

# 物理化学

## 热力学原理部分

### 一. 基本概念

#### (一) 气体概念及公式

1. 理想气体状态方程

- ① 熟悉 ② 变形
- ③ 条件  $\begin{cases} \text{实气, 低压} \\ \text{理气, 任意} \end{cases}$

2. 理气模型(定义): 宏观:  $pV = nRT$   
微观  $\begin{cases} \text{分子间没有作用力} \\ \text{分子本身无体积} \end{cases}$

3. 范气:  $(p + \frac{na}{V^2})(V - nb) = nRT$  ( $a, b \dots$ ) \*

4. 压缩因子:  $pV = ZnRT$   $\begin{cases} Z > 1 & \text{难压} \\ Z = 1 & \\ Z < 1 & \text{易压} \end{cases}$  ( $Z$ 与液化无关)  $Z = \frac{V_{\text{实}}}{V_{\text{理}}}$

5.  $Z$ 展开, 维里方程:  $\begin{cases} Z = 1 + B'p + C'p^2 + D'p^3 + \dots \\ Z = 1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \frac{D}{V_m^3} + \dots \end{cases}$

6. 对比状态方程: ① 对比参数:  $T_r, p_r, V_r$

② 存在  $F(T_r, p_r, V_r) = 0$  ( $T_r = F(p_r, V_r)$ ,  $Z = f(p_r, V_r)$ ,  $Z_c = 0.27 \sim 0.31$ )

#### 7. 理气分压分体积定义

① 分压:  $p_B V = n_B RT$ ,  $\sum p_B = p$

② 分体积:  $p V_B = n_B RT$ ,  $\sum V_B = V$

条件  $\begin{cases} \text{理气} \\ \text{实气(低压)} \end{cases}$

#### 8. $p \sim V$ 图 ① 线 (① 表示等温)

$\rightarrow$  饱和蒸气压、饱和温度 = 沸点 正常沸点(压力 = 1 atm)  $\Rightarrow$  气液平衡  $\rightarrow$  可逆相变

$\rightarrow$  引申: 熔点

9. 临界参数与临界状态  $\begin{cases} T_c \\ p_c \\ V_c \end{cases}$

临界状态: ① 拐点

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V_m}\right)_{T_c} = 0, \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V_m^2}\right)_{T_c} = 0$$

② 气液不可分

$$\Delta_{\text{vap}} H_m(c) = 0, \gamma_{g,l}(c) = 0$$

(气化热为0, 表面张力为0)

### (二) 热-热 = 基本概念

#### 1. 系统、环境

$\downarrow$   
系统之外与系统有关

选择系统 — 有利于分析、计算

系统分类  $\begin{cases} \text{隔离} & (\text{无物质、能量交换}) \\ \text{封闭} & (\text{没有物质交换}) \\ \text{开放} & \end{cases}$

## 2. 状态函数与过程函数

① 状态

② 状态函数(性质)  $\left\{ \begin{array}{l} \text{强度: } p, T, \text{ 摩尔量, 偏摩尔量, 化学势} \\ \text{广度: } V, S, U, H, A, G \end{array} \right.$

③ 过程和途径

④ 过程函数  $\left\{ \begin{array}{l} \text{发生变化才有} \left\{ \begin{array}{l} Q \left\{ \begin{array}{l} \text{热 } p, V, T \text{ 变化} \\ \text{相变化} \\ \text{化学变化} \end{array} \right. \\ W \left\{ \begin{array}{l} \text{体积功 } W_{\text{体}} = \int_{V_1}^{V_2} -p_{\text{环}} dV \\ \text{非体积功 } W' \left\{ \begin{array}{l} W_r' = \int z F E \text{ (电功)} \\ W_s' = \gamma \cdot \Delta A \text{ (表面功)} \\ \text{表面张力} \times \text{表面积变化量} \end{array} \right. \end{array} \right. \\ \text{正, 负} \\ \text{得到为正, 失去为负} \end{array} \right.$

⑤ 区别

A  $\left\{ \begin{array}{l} \text{状态} \rightarrow \text{状态函数有确定值 } H = f(\text{确定}), \text{ 所有状态函数都确定状态才确定} \\ Q, W \rightarrow \text{发生变化时才有} \end{array} \right.$

B  $\left\{ \begin{array}{l} \Delta H = H_2 - H_1 \text{ 与途径无关 (只与始终态有关)} \\ Q, W \text{ 与始终态有关, 与途径也有关} \end{array} \right.$

C  $\left\{ \begin{array}{l} \text{状态函数有全微分 } dH \text{ 存在, } H = f(T, p), dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp \\ \text{过程函数没有微分只有微分量 } dW \text{ 不存在, 有 } \delta W \end{array} \right.$

D 循环  $\left\{ \begin{array}{l} \oint dH = 0 \\ \oint \delta W = 0 \text{ 不定} \end{array} \right.$

⑥ 封闭系统, 纯  $pVT$  变化,  $Z = f(x, y) \left\{ \begin{array}{l} \text{二个强度性质确定, 所有强度性质确定} \\ \text{二个强度性质, 一个广度性质确定, 所有性质确定} \end{array} \right.$

## 3. 常见过程分类

① 纯  $pVT$  变化, 相变化, 化学变化

② 循环和非循环

③ 可逆与不可逆

④ 按  $pVT$  变化分类  $\left\{ \begin{array}{l} \text{① 体积不变} \\ \text{② } p_1 = p_2 = p_{\text{环}} = \text{常数} \\ \text{③ } T_1 = T_2 = T_{\text{环}} = \text{const} \\ \text{④ } p_{\text{环}} = \text{const} \\ \text{绝热过程: } Q = 0 \end{array} \right.$

## 4. 常见组合

① 理想(实际) 纯  $pVT$  变化 +  $\left\{ \begin{array}{l} \text{① 不分可逆与不可逆} \\ \text{② 不分可逆与不可逆} \\ \text{③ } \left\{ \begin{array}{l} \text{可逆} \\ \text{不可逆} \end{array} \right. \rightarrow \text{④ } \left\{ \begin{array}{l} p_{\text{环}} = p_2 \\ p_{\text{环}} = 0 \end{array} \right. \\ \text{绝热 } \left\{ \begin{array}{l} \text{可逆} \\ \text{不可逆} \end{array} \right. \uparrow \\ \text{h.s } \left\{ \begin{array}{l} \text{①} \\ \text{不①} \end{array} \right. \end{array} \right.$

② 单组分相变

- 可逆: ①, ② 且  $p = p_{\text{平衡}}$
- 不可逆:
  - ①, ②  $p \neq p_{\text{平衡}}$
  - ① 不 ②
  - ② 不 ①
  - 任意向真空蒸发

③ 化学变化

- 可逆:
  - $W' = 0$  平衡 ① ②
  - $W' \neq 0$  电池
- ①, ② 反应
- ①, ③ 反应
- 绝热 ① 反应 > 求  $T_2$
- 绝热 ③ 反应

### 5. 特殊过程

① 绝热向真空膨胀:  $Q = 0$ ,  $W = 0$ ,  $\Delta U = 0$  (U)

② 绝热可逆膨胀:  $Q = 0$ ,  $\Delta S = 0$  (S)

③ 节流膨胀:  $\Delta p < 0$ ,  $Q = 0$ ,  $\Delta H = 0$  (H)

④ ① 可逆

6. "热-定"定律

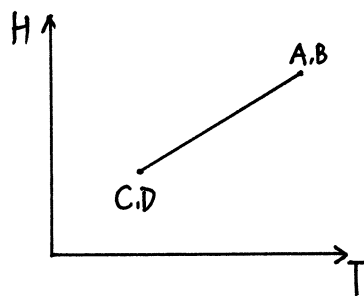
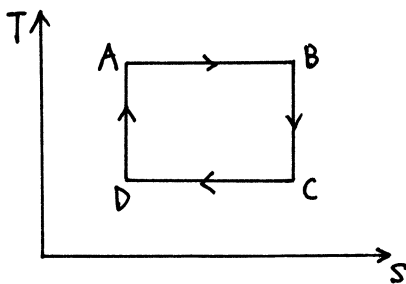
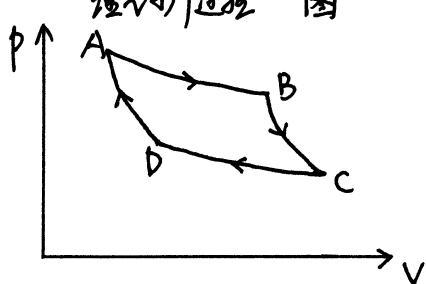
- 文字表述 - 能量守恒
- 数学表达式:  $\Delta U = Q + W$  条件: 封闭系统

7. 单组分(摩尔)相变焓:  $\Delta_{\text{融}} H_m$ ,  $\Delta_{\text{vap}} H_m$ ,  $\Delta_{\text{fus}} H_m$ ,  $\Delta_{\text{sub}} H_m$ ,  $\Delta_{\text{crs}} H_m \dots$

8. 卡诺循环

- 四个过程: ① ① 可逆  $V \uparrow$  ② ③  $V \uparrow$
- ③ ① 可逆  $V \downarrow$  ④ ⑤  $V \downarrow$

湿气的四个过程图



9. 卡诺定理  $\eta \leq \eta_c$   $1 + \frac{Q_2}{Q_1} \leq 1 - \frac{T_2}{T_1}$

10. "热-定"定律

- 文字表述: 开尔文表述
- 数学 - 克劳修斯不等式  $\Delta S \geq \int \frac{\delta Q}{T}$  ( $>$  不可逆,  $=$  可逆)

11.  $Q_v$ ,  $Q_p$  定义

$Q_v$ : ①,  $W' = 0$  在热

$Q_p$ : ②,  $W' = 0$  在热

12.  $C_{p,m}$ ,  $C_{v,m}$  定义、关系

$$nC_{v,m} = \left( \frac{\delta Q_v}{dT} \right) = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_v = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_v$$

$$nC_{p,m} = \left( \frac{\delta Q_p}{dT} \right) = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p$$

$C_{v,m}$  仅  $pVT$  变化  
 $C_{p,m}$

关系

13.  $H = U + pV$      $G = H - TS = A + pV$      $A = U - TS$

14.  $S$  定义 物理意义  $\rightarrow$  混乱度函数

$$ds = \frac{\delta Q_{r}}{T} \rightarrow \text{可逆热} \quad \Delta S = \int \frac{\delta Q_r}{T}$$

15. 判据 ① 不等式 ② 结论 ③ 条件

①  $\Delta S \geq \int \frac{\delta Q}{T_{\text{环}}}$      $\begin{matrix} > \text{不可逆} \\ = \text{可逆} \end{matrix}$     条件: 封闭系统    ②  $\Delta S \geq 0$      $\begin{matrix} > \text{不可逆} \\ = \text{可逆} \end{matrix}$      $\begin{cases} \text{封闭系统, } Q=0 \\ \text{孤立系统} \end{cases}$

③  $\Delta A \leq W'$      $\begin{matrix} < \text{不可逆} \\ = \text{可逆} \end{matrix}$     ⑦, ⑩    ④  $\Delta A \leq 0$      $\begin{matrix} < \text{不可逆} \\ = \text{可逆} \end{matrix}$     ⑦, ⑩,  $W'=0$

⑤  $\Delta G \leq W'$      $\begin{matrix} < \text{不可逆} \\ = \text{可逆} \end{matrix}$     ⑦, ④    ⑥  $\Delta G \leq 0$      $\begin{matrix} < \text{不可逆} \\ = \text{可逆} \end{matrix}$     ⑦, ④,  $W'=0$

⑦  $\sum_b \mu_b dn_b \leq 0$      $\begin{matrix} < \text{不可逆} \\ = \text{可逆} \end{matrix}$      $\begin{cases} \text{⑦, ⑩, } W'=0 \\ \text{⑦, ④, } W'=0 \end{cases}$     ⑧  $J_a \leq K^{\ominus}$      $\begin{matrix} < \text{不可逆} \\ = \text{可逆} \end{matrix}$     ⑦, ④,  $W'=0$

⑨  $E \geq 0$      $\begin{matrix} > \text{不可逆} \\ = \text{可逆} \end{matrix}$     ⑦, ④,  $W'=0$

16. 克拉贝龙方程

①  $\frac{dT}{dp} = \frac{T \Delta V}{\Delta H}$  or  $\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T \Delta V}$  (单组分任意相变)

②  $l-s$   $\ln \frac{T_2}{T_1} = \frac{\Delta V}{\Delta H} (p_2 - p_1)$   $T$  变化不大时  $\Delta T = \frac{T \Delta V}{\Delta H} \Delta p$

③ 克-克方程  $\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{RT^2}$      $\ln p^* = -\frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{R} \cdot \frac{1}{T} + C$   
 $\downarrow$   
 $\ln \frac{p^*}{p^{\ominus}} = -\frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta_{\text{vap}} S_m}{R}$

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

17. 几个重要结论

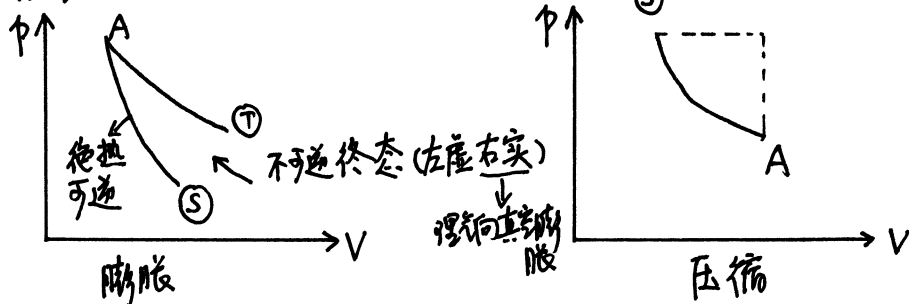
① 仅  $pVT$  变化  $\begin{cases} \text{⑦ 膨胀 可逆 } -W_{\text{最大}} \\ \text{⑦ 压缩 可逆 } W_{\text{最大}} \end{cases}$     可逆过程系统对环境作最大功

② 从同一始态  $\begin{cases} Q=0 \text{ (绝热可逆)} \\ Q_{\text{ir}}=0 \text{ (绝热不可逆)} \end{cases}$  不能到达相同终态

③ 理想气体真空膨胀:  $\Delta V > 0$ ,  $\Delta p < 0$ ,  $\Delta T = 0$ ,  $Q = 0$ ,  $W = 0$ ,  $\Delta U = 0$ ,  $\Delta H = 0$ ,  $\Delta S > 0$   
 $\Delta A < 0$ ,  $\Delta G < 0$ ,  $\Delta S_{\text{环}} = 0$ ,  $\Delta S_{\text{总}} > 0$ ,  $R_{\text{环}} = 0$

④ 理想节流膨胀: 结论同上 ( $p_{\text{环}} = 0$  无,  $\mu_{J-T} = 0$ )

⑤ 理想气  $Q=0$  变化



⑥  $\Delta H$ ,  $\Delta A$ ,  $\Delta G$  特殊条件下的意义

1. ① 且  $W'=0$  时,  $\Delta H=Q$
2. ①,  $\Delta A = W_r$
3. ①, ⑤  $\Delta A = W_r'$
4. ①, ⑥  $\Delta G = W_r'$

## 二. 热力学证明常用公式及证明方法

1. 定义式:  $H, A, G, C_{p,m}, C_{v,m}$

2. 基本方程式:

$$\begin{cases} du = Tds - pdv \\ dh = Tds + vdp \\ dA = -SdT - pdv \\ dG = -SdT + vdp \end{cases}$$

记忆方法:

记忆方法:  $\begin{matrix} + & - \\ p & v \\ S & T \\ H & A & G \end{matrix}$

eg: a. 划线写式:  $du = -ds - dv$   
b. 补全:  $du = -Tds - pdv$   
c. 正负 (看线上面)  $du = Tds - pdv$

条件: ①  $W'=0$  可逆  
相变, 化学变化, 恒PVT  
② 恒PVT不必可逆

3. 麦克斯韦方程:  $dz = Mdx + Ndy$

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y \quad \text{共4个}$$

方法:  $\begin{cases} p-v, T-s \text{ 成对} \\ \text{上面与角标成对} \\ \text{下面和角标互换再成对} \end{cases} \quad \begin{matrix} \bar{f}/\bar{f} = + \\ \text{强/强} = + \text{ 其余为-} \end{matrix}$

4.  $\left(\frac{\partial u}{\partial s}\right)_v = T, \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_s = -p$  共8个

↳ 从4个基本方程式中得到, 每个方程得2个关系式

5. 数学公式: 加中间变量:  $\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_p = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p$

6. 循环公式: 若  $z = f(x, y)$

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

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

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

eg:  $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s = ?$  ( $T$ 与 $s$ 成对)

a.  $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s = \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T$  下面与角标互换

b.  $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s = \left(\frac{\partial v}{\partial s}\right)_p$  (上面与角成对)  
 $p-v$ 成对

c. 正负:  $T, p$ 均为强度性质故为正.

## 7. 证明步骤

① 消去  $U, H, A, G$  (一般用定义式 基本公式)

② 消去  $S$

8. 常用方法: ① 消去  $U, H, A, G$  (一般用定义式 基本公式)

② 消去  $S$  时 麦...

$$C_p, C_v, \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{nC_{v,m}}{T} \dots$$

③ 加中间变量

## 三. 热力学主要计算公式 (封闭系统)

(一). 纯  $pVT$  相变, 化学变化均适用通式:

1. 任意过程:  $\Delta U = Q + W$ ,  $\Delta H = \Delta U + \Delta pV = \Delta U + (p_2 V_2 - p_1 V_1)$

$$\Delta S = \int \frac{\delta Q_r}{T} \quad \Delta A = \Delta U - \Delta(TS), \quad \Delta G = \Delta H - \Delta(TS)$$

$$\Delta(TS) = T_2 S_2 - T_1 S_1, \quad S_2 = S_1 + \Delta S$$

$$W_{(体)} = - \int_{V_1}^{V_2} p_{(外)} dV$$

2. 特定过程

$$\text{可逆过程 } W_r(\text{体}) = - \int_{V_1}^{V_2} p dV, \quad Q_r = \int_{S_1}^{S_2} T dS$$

$$\text{①, } W' = 0 \quad Q = \Delta U, \quad W = 0$$

$$\text{②, } W' = 0 \quad Q = \Delta H, \quad W = -p\Delta V$$

$$\text{绝热可逆 } Q = 0, \quad \Delta S = 0$$

节流膨胀

(二). 对理想气体  $pVT$  变化

1. 任意过程

$$\text{① } C_{p,m} = C_{v,m} + R \quad \text{② } U = f(T), \quad H = g(T), \quad \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial T}\right)_U = 0$$

$$\text{③ } \Delta U = \int_{T_1}^{T_2} nC_{v,m} dT, \quad \Delta U = nC_{v,m}(T_2 - T_1) \quad \left| \quad \left(\frac{\partial T}{\partial T}\right)_H = 0, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_H = 0, \quad \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_U = 0 \right.$$

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} nC_{p,m} dT, \quad \Delta H = nC_{p,m}(T_2 - T_1)$$

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_{v,m}}{T} dT + nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\text{若 } (C_{v,m}) \Rightarrow \Delta S = nC_{v,m} \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\Delta S = nC_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1} - nR \ln \frac{p_2}{p_1}$$

$$\Delta S = nC_{p,m} \ln \frac{V_2}{V_1} + nC_{v,m} \ln \frac{p_2}{p_1}$$

④  $W, \Delta A, \Delta G$  用通式

## 2. 理想气体 pVT 变化特定过程

① ①  $\begin{cases} \text{可逆} & W_r = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} & Q_r = -W_r \\ p_{\text{外}} \neq 0 & W = -p_{\text{环}}(V_2 - V_1) & Q = -W \\ p_{\text{外}} = 0 & \text{真空} \end{cases}$

② ④  $W = -p(V_2 - V_1) = -nR(T_2 - T_1) \quad Q = \Delta H$

③ ⑤  $W = 0 \quad Q = \Delta U$

④ 绝热  $Q = 0 \quad W = \Delta U$  可逆,  $\Delta S = 0$  (始终态参数)

⑤ 绝热  $Q = 0 \quad W = \Delta U$  ④ 且  $p_{\text{外}} \neq 0$

$$\begin{cases} -p_{\text{环}}(V_2 - V_1) = nC_{v,m}(T_2 - T_1) \\ p_1 V_1 = nRT_1 \\ p_2 V_2 = nRT_2 \end{cases}$$

⑥ 绝热  $Q = 0 \quad p_{\text{环}} = 0$  (真空)

⑦ 节流 讲过

⑧ 不同种气体混合 用 T, V 公式 ( $\Delta S = nC_{v,m} \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1}$ )  
A+B 混合

$$\Delta S = \Delta S_A + \Delta S_B \quad \text{eg: } \Delta S_B = n_B C_{v,m}(B) \ln \frac{T_2}{T_1} + n_B R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

⑨ 同种气体由不同始态到相同终态 (用 T, p 公式)

两部分:  $n_B', n_B'' \quad \Delta S = \Delta S' + \Delta S''$

$$\text{eg: } \Delta S' = n_B' C_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1} - n_B' R \ln \frac{p_2}{p_1}$$

(二) 一般 L, S 体 (忽略压力影响, 体积影响,  $\Delta V \approx 0$ )

1. 任意过程:  $W \approx 0, Q = \Delta H = \Delta U = \int_{T_1}^{T_2} nC_{p,m} dT, C_{p,m} = C_{v,m}$

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_{p,m}}{T} dT, \Delta A, \Delta G \text{ 用通式计算}$$

2. 特定过程: ①  $Q = \Delta H = \Delta U = 0, \Delta S \approx 0, \Delta A = -\int_{V_1}^{V_2} p dV \approx 0$

$$\begin{aligned} \Delta G &= \int_{p_1}^{p_2} V dp \approx 0 \\ &= V(p_2 - p_1) \approx 0 \end{aligned}$$

(三) 实际 (或 L, S 不忽略 p, V 影响)

1.  $W = -\int_{V_1}^{V_2} p_{\text{环}} dV \quad Q = \Delta U - W$  (通式)

2.  $U = f(T, V)$

推导

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

$dU = Tds - pdV$  ,  $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V = n C_{V,m}$

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

$\therefore dU = n C_{V,m} dT + [T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p] dV$

$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} n C_{V,m} dT + \int_{V_1}^{V_2} [T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p] dV$  (使用该公式需给出如上证明过程)

同理, 设  $H=f(T, p)$

可得  $\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} n C_{p,m} dT + \int_{p_1}^{p_2} [-T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + V] dp$  ↗

其余: A, U 可设  $f(T, V)$

G, H 可设  $f(T, p)$

S 可设  $f(T, V)$  ,  $f(T, p)$  ,  $f(p, V)$

eg: 设  $S=f(T, p)$

$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp$

$= \frac{n C_{p,m}}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp$

$\therefore \Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{n C_{p,m}}{T} dT - \int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp$

3.  $\Delta A$ 、 $\Delta G$  用通式

(五) 可逆 相变 (纯组分)

1. 可逆相变: ① ② 且  $p = p_{\text{平}}$   
或  $(T = T_{\text{平}})$

饱和蒸汽压  
沸点  
凝固点

2.  $Q = \Delta H = n \Delta_{\text{相变}} H_m$

$\Delta S = n \Delta_{\text{相变}} H_m / T$

$\Delta G = 0$

$\Delta A = -p \Delta V = W_r$

$\Delta(G - pV)$

$\Delta U = \Delta H - p \Delta V = Q - W$

$W = -p \Delta V$

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

(六) 不可逆相变

1.  $W, Q$  用原过程计算  $W = -\int_{V_1}^{V_2} p_{\text{外}} dV$   $Q = \Delta U - W$

2.  $\Delta U, \Delta H, \Delta G, \Delta A$  设计过程计算  $\left\{ \begin{array}{l} \text{可逆相变} \\ \text{纯 } pVT \text{ 变化} \end{array} \right.$

(七) 化学反应 (后面讲)



#### 四. 例题

(一). 基本概念 (是非、选择、填空、简答、图形)

(二). 理气计算:

① 一般计算

②  $Q=0$  过程

③ 证明 + 过程方程 (可逆)

④ 证明 + 理气计算

补充题:

1. (习题书) 理气,  $C_{p,m} = 29.12 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $S_m^\circ(298\text{K}) = \dots$

求 1 mol 气体由 298K, 100 kPa 经 ⑤ 和绝热可逆过程到 373K 的

$\Delta U, \Delta H, \Delta S, \Delta A, \Delta G, (S_2)$

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

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

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

$$S_1 = n S_m^\circ(298\text{K})$$

$$S_2 = S_1 + \Delta S$$

$$\Delta A = \Delta U - \Delta(TS) = \Delta U - (T_2 S_2 - T_1 S_1) = \dots$$

$$\Delta G = \Delta H - \Delta(TS) = \Delta H - (T_2 S_2 - T_1 S_1) = \dots$$

2. (习题书) 1 mol 单原子气体,  $C_{v,m} = \frac{3}{2}R$ ,  $T = 273\text{K}$ ,  $p_1 = 101.325 \text{ kPa}$ , 沿  $pT = \text{常数}$  压缩到

$p_2 = 2p_1$ , 求  $\Delta U, \Delta H, \Delta S, W, C_m$  ( $Q_m = \int C_m dT$ ,  $C_m = \frac{Q_m}{\Delta T}$ )

解:  $p_2 T_2 = p_1 T_1 \therefore T_2 = \frac{p_1 T_1}{p_2} = 136.5 \text{ K}$  (数据代入步骤已省略, 考试时不可省)

$$\Delta H = n C_{p,m} (T_2 - T_1) = -2837 \text{ J}$$

$$\Delta U = n C_{v,m} (T_2 - T_1) = -1702 \text{ J}$$

$$\Delta S = n C_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1} - n R \ln \frac{p_2}{p_1} = -20.17 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} p_{\text{环}} dV$$

$$p = \left( \frac{n R p_1 T_1}{V} \right)^{1/2}$$

$$\therefore W = - \int_{V_1}^{V_2} \left( \frac{n R p_1 T_1}{V} \right)^{1/2} dV = -2 (n R p_1 T_1)^{1/2} (V_2^{1/2} - V_1^{1/2}) = 2269 \text{ J}$$

$$Q = \Delta U - W = -3971 \text{ J} \quad C_m = \frac{Q}{n \Delta T}$$

$$\text{法二: } \delta Q = dU - \delta W = n C_{v,m} dT + p dV \quad \frac{T_2}{V} = \frac{p_1 T_1}{n R} \Rightarrow \frac{dV}{dT} = \frac{2 n R T}{p_1 T_1}$$

$$C_m = \frac{\delta Q}{n dT} = C_{v,m} + p \frac{dV}{n dT} = \frac{3}{2}R + 2R = \frac{7}{2}R$$

(四). 证明+实气 (习题册 P3. 第5题)

有 1 mol 气体自  $T_1, V_1$  状态绝热自由膨胀 ( $p_{\text{外}}=0$ ) 至终态  $V_2$ 。

(1). 证明: 对上述气体有  $(\frac{\partial U}{\partial V})_T = T(\frac{\partial p}{\partial T})_V - p$

(2). 若气体为理想气体, 求终态温度  $T_2$ , 并用题给的参数导出上述过程的  $\Delta S, \Delta G$  表示式

(3). 若气体为 van der Waals 气体, 且气体的热容与温度无关, 请导出终态温度  $T_2$  的表示式

解: (1).  $T_1, V_1 \xrightarrow[p_{\text{外}}=0]{Q=0} V_2$

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

$$(2). \quad p = \frac{nRT}{V}, \quad (\frac{\partial p}{\partial T})_V = \frac{nR}{V} \quad (\frac{\partial U}{\partial V})_T = T \cdot \frac{nR}{V} - p = 0, \quad (\frac{\partial U}{\partial V})_T = 0, \quad \Delta U = 0$$

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (\frac{\partial H}{\partial p})_T = 0 \quad \Delta H = 0$$

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

$$\Delta S = \int_{V_1}^{V_2} (\frac{\partial S}{\partial V})_T dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nR}{V} dV = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

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

$$T_2, Q=0, W=0, \Delta U=0, T_2 = T_1 + \Delta T$$

$$\Delta T = \int_{V_1}^{V_2} (\frac{\partial T}{\partial V})_U dV, \quad (\frac{\partial T}{\partial V})_U = - \frac{(\frac{\partial U}{\partial V})_T}{(\frac{\partial U}{\partial T})_V} = - \frac{1}{C_V} (\frac{\partial U}{\partial V})_T = 0 \quad \therefore T_2 = T_1$$

$$(3). \text{范德瓦耳斯: } (p + \frac{n^2 a}{V^2})(V - nb) = nRT \Rightarrow p = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{n^2 a}{V^2}$$

$$(\frac{\partial p}{\partial T})_V = \frac{nR}{V - nb}, \quad (\frac{\partial U}{\partial V})_T = T \frac{nR}{V - nb} - (\frac{nRT}{V - nb} - \frac{n^2 a}{V^2}) = \frac{n^2 a}{V^2} \neq 0$$

$$(\frac{\partial T}{\partial V})_U = - \frac{1}{C_V} \frac{n^2 a}{V^2}$$

$$T_2 = T_1 + \Delta T, \quad \Delta T = \int_{V_1}^{V_2} (\frac{\partial T}{\partial V})_U dV = \int_{V_1}^{V_2} - \frac{n^2 a}{C_V \cdot V^2} dV = \frac{n^2 a}{C_V} (\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1})$$

$$T_2 = T_1 + \Delta T = T_1 + \frac{n^2 a}{C_V} [\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1}]$$

某真实气体符合下列状态方程:

$$pV_m = RT + \alpha p \quad (\alpha \text{ 为大于零常数})$$

试证明: (1). 该真实气体的热力学能  $U$  和  $C_V$  与体积变化无关, 只是温度的函数

(2). 该气体的  $\mu_{J-T} < 0$

证明:  $dU = Tds - p dV$

$$(\frac{\partial U}{\partial V})_T = T(\frac{\partial S}{\partial V})_T - p = T(\frac{\partial p}{\partial T})_V - p \quad (p = \frac{nRT}{V - n\alpha}, \quad (\frac{\partial p}{\partial T})_V = \frac{nR}{V - n\alpha})$$

$$= T \frac{nR}{V - n\alpha} - \frac{nRT}{V - n\alpha} = 0$$

$\therefore U$  与  $V$  无关

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

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

$$\therefore \left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = 0 \quad \therefore C_V \text{ 与 } V \text{ 无关}$$

$$(2). \mu_{J-T} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = - \frac{\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T}{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p} = - \frac{1}{C_p} \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \quad \left( V = \frac{nRT}{p} + n\alpha, \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{nR}{p} \right)$$

$$dH = Tds + Vdp$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T + V = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + V = -T \frac{nR}{p} + V = n\alpha$$

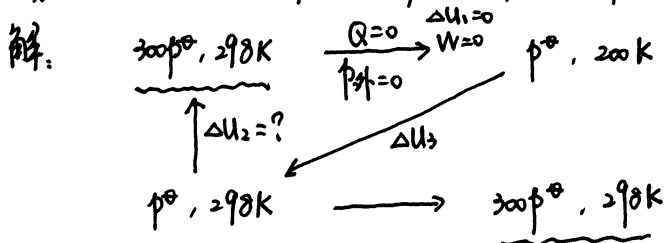
$$\therefore \mu_{J-T} = - \frac{1}{nC_{p,m}} \cdot n\alpha = - \frac{\alpha}{C_{p,m}} < 0 \quad (\alpha > 0)$$

(五). 利用循环过程的特点

某气体  $300 p^\theta$ ,  $298 K$  绝热向真空膨胀, 终态为  $p^\theta$ ,  $200 K$

该气体常压下可视为理想气,  $C_{V,m} = \frac{5}{2} R$

求  $1 \text{ mol}$  该气体在  $298 K$  由  $p^\theta$  压扩至  $300 p^\theta$  时的  $\Delta U$  [循环过程状态函数的改变量为零] 始



$$\Delta U_1 + \Delta U_2 + \Delta U_3 = 0$$

$$\Delta U_1 = 0$$

$$\Delta U_2 = -\Delta U_3 = -nC_{V,m}(T_3 - T_2)$$

$$= -2037 \text{ J}$$

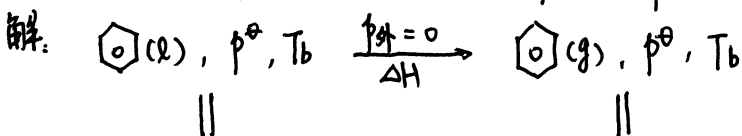
$$\Delta U_3 = nC_{V,m}\Delta T$$

(六). 不可逆相变

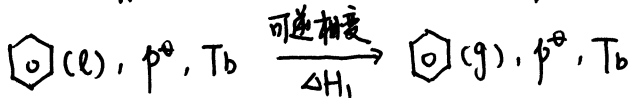
$1 \text{ mol } C_6H_6(l)$  在  $p = p^\theta$ , 沸点  $T_b$ , 在该条件下向真空蒸发为同温同压下的苯蒸气

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

已知  $60^\circ C$ , 苯的饱和蒸气压  $= 0.5 p^\theta$ ,  $\Delta_{\text{vap}} H_m = 35.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$



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



(设计可逆过程计算)

$$\Delta A = \Delta G - \Delta(pV) = -nRT$$

$$\Delta S = \Delta S_1 = \frac{\Delta H}{T}$$

$$\Delta H = \Delta H_1 = n\Delta_{\text{vap}} H_m = 35.0 \text{ kJ}$$

$$\Delta G = \Delta G_1 = 0 \text{ (可逆相变)}$$

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

$$= \Delta H - (p_2 V_2 - p_1 V_1)$$

$$= \Delta H - (nRT_2 - 0)$$

$$= \dots$$

先求  $T_b$ . (克-克方程)

$$\ln \frac{0.5 p^\theta}{p^\theta} = - \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{R} \left( \frac{1}{60+273} - \frac{1}{T_b/K} \right)$$

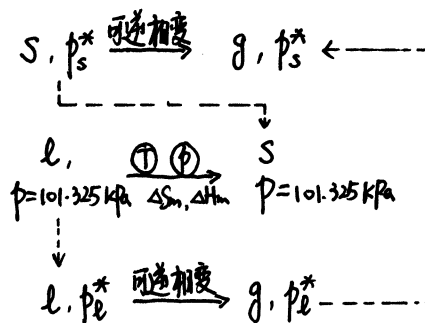
$$\Rightarrow T_b = 353.06 \text{ K}$$

已知:  $-5^{\circ}\text{C}$ , 苯  $p_{\text{S}}^* = 2.28 \text{ kPa}$

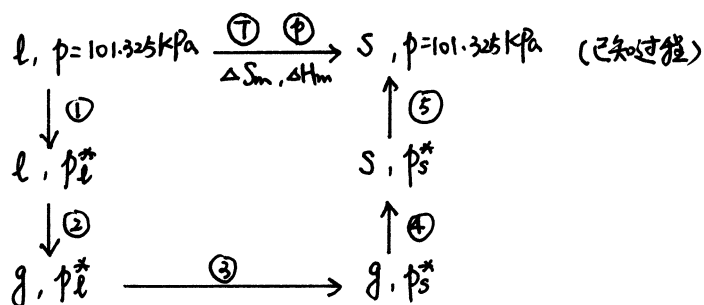
$-5^{\circ}\text{C}$ ,  $p = 101.325 \text{ kPa}$   $\text{l} \rightarrow \text{S}$ ,  $\Delta S_{\text{m}} = -35.46 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 放热  $9860 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$

求  $-5^{\circ}\text{C}$   $p_{\text{l}}^* = ?$

解: 已知条件:  $p_{\text{S}}^*$ ,  $T = -5^{\circ}\text{C}$



整理后得



$$\begin{cases} \Delta S_{\text{m}} = \Delta S_{\text{m}1} + \Delta S_{\text{m}2} + \Delta S_{\text{m}3} + \Delta S_{\text{m}4} + \Delta S_{\text{m}5} \\ \Delta H_{\text{m}} = Q_{\text{m}} = \underbrace{\Delta H_{\text{m}1}}_{=0} + \Delta H_{\text{m}2} + \underbrace{\Delta H_{\text{m}3}}_{=0} + \Delta H_{\text{m}4} + \underbrace{\Delta H_{\text{m}5}}_{=0} = \Delta H_{\text{m}2} + \Delta H_{\text{m}4} \end{cases}$$

$$\Delta S_{\text{m}1} = 0, \Delta S_{\text{m}5} = 0.$$

$$\Delta S_{\text{m}2} = \frac{\Delta H_{\text{m}2}}{T}, \Delta S_{\text{m}4} = \frac{\Delta H_{\text{m}4}}{T}, \Delta S_{\text{m}3} = -R \ln \frac{p_{\text{S}}^*}{p_{\text{l}}^*} \quad (\text{用 } T, p \text{ 公式})$$

$$\therefore \Delta S_{\text{m}} = \frac{\Delta H_{\text{m}2} + \Delta H_{\text{m}4}}{T} + R \ln \frac{p_{\text{l}}^*}{p_{\text{S}}^*}$$

$$= \frac{\Delta H_{\text{m}}}{T} + R \ln \frac{p_{\text{l}}^*}{p_{\text{S}}^*} = \frac{Q_{\text{m}}}{T} + R \ln \frac{p_{\text{l}}^*}{p_{\text{S}}^*}$$

故可求得  $p_{\text{l}}^*$

# 多组分系统与相平衡

## 一. 基本概念及公式

1. 混合物与溶液定义区别(处理方法上)

2. 组成表示及换算:  $x_B, y_B, w_B = \frac{m_B}{m_A+m_B}, c_B, b_B$

3. 拉乌尔定律, 亨利定律

① 拉:  $p_A = p_A^* x_A$  条件: 稀, 利  $x_A \rightarrow 1$

② 亨:  $p_B = k_{x_B} \cdot x_B = k_{c_B} \cdot c_B = k_{b_B} \cdot b_B$  条件: 稀, 质  $x_B \rightarrow 0$  ③ 解释

4. 偏摩尔量: ① 定义  $(\frac{\partial X}{\partial n_B})_{T, p, n_C \neq n_B} = X_B$   $X: V, S, U, H, A, G$

② 区分  $X_B, X_m, X, X_B^*$ : 如  $V_B, V_m, V, V_B^*$

$$X_m = \frac{\sum_B X_B n_B}{\sum_B n_B} = X / \sum_B n_B \neq \sum_B X_B X_B^* \text{ 如 } V_B \neq V_B^*$$

$$X = \sum_B n_B X_B \neq \sum_B n_B X_B^*$$

③ 偏摩尔量之间的关系 (与纯组分相似的关系)

(不考) 5\*. 吉布斯-杜亥姆方程 ① 推导 ②  $\sum_B n_B dX_B = 0, \sum_B X_B dX_B = 0$

6. 化学势 ① 纯组分:  $\mu_B = G$

② 多组分:  $\mu_B = G_B = (\frac{\partial G}{\partial n_B})_{T, p, n_C}$

③ 广义定义:  $\mu_B = (\frac{\partial U}{\partial n_B})_{S, V, n_C} = (\frac{\partial H}{\partial n_B})_{S, p, n_C} = (\frac{\partial A}{\partial n_B})_{T, V, n_C} = (\frac{\partial G}{\partial n_B})_{T, p, n_C}$

④ 判据  $\sum_B \sum_B \mu_B(\alpha) d n_B(\alpha) \leq 0$   $\sum_B \mu_B d n_B \leq 0$   $\begin{matrix} < \text{自发} \\ = \text{平衡} \end{matrix}$   $\begin{matrix} < \text{自发} \\ = \text{平衡} \end{matrix}$  条件: ① ④ 且  $W'=0$  ① ⑤ 且  $W'=0$

⑤ 平衡时,  $\sum_B \mu_B d n_B = 0, \mu_B^\alpha = \mu_B^\beta = \mu_B^\gamma = \dots$

⑥ 热力学基本方程式:  $du = Tds - pdv + \sum_B \mu_B dn_B$

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

7. 化学势表示:  $\mu_B = \mu_B^\circ + RT \ln \phi_B$  ① 标准态 ②  $\phi_B$  内容

① 理想:  $\mu_B = \mu_B^\circ + RT \ln p_B/p^\circ$ , 混:  $p_B = p \cdot y_B$

标准态: T, 纯B在  $p=p^\circ$  状态

② 实际:  $\mu_B = \mu_B^\circ + RT \ln \tilde{p}_B/p^\circ, \tilde{p}_B = \phi_B \cdot p_B$  混:  $p_B = p \cdot y_B$

$\tilde{p}_B$ : 逸度  $\phi_B$ : 逸度系数

标准态: T, 纯B,  $p=p^\circ$  且具有理想行为的假想状态

$$\mu_B = \mu_B^\circ + RT \ln p_B/p^\circ + \int_{p^\circ}^{p_B} (V_B - \frac{RT}{p}) dp \rightarrow \tilde{p}_B \text{ (一般不考)}$$

③ 纯组分 l, s  $\mu_B = \mu_B^\circ + \int_{p^\circ}^p V_B(l) dp \approx \mu_B^\circ$

标准态: T, 纯组分, ( $p=p^\circ$ ) 状态

④ 理想液态混合物:  $\mu_B = \mu_B^\ominus + RT \ln X_B = \mu_B^* + RT \ln X_B$

标准态: T, 纯组分 ( $p = p^\ominus$ ) 状态

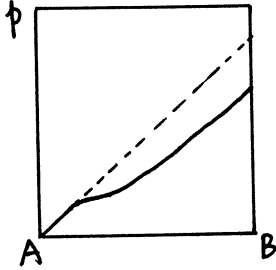
⑤ 真实液态混合物:  $\mu_B = \mu_B^\ominus + RT \ln a_B$ ,  $a_B = \frac{f_B}{f_B^\ominus} X_B$   
标准态: T, 纯组分 ( $p = p^\ominus$ ) 状态

⑥ 稀溶液溶剂: 同④  $\mu_A = \mu_A^\ominus + RT \ln X_A$  标准态...

⑦ 真实溶液溶剂: 同⑤  $\mu_A = \mu_A^\ominus + RT \ln a_A$  标准态...

⑧ 稀溶液中溶质

$X_B$ :  $\mu_B = \mu_B^\ominus + RT \ln X_B$  标准态: T,  $X_B \rightarrow 1$  且符合  $X_B \rightarrow 0$  的状态  
亨利定律



$C_B$ :  $\mu_B = \mu_{C,B}^\ominus + RT \ln \frac{C_B}{C_B^\ominus}$  标: T,  $C_B \rightarrow C_B^\ominus$  且符合亨利定律

$b_B$ :  $\mu_B = \mu_{b,B}^\ominus + RT \ln \frac{b_B}{b_B^\ominus}$  标: T,  $b_B \rightarrow b_B^\ominus$  且符合亨利定律

⑨ 真实溶液中的溶质, 三种表示的标准态同⑧

$X_B$ :  $\mu_B = \mu_{X,B}^\ominus + RT \ln a_{X,B}$   $a_{X,B} = \gamma_B X_B$

$C_B$ :  $\mu_B = \mu_{C,B}^\ominus + RT \ln a_{C,B}$   $a_{C,B} = \gamma_{C,B} C_B / C_B^\ominus$

$b_B$ :  $\mu_B = \mu_{b,B}^\ominus + RT \ln a_{b,B}$   $a_{b,B} = \gamma_{b,B} b_B / b_B^\ominus$

注: ⑧、⑨ 三种表示  $\mu_B$  相同,  $\mu_{X,B}^\ominus$ ,  $\mu_{C,B}^\ominus$ ,  $\mu_{b,B}^\ominus$  不同 活度、活度系数不同

8. 理想液态混合物

① 定义: 宏观定义 (A, B)  $\begin{cases} p_A = p_A^* X_A \\ p_B = p_B^* X_B \end{cases} (0 \leq X_B \leq 1)$

② 微观模型  $\begin{cases} \text{分子间引力相同或相近} & A-A, A-B, B-B \\ \text{分子大小相同或相近} & \text{分子间仍有作用力} \end{cases}$

③ 化学势表示

④ 混合性质 A: ①  $\Delta p = 0$ , ②  $\Delta T = 0$ ,  $\Delta_{mix} V = 0$ ,  $\Delta_{mix} U = 0$ ,  $\Delta_{mix} H = 0$ ,  $Q = 0$

$W = 0$  B:  $\Delta_{mix} S = -R \sum n_B \ln X_B > 0$ ,  $\Delta_{mix} S_m = -R \sum X_B \ln X_B > 0$   
自发

$\Delta_{mix} A = \Delta_{mix} G = RT \ln \sum n_B \ln X_B < 0$ ,  $\Delta A_m = \Delta G_m = RT \sum X_B \ln X_B < 0$

⑤ g-l 平衡  $\begin{cases} p_A = p(1 - y_B) = p_A^* (1 - X_B) \\ p_B = p y_B = p_B^* X_B \end{cases}$

⑥ 真实溶液混合物: 化学势

⑦ 真实溶液混合物混合性质:  $\Delta_{mix} G = RT \sum n_B \ln a_B$ ,  $\Delta G_m = RT \sum X_B \ln a_B$

⑧ 真实液态混合物 g-l  $\begin{cases} p_A = p(1-y_B) = p_A^* a_A \\ p_B = p y_B = p_B^* a_B \end{cases}$

## 9. 稀溶液

① 定义:  $x_B \rightarrow 0$   $\begin{cases} p_A = p_A^* \cdot x_A \\ p_B = k_{x_B} \cdot x_B \end{cases}$

② 微观解释

③ 化学势表示

④ g-l 平衡  $\begin{cases} p_A = p_A^* (1-x_B) = p(1-y_B) \\ p_B = k_{x_B} x_B = p y_B \end{cases}$

⑤ 依数性

蒸气压下降:  $\Delta p_A = p_A^* - p_A = p_A^* x_B$

凝固点降低:  $\Delta T_f = T_f^* - T_f = k_f b_B$

沸点升高(溶剂不挥发):  $\Delta T_b = T_b - T_b^* = k_b b_B$

渗透压:  $\Pi = C_B R T$

⑥ 真实溶液

10. 分配定律  $\mu_B^{\alpha} = \mu_B^{\beta} \rightarrow$  导出  $K_A = \frac{a_B^{\beta}}{a_B^{\alpha}} \quad K_C = \frac{c_B^{\alpha}/c^{\theta}}{c_B^{\beta}/c^{\theta}}$

11. 相律:  $S, C, R, R', P, n, f$

$C = S - R - R' \quad f = C - P + n$  (一般  $n=2$ , 指  $T, p$ )

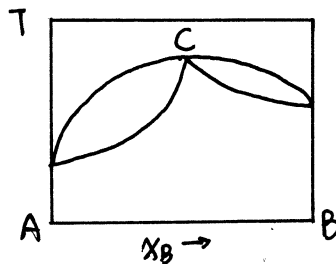
12. 克拉佩龙方程 克-克方程

13. 杠杆规则(两相平衡)

14. 精馏原理:

塔顶: 纯 A

塔底: C 混合物



塔顶: 纯 B

塔底: C 混合物

(塔顶出下面的, 塔底出上面的)

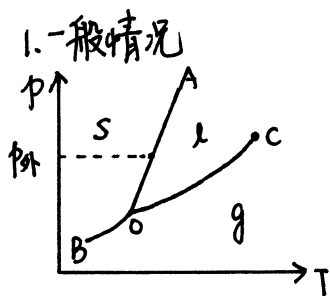
## 二. 相图分析与画相图

静分析  $\begin{cases} ① \text{坐标轴} \\ ② \text{区域} \\ ③ \text{线} \\ ④ \text{点} \end{cases}$

动分析:  $\begin{cases} ① \text{一个坐标轴不变, 另一个改变时相的变化} \\ ② \text{固液平衡 步冷曲线} \\ ③ \text{气液平衡 压力关系式} \end{cases}$

两组分: 杠杆规则

(一) 单组分:



① 坐标:  $p$ -压力,  $T$ -温度

② 区: 三个区, 见图  $p=1, f=2$

③ 线: 三条线:  $p=2, f=1$

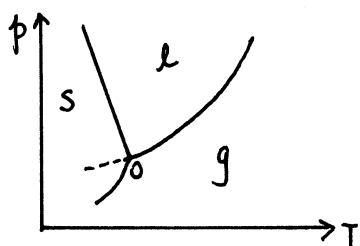
$\begin{cases} OC: l-g \\ OB: s-g \\ OA: l-s \end{cases}$

④ 点: o点-三相点  $p=3, s, l, g, f=0$

c点, 临界点  $f=0, p=2$

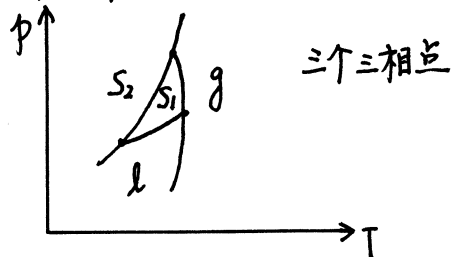
⑤ 区分冰点与三相点:  $p=p_A$

2. 水的相图

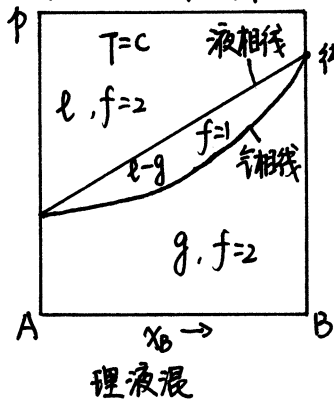


动分析

3. 硫的相图



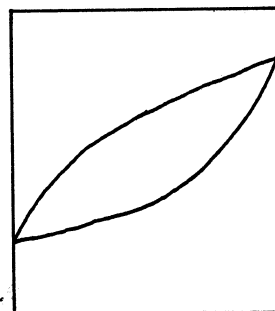
(二)、二组分气液平衡  $p-x$  图 (共5个)



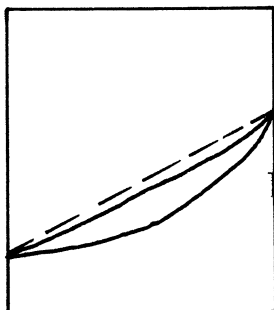
纯B饱和蒸气压

液相线, 气相线  $f=1$

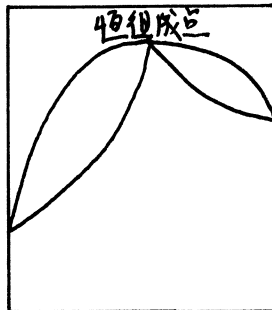
系统点与相点一致



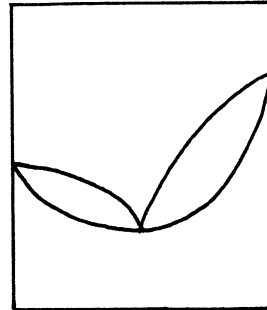
一般正偏差



一般负偏差



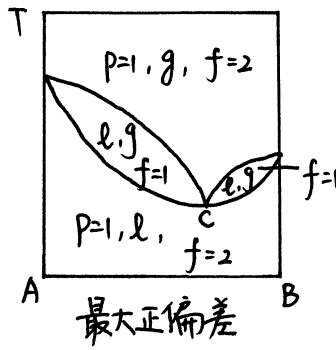
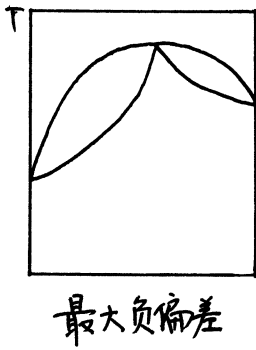
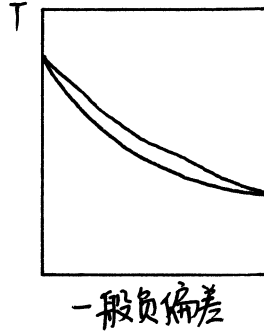
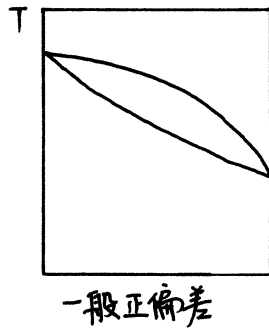
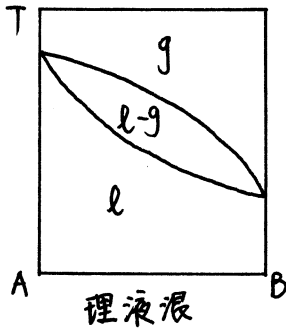
最大正偏差



最大负偏差

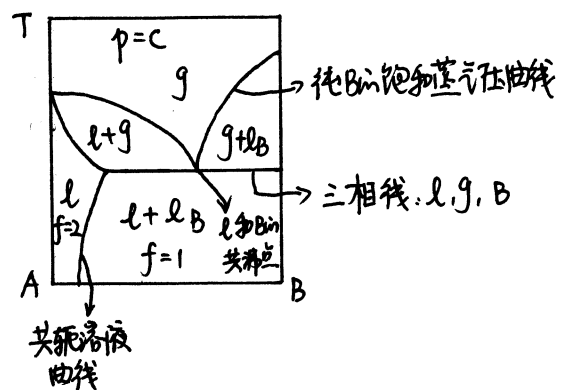
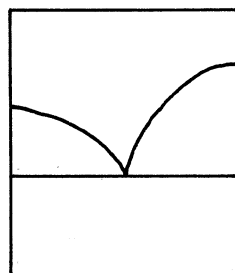
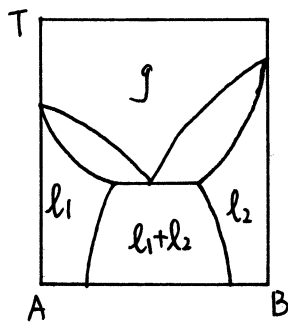
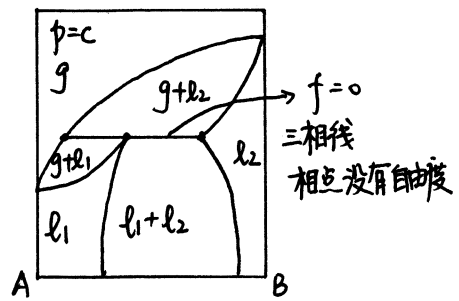
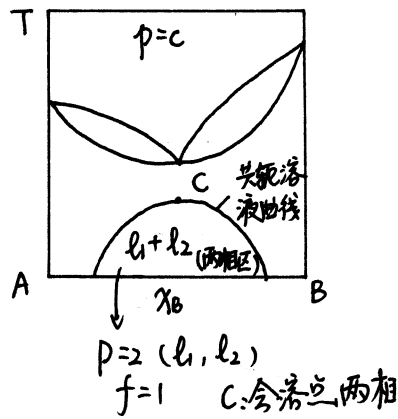
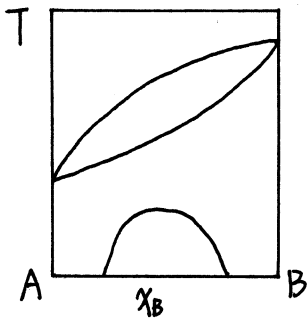


(三). 二组分互溶的T-X图 (共5个, 三种情况)



上线: 气相线, 露点线  $f=1$   
 下线: 液相线, 泡点线  $f=1$   
 C: 最低恒沸点  $x_B=y_B$

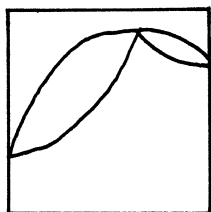
(四). 二组分部分互溶 g-l 平衡 T-X 图



# (五). 二组分无中间化合物的固液平衡相图

同四, 另补:

l-g 中的 g-l  
变为 l-s



步冷曲线

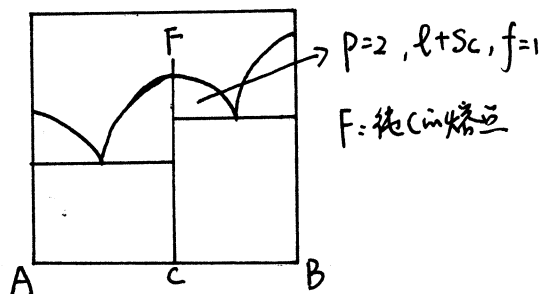
1. 平台
- ① 纯 A (B) 的熔点
  - ② 三相线 (除端点)
  - ③ 恒熔熔点
  - ④ 中间化合物熔点

2. |斜率| 变小: 一相进入两相

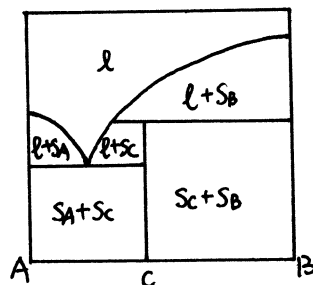
3. |斜率| 变大: 两相进入一相  
由 s-l → s-s

## (六) 有中间化合物 (固相不互溶)

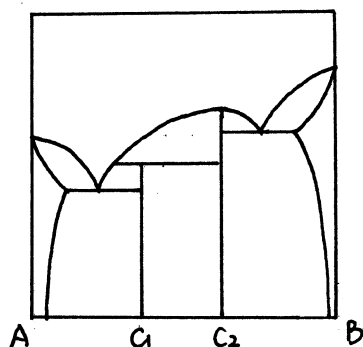
1. 有稳定中间化合物



2. 有不稳定中间化合物



## (七). (五)+(六) 组合



l-g: 压力计算

s-l: 步冷曲线

# 化学反应与化学平衡

## 一. 基本概念及公式

1. 反应计量通式  $\sum \nu_B B = 0$   $\nu_B > 0$  产物,  $\nu_B < 0$  反应物
2. 反应进度  $\xi = \frac{\Delta n_B}{\nu_B} = \frac{n_B - n_{B,0}}{\nu_B}$ ,  $d\xi = \frac{dn_B}{\nu_B}$ ,  $dn_B = \nu_B d\xi$
3.  $\Delta_f H_m^\ominus(B)$ ,  $\Delta_c H_m^\ominus(B)$ ,  $\Delta_f G_m^\ominus(B)$  定义
4. 热力学第三定律  $S_m(B)$ ,  $S_m^\ominus(B)$  低温下  $S_m^\ominus(B)$  计算
5.  $\Delta_r H_m^\ominus(T)$ ,  $\Delta_r S_m^\ominus(T)$ ,  $\Delta_r G_m^\ominus(T)$  及  $\Delta_r H_m(T)$ ,  $\Delta_r U_m(T)$ ,  $\Delta_r A_m$  等定义, 计算

$$\textcircled{1} \begin{cases} \Delta_r H_m^\ominus = \sum_B \nu_B \Delta_f H_m^\ominus(B) = -\sum_B \nu_B \Delta_c H_m^\ominus(B) \\ \Delta_r S_m^\ominus = \sum_B \nu_B S_m^\ominus(B) \quad \Delta_r G_m^\ominus = \sum_B \nu_B \Delta_f G_m^\ominus(B) \end{cases}$$

$$\textcircled{2} \Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T \Delta_r S_m^\ominus$$

$$\textcircled{3} \text{注意: } \Delta_f G_m^\ominus(B) = \Delta_f H_m^\ominus(B) - T S_m^\ominus(B) \quad \times \text{ (此公式错误)}$$

$$\textcircled{4} \Delta_r H_m = \Delta_r H_m^\ominus \text{ 条件: 气体: 理想气, l.s: 纯组分}$$

$$\textcircled{5} \Delta H = \xi \Delta_r H_m^\ominus$$

$$\textcircled{6} \Delta_r U_m = \Delta_r H_m^\ominus - \sum \nu_B(g) RT, \quad \Delta U = \xi \Delta_r U_m$$

$$\textcircled{7} \Delta_r A_m^\ominus = \Delta_r G_m^\ominus - \sum \nu_B(g) RT$$

## 6. 等温方程与平衡

$$\textcircled{1} \Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln J_a \quad \text{其中 } J_a = \prod_B a_B^{\nu_B}$$

$$\textcircled{2} \Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus, \quad K^\ominus = J_{a, \text{平}}$$

$$\textcircled{3} \Delta_r G_m = \sum \nu_B \mu_B, \quad A = -\Delta_r G_m \text{ 是化学反应的推动力 (化学亲和势)}$$

$$\textcircled{4} \text{式中, } a_B \text{ 表示: 理想气: } a_B = \frac{p_B}{p^\ominus}, \text{ 实气: } a_B = \frac{p_B}{p^\ominus}, \text{ 纯 l.s: } a_B = 1$$

$$\text{理想液: } a_B = x_B$$

$$\textcircled{1}, \textcircled{2}, \textcircled{3} \text{对理想气: } \Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln J_p, \quad J_p = \prod_B \left(\frac{p_B}{p^\ominus}\right)^{\nu_B(g)}, \quad K^\ominus = J_{p, \text{平}}$$

## 7. 平衡条件与反应方向判据

$$\textcircled{1} \Delta_r G_m = 0, \quad J_p = K^\ominus, \quad \sum \nu_B \mu_B = 0$$

$$\textcircled{2} \textcircled{1} \textcircled{4} W' = 0: \quad \Delta_r G_m \leq 0, \quad J_p \leq K^\ominus \quad \begin{matrix} < \text{自发} \\ = \text{平衡} \end{matrix}$$

$$\textcircled{3} \text{区分: } \Delta_r G_m(\text{平衡}), \quad \Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus, \quad \Delta_r G_m$$

## 8. 各种平衡常数之间的关系

$$\text{(1). 理想气 } K^\ominus = K_p^\ominus = K_p p^\ominus^{-\sum \nu_B(g)} \quad K_p = \prod_B p_B^{\nu_B(g)} \\ K^\ominus = K_c^\ominus \left(\frac{c^\ominus RT}{p^\ominus}\right)^{\sum \nu_B(g)} = K_c \left(\frac{RT}{p^\ominus}\right)^{\sum \nu_B(g)} \quad K_c^\ominus = \prod_B \left(\frac{c_B}{c^\ominus}\right)^{\nu_B(g)}$$

$$K^\ominus = K_y \left(\frac{p}{p^\ominus}\right)^{\sum \nu_B(g)} = K_n \left(\frac{p}{\sum n_B p^\ominus}\right)^{\sum \nu_B(g)} = K_n \left(\frac{RT}{V \cdot p^\ominus}\right)^{\sum \nu_B(g)}$$

其中  $K^\ominus, K_p^\ominus, K_p, K_c^\ominus, K_c$  与  $T$  有关与  $p$  无关,  $K_y, K_n$  与  $T, p$  均有关

若  $\sum \nu_B(g) = 0$ , 则  $K^\ominus = K_y = K_n = K^\ominus = K_p^\ominus = \dots$  所有平衡常数均相等

$$(2) \text{ 纯气: } K^\ominus = K_p^\ominus = K_p \cdot p^{\sum \nu_B(g)} = K_p^\ominus \cdot K_y, K_y = \prod_B y_B^{\nu_B(g)}$$

其中,  $K^\ominus, K_p^\ominus, K_p$  与  $T$  有关与  $p$  无关,  $K_p^\ominus, K_y, K_p$  与  $T, p$  均有关

$$(3) \text{ 混合: } K^\ominus = K_a$$

9.  $\Delta_r H_m^\ominus, \Delta_r S_m^\ominus, \Delta_r G_m^\ominus, K^\ominus$  与  $T$  的关系

$$① \Delta_r C_{p,m} = \sum_B \nu_B C_{p,m}(B)$$

$$② \frac{d\Delta_r H_m^\ominus}{dT} = \Delta_r C_{p,m}, \Delta_r H_m^\ominus(T_2) = \Delta_r H_m^\ominus(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_{p,m} dT$$

$$③ \frac{d\Delta_r S_m^\ominus}{dT} = \frac{\Delta_r C_{p,m}}{T}, \Delta_r S_m^\ominus(T_2) = \Delta_r S_m^\ominus(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_r C_{p,m}}{T} dT$$

$$④ \left( \frac{\partial \Delta_r G_m^\ominus}{\partial T} \right)_p = -\Delta_r S_m^\ominus \quad \frac{d\Delta_r G_m^\ominus}{dT} = -\Delta_r S_m^\ominus$$

$$\Delta_r G_m^\ominus(T_2) = \Delta_r G_m^\ominus(T_1) + \Delta_r H_m^\ominus(T_2) - T_2 S_m^\ominus(T_2)$$

$$⑤ \frac{d(\Delta_r G_m^\ominus/T)}{dT} = -\frac{\Delta_r H_m^\ominus}{T^2}$$

$$⑥ \frac{d \ln K^\ominus}{dT} = \frac{\Delta_r H_m^\ominus(T)}{RT^2}, \ln K_2^\ominus = \ln K_1^\ominus + \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_r H_m^\ominus(T)}{RT^2} dT$$

⑦ 对  $\Delta_r C_{p,m} = 0$ , 则  $\Delta_r H_m^\ominus, \Delta_r S_m^\ominus$  与  $T$  无关, 反之亦然

$$\Delta_r H_m^\ominus(T_2) = \Delta_r H_m^\ominus(T_1), \Delta_r S_m^\ominus(T_2) = \Delta_r S_m^\ominus(T_1)$$

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

⑧ 对  $\Delta_r C_{p,m} \neq 0$ , 方法一: 先计算  $\Delta_r H_m^\ominus$  与  $T$  的关系, 再积分

方法二: 先计算  $\Delta_r H_m^\ominus, \Delta_r S_m^\ominus$  与  $T$  的关系  $\rightarrow \Delta_r G_m^\ominus \rightarrow K^\ominus$

10.  $K^\ominus$  与平衡组成的计算:

$$⑦, ⑧ \rightarrow n_B \rightarrow p_B \rightarrow K^\ominus = f(\text{平衡组成})$$

$$⑦, ⑨ \rightarrow n_B \rightarrow p_B \rightarrow K^\ominus = f(\text{平衡组成})$$

只有一种气体或固(液)分解  $\rightarrow K^\ominus$

11.  $p$  及惰性气体对平衡影响

$$(1) p \text{ 影响} \quad \text{对 } \sum_B \nu_B(g) > 0 \text{ (减压有利)}, K_y = K^\ominus \left( \frac{p}{p^\ominus} \right)^{-\sum \nu_B(g)}$$

$$\begin{array}{ccccc} p \uparrow & \textcircled{K^\ominus} & K_y \downarrow & \alpha_{\text{平}} \downarrow \\ p \downarrow & & \uparrow & \uparrow \end{array}$$

对  $\sum_B \nu_B(g) < 0$  同理,  $\sum_B \nu_B(g) = 0$ ,  $p$  无影响

$$(2). ⑦ ⑧ \text{ 加惰气 (相当于减压)}, K_n = K^\ominus \left( \frac{p}{\sum n_B p^\ominus} \right)^{-\sum \nu_B(g)}$$

对  $\sum_B \nu_B(g) > 0$ , ⑦ ⑧ 加惰气  $\textcircled{K^\ominus} K_n \uparrow \alpha_{\text{平}} \uparrow$

对  $\sum_B \nu_B(g) < 0$ , 同理,  $\sum_B \nu_B(g) = 0$ , 无影响

## 12. $\Delta_r G_m^\ominus$ , $K^\ominus$ 计算方法

(1) 平衡组成  $\Rightarrow K^\ominus$   $\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus$

(2) 由  $\Delta_f G_m^\ominus(B) \Rightarrow \Delta_r G_m^\ominus \Rightarrow K^\ominus$

(3) 由  $\Delta_r S_m^\ominus$ ,  $\Delta_r H_m^\ominus \Rightarrow \Delta_r G_m^\ominus \Rightarrow K^\ominus$

(4) 盖斯定律, 由有关反应计算: 反(1)  $\times n_1$  + 反(2)  $\times n_2$  = 反应(3)

$$\Delta_r G_m^\ominus(3) = \Delta_r G_m^\ominus(1) \times n_1 + \Delta_r G_m^\ominus(2) \times n_2$$

$$K_3^\ominus = K_1^{\ominus n_1} \times K_2^{\ominus n_2}$$

(5) 电化学:  $\Delta_r G_m^\ominus = -zFE^\ominus \rightarrow K^\ominus$

(6) 动力学:  $K_c^\ominus = \frac{k_E}{k_{逆}}$

## 二. 反应类型题

### (一). 概念 (填空、选择)

(1). 判据  $\Delta_f H_m^\ominus$ ,  $\Delta_c H_m^\ominus$ ,  $\Delta_f G_m^\ominus$  等

(2). 利用反应式之间的关系:  $\Delta_r H_m^\ominus$ ,  $\Delta_r S_m^\ominus$ ,  $\Delta_r G_m^\ominus$ ,  $K^\ominus$

(3). 由  $\ln K^\ominus$  与  $T$  关系,  $\Delta_r G_m^\ominus$  与  $T$  关系 计算  $\Delta_r G_m^\ominus$ ,  $K^\ominus$ ,  $\Delta_r S_m^\ominus$ ,  $\Delta_r H_m^\ominus$

(4). 由  $\Delta_f H_m^\ominus$ ,  $\Delta_c H_m^\ominus$ ,  $\Delta_f G_m^\ominus$ ,  $S_m^\ominus$  计算  $\Delta_r G_m^\ominus$ ,  $K^\ominus$ ,  $\Delta_r S_m^\ominus$ ,  $\Delta_r H_m^\ominus$

(5). 简单平衡计算

(6). 实际  $K^\ominus$ ,  $K_p$ ,  $K_p^\ominus$  之间关系, 高压、低压的区别

(7). 同时平衡 (常考)

(二). 理气  $K^\ominus = f(\text{平衡组成关系计算})$  例:  $\begin{matrix} \text{⑦} & \text{⑧} \\ \text{⑦} & \text{⑨} \end{matrix} > \begin{matrix} \text{有惰气} \\ \text{无惰气} \end{matrix} \left. \vphantom{\begin{matrix} \text{⑦} & \text{⑧} \\ \text{⑦} & \text{⑨} \end{matrix}} \right\} 6 \text{种}$   
固体分解

### (三). 绝热反应终态温度计算

①. ① 绝热  $\Delta U=0$ ,  $Q=0$

②. ② 绝热  $\Delta H=0$ ,  $Q=0$

### (四). 化学平衡结合其他知识

1. 化学 + 电化学 (必考)

2. 克-克方程 + 化学平衡

3. 相图 + 化学平衡

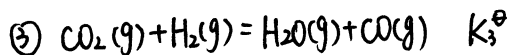
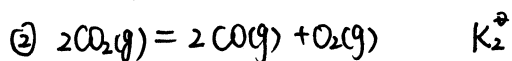
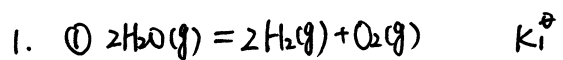
4. 拉、亨 + 化学平衡 (不考)

5. 动力学 + 化学平衡

### (五). 同时平衡

### (六). 温度影响

# 补充题



$$\textcircled{3} = (\textcircled{2} - \textcircled{1}) / 2$$

$$\therefore K_3^\ominus = \left(\frac{K_2^\ominus}{K_1^\ominus}\right)^{1/2}$$

2.  $\Delta_r G_m^\ominus = A + BT + CT^2$

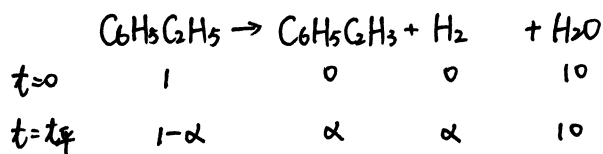
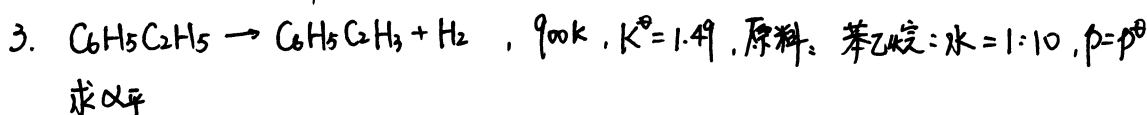
则  $\Delta_r H_m^\ominus = A - CT^2$

$$\Delta_r S_m^\ominus = -(B + 2CT)$$

$$\ln K^\ominus = -\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{RT}$$

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

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

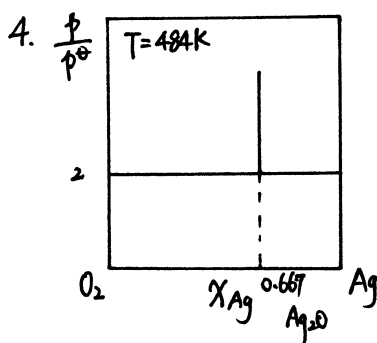


$$\sum n_{\text{B}} = 1 - \alpha + \alpha + \alpha + 10 = 11 + \alpha$$

$$p_{\text{B}} = \frac{1-\alpha}{11+\alpha} p \quad \frac{\alpha}{11+\alpha} p \quad \frac{\alpha}{11+\alpha} p$$

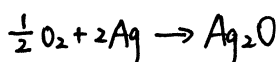
$$K^\ominus = \frac{\left(\frac{\alpha}{11+\alpha} p / p^\ominus\right)^2}{\frac{1-\alpha}{11+\alpha} \cdot \frac{p}{p^\ominus}} = \frac{\left(\frac{\alpha}{11+\alpha}\right)^2}{\frac{1-\alpha}{11+\alpha}} = \frac{\alpha^2}{11-10\alpha-\alpha^2} = 1.49$$

$$\therefore \alpha = 0.9494$$



$$X_{\text{Ag}} = \frac{n_{\text{Ag}}}{n_{\text{Ag}} + n_{\text{O}_2}}$$

$$\text{求 } \Delta_f G_m^\ominus(\text{Ag}_2\text{O}) = ?$$



$$K^\ominus = \frac{1}{(p_{\text{O}_2}/p^\ominus)^{1/2}} = \frac{1}{2^{1/2}}$$

$$\Delta_f G_m^\ominus = \Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus$$

$$= -1395 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

5. 25°C 电池:  $\text{Pt} | \text{H}_2(p^\ominus) | \text{NaOH(aq)} | \text{Ag}_2\text{O} | \text{Ag}$ ,  $E = 1.172 \text{ V}$

$\text{Ag}_2\text{O}$  与  $\text{Ag}$  平衡时  $\text{O}_2$  的分压  $p_{\text{O}_2} = 0.09 \text{ mmHg}$

水的饱和蒸气压  $p^* = 23.7 \text{ mmHg}$

求  $\Delta_f G_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{g})$

解: ①  $\text{H}_2 + \text{Ag}_2\text{O} = \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2\text{Ag}$   $E_1 \rightarrow E_1^\ominus = E_1 \rightarrow \Delta_r G_{m,1}^\ominus = -zFE_1^\ominus$   $z=2$

②  $\text{Ag}_2\text{O} = 2\text{Ag} + \frac{1}{2}\text{O}_2$   $K_2^\ominus = \left(\frac{p_{\text{O}_2}}{p^\ominus}\right)^{1/2} \rightarrow \Delta_r G_{m,2}^\ominus = -RT \ln K_2^\ominus$

③  $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$   $K_3^\ominus = \frac{p^*}{p^\ominus} \rightarrow \Delta_r G_{m,3}^\ominus = -RT \ln K_3^\ominus$

④  $\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$   $\Delta_f G_{m,4}^\ominus = \Delta_r G_{m,4}^\ominus$

④ = ① - ② + ③

$$\Delta_f G_{m,4}^\ominus = \Delta_r G_{m,1}^\ominus - \Delta_r G_{m,2}^\ominus + \Delta_r G_{m,3}^\ominus$$

$$= -zFE_1^\ominus + RT \ln K_2^\ominus - RT \ln K_3^\ominus$$

$$= -217.56 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$(p^\ominus = 750 \text{ mmHg})$$

# 下册

## 电化学

### 一. 电解质溶液

#### 1. 导电机理

- (1) 正负离子的定向迁移, 属离子导体
- (2) 在电极与溶液接触的界面上发生氧化或还原反应

法拉第定律:  $Q = zF\Delta$

#### 2. 导电能力

##### (1) 影响因素

导电能力 = (内因, 外因)

本性  $C, z_+, z_-$  (电荷),  $u$  (迁移速率),  $T$

##### (2) 电迁移率、迁移数

电迁移率: 单位电场强度下的运动速率  $u_+ = \frac{v_+}{E}$

迁移数: 离子迁移电量占总电量的分数

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

##### (3) 电导、电导率与摩尔电导率

① 定义:  $G = \frac{1}{R} = \frac{1}{\rho \frac{l}{A}} = \kappa \frac{A}{l} \quad (S)$

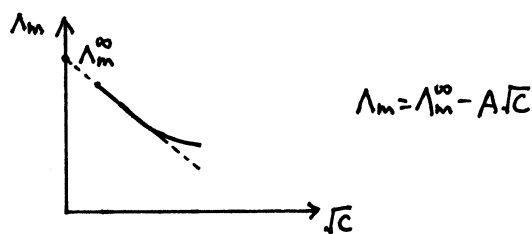
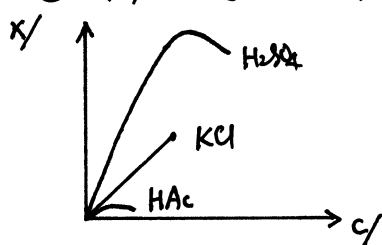
$$\kappa = G \frac{l}{A} = G \cdot K_{cell} \quad (S \cdot m^{-1})$$

$$\Lambda_m = \frac{\kappa}{c} \quad (S \cdot m^2 \cdot mol^{-1})$$

$$1 \text{ mol} \cdot L^{-1} = 10^3 \text{ mol} \cdot m^{-3}$$

注: 使用  $\Lambda_m$  时要注意基本单元.  $\Lambda_m(H_2SO_4) = 2 \Lambda_m(\frac{1}{2}H_2SO_4)$

##### ② $\kappa, \Lambda_m$ 与 $C$ 的关系



##### ③ 离子独立运动定律

$$C v_+ A v_- = v_+ C^{z_+} + v_- A^{z_-}$$

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

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

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



#### ④ 电导测定的应用

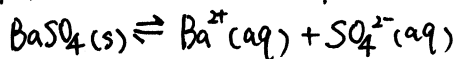
测电导  $G$  实质是测电阻  $\Rightarrow K = G \cdot \frac{K_{\text{cell}}}{\text{标定}} \Rightarrow \Lambda_m = \frac{K}{C}$

i) 求弱电解质的解离度和解离平衡常数

$$\text{HAc} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Ac}^-$$

$$\alpha = \frac{\Lambda_m}{\Lambda_m^\infty} \quad K^\ominus = \frac{C^2 \alpha^2}{C(1-\alpha)}$$

ii) 计算难溶盐的溶度积常数



$$K_{\text{sp}}^\ominus = \left(\frac{C}{C^\ominus}\right)^2$$

$$C = \frac{K_{\text{BaSO}_4}}{\Lambda_m^\infty} = \frac{(G_{\text{液}} - G_{\text{水}}) \cdot K_{\text{cell}}}{\Lambda_m^\infty \text{Ba}^{2+} + \Lambda_m^\infty \text{SO}_4^{2-}}$$

iii) 电导滴定

3. 电解质溶液的活度与活度因子

(1) 整体  $a$   $b$  (质量摩尔浓度)  $a = a_{\pm}^\nu = a_+^{\nu_+} \cdot a_-^{\nu_-}$

正离子  $a_+$   $b_+ = \nu_+ b$   $b_{\pm} = (b_+^{\nu_+} \cdot b_-^{\nu_-})^{1/\nu}$

负离子  $a_-$   $b_- = \nu_- b$

正负离子平均  $a_{\pm} = (a_+^{\nu_+} \cdot a_-^{\nu_-})^{1/\nu}$   $\nu = \nu_+ + \nu_-$   $a_{\pm} = \gamma_{\pm} \cdot \frac{b_{\pm}}{b^\ominus}$   
活度系数

(2). 类型

1-1 价型 (KCl)	1-2 (K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	1-3 (K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> )	2-3 型 (Mg <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> )
2-2 价型 (MgSO <sub>4</sub> )	2-1 (MgCl <sub>2</sub> )	3-1 (FeCl <sub>3</sub> )	3-2 型 (Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> )

$b_{\pm} = (b_+^{\nu_+} b_-^{\nu_-})^{1/\nu}$	$b$	$\sqrt[3]{4} b$	$\sqrt[4]{27} b$	$\sqrt[5]{108} b$
$I$	$\frac{b}{4b}$	$\frac{3b}{3b}$	$\frac{6b}{6b}$	$\frac{15b}{15b}$

$$\gamma_{\pm} = f(b, z) = f(I) \quad I = \frac{1}{2} \sum b_B z_B^2 \text{ (mol} \cdot \text{kg}^{-1}) \quad \lg \gamma_{\pm} = -A z_+ |z_-| \sqrt{I} \quad (A = 0.509 \text{ mol}^{-1/2} \text{ kg}^{1/2})$$

离子氛  球形对称分布

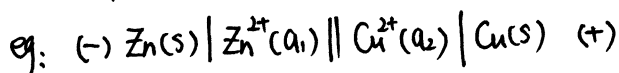
三. 原电池的图式表示和电极种类

1. 图示: 左负右正中盐桥(双液)

盐桥两边是溶液

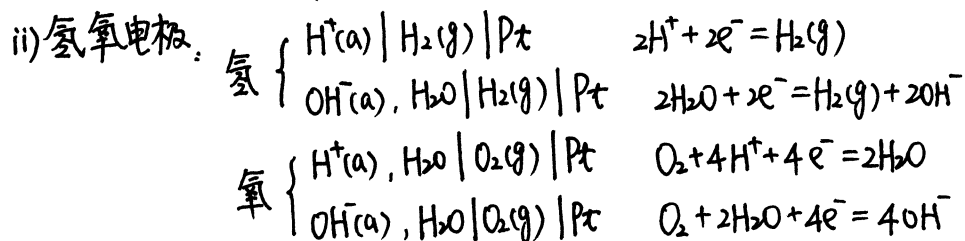
两相界面用"|"，同相无界用"，"

纯固液气要标出，溶液浓度、活度要注明

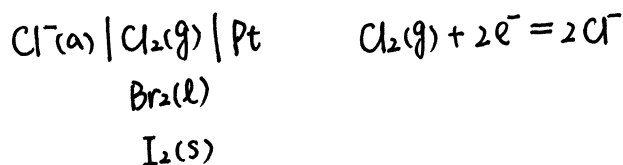


## 2. 电极种类

### ① 第一类电极:

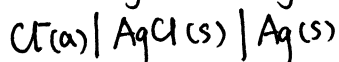
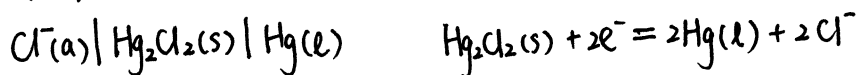


### iii) 卤素电极

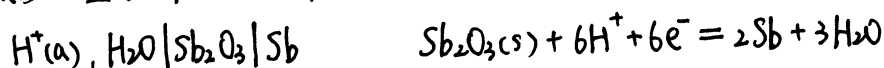


### ② 第二类电极

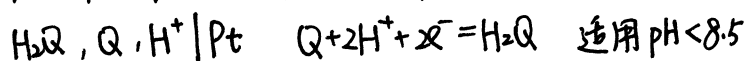
#### 金属难溶盐电极



#### 金属-金属氧化物电极



### ③ 第三类电极—氧化还原电极



## 四. 可逆电池及热力学

### 1. 可逆电池满足的条件:

① 电极反应可逆 (物质可逆)

② 热力学可逆 (能量可逆)  $I \rightarrow 0$

③ 实际过程可逆

### 2. 可逆电池热力学

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

$$\Delta_r S_m = -\left(\frac{\partial \Delta_r G_m}{\partial T}\right)_p = zF\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p, \quad \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p: \text{电动势的温度系数}$$

$$\Delta_r H_m = -zFE + zFT\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$$

$$Q_{r,m} = T\Delta_r S_m = zFT\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$$

### 3. 原电池的电动势

① 组成  $E = E_{(+)} - E_{(-)}$

② 实验测定：对消法

③  $E$  的计算及应用

i) 计算方法——能斯特方程

电池反应的能斯特方程

$$E = E^{\ominus} - \frac{RT}{zF} \ln \prod_B a_B^{\nu_B}$$

$$E = E^{\ominus} - \frac{0.05916}{z} \lg \prod_B a_B^{\nu_B} \quad (298.15 \text{ K})$$

$$E^{\ominus} = \frac{RT}{zF} \ln K^{\ominus} = \frac{0.05916}{z} \lg K^{\ominus} \quad (T = 298.15 \text{ K})$$

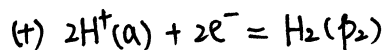
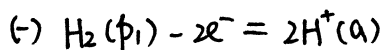
电极反应的能斯特方程

$$E = E^{\ominus} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Red}}^n}{a_{\text{Ox}}^m} \quad (\text{标准还原电极电势})$$

ii) 应用  $E \Rightarrow \Delta_r G_m$  等,  $a_B$ ,  $a_{\pm}$ ,  $\gamma_{\pm}$ ,  $K^{\ominus}$  ( $K_{sp}^{\ominus}$ ,  $K_m^{\ominus}$ ), pH

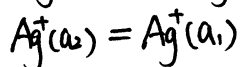
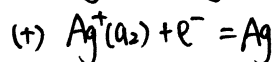
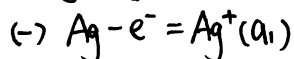
④ 浓差电池

i) 电极浓差  $\text{Pt} | \text{H}_2(p_1) | \text{H}^+(a) | \text{H}_2(p_2) | \text{Pt}$



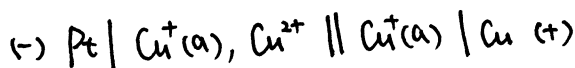
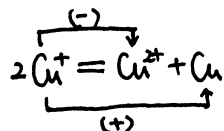
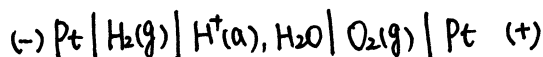
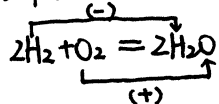
$$\text{H}_2(p_1) = \text{H}_2(p_2) \quad E = -\frac{RT}{zF} \ln \frac{p_2}{p_1}$$

ii) 电解质浓差  $\text{Ag} | \text{AgNO}_3(a_1) || \text{AgNO}_3(a_2) | \text{Ag}$



### 4. 原电池的设计

(1) 氧化还原反应



(2) 非氧化还原反应

酸碱中和、解离、扩散

### 五. 电解池

1. 电极反应

2. 分解电压：发生电解时的最小电压

3. 析出电势：分解电压时，两电极的实际电势

#### 4. 极化作用及其类型

极化: 析出电势偏离平衡电势的现象

(1) 浓差极化: 电极反应的反应物或产物迁移的迟缓性导致电极附近的溶液与本体溶液浓度的差异

(2) 电化学极化: 电极反应本身的迟缓性, 导致电极表面的自由电子过剩或缺失

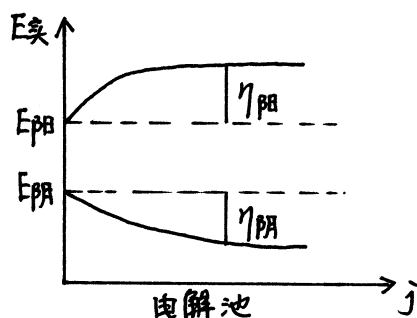
$$\text{阴: } E_{\text{阴}} < E_{\text{阴平}} \quad \text{阳: } E_{\text{阳}} > E_{\text{阳平}}$$

#### 5. 过电势(超电势)

$$\eta = |E_{\text{实}} - E_{\text{平}}|$$

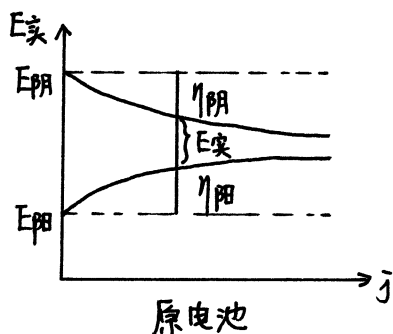
#### 6. 极化曲线

$E_{\text{实}} \sim j$  曲线



可逆充电:  $E_{\text{理}} = E_{\text{平}}$

不可逆充电:  $E_{\text{实}} = E_{\text{理}} + \eta_{\text{阳}} + \eta_{\text{阴}} + IR$



可逆放电:  $E_{\text{实}} = E_{\text{平}}$

不可逆放电:  $E_{\text{实}} = E_{\text{平}} - \eta_{\text{阳}} - \eta_{\text{阴}} - IR$

#### 7. 电解时的电极反应

阳: 氧化反应 析出电势低优先反应

阴: 还原反应 析出电势高优先反应

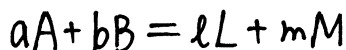
## 第五部分 化学动力学

### 一. 化学反应速率与化学反应速率方程

#### 1. 化学反应速率

(1) 定义: 单位时间、单位体积内发生反应的进度

$$v = \frac{d\xi}{Vdt} = \frac{dn_B}{V_B dt} = \frac{dc_B}{V_B dt} \quad [\text{浓度}][\text{时间}]^{-1}$$



$$v = \frac{1}{a} \left( -\frac{dc_A}{dt} \right) = \frac{1}{b} \left( -\frac{dc_B}{dt} \right) = \frac{1}{l} \left( \frac{dc_L}{dt} \right) = \frac{1}{m} \left( \frac{dc_M}{dt} \right)$$

$v_A$                        $v_B$                        $v_L$                        $v_M$   
反应物的消耗速率                      生成物(产物)的生成速率

$$v = \frac{v_A}{a} = \frac{v_B}{b} = \frac{v_L}{l} = \frac{v_M}{m}$$

(2). 恒容气相反应 ( $v$  的另一种表示)

$$v_p = \frac{dp_B}{V_B dt} \quad [\text{压力}][\text{时间}]^{-1}$$

(3) 实验测定: 测  $t$  时的  $C_B$ , 作  $C_B \sim t$  曲线 (动力学曲线)

在  $t$  时刻作切线, 求切线的斜率  $\frac{dC_B}{dt}$

#### 2. 化学反应速率方程

##### (1) 基本概念

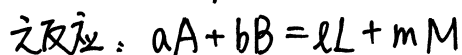
基元反应: 一步碰撞即完成

非元反应: 由两个或两个以上的基元反应

反应机理(历程): 组成非元反应的基元反应

反应级数(针对元反应): 元反应中发生反应的反应物级数  
(单、双、叁)

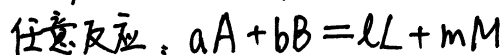
##### (2). 基元反应的速率方程 — 质量作用定律



$$v = k C_A^a C_B^b \quad (v_A = k_A C_A^a C_B^b)$$

$a+b$  — 反应级数

##### (3) 速率方程的一般形式 — 实验测定



$$v = k C_A^{n_A} C_B^{n_B} \quad v_A = k_A C_A^{n_A} C_B^{n_B}$$

①  $n_A, n_B$  — 反应分指数  $n_A + n_B$  — 反应总指数 (整数、分数、正数、负数)

②  $k$  — 反应速率常数 物理意义: 单位反应物浓度时的反应速率

单位:  $[\text{浓度}]^{1-n} \cdot [\text{时间}]^{-1}$

$$k = \frac{k_A}{a} = \frac{k_B}{b} = \frac{k_L}{l} = \frac{k_M}{m}$$

(4). 速率方程的其他形式

$$v_A = -\frac{dC_A}{dt} = k_c C_A^n$$

$$v_A = -\frac{dp_A}{dt} = k_p p_A^n \quad \left(-\frac{dC_A}{dt}\right) = (RT)^{n-1} k_p C_A^n$$

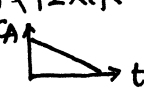

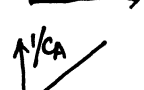

$$k_c = k_p (RT)^{n-1}$$

二. 简单反应 (具有简单指数) 动力学

$$v = f(C, T, \text{cat.})$$

1.  $v = f(C)$  — 速率方程

半衰期 ( $t_{1/2}$ ): 反应物浓度消耗掉一半所需的时间

级数	微分式	不定积分式	定积分	$k$ 单位	$t_{1/2}$	线性关系
0	$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A^0$	$C_A = -kt + \text{常}$	$C_{A0} - C_A = kt$	$[\text{浓度}][\text{时间}]^{-1}$	$\frac{C_{A0}}{2k}$	
1	$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A$	$\ln C_A = -kt + \text{常}$	$\ln \frac{C_{A0}}{C_A} = kt$	$[\text{时间}]^{-1}$	$\ln 2 / k$	
2 { 单反应物 双反应物	$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A^2$	$\frac{1}{C_A} = kt + \text{常}$	$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} = kt$	$[\text{浓度}]^{-1}[\text{时间}]^{-1}$	$\frac{1}{kC_{A0}}$	
$\frac{C_{A0}}{C_{B0}} = \frac{a}{b}$						
$\vdots$						
$n$ { 单反应物 多种反应物 按计量比 除A外大量过量	$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A^n$	$\frac{1}{C_A^{n-1}} = (n-1)kt + \text{常}$	$\frac{1}{n-1} \left( \frac{1}{C_A^{n-1}} - \frac{1}{C_{A0}^{n-1}} \right) = kt$	$[\text{浓度}]^{1-n}[\text{时间}]^{-1}$	$t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)k C_{A0}^{n-1}}$	

2.  $v = f(T, \text{cat.}) = f(T, E_a)$

1). 经验式 — Van't Hoff 经验规则

$$\frac{v_{T+10K}}{v_T} = \frac{k_{T+10K}}{k_T} = \gamma = 2 \sim 4$$

$$\frac{k_{T+10K}}{k_T} = \gamma^n$$

(2). Arrhenius 公式—定量式

指数式:  $k = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}}$  ( $k_0, E_a$  与  $T$  无关)

对数式:  $\ln k = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT}$  ( $\ln k \sim \frac{1}{T}$ )

微分式:  $\frac{d \ln k}{dT} = -\frac{E_a}{RT^2}$  (同一个化学反应, 低温区更敏感,  
不同的化学反应, 活化能大的反应对  $T$  更敏感)

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

注:  $k$  为  $k_c$

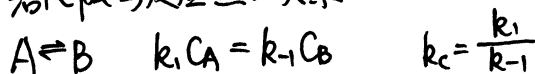
(3).  $U = f(T)$  特例

(4). 活化能  $E_a$  (之反应)

① 定义:  $E_a = \bar{E}_A^* - \bar{E}_A$

非之反应: 表观活化能

② 活化能与反应热的关系



$$\frac{d \ln k_c}{dT} = \frac{d \ln k_1}{dT} - \frac{d \ln k_{-1}}{dT} = \Delta U = E_{a,1} - E_{a,-1}$$

③ 非之反应的表观活化能

$$k = \frac{k_1^{n_1} k_2^{n_2}}{k_3^{n_3}}$$

$$E_a = n_1 E_{a,1} + n_2 E_{a,2} - n_3 E_{a,3}$$

④ 活化能的测定

i)  $\ln k \sim 1/T$  ii) 定积分式 iii) 键能估算

3. 化学反应速率方程的确定— $k$  和  $n$

(1). 微分法—适用整数与非整数级

$$-\frac{dC_A}{dt} = k C_A^n$$

$$\lg \left( -\frac{dC_A}{dt} \right) = \lg k + n \lg C_A \quad \left\{ \begin{array}{l} C_A \sim t \text{ 图} \\ t \text{ 时刻作切线求斜率} \\ \lg \left( -\frac{dC_A}{dt} \right) \sim \lg C_A \text{ 图} \end{array} \right.$$

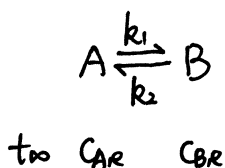
(2) 积分法

① 尝试法  $\left\{ \begin{array}{l} \text{代入法: } C_A \sim t \text{ 代入 } 0, 1, 2 \text{ 级的积分式中, 看 } k \text{ 是否为常数} \\ \text{作图法: } \left\{ \begin{array}{l} C_A \sim t \\ \ln C_A \sim t \\ 1/C_A \sim t \end{array} \right. \text{ 图, 哪个图更接近直线} \end{array} \right.$

$$\textcircled{2} \text{半衰期法: } t_{1/2} = \frac{B}{C_{A0}^{n-1}} \quad n = 1 + \frac{\lg(t_{1/2}/t'_{1/2})}{\lg(C_{A0}/C'_{A0})}$$

### 三. 典型复合反应的动力学

#### 1. 对行反应 (对峙反应) (1-1级)



$$\text{微分式: } -\frac{d(C_A - C_{Ae})}{dt} = (k_1 + k_2)(C_A - C_{Ae})$$

$$\text{积分式: } \ln \frac{C_{A0} - C_{Ae}}{C_A - C_{Ae}} = (k_1 + k_2)t$$

$$\text{半衰期: } t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1 + k_2}$$

$$k_1, k_2 \text{ 的求取 } \begin{cases} \ln(C_A - C_{Ae}) \sim t \text{ 斜率} = k_1 + k_2 \\ k_1/k_2 = \frac{C_{Be}}{C_{Ae}} = K_c \end{cases}$$

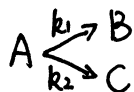
总反应的表观活化能

$$k = k_1 + k_2$$

$$\frac{E_a}{RT^2} = \frac{d \ln k}{dT} = \frac{d \ln(k_1 + k_2)}{dT} = \frac{1}{k_1 + k_2} \left( \frac{k_1 d \ln k_1}{dT} + \frac{k_2 d \ln k_2}{dT} \right)$$

$$E_a = \frac{k_1 E_{a1} + k_2 E_{a2}}{k_1 + k_2}$$

#### 2. 平行反应 (1级)



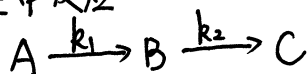
$$\text{微分式: } -\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A + k_2 C_A = (k_1 + k_2) C_A$$

$$\text{积分式: } \ln \frac{C_{A0}}{C_A} = (k_1 + k_2)t$$

$$\text{半衰期: } t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1 + k_2}$$

$$k_1, k_2 \text{ 的求取 } \begin{cases} \ln C_A \sim t \text{ 作图} \\ \frac{C_B}{C_C} = \frac{k_1}{k_2} \end{cases}$$

#### 3. 连串反应



$$\text{微分式 } \begin{cases} -\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A \\ \frac{dC_B}{dt} = k_1 C_A - k_2 C_B \\ \frac{dC_C}{dt} = k_2 C_B \end{cases}$$

$$\text{积分式: } \ln \frac{C_{A0}}{C_A} = k_1 t$$

$$\text{半衰期: } t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1}$$

$$B: C_B = f(t)$$

$$\frac{dC_B}{dt} = 0 \quad t_B = \frac{\ln k_2 - \ln k_1}{k_2 - k_1}$$

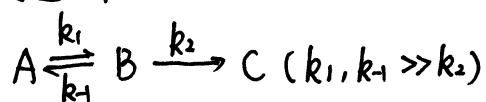
B 浓度在极大值



#### 4. 复合反应速率方程近似处理方法

(1) 选取速控步法  $v = v_{\text{慢}}$

(2) 平衡态近似法

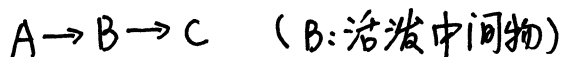


① 快速平衡  $v_{\text{正}} = v_{\text{逆}}$

② 慢为控速步

$$v = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} C_A$$

(3) 稳态近似

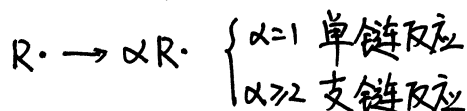


$$\frac{dC_B}{dt} = 0$$

#### 四. 特殊反应动力学

1. 链反应: 大量反复循环进行的连串反应

步骤  $\begin{cases} \text{链的开始 (引发)} \\ \text{链的传递 (增长)} \\ \text{链的终止 (销毁)} \end{cases}$



单链反应: 对  $R \cdot$  用稳态近似处理:  $\frac{dC_{R \cdot}}{dt} = 0$

2. 溶液中反应

笼蔽效应



遭遇

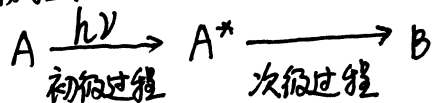
扩散控制

反应(活化)控制

3. 光化学反应: (热化学反应、电化学反应)

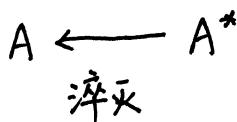
在光辐射下进行的化学反应 (光能  $\rightarrow$  化学能)

(1) 反应历程:



初级过程

次级过程



淬灭

初级过程:  $v = k I_a$

## (2) 光化学反应定律

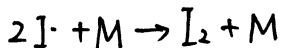
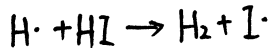
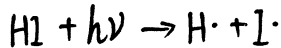
第一定律: 只有被反应物吸收的光才能发生反应

第二定律: 初级过程中, 吸收一个光子, 活化一个反应物分子

1 mol 光子能量:  $E = L \cdot h\nu = L h \frac{c}{\lambda} = \frac{0.1196}{\lambda} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$

量子效率:  $\varphi = \frac{\text{发生反应的反应物分子数}}{\text{吸收光子的数目}} \quad (>1, =1, <1)$

eg: HI 光解



$$y = 2$$

#### 4. 催化反应

### (1). 催化剂

## (2). 催化作用

(3). 催化反应类型

- 均相催化, 多相催化
- 酸碱催化, 络合催化, 酶催化

(4). 催化剂的特征:

①参与反应 数量、性质在反应前后不改变

② 不改变平衡状态, 改变反应达到平衡的时间

③ 不改变反应热

④有选择性

(5) 多相催化反应 (气固相催化剂催化反应历程, 七步连串反应)

外扩散 → 内扩散 → 吸附 → 反应 → 解吸 → 内扩散 → 外扩散

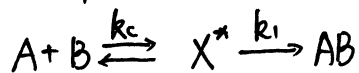
## 五. 化学反应速率理论

## 1. 碰撞理论

基本假设 ① ② ③  $\varepsilon > \varepsilon_c$  ④  $V = Z_{AB} \times q$   
 国际

## 2. 活化络合物理论

基本假设: ① ② ③



$$v = k_1 C_{x^*} = k_1 k_c C_A \cdot C_B \text{ (平衡态近似)}$$

## 第六部分 统计热力学

研究对象: 含有大量粒子的宏观系统  
(分子、原子、离子等, 简称粒子)

粒子  
微观性质    理论基础, 力学定律    平衡系统的宏观性质  
结构数据    方法: 统计平均的方法

### 一. 基本概念

#### 1. 统计系统的分类

##### (1) 按粒子运动情况分

{ 离域子 (全同粒子)    混乱, 无固定的平衡位置, 不可区分  
  定域子 (可辨粒子)    有固定的平衡位置, 可编号区分

##### (2) 按粒子间的相互作用分

{ 独立子系统: 无相互作用力  
  相依子系统: 有相互作用力

#### 2. 能级 ( $i$ )

能级的能量 ( $\epsilon_i$ )

能级的简并度 ( $g_i$ ) (统计权重)

基态能级

基发态能级

能级分布:  $\{n_i\}$      $N: \{2, 2, 3\}$

能级分布的微态数:  $W_D$

总微态数  $\Omega = \sum_D W_D$

#### 3. 微态 ( $j$ )

微态的能量 ( $\epsilon_j$ )

微态分布  $\{n_j\}$      $N: \{2, 2, 1, 1, 1\}$

#### 4. 平衡系统: $N, U, V$ 确定

$$N = \sum_i n_i \quad N = \sum_j n_j$$

$$U = \sum_i n_i \epsilon_i \quad U = \sum_j n_j \epsilon_j$$

eg:  $V$ -定,  $N=4$      $U=8\epsilon$  离域子系统

能级  $\epsilon, 2\epsilon, 5\epsilon, 9\epsilon$

$9\epsilon$     -    -

$5\epsilon$     +    -

$2\epsilon$     -    + +

$\epsilon$     + +    -

$\{3, 0, 1, 0\} \{0, 4, 0, 0\}$

若  $g_1=2$ :

-  
+  
-

{ + + -  
  + + +  
  + + +  
  - + +

## 二. 粒子各种运动形式的能级

$$\varepsilon = \varepsilon_t + \varepsilon_r + \varepsilon_v + \varepsilon_e + \varepsilon_n \quad g_i = g_{t,i} g_{r,i} g_{v,i} g_{e,i} g_{n,i}$$

平      转      振      电子运动      核运动

### 1. 三维自由平动子

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

$$\varepsilon_t = \frac{h^2}{8mV^{1/3}} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (\text{立方箱})$$

$n_x, n_y, n_z$  — 平动量子数  $1, 2, 3 \dots$

$$\varepsilon_{t,0} = \frac{3h^2}{8mV^{1/3}} \quad g_{t,0} = 1 \quad \varepsilon_{t,0} \sim 10^{-40} \text{ J}$$

$$\varepsilon_{t,1} = \frac{6h^2}{8mV^{1/3}} \quad g_{t,1} = 3$$

$$\frac{\Delta \varepsilon}{kT} \sim 10^{-9} \quad \text{连续能级 (开放)}$$

### 2. 刚性转子

$$\varepsilon_{r,i} = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1) \quad g_r = 2J+1$$

$J$  — 转动量子数  $0, 1, 2, 3 \dots$

$$\varepsilon_{r,0} = 0$$

$$\varepsilon_{r,1} = \frac{2h^2}{8\pi^2 I}$$

$$\frac{\Delta \varepsilon}{kT} \sim 10^{-2} \quad \text{近似连续}$$

### 3. 一维谐振子

$$\varepsilon_{v,i} = (v + \frac{1}{2}) h\nu \quad g_{v,i} = 1$$

$v$  — 振动量子数  $0, 1, 2, 3 \dots$

$$\varepsilon_{v,0} = \frac{1}{2} h\nu$$

$$\frac{\Delta \varepsilon}{kT} \sim 10 \quad \text{不连续}$$

## 三. 能级分布的微态数 $W_D$

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

离域子:  $W_D = \prod_i \frac{(n_i + g_i - 1)!}{n_i! (g_i - 1)!} \xrightarrow{g_i \gg n_i} \prod_i \frac{g_i^{n_i}}{n_i!}$

## 四. 玻尔兹曼分布

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

$$n_j = \frac{N}{q} e^{-\frac{\varepsilon_j}{kT}}$$

$$q = \sum_i g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} = \sum_j e^{-\frac{\varepsilon_j}{kT}} \quad (\text{配分函数})$$

$$\frac{n_i}{n_e} = \frac{g_i}{g_e} e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}}$$

## 五. 配分函数

### 1. 析因子性质

$$q = q_t q_r q_v q_e q_n$$

$$q_t = \sum_i g_{t,i} e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}}$$

### 2. 能量能级选取对 $q$ 的影响

规定: 基态能级作为能量零点

$$q = \sum_i g_i e^{-(\epsilon_i + \epsilon_0)/kT} = e^{-\epsilon_0/kT} \sum_i g_i e^{-\epsilon_i/kT}$$

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

$$q^0 = e^{\epsilon_0/kT} q \quad \begin{cases} q_t^0 = q_t \\ q_r^0 = q_r \\ q_v^0 = e^{h\nu/2kT} q \\ q_e^0 = q_e \\ q_n^0 = q_n \end{cases}$$

### 3. 配分函数的计算

$$q_t^0 \approx q_t = \left( \frac{2\pi m kT}{h^2} \right)^{3/2} \cdot V = f(m, T, V)$$

$$q_r^0 = q_r = \frac{T}{\sigma \Theta_r} \quad \begin{cases} \sigma: \text{对称数 (同核: 2, 异核: 1)} \\ \Theta_r = \frac{h^2}{8\pi^2 I k} \quad [K] \end{cases}$$

$$q_v^0 = \frac{1}{1 - e^{-\Theta_v/T}} \quad \Theta_v = \frac{h\nu}{k}$$

## 六. 宏观性质与 $q$ 的关系

### 1. 热力学能 $U$ 与 $q$ 的关系

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

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

$$U_t^0 \approx U_t = \frac{3}{2} NkT \quad \text{※ } U_{t,m} = \frac{3}{2} RT$$

$$U_r^0 = U_r = NkT \quad U_{r,m} = RT$$

$$U_v^0 = U - \frac{N\epsilon_0}{U_0} \quad \begin{cases} 0 & \Theta_v \gg T \\ NkT & \Theta_v \ll T \end{cases}$$

### 2. $C_{v,m}$ 与 $q$ 的关系

$$C_{v,m} = \left( \frac{\partial U_m}{\partial T} \right)_V$$

$$\text{单原子理想气: } C_{v,m} = \frac{3}{2} R$$

$$\text{双原子理想气: } C_{v,m} = \frac{5}{2} R$$

### 3. 熵 $S$ 与 $q$ 的关系

$$S = k \ln \Omega = k \ln W_0$$

$$\begin{cases} S_t = Nk \ln \frac{q_t}{N} + \frac{U_t}{T} + Nk \\ S_r = Nk \ln q_r + \frac{U_r}{T} \end{cases}$$

(1) 离域子系统:  $S = Nk \ln \frac{q}{N} + \frac{U}{T} + Nk$

(2) 定域子系统:  $S = Nk \ln q + \frac{U}{T}$

( $S_t = Nk \ln q_t + \frac{U_t}{T}$ ) 其余一样

### 4. 其它性质与 $q$ 的关系

$$A = U - TS$$

$$\text{离域子} = -NkT \ln \frac{q}{N} - NkT = -kT \ln \frac{q^N}{N!}$$

$$dA = -SdT - pdV$$

$$-(\frac{\partial A}{\partial V})_T = p$$

$$p = NkT \left( \frac{\partial \ln q}{\partial V} \right)_T$$

$$p = NkT \cdot \frac{1}{q} \left( \frac{\partial q}{\partial V} \right)_T$$

$$\Rightarrow pV = NkT = N \frac{R}{Z} T = nRT$$

$$G = A + pV$$

$$H = U + pV$$

# 第七部分 表面化学、胶体化学

## 一. 表面化学

### 1. 基本概念

① 界面: 任意两相的接触面, 非几何面  
有几个分子层厚

② 分散度: 比表面积

$$a_s = \frac{A_s}{m} \quad (\text{m}^2/\text{kg})$$

③ 表面张力: 引起液体表面收缩的单位长度上的作用力

$$\gamma(\sigma) = F / 2L \quad (\text{N} \cdot \text{m}^{-1})$$

$$\gamma = \left( \frac{\partial W_s'}{\partial A_s} \right)_{T,p} = \left( \frac{\partial G}{\partial A_s} \right)_{T,p}$$

$$du = Tds - pdv + \sum_i \sum_j \mu_{ij}^a dn_{ij}^a + \gamma \cdot dA_s$$

$dH, dA, dG$  同理

g g-l 液体表面  
g g-s 固体表面

l l-l  
l l-s

s s-s

界面现象: 相界面上发生的  
物理化学现象

### 2. l-g 界面现象 - 弯曲液面的附加压力

(1). 附加压力 - 拉普拉斯方程

$$\Delta p = p_{\text{内}} - p_{\text{外}} = \frac{2\gamma(\sigma)}{r}$$

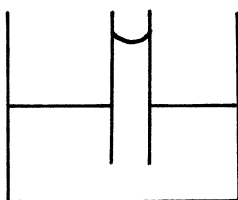
肥皂泡:  $\Delta p = \frac{4\gamma}{r}$  ★ (液膜内外考虑两次)

(2). 毛细现象

$$\Delta p = \rho g h$$

$$h = \frac{2\gamma}{\rho g r}$$

$$= \frac{2\gamma \cos \theta}{\rho g R}$$



$$\cos \theta = \frac{R}{r}$$

(3). 开尔文方程 ★

$$RT \ln \frac{p}{p^*} = \Delta p \cdot V_{m,l} = \frac{2\gamma}{r} \cdot \frac{M}{\rho} \quad (\text{凸液面, 小液滴})$$

(凸:  $r > 0$ , 凹:  $r < 0$ )

(4). 亚稳状态

过饱和蒸气、过热液体、过冷液体、过饱和溶液

### 3. s-g 界面现象 - 固体表面的吸附

(1). 概念

吸附、吸附剂、吸附质

类型:

物理吸附

化学吸附

吸附力

范德华力

化学键

吸附层数

单层或多层

单层

吸附热

相变热

化学反热

选择性

差

强

可逆性

容易(有)

不容易(无)

吸附平衡

能达到

不能达到

$$\text{吸附: } n^a = \frac{n}{m}$$

$$V^a = \frac{V(\text{STP})}{m}$$

$$f(T, p)$$

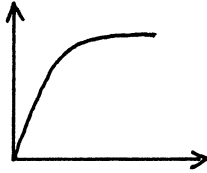
## 吸附曲线

- ①  $T$  不变  $V^a = f(p)$  吸附等温线
- ②  $p$  不变  $V^a = f(T)$  吸附等压线
- ③  $V^a$  不变  $T = f(p)$  吸附等量线

## (2) 弗罗因德-利希公式

$$V^a = k \cdot p^n \quad (k, n \text{ 经验常数})$$

$n = 0 \sim 1$



$$\lg V^a = \lg k + n \lg p$$

## (3) Langmuir 单分子层吸附等温式

- ① 四个基本假定: a. 固体表面均匀, b. 单分子层吸附, c. 气体分子间无相互作用 (独立系统)  
d. 动态平衡

$$\theta = \frac{V^a}{V_m^a} = \frac{bp}{1+bp} \quad b: \text{吸附系数}$$

$$\frac{1}{V^a} = \frac{1}{V_m^a} + \frac{1}{bV_m^a} \cdot \frac{1}{p} \quad \text{求 } b, V_m^a$$

$$a_s = \frac{V_m^a}{22.4} \cdot \frac{L}{\text{阿伏伽德罗常数}}$$

## (4) 吸附热力学

$$\Delta G < 0, \Delta S < 0, \Delta H < 0$$

## 4. S-l 界面现象 - 润湿

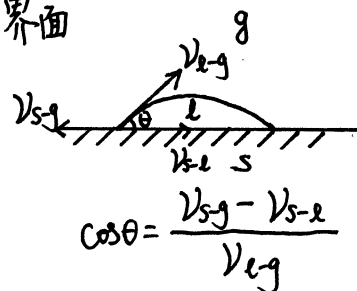
- (1) 润湿  $S(l)-g$  界面  $\Rightarrow S(l)-l$  界面

### (2) 杨氏方程

接触角 (夹有液体)

$\theta < 90^\circ$  能润湿,  $\theta > 90^\circ$  不润湿

$\theta = 0^\circ$  完全润湿,  $\theta = 180^\circ$  完全不润湿



### (3) 润湿的类型

① 沾湿  $\Delta G_a = \gamma_{S-l} - \gamma_{S-g} - \gamma_{l-g}$

② 浸湿  $\Delta G_i = \gamma_{S-l} - \gamma_{S-g}$

③ 铺展  $\Delta G_s = \gamma_{S-l} + \gamma_{l-g} - \gamma_{S-g} < 0$

铺展系数  $\phi(s) = -\Delta G_s > 0$  能铺展

## 5. l-l 界面 - 溶液表面的吸附

正吸附, 负吸附, 表面活性 (惰性) 物质、表面活性剂 (正吸附)

表面大于体相  
(表面活性物质)

吉布斯吸附等温式:  $\Gamma = -\frac{a}{RT} \left( \frac{\partial \gamma}{\partial a} \right)_T \quad (\text{mol} \cdot \text{m}^{-2})$

截面积计算:  $a_m = \frac{1}{\Gamma} \quad L: \text{阿伏伽德罗常数}$



## 二. 胶体化学

### 1. 基本概念

分散系统、分散相、分散介质

类型  $\left\{ \begin{array}{l} \text{真溶液 } d < 1 \text{ nm} \\ \text{胶体分散系统 } d = 1 \sim 1000 \text{ nm} \\ \text{粗分散系统 } d > 1000 \text{ nm} \end{array} \right.$

胶体分散系统  $\left\{ \begin{array}{l} \text{憎液溶胶: 多相, 热力学不稳定 (主要研究对象)} \\ \text{亲液溶胶: 均相, 热力学稳定} \end{array} \right.$

### 2. 胶体的光学性质 — 丁达尔效应 (乳光效应)

实质: 光的散射 ( $\lambda > d$ )

散射光的强度 — 瑞利公式 (分析)

$$\left\{ \begin{array}{l} I \propto V^2 \text{ (区分真溶液和胶体)} \\ I \propto \frac{1}{\lambda^4} \text{ (紫光乳光效应更强)} \\ I \propto (n^2 - n_0^2)^2 \text{ (区分憎液与亲液溶胶)} \\ I \propto C = \frac{N}{V} \text{ (乳光计、浊度计的原理)} \end{array} \right.$$

### 3. 胶体的动力学性质

布朗运动

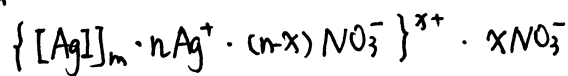
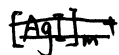
$\left\{ \begin{array}{l} \text{扩散: 消除浓度梯度} \\ \text{沉降: 产生浓度梯度} \end{array} \right. > \text{沉降平衡}$

### 4. 胶体的电学性质

电  $\left\{ \begin{array}{l} \text{电泳: 外电场作用下, 胶粒的运动} \\ \text{电渗: 外电场作用下, 分散介质通过多孔膜的运动} \\ \text{流动电势: 在外力作用下, 分散介质透过膜} \\ \text{沉降电势: 分散相粒子由于重力的作用下降} \end{array} \right.$

### 5. 胶团的结构

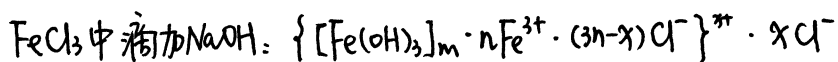
$\text{AgNO}_3$  中加入  $\text{KI}$



胶核

胶粒

胶团



## 6. 胶体的聚沉

聚沉

因素: T, C, 光, 电解质等

聚沉值: 使胶体聚沉所需电解质的最小浓度

聚沉能力: 聚沉值的倒数

聚沉规律:

① 反离子的价态起主要作用

舒尔采-哈迪规则: 价态的6次方之比

$$Me^+ : Me^{2+} : Me^{3+} = 1^6 : 2^6 : 3^6$$

② 同价反离子, 感胶离子序

