

Part IV: Physical Chemistry

Lecture by 熊阳

Note by THF

2025 年 5 月 9 日

目录

1 课程信息	4
2 绪论	4
2.1 物理化学建立与发展	5
2.2 物理化学任务和内容	5
2.3 物理化学的研究方法	5
2.4 学习方法	6
2.5 物理化学在医学的应用	6
3 热力学第一定律	6
3.1 理想气体状态方程	6
3.2 摩尔气体常数	6
3.3 引言	22
3.4 系统和环境	22
3.5 系统的性质	23
3.6 状态函数	23
3.7 状态方程	23
3.8 过程和途径	24
3.9 热和功	24
3.10 功的过程	24
3.11 可逆过程	25
3.12 热力学第一定律	28
4 热容	29
4.1 定容热容	29
4.2 定压热容	29
4.3 热力学第一定律应用	29
4.4 恒压热容和恒容热容的差	30

4.5	定温过程	30
4.6	绝热过程	30
5	热效应	31
5.1	定容和定压热效应	31
5.2	热化学方程式	32
5.3	赫斯定律	32
5.4	反应热	32
5.5	燃烧热	33
5.6	溶解热	33
5.7	基尔霍夫定律	33
6	热力学第二定律	34
6.1	第二定律	34
6.2	卡诺循环、卡诺定律	34
6.3	熵变的计算	37
6.4	化学反应的熵变	38
6.5	熵的物理意义	38
7	自由能	38
7.1	亥姆霍兹自由能	38
7.2	吉布斯自由能	39
7.3	吉布斯自由能变的计算	40
8	热力学关系式	41
8.1	热力学基本方程	41
8.2	麦克斯韦方程组	42
9	多组分系统热力学	42
9.1	混合物	42
9.2	偏摩尔量	43
9.3	化学势	45
9.4	稀溶液的依数性	47
9.5	分配定律	48
10	化学平衡	48
10.1	化学平衡的条件	48
10.2	等温方程式	49
10.3	平衡常数表示法	50
10.4	反应限度计算	50
10.5	标准反应的自由能计算	50
10.6	温度对 K 的影响	51

10.7 压力对 G 的影响	51
11 相平衡	51
11.1 相律	51
11.2 相平衡条件	52
11.3 Clausius-Clapeyron 方程	53
11.4 水的相图	53
11.5 超临界	54
11.6 完全互溶双液系统	54
11.6.1 p - x 图	55
11.6.2 T - x 图	56
12 电化学	56
12.1 电解质溶液的导电机理	57
12.1.1 法拉第定律	57
12.1.2 离子电迁移	58
12.1.3 离子迁移数	58
12.2 电导、电导率	58
12.2.1 电导、摩尔电导和浓度的关系	58
12.2.2 离子独立移动定律	59
12.2.3 检验水的纯度	59
12.2.4 弱电解质的解离度和解离常数	59
12.2.5 测定难溶盐的溶解度	59
12.3 强电解质溶液的活度 (因子)	60
12.4 可逆电池	60
12.4.1 可逆电极	61
12.5 可逆电池热力学	61
12.5.1 计算熵变和可逆热效应	61
12.5.2 电池电动势能斯特方程	62
13 化学动力学	62
13.1 阿伦尼乌斯公式	63
13.2 复杂反应	64
13.2.1 对峙反应	64
13.2.2 平行反应	64
13.2.3 连串反应	64
13.2.4 链反应	65

Lecture 1

02.19

1 课程信息

总学分 3, 总学时 48

考试为**闭卷考试**, 成绩占 70%

平时成绩包括:

- 考勤
- 课堂回答
- 作业

请假需要请假单, 并告知助教

使用教材: 物理化学第八版, 人民卫生出版社

推荐教材:

- 物理化学第六版, 傅献彩等
- 物理化学简明教程, 印永嘉
- 物理化学讲义, 彭笑刚
- Physical Chemistry

2 绪论

17 世纪末, **燃素说**流行, 氧气的发现将主流观点转为**能量守恒与转化定律**; 1752 年罗蒙诺索夫提出**物理化学**的概念, 1760 年《论物体的固态与液态》提出**物质和能量不灭**; 1887 年物理化学正式形成, 第一位诺贝尔化学奖的获得主题: 溶液中的**化学动力学**法则和**渗透压**规律以及对立体化学和化学平衡理论做出的贡献

20 世纪初物理化学以化学热力学为特征(热力学定律、电离学说、热定理、多相平衡、逸度和活度、活化能、晶体结构等)

物理化学的其他分支:

- 胶体化学
- 化学动力学
- 计算化学
- 热化学
- 电化学
- 催化化学
- 溶液化学
- 结构化学
- 界面化学
- ...

2.1 物理化学建立与发展

从宏观到微观

宏观 \rightarrow 介观 \rightarrow 微观

Notation. 10^{-9} : 纳米尺度

从体相到表相

气固界面的键如何切断

Example. 单个金属离子催化活性位的结构调控：大连化物所

从静态到动态

Example. 激光技术和分子束技术

Notation. 分子反应动力学已成为活跃学科

从定性到定量

Example. IR, FT-IR, ESR, NMR, ESCA, 计算化学

从单一到边缘

Example. 计算 + 化学 = 计算化学, 医学 + 化学 = 医用化学, 化学 + 天文 = 天体化学

Example. 3D 打印钠离子微型电池：高容量、高倍率、柔性化

从平衡到非平衡

平衡态热力学主要研究**封闭系统、孤立系统**

Example. Prigogine: 非平衡态热力学

2.2 物理化学任务和内容

物理化学是运用物理学原理和方法，从化学现象和物理现象的联系入手，探求化学变化基本规律的学科，物理化学是化学中的哲学

主要内容：化学热力学、化学动力学（化学反应的速率和机理）、物质结构和性能（结构化学、量子化学）

2.3 物理化学的研究方法

归纳法、演绎法、热力学方法、统计力学方法、量子力学方法

2.4 学习方法

- 重点
- 主要公式的意义和条件
- 课前自学
- 章节联系
- 习题

2.5 物理化学在医学的应用

电泳可以用来诊断血液疾病，药物剂型需要考虑表面现象、崩解速率等
屠呦呦通过《肘后备急方》提取青蒿素：使用**乙醚**提取

3 热力学第一定律

3.1 理想气体状态方程

波义耳（波义耳-马略特定律）、阿伏伽德罗（阿伏伽德罗假说/定律）、吕萨克（盖吕萨克定律）

Definition. 理想气体状态方程：

$$pV = nRT.$$

理想气体：凡在任何温度、压力下均服从理想气体状态方程的气体

3.2 摩尔气体常数

$$R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

Example. 制氧机每小时生产 100kPa, 298.15K 的纯氧 6000 m³，求一天生产氧气量

Solve. 由理想气体方程：

$$pV = nRT.$$

可得： $n = \frac{pV}{RT}$ ，已知： $T = 298.15$, $V = 6000$, $p = 100 \times 10^3$ ，带入计算得每小时产量 7.74mol，

Notation. 道尔顿分压定律：

$$p = \sum_i P_i.$$

Notation. 实际气体的范德华方程：

$$\left(P + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT.$$

a 表示分子之间的吸引强度； b 表示每个分子占据的体积

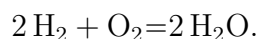
Lecture 2

02.20

预习 1

物理化学研究的内容：热力学、动力学；热力学研究内容：物体的宏观性质和之间的关系（理想气体）、研究对象和所处环境的能量交换和能量转化（气体做功）、方向和限度（活化能、反应限度）；动力学研究内容：反应速率、反应机理

Example.



反应机理的研究为动力学的研究内容

物理化学的研究方法：

- 物理实验、量子力学（物理现象的变化）
- 数学演绎法

Example. 普通方法：氧弹量热计、电导率测量

量子力学方法：计算键长、键角、键能、电荷分布、相互作用力

数学方法：普适条件的普遍规律 $\xrightarrow{\text{限制条件}}$ 特定条件的特定规律

用的最多的数学公式：

- $Z = f(X, Y)$ ：多元函数
- $dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial X}\right)_Y dX + \left(\frac{\partial Z}{\partial Y}\right)_X dY$ ：函数 Z 的全微分展开式，其中： dZ 表示 Z 的微观变化， ΔZ 表示 Z 的宏观变化，偏微分 $\left(\frac{\partial Z}{\partial X}\right)_Y$ 表示 Y 恒定时 Z 随 X 的变化率
- $\left(\frac{\partial Z}{\partial Y}\right)_X = \left(\frac{\partial Z}{\partial X}\right)_Y$ ，即： $\frac{\partial^2 Z}{\partial X \partial Y} = \frac{\partial^2 Z}{\partial Y \partial X}$ ：欧拉倒易关系

Notation. 全微分的意义： X 的变化对 Z 变化的贡献 + Y 的变化对 Z 变化的贡献

热力学第一定律

基本概念：

系统的分类：

- 敞开系统：物质交换 + 能量交换
- 封闭系统：能量交换
- 孤立系统：无交换

状态的定义：

Definition. 系统所有的性质都确定，称处于一个状态

Notation. 热力学平衡状态：系统所有性质都不变，且与环境隔离后仍然不变

Question. 铜柱左右分别是热源和冷源，以铜棒为系统，是否处于热力学平衡状态？

Solve. 不是：移开热源后状态发生变化

如果将热冷源全部视为系统的部分，即可以看作热力学平衡状态

Definition. 状态函数：在物理中看作一种**系统的性质**

分为两类：**广度性质（容量性质）**：与物质的量成正比

Example. 体积/质量与物质的量成正比

强度性质：与物质的量无关

Example. 密度、摩尔质量与物质的量无关

Question. 一个系统有多少性质？如何描述这些性质？

Solve. 无限性质。可以使用状态函数描述

状态函数的特点：

- 数学特点：状态函数的微分是全微分
- 物理特点：不同性质之间有关系，少数性质确定后即可确定其他所有性质，称这些性质为**独立性质**

Example. $pV = nRT$ ：对于氢气的系统，给定物质的量后，如果体积和压力确定，则温度确定

对于一个系统，如果确定两个独立变量即可确定所有性质，称这个系统为**双变量系统**

过程与途径

Definition. 过程：从某一个状态变化到另一个状态

途径：完成这个变化的具体方式；**一般不区分过程和途径**

Definition. 状态的详细定义：初态 = 始态，末态 = 终态

过程的分类（按始末态差异）：

- 简单物理过程：温度、压力、体积的变化
- 复杂物理过程：相变
- 化学过程

（按过程本身特点）：

- 恒温过程： $T_1 = T_2 = T_{\text{env}} = C$ ，始终不变
- 恒压过程： $p_1 = p_2 = p_{\text{env}} = C$ ，始终不变
- 定温过程： $T_1 = T_2$ ，过程的温度可以变化
- 恒容过程： V 始终不变
- 绝热过程：系统与环境教化的热为 0

- 循环过程：始态和终态不变，但过程可以变化

Example. 在保温杯内进行的反应近似为绝热过程

Definition. 中间态：在过程中的一个中间状态

Example. 例 1：A 过程从 300K 直接到 400K, B 过程从 300K 到 250K, 再从 250K 到 400K；
对这两个状态求温度变化：

$$A: \Delta T = \int_{300K}^{400K} dT = 100K \quad B: \Delta T = \int_{300K}^{250K} dT + \int_{250K}^{400K} dT = 100K.$$

即状态函数的变化只与始末态有关，与过程无关

热与功

Definition. 热：由于温度差异导致的系统和环境之间的**交换**能量，用 Q 表示，从环境中吸热，符号为正，向环境放热符号为负

功：除去热之外交换的其他所有的能量为功，用 W 表示，向环境输出功符号为负

Question. “一瓶氢气有 100kJ 的热” 是否正确？

Solve. 不正确：没有向环境中交换能量，热不是系统的性质，应表示为：“一瓶氢气在经历某一过程后，向环境释放了 100kJ 的热”，即 $Q = -100kJ$

宏观的热量和功使用 Q 和 W 表示，微观的热量和功使用 δQ 和 δW 表示；相对比的，宏观的温度**变化**用 ΔT 表示，微观的温度**变化**用 dT 表示（热和功不是状态函数，温度是状态函数）

Question. 一个容器的导热隔板左右有 200K 和 250K 的氢气，左右两部分最终的温度相等，以整个容器为系统，左右两边交换的能量是什么？

Solve. 首先排除热：左右两边交换的能量并不涉及与环境的能量交换，是**内能**

Definition. **途径函数**（过程量）：与过程密切相关的函数

功和热与过程密切相关，因此是过程量

Example. 用烤箱加热馒头，以馒头为系统， $Q > 0, W = 0$ ；而用微波炉加热时，是微波做功， $Q = 0, W > 0$ ；这两个过程的始末态一致，但功和热不一致

热力学能

Question. 静止在 0 海拔地面的物体有没有能量？

这些能量蕴含在系统内部，称为热力学能或内能 (U)

Definition. 内能或热力学能 (U)：蕴含在系统内部的能量，单位 J 或 kJ

内能来源于基本粒子的热运动：即动能 + 势能；内能是系统的性质（广度性质，与物质的量成正比），因此**内能是状态函数**

Notation. 内能无绝对值，一般只研究内能的变化

如何描述双变量系统的内能，有一些可能的表示方法：

- $U = f(T, p)$
- $U = f(T, V)$
- $U = f(T, X)$
- ...

原则：

- 尽量选用熟悉的量表述
- 全微分展开后的函数为熟悉的函数

Example. 如果用 T, p 表示：

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_T dp.$$

其中： $\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p$ 和 $\left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_T$ 的意义并不明确

如果用 T, V 表示：

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

其中 $\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$ 和 $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T$ 是已知的性质，后续介绍

全微分展开的作用：

Example. dU 代表内能的变化量，是热力学极其重要的一个变量；宏观的内能变化量记为 ΔU ，通过对上式积分：

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV.$$

可以求得 ΔU

第一定律的表达

Notation. 第一类永动机不符合热力学第一定律，不可能被制造出来

热力学第一定律即能量守恒定律：

Definition. 能量不能凭空产生，也不能无故消失，只是从一个物体转移到另一个物体或从一种形式转化为另一种形式，能量总值不变

Notation. 能量守恒定律是公理，是普适性定律

将能量守恒定律转化为数学表达：

对于一个系统，从初始态 U_1 转为末态 U_2 ，在过程中吸热 Q ，得到做功 W ，则：

$$U_2 = U_1 + Q + W \Rightarrow U_2 - U_1 = Q + W.$$

转为宏观表达和微观表达：

$$\begin{cases} \Delta U = Q + W \\ dU = \delta Q + \delta W \end{cases}.$$

应用：可以通过测量 Q 和 W 来测定一个系统的内能变化

Notation. 热力学第一定律数学公式的使用条件：**非敞开系统**，数学公式在推导时加入了一个条件，即系统和环境之间无**物质**交换

Example. 同例 1：如果 A 过程的热和功很难测量，但 B 的两个过程每一步的热和功很容易求出来，则可以测量 B 每一个过程的热和功，然后依次求出每个过程的内能变化量，合并后即为 A 的内能变化量

求解功

- 功的分类
- 体积功的计算通式
- 常见过程的体积功的计算
- 理想气体恒温可逆过程

功的分类：体积功和非体积功

Definition. 体积功 W ：系统在**外界压力**下，由于**体积变化**所产生的功

Example. 蒸汽机：气体膨胀，推动活塞产生功即为体积功

非体积功 W' 的种类更加复杂，但暂时不做了解：

- 电功：电磁炉加热
- 表面功：加湿器在产生水雾过程中，水的表面积增大，即为加湿器对水做了表面功
- 光功：太阳能板
- 轴功：水泵抽高水，功的来源是轴的转动

体积功的计算：

需要借用一个模型（图 1）：容器中有氢气，用一个活塞分隔，如果氢气的压强 p 大于外部压强 p_{env} ，则氢气会克服外界压力膨胀

设开始后一段时间氢气推动活塞前进了 dx 的距离，且已知外界压强 p_{env} 和活塞的横截面积为 A ，计算这一过程的体积功：

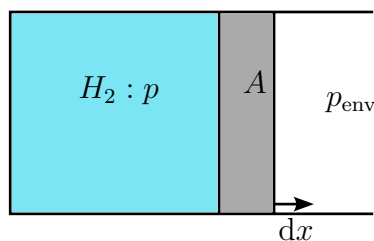


图 1: 体积功经典模型

Solve. 由于系统推动活塞只移动 dx , 则使用 δW 表示做功; 向外推动即为做负功, 由功的定义:

$$W = - \int F dx \Rightarrow \delta W = -F dx = -p_{\text{env}} \cdot A \cdot dx.$$

由于 $A \cdot dx$ 即为变化的体积 dV , 带入可得:

$$\delta W = -p_{\text{env}} dV.$$

积分可得:

$$W = - \int p_{\text{env}} dV = - \int_{V_1}^{V_2} p_{\text{env}} dV.$$

Notation. • 该公式无条件限制

- 被积函数永远都是外界压力 p_{env} ; 只有当系统压力恒等于外界压力时才可以使用系统压力 p
- 符号为负

Question. 对于压缩是否可用?

当外界压力 p_{env} 大于氢气压力 p 时, 环境对系统做功, 推导过程类似, 符号无需改变: $V_1 > V_2$, 积分后 $W > 0$, 因此该公式无条件限制

常见过程的体积功计算:

Notation. 恒外压过程 (数学演绎法, 条件为恒外压): $p_{\text{env}} = C$, 则带入后:

$$W = \int -p_{\text{env}} dV = -p_{\text{env}} \int dV = -p_{\text{env}} \Delta V.$$

恒压过程: $p_{\text{env}} = p = C$, 带入:

$$W = -p \int dV = -p \Delta V.$$

自由膨胀过程: 外界压力 $p_{\text{env}} = 0$, 由于被积函数为 0, 则体积功 $W = 0$

恒容过程: $\Delta V = 0$, 则 $W = 0$

理想气体恒温可逆膨胀过程:

$$W = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

理想气体恒温可逆膨胀过程

前提：

- 恒温
- 理想气体
- **可逆过程**

Question. 什么是可逆过程？什么是可逆膨胀？

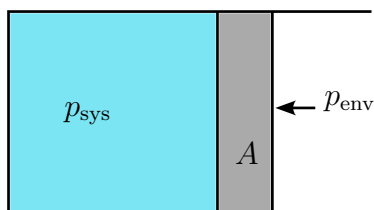


图 2: 理想气体恒温可逆膨胀模型

如果系统压力 p 大于环境压力 p_{env} ，则开始膨胀

可逆的条件：

- 活塞无质量，无摩擦
- 系统压力比环境压力大一个无穷小量，即 $p_{\text{env}} = p - dp$ ，也可以说是 $p_{\text{env}} = p$

可逆膨胀的另一个称法：在**力学平衡**下完成的膨胀

可逆过程的特点：

- 推助力无限小
- 力学平衡
- **永远进行不完**

体积功计算：基本公式：

$$W = \int_{V_1}^{V_2} -p_{\text{env}} dV.$$

加限制条件（可逆： $p_{\text{env}} = p$ ）：

$$W = - \int p dV = -p \int dV = -P\Delta V.$$

这个推导**并不正确**，因为系统压力并非一个恒定的值，正确推导如下：使用理想气体的条件：

$$pV = nRT \Rightarrow p = \frac{nRT}{V}.$$

带入 $W = - \int p dV$ ：

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = -nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V} dV = -nRT (\ln V_2 - \ln V_1).$$

即：

$$W = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

Question. 为什么要研究理想气体恒温可逆过程？

理想气体恒温可逆过程的特点：

Example. 从不可逆的恒温过程入手：如图 3，假设有一个气缸内有一定量的理想气体，在恒温环境中；初始系统的压力为 $3p_0$ ，初始体积为 V_0 ，为了平衡系统的压力，在外部施加 $3p_0$ 的压力；对于 A 过程，将外部压力改为 p_0 ，计算末态的状态。

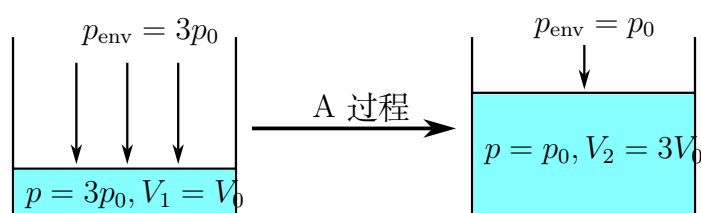


图 3: 不可逆恒温过程

系统的压力和体积的乘积 $3p_0V_0 = nRT$ ，将初始态和末态相比可得 $p_1 = p_0, V_1 = 3V_0$ ，由于将压力变为 p_0 后外部压力恒定，使用 $W = -p_{\text{env}}\Delta V$ 计算：

$$W = -p_0(3V_0 - V_0) = -2p_0V_0 = -0.677nRT.$$

可以把体积功用图像的形式表示出来，其中由理想气体方程有： $p = \frac{nRT}{V}$ ：

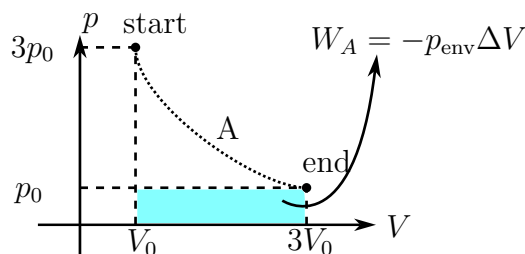


图 4: A 过程的体积功

体积功的计算中 p_0 对应的是末态到原点 p 坐标的变化长度，而体积的变化则是 V_0 到 $3V_0$ 的线段长度，则体积功如图 4

对于 B 过程，先将压力转为 $2p_0$ ，稳定后再转为 p_0 ，同理可得中间态的状态为 $2p_0, 1.5V_0$ ，这个过程也可以用图像展示，如图 5

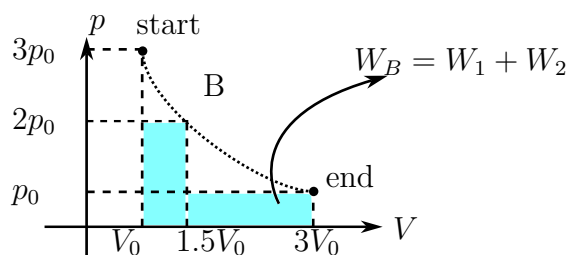


图 5: B 过程的体积功

很明显功并不与 A 过程一致，因为**功是一个过程量**

计算 W_1 :

$$W_1 = -2p_0 \cdot (1.5V_0 - V_0) = -p_0V_0 = -0.333nRT.$$

计算 W_2 :

$$W_2 = -p_0 \cdot (3V_0 - 1.5V_0) = -0.5nRT.$$

即:

$$W = W_1 + W_2 = -0.833nRT.$$

可得：系统通过两次膨胀对环境做工比一次膨胀多，如果将膨胀分为无限次：相当于将施加 $2p_0$ 的物体换为可以施加 $2p_0$ 压力的面粉，缓慢去除所有的面粉，可以将这个过程看作连续，记为 C 过程：

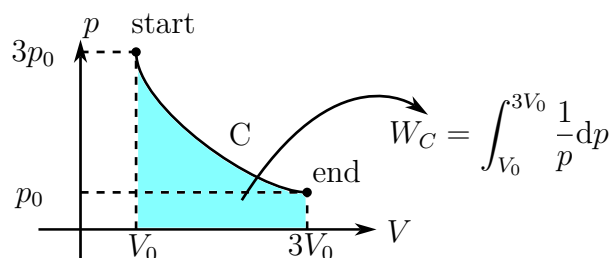


图 6: C 过程的体积功

可以将这个过程近似看作理想气体恒温可逆过程，则

$$W_C = -nRT \ln \frac{3V_0}{V_0} \approx -1.10nRT.$$

相反的，对于压缩过程，即环境对系统做功，只需要把图像的初态和末态交换，**功的大小使用末态的压强计算**，以 A 过程为例：设压缩过程为 A'，如图：

计算可得 $W' = 6p_0V_0 = 2nRT$ ，结合膨胀过程 A 可得：先膨胀再压缩，系统得到了 $2nRT - 0.667nRT = 1.333nRT$ 的功

同理，B' 过程如图：

计算 $W_{B'}$: $W_{B'} = 2p_0 \cdot 1.5V_0 + 3p_0 \cdot 0.5V_0 = 4.5p_0V_0 = 1.5nRT$ ，即系统获得了 $1.5nRT - 0.833nRT = 0.667nRT$

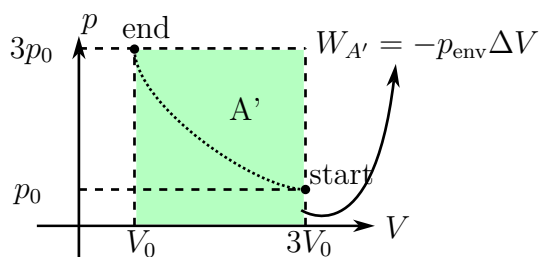


图 7: A' 过程的体积功

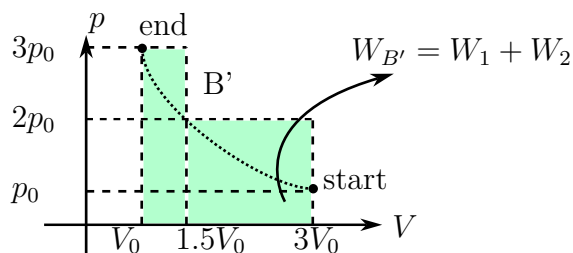


图 8: B' 过程的体积功

同理可得, C' 过程和 C 过程的功是相等的, 说明如果一个系统从初态到末态和从末态到初态都是恒温可逆膨胀和压缩, 则系统和环境之间没有功的交换, 是一个循环过程 (状态函数不变, 内能也不变), 因此也没有热的交换

总结恒温可逆过程的特点:

- 膨胀: 系统对环境做功最多
- 压缩: 环境对系统做功最少
- 循环后系统和环境之间没有能量交换

热的求解

回顾:

$$\Delta U = Q + W \quad dU = \delta Q + \delta W.$$

上一节已经学会了体积功的求解

对于功的求解:

- 恒容热
- 恒压热
- 两种热的求解

首先回顾: 热是一个途径/过程的性质, 是**过程函数**而非状态函数; 热的种类根据途径的种类而变化, 因此热的种类非常多

在实验室中最常见的过程是恒容过程和恒压过程

Definition. 恒容热 Q_V : 系统发生恒容过程与环境交换的热

Question. 交换的这部分热量和哪些性质有关系?

首先回顾热力学第一定律: $\Delta U = Q + W$, 由于恒容, 体积功 $W = 0$, 则 $\Delta U = Q$, 即:

$$Q_V = \Delta U.$$

即恒容热在数值上等于系统的内能变

Example. 刚性容器中氢气吸热温度升高, 这一过程的吸热称为恒容热, 数值上等于这一过程中的内能变化

再来看看恒压热:

Definition. 恒压热 Q_p : 在恒压过程中的系统和环境交换的热

Example. 在一个带活塞的容器中发生的过程可以看作恒压过程: 恒压下 1m^3 的氢气膨胀为 2m^3 , 再压缩为 1m^3 , 这个过程中交换的热即为恒压热

函数关系式推导: 以第一定律为基础 $\Delta U = Q + W$, 由于恒压, 体积功 $W = -p\Delta V$, 带入即得:

$$Q_p = \Delta U + p\Delta V.$$

由于 p 是一个常数, 则可以写为:

$$Q_p = \Delta U + \Delta(pV) = \Delta(U + pV).$$

即: 恒压热等于 $U + pV$ 的变化, 由于这个变量出现过于频繁, 且一定是一个状态函数, 因此给这个变量起了一个名字, 令 $U + pV = H$, 即焓, 而 $Q_p = \Delta H$ 也被称为焓变

Notation. 焓的物理意义: 没有意义 (乐)

焓变的物理意义: $\Delta H = Q_p$ 即恒压过程的热效应, 即: 恒压热在数值上等于系统的焓变

将焓的定义转换:

$$H = U + pV = U + nRT.$$

其中 U, n, T 都是系统的广度性质, 因此焓也是状态函数, 且可以用 T, p 来描述, 即:

$$H = f(T, p).$$

回忆独立变量描述状态函数: 第一个原则, 独立变量必须易于测量; 第二个原则, 全微分后的两个偏微分函数需要是熟悉的物理量。对焓进行全微分展开:

$$\mathrm{d}H = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p.$$

其中: $\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$ 这个偏微分为: 焓在压力不变的情况下随温度的变化率, 后面的同理, 这两个偏微分函数在后面提及。

Notation. 恒压热 Q_p 和恒容热 Q_V 都是过程量 (热), 比较容易量出来, 是一个求其他状态函数的入手点, 如求内能变化量 ΔU 可以求一个恒容过程的热变化, 由 $\Delta U = Q_V$ 即可; 求一个恒压过程的焓变: $\Delta H = Q_p$ 即可

热容

回忆：初中物理学过热容 C

Example. 有一些 300K 的水，求将其升温到 400K 需要的热量（反之同理）

Definition. 热容：某一个系统升高单位温度时吸收的热量，单位为 $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$ 或 $\text{kJ} \cdot \text{K}^{-1}$ ，即：

$$C = \frac{\delta Q}{dT}.$$

此处使用微小温度和热量变化来定义热容。不同的过程热容是不一样的，因为不同的过程 δQ 的值一般不一样，因此常见的热容有两种： C_V 和 C_p ，即恒压和恒容

Definition. 恒容热容 C_V ：

$$C_V = \frac{\delta Q_V}{dT}.$$

一般还会使用**恒容摩尔热容**：

$$C_{V,m} = \frac{1}{n} \cdot \frac{\delta Q_V}{dT}.$$

单位为 $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

摩尔热效应可以写作： $Q_{V,m} = \frac{Q_V}{n}$ ，因此也可以将恒容摩尔热容写作：

$$C_{V,m} = \frac{\delta Q_{V,m}}{dT}.$$

由于 Q_V 是途径函数，而 T 是状态函数，尝试将 C 的所有变量转为状态函数，由于 $Q_V = \Delta U$ ：

$$C_V = \frac{\delta Q_V}{dT} = \frac{dU}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V.$$

Notation. 为什么要加一个偏微分：这个过程是一个恒容过程，因此要限制体积不变

这里可以发现： $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$ 是在最开始对内容求偏微分的一部分，即：

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV = C_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV.$$

通过热容对恒容过程的内能变求解，由于 $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \Rightarrow dU = C_V dT$ ，或者由于 $dV = 0$ ，带入全微分可得 $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV = 0$ ：

$$dU = \delta Q_V = C_V dT = n C_{V,m} dT.$$

对两边积分：

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

因此，原来测定内能变需要测量热量，现在只需要知道恒容热容之后积分求解即可

同上，恒压热容 C_p 可以写为：

$$C_p = \frac{\delta Q_p}{dT}.$$

恒压摩尔热容:

$$C_{p,m} = \frac{1}{n} \cdot \frac{\delta Q_p}{dT}.$$

同样的, 将 C_p 转为状态函数: 由于 $Q_p = \Delta H$, 即: $\delta Q_p = dH$, 带入:

$$C_p = \frac{\delta Q_p}{dT} = \frac{dH}{dT} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p.$$

同样的, $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$ 也是之前见过的, 对焓求全微分:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp = C_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp$$

或:

$$dH = nC_{p,m}dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp.$$

求一个恒压过程的焓变:

$$dH = \delta Q_p = C_p dT + 0(\text{压力的变化为 } 0).$$

积分后:

$$\Delta H = Q_p = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT = \int_{T_1}^{T_2} nC_{p,m} dT.$$

即只需知道 C_p 即可求一个恒压过程的焓变/恒压热

Question. 总结上述两个过程:

$$\begin{cases} \Delta U = \int C_V dT \\ \Delta H = \int C_p dT \end{cases}.$$

这两个公式有对应的恒容/恒压条件, 如果这个过程不是恒容/压过程, 能否使用这些公式? 以下列出一个可能的过程:

过程 1 和过程 2 的始末态为: $300\text{K}, 1\text{m}^3 \Rightarrow 400\text{K}, 1\text{m}^3$, 但过程 2 有一个中间态 $500\text{K}, 2\text{m}^3$, 使得过程 2 不是一个恒容/恒压过程

事实上, 可以使用恒容/恒压公式求过程 2 的内能变, 因为内能是一个状态函数, 与过程无关。同理, 只要初态压力等于末态压力, 也可以用公式 2 求解中间态压力不恒定的过程

Question. 如果始末态的体积、压力、温度都不一样, 能否使用这两个公式求解?

肯定不行, 但是可以使用全微分展开式求解。虽然有一项并不是熟知的变量, 但是只要求得被积函数, 依然可以求解。

$$\begin{aligned} dU &= C_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \\ dH &= C_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp. \end{aligned}$$

这两个偏微分如何求以后再提。

Notation. 热容的特点:

- 热容是一个状态函数, 因为组成热容的 U, T, p 都是状态函数
- 热容是广度性质, 会随系统物质的量变化
- 摩尔热容不随系统物质的量变化, 是强度性质

如何描述热容: 由之前的双参数系统表示:

$$C_V = f(T, V) \quad C_p = f(T, p).$$

Notation. 温度、体积对恒容热容的影响不同: 温度对恒容热容的影响极大, 但体积影响很小; 同理, 压力对恒压热容的影响不大。因此一般可以忽略体积和压力对热容的影响, 一般认为只有温度影响热容

Notation. 一般对于摩尔热容, 将其写为以下形式:

$$C_{p,m} = a + bT + cT^2 + dT^3 + \dots$$

如果已知 $a, b, c, d \dots$ 的值就可以通过积分求焓变、内能变:

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} n(a + bT + cT^2 + dT^3 + \dots) dT.$$

缺点是计算不够方便, 为了足够方便, 提出一个概念**平均摩尔热容**

Definition. 平均摩尔热容: 在一定温度范围内热容的平均值

Example.

$$\overline{C_{p,m}} = \frac{Q_p}{n(T_2 - T_1)} = \frac{\Delta H}{n(T_2 - T_1)}.$$

平时的计算一般使用平均摩尔热容计算, 由于 T_1, T_2, n 都是常数, 可以直接提到积分外计算

Notation. 平均摩尔热容在不同温度区间的数值不一样

一般来说, 求一个热容是使用一个曲线进行回归计算。但是如果要求恒容和恒压摩尔热容的关系需要做更多的实验并绘图, 太麻烦。因此来求一求恒容和恒压摩尔热容之间的关系。

将两式相减:

$$\begin{aligned} C_p - C_V &= \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \\ &= \left(\frac{\partial (U + pV)}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \\ &= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V. \end{aligned}$$

Notation. 判断一个公式能不能用：看物理量能不能测量得到

首先看 $(\frac{\partial U}{\partial T})_V$ ，已知 $C_V = (\frac{\partial U}{\partial T})_V$ ；然后 $(\frac{\partial V}{\partial T})_p$ ，其实是在说体积随温度的变化，即**热膨胀**，这个量并不难测；最后，对于 $(\frac{\partial U}{\partial T})_p$ ，这个变量并不知道有什么用。

想办法把 $(\frac{\partial U}{\partial T})_p$ 凑成一些能用的变量：首先，这个式子没办法使用；已知在 U 的全微分展开中：

$$dU = C_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV.$$

同时出现了 U, T, p ，因此，尝试在恒压的条件下，两端同时除以 dT ，可得：

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = C_V + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p.$$

(由于压力不变， $\frac{dV}{dT}$ 需要加上压力条件，即变为： $(\frac{\partial V}{\partial T})_p$ ，这个方法极常用)

将这个式子带入上面的不能用的式子：

$$\begin{aligned} C_p - C_V &= C_V + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - C_V \\ &= \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p \right). \end{aligned}$$

再来看看这个公式能不能用：热膨胀之前已经提到过，另一个偏微分式 $(\frac{\partial U}{\partial V})_T$ 在使用恒容热容对内能求解中出现过，即：

$$dU = C_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV.$$

这个式子代表温度恒定，内能和体积的关系，内能来源于分子的动能和势能总和。温度的定义也可以是分子热运动的能量体现，温度不变代表分子的动能不变，则内能只能和分子之间的作用势能有关。因此这个式子体现的是分子之间相互作用有关，体积越大分子距离越大，作用力越小。这个物理量还有一个名字叫做**内压**。

Notation. 这个式子的单位是帕斯卡 Pa

至此，所有在内能求解中的式子都已知。

Notation. 凑微分是一个极其重要的方法

Example. 对以下式子操作：保持 T 不变，等式两边同除以 dV ：

$$dU = C_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV.$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = C_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_T + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T.$$

红色式子由于 $dT = 0$ 因此为 0

Example. 同样式子，压力不变，同除以 dT

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = C_V + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p.$$

小练习：对焓变的全微分展开：

- 保持 T 不变，同除以 dp
- 保持 V 不变，同除以 dT

Solve. 1.

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = 0 + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T.$$

2.

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_V = C_p + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V.$$

Lecture 3

02.26

3.3 引言

第一类永动机，发电机：能量的来源是什么？

热力学研究内容：

- 定义
- 研究内容：方向和限度、能量效应、宏观和微观的联系
- 理论基础：第一、第二定律

物理化学常用严格的数理逻辑推理方法，只研究大量例子组成系统的宏观性质，不需要知道物质的微观结构和反应机理，只研究可能性和限度，不涉及时间、细节

热力学的作用：

Example. 石墨加压（15000 个大气压）可以转为金刚石，这是一个相变过程

通过计算反应限度可以预测一个反应是否能够进行，计算药物制剂辅料是否能够稳定存在，利用相变来提取中药成分

3.4 系统和环境

Definition. 系统：一部分与其他物质分开的研究对象

Definition. 环境：与系统密切相关、有相互作用条件或影响的部分

系统可以分为三类：

- 敞开系统（物质 + 能量交换，经典热力学不研究）
- 封闭系统（只有能量交换，研究最多）
- 孤立系统/隔离系统（无交换）

有时可以把系统和影响所涉及的环境一起作为孤立系统来考虑（小环境 \Rightarrow 大环境），对于这个孤立系统的熵：

$$\Delta S_{\text{iso}} = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{env}}.$$

这个在热力学第二定律再提。

3.5 系统的性质

Definition. 性质：能描述系统状态的物理量

分为广度性质（与物质量成正比，如质量、体积）和强度性质（与物质的量无关，如温度、密度）

Notation. 广度性质有加和性，强度性质无加和性，且

$$\text{广度性质} \times \text{强度性质} = \text{广度性质}.$$

Example.

$$\rho = \frac{m}{V}.$$

其中： m, V 均为广度性质， ρ 为强度

如果一个系统的性质不随时间而改变，称系统处于热力学平衡态

3.6 状态函数

Definition. 状态：系统一切性质的综合表现

当系统处于某一个确定的状态时，性质有一个确定的值；当系统的一个性质发生变化，系统的状态也发生变化，成单值对应的关系（状态函数）。

系统的性质之间有关联，如 $pV = nRT$ ，因此不需要罗列所有的状态

Definition. 状态函数：系统的性质都是状态函数

一般容易测定的为状态变量，不易测定的为状态函数

Notation. 状态函数的变化仅取决于系统的始态和终态，状态函数的微小变化为全微分，状态函数的集合（和、差、积、商）也是状态函数

Example. 若 $z = f(x, y)$ ，则对 z 全微分：

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x dy.$$

如果体积描述为 $V = f(T, p)$ ，则：

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp.$$

3.7 状态方程

Definition. 状态方程：系统状态函数之间的定量关系式

Example.

$$T = f(p, V) \quad V = f(T, p) \quad \dots$$

3.8 过程和途径

Definition. 过程：系统状态发生的一切变化

常见的变化过程见 lecture 2

Definition. 途径：某一过程的具体步骤

Example. 始态：273K, $1 \times 10^5 \text{Pa}$ ，终态：373K, $5 \times 10^5 \text{Pa}$ ，其中还有两种途径，经历两种中间态：

1. 第一步定温：273K, $5 \times 10^5 \text{Pa}$
2. 第一步定压：373K, $1 \times 10^5 \text{Pa}$

3.9 热和功

Definition. 热和功：系统的状态变化时与环境交换和传递能量的形式

热：系统和环境之间的温度差引起的能量交换

功：除了热以外就是功

系统吸热： $Q > 0$ ，系统放热： $Q < 0$

系统对环境做功： $W < 0$ ，环境对系统做功： $W > 0$

功的计算：

$$\delta W = F_{\text{ext}} \cdot dx_{\text{ext}}.$$

如何计算体积功：如果 $p_{\text{sys}} - p_{\text{env}} = \mathcal{O}(p)$ ，活塞移动 dl ，则系统对环境做的体积功：

$$\sigma W = -Fdl = -p_e A dl = -p_e dV.$$

积分后：

$$W = -p_e \int_{V_1}^{V_2} dV = -p \Delta V.$$

Notation. 自由膨胀： $p_e = 0$

3.10 功的过程

Example. 自由膨胀： $p_e = 0$ ，则： $W = -p_e \Delta V = 0$

非自由膨胀：由于 $pV = nRT$ ，可得： $V = \frac{nRT}{p}$

假如始态： $4 \text{kPa}, V_1$ ，在外压变化后终态： $p_e = 1 \text{kPa}, V_2$ ，在外压变化后，系统缓慢膨胀到末态，则：

$$W_1 = -p_e (V_2 - V_1).$$

如果在中间加入一个中间态： $p_e = 2 \text{kPa}, V'$ ：

$$W_2 = -p'_e (V' - V_1) - p_e (V_2 - V').$$

如果继续增加中间态的数量, 逐渐把 $V(p) = \frac{nRT}{p}$ 填满, 即:

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} p dV = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

这个过程称为可逆膨胀或准静态膨胀

压缩同理, 由于每次压缩的 $p_e > p_{sys}$, 因此做功比膨胀的做功大, 但是积分后准静态压缩的做功达到最小, 和准静态膨胀一致

3.11 可逆过程

体系可以恢复到原始状态, 如标准气体恒温可逆膨胀
由热力学第一定律:

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

因为 $W = 0$, $\Delta U = 0$, 同样 $Q = 0$

Example. 在 298K 时, 2mol O_2 的体积为 $1.8 \times 10^{-2} m^3$, 在恒温下经历以下过程:

- 自由膨胀
- 抗外压 100kPa 膨胀
- 可逆膨胀

到 $5 \times 10^{-2} m^3$, 求做功

Solve. 1. 自由膨胀: $W = 0$

2. $p_e = 100kPa$:

$$W = -p_e \Delta V = -100kPa \times (3.2 \times 10^{-2}) m^3 = -3.2kJ.$$

3.

$$W = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = -2 \times 8.314J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1} \times 298K \times \ln \frac{(5 \times 10^{-2}) m^3}{(1.8 \times 10^{-2}) m^3} \approx -5062J.$$

Lecture 4

02.27

预习 2

回忆: 热力学第一定律的数学表达:

$$\Delta U = Q + W \quad (1)$$

前面已经完成了对 Q_p, Q_V, W 的求解, 这一节进入热力学第一定律在不同环境的应用

Notation. 回顾:

$$dU = C_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV$$

$$dH = C_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp.$$

使用条件: 只要能用 T, V 表达 U , 能用 T, p 表示 H 即可使用 (双变量系统)

Notation. 回顾:

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT$$

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT.$$

第一个公式是上面的公式的一个限制: $dV = 0$, 使用条件为气液固的恒容过程 (初态和末态的体积相等即可: 定容); 第二个公式同理, 使用条件为恒压过程 (初态和末态的压力相等: 定压)

除此之外还提到了一个概念: 内压

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T.$$

且在理想气体的条件下内压为 0:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0 \quad \text{理想气体} \quad (2)$$

从数学表达来看表示温度恒定时, 内能随体积的变化率; 由于内能和分子的动能和势能有关, 因为恒温即动能不变, 即体积的变化导致了分子间势能的变化。这个量数值越大, 表示分子间作用力越大

热力学第一定律可以用于:

- 理想气体
- 相变
- 化学反应
- 真实气体
- ...

回顾: 理想气体: 分子之间无相对作用且没有体积, 符合 $pV = nRT$

Notation. 1843 年焦耳进行了焦耳实验: 两个容器, 一个有 100kPa 的氢气, 另一个是真空, 整个装置置于水中, 温度为 T_1 , 将两个容器融合, 得到一个均一的氢气系统, 水温变为 T_2

焦耳记录了水温度的变化, 发现温度没有变化, 意味着 $Q = 0$, 这个过程可以看为是自由膨胀过程, 则 $W = 0$, 因此 $\Delta U = Q + W = 0$ 。

系统的内能不变, 但是体积发生变化, 由于 $U = f(T, V)$, 可以得出对于理想气体 $U = f(T)$, 即理想气体的内能与体积无关

焦耳做了多种试验, 发现温度都不变, 直到换为氯气, 温度发生了变化。由于氯气的分子间相互作用和氯气的分子大小都大于氢气, 不能看作理想气体

从数学角度, 理想气体的内能与体积无关:

$$dU = C_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV.$$

由于分子之间无相互作用，因此内压为 0，即：

$$\boxed{dU = C_V dT.}$$

积分后：

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT \quad (3)$$

这个公式的使用条件：气液固的定容过程或**理想气体的任意过程**

在理想气体的条件下，焓只是温度的函数 $H = f(T)$ 。

由于焓的定义： $H = U + pV = U + nRT$ ，由于 $U + nRT$ 都只和温度有关，因此 $H = f(T)$ ，即：

$$dH = C_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp \implies dH = C_p dT.$$

即：

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = 0 \quad (4)$$

再来看热容 C_V, C_p ：前面提到，热容是 T, V 的函数，在理想气体的条件下是否只和温度有关？来证明一下：

只需要证明 $\left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T = 0$ ，即热容和体积无关，带入恒容热容的定义：

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V}{\partial V} \right)_T.$$

事实上可以看作：

$$\frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V}.$$

由欧拉倒易关系：

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T}{\partial T} \right)_V.$$

注意到红色部分为**内压**，而前面等式2已得**理想气体的内压为 0**，因此 $\left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T = 0$ ，恒压热容同理，即热容只与温度有关

Solve. 由恒压热容的定义：

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p.$$

要证明 $\left(\frac{\partial C_p}{\partial p} \right)_T = 0$ ，带入：

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T}{\partial T} \right)_p.$$

前面等式4已经提到这一部分为 0，因此

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p} \right)_T = 0 \quad (5)$$

Lecture 5

02.28

回顾：可逆恒温压缩、膨胀过程

Example. 1mol 乙醇在沸点 351.5K 下蒸发为气体，求这个过程的做功

Solve. 由 $pV = nRT$: $pV = 1 \times 351.5 \times 8.314$, 由于一开始 $V = 0$, 因此

$$W = -p\Delta V = -p(V - 0) = -pV = -2.92\text{kJ}.$$

3.12 热力学第一定律

热力学第一定律有经验叙述和数学形式

Notation. 三位奠基人：焦耳、迈耶、亥姆霍兹

文字表达：能量守恒定律，热力学能、热、功可以相互转换，总能量不变

系统总能量通常有三部分：整体运动的动能、在外力场中的位能、热力学能（内能），热力学能包含了系统中的一切能量，系统热力学能的绝对值无法测定，改变值只与始末态有关

数学表达：

$$\Delta U = Q + W \quad dU = \delta Q + \delta W.$$

热力学能的单位为焦耳

定压热

用 Q_p 表示，将热力学第一定律改写：

$$\begin{aligned}\Delta U &= Q_p - p_e(V_2 - V_1) \\ U_2 - U_1 &= Q_p - p_2V_2 + p_1V_1 \\ Q_p &= (U_2 + p_2V_2) - (U_1 + p_1V_1).\end{aligned}$$

记 $U + pV = H$, 则：

$$Q_p = \Delta H \quad W = 0 \quad p_1 = p_2 = p_e \quad (6)$$

Example. 100kPa, 1173K 下，1mol $\text{CaCO}_3(\text{s})$ 分解为 $\text{CaO}(\text{s})$ 和 $\text{CO}_2(\text{g})$, 吸热 178kJ, 求 $W, Q, \Delta U, \Delta H$

Solve. 由于压力恒定，即 $Q_p = 178\text{kJ}$, 且 $W = -p_eV = -nRT = -9.75\text{kJ}$, $\Delta H = Q_p = 178\text{kJ}$, $\Delta U = Q_p + W = 178 - 9.75 = 168.25\text{kJ}$

4 热容

平均热容 \overline{C} :

$$\overline{C} = \frac{Q}{T_2 - T_1} = \frac{Q}{\Delta T}.$$

比热容: 物质的数量为 1kg

摩尔热容: 物质的数量为 1mol

不同物质有不同的比热容和摩尔热容, 比热容值是一个强度性质, 但和物质状态有关

4.1 定容热容

$$C_V = \frac{\delta Q}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p \quad (Q_V = \Delta U) \quad (7)$$

移项后积分:

$$\delta Q = C_V dT \implies \Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT.$$

如果使用摩尔热容也可以使用:

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

如果在温度范围内 $C_{V,m}$ 为常数, 则:

$$\Delta U = n C_{V,m} (T_1 - T_2).$$

4.2 定压热容

$$C_p = \frac{\delta Q_p}{dT} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (8)$$

同理:

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

热容有一个常用的经验公式:

$$C_{p,m} = a + bT + cT^2 + \dots \quad (9)$$

通过查找热力学数据表可以得到 $a, b, c \dots$ 的值, 再积分会方便很多

4.3 热力学第一定律应用

Notation. 焦耳实验: 理想气体扩散到真空。

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

两个部分为 0, 而 $dV \neq 0$, 因此必有

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0 \quad (10)$$

即理想气体的内压为 0, 如果 $U = f(T, p)$, 同样有:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = 0 \quad (11)$$

即理想气体的内能只与温度有关: $U = f(T)$

事实上, 焦耳实验在当时是不准确的。只有当气体接近理想气体时这些结论才成立, 而这个实验的结果事实上是有十分微小的温度变化

Lecture 6

03.05

4.4 恒压热容和恒容热容的差

$$\begin{aligned} C_p - C_V &= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \\ &= \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (H = U + pV) \\ &= 0 \quad (\text{固体}) \\ \text{or: } &= nR \quad (\text{理想气体}) \\ \text{or: } &C_{p,m} - C_{V,m} = R. \end{aligned}$$

Notation. 在常温下, C_p 和 C_V 都为常数

Example. 证明:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = C_p - p \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p.$$

4.5 定温过程

对于定温过程: $\Delta U = 0, \Delta H = 0, \Delta T = 0, W = -Q$

前面有证明, 气体做的最大功:

$$Q_R = -W_R = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{p_1}{p_2}.$$

对于不可逆过程: $Q_R = -W_R \neq 0$

4.6 绝热过程

在绝热过程, $Q = 0$, 即 $dU = \delta W$, 积分:

$$\delta W = -p_e dV = -p dV = -\frac{nRT}{V} dV.$$

又因为: $\delta W = dU = C_V dT$, 即:

$$-\frac{nRT}{V} dV = C_V dT \quad -\frac{nR}{V} dV = \frac{C_V}{T} dT.$$

积分后可得：

$$W = \int \frac{nR}{V} dV = \int -\frac{C_V}{T} dT = nR \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

由于 $C_p - C_V = nR$ (理想气体), 带入后：

$$(C_p - C_V) \ln \frac{V_2}{V_1} = C_V \ln \frac{T_1}{T_2}.$$

令 $C_p/C_V = \gamma$, 写为：

$$(\gamma - 1) \ln \frac{V_2}{V_1} = \ln \frac{T_1}{T_2}.$$

即：

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}.$$

即得到一个常数 K ：

$$TV^{\gamma-1} = K \quad (12)$$

如果带入 $T = \frac{pV}{nR}$ 可以得到另一个常数 $K' = KnR$ ：

$$pV^\gamma = K' \quad (13)$$

带入 $V = \frac{nRT}{p}$ 得到另一个常数 $K'' = \frac{K}{n^{\gamma-1}R^{\gamma-1}}$ ：

$$T^\gamma p^{1-\gamma} = K'' \quad (14)$$

绝热和定温的比较：等温可逆过程做的功大于绝热可逆过程

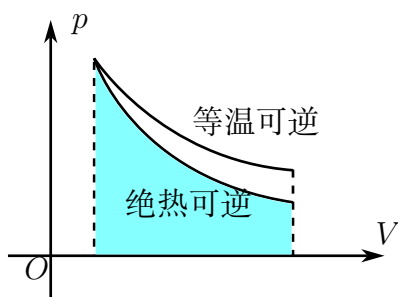


图 9: 绝热可逆和等温可逆比较

5 热效应

5.1 定容和定压热效应

Example. 从反应物到产物, 温度和压力都变化 ($\Delta_r H_1$), 可以设计一个等温等容 ($\Delta_r U_2, \Delta_r H_2$) 的过程, 然后在通过等压 (ΔH_3) 的过程达到末态

这一过程：

$$\Delta_r H_1 = \Delta_r H_2 + \Delta H_3 = \Delta_r U_2 + \Delta (pV)_2 + \Delta H_3.$$

对于理想气体，恒温过程 3 的 $\Delta H_3 = 0$ ，且固体和液体的 ΔH_3 都可以忽略，则：

$$Q_p = Q_V + (\Delta n_{\text{gas}}) RT \quad (15)$$

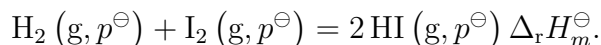
Example. 298.2K 时 1mol 正庚烷至于量热计中燃烧，测得定容反应热为 $-4.807 \times 10^6 \text{J}$ ，求定压反应热

注意此时正庚烷为液体，**反应的总气体变化量为 4mol**

5.2 热化学方程式

Definition. 表示化学反应和热效应的化学方程式

如：



Notation. 反应进度：

$$\sum_B \nu_B B = 0.$$

则：

$$\xi = \frac{\Delta n_B}{\nu_B} \quad d\xi = \frac{dn_B}{\nu_B}.$$

计算反应进度：找到一个成分的 Δn_B ，找到这个成分的反应系数 ν_B ，计算 $\xi = \frac{\Delta n_B}{\nu_B}$

易得：同一个反应的不同成分的反应进度是一样的

5.3 赫斯定律

又名**反应热加成定律**

Definition. 反应的热效应只与反应的始态和末态有关，与途径无关。

若一个反应是两个反应式的代数和时，其**反应热也为两个反应热的代数和**，可以看作是
两个反应分步进行

5.4 反应热

定义标准态： $p^\ominus = 100\text{kPa}$ ，固体/液体为纯固体/纯液体，气体为纯气体或混合气体，注意并没有确定标准温度，但常见的温度为 $T = 298.15\text{K} = 25^\circ\text{C}$

生成热

元素的单质（最稳定单质）化合成单一化合物 1mol 的反应物的焓变，记为 $\Delta_f H_m^\ominus$ ，可查表

Lecture 7

03.07

常用表示:

$$\Delta_f H_m^\ominus(\text{物质、相态、温度}) .$$

Notation. 生成焓是一个相对值 (相对于稳定单质的焓), 最稳定的单质标准摩尔生成焓为 0

使用标准摩尔生成焓计算热效应:

Example. 从始态 $M(T, p^\ominus)$ 到终态 $gG + hH(T, p^\ominus)$, 通过一个中间态 $aA + dD(T, p^\ominus)$

任意一个反应的标准摩尔焓变 $\Delta_r H_m^\ominus$ 等于产物的标准摩尔生成焓乘反应系数后求和, 即:

$$\Delta_r H_m^\ominus = - \sum_B \nu_B \Delta_f H_m^\ominus.$$

5.5 燃烧热

定义: 在 p^\ominus, T 的标准状态, 1 mol 物质完全燃烧的定压反应热成为标准摩尔燃烧焓, 表示为 $\Delta_c H_m^\ominus$, 要求燃烧后变为**最稳定的产物**

同理, 从始态到终态, 经过中间态, 一个燃烧反应的反应热:

$$\Delta_r H_m^\ominus = \sum_B \nu_B \Delta_c H_m^\ominus.$$

5.6 溶解热

定温定压, 一定量的物质溶于一定量的溶剂中所产生的热效应

Example. NaOH 溶解放热

原理为晶体晶格的破坏、电离等产生的能量。溶解热使用 $\Delta_s H_m$ 或 $\Delta_{\text{sol}} H_m$ 表示, 注意此时**可以不是标准状态**

Definition. 摩尔积分溶解热: 记为:

$$\Delta_{\text{isol}} H_m = \frac{\Delta_{\text{isol}} H}{n_B}.$$

摩尔微分溶解热: 朝大量水中放入溶质的热量, 即对溶解热求导

$$\Delta_{\text{dsol}} H_m = \left(\frac{\partial H}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_B}.$$

5.7 基尔霍夫定律

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_p = \Delta C_p \quad (16)$$

作业: P₃₃, 6.P₃₄, 6.P₃₅, 10.P₃₆, 27.P₃₇, 31, 3月21日之前提交

6 热力学第二定律

学习重点：

- 第二定律
- 卡诺循环
- 熵
- 克劳修斯不等式
- 吉布斯自由能
- ...

Notation. 热力学第二定律的特点：

- 只考虑变化前后
- 只考虑可能性

6.1 第二定律

目标：判断各种自发过程的方向和限度

Definition. 自发过程：无需外力作用，任其自然发生的过程

焦耳实验在完成后发现：气体不能自发地回到原来的瓶中，因此这个过程是不可逆的。自发过程的共同特征为**不可逆性**。任何自发变化的逆过程都是不能自动进行的。

Notation. 第二类永动机不可能造成。

第二类永动机：从单一热源吸热使其完全变为功而不留下任何影响

6.2 卡诺循环、卡诺定律

卡诺将热机理想化，设计一个 4 步可逆过程组成的循环：

- 等温膨胀
- 绝热膨胀
- 等温压缩
- 绝热压缩

卡诺指出：

- 热机必须有 2 个热源
- 效率与介质无关
- 效率有极限值
- 可逆卡诺热机的效率最高

Example. 汽车发动机：4 冲程活塞发动机

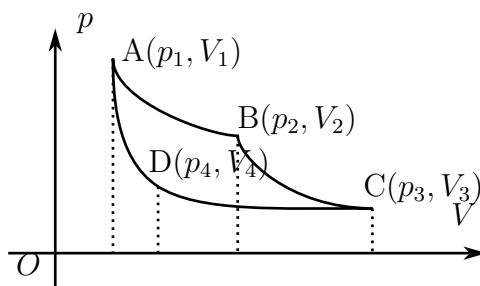


图 10: 卡诺循环

克劳修斯看了这个循环，绘制了一个图像：

循环方向：A → B → C → D

回忆：等温可逆的做功：曲线下的部分

$$W = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

绝热可逆：对 C_V 积分：

$$W = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT.$$

热机效率

克劳修斯如何推出熵的：由 $W = nR(T_h - T_c) \ln \frac{V_1}{V_2}$ ，要求热机的效率：

$$\eta = \frac{-W}{Q_h} = \frac{-nR(T_h - T_c) \ln \frac{V_1}{V_2}}{-nRT_h \ln \frac{V_1}{V_2}} = 1 - \frac{T_c}{T_h}.$$

即热机的效率与两热源的温度有关，温差越大，效率越大

Lecture 8

03.12

回顾：

Notation. 克劳修斯描述热力学第二定律：不可能把热从低温物体传到高温物体而不引起其他变化

Kelvin 描述：不可能从单一热源取出热使之完全变为功而不损失其他能量

Notation. 卡诺定理：可逆热机的效率最大

卡诺循环引入：

$$\eta_I \leq \eta_R.$$

将可逆循环和不可逆循环定量区分开

Notation. 可以通过将任意一个可逆循环切割为无数个小的卡诺循环

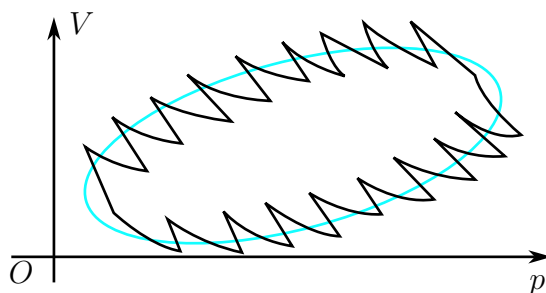


图 11: 卡诺循环微积分

由

$$\eta = \frac{-W}{Q_h} = 1 - \frac{T_c}{T_h} \quad (17)$$

结合两个效率可得:

$$\frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_h}{T_h} = 0 \quad (18)$$

当无限个循环时:

$$\oint_R \frac{\delta Q_R}{T} = 0 \quad (19)$$

这个式子被克劳修斯定义为熵:

$$S = \frac{Q_R}{T}.$$

Example. 把任意一个可逆循环拆分为两个过程:

$$\int_A^B \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{R_1} = \int_B^A \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{R_2}.$$

即定义为:

$$\Delta S = S_B - S_A = \int_A^B \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_R.$$

多个过程合成:

$$\Delta S = \sum_i \left(\frac{\delta Q_i}{T_i} \right)_R.$$

微小变化:

$$dS = \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_R.$$

如果过程不可逆, 则:

$$\oint_R \frac{\delta Q}{T} \leq 0.$$

Notation. 克劳修斯不等式:

$$\Delta_1^2 S \geq \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \quad \text{or} \quad dS \geq \frac{\delta Q}{T} \quad (20)$$

熵增原理的表达：**隔离系统的熵不可能减小**，即：

$$\Delta S_{\text{隔离}} = \Delta S_{\text{系统}} + \Delta S_{\text{环境}} \geq 0.$$

同时可以认为 $\Delta S > 0$ ，即不可逆过程为**自发过程**，利用隔离系统的熵变化来判断反应的方向又称为**熵判据**

6.3 熵变的计算

熵是系统的状态函数，与过程的可逆与否无关。基本计算式：

$$\Delta S_e = \int_A^B \frac{\delta Q}{T}.$$

环境熵变的计算：

Notation. 由于环境很大，可认为处于热力学平衡，吸热和放热可以看作可逆，和系统的放热、吸热相反

$$\Delta S_e = -\frac{Q_{\text{real}}}{T_e}.$$

Notation. 单纯的状态变化过程包括：

- i. 理想气体定温： $\Delta T = 0$
- ii. 简单变温： Δp 或 ΔV 为 0
- iii. 理想气体的 p, V, T 均变化
- iv. 理想气体混合

理想气体定温过程熵变

由于 $\Delta U = 0, \Delta H = 0, Q_R = -W_R$ ，带入熵变计算式：

$$\Delta S = \frac{Q_R}{T} = \frac{-W_{\text{max}}}{T} = \frac{\int_{V_1}^{V_2} p dV}{T} = \frac{\int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV}{T}.$$

简单变温过程熵变

对于定压热容，由于 $\delta Q = C dT$ ，因此：

$$dS = \frac{C dT}{T}.$$

积分可得：

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT.$$

同理定容：

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V}{T} dT.$$

如果 C 为常数, 可以写为:

$$\Delta S = \overline{C_p} \ln \frac{T_2}{T_1} = n \overline{C_{p,m}} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$\Delta S = \overline{C_V} \ln \frac{T_2}{T_1} = n \overline{C_{V,m}} \ln \frac{T_2}{T_1}.$$

当 $T_2 > T_1$ 时 $\Delta S > 0$

pVT 都变化

过程:

$$A(p_1, V_1, T_1) \Rightarrow B(p_2, V_2, T_2).$$

分为两步进行: 等温可逆 + 等压可逆或等温可逆 + 等容可逆。

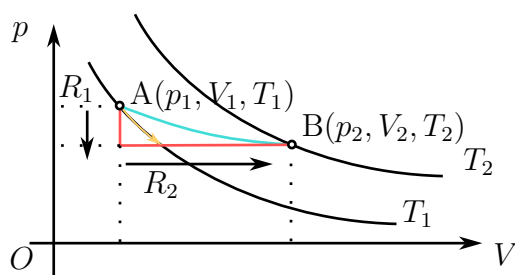


图 12: 三变量的变化图

Lecture 9

03.14

6.4 化学反应的熵变

6.5 熵的物理意义

1. 能斯特:

$$\lim_{T \rightarrow 0} - \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p = \lim_{T \rightarrow 0} (\Delta S)_T = 0.$$

2. 热力学第三定律: 0K 时任何纯物质完美晶体的熵为 0

Notation. 完美晶体: 晶体中的质点排列只有一种方式

7 自由能

7.1 亥姆霍兹自由能

Definition. 由热力学第一定律:

$$\delta Q = dU - \delta W.$$

由克劳修斯不等式：

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}.$$

带入：

$$dS \geq \frac{dU - \delta W}{T} \implies TdS - dU \geq -\delta W.$$

即：

$$d(U - TS) \leq \delta W \implies -d(U - TS) \leq -\delta W.$$

定义亥姆霍兹自由能

$$\boxed{A = U - TS.}$$

则：

$$\begin{cases} -dA \geq -\delta W \\ -\Delta A \geq -W \end{cases}.$$

此时反应可以自发进行

在定温定容的过程中 $W = 0$ ，则判断：

$$-\Delta A \geq 0.$$

即： $\Delta A \leq 0$ 时反应自动发生。使用 T, V 一定 A 的判断方法称为亥姆霍兹自由能判据

7.2 吉布斯自由能

Definition. 由热力学第二定律：

$$\delta Q = dU - \delta W.$$

同亥姆霍兹自由能，结合体积功 $d(p_e V)$ 和非体积功 W' 得到：

$$-d(U - TS) \geq -\delta W' + d(p_e V).$$

即：

$$-d(U + p_e V - TS) \geq -\delta W'.$$

记

$$\boxed{U + p_e V - TS = H - TS = G.}$$

为吉布斯自由能，即当：

$$\begin{cases} -dG \geq -\delta W' \\ \Delta G \leq W' \end{cases}.$$

时反应自动进行

G 为状态函数，只与始末态有关；吉布斯自由能可以通过可逆过程计算。

Notation. 在定温定容的条件下 $W' = 0$ ，即当

$$\boxed{\Delta G \leq 0.}$$

时反应自动发生，且在定温定压和非体积功为 0 的条件下 $dG > 0$ 的反应不可能发生

使用 G 代替 S 判断的理由：一个系统下：

$$-\frac{\Delta G_{\text{sys}}}{T} = -\frac{\Delta H_{\text{sys}}}{T} + \Delta S_{\text{sys}}.$$

当 $W' = 0$ 时代表：

$$\Delta H_{\text{sys}} = Q_p = -Q_{\text{env}}.$$

带入：

$$-\frac{\Delta H_{\text{env}}}{T} = \frac{-Q_p}{T} = \frac{Q_{\text{env}}}{T} = \Delta S_{\text{env}}.$$

即：

$$-\frac{\Delta G_{\text{env}}}{T} = \Delta S_{\text{env}} + \Delta S_{\text{sys}} = \Delta S_{\text{iso}} \Rightarrow \Delta G_{\text{sys}} = -T\Delta S_{\text{iso}}.$$

因此可以使用 ΔG_{sys} 来代替 ΔS_{iso} 来判断

Notation. 由于

$$G = U + p_e V - TS \quad A = U - TS.$$

因此 G 也可以定义为 $A + p_e V$

7.3 吉布斯自由能变的计算

定温过程

仅有体积功 $p_e dV$ ，则：

$$TdS = \delta Q_R = dU - \delta W_R = dU + p_e dV.$$

对 G 微分：

$$dG = dU + d(p_e V) - d(TS) = dU + V dp_e + p_e dV - TdS - SdT.$$

即： $dU = TdS - p_e dV$ ，带入 $dG = dU + p_e dV + V dp_e - TdS - SdT$ 得到：

$$dG = -SdT + V dp_e.$$

由于是等温过程， $dT = 0$ ，积分：

$$dG = V dp_e = \frac{nRT}{p_e} dp_e \implies \Delta G = \int_{p_1}^{p_2} V dp_e = nRT \ln \frac{p_2}{p_1}.$$

即：

$$\begin{cases} \Delta G = nRT \ln \frac{p_2}{p_1} \\ \Delta A = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \end{cases}.$$

凝聚态自由能变

Lecture 10

03.19

Notation. 体积不随压力改变而改变的系統：凝聚态系統

相变过程

可逆相变: $\Delta G = 0$

不可逆相变: 非相变可逆过程 \rightarrow 相变 \rightarrow 非相变可逆过程

吉布斯-亥姆霍兹公式

微分式:

$$\left(\frac{\partial (\Delta G/T)}{\partial T} \right)_p = -\frac{\Delta H}{T^2}.$$

积分式:

$$\Delta_T \left(\frac{\Delta G(T)}{T} \right) = \Delta H \Delta \left(\frac{1}{T} \right).$$

即:

$$\boxed{\frac{\Delta G(T_2)}{T_2} - \frac{\Delta G(T_1)}{T_1} = \Delta H \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)} \quad (21)$$

8 热力学关系式

8.1 热力学基本方程

$$dH = TdS + Vdp \quad (22)$$

$$dU = TdS - pdV \quad (23)$$

$$dA = -SdT - pdV \quad (24)$$

$$dG = -SdT + Vdp \quad (25)$$

由以下三个基本关系式得出:

$$H = U + pV$$

$$G = H - TS$$

$$A = U - TS.$$

Notation. 推导: 由等式23和等式22:

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p.$$

由等式23和等式24:

$$p = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_T.$$

由等式22和等式25:

$$V = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T.$$

由等式24和等式25:

$$S = - \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_V = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p.$$

8.2 麦克斯韦方程组

Notation. 根据全微分:

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x dy = Mdx + Ndy \quad (26)$$

可得 M, N 也是 x, y 的函数, 再次偏导:

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y} \right)_x = \frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y} \quad \left(\frac{\partial N}{\partial x} \right)_y = \frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y}.$$

即二阶偏微分与次序无关:

$$\boxed{\left(\frac{\partial M}{\partial y} \right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x} \right)_y} \quad (27)$$

将等式27应用于四个状态函数基本关系即得到**麦克斯韦方程组**28,29,30,31:

$$dU = TdS - pdV \implies \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_V \quad (28)$$

$$dH = TdS + Vdp \implies \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_p \quad (29)$$

$$dA = -SdT - pdV \implies \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \quad (30)$$

$$dG = -SdT - Vdp \implies \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (31)$$

Lecture 11

03.21

9 多组分系统热力学

主要内容:

- 偏摩尔量
- 化学势
- 稀溶液中的两个经验定律
- 稀溶液的依数性
- 分配定律

Example. 冰面撒盐加速溶解, 乙醚萃取青蒿素, 可乐气泡打开时释放

9.1 混合物

Notation. 溶液: 含有一种以上组分的固相或液相

本章考虑**非电解质溶液**。溶液中如果含有极少的溶质, 称为稀溶液, 表示为 ∞

Notation. 基本的浓度计算:

$$c_B = \frac{n_B}{V}.$$

单位: $\text{mol} \cdot \text{m}^3$, 可以表示为 c_B 或 $[B]$

Notation. 质量摩尔浓度:

$$m_B = \frac{n_B}{m(A)}.$$

其中 B 为溶质, A 为溶剂, 可以表示 m_B 或 b_B , 单位为 $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$; 可以使用称量法计算

常用的其他浓度表示:

- 摩尔分数: $x_B\% = \frac{x_B}{\sum_A x_A}$
- ...

单组分系统的广度性质具有**加和性**

Example. 1mol 单组分 B 的体积为 V_B , 则 2mol 单组分 B 的体积为 $2V_B$

9.2 偏摩尔量

不符合严格的加和性的部分

Example. 在 25°C , 100kPa 时:

- 100mL 水 + 100mL 乙醇 = 192mL
- 150mL 水 + 50mL 乙醇 = 195mL
- 50mL 水 + 150mL 乙醇 = 193mL

即:

$$\begin{aligned} n_A + n_B &= n_A + n_B \\ n_A V_{m,A}^* + n_B V_{m,B}^* &\neq V_1 + V_2. \end{aligned}$$

实验发现, 在混合体积为 1:1 时这个差值 $\Delta V = (V_1 + V_2) - (nV_{m,A}^* + nV_{m,B}^*)$ 达到最大

Notation. 同是 1mol 物质, 在混合物中对体积的贡献不等于单独存在时对体积的贡献

Lewis 定义偏摩尔体积 V_B : 混合物总体积随 B 组分物质的量的变化率

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,n_B;n_C,\dots} dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,n_B;n_C,\dots} dp + \left(\frac{\partial V}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_C;n_D,\dots} dn_B + \left(\frac{\partial V}{\partial n_C}\right)_{T,p,n_B;n_D,\dots} dn_C + \dots$$

则定义

$$V_B = \left(\frac{\partial V}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_C;n_D,\dots}.$$

Notation. 偏摩尔体积的物理意义为: 在一定温度、压力下, 1mol 组分 B 在确定组成的混合物中对体积的贡献值。一般认为 $V_B \neq V_{m,B}^*$

同理，对于多组分系统的 V, U, H, S, A, G 等其他性质，其中任意一个广延性质都可以写为： $X = f(T, p, n_B, n_C \dots)$ ；定义：

$$dX = \left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_{p, \dots} dT + \left(\frac{\partial X}{\partial p}\right)_{T, \dots} dp + \left(\frac{\partial X}{\partial n_B}\right)_{T, p, \dots} dn_B + \left(\frac{\partial X}{\partial n_C}\right)_{T, p, n_B, \dots} dn_C + \dots$$

则定义：

$$X_B = \left(\frac{\partial X}{\partial n_B}\right)_{T, p, n_C, \dots}.$$

也可以令 n_C 为所有其他组分，定义为：

$$X_B = \left(\frac{\partial X}{\partial n_B}\right)_{T, p, n_C}. \quad (32)$$

Example. 偏摩尔焓：

$$H_B = \left(\frac{\partial H}{\partial n_B}\right)_{T, p, n_C}.$$

Notation. 必须强调恒 T, p 条件，即：

$$U_B \neq \left(\frac{\partial U}{\partial n_B}\right)_{T, V, n_C}.$$

偏摩尔量带入微分式得：

$$dX = \left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_{p, n_B, n_C} dT + \left(\frac{\partial X}{\partial p}\right)_{T, n_B, n_C} dp + X_B dn_B + X_C dn_C + \dots$$

如果恒压恒温（即 $dT = dp = 0$ ），则：

$$dX_{T, p} = \sum_B X_B dn_B.$$

积分后：

$$X_{T, p} = \sum_B X_B \cdot n_B.$$

Notation. 对这个公式求全微分：

$$dX = \sum_B X_B dn_B + \sum_B n_B dX_B.$$

吉布斯-杜亥姆方程：

$$\sum_B n_B dX_B = 0 \Rightarrow \sum_B x_B dX_B = 0.$$

Lecture 12

03.26

Notation. 吉布斯-杜亥姆公式的应用:

$$x_B dX_B = -x_C dX_C.$$

即微小变化下, 一部分的偏摩尔量增大, 另一组分的偏摩尔量一定减小

混合物或溶液中同一组分不同偏摩尔量之间的关系与纯物质各摩尔量之间的关系相同

Example. 由于 $H_B = U_B + pV_B$, $A_B = U_B - TS_B$, 则:

$$G_B = H_B - TS_B = U_B + pV_B - TS_B = A_B + pV_B.$$

即:

$$\left(\frac{\partial G_B}{\partial p}\right)_{T, n_B} = V_B \quad \left(\frac{\partial G_B}{\partial T}\right)_{p, n_B} = -S_B.$$

9.3 化学势

Definition. 保持特征变量和除 n_B 以外其他组分不变, 某个热力学函数随其物质的量 n_B 的变化率称为化学势

$$\mu_B = G_{B,m} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_B}\right)_{T, p, n_{i \neq B}} \quad (33)$$

广义化学势的定义: 由四个热力学基本关系:

$$\begin{aligned} dU &= TdS - pdV & dH &= TdS + Vdp \\ dA &= -SdT - pdV & dG &= -SdT + Vdp. \end{aligned}$$

带入等式33:

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

化学势判据

等温等压非体积功为 0

$$\sum_B \mu_B dn_B \geq 0.$$

在相平衡中, 两个相中的化学势相等时达到平衡

Notation. 在恒温恒压下, 考虑多组分系统 α, β , 组分 B 有 dn_B 从 α 转移到 β , 该组分必然从化学势高的一相转移到化学势低的一相。

化学平衡中的应用

Notation. 拉乌尔定律：定温稀溶液中，溶解的蒸汽压等于纯溶剂的蒸汽压乘溶剂的摩尔分数

$$p_B = p_B^* \cdot x_B.$$

Notation. 亨利定律：

$$p_B = k_x x_B$$

$$p_B = k_m m_B$$

$$p_B = k_c c_B.$$

其中 k 为亨利系数，各不相同

Lecture 13

03.28

回顾：

$$\mu(T, p) = \mu^\ominus(T, p^\ominus) + RT \ln \frac{p}{p^\ominus}.$$

$$\mu_{B(l)}(T, p) = \mu_{B(l)}^\ominus(T) + RT \ln x_B.$$

其中 $\mu_{B(l)}^\ominus$ 一般已知

- 对于单组分的理想气体， $p_B = p$ ；
- 对于多组分的混合理想气体， $p_B = p_{\text{总}} \cdot x_B$ ；
- 对于实际气体， $p_B = f_B$ （逸度）；
- 对于理想液态化合物： $p_B = p_B^* \cdot x_B$

即：

$$\mu_B(T, p) = \mu_B^*(T, p^\ominus) + RT \ln \frac{p_B^* x_B}{p^\ominus}.$$

Notation. 理想稀溶液：在一定的温度、压强和浓度的范围内，溶剂服从拉乌尔定律，溶质服从亨利定律

溶质 B 的化学势（摩尔分数）：由于 $p_B = k_x \cdot x_B$ ，带入：

$$\mu_B(T, p) = \mu_{B(g)}(T, p) = \mu_B^\ominus(T) + RT \ln \frac{p_B}{p^\ominus}.$$

得：

$$\mu_B(T, p) = \mu_B^\ominus(T) + RT \ln \frac{k_x}{p^\ominus} + RT \ln x_B = \mu_B^*(T, p) + RT \ln x_B.$$

不同的浓度表达方式：

$$\begin{aligned} \mu_B &= \mu_B^*(T, p) + RT \ln x_B \\ &= \mu_B^\square(T, p) + RT \ln \frac{m_B}{m^\ominus} \\ &= \mu_B^\Delta(T, p) + RT \ln \frac{c_B}{c^\ominus}. \end{aligned}$$

Notation. 活度:

$$\alpha_{x,B} = \gamma_{x,B} \cdot x_B.$$

称 $\gamma_{x,B}$ 为活度系数, 可以表示任意组分中的化学势:

$$\mu_B(T, p) = \mu_B^*(T, p^\ominus) + RT \ln \alpha_{x,B}.$$

带入其他的浓度表达:

$$\begin{aligned}\mu_B(T, p) &= \mu_B^*(T, p^\ominus) + RT \ln \alpha_{x,B} \\ \mu_B(T, p) &= \mu_B^\square(T, p^\ominus) + RT \ln \alpha_{m,B} \\ \mu_B(T, p) &= \mu_B^\Delta(T, p^\ominus) + RT \ln \alpha_{c,B}.\end{aligned}$$

9.4 稀溶液的依数性

Definition. 依数性: 在溶剂中加入非挥发性溶质后, 使得溶液的沸点升高、凝固点降低及渗透压等性质

蒸汽压下降

溶剂中溶剂的蒸汽压 p_A 低于同温度下纯溶剂的饱和蒸汽压 p_A^* 称为蒸汽压下降

凝固点降低

在大气压力下, 纯物质固态和液态的蒸汽压相等, 固液两相平衡共存时的温度称为凝固点

对于稀溶液:

$$\mu_A = \mu_A^* + RT \ln x_A \quad \left(\frac{\partial \mu_B}{\partial T} \right)_{p, n_i} = -S_{B,m}.$$

结合:

$$-S_{A(l),m}dT + \frac{RT}{x_A}dx_A = -S_{A(s),m}dT \implies \dots$$

得到:

$$\boxed{\Delta T_f = k_f m_B.}$$

为稀溶液凝固点降低公式, 即浓度越大, 凝固点降低的越多

沸点升高

压强越小, 沸点越低; 压强越大, 沸点越高

渗透压

使用半透膜

Notation. 纯水的化学势大于溶液中的化学势

9.5 分配定律

定温定压下，溶质同时可以溶解在两种互不相溶的溶剂中，该溶质在两相中的浓度比值为定值：

$$K = \frac{m_B(\alpha)}{m_B(\beta)} = \frac{c_B(\alpha)}{c_B(\beta)}.$$

可以利用分配定律来进行萃取：

$$W_{\text{萃取}} = W \left[1 - \left(\frac{KV_1}{KV_1 + V_2} \right)^n \right].$$

其中 W 为原溶质的质量， V_1 为溶液体积， V_2 为萃取剂体积，得到：萃取次数越大，得到的萃取物越多

Lecture 14

04.02

10 化学平衡

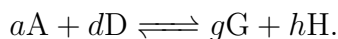
重点：

- 化学反应等温方程式
- 平衡常数
- 反应限度
- 计算 $\Delta_r G_m^\ominus$
- 反应耦合

10.1 化学平衡的条件

Definition. 反应进度： $\xi = \frac{\Delta n_B}{\nu_B}$

对于任意一个封闭体系发生的化学反应，系统不做非膨胀功，反应为：



由

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_B \mu_B dn_B.$$

得：

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p} = \sum_B \nu_B \mu_B.$$

当 $\xi = 1\text{mol}$ 时：

$$(\Delta_r G_m) |_{T,p} = \sum_B \nu_B \mu_B.$$

Notation. 适用于：1. 等温等压，2. 反应中化学势不变

Notation. 由上：使用以下三种条件判断等价：

$$(\Delta_r G_m)|_{T,p} = \sum_B \nu_B \mu_B \quad \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p}.$$

当：

- i. $\Delta_r G_m < 0$ 时，反应向右进行
- ii. $\Delta_r G_m > 0$ 时：反应向左进行
- iii. $\Delta_r G_m = 0$ 时反应平衡

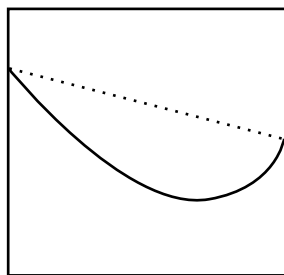


图 13: 系统吉布斯自由能和反应进度的关系

10.2 等温方程式

回顾：

$$\mu_B(T, p) = \mu_B^\ominus(T, p^\ominus) + RT \ln \frac{p_B}{p^\ominus}.$$

由于 $\Delta_r G_m = \sum_B \nu_B \mu_B$ ，带入：

$$\begin{aligned} \Delta_r G_m &= \sum_B \left(\mu^\ominus(T, p^\ominus) + RT \ln \frac{p_B}{p^\ominus} \right) \nu_B \\ &= \sum_B \mu_B^\ominus(T, p^\ominus) \nu_B + \sum_B \left(RT \ln \frac{p_B}{p^\ominus} \right) \nu_B. \end{aligned}$$

由定义

$$\sum_B \mu_B^\ominus(T, p) \nu_B = \Delta_r G_m^\ominus.$$

则原式：

$$\begin{aligned} \Delta_r G_m &= \Delta_r G_m^\ominus + \sum_B RT \ln \frac{p_B}{p^\ominus} \\ &= \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln \frac{\left(\frac{p_G}{p^\ominus} \right)^g \left(\frac{p_H}{p^\ominus} \right)^h}{\left(\frac{p_A}{p^\ominus} \right)^a \left(\frac{p_D}{p^\ominus} \right)^d} \\ &= \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln Q_p. \end{aligned}$$

称 Q_p 为压力商，可以通过求各物质的逸度 f 来算。当平衡时， $\Delta_r G_m = 0$ ，则：

$$\Delta_r G_m^\ominus(T) = -RT \ln K^\ominus.$$

称 K^\ominus 为平衡常数。 $K^\ominus = K^\ominus(T)$ ，且为无量纲量

10.3 平衡常数表示法

理想气体反应

物质的量分数表示:

$$K_x = \frac{x_G^g x_H^h \cdots}{x_A^a x_D^d \cdots} = \prod_B x_B^{\nu_B}.$$

实际气体

使用逸度代替:

$$K_f^\ominus = K_p^\ominus \cdot K_\gamma.$$

仅了解

复相化学反应

Example.



$$K^\ominus = \left(\frac{p_{\text{CO}_2}}{p^\ominus} \right)_{\text{eq}}.$$

Notation. 分解压力

10.4 反应限度计算

Notation. 平衡转化率:

$$n_{\text{trans}} = \frac{n_{\text{dis}}}{n_{\text{org}}} \times 100\%.$$

10.5 标准反应的自由能计算

已知:

$$\Delta_r G_m^\ominus(T) = -RT \ln K^\ominus.$$

...

Notation. 近似估计反应的可能性:

$$(\Delta_r G_m)_{T,p} = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln Q_a.$$

当 $\Delta_r G_m^\ominus > 42 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 时反应不太可能正向进行。

其他计算方法:

Notation. 根据公式:

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

Notation. 通过已知的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 通过吉布斯亥姆霍兹公式计算

Lecture 15

04.09

10.6 温度对 K 的影响

由 Gibbs-Helmholtz 公式:

$$\frac{d \ln K_p^\ominus}{dT} = \frac{\Delta_f H_m^\ominus}{RT^2}.$$

设在一定区间内 $\Delta_f H_m^\ominus$ 与温度无关, 积分:

$$\int_{K_p^\ominus(T_1)}^{K_p^\ominus(T_2)} d \ln K_p^\ominus = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{1}{T^2} dT.$$

不定积分为:

$$\ln K_p^\ominus = -\frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT} + C.$$

定积分为:

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

10.7 压力对 G 的影响

根据基本关系式:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V.$$

得:

$$\left(\frac{\partial \Delta_r G_m}{\partial p} \right)_T = \Delta_r V_m.$$

凝聚相反应 ΔV 变化很小, 视为常数积分:

$$\int_{\Delta_r G_{m,1}}^{\Delta_r G_{m,2}} d\Delta_r G_m = \int_{p_1}^{p_2} dp \cdot \Delta_r V_m.$$

即:

$$\Delta_r G_{m,2} - \Delta_r G_{m,1} = \Delta_r V_m (p_2 - p_1).$$

11 相平衡

重点:

- 相律
- 单组分
- 完全互溶双液系统

11.1 相律

Definition. 系统内部物理和化学性质完全均匀的部分: 相

使用 Φ 表示一个系统中的相的个数

Notation. 液体可以一相、两相、三相混合, 每种固体各为一个相 (除固体溶液), 不论有多少气体, 只有一个气相

Lecture 16

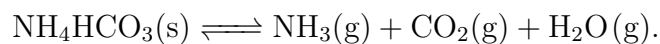
04.16

独立组分数

Definition. 能够组成该化学环境的最少物质种类

记独立组分数为 C ，物种数为 S ，存在化学平衡数为 R

Example. 对反应：



物种数 $S = 4$ ，有一个平衡 $R = 1$ ，三个同相物质相互约束 $R' = 2$ ，则独立组分数 $C = S - R - R' = 1$

自由度

系统的可变因素的数目（温度、压强、浓度等，不引起旧相消失和新相生成）

Notation. 条件自由度：指定某个强度变量，除该变量以外的其他自由度

Example. 指定 p ，条件自由度 f^* 为 $f^* = f - 1 = 2$

Example. 常温下液态数可以在一定范围内任意改变温度和压力而不改变相，因此自由度 $f = 2$

Notation. 自由度随相数和独立组分数变化，由**相律**描述

相律

$$f^* + \Phi = C + 2 \quad (34)$$

对于凝聚系统：压力影响不大，只有温度影响平衡：

$$f^* + \Phi = C + 1 \quad (35)$$

如果还要考虑其他因素：

$$f + \Phi = C + n \quad (36)$$

Example. 计算一个系统的自由度：若 $\text{NaCl}(\text{s})$ 、 NaCl 溶液和水蒸气共存，求 f ：

由题 $\Phi = 3$ ， $C = 2$ ，由相律 $f = C + 2 - \Phi = 2$

11.2 相平衡条件

对于有 Φ 个相的热力学平衡，包含共四个平衡：

- 热平衡，使用温度衡量： $T_\alpha = T_\beta$
- 力学平衡，使用压强衡量： $p_\alpha = p_\beta$
- 相平衡，使用化学势衡量： $\mu_\alpha = \mu_\beta$
- 化学平衡，使用自由能衡量： $\Delta G = 0$

- 第一个过程: $f = 2 \rightarrow f = 1 \rightarrow f = 2 \rightarrow f = 1 \rightarrow f = 2$
- 第二个过程: $f = 2 \rightarrow f = 1 \rightarrow f = 2$

Notation. 冰点温度比三相点温度低 0.01K, 原因有:

- 外压增加, 水的凝固点降低约 0.0075K
- 水中溶解的空气形成稀溶液, 溶质存在降低冰点约 0.0025K

11.5 超临界

在液体和气体的交界处, 如果温度足够高, 会形成超临界流体, 同时具有液体和气体的性质:

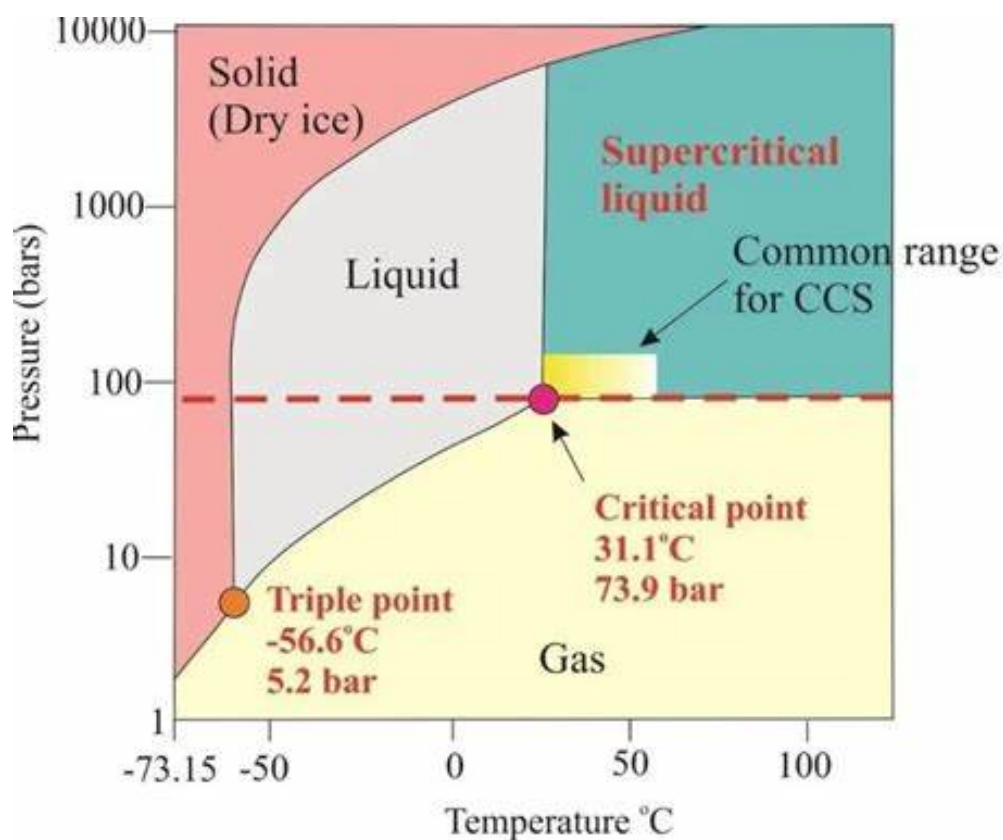


图 15: 二氧化碳相图

Notation. 二氧化碳的超临界温度只有 31.3 摄氏度, 且压力在 100bar 以内 (7.38MPa), 成本低、无污染、抗氧化、粘性低、无残留, 因此 SC-CO₂ 是工业、食品、医药常用的超临界流体

11.6 完全互溶双液系统

对于两组分系统, 根据相率:

$$f + \Phi = C + 2.$$

$C = 2, f = 4 - \Phi, \Phi \geq 1$, 因此 $f \leq 3$ 。这三个变量通常为 T, p 和组成 x , 需要用三个坐标的立体图表示; 保持一个变量为常量, 截取横截面得到常用相图:

- $p \sim x$ 图 (最常用)
- $T \sim x$ (一般常用)
- $p \sim T$ (不常用)

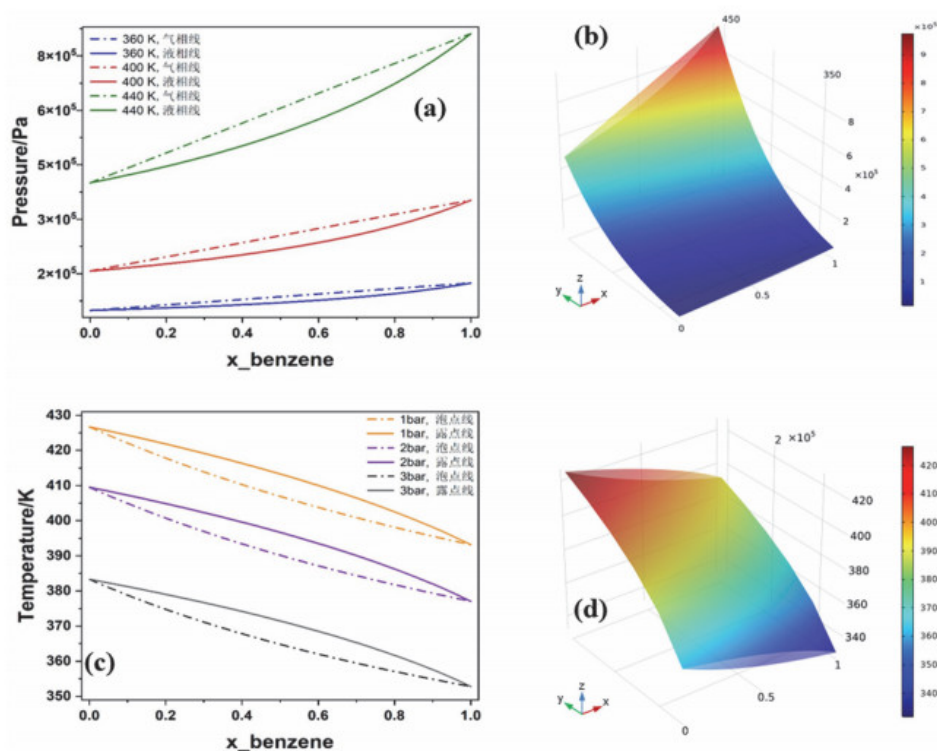


图 16: 三维相图

11.6.1 p - x 图

根据拉乌尔定律:

$$p_A = p_A^* x_A \quad p_B = p_B^* x_B = p_B^* (1 - x_A).$$

总压:

$$p = p_A + p_B = p_B^* + (p_A^* - p_B^*) x_A.$$

当 $x_A = 0$ 时, $p = p_B^*$, 反之 $p = p_A^*$

Notation. 对于包含气相: 当平衡后, $y_A = \frac{p_A}{p}, y_B = 1 - y_A$, 带入得:

$$y_A = \frac{p_A^* x_A}{p_B^* + (p_A^* - p_B^*) x_A}.$$

对于二组分系统 (如图16), 其曲线为边界线, 表示系统中一个新的相开始出现, 由边界线 (如气相线和液相线) 围成的区域是两相平衡共存的区域

11.6.2 T - x 图

可以从 $p \sim x$ 图转为 $T \sim x$ 图，也可以从实验绘制。

Notation. 杠杆规则：在 $T \sim x$ 图上：

$$\frac{n(l)}{n(g)} = \frac{x_g - x_0}{x_0 - x_1}.$$

即：两相的量反比于他们到总组成点的距离（类似杠杆平衡原理）

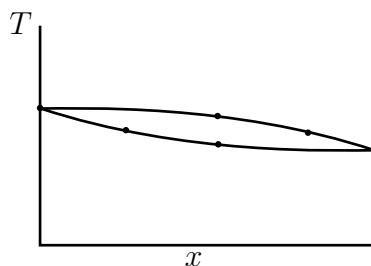


图 17: 杠杆规则

Notation. 最低恒沸混合物：混合物，改变压力时最低恒沸点温度改变，组成也随之改变，如含水乙醇（95%）

Notation. 精馏：通过分馏塔多次汽化、冷凝，使得低沸点物质越来越少

Lecture 18

04.23

本章作业：

- P148. 1, 3
- 绘制水的相图

5 月 9 日提交。

12 电化学

研究内容包含电解和电池

Notation. 重点：

- 电解质溶液的电导和测定
- 可逆电池
- 标准氢电极

12.1 电解质溶液的导电机理

Definition. 导体：能导电的物质

分为两类：电子导体和离子导体；电子导体的导电由自由电子定向运动产生，温度升高电阻升高；离子导体通过正负离子反方向移动而导电，温度升高电阻下降

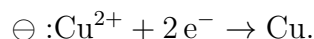
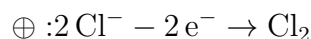
Notation. 能实现电解质溶液连续导电的装置称为电化学装置，包含原电池和电解池；装置由电极和电解质溶液组成，电极上的得失电子反应来源于溶液的电荷转移

电池的电极**为阴极、阳极**，电解的电极**为正极、负极**

Notation. 电势高的电极为正极，电流从正极流向负极，电子由负极流向正极

阴极发生还原反应，（阳离子）得到电子；阳极发生氧化反应，（阴离子）失去电子

Example. 电解 CuCl_2 ：



12.1.1 法拉第定律

- 在电极界面上发生化学变化物质的质量与通入的电荷量成正比： $m \propto Q$
- 当相同的电量通过不同电解质时，各电极上析出（或溶解）的物质的质量与其化学当量（ M/z ）成正比。

法拉第常数： $F = 96485$ ，或约为 $F \approx 96500$ ，代表 1mol 电子的总电荷量。可以由元电荷 e 和阿伏伽德罗常数 N_A 直接计算：

$$F = e \cdot N_A.$$

如果在电解池中发生：



在阴极上生成 $n\text{mol}$ 金属 M 所需电子数量为 $N = n \cdot N_A Z$ ，转移的电荷量为：

$$Q = N \cdot e.$$

带入法拉第常数： $e = \frac{F}{N_A}$

$$Q = nZF.$$

即发生 $n\text{mol}$ 反应：

$$n = \frac{Q}{ZF}.$$

为法拉第电解定律的数学表达式，由于 $I = \frac{dQ}{dt} \Rightarrow Q = \int_0^t I dt$ ，当电流恒定时 $Q = It$ ，即：

$$It = nZF.$$

12.1.2 离子电迁移

假定电化学装置的阴阳极之间有假想的 A, B 平面, 在通电时会有离子迁移过 A, B 平面, 物质的量变化与迁移速率有关

$$\frac{\Delta n_+}{\Delta n_-} = \frac{Q_+}{Q_-} = \frac{r_+}{r_-}.$$

12.1.3 离子迁移数

Definition. 在电解质溶液中, 某种离子所承担的电流占总电流的比例

$$t_i = \frac{I_i}{I_{\text{total}}} \implies t_+ = \frac{Q_+}{Q_+ + Q_-} \quad t_- = \frac{Q_-}{Q_+ + Q_-}.$$

$$t_+ + t_- = 1.$$

12.2 电导、电导率

Definition. 电导: 电阻的倒数

$$R = \frac{V}{I} = \frac{1}{L} \implies L = \frac{I}{V}.$$

单位: 西门子

Definition. 电导率: 电阻率 ρ 的倒数

$$\kappa = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{A} = L \cdot \frac{l}{A}.$$

Definition. 摩尔电导率: 在相距为单位距离的两个平行电导电极之间放置含有 1mol 电解质溶液, 此时溶液所具有的电导称为摩尔电导率

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

其中, V_m 是含有 1mol 电解质溶液的体积, c 为电解质溶液的浓度; 摩尔电导率的单位为 $\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$

12.2.1 电导、摩尔电导和浓度的关系

Notation. 电导率:

强电解质: 电导率随浓度增加而升高, 到达一定程度后, 电导率降低

中性: 升高但不能太高 (饱和)

弱电解质: 与浓度没有明显关联

Notation. 在无限稀释后, 强电解质的摩尔电导率趋近一个极限值, 称为无限稀释时的摩尔电导率 Λ_m^∞ ; 科尔劳施发现:

$$\Lambda_m = \Lambda_m^\infty - A\sqrt{c}.$$

Lecture 19

04.25

Notation. 科尔劳施发现：在很稀的溶液中，强电解质的摩尔电导率与浓度的平方根呈线性关系， A 在一定温度下为常数；可以通过实验不断降低溶液的浓度来回归 Λ_m^∞

对于弱电解质不符合该公式，科尔劳施提出离子独立移动定律

12.2.2 离子独立移动定律

Definition. 在无限稀释的溶液中，每种离子的 Λ_m^∞ 是独立移动的，不受其他离子的影响

Example. A,B 物质有相同的阴离子，测定得到 $\Lambda_{m_A}^\infty - \Lambda_{m_B}^\infty = C$

在无限稀释时，每一种离子都是独立移动的，不受其他离子影响，每一种离子对 Λ_m^∞ 有恒定的贡献

$$\Lambda_m^\infty = \Lambda_{m,+}^\infty + \Lambda_{m,-}^\infty \quad (38)$$

根据该定律：在无限稀释的 HCl 和 HAc 中， $\Lambda_m^\infty(\text{H}^+)$ 为常数，即将弱电解质转为强电解质的加和

Example. 对于弱电解质 HAc，可以转为 HCl、KAc、KCl 的组合：

$$\Lambda_m^\infty(\text{HAc}) = \Lambda_m^\infty(\text{HCl}) + \Lambda_m^\infty(\text{KAc}) - \Lambda_m^\infty(\text{KCl}).$$

12.2.3 检验水的纯度

纯水本身有微弱的电离，使用标准数据计算得：

$$\Lambda_m^\infty(\text{H}_2\text{O}) = 5.5 \times 10^{-6} \text{S} \cdot \text{m}^{-1}.$$

当水的电导率 $\Lambda < 1 \times 10^{-4}$ 时就可以认为是较纯的水，称为**电导水**；普通蒸馏水的电导率为 $1 \times 10^{-3} \text{S} \cdot \text{m}^{-1}$

12.2.4 弱电解质的解离度和解离常数

Notation. 在无限稀释弱电解质溶液中，可以认为弱电解质能全部解离；一定浓度下的若电解质的 Λ_m 除了与浓度有关外，还与**电解质的解离程度**有关

Definition. 解离度：

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

12.2.5 测定难溶盐的溶解度

对于难溶盐饱和溶液，由于浓度极低，可以认为 $\Lambda_m \approx \Lambda_m^\infty$ ，此时水的电导率不能忽略，即：

$$\kappa(\text{AB}) = \kappa(\text{AB}(\text{aq})) - \kappa(\text{H}_2\text{O}).$$

计算摩尔电导率：

$$\Lambda_m = \frac{\kappa(\text{AB}(\text{aq})) - \kappa(\text{H}_2\text{O})}{c}.$$

12.3 强电解质溶液的活度 (因子)

对任意强电解质:

$$\begin{aligned} a &= a_{-}^{v_{-}} + a_{+}^{v_{+}} \\ \gamma &= \gamma_{-}^{v_{-}} + \gamma_{+}^{v_{+}} \\ m &= m_{-}^{v_{-}} + m_{+}^{v_{+}}. \end{aligned}$$

Notation. 德拜-休克尔极限定理:

$$\ln \gamma_{\text{B}} = -AZ_{+}|Z_{-}|\sqrt{I}.$$

12.4 可逆电池

热力学与电化学的桥梁:

$$(\Delta_{\text{r}}G_{\text{m}})_{T,p} = -zEF \quad (39)$$

可以计算化学能转变为电能的最限度

Notation. 可逆电池的条件:

- 化学反应可逆
- 能量转换可逆 (充放电时电流无穷小保证化学反应在无限接近平衡态反应)
- 其他过程可逆 (离子迁移等)

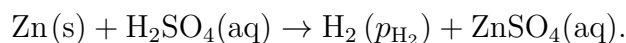
可逆电池书写的方式:

- i.* 左边: 氧化作用的负极
- ii.* 右边: 还原作用的正极
- iii.* |: 相界面
- iv.* ||: 盐桥
- v.* ,: 两种溶液的接界面
- vi.* 注明物态 (压力、浓度、温度, 默认为 298.15K, p^{\ominus})

Example. 铜锌原电池:



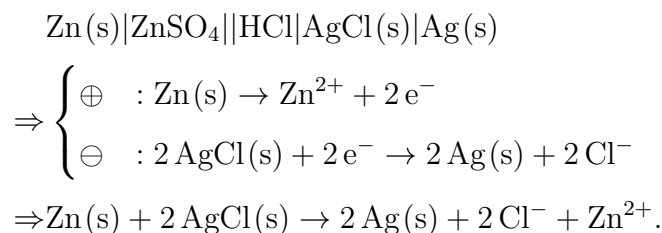
Example. 将反应设计为电池:



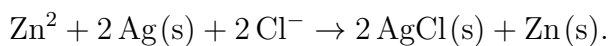
易得 Zn(s) 为负极, 选用 Pt(s) 为正极:



Example. 写出电池中的化学反应：



如果作电解池：



即二者成可逆反应

12.4.1 可逆电极

i. 第一类电极

- 金属阳离子电极
- 氢电极
- 氧电极
- ...

ii. 第二类电极：金属-难溶盐电极

iii. 第三类电极：氧化还原电极

iv. 第四类电极：气体电极和离子选择性电极

电化学和热化学的两座桥梁：

$$\begin{aligned} (\Delta_r G)_{T,p,R} &= -nEF \\ (\Delta_r G_m)_{T,p,R} &= -\frac{-nEF}{\xi} = -zEF. \end{aligned}$$

12.5 可逆电池热力学

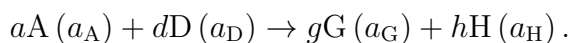
12.5.1 计算熵变和可逆热效应

已知等式39，由基本表达式：

$$\begin{aligned} dG &= SdT + Vdp \\ \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p &= S \\ \left(\frac{\partial -zEF}{\partial T} \right)_p &= \Delta_r S_m. \\ \Delta_r S_m &= zF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p \\ \Delta_r H_m &= \Delta_r G_m + T\Delta_r S_m = -zEF + zFT \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p. \end{aligned}$$

12.5.2 电池电动势能斯特方程

对反应：



由于：

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln \prod_B a_B^{\nu_B}.$$

两边同除以 $-zF$ ，由于 $\Delta_r G_m = -zEF$ ，可得能斯特方程：

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_G^g \cdot a_H^h}{a_A^a \cdot a_D^d}.$$

Lecture 20

04.30

Notation. 如何求活度商：写电极反应方程式

电极电势的能斯特方程：

$$E_{O/R} = E_{O/R}^\ominus - \frac{RT}{nF} \ln \prod_B a_B^{\nu_B}.$$

Lecture 21

05.07

13 化学动力学

化学反应速率：

$$v = \frac{d[R/P]}{dt}.$$

反应进度：

$$d\xi = \frac{dn_B}{\nu_B}.$$

Notation. ν_B 为化学计量数

转化速率：

$$\gamma = \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_B} \frac{dn_B}{dt}.$$

反应速率（定容反应）：

$$\begin{aligned} r &= \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} \\ &= \frac{1}{\nu_B} \frac{dn_B/V}{dt} \\ &= \frac{1}{\nu_B} \frac{dc_B}{dt} = \frac{1}{\nu_B} \frac{d[B]}{dt}. \end{aligned}$$

当反应为 $aR \rightarrow bP$ 时:

$$\begin{aligned} r &= \frac{1}{a} \frac{d[R]}{dt} \\ &= \frac{1}{b} \frac{d[P]}{dt}. \end{aligned}$$

Definition. 基元反应: 由反应物微粒一步直接生成产物的反应

一个反应要经过若干个基元反应才能完成, 动力学上称其为反应机理

已知的基元反应的分子数只有 1,2,3

Example. 酯化反应: 1 分子乙酸和一分子乙醇参加反应

反应速率方程: $r = f(c)$ (微分式), $c = f(t) = \int r dt$ (积分式)

Notation. 对于基元反应



其速率为:

$$r = k c_A c_D^2.$$

其中 k 为反应速率常数, 与反应浓度无关, 与反应条件有关; 对特定的反应 k 为定值

13.1 阿伦尼乌斯公式

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}.$$

其中 E_a 为反应的活化能

Lecture 22

05.09

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

假定指前因子、活化能与温度无关:

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

实际上有关, 在速率理论中指出:

$$k = A_0 T^m e^{-\frac{E_a}{RT}}.$$

Notation. 活化能: 反应分子需要一定的能量发生碰撞后才能反应

表现为达到最高峰的能量

图18所示 $\Delta H_m > 0$, 为放热反应

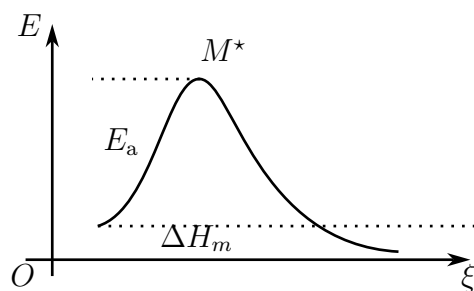


图 18: 活化能与反应热的关系

13.2 复杂反应

Definition. 复杂反应: 两个或两个以上的基元反应的组合

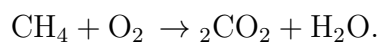
13.2.1 对峙反应

相当于可逆反应

13.2.2 平行反应

相同反应物同时进行若干个不同反应

Example.



该反应存在很多副反应, 其中 $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 为主反应产物

特点: 浓度之比等于速率常数之比

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{x_1}{x_2}.$$

可以通过加入催化剂加快某个反应的进行速度来增大选择性

13.2.3 连串反应

反应产生的物质继续参与下一步的反应

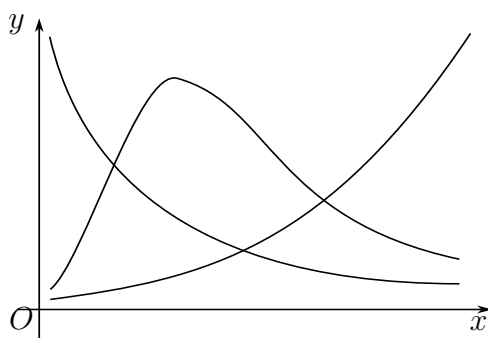


图 19: 连串反应示例

Example. 13.2.4 链反应

Example. 自由基反应