

# 物理化学下精要笔记

Kajih Du

## 物理化学下精要笔记

### 统计热力学

- 1 Boltzmann统计相关结论
  - 1.1 定位系统（定域子系统）相关结论
  - 1.2 非定位系统（离域子系统）相关结论
- 2 配分函数
  - 2.1 定位系统
  - 2.2 非定位系统
- 3 配分函数分离
  - 3.1 原子核配分函数
  - 3.2 电子配分函数
  - 3.3 平动配分函数
  - 3.4 转动配分函数
  - 3.5 振动配分函数
- 4 全配分函数
- 5 配分函数与平衡常数
  - 5.1 公共能量标度
  - 5.2 自由能函数
  - 5.3 热焓函数
  - 5.4 平衡常数

### 化学动力学

- 1 碰撞理论
  - 1.1 碰撞频率（两种不同分子）
  - 1.2 碰撞频率（两种相同分子）
  - 1.3 速率常数
  - 1.4 反应阈能和实验活化能关系
- 2 过渡态理论
  - 2.1 势能
  - 2.2 反应速率
  - 2.3 活化能、指前因子与热力学函数关系
- 3 单分子反应理论
- 4 溶液中的反应

- 4.1 笼效应
- 4.2 原盐效应
- 5 光化学反应
  - 5.1 光化学定律
  - 5.2 量子产率
  - 5.3 特点
- 6 催化反应动力学
  - 6.1 一般催化反应
  - 6.2 均相酸碱催化
  - 6.3 酶催化 (Michaelis-Menten方程)

### 表面物理化学

- 1 表面张力
- 2 表面热力学基本公式
- 3 附加压力
- 4 Kelvin公式
- 5 Gibbs吸附等温式
- 6 表面压
- 7 润湿过程
  - 7.1 粘湿过程 (Adhesion)
  - 7.2 浸湿过程 (Immersion)
  - 7.3 铺展过程
  - 7.4 润湿方程
- 8 表面活性剂
  - 8.1 表面活性剂在水中的溶解度
  - 8.2 作用
- 9 固体表面吸附
  - 9.1 Langmuir等温式
  - 9.2 物理吸附和化学吸附

### 胶体

- 1 胶体的形成
- 2 胶体的Brown运动
- 3 沉降平衡
- 4 光学性质
  - 4.1 Rayleigh公式
  - 4.2 乳光计
- 5 电学性质
- 6 溶胶的稳定性

- 7 乳状液
  - 7.1 乳状液的鉴别
  - 7.2 乳化剂的作用
  - 7.3 乳状液不稳定性
- 8 凝胶
  - 8.1 凝胶的形成
  - 8.2 凝胶的性质
- 9 大分子溶液

# 统计热力学

## 1 Boltzmann统计相关结论

熵：  $S = k \ln \Omega$

撷取最大项法：  $\ln \Omega \approx \ln t_m$

撷取最大项法的意义：

1. 粒子数目很大时，其他任何分布方式的微观状态数与最概然分布相比可以忽略不计。
2. 最概然分布出现概率很小，但将其与紧邻分布加在一起出现几率接近于1。

### 1.1 定位系统（定域子系统）相关结论

方法数

$$t = N! \prod_i \frac{g_i^{N_i}}{N_i!}$$

分布

$$N_i^* = N \frac{g_i e^{-\varepsilon_i/kT}}{\sum g_i e^{-\varepsilon_i/kT}}$$

Helmholtz自由能

$$A = U - TS = -NkT \ln \sum_i g_i e^{\varepsilon_i/kT}$$

### 1.2 非定位系统（离域子系统）相关结论

方法数

$$t = \prod_i \frac{g_i^{N_i}}{N_i!}$$

分布

$$N_i^* = N \frac{g_i e^{-\varepsilon_i/kT}}{\sum g_i e^{-\varepsilon_i/kT}}$$

## Helmholtz自由能

$$A = U - TS = -kT \ln \frac{(\sum_i g_i e^{-\varepsilon_i/kT})^N}{N!}$$

离域子系统由于不可分辨性，对于粒子在势箱中的平动能级， $a = b = c = V^{2/3}$ ，三个方向量子数相等 $n_x = n_y = n_z$ ，于是其最低平动能级与其相邻的能级差为 $3h^2/8mV^{2/3}$ 。

## 2 配分函数

## 配分函数

$$q = \sum_i g_i e^{-\varepsilon_i/kT}$$

## 最概然分布

$$N_i^* = N \frac{g_i e^{-\varepsilon_i/kT}}{q}$$

## 两个能级粒子数比值

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{g_1 e^{-\varepsilon_1/kT}}{g_2 e^{-\varepsilon_2/kT}}$$

### 2.1 定位系统

## Helmholtz自由能

$$A = -kT \ln q^N$$

其他热力学量可以推导

## 1. 熵

$$S = -\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{V,N} = -k \ln q^N - NkT \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right)_{V,N}$$

## 2. 热力学能

$$U = A + TS = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right)_{V,N}$$

## 3. Gibbs自由能

$$G = A + pV = A - V \left( \frac{\partial A}{\partial V} \right)_{T,N} = -kT \ln q^N + NkTV \left( \frac{\partial \ln q}{\partial V} \right)_{T,N}$$

#### 4. 焓

$$H = G + TS = NkTV \left( \frac{\partial \ln q}{\partial V} \right)_{T,N} + NkT^2 \left( \frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_{V,N}$$

## 2.2 非定位系统

### Helmholtz自由能

$$A = -kT \ln \frac{q^N}{N!}$$

其他热力学量可以推导

#### 1. 熵

$$S = - \left( \frac{\partial A}{\partial T} \right)_{V,N} = -k \ln \frac{q^N}{N!} - NkT \left( \frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_{V,N}$$

#### 2. 热力学能

$$U = A + TS = NkT^2 \left( \frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_{V,N}$$

#### 3. Gibbs自由能

$$G = A + pV = A - V \left( \frac{\partial A}{\partial V} \right)_{T,N} = -kT \ln \frac{q^N}{N!} + NkTV \left( \frac{\partial \ln q}{\partial V} \right)_{T,N}$$

#### 4. 焓

$$H = G + TS = NkTV \left( \frac{\partial \ln q}{\partial V} \right)_{T,N} + NkT^2 \left( \frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_{V,N}$$

- 定位系统和非定位系统的 $U, H, C_V$ 表达式相同。

## 3 配分函数分离

分子能量排序：平动能<转动能<振动能<电子能量<核运动能量 (t < r < v < e < n)

总的简并度为各能级简并度的乘积

$$g_i = g_{i,t} \cdot g_{i,r} \cdot g_{i,v} \cdot g_{i,e} \cdot g_{i,n}$$

于是配分函数为

$$q = q_t \cdot q_r \cdot q_v \cdot q_e \cdot q_n$$

定位系统和非定位系统的Helmholtz自由能仅在平动项差 $kT \ln N!$ , 即

$$A_t = -kT \ln \frac{q_t^N}{N!} \quad (\text{非定位}) \quad A_t = -kT \ln q_t^N \quad (\text{定位})$$

$$A_i = -kT \ln q_i^N \quad (\text{i为r, v, e, n})$$

### 3.1 原子核配分函数

原子核配分函数（基态能量视为0，能级间隔较大）

$$q_n = g_{n,0} = 2s_n + 1$$

### 3.2 电子配分函数

电子配分函数（基态能量视为0，能级间隔较大）

$$q_e = g_{e,0} = 2j + 1$$

### 3.3 平动配分函数

平动能级

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

平动配分函数

$$q_t = \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot V$$

Sackur-Tetrode公式（可推导）

$$S_t = - \left( \frac{\partial A_t}{\partial T} \right)_{V,N} = Nk \left( \ln \frac{q_t}{N} + \frac{5}{2} \right)$$

### 3.4 转动配分函数

转动能级

$$\varepsilon_r = J(J+1) \frac{h^2}{8\pi^2 I}$$

双原子分子的**转动惯量**

$$I = \mu r^2 = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} r^2$$

**转动配分函数**

$$q_r = \frac{8\pi^2 I k T}{\sigma h^2} = \frac{\Theta_r}{T}$$

**转动特征温度**

$$\Theta_r = \frac{h^2}{8\pi^2 I k}$$

### 3.5 振动配分函数

振动能级

$$\varepsilon_v = (v + \frac{1}{2})h\nu$$

**振动配分函数**

$$q_v = \frac{e^{-\frac{h\nu}{2kT}}}{1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}}$$

将零点能视为0, 则

$$q'_v = \frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}}$$

**振动特征温度**

$$\Theta_v = \frac{h\nu}{k}$$

## 4 全配分函数

单原子分子

$$q = q_t \cdot q_e \cdot q_n$$

多原子分子

$$q = q_t \cdot q_r \cdot q_v \cdot q_e \cdot q_n$$



## 5 配分函数与平衡常数

### 5.1 公共能量标度

以公共零点衡量的基态能量为 $\varepsilon_0$

按照公共能量标度计算的配分函数

$$q' = q e^{-\varepsilon_0/kT}$$

### 5.2 自由能函数

(在0K时,  $H_m^\ominus(0) = U_m^\ominus(0)$ )

$$\frac{G_m^\ominus(T) - U_m^\ominus(0)}{T} = \frac{G_m^\ominus(T) - H_m^\ominus(0)}{T} = -R \ln \frac{q}{L}$$

### 5.3 热焓函数

$$\frac{H_m^\ominus(T) - U_m^\ominus(0)}{T} = \frac{H_m^\ominus(T) - H_m^\ominus(0)}{T} = RT \left( \frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_{V,N} + R$$

### 5.4 平衡常数

分子数平衡常数

$$K_N = \prod_i q_i^{\nu_i}$$

分子数浓度平衡常数

在分子的配分函数 $q$  (不是 $q'$ !) 中提取 $V$ , 令 $f$ 为提取 $V$ 之后的配分函数, 即 $q' = q e^{-\varepsilon_0/kT} = V \cdot f \cdot e^{-\varepsilon_0/kT}$ , 于是分子数浓度平衡常数为 ( $C = N/V$ , 分子数浓度)

$$K_C = e^{\Delta\varepsilon_0/kT} \cdot \prod_i f_i^{\nu_i}$$

压力平衡常数

理想气体 $p = CkT$ , 于是

$$K_p = K_C (kT)^{\sum \nu_i} = e^{\Delta\varepsilon_0/kT} (kT)^{\sum \nu_i} \cdot \prod_i f_i^{\nu_i}$$

# 化学动力学

## 1 碰撞理论

碰撞截面： $\pi d_{AB}^2$

两种分子的平均速率分别为

$$u_A = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_A}} \quad u_B = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_B}}$$

记折合摩尔质量 $\mu = M_A M_B / (M_A + M_B)$ ，相对的平均运动速率为

$$u = \sqrt{u_A^2 + u_B^2} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi} \left( \frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu}}$$

### 1.1 碰撞频率（两种不同分子）

两种不同分子的碰撞频率

$$Z_{AB} = \pi d_{AB}^2 n_A n_B \sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu}} = \pi d_{AB}^2 c_A c_B L^2 \sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu}}$$

### 1.2 碰撞频率（两种相同分子）

对于两种相同分子，由于碰撞频率重复计算了一次，要除以2，且折合质量 $\mu = M_A/2$ ，于是两种相同分子的碰撞频率

$$Z_{AB} = \frac{1}{2} \pi d_{AA}^2 n_A^2 \sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu}} = 2 \pi d_{AA}^2 n_A^2 \sqrt{\frac{RT}{\pi M_A}} = 2 \pi d_{AA}^2 c_A^2 L^2 \sqrt{\frac{RT}{\pi M_A}}$$

### 1.3 速率常数

反应 $A + B \longrightarrow P$ ，有

$$-\frac{dn_A}{dt} = Z_{AB} \quad dn_A = L \cdot dc_A - \frac{dc_A}{dt} = \frac{Z_{AB}}{L} = \pi d_{AB}^2 c_A c_B L \sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu}}$$

考虑反应阈能 $E_c$ ，达到阈能的分子百分数 $q = e^{-E_c/RT}$ ，于是

$$-\frac{dc_A}{dt} = \frac{Z_{AB}}{L} \cdot q = \pi d_{AB}^2 c_A c_B L \sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu}} \cdot e^{-\frac{E_c}{RT}}$$

## 速率常数

$$k = \pi d_{\text{AB}}^2 L \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}} \cdot e^{-\frac{E_c}{RT}}$$

对照Arrhenius公式，指前因子为

$$A = \pi d_{\text{AB}}^2 L \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}}$$

## 1.4 反应阈能和实验活化能关系

由碰撞理论得到的速率常数满足

$$k = \pi d_{\text{AB}}^2 L \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}} \cdot e^{-\frac{E_c}{RT}}$$

于是

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{1}{RT^2} (E_c + \frac{1}{2} RT)$$

根据Arrhenius经验式测得的平衡常数满足

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$$

## 反应阈能和实验活化能关系

$$E_a = E_c + \frac{1}{2} RT$$

## 概率因子

$$P = \frac{k(\text{实际})}{k(\text{理论})}$$

# 2 过渡态理论

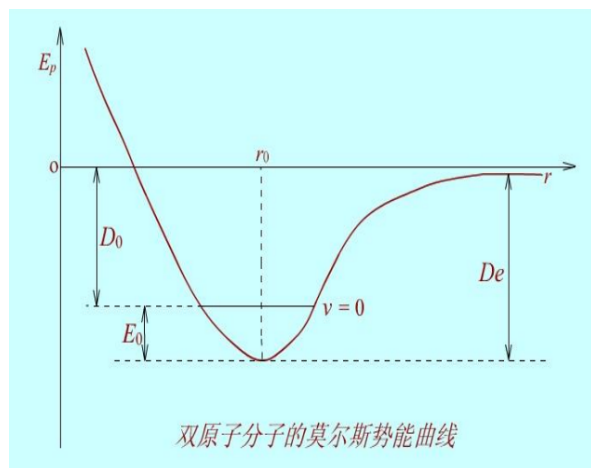
## 2.1 势能

势能是原子之间核间距的函数  $E_p = E_p(r)$

双原子分子的Morse势能函数

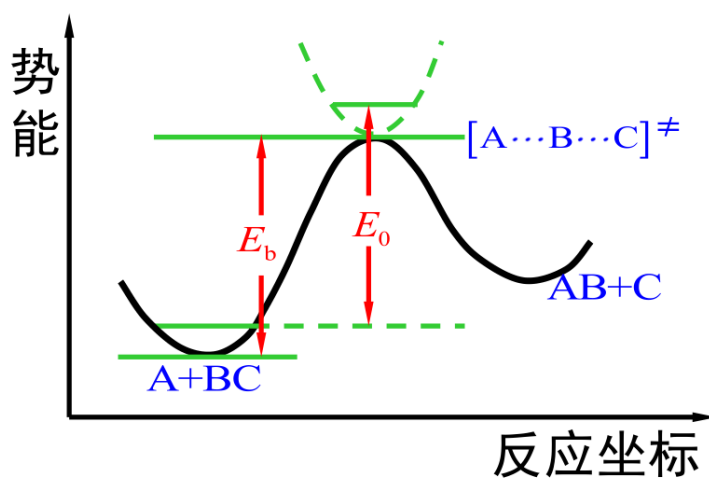
$$E_p(r) = D_e \left[ e^{-2a(r-r_0)} - 2e^{-a(r-r_0)} \right]$$

其中 $D_e$ 为阱深， $r_0$ 为平衡核间距。



图中 $v = 0$ 处为振动能级基态， $E_0$ 为零点能， $D_0$ 为解离基态分子为孤立原子需要的能量。

考虑三原子反应 $A + B-C \longrightarrow [A \cdots B \cdots C]^\ddagger \longrightarrow A-B + C$ ，其势能面剖面图为



图中， $E_b$ 是最低势能差（势垒）， $E_0$ 为最低零点能之差。

## 2.2 反应速率

三原子反应过程： $A + B-C \xrightleftharpoons{K_c^\ddagger} [A \cdots B \cdots C]^\ddagger \longrightarrow A-B + C$

$$K_c^\ddagger = \frac{[A \cdots B \cdots C]^\ddagger}{[A][BC]}$$

4个振动自由度中，有一个会引起中间体的分解，于是

$$r = -\frac{d[A \cdots B \cdots C]^\ddagger}{dt} = \nu[A \cdots B \cdots C]^\ddagger = \nu K_c^\ddagger [A][BC]$$

反应速率常数

$$k = \nu K_c^\ddagger$$

又将不对称伸缩振动从配分函数分离出来

$$K_c^\ddagger = \frac{f^\ddagger}{f_A f_B} e^{-\frac{E_0}{RT}}$$

$$f^\ddagger = f^{\ddagger'} \frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu}{k_B T}}} \approx f^{\ddagger'} \frac{k_B T}{h\nu}$$

于是反应速率常数

$$k = \frac{k_B T}{h} \frac{f^{\ddagger'}}{f_A f_B} e^{-\frac{E_0}{RT}}$$

一般基元反应，有

$$k = \frac{k_B T}{h} \frac{f^{\ddagger'}}{\prod_B f_B} e^{-\frac{E_0}{RT}}$$

令

$$K_c^\ddagger = \frac{f^{\ddagger'}}{f_A f_B} e^{-\frac{E_0}{RT}}$$

于是反应速率常数 (!)

$$k = \frac{k_B T}{h} K_c^\ddagger$$

由热力学

$$\Delta_r G_m^\ominus(c^\ominus) = -RT \ln K_c^\ominus = -RT \ln [K_c^\ddagger (c^\ominus)^{n-1}]$$

于是得到

$$k = \frac{k_B T}{h} (c^\ominus)^{1-n} \exp \left[ -\frac{\Delta_r^\ddagger G_m^\ominus(c^\ominus)}{RT} \right]$$

$$= \frac{k_B T}{h} (c^\ominus)^{1-n} \exp \left[ \frac{\Delta_r^\ddagger S_m^\ominus(c^\ominus)}{R} \right] \exp \left[ -\frac{\Delta_r^\ddagger H_m^\ominus(c^\ominus)}{RT} \right]$$

若用压力表示（常用！），那么

$$k = \frac{k_B T}{h} \left( \frac{p^\ominus}{RT} \right)^{1-n} \exp \left[ -\frac{\Delta_r^\ddagger G_m^\ominus(p^\ominus)}{RT} \right]$$

$$= \frac{k_B T}{h} \left( \frac{p^\ominus}{RT} \right)^{1-n} \exp \left[ \frac{\Delta_r^\ddagger S_m^\ominus(p^\ominus)}{R} \right] \exp \left[ -\frac{\Delta_r^\ddagger H_m^\ominus(p^\ominus)}{RT} \right]$$

## 2.3 活化能、指前因子与热力学函数关系

对于在凝聚相中发生的反应

$$E_a = \Delta_r^\ddagger H_m + RT$$

对于 $n$ 分子气相反应

$$E_a = \Delta_r^\ddagger H_m^\ominus + nRT$$

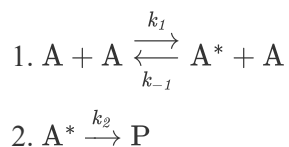
$$k = \frac{k_B T}{h} e^n (c^\ominus)^{1-n} \exp \left[ \frac{\Delta_r^\ddagger S_m^\ominus}{R} \right] \exp \left( -\frac{E_a}{RT} \right)$$

指前因子

$$A = \frac{k_B T}{h} e^n (c^\ominus)^{1-n} \exp \left[ \frac{\Delta_r^\ddagger S_m^\ominus}{R} \right]$$

## 3 单分子反应理论

反应:



由稳态近似

$$\frac{d[A^*]}{dt} = k_1[A]^2 - k_{-1}[A][A^*] - k_2[A^*] = 0$$

$$\Rightarrow [A^*] = \frac{k_1[A]^2}{k_{-1}[A] + k_2}$$

反应速率

$$r = k_2[A^*] = \frac{k_1 k_2 [A]^2}{k_{-1}[A] + k_2}$$

当 $k_{-1}[A] \gg k_2$ , 那么为一级反应

$$r \approx \frac{k_1 k_2 [A]}{k_{-1}}$$

当  $k_{-1}[A] \ll k_2$ , 那么为二级反应

$$r \approx k_1 [A]^2$$

## 4 溶液中的反应

### 4.1 笼效应

遭遇：反应分子在溶剂分子形成的笼中多次反复碰撞直至挤出。

1. 溶剂介电常数越大，离子间引力越弱，不利于离子之间化合。
2. 生成物极性比反应物大，则在极性溶剂中反应速率大；生成物极性比反应物小，则在极性溶剂中反应速率小。
3. 反应物和生成物在溶液中生成溶剂化物。溶剂化物与任何反应分子生成不稳定化合物能降低活化能。溶剂分子和反应物生成稳定溶剂化物将提高活化能。活化络合物溶剂化物能量降低将降低活化能。（可结合势能曲线图思考）
4. 原盐效应（离子强度）。

### 4.2 原盐效应

反应：  $A^{z_A} + B^{z_B} \xrightleftharpoons[k]{k} [(A \cdots B)^{z_A+z_B}] \xrightarrow{k} P$

$$\lg \frac{k}{k_0} = 2A\sqrt{I} \cdot z_1 z_2$$

1. 若反应物电荷  $z_1 z_2 > 0$ ，溶液离子强度越大反应速率越快。
2. 若反应物电荷  $z_1 z_2 = 0$ ，即其中一个物质是非电解质，反应速率与溶液离子强度无关。
3. 若反应物电荷  $z_1 z_2 < 0$ ，溶液离子强度越大反应速率越慢。

## 5 光化学反应

## 5.1 光化学定律

光化学第一定律：分子吸收光才能发生光化学反应。

光化学第二定律：初级反应，一个分子吸收一个光子而活化。

通常引发光化学反应的有效的光有可见光、紫外光及红外激光。

## 5.2 量子产率

利用反应速率和生成的分子数定义量子产率

$$\phi = \frac{r}{I_a}$$

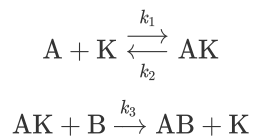
## 5.3 特点

1. 热反应分子靠频繁相互碰撞获得克服势垒的活化能；光化学反应中分子吸收外来光能克服能垒。
2. 热反应自发进行的反应必定  $\Delta G < 0$ ，光反应可以是  $\Delta G > 0$ 。
3. 热反应反应速率受温度影响比较明显，光反应速率常数的温度系数较小。
4. 对于光化学反应，不存在  $\Delta_r G_m = -RT \ln K^\ominus$  的关系。

# 6 催化反应动力学

## 6.1 一般催化反应

机理：



平衡态近似，得到反应速率

$$\begin{aligned} k_1[\text{A}][\text{K}] &= k_2[\text{AK}] + k_3[\text{AK}][\text{B}] \\ [\text{AK}] &= \frac{k_1[\text{A}][\text{K}]}{k_2 + k_3[\text{B}]} \\ r = k_3[\text{AK}] &= \frac{k_1 k_3 [\text{A}][\text{K}]}{k_2 + k_3[\text{B}]} \end{aligned}$$



## 6.2 均相酸碱催化

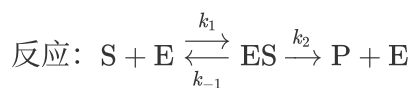
酸催化的平衡常数 $k_a$ 与其解离常数 $K_a$ 成比例

$$k_a = G_a K_a^\alpha$$

对于碱催化，也有

$$k_b = G_b K_b^\beta$$

## 6.3 酶催化（Michaelis-Menten方程）



由稳态近似

$$\begin{aligned} \frac{d[ES]}{dt} &= k_1[S][E] - (k_{-1} + k_2)[ES] = 0 \\ [ES] &= \frac{k_1[S][E]}{k_{-1} + k_2} = \frac{[S][E]}{k_M} \end{aligned}$$

定义**Michaelis常数**，实质为ES的不稳定常数

$$k_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1} = \frac{[E][S]}{[ES]}$$

设酶原始浓度 $[E_0]$ ，那么

$$\begin{aligned} [E_0] &= [E] + [ES] \\ [ES] &= \frac{[E_0][S]}{K_M + [S]} \\ r &= k_2[ES] = k_2 \frac{[E_0][S]}{K_M + [S]} \end{aligned}$$

当 $[S]$ 很小，为一级反应

$$r = k_2 \frac{[E_0][S]}{K_M + [S]} \approx \frac{k_2}{k_M} [E_0][S]$$

当 $[S]$ 很大，为零级反应

$$\begin{aligned} r &= k_2 \frac{[E_0][S]}{K_M + [S]} \approx k_2 [E_0] \\ r_m &= k_2 [E_0] \end{aligned}$$

于是

$$\frac{r}{r_m} = \frac{[S]}{[S] + K_M}$$

可知Michaelis常数是反应速率为最大速率的一半时的底物浓度。

# 表面物理化学

## 1 表面张力

表面张力

$$F = 2\gamma l$$

表面功

$$-dW = \gamma dA_s$$

## 2 表面热力学基本公式

$$U = TdS - pdV + \sum_B \mu_B dn_B + \gamma dA_s$$

$$H = TdS + Vdp + \sum_B \mu_B dn_B + \gamma dA_s$$

$$A = -SdT - pdV + \sum_B \mu_B dn_B + \gamma dA_s$$

$$G = -SdT + Vdp + \sum_B \mu_B dn_B + \gamma dA_s$$

于是

$$\gamma = \left( \frac{\partial U}{\partial A_s} \right)_{S,V,n_B} = \left( \frac{\partial H}{\partial A_s} \right)_{S,p,n_B} = \left( \frac{\partial A}{\partial A_s} \right)_{T,V,n_B} = \left( \frac{\partial G}{\partial A_s} \right)_{T,p,n_B}$$

## 3 附加压力

$$p_s = \frac{2\gamma}{R'} = \frac{2\gamma \cos \theta}{R}$$

注意：对于液体膜（如肥皂泡），由于有内外两个表面，附加压力为上式的两倍，即 $4\gamma/R'$ 。

**Young-Laplace公式**

$$p_s = \gamma \left( \frac{1}{R'_1} + \frac{1}{R'_2} \right)$$

附加压力在毛细管中产生的液面高度差

$$p_s = \rho gh$$

$$\implies h = \frac{2\gamma}{\rho g R'}$$

## 4 Kelvin公式

弯曲液体的蒸气压，**Kelvin公式**

$$RT \ln \frac{p_r}{p_0} = \frac{2\gamma M}{R' \rho}$$

凹液面  $R' < 0$ ，其蒸气压小于该温度下液体的蒸气压；凸液面  $R' > 0$ ，其蒸气压大于该温度下液体的蒸气压。

对于不同曲率半径的液滴，蒸气压之比为

$$RT \ln \frac{p_1}{p_2} = \frac{2\gamma M}{\rho} \left( \frac{1}{R'_1} - \frac{1}{R'_2} \right)$$

对于不同曲率半径液滴中溶质的溶解度也满足

$$RT \ln \frac{c_1}{c_2} = \frac{2\gamma M}{\rho} \left( \frac{1}{R'_1} - \frac{1}{R'_2} \right)$$

## 5 Gibbs吸附等温式

$$\Gamma_2 = -\frac{a_2}{RT} \frac{d\gamma}{da_2}$$

## 6 表面压

$$\pi = \gamma_0 - \gamma$$

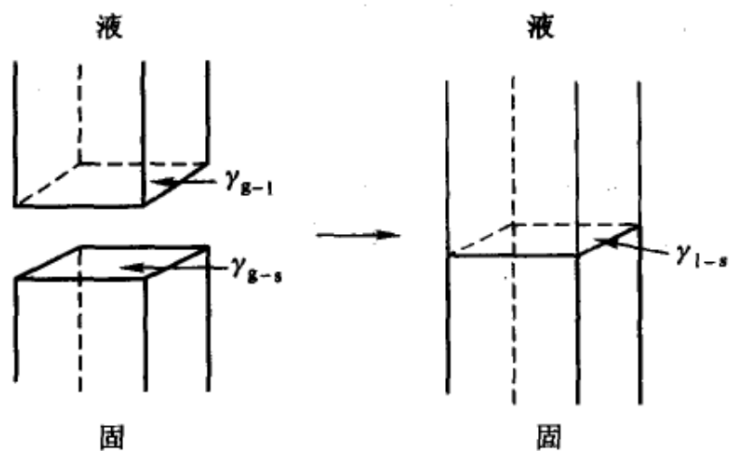
利用表面压测定摩尔质量（ $c$ 为单位面积的质量）

$$\pi A_S = nRT$$

$$\frac{\pi}{c} = \frac{RT}{M} \implies \pi M = cRT$$

## 7 润湿过程

## 7.1 粘湿过程 (Adhesion)

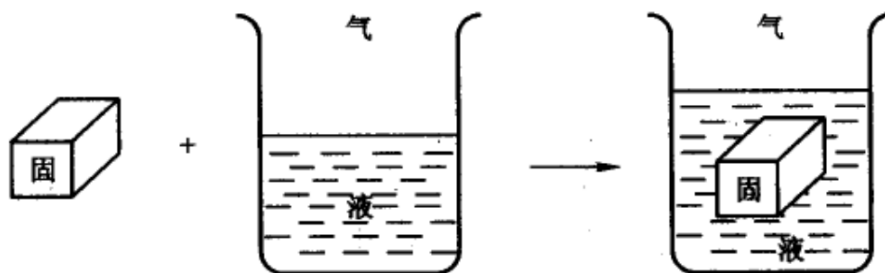


变化过程：气液界面 + 气固界面  $\rightarrow$  液固界面

单位面积自由能变化

$$\Delta G = W_a = \gamma_{l-s} - \gamma_{g-l} - \gamma_{g-s}$$

## 7.2 浸湿过程 (Immersion)

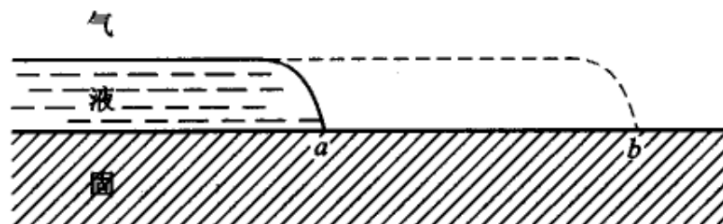


变化过程：气固界面  $\rightarrow$  固液界面

单位面积自由能变化

$$\Delta G = W_i = \gamma_{l-s} - \gamma_{g-s}$$

## 7.3 铺展过程



变化过程：气固界面  $\rightarrow$  固液界面 + 气液界面

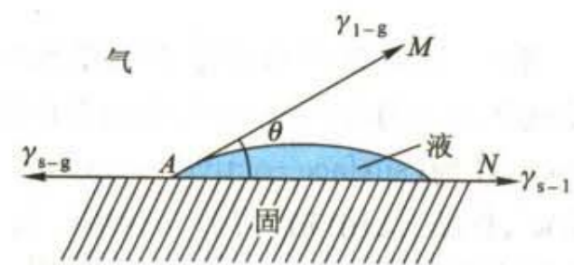
单位面积自由能变化

$$\Delta G = W_a = \gamma_{g-l} + \gamma_{s-l} - \gamma_{g-s}$$

铺展系数

$$S = -\Delta G = -(\gamma_{g-l} + \gamma_{s-l} - \gamma_{g-s})$$

## 7.4 润湿方程



**Young润湿方程**

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

于是

$$\text{粘湿功 } W_a = \gamma_{l-s} - \gamma_{g-l} - \gamma_{g-s} = -\gamma_{l-g}(1 + \cos \theta)$$

$$\text{浸湿功 } W_i = \gamma_{l-s} - \gamma_{s-g} = -\gamma_{l-g} \cos \theta$$

$$\text{铺展系数 } S = -(\gamma_{g-l} + \gamma_{s-l} - \gamma_{g-s}) = \gamma_{g-l}(\cos \theta - 1)$$

## 8 表面活性剂

临界胶束浓度（CMC）：形成胶束最低浓度。超过CMC，只能增加溶液中胶束的数目。

## 8.1 表面活性剂在水中的溶解度

**Kraff点**：达到一定温度表面活性剂溶解度迅速提高，此温度为Kraff点。  
同系物碳氢链越长，Kraff点越高。

**浊点**：加热到某一温度，溶液浑浊，表面活性剂析出的最低温度。  
亲油基碳原子越多，亲油性越强，浊点越低。

## 8.2 作用

1. 润湿作用：农药喷洒前加入润湿剂降低液体在叶片上的表面张力。
2. 起泡作用
3. 增溶作用：非极性碳氢化合物溶解于生成大量胶束的离子型表面活性剂的溶液。
  - 增溶作用降低被溶物的化学势
  - 是可逆平衡
  - 增溶后不存在两相，溶液透明
4. 乳化作用
5. 洗涤作用

# 9 固体表面吸附

## 9.1 Langmuir等温式

吸附速率与气体压力 $p$ 、未覆盖率 $(1 - \theta)$ 成正比

$$r_a = k_a p(1 - \theta)$$

脱附速率与覆盖率 $\theta$ 成正比

$$r_d = k_d \theta$$

平衡时 $r_a = r_d$ ，得到覆盖率

$$\theta = \frac{k_a p}{k_d + k_a p}$$

定义**吸附系数** $a = k_a/k_d$ ，于是覆盖率

$$\theta = \frac{V}{V_m} = \frac{ap}{1 + ap}$$

压力很大,  $ap \gg 1$ , 那么  $\theta \approx 1$ ; 压力很小,  $ap \ll 1$ , 那么  $\theta \approx ap$ 。

对于混合气体

$$\theta_B = \frac{a_B p_B}{1 + \sum_B a_B p_B}$$

若一个分子吸附后解离为两个粒子, 各占一个吸附位点, 则

$$\begin{aligned} r_a &= k_a p (1 - \theta)^2 \\ r_d &= k_d \theta^2 \end{aligned}$$

覆盖率为

$$\theta = \frac{\sqrt{ap}}{1 + \sqrt{ap}}$$

吸附剂总表面积

$$S = A_m L n$$

## 9.2 物理吸附和化学吸附

	物理吸附	化学吸附
吸附力	van der Waals力	化学键
吸附热	小	大
选择性	无	有
稳定性	不稳定	稳定
分子层	单层或多层	多层
吸附速率	快, 受温度影响小	慢, 温度升高速率加快

吸附热 $Q$ : 放热取正值, 吸热取负值。



# 胶体

## 1 胶体的形成

析出速率  $v_1 = k \frac{Q-s}{s}$ , 长大速率  $v_2 = DA \frac{Q-s}{\delta}$

$\frac{Q-s}{s}$  很大或很小的时候有利于胶体生成。

胶体的溶解度随半径的变化规律与Kelvin公式类似

$$\ln \frac{s_2}{s_1} = \frac{M}{RT} \frac{2\gamma}{\rho} \left( \frac{1}{R'_2} - \frac{1}{R'_1} \right)$$

## 2 胶体的Brown运动

对于球形胶粒

扩散系数

$$D = \frac{kT}{f} = \frac{kT}{6\pi\eta r}$$

Einstein-Brown运动公式

$$\bar{x} = \sqrt{2Dt} = \sqrt{\frac{kTt}{3\pi\eta r}}$$

注意此处平均位移为平方平均。

由粒子密度可以求得胶团摩尔质量

$$M = \frac{4}{3}\pi r^3 \rho L$$

## 3 沉降平衡

胶体离子在重力场中的分布（类似于Boltzmann分布  $\ln(N_2/N_1) = -E_p/RT$ , 重力场中  $E_p = mgh$ ）

$$RT \ln \frac{N_2}{N_1} = -\frac{4}{3}\pi r^3 (\rho - \rho_l) g L (x_2 - x_1)$$

沉降平衡（重力、浮力、粘滞力平衡）

$$\frac{4}{3}\pi r^3 (\rho - \rho_l) g = 6\pi\eta r \frac{dx}{dt}$$

于是得到

$$r = \sqrt{\frac{9}{2} \frac{\eta \, dx/dt}{(\rho - \rho_l)g}}$$

胶体离子在**离心力场中的分布**（类似于Boltzmann分布 $\ln(N_2/N_1) = -E_p/RT$ ，离心力场中 $E_p = -\frac{1}{2}m\omega^2 r^2$ ）

$$RT \frac{N_2}{N_1} = \frac{4}{3} \pi r^3 (\rho - \rho_l) L \cdot \frac{1}{2} \omega^2 (x_2^2 - x_1^2)$$

## 4 光学性质

### 4.1 Rayleigh公式

$$I = \frac{24\pi^2 A^2 \nu V^2}{\lambda^4} \left( \frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2 + 2n_2^2} \right) = K \frac{\nu V^2}{\lambda^4} = K' c r^3$$

1. 光的总能量与入射光波长四次方成正比，波长越短散射越多；
2. 分散介质和分散相折射率差距越显著散射越强。

### 4.2 乳光计

粒子半径相同， $I_1/I_2 = c_1/c_2$ ；

粒子浓度相同， $I_1/I_2 = r_1^3/r_2^3$

浊度 $\tau$

$$\frac{I_t}{I_0} = e^{-\tau l}$$

## 5 电学性质

电泳：外电场的作用下带电荷的**胶粒**定向迁移。

电渗：外加电场下**分散介质**通过多孔物质的移动。

沉降电势：外力作用下分散相粒子在分散介质中迅速沉降，在液体介质表面层和内层产生的电势差（**电泳的伴随现象**）

流动电势：液体经过多空物质液体介质相对于静止带电表面流动产生的电势差（**电渗的伴随现象**）

## 6 溶胶的稳定性

憎液溶胶是热力学不稳定、不可逆系统（用聚集降低表面能趋势），动力学稳定系统（Brown运动）；大分子化合物溶液是热力学稳定、可逆系统，动力学稳定系统。

聚沉值：一定时间内完全聚沉所需电解质最小浓度，是聚沉率的倒数。

1. 聚沉值与**异电性**粒子电荷的六次方成反比
2. 价态相同的离子聚沉能力有所不同
3. 有机化合物离子有很强的聚沉能力
4. 同电性的离子价数越高，聚沉能力越低
5. 不规则聚沉：加入少量电解质溶液使溶胶聚沉，浓度稍高，沉淀再次分散成溶胶且胶粒电荷改变。
6. 胶体之间互相聚沉：两种溶胶**总电量相等**才会完全聚沉。

大分子化合物溶液对胶体的影响：加入足够量可以防止聚沉（**稳定作用**）；少量大分子溶液可以使溶胶更容易被电解质聚沉（**敏化作用或絮凝作用**）  
有絮凝作用的高分子化合物一般具链状结构，分子量越大，絮凝效率越高。

## 7 乳状液

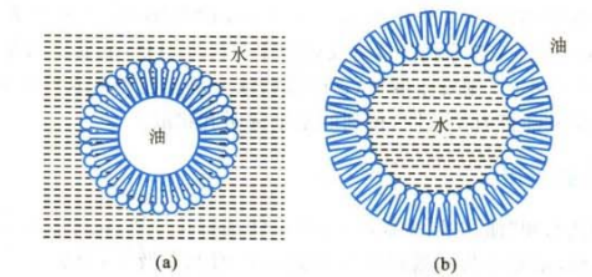
种类：O/W(oil in water)、W/O(water in oil)

### 7.1 乳状液的鉴别

1. 稀释法：乳状液能被其外相溶液稀释，如O/W能被水稀释
2. 染色法：油溶性染料染色，整个溶液都有颜色则为W/O，部分小液滴有颜色则为O/W，水溶性染料则相反
3. 电导法：O/W电导率较高，W/O电导率较低

### 7.2 乳化剂的作用

1. 界面能量降低： $\gamma_{m-o} > \gamma_{m-w}$ 形成O/W； $\gamma_{m-w} > \gamma_{m-o}$ 形成W/O
2. 分子构型影响乳状液的构型：一价金属皂容易形成O/W，二价金属皂容易形成W/O



3. 乳化剂在水相和油相的溶解度之比为分配系数，分配系数大容易得到O/W

4. 两相体积的影响

### 7.3 乳状液不稳定性

1. 分层
2. 变型：乳状液在O/W与W/O之间的变化。影响因素：改变乳化剂、改变两相体积比、改变温度及电解质。电解质电荷高，变型能力强
3. 破乳

## 8 凝胶

固-液或固-气分散系统，分散粒子相互连接成网状结构。

弹性凝胶：柔性线性高分子化合物形成的凝胶，分散介质的吸收和脱除具有可逆性，故为可逆凝胶。

刚性凝胶：刚性分散颗粒相互连结成网状结构的凝胶，脱除溶剂后不能重新吸收溶剂为凝胶，为不可逆凝胶。

### 8.1 凝胶的形成

- 分散法
- 凝聚法

### 8.2 凝胶的性质

1. 膨胀作用（溶胀作用）：凝胶吸收液体或蒸气使自身体积明显增加
2. 离浆现象：水凝胶在基本不改变原来形状的情况下，分理出其中包含的部分液体
3. 触变现象

4. 吸附作用

5. 扩散作用

## 9 大分子溶液

平均摩尔质量

- 数均（渗透压法、端基分析法、依数性）

$$\overline{M}_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i}$$

- 质均（光散射）

$$\overline{M}_m = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} = \frac{\sum m_i M_i}{\sum m_i}$$

- $z$ 均（离心法）

$$\overline{M}_z = \frac{\sum N_i M_i^3}{\sum N_i M_i^2} = \frac{\sum m_i M_i^2}{\sum m_i M_i} = \frac{\sum Z_i M_i}{\sum Z_i}$$

- 粘均（黏度法）

$$\overline{M}_v = \left( \frac{\sum N_i M_i^{\alpha+1}}{\sum N_i M_i} \right)^{\frac{1}{\alpha}} = \left( \frac{\sum m_i M_i^{\alpha}}{\sum m_i} \right)^{\frac{1}{\alpha}}$$

通常  $\overline{M}_z > \overline{M}_m > \overline{M}_n$