

物理化学期末整理

基科 22 唐如麟 2012010395

2016 年 1 月 8 日

5 化学平衡

如果反应混合物是理想的, $a_{x,B} = \gamma_B x_B = x_B$,

5.1 化学反应的平衡条件

$$\Delta_r G_m^{\text{eq}} = \sum_B \nu_B \mu_B^{\text{eq}} = 0$$

5.2 化学反应的标准平衡常数

$$K^\ominus = \prod_B \left(\frac{p_B^{\text{eq}}}{p^\ominus} \right)^{\nu_B}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus$$

5.3 化学反应等温式

$$\Delta_r G_m = -RT \ln K^\ominus + RT \ln J$$

$$\begin{cases} \text{当 } J < K^\ominus \text{ 时, } \Delta_r G_m < 0, \text{ 正向反应自动进行;} \\ \text{当 } J > K^\ominus \text{ 时, } \Delta_r G_m > 0, \text{ 逆向反应自动进行;} \\ \text{当 } J = K^\ominus \text{ 时, } \Delta_r G_m = 0, \text{ 反应达到平衡。} \end{cases}$$

5.4 实际气体反应的标准平衡常数

$$K^\ominus = \prod_B (f_B^{\text{eq}}/p^\ominus)^{\nu_B}$$

5.5 液、固凝聚相混合物反应的标准平衡常数

$$K^\ominus = \prod_B (a_{x,B}^{\text{eq}})^{\nu_B}$$

5.6 溶液中反应的标准平衡常数

$$K^\ominus = \prod_B (a_{b,B}^{\text{eq}})^{\nu_B}$$

若溶液是理想的,

$$K^\ominus = \prod_B \left(\frac{b_B^{\text{eq}}}{b^\ominus} \right)^{\nu_B}$$

5.7 多相反应的标准平衡常数

$$K^\ominus = \prod_{B(g)} \left(\frac{p_B^{\text{eq}}}{p^\ominus} \right)^{\nu_B}$$

5.8 由反应的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 和 $\Delta_r S_m^\ominus$ 计算 $\Delta_r G_m^\ominus$

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

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

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

5.9 由标准生成 Gibbs 函数计算 $\Delta_r G_m^\ominus$

$$\Delta_r G_m^\ominus = \sum_B \nu_B \Delta_r G_{m,B}^\ominus$$

5.10 温度对化学平衡的影响

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

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

5.11 惰性气体对平衡组成的影响

在等温、等压下加入惰性气体, 相当于减小压强。在等温、等容条件下充入惰性气体, 不会引起平衡的移动。

6 电化学

6.1 Faraday 电解定律

$$Q = nF$$

6.2 离子的电迁移率和迁移数

$$v_B = u_B E$$

$$t_+ = \frac{Q_+}{Q}, \quad t_- = \frac{Q_-}{Q}$$

$$t_+ + t_- = 1$$

$$\frac{t_+}{t_-} = \frac{u_+}{u_-}$$

6.3 电解质溶液的电导和电导率

$$G = \frac{1}{R}$$

$$G = \kappa \frac{A}{l}$$

6.4 电解质溶液的摩尔电导率

$$\Lambda_m = \frac{\kappa}{c}$$

$$\Lambda_m = \alpha (u_+ + u_-) F$$

6.5 离子独立迁移定律及离子的摩尔电导率

$$\Lambda_m^\infty = \lambda_+^\infty + \lambda_-^\infty$$

$$\lambda^\infty = u^\infty F$$

6.6 弱电解质电离常数的测定

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

6.7 难溶盐溶度积的测定

$$\Lambda_m = \Lambda_m^\infty$$

6.8 强电解质溶液的活度和活度系数

$$a = a_+^{\nu_+} \cdot a_-^{\nu_-}$$

$$\begin{cases} a_{\pm} = (a_+^{\nu_+} \cdot a_-^{\nu_-})^{1/\nu} \\ \gamma_{\pm} = (\gamma_+^{\nu_+} \cdot \gamma_-^{\nu_-})^{1/\nu} \\ b_{\pm} = (b_+^{\nu_+} \cdot b_-^{\nu_-})^{1/\nu} \end{cases}$$

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} b_{\pm} / b^\ominus$$

$$a = a_{\pm}^{\nu_{\pm}}$$

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

$$\ln \gamma_{\pm} = -1.171 |z_+ z_-| \sqrt{\{I\}}$$

6.9 电解质溶液中离子的热力学性质

$$\begin{cases} \Delta_f G_m^\ominus (\text{H}^+, \text{aq}) = 0 \\ \Delta_f H_m^\ominus (\text{H}^+, \text{aq}) = 0 \\ S_m^\ominus (\text{H}^+, \text{aq}) = 0 \\ C_{p,m}^\ominus (\text{H}^+, \text{aq}) = 0 \end{cases}$$

$$\begin{cases} \Delta_f G_m^\ominus (m_{\nu_+} A_{\nu_-}, aq) = \nu_+ \Delta_f G_{m,+}^\ominus + \nu_- \Delta_f G_{m,-}^\ominus \\ \Delta_f H_m^\ominus (m_{\nu_+} A_{\nu_-}, aq) = \nu_+ \Delta_f H_{m,+}^\ominus + \nu_- \Delta_f H_{m,-}^\ominus \\ S_m^\ominus (m_{\nu_+} A_{\nu_-}, aq) = \nu_+ S_{m,+}^\ominus + \nu_- S_{m,-}^\ominus \\ C_{p,m}^\ominus (m_{\nu_+} A_{\nu_-}, aq) = \nu_+ C_{p,m,+}^\ominus + \nu_- C_{p,m,-}^\ominus \end{cases}$$

6.10 电化学势判据

$$\begin{cases} \tilde{\mu}_B = \mu_B + z_B F \Phi \\ \tilde{\mu}_B(\alpha) > \tilde{\mu}_B(\beta), & \alpha \rightarrow \beta \\ \tilde{\mu}_B(\alpha) < \tilde{\mu}_B(\beta), & \beta \rightarrow \alpha \\ \tilde{\mu}_B(\alpha) = \tilde{\mu}_B(\beta), & \alpha \rightleftharpoons \beta \end{cases}$$

相平衡的条件

$$\tilde{\mu}_B(\alpha) = \tilde{\mu}_B(\beta)$$

在电化学系统中, 任意反应的平衡条件

$$\sum_B \nu_B \tilde{\mu}_B = 0$$

6.11 化学能与电能的相互转换

可逆电池

$$-\Delta_r G_m = zFE$$

6.12 电池的习惯表示法

1. 阳极写在左边, 阴极写在右边。
2. 构成电池的物质都要标明状态。除注明聚集状态外, 气体还应注明压力, 溶液中的物质应注明活度。
3. 相界面用符号“|”表示, 盐桥用符号“||”表示。

注: 在不至于造成误解时物质的聚集状态可以不写, 如果只是为了定性的表示电池而不进行任何定量计算, 具体的压力和活度数据也可以不写。

6.13 电极反应和电池反应

写电极反应时应注意以下问题:

1. 阳极反应和阴极反应的电荷数应该相同。
2. 将离子合并写作电解质时应保证不改变物质本身。
3. 方程式两端的同种物质, 只有状态相同时才能对消。

6.14 Nernst 公式

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{zF} \ln J$$

6.15 标准氢电极

$$\varphi^\ominus (H^+ | H_2) \equiv 0$$

6.16 任意电极的电极电势

标准氢电极 || 任意电极 x

$$\varphi = E$$

$$\begin{cases} \Delta_r G_m = -zF\varphi \\ \Delta_r G_m^\ominus = -zF\varphi^\ominus \\ \varphi = \varphi^\ominus - \frac{RT}{zF} \ln J \end{cases}$$

$$E = \varphi_{\text{阴}} - \varphi_{\text{阳}}$$

$$E^\ominus = \varphi_{\text{阴}}^\ominus - \varphi_{\text{阳}}^\ominus$$

6.17 液接电势的产生与计算

$$E = E_{\text{理论}} + E_l$$

$$E_l = (t_+ - t_-) \frac{RT}{F} \ln \frac{(b\gamma_{\pm})_{\text{阳}}}{(b\gamma_{\pm})_{\text{阴}}}$$

$$E_1 = \left(\frac{t_+}{z_+} - \frac{t_-}{|z_-|} \right) \frac{RT}{F} \ln \frac{(b\gamma_{\pm})_{\text{阳}}}{(b\gamma_{\pm})_{\text{阴}}}$$

规定 E_1 等于界面右侧的电位减去界面左侧的电位。

6.18 膜平衡与膜电势

$$E_m = \frac{RT}{z_B F} \ln \frac{a_{B, \text{左}}}{a_{B, \text{右}}}$$

规定膜电势等于膜右侧的电位减去膜左侧的电位。

6.19 求取化学反应的 Gibbs 函数变和平衡常数

$$K^\ominus = \exp \frac{zFE^\ominus}{RT}$$

6.20 测定化学反应的熵变

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

6.21 测定化学反应的焓变

$$\Delta_r H_m = -zFE + zFT \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$$

$$Q_r = zFT \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$$

6.22 超电势

$$\eta = |\varphi_{\text{ir}} - \varphi_r|$$

6.23 电解池中的电极反应

在阳极上按照析出电势从小到大的顺序析出，而在阴极上按照电势从大到小的顺序依次析出。

7 表面与胶体化学基础

7.1 比表面能

$$W' = - \int_{A_1}^{A_2} \gamma dA$$

$$\gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T, p, n_B}$$

$$dG = -S dT + V dP + \sum_B \mu_B dn_B + \gamma dA$$

7.2 弯曲表面的附加压力和 Young-Laplace 公式

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{r}$$

注意对于液膜构成的气泡，因为存在内、外两个表面且曲率半径大约相同，所以泡内的附加压力应为

$$\Delta P = \frac{4\gamma}{r}$$

7.3 弯曲表面的饱和蒸气压和 Kelvin 方程

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

7.4 溶液表面的吸附现象和 Gibbs 吸附公式

$$\Gamma = \frac{c_B}{RT} \left(\frac{d\gamma}{dc_B} \right)_T$$

Γ 是指在 1m^2 表面上所含的溶质超出体相中同剂量溶质所溶解的溶质的量。

7.5 表面活性剂及其应用

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

7.6 物理吸附和化学吸附

物理吸附往往低温时容易发生，表现为单分子层或多分子层吸附。化学吸附在高温时速率更大，而且很难脱附。

7.7 (固体) 吸附量和吸附曲线

$$\Gamma = V/m$$

7.8 (固体)Langmuir 吸附方程

$$\Gamma = \Gamma_{\max} \theta = \Gamma_{\max} \frac{bp}{1 + bp}$$

$$V = V_{\max} \frac{bp}{1 + bp}$$

7.9 (固体)BET 吸附方程

$$V = \frac{V_{\max} cp}{(p_0 - p)[1 + (c - 1)p/p_0]}$$

7.10 (固体)Freundlich 方程

$$\Gamma = K_F p^{1/n}$$

7.11 扩散现象

$$D = \frac{RT}{L} \frac{1}{6\pi\eta r}$$

7.12 沉降和沉降平衡

$$v = \frac{2r^2(\rho - \rho_0)g}{9\eta}$$

7.13 溶胶的光学性质

$$I = K \frac{\bar{N}V^2}{\lambda^4} I_0$$

7.14 电动现象

$$v = \frac{\varepsilon E \xi}{c\pi\eta}$$

8 化学动力学基础

8.1 化学反应速率

$$r = \frac{1}{\nu_B} \frac{dc_B}{dt}$$

8.2 质量作用定律

元反应的速率方程

$$r = kc_A^a c_B^b$$

8.3 反应级数与速率系数

$$r = kc_A^\alpha c_B^\beta \cdots$$

$$n = \alpha + \beta + \gamma + \cdots$$

8.4 具有简单级数的化学反应

$$t_{1/2} = Aa^{1-n}$$

8.5 $r = kc_A^n$ 型反应级数的测定

1. 方案一

(a) 积分法: 作图法, 尝试法, 半衰期法

(b) 微分法

2. 方案二

8.6 Arrhenius 经验公式

$$k = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

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

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

表 1: 几种具有简单级数的反应

级数 n	反应类型	速率方程 (微分式)	速率方程 (积分式)	半衰期
0	$A \rightarrow P$	$-\frac{dc_A}{dt} = k$	$c_A = -kt + a$	$t_{1/2} = \frac{a}{2k}$
1	$A \rightarrow P$	$-\frac{dc_A}{dt} = kc_A$	$\ln\{c_A\} = -kt + \ln\{a\}$	$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$
2	$A+B \rightarrow P$ ($a=b$) 或 $A \rightarrow P$	$-\frac{dc_A}{dt} = kc_Ac_B = kc_A^2$	$\frac{1}{c_A} = kt + \frac{1}{a}$	$t_{1/2} = \frac{1}{ka}$
	$A+B \rightarrow P$ ($a \neq b$)	$-\frac{dc_A}{dt} = kc_Ac_B$	$\ln \frac{c_A}{c_B} = (a-b)kt + \ln \frac{a}{b}$	无

8.7 气体分子的碰撞频率

$$Z_{AB} = \bar{N}_A \bar{N}_B d_{AB}^2 \sqrt{\frac{8\pi RT}{M^*}}$$

$$Z_{AA} = 2\bar{N}_A^2 d_A^2 \sqrt{\frac{\pi RT}{M_A}}$$

8.8 速率系数的计算

$$k = L d_{AB}^2 \sqrt{\frac{8\pi RT}{M^*}} \exp\left(-\frac{E_c}{RT}\right)$$

$$k = 2L d_A^2 \sqrt{\frac{\pi RT}{M_A}} \exp\left(-\frac{E_c}{RT}\right)$$

8.9 速率系数的计算 (过渡状态理论)

$$k = \frac{k_B T}{h} K^\ddagger (c^\ominus)^{1-n}$$

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

8.10 对峙反应

$$\ln \frac{k_1 a}{k_1 a - (k_1 + k_2) x} = (k_1 + k_2) t$$

8.11 平行反应

对于反应物来说, 相当于一个以 $(k_1 + k_2)$ 为速率系数的一级反应。

$$\frac{x}{y} = \frac{k_1}{k_2}$$

8.12 连续反应

$$x = a \exp(-k_1 t)$$

$$y = \frac{k_1 a}{k_2 - k_1} [\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)]$$

$$z = a \left[1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} \exp(-k_1 t) + \frac{k_1}{k_2 - k_1} \exp(-k_2 t) \right]$$

8.13 弛豫过程和弛豫方程

$$\Delta c_A = \Delta c_{A,0} \exp[-(k_1 + k_2) t]$$

$$\Delta c_A = \Delta c_{A,0} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$$

8.14 催化剂的活性

$$a = \frac{m_p}{t m_c}$$

$$a = \frac{k}{A}$$

8.15 溶剂介电常数对离子反应的影响

$$\ln \frac{k}{k_0} = -\frac{Le^2}{\varepsilon RT a} z_A z_B$$

$$\left(\frac{\partial \ln\{k\}}{\partial \varepsilon} \right)_T = \frac{Le^2}{\varepsilon^2 RT a} z_A z_B$$

8.16 离子强度对离子反应的影响

$$\ln \frac{k}{k_0} = C z_A z_B \sqrt{I}$$

8.17 光化学第二定律

$$\phi = \frac{\text{起反应的反应物分子数}}{\text{吸收的光子数}}$$

8.18 Beer-Lambert 定律

$$I = I_0 \exp(-\varepsilon lc)$$

$$I_a = I_0 [1 - \exp(-\varepsilon lc)]$$

8.19 光化学平衡

$$\Delta_r G_m^\ominus \neq -RT \ln K^\ominus$$

$$\frac{k_1}{k_2} \neq K^\ominus (c^\ominus)^{\sum \nu_B}$$

$$\frac{k_1}{k_2} \neq K^\ominus \left(\frac{p^\ominus}{RT} \right)^{\sum \nu_B}$$