

# 普通化学(第一学期)重点整理 2023级 zyh 班

## 考试要点/易错点

- 计算题仔细检查，算错易被拉分
- J 与 kJ 要看清
- 在公式  $pV = \rho RT$  中， $R = 8.314 \text{ KPa} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$   
 $= 8.314 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$   
 $= 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
- 对于依数性，先判断是 非电解质稀溶液 / 离子溶液。离子溶液需要乘上  $i$
- 溶液计算题，看清“溶液”/“溶剂”，质量摩尔浓度  $b_A = \frac{n_{\text{质}}}{m_{\text{剂}}}$
- Slater 规则 最外层 不要误当做全满来算
- 计算电离能 注意乘上电子数
- 电离  $\Delta H = I$  亲和电子  $\Delta H = -A$  形成晶体  $\Delta H = -U$
- 热学计算题：

$q_v q_p \Delta U$  在某个式子中的正负号

代入数值计算后 检验一下加减是否正确

气化（蒸发）过程的计算题：

- ① 蒸发热对应的是  $q$ ，不是  $\Delta U$ ，不是  $W$
- ② 蒸发过程，温度不变，但是  $\Delta U \neq 0$  【？与物理热学  $\Delta U = nRT$  不一样？】
- ③  $W = -pV_g = -n_g RT$ ，利用气体物质的量计算做功

## 第一章 物质的聚集态

### I 气体

#### 1.1 理想气体状态方程

波义耳	等温	$PV$ 成反比
查理-盖吕萨克	等压	$VT$ 成正比
阿伏伽德罗	等温等压	$Vn$ 成正比

极限密度法（等温）：

$$p \frac{V}{n} = RT + \beta p = RT(1 + \beta' p)$$

$$\frac{p}{\rho} = \frac{RT}{M} + \frac{RT}{M} \cdot \beta' p$$

#### 1.2 混合气体

Dalton 分压定律 (略)

$$p_i = p_{\text{总}} x_i$$

### 1.3 实际气体与实际气体方程

压缩系数  $Z = \frac{PV}{nRT}$

因素： 分子内聚力使气体分子对器壁碰撞产生的压强减小  
分子占有一定的空间体积，所以实测体积总是大于理想状态

Van der Waals 的修正的气态方程

$$\left(p_{\text{实}} + \frac{n^2 a}{V^2}\right) (V_{\text{实}} - nb) = nRT$$

题目

2. 在250°C,  $\text{PCl}_5$ 全部气化并能部分转化为 $\text{PCl}_3$ 和 $\text{Cl}_2$ , 现将2.98g  $\text{PCl}_5$ 置于1.00L的容器中, 在250°C全部气化后, 测得其总压为113 kPa。已知:  $M_{\text{PCl}_5} = 208.5 \text{ g/mol}$   
计算: 容器中各气体的分压。

解: 首先2.98g  $\text{PCl}_5$ 全部气化在1L容器中:  $P_{\text{PCl}_5} = nRT/V = 62.2 \text{ kPa}$

$\text{PCl}_5$	=	$\text{PCl}_3$	+	$\text{Cl}_2$
62.2		0		0
$62.2 - x$		$x$		$x$
$62.2 - x + x + x$	=	$113$		$x = 50.8 \text{ kPa}$

$P_{\text{PCl}_5} = 62.2 - 50.8 = 11.4 \text{ kPa}$        $P_{\text{PCl}_3} = P_{\text{Cl}_2} = 50.8 \text{ kPa}$

**$V_{\text{总}}$ 、 $T$ 不变, 摩尔数之比等于分压之比, 因此, 摩尔数的变化可以用分压的变化来表示**

## 2 液体

相      相变      相数的计算 (均匀的就算一个相, 不均匀的是多个相)

### 2.1 气体的液化

临界温度: 在临界温度以上, 不论怎样加大压强都不能使气体液化

临界压力 临界体积

永久气体: 沸点和临界温度都低于室温, 不能在室温加压液化

可凝聚气体: 沸点低于室温, 临界温度高于室温

### 2.2 气体的蒸发

饱和蒸气压: 气-液相达到相平衡

克拉伯龙-克劳修斯方程:

$$\lg \frac{p_2}{p_1} = -\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{2.303R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

**例 2.** 在40°C时将1L饱和有苯蒸气的空气从750mmHg压缩至5atm，若40°C时苯的 $P_{\text{饱}}=181.7\text{mmHg}$ ，分子量为78g/mol。问：压缩过程中有多少克苯蒸气发生凝聚？

解： 压缩前后苯的 $n$ 发生变化，空气的 $n$ 未发生变化  
首先用空气求出压缩后气体的总体积。

$$P_{\text{空}_1} V_{\text{总}_1} = P_{\text{空}_2} V_{\text{总}_2}$$

$$(750 - 181.7) \times 1 = (5 \times 760 - 181.7) \times V_{\text{总}_2}$$

$$V_{\text{总}_2} = 0.1571 \text{ L}$$

$$\begin{aligned} \text{压缩前: } P_{\text{苯}} V_{\text{总}_1} &= n_1 RT & \Delta n &= n_1 - n_2 = \frac{P_{\text{苯}} (V_{\text{总}_1} - V_{\text{总}_2})}{RT} \\ \text{压缩后: } P_{\text{苯}} V_{\text{总}_2} &= n_2 RT & w &= \Delta n \times M_{\text{苯}} = \frac{181.7 \times (1 - 0.1571)}{760 \times 0.08206 \times (273.15 + 40)} \times 78 \\ & & &= 0.612 \text{ g} \end{aligned}$$

已知凝聚的苯的质量，求分子量？  
已知凝聚的苯的质量，求苯的饱和蒸气压？

## 2.3 凝固和熔化

气-液平衡：

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{T_b [V_m(\text{g}) - V_m(\text{l})]}$$

固-液平衡：

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{fus}}}{T_f [V_m(\text{l}) - V_m(\text{s})]}$$

气-固平衡：

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{sub}}}{T_{\text{sub}} [V_m(\text{g}) - V_m(\text{s})]}$$

## 2.4 升华和沉积

## 2.5 相图

水的  
三相点

自由度  $F = \text{体系的组分数} - \text{相数} + 2$

# 3 溶液

## 3.1 溶液的浓度 3.2 溶解度

质量分数（质量百分浓度）

$$\frac{m_{\text{质}}}{m_{\text{质}} + m_{\text{剂}}} \times 100\%$$

物质的量分数（摩尔分数）  $x_{\text{质}} = \frac{n_{\text{质}}}{n_{\text{质}} + n_{\text{剂}}} \times 100\%$

质量摩尔浓度  $b_A = \frac{n_{\text{质}}}{m_{\text{剂}}} \quad \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$

物质的量浓度（体积摩尔浓度）  $c_{\text{质}} = \frac{n_{\text{质}}}{V_{\text{液}}} \times 100\% \quad \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

体积分数  $\varphi_{\text{质}} = \frac{V_{\text{质}}}{V_{\text{液}}} \times 100\%$

固体溶解度  $m_{\text{质}} / 100g \text{ 溶剂或溶液}$

气体溶解度  $n_{\text{气体}} \text{ 或者 } V_{\text{气体}} / 1kg \text{ 或者 } 1L \text{ 溶剂}$

固体溶解于液体：

破坏晶格能，吸热；溶剂化，放热

气体溶解于液体：

溶解与溶剂化都放热

含结晶水的物质的溶解度：以  $m_{\text{无水盐}}$  计算

固体熔点  $\searrow$ ，溶解度  $\nearrow$

气体沸点  $\nearrow$ ，溶解度  $\nearrow$

温度  $\nearrow$ ，气体溶解度  $\searrow$

**Henry 定律**（稀溶液，无化学反应）

$$c = kp$$

$p$  是研究的那个气体的 **分压**，**不是总压**

题目

**例题：**

已知在101kPa及20°C时，纯氧气在水中的溶解度为  $1.38 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ ，那么在相同温度下被101kPa空气饱和的水溶液中， $\text{O}_2$ 的溶解度为多少？已知空气中氧气的体积百分数为21%。

### 3.3 非电解质稀溶液的依数性

非挥发性溶质

1. 蒸气压下降  $\Delta p = p^0 \cdot x_{\text{L质}}$   $p^0$  是纯组分蒸气压  $x_{\text{L质}}$  是摩尔分数

（Raoult 定律  $p = p^0 \cdot x_{\text{L剂}}$ ）

2. 沸点升高  $\Delta T_b = K_b \times b_{\text{质}}$   $b_{\text{质}}$  是质量摩尔浓度, 单位  $\text{mol/kg}$

3. 凝固点下降  $\Delta T_f = K_f \times b_{\text{质}}$

4. 渗透压  $\pi = \rho gh = cRT$

p.s. 电解质溶液 (离子溶液) 的依数性

蒸气压下降  $\Delta p = i p^0 \cdot x_{\text{质}}$

沸点升高  $\Delta T_b = i K_b \times b_{\text{质}}$

凝固点下降  $\Delta T_f = i K_f \times b_{\text{质}}$

渗透压  $\pi = i cRT$

$i$  范特霍夫因子  $>1$

AB 型 如 NaCl  $i$  接近 2

AB<sub>2</sub> A<sub>2</sub>B 型  $i$  接近 3

依数性有哪些?

蒸气压下降 沸点上升 凝固点降低 溶液的渗透压

稀溶液浓度变化先看什么?

先看是电解质还是非电解质

电解质的话 四个公式全乘  $i$

电解质 AB 型乘 2; AB<sub>2</sub>、A<sub>2</sub>B 型乘 3

需要是非挥发性溶质 稀溶液

计算沸点上升 凝固点下降时 公式是什么? 公式里面  $b$  要注意什么?

$\Delta T = kb_{\text{质}}$  要注意质量摩尔浓度 除以的是溶剂质量

### 3.4 两种挥发性液体的理想溶液

两类可以当作理想溶液的实际溶液:

① 结构性质相似 (苯与甲苯)

② 稀溶液

理想双液系是啥?

两种相近的挥发性液体

液相:

$$x_A = \frac{P_A}{P_A^o} \quad x_B = \frac{P_B}{P_B^o}$$

气相:

$$x'_A = \frac{P_A}{P_{\text{总}}} = \frac{P_A}{P_A + P_B} = \frac{P_A^o x_A}{P_A^o - x_B \times (P_A^o - P_B^o)}$$

$$x'_B = \frac{P_B}{P_A + P_B} = \frac{P_B^o x_B}{P_A^o x_A + P_B^o x_B}$$

蒸气压大的 的组分，在气相中的含量比在液相中的高

题目

**例题：**有一个苯和甲苯组成的理想溶液体系，85°C时苯的饱和蒸气压 $P_{\text{苯}}^o = 877 \text{ mmHg}$ ，甲苯的饱和蒸气压 $P_{\text{甲苯}}^o = 345 \text{ mmHg}$ 。求：当溶液中苯的摩尔分数为0.78时，气相中苯和甲苯的摩尔分数为多少？

将气相组分冷凝（全部转化为液体），然后再加热到85°C，计算：此时气相中苯和甲苯的摩尔分数？

**解：**

$$x_{\text{苯}(l)} = 0.78, \quad x_{\text{甲苯}(l)} = 1 - 0.78 = 0.22$$

$$P_{\text{苯}(g)} = P_{\text{苯}}^o \times x_{\text{苯}(l)} = 877 \times 0.78 = 684.06 \text{ mmHg}$$

$$P_{\text{甲苯}(g)} = P_{\text{甲苯}}^o \times x_{\text{甲苯}(l)} = 345 \times 0.22 = 75.9 \text{ mmHg}$$

$$P_{\text{总}} = P_{\text{苯}(g)} + P_{\text{甲苯}(g)} = 684.06 + 75.9 = 759.96 \text{ mmHg}$$

$$x_{\text{苯}(g)} = \frac{P_{\text{苯}(g)}}{P_{\text{总}}} = \frac{684.06}{759.96} = 0.90$$

$$x_{\text{甲苯}(g)} = 1 - 0.90 = 0.10$$

**解：**

$$x'_{\text{苯}(l)} = 0.90, \quad x'_{\text{甲苯}(l)} = 0.10$$

$$P'_{\text{苯}(g)} = P_{\text{苯}}^o \times x'_{\text{苯}(l)} = 877 \times 0.90 = 789.3 \text{ mmHg}$$

$$P'_{\text{甲苯}(g)} = P_{\text{甲苯}}^o \times x'_{\text{甲苯}(l)} = 345 \times 0.10 = 34.5 \text{ mmHg}$$

$$P'_{\text{总}} = P'_{\text{苯}(g)} + P'_{\text{甲苯}(g)} = 789.3 + 34.5 = 823.8 \text{ mmHg}$$

$$x'_{\text{苯}(g)} = \frac{P'_{\text{苯}(g)}}{P'_{\text{总}}} = \frac{789.3}{823.8} = 0.96$$

$$x'_{\text{甲苯}(g)} = 1 - 0.96 = 0.04$$

## 4 固体

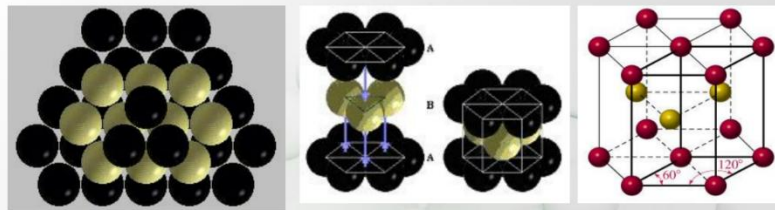
## 4.1 晶体结构的有序性

## 4.2 晶体的类型

掌握 简单立方 体心立方 面心立方  
两种球密堆积

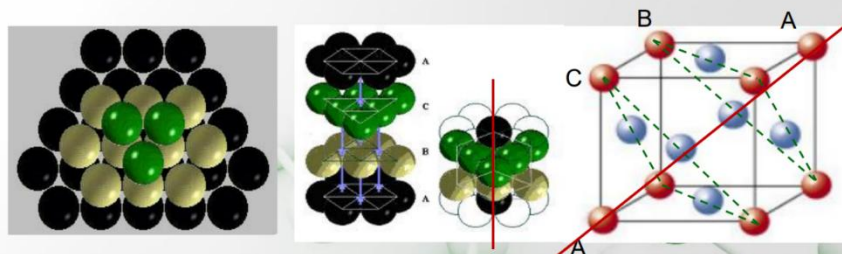
### 二类不同的球密堆积结构

#### 第一类堆积方式：六方密堆积（六方晶格）



密置层按二层相互错开，第三层正对着第一层的方式堆积而成。配位数为**12**，晶胞所含原子数为**2**，金属原子空间利用率为**74%**。

#### 第二类堆积方式：立方密堆积（面心立方晶格）

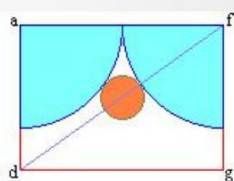
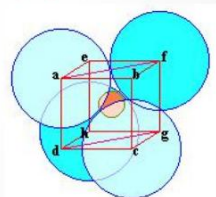


密置层按三层一组相互错开，第四层正对着第一层的方式堆积而成。配位数为**12**，晶胞所含原子数为**4**，金属原子空间利用率为**74%**。

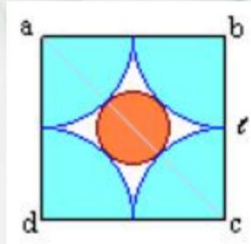
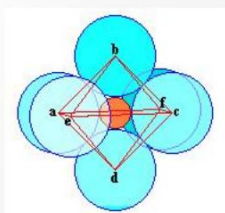
两种 非密堆积 简单立方 体心立方

计算空间占有率

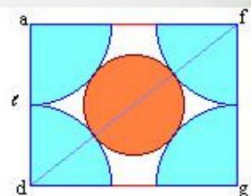
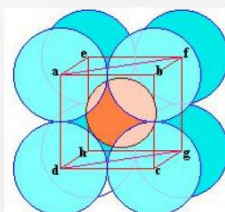
离子晶体 (MX型) 负离子比正离子大, 金属离子 (正离子) 的配位数取决于正负离子的半径比



$r_+/r_- = 0.225 \sim 0.414$   
ZnS型 配位数: 4



$r_+/r_- = 0.414 \sim 0.732$   
NaCl型 配位数: 6



$r_+/r_- = 0.732 \sim 1$   
CsCl型 配位数: 8

## 第二章 原子的电子结构

### 1 原子理论发展和核型原子模型建立

### 2 氢原子光谱的 Bohr 理论

$$\frac{1}{\lambda} = R \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \text{ 其中 } R \text{ 为里德伯常数}$$

$$E = -\frac{Z^2}{2n^2} E_h \text{ 其中 } E_h = 1 a. u.$$

### 3 微观粒子的特性和运动规律

$$\lambda = h/mv$$

$$\Delta x \Delta p = \frac{h}{4\pi}$$

### 4 氢原子的量子力学模型

理解 R, Y, R<sup>2</sup>, Y<sup>2</sup> 的含义

3 个轨道运动量子数 哪 3 个字母

分别叫什么

取值分别是什么

另外还有一个量子数是什么

n l m

n 主量子数 l 角量子数 m 磁量子数

1234... 0 1 2... n-1 0 +1 +2

自旋量子数

字母是什么  
取值是什么  
径节面数= $n-l-1$   
角节面数= $l$

$m_s$   
 $+1/2$

## 5 多电子原子结构与周期律

### 5.1 屏蔽效应和穿透作用

修正：

$$E = -\frac{Z^{*2}}{2n^{*2}} E_h$$

有效核电荷  $Z^* = Z - \sigma$  其中  $\sigma$  为屏蔽常数，由 Slater 规则估算  
注意!!! 最外层不要误当做全满来算!!!

屏蔽常数  $\sigma$  的大小可由斯莱特(Slater)规则估算，其内容如下：

多电子原子的原子轨道分组：

(1s) (2s, 2p) (3s, 3p) (3d) (4s, 4p) (4d) (4f) (5s, 5p)

- ◆ 处在右面的各轨道组内的电子对左面轨道组内的电子没有屏蔽作用，屏蔽系数为0；
- ◆ 在同一轨道组内的电子，除(1s)组的二个电子间的屏蔽系数为0.30外，其它各轨道组内电子间的屏蔽系数都是0.35；

◆ 主量子数为  $n-1$  的各轨道组内的电子对 (ns, np) 组内各电子的屏蔽系数为0.85；

◆ 主量子数等于和小于  $n-2$  的各轨道组内的电子对 (ns, np) 组内各电子的屏蔽系数均为1.00；

◆ 处在 (nd) 或 (nf) 组左面的各轨道组内的电子对 (nd) 或 (nf) 组内电子的屏蔽系数均为1.00。

题目

Br：核电荷  $Z = 35$  核外35个电子的排布：

轨道符号 (1s) (2s 2p) (3s 3p) (3d) (4s 4p)  
电子数 2 2 6 2 6 10 2 5

$$Z^* = Z - \sigma$$

(1s)	$\sigma = 0.30$	$Z^* = 35 - 0.30 = 34.70$
(2s, 2p)	$\sigma = 7 \times 0.35 + 2 \times 0.85 = 4.15$	$Z^* = 35 - 4.15 = 30.85$
(3s, 3p)	$\sigma = 7 \times 0.35 + 8 \times 0.85 + 2 \times 1.00 = 11.25$	$Z^* = 35 - 11.25 = 23.75$
(3d)	$\sigma = 9 \times 0.35 + 18 \times 1.00 = 21.15$	$Z^* = 35 - 21.15 = 13.85$
(4s, 4p)	$\sigma = 6 \times 0.35 + 18 \times 0.85 + 10 \times 1.00 = 27.40$	$Z^* = 35 - 27.40 = 7.60$

主量子数 $n$	1	2	3	4	5	6
有效主量子数 $n^*$	1	2	3	3.7	4.0	4.2

穿透作用

穿透能力  $ns > np > nd > nf$   
能级分裂          能级交错

## 5.2 多电子原子的基态电子构型

分层 能级组

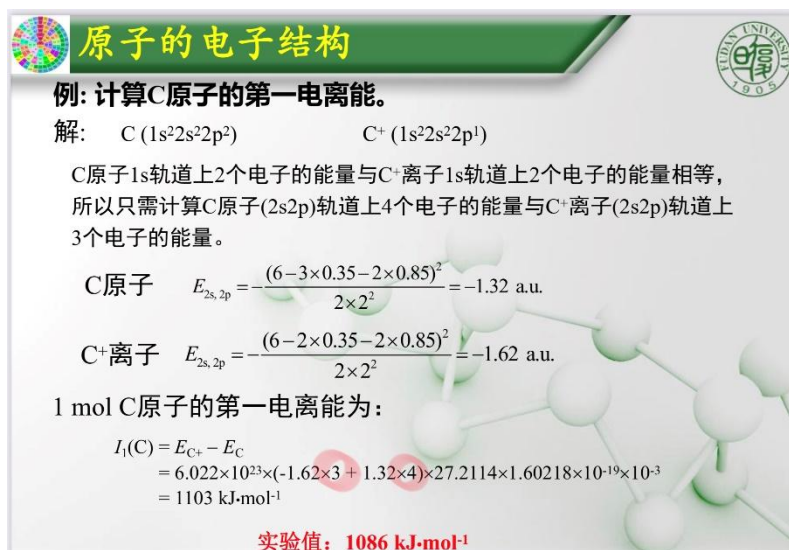
## 6 元素基本性质的周期变化规律

### 6.1 原子半径

范德华半径 > 金属半径 > 原子半径

### 6.2 电离能 (I)

计算电离能：注意乘上电子数



**原子的电子结构**

**例：计算C原子的第一电离能。**

解： C ( $1s^2 2s^2 2p^2$ )           $C^+$  ( $1s^2 2s^2 2p^1$ )

C原子1s轨道上2个电子的能量与 $C^+$ 离子1s轨道上2个电子的能量相等，  
所以只需计算C原子(2s2p)轨道上4个电子的能量与 $C^+$ 离子(2s2p)轨道上  
3个电子的能量。

$$C\text{原子} \quad E_{2s, 2p} = -\frac{(6 - 3 \times 0.35 - 2 \times 0.85)^2}{2 \times 2^2} = -1.32 \text{ a.u.}$$
$$C^+\text{离子} \quad E_{2s, 2p} = -\frac{(6 - 2 \times 0.35 - 2 \times 0.85)^2}{2 \times 2^2} = -1.62 \text{ a.u.}$$

1 mol C原子的第一电离能为：

$$\begin{aligned} I_1(C) &= E_{C^+} - E_C \\ &= 6.022 \times 10^{23} \times (-1.62 \times 3 + 1.32 \times 4) \times 27.2114 \times 1.60218 \times 10^{-19} \times 10^{-3} \\ &= 1103 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

**实验值：1086 kJ·mol<sup>-1</sup>**

### 6.3 电子亲和能 (A)

A 为正表示放出能量

$$\Delta H = -A$$

第一电子亲和能通常是正的，吸引力占主导， $\Delta H < 0$

$A_2 A_3$  通常为负值，价层原有电子与外来电子的排斥力占主导。

所有元素中，Cl 的  $A_1$  最大

### 6.4 元素的电负性 ( $\chi$ )

Li 1.0    F 4.0 最大    Fr 0.7 最小

### 第三章 化学键和分子结构

化学键的分类

$\Delta\chi = 0$	$\chi > 1.7$	非极性共价键
	$\chi < 1.7$	金属键
$\Delta\chi \neq 0$	$0 < \Delta\chi < 1.5$	极性共价键
	$\Delta\chi > 1.5$	离子键

## I 离子键

### 1.1 离子键的特点

离子键的强度：库仑力公式

离子键无方向性、饱和性

元素电负性差值越大，键的离子性越大

离子晶体的结构特征：

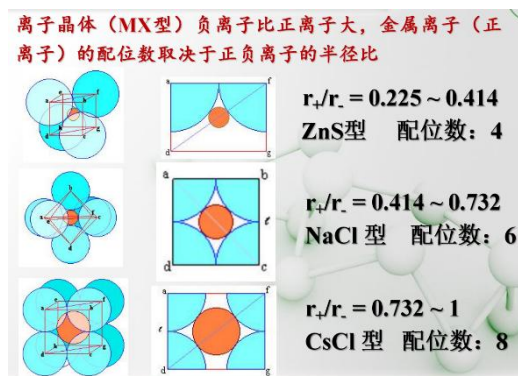
阴离子较大，密堆积

阳离子较小，填充在阴离子形成的空隙中

- 1) 阳离子必须与相邻的阴离子接触
- 2) 相邻的阴离子可以接触也可以不接触
- 3) 配位数大，更稳定

离子晶体的类型：

CsCl 型离子晶体	立方晶系	点阵：简单立方	配位数 8
NaCl 型离子晶体	立方晶系	点阵：立方面心	配位数 6
ZnS 型离子晶体	立方晶系	点阵：立方面心	配位数 4



### 1.2 离子键的强度

波恩指数

平衡距离处总势能：
$$E = -\frac{Z_+Z_-e^2}{4\pi\epsilon_0r_0}\left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

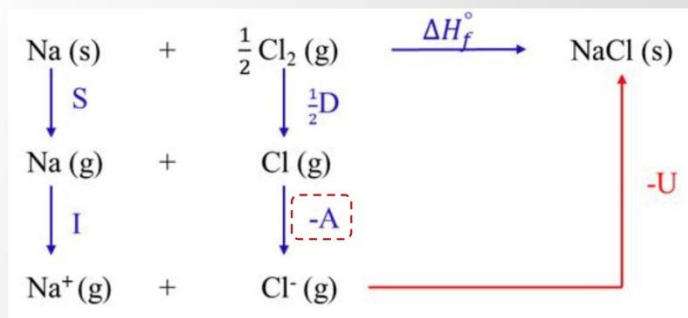
晶格能  $U$

气态离子形成 1mol 离子晶体 释放的能量

$$U = -\Delta H$$

离子晶体的晶格能  $U = -\frac{AN_AZ_+Z_-e^2}{4\pi\epsilon_0r_0}\left(1 - \frac{1}{n}\right)$  其中  $A$  为马德隆常数

## 由热化学数据估算晶格能的实验值 (波恩-哈勃循环)



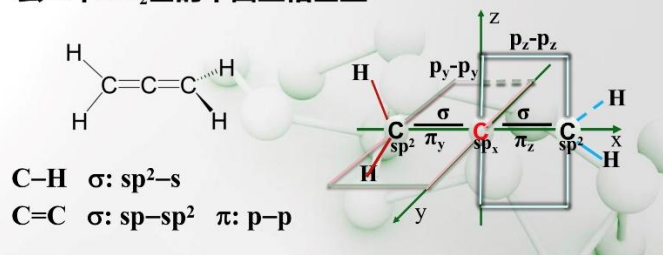
$$\Delta H_f^\circ = S + \frac{1}{2} D + I - A - U$$

### 1.3 离子的特性

## 2 共价键

现代价键理论的要点  
共价键 饱和性 方向性  
等性杂化 不等性杂化

**例1 用杂化轨道理论描述丙二烯 $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$ 分子的成键，指出为什么分子中三个C原子成一条直线？为什么二个 $\text{CH}_2$ 基的平面互相垂直？**



$\text{sp}^3\text{d}$  三角双锥形 跷跷板形 T形 直线形  
 $\text{sp}^3\text{d}^2$  正八面体形 四方锥形 平面正方形

孤孤>孤成>成成  
多多>多单>单单

！空间位置：孤电子对占有空间伸展范围较大的位置

计算价层电子数目 双键三键要减

## 2.5 分子轨道理论

！ 会画图

P 轨道要分开!!! 尤其是 $\pi_{2p}$ 不要忘

$\sigma_{2p}$  容易写成  $\sigma_{2s}$

！ 会写分子的基态电子构型

分子轨道能级图

核外电子在分子轨道上的分布图式

分子轨道的电子分布图

键级:  $(\text{成键电子数} - \text{反键电子数})/2$

分子的稳定性  $\nearrow$  键级  $\nearrow$  键能  $\nearrow$

$\text{N}_2$  及以下  $\pi_{2p} < \sigma_{2p}$

顺磁性特例:  $\text{O}_2$

异核双原子分子

## 3 金属键

能带理论

满带 导带 空带

禁带

## 4 分子间作用力和氢键

偶极矩  $\mu = \delta \times l$  单位: 德拜

三种范德华力

懒得打字了

氢键

## 第四章 热力学

### 1 热力学第一定律

懒得打字了

### 2 热化学

#### 2.1 焓和焓变

焓

求水的蒸发焓，可能不只是热学方法，可以用克克方程！

反应热的测定：三种量热卡计

1. 绝热卡计 (溶液反应) 恒压  $= Q_p = \Delta H$
2. 弹式卡计 “氧弹” (燃烧热) 恒容  $= Q_v = \Delta U$
3. 冰卡计 冰融化体积收缩  $\frac{\Delta V}{Q} = \text{定值}$  等温

#### 2.2 热化学方程式和盖斯定律

书写热化学方程式：(g/l/s), +-号

标准摩尔反应热  $\Delta_r H_m^\theta$  (298) 就是高中学的那个

其中 $\theta$  (标准状态) 只与  $p$  有关, 与  $T$  无关溶液中  $c = 1\text{mol/L}$  ???】

标准生成焓  $\Delta_f H^\theta$  针对生成物而言 由热力学稳定单质生成 1mol 化合物

键焓  $B.E.$  ( ) 针对反应物而言 是断 1mol 键的焓变

标准燃烧焓  $\Delta_c H_m^\theta$  针对反应物而言 一定是负值

原子化焓  $\Delta_f H_{[\text{原子}(g)]}^\theta$  针对生成物而言 由热力学稳定单质生成 1mol 原子

互相计算：

$$\Delta_r H^\theta = \text{生成物} \Delta_f H_m^\theta - \text{反应物} \Delta_f H_m^\theta$$

$$\Delta_r H^\theta = \text{反应物 B.E.} - \text{生成物 B.E.}$$

$$\Delta_r H^\theta = \text{反应物} \Delta_c H_m^\theta - \text{生成物} \Delta_c H_m^\theta$$

特殊：

$$\Delta_f H_{[H_2O(l)]}^\theta = \Delta_c H_{[H_2(g)]}^\theta$$

### 3 熵和熵变

#### 3.1 熵

温度 ↗，熵 ↗

压强 ↗，熵 ↘

$$S_{\text{固}} < S_{\text{液}} < S_{\text{气}}$$

分子量 ↗ 原子数 ↗，熵 ↗

结构对称性 ↗，熵 ↘

#### 3.2 熵变

计算：

$$\text{绝热可逆过程} \quad \Delta S = 0$$

$$\text{恒压可逆过程} \quad \Delta S = \int \frac{nC_p}{T} dT = nC_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$\text{恒容可逆过程} \quad \Delta S = \int \frac{nC_V}{T} dT = nC_V \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$\text{理想气体等温过程} \quad \Delta S = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{P_1}{P_2}$$

$$\text{相变过程} \quad \Delta S = \frac{\Delta H}{T}$$