

# 物理化学复习

## ——物理化学（上）

2019-1-3



# 物理化学的脉络

- 什么是物理化学？化学热力学研究什么？
- 如何理解物理化学是从物质的物理现象和化学现象的联系入手来探求**化学变化基本规律**的学科？
- 化学热力学解决了化学工作者关注的哪些问题？
- 化学热力学用什么方法解决了化学工作者所关注的问题？
- 解决这些问题用到哪些热力学定律及相关定理？
- 如何使用**化学手册**上的相关**物理化学数据**？



# 化学热力学的研究任务

1. 化学过程及其与化学密切相关的物理过程中的**能量的转换关系**。
2. 判断在某一条件下，指定的热力学过程如**化学变化、相变化、物理变化等过程的变化方向以及可能达到的最大限度**。

化学热力学没有考虑时间因素，只能判断反应的可能性；只考虑某一热力学过程始态与终态之间的差别，不考虑变化过程的细节以及各种影响因素。

# 化学热力学基本架构

化学热力学

基本概念  
基本定律

热力学在  
化学平衡  
相平衡  
多组分体系  
中的应用

通过热力学数据与方法，  
计算化学变化过程中的  
能量转换、平衡常数、  
判断化学反应方向、计算  
最高产率（转化率）

# 化学热力学学习要求

- 正确理解概念
- 熟练掌握物理化学的基本研究方法：  
（状态函数的变量与途径无关，只与始终态有关。）
- 会查阅物理化学数据并能正确使用数据。

# 热力学第一定律

(The First Law of Thermodynamics)

是能量守恒与转化定律在热现象领域内所具有的特殊形式，说明热力学能、热和功之间可以相互转化，但总的能量不变。

## 第一定律的数学表达式

$$\Delta U = Q + W \quad (\text{灵活运用})$$

式中 $W$ 的取号为：

环境对体系做功， $W > 0$ ；体系对环境做功， $W < 0$

体系从环境吸热  $Q > 0$       体系向环境放热， $Q < 0$

# 热力学第一定律

## 基本概念：

体系 环境 广度性质 强度性质  
状态 状态函数 状态方程 过程 途径  
可逆过程 准静态过程 热力学能 热 功 焓  
热容 化学反应热效应 反应进度

**基本计算：**不同变化过程中 $\Delta U$ 、 $\Delta H$ 、 $Q$ 、 $W$ 的计算（记住最原始的定义式）

化学反应热效应的计算

（赫斯定律、标准摩尔生成焓、标准摩尔燃烧焓、键能、**基尔霍夫定律**）

**基本实验与应用：**盖-吕萨克-焦耳实验、卡诺循环、焦耳-汤姆逊实验、热力学在理想气体中的应用、爆炸反应终态温度的求算等

# 热力学第二定律的数学表达式 (Clausius 不等式)

$$\Delta S_{A \rightarrow B} - \left( \sum_i \frac{\delta Q}{T} \right)_{A \rightarrow B} \geq 0$$

$\delta Q$ 是实际过程的热效应， $T$ 是环境温度。若是不可逆过程，用“ $>$ ”号，可逆过程用“ $=$ ”号，这时环境与体系温度相同。

对于微小变化：

$$dS - \frac{\delta Q}{T} \geq 0$$

或

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}$$

这些都称为 Clausius 不等式，也可作为热力学第二定律的数学表达式。

$$\Delta S_{A \rightarrow B} - \left( \sum_i \frac{\delta Q}{T} \right)_{A \rightarrow B} \geq 0 \quad \text{的应用}$$

- (1) 以水在**373K**、**100kPa**的等温等压蒸发为例。这是一个可逆蒸发过程。该过程满足
$$\Delta S_m - \Delta_{\text{vap}} H_m / 373 = 0$$
- 其中 $\Delta_{\text{vap}} H_m$ 是实际过程热效应，该过程恰好是可逆过程，也是可逆热效应，所以热温商就等于过程熵变。
- (2) 若同样的水，在**373K**向真空条件蒸发成与上述同温同压的水蒸汽，这是一个不可逆过程，该过程的熵变与(1)相同。但是此时 $\Delta S_m - Q/373 > 0$ 。
- 意味着此过程的热效应不是可逆热效应，不能用热温商计算该过程熵变。

# 热力学第二定律

——热力学第二定律回答了过程的方向和限度问题

## 基本概念

熵、混乱度、熵的统计意义、自由能（G、A）

## 基本计算：

不同变化过程 $\Delta S$ 的计算（体系与环境的熵变计算，不可逆过程要设计成可逆过程计算）；

不同变化过程 $\Delta G$ 的计算  $\Delta G = \Delta H - \Delta(TS)$ ；

$\Delta G$ 随温度的变化、 $\Delta G$ 随压力的变化；

化学反应等温方程式  $(\Delta_r G_m)_{T,p} = \Delta_r G_m^\ominus(T) + RT \ln Q_f$

$\Delta G$ 与变化方向及反应限度

$$\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus$$

$$(dG)_{T,p,W_f=0} \leq 0$$

**基本应用：**克劳修斯不等式（熵）判据， $\Delta G$ 、 $\Delta A$ 判据、热力学基本关系式、特性函数、Maxwell关系式及其应用。化学反应平衡常数的计算与最大转化率的计算。

# 热力学第三定律

## 基本概念

规定熵

## 基本计算与应用:

化学反应过程熵变计算

$$\Delta_r S_m^\ominus = \sum_B \nu_B S_m^\ominus(\text{B})$$

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

$$\frac{\Delta G(T_2)}{T_2} - \frac{\Delta G(T_1)}{T_1} = - \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H}{T^2} dT$$

$$\Delta C_p = \sum_B \nu_B C_{p,m}(\text{B})$$

$$\Delta_r H_m(T_2) = \Delta_r H_m(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT$$

# 化学热力学原理在多组分体系中的应用

(敞开体系或组成发生变化的多组分系统)

## 基本概念

偏摩尔量 偏摩尔集合公式

化学势 化学势与温度、压力的关系

理想液态混合物 (理想溶液)、非理想溶液、稀溶液、非理想稀溶液

基本公式 偏摩尔量集合公式 拉乌尔定律 亨利定律  
稀溶液的依数性公式

## 基本计算与应用

1. 偏摩尔集合公式与应用
2. 判断物质的稳定性与变化的方向 (化学势高低)
3. 物质转移过程中所需做的非体积功
4. 稀溶液的依数性与应用

# 化学热力学原理在相平衡中的应用

- **基本概念** 相图、相律、相点、物系点 三相点  
恒沸点 低共熔混合物

- **基本公式与计算**

有关相律计算（最大相数、最大自由度、条件自由度

克方程与克-克方程计算与应用

杠杆规则计算

**相图阅读**（相区、线、点的相态、自由度分析，给定物系点的升温或降温过程步冷曲线绘制）

水相图、完全互溶双液系相图（蒸馏和精馏）、低共熔相图（合金制备、盐类提纯）、部分互溶三液体系统（萃取）、两固体一液体水盐系统（提纯分离盐类）

# 相图应用

1. 单组分相图: 水相图、 $\text{CO}_2$ 相图 (超临界流体与应用) 碳相图 (石墨与金刚石的转化)
2. 双液系相图
  - (1) 完全互溶 (蒸馏与精馏)
  - (2) 部分互溶 (萃取剂的选择)
  - (3) 完全不互溶 (水蒸汽蒸馏)
3. 固-液相图
  - (1) 简单低共熔相图  
步冷曲线法绘制简单低共熔相图 (合金体系)  
溶解度法绘制水盐体系形成简单低共熔相图  
(结晶法生产盐类、盐的纯化、冷冻液的配制)
4. 三组分相图
  - (1) 三组分体系的坐标规则与特点
  - (2) 部分互溶的三液体系统 (液-液萃取法中的应用)
  - (3) 二固体-一液体的水盐系统 (盐类重结晶、提纯、分离的应用)

# 化学热力学原理在化学平衡中的应用

## 基本概念

化学平衡

化学反应标准平衡常数 经验平衡常数

复相化学反应与平衡常数

标准摩尔吉布斯生成自由能

## 基本公式与计算

化学反应的标准平衡常数

反应限度(最大转化率)的计算

化学反应的等温方程式计算与应用(判断化学反应的方向)

通过标准摩尔吉布斯生成自由能计算化学反应 $\Delta_r G^{\theta m}$

标准平衡常数与经验平衡常数的转换

化学反应等压方程式(范霍夫方程—温度对平衡常数影响)

# 基本应用

1.分析温度、压力及惰性气体对化学平衡的影响

2.近似计算

(1) $\Delta_r G_m^\ominus(T)$  的估算

(2)估计反应的有利温度

$$\Delta_r G_m^\ominus(T) = \Delta_r H_m^\ominus(T) - T\Delta_r S_m^\ominus(T)$$

(3)转折温度的求算

$$T(\text{转折}) = \frac{\Delta_r H_m^\ominus(T_r)}{\Delta_r S_m^\ominus(T_r)}$$

3.反应的耦合与应用

吉祥

祝：大家考试顺利！

2019-1-3

