

理想气体分子间无相互作用, 在VT, PT下均不液化
而实际气体在下同, 在一定T, P下气液可达成平衡
当物质本相一定, 饱和蒸汽压/饱和蒸汽/液体/
对同一物质, 是温度函数 $T \uparrow P \uparrow$
 $P^* = P_{\text{外}} \Rightarrow$ 沸点
 $P = 101.325 \text{ kPa} \Rightarrow$ 正常沸点
 $T_{\text{临}} \Rightarrow P_c$ 摩尔体积
 $T_{\text{临}} P_{\text{临}} \Rightarrow V_{m,c}$ 能使气体液化的最高温度 T_c 临界参数
临界状态 $\Rightarrow T_c, P_c, V_{m,c}$

饱和蒸汽压

§1.3

气液两相平衡参数

§1.1
理想气体状态方程

第1章
PVT

§1.2
理想气体混合物

低压缩定律
1. 波义尔 $PV = \text{常} (n, T \text{ 定})$
2. 盖-吕萨克 $V/T = \text{常} (n, P \text{ 定}) \Rightarrow PV = nRT$
3. 阿伏伽德罗 $V/n = \text{常} (T, P \text{ 定})$
状态方程 $PV_m = RT$
 $PV = nRT$ ($R = 8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$)
 $PV_m = (m/M)RT$
理想气体模型
1. 分子间力: 无论以何种状态存在的物质, 内部均存在相互作用
2. 特征: A: 分子间无相互作用力
B: 分子本身不占体积
3. 理想气体: 在VT, PT下均服从 $PV = nRT$ 的气体
(低压气体) $p \rightarrow 0 \sim$ 理想气体

摩尔分数: 物质B的物质的量与混合物总物质的量之比
 $x_B = n_B / \sum n_A$ ($\sum n_A$ 表示总物质的量)
质量分数: B的质量与混合物总质量之比
 $w_B = m_B / \sum m_A$

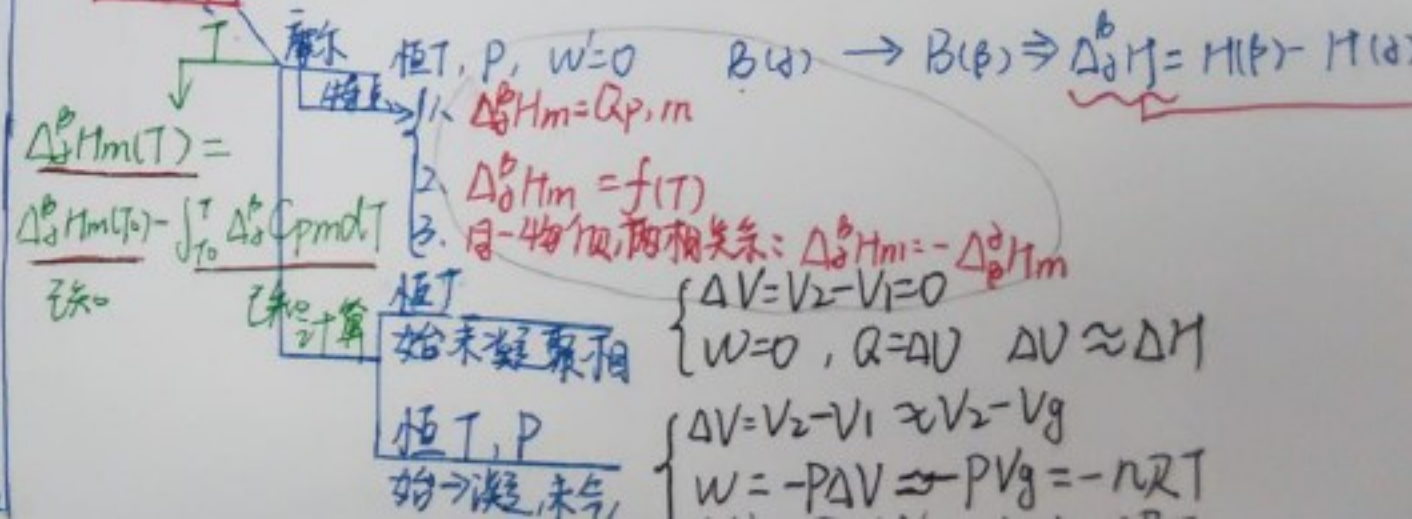
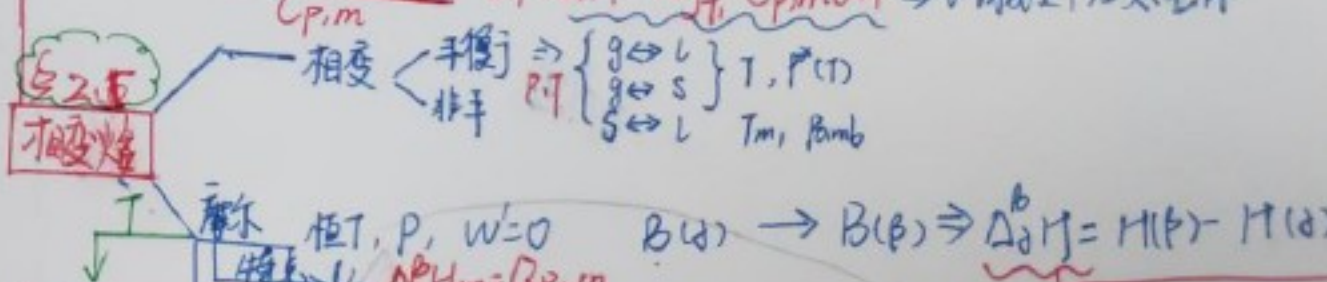
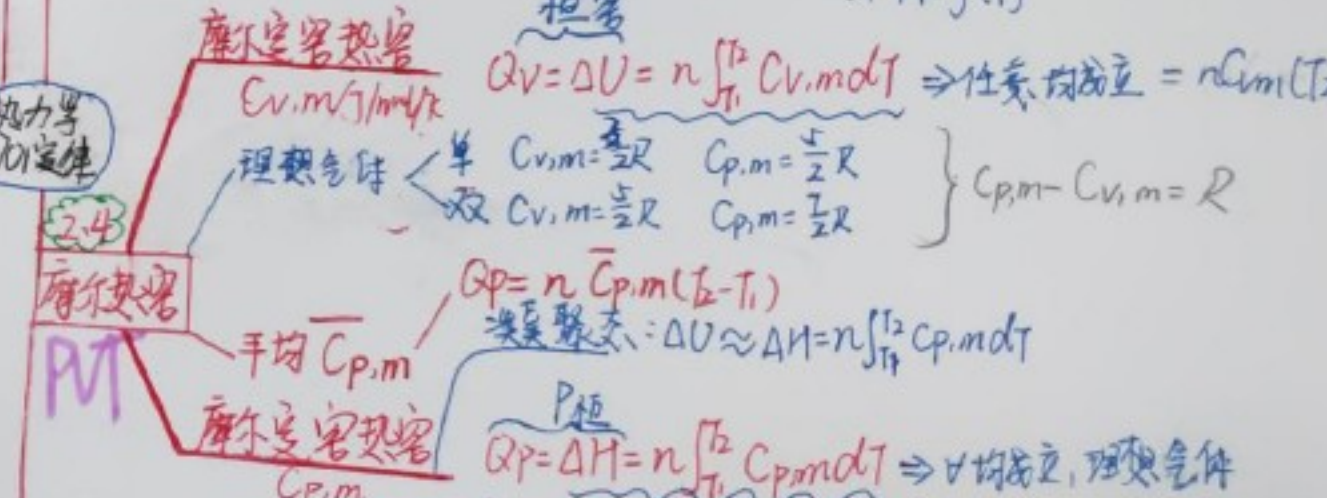
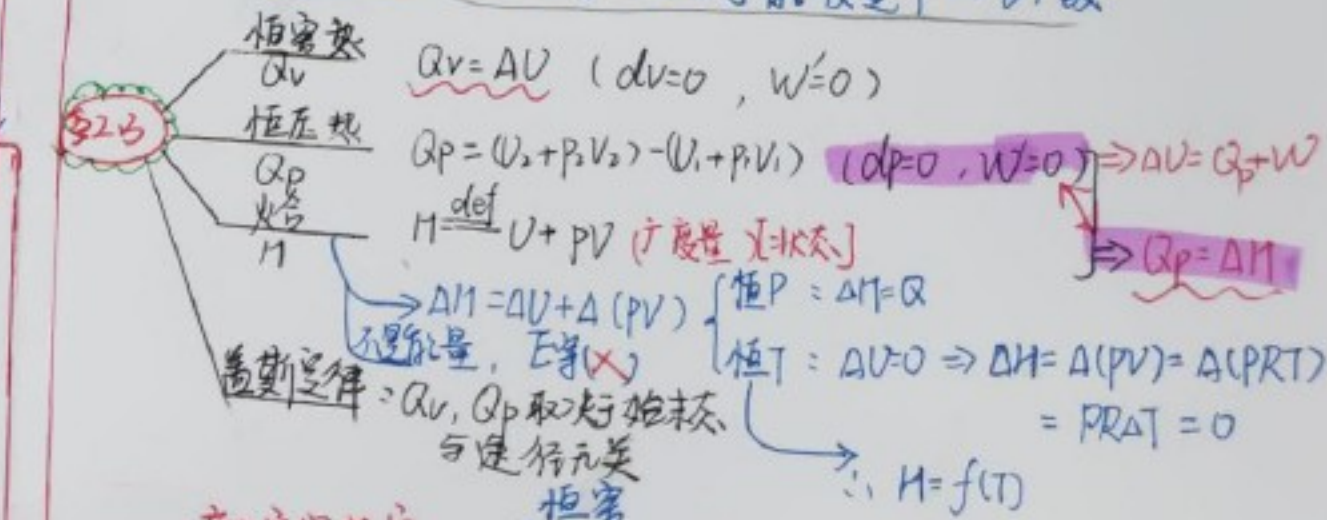
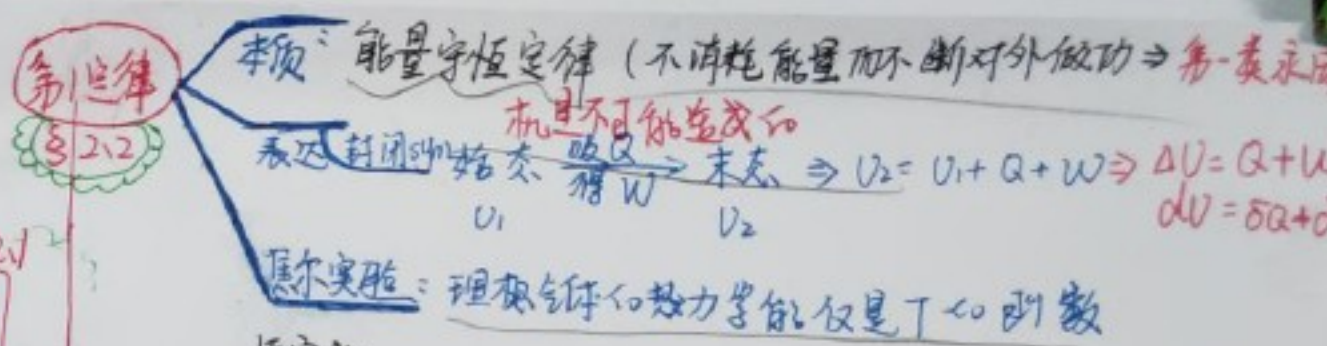
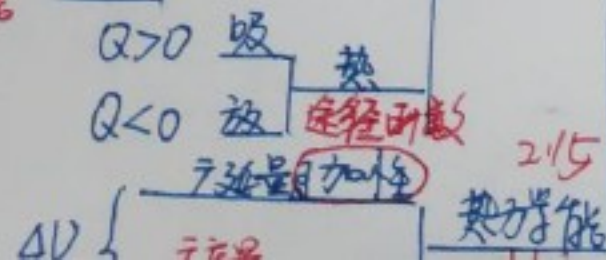
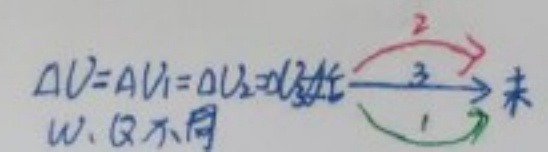
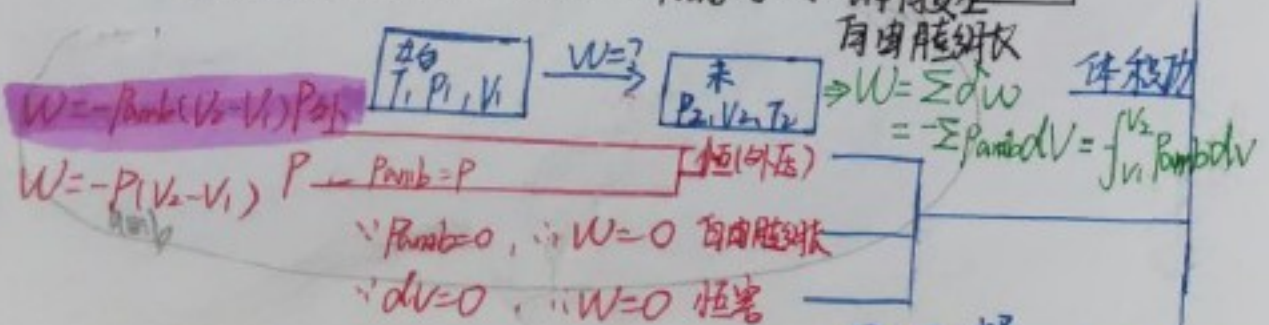
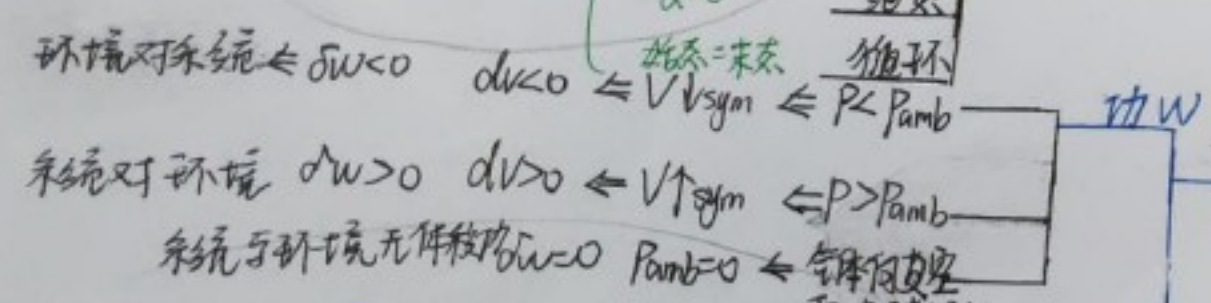
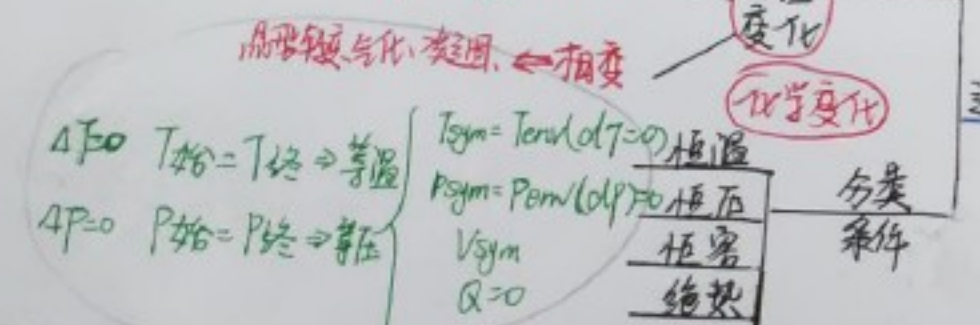
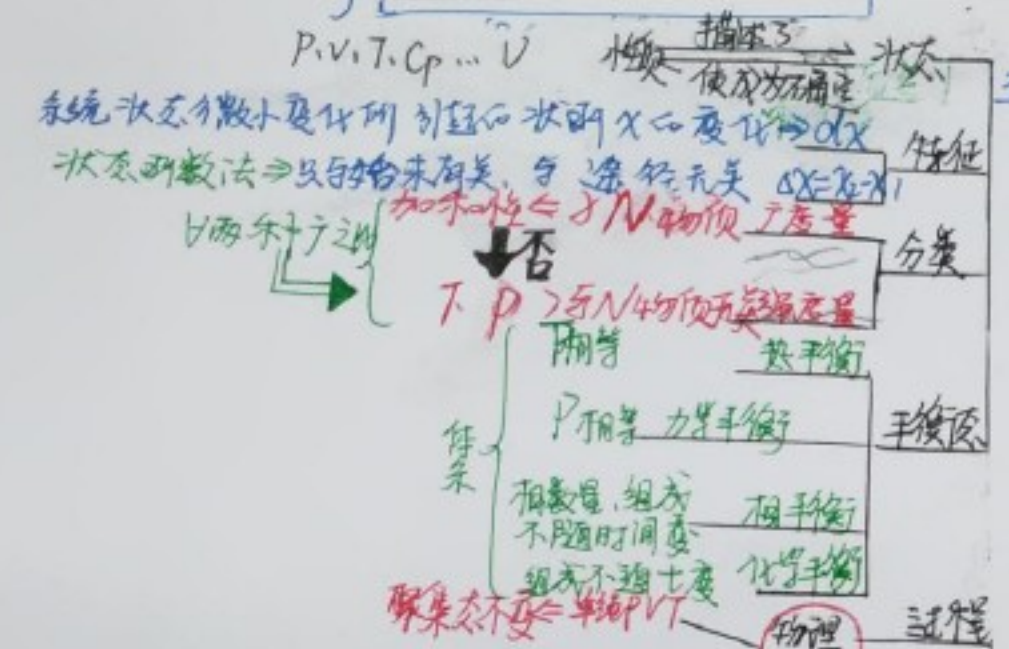
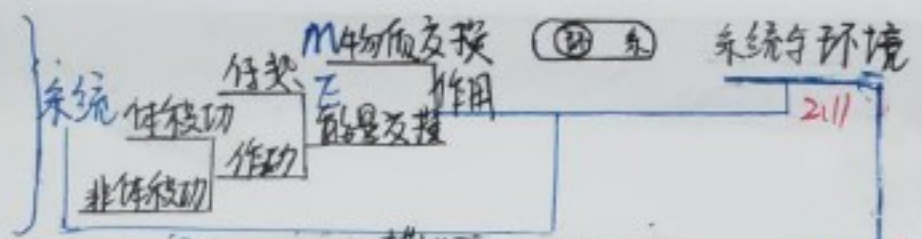
体积分数: 混合前纯B的体积与混合组分体积之和之比
 $y_B = x_B V_{m,B}^* / (\sum x_A V_{m,A}^*) = \frac{V_B}{\sum V_A}$

PVT性质
与气体种类无关
 $PV = nRT = (\sum n_B)RT$
 $PV = (m/M_{\text{mix}})RT$
混合平均摩尔质量
混中各物质摩尔质量与其摩尔分数乘积之和
 $M_{\text{mix}} = \sum y_B M_B \Rightarrow M_{\text{mix}} = m/n = \frac{\sum m_B}{\sum n_B}$

道尔顿分压定律
 $P_B = \frac{n_B RT}{V}$
混合气体分压 $P_B = y_B P \Rightarrow P_B \propto B \text{ 分压}$
 $P \Rightarrow$ 总压

阿马加定律
理想气体混合物的总体积V为各组分分体积V_B之和
 $V = \sum V_B^* \Rightarrow V_B^* = \frac{n_B RT}{P}$
表明: 理想气体混合物体积具有加和性, 在T, P下
 $V_{\text{混合总}} = V_{\text{混合分}}$
 $y_B = \frac{n_B}{n} = \frac{P_B}{P_{\text{总}}} = \frac{V_B}{V_{\text{总}}}$

隔离: $M, E \rightarrow$
 封闭: $M, U, E \rightarrow$
 敞开: $M, E \rightarrow$



化学反应进行程度

$$d\xi = \frac{dn_B}{\nu_B} \rightarrow \text{反应量}$$

$$\rightarrow \text{计量数}$$

反应进度

$$\xi = \frac{H_{\text{生}} - H_{\text{反}}}{\Delta_r H_m^\circ}$$

反应热

摩尔反应热

$$\Delta_r H_m$$

标准

$$f(T) = \frac{dH}{d\xi} = \Delta_r H_m = \sum \nu_B H_B$$

$$p^\circ = 100 \text{ kPa}, 25^\circ\text{C}$$

$$\Delta_r H_m^\circ = \sum \nu_B H_B^\circ$$

$$\Delta_r H_m^\circ = 0$$

Qpm, Qvm

$$Q_{pm} - Q_{vm} = p\Delta V$$

标准生成热

$$\Delta_f H_m^\circ$$

$$\Delta_r H_m^\circ$$

标准燃烧热

$$\Delta_c H_m^\circ$$

计算

热力学定律

基希霍夫定律

$$\Delta_r H_m(T) = \Delta_r H_m(298.15 \text{ K}) + \int_{298.15 \text{ K}}^T \Delta_r C_p m dt$$

节流膨胀

在绝热条件下, 气体 $P_{\text{始}} \rightarrow P_{\text{末}}$, 恒定不变下 \rightarrow 膨胀过程

节流膨胀过程

在通常 P 下, 多数气体节流膨胀后, $T \downarrow \Rightarrow$ 致冷效应

实验表明

少数少数气体, $\dots T \uparrow \Rightarrow$ 致热效应

节流膨胀

足够低的 P 下, $\dots T$ 基本不变

证明

真实气体的焓, 热力学能不仅是 T 的函数, 还与 V, P 有关

系数

$$\mu_{J-T} = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H$$

节流膨胀

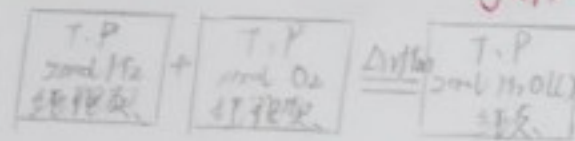
致冷 $dT < 0, \mu_{J-T} > 0$

节流膨胀

致热 $dT > 0, \mu_{J-T} < 0$

理想气体

只是 T 的函数 $\mu_{J-T} = 0$



$$\Delta_f H_m^\circ = 0$$

O₂, N₂, H₂, Br₂(l), C, S(正交), 温度 T, p° 下, 稳定单质 \rightarrow 标准生成热

标准生成热

$$\Delta_r H_m^\circ = A - B$$

$$A = \sum \nu_B \Delta_f H_m^\circ(B) = H_{\text{生}} - H_{\text{反}}$$

$$B = -\sum \nu_B \Delta_c H_m^\circ(B) = H_{\text{反}} - H_{\text{生}}$$

$p^\circ, T, \nu_B = 1 + O_2 \rightarrow$ 单化

将推动力无限小, 系统内部及系统与外界间无限接近于平衡条件下进行的过程

恒温可逆膨胀, 系对环境 W_{max}

恒温可逆压缩, 环对系 U_{min}

过程结束后, 系统若沿原途径逆向恢复至初态, 则环境同时恢复

推动力无限小, 中间经历一系列平衡态

过程进行无限缓慢

$$\Delta U = 0, \Delta T = 0, Q = -W \Rightarrow W_{T,r} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$= nRT \ln \frac{P_1}{P_2}$$

恒温可逆

体积功

$$Q_r = 0, du = dw$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{R}{C_{p,m}}} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\frac{R}{C_{v,m}}}$$

绝热可逆

状态函数 恒容过程 $\Delta S = nC_{v,m} \ln(\frac{T_2}{T_1})$ $\Delta S = nC_{v,m} \ln(\frac{T_2}{T_1}) + nR \ln(\frac{V_2}{V_1})$

取决于始末 恒压过程 $\Delta S = nC_{p,m} \ln(\frac{T_2}{T_1})$ $\Delta S = nC_{p,m} \ln(\frac{T_2}{T_1}) + nR \ln(\frac{P_2}{P_1})$

时变空个 恒温 $\Delta S = nR \ln(\frac{V_2}{V_1}) = nR \ln(\frac{P_1}{P_2})$ $\Delta S = nC_{p,m} \ln(\frac{V_2}{V_1}) + nC_{v,m} \ln(\frac{P_2}{P_1})$

恒容 $dv=0$ $du = nC_{v,m}dT \Rightarrow \Delta S = n \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_{v,m}}{T} dT = nC_{v,m} \ln \frac{T_2}{T_1}$

恒压 $dp=0$ $dh = nC_{p,m}dT \Rightarrow \Delta S = n \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_{p,m}}{T} dT = nC_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1}$

非恒压恒压 P对L.S影响小, $\Delta S = n \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_{p,m}}{T} dT$ (当 $nC_{p,m}dT$)

1. 混合熵: 两种或两种以上不同理想气体或不同温度的同一种液体或固体混合

2. 原则: 分别计算各组成部分的熵变, 再求和

可逆相变: 无限接近平衡条件下的相变, 若一个相变: 定义1: 过程始终保持在某一温度及其平衡压力下进行

即恒. 相变热 = 可逆热 $\Delta S = \frac{n\Delta H_m}{T}$ 相变热

不在平衡压力和温度下的相变 定义 不可逆相变

借助状态函数法 \Rightarrow PVT变化+可逆相变: 方法

环境或很大热库 $\Delta S_{amb} = \frac{-Q_{sys}}{T_{amb}} \leftarrow Q_{amb} = -Q_{sys} \Delta S_{amb} = \frac{Q_{amb}}{T_{amb}}$

3.4.3 环境熵变计算

§3.1 热力学第二定律

1. 自发过程: 自然条件下发生 $\left\{ \begin{array}{l} A \rightarrow B \\ B \rightarrow C \\ C \rightarrow D \end{array} \right\} \Rightarrow \text{高} \rightarrow \text{低}$ 不可逆

2. 功 W 全部(不可逆) \rightarrow 能 \rightarrow 热机 $= \frac{W}{Q}$

3. 热二: 自发 \rightarrow 不可逆 \rightarrow 不可逆

3.2 卡诺循环

恒T \Rightarrow VT $\Rightarrow \Delta U=0$ $Q=-W = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{T_2}{T_1}$

绝热 \Rightarrow VT $\Rightarrow Q=0$ $W_2 = \Delta U_2 = nC_{v,m}(T_2 - T_1)$

恒T \Rightarrow VT $\Rightarrow \Delta U=0$ $Q=-W = nRT \ln \frac{V_1}{V_2} = nRT \ln \frac{T_1}{T_2}$

绝热 \Rightarrow VT $\Rightarrow Q=0$ $W_4 = \Delta U_4 = nC_{v,m}(T_1 - T_2)$

① 总 $W \Rightarrow -W = nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} + nRT_2 \ln \frac{V_1}{V_2} = nR(T_1 - T_2) \ln \frac{V_2}{V_1} \sim \eta = \frac{-W}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$

② $U=0 \Rightarrow W = Q_1 + Q_2 \Rightarrow \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$ 日进夜退

第三章 热二

3.2 卡诺定理

1. 两个不同T热源之间热机, 效率最大

2. $\eta_i \leq \eta_r = 1 - \frac{T_2}{T_1}$

3. 推论: η 相等 \Rightarrow ① $\eta_{max} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$

对绝热可逆 $\Delta S=0$

3.3 熵

4. 定义: 系统无广度的量度

定义: 熵的变化值可用可逆过程的热温商值来衡量 $ds = \frac{dq_{rev}}{T}$

水 \rightarrow 冰 \Rightarrow 有序度 \uparrow $\Delta S_{sys} < 0$

3.3 克劳修斯不等式

1. $\Delta S \geq \int \frac{dq}{T}$ 不可逆 \Rightarrow 自发 $\Rightarrow ds = \frac{dq}{T}$ 可逆

2. 判断过程的方向和限度

3. 隔离. 熵只增不减

熵增原理

① 定义: 绝热过程, S不可能减小

② 熵判据: $\Delta S_{iso} = \Delta S_{sys} + \Delta S_{amb} \geq 0$ 可逆 \Rightarrow 反应限度

$\Delta S_{sys} = nC_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1}$
 $Q_{sys} = \Delta H = nC_{p,m} \Delta T$
 $\Delta S_{amb} = \frac{-Q_{sys}}{T_{amb}}$



$S^*(10K, \text{完美晶体}) = 0$ 定义 (热三)

一定量 B 在某一状态下 (T, P) 的熵 规定熵 第三定律熵

1mol 物质, 在标准态下, 温度 T 时的规定熵 标准熵

一定 T 下, 标准态, 纯物质, 1mol 定义 $S_m^\circ(T)$ 标准摩尔熵

$\Delta_r S_m^\circ = \sum \nu_B S_m^\circ(B)$ (生-反) 298.15K 计算

$\Delta_r S_m^\circ(T) = \Delta_r S_m^\circ(298.15K) + \int_{298.15}^T \frac{\Delta_r C_{p,m}}{T} dT$ VT

封闭系统 $W'=0$ 可逆过程

纯物质
多组分
单相
多相

单相 PVT
相平衡, PVT
化学平衡, PVT
相平衡, 化学

适用范围

$du = Tds - pdv$
 $dH = Tds + Vdp$
 $dA = -SdT - pdv$
 $dG = -SdT + Vdp$

热力学基本方程

第三章

亥姆霍兹函数 A 定义 $A \stackrel{\text{def}}{=} U - TS \rightarrow \Delta A$

过程量

物理量 $\Delta A_T = W_r$ (恒温下, 增量 = 过程逆功)

判断反应方向、限度

吉布斯函数 G 定义 $G \stackrel{\text{def}}{=} H - TS \Rightarrow \Delta G$

标准态 $\Delta_r G_m^\circ = \Delta_r H_m^\circ - T \Delta_r S_m^\circ$
 $\Delta_r G_m^\circ = \sum \nu_B \Delta_f G_m^\circ(B)$

物理量 $\Delta G_{TP} = W_r$ (恒 T, P, ΔG = 系统对外可逆非体积功)

计算 $\Delta U=0 \Delta A = \Delta U - \Delta(TS)$
 $\Delta(TS) = T_2 S_2 - T_1 S_1$
 $\Delta H=0 \Delta G = \Delta H - \Delta(TS)$

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

克拉佩龙方程

纯物质, 两相平衡

$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_v H_m}{T \Delta_v V_m}$

克劳修斯-克拉佩龙方程:

微分式 $\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_v H_m}{RT^2}$
 积分式 $\ln \frac{p_2}{p_1} = -\frac{\Delta_v H_m}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$

第4章 多组分系统热力学

4.1 偏摩尔量

定义: 在一定温度、压力下, 单位物质B在确定组成的混合物中对体积的贡献 V_B .

$$x_B \quad x_B \stackrel{\text{def}}{=} \left(\frac{\partial X}{\partial n_B} \right)_{T, P, n_C}$$

$$\text{加和式: } X = \sum n_B x_B$$

条件: 恒温、恒压

说明: ① 和摩尔量一样, 为强度量

② 只有广度量才有 x_B , 强度量不存在 x_B .

各量关系:

$$\begin{cases} H_B = V_B + PV_B \\ A_B = V_B - TS_B \\ G_B = H_B - TS_B = A_B + PV_B \\ \left(\frac{\partial G_B}{\partial P} \right)_T = V_B \\ \left(\frac{\partial G_B}{\partial T} \right)_P = -S_B \end{cases}$$

4.2 化学势

定义: 混合物(或溶液)中组分B的偏摩尔吉布斯函数 G_B 表示为B的化学势, 并用符号 μ_B 表示: $\mu_B \stackrel{\text{def}}{=} G_B = \left(\frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_{T, P, n_C}$

单相多组分系统:

$$\begin{cases} dG = -SdT + VdP + \sum \mu_B dn_B \\ dU = Tds - PdV + \sum \mu_B dn_B \\ dH = Tds + VdP + \sum \mu_B dn_B \\ dA = -SdT - PdV + \sum \mu_B dn_B \end{cases}$$

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

偏摩尔量
P, V 恒

$$= \left(\frac{\partial U}{\partial n_B} \right)_{S, V, n_C}$$

$$= \left(\frac{\partial H}{\partial n_B} \right)_{S, P, n_C}$$

$$= \left(\frac{\partial A}{\partial n_B} \right)_{T, V, n_C}$$

多相多组分系统: 由若干个单相多组分系统组成.

化学势判据: $\sum \mu_B dn_B = 0$
化学平衡

4.3 气体混合物

$$\text{理想气体 } \mu_B^*(P, g) = \mu_B^0(g) + RT \ln \frac{P}{P^0}$$

$$\text{纯理想气体 } \mu_B^*(P, g) = \mu_B^0(g) + RT \ln \frac{P}{P^0} + \int_{P^0}^P \left[V_m^*(g) - \frac{RT}{P} \right] dP$$

$$\text{理想气体混合物中任一组分: } \begin{cases} \mu_B(P, g) = \mu_B^0(g) + RT \ln \frac{P_B}{P^0} \\ P_B = y_B P \end{cases}$$

$$\text{真实气体任一组分: } \mu_B(P, g) = \mu_B^0(g) + RT \ln \frac{P_B}{P^0} + \int_{P^0}^P \left[V_B(g) - \frac{RT}{P} \right] dP$$

4.4 溶液及溶液分子

定义: 稀溶液中溶剂的蒸气压等于同一温度下纯溶剂的饱和蒸气压与溶液中溶剂的摩尔分数成正比

4.5 拉乌尔定律

$$P_A = P_A^* x_A$$

亨利定律

定义: 在一定温度下, 稀溶液中挥发性溶质在气相中的平衡分压与其在溶液中的摩尔分数成正比

$$P_B = K_{x,B} x_B$$

$$P_B = K_{b,B} x_B$$

亨利定律
单位: P_A

亨利定律
单位: $P_A \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{kg}$

4.6 理想液态混合物

任一组分在全部组成范围内都符合拉乌尔定律的液态混合物, 简单为理想混合物

$$P = P_A + P_B = P_A^* x_A + P_B^* x_B$$

$$\mu_B(l) = \mu_B^0(l) + RT \ln x_B$$

4.6.3 混合性质

$$\text{始态: } G_1 = \sum n_B G_{mB}^* = \sum n_B \mu_B^0(l)$$

$$\text{末态: } G_2 = \sum n_B \mu_B(l) = \sum n_B (\mu_B^0(l) + RT \ln x_B)$$

恒温恒压

$$\text{混合: } \Delta_{mix} G = RT \sum n_B \ln x_B < 0 \text{ 自发}$$

§4.7 理想稀溶液：指的是溶质的相对含量趋于零的溶液
无限稀释溶液

4.7.1 溶剂的化学势 \Rightarrow 拉乌尔定律： $\mu_A(l) = \mu_A^{\circ}(l) - RTM_A \sum b_B$ (4.7.1)

4.7.2 溶质的化学势 \Rightarrow 亨利定律： $\mu_B(\text{溶液}) = \mu_B^{\circ}(\text{溶液}) + RT \ln \frac{b_B}{b^{\circ}}$

4.7.3

4.7.4 溶质化学势表示式应用——分配定律：能斯特分配定律：

$$\ln \frac{b_B(g)}{b_B(l)} = \frac{\mu_B^{\circ}(g) - \mu_B^{\circ}(l)}{RT} \begin{cases} \mu_B^{\circ} \text{ 确定} \\ k = \frac{b_B(g)}{b_B(l)} \text{ 常数} \end{cases}$$

§4.8 稀溶液依数性：依数性：指只依赖于溶液中溶质分子的数量，而与溶质分子本性无关的性质

表现：
1. 溶剂蒸气压下降： $\Delta p_A = p_A^* x_B$
2. 凝固点降低（析出固体纯溶剂）： $\Delta T_f = k_f b_B$

$$k_f = \frac{R(T_f^*)^2 M_A}{\Delta_{\text{fus}} H_{m,A}} \text{ (降低系数)}$$

3. 沸点升高（溶质不挥发）：液体 $p_{\text{液}}^* = p_{\text{amb}} \text{ 时 } T$

$$\Delta T_b = k_b b_B$$

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

4. 渗透压

5.1 化学反应方向及平衡条件

1. 摩尔反应吉布斯函数 $\Delta_r G_m = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} = \sum_B \nu_B \mu_B (T, P)$ 化学反应未平衡

恒温	$\Delta_r G_m < 0$ $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} < 0$ 自发	A = $-\Delta_r G_m = -\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P}$
恒压	$\Delta_r G_m > 0$ $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} > 0$ 不自发 (逆反应自发)	
	$\Delta_r G_m = 0$ $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} = 0$ 平衡	

A $\begin{cases} > 0 & \text{自发} \\ = 0 & \text{平衡} \\ < 0 & \text{不自发} \end{cases}$

5.2 理想气体反应的等温方程及标准平衡常数 (T, p^\ominus)

1. 由 $\Delta_r G_m = \sum_B \nu_B \mu_B = \sum_B \nu_B \mu_B^\ominus + \sum_B \nu_B RT \ln (P_B / p^\ominus)$

$\sum_B \nu_B \mu_B^\ominus$ 标准摩尔反应吉布斯函数变

$\Delta_r G_m^\ominus$ 摩尔反应吉布斯函数 $\Delta_r G_m^\ominus = \sum_B \nu_B \mu_B^\ominus$



2. 压力商 $J_P = \prod_B (P_B / p^\ominus)^{\nu_B} = \frac{(P_Y / p^\ominus)^y (P_Z / p^\ominus)^z}{(P_A / p^\ominus)^a (P_B / p^\ominus)^b}$

理想气体反应平衡方程: $\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln J_P$ (1)

标准平衡常数: 以 k^\ominus 表示 $J_P^\ominus = k^\ominus = \prod_B (P_B^\ominus / p^\ominus)^{\nu_B}$ (理想气体)
 $\stackrel{\text{def}}{=} \exp [-\Delta_r G_m^\ominus / (RT)]$

桥梁式: $\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln k^\ominus$ (2)

由 (1), (2) \Rightarrow

$\Delta_r G_m = -RT \ln k^\ominus + RT \ln J_P = RT \ln (J_P / k^\ominus)$

恒温	$J_P > k^\ominus$ $\Delta_r G_m > 0$ 不自发 逆向自发
恒压	$J_P < k^\ominus$ $\Delta_r G_m < 0$ 自发
	$J_P = k^\ominus$ $\Delta_r G_m = 0$ 平衡

5.3 化学反应标准平衡常数之间的关系

(1) $C(s) + O_2(g) = CO_2(g)$	$\Delta_r G_{m1}^\ominus = -RT \ln k_1^\ominus$	$\begin{cases} \text{③} = \text{①} - 2\text{②} \\ \Delta_r G_{m3}^\ominus = \Delta_r G_{m1}^\ominus - 2\Delta_r G_{m2}^\ominus \\ k_3^\ominus = k_1^\ominus / (k_2^\ominus)^2 \end{cases}$
(2) $CO(g) + \frac{1}{2} O_2(g) = CO_2(g)$	$\Delta_r G_{m2}^\ominus = -RT \ln k_2^\ominus$	
(3) $C(s) + CO_2(g) = 2CO(g)$	$\Delta_r G_{m3}^\ominus = -RT \ln k_3^\ominus$	

4. 有纯凝聚态物质参加的相变气体化学反应

① 例 $CaCO_3(s) = CaO(s) + CO_2(g)$ $k^\ominus = P(CO_2) / p^\ominus$ (k^\ominus 只包含气体平衡分压)
 J_P

② $\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln J_P^\ominus(g) = -RT \ln k^\ominus$
 $k^\ominus = J_P^\ominus(g)$

$CaCO_3$ 的分解压力

5.3 平衡常数及平衡组成的计算

1. $\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T \Delta_r S_m^\ominus$

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

2. 平衡特点 $\begin{cases} ① \\ ② \\ ③ \end{cases}$

3. 转化率 $\alpha = \frac{A \text{ 反应物消耗掉的量}}{A \text{ 反应物的原始数量}} = \frac{C_{A,0} - C_A}{C_{A,0}}$

产率 $\eta = \frac{\text{转化为指定产物的 A 反应物消耗数量}}{A \text{ 反应物的原始数量}} = \frac{C_{A,0} - C_A}{C_{A,0}}$

化学平衡影响因素

范特霍夫方程

计算其他温度下 K^\ominus

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

$\Delta_r H_m^\ominus < 0$ 放热 降温有利
 $\Delta_r H_m^\ominus > 0$ 吸热 升温有利

定性分析

定量分析

$\Delta_r H_m^\ominus$ 不随 T 变化
 $\Delta_r H_m^\ominus$ 随 T 变化

条件: 由基希霍夫

$$\frac{d \Delta_r H_m^\ominus(T)}{dT} = \Delta_r C_p^\ominus$$

≈ 0 温度不大

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

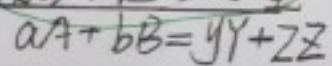
1. 已知 $\Delta_r H_m^\ominus$, K_1^\ominus , 求 T_2

2. 已知 $K_1^\ominus, K_2^\ominus, T_1, T_2$, 求 $\Delta_r H_m^\ominus$

压力 平衡时, $P \uparrow$, 反应向分子数小的方向移动

惰性气体 恒 P, T 下, 加入惰性组分, 反应向分子数增大的方向移动

增加反应物总量



恒 P, T : $\begin{cases} 1. r = \frac{n_B}{n_A} = 1:1, \text{向右} \\ 2. \end{cases}$

恒 T, V : 向右, 利于生成

固(不同种)气-相数

描述系统相数不变情况下,可独立改变量,有独立

确定下个数

$$\begin{aligned} \text{自由} F &= \text{总变量数} - \text{非独立变量数} \\ &= \text{总变量数} - \text{方程式数} \end{aligned}$$

P, T = 2 个
F = C - P + 2 = 2 - 1 + 2 = 3 个
解

$$\begin{aligned} F &= C - P + 2 \\ &= (S - R - R') - P + 2 \end{aligned}$$

物种 相数 独立条件

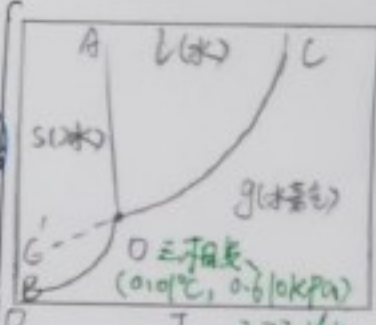
相律

相图

相平衡

第六章

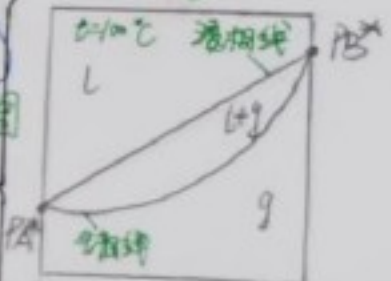
单组分系统相图



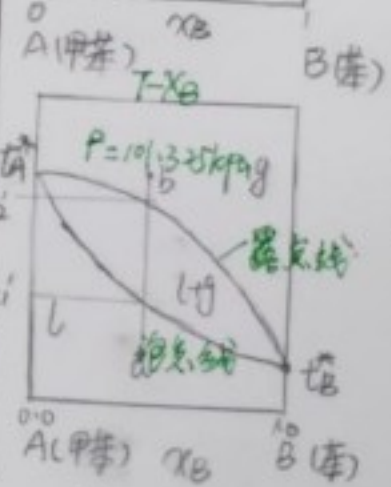
水的相图
三相点: $T = 0.01^\circ\text{C}$, $P = 0.610\text{ kPa}$
三相点: $F = 0$
单相区: $P = 1$, $F = 2$ 双变量
三相两相平衡线: $P = 2$, $F = 1$ 单变量系统

OC: 气-液两相平衡 $K_{OC} > 0$
OB: 气-固两相平衡 $K_{OB} > 0$
OA: 液-固两相平衡 $K_{OA} < 0$
OC': 过冷水饱和蒸气压: 亚稳态
冰点: 0°C , 101.325 kPa

二组分系统相图
气-液平衡相图



单相区: $P = 1$, $F = 2$ (P, x_B)
两相区: $P = 2$, $F = 1$ (P)



t_1' : 泡点 (液相冷凝)
 t_2' : 露点 (气相冷凝)

偏差:

P-x_B

$$\begin{aligned} \text{正: } P_{\text{实}} > P_{\text{理}} \\ \text{负: } P_{\text{实}} < P_{\text{理}} \end{aligned} \Rightarrow \begin{cases} P_{\text{液挥发}} < P_{\text{实}} < P_{\text{气挥发}} \\ 0 < x < 1 \end{cases}$$

最大

$$\begin{aligned} \text{正: } P_{\text{max}} & \text{ (当 } P_{\text{实}} > P_{\text{理}} \text{ 且 } P_{\text{实}} > P_{\text{气挥发}} \text{ 时)} \\ \text{负: } P_{\text{min}} & \text{ (当 } P_{\text{实}} < P_{\text{理}} \text{ 且 } P_{\text{实}} < P_{\text{液挥发}} \text{ 时)} \end{aligned}$$

$v = \frac{1}{V} \frac{dn}{dt}$ 单位体积的转化速率
 $v = \frac{v_A}{-v_A} = \frac{v_B}{v_B} \dots$ 浓度
 $v_p = vRT$ 分压
 浓度量 $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$
 速率与物质选择无关. v_A

反应速率
 速率方程
 恒容

活化能

范特霍夫规则 $K(T+10K)/K(T) \approx 2 \sim 4$
 反应速率温度系数 温度每升高10K, 反应速率常数变成2~4倍
 活化能 $E_a \stackrel{\text{def}}{=} RT^2 \frac{d \ln k}{dT}$ $E_a + \ln k$
 阿伦尼乌斯方程
 积分 $\ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{E_a}{R} (\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1})$
 不定 $\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A$ $\ln k \sim \frac{1}{T}$
 $k = A e^{-E_a/RT}$ (A指前因子, 同k)

步骤 反应机理
 分子/原子水平上的反应
 定义
 单 反应物分子个数和 反应分子数
 双 $v = k C_A^a C_B^b$ 计量数 a, b
 三 速率常数 k
 恒, k一定

基元反应

化学动力学

反应 非基元

不适用 计量作用定律
 有 n 反应级数
 级数 不用
 不符合一般式 例 $H_2 + Br_2 \rightarrow 2HBr \Rightarrow \frac{d[HBr]}{dt} = \frac{k[H_2][Br_2]^{\frac{1}{2}}}{Hk[Br_2] + [Br]}$
 适用 例 $H_2 + I_2 \rightarrow 2HI \quad \frac{d[HI]}{dt} = 2k[H_2][I_2] \Rightarrow n=2$

$v = k C_A^a C_B^b$
 反应级数 n_A, n_B
 不等于计量数 a, b
 \uparrow 反应级数 n_A, n_B
 多 C 影响大
 $(\text{mol} \cdot \text{m}^{-3})^{1-n} \cdot \text{s}^{-1}$
 一般形式 经验速率方程

V与C无关的反应
 $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1} \quad k$
 $t_{\frac{1}{2}} = \frac{C_{A0}}{2k}$

积分式

半衰期、分解、放射
 $\ln \frac{C_{A0}}{C_A} = kt, \ln \frac{1}{1-x_A} = kt$ $\text{s}^{-1} \quad k$ 一级
 $t_{\frac{1}{2}} = t_{\frac{3}{4}} = t_{\frac{7}{8}} = 1:2:3$ $t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k_A}$
 $t_{\frac{1}{2}} = t_{\frac{3}{4}} = t_{\frac{7}{8}} = 1:3:7$ $\frac{1}{C_{A0}} \ln \frac{1}{1-x_A} = kt$ $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \quad k$ 二级
 $t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{k_A C_{A0}}$