

东北大学

814 物理化学

2-1 考研整理笔记

2. 热力学系统的宏观性质——热力学变量

强度性质 广度性质

(RT. 无加和性) (Vd 有加和性)

联系: $\text{强度} = \frac{\text{一种广性材料}}{\text{另}}$ 摩尔体积 $V_m = \frac{V}{n}$

3. 系统状态和状态函数

状态函数：进行全微分

$$\phi_T = 0$$

OT不能敢全散分

3. 状态函数的性质

①值一定 ②状态函数可进行全微分 ③两个函数可确定一个平衡状态

4. 热力学平衡状态

前提：本身没有宏观位格

如是隔离系统, 各部分温度, 压强不随时间变化

~~是特用条件~~，在研究中符合2条件：10倍大于随时间变化

④ 免疫系统 ⑤ 骨髓腔 髓质不变

把个体系 PVT 隔离时是 VT . 隔离后仍是 PVT . 性质不变

四種平衡

10. 平衡状态下, 没有不平衡力存在

2. 热平衡: 系统内部 系统与环境之间温度相等

3. 相干波——无定向，各部分相干，存在扩散现象

相: 各保险所有性质都相同(物理性质和化学性质)

4. 化学平衡——达到平衡后，各相不随时间变化。



20% 30% 35% 15%

5. 过程与途径

过程一: ~~如果外界~~ 系统状态自主变化

$$P_1 V_1 T_1 \rightarrow P_2 V_2 T_2$$

解一 由状态 i 样变化到未态 0

4-7 定温过程——始、终态的温度相等，且等于环境温度。

$$T_1 = T_2 = T_{su}$$

⑤定压过程——在定压————压力

$$P_1 = P_2 = P_{SN}$$

值外压过程一系统始终对抗恒定的外压变化

→ 定容过程 —— 无中间状态变化 始终恒温 无忽上忽下

四、绝热过程——系统与外界之间没有热交换，只有功的

(K=i) 开式

(五) 循环过程——状态函数与过程量

$$\Delta U = 0 \quad \Delta T = 0 \quad V \neq C \text{ (无变化值)}$$

(六) 可逆过程 \Rightarrow 理想变化 无摩擦绝热

(七) 糾善朕一功也。

(1) 单纯 PVT 变化 (无化学、相变化)
 过程 (2) 相变化——绝大部分在平衡态下进行的
 $g \rightarrow l$ 如 g $g \rightarrow s$ (升华)
 用最多可逆变化, 过程不可逆变化。

饱和蒸汽压——在平衡态下 ($g \rightleftharpoons l$) $D = 101.325 \text{ Pa}$
 针对沸点——水的饱和蒸汽压在常压下为 100°C
 $p^\circ = 100 \text{ kPa}$

(3) 化学变化——无相变化最简单。有相变化以 g 态为准
 固相为准

§1.2 热和功
 (1) 热 温差引起的能量交换 Q 表示 途径函数
 可逆和不可逆 \leftarrow 可逆相变
 无变化量, 不是状态函数 $\Delta U = Q + W$

(2) 功 除热的能量剩下就是功的能量 W 表示 途径函数
 系统与环境之间的能量交换
 (从环境吸热 “+”
 系统放热 “-”

2) 功 除热的能量剩下就是功的能量 W 表示 途径函数
 系统与环境之间的能量交换

可逆及非可逆功

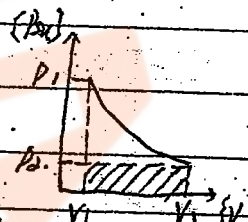
(非体积功 $W' = 0$ (电力功 表面功 磁场功))

体积功 W ——系统发生体积变化时与环境传递的功

系统对环境做功, 而是环境对系统做了功

环境对系统做功 “+”
 系统对环境做功 “-”

(1) 自由膨胀体积功 $W = F \cdot l = p \Delta V$ (p 为外界压力)
 $W_{\text{自}} = 0$

(2) 恒外压膨胀
 $W = -p_{\text{外}}(V_2 - V_1)$
 $= -p_{\text{外}} \Delta V$


(3) 准静态过程 (系统每步变化无限接近平衡态, 有能量消耗)
 $dV + p_{\text{外}} dV = p dV$ $W = - \int (p_{\text{外}} - dp) dV = - \int p dV - \int dp dV$

(4) 可逆过程 (无能量消耗, 接近平衡态)
 $W_{\text{r}} = - \int p dV = - \int \frac{nRT}{V} dV = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$
 $pV = nRT$ 恒温 $-nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$

注意: 功和热出现在体系变化状态中, 且存在于环境、与体系之间
 的界面上, 通过界面, 以能量保存。

(1) 功和热的单位与能量相同 (J)

(2) 热和功为过程代数量, “+”是物理量

(3) 功和热都受环境影响

(4) ——不是状态函数 描述变化中物理量的状态值是途径函数

内能 (U)——状态函数, 与始末态有关, 系统有内能

系统内能 U 粒子除动能与势能外, 系统内部所有能量组合

又热力学能 (分子动能 分子内部能量)

(相互作用)

6个

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

(3) 焓 $H = U + PV$ (间接函数, 无具体物理意义)

① 状态函数

② 单位 J

③ 广延性质

④ 绝对值不可知 ⑤ 没有明确的物理意义

物理: OPg 单 PVT 变 $\Delta T=0$ $\Delta W=0$ 变化

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

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

$H = f(T)$ (封闭系统, 单 PVT 变, P, g)

4. 摩尔热容

(1) 定容摩尔热容: $C_{V,m} = \frac{\delta Q_{V,m}}{dT}$ ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)

1 mol 在 $W'=0$ 恒容 (单纯 PVT 变化)

$$Q_{V,m} = \int_{T_1}^{T_2} C_{V,m} dT = n C_{V,m} \Delta T$$

$C_{V,m}$ 在 $T_1 \sim T_2$ 定值: $\Delta U = Q_V$

$$\Delta U = \int n C_{V,m} dT = n C_{V,m} \Delta T$$

$$C_{V,m} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,m}$$

$$\Delta U = \int n C_{V,m} dT$$

(2) 定压摩尔热容: $C_{p,m}$

$$Q_p = \int n C_{p,m} dT$$

条件: $\Delta H = Q_p$

$$\Delta H = \int n C_{p,m} dT$$

(3) $C_{p,m}$ 与 $C_{V,m}$ 的关系

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

※ (理想)

$$R = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial (U + PV)}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

$$C_p - C_V = nR$$

(不算 1 mol 与 1 个分子)

6个

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

$$= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + \left\{ \frac{\partial (PV)}{\partial T} \right\}_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

$$U = U(T, V)$$

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

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

- 恒压

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

1 kg, 液固相变用单 PVT 变化

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

$$= P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = P \frac{R}{K} \left(\frac{\partial T}{\partial T} \right)_p$$

单原子 $C_{p,m} = \frac{5}{2} R$

双原子 $C_{p,m} = \frac{7}{2} R$

$$C_{V,m} = \frac{3}{2} R$$

$$C_{V,m} = \frac{5}{2} R$$

原则: 对凝聚相与体单纯 PVT 变化: $C_{p,m} - C_{V,m} \approx 0$

$$\Delta H = \Delta U$$

※ 凝聚相

$$Q_V = Q_P \quad C_{V,m} = C_{p,m} \quad \text{恒容 } \Delta U = Q_V = \int n C_{V,m} dT$$

$$\Delta U = Q_V \quad C_{p,m} - C_{V,m} = R \quad \text{恒压 } \Delta H = Q_P = \int n C_{p,m} dT$$

$$\Delta H = Q_P \quad C_{V,m} = \frac{\delta Q_V}{dT} = \frac{dU}{dT}$$

$$C_{p,m} = \frac{\delta Q_P}{dT} = \frac{dH}{dT}$$

千石个

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

三.应用

1. 单纯 PVT 变化

(1) 理想气体热力学应用

$$\Delta U = Q + W$$

(i) 是恒量 $\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} n C_{V,m} dT \Rightarrow n C_{V,m} \Delta T$

(ii) $\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} n C_{p,m} dT \Rightarrow n C_{p,m} \Delta T$

(ii) $C_{p,m}$ 随 T 的变化关系 (经验式)

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

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

② W 的计算

(i) $W = - \int p_{\text{外}} dv$ (真空膨胀)

$W_r = - \int p dv$ (可逆体积功)

(ii) 绝热过程 $W_a = Q$ $Q=0$

理想气体可逆绝热过程方程

$$dU_r = dU_{ra}$$

$$n C_{V,m} dT = -p dv = - \frac{nRT}{v} dv$$

$$C_{V,m} d \ln T = -R d \ln v$$

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

$C_{p,m}/C_{V,m} = \gamma$ (理想气体绝热指数)

$$d \ln T = (1-\gamma) d \ln v$$

$$\int_{T_1}^{T_2} d \ln T = (1-\gamma) \int_{v_1}^{v_2} d \ln v$$

No.

千石个

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

$$\ln \frac{T_2}{T_1} = \ln \left(\frac{v_2}{v_1} \right)^{\gamma-1}$$

TH

$$TV^{\gamma-1} = C$$

$$pV^{\gamma} = C$$

$$Tp^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} = C$$

$$W_{ra} = - \int p dv = - \int \frac{p_2 v_2^{\gamma}}{v_1^{\gamma}} dv$$

(2) 凝聚态系统的应用

$$\Delta U = \int n C_{V,m} dT$$

$$\Delta H = \int n C_{p,m} dT$$

{ 可逆、绝热 $C_{p,m} \approx C_{V,m}$
理想气体 $\Delta U = \Delta H$
单纯 PVT

2. 相变化的应用 \Rightarrow 相变焓

(2) 相变 (非平衡)

动态平衡 \Rightarrow 相平衡

(3) 饱和蒸汽压 Δ (随温度变化而变化) $T \leftrightarrow p_{\text{饱和}}$

在一定 T 下, 液体与蒸气或平衡态时

(可逆变化)

沸点: $p_{\text{外}} = p_{\text{饱和}} \rightarrow T_{\text{沸点}}$

常压 (101.325 kPa) 标准 $p^{\ominus} = 100 \text{ kPa}$

正常沸点 标准沸点

(4) 气体液化及相变参量 (19)

三相点 $T_c \rightarrow$ 临界温度 $V_{m,c}$

压力 P_c

摩尔体积

No. 11

※(5) 相变焓 (特指)

时对应

1mol B (纯物质) 在平衡下, 发生相变焓变化, 就是该温度的相变焓

平衡及平衡下

相变化

有固定参数, 可逆变化

相变焓 $H(T)$

120℃ 液态 $40.637 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

2mol $\text{H}_2\text{O}(l)$ 100°C $2\text{mol } \text{H}_2\text{O}(g)$
101.325 kPa

$$\Delta H = 2 \Delta_{\text{vap}} H(100^\circ\text{C}) \Rightarrow 2 \times 40.637$$

(6) 求另一个温度下的相变焓

相变焓随温度变化

1mol B(l) $\Delta_{\text{vap}} H(T_1)$ 1mol B(g)

ΔH_1

始末状态相同

T_1, P_1 (始)

T_1, P_1

$\Delta H_1 = \Delta H_2$

1mol B(l) $\Delta_{\text{vap}} H(T_2)$ 1mol B(g)

T_2, P_2 (末)

$$\Delta_{\text{vap}} H(T_1) + \Delta H' = \Delta H'' + \Delta_{\text{vap}} H(T_2)$$

T_2, P_2

ΔH_2

$$\Delta H' = \int_{T_1}^{T_2} n \cdot C_{p,m}(l) dT$$

$$\Delta H'' = \int_{T_1}^{T_2} n \cdot C_{p,m}(g) dT$$

$$\Delta_{\text{vap}} H(T_2) = \Delta_{\text{vap}} H(T_1) + \Delta H' - \Delta H''$$

$$= \Delta_{\text{vap}} H(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} [n \cdot (C_{p,m}(g) - C_{p,m}(l))] dT$$

末 始

DATE:

例: 200mol 25°C 液体 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ 于恒压下蒸发, 变为 1, 1-二氯乙烷 (l), 求蒸发过程 (25℃ 恒压热) \rightarrow 焓变

途径函数 状态函数

正常压力下, 正常沸点为 144.4°C

$$\Delta_{\text{vap}} H(\text{常}) = 36.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

200mol $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3(l)$ 25°C $200\text{mol} \sim (g)$

$T_1 = 25^\circ\text{C}$

$T_2 = 170^\circ\text{C}$

$P = 101.325 \text{ kPa}$

$P = 101.325 \text{ kPa}$ (非平衡态始)

方法: 借外力可逆相变, 设计过程, 根据状态函数! 始末状态

200mol $\sim (l)$ $200\text{mol} \sim (g)$

144.4°C

144°C

P

P

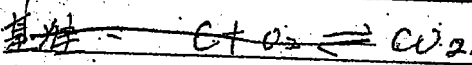
注意: 每一步只能变一个量 (P, V, T 及相)

4. 热力学第一定律在化学反应中的应用

(1) 标准摩尔反应焓 $\Delta_r H_m^\circ(T)$ $\sum \nu_B \Delta_f H_m^\circ(T)$

(2) 化学反应的计量式及反应进度 (ξ)

反应进度不一定小于 1



每 mmol 反应中 某物质物质的量 — 计量系数

ν_B mol(B) / mol(反应) \rightarrow 反应物 “-”

产物 “+”

DATE:

46个

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

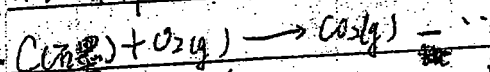
QIAN BAI HE

反应进度 $\xi = \frac{\Delta n_B}{\nu_B}$ mol

① 热化学方程式

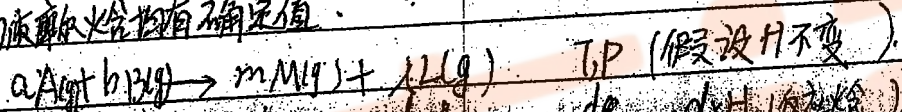
注明具体反应条件 (温度、压力、物态) 配平。

不注条件 (25°C, 100 kPa)



② 摩尔反应焓 (T, P, ξ 不变) $\Delta_r H_m$

各物质摩尔焓均有确定值。



$\Delta_r H = d_g L H_L + d_g m H_m - d_g a H_A - d_g b H_B$

$= \sum d_g \nu_B H_B = d_g \sum \nu_B H_B$

$\frac{d_r H}{d_g} = \sum \nu_B H_B$

③ 标准摩尔反应焓 $\Delta_r H_m^\ominus$

焓的绝对值不可知

标准态 $\left\{ \begin{array}{l} \text{凝聚相: } p^\ominus = 100 \text{ kPa} \\ \text{理想气体: } p^\ominus = 100 \text{ kPa} \end{array} \right.$ 纯理想气体/液体 (理想化)

④ 标准摩尔生成焓

① 生成反应: 由标准态单质 \rightarrow 化合物 $\Delta_r H_m^\ominus = \Delta_f H_m^\ominus(B, \beta, T)$

② 标准摩尔生成焓

($\nu_B=1$) 主产物 \rightarrow 产物 (g)

1 mol 产物 $\Delta_r H_m^\ominus = \Delta_f H_m^\ominus$ (产物, g, T)

46个

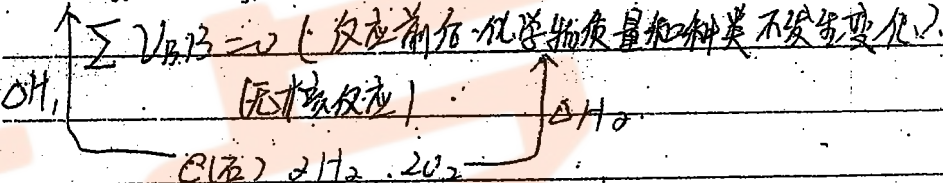
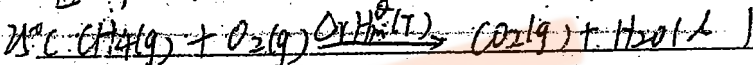
QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

$\Delta_f H_m^\ominus(B, \beta, T): \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

③ 由 $\Delta_f H_m^\ominus(B, \beta, T)$ 计算 $\Delta_r H_m^\ominus(T)$



$\Delta H_1 + \Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K}) = \Delta H_2$

$\Delta H_1 = \Delta_f H_m^\ominus(CH_4, g, 298.15 \text{ K})$

$\Delta H_2 = \Delta_f H_m^\ominus(CO_2, g, 298.15 \text{ K}) + 2 \Delta_f H_m^\ominus(H_2O, l, T)$

$\Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K}) = \sum \nu_B \Delta_f H_m^\ominus(B, \beta, T)$

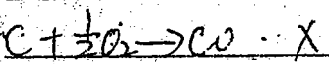
④ 可用加和法

$\Delta_f H_m^\ominus(\text{稳定单质}, T) = 0$

⑤ 标准摩尔燃烧焓 ($\Delta_c H_m^\ominus(B, \beta, T): \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)

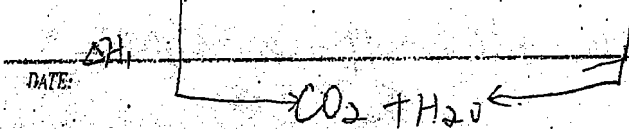
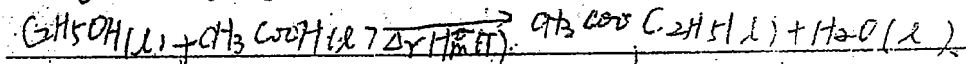
① 标准摩尔燃烧焓: $T, P^\ominus, \nu_B = -1 \rightarrow$ 完全燃烧

1 mol B 完全氧化 $\Delta_r H_m^\ominus(T) = \Delta_c H_m^\ominus(B, \beta, T)$



$\Delta_c H_m^\ominus(\text{完全氧化的 } B, \beta, T) = 0$

② 由 $\Delta_c H_m^\ominus(B, \beta, T) \rightarrow \Delta_r H_m^\ominus(T)$



96个

QIAN BAI HE

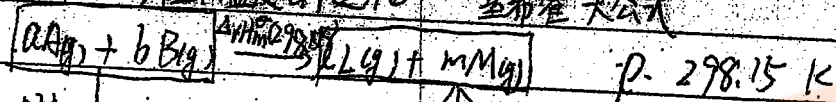
QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

$$\Delta_r H_m^\circ(T) = \Delta H_1 - \Delta H_2 = \Delta_r H_m^\circ(298.15K) + \Delta C_p H_m^\circ(298.15K) + \int_{298.15}^T \Delta C_p dT$$

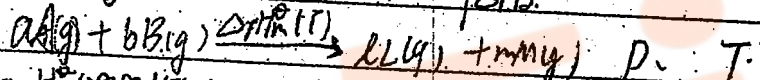
$$\Delta_r H_m^\circ(T) = \sum \nu_B \Delta_f H_m^\circ(B, T)$$

(4) $\Delta_r H_m^\circ(T)$ 随温度的变化 — 基希霍夫公式



ΔH_1

ΔH_2



$$\Delta_r H_m^\circ(298.15K) = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta_r H_m^\circ(T)$$

$$\Delta H_1 = \int_{298.15}^T a C_{p,m}(A) dT + \int_{298.15}^T b C_{p,m}(B) dT$$

$$\Delta H_2 = \int_{298.15}^T l C_{p,m}(L) dT + \int_{298.15}^T m C_{p,m}(M) dT$$

$$\Delta_r H_m^\circ(T) = \Delta_r H_m^\circ(298.15K) - \int_{298.15}^T \{a C_{p,m}(A) + b C_{p,m}(B)\} dT + \int_{298.15}^T \{l C_{p,m}(L) + m C_{p,m}(M)\} dT$$

$$= \Delta_r H_m^\circ(298.15K) + \int_{298.15}^T \Delta_r C_p dT$$

$$\Delta_r H_m^\circ(T) = \Delta_r H_m^\circ(298.15K) + \int_{298.15}^T \Delta_r C_p dT$$

注意: 从 298.15 \rightarrow T, 无相变

DATE:

No.

96个

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

5. 化反应的恒压热与恒容热的计算

反应物(g) \rightarrow 产物(g)

T, p, V

T, p, V'

ΔH
 ΔU

产物(g)

$\Delta H, \Delta U$

T, p, V

$$\Delta p H = \Delta p H + \Delta p H$$

$$\Delta p U \neq \Delta p U + \Delta p U$$

$$\Delta p - \Delta V = \Delta H - \Delta p U$$

$$H = U + pV$$

$$pV = nRT$$

$$\Delta H = \Delta U + p \Delta V$$

$$\Delta V = \frac{nR}{p} \Delta T$$

$$= \Delta p U + p \Delta V - \Delta p U$$

$$= p \Delta(nRT) = \Delta(nRT)$$

(1) 恒压热

$$dq = \frac{dnR}{V}$$

$$\Delta p - \Delta V = RT \Delta n = RT \Delta \nu$$

$$= \Delta \nu \frac{nR}{V} RT$$

若 1 mol 反应

$$\Delta p m - \Delta V_m = \sum \nu_B RT$$

计量系数

$$\Delta_r H_m - \Delta_r U_m = \sum \nu_B RT$$

不是 1 mol 反应

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

$$= \Delta n \frac{nR}{V} RT$$

(2) 凝聚相

$$p \Delta V = p \Delta V$$

只考虑与态

(3) 若为完全凝聚相系统: $\Delta p \approx \Delta V$

$$\Delta_r H = 0$$

(4) 燃烧所能达到的最高火焰温度 $\Delta p = 0$ 恒压热

最高爆炸温度 $\Delta V = 0$ 恒容热

DATE:

46个

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

特殊：对于一个化学反应，不管是步完成或经数步完成，反应的总标准摩尔焓是相同的。

(1) 实验过程 $Q=0$

$P_1 < P_2$

结果：温度变化 $W = W_1 + W_2$ $\Delta U = W = U_2 - U_1$

(2) 分析： $W = P_1 V_1 - P_2 V_2 = U_2 - U_1$

$U_1 + P_1 V_1 = U_2 + P_2 V_2 \Rightarrow H_1 = H_2$

节流过程是定焓过程，不是等内能变化。

(4) 结论：①特征： $Q=0$ $dU > 0$ $dH = 0$

②对绝大多部分气体是致冷效应 $dT < 0$

节流过程

③对于 He 两种气体，致热效应 $dT > 0$

$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H$ 在绝热节流下，节流过程中温度随压力的变化率。

$\partial P < 0, \mu_{JT} < 0$

$\mu_{JT} > 0, \partial P < 0, dT < 0$

$\mu_{JT} < 0, \partial P > 0, dT > 0$

$dT = 0, dT = 0$

习题：

热力学第一定律

$\Delta U = Q + W$

pg

$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = \mu_{JT}$

$Q_P = \Delta H$

$Q_V = \Delta U$

DATE: 11/11/11

第11

46个

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

① 单纯 P, V, T 变化

$Q, W, \Delta U, \Delta H$

$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} n C_{V,m} dT = n C_{V,m} \Delta T$

$\Delta H = \int n C_{P,m} dT$

计绝热，先同热，后做功

W

$Q = \Delta U - W$

$Q_P - Q_V = \sum V_i (g) RT$

单纯 P, V, T

10 mol 某 pg 由始态 300K, 1000 kPa，依次经下列过程：①恒容加热到 600K，②再恒压冷却到 500K，③最后可逆绝热膨胀到 400K。已知该 pg 的 $\gamma = 1.4$ ，试求整个过程的 $Q, W, \Delta U$ 。

解 10 mol pg 始态：10 mol pg, 300K, 1000 kPa, $\Delta V = 0$ 中间态：10 mol pg, 600K, P_2 终态：10 mol pg, 500K, P_3 过程：10 mol pg, 400K, P_4

$V_1, \Delta V = \Delta U, V_1 = V_2, \partial P = \partial H, P_3 = P_4$

① 先算始末态 $\Delta U = \int_{300}^{600} n C_{V,m} dT = 20790 J$

$\Delta H = \int_{300}^{600} n C_{P,m} dT = 29100 J$

② $C_{P,m}/C_{V,m} = 1.4, Q = Q_1 + Q_2 + Q_3$

$C_{P,m} = C_{V,m} + R = 20.79 J/mol \cdot K$

$C_{V,m} = 20.79 J/mol \cdot K, C_{P,m} = 20.79 + 8.314 = 29.104 J/mol \cdot K$

46个

可逆条件 (组1, 组2)

考试点 www.kaoshidian.com

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

③ $\Delta U = Q + W$

若液体 ΔU 根据 $\Delta H = \Delta U + \Delta(PV)$ 若没给 ΔU 和 ΔH , 直接给 $C_{V,m}$

相变热

根据 $\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} n C_{V,m} dT$ 求算, 再 $\Delta H = \Delta U + \Delta(PV)$

例: 2 mol $\cdot 60^\circ\text{C}$ 100 kPa 的 $\text{H}_2\text{O}(l)$ 在定压全部变为 60°C 24 kPa 的蒸汽, 计算该过程的 $\Delta U, \Delta H$ (已知 40°C 时 H_2O 的蒸汽压为 24 kPa, 汽化热为 $33.43 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ($C_{p,m}(l) = 141.5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $C_{p,m}(g) = 94.12 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$).

解: 2 mol $\cdot 60^\circ\text{C}$ 100 kPa $\Delta P = 0$ 2 mol $\cdot 60^\circ\text{C}$ 24 kPa 未 借助 $\text{H}_2\text{O}(l) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(g)$ 40°C 24 kPa 40°C 24 kPa

① ΔH 求

② ΔU

2 mol $\text{H}_2\text{O}(l)$ $\xrightarrow{40^\circ\text{C}, 100 \text{ kPa}}$ 2 mol $\text{H}_2\text{O}(l)$ $\xrightarrow{40^\circ\text{C}, 24 \text{ kPa}}$ 2 mol $\text{H}_2\text{O}(g)$ $40^\circ\text{C}, 24 \text{ kPa}$

$\Delta H_1 = 2 \Delta_{\text{vap}} H = 2 \times 33.43$ $\Delta H_2 = 0$

$\Delta H_3 = \int_{T_1}^{T_2} n C_{p,m}(l) dT$ $\Delta H_4 = \int_{T_1}^{T_2} n C_{p,m}(g) dT$

$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4$

$\Delta H = \Delta U + (P_2 V_2 - P_1 V_1)$ 同降量物质

$\Delta U = \Delta H - \Delta(PV)$
 $= \Delta H - P_2 V_2 - P_1 V_1 = \Delta H - nRT$

$(2 \times 8.314 \times 333.15)$

功相变变化构造

No.

46个

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

化学变化

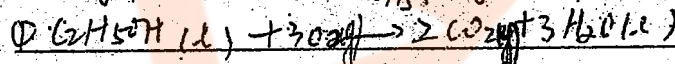
已知 25°C 时 $\Delta_{\text{CH}}^\circ(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, l) = -1366.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta_{\text{vap}} H_m^\circ(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, l) = 42.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\Delta_{\text{vap}} H_m^\circ(\text{H}_2\text{O}, l) = 42.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta_{\text{f}} H_m^\circ(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, g) = -52.26 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\Delta_{\text{f}} H_m^\circ(\text{H}_2\text{O}, g) = -241.80 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\Delta_{\text{f}} H_m^\circ(\text{CO}_2, g) = -393.51 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

求: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(l) + 3\text{H}_2\text{O}(g) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(g)$ 在 25°C 时 $\Delta_r H_m^\circ(T)$



$\Delta_r H_m^\circ(T) = \Delta_{\text{CH}}^\circ(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, l) = -1366.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

1 mol $\Delta H = 44.01$ $\text{H}_2\text{O}(g)$ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(l)$ $\Delta_{\text{f}} H_m^\circ$ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(g)$ $\Delta_{\text{f}} H_m^\circ$

$\Delta_{\text{f}} H_m^\circ(\text{H}_2\text{O}, l) = \Delta_{\text{f}} H_m^\circ(\text{H}_2\text{O}, g) - \Delta_{\text{vap}} H_m^\circ$
 $= -241.80 - 44.01 = -285.81 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\Delta_{\text{f}} H_m^\circ(\text{H}_2\text{O}, g) = \Delta_{\text{f}} H_m^\circ(\text{H}_2\text{O}, l) + \Delta_{\text{vap}} H_m^\circ = -241.80 + 44.01 = -197.79 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\Delta_r H_m^\circ(T) = \Delta_{\text{f}} H_m^\circ(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, g) - \Delta_{\text{f}} H_m^\circ(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, l)$
 $= -52.26 - (-1366.8) = 1314.54 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\Delta_r H_m^\circ(T) = \Delta_{\text{f}} H_m^\circ(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, g) - \Delta_{\text{f}} H_m^\circ(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, l)$
 $= -52.26 - (-1366.8) = 1314.54 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

② 1 mol P_1, g $\Delta Q = 0$

298.15 K

$6 \times 10^5 \text{ Pa}$ $W = X$

$\Delta U = ?$

$\Delta H = ?$

② $\Delta U = W = -P \left(\frac{RT_2}{P_2} - \frac{RT_1}{P_1} \right) = -n C_{V,m} (T_2 - T_1) = \Delta U$

$P_1 V_1 = P_2 V_2$

No. 21

4个

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

第一定律

定温可逆膨胀

$$W = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\Delta U = 0$$

定温自由膨胀

$$W = 0$$

绝热封闭系统

$$\Delta U = W$$

循环系统

$$\Delta U = 0 \text{ (所有状态函数均为0)} \quad Q = -W$$

绝热膨胀

$$Q = 0 \quad \Delta U = W$$

1. 理想气体热力学能和焓只是温度的函数

2. 自由膨胀 各个量均为0

3. Rg 绝热过程 $W = \frac{1}{2} n C_{vm} \Delta T$

绝热可逆过程

$$P V^\gamma = C$$

$$T V^{\gamma-1} = C$$

$$T P^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} = C$$

$$W = \frac{P_1 V_1 - P_2 V_2}{\gamma - 1}$$

4. 绝热不可逆膨胀

$$T_2 = T_1 \left\{ \frac{1 + (\gamma - 1) P_2 / P_1}{1 + (\gamma - 1) P_1 / P_2} \right\}$$

$$\Delta_f H_m^\ominus (H_2O, g) = \Delta_f H_m^\ominus (H_2O, l)$$

$$\Delta_f H_m^\ominus (C, \text{石墨}) = \Delta_f H_m^\ominus (C, \text{金刚石})$$

$$\Delta_f H_m^\ominus (S, \text{正交}) = \Delta_f H_m^\ominus (S, \text{单斜})$$

$$\Delta_f H_m^\ominus (Hg, s) = \Delta_f H_m^\ominus (Hg, l)$$

5. 相变化 (P. 8)

在其它条件不变, 只是发生相变

$$\Delta H = n \Delta_{vap} H_m \quad (g-l)$$

恒容 $W = 0$

1. 稳定单质的 $\Delta_f H_m^\ominus = 0$ 例 $\Delta_f H_m^\ominus (C, \text{石墨}) = 0$

2. 稳定态下的 $H_2O(l)$, $CO_2(g)$ 的 $\Delta_f H_m^\ominus = 0$ (标准态)

4. 恒压 $Q = W$

$$\Delta U = 0$$

2. 稳定态下的 $H_2O(l)$, $CO_2(g)$ 的 $\Delta_f H_m^\ominus = 0$ (标准态)

DATE:

No.

4个

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

二. 热力学第二定律

状态函数——绝对值可知

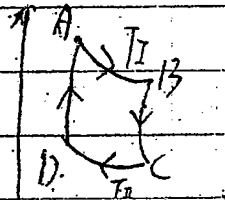
卡诺热机: 状态函数状态值 Q_1, Q_2

A → B 恒温可逆膨胀

B → C 绝热可逆

C → D 恒温可逆压缩

D → A 绝热可逆



$$\Delta U = 0$$

$$Q = -W = Q_1 + Q_2 = R \ln \frac{V_2}{V_1} (T_1 - T_2)$$

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

$$\frac{V_2}{V_1} = \left(\frac{T_1}{T_2} \right)^{\frac{1}{\gamma-1}}$$

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

热机效率

$$\eta = -\frac{W}{Q_1} = \frac{R \ln \frac{V_2}{V_1} (T_1 - T_2)}{R T_1 \ln \frac{V_2}{V_1}} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1}$$

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

热机效率只和高温热源 T_1 和低温热源 T_2 有关, 温差愈大, η 愈大

在可逆条件下 $\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$ 热温比为0

卡诺定理: 在 T_1, T_2 两热源间工作的所有热机其可逆机效率最高

推论

DATE:

No. 23

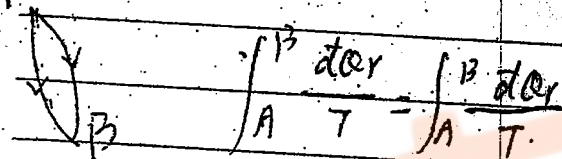
自发过程：不需外力

自发过程的过程都是非自发的——实质

克劳修斯说法：不可能把热由低温物体转移到高温物体而不留下其他变化

5. 熵

(1) 熵的导出： $\oint \frac{dq_{rev}}{T} = 0$ 可逆循环



(2) 熵的定义： $ds = \frac{dq_{rev}}{T}$ (封闭曲线, 全微分, 可逆)

$$\Delta S \neq \frac{Q_r}{T} \quad \Delta S = \frac{Q_r}{T} \quad (恒T)$$

(3) 熵函数：S——粒子的混乱度

① 状态函数，广度量 $ds = \frac{dq_{rev}}{T}$

② 单位：J/K K/J

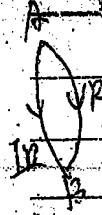
③ 绝对值可知，但熵有相对物理意义——混乱度

④ 克劳修斯不等式和熵增原理

$$\frac{Q_1 + Q_2}{T_1} \leq \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \quad (R)$$

$$\left(\frac{Q_1 + Q_2}{T_1} \right) \leq \left(\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \right) \quad (R)$$

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0 \Rightarrow \oint \frac{dq}{T} \leq 0$$



$$\oint \frac{dq_{rev}}{T} = 0$$

$$\oint \frac{dq_{rev}}{T} = \oint \frac{dq_{rev}}{T} = 0$$

① 可逆一定大于不可逆

$$\oint \frac{dq_{rev}}{T} \geq \oint \frac{dq_{rev}}{T} \quad \Delta S \geq \oint \frac{dq_{rev}}{T}$$

$$\Delta S(隔) \geq 0 \quad \Delta S(隔) = \Delta S(系) + \Delta S(环) \geq 0$$

隔离系统为方向性和限度性的熵判据

$$S_2(隔) - S_1 \geq 0 \quad \text{系统是变化的}$$

隔离系统自发过程的熵增原理：熵增大？ $\Delta S(隔) \geq 0$ 可平

$$\Delta S > 0 \quad S_2 > S_1$$

$$\Delta S = 0 \quad S_2 = S_1 \quad \text{最大极限}$$

熵增原理：隔离系统的自发过程是向熵增大的方向进行的

① 熵判据： $\Delta S(隔) \geq 0$ (不可逆自发) > 0 可逆 (平衡) $= 0$ 有可能

$$\Delta S(隔) < 0 \quad \text{不可能发生；不是隔离系统} \quad \Delta S < 0$$

系统与环境中能量交换是可逆的

环境是可逆的 (始终 $\Delta S(环) = 0$)

4个

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

去熵变的计算

(1) 系统熵变的计算 $w'=0$

(1) 单纯PVT变化(广义)

$$ds = \frac{\delta Q_r}{T} = \frac{\delta Q_r + \delta W_r}{T} = \frac{du_r + p dv_r}{T}$$

单纯地PVT变化可以引入可逆

(1) 恒温: (i) 凝聚相系统 $ds_{凝} \approx 0$ $ds_{凝} \approx 0$

(ii) 气体(p.g.)

$$ds = \int_1^2 \frac{p dv_r}{T} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nR \ln \frac{P_1}{P_2}$$

(2) 恒压或恒容

$$恒压: ds = \int_1^2 \frac{du_r}{T} \quad du_r = n C_{v,m} dT$$

$$= \int_1^2 \frac{n C_{v,m} dT}{T} \quad C_{v,m} \text{ 常数}$$

$$n C_{v,m} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$恒容: ds = \int_1^2 \frac{n C_{v,m} + R dT}{T} = n C_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$ds_v = f ds = \int \frac{du_{v,r}}{T} = n C_{v,m} \ln \frac{T_2}{T_1} \quad ds_T = nR \ln \frac{P_1}{P_2} = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$ds_p = f ds = \int \frac{du_{p,r}}{T} = n C_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

即: V, T 同时变化 无论可逆与否可用

例: 10 mol p.g. 由 200 L, 300 kPa 膨胀至 400 L, 100 kPa

计算 ds $C_{p,m} = 5R/2 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$

$$10 \text{ mol p.g.} \quad ds \rightarrow 10 \text{ mol p.g.} \quad ds = n(C_{v,m} \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1})$$

DATE:

No.

4个

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

例: 1 mol p.g. 在 298 K 恒 T 可逆膨胀, 体积变为原来 10 倍, 求 $\Delta S = ?$

(2) 若在上求始末态间进行的是自由膨胀求 $\Delta S = ?$

$$N \quad ds = nR \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) \quad \text{不能判定 whether 隔离系统 (isolate system)}$$

1 mol p.g. 自 298 K, V_1 膨胀至 298 K, $10 V_1$

$$\Delta S = nR \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) \quad \because \text{自由膨胀, 不可逆} \quad \therefore \Delta S > 0$$

$$= 19.14 J \cdot K^{-1}$$

$dt=0$ $du=0$ $dw=0$ $Q=0 \rightarrow$ (隔离系统)

(1) 混合过程

分别确定始末态, (O_2, N_2 的各自始末态)

各自计算最低熵和:

(2) 传热过程

分别计算降温过程熵变和升温过程熵变 然后再做和

(3) 相变的熵变的计算 (重难点)

(1) 可逆相变 (恒 T, 恒 P) 1-1 过程

$$\Delta S_{相} = \frac{\delta Q_r}{T} = \frac{\delta Q_{r,p}}{T} = 0 \text{ 可逆}$$

$$\Delta S_{相} = \frac{\delta Q_r}{T} \text{ 可逆} \quad \text{可逆的相变熵可以有一个定值}$$

(2) 不可逆相变 (恒 T, P) 设计可逆过程

每摩尔一个量

DATE:

No. 27

46个

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

例: 1mol, 273.15 K 的冰在恒定的 101.325 kPa 下, 凝固成为 273.15 K 的冰, 求系统的熵变 ΔS 。已知: 冰的凝固热 $\Delta H_m(273.15 K, 101.325 kPa) = -6020 J \cdot mol^{-1}$ 。
水的 $C_{p,m}(冰) = 37.6 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
冰 $\dots \dots = 75.3 \dots \dots$

解: 1mol $H_2O(l)$ $\Delta S = ?$ 1mol $H_2O(s)$
273.15 K, 101.325 kPa 273.15 K, 101.325 kPa
 $\downarrow \quad \quad \quad \uparrow$
1mol $H_2O(l)$ \rightarrow 1mol $H_2O(s)$
273.15 K, 101.325 kPa 273.15 K

G. 环境熵变的计算

环境熵变和系统熵变只是方向相反

$$dS_{环} = \frac{\delta Q_r(环)}{T_{环}}$$

$\Delta S_{环} = \frac{-\Delta S_{系}}{T_{环}} \rightarrow$ 系统与环进行的热交换, 可逆可逆求
 $\Delta S_{环} = \frac{-Q_{系}}{T_{环}}$

热力学第三定律

熵的物理意义和定性解释

$S_g > S_l > S_s$ 同样量同种物质熵值
 $S_{HT} > S_{HT}$ $S_{HP} > S_{HP}$

分子振动越大, 熵值大

No.

46个

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

混乱度 / 无序度 \uparrow $S \uparrow$

随着 $T \downarrow$, ΔS 逐渐 \downarrow , 当 $T=0 K$ 时: $\Delta S \rightarrow 0$

(3) 热力学第三定律:

凝聚相系统纯物质在 0 K 时熵值为 0

$$S^*(0 K) = 0$$

完美晶体 — 能量最低

纯物质, 完美晶体, 0 K

热力学第三定律

$B^*(g)$ ΔS	$B^*(g)$	$\xrightarrow{\text{凝}}$	$\xrightarrow{\text{凝}}$	$B^*(s)$
规定熵	规定熵			规定熵
0 K	298.15			298.15
				$S = ?$

注意 R 不变, 每步均可逆

8. 规定熵

从 $B^*(g)$ 开始, 改变/化到该物质的任何状态下的熵, 称规定熵

9. 标准状态 只限定压力 $p^\ominus = 100 kPa$ — 标准熵, $S_m^\ominus(B, \star)$

10. 化学变化: ΔS 规定熵 (恒压)

纯物质绝对熵值之和

$$\Delta_r S_m^\ominus = \sum \nu_B S_m^\ominus(B, g) - \sum \nu_B S_m^\ominus(B, l)$$

298.15 K 600 K (无相变)

$$\Delta S = n C_{p,m} \int \frac{dT}{T}$$

$\Delta S(隔) \geq 0$ $\begin{cases} > 0 \text{ 自发} \\ = 0 \text{ 平衡} \end{cases}$ 熵判据

DATE

No. 29

QIAN BAI HE

OK	100	100	27815K
PO	10		8-7
			8

$S_T^{\text{eq}} = S_{298.15} + \int_{298.15}^T \frac{1}{T} dT$ (298.15 K \rightarrow T, 无相变)
 1 mol p.p.g. \rightarrow 1 mol p.p.g.
 p^o 298.15 K \rightarrow T p^o

$$C_{pm} \approx C_{vm} = aT^3 \quad (\text{非金屬})$$
$$Q_{lm} \approx Q_{lm} - aT^3 + kT (\text{金属})$$

319. 暮自咏怀

二、亥姆霍兹函数和吉布斯函数

1. card 在判据

$$ds_{\text{tot}} = ds_{\text{h}} + ds_{\text{b}} = ds_{\text{h}} - \frac{dQ_{\text{h}}}{T_{\text{h}}} = ds_{\text{h}} - \frac{dU - dW}{T}$$

 ~~$\vec{T} \cdot \vec{v} \cdot \vec{\omega} = 0$~~

$\frac{dU}{dt} = \frac{dQ}{dt} + \frac{dW}{dt}$

$$-Td(S_{\text{sys}}) = -Td_s + (du - \sigma dw) \leq 0$$

$$= du - d(TS) \leq 0 = d(u - TS) \leq 0$$

$A_{def} = U - T_S$ 在 $(40T, V, W) = 0$, 判定系统可逆性与否

~~ALU 不同送~~

$A=0$ 时 $\frac{dV}{dt} = 0$ 时 V 为常数

No.

464

QIAN BAI HE

QIAN ZAI HE

QIAN BAI HE

状态函数：度性质，单位 J 或 KJ。绝对值不同知

无明确物理意义, 变化值有意义

(2) 吉布斯函数判据

4. 在 T, P, $w' = 0$

$$-Tds(\text{隔}) = -Tds + dT \leq 0$$

$$du = d\sigma + d\tau = T ds + (d\mu + d(PV))$$

$$du = da - pdv = -Tds + dH \leq 0$$

$$=d(H-TS) \leq 0$$

$$G \stackrel{\text{def}}{=} H - TS. \quad G \leq 0$$

意义: 判定(恒下几法)可逆性与强

G/CO 不随自发 判断

二〇. 同送平韻

状态函数 H, A, G, S, U

余经所款 W. 版: 12

2. 白色物质

$$\Delta A = \Delta U - T \Delta S = Q + W - Q = W$$

$$\text{解 } OA = \omega r$$

解: $\Delta A = W_r$ 可表示体积功

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = \Delta H - T(\Delta S_{\text{H}_2\text{O}} + \Delta S_{\text{H}_2\text{O}_2}) - \Delta S_{\text{H}_2\text{O}_2}$$

$$= W_r + \Delta(PV)$$

$$\Delta G = W_1' \quad (40 \text{ T.P. 噸})$$

DATE: 1-8, 在判据中一重要是在 $W=0$ 的判据下

46个

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

3. ΔA 的计算 \rightarrow 从定义出发

$$\Delta A = \Delta U - \Delta(TS) \quad \text{4AT}$$

$$= \Delta U - \Delta(TS)$$

$$\Delta G = \Delta H - \Delta(TS)$$

dT, p, G 最多

一阶律 $\rightarrow dU = Tds + pdv$ 二阶律 $\rightarrow dH = Tds + vdp$

$$H = U + pV$$

U-TS

H-TS

三定律 $\Rightarrow S$ 的绝对值

判据 ① $\Delta S \geq 0$

② $\Delta(TV) \leq 0$

③ $\Delta(TP) \leq 0$

4. 热力学基本方程

封闭系统, 微量, 可逆, $W' = 0$

$$dU = Tds + pdv$$

$$dH = Tds + vdp$$

$$dU = Tds - pdv \quad (1)$$

$$dH = Tds + vdp \quad (2) \quad dH = dU + pdv + vdp \rightarrow vdp$$

$$dA = -SdT - pdv \quad (3) \quad = Tds - pdv$$

$$dG = -SdT + vdp \quad (4)$$

46个 46个

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

适用条件: 封, 可, $W' = 0$

讨论: 相变化, 化学变化, 必须可逆

单纯 p, V, T 变化, 可逆与不可逆可以

$$\Delta G = \int vdp$$

$$\Delta A = - \int pdv$$

$$U = f(S, V) \quad H = f(S, p) \quad \text{特性函数}$$

$$A = f(T, V) \quad G = f(T, p)$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV \Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T, \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = p$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p dS + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S dp \Rightarrow \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p = T, \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S = v$$

$$\left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p + \frac{-G}{T^2}$$

$$= -\frac{S}{T} - \frac{G}{T^2} = -\frac{T S + G}{T^2} = -\frac{H}{T^2}$$

$$\left(\frac{\partial(\Delta G/T)}{\partial T}\right)_p = -\frac{\Delta H}{T^2}$$

$$\left(\frac{\partial(\Delta A/T)}{\partial T}\right)_V = -\frac{\Delta U}{T^2}$$

麦克斯韦关系式

3. 麦克斯韦关系式 (看等式右边, 交叉微分相等)

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \quad \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p$$

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

4个

1. 恒容变温

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{nC_{V,m}}{T}$$

2. 恒压变温

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{nC_{P,m}}{T}$$

(2) 封闭系统 组成不变

$$Z = f(x, y)$$

不用记

$$dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial Z}{\partial y}\right)_x dy$$

$$\text{例 2 } 0 = \left(\frac{\partial^2 Z}{\partial x^2}\right)_y + \left(\frac{\partial^2 Z}{\partial y^2}\right)_x + \left(\frac{\partial^2 Z}{\partial x \partial y}\right)_z$$

$$1 = -\left(\frac{\partial^2 Z}{\partial y^2}\right)_x + \left(\frac{\partial^2 Z}{\partial x^2}\right)_y + \left(\frac{\partial^2 Z}{\partial x \partial y}\right)_z$$

$$\text{例 11 } \left(\frac{\partial^2 Z}{\partial x^2}\right)_y = \left(\frac{\partial^2 Z}{\partial y^2}\right)_x + \left(\frac{\partial^2 Z}{\partial x \partial y}\right)_z$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_H + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$$

证明：一定量的纯物质 单相系统 $ds = \frac{nC_{P,m}}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dp$

$$S = f(T, P)$$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP$$

按2-0 首先看麦克斯韦
② 特性函数

恒压变温

麦克斯韦

自基本方程

方法：先写等式左端的，根据已知条件再证出相关的等式

DATE:

No.

4个

热力学第二定律应用——克拉佩龙方程

1. 相变 $P \sim T$

纯物质

恒 T, P $\alpha \rightleftharpoons \beta$ 平衡了

$$G_m^*(\alpha) = G_m^*(\beta)$$

$$dG = -SdT + VdP$$

$$\text{例 } dT, dP: G_m^*(\alpha) + dG(\alpha) = G_m^*(\beta) + dG(\beta) \quad (S_m^*(\alpha) - S_m^*(\beta))dT = (V_m^*(\alpha) - V_m^*(\beta))dP$$

$$\Delta S dT = \Delta V dP$$

$$\frac{dT}{dP} = \frac{\Delta V}{\Delta S}$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S^*(\text{相变})}{\Delta V^*(\text{相变})} = \frac{\Delta H^*(\text{相变})}{T \Delta V^*(\text{相变})}$$

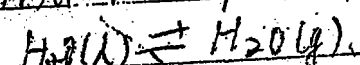
$\left\{ \begin{array}{l} P \rightleftharpoons T \\ \text{纯} \\ \text{相变} \end{array} \right.$

373.15 K 101.325 kPa



↓ ?

473.15 K $\Rightarrow P = ?$



$$\frac{dP}{dT} = \frac{P \Delta V^*(\text{相变})}{nRT^2}$$

$$d \ln P = \frac{\Delta H^*(\text{相变})}{nRT^2} dT$$

(有 g 相存在的相变)

三算规则

$$\frac{\Delta H_m}{T_m} \approx 88 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

可逆
非极溶液

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{TV_g}$$

DATE:

No. 35

46个

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

热力学第一定律实质：自发过程的方向性为不可逆性

解决问题：方向性和限度性

S 性质：

可逆化：(R: $\Delta_{\text{max}} S = \frac{n \Delta_{\text{max}} H}{T_{\text{max}}}$) $T \leftrightarrow P$

1R 设计过程：借助可逆过程

化学变化 $\Delta_r S_m^\ominus = \sum \nu_B S_B^\ominus$

(理想混合态)

$\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T \Delta_r S_m^\ominus$ (最多)

S

$A = U - TS$ $G = H - TS$

恒T, V 恒T, P

$dU \leq 0$ $dG \leq 0$

(=0 平衡)
LO 自发

热力学基本方程

综合题：

找条件：恒T，看始末状态

解题突破口

特征函数

$du = Tds + PdV$

$dA =$

dA

dG

DATE:

No.

18

46个

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

(一) 单纯PVT变化

1. 在标准条件下将 3.45 mol (P_g) 从 15°C 100 kPa 压缩到 700 kPa，然后保持容积不变降温到 15°C，求过程 Q, W, ΔU, ΔH, ΔS。

(C_{V,m} = 20.785 J·mol⁻¹·K⁻¹)

恒容 ↔ 绝热可逆

解：3.45 mol P_g $\xrightarrow{ds=0, Q=0, R}$ 3.45 mol P_g 恒容 $\xrightarrow{3.45 \text{ mol P}_g}$ 3.45 mol P_g...
T₁ = 288.15 K 100 kPa W₁ = ΔU 700 kPa 15°C T₂ = ? T₃ = 288.15 K
ΔV₂ P₃ = ? V₃ = V₂
= nC_{V,m}(T₂ - T₁) W₂ = 0

ΔU = 0 ΔH = 0

$T_1 P_1^\gamma = T_2 P_2^\gamma \Rightarrow T_2 = \dots \rightarrow Q_2$

W = ΔU - Q = -Q

$\gamma = C_{P,m}/C_{V,m}$

$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$

2. 有 1 mol O₂ 从 900°C 700 kPa 绝热可逆膨胀到 140 kPa，求此过程的 ΔH 及 ΔS。

已知 O₂ 的 S_{m,298K} = 248.76 J·K⁻¹·mol⁻¹
C_{P,m}/J·K⁻¹·mol⁻¹ = 28.17 + 6.297 × 10⁻³ (T/K) - 0.7494 × 10⁻⁶ (T/K)²

解：1 mol O₂ Q = 0 1 mol O₂ ΔH = ∫ n C_{P,m} dT
117.3 K 700 kPa 140 kPa T₂ = ?
ΔG = ΔH - 0(TS₁)/T₂
= ΔH - S(T₂ - T₁) (S₁ = S₂)
ΔS₁ + ΔS₂ = 0 T₂ = 187.3 K

46个

初 = 12.72 + 0.5

1mol O₂ → 1mol O₂

1173K 1173K

100kPa 100kPa

Q₅₀ + ΔS

(二) 相变

1mol 过冷水(1)在 268.15K, p^{*} 时凝固成冰的 ΔS 及 ΔG
已知在该凝固过程放热 9860J·mol⁻¹; 268.15K 时水(1)和水(2)
的饱和蒸气压分别为 2.28kPa 和 2.675kPa.

1mol 水(1) ΔS = ? ΔG = ?
268.15K p^{*} Δp = -9860J·mol⁻¹
↓ R ΔG₁

1mol 冰(1) 268.15K p^{*}
↓ R ΔG₂

1mol 冰(2) 268.15K 2.675kPa
↓ R ΔG₃

1mol 水(2) 268.15K 2.675kPa
↓ R ΔG₄

ΔG = ΔH - TΔS
ΔG = -SdT + Vdp

ΔG₁ = ∫_{p^{*}}^p Vdp = ∫_{p^{*}}^p nRT/p dp = nRT ln(p/p^{*})

ΔG₂ = 0 ΔG₃ = ∫_{p^{*}}^p Vdp = ∫_{p^{*}}^p nRT/p dp = nRT ln(p/p^{*})

ΔG = ΔG₁ + ΔG₂ + ... + ΔG₅ = ΔG₃ = ∫_{p^{*}}^p nRT/p dp = nRT ln(p/p^{*})

DATE:

No.

46个

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

例 P78-31

解题思路

$$G(T, p) = \frac{V}{C_p}$$

① 尽量表示在 p, T 特点 由哪两个状态表示
(写微分式) 表示

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{C_p}{T}$$

② 一般以 u, H, S 等式表示的有 PV, T.
重要关系式, 麦克斯韦关系 → 特选运

$$dS = f(T, p)$$

→ 基本方程

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp$$

$$0 = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = -\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p} = \frac{C_p}{T}$$

$$= -T \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad V = \frac{nRT}{p}$$

$$= V/C_p$$

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{nC_p}{T} = \frac{C_p}{T} \Rightarrow C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p$$

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = T \left\{ \frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \right\}_T = T \left\{ \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \right\}_p$$

$$= -T \left\{ \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \right\}_p = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p$$

DATE:

No.

3

464

$$ds = \frac{nC_{V,m}}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_v dp + \frac{nC_{p,m}}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_p dv$$

$$d = \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_v dp + \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_p dv$$

$$d = \left(\frac{\partial s}{\partial p} \right)_v dp + \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_p dv$$

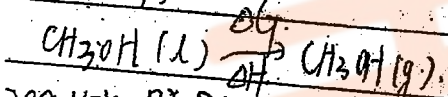
$$① \because S = f(p, v)$$

$$② \therefore dS =$$

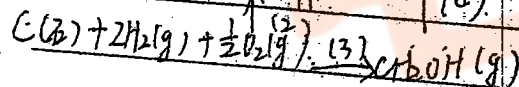
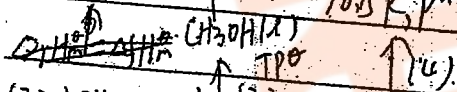
（推法） 有题的特征

（四）化学变化 → 用 ΔH

$$P_78 \text{ (11-29)} \quad \Delta G = \int_{p_1}^{p_2} v dp$$



298.15 K, P^* (1) 298.15 K, P^*



$$\Delta G + \Delta G_1 + \Delta G_2 = \Delta G_3 + \Delta G_4$$

$$\Delta G_2 = \Delta H_2 - T \Delta S_2 \rightarrow \Delta_r S_m = \sum \nu_B S_B$$

$\Delta_f H_m^\ominus (k)$

$$dG = -SdT + vdp$$

$$dG = \int_{p^*}^{p^*} v dp \rightarrow pV = nRT$$

464

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \text{ (在恒 } T \text{ 条件下)}$$

$$\Delta G = -SdT + vdp \text{ (最多)}$$

$$(1-30) \quad C(12) \xrightarrow{\Delta G_m^\ominus} C(12)$$

恒 T, $\uparrow (13) \quad 25^\circ \text{C} \quad P = ?$

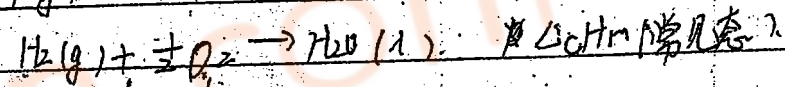
$$(主体) \quad C(12) \xrightarrow{\Delta G_m^\ominus} C(12)$$

$$\Delta G_m^\ominus = \Delta G_m^\ominus - (1) - (13)$$

已知: 298.15 K 时 $H_2O(g)$ 的 $\Delta_f H_m^\ominus = -285.83 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

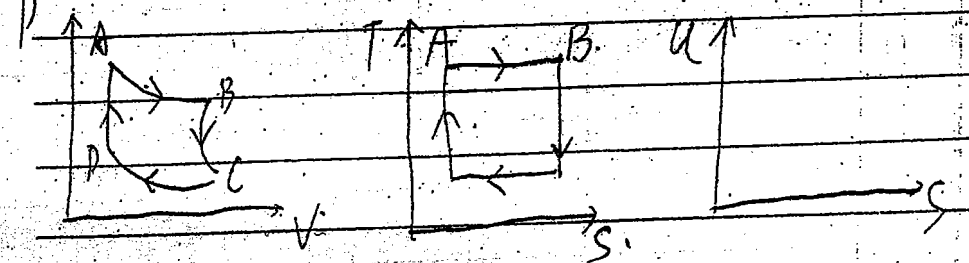
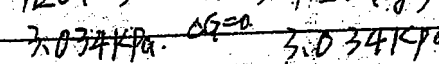
$H_2O(l)$ 的 $\Delta_f H_m^\ominus = -285.83 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 水的饱和蒸气压 $P^* = 3.034 \text{ kPa}$

求 1 mol $H_2O(l)$ 在 25°C 101.325 kPa 下全部变为同 T, P 下的 $H_2O(g)$ 过程的 ΔH , ΔS 和 ΔG (设 P 对 1 的影响可忽略气体视为 P, g)



298.15 K 101.325 kPa \rightarrow 101.325 kPa

$$\Delta G = \int_{p_1}^{p_2} v dp$$



46个

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

已知 $d_{\text{冰}} = 0.9998 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $d_{\text{水}} = 0.91689 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$

冰在 0°C 时的 $\Delta H_m = 333.5 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ (融化热)

计算在 -0.25°C 下, 要使冰融化所需施加的最小压力为多少?

(做题时一定要写公式)

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_m^*}{T \Delta V_m^*}$$

$$\int dp = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_m^*}{T \Delta V_m^*} \int dT$$

$$p_2 - p_1 = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_m^*}{\Delta V_m^*} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$\Delta V_m^* = (V_{\text{水}} - V_{\text{冰}}) \rightarrow \text{m}^3$$

$$= \left(\frac{18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \right) \times 10^{-6} = \text{m}^3$$

已知 $\text{HNO}_3(l)$ 在 0°C 及 100°C 的蒸气压分别为 1.92 kPa 及 17 kPa

试计算 (1) $\text{HNO}_3(l)$ 在此范围内的 $\Delta_{\text{vap}} H_m^*$

(2) $\text{HNO}_3(l)$ 的正常沸点

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = - \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m^*}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$= \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m^*}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

克一克方程

46个

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m^*}{T \Delta V_m^*}$ 克拉佩龙方程

$\Delta V_m^* = V_m^*(g) - V_m^*(l)$

$\Delta V_m^* \approx V_m^*(g)$

$\Delta V_m^* \approx V_m^*(g)$

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m^*}{R T^2}$$

不定积分

$\Delta_{\text{vap}} H_m^*$ 为常数

定积分

$$A = 2181.73 \text{ K}, B = 10.8525$$

已知水在 77°C 时的饱和蒸气压为 4.1847 kPa

求 (1) 求水蒸气与温度关系的方程式

$$\lg(p/\text{Pa}) = -A/T + B$$

(2) 水的 $\Delta_{\text{vap}} H_m^*$

$$\ln p = - \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m^*}{R T} + C$$

(3) 在多大压力下, 水的沸点为 101°C

(代入公式)

46分

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

燃烧所能达到的最高温度 \rightarrow 恒P. 绝热 $Q_p = \Delta H = 0$

1. CH₄ 与 50% 的空气混合, 并设恒P. 燃烧的最高温度能达到 2000°C; 混合气体燃烧前反应物达到平衡:

N₂, O₂, H₂O(g), CH₄(g) CO₂ 的 $C_p, m/(T \cdot K)^{-1} \cdot mol^{-1}$ 分别为
33.47, 33.47, 41.84, 75.31 及 54.39.

CH₄ + 2O₂ \rightarrow CO₂ + 2H₂O(g).

n_{CH₄} = 1 mol

n_{O₂} = 2(1+50%) = 3 mol

$\frac{n_{O_2}}{n_{N_2}} = \frac{2}{79}$

n_{N₂} = 11.286 mol

CH₄(g) + 2O₂(g) + 11.286 N₂ $\xrightarrow{\Delta H=0}$ CO₂ + 2H₂O(g) + O₂ + 11.286 N₂

T₁ = ? P.

$\Delta H = \sum \nu_i C_{p,i} dT$ 恒P.

CH₄(g) + 2O₂(g) \rightarrow CO₂ + 2H₂O(g)

25°C P $\Delta H = \Delta H_m^\circ$

25°C P

DATE:

22

46分

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

第二章 相平衡热力学

一 多组分系统相平衡热力学

混合物——各组分同等对待, 同样方法研究

溶剂 ? 分别研究

溶质

溶液 非电解质

注意: 偏摩尔量

化学势 \rightarrow 多相, 多组分

理论:

一 混合物的组成标度, 和溶液中溶质的组成标度 (组成标度)

1. 混合物的组成标度 B 的分子浓度 $C_B = N_B / V$ m⁻³

(一般不用)

分子个数

2. B 的 (物质的量) 浓度 $C_B = n_B / V$ mol/m³

(可用在溶液中)

3. B 的质量浓度: $\rho_B = m_B / V$ kg/m³ (a.g.)

(4)

分数: $w_B = m_B / \sum m_B$

只能写 0.15, 不能写 1

4. B 的摩尔分数

$x_B = n_B / \sum n_B$ (l, s)

$y_B = n_B / \sum n_B$ (g)

5. B 的体积分数

$\varphi_B = V_B / \sum V_B$

22

464

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

2. 溶液的组成: 质量摩尔浓度 $b_B = n_B / m_A$ (mol · kg⁻¹)
(最精确的物质量)

b_B 与 x_B 的关系

$$b_B = x_B / [(1 - \sum x_B) M_A]$$

极稀 aq.

$$b_B = x_B / M_A$$

1. b_B 与 C_B 的关系

$$b_B = C_B / (C - C_{H_2O})$$

极稀 aq.

$$b_B \approx C_B / C_A$$

二偏摩尔量: $\left[\begin{array}{l} \text{强度性质} \\ \text{广度性质} \end{array} \right]$

强度性质无偏摩尔量

20°C 1g CH₃OH $V^* = 1.267$ ml

1g H₂O $V^* = 1.004$ ml

CH₃OH 的质量百分含量 V_A^*/m V_B^*/m V^*/m V^*/m

10

12.67

90.36

103.03

104.84

50

63.35

50.20

113.55

109.43

70

82.69

36.12

118.81

115.4

混合后 90

出现波动

DATE:

No.

464

QIAN BAI HE A, n, QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

1. 偏摩尔量: $Z = f(T, P, n_B)$

$$dz = \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_{P, n_B} dT + \left(\frac{\partial Z}{\partial P} \right)_{T, n_B} dP + \left(\frac{\partial Z}{\partial n_1} \right)_{T, P, n_2, \dots, n_k} dn_1 + \left(\frac{\partial Z}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_1, \dots, n_k} dn_i$$

$$dz = \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_{P, n_B} dT + \left(\frac{\partial Z}{\partial P} \right)_{T, n_B} dP + \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial Z}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j \neq i} dn_i$$

$$Z_B \stackrel{\text{def}}{=} \left(\frac{\partial Z}{\partial n_B} \right)_{T, P, n_C \neq B}$$

变化量

(含) (含) 只有 T, P

如果体积减小, 说明 $Z_B < 0$

(3) $Z_B^* = Z_B^*$

混合后:

(4) 强度性质 (不是贡献值)

$$U_B = \left(\frac{\partial U}{\partial n_B} \right)_{T, P, n_C \neq B}$$

$$H_B = \left(\frac{\partial H}{\partial n_B} \right)_{T, P, n_C \neq B}$$

2. Z_B 的集合公式 (广度性质)

$$dz = \sum Z_B dn_B \quad \text{按比例变化}$$

$$Z = \int dz = Z_B \int dn_1 + Z_2 \int dn_2 = Z_1 n_1 + Z_2 n_2 = Z_{B1} n_1 + Z_{B2} n_2$$

从微观量 积分到 宏观大的宏观量

No.

insect inspect
QIAN BAI HE

$$Z = \sum_B Z_B n_B$$

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

大偏摩尔量在应用 (强度性质)

1) 不同组分——偏摩尔量的关系

吉布斯-杜亥姆方程

$$\begin{cases} \sum_B n_B dZ_B = 0 \\ \sum_B x_B dZ_B = 0 \\ \sum_B n_B dZ_B = 0 \end{cases}$$

恒下 P

$$Z = \sum_B Z_B n_B$$

$$dZ = \sum_B Z_B dn_B + \sum_B n_B dZ_B$$

恒下 P

$$\sum_B n_B dZ_B = 0 \quad n_1 dZ_{B1} + n_2 dZ_{B2} = 0$$

$$n_1 Z_{B1} = -n_2 Z_{B2}$$

(2) 相同组分不同偏摩尔量

$$H_B = U_B + P V_B \quad A_B = U_B - T S_B$$

三. 化学势

$$G_B + H_B - T S_B = U_B + P V_B - T S_B = A_B + P V_B$$

$$1. \mu_B = G_B = \left(\frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_{T, P, n_C \neq n_B}$$

2. 多组分热力学系统的基本方程

$$\left(\frac{\partial G_B}{\partial T} \right)_P = -\frac{H_B}{T^2}$$

$$\left(\frac{\partial \mu_B}{\partial T} \right)_P = -\frac{H_B}{T^2}$$

$$G = f(T, P, n_B, n_C, \dots)$$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P n_B dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T n_B dP + \sum_B \left(\frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_T P n_C dn_B$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum_B \left(\frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_T P n_C dn_B$$

DATE:

封闭系统, 如燃烧反应

gas exclusive
QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

$$dG = -SdT + VdP + \sum_B \mu_B dn_B \quad (1)$$

$$dU = d(G - PV + TS)$$

$$dH = d(G + TS)$$

$$dA = d(G - PV)$$

$$dU = Tds - PdV + \sum_B \mu_B dn_B \quad (2)$$

$$dH = Tds + VdP + \sum_B \mu_B dn_B \quad (3)$$

$$dA = -SdT - PdV + \sum_B \mu_B dn_B \quad (4)$$

$$\mu_B = \left(\frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_{T, P, n_C \neq n_B}$$

$$\mu_B = \left(\frac{\partial U}{\partial n_B} \right)_{S, V, n_C \neq n_B}$$

$$\mu_B = \left(\frac{\partial H}{\partial n_B} \right)_{S, P, n_C \neq n_B}$$

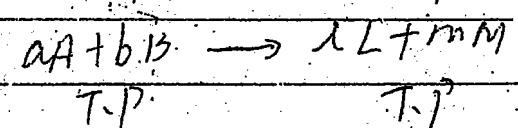
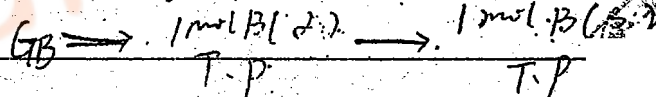
$$\mu_B = \left(\frac{\partial A}{\partial n_B} \right)_{T, V, n_C \neq n_B}$$

应用条件: 封闭系统, 变组成

敞开系统, 恒组成

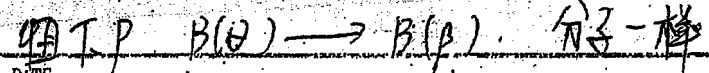
3. 化学势判据

恒 T, P 化学变化 相变化



$$\sum_B \sum_B \mu_B dn_B < 0 \quad \begin{cases} < 0 \text{ 自发} \\ = 0 \text{ 平衡 (可逆)} \end{cases} \quad \begin{matrix} (\text{恒 } T, P) \\ (\text{恒 } T, V) \end{matrix}$$

(2) 化学势判据的应用



46个

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

$$\sum_i \sum_j \mu_{ij} dn_{ij} = \mu_B^g dn_B^g + \mu_B^l dn_B^l$$

$$= \mu_B^g dn_B^g + \mu_B^l dn_B^l = d(\mu_B^g - \mu_B^l) dn_B \leq 0$$

化学势 \rightarrow 化学势小进行一方向
 $\mu_B^g \rightarrow \mu_B^l$ (自发过程)

4. 与体系的化学势 μ

(1) P 的 g 的化学势

① 纯 P 的 g 的化学势 $\mu_B^g(P, T, P)$

规定: T, P^* 纯 P-g \rightarrow 标准态 \Rightarrow 始态

1 mol B \rightarrow 1 mol B

T, P^*

T, P

$\mu_B^g(T)$

$\mu_B^g(T)$

$$\mu_B^g = \mu_B^* = \mu_B^g(T) + \int_{P^*}^P V dp = \mu_B^g(T) + RT \ln \frac{P}{P^*}$$

$$dG_m = V dp$$

$$\mu_B^g(P, T, P) = \mu_B^g(T) + RT \ln \frac{P}{P^*}$$

② 混合 P 的 g 的化学势

$$\mu_B(P, T, P) = \mu_B^g(T) + RT \ln \frac{P}{P^*}$$

规定: T, P^* 纯 P-g 的假想态 \Rightarrow 标准态 \Rightarrow 始态

1 mol (P-g) \rightarrow 1 mol g

$$dG = \int_0^P V_m dp$$

$$dG = RT \ln \frac{P}{P^*}$$

1 mol P-g \rightarrow 1 mol (P-g)

DATE: T, P \rightarrow T, P

46个

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

$$\mu_B(P, T, P) = \mu_B^g(T) + RT \ln \frac{P}{P^*} + \int_0^P (V_m - \frac{RT}{P}) dp$$

(条件必须写)

混合实际气体化学势表达式

$$\mu_B(P, T, P) = \mu_B^g(T) + RT \ln \frac{P}{P^*} + \int_0^P (V_m - \frac{RT}{P}) dp$$

四. 拉乌尔定律 (溶剂 A)

$P_A = P_A^* x_A$ (稀 aq.) 线性 摩尔
 加入溶质 (溶质在溶液中的分数)

$$= P_A^* (1 - x_B)$$

$$P_A^* - P_A = P_A^* x_B$$

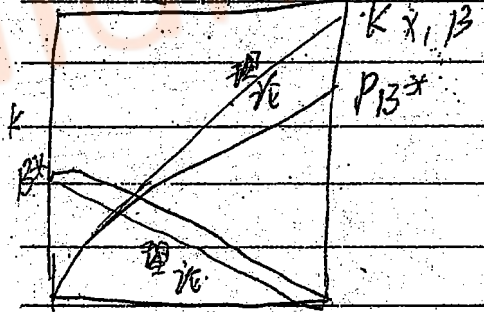
五. 亨利定律 (溶质 B) - 挥发性溶质

$$P_B = K_{H,B} x_B$$

亨利系数

稀 aq.

拉乌尔定律平衡时: 溶剂 A 在气相中分压 P_A 等于纯溶剂在相同温度的饱和蒸气压 P_A^* 乘上溶液中溶剂的摩尔分数 x_A .



2. 亨利定律用其它形式

(1) C_B 表示

$$x_B \approx \frac{C_B \cdot M_A}{\rho_A} \quad (\text{稀 aq.}) \quad \text{单位 } \rho_A (\text{mol} \cdot \text{m}^{-3})$$

46个

(2) p_B 表示 $p_B = k_B \cdot b_B$

$\text{Pa} (\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})^{-1}$

用亨利公式 有亨利系数的单位
说明 ① 有几种挥发性气体 几种溶质溶于一种溶剂
分别用亨利定律

② $k \cdot x \cdot B = f(T)$

③ 气体是 HCl, 液体中也是 HCl 的分子 用亨利定律
六. 理想液态混合物

① 定义: $p_B = p_B^* \cdot x_B$

② \sim 性-组分 B 的 μ_B

① 相平衡 ($g \rightleftharpoons l$)

气相化学势

$\mu_B(l, T, p, x_B) = \mu_B^g(T, p, y_B)$

无特殊说明均为理想气体

$= \mu_B^g(p^g, T) + RT \cdot \ln(p_B/p^g)$

时拉乌尔定律

$p_B = p_B^* \cdot x_B$

$= \mu_B^g(p^g, T) + RT \ln(p_B^* \cdot x_B / p^g)$

$= \mu_B^g(T) + RT \ln p_B^* / p^g + RT \ln x_B$

μ_B^g

$\mu_B(l, T, p, x_B) = \mu_B^g(T, p) + RT \ln x_B$

理想液态混合物

$\mu_B(l) = \mu_B^g(l, T) + RT \ln x_B$

纯物质化学势等于该物质的摩尔吉布斯函数

46个

QIAN BAI HE QIAN BAI HE QIAN BAI HE

T, p 纯 B(l)

T, P B(l)

V_m^*

μ_B^g

$\mu_B^* - \mu_B^g = \int_{p^g}^p V_m^* dp = V_m^* (p - p^g)$

理论证明 $\mu_B = \mu_B^g + RT \ln x_B$

$\mu_B = \mu_B^g + RT \ln x_B$ (常压)

3. \sim 的混合性质

$dg = -SdT + Vdp$

(1) $\Delta_{mix} V = 0$

$(\frac{\partial g}{\partial p})_{T, x_c} = V_m^g$

(2) $\Delta_{mix} H = 0$

$(\frac{\partial g}{\partial p})_{T, x_c} = V_B$

$\mu_B^g = \mu_B^* / T + R \ln x_B$

$\mu_B = \mu_B^* + RT \ln x_B$

$\left\{ \frac{\partial (\mu_B / T)}{\partial T} \right\}_{p, x_c} = \left\{ \frac{\partial (\mu_B^* / T)}{\partial T} \right\}_{p, x_c} \cdot \left(\frac{\partial \mu_B}{\partial p} \right)_{T, x_c} = \left(\frac{\partial \mu_B^*}{\partial p} \right)_{T, x_c}$

$\frac{H_B}{T^2} = \frac{H_B^*}{T^2} - \frac{V_B}{T} = - \frac{V_m^*}{T}$

(3) $\Delta_{mix} S = -R \ln x_B - R \ln x_c$ $dg = -SdT + vdp$

(4) $\Delta_{mix} G = RT \ln x_B + RT \ln x_c$ $(\frac{\partial g}{\partial T})_{p, x_c} = -S$

$\mu_B + \mu_c = (\mu_B^* + \mu_c^*)$ $\mu_B = \mu_B^* + RT \ln x_B = -(\mu_B^* S_m^* + R \ln x_B)$

$(\frac{\partial \mu_B}{\partial T})_{p, x_c} = (\frac{\partial \mu_B^*}{\partial T})_{p, x_c} + R \ln x_B$

46个

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

七、理想稀溶液

定义：溶质B的浓度趋于0

1. 溶剂A的化学势

溶剂A的标准态：T, p^o, 纯溶剂A

$$\mu_A(l, T, p, x_A) = \mu_A(lg, T, p, y_A)$$

$$= \mu_A^* + RT \ln p_A/p^o$$

$$= \mu_A^* + RT \ln p^*/p^o + RT \ln x_A$$

$$\mu_A^*(l) + RT \ln x_A$$

$$\mu_A(l, T, p, x_A) = \mu_A^* + RT \ln x_A$$

T, p^o
A*

$$T, p \rightarrow T, p = \mu_A^* + RT \ln x_A + \int_{p^o}^p V_m^* dp$$

$$\mu_A^* + RT \ln x_A$$

2. 溶质B的化学势(b_B)

B标准态：T, p^o

b = b^o 符合p^o稀溶液的性质

虚拟的理想状态

$$\mu_B(l, T, p, x_B) = \mu_B(lg, T, p, y_B)$$

$$= \mu_B^* + RT \ln p_B/p^o$$

$$= \mu_B^* + RT \ln K_{B,p} \cdot b_B/p^o b^o$$

$$= \mu_B^* + RT \ln K_{B,p} b^o/p^o + RT \ln (b_B/b^o)$$

$$\mu_B(\text{溶质}, T, p, x_B) = \mu_B(\text{溶质}, T, p, b^o) + RT \ln (b_B/b^o)$$

$$\mu_B(\text{溶质}, T, p, b^o) = \mu_B^* + \int_{p^o}^p V_m^* dp$$

46个

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

11. 稀溶液的依数性

蒸汽压降低：P_A = P^o (1 - x_B)

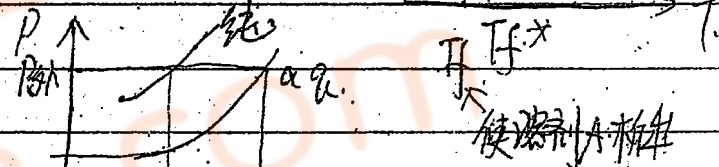
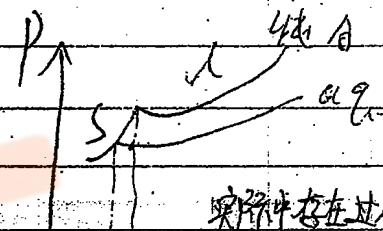
ΔP_A = P^o x_B 与溶质B的量有关

↑ P ↓

注意：仅对稀溶液

② 凝固点下降

$$\Delta T_f = K_f \cdot b_B$$



③ 沸点升高

(加入溶质后)

T_b T_b*

$$\Delta T = K_b \cdot b_B$$

溶剂的性质和

与物质性质无关，只和溶质的量有关

④ 渗透压

$$\Pi = C_B R T$$

说明：② 用来测量分子量 ④ 用来测量聚合物、大分子等

4/24

$\varphi = \bar{p}/p$

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

九. 逸度与逸度因子

$$Rg \cdot \mu_B^* = \mu_B^0 + RT \ln p/p^0$$

$$\mu_B = \mu_B^0 + RT \ln p_B/p^0$$

$$g = \mu_B^* - \mu_B^0 + RT \ln (p/p^0) + \int_{p^0}^p (V_m^* - \frac{RT}{p}) dp$$

重要针对真实气体

对真实气体混合物

混合逸度 \bar{p} (Pa) 纯逸度 \bar{p}^* (Pa)

$$\mu_B(g) = \mu_B^0 + RT \ln \bar{p}_B/p^0$$

$$\mu_B = \mu_B^0 + RT \ln (\bar{p}/p^0)$$

标准态不变

逸度: 使真实气体的化学势表达式具有理想气体标准态一样
逸度因子——校正因子, 逸度与压力之间关系

简单

实际当中分压力与理论相比

2. 路易斯-兰德尔逸度规则

$$\bar{p}_B = \bar{p}^* \cdot y_B \quad (\text{混合气体 } T, \text{ 总 } P \text{ 单独存在时的逸度})$$

在低压时较精确, 高压气体不适用

十. 活度与活度因子 (真实液态)

大. 真实液态混合物的

$$\mu_B = \mu_B^0 + RT \ln x_B$$

浓度 μ_B^0

活度——实际的浓度

$$\mu_B = \mu_B^0 + RT \ln a_B \Rightarrow \text{实际的浓度}$$

DATE:

4/24

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

活度因子 $f_B = a_B / C_B$

2. 真实溶液 { 溶剂 A $f_A = a_A / x_A$ 溶质 B $b_B = b^0$ (虚拟)}

$$\mu_B = \mu_B^0 + RT \ln a_{B,B}$$

$$y_{B,B} = a_{B,B} / (b_B / b^0)$$

活度

第三章 多组分系统热力学 (7题)

一. 理论总结

$P_A = P_A^0$ (稀)

考试主要出 拉乌尔定律, 一定要写出公式来

吉-杜方程

2. μ_B 考概念, 判断

1. 组成标准 (2-6) 题 1~5 克拉佩龙方程

$$x_B, C_B, b_B$$

2. 2个定律 (拉乌尔, 亨利) [89, 10, 11, 14, 15, 16, 20, 22]

溶剂 A 溶质 B 拉乌尔定律 $P_A = P_A^0 x_A$

亨利定律 $P_B = k_B b_B$

3. 偏摩尔量 \bar{V}_B (极容易出现, 判断, 填空, 题)

强度性质

只有 7 个性质有偏摩尔量

条件: 恒 T, P, n(C ≠ B) 时才能用偏摩尔量

千古第一证明题——麦嘉树伟. 第一定律

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

4. 姓 名 王 要 出 版 定 额

14张表示形勢——必須掌握

化学式

{ 钾: T.Pc 钾Rg } > 钾 { mix (Na Rg) }

g = T.Pc 钾Rg (假根)

液体 { 理想溶液 浓度 $\frac{A}{A+B}$ / 理想 a_A 校正 + 校正
 假想 a_A (A) }
 (假想) 校正 + 校正 $(B=B^0)$ or $(B=C^0)$
 真实溶液

直線 AB or $(B=C)$

~~大入夜路~~

13

二、例题例解

人在 101.325 kPa , 80°C 时, 有一苯与甲苯组成的浓液 (可视为理想溶液) 达到沸腾, 试计算该混合物的液相组成和汽相组成。已知 80°C 时 $p_A^\circ = 101.325 \text{ kPa}$, $p_B^\circ = 40.0 \text{ kPa}$ 。

木料已知 80° 隙 = 116.922 kPa
(求餘量) 隙 = 45.795 kPa

分析: $P_{\text{总}} = 107.325 \text{ KPa}$

AB拉弓

$$\therefore P_B = P_B^* \cdot X_B - (-\frac{1}{2})$$
$$P_A = P_A^* \cdot x_A \quad P_B = P_B^* \cdot x_B$$

$$D = P_A + P_B$$

$$K_A + K_B = 1$$

塔顶馏出物: $x_{\text{苯}} = 0.78$
 $x_{\text{甲苯}} = 0.22$

464

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

$$P_B/p = \frac{y_B}{a_1} \quad P_A/p = \frac{y_A}{0.5} \quad \text{--- 气相组成}$$

P122, 2-15

(i) $p_{c_{cu}}^* = 1.933 \times 10^5 \text{ Pa}$
 $p_{s_{cu}}^* = 0.666 \times 10^5 \text{ Pa}$ } 拉乌顿律

$$P_{kl} = 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$$
$$P_{\text{tot}} = P_{\text{CCl}_4} + P_{\text{SnCl}_4}$$
$$= p_{\text{CO}_2}^* \cdot x_{\text{CO}_2} + p_{\text{N}_2}^* \cdot x_{\text{N}_2}$$
$$X_{CaCl_2} + X_{SnCl_4} = 1$$

(11) 渣相组成不变。服从原来的关系。
直接由渣相组成求渣相组成。

$$x_A \cdot x_B \rightarrow p_A \cdot p_B \rightarrow y_A \cdot y_B = \frac{p_B}{p}$$

(同上题)

3. 今有含苯 100g 和甲苯 200g 的理想液态混合物, 在 101.325 kPa 下处于气液平衡状态, 试求该平衡态的气液两相摩尔分数。

已知数据

	$M(g/mol)$	$\theta/^\circ C$	$\Delta H/(J \cdot g^{-1})$
甲	92	110	368.2
乙	78	80	385

96个

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

$$P_B = P_B^* \cdot x_B$$

$$P = 101325 \text{ KPa}$$

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta_{vap} H_m}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$101.325 \text{ KPa} \quad 573.15 \text{ K} \quad 273.15 + 80$$

$$368.2 \times 92$$

甲苯 $P_2 \rightarrow P_B$

4. 20°C 时当 O_2 、 N_2 、 Ar 的分压皆为 101.325 KPa 时
每 100g 水中分别能溶解 O_2 为 3.1 ml, N_2 为 1.57 ml, Ar 为 3.36 ml
(均为标准下体积)

试求 (1) 溶液中各气体的 b_B

(2) 在 20°C, 101.325 KPa 时, 将空气与水充分振荡, 使之饱和。
然后将水煮沸, 赶出已溶解的气体, 收集并使之干燥, 求此时气
体组成 (空气中各组分的摩尔分数为 N_2 78.06%, O_2 21%,
 Ar 0.94%)

$$(1) P_B = K_{B,B} b_B$$

$$PV = nRT \rightarrow n$$

$$b_B = n_B / m_A$$

(2) 拉乌尔定律 $b_B \rightarrow P_B$

$$P = P_{O_2} + P_{N_2} + P_{Ar}$$

$$P_B = K_{B,B} b_B \quad 10$$

DATE

No.

96个

依数性 (分子量 直接应用公式)

(主要是填空)

渗透压 一填空

BAI HE

QIAN BAI HE

121 2-10

重点是亨利定律 HCl 苯 (A)

$$P_{HCl} = 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$$

$$x_{HCl} = 0.0425$$

$$P_{HCl} = K_{HCl,B} \cdot x_{HCl} \rightarrow K_{HCl,B} =$$

$$P_B^* = 0.1 \times 10^5 \text{ Pa}$$

$$P_B \cdot P_{HCl} = 1.013 \times 10^5 \text{ Pa} = P_B^* + P_{HCl} \quad K_{HCl,B} \cdot x_{HCl} = ? \rightarrow x_{HCl} =$$

$$P_{HCl} = (1 - x_{HCl})$$

$$x_B = \frac{n_B}{n_B + n_A}$$

第三章 相平衡状态图

热力学理论在相平衡中的应用

相图

用图解法描述相平衡性质 通过斜

相变潜热 (表面温度无变化)

相

相数 (气: 有气作就是 1 相)

液: 按互溶程度 (完全互溶, 酒精与水是 1 相)

部分互溶: 碘 10% 溶于苯

完全不互溶: 苯与水

有几种物质是几相

DATE

46个

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

相律

1. 自由度——能够维持系统原有相数而可以独立改变的强度性质

还取改变系统的相数

① 能够影响相数——强度性质，不是广度性质

② 有关 T、P 在整个系统中是一个。

2. 自由度 f ——自由度的个数

S ——物种数

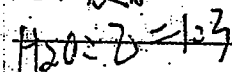
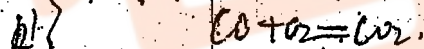
ϕ ——相数

$$f = \phi(S-1) + 2$$

$$x = f - S(\phi-1) = S - \phi + 2 \quad (T, P \text{ 的个数})$$

$$f = S - \phi + 2 - R \quad (R \text{ 是物种有化学反应计量式的个数})$$

R——独立系数



电离平衡计量式的个数



$$\text{相数} \quad f = S - R - R' - \phi + 2$$

物种数 S 温度 T 压力 P 相数 ϕ 独立系数 R 独立化学平衡计量式个数 R' 磁矩重相对都有影响

单组分 \rightarrow 独立组分数 $C = S - R - R'$

$$f = C - \phi + 2$$

R ——独立的化学平衡计量式个数

另造用相体系

R' ——同相

内压

DATE:

No.

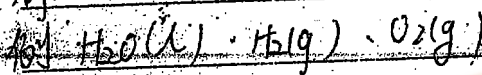
46个

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

$$f(1, 2, 3) (1, 5) (5, 5) \quad f = S - \phi + 1$$

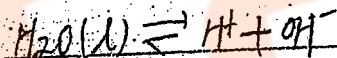


$$C = S - R - R'$$

$$f = C - \phi + 2$$

如果在高温下 H_2O 全部变成蒸气，发生 $\text{H}_2\text{O}(g) \rightleftharpoons \text{H}_2(g) + \frac{1}{2}\text{O}_2$

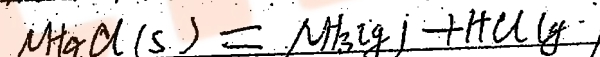
$$C = S - R - R' = 3 - 0 - 1 = 2$$



$$C = S - R - R'$$

$$= 5 - 0 - 1 = 4$$

※ 涉及电离平衡，立刻想到物种数变化，有一种离子算一个物种



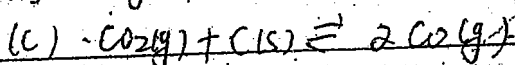
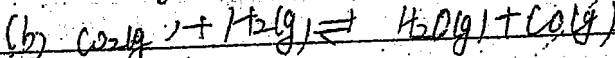
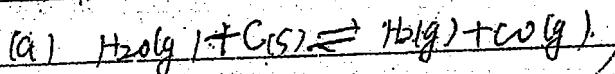
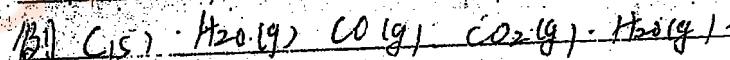
$$1 = 1$$

$$S = 3 \quad R = 1 \quad R' = 1$$

$$R' = 0$$

在一容器加入 NH_4Cl ，给 1:4 的 NH_3 and HCl ， R' 不存在

原因：没有个确定的比例生成比。



确定 $C = ?$

$$R = 2 \quad (a, b, c) \quad a+b=c$$

$$S = 5 \quad R' = 0$$

$$C = 5 - 2 - 0 = 3$$

DATE:

No.

46个

www.kaoshidian.com

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

相律的应用

自由度数量 $f = 0 \Rightarrow \phi_{max} = 3$

(单组分体系) $\phi_{max} = 1 \Rightarrow f_{max} = 2 (T, P)$

$f_{max} = 3 (T, P, x_B)$

二、单组分系统相图 ($\phi_{max} = 3$)

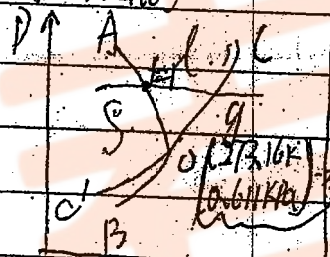
(1) $f = 0 \Rightarrow \phi_{max} = 3$ (点表示) \Rightarrow 三相点

(2) $f = 1 \Rightarrow \phi_{max} = 2$ (线表示) \Rightarrow 相变平衡线

(3) $f = 2 \Rightarrow \phi_{max} = 1$ (面表示) \Rightarrow 单相区

1. 水的相变数据表格

2. 水的相图



三相点: 0.01°C, 0.611 kPa

三相平衡状态点

三相区有一个(冰)

三相线S有3种翻形

三相点

CA: 熔点随压力增大, 降低

OB: $S \rightleftharpoons G$

OC: $L \rightleftharpoons G$ 饱和蒸汽压关系

OD: 过冷曲线, 不稳定, 以液相存在, 如剧烈振荡或冰晶就立刻结冰

亚稳状态

C: 混浊现象, g, l, S 不分

3. 相图的分析

DATE:

No.

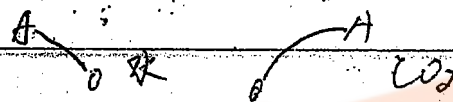
46个

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

单组分系统相图 $C=1$



II) 二组分系统与一液相图 \Rightarrow 相图的特点

$f = C - \phi + 2 = 4 - \phi$

$\phi_{max} = 4 \Rightarrow f_{max} = 3 (T, P, x_B)$ 系统的相组成 (浓度)

恒T \Rightarrow 蒸汽压-组成图

恒P \Rightarrow 温度(沸点)-组成图

三、二组分系统与一液平衡相图

1. 蒸汽压-组成图

1. 理想液态混合物的蒸汽压-组成图

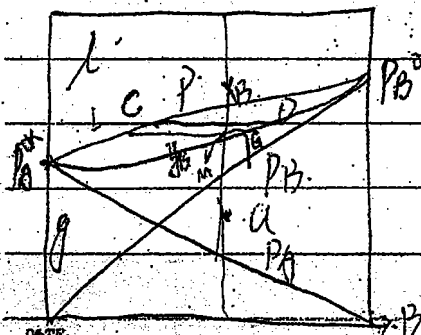
(遵循拉乌尔定律)

A: CH_3 B: CH_3

$P_A = P_A^* x_A$

$P_B = P_B^* x_B$

$P = P_A + P_B = P_A^* x_A + P_B^* x_B = P_A^* (1 - x_B) + P_B^* x_B = P_A^* + (P_B^* - P_A^*) x_B$



① 随液相组成变化成直线关系

② 压力始终处于 P_A^* 与 P_B^* 之间

$P_A^* < P < P_B^*$

③ 在同T时, P恒, 气相组成 $>$ 液相组成

$x_B > y_B$

恒T, 恒P, 蒸汽压随气相组成变化

46个

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

液相线一条直线 x_B

气相线一条曲线 y_B

挥发物 气相组成 > 液相组成
 $y_B > x_B$

系统总组成确定, a 为系统点 a 点在直线上所有点均为系统点

$$x_m = \frac{n_B(g) + n_B(l)}{n_B + n_A}$$

$$x_m = 0.55$$

达到气液平衡时

在C系中液相部分组成情况

必须在气相线和液相线之间

相图 1. 气 - 液

在气液共存时, 用 x_m 表示

随压力升高, 气态压力不断增大

第一个液滴出现, 最后一个气泡消失

中 (液相)

2. 杠杆规则 ← 物料衡算

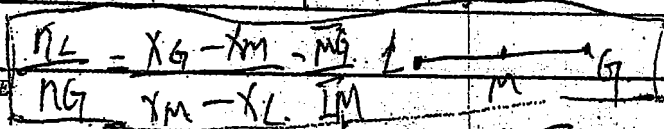
$$n_L = n_L(A) + n_L(B)$$

$$x_L = x \cdot \frac{G}{L}$$

$$n_G = n_G(A) + n_G(B)$$

$$(n_L + n_G) x_m = n_L x_B + n_G y_B$$

$$n_L (x_m - x_L) = n_G (x_G - x_m)$$



DATE

No.

46个

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

3. 真实液态混合物的蒸气压-组成图

(1) 蒸气压-液相组成偏差类型 ($T=C$)

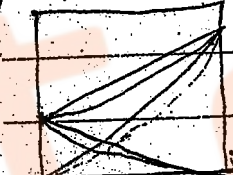
① 负偏差 实际 < 理想

② 正偏差 实际 > 理想

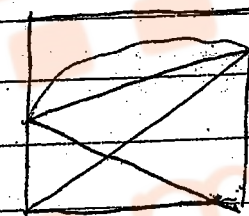
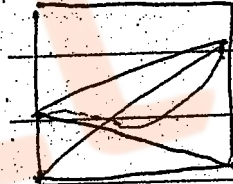
一般负偏差

一般正偏差

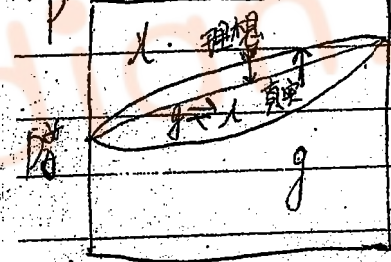
最大偏差



最大负偏差



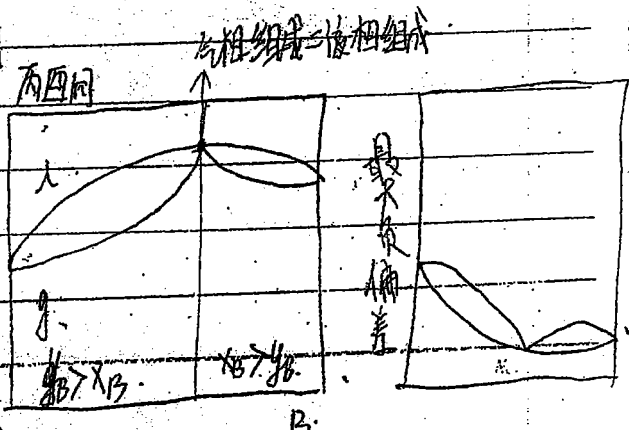
(2) 一般偏差的蒸气压-组成图



A 出现正偏差, B 出现正偏差

A --- 负 --- 负

② 最大偏差 (极点)
温度组成
最大正偏差



DATE

千石个

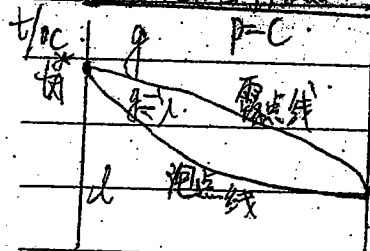
QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

(二) 温度(沸点)-组成图 (恒P)

1. 理想溶液的沸点-组成图 (绘制)



不同沸点情况下所求

参见140

气相线又叫露点线

液相线又叫泡点线

露点沸点低

2. 真中

① 无极大值

② 有极大值

③ 极大值 (最大正偏差)

④ 极大值 (最大负偏差)

P141

四. 二组分系统液气平衡相图

— 二组分系统液相部分互溶及完全不互溶的相图

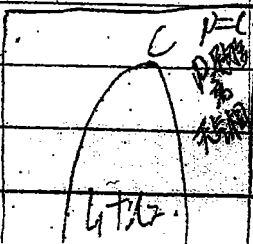
1. 二组分系统液相部分互溶相图

共轭溶液 — 两种物质互为溶剂和溶质 (属于液相部分互溶)

$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ and H_2O

1) 溶解度图

不是完整的相图



① 溶解度

② 水的溶解度情况

千石个

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

(2) 二组分系统液相部分互溶相图 (温度-组成图)

共轭溶液 真空 出现气相

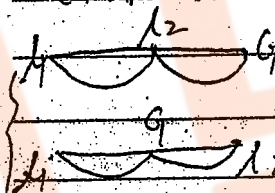
$C=2, \phi=3$ (共轭溶液, 气相)

自由度 = $C - \phi + 1$ (恒P)

$= 2 - 3 + 1 = 0$

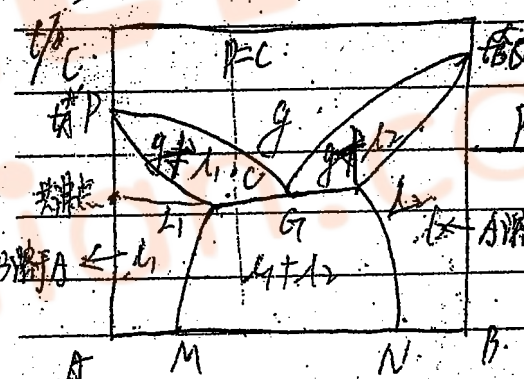
(I. 加不能发生任何变化)

(单相共存特殊状态)



$L_1 + G \rightarrow L_2$ 蒸馏

$L_1 + L_2 \rightarrow G$ 随着温度升高, 出现气相



M, L, G, L2, N 共轭溶液

L1, M 溶解度曲线

L2, N A 溶于

① 沸点随组成情况

② 气相

C, L2 先消失, 进入 $G + L1$ 平衡

在 $L1, G, L2$ 上的化合物 — 溶解度

溶解度

③ 图的分析 (共沸点)

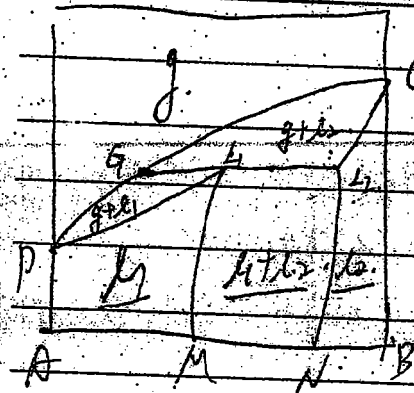
④ 图的分析 (共沸点)

46个

QIAN BAI HE

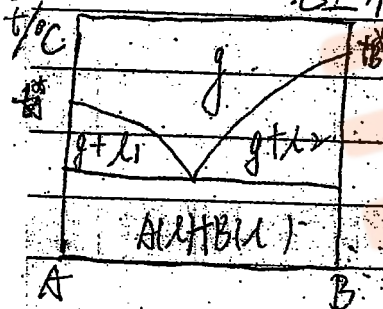
QIAN BAI HE

QIAN BAI HE



部分互溶, 与相在侧

2. 完全互溶相图 (温度-组成)



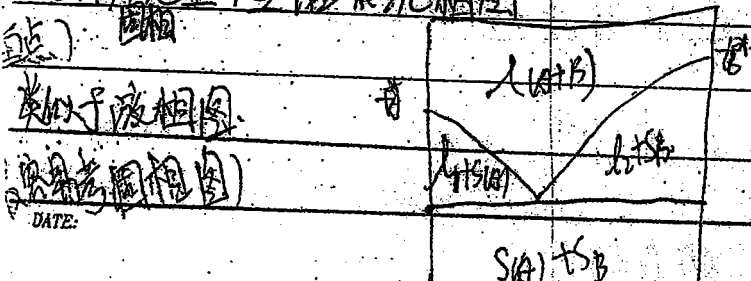
解有机物 H₂O
破坏化学键

$$m_{(水)} = \frac{m_{(有)} \cdot M_{(水)} \cdot D^*(水)}{M_{(有)} \cdot D^*(有)}$$

二组分系统 液-固平衡相图

C=2 f=C-1 (T-组成图)

1. 组分完全不溶系统相图



类似于液相图

类似于固相图

DATE:

No.

46个

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

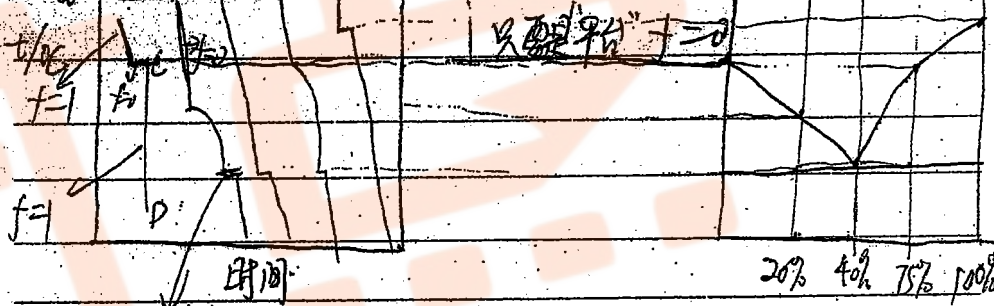
QIAN BAI HE

2. 热分析法绘制相图

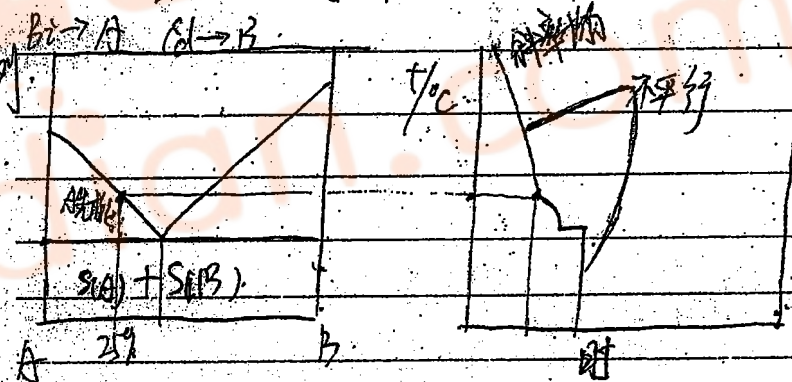
原理: 由于S析出, 使温度随时间变化, 不是均匀的

冷却曲线 → 相图

B: 0% 20% 40% 75% 100%



B and C 同时析出



B在25%的冷却曲线

液: 遇曲线即拐点, 遇水平画平台

有相态析出时, 图线是曲线

35

DATE:

No.

46个

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

溶解度法 → 绘图

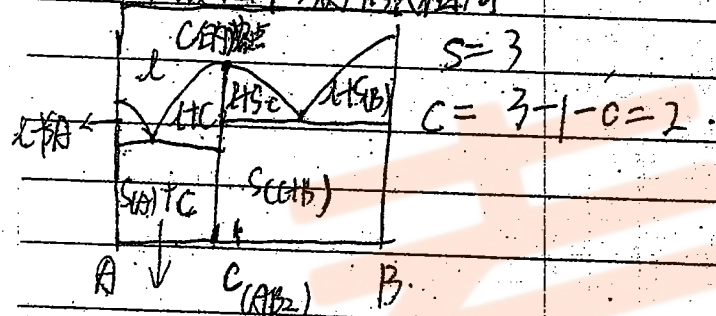
根据不同组成，测出不同T溶解度曲线

生成化合物 (二组分固相完全不互溶系统相图)

凝聚相系统

(生成物为稳定化合物) (T)

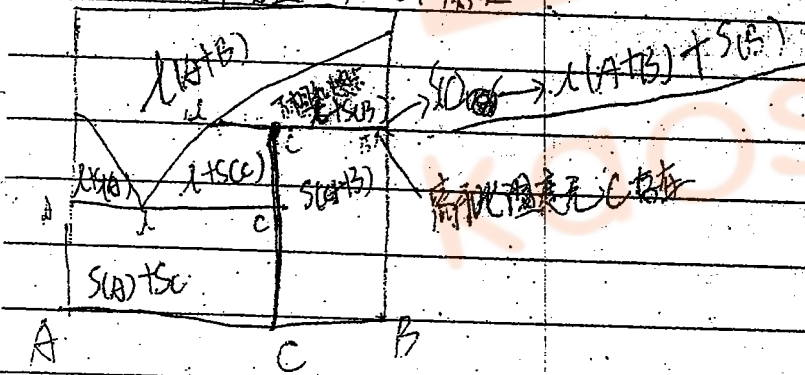
在固、液相中分子形式相同



AC 固完全不溶

生成不稳定化合物的二组分凝聚系统相图 (T)

在固相中存在，L中不存在



(AB2)

DATE:

No.

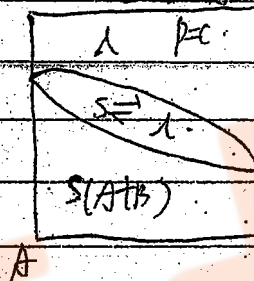
46个

QIAN BAI HE

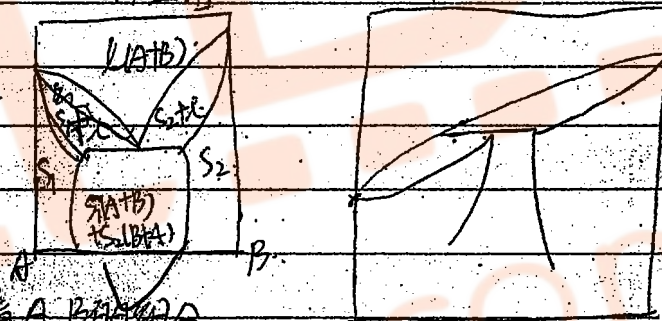
QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

固相完全不互溶的二组分凝聚系统相图 (温度-组成)



九 部分互溶



看A、B两组分

与滴无步冷曲线

溶解度曲线——低温情况下

步冷曲线——高温——

第三章 (问题)

一、理论综述

1. 相律与强度性质有关 $f = C - \phi + 2$ (P, T)

$C = S - R' \rightarrow$

同相化学式——浓度、同相、离子平衡、人为规定、就是物种、所有化学式相

46个

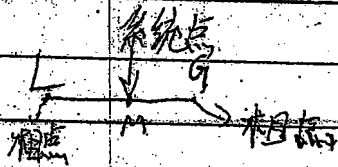
QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

2. 杠杆规则

适用于任何两相平衡了



物质的量比值 杠杆规则

$$\frac{n_L}{n_G} = \frac{M_G}{L_M}$$

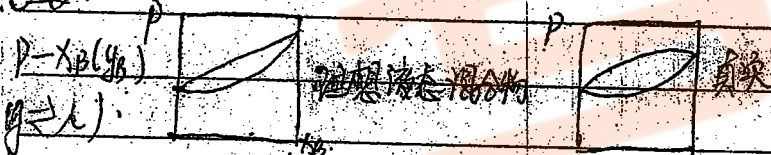
3. 相图

C-1. (H₂O and CO₂ 的 OA 点)

burn: 点 OA 线

问题: 温度 (压力) 判断 S 的相图看一下

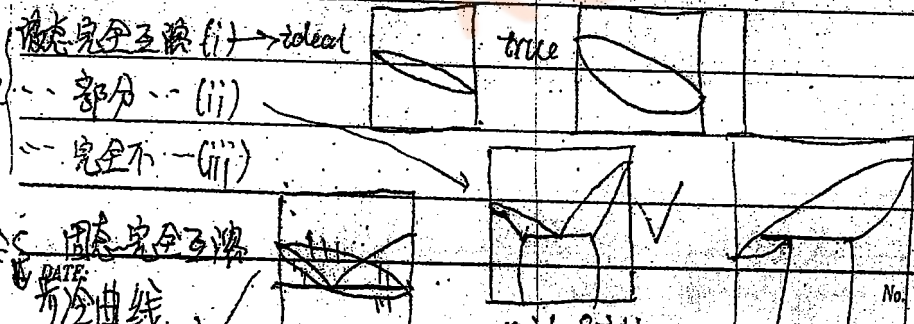
X-C-2



一般偏差

极端

T-XB (yB)



固态完全互溶

冷却曲线

46个

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

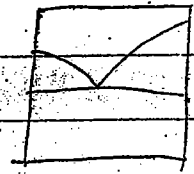
① 相律 ② 杠杆规则 ③

完全互溶两相线看

点 线 面

系统点
相点

1. S 图



题解

P171 3-17. 温度曲线画相点

画相点 温度曲线画相点

面, 单相 f=2

两相共存 f=1

三相线 f=0

谁先消失, 画一条水平线, 看组成, 没有谁, 谁先消失

在三相线上, 先升温, 看组成

3. 相图所示, 在 101.325 kPa 下, A、B 两组分液态完全互溶, 固态完全

全不互溶, 其低共熔混合物中含 B 60%。今有 180g 含 B 40%

的混合物冷却到最低共熔点时, 最多可得到多少克 A(s) 固相? 在三相平衡

最低共熔混合物中, 含 B 60%, 与基平衡的固相 A 及固

相 B 的组成各为多少?

(1) 得纯 A 不能在三相线 m_A = 60g

m_S = 20% m_L = 40%

46个

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

$$(2) m_A(s) = \frac{BF}{BF}$$

$$m_B(s) = \frac{CE}{CE}$$

$$m_A + m_B = 100 - 60$$

$$A = 24 + 60$$

$$B = 36$$

进入三相线比例固定,其余全按题中比例。

第四章 化学平衡热力学

研究方向性 and 限度

化学反应的吉布斯函数变 $\Delta_r G_m$ 恒 T, P

1. 摩尔反应吉布斯函数变 $\Delta_r G_m$ 每摩尔反应

$$G = SdT + Vdp + \sum \mu_B dn_B$$

在恒 T, P 下

$$dG = \sum \mu_B dn_B$$

$$dn_B = V_B d\phi$$

$$\Delta_r G_m = \sum \nu_B \mu_B$$

$$\Delta_r G_m = \sum \nu_B \mu_B \quad J/mol \quad L/KJ/mol$$

2. 化学平衡的条件

$$\Delta S_{\text{环境}} \geq 0, \quad \Delta T, V, A \leq 0, \quad \Delta T, P, G \leq 0 \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{自发} \\ \text{平衡} \end{array} \right.$$

平衡

考试点 www.kaoshidian.com

46个

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

亲和势 $A = -\Delta_r G_m$

(1) 理想气体的化学平衡

二. 等温方程和标准平衡常数

1. 等温方程 (重点, 用的范围较广)

$$\Delta_r G_m = \sum \nu_B \mu_B = \sum \nu_B \mu_B^\ominus + RT \ln \left(\prod \left(\frac{p_B}{p^\ominus} \right)^{\nu_B} \right) \\ = \sum \nu_B \mu_B^\ominus + RT \ln \left(\prod \left(\frac{p_B}{p^\ominus} \right)^{\nu_B} \right)$$

如果各反应物处在标准的 μ_B^\ominus 下, 那 $\Delta_r G_m$ 为 $\Delta_r G_m^\ominus$

$$\Delta_r G_m^\ominus = \sum \nu_B \mu_B^\ominus + RT \ln \left(\prod \left(\frac{p_B}{p^\ominus} \right)^{\nu_B} \right) \quad (1)$$

$$\prod \left(\frac{p_B}{p^\ominus} \right)^{\nu_B} = \frac{(p_2/p^\ominus)^{\nu_2} (p_m/p^\ominus)^{\nu_m}}{(p_A/p^\ominus)^{\nu_A} (p_B/p^\ominus)^{\nu_B}}$$

压力商 J_p

$$\text{等温方程: } \Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln \left(\prod \left(\frac{p_B}{p^\ominus} \right)^{\nu_B} \right) \quad \text{理想气体} \\ = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln J_p$$

2. 标准平衡常数 都是温度的函数

$$\Delta_r G_m = 0 \quad \Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln \prod \left(\frac{p_B}{p^\ominus} \right)^{\nu_B} \quad \text{标准平衡常数}$$

$$K^\ominus = J_p(\text{平衡}) = \prod \left(\frac{p_B}{p^\ominus} \right)^{\nu_B} \quad (\text{无单位}) \quad \text{常用}$$

$$K_p = \prod \left(\frac{p_B}{p^\ominus} \right)^{\nu_B} \quad \left\{ \begin{array}{l} \nu_B = 0 \text{ 无单位} \\ \nu_B \neq 0 \text{ 有单位} \end{array} \right.$$

各个组分活度来描述的

K^\ominus 温度的函数

DATE:

No.

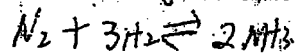
406个

QIAN BAI HE

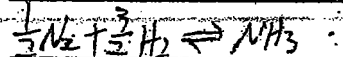
QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

* K^0 和计量式写法有关系



$$K^0 = \frac{(P_{NH_3}/P^0)^2}{(P_{N_2}/P^0)(P_{H_2}/P^0)^3}$$



$$K^0 = \frac{P_{NH_3}/P^0}{(P_{N_2}/P^0)^{1/2}(P_{H_2}/P^0)^{3/2}}$$

$$K^0 = (K^0)^2$$

$$① K^0 = f(T)$$

② K^0 无单位 K_p 与 $\sum \nu_i$ 为 0 与不为 0 有关

③ K^0 与 P^0 的写法有关 $P^0 = 101.325 kPa$
 $P^0 = 100 kPa$

④ K^0 和计量式写法有关

3. A 与 J_p/K^0 的关系

$$A = \Delta_r G_m = \Delta_r G_m^0 + RT \ln J_p$$

$$= -RT \ln K^0 + RT \ln J_p = RT \ln \frac{J_p}{K^0}$$

若 $J_p > K^0$, $\Delta_r G_m > 0$ 正向非自发 (不可能)

* 经常出判断题

$J_p < K^0$, $\Delta_r G_m < 0$ 正向自发

$J_p = K^0$, $\Delta_r G_m = 0$ 达到极限平衡

——用等温方程判断 J_p 与 K^0 的关系

例 298.15 K 时反应 $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ 的 $\Delta_r G_m^0 = -16.47 kJ \cdot mol^{-1}$

(1) 求物质的量之比为 $N_2:H_2:NH_3 = 1:3:2$ 的混合气体在总压 101.325 kPa 下的 J_p 和 $\Delta_r G_m$

并判断进行方向 (2) 求 298.15 K 时 100 K⁰

406个

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

$$J_p = \frac{P_{NH_3}/P^0}{(P_{N_2}/P^0)(P_{H_2}/P^0)^3} \quad P_{N_2} = \frac{1}{3}P$$

$$\Delta_r G_m^0 = -RT \ln K^0$$

4. 平衡常数 (掌握表达式形式, 与什么因素有关)

$$(1) J_p = K^0 / K_p \quad K_p$$

$$K^0 = \prod_i (P_{B,i}/P^0)^{\nu_i}$$

$$(2) \text{用 } C_B \text{ 表示 } K^0 \quad K^0 = f(T)$$

$$K^0 = \prod_i (C_{B,i}/C^0)^{\nu_i}$$

$$P_B V = n_B R T$$

$$K^0 \text{ and } K^0 = \prod_i \left\{ \frac{P_{B,i}}{P^0} \right\}^{\nu_i} \quad P^0 = C_B R T$$

$$= \prod_i \left\{ \frac{P_{B,i}}{P^0} \right\}^{\nu_i} \dots \left(\frac{P^0}{C_B R T} \right)^{\sum \nu_i}$$

$$= K^0 \left(\frac{P^0}{C_B R T} \right)^{\sum \nu_i}$$

$$(3) \text{用 } y_B \text{ 表示的 } K_y \quad K_y = f(T, P)$$

$$K_y = \prod_i y_{B,i}^{\nu_i}$$

$$y_B = P_B / P$$

$$= \prod_i \left(\frac{P_{B,i}}{P} \right)^{\nu_i} = \prod_i \left(\frac{P_{B,i} P^0}{P^0 P} \right)^{\nu_i} = \prod_i \left(\frac{P_{B,i}}{P^0} \right)^{\nu_i} \left(\frac{P^0}{P} \right)^{\sum \nu_i}$$

$$(T)$$

$$= K^0 \left(\frac{P^0}{P} \right)^{\sum \nu_i}$$

9. K_y 是 K^0 和总压的函数

自发进行, 要考虑 K_y 来判断反应方向

$$(4) \text{用 } n_B \text{ 表示的 } K_n = \prod_i n_{B,i}^{\nu_i}$$

$$K_n \sim K^0 \quad n_B = f(T, P, n)$$

$$P_B = \frac{n_B}{\sum n_B} P = \prod_i \left\{ \frac{P_{B,i} P^0}{P^0} \right\}^{\nu_i} = \prod_i \left\{ \frac{P_{B,i}}{P^0} \right\}^{\nu_i} \left(\frac{P^0}{P} \right)^{\sum \nu_i}$$

$\sum n_B$ 混合气体中所有物质 (14) 自发反应能反应的 and 平衡 n_B 与总压、温度 n_B 有关

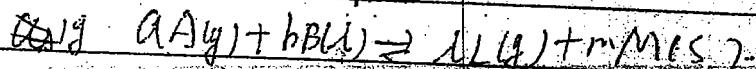
46个

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

有凝聚相存在的化学平衡



$$\Delta_r G_m = \sum \nu_B \mu_B = c \mu_C + d \mu_D - a \mu_A - b \mu_B$$

$$\mu_B = \mu_B^\ominus + RT \ln(p_B/p^\ominus) \quad \mu_D = \mu_D^\ominus$$

$$\Delta_r G_m = \sum \nu_B \mu_B^\ominus + RT \ln \left(\frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b} \right)$$

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln J_p$$

压力商只和气体的有关,与凝聚相无关

达到平衡时

$$-RT \ln K^\ominus = \Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln J_p(\text{平衡})$$

K^\ominus 只与气相在平衡时的分压有关

三、平衡常数的测定及平衡组成的计算

1. 确定平衡态

① 条件不变—平衡组成不随时间变化

② 温度不变—正向和逆向测出的 K^\ominus 值成倒数关系

③ 改变配料比— K^\ominus 的值不变

组成一定, K^\ominus 值一定

2. 平衡组成的计算

$$\text{转化率} = \frac{\text{消耗量} - \text{平衡量}}{\text{初始量}}$$

(2) 初始量

平衡时转化了的反应物的量

DATE:

该反应物的原始数量

No.

46个

QIAN BAI HE

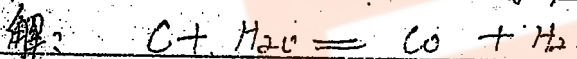
QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

例: 已知 1000K 时生成水煤气的反应



$p = 101.325 \text{ kPa}$ 时, $\alpha = 0.844$ 求 K^\ominus



起始 $n = 0.1 \text{ mol}$

转化 n / mol	α	α	α	$\Sigma = (1+\alpha)$
平衡 n / mol	$1-\alpha$	α	α	

$$K^\ominus = \frac{(p_{H_2O}/p^\ominus)^2}{(p_{CO}/p^\ominus)(p_{H_2}/p^\ominus)}$$

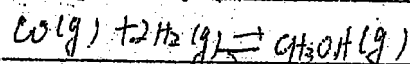
$$K^\ominus = \frac{(p_{H_2O}/p^\ominus)^2}{(p_{CO}/p^\ominus)(p_{H_2}/p^\ominus)}$$

$$K^\ominus = \frac{(p_{H_2O}/p^\ominus)^2}{(p_{CO}/p^\ominus)(p_{H_2}/p^\ominus)}$$

求 α , K^\ominus 就按上述方法做

例: 甲醇的合成反应

1389



$$\Delta_r G_m^\ominus(T) = (-73400 + 170(J/K) \cdot T - 5.6 \times 10^{-3}(T/K)^2 - 247.62(T/K)) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

由组成为 $n(CO):n(H_2)=1:2$ 的混合气体在 250°C 反应

计算 $p=10^5 \text{ Pa}$ 时 CO 的 α 及平衡组成

40. 温度是 $^\circ\text{C} \rightarrow \text{K}$

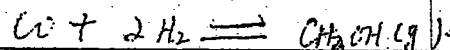
No.

46个

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE



起始物 1 2 0

系数变化 2 2 2

平衡常数 2-2 2 $\Sigma 3-2$

$$K_p = \frac{p}{p^\ominus} \frac{p}{p^\ominus} \frac{p}{p^\ominus}$$

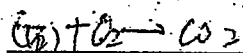
$$K^\ominus = \frac{p}{p^\ominus} \frac{p}{p^\ominus} \frac{p}{p^\ominus}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus$$

四 化学平衡常数与平衡常数的热力学求法 $\Delta_r G_m^\ominus \rightarrow K^\ominus$

1. 由 $\Delta_f G_m^\ominus$ 求算 $\Delta_r G_m^\ominus$

$$\Delta_r G_m^\ominus = \sum \nu_B \Delta_f G_m^\ominus (B, \beta, T)$$



$$\Delta_r G_m^\ominus(T) = \Delta_f G_m^\ominus(CO_2, g, T)$$

$$\Delta_r G_m^\ominus(C, \beta, T) = \Delta_r H_m^\ominus(T) = \Delta_f H_m^\ominus(CO_2, g, T)$$

2. 由 $\Delta_f H_m^\ominus(B)$ $S_m^\ominus(B)$ 求算 $\Delta_r G_m^\ominus(T)$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

对于化学反应 一般反应温度是

$$\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T \Delta_r S_m^\ominus$$

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

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

直接公式求 298.15 K

$$H_m^\ominus(200K) = \Delta_r H_m^\ominus(298.15K) + \int_{298.15}^{200K} \sum \nu_B C_{p,m}(B) dT$$

DATE: 5

No.

46个

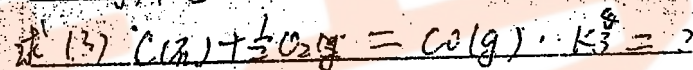
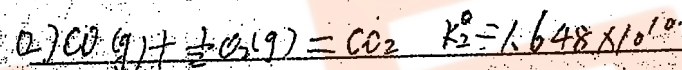
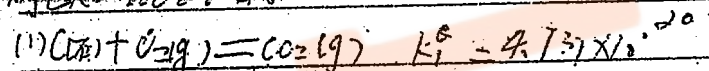
QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

3. 由相应的反应求某反应的 $\Delta_r G_m^\ominus(T)$

例 已知 1000 K 时



$$(1) - (2) = (3)$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus \rightarrow \Delta_r G_m^\ominus_1 - \Delta_r G_m^\ominus_2 = \Delta_r G_m^\ominus_3 \rightarrow K_3^\ominus$$

注意: 温度必须一致

$$K^\ominus = \exp \left(\frac{-\Delta_r G_m^\ominus}{RT} \right) \quad \text{P178 14-14a}$$

例: 已知 $\Delta_f H_m^\ominus(298.15K) / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 物质

1788 物质 $\Delta_f H_m^\ominus(298.15K) / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ $S_m^\ominus(298.15K) / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

Ag) -210 126

Bg) 0 120

Ag) -140 456

$$C_{p,m} = a + bT$$

a / J K⁻¹ mol⁻¹ b / J K⁻² mol⁻¹

25.2 8.4

10.5 12.5

56.2 34.4

计算 $K^\ominus(700K)$

$$\Delta_r G_m^\ominus(700K) = \Delta_r H_m^\ominus(200K) - 700 \Delta_r S_m^\ominus$$

$$\Delta_r H_m^\ominus(200K) = \Delta_r H_m^\ominus(298.15K) + \int_{298.15}^{200K} \sum \nu_B C_{p,m}(B) dT$$

$$K^\ominus(700K) = \exp \left(\frac{-\Delta_r G_m^\ominus(700K)}{RT} \right)$$

46个

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

$$\sum \nu_B C_{p,m} = 0 \rightarrow \Delta_r H_m^0 \text{ 为常数}$$

$$\Delta_r G_m = 0$$

五因素对化学平衡移动的影响 p190

1. 温度的影响——范特霍夫方程

(推导) 用吉布斯-亥姆霍兹函数

$$\left\{ \frac{\partial (\Delta_r G_m^0 / T)}{\partial T} \right\}_{p,x} = - \frac{\Delta_r H_m^0}{T^2}$$

$$\Delta_r G_m^0 = -RT \ln K^0$$

$$\left\{ \frac{\partial (-R \ln K^0)}{\partial T} \right\}_{p,x} = - \frac{\Delta_r H_m^0}{T^2}$$

$$\left\{ \frac{\partial \ln K^0}{\partial T} \right\}_{p,x} = \frac{\Delta_r H_m^0}{RT^2}$$

$$\frac{d \ln K^0}{dT} = \frac{\Delta_r H_m^0}{RT^2}$$

范特霍夫等压方程
等压方程 (描述温度对平衡影响)

(吸热反应 $\Delta_r H_m^0 > 0$ $T \uparrow$ $K^0 \uparrow$ 正向进行)
(放热反应 $\Delta_r H_m^0 < 0$ $T \uparrow$ $K^0 \downarrow$ 逆向进行)

估算 $K^0(T)$

$$\Delta_r G_m^0(298.15 \text{ K}) \rightarrow \Delta_r G_m^0(T)$$

DATE:

No.

46个

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

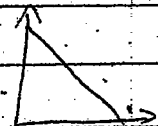
$$\int_{K^0}^{K^0} d \ln K^0 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_r H_m^0}{RT^2} dT$$

$$\ln \frac{K^0}{K^0} = - \frac{\Delta_r H_m^0}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

如果 T_1 条件下的 K^0 已知
 $\Delta_r H_m^0$ 在 $T_1 \sim T_2$ 是常数 是积分 求 T_2 条件下的 K^0

由 $\sum \nu_B C_{p,m} = 0$ 马上写出定积分公式

$$\ln K^0 = - \frac{\Delta_r H_m^0}{R} \cdot \frac{1}{T} + C \quad (\text{通过微分求得})$$



2. 压力对化学平衡的影响

$$K^0 = \left(\frac{p}{p^0} \right)^{\sum \nu_B} \cdot K_y \quad K_y = \prod y_B^{\nu_B}$$

恒温恒压条件下 $\sum \nu_B = 0$ $K_y = C$ 压力变化, 平衡不移动
 $\sum \nu_B > 0$ $p \uparrow$ $K_y \downarrow$ 向左移动
 $\sum \nu_B < 0$ $p \uparrow$ $K_y \uparrow$ 向右移动

3. 惰性组分的影响 $K_n = \prod n_B^{\nu_B}$

$$\text{在恒温恒压下} \quad K^0 = \left(\frac{p}{p^0} \sum n_B \right)^{\sum \nu_B} K_n$$

$\sum \nu_B > 0$ $\sum n_B \uparrow \rightarrow K_n \uparrow \rightarrow$
 $\sum \nu_B < 0$ $\sum n_B \uparrow \rightarrow K_n \downarrow \leftarrow$

DATE:

No.

46个

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

4. 原料配比的影响



$$\gamma = \frac{P_B}{P_A} \uparrow \quad 2A \uparrow$$

解法

$\left[\gamma = \frac{b}{a} \right]$ 时产物最大产量时
化学平衡

$\gamma \downarrow \quad 2B \downarrow$

2.3.4 选择 填空题

同时反应的化学平衡、耦合反应的化学平衡 P199

某物质参加两个或两个以上的反应

同时反应是独立反应

① ② 是独立反应 P200

③ ④ 不独立反应

注意：① 确定独立反应个数 / 计算平衡反应之前

② 每个独立反应有一个反应进度 ξ

③ 每个独立反应均有平衡常数

* ④ 对于某一物质在整体系统中浓度只有个，不管参加几个反应

例： $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ 600°C 101.325 kPa 通过催化剂生产 H_2

反应 $C(s) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2(g)$ $K^0 = 0.589$

$$\begin{array}{cccc} x & x & x & 3x \\ \Sigma & 1-x & 5-x-y & x-y \end{array}$$

反应 $CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2 + H_2$ $K_2^0 = 2.21$ 求平衡组成

$$\begin{array}{cccc} x & 5-x & 0 & 3x \\ y & y & y & y \end{array}$$

$$\begin{array}{cccc} 2x & y & 5-x-y & y \end{array}$$

No.

46个

分别求和 分压 $K^0 K^0$

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

$K_1^0 =$

$K_2^0 =$

耦合反应 (3解)

也是同时反应

七 真实气体化学平衡 P184 $\Delta_r G_m = \sum \nu_B \mu_B$

$$\mu_B = \mu_B^0 + RT \ln(P_B/P^0)^{\nu_B} = \sum \nu_B \mu_B^0 + RT \ln(P_B/P^0)^{\nu_B}$$

逸度

$$= \sum \nu_B \mu_B^0 + RT \ln(P_B/P^0)^{\nu_B}$$

$$\tilde{P}_B = P_B \cdot \phi_B$$

= 0 达到平衡

推导

$$K_P^0 = \prod_B (P_B \phi_B / P^0)^{\nu_B} = \prod_B (P_B / P^0)^{\nu_B} \prod_B \phi_B^{\nu_B}$$

$$= K^0 \cdot \left(\prod_B \phi_B^{\nu_B} \right) = K_P$$

$$\Delta_r G_m^0 = -RT \ln \left\{ \prod_B (P_B / P^0)^{\nu_B} \right\}$$

$$K_P^0 = \prod_B \{ P_B / P^0 \}^{\nu_B} = \prod_B \{ P_B \phi_B / P^0 \}^{\nu_B}$$

$$= K^0 \left(\prod_B \phi_B^{\nu_B} \right) K_P$$

$$K_P^0 = K^0 \frac{\phi_L^{\nu_L} \phi_m^{\nu_m}}{\phi_A^{\nu_A} \phi_B^{\nu_B}}$$

真实气体等温方程

43

$$\Delta_r G_m = \sum \nu_B \mu_B + RT \ln(\tilde{P}_B / P^0)^{\nu_B}$$

DATE:

No.

46个

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

(1) 液态混合物系统的化学平衡

1. 液态混合物的化学平衡 $\Delta_r G_m$

$$\Delta_r G_m = \sum \nu_B \mu_B$$

$$= \sum \nu_B \mu_B^\ominus + \sum \nu_B RT \ln a_B^\ominus$$

$$T_i = a_B^{\sum \nu_B}$$

$$K^\ominus = K_a = \frac{\text{生成物}}{\text{反应物}}$$

$$\Delta_r G_m = 0$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln \left(\prod a_B^\ominus \right)$$

2. 液态溶液的化学平衡

1. 溶剂A也参与化学反应平衡

$$\text{气: } \mu_A = \mu_A^\ominus + RT \ln a_A$$

$$\text{液: } d\mu_B = \mu_B^\ominus + RT \ln \left(\frac{\nu_B \cdot p_B}{p^\ominus} \right)$$

$$\Delta_r G_m = \sum \nu_B \mu_B^\ominus + RT \ln \left(\frac{\nu_B \cdot p_B}{p^\ominus} \right)$$

$$K^\ominus = K_{BB}$$

3. 解不用看

溶剂参与反应写，溶剂不写就不写

气体

高P气体 \rightarrow 真子

先求 p_g

$$K_g = \frac{p_2^2 \cdot p_A}{p_B^2 \cdot p_C} \rightarrow K^\ominus$$

46个

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

第四章 化学平衡 (习题)

一. 理论概述

1. 限度性、方向性

$$\text{等温方程 } \Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln J_p$$

$$\text{水平衡 } \Delta_r G_m = 0 \quad K^\ominus = J_p(\text{平衡})$$

2. 影响因素:

$$(1) K^\ominus = f(T)$$

范特瓦耳等压方程:

$$\frac{d \ln K^\ominus}{dT} = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT^2}$$

$$\ln \frac{K_2^\ominus}{K_1^\ominus} = -\frac{\Delta_r H_m^\ominus}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$(2) p/K_g \sim K^\ominus \quad K^\ominus = (p/p^\ominus)^{\sum \nu_B} K_g$$

$$(3) \text{精 } K_A \sim K^\ominus \quad K^\ominus = \left(\frac{p}{p^\ominus} \right)^{\sum \nu_B} K_A$$

$$(4) \text{反应物配比 } \gamma = \frac{b}{a}$$

3. (3) G是状态函数 \Rightarrow 由相关反应求算

4. 题套 \Rightarrow 平衡组成, 平衡转化率: (K^\ominus) 热力学方法

掌握 真实体. 同时反应看一个例题 (原则)

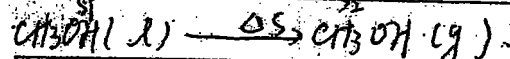
664

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

P203 4-3.



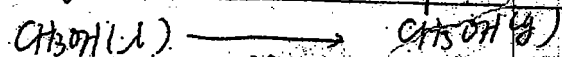
298.15K 100kPa

298.15K

100kPa

$\Delta S \approx 0$

$$\Delta S = nR \ln \frac{P}{P_0}$$



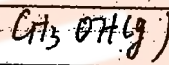
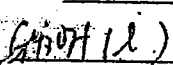
298.15K 16582Pa

$\Delta S = \Delta_{\text{vap}} H$

298.15K 16582Pa

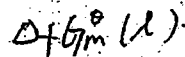
298.15K

4-4.



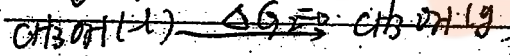
25°C P_0

25°C P_0



ΔG_{120}

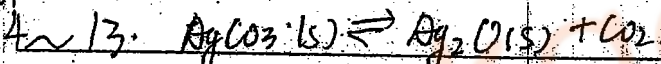
ΔG_{120}



25°C 1659kPa

25°C 1659kPa

$$\Delta_r G_m^\circ = -RT \ln K^\circ$$



$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\circ + RT \ln(P_{\text{CO}_2}/P_0) > 0$$

$$\Delta_r G_m^\circ = \Delta_r H_m^\circ - T \Delta_r S_m^\circ$$

$$\Delta_r H_m^\circ(373.15K) = \Delta_r H_m^\circ(298.15K) + \int_{298.15K}^{373.15K} \sum \nu_i C_{p,m} dT$$

$$\Delta_r G_m^\circ(\dots) = \Delta_r H_m^\circ(\dots) - T \Delta_r S_m^\circ(\dots)$$

DATE:

No.

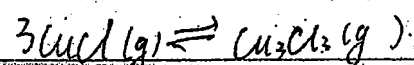
664

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

P205 4-15



起

1

变化 ΔG

ΔG

平 $1-3x$

ΔG

$$\Sigma = 1-2x$$

$$K^\circ = \frac{\left(\frac{x}{1-2x} \right)^{P/P_0}}{\left(\frac{1-3x}{1-2x} \right)^3 \frac{P}{P_0}}$$

4-17.

理想与体化学反应 $\text{CoCl}_2(g) \rightleftharpoons \text{Co}(g) + \text{Cl}_2(g)$ 在 100°C 时

$$\Delta_r G_m^\circ = 46.21 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \Delta_r S_m^\circ = 125.52 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(1) 计算 100°C $P_{\text{总}} = 202.65 \text{ kPa}$ 时的 $\text{CoCl}_2(g)$ 的平衡转化率

(2) 计算上述反应在 25°C 时的标准反应热

3. 求 $P_{\text{总}} = 202.65 \text{ kPa}$ 下, 要使 $\text{CoCl}_2(g)$ 的平衡转化率

为 0.1 时的温度

$$\Delta_r G_m^\circ(\text{Cl}_2, g) = 34 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$G_m^\circ(\text{Co}, g) = 30 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$G_m^\circ(\text{CoCl}_2, g) = 64 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

DATE:

No.

填空题 30 (50)
计算题 70
46个

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

总复习

计算 证明 (作业、例题) 证明 (第一章)

填空题 (基本概念)

① 分章节 ② 分问题 ③ 写试

注意: 单位, 温度 T

第一章 化学热力学基础

三大定律: 热力学一、二、三定律

第三定律考填空 $S^*(\text{完美晶体}, 0K) = 0$

七个函数: Q, W, U, H, S, A, G

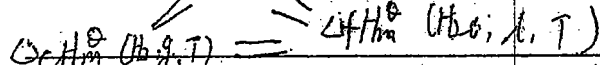
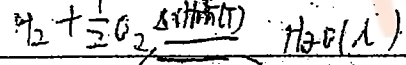
dS 对 T, dG (可逆热温商) 判断, 填空

之间关系 { 基本方程, 麦克斯韦关系式

三个题型 { 单纯 PVT 变化 首先找 Δ 的值

热力学 $\Delta G \rightarrow$ 相变化: 设计过程 (不可逆) Q, U, H 无值 恒压 PS

化学变化 $\Delta_r H_m^\circ(T), \Delta_r H_m^\circ(B, P, T), \Delta_r H_m^\circ(B, P, T)$



(完全燃烧)

{ 求 $\Delta_r H_m^\circ(H_2O, g, T)$ 和
求 $\Delta_r H_m^\circ(H_2O, l, T) = 0$

DATE:

No.

46个

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

证明题 U, H, S, A, G

$$du = Tds - pdv$$

dH

dA

dG

$$\begin{cases} ds_{\text{隔}} \geq 0 \\ dT, dV, dA \leq 0 \\ dT, dp, dG \leq 0 \end{cases}$$

第二章 多组分系统相平衡热力学

两个系统 { 液态混合物

溶液 (A, B)

偏摩尔量

概念理解

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial n_B}\right)_{T, P, n_C \neq n_B}$$

2个概念 { 化学势

出题少

$$\mu_B = G_B$$

$$\mu_B = \mu_B^\circ + RT \ln \frac{P_B}{P^\circ} \quad C_B$$

做题 γ_B (理想溶液)

2个定律 { 拉乌尔 $P_B = P_B^\circ \times \gamma_B$ (理想液态混合物)

$$\text{亨利} \quad P_B = K_{AB} \times B = K_{BB} b_B = K_{CB} C_B$$

B_B

4. 两组溶液

(理想液态混合物的混合性质 (填空, 选择判断))

$$\Delta_{\text{mix}} H = 0 \quad \Delta_{\text{mix}} V = 0 \quad (\text{4个性质})$$

稀溶液依数性

46个

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

5. 两个方程 / 克拉佩龙方程

克-克方程 (综合题, 很少单独出)

6. 特鲁顿规则

$$\frac{\Delta_{vap} H}{T_{相变}} \approx 88 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

第三章 相平衡

分析相图 (画点线, 绘维步冷曲线)

相律 $f = C - \phi + 2$

相律 $f = C - \phi + 3$ (P)

相律规则

单相 $f = 0$

两相 $f = 1$

三相 $f = 1$

第四章 化学平衡

等温方程 等压方程 K_p

基希霍夫公式 *

范特霍夫公式 *

热力学基本方程

S 的单位 J/K

环境熵变 $\Delta S_{环} = -\frac{\Delta H}{T}$ (判断是自发还是非自发过程 - 先算系统熵变, 再算环境熵变)

$$\Delta G_{298} = \Delta G_{298}^0 + RT \ln Q$$

46个

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

个百个

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

个百个

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

第8章 化学动力学基础

多相反应——催化反应

多相反应：必

连续计量学反应——有中间产物，不能忽略

非—————无———能———必： $\sum \nu_B = 0$

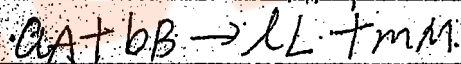
宏观 and 微观

1. 化学反应速率与浓度及温度的关系

2. 化学反应的速率方程

§8.1 化学反应速率的定义

$\sum \nu_B = 0$ 在均相体系中，单位时间单位体积的变化量



$t=0$ 开始

$v_A = -\frac{dn_A}{V dt}$ 描述为减少的快慢

$t=t$

消耗速率

$$= -\frac{dn_A}{V dt}$$

$$v_1 = \frac{dn_1}{V dt} = \frac{dc_1}{dt}$$

增长速率 (生成速率)

$$\frac{v_A}{a} = \frac{v_B}{b} = \frac{v_C}{c} = \frac{v_D}{m}$$

反应进度

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

单位t 单位V 化学反应的进度 (单位t, 单位V 某物质变化量)

$$\xi = \frac{d\xi}{dt}$$

$$v = \frac{d\xi}{V dt}$$

(V 不写不标)

$d(C_B)$ 有变

46个

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

2. 反应速率的测定 (物理法)

化学

$$f(C, T, t) = 0$$

考虑浓度恒定 考虑温度恒定

§ 18.2 化学反应速率与浓度的关系

—— 化学反应速率方程

总反应和基元反应

总包反应 —— 非基元反应 由基元反应加和 得到

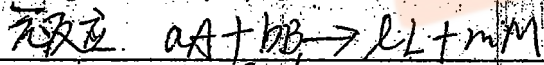
元反应 —— 经部分分解的反应

D302. 每个实际当中发生的反应

反应分子数 —— 实际上参加反应的分子数

1, 2, 3

2. 元反应的速率方程 —— 质量作用定律



$$-v_A \propto C_A^a C_B^b$$

$$v_A = k_A C_A^a C_B^b = -\frac{dC_A}{dt} \quad \text{速率方程微分形式}$$

$$v_B = k_B C_A^a C_B^b$$

$$v_L = k_L C_A^a C_B^b$$

$$v_A = v_B = v_L$$

3. 总包反应的速率方程

(1) 由机理确定速率方程

(2) 经验速率方程 (一般形式)

DATE:

No.

46个

速率系数

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

$$v = -\frac{dC_A}{dt} = k_A C_A^a C_B^b \quad a \neq \alpha \quad b \neq \beta$$

分数

总级数 $n = a + b$ (正、负、整数)

速率系数 k : (1) $k = f(T)$

$$(2) \frac{k_A}{k_B} = \frac{A}{B} = \dots$$

(3) 单位 不确定, 可作为几级反应的主要特征

与反应分子数和反应级数

注意: (1) 元反应 (2) 总包反应

反应级数有正、负、整数、分数。反应分子数没有

6. 用气体分压描述反应速率方程

无特殊说明 气体为理想气体 $p_B = C_B RT$

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_A C_A^a C_B^b = -\frac{dC_B}{dt} = k_{A,B} C_A^a C_B^b$$

$$-\frac{dP_B}{dt} (RT)^{-1} = k_{A,B} C_A^a C_B^b = k_{A,B} C_B^n$$

$$\frac{dP_B}{dt} = k_{A,B} P_B^n (RT)^{1-n} = k_{A,B} P_B^n (RT)^{-n}$$

$$(1) k_{A,B} = k_{A,B} (RT)^{1-n}$$

(2) 当一级反应时 $k_{A,B} = k_{A,B}$

(3) 分压、浓度均可表示级数

DATE:

No.

46个

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

58.3 化学反应速率方程的积分形式

1. 一级反应速率方程

$n=1$

$$-\frac{dC_B}{dt} = k C_B \quad \text{反应物为一种}$$

$$\int_{C_{B0}}^{C_B} \frac{dC_B}{C_B} = \int_0^t -k dt$$

$$\ln \frac{C_{B0}}{C_B} = kt$$

反应物的转化率 $x_A = \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0}}$

平衡转化率 $x_{Ae} = \frac{C_{A0} - C_{Ae}}{C_{A0}}$

$$x_A = 1 - \frac{C_A}{C_{A0}} \quad (1-x_A) \cdot C_{A0} = C_A$$

$$\ln \frac{1}{1-x_A} = kt \quad (x_A \text{ 转化率})$$

注意: (1) k 单位 [时间]⁻¹

特点 (2) $\ln C_A \sim t$ 作用值一条直线 $\ln C_{A0} = \ln C_A + kt$

(3) 达到某转化率所需 t 与 C_{A0} 无关

(4) 半衰期 $t_{1/2}$ 反应物反应到一半所需时间

$$\text{半衰期 } t_{1/2} = \ln 2 / k \quad \text{与 } C_{A0} \text{ 无关}$$

46个

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

$$14. C_{m1} = \frac{S_0}{ndt} - \frac{P_0}{ndt} \quad C_m = C_{m1} + \frac{P}{n} \cdot \frac{dV}{dt}$$

$$P = nRT = \frac{k}{V} \quad V = \frac{nRT}{k}$$

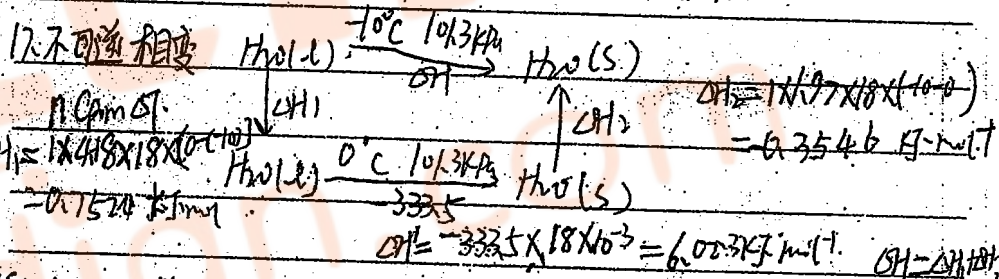
$$\frac{dV}{dt} = \frac{2nRT}{k} \quad C_m = C_{m1} + \frac{P}{n} \cdot \frac{dV}{dt} \left(\frac{2nRT}{k} \right) = (C_{m1} + 2R)$$

15. 设计可逆途径

16. 两种途径 ΔU 相等 $\Delta U_1 = \Delta U_2$ $\Delta U = Q + W$ w_e 相等

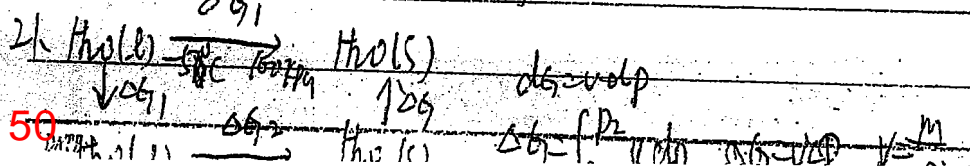
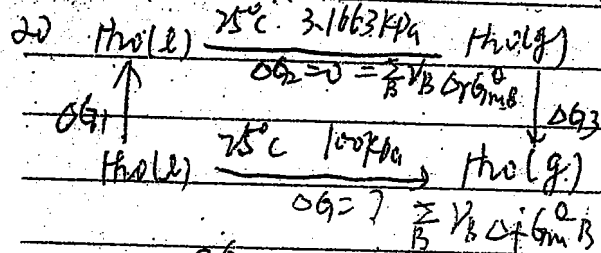
$$\Delta U = Q_1 + w_{e1} = Q_2 + w_{e2} + w_l \quad 1027.03 \quad \text{燃烧热 } w_l = 0$$

$$Q_1 = Q_2 + w_l \quad 1027.03 = Q_2 - 109.6$$



18. $Q=0$ 整个作为一个体系 $\Delta U=0 \rightarrow T_A$

$$19. W = P \Delta V = -nRT \quad \Delta U = Q + W \quad Q = \frac{C_V}{T}$$



464

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

$$32) X_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} = \frac{n_A / M_A}{n_A / M_A + n_B / M_B} = \frac{W_A / M_A}{W_A / M_A + W_B / M_B}$$

$$12) P = P_A + P_B$$

$$33) P_0 = 101.3 \text{ kPa}$$

$$X_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} = \frac{\frac{V}{22.4}}{\frac{4.44 \times 10^{-2}}{22.4} + \frac{1000}{22.4}} = \frac{4.44 \times 10^{-2}}{22.4 + 1000} = 3.608 \times 10^{-5}$$

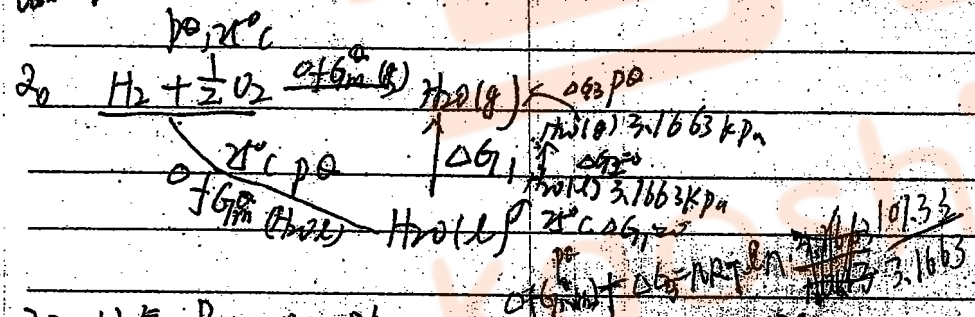
$$P_B = X_B \cdot P_0 = 3.608 \times 10^{-5} \times 101.3 \text{ kPa} = 3.65 \times 10^{-3} \text{ kPa}$$

$$34) V = \sum n_B V_B \quad (\text{important})$$

$$V = n_A V_A + n_B V_B$$

$$V_m = X_A V_A + X_B V_B$$

$$\frac{m}{p} = a_A \quad a_B = 5.75 \times 10^{-3}$$



$$32) 1) \text{ 气 } P_{\text{总}} = P_A + P_B$$

$$P_{\text{总}} = P_A + P_B$$

$$2) \text{ 总压 } P_{\text{总}} = P_{\text{总}} + P_{\text{总}}$$

$$P_B = P_{\text{总}} \cdot X_B$$

$$X_B = \frac{W_B / M_B}{W_A / M_A + W_B / M_B} = 0.9621$$

DATE:

WA / (WA + WB)

1000000

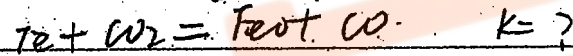
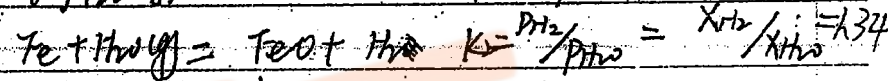
No.

464

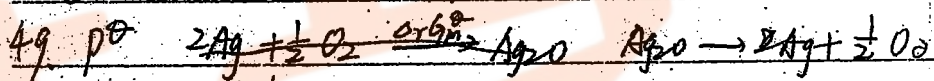
QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE



$$② - ① \quad K = K_2 / K_1 = 1.34 / 0.647 = 2.07$$



$$P_{\text{O}_2} = 1.317 \times 10^{-2} \text{ kPa}$$

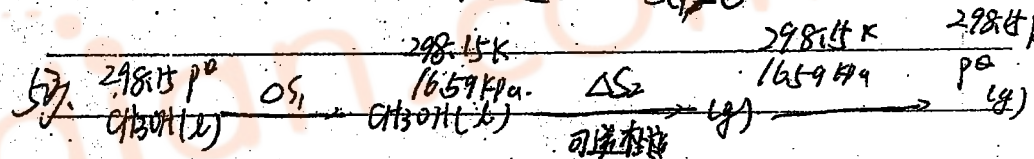
$$\Delta G_m^\circ = -RT \ln K^\circ = -RT \ln \left(\frac{1}{P_{\text{O}_2} / P^\circ} \right) = -8.314 \times 298 \times \ln \left(\frac{1}{1.317 \times 10^{-2}} \right) = -11684.8 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

25°C 空气

$$\Delta G = \Delta G_m^\circ + RT \ln f$$

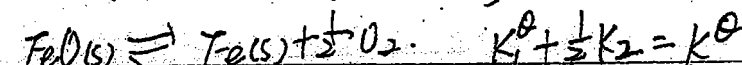
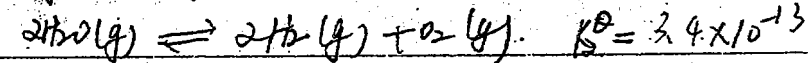
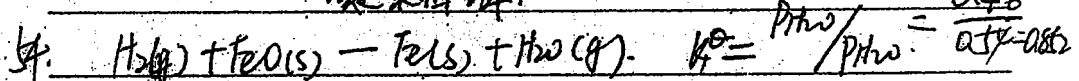
$$\Delta G = -11684.8 + RT \ln \left(\frac{1}{101.3 / 101.3} \right) = -11684.8$$

$\Delta G < 0$ 不能自发, 稳定



$$\Delta S_m(g) = S_m^\circ(l) + \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = nR \ln \frac{P_2}{P_1}$$

凝聚相与体



$$K^\circ = (P_{\text{O}_2} / P^\circ)^{1/2} = K_1 \times (K_2)^{1/2}$$

51

DATE:

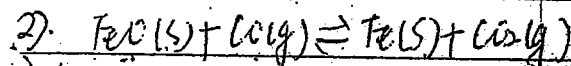
No.

46个

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE



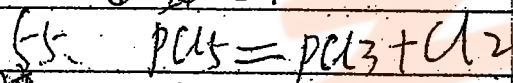
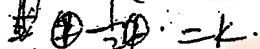
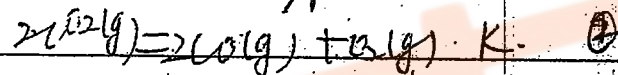
初始 1 1

平衡 0 1 1 1

X-1 1 1

总物质的量 $X-1+1+1=X+1 \text{ mol}$

$$K = \frac{(X+1)P/p^\ominus}{\left(\frac{X-1}{X+1}\right)^2 P/p^\ominus} = \frac{1}{X-1} \quad K = K_1/K_2$$



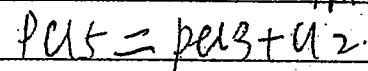
初始 1

平衡 1-X X X

总 $1-X+X+X=1+X$

$$K = \frac{\left(\frac{X}{1+X}\right)\left(\frac{X}{1+X}\right)}{\frac{1-X}{1+X}} = \frac{X^2}{1-X^2} = 0.372$$

$$X = 0.498$$



1 5

(1-X) X X

总 $1+X+X+1-X=2+X$

$$K = \frac{\left(\frac{X}{2+X}\right)\left(\frac{X}{2+X}\right)}{\frac{1-X}{2+X}} = 0.372 \quad X =$$

DATE:

$1.0 \times 10^{-3} X^2 + (1 + K + 5.0 \times 10^{-3}) X - 6.0 \times 10^{-3}$

46个

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

求 333K 和 373K K^\ominus



1

1-X 2X $K = \frac{2X}{1-X} = 1.5$

$$K = \frac{\left(\frac{2X}{1-X}\right)^2}{\left(\frac{1-X}{1-X}\right)} = \frac{\left(\frac{1.5}{1.5}\right)^2}{\left(\frac{0.5}{1.5}\right)} = 1.33$$

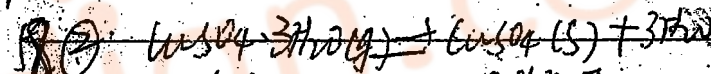
范特瓦耳方程 $\ln \frac{K_2}{K_1} = -\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$

求 $\Delta H = ?$

$K_p = K^\ominus (p/p^\ominus)^{\sum \nu_B}$

$K = K_p (RT)^{-\sum \nu_B}$

摩尔数



$K = 10^{-6}$ 201 mol X

$\frac{1}{2} \cdot 0.01$ 0.1 X-0.03

$K = (X-0.03)P/p^\ominus$

$K = 10^{-6} = (P_{\text{H}_2\text{O}}/p^\ominus)^3 \rightarrow P_{\text{H}_2\text{O}} =$

298K 5 dm^3

$n = \frac{pV}{RT} = \frac{10^{-2} \text{ Pa} \times 5 \times 10^{-3}}{8.314 \times 298}$

52

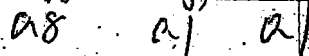
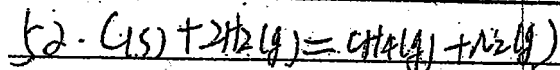
DATE:

469

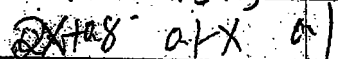
QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE



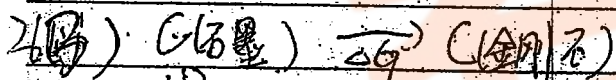
$$\Delta_r G = \Delta_r G^\ominus + RT \ln J$$



$$总物质 \quad a_8 + 2x + a_1 - x + a_2 = 1.0 + x$$

$$J = \frac{p_{CH_4}/p^\ominus}{(p_{H_2}/p^\ominus)^2} = \frac{(\frac{0.1-x}{1+x}) \cdot p/p^\ominus}{(\frac{0.8+2x}{1+x})^2}$$

$$= \frac{0.1 p/p^\ominus}{(0.8 p/p^\ominus)^2}$$



p

p

$\downarrow \Delta G_1$

$\uparrow \Delta G_2$



p^\ominus

p^\ominus

$$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_m^\ominus + \Delta G_2$$

$$= \int_{p^\ominus}^p V_m(石墨) dp + \Delta G_m^\ominus + \int_p^{p^\ominus} V_m(金) dp$$

$$= [V_m(金) - V_m(石墨)](p - p^\ominus) + \Delta G_m^\ominus$$

石墨变为金刚石则 $\Delta G < 0$ 即

$$p > \frac{-\Delta G_m^\ominus}{V_m(金) - V_m(石墨)} + p^\ominus = \frac{-2901}{(\frac{12}{35} - \frac{12}{2.26}) \times 10^{-6}} + 10^5 =$$

DATE:

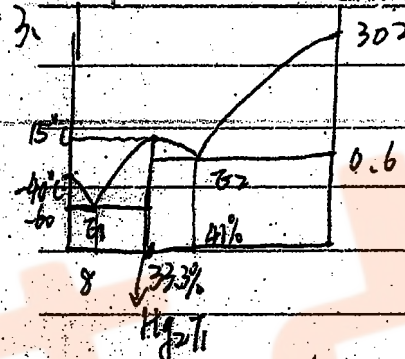
(351 - 2.26) × 10⁻⁶ + 10⁵ = 1534 MPa

469

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE



$$37. X_{CH_3OH} = \frac{\frac{50}{32}}{\frac{50}{32} + \frac{50}{46}} = 0.59$$

$$X_{H_2O} = 1 - 0.59 = 0.41$$

$$p_y = p^* x \quad y_1 = \frac{p^* x}{p^*} = \frac{83.4 \times 0.59}{101.3} = 0.49$$

$$y_2 = \frac{47 \times 0.41}{101.3}$$

$$p = p^* X_{CH_3OH} + p^* X_{H_2O} = 83.4 \times 0.59 + 47.0 \times 0.41 = 68.48 \text{ kPa}$$

$$道尔顿分压定律 \quad p_y = p^* x \quad y_1 = \frac{83.4 \times 0.59}{68.4} = 0.718$$

$$y_2 = \frac{47.0 \times 0.41}{68.4} = 0.282$$

53

DATE:

No.

46个

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

考试点 www.kaoshidian.com

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

$$38. P = P_A^* x_A + P_B^* x_B = P_A^* x_A + P_B^* (1 - x_A) = \text{---}$$

$$101.3 = (46 - 116.9) x_A + 116.9$$

$$x_A = 0.22 \quad x_B = 1 - x_A = 0.78$$

$$P = 46.00 \times 0.22 + 116.9 \times 0.78 = 101.3 \text{ kPa}$$

道尔顿定律

$$P y_A = P_A^* x_A \quad y_A = \frac{46 \times 0.22}{101.3} = 0.1$$

$$y_B = 1 - y_A = 0.9$$

39. 由表查得 求在 373.1 K 时的 P_A^* ,
给出蒸发焓和温度, 利用克-克方程:

$$\ln \frac{P_A^*(353.3 \text{ K})}{P_A^*(373.1 \text{ K})} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m^*}{R} \left(\frac{1}{373.1} - \frac{1}{353.3} \right)$$

$$\ln \frac{101.325}{P_A^*(373.1 \text{ K})} = \frac{30762}{8.314} \left(\frac{1}{373.1} - \frac{1}{353.3} \right)$$

$$P_A^*(373.1 \text{ K}) = 176.64 \text{ kPa}$$

$$\ln \frac{101.325}{P_B^*(373.1 \text{ K})} = \frac{31999}{8.314} \left(\frac{1}{373.1} - \frac{1}{383.7} \right)$$

$$P_B^* = 76.2 \text{ kPa}$$

$$101.325 = 176.64 x_A + 76.2 (1 - x_A)$$

$$100.44 x_A = 101.325 - 76.2$$

DATE:

No.

46个

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

$$40. 20^\circ \text{C} \quad P_A^* = 101.3 \times 0.025 = 2.53 \text{ kPa}$$

$$P_{\text{HCl}} = \frac{1.87}{36.5} = 0.051$$

$$P_A = 101.3 \times 0.038 = 3.85 \text{ kPa}$$

$$P_{\text{H}_2} = P_A \quad P_{\text{H}_2} = \frac{9.63}{0.095} = 101.4 \text{ kPa}$$

$$P_{\text{H}_2} = P_A + P_{\text{HCl}} \quad P_{\text{H}_2} = P_A + P_{\text{HCl}}$$

$$P_{\text{HCl}} = 101.4 - 9.63 = 91.77 \text{ kPa}$$

$$P = k x_{\text{HCl}} \quad k = \frac{91.77}{0.038} = 2415 \text{ kPa}$$

$$44. P_A = P_A^* y_A \quad P_A = 101.325 \times 0.519 = 52.58 \text{ kPa}$$

$$y_A = \frac{P_A}{P} = 0.502 \quad x_A = \frac{y_A}{0.4} = 1.255$$

$$P_B = 101.325 \times 0.481 = 48.73 \text{ kPa}$$

$$x_B = \frac{P_B}{P} = 0.663 \quad x_B = \frac{0.663}{0.6} = 1.106$$

DATE:

46

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

46 由亨利定律

1. $p_A = p_A^* x_A$

$$x_B = \frac{6.664 \times 10^5}{8.68 \times 10^9} = 7.677 \times 10^{-5}$$

$$x_B = \frac{n_B}{n_B + n_A} = \frac{n_B}{n_B + \frac{1000}{18.02}} = 7.677 \times 10^{-5}$$

$$n_B = 0.00426 \text{ mol}$$

$$x_{B,A} = \frac{1.013 \times 10^5}{8.68 \times 10^9} = 1.167 \times 10^{-5}$$

$$x_B = \frac{n_B'}{n_B' + \frac{1000}{18.02}} = 1.167 \times 10^{-5}$$

$$n_B = 0.00065 \text{ mol}$$

$$V = (n_B - n_B') \times 22.4 = 0.08 \text{ L} = 80 \text{ mL}$$

$$47. \ln \frac{p}{p^*} = -\frac{6163}{273+950} = -10.233 = -\frac{1562 \times 10^5 \text{ Pa}}{p}$$

$$p_B = \lg p = -\frac{9840}{273+950} + 9.953$$

$$p = 84763 \text{ Pa}$$

$$c_d = \lg p = -\frac{5800}{273+950} - 1.23 \lg(273+950) + 14.232$$

DATE:

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

$$p = p_A + p_B + p_C = 1.562 \times 10^5 + 84763 + 4.926 \times 10^4$$

$$p = 1.5903 \text{ MPa} = 1.5903 \times 10^5 \text{ Pa}$$

$$x_{B,A} = \frac{7.86 \times 10^4}{1.5903} = 5 \times 10^{-2} \quad x_{C,D} = \frac{6.40}{1.5903} = 0.0402$$

3. 铺展系数 $\gamma > 0$ 能铺展 $\gamma < 0$ 不能铺展

$$\gamma = \sigma_{SL} + \sigma_{LG} - \sigma_{SG}$$

$$= (0.375 + 0.0725 - 0.485) \text{ N/m} = 0.0357 \text{ N/m} > 0$$

故水能在表面铺展

$$4. \ln \frac{p}{p^*} = -\frac{25M}{RTp}$$

$$p^* = 2.23 \text{ kPa}$$

$$\sigma = 0.0725 \text{ N/m}$$

$$M = 18.02 \times 10^{-3} \text{ kg/mol}$$

$$R = 8.314$$

$$T = 293 \text{ K}$$

$$p = 0.998 \times 10^3 \text{ kg/m}^3 \quad r = 5 \times 10^{-9} \text{ m}$$

$$p^* = 2.89 \text{ kPa}$$

2.23 kPa 相同

$$\ln \frac{p}{p^*} = -\frac{2 \times 0.0725 \times 18.02 \times 10^{-3}}{8.314 \times 293 \times 0.998 \times 10^3 \times 5 \times 10^{-9}} = -0.215$$

DATE:

DATE: 777 1112

468

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

5. $\frac{P}{P_0} = \frac{C}{RT} = \frac{0.6}{8.314 \times 298} = 0.0005$ $0.0005 \times (0.6) \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2}$

9. $V = \frac{V_0 b P}{1 + b P}$ $V = 25 \text{ cm}^3$ $P = 0.1 \text{ MPa}$
 $V = 42 \text{ cm}^3$ $P = 1 \text{ MPa}$

解得 V_0, b

$V = \frac{1}{2} V_0$ 解得 P

$P = 83.1 \text{ kPa} : 81.7 \text{ kPa}$

化学动力学

1. 一级反应

$\ln \frac{[A]_0}{[A]} = kt$ 即 $\ln \frac{[PH_3]_0}{[PH_3]} = kt$ (1)

$[PH_3]_0 = 35.0 - 29.86 = 5.14 \text{ kPa}$

$4PH_3 = P_0 + 6PH_3$

$P_0 = 4x$ $x = 6x$

$P = P_0 - 4x + x + 6x + 29.86 = 36.34 \text{ (58.5 MPa)}$

$x = 2.4467 \text{ kPa}$

代入(1)式 $\ln \frac{[PH_3]_0}{P_0 - 4x} = k_1 t$ $k_1 = 0.007375 \text{ s}^{-1}$

$P = P_0 - 4x + x + 6x + 29.86 = 36.68 \text{ (108.5 MPa)}$

$x_2 = 2.56 \text{ kPa}$

$\ln \frac{[PH_3]_0}{P_0 - 4x} = k_2 t$ $k_2 = 0.005305 \text{ s}^{-1}$

$P_0 - 4x = 2.9$

DATE:

No.

468

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

2. $P \uparrow$; $t_{1/2} \downarrow$ 可能为二级反应

$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$ $t_{1/2} = \frac{1}{kP_0}$

$t_{1/2} = \frac{1}{k \times 38.66}$

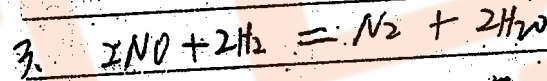
$k_1 = 1.014 \times 10^{-4} \text{ (Pa} \cdot \text{s)}^{-1}$

$k_1 \approx k_2$

$t_{1/2} = \frac{1}{k \times 46.66}$

$k_2 = 1.014 \times 10^{-4} \text{ (Pa} \cdot \text{s)}^{-1}$

即 $t_{1/2} = \frac{1}{k \times 101.3} = \frac{1}{k \times 101.3} = 97.5 \text{ s}$



$\frac{dP_{N_2}}{dt} = \frac{dP_{H_2}}{dt} = k P_{NO}^m P_{H_2}^n$ $= 0.488 = k \cdot 5.26^m \cdot 20.2^n$

$0.244 = k \cdot 5.26^m \cdot 10.1^n$

$0.122 = k \cdot 2.53^m \cdot 20.2^n$

$n = 1$ $m = 2$ $k = 9.47 \times 10^{-6} \text{ kPa}^{-2} \text{ min}^{-1}$

4. $\frac{d \ln k_1}{dT} = \frac{E_1}{RT^2}$

$\frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{E_2}{RT^2}$

$E_1 > E_2$

$\frac{d \ln k_1}{dT} > \frac{d \ln k_2}{dT}$

故反应速率增大的快

DATE:

No.

468

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

$$(2) \frac{k_1}{k_2} = \frac{A_1 e^{-E_1/RT}}{A_2 e^{-E_2/RT}} = e^{-\frac{1}{RT}(E_1 - E_2)}$$

$$= e^{-\frac{(108.8 \text{ kJ}) - 103}{RT}}$$

因为 最大为 1 $k_1 > k_2$ k_1 不可能超过 k_2

5. 一级反应

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad k = \frac{\ln 2}{3.6 \times 10^4} = 1.925 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

$$\ln k = \ln A e^{-E_a/RT} \quad \ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$A = \frac{\ln k}{e^{-E_a/RT}} = \frac{\ln(1.925 \times 10^{-5})}{e^{-\frac{2508 \times 10^3}{8.314 \times 1073.2}}} \Rightarrow$$

$$1573.2 \text{ K} \quad k_2 = 0.144 \text{ s}^{-1}$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{0.144} = 4.816$$

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{2508 \times 10^3}{8.314} \left(\frac{1}{1573.2} - \frac{1}{1073.2} \right)$$

$$k_2 = 0.146 \text{ s}^{-1}$$

$$7. \frac{dC}{dt} = 8.00 \times 10^{-3} \times 0.7 - 8.00 \times 10^{-3} = -2.4 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$k = \frac{dC}{dt} = \frac{2.4 \times 10^{-3}}{15} = 0.16 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

$$k = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{A} - \frac{1}{A_0} \right)$$

$$= \frac{1}{15} \left(\frac{1}{2.4 \times 10^{-3}} - \frac{1}{8.00 \times 10^{-3}} \right) = 19.44 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$298.08$$

$$\text{DATE: } 19.44 = 1190 - 3163$$

$$T = 1056 \text{ K}$$

No.

468

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

$$8. G = 0.005 - 0.005 \times 27.6\% = 0.00362 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\frac{1}{0.00362} - \frac{1}{0.005} = k \times 300 \quad 500^\circ \text{C}$$

$$k_1 = 0.254 \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s)}^{-1}$$

$$G_2 = 0.005 - 0.005 \times 35.8\% = 0.00321 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\frac{1}{0.00321} - \frac{1}{0.005} = k_2 \times 300 \quad 510^\circ \text{C}$$

$$k_2 = 0.372 \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s)}^{-1}$$

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\ln \frac{0.254}{0.372} = \frac{E_a}{8.314} \left(\frac{1}{183} - \frac{1}{173} \right)$$

$$+0.382 = \frac{E_a}{8.314} \times 1.99 \times 10^{-6}$$

$$E_a = 192.2 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\ln k = \ln A e^{-E_a/RT}$$

$$k_{500^\circ \text{C}} = 0.172 \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s)}^{-1}$$

$$= e^{-\frac{192.2 \times 10^3}{8.314 \times 763}} = 0.172$$

$$\ln \frac{0.172}{k} = \frac{192.2 \times 10^3}{8.314} \left(\frac{1}{163} - \frac{1}{173} \right)$$

$$k = 0.172 \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s)}^{-1}$$

No.

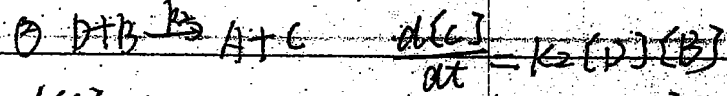


QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

1. $2A \xrightarrow{k_1} D \xrightarrow{k_2} C$ 快平衡反应



$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2[B]^\beta = -k_2 k_1 [A]^2[B]$$

$$k_1 [A]^2 = k_{-1} [D]$$

$$[D] = \frac{k_1 [A]^2}{k_{-1}}$$

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[D]}{[A]^2} = K$$

$$\therefore [D] = \frac{K}{k_1} [A]^2 = K_2 [A]^2$$

2. $0 = \frac{d[D]}{dt} = k_1 [A]^2 - k_{-1} [D] - k_2 [D][B]$

$$[D] = \frac{k_1 [A]^2}{k_{-1} + k_2 [B]}$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k_2 [B][D] \quad (\text{稳态法})$$



QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

1. $\ln \frac{[A]_0}{[A]} = kt$

2. $\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = kt$

3. $[A]_0 - [A] = kt$ 0级: $t_{1/2} = \frac{1}{2} [A]_0 / k = [A]_0 / 2k$

$$t_{3/4} = \frac{3}{4} [A]_0 / k = \frac{t_{1/2}}{t_{1/2}} = 3$$

二级: $t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$ $t_{3/4} = \frac{3}{[A]_0 k}$ $t_{3/4} / t_{1/2} = 3$

一级: $t_{1/2} = \ln 2 / k$ $t_{3/4} = \ln 4 / k$ $t_{3/4} / t_{1/2} = 2$

11. $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = 3.1507 \times 10^9 \text{ s} = 87.5 \text{ A}$

$$\ln \frac{[A]_0}{[A]} = 2.20 \times 10^{-5} \times 7200$$

$$\frac{[A]_0}{[A]} = 1.172 \quad \frac{[A]}{[A]_0} \times 100\% = 85.4\%$$

未分解百分比为 $1 - 85.4\% = 14.6\%$

电化

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

$$1. L = K \frac{S}{l} = K \cdot \frac{F_{\text{cell}}}{I}$$

$$\frac{1}{45.23} = 0.25 / K_{\text{cell}}$$

(10.37) (10.37)

$$K_{\text{cell}} = 0.25 \times 45.23 = 11.3075 \text{ m}^{-1}$$

$$\frac{1}{1050} = \frac{K}{11.3075}$$

$$K = 0.109 \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$$

$$\Lambda_m(\text{CaCl}_2) = K / c = \frac{0.109 \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}}{\frac{(0.115)}{10.9} / 10^{-3} \text{ mol/m}^3} = 2.18 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \text{ m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

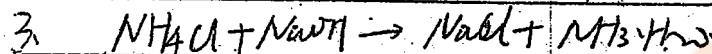
$$\Lambda_m(\frac{1}{2}\text{CaCl}_2) = \frac{1}{2} \Lambda_m(\text{CaCl}_2)$$

$$2. L = \frac{1}{R} = \frac{1}{\frac{1}{\rho}} = \frac{0.1976}{200} = 9.88 \times 10^{-3} \text{ S}$$

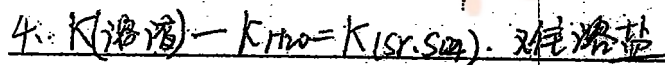
$$L = \frac{K S}{l} \quad K_{\text{cell}} = \frac{1}{S} = \frac{0.120 \text{ m}}{\pi (2.00 \times 10^{-2})^2} = 95.5 \text{ m}^{-1}$$

$$K = K_{\text{cell}} \cdot L = 988 \times 10^{-3} \times 95.5 = 0.944 \text{ S m}^{-1}$$

$$\Lambda_m = \frac{K}{c} = \frac{0.944}{0.1 \times 10^{-3} \text{ mol/m}^3} = 0.944 \times 10^4 \text{ S m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$\Lambda_m^{\infty}(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 0.01499 + 0.02487 - 0.01265 = 0.02721 \text{ S m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$\Lambda_m = \frac{K}{c} = \Lambda_m^{\infty} = 2.786 \times 10^{-2} \text{ S m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$C = \frac{K}{\Lambda_m} = \frac{2.786 \times 10^{-2}}{1.482 \times 10^{-2}} = 1.879$$

DATE:

No.

电化

QIAN BAI HE

(2m)² · m

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

$$5. \text{KNO}_3 \quad a = a_{\pm}^2 = (v_{\pm} m_{\pm})^2 = (v_{\pm} m / m^{\circ})^2$$

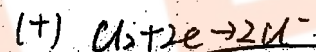
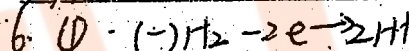
$$\text{K}_2\text{SO}_4 \quad a = a_{\pm}^3 = (v_{\pm} m_{\pm})^3 = (v_{\pm} 4^{\frac{1}{3}} m)^3 = 4 v_{\pm}^3 (m / m^{\circ})^3$$

$$\text{FeCl}_3 =$$

$$m_{\pm} = [m (3m)^3]^{\frac{1}{4}} = 2.7^{\frac{1}{4}} m$$

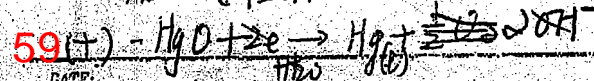
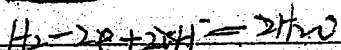
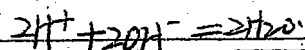
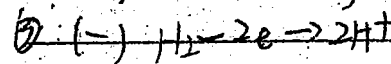
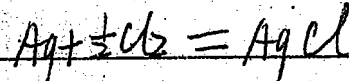
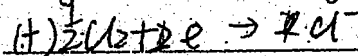
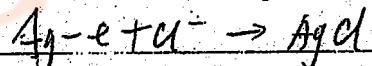
$$a_{\text{FeCl}_3} = a_{\pm}^4 = (v_{\pm} 2.7^{\frac{1}{4}} m)^4 = 27 (v_{\pm} m)^4$$

$$\text{H}_2(\text{SO}_4)_3 = 108 (v_{\pm} m)^5$$



$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{2F} \ln(a_{\pm})^4$$

$$= 1.10 \text{ V} - \frac{2RT}{F} \ln a_{\pm}$$



DATE:

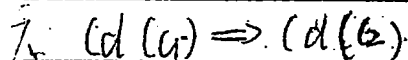
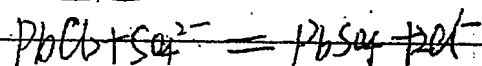
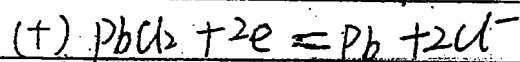
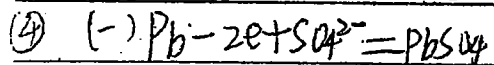
No.

666

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE

QIAN BAI HE



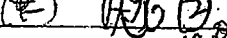
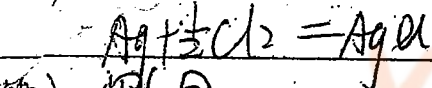
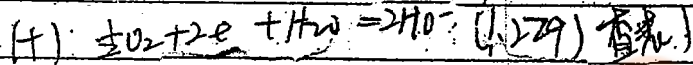
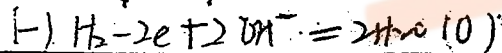
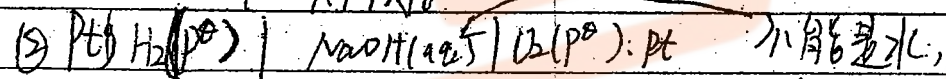
$$E = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{C_1}{C_2} = \frac{RT}{2F} \ln \frac{C_1}{C_2} = -0.067 V$$

8. $\Delta G = 0 = -ZF E \Rightarrow E = 0$

$$E = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Ag}}{a_{Ag^+}} = 0$$

$$\ln K^0 = \frac{2F}{RT} (y_{Ag^+}^0 - y_{Ag}^0)$$

$$K^0 = 9.79 \times 10^{15}$$



$$|NBT| = \varphi_{Cl_2/Cl^-} - \varphi_{AgCl/Ag/Cl^-} = 1.3595$$

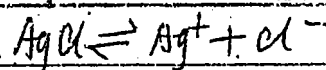
$$\therefore \varphi_{AgCl/Ag/Cl^-} = 0.2224 V$$

666

QIAN BAI HE

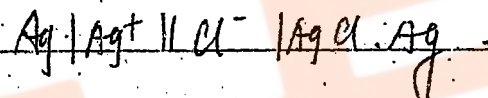
QIAN BAI HE

QIAN BAI HE



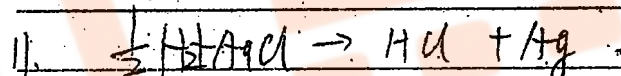
$$a_{Ag^+} \cdot a_{Cl^-} = K_{sp}$$

设计电池



$$E^0 = \varphi_+ - \varphi_- = 0.2224 - 0.7991 = \frac{RT}{F} \ln K^0$$

$$E \quad K_{sp} = \frac{F E^0}{RT} \quad K_{sp} = 1.78 \times 10^{-10}$$



$$E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{HCl} = (E^0)^2 = (r \pm 0.1)^2$$

$$r \pm = 0.797$$

12 电极电势大 失 ↓