

第一章 气体 PVT 性质

1. 理想气体

① 状态方程 $PV = nRT$ 在气体

$$R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

② 模型 $\left\{ \begin{array}{l} \text{分子间无相互作用力} \\ \text{分子本身没有体积} \end{array} \right.$

2. 实际气体

① 模型 $\left\{ \begin{array}{l} \text{分子间有相互作用力} \\ \text{分子本身有体积} \end{array} \right.$

② 范德瓦耳斯方程: $(P + \frac{a}{V_m^2})(V_m - b) = nRT$

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

3. 液化及临界性质

P34 图

临界点处 $(\frac{\partial P}{\partial V_m})_T = 0$

数学特征: $(\frac{\partial^2 P}{\partial V_m^2})_T = 0$

4. 压缩因子 Z

$$PV_m = ZRT$$

① 单位 无单位

② 物理意义: 理想气体 $Z=1$, 表示实际气体偏离理想气体行为的程度

③ 确定: 对应状态原理 $f(P_r, V_r, T_r) = 0 \rightarrow$ 压缩因子图 $P_r - T_r$

第三章 热力学第一定律

一. 基本概念

1. 状态函数

$X = f(\text{状态}) \Rightarrow X$ 是状态函数

气体

热一律

热二律

基础

量

方向

U

S

H (或 W)

A G
T.V 判据 T.P 判据

性质: 由一个状态到另一个状态, 函数变化只与始末态有关, 与途径无关

2. 途径函数: Q, W

3. 可逆过程

定义: 一系列无限接近平衡条件下进行的过程

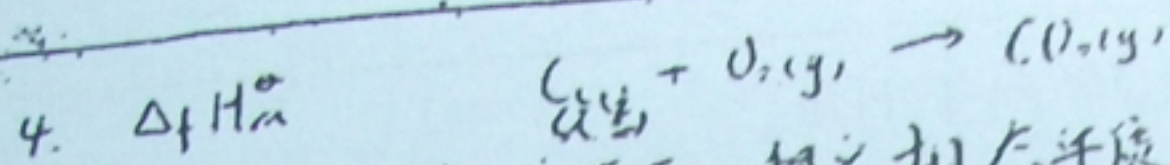
应用:

$$W = - \int P_{\text{外}} dV \xrightarrow{\text{可逆}} - \int P dV$$

$$Q_r = T \Delta S$$

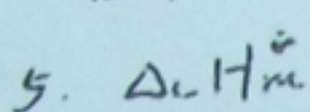
理想气体绝热可逆:

$$T_2/T_1 = (P_2/P_1)^{\gamma/(\gamma-1)} = (V_1/V_2)^{\gamma/(\gamma-1)}$$

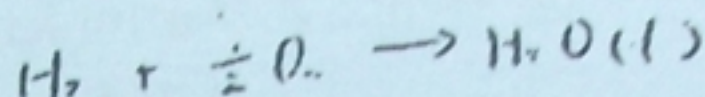


定义 各组分标准态下，指定相态单质，生成 1mol 指定相态化合物。

应用 计算 $\Delta_r H_m^\ominus$



完全燃烧



二. 重要常识

1. 理想气

$$\begin{cases} U = f(T) & H = f(T) \\ C_{p,m} - C_{v,m} = R \end{cases}$$

2. 凝聚相态 (l, s) $C_{v,m} \approx C_{p,m} \Rightarrow \Delta U \approx \Delta H$

3. $C_{p,m} \stackrel{\text{def}}{=} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \Rightarrow n C_{p,m} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$

$C_{v,m} \stackrel{\text{def}}{=} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \Rightarrow n C_{v,m} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v$

4. 节流膨胀 节流过程

$$\mu_J \stackrel{\text{def}}{=} \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H \begin{cases} > 0 & T \downarrow \text{致冷} \\ < 0 & T \uparrow \text{致热} \end{cases}$$

5. 自由膨胀 $p_{\text{外}} = 0 \Rightarrow W = 0$

绝热自由膨胀 $W = 0$ $Q = 0$ $\Delta U = 0$ T 不变

6. 卡诺循环 画其它坐标系下的图

7. 任何循环 $\Delta X = 0$

三. 基本关系式

1. 热力学基本方程:

$$dU = Tds - pdv$$

$$dH = Tds + vdp$$

$$dA = -pdv - sdT$$

ST, PV 在一起

$$dG = vdp - sdT$$

能量是熵

2. 几个基本关系式:

3. 麦克斯韦关系式:

4. 常见三个关系式:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_v = \frac{n C_{v,m}}{T}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = \frac{n C_{p,m}}{T}$$

"-1" 三角形

5. 麦克斯韦方程:

$$\frac{dU}{dT} = \frac{\partial S}{\partial T} = \frac{\Delta H}{T \Delta V}$$

克方程

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = - \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = - \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

公式与关系

PVT 气 < 理想气 — 借助公式
凝聚

变化

反应

1. 单纯 PVT 变化

$$\Delta U = n \int C_{v,m} dT = n C_{v,m} (T_2 - T_1)$$

$$\Delta H = n \int C_{p,m} dT = n C_{p,m} (T_2 - T_1)$$

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

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

$$= n C_{p,m} \ln \frac{V_2}{V_1} + n C_{v,m} \ln \frac{p_2}{p_1}$$

$$W = - \int p_{ext} dV \quad \text{可逆} \quad - \int p dV$$

$$Q = 0 \quad W = \Delta U = n \int C_{v,m} dT$$

2. 凝聚态变化 $\Delta U = \Delta H = n \int C_{v,m} dT$

$$\Delta S = n \int \frac{C_{p,m}}{T} dT$$

3. 相变化 / 可逆: $\Delta S = n \Delta H_m / T$

不可逆: 设计途径 — 状态函数法

4. 化学反应 ΔH_{rxn}^θ

不是 25°C 反应时, 设计途径, 要包含一个 25°C 下的反应

五. 例题

1. 单纯 PVT

例 1: $n = 4 \text{ mol}$ 理想气体, $C_{v,m} = \frac{5}{2} R$, 经历如下过程:

$p_1 = 10 \text{ atm}$ 绝热膨胀平衡态 $\frac{dV=0}{\text{加热}} \rightarrow p_3 = 8 \text{ atm} \quad Q_r = 0, p_4 = 5 \text{ atm}$
 $T_1 = 600 \text{ K}$ 外压 $p_{ext} = 6 \text{ atm}$

求 $\Delta U, \Delta H, \Delta S, Q, W$

例1: $W_1 = -P_{外}(V_2 - V_1)$ $\Delta U_1 = nC_{V,m}(T_2 - T_1)$ $\therefore Q=0$
 $\therefore W_1 = \Delta U_1 \therefore -P_{外}(\frac{nRT_2}{P_2} - \frac{nRT_1}{P_1}) = nC_{V,m}(T_2 - T_1) \Rightarrow T_2 = 531.43 K$
 $\frac{T_2}{P_2} = \frac{T_3}{P_3} \Rightarrow T_3 = \frac{P_3}{P_2} \cdot T_2 = 708.57 K$
 $\frac{T_3}{P_3} = (\frac{P_4}{P_3})^{\gamma_{m}} \Rightarrow T_4 = (\frac{P_4}{P_3})^{\gamma_{m}} \cdot T_3 = 619.53 K$
 $\therefore \Delta U = nC_{V,m}(T_4 - T_1) = 1.624 kJ$
 $\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) = \Delta U + nR\Delta T = 2.273 kJ$
 $\Delta S = nC_{p,m} \ln \frac{T_4}{T_1} + nR \ln \frac{P_1}{P_4} = 26.78 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
 $Q = Q_2 = \Delta U_2 = nC_{V,m}(T_3 - T_2) = 1.473 kJ$
 $W = \Delta U - Q = -13.1 kJ$

例2. 25°C, 5mol $NH_3(g)$ 由 $5 dm^3$ 恒温膨胀至 $50 dm^3$, 求 $\Delta U, \Delta S, W$
 设 $NH_3(g)$ 符从范德瓦耳斯方程 $a = 0.423 Pa \cdot m^6 \cdot mol^{-2}$ $b = 0.0371 \times 10^{-3} m^3 \cdot mol^{-1}$

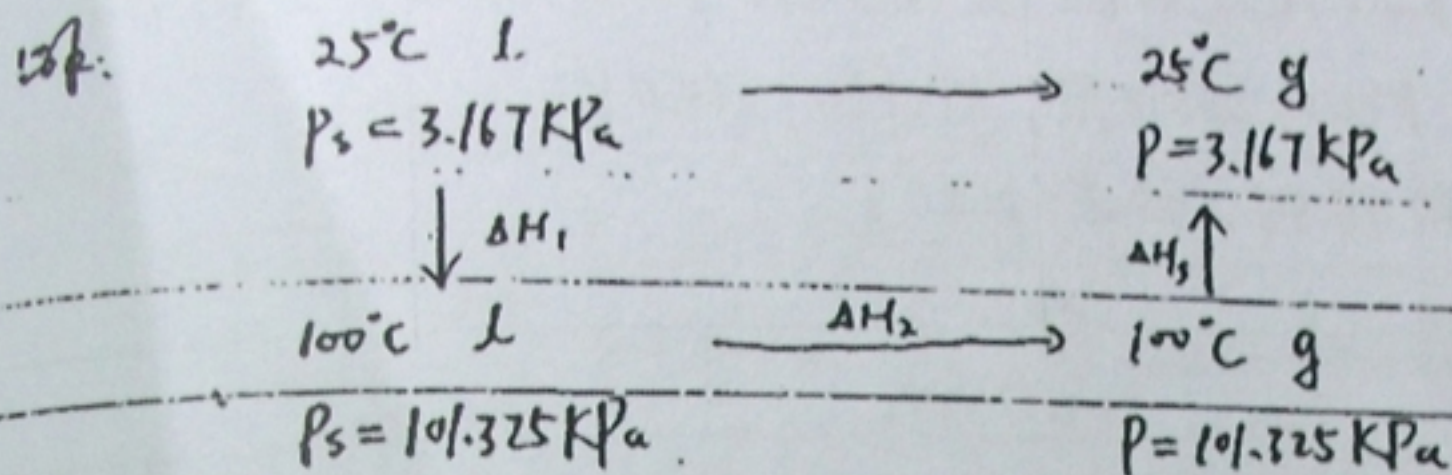
解: $\Delta U = \int_{V_1}^{V_2} (\frac{\partial U}{\partial V})_T dV$
 $= \int_{V_1}^{V_2} [T(\frac{\partial P}{\partial T})_V - P] dV = \int_{V_1}^{V_2} [T(\frac{\partial P}{\partial T})_V - P] dV$
 $\therefore (P + \frac{an^2}{V^2})(V - nb) = nRT$
 $\therefore (\frac{\partial P}{\partial T})_V = \frac{nR}{V - nb}$ $T(\frac{\partial P}{\partial T})_V - P = \frac{n^2 a}{V^2}$
 $\therefore \Delta U = \int_{V_1}^{V_2} \frac{n^2 a}{V^2} dV = n^2 a (-\frac{1}{V_2} + \frac{1}{V_1}) = 5^2 \times 0.423 \times (\frac{1}{5 \times 10^{-3}} - \frac{1}{50 \times 10^{-3}}) = 1.9 kJ$
 $\Delta S = \int_{V_1}^{V_2} (\frac{\partial S}{\partial V})_T dV$
 $= \int_{V_1}^{V_2} (\frac{\partial P}{\partial T})_V dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nR}{V - nb} dV = nR \ln \frac{V_2 - nb}{V_1 - nb} = 97.14 J/K$
 $W = -\int_{V_1}^{V_2} P_{外} dV \xrightarrow{34} -\int P dV$
 $= -\int_{V_1}^{V_2} (\frac{nRT}{V - nb} - \frac{n^2 a}{V^2}) dV = -nRT \ln \frac{V_2 - nb}{V_1 - nb} + \frac{an^2}{V_1} - \frac{an^2}{V_2} = -2.7 \times 10^4 J$

2. 全微分法: $\begin{cases} Q_p = \Delta H \\ \Delta S = \frac{\Delta H}{T} \\ \Delta G = 0 \\ W = -P\Delta V \end{cases}$

不可逆 \rightarrow 状态函数法 (包含不可逆相变)
 一步计算出来

例1: 2mol, 25°C. 在 $P_2 = 3.167 \text{ kPa}$ 下, 完全气化。计算此过程 $\Delta U, \Delta H, \Delta S, \Delta A, \Delta G$
已知: 水在 100°C, 101.325 kPa 下, $\Delta_{\text{vap}} H_m = 40.67 \text{ kJ/mol}$

$\text{H}_2\text{O}(l)$ 在 25°C ~ 100°C $\bar{C}_{v,m} = 75.75 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ $\text{H}_2\text{O}(g)$ $\bar{C}_{p,m} = 34.16 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ (38)



$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$$

$$\Delta H_1 = n \int \bar{C}_{p,m} dT = n \bar{C}_{p,m} (T_2 - T_1) = 2 \times 75.75 \times 75 = 1.136 \times 10^4 \text{ J}$$

$$\Delta H_2 = n \Delta_{\text{vap}} H_m = 8.134 \times 10^4 \text{ J}$$

$$\Delta H_3 = n \bar{C}_{p,m} (T_2 - T_1) = 2 \times 34.16 \times (25^\circ\text{C} - 100^\circ\text{C}) = -5.124 \times 10^3 \text{ J}$$

$$\therefore \Delta H = 8.758 \times 10^4 \text{ J}$$

$$\Delta U = \Delta H - \Delta(PV) = \Delta H - P(V_g - V_l) = \Delta H - PV_g = \Delta H - nRT = 8.262 \times 10^4 \text{ J}$$

$$\Delta S = \frac{Q_r}{T} = \frac{\Delta H}{T} = 293.74 \text{ J/K}$$

$$\Delta A = \Delta U - T \Delta S = \Delta U - \Delta H = -\Delta(PV) = -nRT = -4.96 \times 10^3 \text{ J}$$

$$\Delta G = 0$$

$$Q = \Delta H = 8.758 \times 10^4 \text{ J}$$

$$W = \Delta U - Q = -4.96 \times 10^3 \text{ J}$$

例2: 1mol 水在 100°C, 1atm 向真空蒸发为 100°C, 1atm 水蒸汽

求: $\Delta U, \Delta H, \Delta A, \Delta G, \Delta S, W, Q$ 已知 100°C, 1atm, $\Delta_{\text{vap}} H_m = 40.67 \text{ kJ/mol}$

解: 1mol 水蒸发与不可逆蒸发, 始末态相同, 则状态函数增量相同。

$$\therefore \Delta G = 0$$

$$\Delta H = n \Delta_{\text{vap}} H_m = 40.67 \text{ kJ}$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T} = 109 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta U = \Delta H - \Delta(PV) = \Delta H - nRT = 4.036 \times 10^4 \text{ J} \quad 3.757 \times 10^4 \text{ J}$$

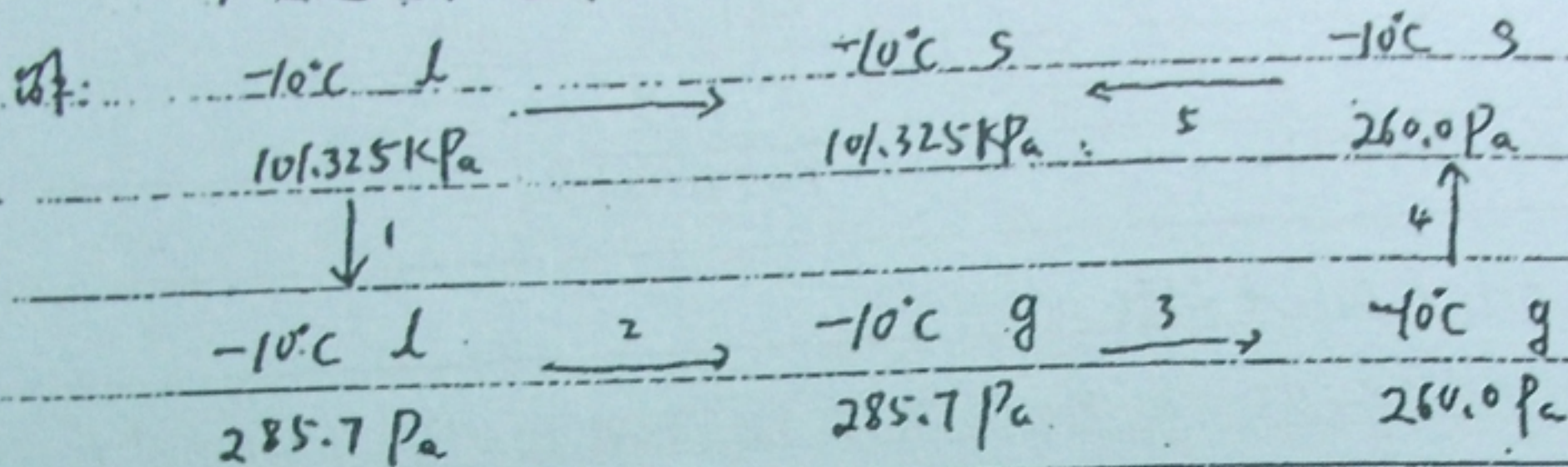
$$\Delta A = \Delta U - T\Delta S = -3.1 \text{ kJ}$$

$$W=0 \quad Q=\Delta U=3.757 \text{ kJ}$$

例5: -10°C , 1 atm , 1 mol 过冷水恒温凝结为冰, 求 ΔS , ΔA , ΔG

已知: -10°C 过冷水 $p_{\text{ex}} = 285.7 \text{ Pa}$, 冰 $p_{\text{ex}} = 260.0 \text{ Pa}$

-10°C 过冷水结冰时, 放热 5628 J



$$\Delta S_1 = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = 0 \quad \Delta S_2 = \frac{\Delta H_2}{T} =$$

$$\Delta S_3 = nR \ln \frac{p_3}{p_4} = 0.7837 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \quad \Delta S_4 = \frac{\Delta H_4}{T} \quad \Delta S_5 \approx 0$$

$$\therefore \Delta H_1 = 0 \quad \Delta H_3 = 0 \quad \Delta H_5 = 0$$

$$\therefore \Delta H = \Delta H_2 + \Delta H_4$$

$$\therefore \Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 + \Delta S_4 + \Delta S_5 = \frac{\Delta H_2 + \Delta H_4}{T} + \Delta S_3 = \frac{\Delta H}{T} + \Delta S_3$$

$$= \frac{-5628}{263.15} + 0.7837 = -20.6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

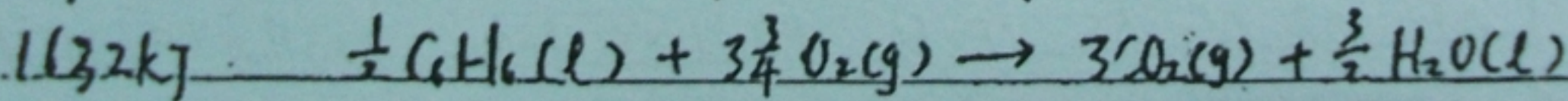
$$\Delta U \approx \Delta H = -5628$$

$$\therefore \Delta A = \Delta U - T\Delta S = -207.11 \text{ J}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -207.11 \text{ J}$$

3. 燃烧热反应

例1: 已知 298 K 下, 下列反应在密闭容器中进行时, 单位反应放热



求: 298 K 下 $\text{C}_6\text{H}_6(\text{l})$ 的 $\Delta_{\text{c}}H_{\text{m}}^\ominus$

解: ① $Q_v = \Delta U = -1632 \text{ kJ}$

② $\Delta H = Q_p = Q_v + 2V(\text{g})RT = -1632 - \frac{3}{4}RT = -3.49 \text{ kJ}$

$$\Delta_{\text{c}}H_{\text{m}}^\ominus = 2\Delta H = -6.98 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

六. 证明

例1: 证明: $(\frac{\partial S}{\partial T})_p = \frac{nC_{p,m}}{T}$

证: $f_2 = (\frac{\partial S}{\partial H})_p \cdot (\frac{\partial H}{\partial T})_p = \frac{1}{T} \cdot nC_{p,m} = \frac{nC_{p,m}}{T}$

例2: $(\frac{\partial C_{p,m}}{\partial p})_T = -T(\frac{\partial^2 V_m}{\partial T^2})_p$

$f_2 = [\frac{\partial}{\partial T}(\frac{\partial H_m}{\partial p})_T]_T = [\frac{\partial}{\partial T}(\frac{\partial H_m}{\partial T})_T]_p$

$\because dH_m = V_m dp + T ds \quad \therefore (\frac{\partial H_m}{\partial p})_T = V_m + T(\frac{\partial S}{\partial p})_T = V_m - T(\frac{\partial V_m}{\partial T})_p$

$\therefore f_2 = [\frac{\partial}{\partial T}(V_m - T(\frac{\partial V_m}{\partial T})_p)]_p = (\frac{\partial V_m}{\partial T})_p - T(\frac{\partial^2 V_m}{\partial T^2})_p - (\frac{\partial V_m}{\partial T})_p = -T(\frac{\partial^2 V_m}{\partial T^2})_p$

例3: 证明: $(\frac{\partial T}{\partial V_m})_U = [p - T(\frac{\partial p}{\partial T})_V] / C_{v,m}$

证法一: 设 $U_m = f(T, V_m)$

$dU_m = (\frac{\partial U_m}{\partial T})_V dT + (\frac{\partial U_m}{\partial V_m})_T dV_m$

$= C_{v,m} dT + (\frac{\partial U_m}{\partial V_m})_T dV_m$

$\therefore U_m \quad 0 = C_{v,m}(\frac{\partial T}{\partial V_m})_U + (\frac{\partial U_m}{\partial V_m})_T$

$\therefore f_2 = -(\frac{\partial U_m}{\partial V_m})_T / C_{v,m}$

$dU = -pdV + Tds \quad \therefore (\frac{\partial U}{\partial V_m})_T = -p + T(\frac{\partial S}{\partial V_m})_T = -p + T(\frac{\partial p}{\partial T})_V$

代入得: $f_1 = f_2$

证二: $(\frac{\partial T}{\partial V_m})_U \cdot (\frac{\partial V_m}{\partial T})_U \cdot (\frac{\partial T}{\partial T})_U = -1$

$\therefore (\frac{\partial T}{\partial V_m})_U = -(\frac{\partial V_m}{\partial T})_U / C_{v,m} = \dots$

1. 基本方程 \rightarrow 逐变通法

2. 全微分法如 $H = f(T, p)$

3. 求 $C_{p,m}, C_{v,m}$ 时求 $(\frac{\partial S}{\partial T})_p = \frac{nC_{p,m}}{T}$

技巧: ① $(\frac{\partial Y}{\partial X})_Z = (\frac{\partial Y}{\partial M})_Z \cdot (\frac{\partial M}{\partial X})_Z$

② $[\frac{\partial}{\partial X}(\frac{\partial Y}{\partial X})_X]_Y = [\frac{\partial}{\partial X}(\frac{\partial Y}{\partial X})_Y]_X$

③ "-1"

七. 概念题:

- ① 指明公式适用条件:
- ① 什么系统? — 封闭
 - ② 什么状态, — 理想
 - ③ 什么变化
 - ④ $W' \neq 0$ 只用了热一律, 用为 0

例: $Q_v = \Delta U$ 封闭, 恒容, $W' = 0$

$W = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$ 理想, 没用热一律所以 W' 不一定为 0

$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma_{cp,m}}$ 封闭, 理想, 绝热可逆

② $\Delta_f H_m^\ominus$, $\Delta_c H_m^\ominus$ 定义的考查

③ 状态函数

例: 理想气体卡诺循环 ΔX 都为 0

理想不可逆恒温膨胀 $\Delta U, \Delta H = 0$

$H_2 + O_2$ 绝热钢瓶反应, $\Delta U = 0$

理想节流膨胀 $\Delta H, \Delta U = 0$

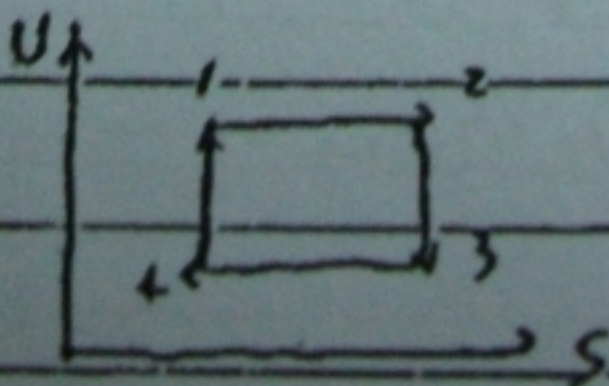
非理想节流膨胀 $\Delta H = 0$

液体水 $100^\circ C, 1 \text{ atm} \rightarrow 100^\circ C, 1 \text{ atm}$ 水汽化 $\Delta G_{T,p} = 0$

④ 卡诺循环, 理想

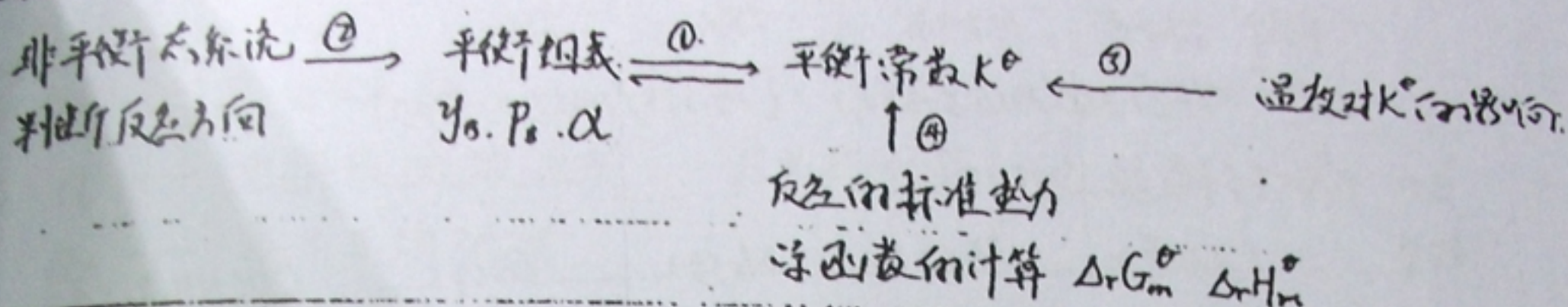
1→2 恒温可逆膨胀

2→3 绝热可逆膨胀 $\Delta S = 0$



第五章 化学平衡

一. 主要内容:



- ⑤ 多个反应平衡的规则:
- 找出独立的反应数目
 - 同时参加几个反应的组分其浓度唯一

二. 基本公式:

$$① K^\ominus = \prod (p_i/p^\ominus)^{\nu_i} = K_n \{P/(p^\ominus \sum n_i)\}^{\sum \nu_i} = K_y (P/p^\ominus)^{\sum \nu_i}$$

$$\sum \nu_i = 0 \quad K^\ominus = K_y = K_n \quad \alpha = \frac{\Delta n}{\Delta a}$$

② 范特瓦耳方程:

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln J_p > 0 \quad J_p > K^\ominus \quad \text{逆向}$$

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln J_p < 0 \quad J_p < K^\ominus \quad \text{正向}$$

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln J_p = 0 \quad J_p = K^\ominus \quad \text{平衡}$$

③ 范特瓦耳方程:

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

积分形式: $\ln \frac{K_2^\ominus}{K_1^\ominus} = -\frac{\Delta_r H_m^\ominus}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$ $\Delta_r H_m^\ominus$ 在某一定范围内常数 $\Leftrightarrow \Delta_r C_{p,m} = 0$
 $\Delta_r H_m^\ominus \neq 0$ (不要求) $= \sum$

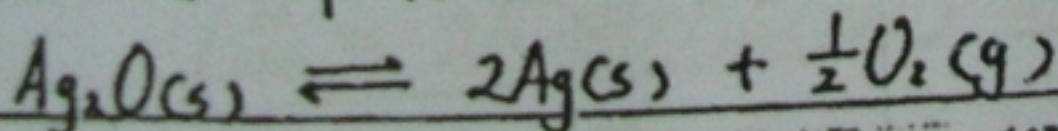
④ $\Delta_r G_m^\ominus = \sum \nu_i \Delta_f G_m^\ominus (B, T)$

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

三. 例题:

例1: 已知 Ag_2O 在 25°C , 101.325 kPa 下的分解压力为 0.019 kPa , 判断纯

Ag(s) 在空气中能否被氧化?

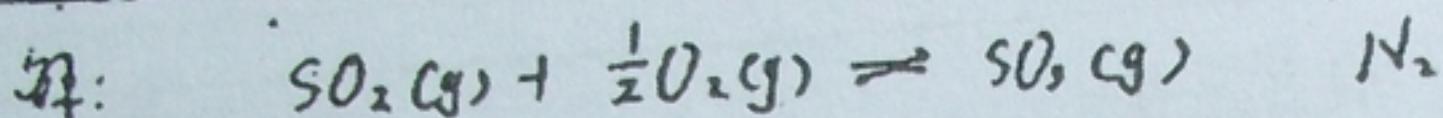


$$K^\ominus = (0.019/p^\ominus)^{1/2} \quad J_p = \left(\frac{0.21 \times 101.325}{p^\ominus} \right)^{1/2} > K^\ominus \therefore \text{能被氧化}$$

例2: 在 500°C , 101.325 kPa 下, 含 SO_2 7.8%, O_2 10.8%, N_2 81.4% 的混合气体,

在反应中, SO_2 被氧化为 $\text{SO}_3(\text{g})$, 已知平衡转化率 $\alpha = 95.84\%$

计算反应的 K^\ominus , 反应四体积。



$t=0$ 7.8 10.8 0 81.4

平衡 7.8(2) 10.8-3.9(2) 7.8(2) 81.4

$n_{\text{总}} = 100 - 3.9(2)$

$$K^\ominus = \frac{7.8(2)}{7.8(2-2)(10.8-3.9(2))} \cdot \left[\frac{101.325}{100(100-3.9(2))} \right]^{\frac{1}{2}} = 84.49$$

3: 已知下数据 (298.15 K)

物质 $\text{C}(\text{石墨})$ $\text{H}_2(\text{g})$ $\text{N}_2(\text{g})$ $\text{O}_2(\text{g})$ $\text{CO}(\text{NH}_2)_2(\text{s})$

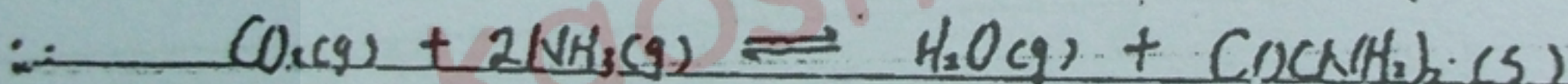
$\Delta_f G_m^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 5.740 136.68 191.6 205.14 104.6

$\Delta_f H_m^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ -393.51 -285.83 0 0 -631.66

物质 $\text{NH}_3(\text{g})$ $\text{CO}_2(\text{g})$ $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ —

$\Delta_f G_m^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ -16.5 -394.36 -228.57

求 298.15 K 下 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2(\text{s})$ 的标准摩尔生成吉布斯函数 $\Delta_f G_m^\ominus$, 以及



的标准平衡常数 K^\ominus

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

$$= -393.51 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} + 136.11 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = -197.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

2) $\Delta_r G_m^\ominus = \sum \nu_B \Delta_f G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus$

$$\ln K^\ominus = -\sum \nu_B \Delta_f G_m^\ominus / RT \quad K^\ominus = 0.57$$

第七章 电化学

一. 电解质溶液

① 电导测定的应用

② a — 电解质溶液活度

定义及计算

a_{\pm} — 离子平均活度

γ_{\pm} — 活度系数

基本公式: ① $G = k \cdot \frac{A}{L}$

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

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

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

两个应用:

a. 难溶盐溶解度的计算

b. 弱电解质解离度、平衡常数的计算

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

几何平均值

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

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

$$a_{\pm} = b_{\pm} \cdot \gamma_{\pm} / b^{\theta}$$

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

例: 已知 25°C , Ag_2SO_4 饱和水溶液的电导率 $k = 0.7586 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$, 配制

此溶液所用纯水的电导率 $k_{\text{H}_2\text{O}} = 1.6 \times 10^{-4}$

$$\Lambda_m^{\infty}(\text{Ag}^+) = 61.92 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Lambda_m^{\infty}(\text{SO}_4^{2-}) = 160 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

计算: $k_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{SO}_4)$

$$\text{解: } k_{\text{Ag}_2\text{SO}_4} = k - k_{\text{H}_2\text{O}} = 0.75664 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$$

$$\Lambda_m^{\infty} = 2\Lambda_m^{\infty}(\text{Ag}^+) + \Lambda_m^{\infty}(\text{SO}_4^{2-}) = 2 \times 61.92 \times 10^{-4} + 160 \times 10^{-4} = 283.84 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$k_{\text{Ag}_2\text{SO}_4} = \Lambda_m^{\infty} \cdot c_{\text{Ag}_2\text{SO}_4}$$

$$\therefore c_{\text{Ag}_2\text{SO}_4} = k_{\text{Ag}_2\text{SO}_4} / \Lambda_m^{\infty} = 0.75664 / 283.84 \times 10^{-4} = 2.666 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$K_{\text{sp}} = \frac{K_{\text{Ag}^+}^2 \cdot c_{\text{SO}_4^{2-}}}{c^{\theta 3}} = \frac{4c_{\text{Ag}_2\text{SO}_4}^3}{c^{\theta 3}} = 7.58 \times 10^{-5}$$

二. 原电池

计算公式: $\Delta_r G_m^\ominus = -zFE^\ominus = -RT \ln K^\ominus$

$\Delta_r G_m^\ominus = -zFE = W_r'$

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

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

$E[\text{电极}] = E^\ominus[\text{电极}] - \frac{RT}{zF} \ln \frac{\text{还原态}}{\text{氧化态}}$

$Q_{r,m} = T \cdot \Delta_r S_m$

例1: 电池 $\text{Pt} | \text{H}_2(\text{g}, p^\ominus) | \text{H}_2\text{SO}_4 (b=0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}) | \text{Hg}_2\text{SO}_4(\text{s}) | \text{Hg}$

已知: $\gamma_\pm = 0.2728$, 25°C 时 $E^\ominus\{\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{Hg}\} = 0.6158 \text{ V}$

1) 写出电极反应, 电池反应

2) 计算原电池的电动势, 电池反应 $\Delta_r G_m$

3) 原电池可逆放电 1 F , 所作电功

解: (1) 附: $\text{Hg}_2\text{SO}_4(\text{s}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Hg}(\text{l}) + \text{SO}_4^{2-}$

附: $\text{H}_2(\text{g}, p^\ominus) \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$

电池反应: $\text{Hg}_2\text{SO}_4(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{Hg}(\text{l}) + 2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$

2) $E = E^\ominus - \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{H}^+}^2 a_{\text{SO}_4^{2-}}$

$a_+^2 \cdot a_- = a_\pm^3 = b_+^2 \cdot \gamma_+^2 / b^\ominus^2 = b_+^2 \cdot b_- \cdot \gamma_\pm^3 / b^\ominus^3 = 4b^3 \cdot \gamma_\pm^3 / b^\ominus^3$

$E = E^\ominus - \frac{RT}{zF} \ln(4b^3 \cdot \gamma_\pm^3 / b^\ominus^3) = 0.6158 - \frac{RT}{zF} \ln(4 \times 0.1^3 \cdot 0.2728^3 / 1)$
 $= 0.7368 \text{ V}$

$\Delta_r G_m = -zFE = -1.422 \times 10^5 \text{ J}$

3) $W_r = \Delta_r G_m / 2 = -7.11 \times 10^4 \text{ J}$

例2: 电池 $\text{Pb} | \text{PbSO}_4(\text{s}) | \text{SO}_4^{2-} (a_{\text{SO}_4^{2-}} = 1) | \text{Pb}^{2+} (a_{\text{Pb}^{2+}} = 1) | \text{Pb}$

已知: $E^\ominus\{\text{PbSO}_4(\text{s})/\text{Pb}(\text{s})\} = -0.356 \text{ V}$ PbSO_4 饱和水溶液的电导率

比纯水高 $4.031 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$, $\Lambda_m^\infty(\text{Pb}^{2+}) = 14.2 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$

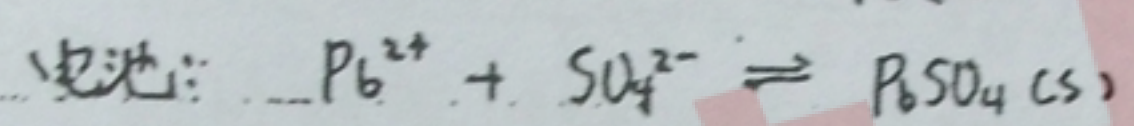
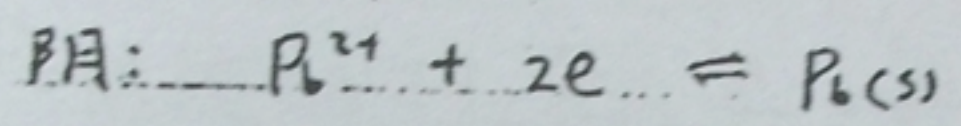
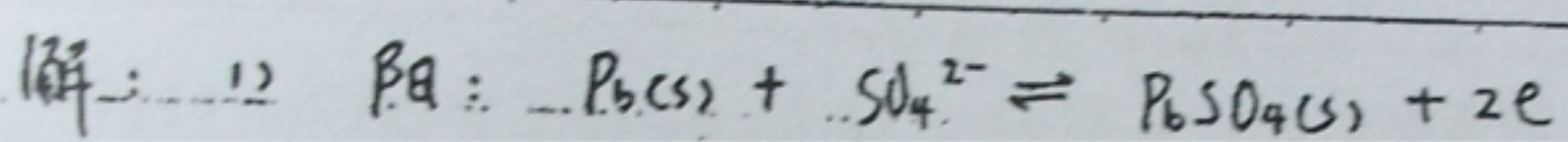
$\Lambda_m^\infty(\text{SO}_4^{2-}) = 160 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$

1) 写电极反应, 电池反应

2) 计算 $E^\ominus[\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}(\text{s})]$

No. 13

Date:



2) $E^\circ = E_+^\circ - E_-^\circ = \frac{0.05916}{2} \lg K_{sp}^{-1}$

$C = K/\Lambda_m^\infty$ $\Lambda_m^\infty = \Lambda_m^\infty(Pb^{2+}) + \Lambda_m^\infty(SO_4^{2-}) = 302 \times 10^{-4} S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$

$C = 4.031 \times 10^{-3} / 302 \times 10^{-4} = 0.1335 mol \cdot m^{-3}$

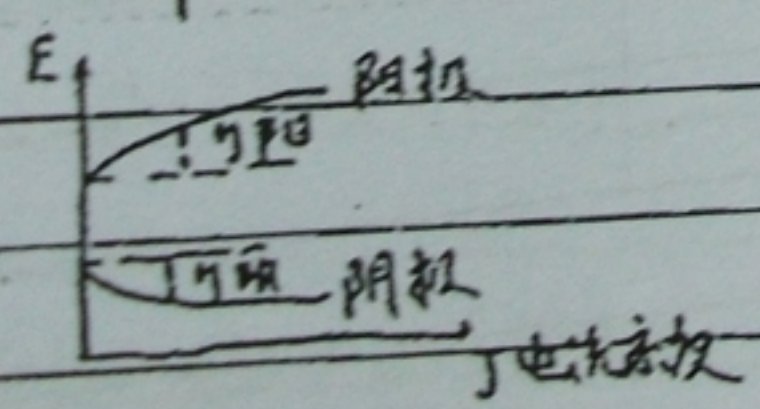
$K_{sp} = C^2/c^\circ = 1.782 \times 10^{-5}$

$E^\circ[Pb^{2+}/Pb(s)] = E^\circ + E^\circ = \frac{0.05916}{2} \lg K_{sp}^{-1} + E^\circ[PbSO_4(s)/Pb(s)]$

$= \frac{0.05916}{2} \lg \frac{1}{1.782 \times 10^{-5}} - 0.356$

$= -0.2155 V$

三. 电解与电极



① 什么叫极化?

② 如何衡量极化程度大小?

η — 超电势 总为正

$\eta_{阴} = E(平) - E(阴)$ $\eta_{阳} = E(阳) - E(平)$

③ 产生极化的原因 < 浓差极化
电化极化

④ $E_{阴}$ 越低 $E_{阳}$ 越高 越优先发生电极反应

Date

统计热力学

能级公式

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

转动: $\epsilon_r = J(J+1) \frac{h^2}{8\pi^2 I}$ $I = \mu d^2$

振动: $\epsilon_v = (v + \frac{1}{2}) h\nu$ $\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{F}{\mu}}$

统计权重

无简单关系

$g = 2J + 1$

$g = 1$

配分函数:

平动	转动	振动	电子	激发态
$q = \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} V$	$8\pi^2 I k T / h^2$	$\frac{1}{e^{h\nu/2kT} - e^{-h\nu/2kT}}$	$g_{e,0} e^{-\epsilon_{e,0}/kT}$	$g_{n,0} e^{-\epsilon_{n,0}/kT}$
q°		$1/(1 - e^{-h\nu/kT})$	$g_{e,0} = \text{常数}$	$g_{n,0} = \text{常数}$

$\sigma = \frac{360^\circ}{n}$ 双原子 $\sigma = 1$ U_2, H_2, O_2, N_2, Cl_2 $\sigma = 2$ CH_4 $n = 120^\circ$ $\sigma = 3$

$\Theta_v = h\nu/k$ $\Theta_r = h^2/8\pi^2 I k$

玻尔兹曼分布

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

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

$q = q_t \cdot q_r \cdot q_v \cdot q_e \cdot q_n$

$Q = \frac{q^N}{N!}$ 定域子
 $Q = \frac{q^N}{N!}$ 离域子

stirling 公式:

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

$A = -kT \ln Q$

$S = -\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = k \ln Q + kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_V$

$U = A + TS = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_V$

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

$G = A + PV = -kT \ln Q + kTV \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V}\right)_T$

$H = U + PV = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_V + kTV \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V}\right)_T$

U, H 与定域子, 离域子无关

$S = k \ln \Omega$

No. 15

Date

例1: 1) HCl分子的振动能级间隔是 5.94×10^{-20} J, 计算在 298 K 时某一级及其低一级级上分子数比值。

2) I₂ 振动能级间隔 0.42×10^{-20} J, 求在 298 K 时某一级及其低一级级上分子数比值。

解:
$$n_j = \frac{g_j}{N} e^{-\epsilon_j/kT} \quad \frac{n_{j+1}}{n_j} = \frac{g_{j+1}}{g_j} e^{-(\epsilon_{j+1} - \epsilon_j)/kT}$$

1)
$$\frac{n_{j+1}}{n_j} = e^{-5.94 \times 10^{-20}/kT} = 5.389 \times 10^{-1}$$

2)
$$\frac{n_{j+1}}{n_j} = e^{-0.42 \times 10^{-20}/kT} = 0.355$$

例2: 设温度恒定为 T, 中间一隔板隔开两个容积均为 V 的容器里, 分别装有 1 mol A, 1 mol B 理想气体, 抽取板后达平衡, 试求前后系统微观状态数之比。

解:
$$\Delta S = k \ln \frac{\Omega_1}{\Omega_2} \quad \Delta S = 2R \ln 2 \quad \therefore \Omega_1/\Omega_2 = 2^{-2N/k}$$

例3: CO 是直线型分子, 在 0 K 时, 它在晶体中有两种几率相同的取向 CO 和 OC。

求: 1 mol CO 晶体在 0 K 时的残余熵。

解:
$$\Omega = 2^N \quad S = k \ln \Omega = 1R \ln 2 = R \ln 2$$

相平衡

1. 相律

$$f = C - P + 2$$

例1 封闭体系中 CaCO_3 中加热分解. 求 f

$$S=3 \quad R=1 \quad R'=0 \quad P=3 \quad f=1$$

2. 相图

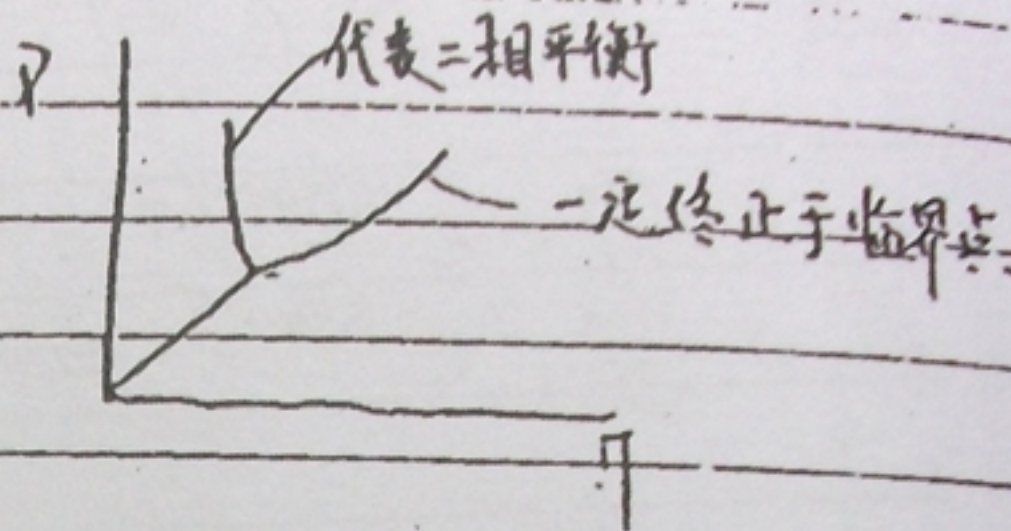
① 单组分相图

单相区被二相线所分割

二相线相交于三相点

二相线的斜率: $\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_c H_m}{R \Delta V_m}$

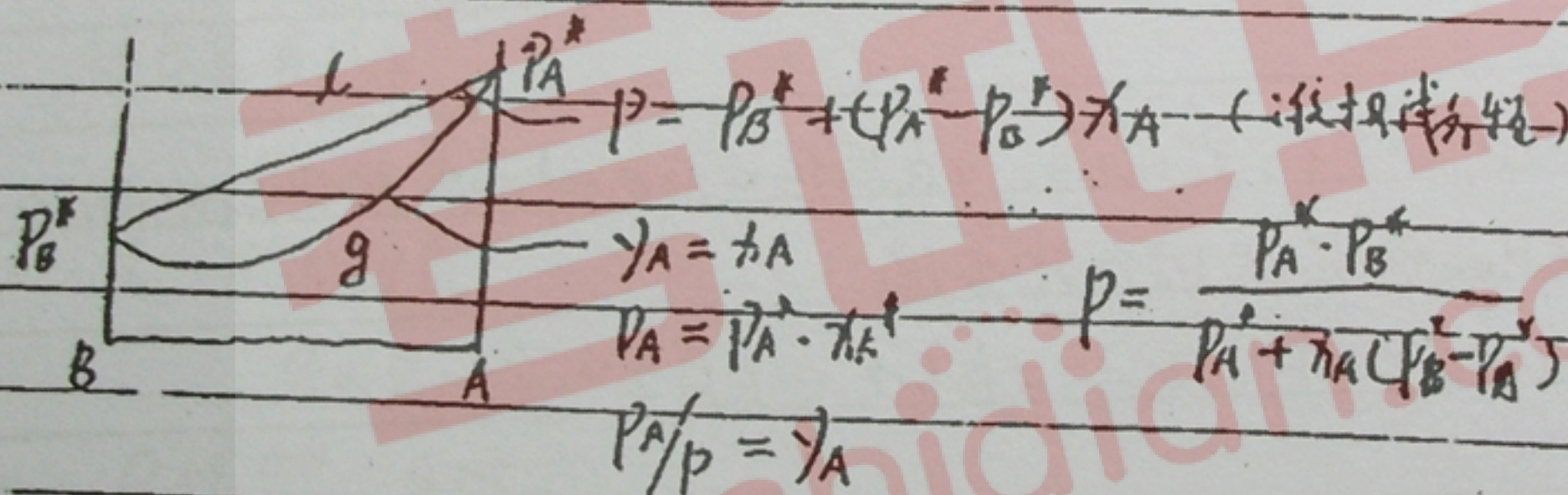
三相点不一定是 g, l, s , 也不一定只有一个三相点



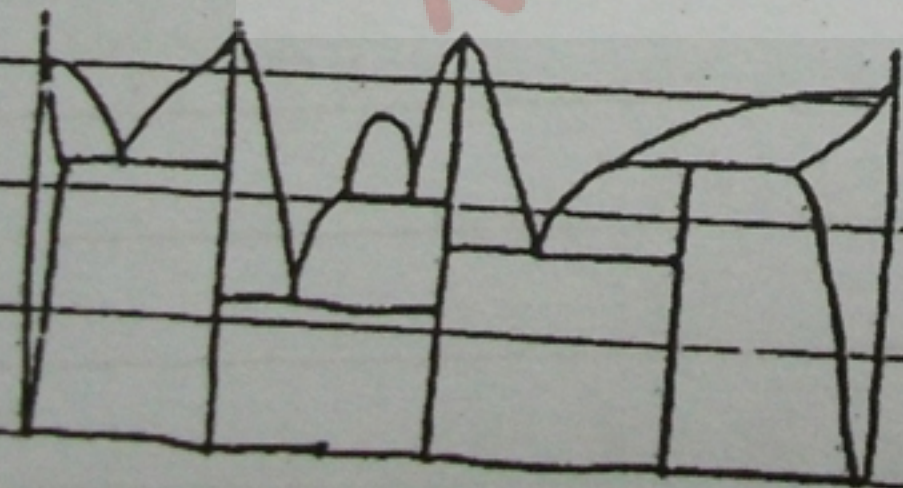
② 二组分

二组分代表相界线

气-液



二组分凝聚



单相区 { 完全混溶区
纯化合物

二相区 { 部分混溶区
相区

三相线 — 水平线

二组分相图中的曲线为边界线, 标志一区域的结束和另一区域的开始, 而不代表一系的状态

三相线上平衡三相的组成由该线的两个端点和该线与垂线或相边界

线的交点确定。当系统穿过单相区和二相区的边界时，步冷曲线发生突变，步冷曲线出现平台在三相线或由一单相区进入另一单相区。

纯化合物在相图上表示为垂线

稳定化合物：特征：溶解时液固相组成是一样的——相合熔点。

不稳定化合物：特征：溶解时液固相组成不一样——不相合熔点。一边在三

二相区被单相区隔离——三相线——两边生成中间

相图：标出相区、自由度、步冷曲线

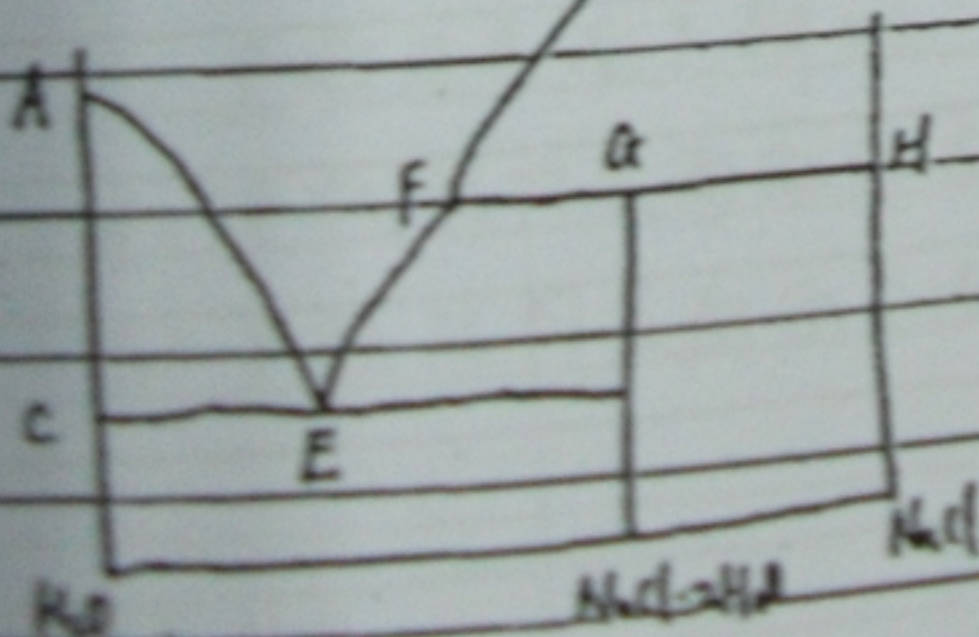
题：绘制相图——给出相图特征
给出特殊点

例2：NaCl-H₂O 二组分相图的低共熔点为 -21.1°C。低共熔点处的溶液组成 NaCl 27% (质量比)。有该点有冰和 NaCl·2H₂O 析出，在 NaCl 27%、-9°C 时有——不相合熔点。在该温度 NaCl·2H₂O 分解成 NaCl，已知 NaCl 在水中的溶解度随温度升高变化很小。

1) 绘制一简图，指出图中各线的意义。

2) 若在冰水平衡系统中加入固体 NaCl 制冷，可获最低温度是多少？

3) 某地炼厂所用淡水由海水 (NaCl 2.5%) 淡化而来，其方法是利用冷冻气膨胀吸热使海水降温析出冷水，将冰融化得到淡水，问冷冻至什么温度析出淡水最多。



Date

多组分系统热力学

1. 系统的广延量 = 每个组分的广延量代数和

$$X = \sum n_B X_B \quad X_B = \left(\frac{\partial X}{\partial n_B} \right)_{T, p, \dots, n_{C \neq B}}$$

2. 吉-杜公式 $\sum n_B dx_B = 0$ $U, C \quad \sum n_B dx_B = 0$

3. 热力学量之间关系, 对偏摩尔量仍适用

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

4. 化学势为偏摩尔吉布斯函数

对纯物质, 化学势就等于摩尔吉布斯函数

基本公式都要 + $\sum \mu_B dn_B$

μ_B 的重要性:

$$\sum \sum \mu_B^{\alpha} dn_B^{\alpha} = 0 \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{相平衡} \quad \mu_B^{\alpha} = \mu_B^{\beta} = \dots \end{array} \right.$$

$$\text{物质平衡条件} \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{化学平衡} \quad \sum \nu_B \mu_B = 0 \end{array} \right.$$

热力学平衡 $\left\{ \begin{array}{l} \text{热平衡} \rightarrow T \text{ 决定} \\ \text{力平衡} \rightarrow p \text{ 决定} \\ \text{物质平衡} \rightarrow \text{化学势决定} \end{array} \right. \quad \text{化学势是物质转移驱动力}$

$$\mu = \mu_B^* + RT \ln a \quad a = p/p_B^*$$

各种物质的表示式, μ 相同, 标准态不同.

5. 稀溶液依数性

化学动力学

重点: 1. 2 级反应的计算

2. 温度对速率常数的影响

3. 复杂反应的近似方法 (稳态近似, 平衡态近似, 速控近似)

特殊反应动力学

1. 光化学反应 (两个定律)

量子效率

2. 催化作用通性

催化剂基本特征: a) 催化剂参与催化反应, 但反应终止时, 催化剂的组成和数量都不变。

b) 催化剂只能缩短达到平衡的时间, 而不能改变平衡状态。

c) --- 不改变反应系统的始、末状态, 当然也不会改变反应热。

d) --- 对反应的加速作用具有选择性。

3. 多相催化反应的 7 个步骤 (811-8)

a) 反应物分子由气体主体向催化剂的外表面扩散 (外扩散)

b) 反应物分子由外表面向内表面扩散 (内扩散)

c) 反应物吸附在表面上

d) 反应物在表面上进行化学反应, 生成产物

e) 产物从表面上解吸

f) 产物从内表面向外表面扩散 (内扩散)

g) 产物从外表面向气体主体扩散 (外扩散)

一、基本公式:

0 级反应: $-\frac{dC_A}{dt} = k$ $C_{A0} - C_A = kt$ $t_{1/2} = C_{A0}/2k$

1 级反应: $-\frac{dC_A}{dt} = kC_A$ $\ln \frac{C_{A0}}{C_A} = kt$ $t_{1/2} = \ln 2/k$

2 级反应: $-\frac{dC_A}{dt} = kC_A^2$ $\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} = kt$ $t_{1/2} = 1/kC_{A0}$

二. 定级数

1) 试差法

2) 半衰期法

$$n = \lg\left(\frac{t_{1/2}}{t'_{1/2}}\right) / \lg\left(\frac{C_{A,0}}{C'_{A,0}}\right) + 1$$

3) 微分法:

$$n = (\lg V_{A,1} - \lg V_{A,2}) / (\lg C_{A,1} - \lg C_{A,2})$$

4) 常用判断方法

0级 $t_{1/2} \propto C_{A,0}$

1级 $t_{1/2}$ 与 $C_{A,0}$ 无关

2级 $t_{1/2} \propto 1/C_{A,0}$

三. 复合反应 (只要求一级)

1) 一级平行反应

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

2) 一级对行反应

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

3) 一级连串反应:

近似法

四. 阿累尼乌斯公式:

$$k = k_0 e^{-E_a/RT}$$

对数形式:

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} \ln k_0$$

微分式:

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

积分式

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{不定积分} \\ \text{定积分} \end{array} \right. \ln k = -\frac{E_a}{RT} + C$$

定积分:

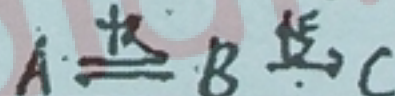
$$\ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

五. 复合反应速率

近似处理

稳定近似 (设中间态 $\frac{dc_i}{dt} = 0$)

平衡态近似



选取控制步骤

六. 反应速度理论

碰撞理论

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

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

过渡态理论

$$E_a = \Delta H^\ddagger + 2RT$$

七. 例题:

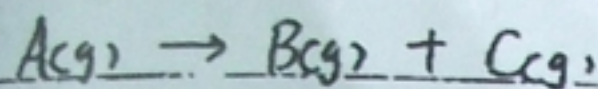
1. 气相分解反应 $A(g) \rightarrow B(g) + C(g)$ 并认为反应为单分子分解, 已知该反应的半衰期与反应物的起始浓度无关。

(1) 在 280°C 下将一定量的 A 气体放入真空容器中经 400s 后测得压力为 20 kPa,

而经过足够长时间后, 容器压力为 30 kPa , 计算 600 s 时容器压力为多大.

2) 若在 300°C 下用同一方法重复上述实验, 经过 300 s 后测得压力为 20 kPa , 经报

解: ① 根据题变判断为一级反应



开始 $P_{A,0}$ 0 0 总压

t 时 P_A $P_{A,0} - P_A$ $P_{A,0} - P_A$ $P = 2P_{A,0} - P_A$

t=∞ 0 $P_{A,0}$ $P_{A,0}$ $P = 2P_{A,0}$

$$\therefore \ln \frac{P_{A,0}}{P_A} = k_1 t \quad \text{--- ①} \quad P_{A,0} = \frac{1}{2} P_{\infty} = 15 \text{ kPa} \quad 400 \text{ s 时 } P_A = 2P_{A,0} - P = 10 \text{ kPa}$$

$$\text{代入 } \ln \frac{15}{10} = k_1 \times 400 \quad \therefore k_1 = 1.0137 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

$$\text{把 } t = 600 \text{ s 代入 ① 式 } \ln \frac{15}{P_A} = 1.0137 \times 10^{-3} \times 600 \quad P_A = 8.165 \text{ kPa}$$

$$P = 2P_{A,0} - P_A = 21.835 \text{ kPa}$$

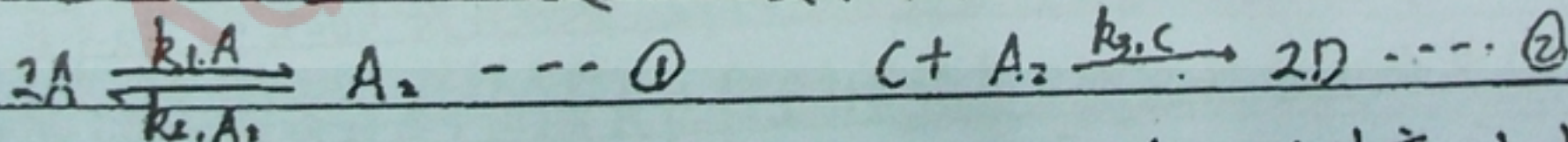
$$\text{② } \ln \frac{P_{A,0}}{P_A} = k_2 t \quad \text{--- ②} \quad P_{A,0} = \frac{1}{2} P_{\infty} = 15 \text{ kPa} \quad 300 \text{ s 时 } P_A = 10 \text{ kPa}$$

$$\text{代入 ② 式 } \ln \frac{15}{10} = k_2 \times 300 \quad k_2 = 1.3512 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

$$\text{把 } \ln \frac{k_1}{k_2} = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad \text{把 } k_1, k_2 \text{ 代入} \quad E_a = 3.319 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

另解③ 从同一起始物开始到达相同转化率: $k_1 t_1 = k_2 t_2$ (同 T 下)

2. 某反应 $2A + C \rightarrow D$ 之反应机理如下



式中的 $k_{1,A}$, k_{-1,A_2} , $k_{2,C}$ 是分别用 A , A_2 , C 表示反应速率时对应的速率

常数, 用稳态近似法推导以产物 D 表示反应速率的反应速率方程.

$$\text{解: } \frac{dC_D}{dt} = 2k_{2,C} \cdot C_C \cdot CA_2 \quad \text{--- ③}$$

A_2 为中间产物, 用稳态近似法处理:

$$\frac{dA_2}{dt} = \frac{1}{2} k_{1,A} CA^2 - k_{-1,A_2} CA_2 - k_{2,C} CA_2 C_C = 0$$

$$\therefore CA_2 = \frac{k_{1,A} CA^2}{2(k_{-1,A_2} + k_{2,C} C_C)} \quad \text{代入 ③ 式}$$

$$\frac{dC_D}{dt} = \frac{k_{1,A} \cdot k_{2,C}}{k_{-1,A_2} + k_{2,C} C_C} \cdot C_C \cdot CA^2$$

$$\text{另: 若 } k_{-1,A_2} \gg k_{2,C} \quad E_a = E_{a,1} + E_{a,2} - E$$

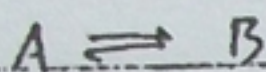
3. 溶液中某卤化物的消旋作用 $A(\text{右旋}) \rightleftharpoons B(\text{左旋})$

正逆反应皆为一级, 且速率相等, 若原始反应物为纯的 A 物质, 速率常数为 $1.9 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$

求: 1) 转化 10% 所需时间

2) 24 h 后的转化率

解: 对行反应: $\ln \frac{C_{A0} - C_{Ae}}{C_A - C_{Ae}} = (k_1 + k_{-1})t$ (记住)



$$\text{平衡时: } K_c = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{C_{Be}}{C_{Ae}}$$

$$t=0 \quad C_{A0} \quad 0$$

$$\frac{C_{A0} - C_{Ae}}{C_{Ae}} = 1 \quad \therefore C_{Ae} = \frac{1}{2} C_{A0}$$

$$t \quad C_A \quad C_B = C_{A0} - C_A$$

$$t \rightarrow \infty \quad C_{Ae} \quad C_{Be} = C_{A0} - C_{Ae}$$

1) 转化率为 10% 时, $C_A = 0.9 C_{A0}$

$$\ln \frac{C_{A0} - C_{Ae}}{C_A - C_{Ae}} = \ln \frac{C_{A0} - 0.5 C_{A0}}{0.9 C_{A0} - 0.5 C_{A0}} = 2 \times 1.9 \times 10^{-6} t \quad t = 978.7 \text{ min}$$

$$2) \ln \frac{C_{A0} - \frac{1}{2} C_{A0}}{C_A - \frac{1}{2} C_{A0}} = 2 k t \quad \therefore C_A = 0.86 C_{A0} \quad \therefore \alpha_A = 14\%$$

4. 已知某反应 $A(g) \rightarrow B(g) + C(g)$ 的速率常数之量纲为 时间^{-1}

a) 在 500 K 温度时, 将 0.0122 mol $A(g)$ 装于体积为 760 cm^3 的抽真空容器中, 反应进行到 1000 s 时, 总压为 119.99 kPa, 求反应在 500 K 时的半衰期

b) 若反应除温度外, 其起始条件与 A 相同, 当反应进行到容器总压为 119.99 kPa 时, 需 500 s, 问此反应温度为多少度?

已知在 1000 K 时, 该反应的 $t_{1/2}(1000 \text{ K}) = 0.4 \text{ s}$

解: a) $A(g) \rightarrow B(g) + C(g)$

$$t=0 \quad P_{A0}$$

$$t \quad P_A \quad P_{A0} - P_A \quad P_{A0} - P_A \quad P = 2P_{A0} - P_A \quad \therefore P_A = 2P_{A0} - P$$

$$500 \text{ K 时: } P_{Ae} = \frac{nRT}{V} = 66.73 \text{ kPa}$$

$$\text{一级反应: } k_1 = \frac{1}{t} \ln \left(\frac{P_{A0}}{P_A} \right) = \frac{1}{1000} \ln \frac{66.73}{2 \times 66.73 - 119.99} = 1.60 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

$$t_{1/2} = \ln 2 / k_1 = 433.2 \text{ s}$$

b) $\because 1000\text{K}$ 时 $t_{1/2} = 0.4\text{s}$

$\therefore k_2 = \ln 2 / t_{1/2} = 1.733\text{s}^{-1}$

$\ln \frac{k(1000\text{K})}{k(500\text{K})} = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$ $E_a = 5.809 \times 10^4\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$

$T\text{K}$ 时 $k_1 t_1 = k_T t_T$ $k_T = 3.2 \times 10^{-3}\text{s}^{-1}$

$\ln \frac{k_T}{k_1} = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1} \right)$ $T = 526.1\text{K}$

5. 某反应 $A + 3B \rightarrow$ 1) 速率方程为 $-\frac{dc_A}{dt} = k_A c_A c_B^3$ 若 $c_{A,0}/c_{B,0} = \frac{1}{3}$

则 $-\frac{dc_A}{dt} = k c_A^4$ $k = 27$ $k_A = 9$ k_B

6. 某反应反应物反应掉 $7/8$ 所需时间恰是反应掉 $3/4$ 所需时间的 1.5 倍

试问该反应级数 一级

$3t_{7/8} / 2t_{3/4} = 1.5$ 与起始浓度无关

7. 某反应 $A \rightarrow Y$ $k_A = 6.93\text{min}^{-1}$ 则该反应物 A 的浓度从 $1.0\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$

变为 $0.5\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 所需时间 0.1min

$t_{1/2} = \ln 2 / k = 0.1\text{min}$

8. 催化剂的基本特征是

① 参与反应, 反应结束时, 催化剂化学性质和数量不变

② 催化剂只能缩短达到平衡的时间, 而不能改变平衡状态

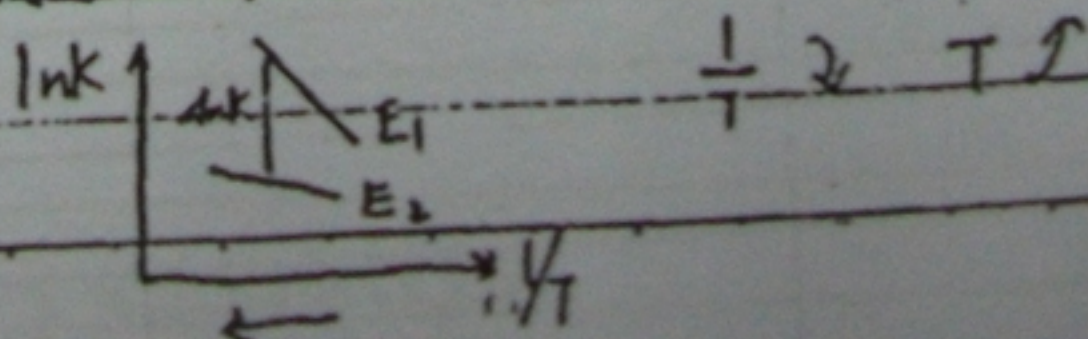
③ 催化剂不会改变反应热

④ 催化剂对反应的加速有选择性

9. 对于连串反应 $A \xrightarrow{k_1} P \xrightarrow{k_2} S$, P 是主产物, S 是副产物 若 $E_1 > E_2$

欲通过调节温度来抑制副反应, 应该 升高 温度

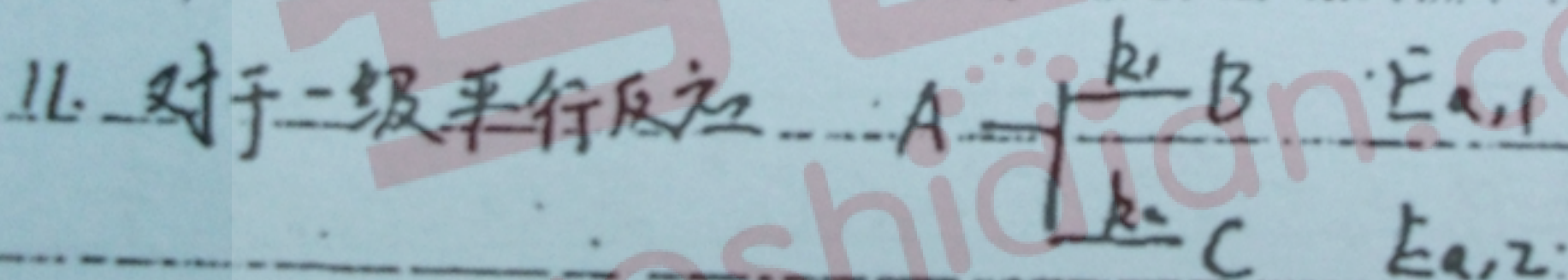
$\ln k = -\frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} + C$



Date: _____

10. 一级反应的特征

- ① $\ln C_A \sim t$ 作图为直线
- ② $t_{1/2}$ 与 $C_{A,0}$ 无关, 即 $t_{1/2} = \ln 2 / k$
- ③ k 的单位为 时间^{-1}



任意瞬间 $C_B/C_C = k_1/k_2$

若 $E_{a,1} > E_{a,2}$, 若提高温度, 则 C_B/C_C 将增大

表面现象

一、表面张力

表面功

表面Gibbs函数
(定义)

弯曲液面的附加压力 $\Delta p = \frac{2\sigma}{r}$ — 拉普拉斯方程

弯曲液面上的饱和蒸汽压 $R T \ln \frac{p_r}{p} = \frac{2\sigma M}{pr}$ — 开尔文公式

过饱和蒸气
过热液体(过热)
过冷液体
过饱和溶液

二、润湿

沾湿 浸湿

$\Delta G_{\text{铺展}} = \Delta G_s = \sigma_{sg} - \sigma_{sl} - \sigma_{lg}$ $\Delta G > 0$ (必要条件)

杨氏方程: $\sigma_{sg} - \sigma_{sl} = \sigma_{lg} \cos \theta$

三、吸附

气-固
液-固
气-液

兰格缪尔公式

四点基本假设

$$\Gamma = \frac{bP}{1+bP}$$

$$b = \frac{k_a}{k_d}$$

吸附常数

Γ_{∞} 饱和吸附量

① 单层吸附

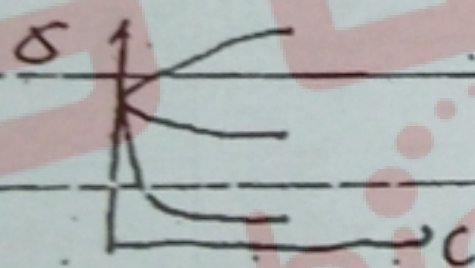
② 固体表面是均匀的

③ 被吸附在固体表面上分子相互之间无作用力

④ 吸附平衡是动态平衡

亨利斯吸附等温式

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



$\frac{d\sigma}{dc} > 0$ $\Gamma < 0$ 负吸附

$\frac{d\sigma}{dc} < 0$ $\Gamma > 0$ 正吸附

胶体化学

一、胶体的定义、结构、基本性质

多相性

热力学不稳定性

二、胶体的三大重要特性 (定性了解)

光学性质

丁达尔效应 ($I_{\text{散}} \propto \frac{1}{\lambda^4}$) 波长越长散射越少 自 → 透射光

动力学性质

布朗运动、扩散、沉降与沉降平衡

电性质

电泳

电渗

双电层结构 电势电位的物理意义

三. 溶胶的稳定与聚沉

- DLVO 理论 (不考)
- 电解质对溶胶的聚沉作用 (必考)
- 胶团结构 (会写)

四. 乳状液

稳定存在的条件 — 乳化剂

乳化剂的作用

- 降低 σ
- 增加了膜的厚度
- 形成了双电层

例题:

1. 对于表面分别为凹面、平面和凸面时的液体, 其平衡蒸汽压可分别表示为 $P_{凹}$, $P_{平}$, $P_{凸}$ 则它们由大到小的顺序 $P_{凸} > P_{平} > P_{凹}$

2. 已知 25°C 时水的表面张力为 $72 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$, 此温度下空气中直径为 0.4 mm 的水泡内的压力为 102.045 kPa

$$\Delta p = 4\sigma/r = 720 \text{ Pa}$$

$$P = P_{外} + \Delta p = 102.045 \text{ kPa}$$

3. 一定 T, P 下, 气体在固体表面的物理吸附过程的热变 $\Delta H < > 0$

$$\Delta G < > 0$$

$$\Delta S < > 0$$

$$\text{先确定 } \Delta G < 0 \quad \therefore G = H - TS \quad \therefore \Delta S > 0, \Delta H < 0$$

4. 绝大多数液态物质表面张力都随温度的升高而逐渐降低, 当温度趋于临界温度时, 表面张力趋于 0

5. 溶胶溶胶的电动位是 (固液两相相对移动时) 产生的电势差, 对于球形粒子, 电动位是 (滑动面所包围的带电体) 与 (溶液本体) 之间的电势差

No. 27
Date

6. 胶体的丁达尔现象 (P401) 此现象产生的原因是由于入射光波长大于胶体粒子的尺寸, 而产生光散射的结果。

7. 某混胶粒子带负电荷, 则使该混胶聚沉时, 聚沉值最小的电解质法应为

A) KNO_3 B) $MgSO_4$ C) $Al(NO_3)_3$ D) KCl

聚沉值 \propto 聚沉能力

8. 在 $C = 0.050 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $V = 12 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ 的 $AgNO_3$ 水溶液中加入 0.020 mol 的

KCl 水溶液 $12 \times 10^{-3} \text{ dm}^3$ 以制备 $AgCl$ 溶胶 写出此溶胶的胶团结构。

$AgNO_3$ 过量 $\{ [AgCl]_m \cdot nAg^+ \cdot (n-x)NO_3^- \}^{x+}; xNO_3^-$

9. 在 25 dm^3 , $0.02 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ $Ba(NO_3)_2$ 溶液中加入 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ Na_2SO_4 , 30 cm^3

制备 $BaSO_4$ 溶胶, 其胶团结构为 — 此法使进行电泳实验时胶体粒子

向哪极运动?

Na_2SO_4 过量 $\{ [BaSO_4]_m \cdot nSO_4^{2-} \cdot (2n-x)Na^+ \}^{x-}; xNa^+$

粒子向正极运动

10. 憎液溶胶在相当长时间能相对稳定存在的原因: ① 胶粒带电

② 布朗运动 ③ 溶剂化作用

11. 若乳化剂分子大的一端亲水; 小的一端亲油 此乳化剂有利于形成 (O/W) 乳液

12. 在一定温度下, 破坏憎液溶胶最有效的方法是加入电解质 当胶体粒子处于等电点时, 其电泳速率必为 (0)

实验一 恒温槽调节及精度测定

1. 恒温槽的原理: 感温元件 $\xrightarrow{\text{电信号}}$ 控温元件 $\xrightarrow{\text{指令}}$ 指令加热元件 \downarrow 炉丝
2. 恒温槽的组成: 电接点水银温度计 \rightarrow 继电器

电接点水银温度计的原理是热胀冷缩, 作用是温度调节控制的开关, 并不是用来测定温度的。

3. 恒温槽灵敏度: $t_F = \pm \frac{t_1 - t_2}{2} ^\circ\text{C}$ t_1 — 最高温度 t_2 — 最低

实验二 液体饱和蒸气压的测定

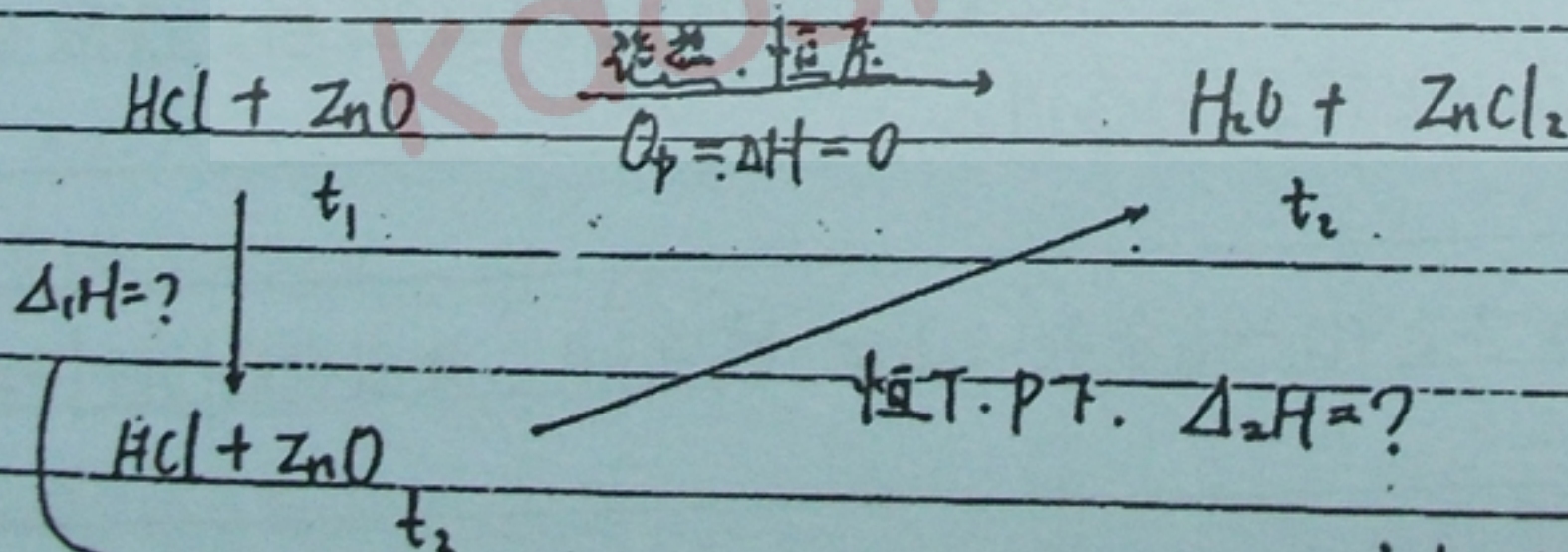
1. 本实验采用何法测定 CCl_4 饱和蒸气压?

通常方法 $\left\{ \begin{array}{l} \text{动态法 } P^* \text{ 较小} \\ \text{静态法 } P^* \text{ 较大} \end{array} \right.$

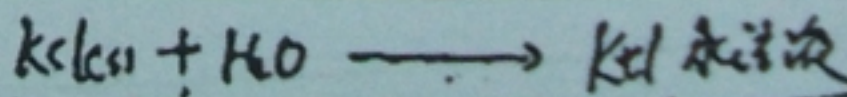
采用什么原理 — 当液体的饱和蒸气压等于外压时, 该液体发生沸腾, 此时温度即为该液体在该外压下的沸点。

2. 真空泵 开启及关闭真空泵前, 使真空泵与大气相通。

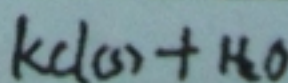
实验三 反应热的测定 — 量热器中进行



查 CP 求



$\Delta H \downarrow$ K 求



ΔH 求

K (量热计温度) 的求法
系统定压热

标准物质法

通电加热法

控制电流时间, 计算生成热

不称定上的影响: $\Delta H = (nCpA + nCp.m + K)(t_2 - t_1)$

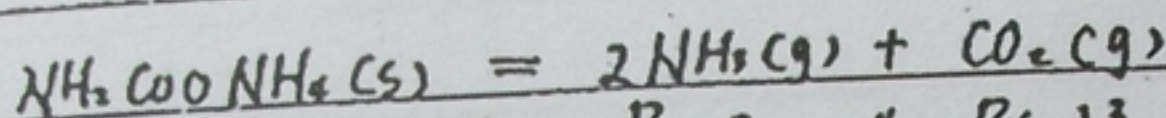
$\therefore K$ 取定值为 2. 故忽略而选: ΔH 减小

1. 本实验在什么条件下进行的? 绝热恒压

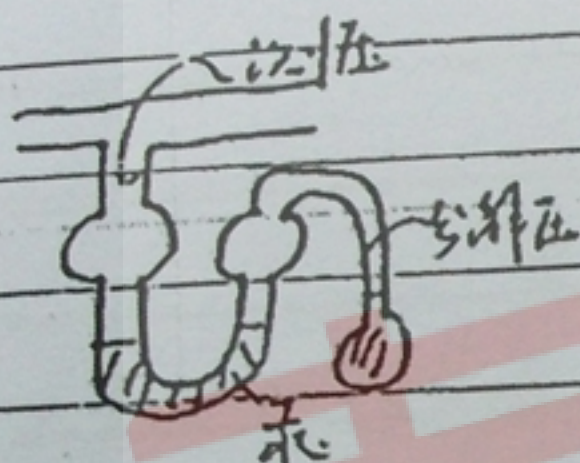
2. $ZnO + HCl$ 反应热 为什么选 KCl 溶解热?

3. Δt — 贝克曼温度计 — 用来测温差 m 误差为 $5^\circ C$ 测量范围 $-20^\circ C \sim 1^\circ C$

实验四 平衡常数的测定



$$K^\theta = \left(\frac{p_{NH_3}}{p^\theta}\right)^2 \cdot \frac{p_{CO_2}}{p^\theta} \quad \frac{p_{CO_2}}{p^\theta} = \frac{4}{27} \left(\frac{p_{总}}{p^\theta}\right)^3$$



1. 测什么数据? — 测总压力

2. 什么方法测总压? — 等压法

实验五 凝固点降低法测摩尔质量

$$M_0 = \frac{K_f \cdot m_B}{\Delta T_f \cdot m_A}$$

K_f — 溶剂 A 的凝固点降低常数

ΔT_f — 凝固点降低值

m_A — 溶剂质量 m_B — 溶质质量

2. 用该法时系统有何要求?

— 溶质与溶剂不生成固体杂质
— 生成稀溶液

实验六 二元完全互溶液体的相图

相图曲线 — 沸点组成图

1. 要测相图曲线 需测哪些数据?

T 和 气液相组成

2. 相图如何识别?

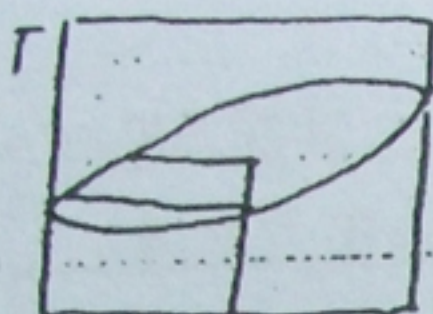
化学法

物理法

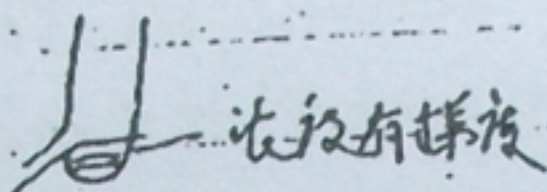
——物理法 (测与浓度有关的物理性质)

Q n_0^{25} — 25℃
折光率 — 100% 光

简单蒸馏瓶中气相与液相的大小对实验结果有何影响?



气相



实验七 二气凝聚系统相图

测得相图需用什么方法? 如何测量?

热分析法

温度随时间变化

热电偶温度计 — 优点

为测得温度 — 两种金属接触电势, 与温度有关

实验八 原电池热力学

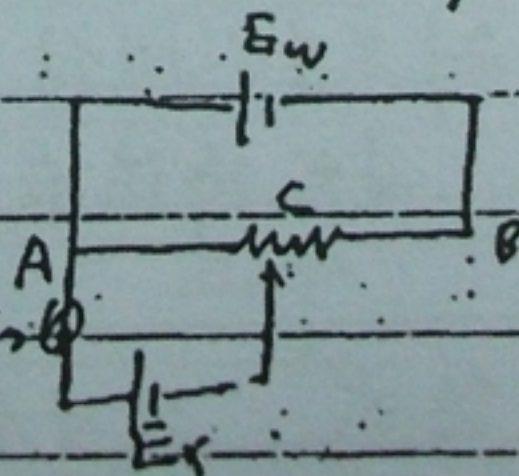
$$\Delta_r G_m = -zFE \quad \Delta_r S_m = zF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$$

$$\Delta_r H_m = -zFE + zFT \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p \quad E^\circ \rightarrow E^\circ_{\text{cell}} \rightarrow K_{sp}$$

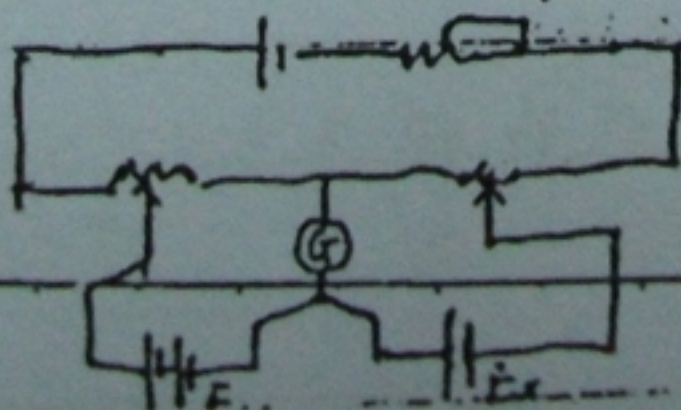
$I \rightarrow 0$ 两相间电势差

对消法, 电流 $10^{-7} \sim 10^{-8} A$, 3位有效数字

检流计



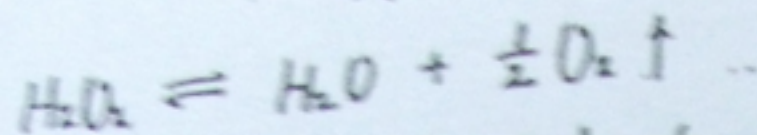
测电动势为什么要进行电流的
校正?



测电动势

校正

实验九 过氧化氢催化分解



1. 如何证明 H_2O_2 分解反应为一级反应?

是以 $\ln C_t$ 对 t 作图为一曲线, 即可证明 H_2O_2 催化分解为一级反应.

$$2. \ln C_{\infty}/C_t = -kt + \ln C_{\infty}$$

$$\rightarrow \ln (V_{\infty} - V_t)/V_{\infty} = -kt + \ln V_{\infty}$$

V_{∞} 测量
计算

→ 测定 H_2O_2 浓度, 计算 V_{∞}

若饱和一些 O_2 对测量值来说: 有影响, 但直接平拉
对计算值来说: 有影响

实验十 乙酸乙酯皂化反应

1. 如何证明其为二级反应?

$$\frac{dx}{dt} = k(C_0 - x)^2 \quad k = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{C_0(C_0 - x)}$$

是以 $\frac{x}{C_0 - x}$ 对 t 作图为一曲线, 这是二级反应的特征.

$$2. 浓度如何测定? \quad \frac{1}{C_t - C_{\infty}} = \frac{kC_0}{C_0 - C_{\infty}} + \frac{1}{C_0 - C_{\infty}}$$

3. 是否所有溶液反应均可用导电率来测定?

不是, 浓度和该物理量必须是线性关系.

而且 ① 反应前后溶液电导率变化要大.

② 电导率与浓度成正比. — 必须是稀溶液.

溶液电导率 = 各离子电导率之和.

实验十一 表面张力的测定 — 最大气泡法

$$\Delta P_{\text{静}} = \frac{2\sigma}{r} = \rho g h_{\text{液柱}}$$

毛细管半径

$$\rightarrow \sigma = \left[\frac{r \rho g}{2} \right] \Delta h_{\text{max}}$$

仪器误差 — 用多次测定