

物理化学第五版

复习资料

第1章 气体的pVT性质

一、重要概念:理想气体, 波义尔定律, 盖吕萨克定律, 阿夫加德罗定律, 分压定律, 分体积定律, 范德华气体

二、重要公式与定义式 1. 理想气体状态方程式 $pV = nRT$ 2. 分压定律 $p = p_1 + p_2 + p_3 + \dots$ 3. 分体积定律

$$V = V_1 + V_2 + V_3 + \dots 4. \text{范德华方程} \left(p + \frac{a}{V_m^2} \right) (V_m - b) = nRT$$

第2章 热力学第一定律及应用

一、重要概念

系统与环境, 隔离系统, 封闭系统, 敞开系统, 广延性质或容量性质 (加和性: V, U, H, S, A, G), 强度性质 (摩尔量, T, p), 功 W , 热 Q , 热力学能, 焓, 热容, 状态与状态函数, 平衡态, 过程函数 (Q, W), 可逆过程, 真空膨胀过程, 标准态 (纯态, p^\ominus), 标准反应焓, 标准摩尔生成焓

$[\Delta_r H_m^\ominus(B, \beta, T)]$, 标准摩尔燃烧焓 $[\Delta_c H_m^\ominus(B, \beta, T)]$ 。

二、重要公式与定义式

1. 体积功

: $\delta W = -p_e dV$ 2. 热力学第一定律: $\Delta U = Q + W$, $dU = \delta Q + \delta W$ 3. 焓的定义: $H = U + pV$ 4. 热容: 等容摩尔热容

$$C_{V,m} = \frac{\delta Q_V}{ndT} = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial U_m}{\partial T} \right)_V \quad \text{等压摩尔热容} \quad C_{p,m} = \frac{\delta Q_p}{ndT} = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial H_m}{\partial T} \right)_p \quad \text{理想气体:}$$

$$C_{p,m} - C_{V,m} = R; \text{凝聚态: } C_{p,m} - C_{V,m} \approx 0$$

$$\text{单原子理想气体分子: } C_{V,m} = \frac{3}{2}R \quad C_{p,m} = \frac{5}{2}R \quad \text{双原子理想气体分子: } C_{V,m} = \frac{5}{2}R \quad C_{p,m} = \frac{7}{2}R$$

5. 标准摩尔反应焓: 由标准摩尔生成焓 $[\Delta_f H_m^\ominus(B, \beta, T)]$ 或标准摩尔燃烧焓 $[\Delta_c H_m^\ominus(B, \beta, T)]$ 计算

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

6. 基希霍夫公式 (适用于相变和化学反应过程)

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

7. 等压摩尔反应热(焓)与等容摩尔反应热(焓)的关系式

$$Q_p - Q_V = \Delta_r H_m^\ominus(T) - \Delta_r U_m^\ominus(T) = \sum \nu_B(g)RT$$

8. 理想气体的可逆绝热过程方程:

$$p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma, \quad p_1 V_1/T_1 = p_2 V_2/T_2, \quad \gamma = C_{p,m}/C_{V,m}$$

三、各种过程 Q 、 W 、 ΔU 、 ΔH 的计算

1. 解题时可能要用到的内容

(1) 对于气体, 题目没有特别声明, 一般可认为是理想气体, 如 N_2 , O_2 , H_2 等。

等温过程 $dT=0, \Delta U=0, \Delta H=0, Q=W$;

非恒温过程 $\Delta U = n C_{V,m} \Delta T, \Delta H = n C_{p,m} \Delta T$,

单原子气体 $C_{V,m} = 3R/2, C_{p,m} = C_{V,m} + R = 5R/2$

(2) 对于凝聚相, 状态函数通常近似认为与温度有关, 而与压力或体积无关, 即

$$\Delta U \approx \Delta H = n C_{p,m} \Delta T$$

2. 恒压过程: $p_{\text{外}}=p=\text{常数}$, 无其他功 $W=0$

$$(1) W = -p_{\text{外}} (V_2 - V_1), \Delta H = Q_p = \int_{T_1}^{T_2} n C_{p,m} dT, \Delta U = \Delta H - \Delta (pV), Q = \Delta U - W$$

(2) 真空膨胀过程 $p_{\text{外}}=0, W=0, Q=\Delta U$

理想气体结果: $dT=0, W=0, Q=\Delta U=0, \Delta H=0$

(3) 恒外压过程: 首先计算功 W , 然后计算 ΔU , 再计算 $Q, \Delta H$ 。

3. 恒容过程: $dV=0$

$$W=0, Q_V = \Delta U = \int_{T_1}^{T_2} n C_{V,m} dT, \Delta H = \Delta U + V \Delta p$$

4. 绝热过程: $Q=0$

$$(1) \text{绝热可逆过程 } W = \int_{T_1}^{T_2} p dV = \Delta U = \int_{T_1}^{T_2} n C_{V,m} dT, \Delta H = \Delta U + \Delta (pV)$$

$$\text{理想气体: } pV_1^\gamma = pV_2^\gamma, T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}, p_1^{1-\gamma} T_1^\gamma = p_2^{1-\gamma} T_2^\gamma$$

$$W = \frac{-K}{1-\gamma} \left(\frac{1}{V_2^{\gamma-1}} - \frac{1}{V_1^{\gamma-1}} \right) = \frac{p_2 V_2 - p_1 V_1}{\gamma - 1} = \frac{(T_2 - T_1)}{\gamma - 1}$$

$$(2) \text{绝热一般过程: 由方程 } W = \int_{T_1}^{T_2} p_{\text{外}} dV = \Delta U = \int_{T_1}^{T_2} n C_{V,m} dT \text{ 建立方程求解。}$$

5. 相变过程 $S(\alpha) \rightarrow S(\beta)$

(1) 可逆相变 (正常相变或平衡相变): 在温度 T 对应的饱和蒸气压下的相变, 如水在常压下的 0°C 结冰或冰溶解, 100°C 时的汽化或凝结等过程。

由温度 T_1 下的相变焓计算另一温度 T_2 下的相变焓

$$\Delta H_m^\ominus(T_2) = \Delta H_m^\ominus(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_{p,m} dT$$

(2) 不可逆相变: 利用状态函数与路径无关的特点, 根据题目所给的条件, 设计成题目给定或根据常识知道的 (比如水的正常相变点) 若干个可逆过程, 然后进行计算。

6. 化学变化过程: 标准反应焓的计算

(1) 由 298.15K 时的标准摩尔生成焓或标准摩尔燃烧焓计算标准摩尔反应焓, 然后利用基希霍夫公式计算另一温度 T 时的标准反应焓。

注意: 生成反应和燃烧反应的定义, 以及标准摩尔生成焓或标准摩尔燃烧焓存在的联系。例如 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 的生成焓与 H_2 的燃烧焓, CO_2 的生成焓与 $\text{C}(\text{石墨})$ 的燃烧焓数值等同。

(2) 一般过程焓的计算: 基本思想是 (1), 再加上相变焓等。

(3) 燃烧反应系统的最高温度计算: 整个系统作为绝热系统看待处理由系统焓变 $H=0$ 建立方程计算。

四、典型题示例

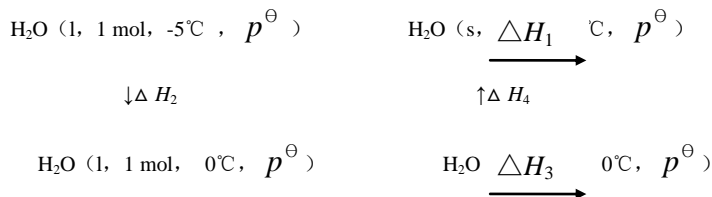
1-1 1mol 理想气体于 27°C 、 101325Pa 状态下受某恒定外压恒温压缩到平衡, 再由该状态恒容升温到 97°C , 则压力升到 1013.25kPa 。求整个过程的 W 、 Q 、 ΔU 及 ΔH 。已知该气体的 $C_{V,m}$ 恒定为 $20.92\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

解题思路：需先利用理想气体状态方程计算有关状态：

$$(T_1=27^\circ\text{C}, p_1=101325\text{Pa}, V_1) \rightarrow (T_2=27^\circ\text{C}, p_2=p, V_2=?)$$

$$\rightarrow (T_3=97^\circ\text{C}, p_3=1013.25\text{kPa}, V_3=V_2)$$

1-2 水在 -5°C 的结冰过程为不可逆过程，计算时要利用 0°C 结冰的可逆相变过程，即



$$\therefore \Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4$$

1-3 在 298.15K 时，使 5.27 克的甲醇(摩尔质量为 32 克)在弹式量热计中恒容燃烧，放出 119.50kJ 的热量。忽略压力对焓的影响。

(1) 计算甲醇的标准燃烧焓 $\Delta_c H_m^\ominus$ 。

(2) 已知 298.15K 时 $\text{H}_2\text{O}(l)$ 和 $\text{CO}_2(g)$ 的标准摩尔生成焓分别为 $-285.83 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、 $-393.51 \text{ kJ mol}^{-1}$ ，计算 $\text{CH}_3\text{OH}(l)$ 的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 。

(3) 如果甲醇的标准蒸发焓为 $35.27 \text{ kJ mol}^{-1}$ ，计算 $\text{CH}_3\text{OH}(g)$ 的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 。

解：(1) 甲醇燃烧反应： $\text{CH}_3\text{OH}(l) + \frac{3}{2} \text{O}_2(g) \rightarrow \text{CO}_2(g) + 2\text{H}_2\text{O}(l)$

$$\Delta_c U_m^\ominus = -119.50 \text{ kJ} / (5.27/32) \text{ mol} = -725.62 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \Delta_c H_m^\ominus &= \Delta_c U_m^\ominus + \sum \nu_B(g) RT \\ &= (-725.62 - 0.5 \times 8.3145 \times 298.15 \times 10^{-3}) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -726.86 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$(2) \Delta_c H_m^\ominus = \Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}_2) + 2 \Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}) - \Delta_f H_m^\ominus[\text{CH}_3\text{OH}(l)]$$

$$\begin{aligned} \Delta_f H_m^\ominus[\text{CH}_3\text{OH}(l)] &= \Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}_2) + 2 \Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}) - \Delta_c H_m^\ominus \\ &= [-393.51 + 2 \times (-285.83) - (-726.86)] \text{ kJ mol}^{-1} \\ &= -238.31 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$(3) \text{CH}_3\text{OH}(l) \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}(g), \Delta_{\text{vap}} H_m^\ominus = 35.27 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \Delta_f H_m^\ominus[\text{CH}_3\text{OH}(g)] &= \Delta_f H_m^\ominus[\text{CH}_3\text{OH}(l)] + \Delta_{\text{vap}} H_m^\ominus \\ &= (-238.31 + 35.27) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -203.04 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

第3章 热力学第二定律

一、重要概念

卡诺循环，热机效率，熵，摩尔规定熵，标准熵，标准反应熵，亥姆霍兹函数，吉布斯函数

二、主要公式与定义式

1. 热机效率: $\eta = -\frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$

2. 卡诺定理: 任何循环的热熵小于或等于 0

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0 \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{不可逆} \\ \text{可逆} \end{array} \right.$$

克劳修斯 (R.Clausius) 不等式:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0 \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{不可逆} \\ \text{可逆} \end{array} \right.$$

3. 熵的定义式: $dS = \frac{\delta Q_r}{T}$

4. 亥姆霍兹 (helmholtz) 函数的定义式: $A = U - TS$

5. 吉布斯 (Gibbs) 函数的定义式: $G = H - TS$, $G = A + pV$

6. 热力学第三定律: $S^*(0K, \text{完美晶体}) = 0$

7. 过程方向的判据:

(1) 等温等压不做非体积功过程 (最常用):

$$dG < 0, \text{自发 (不可逆)}; dG = 0, \text{平衡 (可逆)}。$$

(2) 一般过程用熵判据:

$$S(\text{隔离系统}) > 0, \text{自发 (不可逆)}; S(\text{隔离系统}) = 0, \text{平衡 (可逆)}。$$

(3) 等温等容不做非体积功过程:

$$dA < 0, \text{自发 (不可逆)}; dA = 0, \text{平衡 (可逆)}。$$

8. 可逆过程非体积功的计算

(1) 等温可逆过程功: $W_r = \Delta A_T$, $W_r' = \Delta A_{T,V}$,

(2) 等温等压过程非体积功: $W_r' = \Delta G_{T,p}$

9. 热力学基本方程与麦克斯韦关系式

(1) 基本式:

$$dU = T dS - p dV \quad (\text{源由: } dU = \delta Q + \delta W, \text{ 可逆过程: } \delta Q_r = T dS, \delta W_r = p dV)$$

其他式可推导:

$$dH = d(U + pV) = T dS + V dp$$

$$dA = d(U - TS) = -S dT - p dV$$

$$dG = d(H - TS) = -S dT + V dp$$

在上系列式, 应重点掌握 $dG = -S dT + V dp$

在等压下的关系式 $dG = -S dT$ 和等温时的关系式 $dG = -V dp$ 。

(2) 麦克斯韦关系式 (了解内容)

$$\text{若 } dF = M dx + N dy, \text{ 则 } \left(\frac{\partial M}{\partial y} \right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x} \right)_y$$

即： 利用 $dU = T dS - p dV$ 关系有： $-\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = \left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V$

$$dH = T dS + V dp \quad \text{关系有：} \quad \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p$$

$$dA = -S dT - p dV \quad \text{关系有：} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

$$dG = -S dT + V dp \quad \text{关系有：} \quad -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

三、 ΔS 、 ΔA 、 ΔG 的计算

1. ΔS 的计算

(1) 理想气体 pVT 过程的计算

$$dS = \frac{\delta Q_r}{T} = \frac{dU - \delta W_r}{T} = \frac{nC_{V,m} - p dV}{T}$$

$$(\text{状态函数与路径无关, 理想气体: } p = \frac{nRT}{V})$$

$$\text{积分结果: } \Delta S = nC_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (\text{代入: } V = \frac{nRT}{p})$$

$$= nC_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{p_1}{p_2} \quad (C_{p,m} = C_{V,m} + R)$$

$$\text{特例: 恒温过程: } \Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\text{恒容过程: } \Delta S = nC_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$\text{恒压过程: } \Delta S = nC_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1} \quad \Delta S = nC_{p,m} \ln(T_2/T_1)$$

$$(2) \text{ 恒容过程: } \Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_{V,m}}{T} dT$$

$$(3) \text{ 恒压过程: } \Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_{p,m}}{T} dT$$

$$(4) \text{ 相变过程: 可逆相变 } \Delta S = \frac{\Delta H}{T}$$

(5) 环境过程: 认为是恒温的大热源, 过程为可逆

$$\Delta S(\text{环}) = \frac{Q_r(\text{环})}{T(\text{环})} = -\frac{Q_r(\text{系})}{T(\text{环})}$$

(6) 绝对熵的计算：利用热力学第三定律计算的熵为绝对熵，过程通常涉及多个相变过程，是一个综合计算过程。具体看教材。

(7) 标准摩尔反应熵的计算

$$\Delta_r S_m^\ominus = \sum \nu_B S_m^\ominus(B, \beta, T)$$

2. ΔG 的计算

(1) 平衡相变过程： $\Delta G=0$

(2) 恒温过程： $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$

(3) 非恒温过程： $\Delta G = \Delta H - \Delta S = \Delta H - \Delta(TS) = \Delta H - (T_2 S_2 - T_1 S_1)$

特别提醒：题目若要计算 ΔG ，一般是恒温过程；若不是恒温，题目必然会给出绝对熵。

3. ΔA 的计算

(1) 等温等容不做非体积功可逆过程： $\Delta A=0$

(2) 恒温： $\Delta A = \Delta U - T \Delta S = \Delta G - \Delta(pV) = \Delta G - \Delta(p_2 V_2 - p_1 V_1)$

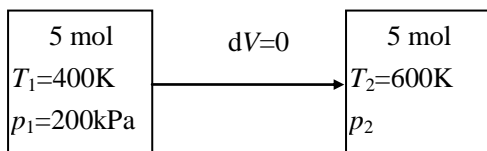
(3) 非恒温过程： $\Delta A = \Delta U - \Delta(TS) = \Delta U - (T_2 S_2 - T_1 S_1)$

特别提醒：题目若要计算 ΔA ，一般是恒温过程；若不是恒温，题目必然会给出绝对熵。

四、典型题示例

2-1 5mol 某理想气体($C_{p,m} = 20.10 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)，由始态 (400K, 200kPa) 经恒容加热到终态 (600K)。试计算该过程的 W 、 Q 、 ΔU 、 ΔH 及 ΔS 。

解：



$$W = -\int p dV = 0$$

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

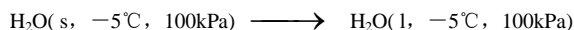
$$= 5 \text{ mol} \times (29.10 - 8.314) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 200 \text{ K} = 20.79 \text{ kJ}$$

$$\Delta U = Q_V = 20.79 \text{ kJ}$$

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} n C_{p,m} dT = n C_{p,m} \Delta T = 5 \text{ mol} \times 29.10 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 200 \text{ K} = 29.10 \text{ kJ}$$

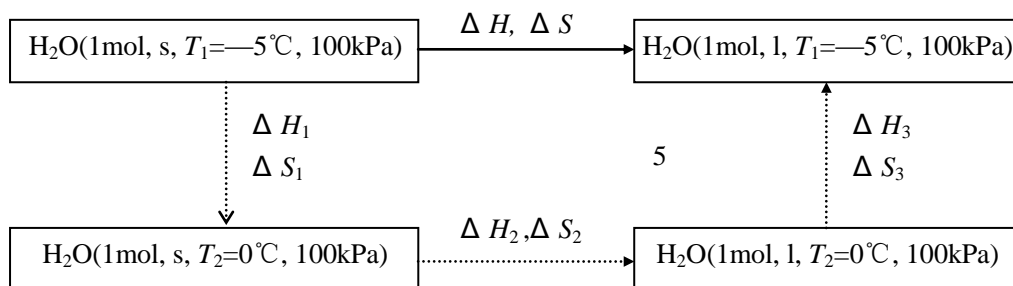
$$\Delta S = n C_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1} = 5 \text{ mol} \times (29.10 - 8.314) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \ln \frac{600}{400} = 42.14 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

2-2: 已知水在 0°C , 100 kPa 下的熔化焓为 $6.009 \text{ kJ mol}^{-1}$ ；冰和水的平均摩尔热容分别为 37.6 和 $75.3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 。试计算



的 ΔH 、 ΔS 和 ΔG ，并说明该过程能否自发进行？

解法 1: 设计如下路径(以 1mol 为基准)



$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 = n[C_{p,m}(s)(T_2 - T_1) + \Delta H_2 + C_{p,m}(l)(T_2 - T_1)]$$

$$= 1 \text{ mol} \times (37.6 \times (5) + 6009 + 73.5 \times (-5)) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 5820 \text{ J}$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = nC_{p,m}(s) \ln \frac{T_2}{T_1} + \frac{n\Delta_{\text{fus}} H_m}{T_2} + nC_{p,m}(l) \ln \frac{T_1}{T_2}$$

$$= 1 \text{ mol} \times (37.6 \times \ln \frac{273.15}{268.15} + \frac{6008}{273.15} + 75.3 \times \ln \frac{268.15}{273.15}) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= 21.32 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta G = \Delta H - T_1 \Delta S = 5820 \text{ J} - 268.15 \text{ K} \times 21.32 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = 106.0 \text{ J} > 0$$

所以过程不能进行

解法 2: 若比较熟悉基尔霍夫公式的使用条件, 可直接利用 $d(\Delta H)/dT = \Delta C_p$ 。当 ΔC_p 为常数时, 积分得

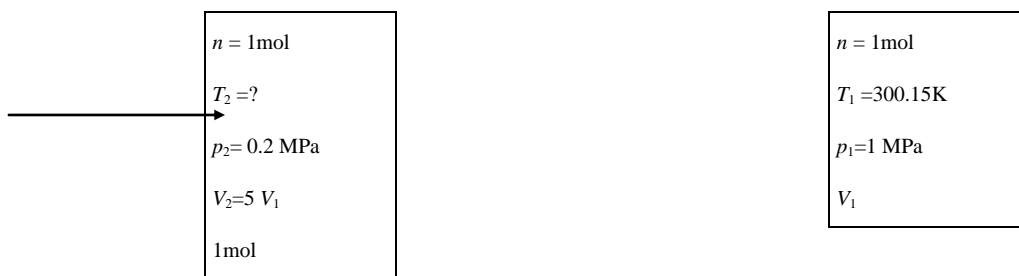
$$\Delta H(T_1) = \Delta H(T_2) + \Delta C_p(T_1 - T_2)$$

$$= 6009 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} + (75.3 - 37.6) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \times (-5 \text{ K}) = 5820 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

其余步骤同解法 1。

2-3 1 mol 理想气体始态为 27°C、1MPa, 令其反抗恒定的 0.2MPa 外压; 膨胀到体积为原来的 5 倍, 压力与外压相同。计算此过程的 Q 、 W 、 ΔU 、 ΔH 、 ΔS 、 ΔA 及 ΔG 。已知理想气体的恒容摩尔热容为 $12.471 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

解: 系统的变化过程:



根据理想气体状态方程

$$p_1 V_1 / T_1 = p_2 V_2 / T_2 \quad \text{可得 } T_1 = T_2 = 300.15 \text{ K}$$

即为等温过程(这是解本题的关键! 若先算出 V_1 , 再算 T_2 值, 因为保留有效位数的不同引起计算误差, 有可能出现 $T_1 \neq T_2$)。

根据理想气体恒温时有

$$\Delta H = \Delta U = 0$$

$$W = -p_{\text{外}}(V_2 - V_1) = -(p_1/5)(5V_1 - V_1) = -0.8 p_1 V_1 = -0.8 nRT_1$$

$$= -[0.8 \times 1 \times 8.134 \times 300.15] \text{ J} = -1996 \text{ J}$$

由第一定律可得 $Q = \Delta U - W = 1996 \text{ J}$

$$\Delta S = nR \ln(V_2/V_1) = (1 \times 8.314) \text{ J K}^{-1} \times \ln(5/1) = 13.38 \text{ J K}^{-1}$$

$$\Delta A = \Delta U - T \Delta S = 0 \text{ J} - 300.15 \text{ K} \times 13.38 \text{ J K}^{-1} = -4016 \text{ J}$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S = \Delta A = -4016 \text{ J}$$

注意: 若要计算 ΔA 或 ΔG , 但没有给出绝对熵数值的过程, 必然是等温过程。

第4章 多组分体系热力学

一、重要概念

混合物（各组分标准态相同）与溶液（分溶剂和溶质，标准态不同），

组成表示：物质 B 的摩尔分数 x_B 、质量分数 w_B 、（物质的量）浓度 c_B 、质量摩尔浓度 b_B ，理想稀溶液，理想溶液，偏摩尔量，化学势，稀溶液的依数性，逸度与逸度系数，活度与活度系数

二、重要定理与公式

1. 拉乌尔定律：稀溶液溶剂 A 的蒸气压与纯溶剂的蒸气压关系 $p_A = p_A^* x_A$

2. 亨利定律：稀溶液挥发性溶质 B 的蒸气压 $p_B = k x_B$, k 为亨利常数

3. 稀溶液的依数性：

(1) 蒸气压下降： $\Delta p = p_A^* - p_A = p_A^* x_B$

(2) 凝固点降低： $\Delta T_f = K_f b_B$, K_f —溶剂有关的凝固点降低常数

(3) 沸点升高： $\Delta T_b = K_b b_B$, K_b —溶剂有关的沸点升高常数

(4) 渗透压：在半透膜两边的平衡压力差 $\Pi = cRT$

4. 化学势定义 $\mu_B = G_{B,m} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_{C(C \neq B)}}$

(1) 理想气体的化学势

纯态理想气体： $\mu(T) = \mu^\circ(T) + RT \ln(p/p^\circ)$

理想气体混合物中任意组分： $\mu_B(T) = \mu_B^\circ(T) + RT \ln(p_B/p^\circ)$

(2) 实际气体的化学势与逸度 f

纯态实际气体 $\mu(T) = \mu^\circ(T) + RT \ln(f/p^\circ)$ (其中逸度系数 $\gamma_B = f_B / x_B p_B$, 理想气体 $\gamma_B = 1$)。

实际气体混合物任意组分： $\mu_B(T) = \mu_B^\circ(T) + RT \ln(f_B/p^\circ)$

(3) 分配定律：在 T, p 下，某溶质 B 在溶剂 A 构成的两相达到平衡时有

$$\frac{C_B(\alpha)}{C_B(\beta)} = K(T, p)$$

5. 过程方向判据：dT=0, dp=0, W'=0 时

(1) 相变过程：自发过程方向 $\sum \nu_B \mu_B < 0$

(2) 化学反应：等温等压下自发过程方向 $\sum \nu_B \mu_B < 0$ 。

6. 理想溶液的性质

理想溶液液：任一组分在全部组成范围内都符合拉乌尔定律的混合物。

(1) 化学势 $\mu_B = \mu_B^\circ + RT \ln x_B$

混合过程性质的变化量

$$\Delta_{\text{mix}}V=0, \Delta_{\text{mix}}H=0, \Delta_{\text{mix}}S=-R\sum n_B \ln x_B, \Delta_{\text{mix}}G=\Delta_{\text{mix}}H-T\Delta_{\text{mix}}S=RT\sum n_B \ln x_B$$

7. 真实溶液：浓度用活度代替

$$\mu_B = \mu_B^\ominus + RT \ln a_B$$

其中 $a_B = f_B x_B$, f_B - 活度系数。

三、常见的计算题型

1. 根据稀溶液的性质作依数性等方面的计算
2. 在常用拉乌尔定律和亨利定律。

四、典型题示例

3-1 293.15K 时，乙醚的蒸气压为 58950Pa。今在 100g 乙醚中溶入某非挥发性物质 10g，乙醚的蒸气压降为 56793Pa。若溶液为稀溶液，求该有机物的相对分子质量。

解：由蒸气压降低公式 $\Delta p = p_A^* x_B$ 得，溶液中该有机物的物质的量分数为

$$x_B = \frac{\Delta p}{p_A^*} = \frac{(58950 - 56793)\text{Pa}}{58950\text{Pa}} = 0.03659$$

设乙醚和有机物的相对分子质量分别为 M_A 和 M_B ，则

$$x_B = \frac{m_B / M_B}{m_B / M_B + m_A / M_A}$$

将题给数据代入上式，得

$$0.03659 = \frac{(10 \times 10^{-3} \text{ kg}) / M_B}{(10 \times 10^{-3} \text{ kg}) / M_B + 100 \times 10^{-3} \text{ kg} / (74 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1})}$$

解之得 $M_B = 195 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$

所以有机物的相对分子质量 $M_r=195$

3-2 香烟中主要含有尼古丁(Nicotine)，是致癌物质。经元素分析得知其中含 9.3% 的 H，72% 的 C 和 18.7% 的 N。现将 0.6 克尼古丁溶于 12.0 克的水中，所得溶液在 101325Pa 下的凝固点为 -0.62°C ，求出该物质的摩尔质量 M_B 并确定其分子式（已知水的摩尔质量凝固点降低常数为 $1.86 \text{ K kg mol}^{-1}$ ）。

解：假设尼古丁的摩尔质量为 M_B ，根据凝固点下降公式 $\Delta T_f = K_f b_B$

$$0.62 \text{ K} = 1.86 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} \times \frac{6 \times 10^{-4} \text{ kg} / M_B}{0.012 \text{ kg}}$$

则有

$$M_B = 150 \text{ g mol}^{-1}$$

可算出各原子数

$$\text{C: } M_r(\text{B}) w(\text{C}) / A_r(\text{C}) = 150 \times 0.72 / 12 = 9.0$$

$$\text{N: } M_r(\text{B}) w(\text{N}) / A_r(\text{N}) = 150 \times 0.1870 / 14 = 2.0$$

$$\text{H: } M_r(\text{B}) w(\text{H}) / A_r(\text{H}) = 150 \times 0.093 / 1 = 13.9$$

所以分子式为 $(\text{C}_9\text{N}_2\text{H}_{14})$

3-3 在 293K 时将 6.84g 蔗糖 ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$) 溶于 1kg 的水中。已知 293K 时此溶液的密度为 1.02 g cm^{-3} ，纯水的饱和蒸气压为 2.339kPa，试求：

- (1) 此溶液的蒸气压；
- (2) 此溶液的沸点升高值。已知水的沸点升高常数 $K_b=0.52\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}\text{kg}$ 。
- (3) 此溶液的渗透压。

解：

- (1) 蔗糖的摩尔质量为 342g,

$$x_{\text{蔗糖}} = (6.84/342)/[(6.84/342)+1000/18.2]=0.0004$$

$$p = p^*(1 - x_{\text{蔗糖}}) = 2.339\text{kPa} \times (1 - 0.0004) = 2.338\text{kPa}$$

- (2) $b_{\text{蔗糖}} = (6.84/342)\text{mol/kg} = 0.02\text{mol kg}^{-1}$

$$\Delta T_b = K_b b_{\text{蔗糖}} = (0.52 \times 0.02)\text{K} = 0.01\text{K}$$

- (3) $c = n_{\text{蔗糖}}/V = (6.84/342)\text{mol}/(1.00684\text{kg}/1.02\text{kg dm}^{-3}) = 0.02026\text{mol dm}^{-3}$

$$\Pi = cRT = 0.02026\text{mol dm}^{-3} \times 8.3145\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1} \times 293\text{K} = 49356\text{Pa} = 49.4\text{kPa}$$

第5章 化学平衡

一、主要概念

摩尔反应吉布斯函数变，压力商，标准平衡常数，转化率，产率

二、主要公式与方程

核心问题： $\Delta_r G_m = f(T, p, x)$ ，故考虑 T, p, x 的影响。

1. 理想气体反应的等温方程

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln J_p \quad \text{其中:}$$

$$(1) \text{ 压力商 } J_p = \prod_B (p_B / p^\ominus)^{\nu_B}$$

注意：对于多相反应，通常只考虑气相组分，固相或液相的活度近似认为不变。

$$(2) \text{ 标准反应摩尔吉布斯函数变: } \Delta_r G_m^\ominus = \sum_B \nu_B \mu_B^\ominus \quad \Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus$$

$$(3) \text{ 标准平衡常数: } K^\ominus = \exp(-\Delta_r G_m^\ominus / RT) = J_p(\text{平衡}) \quad (\text{即平衡常数的两种计算方法})$$

$$(4) \text{ 恒温恒总压时, } \Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln(J_p / K^\ominus) \quad J_p < K^\ominus \text{ 时反应正向进行}$$

2. 平衡常数与温度的关系-化学反应的等压方程

$$\left[\frac{\partial \left(\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{T} \right)}{\partial T} \right]_p = -\frac{\Delta_r H_m^\ominus}{T^2}$$

(基本式，代入 $\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus$ 可得下微分式)

$$\left(\frac{d \ln K^\ominus}{dT} \right)_p = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT^2} \quad (\text{微分式})$$

$$(1) \Delta_r H_m^\ominus \text{ 为常数} \quad \ln \frac{K_2^\ominus}{K_1^\ominus} = -\frac{\Delta_r H_m^\ominus}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (\text{定积分})$$

$$\ln K^\ominus = -\frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT} + I \quad (\text{不定积分})$$

(2) $\Delta_r H_m^\ominus$ 与温度有关:

$$\ln K^\ominus = -\frac{\Delta H_0}{RT} + \frac{\Delta a}{T} \ln T + \frac{\Delta b}{2R} T + \frac{\Delta c}{6R} T^2 + \dots + I。$$

3. 各种平衡常数的关系与影响理想气体反应平衡的其它因素

$$K^\ominus = K_p \times (p^\ominus)^{-\sum \nu_B} = K_y \times \left(\frac{p}{p^\ominus} \right)^{\sum \nu_B} = K_c \left(\frac{RT}{p^\ominus} \right)^{\sum \nu_B} = K_n \left(\frac{p}{p^\ominus \sum_B n_B} \right)^{\sum \nu_B}$$

(1) 若反应的 $\sum \nu > 0$, 总压 p 增大, K^\ominus 不变, K_y 减少, 产物分压减少, 反应朝反应物方向移动。

$$K_y = K^\ominus \left(\frac{p}{p^\ominus} \right)^{-\sum \nu_B}$$

(2) 惰性组分的影响: $K^\ominus = K_n \left(\frac{p}{p^\ominus \sum_B n_B} \right)^{\sum \nu_B}$, 相当于降低总压。

(3) 反应物配比的影响: 符合化学计量数之比时, 产物在混合气的比例最大。

三、典型的计算类型

1. 标准摩尔反应吉布斯函数 $\Delta_r G_m^\ominus$ 的计算

(1) 由标准生成吉布斯函数计算: $\Delta_r G_m^\ominus = \sum_B \nu_B \Delta_f G_m^\ominus(B, \beta, T)$

(2) 由利用 $\Delta_r H_m^\ominus$ 和 $\Delta_r S_m^\ominus$ 计算: $\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T \Delta_r S_m^\ominus$

$$\text{式中 } \Delta_r H_m^\ominus = \sum_B \nu_B \Delta_f H_m^\ominus(B, \beta, T) \text{ 或 } \Delta_r H_m^\ominus = -\sum_B \nu_B \Delta_c H_m^\ominus(B, \beta, T)$$

$$\text{而 } \Delta_r S_m^\ominus = \sum_B \nu_B S_m^\ominus(B, \beta, T)$$

(3) 由平衡常数计算: $\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus$

(4) 由相关反应计算: 利用状态函数的加和性进行。

(5) 等温等压下, $\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + \ln J_p = RT \ln (J_p / K^\ominus)$ 0 即 $J_p < K^\ominus$ 时, 反应正向进行

2. 平衡常数的计算

(1) 由 $\Delta_r G_m^\ominus$ 计算: $K^\ominus = \exp(-\Delta_r G_m^\ominus / RT)$

(2) 由平衡组成计算: $K^\ominus = J_p$ (平衡)

(3) 由相关反应的平衡常数进行计算

(4) 由 $K^\ominus(T_1)$ 计算 $K^\ominus(T_2)$: 利用等压方程。

四、典型题示例

4-1 已知数据

物质	$\Delta_f H_m^\ominus(298\text{K})/\text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta_f S_m^\ominus(298\text{K})/\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	$C_{p,m}/\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
CO(g)	-110.52	197.67	26.537
H ₂ (g)	0	130.68	26.88
CH ₃ OH(g)	-200.7	239.8	18.40

对于反应 $\text{CH}_3\text{OH}(\text{g}) = \text{CO}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g})$,

试求:

- (1) 298K 时反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$, $\Delta_r H_m^\ominus$, $\Delta_r S_m^\ominus$ 值。
- (2) 300℃时的标准平衡常数 K^\ominus 。
- (3) 300℃总压 100 kPa 时 CH₃OH 的分解率 (只需列出计算公式, 不必计算结果)。

解:

$$(1) \Delta_r H_m^\ominus = [-110.52 + 2 \times 0 - (-200.7)] \text{kJ} = 90.18 \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta_r S_m^\ominus = [197.67 + 2 \times 130.68 - 239.8] \text{J} \cdot \text{K}^{-1} = 219.2 \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T \Delta_r S_m^\ominus = 90.18 \text{kJ} - 298 \text{K} \times (219.2 \times 10^{-3}) \text{kJ} \cdot \text{K}^{-1} = 24.85 \text{kJ}$$

$$(2) \Delta_r H_m^\ominus(573\text{K}) = \Delta_r H_m^\ominus(298\text{K}) + \int_{298\text{K}}^{573\text{K}} \Delta_r C_{p,m} dT$$

$$= 90.18 \text{kJ} + (26.537 + 2 \times 26.88 - 18.40) \times 10^{-3} \text{kJ} \cdot \text{K}^{-1} \times (573\text{K} - 298\text{K})$$

$$= 107.2 \text{kJ}$$

$$\Delta_r S_m^\ominus(573\text{K}) = \Delta_r S_m^\ominus(298\text{K}) + \int_{298\text{K}}^{573\text{K}} \frac{\Delta_r C_{p,m} dT}{T}$$

$$= 219.2 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} + 61.897 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \ln \frac{573\text{K}}{298\text{K}} = 259.7 \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T \Delta_r S_m^\ominus = 107.2 \text{kJ} - 573 \text{K} \times (259.7 \times 10^{-3}) \text{kJ} \cdot \text{K}^{-1} = -41.61 \text{kJ}$$

$$K^\ominus = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{-41.61 \times 10^3 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.3145 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 573 \text{K}}\right) = 6210$$

$$(3) \begin{array}{ccccccc} \text{CH}_3\text{OH}(\text{g}) & = & \text{CO}(\text{g}) & + & 2\text{H}_2(\text{g}) & & \\ 1-x & & x & & 2x & & \Sigma n = 1+2x \end{array}$$

$$K^\ominus = \frac{\left(\frac{x}{1+2x} \times \frac{p_{\text{总}}}{p^\ominus}\right) \times \left(\frac{2x}{1+2x} \times \frac{p_{\text{总}}}{p^\ominus}\right)^2}{\left(\frac{1-x}{1+2x} \times \frac{p_{\text{总}}}{p^\ominus}\right)} = \frac{4x^3}{(1+2x)^2(1-x)} = 6210$$

若近似求解, 可用下列方法: 因为标准平衡常数较大, $x \approx 1$, 有 $x^3 \approx 1$, $1+2x \approx 3$, 所以可得 $x \approx 1 - 4 / (9 \times 6210) = 0.9999$ 。

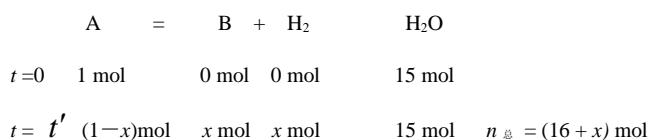
4-2 用丁烯脱氢制丁二烯的反应如下:



反应过程中通入水蒸气, 丁烯与水蒸气的摩尔比为 1:15, 操作压力为 $2.000 \times 10^5 \text{Pa}$ 。问在什么温度下丁烯的平衡转化率为 40%。假设反应焓和过程熵变不随温度变化, 气体视为理想气体。已知 298.15K 时有关数据如下:

	$\Delta_r H_m^\ominus / (\text{kJ mol}^{-1})$	$\Delta_r G_m^\ominus / (\text{kJ mol}^{-1})$
丁二烯	110.16	150.67
丁烯	-0.13	71.29

解： 转化率 $x=0.40$ 时， 反应简记为



$$K_p^\ominus = \frac{\left(\frac{x}{16+x}\right)^2}{\frac{1-x}{16+x}} \left(\frac{p_{\text{总}}}{p^\ominus}\right) = \frac{x^2}{(1-x)(16+x)} \left(\frac{p_{\text{总}}}{p^\ominus}\right) = \frac{0.4^2}{(1-0.4)(16+0.4)} \left(\frac{2}{1}\right) = 0.0325$$

$T=298.15\text{K}$ 时，

$$\begin{aligned} \Delta_r G_m^\ominus &= \Delta_r G_m^\ominus [\text{B}] + \Delta_r G_m^\ominus [\text{H}_2] - \Delta_r G_m^\ominus [\text{A}] \\ &= (150.67 + 0 - 71.29) \text{ kJ mol}^{-1} = 79.38 \text{ kJ mol}^{-1} \\ \Delta_r H_m^\ominus &= [110.16 + 0 - (-0.13)] \text{ kJ mol}^{-1} = 110.29 \text{ kJ mol}^{-1} \\ \Delta_r S_m^\ominus &= (\Delta_r H_m^\ominus - \Delta_r G_m^\ominus) / T = (110290 - 79380) / 298.15 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \\ &= 103.7 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \end{aligned}$$

因此 $\Delta_r G_m^\ominus = -RT' \ln(K_p) = \Delta_r H_m^\ominus - T' \Delta_r S_m^\ominus$

$$T' = \Delta_r H_m^\ominus / [\Delta_r S_m^\ominus - R \ln(K_p)] = 110290 \text{ K} / (103.7 - 8.314 \ln 0.0325) = 834 \text{ K}$$

第6章 相平衡

一、主要概念

组分数，自由度，相图，相点，露点，泡点，共熔点，（连）结线，三相线，步冷（冷却）曲线

二、重要定律与公式

本章主要要求掌握相律的使用条件和应用，单组分和双组分系统的各类典型相图特征、绘制方法和应用，利用杠杆规则进行有关计算。

1. 相律

$$f = K - \Phi + n, \quad \text{其中: } K = S - R - R'$$

- (1) 强度因素 T, p 可变时 $n=2$
- (2) 对单组分系统: $K=1, f=3-\Phi$
- (3) 对双组分系统: $K=2, f=4-\Phi$; 应用于平面相图时恒温或恒压, $f=3-\Phi$ 。

2. 相图

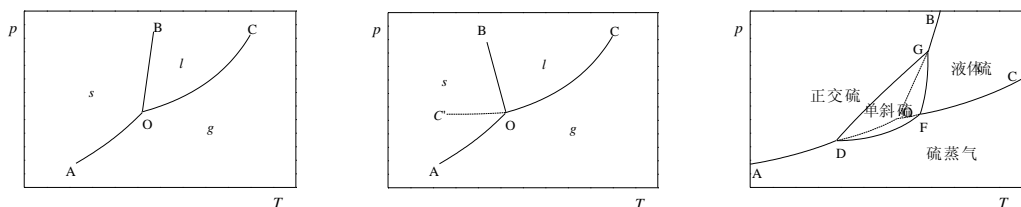
- (1) 相图: 相态与 T, p, x 的关系图, 通常将有关的相变点联结而成。
- (2) 实验方法: 实验主要是测定系统的相变点。常用如下四种方法得到。

对于气液平衡系统, 常用方法蒸气压力法和沸点法;

液固（凝聚）系统, 通常用热分析法和溶解度法。

3. 单组分系统的典型相图

对于单组分系统 $K=1, f=K-\Phi+2=3-\Phi$ 。当相数 $\Phi=1$ 时, 自由度 $f=2$ 最大, 即为双变量系统, 通常绘制蒸气压-温度 ($p-T$) 相图, 见下图。



(a) 正常相图

(b) 水的相图

(c) 硫的相图

图 5-1 常见的单组分系统相图

4. 克拉佩龙方程与克劳修斯-克拉佩龙方程:

相变过程 $S(\alpha) \rightarrow S(\beta)$ 的压力 (蒸气压) 与温度的关系

(1) 克拉佩龙方程:
$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_m^*}{T\Delta V_m^*}$$

(2) 克劳修斯-克拉佩龙方程: 一相为气相且认为是理想气体; 凝聚相为固相 (升华过程) 或液相 (蒸发过程) 的体积忽略, ΔH_m^* 近似与温度无关, 则

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = -\frac{\Delta H_{m,B}^*}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

3) 对于同一物质的相变, 相变焓有如下的近似关系:

$$\Delta_{\text{升华}} H_m^* = \Delta_{\text{熔化}} H_m^* + \Delta_{\text{蒸发}} H_m^*$$

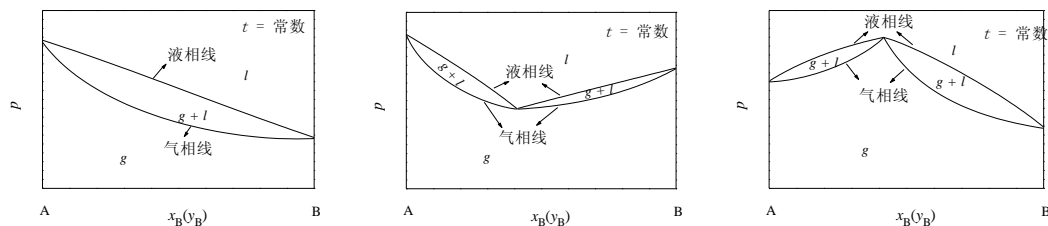
5. 二组分系统的相图

类型: 恒压的 $T-x$ (y) 和恒温的 $p-x$ (y) 相图。

相态: 气液相图和液-固 (凝聚系统) 相图。

(1) 气液相图

根据液态的互溶性分为完全互溶 (细分为形成理想混合物、最大正偏差和最大负偏差)、部分互溶 (细分为有一低共溶点和有一转变温度的系统) 和完全不溶 (溶液完全分层) 的相图。可以作恒温下的 $p-x$ (压力-组成) 图或恒压下的 $t-x$ (温度-组成) 图, 见图 5-2 和图 5-3。

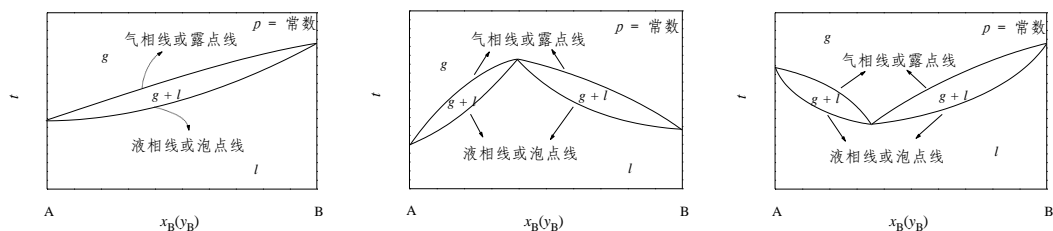


(a) 理想混合物

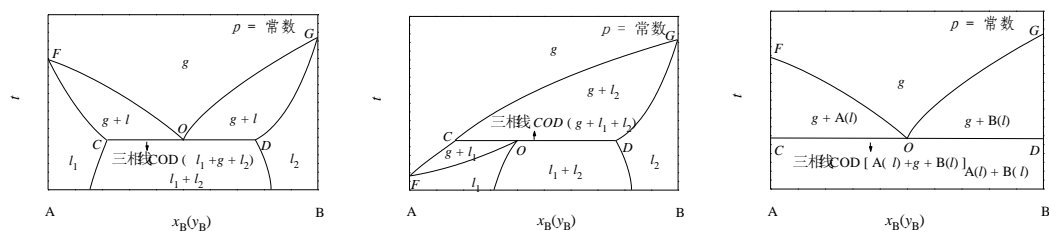
(b) 最大负偏差的混合物

(c) 最大正偏差的混合物

图 5-2 二组分系统恒温下的典型气液 $p-x$ 相图



(a) 理想或偏差不大的混合物 (b) 具有最高恒沸点 (大负偏差) (c) 具有最低恒沸点 (大正偏差)



(d) 液相部分互溶的典型系统 (e) 液相有转沸点的部分互溶系统 (f) 液相完全不互溶的系统

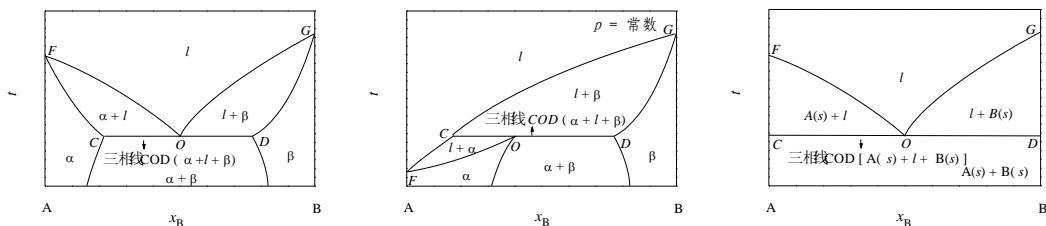
图 5-3 二组分系统恒压下的典型气液相图

(2) 液-固系统相图:

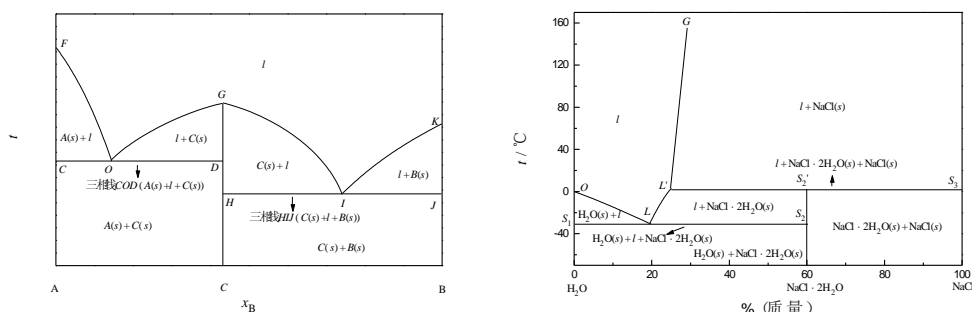
通常忽略压力的影响而只考虑 $t-x$ 图。

简单的相图也可分为固相部分完全互溶 (形成固溶体 α , β)、固相部分互溶 (细分为有一低共熔点和有一转变温度的系统)、固相完全不互溶 (形成低共熔混合物)、固相形成稳定化合物和固相形成不稳定化合物的相图, 见下。液相完全互溶, 固相完全互溶、固相部分互溶和完全不互溶的液固相图与液相完全互溶、部分互溶和完全不互溶的气液相图的形状相似, 只不过在液固相图中的固态和液态在气液相图中变为液态和气态。

稳定化合物熔化时固相和液相组成相同, 其相图见下图, 相当于两个双组分系统 A-C 和 C-B 相图的组合。不稳定化合物加热到一定温度后分解成一种固体和溶液, 溶液组成与化合物组成不同, 典型为 $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$ 系统, 见图。



(a) 固相部分互溶系统 (b) 固相有转溶点的部分互溶系统 (c) 固相完全不互溶的系统



(d) 形成稳定的化合物

(e) 形成不稳定的化合物

图 5-4 二组分液固系统的典型相图

从上可知, 只要知道气-液系统或液-固系统的相图特征, 便可知另一系统的相图特征。

(3) 双组分系统的相图在恒温或恒压下得到, 故相律 $F=C-P+1$ 。

单相区: $P=1$, $F=C-P+1=2-1+1=2$

两相区: $P=2$, $F=C-P+1=2-2+1=1$

三相线: $P=3$, $F=C-P+1=2-3+1=0$, 为无变量系统。

6. 杠杆规则

在任意的两相平衡区，如图 6-5。某系统中物质的总量为 n ，

两相平衡，其对应的左右相态物质的量分别为 n_L 、 n_R ，组成分别为

$$\frac{n_L}{n_R} = \frac{x_R - x_O}{x_O - x_L} = \frac{\overline{RO}}{\overline{OL}}$$

或 $n_L \times \overline{OL} = n_R \times \overline{RO}$ —杠杆规则

若横坐标为质量百分数 m ，则杠杆规则可改写为

利用杠杆规则，加上式 $n_L + n_R = n$ 或 $m_L + m_R = m$ ，即

布的量。

三、典型题示例：

给出一些相变点画相图，用相律分析相图，用杠杆原理分析组成，画冷却曲线。

5-1 已知金属 A 和 B 的熔点分别为 648℃ 和 1085℃。两者可形成两种稳定化合物 A_2B 和 AB_2 ，其熔点依次为 580℃、800℃。两种金属与两种化合物四者之间形成三种低共熔混合物。低共熔混合物的组成(含 B%(质量))及低共熔点对应应为: B:35%, 380℃; B: 66%, 560℃; B:90.6%, 680℃。

(1) 根据上述数据，粗略描绘出 A—B 二组分凝聚系统相图，标出各区的稳定相和自由度数，同时指出三相线。

(2) 对 A 和 B 质量各占一半的系统从 1000℃ 降至室温时，请说明其状态的变化。

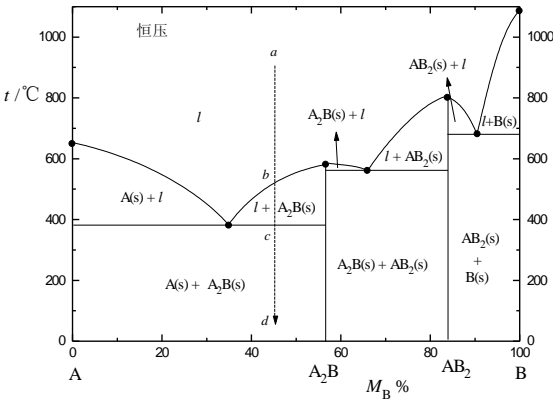
已知 A 和 B 摩尔质量分别为 24.3, 63.55 g mol⁻¹。

解： A_2B : $w_B\% = 63.55/(63.55+2 \times 24.3)\% = 56.7\%$ ，

AB_2 : $w_B\% = 2 \times 63.55/(2 \times 63.55+24.3)\% = 83.9\%$ ，

$C=2$ (双组分)，恒压时 $F = C - P + 1 = 3 - P$ ，

单相区 $F=2$ ，两相平衡区 $F=1$ ；三相线(CDE, FGH, IJK) $F=0$ 。



A—B 系统的相图

组成为 x_o ，在某一温度下达到

x_L 、 x_R ，则有

$$m_L \times \overline{OL} = m_R \times \overline{RO}$$

可计算出平衡时两个相态分

图 5-5 杠杆规则示意图

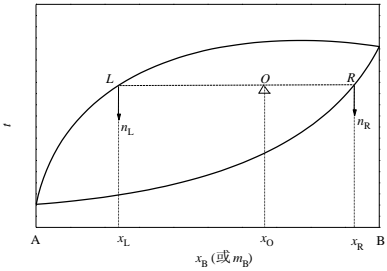
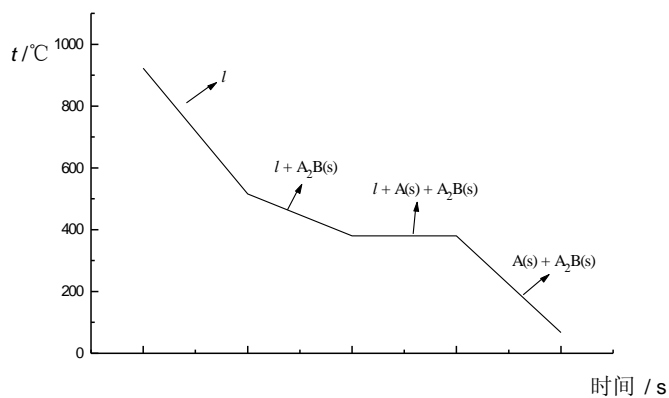


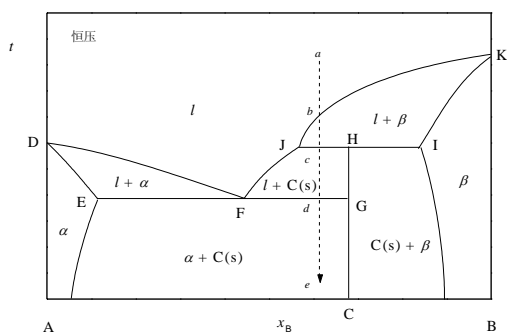
图 5-5 杠杆规则示意图



$w_B=50\%$ 时的冷却曲线

5-2 某 A—B 二元凝聚系统相图如下。

- (1) 标出图中各相区的稳定相(可填入图中), 指出图中的三相线及三相平衡关系, 并用相律分析各相区和三相线的自由度。
- (2) 画出状态点为 a 的样品的冷却曲线。
- (3) A 和 B 能否一同析出?



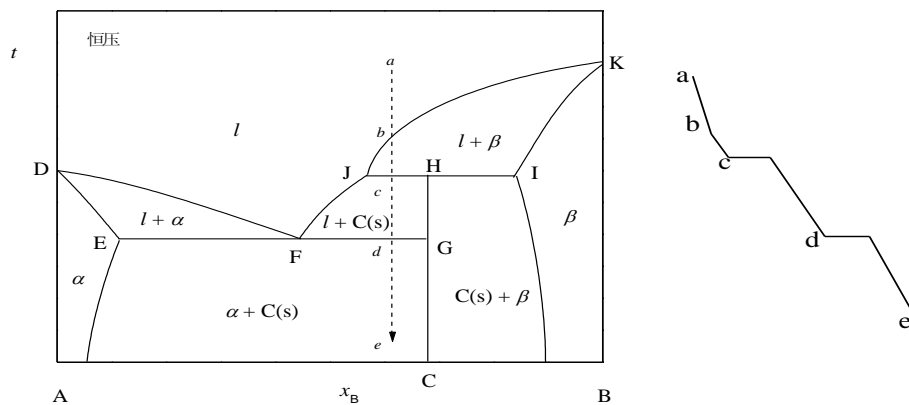
A—B 二元凝聚系统相图

解: (1) 各相区的稳定相见相图 (、 为固溶体, l 为液相, C 为不稳定化合物)。

三相线 EFG : a、C、液相三相

JHI : 、C、液相三相

自由度 $F = C - P + 1 = 3 - P$ 。单相区 $F=2$, 两相区 $F=1$, 三相线 $F=0$ 。



冷却曲线

(2) 冷却曲线见上图。

(3) 从相图上看, A 和 B 不存在共存区, 故不能一同析出。

第 7 章 基础化学动力学

一、主要概念

反应速率, 消耗速率, 生成速率, 基元反应, 非基元反应, 质量作用定律, 级数, 总级数, (基元反应的)反应分子数, 速率方程, 半衰期, 反应级数的确定方法(积分法, 微分法, 初浓度法, 隔离法, 半衰期法), 活化能, 指前因子, 速率常数, 表观活化能或经验活化能, 碰撞理论要点, 势能面, 反应途径, 过渡状态理论要点

二、主要定义式与公式

1. 反应速率: 标准反应 $aA + bB \longrightarrow lL + mM$

转化速率:

$$\dot{\xi} = \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_B} \cdot \frac{dn_B}{dt}$$

反应速率:

$$r = \frac{d\xi}{V dt} = \frac{1}{\nu_B V} \cdot \frac{dn_B}{dt} = \frac{\dot{\xi}}{V}$$

消耗速率(产物):

$$r_A = -\frac{1}{a} \frac{dc_A}{dt} \quad r_B = -\frac{1}{b} \frac{dc_B}{dt}$$

生成速率(反应物):

$$r_L = \frac{1}{l} \frac{dc_L}{dt} \quad r_M = \frac{1}{m} \frac{dc_M}{dt}$$

2. 质量作用定律

对基元反应 $aA + bB + \dots \rightarrow lL + mM$

速率方程: $r = kc_A^a c_B^b \dots\dots$

3. 速率方程的一般形式

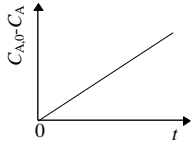
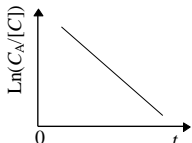
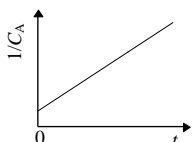
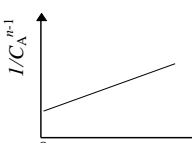
$$r = kc_A^\alpha c_B^\beta \dots\dots \quad (\text{微分式})$$

式中: α 、 β 反应物 A, B 的分级数, 反应的总级数 $n = \alpha + \beta$;

k -速率常数, 与温度有关。

4. 简单级数反应的动力学特征

表、简单反应浓度对反应速率的影响

级数	微分式	积分式	半衰期	k 量纲	线形关系式
0	$-\frac{dc_A}{dt} = kc_A^0 = k$	$c_{A,0} - c_A = kt$	$t_{1/2} = \frac{c_{A,0}}{2k}$	[浓度] [时间] ⁻¹	
1	$-\frac{dc_A}{dt} = kc_A$	$\ln \frac{c_{A,0}}{c_A} = kt$	$t_{1/2} = \frac{0.693}{k}$	[时间] ⁻¹	
2	$-\frac{dc_A}{dt} = kc_A^2$ $-\frac{dc_A}{dt} = kc_A c_B$	$\frac{1}{c_A} - \frac{1}{c_{A,0}} = kt$ 或 $\frac{1}{c_{A,0} - c_{B,0}} \ln \frac{c_{B,0}c_A}{c_{A,0}c_B} = kt$	$t_{1/2} = \frac{1}{kc_{A,0}}$	[浓度] ⁻¹ [时间] ⁻¹	
n	$-\frac{dc_A}{dt} = kc_A^n$	$t = \frac{1}{k(n-1)} \left(\frac{1}{c_A^{n-1}} - \frac{1}{c_{A,0}^{n-1}} \right)$ 注意: $n \neq 1$	$t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)kc_{A,0}^{n-1}}$	[浓度] ¹⁻ⁿ [时间] ⁻¹	

注意: 用浓度表示的反应速率如 $-dc_A/dt = k_c c_A^n$, 则 k 指 k_c 。若用分压表示的反应速率 $-dp_A/dt = k_p p_A^n$, 则 k 指 k_p 。两者关系为 $k_p = k_c (RT)^{1-n}$

5. 确定反应级数的方法

(1) 积分法:

把实验数据 $c_A \sim t$ 关系代入各级数的反应积分式中求出 k , 若 k 为常数则为此级数, 或作其线性关系图, 若呈直线则为该级数。此法适用于整数级反应。

(2) 微分法:

(3) 半衰期法:
$$n = 1 + \frac{\ln t_{1/2} - \ln t'_{1/2}}{\ln c'_{A,0} - \ln c_{A,0}}$$

6. 温度对反应速率的影响:

速率常数 k 与温度 T 的关系

(1) 范特霍夫(Van't Hoff)规则:
$$\frac{k(T+10K)}{k(T)} = \gamma = 2 \sim 4, \gamma=2\sim4 \text{ 称为温度系数。}$$

(2) 阿累尼乌斯(Arrhenius)方程:
$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} \quad (\text{微分式, 活化能 } E_a \text{ 的定义式})$$

i. 不定积分式:
$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \quad \text{或} \quad \text{指数式: } k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

以 $\ln k$ 对 $1/T$ 作图为一 直线, 由直线斜率和截距可分别计算活化能 E_a 和指前因子 A 。

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

iii. E_a 大则 k 小, 反应难。 E_a 大, (E_a/RT^2) 大, 即 k 随 T 变化大, 若有两个反应, 活化能大的反应, 升温时速率常数 k 增大。

三、主要题型

确定反应级数，计算活化能 E_a 及 $k \sim T$ 关系是本章的核心。

1. 解题时注意的问题：

(1) 比较熟练 0, 1, 2 级反应的动力学特征(c_A-t , k 的单位, $t_{1/2}$, 线型图)。为了避免记错，做题时最好用动力学方程的积分式或微分式进行推导助记。

(2) 题目常常给出反应动力学特征： c_A-t 关系, k 的单位, $t_{1/2}$, 线型图等，应该马上想到对应的级数。

(3) 若恒 T, V ，则 $p_B=c_B RT$ ，动力学方程可用 p_B 代替 c_B ，即 $-dp_A/dt = k_p p_A p_B \dots$

其中 $k_p = k (RT)^{-1} \dots$

2. 给出 c_A-t 关系，求级数，活化能 E_a 及 $k \sim T$ 关系相关的计算。

3. 简单的一级复合反应(对行反应，平行反应，连串反应)相关的计算。

4. 给出复杂反应的机理推导动力学方程。

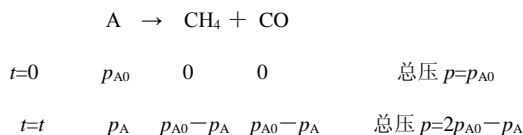
四、典型题示例

6-1 乙醛热分解 $\text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}$ 是不可逆反应，在 518°C 及恒容条件下，有数据：

初始压力(纯乙醛)	0.400kPa	0.200kPa
100 秒后系统总压	0.500kPa	0.229kPa

求(1)乙醛分解的反应级数；(2)计算 518°C 时的速率常数；(3)实验测得在 538°C 时的速率常数是 518°C 时的两倍，计算该反应的活化能。

解： 设甲醛为 A，因为是等温等容反应，可用压力代替浓度进行有关计算。



所以 $p_A=2p_{A0}-p$

(1) 可用多种方法求解。比较简单的是积分法。假设为级数 $n=1$ ，

则 $k=\ln(p_{A0}/p_A)/t=\ln[p_{A0}/(2p_{A0}-p)]/t$

代入数据：

$$k_1=\ln[0.400/(2 \times 0.400 - 0.500)]/100\text{s}=0.00288\text{s}^{-1}$$

$$k_2=\ln[0.200/(2 \times 0.200 - 0.229)]/100\text{s}=0.00157\text{s}^{-1}$$

速率常数相差太多，可否定为一级反应。

假设为二级反应，则 $k=(p_A^{-1}-p_{A0}^{-1})/t$

代入数据得：

$$k_1=[(2 \times 0.400 - 0.500)^{-1} - 0.400^{-1}]/100\text{s}=0.00833 \text{ kPa}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_2=[(2 \times 0.200 - 0.229)^{-1} - 0.200^{-1}]/100\text{s}=0.00848 \text{ kPa}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

速率常数非常接近，所以可认为是二级反应。

用 n 级反应的压力与时间式代入建立一个方程，用尝试法求 n 亦可。

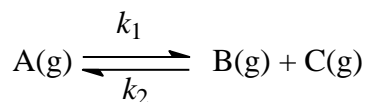
(2) 速率常数 $k=(k_1+k_2)/2=0.00841 \text{ kPa}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。

(3) $E_a=RT_1T_2\ln(k_2/k)/(T_2-T_1)$

$$=(8.315 \times 793.15 \times 813.15 \times \ln 2/20) \text{ J mol}^{-1}$$

$$=186 \text{ kJ mol}^{-1}$$

6-2 有下列反应



式中 k_1 和 k_2 分别是正向和逆向基元反应的速率常数，它们在不同温度时的数值如下：

温度/K	300	310
k_1/s^{-1}	3.50×10^{-3}	7.00×10^{-3}
$k_2/(\text{s p}^{-1})$	7.00×10^{-7}	1.40×10^{-6}

- (1) 计算上述可逆反应在 300K 时的平衡常数 K_p 和 K 。
- (2) 分别计算正向反应与逆向反应的活化能 E_1 和 E_2 。
- (3) 计算可逆反应的反应焓 ΔH 。
- (4) 在 300K 时，若反应容器中开始时只有 A，其初始压力 p_0 为 p ，问系统总压 p' ，达到 $1.5p$ 时所需时间为多少？(可适当近似)(13 分)。

解：

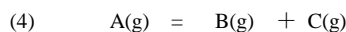
$$(1) K_p = k_1/k_2 = 3.50 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1} / 7.00 \times 10^{-7} (\text{s p}^{-1})^{-1} = 2000 p$$

$$K = K_p / p = 2000$$

$$(2) E_1 = RTT^* \ln(k_1'/k_1) / (T^* - T) = [8.315 \times 300 \times 310 \times \ln(7.00/3.50) / (310 - 300)] \text{ J mol}^{-1} \\ = 53.6 \text{ k J mol}^{-1}$$

$$E_2 = RTT^* \ln(k_2'/k_2) / (T^* - T) \\ = [8.315 \times 300 \times 310 \times \ln(1.40 \times 10^{-6} / 7.00 \times 10^{-7}) / (310 - 300)] \text{ J mol}^{-1} \\ = 53.6 \text{ k J mol}^{-1}$$

$$(3) \Delta H = E_1 - E_2 = 0$$



$$t=0 \quad p_0 \quad p = p_0$$

$$t=t' \quad p_A \quad p_0 - p_A \quad p_0 - p_A \quad p = 2p_0 - p_A \quad \text{即} \quad p_A = 2p_0 - p$$

速率方程

$$-dp_A/dt = k_1 p_A - k_2 (p_0 - p_A)^2 \approx k_1 p_A \quad (\because p - k_2 \ll k_1)$$

积分得

$$t = \ln(p_A^0/p_A)/k_1 = \ln[p_0/(2p_0 - p)]/t = \ln[p_0/(2p_0 - 1.5p_0)]/3.50 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1} = 198 \text{ s}$$

6-3 已知反应 $\text{NO}_2(\text{g}) = \text{NO}(\text{g}) + (1/2)\text{O}_2(\text{g})$ 以 NO_2 的消耗速率表示的反应速率常数与温度的关系为

$$\ln(k/\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}) = -12884\text{K}/T + 20.2664$$

- (1) 试求反应的级数，活化能 E_a 及指前因子 A 。
- (2) 若在 400 °C 时将压力为 26664Pa 的 $\text{NO}_2(\text{g})$ 通入反应器中，使之发生分解反应，试计算反应器的压力达到 31997Pa 时所需时间。(10 分)

解：

(1) 速率常数 k 的单位为 $\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ，所以反应为 2 级。与阿累尼乌斯方程的对数式 $\ln(k/\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}) = -E_a/RT + \ln(A/\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1})$ 对比，

可得

$$E_a = 12884\text{K} \times R = 12884\text{K} \times 8.315 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 107.1 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$A = \exp(20.2664) \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} = 6.33 \times 10^8 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

注：代入两种温度分别计算 k ，再算 E_a 亦可。

$$(2) \quad 400^\circ\text{C} \text{ 时的速率常数: } \ln(k/\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}) = -12884\text{K}/673.15\text{K} + 20.2664 = 1.1265$$

$$k = 3.085 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

设 $\text{NO}_2(\text{g}) = \text{A}$, 对于二级反应, 反应时间与浓度的关系如下 $t = (1/c_A - 1/c_{A0})/k$

需知道浓度, 可通过压力进行计算:



$$t=0 \quad p_0 = 26664 \text{ Pa} \quad 0 \quad 0$$

$$t=t \quad 26664 \text{ Pa} - p_x \quad p_x \quad (1/2)p_x \quad \text{总压 } p = 26664 \text{ Pa} + p_x/2 = 31997 \text{ Pa}$$

所以 $p_x = 10666 \text{ Pa}$

$$c_A = (26664 - 10666) \text{ Pa} / RT = 15998 \text{ Pa} / RT, \quad c_{A0} = 26664 \text{ Pa} / RT$$

$$t = (1/c_A - 1/c_{A0})/k = RT(1/15998 \text{ Pa} - 1/26664 \text{ Pa})/k$$

$$= 8.315 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 673.15 \text{ K} \times (1/15998 \text{ Pa} - 1/26664 \text{ Pa}) / (3.085 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1})$$

$$= 45.37 \text{ s}$$

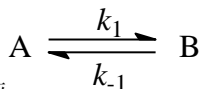
第8章 复杂反应及特殊反应动力学

一、主要概念

对行反应, 平行反应, 连串反应, 稳态处理法, 平衡态近似法, 单分子反应机理, 直链反应, 支链反应, 爆炸。笼罩效应, 遭遇对, 量子效率, 催化剂。

二、主要定义式与公式

1. 各类型复合反应的主要公式及基本要求



(1) 一级对行反应

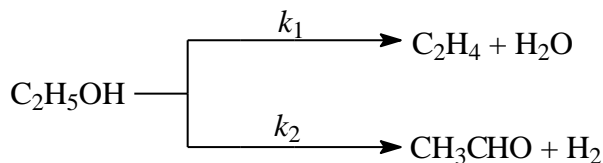
$$\text{① 微分式: } -\frac{dc_A}{dt} = k_1 c_A - k_{-1} c_B$$

$$\text{② 积分式: } \ln \frac{c_{A,0}}{c_{A,0} - \left(\frac{k_1 + k_{-1}}{k_1} \right) c_B} = (k_1 + k_{-1})t$$

$$\text{③ 完成距平衡浓度一半的时间 } t_{1/2} = \frac{0.693}{(k_1 + k_{-1})}, \text{ 与初浓度无关。}$$

$$\text{④ 平衡常数与正、逆速率常数关系 } K_c = k_1 / k_{-1}$$

$$\text{⑤ 反应焓与正、逆反应活化能关系 } \Delta_r H_m \approx \Delta_r U_m = E_{\text{正}} - E_{\text{逆}}$$



(2) 一级平行反应

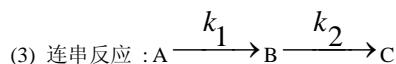
$$\text{① 微分式 } -\frac{dc_A}{dt} = (k_1 + k_2)c_A$$

$$\text{② 积分式: } \ln \frac{c_{A,0}}{c_A} = (k_1 + k_2)t$$

③ 半衰期: $t_{1/2} = \frac{0.693}{(k_1 + k_2)}$ 。

④ 产物分布: $c_B / c_C = k_1 / k_2$

⑤ 表观活化能与基元反应活化能关系 $E_{\text{表观}} = \frac{k_1 E_1 + k_2 E_2}{k_1 + k_2}$



① 微分式: $-\frac{dc_A}{dt} = k_1 c_A$, $\frac{dc_B}{dt} = k_1 c_A - k_2 c_B$, $\frac{dc_C}{dt} = k_2 c_B$

② 积分式:

$$c_A = c_{A,0} e^{-k_1 t} \quad c_B = \frac{k_1 c_{A,0}}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \quad c_C = c_{A,0} \left[1 - \frac{1}{k_2 - k_1} (k_2 e^{-k_1 t} - k_1 e^{-k_2 t}) \right]$$

中间产物极大时的时间与浓度 $t_{\text{max}} = \frac{\ln k_2 - \ln k_1}{k_2 - k_1} = \frac{\ln k_2 / k_1}{k_2 - k_1}$ $c_{B,\text{max}} = c_{A,0} \left(\frac{k_1}{k_2} \right)^{\frac{k_2}{k_2 - k_1}}$ 。

2. 处理复杂反应动力学方程的方法

- (1) 选取控制步骤法: 多个反应步骤中存在控制步骤。
- (2) 稳态近似法: 中间物 B 很难生成, 但反应性很强, 使其浓度很低, $dc_B / dt = 0$ 。
- (3) 平衡近似法: 反应能随时保持平衡。

3. 光化学定律

- (1) 光化学第一定律: 只有被系统吸收的光, 才能有效地引起光化反应。
- (2) 光化学第二定律: 在初级过程中, 系统每吸收一个光子活化一个分子或原子。
- (3) 1 摩尔光子能量 E_m (即 1 爱因斯坦): $E_m = Lh\nu = Lhc / \lambda$

式中: 光速 c , 普朗克常数 h , L -阿佛加德罗常数, λ -波长

(4) 量子效率: $\varphi = \frac{\text{发生反应的反应物分子数目}}{\text{吸收的光子数目}}$

4. 催化作用

- (1) 催化剂: 存在少量就能显著加速反应而本身最后并无损耗的物质。减慢反应的物质称阻化剂。
- (2) 催化剂的基本特征
 - ① 催化剂参与催化反应, 开辟一条更快的新途径, 降低活化能, 但反应前后催化剂的化学性质和数量不变。
 - ② 催化剂不能改变反应系统的始、末状态。故不能改变反应的状态函数变如 ΔG 、 ΔH 。
 - ③ 催化剂不能改变反应的平衡状态, 只能加速平衡的到达。即不能改变平衡常数。因 $K = k_1 / k_{-1}$, 故催化剂同时催化正向和逆向反应。
- iv. 催化剂对反应的加速作用具有选择性。

三、典型题示例

7-1 有一平行反应

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

在 500K 时, k_1 、 k_2 分别为 4.65s^{-1} 和 3.74s^{-1} 。求(1) A 转化 90% 所需要的时间; (2) 求总反应的表现活化能。已知两平行反应的活化能 E_1 、 E_2 分别为 20kJ mol^{-1} 和 26kJ mol^{-1} 。

解: 本题需掌握一级平行反应的规律才容易做。若没掌握, 需自己推导。

(1) A 的转化率 x 与时间的关系如下:

$$t = -\ln(1-x)/(k_1+k_2) = -\ln(1-0.90)/(4.65\text{s}^{-1}+3.74\text{s}^{-1}) = 0.2744\text{s}$$

$$(2) E = (k_1 E_1 + k_2 E_2) / (k_1 + k_2) = (4.65 \times 20 + 3.74 \times 26) \text{kJ mol}^{-1} / (4.65 + 3.74) \\ = 22.67 \text{kJ mol}^{-1}$$

7-2 连串反应 $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$, 若反应指前因子 $A_1 < A_2$, 活化能 $E_{a,1} < E_{a,2}$; 回答下列问题。

(1) 在同一坐标中绘制两个反应的 $\ln k - \frac{1}{T}$ 示意图。

(2) 说明: 在低温及高温时, 总反应各由哪一步[指①或②]控制?

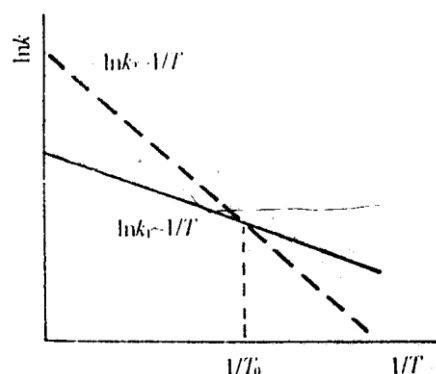
解: (1) 由阿仑尼乌斯方程可知, 对反应①和②分别有

$$\ln k_1 = -\frac{E_{a,1}}{RT} + \ln A_1$$

$$\ln k_2 = -\frac{E_{a,2}}{RT} + \ln A_2$$

因为 $A_1 < A_2$, $E_{a,1} < E_{a,2}$, 则上述两直线在坐标图上相交,

如图 9-3, 实线为 $\ln k_1 - \frac{1}{T}$, 虚线为 $\ln k_2 - \frac{1}{T}$ 。



(2) 化学反应速率一般由慢步骤即 k 小的步骤控

制。所以从图 9-3 可以看出: 当 $T > T_0$ 时, 即高温时,

$k_1 > k_2$, 则总反应由①控制; 当 $T < T_0$ 时, 即在低温

图 9-3 连串反应的 $\ln k \sim \frac{1}{T}$ 关系图

时, $k_2 < k_1$, 总反应由②控制。

第 9 章 电解质溶液理论

一、重要概念

阳极、阴极, 正极、负极, 原电池, 电解池, 电导, 比电导, (无限稀释时) 摩尔电导率, 迁移数

二、重要定律与公式

1. 法拉第定律

对反应 氧化态 + $ze \rightarrow$ 还原态

$$Q = \xi ZF$$

$$2. \text{ 电导 } G = \frac{1}{R}$$

$$\text{电导率: } \kappa = G \cdot \frac{l}{A} \quad (l/A) \text{ 称为电导池常数}$$

摩尔电导率: $\Lambda_m = \frac{\kappa}{c}$

摩尔电导率与浓度关系: 稀的强电解质 $\Lambda_m = \Lambda_m^\infty - A\sqrt{c}$

3. 离子独立定律

无限稀释溶液, 电解质

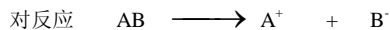
$$\Lambda_m^\infty = \lambda_{m,+}^\infty + \lambda_{m,-}^\infty$$

对于 $A_{\nu_+} B_{\nu_-}$ 型电解质有

$$\Lambda_m^\infty = \nu_+ \lambda_{m,+}^\infty + \nu_- \lambda_{m,-}^\infty$$

4. 电导应用

(1) 计算弱电解质的解离度和解离常数



解离度 $\alpha = \frac{\Lambda_m}{\Lambda_m^\infty}$

平衡常数 $K_c = \frac{\Lambda_m^2}{\Lambda_m^\infty (\Lambda_m^\infty - \Lambda_m)} \cdot \frac{c}{c^\ominus}$

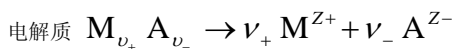
(2) 计算难溶盐的溶解度

难溶盐 (电解质) 溶液电导率的加和性

$$\kappa(\text{溶液}) = \kappa(\text{难溶盐}) + \kappa(\text{水})$$

$$c = \frac{\kappa(\text{溶液}) - \kappa(\text{水})}{\Lambda_m}$$

5. 平均活度及活度系数



$$a = a_+^{\nu_+} \cdot a_-^{\nu_-}, \quad \nu = \nu_+ + \nu_-, \quad a_\pm = \gamma_\pm \cdot \frac{b_\pm}{b^\ominus}$$

6. 德拜-许克尔公式

$$\lg \gamma_\pm = -A z_+ z_- \sqrt{I}, \quad \text{其中 } A = 0.509 \text{ (mol}^{-1} \text{kg)}^{1/2}, \quad I = \frac{1}{2} \sum_B b_B Z_B^2$$

三、关键的计算题类型

由摩尔电导率计算解离率和解离平衡常数相关的题型。

四、典型题示例

8-1 已知某电解池电解 CuSO_4 时, 电路中电流强度为 0.6A, 电解池工作时间为 1500s, 求此电解池在工作过程中可以析出多少克铜?

解：由法拉第定律知，析出铜的物质的量为

$$n = \frac{Q}{ZF} = \frac{It}{ZF} = \frac{0.6 \times 1500}{2 \times 96500} = 0.00466 \text{ mol}$$

析出铜的品质为

$$m = 0.00466 \times 63.5 = 0.296 \text{ g}$$

8-2 298.15K 时，测得 $1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 CuSO_4 溶液的电阻为 138Ω ，该电导池充满 $1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ KCl 溶液时测得其电阻为 163Ω 。

已知 298.15K 时， $1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ KCl 溶液的电导率为 0.1408 S m^{-1} ，求电导池常数及 $1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 CuSO_4 溶液的 $\Lambda_m(\text{CuSO}_4)$ 。

解：由式 (6-12)，得

$$\frac{l}{A} = \kappa(\text{已知}) R(\text{已知})$$

$$\frac{l}{A} = \kappa(\text{KCl}) \cdot R(\text{KCl}) = 163 \times 0.1408 = 23.00 \text{ m}^{-1}$$

$$\kappa(\text{CuSO}_4) = \kappa(\text{KCl}) \frac{R(\text{KCl})}{R(\text{CuSO}_4)} = 0.1408 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1} \times \frac{163\Omega}{138\Omega} = 0.1667 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$$

由式 (6-11)，得

$$\Lambda_m(\text{CuSO}_4) = \frac{\kappa(\text{CuSO}_4)}{c(\text{CuSO}_4)} = \frac{0.1667 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}}{1 \times 10^{-2} \times 10^3 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}} = 16.67 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

8-3 由盐酸、醋酸钠及氯化钠的极限摩尔电导率 $\Lambda_m^\infty(\text{HCl})$ 、 $\Lambda_m^\infty(\text{NaAc})$ 、 $\Lambda_m^\infty(\text{NaCl})$ 求弱电解质醋酸的极限摩尔电导率 $\Lambda_m^\infty(\text{HAc})$ 。

解：由离子独立运动规律知

$$\begin{aligned} \Lambda_m^\infty(\text{HAc}) &= \lambda_m^\infty(\text{H}^+) + \lambda_m^\infty(\text{Ac}^-) \\ &= \lambda_m^\infty(\text{H}^+) + \lambda_m^\infty(\text{Cl}^-) + \lambda_m^\infty(\text{Na}^+) + \lambda_m^\infty(\text{Ac}^-) - \lambda_m^\infty(\text{Na}^+) - \lambda_m^\infty(\text{Cl}^-) \\ &= \Lambda_m^\infty(\text{HCl}) + \Lambda_m^\infty(\text{NaAc}) - \Lambda_m^\infty(\text{NaCl}) \end{aligned}$$

将 $\Lambda_m^\infty(\text{HCl})$ 、 $\Lambda_m^\infty(\text{NaAc})$ 、 $\Lambda_m^\infty(\text{NaCl})$ 具体数值代入上式即可得到所需结果。

8-4 298.15K 时，测出 AgCl 饱和溶液的电导率为 $3.41 \times 10^{-4} \text{ S m}^{-1}$ ，溶剂水在该温度下的电导率为 $1.60 \times 10^{-4} \text{ S m}^{-1}$ 。试求，氯化银在 298.15K 时的溶解度和溶度积。

解：查表并由式 (6-13) 计算得

$$\Lambda_m^\infty(\text{AgCl}) = \lambda_m^\infty(\text{Ag}^+) + \lambda_m^\infty(\text{Cl}^-) = 0.01383 \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

将所得已知数据代入式 (6-20)，得

$$c(\text{AgCl}) = \frac{\kappa(\text{测}) - \kappa(\text{水})}{\Lambda_{\text{m}}^{\infty}(\text{AgCl})}$$

$$= \frac{3.41 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1} - 1.60 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}}{13.83 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}} = 1.31 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$$

由 $K_{\text{sp}} = c^m \cdot c^n = c^{m+n}$, 得

$$K_{\text{sp}}(\text{AgCl}) = c^2 = (1.32 \times 10^{-5})^2 = 1.72 \times 10^{-10} \text{ mol}^2 \cdot \text{dm}^{-6}$$

第 10 章 电池的电动势与极化现象

一、重要概念

可逆电池, 电池的电动势, 电池反应的写法, 分解电压, 标准电极电位、电极的类型、析出电位, 电极极化,

二、重要定律与公式

1. 电池热力学

$$\Delta_{\text{r}} G_{\text{m}}(T, p) = -ZF E \quad \Delta_{\text{r}} S_{\text{m}} = ZF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$$

$$\Delta_{\text{r}} H_{\text{m}} = -ZF E + ZFT \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p \quad Q_{\text{r}} = ZFT \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$$

2. 能斯特方程

$$\Delta_{\text{r}} G_{\text{m}}^{\ominus} = -nFE^{\ominus} = -RT \ln K_{\text{a}}^{\ominus} \quad \Delta_{\text{r}} G_{\text{m}} = \Delta_{\text{r}} G_{\text{m}}^{\ominus} + RT \ln \frac{a_{\text{L}}^l a_{\text{M}}^m}{a_{\text{A}}^a a_{\text{B}}^b}$$

$$E = E^{\ominus} - \frac{RT}{ZF} \ln \frac{a_{\text{L}}^l a_{\text{M}}^m}{a_{\text{A}}^a a_{\text{B}}^b}$$

$$\text{当 } T=298.15\text{K 时, } E = E^{\ominus} - \left[\frac{0.05196}{Z} \ln \prod_B a_B^{\nu_B} \right] V$$

3. 电极电势: 规定标准氢电极 $\text{H}^+(a_{\text{H}^+}=1) | \text{H}_2(p^{\ominus}) | \text{Pt}$ 电势为 0。

对于还原反应: 氧化态 + $z\text{e}^- \rightarrow$ 还原态

$$\text{电极电势} \quad \varphi = \varphi^{\ominus} - \frac{RT}{ZF} \ln \frac{a(\text{还原态})}{a(\text{氧化态})}$$

$$\text{电池的电动势} \quad E^{\ominus} = \varphi_{+}^{\ominus} - \varphi_{-}^{\ominus} \quad E = \varphi_{+} - \varphi_{-}$$

4. 电池的写法

(1) 正、负极由左至右排列, 左负 (阳极失电子), 右正 (阴极得电子)。

(2) 以化学式表示电池中各种物质的组成, 并用 s、l、g 表示物质所处的状态。当物质是气体时, 还应标出其压力的大小, 当物质为溶液时, 应当标出它们的浓度或活度。

(3) 单垂线“|”表示相界面 (有时也用逗号表示), 双垂线“||”表示盐桥。

(4) 气体作为电极, 必须依赖不与气体及电池内电解质溶液发生反应的第二类导体与外界进行电子的传递。这类导体称为惰性导体, 包括惰性金

属和石墨。但习惯上可以不把它们标出。

三、关键的计算题类型

1. 给出电池，写出电极反应及计算电池反应热力学基本函数。这一类型相对容易。
2. 给出反应，设计电池并计算电池反应热力学基本函数。
3. 给出二个反应的基本量或若干个电极的电极电势，求相关反应的电动势或热力学量。

四、典型题示例

9-1 电池 $\text{Pt} | \text{H}_2(100\text{kPa}) | \text{H}_2\text{SO}_4(0.5\text{mol kg}^{-1}) | \text{Hg}_2\text{SO}_4(\text{s}) | \text{Hg}(\text{l}) | \text{Pt}$ 在298K时的电动势为0.6960V，已知该电池的标准电动势 $E^\theta=0.615\text{V}$ 。

- (1) 写出正极、负极和电池的反应式；
- (2) 计算298K时该反应的平衡常数 K^θ 和吉布斯函数变 $\Delta_r G_m$ ；
- (3) 计算298K时， $\text{H}_2\text{SO}_4(0.5\text{mol kg}^{-1})$ 水溶液的活度 $a(\text{H}_2\text{SO}_4)$ 、离子平均活度系数 a_\pm 及离子平均活度系数 γ_\pm 。

解：(1) 阳极： $\text{H}_2(100\text{kPa}) \rightarrow 2\text{H}^+(1.0\text{mol kg}^{-1}) + 2\text{e}^-$

阴极： $\text{Hg}_2\text{SO}_4(\text{s}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Hg}(\text{l}) + \text{SO}_4^{2-}(0.5\text{mol kg}^{-1})$

电池反应： $\text{Hg}_2\text{SO}_4(\text{s}) + \text{H}_2(100\text{kPa}) \rightarrow 2\text{Hg}(\text{l}) + \text{H}_2\text{SO}_4(0.5\text{mol kg}^{-1})$

- (2) $E^\theta = \varphi^\theta(\text{Hg}_2\text{SO}_4|\text{Hg}) - \varphi^\theta(\text{H}_2|\text{H}^+) = 0.615\text{V}$

$$K^\theta = \exp(zFE^\theta/RT) = \exp(2 \times 96500\text{C} \times 0.615\text{V} / 8.3145\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1} \times 298\text{K})$$

$$= 6.380 \times 10^{20}$$

$$\Delta_r G_m = -zFE = -2 \times 96500\text{C mol}^{-1} \times 0.6960\text{V} = -134.328\text{J mol}^{-1} = -134.3\text{kJ mol}^{-1}$$

- (3) $E = E^\theta - (0.05916\text{V}/2) \lg a(\text{H}_2\text{SO}_4)$

$$\lg a(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2(E^\theta - E)/0.05916\text{V} = 2 \times (0.615\text{V} - 0.6960\text{V})/0.05916\text{V} = -2.738$$

$$a(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1.827 \times 10^{-3}$$

$$a_\pm = a(\text{H}_2\text{SO}_4)^{1/3} = (1.827 \times 10^{-3})^{1/3} = 0.1222$$

$$\gamma_\pm = a_\pm / (m_\pm / m^\theta) = 0.1222 / (4^{1/3} \times 0.5) = 0.1540$$

9-2 电池 $\text{Pt} | \text{H}_2(101.325\text{kPa}) | \text{HCl}(0.1\text{mol kg}^{-1}) | \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) | \text{Hg}(\text{s})$

电动势 E 与温度 T 的关系为

$$E/\text{V} = 0.0694 + 1.881 \times 10^{-3} T/\text{K} - 2.9 \times 10^{-6} (T/\text{K})^2$$

- (1) 写出正极、负极和电池的反应式；
- (2) 计算 293K 时该反应的吉布斯函数变 $\Delta_r G_m$ 、熵变 $\Delta_r S_m$ 、焓变 $\Delta_r H_m$ 以及电池恒温可逆放电时该反应的过程热效应 Q_r, m 。

解：(1) 正极反应： $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{Hg}(\text{s}) + 2\text{Cl}^-$

负极反应： $\text{H}_2 \longrightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$

电池反应： $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) + \text{H}_2 \longrightarrow 2\text{Hg}(\text{s}) + 2\text{Cl}^- + 2\text{H}^+$

- (2) 293K 时电池的电动势

$$E/\text{V} = 0.0694 + 1.881 \times 10^{-3} \times 293\text{K} - 2.9 \times 10^{-6} (293\text{K})^2 = 0.3716$$

$$\Delta_r G_m = -zFE = -2 \times 96500\text{C mol}^{-1} \times 0.3716\text{V} = -71718.8\text{J} = -71.72\text{kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_m = -(\partial \Delta_r G_m / \partial T)_p = zF(\partial E / \partial T)_p = zF(1.881 \times 10^{-3} - 5.8 \times 10^{-6} T/\text{K})\text{V K}^{-1}$$

$$= 2 \times 96500\text{C mol}^{-1} \times (1.881 \times 10^{-3} - 5.8 \times 10^{-6} \times 293\text{K}/\text{K})\text{V K}^{-1}$$

$$= 35.05 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H_m = \Delta_r G_m + T \Delta_r S_m = -71720 \text{ J mol}^{-1} + 293 \text{ K} \times 35.05 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$= -61450 \text{ J mol}^{-1} = 61.45 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$Q_{r, m} = T \Delta_r S_m = 293 \text{ K} \times 35.05 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 10270 \text{ J mol}^{-1} = 10.27 \text{ kJ mol}^{-1}$$

第 11 章 液体的表面现象

一、主要概念

分散度，比表面，表面与界面，表面张力与影响因素，表面功，比表面吉布斯函数，附加压力，毛细现象，表面过剩，正吸附与负吸附，表面活性剂，临界胶束浓度，表面活性剂的去污(润湿变不润湿，乳化)和助磨作用原理。

二、主要公式

1. 比表面 $A_V = \frac{S}{V}$ 或 $A_m = \frac{S}{m}$

2. 表面功与表面张力 $\delta W' = \sigma dA$ $\sigma = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T, p, n_B}$

3. 弯曲液面现象

(1) 附加压力-拉普拉斯 (Laplace) 方程: $\Delta p = \frac{2\sigma}{r}$ 或 $\Delta p = \sigma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right)$

(2) 毛细现象公式: $h = \frac{2\sigma \cos \theta}{r\rho g}$

(3) 弯曲液面的饱和蒸气压-开尔文公式: $RT \ln \frac{p_r}{p} = \frac{2\sigma M}{\rho r}$

4. 溶液表面的吸附 - 吉布斯等温吸附方程

$$\Gamma = -\frac{c_B}{RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial c_B} \right)_T$$

当 $\left(\frac{\partial \sigma}{\partial c_B} \right)_T > 0$ 时, $\Gamma < 0$, 即溶质的浓度增加, 溶液的表面张力随之增大时, 溶液的表面吸附量为负, 溶质在表面层的浓度小于体相浓度,

是负吸附。

当 $\left(\frac{\partial \sigma}{\partial c_B} \right)_T < 0$ 时, $\Gamma > 0$, 即溶质的浓度增加, 溶液的表面张力反而下降时, 溶液的表面吸附量为正, 溶质在表面层的浓度大于体相浓度,

是正吸附。

分子的截面积: $A_m = \frac{1}{L \cdot \Gamma_\infty}$

三、典型题示例

从润湿现象做附加压力, 毛细现象, 微小液滴饱和蒸气压的计算以及解释过饱和现象。

10-1 在 298.15K 时, 水的密度为 $998.2 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, 表面张力为 $72.75 \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ 。试用开尔文方程计算半径在 $10^{-5} \sim 10^{-9} \text{ m}$ 范

围变化的球形液滴或气泡的相对蒸气压。

解：对于小液滴，凸形液面 $r = 10^{-5} \text{ m}$ ，代入公式（10-23）得

$$\ln \frac{p_r}{p} = \frac{2\sigma M}{RT\rho r} = \frac{2 \times 72.75 \times 10^{-3} \text{ m} \cdot \text{N}^{-1} \times 18.01 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.314 \text{ N} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298.15 \text{ K} \times 998.2 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \times 10^{-5} \text{ m}} = 1.0774 \times 10^{-4}$$

$$\frac{p_r}{p} = 1.0001$$

对于小气泡，凹形液面 $r = -10^{-5} \text{ m}$

$$\ln \frac{p_r}{p} = -1.0774 \times 10^{-4}, \quad \frac{p_r}{p} = 0.9999$$

计算结果列于表 10-5

表 10-5 液滴（气泡）半径与蒸气压比关系

$r \text{ (m)}$		10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}	10^{-8}	10^{-9}
$\frac{p_r}{p}$	小液滴	1.0001	1.001	1.011	1.114	2.937
$\frac{p_r}{p}$	小气泡	0.9999	0.9989	0.9897	0.8977	0.3405

10-2 25 °C 时乙醇水溶液的表面张力 与乙醇浓度的关系如下

$$\sigma / (10^{-3} \text{ N m}) = 72 - 0.5(c/c^\ominus) + 0.2(c/c^\ominus)^2$$

试解决下列问题：

(1) 25 °C 时将一个半径为 10^{-5} m 的毛细管插入水溶液中，试计算毛细管中的液面将升高多少？假设润湿角为 0°；纯水的密度为 1.00 kg dm^{-3} ， $g = 9.80 \text{ m s}^{-2}$ 。

(2) 计算 25 °C 时乙醇浓度为 0.1 mol dm^{-3} 的表面吸附量。）

解：(1) 纯水的表面张力 $\sigma = 72 \times 10^{-3} \text{ N m}^{-1}$

升高高度

$$h = \frac{2\sigma \cos \theta}{r\rho g} = 2 \times 72 \times 10^{-3} \text{ N m}^{-1} \times \cos 0^\circ / (1000 \text{ kg m}^{-3} \times 9.80 \text{ m s}^{-2} \times 10^{-5} \text{ m}) = 1.47 \text{ m}$$

$$\begin{aligned} (2) \quad \Gamma &= -\frac{c_B}{RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial c_B} \right)_T \\ &= -[0.1 \text{ mol dm}^{-3} / (8.315 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 298.2 \text{ K})] (-0.5 + 0.4 \times 0.1) \times 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \\ &= 1.86 \times 10^{-8} \text{ mol}^{-1} \text{ m}^{-2} \end{aligned}$$

10-3 292.15K 时丁酸水溶液的表面张力可以表示为 $\sigma = \sigma_0 - a \ln(1 + bc_B)$ ，其中 σ_0 是纯水的表面张力， a 和 b 为常数。试求：（1）丁酸的

表面吸附量 Γ 与浓度 c_B 的关系；（2）若 $a = 0.0131 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ ， $b = 0.01962 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ，计算 $c_B = 200 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ 时的 Γ ；（3）求饱和吸附量 Γ_{\max} ，若此时表面层

的丁酸分子成单分子吸附，试计算丁酸分子在液面上的截面积。

解：（1）在恒温恒压条件下

$$\sigma = \sigma_0 - a \ln(1 + bc)$$

则 $\left(\frac{\partial \sigma}{\partial c_B}\right)_T = -\frac{ab}{1 + bc_B}$ ，代入吉布斯吸附等温式，得

$$\Gamma = -\frac{c_B}{RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial c_B}\right)_T = \frac{abc_B}{RT(1 + bc_B)}$$

(2) 当 $c_B = 200 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ 时

$$\begin{aligned} \Gamma &= \frac{0.0131 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1} \times 0.01962 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \times 200 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}}{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 292.2 \text{ K} \times (1 + 0.01962 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \times 200 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3})} \\ &= 4.30 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \end{aligned}$$

(3) 对于 $\Gamma = \frac{abc_B}{RT(1 + bc_B)}$ ，当 c_B 很大时， $bc_B \gg 1$ ，即 $(1 + bc_B) \approx bc_B$ ，此时 $\Gamma = \frac{a}{RT}$ ，表明 Γ 与 c_B 无关，即为饱和吸附，

所以

$$\Gamma_{\infty} = \frac{a}{RT} = \frac{0.0131 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}}{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 292.2 \text{ K}} = 5.39 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2}$$

此结果表明，当丁酸分子在液面上恰好盖满一层时， 1 m^2 表面上将有 $5.39 \times 10^6 \times L$ 个丁酸分子，所以丁酸分子的截面积为：

$$A_m = \frac{1}{L \cdot \Gamma_{\infty}} = \frac{1}{6.023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \times 5.39 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2}} = 3.08 \times 10^{-19} \text{ m}^2$$

第12章 固体的表面现象

一、主要概念

润湿，沾湿，浸湿，铺展，润湿角，吸附，吸附质，吸附剂，化学吸附，物理吸附，(平衡)吸附量，单分子层吸附理论，覆盖度，吸附系数。

二、主要公式

1. 润湿与杨氏(Young)方程

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{g-s} - \sigma_{l-s}}{\sigma_{g-l}}, \quad \theta \text{ - 润湿角}$$

铺展系数(spreading coefficient): $S = -\Delta G = \sigma_{g-s} - \sigma_{l-s} - \sigma_{g-l}$

当 $\theta > 90^\circ$, $S < 0$ ，不润湿；当 $\theta \geq 0^\circ$, $S \leq 0$ ，润湿；当 $\theta \rightarrow 0^\circ$, $S \leq 0$ ，铺展。

2. 吸附现象

(1) 气-固吸附，兰格缪尔吸附等温式: $\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{bp}{1 + bp}$ ，

θ -覆盖度， Γ -压力 p 时的吸附量， Γ_{∞} -(单分子层)饱和吸附量， b -吸附系数

吸附量为体积时， $A_s = (V_s/22400 \text{ ml})LA$

(2) 等温吸附经验式-弗罗因德利希 (Freundlich)等温吸附经验式

$$\Gamma = \frac{x}{m} = kp^{\frac{1}{n}} \quad \text{或} \quad \Gamma = \frac{x}{m} = kc^{\frac{1}{n}}$$

三、典型题示例

从吸附角度出发进行气体在固体表面上的吸附相关的计算。

11-1 已知 293K 时, 乙醚(a)-水(b)、乙醚(a)-水银(c)、水-水银(c)界面张力分别为 $10.7 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ 、 $379 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ 、 $375 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$, 若在乙醚与水银的界面上滴一滴清水, 试计算该系统的接触角和铺展系数, 并判断水能否润湿水银表面。

解: 如图 11-6 所示, 三个界面张力在交界点 O 处达到平衡时, 合力为零。得出

$$\sigma_{a-c} = \sigma_{b-c} + \sigma_{a-b} \cos \theta$$

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{a-c} - \sigma_{b-c}}{\sigma_{a-b}} = \frac{(379 - 375) \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}}{10.7 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}} = 0.374$$

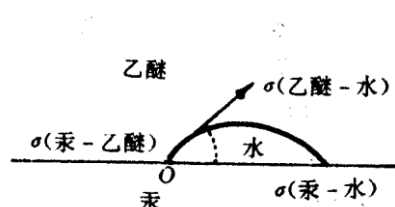
$$\theta = 68.0^\circ$$

$$S = -(\sigma_{b-c} + \sigma_{a-b} - \sigma_{a-c})$$

$$= -(375 + 10.7 - 379) \text{ J} \cdot \text{m}^{-1} = -6.7 \text{ J} \cdot \text{m}^{-1}$$

由上计算可知: $\theta = 68.0^\circ < 90^\circ$; $S < 0$, 说明水在水银

表面上润湿但不会铺展。



11-2 在 273K 时用钨粉末吸附正丁烷分子, 压力为 11kPa 和 23kPa 时, 对应的吸附体积(标准体积)分别为 $1.12 \text{ dm}^3 \text{ kg}^{-1}$ 和 $1.46 \text{ dm}^3 \text{ kg}^{-1}$, 假设吸附服从 Langmuir 等温方程。

(1) 计算吸附系数 b 和饱和吸附体积 V_∞ 。

(2) 若知钨粉末的比表面积为 $1.55 \times 10^4 \text{ m}^2 \text{ kg}^{-1}$, 计算在分子层覆盖下吸附的正丁烷分子的截面积。已知 $L = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ 。

解: (1) Langmuir 等温方程 $V/V_\infty = bp/(1+bp)$, 两种不同压力下的数据相比数得

$$V/V' = (1+1/bp)/(1+1/bp')$$

$$1.46/1.12 = (1+1/11\text{kPa}/b)/(1+1/23\text{kPa}/b)$$

可得 $b = 0.156 \text{ kPa}^{-1}$

所以

$$\begin{aligned} V_\infty &= V(1+bp)/bp = 1.12 \text{ dm}^3 \text{ kg}^{-1} \times (1+0.156 \times 11)/(0.156 \times 11) \\ &= 1.77 \text{ dm}^3 \text{ kg}^{-1} \end{aligned}$$

(2) 比表面 $A_s = V_\infty LA/(0.0224 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1})$, 可得截面积为

$$\begin{aligned} A &= (0.0224 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}) A_s / V_\infty L \\ &= (0.0224 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}) \times 1.55 \times 10^4 \text{ m}^2 \text{ kg}^{-1} / (1.77 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1} \times 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}) \\ &= 3.257 \times 10^{-19} \text{ m}^2 \end{aligned}$$