

数学作业纸

班级:

姓名:

编号:

第 页

- ① 分压, 分体积定律 适用范围 理想气体混合物及低压下的真实气体混合物
 ② 理想气体分子间没有相互作用, 所以在任何温度、压力下都不可能使其液化。
 ③ 温度压力略高于临界点的状态, 称为超临界流体, 超临界流体密度大, 具有溶解性能。在恒温变压或恒压变温时, 体积变化很大, 改变了溶解性能, 故可用于提取某些物质, 这种技术称为超临界萃取。

- ④ 任何气体都有一个特殊的温度 T_B 称为波义尔温度。

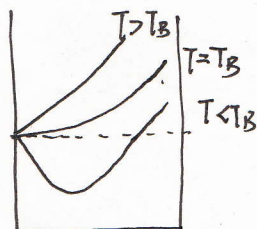
在波义尔温度下, 当 $P \rightarrow 0$ $pV_m - P$ 的曲线斜率为 0。波义尔温度定义为 $\lim_{P \rightarrow 0} \left[\frac{d(pV_m)}{dP} \right]_{T_B} = 0$

$T < T_B$ 时 $P \uparrow$ 引力起主导 然后是体积效应起主导 故 pV_m 随 P 变化经历最小值后随 P 而变大

$T = T_B$ 时 开始引力与体积效应抵消, 而后体积效应起主导, 故 pV_m 有一水平过渡后在增加

$T > T_B$ 始终是体积效应起主导作用 故 pV_m 随 P 一开就上升。

不同气体有不同波义尔温度, 所以在某一相同温度下, 不同气体会表现出不同 $pV_m - P$ 。



$$⑤ \left(P + \frac{a}{V_m^2} \right) (V_m - b) = RT$$

$\frac{a}{V_m^2}$ 内压力 说明分子间相互吸引力对压力的影响反比于 V_m^2 也就是反比于 r^6 次方。一般地说, 分子间引力大 a 值大。 (a 只与物种有关与温度无关)

b 表示每摩尔真实气体因分子自身占有体积而使分子自由运动减小的数值

$$P = \frac{RT_c}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$$

$$V_{m,c} = 3b \quad T_c = \frac{8a}{27Rb} \quad P_c = \frac{a}{27b^2}$$

$$a = \frac{27R^2 T_c^2}{64P_c} \quad b = \frac{RT_c}{8P_c}$$

数学作业纸

班级:

姓名:

编号:

第

页

④ 临界现象: 当温度升至某一特定点时气-液两相的界面突然消失, 二相变为一相, 具有相同的摩尔体积(密度), 此时的相变潜热(汽化热)为0.

$$\textcircled{7} Z = \frac{V_m(\text{实际})}{V_m(\text{理想})} \quad Z < 1 \quad V_m(\text{实际}) < V_m(\text{理想}) \quad \text{易压缩}$$

Z 反映出真实气体压缩的难易程度

$$\textcircled{8} Z_c = \frac{P_c V_{m,c}}{RT_c} \quad Z > 1 \quad V_m(\text{实}) > V_m(\text{理}) \quad \text{难压缩}$$

临界压缩因子 Z_c

Z_c 值约在 0.26~0.29 内 将临界参数与范德瓦耳斯方程代入 Z_c 计算可得 $Z_c = \frac{3}{8} = 0.375$

表明, 如果范德瓦耳斯方程能精确描述真实气体, 则各种气体应有相同 Z_c 值。实测与真实情况的较大偏差表明范德瓦耳斯方程(模型)为近似模型与气体实况有差距。但从中可以结果看出气体临界压缩因子 Z_c 大体上与气体性质无关的常数, 暗示了各种气体在临界状态下性质具有一定普遍性。

⑨ 对比压力 $P_r = P/P_c$ 对比体积 $V_r = V_m/V_{m,c}$ 对比温度 $T_r = T/T_c$ (对比参数反映了气体所处状态偏离临界点的值数)

⑩ 对应状态原理: 各种不同的气体, 只要有两个对比参数相同, 则第三个对比参数必定(大致)相同。具有相同对比参数的气体称为处于相同的对应状态。

$$\textcircled{11} P_r = \frac{8T_r}{3V_r - 1} - \frac{3}{V_r^2} \quad \text{—— 普遍化范德瓦耳斯方程}$$

⑫ 压缩因子图.

$$Z \stackrel{\text{def}}{=} \frac{P V_m}{RT} = \frac{P_c V_{m,c}}{RT_c} \cdot \frac{P_r V_r}{T_r} = Z_c \frac{P_r V_r}{T_r} \quad \text{—— 说明无论气体性质如何, 处在相同对应状态的气体, 具有相同的压缩因子.}$$

由压缩因子图可知

① 在任何 T_r 下, 当 $P_r \rightarrow 0$ 时, $Z \rightarrow 1$

→ 低压高温的气体更接近理想气体

② 在 P_r 相同时 T_r 越大 Z 偏离 1 程度越小

二 $T_r < 1$ 时, $Z-P_r$ 曲线中断^某 P_r 点, 因为 $T_r < 1$ 的真实气体升压到饱和蒸气压时会液化.

三 T_r 不太高时, 大约 $Z-P_r$ 曲线随 P_r 增加先下降后上升, 经一个最低点。这反映出真实气体在加压过程中从开始的易压缩到较难的较难压缩。

数学作业纸

班级:

姓名:

编号:

第

页

- ① 状态: 这里所说的状态,指的是静止的系统内部的状态,即热力学状态
- ② 状态函数: 各种性质为状态的函数(系统的状态是已所有性质的总体表现,状态确定,系统的所有性质均有各自的确切值)
- 特征: { 1 状态函数 X 值取决于状态,状态改变,状态函数值也改变.
2 状态函数的微变 dx 为全微分,全微分的积分与积分途径无关.
- ③ 平衡态: 是指在一定条件下,系统各个相的宏观性质不随时变化,且将系统与环境隔离,系统的性质仍不改变的状态,仅当系统处于平衡态时,各个相的各种性质才有确定不变的值.

系统处平衡态,有如下条件:

- (1) 系统内部相平衡, T 相同 (2) 力学平衡, p 相同
(3) 化学平衡 宏观上没有相转移 (4) 化学平衡, 宏观上化学反应停止.

- ④ 过程分类
- ① 单纯 PVT 变化
 - ② 相变化
 - ③ 化学变化

单纯 PVT 变化 (~~均指可逆~~)

- ① 恒容变温过程
 - ② 恒压变温过程
 - ③ 凝聚态物质变温过程
 - ④ 理气的自由膨胀
 - ⑤ 理想气体恒温可逆过程
 - ⑥ 理气绝热可逆过程
 - ⑦ 实气节流膨胀
- 以上过程掌握

⑤ 热: Q 由温差引起的系统与环境之间交换的能量

⑥ 功: 系统与环境之间除热以外的能量交换

体积功: $\delta W = -p_{amb} dV$ $W = -\int_{V_1}^{V_2} p_{amb} dV$

体积功与途径有关是途径的函数.

⑦ 热力学能: 系统具有一个反映其内部能量的函数,这一函数值只取决于始末状态,为状态函数.
内能(系统内部的一切能力,包括系统内分子的平动能、转动能、振动能、电子能级能、原子核能,以及分子间相互作用能).

数学作业纸

班级:

姓名:

编号:

第

页

⑧ 热力学能第一定律 $du = \delta Q + \delta W = \delta Q + \delta W' - p_{amb} dv$ (封闭系统)

热一定律另外一种叙述: ① 第一类永动机是不可能造成的. ② 隔离系统内能为常量. 功和热均与途径有关.

⑨ 恒容热 $Q_V = \Delta U$

恒容热是系统在恒容; 非体积功为0的过程中与环境交换的热. 恒容 \rightarrow 体积不变.

⑩ 恒压热 $Q_P = \Delta H$

恒压指系统压力与环境压力相等并且不变 $P = P_{amb} = \text{定值}$.

$$\delta Q_P = du + p_{amb} dv = du + d(p_{amb}V) = d(u + pV)$$

$$H \stackrel{\text{def}}{=} U + pV \quad H - \text{焓}$$

在确定始末态间 $\delta W' = 0$, $P_{amb} = \text{常数}$ 时. 过程中系统压力与环境有区别, 只要始末态压力均为环境压力, 则过程的体积功与一直恒压过程体积功相等, 热也相等. $P_1 = P_2 = P_{amb} = \text{定值}$ 称为等压过程.

⑪ $H \stackrel{\text{def}}{=} U + pV$ pV — 压力与体积乘积之和而不是体积功

$$H_2 - H_1 = (U_2 + P_2 V_2) - (U_1 + P_1 V_1)$$

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

$$\Delta pV = P_2 V_2 - P_1 V_1 \quad P_1 V_1 \text{ 和 } P_2 V_2 \text{ 分别为始态和末态时系统的 } pV \text{ 乘积}$$

ΔpV 为过程前后系统的 pV 乘积变化.

$\Delta pV = P \Delta V$ 只有在恒压或等压过程才为体积功.

涉及聚态一般设为 $\Delta(pV) \approx 0$

⑫ 盖斯定理: 一确定的变化过程的 Q_V 或 Q_P 只取决于过程的始态与末态, 与中间途径无关.

$$\textcircled{13} \quad C_P = \frac{\delta Q_P}{dT} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \quad C_V = \frac{\delta Q_V}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_P$$

⑭ 物质的摩尔定压热容是温度和压力的函数

$$\textcircled{15} \quad \text{平均摩尔定压热容 } \bar{C}_{P,m} \quad \bar{C}_{P,m} = \int_{T_1}^{T_2} C_{P,m} dT / (T_2 - T_1)$$

数学作业纸

班级:

姓名:

编号:

第

页

当 T_1, T_2 间隔不太大 $\overline{C_{p,m}} = \frac{C_{p,m}(T_1) + C_{p,m}(T_2)}{2}$
 可用下列二式 $\overline{C_{p,m}} = C_{p,m}\left(\frac{T_1 + T_2}{2}\right)$

(16) $C_{p,m} - C_{v,m} = TV_m \alpha^2 / \kappa_T$ $\alpha = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p / V$ 膨胀系数
 $\kappa_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T / V$ 等温压缩率.

理想气 $C_{p,m} - C_{v,m} = R$

单原子 $C_{v,m} = \frac{3}{2}R$ $C_{p,m} = \frac{5}{2}R$

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

$C_{p,m} - C_{v,m}$ ① 单位质量的物质恒压升温单位热力学温度, 由于膨胀, 克服分子间作用力使内能增加
 ② 相当于付给膨胀作功从环境吸收的热量

$C_{p,m} - C_{v,m} = \left\{ \left(\frac{\partial U_m}{\partial V_m}\right)_T + p \right\} \left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_p$

(17) 一 恒容变温过程. ① $Q_V = \Delta U = \int_{T_1}^{T_2} n C_{v,m} dT$ ④ $\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{n C_{v,m} dT}{T} = n C_{v,m} \ln \frac{T_2}{T_1}$
 $V=0$ ② $W=0$
 ③ $\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} n C_{p,m} dT$ $\Delta H = \Delta U + p \Delta V$

二 恒压变温过程 恒压指 系统 = 环境 = 常数

$p=0$ ① $Q_p = \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} n C_{p,m} dT$

② $\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} n C_{v,m} dT = \Delta H - p \Delta V$

③ $W = -p_{\text{amb}} \Delta V = -p_{\text{amb}} (V_2 - V_1) = -nR \Delta T$

④ $\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{n C_{p,m} dT}{T} = n C_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1}$

数学作业纸

班级:

姓名:

编号:

第

页

三 凝聚态物质变温过程.

$$\Delta V \approx 0 \quad W \approx 0 \quad \text{近似按常压处理}$$

$$① Q_p = \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} n C_{p,m} dT$$

$$② W = -p \Delta V \approx 0$$

尽管凝聚态变温过程 V 变化了, 但也不能按恒温过程.

$$③ \Delta U = Q \quad \Delta U \approx \Delta H$$

$$④ \Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{n C_{p,m} dT}{T}$$

四 信耳实验: 理想气体自由膨胀.

$$① Q = 0 \quad (\text{温度不变})$$

$$② W = 0$$

U, H 仅是温度的函数 (理想气体) 与气体体积与压力无关.

$$③ \Delta U = 0$$

$$④ \Delta H = 0$$

五 理想气体恒温可逆

$$① \Delta U = 0$$

$$② \Delta H = 0$$

$$③ Q = -W_r = p_{am} dV$$

$$④ W_r = -\int_{V_1}^{V_2} p dV = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{p_1}{p_2}$$

$$⑤ \Delta S = \frac{Q_r}{T} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = -nR \ln \frac{p_2}{p_1}$$

$$⑥ \Delta A_T = -T \Delta S = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\Delta G_T = -T \Delta S = -nRT \ln \frac{p_1}{p_2}$$

数学作业纸

班级:

姓名:

编号:

第

页

六 绝热过程

$$① Q = 0$$

$$② W = \Delta U = \int_{T_1}^{T_2} n C_{V,m} dT$$

$$③ \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} n C_{p,m} dT$$

$$pV^r = \text{常数}$$

$$TV^{r+1} = \text{常数}$$

$$T \cdot p^{\frac{1}{r+1}} = \text{常数}$$

$$r = \frac{C_{p,m}}{C_{V,m}}$$

当 $C_{V,m}$ 为常数, 绝热, 恒外压.

$$\begin{cases} -p_{amb}(V_2 - V_1) = n C_{V,m} (T_2 - T_1) \\ p_1 V_1 = n R T_1 \\ p_2 V_2 = n R T_2 \end{cases}$$

$$\text{式} \quad -n R T_1 \ln \frac{V_2}{V_1} = n C_{V,m} (T_2 - T_1)$$

七 臭气节流膨胀, 过程绝热, 恒焓过程.

$$① W = -p_2(V_2 - 0) - p_1(0 - V_1) = -p_2 V_2 + p_1 V_1$$

$$② Q = 0$$

$$③ \Delta U = W$$

$$④ \Delta H = 0$$

数学作业纸

班级:

姓名:

编号:

第

页

(18) 把系统内部及系统与环境间在一系列无限接近平衡条件下进行的过程称为可逆过程。

可逆过程为理想化过程。可逆过程关键在于推动力无限小。

(19) 环境压力与系统压力之差越小, 环境所作的体积功和得到的热也越少。

(20) 恒温可逆过程系统对环境作最大功。

(21) 恒温恒压下可逆相变, 可逆化反应, 库伦可逆充放电, 及其他条件下可逆过程的热均为可逆热。

(22) 可逆过程特点: (1) 可逆过程的推动力无限小, 其间经过一系列平衡态, 过程进行得无限缓慢。

(2) 可逆过程结束后, 系统若沿原途径逆向进行回复到原状态, 则环境也回到原状态。

(3) 可逆过程系统对环境作最大功 (环境对系统作最小功)

(23) 纯物质的相变化是在恒定压力和恒定温度下进行, 如在大 P^θ 大气压下固体的熔化和液体的蒸发, 因为变化前后系统的体积也要发生变化, 故相变化同时系统与环境间必然有热和功的交换。在此条件下的相变热为恒压热, 而 $Q_p = \Delta H$, 即相变热在量值上等于相变焓。

(24) 在恒定压力温度下 $B(\alpha) \rightarrow B(\beta)$ $\Delta^\beta H = H(\beta) - H(\alpha)$
 $H(\alpha) \rightarrow H(\beta)$

熔化-fus 蒸发-vap 升华-sub 晶型转变-trs

$\Delta_{fus} H_m$ $\Delta_{trs} H_m$ 在大气压下熔点和转变时的值 (熔点和转变点受压力影响小, 一般不注明)

$\Delta_{vap} H_m$ 数据给出正常沸点 (101.325 kPa 下的沸点) 的 $\Delta_{vap} H_m$

(25) 对 fus trs $Q_p = \Delta H$ $W = -P\Delta V \approx 0$ $\Delta U \approx \Delta H$
过程恒温恒压 $\Delta G = 0$
 $\Delta A = -P\Delta V = -(\Delta n_g)RT$

(26) 恒温, 变压 $W \approx 0$ $Q \approx \Delta U$ $\Delta U \approx \Delta H$

(27) 蒸发 (vap) 升华 (sub) 气体的摩尔体积远大于液体和固体的。在恒温恒压过程中系统对环境作体积功, 甚忽略凝聚相的体积, 气体体积按理想气体计算。 $Q_p = \Delta H$ $W = -P\Delta V \approx -PV(g) \approx -nRT$

$\Delta U = \Delta H - \Delta(PV) \approx \Delta H - PV(g) \approx \Delta H - nRT$

or $\Delta U = Q + W \approx \Delta H - nRT$

注: 蒸发, 升华过程若非恒压则 $Q \neq \Delta H$ $\Delta A = -P\Delta V = -(\Delta n_g)RT$ $\Delta G = 0$

数学作业纸

班级：

姓名：

编号：

第

页

(28) 相变焓与温度的关系

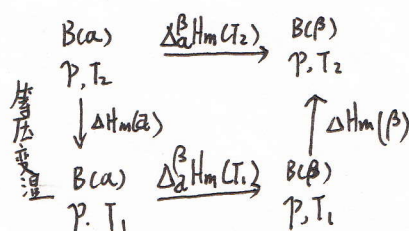
$$\Delta_a^\beta H_m(T_2) = \Delta H_m(\alpha) + \Delta_a^\beta H_m(T_1) + \Delta H_m(\beta)$$

$$\Delta H_m(\alpha) = \int_{T_2}^{T_1} C_{p,m}(\alpha) dT$$

$$\Delta H_m(\beta) = \int_{T_1}^{T_2} C_{p,m}(\beta) dT$$

$$\Delta H_m(\alpha) + \Delta H_m(\beta) = \int_{T_2}^{T_1} C_{p,m}(\alpha) dT - \int_{T_2}^{T_1} C_{p,m}(\beta) dT = \int_{T_2}^{T_1} [C_{p,m}(\alpha) - C_{p,m}(\beta)] dT$$

$$\Delta_a^\beta H_m(T_2) = \Delta_a^\beta H_m(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_{p,m} dT$$



注：T₂ ≠ T₁ 时 P₂ ≠ P₁，主指液体蒸发过程。因不同压力下液体沸点不同，故某一相平衡温度压力下的 Δ_{vap}H_m 和另一相平衡温度压力下的 Δ_{vap}H_m 时，两相温度相平衡压力不同。但此式运用，因为压力改变对凝聚态物溶解焓影响小，常压下对气体仍可忽略。

(29) 化学计量数 $0 = \sum_B \nu_B B$ 不同的化学方程式写法^{同一}是数不同。

(30) 反应进度 定义 $d\xi = \frac{dn_B}{\nu_B}$

注：同一反应，物质B的ν_B一定，因化学方程式写法不同，ν_B不同，则反应进度ξ不同。

同一化学方程式，反应进度相同（用反应进度时必须注明化学方程式）

(31) 反应焓 Δ_rH，是指在一定温度压力下，化学反应中生成的产物的焓与反应掉的反应物的焓之差。

$$\Delta_r H = -n_A H_m^*(A) - n_B H_m^*(B) + n_Y H_m^*(Y) + n_Z H_m^*(Z)$$

反应焓与反应进度之比，为摩尔反应焓 $\Delta_r H_m = \Delta_r H / \Delta \xi$

$$\text{摩尔反应焓 } \Delta_r H_m = +U_A H_m^\circ + U_B H_m^\circ + U_Y H_m^\circ + U_Z H_m^\circ \quad \Delta_r H_m = \sum_B \nu_B H_m^\circ$$

$$\Delta_r H = \Delta \xi \Delta_r H_m$$

(32) 标准态 标准压力 P^θ = 100 kPa 对标准温度没有规定，通常为 25°C

数学作业纸

班级:

姓名:

编号:

第

页

- ② 一定温度下化学反应的标准摩尔反应焓 就是该温度下各自处在 纯态及标准压力 下的反应物, 反应生成同样温度下各自处在 纯态及标准压力 下的产物, 这一过程的标准反应焓。

$$\Delta_r H_m^\ominus = \sum_B \nu_B H_m^\ominus(B)$$

注: 对气体在低压下可近似看成理想气, 其焓近似与压力无关

对凝聚态物质, 压力对焓影响很小。

所以通常在常压下, 化学反应的标准反应焓可近似等于该温度的标准摩尔反应焓。

- ④ 标准摩尔生成焓: 一定温度下由 热力学稳定单质 生成化学计量数 $\nu_B = 1$ 的物质的标准摩尔反应焓。

$\Delta_f H_m^\ominus$
稳定单质为: ①稀有气体 ②氢, 氧, 氮, 氟, 氯稳定单质为双原子气体 $H_2(g)$, $O_2(g)$, $N_2(g)$, $F_2(g)$, $Cl_2(g)$

③溴和汞稳定单质为 $Br_2(l)$ 和 $Hg(l)$

④其他元素稳定单质均为固态

⑤碳稳定态为石墨 $C(石墨)$ S 稳定单质 $S(正交)$

砷单质为白砷。

稳定态单质的标准摩尔生成焓为 0

$$\Delta_r H_m^\ominus = \sum_B \nu_B \Delta_f H_m^\ominus(B)$$

- ⑤ 标准摩尔燃烧焓: 一定温度下化学计量数 $\nu_B = 1$ 的有机物 B 与氧气进行完全燃烧反应生成规定的燃烧产物时的标准摩尔反应焓。

$\Delta_c H_m^\ominus$
规定燃烧产物 $C \rightarrow CO_2(g)$ $H \rightarrow H_2O(l)$ $N \rightarrow N_2(g)$ $S \rightarrow SO_2(g)$ $Cl \rightarrow HCl(aq)$

燃烧热在热量计中进行。①分定容(弹式) ②定压(燃烧式)

$$\Delta_r H_m^\ominus = - \sum_B \nu_B \Delta_c H_m^\ominus$$

数学作业纸

班级:

姓名:

编号:

第

页

(36) 标准摩尔反应焓随温度的变化——基希霍夫公式

$$\Delta_r C_{p,m}^\ominus = \sum_B \nu_B C_{p,m}^\ominus \quad d\Delta_r H_m^\ominus / dT = \Delta_r C_{p,m}^\ominus$$

基: 表明化学反应标准摩尔反应焓随温度的变化等于反应物及产物的标准摩尔定压热容与其化学计量数的乘积之和。

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

(37) 没有气态物质参加的凝聚态之间的化学反应

- ① 恒温, 恒压下 $Q_p = \Delta H$
- ② 恒温下, 压力有变, 体积不变 $W \approx 0$ $\Delta(PV) \approx 0$ $Q \approx \Delta U \approx \Delta H$

气态物质参加的化学反应

- ① 恒温, 恒容 $Q_V = \Delta U$
- ② 恒压, 恒容 $Q_p = \Delta H$

$$\Delta_r H_m = \Delta_r U_m + \left\{ \sum_B \nu_B \gamma_B \right\} RT \quad \sum_B \nu_B \gamma_B \text{ 气态反应物及气态产物的化学计量数之和。}$$

(38) 燃烧和爆炸反应的最高温度

恒压燃烧反应所能达到的最高温度为最高火焰温度, 恒容爆炸反应, 在产物达到最高温度时, 系统内的压力也最大

计算恒压燃烧最高火焰温度依据是 $Q_p = \Delta H = 0$

$$\Delta H_1 \approx \Delta_r H_m^\ominus(T_0)$$

$$\Delta H_2 = [x \bar{C}_{p,m}(A) + y \bar{C}_{p,m}(B)](T - T_0)$$

计恒容爆炸最高温度依据是 $Q_V = \Delta U = 0$

$$T = \frac{-\Delta_r H_m^\ominus(T_0)}{x \bar{C}_{p,m}(A) + y \bar{C}_{p,m}(B)} + T_0$$

(39) 焦耳-汤姆逊实验. 证明了真实气体的H不只是T的函数, 还是P的函数。 $H = H(T, P)$

节流膨胀过程: 在绝热条件下, 气体始终压力分别保持恒定条件下的膨胀过程。

$$\mu_{J-T} = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H \quad \text{节流膨胀系数} \quad K \cdot Pa^{-1}$$

膨胀 $dp < 0$ ① $\mu_{J-T} > 0$ $dT < 0$ 致冷

$\mu_{J-T} < 0$ $dT > 0$ 致热

$\mu_{J-T} = 0$ $dT = 0$

数学作业纸

班级：

姓名：

编号：

第

页

(40) 卡诺循环热机效率 $\eta = \frac{-W}{Q_1} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$

卡诺热机效率取决于高、低温热源的温度。 T_2/T_1 越小，从高温热源吸出同样热量对环境所作的功越多。

$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$ 表明卡诺循环热温商之和为0。

卡诺循环是可逆循环，可逆过程系统对环境作最大功，故卡诺热机的热机效率最大。

处于同样高、低温热源间的其它可逆热机，有相同的热机效率。其它不可逆热机效率均小于可逆热机。

(41) 在自然条件下，能够发生的过程，称为自发过程。所谓自然条件是指不需人为加入功的条件。

(42) 自发过程必为不可逆过程。由状态1到状态2过程可以对环境作功，有做功能力，但自发过程进行时却没有作功。故自发过程的共同特征是它的进行造成做功能力的损失。

自发
状态1 → 状态2

(43) 热二定律：克劳修斯说法：“不可能把热从低温物体传到高温物体而不产生其它影响。” 功变热不可逆性
开尔文：不可能从单一热源吸取热量使之完全变为功而不产生其它影响。” 功变热不可逆性

数学表达式： $\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$

(44) 卡诺定理：在高、低温两个热源间工作的所有热机中，可逆热机的热机效率最大。

$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0$ ($<$ 不可逆循环)
($=$ 可逆循环)

(45) 卡诺定理推论：在高、低温两热源间工作的所有可逆热机，其热机效率必然相等，与工作物质及其它变化无关。

(46) $\oint (\delta Q_r / T) = 0$ 任意可逆循环的热温商之和为0。

(47) $\delta Q_r / T$ 的积分为值只取决于过程的始、末态而与过程的途径无关，表明它是某一状态态函数的微分

$ds \stackrel{\text{def}}{=} \delta Q_r / T$ S — 熵

(48) $\int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \Delta S \geq \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$ ($>$ 不可逆)
($=$ 可逆) — 克劳修斯不等式。

克：表明不可逆过程的熵变大于可逆过程的热温商。

数学作业纸

班级:

姓名:

编号:

第

页

(49) 熵判据—熵增原理

克劳修斯不等式用于绝热过程 $\Delta S \geq 0$ 不可逆

系统发生一个绝热、可逆过程, ① 绝热、可逆过程 熵不变

② 绝热、不可逆熵变大

③ 不可能减小。
系统发生绝热过程

若系统与环境之间不绝热, 系统可以发生熵减小的过程。

隔离系统与环境没有能量交换, 因此发生任何过程均是绝热过程。

对隔离系统 $\Delta S_{\text{隔离}} \geq 0$ 不可逆 (自发)
系统与环境热可看成大隔离系统 可逆 (平衡)
 $\Delta S_{\text{iso}} = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{samb}} \geq 0$ ($>$ 不可逆, $=$ 可逆)

(50) 环境熵变 $\Delta S_{\text{samb}} = Q_{\text{samb}}/T_{\text{amb}} = -Q_{\text{sys}}/T_{\text{amb}}$

(51) 凝聚态物质变温过程熵变计算 $\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_{p,m}dT}{T}$

(52) 气体恒容变温、恒压变温

恒容 $\delta Q_V = dU = nC_{V,m}dT$ $\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_{V,m}dT}{T}$

恒压 $\delta Q_P = dH = nC_{P,m}dT$ $\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_{P,m}dT}{T}$

(53) 理想气体 PVT 可逆变化 $\delta W' = 0$

$\delta Q_r = dU + p dV$ $dS = \frac{\delta Q_r}{T} = \frac{dU}{T} + \frac{p dV}{T} = \frac{nC_{V,m}dT}{T} + \frac{nR dV}{V}$
 $\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_{V,m}dT}{T} + \int_{V_1}^{V_2} \frac{nR dV}{V}$

$\Delta S = nC_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1}$

$\Delta S = nC_{P,m} \ln \frac{T_2}{T_1} - nR \ln \frac{P_2}{P_1}$ (将 $\frac{V_2}{V_1} = \frac{T_2}{T_1} \cdot \frac{P_1}{P_2}$)

$\Delta S = nC_{V,m} \ln \frac{P_2}{P_1} + nC_{P,m} \ln \frac{V_2}{V_1}$ ($\frac{T_2}{T_1} = \frac{P_2}{P_1} \cdot \frac{V_2}{V_1}$)

用于理气

注公式中 P 为对应组分分压。

数学作业纸

班级:

姓名:

编号:

第

页

(54) 可逆相变: 在压力与温度一定时 $Q_p = \Delta H$

$$\Delta_a S = \frac{\Delta_a H}{T} \quad \text{—— 可计算 熔化焓与蒸发焓}$$

(55) 不可逆相变: 不是在相平衡温度或相平衡压力下的相变。(要计算需设计一条可逆途径) 相变在内部可逆途径
这时的途径热焓才是该不可逆过程的热焓。

如 ①常压下 低于 熔点的温度下过冷液体凝固成固体

②过饱和蒸气的凝结 ③过饱和液体蒸发 ④低于饱和蒸汽压下的液体蒸发

(56) $\lim_{T \rightarrow 0K} \Delta_r S(T) = 0$ —— 能斯特热定理。恒温化反应的熵随温度下降而降低。

$$\Delta_r S_m(T) = \sum_B \nu_B [S_m^*(B, T) - S_m^*(B, 0K)]$$

表明: 温度下下假想的纯态物质化学变化的摩尔反应熵等于参加反应的各种纯物质在温度下的摩尔熵和 0K 的摩尔熵之差与其化学计量数的乘积之和。

(57) 热三定律: 0K 时纯物质完美晶体的熵等于 0。

(58) 在 $S_B^*(0K, \text{完美晶体}) = 0$, 求得纯 B 在某一状态时的熵称为规定熵

$$(59) \quad \Delta_r S_m = \sum_B \nu_B \underbrace{S_m^*(B)}_{\text{规定熵}} \quad \text{—— 标准反应熵}$$

(60) 标准摩尔反应熵随温度的变化 $d\Delta_r S_m^\ominus = (\Delta_r C_{p,m}^\ominus / T) dT$

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

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

数学作业纸

班级：

姓名：

编号：

第

页

⑥① $ds - du/T \geq 0$ ($>$ 自发, $=$ 平衡) $(ds_{sys} + ds_{amb} \geq 0)$ ($>$ 不可逆, $=$ 可逆) $ds_{sys} + \delta Q_{amb}/T_{amb} \geq 0$ $\delta Q_{amb} = -\delta Q_{sys} = -du_{sys}$
 $d(u - Ts) \leq 0$ ($<$ 自发, $=$ 平衡)

恒温, 恒容 $A \stackrel{\text{def}}{=} U - Ts$ 亥姆霍兹函数

⑥② $dA_{T,V} \leq 0$ ($<$ 自发, $=$ 平衡) (恒温, 恒容 $\delta W' = 0$) — 亥姆霍兹函数判据

亥姆霍兹函数表明：在恒温恒容且非体积功为零的条件下，系统亥姆霍兹函数减少的过程能自动进行，A不变处于平衡态，不能发生A增大的过程。

⑥③ 物态 $dA = d(u - Ts) = du - Tds = du - \delta Q_r$ 恒温可逆 $\delta Q_r = Tds$

① $dA_T = \delta W_r$ ΔA_T — 最大功 \rightarrow 说明恒温可逆过程系统的A变化与过程的可逆功
 最大功原理

② 在恒温恒容下 $A_{T,V}$ — 最大非体积功
 $dA = du - Tds$ $du = \delta Q_r - p dv + \delta W'_r = \delta Q_r + \delta W'_r$ $\delta Q_r = Tds$

$dA_{T,V} = \delta W'_r$ $\Delta A_{T,V} = W'_r$
 表明恒温恒容可逆过程系统A与过程的可逆非体积功。
 注

⑥④ 吉布斯函数 恒温, 恒压 $W'_r = 0$ 将 $T_{amb} = T_{sys}$ $\delta Q_{amb} = -\delta Q_{sys} = -dH_{sys}$ 代入

$ds_{sys} + \delta Q_{amb}/T_{amb} \geq 0$ ($>$ 不可逆, $=$ 可逆)

$ds - dH/T \geq 0$ ($>$ 自发, $=$ 平衡)

$d(G - TS) \leq 0$ ($<$ 自发, $=$ 平衡)

注在维持一定条件下, 不需要环境对系统作功 ($W'_r = 0$) 的不可逆过程为自发过程, 在此条件下, 应用熵判据时不可逆过程为自发过程, 而可逆过程处于平衡态

$G \stackrel{\text{def}}{=} U + pV - TS = H - TS = A + pV$

⑥⑤ $dG_{T,p}$ $dG_{T,p} \leq 0$ ($<$ 自发, $=$ 平衡) (恒压, 恒温 $\delta W' = 0$)

吉布斯函数表明：在恒温恒压且非体积功为零条件下，系统吉布斯函数减小能自动进行，吉布斯函数不变为平衡状态，不能发生吉布斯函数增大

数学作业纸

班级:

姓名:

编号:

第

页

⑥ 物理意义 $dG = d(U + PV - TS) = du + p dv - T ds$

$\text{代} du = \delta Q_r + dW_r = \delta Q_r - p dv + \delta W_r' \quad \delta Q_r = T ds$

$dG_{T,p} = \delta W_r' \quad \Delta G_{T,p} = W_r'$ 表明恒温恒压可逆系统 G 变与过程的 可逆非体积功

最大有用功原理.

⑦ 熵增原理表明: 由系统与环境形成的隔离系统的熵只能增大, 直到增至最大为止.

熵增大表明 隔离系统发生了不可逆过程, 熵增至最大表明 过程达到平衡.

(熵判据不能表明不可逆过程是否是自发的)

⑧ 恒温过程 G, A 的计算

$$\Delta A_T = \Delta U - T \Delta S$$

$$\Delta G_T = \Delta H - T \Delta S$$

① 理想气体恒温膨胀或压缩

$$\Delta U = 0 \quad \Delta H = 0 \quad \Delta S = nR \ln V_2/V_1 = -nR \ln P_2/P_1$$

$$\Delta A_T = -nRT \ln V_2/V_1 \quad \Delta G_T = nRT \ln P_2/P_1$$

② 凝聚态物质恒温变压在压力不大 $\Delta A, \Delta G$ 分别近似为 0 或可忽略.

③ 恒温恒压可逆相变 $\Delta H = T \Delta S \therefore G = H - TS$ 所以 $\Delta G = 0$

$$\therefore A = G - PV \quad \Delta A = -P \Delta V$$

ΔA 仍看相变类型.

凝固, 熔化, 晶转 $\therefore \Delta V \approx 0 \therefore \Delta A \approx 0$

对有气相: 蒸发, 升华, 压力不大时 $\Delta A = -(\Delta n_{\text{gas}})RT$
 Δn_{gas} 为相变过程中气态物质的物质的量增加量.

④ 对化学变化求 $\Delta_r G_m^\ominus$

$$\text{① } \Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T \Delta_r S_m^\ominus$$

$$\text{② } \Delta_r G_m^\ominus = \sum_B \nu_B \Delta_r G_m^\ominus(B)$$

数学作业纸

班级:

姓名:

编号:

第

页

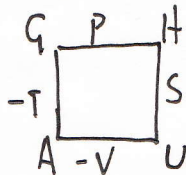
(69) 热力学基本方程.

$$dU = Tds - pdv$$

$$dH = Tds + vdp$$

$$dA = -sdT - pdv$$

$$dG = -sdT + vdp$$



适用条件: 封闭的热力学平衡系统的可逆过程.

(70) 由热力学计算 PVT 变化的 ΔA , ΔG

小恒温 $dA_T = -pdv$ 若为理想气 $\Delta A_T = -nRT \ln V_2/V_1$

$dG_T = vdp$ $\Delta G_T = nRT \ln p_2/p_1$

凝聚 $\Delta A_T = -\int_{V_1}^{V_2} p dv \approx 0$

$\Delta G_T = \int_{p_1}^{p_2} v dp \approx v \Delta p$ 压力不大时 $\Delta G_T \approx v \Delta p \approx 0$ 改变时不可忽略

(71) 凝聚化反应 $d\Delta_r G_m = \Delta_r V_m dp$

$\Delta_r V_m = \sum_B \nu_B V_m^*(B) = -a V_m^*(A) - b V_m^*(B) + y V_m^*(Y) + z V_m^*(Z)$ — 摩尔反应系统体积变化.

物质压力由 p^\ominus 变 p 时

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + \int_{p^\ominus}^p \Delta_r V_m dp = \Delta_r G_m^\ominus + \Delta_r V_m (p - p^\ominus)$$

(注) 对凝聚 $\Delta_r V_m \approx 0$ 在 p 与 p^\ominus 差不大时 $\Delta_r G_m \approx \Delta_r G_m^\ominus$

(72) 纯物质恒温变温 $dA = -sdT$

恒压变温 $dG = -sdT$

注: 这里 s 为系统熵值, 由熵值绝对值不知, 故不可积分. 用规定熵

但在讨论恒压下温度对相变化, 化学变化过程 G 的影响时, 对相变前后, 化学变化前后

的各物质均应用上式 $d\Delta G = -\Delta s dT$ ΔG — 摩尔化变 G 的变

$\Delta G(T_2) - \Delta G(T_1) = - \int_{T_1}^{T_2} \Delta s dT$ Δs — 熵变

数学作业纸

班级:

姓名:

编号:

第

页

(B) 吉布斯-亥姆霍兹方程.

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P = T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V$$



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

例: $\left(\frac{\partial(A/T)}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V - \frac{A}{T^2} = -\frac{S}{T} - \frac{A}{T^2} = -\frac{TS+A}{T^2}$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -P = \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T$$

$$\therefore A+TS=U$$

① $\therefore \left(\frac{\partial(A/T)}{\partial T}\right)_V = -\frac{U}{T^2}$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S = V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T$$

$$\left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P - \frac{G}{T^2} = -\frac{S}{T} - \frac{G}{T^2} = -\frac{TS+G}{T^2}$$

② $G+TS=H \therefore \left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right)_P = -\frac{H}{T^2}$

① ② 称为 G-A 方程.

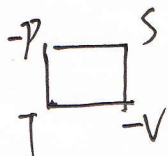
(74) Maxwell 方程

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

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P$$

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

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



注: Maxwell 关系式把一些不能直接测量的物理量用直接测量的量表示出来,并可用于热力学关系的推导.

证明均为从不可知向可知推.

(75) 补充式 $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{nC_{V,m}}{T} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{nC_{P,m}}{T}$

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x = -1$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = -\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x / \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y$$

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_u = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_u$$

数学作业纸

班级:

姓名:

编号:

第

页

⑦⑥ 实气或凝聚态物质纯PVT过程 不受压力与体积影响的 ΔU 和 ΔH 计算

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \Rightarrow \Delta U = \int_{T_1}^{T_2} n C_{V,m} dT + \int_{V_1}^{V_2} [T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P] dV$$

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT + \int_{P_1}^{P_2} \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP \Rightarrow \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} n C_{P,m} dT + \int_{V_1}^{V_2} [V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P] dP$$

⑦⑦ 克拉佩龙方程

$$\Delta_a^\beta S_m = S_m(\beta) - S_m(\alpha) \quad \Delta_a^\beta V_m = V_m(\beta) - V_m(\alpha)$$

$$dG_m(\alpha) = -S_m(\alpha) dT + V_m(\alpha) dP$$

$$dG_m(\beta) = -S_m(\beta) dT + V_m(\beta) dP$$

$$\frac{dT}{dP} = \frac{\Delta_a^\beta V_m}{\Delta_a^\beta S_m} = \frac{T \Delta_a^\beta V_m}{\Delta_a^\beta H_m}$$

纯物质单相, T, P 可独立变化
两相平衡共存 只有一个独立变化
因为 ΔG_m 限制

⑦⑧ 固-液平衡, 固-固平衡微分式

$$\text{冰融化} \quad \ln \frac{T_2}{T_1} = \frac{\Delta_{fus} V_m}{\Delta_{fus} H_m} (P_2 - P_1) \quad \text{近似认为 } \Delta_{fus} V_m, \Delta_{fus} H_m \text{ 与 } T, P \text{ 无关}$$

$$\text{若压力改变不大, 熔点改变不大} \quad T_2 = T_1 + \Delta T$$

$$\ln(1 + \Delta T/T_1) \approx \Delta T/T_1, \quad \Delta T = T_1 \frac{\Delta_{fus} V_m}{\Delta_{fus} H_m} \Delta P$$

\therefore 冰融化过程 $\Delta_{fus} H_m > 0$ / 冰融化后体积增大, 压力增大, 熔点升高.

体积减小, 压力增大, 熔点降低

数学作业纸

班级:

姓名:

编号:

第

页

⑦⑨ 液-气, 固-气平衡的蒸气压方程 — 克-克方程.

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T \Delta_{\text{vap}} V_m}{\Delta_{\text{vap}} H_m} \quad \frac{dT}{dp} > 0 \text{ 表明 } T \uparrow \text{ 液体比和蒸气更个}$$

在远低于临界温度下 $V_m(g) \gg V_m(l)$ $\Delta_{\text{vap}} V_m \approx V_m(g)$ $V_m(g) = RT/p$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{RT^2/p} \quad \frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{RT^2}$$

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = -\frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad \text{① 近似为} \quad \ln p = -\Delta_{\text{vap}} H_m / RT + C \quad \text{②}$$

⑧⑩ 对某液体-气列不同温度下饱和蒸气压数据作 $\ln p - \frac{1}{T}$ 图可得一直线.

斜率为 $-\Delta_{\text{vap}} H_m / R$ 截距为 C

注 由微分式导出 ① ② 前提假设是 $\Delta_{\text{vap}} H_m$ 不随温度改变.

这一假设只在温度间隔不大时才近似成立.

数学作业纸

班级:

姓名:

编号:

第

页

① 联系系统变量 P, V, T, n 之间的关系, 设为 $V = f(T, P, n_i)$ 。对于 n_i 为定值或组成不变的系统, $V = f(T, P)$

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP \quad \text{令 } V \text{ 为常数即 } dV = 0$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP = 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = - \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T} \quad ① \quad \therefore \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P}$$

$$\therefore \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P = -1 \quad ② \quad \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = -1 \quad \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = - \frac{\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x}{\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y} \quad ①$$

$$② \quad \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_u = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_u$$

$$U(T, V) \quad V(T, P)$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \quad dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP \right] = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \right] dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP$$

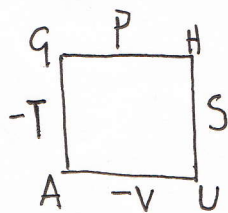
$$U(T, V) = U[T, (T, P)] = U(T, P)$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T dP$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T$$

此式的意义是: 恒压时, 热力学能随温度的变化率是由两部分所组成的, 一部分是恒容时改变温度所引起的, 另一部分是为了维持压力不变需要改变体积而引起的。

$$\begin{aligned} dU &= Tds - PdV \\ dH &= Tds + VdP \\ dA &= -SdT - PdV \\ dG &= -SdT + VdP \end{aligned}$$



图中四个热力学函数 G, H, U 和 A 的全微分以各自相邻的两个函数为独立变量 (例如, dG 的变量是 dP 和 dT , dH 的变量是 dP 和 dS 等), 并以各自独立变量对边的函数为相应的系数 (例如对 G 而言, 变量 P 的对边是 V , 变量 T 的对边是 S 。故 $dG = VdP - SdT$)。独立变量在上方或右方为正值, 在下或左取负。且独立变量和其余函数总是 P, V 联系在一起, S, T 联系在一起。

$$H = U + PV \quad A = U - TS \quad G = H - TS$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P &= \frac{G-H}{T} & \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T &= \frac{G-A}{P} & \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S &= \frac{H-V}{P} & \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P &= \frac{H-G}{S} & \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_S &= \frac{U-H}{V} & \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_V &= \frac{U-A}{S} \\ \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V &= \frac{A-U}{T} & \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T &= \frac{A-G}{V} \end{aligned}$$

数学作业纸

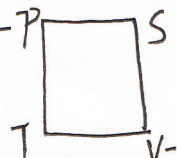
班级:

姓名:

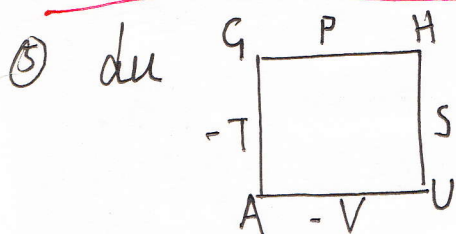
编号:

第

页

- ④ Maxwell关系 -P  以P为起点依顺时针方向前进, 依次写出 $(\frac{\partial S}{\partial S})_V$ (第三个字母作注脚), 又因从P的起点上有负号, 故应写作 $-(\frac{\partial S}{\partial S})_V$, 然后前进一步, 反向依次写出 $(\frac{\partial T}{\partial V})_S$ 于是得 $-(\frac{\partial S}{\partial S})_V = (\frac{\partial T}{\partial V})_S$
- 简言之, 即: ①从P或V开始者 均应加负号 ②第三个字母作为注脚后, 再前进一步, 依次倒逆写出另一个偏微分, 同样把最后一个字母作为注脚.

$$-(\frac{\partial P}{\partial S})_V = (\frac{\partial T}{\partial V})_S \quad (\frac{\partial S}{\partial V})_T = -(\frac{\partial P}{\partial T})_V \quad -(\frac{\partial V}{\partial T})_P = (\frac{\partial S}{\partial P})_T \quad (\frac{\partial T}{\partial P})_S = (\frac{\partial V}{\partial S})_P$$



$$dG = Vdp - SdT$$

$$dH = Vdp + Tds$$

$$dU = Tds - PdV$$

$$dA = -PdV - SdT$$

$$(\frac{\partial G}{\partial P})_T = V \quad (\frac{\partial G}{\partial T})_P = -S$$

$$(\frac{\partial H}{\partial P})_S = V \quad (\frac{\partial H}{\partial S})_P = T$$

$$(\frac{\partial U}{\partial S})_V = T \quad (\frac{\partial U}{\partial V})_S = -P$$

$$(\frac{\partial A}{\partial V})_T = -P \quad (\frac{\partial A}{\partial T})_V = -S$$

$$\left. \begin{aligned} (\frac{\partial U}{\partial V})_T &= T(\frac{\partial P}{\partial T})_V - P \\ (\frac{\partial H}{\partial P})_T &= V - T(\frac{\partial V}{\partial T})_P \end{aligned} \right\}$$

$$dU = Tds - PdV \quad (\frac{\partial U}{\partial V})_T = T(\frac{\partial S}{\partial V})_T - P \quad \therefore (\frac{\partial S}{\partial V})_T = (\frac{\partial P}{\partial T})_V$$

$$(\frac{\partial U}{\partial V})_T = T \cdot (\frac{\partial P}{\partial T})_V - P$$

$$dH = Tds + Vdp \quad (\frac{\partial H}{\partial P})_T = T(\frac{\partial S}{\partial P})_T + V \quad (\frac{\partial S}{\partial P})_T = -(\frac{\partial V}{\partial T})_P$$

$$(\frac{\partial H}{\partial P})_T = V - T(\frac{\partial V}{\partial T})_P$$

状态 (1) $\xrightarrow{\Delta U, \Delta H}$ 状态 (2)
 $(P_1, V_1, T_1) \quad (P_2, V_2, T_2) \quad U(T, V)$

$$dU = (\frac{\partial U}{\partial T})_V dT + (\frac{\partial U}{\partial V})_T dV = C_V dT + [T(\frac{\partial P}{\partial T})_V - P] dV$$

数学作业纸

班级:

姓名:

编号:

第

页

$$\Delta U = \int C_v dT + \int [T(\frac{\partial p}{\partial T})_v - p] dv$$

$$H(T, p) \quad dH = (\frac{\partial H}{\partial T})_p dT + (\frac{\partial H}{\partial p})_T dp = C_p dT + [V - T(\frac{\partial V}{\partial T})_p] dp$$

$$\Delta H = \int C_p dT + \int [T(\frac{\partial p}{\partial T})_v - p] dv$$

⑦ $(\frac{\partial S}{\partial p})_T = -(\frac{\partial V}{\partial T})_p$ 定义等压热膨胀系数 $\alpha = \frac{1}{V}(\frac{\partial V}{\partial T})_p$

$$\Delta S = S_2 - S_1 = -\int_{p_1}^{p_2} \alpha V dp$$

对理想气 $pV = nRT \quad (\frac{\partial V}{\partial T})_p = \alpha V = \frac{nR}{p}$

$$\therefore \Delta S = -\int_{p_1}^{p_2} nR \frac{dp}{p} = nR \ln \frac{p_1}{p_2} = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

⑧ Joule-Thomson 系数 $\mu_{JT} = -\frac{1}{C_p}(\frac{\partial H}{\partial p})_T \quad \because (\frac{\partial H}{\partial p})_T = V - T(\frac{\partial V}{\partial T})_p$

$$\therefore \mu_{JT} = -\frac{1}{C_p}(V - T(\frac{\partial V}{\partial T})_p)$$

⑨ $C_{p,m} - C_{v,m} = [(\frac{\partial U_m}{\partial V_m})_T + p](\frac{\partial V_m}{\partial T})_p$

⑩ $TV^{r-1} = \text{常数} \quad pV^r = \text{常数} \quad TP^{\frac{1-r}{r}} = \text{常数}$
理想气体绝热可逆 $r = \frac{C_{p,m}}{C_{v,m}}$

数学作

姓名:

一 热力学

热 \rightarrow 功 { 方向
限度

\Rightarrow 化学热力学

气体
热 = 预备知识

一 气体

理想气体. 理想气体状态方程: $PV = nRT$ (从低压气体定律得到 {3个})

理想气体的微模: { ① 分子间无相互作用力
② 分子没有体积
③ 碰撞为完全弹性

理想气体是理论

分压定律:
$$P_B = \frac{n_B RT}{nV} = y_B P$$

$$P = \sum y_B P_B$$

理想, 实际 (低压)

分体积:
$$V_B = \frac{n_B RT}{P} = \frac{n_B}{n} V = y_B V$$

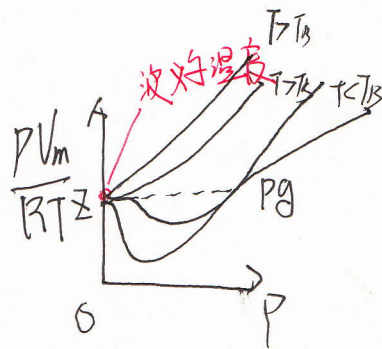
$$V = \sum V_B$$

理想

二 实际气体.

① 可压缩性上的差别.

压缩因子 $Z = \frac{PV_m}{RT}$



需看.

波洛波反

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

气体液化



数学作业纸

班级:

姓名:

编号:

第

页

$$(3) \text{修正} \begin{cases} P = P_{\text{理}} + \frac{a}{V_m^2} \\ V = V_{\text{理}} - b \end{cases}$$

范德瓦耳方程 $(P + \frac{a}{V_m^2})(V_m - b) = RT$ — 半经验方程

④ 纯物质模型. 维理方程

低压高温.

在 ~~范德瓦耳~~ 临界点 $\begin{cases} (\frac{\partial P}{\partial V})_T = 0 \\ (\frac{\partial^2 P}{\partial V^2})_T = 0 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} V_{m,c} = 3b \\ T_c = 8a/27Rb \\ P_c = a/27b^2 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} P = \frac{8}{3} \frac{P_c V_{m,c}}{T_c} \\ a = 3P_c V_{m,c} \\ b = V_{m,c}/3 \end{cases}$

范德瓦耳与临界之间的参数

$$(P_r + \frac{3}{V_r^2})(3V_r - 1) = 8T_r \quad \begin{cases} P_r = P/P_c \\ V_r = V_m/V_{m,c} \\ T_r = T/T_c \end{cases}$$

再看.

对比状态原理 \Rightarrow 普遍化压缩因子图

$$Z = \frac{P V_m}{RT} = \frac{P_r V_r}{T_r} \cdot \frac{P_c V_{m,c}}{RT_c} = \frac{P_r V_r}{T_r} \cdot \frac{1}{3}$$

二. 热力学一定律.

概念 \begin{cases} 系统: 研究的对象.

环境: 与系统相联的力场

\begin{cases} 状态: 静止的物体内都存在形变. $P, V, T \rightarrow$ 平衡态
状态函数: 状态 = $f(T, P, V)$

\begin{cases} 过程: 状态1 \rightarrow 状态2
过程

所有参数有确定值, 把环境隔离出来. 状态函数. 例: T, P, V, H, A, G, S

$\begin{cases} T \\ P \\ V \\ H \\ A \\ G \\ S \end{cases}$

数学作业纸

班级:

姓名:

编号:

第

页

2 热力学第一定律

$$\Delta U = Q + W$$

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

① U - 热力学能, 系统内能
状态函数有全微分性质. $dU = \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p dT$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

$$\Delta U = U_2 - U_1 \quad \Delta U = \int_{U_1}^{U_2} dU = U_2 - U_1$$

② Q - 由温差引起的环境与系统之间交换的能量. 系统吸热为正, 放热为负. 它是 过程函数.

③ 功. 作用于系统的 FX 力和 FX 位移的乘积之和为功.
付给功, 付给系统 $\delta W = -P_{amb} dV$ 非付给功 $\delta W'$

$$W = \int (\text{过程}) \quad W = \sum \delta W_i$$

$$\begin{cases} dU = \delta Q - P_{amb} dV + \delta W' \\ \Delta U = Q + W + W' \end{cases}$$

$$\text{焓 } H = U + PV$$

$P-V-T$ 过程. (无相, 纯物质单组分过程)

气体的恒容过程 $dV=0 \quad W=0$

$$\text{恒容热容 } C_V = \frac{\partial Q_V}{\partial T} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

$$\text{摩尔恒容热容 } C_{V,m} = \frac{C_V}{n} = \left(\frac{\partial U_m}{\partial T}\right)_V$$

$$\Delta U = Q_V = \int_{T_1}^{T_2} n C_{V,m} dT$$

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

数学作业纸

班级:

姓名:

编号:

第

页

(2) 气体的恒压变温过程

系统压力 = 环境压力 = 常数

定压 $P_1 = P_2 = P_{amb} = \text{常数}$ (改变的中间)

$$\delta W = -P_{amb} dV \quad \sum \delta W = W = - \int_{V_1}^{V_2} P_{amb} dV = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{P_0}{V_1} dV$$

恒压热容 $C_p = \frac{\delta Q_p}{dT} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$ $C_{p,m} = \left(\frac{\partial H_m}{\partial T} \right)_p$

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} n C_{p,m} dT \quad Q_p = \Delta H$$

③ 凝聚态物质的变温过程.

$\Delta V \approx 0$ $W \approx 0$ (近似按定压处理)

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} n C_{p,m} dT$$

④ 理想气体的自由膨胀过程

绝热过程. $dT=0 \Rightarrow Q=0$

↓
仅适用
理想气体

$$W = -P_{amb} \Delta V = 0$$

$$\Delta U = 0 \quad \Delta H = 0$$

理想气体的热力学能是温度的函数

$$U = f(T) \quad H = f(T)$$

从初态到理想气体可先算 ΔU ΔH

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} n C_{V,m} dT$$

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} n C_{p,m} dT$$

数学作业纸

班级:

姓名:

编号:

第

页

⑤ 理想气体的可逆过程.

推动力无限小 \rightarrow 过程无限慢. 过程中的任何时刻都处于平衡态, 系统恢复环境同时恢复.

$$P = P_{amb}$$

$$\Delta U = 0 \quad \Delta H = 0$$

$$W = \int_{V_1}^{V_2} P_{amb} dV = \int_{V_1}^{V_2} P dV = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{P_1}{P_2}$$

⑥ 理想气体的绝热可逆过程

$$Q = 0$$

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} n C_{V,m} dT \quad \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} n C_{P,m} dT$$

$$= n C_{V,m} (T_2 - T_1) \quad = n C_{P,m} (T_2 - T_1)$$

还未知

$$W = \Delta U$$

$$PV^\gamma = \text{常数}$$

理想气体的绝热可逆过程方程

$$W = \Delta U$$

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} P dV$$

$$-nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = n C_{P,m} (T_2 - T_1)$$

$$du = n C_{V,m} dT = -P dV = - \frac{nRT}{V} dV$$

$$\frac{n C_{V,m} dT}{T} = - \frac{nR dV}{V}$$

$$n C_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1} = -nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$C_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1} = 0$$

$$\left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{C_{V,m}} \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^R = 1$$

def

$$\gamma = \frac{C_{P,m}}{C_{V,m}}$$

绝热

$$\gamma = \frac{C_{P,m}}{C_{V,m}} = \frac{7}{5} \quad \text{即} \quad C_{P,m} = \frac{7}{2} R$$

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

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

$$C_{P,m} = \frac{7}{2} R \quad C_{V,m} = \frac{5}{2} R$$

$$\left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{C_{V,m}} \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{C_{P,m}} = 1$$

$$\left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{C_{P,m}} \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{-R} = 1$$

数学作业纸

班级:

姓名:

编号:

第

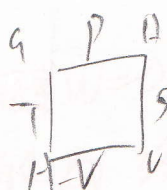
页

$$\left(\frac{T_2}{T_1}\right)\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1} = 1$$

$$\left(\frac{P_2}{P_1}\right)\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma} = 1$$

$$\left(\frac{T_2}{T_1}\right)\left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = 1$$

通常经可逆绝热



$$dH = Vdp + Tds$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = V + T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T$$

实际气体节流膨胀过程

$$P_1 T_1 V_1 = P_2 T_2 V_2$$

$$W = -P_1(0 - V_1) - P_2(V_2 - 0) = P_1 V_1 - P_2 V_2 = 0$$

$$Q = 0 \quad \Delta U = W$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) = 0$$

节流膨胀为恒焓过程

节流过程

需掌握

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T$$

$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = \frac{\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T}{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P} = \frac{1}{C_P} \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$$

四 相变过程

① 一定温度压力下

$$B(\alpha) \rightarrow B(\beta)$$

$$H(\alpha) \rightarrow H(\beta)$$

相变焓

$$\Delta_{\alpha}^{\beta} H = H(\beta) - H(\alpha)$$

$$\Delta_{\text{vap}} H_m$$

$$\Delta_{\text{fus}} H_m$$

$$\Delta_{\text{diss}} H_m \text{ 溶解}$$

$$\Delta_{\text{sub}} H_m$$

$$\Delta_{\text{mix}} H_m \text{ 混合}$$

$$\Delta_{\text{sol}} H_m \text{ 溶解}$$

数学作业纸

左恒进夏下

班级: ⑦ ⑦

姓名:

编号:

第

页

$$\Delta H = n \Delta_a^\beta H_m$$

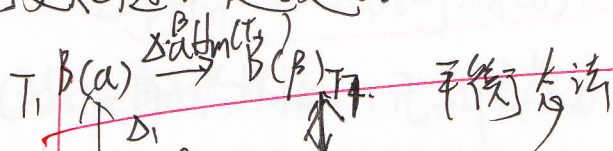
$$Q_p = \Delta H$$

$$W = P_{amb} \Delta V \quad \text{不同系统用}$$

$$\Delta U = Q_p + W$$

凝望 $W=0$ 因为 $\Delta V=0$
 膨胀 $\Delta V = V(g)$
 凝望先可忽略。

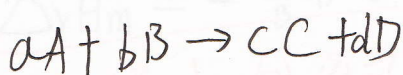
② 相变焓随温度的变化。



$$\Delta_a^\beta H_m(T_2) = \Delta_a^\beta H_m(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} n C_{p,m}(a) dt + \int_{T_1}^{T_2} n C_{p,m}(\beta) dt$$

$$\Delta_a^\beta H_m(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta \beta_{,m} dt + \int_{T_1}^{T_2} n C_{p,m}(\beta) dt$$

五 化学变化过程。



$$0 = \sum_B \nu_B B \quad \begin{cases} \nu_A = -a \\ \nu_B = -b \\ \nu_C = c \\ \nu_D = d \end{cases}$$

① 反应焓
 反 = 终 - 始

因为 Δ 可正可负

$$\Delta_r H = \Delta n_c H_m(c) + \Delta n_d H_m(d) + \Delta n_a H_m(a) + \Delta n_b H_m(b)$$

$$\Delta_r H = \sum_B \nu_B H_m(B)$$

$$\Delta \xi = \frac{\Delta n_B}{\nu_B} \quad (\text{化学变化进度})$$

$$\Delta_r H_m = \Delta_r H / \Delta \xi = \sum_B \nu_B H_m(B)$$

$$d\xi = \frac{dn_B}{\nu_B}$$

数学作业纸

班级:

姓名:

编号:

第

页

$$\Delta_r H_m^\ominus = \sum \nu_B H_m^\ominus(B)$$

$H_m(B) \rightarrow$ 纯B的焓

② 标准摩尔生成焓

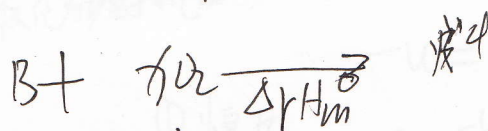
[热力学函数] \rightarrow 由 1 mol B 的标准摩尔反应焓叫做 B 的标准摩尔生成焓

$$\Delta_f H_m^\ominus(B) \stackrel{\text{def}}{=} \Delta_r H_m^\ominus$$

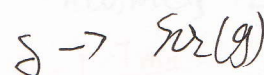
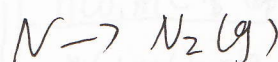
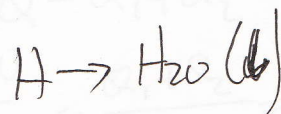
$$\Delta_r H_m^\ominus = \sum \nu_B \Delta_f H_m^\ominus(B) \quad 298.15K$$

③ 标准摩尔燃烧焓. 化学计量数为 -1 的 B 在氧气中燃烧生成充分燃烧气

产物



$$\Delta_c H_m^\ominus(B) \stackrel{\text{def}}{=} \Delta_r H_m^\ominus$$



$$\Delta_r H_m^\ominus = - \sum \nu_B \Delta_c H_m^\ominus(B)$$

通过 ② ③ 可算出 ①
途径.

④ 反应焓与温度的关系.

$$\Delta_r H_m^\ominus(T_2) = \Delta_r H_m^\ominus(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_{p,m} dT \quad \text{基尔霍夫定律}$$

其中 $\Delta_r C_{p,m} = \sum \nu_B C_{p,m}(B)$ [求 - 反应]

$Q_p = \Delta H_m^\ominus$ Q_p Q_v
在恒压条件下 $\Delta_r H_m = \Delta_r H_m^\ominus + \Delta_r (pV)$ $\left\{ \begin{array}{l} \text{液体} = 0 \\ \text{气体} = n(g)RT \end{array} \right.$

数学作业纸

班级:

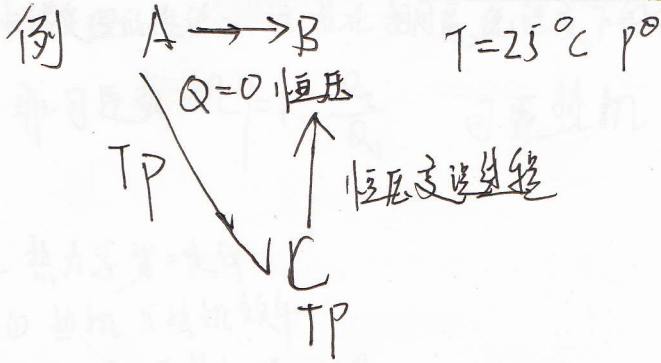
火炆最3波

姓名:

编号:

第

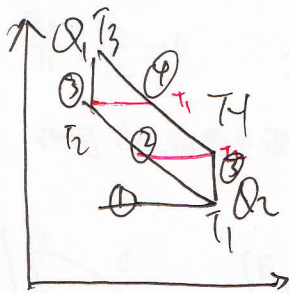
页



三 热力学第二定律.

1 热机与热机效率.

热机. 把热能转化为功的机器



- ① 恒压
- ② 绝热压缩
- ③ 恒压膨胀
- ④ 绝热膨胀
- ⑤ 恒压压缩
- ⑥ 绝热

$$-W = Q = Q_1 + Q_2$$

$$\eta = \frac{-W}{Q_1} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1}$$

$$= 1 + \frac{nC_{V,m}(T_3 - T_4)}{nC_{V,m}(T_2 - T_1)} = 1 - \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2} < 1$$

极限 $\eta = 1 - \frac{T_{min}}{T_{max}}$

$$\eta = \frac{-W}{Q_1} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

2 卡诺循环和卡诺定理.

卡诺热机效率最高.

3 热力学第二定律.

Clausius: 不能从低温物体向高温物体传热而不产生其他影响
 Kelvin: 不能从单一热源吸热完全做功而不产生其他影响

自发过程: 永远做功.
 另一种: 第二类永动机不可能制成.

数学作业纸

班级:

姓名:

编号:

第

页

卡诺定理的推论: 工作在相同高、低温度下的可逆热机效率最高相等

非可逆热机 $\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$ 可逆热机 $\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$

2 热力学第二定律

① 热机与热机效率

不可逆热机 $\eta = 1 + \frac{Q_2}{Q_1}$

② 卡诺循环与卡诺定理

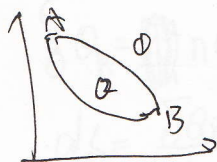
③ 热力学第二定律

可逆热机 $\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$

④ 可逆循环过程熵变

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0 \quad \sum \frac{\delta Q_{ri}}{T_i} = 0 \quad \oint \frac{\delta Q_r}{T} = 0$$

任何可逆循环熵变为0



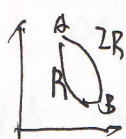
$$\int_A^B \left(\frac{\delta Q_r}{T} \right)_1 + \int_B^A \left(\frac{\delta Q_r}{T} \right)_2 = 0$$

只有可逆才可求出下限

$$\int_A^B \left(\frac{\delta Q_r}{T} \right)_1 = \int_A^B \left(\frac{\delta Q_r}{T} \right)_2$$

定义 $ds \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\delta Q_r}{T}$ S-熵 $\Delta S = S_B - S_A$

不可逆循环过程



$\eta_{ZR} < \eta_R \quad 1 + \frac{Q_2}{Q_1} < 1 - \frac{T_2}{T_1}$

$$\frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_1}{T_1} < 0$$

$\sum \frac{\delta Q_i}{T_i} < 0$ 不可逆时熵变小于0

$$\sum \left(\frac{\delta Q_{ZR}}{T} \right)_A^B + \int_B^A \frac{\delta Q_R}{T} < 0 \quad \sum \left(\frac{\delta Q_{ZR}}{T} \right)_A^B < \int_A^B \frac{\delta Q_R}{T} = \int_A^B ds = \Delta S$$

$\Delta S > \sum \left(\frac{\delta Q_{ZR}}{T} \right)_A^B$ 克劳修斯不等式 $ds \geq \frac{\delta Q}{T}$ 热=数量

数学作业纸

班级:

姓名:

编号:

第

页

应用: ① 绝热过程 $dS \geq 0$ $\Delta S \geq 0$ } 封闭系统

② 等温过程 $\Delta S \geq \frac{Q}{T}$

③ 隔离系统 = 系统 + 环境. } \rightarrow 隔离系统总熵变

$$\Delta S_{\text{iso}} = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{amb}} \geq 0 \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{自发} \\ \text{平衡} \end{array} \right.$$

4. 有关的计算

<1> ΔS_{amb} 的计算
环境熵

$$\Delta S_{\text{amb}} = \frac{Q_{\text{amb}}}{T_{\text{amb}}} = \frac{-Q_{\text{sys}}}{T_{\text{amb}}} \rightarrow \text{实际过程}$$

<2> p-V-T 过程 ΔS_{sys} 的计算

a. 凝聚系统支路过程 (可以是可逆, 也可以是不可逆)

$T \approx T_{\text{amb}}$
近似过程

近似过程可逆过程.

$$\oint Q_R = \oint n C_{p,m} dT$$

$$dS = \frac{\delta Q_R}{T} = \frac{n C_{p,m} dT}{T} \quad \Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{n C_{p,m}}{T} dT$$

气体的可逆过程. (无摩擦, 可逆)

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{n C_{v,m}}{T} dT$$

对
所有
气体

气体的恒压可逆过程

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{n C_{p,m}}{T} dT$$

对理想气; 恒定的 p-V-T 过程 $\left\{ \begin{array}{l} R = nR \\ C_{p,m} - C_{v,m} = R \\ \text{均为常数} \end{array} \right.$

恒容 $\Delta S = n C_{v,m} \ln \frac{T_2}{T_1}$

恒压 $\Delta S = n C_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1}$

恒温 $\Delta U = 0 \quad Q = -W = \int_{V_1}^{V_2} p dV = nR T \ln \frac{V_2}{V_1}$
 $\Delta S = \frac{Q}{T} = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$

数学作业纸

班级:

姓名:

编号:

第

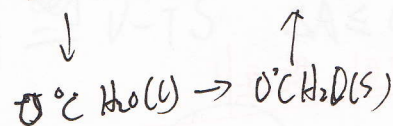
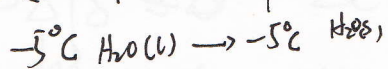
页

3 相变过程 ΔS 的计算.

可逆相变: 在相变的温度压力下, 两相同时存在.

$$\text{可逆相变 } S = \frac{n\Delta_a^{\theta} H_m}{T}$$

不可逆相变: 设计可逆过程计算.



4 粒子变化的计算 无法设计可逆过程.

$$0 = \sum_B \Delta_B B$$

$$\text{反应熵: } \Delta_r S = \sum_B \Delta_B S_m^{\theta}(B)$$

$$\Delta_r S_m = \sum_B \Delta_B S_m^{\theta}(B)$$

$$\text{标准熵 } \Delta_r S_m^{\theta} = \sum_B \Delta_B S_m^{\theta}(B)$$

确定 $S_m(B)$ a S 的物理意义: 混乱度.

b 能斯特熵定理 $\Delta_r S$ 随温度的降低而减小

c 热三定律: 0K 完美晶体的熵为 0

$$S_m^{\theta}(B \text{ 完美晶体 } 0\text{K}) = 0$$

$$\text{规定: } 0\text{K} \rightarrow T_f \rightarrow \text{相变} \rightarrow T_b \rightarrow \text{相变} \rightarrow S_m^{\theta}(T)$$

$$\text{标准熵 } p^{\theta} \text{ 下的标准熵 } S_m^{\theta}(B)$$

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

5 Helmholtz 函数和 Gibbs 函数.

$$\Delta S_{\text{iso}} = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{amb}} = \Delta S_{\text{sys}} - \frac{Q_{\text{sys}}}{T_{\text{amb}}} \geq 0$$

数学作业纸

班级:

姓名:

编号:

第

页

①① $W \geq 0$ $T_{amb} = T_{sys}$ $W = 0$ $Q_{sys} = \Delta U_{sys}$

恒温 恒容

$$\Delta S_{iso} = \Delta S - \frac{\Delta U}{T} \geq 0 \quad T \Delta S - \Delta U \geq 0$$

$$\Delta U - T \Delta S \leq 0 \quad \Delta(U - TS) \leq 0$$

$$A \stackrel{def}{=} U - TS \quad \Delta A \leq 0 \quad \left\{ \begin{array}{l} < \text{自发} \\ = \text{平衡} \end{array} \right.$$

恒温 恒容

$\Delta A \rightarrow$ 最大功 $\Delta A_{T,V}$ 最大非体积功

最大功原理

② Gibbs 函数

①② $W \geq 0$ $\Delta(H - TS) \leq 0$

$$G \stackrel{def}{=} H - TS \quad dG \leq 0 \quad \left\{ \begin{array}{l} < \text{自发} \\ = \text{平衡} \end{array} \right.$$

$\Delta G \rightarrow$ ①② 最大非体积功 \rightarrow 最大有用功原理

③ ΔG ΔA 的计算 $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ (① 恒温过程)

6 热力学基本方程

① $du = dq + \delta w \stackrel{def}{=} T ds + (P dv)$

② 对应状态

$z = f(x, y)$

$$dH = T dv + P ds$$

③ 对应状态

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x dy$$

$$dA = -S dT + P dv$$

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_P$$

$$dG = -S dT + v dp$$

$$-P = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_T$$

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

$$V = \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_S = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T$$

数学作业纸

班级:

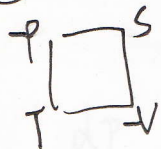
姓名:

编号:

第

页

(3) Maxwell



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

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

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

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V}{\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T} = -\frac{1}{C_V} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

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

$$\left(\frac{\partial}{\partial T}\right)_V \rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

应用 dH dG 重要

$$\langle 1 \rangle \quad (1) \quad dG = Vdp \quad dA = -pdv$$

$$\text{积分} \quad dG = Vdp \quad dA = -pdv$$

$\langle 2 \rangle$ 相变温度与压力的关系

$$T, P \quad B(\alpha) \rightarrow B(\beta) \quad \Delta G \leq 0 \quad \text{平衡时取等号}$$

$$G(\alpha) = G(\beta)$$

$$dG(\alpha) = dG(\beta)$$

$$-S(\alpha)dT + V(\alpha)dp = -S(\beta)dT + V(\beta)dp$$

$$\Delta H^B dT = \Delta V^B dp$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H^B}{\Delta V^B \cdot T}$$

✓ 可观测
① 证明 都从 ✓ → X 推导
用 可观测是代替不可观测是
- 见 S 相到要用 Maxwell

$$C_V = T \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$$

$$\Delta G = \int V dp$$

$$\Delta A = \int -p dv$$

数学作业纸

班级:

姓名:

编号:

第

页

理想 → 理想气体 $\Delta A^P H = V_{g1} - V_{g2}$
 $P_{g1} = V_{g1} = \frac{1}{RT}$

$\Delta A^P H_m = C$

$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta A^P H^P}{nRT^2}$ $\frac{dP}{P} = \frac{\Delta A^P H_m}{nRT^2} dT$ $\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta A^P H_m}{nR} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$ 无意义和

③ Gibbs-Helmholtz 方程.

$\left(\frac{\partial G/T}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P - \frac{G}{T^2} = \frac{-S}{T^2} - \frac{G}{T^2} = -\frac{G+S}{T^2} = -\frac{H}{T^2}$

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

$\left(\frac{\partial G_m}{\partial T} \right)_P = -\frac{\Delta_r H_m}{T^2}$ $d\left(\frac{\Delta_r G_m}{T} \right) = \left(\frac{\partial \Delta_r G_m}{\partial T} \right)_P dT$ 为常数

$\frac{\Delta_r G_m(T_2)}{T_2} - \frac{\Delta_r G_m(T_1)}{T_1} = \Delta_r H_m \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$

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

④ 推导证明

$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P - \frac{G}{T^2} = \frac{-S}{T} - \frac{H-TS}{T^2} = \frac{-ST-H+TS}{T^2} = -\frac{H}{T^2}$

$\left(\frac{\partial G/H}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P - \frac{G}{T^2} = \frac{-S}{T} - \frac{H-TS}{T^2} = \frac{-ST-H+TS}{T^2} = -\frac{H}{T^2}$

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

$\left(\frac{\partial A/H}{\partial T} \right)_V = -\frac{U}{T^2}$

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

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -nRT \ln \frac{P_2}{P_1}$

$\Delta S = nR \ln \frac{P_2}{P_1}$ $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -nRT \ln \frac{P_2}{P_1}$

数学作业纸

班级:

姓名:

编号:

第

页

推导证明.

根: 热一, 热二 (麦克斯韦方程) 定义式 (H, U, C_p, S, A, G) 热力学方程.

例1 $(\frac{\partial U}{\partial V})_T = T(\frac{\partial P}{\partial T})_V - P$ — 热力学方程

$$dU = Tds - pdv$$

$$(\frac{\partial U}{\partial V})_T = T(\frac{\partial S}{\partial V})_T - P = T(\frac{\partial P}{\partial T})_V - P$$

例2 $(\frac{\partial H}{\partial P})_T = V - T(\frac{\partial V}{\partial T})_P$ — 热力学方程

$$(\frac{\partial T}{\partial P})_S = \frac{T}{C_p} (\frac{\partial V}{\partial T})_P$$

③ $\frac{(\frac{\partial S}{\partial P})_T}{(\frac{\partial S}{\partial T})_P} \frac{T}{1} = \frac{T}{C_p} (\frac{\partial V}{\partial T})_P$

$C_p = (\frac{\partial H}{\partial T})_P = T(\frac{\partial S}{\partial T})_P$
 $C_v = (\frac{\partial U}{\partial T})_V = T(\frac{\partial S}{\partial T})_V$

$$(\frac{\partial T}{\partial P})_S > 0 \quad V = \frac{nRT}{P} \quad (\frac{\partial V}{\partial T})_P = \frac{nR}{P}$$

气体膨胀系数

随压力升高而升高.

5题 $(\frac{\partial U}{\partial T})_V = T(\frac{\partial P}{\partial T})_V - P \quad PV = nRT \quad (\frac{\partial P}{\partial T})_V = \frac{nR}{V}$

$$(\frac{\partial U}{\partial T})_V = \frac{nRT}{V} - P = 0$$

$Q=0 \quad W=0 \quad \Delta U=0 \Rightarrow T_2=T_1$
 恒温过程

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} \quad \Delta G = \Delta H - T\Delta S = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

数学作业纸

班级:

姓名:

编号:

第

页

③ $Q=0 \quad W=0 \quad \Delta U=0$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_u = - \frac{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T}{\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V} = - \frac{1}{C_V} \left(T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \right)$$

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} \Rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{R}{V_m - b}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_u = - \frac{1}{C_V} \left(\frac{RT}{V_m - b} - \frac{RT}{V_m - b} + \frac{a}{V_m^2} \right) = - \frac{1}{C_V} \frac{a}{V_m^2}$$

$$dT = - \frac{1}{C_V} \frac{a}{V_m^2} dV \quad dT = - \frac{1}{C_{V,m}} \frac{1}{V_m^2} dV_m$$

$$\int_{T_1}^{T_2} dT = - \int_{V_{m,1}}^{V_{m,2}} \frac{1}{C_{V,m}} \frac{1}{V_m^2} dV_m \quad T_2 = T_1 + \frac{a}{C_{V,m}} \left(\frac{1}{V_{m,2}} - \frac{1}{V_{m,1}} \right)$$

⑨ ① 只要证 $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P$ 为 0 可得证.

$$P = \frac{RT}{V_m - a} \quad \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{R}{V_m - a} \text{ 代入}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0$$

② $\left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T = 0 \quad C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad \left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T = \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right]$

$$= \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \right) \right]_V = 0$$

$$\frac{2}{M_g} = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H \quad M_{g,T} = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H = - \frac{\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P}{\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T}$$

$$= - \frac{1}{C_P} \left(V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right) \quad V_m = \frac{RT}{P} + a$$

$$= - \frac{1}{C_P} \left(V - \frac{nRT}{P} \right) = - \frac{nR}{C_P} < 0$$

数学作业纸

班级:

姓名:

编号:

第

页

$$2) z = 1 + \frac{bP}{RT} \quad PV_m = RT + bP \quad z = \frac{PV_m}{RT} = 1 + \frac{bP}{RT}$$

$$① \left(\frac{\partial z}{\partial P} \right)_T > 0 \quad \left(\frac{\partial z}{\partial P} \right)_T = \frac{b}{RT} > 0 \quad \text{得证}$$

$$\begin{aligned} ③ \quad \mu_{g-T} = \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T &= \frac{-\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T}{\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P} = -\frac{1}{C_p} \left(V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right) \quad \text{由 } PV_m = RT \text{ 得} \\ &= -\frac{1}{C_p} \left(V - \frac{RT}{P} \right) \\ &= -\frac{1}{C_p} \left(V - \frac{RT}{P} \right) \end{aligned}$$

$$4) \text{ 解 } \begin{matrix} T_1 \\ V_1 \\ P_1 \end{matrix} \xrightarrow{\text{绝热可逆}} \begin{matrix} T_2 \\ V_2 \\ P_2 \end{matrix} \quad Q_R = 0 \quad \Delta S = \frac{Q_R}{T} = 0$$

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

$$P_1 = \frac{nRT_1}{V_1}$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) = nC_{p,m}(T_2 - T_1)$$

$$② \quad w = -P_2 dV \quad \text{③ } dT = 0 \quad V_4 = \frac{P_1 V_1}{P_4}$$

$$Q_p = \Delta H = nC_{p,m}(T_3 - T_2)$$

$$w = P_1 V_1 - P_4 V_4$$

$$\Delta U = 0 \quad \Delta H = 0$$

$$Q_{sys} = 0 \quad \Delta S_{amb} = 0$$

$$\begin{aligned} \Delta S &= nC_{p,m} \ln \frac{T_3}{T_2} \\ &= \int_{T_2}^{T_3} \frac{nC_{p,m}}{T} dT \end{aligned}$$

$$\Delta S_{sys} = 0$$

$$\Delta S_{sys} = nR \ln \frac{V_4}{V_1}$$

$$\Delta S_{tot} = \Delta S_{amb} + \Delta S_{sys}$$

数学作业纸

班级:

姓名:

编号:

第

页

3 ① $\int Q_p = n C_{p,m} (T_B - T_A)$

$P_A V_A = n R T_A$

$P_B V_B = n R T_B$

$\Delta S = n C_{p,m} \ln T_B / T_A$

② 恒压过程 $W = 0$

$\Delta U = Q = n C_{v,m} (T_C - T_B)$

$T_C = T_A$ (在分压线上)

③ 恒压, 可逆 $\Delta U = 0$ $\Delta H = 0$

$Q_r = -W = n R T \ln \frac{V_2}{V_1}$

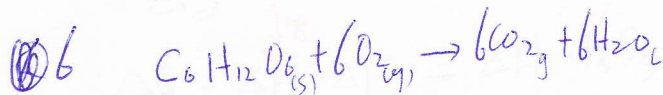
$= \int_{V_1}^{V_2} P dV$

$\Delta S = \frac{Q_r}{T} = n R \ln \frac{V_2}{V_1}$

$\Delta G = \Delta H - T \Delta S = -T \Delta S = -n R T \ln \frac{V_2}{V_1}$

④ $\Delta S = 0$ $\Delta G = 0$ (循环过程, 分压过程为0) $\Delta U = 0$

$W = -Q =$



① $\Delta_r S_m^\ominus = \sum_B \nu_B S_m^\ominus(B)$

② $\Delta_c H_m^\ominus = 2708 \text{ kJ/mol}$ $\Delta_c H_m^\ominus = \Delta_c U_m^\ominus + \Delta n_g R T$

③ $\Delta_r H_m^\ominus = \Delta_r U_m^\ominus - T \Delta_r S_m^\ominus$ (状态函数最大功原理)

7 $dT = 0$ 用恒压过程 $\Delta S = n R \ln \frac{V_2}{V_1} = n R \ln 2$

$\Delta S = S_2 - S_1 = K \ln V_2 - K \ln V_1 = K \ln \frac{V_2}{V_1}$

$n R \ln 2 = K \ln \frac{V_2}{V_1}$ $P = P_c$ $\frac{P}{T} = P_c$

$\ln n R \ln 2 = \frac{P}{T} \ln \frac{V_2}{V_1}$

$\frac{V_2}{V_1} = 2^2$

数学作业纸

班级:

姓名:

编号:

第

页

$$T_1 = 25^\circ\text{C} \quad \Delta H = 46.65 \text{ kJ/mol} \quad T_2 = 110^\circ\text{C} \quad Q = 0 \quad T_3 = ?$$

$$P_1 = 101.325 \text{ kPa} \quad P_2 = p^* \quad P_3 = \frac{1}{2} p^*$$

① \downarrow ①
找凝点
聚气等
 $T_2 = 110^\circ\text{C}$
 $P_2 = p^*$

② \nearrow 恒压, 恒压, 可逆相变

① $\Delta H =$ 解克劳修斯方程

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = -\frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_{\text{B.P.}}} \right)$$

根据理想气体可逆过程方程

$$\left(\frac{T_3}{T_2} \right)^{C_{p,m}} \left(\frac{P_3}{P_2} \right)^{-R} = 1$$

$$C_{p,m} \ln \frac{T_3}{T_2} = R \ln \frac{1}{2}$$

② $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = \Delta H_1 + n C_{p,m} (T_3 - T_2)$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2$$

$$= \Delta S_{1,1} + S_{1,2} = n C_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$= \int_{T_1}^{T_2} \frac{n C_{p,m}(T)}{T} dT = n C_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1} + \frac{n \Delta_{\text{vap}} H_m}{T}$$

ΔS

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S = \Delta H - T_3 S_3 + T_2 S_2 \rightarrow S_m$$

$$\Delta S = S_3 - S_1$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2$$

数学作业纸

班级:

姓名:

编号:

第 页

二 多组分, 化学平衡.

第一部分. 多组分

一 偏摩尔量. 定义: $X_B = \left(\frac{\partial X}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_C}$

2 同一组分不同热力学量

$$H = U + pV$$

$$H_B = U_B + pV_B$$

3 同一组分不同热力学量之间的关系.

多组分系统中任一广延量 $X(U, H, V, S, G, A, \dots)$ 在组成和压力及温度不变时, 除组分B以外其他各组分物质的量均不变时, 由于组分B的物质的量变化引起系统广延量X随组分B的物质的量变化而变化.

$$X = f(T, p, n_B, n_C, \dots)$$

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

$$\frac{dX_B}{dn_B} = -\frac{X_C}{n_B}$$

二 化学势 定义: 化学势 $\mu_B = \left(\frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_C} = G_B$ 为摩尔吉布斯函数

2 多组分单相系统热力学基本方程

单相系统 $w=0$

$$G = f(T, p, n_B, n_C, n_D, \dots)$$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n_B, n_C} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n_B, n_C} dp + \sum_B (G_B dn_B)$$

$$\left. \begin{aligned} dG &= -SdT + Vdp + \sum_B \mu_B dn_B \\ dA & \\ dG & \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} \text{单相} \\ \text{系统} \\ w=0 \end{array}$$

定义

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

三 多组分多相系统

$$\left\{ \begin{aligned} du &= Tds - pdv + \sum_B \mu_B(a) dn_B(a) \\ dH & \\ dT & \\ dG & \end{aligned} \right.$$

$w=0$, 系统

四 化学势判据

$$\sum_B \sum_a \mu_B(a) dn_B(a) < 0$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{①} \text{②} w' > 0 \\ \text{①} \text{③} w' = 0 \\ \text{②} \text{④} w' = 0 \\ \text{③} \text{⑤} w' = 0 \end{array} \right.$$

数学作业纸

班级:

姓名:

编号:

第

页

气体化学势

1 纯物质: 纯气体标准压力下, 符合理想气体状态方程

$\mu_B^0(g)$ 气体标准化学势

$$\mu_B(g) = \mu_B^0(g) + RT \ln \frac{P}{P^0}$$

2 理想气体的化学势 $\mu_B(g) = \mu_B^0(g) + RT \ln \frac{P}{P^0}$

3 实际气体的化学势 $\mu_B(g) = \mu_B^0(g) + RT \ln \frac{\tilde{P}_B}{P^0}$

$$\mu_B(g) = \mu_B^0(g) + RT \ln \frac{P_B}{P^0} + RT \ln \frac{\tilde{P}_B}{P_B}$$

$$\ln \frac{P_B}{P^0} = \frac{1}{RT} \int_{P^0}^{P_B} (U_B - \frac{P}{T}) dp$$

纯气体

$$\ln \phi = \frac{1}{RT} \int_{P^0}^{P_B} (V_m - \frac{RT}{P}) dp$$

4 液态混合物的化学势

1 理想液态混合物

定义: 所有组分在全组成范围内符合拉乌尔定律。

$$P_A = P_A^* x_A \quad (x_A \rightarrow 1)$$

$$\mu_B(l) = \mu_B^0(l) + RT \ln x_B + \int_{P^0}^P V_m B(l) dp$$

2 实际液态混合物 $\mu_B(l) = \mu_B^0(l) + RT \ln a_B$

$\mu_B(l) = \mu_B^0(l) + RT \ln a_B \rightarrow$ 活度 $a_B = \frac{P_B}{P_B^*} \rightarrow$ 活度系数, 实验测定

$$\text{真实气体 } P_B = a_B P_B^*$$

五溶液各组分的化学势

1 理想稀溶液. 溶剂符合拉乌尔定律, 溶质符合亨利定律。

定义: 无限稀溶液. $\begin{cases} \text{溶剂 } A & P_A = P_A^* x_A \\ \text{溶质 } B & P_B = K_B b_B \end{cases}$

$$P_B = K_B \cdot b_B \cdot \gamma_B$$

$$P_B = K_B \cdot b_B \cdot \gamma_B$$

数学作业纸

班级:

姓名:

编号:

第

页

溶剂的化学势: $\mu_A(l) = \mu_A^{\circ}(l) + RT \ln x_A$

$$\mu_{A(l)} = \mu_A^{\circ}(l) + RT \ln a_B$$

溶质的化学势 $\mu_{B(l)} = \mu_B^{\circ}(l) + RT \ln \frac{b_B}{b^{\circ}}$

相平衡:

$$\begin{cases} p = p^{\circ} \\ b = b^{\circ} = 1 \text{ mol/kg} \\ \text{浓度为 } 1 \text{ mol/kg} \end{cases}$$

$$\mu_{A,B(l)} = \mu_{A,B(l)}^{\circ} + RT \ln x_B \quad x_B = x_B^{\circ} = 1$$

$$\mu_{C,B(l)} = \mu_{C,B(l)}^{\circ} + RT \ln \frac{c_B}{c^{\circ}} \quad c_B = c_B^{\circ} = 1 \text{ mol/m}^3$$

2 稀溶液的依数性.

① 饱和蒸气压降低 $\Delta p = p_A^* - p_A = x_B p_A^*$

② 冰点下降 (凝固点降低) $\Delta T_f = T_f^* - T_f = K_f b_B$
纯的 > 不纯的

③ 沸点升高 $\Delta T_b = T_b - T_b^* = K_b b_B$

④ 渗透压 $\pi = b_B RT$

3 实际溶液中各组分的化学势

$$\mu_A(l) = \mu_A^{\circ}(l) + RT \ln a_A \quad a_A = \gamma_A x_A$$

$$\mu_B(l) = \mu_B^{\circ}(l) + RT \ln a_B \quad a_B = \gamma_B \frac{b_B}{b^{\circ}}$$

$$\mu_B = \mu_B^{\circ} + RT \ln a_B \quad \text{通用式}$$

$$\mu_B = \mu_B^{\circ} - RT \ln a_{12}$$

a_B	气体	p_B/p°	p_B/p°	纯 p_B/p°
	理想	$\frac{p_B}{p^{\circ}}$	$\frac{p_B}{p^{\circ}}$	
	液体	$\frac{p_B}{p^{\circ}}$	$\frac{p_B}{p^{\circ}}$	
	溶液	γ_A	$\gamma_A \gamma_A$	
	溶质	$\frac{b_B}{b^{\circ}}$	$\frac{b_B}{b^{\circ}}$	

数学作业纸

班级:

姓名:

编号:

第

页

二 部分化学平衡

- 化学反应的通式: $\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln \prod_B (a_B)^{\nu_B}$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_B \bar{V}_B dn_B(a_B)$$

$$\textcircled{1} \textcircled{P} \quad dG = \sum_B \bar{V}_B \mu_B(a_B) dn_B(a_B) \quad \left\{ = \frac{dn_B}{V_B} \right.$$

$$= \sum_B \bar{V}_B \mu_B(a_B) d\xi \quad \sum_B \nu_B(a_B)$$

$$\Delta_r G_m = \left(\frac{dG}{d\xi} \right)_{T,p} = \sum_B \bar{V}_B \mu_B(a_B) \nu_B(a_B)$$

二 标准平衡常数: 如反应达到平衡

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln \prod_B (a_B^{\text{eq}})^{\nu_B} = 0$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln \prod_B (a_B^{\text{eq}})^{\nu_B} \quad \text{平衡时求的} \quad \text{达平衡}$$

$$K^\ominus = \prod_B (a_B^{\text{eq}})^{\nu_B} \quad \Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus$$

三 K^\ominus 与温度的关系

$$\left(\frac{\partial \ln K^\ominus}{\partial T} \right)_p = -\frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT^2} \quad \left[\frac{\partial \Delta_r G_m^\ominus}{\partial T} \right]_p = -\frac{\Delta_r H_m^\ominus}{T^2} \quad \left(\frac{\partial \ln K^\ominus}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT^2}$$

$$d \ln K^\ominus = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT^2} dT \quad \Delta_r H_m^\ominus \text{ 为常数} \Rightarrow \Delta_r C_{p,m}^\ominus = 0$$

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

数学作业纸

9月4日

班级:

姓名:

编号:

第

页

三相平衡

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

一相律

$$F = C - P + n$$

自由度 $n=2$
指 T, P

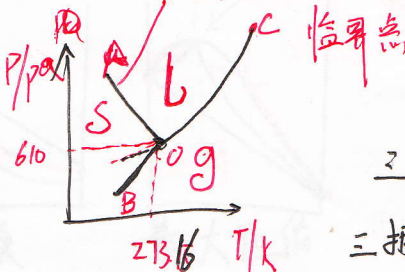
eg: 在确定 T $n=1$
or P $n=1$
深液相 $n=1$

把某种物质放入 $C=1$

二组分相图

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_m}{T \Delta V_m} = \frac{\Delta S}{\Delta V_m}$$

$$\ln P = -\frac{\Delta H_m}{RT} + C$$



三相点与冰点的区别

三相点 $>$ 冰点 $= 0.01^\circ\text{C}$

$\left. \begin{matrix} S \\ L \\ G \end{matrix} \right\} F=2$

$\left. \begin{matrix} OA \\ OB \\ OC \end{matrix} \right\} F=1$

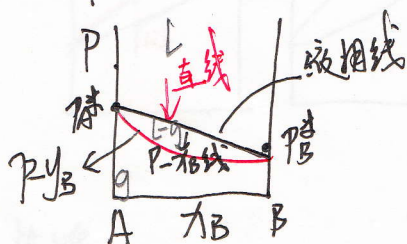
$P=2$

三相点封闭系统
冰 101.325 kPa

三、二组分液系混合物气-液平衡相图

$$1 \text{ 理想溶液混合物 } P = P_A + P_B = x_A P_A^* + x_B P_B^* = (1-x_B) P_A^* + x_B P_B^* = P_A^* + (P_B^* - P_A^*) x_B$$

① $P-x$ 在温度一定时的

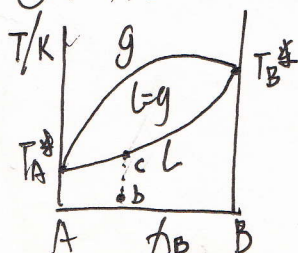


轻组分: 容易气化 P_A^* 大
重组分 P_B^* 大

$$F_L = 2 - 1 + 1 = 2$$

在线区间 $L \rightleftharpoons G$ 气液两相 $F = 2 - 2 + 1 = 1$

② $T-x$ 图 一定压力下 $T-x$ 图



数学作业纸

班级:

$X_B - y_B$

姓名:

编号:

第

页

(3) 杠杆规则

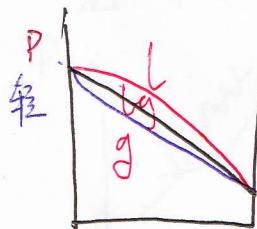
$$\frac{n_A}{n_B} = \frac{x_B - y_B}{x_B - X_B}$$

$$n_A (X_B - y_B) = n_B (x_B - X_B)$$

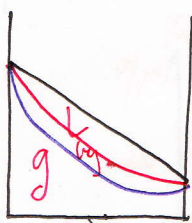
2 实际液体混合物

分类: 组分 $p_B > p_B^*$ 正偏差.

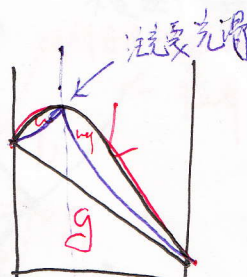
$p_B < p_B^*$ 负偏差.



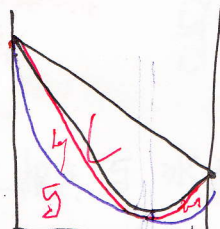
一般正偏



一般负

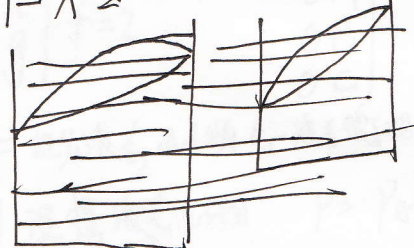


最大正偏

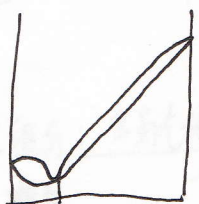
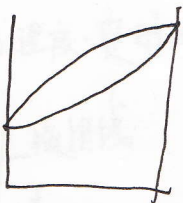
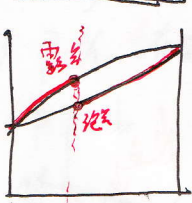


最大负

T-x 图



T-x



最低恒沸点
组成不变



最高恒沸点

不存在 部分互溶
19 有气态

蒸馏

数学作业纸

班级:

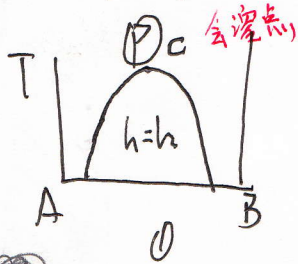
姓名:

编号:

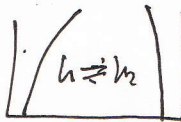
第

页

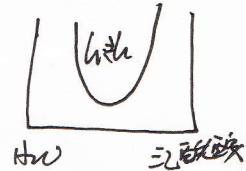
四 = 组分液液平衡相图.



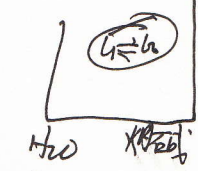
共沸溶液



② 水-乙醇

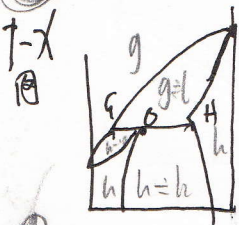


③ 苯-丙

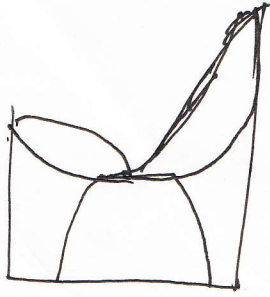


③

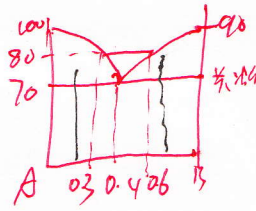
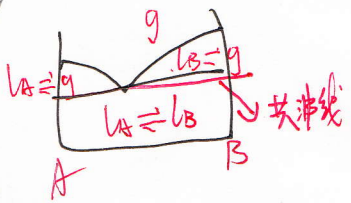
五 = 组分液液平衡与气液平衡相图.



三相线 自由度为1



六 = 组分完全不互溶气液平衡相图.



70°C 100kPa
30°C 130kPa

$AL \rightleftharpoons G \quad y_B = 0.3$

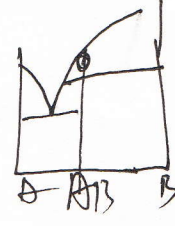
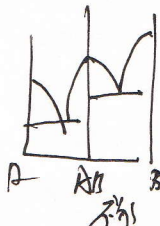
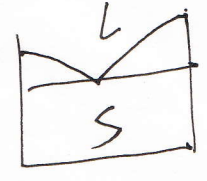
$P_A = 0.7 \times 100 = 70 \text{ kPa}$

$BL \rightleftharpoons G \quad y_B = 0.6$

$P_B = 0.6 \times 100 = 60 \text{ kPa}$

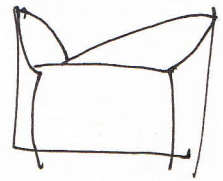
七 = 组分凝聚态相图. (S-L) 小图.

1 液液完全互溶, 固固完全不互溶.



A/B 不互溶

2 液液完全互溶, 固固部分互溶



$P = P_A^* + P_B^*$

α, β 同温

数学作业纸

班级：

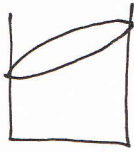
姓名：

编号：

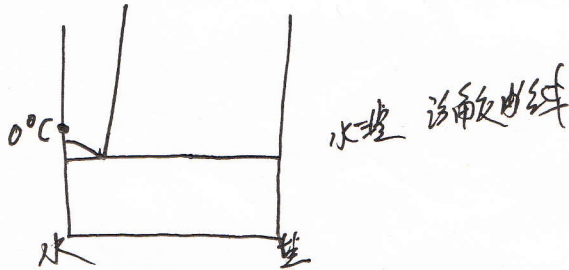
第

页

3. 溶液均先经澄.



画, 水盐系统冰点要降低



冰点曲线 — 合金

数学作业纸

班级:

姓名:

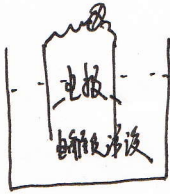
编号:

第

页

电化学

第一部分. 电解质溶液



化学能 = 电能

$$\Delta G \leq 0$$

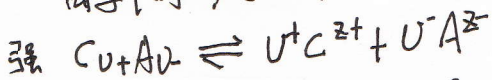
$$\textcircled{1} \textcircled{2} \text{ 且 } \Delta G = 0$$

$$\Delta G \leq W'$$

$$\Delta_r G_m = -zEF$$

$$\Delta_r G_m = -zEF$$

一 离子平均活度因子.



$$\mu_+ = \mu_+^\ominus + RT \ln a_+ = \mu_+^\ominus + RT \ln b_+ \gamma_+ / b^\ominus$$

$$\mu_- = \mu_-^\ominus + RT \ln a_- = \mu_-^\ominus + RT \ln b_- \gamma_- / b^\ominus$$

$$\mu = \mu^\ominus + RT \ln a_B = \mu_+ + \mu_-$$

$$a_B = (a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-})^{1/\nu}$$

$$a_B = (b_+^{\nu_+} \gamma_+^{\nu_+} b_-^{\nu_-} \gamma_-^{\nu_-} / b^\ominus)^{1/\nu}$$

$$= b_+^{\nu_+} b_-^{\nu_-} \gamma_+^{\nu_+} \gamma_-^{\nu_-} / (b^\ominus)^{\nu} \quad \nu = \nu_+ + \nu_-$$

平均离子活度 $b_{\pm} = (b_+^{\nu_+} b_-^{\nu_-})^{1/\nu}$

平均离子活度因子 $\gamma_{\pm} = (\gamma_+^{\nu_+} \gamma_-^{\nu_-})^{1/\nu}$

平均离子活度 $a_{\pm} = (a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-})^{1/\nu} = b_{\pm} \gamma_{\pm} / b^\ominus$

$$a_B = a_{\pm}^{\nu}$$

$$\mu_B = \mu_B^\ominus + RT \ln (b_{\pm}^{\nu} \gamma_{\pm}^{\nu} / b^\ominus)^{\nu} \quad b_+ + b_- = C - b \quad b_{\pm} = (b_+^{\nu_+} b_-^{\nu_-})^{1/\nu}$$

γ_{\pm} 德拜-休克尔公式: $\lg \gamma_{\pm} \propto \sqrt{I} \quad \lg \frac{\gamma_{\pm}}{\gamma_{\pm}^\ominus} = -A|z_+ z_-| \sqrt{I}$

I - 离子强度. (是整个电解质溶液的浓度)

是指新标准.

数学作业纸

班级:

姓名:

编号:

第

页

$$I = \frac{1}{2} \sum_B b_B Z_B^2$$

A 在 25°C 水溶液中 $A = 0.509$
与温度和溶剂有关

二 电导电导率

$$1/G = \frac{1}{R} = \kappa \frac{A_s}{L}$$

$$G = \frac{1}{R} = \kappa \frac{A_s}{L}$$

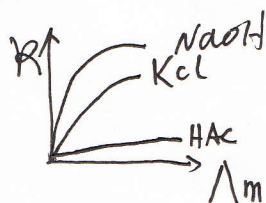
2 电导 κ 一单位面积单位长度的电导。

3 摩尔电导 含有 1mol 溶质的电导。

$$\Lambda_m = \kappa / c$$

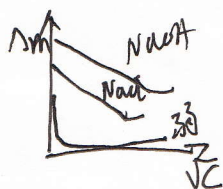
只是数学表达, 不能用此理解。

4 κ 和 Λ_m 与浓度的关系。



强 先 ↑ 后 ↓ 有极值

弱 一直 ↑ 水 ↑



对强 在 $c \rightarrow 0$ 时 Λ_m 与 κ 为线性关系。

对弱 $c \rightarrow 0$ Λ_m 上升很快 无限

$$\text{对强 } c \rightarrow 0 \quad \Lambda_m = \Lambda_m^\infty + A\sqrt{c}$$

无限稀释电导
极限电导

5 柯尔劳施离子独立运动定律。

离子在无限稀溶液中 Λ_m^∞ 的值是恒定的。

$$\Lambda_m^\infty = \nu_+ \Lambda_m^\infty + \nu_- \Lambda_m^\infty$$

$$\Lambda_m^\infty(\text{HAc}) = \Lambda_m^\infty(\text{H}^+) + \Lambda_m^\infty(\text{Ac}^-)$$

$$= \Lambda_m^\infty(\text{HCl}) + \Lambda_m^\infty(\text{NaAc}) - \Lambda_m^\infty(\text{NaCl})$$

6 电导(率)测定应用 ① 检查去离子水 ② 电导度, 电导平衡常数

$$\alpha = \frac{\Lambda_m}{\Lambda_m^\infty}$$

$$\alpha = \frac{\Lambda_m}{\Lambda_m^\infty}$$

③ 难溶盐溶度积

$$K_{sp} =$$

非常稀溶液近似法

$$c \approx K / \Lambda_m^\infty$$

④ 电导滴定

数学作业纸

班级:

姓名:

编号:

第

页

三 离子的电迁移

1 电迁移. 离子在外电场下定向移动.

2 离子迁移数: 正离子迁移的电量与总迁移电量之比.

(迁移电量的分数) $t_+ = \frac{Q_+}{Q_+ + Q_-} = \frac{z_+ I_+}{I_+ + I_-} = \frac{z_+}{z_+ + |z_-|}$

$$t_+ + t_- = 1$$

3 离子淌度 u_B . $u_B = v_B/E$

$$Q = zF$$

第二部分 可逆电化学

按如下步骤理解

一 可逆电池热力学

$$\Delta_r G_m = -zEF \quad \Delta_r S_m = zF \left(\frac{dT}{T} \right)_p \quad \Delta_r H_m = zFT \left(\frac{dT}{T} \right)_p$$

$$\Delta_r H_m = \Delta_r G_m + T \Delta_r S_m$$

能斯特方程 $\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln \gamma_B(a_B)^{v_B}$

$$-zEF = -zE^\ominus F$$

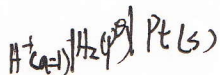
$$E = E^\ominus - \frac{RT}{zF} \ln \gamma_B(a_B)^{v_B}$$

$$E^\ominus = \frac{RT}{zF} \ln K^\ominus$$

二 电极电势.

$$E = E_+ - E_-$$

1 标准氢电极



2 氢标电势. (标准电势)

标准氢电极 || 待测电极.

电极分类 第一类电极: 金属-离子电极. eg. 金属-金属离子电极. $Ag^+(aq) | Ag(s) \rightarrow Ag \rightleftharpoons Ag^+ + e^-$

数学作业纸

班级:

姓名:

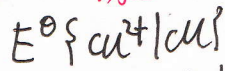
编号:

第

页

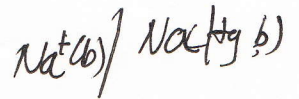
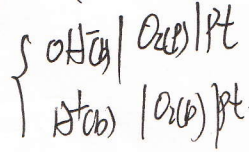
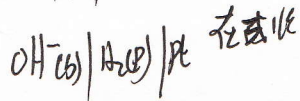
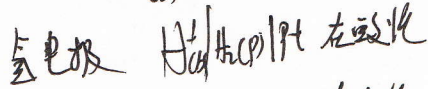


物质浓度要平衡

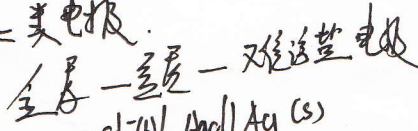


氧电极

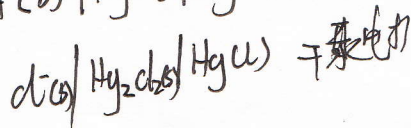
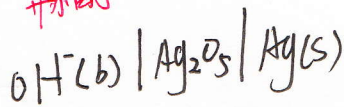
汞齐电极



等=美电极

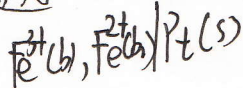


升高



等=美电极

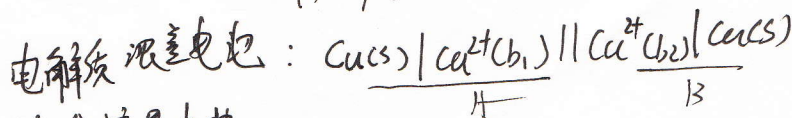
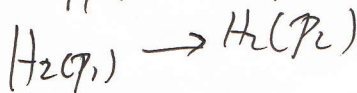
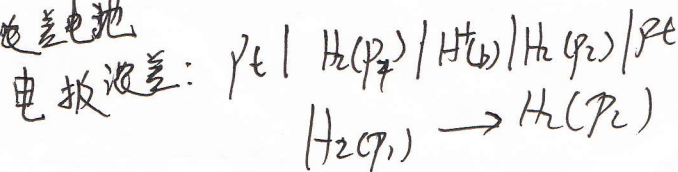
氧化还原电极



2+电极

$$E \{ \text{Cu}^{2+} | \text{Cu} \} = E^\ominus \{ \text{Cu}^{2+} | \text{Cu} \} - \frac{RT}{ZF} \ln \frac{a_{\text{Cu}}}{a_{\text{Cu}^{2+}}} \quad \text{经氧化}$$

4液差电池



液相界面电势

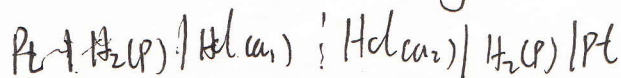
要求是大高

A ! B

$$Z = Z_c + Z_j$$

1-1型

$$Z_j = (t_+ - t_-) \frac{RT}{F} \ln \frac{c_1}{c_2}$$



数学作业纸

班级:

姓名:

编号:

第

页

任意

$$E_j = \left(\frac{t_+}{2F} + \frac{t_-}{2F} \right) \frac{RT}{z} \ln \frac{a_1}{a_2}$$

浓度 - 电解质浓度不同. ~~② 教材无~~

$KCl(aq), KNO_3(aq)$

$$E_j = \frac{RT}{2F} \ln \frac{\lambda_{m1}}{\lambda_{m2}}$$

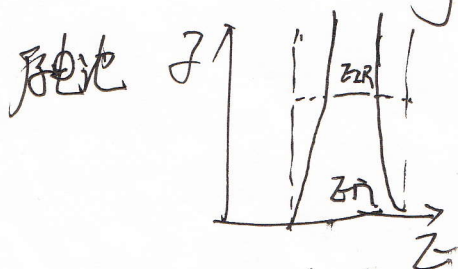
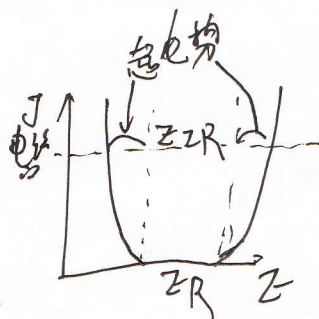
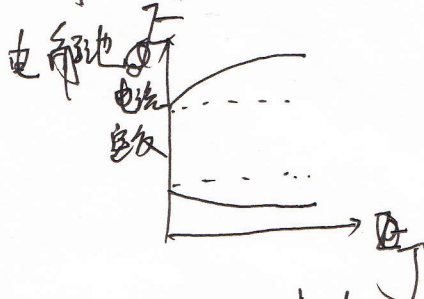
第三部分 不可逆电化学

1 电解电压

2 过电势 $E_R = E_{ZR}$ $\eta = |E_R - E_{ZR}|$ 过电势永远是正的.

$$\eta = \eta_+ + \eta_-$$

阴更阴, 阳更阳.



3 金属离子的电分解.

阴极: 氢析出

$$E(\text{电极}) = E^0(\text{电极}) - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{H^+}}{a_{H_2}}$$

$$= E^0(\text{电极}) + \frac{0.059}{z} \ln \frac{a_{H_2}}{a_{H^+}}$$

25℃ 0.2V 35℃ 0.14V 15℃ 0.42V

$$\frac{0.059}{z} \times \dots$$

数学作业纸

班级:

姓名:

编号:

第

页

五 化学动力学

一 化学反应速率方程

1 化学反应速率的表示方法.



反应物的消耗速率: $r_R = - \frac{dn_R}{dtV}$ 单位: 摩尔/升·秒

$$\checkmark = - \frac{dc_R}{dt}$$

生成物的生成速率

$$r_P = \frac{dn_P}{dt} \cdot \frac{1}{V} \checkmark = \frac{dc_P}{dt}$$

$$\text{反应速率 } r = \frac{d\xi}{dt} \cdot \frac{1}{V}$$

$$d\xi = \frac{dn_B}{\nu_B}$$

$$r = \frac{r_B}{a} = \frac{r_P}{b} = \frac{r_{\xi}}{\nu_{\xi}}$$

气相反应: $r_B = - \frac{dp_B}{dt}$

$$r_{p,R} = - \frac{dp_R}{dt}$$

$$r_{p,P} = \frac{dp_P}{dt}$$

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

$$r_{p,B} = \frac{dp_B}{dt} = \frac{dc_B}{dt} \cdot RT = RT \cdot r_B$$

2 反应速率方程: $r = f(c_A, c_B, t, T) = f(T) \cdot f(c_A, c_B)$ 动力学模型

微分速率方程: $r = f(c_A, c_B)$

积分速率方程: $c_B = f(t)$

数学作业纸

班级:

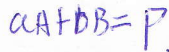
姓名:

编号:

第

页

(1) 基元反应速率方程



$$r = k C_A^a C_B^b \text{ — 质量作用定律}$$

$$\eta = a + b \text{ — 反应分子数} \leq 3$$

↓ 反应级数

(2) 化学计量反应速率方程的一般形式

$$r = k C_A^{\eta_A} C_B^{\eta_B} \quad \eta_A + \eta_B \text{ — 反应级数}$$

经验方程 / 在动力学方程

二 具有简单级数的反应

只说为简单级数并没有说是基元反应

$$(\text{mol} \cdot \text{m}^{-3})^{1-\eta} \cdot \text{s}^{-1}$$

零级反应

$$r = -\frac{dC_A}{dt} = k_A C_A^0 = k_A \quad k_A \text{ 单位 } [\text{C}] \cdot \text{s}^{-1} \text{ 从这看反应级数}$$

$$C_{A,0} - C_A = k_A t$$

$$\text{当 } C_A = \frac{C_{A,0}}{2} \text{ 时 } t_{1/2} = \frac{C_{A,0}}{2k_A} \text{ 半衰期与初始浓度成正比}$$

2 一级反应

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

$$\ln \frac{C_{A,0}}{C_A} = k_A t$$

$$k_A / \text{s}^{-1} \quad t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_A} \text{ 半衰期与初始浓度无关}$$

3 二级反应

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

$$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A,0}} = k_A t$$

$$k_A / [\text{C}]^{-1} \text{s}^{-1} \quad t_{1/2} = \frac{1}{C_{A,0} k_A} \text{ 与初始浓度成反比}$$

4 n 级反应

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_A C_A^{\frac{1}{n-1}} \left(\frac{1}{C_A^{n-1}} - \frac{1}{C_{A,0}^{n-1}} \right) = k_A t$$

$$k_A / [\text{C}]^{1-n} \text{s}^{-1} \quad t_{1/2} = \frac{2^{1/n} - 1}{(n-1) k_A C_{A,0}^{1/n}} \text{ 与 } C_{A,0} \text{ 成正比}$$

$$\frac{1}{C_A^{n-1}} - \frac{1}{C_{A,0}^{n-1}} = (n-1) k_A t$$

三

数学作业纸

班级:

姓名:

编号:

第

页

二 反应级数的确定

1 实验的设计

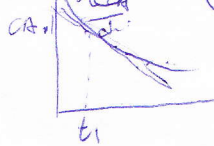
按比例投料 $AA + BB \rightarrow P$

$C_{A,0} \cdot C_{B,0} = a:b \Rightarrow$ 任意投 $C_A/C_B = a/b$

$$- \frac{dC_A}{dt} = K C_A^{n_A} C_B^{n_B} = K C_A^{n_A} \left(\frac{b}{a} C_A\right)^{n_B} = K \left(\frac{b}{a}\right)^{n_B} C_A^{n_A + n_B} = K' C_A^{n_A + n_B}$$

大过量投料 $C_{B,0}$ 大过量 $-\frac{dC_A}{dt} = K_A C_A^{n_A} C_{B,0}^{n_B} = K'_A C_A^{n_A} \quad n_B = n - n_A$

2 微分法 $(C_{A,i}, t_i)$



$$\ln \left(-\frac{dC_A}{dt} \right) = \ln K_A + n \ln C_A$$

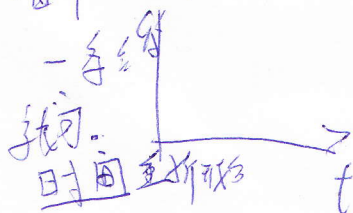
$\left[\left(-\frac{dC_A}{dt} \right)_i, C_{A,i} \right]$

3 积分法/尝试法/代数法

代入各个公式试, 哪为线性哪为试合

4 半衰期法 利用半衰期法.

看半衰期与初始浓度的关系.

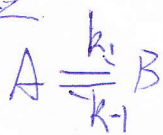


$$\ln t_{1/2} = \ln \left[\frac{2^{n-1}}{(n-1) K_A} \right] - (n-1) \ln C_{A,0}$$

	$A = B$
$t=0$	$C_{A,0} \quad 0$
$t=\lambda$	$C_{A,0} \quad C_{B,e}$
	$C_A \quad C_{A,0} - C_A$

三 典型复合反应

可逆反应



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

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

平衡时: $k_1 C_A = k_{-1} C_B$

$$C_{B,e} = \frac{k_1}{k_{-1}} C_{A,e}$$

平衡常数 $K_c = \frac{C_{B,e}}{C_{A,e}} = \frac{k_1}{k_{-1}}$

$$-\frac{dC_A}{dt} = (k_1 + k_{-1}) (C_A - C_{A,e})$$

数学作业纸

班级:

姓名:

编号:

第

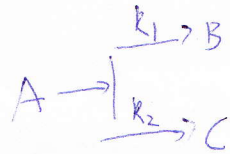
页

$$\ln \frac{C_{A,0} - C_{A,e}}{C_A - C_{A,e}} = (k_1 + k_{-1})t$$

$$t/2 \quad C_A - C_{A,0} = \frac{1}{2} (C_{A,0} - C_{A,e}) \text{ 时前 } \text{一级一定要掌握}$$

$$t/2 = \ln 2 / (k_1 + k_{-1})$$

二 平衡反应



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

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

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

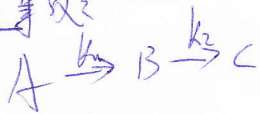
$$\frac{dC_B}{dt} = \frac{dC_C}{dt}$$

$$\frac{C_B}{k_1} = \frac{C_C}{k_2}$$

$$\frac{C_B}{C_C} = \frac{k_1}{k_2}$$

前提: 二级投下
平衡常数之比为反应速率之比

三 连续反应



$$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A$$

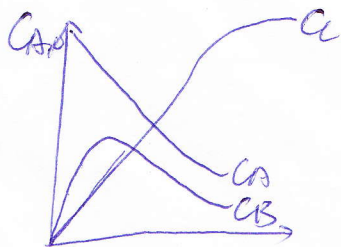
$$\ln \frac{C_{A,0}}{C_A} = k_1 t$$

$$C_A = C_{A,0} e^{-k_1 t}$$

$$\frac{dC_B}{dt} = k_1 C_A - k_2 C_B = k_1 C_{A,0} e^{-k_1 t} - k_2 C_B \quad C_B = C_{A,0} \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

$$C_{A,0} = C_A + C_B + C_C \quad C_C = C_{A,0} - C_B - C_C$$

$$C_C = C_{A,0} \left[1 - \frac{1}{k_2 - k_1} (k_2 e^{-k_1 t} - k_1 e^{-k_2 t}) \right]$$



$$\text{当 } \frac{dC_B}{dt} = 0 \text{ 时 } \text{达到生成物B}$$

$$C_{A,0} \frac{k_1}{k_2 - k_1} [e^{-k_1 t} (-k_1) + e^{-k_2 t} k_2] = 0$$

$$k_2 e^{-k_2 t} = k_1 e^{-k_1 t}$$

$$\ln k_2 - k_2 t = \ln k_1 - k_1 t$$

$$t = \frac{\ln k_2 / k_1}{k_2 - k_1}$$

数学作业纸

班级:

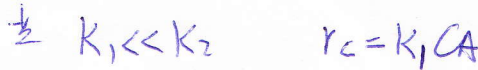
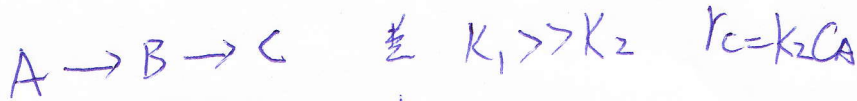
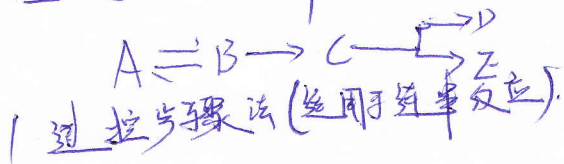
姓名:

编号:

第

页

四 复合反应速率方程的近似方法

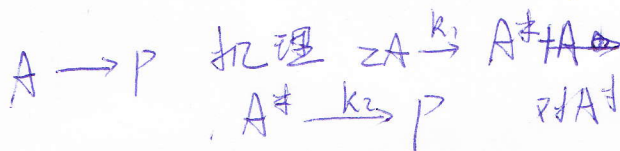


$$\frac{dC_C}{dt} = k_1 C_A \quad C_A = C_{A0} - C_C$$

2 平衡近似 可逆反应 $A \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} B \rightleftharpoons[k_{-2}]{k_2} C$ (快平衡) (慢平衡) 任意时刻都处于平衡状态

$$\frac{dC_C}{dt} = k_2 C_B \frac{k_1}{k_{-1}} = k_2 \frac{C_B}{C_A} \Rightarrow C_B = K C_A$$

3 稳态假设 高活性中间产物 $\frac{dC_B}{dt} = 0$ $C_B \rightarrow 0$ B 活性很高



对A应用稳态近似 $\frac{d[A^*]}{dt} = k_1 [A]^2 - k_{-1} [A^*][A] - k_2 [A^*] = 0$

$$[A^*] = \frac{k_1 [A]^2}{k_{-1} [A] + k_2}$$

$$r_p = k_2 [A^*] = \frac{k_1 k_2 [A]^2}{k_{-1} [A] + k_2}$$

五 反应速率理论

解法 (KT)

阿伦尼乌斯方程

$$k = A e^{-E_a/RT}$$

A - 指前因子 与碰撞的频率有关。
 E_a - 活化能: 常数 不随温度而改变

def $E_a = RT^2 \frac{d \ln k}{dT}$ (以温度为目的)

(K_p, A) 不是

反应需要能量
B 碰撞需要一定能力
B 空间位置问题

气体碰撞的简单碰撞理论 (无需推论)

$$r = Z_{AB} \alpha \cdot P$$

$$r = \pi d_{AB}^2 L \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \mu}} e^{-E_c/RT} C_A C_B$$

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

$$E_a = E_c + \frac{1}{2} RT$$

活化能是温度的函数

数学作业纸

班级:

姓名:

编号:

第

页

$E_a > 40 \text{ kJ/mol}$ 反应要活化能

3 过渡态理论

掌握思想 结论不重要

势能面 中间活化络合物

六 光化反应

$A_2 \xrightarrow{\text{光}} 2A$

$A_2 \xrightarrow{k_1 h\nu} A_2^*$ 初级过程

- 一个光子只能活化一个分子

$A_2^* \rightarrow 2A$ 次级过程

$A_2^* \rightarrow A_2$ 淬灭

$$\frac{d[A_2^*]}{dt} = k_1 I_a - k_2 [A_2^*]$$

$V_1 = k_1 I_a$ 因为外界

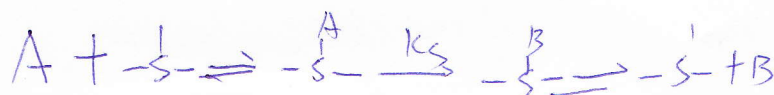
可以不管 $\Delta_r G_m < 0$



$$r = k_1 I_a - k_2 [A_2^*]$$

七 气相催化反应

单分子反应 $A + X \rightleftharpoons AX$



$$r = k_5 Q_A$$

$$Q_A = \frac{b_A P_A}{1 + b_A P_A + b_B P_B}$$

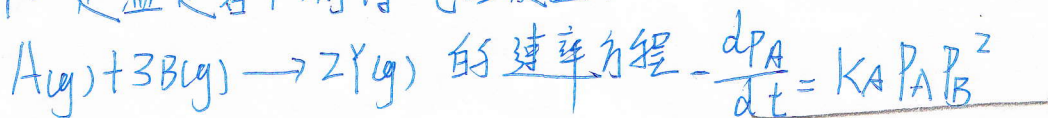
2 双分子反应

L-H 机理

$$Q_A = \frac{k_P A P_A}{(1 + b_A P_A + b_B P_B)^2}$$

$$r = k_5 Q_A P_B = \frac{k_5 b_A P_A P_B}{1 + b_A P_A + b_B P_B}$$

加1: 定温定容下测得气相反应.



720K, $P_{A,0} = 1333 \text{ Pa}$ $P_{B,0} = 3999 \text{ Pa}$ 测得的气压随时间的初始反应速率

$-\left(\frac{dP_{总}}{dt}\right)_{t=0} = 200 \text{ Pa} \cdot \text{min}^{-1}$

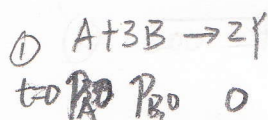
$\frac{P_{A,0}}{P_{B,0}} = \frac{V_A/V_B = P_A/P_B = \frac{1}{3}}$

① 求 $\left(\frac{dP_A}{dt}\right)_{t=0} = ?$ $K_A = ?$ 气体的反应一半时所需的时间?

② 已知 $E_a = 83.14 \text{ kJ/mol}$ 求 800K, $P_{A,0} = P_{B,0} = 2666 \text{ Pa}$ 时

2.666Pa 时的 $-\left(\frac{dP_A}{dt}\right)_{t=0} = ?$ $-\left(\frac{dP_A}{dt}\right)_{t=0} = ?$

K_A 是 $K_{p,A}$ 进行活化能计算时转换成 K_c , 然后自己求



$\frac{1}{P_A^2} - \frac{1}{P_{A,0}^2} = 18 K t$ $t = 19.995 \text{ min}$
 $t_{1/2} = \frac{2^2 - 1}{2 \times 9 P_{A,0}^2} \ln 2$ 20 min

$t=0$ P_A $P_{B,0} = 3(P_{A,0} - P_A)$ $2(P_{A,0} - P_A)$

② 反应级数为 2 级 $K_{A,p} = K_{A,c} (RT)$

$P_{总} = 2P_A + 2P_{A,0}$

$\ln \frac{K_{A,c}(300)}{K_{A,c}(720)} = \ln \frac{K_{A,p}(300)(300)^2}{K_{A,p}(720)(720)^2} = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{300} - \frac{1}{720} \right)$

$-\frac{dP_{总}}{dt} = -2 \frac{dP_A}{dt}$

$K_{A,p}(300) = 1.524 \times 10^{-8} \text{ Pa}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$

$\left(\frac{dP_A}{dt}\right)_{t=0} = 100 \text{ Pa} \cdot \text{min}^{-1}$

$-\left(\frac{dP_A}{dt}\right)_{t=0} = 1.524 \times 10^{-8} \times 2666 \cdot 2666^2$

$100 = K_A \cdot 133 \cdot 3999^2$

$K_A = 4.64 \times 10^{-9} \text{ Pa}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$

故其为 2 级反应.

六 统计热力学

一 微观性质

1 粒子系统

相依子: 子之间相互作用

$$U = \sum u_i + \langle \epsilon_i \rangle \rightarrow \text{相互作用}$$

独立子 无

所有子的能量相加为系统能量。 我们研究独立子

可别粒子

等同粒子

2 分子运动状态 记下公式

① 平动能 (三维平动子)

$$\epsilon_t = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right) \quad n \text{ 平动量子数}$$

如果 $a=b=c$ 则 $\epsilon_t = \frac{h^2}{8m} \frac{1}{a^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$ $n_x, n_y, n_z \rightarrow 1, 2, 3, 4, \dots$ 取值范围

量子化, 一不连续 量子数 n_x, n_y, n_z

一个能级所对应的量子数叫简并度

$$p_{200}, p_{020}, p_{002}$$

② 转动能级 $\epsilon_r = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1)$ J 一转动量子数 $J=0, 1, 2, 3, \dots$

I 一转动惯量 $I = \mu r^2$

对原子转动元

$$g_r J = 2J + 1$$

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

折线是

两核间的距离

③ 振动 (一维谐振子模型)

$$\epsilon_v = \left(\frac{1}{2} + v \right) h\nu$$

$$\epsilon_v = \left(\frac{1}{2} + v \right) h\nu$$

简并 $g_v = 1$

振动量子数 $1, 2, 3, \dots$

④ 电子运动和核运动

通称量子 一直在量子

$$g_{e,0} = \text{常数}$$

$$g_{n,v} = \text{常数}$$

对不同的来说 g 不同

① 能级的间隔

$$\Delta \epsilon_t < \Delta \epsilon_r < \Delta \epsilon_v < \Delta \epsilon_e < \Delta \epsilon_n$$

弱
一般运动

↓
电子运动

② $\epsilon = \epsilon_t + \epsilon_r + \epsilon_v + \epsilon_e + \epsilon_n$ 对单 $\epsilon = \epsilon_t + \epsilon_e + \epsilon_n$

3 对 NUV 确定的系统

$$N = \sum_i n_i \quad U = \sum_i n_i \epsilon_i \quad i\text{-能级}$$

状态分布, N 个分子分布在量子态上.

量子谐振子, $U \approx q_i \epsilon_i$, 同大位置振动

能级分布.

(2) 能级分布的微观状态数 W_D

$$W_D(\text{速}) = N! \prod_i \frac{q_i^{n_i}}{n_i!}$$

$$W_D(\text{高}) = \prod_i \frac{(n_i + q_i - 1)!}{n_i! (q_i - 1)!}$$

温度足够低 $W_D \approx \prod_i \frac{q_i^{n_i}}{n_i!}$

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

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

$1/N!$ — 归一化修正因子

(3) 平衡假设 $\Omega = \sum_i W_D$ 为状态数 $P = 1/\Omega$

$$P_D = \frac{W_D}{\Omega}$$

(4) 提取最大项原理

最概然分布 (最可几分布)

$N > 10^{23} \quad \ln \Omega = \ln W_{\max} \quad \Omega \text{ 与 } W_{\max} \text{ 相等.}$

4 玻尔兹曼分布定律

$$d\ln W_D = 0$$

约束条件 $N = \sum_i n_i$
 $U = \sum_i n_i \epsilon_i$

$$S = k \ln \Omega - \text{熵与能量成正比}$$

$$S = k \ln \Omega = k \ln \omega_{\max}$$

$$\text{统计} \quad n_i = \frac{N}{\sum g_i e^{-\epsilon_i/kT}} g_i e^{-\epsilon_i/kT}$$

$$\frac{n_i}{N} = \frac{g_i e^{-\epsilon_i/kT}}{\sum g_i e^{-\epsilon_i/kT}} \quad \text{波因子} \quad \text{有效能量}$$

$$\text{配分函数} \quad q = \sum_i g_i e^{-\epsilon_i/kT} \quad \text{一能级}$$

$$q = \sum_i e^{-\epsilon_i/kT} \quad \text{能级数}$$

$$q = q_t \cdot q_r \cdot q_v \cdot q_e \cdot q_n \quad \text{折因子之积}$$

二 配分函数的计算

$$\Delta \epsilon_t = 10^{-19} \text{ kJ}$$

$$\Delta \epsilon_r = 10^{-2} \text{ kJ}$$

$$\Delta \epsilon_v = 10 \text{ kJ}$$

$$\Delta \epsilon_e > 100 \text{ kJ}$$

$$\Delta \epsilon_n \text{ 更大}$$

$$\text{1 转动} \quad q_t \approx q_r \quad q_t = \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} V$$

$$\text{2 转动} \quad q_r = \frac{I}{\Theta_r \sigma}$$

$$\Theta_r = \frac{h^2}{8\pi^2 I k} \quad \text{转动特征温度}$$

σ 叫对称数, 异核双原子分子 $\sigma=1$
同核双原子分子 $\sigma=2$

$$\text{3 振动} \quad \Theta_v = \frac{h\nu}{k} \quad \text{振动特征温度}$$

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

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

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

$$\frac{10^{-19} \text{ kJ}}{10^{-2} \text{ kJ}} = 10 \text{ kJ}$$

$$\Delta \epsilon_t = 10^{-19} \text{ kJ} \quad 10 \text{ kJ}$$

$$\Delta \epsilon_r = 10^{-2} \text{ kJ}$$

$$\Delta \epsilon_v = 10 \text{ kJ} \quad \Theta_v = \frac{h\nu}{k}$$

$$q_t = \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} V$$

$$\Theta_r = \frac{h^2}{8\pi^2 I k}$$

$$\Theta_v = \frac{h\nu}{k}$$



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

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

三、系统内能与配分函数的关系。

独立离域子:

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

$$S = -\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V$$

$$S = -k \ln \frac{q^N}{N!} + kT \left(\frac{\partial \ln q^N}{\partial T}\right)_V$$

$$U = A + TS$$

$$= kT^2 \left(\frac{\partial \ln q^N}{\partial T}\right)_V$$

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

$$H = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right)_V + NkTV \left(\frac{\partial \ln q}{\partial V}\right)_T$$

$$G = -kT \ln \left(\frac{q^N}{N!}\right) + NkTV \left(\frac{\partial \ln q}{\partial V}\right)_T$$

$$A = U - TS$$

↑
统计力学

$$dA = -SdT - PdV$$

$$P = -\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T \quad S = \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V$$

$$G = A + PV \quad H = G + TS$$

$$U = H - PV$$

四 在理想气体中的应用

1 能量零点: 基态能.

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

$$\text{对 } q \text{ 的影响 } q^0 = \sum_i g_i e^{-\varepsilon_i^0 / kT} = \sum_i g_i e^{-(\varepsilon_i - \varepsilon_0) / kT} = \sum_i g_i e^{\varepsilon_i / kT} e^{-\varepsilon_0 / kT}$$

$$q^0 = e^{\varepsilon_0 / kT} q$$

$$q_t^0 \approx q_t \quad q_r^0 = q_r \quad q_v^0 \neq q_v$$

对 n_i 的影响

$$n_i^0 = \frac{N}{q} g_i e^{-\varepsilon_i / kT}$$

能量的零点点对对 n_i 不影响

对热力学量的影响

$$U = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right) \quad U^0 = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q^0}{\partial T} \right) = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln (q e^{\varepsilon_0 / kT})}{\partial T} \right) \\ = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right) - \frac{\varepsilon_0}{RT^2}$$

$$U^0 = U - N\varepsilon_0 \quad U^0 = U - U_0$$

$$H^0 = H - U_0$$

$$A^0 = A - U_0$$

$$G^0 = G - U_0$$

$$S^0 = S$$

$$C_p^0 = C_p$$

理想气体——可独立运动的粒子系统.

$$\text{无内部结构 } q = q_t$$

$$\text{单原子 } q = q_t q_r q_v$$

$$\text{双原子 } q = q_t q_r q_v q_e q_n$$

方法①证明 $PV = nRT$

$$P = - \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_T$$

$$= + K T \left(\frac{\partial \ln q^N}{\partial V} \right)_T$$

$$= + N K T \left(\frac{\partial \ln q}{\partial V} \right)_T \quad q = q_t q_r q_w q_e q_m$$

$$= + N K T \left(\frac{\partial \ln q_t}{\partial V} \right)_T \quad q_t = \left(\frac{2\pi m K T}{h^2} \right)^{3/2} V$$

$$= + N K T \left(\frac{\partial \ln V}{\partial V} \right)_T$$

$$= + \frac{N K T}{V} \quad \therefore PV = N K T \quad PV = n K L T$$

$$R = K L$$

② $U = N K T^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_V$

$$q = q_t q_r q_w q_e q_m$$

$$= N K T^2$$

$$U = U_t + U_w + U_r + U_e + U_m$$

$$= N K T^2 \left(\frac{\partial \ln q_t}{\partial T} \right)_V + N K T^2 \left(\frac{\partial \ln q_w}{\partial T} \right)_V + N K T^2 \left(\frac{\partial \ln q_r}{\partial T} \right)_V + N K T^2 \left(\frac{\partial \ln q_e}{\partial T} \right)_V + N K T^2 \left(\frac{\partial \ln q_m}{\partial T} \right)_V$$

$$= N K T^2 \left(\frac{\partial \ln T^{3/2}}{\partial T} \right)_V$$

$$= \frac{3}{2} N K T$$

$$U_m = \frac{3}{2} R T$$

③ $C_{V,m} = \left(\frac{\partial U_m}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} R$



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

$$A_t = -kT \ln \frac{q^N}{N!} \text{ 也属于平动数}$$

$$A_r = -kT \ln q_r$$

A

数学作业纸

班级:

姓名:

编号:

第

页

(七) 表面化学和胶体化学.

表面现象

一 气-液表面.

表面张力 $\gamma = \frac{dF}{dL}$

表面功 $\delta W' = \gamma \cdot dL \cdot dA = \gamma \cdot dA_s$ (增加单位面积所需要的功) \rightarrow 表面能 g :

$dG_{T,P} \leq \delta W$ 可逆 $dG_{T,P} = \delta W' \quad \gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial A_s} \right)_{T,P}$ 增加单位表面积引起系统 G 函数的增加

$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i + \gamma dA_s$
单相

多相平衡

+ 表面

$\gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial A_s} \right)_{T,P} = \left(\frac{\partial A}{\partial A_s} \right)_{T,V} = \left(\frac{\partial u}{\partial A_s} \right)_{S,V} = \left(\frac{\partial h}{\partial A_s} \right)_{S,P}$

影响因素: 本质是分子间受力不均性。

物性: 极性 > 非极性 (表面能) 极性 > 非极性

(2) 温度 $T \uparrow$ 表面张力 $\gamma \downarrow$

(3) 压力 $P \uparrow$ 表面 $\gamma \downarrow$

(4) 溶质

2 弯曲液面下附加压力.

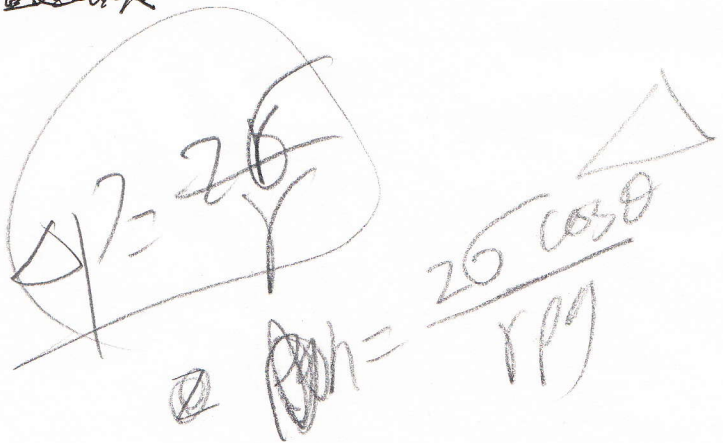
Laplace $\Delta P = \frac{2\gamma}{r}$ $r \rightarrow$ 半径

Young-Laplace $\Delta P = \gamma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right)$

气泡 (P) $P = P_0 + 2\Delta P$ 两个面

毛细现象 $\Delta P = \rho g h = \frac{2\gamma}{r} = \frac{2\gamma \cos \theta}{r}$

$h = \frac{2\gamma \cos \theta}{\rho g r}$



数学作业纸

班级:

姓名:

编号:

第

页

开尔文方程——微小液滴的饱和蒸气压

$$dq = -s dT + v dp$$

$$T \quad g = \int G_m(l) = G_m(g) \quad dG_m(l) = dG_m(g)$$

$$V_m(l) dp_l = V_m(g) dp_g$$

$$\frac{M}{p} dp_g = \frac{RT}{p_g} dg \quad \frac{M}{p} \Delta p_l =$$

$$\int_{p_0}^{p_r} \frac{M}{p} dp_l = \int_{p_0}^{p_r} \frac{RT}{p} dg \quad \frac{2\gamma M}{p_r} = \frac{M}{p} \Delta p = RT \ln p_r/p_0 \quad RT \ln p_r/p_0 = \frac{2\gamma M}{p_r}$$

H ₂ O	1/m	10 ⁻⁵	10 ⁻⁸	10 ⁻⁹
p _r /p ₀		1.001	1.114	2.937

$$\frac{2\gamma M}{p_r RT} = \frac{2\gamma M}{p_r RT}$$

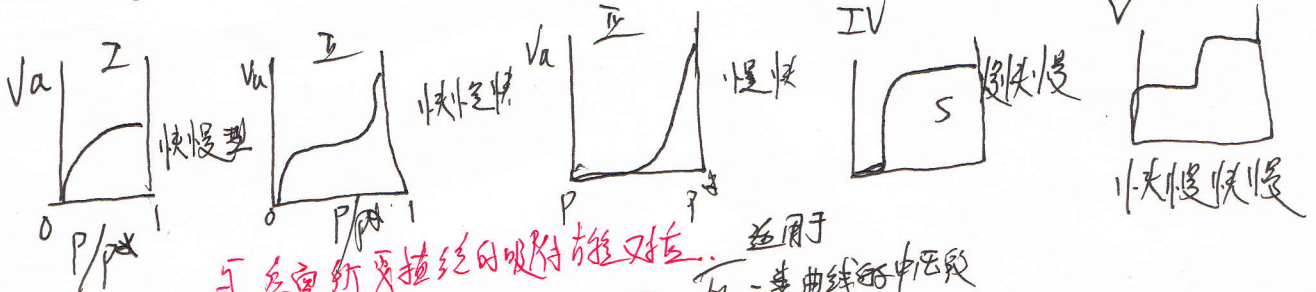
新相生成 很困难 → 导致一些亚稳态

二气固表面

吸附:

物理吸附: 范德瓦耳斯力, 多层, 无选择性, 吸附热小 (接近于液气的凝聚热)
化学吸附: 化学键力, 单层, 选择性, 吸附热大

吸附量 $n_a = \frac{1}{m}$ mol/kg $V_a = \frac{1}{m}$ mol/kg 0°C 1 atm



与总表面积相关的吸附方程对应... 适用于... 每一类曲线中选取

1) Freundlich 方程 $V_a = K P^a$ — 经验方程

2) Langmuir 吸附方程

理论模型 ① 单层吸附 ② 表面均匀 ③ 吸附分子间无作用力 ④ 吸附平衡为动态平衡

$$A_{\text{eqt}} \propto \frac{k_1}{k_1} A^* \quad r_i = k_1 P_A (1 - \theta_A) \quad r_{-1} = k_{-1} \theta_A \quad \text{平衡 } r_i = r_{-1}$$

$$k_1 P_A (1 - \theta_A) = k_{-1} \theta_A \quad \theta_A = \frac{b P_A}{1 + b P_A} \quad b_A = k_1 / k_{-1} \text{ — 吸附平衡常数}$$

$$V_m^a \quad \theta_A = \frac{V_a}{V_m^a} = \frac{b P_A}{1 + b P_A} \quad \frac{1}{V_a} = \frac{1}{V_m^a} + \frac{1}{V_m^a b P_A}$$

数学作业纸

班级: 商经

姓名:

编号:

第

页

表面积 $a_s = \frac{V_m^a}{V_0} L \cdot a_n$

气体吸附

$$\theta_B = \frac{b_B p_B}{1 + b_B p_B}$$

3 BET 方程 — 半理论
多层修正 V_m^a — 单层饱和

三相界面

1 Young 方程

$$\gamma_s = \gamma_{gs} + \gamma_l \cos \theta \Rightarrow \cos \theta = \frac{\gamma_s - \gamma_{gs}}{\gamma_l}$$

2 润湿

状态: $\theta < 90^\circ$ 润湿 $\theta = 0^\circ$ 全润湿
 $\theta > 90^\circ$ 不润湿 $\theta = 180^\circ$ 完全不润湿

过程: $\begin{cases} \text{沾湿} & 0 < \theta < 180^\circ \\ \text{浸湿} & \theta < 90^\circ \\ \text{铺展} & \theta = 0 \end{cases}$

3 固体自溶液中的吸附

$$\eta^a = \frac{V(C_0 - C)}{m} \quad C_0 - \text{配制浓度} \quad C - \text{平衡浓度}$$

$\eta^a > 0$ 正吸附

$\eta^a < 0$ 负吸附

$$\text{稀溶液} \quad \frac{\eta^a}{\eta_m^a} = \frac{bC}{1+bC}$$

4 溶液表面吸附

表面活性剂

T

① 表面张力 γ
② 吸附
③ 润湿



$$\gamma_s = \gamma_{sl} \cos \theta$$

S =

无机盐 负吸附 更在溶液中 正吸附 有利于降低表面张力
表面活性剂 正吸附 更在溶液中 正吸附 有利于降低表面张力

数学作业纸

班级:

姓名:

编号:

第

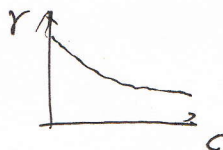
页

吉布斯吸附公式 $\Gamma = -\frac{c}{RT} \frac{d\sigma}{dc}$

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

$$\frac{n^a}{n_m^a} = \frac{KC}{HRC}$$

最大吸附量测定表张力



分散系统 { 分子级分散 溶液、胶体系统
聚集态分散 悬浊液、乳浊液、非均相系统

$$\Gamma = -\frac{c}{RT}$$

分散标准 < 1nm 均相系统 溶液

< 1nm

溶液

X

1nm ~ 100nm

高分子溶液 (纯)

憎液溶胶 分散的胶体

水溶胶 缔合溶胶

广 X 的

粗分散系统

> 100nm

X

胶体性质

1 丁达尔现象

吸收 散射 ~ 波长大于 粒径 光通 400 ~ 760nm

2 布朗运动 热运动

3 沉降平衡

4 电泳 / 电渗

说明胶体带电

5 电动性质

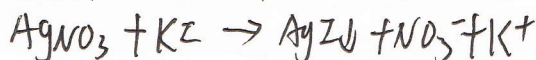
{ 流动电势
沉降电势

AgCl

二 胶体结构

F-P 规则

① 优先吸附与微晶构成元素的离子 ② 优先吸附与微晶构成离子生成沉淀的离子



数学作业纸

班级：

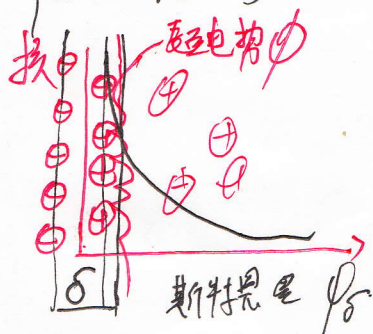
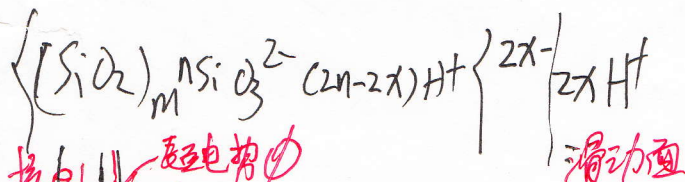
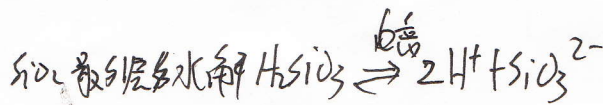
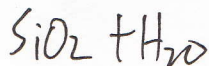
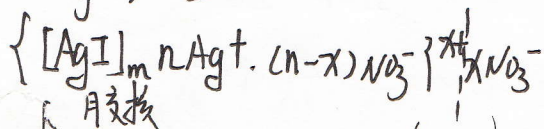
姓名：

编号：

第

页

AgNO₃ 过量



三聚沉手段：①压缩扩散层、②吸附反离子

聚沉值：使胶体发生最低凝聚

聚沉能力：聚沉值的倒数

高价聚沉

①反离子

②反离子价数越高作用越大 (与价数的平方成正比)

③反离子是正离子 正离子易水解

④价高

半径 ↓

越强

反离子不水解 半径 ↓ 聚沉能力越强