

第一章 气体的 pVT 关系

1. 理想气体状态方程式 $pV = (m/M)RT = nRT$ 或 $pV_m = p(V/n) = RT$ $R=8.314510 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

2. 气体混合物 y_B (或 x_B) = $n_B / \sum_A n_A$ $\phi_B = y_B V_{m,B}^* / \sum_A y_A V_{m,A}^*$ $y_B = n_B / n = p_B / p = V_B^* / V$

摩尔质量 $M_{\text{mix}} = \sum_B y_B M_B = m/n = \sum_B M_B / \sum_B n_B$ $m = \sum_B m_B$ $n = \sum_B n_B$

3. 道尔顿定律 $p_B = y_B p$, $p = \sum_B p_B$ 上式适用于任意气体。对于理想气体 $p_B = n_B RT / V$

4. 阿马加分体积定律 $V_B^* = n_B RT / p$ 此式只适用于理想气体。

5. 范德华方程 $(p + a/V_m^2)(V_m - b) = RT$ $(p + an^2/V^2)(V - nb) = nRT$

a 和 b 皆为只与气体的种类有关的常数

6. 维里方程 $pV_m = RT(1 + B/V_m + C/V_m^2 + D/V_m^3 + \dots)$ 及 $pV_m = RT(1 + B'p + C'p^2 + D'p^3 + \dots)$

7. 压缩因子的定义 $Z = pV/(nRT) = pV_m/(RT)$

第二章 热力学第一定律

1. 热力学第一定律的数学表示式 $\Delta U = Q + W$ 或 $dU = \delta Q + \delta W = \delta Q - p_{\text{amb}} dV + \delta W'$

2. 焓的定义式 $H = U + pV$

3. 焓变 (1) $\Delta H = \Delta U + \Delta(pV)$ (2) $\Delta H = \int_1^2 nC_{p,m} dT$

4. 热力学能(又称内能)变 $\Delta U = \int_1^2 nC_{V,m} dT$

5. 恒容热和恒压热 $Q_V = \Delta U$ ($dV = 0, W' = 0$) $Q_p = \Delta H$ ($dp = 0, W' = 0$)

6. 热容的定义式

(1) 定压热容和定容热容 $C_p = \delta Q_p / dT = (\partial H / \partial T)_p$ $C_V = \delta Q_V / dT = (\partial U / \partial T)_V$

(2) 摩尔定压热容和摩尔定容热容 $C_{p,m} = C_p / n = (\partial H_m / \partial T)_p$ $C_{V,m} = C_V / n = (\partial U_m / \partial T)_V$

(3) 质量定压热容(比定压热容) $c_p = C_p / m = C_{p,m} / M$

(4) $C_{p,m} - C_{V,m} = R$

(5) 摩尔定压热容与温度的关系 $C_{p,m} = a + bT + cT^2 + dT^3$

(6) 平均摩尔定压热容 $\overline{C}_{p,m} = \int_{T_1}^{T_2} C_{p,m} dT / (T_2 - T_1)$

7. 摩尔蒸发焓与温度的关系 $\Delta_{\text{vap}} H_m(T_2) = \Delta_{\text{vap}} H_m(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_{\text{vap}} C_{p,m} dT$

或 $(\partial \Delta_{\text{vap}} H_m / \partial T)_p = \Delta_{\text{vap}} C_{p,m}$

8. 体积功

(1) $\partial W = -p_{\text{amb}} dV$ 或 $W = -\sum p_{\text{amb}} dV$

(2) $W = -p(V_1 - V_2) = -nR(T_2 - T_1)$

适用于理想气体恒压过程。

(3) $W = -p_{\text{amb}}(V_1 - V_2)$

适用于恒外压过程。

(4) $W = -\int_{V_1}^{V_2} p dV = -nRT \ln(V_2/V_1) = nRT \ln(p_2/p_1)$

适用于理想气体恒温可逆过程。

(5) $W = \Delta U = nC_{V,m}(T_2 - T_1)$

适用于 $C_{V,m}$ 为常数的理想气体绝热过程。

9. 理想气体可逆绝热过程方程 $(T_2/T_1)^{C_{V,m}}(V_2/V_1)^R = 1$ $(T_2/T_1)^{C_{p,m}}(p_2/p_1)^{-R} = 1$ $(p_2/p_1)(V_2/V_1)^r = 1$

上式中, $\gamma = C_{p,m}/C_{V,m}$ 称为热容比 (以前称为绝热指数)。

10. 反应进度 $\xi = \Delta n_B / \nu_B$

11. 标准摩尔反应焓 $\Delta_r H_m^\theta = \sum \nu_B \Delta_f H_m^\theta(B, \beta) = -\sum \nu_B \Delta_c H_m^\theta(B, \beta)$

12. $\Delta_r H_m^\theta$ 与温度的关系 $\Delta_r H_m^\theta(T_2) = \Delta_r H_m^\theta(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_{p,m} dT$, 式中 $\Delta_r C_{p,m} = \sum \nu_B C_{p,m}(B)$

13. 节流膨胀系数的定义式 $\mu_{J-T} = (\partial T / \partial p)_H$ μ_{J-T} 又称为焦耳-汤姆逊系数。

第三章 热力学第二定律

1. 热机效率 $\eta = -W / Q_1 = (Q_1 + Q_2) / Q_1 = (T_1 - T_2) / T_1$

2. 卡诺定理的重要结论 $Q_1 / T_1 + Q_2 / T_2 \begin{cases} = 0, \text{可逆循环} \\ < 0, \text{不可逆循环} \end{cases}$

3. 熵的定义 $dS = \delta Q_r / T$

4. 克劳修斯不等式 $dS \begin{cases} = \delta Q / T, \text{可逆} \\ > \delta Q / T, \text{不可逆} \end{cases}$

5. 熵判据 $\Delta S_{\text{iso}} = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{amb}} \begin{cases} > 0, \text{不可逆} \\ = 0, \text{可逆} \end{cases}$

6. 环境的熵变 $\Delta S_{\text{amb}} = Q_{\text{amb}} / T_{\text{amb}} = -Q_{\text{sys}} / T_{\text{amb}}$

7. 熵变计算的主要公式 $\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q_r}{T} = \int_1^2 \frac{dU + p dV}{T} = \int_1^2 \frac{dH - V dp}{T}$

(1) $\Delta S = n C_{V,m} \ln(T_2 / T_1) + n R \ln(V_2 / V_1)$

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

$$(2) \quad \Delta S_T = nR \ln(V_2 / V_1) = nR \ln(p_1 / p_2)$$

$$(3) \quad \Delta S = nC_{p,m} \ln(T_2 / T_1)$$

8. 相变过程的熵变 $\Delta_\alpha^\beta S = \Delta_\alpha^\beta H / T$

9. 热力学第三定律 $\lim_{T \rightarrow 0} S_m^*(\text{完美晶体}) = 0$ 或 $S_m^*(\text{完美晶体}, 0K) = 0$

10. 标准摩反应熵 $\Delta_r S_m^\theta = \sum_B \nu_B S_m^\theta(B)$ $\Delta_r S_m^\theta(T_2) = \Delta_r S_m^\theta(T_1) + \int_1^2 (\Delta_r C_{p,m} / T) dT$

11. 亥姆霍兹函数的定义 $A = U - TS$

12. $dA_T = \delta W_r'$

13. 亥姆霍兹函数判据 $\Delta A_{T,V} \begin{cases} = 0, \text{平衡} \\ < 0, \text{自发} \end{cases}$

14. 吉布斯函数的定义 $G = H - TS$

15. $dG_{T,P} = \delta W_r'$ 此式适用恒温恒压的可逆过程。

16. 吉布斯函数判据 $\Delta G_{T,p} \begin{cases} = 0, \text{平衡} \\ < 0, \text{自发} \end{cases}$

17. 热力学基本方程式 $dU = T dS - p dV$ $dH = T dS + V dp$ $dA = -S dT - p dV$ $dG = -S dT + V dp$

18. 克拉佩龙方程 $dp/dT = \Delta_{\alpha}^{\beta} H_m / (T \Delta_{\alpha}^{\beta} V_m)$ 此方程适用于纯物质的 α 相和 β 相的两相平衡。

19. 克劳修斯-克拉佩龙方程 $d \ln(p/[p]) = (\Delta_{\text{vap}} H / RT^2) dT$
 $\ln(p_2 / p_1) = (\Delta_{\text{vap}} H_m / R)(1/T_1 - 1/T_2)$

20. $\ln(T_2 / T_1) = (\Delta_{\text{fus}} V_m / \Delta_{\text{fus}} H_m)(p_2 - p_1)$

21. 麦克斯韦关系式

$$(\partial T / \partial p)_S = (\partial V / \partial S)_p \quad -(\partial T / \partial V)_S = (\partial p / \partial S)_V \quad (\partial p / \partial T)_V = (\partial S / \partial V)_T \quad -(\partial V / \partial T)_p = (\partial S / \partial p)_T$$

第四章 多组分系统热力学

1. 偏摩尔量：定义：
$$X_B = \left(\frac{\partial X}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_C} \quad (1)$$

全微分式：
$$dX = \left(\frac{\partial X}{\partial T} \right)_{p, n_B} dT + \left(\frac{\partial X}{\partial p} \right)_{T, n_B} dp + \sum_B X_B dn_B \quad (2)$$

总和：
$$X = \sum_B n_B X_B \quad (3)$$

2. 吉布斯-杜亥姆方程在 T, p 一定条件下， $\sum_B n_B dX_B = 0$ ， 或 $\sum_B x_B dX_B = 0$ 。

3. 偏摩尔量间的关系

$$H = U + PV \Rightarrow H_B = U_B + PV_B; A = U - TS \Rightarrow A_B = U_B - TS_B; G = H - TS \Rightarrow G_B = H_B - TS_B$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V \Rightarrow \left(\frac{\partial G_B}{\partial p} \right)_{T, n_B} = V_B; \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S; \Rightarrow \left(\frac{\partial G_B}{\partial T} \right)_{p, n_B} = -S_B \dots$$

4. 化学势 定义
$$\mu_B = G_B = \left(\frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_C}$$

5. 单相多组分系统的热力学公式

$$dU = TdS - pdV + \sum_B \mu_B dn_B \quad dH = TdS + Vdp + \sum_B \mu_B dn_B$$

$$dA = -SdT - pdV + \sum_B \mu_B dn_B \quad dG = -SdT + Vdp + \sum_B \mu_B dn_B$$

$$\mu_B = \left(\frac{\partial U}{\partial n_B} \right)_{S,V,n_C} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_B} \right)_{S,p,n_C} = \left(\frac{\partial A}{\partial n_B} \right)_{T,V,n_C} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_{T,p,n_C}, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_{T,p,n_C} \text{ 才是偏摩尔量。}$$

6. 化学势判据 在 $dT=0, dp=0, \delta W=0$ 的条件下, $\sum_{\alpha} \sum_B \mu_B(\alpha) dn_B(\alpha) \leq 0 \quad \left(\begin{array}{l} < 0, \text{自发} \\ = 0, \text{平衡} \end{array} \right)$

7. 纯理想气体 B 在温度 T 、压力 p 时的化学势 $\mu^*(pg) = \mu^\ominus(g) + RT \ln\left(\frac{p}{p^\ominus}\right)$

8. 理想气体混合物中任一组分 B 的化学势 $\mu_B(pg) = \mu_B^\ominus(g) + RT \ln\left(\frac{p_B}{p^\ominus}\right)$

9. 纯真实气体 B 在压力为 p 时的化学势 $\mu^*(g) = \mu^\ominus(g) + RT \ln\left(\frac{p}{p^\ominus}\right) + \int_0^p \left[V_m^*(g) - \frac{RT}{p} \right] dp$

其中, $V_m^*(g)$ 为纯真实气体的摩尔体积。低压下, 真实气体近似为理想气体, 故积分项为零。

10. 真实气体混合物中任一组分 B 的化学势

$$\mu_B(g) = \mu_B^\ominus(g) + RT \ln\left(\frac{p_B}{p^\ominus}\right) + \int_0^p [V_B(g) - \frac{RT}{p_{\text{总}}}] dp$$

11. 拉乌尔定律与亨利定律 (对非电解质溶液) $p_A = p_A^* x_A$ $p_B = k_{x,B} x_B = k_{b,B} b_B = k_{c,B} c_B$

12. 理想液态混合物 $p_B = p_B^* x_B$ 其中, $0 \leq x_B \leq 1$, B 为任一组分。

13. 理想液态混合物 $\mu_B(l) = \mu_B^*(l) + RT \ln(x_B)$, $\mu_B^*(l) = \mu_B^\ominus(l) + \int_{p^\ominus}^p V_{m,B}(l) dp \approx \mu_B^\ominus(l)$

14. 理想液态混合物的混合性质, $\Delta_{\text{mix}}V = 0$; $\Delta_{\text{mix}}H = 0$; $\Delta_{\text{mix}}S = -(\sum_B n_B) R \sum_B x_B \ln(x_B)$; $\Delta_{\text{mix}}G = -T\Delta_{\text{mix}}S$

15. 理想稀溶液 溶剂 $\mu_A(l) = \mu_A^\ominus(l) + RT \ln(x_A) + \int_{p^\ominus}^p V_{m,A}(l) dp$

溶质

$$\mu_B(\text{溶质}) = \mu_B(g) = \mu_B^\ominus(g) + RT \ln\left(\frac{p_B}{p^\ominus}\right) = \mu_B^\ominus(g) + RT \ln\left(\frac{k_{b,B} b_B}{p^\ominus}\right) = \mu_B^\ominus(g) + RT \ln\left(\frac{k_{b,B} b_B^\ominus}{p^\ominus}\right) + RT \ln\left(\frac{b_B}{b_B^\ominus}\right) = \mu_B^\ominus(g) + RT \ln\left(\frac{k_{b,B} b_B^\ominus}{p^\ominus}\right) = \mu_{b,B}^\ominus(\text{溶质}) + \int_{p^\ominus}^p V_B^\infty(\text{溶质}) dp$$

16. 分配定律

$$K = \frac{b_B(\alpha)}{b_B(\beta)}, \quad K = \frac{c_B(\alpha)}{c_B(\beta)}$$

17. 稀溶液的依数性

① 溶剂蒸气压下降: $\Delta p_A = p_A^* x_B$

② 凝固点降低: $\Delta T_f = k_f b_B$ $k_f = \frac{R(T_f^*)^2 M_A}{\Delta_{\text{fus}} H_{m,A}^\theta}$

③ 沸点升高: (条件: 溶质不挥发) $\Delta T_b = k_b b_B$ $k_b = \frac{R(T_b^*)^2 M_A}{\Delta_{\text{vap}} H_{m,A}^\theta}$

④ 渗透压: $\Pi V = n_B RT$

18. 逸度与逸度因子

$$\mu_B(g) = \mu_B^\theta(g) + RT \ln \left(\frac{\tilde{p}_B}{p^\theta} \right) \quad \tilde{p}_B = p_B \exp \left\{ \int_0^p \left[\frac{V_B(g)}{RT} - \frac{1}{p_{\text{总}}} \right] dp \right\}, \quad \varphi_B = \frac{\tilde{p}_B}{p_B}$$

19. 逸度因子的计算与普遍化逸度因子图

$$\ln \varphi_B = \int_0^p \left[\frac{V_B(g)}{RT} - \frac{1}{p} \right] dp, \quad \ln \varphi_B = \int_0^{p_r} (Z - 1) \frac{dp_r}{p_r}$$

$$20. \text{ 路易斯-兰德尔逸度规则 } \tilde{p}_B = \varphi p_B = \varphi_B p_{\text{总}} y_B = \varphi_B^* p_{\text{总}}^* y_B = \tilde{p}_{\text{总}}^* y_B$$

$$21. \text{ 活度与活度因子 } \mu_B(l) = \mu_B^*(l) + RT \ln a_B = \mu_B^*(l) + RT \ln x_B f_B, \quad \lim_{x_B \rightarrow 1} f_B = 1,$$

$$\text{若 B 挥发, 则有 } f_B = \frac{a_B}{x_B} = \frac{p_B}{p_B^* x_B}, \quad \text{且} \quad a_B = \frac{p_B}{p_B^*}$$

对温度 T 压力 p 下, 真实溶液中溶质 B 的化学势, 有:

$$\mu_B(\text{溶质}) = \mu_B^\theta(\text{溶质}) + RT \ln \left(\frac{\gamma_B b_B}{b^\theta} \right) + \int_{p^\theta}^p V_B^\infty(\text{溶质}) dp, \quad \gamma_B = a_B / \left(\frac{b_B}{b^\theta} \right), \quad \lim_{\sum b_B \rightarrow 0} \gamma_B = 1.$$

$$\mu_B(\text{溶质}) = \mu_B^\theta(\text{溶质}) + RT \ln a_B, \quad \text{挥发性溶质, } p_B = \gamma k_b b_B, \quad \text{则 } a_B = \frac{p_B}{k_b}, \quad \gamma_B = \frac{p_B}{k_b b_B}.$$

第五章 化学平衡

1. 化学反应亲和势的定义 $A = -\Delta_r G_m$

2. 摩尔反应吉布斯函数与反应进度的关系 $(\partial G / \partial \xi)_{T,p} = \sum_B \nu_B \mu_B = \Delta_r G_m$

3. 化学反应的等温方程 $\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\theta + RT \ln J_p$, 式中 $\Delta_r G_m^\theta = \sum \nu_B \mu_B^\theta$

4. 标准平衡常数的表达式 $K^\theta = \prod_B (p_B^{\text{eq}} / p^\theta)^{\nu_B}$ $K^\theta = \prod_B n_B^{\nu_B} \cdot \left\{ p / (p^\theta \sum n_B) \right\}^{\sum \nu_B} = \prod_B y_B^{\nu_B} \cdot (p / p^\theta)^{\sum \nu_B}$

5. 标准平衡常数的定义式 $\ln K^\theta = -\Delta_r G_m^\theta / RT$ 或 $K^\theta = \exp(-\Delta_r G_m^\theta / RT)$

6. 化学反应的等压方程——范特霍夫方程

$$d \ln K^\theta / dT = \Delta_r H_m^\theta / RT^2, \quad \ln(K_2^\theta / K_1^\theta) = \Delta_r H_m^\theta (T_2 - T_1) / RT_2 T_1, \quad \ln K^\theta = -\Delta_r H_m^\theta / RT + C$$

7. 真实气体的化学平衡 $K^\theta = \prod_B (\varphi_B^{\text{eq}})^{\nu_B} \cdot \prod_B (p_B^{\text{eq}} / p^\theta)^{\nu_B} = \prod_B (\tilde{p}_B^{\text{eq}} / p^\theta)^{\nu_B}$, $\tilde{p}_B^{\text{eq}} = p_B^{\text{eq}} \cdot \varphi_B^{\text{eq}}$

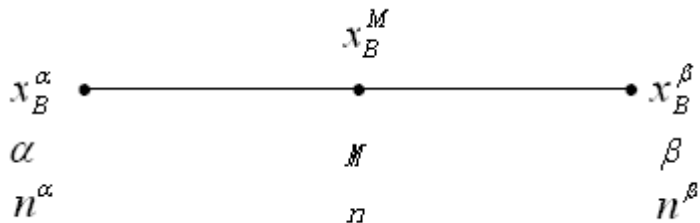
第六章 相平衡

1. 吉布斯相律 $F = C - P + 2$

2. 杠杆规则

杠杆规则在相平衡中是用来计算系统分成平衡两相（或两部分）时，两相（或两部分）的相对量，如图 6-1 所示，设在温度为 T 下，系统中共存的两相分别为 α 相与 β 相。

α
x_B^α
β
x_B^β



$$n^\alpha (x_B^M - x_B^\alpha) = n^\beta (x_B^\beta - x_B^M) \quad \text{或} \quad \frac{n^\alpha}{n^\beta} = \frac{(x_B^\beta - x_B^M)}{(x_B^M - x_B^\alpha)}$$