

1. 理想气体状态方程式

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

或 $pV_m = p(V/n) = RT$

2. 气体混合物

(1) 组成

摩尔分数 y_B (或 x_B) = $n_B / \sum_A n_A$

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

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

(2) 摩尔质量

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

式中 $m = \sum_B m_B$ 为混合气体的总质量, $n = \sum_B n_B$ 为混合气体总的物质的量。上述各式适用于任意的
气体混合物。

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

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

3. 道尔顿定律

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

上式适用于任意气体。对于理想气体

$$p_B = n_B RT / V$$

4. 阿马加分体积定律

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

此式只适用于理想气体。

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

$$\Delta U = Q + W$$

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

Q 吸正放负 W 外对内正 内对外负

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. 热力学能变

$$\Delta U = \int_1^2 nC_{V,m} dT$$

此式适用于理想气体单纯 pVT 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。

$$(4) \quad C_{p,m} - C_{V,m} = R$$

(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

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

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

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) 定义式

$$\partial W = -p_{\text{amb}} dV$$

$$\text{或} \quad W = -\sum p_{\text{amb}} dV$$

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

9. 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。

10. 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 $\xi = 1 \text{ mol}$, 在标准状态下的反应。

11. $\Delta_r H_m^\theta$ 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 $\Delta_r C_{p,m} = \sum_B \nu_B C_{p,m}(B)$ ，适用于恒压反应。

12. 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 主要公式及使用条件

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

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

6. 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)

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

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

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

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

7. 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。

8. 热力学第三定律

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

或
$$S_m^*(\text{完美晶体}, 0K) = 0$$

上式中符号*代表纯物质。上述两式只适用于完美晶体。

9. 标准摩反应熵

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

$$\Delta_r S_m^{\theta}(T_2) = \Delta_r S_m^{\theta}(T_1) + \int_1^2 (\Delta_r C_{p,m} / T) dT$$

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。

10. 亥姆霍兹函数的定义

$$A = U - TS$$

11. $dA_T = \delta W_r'$

此式只适用 n 一定的恒温恒容可逆过程。

12. 亥姆霍兹函数判据

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

只有在恒温恒容，且不做非体积功的条件下，才可用 ΔA 作为过程的判据。

13. 吉布斯函数的定义

$$G = H - TS$$

14. $dG_{T,p} = \delta W_r'$

此式适用恒温恒压的可逆过程。

15. 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。

16. 热力学基本方程式

$$\begin{aligned}dU &= T dS - p dV \\dH &= T dS + V dp \\dA &= -S dT - p dV \\dG &= -S dT + V dp\end{aligned}$$

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。

17. 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。

18. 克劳修斯-克拉佩龙方程

$$\begin{aligned}d \ln(p/[p]) &= (\Delta_{\text{vap}} H / RT^2) dT \\ \ln(p_2/p_1) &= (\Delta_{\text{vap}} H_m / R)(1/T_1 - 1/T_2)\end{aligned}$$

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。

$$19. \ln(T_2/T_1) = (\Delta_{\text{fus}} V_m / \Delta_{\text{fus}} H_m)(p_2 - p_1)$$

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。

20. 麦克斯韦关系式

$$\begin{aligned}(\partial T / \partial p)_S &= (\partial V / \partial S)_p \\ -(\partial T / \partial V)_S &= (\partial p / \partial S)_V \\ (\partial p / \partial T)_V &= (\partial S / \partial V)_T \\ -(\partial V / \partial T)_p &= (\partial S / \partial p)_T\end{aligned}$$

适用条件同热力学基本方程。

第四章 多组分系统热力学

主要公式及其适用条件

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

$$dU = TdS - pdV + \sum_B \mu_B dn_B$$

$$dH = TdS + Vdp + \sum_B \mu_B dn_B$$

$$dA = -SdT - pdV + \sum_B \mu_B dn_B$$

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

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

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）

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 的饱和蒸气压， x_A 为稀溶液中 A 的摩尔分数。

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

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

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

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

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

15. 理想稀溶液

① 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。

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：

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

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

$$\begin{aligned}
\mu_B(\text{溶质}) &= \mu_{b,B}^\theta(\text{溶质}) + RT \ln\left(\frac{b_B}{b^\theta}\right) + \int_{p^\theta}^p V_B^\infty(\text{溶质}) dp \\
&= \mu_{c,B}^\theta(\text{溶质}) + RT \ln\left(\frac{c_B}{c^\theta}\right) + \int_{p^\theta}^p V_B^\infty(\text{溶质}) dp \\
&= \mu_{x,B}^\theta(\text{溶质}) + RT \ln(x_B) + \int_{p^\theta}^p V_B^\infty(\text{溶质}) dp
\end{aligned}$$

注：（1）当 p 与 p^θ 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^θ 下 B 的浓度分别为 $b_B = b^\theta, c_B = c^\theta, x_B = 1...$ ，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 $\mu_{b,B}^\theta(\text{溶质})$ 、 $\mu_{c,B}^\theta(\text{溶质})$ 、 $\mu_{x,B}^\theta(\text{溶质})$ 。

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）

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

③ 沸点升高：（条件：溶质不挥发）

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

④ 渗透压： $\Pi V = n_B RT$

18. 逸度与逸度因子

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

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

的物理量，它具有压力单位。其计算式为：

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

逸度因子（即逸度系数）为气体 B 的逸度与其分压力之比：

$$\phi_B = \frac{p_B}{p_B}$$

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

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

用 $V_m = ZRT/p$ 代 V_B ，（ Z 为压缩因子）有：

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

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单独存在时的逸度因子。

$$p_B = \phi_B p_B = \phi_B p_{\text{总}} y_B = \phi_B^* p_{\text{总}} y_B = p_{\text{总}} y_B$$

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

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

对温度 T 压力 p 下，真实溶液中溶质 B 的化学势，有：

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

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

$$\lim_{\substack{\sum b_B \rightarrow 0 \\ B}} \gamma_B = 1$$

当 p 与 p^\oplus 相差不大时， $\mu_B(\text{溶质}) = \mu_B^\oplus(\text{溶质}) + RT \ln a_B$ ，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

主要公式及其适用条件

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

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

式中 p_B^{eq} 为参加化学反应任一组分 B 的平衡分压力， ν_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

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

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

6. 化学反应的等压方程——范特霍夫方程

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

$$\text{积分式} \quad \ln(K_2^\theta / K_1^\theta) = \Delta_r H_m^\theta (T_2 - T_1) / RT_2 T_1$$

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

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

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。

$$\text{上式中} \quad \tilde{p}_B^{\text{eq}} = p_B^{\text{eq}} \cdot \phi_B^{\text{eq}}。$$

第六章 相平衡

主要公式及其适用条件

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、组分数及自由度数的关系。借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 值正确与否又取决于 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。

2. 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。

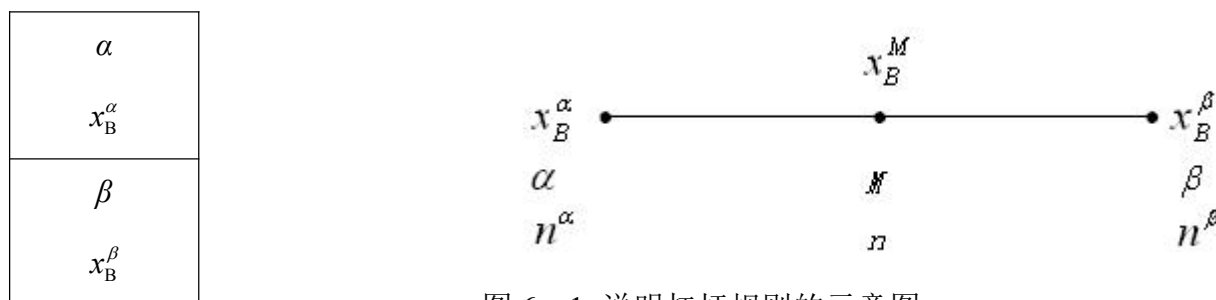


图 6-1 说明杠杆规则的示意图

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

$$n^\alpha (x_B^M - x_B^\alpha) = n^\beta (x_B^\beta - x_B^M)$$

或

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

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。

化学动力学

1. 化学反应速率的定义

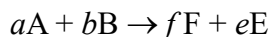
$$v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt}$$

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

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

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

$$v = -\frac{dc_A}{a dt} = -\frac{dc_B}{b dt} = \frac{dc_F}{f dt} = \frac{dc_E}{e dt} \quad (1)$$

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

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

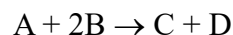
则称此关系式为反应的速率方程。式中的 α , β , γ 分别称为 A, B, C 物质的反应分级数, $\alpha + \beta + \gamma = n$ 便称为反应总级数。 α , β , γ 的数值可为零、分数和整数, 而且可正可负。 k 称为反应的速率常数。

应指出: 若速率方程中的 v 及 k 注有下标时, 如 v_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

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

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

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

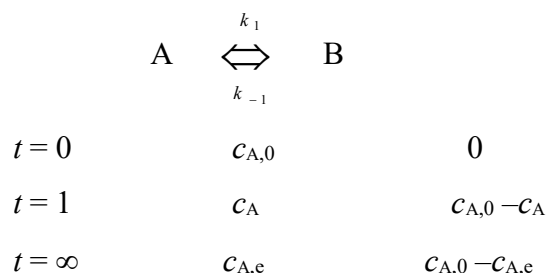
$$\ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{E_a}{T} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

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

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

上式的积分式为

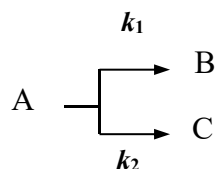
$$\ln \frac{c_{A,0} - c_{A,e}}{c_A - c_{A,e}} = (k_1 + k_{-1})t$$

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

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

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



则 $\frac{dc_B}{dt} = k_1 c_A$

$$\frac{dc_C}{dt} = k_2 c_A$$

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

$$-dc_A/dt = dc_B/dt + dc_C/dt$$

得 $-dc_A/dt = (k_1 + k_2) c_A$

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

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

