

理想气体:

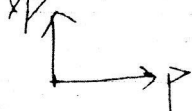
理想气体的状态方程 = 101kPa 下的理想气体

$$pV = nRT$$

Pa m³ mol 8.314 J/mol·K

$$pM = \rho RT \Rightarrow \rho = \frac{p}{RT} M$$

实际气体 $\rho =$



不能发生液化

因为分子间无作用力

理想气体微观模型:

① 无相互作用力

② 分子体积

101kPa 高温

理想气体混合物:

$$p_{\text{总}} V_{\text{总}} = n_{\text{总}} RT$$

道尔顿分压定律:

$$p_{\text{总}} = \sum p_B \quad p_B = \frac{n_B RT}{V} = y_B p_{\text{总}}$$

分体积定律:

$$V_{\text{总}} = \sum V_B \quad V_B = \frac{n_B RT}{p}$$

与混合物相同的总压力

$$p_B V_B = p_{\text{总}} V_B \neq p_B V_B$$

实际气体

纯组分 p^* 随 T 个 p^* 个 克-克方程

因有相互作用 \Rightarrow 液化 \Rightarrow 饱和蒸气压: 一定温度下的气液平衡

液体与它的蒸气称为该液体该温度下

非纯组分的 p 与 T 组分均有关系

的饱和蒸气 饱和蒸气具有的压力

称为该液体在此温度下的饱和蒸气

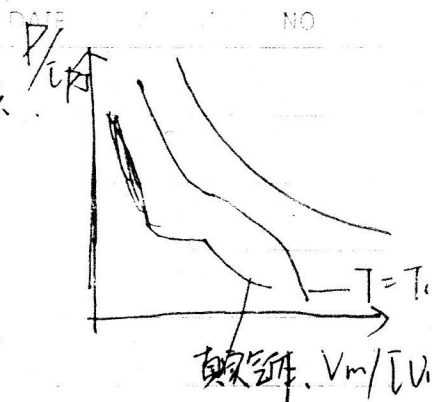
液化的临界参数: 临界温度 T_c : 使实际气体液化的最高温度 $T_r \leq 1$

临界压力 p_c : 使实际气体液化所需的最低压力 $p_r > 1$

临界温度 T_c 与 $T \rightarrow 1$

临界参数: 临界温度, 临界压力, 临界摩尔体积

临界点时气液性质一样, 无相界面, 无界面张力



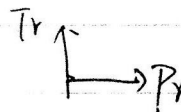
状态方程

1. 经验方程

2. 半经验半理论方程 $(P + \frac{a}{V_m^2})(V_m - b) = RT$ 认为 a, b 只与气体性质有关
引力, 故对密度的影响小

3. 普遍方程 引入压缩因子

$$PV = Z \cdot nRT \quad Z = f(P_r, T_r)$$



对应状态原理:

$$\left\{ \begin{array}{l} T_r = \frac{T}{T_c} \\ P_r = \frac{P}{P_c} \\ V_r = \frac{V}{V_c} \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} \text{若有两个对比参数相同} \\ \text{则第三个对比参数也相同} \end{array}$$

$$Z = \frac{PV_m}{RT} = \frac{P_r V_r}{P_c V_c} \cdot \frac{P_c V_c}{RT_c} = Z_c \frac{P_r V_r}{T_r}$$

$Z > 1$, 高压压缩, 体积效应主导作用

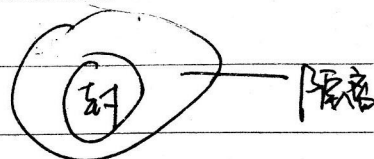
$Z < 1$, 高压压缩, 引力效应主导作用

波义耳温度: 某种气体只有在波义耳温度某一范围内可以近似视为理想气体

热力学部分

术语: 系统与环境的相互作用

系统:
 敞开系统: 物质、能量皆交换
 封闭系统: 只有能量交换
 隔离系统: 均不交换



状态: P, V, T 等所有宏观量

过程: 状态经历的变化

总结: 热力学定律及热力学函数的应用

状态: { 平衡态: 物理量不随时间变化. ① 热 ② 力 ③ 相 ④ 化学
 热力学标准态: (与 P 无关,任何 T 都有标准态)
 $g, l, c, g - 1 \text{ 任何 } T, 100 \text{ kPa}$
 $\text{STP} - 101.325 \text{ kPa}, 0^\circ \text{C}$

过程: { P, V, T 的变化 { 恒容: $dv=0$
 恒压: $dp=0$. 且 $P = P_{\text{外压}}$
 恒外压: 外压保持不变
 恒温: $dT=0$. 系统温度 = 外界温度
 绝热: $Q=0$
 恒焓: $dH=0$. 节流膨胀 ($dH=0, Q=0, P_2 < P_1$)
 循环: (卡诺循环) 四步可逆
 可逆: 任何状态均为平衡态, dV 无限趋近平衡
 自发: 一定不可逆, 但不可逆不一定自发. { 恒: 绝
 自由膨胀: 向真空膨胀, 外界压力为 0.

② 相变化过程: s, g, l . 晶型变化

③ 化学变化过程:

状态函数

过程函数

$$\Delta x = x_2 - x_1$$

只能用真实过程计算

强度量 (T, P) 广度量 (V)

热, 功.

以及
摩尔焓, 偏摩尔量

P, V . 绝对值存在, 不可知, 多计算 ΔU .

{ Q 由于温差
 W { 体积功 $w = \int P_{\text{外}} dv$
 非体积功 w'

② $H, H = U + PV \dots \dots \Delta H$

③ $S, ds = \frac{\delta Q}{T} \text{ J/K. } J = k \ln \Omega$

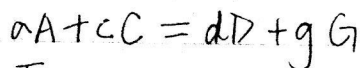
熵变计算与 F, G 有一区别

$\downarrow \dots \dots -23, 11$

$$\textcircled{D} A = U - TS$$

$$\textcircled{D} G = H - TS = A + PV$$

化学反应计量数、反应进度



$$D = \sum \nu_B B \rightarrow \text{计量数}$$

$$\text{反应进度: } \xi = \frac{dn_B}{\nu_B} = \frac{\Delta n_B}{\nu_B} \quad \text{mol (反应)}$$

反应方程式写法不同, 反应进度不同

$$\text{热机效率: } \eta = \frac{W}{Q} = \frac{Q_2}{Q_1} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1} \quad \text{可逆} \quad 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

$$\text{热一: } \Delta U = Q + W \quad \text{du = b dH, W 符号不同, 不可逆}$$

热二: 过程进行的方向性

$$\text{封闭系统: } \Delta U = 0, W = 0 \Rightarrow \Delta U = Q_V$$

$$dp = 0, W = 0 \Rightarrow \Delta H = Q_P$$

$$P = P_{\text{外}}$$

$$\text{推导: } \Delta U = Q + W = Q_P - V(P_2 - P_1)$$

$$U_2 - U_1 = Q_P - P_2 V_2 + P_1 V_1$$

$$\frac{U_2 + P_2 V_2}{P_2} - \frac{U_1 + P_1 V_1}{P_1} = Q_P$$

热二: 克劳修斯不等式

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} \quad \text{自发过程}$$

① 熵判据/熵增原理

② 绝热: $dS > 0$ 绝热过程, 是熵增的, 直到 $dS = 0$

③ 隔离系统: $dS > 0$ 即 $dS_{\text{系统}} + dS_{\text{环境}} > 0$

④ 初态熵变

由于系统很小, $dS_{\text{环境}}$ 可近似可逆

$$\text{温: } dT \leq \frac{\delta W}{T} \quad \text{自发可逆}$$

$$\text{恒温, 恒容: } dT \leq \delta W, \text{ 若 } W = 0, \text{ 则 } dT \leq 0$$

吉布斯判据

恒温 恒压 $d_r p G \leq 0$ 自发
 恒压 $d_r p G \leq \delta W'$ 可用来计算最大功

应用 热一: $\Delta U, \Delta H, Q, W$

热二: $\Delta S, \Delta A, \Delta G$

状态函数计算: $\Delta U = Q_V = \int_{T_1}^{T_2} n C_{V,m} dT$ 但理想气体
 恒容, 无非体积功, 永远成立 都可以计算

$\Delta H = Q_p = \int_{T_1}^{T_2} n C_{p,m} dT$
 恒压, 无非体积功

热二: $\Delta S, \Delta A, \Delta G$

$\Delta S = \begin{cases} n C_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1} + n R \ln \frac{V_2}{V_1} & (T, V) \\ n C_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1} - n R \ln \frac{p_2}{p_1} & (T, p) \\ n C_{V,m} \ln \frac{p_2}{p_1} + n C_{p,m} \ln \frac{V_2}{V_1} & (V, p) \end{cases}$

$\Delta A = \Delta U - \Delta(TS) = \Delta U - \Delta(T_2 S_2 - T_1 S_1)$

$S_2 = S_1 + \Delta S$

$\Delta G = \Delta H - \Delta(TS) = \Delta U - \Delta(T_2 S_2 - T_1 S_1)$

Q, W 只能通过真实过程求解

恒容 $\rightarrow W=0 \quad Q=\Delta U$

真空膨胀

绝热 $Q=0 \quad \Delta U=W$

恒外压 $W = -P_{\text{外}} \Delta V$

恒压 $W = -P_{\text{外}} \Delta V$

恒温可逆: $W = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = -nRT \ln \frac{p_1}{p_2} \quad Q = -W$

绝热可逆: $Q=0 \quad \begin{cases} PV^\gamma = C \\ TV^{\gamma-1} = C \\ T p^{\frac{\gamma}{1-\gamma}} = C \end{cases} \rightarrow \gamma = C_{p,m} / C_{V,m}$

凝聚态系统

恒容: $\Delta U = Q_V = \int n C_{V,m} dT$ $\Delta S = \int \frac{n C_{V,m}}{T} dT$

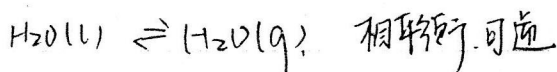
恒压: $\Delta H = Q_P = \int n C_{P,m} dT$ $\Delta S = \int \frac{n C_{P,m}}{T} dT$

非恒容, 非恒压: $\Delta H = Q$, $\Delta U < \Delta H$, $\Delta S = \int \frac{n C_{P,m}}{T} dT$
 $\Delta H = n C_{P,m} \Delta T$

相变化

纯物质可逆相变: T, P 下 $P = P_{\text{sat}}$ 的相变

恒压: $Q_P = \Delta H = n C_{P,m} \Delta T$



$W = P \cdot \Delta V \approx P \cdot V_g$

$\Delta U = Q + W$ $\Delta H = \Delta U + P \Delta V$

$\Delta G = 0$

可逆

相变热与熵变的计算

$\Delta H(T_2) = \Delta H(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} n C_{P,m} dT$ 可逆不可逆均适用

化学变化自由能函数

$\Delta_r H_m^\ominus = \sum \nu_B \Delta_f H_m^\ominus (298K)$

$\Delta_r S_m^\ominus = \sum \nu_B S_m^\ominus (298K)$

绝对 0K, 完美晶体

$\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T \Delta_r S_m^\ominus = \sum \nu_B \Delta_f G_m^\ominus$

基希霍夫: $\Delta_r H_m^\ominus(T_2) = \Delta_r H_m^\ominus(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_{P,m} dT$

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

化学反应的 Q_P , Q_V

$Q_P - Q_V = \Delta H - \Delta U = \Delta(PV) \approx (\sum \nu_g) RT$

单组分: $\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_f H}{T \Delta_f V_m}$ 纯组分两相平衡

双组分: $\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_f H_m}{RT^2}$ 成立的条件: 纯组分两相平衡 (其中一相为气相), 温度压力范围

热力学公式推导与证明

DATE

$$du = Tds - pdv$$

$$dh = Tds + vdp$$

$$da = Tds - pdv$$

$$dg = -pdv - LdT$$

二阶: 括号内外相交换

广强相屈负号连

同组之间括号连

一阶导数

二阶导数 - 麦克斯韦

特殊: $\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_V = \frac{nC_{V,m}}{T}$ $\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_P = \frac{nC_{P,m}}{T}$

热力学状态方程证明:

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

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

焦汤系数

$$\mu_J = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_H - p \quad \left\{ \begin{array}{l} p_2 < p_1, \quad \therefore \partial p < 0 \\ \Delta T > 0: \quad Q < 0 \end{array} \right.$$

循环熵:

$$eg: \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = -1$$

$$PV = nRT$$

$$\therefore \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = - \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P} = - \frac{\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P}{nC_{P,m}} \quad \text{perfect gas} \quad \frac{nRT}{C_P} = \frac{v}{C_P}$$

证明: $PV = RT + ap$ $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = \frac{R}{P}$, $P = \frac{RT}{V - a}$

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_T = T \cdot \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T - p = T \cdot \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_V - p = T \cdot \frac{R}{V - a} - p = 0$$

多组分体系热力学

多组分 $\left\{ \begin{array}{l} \text{单相} \\ \text{多相} \end{array} \right. \left\{ \begin{array}{l} \text{混合物} \\ \text{溶液} \end{array} \right. \left\{ \begin{array}{l} \text{纯物质和溶液, 使用相同的标准态} \\ \text{溶质 B 和溶剂 A 的研究方法和标准态不同} \end{array} \right.$

1. 理想稀溶液的依数定律:

(1) 拉乌尔定律: 气液相平衡

一定温度下, 稀溶液中溶剂在气相中的蒸气压和液相中的组成成正比

$$P_A = P_A^* X_A$$

(2) 亨利定律: 溶质在气相中的蒸

$$P_B = P_{B,H} X_B$$

$$P_B = k_{B,H} a_B \quad k \text{ 不同, 单位不同}$$

$$P_B = k_{B,H} C_B \quad R = f(T, \text{溶剂, 溶质})$$

\therefore A, B 在气、液相中的分子状态相同

2. 理想液态混合物的任一性质遵循拉乌尔定律

微观模型 $\left\{ \begin{array}{l} \text{A, B 之间的相互作用力且大小与 A, A, B, B 间作用力相似} \\ \text{A, B 分子自身大小一致, 结构} \end{array} \right.$

紧邻的同类物, 异构体等... 可构成理想液

3. 偏摩尔量

单相均相 $\left\{ \begin{array}{l} \text{广度量为 } T, p, n \text{ 的函数} \\ \text{强度} \end{array} \right.$

$$dX = \left(\frac{\partial X}{\partial T} \right)_{n,p} dT + \left(\frac{\partial X}{\partial p} \right)_{T,n} dp + \left(\frac{\partial X}{\partial n} \right)_{T,p} dn$$

$$X_B = \left(\frac{\partial X}{\partial n_B} \right)_{T,p,n_C} \quad \text{与系统组成有关}$$

$V_B, U_B, H_B, S_B, A_B, G_B$

(广度量才有偏摩尔量) 某物质

恒温、恒压, 某性质随物质的量变化而变化

偏摩尔量是强度量

偏摩尔量的重要公式:

① 加和: 恒温恒压: $X = \sum X_B \cdot n_B$

② 同组分的偏摩尔量: $H_B = U_B + p \cdot V_B$

$$G_B = U_B - TS_B$$

$$G_B = H_B - TS_B$$

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

④不同组分的 x_B 的关系式:

$$\sum_B n_B dx_B = 0$$

4. 化学势: - 偏摩尔吉布斯函数

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

$$\left(\frac{\partial \mu_B}{\partial T}\right)_p = -S_B \quad \left(\frac{\partial \mu_B}{\partial p}\right)_T = V_B$$

V 广度量均可以用 μ_B 来表示

多组分热力学的基本关系式: $dG = -SdT + Vdp + \sum_B \mu_B dn_B$ 单相

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_B \sum_B \mu_B^x dn_B^x$$

多组分多相

$$dA = -SdT - p dV + \sum_B \sum_B \mu_B^x dn_B^x$$

封闭系统

$$dH = TdS + Vdp + \sum_B \dots$$

开放系统

$$dU = TdS - p dV + \dots$$

化学势的其他定义: 但 $\left(\frac{\partial H}{\partial n_B}\right)_T$ 不是偏摩尔量

$$\begin{aligned} \mu_B &= \left(\frac{\partial G}{\partial n_B}\right)_{T, p, n_C} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_B}\right)_{T, p, n_C} - T \left(\frac{\partial S}{\partial n_B}\right)_{T, p, n_C} \\ &= \left(\frac{\partial H}{\partial n_B}\right)_{T, p, n_C} - T \left(\frac{\partial S}{\partial n_B}\right)_{T, p, n_C} \end{aligned}$$

5. 化学势判据

恒下、恒压、 $w' = 0$, $dG = \sum_B \sum_B \mu_B^x dn_B^x < 0$ 自发可逆

忽略界面现象

$= 0$ 平衡态可逆

应用于相平衡: $\mu_B^x \neq \mu_B^y$ 化学势不同的相向化学势小的相转变

应用于化学反应: $dG = \sum_B \mu_B dn_B = \sum_B \mu_B \cdot \nu_B \cdot d\xi$ - 反应进度

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T, p} = \sum_B \nu_B \mu_B = \Delta_r G_m^\circ - \text{摩尔反应吉布斯函数}$$

6. 不同系统中各组分化学势的表达式 (恒T)

(1) 理想气体系统:

ii. 单一组分: $U_B = G_{m,B}$

$$U_B - U_B^\theta = RT \ln(P/P^\theta)$$

perfect gas

推导: $dU_B = dG_B = SdT + VdP$

积分 $\int_{U_B^\theta}^{U_B} dU_B = \int_{P^\theta}^P \frac{RT}{P} dP$

ii. 混合物 $U_B = U_B^\theta(P^\theta) + RT \ln(\tilde{P}_B/P^\theta)$ 逸度

iii. 单一组分真实气体: $U_B(g) = U_B^\theta(g) + RT \ln(\tilde{P}/P^\theta)$

$\tilde{P} = \gamma P$ 逸度因子

混合物真实气体 $U_B(g) = U_B^\theta(g) + RT \ln(\tilde{P}_B/P^\theta)$

(2) 理想液体混合物

组分B: 用拉乌尔定律时, 可提条件气液平衡

$$\therefore U_{B(l)} = U_{B(g)} = U_B^\theta + RT \ln\left(\frac{P_B^* \cdot x_B}{P^\theta}\right)$$

$$= U_B^\theta + RT \ln \frac{P_B^*}{P^\theta} + RT \ln x_B$$

$$\sum n_B U_B - \sum n_B U_B^* = \sum n_B RT \ln x_B < 0$$

$U_B^* \rightarrow$ 纯组分B的化学势

$$\Delta G < 0$$

$$\Delta S > 0 = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P > 0$$

液体

$$\Delta V_{mix} = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = 0$$

(3) 真实液态混合物

$$U_B(l) = U_B^*(l) + RT \ln a_B \quad a_B =$$

(4) 理想稀溶液

溶质: 因遵循拉乌尔, 故与(2)相同:

$$U_A(l) = U_A^*(l) + nR \ln x_A$$

溶剂: $U_B(l) = U_B^\theta(l) + nR \ln x_B$

假想态 ($x_B=1$) 但不存在

7. 稀溶液的依数性: 依赖于数目浓度

(1) 蒸气压下降(溶剂): $\Delta p_A^* = p_A^* \cdot x_B$

(2) 凝固点下降: $\Delta T_f = k_f \cdot b_B \rightarrow k_f / (\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$
 常数 $k_f = \frac{R \cdot (T_f^*)^2 M_A^*}{\Delta_f H_m^*}$ 只适用于稀溶液

(3) 沸点升高: $\Delta T_b = k_b \cdot b_B$ $k_b = \frac{R \cdot (T_b^*)^2 M_B^*}{\Delta_v H_m^*}$ 蒸发热

(4) 渗透压 $\pi = C_B R T$ \rightarrow 溶解的物质的量浓度

8. 分配定律: 两种不相溶的溶剂中, 溶解的浓度之比

$$K = \frac{b_A^A}{b_A^B}$$

9. 理想液态混合物

$$\Delta U = 0$$

$$\Delta G_{mix} = \sum n_B R T \ln x_B < 0$$

$$\Delta S_{mix} = -\sum n_B R \ln x_B > 0$$

$$\Delta V_{mix} = 0$$

$$\Delta H_{mix} = \sum n_B R T \ln x_B + \Delta(TS) = 0$$

$$\Delta U_{mix} = \Delta H_{mix} - \Delta(PV) = 0$$

$$\Delta A_{mix} = \Delta U_{mix} - T \cdot \Delta S = \Delta G < 0$$

化学平衡 - 理想气体

1. 化学反应的方向与平衡条件:

摩尔反应吉布斯函数

恒下, 恒P, W=0. $\Delta G = \sum n_B du_B \Rightarrow \Delta_r G_m = \sum \nu_B du_B$

$\Delta_r G_m < 0$ 正向自发
平衡态

> 0 逆向自发

1. 理想气体化学反应平衡: (吉布斯恒温方程, 标准平衡常数)

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m &= \sum \nu_B [u_B^\theta + RT \ln(P_B/P^\theta)] \\ &= \sum \nu_B u_B^\theta + \sum \nu_B RT \ln(P_B/P^\theta) \\ &= \Delta_r G_m^\theta + RT \ln \Pi (P_B/P^\theta)^{\nu_B}\end{aligned}$$

$$J_p = \Pi (P_B/P^\theta)^{\nu_B} \quad \text{— 压力商}$$

$$\therefore \Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\theta + RT \ln J_p$$

$$\text{若平衡: } \Delta_r G_m = 0 \Rightarrow \Delta_r G_m^\theta = -RT \ln J_p^\theta \Rightarrow J_p^\theta = e^{-\frac{\Delta_r G_m^\theta}{RT}} = K^\theta$$

平衡压力商
标准平衡常数

$$K^\theta = \Pi (P_B^\theta/P^\theta)^{\nu_B}$$

2. 有凝聚相参与的理想气体化学反应

$$K^\theta = \Pi (P_B^\theta/P^\theta)^{\nu_B} \rightarrow \text{各气相组分的平衡压力商} \quad \text{并非标准态的平衡常数}$$

分解压力: 气相平衡压力

分解温度: 气相总压 = 101.325 kPa 时对应的温度

3. 压力商规则:

$$\Delta_r G_m = -RT \ln K^\theta + RT \ln J_p = RT \ln J_p/K^\theta$$

$$J_p > K^\theta \quad \text{正向自发}$$

$$J_p = K^\theta \quad \text{平衡}$$

$$J_p < K^\theta \quad \text{逆向自发}$$

4. 平衡常数及其应用 (K_p, K_c, K_y, K_n)

$$K^\theta = \Pi (P_B^\theta/P^\theta)^{\nu_B} \quad K_p = \Pi (P_B^\theta)^{\nu_B}$$

$$K_c = \Pi C_B^{\nu_B}$$

$$K_c^\theta = \Pi \left(\frac{C_B}{C_B^\theta} \right)^{\nu_B}$$

$$K_y = \Pi y_B^{\nu_B}$$

$$K_n = \Pi n_B^{\nu_B}$$

且 $\nu_B = n$ 时均相等

$$K^\theta = K_p \cdot P^{\theta - \sum \nu_B}$$

$$K^\theta = K_c \cdot \left(\frac{RT}{P^\theta} \right)^{\sum \nu_B}$$

$$K^\theta = K_c^\theta \cdot \left(\frac{C_B^\theta RT}{P^\theta} \right)^{\sum \nu_B}$$

$$K^\theta = K_y \cdot \left(\frac{P}{P^\theta} \right)^{\sum \nu_B}$$

$$K^\theta = K_n \cdot \left(\frac{P}{P^\theta \sum n_B} \right)^{\sum \nu_B}$$

应用:

$$\Delta_r G_m^\ominus \text{ 的计算 } \begin{cases} = \sum \nu_i G_m^\ominus \\ = \Delta_r H_m^\ominus - T \cdot \Delta_r S_m^\ominus \\ \text{Hess定律} \end{cases}$$

5. $K^\ominus = f(T)$

$$\frac{d \ln K^\ominus}{dT} = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT^2} \quad \text{范德瓦耳斯方程}$$

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

代入 $G = RT \ln K^\ominus$ 得:

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

6. 化学平衡的影响因素 (T, P, C, 惰性气体的加入)

恒温 恒压下加惰性气体相当于恒温、减压 K^\ominus

恒温 恒容下 ... 相当于

所以符合计量比时平衡最高

T.

$$P < \frac{\sum \nu_B}{\sum \nu_A} > 0 \quad \text{加压}$$

$$P > \frac{\sum \nu_B}{\sum \nu_A} < 0$$

7. 真实反应的平衡常数 $K^\ominus = K_f \cdot K_p^\ominus$
气体化学

相平衡

1. 相: 系统内物理性质完全一致的部分

气体: 混合完全, 二为相

液体: 分成几层即为几相

固体: 有几种固体即为几相. 固溶体除外.

热力学函数 q

DATE / / NO

析因式性质: $q = q_t q_v q_r q_e q_a$

统计力学规定: 基态能量选为能量0点

$$q_0 = e^{\epsilon_0/kT} q$$

(1) $q_t \approx q_t = \left(\frac{2\pi m kT}{h^2} \right)^{3/2} V$ \star 若 q_0 相对平动能 ϵ_0 为0

与粒子运动空间有关

(2) $q_v = q_v = \frac{n^2}{8\pi^2 I kT}$ \star

五. 宏观性质

1. (1) $U = \sum_i N \epsilon_i = N kT^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} nRT$ \star

$= U_t + U_v + U_r + U_e + U_a$

$U_t = \frac{3}{2} nRT$

$U_v = nRT = nRT$

$U_r = \begin{cases} 0 & \theta \gg T \\ nRT & \theta \ll T \end{cases}$

2. (1) $C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(N kT^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_V \right) \right]_V$

$= C_{v,t} + C_{v,v} + C_{v,r} + C_{v,e} + C_{v,a}$

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

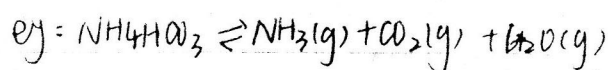
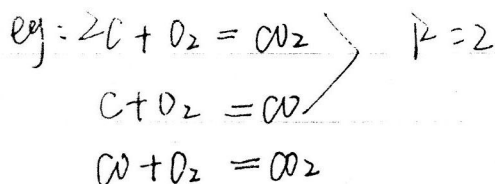
$C_{v,v} = nR$

$C_{v,r} = \begin{cases} 0 & \theta \gg T \\ nR & \theta \ll T \end{cases}$

\star \star

自由度:能维持一个稳定系统而能独立改变的变量数 P

组分数:独立的化学物质数 C $\text{系统内组分数} = \text{反应数} - \text{限制浓度}$
 S 独立的 独立的浓度



$$\begin{aligned} P(NH_3) &= P(CO_2) \\ P(CO_2) &= P(H_2O) \end{aligned} \quad P'=2$$

$$P(H_2O) = P(NH_3) \therefore \text{还可推出}$$

$$F = C - P + n - (\text{T, P 限制条件})$$

$$C = S - P - R'$$

= 总变量数 - 方程式数

2. 相律的应用

① 简单组分 $C=1$ $n=2$

$$P_{\min}=1, F_{\max}=2$$

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

② 若为组分 $C=2$ $F=4-P$

$$P_{\min}=1, F_{\max}=3$$

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

3. 相平衡状态图

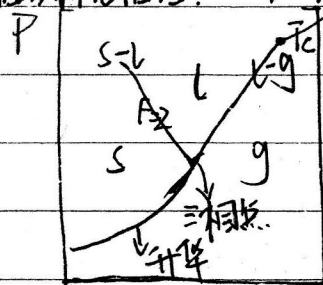
相图绘制方法:

(1) 蒸馏法 (L-g):

(2) 溶解度法 (L-L):

(3) 超分析法 (g-L): 步冷曲线, 临界压力

单组分系统相图: $F=3-P(T, P)$ 临界温度



超分析: 三个单相区, 三个相平衡, 一个三相点

超分析: T一定, 随P变化...

三相点无独立改变量

~~三相点~~

$\ln n_1^0, \ln n_2^0$

微观(量) j 的能量 ϵ_j 微观数 n_j 对能级的微观数

NO

$$N = \sum_i n_i \quad U = \sum_i n_i \epsilon_i$$

$$\epsilon_i = \epsilon_{ti} + \epsilon_{vi} + \epsilon_{ri} + \epsilon_{ei}$$

平 转 振

1) 三维平动子的平动能级:

$$\epsilon_{ti} = \frac{h^2}{8m} k^2 \quad h = 6.626$$

$$\epsilon_{ti} = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right)$$

$$\text{立方箱: } \epsilon_{ti} = \frac{h^2}{8mV^{2/3}} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

$$\epsilon_{0 \min} = \frac{h^2}{8mV^{2/3}} \quad g_{t0} = 1$$

$$\epsilon_1 = \frac{h^2}{8mV^{2/3}} \quad g_{t1} = 3 \quad \Delta \epsilon \sim 10^{-40} \text{ J}$$

近似连续能级: 易处于不同能级上 - 开放能级

12) 转动能级: 线性刚性转子

$$\epsilon_{vi} = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1) \quad g_{v1} = 2J+1$$

$$\epsilon_{v0} = 0 \quad g_{v0} = 1, \text{ 非简并}$$

近似连续, 不同能级上分布

13) 振动能级: $\epsilon_{vi} = (v + \frac{1}{2}) h\nu \quad g_v = 1$ 所有能级均为非简并

连续能级, 跃迁较困难

n_i

$$\text{定域: } W_D = N! \prod_i \frac{g_i n_i}{n_i!} \quad \star$$

$$\text{离域: } W_D = \prod_i \frac{g_i^{n_i}}{n_i!} \quad \star$$

玻尔兹曼分布: $k = R/L = 1.381 \times 10^{-23} \text{ J/K} \quad \star$

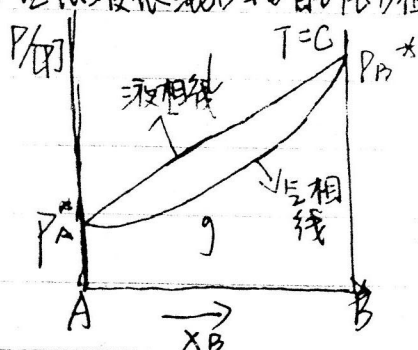
$$n_i = \frac{N}{Z} g_i e^{-\epsilon_i/RT} \quad Z = \sum_j g_j e^{-\epsilon_j/RT}$$

$$n_j = \frac{N}{Z} e^{-\epsilon_j/RT} \quad = \frac{N}{Z} e^{-\epsilon_j/RT}$$

$$\frac{n_i}{n_k} = \frac{g_i}{g_k} e^{-(\epsilon_i - \epsilon_k)/RT}$$

二组分平衡相图 (L-g, S-L) 通常为定压下的温度组成图

1) 理想液态混合物的压力组成图



$$P = X_A P_A^* + X_B P_B^*$$

$$= (1 - X_B) P_A^* + X_B P_B^*$$

$$= (P_B^* - P_A^*) X_B + P_A^*$$

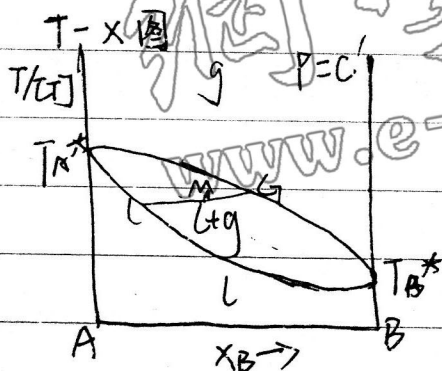
$$X_B = 0 \quad P = P_A^*; \quad X_B = 1, \quad P = P_B^*$$

若 $P_B^* > P_A^*$ B 较 A 易挥发

$$y_B = \frac{P_B}{P} = \frac{P_B^* X_B}{P} \quad y_B > X_B$$

两相区时 $F = 3 - P = 1$ { 若知 P , 则可读 X_B, y_B

若知 X_B, y_B 可读 P



液相线 — 泡点线

气相线 — 露点线

相线绘制: $P = C'$ 时由上图读得 X_B, y_B

在 $T = C'$ 上绘制; 改变 T 依次作图

2. 杠杆规则

$$(n_G + n_L) \cdot X_m = n_L \cdot X_L + n_G \cdot X_G$$

$$\therefore n_L (X_m - X_L) = n_G (X_G - X_m)$$

$$n_L \cdot \overline{LM} = n_G \cdot \overline{MG}$$

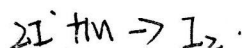
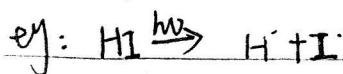
若横坐标为 w_B , 则 n_L 变为 m_L

3. 精馏 (分馏)

最大正偏差 — 恒沸物

$$\text{量子数} = \frac{4\pi \times \text{4性反应的反应物的数目}}{\text{吸收光子的数目}}$$

可以 > DATE 1 / / NO



$$E = h\nu = \frac{0.1196}{\lambda} \text{ J/mol}$$

4. 催化反应:

(1) 催化剂: 可以改变反应速率而自身质量、组成不变的物质.

特点: ① 参与反应, 数量、化学性质不变.

② 不改变化学平衡.

③ 不改变化学反应的热效应.

机理

外打散 \rightarrow 内打散 \rightarrow 吸附 \rightarrow 反应 \rightarrow 脱附 \rightarrow 内打散 \rightarrow 外打散

统计力学

研究对象: 含有大量粒子的宏观系统.

基本概念:

统计系统分类:

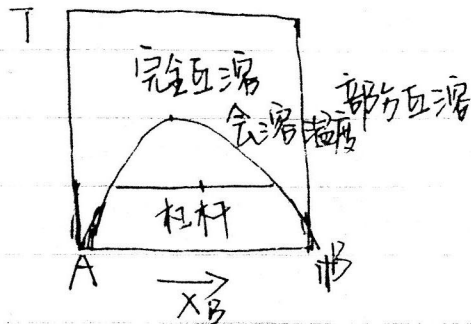
按照粒子的运动情况: $\left\{ \begin{array}{l} \text{离域子 (全同粒子)} \quad g.l \\ \text{定域子 (可辨粒子)} \quad s \end{array} \right.$

粒子的相互作用情况: $\left\{ \begin{array}{l} \text{独立子} = \text{粒子间无相互作用力. perfect gas} \\ \text{相粒子} \end{array} \right.$

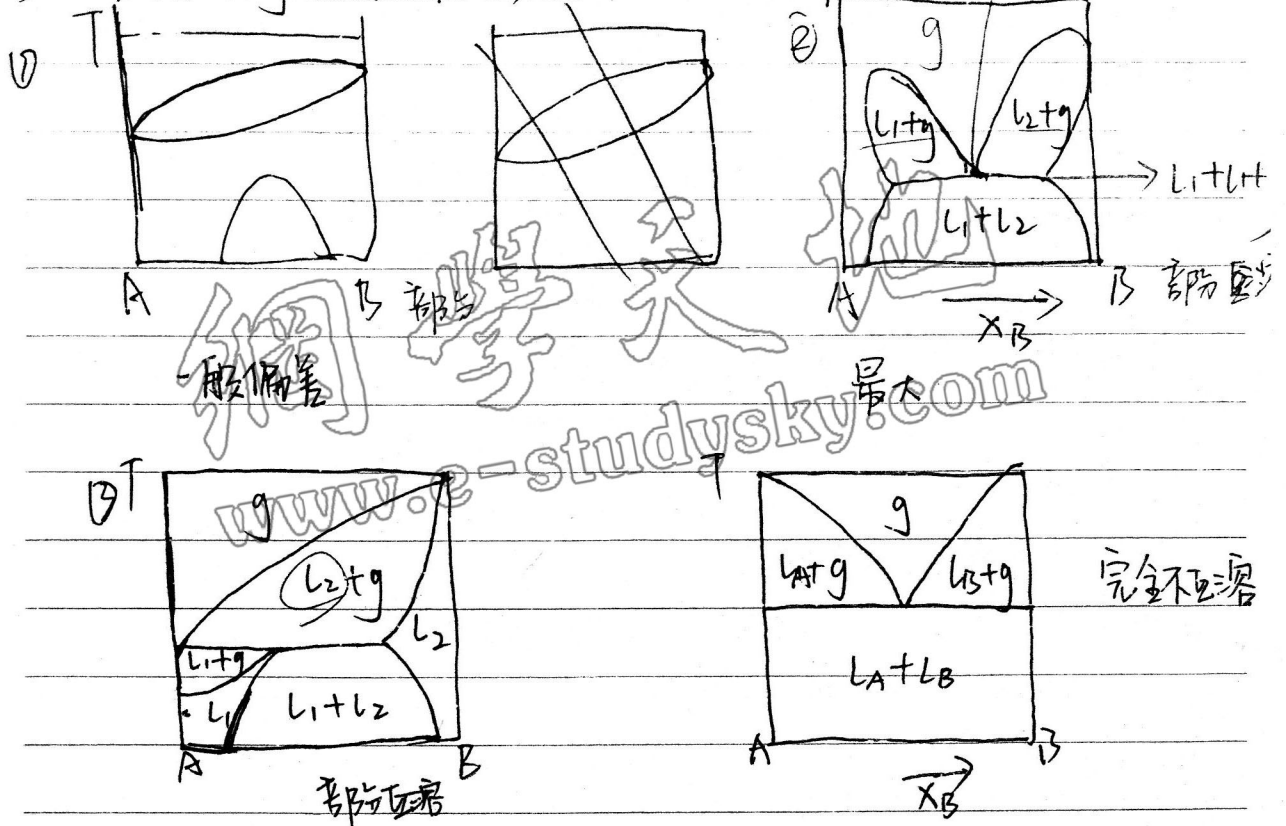
能级: 简并度: 能级的微态 (量子态) 数目.

能级分布: $\{n_i\}$ 配分函数 $\Omega = \sum W_i$

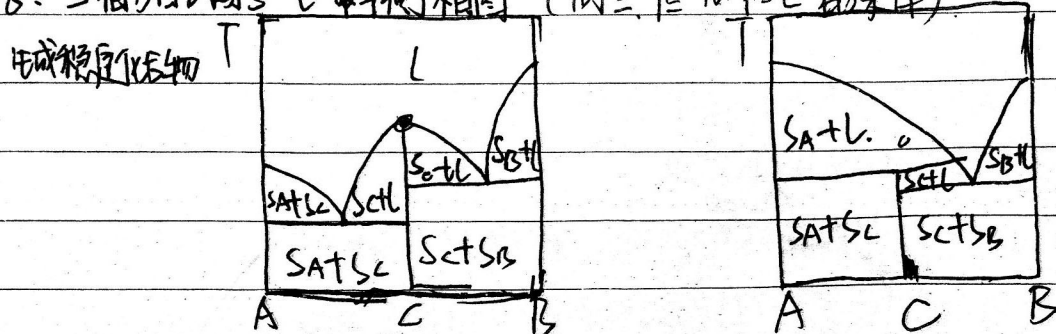
4. 二组分相混合物的L-L相图(P无影响)



5. 二组分的L-g相图 (P=C)



6. 二组分的S-L平衡相图 (同上, 但无P=C的条件)

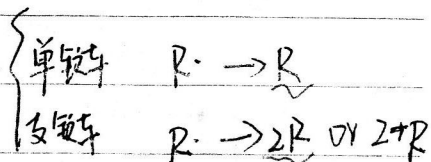


特殊反应动力学

DATE / / NO

1. 链反应

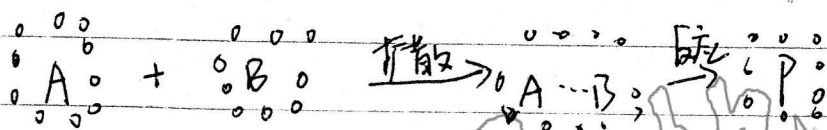
链反应循环进行的链串反应: 链引发, 增长, 终止.



爆炸 { 热爆炸: 产生的反应热不能及时扩散
 链爆炸: 有自由基参与, 速率较快

单链反应动力学: 稳态近似 $\frac{dC}{dt} = 0$

2. 溶液反应:



扩散反应

遭遇

速率由扩散步骤的速率决定.

{ 扩散控制
 反应控制

3. 光化学反应

光照下或光辐射时的光反应

初级过程 $A \xrightarrow{h\nu} A^*$ 0级反应, 与反应物初始浓度无关 Δ

$$V = k I_a \rightarrow \text{吸收的光强度}$$

初级过程: $A^* \rightarrow P$

淬灭过程: $A^* \rightarrow A$

特点: (1) 与 ΔG_m° 无必然联系, 某些 $\Delta G_m^\circ > 0$ 的反应亦可发生

(2) Δ

(3) 反应速率的温度系数通常很小

(4) k^0 与吸收的光强有关

光化学基本定律: (1) 只有被物质吸收的光才能引起光化学反应

(2) 在光化学反应的初级过程中, 吸收1个光子, 活化1个反应物分子或原子

电化学

DATE

NO

1. 电解质溶液

导电机理: 离子导体: 正负离子定向移动来导电, 接触的电极上发生反应。^{氧化或还原} 1个导电
 电子导体: 自由电子。金属导体, 1个导电能力。

规 发生还原反应为阴极,

定: ... 氧化反应为阳极, 负离子向阳极迁移, 失电子

原电池: 阳极为负极, 阴极为正极 由电势高低判断

电解池: 阳极为正极, 阴极为负极

$$Q = nF \cdot Q \quad F = 96485$$

2. 导电能力

$$G = \frac{1}{R} \quad S \text{ 西门子}$$

$$\text{电导 } K = \frac{G \cdot L}{A} \rightarrow \text{电极间距} \quad G K_{\text{cell}} = \frac{1}{L} \quad S \cdot m^{-1}$$

$$\text{摩尔电导} \quad \Lambda_m = K / c \quad S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$$

$$= K \cdot V_m \quad \text{使用 } \Lambda_m \text{ 时注明电解质的基本单元}$$

3. 导电能力的影响因素

内因: 电解质溶液的本性

外因: T

c

$\nu \rightarrow$ 迁移数, 正负离子的电荷数

离子独立运动定律

$$C_{\pm} A_{\pm} = \nu C_{+} + \nu A_{-}$$

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

电解质溶液的活度 a 和活度因子 γ .

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} \cdot (b_{\pm} / b^{\ominus}) \rightarrow \text{平均活度}$$

平均活度 \rightarrow 平均活度因子

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

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

1) 对行反应: $A \rightleftharpoons B$

DATE / / NO

微分式: $-\frac{dC_A}{dt} = (k_1 + k_{-1}) \Delta C_A$

积分式: $\ln \frac{C_{A0} - C_{A\infty}}{C_A - C_{A\infty}} = (k_1 + k_{-1})t$

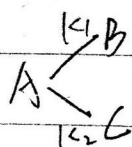
半衰期

$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1 + k_{-1}}$

速率常数

$\begin{cases} k_1 + k_{-1} = \text{斜率} \\ k_1/k_{-1} = K \end{cases}$

(2) 平行反应:



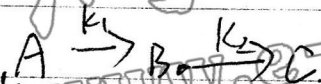
微分式: $-\frac{dC_A}{dt} = (k_1 + k_2)C_A$

积分式: $\ln(C_{A0}/C_A) = (k_1 + k_2)t$

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

速率常数: $\begin{cases} \text{斜率} = k_1 + k_2 \\ C_B/C_C = k_1/k_2 \end{cases}$

(3) 连串反应:



微分式: $-\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A$

$\frac{dC_B}{dt} = k_1 C_A - k_2 C_B$

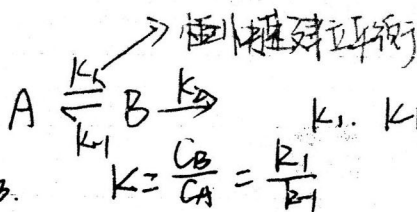
积分式: $\ln \frac{C_{A0}}{C_A} = k_1 t$

半衰期: $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1}$

(4) 复合反应:

① 稳态近似法:

② 平衡态近似处理:



$k_1, k_{-1} \gg k_2$

$v = \frac{dC_C}{dt} = k_2 C_B$

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

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

$\therefore E = E_1 + E_2 - E_{-1}$

③ 稳态近似法:

$\frac{dC_B}{dt} = 0 \quad (k_2 + k_{-1} \gg k_1)$

γ_{\pm} 的求取 $\gamma_{\pm} = f(b, z) = f(b) b^{\frac{1}{2}} \gamma_{\pm}^{\downarrow} z^{\frac{1}{2}} \gamma_{\pm}^{\downarrow}$
 ↓ 离子强度

$I = \frac{1}{2} \sum b_i z_i^2 \text{ (mol/kg)} \rightarrow$ 针对所有离子

$\lg \gamma_{\pm} = -A |z_+ z_-| \cdot \sqrt{I} \quad 298K \text{ 时 } A = 0.509 \text{ (成盐稀稀溶液)}$
 ↓ 针对某一种电解质

离子 { 强电解质在水溶液中全部解离

互吸 { 正负离子之间主要力为库伦力

溶剂 { 溶剂分子 (正负离子都有)

周围
 某中心离子电荷分布
 球形分布
 总电荷为0
 静电吸引作用

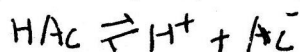
z	1-1	2-1	2-2	3-3	2-3	
b_{\pm}	b	$\sqrt[3]{4}b$	b	$\sqrt[4]{27}b$	$\sqrt[5]{108}b$	$b_{\pm} = (b_+^{\nu_+} b_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu}}$
I	I	$3b$	$4b$	$6b$	$15b$	$I = \frac{1}{2} \sum b_i z_i^2$

迁移率: $u_+ = \frac{V_+}{E}$

迁移数: $t_+ = \frac{I_+}{I_+ + I_-} = \frac{u_+}{u_+ + u_-} = \frac{V_+}{V_+ + V_-}$

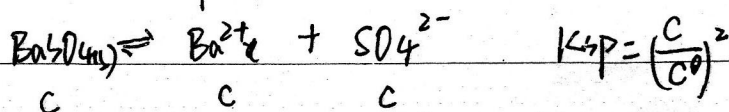
3. 电导测定的应用

(1) 弱电解质的解离度和解离平衡常数



$\alpha = \frac{\Lambda_m}{\Lambda_m^0} \quad \Lambda_m = \frac{\kappa}{C} \quad K_a = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} \frac{C}{C^0}$

(2) 难溶盐的 C , K_{sp}^0



$C = \frac{K_{sp} - K(\text{H}_2\text{O})}{\Lambda_m^0(\text{Ba}^{2+}) + \Lambda_m^0(\text{SO}_4^{2-})} \quad \text{mol/m}^3$

DATE / / NO

分析: { 同一反应, k 随温度变化, 在较高温度区较敏感.
不同反应, E_a 大的反应, k 对 T 较敏感

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

活化能

基元反应:

$$\Delta U = E(\text{正}) - E(\text{逆})$$

非基元反应:

$$E_a = n_1 E_1 + n_2 E_2 - n_3 E_3$$

$$k = \frac{k_1^{n_1} k_2^{n_2}}{k_3^{n_3}}$$

反应级数的确定 (n 有级数确定).

微分法: $-\frac{dC_A}{dt} = k_A C_A^n$

$$\lg\left(-\frac{dC_A}{dt}\right) = \lg k_A + n \lg C_A \quad \text{对 } \lg C_A \text{ 作直线}$$

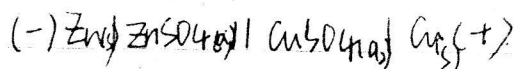
或 C_A-t 曲线. t 时刻的曲线斜率为 $-\frac{dC_A}{dt}$

(3) 电导滴定分析, 略

(4) 检测水的纯度.

原电池.

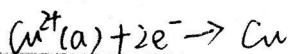
原电池图示:



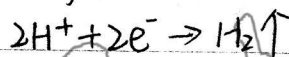
左为正极盐桥, 盐桥两边是电解质, 两相界面用竖线, 同相界面用逗号.

(1) 第一类电极. 若无盐桥 $(-) \text{Zn} | \text{H}_2\text{SO}_4 | \text{Cu} (+)$

电极种类 { 金属电极 $\text{Cu}^{2+}(a) | \text{Cu}(s)$, $\text{Zn}^{2+}(a) | \text{Zn}(s)$



(2) 气体氢电极: $\text{H}^+(a) | \text{H}_2(g) | \text{Pt}$ 酸



$\text{H}_2\text{O}, \text{OH}^-(a) | \text{H}_2(g) | \text{Pt}$ 碱



酸 $\text{H}^+(a) | \text{O}_2 | \text{Pt} = \text{O}_2 + 4e^- + 4\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O}$

碱 $\text{OH}^-(a) | \text{O}_2 | \text{Pt} = \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^- \rightarrow 4\text{OH}^-$

(3) 卤素电极: $\text{Cl}^-(a) | \text{Cl}_2(g) | \text{Pt}$ $\text{Cl}_2(g) + 2e^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$

Br^-

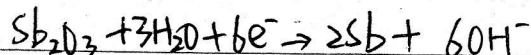
I^-

· 第二类电极:

(1) $\text{Cl}^-(a) | \text{AgCl}(s) | \text{Ag}$ $\text{AgCl}(s) + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}(s) + \text{Cl}^-$

汞电极 $\text{Cl}^-(a) | \text{Hg}_2\text{Cl}_2(s) | \text{Hg}(l)$

$\text{OH}^- | \text{Sb}_2\text{O}_3 | \text{Sb}$



三类: $\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+} | \text{Pt}$

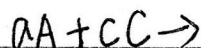
$\text{H}_2\text{O}, \text{Q}, \text{H}^+ | \text{Pt}$ $\text{Q} + 2e^- + 2\text{H}^+ = \text{H}_2\text{Q}$

$\text{pH} < 8.5$

基元反应速率方程 - 质量作用定律

DATE

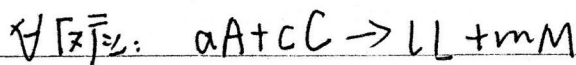
NO



α, γ 为反应分子数

$$v = k C_A^\alpha \cdot C_C^\gamma$$

非基元反应的速率方程:



$$v = k C_A^{n_1} \cdot C_C^{n_2} \quad n = n_1 + n_2 \text{ 为反应级数}$$

n_1, n_2 分别为方级数

k 单位: $[\text{浓度}]^{1-n} [\text{时间}]^{-1}$

$$k = \frac{v}{C_A^\alpha C_C^\gamma} = \frac{v}{C} = \frac{v_L}{L} = \frac{km}{m}$$

有些反应无级数 eg: HBr 的生成反应.

其他形式

$$K_c = K_p \cdot (RT)^{n-1} \quad \text{理想气体}$$

各种不同反应的分子性质

(1) 简单反应 (级数)

0 级反应:

$$\text{微分式: } -\frac{dC_A}{dt} = k$$

$$\text{积分式: } C_{A0} - C_A = kt$$

$$\text{半衰期: } t_{1/2} = C_{A0} / 2k$$

$$-\frac{dC_A}{dt} = k C_A$$

$$\ln \frac{C_{A0}}{C_A} = kt = \ln \frac{1}{1 - \alpha}$$

$$t_{1/2} = \ln 2 / k$$

$n \geq 2$

$$-\frac{dC_A}{dt} = k C_A^2$$

$$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} = kt$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{k C_{A0}} \propto \frac{1}{C_{A0}}$$

n 级反应:

$$\text{微分式: } -\frac{dC_A}{dt} = k C_A^n$$

$$\text{积分式: } \frac{1}{n-1} \left(\frac{1}{C_A^{n-1}} - \frac{1}{C_{A0}^{n-1}} \right) = kt$$

$$\text{半衰期: } t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)k C_{A0}^{n-1}}$$

阿伦尼乌斯方程

$$\text{指数式: } k = k_0 e^{-E_a/RT}$$

$$\text{微分式: } \frac{d \ln k}{dT} = -\frac{E_a}{RT^2}$$

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

2. 可逆电池热力学

(1) 电极可逆: $\text{Cu} | \text{Cu}^{2+} | \text{Cu}^{2+} | \text{Cu}$ 不可逆

(2) 能量可逆: 电荷无限趋近于0.

(3) 扩散过程可逆:

高度可逆电池: 韦斯顿标准电池

热力学: $\Delta_r G_m = -zFE$ $\Delta_r S_m =$

$$\Delta_r G_m = -zFE = W' \rightarrow \text{电力}$$

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

$$\Delta_r H_m = -zFE + T \cdot zF \cdot \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = \Delta_r G_m + T \cdot \Delta_r S_m$$

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

$$\therefore \Delta_r G_m^\theta = -RT \ln K^\theta = -zFE^\theta$$

$$\therefore E^\theta = \frac{RT}{zF} \ln K^\theta \quad \frac{298K}{z} \quad E^\theta = \frac{0.05916}{z} \lg K^\theta$$

标准电动势

3. 原电池的电动势 E

$$(1) E = E(+)-E(-)$$

$$(2) \frac{E_N}{E_X} = \frac{A_B}{A_{B'}}$$

计算:

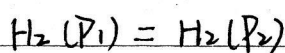
$$\Delta_r G_m = -zFE$$

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\theta + RT \ln \Pi a_B^{y_B}$$

$$E = E^\theta + \frac{RT}{zF} \ln \Pi a_B^{y_B} \quad \text{电池反应的能斯特方程}$$

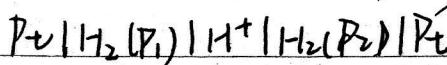
E的应用: 求 V_L , pH , K_{sp} 等

4. 浓差电池:



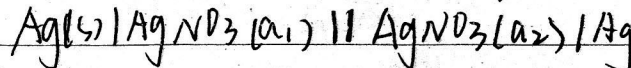
注意扩散方向

(1) 电极浓差:



单液浓

(2) 电解质浓差: 双液:



$$E^\theta = 0$$

聚沉:

DATE / / NO

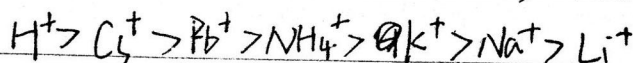
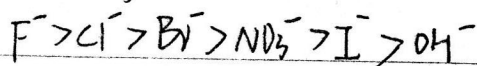
影响因素: T, C, 光, 电, 外加电解质

聚沉值: 使溶液中所带电荷中和的电解质浓度

聚沉规律:

(1) 聚沉能力与电荷的次数 $\propto Z^b$

(2) 同价离子有反胶溶顺序:



化学反应动力学

1. 化学反应速率: 单位时间单位体积, 发生反应的物质的量

$$v = \frac{dc_A}{V dt} = \frac{dn_A}{V_B \cdot V dt} = \frac{dc_B}{V_B dt} \quad \text{mol} \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$$

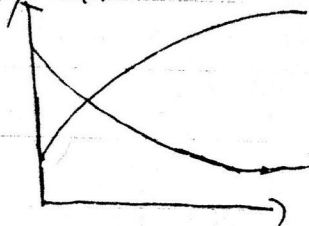


$$v = \frac{1}{a} \left(-\frac{dc_A}{dt} \right) = \frac{1}{c} \left(-\frac{dc_C}{dt} \right) = \dots$$

$$= \frac{v_A}{a} = \frac{v_C}{c} = \dots$$

2. 影响因素: (C, T, ...)

动力学曲线



斜率为反应速率

3. 基元反应: 一步碰撞即可完成, 无中间产物

非基元反应: 有中间产物

原电池的设计

DATE

NO

确定正负极...

电解池

1. 分解电压:

2. 极化: 实际的电极电势偏离平衡电势的电势差, 叫超电势
 的绝对值

3. 极化的原因:

浓差极化: 电极反应的反应物或产物迁移的迟滞性, 导致电极附近的浓度与溶液本体的浓度有差别

$$E_{\text{阴}} < E_{\text{阴,平}}$$

$$E_{\text{阳}} > E_{\text{阳,平}}$$

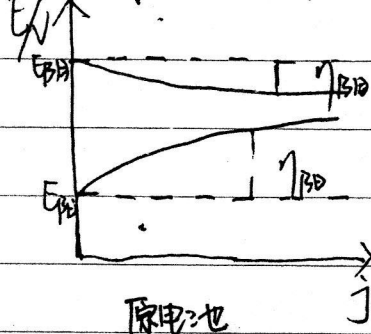
电极极化: 电极反应本身的迟滞性, 导致电极表面的自由电子过剩或缺失

$$E_{\text{阴}} < E_{\text{阴,平}}$$

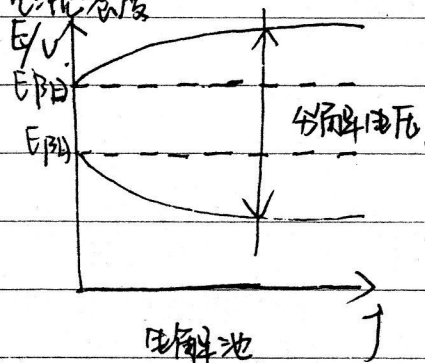
$$E_{\text{阳}} > E_{\text{阳,平}}$$

极化曲线:

$E_{\text{电极}} \sim j$ 曲线 \rightarrow 电流密度



原电池



电解池

$$E = E_{\text{平}} - \eta_{\text{阳}} - E_{\text{阳}} - I r$$

$$E = E_{\text{平}} + \eta_{\text{阳}} + \eta_{\text{阴}} + I r$$

极化曲线的测定 一请看书

6. 电解时的电极反应

阴极: 还原反应, 析出电势高的优先反应.

阳极: 氧化反应, 析出电势低的优先反应.

胶体化学

DATE / / NO

1. 分散相: 被分散的物质、分散介质

分散体系种类

真溶液	$d < 1 \text{ nm}$	{ 憎液溶液 多相 高分散度 亲液溶液 均相
胶体	$1 \text{ nm} < d < 10^3 (10^2) \text{ nm}$	
粗分散系	$d > 10^3 (10^2) \text{ nm}$	

2. 1. 丁达尔效应: 光强度 散射光强度与分散相粒子的体积成正比 $I \propto V^2$
 与入射光的波长 -4 次成正比 $I \propto \frac{1}{\lambda^4}$

区分憎液系液 $I \propto (n^2 - n_0^2) \rightarrow$ 散射
 与粒子的数量成正比 分散相折射率

2. 布朗运动

沉降平衡 { 扩散
 沉降

3. 电性质

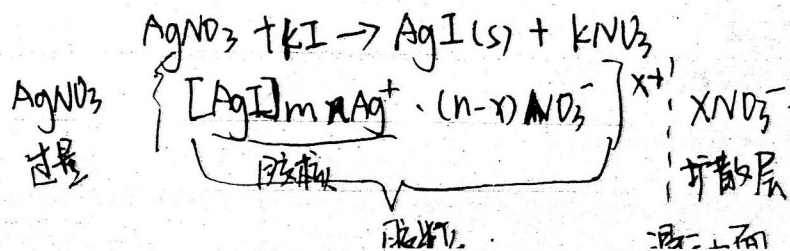
电泳: 外加电场下, 胶粒向某一电极的定向移动

电渗: ... 分散介质通过多孔膜 ...

流动电势: 电势的逆过程, 外加使流体通过多孔膜产生的电势差

沉降电势: 分散相粒子在重力场或离心力场中沉降时, 在流动方向两侧产生的电势差

三、胶体的胶团结构



4. 电势:

滑动面与溶液本体间的电势差

与 zeta 电势 ζ

物理化学 (界面现象)

1. 界面现象:

产生原因: 界面粒子与相本体内受力不同.

分散度 $\propto \frac{A_s}{V}$ 比表面积 分散度 \uparrow

2. 四种界面现象:

1) L-g: 弯曲液面的附加压力

表面张力: γ - 引起 1 恒 T, 1 恒 P 下增大单位面积所需的力

$$\left(\frac{\partial G}{\partial A}\right)_{T,P} = \left(\frac{\partial W_F}{\partial A}\right)_{T,P} \quad \text{J} \cdot \text{m}^{-2}$$

方向: 与液面相切

$$\therefore dG = -SdT + VdP + \sum_i \sum_j n_{ij} du_{ij} + \gamma dA_s \quad \text{不忽略表面力}$$

积分: $G = \gamma \cdot A_s \quad dG = \gamma \cdot dA_s + A_s d\gamma$

收缩 A_s 使 $dG \downarrow$, 自发减小表面张力使 $dG \downarrow$

eq: 表面活性剂

表面张力的影响因素:

温度 \uparrow $\gamma \downarrow$ 同相 \uparrow $\gamma \downarrow$

2) 弯曲液面:

拉普拉斯: $\Delta P = \frac{2\gamma}{r}$ 凸指向 L

肥皂泡: $\Delta P = \frac{4\gamma}{r}$ 凹指向 g

毛细现象: $\Delta P = \rho g h$

$$h = \frac{2\gamma}{\rho g r} = \frac{2\gamma \cos \theta}{\rho g R} \rightarrow \text{毛细管内径}$$

微小液滴的饱和蒸气压

开尔文方程 $RT \ln p/p^* = \Delta P V_m = \frac{2\gamma}{r} \cdot \frac{4\pi}{3} r^3$ 小液滴为凸面

$$RT \ln p^*/p_v = \Delta P \cdot V_m = \frac{2\gamma}{r} \cdot \frac{4\pi}{3} r^3 \quad \text{凹面}$$

亚稳状态: { 过饱和蒸气:

吸附的恒温方程(I型)

DATE / / NO

经验式: $V_a = k p^n$

Langmuir吸附理论:

4个基本假定

单分子层

固体表面均匀

未被吸附的气体分子间无作用力

平衡吸附量

吸附动态平衡

$$\theta = \frac{bp}{1+bp}$$

b - 吸附平衡系数

$$= \frac{V_a}{V_m}$$

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

$V_a \sim \frac{1}{p}$ 直线

吸附剂表面积:

$$a_s = \frac{V_m}{22.4} \times L \cdot a_m$$

(4) L-L表面

正吸附: 表面层浓度 > 体相浓度 $\Delta V < 0$ eg: 水中加有有机物

负吸附: 表面层浓度 < 体相浓度 eg: 水中加入电解质

正吸附 - 表面活性剂

吉布斯恒温方程: γ N/m^2

$$\Gamma = - \frac{a}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial a} \right)_T$$

mol/m^2

吸附剂: $a_m = \frac{1}{T \cdot m \cdot L}$

1) S-L 界面. 润湿现象:

g-l 来取代 g-s-g,

杨氏方程:



γ_{lg} 与 γ_{sl} 在三相接触点的夹有液体的
夹角为接触角


$$\gamma_{lg} \cos \theta + \gamma_{sl} = \gamma_{sg}$$

若 $\theta = 0^\circ$ 完全润湿
 $0^\circ < \theta < 90^\circ$ 可以润湿
 $90^\circ < \theta < 180^\circ$ 不能润湿
 $\theta = 180^\circ$ 完全不润湿

润湿的类型

沾湿:  $\Delta \gamma_{Gm} = \gamma_{sl} - (\gamma_{sg} + \gamma_{lg})$ 若 ≤ 0 可发生 最易

浸湿:  $\Delta \gamma_{Gm} = \gamma_{sg} - \gamma_{sl}$

铺展:  $\Delta \gamma_{Gm} = \gamma_{sl} + \gamma_{lg} - \gamma_{sg}$ 最难

铺展系数 $S = -\Delta \gamma_{Gm} > 0$

2) S-g 界面: L 表面的吸附.

吸附: ^{气体} 在固体. 内浓度与本体浓度不同. $\left\{ \begin{array}{l} \text{吸附剂} \\ \text{吸附质} \end{array} \right.$

吸附量: 单位质量的吸附剂所吸附的吸附质的物质质量 q 或 $\frac{m}{M}$ STP

吸附曲线:

物理吸附: 靠吸附作用力 - 范德华力. 选择性差. 可多层可单层, 吸附速率以物理过程, 可解吸
 化学吸附: 化学键, 通常为单层; 吸附剂类似化学反应, 可解吸, 很难平衡, 选择性强