

## 目录

第一章 气体.....	( 1 )
第二章 热力学第一定律.....	( 3 )
第三章 热力学第二定律.....	( 5 )
第四章 多组分系统热力学及其在溶液中的应用.....	( 8 )
第五章 相平衡.....	( 11 )
第六章 化学平衡.....	( 13 )
第七章 统计热力学基础.....	( 15 )
第八章 电解质溶液.....	( 17 )
第九章 可逆电池的电动势及其应用 .....	( 19 )
第十章 电解与极化.....	( 21 )
第十一章 化学动力学基础 (一) .....	( 22 )
第十二章 化学动力学基础 (二) .....	( 23 )
第十三章 表面物理化学.....	( 25 )
第十四章 胶体分散系统和大分子溶液 .....	( 26 )

# 物理化学知识点归纳

根据傅献彩物理化学第五版总结编写，红色的公式要求重点掌握，蓝色的公式掌握。

## 第一章 气体

### 1. 理想气体状态方程

$$\textcolor{red}{pV = nRT} \quad pV = \frac{m}{M} RT \quad p = \frac{\rho}{M} RT$$

适用于理想气体，近似适用于低压气体。

### 2. 5个经验定律

Boyle-Marriote 定律：等温条件下一定量的气体，体积与压力成反比。  $\textcolor{blue}{p_1V_1 = p_2V_2}$

Charles-Gat-Lussac 定律：等压下一定量的气体，体积与温度成正比。  $\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$

Avogadro 定律：等温等压下，同体积的各种气体所含分子数相同。

Dalton 分压定律：混合气体的总压等于各气体分压之和。  $\textcolor{blue}{p_i = p x_i = \frac{n_i RT}{V}}$

Amagat 分体积定律：在一定的温度压力下，混合气体的体积等于组成该混合气体各组

分的分体积之和。  $\textcolor{blue}{V_i = V x_i = \frac{n_i RT}{p}}$

### 3. 分子运动的速率分布

$\frac{dN_v}{N} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{m}{2kT} \right)^{1.5} v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) dv$  代表分子速率介于  $v \sim (v + dv)$  之间的分子占

总分子数的分数。

$\frac{dN_E}{N} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{1}{kT} \right)^{1.5} E^{1.5} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dE$  代表分子能量介于  $E \sim (E + dE)$  之间的分子占总分子数的分数。

$\frac{N_{E_1 \rightarrow \infty}}{N} = \exp\left(-\frac{E_1}{kT}\right)$  代表能量超过  $E_1$  的分子占总分子数的分数。

$\frac{N_{E_2 \rightarrow \infty}}{N_{E_1 \rightarrow \infty}} = \exp\left(-\frac{E_2 - E_1}{kT}\right)$  代表能量超过  $E_2$  与能量超过  $E_1$  的分子数的比值。

最概然速率： $v_m = \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}}$

平均速率： $\textcolor{red}{v_a = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}}$

$$\text{根均方速率} : u = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

注意： $m$  是一个分子的质量， $M$  是 1 摩尔物质的质量，单位均为：kg。

#### 4. 分子碰撞频率和平均自由程

一个分子移动，其他分子不动，移动着的分子在单位时间内与其他分子相碰撞的次数：

$$z' = v_a \pi d^2 n$$

当其他分子也动时，一个分子在单位时间内与其他分子相碰撞的次数： $z' = \sqrt{2} v_a \pi d^2 n$

单位体积、单位时间内分子的碰撞频率：

$$\text{同种分子} : z = \frac{1}{2} n z' = \frac{\sqrt{2}}{2} \pi d^2 n^2 v_a = 2 n^2 \pi d^2 \sqrt{\frac{RT}{\pi M}}$$

$$\text{不同种分子} : z = \pi d_{AB}^2 \sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu}} n_A n_B$$

#### 5. 隙流定律

$$\frac{v_A}{v_B} = \sqrt{\frac{M_B}{M_A}} \quad \text{分子隙流速率与分子质量的平方根成反比。}$$

#### 6. van der waals 方程

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

$$\text{临界点为} : V_{m,c} = 3b \quad T_c = \frac{8a}{27Rb} \quad p_c = \frac{a}{27b^2}$$

#### 7. van der waals 对比状态方程

$$\left( \pi + \frac{3}{\beta^2} \right) (3\beta - 1) = 8\tau$$

#### 8. 压缩因子

$$Z = \frac{PV_m}{RT} = \frac{pV}{nRT}$$

若  $Z > 1$ ，表明在同温同压下，实际气体的体积大于理想气体的体积，即实际气体难于压缩。若  $Z < 1$ ，则情况相反。先求对比压力和对比温度，查压缩因子图得到压缩因子，再求体积。

## 第二章 热力学第一定律

### 1. 热力学第一定律

热力学第一定律的本质是能量守恒定律，对于封闭系统，其数学表达式为

$$\Delta U = Q + W \quad \text{微小过程变化: } dU = \delta Q + \delta W$$

只作体积功:  $dU = \delta Q - p_e dV$

**理想气体的内能只是温度的函数。**

### 2. 焓和热容

由于大多数化学反应是在等压下进行的，为了方便，定义一个新的函数焓：

$$H = U + pV$$

焓是状态函数，是广度性质，具有能量单位，本身没有物理意义，在等压下没有非体积功的热效应等于焓的改变量。

$$\text{等容热容: } C_V = \frac{\delta Q_V}{dT} = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

$$\text{等压热容: } C_p = \frac{\delta Q_p}{dT} = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

对于理想气体:  $C_p - C_V = nR$

### 3. 理想气体各基本过程中 $W$ 、 $Q$ 、 $\Delta U$ 、 $\Delta H$ 的计算

过程	$W$	$Q$	$\Delta U$	$\Delta H$
自由膨胀	0	0	0	0
等温可逆	$-nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$	$nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$	0	0
等容可逆	0	$\int_{T_1}^{T_2} C_V dT$	$\int_{T_1}^{T_2} C_V dT$	$\int_{T_1}^{T_2} C_p dT$
等压可逆	$-p_e \Delta V$	$Q = \Delta U - W$	$\int_{T_1}^{T_2} C_V dT$	$\int_{T_1}^{T_2} C_p dT$
绝热过程	$\frac{\int_{T_1}^{T_2} C_V dT}{\frac{p_2 V_2 - p_1 V_1}{1-\gamma}}$	0	$\int_{T_1}^{T_2} C_V dT$	$\int_{T_1}^{T_2} C_p dT$
多方过程	$\frac{nR}{1-\delta}(T_2 - T_1)$	$Q = \Delta U - W$	$\int_{T_1}^{T_2} C_V dT$	$\int_{T_1}^{T_2} C_p dT$

#### 4. 焦耳-汤姆逊系数

$$\mu = \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = -\frac{1}{C_p} \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T , \text{ 用于判断气体节流膨胀时的温度变化。}$$

#### 5. 热效应的计算

不做非体积功的等压过程： $Q_p = \Delta H$

不做非体积功的等容过程： $Q_V = \Delta U$

化学反应等压热效应与等容热效应的关系： $Q_p - Q_V = (\Delta n_g)RT$

由标准摩尔生成焓求标准摩尔反应焓变： $\Delta_r H_m^\ominus = \sum_B v_B \Delta_f H_m^\ominus (B)$

由标准摩尔燃烧焓求标准摩尔反应焓变： $\Delta_r H_m^\ominus = - \sum_B v_B \Delta_c H_m^\ominus (B)$

#### 6. 基尔霍夫定律

$$\Delta_r H_m(T_2) = \Delta_r H_m(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_p dT$$

用于计算在其它温度下的反应热。

### 第三章 热力学第二定律

#### 1. 热机效率

$$\eta = \frac{W}{Q_h}$$

可逆热机的效率： $\eta = 1 - \frac{T_c}{T_h}$

Carnot 定理： $\eta_{ir} \leq \eta_r$

#### 2. 热力学第二定律的数学表达式——Clausius 不等式

$$\Delta S_{A \rightarrow B} - \sum_{i=A}^B \frac{\delta Q_i}{T_i} \geq 0, \text{ 判断过程是否可逆。}$$

#### 3. Helmholtz 自由能和 Gibbs 自由能

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

#### 4. 体系变化方向判据

熵判据：对于绝热体系  $dS \geq 0$ ；

Helmholtz 自由能判据：等温等容条件下不做非膨胀功  $dA \leq 0$

Gibbs 自由能判据：等温等压条件下不做非膨胀功  $dG \leq 0$

#### 5. 热力学函数的基本关系式

组成恒定（无相变、无化学变化），不做非体积功的封闭系统的热力学基本方程

热力学基本方程	全微分与系数的关系	Maxwell 关系
$dU = TdS - pdV$	$T = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V, \quad p = -\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T$	$\left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = -\left( \frac{\partial p}{\partial S} \right)_V$
$dH = TdS + Vdp$	$T = \left( \frac{\partial H}{\partial S} \right)_p, \quad V = \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_S$	$\left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = \left( \frac{\partial V}{\partial S} \right)_p$
$dA = -SdT - pdV$	$S = -\left( \frac{\partial A}{\partial T} \right)_V, \quad p = -\left( \frac{\partial A}{\partial V} \right)_T$	$\left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$
$dG = -SdT + Vdp$	$S = -\left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p, \quad V = \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_T$	$\left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = -\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$

表中后面两列要求会推导

#### 6. Gibbs-Helmholtz 方程

$$\left[ \frac{\partial \left( \frac{\Delta G}{T} \right)}{\partial T} \right]_p = -\frac{\Delta H}{T^2}, \quad \left[ \frac{\partial \left( \frac{\Delta A}{T} \right)}{\partial T} \right]_p = -\frac{\Delta U}{T^2}$$

## 7. 一些基本过程的 $\Delta S, \Delta A, \Delta G$ 的计算

### $\Delta S$ 的计算

#### (1) 理想气体单纯 $pVT$ 过程的计算

$$dS = \frac{\delta Q_r}{T} = \frac{dU - \delta W_r}{T} = \frac{nC_{V,m}dT - pdV}{T}$$

积分结果：

$$\Delta S = nC_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$= nC_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{p_1}{p_2}$$

特例：恒温过程： $\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nR \ln \frac{p_1}{p_2}$

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

恒压过程： $\Delta S = nC_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1}$

(2) 恒容过程： $\Delta S = \int \frac{nC_{V,m}}{T} dT$

(3) 恒压过程： $\Delta S = \int \frac{nC_{p,m}}{T} dT$

(4) 相变过程：可逆相变  $\Delta S = \Delta H / T$

(5) 环境过程：认为是恒温的大热源，过程为可逆

$$\Delta S = Q_{\text{环}} / T_{\text{环}} = -Q_{\text{体系}} / T_{\text{环}}$$

(6) 绝对熵的计算：利用热力学第三定律计算的熵为绝对熵，过程通常涉及多个相变过程，是一个综合计算过程。具体看书 126 页。

#### (7) 标准摩尔反应熵的计算

$$\Delta_r S_m^\ominus = \sum_B \nu_B S_m^\ominus$$

### $\Delta G$ 的计算

(1) 平衡相变过程： $\Delta G = 0$

(2) 恒温过程： $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

(3) 非恒温过程： $\Delta G = \Delta H - \Delta(TS) = \Delta H - (T_2S_2 - T_1S_1)$

诀窍：题目若要计算  $\Delta G$ ，一般是恒温过程；若不是恒温，题目必然给出绝对熵。

### $\Delta A$ 的计算

(1) 恒温恒容不做非体积功可逆过程： $\Delta A = 0$

(2) 恒温 :  $\Delta A = \Delta U - T\Delta S = \Delta G - \Delta(pV)$

(3) 非恒温过程 :  $\Delta A = \Delta U - \Delta(TS) = \Delta U - (T_2S_2 - T_1S_1)$

诀窍 : 题目若要计算  $\Delta A$ , 一般是恒温过程; 若不是恒温, 题目必然会给出绝对熵。

## 第四章 多组分系统热力学及其在溶液中的应用

### 1. 溶液组成的表示

物质的量分数(摩尔分数)： $x_B = n_B / n$

质量摩尔浓度： $m_B = n_B / W_A$

物质的量的浓度： $c_B = n_B / V$

质量分数： $\omega_B = W_B / W$

$B$  表示溶质， $A$  表示溶剂，未标明的表示溶液。

### 2. 偏摩尔量

广度性质才有偏摩尔量： $Z_B = \left( \frac{\partial Z}{\partial n_B} \right)_{T,p,n_C}$

集合公式： $Z = \sum_{B=1}^k n_B Z_B$

不同物质相同类型的偏摩尔量之间的关系(Gibbs-Duhem 公式)：

$$\sum_{B=1}^k n_B dZ_B = \sum_{B=1}^k x_B dZ_B = 0$$

同种物质不同偏摩尔量之间的关系，只要将热力学关系式中所有的广度变量用偏摩尔量代替，强度性质不变：

$$H = U + pV \Rightarrow H_B = U_B + pV_B$$

$$A = U - TS \Rightarrow A_B = U_B - TS_B$$

$$G = H - TS \Rightarrow G_B = H_B - TS_B$$

$$\left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V \Rightarrow \left( \frac{\partial G_B}{\partial p} \right)_T = V_B$$

$$\left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S \Rightarrow \left( \frac{\partial G_B}{\partial T} \right)_p = -S_B$$

$$\left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = -\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \Rightarrow \left( \frac{\partial S_B}{\partial p} \right)_{T,n_C} = -\left( \frac{\partial V_B}{\partial T} \right)_{p,n_C}$$

### 3. 化学势

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

#### 4. 多组分体系热力学基本方程

$$dU = TdS - pdV + \sum_B \mu_B dn_B$$

$$dH = TdS + Vdp + \sum_B \mu_B dn_B$$

$$dA = -SdT - pdV + \sum_B \mu_B dn_B$$

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

上述公式适用于没有非体积功的系统。利用二阶偏导数与求导次序无关，可得到化学势随温度、压力、体积、熵的影响。

#### 5. 稀溶液的两个经验定律

$$\text{Raoult 定律} : p_A = p_A^* x_A$$

$$\text{Henry 定律} : p_B = k_x x_B = k_m m_B = k_c c_B$$

#### 6. 化学势的各种表示

$$\text{纯理想气体} : \mu(T, p) = \mu^\ominus(T) + RT \ln(p / p^\ominus)$$

$$\text{纯实际气体} : \mu(T, p) = \mu^\ominus(T) + RT \ln(f / p^\ominus)$$

$$\text{混合理想气体} : \mu_B(T, p) = \mu^\ominus(T) + RT \ln(p_B / p^\ominus) = \mu_B^*(T, p) + RT \ln x_B$$

$$\text{理想溶液} : \mu_B(T, p) = \mu_B^*(T, p) + RT \ln x_B \quad \mu_B^*(T, p) = \mu^\ominus(T) + \int_{p^\ominus}^p V_{B,m} dp$$

$$\text{稀溶液中的溶剂} : \mu_A(T, p) = \mu_A^*(T, p) + RT \ln x_A$$

稀溶液中的溶质：

$$\begin{aligned} \mu_B(T, p) &= \mu_B^*(T, p) + RT \ln x_B \quad \mu_B^*(T, p) = \mu^\ominus(T) + RT \ln(k_x / p^\ominus) \\ &= \mu_B^*(T, p) + RT \ln \frac{m_B}{m^\ominus} \quad \mu_B^*(T, p) = \mu^\ominus(T) + RT \ln(k_m m^\ominus / p^\ominus) \\ &= \mu_B^*(T, p) + RT \ln \frac{c_B}{c^\ominus} \quad \mu_B^*(T, p) = \mu^\ominus(T) + RT \ln(k_c c^\ominus / p^\ominus) \end{aligned}$$

$$\text{非理想溶液的溶剂} : \mu_A(T, p) = \mu_A^*(T, p) + RT \ln a_A \quad a_A = \gamma_A x_A$$

非理想溶液的溶质：

$$\begin{aligned} \mu_B(T, p) &= \mu_B^*(T, p) + RT \ln a_{B,x} \quad a_{B,x} = \gamma_{B,x} x \\ &= \mu_B^*(T, p) + RT \ln a_{B,m} \quad a_{B,m} = \gamma_{B,m} m_B / m^\ominus \\ &= \mu_B^*(T, p) + RT \ln a_{B,c} \quad a_{B,c} = \gamma_{B,c} c_B / c^\ominus \end{aligned}$$

#### 7. 稀溶液的依数性：

$$\text{凝固点降低 : } \Delta T_f = \frac{R(T_f^*)^2}{\Delta_{\text{fus}} H_m(A)} \cdot \frac{n_B}{n_A} = K_f m_B$$

$$\text{沸点升高 : } \Delta T_b = K_b m_B \quad K_b = \frac{R(T_b^*)^2}{\Delta_{\text{vap}} H_m(A)} \cdot M_A$$

$$\text{渗透压 : } \Pi V = n_B RT$$

稀溶液的依数性的用途：确定溶质的浓度，从而测量溶质的分子量，对于浓溶液，测定溶质的活度（上面公式中的浓度用活度代替）

#### 8. 溶液中两个热力学公式

$$\text{Gibbs-Duhem 公式 : 恒温恒压下 } \sum_B n_B d\mu_B = 0$$

$$\text{Duhem-Marfule 公式 : 恒温及总压恒定时 } x_A \left( \frac{\partial \ln p_A}{\partial x_A} \right)_T - x_B \left( \frac{\partial \ln p_B}{\partial x_B} \right)_T = 0$$

$$9. \text{ 分配定律 : } \frac{c_B^\alpha}{c_B^\beta} = k$$

## 第五章 相平衡

### 1. 独立组分数

$$C = S - R - R'$$

$S$  为物种数 ,  $R$  为独立的化学反应数 ,  $R'$  为浓度限制条件 ,  $R'$  包括 : 1. 刚开始无生成物 , 由反应得到的多种生成物在同一相中 2. 最低共熔点或恒沸点溶液中两相的浓度相等 3. 若把离子看成物种 , 溶液为电中性。

### 2. 相律

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

“ 2 ” 是假定外界条件只有温度、压力两个因素可以影响体系的平衡状态 , 如果考虑其他因素 ( 如电场、磁场、重力场等 ) , 当体系中有半透膜隔开时 , 两边的压力不等 , 压力算两个因素。相律为

$$f = C - \Phi + n$$

若限制温度或压力 , 又没有其他因素 , 则条件自由度为 :

$$f^* = C - \Phi + 1$$

相律的应用 :(1) 求自由度 ,(2) 求体系在一定条件下的最多相数。

### 3. 单组份体系相图

单组份体系  $C = 1$  , 依据相律 :

$$f = C - \Phi + 2 = 3 - \Phi$$

自由度最小为 0 , 相数最多为 3 ( 三相点 ); 相数最少为 1 , 自由度最多为 2 ( 面 ), 可用平面图描述单组份体系的相图。两相线的斜率由 Clapeyron 方程确定 :

$$\frac{dp}{dt} = \frac{\Delta H}{T \Delta V}.$$

液体或固体的蒸气压由 Clausius-Clapeyron 确定 :

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta_{\text{vap/sub}} H}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

### 4. 二组分体系相图

二组份体系  $C = 2$  , 依据相律 :

$$f = C - \Phi + 2 = 4 - \Phi$$

自由度最小为 0 , 相数最多为 4 ; 相数最少为 1 , 自由度最多为 3 , 所以其状态图要用立体图表示 , 为了在平面上表示 , 常固定一个变量 , 从而得到立体图的平面截面图 , 常用的有  $p - x$  图、  $T - x$  图。三相线一定是水平线。

### 5. 三组分体系相图

三组份体系  $C = 3$  , 依据相律 :

$$f = C - \Phi + 2 = 5 - \Phi$$

自由度最小为 0 , 相数最多为 5 ; 相数最少为 1 , 自由度最多为 4.为了能在平面上展示三组分体系状态 , 采用固定温度和压力的方法。

## 第六章 化学平衡

### 1. 化学反应等温式

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln Q_f$$

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

### 2. 标准平衡常数

$$K_f^\ominus = \prod_B \left( f_B / p^\ominus \right)^{\nu_B}$$

对于理想气体：

$$K_a^\ominus = K_f^\ominus = K_p^\ominus$$

$$K_p^\ominus = K_p^\ominus (p^\ominus)^{\sum \nu_B}$$

$$K_x^\ominus = K_p^\ominus \left( \frac{p}{p^\ominus} \right)^{-\sum \nu_B}$$

$$K_c^\ominus = K_p^\ominus \left( \frac{RT}{p^\ominus} \right)^{-\sum \nu_B}$$

对于非理想气体：

$$K_p^\ominus = K_\gamma K_p^\ominus$$

### 3. 反应的 Gibbs 自由能变

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

### 4. 等温等压条件下化学反应的方向和平衡判据

$$\Delta_r G_m = \sum_B \nu_B \mu_B < 0, \text{ 化学反应自发正向进行} ;$$

$$\Delta_r G_m = \sum_B \nu_B \mu_B = 0, \text{ 化学反应达到平衡} ;$$

$$\Delta_r G_m = \sum_B \nu_B \mu_B > 0, \text{ 化学反应自发逆向进行。}$$

### 5. 温度对化学反应的影响

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

由此可见，对于吸热反应， $\Delta_r H_m^\ominus > 0$ ， $\frac{d \ln K^\ominus}{dT} > 0$ ，即  $K^\ominus$  随温度的升高而增大，升高

温度对正向反应有利；同理，对于放热反应，升高温度对正向反应不利。

#### 6. 压力对化学平衡的影响

$$\left( \frac{\partial \ln K_x}{\partial p} \right)_p = \frac{\Delta V_m^*}{RT}$$

等温下， $K_p$  和  $K_c$  均与压力无关，但  $K_x$  随压力而变化，这就是平衡点随压力而移动，当

$\sum_B v_B > 0$  时，加压反应左移。

#### 7. 惰性气体对化学平衡的影响

当体积一定时，通入惰性气体化学平衡不移动。当总压一定时，对  $\sum_B v_B > 0$  的反应，

通入惰性气体，反应向右移动；反之，对  $\sum_B v_B < 0$  的反应，通入惰性气体，反应向左移动。

## 第七章 统计热力学基础

### 1. 最概然分布

热力学概率最大的分布称为最概然分布。

### 2. 统计热力学基本假设

对于  $(U, V, N)$  确定的系统即宏观状态一定的系统来说，任何一个可能出现的微观状态都有相同的数学概率。若系统的总微观状态数为  $\Omega$ ，则其中每一个微观状态出现的概率均为  $p = \frac{1}{\Omega}$ 。若某种分布的微观状态数为  $\Omega_x$ ，则这种分布的概率为  $p = \frac{\Omega_x}{\Omega}$

### 3. Boltzmann 公式

$$S = k \ln \Omega$$

### 4. Boltzmann 统计

$$\text{最概然分布 } N_i^* = N \frac{g_i e^{-\varepsilon_i/kT}}{\sum_j g_j e^{-\varepsilon_j/kT}}$$

### 5. 配分函数

$$\text{配分函数的定义} : q = \sum_i g_i e^{-\varepsilon_i/kT}$$

$$\text{配分函数的析因子性质} : q = q_t \cdot q_r \cdot q_v \cdot q_e \cdot q_n$$

配分函数与热力学函数的关系：

$$A = -kT \ln q^N \quad (\text{定位})$$

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

$$S = k \ln q^N + NkT \left( \frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_{V,N} \quad (\text{定位})$$

$$S = k \ln \frac{q^N}{N!} + NkT \left( \frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_{V,N} \quad (\text{非定位})$$

$$G = kT \ln q^N + NkTV \left( \frac{\partial \ln q}{\partial V} \right)_{T,N} \quad (\text{定位})$$

$$G = kT \ln \frac{q^N}{N!} + NkTV \left( \frac{\partial \ln q}{\partial V} \right)_{T,N} \quad (\text{非定位})$$

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

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

$$p = NkT \left( \frac{\partial \ln q}{\partial V} \right)_{T,N}$$

$$C_V = \frac{\partial}{\partial T} \left[ NkT^2 \left( \frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_{V,N} \right]_V$$

6. Bose-Einstein 统计 :  $N_i = \frac{g_i}{e^{-\alpha - \beta \varepsilon_i} - 1}$

7. Fermi-Dirac 统计 :  $N_i = \frac{g_i}{e^{-\alpha - \beta \varepsilon_i} + 1}$

## 第八章 电解质溶液

1. 法拉第定律

$$Q = znF$$

2. 离子的迁移数

$$t_i = \frac{Q_i}{Q} = \frac{n_i z_i r_i}{\sum_j n_j z_j r_j}$$

$$\sum t_i = \sum t_+ + \sum t_- = 1$$

3. 电导

物质导电能力可用电阻  $R$  (单位为欧姆, 用 $\Omega$ 表示) 或电导  $G$  来表示, 电导是电阻的倒数, 单位为用西门子, 用  $S$  或  $\Omega^{-1}$  表示。  $G = \frac{1}{R} = \kappa \frac{A}{l}$

4. 电导率

指长  $1m$ , 截面积为  $1m^2$  的导体的电导, 单位为  $S \cdot m^{-1}$ 。

5. 摩尔电导率

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

6. 科尔劳乌施经验式

$$\text{强电解质的稀溶液的摩尔电导: } \Lambda_m = \Lambda_m^\circ (1 - \beta \sqrt{c})$$

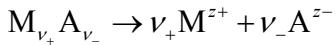
7. 离子独立运动定律

$$\Lambda_m^\circ = \nu_+ \lambda_{m,+}^\circ + \nu_- \lambda_{m,-}^\circ$$

用于求弱电解质的电离度和电离常数和难溶电解质的活度积。

8. 强电解质溶液

对于任意价型的强电解质有:



$$\mu_B = \mu_B^\ominus(T) + RT \ln a_B$$

$$\mu_B = \nu_+ \mu_+ + \nu_- \mu_-$$

$$\mu_B^\ominus = \nu_+ \mu_+^\ominus + \nu_- \mu_-^\ominus$$

$$\mu_+ = \mu_+^\ominus(T) + RT \ln a_+$$

$$\mu_- = \mu_-^\ominus(T) + RT \ln a_-$$

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

$$a_{\pm} = \left( a_+^{\nu_+} \cdot a_-^{\nu_-} \right)^{1/\nu}$$

$$\gamma_{\pm} = \left( \gamma_+^{\nu_+} \cdot \gamma_-^{\nu_-} \right)^{1/\nu}$$

$$m_{\pm} = \left( m_+^{\nu_+} \cdot m_-^{\nu_-} \right)^{1/\nu}$$

9. 离子强度

$$I = \sum_i \frac{1}{2} m_i z_i^2$$

10. 德拜-休克尔极限定律

$$\lg \gamma_{\pm} = -A |z_+ z_-| \sqrt{I}$$

## 第九章 可逆电池的电动势及其应用

### 1. 可逆电池

可逆电池必须满足下面两个条件：

- (1) 电极上的化学反应在电极充电与放电时互为逆反应；
- (2) 可逆电池工作时，不论是充电或放电，所通过的电流必须微小，此时电池可在接近平衡态下工作。

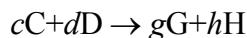
### 2. 可逆电池的类型

构成可逆电池的电极必须是可逆电极，可逆电极主要有以下三种类型：

- (1) 第一类电极：由金属浸在有该金属离子的溶液中构成，包括气体电极等；
- (2) 第二类电极：由金属表面覆盖一薄层该金属的难溶盐或金属氧化物，然后浸在含有该难溶盐的负离子的溶液中构成；
- (3) 第三类电极：由惰性金属插入含有某种元素不同氧化态的溶液中构成。

### 3. Nernst 方程

若电池总反应写成一般式为：



则

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_G^g a_H^h}{a_C^c a_D^d} = E^\ominus - \frac{RT}{zF} \ln \prod_B a_B^{v_B}$$

### 4. 反应的平衡常数与标准电动势的关系

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

### 5. 反应的 $\Delta_f H$ ， $\Delta_f S$ 和 $Q_f$

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

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

$$Q_f = T\Delta_f S_m = zFT \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$$

### 6. 电极电势

$$\varphi = \varphi^\ominus - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{还原态}}}{a_{\text{氧化态}}}$$

### 7. 电动势测定的应用

- (1) 从实验测定可逆电池的  $E$ 、 $E^\ominus$  和  $\left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$  等值，计算热力学函数的改变量

$\Delta_r G_m$ 、 $\Delta_r G_m^\ominus$ 、 $\Delta_r H_m$ 、 $\Delta_r S_m$  及可逆热效应  $Q_r$ 。

(2) 求化学反应的平衡常数。

(3) 求难溶盐的活度积  $K_{sp}$

(4) 求电解质溶液的平均活度系数  $\gamma_\pm$  和电极的  $\varphi^\ominus$  值。

(5) 利用玻璃电极测溶液的 pH 值。

## 第十章 电解与极化

### 1. 电解

若外加一电压在一个电池上，逐渐增加电压直至使电池中的化学反应逆转，这就是电解。

### 2. 分解电压

使某种电解质开始进行分解反应所必须的最小电压称为分解电压。

因为电解常在不可逆的情况下进行，即所用的电压大于自发电池的电动势，故实际分解电压常超过可逆的电动势，可用下式表示：

$$E_{\text{分解}} = E_{\text{可逆}} + \Delta E_{\text{不可逆}} + IR$$

$$\Delta E_{\text{不可逆}} = \eta_{\text{阳}} + \eta_{\text{阴}}$$

### 3. 电极极化

在有电流通过时，电极电势偏离平衡电势的现象称为电极的极化。

### 4. 超电势

在某一电流密度下，电极上的不可逆电势与平衡电势之差的绝对值。分为扩散超电势和电化学超电势。

### 5. 析出电势

$$\varphi_{\text{阳,析出}} = \varphi_{\text{阳,可逆}} + \eta_{\text{阳}}$$

$$\varphi_{\text{阴,析出}} = \varphi_{\text{阴,可逆}} - \eta_{\text{阴}}$$

### 6. Tafel 公式

$$\eta = a + b \ln j$$

## 第十一章 化学动力学基础（一）

### 1. 反应速率

对于任一化学反应  $0 = \sum_B v_B B$ ，反应速率为：

$$r = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{v_B} \frac{d[B]}{dt}$$

### 2. 质量作用定律

对于基元反应  $a A + b B \rightarrow P$ ，反应速率为：

$$r = k[A]^a[B]^b$$

反应级数与反应分子数的区别。

### 3. 简单级数化学反应的速率公式及特点

级数	反映类型		微分式	积分式	半衰期
零级	表面催化反应		$\frac{dx}{dt} = k_0$	$x = k_0 t$	$\frac{a}{2k_0}$
一级	$A \rightarrow P$		$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x)$	$\ln \frac{a}{a-x} = k_1 t$	$\frac{\ln 2}{k_1}$
二级	$A + B \rightarrow P$	$a = b$	$\frac{dx}{dt} = k_2(a-x)^2$	$\frac{x}{a(a-x)} = k_2 t$	$\frac{1}{k_2 a}$
		$a \neq b$	$\frac{dx}{dt} = k_2(a-x)(b-x)$	$\frac{1}{a-b} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} = k_2 t$	无
三级	$A + B + C \rightarrow P$ $(a = b = c)$		$\frac{dx}{dt} = k_3(a-x)^3$	$\frac{1}{2} \left[ \frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2} \right] = k_3 t$	$\frac{3}{2k_3 a^2}$

### 4. 阿伦尼乌斯经验式

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \text{ 或 } \frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$$

## 第十二章 化学动力学基础(二)

### 1. 碰撞理论

碰撞理论借助于气体分子运动论，把气相中的双分子反应看作是两个分子激烈碰撞的结果。我们学习的是简单碰撞理论，以硬球碰撞为模型，导出宏观反应速率常数的计算公式，故又称为硬球碰撞理论。

### 2. 双分子碰撞频率

假定分子A和B都是硬球，所谓硬球碰撞是指两个想象中的硬球相互接触的结果。设单位体积中A、B分子数分别为 $\frac{N_A}{V}$ 、 $\frac{N_B}{V}$ ，A、B分子的直径分别为 $d_A$ 和 $d_B$ ，当分子碰撞时，分子中心的最小距离为 $d_{AB} = \frac{d_A + d_B}{2}$ ，并令 $\mu = \frac{M_A M_B}{M_A + M_B}$ ， $\mu$ 为摩尔折合质量， $M_A$ 、 $M_B$ 分别为A、B的摩尔质量。

再把单位体积中的分子数换算为物质的量的浓度，即 $[A] = \frac{N_A}{V} \times \frac{1}{L}$ ， $[B] = \frac{N_B}{V} \times \frac{1}{L}$ ，在单位时间单位体积内A、B分子碰撞的总数（即碰撞频率）为：

$$Z_{AB} = \pi d_{AB}^2 L^2 \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}} [A][B]$$

若体系中只有一种分子，则相同分子的碰撞频率为：

$$Z_{AA} = 2\pi d_{AA}^2 L^2 \sqrt{\frac{RT}{\pi M_A}} [A]^2$$

### 3. 有效碰撞分数

$$q = \exp\left(-\frac{E_c}{RT}\right)$$

### 4. 简单碰撞理论计算双分子反应速率常数

$$k_{\text{sc}}(T) = \pi d_{AB}^2 L \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}} \exp\left(-\frac{E_c}{RT}\right)$$

### 5. 实验活化能

$$\text{根据实验活化能的定义：} E_a = RT^2 \frac{d \ln k(T)}{dT}$$

$$\text{将反应速率常数代入得：} E_a = RT^2 \left( \frac{1}{2T} + \frac{E_c}{RT^2} \right) = E_c + \frac{1}{2} RT$$

### 6. 过渡态理论计算速率常数

化学反应要经过一个由反应物分子以一定的构型存在的过渡态，反应物与过渡态之间存在化学平衡，总反应的速率由过渡态转化为产物的速率决定。该理论提供了一种计算反应速

率常数的方法，只要知道分子的某些物性即可计算  $k$ 。

(1) 用统计热力学方法处理的过渡态理论计算速率常数

$$k = \frac{k_B T}{h} \frac{f^\ddagger}{\prod_B f_B} \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right)$$

(2) 过渡态理论的热力学处理方法：

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

实验活化能： $E_a = E_0 + nRT = \Delta_r^\ddagger H_m^\ominus + nRT$

### 7. 单分子反应理论

单分子反应是经过相同分子间的碰撞而得到活化态，获得足够能量的活化分子并不立即分解，它需要一个分子内部能量的传递过程，以便把能量集中到要破裂的键上去，因此在碰撞之后与进行反应之间出现一段停滞时间，此时，活化分子可能进行反应，也可能消活化而再变成普通分子。在浓度不是很稀的情况下，这种活化与消活化之间有一个平衡存在，如果活化分子分解或转化为产物的速率比消活化作用缓慢，则上述平衡基本上可认为不受影响。

### 8. 光化学基本定律

光化学第一定律：只有被分子吸收的光才能引起分子的光化学反应。

光化学第二定律：在初级反应中，一个反应物分子吸收一个光子而被活化。

Beer-Lambert 定律：平行的单色光通过一均匀吸收介质时，未被吸收的透射光强度  $I_t$  与入射光强度  $I_0$  的关系为：

$$I_t = I_0 \exp(-\kappa d c)$$

### 9. 催化剂与催化作用

如果把某种物质加到化学反应体系中，可以改变反应的速率（即反应趋向平衡的速率）而本身在反应前后没有数量上的变化同时也没有化学性质的改变，则该物质称为催化剂，这种作用称为催化作用。当催化剂的作用是加快反应速率时，称为正催化剂；当催化剂的作用减慢反应的速率时，称为负催化剂或阻化剂。

**催化作用是改变反应途径，从而改变活化能而使反应速率改变。催化剂不影响化学平衡。**

## 第十三章 表面物理化学

### 1. 高度分散系统的热力学方程

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_B \mu_B dn_B + \sigma dA , \text{ 利用二阶偏导数与求导次序无关，可知表面张}$$

力受温度、压力的影响。

### 2. 杨氏(Young)方程

$$p_s = \sigma \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$$

对于球形表面  $R_1 = R_2$ ，对于肥皂泡要算两个表面。

### 3. 弯曲液面现象

$$(1) \text{ 附加压力-拉普拉斯 (Laplace) 方程: } p_s = \frac{2\sigma}{R}$$

$$(2) \text{ 毛细现象公式: } h = \frac{2\sigma \cos \theta}{R \rho g}$$

$$(3) \text{ 弯曲液面的饱和蒸气压-开尔文公式: } RT \ln \frac{p_r}{p_0} = \frac{2\sigma M}{R \rho} , \text{ 凹液面的 } R \text{ 取负。但不能}$$

用于求气泡的蒸气压，小气泡的沸点温度的计算：利用 Laplace 方程求附加压力，再利用 Clausius-Clapeyron 方程求沸点温度。

### 4. 吸附现象

$$(1) \text{ 气-固吸附, 兰格谬尔吸附等温式: } \theta = \frac{k_a p}{k_d + k_a p} = \frac{ap}{1+ap} ,$$

$$(2) \text{ 等温吸附经验式-弗罗因德利希 (Freundlich) 等温吸附经验式 } q = kp^{\frac{1}{n}}$$

$$(3) \text{ 溶液表面的吸附 - 吉布斯等温吸附方程: } \Gamma_2 = -\frac{a_2}{RT} \frac{d\sigma}{da_2}$$

## 第十四章 胶体分散系统和大分子溶液

### 1. 胶体系统及其特点

胶体：分散相粒子在某方向上的线度在 1~100 nm 范围的高分散系统称为胶体。对于由金属及难溶于水的卤化物、硫化物或氢氧化物等在水中形成胶体称憎液溶胶（简称为胶体）。憎液溶胶的粒子均是由数目众多的分子构成，存在着很大的相界面，因此憎液溶胶具有高分散性、多相性以及热力学不稳定性的特点。

### 2. 胶体系统的动力学性质

#### （1）布朗运动

体粒子由于受到分散介质分子的不平衡撞击而不断地作不规则地运动，称此运动为布朗运动。其根均方位移  $\bar{x}$  可按下列爱因斯坦 - 布朗位移公式计算

$$\bar{x} = (RTt / 3L\pi r\eta)^{1/2}$$

式中： $t$  为时间， $r$  为粒子半径， $\eta$  为介质的粘度。

#### （2）扩散、沉降及沉降平衡

扩散是指当有浓度梯度存在时，物质粒子（包括胶体粒子）因热运动而发生宏观上的定向位移之现象。

沉降是指胶体粒子因重力作用而发生下沉的现象。

沉降平衡：当胶体粒子的沉降速率与其扩散速率相等时，胶体粒子在介质的浓度随高度形成一定分布并且不随时间而变，这一状态称为胶体粒子处于沉降平衡。其数密度  $C$  与高度  $h$  的关系为

$$\ln(C_2 / C_1) = -(Mg / RT)[\{1 - (\rho_0 / \rho)\}(h_2 - h_1)]$$

式中  $\rho$  及  $\rho_0$  分别为粒子及介质的密度， $M$  为粒子的摩尔质量， $g$  为重力加速度。此式适用于单级分散粒子在重力场中的沉降平衡。

### 3. 光学性质

当将点光源发出的一束可见光照射到胶体系统时，在垂直于入射光的方向上可以观察到一个发亮的光锥，此现象称为 **丁达尔现象**。丁达尔现象产生的原因是胶体粒子大小，小于可见光的波长，而发生光的散射之结果。散射光的强度  $I$

可由下面瑞利公式计算：

$$I = \frac{9\pi^2 V^2 C}{2\lambda^4 l^2} \left( \frac{n^2 - n_0^2}{n^2 + 2n_0^2} \right)^2 (1 + \cos^2 \alpha) I_0$$

式中： $I_0$  及  $\lambda$  表示入射光的强度与波长； $n$  及  $n_0$  分别为分散相及分散介质的折射率； $\alpha$  为散射角，为观测方向与入射光之间的夹角； $V$  为单个分散相粒子的体积； $C$  为分散相的数密度； $l$  为观测者与散射中心的距离。此式适用粒子尺寸小于入射光波长，粒子堪称点光源，而且不导电，还有不考虑粒子的散射光互相不发生干涉。

#### 4. 电学性质

胶体是热力学不稳定系统，其所以能长期存在的重要因素就是胶体粒子本身带电的结果。证明胶体粒子带电的有：电泳、电渗、流动电势和沉降电势等电动现象。电泳与电渗是指在外电场作用下，胶体中分散相与分散介质发生相对运动；流动电势与沉降电势则是当外力场作用于胶体上时，使得分散相与分散介质发生相对移动而产生电势差。产生上述电动现象的原因是因为胶体粒子具双电层结构的缘故。

#### 5. 斯特恩双电层模型

有关胶粒带电的双层模型中以斯特恩双电层模型使用较广。其双电层结构可用下面模型（图 12-1）表示。

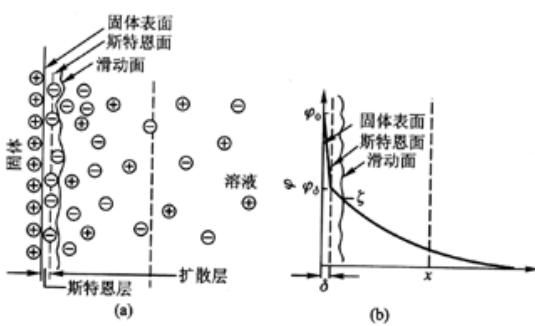


图 12-1

图中： $\varphi_0$  热力学电势：表示固体表面与溶液本体的电势差。 $\varphi_\delta$  斯特恩电势：斯

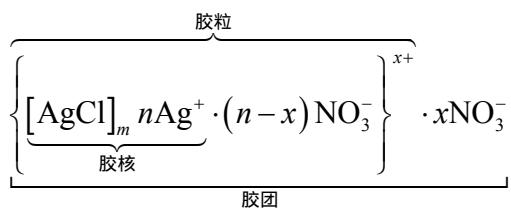
特恩面与溶液本体的电势差。 $\zeta$  电势（流动电势）：当分散相与分散介质发生相对移动时，滑动面与溶液本体的电势差。从电泳速率或电渗速率计算电势的公式如下：

$$\zeta = \frac{\nu \eta}{\epsilon E}$$

式中： $\epsilon$  为介质的介电常数， $\epsilon_0$  为真空介电常数； $\nu$  为电泳速率，单位为  $m \cdot s^{-1}$ ； $E$  为电势梯度，单位为  $V \cdot m^{-1}$ ； $\eta$  为介质的粘度，单位为  $Pa \cdot s$ 。

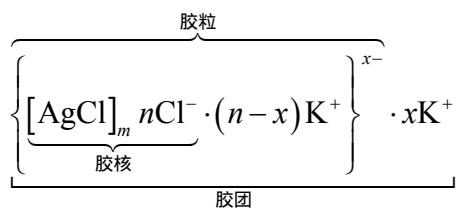
## 6. 胶团结构

根据吸附与斯特恩双电层结构可知，溶胶的胶团结构分为胶核、胶粒及胶团三个层次。以  $AgCl$  溶胶为例，当用  $KCl$  与  $AgNO_3$  制备  $AgCl$  溶胶时，若  $AgNO_3$  是略微过量的，则若干个  $AgCl$  粒子组成的固体微粒优先吸附与其自身有相同元素的离子 ( $Ag^+$ ) 而形成胶核。再按双电层结构分别写出胶粒与胶团部分，即



胶粒带正电荷。

但若制备  $AgCl$  时是采用  $KCl$  稍微过量，则其胶团结构为



胶粒带负电荷。

要求能判断胶粒的电性，能写出胶团的结构。

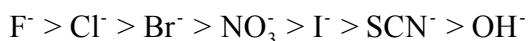
## 7. 溶胶的稳定与聚沉

(1) 溶胶稳定的原因有三：胶体粒子带电、溶剂化作用以及布朗运动。

(2) 聚沉：是指溶胶中胶粒互相聚结变成大颗粒，直到发生沉淀的现象。

导致溶胶聚沉的因素很多，但是电解质加入时溶胶发生聚沉的作用是显著的，为比较不同电解质对溶胶的聚沉作用大小而引进聚沉值，聚沉值是指令溶胶发生明显的聚沉所需之电解质最小浓度。聚沉值的倒数称为聚沉能力。

应指出：起聚沉作用的主要离子是与胶粒带相反电荷的离子（即反离子），反离子价数越高则聚沉值越小。离子价数及个数均相同的不同反离子，其聚沉能力亦不相同，如



## 8. Donnan 平衡和聚电解质溶液的渗透压

$$(1) \text{ 不电离的大分子溶液} \quad \pi_1 = c_2 RT$$

$$(2) \text{ 大分子电解质带有电荷} \quad \pi_2 = (z+1)c_2 RT$$

$$(3) \text{ 有外加电解质时的大分子溶液} \quad \pi_3 = \frac{zc_2^2 + 2c_2c_1 + z^2c_1^2}{zc_2 + 2c_1} RT$$