



# 《物理化学》 主要公式及其适用条件



网学天地 制作整理  
[www.e-studysky.com](http://www.e-studysky.com)

## 第 1 章 气体的 pVT 关系

### 1. 理想气体状态方程式

$$pV = (m/M)RT = nRT$$

或

$$pV_m = p(V/n) = RT$$

式中  $p$ ,  $V$ ,  $T$  及  $n$  单位分别为 Pa、 $\text{m}^3$ 、K 及 mol。

$V_m = V/n$  称为气体的摩尔体积，其单位为  $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

$R=8.314510 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ，称为摩尔气体常数。

此式适用于理想气体，近似地适用于低压的真实气体。

### 2. 气体混合物

#### (1) 组成

摩尔分数

$$y_B(\text{或 } x_B) = n_B / \sum_A n_A$$

体积分数

$$\varphi_B = y_B V_{m,B}^* / \sum_A y_A V_{m,A}^*$$

式中， $\sum_A n_A$  为混合气体总的物质的量。 $V_{m,A}^*$  表示在一定  $T$ ,  $p$  下纯气体 A 的摩尔体积。 $\sum_A y_A V_{m,A}^*$  为在一定  $T$ ,  $p$  下混合之前各纯组分体积的总和。

#### (2) 摩尔质量

$$M_{\text{mix}} = \sum_B y_B M_B = m/n = \sum_B M_B / \sum_B n_B$$

式中， $m = \sum_B m_B$  为混合气体的总质量， $n = \sum_B n_B$  为混合气体总的物质的量。

上述各式适用于任意的气体混合物。

$$(3) \quad y_B = n_B / n = p_B / p = V_B^* / V$$

式中  $p_B$  为气体 B，在混合的  $T$ ,  $V$  条件下，单独存在时所产生的压力，称为 B 的分压力。 $V_B^*$  为 B 气体在混合气体的  $T$ ,  $p$  下，单独存在时所占的体积。

### 3. 道尔顿定律

$$p_B = y_B p, \quad p = \sum_B p_B$$

上式适用于任意气体。对于理想气体

$$p_B = n_B RT / V$$

### 4. 阿马加分体积定律

$$V_B^* = n_B RT / V$$

此式只适用于理想气体。

### 5. 范德华方程

$$(p + a/V_m^2)(V_m - b) = RT$$

$$(p + an^2/V^2)(V - nb) = nRT$$

式中， $a$  的单位为  $\text{Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$ ， $b$  的单位为  $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ， $a$  和  $b$  皆为只与气体的种类有关的常数，称为范德华常数。

此式适用于最高压力为几个 MPa 的中压范围内实际气体  $p$ 、 $V$ 、 $T$ 、 $n$  的相互计算。

### 6. 维里方程

$$pV_m = RT(1 + B/V_m + C/V_m^2 + D/V_m^3 + \dots)$$

及

$$pV_m = RT(1 + B'p + C'p^2 + D'p^3 + \dots)$$

上式中的  $B$ 、 $C$ 、 $D$ 、 $\dots$  及  $B'$ 、 $C'$ 、 $D'$ 、 $\dots$  分别称为第二、第三、第四...维里系数，它们皆是与气体种类、温度有关的物理量。

适用的最高压力为 1MPa 至 2MPa，高压下仍不能使用。

### 7. 压缩因子的定义

$$Z = pV/(nRT) = pV_m/(RT)$$

$Z$  的量纲为 1。压缩因子图可用于查找在任意条件下实际气体的压缩因子。但计算结果常产生较大的误差，只适用于近似计算。



## 第 2 章 热力学第一定律

### 1. 热力学第一定律的数学表达式

$$dU = \delta Q + \delta W$$

或

$$\Delta U = Q + W$$

规定体系吸热为正,放热为负;体系得到功为正,体系对外做功为负。此式适用于封闭体系一切过程的能量计算。

### 2. 体积功的计算

$$\delta W = -p_{\text{环}} dV$$

或

$$W = \sum \delta W$$

此式适用于封闭体系任何过程体积功的计算。在特定条件下,可以演变成下列几种形式:

(1) 恒外压过程

$$W = -p_{\text{环}}(V_2 - V_1)$$

(2) 可逆过程

$$W_r = - \int_{V_1}^{V_2} p dV$$

(3) 等容过程

$$W = 0$$

(4) 自由膨胀过程

$$W = 0$$

(5) 理想气体恒压变温过程

$$W = -nR\Delta T$$

(6) 理想气体等温可逆过程

$$W = nRT \ln(V_2/V_1) = nRT \ln(p_1/p_2)$$

(7) 理想气体绝热过程(不论是否可逆)

$$W = \Delta U = nC_{V,m}(T_2 - T_1)$$

(8) 恒温恒压化学变化或相变过程

$$W = -p(V_2 - V_1) = \Delta n(g)RT = \sum \nu_B(g)RT$$

式中,  $\Delta n(g)$  为过程前后气体物质的量的增量, 液态或固态物质所占的体积与气态物质所占体积相比较可忽略不计;  $\sum \nu_B(g)$  为变化过程中气态物质计量系数的累加和。

### 3. 热容

(1) 等压摩尔热容

$$C_{p,m} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\delta Q_p}{dT} \stackrel{\text{②}}{=} \left( \frac{\partial H_m}{\partial T} \right)_p$$

上式中等号 ① 由定义而来, 等号 ② 的适用条件为封闭体系无非体积功的等压过程。

(2) 等容摩尔热容

$$C_{V,m} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\delta Q_V}{dT} \stackrel{\text{②}}{=} \left( \frac{\partial U_m}{\partial T} \right)_V$$

上式中等号 ① 由定义而来, 等号 ② 的适用条件为封闭体系无非体积功的等容过程。

(3)

$$C_{p,m} - C_{V,m} = R$$

该式只适用于理想气体。

(4)

$$C_{V,m} = \frac{3}{2}R$$

该式适用于常温下单原子分子理想气体。

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

该式适用于常温下双原子分子理想气体。



#### 4. 理想气体绝热可逆过程方程

$$pV^\gamma = \text{常数} \quad TV^{\gamma-1} = \text{常数} \quad p^{1-\gamma}T^\gamma = \text{常数}$$

式中,  $\gamma = C_{p,m}/C_{v,m}$ , 其中  $C_{p,m}$  为常数。上述三式适用于物质的量一定的理想气体绝热可逆过程。它们相结合还可以导出

$$T_2/T_1 = (p_2/p_1)^{R/C_{p,m}} = (V_1/V_2)^{R/C_{v,m}}$$

#### 5. 热力学能变的计算

$$(1) \quad \Delta U = Q + W$$

该式适用于封闭体系任何过程。

$$(2) \quad \Delta U = Q_V$$

该式适用于封闭体系无非体积功的等容过程。

$$(3) \quad \Delta U \xrightarrow{\text{①}} \int_{T_1}^{T_2} nC_{v,m}dT \xrightarrow{\text{②}} nC_{v,m}(T_2 - T_1)$$

等式 ① 对于非理想气体体系, 适用于无非体积功的、恒容的单纯状态变化; 对于理想气体体系, 则适用于单纯状态变化的一切过程。等式 ② 的适用条件是在等式 ① 的基础上再补充要求  $n$ 、 $C_{v,m}$  恒定。

#### 6. 焓与焓变

$$(1) \quad H \stackrel{\text{def}}{=} U + pV$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV)$$

以上两式适用于物质的量一定的热力学体系的一切过程。

$$(2) \quad \Delta H \xrightarrow{\text{①}} \int_{T_1}^{T_2} nC_{p,m}dT \xrightarrow{\text{②}} nC_{p,m}(T_2 - T_1)$$

等式 ① 对于非理想气体体系, 适用于无非体积功的、恒压的单纯状态变化; 对于理想气体体系, 适用于单纯状态变化的一切过程。等式 ② 的适用条件是在等式 ① 的基础上附加要求  $n$ 、 $C_{p,m}$  恒定。

$$(3) \quad \Delta H = Q_p$$

此式适用于封闭体系无非体积功的恒压过程。

#### 7. 化学反应的热效应

$$(1) \quad Q_p = Q_V + \sum \nu_B(g)RT$$

此式适用于由同一始态出发, 分别经等温恒压及等温恒容过程, 达到仅  $p$ 、 $V$  不同的终态的化学反应热效应的计算。

$$(2) \quad \Delta_r H_m^\ominus(T) = \sum \nu_B \Delta_f H_m^\ominus(B) = - \sum \nu_B \Delta_c H_m^\ominus(B)$$

此式适用于参加反应的各物质均处于温度为  $T$ , 压力为 100 kPa 的标准状态下, 按化学反应计量式进行单位反应(即  $\xi = 1 \text{ mol}$ ) 时反应焓变的计算。

$$(3) \quad \Delta_r H_m^\ominus(T_2) = \Delta_r H_m^\ominus(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \sum \nu_B C_{p,m}(B) dT$$

此式只适用于温度在  $T_1 \sim T_2$  范围内, 参加反应各物质的种类和相态皆不发生变化的反应。

### 8. 节流膨胀系数

$$\mu_{J-T} = (\partial T / \partial p)_H$$

又称为焦耳 - 汤姆生系数。此式适用于多孔塞(或节流阀) 两侧较远处的流体(气体或液体) 达到稳定流动时的节流膨胀过程。



## 第 3 章 热力学第二定律

### 1. 热机效率

$$\eta \stackrel{\text{def}}{=} \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} \quad (1)$$

$$\eta \leq \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (2)$$

以上两式中,  $Q_1$  和  $Q_2$  分别为工质在循环过程中从高温热源  $T_1$  吸收的热量和向低温热源  $T_2$  放出的热量。式 ① 适用于在两个不同温度之间工作的所有热机; 式 ② 中, 对于可逆热机取等号, 对于不可逆热机取小于号。

### 2. 卡诺定理

$$\eta_{IR} \leq \eta_R \quad \text{即} \quad \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0$$

该式适用于任何工质经历任何循环过程。可逆循环的热温熵之和必等于零, 不可逆循环的热温熵之和必小于零。

### 3. 熵函数

$$dS \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\delta Q_r}{T}$$

该式适用于封闭体系的任何可逆过程。

### 4. 热力学第二定律的数学式 (Clausius 不等式)

$$\Delta_i S \geq \sum \frac{\delta Q}{T}$$

该式适用于物质的量一定的任何体系。如果过程是可逆的, 其热温熵总和就等于熵变; 如果过程不可逆, 其热温熵总和就小于熵变。

### 5. 吉布斯函数

$$G \stackrel{\text{def}}{=} H - TS$$

该式适用于任何体系。

### 6. 亥姆霍兹函数

$$A \stackrel{\text{def}}{=} U - TS$$

该式适用于任何体系。

### 7. 过程方向和限度的判据

#### (1) 熵判据

$$\Delta S_{\text{隔}} \begin{cases} > 0 & \text{不可逆} \\ = 0 & \text{可逆} \end{cases}$$

该式适用于隔离体系的任何过程。

#### (2) 吉布斯函数判据

$$\Delta G_{T, p, W=0} \begin{cases} < 0 & \text{不可逆} \\ = 0 & \text{可逆} \end{cases}$$

该式适用于恒温恒压不涉及非体积功的过程。

(3) 亥姆霍兹函数判据  $\Delta A_{T, V, W=0} \begin{cases} < 0 & \text{不可逆} \\ = 0 & \text{可逆} \end{cases}$

该式适用于恒温恒容不涉及非体积功的过程。

(4) 化学势判据  $\Delta G = \sum \nu_B \mu_B \begin{cases} < 0 & \text{不可逆} \\ = 0 & \text{可逆} \end{cases}$

该式适用于恒温恒压不涉及非体积功的相变化、化学变化过程。

### 8. 熵变的计算

由  $\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q_r}{T}$  得

(1)  $\Delta S = nR \ln(V_2/V_1) = nR \ln(p_1/p_2)$

该式适用于一定量的理想气体恒温过程。

(2)  $\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_{V,m} dT}{T}$

该式适用于物质的量一定的恒容变温过程。

(3)  $\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_{p,m} dT}{T}$

该式适用于物质的量一定的恒压变温过程。

(4)  $\Delta S = nR \ln(V_2/V_1) + nC_{V,m} \ln(T_2/T_1) = nR \ln(p_1/p_2) + nC_{p,m} \ln(T_2/T_1) = nC_{V,m} \ln(p_2/p_1) + nC_{p,m} \ln(V_2/V_1)$

上述三式适用于理想气体、 $C_{p,m}$  (或  $C_{V,m}$ ) 为常数的封闭体系, 只有  $p$ 、 $V$ 、 $T$  变化的过程。

(5)  $\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$

该式适用于封闭体系恒温恒压可逆相变过程。

(6)  $\Delta S_{\text{环}} = \frac{Q_{\text{环}}}{T_{\text{环}}} = \frac{-Q_{\text{系}}}{T_{\text{环}}}$

该式适用于体系与环境之间的过程都是可逆的, 且环境内部的过程是恒温可逆过程。

(7)  $\Delta_r S_m^\ominus(T) = \sum \nu_B S_m^\ominus(B, T)$

该式适用于按计量方程进行的等温化学变化。

### 9. 热力学基本关系式

#### (1) 基本方程

$$\begin{cases} dU = TdS - pdV \\ dH = TdS + Vdp \\ dA = -SdT - pdV \\ dG = -SdT + Vdp \end{cases}$$

上述四个热力学基本方程适用于组成恒定的封闭体系, 只有体积功的  $p$ 、 $V$ 、 $T$  变化的任何过程, 或者是只有体积功的封闭体系在平衡条件下的相变化和化学变化过程。



(2) 麦克斯韦(Maxwell) 关系式

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

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V = -\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S$$

上述四式适用于物质的量恒定的单相纯物质, 只有  $p$ 、 $V$ 、 $T$  变化的一切过程, 或组成恒定的混合物体系。当体系是混合物体系时, 式中  $V$  及  $S$  分别为体系的总体积及总的规定熵。

10. 吉布斯 - 亥姆霍兹公式(Gibbs - Helmholtz 公式)

$$(1) \quad \left[\frac{\partial(\Delta G/T)}{\partial T}\right]_p = -\frac{\Delta H}{T^2}$$

该式表示等温等压过程的  $\Delta G$  随过程温度的变化关系, 多用于相变过程及化学变化过程, 且在给定温度区间内同一种物质必须具有相同的相态。

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

该式表示等温等容过程中  $\Delta A$  随过程温度的变化关系, 多用于相变化过程及化学变化过程, 且在给定温度区间内同一种物质必须具有相同的相态。



## 第 4 章 多组分系统热力学

### 1. 拉乌尔定律

$$p_A = p_A^* x_A$$

式中,  $p_A$  为溶液中溶剂的蒸气压;  $x_A$  为溶液中溶剂的摩尔分数;  $p_A^*$  为纯溶剂在相同温度下的饱和蒸气压。该式适用于理想溶液中的各组分或理想稀溶液中的溶剂。

### 2. 亨利定律

$$p_B = k_{x,B} x_B \quad x_B = k_{b,B} b_B \quad b_B = k_{c,B} c_B$$

式中,  $p_B$  为溶液中溶质的蒸气压;  $x_B$ 、 $b_B$ 、 $c_B$  分别为溶液中溶质的摩尔分数、质量摩尔浓度、物质的量浓度;  $k_{x,B}$ 、 $k_{b,B}$ 、 $k_{c,B}$  分别是溶质的浓度用摩尔分数、质量摩尔浓度、物质的量浓度表示时的亨利系数。该式适用于理想稀溶液中的溶质,并要求溶质在气相和液相中的分子形态相同。

### 3. 化学势的表达式

$$(1) \quad \mu(T, p) = \mu^\ominus(T) + RT \ln(p/p^\ominus)$$

式中,  $\mu^\ominus(T)$  为标准态时的化学势。该式适用于温度为  $T$ 、压力为  $p$  时纯态理想气体。其标准态为指定温度  $T$ 、 $p^\ominus = 100 \text{ kPa}$  的理想气体。

$$(2) \quad \mu_B(T, p) = \mu_B^\ominus(T, p) + RT \ln(p_B/p^\ominus)$$

该式适用于混合理想气体中的任一组分  $B$ , 各组分标准态与纯态理想气体的标准态相同。

$$(3) \quad \mu(T, p) = \mu^\ominus(T) + RT \ln(f/p^\ominus)$$

式中,  $\mu^\ominus(T)$  为标准态时的化学势, 其标准态是温度为  $T$ , 逸度  $f = p^\ominus$ , 且符合理想气体行为的假想状态。该式适用于纯态实际气体。

$$(4) \quad \mu_B = \mu_B^* + RT \ln x_B \quad \mu_B = \mu_B^\ominus + RT \ln x_B$$

式中,  $\mu_B^*$ 、 $\mu_B^\ominus$  分别为纯液体  $B$  在  $(T, p)$  和  $(T, p^\ominus)$  下的化学势。这两个式子都适用于理想溶液中的任一组分  $B$ 。

$$(5) \quad \mu_A = \mu_A^* + RT \ln x_A$$

式中,  $\mu_A^*$  为纯溶剂  $A$  在  $T$ 、 $p$  时的化学势。该式适用于理想稀溶液中的溶剂。

$$(6) \quad \mu_B = \mu_{B,x}^\ominus + RT \ln x_B$$

式中,  $\mu_{B,x}^\ominus$  是以指定温度  $T$ 、 $p^\ominus$ 、 $x_B = 1$  且服从亨利定律的假想态为标准态时的化学势。

$$\mu_B = \mu_{B,b}^\ominus + RT \ln(b_B/b^\ominus)$$

式中,  $\mu_{B,b}^\ominus$  是以指定温度  $T$ 、 $p^\ominus$ 、 $b_B = 1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  且服从亨利定律的假想态为标准态时的化学势。

$$\mu_B = \mu_{B,c}^\ominus + RT \ln(c_B/c^\ominus)$$

式中,  $\mu_{B,c}^\ominus$  是以指定温度  $T$ 、 $p^\ominus$ 、 $c_B = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  且服从亨利定律的假想态为标准态时的化学势。

上述三式适用于理想稀溶液中的溶质。

$$(7) \quad \mu_A = \mu_A^* + RT \ln a_{A,x}$$

式中,  $\mu_A^*$  是  $x_A = 1, \gamma_A = 1$  的纯组分 A 的化学势。该式适用于非理想溶液中的溶剂。

$$(8) \quad \mu_B = \mu_B^* + RT \ln a_{B,x}$$

式中,  $a_{B,x} = \gamma_{B,x} x_B$ 。该式适用于溶质的浓度用  $x_B$  表示时的非理想溶液中的溶质。

#### 4. 稀溶液的依数性

$$(1) \text{ 蒸气压下降} \quad \Delta p = p_A^* - p_A = p_A^* x_B$$

该式适用于理想液态混合物中的各组分或理想稀溶液中的溶剂。

$$(2) \text{ 凝固点降低} \quad \Delta T_f = K_f b_B$$

式中,  $K_f = \frac{R(T_f^*)^2 M_A}{\Delta_{\text{fus}} H_{m,A}^\ominus}$ , 该式适用于凝固时析出固态纯溶剂的难挥发非电解质稀溶液。

$$(3) \text{ 沸点升高} \quad \Delta T_b = K_b b_B$$

式中,  $K_b = \frac{R(T_b^*)^2 M_A}{\Delta_{\text{vap}} H_{m,A}^\ominus}$ , 该式适用于溶质不挥发的非电解质稀溶液。

$$(4) \text{ 渗透压} \quad \Pi = cRT$$

式中,  $c$  为溶质的物质的量浓度。该式适用于难挥发非电解质稀溶液与纯溶剂之间达渗透平衡时渗透压及溶质摩尔质量的计算。



## 第 5 章 化学平衡

### 1. 范特荷夫等温方程

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln J^\ominus$$

式中,  $\Delta_r G_m^\ominus$  为标准摩尔反应吉布斯函数变;  $J^\ominus$  为反应熵。该式适用于恒温、恒压及恒组成的条件下, 按化学反应计量方程进行单位反应的吉布斯函数变的计算。

$$2. \quad \Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus$$

式中,  $K^\ominus$  为标准平衡常数。该式适用于相同温度下化学反应的  $\Delta_r G_m^\ominus$  与  $K^\ominus$  的相互换算。

$$3. \quad K^\ominus = \prod_B (a_{B,eq})^{\nu_B}$$

式中,  $a_{B,eq}$  为活度;  $\nu_B$  为计量系数。该式适用于真实液态混合物在恒压恒温下平衡时  $K^\ominus$  的计算。

$$4. \quad K^\ominus = \prod_B (p_{B,eq}/p^\ominus)^{\nu_B}$$

式中,  $p_{B,eq}$  为 B 物质的平衡分压;  $p^\ominus$  为标准压力 100 kPa;  $\nu_B$  为计量系数。该式适用于理想气体或低压气体或复相反应体系在恒温恒压下平衡时  $K^\ominus$  的计算。注意对于复相反应只涉及参与反应的气态物质。

$$5. \quad K^\ominus = K_x(p/p^\ominus)^{\sum_B \nu_B} = K_c(RT/p^\ominus)^{\sum_B \nu_B} = K_p(p^\ominus)^{-\sum_B \nu_B}$$

该式适用于一定温度下理想气体或低压气体或复相反应(复相反应中  $\sum_B \nu_B$  只包含反应式中气态物质的计量系数)体系。

### 6. 微分式

若  $\Delta_r H_m^\ominus$  可近似看作常数, 则

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

不定积分公式

$$\ln K^\ominus(T) = -\frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT} + C$$

定积分公式

$$\ln \frac{K^\ominus(T_2)}{K^\ominus(T_1)} = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

这三个方程统称为范特荷夫等压方程。微分式适用于恒压、恒组成的化学反应; 积分式适用于恒压、恒组成、 $\Delta_r H_m^\ominus$  等于常数的化学反应。



## 第 6 章 相平衡

### 1. 吉布斯相律

$$f = C - \Phi + 2$$

式中,独立组分数为

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

其中,  $S$  为物种数;  $R$  为独立的平衡反应数;  $R'$  为独立的限制条件数,即除了任一相中  $\sum x_B = 1$ ,同一种物质在各平衡相中的浓度受化学势相等的限制以及  $R$  个独立化学反应的平衡常数  $K^\ominus$  对浓度的限制之外,其他的浓度或分压限制条件都包含在  $R'$  中;  $\Phi$  为相数;“2”代表  $T$ 、 $p$  两个影响条件。

该式适用于只受温度、压力影响(不考虑电场、磁场等影响)的平衡体系。

### 2. 克拉珀龙方程

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\alpha}^{\beta} H_m}{T \Delta_{\alpha}^{\beta} V_m}$$

式中,  $\Delta_{\alpha}^{\beta} H_m$ 、 $\Delta_{\alpha}^{\beta} V_m$  分别为某纯物质的摩尔相变焓及摩尔相变体积;  $T$  为相变温度。

该式适用于纯物质任意两相平衡。

### 3. 克劳修斯 - 克拉珀龙方程

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

式中,  $\Delta_{\text{vap}} H_m^\ominus$  为纯液体在标准态下的摩尔蒸发热;  $p_1$ 、 $p_2$  分别为某纯液体在温度  $T_1$ 、 $T_2$  时的饱和蒸气压。

该式适用于蒸气可视为理想气体的液 - 气两相平衡,且  $V_m^*(l)$  与  $V_m^*(g)$  相比较可忽略不计;  $\Delta_{\text{vap}} H_m^\ominus$  在  $T_1 \sim T_2$  温度范围内可视为常数。该式还可用于固 - 气平衡,但需将  $\Delta_{\text{vap}} H_m^\ominus$  用  $\Delta_{\text{sub}} H_m^\ominus$  替换,此时  $p_1$ 、 $p_2$  则分别为固体在  $T_1$ 、 $T_2$  下的饱和蒸气压。

## 第 7 章 电化学

### 1. 法拉第定律

$$Q = F |\Delta n_e|$$

式中,  $F$  为法拉第常数;  $\Delta n_e$  为电子的增量。

该式适用于任何温度、压力下的电解过程。

### 2. 电导

$$G = \frac{1}{R} = \kappa \frac{A}{l}$$

式中,  $\kappa$  为电导率, 其单位为  $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$  (西每米)。该式适用于具有均匀截面的导体电导的计算。

### 3. 摩尔电导率

$$\Lambda_m = \kappa / c = \kappa V_m$$

式中,  $c$ 、 $V_m$  分别是电解质溶液的物质的量浓度和摩尔体积。该式适用于电解质溶液的摩尔电导率和电导率之间的相互换算。

### 4. 科尔劳乌施经验式

$$\Lambda_m = \Lambda_m^\infty (1 - \beta \sqrt{c})$$

式中,  $\beta$  为常数;  $\Lambda_m^\infty$  为无限稀释溶液的摩尔电导率。该式只适用于强电解的稀溶液。

### 5. 离子独立移动定律

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

该式适用于温度一定的指定溶剂中, 电解质的极限摩尔电导率的计算。

### 6. 离子迁移数

$$t_B = \frac{I_B}{I} = \frac{Q_B}{Q}$$

上述两式适用于一定温度, 一定外电场下的电解质溶液。

### 7. 解离度

$$\alpha = \Lambda_m / \Lambda_m^\infty$$

该式适用于弱电解质解离度  $\alpha$  的计算。

### 8. 电解质的活度及活度系数

$$a_{\pm} = a_{\pm}^\nu = \left( \gamma_{\pm} \frac{m_{\pm}}{m^\ominus} \right)^\nu$$

式中

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

$$m_{\pm} = (m_+^\nu \cdot m_-^\nu)^{1/\nu}, a_{\pm} = (a_+^\nu \cdot a_-^\nu)^{1/\nu}, \nu = \nu_+ + \nu_-$$

上述关系式只适用于强电解质溶液的活度及活度系数的计算。

### 9. 德拜 - 休克尔极限公式

$$\lg \gamma_{\pm} = -A |Z_+ Z_-| \sqrt{I}$$

式中,  $I = \frac{1}{2} \sum m_B Z_B^2$ , 在 25℃ 的水溶液中  $A = 0.509 (\text{kg/mol})^{\frac{1}{2}}$ 。该式只能适用于强电解质极稀溶液中离子平均活度系数的计算。

10.  $\Delta_r G_m = W'_r = -nEF$

该式适用于电池在恒温恒压条件的可逆放电过程。

11.  $\Delta_r S_m = nF(\partial E / \partial T)_p$

该式适用于恒压摩尔电池反应。

12.  $\Delta_r H_m = -nEF + nFT(\partial E / \partial T)_p$

该式适用于恒温恒压摩尔电池反应。

13.  $Q_r = T\Delta_r S_m = nFT(\partial E / \partial T)_p$

该式适用于恒温恒压可逆摩尔电池反应。

14. 能斯特方程

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{nF} \ln J_a$$

式中

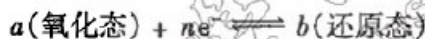
$$E^\ominus = \epsilon_+^\ominus - \epsilon_-^\ominus$$

该式适用于一定温度下,可逆电池的电动势与参与电池反应的各组分活度之间的相互换算。

15. 能斯特方程

$$\epsilon = \epsilon^\ominus + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[a(\text{氧化态})]^a}{[a(\text{还原态})]^b}$$

该式适用于一定温度下,电极(在非标准态下)反应为



的电极电势的计算。

16.

$$\epsilon_{\text{阳}} = \epsilon_e + \eta_a$$

$$\epsilon_{\text{阴}} = \epsilon_e - \eta_c$$

此两式适用于原电池或电解池中个别电极的极化电极电势的计算。



## 第 8 章 量子力学基础

### 1. 量子力学假设

(1) 由  $N$  个粒子组成的微观系统，其状态可由这  $N$  个粒子的坐标（或动量）的函数  $\Psi(q_1, q_2, \dots)$  来表示， $\Psi$  被称为波函数。 $|\Psi|^2 d\tau$  为在体积元  $d\tau$  中发现粒子的概率；波函数为平方可积的，归一化的， $\int |\Psi|^2 d\tau = 1$ ，彼此可相差因子  $e^{i\phi}$ ；波函数是单值的、连续的。

(2) 与时间有关的 Schrödinger 方程：

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H} \Psi$$

势能与时间无关时，系统的波函数：

$$\Psi(t, \vec{r}) = \exp\left(\frac{-iEt}{\hbar}\right) \psi(\vec{r})$$

(3) 系统所有可观测量由算符表示；量子力学中与力学量  $A$  对应的算符  $\hat{A}$  的构造方法是：

① 写出  $A$  的经典表达式： $A(t; q_1, q_2, \dots; p_1, p_2, \dots)$ ；

② 将时间  $t$  与坐标  $q_1, q_2$ ，看作数乘算符，将动量  $p_j$  用算符  $\hat{p}_j = -i\hbar \frac{\partial}{\partial q_j}$  代替，则  $A$  的算符为：

$$\hat{A}(t; q_1, q_2, \dots; -i\hbar \frac{\partial}{\partial q_1}, -i\hbar \frac{\partial}{\partial q_2}, \dots)$$

(4) 测量原理：在一系统中对力学量  $A$  进行测量，其结果为  $\hat{A}$  的本征值  $\lambda_n$ 。

$$\hat{A} \psi_n = \lambda_n \psi_n$$

若系统所处态为  $\hat{A}$  的某一本征态  $\psi_n$ ，则对  $A$  测量的结果一定为  $\lambda_n$ ；若系统所处态不是  $\hat{A}$  的本征态，则对  $A$  的测量将使系统跃迁到  $\hat{A}$  的某一本征态  $\psi_k$ ，测量结果为该本征态对应的  $\lambda_k$ ，若系统的归一化的态  $\Psi$  可用  $\hat{A}$  的本征态展开：

$$\Psi = \sum_j a_j \psi_j$$

则测量结果为  $\lambda_k$  概率为  $|a_k|^2$ 。一般说来，对处于态  $\Psi$  的系统进行测量，力学量  $A$  的平均值为：

$$\langle A \rangle = \frac{\int \Psi^* \hat{A} \Psi d\tau}{\int \Psi^* \Psi d\tau}$$



## 2. 一维箱中粒子

波函数  $\Psi_n = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right)$ ; 能级  $E_n = \frac{n^2 h^2}{8ma^2}$

## 3. 一维谐振子

哈密顿算符:  $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} kx^2$

能级:  $E_v = \left(\frac{1}{2} + v\right) \hbar \nu_0$

其中  $v = 0, 1, 2, 3, \dots$  为振动物子数,  $\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}$  为谐振子经典基频

波函数:

$\Psi_n = N_n H_n(\xi) \exp\left(-\frac{\xi^2}{2}\right)$ , 其中  $\xi = x \sqrt{\frac{\sqrt{k}m}{\hbar}} = x \sqrt{\frac{2\pi m \nu_0}{\hbar}}$ ,

$N_n = \sqrt{\frac{1}{2^n n! \sqrt{\pi}}}$

$H_n(\xi)$  为  $n$  阶厄米多项式  $H_n(\xi) = (-1)^n \exp(\xi^2) \left( \frac{d^n}{d\xi^n} \exp(-\xi^2) \right)$

## 4. 拉普拉斯算符在球极坐标中的表示

$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \left( \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin\theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \left( \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) \right)$

## 5. 球谐函数

$Y_{J,m}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{(2J+1)}{4\pi} \frac{(J-|m|)!}{(J+|m|)!}} P_J^{|m|}(\cos\theta) \exp(i m \varphi)$

若设  $\xi = \cos\theta$ , 则其中  $P_J^{|m|}(\xi) = \frac{1}{2^J J!} (1-\xi^2)^{\frac{|m|}{2}} \frac{d^{J+|m|}}{d\xi^{J+|m|}} (\xi^2-1)^J$ ; ( $J \geq |m|$ )

## 6. 二体刚性转子

若  $r$  及  $V(r)$  均为常数, 二体问题即成为二体刚性转子问题。若  $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$ , 则:

$E_J = \frac{\hbar^2}{2\mu d^2} J(J+1) = J(J+1) \frac{\hbar^2}{2I} \quad (J = 0, 1, 2, \dots)$

其中  $I = \mu d^2$  为转动惯量。波函数即为球谐数  $Y_{J,m}(\theta, \varphi)$ 。

## 7. 类氢离子

$V(r) = -\frac{Ze^2}{r^2} \quad E_n = -\frac{Z^2 e^2}{2\pi^2 a_0} \quad a_0 = 0.5292 \times 10^{-10} \text{ m} \quad (n = 1, 2, 3, \dots)$

$\Psi = R_{n,l}(r) \cdot Y_{l,m}(\theta, \varphi)$

其中  $R_{n,l}(r) = -\sqrt{\left(\frac{2Z}{na_0}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2\pi (n+l)!}} \rho^l L_{n+l}^{2l}(\rho) \exp\left(-\frac{\rho}{2}\right)$

式中:  $\rho = \frac{2Z}{na_0} r$  而  $L_{n+l}^{2l}(\rho) = \frac{d^{2l}}{d\rho^{2l}} \left( e^{\rho} \frac{d^{n+l}}{d\rho^{n+l}} (\rho^{n+l} e^{-\rho}) \right)$

### 8. 多电子原子的哈密顿算符

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_i \sum_{j>i} \frac{e^2}{r_{ij}}$$

其中  $\nabla_i$  为第  $i$  个电子的拉普拉斯算符,

$r_i$  为它与核的距离,  $r_{ij}$  为电子  $i$  与电子  $j$  的距离.

$m$  为电子质量.

### 9. 斯莱特行列式

式  $\Psi = \prod_i \phi_i$  (8.5.16) 不满足费米子对波函数的反对称性的要求, 斯莱特提出构造反对称

波函数的一般方法。对  $N$  个电子的系统, 若归一化的空间-自旋轨道组为  $\{\phi_j, j=1,2,3,\dots\}$ ,

则反对称波函数表示为:

$$\Psi(1,2,\dots,N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_2(1) & \dots & \phi_N(1) \\ \phi_1(2) & \phi_2(2) & \dots & \phi_N(2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \phi_1(N) & \phi_2(N) & \dots & \phi_N(N) \end{vmatrix} \quad (8.5.15)$$

### 10. 类氢分子离子的 Schrödinger 方程的解

哈密顿算符:

$$\hat{H}_d = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{r_1} - \frac{e^2}{r_2}$$

定义椭球坐标:

$$\xi = \frac{r_1 + r_2}{R}, \quad \eta = \frac{r_1 - r_2}{R}$$

(1) Schrödinger 方程的解:

$$\Psi_d(\xi, \eta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} L(\xi) M(\eta) \exp(im\varphi)$$

(2)

$\lambda =  m $	0	1	2	3	4
分子轨道符号	$\sigma$	$\pi$	$\delta$	$\varphi$	$\gamma$

对于坐标反演  $(\xi, \eta, \varphi) \rightarrow (\xi, \eta, -\varphi)$  波函数不变的用  $g$  表示, 改变符号的用  $u$  表示。

(3) 电子能级  $E_{el}(R)$ , 为核间距的函数, 当核间距  $R \rightarrow \infty$  时为氢原子能级, 核间距  $R \rightarrow 0$  时为氦正离子  $\text{He}^+$  能级。

(4)  $U(R) = E_{el}(R) + e^2/R$  为势能曲线, 对基态, 在  $R = R_e = 1.06 \times 10^{-10} \text{m}$  时有极小值  $-16.40 \text{eV}$ 。所以, 该轨道为成键轨道。

## 第 9 章 统计热力学初步

1. 分子能级为各种独立运动能级之和

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 + \varepsilon_4 + \varepsilon_5$$

2. 粒子各运动形式的能级及能级的简并度

(1) 三维平动子

$$\varepsilon_t = \frac{h^2}{8m} \left( \frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right) \quad (n_x, n_y, n_z = 1, 2, \dots)$$

简并度：当  $a = b = c$  时有简并， $(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$  相等的能级为简并的。

(2) 刚性转子（双原子分子）：

$$\varepsilon_r = \frac{h^2}{2I} J(J+1) \quad (J = 0, 1, 2, \dots)$$

$$h = \frac{h}{2\pi}, \quad I = \mu R_0^2, \quad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

其中：

简并度为： $g_{r,J} = 2J + 1$ 。

(3) 一维谐振子

$$\varepsilon_v = \left( v + \frac{1}{2} \right) h\nu \quad (v = 0, 1, 2, \dots)$$

其中，分子振动基频为

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$k$  为力常数， $\mu$  为分子折合质量。

简并度为 1，即  $g_{v,v} = 1$ 。

(4) 电子及原子核

全部粒子的电子运动及核运动均处于基态。电子运动及核运动基态的简并度为常数。

3. 能级分布微态数

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

定域子系统：

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

离域子系统：温度不太低时（即  $g_i \gg n_i$  时）：

一般情况下：

$$W_D = \prod_i \frac{(n_i + g_i - 1)!}{n_i! \times (g_i - 1)!}$$

系统总微态数：

$$\Omega = \sum_D W_D$$

4. 等概率定理

在  $N, V, U$  确定的情况下，系统各微态出现的概率相等。

$$P = \frac{1}{\Omega}$$

5. 玻尔兹曼分布（即平衡分布，也即最概然分布）

Stirling 公式：

$$\ln N! = N \ln N - N$$

粒子的配分函数：

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

玻尔兹曼分布：

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

能级  $i$  的有效容量：

$$g_i e^{-\epsilon_i/kT}$$

6. 配分函数的析因子性质

$$q = q_1 q_2 q_3 q_4$$

7. 能量零点的选择对配分函数的影响

若基态能级能量值为  $\epsilon_0$ ，以基态为能量零点时，能量值  $\epsilon_i^0 = \epsilon_i - \epsilon_0$

$$q = \sum_i g_i e^{-\epsilon_i/kT} = e^{-\epsilon_0/kT} \sum_i g_i e^{-\epsilon_i^0/kT} = e^{-\epsilon_0/kT} q^0$$

$$\text{即 } q^0 = e^{\epsilon_0/kT} q$$

常温下，平动及转动配分函数与能量零点选择几乎无关，但振动配分函数与能量零点选择有关。即：

$$q_1^0 \approx q_1; q_2^0 \approx q_2; \because \epsilon_{v=0} = \frac{1}{2} h\nu \therefore q_v^0 = q_v \exp\left(\frac{h\nu}{2kT}\right) \approx 10 q_v$$

电子运动与核运动的配分函数，与能量零点选择也有关。

	无关	有关
与能量零点	$n_1, S, C_p, \dots$	$U, H, A, G$
与定域或离域	$U, H$	$S, A, G$

8. 配分函数的计算

平动：

$$q_1 = \left( \frac{2\pi m kT}{h^2} \right)^{3/2} V$$

转动（对线性刚性转子）：

$$q_r = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) \exp\left[-J(J+1) \frac{h^2}{2I kT}\right]$$

其中， $h = \frac{h}{2\pi}$ 。

$$\theta_r = \frac{h^2}{2I k}$$

$$q_r \approx \frac{T}{\sigma \theta_r}$$

若设  $\theta_r$ ，则当  $T \gg \theta_r$  时， $q_r \approx \frac{T}{\sigma \theta_r}$ ，其中  $\sigma$  为绕通过质心，垂直于分子的轴旋转一周出现的不可分辨的几何位置的次数，即分子对称数。对线性刚性转子转动自由度为 2。



振动:

$$q_v = \sum_i g_{v,i} \exp\left[-\frac{\epsilon_{v,i}}{kT}\right] = e^{-\frac{h\nu}{2kT}} \sum_{i=0}^{\infty} \exp\left[-\frac{i h\nu}{kT}\right]$$

若设  $\theta_v = \frac{h\nu}{k}$ ,  $x = e^{-\theta_v/T}$ , 当  $T \ll \theta_v$  时 (常温), 振动运动量子化效应突出, 不能用积分代替加和:

$$q_v = e^{-\theta_v/2T} \sum_{i=0}^{\infty} e^{-i\theta_v/T} = \frac{e^{-\theta_v/2T}}{1 - e^{-\theta_v/T}}$$

$$q_v^0 = \frac{1}{1 - e^{-\theta_v/T}}$$

电子运动: 因为电子运动全部处于基态, 电子运动能级完全没有开放, 求和项中自第二项起均可被忽略。所以:

$$q_e = g_{e,0} e^{-\epsilon_{e,0}/kT}; \quad q_e^0 = g_{e,0} = \text{const}$$

核运动:

$$q_n = g_{n,0} e^{-\epsilon_{n,0}/kT}; \quad q_n^0 = g_{n,0} = \text{const}$$

#### 9. 热力学能与配分函数的关系

$$U_i = NkT^2 \left( \frac{\partial \ln q_i}{\partial T} \right)_V$$

此处  $U_i$  可代表: (1) 总热力学能; (2) 零点为  $\epsilon_0$  时的热力学能 ( $U^0 = U - N\epsilon_0$ ); (3) 平动能;  $q_i$  表示相应的配分函数。(4) 当  $U_i$  代表: 转动能, 振动能, 电子能, 核能时,  $q_i$  与  $V$  无关, 偏微商可写作全微商。

$U_i$  与  $U_i^0$  关系:

$$U_V^0 = U_V - \frac{NkT}{2}, \quad \text{其余: } U_t = U_t^0; \quad U_r = U_r^0; \quad U_e = U_e^0; \quad U_n = U_n^0.$$

#### 10. 摩尔定容热容与配分函数关系

$\because q = q^0 e^{-\epsilon_0/kT}$ ,  $\epsilon_0$  与  $T$  无关。所以,  $C_{v,m}$  与零点能选择无关。

$$C_{v,m} = \left( \frac{\partial U_m}{\partial T} \right)_V = \left\{ \frac{\partial}{\partial T} \left[ RT^2 \left( \frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_V \right] \right\}_V = \left\{ \frac{\partial}{\partial T} \left[ RT^2 \left( \frac{\partial \ln q^0}{\partial T} \right)_V \right] \right\}_V$$

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

#### 11. 玻尔兹曼熵定理

$$S = k \ln \Omega$$

摘取最大项原理: 若最概然分布微态数为  $W_B$ , 总微态数为  $\Omega$ , 当  $N$  无限增大时,

$$\frac{\ln W_B}{\ln \Omega} \approx 1$$

, 所以可用  $\ln W_B$  代替  $\ln \Omega$ 。这种近似方法称为摘取最大项原理。

#### 12. 熵与配分函数关系

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

离域子系统: (熵与零点能的选择无关)

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

定域子系统:

由于, 配分函数的析因子性质, 及

$$Q^s = Q_t^s + Q_r^s + Q_v^s + Q_e^s + Q_n^s$$

有:  $S = S_t + S_r + S_v + S_e + S_n$

对离域子系统, 各独立运动的熵可表示为:

$$S_t = Nk \ln \frac{q_t^s}{N} + \frac{U_t^s}{T} + Nk$$

$$S_i = Nk \ln q_i^s + \frac{U_i^s}{T}$$

$$(i = r, v, e, n)$$

### 13. 统计熵的计算

一般物理化学过程, 只涉及  $S_t, S_r, S_v$

$$S_{m,t} = R \ln \left[ \frac{(2\pi m k T)^{3/2} V}{N_0 h^3} \right] + \frac{5}{2} R$$

( $N_0$  为阿佛加得罗常数)

$$S_{m,r} = R \ln \left[ \frac{T}{\Theta_r \sigma} \right] + R$$

$$S_{m,v} = -R \ln[1-x] + \frac{R\Theta_v x}{T(1-x)} \quad \text{其中 } x = e^{-\Theta_v/T}$$

### 14. 其它热力学函数与配分函数的关系

$$A = -kT \ln Q$$

离域子:

$$Q = \frac{q^N}{N!}, \quad A = -kT \ln \frac{q^N}{N!}$$

定域子:

$$Q = q^N, \quad A = -kT \ln q^N$$

其它  $G, H$  可由热力学关系导出。

$$G = A - V \left( \frac{\partial A}{\partial V} \right)_T; \quad H = U - V \left( \frac{\partial A}{\partial V} \right)_T$$

### 15. 理想气体的标准摩尔吉布斯函数

$$G_{m,r}^\circ = -RT \ln \left( \frac{q}{N} \right) = -RT \ln \left( \frac{q^\circ}{N} \right) + U_{qm}^\circ$$

### 16. 理想气体的标准摩尔吉布斯自由能函数

$$\frac{(G_{m,r}^\circ - U_{qm}^\circ)}{T} = -R \ln \left( \frac{q^\circ}{N} \right)$$

### 17. 理想气体的标准摩尔焓函数

$$\frac{(H_{m,r}^\circ - U_{qm}^\circ)}{T} = RT \left( \frac{\partial \ln q^\circ}{\partial T} \right)_v + R$$

## 第 10 章 表面现象

### 1. 表面热力学关系式

$$dG = \sigma dA_s + A_s d\sigma$$

式中,  $\sigma$ 、 $A_s$  分别为体系的表面张力和表面积。该式适用于恒温恒压恒组成条件下, 体系表面张力或表面积发生变化的过程。

### 2. 拉普拉斯方程

$$p_{\text{附}} = \frac{2\sigma}{r}$$

该式适用于恒温下, 曲率半径为  $r$  的弯曲液面附加压力的计算。

### 3. 开尔文公式

$$\ln(p_r/p_0) = \frac{2\sigma M}{\rho R T r}$$

该式适用于温度一定, 且不考虑分散度对表面张力影响的条件下, 球形小液滴或固体粒子饱和蒸气压  $p_r$  的计算。

### 4. 杨氏方程

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

该式适用于液体滴在光滑的固体表面上, 且润湿系数  $S_{V_s} \leq 0$  的情况。

### 5. 兰格缪尔吸附等温式

$$\theta = \frac{bp}{1+bp} \quad \text{或} \quad \Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{bp}{1+bp}$$

该式适用于恒温条件下, 气体或液体在固体表面上发生单分子层吸附, 且吸附过程中吸附质不解离的情况。

### 6. 弗伦德利希吸附等温式

$$q = kp^{\frac{1}{n}} \quad \text{或} \quad q = kc^{\frac{1}{n}}$$

该经验式适用于恒温条件下固体吸附剂对气体或溶液中的溶质的吸附。

### 7. BET 吸附方程

$$\frac{p}{V(p_0 - p)} = \frac{1}{V_{\infty} C} + \frac{C - 1}{V_{\infty} C} \frac{p}{p_0}$$

该式适用于温度一定、相对压力 ( $p/p_0$ ) 在 0.05 ~ 0.15 范围内固体表面的多层吸附。

### 8. 吉布斯表面吸附等温式

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \frac{d\sigma}{dc}$$

该式适用于一定温度下稀溶液中的溶质在溶液表面上平衡吸附量的计算。

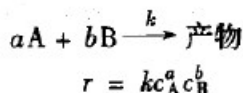
## 第 11 章 化学动力学

### 1. 反应速率的定义式

$$r = \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_B} \frac{dn_B}{dt}$$

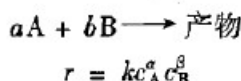
式中,  $r$  为反应速率;  $\xi$  为反应进度;  $t$  为反应时间。该式适用于具有明确计量方程的反应。

### 2. 质量作用定律



式中,  $k$  为速率常数。该式只适用于基元反应。

### 3. 速率方程式



式中,  $k, \alpha, \beta$  均需实验测定。该式适用于反应速率与反应物浓度成正比, 且反应机理不明确, 不一定是基元反应。注意:  $\alpha, \beta$  不一定等于  $a, b$ 。

$$4. \quad \frac{dx}{dt} = k_0 \text{ 或 } x = k_0 t, t_{1/2} = \frac{a}{2k_0}$$

上述三式适用于零级反应。

$$5. \quad \frac{dx}{dt} = k_1(a-x) \text{ 或 } \ln \frac{a}{a-x} = k_1 t, t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1}$$

上述三式适用于一级反应。

$$6. \quad \frac{dx}{dt} = k_2(a-x)^2 \text{ 或 } \frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} = k_2 t, t_{1/2} = \frac{1}{k_2 a}$$

上述三式适用于有两种反应物且初始浓度相同的二级反应。

$$7. \quad \frac{dx}{dt} = k_2(a-x)(b-x) \text{ 或 } \frac{1}{a-b} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} = k_2 t$$

上式适用于有两种反应物且初始浓度不相同的二级反应。

$$8. \quad \frac{dx}{dt} = k(a-x)^n \text{ 或 } \frac{1}{n-1} \left[ \frac{1}{(a-x)^{n-1}} - \frac{1}{a^{n-1}} \right] = kt, t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)ka^{n-1}}$$

上述三式适用于只有一种反应物且反应级数为简单整数  $n$  时的简单级数反应。

### 9. 若有反应 $A(g) \longrightarrow B$ , 则

$$-\frac{dc_A}{dt} = k_{c,A} c_A^n \text{ 或 } -\frac{dp_A}{dt} = k_{p,A} p_A^n$$

式中,  $k_{p,A} = k_{c,A}(RT)^{1-n}$ , 设  $A$  为理想气体, 则  $p_A = c_A RT$ 。上述两式适用于恒容且反应物含一种气体物质的反应或者恒容气相反应。



10.

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$

式中,  $A$  为指前因子;  $E_a$  为活化能;  $k$  为速率常数, 且

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$$

$$\ln \frac{k(T_2)}{k(T_1)} = \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

式中,  $k(T_2)$ 、 $k(T_1)$  为同一反应在温度  $T_2$  和  $T_1$  时的速率常数。阿仑尼乌斯公式是经验公式, 应用范围很广, 它适用于基元反应和许多复杂反应。



## 第 12 章 胶体化学

无。

