

热力学第一定律

一、概念

体系（开放、封闭、孤立）、热力学平衡态、热力学函数（U, H）、过程量、热力学第一定律、可逆过程、不可逆过程

体积功： $W = -\int p_{\text{抗}} dV$

热力学第一定律：

$$\Delta U = Q + W$$

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

焓 $H \equiv U + pV$

无有用功的等压过程热效应等于体系的焓变

可逆过程：

体系经历某一过程从始态到达末态，若可以找到一条途径，使体系状态还原为始态的同时，环境也还原到其始态，则体系从始态到末态的此途径为可逆过程。

不可逆过程 准静过程

热容 (C_p , C_v)

$$C_v = (\delta Q/dT)_V = (dU/dT)_V \quad \because \Delta U = Q_v$$

$$C_p = (\delta Q/dT)_p = (dH/dT)_p \quad \because \Delta H = Q_p$$

$$\Delta H = Q_p = \int C_p dT$$

$$= C_p \Delta T \quad (\text{当体系的热容为常量时})$$

$$\Delta U = Q_v = \int C_v dT$$

$$= C_v \Delta T \quad (\text{当体系的热容为常量时})$$

理想气体的摩尔热容总结如下:

单原子分子:	$C_{v,m} = 3/2R$	$C_{p,m} = 5/2R$
--------	------------------	------------------

双原子分子:	$C_{v,m} = 5/2R$	$C_{p,m} = 7/2R$
--------	------------------	------------------

多原子分子:	$C_{v,m} = 3R$	$C_{p,m} = 4R$
--------	----------------	----------------

理想气体

$(\partial U / \partial V)_T = 0$ (内能与体积无关)

$(\partial U / \partial p)_T = 0$ (内能与压力无关)

绝热过程 $Q=0$ 理想气体

热化学: **Hess定律**: 化学反应的热效应只与反应的始态和末态有关, 与反应的具体途径无关. 也称热效应总值一定定律.

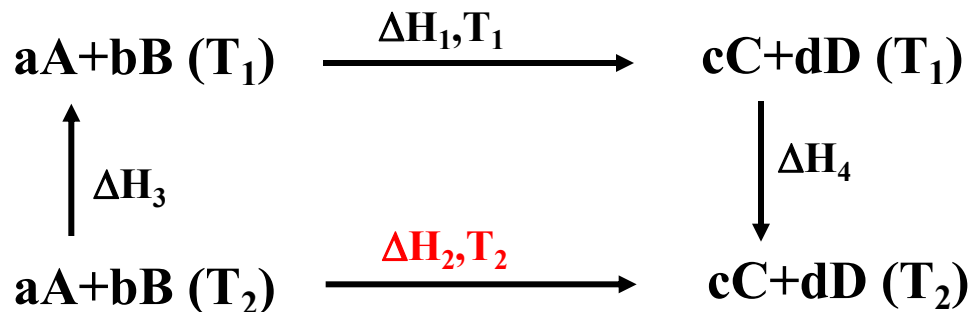
等容反应: $Q_V = \Delta_r U$

等压反应: $Q_p = \Delta_r H$

反应热效应的计算:

1. 生成焓、 2. 燃烧焓、 3. 键焓、 4. 离子生成焓

基尔霍夫定律:



$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_p dT$$

第二定律

一、概念

第二定律、熵、

第二定律：

从单一热源取出热使之完全变成功，而不发生其它变化是不可能的

热力学第二定律是自然界的根本规律

熵：

$\Delta S = \int \delta Q_R / T$ 体系的熵变等于可逆过程的热温商之和

状态函数

卡诺定律

$$\eta = 1 - T_1 / T_2$$

熵的计算

一 简单过程的熵变:

$$\Delta S = \int \delta Q / T \quad (\text{普适公式})$$

1. 等温过程的熵变: (理想气体)

$$\Delta S = nR \ln (V_2/V_1)$$

$$\Delta S = nR \ln (p_1/p_2)$$

2. 绝热过程

$$\text{绝热可逆} \quad \Delta S = 0$$

$$\text{绝热不可逆} \quad \Delta S > 0$$

3. 变温过程

$$\text{A. 等压变温: } \delta Q_R = C_p dT$$

$$\begin{aligned} \Delta S &= \int \delta Q_R / T = \int (C_p / T) dT \\ &= C_p \ln(T_2/T_1) \end{aligned} \quad \text{当热容可视为常数时} \quad (4)$$

$$\text{B. 等容变温: } \delta Q_R = C_v dT$$

$$\begin{aligned} \Delta S &= \int \delta Q_R / T = \int (C_v / T) dT \\ &= C_v \ln(T_2/T_1) \end{aligned} \quad \text{当热容可视为常数时} \quad (5)$$

4. 相变过程

$$\text{平衡相变} \quad \Delta S = \Delta H / T_{\text{相变}}$$

非平衡相变: 须设计一可逆途径求算

5. 理想气体的熵变

$$\Delta S = nC_{p,m} \ln(T_2/T_1) + nR \ln(p_1/p_2) \quad \text{等压} \rightarrow \text{等温}$$

$$\Delta S = nC_{V,m} \ln(T_2/T_1) + nR \ln(V_2/V_1) \quad \text{等容} \rightarrow \text{等温}$$

$$\Delta S = nC_{V,m} \ln(p_2/p_1) + nC_{p,m} \ln(V_2/V_1) \quad \text{等容} \rightarrow \text{等压}$$

6. 理想气体的混合过程

$$\Delta_{\text{mix}} S = - R \sum n_i \ln x_i$$

Helmholz自由能

$$F \equiv U - TS$$

$$\Delta F \leq 0 \quad (dT=0, dV=0, W_f=0)$$

在等温,等容,不作有用功的条件下,体系的赫氏自由能只会自发地减少

吉布斯自由能

$$G \equiv H - TS$$

$$dG \leq 0 \quad (dT=0, dp=0, W_f=0)$$

在恒温恒压下,体系吉布斯自由能的减少等于体系可能作的最大有用功

热力学判据

1.熵判据

$$(\Delta S)_{\text{孤}} \geq 0$$

>0 : 为自发过程

$=0$: 可逆过程

<0 : 不可能过程

2.赫氏自由能判据

$$(\Delta F)_{T,V} < 0 \quad (dT=0, dV=0, W_f=0)$$

自发过程

$$=0 \quad (dT=0, dV=0, W_f=0)$$

平衡,可逆

$$>0 \quad (dT=0, dV=0) \quad \text{不自发不可逆过程}$$

$$> -W_{f,R} \quad (dT=0, dV=0) \quad \text{不可能过程}$$

3.吉氏自由能判据

$$(\Delta G)_{T,p} < 0 \quad (dT=0, dp=0, W_f=0)$$

自发过程

$$=0 \quad (dT=0, dp=0, W_f=0)$$

平衡,可逆

$$>0 \quad (dT=0, dp=0) \quad \text{不自发不可逆过程}$$

$$> -W_{f,R} \quad (dT=0, dp=0) \quad \text{不可能过程}$$

热力学基本关系式

$$H=U+pV \quad F=U-TS \quad G=H-TS =F+pV$$

$$dU=TdS-pdV \quad (1)$$

$$dH=TdS + Vdp \quad (2)$$

$$dF=-SdT-pdV \quad (3)$$

$$dG=-SdT+Vdp \quad (4)$$

简单封闭体系,只
作体积功

$$T= (\partial U/\partial S)_V = (\partial H/\partial S)_p \quad (5)$$

$$p=-(\partial U/\partial V)_S = -(\partial F/\partial V)_T \quad (6)$$

$$V= (\partial H/\partial p)_S = (\partial G/\partial p)_T \quad (7)$$

$$S=-(\partial F/\partial T)_V = -(\partial G/\partial T)_p \quad (8)$$

麦克斯韦关系式

$$(\partial T/\partial V)_S=-(\partial p/\partial S)_V \quad (9)$$

$$(\partial T/\partial p)_S = (\partial V/\partial S)_p \quad (10)$$

$$(\partial S/\partial V)_T = (\partial p/\partial T)_V \quad (11)$$

$$(\partial S/\partial p)_T =-(\partial V/\partial T)_p \quad (12)$$

ΔG 的计算

1 等温过程的 ΔG

$$\Delta G = \int V dp$$

1. 理想气体等温过程 $\Delta G = nRT \ln(p_2/p_1) = nRT \ln(V_1/V_2)$

2. 凝聚体系等温过程 $\Delta G = V(p_2 - p_1)$ (凝聚体系, 等温)

二. 变温过程的 ΔG

$$\Delta G = \int -S dT$$

$$S(T) = S_0(T_1) + \int C_p/T dT = S_0 + \int C_p d \ln T = S_0 + C_p \ln(T_2/T_1)$$

三. 相变的 ΔG

1. 平衡相变 $\Delta G = 0$

2. 非平衡相变 需设计一可逆过程计算

四. 化学反应的 ΔG

1. 由G的定义式直接求算 $\Delta G = \Delta(H - TS) = \Delta H - T \Delta S$

2. 由物质的生成吉布斯自由能求算

$$\Delta_r G_m = (\sum \nu_i \Delta_f G_{m,i})_{\text{产物}} - (\sum \nu_i \Delta_f G_{m,i})_{\text{反应物}}$$

3. Gibbs-Helmholz公式 (变温)

$$[\partial(\Delta G/T)/\partial T]_p = -\Delta H/T^2$$

$$\Delta G_2/T_2 = \Delta G_1/T_1 + \Delta H(1/T_2 - 1/T_1)$$

多组分体系热力学

偏摩尔量 $Z_{i,m} = (\partial Z / \partial n_i)_{T,p,n(j \neq i)}$ $dZ = \sum Z_{i,m} dn_i$

偏摩尔量集合公式 $Z = \sum Z_{i,m} n_i$

化学势

$\mu_i = (\partial G / \partial n_i)_{T,p,n(j \neq i)}$ $\mu_i = (\partial U / \partial n_i)_{S,V,n(j \neq i)}$

$\mu_i = (\partial H / \partial n_i)_{S,p,n(j \neq i)}$ $\mu_i = (\partial F / \partial n_i)_{T,V,n(j \neq i)}$

第三章 溶液

1. 物质的量分数 x_i

$$x_i = n_i / n_{\text{总}}$$

2. 质量摩尔浓度

$$m_i = n_i / W_A$$

3. 物质的量浓度

$$c_i = n_i / V$$

4. 质量分数

w_i = 物质 i 的质量 / 溶液的总质量

理想气体溶液

$$\mu(T, p) = \mu^0(T, p^0) + RT \ln(p/p^0)$$

μ^0 : 标准状态: 温度为 T , 压力为 p^0 的纯理想气体
理想气体混合物的性质:

$$(1) \quad pV = (\sum n_i)RT = n_{\text{总}}RT \quad (4)$$

$$(2) \quad p_i = p x_i \quad (5)$$

$$p_i = p_i^*$$

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(p/p^0) + RT \ln x_i$$

实际混合气体

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln(f_i/p^0)$$

理想溶液

拉乌尔定律（溶剂）

$$p_A = p_A^* x_A$$

亨利定律（溶质）

$$p_B = k_x x_B \quad p_B = k_m m_B \quad p_B = k_c c_B$$

理想溶液：若溶液中任一组分在全部浓度范围内
($0 \leq x_i \leq 1$)均服从拉乌尔定律,则其为理想溶液

$$\begin{aligned} \mu_i &= \mu_i^*(T, p) + RT \ln x_i \\ &= \mu_i^*(T, p^0) + RT \ln x_i + \int_{p^0}^p V_m(i) dp \\ &\approx \mu_i^*(T, p^0) + RT \ln x_i \end{aligned}$$

通性： $\Delta_{\text{mix}} V = 0$ $\Delta_{\text{mix}} H = 0$ $\Delta_{\text{mix}} S = -R \sum n_i \ln x_i > 0$
 $\Delta_{\text{mix}} G = RT \sum n_i \ln x_i < 0$

理想稀溶液

溶剂：服从拉乌尔定律； 溶质：服从亨利定律

1. 溶剂的化学势

$$\mu_A = \mu_A^*(T, p) + RT \ln x_A$$

2. 溶质的化学势

$\mu_B = \mu_{B0}(T) + RT \ln x_B$ $\mu_{B0}(T)$: 纯溶质, $x_B=1$, 且服从亨利定律的虚拟态

$$\mu_B = \mu_{B0} + RT \ln(k_{mm} m_0 / p_0)$$

$$\mu_B^\Delta = \mu_{B0} + RT \ln(k_{cc} c_0 / p_0)$$

稀溶液的依数性

一. 凝固点降低 $\Delta T_f = K_f m_B$ $K_f = R(T_f^*)^2 / \Delta_{fus} H_m \cdot M_A$

二. 沸点升高 $\Delta T_b = K_b m_B$ $K_b = R(T_b^*)^2 / \Delta_{vap} H_m \cdot M_A$

三. 渗透压 $\pi V = n_B RT$ $\pi = n_B / V \cdot RT = c_B RT$

吉布斯-杜亥姆方程

$$SdT - Vdp + \sum n_i d\mu_i = 0$$

$$\sum n_i d\mu_i = 0 \quad (dT=0, dp=0)$$

G-D方程在溶液体系中的应用

$$\sum x_i d\ln p_i = V_m(l)/V_m(g) d\ln p$$

若溶液体系的总压 p 维持不变 杜亥姆-马居耳公式

$$x_A d\ln p_A + x_B d\ln p_B = 0$$

$$(\partial \ln p_A / \partial \ln x_A)_T = -(\partial \ln p_B / \partial \ln x_B)_T$$

非理想溶液

$$\mu_i = \mu_i^*(T, p) + RT \ln a_i \quad a_i = \gamma_i X_i$$

实际溶液的标准态

规定1: 溶液中所有组分的标准态均定义为: 纯液态组分, 温度为T, 压力等于体系压力p, 与此标准态相对应的化学势为标准态化学势

$$\mu_i(\text{标准态}) = \mu_i^*(T, p) \quad i: \text{所有组分}$$

规定2: 溶剂和溶质的活度及其标准态的定义不同.

溶剂A: 标准状态的规定同规定1, 是纯A液体(T, p);

溶质i: 标准态与理想稀溶液中溶质的标准态相同

第四章 相平衡

相 律 $f = K - \Phi + n$ $K = S - R - R' = S - \sum R_i$

克-克方程：当单组分体系中有两相共存时, 体系的温度和压力间存在一定的关系

克拉贝龙方程 $dp/dT = L_m / T \Delta V_m$

1.气-液,气-固两相平衡：克拉贝龙-克劳修斯方程

$d \ln p / dT = \Delta H_m / RT^2$

2.凝聚相间的相平衡 液-固相平衡

$p_2 - p_1 = L_m / \Delta V_m \cdot (T_2 - T_1) / T_1$

相图

相点、体系点、三相点、单相区

第五章 化学平衡

ξ : 反应进度 $d\xi = dn_i/\nu_i$ $dn_i = \nu_i d\xi$

反应吉布斯自由能变化 $\Delta_r G_m = (\partial G / \partial \xi)_{T,p} = \sum \nu_i \mu_i$

化学反应平衡常数

1、气相反应的平衡常数

$$\Delta_r G_m^0 = -RT \ln K_p^0 \quad K_p^0 = \prod [(p_i/p^0)^{\nu_i}]_e$$

热力学平衡常数

一般常见的经验平衡常数包括:

$$K_p = \prod p_i^{\nu_i}$$

$$K_x = \prod x_i^{\nu_i}$$

$$K_c = \prod c_i^{\nu_i}$$

溶液反应的平衡常数

1. 按规定1选取所有组分的标准态

$$\Delta_r G_m^0 = -RT \ln K_a^0 \quad \Delta_r G_m^0 = \sum \nu_i \mu_i^0$$

2. 按规定2选取标准态,且参加反应的均为溶质

$$\Delta_r G_m^0 = -RT \ln K_{a,m}^0$$

$$K_{a,m}^0 = \prod [a_{i,m}^{\nu_i}]_e = \prod (\gamma_{i,m} \cdot m_i / m^0)^{\nu_i} \\ = K_{\gamma,m} K_m \prod (m^0)^{-\nu_i}$$

$$\Delta_r G_m^\square = -RT \ln K_m^0$$

$$\Delta_r G_m^\Delta = -RT \ln K_c^0$$

复相反应的平衡常数

$$K^0 = \prod ((p_j)^{\nu_j} (x_k)^{\nu_k}) (p^0)^{-\sum \nu_j}]_e$$

平衡常数的计算

外界因素对化学平衡的影响

1 温度对化学平衡的影响

$$[d\ln K^0/dT]_p = \Delta_r H_m^0 / RT^2 \quad (1)$$

$\Delta_r H_m^0 > 0$, 吸热反应 $d\ln K^0/dT > 0$ 升温对正向反应有利;

$\Delta_r H_m^0 < 0$, 放热反应 $d\ln K^0/dT < 0$ 降温对正向反应有利;

$\Delta_r H_m^0 = 0$, 无热反应 $d\ln K^0/dT = 0$ 温度对平衡无影响

2 压力对化学平衡的影响

$$(\partial \ln K_x / \partial p)_T = - \sum \nu_i / p = - \Delta_r V_m / RT$$

$\sum \nu_i > 0$ 降低压力对正向反应有利;

$\sum \nu_i < 0$ 增加压力对正向反应有利;

$\sum \nu_i = 0$ 改变压力对平衡无影响

三. 惰性气体对反应平衡的影响

(1) 反应体系的总压恒定 当体系的总压恒定时, 加入惰性气体会降低反应组分的压力, 这种效应与降低反应体系的压力的效应是一样的

(2) 体系的体积恒定 此时加入惰性气体会使体系的总压升高, 但对于体系中的反应组成而言, 其分压之和并没有改变, 故化学平衡不会移动