

offcn 中公军考 严格依据军队文职人员招聘考试专业科目大纲编写

中公版

军队文职人员招聘考试 专用 辅导书

理工类 · 化学



李永新◎主编

购书享有
移动自习室



核心考点轻松学+在线题库任意练+考友圈答疑解惑+视频直播免费看

人民日报出版社

offcn 中公教育 | 严格依据军队文职人员招聘考试专业科目大纲编写

军队文职人员招聘考试专用辅导书

理工类·化学

李永新◎主编

人民日报出版社

图书在版编目(CIP)数据

军队文职人员招聘考试专用辅导书. 理工类. 化学 /
李永新主编. —北京: 人民日报出版社, 2017.2 (2018.7 重印)
ISBN 978-7-5115-4542-8

I. ①军... II. ①李... III. ①中国人民解放军-文官
-招聘-考试-自学参考资料②化学-自学参考资料
IV. ①E263②06

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 040036 号

书 名: 军队文职人员招聘考试专用辅导书·理工类·化学
作 者: 李永新

出 版 人: 董 伟
责任编辑: 巨晓丽 王 婷
封面设计: 中公教育图书设计中心

出版发行: 人民日报出版社
社 址: 北京金台西路2号
邮政编码: 100733
发行热线: (010) 65369527 65369846 65369509 65369510
邮购热线: (010) 65369530 65363527
网 址: www.peopledaily.com.cn
经 销: 新华书店
印 刷: 山东汶上新华印刷有限公司

开 本: 889mm×1194mm 1/16
字 数: 252千字
印 张: 10.5
印 次: 2017年7月第1版 2018年7月第1版第2次印刷

书 号: ISBN 978-7-5115-4542-8
定 价: 46.00元

如发现编校差错或印装问题,请拨打售后服务电话 010-82838515

前言

军队文职人员招聘理工类(数学2+化学)考试专业科目主要为院校、科研单位、工程技术部门从事化学方面工程应用技术文职人员岗位者设置。在考试中,主要测查应聘文职人员与岗位要求密切相关的基本科学素养和能力要求。要求应试者能够系统掌握数学和化学学科必需的基本理论、基本知识和必要的基本技能及相关知识,能够运用所学的数学知识和化学知识对一般工学问题进行分析和计算,并能够判断和解决与工学相关的理论问题和实际应用问题。军队文职考试理工类(数学2+化学)的试题量大、知识点多、综合性强,考试难度相对较大。基于这些特点,对文职考试理工类的复习可以从以下几点做起:

熟悉大纲要求

备考的首要任务是了解大纲中所有考点及其内在联系。本书每章伊始的“考纲解读”版块,罗列了军队文职人员招聘考试专业科目考试大纲中对本章知识的考试内容及要求,考生可以更为具体地把握各个知识点。

掌握基础知识

考试主要以选择题的形式考查,题量大、知识多,注重对基本概念、基本原理、定理、公式的理解及应用,因此在复习过程中打牢基础是关键的一步。正文内容从最浅显的角度切入,详细讲述了各章节所涉及的基础知识。

透析往年真题

本书在知识点讲解完毕后,设置有“考题再现”版块,选取了近年的军队文职考试理工类的考试真题,并提供了规范、详细的答案解析。考生可以在复习知识点的同时了解考试中对该知识点的考查。考生要在复习知识点后先自己尝试解答题目,然后再和所给的答案解析进行比对,在练习中巩固知识。

精练同步习题

本书的“实战演练”版块提供了适量习题,帮助考生进一步巩固所学,树立复习的信心。为了达到自测效果,考生一定要先亲自动笔做题,再看习题的参考答案,这样才能知道自己的不足,找准仍需要努力的方向。

目录

第一篇 化学反应基本原理

| | |
|-------------------------|------|
| 第一章 化学热力学基础 | (2) |
| 考纲解读 | (2) |
| 第一节 化学热力学基本概念 | (2) |
| 第二节 热力学第一定律 | (3) |
| 第三节 化学反应的热效应 | (5) |
| 第四节 化学反应进行的方向 | (7) |
| 实战演练 | (10) |
| 第二章 化学动力学基础 | (12) |
| 考纲解读 | (12) |
| 第一节 化学反应的速率及其反应机理 | (12) |
| 第二节 化学反应速率的影响因素 | (14) |
| 第三节 化学反应速率理论 | (16) |
| 实战演练 | (17) |
| 第三章 化学平衡 | (19) |
| 考纲解读 | (19) |
| 第一节 化学平衡基本概念和原理 | (19) |
| 第二节 化学平衡的应用 | (23) |
| 实战演练 | (29) |

第二篇 物质结构及物质属性

| | |
|--------------------|------|
| 第一章 原子结构 | (32) |
| 考纲解读 | (32) |
| 第一节 核外电子运动状态 | (32) |

| | |
|-----------------------|------|
| 第二节 元素周期律 | (38) |
| 实战演练 | (43) |
| 第二章 分子结构 | (45) |
| 考纲解读 | (45) |
| 第一节 化学键 | (45) |
| 第二节 分子间力和氢键 | (50) |
| 实战演练 | (52) |
| 第三章 物质状态 | (55) |
| 考纲解读 | (55) |
| 第一节 气体 | (55) |
| 第二节 液体与溶液 | (57) |
| 第三节 固体 | (58) |
| 实战演练 | (59) |

第三篇

化学反应

| | |
|-------------------------|-------|
| 第一章 无机化学反应 | (62) |
| 考纲解读 | (62) |
| 第一节 非金属元素 | (62) |
| 第二节 金属元素 | (67) |
| 实战演练 | (72) |
| 第二章 有机化学反应 | (74) |
| 考纲解读 | (74) |
| 第一节 有机化合物概述 | (74) |
| 第二节 烃 | (76) |
| 第三节 烃类的衍生物 | (88) |
| 实战演练 | (104) |

第四篇

化学应用

| | |
|------------------------|-------|
| 第一章 化学与能源 | (108) |
| 考纲解读 | (108) |

| | |
|------------------------|-------|
| 第一节 能源概述 | (108) |
| 第二节 常用能源 | (110) |
| 第三节 合成能源 | (115) |
| 第四节 电池 | (116) |
| 实战演练 | (119) |
| 第二章 化学与材料 | (121) |
| 考纲解读 | (121) |
| 第一节 化学与材料的关系 | (121) |
| 第二节 有机高分子材料 | (122) |
| 第三节 复合材料 | (123) |
| 实战演练 | (124) |
| 第三章 化学与生命 | (126) |
| 考纲解读 | (126) |
| 第一节 生物与生命的关系 | (126) |
| 第二节 化学与健康 | (129) |
| 第三节 生化战剂 | (133) |
| 实战演练 | (136) |
| 第四章 化学与环境 | (137) |
| 考纲解读 | (137) |
| 第一节 化学与环境的关系 | (137) |
| 第二节 环境污染 | (138) |
| 实战演练 | (143) |

第五篇

化学实验与分析

| | |
|-----------------------|-------|
| 考纲解读 | (146) |
| 第一节 化学实验操作与技术 | (146) |
| 第二节 物质的制备与表征 | (149) |
| 第三节 物理量及有关参数的测定 | (150) |
| 第四节 仪器与设备 | (153) |
| 中公教育·全国分部一览表 | (159) |

第一篇

化学反应基本原理

第一章

化学热力学基础

考纲解读

1. 主要考查对化学热力学基本概念和原理的掌握程度。
2. 了解系统、环境、系统的状态与状态函数等基本概念。
3. 掌握热力学第一定律。
4. 掌握焓、熵、吉布斯自由能的概念和物理意义。
5. 掌握化学反应热效应和吉布斯自由能变的计算方法。
6. 能够运用吉布斯自由能判据来判断化学反应方向。
7. 能够利用理论知识解决和处理生产生活中的有关问题。

第一节 化学热力学基本概念

一、基本概念

(一) 系统与环境

1. 系统与环境的含义

客观世界是由多种物质构成的,但是人们可能只研究其中一种或几种物质。为了明确讨论的对象,人为地将所研究的这部分物质或空间与其周围的物质或空间分开。被划出来作为研究对象的这部分物质或空间,被称为系统(又称为体系)。除系统以外与系统密切相关的其他部分,称为环境。例如研究盐酸与碳酸钠在水溶液中的反应,含有这两种物质的水溶液就是系统,而溶液之外的一切东西都是环境。

2. 系统的分类

根据系统与环境之间有无物质和能量交换可将系统分成三类:

敞开系统:系统与环境之间既有能量交换,又有物质交换。

封闭系统:系统与环境只有能量交换,没有物质交换。

孤立系统:系统与环境既没有能量交换,也没有物质交换。

世界上一切事物总是有机地相互联系、相互依赖、相互制约的,因此不可能有绝对的孤立系统。但是,为了研究方便,在适当的条件下可以近似地把一个系统看成是孤立系统。

3. 系统的状态

系统的状态是指系统中所有物理性质和化学性质的总和。也就是说一个体系的物理性质和化学性质都确定了,则称为一种状态。

如气体的状态可由压强、体积、温度及各组分的物质的量等物理量来决定。如果其中的一个或多个物

理量发生改变,系统由一种状态变为另一种状态。

(二)过程与途径

1.过程

体系的终态发生变化,从始态到终态,我们说体系经历了一个热力学过程,简称过程。有一些过程是在特定条件下进行的如恒压过程、恒温过程、恒容过程、绝热过程等。

- (1)恒温过程:体系由始态到终态,温度保持不变。
- (2)恒压过程:体系由始态到终态,压力保持不变。
- (3)恒容过程:体系的体积始终保持不变的过程。
- (4)绝热过程:体系与环境之间没有热交换的过程。
- (5)循环过程:体系经过一系列变化后又恢复到起始状态的过程。

2.途径

体系由始态变化到终态,完成一个变化过程。完成这个过程的具体步骤称为途径。完成一个过程可有若干个途径,但状态函数的变化值不变,与途径无关。

二、状态函数

1.状态函数的含义

状态函数是指描述系统状态的宏观物理量如温度、压力、体积、物质的量等。

2.状态函数的性质

(1)系统的状态一定,状态函数的值就一定;系统的任何一个或者几个状态函数发生了变化,则系统的状态也发生变化。

(2)在系统状态变化时,状态函数的改变量只与系统的始末状态有关,而与变化过程的具体途径无关。

(3)对于任意循环过程(始态与终态相同),任何一个状态函数的变化均为零。

(4)状态函数的组合(和、差、积及商)也是状态函数。如已知气体的体积(V)、温度(T)、压力(p)为系统的状态函数,当系统的状态确定时, V 、 T 、 p 均有确定的值,而三者的组合也必有确定的值,即状态函数的组合也是状态函数。

有些状态函数,如 V 和 n 所表示的体系的性质具有加和性称系统的量度性质或广延性质。有些状态函数如 p 和 T 等所表示的性质不具有加和性,称系统的强度性质。

第二节 热力学第一定律

一、热力学能

1.热力学能

热力学能是热力学系统各种形式的能量总和,也叫内能。它包括组成系统的各种粒子(如分子、原子、电子、原子核等)的动能以及粒子间相互作用的势能。一般用符号 U 表示,单位是 J 或 kJ 。

热力学能的大小与系统的温度、体积、压力以及物质的量等有关。温度反映体系中各粒子运动的激烈程度,温度越高,粒子运动越剧烈,体系的能量就越高。体积(或压力),反映粒子间的相互距离,因而反映了粒子间的相互作用势能。物质与能量两者是不可分割的,在一定条件下,系统体系的热力学能与体系中

物质的量成正比,即热力学能具有加和性。可见,热力学能是温度、体积(或压力)及物质的量的函数,因而是状态函数。

虽然热力学能是体系的状态函数,由于体系内部质点的运动及相互作用很复杂,因此无法知道一个系统热力学能的绝对值,但系统状态变化时,热力学能的改变量(ΔU)则可以从过程中体系和环境所交换的能量的数值来确定,而这正是解决热力学实际问题的基本方法。

分子都在不停地做无规则的热运动,因此一切物体都具有热力学能。

2.热力学能变

改变物体热力学能有两种方式:做功和热传递。

外界对物体做功,物体的内能增加,如压缩气体做功,气体内能增加,温度一般会升高。

物体对外界做功,物体内能减少,如气体推动活塞做功,气体内能会减少,温度一般会降低。

在热传递的过程中,物体吸热,内能增加。物体放热,内能减少。

二、热与功

系统处于一定状态时,具有一定的热力学能。系统状态发生变化的过程中,系统与环境之间可能发生能量交换或传递,使系统和环境的热力学能发生变化。这种能量的交换通常有热和功两种形式。

1.热

系统与环境之间由于温度差的存在而引起传递的能量称为热,用符号 Q 表示,单位为 J 或 kJ。热力学中用 Q 值的正、负表示热的传递方向:系统从环境吸收热量, Q 为正值,即 $Q>0$;系统向环境放热, Q 为负值,即 $Q<0$ 。热除了与系统的始态、终态有关之外,还与变化的途径有关,所以热不是状态函数。

2.功

功是指由于系统与环境间压力差或其他机电“力”的存在引起的能量传递形式。一般用符号 W 表示,单位为 J 或 kJ,热力学中也用 W 值的正、负号表示功的传递方向:环境对系统做功, W 为正值,即 $W>0$;系统对环境做功, W 为负值,即 $W<0$ 。功也像热一样,与系统变化的途径有关,所以功也不是状态函数。

功可分为体积功和非体积功:

体积功指系统在抵抗外压的条件下体积发生变化而引起的功,一般用 W 表示;非体积功指除体积功以外的其他所有的功,一般用 W' 表示。

由于液体和固体在变化过程中体积变化较小,因此体积功的讨论经常是对气体而言。

在有气体参加的反应中,体系反抗恒外力所做的体积功为:

$$W = -p_{\text{外}} \Delta V$$

其中, W 为体积功, $p_{\text{外}}$ 为外界压力, ΔV 为终态气体体积与始态气体体积之差。

热和功都是系统的状态发生改变时与环境之间发生的能量交换或传递的两种形式,因此热和功不仅与系统的始态和终态有关,而且与过程的具体途径有关。所以热和功不是状态函数。

三、热力学第一定律

(一)热力学第一定律

1.热力学第一定律的文字表述

在 19 世纪中叶人们总结出了能量守恒和转化定律:自然界的一切物质都具有能量,能量有各种不同的形式,能够从一种形式转化为另一种形式,在转化过程中,能量总值不变。把能量守恒与转化定律应用于热力学体系,就称为热力学第一定律。

2.热力学第一定律的公式表述

热和功是热力学中能量交换的两种形式,在封闭体系中,若环境对系统做功为 W ,系统从环境吸热为 Q ,

则系统的能量必有增加。根据能量守恒与转化定律,这部分能量必然使系统的热力学能增加。系统热力学能的改变值 ΔU 为 W 与 Q 之和:

$$\Delta U=W+Q$$

此为热力学第一定律的数学表达式。它表明,系统状态变化时,其热力学能的变化量等于系统和环境之间传递的热和功的总和。例如,某封闭系统吸收了 45 kJ 的热量,并对环境做了 29 kJ 的功,即 $W=-29$ kJ,则系统热力学能的变化量:

$$\Delta U=W+Q=45 \text{ kJ}-29 \text{ kJ}=16 \text{ kJ}$$

(二)热力学第一定律的应用

热力学第一定律的表达式 $\Delta U=Q+W$,揭示了包括内能在内的能的转化和守恒定律,在实际中具有很广泛的应用。

应用热力学第一定律解题的步骤

- (1)确定研究对象就是要明确内能变化的是哪一个物体或哪一个热力学系统。
- (2)定性分析研究对象的内能变化是由外界哪些物体或系统通过哪些过程引起的。
- (3)根据符号法则,确定 ΔU 、 Q 、 W 的正负号,代入公式 $\Delta U=Q+W$ 进行计算。

第三节 化学反应的热效应

一、焓

对于有气体参加或生成的恒压反应,系统对环境所做的体积功 W 为:

$$W=-p(V_2-V_1)=-p\Delta V$$

如果在这一过程系统只做体积功,热力学第一定律可写为:

$$\Delta U=Q_p+W=Q_p-p(V_2-V_1)$$

则:

$$Q_p=(U_2+pV_2)-(U_1+pV_1)$$

由于 U 、 p 和 V 都是状态函数,故它们的组合 $U+pV$ 也是状态函数,定义一个新的状态函数,以符号 H 表示,称作焓,即

$$H=U+pV$$

因此,当体系的状态改变时:

$$Q_p=H_2-H_1=\Delta H$$

ΔH 是状态函数焓的改变量,叫作焓变。 ΔH 只与系统的始态和终态有关,与变化途径无关。由于在恒压条件下,反应热等于系统的焓变。如果反应是放热反应, ΔH 为负值;如果反应是吸热反应, ΔH 为正值。

二、化学反应的热效应

1. 化学反应热效应的定义

当生成物与反应物的温度相同时,系统不做非体积功,化学反应过程中吸收或放出的热量称为化学反应的热效应。化学反应热效应一般称为反应热。由于热与过程有关,在讨论反应热时,不但要明确系统的始态与终态,还应指明具体的过程。

2. 盖斯定律的含义

1840年化学家 G.H.Hess 根据大量的实验结果总结出—条重要规律:—个化学反应不论是一步完成还是分几步完成,其反应热总是相同的。也就是说,反应的焓变只与反应的始态和终态有关,而与反应的途径无关。这一规律叫作盖斯定律。盖斯定律的实质是焓的状态函数,其变化与途径无关。

盖斯定律是一个热化学基本定律。根据盖斯定律可以间接的计算难以用实验的方法直接测定的化学反应热。例如,碳燃烧时可以有两种产物 CO 和 CO₂。后者可从碳直接燃烧得到,其反应热容易测定。而 C 和 O₂ 反应生成 CO 的反应热却很难直接测定,因为很难控制 C 和 O₂ 反应只生成 CO,而不生成 CO₂。若先用其他方法制取 CO,再用 CO 与 O₂ 反应生成 CO₂,根据盖斯定律则可以较容易地间接求出 C 与 O₂ 反应生成 CO 的反应热。

3. 化学反应热效应的计算

(1) 物质的标准摩尔生成焓

热力学规定,在标准状态时,由元素的稳定单质生成 1 mol 纯物质时的反应焓变称为该物质的标准摩尔生成焓,用符号 $\Delta_f H_m^\ominus(T)$ 表示,其常用单位是 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。例如:



该式表示在 298.15K 时由稳定的单质氢气和氧气生成 1mol 液态水时的标准摩尔焓变为 $-285.8\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。根据物质的标准摩尔生成焓的定义,该反应的标准摩尔焓变 $\Delta_f H_m^\ominus(298.15 \text{ K})$ 就是 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 的标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus(298.15 \text{ K})$ 。

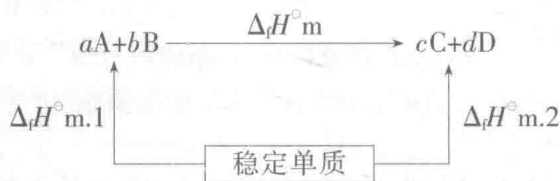
由标准摩尔生成焓的定义可知,在任何温度下参考状态单质的标准摩尔生成焓都等于零。可利用标准摩尔生成焓判断化合物的相对稳定性, $\Delta_f H_m^\ominus$ 的代数值越小,则化合物越稳定。

(2) 化学反应标准摩尔焓变的计算

对于任何一个化学反应



因为反应物和生成物的原子的种类和数量是相同的,所以可以用相同的单质来生成生成物和反应物。如下图所示:



$$\begin{aligned} \text{根据盖斯定律, } \Delta_r H_m^\ominus &= \Delta_f H_m^\ominus.2 - \Delta_f H_m^\ominus.1 \\ &= \{c\Delta_f H_m^\ominus(\text{C}) + d\Delta_f H_m^\ominus(\text{D})\} - \{a\Delta_f H_m^\ominus(\text{A}) + b\Delta_f H_m^\ominus(\text{B})\} \\ &= \sum_i \nu_i \Delta_f H_m^\ominus(\text{生成物}) - \sum_i \nu_i \Delta_f H_m^\ominus(\text{反应物}) \end{aligned}$$

即化学反应的标准摩尔反应焓变等于生成物的总标准摩尔生成焓减去反应物的总标准摩尔生成焓。通过查得有关物质的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 代入上式,可以计算反应的标准摩尔焓变。

(3) 化学反应焓变的计算

根据盖斯定律化学反应的反应热只与反应的始态(各反应物)和终态(各生成物)有关,而与反应的途径无关。可以通过其他反应的加减,求得某反应的焓变。如:

已知 $\text{H}_2(\text{g})$ 、 $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$ 和 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})$ 的燃烧热分别是 $-285.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 、 $-1411.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $-1366.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 则由 $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$ 和 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 反应生成 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})$ 的 ΔH 为()。

A. $-44.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ B. $+44.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ C. $-330 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ D. $+330 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

【答案】A。解析：由题意可知： $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})+3\text{O}_2(\text{g})\rightarrow 2\text{CO}_2(\text{g})+2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ ； $\Delta H=-1411.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ， $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})+3\text{O}_2(\text{g})\rightarrow 2\text{CO}_2(\text{g})+3 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ ； $\Delta H=-1366.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，将上述两个方程式相减得： $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})+\text{H}_2\text{O}(\text{l})\rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})$ ； $\Delta H=-44.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

第四节 化学反应进行的方向

一、自发过程

1. 自发过程概述

在一定条件下,不需要外界做功,就能自动进行的过程称自发过程。自然界的许多过程都是自发过程。例如热总是自发地从高温物体传向低温物体,气体总是从高压处自发地向低压处扩散。自发过程的逆过程是非自发的。要使非自发过程得以进行,外界必须做功。

应该注意的是,能自发进行的反应,其反应速率不一定很大。有的自发变化开始时需要引发。自发变化的限度(或可能进行的程度)是系统的平衡状态。

2. 自发过程的特征

(1)自发过程具有方向的单一性和限度

自发过程具有方向的单一性和限度,例如热总是自发地从高温物体流向低温物体,并且当热量传递到一定程度,两物体温度相同时,热量就不在传递。

(2)自发过程具有不可逆性

自发过程具有不可逆性,如当温度不同的两个物体互相接触时,热总是从高温物体流向(或传递)到低温物体,而它的逆过程即热从低温物体流向高温物体,使冷者愈冷,热者愈热(制冷机可以人为地使冷者愈冷,热者愈热,但它不是自动的,而且要付出许多“代价”)不能自动发生。再如气体从压力大的地方自动扩散到压力小的地方,而逆过程不会自动发生。

(3)自发过程具有做功的能力

自发过程具有做功的能力,例如气体从压力大的地方自动扩散到压力小的地方就对环境做了功。系统在进行自发变化时将失去一些做功能力,进行过程中可以做功,也可以不做功。

二、热力学第二定律

克劳修斯(Clausius)的说法,“不可能把热从低温物体传到高温物体,而不引起其他变化。”

开尔文(Kelvin)的说法,“不可能从单一热源取出热使之完全变为功,而不发生其它的变化。”即“第二类永动机是不可能造成的。”

三、熵

1. 熵的概念

自然界的自发过程存在两种情况,一种是使系统倾向于取得最低的势能,另一种使系统的混乱度增大。

所谓系统的混乱度,是有序度的反义词,即组成物质的质点在一个指定空间区域内排列和运动的无序度。有序度高(无序度小),其混乱度小;有序度差(无序度大),其混乱度大。例如往一杯水中滴入几滴墨

水,墨水就会自发地逐渐扩散到整杯水中,这个过程也不能自发地逆向进行。

在热力学中,体系的混乱度是用状态函数“熵”来度量的。熵是系统内部质点混乱度或无序度的量度,用符号 S 表示。熵值小,对应的混乱度小或较有序的状态。不同的物质,不同的条件,其熵值不同。因此,熵是描述物质混乱度大小的物理量。

熵与热力学能、焓一样是系统的一种性质,是状态函数。状态一定,熵值一定;状态变化,熵值也发生变化。熵是状态函数。

2. 熵变

熵与焓一样,只取决于反应的始态和终态,而与变化的途径无关。化学反应的熵变 $\Delta_r S_m^\ominus$ 与反应焓变 $\Delta_r H_m^\ominus$ 的计算原则类似。对于反应:



反应的标准熵变 $\Delta_r S_m^\ominus$ 可由下式求得

$$\begin{aligned} \Delta_r S_m^\ominus &= \{cS_m^\ominus(C) + dS_m^\ominus(D)\} - \{aS_m^\ominus(A) + bS_m^\ominus(B)\} \\ &= \sum_i \nu_i S_m^\ominus(\text{生成物}) - \sum_i \nu_i S_m^\ominus(\text{反应物}) \end{aligned}$$

即化学反应的标准摩尔反应熵变等于生成物的总标准摩尔生成熵减去反应物的总标准摩尔生成熵。

热力学第二定律也可以描述为在孤立系统的任何自发过程中,体系的熵总是增加的。

3. 热力学第三定律

热力学第三定律是独立于热力学第一、第二定律之外的一个热力学定律,是研究低温现象而得到的。其内容为“在绝对零度时,任何纯物质的完美晶体的熵等于零”。一种纯晶体物质从 0 K 升温到一定温度 (T),此过程的焓变量为 ΔS 。则

$$\Delta S = ST - 0 = ST$$

ST 即该纯物质在温度 T 时的熵,称为规定熵。1 mol 纯物质在标准状态下的规定熵称为该物质的标准摩尔熵。

四、吉布斯自由能

1. 吉布斯

美国物理化学家吉布斯 (Gibbs) 综合了系统的焓变、熵变和温度三者的关系,定义了一个新的状态函数即自由能,又称吉布斯自由能,用符号 G 表示,它的定义为:

$$G = H - TS$$

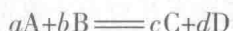
吉布斯自由能 G 是由系统的状态函数 H 和 T, S 所组合的复合函数,由于状态函数具有加和性,故组合后的新函数也是一个状态函数。如果某一反应是在恒温恒压条件下进行的,状态由(1)变化到(2),则封闭系统恒温过程的吉布斯自由能变为:

$$\Delta G = \Delta G_2 - \Delta G_1 = (H_2 - TS_2) - (H_1 - TS_1) = H_2 - H_1 - T(S_2 - S_1) = \Delta H - T\Delta S$$

化学热力学规定,在标准状态下,由稳定单质生成 1 mol 纯物质时的吉布斯自由能变称为该物质的标准摩尔生成吉布斯自由能,以符号“ $\Delta_f G_m^\ominus$ ”,单位是 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

2. 吉布斯自由能变

对于反应:



在标准状态下,反应前后吉布斯自由能的变化值称为反应的标准摩尔吉布斯自由能变 ($\Delta_r G_m^\ominus$)。化学反应的标准吉布斯自由能变等于生成物的标准摩尔生成吉布斯自由能的总和减去反应物的标准摩尔生

成吉布斯自由能的总和,即:

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m^\ominus &= [c\Delta_f G_m^\ominus(C) + d\Delta_f G_m^\ominus(D)] - [a\Delta_f G_m^\ominus(A) + b\Delta_f G_m^\ominus(B)] \\ &= \sum_i \nu_i G_m^\ominus(\text{生成物}) - \sum_i \nu_i G_m^\ominus(\text{反应物})\end{aligned}$$

3. 化学反应方向的判据

热力学研究指出,在封闭系统中,恒温、恒压只做体积功的条件下,化学反应的方向总是向着吉布斯自由能减少的方向进行,对于化学反应,可以用反应的摩尔 Gibbs 函数变 $\Delta_r G_m$ 判断反应进行的方向,即反应的 Gibbs 函数变判据:

$\Delta_r G_m < 0$ 自发过程,反应能够正向自发进行。

$\Delta_r G_m > 0$ 非自发过程,反应能够逆向自发进行。

$\Delta_r G_m = 0$ 反应处于平衡状态。

这就是恒温恒压下,自发变化方向的吉布斯自由能变判据,称为最小自由能原理。

由 Gibbs-Helmholtz 方程可以分析出 ΔH 、 ΔS 和 T 对反应方向的影响:

(1) 当 $\Delta H < 0$, $\Delta S > 0$ 时,在任何温度下,总有 $\Delta G < 0$,反应正向自发进行。

(2) 当 $\Delta H > 0$, $\Delta S < 0$ 时,在任何温度下,总有 $\Delta G > 0$,反应不能正向自发进行。

(3) 如果 $\Delta H < 0$, $\Delta S < 0$,低温时,若 $\Delta H > T\Delta S$,则 $\Delta G < 0$,反应能正向自发进行;高温时,若 $\Delta H < T\Delta S$,则 $\Delta G > 0$,反应不能正向自发进行。

(4) 如果 $\Delta H > 0$, $\Delta S > 0$,低温时,若 $\Delta H > T\Delta S$,则 $\Delta G > 0$,反应不能正向自发进行;高温时,若 $\Delta H < T\Delta S$,则 $\Delta G < 0$,反应能正向自发进行。

在后两种情况下,温度的高低决定了反应的方向,所以总存在一个反应方向发生转变时的温度,称为转变温度。

考题再现

1. 定压下,某反应 $A(s) + B(g) = 2C(g)$ 为放热反应,则该反应()。

A. $\Delta V > 0, W > 0$

B. $\Delta V < 0, W < 0$

C. $\Delta V > 0, W < 0$

C. $\Delta V < 0, W > 0$

【答案】C。解析: $\Delta V = V_2 - V_1 > 0$,题中此反应为放热反应即系统对环境做功, W 为负值,即 $W < 0$,故选 C。

2. 下列说法正确的是()。

A. $\Delta H < 0$ 的反应均可自发进行

B. $\Delta S > 0$ 的反应均可自发进行

C. $\Delta H > 0, \Delta S < 0$ 的反应均可自发进行

D. $\Delta H < 0, \Delta S > 0$ 的反应均可自发进行

【答案】D。解析:根据 Gibbs 函数变判断自发进行的方向, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$,反应可自发进行。当 $\Delta H < 0$ 、 $\Delta S > 0$ 时,在任何温度下,总有 $\Delta G < 0$ 。故选 D。

