

物理化学笔记

第一章 热力学第一定律

二、热力学平衡

n 如果体系中各状态函数均不随时间而变化，我们称体系处于热力学平衡状态。严格意义上的热力学平衡状态应当同时具备三个平衡：

2. 机械平衡：

n 体系的各部分之间没有不平衡力的存在，即体系各处压力相同。

§ 2、热力学第一定律

n 对于宏观体系而言，能量守恒原理即热力学第一定律。

n 热力学第一定律的表述方法很多，但都是说明一个问题 ¾ 能量守恒。

例如：一种表述为：

n “第一类永动机不可能存在的”

n 不供给能量而可连续不断产生能量的机器叫第一类永动机。

一、热和功

热和功产生的条件：

n 与体系所进行的状态变化过程相联系，没有状态的变化过程就没有热和功的产生。

符号表示：

n 功 W ：体系对环境做功为正值，反之为负值。

n 热 Q ：体系吸热 Q 为正值，反之 Q 为负值。

二、热力学第一定律的数学表达式

$DU = Q - W$ （封闭体系）

• 如果体系状态只发生一无限小量的变化，则上式可写为：

$dU = dQ - dW$ （封闭体系）

例 1：设有一电热丝浸于水中，通以电流，如果按下列几种情况作为体系，试问 DU 、 Q 、 W 的正、负号或零。

(a) 以电热丝为体系；

(b) 以电热丝和水为体系；

(c) 以电热丝、水、电源和绝热层为体系；

(d) 以电热丝、电源为体系。

解答： DU Q W

(a) + - -

(b) + - -

(c) 0 0 0

(d) - - 0

三、膨胀功（体积功）： W_e

n 功的概念通常以环境作为参照系来理解，微量体积功 dW_e 可用 $P_{\text{外}} \times dV$ 表示： $dW_e = P_{\text{外}} \times dV$

式中 $P_{\text{外}}$ 为环境加在体系上的外压，即环境压力 $P_{\text{环}}$ 。

n 不同过程膨胀功：

u (1) 向真空膨胀

$W_e = P_{\text{外}} \times DV = 0$

u (2) 体系在恒定外压的情况下膨胀

$$W_e = P_{\text{外}} \times \Delta V$$

u (3) 在整个膨胀过程中, 始终保持外压 $P_{\text{外}}$ 比体系压力 P 小一个无限小的量 dP

此时, $P_{\text{外}} = P - dP$, 体系的体积功:

$$W_e = \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{外}} \cdot dV = \int_{V_1}^{V_2} (P - dP) dV \\ = \int_{V_1}^{V_2} P dV$$

此处略去二级无限小量 $dP \cdot dV$, 数学上是合理的; 即可用体系压力 P 代替 $P_{\text{外}}$ 。

n 封闭、理气、恒温可逆膨胀功:

$$W_e = \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{外}} \cdot dV = \int_{V_1}^{V_2} P \cdot dV \\ = \int_{V_1}^{V_2} nRT/V dV = nRT \int_{V_1}^{V_2} dV/V \\ = nRT \ln(V_2/V_1) = nRT \ln(P_1/P_2)$$

n *上述三种膨胀过程, 体积功不同。

四、可逆相变及其膨胀功

对于可逆蒸发过程:

$$W_e = \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{外}} dV = \int_{V_1}^{V_2} P dV = P \Delta V$$

若蒸气为理想气体, 则:

$$W_e = P \times nRT/P = nRT \quad (n: \text{蒸发液体 mol 数})$$

*此式也适用于固体的可逆升华。

五、恒容和恒压下的热量(交换)

$$n Q_V = \Delta U \quad (\text{封闭体系、} W_f = 0 \text{、恒容过程})$$

$$n Q_P = \Delta H \quad (\text{封闭体系、} W_f = 0 \text{、恒压过程})$$

六、理想气体的内能(U)和焓(H)

$$(U/V)_T > 0 \quad (\text{实际气体})$$

$$(U/P)_T < 0 \quad (\text{实际气体})$$

$$(U/V)_T = 0 \quad (\text{理想气体})$$

$$(U/P)_T = 0 \quad (\text{理想气体})$$

$$U = U(T) \quad (\text{理想气体})$$

$$H = H(T) \quad (\text{理想气体})$$

七、恒容热容、恒压热容

$$n \text{ 恒容热容: } C_V = dQ_V / dT$$

$$n \text{ 恒压热容: } C_P = dQ_P / dT$$

$$n \text{ 封闭、恒容、无非体积功下: } (dU)_V = C_V dT$$

$$n \text{ 封闭、恒压、无非体积功下: } (dH)_P = C_P dT$$

$$n C_P - C_V = nR \quad (\text{理气、无非体积功})$$

n 通常情况下采用的经验公式有以下两种形式:

$$C_{P,m} = a + bT + cT^2 + \dots \quad (C_{P,m} \text{ 为摩尔恒压热容})$$

$$C_{P,m} = a + bT + c/T^2 + \dots$$

$$PV_g = \text{常数} \dots \textcircled{1}$$

$$TV_{g-1} = \text{常数} \dots \textcircled{2}$$

$$T_g / P_{g-1} = \text{常数} \dots \textcircled{3}$$

n 式①②③表示理想气体、绝热可逆过程、 $dW_f = 0$ 时的 T , V , P 之间的关系;

n 这组关系方程式叫做“过程方程”;

n 只适合理气绝热可逆过程, 这和理气“状态方程”:

$PV = nRT$ (适合任何过程的热力学平衡体系)是有区别的。

n 对于不可逆的绝热过程,上述“过程方程”不能适用。但下式仍然成立:

$$dU = -dW, \quad DU = -W \quad (\text{绝热})$$

$$dU = -dW_e, \quad DU = -W_e \quad (\text{绝热, } W_f = 0)$$

$$DU = CV(T_2 - T_1) \quad (\text{理气、绝热、} W_f = 0)$$

$$DH = CP(T_2 - T_1) \quad (\text{理气、绝热、} W_f = 0)$$

九、焦-汤系数

n 气体经节流膨胀后温度随压力的变化率即焦-汤系数

$$mJ-T = (T/P)H$$

$$mJ-T = 0 \quad (\text{理想气体})$$

n 只有在 $mJ-T > 0$ 时,节流过程才能降温。

§ 3、热化学

一、恒容反应热和恒压反应热

$$Q_v = DrU \quad (dV=0, W_f=0)$$

$$DrU = (SU)_{\text{产}} - (SU)_{\text{反}}$$

$$QP = DrH \quad (dP=0, W_f=0)$$

$$DrH = (SH)_{\text{产}} - (SH)_{\text{反}}$$

$$nQ_p = Q_v + DnRT$$

二、赫斯定律(盖斯定律)

1、赫斯定律表述:

n 一化学反应不论是一步完成还是分几步完成,其热效应总是相同的,即反应热只与反应的始态和终态有关,而与反应所经历的途径无关。

2、赫斯定律适用条件:

n 所涉及的化学步骤都必须是在无非体积功($W_f=0$)、恒压或恒容条件下(通常恒压)。

3、赫斯定律的意义:

n 奠定了整个热化学的基础,使热化学方程能象普通代数一样进行运算,从而可根据已经准确测定的反应热来计算难以测量或不能测量的反应的热效应。

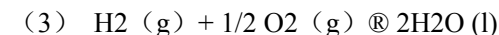
例 2、已知下列反应的 DrH_{mo} (298.15K)



$$D1H = -208 \text{ kcal/mol}$$

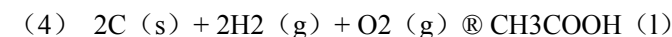


$$D2H = -94.0 \text{ kcal/mol}$$



$$D3H = -68.3 \text{ kcal/mol}$$

请计算反应:



$$D4H = ? \quad (\text{乙酸的生成热})$$

解: 反应(4) = (2) \times 2 + (3) \times 2 - (1)

$$\therefore D4H = (-94.0) \times 2 + (-68.3) \times 2 - (-208)$$

$$= -116.6 \text{ kcal/mol}$$

三、生成热(生成焓)

n 任意反应的反应热 DrH 等于产物的生成焓(热)减去反应物的生成焓, 即:

$$DrH = (SDfH)_P - (SDfH)_R$$

五、自键焓计算反应热

n 键焓：拆散气态化合物中某一类键而生成气态原子所需要的能量平均值。

$$\Delta_r H_m^\ominus(298\text{K}) = (\sum \nu_i) R - (\sum \nu_e) P$$

六、离子生成焓

n 公认： H^+ (∞ , aq) 的离子生成焓等于零，可确定其它离子的相对生成焓。

七、溶解热和稀释热（略）

§ 4、反应热与反应温度的关系—基尔霍夫方程

$$\left(\frac{\Delta_r H}{T} \right)_p = \Delta_r C_p$$

$$\Delta_r H_2 - \Delta_r H_1 = \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_p dT$$

$$\Delta_r H_2 - \Delta_r H_1 = \Delta_a (T_2 - T_1) + \frac{\Delta_b}{2} (T_2^2 - T_1^2) + \frac{\Delta_c}{3} (T_2^3 - T_1^3)$$

$$\Delta_r H = \Delta_r H_0 + \int_{T_0}^T \Delta_r C_p dT \quad (\Delta_r H_0 \text{ 为积分常数})$$

其中： $C_{p,m} = a + bT + cT^2 + \dots$ ($C_{p,m}$ 为摩尔恒压热容)

$$C_{p,m} = a + bT + \frac{c}{T^2} + \dots$$

$$\Delta_r C_p = (\sum \nu_i) C_p - (\sum \nu_e) C_p$$

§ 5、热力学第一定律的微观说明

n 了解： $dU = dQ - dW$ 中热和功的微观本质：

$$-dW = \sum \nu_i d\epsilon_i$$

n 功来源于能级的改变（升高或降低），但各能级上粒子数不变所引起的能量的变化。

$$dQ = \sum \epsilon_i d\nu_i$$

n 热是由于粒子在能级上重新分布而引起的内能的改。

n 能量均分原理 p 简单小分子的定容摩尔热容：

$$\text{单原子分子：} C_{v,m} = \frac{3}{2}R,$$

$$\text{双原子分子：} C_{v,m} = \frac{5}{2}R \text{ 或 } \frac{7}{2}R \text{ (高温)。}$$

n 例 1

氧弹中盛有 1 mol CO(g) 和 0.5 mol $\text{O}_2(\text{g})$ ，起始状态为 p_y ，300 K 时，反应：

$$\Delta_r H_m^\ominus = -281.58 \text{ kJ}$$

n CO_2 的 $C_{v,m} = (20.96 + 0.0293T/\text{K}) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。假定气体服从理想气体方程。计算终态时氧弹的温度及压力。

n [答] 反应恒容绝热进行，

$$\Delta_r H(T) = \Delta_r U(T) + \Delta n RT$$

$$\text{故 } \Delta U = [-280332.9 + 0.01465(T/\text{K})^2 + 20.96(T/\text{K}) - 7606.5] \text{ J} = 0$$

n 解得 $T = 3775 \text{ K}$,

$$p = 850 \text{ kPa}$$

n 例 2

n $p_y, 298 \text{ K}$ 时，乙醇(l)的 $\Delta_c H_m^\ominus = -1366.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\text{CO}_2(\text{g})$ 和 $\text{H}_2\text{O(l)}$ 的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 分别为 -393.5 和 $-285.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

n (1) 写出乙醇燃烧反应以及 $\text{CO}_2(\text{g})$, $\text{H}_2\text{O(l)}$ 的生成反应的热化学方程式。

n (2) 计算 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH(l)}$ 的标准摩尔生成热。

n (3) 若 2.0 mol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH(l)}$ 在氧弹中燃烧，其热效应 Q_V 为多少？

第二章 热力学第二定律

§ 1、热力学第二定律的经典表述

A. 克劳修斯 (Clausius) 表述:

不可能把热从低温物体传到高温物体, 而不引起其他变化。

B. 开尔文 (Kelvin) 表述:

不可能从单一热源取出热使之完全变为功, 而不发生其他变化。

n 或者说: “不可能设计成这样一种机器, 这种机器能循环不断地工作, 它仅仅从单一热源吸取热量变为功, 而没有任何其他变化。”

n “第二类永动机是不可能造成的。”

§ 2、卡诺循环

n 一、卡诺循环各过程热功转化计算

二、热机效率 (η)

n 可逆卡诺机:

$\eta = 1 - (T_1 / T_2)$ (理想或实际气体)

n 若可逆卡诺机倒开, 制冷机冷冻系数:

$\beta = Q_2 / (-W) = T_1 / (T_2 - T_1)$

n 热机效率: $\eta \leq 1 - (T_1 / T_2)$

n 对可逆卡诺循环, 有 $(Q_1 / T_1) + (Q_2 / T_2) = 0$

§ 3、熵的概念引入

$\oint (dQ_r / T) = 0$

• 任意可逆循环过程 ABA 的热温商的闭合曲线积分为零。

n 积分值 $\int_{AB} dQ_r / T$ 表示从 A 到 B 体系某个状态函数的变化值。

定义这个状态函数为 “熵 S”。

n 当体系的状态由 A 变到 B 时, 熵函数的变化为:

$\Delta S_{A \rightarrow B} = S_B - S_A = \int_{AB} dQ_r / T$

n 如果变化无限小, 可写成(状态函数的) 微分形式:

$dS = dQ_r / T$

包含两层含义:

(1) 熵变量 $\Delta S_{A \rightarrow B}$ 是状态函数 S 的变量, 只取决于始、终态,

熵变量 $\Delta S_{A \rightarrow B}$ 值刚好与 A 到 B 可逆过程的热温商相等,

事实上 $\Delta S_{A \rightarrow B}$ 大小与实际过程是否可逆无关, 即使 A 到 B 是不可逆过程, 其熵变量也是此值。

(2) 不可逆过程的热温商 $\oint (dQ^*/T)_{A \rightarrow B}$ 小于其熵变量 $\Delta S_{A \rightarrow B}$ 。

§ 4、过程方向性的判断

$\Delta S_{\text{孤立}} \geq 0$

n “孤立体系中的过程总是自发地向熵值增加的方向进行。” — 熵增加原理

$\Delta S_{\text{体系}} + \Delta S_{\text{环境}} \geq 0$

n “一切自发过程的总熵变均大于零” — 熵增加原理

n 上式中, Q 为体系的热效应 Q 体

$\Delta S_{\text{环}} = -\oint dQ / T_{\text{环}}$

§ 5、熵变的计算

• 等温过程 (无论是否可逆) 的熵变为:

$(\Delta S)_T = Q_r / T$

(其中 Q_r 为恒温可逆过程热效应)

• 理想气体等温过程:

$$(DS)_T = nR \ln(V_2/V_1) = nR \ln(P_1/P_2)$$

• 纯理想气体 A、B 的等温等压混合熵:

$$(DS_{mix})_T = -R [n_A \ln x_A + n_B \ln x_B]$$

$$n \text{ 等压过程: } (DS)_P = \int_{T_1}^{T_2} (C_p/T) dT$$

$$\text{若 } C_p \text{ 为常数 } (DS)_P = C_p \ln(T_2/T_1)$$

$$n \text{ 等容过程: } (DS)_V = \int_{T_1}^{T_2} (C_v/T) dT$$

$$\text{若 } C_v \text{ 为常数 } (DS)_V = C_v \ln(T_2/T_1)$$

(a) 先恒容, 后恒温,

$$DS = C_v \ln(T_2/T_1) + nR \ln(V_2/V_1)$$

理想气体, C_v 常数, (T, V) 表达

(b) 先恒压, 后恒温,

$$DS = C_p \ln(T_2/T_1) - nR \ln(P_2/P_1)$$

理想气体, C_p 常数, (T, P) 表达

• 相变过程的熵变

$$(1) P_y \text{ 下融化过程: } Df S_m = Df H_m / T_f$$

$Df H_m$: 摩尔融化热;

T_f : 正常熔点, 即压力为 P_y 下物质的熔点。

$$(2) P_y \text{ 下蒸发过程: } Dv S_m = Dv H_m / T_b$$

免费考研网 www.freekaoyan.com

$Dv H_m$: 摩尔气化热;

T_b : 正常沸点, 即压力为 P_y 下物质的沸点。

$$(3) P_y \text{ 下升华过程: } Ds S_m = Ds H_m / T$$

$Ds H_m$: 摩尔升华热;

T : 固、气可逆相变时的平衡温度。

n 同一物质: $S_{\text{气}} > S_{\text{液}} > S_{\text{固}}$

§ 6、熵的物理意义

n 物理意义——熵是体系分子混乱程度(无序度)的度量。

n 体系的熵与热力学概率的关系:

$$S = k_B \ln W \text{ (单位: J/K)}$$

§ 7、功函和自由能

n 恒温可逆功(即体系能作的最大功) 等于体系功函的减少量:

$$(W_{\max})_T = F_1 - F_2 = -\Delta F, \quad (W_r)_T = F_1 - F_2 = -\Delta F$$

n 恒温恒容下, 体系所作的最大有用功(可逆功) 等于其功函的减少:

$$(W_f, \max)_T, V = -\Delta F, \quad (W_r, \max)_T, V = -\Delta F$$

n 恒温恒压下, 体系所作的最大有用功(可逆功) 等于其自由能的减少。

$$(W_f, \max)_T, P = -\Delta G, \quad (W_r, f)_T, P = -\Delta G$$

$n G^\circ = F + PV$ 叫作“自由能”或“吉布斯自由能”。

过程的方向性判断

n 等温等容不可逆过程体系的有效功小于体系功函数的减少

$$(W_{ir}, f)_{T, V} < -\Delta F$$

n 等温等压不可逆过程体系的有效功小于体系自由能的减少

$$(W_{ir}, f)_{T, P} < -\Delta G$$

n 孤立体系的自发过程 ($W_f=0$)，其熵总是增大

$$(\Delta S)_{U, V} \geq 0 \quad (W_f=0)$$

n 非孤立体系： $\Delta S_{\text{体}} + \Delta S_{\text{环}} \geq 0$

n 等温等容体系： $(\Delta F)_{T, V}, W_f=0 \leq 0$

n 等温等压体系： $(\Delta G)_{T, P}, W_f=0 \leq 0$

§ 8、热力学函数间的重要关系式

一、热力学函数之间的关系

二、热力学第一、第二定律的基本公式

$$dU = TdS - PdV \quad \cdots (1)$$

$$dH = TdS + VdP \quad \cdots (2)$$

$$dF = -SdT - PdV \quad \cdots (3)$$

$$dG = -SdT + VdP \quad \cdots (4)$$

n 上述基本公式可用于封闭、无非体积功 ($W_f=0$)、体系组成平衡 (组成不变或仅发生可逆变化) 的体系；

n 微分形式适合于平衡可逆过程，积分结果适合于始、终态相同的可逆或不可逆过程。

三、特性函数

n 由基本公式

n $dG = -SdT + VdP$ 特性函数： $G(T, P)$ ；

n $dH = TdS + VdP$ 特性函数： $H(S, P)$ ；

n $dU = TdS - PdV$ 特性函数： $U(S, V)$ ；

n $dF = -SdT - PdV$ 特性函数： $F(T, V)$ 。

n 其特性是：

u 若已知某特性函数的函数解析式，则其它热力学函数也可 (通过基本公式) 简单求得。

例如，若已知： $G = G(T, P)$

则由： $dG = -SdT + VdP$

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P; \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T$$

$$H = G + TS = G - T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P$$

$$U = H - PV = G - T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P - P\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T$$

$$F = G - PV = G - P\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T$$

n 相应地，若已知 $F(V, T)$ 、 $H(S, P)$ 、 $U(S, V)$ 的表达式，其它状态函数也求得。

n 在无非体积功 ($W_f=0$) 下，过程自发性的特性函数判据：

$$(\Delta G)_{T, P}, W_f=0 \leq 0$$

$$(\Delta F)_{T, V}, W_f=0 \leq 0$$

$$(\Delta U)_{S, V}, W_f=0 \leq 0$$

$$(\Delta H)_{S, P}, W_f=0 \leq 0$$

$$(\Delta S)_{U, V}, W_f=0 \geq 0$$

$$(\Delta S)_{H, P}, W_f=0 \geq 0$$

(“=” 可逆，“不等号” 自发)

四、麦克斯韦关系式

$$dG = -SdT + VdP - (S/P)T = (V/T)P$$

$$dF = -SdT - PdV - (S/V)T = (P/T)V$$

$$dH = TdS + VdP - (T/P)S = (V/S)P$$

$$dU = TdS - PdV - (T/V)S = -(P/S)V$$

n 上述四式为简单（均匀）体系平衡时的麦克斯韦关系式。

n 上述关系式不用死记，可由基本公式推得！

n 由此得到熵函数与其它热力学函数的微商关系：

n 恒压测定 $(S/P)T = -(V/T)P$ ；

$$(S/T)P = C_p / T$$

n 恒容测定 $(S/V)T = (P/T)V$ ；

$$(S/T)V = C_v / T$$

n 恒熵(绝热可逆) 测定

$$(S/P)V = -(V/T)S ;$$

$$(S/V)P = (P/T)S$$

n 等式左侧不易直接测定的偏微商可用右侧容易实验测定的偏微商来求得。

五、热力学状态方程

$$n (U/V) T = T (P/T) V - P$$

$$\text{理想气体时：} (U/V) T = 0$$

$$n (H/P) T = V - T (V/T) P$$

$$\text{理想气体时：} (H/P) T = 0$$

n 相应地：

$$dU = C_v dT + [T (P/T) V - P] dV$$

$$dH = C_p dT + [V - T (V/T) P] dP$$

n 通常用于计算实际气体如范德华气体的热力学量。

§ 9、DG 的计算

一、等温物理过程 (无化学变化、相变)

n 等温过程， $W_f = 0$

$$(DG) T = \int_{P_1}^{P_2} V dP$$

n 理气等温， $W_f = 0$

$$(DG_m) T = RT \ln (P_2 / P_1) = RT \ln (V_1 / V_2)$$

n 理气等温： $D(PV) = 0$ ， $\Delta DG_m = DF_m$

n 即理气等温， $W_f = 0$

$$(DF_m) T = RT \ln (P_2 / P_1) = RT \ln (V_1 / V_2)$$

二、等温相变过程

n 平衡可逆相变 $(DG) T, P = 0$

n 例如：

(1) 水在 100°C 、 1atm 下蒸发成 100°C 、 1atm 的水蒸汽，

$$DG = 0$$

(2) 冰在 0°C 、 1atm 下融化成 0°C 、 1atm 的水， $DG = 0$

(3) 如果始态与终态两相间不能平衡，如 25°C 、 1atm 的水汽变成 25°C 、 1atm 的水的过程。

n 不能直接利用适合可逆过程的微分公式：

$$dG = -SdT + VdP,$$

n 设计适当的可逆途径（等温可逆+可逆相变）来计算：

$$DG_m = DG_{m1} + DG_{m2} + DG_{m3}$$

$$= RT \ln (23.76/760) + 0 + \int_{P_1}^{P_2} V(1) dP \text{ (小量, } \gg 0)$$

$$= -8.58 \text{ kJ/mol} < 0 \text{ (自发不可逆过程)}$$

三、等压变温过程

$$(DG)_P = -\int_{T_1}^{T_2} S dT \quad (W_f = 0)$$

§ 10、单组分体系两相平衡—C-C 方程

一、液气平衡

四、蒸气压与压力的关系

§ 11、多组分单相体系的热力学 — 偏摩尔量

一、偏摩尔量

二、偏摩尔量的集合公式

吉布斯-杜亥姆（Gibbs-Duhem）公式：

§ 12、化学势（势）

二、化学势 μ_i 在多相平衡及化学平衡中的应用

n 恒温恒压可逆相变 $\mu_i^a = \mu_i^b$

n 多相多组分体系达成平衡的条件为：

$$\mu_i^a = \mu_i^b = \dots = \mu_i^r$$

n 对任意化学反应（ $W_f = 0$ ）：

$\sum \nu_i \mu_i$ 反应物 $> \sum \nu_i \mu_i$ 产物 \Rightarrow 反应自发进行；

$\sum \nu_i \mu_i$ 反应物 $= \sum \nu_i \mu_i$ 产物 \Rightarrow 反应平衡可逆；

$\sum \nu_i \mu_i$ 反应物 $< \sum \nu_i \mu_i$ 产物 \Rightarrow 反应反向自发。

三、理想气体的化学势

1、单组分理想气体化学势：

$$\mu(T, P) = \mu(T, P^\circ) + RT \ln (P/P^\circ)$$

2、混合理想气体的化学势：

$$\mu_i(T, P_i) = \mu_i(T, P^\circ) + RT \ln (P_i/P^\circ)$$

$$= \mu_i^*(T, P) + RT \ln x_i \quad (P_i = x_i P)$$

$\mu_i^*(T, P)$ 为纯 i 气在 (T, P) 时的化学势。

n 混合理想气体的总自由能，可用集合公式表示：

$$G = \sum \nu_i \mu_i$$

四、实际气体的化学势

1、单组分实际气体

§ 13、热力学第三定律——规定熵的计算

一、规定熵

n 规定单质和化合物的某一参考点（0 K 下的完美晶体）作为零熵点，从而可求得 P° 、不同温度下的规定熵。则：

$$S(T) = \sum \nu_i S_m(T, P^\circ)_{\text{产}} - \sum \nu_i S_m(T, P^\circ)_{\text{反}}$$

n 通常给出 298K 下的规定熵数据： $S_m(298K)$

二、热力学第三定律

n 能斯特定理： $\lim_{T \rightarrow 0} (dS/dT) = 0$

温度趋于热力学绝对零度时的等温过程中，体系的熵值不变。

n 热力学第三定律（Planck 表述）：

在绝对零度时，任何纯物质的完美(整)晶体的熵值等于零。

n 2003 年考研题

n 例 1:

n 1mol He(g)从 273.15 K, 101.325 kPa 的始态变到 298.15 K, p_2 的终态, 该过程的熵变 $\Delta S = -17.324 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$, 试求算终态的压力 p_2 。已知 He(g)的 $C_{V,m} = R$ 。

[答]

n 因为 $\Delta S = n R \ln(p_1/p_2) + n C_{p,m} \ln(T_2/T_1)$

n 所以

$p_2 = p_1 \exp\{[(C_{V,m} + R)/R] \ln(T_2/T_1) - \Delta S/nR\}$

$n = 101.325 \text{ kPa} \times \exp\{\ln(298.15 \text{ K}/273.15 \text{ K})$

$n - (-17.324 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}) / (1 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})\}$

$n = 1.013 \times 10^3 \text{ kPa}$

例 2:

n 汞在熔点(234.28 K)时的熔化热为 $2.367 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 若液体汞和过冷液体汞的摩尔定压热容均等于 $28.28 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, 计算 1mol 223.15 K 的液体汞在绝热等压情况下析出固体汞时体系的熵变为若干?

n 解:

n 设 223.15 K 的液体汞在绝热情况下析出固体汞的物质的量为 n , 设计过程如下:

$n \Delta H_1 = C_{p(l)} \times \Delta T$

$n = 1 \text{ mol} \times 28.28 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times (234.28 - 223.15) \text{ K}$

$n = 314.8 \text{ J}$

$n \Delta H_2 = -n \Delta_{\text{fus}} H_m = -n(2.367 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1})$

$n = -2.367 \times 10^3 n \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$

n 因为 $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = 0$

n 所以 $314.8 \text{ J} + (-2.367 \times 10^3 n \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}) = 0$

$n = 0.1330 \text{ mol}$

$n \Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = C_{p(l)} \ln(T_2/T_1) + \Delta H_2/T_2$

$n = 1 \text{ mol} \times 28.28 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times \ln(234.28 \text{ K}/223.15 \text{ K})$

$n + (-0.1330 \text{ mol} \times 2.367 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}) / 234.28 \text{ K}$

$n = 3.28 \times 10^{-2} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

第三章 统计热力学基础

二、微观状态和宏观状态

n 体系的宏观状态由其宏观性质(T、P、V 等)来描述;

n 体系的微观状态是指体系在某一瞬间的状态;

u 在经典力学中体系的微观状态用相空间来描述;

u 在量子力学中体系的微观状态用波函数 ψ 来描述;

n 相应于某一宏观状态的微观状态数 (W) 是个很大的数, 若知体系的 W 值, 则由玻尔兹曼公式:

三、分布 (构型、布居)

n 一种分布指 N 个粒子在许可能级上的一种分配;

n 每一种分布的微观状态数 (Ω) 可用下列公式计算:

四、最概然分布

n 微观状态数 (Ω) 最多的分布称最概然分布;

n 可以证明: 当粒子数 N 很大时, 最概然分布的微观状态数 (Ω_{\max}) 几乎等于体系总的微观状态数 (Ω)。

五、热力学概率和数学概率

n 热力学概率: 体系的微观状态数 (Ω) 又称热力学概率, 它可以是一个很大的数;

n 数学概率: 数学概率 (P) 的原始定义是以事件发生的等可能性为基础的。某种分布出现的数学概率为:

六、统计热力学的基本假定

n 在 U 、 V 、 N 一定的体系中, 每一种微观状态出现的概率相等 (等概率原理)。

n 体系的宏观量是相应微观量的统计平均值, 如用 \bar{A} 表示某一宏观量, 则

七、玻尔兹曼分布

n 玻尔兹曼分布是自然界最重要的规律之一, 其数学表达为:

n 在 A 、 B 两个能级上粒子数之比:

八、分子配分函数 q 的定义

九、分子配分函数 q 的表达式

1、平动: 当所有的平动能级几乎都可被分子达到时:

2、振动:

n 双原子分子

3、转动:

n 线型

4、电子 (基态) 运动:

十、能级能量计算公式:

n 平动:

十一、配分函数 q 的分离:

$$q = q_t q_e q_r q_v q_r$$

n 这是配分函数的重要性质。

n 从这些公式可以看出, 由热力学第一定律引出的函数 U 、 H 、 C_v 在定位和非定位体系中表达式一致;

n 而由热力学第二定律引出的函数 S 、 F 、 G 在定位和非定位体系中表达式不一致, 但两者仅相差一些常数项。

2003 年部分考研题

例 1:

n 双原子分子 Cl_2 的振动特征温度 $\Theta_v = 803.1 \text{ K}$, 用统计热力学方法求算 1 mol 氯气在 50°C 时的 $C_{V,m}$ 值。(电子处在基态)

[答]

$$q = q_t q_r q_v$$

$$U = RT^2 (\ln q / T) V$$

$$\begin{aligned} n (\ln q / T) V &= (\ln q_t / T) V + (\ln q_r / T) V + (\ln q_v / T) V \\ &= [(3/2) + (1/T) + (1/2) \ln(hn / (kT^2)) + \ln(hn / (kT^2))] / [\exp(hn / kT) - 1] \end{aligned}$$

n 所以

$$n U = (5/2)RT + (1/2)Lhn + Lhn / [\exp(hn / kT) - 1]$$

$$n C_V = (U/T) V = 25.88 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

n 例 2.

n O₂ 的 $Q_v = 2239 \text{ K}$, I₂ 的 $Q_v = 307 \text{ K}$, 问什么温度时两者有相同的热容?(不考虑电子的贡献)

n [答]

n 若平动和转动能经典处理, 不考虑 O₂ 的电子激发态, 这样两者 CV 的不同只是振动引起, 选振动基态为能量零点时,

$$U_{V,m} = Lhn / [\exp(Q_v/T) - 1]$$

$$n \text{ CV}_{m(v)} = (U_{V,m}/T) V, N = R(Q_v/T)^2 \exp(Q_v/T) / [\exp(Q_v/T) - 1]^2$$

n 由于两者 Q_v 不同, 故不可能在某一个 T 有相同的 $\text{CV}_{m(v)}$ 。但当 $T \gg Q_v$, $\exp(Q_v/T) \approx 1 + Q_v/T$ 时, $\text{CV}_{m(v)} \approx R$, 即温度很高时两者有相同的

第四章 溶液

§ 1、拉乌尔 (Raoult) 定律

$$P_A = P_A^\circ \times x_A \quad (\text{稀溶液})$$

§ 2、亨利定律

$$P_1 = k_x \times x_1 \quad (\text{稀溶液})$$

$$P_1 = k_m \times m_1 \quad (\text{稀溶液})$$

$$P_1 = k_c \times c_1 \quad (\text{稀溶液})$$

§ 3、理想溶液

$$P_i = P_i^\circ \cdot x_i \quad (i: \text{溶剂和溶质})$$

$$m_i(T) = m_i^*(T) + RT \ln x_i$$

$m_i^*(T)$ 为纯液体 i 的化学位。

例: 在 298K 时, 将 1mol 纯苯转移到苯的摩尔分数为 0.2 的大量苯和甲苯的理想溶液中去, 计算此过程的 ΔG 。

理想溶液的通性:

$$\Delta_{\text{mix}} V = 0$$

$$\Delta_{\text{mix}} H = 0 \quad (\text{显然 } \Delta_{\text{mix}} U = 0)$$

二、沸点升高

三、渗透压

范霍夫公式也可表为:

§ 5、非理想溶液活度的求算

二、凝固点下降法 (溶剂活度):

稀溶液或理想溶液中溶剂:

五、分配定律 — 溶质在两互不相溶的液相中的分配

分配定律:

n 在定温定压下, 若组分 i 溶于两个同时存在的互不相溶的液体中 (并构成稀溶液), 则组分 i 在两相中的浓度之比为一常数。

适用范围:

① 仅能适用于在溶剂中分子形态相同的部分的浓度比。

(若有缔合或离解现象, 要扣除。)

② 利用分配定律可以计算有关萃取的问题 (分析化学)。

2003 年考研题

n 例 1

n 证明: 当 A, B 两组分混合形成 1 mol 理想液体混合物时, A、B 各为 0.5 mol, 此时 $\Delta_{\text{mix}} G$ 最小。

n [答]

$$n \Delta_{\text{mix}} G = RT [x_1 \ln x_1 + (1-x_1) \ln(1-x_1)]$$

$n (d \Delta_{\text{mix}} G / dx_1)_{T,p} = 0$ 时有最小值

$$n \text{ 即 } (d \Delta_{\text{mix}} G / dx_1)_{T,p} = RT [1 + \ln x_1 - 1 - \ln(1-x_1)]$$

$$n = RT [\ln x_1 - \ln(1-x_1)] = 0$$

$$n \ln x_1 = \ln(1-x_1), \quad x_1 = 1 - x_1, \quad x_1 = 0.5$$

n 例 2

n 在 333.15 K, 水(A)和有机物(混合形成两个液层。A 层中, 含有机物物质的质量分数为 $x_B = 0.17$ 。B 层中含水的质量分数为 $x_A = 0.045$ 。视两层均为理想溶液。求此混合体系的气相总压及气相组成。已知 333.15 K 时, $p_A^* = 19.97 \text{ kPa}$, $p_B^* = 40.00 \text{ kPa}$, 有机物的摩尔质量为 $M_B = 80 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, 水的摩尔质量为 $M_A = 18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

第五章 相律和多相平衡

组分数 (C) = 物种数 (S) - 独立化学平衡数 (R) - 同一相中独立的浓度关系 (R_c)

注意:

①这种物质之间的浓度关系的限制条件 R_c 只有在同一相中方能应用, 不同相中不存在此种限制条件。

n 例如: CaCO_3 的分解体系, 虽然有 $n_{\text{CaO}} = n_{\text{CO}_2}$, 但因 $\text{CaO}(\text{s})$ 和 $\text{CO}_2(\text{g})$ 不是同一相, 所以不能作为特殊的浓度制约关系。

②需要指出的是, 有时由于考虑问题的角度不同, 体系物种数 (S) 的确定可能不同, 但组分数不会改变。

一、相律

$$f = C - f + n$$

n 在不考虑重力场、电场等因素, 只考虑温度和压力因素的影响下, 平衡体系的相律为:

$$f = C - f + 2$$

n 式中: f 体系的自由度数;

C 独立组分数;

f 相数;

2: 温度和压力两个变量。

例 1. 说明下列平衡体系的自由度

(1) 25°C 和 1 atm 下, 固体 NaCl 与其水溶液成平衡。

答: $C = 2$, $f = 2$ (固相、溶液相),

$$f^{**} = C - f + 0 = 2 - 2 + 0 = 0,$$

即一定温度、压力下, NaCl 在水中的饱和溶液浓度为定值。

若问 25°C 、 1 atm 下 NaCl 水溶液的自由度?

$$\text{则 } f = 1, f^{**} = C - f + 0 = 2 - 1 = 1,$$

即一定温度、压力下, NaCl 溶液的浓度在一定范围内可变化。

(2) $\text{I}_2(\text{s})$ 与 $\text{I}_2(\text{g})$ 成平衡:

$$\text{答: } C = 1, f = 2, f = C - f + 2 = 1 - 2 + 2 = 1,$$

即温度和压力只有一个可变, 一旦温度确定, 蒸气压也就确定; 反之亦然。

一、水的相图

相图的利用

n 利用相图可以指出，体系的某个变量在变化时，状态将发生什么变化。例如：Py(760mmHg)下，将温度为 T1 的冰加热到 T2（如图），体系将发生什么变化呢？

二、硫的相图

§ 2、二组分体系

n 完全互溶双液体系的蒸气压-组成图

分馏原理

分馏：采用反复蒸馏的方法将溶液中的组分分开。通常所采用的蒸馏步骤是将所形成的蒸气尽可能快地通过冷凝器凝聚而移去（收集）。

图中即为水-酚体系在恒压下的温度-组成图

n 有时液体的互溶度随着温度的降低而增大（如：水-三乙基胺），这种情况的相图就如把上图倒过来一样。

不互溶体系的蒸气压-组成图和沸点-组成图：

硫酸铵和水构成的二组分体系的相图

合金体系和化合物体系

（1）在合金体系（如 Bi-Cd，Pb-Sb）和化合物体系（如：KCl-AgCl，C₆H₆-CH₃Cl）中也有类似的相图。以 Bi-Cd 体系为例，其相图如图。

（2）CuCl · FeCl₃ 体系

虽然比较复杂，但可看作是由两个简单低共熔点的相图拼合而成。左侧是化合物 AB 和 A 之间有一简单低共熔混合物 E₁，右侧是化合物 AB 和 B 之间有一简单共熔混合物 E₂。

（3）H₂O-Mn(NO₃)₂ 体系：

有时在两个组分之间形成不止一个稳定化合物，特别在水-盐体系中。例如，H₂O-Mn(NO₃)₂ 体系的相图（如图）。利用这类相图，可以看出欲生成某种水合物时的合理步骤。

不稳定化合物生成的体系

NaI-H₂O 体系

n 两个纯组分之间有时可能生成不止一个不稳定化合物，如图：

KNO₃-TiNO₃ 体系相图

2003 年部分考研题

n 例 1

n 用碳在高温下还原 ZnO，达到平衡后体系中有 ZnO(s)，C(s)，Zn(g)，CO₂(g)和 CO(g)五种物质存在，试问：

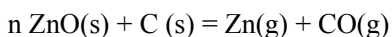
n (1) 这些物质之间可存在哪些关系？

n (2) 体系的自由度是几？

n (3) 独立变量可能是什么？

[答]

(1) 能独立存在的化学反应有两个：



n 压力关系为：



(2) $f = C + 2 - \Phi$

$$\text{n } = 2 + 2 - 3 = 1$$

(C= 化合物数 - 元素数 = 5 - 3 = 2)

(3) 独立变量可以是温度，也可以是压力。

n 例 2

n 一个平衡体系如图所示,其中半透膜 aa' 只能允许 O₂(g)通过,bb' 既不允许 O₂(g)、N₂(g) 通过,也不允许 H₂O(g) 通过。

n [答]

n (1) $C = 6 - 1 = 5$

n (2) 共有六相 Ca(s), CaO(s), O₂(g), H₂O(l)

O₂(g) + HCl(g) 混合气, H₂O(g) + N₂(g) 混合气, (3) 化学平衡 $\text{Ca(s)} + (1/2) \text{O}_2(\text{g}) = \text{CaO(s)}$

n 相平衡 $\text{H}_2\text{O(l)} = \text{H}_2\text{O(g)}$

n 浓度 $p(\text{O}_2)_{\text{左}} = p(\text{O}_2)_{\text{右}}$

n 温度 $T_1 = T_2 = T_3 = T$

n (4) $f = C - \Phi + 4 = 5 - 6 + 4 = 3$

第六章 化学平衡

液相反应

§ 2、气相反应中平衡混合物组成的计算

一、反应前后分子数不变的反应

二、反应前后分子数有变化的反应

三、平衡常数的组合

四、压力和惰性气体对平衡混合物组成的影响

五、多相化学平衡

六、促进或阻止反应进行的方法

例 1: 将一体积为 1055ml 的石英容器抽空, 在 297.0K 时引入 NO, 直到其压力为 181.0mmHg 为止, 将 NO 在容器的一端冻结, 然后再引入 704.0mg 的 Br₂, 使温度升高到 323.7K, 当此两物质发生反应并达到平衡后, 容器中的压力为 231.2mmHg。求在 323.7K 下 NO 和 Br₂ 形成 NOBr 这一反应的 K_P。

$2 \text{NO} + \text{Br}_2 \rightleftharpoons 2 \text{NOBr}$

当达到平衡时, 各组分的摩尔数分别为 n_{NO}、n_{Br₂}、n_{NOBr}, 则由物料平衡: $n_{\text{NO}} = n_{\text{NO}} + n_{\text{NOBr}}$

$n_{\text{Br}_2} = n_{\text{Br}_2} + \frac{1}{2} n_{\text{NOBr}}$

由于各组分所处的 R、T、V 相同, 故 $n_i \propto P_i$

即: $P_{\text{NO}} = P_{\text{NO}} + P_{\text{NOBr}} = 197.3 \text{ (1)}$

$P_{\text{Br}_2} = P_{\text{Br}_2} + \frac{1}{2} P_{\text{NOBr}} = 84.3 \text{ (2)}$

又 $P_{\text{NO}} + P_{\text{NOBr}} + P_{\text{Br}_2} = P = 231.2 \text{ (3)}$

联列 (1)、(2)、(3)解得: $P_{\text{NO}} = 96.5 \text{ mmHg,}$

$P_{\text{Br}_2} = 33.9 \text{ mmHg,}$

$P_{\text{NOBr}} = 100.8 \text{ mmHg}$

例 2: 水煤气平衡:

$\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \dots (3)$

n 其平衡常数: $K_P = P_{\text{CO}} \times P_{\text{H}_2\text{O}} / (P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2})$

n 与此反应达到平衡的同时, 至少有两个包含某些相同物质的可逆反应同时到达平衡。这两个可逆反应为:

(1) $2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ 平衡常数 K_1

(2) $2\text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{CO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ 平衡常数 K_2

n 这些反应的平衡常数为: $K_1 = \frac{P_{\text{H}_2}^2 \cdot P_{\text{O}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}^2}$

$K_2 = \frac{P_{\text{CO}}^2 \cdot P_{\text{O}_2}}{P_{\text{CO}_2}^2}$

n 比较这三个平衡常数为:

n 新的化学平衡总是朝着抵消外加条件改变而造成的影响的方向移动。

解: $\text{COCl}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{Cl}_2$

1-a a a

多相化学平衡

n CaCO_3 分解为 CaO 和 CO_2 的反应, 其平衡常数 K_P 等于平衡时 CO_2 的分压, 也即在一定温度下, 不论 CaCO_3 和 CaO 的数量

有多少, 在平衡时, CO_2 的分压为一定值。

n 我们将平衡时 CO_2 的分压称为 CaCO_3 分解反应的“分解压”。

n 不同温度下, CaCO_3 分解反应的分解压数值见表:

温度 ($^{\circ}\text{C}$) 775 800 855 1000 1100

分解压 ($P_{\text{CO}_2}/\text{atm}$) 0.144 0.220 0.556 3.87 11.50

n 注意: 只有在平衡的反应体系中, CO_2 与两个固体相 CaO 、 CaCO_3 同时存在时, 方能应用 $K_P = P_{\text{CO}_2}$; 如果反应体系中只有一个固相存在, 则 CO_2 的分压不是一定值, 上式就不能运用。

例 4 反应: $\text{Ag}_2\text{S}(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{Ag}(\text{s}) + \text{H}_2\text{S}(\text{g})$

$K_P = P_{\text{H}_2\text{S}} / P_{\text{H}_2}$

n 注意: 在这种情况下, 虽然气相在平衡状态的“分压比”

与两固体的存在数量无关, 但在计算固相转化的数量时, 气相在起始时的组成和数量却是十分重要的。

例如:

n 在 476°C 时, $K_P = 0.359$, 这就意味着如果此反应在一密闭容器中进行, 达到平衡时, 若要还原掉 1mol 的 Ag_2S , 即产生 1mol 的 H_2S , 则平衡时 H_2 的摩尔数应为:

$1 / K_P = 1 / 0.359 = 2.79 \text{ mol}$

n 亦即初始时体系至少要有: $1 + 2.79 = 3.79 \text{ mol}$ 的 H_2

$\text{Ag}_2\text{S}(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{Ag}(\text{s}) + \text{H}_2\text{S}(\text{g})$

① 若初始 H_2 少于 3.79 mol, 则在 1mol 的 Ag_2S 被还原以前, 反应已达到平衡, 不能继续还原;

② 若初始 H_2 大于 3.79 mol, 而 Ag_2S 只有 1 mol, 则当 1mol Ag_2S 全部被还原时, 尚未达到平衡, 亦即此时反应为一单向反应。

例 5 将固体 NH_4HS 放在 25°C 的抽空容器中, 由于 NH_4HS 的解离, 在达到平衡时, 容器中的压力为 500 mmHg, 如果将固体 NH_4HS 放入 25°C 的已盛有 H_2S (其压力为 300 mmHg) 的密闭容器中, 则达到平衡时容器的总压力为若干?

解: 当固体 NH_4HS 放入 25°C 抽空容器中, 平衡时,

$\text{NH}_4\text{HS}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{S}(\text{g})$

$P_{\text{NH}_3} = P_{\text{H}_2\text{S}} = \frac{1}{2} P = 250 \text{ mmHg}$

$K_P = P_{\text{NH}_3} \times P_{\text{H}_2\text{S}} = 250 \times 250 = 6.25 \times 10^4 (\text{mmHg})^2$

n 现在容器中已先盛有 300 mmHg 的 H_2S , 设 NH_3 的平衡分压为 $y \text{ mmHg}$, 则平衡

时:

$$P_{NH_3} = y, P_{H_2S} = 300 + y$$

$$K_P = (300 + y) \times y = 62500$$

$$P_y = 142 \text{ mmHg}$$

$$n \text{ 平衡总压力: } P = (300 + y) + y = 584 \text{ mmHg}$$

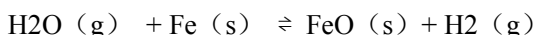
例 6 可将水蒸汽通过红热的铁来制备氢气, 如果此反应在 1273K 时进行。已知反应的平衡常数 $K_P = 1.49$ 。

(1) 试计算产生 1mol 氢所需要的水蒸汽为若干 mol?

(2) 在 1273K 时, 1mol 水蒸汽与 0.3mol 的 Fe 起反应, 达到平衡时气相的组成为何? Fe 和 FeO 各有多少 mol?

(3) 当 1mol 水蒸汽与 0.8mol 的 Fe 接触时, 又将如何?

解: (1) 此反应按下面形式进行:



$$\text{其平衡常数: } K_P = P_{H_2} / P_{H_2O} = 1.49$$

平衡时分压之比即为 mol 数之比,

$$\text{即: } P_{H_2} / P_{H_2O} = n_{H_2} / n_{H_2O} = 1.49$$

反应达平衡时, 若 $n_{H_2} = 1\text{mol}$, 则 $n_{H_2O} = 1/1.49 = 0.671 \text{ mol}$, 加上产生 1mol 氢所消耗的 1mol $H_2O(g)$, 总共需水蒸汽为:

$$n_{H_2O}' = 1 + 0.671 = 1.671 \text{ mol}$$

(2) 欲氧化 0.3mol 的 Fe (亦即产生 0.3mol H_2), 最少需要的水蒸汽为: $0.3 + 0.3 \times 1/1.49 = 0.5 \text{ mol}$

\therefore 当 1mol $H_2O(g)$ 与 0.3mol 的 Fe 反应时, Fe 能完全被氧化, FeO 的数量为 0.3mol, 在气相中 $H_2O(g)$ 有 0.7mol, H_2 有 0.3mol, 所以气相的组成为:

$$X_{H_2} \% = 30 \% ;$$

$$X_{H_2O} \% = 70 \% \text{ (未达平衡)}$$

(3) 欲氧化 0.8mol 的 Fe (亦即产生 0.8mol H_2), 最少需要 $H_2O(g)$ 为:

$$0.8 + 0.8 \times 1/1.49 = 1.34 \text{ mol}$$

当 1mol $H_2O(g)$ 与 0.8mol 的 Fe 反应时, Fe 不可能完全被氧化。设平衡时 H_2 量为 X mol, 则 H_2O 量为 $(1-X) \text{ mol}$:

$$K_P = P_{H_2} / P_{H_2O} = 1.49 = X / (1-X) \quad P_X = 0.60$$

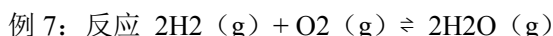
这就是说, 有 0.6mol 的 H_2O 与 Fe 起反应, 产生 0.6mol 的 H_2 和 0.6mol 的 FeO。所以在平衡时,

$$n(Fe) = 0.2 \text{ mol}, \quad n(FeO) = 0.6 \text{ mol},$$

$$\text{气相组成为: } X_{H_2} = 0.6/(0.6+0.4) = 60 \% ;$$

$$X_{H_2O} = 40 \%。$$

促进或阻止反应的进行



在 2000K 时的 $K_P = 1.55 \times 10^7 \text{ atm}^{-1}$,

① 计算在 0.100atm 的 H_2 、0.100atm 的 O_2 和 1.00atm 的 $H_2O(g)$

的混合物中进行上述反应的 DrG , 并判断此混合气体的反应的自发方向;

② 当 2mol H_2 和 1mol O_2 的分压仍然分别为 0.100 atm 时, 欲使反应不能自发进行, 则水蒸汽的压力最少需要多大?

∵ $\Delta_r G < 0$; 此反应的自发方向为生成 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的方向。

② 欲使反应不能自发进行, 则 Q_P 至少和 K_P 相等, 即:

03 年部分考研题

例 1

已知甲醇在 $-10^\circ\text{C} \sim 80^\circ\text{C}$ 范围内蒸气压与温度的关系为:

$$\lg(P/\text{mmHg}) = 8.802 - 2001\text{K}/T$$

根据我国法定计量单位的要求, 毫米汞柱已被废除。

(1) 请将该式中压力单位改用 Pa 表示, 并将常用对数改用自然对数表示, 正确写出甲醇的蒸气压与温度关系的表达式。

(2) 试计算在此温度区间甲醇的蒸发热。

答:

(1) 欲把压力单位由 mmHg 改为 Pa, 应将公式改成

$$\lg(P/\text{Pa}) = 8.802 + \lg(101325/760) - 2001\text{K}/T$$

$$\text{即 } \lg(P/\text{Pa}) = 10.927 - 2001\text{K}/T$$

将上式两端乘以 2.303, 变为自然对数, 即

$$\ln(P/\text{Pa}) = 2.303(10.927 - 2001\text{K}/T) = 25.165 - 4608\text{K}/T$$

(2) 将上式与克-克方程的不定积分式

$$\ln(P/\text{Pa}) = B - D_v H_m/(RT)$$

进行比较, 即得: $D_v H_m = (4608\text{K}) R = 38.31\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

例 2

$3\text{H}_2 + \text{N}_2 = 2\text{NH}_3$ 在的 $K_P = 6.818 \times 10^{-8} (\text{kPa})^{-2}$, 并设 K_P 与压力无关, 从 3:1 的 H_2 、 N_2 混合物出发, 在 350°C 下要获得摩尔分数为 0.08 的 NH_3 , 压力至少要多大?

[解] $3\text{H}_2(\text{g}) + \text{N}_2(\text{g}) = 2\text{NH}_3(\text{g})$

平衡时: $3\text{ mol} - 3n \quad 1\text{ mol} - n \quad 2n$

$$S_n B = 4\text{ mol} - 2n$$

$$2n / (4\text{ mol} - 2n) = 0.08,$$

$$n = 0.148\text{ mol}$$

故 $X_{\text{H}_2} = 0.69$; $X_{\text{N}_2} = 0.23$

$$K_P = (X_{\text{NH}_3} P)^2 / (X_{\text{H}_2} P)^3 (X_{\text{N}_2} P)$$

$$= 6.818 \times 10^{-8} (\text{kPa})^{-2}$$

解得: $P = 1115\text{ kPa}$

题型: 选择: 40——50 题, 75 分左右

计算: 7——8 题, 75 分左右, 没有证明题。其中有道作图题。

电化学: 离子强度, 德拜休克尔方程, 离子氛模型, 电功表示, 离子迁移速率的测量等。电化学和热力学几个关联的公式。给出电池写出电池反应, 或给出电池反应设计电池。P580 页那几个电池图要了解。浓差电池, 电极等。电动势的应用, ! 电势-PH 图要掌握。极化, 超电势, 电化学极化, 塔菲尔方程中 a, b 的物理意义。析出电势。极化的应用。氢超电势, 超电势的应用。金属离子的分离, 金属腐蚀的机理: 如静水中和流水中金属腐蚀哪个快? 机理是什么?

动力学: 考察零级, 一级, 二级反应。判断计算反应级数。如给出浓度和时间的曲线实质就是给出了反应级数。这部分不会出现复杂的计算。都是基本题。半衰期。三种复杂反应的动力学规律。影响动力学的有关因素。重视阿伦尼乌斯方程及其应用。P744 页图熟悉。活化能的物理意义及其计算。反应机理的推导过程, 给出总包反应写出反应机理, 给出反应机理写出总包反应速率方程, 不过考的简单。稳态近似法和平衡近似法。

链反应中的爆炸反应，图的理解。！给出图或者表格数据能从中发现其所内在的物理化学知识。

简单碰撞理论和过渡态理论（统计热力学角度的简单计算，热力学角度），单分子反应理论。反应阈能和活化能的关系。光化学反应，溶液中反应和气体中反应的动力学特征，催化反应动力学特征（其中自催化反应和化学振荡不考）分子反应动力学不考。

胶体表面：表面张力，降低自由能的方式。表面吸附。弯曲表面下的吸附压力。毛细现象，杨·拉普拉斯公式。开尔文方程的应用，如解释人工降雨的基本原理。表面活性剂的种类。*固体表面的吸附！其几个方程的应用范围及其假设。BET 方程若考则只考二个常数的公式，吸附热。胶体的制备（胶团，胶粒，胶核）溶胶的热力学稳定和不稳定性。溶胶的光学性质，理解瑞利公式，能用其解释现象。超显微镜的原理。胶体的动力学性质。胶体粒子的电学性质（几个模型如双电层模型）电泳，电渗。DLVO 理论，敏化作用。特别要注意一些小概念。唐南平衡，分子量的计算基本方法。

$\text{XH}_2\text{O} \% = 70 \%$ （未达平衡）

（3）欲氧化 0.8mol 的 Fe（亦即产生 0.8mol H_2 ），最少需要 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 为：

$$0.8 + 0.8 \times 1/1.49 = 1.34 \text{ mol}$$

当 1mol $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 与 0.8mol 的 Fe 反应时，Fe 不可能完全被氧化。设平衡时 H_2 量为 X mol，则 H_2O 量为 $(1-X)$ mol：

$$K_P = P_{\text{H}_2} / P_{\text{H}_2\text{O}} = 1.49 = X / (1-X) \quad \text{得 } X = 0.60$$

这就是说，有 0.6mol 的 H_2O 与 Fe 起反应，产生 0.6mol 的 H_2 和 0.6mol 的 FeO。所以在平衡时，

$$n(\text{Fe}) = 0.2 \text{ mol}, \quad n(\text{FeO}) = 0.6 \text{ mol},$$

$$\text{气相组成为：} \quad \text{XH}_2 = 0.6/(0.6+0.4) = 60 \% ;$$

$$\text{XH}_2\text{O} = 40 \%。$$

促进或阻止反应的进行

例 7：反应 $2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$

在 2000K 时的 $K_P = 1.55 \times 10^7 \text{ atm}^{-1}$ ，

① 计算在 0.100atm 的 H_2 、0.100atm 的 O_2 和 1.00atm 的 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$

的混合物中进行上述反应的 $\Delta_r G$ ，并判断此混合气体的反应的自发方向；

② 当 2mol H_2 和 1mol O_2 的分压仍然分别为 0.100 atm 时，欲使反应不能自发进行，则水蒸汽的压力最少需要多大？

∵ $\Delta_r G < 0$ ；此反应的自发方向为生成 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的方向。

② 欲使反应不能自发进行，则 Q_P 至少和 K_P 相等，即：

03 年部分考研题

例 1

已知甲醇在 $-10^\circ \text{C} \sim 80^\circ \text{C}$ 范围内蒸气压与温度的关系为：

$$\lg(P/\text{mmHg}) = 8.802 - 2001\text{K}/T$$

根据我国法定计量单位的要求，毫米汞柱已被废除。

(1) 请将该式中压力单位改用 Pa 表示，并将常用对数改用自然对数表示，正确写出甲醇的蒸气压与温度关系的表达式。

(2) 试计算在此温度区间甲醇的蒸发热。

答：

(1) 欲把压力单位由 mmHg 改为 Pa，应将公式改成

$$\lg(P/\text{Pa}) = 8.802 + \lg(101325/760) - 2001 \text{ K} / T$$

$$\text{即 } \lg(P/\text{Pa}) = 10.927 - 2001 \text{ K} / T$$

将上式两端乘以 2.303, 变为自然对数, 即

$$\ln(P/\text{Pa}) = 2.303(10.927 - 2001 \text{ K} / T) = 25.165 - 4608 \text{ K} / T$$

(2) 将上式与克-克方程的不定积分式

$$\ln(P/\text{Pa}) = B - D_v H_m / (RT)$$

进行比较, 即得: $D_v H_m = (4608 \text{ K}) R = 38.31 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

n 例 2

$n \text{ H}_2 + \text{N}_2 = 2 \text{ NH}_3$ 在的 $K_P = 6.818 \times 10^{-8} (\text{kPa})^{-2}$, 并设 K_P 与压力无关, 从 3:1 的 H_2 、 N_2 混合物出发, 在 350°C 下要获得摩尔分数为 0.08 的 NH_3 , 压力至少要多大?



平衡时: $3 \text{ mol} - 3n \quad 1 \text{ mol} - n \quad 2n$

$$S_n B = 4 \text{ mol} - 2n$$

$$2n / (4 \text{ mol} - 2n) = 0.08,$$

$$n = 0.148 \text{ mol}$$

$$\text{故 } X_{\text{H}_2} = 0.69; \quad X_{\text{N}_2} = 0.23$$

$$K_P = (X_{\text{NH}_3} P)^2 / (X_{\text{H}_2} P)^3 (X_{\text{N}_2} P)$$

$$= 6.818 \times 10^{-8} (\text{kPa})^{-2}$$

$$\text{解得: } P = 1115 \text{ kPa}$$

题型: 选择: 40——50 题, 75 分左右

计算: 7——8 题, 75 分左右, 没有证明题。其中有道作图题。

分数分布: 上册: 75 分左右, 下册 75 分左右。

上册: 略

下册

主要抓住各章的基本概念。考的内容很广。

电化学: 离子强度, 德拜休克尔方程, 离子氛模型, 电功表示, 离子迁移速率的测量等。

电化学和热力学几个关联的公式。给出电池写出电池反应, 或给出电池反应设计电池。P580 页那几个电池图要了解。浓差电池, 电极等。电动势的应用, ! 电势-PH 图要掌握。极化, 超电势, 电化学极化, 塔菲尔方程中 a, b 的物理意义。析出电势。极化的应用。氢超电势, 超电势的应用。金属离子的分离, 金属腐蚀的机理: 如静水中和流水中金属腐蚀哪个快? 机理是什么?

动力学: 考察零级, 一级, 二级反应。判断计算反应级数。如给出浓度和时间的曲线实质就是给出了反应级数。这部分不会出现复杂的计算。都是基本题。半衰期。三种复杂反应的动力学规律。影响动力学的有关因素。重视阿伦尼乌斯方程及其应用。P744 页图熟悉。活化能的物理意义及其计算。反应机理的推导过程, 给出总包反应写出反应机理, 给出反应机理写出总包反应速率方程, 不过考的简单。稳态近似法和平衡近似法。

链反应中的爆炸反应, 图的理解。! 给出图或者表格数据能从中发现其所内在的物理化学知识。

简单碰撞理论和过渡态理论 (统计热力学角度的简单计算, 热力学角度), 单分子反应理论。反应阈能和活化能的关系。光化学反应, 溶液中反应和气体中反应的动力学特征, 催化反应动力学特征 (其中自催化反应和化学振荡不考) 分子反应动力学不考。

胶体表面: 表面张力, 降低自由能的方式。表面吸附。弯曲表面下的吸附压力。毛细现象, 杨·拉普拉斯公式。开尔文方程的应用, 如解释人工降雨的基本原理。表面活性剂的种类。*固体表面的吸附! 其几个方程的应用范围及其假设。BET 方程若考则只考二个常数的

公式。吸附热。胶体的制备（胶团，胶粒，胶核）溶胶的热力学稳定和不稳定性。溶胶的光学性质，理解瑞利公式，能用其解释现象。超显微镜的原理。胶体的动力学性质。胶体粒子的电学性质（几个模型如双电层模型）电泳，电渗。DLVO 理论，敏化作用。特别要注意一些小概念。唐南平衡，分子量的计算基本方法。

考试点
kaoshidian.com