



南开大学 *Nankai University*

# 热力学标准态

南开大学化学学院 朱志昂教授

E-mail: [zazhu@nankai.edu.cn](mailto:zazhu@nankai.edu.cn)

# 一、为什么要规定热力学标准态？

众所周知，某些热力学函数，如 $U$ 、 $H$ 、 $S$ 、 $A$ 、 $G$ 的**绝对值是不知道的**。但是由于温度、压力和组成等参数的变化而引起热力学函数的变化值是可以**通过可测量的物理量，应用热力学关系式而求得**。因此，**需要选择某一参考态作为计算热力学量的基线**。**热力学标准态就是选择的参考态，就是计算热力学函数变化值的一个基线**。

原则上讲，**热力学标准态的选取是任意的**，  
但根据国际上的标准，我国制定了**国家标准**  
**GB3102.8-32**，后修订为**GB3100~3102-93**，根  
据这一标准，将物质在各种聚集状态的热力学标  
准态的定义分为三大类：**气体**；  
**液体或固体混合物**；  
**溶液**。

## 二、气态物质的热力学标准态

### 1. 纯理想气体B

热力学标准态是根据化学势定义式拟定的。

$$\mu_{\text{B}}(\text{pg}, T, p) = \mu_{\text{B}}^{\theta}(\text{g}, T) + RT \ln \frac{p}{p^{\theta}} \quad (1-1)$$

式中：pg表示理想气体。

在 $T$ 、 $p$ 下的纯理想气体B的标准态为：

温度为 $T$ 、压力为 $p = p^{\theta} = 10^5 \text{ Pa}$ 的状态。

## 注意:

标准态仅是温度的函数，还与物质B的性质有关；压力已指定为  $p^\theta = 10^5 \text{ Pa}$ ，标准态的温度  $T$  与研究体系的  $T$  相同，而不是指 298.15 K。

## 2. 混合理想气体中的气体B

$$\begin{aligned}
 \mu_B(\text{pgm}, T, p, x_B) &= \mu_B(\text{pgm}, T, p_B) \\
 &= \mu_B^\theta(\text{g}, T) + RT \ln(px_B / p^\theta) \\
 &= \mu_B^\theta(\text{g}, T) + RT \ln(p_B / p^\theta) \quad (1-2)
 \end{aligned}$$

式中: pgm表示理想气体。

在温度为 $T$ 、压力为 $p$ 、组成为 $x_B$ 的混合理想气体中气体B的标准态为:

温度为 $T$ 、 $x_B=1$ 、 $p = p^\theta = 10^5 \text{ Pa}$ 的状态, 即温度为 $T$ 、 $p = p^\theta = 10^5 \text{ Pa}$ 的纯理想气体B状态。

### 3. 纯实际气体 B

以理想气体为参考，根据式(1-1)，对纯实际气体有

$$\begin{aligned}\mu_{\text{B}}(\text{g}, T, p) &= \mu_{\text{B}}^{\theta}(\text{g}, T) + RT \ln(f_{\text{B}} / p^{\theta}) \\ &= \mu_{\text{B}}^{\theta}(\text{g}, T) + RT \ln(\gamma_{\text{B}} p / p^{\theta})\end{aligned}\quad (1-3)$$

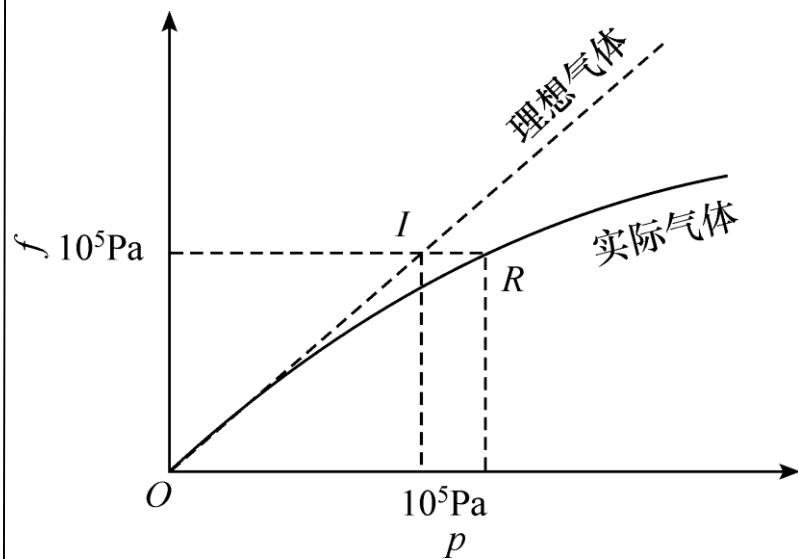
式中： $f_{\text{B}}$ 和 $\gamma_{\text{B}}$ 分别代表实际气体B的逸度和逸度系数(逸度因子)。

在 $T$ 、 $p$ 下的纯实际气体B的标准态为：

温度为 $T$ ， $f_{\text{B}} = p^{\theta} = 10^5 \text{ Pa}$  的假想理想气体状态。

或者说在温度为 $T$ ,  $p = p^\theta = 10^5 \text{ Pa}$ , 同时具有理想气体性质( $\gamma_B = 1$ )的假想态。而绝不能理解为:

$f_B = p^\theta = 10^5 \text{ Pa}$  的状态, 即图中的 $I$ 点(不是 $R$ 点)才是实际气体的标准态。尽管这两个点化学势相同, 但其他热力学性质, 如 $H_m$ 、 $S_m$  等却不会相同。



朱志昂, 阮文娟. 2014. 物理化学. 5版. 北京: 科学出版社, p.58: 图3-6

## 4. 混合实际气体中气体B

$$\begin{aligned}\mu_{\text{B}}(\text{g}, T, p, x_{\text{B}}) &= \mu_{\text{B}}^{\theta}(\text{g}, T) + RT \ln(f_{\text{B}} / p^{\theta}) \\ &= \mu_{\text{B}}^{\theta}(\text{g}, T) + RT \ln(\gamma_{\text{B}} x_{\text{B}} p / p^{\theta})\end{aligned}\quad (1-4)$$

在  $T$ 、 $p$  下组成为  $x_{\text{B}}$  的混合实际气体中气体B的标准态为：

$x_{\text{B}} = 1$ 、 $\gamma_{\text{B}} = 1$ 、 $p = p^{\theta} = 10^5 \text{ Pa}$  的状态，即在温度为  $T$ 、在标准压力  $p^{\theta} = 10^5 \text{ Pa}$  下同时具有理想气体性质的纯气体B的假想态。

### 三、液体或固体混合物中组分B的热力学标准态

在国标中，**混合物**一词是指含有一种以上的物质的气相、液相或固相，而将这些物质按相同的方法来研究。对液体或固体混合物，就是**没有溶质、溶剂之分，各组分是完全互溶的，仅各组分的相对量不同**。此类还包括纯液体或纯固体标准态的选取。

## 1. 纯液态物质B的热力学标准态

$$\begin{aligned}\mu_{\text{B}}^*(\text{l}, T, p) &= \mu_{\text{B}}^{\theta}(\text{l}, T) + \int_{p^{\theta}}^p V_{\text{m}, \text{B}}^*(\text{l}, T, p) dp \\ &= \mu_{\text{B}}^*(\text{l}, T, p^{\theta}) + \int_{p^{\theta}}^p V_{\text{m}, \text{B}}^*(\text{l}, T, p) dp \quad (1-5)\end{aligned}$$

在  $T$ 、 $p$  下的纯液态物质B的标准态是温度为  $T$ 、在标准压力  $p^{\theta} = 10^5 \text{ Pa}$  下的纯液体B。

**注意：**这里是不考虑空气在纯液体中溶解的。

## 2. 纯固态物质B的热力学标准态

$$\begin{aligned}\mu_{\text{B}}^*(\text{s}, T, p) &= \mu_{\text{B}}^{\theta}(\text{s}, T) + \int_{p^{\theta}}^p V_{\text{m},\text{B}}^*(\text{s}, T, p) dp \\ &= \mu_{\text{B}}^*(\text{s}, T, p^{\theta}) + \int_{p^{\theta}}^p V_{\text{m},\text{B}}^*(\text{l}, T, p) dp \quad (1-6)\end{aligned}$$

在  $T$ 、 $p$  下的纯固态物质B的标准态准态是  
温度为  $T$ 、在标准压力  $p^{\theta} = 10^5 \text{ Pa}$  下的纯固体B。

**注意：这里是不考虑空气在纯固体中溶解的。**

### 3. 理想液体(或固体)混合物中组分B的热力学标准态

#### (1) 理想液体(或固体)混合物定义

由组分1、2、...  $k$ 等构成的液体混合物，其中任一组分B在全部浓度范围内( $x_B$ 从0→1)都遵守拉乌尔定律，称为理想液体混合物或理想溶液。

$$p_B = p_B^* x_B \quad (B=1, 2, \dots, k) \quad (1-7)$$

**实际上并不存在理想液体混合物**，只有性质非常相似的如苯、甲苯可近似认为是理想液体混合物。

## (2) 组分B的化学势

理想液体混合物在指定 $T$ 下与其蒸气成平衡时，有

$$\begin{aligned}
 \mu_B(\text{l}, T, p, x_B) &= \mu_B(\text{g}, T, p_B) = \mu_B^\theta(\text{g}, T) + RT \ln(p_B / p^\theta) \\
 &= \mu_B^\theta(\text{g}, T) + RT \ln(p_B^* / p^\theta) + RT \ln x_B \\
 &= \mu_B^*(\text{l}, T, p_B^*) + RT \ln x_B \\
 &= \mu_B^*(\text{l}, T, p^\theta) + \int_{p^\theta}^{p_B^*} V_{\text{m},B}^*(\text{l}) dp + RT \ln x_B
 \end{aligned}$$

式中：  $p_B = p_B^* x_B$  **拉乌尔定律**

对凝聚体系，式中积分式项数值很小，可忽略不计，

则有

$$\begin{aligned}\mu_{\text{B}}(\text{l}, T, p, x_{\text{B}}) &= \mu_{\text{B}}^*(\text{l}, T, p^{\theta}) + RT \ln x_{\text{B}} \\ &= \mu_{\text{B}}^{\theta}(\text{l}, T) + RT \ln x_{\text{B}}\end{aligned}\quad (1-8)$$

### (3) 组分B的热力学标准态

在  $T$ 、 $p$ 、 $x_{\text{B}}$  下的理想液态（或固态）混合物中  
 组分B的标准态是温度为  $T$ 、压力为  $p^{\theta} = 10^5 \text{ Pa}$  下的  
 纯液体B ( $x_{\text{B}} = 1$ )（或纯固体）。不是在  $T$ 、 $p$ 。

## 4. 非理想液体(或固体)混合物中组分B的热力学标准态

以理想液体混合物为参考态。根据式(1-8)，非理想液体混合物中组分B的化学势表达式为

$$\begin{aligned}\mu_B(l, T, p, x_B) &= \mu_B^*(l, T, p^\theta) + RT \ln a_B \\ &= \mu_B^\theta(l, T) + RT \ln(\gamma_B x_B)\end{aligned}\quad (1-9)$$

与理想液体混合物的标准态选取方法一样，规定在温度为 $T$ 、压力为 $p$ 、组成为 $x_B$ 的非理想液体混合物中组分B的标准态为同温度、标准压力 $p^\theta$ 下的纯液体物质B的状态。

## 四、溶液中溶剂、溶质的热力学标准态

溶液一词是指含有一种以上的物质的液相或固相，其中各组分不能以任意比例互溶，**只能部分互溶**。为方便起见，将相对量较多的某一组分称为**溶剂**，**以A表示**。将相对量较少的其他组分称为**溶质**，**以B表示**。将溶剂和溶质分别按不同的方法来研究。

## 1. 理想稀溶液

**(1) 定义：**浓度很稀时，溶剂服从拉乌尔定律，溶质服从亨利定律，该溶液称为理想稀溶液。

$$\text{溶剂: } x_A \rightarrow 1 \quad p_B = p_B^* x_B$$

$$\text{溶质: } x_B \rightarrow \varepsilon \quad p_B = K_{x,B} x_B$$

理想稀溶液只考虑溶质分子与溶剂分子的相互作用，不考虑溶质分子之间的相互作用，此概念只适用于非电解质溶液。

## (2) 溶剂A的化学势

由于理想稀溶液溶剂A遵守拉乌尔定律，故其化学势与理想液体混合物任一组分的化学势表达式相同，即

$$\mu_A(l, T, p, x_A) = \mu_A^\theta(l, T) + RT \ln x_A \quad (1-10)$$

## (3) 溶剂A的热力学标准态

对 $T$ 、 $p$ 、溶液组成为 $x_A$ 的理想稀溶液，**溶剂A的标准态是溶液温度 $T$ 、标准压力 $p^\theta$ 下的纯液态溶剂A的状态。不是在 $T$ 、 $p$ 下的纯液态溶剂。**

## (4) 溶质B的化学势

当理想稀溶液与其蒸气达相平衡时，设蒸气为理想气体，则有

$$\begin{aligned}\mu_{\text{B}}(\text{l}, T, p, x_{\text{B}}) &= \mu_{\text{B}}(\text{g}, T, p_{\text{B}}) \\ &= \mu_{\text{B}}^{\theta}(\text{g}, T) + RT \ln(p_{\text{B}} / p^{\theta})\end{aligned}\quad (1-11)$$

## (5) 在 $T$ 、 $p$ 下，组成为 $x_B$ 的理想稀溶液中溶质 B 的热力学标准态

(a) 由于理想稀溶液的溶质遵守亨利定律，将

$$p_B = K_{x,B} x_B$$

代入式(1-11)，得

$$\begin{aligned} \mu_B(l, T, p, x_B) &= \mu_B^\theta(g, T) + RT \ln(K_{x,B} / p^\theta) + RT \ln x_B \\ &= \mu_{B,x}^\theta(T) + RT \ln x_B \end{aligned} \quad (1-12)$$

**溶质标准态是溶液温度**  
 **$T$ 、标准压力  $p^\theta$  下，将**  
**亨利定律  $p_B = K_{x,B} x_B$**   
**外延至  $x_B = 1$  的溶质B**  
**的假想状态。**

朱志昂，阮文娟. 2014.  
 物理化学. 5版. 北京：科学出  
 版社， p.131, 图6-4

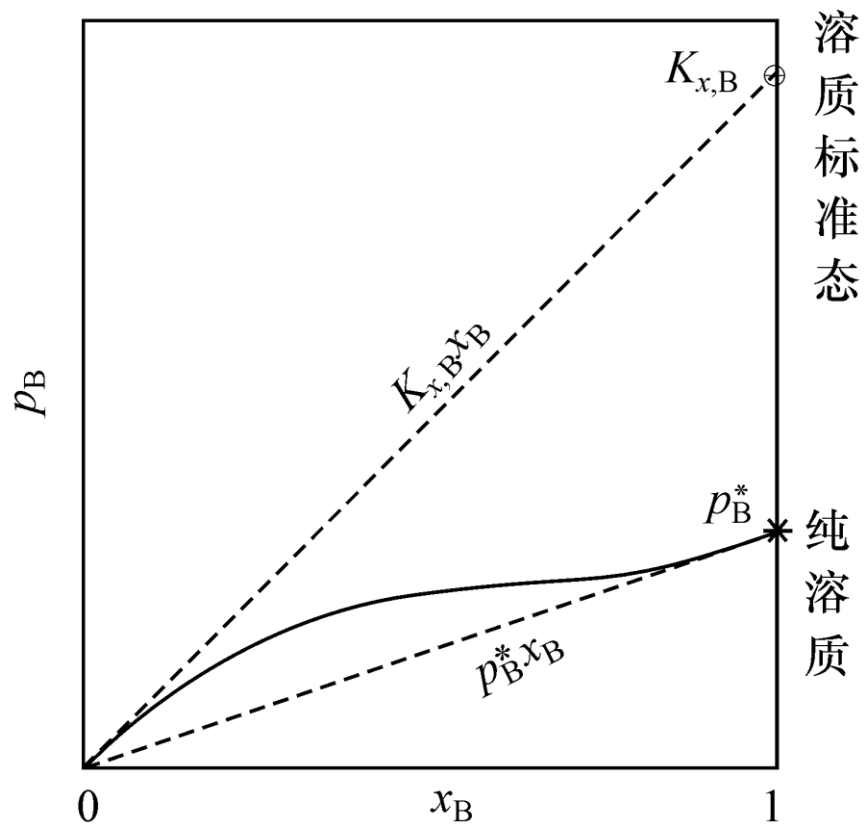


图6-4 溶质的蒸气压与组成的关系

**注意：这一标准态为虚拟的假想状态，因为亨利定律只适用于理想稀溶液。** 当 $x_B=1$ 时(即为纯B时)， $p_B = K_{x,B}x_B$ 显然不成立。由图6-4可看出，实际上 $x_B=1$ 时，B的蒸气压为 $p_B^*$ ，而 $x_B=1$ 且服从亨利定律的假想状态下，**B的蒸气压为 $K_{x,B}$  ( $p_B^\theta = K_{x,B}$ )而不是 $p_B^*$ 。** **溶质的标准态为什么不选择纯液态溶质？** 因理想稀溶液的溶质在通常的 $T$ 、 $p^\theta$ 下不可能以液态形式存在，通常是气态或固态，而虚拟的假想状态其性质可从实验测定求得 $K_{x,B}$ 。

(b) 将亨利定律  $p_B = K_{m,B} m_B / m^\theta$  代入式(1-11), 得

$$\begin{aligned} \mu_B(l, T, p, m_B) &= \mu_B^\theta(g, T) + RT \ln(K_{m,B} / p^\theta) + RT \ln(m_B / m^\theta) \\ &= \mu_{B,m}^\theta(T) + RT \ln(m_B / m^\theta) \end{aligned} \quad (1-13)$$

溶质B的标准态是溶液温度 $T$ 、标准压力 $p^\theta$ 下, 将亨利定律  $p_B = K_{m,B} m_B / m^\theta$  外延至  $m_B = m^\theta = 1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  溶液的假想状态, 即图6-5(物理化学. 5版, p.133)中的S点状态( $p_B^\theta = K_{m,B}$ )。

朱志昂, 阮文娟. 2014. 物理化学. 5版. 北京: 科学出版社, p.133: 图6-5

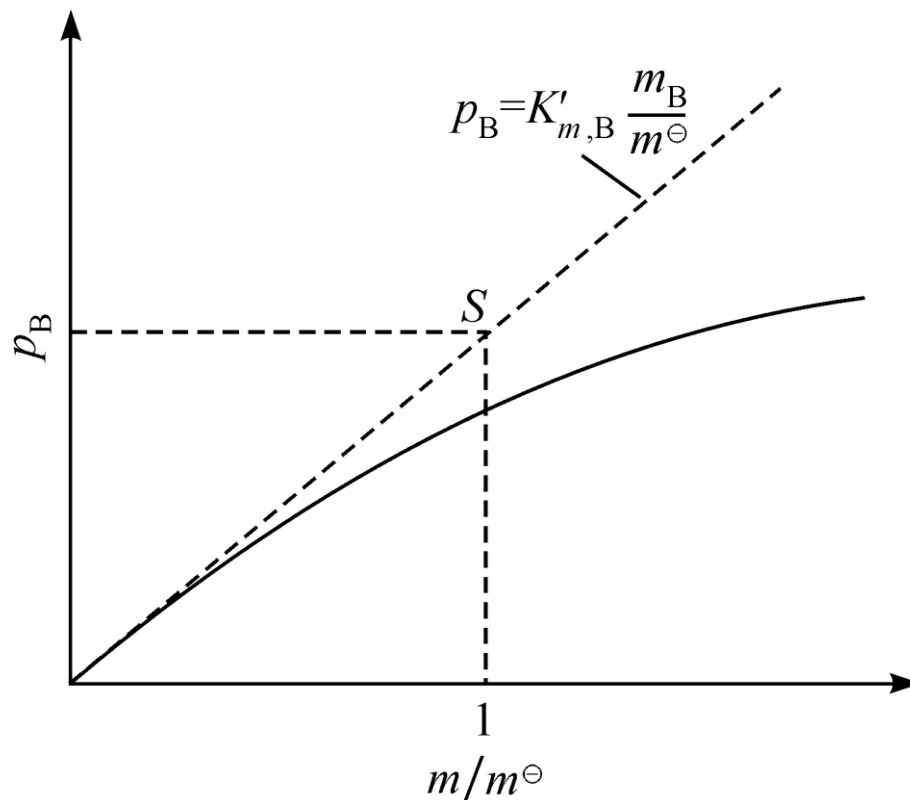


图6-5 溶液中溶质的标准态 (浓度为 $m$ )

**(c) 将亨利定律**  $p_B = K_{c,B} c_B / c^\theta$  代入式(1-11)，得

$$\begin{aligned} \mu_B(l, T, p, c_B) &= \mu_B^\theta(g, T) + RT \ln(K_{c,B} / p^\theta) + RT \ln(c_B / c^\theta) \\ &= \mu_{B,c}^\theta(T) + RT \ln(c_B / c^\theta) \end{aligned} \quad (1-14)$$

**溶质B的标准态**是溶液温度 $T$ 、标准压力 $p^\theta$ 下，将亨利定律  $p_B = K_{c,B} c_B / c^\theta$  外延至  $c_B = c^\theta = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  溶液的假想状态( $p_B^\theta = K_{c,B}$ )。

**注意：**

**溶液的状态一定，溶质B的化学势具有确定的值，故式(1-12)、式(1-13)、式(1-14)三者是相等的，但浓度标度不同，标准态的化学势是不相等的，即**

$$\mu_{B,x}^{\theta}(T) \neq \mu_{B,m}^{\theta}(T) \neq \mu_{B,c}^{\theta}(T)$$

## 2. 非电解质溶液

因为溶液中的物质有溶剂和溶质之分，所以必须以不同方式分开处理，处理时**以理想稀溶液为参考态**。

### (1) 溶剂 A 的热力学标准态

$$\text{因为： } p_A = p_A^* a_A = p_A^* \gamma_A x_A$$

$$\begin{aligned} \mu_A(l, T, p, x_A) &= \mu_A^\theta(l, T) + RT \ln a_A \\ &= \mu_A^*(l, T) + RT \ln \gamma_A + RT \ln x_A \quad (1-15) \end{aligned}$$

与理想稀溶液中选取溶剂标准态的方法一样，**实际溶液中溶剂的标准态为相同温度  $T$ 、标准压力  $p^\theta$  下的纯液态溶剂的真实状态**。

## (2) 溶质B的热力学标准态

以理想稀溶液的溶质为参考态，以相同的方法  
选取标准态。

(a) 若选取物质的量分数 $x_B$ 作为溶质的浓度，溶质  
化学势为

$$\begin{aligned}
 \mu_B(1, T, p, x_B) &= \mu_B^\theta(g, T) + RT \ln(K_{x,B}/p^\theta) + RT \ln(\gamma_{B,x} x_B) \\
 &= \mu_B^\theta(g, T) + RT \ln(K_{x,B}/p^\theta) + RT \ln a_{B,x} \\
 &= \mu_{B,x}^\theta(T) + RT \ln a_{B,x} \quad (1-16)
 \end{aligned}$$

**溶质标准态**: 溶液温度 $T$ 、标准压力 $p^\theta$ 下, 将亨利定律

$p_B = K_{B,x} x_B$  外延至 $x_B=1$ 的溶质B的假想状态。或者为:

同温度 $T$ 、标准压力 $p^\theta$ 下、 $x_B=1$ , 且服从亨利定律

$p_B = K_{B,x} x_B$ 时溶质B的假想状态。不能认为是 $a_{B,x}=1$

的状态。

## (b) 若浓度标度为质量摩尔浓度时, 溶质化学势为

$$\begin{aligned}
 \mu_{\text{B}}(l, T, p, m_{\text{B}}) &= \mu_{\text{B}}^{\theta}(\text{g}, T) + RT \ln(K_{m, \text{B}} / p^{\theta}) + RT \ln(\gamma_{\text{B}, m} m_{\text{B}} / m^{\theta}) \\
 &= \mu_{\text{B}}^{\theta}(\text{g}, T) + RT \ln(K_{m, \text{B}} / p^{\theta}) + RT \ln a_{\text{B}, m} \\
 &= \mu_{\text{B}, m}^{\theta}(T) + RT \ln a_{\text{B}, m} \quad (1-17)
 \end{aligned}$$

**溶质标准态为:** 与溶液相同温度  $T$ 、 $p = p^{\theta}$ 、

$m_{\text{B}} = m^{\theta} = 1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  溶液, 且服从亨利定律

$p_{\text{B}} = K_{m, \text{B}} m_{\text{B}} / m^{\theta}$  的假想溶液状态。

## (c) 若浓度标度为体积摩尔浓度时, 溶质化学势为

$$\begin{aligned}
 \mu_{\text{B}}(1, T, p, c_{\text{B}}) &= \mu_{\text{B}}^{\theta}(\text{g}, T) + RT \ln(K_{c, \text{B}} / p^{\theta}) + RT \ln(\gamma_{\text{B}, c} c_{\text{B}} / c^{\theta}) \\
 &= \mu_{\text{B}}^{\theta}(\text{g}, T) + RT \ln(K_{c, \text{B}} / p^{\theta}) + RT \ln a_{\text{B}, c} \\
 &= \mu_{\text{B}, c}^{\theta}(T) + RT \ln a_{\text{B}, c} \quad (1-18)
 \end{aligned}$$

**溶质标准态为:** 与溶液相同温度  $T$ 、 $p = p^{\theta}$ 、

$c_{\text{B}} = c^{\theta} = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  溶液, 且服从亨利定律

$p_{\text{B}} = K_{c, \text{B}} c_{\text{B}} / c^{\theta}$  的假想溶液状态。

### (3) 不同浓度标度活度之间定量关系

选用不同的浓度标度时，溶质B标准态的化学势不同，标准态不同，相应的活度也不相同，但溶质B的化学势是相同的，即(1-16) = (1-17) = (1-18)。从式(1-16)与式(1-17)相等，可得

$$\begin{aligned}
 \left( K_{m,B} m^\theta / p^\theta \right) \times a_{B,m} &= \left( K_{x,B} / p^\theta \right) \times a_{B,x} \\
 a_{B,m} / a_{B,x} &= (\gamma_{B,m} m_B / m^\theta) / (\gamma_{B,x} x_B) \\
 &= K_{B,x} x_B / K_{B,m} m^\theta
 \end{aligned} \tag{1-19}$$

**对稀溶液：**  $x_B = m_B / (1 / M_A) = M_A m_B$

$$p_B = K_{x,B} x_B = K_{m,B} m_B / m^\theta$$

$$K_{x,B} = (1 / M_A) K_{m,B}$$

代入式(1-19)，得

$$a_{B,m} / a_{B,x} = 1 / (M_A m^\theta) \quad (1-20)$$

同一溶液中同一组分，选取不同的标准态，  
该组分的活度则不相同。

**例：25°C时，水(1)和丙醇(2)混合物的摩尔分数与蒸气压数据如下：**

$x_1$	$p_1/133.32\text{Pa}$	$p_2/133.32\text{Pa}$	$x_1$	$p_1/133.32\text{Pa}$	$p_2/133.32\text{Pa}$
1.00	23.8	0	0.60	21.7	14.2
0.99	23.6	2.68	0.40	19.9	15.5
0.98	23.5	5.05	0.20	13.4	17.8
0.95	23.2	10.8	0.10	8.13	19.4
0.90	22.7	13.2	0.05	4.20	20.8
0.80	21.8	13.6	0.00	0.00	21.76

**试分别在下列标准态下求出 $x_1 = 0.6$ 时混合物中水与丙醇的活度。**

**(1) 纯液体为标准态。**

**(2) 以与具有亨利常数 $K$ 的蒸气压呈平衡的假想液体为标准态。**

**(3) 以与蒸气压为133.32Pa 呈平衡的假想液体为标准态。**

解: (1) 以纯液体为标准态, 有

$$a_1 = p_1 / p_1^* = 21.7 / 23.8 = 0.9118$$

$$a_2 = p_2 / p_2^* = 14.2 / 21.76 = 0.6526$$

**(2) 以遵守亨利定律的假想纯液体为标准态，有**

$$a_1 = p_1 / K_{x,1} \quad a_2 = p_2 / K_{x,2}$$

作  $p/x - x$  图求斜率  $K_x$ ，求得

$$K_{x,1} = 93.8 \times 133.32 \text{ Pa}$$

$$K_{x,2} = 268.0 \times 133.32 \text{ Pa}$$

则

$$a_1 = (21.7 \times 133.32) / (93.8 \times 133.32) = 0.2313$$

$$a_2 = (14.2 \times 133.32) / (268.0 \times 133.32) = 0.053$$

或由稀溶液求： $K_x = p_B / x_B$

$$K_{x,1} = 4.20 \times 133.32 \text{ Pa} / 0.05 = 84.0 \times 133.32 \text{ Pa}$$

$$K_{x,2} = 2.68 \times 133.32 \text{ Pa} / 0.01 = 268.0 \times 133.32 \text{ Pa}$$

则

$$a_1 = (21.7 \times 133.32 \text{ Pa}) / (84.0 \times 133.32 \text{ Pa}) = 0.2583$$

$$a_2 = (14.2 \times 133.32 \text{ Pa}) / (268.0 \times 133.32 \text{ Pa}) = 0.0530$$

**(3) 以与蒸气压133.32Pa 呈平衡的液体为标准态，  
有**

$$a_1 = 21.7 \times 133.32 / 133.32 = 21.7$$

$$a_2 = 14.2 \times 133.32 / 133.32 = 14.2$$

## 3. 电解质溶液

### (1) 溶剂的热力学标准态

与非电解质溶液中溶剂的选取方法相同，溶剂的标准态为相同温度 $T$ 、标准压力 $p^\theta$ 下的纯液态溶剂的真实状态。

### (2) 溶质的热力学标准态

为简便起见，考虑由溶剂A和一种电解质B所组成的强电解质溶液，只有一种正离子和一种负离子。由于单个离子不能单独存在，引出平均活度系数（从实验可测定），电解质B的化学势为

$$\begin{aligned}
 \mu_{\text{B}}(1, T, p, m_{\text{B}}) &= \mu_{\text{B}}^{\theta}(T) + RT \ln \left[ \gamma_{\pm}^{\nu} \left( m_{\pm} / m^{\theta} \right)^{\nu} \right] \\
 &= \mu_{\text{B}}^{\theta}(T) + RT \ln a_{\pm}^{\nu} \\
 &= \mu_{\text{B}}^{\theta}(T) + RT \ln a_{\text{B}} \quad (1-21)
 \end{aligned}$$

$$\nu = \nu_{+} + \nu_{-}$$

**电解质溶液中电解质B的标准态为：**溶液温度 $T$ 、  
 $p = p^{\theta}$  下、 $m_{\text{B}} = m^{\theta} = 1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、 $\gamma_{\pm} = \gamma_{\pm}^{\infty} = 1$  的假  
 想溶液。同样，不能理解为  $a_{\text{B}}=1$  的状态。

## 五、化学反应的标准热力学函数

### 1. 反应进度 $\xi$

(1) 定义 对化学反应  $0 = \sum_B \nu_B B$

式中， $\nu_B$  是反应体系中组元B的化学计量系数，是一没有单位的纯数，对产物取正，对反应物取负。

反应进度定义为

$$\xi = [n_B(\xi) - n_B(0)] / \nu_B \quad (1-22)$$

$$\Delta n_B = [n_B(\xi_2) - n_B(\xi_1)] = \nu_B \Delta \xi \quad (1-23)$$

$$dn_B = \nu_B d\xi \quad (1-24)$$

## (2) 物理意义

$\Delta\xi=1\text{ mol}$  或  $\xi=1\text{ mol}$ 的物理意义是化学计量数摩尔的反应物完全反应变成化学计量数摩尔的产物，或理解为按化学计量方程进行一单位反应。若  $\Delta\xi=0.1\text{ mol}$ ，意指0.1倍化学计量数摩尔的反应物完全反应，变成0.1倍化学计量数摩尔的产物。

## (3) 如何求 $\Delta\xi$ ?

$$\Delta\xi = \Delta n_{\text{B}} / \nu_{\text{B}} \quad (1-25)$$

## (4) 反应的摩尔焓变 $\Delta_r H_m$ 和摩尔热力学能变 $\Delta_r U_m$

$$\Delta_r H_m = \Delta_r H / \Delta \xi = Q_p / \Delta \xi \quad (1-26)$$

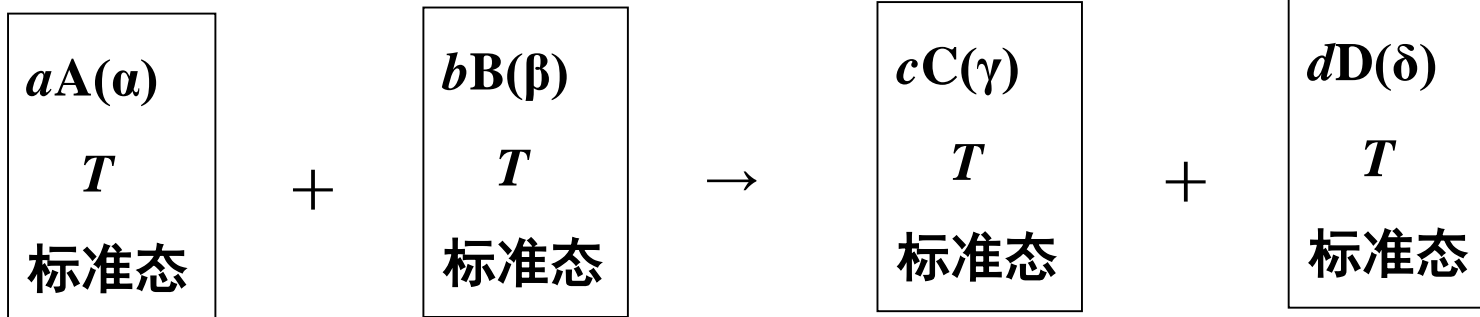
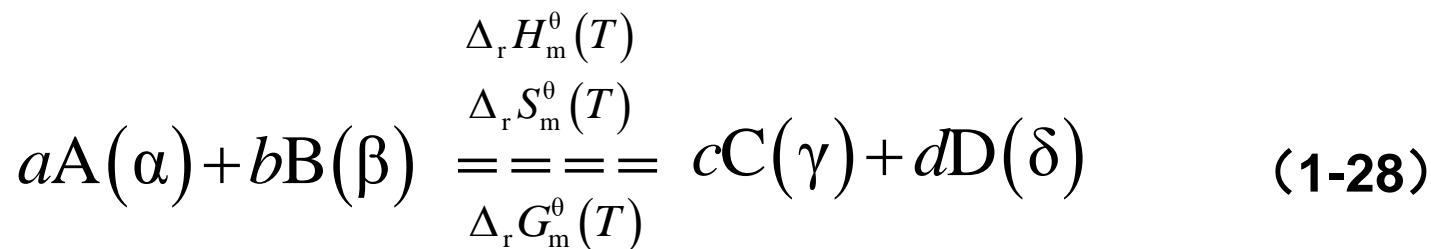
$$\Delta_r U_m = \Delta_r U / \Delta \xi = Q_V / \Delta \xi \quad (1-27)$$

$\Delta \xi$ 的求算及如何从实验测得的 $Q_V$ 求 $\Delta_r H_m$ 和 $\Delta_r U_m$ ，详见朱志昂，阮文娟. 2014. 物理化学. 5版. 北京：科学出版社，p.31，例2-2。

**注意：同一反应体系，化学计量方程不同，则 $\Delta \xi$ 及 $\Delta_r H_m$ 、 $\Delta_r U_m$ 也不相同。**

## 2. 化学反应的标准摩尔焓 $\Delta_r H_m^\theta(T)$ 、标准摩尔熵

$$\Delta_r S_m^\theta(T)、标准摩尔吉布斯自由能\Delta_r G_m^\theta(T) \quad 0 = \sum_B \nu_B B$$



$\Delta_r H_m^\theta(T)$ 、 $\Delta_r S_m^\theta(T)$ 、 $\Delta_r G_m^\theta(T)$ 的定义为：

从各自单独处于温度为 $T$ 的标准态下化学计量数摩尔的反应物，**完全反应**后生成各自单独处于温度也为 $T$ 的标准态下化学计量数摩尔产物过程的焓变、熵变、吉布斯自由能变，**即反应物和产物均处于标准态、温度为 $T$ 而且反应进度为1 mol 过程的焓变。**



## 参考资料

**朱志昂. 1991. 热力学标准态及化学反应的标准热力学函数. 物理化学教学论文集(二), 北京: 高等教育出版社, p65**