



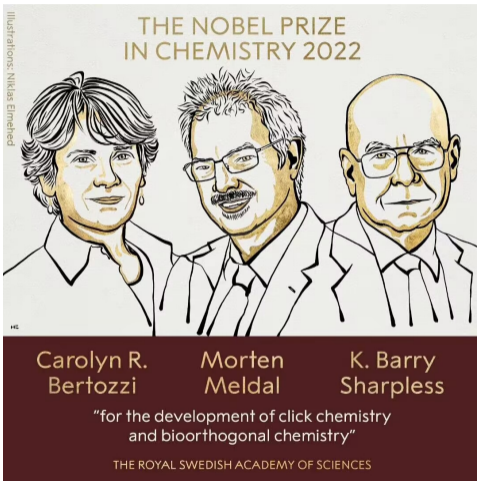
化学原理 A 第一次习题课

气体、液体和溶液的性质 & 化学热力学基础与化学平衡

王建平

2022 年 10 月 5 日
中国科学技术大学 化学物理系

Nobel Prize in Chemistry 2022



课程信息

化学原理 A(019161.02)

助教：王建平

邮箱：ustcwjp2020@mail.ustc.edu.cn

QQ：1193322414

课程主页：<http://home.ustc.edu.cn/~ustcwjp2020/gchem.html>

作业一般会在每次课后更新于 QQ 群和课程主页

作业提交允许纸质版或电子版，纸质版请在每周二上课时间提交给助教，电子版 (PDF 或图片，请确保清晰度) 请在每周二晚 23:59 前提交至助教邮箱

不允许无理由的迟交或不交作业

课程概述

- 气体、液体和溶液的性质——物理化学 I(2 秋)
- 化学热力学基础与化学平衡——物理化学 I(2 秋)
- 酸碱理论与电离平衡——分析化学 I(2 秋)
- 沉淀反应——分析化学 I(2 秋)
- 氧化还原反应和电化学——分析化学 I(2 秋)、物理化学 II(2 春)
- 化学动力学基础——物理化学 II(2 春)
- 原子结构和元素周期律——量子物理 (3 秋)
- 化学键和分子、晶体结构——物理化学 III(3 秋)

目录

- ① 第二章知识回顾
- ② Legendre 变换与热力学函数
- ③ 第二章补充思考题
- ④ 第一章知识回顾
- ⑤ Maxwell-Boltzmann 分布

- ① 第二章知识回顾
- ② Legendre 变换与热力学函数
- ③ 第二章补充思考题
- ④ 第一章知识回顾
- ⑤ Maxwell-Boltzmann 分布

基本概念

- 系统 (system): 用边界把一部分物质与其余物质区分开, 则这部分被选定的物质 (和空间) 称为“系统”(或体系)。
- 环境 (surroundings): 与系统通过边界相隔离, 并与系统密切相关且影响所能及的周围部分物质或空间。
- 边界 (boundary): 划分系统和环境的界面。
- 相 (phase): 系统中物理和化学性质都相同的那一部分物质, 称为一个“相”。
- 广度性质、强度性质

定理 (热力学第零定律)

若两个系统 A 和 B 分别与处于确定状态的第三系统 C 达到热平衡, 则 A 和 B 间也必达热平衡。

热力学第一定律

- 功
 - $W = \text{广义力} \times \text{广义位移}$
 - 系统对环境做功: $W < 0$, 系统失去功, 做功能力变小
 - $W = W_e + W_f$
- 热
 - 系统和环境之间以温度差的形式改变的能量
 - 放热: $Q < 0$, 系统放热, 失去能量

定理 (热力学第一定律)

$$dU = \delta Q + \delta W \quad (1)$$

理想气体的热力学能只是温度的函数

焓

定义 (焓)

$$H = U + pV, \quad \Delta H = Q_p \quad (2)$$

- 恒容过程：考虑 U

$$\Delta U = Q_V$$

- 恒压过程：考虑 H

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n_{(g)}RT \quad (3)$$

Hess 定律

当系统压力恒定，等压热效应： $Q_p = \Delta_r H$

当系统体积恒定，等容热效应： $Q_V = \Delta_r U$

$$Q_p = Q_V + \Delta n_{(g)}RT \quad (4)$$

定理 (Hess 定律)

在等容或等压且 $W_f = 0$ 时，任一化学反应不论是一步完成，还是分多步完成，其热效应总是相同的。

热力学第二定律

定理 (热力学第二定律)

(Clausius) 不可能把热从低温物体传到高温物体，而不引起其他变化。

(Kelvin) 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。

都是指过程的不可逆和单向性：热传导和热功转换的方向性和不可逆性，两种表述是等效和互通的。

熵

Boltzmann 公式

$$S = k \ln \Omega \quad (5)$$

始态 A (S_A) 到终态 B (S_B) 的熵的变化 ΔS 等于从 A 到 B 的可逆过程的热温商的总和。

$$S_B - S_A = S_{A \rightarrow B} = \sum_i \left(\frac{\delta Q_i}{T_i} \right)_R \quad (6)$$

定理 (Clausius 不等式)

$$\Delta S_{A \rightarrow B} - \sum_i \left(\frac{\delta Q_i}{T_i} \right)_{A \rightarrow B} \geq 0 \quad (7)$$

等号仅在可逆时取得。

熵变的计算

- 等温过程
对于理想气体

$$\Delta U = 0, \quad Q_R = -W_R = - \int_{V_1}^{V_2} -p \, dV = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$
$$\Delta S = \frac{Q_R}{T} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nR \ln \frac{p_1}{p_2}$$

- 相变：相变焓
- 环境熵变
- 化学反应：Gibbs 自由能、规定熵
- 理想气体等温混合

热力学第三定律

定理 (热力学第三定律)

在绝对零度 (0 K) 时, 任何完整晶体的熵等于零。

影响熵的因素:

- 聚集状态 $S(g) > S(l) > S(s)$
- 分子越大, 越复杂, S 值越大
- 同分异构体, 对称性越高, S 值越小

Gibbs 自由能

$$G = H - TS \quad (8)$$

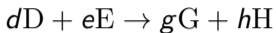
$$\Delta_r G = \Delta_r H - T \Delta_r S \quad (9)$$

转折温度

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

化学平衡

对于气相反应



有 van't Hoff 等温方程

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus(T) + RT \ln Q_f \quad (10)$$

热力学平衡常数

$$\Delta_r G_m^\ominus(T) = -RT \ln K_f^\ominus \quad (11)$$

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$$

$$K_p = K_x p^{\Delta n}$$

$$K_x = K_c \left(\frac{RT}{p} \right)^{\Delta n}$$

- ① 第二章知识回顾
- ② Legendre 变换与热力学函数
- ③ 第二章补充思考题
- ④ 第一章知识回顾
- ⑤ Maxwell-Boltzmann 分布

Helmholtz 自由能

设系统从温度为 T_{sur} 的热源吸取热量 δQ

$$dS - \frac{\delta Q}{T_{\text{sur}}} \geq 0 \quad (12)$$

代入 $\delta Q = dU - \delta W$

$$-\delta W \leq -(dU - T_{\text{sur}}dS) \quad (13)$$

假设系统温度不变

$$-\delta W \leq -d(U - T_{\text{sur}}S) \quad (14)$$

定义 (Helmholtz 自由能)

$$A = U - TS \quad (15)$$

Helmholtz 自由能

定义 (Helmholtz 自由能)

$$A = U - TS$$

等温过程中，封闭系统能做的最大功等于其 Helmholtz 自由能的减少。

等温等压条件下，封闭系统能做的最大非膨胀功等于其 Gibbs 自由能的减少。

热力学函数间的关系

热力学函数间的关系由 Legendre 变换给出

$$H = U + pV$$

$$G = H - TS$$

$$A = U - TS$$

对于封闭系统, $\delta W = \delta W_e = -pdV$, 热力学第一定律表示为

$$dU = \delta Q + \delta W_e = \delta Q - pdV \quad (16)$$

热力学函数间的关系

$$dU = \delta Q - pdV$$

由热力学第二定律, $dS = \frac{\delta Q_R}{T}$

$$dU = TdS - pdV \quad (17)$$

代入焓的定义式

$$\begin{aligned} dH &= dU + pdV + Vdp \\ &= TdS + Vdp \end{aligned}$$

同理可得

$$dA = -SdT - pdV \quad (18)$$

$$dG = -SdT + Vdp \quad (19)$$

- ① 第二章知识回顾
- ② Legendre 变换与热力学函数
- ③ 第二章补充思考题**
- ④ 第一章知识回顾
- ⑤ Maxwell-Boltzmann 分布

思考题 1

【1.10】 假设烧杯 A 中盛有较多量的水, 温度为 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$; 烧杯 B 中盛有总质量与烧杯 A 中的水质量相同的冰水混合物, 温度亦为 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, 其中冰和水的质量各占一半。现在在两烧杯中分别滴入质量相等的少量 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的浓 H_2SO_4 , 假设没有热量损失, 则两烧杯中的温度将如何变化?

思考题 1

【1.10】 假设烧杯 A 中盛有较多量的水，温度为 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ；烧杯 B 中盛有总质量与烧杯 A 中的水质量相同的冰水混合物，温度亦为 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，其中冰和水的质量各占一半。现在在两烧杯中分别滴入质量相等的少量 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的浓 H_2SO_4 ，假设没有热量损失，则两烧杯中的温度将如何变化？

解答： 众所周知，浓硫酸滴入水中会放出大量溶解热，这些热量被水吸收后温度即升高，所以烧杯 A 中温度将上升。

当浓硫酸滴入冰水混合物时也会放出溶解热，这些热量被冰吸收而使冰融化成水。由于冰的吸热融化速度要比浓硫酸的溶解速度慢，所以，如果在烧杯 B 中事先插入一个水银温度计并不断进行搅拌的话，在浓硫酸滴入烧杯 B 后的最初阶段，可见温度计的水银柱上升。随着冰的不断融化吸收相变潜热，在水银柱达到一极高点后又下降。另一方面，由于杯中加入了硫酸，会使水的冰点降低，所以部分 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的冰会进一步融化成水而吸收潜热，使杯中温度进一步降低。最后，当杯中剩余的冰和硫酸的水溶液完全达到热平衡时，温度计水银柱的高度会停留在低于 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的某一点上，这就是终态的温度。

所以，此题的答案应该是：烧杯 A 中的温度将上升，而烧杯 B 中的温度将下降。

思考题 2

【1.11】 某体系可以从状态 B 变化到状态 A , 也可以从状态 C 变化到状态 A 。这两种状态 A 以及各状态函数在此两种状态 A 下的数值是否都完全相同?

思考题 2

【1.11】 某体系可以从状态 B 变化到状态 A , 也可以从状态 C 变化到状态 A 。这两种状态 A 以及各状态函数在此两种状态 A 下的数值是否都完全相同?

解答: 完全相同。状态及状态函数都只与体系的某一现实状况有关, 而与这种状况是由哪一个初始状态变化而来, 以及这种状况将向哪一个状态变化而去无关; 与变化的途径以及变化的时间长短亦无关。当体系从某一状态出发, 经历了若干步骤又变回到原来状态时, 所有的状态函数也就都恢复到了原来的数值。

思考题 3

【2.1】 体系热力学能的绝对值为什么是不可知的？

思考题 3

【2.1】 体系热力学能的绝对值为什么是不可知的？

解答：热力学能是指体系内部所包含的各种能量之总和，不包括体系整体运动的动能及体系在外场中的位能。热力学能绝对数量的不可知与地球上任意一点的绝对高度不可知是雷同的。地球上任意一点的高度一般以海平面为零作参比标准，热力学能的参比标准一般选定为变化前的始态。热力学第一定律的数学表达式应为

$$\Delta U = Q - W \quad (\text{封闭体系})$$

式中， Q 以变化中体系自外界所吸收的热量为正，而 W 以同一变化中体系对外界所做的各类功之总和为正。 ΔU 表示终态与始态之间热力学能的差值。有些书中以体系接受环境的总功为正，则上式中等号右方的减号应变为加号。

热力学第一定律说明，虽然热力学能的绝对值不可知，但热力学能在变化前后的差值是可以计算得到的。

与热力学能一样，焓 H ，亥姆霍兹自由能 A 和吉布斯自由能 G 的绝对数值也是不可知的。

图 1.

思考题 4

(7) 某系统从始态经一个绝热不可逆过程到达终态,为了计算某些热力学函数的变量,可以设计一个绝热可逆过程,从同一始态出发到达同一终态。

思考题 4

(7) 某系统从始态经一个绝热不可逆过程到达终态,为了计算某些热力学函数的变量,可以设计一个绝热可逆过程,从同一始态出发到达同一终态。

(7) 根据熵增加原理,绝热不可逆过程的 $\Delta S > 0$,而绝热可逆过程的 $\Delta S = 0$,从同一始态出发,经历一个绝热不可逆过程后的熵值和经历一个绝热可逆过程后的熵值永不相等,不可能达到同一终态。

思考题 5

(9) 绝热循环过程一定是可逆循环过程。

思考题 5

(9) 绝热循环过程一定是可逆循环过程。

(9) 对的,因为绝热系统中如果发生一个可逆变化, $\Delta S = 0$,发生一个不可逆变化, $\Delta S > 0$ 。如果在循环过程中有的一步不可逆,系统熵值就增加,便回不到原来状态,只有步步可逆, $\Delta S = 0$,系统才能回到原来状态。

- ① 第二章知识回顾
- ② Legendre 变换与热力学函数
- ③ 第二章补充思考题
- ④ 第一章知识回顾
- ⑤ Maxwell-Boltzmann 分布

气体状态方程

- 理想气体：气体分子体积、彼此之间相互作用可以忽略
- 经验定律 (低压、高温下成立)
 - Boyle's Law: n, T 一定, $pV = \text{Constant}$
 - Charles-Gay-Lussac's Law: n, p 一定, $\frac{V}{T} = \text{Constant}$
 - Avogadro's Law: T, p 一定, $\frac{V}{n} = \text{Constant}$
- 理想气体状态方程:

$$pV = nRT \quad (20)$$

- 标准状态 (STP): $T = 273.15 \text{ K}$, $p = 1.00 \text{ atm} = 101.325 \text{ kPa}$
无特殊说明时, 公式中的 T 均采用 Kelvin 温标
- 实际气体的 van der Waals 方程 (并非完美符合实际气体, 只是一种修正形式)

$$\left(p + a\frac{n^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \quad (21)$$

- 压缩因子 $Z = \frac{pV}{nRT}$, 可用于衡量实际气体与理想情况的偏差

Kelvin 温标

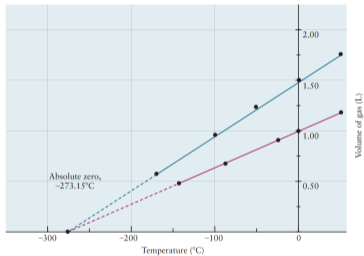


图 2: Kelvin 温标

The volume (V) of a sample of a gas is a function of temperature (T) at constant pressure. The observed straight-line response of V to T illustrates Charles' s law. The volume of a particular sample of a gas (red line) is 1.0 L at a temperature of 0 °C. Another sample of a gas (blue line) held at the same pressure takes up more volume at 0 °C but shrinks faster as cooled. The percentage change in volume is the same as that of the first sample for every degree of temperature change. Extrapolation of the trends (dashed lines) predicts that the volumes of the samples go to zero at a temperature of -273.15 °C. Similar observations are made regardless of the chemical identities of the gases.

气体分子动理论

基本假设：

- 气体是大量分子的集合体
- 气体分子不断做无规则运动，均匀分布于容器
- 气体间碰撞和气体与器壁的碰撞是完全弹性碰撞

Dalton 分压定律： T, V 一定

$$p = \sum_i p_i = p_1 + p_2 + p_3 + \dots \quad (22)$$

Amagat 分体积定律： T, p 一定

$$V = \sum_i V_i = V_1 + V_2 + V_3 + \dots \quad (23)$$

Dalton 分压定律和 Amagat 分体积定律不能一起使用

Graham 扩散定律：恒压条件下， $\frac{\bar{v}_1}{\bar{v}_2} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}} = \sqrt{\frac{\rho_2}{\rho_1}}$

相平衡

Clausius-Clapeyron 方程

$$\ln \frac{p_1}{p_2} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (24)$$

一般假定 $\Delta_{\text{vap}} H_m$ 在所给温度区间内不变

超临界现象

- 临界温度 (T_c): 物质能从气态变为液态的最高温度
- 临界压强 (p_c): 临界温度时使气体液化的最低压强

电解质溶液的依数性

Raoult 定律 (非挥发性溶质对溶剂蒸气压的影响):

$$p_A = p_A^* x_A \quad (25)$$

Henry 定律 (挥发性溶质的溶解度):

$$p_B = k_{x,B} x_B \quad (26)$$

凝固点降低: $\Delta T_f = K_f m_B$

沸点升高: $\Delta T_b = K_b m_B$

van't Hoff 公式: $\Pi V = n_B RT$

Raoult 定律、Henry 定律

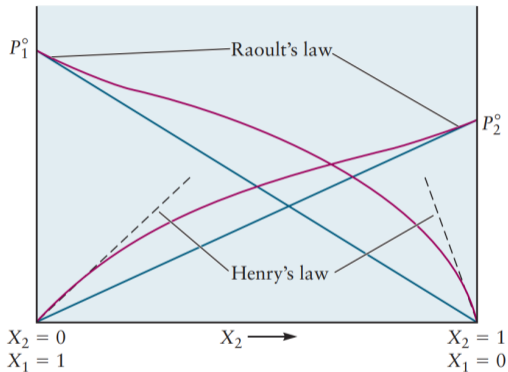


图 3: Raoult 定律、Henry 定律

沸点升高、凝固点降低

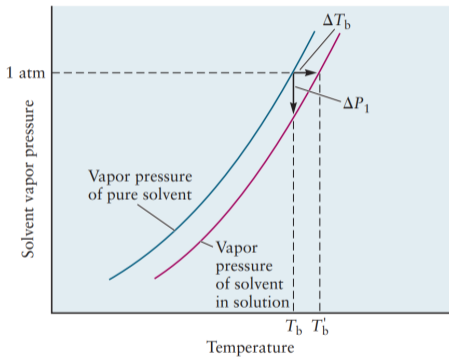


图 4: 沸点升高

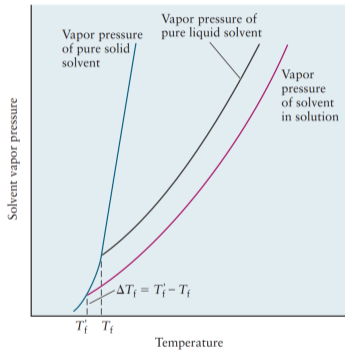


图 5: 凝固点降低

- ① 第二章知识回顾
- ② Legendre 变换与热力学函数
- ③ 第二章补充思考题
- ④ 第一章知识回顾
- ⑤ Maxwell-Boltzmann 分布

数学准备

定义 (定积分)

$$\int_a^b f(x)dx$$

几何上, 上式可以理解为由 $x = a$ 、 $x = b$ 、 $y = 0$ 、 $y = f(x)$ 围出的曲边封闭图形面积

$f(x)dx$ 可以表示 $[x, x + dx] \times [0, f(x)]$ 的面积

若用 $f(x)$ 表示概率密度 (用面积表示概率), 则应满足正则性, 即全空间积分为 1, 对应全概率空间 Ω

$f(x)dx$ 表示取值在 x 附近的概率

Maxwell-Boltzmann 分布

定理 (Boltzmann 分布)

对于离散的能量分布

$$n_i^* = \frac{e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}}}{\sum_i e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}}} \quad (27)$$

这里 $e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}}$ 为对应能量 ϵ_i 的权重

考虑分子的平动能

$$\epsilon = \frac{1}{2}mv_x^2 + \frac{1}{2}mv_y^2 + \frac{1}{2}mv_z^2 \quad (28)$$

能量 ϵ 是连续的, 求和变为积分

$$f(v) = Ke^{-\frac{mv_x^2 + mv_y^2 + mv_z^2}{2kT}} = Ke^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} e^{-\frac{mv_y^2}{2kT}} e^{-\frac{mv_z^2}{2kT}} \quad (29)$$

Maxwell-Boltzmann 分布

由 x, y, z 三个方向的对称性

$$f(v_x) = K_x e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} \quad (30)$$

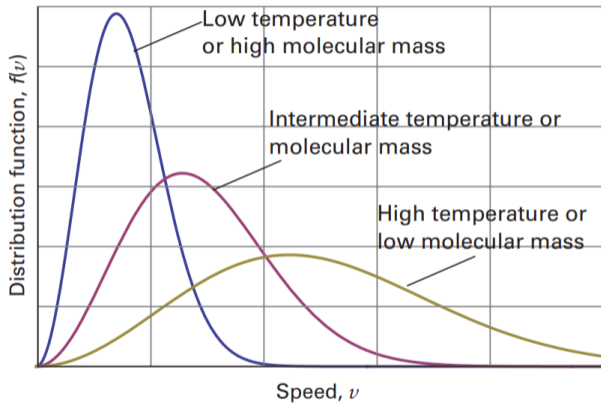
概率密度函数满足正则性 (全空间积分为 1), 由此可以确定系数 K

$$f(v_x) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} \quad (31)$$

三维空间中体积元代换将直角坐标转换为球坐标

$$f(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \quad (32)$$

Maxwell-Boltzmann 分布

图 6: $f(v)$ - v 图像

Maxwell-Boltzmann 分布

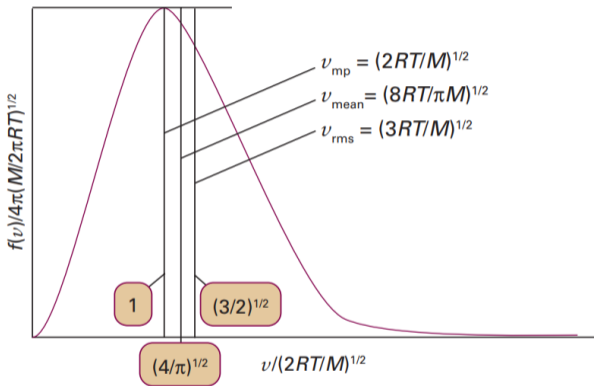


图 7: 平均速率、方均根速率、最概然速率

参考文献

- [1] 无机化学 (第二版). 张祖德. 中国科学技术大学出版社
- [2] 无机化学要点·例题·习题 (第 4 版). 张祖德. 中国科学技术大学出版社
- [3] 普通化学原理习题解答. 华彤文. 北京大学出版社
- [4] 物理化学解题思路和方法. 高盘良. 北京大学出版社
- [5] *Physical Chemistry (9 edition)*. Peter Atkins. Oxford Press
- [6] *Principles of Modern Chemistry (8 edition)*. Oxtoby Gillis Butler
- [7] 物理化学 (第五版). 傅献彩
- [8] 力学与理论力学 [下册](第二版). 秦敢. 科学出版社



Thanks for Your Attention!
Any Questions?