

一. 气体

1. 理想气体

(1) 状态方程: $PV = nRT$

$PV_m = RT$

变形式: $PV = \frac{m}{M} RT$

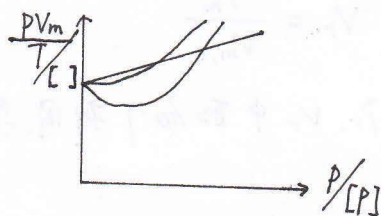
$PM = \rho RT$

$p = cRT$

宏观定义: T, p 下遵循状态方程的气体

微观模型: $\left. \begin{array}{l} \text{① 分子间作用力} = 0 \\ \text{② 分子自身体积} = 0 \end{array} \right\} \text{ 低压、高温下的真实气体 } (p \rightarrow 0)$

摩尔气体常数 $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \rightarrow \text{作图外推法得出}$



$T = \text{const}$

$$R = \lim_{p \rightarrow 0} \frac{PV_m}{T}$$

(2) 理想气体混合物

($PV_m \sim P$ 图, $\frac{PV_m}{T} \sim P$ 图)

$$PV = nRT = \frac{m}{M_{\text{mix}}} RT$$

组分气体 $\left\{ \begin{array}{l} \text{分压力} \\ \text{分体积} \end{array} \right.$

$$P_B = \frac{n_B RT}{V}$$

$$V_B = \frac{n_B RT}{P}$$

分压定律: $P = \sum P_B$

$$P_B = y_B P$$

分体积定律: $V = \sum V_B$

$$V_B = y_B V$$

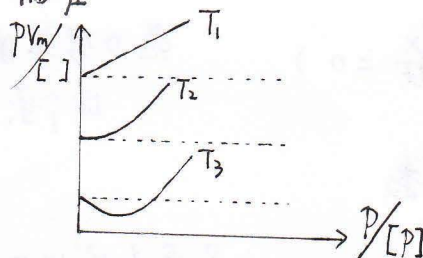
二者关系: $P_B V = P V_B = n_B RT \neq P_B V_B$

$$\frac{P_A}{P_B} = \frac{V_A}{V_B} = \frac{n_A}{n_B} = \frac{y_A}{y_B}$$

2. 真实气体

(1) 与理想气体的偏差

某一种真实气体



$$\lim_{p \rightarrow 0} \left[\frac{\partial (PV_m)}{\partial p} \right]_{T_B} = 0$$

Boyle 温度.

(2) 液化与临界现象

饱和蒸汽压: 一定温度下, $g-l$ 平衡.

影响因素: 对纯组分 $P^* = f(T)$ $P_{\text{混}} = f(T, x_B)$

临界状态: 纯组分的 $p-V_m$ 图. 气液相界消失. 气液相性质一致的点.

应用: 超临界萃取 见书 P284 (南大版).

临界参数 T_c P_c V_c

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V_m} \right)_{T_c} = 0$$

例1: 气体能够液化的条件:

(D)

A: $T = T_c$ $P < P_c$

B: $T > T_c$ $P \geq P_c$

C: $T < T_c$ $P < P_c$

D: $T \leq T_c$ $P \geq P_c$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V_m^2} \right)_{T_c} = 0$$

一. 气体

1. 理想气体

(1) 状态方程: $PV = nRT$

$PV_m = RT$

变形式: $PV = \frac{m}{M} RT$

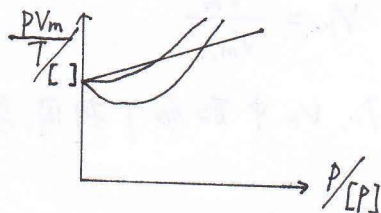
$PM = \rho RT$

$p = cRT$

宏观定义: T, p 下遵循状态方程的气体

微观模型: $\left. \begin{array}{l} \text{① 分子间作用力} = 0 \\ \text{② 分子自身体积} = 0 \end{array} \right\} \text{ 低压、高温下的真实气体 } (p \rightarrow 0)$

摩尔气体常数 $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \rightarrow \text{作图外推法得出}$



$T = \text{const}$

$$R = \lim_{p \rightarrow 0} \frac{PV_m}{T}$$

(2) 理想气体混合物

($PV_m \sim P$ 图, $\frac{PV_m}{T} \sim P$ 图)

$$PV = nRT = \frac{m}{M_{\text{mix}}} RT$$

组分气体 $\left\{ \begin{array}{l} \text{分压力} \\ \text{分体积} \end{array} \right.$

$$p_B = \frac{n_B RT}{V}$$

$$V_B = \frac{n_B RT}{p}$$

分压定律: $p = \sum p_B$

$$p_B = y_B p$$

分体积定律: $V = \sum V_B$

$$V_B = y_B V$$

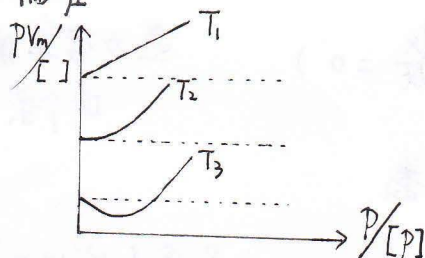
二者关系: $p_B V = p V_B = n_B RT \neq p_B V_B$

$$\frac{p_A}{p_B} = \frac{V_A}{V_B} = \frac{n_A}{n_B} = \frac{y_A}{y_B}$$

2. 真实气体

(1) 与理想气体的偏差

某一种真实气体



$$\lim_{p \rightarrow 0} \left[\frac{\partial (PV_m)}{\partial p} \right]_{T_B} = 0$$

Boyle 温度.

(2) 液化与临界现象

饱和蒸汽压: 一定温度下, $g-l$ 平衡.

影响因素: 对纯组分 $p^* = f(T)$ $p_{\text{混}} = f(T, x_B)$

临界状态: 纯组分的 $p-V_m$ 图, 气液相界消失, 气液相性质一致的点.

应用: 超临界萃取 见书 P284 (南大版).

临界参数 T_c p_c V_c

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V_m} \right)_{T_c} = 0$$

例1: 气体能够液化的条件:

(D)

A: $T = T_c$ $p < p_c$

B: $T > T_c$ $p \geq p_c$

C: $T < T_c$ $p < p_c$

D: $T \leq T_c$ $p \geq p_c$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V_m^2} \right)_{T_c} = 0$$

13. 真实气体的状态方程.

半经验半理论方程—Vander Waals 方程.

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT$$

纯经验方程—维里方程.

普遍适用 $pV = Z \cdot nRT$ $pV_m = ZRT$ $Z = \frac{pV_m}{RT}$

同温同压下 $Z = \frac{V_{m, \text{实}}}{V_{m, \text{理}}}$

 $Z = f(T_r, p_r)$ —— 普遍化压缩因子图.

对比参数 $T_r = \frac{T}{T_c}$ $p_r = \frac{p}{p_c}$ $V_r = \frac{V_m}{V_{m,c}}$

对应状态原理: 对不同种类真实气体, T_r, p_r, V_r 中的两个相同, 第三个一定也相同.

相同的对应状态下, 压缩因子相同.

$$Z = \frac{pV_m}{RT} = \frac{p_r V_r}{T_r} \cdot \frac{p_c \cdot V_{m,c}}{RT_c}$$

沸点: $p^* = p_{\text{amb}}$ 时的 T $\left\{ \begin{array}{l} \text{正常沸点} \\ \text{标准沸点} \end{array} \right.$ $p^* = p_{\text{amb}} = 101.325 \text{ kPa}$
 $p^* = 100 \text{ kPa}$

二. 热力学部分.

1. 基本概念、术语.

① 系统 (敞开~, 封闭~, 隔离~)

② 状态 (平衡态, $\frac{dx}{dt} = 0$)
过程 途径.热力学平衡态 $\left\{ \begin{array}{l} \text{热平衡} \\ \text{力平衡} \\ \text{相平衡} \\ \text{化学平衡} \end{array} \right.$
四个条件

③ 状态函数与过程函数.

区别: 1. 状态一定, 值一定

只有系统发生一定变化过程才有值.

2. 变化量只与始终态有关, 与途径无关.

不只与始终态有关, 还与途径有关.

3. 状态函数有全微分, 微小量 dx 过程函数微小量 δx

4. 广度性质、强度性质.

热、功 $\left\{ \begin{array}{l} \text{体积功} \\ \text{非体积功} \end{array} \right.$

各类常见的热力学过程.

a). p, V, T 变化过程.

四. 热力学公式的推导与证明 —— 热力学函数的关系.

$$z = f(x, y) \quad dz = Mdx + Ndy$$

$$\text{一阶偏导: } M = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \quad N = \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x$$

$$\text{二阶偏导: } \left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y$$

$$\text{倒数公式: } \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = 1 / \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y$$

$$\text{循环公式: } \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = -1$$

$$\text{引入新变量: } \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_u = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_u$$

1. 热力学基本公式

$$dU = Tds - pdv \Rightarrow U = f(s, v)$$

$$dH = Tds + vdp \Rightarrow H = f(s, p)$$

$$dA = -SdT - pdv \Rightarrow A = f(T, v)$$

$$dG = -SdT + vdp \Rightarrow G = f(T, p)$$

2. 一阶偏导.

$$\left(\frac{\partial U}{\partial s}\right)_v = T = \left(\frac{\partial H}{\partial s}\right)_p$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_s = -p = \left(\frac{\partial A}{\partial v}\right)_T$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_s = v = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_v = -S = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p$$

3. 二阶偏导. 一麦克斯韦方程.

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s = -\left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_v$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s = \left(\frac{\partial v}{\partial s}\right)_p$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$$

下S-组, p, v-组

同组之间不求导

求导时候线相连

括号内外相交换

广强相遇负号添

4. 补充公式

① 特定条件下的熵

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v = \frac{nC_{v,m}}{T}$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p = \frac{nC_{p,m}}{T}$$

$$\left[\frac{\partial(A/T)}{\partial T}\right]_v = -\frac{U}{T^2}$$

② 热力学状态方程.

$$\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T = T \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = -T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p + v$$

$$\left[\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right]_p = -\frac{H}{T^2}$$

5. 推导思路.

$$U, H, A, G \Rightarrow p, v, T, C_{v,m}, C_{p,m}$$

↓

放到偏导数分子上

恒压: $p = p_{\text{环}} = \text{const}$ ($p_1 = p_2 = p_{\text{环}} = \text{const}$ 等压) 注: 恒压与等压不同, 但不严格区分.

恒外压: $p_{\text{环}} = \text{const}$

恒容: $V = \text{const}$ 密闭的刚性容器.

恒温: $T = \text{const} = T_{\text{环}}$

绝热: $Q = 0$

可逆: $\begin{cases} \text{恒温可逆} \\ \text{绝热可逆} \end{cases}$

自由膨胀: $p_{\text{环}} = 0$ $W_{\text{体}} = 0$

节流膨胀.

循环过程: (卡诺循环).

自发过程.

b). 相变化过程

c). 化学变化过程.

④ 具体的状态函数与过程函数.

状态函数: 1). 热力学能 U

2). 焓 H $H = U + pV$

3). 熵 S $dS = \frac{\delta Q_r}{T}$ $S = k \ln \Omega$ $k = \frac{R}{T} = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

4). 亥姆霍兹函数 A $A = U - TS$

5). 吉布斯函数 G $G = H - TS = A + pV$

6). 热容 $C_{p,m}$ $C_{v,m}$

$C_{p,m} = f(T)$ $C_{p,m} - C_{v,m} = R$ (理想气体)

$\begin{cases} \text{单原子} \\ \text{双原子} \end{cases}$ $C_{v,m} = \frac{3}{2} R$ $C_{p,m} = \frac{5}{2} R$

$C_{v,m} = \frac{5}{2} R$ $C_{p,m} = \frac{7}{2} R$

过程函数: 1) 热 Q $\Delta T = T - T_{\text{环}} \neq 0$ $\begin{cases} \text{吸} & Q > 0 \\ \text{放} & Q < 0 \end{cases}$

2) 功 W

⑤ 反应进度 $\xi = \frac{\Delta n_B}{\nu_B}$ $d\xi = \frac{dn_B}{\nu_B}$

⑥ 用不同的物质表示, ξ 相等

⑦ 与化学反应计量数的写法有关.

⑧ 热机. 热机效率 $\eta = -\frac{W}{Q_1}$

⑨ 热力学标准态.

气体: $T, p^\circ = 100 \text{ kPa}$ 下理想气体行为, 假想态 (标准状况, STP: 0°C , 101.325 kPa)

液体、固体: T, p° 下的纯液体、固体 (通常 $T = 298.15 \text{ K}$)

2. 热一、热二的文字表述与数学表达式

1). 文字表述

热一: 隔离系统 能量守恒 $\Delta U_{\text{隔}} = 0$ 热二: $\begin{cases} \text{开尔文说法} \\ \text{克劳修斯说法} \end{cases}$

2). 数学表达式

热一: 封闭系统 $\Delta U = Q + W$ ($dU = \delta Q + \delta W$)热二: 克劳修斯不等式 $ds \geq \frac{\delta Q}{T}$ ($>$ 不可逆, $=$ 可逆)熵判据 $\begin{cases} \text{绝热过程} & ds \geq 0 \\ \text{隔离系统} & ds \geq 0 \end{cases}$

$$dS_{\text{系}} = \frac{\delta Q_r}{T}$$
$$dS_{\text{环}} = \frac{-\delta Q_{\text{系}}}{T}$$
$$dS_{\text{iso}} = dS_{\text{系}} + dS_{\text{环}}$$

亥姆霍兹判据 $\begin{cases} \text{恒温} & dA \leq \delta W \\ \text{恒温、恒容} & dA \leq \delta W' \\ \text{恒温、恒容、} W'=0 & dA \leq 0 \end{cases}$ ($<$ 不可逆, $=$ 可逆)吉布斯判据 $\begin{cases} \text{恒压、恒温} & dG \leq \delta W' \\ \text{恒压、恒温、} W'=0 & dG \leq 0 \end{cases}$

三. 热一、热二的应用

1. 理想气体的P、V、T变化

2) 简单凝聚系的 p, V, T 变化.

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} n C_{p,m} dT \quad \Delta U = \Delta H - \Delta(pV) \approx \Delta H$$

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{n C_{v,m}}{T} dT \quad (\text{恒容}), \quad \Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{n C_{p,m}}{T} dT \quad (\text{恒压}).$$

$$\Delta S \approx \int_{T_1}^{T_2} \frac{n C_{p,m}}{T} dT \quad (\text{非恒容, 非恒压}).$$

2. 相变化 (相、相变、相变焓 $\Delta_{\alpha}^{\beta} H_m(T)$)

1). 可逆相变: 恒温、恒压且压力 $p =$ 相平衡时的压力的相变.

$$\Delta_{\text{fus}} H_m \quad \Delta_{\text{L}}^{\text{S}} H_m$$

$$\Delta_{\text{vap}} H_m \quad \Delta_{\text{G}}^{\text{L}} H_m$$

$$\Delta_{\text{sub}} H_m \quad \Delta_{\text{G}}^{\text{S}} H_m$$

$$\Delta H = Q_p = n \Delta_{\alpha}^{\beta} H_m$$

$$\Delta U = Q_p + W$$

$$W = -p(V_{\beta} - V_{\alpha})$$

$$\Delta S = \frac{Q_p}{T}$$

$$\Delta A = \Delta U - T\Delta S = W$$

$$\Delta G = 0$$

2). 不可逆相变: 利用状态函数法, 设计虚拟的且包含可逆相变过程.

$$\Delta_{\alpha}^{\beta} H_m(T_2) = \Delta_{\alpha}^{\beta} H_m(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} n \Delta_{\alpha}^{\beta} C_{p,m} dT$$

补充: 纯组分的两相平衡.

$$\text{克拉珀龙方程: } \frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\alpha}^{\beta} S}{\Delta_{\alpha}^{\beta} V} = \frac{\Delta_{\alpha}^{\beta} H_m}{T \Delta_{\alpha}^{\beta} V_m}$$

克-克方程: ① 一相为气相.

② 远低于临界温度 T_c

③ 气相看成理想气体.

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_{\alpha}^{\beta} H_m}{RT^2}$$

3. 化学变化过程.

$$298.15 \text{ K} \quad \Delta_r H_m^{\circ} = \sum_B \nu_B \Delta_f H_m^{\circ} \quad (\text{稳态单质, 生成反应}).$$

$$\Delta_r S_m^{\circ} = \sum_B \nu_B S_m^{\circ} \quad (\text{热力学第三定律}).$$

$$\Delta_r G_m^{\circ} = \Delta_r H_m^{\circ} - 298.15 \times \Delta_r S_m^{\circ}$$

$$\text{其他温度下: } \Delta_r H_m^{\circ}(T_2) = \Delta_r H_m^{\circ}(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_{p,m} dT$$

$$\Delta_r C_{p,m} = \sum_B \nu_B C_{p,m}(B)$$

(应用条件: 各物质在 $T_1 \sim T_2$ 间无相变).

$$\Delta_r S_m^{\circ}(T_2) = \Delta_r S_m^{\circ}(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_r C_{p,m}}{T} dT$$

$$\Delta_r G_m^{\circ}(T_2) = \Delta_r H_m^{\circ}(T_2) - T_2 \Delta_r S_m^{\circ}(T_2)$$

化学反应的 Q_v 与 Q_p 的关系.

$$Q_p - Q_v = \Delta H - \Delta U = \Delta(pV) \approx \Delta(pV)_{\text{理想}} = \Delta(n_g RT)$$

$$Q_{p,m} - Q_{v,m} = \Delta H_m - \Delta U_m = \Delta(\nu_B RT)$$

$$\Delta_r H_m^{\circ} = - \sum_B \nu_B \Delta_f H_m^{\circ} \quad (\text{完全氧化反应生成稳态燃烧产物}).$$

多组分系统热力学

多组分均相系统

混合物：不区分溶剂与溶质，选用相同的方法与标准态。
 溶液：区分溶剂与溶质，选用不同的方法与标准态。

一. 非电解质稀溶液的两个经验定律

1. 拉乌尔定律 (溶剂)

一定温度下，气液达到两相平衡。 $p_A = p_A^* X_A$ ($X_A \rightarrow 1$)

2. 亨利定律 (溶质)

一定温度下。 $p_B = k_{x,B} X_B$ ($X_B \rightarrow 0$)

$$p_B = k_{c,B} C_B \quad (C_B \rightarrow 0)$$

$$p_B = k_{b,B} b_B \quad (b_B \rightarrow 0)$$

$k_{x,B}$ $k_{c,B}$ $k_{b,B}$ 数值单位不同。

$$k = f(T, \text{溶质, 溶剂的性质}), \quad T \uparrow \quad k \uparrow$$

注：A, B 在气、液两相中分子形态相同。

理想液态混合物在全部组成范围内均存在拉乌尔定律。

$$\text{气相的蒸汽总压 } p_k = p_A + p_B = p_A^* X_A + k_{x,B} X_B = p_A^* + (k_{x,B} - p_A^*) X_B$$

二. 偏摩尔量与化学势

1. 偏摩尔量

多组分系统 $X = f(T, p, n_B, \dots)$

$$dX = \left(\frac{\partial X}{\partial T} \right)_{p, n_B} dT + \left(\frac{\partial X}{\partial p} \right)_{T, n_B} dp + \sum_B \left(\frac{\partial X}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_C \neq n_B} dn_B$$

$$X_B = \left(\frac{\partial X}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_C \neq n_B}$$

注：① 只有广度性质才有偏摩尔量。

② 只有恒温恒压下， X 随 n_B 的变化率

③ 强度性质。

V_B A_B G_B S_B U_B H_B

偏摩尔量间的关系。

① 同一组分的不同偏摩尔量间的关系。

$$H_B = U_B + pV_B$$

$$A_B = U_B - TS_B$$

$$G_B = H_B - TS_B$$

② 不同组分的同一偏摩尔量.

偏摩尔量集合公式 $X = \sum_B X_B n_B$

$$dX = \sum_B X_B dn_B + \sum_B n_B dX_B$$

$$\sum_B n_B dX_B = 0 \quad \sum_B X_B dX_B = 0$$

2. 化学势

$$\mu_B = \left(\frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_C \neq n_B} = G_B$$

$$\left(\frac{\partial G_B}{\partial T} \right)_p = -S_B$$

$$\left(\frac{\partial G_B}{\partial p} \right)_T = V_B$$

$$A_B = G_B - pV_B = \mu_B - p \cdot \left(\frac{\partial \mu_B}{\partial p} \right)_T$$

三. 多组分系统的热力学基本关系.

$$dU = Tds - pdv + \sum_B \sum_{\alpha} \mu_B^{\alpha} dn_B^{\alpha}$$

$$dH = Tds + vdp + \sum_B \sum_{\alpha} \mu_B^{\alpha} dn_B^{\alpha}$$

$$dA = -sdT - pdv + \sum_B \sum_{\alpha} \mu_B^{\alpha} dn_B^{\alpha}$$

$$dG = -sdT + vdp + \sum_B \sum_{\alpha} \mu_B^{\alpha} dn_B^{\alpha}$$

适用于多组分封闭系统且 $W'=0$

或开放系统. 忽略界面现象.

$$\mu_B = \left(\frac{\partial U}{\partial n_B} \right)_{S, V, n_C \neq n_B} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_B} \right)_{S, p, n_C \neq n_B} = \left(\frac{\partial A}{\partial n_B} \right)_{T, V, n_C \neq n_B}$$

四. 物质平衡 (化学势) 判据.

$$\sum_B \sum_{\alpha} \mu_B^{\alpha} dn_B^{\alpha} \leq 0$$

相变化 $\mu_B^{\beta} \leq \mu_B^{\alpha}$

化学变化. $\sum_B \nu_B \mu_B \leq 0$

五. 各组分的化学势表达式

1. 气体.

(1) 理想: ~~μ~~ $\mu = \mu^{\circ} + RT \ln(p/p^{\circ})$

纯组分.

$$\mu_B = \mu_B^{\circ} + RT \ln(p_B/p^{\circ})$$

混合物 B

(2) 真实:

$$\mu = \mu^{\circ} + RT \ln(\tilde{p}/p^{\circ})$$

$\tilde{p} = \varphi p$ 纯组分.

$$\mu_B = \mu_B^{\circ} + RT \ln(\tilde{p}_B/p_i^{\circ})$$

$\tilde{p}_B = \varphi_B p_B$ 混合物

2. 液体混合物

(1) 理想: $\mu_{B(l)} = \mu_{B(l)}^* + RT \ln x_B = \mu_{B(l)}^*(T, p_B^*) + RT \ln x_B$
 $\approx \mu_{B(l)}^0(T, p^0) + RT \ln x_B$

(2) 真实: $\mu_{B(l)} = \mu_{B(l)}^0(T, p^0) + RT \ln a_B$

3. 稀溶液.

(1) 理想: 溶剂: $\mu_A = \mu_A^0 + RT \ln x_A$

溶质: $\mu_B = \mu_{B,x}^0 + RT \ln x_B = \mu_{B,c}^0 + RT \ln \left(\frac{C_B}{C^0} \right) + \mu_{B,b}^0 + RT \ln \left(\frac{b_B}{b^0} \right)$

(2) 真实: 剂: $\mu_A = \mu_A^0 + RT \ln a_A$

质: $\mu_B = \mu_{B,b}^0 + RT \ln a_B$

$$a_B = \gamma_B \frac{b_B}{b^0}$$

★ 六. 理想液态混合物的混合性质. ($T, p, W=0$)

$$\Delta_{\text{mix}} G = \sum_B n_B RT \ln x_B < 0$$

$$\Delta_{\text{mix}} S = - \sum_B n_B R \ln x_B > 0$$

$$\Delta_{\text{mix}} V = 0$$

$$\Delta_{\text{mix}} H = 0 = \Delta_{\text{mix}} U$$

$$\Delta_{\text{mix}} A = \Delta_{\text{mix}} G < 0$$

七. 稀溶液的依数性.

1. 蒸气压下降: $\Delta p_A = p_A^* - p_A = p_A^* x_B$

2. 凝固点降低: $\Delta T_f = K_f \cdot b_B$

3. 沸点开高: $\Delta T_b = K_b \cdot b_B$

4. 渗透压: $\pi = C_B RT$

$$K_f = \frac{R(T_f^*)^2 M_A}{\Delta_{\text{fus}} H_{m,A}^*} = f(\text{剂})$$

$$K_b = \frac{R(T_b^*)^2 M_A}{\Delta_{\text{fus}} H_{m,A}^*} = f(\text{剂})$$

八. 分配定律.

化学平衡

一. 化学反应的方向和平衡条件.

$$T, p, W' = 0 \quad \sum_B \nu_B \mu_B \leq 0 \quad \left(\begin{array}{l} < \text{正向自发} \\ = \text{平衡} \end{array} \right)$$

二. 理想气体化学反应平衡.

$$1. \quad \Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\circ + RT \ln \left[\prod_B (p_B/p^\circ)^{\nu_B} \right]$$

化学反应的等温方程与标准平衡常数.

$$\text{压力商: } J_p = \prod_B (p_B/p^\circ)^{\nu_B}$$

$$\text{平衡时: } K^\circ \stackrel{\text{def}}{=} \exp(-\Delta_r G_m^\circ / RT) = f(T)$$

$$K^\circ = J_p^{\text{eq}} = \prod_B (p_B^{\text{eq}}/p^\circ)^{\nu_B}$$

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

$$\text{等温方程: } \Delta_r G_m = -RT \ln K^\circ + RT \ln J_p = RT \ln (J_p / K^\circ)$$

2. 压力商规则.

$$J_p \begin{array}{l} < \\ = \\ > \end{array} K^\circ \quad \begin{array}{l} \text{正向自发} \\ \text{平衡} \\ \text{逆向自发} \end{array}$$

3. 平衡常数的种类与关系.

$$K^\circ = \prod_B (p_B^{\text{eq}}/p^\circ)^{\nu_B}$$

$$K^\circ = \prod_B \left[(p_B^{\text{eq}}/p^\circ)^{\nu_B} \right] = K_p / (p^\circ)^{\sum \nu_B} = K_p (p^\circ)^{-\sum \nu_B}$$

$$K^\circ = \prod_B \left[(C_B^{\text{eq}})^{\nu_B} (RT/p^\circ)^{\nu_B} \right] = K_c \cdot (RT/p^\circ)^{\sum \nu_B}$$

$$K^\circ = K_c \cdot \left(\frac{C^\circ RT}{p^\circ} \right)^{\sum \nu_B}$$

$$K^\circ = K_y (p_B/p^\circ)^{\sum \nu_B}$$

$$K^\circ = K_n (p_B/n_B p^\circ)^{\sum \nu_B}$$

分解压力: 一定温度下, 各组分的平衡总压
分解温度: $p_E = 101.325 \text{ kPa}$ 时对应的温度.

4. 平衡常数的相关计算

$$\Delta_r G_m^\circ \Leftrightarrow K^\circ \Leftrightarrow \text{平衡组成} \left\{ \begin{array}{l} \text{转化率} \\ \text{产率} \end{array} \right.$$

5. $K^\ominus = f(T)$ — 范特霍夫等压方程.

$$\left[\frac{\partial \ln K^\ominus}{\partial T} \right] = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT^2} \Rightarrow \frac{d \ln K^\ominus}{dT} = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT^2}$$

不定积分: $\ln K^\ominus = -\frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT} + C$

定积分: $\ln(K_2^\ominus/K_1^\ominus) = -\frac{\Delta_r H_m^\ominus}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$

6. 影响化学平衡的因素.

(1) 压力 $K^\ominus = K_y (P_x/p^\ominus)^{\sum \nu_B}$

(2) 温度 $\frac{d \ln K^\ominus}{dT} = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT^2}$

(3) 惰性组分的加入.

① 恒T、恒V 不移动

② 恒T、恒P P_x 减小 向分子数少方向移动.

(4) 反应物配比.

三. 真实气体化学平衡.

$$K^\ominus = K_y K_p^\ominus$$

相平衡

研究内容: 为组分与相系统的状态随 T, p, x_B 变化的关系.

一. 相律

1. 基本概念.

相、相数 (P) $\left\{ \begin{array}{l} \text{气相: } P=1 \\ \text{液相: } P=\text{液层数} \\ \text{固相: } P=\text{固体数目(固溶体除外)}. \end{array} \right.$ 物种 (S)

独立的化学反应数 (R)

独立的浓度限定条件 (R'): 同一相中.

组分数 (C), $C = S - R - R'$

(条件) 自由度数 (F): 原有相数不变而能独立改变的变量数.

2. 相律.

自由度数 = 总变量数 - 总方程数.

$$F = C - P + 2$$

说明: ① 适用于达到平衡的系统.

② 每一种物质在 P 相中均存在不符也成立.

③ "2" $\Rightarrow T, p$

$$F = C - P + n$$

凝聚态: $n=1$

应用: 单组分系统 $C=1$ $F=3-P$

$$P_{\min}=1 \quad F_{\max}=2 \quad (T, p) \quad (p \sim T \text{ 图}).$$

$$P_{\max}=3 \quad F_{\min}=0$$

$$P=2 \quad F=1 \quad (T \text{ 或 } p)$$

二组分系统 $C=2$ $F=4-P$

$$P_{\min}=1 \quad F_{\max}=3 \quad (T, p, x_B) < \begin{array}{l} p \sim x_B \text{ 图} \\ T \sim x_B \text{ 图} \end{array}$$

$$P_{\max}=4 \quad F_{\min}=0$$

电 化 学

一. 电解质溶液.

1. 导电机理. (1) 离子导体. 依靠正负离子的定向迁移

(第二类导体. 导体分类. 导电机理. 通电后状态. T的影响)

(2) 在电极与溶液接触的界面上发生氧化还原反应.

(定量关系: 法拉第定律. $M^{n+} + ne^- = M$ $Q = nF \cdot \frac{Q}{F}$)

库仑计 $F = 96485 \text{ C/mol} \approx 96500 \text{ C/mol}$

2. 电解质溶液的导电能力.

(1) 表征物理量.

$$G = \frac{1}{R} \quad \text{单位: } \Omega^{-1} \cdot S$$

$$K = G \frac{l}{A} = G \cdot K_{\text{cell}} \quad \text{单位: } S \cdot m^{-1}$$

$$\Lambda_m = \frac{K}{C} = K \cdot V_m \quad \text{单位: } S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$$

注: Λ_m 基本单元.

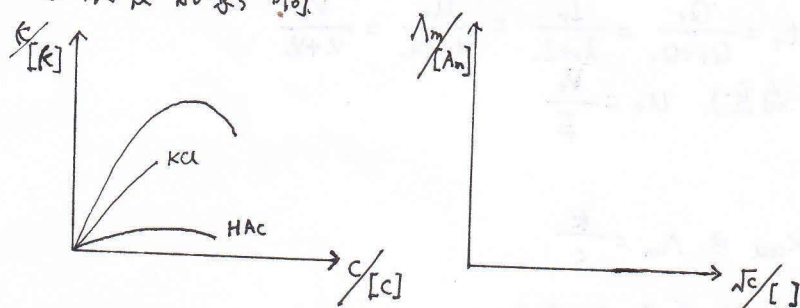
$$\Lambda_m(MgCl_2) = 2 \Lambda_m(\frac{1}{2} MgCl_2)$$

(2) 影响因素.

内因: 本性.

外因: C, Z_+, Z_-, V, T

① 浓度的影响.



柯尔劳斯

$$\Lambda_m^\infty = \nu_+ \Lambda_{m,+}^\infty + \nu_- \Lambda_{m,-}^\infty$$

证明基本单元.

② 电解质溶液的活度和活度因子.

电解质整体

a

b

正离子

a_+

$b_+ = \nu_+ b$

负离子

a_-

$b_- = \nu_- b$

平均

a_\pm

$b_\pm = (b_+^{\nu_+} b_-^{\nu_-})^{1/\nu}$

关系式

$$a = a_\pm^\nu$$

$$a = a_\pm^\nu$$

γ

γ_+

γ_-

γ_\pm

$$\gamma_\pm = (\gamma_+^{\nu_+} \gamma_-^{\nu_-})^{1/\nu}$$

$$a = a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-}$$

$$a_\pm = a^{1/\nu}$$

$$a_B = \gamma_B (b_B/b^\circ)$$

$$a_\pm = \gamma_\pm \frac{b_\pm}{b^\circ}$$

b_{\pm} 的求取.

价型	1-1 (2-2)	1-2 (2-1)	1-3 (3-1)	2-3 (3-2)
实例	KCl ($ZnSO_4$)	K_2SO_4 ($MgCl_2$)		
b_{\pm}	b	$\sqrt[3]{4b}$	$\sqrt[4]{27} b$	$\sqrt[5]{108} b$
I	$b(4b)$	$3b$	$6b$	$15b$

 I 的求取.

$$\text{离子强度 } I = \frac{1}{2} \sum b_i z_i^2 \quad (\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$$

德拜-休克尔极限公式: $\lg \gamma_{\pm} = -A |z_+ z_-| \sqrt{I}$

适用于稀aq.

$$T = 298 \text{ K 时. } A = 0.509 (\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1})^{1/2}$$

基本假定: ① 强电解质在aq中全部解离.

② 正、负离子间的主要作用力是库仑力.

③ 存在离子氛.

离子氛: ① 离子周围被随机分布的异号电荷包围.

② 球形对称.

③ 电量相等.

④ 瞬息万变.

注: I 对所有离子. γ_{\pm} 对某一种电解质.③ 迁移速率 v

$$\text{迁移数}(+) \quad t_+ = \frac{Q_+}{Q_+ + Q_-} = \frac{I_+}{I_+ + I_-} = \frac{u_+}{u_+ + u_-} = \frac{v_+}{v_+ + v_-}$$

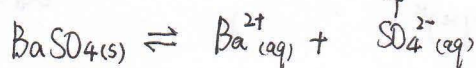
$$\text{电迁移率(离子淌度). } u_+ = \frac{v_+}{E}$$

(3) 电导测定的应用.

$$R \Rightarrow G \Rightarrow \kappa = G \cdot K_{\text{cell}} \Rightarrow \Lambda_m = \frac{\kappa}{c}$$

① 计算弱电解质的解离平衡常数

$$\alpha = \frac{\Lambda_m}{\Lambda_m^{\infty}} = \frac{\Lambda_m}{\Lambda_{m,+}^{\infty} + \Lambda_{m,-}^{\infty}} \quad K_c^{\theta} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} \frac{c}{c^{\theta}}$$

② 计算难溶电解质(强)的 K_{sp}^{θ} 

$$K_{sp}^{\theta} = (c^{\theta})^2$$

$$c = \frac{\kappa}{\Lambda_m} = \frac{(G_{\text{液}} - G_{H_2O}) K_{\text{cell}}}{\Lambda_m^{\infty}(Ba^{2+}) + \Lambda_m^{\infty}(SO_4^{2-})}$$

③ 电导滴定.

二. 原电池.

1. 原电池的图式与电极的种类.

"左负右正中盐桥", 盐桥两边为 aq.

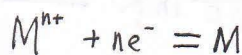
两相界面 "|", 同相无界用 ", "

固液气相要标出. 活度压力要注明.

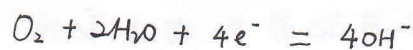
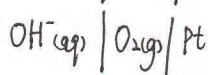
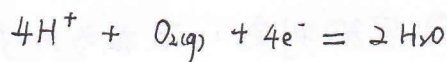
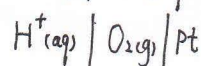
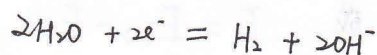
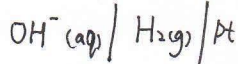
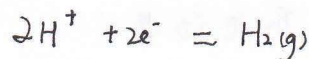
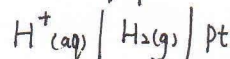
电极的种类.

(1) 第一类电极.

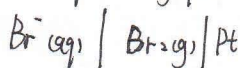
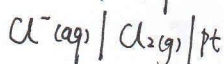
金属离子电极



气体电极



卤素电极.

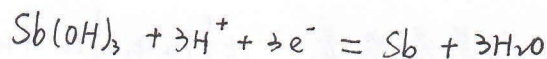
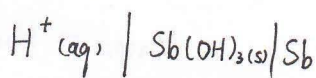
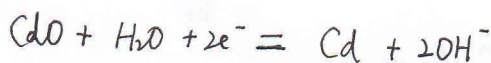
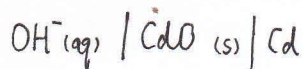


(2) 第二类电极.

金属-难溶盐电极. $Cl^- | Hg_2Cl_2(s) | Hg(l)$

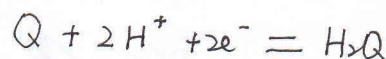
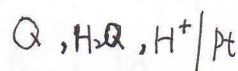
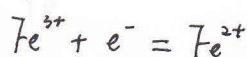
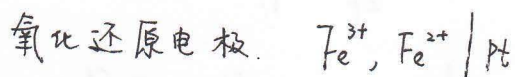


金属-难溶(氢)氧化物电极



(3) 第三类电极.:

氧化还原电极.



醌氢醌电极.

使用条件. $pH < 8.5$

2. 可逆电池的热力学.

(1) 可逆电池满足的条件. ① 电极反应可逆 (物质可逆).

② 热力学可逆. 无限接近于电化学平衡.

③ 其它过程可逆.

韦斯顿标准电池. : 高度可逆.

(2) 热力学.

$$\Delta_r G_m^\circ = W_r = -zEF = -RT \ln K^\circ$$

$$\Delta_r G_m = \Delta_r S_m = zF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p \quad \text{电动势的温度系数}$$

$$\Delta_r H_m = -zEF + zFT \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$$

$$Q_{r,m} = zFT \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$$

$$E^\circ = \frac{RT}{zF} \ln K^\circ \xrightarrow{T=298K} \frac{0.05916}{z} \lg K^\circ$$

(3) 原电池的电动势.

① 组成. $E = E_{(+)} - E_{(-)}$

② 实验测定: 浓差电池法.

③ 电动势的相关应用.

i). 由电池反应的能斯特方程计算.

$$E = E^\circ - \frac{RT}{zF} \ln \Pi a_B^{\nu_B}$$

ii) 由电极反应的能斯特方程计算.

$$E_{(+)} = E_{(+)}^\circ - \frac{RT}{zF} \ln \frac{\text{还原态}}{\text{氧化态}}$$

iii). 应用. $E \Leftrightarrow \begin{matrix} a_{\pm} & p_{\pm} \\ r_{\pm} & K_{sp} \\ b_{\pm} \end{matrix}$

④ 浓差电池.

i) 单液浓差. $\text{Pt} | \text{H}_2(p_1) | \text{H}^+ | \text{H}_2(p_2) | \text{Pt} \quad \text{H}_2(p_1) = \text{H}_2(p_2)$

$$E = - \frac{RT}{zF} \ln \frac{p_2/p^\circ}{p_1/p^\circ} = - \frac{RT}{zF} \ln \frac{p_2}{p_1}$$

$\text{Pt} | \text{Cl}_2(p_1) | \text{Cl}^- | \text{Cl}_2(p_2) | \text{Pt} \quad \text{Cl}_2(p_1) = \text{Cl}_2(p_2)$

$$E = - \frac{RT}{zF} \ln \frac{p_1}{p_2}$$

ii) 双液浓差. $\text{Ag} | \text{AgNO}_3(a_1) || \text{AgNO}_3(a_2) | \text{Ag} \quad \text{Ag}^+(a_2) = \text{Ag}^+(a_1)$

3. 原电池的设计.

三. 电解池.

1. 电解.

2. 分解电压: 发生电解时所需的最小电压

极化 使得电解所加的电压大于

3. 析出电势: 电解发生时电极的实际电势.

4. 极化:

(1) 定义: 析出电势偏离平衡电势的现象.

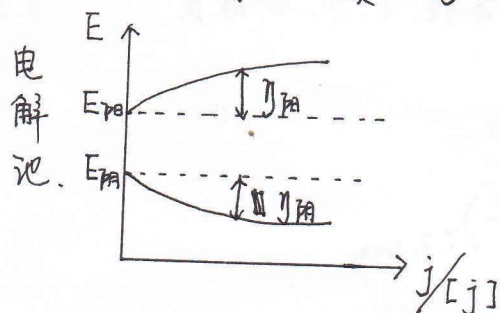
(2) 超电势: $\eta = |E_{\text{实}} - E_{\text{平}}|$

(3) 极化产生的原因(种类).

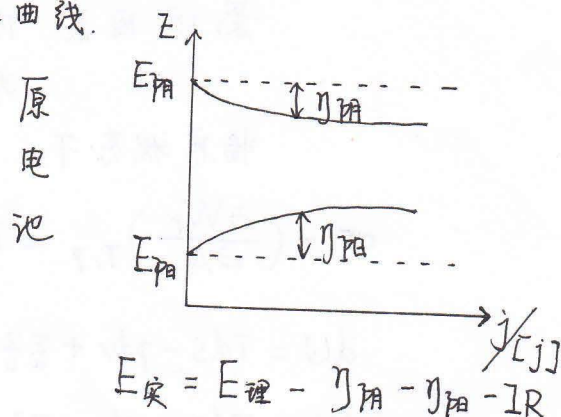
① 浓差极化: 电极反应的反应物或产物迁移的迟缓性导致电极附近的浓度与平衡本体浓度的差别引起.

阴: $E_{\text{阴,实}} < E_{\text{阴,平}}$ 阳: $E_{\text{阳,实}} > E_{\text{阳,平}}$

② 电化学校化: 电极反应本身的迟缓性导致电极表面的自由电子数量过剩或缺失.

阴: $E_{\text{阴,实}} < E_{\text{阴,平}}$ 阳: $E_{\text{阳,实}} > E_{\text{阳,平}}$ (4) 极化曲线. $E_{\text{实}} \sim j$ 的变化曲线.

$$E_{\text{分解}} = E_{\text{理}} + \eta_{\text{阴}} + \eta_{\text{阳}} + IR$$



$$E_{\text{实}} = E_{\text{理}} - \eta_{\text{阴}} - \eta_{\text{阳}} - IR$$

5. 电解池的电极反应.

阳: 析出电势小的优先反应.

$$E_{\text{阳,实}} = E_{\text{理}} + \eta$$

阴: 析出电势大的优先反应.

$$E_{\text{阴,实}} = E_{\text{阴,理}} - \eta$$

表面化学 (界面现象).

界面: 任意两相的接触面, 非几何面. 几个分子层厚.

种类: $g-l$ $g-s$ $l-l$ $l-s$ $s-s$

表面: 液体表面 固体表面.

界面现象: 相界面上产生的物理化学现象.

产生原因: 界面层分子的受力与体相分子不同.

分散度. 比表面积

$$a_s = \frac{A_s}{m}$$

高分散系统. 界面现象不可忽略.

一. $l-g$ 表面. (弯曲液面的附加压力)

1. 表面张力 (σ , γ)

$$\sigma = \frac{F}{(2l)} \quad N \cdot m^{-1}$$

方向: 平液面. 在液面上.

弯曲液面 与液面相切.

影响因素. 内因: 本性, T , p , 分散度.

$$T \uparrow \rightarrow \sigma \downarrow$$

外因:

临界状态下. $\sigma = 0$

$$\sigma = \left(\frac{\partial W_r}{\partial A_s} \right)_{T, p} = \left(\frac{\partial G_s}{\partial A_s} \right)_{T, p, n_B \neq n_C}$$

$$dU = Tds - pdv + \sum_B \sum_i u_{Bi}^\alpha dn_{Bi}^\alpha + \sigma dA_s$$

$$dH = Tds + vdp + \sum_B \sum_i u_{Bi}^\alpha dn_{Bi}^\alpha + \sigma dA_s$$

$$dA = -SdT - pdv + \sum_B \sum_i u_{Bi}^\alpha dn_{Bi}^\alpha + \sigma dA_s$$

$$dG = -SdT + vdp + \sum_B \sum_i u_{Bi}^\alpha dn_{Bi}^\alpha + \sigma dA_s$$

$$T, p \text{ 组成不变. } dG^s = -\sigma dA_s \quad G^s = \sigma A_s$$

2. 弯曲液面的附加压力.

$$\times \text{ 拉普拉斯方程. } \Delta p = \frac{2\sigma}{r_{\text{半径}}}$$

$$\text{肥皂泡. } \Delta p = \frac{4\sigma}{r}$$

3. 毛细现象.

$$h = \frac{2\sigma \cos\theta}{\rho g R} \quad \text{毛细管内径.}$$

★ 4. 开尔文方程. — 微小液滴与凸液面液体

$$\ast RT \ln \frac{p_r}{p^*} = \Delta p \cdot V_{m,l} = \frac{2\sigma}{r} \cdot \frac{M}{\rho}$$

$$RT \ln \frac{p^*}{p_r} = \Delta p \cdot V_{m,l} \quad \text{— 凹液面 (小气泡).}$$

5. 亚稳状态.

过饱和蒸汽, 过热液体, 过冷液体, 过饱和溶液, 过饱和溶液.

二. S-g 界面. — 固体表面的吸附.

吸附, 吸附剂, 吸附质.

种类 < 物理吸附 > 吸附力, 吸附层数, 吸附热, 吸附选择性, 可逆性.
化学吸附
吸附平衡.

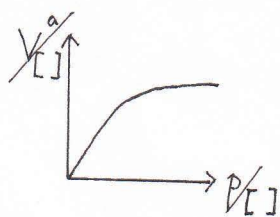
吸附量, $n^a = \frac{n_{\text{质}}}{m_{\text{剂}}}$

$$V^a = \frac{V_{\text{质}}(\text{STP})}{m_{\text{剂}}}$$

吸附曲线: 定 T, $V^a \sim p$ 曲线 — 吸附等温线.

定 P, $V^a \sim T$ 曲线 — 吸附等压线.

定 V^a , $p \sim T$ 曲线 — 吸附等量线.



$$V^a = k p^n \quad (k, n \text{ 经验常数}).$$

★ Langmuir 单分子层吸附理论与吸附等温式

四个假定: ① 吸附是单分子层.

② 固体表面是均匀的

③ 吸附质分子间无相互作用力.

④ 动态平衡.

$$\text{等温方程: } \theta = \frac{bP}{1+bP} = \frac{V^a}{V_m^a} \quad b = \frac{k_1}{k_{-1}}$$

$$\frac{1}{V_a} = \frac{1}{V_m^a} + \frac{1}{b V_m^a} \cdot \frac{1}{P}$$

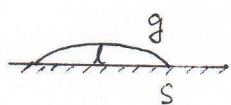
$$\frac{1}{V_a} \sim \frac{1}{P} \text{ 图}$$

吸附剂的比表面积: $A_s = \frac{V_m^a}{22.4} \cdot L \cdot a_m$

吸附热力学, $\Delta G < 0$ $\Delta S < 0$

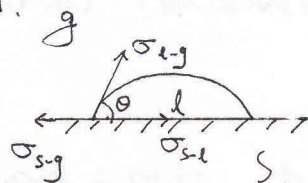
三. S-l 界面 — 润湿.

1. 润湿.



S-g 界面 \Rightarrow S-l 界面.

2. 接触角.



$\theta \rightarrow 0^\circ$ 铺展

$0^\circ < \theta < 90^\circ$

$90^\circ < \theta < 180^\circ$

3. 杨氏方程.

$$\sigma_{s-g} = \sigma_{s-l} + \sigma_{l-g} \cos \theta$$

4. 类型.

(1) 沾湿, $\Delta G_a = \sigma_{s-l} - (\sigma_{s-g} + \sigma_{l-g})$

(2) 浸湿, $\Delta G_a = \sigma_{s-l} - (\sigma_{s-g} + \sigma_{l-g})$ $\Delta G_a = \sigma_{s-l} - \sigma_{s-g}$

(3) 铺展, $\Delta G = \sigma_{s-l} + \sigma_{l-g} - \sigma_{s-g} = -S$

四. l-l 界面. — 溶液表面的吸附.

正吸附. 负吸附. 表面活性物质.

※ 表面吸附量 $\Gamma = - \frac{a}{RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial a} \right)_T$ 单位: mol/m^2

$$\text{横截面积 } a_m = \frac{1}{\Gamma_\infty L}$$

化学动力学

一. 基本概念.

1. 化学反应速率

(1) 定义: 单位时间单位体积内发生反应的进度.

$$v = \frac{d\xi}{V dt} = \frac{dn_B}{V_B V dt} = \frac{dC_B}{V_B dt} [\text{浓度}] [\text{时间}]^{-1}$$

任意: $aA + bB = lL + mM$

$$v = \frac{1}{a} \left(-\frac{dC_A}{dt} \right) = \frac{1}{b} \left(-\frac{dC_B}{dt} \right) = \frac{1}{l} \left(\frac{dC_L}{dt} \right) = \frac{1}{m} \left(\frac{dC_M}{dt} \right)$$

$\underbrace{\hspace{1cm}}_{v_A} \quad \underbrace{\hspace{1cm}}_{v_B} \quad \underbrace{\hspace{1cm}}_{v_L} \quad \underbrace{\hspace{1cm}}_{v_M}$

$$v = \frac{v_A}{a} = \frac{v_B}{b} = \frac{v_L}{l} = \frac{v_M}{m}$$

(2) 影响因素 $v = f(T, c, \text{cat 催化剂})$ (3) 实验测定 $C_B \sim t$ 曲线. — 动力学曲线. t 时刻作曲线的斜率, 即为 v .

2. 化学反应速率方程.

(1) 概念: 基元反应, 反应分子数 (整数 1, 2, 3)

非基元反应反应机理.

(2) 基元反应的速率方程. — 质量作用定律.

基元反应 $aA + bB \rightarrow \dots$

$$v = k C_A^a C_B^b \quad (a+b \text{ 反应分子数})$$

(3) 非基元反应的速率方程. — 实验测定.

任意 $aA + bB \rightleftharpoons lL + mM$

$$v = k C_A^{n_1} C_B^{n_2}$$

 k 的物理意义: 单位反应物浓度时的反应速率. n_1, n_2 分级数 $n_1 + n_2$ 总级数. k 的单位: $[\text{浓度}]^{1-n} [\text{时间}]^{-1}$

$$v = \frac{v_A}{a} = \frac{v_B}{b} = k C_A^{n_1} C_B^{n_2} \quad v_A = \frac{ak}{k_A} C_A^{n_1} C_B^{n_2} \quad v_B = \frac{bk}{k_B} C_A^{n_1} C_B^{n_2}$$

$$\frac{k_A}{a} = \frac{k_B}{b} = \frac{k_L}{l} = \frac{k_M}{m}$$

注: ① 有些反应无反应级数
② 反应分子数与反应级数.

(4) 速率方程的其他表示

恒T、V下的理想气体反应 $p_A = C_A RT$

$$-\frac{dC_A}{dt} = v_c = k_c C_A^n$$

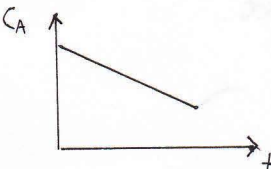
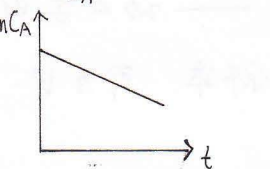
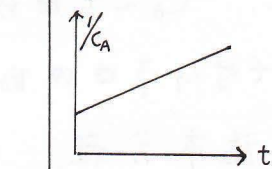
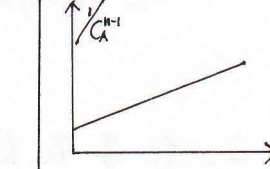
$$v_p = k_p p_A^n = -\frac{dp_A}{dt}$$

$$k_p (RT)^n C_A^n = -RT \frac{dC_A}{dt}$$

$$k_c = k_p (RT)^{n-1}$$

二. 简单级数 (0, 1, 2, 3, ... n) 反应动力学

1. 半衰期 ($t_{1/2}$)

	0 级	1 级	2 级	n 级 ① 单 ② 多
微分式	$-\frac{dC_A}{dt} = k_A$	$-\frac{dC_A}{dt} = k_A C_A$	$-\frac{dC_A}{dt} = k_A C_A^2$	$-\frac{dC_A}{dt} = k C_A^n (n \neq 1)$
积分式	$C_{A,0} - C_A = k_A t$	$\ln \frac{C_{A,0}}{C_A} = k_A t = \ln \frac{1}{1-x}$	$\frac{1}{C_{A,n}} - \frac{1}{C_{A,0}} = k_A t$	$\frac{1}{n-1} \left(\frac{1}{C_A^{n-1}} - \frac{1}{C_{A,0}^{n-1}} \right) = k t$
线性关系				
k 的单位	$[\text{浓度}][\text{时间}]^{-1}$	$[\text{时间}]^{-1}$	$[\text{浓度}]^{-1}[\text{时间}]^{-1}$	$[\text{浓度}]^{1-n}[\text{时间}]^{-1}$
半衰期	$\frac{C_{A,0}}{2k_A} (t_{1/2} \propto C_{A,0})$	$\frac{\ln 2}{k_A} (\text{与 } C_{A,0} \text{ 无关})$	$\frac{1}{k_A C_{A,0}} (t_{1/2} \propto \frac{1}{C_{A,0}})$	$\frac{2^{1/n} - 1}{(n-1) C_{A,0}^{n-1} k} (t_{1/2} \propto \frac{1}{C_{A,0}^{n-1}})$

注: 对单一反应物

两种反应物 $\frac{C_{A,0}}{C_{B,0}} = \frac{a}{b}$

k_A 改为 k'

不同温度, 同一反应级数达到同一转化率
初始浓度相同

$$k_1 t_1 = k_2 t_2$$

2. $v = f(T, I_a)$

(1) 经验规律: $\frac{v_{10K+T}}{v_T} = 2 \sim 4 = \gamma = \frac{k_{T+10K}}{k_T}$
速率的温度系数

(2) 定量关系 — 阿伦尼乌斯方程

① 指数式 $k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$ (A, E_a 与 T 无关)

② 对数式 $\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$ ($\ln k \sim \frac{1}{T}$ 图)

③ 微分式 $\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} > 0$ $\left\{ \begin{array}{l} \text{同一反应: 低温区 } k \text{ 对 } T \text{ 更敏感} \\ \text{不同反应: } E_a \text{ 越大, } k \text{ 对 } T \text{ 更敏感} \end{array} \right.$

$$\frac{dk}{k} \cdot \frac{1}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$$

④ 定积分式 $\ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$

13, 特例:

(14) E_a 的意义:

① 定义: $E_a = \overline{E_A^*} - \overline{E_A}$

② 物理意义与反应热的关系:

物意: 基元反应, 阻碍反应进行的能量因素.

与反应热关系: $E_{a,正} - E_{a,逆} = Q_v = \Delta U$

$$\frac{d \ln k_c}{dT} = \frac{E_{a,正} - E_{a,逆}}{RT^2}$$

③ 表观活化能, (非基元反应).

表观速率常数 $k = \frac{k_1 k_2}{k_3}$

$$E_a = E_{a1} + 2E_{a2} - E_{a3}$$

$$k = k_1 + k_2$$

$$E_a = \frac{k_1}{k_1 + k_2} E_{a1} + \frac{k_2}{k_1 + k_2} E_{a2}$$

3. 速率方程的确定. — n, k

1) 微分法. $-\frac{dC_A}{dt} = k C_A^n \Rightarrow \ln \left(-\frac{dC_A}{dt} \right) = \ln k + n \ln C_A$

适用于整数级 ① $C_A \sim t$ 图. ② 某 t 时刻作斜率 求解 $-\frac{dC_A}{dt}$
非整数级. ③ $\ln \left(-\frac{dC_A}{dt} \right) \sim \ln C_A$ 斜率 = n 截 $\ln k$

(2) 积分法.

① 尝试法 $\left\{ \begin{array}{l} \text{代入法} \text{ — 整数级} \\ \text{作图法} \text{ — 整数级.} \end{array} \right.$

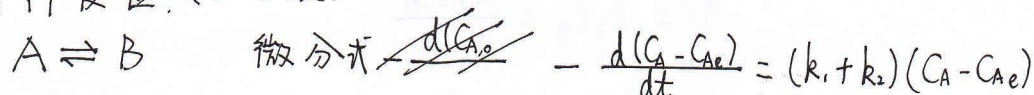
② 半衰期法. $t_{1/2}$ 与 $C_{A,0}$ 无关 \rightarrow 1 级,

$$t_{1/2} = \frac{k}{C_{A,0}^{n-1}} \quad (n \neq 1)$$

$$n = 1 + \frac{\lg(t_{1/2}'/t_{1/2})}{\lg(C_{A,0}'/C_{A,0})}$$

三. 典型复合反应动力学.

1. 对行反应, (1-1 级)

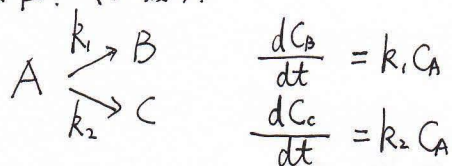


积分式 $\ln \frac{C_{A,0} - C_{Ae}}{C_A - C_{Ae}} = (k_1 + k_2)t$ $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1 + k_2}$

半衰期时 $C_A = \frac{1}{2}(C_{A,0} + C_{Ae})$

速率常数求取 $\begin{cases} \textcircled{1} \ln(C_A - C_{Ae}) \sim t \\ \textcircled{2} k_1/k_2 = k_c = \frac{C_{Be}}{C_{Ae}} \end{cases}$ 斜率 $= -(k_1 + k_2)$

2. 平行反应 (1 级).



微分式: $-\frac{dC_A}{dt} = (k_1 + k_2) C_A$

积分式: $\ln \frac{C_{A,0}}{C_A} = (k_1 + k_2)t$

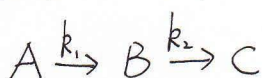
半衰期: $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1 + k_2}$

k_1, k_2 的求取:

$\textcircled{1} \ln C_A \sim t$

$\textcircled{2} \frac{C_B}{C_C} = \frac{k_1}{k_2}$ i) 级数相同
ii) $C_{B,0} = 0 \quad C_{C,0} = 0$

3. 连串反应 (1 级).



微分式: $-\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A \quad -\frac{dC_B}{dt} = k_2 C_B - k_1 C_A$

积分式: $\ln \frac{C_{A,0}}{C_A} = k_1 t$

半衰期 $t_{1/2, A} = \frac{\ln 2}{k_1}$

C_B 先 \uparrow , 后 \downarrow

$C_{B(\max)} \quad t = ?$

$\frac{dC_B}{dt} = 0 \Rightarrow t = \frac{\ln k_2 - \ln k_1}{k_2 - k_1}$

4. 速率方程的近似处理方程.

(1) 速控步 $V_{\text{总}} = V_{\text{慢}}$

(2) 平衡态近似 $A \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} B \xrightarrow{k_2} C \quad (k_1, k_{-1} \gg k_2)$

$$v = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} C_A$$

(3) 稳态近似 $A \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} B \xrightarrow{k_2} C \quad (k_2, k_{-1} > k_1)$

$$\frac{dC_B}{dt} = 0 \Rightarrow -k_2 C_B + k_1 C_A - k_{-1} C_B = 0$$

$$C_B = \frac{k_1 C_A}{k_2 + k_{-1}}$$

$$v = k_2 C_B = \frac{k_1 k_2 C_A}{k_2 + k_{-1}}$$

四. 特殊反应的力学.

1. 链反应: 反复循环进行的连串反应.

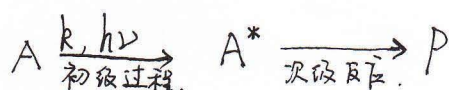
种类: $\begin{cases} \text{单链反应.} \\ \text{支链反应.} \end{cases}$ 稳态近似

爆炸类型: $\begin{cases} \text{热爆炸: 放热} \\ \text{支链爆炸:} \end{cases}$

2. 溶液中反应 (溶质).

3. 光化学反应.

(1) 反应机理.



$$v = k I_a \quad (\text{零级反应}).$$

(2) 基本定律:

第一定律: 只有被物质吸收的光才能使反应发生.

第二定律: 光化学反应的初级过程中吸收1个光子活化1个反应分子.

$$\text{量子效率 } (\varphi) = \frac{\text{反应的反应物分子数 (物质的量)}}{\text{吸收光子数 (物质的量)}}.$$

$$E = \underset{\downarrow}{L} h\nu = L h \frac{c}{\lambda} = \frac{0.1196}{\lambda} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

1 mol 光子的能量.

(3) 光化学反应的特征.

- ① 方向与热力学性质 (ΔG) 无关. $\Delta_r G > 0$ 的光化学反应可以发生.
- ② 光化学的初级反应是零级反应.
- ③ 通常情况下, 温度 T 对光化学反应的 v 影响不大.
- ④ 光化学反应的平衡常数 K 与吸收光强有关.
- ⑤ 选择性更高.

4. 催化反应.

催化剂的特征: ① 参与反应, 化学性质、数量不变.

② 不改变平衡态, 改变到达平衡态的时间.

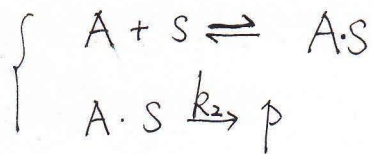
③ 不改变反应热.

④ 具有选择性.

气-固相多相催化反应的机理.

外扩散 \rightarrow 内扩散 \rightarrow 吸附 \rightarrow 反应.

外扩散 \leftarrow 内扩散 \leftarrow 解析 \leftarrow



$$\frac{dC_p}{dt} = k_2 \frac{b_A P_A}{1 + b_A P_A}$$

五. 速率理论.

1. 速率理论.

① 分子间无相互作用力.

② 必须碰撞.

③ 有效碰撞.

$$\textcircled{4} V = Z_{AB} \times q$$

2. 活化络合物理论.

统计热力学

研究内容: 含有大量粒子的宏观系统.

统计平均的方法.

一. 基本概念.

1. 统计系统的分类.

粒子运动情况 $\left\{ \begin{array}{l} \text{离域子} \sim \text{混乱, 无固定位置, 不区分 (全同粒子} \sim) \\ \text{定域子} \sim \text{固定平衡位置, 区分, 加编号 (可辨粒子} \sim) \end{array} \right.$

粒子间相互作用情况 $\left\{ \begin{array}{l} \text{独粒子} \sim \text{eg. 理想气体} \\ \text{相依子} \sim \end{array} \right.$

2. 能级 (i)、能级能量 (ϵ_i)

能级的简并度 (g_i), 也叫统计权重.

能级分布 $\{n_i\}$, 能级分布的微态数 W_i
系统总微态数 $\Omega = \sum_i W_i$

3. 微态 (j) 微态的能量 ϵ_j

微态分布 $\{n_j\}$.

4. 一定条件下的平衡系统. N, U, V 具有确定的数值.

$$N = \sum_i n_i$$

$$U = \sum_i n_i \epsilon_i$$

$$N = \sum_j n_j$$

$$U = \sum_j n_j \epsilon_j$$

二. 粒子各种运动形式的能级公式

$$\epsilon_t + \epsilon_r + \epsilon_v + \epsilon_e + \epsilon_n = \epsilon_i$$

$$1. \text{ 三维平动子: } \epsilon_t = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right)$$

连续能级.

n_x, n_y, n_z 平动量子数, 正整数.

$$\text{若 } a=b=c \Rightarrow \epsilon_t = \frac{h^2}{8ma^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

$$\epsilon_{t,0} = \frac{3h^2}{8ma^2} \quad (g_{t,0} = 1)$$

$$\epsilon_{t,1} = \frac{6h^2}{8ma^2} \quad (g_{t,1} = 3)$$

2. 刚性转子.

$$\epsilon_r = \frac{h^2}{8\pi^2 I} (J+1)J$$

$$(I = \mu r^2)$$

连续能级.

$$J = 0, 1, 2, 3, \dots$$

$$g_r = 2J+1$$

$$\epsilon_{r,0} = 0 \quad (g_{r,0} = 1)$$

$$\epsilon_{r,1} = \frac{2h^2}{8\pi^2 I} \quad (g_{r,1} = 3)$$

3. 一维谐振子.

$$\varepsilon_v = (v + \frac{1}{2}) h\nu \quad g_v = 1$$

$$\varepsilon_{v,0} = \frac{1}{2} h\nu \quad \varepsilon_{v,1} = \frac{3}{2} h\nu$$

三. 能级分布的微态数.

独立子 定域子系统.

$$W_D = N! \prod_i \frac{g_i^{n_i}}{n_i!}$$

$$W_D = \prod_i \frac{g_i^{n_i}}{n_i!}$$

四. 玻尔兹曼分布.

✱

$$n_i = \frac{N}{q} g_i e^{-\varepsilon_i/kT}$$

$$n_j = \frac{N}{q} e^{-\varepsilon_j/kT}$$

$$q = \sum_i g_i e^{-\varepsilon_i/kT}$$

$$\text{配分函数 } q = \sum_i g_i e^{-\varepsilon_i/kT} = \sum_j e^{-\varepsilon_j/kT}$$

$$\frac{n_i}{n_k} = \frac{g_i e^{-\varepsilon_i/kT}}{g_k e^{-\varepsilon_k/kT}} = \frac{g_i}{g_k} e^{-\Delta\varepsilon/kT}$$

五. 配分函数的计算.

1. 配分函数的析因子性质.

$$q = \sum_i g_i e^{-\varepsilon_i/kT}$$

$$\varepsilon_i = \varepsilon_{ti} + \varepsilon_{ri} + \varepsilon_{vi} + \varepsilon_{ei} + \varepsilon_{ni}$$

$$g_i = g_{ti} g_{ri} g_{vi} g_{ei} g_{ni}$$

$$\Rightarrow q = q_t q_r q_v q_e q_n \quad \text{—— 析因子性质.}$$

2. 统计热力学规定: 各独立运动形式的基态能级为能量零点.

$$\varepsilon_i^0 = \varepsilon_i - \varepsilon_0$$

$$q = \sum_i g_i e^{-(\varepsilon_i^0 + \varepsilon_0)/kT} = e^{-\varepsilon_0/kT} q^0 \Rightarrow q^0 = e^{\varepsilon_0/kT} q$$

$$q_t^0 = e^{\varepsilon_{t,0}/kT} q_t \approx q_t$$

$$q_r^0 = e^{\varepsilon_{r,0}/kT} q_r = q_r$$

$$q_v^0 = e^{\varepsilon_{v,0}/kT} q_v = e^{h\nu/2kT} q_v$$

3. 配分函数的计算.

$$q_t^0 \approx q_t = \left(\frac{2\pi m kT}{h^2} \right)^{3/2} V$$

$$q_r^0 = q_r = \frac{T}{\sigma \cdot (\Theta_r)} \quad (\sigma - \text{对称数}, \Theta_r - \text{转动特征温度})$$

$$q_v = \frac{1}{e^{\Theta_v/2T} - e^{-\Theta_v/2T}}$$

$$q_v^0 = \frac{1}{1 - e^{-\Theta_v/T}} \quad (\Theta_v = \frac{h\nu}{k}) \quad (\Theta_r = \frac{h^2}{8\pi^2 I k})$$

六. 系统的热力学性质 (U, C_V, S, A, G) 与 q 的关系

$$1. \quad U = \sum_i n_i \varepsilon_i = N k T^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_V \quad \star$$

$$U = U_t + U_b + U_v + U_e + U_n$$

$$\begin{array}{ccccc} \S\S & \parallel & \parallel & & \\ U_t^0 & U_r^0 & U_v^0 & + & \frac{N}{2} kT \end{array}$$

$$U_t^0 \approx U_t = \frac{3}{2} N k T$$

$$U_{t,m}^0 \approx U_{t,m} = \frac{3}{2} kT$$

$$U_r^\circ = U_r = NkT$$

$$U_{t,m}^o = U_{t,m} = kT$$

$$U_v = \begin{cases} 0 & \Theta_v \gg T \\ NkT & \Theta_v < T \end{cases}$$

单原子理想气体系统

$$U = \frac{3}{2} N k T$$

双原子理想气体系统

$$U = \frac{5}{2} NkT$$

$$2. \quad C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v = \frac{\partial}{\partial T} \left(NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_v \right)_v$$

$$C_{v,t} = \frac{3}{2} Nk$$

$$C_{V,r} = Nk$$

$$G_{r,v} = \int_0^{Nk}$$

C_v 与能量零点选取无关.

3. $\begin{cases} S = k \ln \Omega \\ S = k \ln W_B \end{cases}$

(1) 定域子系统 $W_D = N! \pi \frac{g_i^{n_i}}{n_i!}$

$$S = Nk \ln q + \frac{U}{T}$$

統計熵 $\left\{ \begin{array}{l} S_t \dots\dots\dots \\ S_r \dots\dots\dots \\ S_v \dots\dots\dots \end{array} \right.$

(2) 离域子系统

$$S = Nk \ln q + \frac{U}{T} + Nk$$

$$\begin{cases} S_t = Nk \ln q_t + \frac{U_t}{T} - k \ln N! = k \ln \frac{q_t^N}{N!} + \frac{U_t}{T} \\ S_r = Nk \ln q_r + \frac{U_r}{T} \\ S_v = Nk \ln q_v + \frac{U_v}{T} \end{cases}$$

$$4. \quad A = U - TS = -kT \ln \frac{q^N}{N!}$$

胶体化学

一. 基本概念

1. 分散系统. 分散相. 分散介质.

热力学不稳定系统.

种类: $\left\{ \begin{array}{ll} \text{真溶液} & d < 1 \text{ nm} \\ \text{胶体溶液} & 1 \text{ nm} < d < 100 \text{ nm} (1000 \text{ nm}) \\ \text{粗分散系统} & 100 \text{ nm} < d \quad (1000 \text{ nm} < d) \end{array} \right. \left\{ \begin{array}{l} \text{憎液溶胶 (多相)} \\ \text{亲液溶胶 (均相)} \\ \text{高分子溶液} \end{array} \right.$

胶体制备方法: 凝聚法. 分散法.

二. (憎液)溶胶的光、动、电性质.

1. 光学性质 —— 丁达尔效应 (乳光效应).

实质: 光的散射.

雷利公式:
$$I = \frac{9\pi^2 V^2 c}{2\lambda^4 l^2} \left(\frac{n^2 - n_0^2}{n^2 + 2n_0^2} \right)^2 (1 + \cos^2 \alpha) I_0$$

$I \propto V^2$ —— 区分胶体和真溶液

$I \propto \frac{1}{\lambda^4}$ —— (区分) 紫光散射更强.

$I \propto (n^2 - n_0^2)^2$ —— 区分憎液溶胶与亲液溶胶.

$I \propto \underset{\substack{\downarrow \\ \text{数密度}}}{c}$ —— 浊度计 (乳光计) 制作原理.

2. 动力学性质 —— 布朗运动.

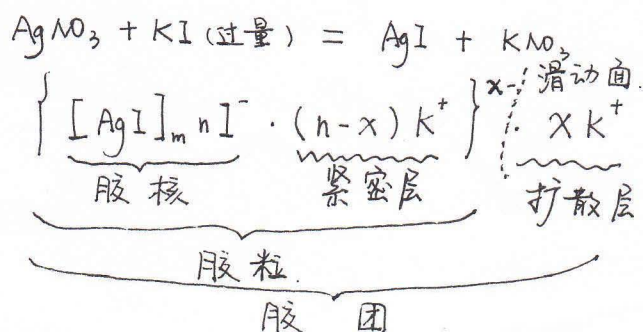
扩散 > 沉降平衡.

3. 电学性质 —— 电动现象.

$\left\{ \begin{array}{l} \text{电泳} \\ \text{电渗} \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} \text{外电场作用下} \\ \text{胶体粒子} \\ \text{分散介质 (多孔膜)} \end{array} \right. \quad \text{电} \rightarrow \text{动}.$

$\left\{ \begin{array}{l} \text{流动电势} \\ \text{沉降电势} \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} \text{看成} \\ \text{电渗逆过程} \\ \text{电泳逆过程} \end{array} \right. \quad \text{动} \rightarrow \text{电}.$

4. 胶团的结构.



三. 胶体系统的稳定性, 聚沉

聚沉: 粒子合并长大沉淀.

电解质聚沉 { 聚沉值: 使胶体系统聚沉所需加的外加电解质的 C_{min}
 聚沉能力 = $\frac{1}{\text{聚沉值}}$

聚沉规律:

① 电解质聚沉能力主要与反离子价数有关

$$\text{聚沉能力} \propto |Z|^6$$

② 反离子价数相同. —— 感胶离子序.

