

第一章 气体的 pVT 关系

1. 理想气体状态方程式

$$pV = (m/M)RT = nRT \quad \text{或} \quad pV_m = p(V/n) = RT$$

式中 p, V, T 及 n 单位分别为 Pa, m^3 , K 及 mol。 $V_m = V/n$ 称为气体的摩尔体积, 其单位为 $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。
 $R=8.314510 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 称为摩尔气体常数。

此式适用于理想气体, 近似地适用于低压的真实气体。

2. 气体混合物

(1) 组成

$$\text{摩尔分数} \quad y_B (\text{或 } x_B) = n_B / \sum_A n_A$$

$$\text{体积分数} \quad \varphi_B = y_B V_{m,B}^* / \sum_A y_A V_{m,A}^*$$

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

(2) 摩尔质量

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

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

上述各式适用于任意的气体混合物。

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

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

3. 道尔顿定律

$$p_B = y_B p, \quad p = \sum_B p_B \quad \text{适用于任意气体。}$$

$$p_B = n_B RT / V \quad \text{适用于理想气体}$$

4. 阿马加分体积定律

$$V_B^* = n_B RT / p \quad \text{此式只适用于理想气体。}$$

5. 范德华方程

$$(p + a/V_m^2)(V_m - b) = RT \quad (p + an^2/V^2)(V - nb) = nRT$$

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

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

6. 维里方程

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

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

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

适用的最高压力为 1MPa 至 2MPa, 高压下仍不能使用。

7. 压缩因子的定义

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

Z 的量纲为一。压缩因子图可用于查找在任意条件下实际气体的压缩因子。但计算结果常产生较大的误差, 只适用于近似计算。

第二章 热力学第一定律

主要公式及使用条件

1. 热力学第一定律的数学表示式

$$\Delta U = Q + W \quad \text{或} \quad dU = \delta Q + \delta W = \delta Q - p_{\text{amb}} dV + \delta W'$$

规定系统吸热为正, 放热为负。系统得功为正, 对环境做功为负。式中 p_{amb} 为环境的压力, W' 为非体积功。上式适用于封闭体系的一切过程。

2. 焓的定义式

$$H = U + pV$$

3. 焓变

$$(1) \quad \Delta H = \Delta U + \Delta(pV)$$

式中 $\Delta(pV)$ 为 pV 乘积的增量, 只有在恒压下 $\Delta(pV) = p(V_2 - V_1)$ 在数值上等于体积功。

$$(2) \quad \Delta H = \int_1^2 nC_{p,m} dT$$

此式适用于理想气体单纯 pVT 变化的一切过程, 或真实气体的恒压变温过程, 或纯的液体、固体物质压力变化不大的变温过程。

4. 热力学能(又称内能)变

$$\Delta U = \int_1^2 nC_{v,m} dT \quad \text{此式适用于理想气体单纯 } pVT \text{ 变化的一切过程。}$$

5. 恒容热和恒压热

$$Q_V = \Delta U \quad (dV = 0, W' = 0)$$

$$Q_p = \Delta H \quad (dp = 0, W' = 0)$$

6. 热容的定义式

(1) 定压热容和定容热容

$$C_p = \delta Q_p / dT = (\partial H / \partial T)_p$$

$$C_V = \delta Q_V / dT = (\partial U / \partial T)_V$$

(2) 摩尔定压热容和摩尔定容热容

$$C_{p,m} = C_p / n = (\partial H_m / \partial T)_p$$

$$C_{V,m} = C_V / n = (\partial U_m / \partial T)_V$$

上式分别适用于无相变变化、无化学变化、非体积功为零的恒压和恒容过程。

(3) 质量定压热容（比定压热容）

$$c_p = C_p / m = C_{p,m} / M$$

式中 m 和 M 分别为物质的质量和摩尔质量。

(4) $C_{p,m} - C_{V,m} = R$ 只适用于理想气体。

(5) 摩尔定压热容与温度的关系

$$C_{p,m} = a + bT + cT^2 + dT^3$$

式中 a, b, c 及 d 对指定气体皆为常数。

(6) 平均摩尔定压热容

$$\overline{C}_{p,m} = \int_{T_1}^{T_2} C_{p,m} dT / (T_2 - T_1)$$

7. 摩尔蒸发焓与温度的关系

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

$$\text{或} \quad (\partial \Delta_{\text{vap}} H_m / \partial T)_p = \Delta_{\text{vap}} C_{p,p}$$

式中 $\Delta_{\text{vap}} C_{p,m} = C_{p,m}(\text{g}) - C_{p,m}(\text{l})$ ，上式适用于恒压蒸发过程。

8. 体积功

$$(1) \text{ 定义式} \quad \delta W = -p_{\text{amb}} dV \quad \text{或} \quad W = -\sum p_{\text{amb}} dV$$

$$(2) \quad W = -p(V_1 - V_2) = -nR(T_2 - T_1) \quad \text{适用于理想气体恒压过程。}$$

$$(3) \quad W = -p_{\text{amb}}(V_1 - V_2) \quad \text{适用于恒外压过程。}$$

$$(4) \quad W = -\int_{V_1}^{V_2} p dV = -nRT \ln(V_2/V_1) = nRT \ln(p_2/p_1) \quad \text{适用于理想气体恒温可逆过程。}$$

$$(5) \quad W = \Delta U = nC_{V,m}(T_2 - T_1) \quad \text{适用于 } C_{V,m} \text{ 为常数的理想气体绝热过程。}$$

9. 理想气体可逆绝热过程方程

$$(T_2/T_1)^{C_{V,m}} (V_2/V_1)^R = 1$$

$$(T_2/T_1)^{C_{p,m}} (p_2/p_1)^{-R} = 1$$

$$(p_2/p_1)(V_2/V_1)^r = 1$$

上式中, $\gamma = C_{p,m}/C_{V,m}$ 称为热容比 (以前称为绝热指数), 适用于 $C_{V,m}$ 为常数, 理想气体可逆绝热过程 p , V , T 的计算。

10. 反应进度

$$\xi = \Delta n_B / \nu_B$$

上式是用于反应开始时的反应进度为零的情况, $\Delta n_B = n_B - n_{B,0}$, $n_{B,0}$ 为反应前 B 的物质的量。 ν_B 为 B 的反应计量系数, 其量纲为一。 ξ 的量纲为 mol。

11. 标准摩尔反应焓

$$\Delta_r H_m^\theta = \sum \nu_B \Delta_f H_m^\theta(B, \beta) = -\sum \nu_B \Delta_c H_m^\theta(B, \beta)$$

式中 $\Delta_f H_m^\theta(B, \beta)$ 及 $\Delta_c H_m^\theta(B, \beta)$ 分别为相态为 β 的物质 B 的标准摩尔生成焓和标准摩尔燃烧焓。

上式适用于 $\xi=1$ mol, 在标准状态下的反应。

12. $\Delta_r H_m^\theta$ 与温度的关系

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

式中 $\Delta_r C_{p,m} = \sum \nu_B C_{p,m}(B)$, 适用于恒压反应。

13. 节流膨胀系数的定义式

$$\mu_{J-T} = (\partial T / \partial p)_H \quad \mu_{J-T} \text{ 又称为焦耳-汤姆逊系数。}$$

第三章 热力学第二定律

1. 热机效率

$$\eta = -W/Q_1 = (Q_1 + Q_2)/Q_1 = (T_1 - T_2)/T_1$$

式中 Q_1 和 Q_2 分别为工质在循环过程中从高温热源 T_1 吸收的热量和向低温热源 T_2 放出的热。 W 为在循环过程中热机中的工质对环境所作的功。此式适用于在任意两个不同温度的热源之间一切可逆循环过程。

2. 卡诺定理的重要结论

$$Q_1/T_1 + Q_2/T_2 \begin{cases} = 0, \text{可逆循环} \\ < 0, \text{不可逆循环} \end{cases}$$

任意可逆循环的热温商之和为零，不可逆循环的热温商之和必小于零。

3. 熵的定义

$$dS = \delta Q_r / T$$

4. 克劳修斯不等式

$$dS \begin{cases} = \delta Q/T, \text{可逆} \\ > \delta Q/T, \text{不可逆} \end{cases}$$

5. 熵判据

$$\Delta S_{\text{iso}} = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{amb}} \begin{cases} > 0, \text{不可逆} \\ = 0, \text{可逆} \end{cases}$$

式中 iso, sys 和 amb 分别代表隔离系统、系统和环境。在隔离系统中，不可逆过程即自发过程。可逆，即系统内部及系统与环境之间皆处于平衡态。在隔离系统中，一切自动进行的过程，都是向熵增大的方向进行，这称之为熵增原理。此式只适用于隔离系统。

6. 环境的熵变

$$\Delta S_{\text{amb}} = Q_{\text{amb}} / T_{\text{amb}} = -Q_{\text{sys}} / T_{\text{amb}}$$

7. 熵变计算的主要公式

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q_r}{T} = \int_1^2 \frac{dU + pdV}{T} = \int_1^2 \frac{dH - Vdp}{T}$$

对于封闭系统，一切 $\delta W = 0$ 的可逆过程的 ΔS 计算式，皆可由上式导出

$$(1) \quad \Delta S = n C_{V,m} \ln(T_2 / T_1) + n R \ln(V_2 / V_1)$$

$$\Delta S = n C_{p,m} \ln(T_2 / T_1) + n R \ln(p_1 / p_2)$$

$$\Delta S = n C_{V,m} \ln(p_2 / p_1) + n C_{p,m} \ln(V_2 / V_1)$$

上式只适用于封闭系统、理想气体、 $C_{V,m}$ 为常数，只有 pVT 变化的一切过程

$$(2) \quad \Delta S_T = n R \ln(V_2 / V_1) - n R \ln(p_2 / p_1)$$

此式适用于 n 一定、理想气体、恒温过程或始末态温度相等的过程。

$$(3) \quad \Delta S = n C_{p,m} \ln(T_2 / T_1)$$

此式适用于 n 一定、 $C_{p,m}$ 为常数、任意物质的恒压过程或始末态压力相等的过程。

8. 相变过程的熵变

$$\Delta_{\alpha}^{\beta} S = \Delta_{\alpha}^{\beta} H / T$$

此式使用于物质的量 n 一定，在 α 和 β 两相平衡时衡 T , p 下的可逆相变化。

9. 热力学第三定律

$$\lim_{T \rightarrow 0} S_m^*(\text{完美晶体}) = 0 \quad \text{或} \quad S_m^*(\text{完美晶体}, 0K) = 0$$

上式中符号 $*$ 代表纯物质。上述两式只适用于完美晶体。

10. 标准摩反应熵

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

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

上式中 $\Delta_r C_{p,m} = \sum_B \nu_B C_{p,m}(B)$ ，适用于在标准状态下，反应进度为 1 mol 时，任一化学反应在

任一温度下，标准摩尔反应熵的计算。

11. 亥姆霍兹函数的定义

$$A = U - TS$$

$$12. \quad dA_T = \delta W_r' \quad \text{此式只适用 } n \text{ 一定的恒温恒容可逆过程。}$$

13. 亥姆霍兹函数判据

$$\Delta A_{T,V} \begin{cases} = 0, \text{平衡} \\ < 0, \text{自发} \end{cases} \quad \text{只有在恒温恒容，且不做非体积功的条件下，才可用 } \Delta A \text{ 作为过}$$

程的判据。

14. 吉布斯函数的定义

$$G = H - TS$$

$$15. \quad dG_{T,p} = \delta W_r' \quad \text{此式适用恒温恒压的可逆过程。}$$

16. 吉布斯函数判据

$$\Delta G_{T,p} \begin{cases} = 0, \text{平衡} \\ < 0, \text{自发} \end{cases}$$

只有在恒温恒压，且不做非体积功的条件下，才可用 ΔG 作为过程的判据。

17. 热力学基本方程式

$$dU = T dS - p dV$$

$$dH = T dS + V dp$$

$$dA = -S dT - p dV$$

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

热力学基本方程适用于封闭的热力学平衡系统所进行的一切可逆过程。说的更详细些，它们不仅适用于一定量的单相纯物质，或组成恒定的多组分系统发生单纯 p, V, T 变化的过程。也可适用于相平衡或化学平衡的系统，由一平衡状态变为另一平衡态的过程。

18. 克拉佩龙方程

$$dp/dT = \Delta_{\alpha}^{\beta} H_m / (T \Delta_{\alpha}^{\beta} V_m)$$

此方程适用于纯物质的 α 相和 β 相的两相平衡。

19. 克劳修斯-克拉佩龙方程

$$d \ln(p/[p]) = (\Delta_{\text{vap}} H / RT^2) dT$$

$$\ln(p_2/p_1) = (\Delta_{\text{vap}} H_m / R)(1/T_1 - 1/T_2)$$

此式适用于气-液（或气-固）两相平衡；气体可视为理想气体； $V_m^*(l)$ 与 $V_m^*(g)$ 相比可忽略不计，在 $T_1 - T_2$ 的温度范围内摩尔蒸发焓可视为常数。

对于气-固平衡，上式 $\Delta_{\text{vap}} H_m$ 则应改为固体的摩尔升华焓。

20. $\ln(T_2/T_1) = (\Delta_{\text{fus}} V_m / \Delta_{\text{fus}} H_m)(p_2 - p_1)$

式中 fus 代表固态物质的熔化。 $\Delta_{\text{fus}} V_m$ 和 $\Delta_{\text{fus}} H_m$ 为常数的固-液两相平衡才可用此式计算外压对熔点的 T 的影响。

21. 麦克斯韦关系式

$$(\partial T / \partial p)_S = (\partial V / \partial S)_p$$

$$-(\partial T / \partial V)_S = (\partial p / \partial S)_V$$

$$(\partial p / \partial T)_V = (\partial S / \partial V)_T$$

$$-(\partial V / \partial T)_p = (\partial S / \partial p)_T$$

适用条件同热力学基本方程。

第四章 多组分系统热力学

1. 偏摩尔量:

定义:
$$X_B = \left(\frac{\partial X}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_C} \quad (1)$$

其中 X 为广延量, 如 V 、 U 、 S

全微分式:
$$dX = \left(\frac{\partial X}{\partial T} \right)_{p, n_B} dT + \left(\frac{\partial X}{\partial p} \right)_{T, n_B} dp + \sum_B X_B dn_B \quad (2)$$

总和:
$$X = \sum_B n_B X_B \quad (3)$$

2. 吉布斯-杜亥姆方程

在 T 、 p 一定条件下, $\sum_B n_B dX_B = 0$, 或 $\sum_B x_B dX_B = 0$ 。

此处, x_B 指 B 的摩尔分数, X_B 指 B 的偏摩尔量。

3. 偏摩尔量间的关系

广延热力学量间原有的关系, 在它们取了偏摩尔量后, 依然存在。

例: $H = U + PV \Rightarrow H_B = U_B + PV_B$; $A = U - TS \Rightarrow A_B = U_B - TS_B$;

$G = H - TS \Rightarrow G_B = H_B - TS_B$; ...

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V \Rightarrow \left(\frac{\partial G_B}{\partial p} \right)_{T, n_B} = V_B; \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S; \Rightarrow \left(\frac{\partial G_B}{\partial T} \right)_{p, n_B} = -S_B \dots$$

4. 化学势

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

5. 单相多组分系统的热力学公式

$$dU = TdS - pdV + \sum_B \mu_B dn_B \quad dA = -SdT - pdV + \sum_B \mu_B dn_B$$

$$dH = TdS + Vdp + \sum_B \mu_B dn_B \quad dG = -SdT + Vdp + \sum_B \mu_B dn_B$$

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

但按定义, 只有 $\left(\frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_C}$ 才是偏摩尔量, 其余 3 个均不是偏摩尔量。

6. 化学势判据

$$\text{在 } dT=0, dp=0, \delta W=0 \text{ 的条件下, } \sum_{\alpha} \sum_B \mu_B(\alpha) dn_B(\alpha) \leq 0 \quad \begin{cases} < 0, \text{自发} \\ = 0, \text{平衡} \end{cases}$$

其中, \sum_{α} 指有多相共存, $\mu_B(\alpha)$ 指 α 相内的 B 物质。

7. 纯理想气体 B 在温度 T 、压力 p 时的化学势

$$\mu^*(pg) = \mu^\theta(g) + RT \ln\left(\frac{p}{p^\theta}\right)$$

pg 表示理想气体, * 表示纯态, $\mu^\theta(g)$ 为气体的标准化学势。真实气体标准态与理想气体标准态均规定为纯理想气体状态, 其压力为标准压力 $p^\theta = 100 \text{ kPa}$ 。

8. 理想气体混合物中任一组分 B 的化学势

$$\mu_B(pg) = \mu_B^\theta(g) + RT \ln\left(\frac{p_B}{p^\theta}\right)$$

其中, $p_B = y_B p_{\text{总}}$ 为 B 的分压。

9. 纯真实气体 B 在压力为 p 时的化学势

$$\mu^*(g) = \mu^\theta(g) + RT \ln\left(\frac{p}{p^\theta}\right) + \int_0^p \left[V_m^*(g) - \frac{RT}{p} \right] dp$$

其中, $V_m^*(g)$ 为纯真实气体的摩尔体积。低压下, 真实气体近似为理想气体, 故积分项为零。

10. 真实气体混合物中任一组分 B 的化学势

$$\mu_B(g) = \mu_B^\theta(g) + RT \ln\left(\frac{p_B}{p^\theta}\right) + \int_0^p \left[V_B(g) - \frac{RT}{p_{\text{总}}} \right] dp$$

其中, $V_B(g)$ 为真实气体混合物中组分 B 在该温度及总压 p_B 下的偏摩尔体积。低压下, 真实气体混合物近似为理想气体混合物, 故积分项为零。

11. 拉乌尔定律与亨利定律 (对非电解质溶液)

$$\text{拉乌尔定律: } p_A = p_A^* x_A$$

其中, p_A^* 为纯溶剂 A 之饱和蒸气压, p_A 为稀溶液中溶剂 A 的饱和蒸气分压, x_A 为稀溶液中 A 的摩尔分数。

$$\text{亨利定律: } p_B = k_{x,B} x_B = k_{b,B} b_B = k_{c,B} c_B$$

其中, p_B 为稀溶液中挥发性溶质在气相中的平衡分压, $k_{x,B}$, $k_{b,B}$ 及 $k_{c,B}$ 为用不同单位表示浓度时, 不同的亨利常数。

12. 理想液态混合物

定义：其任一组分在全部组成范围内都符合拉乌尔定律的液态混合物。

$$p_B = p_B^* x_B$$

其中， $0 \leq x_B \leq 1$ ， B 为任一组分。

13. 理想液态混合物中任一组分 B 的化学势

$$\mu_B(l) = \mu_B^*(l) + RT \ln(x_B)$$

其中， $\mu_B^*(l)$ 为纯液体 B 在温度 T 、压力 p 下的化学势。

若纯液体 B 在温度 T 、压力 p^θ 下标准化学势为 $\mu_B^\theta(l)$ ，则有：

$$\mu_B^*(l) = \mu_B^\theta(l) + \int_{p^\theta}^p V_{m,B}^*(l) dp \approx \mu_B^\theta(l)$$

其中， $V_{m,B}^*(l)$ 为纯液态 B 在温度 T 下的摩尔体积。

14. 理想液态混合物的混合性质

$$\textcircled{1} \quad \Delta_{mix} V = 0;$$

$$\textcircled{2} \quad \Delta_{mix} H = 0;$$

$$\textcircled{3} \quad \Delta_{mix} S = -\left(\sum_B n_B\right) R \sum_B x_B \ln(x_B);$$

$$\textcircled{4} \quad \Delta_{mix} G = -T \Delta_{mix} S$$

15. 理想稀溶液

$$\textcircled{1} \text{ 溶剂的化学势: } \mu_A(l) = \mu_A^\theta(l) + RT \ln(x_A) + \int_{p^\theta}^p V_{m,A}^*(l) dp$$

当 p 与 p^θ 相差不大时，最后一项可忽略。

$\textcircled{2}$ 溶质 B 的化学势：

$$\begin{aligned} \mu_B(\text{溶质}) &= \mu_B(g) = \mu_B^\theta(g) + RT \ln\left(\frac{p_B}{p^\theta}\right) \\ &= \mu_B^\theta(g) + RT \ln\left(\frac{k_{b,B} b_B}{p^\theta}\right) \\ &= \mu_B^\theta(g) + RT \ln\left(\frac{k_{b,B} b^\theta}{p^\theta}\right) + RT \ln\left(\frac{b_B}{b^\theta}\right) \end{aligned}$$

我们定义：

$$\mu_B^\theta(g) + RT \ln\left(\frac{k_{b,B} b^\theta}{p^\theta}\right) = \mu_{b,B}^\theta(\text{溶质}) + \int_{p^\theta}^p V_B^\infty(\text{溶质}) dp$$

同理，有：

$$\mu_B^{\ominus}(\text{g}) + RT \ln\left(\frac{k_{c,B} c^{\ominus}}{p^{\ominus}}\right) = \mu_{c,B}^{\ominus}(\text{溶质}) + \int_{p^{\ominus}}^p V_B^{\infty}(\text{溶质}) dp$$

$$\mu_B^{\ominus}(\text{g}) + RT \ln\left(\frac{k_{x,B}}{p^{\ominus}}\right) = \mu_{x,B}^{\ominus}(\text{溶质}) + \int_{p^{\ominus}}^p V_B^{\infty}(\text{溶质}) dp$$

$$\mu_B(\text{溶质}) = \mu_{b,B}^{\ominus}(\text{溶质}) + RT \ln\left(\frac{b_B}{b^{\ominus}}\right) + \int_{p^{\ominus}}^p V_B^{\infty}(\text{溶质}) dp$$

$$= \mu_{c,B}^{\ominus}(\text{溶质}) + RT \ln\left(\frac{c_B}{c^{\ominus}}\right) + \int_{p^{\ominus}}^p V_B^{\infty}(\text{溶质}) dp$$

$$= \mu_{x,B}^{\ominus}(\text{溶质}) + RT \ln(x_B) + \int_{p^{\ominus}}^p V_B^{\infty}(\text{溶质}) dp$$

注：（1）当 p 与 p^{\ominus} 相差不大时，最后一项积分均可忽略。

（2）溶质 B 的标准态为 p^{\ominus} 下 B 的浓度分别为 $b_B = b^{\ominus}, c_B = c^{\ominus}, x_B = 1$... 时，B 仍然遵循亨利定律时的假想状态。此时，其化学势分别为 $\mu_{b,B}^{\ominus}(\text{溶质})$ 、 $\mu_{c,B}^{\ominus}(\text{溶质})$ 、 $\mu_{x,B}^{\ominus}(\text{溶质})$ 。

16. 分配定律

在一定温度与压力下，当溶质 B 在两种共存的不互溶的液体 α 、 β 间达到平衡时，若 B 在 α 、 β 两相分子形式相同，且形成理想稀溶液，则 B 在两相中浓度之比为一常数，即分配系数。

$$K = \frac{b_B(\alpha)}{b_B(\beta)}, \quad K = \frac{c_B(\alpha)}{c_B(\beta)}$$

17. 稀溶液的依数性

① 溶剂蒸气压下降： $\Delta p_A = p_A^* x_B$

② 凝固点降低：（条件：溶质不与溶剂形成固态溶液，仅溶剂以纯固体析出）

$$\Delta T_f = k_f b_B \quad k_f = \frac{R(T_f^*)^2 M_A}{\Delta_{\text{fus}} H_{m,A}^{\ominus}}$$

③ 沸点升高：（条件：溶质不挥发）

$$\Delta T_b = k_b b_B \quad k_b = \frac{R(T_b^*)^2 M_A}{\Delta_{\text{vap}} H_{m,A}^{\ominus}}$$

④ 渗透压： $\Pi V = n_B RT$

18. 逸度与逸度因子

气体 B 的逸度 \tilde{p}_B ，是在温度 T 、总压力 $p_{\text{总}}$ 下，满足关系式：

$$\mu_B(g) = \mu_B^\theta(g) + RT \ln \left(\frac{\tilde{p}_B}{p^\theta} \right)$$

的物理量，它具有压力单位。其计算式为：

$$\tilde{p}_B = p_B \exp \left\{ \int_0^p \left[\frac{V_B(g)}{RT} - \frac{1}{p_{\text{总}}} \right] dp \right\}$$

逸度因子（即逸度系数）为气体 B 的逸度与其分压力之比：

$$\varphi_B = \frac{\tilde{p}_B}{p_B}$$

理想气体逸度因子恒等于 1。

19. 逸度因子的计算与普遍化逸度因子图

$$\ln \varphi_B = \int_0^p \left[\frac{V_B(g)}{RT} - \frac{1}{p} \right] dp$$

用 $V_m = ZRT/p$ 代 V_B ，（ Z 为压缩因子）有：

$$\ln \varphi_B = \int_0^{p_r} (Z - 1) \frac{dp_r}{p_r}$$

不同气体，在相同对比温度 T_r 、对比压力 p_r 下，有大致相同的压缩因子 Z ，因而有大致相同的逸度因子 φ 。

20. 路易斯—兰德尔逸度规则

混合气体中组分 B 的逸度因子等于该组分 B 在该混合气体温度及总压下单独存在时的逸度因子。

$$\tilde{p}_B = \varphi p_B = \varphi_B p_{\text{总}} y_B = \varphi_B^* p_{\text{总}} y_B = \tilde{p}_{\text{总}} y_B$$

适用条件：由几种纯真实气体在恒温恒压下形成混合物时，系统总体积不变。即体积有加和性。

21. 活度与活度因子

对真实液态混合物中溶剂：

$$\mu_B(l) = \mu_B^*(l) + RT \ln a_B = \mu_B^*(l) + RT \ln x_B f_B$$

且有： $\lim_{x_B \rightarrow 1} f_B = 1$ ，其中 a_B 为组分 B 的活度， f_B 为组分 B 的活度因子。

若 B 挥发，而在与溶液平衡的气相中 B 的分压为 p_B ，则有

$$f_B = \frac{a_B}{x_B} = \frac{p_B}{p_B^* x_B}, \quad \text{且} \quad a_B = \frac{p_B}{p_B^*}$$

对温度 T 压力 p 下, 真实溶液中溶质 B 的化学势, 有:

$$\mu_B(\text{溶质}) = \mu_B^\theta(\text{溶质}) + RT \ln \left(\frac{\gamma_B b_B}{b^\theta} \right) + \int_{p^\theta}^p V_B^\infty(\text{溶质}) dp$$

其中, $\gamma_B = a_B / \left(\frac{b_B}{b^\theta} \right)$ 为 B 的活度因子, 且

$$\lim_{\sum_B b_B \rightarrow 0} \gamma_B = 1$$

当 p 与 p^θ 相差不大时, $\mu_B(\text{溶质}) = \mu_B^\theta(\text{溶质}) + RT \ln a_B$, 对于挥发性溶质, 其在气相中分压为:

$$p_B = \gamma k_b b_B, \quad \text{则} \quad a_B = \frac{p_B}{k_b}, \quad \gamma_B = \frac{p_B}{k_b b_B}。$$

第五章 化学平衡

1. 化学反应亲和势的定义

$$A = -\Delta_r G_m$$

A 代表在恒温、恒压和 $W' = 0$ 的条件下反应的推动力, $A > 0$ 反应能自动进行; $A = 0$ 处于平衡态; $A < 0$ 反应不能自动进行。

2. 摩尔反应吉布斯函数与反应进度的关系

$$\left(\partial G / \partial \xi \right)_{T,p} = \sum_B \nu_B \mu_B = \Delta_r G_m$$

式中的 $(\partial G / \partial \xi)_{T,p}$ 表示在 T, p 及组成一定的条件下, 反应系统的吉布斯函数随反应进度的变化率, 称为摩尔反应吉布斯函数变。

3. 化学反应的等温方程

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

式中 $\Delta_r G_m^\theta = \sum \nu_B \mu_B^\theta$, 称为标准摩尔反应吉布斯函数变; $J_p = \prod_B (p_B / p^\theta)^{\nu_B}$, 称为反应的压力商, 其单位为 1。此式适用理想气体或低压下真实气体, 在 T, p 及组成一定, 反应进度为 1 mol 时的吉布斯函数变的计算。

4. 标准平衡常数的表达式

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

关注高材生视界微信公众号, 免费下载更多资料

式中 p_B^{eq} 为参加化学反应任一组分 B 的平衡分压力, γ_B 为 B 的化学计量数。 K^θ 量纲为一。若已知平衡时参加反应的任一种物质的量 n_B , 摩尔分数 y_B , 系统的总压力 p , 也可采用下式计算 K^θ :

$$K^\theta = \prod_B n_B^{\nu_B} \cdot \left\{ p / (p^\theta \sum n_B) \right\}^{\sum \nu_B} = \prod_B y_B^{\nu_B} \cdot (p / p^\theta)^{\sum \nu_B}$$

式中 $\sum n_B$ 为系统中气体的物质的量之和, $\sum \nu_B$ 为参加反应的气态物质化学计量数的代数和。此式只适用于理想气体。

5. 标准平衡常数的定义式

$$\ln K^\theta = -\Delta_r G_m^\theta / RT \quad \text{或} \quad K^\theta = \exp(-\Delta_r G_m^\theta / RT)$$

6. 化学反应的等压方程——范特霍夫方程

微分式
$$d \ln K^\theta / dT = \Delta_r H_m^\theta / RT^2$$

积分式
$$\ln K_2^\theta / K_1^\theta = \Delta_r H_m^\theta (T_2^{-1} - T_1^{-1}) / R$$

不定积分式
$$\ln K^\theta = -\Delta_r H_m^\theta / RT + C$$

对于理想气体反应, $\Delta_r H_m^\theta = \Delta_r H_m$, 积分式或不定积分式只适用于 $\Delta_r H_m$ 为常数的理想气体恒压反应。若 $\Delta_r H_m$ 是 T 的函数, 应将其函数关系式代入微分式后再积分, 即可得到 $\ln K^\theta$ 与 T 的函数关系式。

7. 真实气体的化学平衡

$$K^\theta = \prod_B (\varphi_B^{\text{eq}})^{\nu_B} \cdot \prod_B (p_B^{\text{eq}} / p^\theta)^{\nu_B} = \prod_B (\tilde{p}_B^{\text{eq}} / p^\theta)^{\nu_B}$$

上式中 p_B^{eq} , \tilde{p}_B^{eq} , φ_B^{eq} 分别为气体 B 在化学反应达平衡时的分压力、逸度和逸度系数。 K^θ 则为用逸度表示的标准平衡常数, 有些书上用 K_f^θ 表示。

上式中
$$\tilde{p}_B^{\text{eq}} = p_B^{\text{eq}} \cdot \varphi_B^{\text{eq}}$$

第六章 相平衡

1. 吉布斯相律

$$F = C - P + 2$$

式中 F 为系统的自由度 (即独立变量数); P 为系统中的相数; “2”表示平衡系统只受温度、压力两个因素影响。要强调的是, C 称为组分数, 其定义为 $C = S - R - R'$, S 为系统中含有的化学物质

数，称物种数； R 为独立的平衡化学反应数； R' 为除任一相中 $\sum x_B = 1$ （或 $\omega_B = 1$ ）。同一种物质在各平衡相中的浓度受化学势相等限制以及 R 个独立化学反应的标准平衡常数 K^θ 对浓度限制之外，其他的浓度（或分压）的独立限制条件数。

相律是表示平衡系统中相数、组分数及自由度数间的关系。供助这一关系可以解决：（a）计算一个多组分多平衡系统可以同时共存的最多相数，即 $F=0$ 时， P 值最大，系统的平衡相数达到最多；（b）计算一个多组分平衡系统自由度最多为几，即是确定系统状态所需要的独立变量数；（c）分析一个多相平衡系统在特定条件下可能出现的状况。

应用相律时必须注意的问题：（a）相律是根据热力学平衡条件推导而得的，故只能处理真实的热力学平衡系统；（b）相律表达式中的“2”是代表温度、压力两个影响因素，若除上述两因素外，还有磁场、电场或重力场对平衡系统有影响时，则增加一个影响因素，“2”的数值上相应要加上“1”。若相平衡时两相压力不等，则 $F = C - P + 2$ 式不能用，而需根据平衡系统中有多少个压力数值改写“2”这一项；（c）要正确应用相律必须正确判断平衡系统的组分数 C 和相数 P 。而 C 值正确与否又取决与 R 与 R' 的正确判断；（d）自由度 F 只能取 0 以上的正值。如果出现 $F < 0$ ，则说明系统处于非平衡态。

1. 杠杆规则

杠杆规则在相平衡中是用来计算系统分成平衡两相（或两部分）时，两相（或两部分）的相对量，如图 6-1 所示，设在温度为 T 下，系统中共存的两相分别为 α 相与 β 相。

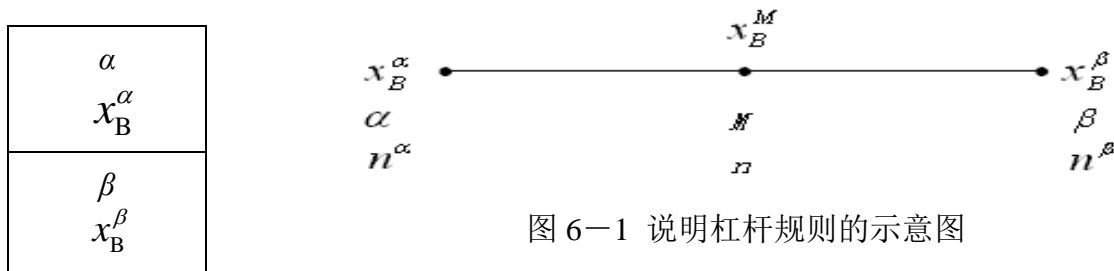


图 6-1 说明杠杆规则的示意图

图中 M ， α ， β 分别表示系统点与两相的相点； x_B^M ， x_B^α ， x_B^β 分别代表整个系统， α 相和 β 相的组成（以 B 的摩尔分数表示）； n ， n^α 与 n^β 则分别为系统点， α 相和 β 相的物质的量。由质量衡算可得

$$n^\alpha (x_B^M - x_B^\alpha) = n^\beta (x_B^\beta - x_B^M) \quad \text{或} \quad \frac{n^\alpha}{n^\beta} = \frac{(x_B^\beta - x_B^M)}{(x_B^M - x_B^\alpha)}$$

上式称为杠杆规则，它表示 α ， β 两相之物质的量的相对大小。如式中的组成由摩尔分数 x_B^α ， x_B^M ， x_B^β 换成质量分数 ω_B^α ， ω_B^M ， ω_B^β 时，则两相的量相应由物质的量 n^α 与 n^β （或 m^α 与 m^β ）。由于杠杆规则是根据物料守恒而导出的，所以，无论两相平衡与否，皆可用杠杆规则进行计算。注意：若系统由两相构成，则两相组成一定分别处于系统总组成两侧。

第七章 电 化 学

主要公式及其适用条件

1. 迁移数及电迁移率

电解质溶液导电是依靠电解质溶液中正、负离子的定向运动而导电，即正、负离子分别承担导电的任务。但是，溶液中正、负离子导电的能力是不同的。为此，采用正(负)离子所迁移的电量占通过电解质溶液的总电量的分数来表示正(负)离子之导电能力，并称之为迁移数，用 t_+ (t_-) 表示。即

正离子迁移数

$$t_+ = \frac{Q_+}{Q_+ + Q_-} = \frac{v_+}{v_+ + v_-} = \frac{u_+}{u_+ + u_-}$$

负离子迁移数

$$t_- = \frac{Q_-}{Q_+ + Q_-} = \frac{v_-}{v_+ + v_-} = \frac{u_-}{u_+ + u_-}$$

上述两式适用于温度及外电场一定而且只含有一种正离子和一种负离子的电解质溶液。式子表明，正(负)离子迁移电量与在同一电场下正、负离子运动速率 v_+ 与 v_- 有关。式中的 u_+ 与 u_- 称为电迁移率，它表示在一定溶液中，当电势梯度为 $1\text{V}\cdot\text{m}^{-1}$ 时正、负离子的运动速率。

若电解质溶液中含有两种以上正(负)离子时，则其中某一种离子 B 的迁移数 t_B 计算式为

$$t_{B^{z+}} = \frac{Q_B}{\sum_B Q_B}$$

2. 电导、电导率与摩尔电导率

衡量溶液中某一电解质的导电能力大小，可用电导 G ，电导率 κ 与摩尔电导率 Λ_m 来表述。电导 G 与导体的横截面 A_s 及长度 l 之间的关系为

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

式中 κ 称为电导率，表示单位截面积，单位长度的导体之电导。对于电解质溶液，电导率 κ 则表示相距单位长度，面积为单位面积的两个平行板电极间充满电解质溶液时之电导，其单位为 $\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$ 。若溶液中含有 B 种电解质时，则该溶液的电导率应为 B 种电解质的电导率之和，即

$$\kappa(\text{溶液}) = \sum_B \kappa_B$$

虽然定义电解质溶液电导率时规定了电极间距离、电极的面积和电解质溶液的体积，但因未规定相同体积电解质溶液中电解质的量，于是，因单位体积中电解质的物质的量不同，而导致电导

率不同。为了反映在相同的物质的量条件下，电解质的导电能力，引进了摩尔电导率的概念。电解质溶液的摩尔电导率 Λ_m 定义是该溶液的电导率 κ 与其摩尔浓度 c 之比，即

$$\Lambda_m = \frac{\kappa}{c}$$

Λ_m 表示了相距为单位长度的两平行电极之间放有物质的量为 1 mol 电解质之溶液的电导。单位为 $S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$ 。使用 Λ_m 时须注意：(1) 物质的量之基本单元。因为某电解质 B 的物质的量 n_B 正比于 B 的基本单元的数目。例如，在 25 °C 下，于相距为 1 m 的两平行电极中放入 1 mol $BaSO_4$ (基本单元) 时，溶液浓度为 c ，其 $\Lambda_m(BaSO_4, 298.15K) = 2.870 \times 10^{-2} S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$ 。若基本单元取 $\frac{1}{2} BaSO_4$ ，则上述溶液的浓度变为 c' ，且 $c' = 2c$ 。于是， $\Lambda'_m(\frac{1}{2} BaSO_4, 298.15K) = \frac{1}{2} \Lambda_m(BaSO_4, 298.15K) = 1.435 \times 10^{-2} S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$ ；(2) 对弱电解质，是指包括解离与未解离部分在内总物质的量为 1 mol 的弱电解质而言的。 Λ_m 是衡量电解质导电能力应用最多的，但它数值的求取却要利用电导率 κ ，而 κ 的获得又常需依靠电导 G 的测定。

3. 离子独立运动定律与单种离子导电行为

摩尔电导率 Λ_m 与电解质的浓度 c 之间有如下关系： $\Lambda_m = \Lambda_m^\infty - A\sqrt{c}$

此式只适用于强电解质的稀溶液。式中 A 与 Λ_m^∞ 在温度、溶液一定下均为常数。 Λ_m^∞ 是 $c \rightarrow 0$ 时的摩尔电导率，故称为无限稀释条件下电解质的摩尔电导率。 Λ_m^∞ 是电解质的重要特性数据，因为无限稀释时离子间无静电作用，离子独立运动彼此互不影响，所以，在同一温度、溶剂下，不同电解质的 Λ_m^∞ 数值不同是因组成电解质的正、负离子的本性不同。因此，进一步得出

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

式中 ν_+ 与 ν_- 分别为电解质 $C_{\nu_+} A_{\nu_-}$ 全部解离时的正、负离子的化学计量数， $\Lambda_{m,+}^\infty$ 与 $\Lambda_{m,-}^\infty$ 则分别为溶液无限稀时正、负离子的摩尔电导率。此式适用溶剂、温度一定条件下，任一电解质在无限稀时的摩尔电导率的计算。而 $\Lambda_{m,+}^\infty$ 和 $\Lambda_{m,-}^\infty$ 可通过实验测出一种电解质在无限稀时的 Λ_m^∞ 与迁移数 t_B^∞ ，再由下式算出：

$$t_+^\infty = \frac{\nu_+ \Lambda_{m,+}^\infty}{\Lambda_m^\infty} \quad ; \quad t_-^\infty = \frac{\nu_- \Lambda_{m,-}^\infty}{\Lambda_m^\infty}$$

利用一弱电解质的 Λ_m^∞ 值及一同温同溶剂中某一浓度(稀溶液)的该弱电解质之 Λ_m ，则从下式

可计算该弱电解质在该浓度下的解离度:

4. 电解质离子的平均活度和平均活度系数

强电解质 $\text{C}_{\nu+}\text{A}_{\nu-}$ 解离为 $\nu_+\text{C}^{z+}$ 离子和 $\nu_-\text{A}^{z-}$ 离子, 它们的活度分别为 a , a_+ , a_- , 三者间关系如下: $a = a_+^{\nu_+} \cdot a_-^{\nu_-}$

因实验只能测得正、负离子的平均活度 a_{\pm} , 而 a_{\pm} 与 a , a_+ , a_- 的关系为

$$a = a_{\pm}^{\nu} = a_+^{\nu_+} \cdot a_-^{\nu_-} \quad ; \quad \nu = \nu_+ + \nu_-$$

$$\text{另外} \quad a_{\pm} = \gamma_{\pm} \left(\frac{b_{\pm}}{b^{\circ}} \right)$$

式中: b_{\pm} 称为平均质量摩尔浓度, 其与正、负离子的质量摩尔浓度 b_+ , b_- 的关系为 $b_{\pm} = \sqrt[\nu]{(b_+^{\nu_+} \cdot b_-^{\nu_-})}$ 。式中 γ_{\pm} 称离子平均活度系数, 与正、负离子的活度系数 γ_+ , γ_- 的关系为 $\gamma_{\pm} = \sqrt[\nu]{(\gamma_+^{\nu_+} \cdot \gamma_-^{\nu_-})}$ 。

5. 离子强度与德拜—休克尔极限公式

离子强度的定义式为 $I = \frac{1}{2} \sum_{\text{B}} b_{\text{B}} Z_{\text{B}}^2$ 。式中 b_{B} 与 Z_{B} 分别代表溶液中某离子 B 的质量摩尔浓度与该离子的电荷数。单位为 $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。 I 值的大小反映了电解质溶液中离子的电荷所形成静电场强度之强弱。 I 的定义式用于强电解质溶液。若溶液中有强、弱电解质时, 则计算 I 值时, 需将弱电解质解离部分离子计算在内。

$$\text{德拜—休克尔公式:} \quad \lg \gamma_{\pm} = -A z_+ |z_-| \sqrt{I}$$

上式是德拜—休克尔从理论上导出的计算 γ_{\pm} 的式子, 它只适用于强电解质极稀浓度的溶液。 A 为常数, 在 25°C 的水溶液中 $A = -0.509(\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1})^{1/2}$ 。

6. 可逆电池对环境作电功过程的 $\Delta_r G_m, \Delta_r S_m, \Delta_r H_m$, K° 及 Q_r 的计算

在恒 T, p , 可逆条件下, 若系统经历一过程是与环境间有非体积功交换时,

$$\text{则} \quad \Delta G = W_r$$

当系统(原电池)进行 1 mol 反应进度的电池反应时, 与环境交换的电功 $W^{\circ} = -zFE$, 于是 $\Delta_r G_m = -zFE$ 式中 z 为 1mol 反应进度的电池反应所得失的电子之物质的量, 单位为 mol 电子 / mol 反应, F 为 1mol

电子所带的电量，单位为 $C \cdot mol^{-1}$ 电子。

如能得到恒压下原电池电动势随温度的变化率 $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$ (亦称为电动势的温度系数)，则恒压下反

应进度为 $1mol$ 的电池反应之熵差 $\Delta_r S_m$ 可由下式求得：

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

再据恒温下， $\Delta_r G_m = \Delta_r H_m - T \Delta_r S_m$ ，得 $\Delta_r H_m = -zFE + zFT \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$ 。

此式与 $\Delta_r G_m$ 一样，适用于恒 T, p 下反应进度为 $1mol$ 的电池反应。

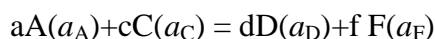
若电池反应是在温度为 T 的标准状态下进行时，则 $\Delta_r G_m^\ominus = -zFE^\ominus$

于是 $\ln K^\ominus = zFE^\ominus / RT$

此式用于一定温度下求所指定的原电池反应的标准平衡常数 K^\ominus 。式中 E^\ominus 称为标准电动势。

7. 原电池电动势 E 的求法

计算原电池电动势的基本方程为能斯特方程。如电池反应



则能斯特方程为

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_D^d a_F^f}{a_A^a a_C^c}$$

上式可以写成 $E = E^\ominus - \frac{RT}{zF} \ln \prod a_B^{\nu_B}$

上式表明，若已知在一定温度下参加电池反应各物质活度与电池反应的得失电子的物质的量，则 E 就可求。反之，当知某一原电池的电动势，亦能求出参加电池反应某物质的活度或离子平均活度系数 γ_{\pm} 。应用能斯特方程首要的是要正确写出电池反应式。

在温度为 T ，标准状态下且氢离子活度 a_{H^+} 为 1 时的氢电极定作原电池阳极并规定该氢电极标准电极电势为零，并将某电极作为阴极(还原电极)，与标准氢组成一原电池，此电池电动势称为还原电极的电极电势，根据能斯特方程可以写出该电极电势与电极上还原反应的还原态物质活度 a (还原态)及氧化态物质活度 a (氧化态)的关系

$$E(\text{电极}) = E^\ominus(\text{电极}) - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a(\text{还原态})}{a(\text{氧化态})}$$

利用上式亦能计算任一原电池电动势。其计算方法如下：对任意两电极所构成的原电池，首先利用上式计算出构成该原电池的两电极的还原电极电势，再按下式就能算出其电动势 E ： $E =$

$E(\text{阴}) - E(\text{阳})$

式中 $E(\text{阴})$ 与 $E(\text{阳})$ 分别为所求原电池的阴极和阳极之电极电势。若构成原电池的两电极反应的各物质均处在标准状态时，则上式改写为： $E^\ominus = E^\ominus(\text{阴}) - E^\ominus(\text{阳})$

$E^\ominus(\text{阴})$ 与 $E^\ominus(\text{阳})$ 可从手册中查得。

8. 极化电极电势与超电势

当流过原电池回路电流不趋于零时，电极则产生极化。在某一电流密度下的实际电极电势 E 与平衡电极电势 $E(\text{平})$ 之差的绝对值称为超电势 η ，它们间的关系为

$$\eta(\text{阳}) = E(\text{阳}) - E(\text{阳}, \text{平})$$

$$\eta(\text{阴}) = E(\text{阴}, \text{平}) - E(\text{阴})$$

上述两式对原电池及电解池均适用。

第八章 量子力学基础

1. 量子力学假设

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

(2) 与时间有关的 Schrödinger 方程：

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

势能与时间无关时，系统的波函数：

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

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

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

② 将时间 t 与坐标 q_1, q_2, \dots 看作数乘算符，将动量 p_j 用算符

$$\hat{p}_j = -i\hbar \frac{\partial}{\partial q_j}$$

代替，则 A 的算符为：

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

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

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

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

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

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

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

2. 一维箱中粒子

$$\text{波函数} \quad \psi_n = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right) \quad \text{能级} \quad E_n = \frac{n^2 \hbar^2}{8ma^2}$$

3. 一维谐振子

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

能级：

$$E_v = \left(\frac{1}{2} + v\right) \hbar \nu_0, \quad \text{其中 } v = 0, 1, 2, 3, \dots \text{为振动量子数, } \nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \text{ 为谐振子经典基频;}$$

$$\text{波函数:} \quad \Psi_n = N_v H_v(\xi) \exp\left(-\frac{\xi^2}{2}\right), \quad \text{其中 } \xi = x \sqrt{\frac{\sqrt{km}}{\hbar}} = x \sqrt{\frac{2\pi m \nu_0}{\hbar}},$$

$$N_v = \sqrt{\frac{1}{2^v v! \sqrt{\pi}}}$$

4. 拉普拉斯算符在

标中的表示 $H_v(\xi)$ 为 v 阶厄米多项式 $H_v(\xi) = (-1)^v \exp(\xi^2) \left(\frac{d^v}{d\xi^v} \exp(-\xi^2) \right)$ 球极座

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

关注高材生视界微信公众号，免费下载更多资料

5. 球谐函数

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

6. 二体刚性转子

若设 $\xi = \cos\theta$, 则其中 $P_J^{|m|}(\xi) = \frac{1}{2^J J!} (1-\xi^2)^{\frac{|m|}{2}} \frac{d^{J+|m|}}{d\xi^{J+|m|}} (\xi^2-1)^J$; $(J \geq |m|)$
 若 r 及 $V(r)$ 均为常数, 二体

问题即成为二体刚性转子问题。若 $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$ 则:

其中 $E_J = \frac{\hbar^2}{2\mu d^2} J(J+1) = J(J+1) \frac{\hbar^2}{2I} \quad (J=0,1,2,\dots) \quad I = \mu d^2$ 为转动惯量。波函数即为球谐数 $Y_{J,m}(\theta, \varphi)$ 。

7. 类氢离子

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

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

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

$$\text{式中: } \rho = \frac{2Zr}{na_0} \quad \text{而: } L_{n+J}^{2J+1}(\rho) = \frac{d^{2J+1}}{d\rho^{2J+1}} \left(e^\rho \frac{d^{n+J}}{d\rho^{n+J}} (\rho^{n+J} e^{-\rho}) \right)$$

8. 多电子原子的哈密顿算符

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

其中 ∇_i 为第 i 个电子的拉普拉斯算符,
 r_i 为它与核的距离, r_{ij} 为电子 i 与电子 j 的距离.
 m 为电子质量.

9. 多电子原子电子波函数计算的近似方法

步骤 (1) 忽略电子间库伦排斥项:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 = \sum_i \hat{H}_i = \sum_i -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{r_i}$$

步骤（2）处理电子间库伦排斥项

$$\sum_i \sum_{j>i} \frac{e^2}{r_{i,j}}$$

方法① — 中心力场近似

将除电子 i 以外的其余 Z-1 个电子看作是球形对称分布的，电子 i 的势能为

$$V_i = \frac{(Z - \sigma_i) e^2}{r_i} = \frac{Z^* e^2}{r_i}, \quad \text{对不同电子 } \sigma_i \text{ 值不同。}$$

哈密顿算符成为：

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{m} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \frac{Z^* e^2}{r_i},$$

Schrödinger 方程的解成为：

$$\Psi_{n,l,m} = R(r) Y_{l,m}(\theta, \varphi); \quad E_n = -13.6 \frac{Z^{*2}}{n^2} \text{ eV}$$

方法② — 自洽场方法（SCF）：

设原子的电子波函数为各个电子的波函数的乘积：

$$\Psi = \prod_i \psi_i;$$

电子 i 与所有其它电子 j 的相互作用即为：

$$V_i = e^2 \sum_{j \neq i} \int \frac{\psi_j^* \psi_j}{r_{ij}} d\tau_j \quad (8.5.18)$$

所以单电子哈密顿为：

$$\hat{H}_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{r_i} + V_i \quad (8.5.19)$$

先假设一组单电子波函数 $\{\psi_j^0\}$ ，如类氢离子轨道，利用(8.5.18)求出电子排斥能函数 V_i ，再求解 Schrödinger 方程 $\hat{H}_i \psi_i = \epsilon_i \psi_i$ ，得到一组新的单电子波函数 $\{\psi_j^1\}$ ，将它作为输入进行下一轮计算。该迭代过程进行到 $\psi_j^{n+1} \approx \psi_j^n$ 时，迭代结束。此时，称电子排斥能函数 V_i 为自洽的。

10. 斯莱特行列式

$$\Psi = \prod_i \psi_i \quad (8.5.16)$$

式

不满足费米子对波函数的反对称性的要求，斯莱特提出构造反对

称波函数的一般方法。对 N 个电子的系统，若归一化的空间-自旋轨道组为 $\{\psi_j \quad j=1,2,3,\dots\}$ ，则反对称波函数表示为：

$$\Psi(1,2,\dots,N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_2(1) & \dots & \psi_N(1) \\ \psi_1(2) & \psi_2(2) & \dots & \psi_N(2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_1(N) & \psi_2(N) & \dots & \psi_N(N) \end{vmatrix} \quad (8.5.25)$$

11. 玻恩-奥本海默近似

分子系统中核的运动与电子的运动可以分离。

12. 类氢分子离子的 Schrödinger 方程的解

哈密顿算符：

$$\hat{H}_a = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{r_a} - \frac{e^2}{r_b}$$

定义椭圆坐标：

$$\xi = \frac{r_a + r_b}{R}, \quad \eta = \frac{r_a - r_b}{R}$$

(1) Schrödinger 方程的解:

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

(2)

$\lambda= m $	0	1	2	3	4
分子轨道符号	σ	π	δ	φ	γ

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

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

(4) $U(R) = E_{el}(R) + e^2/R$ 为势能曲线,

对基态, 在 $R = R_e = 1.06 \times 10^{-10} \text{m}$ 时有极小值 -16.40 eV。所以, 该轨道为成键轨道。

第九章 统计热力学初步

主要公式及其适用条件

1. 分子能级为各种独立运动能级之和

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_t + \mathcal{E}_r + \mathcal{E}_v + \mathcal{E}_e + \mathcal{E}_n$$

2. 粒子各运动形式的能级及能级的简并度

(1) 三维平动子

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

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

(2) 刚性转子

(双原子分子)：

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

其中

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

简并度为： $g_{r,J} = 2J + 1$ 。

(3) 一维谐振子

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

其中 分子振动基频为

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}, \quad k \text{ 为力常数, } \mu \text{ 为分子折合质量。}$$

简并度为 1, 即 $g_{v,v} = 1$ 。

(4) 电子及原子核

全部粒子的电子运动及核运动均处于基态。电子运动及核运动基态的简并度为常数。

3. 能级分布微态数

定域子系统：

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

离域子系统：温度不太低时（即 $g_i \gg n_i$ 时）：

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

一般情况下：

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

系统总微态数:

$$\Omega = \sum_D W_D$$

4. 等概率定理

在 N, V, U 确定的情况下, 系统各微态出现的概率相等。

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

5. 玻尔兹曼分布 (即平衡分布, 也即最概然分布)

Stirling 公式:

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

粒子的配分函数:

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

玻尔兹曼分布:

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

能级 i 的有效容量:

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

6. 配分函数的析因子性质

$$q = q_t q_r q_v q_e q_n$$

7. 能量零点的选择对配分函数的影响

若基态能级能量值为 ε_0 , 以基态为能量零点时, 能量值 $\varepsilon_i^0 = \varepsilon_i - \varepsilon_0$

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

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

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

$$q_t^0 \approx q_t; q_r^0 \approx q_r; \because \varepsilon_{v,0} = \frac{1}{2} h\nu \therefore q_v^0 = q_v \exp\left(\frac{h\nu}{2kT}\right) \approx 10 q_v$$

电子运动与核运动的配分函数，与能量零点选择也有关。

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

8. 配分函数的计算

平动：

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

转动（对线性刚性转子）：

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

若设

$$\Theta_r = \frac{\hbar^2}{2Ik}, \text{ 则当 } T \gg \Theta_r \text{ 时, } q_r \approx \frac{T}{\sigma \Theta_r},$$

其中 σ 为绕通过质心，垂直于分子的轴旋转一周出现的不可分辨的几何位置的次数，即分子对称数。对线性刚性转子转动自由度为 2。

振动：

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

若设

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

出, 不能用积分代替加和:

$$q_v = e^{-\Theta_v/2T} \sum_{v=0}^{\infty} e^{-v \Theta_v/T} = \frac{\sqrt{x}}{1-x}$$

$$q_v^0 = \frac{1}{1-x}$$

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

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

核运动:

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

9. 热力学能与配分函数的关系

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

此处 U_i 可代表:

- (1) 总热力学能;
- (2) 零点为 e_0 时的热力学能 ($U^0 = U - N\varepsilon_0$);
- (3) 平动能; q_i 表示相应的配分函数。
- (4) 当 U_i 代表: 转动能, 振动能, 电子能, 核能时, q_i 与 V 无关, 偏微商可写作全微商。

U_i 与 U_i^0 关系: 只有

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

关注高材生视界微信公众号, 免费下载更多资料

10. 摩尔定容热容与配分函数关系

$\because q = q^0 e^{-\varepsilon_0/kT}$, ε_0 与 T 无关。所以, $C_{v,m}$ 与零点能选择无关。

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

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

11. 玻尔兹曼熵定理

$$S = k \ln \Omega$$

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

摘取最大项原理: 若最概然分布微态数为 W_B , 总微态数为 Ω , 当 N 无限增大时, 所以可用 $\ln W_B$ 代替 $\ln \Omega$ 。这种近似方法称为摘取最大项原理。

12. 熵与配分函数关系

离域子系统:

$$S = Nk \ln \frac{q}{N} + \frac{U}{T} + Nk \quad (\text{熵与零点能的选择无关})$$

定域子系统:

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

由于, 配分函数的析因子性质, 及

$$U^0 = U_t^0 + U_r^0 + U_v^0 + U_e^0 + U_n^0$$

有:

$$S = S_t + S_r + S_v + S_e + S_n$$

对离域子系统, 各独立运动的熵可表示为:

$$S_t = Nk \ln \frac{q_t^0}{N} + \frac{U_t^0}{T} + Nk$$

$$S_i = Nk \ln q_i^0 + \frac{U_i^0}{T}$$

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

13. 统计熵的计算

一般物理化学过程，只涉及 S_t, S_r, S_v

$$S_{m,t} = R \ln \left[\frac{(2\pi mkT)^{3/2} V}{N_0 h^3} \right] + \frac{5}{2} R \quad (N_0 \text{ 为阿佛加得罗常数})$$

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

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

14. 其它热力学函数与配分函数的关系

$$A = -kT \ln Q$$

离域子:

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

定域子:

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

其它 G, H 可由热力学关系导出。

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

15. 理想气体的标准摩尔吉布斯函数

$$G_{m,T}^0 = -RT \ln \left(\frac{q}{N} \right) = -RT \ln \left(\frac{q^0}{N} \right) + U_{0,m}$$

16. 理想气体的标准摩尔吉布斯自由能函数

$$\frac{(G_{m,T}^0 - U_{0,m})}{T} = -R \ln \left(\frac{q^0}{N} \right)$$

17. 理想气体的标准摩尔焓函数

$$\frac{(H_{m,T}^0 - U_{0,m})}{T} = RT \left(\frac{\partial \ln q^0}{\partial T} \right)_V + R$$

第十章 界面现象

主要公式及其适用条件

1. 比表面吉布斯函数、比表面功及表面张力

面吉布斯函数为恒 T , p 及相组成不变条件下, 系统由于改变单位表面积而引起系统吉布斯函数的变化量, 即 $\gamma = (\partial G / \partial A_s)_{T, p, n_{B(\alpha)}}$, 单位为 $\text{J} \cdot \text{m}^2$ 。

张力 γ 是指沿着液(或固)体表面并垂直作用在单位长度上的表面收缩力, 单位为 $\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$ 。

面功 γ 为在恒温、恒压、相组成恒定条件下, 系统可逆增加单位表面积时所获得的可逆非体积功, 称比表面功, 即 $\gamma = dW_r' / dA_s$, 单位为 $\text{J} \cdot \text{m}^2$ 。

张力是从力的角度描述系统表面的某强度性质, 而比表面功及比表面吉布斯函数则是从能量角度描述系统表面同一性质。三者虽为不同的物理量, 但它们的数值及量纲相同, 只是表面张力的单位为力的单位与后两者不同。

2. 拉普拉斯方程与毛细现象

(1) 曲液面下的液体或气体均受到一个附加压力 Δp 的作用, 该 Δp 的大小可由拉普拉斯方程计算, 该方程为

$$\Delta p = 2\gamma / r$$

式中: Δp 为弯曲液面内外的压力差; γ 为表面张力; r 为弯曲液面的曲率半径。

注意: ①计算 Δp 时, 无论凸液面或凹液面, 曲率半径 r 一律取正数, 并规定弯曲液面的凹面一侧压力为 $p_{\text{内}}$, 凸面一侧压力为 $p_{\text{外}}$, Δp 一定是 $p_{\text{内}}$ 减 $p_{\text{外}}$, 即

$$\Delta p = p_{\text{内}} - p_{\text{外}}$$

②附加压力的方向总指向曲率半径中心;

③对于在气相中悬浮的气泡, 因液膜两侧有两个气液表面, 所以泡内气体所承受附加压力为 $\Delta p = 4\gamma / r$ 。

(2) 曲液面附加压力引起的毛细现象。当液体润湿毛细管管壁时, 则液体沿内管上升, 其上升高度可按下式计算

$$h = 2\gamma \cos \theta / r \rho g$$

式中： γ 为液体表面张力； ρ 为液体密度； g 为重力加速度； θ 为接触角； r 为毛细管内径。

注意：当液体不润湿毛细管时，则液体沿内管降低。

3. 开尔文公式

$$RT \ln(p_r / p) = 2\gamma M / \rho r$$

式中： p_r 为液滴的曲率半径为 r 时的饱和蒸气压； p 为平液面的饱和蒸气压； ρ ， M ， γ 分别为液体的密度、摩尔质量和表面张力。上式只用于计算在温度一定下，凸液面(如微小液滴)的饱和蒸气压随球形半径的变化。当计算毛细管凹液面(如过热液体中亚稳蒸气泡)的饱和蒸气压随曲率半径变化时，则上式的等式左边项要改写为 $RT \ln(p_r / p)$ 。无论凸液面还是凹液面，计算时曲率半径均取正数。

4. 朗缪尔吸附等温式

朗缪尔基于四项假设基础上导出了一个吸附等温式，即朗缪尔吸附等温式。四项假设为：固体表面是均匀的；吸附为单分子层吸附；吸附在固体表面上的分子之间无相互作用力；吸附平衡是动态的。所导得的吸附等温式为

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

式中： θ 称覆盖率，表示固体表面被吸附质覆盖的分数； b 为吸附平衡常数，又称吸附系数， b 值越大则表示吸附能力越强； p 为吸附平衡时的气相压力。实际计算时，朗缪尔吸附等温式还可写成

$$V^a / V_m^a = bp / (1+bp)$$

式中： V_m^a 表示吸附达饱和时的吸附量； V^a 则表示覆盖率为 θ 时之平衡吸附量。注意，朗缪尔吸附等温式只适用于单分子层吸附。

5. 吸附热 $\Delta_{ads}H$ 的计算

吸附为一自动进行的过程，即 $\Delta G < 0$ 。而且，气体吸附在固体表面上的过程是气体分子从三维空间吸附到二维表面上的过程，为熵减小的过程。根据 $\Delta H = \Delta G + T\Delta S$ 可知，吸附过程的 ΔH 为负值，即吸附为放热的过程，吸附热 $\Delta_{ads}H$ 可由下式计算：

$$\Delta H_{ads} = \frac{RT_2 T_1}{T_2 - T_1} \ln p_2 / p_1$$

式中： p_1 与 p_2 分别为在 T_1 与 T_2 下吸附达同一平衡吸附量时之平衡压力。

6. 润湿与杨氏方程

(1)润湿为固体(或液体)的表面上的一种流体(如气体)被另一种流体(如液体)所替代的现象。为判断润湿程度而引进接触角 θ ，如将液体滴在固体表面时，会形成一定形状的液滴，在气、液、固三相交界处，气液表面张力与固液界面张力之间的、并将液体夹在其中的夹角，称为接触角，其角度大小取决于三种表(界)面张力的数值，它们之间的关系如下

$$\cos \theta = (\gamma^s - \gamma^{ls}) / \gamma^l$$

上式称为杨氏方程。式中： γ^s ， γ^{ls} ， γ^l 分别表示在一定温度下的固—气、固—液及气—液之间的表(界)面张力。杨氏方程只适用光滑的表面。

(2)铺展。铺展是少量液体在固体表面上自动展开并形成一层薄膜的现象。用铺展系数 S 作为衡量液体在固体表面能否铺展的判据，其与液体滴落在固体表面前后的表(界)面张力关系有

$$S = -\Delta G_s = \gamma^s - \gamma^{ls} - \gamma^l$$

$S \geq 0$ 则液体能在固体表面上发生铺展；若 $S < 0$ 则不能铺展。

7. 溶液的表面吸附及吉布斯吸附等温式

溶质在溶液表面层(又称表面相)中的浓度与其在本体(又称体相)中的浓度不同的现象称溶液表面的吸附。若溶质在表面层中的浓度大于其在本体中的浓度时则称为正吸附，反之，则称为负吸附。所以，将单位表面层中所含溶质的物质的量与具有相同数量溶剂的本体溶液中所含溶质的物质的量之差值称为表面吸附量，用符号 Γ 表示。吉布斯用热力学方法导出能用于溶液表面吸附的吸附等温式，故称为吉布斯吸附等温式，其式如下

$$\Gamma = -(c / RT)(\partial \gamma / \partial c)_T$$

式中： $(\partial \gamma / \partial c)_T$ 为在温度 T ，浓度 c 时 γ 随 c 的变化率。此式适用于稀溶液中溶质在溶液表面层中吸附量 Γ 的计算。

第十一章 化学动力学

主要公式及其适用条件

1. 化学反应速率的定义

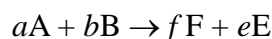
$$v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt}$$

式中： V 为体积， ξ 为反应进度， t 为时间。

若反应在恒容下进行，则上式可改写为

$$v = \frac{1}{V} \frac{dn_B}{\nu_B dt} = \frac{dc_B}{\nu_B dt}$$

ν_B 为反应方程式中的化学计量数，对反应物取负值，对产物取正值。例如



当取反应物或产物分别表示上述反应的反应速率时，则有

$$v = -\frac{dc_A}{adt} = -\frac{dc_B}{bdt} = \frac{dc_F}{fdt} = \frac{dc_E}{edt} \quad (1)$$

在实际应用时，常用 $-\frac{dc_A}{dt}$ ， $-\frac{dc_B}{dt}$ 或 $\frac{dc_F}{dt}$ ， $\frac{dc_E}{dt}$ 来表示反应的反应速率。 $-\frac{dc_A}{dt}$ ， $-\frac{dc_B}{dt}$ 称

为反应物的消耗速率； $\frac{dc_F}{dt}$ ， $\frac{dc_E}{dt}$ 则称为产物的生成速率。用参加反应的不同物质之消耗速率或生

成速率来表示一反应的反应速率时，其数值是不同的，它们之间的关系见式(1)。

2. 反应速率方程及反应级数

若反应的反应速率与参加反应物质的浓度之间存在以下关系，即

$$v = kc_A^\alpha c_B^\beta c_C^\gamma$$

则称此关系式为反应的速率方程。式中的 α ， β ， γ 分别称为 A, B, C 物质的反应分级数， $\alpha + \beta + \gamma = n$ 便称为反应总级数。 α ， β ， γ 的数值可为零、分数和整数，而且可正可负。 k 称为反应的速率常数。

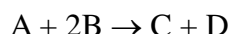
应指出：若速率方程中的 v 及 k 注有下标时，如 ν_B ， k_B ，则表示该反应的速率方程是用物质 B 表示反应速率和反应速率常数。

3. 基元反应与质量作用定律

基元反应是指由反应物微粒(分子、原子、离子、自由基等)一步直接转化为产物的反应。若反应是由两个或两个以上的基元反应所组成，则该反应称为非基元反应。

对于基元反应，其反应速率与各反应物浓度的幂乘积成正比，而各浓度的方次则为反应方程

式中的各反应物的化学计量数，这就是质量作用定律。例如，有基元反应如下：



则其速率方程为

$$-\frac{dc_A}{dt} = k_A c_A c_B^2$$

要注意：非基元反应决不能用质量作用定律，所以如未指明某反应为基元反应时，不能随意使用质量作用定律。

4. 具有简单级数反应速率的公式及特点

级数	微分式	积分式	半衰期	k 的单位
零级	$-\frac{dc_A}{dt} = k(c_A)^0$	$c_{A,0} - c_A = kt$	$t_{1/2} = \frac{c_{A,0}}{2k}$	浓度·时间 ⁻¹
一级	$-\frac{dc_A}{dt} = kc_A$	$\ln \frac{c_{A,0}}{c_A} = kt$	$t_{1/2} = \frac{c_{A,0}}{2k}$	时间 ⁻¹
二级	$-\frac{dc_A}{dt} = kc_A^2$	$\frac{1}{c_A} = kt + \frac{1}{c_{A,0}}$	$t_{1/2} = \frac{1}{kc_{A,0}}$	浓度 ⁻¹ ·时间 ⁻¹
n 级($n \neq 1$)	$-\frac{dc_A}{dt} = kc_A^n$	$\frac{1}{c_A^{n-1}} - \frac{1}{c_{A,0}^{n-1}} = (n-1)kt$	$t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)kc_{A,0}^{n-1}}$	浓度 ^{$n-1$} ·时间 ⁻¹

5. 阿累尼乌斯方程

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

指数式： $k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$

积分式： $\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A$

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{E_a}{T} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

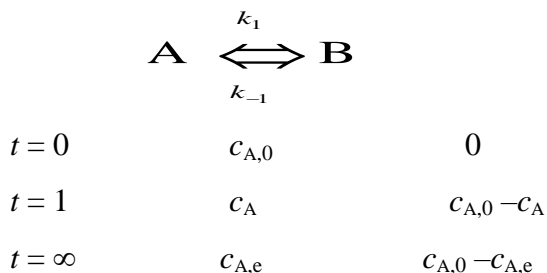
式中， A 称为指前因子或表观频率因子，其单位与 k 相同； E_a 称为阿累尼乌斯活化能(简称活化能)，其单位为 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。上述三式是定量表示 k 与 T 之间的关系。常用于计算不同温度 T 所对应之反应

的速率常数 $k(T)$ 以及反应的活化能 E_a 。

阿累尼乌斯方程只能用于基元反应或有明确级数而且 k 随温度升高而增大的非基元反应。

6. 典型复合反应

(1) 对行反应 如以正、逆反应均为一级反应为例，



若以 A 的净消耗速率来表示该对行反应的反应速率时，则 A 的净消耗速率为同时进行的，并以 A 来表示正、逆反应速率之代数和。即

$$-\frac{dc_{\text{A}}}{dt} = k_1 c_{\text{A}} - k_{-1} (c_{\text{A},0} - c_{\text{A}})$$

上式的积分式为

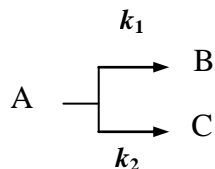
$$\ln \frac{c_{\text{A},0} - c_{\text{A},e}}{c_{\text{A}} - c_{\text{A},e}} = (k_1 + k_{-1})t$$

对行反应的特点是经过足够长时间后，反应物与产物趋向各自的平衡浓度，于是存在

$$K_e = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{c_{\text{A},0} - c_{\text{A},e}}{c_{\text{A},e}}$$

这一关系是在对行反应的计算中常使用。

(2) 平行反应 若以两个反应均为一级反应为例



$$\text{则 } dc_{\text{B}}/dt = k_1 c_{\text{A}}$$

$$dc_{\text{C}}/dt = k_2 c_{\text{A}}$$

因 B 与 C 的生成均由 A 转化而来，所以 A 的消耗速率便是平行反应的反应速率，而且

$$-dc_{\text{A}}/dt = dc_{\text{B}}/dt + dc_{\text{C}}/dt$$

$$\text{得 } -dc_{\text{A}}/dt = (k_1 + k_2) c_{\text{A}}$$

将上式积分得 $\ln(c_{A,0}/c_A) = (k_1 + k_2) t$

平行反应的特点：当组成平行反应的每一反应之级数均相同时，则各个反应的产物浓度之比等于各个反应的速率常数之比，而与反应物的起始浓度及时间均无关。如例示的平行反应因组成其的两反应皆为一级反应，故有

$$c_B/c_C = k_1/k_2$$

7. 反应速率理论之速率常数表达式

(1) 碰撞理论速率常数表达式

异种分子： $k = (r_A + r_B)^2 (8\pi k_B T / \mu)^{1/2} e^{-E_c / RT}$

式中： E_c 称为临界能，其与阿累尼乌斯活化能关系如下：

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

(2) 过渡状态理论的速率常数表达式

$$k = \frac{k_B T}{h} K_c^\ddagger$$

$$K_c^\ddagger = \frac{q^\ddagger}{q_A^* q_B^*} L e^{-E_0 / RT}$$

式中 E_0 为活化络合物 X^\ddagger 与反应物基态能量之差。

用热力学方法处理 K_c^\ddagger 则得

$$k = \frac{k_B T}{h c^\ominus} K_c^\ddagger \exp(\Delta^\ddagger S^\ominus / R) \exp(-\Delta^\ddagger H^\ominus / RT)$$

8. 量子效率与量子产率

量子效率 $\varphi = \frac{\text{发生反应的分子数}}{\text{被吸收的光子数}} = \frac{\text{发生反应的物质的量}}{\text{被吸收光子的物质的量}}$

量子产率 $\varphi = \frac{\text{生成产物B的分子数}}{\text{被吸收的光子数}} = \frac{\text{生成产物B的物质的量}}{\text{被吸收光子的物质的量}}$

第十二章 胶体化学

主要公式及其适用条件

1. 胶体系统及其特点

胶体：分散相粒子在某方向上的线度在 $1\sim 100\text{ nm}$ 范围的高分散系统称为胶体。对于由金属及难溶于水的卤化物、硫化物或氢氧化物等在水中形成胶体称憎液溶胶（简称为胶体）。憎液溶胶的粒子均是由数目众多的分子构成，存在着很大的相界面，因此憎液溶胶具有高分散性、多相性以及热力学不稳定性的特点。

2. 胶体系统的动力学性质

(1) 布朗运动

体粒子由于受到分散介质分子的不平衡撞击而不断地作不规则地运动，称此运动为布朗运动。

其平均位移 \bar{x} 可按下列爱因斯坦—布朗位移公式计算

$$\bar{x} = (RTt / 3L\pi r\eta)^{1/2}$$

式中： t 为时间， r 为粒子半径， η 为介质的粘度。

(2) 扩散、沉降及沉降平衡

扩散是指当有浓度梯度存在时，物质粒子（包括胶体粒子）因热运动而发生宏观上的定向位移之现象。

沉降是指胶体粒子因重力作用而发生下沉的现象。

沉降平衡：当胶体粒子的沉降速率与其扩散速率相等时，胶体粒子在介质的浓度随高度形成一定分布并且不随时间而变，这一状态称为胶体粒子处于沉降平衡。其数密度 C 与高度 h 的关系为

$$\ln(C_2 / C_1) = -(Mg / RT) \left[\left\{ 1 - (\rho_0 / \rho) \right\} (h_2 - h_1) \right]$$

式中 ρ 及 ρ_0 分别为粒子及介质的密度， M 为粒子的摩尔质量， g 为重力加速度。此式适用于单级分散粒子在重力场中的沉降平衡。

3. 光学性质

当将点光源发出的一束可见光照射到胶体系统时，在垂直于入射光的方向上可以观察到一个发亮的光锥，此现象称为丁达尔现象。丁达尔现象产生的原因是胶体粒子大小，小于可见光的波长，而发生光的散射之结果。散射光的强度 I 可由下面瑞利公式计算：

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

式中： I_0 及 λ 表示入射光的强度与波长； n 及 n_0 分别为分散相及分散介质的折射率； α 为散射角，为观测方向与入射光之间的夹角； V 为单个分散相粒子的体积； C 为分散相的数密度； l 为观测者与散射中心的距离。此式适用粒子尺寸小于入射光波长，粒子堪称点光源，而且不导电，还有不考虑粒子的散射光互相不发生干涉。

4. 电学性质

胶体是热力学不稳定系统，其所以能长期存在的重要因素就是胶体粒子本身带电的结果。证明胶体粒子带电的有：电泳、电渗、流动电势和沉降电势等电动现象。电泳与电渗是指在外电场作用下，胶体中分散相与分散介质发生相对运动；流动电势与沉降电势则是当外力场作用于胶体上时，使得分散相与分散介质发生相对移动而产生电势差。产生上述电动现象的原因是因为胶体粒子具双电层结构的缘故。

5. 斯特恩双电层模型

有关胶粒带电的双层模型中以斯特恩双电层模型使用较广。其双电层结构可用下面模型（图 12-1）表示。

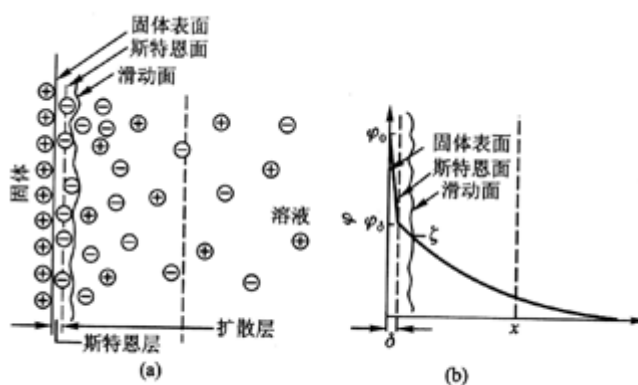


图 12-1

图中： ϕ_0 热力学电势：表示固体表面与溶液本体的电势差。 ϕ_δ 斯特恩电势：斯特恩面与溶液本体的电势差。 ζ 电势（流动电势）：当分散相与分散介质发生相对移动时，滑动面与溶液本体的电势差。从电泳速率或电渗速率计算电势的公式如下：

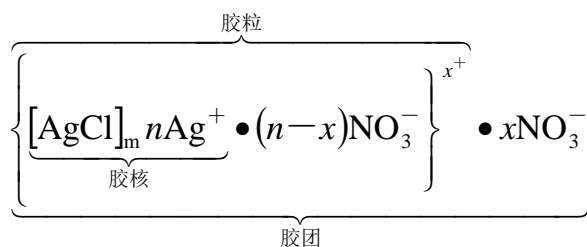
$$\zeta = \frac{v\eta}{\varepsilon E}$$

式中： ε 为介质的介电常数， ε_0 为真空介电常数； v 为电泳速率，单位为 $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ； E 为电势梯度，单

位为 $\text{V} \cdot \text{m}^{-1}$; η 为介质的粘度, 单位为 $\text{Pa} \cdot \text{s}$ 。

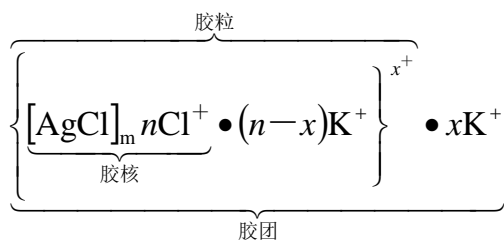
6. 胶团结构

根据吸附与斯特恩双电层结构可知, 溶胶的胶团结构分为胶核、胶粒及胶团三个层次。以 AgCl 溶胶为例, 当用 KCl 与 AgNO_3 制备 AgCl 溶胶时, 若 AgNO_3 是略微过量的, 则若干个 AgCl 粒子组成的固体微粒优先吸附与其自身有相同元素的离子 (Ag^+) 而形成胶核。再按双电层结构分别写出胶粒与胶团部分, 即



胶粒带正电荷。

但若制备 AgCl 时是采用 KCl 稍微过量, 则其胶团结构为



胶粒带负电荷。

7. 溶胶的稳定与聚沉

(1) 溶胶稳定的原因有三: 胶体粒子带电、溶剂化作用以及布朗运动。

(2) 聚沉: 是指溶胶中胶粒互相聚结变成大颗粒, 直到发生沉淀的现象。导致溶胶聚沉的因素很多, 但是电解质加入时溶胶发生聚沉的作用是显著的, 为比较不同电解质对溶胶的聚沉作用大小而引进聚沉值, 聚沉值是指令溶胶发生明显的聚沉所需之电解质最小浓度。聚沉值的倒数称为聚沉能力。

应指出: 起聚沉作用的主要是与胶粒带相反电荷的离子 (即反离子), 反离子价数越高则聚沉值越小。离子价数及个数均相同的不同反离子, 其聚沉能力亦不相同, 如



关注高材生视界微信公众号, 免费下载更多资料

