

## 第二章 热力学第一定律

### 内容摘要

- 热力学第一定律表述
- 热力学第一定律在简单变化中的应用
- 热力学第一定律在相变化中的应用
- 热力学第一定律在化学变化中的应用

#### 一、热力学第一定律表述

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

适用条件：封闭系统的任何热力学过程

说明：1、 $W = \int -p_{amb} dV + W'$

2、 $U$ 是状态函数，是广度量

$W, Q$ 是途径函数

#### 二、热力学第一定律在简单变化中的应用----常用公式及基础公式

##### 1、常用公式

过 程		$W$	$Q$	$\Delta U$	$\Delta H$
理想气体自由膨胀		0	0	0	0
理想气体等温可逆		$-nRT \ln(V_2/V_1)$ ; $-nRT \ln(p_1/p_2)$	$nRT \ln(V_2/V_1)$ ; $nRT \ln(p_1/p_2)$	0	0
等 容	任意物质	0	$\int nCv. m dT$	$\int nCv. m dT$	$\Delta U + V \Delta p$
	理想气体	0	$nCv. m \Delta T$	$nCv. m \Delta T$	$nCp. m \Delta T$
等 压	任意物质	$-P \Delta V$	$\int nCp. m dT$	$\Delta H - P \Delta V$	$Q_p$
	理想气体	$-nR \Delta T$	$nCp. m \Delta T$	$nCv. m \Delta T$	$nCp. m \Delta T$
理 想 气 体 绝 热 过 程		$Cv. m(T_2 - T_1)$ ; 或	0	$nCv. m \Delta T$	$nCp. m \Delta T$
		可逆 $(1/V_2^{\gamma-1} - 1/V_1^{\gamma-1})p_0 V_0^{\gamma}/(\gamma - 1)$			

##### 2、基础公式

热容  $C_p.m = a + bT + cT^2$  (附录八)

- 液固系统--- $C_p.m = Cv.m$
- 理想气体---- $C_p.m - Cv.m = R$
- 单原子:  $C_p.m = 5R/2$
- 双原子:  $C_p.m = 7R/2$
- $C_p.m / Cv.m = \gamma$
- 理想气体
- 状态方程  $pV = nRT$

- 过程方程 恒温:  $p_1V_1 = p_2V_2$
- 恒压:  $V_1 / T_1 = V_2 / T_2$
- 恒容:  $p_1 / T_1 = p_2 / T_2$
- 绝热可逆:  $p_1V_1^\gamma = p_2V_2^\gamma$

$$T_1^\gamma p_1^{1-\gamma} = T_2^\gamma p_2^{1-\gamma}$$

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

三、热力学第一定律在相变化中的应用----可逆相变化与不可逆相变化过程

1、可逆相变化  $Q_p = n \Delta_{\text{相变}} H_m$

$$W = -p \Delta V$$

无气体存在:  $W = 0$

有气体相,只需考虑气体,且视为理想气体

$$\Delta U = n \Delta_{\text{相变}} H_m - p \Delta V$$

2、相变焓基础数据及相互关系  $\Delta_{\text{冷凝}} H_m(T) = -\Delta_{\text{蒸发}} H_m(T)$

$$\Delta_{\text{凝固}} H_m(T) = -\Delta_{\text{熔化}} H_m(T)$$

$$\Delta_{\text{凝华}} H_m(T) = -\Delta_{\text{升华}} H_m(T)$$

(有关手册提供的通常为可逆相变焓)

3、不可逆相变化  $\Delta_{\text{相变}} H_m(T_2) = \Delta_{\text{相变}} H_m(T_1) + \int \Sigma(v_B C_{p,m}) dT$

- 解题要点:
1. 判断过程是否可逆;
  2. 过程设计,必须包含能获得摩尔相变焓的可逆相变化步骤;
  3. 除可逆相变化,其余步骤均为简单变化计算.
  4. 逐步计算后加和。

四、热力学第一定律在化学变化中的应用

1、基础数据 标准摩尔生成焓  $\Delta_f H^\theta_{m,B}(T)$  (附录九)

标准摩尔燃烧焓  $\Delta_c H^\theta_{m,B}(T)$  (附录十)

2、基本公式

■反应进度  $\xi = \Delta n_B / v_B = (n_B - n_{B,0}) / v_B$

■由标准摩尔生成焓计算标准摩尔反应焓  $\Delta_r H^\theta_{m,B}(T) = \Sigma v_B \Delta_f H^\theta_{m,B}(T)$

■由标准摩尔燃烧焓计算标准摩尔反应焓  $\Delta_r H^\theta_{m,B}(T) = -\Sigma v_B \Delta_c H^\theta_{m,B}(T)$

(摩尔焓----  $\xi = 1$  时的相应焓值)

■恒容反应热与恒压反应热的关系

$$Q_p = \Delta_r H \quad Q_V = \Delta_r U \quad \Delta_r H = \Delta_r U + RT \Sigma v_B (g)$$

■Kirchhoff 公式

$$\text{微分式} \quad d\Delta_r H^\theta_{m,B}(T) / dT = \Delta_r C_{p,m}$$

$$\text{积分式} \quad \Delta_r H^\theta_{m,B}(T_2) = \Delta_r H^\theta_{m,B}(T_1) + \int \Sigma(v_B C_{p,m}) dT$$

本章课后作业:

教材 p.91-96 (3、4、10、11、16、17、38、20、23、24、28、30、33、34)

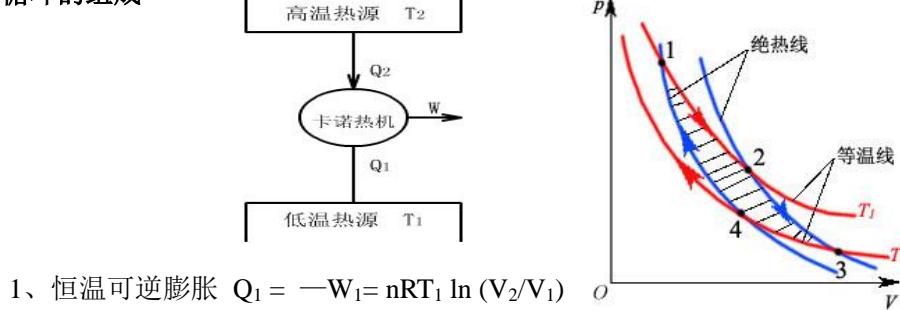
### 第三章 热力学第二定律

#### 内容摘要

- 1、导出三个新的状态函数——熵、亥姆霍兹函数、吉布斯函数
- 2、过程方向和限度的判断依据——熵判据；亥氏函数判据；吉氏函数判据
- 3、熵变、亥氏函数变、吉氏函数变计算——简单变化、相变化、化学变化
- 4、热力学函数归纳——热力学基本方程

#### 一、卡诺循环（热功转换的理论模型）

##### 1、卡诺循环的组成



3、恒温可逆压缩  $Q_2 = -W_2 = nRT_2 \ln(V_4/V_3)$

4、绝热可逆压缩  $Q'' = 0 \quad W'' = nC_{v,m}(T_1 - T_2)$

$\therefore \Delta U = 0 \quad (V_2/V_1) = -(V_4/V_3)$

$\therefore -W = Q = Q_1 + Q_2$

##### 2、热机效率

通式  $\eta = -\frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1}$

可逆热机  $\eta = \frac{W}{Q_1} \stackrel{\text{可逆}}{=} \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1}$

讨论：1、可逆热机效率只取决于高、低温热源的温度

2、低温热源和高温热源温度之比越小，热机效率越高

3、温度越高，热的品质越高

结论：1、卡诺热机效率最大

2、卡诺循环的热温商之和等于零  $\sum(Q/T) = 0$

##### 3、卡诺定理

“在高低温两个热源间工作的所有热机中，以可逆热机的热机效率为最大。”

由卡诺定理  $\eta_{ir} \leq \eta_r$  得出  $\frac{Q_2}{Q_1} \leq -\frac{T_2}{T_1}$

整理后可得：

$$\sum \left( \frac{\delta Q}{T} \right) \leq 0 \quad \left\{ \begin{array}{l} < 0 \quad \text{不可逆循环} \\ \end{array} \right.$$

$$=0 \text{ 可逆循环}$$

上式适用与任何工质和任何变化的循环过程。

#### 4、卡诺定理推论

在高温、低温两个热源间工作的所有可逆热机，其热机效率必然相等，与工质及其变化的类型无关。

## 二、热力学第二定律

### 1、自发过程及其特点

举例	水的流动	气体的扩散	热量的传递	溶质的扩散
自发方向	高处→低处 ( $h_1 \rightarrow h_2$ )	高压→低压 ( $P_1 \rightarrow P_2$ )	高温→低温 ( $T_1 \rightarrow T_2$ )	高浓区→低浓区 ( $C_1 \rightarrow C_2$ )
限度	水位相等	压力相等	温度相等	浓度相等
判断依据	$\Delta h < 0$	$\Delta P < 0$	$\Delta T < 0$	$\Delta C < 0$
反自发耗功	(泵)	(压缩机)	(冷冻机)	(浓差电池)

一个自发过程发生之后，不可能使体系和环境都恢复到原来状态而不留下任何影响。

### 2、自发过程的共同特征

- 1、自发过程具有作功能力，是热力学的不可逆过程的。
- 2、任何体系都是自发地倾向平衡的。
- 3、反自发过程的进行，必须借助外力。

### 3、热力学第二定律文字表述

- 1、克劳修斯说法：不可能把热从低温物体传给高温物体而不产生其它影响。
- 2、开尔文说法：不可能从单一热源吸取热量使之完全转变为功而不产生其它影响。  
(即：第二类永动机不可能实现)

### 4、克劳修斯不等式（热力学第二定律数学表达式）

$$dS \geq \delta Q/T \quad \left\{ \begin{array}{l} > \text{过程不可逆} \\ = \text{过程可逆} \end{array} \right.$$

### 5、熵增原理及熵判据

熵增原理——隔离系统发生不可逆过程时熵值增大；发生可逆过程时，熵值不变；隔离系统不可能发生熵值减小的过程。

熵判据：

$$\Delta S_{\text{隔离}} = \Delta S_{\text{系统}} + \Delta S_{\text{环境}} \geq 0 \quad \left\{ \begin{array}{l} > \text{不可逆, 自发} \\ = \text{可逆, 平衡} \end{array} \right.$$

(注意与克劳修斯不等式的区别)

## 三、熵变计算

计算依据——熵(S)的定义式:  $dS = \frac{\delta Q_r}{T}$

$\left\{ \begin{array}{l} \delta Q_r \text{——可逆过程热} \\ T \text{——系统温度} \end{array} \right.$

熵是系统的状态函数，是广度量。单位—— $J\cdot K^{-1}$ 。

对应的量有:  $\left\{ \begin{array}{l} \text{规定熵 } S_B(T) \text{—— } J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1} \\ \text{标准摩尔熵 } S_m^\theta(T) \text{—— } J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1} \end{array} \right.$

熵是系统混乱程度的度量。混乱程度越大，熵值越大。

## 1、单纯 PVT 变化熵变的计算

① 恒温过程  $\Delta S = \frac{\delta Q_r}{T} = \frac{-W}{T}$  理想气体恒温过程:  $\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nR \ln \frac{P_1}{P_2}$

② 恒压过程  $\Delta S = nC_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1}$  或  $\Delta S = n \int (a + bT + cT^2) \frac{dT}{T}$

③ 恒容过程  $\Delta S = nC_{v,m} \ln \frac{T_2}{T_1}$

④ 理想气体绝热过程:  $\Delta S = nC_{v,m} \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1}$

或:  $\Delta S = nC_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{P_1}{P_2}$

或:  $\Delta S = nC_{p,m} \ln \frac{V_2}{V_1} + nC_{v,m} \ln \frac{P_2}{P_1}$

## 2、相变过程的熵变计算

① 可逆相变:  $\Delta S = \frac{n\Delta_{\text{相变}}H_m}{T}$

② 不可逆相变: 分解过程并分别计算  $\left\{ \begin{array}{l} \text{简单变化过程} \\ \text{可逆相变过程} \end{array} \right.$

## 3、化学反应熵变计算

① 热力学第三定律:  $S_m^*(\text{完美晶体}, 0K) = 0$

② 热力学标准状态下:  $\Delta_r S_m^\theta = \sum_B \nu_B S_m^\theta(B)$

③ 任意温度时: 设计过程, 使其包含  $\left\{ \begin{array}{l} \text{简单变化过程} \\ 298K \text{ 时的化学反应过程} \end{array} \right.$

(可逆相变过程)

#### 四、Helmholtz 函数和 Gibbs 函数

1、函数定义式: Helmholtz 函数 ——  $A=U - TS$

Gibbs 函数 ——  $G=H-TS$

2、判据: 亥氏函数判据  $\Delta A_{T,V} \leq 0$  <——不可逆, 自发  
吉氏函数判据  $\Delta G_{T,p} \leq 0$   $\begin{cases} =\text{——可逆, 平衡} \end{cases}$

3、 $\Delta A$  和  $\Delta G$  的计算

简单变化	恒温过程	$\left\{ \begin{array}{l} \Delta A = \Delta U - T \Delta S \\ \Delta G = \Delta H - T \Delta S \end{array} \right.$
可逆相变		
化学反应		

五、Clapeyron 方程 (表明了纯物质二相平衡时温度与压力之间的关系。)

温度随压力的变化率 (Clapeyron 方程)  $\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_\alpha^\beta H_m}{T \Delta_\alpha^\beta V_m}$

(推导中用到的热力学基本方程—— $dG = -SdT + Vdp$ )

Clapeyron 方程的应用——

1、固 $\xrightarrow{\text{平衡}}$ 液、固 $\xrightarrow{\text{平衡}}$ 固:  $\frac{dT}{T} = \frac{\Delta_{fus}V_m}{\Delta_{fus}H_m} dP$ ;  $\frac{dT}{T} = \frac{\Delta_{trs}V_m}{\Delta_{trs}H_m} dP$

积分后得到  $\ln \frac{T_2}{T_1} = \frac{\Delta_{fus}V_m}{\Delta_{fus}H_m} (p_2 - p_1)$  (假设  $\Delta_{fus}H = \text{常数}$ )

$\ln \frac{T_2}{T_1} = \frac{\Delta_{trs}V_m}{\Delta_{trs}H_m} (p_2 - p_1)$  (假设  $\Delta_{trs}H = \text{常数}$ )

2、液 $\xrightarrow{\text{平衡}}$ 气、固 $\xrightarrow{\text{平衡}}$ 气:  $\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{vap}H}{T \Delta_{vap}V}$ ,  $\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{vap}H_m}{T \Delta_{vap}V_m}$

积分后得到  $\ln \frac{p_2}{p_1} = -\frac{\Delta_{vap}H_m}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$

或  $\ln \frac{p_2}{p_1} = -\frac{\Delta_{sub}H_m}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$

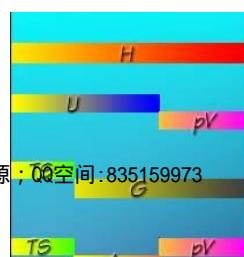
$\ln p = -\frac{\Delta_{vap}H_m}{R} \frac{1}{T} + C$

或  $\ln p = -\frac{\Delta_{sub}H_m}{R} \frac{1}{T} + C$

假设  $\left\{ \begin{array}{l} \text{气体为理想气体} \\ \Delta_{vap}H_m = \text{常数} \\ \Delta_{sub}H_m = \text{常数} \end{array} \right.$

#### 六、热力学基本方程

一共 8 个状态函数, 其中 3 个是辅助函数 (P.V.T)



相互之间关系如下：

$$H = U + pV$$

$$A = U - TS$$

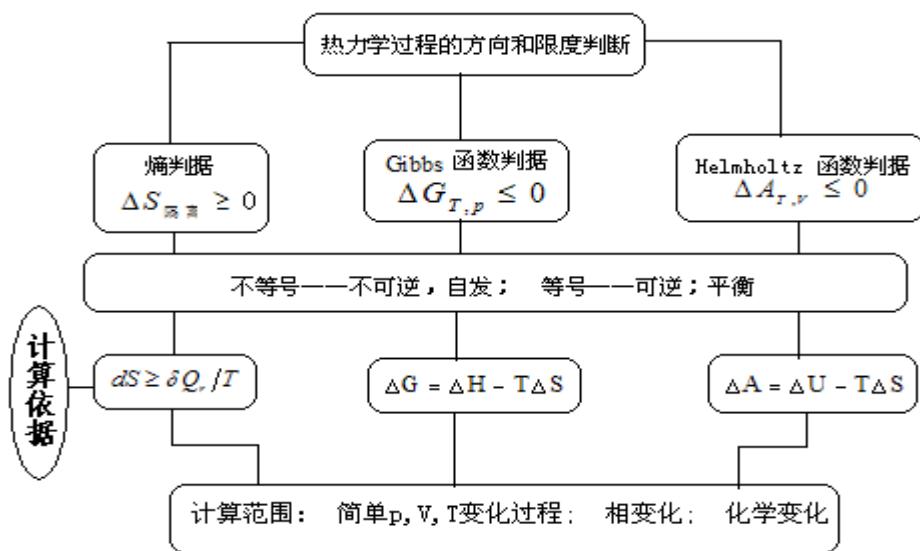
$$G = H - TS \quad dU = T dS$$

$$dG = -SdT + Vdp$$

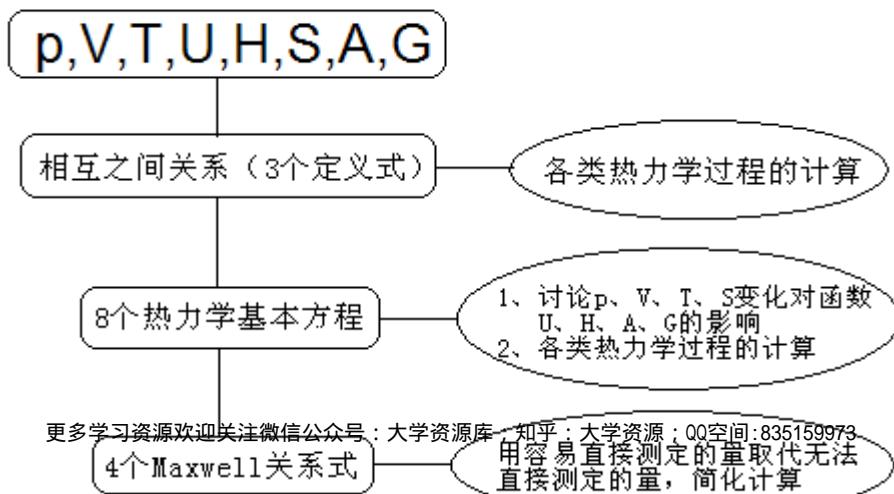
$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V$$

热力学基本方程是热力学中重要的公式，有着广泛的应用，应掌握公式的应用条件及用法（对函数进行积分计算）。

## 热力学第二定律学习主线



## 热力学函数的归纳



基本过程	$\Delta S$	$\Delta G$	$\Delta A$
理想气体 等温可逆过程	$nR \ln \frac{V_2}{V_1}$	$nR \ln \frac{P_2}{P_1}$	$-nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$
任意物 等压过程	$\int_{T_1}^{T_2} \left( \frac{C_p}{T} \right) dT$	$\Delta H - \Delta (TS)$	$\Delta U - \Delta (TS)$
任意物 等容过程	$\int_{T_1}^{T_2} \left( \frac{C_v}{T} \right) dT$	$\Delta H - \Delta (TS)$	$\Delta U - \Delta (TS)$
理想气体 绝热可逆过程	0	$\Delta H - S\Delta T$	$\Delta U - S\Delta T$
理想气体 绝热不可逆过程	$nR \ln \frac{V_2}{V_1} + c_v \ln \frac{T_2}{T_1}$ $nR \ln \frac{P_1}{P_2} + c_p \ln \frac{T_2}{T_1}$	$\Delta H - \Delta (TS)$	$\Delta U - \Delta (TS)$
等温等压可逆相变	$\Delta H_{\text{相变}}/T$	0	$\Delta U - T\Delta S$ $= -P\Delta V$
等温等压化学反应	$\sum S_{i\text{产}} - \sum S_{i\text{反}}$	$\Delta H - T\Delta S$	$\Delta U - T\Delta S$

本章课后作业：

教材 p.143-150 (3、4、9、15、19、21、23、24、31、36、38、47、48)

## 第四章 多组分系统热力学 内 容 摘 要

### 一、偏摩尔量

1、定义式  $X_B = \left( \frac{\partial X}{\partial n_B} \right)_{T,p,n_C}$  (下角标为具备的条件; X 为状态函数的广度量)

2、常见的偏摩尔量

偏摩尔体积	偏摩尔热力学能	偏摩尔焓
$V_B = \left( \frac{\partial V}{\partial n_B} \right)_{T,p,n_C}$	$U_B = \left( \frac{\partial U}{\partial n_B} \right)_{T,p,n_C}$	$H_B = \left( \frac{\partial H}{\partial n_B} \right)_{T,p,n_C}$
偏摩尔熵	偏摩尔亥姆霍兹函数	偏摩尔吉布斯函 数
$S_B = \left( \frac{\partial S}{\partial n_B} \right)_{T,p,n_C}$	$A_B = \left( \frac{\partial A}{\partial n_B} \right)_{T,p,n_C}$	$G_B = \left( \frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_{T,p,n_C}$

3、偏摩尔量的集合公式  $X = \sum_B n_B X_B$

上式表明：在一定的温度、压力下，某混合物系统的任一广度量等于形成该混合物系统的各组分在该组成下的偏摩尔量与其物质的量的乘积之和。

4、偏摩尔量之间的关系与热力学函数之间的关系及热力学基本方程完全相同。

### 二、化学势

1、化学势——偏摩尔吉布斯函数，定义为  $\mu_B = G_B = \left( \frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_{T,p,n_C}$

2、多组分单相系统热力学公式

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

3、化学势判据

$$\text{多组分单相系统 } \sum_B \mu_B dn_B \leq 0 \quad \begin{cases} < \text{——不可逆, 自发} \\ = \text{——可逆, 平衡} \end{cases}$$

(适用条件:  $dT=0$ 、 $dp=0$ 、 $\delta W' = 0$ )

### 三、稀溶液的基本定律

1、拉乌尔定律  $p_A = p_A^* x_A$   $p_A^*$ : 同温度下液体纯 A 的饱和蒸汽压。

2、亨利定律       $p_B = k_{x,B}x_B$        $k_{x,B}$ 、 $k_{c,B}$ 、 $k_{b,B}$ : 亨利系数。数值和单位取决于温度和 B 的浓度。

$$p_B = k_{c,B}c_B$$

$$p_B = k_{b,B}b_B$$

四、稀溶液的依数性（常用于测定溶质的摩尔质量；且适用于溶质不挥发的稀溶液）

1、溶剂蒸气压下降       $\square p_A = p_A^* - p_A = p_A^*x_B$

2、沸点升高       $\square T_b = T_b^* - T_b = K_b b_B$

3、凝固点降低       $\square T_f = T_f^* - T_f = K_f b_B$

4、渗透压       $\Pi = c_B RT$

## 五、理想液态混合物

1、理想液态混合物——所有组份在全部浓度范围内均服从拉乌尔定律。

$$p_B = \sum p_B = \sum (p_B^* x_B)$$

对于二组分理想液态混合物       $p = p_A^* x_A + p_B^* x_B$

2、理想液态混合物气液平衡组成的计算

$$\text{液相 } p_B = p_B^* x_B \quad \text{气相 } p_B = y_B p \quad \text{则 } y_B = \frac{p_B^* x_B}{p}$$

## 六、理想气体组分的化学势

推导依据：  $d\mu = dG = -SdT + Vdp$

1、纯理想气体       $\mu^*(pg) = \mu^\theta(g) + RT \ln\left(\frac{p}{p^\theta}\right)$

2、理想气体混合物中任一组分       $\mu_B(pg) = \mu_B^\theta(g) + RT \ln\left(\frac{p_B}{p^\theta}\right)$

$\mu^\theta$ ——标准化学势 ( $p^\theta = 100kPa$ , 具有理想气体性质的纯气体)

本章课后作业：

教材 p.192-195 (2、3、5、7、20、27)

## 第五章 化学平衡

### 内容摘要

设：化学反应通式为  $aA + bB = gG + hH$

#### 一、化学反应等温方程式及其用途

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\theta + RT \ln J_p = -RT \ln K^\theta + RT \ln J_p$$

用途——判断化学反应的方向和限度： $J_p < K^\theta$  反应自发进行；

$J_p > K^\theta$  反应反自发进行；

$J_p = K^\theta$  反应达到平衡。

#### 二、平衡常数的表达及其相互关系

理想气体反应及有凝聚态物质参加的理想气体反应

$$K^\theta = \frac{(p_G / p^\theta)^g (p_H / P^\theta)^h}{(p_A / p_\theta)^a (p_B / p^\theta)^b} = \prod \left( \frac{p_B}{p^\theta} \right)^{\nu_B}$$

$$K_c^\theta = \frac{(C_G / C^\theta)^g (C_H / C^\theta)^h}{(C_A / C_\theta)^a (C_B / C^\theta)^b} = \prod \left( \frac{C_B}{C^\theta} \right)^{\nu_B}$$

$$K_y = \frac{y_G^g y_H^h}{y_A^a y_B^b} = \prod (y_B)^{\nu_B}$$

$$K_n = \frac{n_G^g n_H^h}{n_A^a n_B^b} = \prod (n_B)^{\nu_B}$$

$$K^\theta = K_C^\theta (C^\theta RT / p^\theta)^{\Sigma \nu_B} = K_y (p / p^\theta)^{\Sigma \nu_B} = K_n (p / p^\theta \sum n_B)^{\Sigma \nu_B}$$

其中： $p_B$ 、 $C_B$ 、 $y_B$ 、 $n_B$  为反应达平衡时各组分的相应参数；

$$p^\theta = 100 \text{ kPa} \quad C^\theta = 1000 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

三、平衡常数的计算  $\Delta_r G_m^\theta = -RT \ln K^\theta \quad K^\theta = \exp \left( -\frac{\Delta_r G_m^\theta}{RT} \right)$

#### 四、标准摩尔反应吉氏函数变 $\Delta_r G_m^\theta$ 的计算

方法 1、 $\Delta_r G_m^\theta = \sum (\nu_B \Delta_f G_m^\theta)$  (基础数据—— $\Delta_f G_m^\theta$ )

方法 2、 $\Delta_r G_m^\theta = \Delta_r H_m^\theta - T \Delta_r S_m^\theta$  (基础数据—— $\Delta_f H_m^\theta$ 、 $S_m^\theta$ )

方法 3、由相关反应进行代数计算。

#### 五、平衡计算——平衡转化率 $\alpha$ 、平衡组成 $n_{\text{平}}(x_{\text{平}})$ 的计算

常用公式： $K^\theta = \frac{(p_G / p^\theta)^g (p_H / P^\theta)^h}{(p_A / p_\theta)^a (p_B / p^\theta)^b} = \prod \left( \frac{p_B}{p^\theta} \right)^{\nu_B}$

$$K^\theta = K_C^\theta (C^\theta RT / p^\theta)^{\Sigma \nu_B} = K_y (p / p^\theta)^{\Sigma \nu_B} = K_n (p / p^\theta \sum n_B)^{\Sigma \nu_B}$$

## 六、不同温度时平衡常数的计算

常用公式  $\ln \frac{K_2^\theta}{K_1^\theta} = -\frac{\Delta_r H_m^\theta}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$

$$\ln K^\theta = -\frac{\Delta_r H_m^\theta}{R} \frac{1}{T} + C$$

$$\lg K^\theta = -\frac{A}{T} + B$$

## 七、 $K^\theta$ 、 $\Delta_r G_m^\theta$ 、 $\Delta_r H_m^\theta$ 、 $\Delta_r S_m^\theta$ 与反应温度 $T$ 之间的关系

要求掌握：已知一个关系式求另外的关系式。

常用公式： $\Delta_r G_m^\theta = -RT \ln K^\theta$

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

$$\Delta_r G_m = \Delta_r H_m + T \left( \frac{\partial \Delta_r G_m}{\partial T} \right)_{p,n}$$

$$\left( \frac{\partial \Delta_r G_m}{\partial T} \right)_{p,n} = -\Delta_r S_m$$

## 八、平衡移动的影响因素

1、温度因素： $\frac{d \ln K^\theta}{dT} = \frac{\Delta_r H_m^\theta}{RT^2}$

吸热反应， $\Delta_r H_m^\theta > 0$ ，随着  $T$  的升高， $K^\theta$  增大；

放热反应， $\Delta_r H_m^\theta < 0$ ，随着  $T$  的升高， $K^\theta$  减小；

既不放热也不吸热， $\Delta_r H_m^\theta = 0$ ，温度对平衡没有影响。

2、压力因素： $K^\theta = K_y (p / p^\theta)^{\sum \nu_B}$

温度不变， $K^\theta = \text{常数}$ ，则有  $K_y (p / p^\theta)^{\sum \nu_B} = \text{常数}$

$\sum \nu_B > 0$  时， $p$  增大， $K_y$  减小，平衡左移；

$\sum \nu_B < 0$  时， $p$  增大， $K_y$  增大，平衡右移；

$\sum \nu_B = 0$  时， $p$  改变不影响平衡的移动，即  $K^\theta = K_y$ 。

3、惰性组分的影响  $K^\theta = K_n (p / p^\theta)^{\sum \nu_B}$

加入惰性组分， $\sum n_B$  增大；

温度不变， $K^\theta = \text{常数}$ ，则有  $K_n \left( \frac{p}{p^\theta \sum n_B} \right)^{\sum \nu_B} = \text{常数}$ ；

$\sum \nu_B > 0$  时， $\sum n_B$  增大， $K_n$  增大，平衡右移；

$\sum \nu_B < 0$  时， $\sum n_B$  增大， $K_n$  减小，平衡左移；

$\sum \nu_B = 0$  时，加入惰性组分不影响平衡的移动，即  $K^\theta = K_n$ 。

本章课后作业：

教材 p. 223-225 (3、4、9、12、16、17); p.148 (40)

## 第七章 电化学 内 容 摘 要

### 一、电解质溶液

1、法拉弟定律:  $Q = zF\xi$  或  $m = \frac{M}{zF}It$  ( $F=96485$  库仑/摩尔)

用途: (1)计算电解一定量的物质, 电极上所需通过的电量;

(2)计算通过一定的电量, 在电极上参加反应的物质的量。

### 2、电解质溶液的导电性质

(1)电导  $G$ :  $G = 1/R$  单位: S 或  $\Omega^{-1}$

(2)电导率(比电导)  $\kappa$ :  $\kappa = G \cdot l/A$  单位:  $S \cdot m^{-1}$

(3)摩尔电导率  $\Lambda_m$  与  $\kappa$  的关系:  $\Lambda_m = \kappa/C$  单位:  $S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$

3、(科尔劳施)离子独立运动定律:  $\Lambda_m^\infty = \nu_+ \Lambda_{m,+}^\infty + \nu_- \Lambda_{m,-}^\infty$

4、离子活度、活度因子与溶液浓度的关系:  $a_\pm = \gamma_\pm b_\pm / b_\pm^\theta$

其中  $a_\pm = (a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu}}$ ;  $\gamma_\pm = (\gamma_+^{\nu_+} \gamma_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu}}$ ;  $b_\pm = (b_+^{\nu_+} b_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu}}$ ;  $\nu = \nu_+ + \nu_-$

(理清各符号的含义)

### 二、可逆电极过程(原电池)

1、原电池各电极性质: 正极——阴极, 电极反应——还原反应;

负极——阳极, 电极反应——氧化反应。

2、可逆电池的条件: (1)充、放电反应互为可逆;

(2)能量转换可逆, 电流无限小。

重要的可逆电池——韦斯顿标准电池(掌握电池图示及电池反应)

3、可逆电动势的计算:  $E = E^\theta - \frac{RT}{zF} \ln J$   $J = \prod (p_i / p_i^\theta)^{\nu_i}$

$J = \prod (\tilde{p}_i / p_i^\theta)^{\nu_i}$

$J = \prod (a_i)^{\nu_i}$

离子和气体共存时, 离子用活度, 气体用分压; 纯液体纯固体的活度  $a=1$ 。

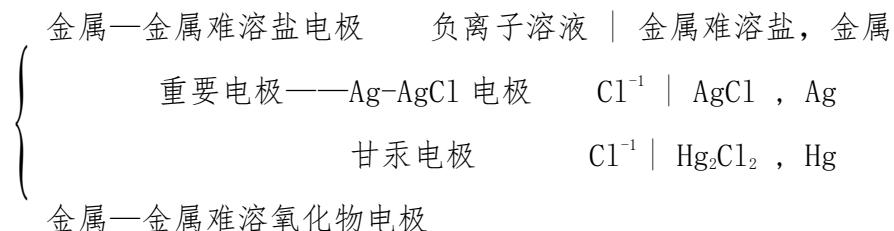
$$E = E_+ - E_- \quad E^\theta = E_+^\theta - E_-^\theta$$
$$E_{+(-)} = E_{+(-)}^\theta + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{氧化态}}^b}{a_{\text{还原态}}^r} \quad (\text{b 氧化态} + ze = r \text{ 还原态})$$

### 4、各类可逆电极的特点及书写通式:

(1)第一类电极——电极浸在与电极材料具有相同离子的溶液中



(2) 第二类电极——以金属与该金属难溶盐(或难溶氧化物)为电极, 电解质溶液中含有该难溶盐相同负离子



(3) 氧化还原电极——电极材料为惰性金属, 参加电极反应的物质处于同一溶液中。

(提醒: 要掌握各类可逆电极的图示符号, 写出相应的电极反应, 用能斯特方程计算其电极电势, 了解重要电极的主要用途)

5、电池反应的热力学计算 ( $\Delta_m H$ 、 $\Delta_m S$ 、 $\Delta_m G$ 、 $K^\circ$ ) 公式:

$$\Delta_r G_m = -zFE \quad (\text{热力学标准状态下: } \Delta_r G_m^\theta = -zFE^\theta)$$

$$\Delta_r S_m = -(\partial \Delta_r G_m / \partial T)_p = zF(\partial E / \partial T)_p$$

$$\Delta_r H_m = \Delta_r G_m + T\Delta_r S_m$$

$$Q_r = T\Delta_r S_m = zFT(\partial E / \partial T)_p$$

$$E^\theta = \frac{RT}{zF} \ln K^\theta$$

6、原电池的设计——由电池反应写出电池图示, 步骤如下:

(1)写出两个电极反应;

(2)从三类可逆电极中选择与电极反应相对应的电极;

(3)根据电池图示的书写规则写出图示。

### 三、不可逆电极过程(电解池)

1、分解电压 ( $E_{\text{分解}}$ ) ——使电解连续进行的最低外加电压。

理论上  $E_{\text{分解}} = E_{\text{反}}$

实际情况  $E_{\text{分解}} > E_{\text{反}}$

2、极化作用及其分析:

极化作用是导致  $E_{\text{分解}}$  与  $E_{\text{反}}$  不相等的主要原因, 浓差极化和电化学极化产

生

的结果都使正极电势更正，负极电势更负。

$$E_{\text{分解}} - E_{\text{反}} = \eta \text{ (超电压)}$$

$$\eta = \eta_{\text{阳}} + \eta_{\text{阴}} \quad \eta_{\text{阳}} \text{—阳极超电势; } \eta_{\text{阴}} \text{—阴极超电势}$$

3、电解池极化电极电势的计算与应用：

$$E_{\text{阳}} = E_{+} + \eta_{\text{阳}} \quad E_{\text{阴}} = E_{-} - \eta_{\text{阴}}$$

$$E_{\text{分解}} = E_{\text{阳}} - E_{\text{阴}}$$

应用——阳极（正极）极化电势小的物质优先反应（优先析出）；

阴极（负极）极化电势大的物质优先反应（优先析出）。

本章课后作业：

教材 p. 355-359 (1、5、7、13、14、16、17、22、24、25、28、29)

# 第十章 界面现象

## 内容摘要

### 一、基本概念

1、比表面  $a_s = \frac{A_s}{m}$  ( $\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ )

2、表面张力、比表面功、比表面吉氏函数（符号相同，数值相等，单位相同，意义不同）

表面张力  $\gamma$  ——引起液面表面收缩的单位长度上的力。 $(\text{N} \cdot \text{m}^{-1})$

比表面功  $\gamma$  ——使液体增加单位表面时环境所需作的可逆功。 $(\text{J} \cdot \text{m}^{-2})$

比表面吉氏函数  $\gamma$  ——系统增加单位面积时所增加的吉布斯函数。 $(\text{J} \cdot \text{m}^{-2})$

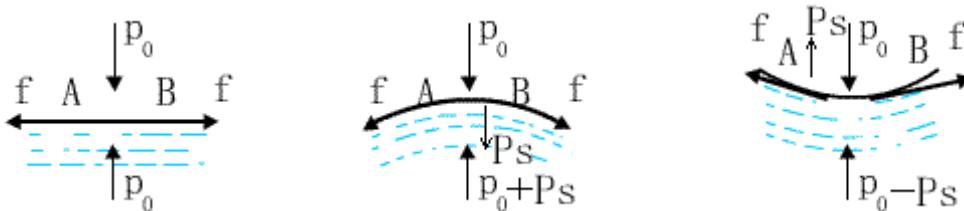
几乎所有物质都有  $\gamma > 0$ , 而  $\gamma = dG / dA_s$ , 根据吉氏函数判据:

$$\left\{ \begin{array}{l} dA_s < 0, dG < 0, \text{ 面积缩小过程自发进行;} \\ dA_s > 0, dG > 0, \text{ 面积增大过程反自发进行。} \end{array} \right.$$

### 3、弯曲液面的附加压力和拉普拉斯方程

附加压力——

由于表面张力的作用，在弯曲表面上的液体或气体与在平面下情况不同，



设在液面上有一小面积 AB, 沿 AB 的四周, AB 以外的表面对 AB 面有表面张力作用, 力的方向沿周界处与表面相切, 若液面是水平的, 则表面张力  $\gamma$  也是水平的, 当平衡时, 沿周界的表面张力互相抵消, 此时液体表面内外的压力相等, 而且等于表面上的外压  $P_0$ 。

若液面是弯曲的, 则沿 AB 的周界上的表面张力  $\gamma$  不是水平的, 平衡时, 表面张力将有一合力(附加压力), 当液面为凸形时, 附加压力指向液体内部, 当液面为凹形时, 附加压力指向液体外部。

拉普拉斯方程——

$$\Delta p = 2\gamma/r \quad (\text{适用于气体中的小液滴和液体中的小气泡})$$

$$\Delta p = 4\gamma/r \quad (\text{适用于空气中的小气泡})$$

$\Delta p$  (图中  $P_s$ ) 为附加压力;  $\gamma$  为表面张力;  $r$  为曲率半径。

5、常见的亚稳状态: 过饱和蒸气、过热液体、过冷液体、过饱和溶液。

二、拉普拉斯方程的应用——最大泡压法测液体表面张力的原理。

三、开尔文公式——微小液滴的饱和蒸气压:  $RT \ln \frac{p_r}{p} = \frac{2\gamma M}{\rho r} = \frac{2\gamma V_m}{r}$

应用开尔文公式解释下列现象：

- 1) 微小液滴的饱和蒸气压
- 2) 晶体颗粒的溶解度
- 3) 一系列过饱和现象（亚稳状态）

#### 四、固体表面

##### 1、物理吸附与化学吸附

吸附的原因：固体表面存在表面张力，但固体不具有流动性，无法以缩小表面积来降低自身能量，而是吸附气体或液体分子，使之覆盖表面，从而达到降低能量的目的。

吸附的本质：固体表面分子对气体分子产生作用力。根据作用力的性质，吸附分为“物理吸附”和“化学吸附”。

特征	物理吸附	化学吸附
吸附力 (作用力)	范德华力 较小，相当于使分子凝结为液体的 力)	化学键力 (气体分子在固体表面进行反 应)
吸附分子层	单分子层或多分子层 (被吸附的分子存在范德华力)	单分子层 (也有可能此后出现物理吸附)
选择性	无选择性	有选择性 (指定固体只对某些气体产生吸 附)
热效应	较小 (通常<40KJ · mol <sup>-1</sup> )	较大 (通常 40~400KJ · mol <sup>-1</sup> )
吸附速度	吸附、解吸较快，易达平衡	较慢达到平衡

##### 2、等温吸附 (只要求掌握固体对气体的吸附)

###### 1) 基本术语

- 吸附剂与吸附质：固体——吸附剂  
                          气体——吸附质
- 吸附平衡：一定温度与压力下，吸附速度 = 解吸速度。
- 平衡吸附量 (吸附量)：达吸附平衡时，单位质量吸附剂所吸附的气体的量。  
$$(\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ 或 } \text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1})$$
- 吸附等温线：在恒温条件下，描述吸附量与吸附质平衡分压之间关系的曲线。

5 种类型常见 (教材第 167 页)

###### 2) 弗罗因德利希公式——吸附经验式 (适用于中压情况)

$$V^a = kp^n \quad k, n \text{ —— 经验常数, 由实验测定。}$$

上式取对数： $\lg V^a = n \lg p + \lg k$  在一系列平衡分压下，可测得相对应的平衡吸附量，以  $\lg V^a$  对  $\lg p$  作图，得到一直线，斜率即为  $n$ ，由截距求得  $k$ 。

###### 3) 朗缪尔吸附等温式 (与教材第 167 页第一种类型的等温线吻合)

基本假设：

吸附是单分子层的；

被吸附的分子之间无作用力；

表面是均匀的；

吸附达动态平衡。

表达式一：  $\theta = \frac{bp}{1+bp}$  b — 吸附系数。

覆盖率—— $\theta = (\text{已被吸附质覆盖的固体表面积}) / (\text{固体总的表面积})$

平衡时，对应覆盖率为 $\theta$ 时的吸附量为 $V^a$ ；

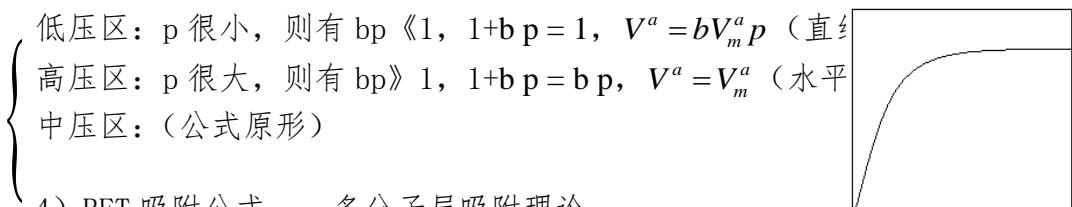
$\theta \rightarrow 1$  时，吸附量 $\rightarrow$ 饱和值 $V_m^a$ （饱和吸附量）

即  $\theta = V^a / V_m^a$

表达式二：  $V^a = V_m^a \frac{bp}{1+bp}$  或  $\frac{1}{V^a} = \frac{1}{V_m^a b} \cdot \frac{1}{p} + \frac{1}{V_m^a}$  (直线方程)

$V_m^a$  和 b 均为常数，可以由直线方程的斜率和截距计算得到。

朗缪尔吸附等温式讨论：(第一类等温线)



4) BET 吸附公式——多分子层吸附理论

$$\frac{V^a}{V_m^a} = \frac{c(p/p^*)}{(1-p/p^*)(1+(c-1)p/p^*)}$$

常数：c —— 与吸附过程热效应有关的常数；

$V_m^a$  —— 单层吸附饱和时的吸附质(气体)体积。

C 和  $V_m^a$  的求取：①将上式改写成直线方程  $\frac{p}{V^a(p^*-p)} = \frac{1}{V_m^a} + \frac{c-1}{cV_m^a} \frac{p}{p^*}$

②斜率  $= \frac{c-1}{cV_m^a}$  , 截距  $= \frac{1}{V_m^a}$  , 联立求出 C 和  $V_m^a$ 。

③  $V_m^a = 1 / (\text{斜率} + \text{截距})$

本章课后作业：

教材 p. 503–505 (2、6、9、10、15)

## 第十一章 化学动力学

### 内容摘要

#### 一、化学反应速率的表示

1、定义式  $v = \frac{dC_B}{v_B dt}$  速率 v 的量纲——[浓度][时间]<sup>-1</sup>

2、用反应物或生成物描述的反应速率之间的关系

对于反应  $aA + bB = yY + zZ$

$$v = -\frac{1}{a} \frac{dC_A}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{dC_B}{dt} = \frac{1}{y} \frac{dC_Y}{dt} = \frac{1}{z} \frac{dC_Z}{dt}$$

#### 二、化学反应速率方程（动力学方程）

1、通式  $-\frac{dC_A}{dt} = k C_A^\alpha C_B^\beta$  k ——速率常数  
 $n = \alpha + \beta$  ——反应级数

#### 2、速率方程的确定

{ 基元反应——应用质量作用定律 直接写出，且反应级数=反应分子数  
非基元反应——由实验测定

#### 三、各级反应速率方程及特征（结合 p. 523 表 11.2.1 进行复习）

##### 1、零级反应

微分式  $-\frac{dC_A}{dt} = k_0$

积分式 ①  $C_A - C_{A,0} = -k_0 t$

②  $C_{A,0} \alpha = k_0 t$

特征 ①  $k_0$  的单位：[浓度][时间]<sup>-1</sup>；

② 直线关系： $C_A = -k_0 t + C_{A,0}$  (斜率 $-k_0$ ，截距  $C_{A,0}$ )

③ 半衰期： $t_{\frac{1}{2}} = \frac{C_{A,0}}{2k_0}$

##### 2、一级反应

微分式  $-\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A$

积分式 ①  $\ln \frac{C_A}{C_{A,0}} = -k_1 t$

②  $\ln(1 - \alpha) = -k_1 t$

特征 ①  $k_1$  的单位：[时间]<sup>-1</sup>；

② 直线关系： $\ln C_A = -k_1 t + \ln C_{A,0}$  (斜率 $-k_1$ ，截距  $\ln C_{A,0}$ )

③ 半衰期： $t_{\frac{1}{2}} = \frac{0.693}{k_1}$

### 3、二级反应

微分式  $-\frac{dC_A}{dt} = k_2 C_A^2$

积分式 ①  $\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A,0}} = k_2 t$

②  $\frac{\alpha}{C_{A,0}(1-\alpha)} = k_2 t$

特征 ①  $k_2$  的单位: [浓度]<sup>-1</sup>[时间]<sup>-1</sup>;

② 直线关系:  $\frac{1}{C_A} = k_2 t + \frac{1}{C_{A,0}}$  (斜率  $k_2$ , 截距  $\frac{1}{C_{A,0}}$ )

③ 半衰期:  $t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{k_2 C_{A,0}}$

### 4、一级反应、二级反应速率方程的建立(试差法、半衰期法)

#### 四、温度对反应速率的影响

1、范特霍夫规则  $\frac{k_{T+10}}{k_T} = 2 \square 4$

#### 2、阿累尼乌斯方程

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

不定积分式  $\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \quad \left( \ln k = \frac{A}{T} + B \right)$

定积分式  $\ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = -\frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$

指数式  $k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$

#### 3、结论:

- ① 同温度时, 活化能小的反应, 速率常数大;
- ② 活化能大的反应对温度更敏感。

#### 4、可逆反应活化能与恒容反应热的关系

#### 五、典型复合反应总速率的确定

1、反应独立共存原理: 某一基元反应的速率常数以及服从的基本动力学规律不因其它基元反应的存在与否而受影响。

2、对行反应——正向和逆向同时进行, 且速率均不能忽略的反应。

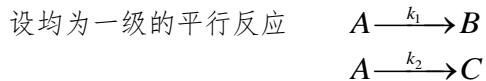


其特点为: ① 总速率=正反应速率-逆反应速率

② 正逆反应达平衡时, 正反应速率=逆反应速率

③ 该反应的基本特征符合简单一级反应的特征。

3、平行反应——一种或多种反应物能同时平行的进行不同的独立的反应。



其特点为：①A 物质的总消耗速率=Σ 各反应速率。

②该反应的基本特征符合简单一级反应的特征。

③级数相等的平行反应，产物浓度之比等于速率常数之比，即  $\frac{C_B}{C_C} = \frac{k_1}{k_2}$ 。

4、连串反应——前一步的生成物是下一步的反应物，如此连续进行的反应。

设均为一级的平行反应  $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$

其特点为：①B 生成的净速率=A 的消耗速率-B 的消耗速率。

②连串反应的总速率取决于速率常数最小的步骤，即这个最慢的基元反应就是整个反应的速率控制步骤。

本章课后推荐作业：

教材 p. 602-607 (1、3、4、6、11、13、17、25、32、34)