

物理化学复习总结

编写说明

物理化学为北航材料学院考研必考科目，考试内容为大二必修课《物理化学》，教材为天津大学出版的《物理化学》（第四版），习题答案在图书馆可以借到。本资料参考物理化学教材和课件整理，由王晓芳录入，期间侯琴，王焕芳，张文婷等同学提供了很大帮助。希望大家复习时仍以课件和教材为主，如发现错误或者对大班考研资料整理有什么建议请联系朱言言 zhuyanyanbuaa@126.com。祝愿大家取得好成绩。

3601 大班考研资料整理小组

2009年11月20号

目录

第一章 气体的 PVT 关系.....	1
1.1 理想气体状态方程.....	1
1.2 理想气体分压、分体积定律.....	1
1.2.1 理想气体分压定律：.....	1
1.2.2 理想气体分体积定律：.....	1
1.3 饱和蒸汽压.....	1
第二章 热力学第一定律.....	2
2.1. 基本概念.....	2
2.1.1 系统和环境.....	2
2.1.4 过程与途径.....	2
2.1.5 相及相变化.....	3
2.1.6 热和功.....	3
2.2 体积功的计算(可逆过程).....	3
2.3 热力学第一定律及热力学能.....	4
2.3.1 热力学能 U	4
2.3.2 热一律.....	5
2.4 恒容热、恒压热及焓.....	5

2.4.1 恒容过程热：	5
2.4.2 恒压过程热及焓：	5
2.5 热容及热的计算	6
2.5.1 热容定义	6
2.5.2 分别利用恒容、恒压摩尔热容计算反应热公式：	6
2.5.3 热容与温度的关系	6
2.6 热力学第一定律的应用	7
2.6.1 理想气体的热力学能及焓只是温度的函数	7
2.6.2 热一律对简单状态参量变化过程的应用（计算题）	7
2.6.3 热一律的另一应用——相变化过程热一律的计算	7
2.6.4 热一律的应用III——热化学	7
第三章 热力学第二定律	9
3.1 自发过程的共同特征及热二律的表述	10
3.1.1 自发过程的共同特征：	10
3.1.2 热二律的表述	10
3.2 卡诺热机及热机效率	10
3.3 熵增加原理及热二律的数学表达式	11
3.3.1 熵的提出	11
3.3.2 熵的定义及热二律的数学表达式	11
3.3.3 熵增加原理	12
3.4 熵变的计算	12
3.4.1 单纯 p 、 V 、 T 变化过程 ΔS 的计算	12
3.4.2 理想气体的混合过程	14
3.4.3 定 T 定 p 下相变化过程	14
3.4.4 热力学第三定律及化学反应熵变的计算	14
3.5 亥姆霍茨函数和吉布斯函数	15
3.5.1 亥姆霍茨(Helmholtz)函数及其判据	15
3.5.2 吉布斯(Gibbs)函数及其判据	16
3.5.3 引入 A 、 G 的意义	16
3.5.4 定温过程 ΔA 、 ΔG 的计算	16
3.6 热力学函数的重要关系式	17
3.6.1 定义式	17
3.6.2 热力学基本方程（4个）	17
3.6.3 对应系数方程（8个）	17
3.6.4 麦克斯韦方程（4个）	18
3.6.5 其它关系	18
3.7 克拉贝龙(Clapeyron)方程	18
3.7.1 克拉贝龙(Clapeyron)方程	18
3.7.2 克拉贝龙方程的应用	19
3.8 热力学能的本质及熵的统计意义	20
3.8.1 热力学能的本质	20

3.8.2 熵的统计意义	20
3.8.3 熵增加原理的限制	20
第四章 多组分系统热力学及相平衡	20
4.1 理解偏摩尔量和化学势的概念	20
4.1.1 偏摩尔量	20
4.1.2 化学势的概念, 解并掌握化学势判据及其应用	23
4.2 理解并掌握 Clapeyron 公式和 Clausius-Clapeyron 方程, 并能进行有关计算	25
4.2.1 克拉贝龙 (Clapeyron) 方程 (含克-克方程)	25
4.3 理解理想液体混合物和理想稀溶液中各组分化学势的表达式	26
4.3.1 理想液态混合物中各组分化学势等温式	26
4.3.2 理想稀溶液中各组分的化学势等温式	27
4.4 理解并掌握形成理想液体混合物过程热力学函数变的计算方法	29
4.5 掌握 Raoult 定律、Henry 定律等相平衡规律的简单计算 (如蒸汽压下降、凝固点降低等)	30
4.5.1 拉乌尔定律	31
4.5.2 亨利定律	31
4.5.3 两个定律的对比	31
4.6 理解相律的意义: 掌握单组分体系和二组分体系典型相图的特点	32
4.6.1 相率	32
4.6.2 单组分 (纯物质) 系统的相平衡	32
4.6.3 纯组分系统的相图	32
4.6.4 二组分体系典型相图	33
第五章 化学平衡	34
5.1 明了热力学标准平衡常数的定义, 会用热力学数据计算标准平衡常数	34
5.1.1 平衡常数的热力学推导	34
5.1.2 平衡常数的计算	34
5.2 理解并掌握 Van' t Hoff 等温方程及等压方程的含义及其应用, 能够分析和计算各种因素对化学反应平衡组成的影响 (如系统的温度、浓度、压力和惰性气体等)	35
5.2.1、等温方程式	35
5.2.2 化学反应等压方程式	37
第六章 电化学	38
6.1 法拉第定律	38
6.2 离子的平均活度和平均活度系数	38
6.3 离子强度及强电解质溶液的离子互吸理论	39
6.4 可逆电池热力学	40
6.5 可逆电极的类型	40
6.6 电极电势的 Nernst 方程	41
6.7 浓差电池	42
6.8 电池电动势和电极电势的应用	42

6.9 电极极化	44
第七章 界面现象	45
7.1 比表面吉布斯函数和表面张力	45
7.2 界面现象热力学	46
7.3 弯曲界面的附加压力	46
7.4 拉普拉斯 (Laplace) 方程	47
7.5 分散度对物质性质的影响	47
7.6 润湿	49
第八章 化学动力学	50
8.1 反应速率、速率常数等基本概念	50
8.2 简单级数反应方程及其特征	51
8.2.1 一级反应	51
8.2.2 二级反应	52
8.2.3 零级反应	52
8.2.4 n 级反应	53
8.3 几种典型的复合反应	54
8.3.1 对峙反应 (可逆反应)	54
8.3.2 连串反应	55
8.3.3 平行反应	56
8.4 复合反应速率方程的求法	57
8.4.1 平衡态近似法	57
8.4.2 稳定态近似法	58
8.5 阿累尼乌斯 (Arrhenius) 方程	58

第一章 气体的 PVT 关系

1.1 理想气体状态方程

$PV=nRT$ ，其中 P 的单位是 Pa， V 的单位是 m^3 ， n 的单位是 mol， T 的单位是 K，摩尔气体常数 $R=8.315J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ 。

了解 R 值的获得方法，即 pV_m-p 图及外推法：见课本 P_{10} 。

1.2 理想气体分压、分体积定律

1.2.1 理想气体分压定律：

$p_B=y_Bp$ ， $p_B=\sum p$ ，其中， p_B 为混合气中气体 B 的分压， p 为混合气体的总压强， y_B 为混合气中气体 B 的摩尔分数。

$p_B V=n_B RT$ ，即理想气体混合物中某一组分 B 的分压等于该组分单独存在于混合气体的温度 T 及总体积 V 的条件下所具有的压力，混合气体的总压等于各组分单独存在于混合气体的温度、体积下所具有的总压。

1.2.2 理想气体分体积定律：

$V_B=y_B V$ ， $V_B=\sum V$ ，其中， V_B 为混合气中气体 B 的分体积， V 为混合气体的总体积， y_B 为混合气中气体 B 的摩尔分数。

$V_B=n_B RT/p$ ，即理想气体混合物中物质 B 的分体积 V_B 等于纯气体 B 在混合物的温度 T 及总压 p 条件下所占有的体积；另外，同温同压下，理想混合气体混合后总体积等于混合前各组分的体积之和。

1.3 饱和蒸汽压

1. 液体的饱和蒸汽压：在一密闭容器中，一定温度下，当气体的凝结速度与液体的蒸发速度相同时，即达到了气液平衡状态。在一定温度下，与液体成平衡的饱和蒸汽所具有的压力称为饱和蒸汽压。

2. 对确定的某一物质，饱和蒸汽压是温度的函数，随温度的升高而急剧增大。

3. 当饱和蒸汽压等于外界压力时，液体沸腾，此时对应的温度为液体的沸点。

4. 某一温度下，在气液共存的系统中，若蒸汽的压力小于其饱和蒸汽压，则液体将蒸发为气体，直至蒸汽压蒸至该温度下的饱和蒸汽压，达到气液平衡为止；反

之，若蒸汽的压力大于其饱和蒸汽压，则蒸汽将部分凝结为液体，直至蒸汽压降至该温度下的饱和蒸汽压，达到气液平衡为止。

5. 固体也具有饱和蒸汽压。

第二章 热力学第一定律

2.1. 基本概念

2.1.1 系统和环境

1. 系统：研究的那部分物质，即研究对象。
2. 环境：系统之外与其相联系的那部分物质。
3. 系统分为三种，分别是封闭系统（与环境无物质交换，但是有能量交换）、隔离系统（与环境既无物质交换，也无能量交换）和敞开系统（与环境间既有物质交换又有能量交换，也称开放系统）。

2.1.2 强度性质与广度性质

1. 强度性质：其值与系统中所含物质数量无关。如 T 、 p 等，不具有加和性。
2. 广度性质(容量性质)：其值与系统中物质数量成正比，具有加和性。
一种广度性质/另一种广度性质=强度性质，如 V_m 、 C_m 、 ρ 等。
3. 四个最基本的可直接测量的热力学性质： T 、 p 、 V 、 n 。

2.1.3 状态和状态函数

1. 状态：静止的系统的状态，是系统所有性质的综合表现。
系统中所有物理及化学性质均有确定值——热力学平衡态，如热平衡、力平衡、相平衡、化学平衡。
2. 状态函数：确定系统状态的性质称为状态性质；热力学状态性质只与系统当时所处的状态有关，而与如何达到这一状态无关。称为状态函数。
3. 状态函数的特征：
 - (1) 是状态的单值函数(状态不变它不变)；
 - (2) 状态改变时，状态函数的变化量只与变化的初末态有关，而与变化的途径无关；
 - (3) 系统经历循环过程时，状态函数的变化量为零；

2.1.4 过程与途径

1. 过程(process)：一定条件下系统由一状态变化到另一状态的经过。
按变化分：简单状态参量变化；相变化；化学变化。

按变化条件分：定温过程 $T_1 = T_2 = T_{su}$ 、定压过程 $p_1 = p_2 = p_{su}$ 、对抗恒外压过程 $p_{su} = \text{常数}$ 、定容过程 $V_1 = V_2$ 、绝热过程 $Q=0$ 、循环过程。
2. 途径(path)：实现初态到末态所经历的过程的总和。

2.1.5 相及相变化

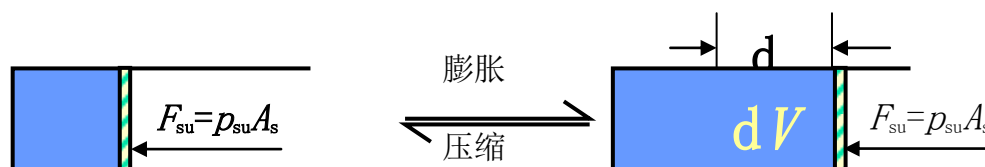
1. 相：体系中物理和化学性质均一的部分。相一相间有界面。
2. 相变化：聚集状态的变化。如：汽化—液化、熔化—凝固、升华—凝华、晶形转化。

2.1.6 热和功

1. 热(Q)：系统与环境间因温度差而传递的能量；无序能。
 2. 功(W)：除温度差以外的系统与环境间传递的能量；有序能。
 3. Q 的符号：系统吸热： $Q > 0$
系统放热： $Q < 0$
 - W 的符号：环境对系统做功： $W > 0$
系统对环境做功： $W < 0$
- 总功： $W_{\text{总}} = W + W'$ ，其中 W 为体积功， W' 为非体积功。
注意：热和功是能量量纲，单位“J”或“kJ”；
是途径函数非状态函数，微小变化以 δQ 、 δW 表示。

2.2 体积功的计算(可逆过程)

气体的膨胀(或压缩)一个微小量 dV (或 $-dV$)



由规定：系统对环境做功 $W < 0$

$$\delta W = -F_{su} dl = -p_{su} A_s dl$$

有限量：

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

由上面公式可得：

(1) 定容过程: $dV = 0 \Rightarrow W = 0$

(2) 定压过程: $W = -\int_{V_1}^{V_2} p_{su} dV = -p(V_2 - V_1)$

(3) 对抗恒定外压过程: $W = -\int_{V_1}^{V_2} p_{su} dV = -p_{su}(V_2 - V_1)$

(4) 气体自由膨胀过程: $p_{su} = 0 \Rightarrow W = 0$

(5) 可逆过程: 见课件上例题 1-2-1 (重要!)

可逆过程: 设系统按照过程 L 由初态 A 变至末态 B, 若存在一过程 L' 使系统和环境都恢复原来的状态, 则原过程 L 为可逆过程。反之, 若不可能使系统及环境都完全复原, 则原过程 L 为不可逆过程。

准静态过程: 系统由初态至终态的过程是由一连串无限邻近 (或无限接近) 于平衡的状态构成。

热力学所涉及的可逆过程均为无摩擦力 (以及无粘滞性, 电阻、磁滞性等广义摩擦力) 的准静态过程。

注意: 与相同条件的不可逆过程比较, 可逆过程系统对环境做功最大, 而环境对系统做功最小。

可逆过程在热力学中的意义:

- 为设计提供最大、最小数据;
- 可逆过程是计算状态函数变化量的理想设计过程。
- 可逆过程是一理想过程, 非实际发生的过程。

通常所说可逆反应 \neq 热力学可逆过程。

2.3 热力学第一定律及热力学能

2.3.1 热力学能 U

体系内存在一状态函数, 绝热过程中其变化量等于该过程的功。

定义: 状态函数 U 为热力学能或内能。单位为: “J” 或 “kJ”。

$$\Delta U = U_2 - U_1 = W_{\text{绝热}}$$

热力学能 U 是状态函数: U 为系统的性质, 且为容量性质。其微小变量可表示为某几个自变量的全微分形式。对纯物质单相封闭系可有:

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

$$\text{或 } U = f(T, p); \quad dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_T dp$$

2.3.2 热一律

热一律是能量转换及守恒定律用于热力学封闭系统(包括孤立系统)的形式。叙述为：

(1) 封闭系统中的热力学能不会自行产生或消灭，只能以不同的形式等量地相互转化。

(2) 第一类永动机不能制造（无需环境供给能量而能连续对环境做功的机器）。

对于封闭系统：
$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q + W$$

若为微小过程：
$$dU = \delta Q + \delta W$$

2.4 恒容热、恒压热及焓

2.4.1 恒容过程热：

封闭系、恒容、 $W' = 0$ ：

$$\Delta U = Q + W;$$

$$\because dV = 0 \quad \text{且} \quad W' = 0 \Rightarrow W = 0$$

$$\therefore \Delta U = Q_V \quad \text{或} \quad dU = \delta Q_V$$

结论：封闭系统不作非体积功的恒容过程中，系统热力学能的增量等值于该过程系统所吸收的热量。

2.4.2 恒压过程热及焓：

封闭系、恒压 ($p_1 = p_2 = p_{su}$)、 $W' = 0$ ：

$$\Delta U = Q_p + W_p = Q_p - p_{su} \Delta V$$

$$U_2 - U_1 = Q_p - (p_2 V_2 - p_1 V_1)$$

$$Q_p = (U_2 + p_2 V_2) - (U_1 + p_1 V_1) = \Delta(U + pV)$$

$$\text{定义：} \quad H \equiv U + pV$$

H 称为焓 (enthalpy)，单位：J、kJ，为状态函数的组合，亦为状态函数。

$$\text{焓变：} \quad \Delta H = \Delta(U + pV) = \Delta U + \Delta(pV)$$

对封闭系、恒压、 $W' = 0$ ：

$$\Delta H = Q_p \quad \text{或} \quad dH = \delta Q_p$$

结论：封闭系统不作非体积功的恒压过程中，系统焓的增量等值于该过程系统所吸收的热量。

2.5 热容及热的计算

2.5.1 热容定义

系统在给定条件(如定压或定容)及 $W' = 0$ 、无相变、无化学变化时，升高热力学温度 1K 时所吸收的热。热容(heat capacity)以符号“ C ”表示：

$$C(T) \equiv \frac{\delta Q}{dT} \quad \text{单位：J} \cdot \text{K}^{-1}$$

摩尔热容 “ C_m ”，单位： $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

摩尔热容 “ C_m ”，单位： $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$C_m(T) \equiv \frac{C(T)}{n} = \frac{1}{n} \frac{\delta Q}{dT}$$

2.5.2 分别利用恒容、恒压摩尔热容计算反应热公式：

$$\Delta U = Q_V = \int_{T_1}^{T_2} n C_{V,m} dT$$

$$\Delta H = Q_p = \int_{T_1}^{T_2} n C_{p,m} dT$$

2.5.3 热容与温度的关系

若视 C_m 为与温度无关的常数：

$$\Delta U = Q_V = \int_{T_1}^{T_2} n C_{V,m} dT = n C_{V,m} (T_2 - T_1)$$

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

若视 $C_m = f(T)$ ，根据实验数据有：

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

$$C_{p,m}(T) = a + bT + c'T^{-2}$$

a、b、c、c'、d 对确定的物质为常数, 可由数据表查得

2.6 热力学第一定律的应用

2.6.1 理想气体的热力学能及焓只是温度的函数

数学表述为

$$U = f(T) \quad \text{即:} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0, \left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_T = 0$$

由 $H = U + pV$ 可得:

$$H = f(T) \text{ 及 } \left(\frac{\partial H}{\partial V} \right)_T = 0, \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = 0$$

微观解释:

由

$$\left(\frac{\partial U_m}{\partial V_m} \right)_T = 0 \text{ 及 } \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p = \frac{R}{p}$$

$$C_{p,m} - C_{v,m} = \left[\left(\frac{\partial U_m}{\partial V_m} \right)_T + p \right] \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p = R$$

有气体分子运动论可有:

$$\text{单原子分子: } C_{v,m} = \frac{3}{2}R, \quad C_{p,m} = \frac{5}{2}R$$

$$\text{双原子分子: } C_{v,m} = \frac{5}{2}R, \quad C_{p,m} = \frac{7}{2}R$$

2.6.2 热一律对简单状态参量变化过程的应用 (计算题)

仔细学习课件第一章 PPT60-69 的例题

2.6.3 热一律的另一应用——相变化过程热一律的计算

仔细学习课件第一章 PPT70-76 的例题

2.6.4 热一律的应用III——热化学

1. 化学反应与反应进度

化学反应： $aA + bB = yY + zZ$ 或 $\sum_B \nu_B B = 0$

定义： $d\xi = \frac{dn_B}{\nu_B}$ 或 $\Delta\xi = \frac{\Delta n_B}{\nu_B}$

ξ 称为反应进度，单位为 mol。

2. 反应热与反应的 $\Delta_r H_m$ 及反应的 $\Delta_r U_m$

a. 封闭系统，一定温度且 $W' = 0$ 条件下，反应热有：

$$Q_p = \Delta_r H \quad \text{或} \quad Q_V = \Delta_r U$$

$$\Delta_r H_m = \frac{\Delta H}{\Delta\xi} = \frac{\Delta H}{\Delta n_B / \nu_B} \quad \text{或} \quad \Delta_r U_m = \frac{\Delta U}{\Delta\xi} = \frac{\Delta U}{\Delta n_B / \nu_B}$$

$\Delta_r H_m$ 、 $\Delta_r U_m$ 都是单位反应进度所描述的量，即与化学计量数有关。单位：

“ $J \cdot mol^{-1}$ ” 或 “ $kJ \cdot mol^{-1}$ ”。

b. $\Delta_r H_m$ 与 $\Delta_r U_m$ 的关系：

当为理想气体反应：

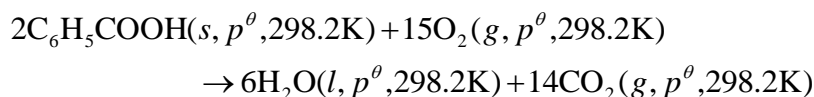
$$\Delta_r H_m = \Delta_r U_m + \Delta_r(nRT)_m = \Delta_r U_m + RT \sum_B \nu_B(g) \quad \text{或:} \quad Q_{p,m} = Q_{V,m} + RT \sum_B \nu_B(g)$$

当仅为凝聚态反应系统：

$$\Delta_r H_m(T) \approx \Delta_r U_m(T)$$

3. 热化学方程式和物质的热力学标准态

热化学方程式——注明具体反应条件(如 T, p, β , 焓变)的化学方程式。如



$$\Delta_r H_m^\theta(298.2K) = -6445.0 kJ \cdot mol^{-1}$$

物质的热力学标准态——(目的： U, H 及热二律将涉及的 S, G 等均为绝对值难以测量。为物质的状态规定一个基准——标准状态，简称标准态，记为“ θ ”)

- 标准态压力： $p^\theta = 100kPa$, (或 $101kPa$)；
- 气体的标准态：温度为 T 、压力为 p^θ ，表现出理想气体特性的气体纯物质 B 的状态。无论是纯气体 B 或是气体混合物中的组分 B；
- 液体(固体)的标准态：温度为 T 、压力为 p^θ (或与 p^θ 相差不大的 p) 的液体(固体)纯物质 B 的状态；
- 溶液标准态：见后“第四章”

4. 化学反应的标准摩尔焓变

对反应： $aA + bB = yY + zZ$ 或： $0 = \sum_B \nu_B B$

$$\Delta_r H_m^\theta(T) = \sum_B \nu_B H_m^\theta(B, \beta, T,)$$

其标准摩尔焓变定义为： $\Delta_r H_m^\theta(T) = \sum_B \nu_B H_m^\theta(B, \beta, T,)$ 版权所有，请勿用于商业用途

$H_m^\theta(T, p^\theta, \beta)$ ：为参与反应的物质 B 单独存在，且 T, p^θ (c^θ 、 m^θ)，相态为 β 的摩尔焓。宏观不可测量。

求 $\Delta_r H_m^\theta$ 的方法有：

盖斯定律法、标准生成焓法、标准燃烧焓法及键焓法等

5. 盖斯定律

一个化学反应，无论是一步或是经数步完成，反应的总标准摩尔焓[变]相同。

意义：根据盖斯定律，利用热化学方程式的线性组合，可由若干已知反应的标准摩尔焓[变]，求得另一与之相关反应的标准摩尔焓[变]（摩尔等压热）。

6. 标准摩尔生成焓及标准摩尔燃烧焓

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

(1) 物质B的标准摩尔生成焓[变]：温度 T 下，由参考状态的单质生成 1mol 物质 B 的标准摩尔焓[变]。

表示为： $\Delta_f H_m^\theta(B, \beta, T)$

(2) 物质B的标准摩尔燃烧焓[变]：温度 T 下，1mol 物质 B 完全氧化成相同温度下指定产物时的标准摩尔焓[变]。

表示为： $\Delta_c H_m^\theta(B, \beta, T)$

7. 反应标准摩尔焓[变]与温度的关系

已知 $\Delta_r H_m^\theta(T_1)$ ，求 $\Delta_r H_m^\theta(T_2)$ ？

$$\Delta_r H_m^\theta(T) = \Delta_r H_m^\theta(298K) + \int_{298K}^T \sum_B \nu_B C_{p,m}(B) dT$$

——基尔霍夫(Kichoff)定律

最高反应温度——火焰温度的计算：

仔细学习课件 PPT 上第一章的 97-100 页例题。

第三章 热力学第二定律

热二律将引入新的热力学函数 S 、 G 、 A ，解决某一确定变化过程的方向和限度两个问题。

3.1 自发过程的共同特征及热二律的表述

3.1.1 自发过程的共同特征：

1. 都具明显的单向自发倾向，逆过程需借助外力做功，且系统和环境不可同时复原；
2. 都具一推动力，推动力消失为限度——平衡态；
3. 加以控制和利用时，可获得功；
4. 都向着孤立体系中能量发散的方向自发进行。

结论：一切自发过程皆具有不可逆性。

3.1.2 热二律的表述

克劳修斯(R. Clausius)说法，热传导的不可逆性（不可能把热从低温物体传到高温物体而不产生其它影响）；

开尔文(Kelvin)说法，功热转换的不可逆性（不可能从单一热源吸热使其完全转化成功而不产生其它影响）；

奥斯瓦德(Ostwald)说法：第二类永动机不可能制造(第二类永动机为从单一热源吸热，而对外不断做功的机器)；

三种说法相互等价。

3.2 卡诺热机及热机效率

1. 热机：通过工质从高温热源吸热、向低温热源放热并对环境做功的循环操作的机器。
2. 卡诺热机：以理想气体为工质，经恒温可逆膨胀、绝热可逆膨胀、恒温可逆压缩、绝热可逆压缩四个可逆步骤构成一个循环。
3. 热机效率：在一次循环中，热机对环境做的功 $-W$ 与其从高温热源吸收的热量 Q_1 之比。

$$\eta = \frac{-W}{Q_1} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} \quad (\text{循环过程 } \Delta U = W + Q = W + Q_1 + Q_2 = 0)$$

根据热一律，计算各步功和热，得到 W 、 Q_1 和 Q_2 （推导过程参照课本 P103）

$$\text{得：} \eta_{\text{卡}} = \frac{-W}{Q_1} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

（ T_1 和 T_2 分别为高温热源和低温热源的温度）

4. 结论：理想气体为工质的卡若热机的效率 η ，只与两个热源温度(T_1, T_2)有关，温差愈大， η 愈高。

此为热力学第二定律的数学表达式，依具体情况方向判据的形式

3.3.3 熵增加原理

绝热过程， $\delta Q=0$ ，则有

$$\Delta S_{\text{绝热}} \geq 0 \quad \text{或} \quad dS_{\text{绝热}} \geq 0 \begin{matrix} \text{不可逆} \\ \text{可逆} \end{matrix}$$

孤立系统， $\delta Q=0$ ，则有

$$\Delta S_{\text{孤立}} \geq 0 \quad \text{或} \quad dS_{\text{孤立}} \geq 0 \begin{matrix} \text{自发} \\ \text{平衡} \end{matrix}$$

熵增加原理：系统经绝热过程由一状态到达另一状态，熵值不减少；自发变化的结果，必使孤立系统的熵增加(孤立系统中可以发生的实际过程都是自发过程)。

方向：孤立系统的熵增加

限度：孤立系统熵值达到最大——平衡态。

对封闭系统：

$$\Delta S_{\text{总}} = \Delta S_{\text{sy}} + \Delta S_{\text{su}} \geq 0 \begin{matrix} \text{不可逆} \\ \text{可逆} \end{matrix} \quad \text{其中：} \Delta S_{\text{su}} = \frac{Q_{\text{su}}}{T_{\text{su}}} = -\frac{Q_{\text{sy}}}{T_{\text{su}}};$$

结论：热源足够大且体积固定，过程中保持 T 均匀不变，即热源的变化总是可逆的。

3.4 熵变的计算

计算原则： $\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q_r}{T}$

计算方法：利用状态函数变化量特征，在确定的始末态间，设计适合的可逆过程。

3.4.1 单纯 p 、 V 、 T 变化过程 ΔS 的计算

1. 气、液、固体的定 p 或定 V 的变 T 过程

定压变温过程：由 $\delta Q_p = dH = nC_{p,m}dT$

得： $\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q_r}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_{p,m}}{T} dT$ ；视 $C_{p,m}$ 为常数

$$\Delta S = nC_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

定容变温过程：由 $\delta Q_V = dU = nC_{V,m}dT$ ，同理得：

$$\Delta S = nC_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

结论：定压及定容下， T 升高，则 S 增大

2. 气体定温下 p 、 V 变化过程：

例 2-1：10.00mol 理想气体，由 25℃，1.000MPa 膨胀到 25℃，0.100MPa。假定过程是：

- (1) 可逆膨胀；
- (2) 对抗恒外压 0.100MPa 膨胀；
- (3) 自由膨胀。计算体系 (sy) 熵变及环境 (su) 熵变。

解：∵ 三过程的始终态相同，∴ 系统熵变相等。

$$\Delta S_{sy,3} = \Delta S_{sy,2} = \Delta S_{sy,1} = \Delta S_T = nR \ln(p_1 / p_2)$$

$$= \{10.00 \times 8.314\} [J \cdot K^{-1}] \ln \frac{1.000}{0.100} = 191 J \cdot K^{-1}$$

$$\Delta S_{su,1} = -\Delta S_{sy,1} = -191 J \cdot K^{-1}$$

$$\Delta S_{su,2} = -\frac{Q_{sy,2}}{T_{su}} = \frac{W_2}{T_{su}} = -p_{su} \left(\frac{nR}{p_2} - \frac{nR}{p_1} \right) = -74.8 J \cdot K^{-1}$$

$$\Delta S_{su,3} = -\frac{Q_{sy,3}}{T_{su}} = 0$$

3. 理想气体 T 、 p 、 V 同时变化过程

如设计为：定 $T \rightarrow$ 定 p

$$\Delta S = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nR dV}{V} + \int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_{p,m} dT}{T} = nR \ln \frac{p_1}{p_2} + nC_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

定 $V \rightarrow$ 定 p

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_{V,m} dT}{T} + \int_{T_2}^{T_1} \frac{nC_{p,m} dT}{T} = nC_{V,m} \ln \frac{p_2}{p_1} + nC_{p,m} \ln \frac{V_2}{V_1}$$

结论：若 p 增加同时有 T 升高，则 S 增大。

例 2-2：5mol 氮气，由 25℃，1.01MPa 对抗恒外压 0.101MPa 绝热膨胀到 0.101MPa。 $C_{p,m}(N_2) = (7/2)R$ 。计算 ΔS 。若为绝热可逆膨胀到 0.101MPa 如何？

解：绝热膨胀 $\Delta U = W$ ，体系温度降低，首先需确定终态 T_2

$$\left. \begin{aligned} \Delta U &= nC_{V,m}(T_2 - T_1) = n \times \frac{5}{2} R(T_2 - T_1) \\ W &= -p_{su}(V_2 - V_1) = -p_{su} \left(\frac{nRT_2}{p_2} - \frac{nRT_1}{p_1} \right) \end{aligned} \right\} T_2 = 221K$$

$$\Delta S = nR \ln \frac{p_1}{p_2} + nC_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1} = 52.2 J \cdot K^{-1}$$

↑ ↑

S 增加的 V 效应 $>$ S 减小的 T 效应

结论：绝热不可逆膨胀 $\Delta S > 0$ (S 增加的 V 效应 $>$ S 减小的 T 效应)；绝热可逆膨胀 $\Delta S = 0$ 。即 S 减小的 T 效应 $= S$ 增加的 V 效应，显然，绝热可逆膨胀的 $T_2 < 221\text{K}$ 。

3.4.2 理想气体的混合过程

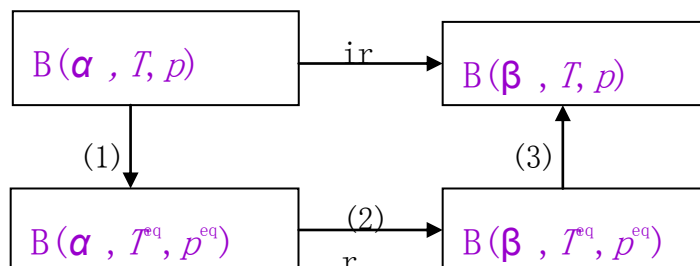


$$\Delta_{\text{mix}} S = \Delta S_A + \Delta S_B = n_A R \ln \frac{V_A + V_B}{V_A} + n_B R \ln \frac{V_A + V_B}{V_B} = -R \sum_B y_B \ln y_B$$

$\because y_B < 1, \therefore \Delta_{\text{mix}} S > 0$ 结论：定 T 定 p 理气混合过程系统熵增加

3.4.3 定 T 定 p 下相变化过程

根据状态函数变化量的特征，如前述该过程焓变的计算方法：



$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = \int_T^{T^{\text{eq}}} \frac{n C_{p,m}(\alpha)}{T} dT + \frac{n \Delta_{\alpha}^{\beta} H_m}{T^{\text{eq}}} + \int_{T^{\text{eq}}}^T \frac{n C_{p,m}(\beta)}{T} dT$$

整理得：

$$\Delta S = \frac{n \Delta_{\alpha}^{\beta} H_m}{T^{\text{eq}}} + \int_{T^{\text{eq}}}^T \frac{n [C_{p,m}(\beta) - C_{p,m}(\alpha)]}{T} dT$$

3.4.4 热力学第三定律及化学反应熵变的计算

1. 热三律的经典表述

能斯特(Nernst)说法：随着绝对温度趋于零，凝聚体系定温反应的熵变趋于零。

普朗克(Planck)说法：凝聚态纯物质在 0K 时的熵值为零。

后修正为：纯物质完美晶体在 0K 时的熵值为零。

2. 热三律的数学表达式

$$\lim_{T \rightarrow 0} \Delta_r S(T) = 0 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\text{或：} S^*(\text{完美晶体}, 0\text{K}) = 0 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

3. 规定摩尔熵和标准摩尔熵

由热二律： $\Delta S_{0K \rightarrow T} = S(T) - S(0K) = \int_{0K}^T \frac{\delta Q_r}{T}$

由热三律： $S(0K)=0$ ，对于单位物质的量的物质 B，有 $S_m(B, T) = \int_{0K}^T \frac{\delta Q_{r,m}}{T}$

- 物质 B 在温度 T 时的规定摩尔熵 (也有称为“绝对熵”)
- 标准态下 ($p^\theta = 100\text{kPa}$) 的规定摩尔熵又称为标准摩尔熵，表示为： $S_m^\theta(B, \beta, T)$
- 在手册中可查到物质 B 在 298K 下的标准摩尔熵，即： $S_m^\theta(B, \beta, 298K)$

纯物质的标准摩尔熵可通过以下步骤求得：

$$S_m^\theta(g, T, p^\theta) = \int_{0K}^{10K} \frac{aT^3}{T} dT + \int_{10K}^{T_f^*} \frac{C_{p,m}^\theta(s, T)}{T} dT + \frac{\Delta_{fus} H_m^\theta}{T_f^*} + \int_{T_f^*}^{T_b^*} \frac{C_{p,m}^\theta(l, T)}{T} dT + \frac{\Delta_{vap} H_m^\theta}{T_b^*} + \int_{T_b^*}^T \frac{C_{p,m}^\theta(g, T)}{T} dT$$

- 其中 $0K \rightarrow 10K$ 时，德拜 (Debye) 的公式求算： $C_{v,m} = aT^3$
- a 为物理常数，低温下晶体的 $C_{p,m}$ 与 $C_{v,m}$ 几乎相等。

4. 化学反应熵变的计算

温度 T 下反应的标准摩尔熵[变]：

$$\Delta_r S_m^\theta(T) = \sum_B \nu_B S_m^\theta(B, \beta, T)$$

$$\Delta_r S_m^\theta(T) = \Delta_r S_m^\theta(298K) + \int_{298K}^T \sum_B \frac{\nu_B C_{p,m}(B)}{T} dT$$

3.5 亥姆霍茨函数和吉布斯函数

3.5.1 亥姆霍茨 (Helmholtz) 函数及其判据

由热二律：

$$\Delta S \geq \int_1^2 \frac{\delta Q_r}{T_{su}} \quad \text{Ir}$$

对于定温过程： $\Delta S \geq \frac{Q_r}{T} \quad \text{Ir}$

变形后： $T(S_2 - S_1) = \Delta(TS)_{\text{Ir}} \quad \Delta = \Delta U - W_r$

整理得： $-\Delta(U - TS) \geq -W_r$

定义： $A \equiv U - TS$

代入 $-\Delta(U - TS)$ 代入 $-\Delta(U - TS)$

Ir

$$\therefore -\Delta A_T \geq -W \quad \text{或} \quad -dA_T \geq -\partial W \quad \text{若不可逆则自发}$$

$$\text{定温定容: } -dA_{T,V} \geq -\partial W' \quad \begin{matrix} \text{自发} \\ \text{可逆} \end{matrix}$$

$$\text{定温定容, } W'=0: \quad dA_{T,V} \leq 0 \quad \begin{matrix} \text{自发} \\ \text{平衡} \end{matrix}$$

3.5.2 吉布斯(Gibbs)函数及其判据

$$\text{对于定温定压过程, 由} \quad -\Delta(U-TS) \geq -W' \quad \begin{matrix} \text{自发} \\ \text{可逆} \end{matrix}$$

$$\text{其中: } W = \int -p_{su} dV + W' = -p\Delta V + W' = -\Delta(pV) + W'$$

$$\therefore \quad -\Delta(U + pV - TS) \geq -W' \quad \begin{matrix} \text{自发} \\ \text{可逆} \end{matrix}$$

$$\text{定义: } G \equiv U + pV - TS = H - TS = A + pV$$

$$\therefore -\Delta G_{T,p} \geq -W' \quad \text{或} \quad -dG_{T,p} \geq -\partial W' \quad \begin{matrix} \text{自发} \\ \text{可逆} \end{matrix}$$

$$\text{定温定压, } W'=0: \quad dG_{T,p} \leq 0 \quad \begin{matrix} \text{自发} \\ \text{平衡} \end{matrix}$$

3.5.3 引入 A、G 的意义

1. A 、 G 皆为状态函数；具有能量量纲，单位为 J 或 kJ。其绝对值难以求得（如同焓），但重要的是变化量 ΔA 、 ΔG 。
2. 对两类过程方向（可能性）的判断：
定温定容，或定温定容不作非体积功；
定温定压，或定温定压不作非体积功；
3. 对特定条件下平衡位置的判定——如化学平衡、相平衡。

3.5.4 定温过程 ΔA 、 ΔG 的计算

1. 定温下理想气体单纯 p 、 V 变化过程
 A 、 G 为状态函数，可设为定温可逆过程求之。

当 $W' = 0$ $dG_T = dA_T + d(pV)_T = Vdp$

若为理想气体，将 $pV = nRT$ 代入，得 $\therefore \Delta A_T = \Delta G_T = nRT \ln \frac{p_2}{p_1} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$

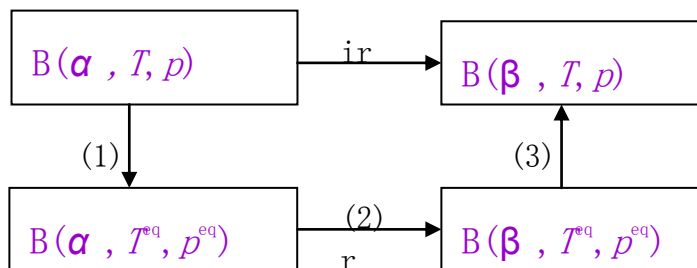
或： $\Delta A_T = \Delta G_T = -T\Delta S = -Q_{T,r} = W_{T,r} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$

2. 定温定压相变化 ($W' = 0$)

平衡 T^{eq} 、 P^{eq} 下的相变化 $\Delta G = \Delta H - T^{eq}\Delta S = \Delta H - T^{eq} \frac{\Delta H}{T^{eq}} = 0$

$\Delta A = \Delta G - p\Delta V = W$

非平衡 T 、 p 下的相变化



3. 定温定压化学变化 ($W' = 0$)

$\Delta_r G_m^\theta(T) = \Delta_r H_m^\theta(T) - T\Delta_r S_m^\theta(T)$

$\Delta_r G_m^\theta(298K) = \sum_B \nu_B \Delta_f H_m^\theta(298K) - 298K \times \sum_B \nu_B S_m^\theta(298K)$

或 $\Delta_r G_m^\theta(298K) = \sum_B \nu_B \Delta_f G_m^\theta(298K)$

3.6 热力学函数的重要关系式

3.6.1 定义式

$H = U + pV = G + TS = A + TS + pV$

3.6.2 热力学基本方程 (4 个)

$dU = TdS - pdV$ $dH = TdS + Vdp$ $dA = -SdT - pdV$ $dG = -SdT + Vdp$

3.6.3 对应系数方程 (8 个)

$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p$ $V = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S$

$$-p = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_T \quad -S = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_V$$

3.6.4 麦克斯韦方程 (4 个)

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_V \quad \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_p \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \quad \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

3.6.5 其它关系

$$1. \quad \left(\frac{\partial U_m}{\partial V_m} \right)_T = T \left(\frac{\partial S_m}{\partial V_m} \right)_T - p = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p$$

$$C_{p,m} - C_{V,m} = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p$$

$$2. \quad \left(\frac{\partial H_m}{\partial p} \right)_T = T \left(\frac{\partial S_m}{\partial p} \right)_T + V = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + V$$

$$3. \quad \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{C_V}{T}; \quad \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = \frac{C_p}{T}$$

4. Gibbs-Helmholtz 方程 (吉-亥方程)

$$\left[\frac{\partial(\Delta G/T)}{\partial T} \right]_p = - \frac{\Delta H}{T^2} \quad \text{同理:} \quad \left[\frac{\partial(\Delta A/T)}{\partial T} \right]_V = - \frac{\Delta U}{T^2}$$

用于讨论化学平衡常数随温度的变化 (第三章)

3.7 克拉贝龙(Clapeyron)方程

3.7.1 克拉贝龙 (Clapeyron) 方程

纯物质定 T 定 p 下达两相平衡： α 、 β 相，则 $G_m^\alpha = G_m^\beta$

若 $T \rightarrow T+dT$ 、 $p \rightarrow p+dp$ ，则新平衡条件下：

$$G_m^\alpha + dG_m^\alpha = G_m^\beta + dG_m^\beta \quad \therefore dG_m^\alpha = dG_m^\beta$$

$$\text{又: } dG_m^\alpha = -S_m^\alpha dT + V_m^\alpha dp; \quad dG_m^\beta = -S_m^\beta dT + V_m^\beta dp$$

则可得:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_m^\beta - S_m^\alpha}{V_m^\beta - V_m^\alpha} = \frac{\Delta_\alpha^\beta S_m}{\Delta_\alpha^\beta V_m} = \frac{\Delta_\alpha^\beta H_m}{T \Delta_\alpha^\beta V_m} \rightarrow \text{Clapeyron 方程}$$

3.7.2 克拉贝龙方程的应用

1.1 g 和 s g 平衡: 凝聚相饱和蒸汽压与温度关系

$$\Delta_{l(s)}^g V_m = V_m^g - V_m^{l(s)} \approx V_m^g (id) = \frac{RT}{p}$$

$$\therefore \frac{d \ln \{p\}}{dT} = \frac{\Delta_{l(s)}^g H_m}{RT^2} \rightarrow \text{克-克方程}$$

Δ 相 H_m 为: $\Delta_{\text{vap}} H_m$ 或 $\Delta_{\text{sub}} H_m$

$$\text{总有: } \Delta_{\text{vap}} H_m (\text{或} \Delta_{\text{sub}} H_m) > 0 \Rightarrow \frac{d \ln \{p\}}{dT} > 0$$

结论: 凝聚相的饱和蒸汽压总随温度的升高而增加。

$$\text{对 } \frac{d \ln \{p\}}{dT} = \frac{\Delta_{l(s)}^g H_m}{RT^2} \quad \text{积分可得:}$$

$$(1) \quad \ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta_{l(s)}^g H_m}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$(2) \quad \ln \{p\} = -\frac{\Delta_{l(s)}^g H_m}{RT} + C; \quad \lg \{p\} = -\frac{\Delta_{l(s)}^g H_m}{2.303RT} + B$$

$$\lg \{p\} - \frac{1}{T} \text{ 为直线, } \{\Delta_{l(s)}^g H_m = -2.303R\} \text{ 斜率}$$

2. s l 平衡: 纯晶体熔点 (凝固点) 随外压的变化

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T \Delta_s^l V_m}{\Delta_{\text{fus}} H_m} \quad \because \Delta_{\text{fus}} H_m > 0, \therefore \frac{dT}{dp} \text{ 的符号由 } \Delta_s^l V_m \text{ 决定}$$

$$\Delta_s^l V_m = V_m^l - V_m^s \begin{cases} > 0, & \frac{dT}{dp} > 0 \Rightarrow T_f \text{ 随 } p_e \text{ 的增加而升高;} \\ < 0, & \frac{dT}{dp} < 0 \Rightarrow T_f \text{ 随 } p_e \text{ 的增加而降低;} \end{cases}$$

(如水、铋、生铁等)

3.8 热力学能的本质及熵的统计意义

3.8.1 热力学能的本质

体系的总能量： $E = U + T + V$

\swarrow
 热力学能 宏观动、势能

3.8.2 熵的统计意义

$$S = k \ln \omega + C$$

注： ω 为热力学几率 (数学几率之分子)。

结论：熵是一种状态几率的量度，与热力学几率的对数成正比 (或为线性关系)。

3.8.3 熵增加原理的限制

熵增加原理的是一个几率定律，所以可能有极小但非零的机会违背它。且随体系中粒子数的减少，这一几率增加，因此不适用于个别粒子。

第四章 多组分系统热力学及相平衡

4.1 理解偏摩尔量和化学势的概念

4.1.1 偏摩尔量

1. 定义

在温度、压力及除了组分 B 以外其余各组分的物质的量均不改变的条件下，广度量 X 随组分 B 的物质的量 n_B 的变化率 X_B 称为组分 B 的偏摩尔量

$$V_B = \left(\frac{\partial V}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_{C(C \neq B)}}$$

结论推广：多组分均相体系： $Z = Z(T, p, n_1, n_2, \dots, n_k)$ ；Z 可为：V、U、S、H、A 及 G 等。即： $Z = \sum n_B Z_B$

液体中发生定温定压混合过程，则

$$dZ = \sum_{B=1}^k \left(\frac{\partial Z}{\partial n_B} \right)_{T,p,n_{C(C \neq B)}} dn_B = \sum Z_B dn_B \quad (4-2-1)$$

定义：

$$Z_B = \left(\frac{\partial Z}{\partial n_B} \right)_{T,p,n_{C(C \neq B)}} \quad (4-2-2)$$

ZB 称为组分 B 的偏摩尔量 (V_B、U_B、S_B、

GB、等)

例如：

$$V_B = \left(\frac{\partial V}{\partial n_B} \right)_{T,p,n_C} \quad U_B = \left(\frac{\partial U}{\partial n_B} \right)_{T,p,n_C}$$

$$H_B = \left(\frac{\partial H}{\partial n_B} \right)_{T,p,n_C} \quad S_B = \left(\frac{\partial S}{\partial n_B} \right)_{T,p,n_C} \quad G_B = \left(\frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_{T,p,n_C}$$

物理意义为：定温定压及除 B 以外其他组分不变下，状态性质 Z 随组分 B 的物质的量 n_B 的变化率

2. 关于偏摩尔量的几点注意：

① 容量性质才有偏摩尔量概念，Z_B 本身为强度性质；

②

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

对于纯物质：Z_B=Z_m；

③ 偏微分的下标一定为 T, p, 且 Z_B=Z(T, p, x₁, x₂, ..., x_k)；

④ 偏摩尔量可为正值，也可为负值。

3. 关于偏摩尔量的几个重要公式

① 集合公式

定 T 定 p 定组成条件下 对 $dZ = \sum Z_B dn_B$ 积分 $Z = \int_0^{n_1} Z_1 dn_1 + \int_0^{n_2} Z_2 dn_2 + \dots + \int_0^{n_k} Z_k dn_k$

$$\therefore Z = \sum_B n_B Z_B \quad \text{或} \quad Z_m = Z / \sum n_B = \sum_B x_B Z_B \quad (4-2-3)$$

例： $V = \sum_B n_B V_B$ 或 $V_m = V / \sum n_B = \sum_B x_B V_B$

以二元混合物体系体积为例：混合前： $V_m^0 = x_A V_{m,A} + x_B V_{m,B}$

$$\text{或：} V^0 = n_A V_{m,A} + n_B V_{m,B}$$

混合后： $V_m = x_A V_A + x_B V_B$

$$\text{或：} V = n_A V_A + n_B V_B$$

VB 可理解为：定温定压及定组成下，均相混合系统中，单位物质的量的物质 B 对系统总体积的贡献。且当： $x_B \rightarrow 1$ 时， $V_B \rightarrow V_{m,B}$

②吉-杜 (Gibbs-Duhem) 方程

对集合公式 $Z = \sum n_B Z_B$ 微分得： $dZ = \sum Z_B dn_B + \sum n_B dZ_B$

与定温定压下 $dZ = \sum Z_B dn_B$ 比较：得到： $\sum n_B dZ_B = 0$ 或 $\sum x_B dZ_B = 0$

其物理意义以二元系为例： $x_A dZ_A + x_B dZ_B = 0$

$$\text{即: } dZ_A = -\frac{x_B}{x_A} dZ_B \quad (4-2-4)$$

表明： dZ_A 与 dZ_B 方向相反，此消彼长的相互制约关系。常用于考查实验数据的热力学一致性。

③同一组分的各偏摩尔量间的关系：

广义地说：于摩尔量间成立的关系，同样存在于偏摩尔量间。

例如：

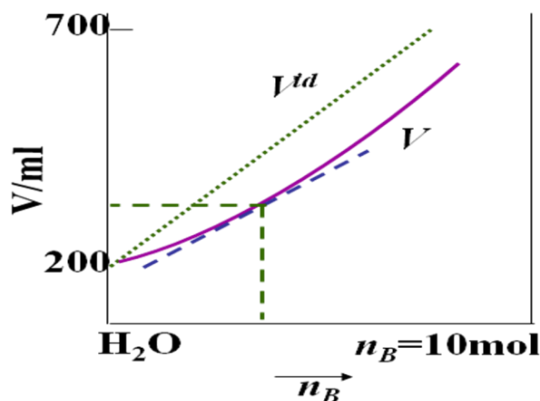
$$\begin{aligned} H_B &= G_B + TS_B = U_B + pV_B \\ \left(\frac{\partial G_B}{\partial T}\right)_p &= -S_B; \quad \left(\frac{\partial G_B}{\partial p}\right)_T = V_B \\ \left[\frac{\partial(G_B/T)}{\partial T}\right]_p &= -\frac{H_B}{T} \end{aligned}$$

4. 偏摩尔量的求得

以 A、B 二元系的 VB 为例

①切线法：

定温定压下，固定 A 量不变，加入不同数量的 B，测定混合体积 V，作图 V-nB，各点之斜率即为该浓度下的 VB 值，再利用集合公式求得 VA。



②解析式法：

利用已知的 $V \sim f(n_B)$ 关系，定温定压下对 n_B 求偏导数

例 4-2、常温常压下，HAc 溶于 1kgH₂O 中所形成溶液的体积 V 与物质的量

n_B ($n_B = 0.16 \sim 2.5 \text{ mol}$) 的关系为： V/ml

$= [1002.935 + 51.832(n_B/\text{mol}) + 0.1394(n_B/\text{mol})^2]$ 试将 HAc 和 H₂O 的偏摩尔体积表示为 n_B 的函数，并求 $n_B = 1.00 \text{ mol}$ 时 HAc 和 H₂O 的偏摩尔体积。

解：

$$V_B = \left(\frac{\partial V}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_c} = [51.832 + 2 \times 0.1394 n_B / \text{mol}] \text{ml} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$n_A V_A = V - n_B V_B = V - n_B \left(\frac{\partial V}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_c} \Rightarrow V_A = \frac{V - n_B V_B}{n_A}$$

$$V_B = 52.111 \text{ ml} \cdot \text{mol}^{-1}, \quad V_A = 18.068 \text{ ml} \cdot \text{mol}^{-1}$$

③截距法：

由 V_m-x_B 曲线，在 R 点 (组成为 x_B, R) 处作切线：

$$\because V_m = x_A V_A + x_B V_B \cdots (1)$$

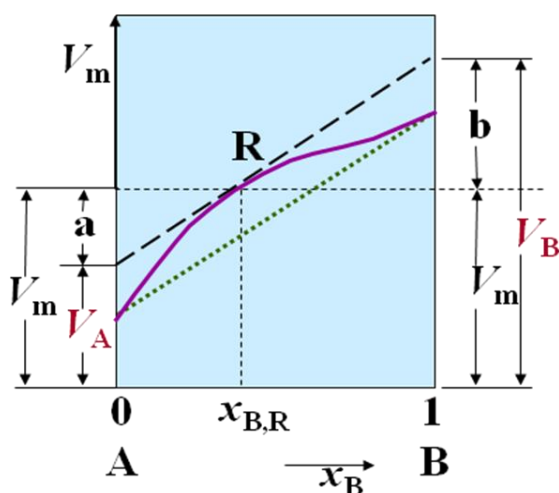
$$\text{又由: } dV_m = V_A dx_A + V_B dx_B$$

$$\text{得: } x_A \frac{dV_m}{dx_B} = -x_A V_A + x_A V_B \cdots (2)$$

$$(1)+(2): V_B = V_m + x_A \left(\frac{dV_m}{dx_B} \right); \text{ 同理: } V_A = V_m - x_B \left(\frac{dV_m}{dx_B} \right)$$

$$\left(\frac{dV_m}{dx_B} \right) = \frac{a}{x_B} = \frac{b}{x_A};$$

$$V_B = V_m + b; \quad V_A = V_m - a \quad (4-2-5)$$



4.1.2 化学势的概念, 解并掌握化学势判据及其应用

1. 定义

对组成恒定的封闭系 (双变量系) :

$$\left. \begin{array}{ll} dU = TdS - pdV & U = f(S, V) \\ dH = TdS + Vdp & H = f(S, p) \\ dA = -SdT - pdV & A = f(T, V) \\ dG = -SdT + Vdp & G = f(T, p) \end{array} \right\} \text{热力学基本方程}$$

对组成可变的封闭系 [(k+2) 变量系] :

$$\left. \begin{aligned} U &= f(S, V, n_1, n_2, \cdots n_k) \\ H &= f(S, p, n_1, n_2, \cdots n_k) \\ A &= f(T, V, n_1, n_2, \cdots n_k) \\ G &= f(T, p, n_1, n_2, \cdots n_k) \end{aligned} \right\} \text{基本方程变为}$$

组成可变的封闭系[(k+2)变量系]的基本方程：

$$dU = T dS - p dV + \sum_{B=1}^k \left(\frac{\partial U}{\partial n_B} \right)_{S, V, n_C (C \neq B)} dn_B$$

$$dH = T dS + V dp + \sum_{B=1}^k \left(\frac{\partial H}{\partial n_B} \right)_{S, p, n_C (C \neq B)} dn_B$$

$$dA = -S dT - p dV + \sum_{B=1}^k \left(\frac{\partial A}{\partial n_B} \right)_{T, V, n_C (C \neq B)} dn_B$$

$$dG = -S dT + V dp + \sum_{B=1}^k \left(\frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_C (C \neq B)} dn_B$$

可以证明（自推）：

$$\begin{aligned} \sum_{B=1}^k \left(\frac{\partial U}{\partial n_B} \right)_{S, V, n_C (C \neq B)} dn_B &= \sum_{B=1}^k \left(\frac{\partial H}{\partial n_B} \right)_{S, p, n_C (C \neq B)} dn_B \\ &= \sum_{B=1}^k \left(\frac{\partial A}{\partial n_B} \right)_{T, V, n_C (C \neq B)} dn_B = \sum_{B=1}^k \left(\frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_C (C \neq B)} dn_B \end{aligned}$$

定义化学势 μ_B ：

$$\begin{aligned} \mu_B &\equiv \left(\frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_C (C \neq B)} \\ &= \left(\frac{\partial U}{\partial n_B} \right)_{S, V, n_C (C \neq B)} \\ &= \left(\frac{\partial H}{\partial n_B} \right)_{S, p, n_C (C \neq B)} = \left(\frac{\partial A}{\partial n_B} \right)_{T, V, n_C (C \neq B)} \end{aligned}$$

组成可变的封闭系[(k+2)变量系]的基本方程为：

$$dU = T dS - p dV + \sum_{B=1}^k \mu_B dn_B$$

$$dH = T dS + V dp + \sum_{B=1}^k \mu_B dn_B$$

$$dA = -S dT - p dV + \sum_{B=1}^k \mu_B dn_B$$

$$dG = -S dT + V dp + \sum_{B=1}^k \mu_B dn_B$$

2. 化学式的判据

以 $dG = -S dT + V dp + \sum \mu_B dn_B$ 为例

dG 判据：封闭系、定 T 定 p 条件下 $dG = \sum \mu_B dn_B \leq 0$ (3-1-2) 自发平衡

以 $dA = -SdT - pdV + \sum \mu_B dn_B$ 为例：

dA 判据：封闭系、定 T 定 V 条件下同样可用

$$dA = \sum \mu_B dn_B \leq 0 \quad \begin{array}{l} \text{自发} \\ \text{平衡} \end{array}$$

4.2 理解并掌握 Clapeyron 公式和 Clausius-Clapeyron 方程，并能进行有关计算

4.2.1 克拉贝龙 (Clapeyron) 方程 (含克-克方程)

纯物质定 T 定 p 下达两相平衡： α β 则 $G_m^\alpha = G_m^\beta$

若 $T \rightarrow T+dT$ 、 $p \rightarrow p+dp$ ，则新平衡条件下： $G_m^\alpha + dG_m^\alpha = G_m^\beta + dG_m^\beta$

$$\therefore dG_m^\alpha = dG_m^\beta$$

$$\text{又： } dG_m^\alpha = -S_m^\alpha dT + V_m^\alpha dp; \quad dG_m^\beta = -S_m^\beta dT + V_m^\beta dp$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_m^\beta - S_m^\alpha}{V_m^\beta - V_m^\alpha} = \frac{\Delta_\alpha^\beta S_m}{\Delta_\alpha^\beta V_m} = \frac{\Delta_\alpha^\beta H_m}{T \Delta_\alpha^\beta V_m} \rightarrow \text{Clapeyron 方程}$$

(2-7-1)

1.2.1.1 克拉贝龙方程的应用

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_\alpha^\beta S_m}{\Delta_\alpha^\beta V_m} = \frac{\Delta_\alpha^\beta H_m}{T \Delta_\alpha^\beta V_m} \quad \text{的讨论}$$

(a) 1 g 和 s g 平衡：凝聚相饱和蒸汽压与温度关系

$$\Delta_{l(s)}^g V_m = V_m^g - V_m^{l(s)} \approx V_m^g (id) = \frac{RT}{p}$$

$$\therefore \frac{d \ln \{p\}}{dT} = \frac{\Delta_{l(s)}^g H_m}{RT^2} \rightarrow \text{克-克方程} \quad (2-7-2)$$

Δ 相 H_m 为： $\Delta_{vap} H_m$ 或 $\Delta_{sub} H_m$

$$\text{总有： } \Delta_{vap} H_m (\text{或 } \Delta_{sub} H_m) > 0 \Rightarrow \frac{d \ln \{p\}}{dT} > 0$$

结论：凝聚相的饱和蒸汽压总随温度的升高而增加

(2-7-2) 式积分得：

$$(1) \quad \ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta_{l(s)}^g H_m}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (2-7-3)$$

$$(2) \quad \ln\{p\} = -\frac{\Delta_{l(s)}^g H_m}{RT} + C; \quad \lg\{p\} = -\frac{\Delta_{l(s)}^g H_m}{2.303RT} + B \quad (2-7-4)$$

$$\lg\{p\} - \frac{1}{T} \text{ 为直线, } \{\Delta_{l(s)}^g H_m\} = \{-2.303R\} \cdot \text{斜率}$$

(b) s 1 平衡：纯晶体熔点（凝固点）随外压的变化

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T\Delta_s^l V_m}{\Delta_{fus} H_m}$$

$$\because \Delta_{fus} H_m > 0, \therefore \frac{dT}{dp} \text{ 的符号由 } \Delta_s^l V_m \text{ 决定}$$

$$\Delta_s^l V_m = V_m^l - V_m^s \begin{cases} > 0, \quad \frac{dT}{dp} > 0 \Rightarrow T_f \text{ 随 } p_e \text{ 的增加而升高;} \\ < 0, \quad \frac{dT}{dp} < 0 \Rightarrow T_f \text{ 随 } p_e \text{ 的增加而降低} \end{cases}$$

例 2-6、已知常压 0℃ 附近冰及水的摩尔体积分别为 $0.01964 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol}$ 和 $0.01800 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol}$ ，冰的摩尔熔化焓为 6.029 kJ/mol ；常压 100℃ 附近水蒸气的摩尔体积为 $30.199 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol}$ ，水的摩尔汽化焓为 40.690 kJ/mol ；试求：0℃ 附近冰的熔点及 100℃ 附近水的沸点随压力的变化率。

例 2-6、解：

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T\Delta_s^l V_m}{\Delta_{fus} H_m} = -7.42 \times 10^{-8} \text{ K} \cdot \text{Pa}^{-1}$$

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T\Delta_l^g V_m}{\Delta_{vap} H_m} \approx \frac{TV_{m,g}}{\Delta_{vap} H_m} = 2.77 \times 10^{-4} \text{ K} \cdot \text{Pa}^{-1}$$

- 若滑冰时 60 kg 的人对冰面 (20mm²) 的压强约为 30 MPa，则冰点降约 -2.1℃；
- 昆明市海拔 2860m，大气压 72.530kPa，则沸点降至约 80℃；

4.3 理解理想液体混合物和理想稀溶液中各组分化学势的表达式

4.3.1 理想液态混合物中各组分化学势等温式

一定 T、p 下，气、液平衡时， $\mu_B(l, T, p) = \mu_B(g, T, p)$

$$\text{即: } \mu_B(l, T, p) = \mu_B(g, T, p) = \mu_B^\theta(g, T) + RT \ln \frac{p_B}{p^\theta}$$

$$\text{而: } p_B = p_B^* x_B; \quad (x_B: 0 \rightarrow 1)$$

$$\therefore \mu_B(l, T, p) = \mu_B^*(l, T, p) + RT \ln x_B;$$

$$\text{或: } \mu_B(l, T, p) = \mu_B^\theta(l) + RT \ln x_B;$$

$$\text{有: } \mu_B^\theta(l) = \mu_B^\theta(l, T, p^\theta) \approx \mu_B^*(l, T, p) = \mu_B^\theta(g, T) + RT \ln \frac{p_B^*}{p^\theta}$$



纯液体 B 在温度 T、p 时的化学势。

标准化学势——纯液体 B 在温度 T、p θ 时的化学势。

4.3.2 理想稀溶液中各组分的化学势等温式

①溶剂 A

$$\text{由: } \mu_A(l, T, p) = \mu_A(g, T, p) = \mu_A^\theta(g, T) + RT \ln \frac{p_A}{p^\theta}$$

$$\text{而: } p_A = p_A^* x_A; \quad (x_A \rightarrow 1)$$

$$\therefore \mu_A(l, T, p) = \mu_A^*(l) + RT \ln x_A;$$

$$= \mu_A^\theta(l) + RT \ln x_A;$$

$$\text{有: } \mu_A^\theta(l, T, p^\theta) \approx \mu_A^*(l) = \mu_A^*(l, T, p) = \mu_A^\theta(g, T) + RT \ln \frac{p_A^*}{p^\theta}$$



溶剂 A 的标准态化学势



处于溶液 T, p θ (p) 下的纯液体 A。

②溶质 B

$$1) \quad \mu_B(l, T, p) = \mu_B(g, T, p) = \mu_B^\theta(g, T) + RT \ln \frac{p_B}{p^\theta} \quad \text{而: } p_B = k_{x,B} x_B$$

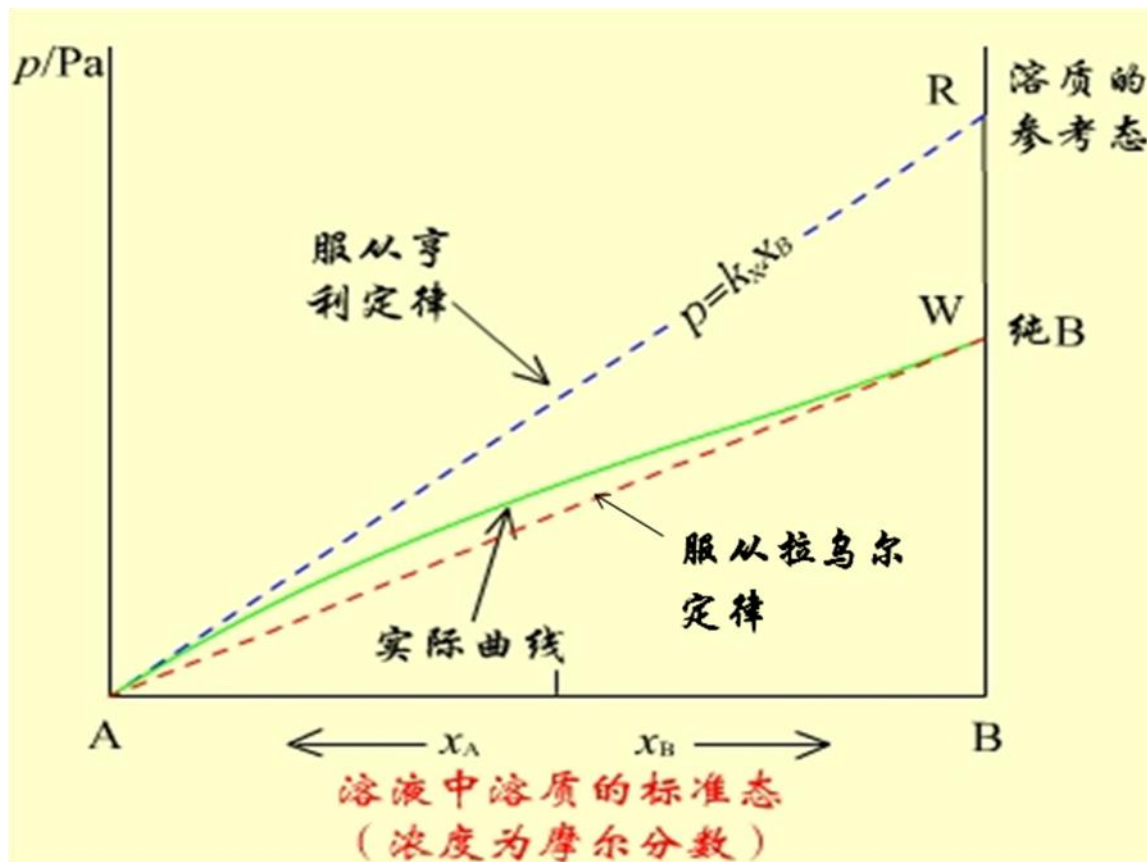
$$\therefore \mu_{B,x}(l, T, p) = \mu_{B,x}^\theta(l) + RT \ln x_B; \quad (x_B \rightarrow 0)$$

$$\text{其中: } \mu_{B,x}^\theta(l) = \mu_B^\theta(g) + RT \ln \frac{k_{B,x}}{p^\theta}$$



溶质 B 的标准化学势。

标准态：处于溶液 T, p^θ (p) 下的假想态纯液体 B (假想此时仍服从亨利定律)。



$$2) \quad \mu_B(l, T, p) = \mu_B(g, T, p) = \mu_B^\theta(g, T) + RT \ln \frac{p_B}{p^\theta}$$

$$\text{取: } p_B = k_{b,B} b_B$$

$$\therefore \mu_B(l) = \mu_{B,b}^\theta(l) + RT \ln \frac{b_B}{b^\theta} ; (b_B \rightarrow 0)$$

$$\text{其中: } \mu_{B,b}^\theta(l) = \mu_B^\theta(g) + RT \ln \frac{k_{b,B} \cdot b^\theta}{p^\theta}$$

溶质 B 的标准化学势。

标准态：溶液 T, p^θ (p) 下，在 $b_B = 1 \text{ mol/kg}$ 时，仍服从 Henry 定律的假想态 B。

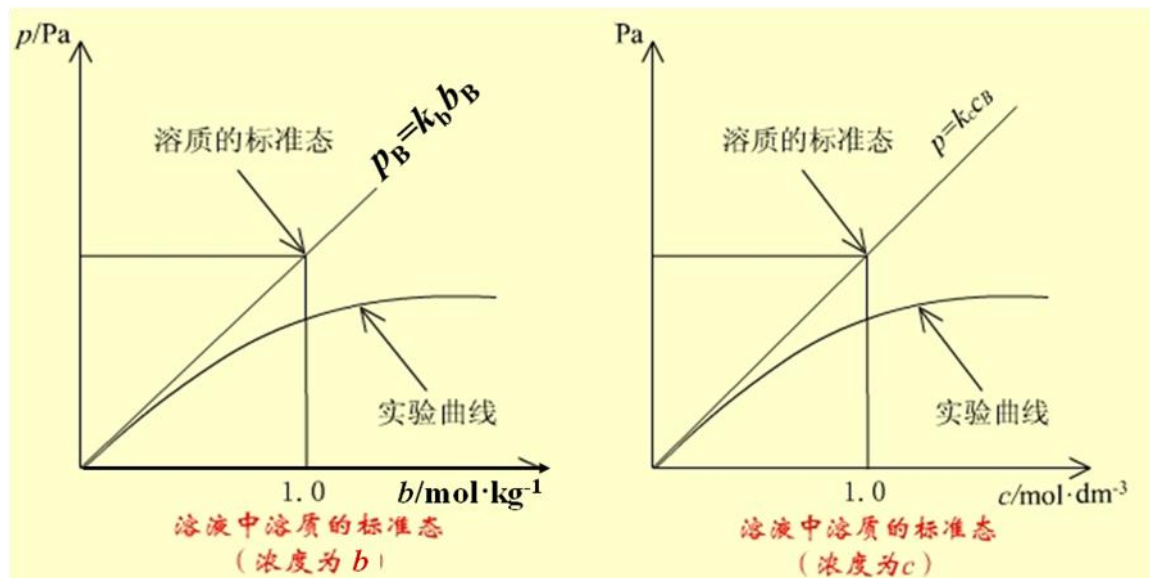
$$3) \quad \mu_B(l, T, p) = \mu_B(g, T, p) = \mu_B^\theta(g, T) + RT \ln \frac{p_B}{p^\theta} \text{ 取: } p_B = k_{c,B} c_B$$

$$\therefore \mu_B(l) = \mu_{B,c}^\theta(l) + RT \ln \frac{c_B}{c^\theta} ; (c_B \rightarrow 0)$$

$$\text{有: } \mu_{B,c}^\theta(l) = \mu_B^\theta(g) + RT \ln \frac{k_{c,B} \cdot c^\theta}{p^\theta}$$

溶质 B 的标准化学势。 $c^\theta = 1 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$

标准态：溶液 T, p^θ (p) 下，在 $c_B = 1 \text{ mol/dm}^{-3}$ 时，仍服从 Henry 定律的假想态液体 B。



4.4 理解并掌握形成理想液体混合物过程热力学函数变的计算方法

以二元体系为例，一定 T, p 下，纯组分混合为理想液态混合物时：

$$\Delta_{\text{mix}} Z = Z_2 - Z_1 = \sum n_B Z_B - \sum n_B Z_{m,B}$$

$$\text{由： } \mu_B = \mu_B^\theta(T, p) + RT \ln x_B$$

① 混合吉布斯函数 (变) $\Delta_{\text{mix}} G$

$$\because G_B = \mu_B; \quad G_{m,B} = \mu_B^\theta$$

$$\begin{aligned} \therefore \Delta_{\text{mix}} G &= \sum n_B G_B - \sum n_B G_{m,B} \\ &= RT \sum n_B \ln x_B = nRT \sum x_B \ln x_B < 0 \end{aligned}$$

$$\text{或： } \Delta_{\text{mix}} G_m = RT \sum x_B \ln x_B < 0 \quad (4-4-3)$$

结论：定 T 定 p 下混合成理想液体混合物为自发过程

$$\text{由： } \mu_B = \mu_B^\theta(T, p) + RT \ln x_B$$

$$\Delta_{\text{mix}} G = nRT \sum x_B \ln x_B$$

② 混合熵 $\Delta_{\text{mix}} S$

$$\Delta_{\text{mix}} S = \left[\frac{\partial(\Delta_{\text{mix}} G)}{\partial T} \right]_p = -nR \sum x_B \ln x_B > 0$$

(4-4-4)

$$\text{或: } \left(\frac{\partial \mu_B}{\partial T} \right)_p = -S_B \therefore S_B = S_{m,B} - R \ln x_B$$

③混合焓 $\Delta_{\text{mix}}H$

$$\Delta_{\text{mix}}H = \Delta_{\text{mix}}G + T\Delta_{\text{mix}}S = 0$$

$$\text{即: } H_B = H_{m,B}$$

④混合体积 $\Delta_{\text{mix}}V$

$$\Delta_{\text{mix}}V = \left[\frac{\partial(\Delta_{\text{mix}}G)}{\partial p} \right]_T = 0$$

$$\text{即: } V_B = V_{m,B}$$

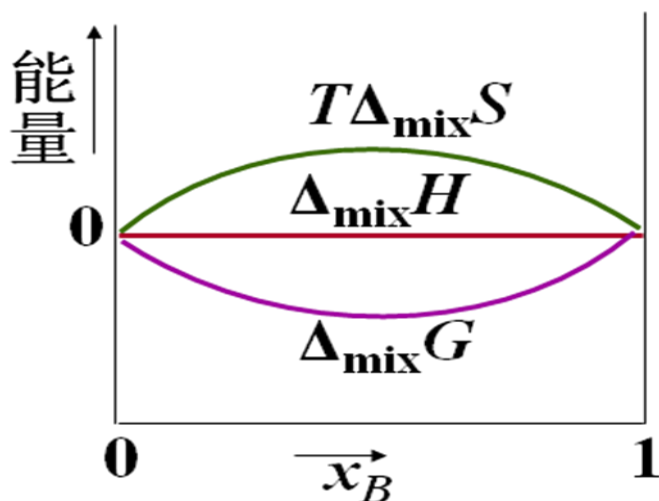


图 理想溶液 能量-组成图

4.5 掌握 Raoult 定律、Henry 定律等相平衡规律的简单计算 (如蒸汽压下降、凝固点降低等)

拉乌尔定律及亨利定律——一定温度下，稀溶液的液、气平衡时，液相组成与气相分压的关系。

理想稀溶液 溶剂服从拉乌尔 (Raoult) 定律

{
溶质服从亨利 (Henry) 定律

4.5.1 拉乌尔定律

大量实验表明，一定温度下，对于稀溶液中溶剂 A 的饱和蒸气压 p_A ，与溶液中 A 的摩尔分数 x_A 成正比，即：

$$p_A = p_A^* x_A \text{ 或 } p_A = p_A^* (1 - \sum x_B); \quad (x_A \rightarrow 1)$$

p_A^* : T 温度下纯 A 的饱和蒸汽压；且 $p_A < p_A^*$

4.5.2 亨利定律

实验表明：对于恒温 T 下，稀溶液中溶质 B，当与之平衡的气相分压 p_B 不很大时有：

$$p_B = k_{x,B} x_B; \quad (x_B \rightarrow 0)$$

$$\text{或: } p_B = k_{b,B} b_B; \quad (b_B \rightarrow 0)$$

$$p_B = k_{c,B} c_B; \quad (c_B \rightarrow 0)$$

$k_{x,B}$ ($k_{b,B}$ 、 $k_{c,B}$) — 亨利系数 ($k_{x,B} \neq k_{b,B} \neq k_{c,B}$)，一定温度压力下与溶剂、溶质及组成表示的选择有关。

注：亨利定律的使用，要求 B 组分在气、液两相有相同的存在形态(无解离、无聚合)。

4.5.3 两个定律的对比

适用对象不同；比例系数不同；组成标度不同。

例 4-3、20℃ 下 HCl (B) 溶于苯 (A) 达平衡。当气相中 HCl 分压为 101.325kPa 时，溶液中 HCl 的摩尔分数为 0.0425。已知 20℃ 苯的饱和蒸汽压为 10.011kPa。求 20℃ 时 HCl 与苯蒸气的总压为 101.325kPa 时，苯中溶解 HCl 的摩尔分数。

解： $p_{\text{总}} = p_{\text{苯}} + p_{\text{HCl}}$



溶剂服从 Raoult 定律: $p_{\text{苯}} = p_{\text{苯}}^* (1 - x_{\text{HCl}})$

解得: $x_{\text{HCl}} = 0.0385$

4.6 理解相律的意义：掌握单组分体系和二组分体系典型相图的特点

4.6.1 相率

$$F = (S - R - R') - P + 2$$

$$\mathbf{F} = \mathbf{C} - \mathbf{P} + \mathbf{2} \text{——吉布斯相律}$$

C——组分数（独立组分数）

讨论：普适于任何相平衡体系；

$P_{\min}=1$, $F_{\min}=0$;

固定C时，P增加一个，F减少一个；

固定P时，C增加一个，F增加一个；

对于常压下凝聚态系统： $F = C - P + 1$

4.6.2 单组分（纯物质）系统的相平衡

对于： $F = C - P + 2$ ，当 $C=1 \Rightarrow F=3-P$

P	1	2	3
F	2	1	0

(T, p) 皆独立

T, p 皆不独立有定值

$T=T(p)$ 或 $p=p(T)$ ； T, p 仅有一个独立

4.6.3 纯组分系统的相图

- 相图绘制：根据 $C=1$ $F_{\max}=2$ ，即 $T-p$ 一一对应
- 相图分析——点、线、面分析，以水为例
 - ①线—两相线： $F=1$ ，OA、OB、OC(OD)；
 - ②点—三相点， $F=0$ ，O：0.00989℃，0.611kPa；
 三相点非冰点：压力的变化导致降温 0.00748℃；
 组成的变化导致降温 0.00241℃；
 - ③面—单相面： $F=2$ ，气、液、固；
- 相图利用：点—状态；线—变化过程

4.6.4 二组分体系典型相图

$$C=2 \text{ 时}, F = 2 - P + 1 = 3 - P$$

P	1	2	3
F	2	1	0

1. 完全互溶双液系相平衡及相图

1) 完全互溶双液系相平衡及相图——一定温的 $p-x$ 图

①相图绘制：根据拉乌尔定律得液相线；根据分压定律得气相线

②相图分析：点、线、面；

杠杆规则；

恒组成变压过程；1.

2) 完全互溶双液系相平衡及相图——一定压 $T-x$ 图

①相图绘制(实验)；

②相图分析：

气相线—露点线，液相线—泡点线，与纯物质不同，对于溶液，一定压力下：露点 \neq 泡点；

③杠杆规则；

④相图利用：

蒸馏、精馏分离；

⑤对拉乌尔定律的正负偏差——形成最低或最高共沸物：

对拉乌尔定律具较大正偏差 形成最低共沸物相图 如水-乙醇，

对拉乌尔定律具较大负偏差 形成最高共沸物相图 如丙酮-氯仿体系；

2. 形成部分互溶双液系

1) 具最高临界溶解温度系统 如水-苯酚相图

①相图绘制——溶解度曲线

②相图分析——帽型曲线

③相图利用

2) 具有最低临界溶解温度 如水-三乙基胺相图

3) 既具最高又具最低临界溶解温度 如水-烟碱

4) 无最高又无最低临界溶解温度 如水-乙醚

5) 溶解度受温度影响的讨论：

①溶解度随温度升高而增大——熵效应(热效应较小)

②溶解度随温度升高而降低——氢键作用

3. 二元固液系的相平衡

对于固液平衡体系相图：定压 $T-x$ 图

1) 相图绘制：

▲热分析法：熔点随组成的变化，用于合金系。

- ①配制样品系列；
- ②使样品熔融；
- ③绘制冷却曲线：温度-时间曲线；
- ④根据冷却曲线绘制相图；

▲溶解度法：溶解度随温度的变化，用于水盐系；

2) 固相完全不互溶的固液平衡相图的绘制及分析

合金系——热分析法绘制相图

①相图分析： $F = C - P + 1$

②杠杆规则

盐-盐系：形成稳定化合物 $F = C - P + 1$

水-盐系（溶解度法绘制相图）： $F = C - P + 1$

3) 形成完全互溶固溶体相图

4) 形成部分互溶固溶体相图

区域熔炼法

第五章 化学平衡

5.1 明了热力学标准平衡常数的定义，会用热力学数据计算标准平衡常数

5.1.1 平衡常数的热力学推导

即： $\Delta_r G_m^\theta = -RT \ln K_p^\theta \quad \because \Delta_r G_m^\theta = G(T) \quad \therefore K_p^\theta = K(T)$

K^θ 为热力学平衡常数或标准平衡常数。

推广至任何反应体系： $\Delta_r G_m^\theta = -RT \ln K^\theta$

关于 K^θ 的几点说明：标准平衡常数 K^θ 量纲为 1，有别于实验 K ；

标准平衡常数 K^θ 为平衡位置的标志，反应程度的量度。

5.1.2 平衡常数的计算

1. 实验测量法

$$K_p = \prod (p_B)_{eq}^{\nu_B} \quad \text{或} \quad K_c = \prod (c_B)_{eq}^{\nu_B}$$

2. 热力学算法:

① 标准生成 Gibbs 函数法:

$$\Delta_r G_m^\theta(T) = \sum \nu_B \Delta_f G_B^\theta(T) = -RT \ln[K^\theta(T)]$$

② 标准熵法

$$\Delta_r G_m^\theta(T) = \Delta_r H_m^\theta(T) - T \Delta_r S_m^\theta(T) = -RT \ln[K^\theta(T)]$$

③ 组合法

$$\text{若反应: (3) = (1) + (2) ; } K_3^\theta = K_1^\theta \cdot K_2^\theta$$

5.2 理解并掌握 Van't Hoff 等温方程及等压方程的含义及其应用，能够分析和计算各种因素对化学反应平衡组成的影响（如系统的温度、浓度、压力和惰性气体等）

5.2.1、等温方程式

1. 温方程式的含义

$$\Delta_r G_m = RT \ln \frac{J}{K^\theta} \leq 0 \text{ 自发平衡}$$

对理气反应: $J_p = \prod_B (p_B / p^\theta)^{\nu_B} \rightarrow$ 分压商

对溶液反应: $J_c = \prod_B (c_B / c^\theta)^{\nu_B} \rightarrow$ 浓度商

或: $J_a = \prod_B (b_B / b^\theta)^{\nu_B} \rightarrow$ 浓度商

方程表明:

① $J / K^\ominus = 1$ 时， $\Delta_r G_m = 0$ ，反应系统处于平衡态；

② $J / K^\ominus \neq 1$ 时， $\Delta_r G_m \neq 0$ ，反应系统偏离平衡态；

③ 改变系统 J 值，系统偏离平衡态，将引起平衡移动

当 $J < K^\ominus$ ， $\Delta_r G_m < 0$ ，反应正向自发；

当 $J > K^\ominus$ ， $\Delta_r G_m > 0$ ，反应逆向自发；

2. 对等温方程式的应用

浓度、总压的变化，以及加入局外气体仅改变反应系统所处状态，而不改变平衡位置，即使 $J \neq K$ 。当系统偏离平衡态时，将自发向平衡位置移动。

3. 各因素的影响

① 浓度（或分压）的影响

改变反应物或产物的浓度（或分压），则 J 值变化，平衡移动。

② 总压的影响分析

对理想气体反应

$$J = \prod (p_B^{\nu_B}) = \prod [(y_B p)^{\nu_B}] = \left(\prod y_B^{\nu_B} \right) \cdot p^{\sum \nu_B}$$

p 总的变化，不改变 K^\ominus ，只改变 J 值，引起平衡移动。

$$\sum_B \nu_B \begin{cases} > 0, \text{定温 } p \text{ 增大时, } J \text{ 增大, 平衡逆移;} \\ < 0, \text{定温 } p \text{ 增大时, } J \text{ 减小; 平衡正移} \\ = 0, \text{定温 } p \text{ 增大或减小时 } J \text{ 不变, 平衡不移} \end{cases}$$

或由 $K_p = K_y p^{\sum \nu_B}$ $\ln K_y = \ln \frac{K_p}{p^{\sum \nu_B}}$ ，而 K_p 与 p 无关

$$\left[\frac{\partial (\ln K_y)}{\partial p} \right]_T = - \frac{\sum \nu_B}{p};$$

$$\sum_B \nu_B \begin{cases} > 0, \text{变化率为负, 定温 } p \text{ 增大时 } K_y \text{ 减小} \\ < 0, \text{变化率为正, 定温 } p \text{ 增大时 } K_y \text{ 增大;} \\ = 0, \text{定温 } p \text{ 增大或减小时 } K_y \text{ 不变;} \end{cases}$$

③ 局外气体的影响分析

对定温定压理想气体反应

$$J = \prod_{\text{B}} (p_{\text{B}} / p^{\ominus})^{\nu_{\text{B}}} = \prod_{\text{B}} y_{\text{B}}^{\nu_{\text{B}}} (p / p^{\ominus})^{\sum \nu_{\text{B}}} = \prod_{\text{B}} n_{\text{B}}^{\nu_{\text{B}}} (p / \sum n_{\text{B}} p^{\ominus})^{\sum \nu_{\text{B}}}$$

$$\sum_{\text{B}} \nu_{\text{B}} \begin{cases} > 0, \sum n_{\text{B}} \text{ 增加时, } J \text{ 减小, } J < K^{\ominus} \text{ 时, 正移;} \\ < 0, \sum n_{\text{B}} \text{ 增加时, } J \text{ 增大, } J > K^{\ominus} \text{ 时, 逆移。} \\ = 0, \sum n_{\text{B}} \text{ 改变时, } J \text{ 不变, 对平衡无影响;} \end{cases}$$

或由
$$\left[\frac{\partial (\ln K_n)}{\partial n} \right]_{T, p} = \frac{\sum \nu_{\text{B}}}{n}$$

K_n 随 n 的变化取决于 $\sum \nu_{\text{B}}$ 的正或负

5.2.2 化学反应等压方程式

1. 等压方程式的含义

改变温度将引起 K^{\ominus} 的改变，即平衡位置的改变。有热力学方程可得化学反应等压方程式 (Van't Hoff 等压方程式)

$$\frac{d(\ln K^{\ominus})}{dT} = \frac{\Delta_{\text{r}} H_{\text{m}}^{\ominus}}{RT^2}$$

2. 等压方程式的应用

该式表明温度对于标准平衡常数的影响与反应的标准摩尔反应焓有关。

3. 影响因素的分析

$\Delta_{\text{r}} H_{\text{m}}^{\ominus}$ 的符号将决定 K^{\ominus} 随 T 变化的方向。

$$(1) \Delta_{\text{r}} H_{\text{m}}^{\ominus} > 0 \text{ (定压吸热)} \Rightarrow \frac{d(\ln K^{\ominus})}{dT} > 0: T \text{ 升高 } K^{\ominus} \text{ 增加}$$

$$(2) \Delta_{\text{r}} H_{\text{m}}^{\ominus} < 0 \text{ (定压放热)} \Rightarrow \frac{d(\ln K^{\ominus})}{dT} < 0: T \text{ 升高 } K^{\ominus} \text{ 减小}$$

(3) $\Delta_r H_m^\ominus$ 的大小将决定 K^\ominus 随 T 变化的程度，即 $|\Delta_r H_m^\ominus|$ 愈大， K^\ominus 受 T 的影响愈大。

在温度变化范围不大时，设反应焓变为常数。

对方程积分

$$\text{得: } \ln K^\ominus = -\frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT} + C \text{ 或 } \lg K^\ominus = -\frac{\Delta_r H_m^\ominus}{2.303RT} + B$$

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

由于
$$\ln K^\ominus(T) \approx -\frac{\Delta_r H_{m,298K}^\ominus}{RT} + \frac{\Delta_r S_{m,298K}^\ominus}{R}$$

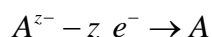
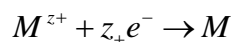
注： T 变化范围大或需精确计算时，需代入 $\Delta_r H_m^\ominus(T)$ 、 $\Delta_r S_m^\ominus(T)$ 与 T 关系——(Kichoff) 定律

得
$$\ln K^\ominus(T) = -\frac{\Delta_r H_m^\ominus(T)}{RT} + \frac{\Delta_r S_m^\ominus(T)}{R}$$

第六章 电化学

6.1 法拉第定律

在电极界面上发生化学变化物质的质量与通入的电量成正比。



$$Q \propto \xi$$

$$Q = z F \cdot \xi = z F \frac{\Delta n_B}{V_B} = z F \frac{m_B}{V_B M_B}$$

F —法拉第常数：在数值上等于 1 mol 电子的电量。

$$F = L \cdot e = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \times 1.6022 \times 10^{-19} \text{ C}$$

$$= 96484.6 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\approx 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$$

6.2 离子的平均活度和平均活度系数

对任意价型电解质 B:

$$M_{v_+} A_{v_-} = v_+ M^{z+} + v_- A^{z-}$$

令: $v = v_+ + v_-$ b_B $v_+ b_B$ $v_- b_B$

$$\begin{aligned}\mu_B &= \mu_B^\theta + RT \ln a_B \\ \mu_B &= \nu_+ \mu_+ + \nu_- \mu_- = \nu_+ \mu_+^\theta + \nu_- \mu_-^\theta + RT \ln \left(a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-} \right) \\ a_B &= a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-} \\ a_B &= a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-} = (\gamma_+ b_+ / b^\theta)^{\nu_+} (\gamma_- b_- / b^\theta)^{\nu_-} \\ &= (\gamma_+^{\nu_+} \gamma_-^{\nu_-}) [(b_+ / b^\theta)^{\nu_+} (b_- / b^\theta)^{\nu_-}]\end{aligned}$$

其中 a_B 是电解质溶液活度

定义：离子平均活度 $a_{\pm} \stackrel{\text{def}}{=} (a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-})^{1/\nu} \quad \nu = \nu_+ + \nu_-$

离子平均活度系数 $\gamma_{\pm} \stackrel{\text{d}}{=} (\gamma_+^{\nu_+} \gamma_-^{\nu_-})^{1/\nu}$

例 8-1-1: z-z 价型电解质 NaCl, ZnSO₄

$$a_B = a_{\pm}^{\nu} = (\nu_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-}) \gamma_{\pm}^{\nu} b_B^{\nu} = \gamma_{\pm}^2 b_B^2$$

1-2 (2-1) 价型电解质 Na₂SO₄, CaCl₂

$$a_B = a_{\pm}^{\nu} = (\nu_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-}) \gamma_{\pm}^{\nu} b_B^{\nu} = 4 \gamma_{\pm}^3 b_B^3$$

3-2 价型电解质 Al₂(SO₄)₃

$$a_B = a_{\pm}^{\nu} = (\nu_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-}) \gamma_{\pm}^{\nu} b_B^{\nu} = 108 \gamma_{\pm}^5 b_B^5$$

6.3 离子强度及强电解质溶液的离子互吸理论

离子强度：当浓度用质量摩尔浓度表示时，

$$I = \frac{1}{2} \sum b_B z_B^2$$

式中 b_B 是离子 B 的真实浓度 (若是弱电解质，应乘电离度)。I 的单位：mol · kg⁻¹
 德拜-休克尔极限定律：

强电解质稀溶液中离子平均活度系数

$$\lg \gamma_{\pm} = -A |z_+ z_-| \sqrt{I} \quad A \text{ 是与温度、溶剂有关的常数，水溶液的 } A \text{ 值可查表。如常}$$

温下：A=0.509 mol^{-1/2} · kg^{1/2}

该式只适用于强电解质的稀溶液 (理论值)。z 愈高，b 愈大，则 γ_{\pm} 偏离 1 愈多。

例 6-2-1 试用德拜-休克尔极限定律计算 25℃ 时，b=0.005mol/kg 的 ZnCl₂ 水溶

液中的 ZnCl₂ 离子平均活度系数及 ZnCl₂ 的活度。

$$\begin{aligned}\text{解：} I &= \frac{1}{2} \sum b_B z_B^2 = \frac{1}{2} [0.005 \times 2^2 + 0.01 \times (-1)^2] \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \\ &= 0.015 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}\end{aligned}$$

$$\lg \gamma_{\pm} = -A |z_+ z_-| \sqrt{I} = 0.509 \times 2 \times 1 \sqrt{0.015} = -0.1246$$

$$\gamma_{\pm} = 0.751$$

$$a_B = a_{\pm}^{\nu} = (1 \times 2^2) \gamma_{\pm}^3 \{b_B\}^3 = 2.1 \times 10^{-7}$$

6.4 可逆电池热力学

1. E 与 $\Delta_r G_m$ 、 $\Delta_r S_m$ 、 $\Delta_r H_m$

$$-W'_{r,m} = zFE = -\Delta_r G_m$$

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

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

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

2. E 与 K^θ 及电池电动势的 Nernst 方程

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

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\theta + RT \ln J \leq 0$$

$$E = E^\theta - \frac{RT}{zF} \ln J = E^\theta - \frac{RT}{zF} \ln \prod_B a_B^{\nu_B} \geq 0 \quad \text{自发平衡}$$

25°C 时:

$$E = E^\theta - \frac{RT}{zF} \ln J = E^\theta - \frac{0.05916 \text{ V}}{z} \lg \prod_B a_B^{\nu_B}$$

例: $\text{Pt} | \text{H}_2(p_1) | \text{HCl}(0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}) | \text{Cl}_2(p_2) | \text{Pt}$

电池反应: $\text{H}_2(p_1) + \text{Cl}_2(p_2) \rightarrow 2\text{H}^+(a_{\text{H}^+}) + 2\text{Cl}^-(a_{\text{Cl}^-}) \quad (1)$

$\xrightarrow{\hspace{2cm}} 2\text{HCl}(a) \quad (2)$

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

$$\prod_B a_B^{\nu_B} = \frac{a_{\text{H}^+}^2 a_{\text{Cl}^-}^2}{(p_{\text{H}_2}/p^\theta)(p_{\text{Cl}_2}/p^\theta)} = \frac{a_{\text{HCl}}^2}{(p_{\text{H}_2}/p^\theta)(p_{\text{Cl}_2}/p^\theta)}$$

$$a_{\text{HCl}}^2 = [(\nu_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-}) \gamma_{\pm}^2 (b/b^\theta)^2]^2 = \gamma_{\pm}^4 (b/b^\theta)^4$$

6.5 可逆电极的类型

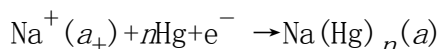
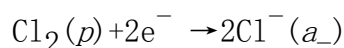
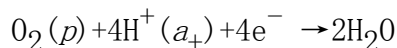
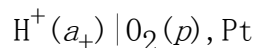
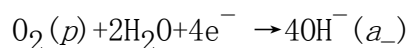
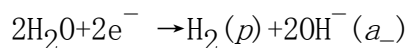
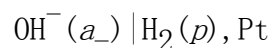
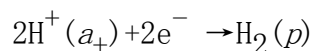
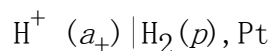
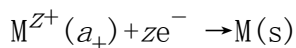
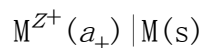
第一类电极: 金属与其阳离子组成的电极

气体电极

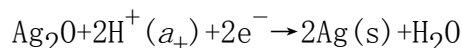
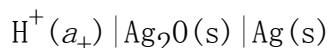
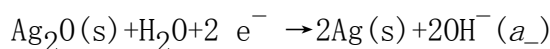
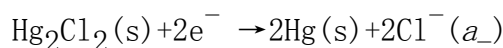
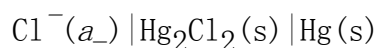
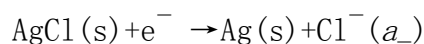
汞齐电极 (金属—汞合金—金属阳离子)

电极

电极反应

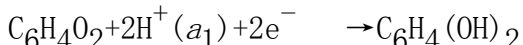
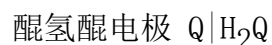
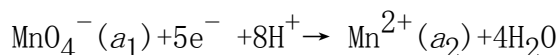
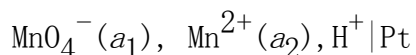
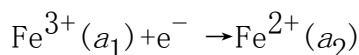
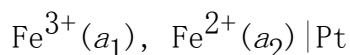
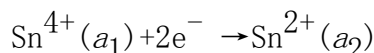


第二类电极： 金属-难溶盐及其阴离子组成的电极
 金属-氧化物电极及其 $H^+(OH^-)$ 组成的电极
 电极 电极反应

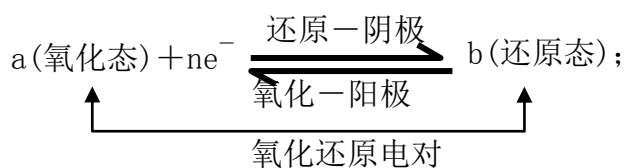


第三类电极： 氧化-还原电极
 电极

电极反应



6.6 电极电势的 Nernst 方程



对电极反应有： $-\Delta_r G_m = zFE$

版权所有，请勿用于商业用途

$$E_{(氧化态/还原态)} = E_{(氧化态/还原态)} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a(\text{还原态})}{a(\text{氧化态})}$$

360° 大班荣誉出品 | 第六章 电化学

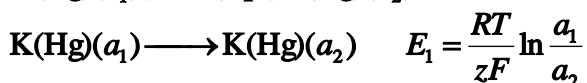
如甘汞电极： $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Hg}(\text{s}) + 2\text{Cl}^-(\text{a}_-)$

$$E_{(\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg})} = E_{(\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg})}^\theta - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cl}^-}^2$$

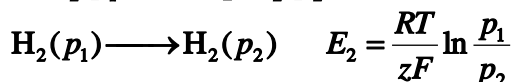
6.7 浓差电池

1. 单液电极浓差电池：

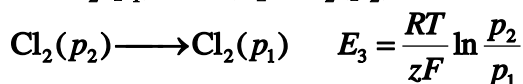
(1) $\text{K}(\text{Hg})(a_1) | \text{KCl}(\text{aq}) | \text{K}(\text{Hg})(a_2)$



(2) $\text{Pt} | \text{H}_2(p_1) | \text{HCl}(\text{aq}) | \text{H}_2(p_2) | \text{Pt}$

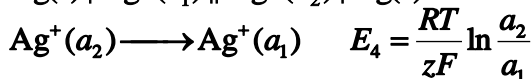


(3) $\text{Pt} | \text{Cl}_2(p_1) | \text{HCl}(\text{aq}) | \text{Cl}_2(p_2) | \text{Pt}$



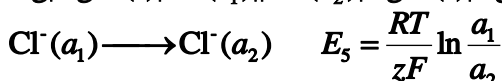
2. 双液电极浓差电池：

(1) $\text{Ag}(\text{s}) | \text{Ag}^+(a_1) || \text{Ag}^+(a_2) | \text{Ag}(\text{s})$



阳离子转移

(2) $\text{Ag} | \text{AgCl}(\text{s}) | \text{Cl}^-(a_1) || \text{Cl}^-(a_2) | \text{AgCl}(\text{s}) | \text{Ag}$



阴离子转移

浓差电池的特点：

电池标准电动势 $E^\theta = 0$

电池净反应不是化学反应，仅仅是某物质从高压到低压或从高浓度向低浓度的迁移。

6.8 电池电动势和电极电势的应用

1. 求反应的 $\Delta_r G_m$ 、 $\Delta_r S_m$ 、 $\Delta_r H_m$ 和 K^θ

测定： E E^θ $(\partial E / \partial T)_p$

$$\Delta_r G_m = -zFE = W'_r$$

$$\Delta_r S_m = zF(\partial E / \partial T)_p$$

$$Q_r = T\Delta_r S_m = zFT(\partial E / \partial T)_p$$

$$\Delta_r H_m = \Delta_r G_m + T\Delta_r S_m = -zFE + zFT(\partial E / \partial T)_p$$

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

$$\ln K^\theta = \frac{-zFE^\theta}{RT}$$

2. 判断反应方向

$$\Delta_r G_m = -zFE = -zF(E_{\text{右}} - E_{\text{左}}) \leq 0$$

吉布斯自由能小于零时反应自发进行，等于零时反应处于平衡状态。

3. 求溶液的 PH (25 摄氏度)

醌·氢醌电极

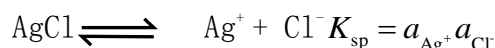
摩尔甘汞电极 || 醌·氢醌 | Pt

$$\begin{aligned} E &= E_{\text{Q}/\text{H}_2\text{Q}}^\theta - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{H}_2\text{Q}}}{a_{\text{Q}} \cdot a_{\text{H}^+}^2} - E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}} \\ &= 0.6993 \text{ V} - 0.2801 \text{ V} - \frac{0.05916 \text{ V}}{2} (-\lg a_{\text{H}^+}^2) \\ &= 0.4192 \text{ V} - 0.05916 \text{ V} \times \text{pH} \end{aligned}$$

- pH < 7.1 下使用。当 pH > 7.1 时，E 为负值。
- pH > 8.5 时，氢醌酸式解离，并易发生氧化。
- 醌-氢醌为等分子复合物，溶解度很小，用量不可太多。

4. 求难溶盐的溶度积 K_{sp}

例 6-2：求 25℃ AgCl 的 K_{sp}



电池为：Ag | Ag⁺ || Cl⁻ | AgCl | Ag

反应平衡时，ΔG=0：RT ln K_{sp} = -Δ_rG_m⁰ = zFE⁰

$$\begin{aligned} 25^\circ\text{C} \quad \ln K_{\text{sp}} &= \frac{zFE^\theta}{RT} = \frac{zF(E_{\text{右}}^\theta - E_{\text{左}}^\theta)}{RT} \\ &= \frac{1 \times 96500(0.2223 - 0.7996)}{8.314 \times 298.15} = -22.47 \\ &= 1.736 \times 10^{-10} \end{aligned}$$

5. 求电解质溶液的 a、γ_±

例 6-3：求 25℃ b=0.01 mol · kg⁻¹ ZnSO₄ 溶液的 a、γ_±

设计电池：Zn | ZnSO₄(γ_±, b) | PbSO₄(s) | Pb(s)

电池反应：Zn + PbSO₄(s) ⇌ Zn²⁺ + SO₄²⁻ + Pb(s)

$$E = E_{\text{PbSO}_4/\text{Pb}}^\theta - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\theta - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{ZnSO}_4}$$

$$= -0.356 \text{ V} - (-0.763 \text{ V}) - \frac{0.05916 \text{ V}}{2} \ln(\gamma_{\pm} b / b^{\ominus})^2$$

$$= 0.407 \text{ V} - 0.05916 \text{ V} \lg(\gamma_{\pm} b / b^{\ominus})$$

例 6-4：求 335℃ Sn-Bi ($x_{\text{Sn}}=0.80$) 液态合金中 Sn 的 a 、 γ

设计电池： $\text{Sn}(1) | \text{Sn}^{2+}(\text{纯 SnCl}_2 \text{ 熔盐}) | \text{Sn-Bi} (x_{\text{Sn}}=0.80)$

电池反应： $\text{Sn}(1) \rightleftharpoons \text{Sn-Bi} (x_{\text{Sn}}=0.80)$

$$E = -\frac{RT}{zF} \ln a_{\text{Sn-Bi}}$$

实验测得 335℃ 时电池的 $E=5.40 \text{ mV}$ ，则

$$a_{\text{Sn-Bi}} = \exp\left(-\frac{zFE}{RT}\right) = 1.23$$

$$\gamma_{\text{Sn-Bi}} = \frac{a_{\text{Sn-Bi}}}{x_{\text{Sn-Bi}}} = 1.54$$

6.9 电极极化

在有电流通过时，随着电极上电流密度的增加，电极电势值对平衡值的偏离也愈来愈大，这种对平衡电势的偏离称为电极的极化。

电极极化使阴极电势降低，阳极电势升高。即：

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

$$E_{\text{阳}} = E_{\text{阳,平}} + \eta(\text{阳})$$

$$\Delta E(\text{不可逆}) = \eta(\text{阴}) + \eta(\text{阳})$$

1. 浓差极化：由离子迁移的迟缓性，即由 $v(\text{离子迁移}) < v(\text{电极反应})$ 引起电极附近溶液与体相溶液间产生浓度梯度，引起的电极电势的改变称为浓差极化。

用搅拌和升温的方法可以减少浓差极化，

2. 电化学极化：由电极反应的迟缓性，即 $v(\text{电极反应}) < v(\text{电子迁移})$ 或某一中间步骤反应速率较慢，而引起的极化现象称为电化学极化。气体电极明显。

塔菲尔(Tafel)经验公式：

$$\eta = a + b \lg j$$

式中 j 是电流密度， a 是单位电流密度时的超电势值，与电极材料、表面状态、溶液组成和温度等因素有关； b 在常温下一般等于 0.050 V 。

第七章 界面现象

7.1 比表面吉布斯函数和表面张力

1. 比表面吉布斯函数

表面功：克服内部引力形成新表面所做的功。为非体积功。

$$\text{显然：} \delta W' \propto dA_s$$

对于定温定压、可逆过程： $dG_{T,p} = \delta W'_r = \gamma \cdot dA_s$

$$\therefore \gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial A_s} \right)_{T,p,n} \text{——比表面吉布斯函数}$$

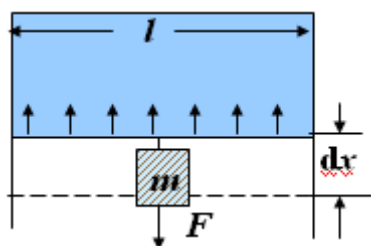
物理意义：定温定压、定组成下，增加 dA_s 表面积所引起系统 Gibbs 函数的增量。
 单位： $\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$

$$\text{积分：} \int_{G_{\text{体}}}^{G_{\text{体}}+G_{\text{表}}} dG = \int_0^{A_s} \gamma dA_s \quad G_{\text{表}} = \gamma A_s$$

$$\therefore \gamma = G_{\text{表}} / A_s$$

单位面积上的分子比同量内部分子过剩的 Gibbs 能。

2. 表面张力



表面功：

$$\begin{aligned} \delta W'_r &= F dx \\ &= \gamma \cdot dA_s = \gamma \cdot 2l dx \end{aligned}$$

$$\gamma = \frac{F}{2l}$$

单位： N/m

物理意义：沿着与界面相切的方向，垂直作用在界面任意单位长度线段上的界面紧缩力。

注：(1) $\gamma \neq$ 液体内部的拉力；

(2) 表面张力与比表面吉布斯能是同一物理量的不同表述。

影响界面张力的因素：

① γ 随分子间作用力的增强而增大。一般有：

γ (金属键) $>$ γ (离子键) $>$ γ (极性键) $>$ γ (非极性键)

② 定压升温，密度减小，分子间作用力减小， γ 减小。例外：铸铁、钢、铜及其合金，某些硅酸盐、炉渣等。

③ 定温加压 γ 将降低。这是由于定温加压时气体密度增加，同时气体更多地被液面吸附，且气体在液体中的溶解度也增大。

④ 一般 γ (l-g)、 γ (l-l) 易测；而 γ (s-g)、 γ (s-l) 难测，可依半经验公式计算。一定温度下有： γ (s-g) \gg γ (l-g)。

7.2 界面现象热力学

以 Gibbs 函数为判据，对多组分且组成可变、含一个确定相界面的封闭系：

$G = G(T, p, n_1, n_2 \cdots n_k, A_s)$ 使： $G = G(\text{体相}) + G(\text{界面})$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{\alpha} \sum_B \mu_{B(\alpha)} dn_{B(\alpha)} + \gamma dA_s$$

定温定压恒组成时： $dG(\text{体相})=0$ $dG = \gamma dA$

界面张力也改变时：

$$dG = dG(\text{界面}) = d(\gamma A_s) = \gamma dA_s + A_s d\gamma$$

讨论： $dG = dG(\text{界面}) = d(\gamma A_s) = \gamma dA_s + A_s d\gamma$

(1) γ 一定时： $\gamma dA_s < 0$ 时为自发。即 γ 一定的体系 (T, p, n_B 亦确定)，表面积减小的方向为自发方向；如小液滴的自发合并长大。

(2) A_s 一定时： $A_s d\gamma < 0$ 时为自发。即 A_s 一定的体系 (T, p, n_B 亦确定)，表面张力减小的方向为自发方向；如吸附现象。

(3) γ 、 A_s 皆可变时， $\gamma dA_s + A_s d\gamma < 0$ 时为自发。

如润湿现象

讨论：定 T 、定 p 、组成恒定的分散过程热力学

Gibbs 函数变： γ 恒定时积分 $\int_{G_1}^{G_2} dG = \int_{A_1}^{A_2} \gamma dA_s$
 $\Delta G = \gamma \cdot \Delta A_s$ ΔA_s 增加时， ΔG 增大， \therefore 为非自发。

分散过程的熵变：

$$\Delta S = - \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_{p,n} = - \Delta A_s \left(\frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_{p,n} \quad \gamma \text{ 随 } T \text{ 的变化率为负，当 } \Delta A_s \text{ 增加时，} \Delta S \text{ 增大。}$$

分散过程的焓变：

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S = \Delta A_s \left[\gamma - T \left(\frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_{p,n} \right]$$

ΔA_s 增加， ΔG 、 ΔS 皆增大， ΔH 亦增大

7.3 弯曲界面的附加压力

平面液体：

表面张力的合力为零。

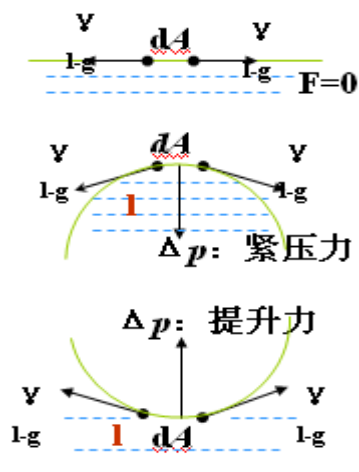
表面张力的合力指向液体外部。 $P_1 = P_g - \Delta P$

凸面液体：

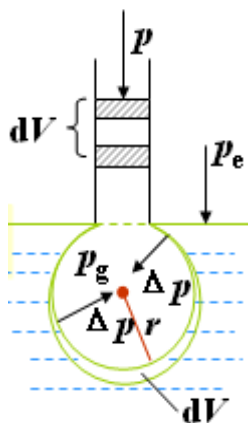
表面张力的合力指向液体内部。 $P_1 = P_g + \Delta P$

ΔP

凹面液体：



7.4 拉普拉斯(Laplace)方程



如一个在液面形成的气泡(忽略深度):

$$p_g = p_e + \Delta p \text{ 或 } \Delta p = p_g - p_e$$

$$\text{推动活塞对气泡做压缩 } -\delta W_1 = p_g dV$$

$$\text{气泡膨胀 } dV: \delta W_2 = -p_e dV$$

$$\text{净功: } \delta W = \delta W_1 + \delta W_2 = (p_g - p_e) dV = \gamma dA_s$$

$$dV = d\left(\frac{4}{3}\pi r^3\right) = 4\pi r^2 dr; \quad dA_s = d(4\pi r^2) = 8\pi r dr$$

$$\therefore \Delta p = \frac{2\gamma}{r} \quad \text{当为皂泡时 } \Delta p = \frac{4\gamma}{r}$$

可见: $\Delta p \propto \gamma$, $\Delta p \propto 1/r$

γ 一定时, r 减小, Δp 增加; $r \rightarrow \infty$ 时 $\Delta p \rightarrow 0$

7.5 分散度对物质性质的影响

1. 分散度对液体饱和蒸汽压的影响

—Kelvin 方程及过饱和蒸气、过冷液体

定 T 下, 质量为 dg 的液体从小液滴 \rightarrow 大液滴: $dg = \rho dV$

$$dA_s = d(4\pi r^2) = 8\pi r dr \quad dV = d\left(\frac{4}{3}\pi r^3\right) = 4\pi r^2 dr$$

$$dA_s = dA_{s,r_1} + dA_{s,r_2} = \frac{2dg}{\rho} \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2}\right)$$

$$dG_s = \gamma dA_s = \frac{2\gamma dg}{\rho} \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2}\right)$$

另设质量为 dg 的液体从小液滴蒸发 \rightarrow 扩散(dG) \rightarrow 凝结大液滴:

$$d(dG) = dV \cdot dp = RTdn/p \cdot dp = dgRT/M \cdot d \ln p$$

$$dG = \frac{dg}{M} RT \ln \frac{p_{r_2}}{p_{r_1}} \quad dG_s = dG$$

$$\ln \frac{p_{r_2}}{p_{r_1}} = \frac{2\gamma M}{RT\rho} \left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1} \right) \quad \text{Kelvin 方程}$$

对于确定的液体，一定温度下，液滴的饱和蒸汽压是 r 的函数。

$$\text{对 } \ln \frac{p_{r_2}}{p_{r_1}} = \frac{2\gamma M}{RT\rho} \left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1} \right) \quad \text{的讨论:}$$

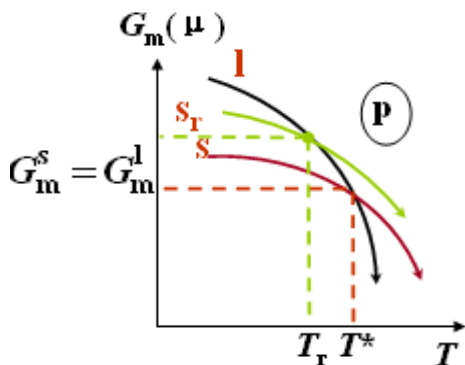
当 $r_1 \rightarrow \infty$ 时，即为平面液体，则 $p_{r1} \rightarrow p^*$

$$\ln \frac{p_r}{p^*} = \frac{2\gamma M}{RT\rho} \cdot \frac{1}{r} = \frac{2\gamma V_m}{RT} \cdot \frac{1}{r}$$

液滴或凸液面， $r > 0$ ， $p_r > p^*$

气泡或凹液面， $r < 0$ ， $p_r < p^*$

2. 分散度对结晶影响的热力学分析



同理可分析其它新相生成问题(如过冷及过饱和现象)
 \therefore 新结晶相难以生成

$$\left(\frac{\partial G_m}{\partial T} \right)_p = -S_m < 0$$

$$\text{而 } S_m^l > S_m^s$$

相交时固-液平衡: $T = T^*$

$T < T^*$ 时: $G_m^s < G_m^l \therefore$ 固相稳定

$T > T^*$ 时: $G_m^l < G_m^s \therefore$ 液相稳定

对于新生半径为 r 的微小晶粒:

$$T = T^* \text{ 时, } G_{m,r}^s = (G_m^s + G_{S,m}^s) > G_m^l$$

3. 过热液体现象

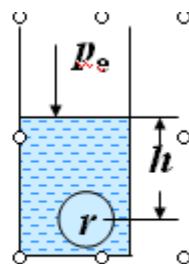
当平面液体加热至 $p^* = p_e$ 时，液体沸腾。

但对液体中的初生小气泡：

如图有：
$$p_g = p_e + \rho gh + \frac{2\gamma}{r} \quad (6-3-3)$$

计算过热温度，可应用克-克方程：

$$\ln \frac{p_g}{p^*} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$



4. 分散度对固体化合物分解压的影响

例： $\text{CaCO}_3(\text{s}) = \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$

$$T \quad p_{\text{分}, \text{CaCO}_3} = (p_{\text{CO}_2})_{\text{eq}}; \quad K_p^\theta = \left(\frac{p_{\text{CO}_2}}{p^\theta} \right)_{\text{eq}} = \exp \left(-\frac{\Delta_r G_m^\theta}{RT} \right)$$

$$\Delta_r G_m^\theta = \sum \nu_B \Delta_f G_B^\theta$$

对于粉末 CaCO_3 ：

$$\Delta_r G_m^\theta = \sum \nu_B \Delta_f G_B^\theta - G_{\text{S}, \text{CaCO}_3}^\theta = \sum \nu_B \Delta_f G_B^\theta - (\gamma A_s)_{\text{CaCO}_3}$$

$$K_p^\theta = \exp \left[\frac{(\gamma A_s)_{\text{CaCO}_3} - \sum \nu_B \Delta_f G_B^\theta}{RT} \right]$$

即： $A_{\text{SO}, \text{CaCO}_3}$ 增加时， (γA_s) 增加

$\Rightarrow K_p^\theta$ 增加， $p_{\text{分}, \text{CaCO}_3}$ 亦增加。

7.6 润湿

润湿定义：液体与固体（或液体与液体）接触时，系统的 Gibbs 能降低者为润湿。
 G 值降低愈多，润湿程度愈高。

润湿时，两介质相亲；不润湿时，两介质相憎。

润湿过程可能 γ 、 A_s 皆变，根据界面热力学 $dG = \gamma dA_s + A_s d\gamma < 0$ 时为自发。

接触角 θ ：从 g、l、s 三相接触点 O 作 l-g 界面切线，其与 s-l 界面的夹角（含液体）为接触角（润湿角）。

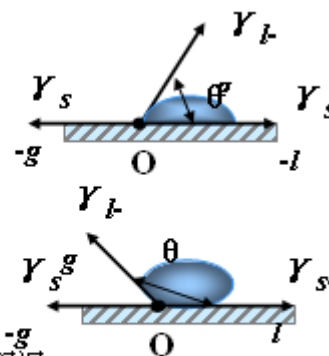
平衡时： $\gamma_{s-g} = \gamma_{s-l} + \gamma_{l-g} \cos \theta$

$$\therefore \cos \theta = \frac{\gamma_{s-g} - \gamma_{s-l}}{\gamma_{l-g}}$$

——杨氏方程 (7-4-1)

当 $\gamma_{s-g} > \gamma_{s-l}$, $\theta < 90^\circ$ 时为润湿, 且 γ_{l-g} 不利于润湿;

当 $\gamma_{s-g} < \gamma_{s-l}$, $\theta > 90^\circ$ 时为不润湿, 且 γ_{l-g} 不利于不润湿;



第八章 化学动力学

8.1 反应速率、速率常数等基本概念

反应速率：①定容条件下，浓度随时间的变化率表示。

如对反应 $A \rightarrow P$: $-\frac{dc_A}{dt}$ 或 $\frac{dc_P}{dt}$

但对反应 $A + 2B \rightarrow P$:

$$\text{显然有: } -\frac{dc_A}{dt} = -\frac{dc_B}{2dt} = \frac{dc_P}{dt}$$

②以单位体积中反应进度随时间的变化率描述:

对反应 $aA + bB = gG + hH$

$$\text{有: } v \equiv \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{V} \frac{dn_B}{\nu_B dt} = \frac{dc_B}{\nu_B dt}$$

基元反应：由反应物一步生成产物的反应，过程中无可由宏观实验方法探测到的中间产物。

如基元反应： $aA + bB \rightarrow P$ 由质量作用定律： $v = k c_A^a c_B^b$

反应分子数：基元反应方程中反应物的分子数(或粒子数)。可有单分子、双分子和三分子反应。对于基元反应： $aA + bB \rightarrow P$ ；反应分子数 $= a + b \leq 3$ 的正整数

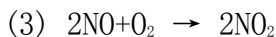
基元反应级数 n ：由速率方程 $v = k c_A^a \cdot c_B^b$ 得 $n = a + b$ ——为正整数

速率常数：

$$k = \frac{v}{c_A^a c_B^b}$$

单位浓度时的速率；量纲与反应级数有关

例：(1) $C_2H_5Cl \rightarrow C_2H_4 + HCl$



$$v_1 = k_1 c_{\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}}^n \quad n=1$$

$$v_2 = k_2 c_{\text{NO}_2}^2 c_{\text{CO}} \quad n=2$$

$$v_3 = k_3 c_{\text{NO}}^2 c_{\text{O}_2} \quad n=3$$

8.2 简单级数反应方程及其特征

8.2.1 一级反应

一级反应：速率与反应物浓度成正比。

恒温恒容条件下反应，A 为反应物。初始浓度为 c_0 ，t 时刻为 c_A

$$v = -\frac{dc_A}{dt} = kc_A \quad \text{或:} \quad v = \frac{dx}{dt} = k(c_0 - x); \quad c_0 - c_A = x$$

$$\text{积分得:} \quad \ln \frac{c_0}{c_A} = kt$$

$$\text{或:} \quad \ln \frac{c_0}{c_0 - x} = \ln \frac{1}{1 - \alpha} = kt; \quad \alpha = \frac{x}{c_0} \quad \left. \vphantom{\ln \frac{c_0}{c_0 - x}} \right\} \quad \text{动力学方程}$$

一级反应的动力学特征：

$$\text{由:} \quad \ln \frac{c_0}{c_A} = kt$$

(1) 直线特征： $\ln\{c_A\} - t$ 为直线，斜率 = $-k$

(2) 半衰期特征：反应物消耗掉一半所需时间 ($x = c_0/2$) $t_{1/2} = \ln 2/k$ ；与反应物初浓度无关

引伸的特点： $t_{1/2} : t_{3/4} : t_{7/8} = 1 : 2 : 3$

(3) k_A 的单位特征：(时间) $^{-1}$ ；如： s^{-1} ， min^{-1}

例 7-1：某金属钷的同位素进行 β 放射，14d 后，同位素活性下降了 6.85%。试求该同位素的：(1) 蜕变常数，(2) 半衰期，(3) 分解掉 90% 所需时间。

$$\text{解:} \quad (1) \quad k = \frac{1}{t} \ln \frac{1}{1 - \alpha} = \frac{1}{14 \text{ d}} \ln \frac{1}{1 - 0.0685} = 0.00507 \text{ d}^{-1}$$

$$(2) \quad t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = 136.7 \text{ d}$$

$$(3) \quad t = \frac{1}{k} \ln \frac{1}{1 - 0.9} = 454.2 \text{ d}$$

8.2.2 二级反应

二级反应: $n = 2$, 速率与反应物浓度的二次方成正比。

如 $2A \rightarrow P$ 或 $A+B \rightarrow P$ 动力学方程微分式:

$$(1) \quad v_A = -\frac{dc_A}{dt} = k_A c_A^2 \quad \text{或} \quad v_A = \frac{dx}{dt} = k_A (c_0 - x)^2$$

$$(2) \quad v = \frac{dx}{dt} = k c_A c_B = k (c_{A0} - x)(c_{B0} - x)$$

$$\text{积分式 (1): } \frac{1}{c_A} - \frac{1}{c_0} = k_A t \quad \text{或: } \frac{x}{c_0(c_0 - x)} = k_A t$$

二级反应的动力学特征:

$$\text{由 } \frac{1}{c_A} - \frac{1}{c_0} = k_A t \quad \text{或: } \frac{x}{c_0(c_0 - x)} = k_A t$$

(1) 直线特征: $1/c_A - t$ 为直线, 斜率 $= k_A$;

(2) 半衰期特征: $t_{1/2} = \frac{1}{k_A c_0}$ 与反应物初浓度成反比

引伸的特点: $t_{1/2} : t_{3/4} : t_{7/8} = 1 : 3 : 7$

(3) k_A 的单位特征: $(\text{浓度})^{-1} \cdot (\text{时间})^{-1}$; 如: $\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

对于(2): $A+B \rightarrow P$ 当 $c_{A0} \neq c_{B0}$ 时:

$$v_A = \frac{dx}{dt} = k c_A c_B = k (c_{A0} - x)(c_{B0} - x)$$

$$\text{积分: } \int_0^x \frac{dx}{(c_{A0} - x)(c_{B0} - x)} = \int_0^t k dt$$

$$\frac{1}{c_{A0} - c_{B0}} \ln \frac{c_{B0}(c_{A0} - x)}{c_{A0}(c_{B0} - x)} = kt$$

8.2.3 零级反应

零级反应: $n = 0$, 速率与浓度无关。

$$v = -\frac{dc_A}{dt} = k c_A^0 = k$$

$$\text{积分: } c_A - c_0 = -k t$$

零级反应特征:

(1) 直线特征: $c-t$ 为直线, 斜率 $= -k$

(2) 半衰期特征：与初浓度成正比

(3) k 的单位特征：(浓度) · (时间)⁻¹；如：mol · dm⁻³ · s⁻¹

8.2.4 n 级反应

$$v = -\frac{dc_A}{dt} = \frac{dx}{dt} = kc_A^n = k(c_0 - x)^n$$

$$\text{积分: } \frac{1}{n-1} \left(\frac{1}{c_A^{n-1}} - \frac{1}{c_{A0}^{n-1}} \right) = kt; \quad (n \neq 1)$$

n 级反应特征：

(1) 直线特征： $\frac{1}{c_A^{n-1}} - t$ 为直线，斜率 = $(n-1)k$

$$(2) \text{半衰期特征: } t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)kc_{A0}^{n-1}}$$

(3) k 的单位特征：(浓度)¹⁻ⁿ · (时间)⁻¹；如：(mol · dm⁻³)¹⁻ⁿ · s⁻¹

例 7-2、某反应 A → Y + Z，一定温度下进行，当 $t=0$, $c_{A,0}=1\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ，测定反应初速率为 $v_0=0.01\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ 。计算当 $\alpha_A=0.50$ 及 $\alpha_A=0.75$ 时所需时间。若对反应物 A 分别为 0、1、2、2.5 级；并对结果讨论。

$$\ln \frac{c_0}{c_0 - x} = \ln \frac{1}{1 - \alpha} = kt; \quad (n=1)$$

$$\frac{1}{n-1} \left(\frac{1}{c_A^{n-1}} - \frac{1}{c_{A0}^{n-1}} \right) = kt; \quad (n \neq 1)$$

$$\text{解: } \alpha_A = 0.50 \Rightarrow t = t_{1/2}; \quad \alpha_A = 0.75 \Rightarrow t = t_{3/4} \quad k = v_0 / c_{A,0}^n$$

n	0	1	2	2.5
t	$\frac{c_{A,0}\alpha_A}{k}$	$\frac{\ln(1/1-\alpha_A)}{k}$	$\frac{\alpha_A}{kc_{A,0}(1-\alpha_A)}$	略
k_A	0.01 mol·dm ⁻³ ·s ⁻¹	0.01 s ⁻¹	0.01 mol ⁻¹ ·dm ³ ·s ⁻¹	0.01 mol ^{-3/2} ·dm ^{9/2} ·s ⁻¹
$t_{1/2}$	50s	69.3s	100s	121.8s
$t_{3/4}$	75s	138.6s	300s	466.7s

例 7-3、定温定压下。过氧化氢在催化剂的作用下分解为水和氧气的反应为一级反应。通过实验测量 O₂ 的体积来研究其动力学。若 V_∞ 、 V_t 分别表示完全分解及 t 时刻生成的氧气体积，试推证： $\ln \frac{V_\infty - V_t}{V_\infty} = -k_A t$

证明： $\text{H}_2\text{O}_2(\text{A}) \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 1/2\text{O}_2$

设 $t=0$ 时， H_2O_2 浓度为 $c_{\text{A},0}$ ， $t=t$ 时浓度为 $c_{\text{A},t}$ ；

设 O_2 为理想气体，溶液体积为 V_{sln} ；

设 $t=\infty$ 时 H_2O_2 完全反应： $\text{H}_2\text{O}_2(\text{A}) \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 1/2\text{O}_2$

$$c_{\text{A},0} = \frac{2(n_{\text{O}_2})_{\infty}}{V_{\text{sln}}} = \frac{2V_{\infty}p}{V_{\text{sln}}RT}$$

$$c_{\text{A},t} = \frac{2[(n_{\text{O}_2})_{\infty} - (n_{\text{O}_2})_t]}{V_{\text{sln}}} = \frac{2(V_{\infty} - V_t)p}{V_{\text{sln}}RT}$$

$$\text{由 } \ln \frac{c_{\text{A},t}}{c_{\text{A},0}} = -k_{\text{A}}t \text{ 可证 } \ln \frac{V_{\infty} - V_t}{V_{\infty}} = -k_{\text{A}}t$$

8.3 几种典型的复合反应

8.3.1 对峙反应（可逆反应）

正逆反应均以显著的速率进行： $\text{A} \xrightleftharpoons[k_-]{k_+} \text{P}$

1. 净速率等于正、逆反应速率之差值；
2. 达到平衡时，反应净速率等于零；
3. 在 $c \sim t$ 图上，达到平衡后，反应物和产物的浓度不再随时间而改变；
4. 正、逆速率系数之比等于平衡常数；

当正逆反应均以显著的速率进行

(1-1)级对峙反应： $\text{A} \xrightleftharpoons[k_-]{k_+} \text{P}$

$$\frac{dc_{\text{A}}}{dt} = -k_+c_{\text{A}} + k_-c_{\text{P}}$$

平衡时： $\frac{dc_{\text{A}}}{dt} = 0$ ；此时 $k_+c_{\text{A,e}} = k_-c_{\text{P,e}}$

$$\frac{c_{\text{P,e}}}{c_{\text{A,e}}} = \frac{k_+}{k_-} \quad \text{当 } t=0 \text{ 时，反应系统只有 A}$$

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

$$\text{积分: } \ln \frac{c_{A0} - c_{A,e}}{c_A - c_{A,e}} = (k_+ + k_-)t \quad (7-3-1)$$

对峙反应的特征

①线性关系:

$$\text{②当 } c_A - c_{A,e} = \frac{1}{2}(c_{A0} - c_{A,e}); \quad c_A = \frac{1}{2}(c_{A0} + c_{A,e})$$

$$t = \ln 2 / (k_+ + k_-) \quad (7-3-2)$$

$$\text{③平衡常数: } K_c = k_+ / k_- \quad (7-3-3)$$

8.3.2 连串反应

连串反应：反应前一步的产物为后一步的反应物



$$\text{则: } v_A = -\frac{dc_A}{dt} = k_1 c_A;$$

$$v_B = \frac{dc_B}{dt} = k_1 c_A - k_2 c_B;$$

$$v_P = \frac{dc_P}{dt} = k_2 c_B;$$

设 $t=0$ 时，体系中只有A，浓度为 c_{A0}

则积分后得: $c_A = c_{A0} e^{-k_1 t}$

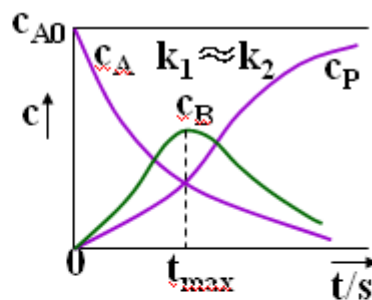
$$c_B = c_{A0} \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

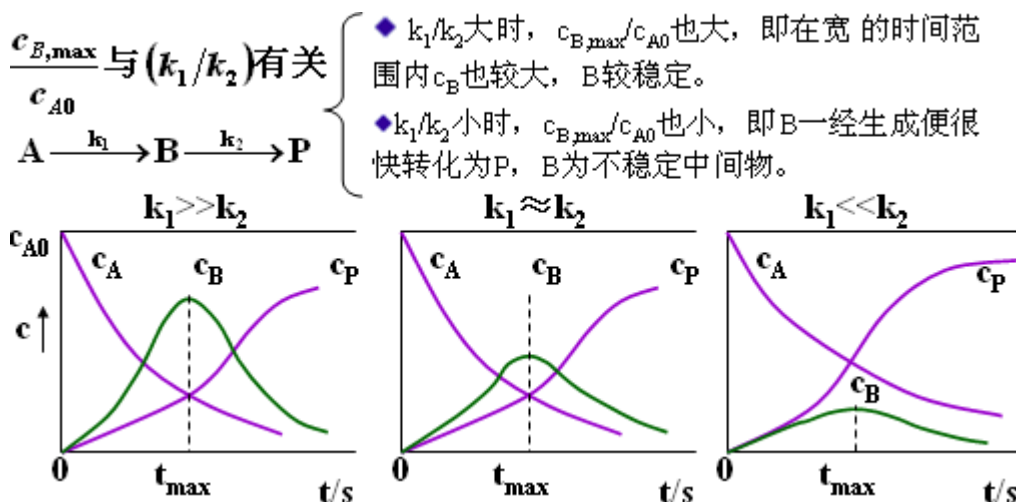
并由 $c_A + c_B + c_P = c_{A0}$ 得到 c_P

$$\frac{dc_B}{dt} = 0 \text{ 时; } k_1 c_A = k_2 c_B$$

$$\frac{k_1 e^{-k_1 t} - k_2 e^{-k_2 t}}{k_2 - k_1} = 0 \quad \text{得B的最适宜反应时间}$$

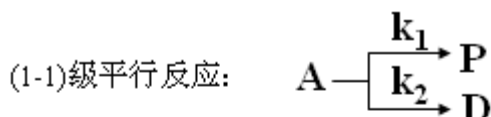
$$t_{\max} = \frac{1}{k_1 - k_2} \ln \frac{k_1}{k_2} \quad c_{B,\max} = c_{A0} \left(\frac{k_1}{k_2} \right)^{\frac{k_2}{k_2 - k_1}}$$





8.3.3 平行反应

平行反应：反应物独立地参与两个或多个反应



动力学方程微分式： $v_A = -\frac{dc_A}{dt} = v_P + v_D = (k_1 + k_2)c_A$

$$v_P = \frac{dc_P}{dt} = k_1 c_A$$

$$v_D = \frac{dc_D}{dt} = k_2 c_A$$

当 $t=0$ 时，系统中只有 A，浓度为 c_{A0}

则积分后得： $c_A = c_{A0} e^{-(k_1 + k_2)t}$

平行反应的特征： $\frac{v_P}{v_D} = \frac{k_1 c_A}{k_2 c_A} \Rightarrow \frac{c_P}{c_D} = \frac{k_1}{k_2}$

∴ 可通过控制 k_1/k_2 控制主、副产物的比例。

8.4 复合反应速率方程的求法

8.4.1 平衡态近似法



当 k_2 比 k_1 、 k_{-1} 均小很多时：

$B \xrightarrow{k_2} P$ 为速控步，之前的对峙反应处于平衡态：

$$\frac{dc_P}{dt} = k_2 c_B \quad \text{平衡态假设: } c_B = \frac{k_1}{k_{-1}} c_A = K_c c_A$$

$$\frac{dc_P}{dt} = k_2 c_B = k_2 \frac{k_1}{k_{-1}} c_A$$

例： $H_2(g) + I_2(g) \rightarrow 2HI(g)$

实验测定速率方程： $v_{HI} = \frac{dc_{HI}}{dt} = k c_{H_2} c_{I_2}$

假设机理：(1) $I_2 + M \xrightleftharpoons[k_{-}]{k_{+}} 2I + M$ (M—反应分子或器壁)

(2) $2I + H_2 \xrightarrow{k_2} 2HI$ (且 $k_2 \ll k_{+}, k_{-}$)

$$v_{HI} = \frac{dc_{HI}}{dt} = 2k_2 c_{H_2} c_I^2; \quad c_I^2 = \frac{k_{+}}{k_{-}} c_{I_2}$$

$$v_{HI} = \frac{dc_{HI}}{dt} = 2k_2 \frac{k_{+}}{k_{-}} c_{H_2} c_{I_2} = k c_{H_2} c_{I_2}$$

$$k = 2k_2 \frac{k_{+}}{k_{-}} = 2k_2 K_c \text{——表观速率常数}$$

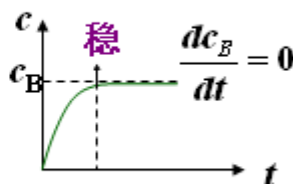
8.4.2 稳定态近似法

对于反应 $A \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} B \xrightarrow{k_2} P$ 无速控步，但当 $k_1 \ll (k_{-1} + k_2)$ 时，中间物非常活泼

可设： $\frac{dc_B}{dt} = k_1 c_A - k_{-1} c_B - k_2 c_B = 0$

$$c_B = \frac{k_1}{k_{-1} + k_2} c_A$$

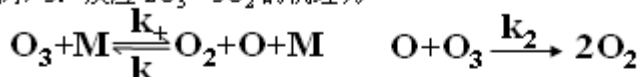
$$\therefore \frac{dc_P}{dt} = k_2 c_B = k_2 \frac{k_1}{k_{-1} + k_2} c_A$$



✓平衡态法的最终形式比稳态法简单；

✓稳态法包含复合反应的动力学信息多于平衡态法；

例7-3：反应 $2O_3 \rightarrow 3O_2$ 的机理为



分别以平衡态法和稳态法求速率方程。

(1)平衡态法：以 k_2 步为速控步

$$v = \frac{dc_{O_2}}{dt} = 2k_2 c_{O_3} c_O; \quad k_+ c_{O_3} = k_- c_{O_2} c_O \Rightarrow c_O = \frac{k_+ c_{O_3}}{k_- c_{O_2}}$$

$$\therefore v = \left(2k_2 \frac{k_+}{k_-} \right) \frac{c_{O_3}^2}{c_{O_2}} = k \frac{c_{O_3}^2}{c_{O_2}}; \quad n=1 \begin{cases} \text{对于 } O_3, \text{ 分级数为 } 2 \\ \text{对于 } O_2, \text{ 分级数为 } -1 \end{cases}$$

(2)稳态法：(仍以 k_2 步为速控步，并考虑 c_M 的变化时)

$$v = \frac{dc_{O_2}}{dt} = 2k_2 c_{O_3} c_O \quad \frac{dc_O}{dt} = 0; \quad c_O = \frac{k_+ c_{O_3} c_M}{k_- c_{O_2} c_M + k_2 c_{O_3}}$$

$$\therefore v = 2k_2 k_+ \frac{c_{O_3}^2 c_M}{k_- c_{O_2} c_M + k_2 c_{O_3}} \quad \text{无级数}$$

$$\text{当 } O_2 \text{ 很充足时: } k_2 c_{O_3} \text{ 忽略} \Rightarrow v = \left(2k_2 \frac{k_+}{k_-} \right) \frac{c_{O_3}^2}{c_{O_2}}$$

$$\text{当为纯 } O_3 \text{ 分解时, } c_M = c_{O_3} \Rightarrow v = 2k_+ c_{O_3}^2$$

8.5 阿累尼乌斯(Arrhenius)方程

实验表明：温度对于化学反应是一个十分敏感的因素，其主要作用是改变了速率常数。

$$\left. \begin{aligned} \text{指数定律: } k &= A e^{-\frac{E_a}{RT}} \\ \text{或: } \frac{d \ln \{k\}}{dT} &= \frac{E_a}{RT^2} \end{aligned} \right\} \text{阿累尼乌斯方程}$$

Arrhenius 活化能定义：

$$E_a \stackrel{\text{def}}{=} RT^2 \frac{d \ln \{k\}}{dT} \quad \text{单位: } \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

物理意义：反应物中活化分子的平均摩尔能量与反应物总体平均摩尔能量之差。

对 Arrhenius 方程的讨论：

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}; \quad \frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$$

1. 方程表明：

$\because E_a > 0$, $\therefore T$ 升高, k 增加, 且 E_a 愈小的反应, k 值愈大, 即速率愈大。

E_a 愈大 $\Rightarrow \frac{d \ln \{k\}}{dT}$ 也愈大。反应对温度愈敏感。

2. 将指数定律代入幂函数型速率方程, 可得：

$$v = k c_A^\alpha c_B^\beta \dots = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} c_A^\alpha c_B^\beta \dots \quad \text{——广义速率方程} \quad (7-5-2)$$

A 为指前因子

3. 当 T 变化不大时, E_a 视为常数, 则积分可得：

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

$\ln \{k\} - \frac{1}{T}$ 为直线; $-\frac{E_a}{R}$ 为斜率; $\ln \{A\}$ 为截距

当 T 的变化时, E_a 将随 T 而变, 可用前述 Kooij 关系表述：

$$\frac{d \ln \{k\}}{dT} = \frac{m}{T} + \frac{E_o}{RT^2}$$

$E_a = E_o + mRT$, E_o 相当于 0K 下的活化能。

4. 对于复合反应: $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) = 2\text{HI}(\text{g})$, 有

$$v = k_2 \frac{k_+}{k_-} c_{\text{H}_2} c_{\text{I}_2} = k c_{\text{H}_2} c_{\text{I}_2}$$

$$k = k_2 \frac{k_+}{k_-} \quad \text{—— 表观速率常数}$$

$$E_a = E_{a,2} + E_{a,+} - E_{a,-} \quad \text{—— 表观活化能}$$

5. 在 k 、 E_a 、 T 、 A 间进行计算：

$$\ln \{k\} = -\frac{E_a}{RT} + \ln \{A\} \quad k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$

$$\lg \{k\} = -\frac{E_a}{2.303RT} + B$$

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