


国家理科基地课程建设教材

高等物理化学

© 刘寿长 编著

 郑州大学出版社

国家理科基地课程建设教材

ISBN 7-03-010117-5

中国版本图书馆CIP数据核字(2004)第111017号

高等物理化学

◎ 刘寿长 编著



ISBN 7-03-010117-5

图书在版编目(CIP)数据

高等物理化学/刘寿长编著. —郑州:郑州大学出版社,
2005.4

ISBN 7 - 81048 - 977 - 1

I. 高… II. 刘… III. 物理化学 - 高等学校 - 教
材 IV. 064

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2004) 第 111017 号

郑州大学出版社出版发行

郑州市大学路 40 号

出版人:邓世平

全国新华书店经销

郑州文华印务有限公司印制

开本:787 mm × 1 092 mm

印张:19.125

字数:443 千字

版次:2005 年 4 月第 1 版

邮政编码:450052

发行部电话:0371 - 6966070

1/16

印数:1 ~ 3 000

印次:2005 年 4 月第 1 次印刷

书号:ISBN 7 - 81048 - 977 - 1/O · 22 定价:28.00 元

本书如有印装质量问题,请向本社调换

内容提要

本书共分五章:物理化学核心内容和基本公式;物理化学扩展内容及重要应用;统计热力学;非平衡态热力学;多相催化动力学。每章有典型例题、习题和参考答案,涵盖了物理化学的重点、难点和知识点,适宜学生自学和考研复习。

本书可作为化学专业本科生、研究生教材或参考书,也可供科研和教学人员使用。

前 言

1995年,郑州大学化学系被批准为“国家理科基础科学研究和教学人才培养基地”。1998年,化学专业开设《高等物理化学》课程,旨在加强基础,拓宽知识,为国家培养一流人才。作者承担了这一教学任务,在多年讲稿的基础上,经过修改、补充和完善,编写了此书。

物理化学博大精深,是化学化工及相关学科的重要理论基础。所谓“高等”是相对本科生《物理化学》而言,由于学时有限,这就决定了内容不能太深,范围不能太广。另一方面,既然是“高等”,就不是《物理化学》的启蒙和内容的简单重复。没有扎实的物理化学基础知识,很难理解本书的内在联系和思想精髓。本书以简洁的叙述,极短的篇幅,涵盖了物理化学的重点、难点和知识点,同时结合多年的教学体会和科学研究,融入了本人的见解和观点,具有概括性、提高性和较强的实用性。

本书共分五章:物理化学核心内容和基本公式;物理化学扩展内容及重要应用;统计热力学;非平衡态热力学;多相催化动力学。前三章,力求高屋建瓴、纲举目张,主要靠学生自学。后两章,非平衡态热力学被誉为理论生物学的理论基础之一,研究不断深入,发展方兴未艾;多相催化动力学与化学动力学相比,具有明显的复杂性和广泛的实用性,是化学工程的基本理论之一,重点讲授。

本书有助于学生把握物理化学的知识框架,澄清基本概念,熟悉基础理论,牢记基本规律,了解学科前沿,掌握重点、难点和要点,激发学习兴趣,并进一步拓展物理化学基础知识。

本书参考了南京大学傅献彩、沈文霞、姚天扬编的《物理化学》及习题解答,华东理工大学胡英院士主编的面向21世纪课程教材《物理化学》,清华大学朱文涛编著的《物理化学》,北京师范大学李大珍编的《化学热力学基础》,山东大学印永嘉等编著的《物理化学简明教程》,李宣文、黄志渊译的《接触催化》([法]F·勒巴日等)等书。信阳师范学院化学系陈志勇教授、郑州大学化学系刘仲毅老师参与了本书部分章节和全部习题的编写工作。作者一并表示衷心的感谢!

由于本人水平所限,书中缺点和错误在所难免,衷心欢迎批评指正。

刘寿长

2004年8月于郑州大学

I 物理化学的核心内容和基本公式	(1)
1.1 化学热力学——平衡规律	(1)
1.2 宏观反应动力学	(23)
1.3 微观反应动力学	(47)
II 物理化学的扩展内容及其重要应用	(70)
2.1 化学势和电化学势	(70)
2.2 溶液热力学	(78)
2.3 相平衡	(96)
2.4 化学平衡	(113)
2.5 电化学	(124)
2.6 表面现象与胶体化学	(140)
III 统计热力学	(157)
IV 非平衡态热力学	(177)
4.1 传递现象的基本原理	(178)
4.2 非平衡态热力学	(185)
4.3 非平衡态热力学的基本定理——线性唯象关系和昂色格倒易关系	(190)
4.4 敞开体系的热力学第二定律	(193)
V 多相催化动力学	(200)
5.1 多相催化基础知识	(201)
5.2 多相催化中的化学动力学	(211)
5.3 化学动力学与物理动力学共同作用,颗粒级的传质现象	(221)
结论	(231)
附表	(231)
综合练习题	(240)
综合练习题一	(240)
综合练习题二	(245)

综合练习题三	(250)
综合练习题四	(254)
综合练习题五	(258)
综合练习题六	(263)
综合练习题七	(267)
综合练习题八	(272)
综合练习题九	(276)
综合练习题十	(281)
主要参考书目	(286)
习题参考答案	(287)



物理化学的核心 内容和基本公式

物理化学的核心内容为:化学热力学和化学动力学。化学热力学研究平衡规律,化学动力学研究速率规律。平衡规律是:当系统的一个平衡态由于条件改变而成为另一个平衡态时,能量、体积和各物质的数量的变化规律。速率规律是:热量、动量和物质的传递以及化学反应中各物质数量随时间变化的规律。

1.1 化学热力学——平衡规律

热力学的一切结论主要建立在两个经验定律,即热力学第一定律和热力学第二定律的基础之上。其研究对象是大量分子的集合体,所得结论具有宏观统计意义。其特点是不考虑物质的微观结构和反应机理,不考虑变化所需要的时间。化学热力学是利用热力学第一定律来计算某过程中体系和环境的能量变换和化学反应中的热效应;利用热力学第二定律来判断变化的方向和限度。热力学第三定律,主要解决规定熵值的计算问题,在化学热力学各类计算问题中具有实际意义。

1. 热力学第一定律 内能 U 、热量 Q 和功 W

热力学第一定律是能量守恒与转化定律在热现象中所具有的特殊形式。可表述为:第一类永动机是不可能造成的。所谓第一类永动机,是指不从外界吸收能量,而能够连续不断地对外做功的机器。不考虑体系的宏观运动,不考虑特殊外力场作用,能量只限于内能形式。体系由始态变到终态时,内能的增量 ΔU 等于体系从环境中吸收的热量 Q 减去体系对环境所做的功 W ,即

$$\Delta U = Q - W \quad (1.1.1)$$

式(1.1.1)即热力学第一定律的数学表达式。

内能 U 是状态函数,容量性质,量纲为 J,其改变量只决定于始终态,而与途径没有关系。内能的物理意义是体系内部能量的总和,包括分子的平动能、转动能、振动能、电子和原子核的能量以及分子间相互作用的位能等。由于物质无限可分,内能绝对值尚无法确定。但这并不影响它的实际应用,物理化学关心的是内能的改变量 ΔU 。

Q 和 W 与途径有关,是过程的函数,单位为 J。热和功是体系与环境进行能量交换的两种形式,没有过程,就没有热和功。规定:体系吸热, Q 为正;体系放热, Q 为负。体系对环境做功, W 为正;环境对体系做功, W 为负。

2. 焓 H

由于大多数化学反应在等压条件下进行,为了应用方便,定义了焓 H 。

$$H = U + pV \quad (1.1.2)$$

焓是状态函数的组合,本身也是状态函数,容量性质,量纲为 J,同样绝对值无法确定。其改变量只决定于始终态,而与途径没有关系。 H 没有明确的物理意义。

由焓的定义和热力学第一定律得到了两个重要公式:

$$\Delta U = Q_v \quad (1.1.3)$$

$$\Delta H = Q_p \quad (1.1.4)$$

式(1.1.3)、(1.1.4)必备条件是不做非膨胀功。式(1.1.3)的物理意义是:在非膨胀功为零的封闭体系中,体系在等容过程中吸收的热量全部用于增加体系的內能。式(1.1.4)的物理意义是:在非膨胀功为零的封闭体系中,体系在等压过程中吸收的热量全部用于增加体系的焓。在等容条件下內能的改变量 ΔU 、在等压条件下焓的改变量 ΔH 具有明确的物理意义,它们分别等于实验上可以测定的热量 Q_v 和 Q_p 。式(1.1.3)和(1.1.4)是计算等容或等压条件下热效应的依据。由于状态函数改变量与途径无关,这为计算化学反应的热效应带来很大方便。

3. 热力学第一定律的应用

第一定律应用于理想气体时,通过盖·吕萨克-焦耳实验得到,理想气体的內能和焓仅是温度的函数,因此理想气体任何过程的 ΔU 和 ΔH 都可通过下面的公式计算

$$\Delta U = nC_{v,m}(T_2 - T_1) \quad (1.1.5)$$

$$\Delta H = nC_{p,m}(T_2 - T_1) \quad (1.1.6)$$

式(1.1.5)、(1.1.6)中, n 是物质的量, $C_{v,m}$ 、 $C_{p,m}$ 分别是物质的等容摩尔热容和等压摩尔热容。热力学第一定律应用于真实气体时,通过焦耳-汤姆逊实验得到,实际气体的內能和焓不仅是温度的函数,且与压力有关。真实气体的 ΔU 和 ΔH 可通过下述途径求得:

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

$$\begin{aligned} dU &= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \\ &= C_v dT + \left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p\right]dV \end{aligned} \quad (1.1.7)$$

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

$$\begin{aligned} dH &= \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp \\ &= C_p dT + \left[V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right]dp \end{aligned} \quad (1.1.8)$$

只要知道实际气体的状态方程,可由式(1.1.7)、(1.1.8)积分求得 ΔU 和 ΔH 。

热力学第一定律应用于化学反应,解决了化学反应的热效应计算问题。

化学反应热效应是指当体系发生化学反应后,使反应产物的温度回到反应前始态的温度,体系放出或吸收的热量。热与过程有关,只有指定过程,热才有定值。一般情况下,恒压热效应大于恒容热效应,但也有例外。恒压热效应与恒容热效应的关系为:

$$Q_p = Q_v + \Delta n(RT)$$

$$\Delta_r H = \Delta_r U + \Delta n(RT) \quad (1.1.9)$$

气体为理想气体,当反应进度 $\xi = 1 \text{ mol}$ 时,

$$\Delta_r H_m = \Delta_r U_m + \sum_B \nu_B RT \quad (1.1.10)$$

$\sum_B \nu_B$ 指产物中气体物质的计量系数之和减去反应物中气体物质的计量系数之和。

热效应的种类有生成焓、燃烧焓、溶解热和稀释热。规定在反应温度和 101.325 kPa 下(若是气体,每种气体的分压为 101.325 kPa)由稳定态单质生成 1 mol 化合物的热效应叫做该化合物的标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^0(B)$ 。有机化合物在反应温度和 101.325 kPa 下完全燃烧时所放出的热量为该化合物的标准摩尔燃烧焓 $\Delta_c H_m^0(B)$ 。定量物质溶于定量溶剂中所产生的热效应称为该物质的溶解热。定量溶剂加到定量溶液中,使之冲稀所产生的热效应称为稀释热。利用标准生成焓和标准燃烧焓可以计算化学反应的热效应:

$$\Delta_r H_m^0(\Phi) = \sum_B \nu_B \Delta_f H_m^0(B) \quad (1.1.11)$$

$$\Delta_r H_m^0(\Phi) = - \sum_B \nu_B \Delta_c H_m^0(B) \quad (1.1.12)$$

化学反应热效应与温度的关系可由基尔霍夫公式给出

$$\Delta_r H_m^0(T_2) = \Delta_r H_m^0(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \sum_B \nu_B C_{p,m}(B) dT \quad (1.1.13)$$

在应用式(1.1.13)时, T_1 和 T_2 之间不能有相变化。

式(1.1.13)可由热容的定义直接导出

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = C_p \quad (1.1.14)$$

$$\left(\frac{\partial \Delta_r H}{\partial p} \right)_p = \Delta_r C_p \quad (1.1.15)$$

将式(1.1.15)积分,即得式(1.1.13)。

由式(1.1.15)可知,若 $\Delta_r C_p = 0$,则 $\Delta_r H_m^0$ 与温度无关;若 $\Delta_r C_p > 0$,则 $\Delta_r H_m^0$ 随温度升高而增加;若 $\Delta_r C_p < 0$,则 $\Delta_r H_m^0$ 随温度升高而减少。

基尔霍夫公式的重要意义,不仅在于利用它可以由一个温度下的热效应计算任意温度下的热效应,还在于它奠定了化学平衡常数、化学反应的自由能变与温度关系的理论基础。

4. 热力学第二定律

热力学第二定律的 Kelvin 说法为: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。这一说法揭示了热功交换的不可逆性。经验表明:功可以无条件地全部转变为热,而热不可能无条件、无代价地全部转变为功。Kelvin 说法的另一种表述形式为:第二类永动机是不可能造成的。所谓第二类永动机,是指从单一热源吸热使之全部转变为功而不留下其他影响的机器。第二类永动机不违反能量守恒,但造不成。热力学第二定律的 Clausius 说法为:不可能把热从低温物体传向高温物体而不引起其他变化。这一说法揭示了热传导的不可逆性。热力学第二定律给定了过程的方向性。

人们在研究热功转换规律的基础上,抓住了事物的共性,提出了具有普遍意义的熵函数。根据熵函数以及由此导出的其他热力学函数,解决了化学反应的方向和限度问题。

5. 熵函数和熵增加原理

熵是体系的状态函数,用 S 表示,容量性质,量纲为 $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$ 。熵是一个宏观物理量,其统计意义为体系的混乱度的量度,混乱度越大,熵值越高。它与微观物理量——热力学概率 Ω 的关系可用玻兹曼熵公式表示:

$$S = k \ln \Omega \quad (1.1.16)$$

式(1.1.16)是联系宏观性质和微观性质的桥梁,奠定了统计热力学的基础。

Clausius 不等式

$$\Delta S - \sum_A^B \frac{\delta Q}{T} \geq 0 \quad (1.1.17)$$

可以判别过程的可逆性。等号表示可逆,不等号表示不可逆。体系若经历一个微小的变化,其熵变为可逆过程中的热温熵

$$dS = \frac{\delta Q_R}{T} \quad (1.1.18)$$

式(1.1.18)是熵变的定义式,是计算熵变 ΔS 的依据。

在绝热条件下,若体系发生一个可逆变化,则 $\Delta S = 0$;若体系发生一个不可逆变化,则 $\Delta S > 0$,所以在绝热体系中熵值永不减少。可以概括为:绝热可逆熵不变,绝热不可逆熵增加。

在隔离体系中,若发生一个不可逆变化(在这样的条件下不可逆变化必定是个自发变化),体系的熵一定增加。若一个隔离体系已达平衡态,再发生任何过程都是可逆的。所以在隔离体系中,熵值永不减少,这就是熵增原理。

6. 熵判据

用熵作判据必须构成孤立体系

$$\Delta S_{\text{隔离}} = \Delta S_{\text{体系}} + \Delta S_{\text{环境}} \geq 0 \quad (1.1.19)$$

式(1.1.19)中,大于号表示过程自发,等号表示可逆或已达平衡,熵作判据适用于任意的热力学体系。

熵判据虽然原则上解决了变化的方向和限度问题,但是实际应用很不方便。原因是:①对有些热力学过程,求熵变比较困难;②对有些过程,求热温熵不太方便;③既要计算体系的熵变 ΔS ,又要计算环境的熵变 $\sum \frac{Q}{T_{\text{环}}}$ 。鉴于大多数化学反应是在等温等容或等温等压条件下进行的,因此,为了应用的方便,定义了亥姆霍兹自由能 F 和吉布斯自由能 G ,根据体系自身的性质判断过程的方向和限度。

7. 亥姆霍兹自由能和吉布斯自由能

亥姆霍兹自由能 F 定义为

$$F = U - TS \quad (1.1.20)$$

F 是状态函数的组合,本身是状态函数,容量性质,没有明确的物理意义,绝对值无法确定,量纲为 J 。由热力学第一定律、第二定律联合公式,加上等温条件可得

$$-\Delta F_T \geq W, \quad W = W_e + W_f \quad (1.1.21)$$

等号表示可逆,不等号表示不可逆。在一个封闭体系等温过程中,体系亥姆霍兹自由能的降低值,是它能够做功本领的量度。所以亥姆霍兹自由能又叫功函。这是功函变量的第

一层物理意义。

若体系在等温等容条件下, $W_e = 0$, 则有

$$-\Delta F_{T, v} \geq W_f \quad (1.1.22)$$

等号表示可逆, 不等号表示不可逆。在等温等容过程中, 一个封闭体系功函的降低值, 大于或等于它能做的最大非体积功。这是功函变量的第二层物理意义。

若体系在等温、等容且不做非膨胀功的条件下, $W_e = 0, W_f = 0$, 则有

$$-\Delta F_{T, v, w_f=0} \geq 0$$

或

$$\Delta F_{T, v, w_f=0} \leq 0 \quad (1.1.23)$$

等号表示可逆, 不等号表示自发。这就是功函判据。功函改变量可作为等温、等容且不做非膨胀功条件下过程方向和限度的判据。这可作为功函变量第三层物理意义来理解。

吉布斯自由能 G 的定义为

$$G = H - TS \quad (1.1.24)$$

G 是状态函数的组合, 本身也是状态函数、容量性质, 没有明确的物理意义, 绝对值无法确定, 量纲为 J。由热力学第一定律、第二定律联合公式, 加上等温等压条件可得

$$-\Delta G_{T, p} \geq W_f \quad (1.1.25)$$

等号表示可逆, 不等号表示不可逆。在等温等压条件下, 一个封闭体系所能做的最大非膨胀功, 小于或等于其吉布斯自由能的减少。这就是自由能改变量的第一层物理意义。

在等温、等压且不做其他功的条件下, $W_f = 0$, 则有

$$\Delta G_{T, p, w_f=0} \leq 0 \quad (1.1.26)$$

等号表示可逆, 不等号表示自发。这就是自由能判据。在等温等压不做非体积功的条件下, 体系任其自然, 不去管它, 自发进行的方向是体系自由能降低的方向。这也可作为自由能变量的第二层物理意义来理解。

在上述特定条件下, 功函和自由能变量已经具有明确的物理意义, 与实验上可以测量的功联系起来。

要特别注意的是: $\Delta G_{T, p} \leq 0$ 作为自发过程的标志, 即在等温等压条件下, 自由能作判据, 只要求体系不接受其他功, 并不要求必备 $W_f = 0$ 的条件, 意即体系可以对外做功。如在电化学反应中, 等温等压下, 自发进行过程所做的电功, $W_f = zFE > 0$, 此时, $\Delta G_{T, p} \leq W_f$, 等号表示可逆, 小于号表示不可逆。 $\Delta G = -W_f = -zFE$, 这是联系热力学和电化学的桥梁公式, 奠定了电化学的热力学基础。在表面化学中, 在等温等压条件下, 体系自发进行的方向是体系自由能降低的方向, $\Delta G_{T, p} \leq \gamma A$, γA 是表面功, 奠定了表面化学的热力学基础。

8. 热力学判据及其实质

特性函数在特征变量不变的情况下都可以作判据。

$$(dS)_{U, v} \geq 0 \quad (1.1.27)$$

$$dU_{S, v, w_f=0} \leq 0 \quad (1.1.28)$$

$$dH_{S, p, w_f=0} \leq 0 \quad (1.1.29)$$

$$dF_{T, v, w_f=0} \leq 0 \quad (1.1.30)$$

$$dG_{T, p, w_f=0} \leq 0 \quad (1.1.31)$$

上述判据可以概括为,自发进行的方向,是熵增加或能量降低的方向。

在特定条件下, ΔU 、 ΔH 、 ΔF 、 ΔG 都代表能量的变化,都可以与热和功联系起来,见表 1.1.1。

表 1.1.1 功和热在特定条件下与状态函数的关系

关系式	条件	关系式	条件
$Q = \Delta U$	等容, $W_f = 0$	$W = -\Delta U$	绝热
$Q = \Delta H$	等压, $W_f = 0$	$W = -\Delta F$	等温,可逆
$Q = \Delta H + W_f$	等压	$W_f = -\Delta F$	等温等容,可逆
$Q = T\Delta S$	等温,可逆	$W_f = -\Delta G$	等温等压,可逆

能量最低原理是自然界最基本的原理,所以热力学判据实质上是能量最低原理在热力学中具体的表现形式。

然而,热力学判据不仅仅表现为能量最低原理,还表现为熵增加。开尔文首先得出,当一个不可逆过程发生后,熵增加了,能量并没有减少。熵增只是意味着“能量的退化”,即能量的可用性减少了,做功的本领降低了。

在具体应用上述判据时,必须注意它们的适用条件。其中 Gibbs 函数比其他判据具有更大的实用价值。还要注意,热力学中所说的自发过程的方向,只是“有可能发生”,至于实际上是否发生或以多大速率进行则不是热力学研究范畴。常用判据见表 1.1.2。

表 1.1.2 常用和比较常用判据

对封闭体系任意过程 $\Delta S \geq \sum \frac{\delta Q}{T}$ ($>$ 不可逆, $=$ 可逆)

条件:孤立体系	条件:等温、等容, $W_f = 0$	条件:等温、等压, $W_f = 0$
$\Delta S \geq 0$	$\Delta F \leq 0$	$\Delta G \leq 0$
$>$ 自发	$<$ 自发	$<$ 自发
$=$ 可逆	$=$ 可逆	$=$ 可逆

热力学第一定律阐述的是热化学中的能量守恒与转化,比较容易理解。热力学第二定律是物理及化学过程中变化方向和限度的判据,则比较抽象。其中具有普遍意义的是熵判据,最有用的是等温等压条件下化学反应方向和限度的自由能判据,其本质上则体现了熵增和能量最低原理。因此,我们不妨从能量守恒与转化及熵增与能量最低原理来理解热力学原理,把抽象的数学公式与最普遍的自然现象联系起来。对化学反应来说,自发进行的方向,虽不那么直观,但在本质上与水自发地从高处往低处流没有区别。

9. 热力学第三定律

20 世纪初,在大量的低温实验中建立了热力学第三定律,有三种说法:①能斯特

(H. W. Nernst)热定理(1900年):在温度趋于热力学温度绝对零度时的等温过程中体系的熵值不变,即 $\lim(\Delta S)_T = 0$;②普朗克(M. Plank)假定(1912~1920年):在0 K时任何完整晶体的熵值等于零;③不能用有限的步骤把一个物体的温度降到0 K。

根据热力学第三定律,任何物质在指定温度下的规定熵值 S_T 可以用量热法求得:

$$S_T = \int_0^{T_{\text{fus}}} C_{p(s)} d\ln T + \frac{\Delta_{\text{fus}} H}{T_{\text{fus}}} + \int_{T_{\text{fus}}}^{T_b} C_{p(l)} d\ln T + \frac{\Delta_{\text{vap}} H}{T_b} + \int_{T_b}^T C_{p(g)} d\ln T \quad (1.1.32)$$

T 的下标 fus 代表熔化, b 代表沸腾。

在计算 $\int_0^{T_{\text{fus}}} C_{p(s)} d\ln T$ 时拆成两项

$$\int_0^{T_{\text{fus}}} C_{p(s)} d\ln T = \Delta S(0 \rightarrow T') + \int_{T'}^{T_{\text{fus}}} C_{p(s)} d\ln T \quad (1.1.33)$$

T' 是在低温范围的某一温度(0~16 K),在这个温度以下 $C_{p,m}$ 的数据难以测定,须借助于德拜公式来计算 0~16 K 区间的熵值。

$$C_{V,m} = C_{p,m} = 464.5 \frac{T^3}{\theta^3} \times 4.184 \text{ (J} \cdot \text{mol}^{-1}) \quad (1.1.34)$$

式中, θ 是物质的特性常数。

有了物质的规定熵值,就解决了化学反应的熵变 ΔS 的计算问题。对任意化学反应

$$0 = \sum_B \nu_B B$$

若化学反应在标准压力 p° 和温度为 298 K 时进行,则

$$\Delta_r S_m^0(\Phi) = \sum_B \nu_B S_m^0(B, \Phi) \quad (1.1.35)$$

在 p° 下,任意温度时化学反应的熵变

$$\Delta_r S_m^0(T) = \Delta_r S_m^0(\Phi) + \int_{\Phi}^T \frac{\sum_B \nu_B C_{p,m}(B) dT}{T} \quad (1.1.36)$$

应该注意的是,根据热力学第三定律计算的熵叫规定熵,并非绝对熵。所谓规定熵是指规定 0 K 时熵值为零, p° 下为标准熵。由于是通过量热法获得,所以又叫量热熵。以此来区别由统计热力学得到的熵值。

10. 热力学基本公式及重要的偏微分式

对于封闭体系、平衡态:

基本函数: U, S

定义函数: $H = U + pV \quad (1.1.37)$

$$G = H - TS \quad (1.1.38)$$

$$F = U - TS \quad (1.1.39)$$

导出函数: $G = F + pV \quad (1.1.40)$

封闭体系、平衡态,只有体积功时,热力学第一定律和第二定律联合公式

$$dU = TdS - pdV \quad (1.1.41)$$

结合定义式,得到热力学其余三个基本公式:

$$dH = TdS + Vdp \quad (1.1.42)$$

$$dF = -SdT - pdV \quad (1.1.43)$$

$$dG = -SdT + Vdp \quad (1.1.44)$$

它们适用于内部平衡的,或者说组成不变的只有体积功的封闭体系。

从四个基本公式还可以导出很多有用的、重要的关系式。其中最常用的偏微分式有四个。

等温条件下, Gibbs 自由能与压力的关系,及等压条件下, Gibbs 自由能与温度的关系:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S; \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V \quad (1.1.45)$$

等温条件下, 熵与压力的关系, 及熵与体积的关系:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p; \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad (1.1.46)$$

由熵变的定义式还可以得到分别在等压、等容条件下熵与温度的关系:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{C_p}{T}; \quad \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{C_V}{T} \quad (1.1.47)$$

热力学状态方程式

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (1.1.48)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \quad (1.1.49)$$

热容定义式

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = C_p; \quad \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V \quad (1.1.50)$$

焦耳系数和焦汤系数定义式

$$\mu_J = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U; \quad \mu_{J-T} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H \quad (1.1.51)$$

循环关系式和恒等关系式

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -1; \quad \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \left(\frac{\partial x}{\partial t}\right)_z \left(\frac{\partial t}{\partial y}\right)_z \quad (1.1.52)$$

全微分的充分必要条件式

$$\text{若 } dz = Mdx + Ndy, \text{ 则 } \left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y \quad (1.1.53)$$

利用上述偏微分式, 可以把实验上不易测得的量换成实验上易测得的量, 因而在公式推导和证明中具有重要的应用。

11. 吉布斯 - 亥姆霍兹公式及其普遍化

$$\text{由 } \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$$

$$\text{得 } \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p = -\Delta S$$

在温度 T 时, 将 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ 或 $-\Delta S = \frac{\Delta G - \Delta H}{T}$ 代入上式得

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta G - \Delta H}{T} \quad (1.1.54)$$

将上式写成易于积分的形式:

$$\left[\frac{\partial\left(\frac{\Delta G}{T}\right)}{\partial T}\right]_p = -\frac{\Delta H}{T^2} \quad (1.1.55)$$

式(1.1.54)、(1.1.55)都是 Gibbs - Helmholtz 公式,简称 G - H 等压式。

假定 ΔH 不随温度而变,或 $\Delta C_p = 0$, 积分上式得

$$\frac{\Delta G_2}{T_2} - \frac{\Delta G_1}{T_1} = \Delta H \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \quad (1.1.56)$$

式(1.1.56)有三种用法:

- ①由 ΔH , 一个温度(T_1)的自由能变 ΔG_1 , 可求任一温度(T_2)的自由能变 ΔG_2 ;
- ②由两个温度(T_1 、 T_2)的自由能变 ΔG_1 、 ΔG_2 , 可求反应焓变 ΔH ;
- ③反求温度 T_1 或 T_2 。

(1) G - H 等压式在化学平衡中的应用

将 G - H 等压式应用于化学反应, 即将 $\Delta_r G_m^0 = -RT \ln K^0$ 代入式(1.1.55), 得化学反应等压式

$$\frac{d \ln K^0}{dT} = \frac{\Delta_r H_m^0}{RT^2} \quad (\text{温度对平衡移动的影响}) \quad (1.1.57)$$

若 $\Delta_r H_m^0$ 与温度无关, 或 $\Delta_r C_p = 0$, 积分上式得

$$\ln \frac{K_2^0(T_2)}{K_1^0(T_1)} = \frac{\Delta_r H_m^0}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \quad (1.1.58)$$

式(1.1.58)同样有三种用法:

- ①由 $\Delta_r H_m^0$ 、一个温度(T_1)的平衡常数 K_1^0 , 求任一温度(T_2)下的平衡常数 K_2^0 ;
- ②由两个温度(T_1 、 T_2)的平衡常数 K_1^0 、 K_2^0 , 求反应的标准焓变 $\Delta_r H_m^0$;
- ③反求温度 T_1 或 T_2 。

(2) G - H 等压式在电化学平衡中的应用

将 G - H 等压式应用于电化学反应, 即将 $(\Delta_r G_m)_{T,p} = -zFE$ 代入式(1.1.55), 得可逆电池电动势与温度的关系

$$zF \frac{d\left(\frac{E}{T}\right)}{dT} = \frac{\Delta_r H_m}{T^2} \quad (1.1.59)$$

积分, 得

$$zF \left(\frac{E_2}{T_2} - \frac{E_1}{T_1}\right) = \Delta_r H_m \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \quad (1.1.60)$$

式(1.1.60)有三种用法:

- ①由 $\Delta_r H_m$, 一个温度下(T_1)下的电动势 E_1 , 求任一温度 T_2 下的电动势 E_2 ;
- ②由两个温度(T_1 、 T_2)下的电动势 E_1 、 E_2 , 求反应的 $\Delta_r H_m$;
- ③反求温度 T_1 或 T_2 。

上述这些公式都有重要应用。式(1.1.56)、(1.1.57)奠定了化学平衡的热力学基础;式 $(\Delta_r G_m)_{T,p} = -zFE$ 和式(1.1.59)奠定了电化学平衡的热力学基础,我们把它们叫做吉布斯-亥姆霍兹等压方程的普遍化。

类似的公式还有:

单组分两相平衡的 Clausius - Clapeyron 方程,与化学反应等压式本质上完全相同。

$$\text{微分式} \quad \frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{RT^2} \quad (1.1.61)$$

$$\text{积分式} \quad \ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (1.1.62)$$

化学反应速率常数与温度的关系——Arrhenius 公式,与 G - H 公式则没有内在联系。

$$\text{微分式} \quad \frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} \quad (1.1.63)$$

$$\text{积分式} \quad \ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (1.1.64)$$

应该指出的是,上面积分式都假定 $\Delta_r H_m$ 或 E_a 不随温度而变,积分比较简单。式(1.1.57)中,若 $\Delta_r H_m^0$ 随温度而变,即 $\Delta_r C_p \neq 0$,则必须知道 $\Delta_r H_m^0 = f(T)$ 的具体关系式才能积分,就要用到基尔霍夫公式。

C_p 与温度的关系一般写为

$$C_p = a + bT + cT^2 \quad (1.1.65)$$

$$\Delta a = \sum_B \nu_B a(B) \quad (1.1.66)$$

$$\Delta b = \sum_B \nu_B b(B) \quad (1.1.67)$$

$$\Delta c = \sum_B \nu_B c(B) \quad (1.1.68)$$

积分式(1.1.15),得

$$\Delta_r H_m^0(T) = \int \Delta C_p dT + \Delta H_0 \quad (1.1.69)$$

式中, ΔH_0 为积分常数,即

$$\Delta_r H_m^0(T) = \Delta H_0 + \Delta aT + \frac{1}{2} \Delta bT^2 + \frac{1}{3} \Delta cT^3 \quad (1.1.70)$$

代入式(1-57),得

$$\frac{d \ln K^0}{dT} = \frac{\Delta_r H_m^0}{RT^2} = \frac{\Delta H_0}{RT^2} + \frac{\Delta a}{RT} + \frac{\Delta b}{2R} + \frac{\Delta c}{3R} T \quad (1.1.71)$$

积分得

$$\ln K^0 = \left(-\frac{\Delta H_0}{R} \right) \frac{1}{T} + \frac{\Delta a}{R} \ln T + \frac{\Delta b}{2R} T + \frac{\Delta c}{6R} T^2 + I \quad (1.1.72)$$

式中, I 是另一个积分常数。把 $\Delta_r G_m^0 = -RT \ln K^0$ 代入上式,可得 $\Delta_r G_m^0$ 与温度的关系式

$$\Delta_r G_m^0 = \Delta H_0 - \Delta aT \ln T - \frac{1}{2} \Delta bT^2 - \frac{1}{6} \Delta cT^3 - ITR \quad (1.1.73)$$