



物理化学综合复习 及中英文精选习题详解

王 苹 编著

 武汉理工大学出版社
WUTP Wuhan University of Technology Press

物理化学综合复习 及中英文精选习题详解

王 苹 ◎编著

武汉理工大学出版社

· 武汉 ·

内 容 提 要

本书是为综合性大学、师范院校、工科院校本科生学习物理化学课程而编写的参考书,同时也是学生自学物理化学和备考研究生的复习资料。对于从事物理化学教学工作的教师,本书也有很高的参考价值。

本书共七章,包括热力学、化学平衡、相平衡、电化学、化学动力学、界面现象和胶体化学。每一章由四个部分组成,分别是:本章知识点综合复习、精选中文习题详解、精选英文习题详解和综合考试题详解。其中本章知识点综合复习是整合该部分的所有内容后提炼出来的,使学生在解决综合问题时容易找到突破口;而综合考试题都是编者多年收集的在各类考试中出现频率很高的典型题目,对提高学生参加各类考试的实战能力大有裨益。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学综合复习及中英文精选习题详解/王苹编著. —武汉:武汉理工大学出版社,2012.9

ISBN 978-7-5629-3837-8

I. ①物… II. ①王… III. ①物理化学-高等学校-教学参考资料 IV. ①O64

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 224154 号

项目负责人:雷 蕾(027-87523138)

责任编辑:雷 蕾

责任校对:楼燕芳

装帧设计:吴 极

出版发行:武汉理工大学出版社

社 址:武汉市洪山区珞狮路 122 号

邮 编:430070

网 址:<http://www.techbook.com.cn>

经 销:各地新华书店

印 刷:武汉理工大印刷厂

开 本:787×1092 1/16

印 张:15

字 数:375 千字

版 次:2012 年 9 月第 1 版

印 次:2012 年 9 月第 1 次印刷

印 数:1—2000 册

定 价:28.00 元

凡购本书,如有缺页、倒页、脱页等印装质量问题,请向出版社发行部调换。

本社购书热线电话:027-87785758 87515778 87391631 87165708(传真)

• 版权所有 盗版必究 •

前 言

物理化学是高等院校化学、化工、制药、材料、资源、环境等相关专业的一门基础性课程,同时也是众多理工科院校研究生入学考试的必考科目。本书是编者根据多年从事中英文物理化学课程的教学实践而编写的一本综合复习指导,目的是帮助学生在教材后进行综合复习时能把每一部分的内容进行归纳和总结,从逻辑关系上掌握各部分内容之间的内在关系,加强学生的逻辑思维能力,提高学生的综合解题能力。

本书共七章,包括热力学、化学平衡、相平衡、电化学、化学动力学、界面现象和胶体化学。每一章由四个部分组成,分别是:本章知识点综合复习、精选中文习题详解、精选英文习题详解和综合考试题详解。其中较典型的精选中文习题详解、精选英文习题详解和综合考试题详解后都有点评,便于学生抓住要点。与同类教辅相比,本书在内容上不限于每一章知识点的掌握,更加强调的是该部分知识的内在逻辑关系和综合解决问题的能力。希望这种编写方法能更好地指导学生进行综合复习,同时开阔读者看待问题的视野,特别是针对广大自考生、本科生、硕士研究生备考者,本书都是很好的备考参考用书。

本书精选中文习题详解中的部分题目选自天津大学物理化学教研室编写的《物理化学》(第五版,高等教育出版社,2009年5月出版)的课后习题;精选英文习题详解的部分题目选自 Peter Atkins 和 Julio de Paula 编写的 *ATKINS' Physical Chemistry* (Seventh Edition, Oxford University Press, 2002) 的课后习题;综合考试题详解中的题目来自编者所收集的国内部分高校物理化学课程考试试题和研究生入学考试试题。

王雪飞老师参与了第三、五、六、七章部分综合考试题详解的编写工作,研究生夏阳参与了精选英文习题详解部分的文字输入工作,特此表示感谢!

由于编者水平有限,书中疏漏之处在所难免,敬请同行和读者们批评指正。

王 革

2012年7月于武汉理工大学

目 录

1 热力学	(1)
1.1 本章知识点综合复习	(1)
1.1.1 理想气体和混合理想气体	(1)
1.1.2 实际气体	(1)
1.1.3 热力学第一定律	(2)
1.1.4 热力学第二定律	(4)
1.1.5 功的计算	(5)
1.1.6 热的计算	(6)
1.1.7 热力学能变的计算	(7)
1.1.8 焓变的计算	(7)
1.1.9 熵变的计算	(8)
1.1.10 亥姆霍兹函数(Helmholtz)与吉布斯(Gibbs)函数变的计算	(9)
1.1.11 热力学函数间的关系	(11)
1.1.12 克拉佩龙(Clapeyron)方程	(12)
1.1.13 多组分系统热力学	(12)
1.2 精选中文习题详解	(17)
1.3 精选英文习题详解	(43)
1.4 综合考试题详解	(63)
2 化学平衡	(78)
2.1 本章知识点综合复习	(78)
2.1.1 化学反应的平衡条件	(78)
2.1.2 化学反应的等温方程及标准平衡常数	(78)
2.1.3 各种因素对平衡的影响	(79)
2.2 精选中文习题详解	(79)
2.3 精选英文习题详解	(86)
2.4 综合考试题详解	(90)
3 相平衡	(97)
3.1 本章知识点综合复习	(97)
3.1.1 吉布斯(Gibbs)相律及应用	(97)
3.1.2 杠杆规则	(97)
3.1.3 相图的绘制和相图的阅读	(98)

3.1.4	单组分系统相图	(98)
3.1.5	二组分气液平衡相图	(99)
3.1.6	二组分固液平衡相图	(100)
3.2	精选中文习题详解	(103)
3.3	精选英文习题详解	(110)
3.4	综合考试题详解	(114)
4	电化学	(128)
4.1	本章知识点综合复习	(128)
4.1.1	电解质溶液	(128)
4.1.2	原电池及其热力学函数	(129)
4.1.3	能斯特(Nernst)方程	(129)
4.1.4	电极的种类和浓差电池	(130)
4.1.5	极化和超电势	(130)
4.2	精选中文习题详解	(131)
4.3	精选英文习题详解	(143)
4.4	综合考试题详解	(148)
5	化学动力学	(158)
5.1	本章知识点综合复习	(158)
5.1.1	化学反应速率的定义	(158)
5.1.2	基元反应和质量作用定律	(158)
5.1.3	化学反应速率方程、反应级数	(158)
5.1.4	简单级数反应的速率方程及其特点	(159)
5.1.5	速率方程的确定	(159)
5.1.6	温度对反应速率常数的影响	(160)
5.1.7	活化能	(160)
5.1.8	典型复合反应	(160)
5.1.9	链反应	(161)
5.1.10	复合反应速率的近似处理法	(161)
5.1.11	气体反应的碰撞理论	(161)
5.1.12	过渡状态理论	(161)
5.2	精选中文习题详解	(162)
5.3	精选英文习题详解	(175)
5.4	综合考试题详解	(178)
6	界面现象	(193)
6.1	本章知识点综合复习	(193)
6.1.1	表面张力的三种物理意义及影响表面张力的因素	(193)
6.1.2	弯曲液面附加压力的定义及拉普拉斯(Laplace)方程、开尔文(Kelvin)公式	(193)
6.1.3	亚稳状态及其存在原因	(194)
6.1.4	吸附类型、吸附理论、吸附公式	(194)

6.1.5	多分子层吸附理论——BET 公式	(195)
6.1.6	润湿及毛细现象	(195)
6.1.7	溶液表面层的吸附	(196)
6.1.8	表面活性剂的定义、结构特征及其分类	(196)
6.2	精选中文习题详解	(197)
6.3	精选英文习题详解	(201)
6.4	综合考试题详解	(202)
7	胶体化学	(215)
7.1	本章知识点综合复习	(215)
7.1.1	分散系统及其分类	(215)
7.1.2	胶体分散体系	(215)
7.1.3	丁铎尔(Tyndall)效应	(215)
7.1.4	布朗(Brown)运动	(215)
7.1.5	扩散	(216)
7.1.6	沉降平衡	(216)
7.1.7	电泳	(216)
7.1.8	电渗	(216)
7.1.9	斯特恩(Stern)扩散双电层	(216)
7.1.10	溶胶的胶团结构	(216)
7.1.11	溶胶的经典稳定理论——DLVO 理论	(217)
7.1.12	聚沉值和聚沉能力	(217)
7.1.13	价数规则和感胶离子序	(217)
7.2	精选中文习题详解	(217)
7.3	精选英文习题详解	(221)
7.4	综合考试题详解	(222)
附录	本书所用常数	(229)
参考文献		(230)

1 热 力 学

1.1 本章知识点综合复习

1.1.1 理想气体和混合理想气体

1. 理想气体状态方程

$$pV = nRT$$

$$pV_m = RT$$

理想气体状态方程适用于理想气体和低压条件下的实际气体。

2. 道尔顿(Dalton)定律

混合气体的总压力等于各组分单独存在于混合气体的温度、体积条件下所产生压力的总和。

$$p = \left(\sum_B n_B \right) RT/V; p_B = n_B RT/V$$

此定律严格适用于理想气体的混合物、近似适用于低压混合气体。

3. 阿马加(Amagat)定律

低压气体混合物的总体积 V 等于各组分在相同温度下及总压 p 条件下占有的体积 V_B 之和。

$$V = \sum_B V_B^* = \left(\sum_B n_B \right) RT/p$$

此定律严格适用于理想气体的混合物、近似适用于低压下的真实气体混合物。

1.1.2 实际气体

1. 实际气体的 pVT 性质

理想气体状态方程与实际气体状态方程有偏差,偏差值为修正因子,称压缩因子 Z 。

$$Z \stackrel{\text{def}}{=} pV/(nRT) = pV_m/(RT)$$

Z 的数值直接表示实际气体对理想气体的偏差程度,也反映了真实气体比理想气体压缩的难易程度。

2. 范德华(van der Waals)方程与维里(Virial)方程

(1) 范德华方程

气体物质的量为 1 mol 的范德华方程为:

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

①范德华方程只适用于中压范围。

②当 $p \rightarrow 0$ 时, 范德华方程可还原为理想气体方程。

(2) 维里方程

$$pV = A' + B' \left(\frac{1}{V} \right) + C' \left(\frac{1}{V^2} \right) + \cdots = A + Bp + Cp^2 + \cdots$$

3. 实际气体的液化

气体加压液化所允许的最高温度称为临界温度, 以 T_c 表示;

气体在临界温度时发生液化所需的最小压力称为临界压力, 以 p_c 表示;

物质在临界温度、临界压力的摩尔体积称为临界摩尔体积, 以 $V_{m,c}$ 表示。

T_c 、 p_c 、 $V_{m,c}$ 称为物质的临界参数。它是物质固有的一种特性参数。物质处在临界温度、临界压力下的状态称为临界状态。

4. 对比参数、对应状态原理

(1) 对比参数

$$\frac{p}{p_c} = p_r$$

$$\frac{V_m}{V_{m,c}} = V_r$$

$$\frac{T}{T_c} = T_r$$

p_r 、 V_r 、 T_r 分别称为对比压力、对比体积、对比温度, 又统称为气体的对比参数。

对比参数反映了气体所处状态偏离临界点的倍数。

(2) 对应状态原理

各种不同的气体, 只要有二个对比参数相同, 则第三个对比参数必定(大致)相同。

$$f(p_r, V_r, T_r) = 0$$

具有相同对比参数的气体称为处于相同的对应状态。

由于各种气体的 Z_c 近似相同, 如果它们处于对应状态, 必有相同的压缩因子。

$$Z = f(p_r, T_r)$$

1.1.3 热力学第一定律

1. 热和功

(1) 热

热的定义: 由于系统与环境间温度差的存在而引起的能量传递形式称为热。以符号 Q 表示。

$Q > 0$ 表示系统从环境吸热; $Q < 0$ 表示系统向环境放热。

Q 不是状态函数, 不能以全微分表示, 微小变化过程的热用 δQ 表示, 不能用 dQ 。

(2) 功

功的定义: 除了热以外的能量传递形式统称为功。功分为体积功和非体积功。以符号 W 表示(W' 表示非体积功, 下同)。

$W > 0$ 表示环境对系统作功, 系统得功; $W < 0$ 表示系统对环境作功, 系统失功。

W 不是状态函数, 不能以全微分表示, 微小变化过程的功用 δW 表示, 不能用 dW 。

体积功是指系统因其体积发生变化反抗环境压力而与环境交换的能量。

① 功的通式

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

$$W = \sum \delta W = - \int_{V_1}^{V_2} p_{\text{amb}} dV$$

② 对反抗恒外压过程 ($p_{\text{amb}} = \text{常数}$)

$$W = -p_{\text{amb}}(V_2 - V_1)$$

③ 对可逆过程, 因 $p = p_{\text{amb}}$, p 为系统的压力, 则有

$$W_r = - \int_{V_1}^{V_2} p dV$$

2. 热力学能

(1) 热力学能的含义

若系统从状态 1 变到状态 2, 则过程的热力学能增量为:

$$\Delta U = U_2 - U_1$$

热力学能 U 是一个广度量, 它的绝对值无法测定, 只能求出它的变化值。

(2) 热力学能的微观解释

热力学能指系统内所有粒子除整体动能和整体势能外全部能量的总和。

(3) 对于一定量、一定组成的均相流体, 其热力学能是任意两个独立状态参数的函数。如

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

则其全微分为

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

对一定量纯理想气体, 则有: $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0$ 或 $U = f(T)$ 。焦耳实验验证了这一结论。

3. 热力学第一定律

对于封闭系统, 热力学第一定律的数学表达式为:

$$dU = \delta Q + \delta W$$

$$\Delta U = Q + W$$

即封闭系统热力学能的改变量等于过程中环境传给系统的热及功的总和。

热力学第一定律的本质是能量守恒原理, 即隔离系统无论经历何种变化, 其能量恒定。

4. 焓

(1) 焓的定义

$$H \stackrel{\text{def}}{=} U + pV, \Delta H = \Delta U + \Delta(pV)$$

焓是状态函数, 属广度量, 具能量单位, 绝对值无法测定。

(2) 对于一定量、一定组成的均相流体, 其焓是任意两个独立状态参数的函数, 如

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

则其全微分为

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

对一定量纯理想气体, 则有: $\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = 0$ 或 $H = f(T)$ 。即一定量纯理想气体的焓只是

温度的单值函数。

5. 摩尔热容

(1) 摩尔定容热容

$$C_{V,m} = \frac{\delta Q_{V,m}}{dT} = \left(\frac{\partial U_m}{\partial T} \right)_V$$

(2) 摩尔定压热容

$$C_{p,m} = \frac{\delta Q_{p,m}}{dT} = \left(\frac{\partial H_m}{\partial T} \right)_p$$

(3) 对于理想气体有：

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

(4) 摩尔热容与温度的关系式有：

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

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

理想气体：单原子分子

$$C_{V,m} = 1.5R, \quad C_{p,m} = 2.5R$$

双原子分子

$$C_{V,m} = 2.5R, \quad C_{p,m} = 3.5R$$

(5) 对于真实气体、液体、固体的定容过程；理想气体任意 pVT 变化过程

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} nC_{V,m} dT$$

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} nC_{p,m} dT$$

6. 理想气体可逆绝热过程方程式

$$pV^\gamma = C (C \text{ 表示常数})$$

$$Tp^{(1-\gamma)/\gamma} = C$$

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

$$\gamma \stackrel{\text{def}}{=} \frac{C_p}{C_V} = \frac{C_{p,m}}{C_{V,m}}; \gamma \text{ 称为绝热指数}$$

1.1.4 热力学第二定律

1. 卡诺(Carnot)定理

工作在两个一定温度的热源之间的热机，以可逆热机的效率最大。

数学表达式为：

$$\eta = \frac{-W}{Q_1} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} \leq \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

式中，等号表示可逆热机，不等号表示不可逆热机。

2. 热力学第二定律的经典表述

克劳修斯(Clausius)说法(1850年)：不可能把热由低温物体转移到高温物体，而不产生其他变化。

开尔文(Kelvin)说法(1851年)：不可能从单一热源吸热使之完全变为功，而不产生其他变化。

总之，热力学第二定律的实质断定自然界中一切实际进行的过程都是不可逆的。

3. 熵

$$dS = \frac{\delta Q_r}{T} \quad (\text{可逆热与温度的比值})$$

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q_r}{T}$$

熵是系统的状态函数,是广延性质,单位是 $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

4. 克劳修斯不等式

$$\Delta S = S_2 - S_1 \geq \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \quad (> \text{不可逆}, = \text{可逆})$$

5. 熵判据与熵增原理

在绝热情况下,系统发生可逆过程时,其熵值不变;不可能发生熵值减小过程。此即熵增原理。

通常没有完全隔离热交换的可能,因而在采用熵增原理作为过程进行的方向与限度判别的依据时,总是把系统与环境一起看成是大的隔离系统,即:

$$dS_{\text{iso}} = dS_{\text{sys}} + dS_{\text{amb}} \geq 0 \quad (> \text{不可逆}, = \text{可逆})$$

$$\Delta S_{\text{iso}} = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{amb}} \geq 0 \quad (> \text{不可逆}, = \text{可逆})$$

此式通常看成热力学第二定律的数学表达式,也就是熵判据所依赖的公式。

6. 热力学第三定律

熵是系统内部混乱程度的量度,混乱度大,熵值就大。纯物质、完美晶体,0 K 时的熵为零。

$$S^*(0 \text{ K}, \text{完美晶体}) = 0$$

标准摩尔熵:1 mol 物质在标准态下,温度 T 时的规定熵,记为 $S_m^\ominus(T)$ 。

说明:以下热力学函数的计算 $W' = 0$ 。

1.1.5 功的计算

1. pVT 变化

(1) 通式

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

$$W = \sum \delta W = - \int_{V_1}^{V_2} p_{\text{amb}} dV$$

(2) 对反抗恒外压过程 ($p_{\text{amb}} = \text{常数}$)

$$W = -p_{\text{amb}}(V_2 - V_1)$$

(3) 对可逆过程,因 $p = p_{\text{amb}}$, p 为系统的压力,则有

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} p dV$$

理想气体恒温可逆过程

$$\delta W_r = - \int_{V_1}^{V_2} p dV = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{p_2}{p_1}$$

(4) 绝热过程

$$Q = 0, \quad \Delta U = W = \int_{T_1}^{T_2} nC_{V,m} dT$$

理想气体可逆绝热过程

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

2. 相变化

若系统在恒温、恒压下由 α 相变到 β 相, 则过程的体积功:

$$W = -p(V_\beta - V_\alpha)$$

当 V_β 与 V_α 相差不多时即相变化前后体积变化不大, 则 $W \approx 0$ 。

若 β 为气相, α 为凝聚相(液相或固相)

因为 $V_\beta \gg V_\alpha$, 则

$$W = -pV_\beta$$

若气相 β 可视为理想气体, 则有

$$W = -pV_\beta = -nRT$$

3. 化学变化

通常情况下, 化学变化在恒压条件下发生, 则

$$W = \Delta U - Q_p = \Delta U - \Delta H$$

再根据具体条件下 ΔU 、 ΔH 的解法求解 W 。

1.1.6 热的计算

1. pVT 变化

(1) 恒容过程

$$W = 0$$

$$\Delta U = Q_v$$

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} nC_{V,m} dT$$

(2) 恒压过程

$$W = -p_{\text{amb}}(V_2 - V_1)$$

$$\Delta H = Q_p$$

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} nC_{p,m} dT$$

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

(3) 绝热过程

$$Q = 0$$

$$\Delta U = W = \int_{T_1}^{T_2} nC_{V,m} dT$$

(4) 理想气体恒温可逆过程

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

$$\delta W_r = -pdV$$

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

2. 相变化

$$Q_p = \Delta_a^\beta H = n\Delta_a^\beta H_m$$

相变热与温度的关系:

$$\Delta_a^\beta H_m(T_2) = \Delta_a^\beta H_m(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_{p,m} dT$$

$$\Delta C_{p,m} = C_{p,m(\beta)} - C_{p,m(\alpha)}$$

3. 化学变化

通常情况下,化学变化发生在恒压条件下,热的计算方法与化学变化中焓变的计算方法相同。

1.1.7 热力学能变的计算

1. pVT 变化

理想气体 pVT 变化

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} nC_{V,m} dT$$

2. 相变化

$$\Delta U = Q_p + W \quad \text{或} \quad \Delta U = \Delta H - p(V_\beta - V_\alpha)$$

若 β 相为气体,且为理想气体,则 $\Delta U = \Delta H - pV_\beta = \Delta H - nRT$ 。

3. 化学变化

化学变化中首先计算 ΔH ,然后根据 H 的定义式 $H = U + pV$,得

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

1.1.8 焓变的计算

1. pVT 变化

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} nC_{p,m} dT$$

此式适用于理想气体、液体和固体的变温过程。

2. 相变化

(1) 相变热及相变化($W' = 0$ 时)的 ΔH 值

相变化过程是指系统中发生的聚集态的变化过程,其吸收或放出的热即为相变热。

系统的相变在恒温、恒压下进行,相变热在量值上等于相变焓。平衡温度、压力条件下发生相变过程的相变焓数值是由实验测定的。

$$Q_p = \Delta_a^\beta H = n\Delta_a^\beta H_m$$

(2) 相变焓与温度的关系

$$\Delta_a^\beta H_m(T_2) = \Delta_a^\beta H_m(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_{p,m} dT$$

$$\Delta C_{p,m} = C_{p,m(\beta)} - C_{p,m(\alpha)}$$

T_1 对应的温度是物质发生正常相变(可逆相变)的温度。

3. 化学变化

(1) 标准摩尔生成焓的定义

在温度为 T 的标准态下,由稳定相态的单质生成化学计量数 $\nu_{\beta}=1$ 的 β 相态的化合物 $B(\beta)$,该生成反应的焓变即为该化合物 $B(\beta)$ 在温度 T 时的标准摩尔生成焓,以 $\Delta_f H_m^\ominus(B, \beta, T)$ 表示。

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

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

(2) 标准摩尔燃烧焓的定义

在温度为 T 的标准态下,由化学计量数 $\nu_B=-1$ 的 β 相态的物质 $B(\beta)$ 与氧进行完全氧化反应时,该反应的焓变即为该物质在温度 T 下的标准摩尔燃烧焓,以 $\Delta_c H_m^\ominus(B, \beta, T)$ 表示。

由 $\Delta_c H_m^\ominus(B, \beta, T)$ 计算 $\Delta_r H_m^\ominus(T)$:

$$\Delta_r H_m^\ominus(T) = - \sum \nu_B \Delta_c H_m^\ominus(B, \beta, T)$$

(3) 反应的标准摩尔焓与温度的关系

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

该式适用于 $298.15 \text{ K} \sim T$ 的温度之间各参与反应的物质无相变化的情况。

(4) 反应的标准摩尔焓与标准摩尔热力学能的关系

$$\Delta_r H_m^\ominus(T) = \Delta_r U_m^\ominus(T) + RT \sum_B \nu_B(g)$$

1.1.9 熵变的计算

1. 环境熵变的计算

$$dS_{\text{amb}} = \frac{(-\delta Q_{\text{sys}})}{T_{\text{amb}}} \text{ 或 } \Delta S_{\text{amb}} = - \int \frac{\delta Q_{\text{sys}}}{T_{\text{amb}}}$$

若把环境看作一个大热源, T_{amb} 不变, 则

$$\Delta S_{\text{amb}} = - \frac{Q_{\text{sys}}}{T_{\text{amb}}}$$

2. 系统熵变的计算

系统熵变的基本计算公式是

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 dS = \int_1^2 \frac{\delta Q_r}{T} \text{ (注意是可逆热与温度的比值, 而不是任意过程的热)}$$

(1) 单纯 pVT 变化熵变的计算

① 液体或固体的 pVT 变化

(i) 恒压变温过程

$$\Delta S = \int_{T_2}^{T_1} \frac{nC_{p,m}}{T} dT$$

若 $C_{p,m}$ 视为常数, 则

$$\Delta S = nC_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

(ii) 恒容变温过程

$$\Delta S = \int_{T_2}^{T_1} \frac{nC_{v,m}}{T} dT$$

若 $C_{V,m}$ 视为常数, 则

$$\Delta S = nC_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

(iii) 恒温变压、恒温变容过程

液体或固体的恒温变压、恒温变容过程

$$\Delta S \approx 0$$

② 理想气体的 pVT 变化

$$\Delta S = n \left(C_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1} \right)$$

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

$$\Delta S = n \left(C_{V,m} \ln \frac{p_2}{p_1} + C_{p,m} \ln \frac{V_2}{V_1} \right)$$

(2) 相变化熵变的计算

① 可逆相变化

$$\Delta S = \frac{n\Delta_a^\beta H_m(\text{相变})}{T}$$

② 不可逆相变化

不可逆的相变过程则需设计可逆途径进行计算, 如图 1.1.1 所示。

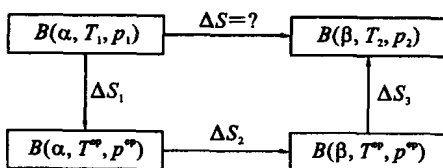


图 1.1.1 可逆过程

则

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3$$

设计可逆途径的原则: (i) 途径中的每一步必须可逆; (ii) 途径中每一步的 ΔS 计算有相应的公式可利用, 如利用 pVT 变化熵变计算的公式; (iii) 有相应于每一步 ΔS 计算式所需的数据。

(3) 化学反应熵变的计算

可利用物质 B 的标准摩尔熵的数据计算化学反应的熵变。

$$\Delta_r S_m^\ominus(T) = \sum_B \nu_B S_m^\ominus(B, \beta, T)$$

$$\Delta_r S_m^\ominus(298.15 \text{ K}) = \sum_B \nu_B S_m^\ominus(B, \beta, 298.15 \text{ K})$$

$$\Delta_r S_m^\ominus(T) = \Delta_r S_m^\ominus(298.15 \text{ K}) + \int_{298.15 \text{ K}}^T \frac{\sum_B \nu_B C_{p,m}(B, \beta)}{T} dT$$

上式使用条件为在 298.15 K ~ T 温度范围内, 各物质不发生相变化。

1.1.10 亥姆霍兹函数(Helmholtz)与吉布斯(Gibbs)函数变的计算

1. 亥姆霍兹函数与吉布斯函数的定义

亥姆霍兹函数定义为:

$$A \stackrel{\text{def}}{=} U - TS$$

吉布斯函数定义为:

$$G \stackrel{\text{def}}{=} H - TS$$

A 和 G 都是系统的状态函数,是广度量。

2. 亥姆霍兹函数判据和吉布斯函数判据

应用热力学第一定律和热力学第二定律可以得出:

① 封闭系统恒温、恒容过程

$$\Delta A_{T,V} \leq \delta W' \quad (< \text{自发}, = \text{平衡})$$

若 $W'=0$, 则有:

$$\Delta A_{T,V} \leq 0 \quad (< \text{自发}, = \text{平衡})$$

上式即亥姆霍兹函数判据。

② 封闭系统恒温、恒压过程

$$\Delta G_{T,p} \leq \delta W' \quad (< \text{自发}, = \text{平衡})$$

若 $W'=0$, 则有:

$$\Delta G_{T,p} \leq 0 \quad (< \text{自发}, = \text{平衡})$$

上式即吉布斯函数判据。

3. 各类变化中 ΔA 和 ΔG 的计算

由定义

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

可得

$$\Delta A = \Delta U - \Delta(TS) \quad \Delta G = \Delta H - \Delta(TS)$$

(1) 定温的 pV 变化过程 ΔA 和 ΔG 的计算

① 由 A 及 G 的定义, 对恒温过程有:

$$\Delta A_T = \Delta U - T\Delta S$$

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

以上二式适用于封闭系统, $W'=0$ 时气、液、固体的恒温变化(包括 pV 变化、相变化及化学变化)。

② 由热力学基本方程求解

$$\Delta A_T = - \int_{V_1}^{V_2} p dV$$

$$\Delta G_T = \int_{p_1}^{p_2} V dp$$

以上二式适用于封闭系统, $W'=0$ 时气、液、固体的恒温变化。

对理想气体, 将 $pV=nRT$ 代入以上二式, 则得:

$$\Delta G_T = \Delta A_T = nRT \ln \frac{p_2}{p_1} = - nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

(2) 相变化的 ΔA 和 ΔG 的计算

① 恒温、恒压下的可逆相变

$$\Delta G_T = 0$$

$$\Delta A_T = \Delta U - T\Delta S$$

② 不可逆相变

计算不可逆相变 ΔA 和 ΔG 时, 如同本章中关于不可逆相变的 ΔS 的计算方法一样, 需