度总结。

关于中科大物理化学的复习计划:

第一轮复习:学习课本知识,尽量细致,每个知识点都复习到,对南大课后思考题,习题。复习每一章时可以选择中科大物理化学概念辨析范崇正版。作为对每一章的一个单元测试。

第二轮复习:选择考研鸟提供的中科大物理化学复习全书 2018 年版,本书含有物理化学每年常考知识点解析,考研真题解析。包含的考研题为知识点比较典型的考题,供大家复习时了解真题是如何考,所考知识点是什么。

第三轮复习:选择中科大历年的物理化学考研真题,做真题过程中不会的知识点要回到书本弄懂。争取真题考的每个知识点都弄懂,知道考的是什么,如何解答。

对本书中有疑问的部分可以咨询考研鸟 QQ:2376541525

欢迎加入物理化学考研交流群:群号 295976617

考研路上有我们陪伴，你不再迷茫。
选择考研鸟，你不再孤单。

2017 年初

考研鸟考研了

www.kaoyanniao.com

目录

2018 版序	3
目录	5
第 1 章 热力学第一定律	9
核心考点	9
1.1 气体分子运动论	9
1.2 实际气体方程	11
1.3 常用的状态方程	12
1.4 热力学第一定律的数学表达式	13
1.5 准静态过程和可逆过程	16
1.6 焓	18
1.7 热容	22
1.8 热力学第一定律对理想气体的应用	23
1.9 Joule-Thomson 效应---实际气体的 ΔU 和 ΔH	36
1.10 热化学	41
1.11 赫斯定律 (Hess's Law)	45
1.12 反应焓变与温度的关系---基尔霍夫定律	47
1.13 绝热反应---非等温反应	49
1.14 几种热效应	50
本章重要公式	54
第 2 章 热力学第二定律	59
核心考点	59
2.1 熵的概念	59
2.2 克劳修斯不等式	65
2.3 熵变的计算	67
2.4 热力学第二定律的本质和熵的统计意义	72
2.5 亥姆霍兹自由能和吉布斯自由能	75
2.6 ΔG 、 ΔF 的计算与应用	78

2.7 几个热力学函数间的关系	80
2.8 应用举例	83
2.9 单组分体系的两相平衡	91
2.10 热力学第三定律与规定熵	94
本章重要公式	97
第3章 化学势	102
核心考点	102
3.1 多组分系统的组成表示法	102
3.2 偏摩尔量	104
3.3 化学势	106
3.4 稀溶液中的两个经验定律	108
3.5 混合气体中各组分的化学势	112
3.6 理想溶液	116
3.7 稀溶液中各组分的化学势	121
3.8 稀溶液的依数性	123
3.9 Gibbs-Duhem 公式	129
3.10 非理想溶液	132
本章重点公式	135
第4章 相平衡	144
核心考点	144
4.1 相律	144
4.2 Clausius-Clapeyron 方程	150
4.3 二组分体系的相图及其应用	152
4.4 三组分体系的相图	175
4.5 分配定律—溶质在两互不相溶液相中的分配	180
第5章 化学平衡	184
核心考点	184
5.1 化学反应的平衡常数和等温方程式	184
5.2 平衡常数的表示式	188
5.3 复相化学平衡	192

5.4 标准生成吉布斯自由能	193
5.5 温度、压力及惰性气体对化学平衡的影响	195
本章重点公式	201
第 6 章 统计热力学	204
核心考点	204
6.1 基本概念考察	204
6.2 Boltzmann 公式的讨论	206
6.3 配分函数	208
6.4 配分函数的分离	212
6.5 各配分函数的求法及其对热力学函数的贡献	214
第 7 章 电解质溶液	228
核心考点	228
7.1 电化学的基本概念和法拉第定律	228
7.2 离子的电迁移和迁移数	230
7.3 电导	235
7.4 强电解质溶液理论简介	245
第 8 章 可逆电池的电动势及其应用	256
核心考点	256
8.1 可逆电池的书写方法及电动势的取号	256
8.2 可逆电池的热力学	259
8.3 电极电势和电池的电动势	266
8.4 浓差电池和液体接界电势的计算公式	271
8.5 电动势测定的应用	275
第 9 章 电极与极化作用	280
核心考点	280
9.1 基本概念	280
9.2 电解时电极上的竞争反应	284
本章重点公式	292
第 10 章 化学动力学	300
核心考点	300

10.1 基本概念	300
10.2 具有简单级数的反应	302
10.3 几种典型的复杂反应	308
10.4 温度对反应速率的影响	317
10.5 稳态近似法	323
本章重要公式	328
第 11 章 化学动力学二	334
核心考点	334
11.1 碰撞理论	334
11.2 过渡态理论	337
11.3 在溶液中进行反应	341
11.4 催化剂与催化作用	347
第 12 章 界面现象	350
核心考点	350
12.1 表面张力及表面 Gibbs 自由能	350
12.2 弯曲表面上的附加压力和蒸气压	352
12.3 溶液的表面吸附	359
12.4 液-固界面	363
12.5 固体表面的吸附	367
本章重要公式	375
第 13 章 胶体分散体系和大分子溶液	380
核心考点	380
13.1 基本概念	380
13.2 溶胶的动力性质	383
13.3 溶胶的光学性质	384
13.4 溶胶的电学性质	387
13.5 溶胶的稳定性和聚沉作用	392
13.6 Donnan 平衡和聚电解质溶液的渗透压	396
本章重要公式	398

第1章 热力学第一定律

核心考点

1.1 气体分子运动论

考点：分子运动的速率分布, Maxwell 速率分布定律

分子速率的三个统计平均值——最概然速率、数学平均速率与根均方速率

考试形式：结合公式考察选择题、计算题

1.1.1、理想气体状态方程： $PV=nRT$

1.1.2、分子运动的速率分布, Maxwell 速率分布定律

主要掌握分子速率的三个统计平均值——最概然速率、数学平均速率与根均方速率

$$\text{Maxwell 分子 } f(v) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{1.5} \exp \left[\frac{-mv^2}{2kT} \right] v^2$$

分子速率分布曲线与温度及分子质量的关系，结论

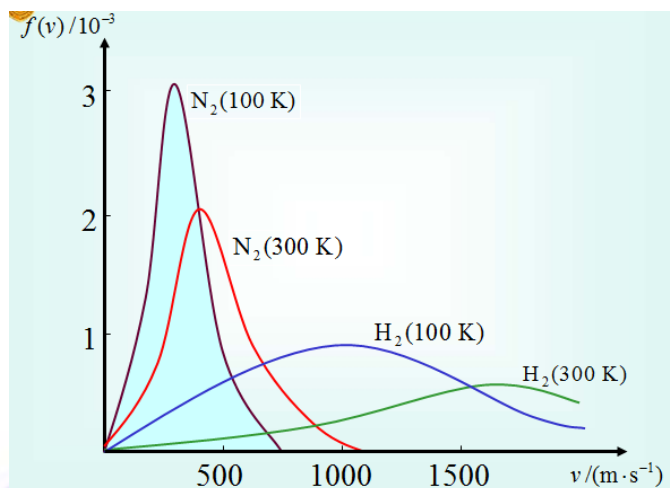
- 1、温度低时分子速率分布较集中，温度高时分子速率分布较宽
- 2、在 Maxwell 速率分布曲线上，最高点所对应的速率称为最概然速率

$$v_m = \sqrt{\frac{2RT}{M}} \quad \text{最概然速率与分子的质量或摩尔质量的平方根成反比}$$

- 3、所有分子速率的数学平均值称为分子的平均速率 $v_a = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$

- 4、根均方速率为 $u = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$

$$\text{三种速率之比为 } v_m : v_a : u = \sqrt{\frac{2kT}{m}} : \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} : \sqrt{\frac{3kT}{m}} = 1 : 1.128 : 1.224$$



1.1.3、气体分子在重力场中的分布

$$p = p_0 \exp\left(-\frac{Mgh}{RT}\right)$$

由于在同一温度下，密度与单位体积内分子数和压力成正比，所以有

$$\frac{p}{p_0} = \frac{n}{n_0} = \frac{\rho}{\rho_0}$$

则分子在重力场中分布的 Boltzmann 公式

$$\rho = \rho_0 \exp\left(-\frac{mgh}{kT}\right) \text{ 或 } n = n_0 \exp\left(-\frac{mgh}{kT}\right)$$

典型例题

Maxwell 气体分子速率分布曲线与温度的关系 温度较低时分子的速率分布较宽，温度较高时分子的速率分布较集中。

$$f(v) = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2$$

错误【解析：公式为：

考研鸟点评：此节主要考试形式为选择题。基本概念考察居多

1.2 实际气体方程

压缩因子： $Z = PV/nRT$ ，其中 P 和 V 为实际气体的 P 和 V 。压缩因子的意义。

$$pV_m = ZRT \text{ 则 } Z = \frac{pV_m}{RT}$$

1、对于理想气体，任何温度、压力下 $Z = 1$

2、对于非理想气体 $Z \neq 1$

$Z > 1$ 表示实际气体不易压缩

$Z < 1$ 表示实际气体极容易压缩

典型例题

某气体的压缩因子 Z 大于 1，说明该气体不易液化。

解析：由此可知，压缩因子的定义为： $Z = pV/nRT = pV_m/RT$ 压缩因子的量纲为一。很显然， Z 的大小反映出真实气体对理想气体的偏差程度 即 Z 等于 V_m （真实）除以 V_m （理想）对于理想气体，在任何温度压力下 Z 恒等于 1。当 $Z < 1$ 时，说明真实气体的 V_m 比同样条件下理想气体的为小，此时真实气体比理想气体易于压缩；当 $Z > 1$ 时，说明真实气体的 V_m 比同样条件下理想气体的为大，此时真实气体比理想气体难于压缩。由于 Z 反映出真实气体压缩的难易程度，所以将它称为压缩因子。

Wan der waals 方程

第一类 van der waals 修正。

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

考研鸟点评：此节主要考试形式为选择。基本概念考察居多

1.3 常用的状态方程

理想气体

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

实际气体的范德华方程

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

典型例题：南大课后习题13

13. 热膨胀系数的定义为 $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$ ，试列式表示热膨胀系数与温度、体积的关系。(1) 设气体为理想气体；(2) 设气体为 van der Waals 气体。

解 (1) 理想气体状态方程为 $pV=nRT$
在等压条件下对理想气体状态方程两边微分，得

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{nR}{p}$$

所以

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{V} \frac{nR}{p} = \frac{1}{T}$$

热膨胀系数与温度成反比，与体积无关。

(2) van der Waals 方程

$$p = \frac{nRT}{V-nb} - \frac{n^2a}{V^2}$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{nR}{V-nb}$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = -\frac{nRT}{(V-nb)^2} + \frac{2an^2}{V^3}$$

因为

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = -1$$

$$\text{所以} \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = -\frac{(\partial p / \partial T)_V}{(\partial p / \partial V)_T} = -\frac{\frac{nR}{V-nb}}{-\frac{nRT}{(V-nb)^2} + \frac{2an^2}{V^3}} = \frac{RV^3(V-nb)}{RTV^3 - 2an(V-nb)^2}$$

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{RV^2(V-nb)}{RTV^3 - 2an(V-nb)^2}$$

习题17

17. 在 273 K 时，1 mol $N_2(g)$ 的体积为 $7.03 \times 10^{-5} \text{ m}^3$ ，试用下述几种方法计算其压力，并比较所得数值的大小。(1) 用理想气体状态方程式；(2) 用 van der Waals 气体状态方程式；(3) 用压缩因子图(实测值为 $4.05 \times 10^4 \text{ kPa}$)。

$$\text{解} \quad (1) \quad p = \frac{RT}{V_m} = \left(\frac{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 273 \text{ K}}{7.03 \times 10^{-5} \text{ m}^3} \right) \text{ Pa} = 3.23 \times 10^7 \text{ Pa}$$

(2) $N_2(g)$ 的 van der Waals 常数 $a = 0.1368 \text{ Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$, $b = 0.386 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} = \left[\frac{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 273 \text{ K}}{7.03 \times 10^{-5} \text{ m}^3 - 0.386 \times 10^{-4} \text{ m}^3} - \frac{0.1368}{(7.03 \times 10^{-5} \text{ m}^3)^2} \right] \text{ Pa} = 4.39 \times 10^7 \text{ Pa}$$

考研鸟点评：此节主要考试形式为结合热力学第一定律和第二定律考察，主要为

综合性题目

1.4 热力学第一定律的数学表达式

根据热一律，体系内能的增加一定等于环境所失去的能量。即： U 一定等于体系所吸收的热加上外界对体系作的功。用数学式表示为：

$$\Delta U = Q + W$$

对微小变化： $dU = \delta Q + \delta dW$ **适用条件：适用于封闭体系的任何过程**

注意： Q 、 W 不是状态函数，不能用微分符号表示。热力学第一定律中的 W 指的是总功，而并非只是体积功。

从热力学第一定律可以得出

(1) 体系由始态变到终态，所经历途径不同， Q 、 W 都不同，但 $Q + W$ 值却是相同的，与途径无关，因为 $U = Q + W$ 。而 U 与途径无关。

(2) 对于隔离体系， $Q = 0$ ， $W = 0$ ，则 $U = 0$ 。即隔离（孤立）体系的内能是不变的，即内能守恒。

功的计算：

膨胀，体积从 V_1 到 V_2

1、自由膨胀（free expansion）

$$p_e = 0, \quad \delta W_{e,1} = -p_e dV = 0$$

2、等外压膨胀（ p_e 保持不变）

$$W_{e,2} = -p_e (V_2 - V_1)$$

3、可逆膨胀

$$W_{e,4} = -\sum p_e dV = -\sum (p_i - dp) dV = -\int_{V_1}^{V_2} p_i dV$$

理想气体条件下

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

压缩，体积从 V_1 到 V_2

1、等外压压缩

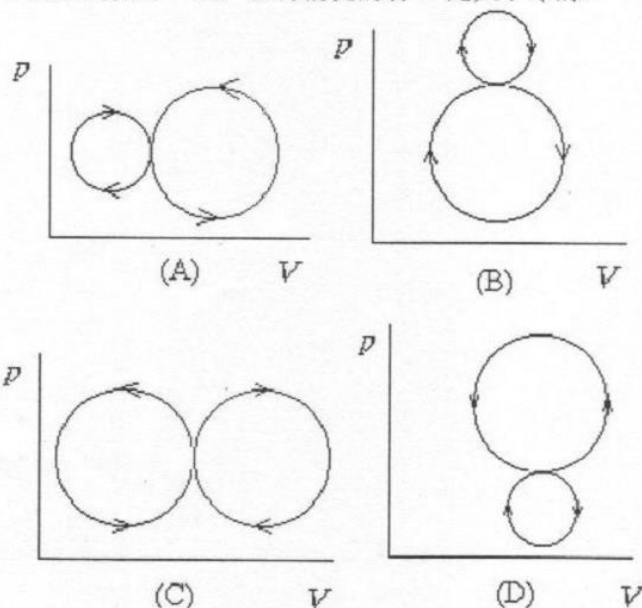
$$W'_{e,1} = -p_1(V_1 - V_2)$$

2. 可逆压缩

$$W'_{e,3} = -\int_{V_2}^{V_1} p_i dV = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

07 年考研题

10. 按下列路线循环一周，哪种情况的功 W 是大于零的：



解析：本题考查的为功的定义及 $P-V$ 图上如何计算功。根据功的定义 $\delta W = -pdV$ ，在 $P-V$ 图上顺时针为一圈功为负值，逆时针一圈功为正值。根据环境为体系做功，功为正值（体系压缩，环境对体系做功为正功），体系对环境做功，功为负值（体系膨胀对环境做功为负功）。本题根据功的最新定义应该选择 A 和 D，06 年时参考的版本为物理化学第二版，功的定义为 $\delta W = pdV$ ，所以答案选择的为 B。现在按照最新的第五版，应该选择 A 和 D，主要掌握功的定义和正负号的意义

12 年真题

1. 下列关于系统和环境的界面的叙述中正确的是：
- (A) 界面是系统与环境的边界，是由物质构成且固定存在不可移动；
 - (B) 界面是人为设想而存在的系统与环境的边界，是非物质的，只具有几何性质；
 - (C) 界面由物质构成，只具有物理性质而无化学性质；
 - (D) 界面由物质构成，具有物理及化学性质。

解析：该题主要考察基本概念，系统和环境的概念。属于简单问题，答案 B



1.5 准静态过程和可逆过程

1. 准静态过程 (Quasistatic process)

整个过程可看成是由一系列极接近于平衡的状态所构成,这种过程称为准静态过程。

它是一种理想的过程。当一个过程进行得非常慢,速度趋于零时,这个过程就趋于准静态过程。这种过程的理想化就是热力学中一个极其重要的过程,称可逆过程。

2. 可逆过程 (Reversible process)

热力学可逆过程定义:当体系经过某一过程。由状态I 变化到状态II之后,如果能使体系和环境都完全复原(即体系回到原来的状态,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)。则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

(Irreversible process)。上述理想气体等温膨胀的几种过程中,只有准静态过程才符合可逆过程的条件。

对上述膨胀过程进行压缩:

可逆过程的特点:

- (1) 可逆过程是以无限小的变化进行的,整个过程是由一连串非常接近于平衡状态所构成。
- (2) 在反向的过程中,用同样的手续,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) 在等温可逆膨胀过程中体系做最大功,在等温可逆压缩过程中环境对体系做

最小功。说明：可逆过程是一种理想的极限过程，客观世界中并不真正存在可逆过程，实际过程只能无限地趋近于它，可举出许多接近可逆情况的实际变化。如：液体在沸点时蒸发，固体在熔点时熔化，可逆电池在 $E_{外} \approx E_{电池}$ 情况下的充电放电等均可认为是可逆过程。

可逆过程与理想气体等概念一样有着重大理论意义和实际意义。

- (1) 由于它是在体系接近于平衡的状态下发生的，因此它和平衡态密切相关，下一章中讨论的一些重要热力学函数的增量 S , G 等。只有通过可逆过程才能求得。
- (2) 由于可逆过程体系能做最大功，所以从实用的观点看，这种过程最经济，效率最高，因此，将实际过程与理想的可逆过程比较，就可以确定提高实际过程效率的可能性和途径。

考研鸟点评：此节主要考试形式为选择题。基本概念考察居多

1.6 焓

一、对于不做非体积功的恒容过程

$$\Delta U = Q_V + W_e = Q_V$$

所以，恒容热效应等于体系内能的变化。

适用条件：不做非体积功的恒容封闭体系

一、对于不做非体积功的恒压过程

$$\Delta U = Q_p + W_e = Q_p - p(V_2 - V_1)$$

$$U_2 - U_1 = Q_p - p_2V_2 + p_1V_1$$

$$Q_p = (U_2 + p_2V_2) - (U_1 + p_1V_1)$$

上式中，由于 U 、 p 、 V 都是体系的状态函数，那么它们的组合 $(U + pV)$ 也一定具有状态函数的性质，把体系的 $(U + pV)$ 定义成一个新的状态函数叫焓，用符号 H 表示， H 也称为热焓 (Heat content)，即： $H = U + pV$

说明：

(1) 由于 U 的绝对值不能确定，所以 H 的绝对值也不能确定， H 是状态函数，具有能量的量纲，但没有确切的物理意义。

(2) 压热 (只有体积功时) Q_p 在数值上等于焓变，体系在等压过程中所吸收的热量全部用于使焓增加，此条件下 Q_p 值只由始终态决定，而与途径无关。

$$Q_p = H_2 - H_1$$

(3) H 是体系的状态函数，对任何状态变化过程都应有 H 存在，而不是说只有等压过程才有 H 。对**只有体积功的等压过程** H 在数值上等 Q_p 。对非等压过程计算 H 则用定义式 $H = U + (pV)$

考研鸟考点解析：

考点 1、 Q_p 等于焓变的条件，等压过程中，不做非体积功

考点 2、焓的定义考察

07 年真题

11. $\Delta H = Q_p$, 此式适用于下列那个过程:
- (A) 理想气体从 1 013 250 Pa 反抗恒定的外压 101 325 Pa 膨胀到 101 325 Pa
 - (B) 0°C , 101 325 Pa 下冰融化成水
 - (C) 电解 CuSO_4 水溶液
 - (D) 气体从 (298 K, 101 325 Pa) 可逆变化到 (373 K, 10 132.5 Pa)

考点: 考点 1, Q_p 等于焓变的条件, 等压过程中, 不做非体积功

答案 B, A 和 D 非等压过程, C 含有电功

08 年考研

8. 对于下列的四种表述:
- (1) 因为 $\Delta H = Q_p$, 所以只有等压过程才有 ΔH
 - (2) 因为 $\Delta H = Q_p$, 所以 Q_p 也具有状态焓数的性质
 - (3) 公式 $\Delta H = Q_p$ 只适用于封闭体系
 - (4) 对于封闭体系经历一个不作其它功的等压过程, 其热量只决定于体系的始态和终态
- 上述诸结论中正确的是:
- (A) (1), (4) (B) (3), (4) (C) (2), (3) (D) (1), (2)

考点: 考点 1, Q_p 等于焓变的条件, 等压过程中, 不做非体积功

答案: B, 焓变定义的考察, Q_p 不是状态函数, 只有在等压, 无非体积功条件下才等于焓变

10. 当体系将热量传递给环境之后, 体系的焓:
- (A) 必定减少
 - (B) 必定增加
 - (C) 必定不变
 - (D) 不一定改变

考点: 考点 2, 焓变的定义, 体系焓变等于 Q_p 的条件为等压, 无非体积功。

答案: D, 焓变定义的考察

09 年考研

14. 一定量的理想气体从同一始态出发, 分别经 (1) 等温压缩, (2) 绝热压缩到具有相同压力的终态, 以 H_1 , H_2 分别表示两个终态的焓值, 则有:

- (A) $H_1 > H_2$ (B) $H_1 = H_2$ (C) $H_1 < H_2$ (D) $H_1 \geq H_2$

考点: 理想气体的焓只是温度的函数, $\Delta H = nC_p \Delta T$,

问题的大小关系, 参见 12 年计算题第一大题的解答。

答案: C, 两个过程的考察。等温压缩, 绝热压缩。

典型例题

1、反应: $Zn(s) + CuSO_4(aq) \rightarrow Cu(s) + ZnSO_4(aq)$ 在 298.15K, 101.3kPa 时分别通过两个途径实现: ①在烧杯直接反应; ②在原电池中放电对外作电功, 则下列结论成立的是:

- A $Q_1 = Q_2$ B $\Delta H_1 = \Delta H_2$ C $\Delta H_2 = Q_2$ D $\Delta H_1 > \Delta H_2$

【解答: B 考点: 等温, 等压条件下, 焓是状态函数, 焓变只与始末状态有关】

2、以下关于封闭体系 ΔH 的说法中不正确的是

- A 在不作非体积功的等压过程中 $\Delta H = Q$
B 等压热效应 $Q_p = \Delta H$
C 因为 $\Delta H = Q_p$, 所以 Q_p 具有状态函数的性质

D 对于组成不变的双变量体系 $\Delta H = \int_{s_1}^{s_2} T ds + \int_{p_1}^{p_2} V dp$

【解答: C; 考点: 热函数不是状态函数】

3、如果体系内只有 1mol 的物质, 则下列各组中, 哪一组所包含的量皆为状态函数

- A Q_p 、 C_p 、 C B Q_v 、 H 、 C_v 、 C C U 、 W 、 C_p 、 C_v D U 、 H 、 P 、 T

【解答: D; 状态函数的定义, w 和 Q 都不是状态函数】

(25) 凡是在孤立体系中进行的变化, 其 ΔU 和 ΔH 的值一定是:

- (A) $\Delta U > 0, \Delta H > 0$ (B) $\Delta U = 0, \Delta H = 0$
(C) $\Delta U < 0, \Delta H < 0$
(D) $\Delta U = 0, \Delta H$ 大于、小于或等于零不能确定。

答案: D。

【考点: $\Delta H = \Delta U + \Delta(pV)$, 由于不确定 $\Delta(pV)$, 则焓变不确定】

(28) $\Delta H = Q_p$ 此式适用于哪一个过程:

- (A) 理想气体从 101325Pa 反抗恒定的 10132.5Pa 膨胀到 10132.5Pa
(B) 在 0°C、101325Pa 下, 冰融化成水
(C) 电解 CuSO_4 的水溶液
(D) 气体从 (298K, 101325Pa) 可逆变化到 (373K, 10132.5Pa)

答案: B。 $\Delta H = Q_p$ 成立的条件是恒压、 $W' = 0$ 。



1.7 热容

热容及热量的计算 C_p 与 C_v 之间的关系

一、热容的概念

定义：在无相变和化学变化的情况下，一定量均匀物质的温度升高1 K 时所吸收的热量称体系的热容。

1. 平均热容： $\bar{C} = \frac{Q_2 - Q_1}{T}$

2. 热容的定义式为： $C = \frac{\delta Q}{dT}$

3. 比热容：规定物质的数量为 1 g (或 1 kg) 的热容。

4. 摩尔热容 C_m 规定物质的数量为 1 mol 的热容。

5. 等压热容

$$C_p = \frac{\delta Q_p}{dT} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

$$\Delta H = Q_p = \int C_p dT$$

当 C_p 不随温度变化时

$$\Delta H = nC_p \Delta T$$

6. 等容热容

$$C_v = \frac{\delta Q_v}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v$$

$$\Delta U = Q_v = \int C_v dT$$

当 C_v 不随温度变化时

$$\Delta U = nC_v \Delta T$$

1.8 热力学第一定律对理想气体的应用

盖·吕萨克—焦耳实验 相变过程和化学过程 绝热过程的功和过程方程式

一、理想气体的热力学能和焓

1. 盖·吕萨克—焦耳实验 (Joseph louis Gay-lussac-Joule)

盖·吕萨克在1807 年，焦耳在1843 年设计了如下实验：

装置：一连通器，一侧装有气体，另一侧抽成真空，整个连通器放在有绝热壁的水浴中，水中插有温度计，视气体为体系，水为环境。

实验：打开活塞，观察水温有无变化。

结果： T 无变化， $T = 0$ ，即体系与环境间无热交换 $Q = 0$ ，多次实验发现，用来作膨胀实验的气体越接近理想气体， $T = 0$ 的结论越准确。推测：如果用理想气体， $T = 0$ 的结论就完全准确了。因为 $T = 0$ ， $Q = 0$ 又因为 $p_e = 0$ ， $W = 0$ ，由热一律得 $U = 0$ 。说明理想气体向真空膨胀后，内能不变。

2. 结论

(1) 理想气体的内能和焓仅是温度的函数，用数学表示为：

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

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

$$U = U(T)$$

$$H = H(T)$$

理想气体的恒温过程中，

$$\Delta U = 0$$

$$\Delta H = 0$$

理想气体的热容也只是温度的函数

典型考题：

(21) 理想气体绝热向真空膨胀，则

(A) $dS = 0, dW = 0$ (B) $dH = 0, dU = 0$

(C) $dG = 0, dH = 0$ (D) $dU = 0, dG = 0$

答案：B

二、 C_p 与 C_v 的一般关系

1. C_p 与 C_v 之差

$$\begin{aligned} C_p - C_v &= \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v \\ &= \left(\frac{\partial(U + PV)}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v \quad (\text{代入} H \text{定义式}) \\ &= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v \end{aligned}$$

根据复合函数的偏微商公式

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p &= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \\ C_p - C_v &= \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \end{aligned}$$

上式推导中没引进任何条件，所以它适用于任意单相纯物质的均匀体系。

对理想气体 $C_p - C_v = nR$

典型例题

1. 在同一温度下，某气体物质的摩尔定压热容 $C_{p,m}$ 与摩尔定容热容 $C_{v,m}$ 之间的关系为

- (A) $C_{p,m} < C_{v,m}$ (B) $C_{p,m} > C_{v,m}$ (C) $C_{p,m} = C_{v,m}$ (D) 难以比较

考点： C_p 与 C_v 之间的关系【考点：气体的 C_p 恒大于 C_v ，对理想气体 $C_p - C_v = nR$ 】

2. 理想气体的 $C_{p,m}$ 、 $C_{V,m}$

$C_{V,m}$ ：热力学能包括体系内分子的平动能、转动能、分子中原子的振动能、电子运动能、原子核能及分子间位能。由分子间能级图可知能级间距大小次序为：

电子能级 > 振动能级 > 转动能级 > 平动能级

对理想气体的等容升温（加热）过程，体系的热力学能增加，其中，原子核能不变。

由于理想气体分子间位能也不存在，又由于一般加热不会引起理想分子内电子能级和振动能级的跃迁（因为能级间距大），故理想气体的热力学能是平动能与转动能之和。

由气体分子运动论知，不论何种分子，其平动自由度为3，而转动自由度随分子形式不同而异，单原子分子转动自由度为0，双原子或线型多原子分子转动自由度为2，非线型多原子分子转动自由度为3。又据能量均分原理，对1mol 理想气体，每一运动自由度的平均能量 $E = \frac{1}{2} RT$

所以：

对单原子理想气体： $C_{V,m} = \frac{3}{2} R$ $C_{p,m} = \frac{5}{2} R$

双原子理想气体： $C_{V,m} = \frac{5}{2} R$ $C_{p,m} = \frac{7}{2} R$

非线性多原子分子： $C_{V,m} = \frac{6}{2} R$ $C_{p,m} = \frac{8}{2} R$

考点：

1、理想气体的 $C_{p,m}$ 、 $C_{V,m}$ 关系

$$\text{对单原子理想气体: } C_{V,m} = \frac{3}{2}R \quad C_{p,m} = \frac{5}{2}R$$

$$\text{双原子理想气体: } C_{V,m} = \frac{5}{2}R \quad C_{p,m} = \frac{7}{2}R$$

$$\text{非线性多原子分子: } C_{V,m} = \frac{6}{2}R \quad C_{p,m} = \frac{8}{2}R$$

07 年考研题

6. H_2O 分子气体在室温下振动运动时 $C_{V,m}$ 的贡献可以忽略不计。则它的 $C_{p,m}/C_{V,m}$ 值为 (H_2O 可当作理想气体):
(A) 1.15 (B) 1.4 (C) 1.7 (D) 1.33

考点: H_2O 是非线性多原子分子, $C_{p,m} = \frac{8}{2}R$, $C_{V,m} = \frac{6}{2}R$ 答案: D

08 年考研题

1. 2 mol CO_2 的转动能 U_r 为:
(A) $(1/2)RT$ (B) RT (C) $(3/2)RT$ (D) $2RT$

考点: 转动自由度随分子形式不同而异, 单原子分子转动自由度为 0, 双原子或线型多原子分子转动自由度为 2, 非线型多原子分子转动自由度为 3。又据能

量均分原理, 对 1mol 理想气体, 每一运动自由度的平均能量 $E = \frac{1}{2}RT$

CO_2 的为线性多原子分子, 转动自由度为 2, 转动能量 $U_r = n(2/2)RT = 2RT$ 答案 D

11 年考研题

1. (8 分) 理想气体从始态为 1000 kPa, 10 dm³, 273 K, 经过不同变化膨胀到终态体积为 100 dm³。(1) 等温可逆膨胀; (2) 绝热可逆膨胀; (3) 在终态压力下等外压绝热不可逆膨胀。分别计算不同过程的气体终态压力和所作的功。

设 $C_{V,m} = \frac{3}{2}R$, 且与温度无关。

1. (8 分)

解：气体的物质的量 $n = \frac{p_1 V_1}{RT_1} = \frac{1000 \text{ kPa} \times 10 \text{ dm}^3}{8.314 \times 273 \text{ K}} = 4.41 \text{ mol}$ (0.5 分)

(1) 等温可逆膨胀：终态压力 $p_2 = \frac{p_1 V_1}{V_2} = \frac{1000 \text{ kPa} \times 10 \text{ dm}^3}{100 \text{ dm}^3} = 100 \text{ kPa}$ ；(1 分)

$$W_1 = - \int_{V_1}^{V_2} p dV = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = -4.41 \times 8.314 \times 273 \times \ln \frac{100}{10} = -23.05 \text{ kJ} \quad (1 \text{ 分})$$

(2) 绝热可逆膨胀： $\gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{v,m}} = \frac{5}{3}$ (0.5 分)

$$\text{终态压力 } p_2' = p_1 \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^\gamma = 1000 \text{ kPa} \times \left(\frac{10}{100} \right)^{\frac{5}{3}} = 21.54 \text{ kPa} \quad (1 \text{ 分})$$

因 $Q = 0$ ，所以

$$W_2 = \Delta U_2 = n C_{v,m} (T_2' - T_1) = 4.41 \times 1.5 \times 8.314 \times (58.75 - 273) = -11.78 \text{ kJ} \quad (1 \text{ 分})$$

(3) 等外压绝热不可逆膨胀：因 $Q = 0$ ，

$$W_3 = \Delta U_3 = n C_{v,m} (T_2'' - T_1) = n C_{v,m} \left(\frac{p_2'' V_2}{nR} - T_1 \right) \quad (0.5 \text{ 分})$$

又 $W_3 = -p_2'' (V_2 - V_1)$ (0.5 分)，与上式联解得：

$$\text{终态压力 } p_2'' = 62.56 \text{ kPa} \quad (1 \text{ 分})，$$

$$W_3 = \Delta U_3 = n C_{v,m} (T_2'' - T_1) = 4.41 \times 1.5 \times 8.314 \times (170.63 - 273) = -5.63 \text{ kJ} \quad (1 \text{ 分})$$

考点：常规的考题，计算三个过程的热力学函数的变化。必须掌握等温可逆，绝热可逆，不可逆过程的膨胀和压缩过程。每年必考知识点。

三、绝热过程的功和过程方程式

1. 理想气体绝热可逆过程

对绝热过程 (Adiabatic process)，体系与环境间无热交换

$$\delta Q = 0, \delta W = dU$$

当绝热膨胀时，体系对外作功，其热力学能一定减小， T 下降。当绝热压缩时，环境对体系作功，其热力学能一定增大， T 上升。这就是说绝热过程中，温度一定变化，不为常数。

2. 理想气体的绝热可逆过程方程式

$$TV^{\gamma-1} = \text{常数}$$

$$pV^{\gamma} = \text{常数}$$

$$pT^{1-\gamma} = \text{常数}$$

3. 绝热可逆的体积功

$$W = \Delta U = C_V(T_2 - T_1)$$

$$\begin{aligned} W &= -\int_{V_1}^{V_2} p dV \\ &= -\frac{1}{1-\gamma} \left(\frac{p_2 V_2^{\gamma}}{V_2^{\gamma-1}} - \frac{p_1 V_1^{\gamma}}{V_1^{\gamma-1}} \right) \\ &= -\frac{1}{1-\gamma} (p_2 V_2 - p_1 V_1) \end{aligned}$$

$$W = \frac{nR}{\gamma-1} (T_2 - T_1)$$

4. 等温可逆与绝热可逆的比较

(1) 可逆过程方程

对等温可逆过程： $pV = K$

对绝热可逆过程： $pV^{\gamma} = K'$

(2) 等温可逆过程与绝热可逆过程比较

从两线斜率看：绝热斜率 > 等温斜率

$$\text{AB 线斜率：} \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = -\frac{p}{V}$$

$$\text{AC 线斜率：} \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_S = -\gamma \frac{p}{V}$$

$$\left| \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_S \right| > \left| \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \right|$$

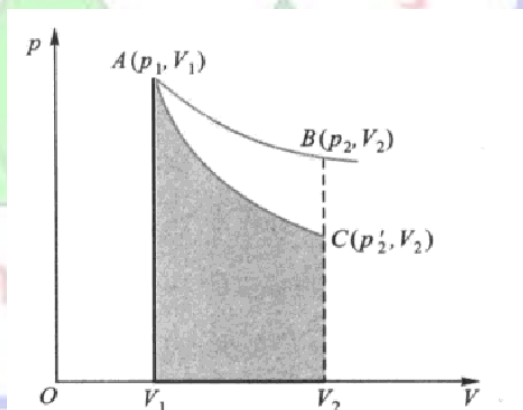


图 2.6 绝热可逆过程(AC)和等温可逆过程(AB)功的示意图

考研鸟考点解析：

- 1、热力学函数的推到，主要结合热力学第二定律来考。
- 2、三个过程，绝热可逆，等温可逆，不可逆过程的热力学函数的考察。

07 年考研题

1. 下列表达式中不正确的是：

- | | |
|---|-----------|
| (A) $(\partial U/\partial V)_S = -p$ | (适用于任何物质) |
| (B) $dS = C_p d\ln(T/K) - nR d\ln(p/p^\ominus)$ | (适用于任何物质) |
| (C) $(\partial S/\partial V)_T = (\partial p/\partial T)_V$ | (适用于任何物质) |
| (D) $(\partial U/\partial p)_T = 0$ | (适用于理想气体) |

考点：B 选项中推到中用到理想气体状态方程，并不是适用任何物质。第二定律的推到。如下题 09 年考研题相同

09 年考研题

13. 下列表达式中不正确的是：

- | | |
|---|-----------|
| (A) $(\partial U/\partial V)_S = -p$ | (适用于任何物质) |
| (B) $dS = C_p d\ln(T/K) - nR d\ln(p/p^\ominus)$ | (适用于任何物质) |
| (C) $(\partial S/\partial V)_T = (\partial p/\partial T)_V$ | (适用于任何物质) |
| (D) $(\partial U/\partial p)_T = 0$ | (适用于理想气体) |

11 年考研题

1. 理想气体从相同始态分别经绝热可逆膨胀和绝热不可逆膨胀到达相同的压力，则两个过程的终态温度和体积以及功的绝对值必定是：

- | |
|--|
| (A) $T_{\text{可逆}} > T_{\text{不可逆}}, V_{\text{可逆}} > V_{\text{不可逆}}, W_{\text{可逆}} > W_{\text{不可逆}} $ |
| (B) $T_{\text{可逆}} < T_{\text{不可逆}}, V_{\text{可逆}} < V_{\text{不可逆}}, W_{\text{可逆}} < W_{\text{不可逆}} $ |
| (C) $T_{\text{可逆}} > T_{\text{不可逆}}, V_{\text{可逆}} > V_{\text{不可逆}}, W_{\text{可逆}} < W_{\text{不可逆}} $ |
| (D) $T_{\text{可逆}} < T_{\text{不可逆}}, V_{\text{可逆}} < V_{\text{不可逆}}, W_{\text{可逆}} > W_{\text{不可逆}} $ |

解答：D 【结合绝热可逆和绝热不可逆过程推到】

12 年真题

6. 理想气体封闭系统从同一始态出发, 分别经过等温可逆、绝热可逆和绝热不可逆过程膨胀至相同的终态压力时, 下列说法正确的是:
- (A) 绝热可逆过程的终态体积最小;
 (B) 绝热不可逆过程的终态温度最小;
 (C) 等温可逆过程的功的绝对值最小;
 (D) 绝热可逆过程的功的绝对值最小。

考点: 对绝热可逆膨胀和绝热不可逆膨胀过程的考察, 画图更直观。参考 2012 年计算题第一题。

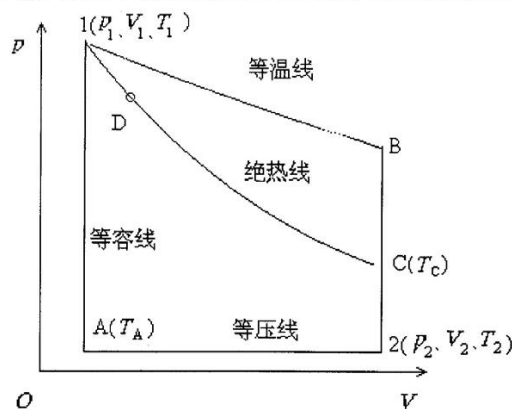
13 年考研题

6. 1 mol 单原子分子理想气体, 从 $p_1 = 202\ 650\ \text{Pa}$, $T_1 = 273\ \text{K}$ 在 $p/T = \text{常数}$ 的条件下加热, 使压力增加到 $p_2 = 405\ 300\ \text{Pa}$, 则体系做的体积功 W 为:
- (A) 0 J (B) 1.57 kJ (C) -1.57 kJ (D) 3.14 kJ

解答: A 【注意条件 p/T 恒定, 又是理想气体, 所以体积不变。则没有体积功】

1. (10 分)

某种理想气体从始态 (p_1, V_1, T_1) 经由 (1) 1-A-2; (2) 1-B-2; (3) 1-D-C-2 三种途径的准静态过程变到终态 (p_2, V_2, T_2) , 如下图所示。试求各途径变化时体系的功 W 、热 Q 及热力学能的改变 ΔU 的表达式。假定其热容为常数。



由于 U 为状态函数, 所以 3 个过程中的 U 是相同的。在理想气体的条件下, $U = U(T)$, 即内能仅是温度的函数。

从 1 到 2, 三个过程的

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} nC_v dT = nC_v(T_2 - T_1)$$

(1) 过程 1-A-2

$$1-A: W = 0$$

$$A-2: W = -\int_{V_1}^{V_2} P_2 dV = -P_2(V_2 - V_1)$$

$$1-A-2: W_{1-A-2} = -\int_{V_1}^{V_2} P_2 dV = -P_2(V_2 - V_1)$$

$$U=W+Q$$

$$\text{已知: } \Delta U = \int_{T_1}^{T_2} nC_v dT = nC_v(T_2 - T_1), \text{ 则 } Q = nC_v(T_2 - T_1) + P_2(V_2 - V_1)$$

(2) 过程 1-B-2

$$1-B: W = -\int_{V_1}^{V_2} P dV = -\int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = -nRT(\ln V_2 - \ln V_1)$$

$$B-2: W=0$$

$$W_{1-B-2} = -\int_{V_1}^{V_2} P dV = -\int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = -nRT(\ln V_2 - \ln V_1)$$

$$\text{已知: } \Delta U = \int_{T_1}^{T_2} nC_v dT = nC_v(T_2 - T_1), \text{ 则 } Q = nC_v(T_2 - T_1) + nRT(\ln V_2 - \ln V_1)$$

(3) 过程 1-D-C-2

$$1-D-C: Q=0, \Delta U = W = \int_{T_1}^{T_c} nC_v dT = nC_v(T_c - T_1)$$

$$C-2: W=0$$

$$W_{1-D-C-2} = \int_{T_1}^{T_c} nC_v dT = nC_v(T_c - T_1)$$

$$Q = nC_v(T_2 - T_1) - nC_v(T_c - T_1) = nC_v(T_2 - T_c)$$

14 年考研题

4. 1mol 理想气体经历绝热膨胀过程温度从 T_1 变化到 T_2 , 则下列关于功的计算式中哪一个正确的?

(A) $C_v(T_2 - T_1)$

(B) $C_p(T_2 - T_1)$

(C) $\frac{p_2 V_2 - p_1 V_1}{\gamma - 1}$

(D) $\frac{R(T_2 - T_1)}{\gamma - 1}$

考点：答案 A 对绝热膨胀功的计算，题目没有说明是否可逆，计算时不能套用绝热可逆过程功的计算公式。根据热力学第一定律， $U=W+Q$ ，绝热过程 $Q=0$ ， $W=U=nC_v(T_2-T_1)$

1. (10 分) 已知 1.5 mol 的 CO_2 气体放置在横截面为 100.0 cm^2 的绝热圆筒中, 其初始温度和压力分别为 288.15 K 和 911.925 kPa, 系统在等外压 151.99 kPa 下膨胀直至圆筒活塞向外移动了 15 cm。若 CO_2 气体可视为理想气体且 $C_{v,m} = 28.8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, 试计算上述变化中的 Q 、 W 、 ΔU 、 ΔT 和 ΔS 。

绝热圆筒, $Q=0$, 由 $U=W+Q$, 则 $U=W$

$$U=W=-P\Delta V=-227.98 \text{ J}$$

由 $U=nC_v\Delta T$ 得到 $\Delta T=U/nC_v=-227.98/(1.5 \times 28.8)=-5.27 \text{ K}$

$$T_1=288.15 \text{ K}, P_1=911.925 \text{ kPa}, V_1=nRT_1/P_1=0.00394 \text{ m}^3$$

$$T_2=282.87 \text{ K}, V_2=V_1+0.0015 \text{ m}^3=0.00544 \text{ m}^3$$

$$\Delta S = nR \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) + \int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_{v,m} dT}{T}$$

代入得到 $\Delta S=4.023-0.798=3.224 \text{ J/K}$

15 年考研题

1. 一般条件下, 实际气体经绝热自由膨胀后, 体系的温度将: (1)
 (A) 不变 (B) 增大
 (C) 减少 (D) 不能确定

解答: D 【解析: 实际气体经绝热自由膨胀后, $\Delta U=0$, 实际气体内能

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = C_V dT + \frac{a}{V^2} dV$$

4. 某气体状态方程式为 $pV_m = RT + \alpha p$ (α 为正数), 则该气体经节流膨胀后温度必然 (4)
 (A) 上升 (B) 下降 (C) 不变 (D) 不能确定

典型考题

- 1、气体体积功的计算式 $W = -\int P_{\text{环}} dV$ 中, 为什么要用环境的压力 $P_{\text{环}}$? 在什么情况下可用体系的压力 $P_{\text{体}}$?

$$\text{答: } \delta W = -f_{\text{外}} \cdot dl = -p_{\text{外}} \cdot A \cdot dl = -p_{\text{外}} \cdot dV$$

在体系发生定压变化过程时, 气体体积功的计算式 $W = -\int P_e dV$ 中,

可用体系的压力 $P_{\text{体}}$ 代替 P_e 。

(29) 一定量的理想气体, 从同一初态分别经历等温可逆膨胀、绝热可逆膨胀到具有相同压力的终态, 终态体积分别为 V_1 、 V_2 。

- (A) $V_1 < V_2$ (B) $V_1 = V_2$
(C) $V_1 > V_2$ (D) 无法确定

答案: C (因绝热过程无法从环境吸热, 则同样温度下压力较低, 体积较小。)

考点: 绝热不可逆与绝热可逆在P-V图上如何表示

傅献彩课后习题

- (7) 从同一始态 A 出发, 经历三种不同途径到达不同的终态: (1) 经等温可逆过程从 $A \rightarrow B$; (2) 经绝热可逆过程从 $A \rightarrow C$; (3) 经绝热不可逆过程从 $A \rightarrow D$ 。试问:
- (a) 若使终态的体积相同, D 点应位于 BC 虚线的什么位置, 为什么?
- (b) 若使终态的压力相同, D 点应位于 BC 虚线的什么位置, 为什么, 参见图 2.16。



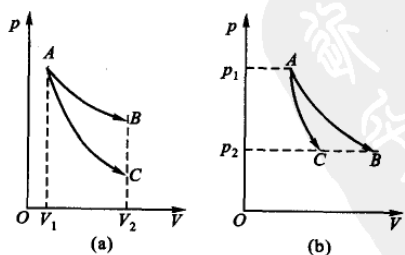


图 2-16

(7) 结果如图 2-4.

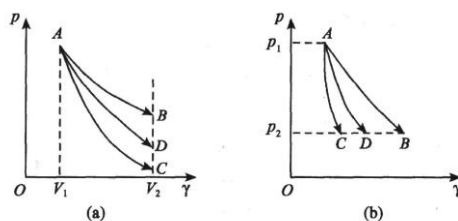


图 2-4

22. 在 298 K 时, 有一定量的单原子理想气体 ($C_{V,m}=1.5R$), 从始态 2 000 kPa 及 20 dm³ 经下列不同过程膨胀到终态压力为 100 kPa, 求各过程的 ΔU 、 ΔH 、 Q 及 W 。(1) 等温可逆膨胀; (2) 绝热可逆膨胀; (3) 以 $\delta=1.3$ 的多方过程可逆膨胀。试在 p - V 图上画出三种膨胀功的示意图, 并比较三种功的大小。

解 单原子理想气体物质的量

$$n = \frac{pV}{RT} = \left(\frac{2\,000 \times 10^3 \times 20 \times 10^{-3}}{8.314\,5 \times 298} \right) \text{ mol} = 16.144 \text{ mol}$$

(1) 等温可逆膨胀

$$\Delta U = 0, \quad \Delta H_1 = 0$$

$$W_1 = - \int_{V_1}^{V_2} p dV = - nRT \ln \frac{p_1}{p_2} = \left(-16.144 \times 8.314\,5 \times 298 \times \ln \frac{2\,000}{100} \right) \text{ J} = -119.83 \text{ kJ}$$

$$Q = -W_1 = 119.83 \text{ kJ}$$

(2) 绝热可逆膨胀

单原子理想气体

$$\gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{v,m}} = \frac{5R/2}{3R/2} = \frac{5}{3}$$

理想气体绝热可逆过程方程式

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

$$T_2 = T_1 \left(\frac{p_1}{p_2} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = 298 \times \left(\frac{2\,000}{100} \right)^{-\frac{2}{5}} \text{ K} = 89.91 \text{ K}$$

$$\Delta U = nC_{v,m}(T_2 - T_1) = [16.144 \times 1.5 \times 8.314\,5 \times (89.91 - 298)] \text{ J} = -41.90 \text{ kJ}$$

$$\Delta H = nC_{p,m}(T_2 - T_1) = [16.144 \times 2.5 \times 8.314\,5 \times (89.91 - 298)] \text{ J} = -69.83 \text{ kJ}$$

$$Q = 0$$

$$W_2 = \Delta U = -41.90 \text{ kJ}$$

(3) 以 $\delta=1.3$ 的多方过程可逆膨胀

$$p_1 V_1^\delta = p_2 V_2^\delta$$

对于理想气体, 又有 $V = nRT/p$, 代入上式即得 $p_1^{1-\delta} T_1^\delta = p_2^{1-\delta} T_2^\delta$, 所以

$$T_2 = T_1 \left(\frac{p_1}{p_2} \right)^{\frac{1-\delta}{\delta}} = 298 \times \left(\frac{2\,000}{100} \right)^{\frac{1-1.3}{1.3}} \text{ K} = 149.27 \text{ K}$$

$$\Delta U = nC_{v,m}(T_2 - T_1) = [16.144 \times 1.5 \times 8.314\,5 \times (149.27 - 298)] \text{ J} = -29.95 \text{ kJ}$$

$$\Delta H = nC_{p,m}(T_2 - T_1) = [16.144 \times 2.5 \times 8.314\,5 \times (149.27 - 298)] \text{ J} = -49.91 \text{ kJ}$$

因为多方过程 $pV^\delta = C$, 所以膨胀功为

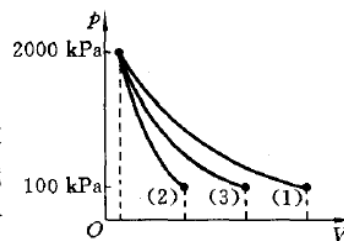
$$W_3 = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{C}{V^\delta} dV = -\frac{C}{1-\delta} \left(\frac{1}{V_2^{\delta-1}} - \frac{1}{V_1^{\delta-1}} \right) = \frac{p_2 V_2 - p_1 V_1}{\delta - 1} = \frac{nR(T_2 - T_1)}{\delta - 1}$$

代入数据得

$$W_3 = \left[\frac{16.144 \times 8.3145}{1.3 - 1} \times (149.27 - 298) \right] \text{ J} = -66.55 \text{ kJ}$$

$$Q = \Delta U - W_3 = (-29.95 + 66.55) \text{ kJ} = 36.6 \text{ kJ}$$

三种体积功的示意图如图 2-1 所示。(1)是等温可逆膨胀过程,(2)是绝热可逆膨胀过程,(3)是多方可逆膨胀过程。三条曲线下的面积即是系统所做的功。由计算结果可知 $-W_1 > -W_3 > -W_2$ 。



1.9 Joule-Thomson 效应---实际气体的 ΔU 和 ΔH

J-T 效应 J-T 系数与 J-T 转化温度实际气体的 ΔU 和 ΔH

一、焦耳-汤姆逊实验

特点：

1. 压力减小：把压力和温度恒定在 p_1 、 T_1 的某气体，连续压过多孔塞，使气体在塞右边的压力恒定在 p_2 ，由于 $p_2 < p_1$ ，所以气体膨胀，这一特殊的绝热膨胀过程称为节流膨胀。即 $\Delta P < 0$

2. 绝热过程： $Q=0$

3. 等焓过程：某一定量的气体，在塞左侧处于压力 p_1 ，温度 T_1 的条件时，所占体积为 V_1 ，经节流膨胀达塞之右侧之后，处于压力 p_2 、温度 T_2 的条件时，所占体积为 V_2 ，则这一定量的气体被压过多孔塞的过程中，接受了环境施加的功为：

$$W = -p_1V_1 + p_2V_2$$

$$U_2 + p_2V_2 = U_1 + p_1V_1$$

$$H_2 = H_1$$

结论：实际气体的节流膨胀是一个等焓过程，也可以说是绝热等焓过程。

焦耳—汤姆逊系数及转化温度

1. 焦耳-汤姆逊系数

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

2. 转化温度 (inversion temperature)，当焦耳—汤姆逊系数 0 时的温度称为转化温度，这时气体经焦-汤实验，温度不变。

3、 μ_{J-T} 是系统的强度性质。因为节流过程的 $dp < 0$ ，所以当：

$\mu_{J-T} > 0$ 经节流膨胀后, 气体温度降低。

$\mu_{J-T} < 0$ 经节流膨胀后, 气体温度升高。

$\mu_{J-T} = 0$ 经节流膨胀后, 气体温度不变。

考点：理想气体经过节流膨胀后，温度不变；实际气体经过节流膨胀后，温度可能降低，可能升高，也可能不变，由气体自身的性质决定。

07 年真题

4. 室温下, $10p^\ominus$ 的理想气体绝热节流膨胀至 $5p^\ominus$ 的过程有:

- (1) $W > 0$ (2) $T_1 > T_2$ (3) $Q = 0$ (4) $\Delta S > 0$

其正确的答案应是:

- (A) (3), (4) (B) (2), (3) (C) (1), (3) (D) (1), (2)

考点：理想气体节流膨胀，温度不变。根据理想气体的内能只为温度的函数，温度不变，内能变化为 0，绝热过程 $Q=0$ ，则 $W=0$ 。不可逆过程的熵变大于 0 答案 A

三、实际气体的 H 和 U

实际气体，由焦耳—汤姆逊实验知，对实际气体节流膨胀前后，温度不相等，因为实际气体的热力学能不仅是温度的函数，而且与压力或体积有关。由气体分子运动论知，等温体积增大，分子间距增大，必须克服分子间的引力而作功，而引起热力学能的变化，

$$dU = p_{\text{内}} dV$$

$$p_{\text{内}} = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T$$

对于范德华气体

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

$$p_{\text{内}} = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = \frac{a}{V_m^2}$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = C_V dT + \frac{a}{V_m^2} dV$$

$$dH = \frac{a}{V_m^2} dV + \Delta(pV_m)$$

因此，与理想气体的 U 、 H 比较，实际气体多了一个与内压有关的一个积分项。

07 真题

1. (15 分)

某气体状态方程为 $pV = n(RT + Bp)$ ，始态为 $p_1 T_1$ ，该气体经绝热真空膨胀后终态压力为 p_2 ，试求该过程的 Q ， W 及气体的 ΔU ， ΔH ， ΔF ， ΔG ， ΔS 。

1. 15 分

[答] 绝热过程 $Q = 0$ ，真空膨胀 $W = 0$ ， $\Delta U = Q - W = 0$ (3 分)

因为 $(\partial U / \partial V)_T = T(\partial p / \partial T)_V - p = 0$

$dU = C_V dT + (\partial U / \partial V)_T dV = C_V dT = 0$ 所以温度不变

$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = nB(p_2 - p_1)$ (5 分)

$\Delta_{sys} S = \int_{p_1}^{p_2} -(\partial V / \partial T)_p dp = nR \ln(p_1 / p_2)$

$\Delta_{sur} S = -Q/T = 0$

$\Delta_{iso} S = nR \ln(p_1 / p_2)$ (3 分)

$\Delta F = \Delta U - T \Delta S = -nRT_1 \ln(p_1 / p_2)$ (2 分)

$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$
 $= nB(p_2 - p_1) - nRT_1 \ln(p_1 / p_2)$ (2 分)

考点：实际气体的 H 和 U 的计算，必考的内容，必须掌握。

典型考题

1、1mol 某实际气体的状态方程为 $pV_m = RT + ap$ ，其中 $a = 0.5 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$

(1)该气体经一等温过程由 101.325kPa 变为 1.325kPa，请计算这个过程的 ΔU 和 Δ

H ；(2) 请推导该气体 C_p 和 C_v 之间的关系；

解析：南大课本上册习题，P201 页，20 题

20. 某实际气体的状态方程为 $pV_m = RT + ap$ ，式中 a 为常数。设有 1 mol 该气体，在温度为 T 的等温条件下，由 p_1 可逆地变到 p_2 。试写出： Q ， W ， ΔU ， ΔH ， ΔS ， ΔA 及 ΔG 的计算表示式。

解 由题设状态方程得

$$p = \frac{RT}{V_m - a} = \frac{nRT}{V - na}$$

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} p dV = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V - na} dV = - nRT \ln \frac{V_2 - na}{V_1 - na} = - nRT \ln \frac{p_1}{p_2} = nRT \ln \frac{p_2}{p_1}$$

由 $dU = TdS - pdV$ 得

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - p = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p$$

又因为

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{nRT}{V - na} \right) \right]_V = \frac{nR}{V - na}$$

所以

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \frac{nR}{V - na} - \frac{nRT}{V - na} = 0$$

该气体在等温过程中

$$\Delta U = 0$$

$$Q = -W = nRT \ln \frac{p_1}{p_2}$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = p_2 V_2 - p_1 V_1 = n(RT + ap_2) - n(RT + ap_1) = na(p_2 - p_1)$$

$$\Delta S = \frac{Q}{T} = nR \ln \frac{p_1}{p_2}$$

$$\Delta A = \Delta U - T\Delta S = -nRT \ln \frac{p_1}{p_2}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = na(p_2 - p_1) - nRT \ln \frac{p_1}{p_2}$$

$$\Delta U = 0, \Delta H = \Delta H = na(p_2 - p_1) = 1 \times 0.5 \times (1.325 - 101.325) = -50 \text{ kJ}$$

(2)

$$\begin{aligned} C_p - C_v &= \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v = \left(\frac{\partial(U + pV)}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \\ &= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \end{aligned}$$

根据复合函数的偏微商公式(参见附录)

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

$$C_p - C_v = p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = R$$

(26) 在实际气体的节流膨胀过程中, 哪一组描述是正确的:

- (A) $Q > 0, \Delta H = 0, \Delta p < 0$ (B) $Q = 0, \Delta H < 0, \Delta p > 0$
 (C) $Q = 0, \Delta H = 0, \Delta p < 0$ (D) $Q < 0, \Delta H = 0, \Delta p < 0$

答案: C. 节流膨胀过程恒焓绝热且压力降低。

(34) 1mol 理想气体从 p_1, V_1, T_1 分别经: (1) 绝热可逆膨胀到 p_2, V_2, T_2 ; (2) 绝热恒外压下膨胀到 p_2', V_2', T_2' , 若 $p_2 = p_2'$ 则:

- (A) $T_2' = T_2, V_2' = V_2, S_2' = S_2$
 (B) $T_2' > T_2, V_2' < V_2, S_2' < S_2$
 (C) $T_2' > T_2, V_2' > V_2, S_2' > S_2$
 (D) $T_2' < T_2, V_2' < V_2, S_2' < S_2$

答案: C。恒外压膨胀较可逆膨胀做出的功要少, 且绝热, 故过程(2)内能的减少要小一些, 所以 $T_2' > T_2$ 。终态压力相同因此 $V_2' > V_2$ 。又根据熵增原理, 可判定 $S_2' > S_2$ 。

(45) 某气体的状态方程为 $p[(V/n)-b]=RT$, 式中 b 为常数, n 为物质的量。若该气体经一等温过程, 压力自 p_1 变至 p_2 , 则下列状态函数的变化, 何者为零?

- (A) ΔU (B) ΔH (C) ΔS (D) ΔG

答案: A。证明如下: 由基本方程 $dU=TdS-pdV$ 得出

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T &= T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T - p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \\ &= -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \\ &= -T\frac{nR}{p} + p\frac{nRT}{p^2} = 0\end{aligned}$$

可以证明, 其它热力学函数的变化不为零。



1.10 热化学

化学反应的热效应反应进度热化学方程式

标准摩尔生成焓燃烧焓溶解热和稀释热由键焓估算反应热

一、化学反应的热效应

1. 定义：指体系在不作其它功的等温反应过程中所放出或吸收的热量。

抓住两点：①不作其它功，②等温：产物 T 与反应物 T 相同。

等温热效应 Q_v —等容条件下的反应热效应，

等压热效应 Q_p —等压条件下的反应热效应。

由热力学第一定律知：

$$Q_v = \Delta U \text{ (无其它功, 等容条件)}$$

$$Q_p = \Delta H \text{ (无其它功, 等压条件)}$$

从上关系可看出：虽然热是过程的属性，而化学反应热效应 Q_v 、 Q_p 的数值正好分别等于 U 、 H 这两个状态函数的改变量。因此 Q_v 、 Q_p 表现了只由始、终态决定而与具体途径无关的性质，这为讨论化学反应热效应带来了极大方便。

2. 等压热效应与等容热效应的关系

对一化学反应，它既可以在等压条件下进行，也可以在等容条件下进行，而二者反应后的状态不同，则这二种过程的反应热效应 Q_p 、 Q_v 不同。但可找到 Q_p 与 Q_v 的关系。

$$\Delta_r H = \Delta_r U + \Delta n RT$$

$$Q_p = Q_v + \Delta n RT$$

Δn 是生成物与反应物气体物质的量之差值。

典型考题：

15. 欲测定有机物燃烧热 Q_p , 一般使反应在氧弹中进行, 实测得热效

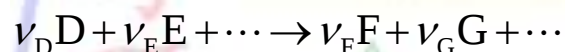
应为 Q_v 。公式 $Q_p = Q_v + \Delta n RT$ 中的 Δn 为: ()

- (A) 生成物与反应物总物质的量之差
- (B) 生成物与反应物中气相物质的量之差
- (C) 生成物与反应物中凝聚相物质的量之差
- (D) 生成物与反应物的总热容差

考点: Δn 是生成物与反应物气体物质的量之差值。

二、反应进度

从上讨论知, 对一定条件下发生化学反应的热效应, 与参加反应了的物质的量有关。也就是与反应进行的程度有关。为此讨论反应进度。



$$\xi = \frac{n_D - n_{D,0}}{\nu_D} = \frac{n_E - n_{E,0}}{\nu_E} = \frac{n_F - n_{F,0}}{\nu_F} = \frac{n_G - n_{G,0}}{\nu_G} = \cdots$$

$$\xi = \frac{n_B - n_{B,0}}{\nu_B}$$

这样, 用任一物质的改变量除以其化学计量系数的比值都可表示反应进行的程度。再不用指明是用哪种物质表示了。这个比值就称为反应进度。

07 年真题

14. 当以 5 mol H_2 气与 4 mol Cl_2 气混合, 最后生成 2 mol HCl 气。若以下式为基本单元, 则反应进度 ξ 应是:



考点: 反应进度的定义考察

典型考题：

14. 当以 5 mol H_2 气与 4 mol Cl_2 气混合, 最后生成 2 mol HCl 气。

若以下式为基本单元, $H_2(g) + Cl_2(g) \rightarrow 2HCl(g)$, 则反应进度 ξ 应

是: ()

(A) 1 mol (B) 2 mol (C) 4 mol (D) 5 mol

三、热化学方程式

热化学方程式是表示化学反应与热效应关系的方程式。规定写法一般是:

1. 写出该反应的计量方程式, 注明各反应物、产物的聚集态 (g、l、s), 固体还应标明晶型, 因为 U 、 H 值均与体系的状态有关。

2. 常以 H 表示反应的等压热效应, 在其右下角标注反应温度; 一般都是 $T=298.15K$ 时的数据。由于反应压力对热效应影响很小, 所以一般不注明反应压力。如果反应是由标准态的反应物生成标准态下的产物, 则在 H 的右上角加⁰。

热力学中将纯物质的标准态规定为:

(1) 对纯气体, 某标准态是压力 $p^\circ = 100 \text{ kPa}$, 温度为任意指定的温度并且有理想气体性质的纯气体状态, 因实际气体压力为 100 kPa 是不具有理想气体性质, 所以其标准是一个客观上不存在的假想态。

(2) 对纯液体和纯固态, 其标态是 $p^\circ = 100 \text{ kPa}$ 温度为任意指定的温度 T 的纯态。

注意: 热效应的数值与反应方式的写法有关。在热化学中写的方程式都是表示一个已经完成了的反应

考研鸟点评: 本节主要考点

1、等压热效应与等容热效应的关系: $\Delta_r H = \Delta_r U + \Delta n(RT)$; $Q_p = Q_v + \Delta nRT$

2、反应进度主要考选择题。 $\xi = \frac{n_B - n_{B,0}}{\nu_B}$

典型考题:

18. 已知: $\text{Zn(s)} + (1/2)\text{O}_2 \rightarrow \text{ZnO}$, $\Delta_c H_m = 351.5 \text{ kJ/mol}$

$\text{Hg(l)} + (1/2)\text{O}_2 \rightarrow \text{HgO}$, $\Delta_c H_m = 90.8 \text{ kJ/mol}$ 因此 $\text{Zn} + \text{HgO} \rightarrow$

$\text{ZnO} + \text{Hg}$ 的 $\Delta_r H_m$ 是: ()

(A) 442.2 kJ/mol (B) 260.7 kJ/mol

(C) -62.3 kJ/mol (D) -442.2 kJ/mol

解答: B



1.11 赫斯定律 (Hess' s Law)

1840 年赫斯从大量实验中总结出一条规律叫赫斯定律, 它是在热力学第一定律之前。内容: 在等压或等容条件下, 任意反应不管是一步完成还是分几步完成, 其热效应总是相同。

解释: 热一律成立之后, 给赫斯定律作出了圆满的理论解释。因为赫斯所作测定反应热的实验, 不是在等压无其它功就是等容无其它功下进行的。由热一律知

$$Q_p = \Delta H,$$

$$Q_v = \Delta U。$$

虽然热效应是一过程量, 但在上条件下 Q_p 、 Q_v 就成了只由始终态决定, 满足指定条件下的各个不同途径无关的量。因此, 一个反应不论是一步完成还是几步完成, 其热效应均为定值, 故此定律是热一律的必然结果。

作用和意义:

- (1) 能使热化学方程式像普通代数一样运算, 即可以相加减。
- (2) 可根据已经准确测定的反应热效应来计算另一难于测量的 ΔH_m
- (3) 同理还能预言尚不能实现的反应热效应。

故赫斯定律是进行热化学运算的根据。

典型考题

1、在 298K 及 P^θ 条件下, 已知 A(g)、B(g) 摩尔生成热分别为 $\Delta H_1, \Delta H_2$, A 物质的标准摩尔汽化热为 ΔH_3 , 则反应: $2A(l) \rightarrow B(g)$ 的 $\Delta_r H_m^\theta(298K)$ 为:

- A $\Delta H_2 - \Delta H_1 + 2\Delta H_3$ B $\Delta H_2 - 2\Delta H_1 - 2\Delta H_3$
C $\Delta H_2 - \Delta H_1 + \Delta H_3$ D $\Delta H_2 - 2\Delta H_1 + 2\Delta H_3$

解答：D【解析：设计反应 $2A(l) \rightarrow 2A(g) \rightarrow B(g)$ 】

考研鸟点评：此类题目考察知识点较简单，主要为反应方程式的加减算的反应热



1.12 反应焓变与温度的关系----基尔霍夫定律

Kirchoff 方程

1、微分式

$$\left[\frac{\partial \Delta_r H}{\partial T}\right]_p = \Delta_r C_p$$

2、积分式

(1) 若 $\Delta_r C_p$ 为常数

$$\int_{\Delta_r H_m(T_1)}^{\Delta_r H_m(T_2)} d\Delta_r H = \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_p dT$$

$$\Delta_r H_m(T_2) = \Delta_r H_m(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_p dT$$

$$\Delta_r H_m(T_2) = \Delta_r H_m(T_1) + \Delta_r C_p (T_2 - T_1)$$

3、积分式的应用

(2) 若 $\Delta_r C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \dots$

$$\Delta_r H_m(T_2) = \Delta_r H_m(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_p dT = \Delta_r H_m(T_1) + \Delta a(T_2 - T_1) + \frac{1}{2} \Delta b(T_2^2 - T_1^2) + \frac{1}{3} \Delta c(T_2^3 - T_1^3) + \dots$$

4、不定积分式的应用

若 $\Delta_r C_p$ 为常数

$$\Delta_r H_m(T) = \int \Delta_r C_p dT + I$$

若 $\Delta_r C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \dots$

$$\Delta_r H_m(T) = \int (\Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \dots) dT + I = \Delta aT + \frac{1}{2} \Delta bT^2 + \frac{1}{3} \Delta cT^3 + \dots + I$$

典型考题

2. 基尔霍夫定律 $\Delta H_2 = \Delta H_1 + \int_{T_1}^{T_2} \sum \nu_B C_{p,m}(B) dT$, 由 T_1 下的 ΔH_1 计算 T_2 下的 ΔH_2 :

- (A) 只能直接用于反应物和产物都为气体的化学反应过程
- (B) 能直接应用于任何反应过程
- (C) 只能直接用于等压过程中无相变, 无其他功的化学反应过程
- (D) 只能用于均相体系在等压过程中的化学反应过程

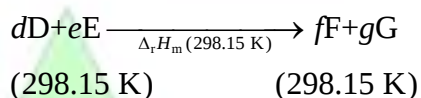
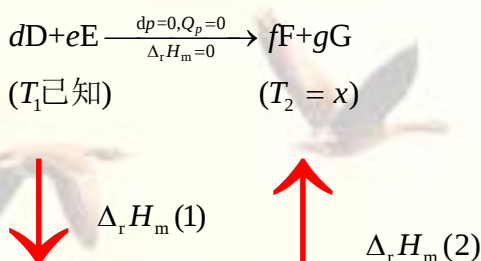
考研鸟点评: 本节内容最近考察较少, 主要为基本概念的考察。掌握公式的适用条件



1.13 绝热反应----非等温反应

以上讨论的都是等温反应，即反应过程所释放（或吸收）的热量及时逸散（或供给），与环境有热量交换，始终态处于相同的温度才有反应热效应而言。

如果反应在绝热情况下进行，与环境无热量交换，则始末态温度不相同。这类反应即为绝热反应或非等温反应，在绝热容器内进行的反应或快速反应，这类反应的特点是 $\Delta_r H_m = 0$ ，一般是求终态温度。



$$\Delta_r H_m(1) + \Delta_r H_m(298.15 \text{ K}) + \Delta_r H_m(2) = 0$$

注意事项：

- (1) 不参与反应的物质的热效应也应考虑
- (2) 恒压绝热反应的焓变为 0
- (3) 在 T_1 、 T_2 之间设计另外一条可逆途径（即绕圈子），列出 $f(T) = 0$ 的方程

1.14 几种热效应

一、化合物的生成焓

1. 定义：指定温度下，在标准压力下，由最稳定单质生成标准状态下 1mol 物质的等压热效应称该化合物的标准生成焓。以 $\Delta_f H_m^\theta$ 表示。

从生成焓的定义知，各种稳定单质在任意温度下的 $\Delta_f H_m^\theta$ 等于 0，这里注意是稳定单质。例如：在 p^θ 、298 K 下碳由金刚石、石墨、无定性碳等几种相态，石墨是该条件下的稳定态。

2. $\Delta_f H_m^\theta$ 的求算

反应的热效应等于产物的生成焓总和减去反应物生成焓总和。

二、燃烧焓

定义：指定温度下 1mol 的有机化合物在完全燃烧所产生的热效应称标准摩尔燃烧焓，用 $\Delta_c H_m^\theta$ 表示。

$\Delta_c H_m^\theta$ 的求算

反应热效应等于反应物燃烧焓总和减去产物燃烧热总和。

三、由键焓估计反应热效应

一切化学反应实际上都是原子或原子团的重新排列组合，反应的全过程就是旧键的断裂和新键的形成过程，由于拆散旧键和形成新键都有能量的变化，所以从本质上说这，就是出现反应热效应的根本原因。这样由分子中各原子之间的化学键能的数据可计算出反应热。

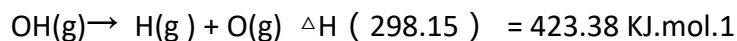
1. 键焓

键解离焓：断裂一 气态分子或原子团中某一特定的化学键所需的能量称键解离

焓。可由光谱数据得到。

例如：

由光谱数据知： $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{H}(\text{g}) + \text{OH}(\text{g}) \quad \Delta H_{298.15} = 501.87 \text{ KJ mol}^{-1}$



看出：

- (1) 产物也为气态。
- (2) 不同分子或原子团中，同种键的键解离能不同，且键解离能很难准确测出，由此计算 $\Delta_r H_m^\ominus$ 还有困难，为此定义键焓。

键焓：某种键的键解离焓的平均值称为该键的键焓。

例如： $\epsilon_{\text{OH}} = (501.87 + 423.38) / 2 = 462.63 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

看出：

- (1) 键焓只是作为计算使用的一种平均数据而不是直接实验结果。
- (2) 选取作为平均值的基准物质不同，键焓的数值会有差异，所以从键焓数据估算 ΔH_m 。

2. 由键焓估算反应热效应

由于到目前为止，各种有关键焓的数据很不完善，而且不够准确所以只能是估算。

鲍林 (Pauling) 假定：一个分子的总键焓是其中各个单键的键焓之和，也就是认为一个分子的总键焓就是该气态分子全部解离为气态原子所需的能量。

$$\Delta_r H_m^\ominus = \sum n_B \Delta_f H_m^\ominus(B, g) - \sum P_j \Delta H_m(j)$$

四、离子生成焓

对于有离子参加的反应，如果能知道每种粒子的生成焓，代入 (1—39) 式同样可以计算离子反应的热效应 $\Delta_r H_m^\ominus$ 。

1. 离子生成焓

指从稳定单质生成溶于大量水中的 1mol 离子时所产生的热效应称离子生成焓，以 $\Delta_f H_m^\ominus(\text{aq})$ 表示，标准离子生成焓以 $\Delta_f H_m^\ominus(\text{aq})$ 表示。由于溶液中正负离子同时存在，总是电中性的，因此测不到单独一种离子的生成焓。

一般规定：氢离子的生成焓为零，依次类推可求出许多离子的生成焓。

五、溶解热和稀释热

1. 溶解热

一定量的物质溶于一定量的溶剂中所产生的热效应称为该物质的溶解热，溶解热的数值不仅与溶剂量及溶质量有关，还与体系所处的温度及压力有关。通常不注明则均指 298.15 K 和 101.325 Pa. 溶解热又分为积分溶解热和微分溶解热。

(1) 积分溶解热：在等温等压条件下，一摩尔溶质在溶解过程中，溶液浓度由零逐渐变为指定浓度时，体系所产生的总热效应。以 $\text{sol}H$ 表示，它由实验直接测定。

(2) 微分溶解热：是一偏微分量，表示如下：

$$\left(\frac{\delta Q}{dn_2}\right)_{T,p,n_1}$$

含义：等温等压下，在大量的组成一定的溶液中，加入 1mol 组分 n_2 所产生的热效应。或者在指定溶液的浓度中加入 dn_2 溶质式， dn_2 与所产生的微量热效应 $d(H)$ 的比值。

微分溶解热不能从实验直接测定，可由作图法求得。以 $H \sim n_2$ 作图：曲线上某一浓度时，切线的斜率即为该浓度时组分 n_2 的微分溶解热。

2. 稀释热

一定量的溶剂加到一定量的溶液中，使之冲稀。此种热效应称稀释热。分二种：积分稀释热和微分稀释热。积分稀释热：在指定温度和压力下，将 1mol 溶剂加到一定量的溶液中，使之稀释所产生的热效应。

在恒温恒压下，把 n_1 的溶剂加在一定浓度的有限量的溶液中，所产生的热效应

与 dn_1 的比值。用公式表示为： $(\frac{\delta Q}{dn_1})_{T,p,n_2}$

14 年考研题

5. 已知 C (石墨) 和 C (金刚石) 在 25 °C 和 101325 Pa 下的标准摩尔燃烧焓分别为 $-393.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $-395.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，则该条件下金刚石的标准生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus$ 为：

(A) $-395.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

(B) $395.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

(C) $-1.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

(D) $1.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

解答：D

$\text{C(石墨)} + \text{O}_2 = \text{CO}_2 \quad \Delta_c H(1) = -393.4 \text{ kJ/mol}$

$\text{C(金刚石)} + \text{O}_2 = \text{CO}_2 \quad \Delta_c H(2) = -395.3 \text{ kJ/mol}$

金刚石的标准生成焓为 $= \Delta_c H(1) - \Delta_c H(2) = 1.9 \text{ kJ/mol}$

本章重要公式

学习公式要掌握公式的适用条件

1. 热力学第一定律的数学表示式

$$\Delta U = Q + W$$

$$\text{或 } dU = \delta Q + \delta W = \delta Q - p_{\text{amb}} dV + \delta W'$$

规定系统吸热为正, 放热为负。系统得功为正, 对环境做功为负。式中 p_{amb} 为环境的压力, W' 为非体积功。上式适用于封闭体系的一切过程。

2. 焓的定义式

$$H = U + pV$$

3. 焓变

$$(1) \Delta H = \Delta U + \Delta(pV)$$

式中 $\Delta(pV)$ 为 pV 乘积的增量, 只有在恒压下 $\Delta(pV) = p(V_2 - V_1)$ 在数值上等于体积功。

$$(2) \Delta H = \int_1^2 nC_{p,m} dT$$

此式适用于理想气体单纯 pVT 变化的一切过程, 或真实气体的恒压变温过程, 或纯的液体、固体物质压力变化不大的变温过程。

4. 热力学能(又称内能)变

$$\Delta U = \int_1^2 nC_{V,m} dT$$

此式适用于理想气体单纯 pVT 变化的一切过程。

5. 恒容热和恒压热

$$Q_V = \Delta U \quad (dV = 0, W' = 0)$$

$$Q_p = \Delta H \quad (dp = 0, W' = 0)$$

6. 热容的定义式

(1) 定压热容和定容热容

$$C_p = \delta Q_p / dT = (\partial H / \partial T)_p$$

$$C_V = \delta Q_V / dT = (\partial U / \partial T)_V$$

(2) 摩尔定压热容和摩尔定容热容

$$C_{p,m} = C_p / n = (\partial H_m / \partial T)_p$$

$$C_{V,m} = C_V / n = (\partial U_m / \partial T)_V$$

上式分别适用于无相变变化、无化学变化、非体积功为零的恒压和恒容过程。

(3) 质量定压热容 (比定压热容)

$$c_p = C_p / m = C_{p,m} / M$$

式中 m 和 M 分别为物质的质量和摩尔质量。

$$(4) \quad C_{p,m} - C_{V,m} = R$$

此式只适用于理想气体。

(5) 摩尔定压热容与温度的关系

$$C_{p,m} = a + bT + cT^2 + dT^3$$

式中 a, b, c 及 d 对指定气体皆为常数。

(6) 平均摩尔定压热容

$$\bar{C}_{p,m} = \int_{T_1}^{T_2} C_{p,m} dT / (T_2 - T_1)$$

7. 摩尔蒸发焓与温度的关系

$$\Delta_{\text{vap}} H_m(T_2) = \Delta_{\text{vap}} H_m(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_{\text{vap}} C_{p,m} dT$$

$$\text{或 } (\partial \Delta_{\text{vap}} H_m / \partial T)_p = \Delta_{\text{vap}} C_{p,m}$$

式中 $\Delta_{\text{vap}} C_{p,m} = C_{p,m}(\text{g}) - C_{p,m}(\text{l})$ ，上式适用于恒压蒸发过程。

8. 体积功

(1) 定义式

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

$$\text{或 } W = -\sum p_{\text{amb}} dV$$

(2) $W = -p(V_1 - V_2) = -nR(T_2 - T_1)$ 适用于理想气体恒压过程。

(3) $W = -p_{\text{amb}}(V_1 - V_2)$ 适用于恒外压过程。

$$(4) W = -\int_{V_1}^{V_2} p dV = -nRT \ln(V_2/V_1) = nRT \ln(p_2/p_1)$$

适用于理想气体恒温可逆过程。

(5) $W = \Delta U = nC_{V,m}(T_2 - T_1)$ 适用于 $C_{V,m}$ 为常数的理想气体绝热过程。

9. 理想气体可逆绝热过程方程

$$(T_2/T_1)^{C_{V,m}} (V_2/V_1)^R = 1$$

$$(T_2/T_1)^{C_{p,m}} (p_2/p_1)^{-R} = 1$$

$$(p_2/p_1)(V_2/V_1)^r = 1$$

上式中， $\gamma = C_{p,m}/C_{V,m}$ 称为热容比（以前称为绝热指数），适用于 $C_{V,m}$ 为常数，理想气体可逆绝热过程 p, V, T 的计算。

10. 反应进度

$$\xi = \Delta n_B / \nu_B$$

上式是用于反应开始时的反应进度为零的情况， $\Delta n_B = n_B - n_{B,0}$ ， $n_{B,0}$ 为反应前 B

的物质的量。 ν_B 为 B 的反应计量系数，其量纲为一。 ξ 的量纲为 mol。

11. 标准摩尔反应焓

$$\Delta_r H_m^\theta = \sum \nu_B \Delta_f H_m^\theta(B, \beta) = - \sum \nu_B \Delta_c H_m^\theta(B, \beta)$$

式中 $\Delta_f H_m^\theta(B, \beta)$ 及 $\Delta_c H_m^\theta(B, \beta)$ 分别为相态为 β 的物质 B 的标准摩尔生成焓和标准摩尔燃烧焓。上式适用于 $\xi = 1 \text{ mol}$ ，在标准状态下的反应。

12. $\Delta_r H_m^\theta$ 与温度的关系

$$\Delta_r H_m^\theta(T_2) = \Delta_r H_m^\theta(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_{p,m} dT$$

式中 $\Delta_r C_{p,m} = \sum \nu_B C_{p,m}(B)$ ，适用于恒压反应。

13. 节流膨胀系数的定义式

$$\mu_{J-T} = (\partial T / \partial p)_H$$

μ_{J-T} 又称为焦耳-汤姆逊系数。



第2章 热力学第二定律

核心考点

2.1 熵的概念

一、卡诺循环的四个过程

过程 1：等温可逆膨胀

过程 2：绝热可逆膨胀

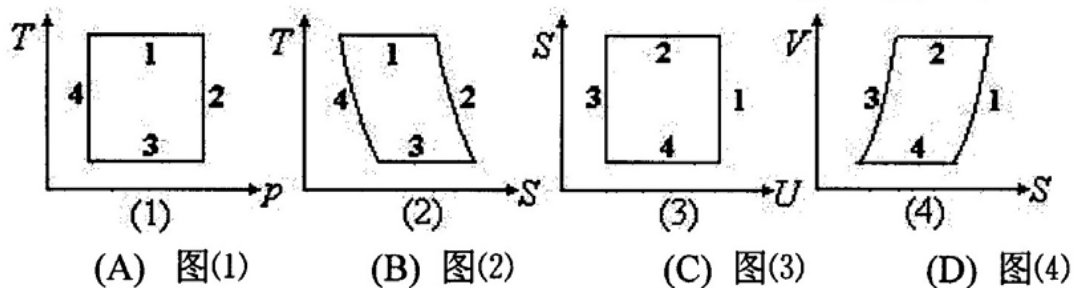
过程 3：等温可逆压缩

过程 4：绝热可逆压缩

Carnot 定理：所有工作于同温热源和同温冷源之间的热机，其效率都不能超过可逆机，即可逆机的效率最大。

2015 年考研真题

2. 如图，可表示理想气体卡诺循环的示意图是： (2)



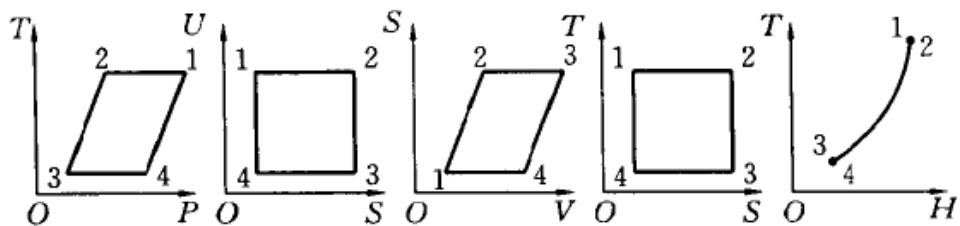
解答：C【卡诺循环的四个过程：等温膨胀，绝热膨胀，等温压缩，绝热压缩】

典型考题

(4) 请画出卡诺循环在下列坐标上的示意图：



(4)



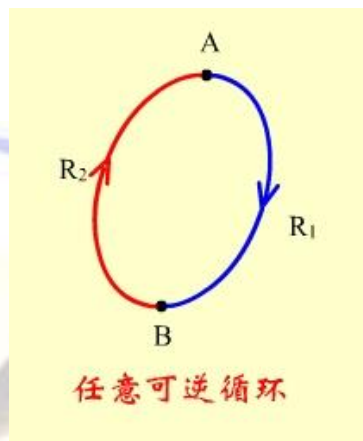
二、克劳修斯原理

1. 卡诺循环过程热温商之和为 0
2. 任意可逆循环过程热温商之和为 0

三、可逆过程的热温商—熵变

现在先讨论可逆循环过程中的热温商。

假设：体系从状态A 出发经过可逆途径 R_1 到状态B，然后再通过另一途径 R_2 回到状态A。如图所示：这就构成了一个可逆循环。



$$\oint \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_R = 0$$

$$\int_A^B \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{R_1} + \int_B^A \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{R_2} = 0$$

$$\int_A^B \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{R_1} = \int_A^B \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{R_2}$$

这是热温商的积分值，是一个只由始终态决定而与途径无关的量。具有这一状态的量只能是某一状态函数的改变量。这样，通过对可逆过程的热温商进行分析，发现了一个隐藏着的状态函数，克劳修氏把这个状态函数定义为熵（entropy），以 S 表示，因为 S 为状态函数，始终态定，则 S 定。

如令 S_A 、 S_B 分别代表体系始态和终态的熵，则：

$$S_B - S_A = \Delta S = \int_A^B \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_R$$

$$\Delta S - \sum_i \left(\frac{\delta Q_i}{T_i} \right)_R = 0$$

上式表明：当体系的状态变化时，其熵值的改变等于从始态到终态的任意可逆途径的热温商之和。换言之**可逆过程的热温商之和等于熵变**。说明： S 和 U 、 H

一样,也是体系自身的性质,体系在一定的状态下就有一定的熵值。当体系的状态变化时,要用可逆变化过程中的热温商来衡量它的改变量。

熵的特性:

- (1) S 是状态函数,是体系自身的性质。
- (2) S 是一个广度性质,总的 S 等于各部分 S 之和
- (3) S 单位在SI中是 $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$ 。
- (4) 第二定律只给 S 、 dS 定义式,只发现体系有一状态函数 S ,但无法知道体系是给定状态下熵的绝对值。

如果体系发生一无限小的变化,则上式可写作:

$$ds = \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_R$$

考点:卡诺循环

- 1、卡诺循环的四个过程的考察
- 2、卡诺循环得出克劳修斯不等式的意义。

09 年考研

4. 理想气体在等温条件下,经恒外压压缩至稳定,此变化中的体系熵变 $\Delta S_{\text{体}}$ 及环境熵变 $\Delta S_{\text{环}}$ 应为:

- | | |
|--|--|
| (A) $\Delta S_{\text{体}} > 0, \Delta S_{\text{环}} < 0$ | (B) $\Delta S_{\text{体}} < 0, \Delta S_{\text{环}} > 0$ |
| (C) $\Delta S_{\text{体}} > 0, \Delta S_{\text{环}} = 0$ | (D) $\Delta S_{\text{体}} < 0, \Delta S_{\text{环}} = 0$ |

10 年真题

8. 理想气体在绝热条件下,经恒外压压缩至稳定,此变化中的体系熵变 $\Delta S_{\text{体}}$ 及环境熵变 $\Delta S_{\text{环}}$ 应为:

- | | |
|--|--|
| (A) $\Delta S_{\text{体}} > 0, \Delta S_{\text{环}} < 0$ | (B) $\Delta S_{\text{体}} < 0, \Delta S_{\text{环}} > 0$ |
| (C) $\Delta S_{\text{体}} > 0, \Delta S_{\text{环}} = 0$ | (D) $\Delta S_{\text{体}} < 0, \Delta S_{\text{环}} = 0$ |

考点:答案 B,理想气体等温,内能变化为 0, $Q+W=0$, $Q=-W$, 压缩过程, $-W < 0$,

体系放热给环境，环境的熵变大于 0，体系熵变大于 0。主要考察熵变的计算

11 年考研

2. 在等温条件下将 $1 \text{ mol N}_2(\text{g}, p^\circ)$ 与 $1 \text{ mol Ar}(\text{g}, p^\circ)$ 以两种不同方式混合（设两种气体均可视为理想气体），若混合气最后压力为 $2p^\circ$ 时的混合过程熵变为 ΔS_1 ；而混合气最后压力仍为 p° 时的混合过程熵变为 ΔS_2 ，则下列关系中正确的是：

(A) $\Delta S_1 > \Delta S_2$; (B) $\Delta S_1 = \Delta S_2$; (C) $\Delta S_1 < \Delta S_2$; (D) 不能确定。

3. 某实际气体的状态方程为 $V = f(p) \cdot T$ ，其中 $f(p) > 0$ 且仅为压强 p 的函数，恒温下该系统的熵随压强 p 的增加而

(A) 增加； (B) 下降； (C) 不变； (D) 不能确定。

考点：熵变的判断，根据熵是体系混乱度的定义来判断。混乱度越大体系的熵越大。

2、答案 C ；

3、根据实际气体状态方程，恒温条件，压强 p 增大，体积 V 减小，则系统混乱度降低，熵下降，答案 B

12 年真题

5. 下列关于热和功及其转换的说法中，错误的是：

- (A) 任何等温循环都不能把热转化为功；
- (B) 不可逆等温循环一定消耗功；
- (C) 等温可逆循环既不能把热转化为功，也不能把功转化为热；

(D) 不可能从单一热源取出热使之完全变为功。

解答：D【考点：热力学第二定律的概念考察，缺少限制条件，不引起其他变化】

典型考题

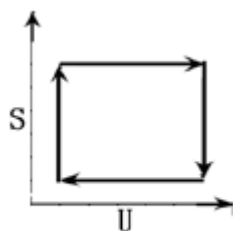


图 1

1. 卡诺循环可以用图 1 表示。

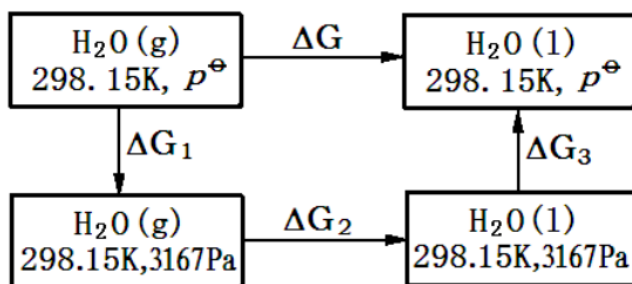
解答：错误，此循环为逆卡诺循环

水的饱和蒸汽压在 298.16K 下为 3167Pa，不考虑液体体积随温度的变化，在 298.15K， $P^\ominus$ 条件下的过冷水蒸汽变为同温同压的水，此过程的 ΔG_m 为 -8.59 kJ。

正确

解析：

解 实际过程为不可逆相变过程，设计成可逆途径容易计算，设计可逆途径为



$$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3$$

$$\begin{aligned} &= \int_{p_1}^{p_2} V_g dp + 0 + \int_{p_1}^{p_2} V_l dp \\ &\approx \int_{p_1}^{p_2} V_g dp = nRT \ln(p_2/p_1) \\ &= (1\text{mol})(8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})(298.2\text{K}) \\ &\quad \times \ln \frac{3167\text{ Pa}}{101325\text{ Pa}} \\ &= -8590\text{J} \end{aligned}$$