

热力学迫真复习讲义（记住公式，记住公式，记住公式，不用管微分，就记结论就行）

写在前面：力求最基础，最易懂、最实用，以干掉期末考试为第一目标

（没有答案的题目均出自普通化学原理习题解析，答案去那里面找）

一、概念类题目

首先根据“恒温”“绝热”等条件直接确定一两个函数，然后优先根据生活经验判断正负，最后再通过相关公式计算解决剩余函数。

概念梳理：

U, H ：为状态函数，只与温度有关，只用考虑终末状态

G, S ：也为状态函数，与平衡态有关，可以根据经验判断是否自发来确定正负

Q, W ：为途径函数，与过程有关

$Q > 0$ ：体系从环境吸收热量（自身能量增加）

$W > 0$ ：体系膨胀对环境做功（自身能量减少）

重要公式：

$\Delta U = Q - W$ （本讲义与课本保持一致）

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

$G = H - TS$

等温等压： $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

等压过程： $\Delta H = Q$

等容过程： $\Delta U = Q, W = 0$

等温过程： $\Delta H = \Delta U = 0, Q = W$

绝热过程： $Q = 0$

几个经典模型（有印象即可）：

1、理想气体绝热向真空膨胀（自由膨胀）：

$Q = 0$ （绝热过程，没有热量交换）

$W = 0$ （没有外界对系统做功，因为膨胀是自由的）

$\Delta U = 0$ （真空膨胀无法传热，温度不变）

$\Delta H = 0$ （温度不变）

$\Delta S > 0$ （熵增加，经验判断）

2、理想气体恒外压膨胀【与恒压膨胀区分】

（与1类似，是系统压力逐渐减小且绝热的过程）：

$Q = 0$ （绝热过程，没有热量交换）

$W > 0$ （对外做功）

$\Delta U < 0$ （ $U = Q - W$ ，膨胀后温度下降）

$\Delta H < 0$ （ $H = U + pV$ ）

$\Delta S > 0$ （熵增加，经验判断）

3、理想气体恒温可逆膨胀：

$Q > 0$ （为了维持温度恒定系统需要吸收热量）

$W > 0$ （系统对外做功）

$\Delta U = 0$ （恒温过程，内能不变） $\rightarrow Q = W$

$\Delta H = 0$ （恒温过程，焓不变）

$\Delta S = 0$ 系统熵增加（经验判断），但总熵为0（可逆）

4、理想气体不可逆恒温压缩：

$Q > 0$ （系统吸收热量）

$W < 0$ （外界对系统做功）

$\Delta U = 0$ （恒温过程，内能不变）

$\Delta H = 0$ （恒温过程，焓不变）

$\Delta S < 0$ （熵减少）

5、真实气体绝热可逆膨胀：

$Q = 0$ （绝热过程，没有热量交换）

$W > 0$ （系统对外做功）

$\Delta U < 0$ （绝热膨胀，温度降低，内能减少）

$\Delta H < 0$ （绝热膨胀，温度降低，焓减少）

$\Delta S > 0$ （熵增加）

6、水在 273.15K 和 101.325kPa 下凝结成冰：

$Q < 0$ （凝固放热）

$W = 0$ （在恒压下，体积变化不大，可忽略不计）

$\Delta U < 0$ （放热，内能减少）

$\Delta H < 0$ （放热，焓减少）

$\Delta S < 0$ （由液体变为固体，根据经验可知混乱度减少）

例题：

1、判断下列各过程中的 $Q, W, \Delta U$ ，以及可能知道的 ΔH 值

- 1) 一个外有绝热层的橡皮球内充100 kPa的理想气体，突然投入真空中，球体积增加一倍。
- 2) 密闭非绝热容器中盛有锌粒和盐酸，容器上部有可移动的活塞。
- 3) 恒容绝热容器中发生下述反应：
- 4) $H_2(g) + Cl_2(g) \rightarrow 2HCl(g)$
- 5) 如果在上述容器中设法通入冷却水，使系统温度维持不变。
- 6) $H_2O(l, 101325 Pa, 273 K) \rightarrow H_2O(s, 101325 Pa, 273 K)$

答案:

- 1) 均为 0
- 2) 均小于 0
- 3) 因为是恒容、绝热反应, 则 $Q_V = 0$, $W = -p\Delta V = 0$, $\Delta U = Q - W = 0$, $\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = \Delta U + V\Delta p > 0$ (因为 V 不变, 该反应为放热反应, 在绝热容器中温度升高, 故压力也升高, $\Delta p > 0$)。
- 4) $W = 0$, 其余均小于 0
- 5) $Q = Q_p = \Delta H < 0$, $W = -p\Delta V = -p(V_2 - V_1) < 0$, $\Delta U = Q + W < 0$

2、判断正误

6. 判断下列说法是否正确:

- (1) 状态固定后, 状态函数都固定, 反之亦然。
- (2) 状态函数改变后, 状态一定改变。
- (3) 状态改变后, 状态函数一定都改变。
- (4) 因为 $\Delta U = Q_V$, $\Delta H = Q_p$, 所以 Q_V , Q_p 是特定条件下的状态函数。
- (5) 恒温过程一定是可逆过程。
- (6) 气缸内有一定量的理想气体, 反抗一定外压做绝热膨胀, 则 $\Delta H = Q_p = 0$ 。
- (7) 根据热力学第一定律, 因为能量不能无中生有, 所以一个系统若要对外做功, 必须从外界吸收热量。
- (8) 系统从状态 I 变化到状态 II, 若 $\Delta T = 0$, 则 $Q = 0$, 无热量交换。
- (9) 在等压下, 机械搅拌绝热容器中的液体, 使其温度上升, 则 $\Delta H = Q_p = 0$ 。
- (10) 理想气体绝热变化过程中, $W_{\text{可逆}} = C_V\Delta T$, $W_{\text{不可逆}} = C_V\Delta T$, 所以 $W_{\text{绝热可逆}} = W_{\text{绝热不可逆}}$ 。
- (11) 一封闭系统, 当始终态确定后:
 - (a) 若经历一个绝热过程, 则功为定值;
 - (b) 若经历一个等容过程 (设 $W_f = 0$), 则 Q 有定值;
 - (c) 若经历一个等温过程, 则热力学能有定值;
 - (d) 若经历一个多方过程, 则热和功的和有定值。

6. (1) 对。 (2) 对。 (3) 错。 (4) 错。

(5) 对。因为恒温过程是指系统与环境的温度始终保持相等且恒定, 是一个自始至终保持热平衡的过程, 由于只有同时满足力学平衡、相平衡、化学平衡才能保持热平衡, 所以这种过程必然是一个保持连续平衡状态的过程, 即为可逆过程。恒温过程不同于等温过程, 后者只需始终态温度相等即可, 而不管中间经历的状态如何。等温可逆过程则一定是恒温过程。

(6) 错。这是一个等外压过程, 不是等压过程, 绝热膨胀时, $Q = 0$, 不是 $Q_p = 0$ 。绝热膨胀后, $p_2 < p_1$, $T_2 < T_1$, 理想气体的焓是温度的函数, 该过程中 $\Delta H < 0$ 。

(7) 错。 (8) 错。 (9) 错。因 $W_f \neq 0$, 故 $\Delta H \neq Q_p$ 。

(10) 错。从同一始态出发, 经绝热可逆和绝热不可逆两种途径不可能达到同一温度的终态, 所以两者是不等的。

(11) (a) 对; (b) 对; (c) 错; (d) 对。

二、计算类题目

1、热力学相关函数公式一览

除了 ΔA 建议全背，基本可以涵盖所有题型。

等温可逆过程下 V_1/V_2 可变换为 p_2/p_1 ，来简化计算过程

核心思想：拆分总过程，构建小的反应过程

过程	Q	W	ΔU	ΔH	ΔS	ΔA	ΔG
等温可逆	$nRT \ln V_2/V_1$	$nRT \ln V_2/V_1$	0	0	$nR \ln V_2/V_1$	$nRT \ln P_2/P_1$	$nRT \ln P_2/P_1$
等容可逆	$\int C_V dT$	0	$\int C_V dT$	$\int C_P dT$	$\int \frac{C_V}{T} dT$	$-\int S dT$	$\Delta H - \Delta(TS)$
等压可逆	$\int C_P dT$	$P_e \Delta V$	$\int C_V dT$	$\int C_P dT$	$\int \frac{C_P}{T} dT$	$\Delta U - \Delta(TS)$	$-\int S dT$
绝热可逆	0	$\frac{P_1 V_1 - P_2 V_2}{\gamma - 1}$	$\int C_V dT$	$\int C_P dT$	0	$\Delta U - S \Delta T$	$\Delta H - S \Delta T$
自由膨胀	0	0	0	0	$nR \ln V_2/V_1$	$nRT \ln P_2/P_1$	$nRT \ln P_2/P_1$
可逆相变	ΔH	$P \Delta V$	$\Delta H - P \Delta V$	ΔH_m	$\Delta H/T$	$-P \Delta V$	0
化学反应	ΔH	$P_e \Delta V$	$\Delta H - P_e \Delta V$	$\sum_B v_B \Delta H_m^\circ$	$\sum_B v_B S_m^\circ(B)$	$\Delta U - T \Delta S$	$\Delta H_m - T \Delta S_m$ 或 $RT \ln Q_p/K_p$

注： $\int C_V dT = C_V(T_2 - T_1)$, $\int \frac{C_V}{T} dT = C_V \ln \frac{T_2}{T_1}$, Q_p 即反应商 J $\gamma = \frac{C_{P,m}}{C_{V,m}}$

关于图像问题：

封闭曲线围起来的面积 (ABCD) 为该过程系统的总对外做功 W

ABCD 加上下面的部分与 x 轴围成的面积 (AacCB) 为系统吸收总热量 Q

$$\text{整体效率} \eta = \frac{W}{Q}$$

计算时分开计算每个小过程的 W, Q 等数据，最终加和即可得到整个过程 (难度较大，顶多考最基础的过程，不必担心)

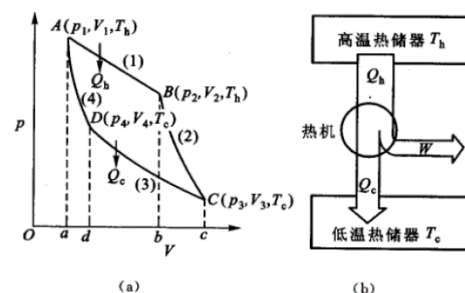


图 2.7 Carnot 循环

2、平衡相关：

很简单，只有这几个重点公式，其他都是高中难度

重点注意 p 和 p° 的单位，搞清楚 $\text{bar}, \text{kPa}, \text{atm}$ 的关系，计算 K 时要记得用 p 除以 p°

核心思想：遇事不决列方程加电荷守恒

$$\ln \left(\frac{K_2}{K_1} \right) = -\frac{\Delta_r H_m^\circ}{R} + \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right), \quad \Delta_r G_m^\circ = -RT \ln K, \quad \Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\circ + RT \ln J$$

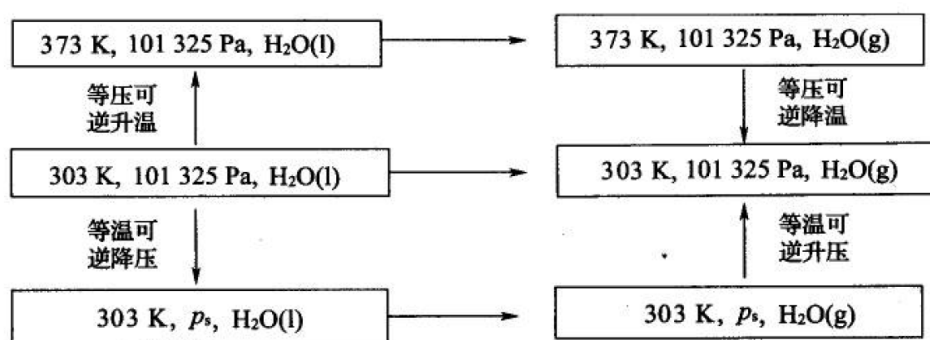
例题：

1、热力学函数相关计算 (学会构建过程是最重要的)

1) 将不可逆过程设计为可逆过程：

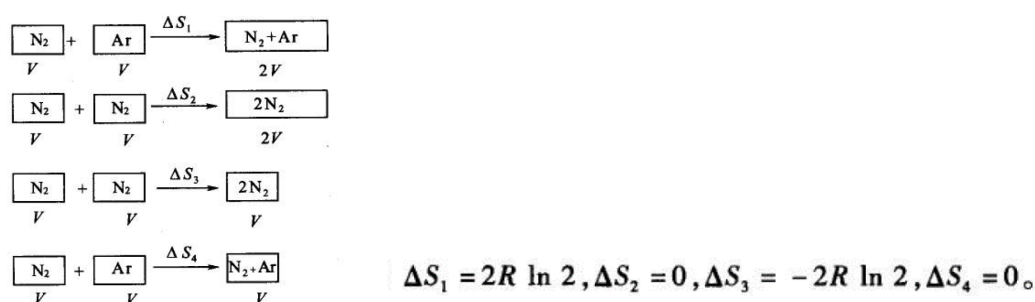
303 K, 标准大气压力下的 $H_2O(l)$ 向真空蒸发为 303 K, 标准大气压力的 $H_2O(g)$ 。

答案：



Tip: 一次只改变一个变量，逐步构造即可

2) 计算 ΔS :



Tip: 不要被多种气体迷惑，把每一种气体分开计算（暂时忽略其他气体），最后再加和即可。

3) 以 1mol 理想气体 (N_2) 为介质形成下列循环：

$A \rightarrow B$ ，等温可逆过程； $B \rightarrow C$ ，等容过程； $C \rightarrow A$ ，绝热可逆过程。

已知 $T_A = 1000\text{K}$ ， $V_A = 1\text{dm}^3$ ， $V_B = 20\text{dm}^3$ ， $C_{v,m} = \frac{5}{2}R$ ， $C_{p,m} = \frac{7}{2}R$

(1)画出此循环 $p - V$ 图。

(2)求 A ， B ， C 各状态下的 T ， p ， V (部分内容涉及绝热，略有超纲，可忽略)

(3)求出各种过程变化的 ΔU ， ΔH ， Q ， W 。

解: (1) 该循环过程 $p-V$ 图如图 2-6 所示。

(2) $T_A = 1\,000\text{ K}$, $V_A = 0.001\text{ m}^3$, 则

$$p_A = \frac{nRT_A}{V_A} = \frac{1\text{ mol} \times 8.314\text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 1\,000\text{ K}}{0.001\text{ m}^3} = 8\,314\text{ kPa}$$

B 态: 因为 $A \rightarrow B$ 为等温可逆过程, 所以 $T_B = T_A = 1\,000\text{ K}$, $V_B = 0.020\text{ m}^3$, 则

$$p_B = \frac{nRT_B}{V_B} = \frac{1\text{ mol} \times 8.314\text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 1\,000\text{ K}}{0.020\text{ m}^3} = 415.7\text{ kPa}$$

C 态: 因为 $B \rightarrow C$ 为等容过程, 所以 $V_C = V_B = 0.020\text{ m}^3$ 。因为 $C \rightarrow A$ 为绝热可逆过程, 所以 $T_C V_C^{\gamma-1} = T_A V_A^{\gamma-1}$ 。双原子理想气体

$$\gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{v,m}} = \frac{\frac{7}{2}R}{\frac{5}{2}R} = 1.4$$

$$T_C = T_A \left(\frac{V_A}{V_C} \right)^{\gamma-1} = 1\,000\text{ K} \times \left(\frac{1}{20} \right)^{1.4-1} = 301.7\text{ K}$$

$$p_C = \frac{nRT_C}{V_C} = \frac{1\text{ mol} \times 8.314\text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 301.7\text{ K}}{0.020\text{ m}^3} = 125.4\text{ kPa}$$

(3) $A \rightarrow B$ 为等温可逆过程, 由于理想气体的热力学能和焓仅是温度的函数, 所以 $\Delta U_1 = 0$, $\Delta H_1 = 0$ 。

$$Q_1 = -W_1 = nRT \ln \frac{V_B}{V_A}$$

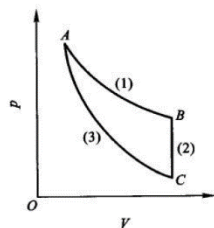


图 2-6

$$= 1\text{ mol} \times 8.314\text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 1\,000\text{ K} \times \ln \frac{20}{1} = 24.91\text{ kJ}$$

$B \rightarrow C$ 为等容过程, 所以

$$W_2 = -\int p dV = 0$$

$$\Delta U_2 = Q_2 = \int_{T_B}^{T_C} C_V dT = n \frac{5}{2} R (T_C - T_B)$$

$$= 1\text{ mol} \times \frac{5}{2} \times 8.314\text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (301.7\text{ K} - 1\,000\text{ K}) = -14.51\text{ kJ}$$

$$\Delta H_2 = \int_{T_B}^{T_C} C_p dT = n \frac{7}{2} R (T_C - T_B)$$

$$= 1\text{ mol} \times \frac{7}{2} \times 8.314\text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (301.7\text{ K} - 1\,000\text{ K}) = -20.32\text{ kJ}$$

$C \rightarrow A$ 为绝热可逆过程, 所以 $Q_3 = 0$ 。

$$\Delta U_3 = W_3 = C_V (T_A - T_C) = n \cdot \frac{5}{2} R (T_A - T_C)$$

$$= 1\text{ mol} \times \frac{5}{2} \times 8.314\text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (1\,000\text{ K} - 301.7\text{ K}) = 14.51\text{ kJ}$$

$$\Delta H_3 = \int_{T_C}^{T_A} C_p dT = n \frac{7}{2} R (T_A - T_C)$$

$$= 1\text{ mol} \times \frac{7}{2} \times 8.314\text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (1\,000\text{ K} - 301.7\text{ K}) = 20.32\text{ kJ}$$

第 3 过程 $C \rightarrow A$ 中 ΔU_3 和 ΔH_3 的运算也可利用循环积分为零的原则:

$$\oint dU = 0, \quad \Delta U = 0, \quad \Delta U_1 + \Delta U_2 + \Delta U_3 = 0$$

因为 $\Delta U_1 = 0$, 所以 $\Delta U_3 = -\Delta U_2 = 14.51\text{ kJ}$ 。

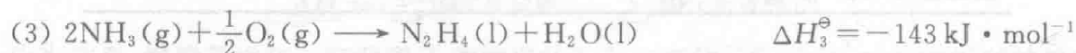
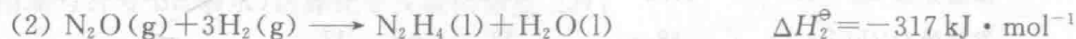
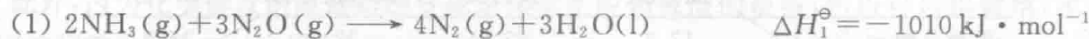
$$\oint dH = 0, \quad \Delta H = 0, \quad \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 = 0$$

因为 $\Delta H_1 = 0$, 所以 $\Delta H_3 = -\Delta H_2 = 20.32\text{ kJ}$ 。

Tip: 这道题主要是为了梳理清楚相关过程的计算和对应的图像, 难度较大, 需要一点一点啃

2、盖斯定律 (期末大题必考重点)

5.7 利用以下各反应热, 计算 $\text{N}_2\text{H}_4(\text{l})$ 的生成焓和燃烧热。



Tip: 注意生成焓, 燃烧热等的概念

5.14 已知 $\text{Cu}_2\text{O}(\text{s}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{CuO}(\text{s}) \quad \Delta G^\ominus(400\text{ K}) = -102\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta G^\ominus(300\text{ K}) = -113\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 求该反应的 ΔH^\ominus 和 ΔS^\ominus 。

Tip: 真正符合期末难度的题目, 不要想的太复杂

3、化学平衡 (稍微难一点的高考题)

6.4 已知 $\text{FeO}(\text{s}) + \text{CO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ 的 $K_c(1273\text{ K}) = 0.50$ 。若起始浓度 $c(\text{CO}) = 0.050\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $c(\text{CO}_2) = 0.010\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 问:

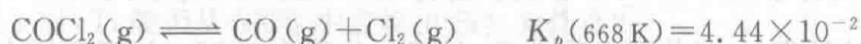
(1) 反应物、生成物的平衡浓度各是多少?

(2) CO 的转化率是多少?

(3) 增加 FeO 的量, 对平衡有何影响?

Tip: 根据起始浓度和最终浓度列方程

6.19 光气(COCl_2)是一种有毒气体,它遇热按下式分解:



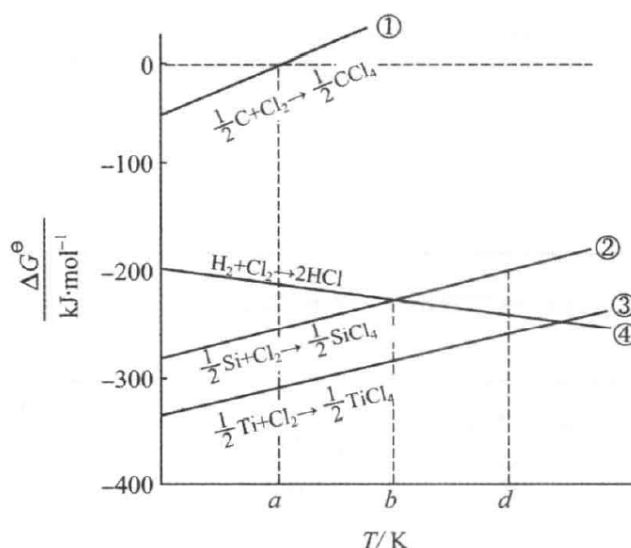
在某密闭容器中,当混合气体总压力为 300 kPa 时,计算该混合气体的平均相对分子质量。

Tip: 注意总压强的重要性, 根据摩尔分数得到分压, 列方程

6.21 已知血红蛋白(Hb)的氧化反应 $\text{Hb}(\text{aq}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{HbO}_2(\text{aq})$ 的 $K_1^\ominus(292 \text{ K}) = 85.5$ 。若在 292 K 时,空气中 $p(\text{O}_2) = 20.2 \text{ kPa}$, O_2 在水中溶解度为 $2.3 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 试求反应 $\text{Hb}(\text{aq}) + \text{O}_2(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{HbO}_2(\text{aq})$ 的 $K_2^\ominus(292 \text{ K})$ 和 $\Delta_r G_m^\ominus(292 \text{ K})$ 。

Tip: 当两个反应之间没什么关系时, 学会通过共通点引入新的平衡来建立联系

6.24 下图表示生成几种氯化物反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 随温度变化情况,试回答:



- (1) 反应①在温度 a 时 K^\ominus 等于多少?
- (2) 反应②是吸热反应还是放热反应? 为什么?
- (3) 反应④是熵增反应还是熵减反应? 为什么?
- (4) 在温度 a 时, Ti 能否从 SiCl_4 中置换 Si? 为什么?
- (5) 在温度 d 时能否用 H_2 还原 SiCl_4 制备 Si? 温度低于 b 时又怎么样?

Tip: 简单的读图题, 复习一下公式

4、酸碱平衡 (善用简化思想简化做题步骤, 求保险则列全方程)

8.3 计算下列溶液的 pH:

- (1) $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ HCN 溶液;
- (2) $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 氯代乙酸 ClCH_2COOH 溶液;
- (3) $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ H_2SO_4 溶液。

Tip: 是否能简化的三种情况, 关注过大或过少量

5、沉淀平衡 (思路和酸碱平衡一样, 注重简化思想, 适当省略某些变化)

9.17 100 cm^3 溶液中含有 $1.0 \times 10^{-3}\text{ mol}$ 的 NaI 、 $2.0 \times 10^{-3}\text{ mol}$ 的 NaBr 及 $3.0 \times 10^{-3}\text{ mol}$ 的 NaCl , 若将 $4.0 \times 10^{-3}\text{ mol}$ AgNO_3 加入其中 (设溶液体积不变), 则最后溶液中残留的 I^- 浓度是多少?

Tip: 哪个离子过量了呢, 是否能从这个离子作为突破口

9.5 1.00 cm^3 $0.0100\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 AgNO_3 和 99.0 cm^3 $0.0100\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 KCl 溶液混合, 能否析出沉淀? 沉淀后溶液中的 Ag^+ 、 Cl^- 浓度各是多少?

Tip: 这道题是期末难度, 感受下