



科学版考研攻略系列

物理化学考研

攻略

高盘良 编著



科学出版社

www.sciencep.com

科学版考研攻略系列

物理化学考研攻略

高盘良 编著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书为《科学版考研攻略系列》之一。本套丛书是为帮助参加硕士及博士研究生入学考试的同学冲刺而编写的,旨在辅导读者在最短的时间内掌握学科要点、重点及难点,并通过阅读习题解析、实战模拟试题的方式达到充分应考的目的。

本书作者为北京大学教授“物理化学”的一线教师,具有多年考研辅导经验。与普通教学辅导书相比,本书的编写更侧重于“综合性”,即将大学物理化学的内容进行融会贯通,以提高读者全面运用物理化学知识分析和解决问题的能力。

本书用于化学及相关专业硕士及博士研究生备考者的辅导用书,也可供物理化学教师参考。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学考研攻略/高盘良编著. —北京:科学出版社,2004

(科学版考研攻略系列)

ISBN 7-03-013325-0

I. 物… II. 高… III. 物理化学-研究生-入学考试-自学参考资料
IV. O64

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2004)第 043106 号

责任编辑:王志欣 刘俊来 / 责任校对:张怡蓉

责任印制:安春生 / 封面设计:耕者工作室

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

新蕾印刷厂 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2004年9月第 一 版 开本:85(720×1000)

2004年9月第一次印刷 印张:20 1/2

印数:1—4 000 字数:405 000

定价:25.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈环伟〉)

前 言

在知识经济时代,科学技术成为第一生产力,社会需要大批创新人才,有志报考硕士、博士研究生的青年学生热情愈益高涨。在此形势下,受科学出版社之约,参与了这套“考研攻略丛书”的编写工作。众所周知,凡报考物理化学方向的硕士、博士研究生都要考物理化学和结构化学,为什么?《自然科学学科发展战略调研报告·物理化学卷》中指出:“凡是具有较好物理化学素养的大学本科毕业生,适应能力强,后劲足。由于有较好的理论基础,他们容易触类旁通、自学深造,能较快适应工作的变动,开辟新的研究阵地,从而有可能站在国际科技发展的前沿。”也就是说,塑造一个出类拔萃的化学工作者,使其在未来的科研教学中能取得创新成果,物理化学确实是基础性很强的课程。

怎样才能学好物理化学?北京大学徐光宪院士多次谈及建立“知识框架”和“做习题”的重要性。在《成功的十大要素》^①中,徐先生介绍的经验指出:“我建立了自己的物理化学框架,然后把我所看到的几本物理化学教材和参考书的内容纳入我的框架中,我认为物理化学教材中最有启发性的是 Noyes 与 Sherril 著的 *Chemical Principle*。我做完了书中 498 道习题,并把它们纳入自己的框架。从此我自信物理化学读通了,过关了。读通物理化学,使我终身受益,尤其在我一生的两个重要转折点(考研及教物化——引者注)上帮了我的大忙。”受此启发,编写本书时,力图在“建立知识框架”和“做习题”方面给读者以帮助。

关于建立“知识框架”方面,本书从理论体系上以化学热力学和化学动力学为两条主线,并贯穿于电化学和表面及胶体化学中。在编写内容上又分为基本理论和基本方法(理论方法和实验方法),为了强调科学方法论,甚至有些基本内容放到基本方法的章节之中,目的是提高在学习时和科研中运用科学方法的自觉性。按照这种框架编书也是一种尝试,尚需通过本书的“使用”由读者“投票”。

关于“做习题”方面,由于本书不是作为初学物理化学时的辅助教材,而是以复习和提高为目的的指导书,因此就不会像物理化学教材那样“循序渐进”和“系统性”。因为许多考题以至于将来研究的问题都具有“综合性”,所以阅读时不必局限于例题或习题所处之章节,而应运用全面的物理化学知识分析和解决问题。

任何一张研究生试卷大致都是由基本题(70%)和较难的或综合题(30%)组成,而考试的成败却在后者。基本题应在初学物理化学时掌握,本书虽有所介绍,

^① 徐光宪. 徐光宪文集. 北京:北京大学出版社,2000.3

但重点是综合题和较难的题,两者并不排斥,基本题是综合题的基础。备考研究生,唯有从难从严才能在“考场”上获得全胜。出于同一目的,本书除例题外,自测题和模拟试题均是题、解分开,为的是给读者增加练习的机会,经验证明,任何不是自己“悟”出来的、“从天而降”的解答都是帮助不大的。

编者多年参加考研命题和考前辅导,积累了一些经验,编书时还吸收了国内同类出版物的一些精华,在此谨表谢意。对于书中的错误,如蒙不吝指正,笔者将万分感谢。

高盘良

2004 年春于北京大学燕北园

目 录

第一部分 化学热力学

第一章 热力学基础.....	(3)
第一节 热力学理论基本框架.....	(3)
第二节 热力学量的计算	(15)
第二章 热力学基本方法	(24)
第一节 循环法	(24)
第二节 变量变换法	(34)
第三节 标准状态法 偏离理想法	(44)
第四节 平衡法	(55)
第三章 化学反应热力学	(58)
第一节 热化学	(58)
第二节 化学平衡	(63)
第四章 相平衡	(77)
第一节 相图	(77)
第二节 相平衡热力学方程	(90)

第二部分 统计热力学概论

第五章 平衡态统计力学基本原理.....	(101)
第一节 基本原理.....	(101)
第二节 最概然分布.....	(105)
第六章 平衡态统计热力学初步.....	(114)
第一节 热力学宏观量的统计诠释和求算.....	(114)
第二节 化学反应平衡常数的统计表达式.....	(123)

第三部分 化学动力学

第七章 反应速率的唯象规律.....	(133)
第一节 反应速率方程.....	(133)
第二节 活化能.....	(143)
第三节 平行反应 对峙反应.....	(148)
第八章 化学动力学基本方法.....	(155)
第一节 稳态近似与直链反应.....	(155)
第二节 线性化方法与弛豫动力学.....	(169)

第三节 光化学中的动力学方法·····	(176)
第九章 基元反应速率理论·····	(186)
第四部分 电化学基础	
第十章 电化学热力学·····	(205)
第一节 电解质溶液·····	(205)
第二节 电化学热力学·····	(213)
第十一章 电化学动力学·····	(230)
第五部分 表面化学与胶体化学初步	
第十二章 表面化学·····	(245)
第一节 表面热力学·····	(245)
第二节 复相催化动力学·····	(260)
第十三章 胶体的热力学与动力学·····	(272)
第六部分 模拟试题	
模拟试卷 I ·····	(289)
模拟试卷 II ·····	(297)
模拟试卷 III ·····	(300)
模拟试卷 IV ·····	(304)
模拟试卷 V ·····	(308)
模拟试卷 VI ·····	(312)
模拟试卷 VII ·····	(317)
本书主要符号·····	(322)

第一部分

化学热力学

第一章 热力学基础

第一节 热力学理论基本框架

一、复习指南

(一) 四个热力学基本定律(对引力场影响忽略不计)

1. 热力学第零定律:分别与第三个物体达热平衡的两个物体,它们彼此也一定互呈热平衡($T^x = T^y = T^z$)。

2. 热力学第一定律:封闭系统 $\Delta U = Q + W$, Q 为体系从环境吸收的热为正, W 为环境对体系做功为正。

3. 热力学第二定律:Clausius 说法、Kelvin 说法。

熵表述:隔离系统 $(\Delta S)_{\text{隔}} \geq 0$ ($>$:不可逆过程; $=$:可逆过程)。

4. 热力学第三定律:绝对零度 (0K) 时,一切完美晶体的量热熵为零 ($\lim_{T \rightarrow 0} S = 0$)。

(二) 五个(四加一)热力学基本方程

四个 Gibbs 方程(如只做体积功、考虑界面效应时):

$$1. dU = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dn_i + \gamma dA$$

$$2. dH = TdS + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i + \gamma dA$$

$$3. dF = -SdT - pdV + \sum_i \mu_i dn_i + \gamma dA$$

$$4. dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i + \gamma dA$$

一个 Gibbs-Duhem 方程:

$$5. 0 = -SdT + Vdp + \sum_i n_i d\mu_i \quad (\text{所有改变量为强度量、系数为广度量})$$

(三) 判断过程方向性及限度的三个原理

1. 熵增加原理: $\Delta S_{\text{隔}} \geq 0$ ($>$:不可逆过程; $=$:可逆过程)。

2. Helmholtz 自由能减少原理:封闭系统时,

$$\begin{aligned} (\Delta F)_{T,V} &\leq W_{\text{其}} \\ (\Delta F)_{T,V} &\leq 0, \quad W_{\text{其}} = 0 \end{aligned} \quad \left(\begin{array}{l} < : \text{不可逆过程} \\ = : \text{可逆过程} \end{array} \right)$$

3. Gibbs 自由能减少原理: 封闭系统时,

$$\begin{aligned} (\Delta G)_{T,p} &\leq W_{\text{其}} & \left(\begin{array}{l} < : \text{不可逆过程} \\ = : \text{可逆过程} \end{array} \right) \\ (\Delta G)_{T,p} &\leq 0, \quad W_{\text{其}} = 0 \end{aligned}$$

(四) 四种平衡条件

1. 热平衡条件: $T^\alpha = T^\beta = \dots$ 各相 $\alpha, \beta, \dots$ 温度彼此相等。
2. 力平衡条件: $p^\alpha = p^\beta = \dots$ 各相 $\alpha, \beta, \dots$ 压力彼此相等。
3. 相平衡条件: $\mu_B^\alpha = \mu_B^\beta = \dots$ 物质(B) 在各相 $\alpha, \beta, \dots$ 的化学势相等。
4. 化学平衡条件: $0 = \sum_B \nu_B B, \quad \sum \nu_B \mu_B = 0$ 。

(五) 三类均相体系平衡稳定条件

1. 热稳定条件: $C_V > 0$ 或 $(\partial S / \partial T)_V > 0$, 或 $(\partial T / \partial S)_V > 0$ 。
2. 力学稳定条件: $\kappa > 0$ 或 $(\partial V / \partial p)_T < 0$ 。
3. 化学稳定条件: $(\partial \mu_i / \partial n_i)_{T,p,n_{j \neq i}} > 0, (\partial \mu_i / \partial n_j)_{T,p,n_{k \neq j}} < 0$ 。

4. Le Chatelier 原理: 一个稳定平衡的均相热力学体系, 当它与外界进行热力学相互作用时, 起始只允许体系的某一热力学量改变, 体系将会离开原平衡态。此时, 体系中必然激发起一种热力学过程, 促使体系向减弱所进行的那种热力学作用方向转移, 直到完全抵消那种作用的新平衡态为止。

- (1) 封闭、均相、初始只有单一热力学量改变时, 才能决定平衡移动方向。
- (2) 复相或外加反应物时有时无效。

(六) 相律

$f = K - \Phi + n$ (如体系各相的压力相等、各相的温度相等, $n = 2$)

$K(\text{组分数}) = S - R - R'$ (S : 物种数; R : 独立反应数; R' : 浓度限制条件)

$R = \text{反应物种数} - \text{构成上述反应化合物的基本单元数}$

二、疑难解析

【例 1-1.1】关于选择、填空、判断是非类的题往往无从下手, 或对错无把握, 现以以下一些题为例说明方法。

(1) 有人认为封闭系统“不做功也不吸热的过程 $\Delta U = 0$, 因而体系的状态未发生变化”, 请对此加以评论并举例说明。

(2) 在等温等压条件下, 一定量的水变成水蒸气(假定为理想气体), $dU = (\partial U / \partial T)_p dT + (\partial U / \partial p)_T dp$, 因等温过程 $dT = 0$, 等压过程 $dp = 0$, 所以 $dU = 0$, 此结论对吗? 为什么?

(3) 任何气体经不可逆绝热膨胀时,其内能和温度都要降低,但熵值增加,对吗? 任何气体如进行绝热节流膨胀,气体的温度一定降低,但焓值不变,对吗?

(4) 是否一切吉布斯自由能(G)减少的过程都是自发的,为什么?

(5) 在横线上填上“>”、“<”、“=”或“?”(“?”代表不能确定)。氢气和氯气在绝热刚性容器中反应,则 ()

(A) W ____ 0 (B) ΔU ____ 0 (C) ΔH ____ 0 (D) Q ____ 0

(6) 如图,在绝热盛水容器中,浸有电阻丝,通以电流一段时间,如以电阻丝为体系,则上述过程的 Q 、 W (以环境对体系做功为正)和体系的 ΔU 值的符号为 ()

(A) $W=0, Q<0, \Delta U<0$

(B) $W>0, Q<0, \Delta U>0$

(C) $W=0, Q>0, \Delta U>0$

(D) $W>0, Q=0, \Delta U>0$

(7) 下列四种表述:

① 等温等压下的可逆相变过程中,体系的熵变 $\Delta S = \Delta H_{\text{相变}}/T_{\text{相变}}$ 。

② 体系经历一自发过程总有 $dS>0$ 。

③ 自发过程的方向就是混乱度增加的方向。

④ 在绝热可逆过程中,体系的熵变为零。

两者都不正确的为

(A) ①, ②

(B) ③, ④

(C) ②, ③

(D) ①, ④

(8) 在 101.3kPa 压力下, 1.5mol $\text{H}_2\text{O}(l)$ 由 10°C 升至 50°C , 已知 $C_{p,m}(\text{H}_2\text{O}, l) = 75.295\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 则此过程中体系的熵变为 ()

(A) $6.48\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$

(B) $1822.5\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$

(C) $78.94\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$

(D) $14.93\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$

(9) 将 AlCl_3 溶于水全部水解, 此体系的组分数 K 是 ()

(A) 1

(B) 2

(C) 3

(D) 4

(10) 某一水溶液中有 n 种溶质, 其摩尔分数分别是 $x_1, x_2, \dots, x_n$, 若使用只允许水出入的半透膜将此溶液与纯水分开, 当达到渗透平衡时水面上的外压为 p_w , 溶液面上外压为 p_s , 则该体系的自由度数为 ()

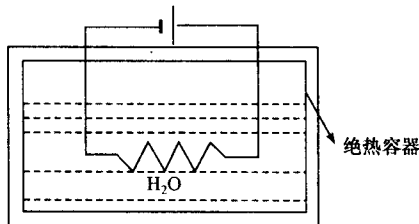
(A) $f=n$

(B) $f=n+1$

(C) $f=n+2$

(D) $f=n+3$

【解析】(1) 不对。因为做功、热交换只是改变体系状态的两种方式, 还有其他方



式,如化学反应:在绝热钢瓶内发生 $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) = \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 。

(2) 一般解法认为 $\text{d}U = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p \text{d}T + \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T \text{d}p$ 仅适用于均相体系,现发生相变,故 $\text{d}U = 0$, 结论不对,但为什么只适用均相? 可从相律来说明: $f = K - \Phi + 2$, 今 $K = 1, \Phi = 2$, 故 $f = 1$, 即只有一个独立变量即 $U = U(T)$ 或 $U = U(p)$ 而不是 $U = U(T, p)$, 而该式是把 T, p 均作为独立变量, $f = 2$ 。由上述启示,解决问题不能就事论事,而要调动物理化学相关的知识,甚至有时看来相距甚远的知识去解决问题。其次还说明,相律是热力学的基本规律,一个体系连有几个热力学独立变量还不清楚,怎么往下进行呢? 如 Clapyron 方程是纯物质两相平衡,只有一个独立变量,有人按两个独立变量处理,出现了大错误。由此说明小题目中有大学问。

(3) 前一个论述是对的,后一个论述是错的,因为 $\mu_{J,T} = (\partial T / \partial p)_H$ 可大于、小于或等于 0。

(4) 据 Gibbs 自由能减少原理,应在等温等压条件下。

(5) (A)、(B)、(C)、(D) 均为“=”号,刚性容器、等分子数反应。

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

(6) (B)。选择题用排除错误法,常可快速解决问题,如本题。由题文知 $W > 0$, 只有 (B)、(D) 两种,又 $Q < 0$, 只有 (A)、(B), 于是正确的只能是 (B)。

(7) (C)。同样可用排除错误法,阅读题文时知②、③只有在隔离系统时是对的,凡是含有①、④都不是正确答案。

(8) (D)。据 $\Delta S = n \cdot C_{p,m} \ln(T_2/T_1)$

(9) (B)。 $R = 0, R' = 1$, 故 $K = 3 - 0 - 1 = 2$ (不考虑离子)

(10) (C)。 $S = n + 1, R = 0, R' = 0, K = n + 1, \Phi = 2, f = n + 2$

【例 1-1.2】 甲苯在正常沸点 383K 的摩尔气化焓 $\Delta_f^\circ H_m = 13.343 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $V_m^l = 106 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, 设甲苯蒸气为理想气体。

(1) 求正常沸点下, 1mol 液体甲苯可逆气化吸的热量 Q 及对外界做的功 W 。

(2) 求正常沸点下, 甲苯的 $\Delta_f^\circ U_m, \Delta_f^\circ S_m, \Delta_f^\circ F_m, \Delta_f^\circ G_m$ 。

(3) 设甲苯的 $\Delta_f^\circ H_m$ 为常数, 请估算甲苯在 300K 的蒸气压。

(4) 383K、101.325kPa 下将 1mol 的液体甲苯, 在等温下向真空蒸发, 完全变为同温同压下的气体, 求甲苯的熵变、环境的熵变, 并判据该过程是否可逆, 用 Gibbs 自由能减少原理能否判断该过程的方向性? 请说明理由。

【解析】 本题是 1992 年北大研究生入学考试试题, 是热力学基本题, 只要每一项均按基本公式、定义及基本定律去做, 并不难, 如 $W(\text{体积功}) = p\Delta V, \Delta H = Q_p, \Delta S = Q_R/T, F = U - TS, G = H - TS$ 、熵增加原理等。

$$(1) W = p(V_{m,g} - V_{m,l}) = p\left(\frac{RT}{p} - V_{m,l}\right) = RT - pV_{m,l} = 3.17 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$Q = Q_p = \Delta_f^\circ H_m = 13.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$(2) \Delta_f^\circ U_m = Q - W = 10.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f^\circ S_m = \frac{\Delta_f^\circ H_m}{T} = 34.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta_f^\circ G_m = \Delta_f^\circ H_m - T\Delta_f^\circ S_m = 0$$

$$\Delta_f^\circ F_m = \Delta_f^\circ U_m - T\Delta_f^\circ S_m = -3.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$(3) \ln \frac{p}{p^\ominus} = \frac{\Delta_f^\circ H_m}{R} \left(\frac{1}{383} - \frac{1}{300} \right) = -1.1587$$

$$p = 31.8 \text{ kPa}$$

$$(4) \Delta S_{\text{体}} = \Delta_f^\circ S_m = \frac{\Delta_f^\circ H_m}{383}$$

$$Q_{\text{环}} = -\Delta_f^\circ U_m, \quad \Delta S_{\text{环}} = \frac{-\Delta_f^\circ U_m}{T}$$

$$\Delta S_{\text{总}} = \frac{\Delta_f^\circ H_m}{T} - \frac{\Delta_f^\circ U_m}{T} = \frac{RT}{T} = R > 0$$

属不可逆过程。

不能用 Gibbs 自由能减少原理判断, 因为 $p_{\text{外}}(t=0)=0$, 向真空蒸发不是等温等压过程。

讨论 本题中有两个难点: (1) 环境熵变的计算。体系熵变不能用实际热效应 Q 来求, 而必须用 Q_R , 而 $\Delta S_{\text{环}} = -Q/T$, 因为作为环境的热源是个物质的量及热容为无限大的系统。吸收或放出有限的热量 Q 对环境是无限小的过程, 属可逆过程的热量。(2) 本题中甲苯的始终态 $T_{\text{始}} = 383 \text{ K} = T_{\text{终}}$, $p_{\text{始}} = 101.3 \text{ kPa} = p_{\text{终}}$, 为什么不能用 Gibbs 自由能判据? 这里有对等温等压的把握, 何谓等温? 应满足 $T_{\text{始}} = T_{\text{终}} = T_{\text{环}}$, 而等压过程, 应满足 $p_{\text{始}} = p_{\text{终}} = p_{\text{环}}$, 本题中 $p_{\text{环}} = 0$ (真空), 因此向真空蒸发不满足等温等压的条件。

【例 1-1.3】 已知纯物质的平衡稳定条件 $(\partial p / \partial V)_T < 0$, 请证明任一物质绝热可逆膨胀后压力必降低。

【解析】 本题之命题为 $(\partial p / \partial V)_S < 0$, 即在绝热可逆膨胀 ($dS=0$, 下角标为 S) 时压力降低, 即 $dV > 0$ 时 $dp < 0$, 为了证明应与平衡稳定条件 $(\partial p / \partial V)_T < 0$ 相比较, 具体证明方法可参见本章第三节“变量变换法”。

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_S &= - \frac{(\partial S / \partial V)_p}{(\partial S / \partial p)_V} \\ &= - (\partial S / \partial T)_p (\partial T / \partial V)_p - (C_V / T) (\partial p / \partial T)_V \end{aligned}$$

$$= -(C_p/T)(\partial T/\partial V)_p / (C_V/T)(\partial p/\partial T)_V$$

$$= (C_p/C_V)(\partial p/\partial V)_T < 0$$

根据平衡稳定性理论, $C_p > 0$, $C_V > 0$, 又已知 $(\partial p/\partial V)_T < 0$, 故 $(\partial p/\partial V)_S < 0$ 。

【例 1-1.4】 今有一化学反应 $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$, 在某一温度及压力下达平衡, 平衡时反应体系组成为 $n(\text{N}_2) = 3.00\text{mol}$, $n(\text{H}_2) = 1.00\text{mol}$, $n(\text{NH}_3) = 1.00\text{mol}$ 。现在保持 T, p 恒定条件下加入 $0.10\text{mol N}_2(\text{g})$,

(1) 请根据 Le Chatelier 原理讨论体系组成将发生怎样变化?

(2) 根据平衡移动的普遍原理, 提出组成的变化方向, 由此可得什么启示?

【解析】 (1) Le Chatelier 原理指出: 当起始只允许体系的某一热力学量改变, 体系必将离开原来的平衡态, 体系中必将激发起一种热力学过程, 促使体系向减弱所进行的那种热力学作用方向转移, 直到建立新平衡态为止。现在向体系中加入 $\text{N}_2(\text{g})$, 必将引起消耗 N_2 的作用, 平衡向合成氨的方向转移(平衡正向移动或平衡右移)。

(2) 平衡组成: $x(\text{N}_2) = 3.00/(3.00 + 1.00 + 1.00) = 0.600$, $x(\text{H}_2) = x(\text{NH}_3) = 1.00/5.00 = 0.200$, $K_x = (0.200)^2 / [(0.600)(0.200)^3] = 8.33$ 。

加入 $0.10\text{mol N}_2(\text{g})$ 后, $x(\text{N}_2) = 3.100/5.10 = 0.608$, $x(\text{H}_2) = x(\text{NH}_3) = 1.00/5.10 = 0.196$, $Q_x = (0.196)^2 / [0.608 \times (0.196)^3] = 8.39$ 。

T, p 恒定时, K_x 为常数, 当 $Q_x > K_x$ 时平衡左移, 即发生氨的分解, 加 $\text{N}_2(\text{g})$ 使 $\text{N}_2(\text{g})$ 更多, 即保持 T, p 恒定, 向平衡体系中添加一种反应物种, 有可能使体系向生成更多添加物方向变化, 显然与 Le Chatelier 预言的方向相反。

Le Chatelier 原理失效, 是因为上述过程超出了 Le Chatelier 原理适用的范围: 均相 pVT 封闭系统, 且开始为单变量变化, 这是平衡态稳定性理论的具体化。

【例 1-1.5】 水蒸气通过灼热的焦炭制氢体系, 其独立反应数有几个?

【解析】 该体系平衡时可写出 6 个反应:



6 种物种是由三种原子 C、H、O 所组成, 可写成三个物质的量守恒的方程式:

$$\text{C} \quad \Delta n(\text{C}) + \Delta n(\text{CO}) + \Delta n(\text{CO}_2) = 0 \quad (7)$$

$$\text{H} \quad \Delta n(\text{H}_2) + \Delta n(\text{H}_2\text{O}) = 0 \quad (8)$$

$$\text{O} \quad \Delta n(\text{CO}) + \Delta n(\text{CO}_2) + \Delta n(\text{H}_2\text{O}) + \Delta n(\text{O}_2) = 0 \quad (9)$$

也就是说, 任何一个组分的物质的量或浓度发生变化必须受(7)、(8)、(9)三式关系之制约, 因此 6 个反应只有 3 个是独立的, 可选出其中 3 个反应, 应包括 C、H、O 三种元素参与的反应[如不能只挑式(2)、式(3)、式(4)], 其他反应则由该独立反

应线性组合而成(请读者练习)。

由上可知,独立反应数 R 是反应物种数 S 与构成上述反应化合物之基本单元数 N (或原子种类数)之差,即 $R = S - N$ 。

讨论 (1) 构成反应物的基本单元不一定看成构成化合物的元素,如 Na_2CO_3 与 H_2O 可生成三种水合物: $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, 可看成 $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{A})$ 及 $\text{H}_2\text{O}(\text{B})$ 作为基本单元参加反应,即反应式为 $\text{A} + \text{B} \rightleftharpoons \text{A} \cdot \text{B}$, $\text{A} + 7\text{B} \rightleftharpoons \text{A} \cdot 7\text{B}$, $\text{A} + 10\text{B} \rightleftharpoons \text{A} \cdot 10\text{B}$, $\text{A} \cdot \text{B} + 6\text{B} \rightleftharpoons \text{A} \cdot 7\text{B}$, $\text{A} \cdot 7\text{B} + 3\text{B} \rightleftharpoons \text{A} \cdot 10\text{B}$ 等可以写出很多反应,但独立反应数 R 应为 $R = 5 - 2 = 3$ 个。例如, NH_4Cl 分解,可当成由 $\text{NH}_3(\text{A})$ 及 $\text{HCl}(\text{B})$ 基本单元构成,独立反应数 $R = 3 - 2 = 1$ 。当然从最基本的单元(元素)计算也是对的,但是增加了许多单质元素生成化合物的关系式,比较繁琐。

(2) 相律中的独立反应数 R 是一个很重要的参量,一个独立反应,对于已达平衡的反应其组分间可用平衡常数关联其关系,对于单向反应来说,反应式关联了各组分之物质的量。由此可见相律不仅是相平衡之总规律,化学平衡也受相律的制约,平衡常数是具体体现反应式中各变量(活度或逸度)之关系式,这就是为什么要把相律放在热力学基本框架中的理由。

【例 1-1.6】 请从分子层次和离子层次讨论 KCl 与 NaNO_3 溶于水形成的平衡系统的组分数,并应用相律求系统的自由度、指出最多可能共存的相数和相态。

【解析】 从分子层次上考虑,存在一化学反应: $\text{NaNO}_3 + \text{KCl} \rightleftharpoons \text{NaCl} + \text{KNO}_3$, 而生成物的量或浓度 $[\text{NaCl}]:[\text{KNO}_3] = 1:1$, 故 $K = S - R - R' = 5 - 1 - 1 = 3$, 属于三组分体系。

从离子层次上分析:存在的物种 S 有 H_2O 、 H^+ 、 OH^- 、 Na^+ 、 K^+ 、 NO_3^- 、 Cl^- 共 7 种,构成物种的基本单元 N 为 6 个(H^+ 、 OH^- 、 K^+ 、 Na^+ 、 Cl^- 、 NO_3^-), 故独立反应数 $R = S - N = 7 - 6 = 1$, 即只有一个独立化学反应 $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$, 浓度限制条件 $R' = 3$, 它们是 $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$, $[\text{K}^+] = [\text{Cl}^-]$, $[\text{Na}^+] = [\text{NO}_3^-]$, 当然有一溶液电中性的要求,即 $[\text{H}^+] + [\text{Na}^+] + [\text{K}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{Cl}^-] + [\text{NO}_3^-]$, 但不是独立的,它是三个浓度等式相加而得,由此可得 $K = S - R - R' = 7 - 1 - 3 = 3$, 仍是三组分体系,故不论从分子还是从离子层次上结论应是一致的。相律为 $f = 3 - \Phi + 1 = 4 - \Phi$, 有以下几种情况:

(1) $\Phi = 1$ (溶液), $f = 3$, 可为 T 及 $c(\text{NaNO}_3)$ 、 $c(\text{KCl})$, 此时实际上是 NaNO_3 、 KCl 的不饱和溶液。

(2) $\Phi = 2$, 设为溶液及 $\text{KCl}(\text{s})$, $f = 2$, 可为 T 及 $c(\text{NaNO}_3)$, 此时 $c(\text{KCl})$ 为饱和溶液的浓度,且随温度而变化。

(3) $\Phi = 3$, 设为溶液、 $\text{KCl}(\text{s})$ 、 $\text{NaNO}_3(\text{s})$, 此时 $f = 1$, 即保持三相并存时温度

可在有限范围内变化。

(4) $\Phi = 4$, 设为溶液、 $\text{KCl}(\text{s})$ 、 $\text{NaNO}_3(\text{s})$ 、 $\text{H}_2\text{O}(\text{s})$, $f = 0$, 即热力学强度量温度、压力、浓度无一可自由变动。

【例 1-1.7】 请论证下列结论的正确性:

- (1) 纯物质在一定压力下的熔点是定值。
- (2) 纯液体在一定温度下有一定蒸气压。
- (3) 纯液体在一定温度下其平衡气压随液体受的外压而改变。
- (4) 浓度一定的 NaCl 水溶液, 在 298K 时平衡蒸气压一定。
- (5) 浓度一定的 NaCl 水溶液与任意量 KCl 相混, 在一定温度下, 其平衡蒸气压并非定值。

【解析】 (1) $K = 1$, $\Phi = 2$, $f = 1 - 2 + 1 = 0$, T 一定, 即熔点为定值。

(2) $K = 1$, $\Phi = 2$, T 一定, $f = 1 - 2 + 1 = 0$, p 一定, 即蒸气压一定。

(3) $\Phi = 2$, 有两种情况:

气相、液相压力不等, T 一定, $K = 1$, $f = 1 - 2 + 2 = 1$, p_l 、 p_g 中只有一个独立可变, p_g (蒸气压) 随 p_l (外压) 而变。

气相为混合气 (纯液体), $K = 2$, T 一定, $f = 2 - 2 + 1 = 1$, p_l 为液体所受的总压, p_g 为纯液体组分之蒸气压, $f = 1$, 即只有一个是独立变量。

(4) $K = 2$, $\Phi = 2$, T 一定, $f = 2 - 2 + 1 = 1$, 强度量 p_g 只有一个独立可变, $x(\text{NaCl})$ 一定, 则蒸气压一定。

(5) $K = 3$, $\Phi = 2$, $f = 3 - 2 + 2 = 3$, 强度量有 T 、 p 、 $x(\text{NaCl})$ 、 $x(\text{KCl})$ 今 T 、 $x(\text{NaCl})$ 一定, $f^* = 1$, 即蒸气压 p_g 随 $x(\text{KCl})$ 而变。

三、自测题及参考答案

► (一) 选择、填空、问答题

1. 凡是系统的温度有变化, 则系统一定有吸热或放热现象。凡是温度不变, 则系统就没有吸热、放热现象。两结论对吗? 绝热的封闭系统就是隔离系统。对否?

2. 有人说, 因为 $\Delta U = Q_V$, 而内能是个状态函数, 所以虽然 Q 不是状态函数, 但 Q_V 是个状态函数, 此话对吗? 请阐明理由。

3. 有人认为, 隔离系统状态改变时内能是守恒量, 而焓不是守恒量, 请对此加以评论并举例说明。

4. 因为焓是温度和压力的函数: $H = f(T, p)$, $dH = (\partial H / \partial T)_p dT + (\partial H / \partial p)_T dp$, 在相变点, 由于 $dT = 0$, $dp = 0$, 故可逆相变时 $dH = 0$ 。此结论对否? 说明理由。

5. 对于任何宏观物质, 其焓 H 一定_____内能 U (填上“>”、“<”、“=”),