

期末物理化学知识点归纳

第二章 热力学第一定律

一、热力学基本概念

1. 状态函数

状态函数，是指状态所持有的、描述系统状态的宏观物理量，也称为状态性质或状态变量。系统有确定的状态，状态函数就有定值；系统始、终态确定后，状态函数的改变为定值；系统恢复原来状态，状态函数亦恢复到原值。

2. 热力学平衡态

在指定外界条件下，无论系统与环境是否完全隔离，系统各个相的宏观性质均不随时间发生变化，则称系统处于热力学平衡态。热力学平衡须同时满足平衡（ $\Delta T=0$ ）、力平衡（ $\Delta p=0$ ）、相平衡（ $\Delta \mu=0$ ）和化学平衡（ $\Delta G=0$ ）4个条件。

二、热力学第一定律的数学表达式

1. $\Delta U=Q+W$

$$\text{或 } dU = \delta Q + \delta W = \delta Q - p_{\text{amb}}dV + \delta W'$$

规定系统吸热为正，放热为负。系统得功为正，对环境做功为负。式中 p_{amb} 为环境的压力， W' 为非体积功。上式适用于封闭系统的一切过程。

2. 体积功的定义和计算

系统体积的变化而引起的系统和环境交换的功称为体积功。其定义式

为:

$$\delta W = -p_{\text{amb}} dV$$

(1) 气体向真空膨胀时体积功的计算

$$W = 0$$

(2) 恒外压过程体积功

$$W = p_{\text{amb}} (V_1 - V_2) = -p_{\text{amb}} \Delta V$$

对于理想气体恒压变温过程

$$W = -p \Delta V = -nR \Delta T$$

(3) 可逆过程体积功

$$W_r = \int_{V_1}^{V_2} p dV$$

(4) 理想气体恒温可逆过程体积功

$$W_r = \int_{V_1}^{V_2} p dV = -nRT \ln(V_1/V_2) = -nRT \ln(p_1/p_2)$$

(5) 可逆相变体积功

$$W = -p dV$$

三、恒热容、恒压热，焓

1. 焓的定义式

$$H \stackrel{\text{def}}{=} U + p V$$

2. 焓变

$$(1) \Delta H = \Delta U + \Delta(pV)$$

式中 $\Delta(pV)$ 为 pV 乘积的增量，只有在恒压下 $\Delta(pV) = p(V_2 - V_1)$ 在数值上等于体积功。

$$(2) \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} n C_{p,m} dT$$

此式适用于理想气体单纯 p, V, T 变化的一切过程，或真实气体的恒压变温过程，或纯的液、固态物质压力变化不大的变温过程。

3. 内能变

$$(1) \Delta U = Q_V$$

式中 Q_V 为恒热容。此式适用于封闭系统， $W=0$ 、 $dV=0$ 的过程。

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

式中 $C_{V,m}$ 为摩尔定容热容。此式适用于 n 、 $C_{V,m}$ 恒定，理想气体单纯 p 、 V 、 T 变化的一切过程。

4. 热容

(1) 定义

当一系统由于加给一微小的热容量 δQ 而温度升高 dT 时， $\delta Q/dT$ 这个量即热容。

$$C_p = \delta Q_p / dT = (\partial H / \partial T)_p$$

$$C_V = \delta Q_V / dT = (\partial U / \partial T)_V$$

(2) 摩尔定容热容 $C_{V,m}$

$$C_{V,m} = C_V / n = \left(\frac{\partial U_m}{\partial T} \right)_V \quad (\text{封闭系统, 恒容, } W_{\neq} = 0)$$

(3) 摩尔定压热容 $C_{p,m}$

$$C_{p,m} = \frac{C_p}{n} = \left(\frac{\partial H_m}{\partial T} \right)_p \quad (\text{封闭系统, 恒压, } W_{\neq} = 0)$$

(4) $C_{p,m}$ 与 $C_{V,m}$ 的关系

系统为理想气体，则有 $C_{p,m} - C_{v,m} = R$

系统为凝聚物质，则有 $C_{p,m} - C_{v,m} \approx 0$

(5) 热容与温度的关系，通常可以表示成如下的经验式

$$C_{p,m} = a + bT + cT^2$$

$$\text{或 } C_{p,m} = a + b'T + c'T^{-2}$$

式中 a 、 b 、 c 、 b' 及 c' 对指定气体皆为常数，使用这些公式时，要注意所适用的温度范围。

(6) 平均摩尔定压热容 $\bar{C}_{p,m}$

$$\bar{C}_{p,m} = \int_{T_1}^{T_2} n C_{p,m} dT / (T_2 - T_1)$$

四、理想气体可逆绝热过程方程

$$(T_2 / T_1)^{C_{v,m}} (V_2 / V_1)^R = 1$$

$$(T_2 / T_1)^{C_{p,m}} (p_2 / p_1)^{-R} = 1$$

$$(p_2 / p_1)(V_2 / V_1)^r = 1$$

$$p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma$$

上式 $\gamma = C_{p,m} / C_{v,m}$ ，称为热容比（以前称为绝热指数），以上三式适用于 $C_{v,m}$ 为常数，理想气体可逆绝热过程， p, V, T 的计算。

五、反应进度

$$\xi = \Delta n_B / \nu_B$$

上式适用于反应开始时的反应进度为零的情况， $\Delta n_B = n_B - n_{B,0}$ ， $n_{B,0}$ 为反应前 B 的物质的量。

ν_B 为 B 的反应计算数，其量纲为 1。 ξ 的单位为 mol。

六、热效应的计算

1. 不做非体积功的恒压过程

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

2. 不做非体积功的恒容过程

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

3. 化学反应恒压热效应与恒容热效应关系

$$Q_p - Q_v = (\Delta n)RT$$

4. 由标准摩尔生成焓求标准摩尔反应焓变

$$\Delta_r H_m^\ominus = \sum_B \nu_B \Delta_f H_m^\ominus(B)$$

5 由标准摩尔燃烧焓求标准摩尔反应焓变

$$\Delta_r H_m^\ominus = - \sum_B \nu_B \Delta_c H_m^\ominus(B)$$

6. $\Delta_r H_m$ 与温度的关系

基希霍夫方程的积分形式

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

基希霍夫方程的微分形式

$$d\Delta_r H_m^\ominus = \Delta_r C_{p,m}^\ominus dT = \sum_B \nu_B C_{p,m}^\ominus(B) dT$$

七、体积功

(1) 定义式

$$\partial W = -p_{\text{amb}} dV$$

或
$$W = - \sum p_{\text{amb}} dV$$

(2) $W = -p(V_1 - V_2) = -nR(T_2 - T_1)$ 适用于理想气体恒压过程。

$$(3) \quad W = -p_{a,m}(V_1 - V_2) \quad \text{适用于恒外压过程。}$$

$$(4) \quad W = -\int_{V_1}^{V_2} p dV = -nRT \ln(V_2/V_1) = nRT \ln(p_2/p_1) \quad \text{适用于理想}$$

气体恒温可逆过程。

$$(5) \quad W = \Delta U = nC_{V,m}(T_2 - T_1) \quad \text{适用于}$$

$C_{V,m}$ 为常数的理想气体绝热过程。

典型题示例

1-1 1mol 理想气体于 27℃、101325Pa 状态下受某恒定外压恒温压缩到平衡,再由该状态恒容升温到 97℃,则压力升到 1013.25kPa。求整个过程的 W 、 Q 、 ΔU 及 ΔH 。已知该气体的 $C_{V,m}$ 恒定为 $20.92\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。

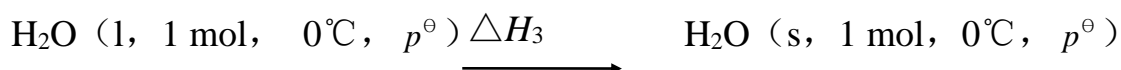
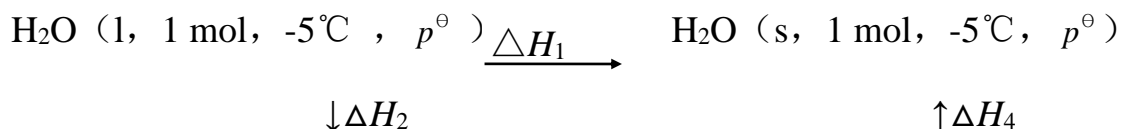
解题思路: 需先利用理想气体状态方程计算有关状态:

$$(T_1=27^\circ\text{C}, p_1=101325\text{Pa}, V_1) \rightarrow (T_2=27^\circ\text{C}, p_2=p_{\text{外}}=?, V_2=?)$$

$$\rightarrow (T_3=97^\circ\text{C}, p_3=1013.25\text{kPa}, V_3=$$

$V_2)$

1-2 水在 -5℃ 的结冰过程为不可逆过程,计算时要利用 0℃ 结冰的可逆相变过程,即



$$\therefore \Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4$$

1-3 在 298.15K 时,使 5.27 克的甲醇(摩尔质量为 32 克)在弹

式量热计中恒容燃烧，放出 119.50kJ 的热量。忽略压力对焓的影响。

(1) 计算甲醇的标准燃烧焓 $\Delta_c H_m^\ominus$ 。

(2) 已知 298.15K 时 $H_2O(l)$ 和 $CO_2(g)$ 的标准摩尔生成焓分别为 $-285.83 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 、 $-393.51 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，计算 $CH_3OH(l)$ 的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 。

(3) 如果甲醇的标准蒸发焓为 $35.27 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，计算 $CH_3OH(g)$ 的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 。

解：(1) 甲醇燃烧反应： $CH_3OH(l) + \frac{3}{2} O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2H_2O(l)$

$$\Delta_c U_m^\ominus = -119.50 \text{ kJ}/(5.27/32) \text{ mol} = -725.62 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned}\Delta_c H_m^\ominus &= \Delta_c U_m^\ominus + \sum \nu_B(g)RT \\ &= (-725.62 - 0.5 \times 8.3145 \times 298.15 \times 10^{-3}) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \\ &= -726.86 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$(2) \Delta_c H_m^\ominus = \Delta_f H_m^\ominus(CO_2) + 2\Delta_f H_m^\ominus(H_2O) - \Delta_f H_m^\ominus[CH_3OH(l)]$$

$$\begin{aligned}\Delta_f H_m^\ominus[CH_3OH(l)] &= \Delta_f H_m^\ominus(CO_2) + 2\Delta_f H_m^\ominus(H_2O) - \Delta_c H_m^\ominus \\ &= [-393.51 + 2 \times (-285.83) - (-726.86)]\end{aligned}$$

$$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$= -238.31 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$(3) CH_3OH(l) \rightarrow CH_3OH(g), \Delta_{\text{vap}} H_m^\ominus = 35.27 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned}\Delta_f H_m^\ominus[CH_3OH(g)] &= \Delta_f H_m^\ominus[CH_3OH(l)] + \Delta_{\text{vap}} H_m^\ominus \\ &= (-238.31 + 35.27) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \\ &= -203.04 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

第三章 热力学第二定律

一、卡诺循环

1. 热机效率

$$\eta = -W/Q_1 = (Q_1 + Q_2)/Q_1 = (T_1 - T_2)/T_1$$

式中 Q_1 和 Q_2 分别为工质在循环过程中从高温热源 T_1 吸收热量和向低温热源 T_2 放出热量这两个过程的可逆热。此式适用于在两个不同的温度之间工作的热机所进行的一切可逆循环。

2. 卡诺循环

所有工作于两个确定温度之间的热机，以可逆热机效率最大。

$$\eta_{lr} \geq \eta_r$$

$$\text{即是 } Q_1/T_1 + Q_2/T_2 \leq 0 \begin{cases} < \text{不可逆循环} \\ = \text{可逆循环} \end{cases}$$

式中 T_1 、 T_2 为高低温热源的温度。可逆时等于系统的温度。

二、热力学第二定律

1. 克劳修斯说法

“不可能把热从低温物体传到高温物体而不产生其他影响。”

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他影响。”

三、熵

1.熵的定义

$$dS \stackrel{def}{=} \delta Q_r/T$$

式中 Q_r 为系统与环境交换的可逆热, T 为可逆热 δQ_r 时系统的温度。

2.克劳修斯不等式

$$dS \begin{cases} = \delta Q/T, & \text{可逆过程} \\ > \delta Q/T, & \text{不可逆过程} \end{cases}$$

3.熵判据

$$\Delta S_{iso} = \Delta S_{sys} + \Delta S_{amb} \begin{cases} > 0, & \text{不可逆} \\ = 0, & \text{可逆} \end{cases}$$

式中 iso、sys 和 amb 分别代表隔离系统、系统和环境。在隔离系统中, 不可逆过程即自发过程。可逆, 即系统内部及系统与环境之间处于平衡态。在隔离系统中, 一切自动进行的过程都是向熵增大的方向进行, 这称为熵增原理。此式只适用于隔离系统。

四、熵变的计算

1.单纯的 PVT 变化

过程中无相变化和化学变化, $W=0$, 可逆。

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q_r}{T} = \int_1^2 \frac{dU + pdV}{T} = \int_1^2 \frac{dH + Vdp}{T}$$

理想气体系统

$$\Delta S = nC_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nC_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1} - nR \ln \frac{p_2}{p_1} = nC_{p,m} \ln \frac{V_2}{V_1} + nC_{V,m}$$

$$\ln \frac{p_2}{p_1}$$

$$\text{恒温 } (T_1=T_2) \quad \Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = -nR \ln \frac{p_2}{p_1}$$

$$\text{恒压 (} p_1=p_2 \text{)} \quad \Delta S = nC_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1} = n C_{p,m} \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\text{恒容 (} V_1=V_2 \text{)} \quad \Delta S = nC_{v,m} \ln \frac{T_2}{T_1} = n C_{v,m} \ln \frac{p_2}{p_1}$$

凝聚相系统

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q_r}{T}$$

$$\text{恒容} \Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_{v,m} dT}{T}$$

$$\text{恒压} \Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_{p,m} dT}{T}$$

$$\text{恒温} \Delta S = \delta Q_r / T$$

2. 相变化

$$\text{可逆变化 } \Delta_a^\beta S = \Delta_a^\beta H / T$$

不可逆相变，通常设计一条要包括可逆相变步骤在内的可逆途径，此可逆途径的热熵才是该不可逆过程的熵变。

3. 环境熵差及隔离系统熵差的计算

$$\Delta S_{\text{amb}} = \int_1^2 \left(\frac{\delta Q_r}{T} \right)_{\text{amb}} = Q_{\text{amb}} / T_{\text{amb}} = - Q_{\text{sys}} / T_{\text{amb}}$$

$$\Delta S_{\text{iso}} = \Delta S_{\text{amb}} + \Delta S_{\text{sys}}$$

4. 化学反应的标准反应熵

$$\Delta_r S_m^\ominus = - \sum_B \nu_B S_m^\ominus(B)$$

若在温度区间 $T_1 \sim T_2$ 内，所有反应物及产物均不发生相变化，则

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

五、热力学第三定律

$$\lim_{T \rightarrow 0K} S_m^* (\text{完美晶体}, T) = 0$$

$$\text{或 } S_m^* (\text{完美晶体}, 0K) = 0$$

上式中符号*代表纯物质。上述两式只适用于完美晶体。

六、亥姆霍兹函数

1. 亥姆霍兹函数定义式

$$A \stackrel{\text{def}}{=} U - TS$$

式中 A 为系统的亥姆霍兹函数，U 为系统的内能；TS 为系统温度与规定熵的乘积。

2. 亥姆霍兹函数判据

$$dA_{T,V} \leq 0 \begin{cases} < \text{自发 (不可逆)} \\ = \text{平衡 (可逆)} \end{cases}$$

在恒温恒容且不涉及非体积功时，才能用 ΔA 判断过程的方向性。若 $\Delta_{T,V} A < 0$ ，则表明在指定的始终态 (T, V 相等) 之间有自动进行的可能性；若 $\Delta_{T,V} A > 0$ ，则表明在指定的始末态之间处于平衡态。

$$3. \Delta A_T = W_r$$

恒温可逆过程，系统的亥姆霍兹函数变化等于此过程的可逆功 W_r 。

七、吉布斯 (Gibbs) 函数

1. 吉布斯 (Gibbs) 函数的定义式

$$G \stackrel{\text{def}}{=} H - TS$$

H、A 及 G 皆为组合函数，它们皆是系统具有广延性质的状态，而且皆具有能量的单位。状态一定，它们皆应有确定的数值，但它们的绝对值既无法测定，也无法求算。

2. 吉布斯 (Gibbs) 函数数据

$$dG_{T,P} \leq 0 \begin{cases} < \text{自发 (不可逆)} \\ = \text{平衡 (可逆)} \end{cases}$$

在恒温恒压且不涉及非体积功时，才可用 ΔG 来判断过程的方向性，在此条件下过程的方向性，在此条件下过程只能向吉布斯函数 G 减少的方向进行。

3. $\Delta G_{T,P} = W_r$

在恒温恒压下，过程的吉布斯函数等于始末状态间过程的可逆非体积功。在恒温恒压可逆的条件下，此等式才成立。

八、热力学基本方程

$$dU = T dS - p dV$$

$$dA = -S dT - p dV$$

$$dH = T dS + V dp$$

$$dG = -S dT + V dp$$

热力学基本公式的适用条件为封闭的热力学平衡系统的可逆方程。不仅适用于一定量的单相纯物质，或组成恒定的多组分系统发生单纯 p 、 V 、 T 变化的可逆过程，也可适用于相平衡或化学平衡的系统由一平衡状态变为另一平衡状态的可逆方程。

九、克拉佩龙方程

1. 克拉佩龙方程

$$dp/dT = \Delta_\alpha^\beta H_m / (T \Delta_\alpha^\beta V_m)$$

此方程适用于纯物质的 α 相和 β 相的两相平衡。

2. 克劳修斯-克拉佩龙方程

$$d \ln(p/[p]) = (\Delta_{\text{vap}} H_m / RT^2) dT$$

$$\ln(p_2/p_1) = (\Delta_{\text{vap}}H_m / R)(1/T_1 - 1/T_2)$$

此式适用于气-液（或气-固）两相平衡；气体可视为理想气体； $v_m^*(l)$ 与 $v_m^*(g)$ 相比较可忽略不计；在 $T_1 \sim T_2$ 的温度范围内摩尔蒸发焓可视为常数。

对于气-固平衡，上式的 $\Delta_{\text{vap}}H_m$ 则应改为固体的摩尔升华焓。

十、吉布斯-亥姆霍兹方程

$$\left\{ \frac{\partial (A/T)}{\partial T} \right\}_V = -U/T^2$$

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

这两个方程分别表示了 A/T 在恒容下随 T 的变化及 G/T 在恒压下随 T 的变化。

十一、麦克斯韦关系式

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

$$(\partial T / \partial p)_S = (\partial V / \partial S)_P$$

$$-(\partial V / \partial T)_P = (\partial S / \partial p)_T$$

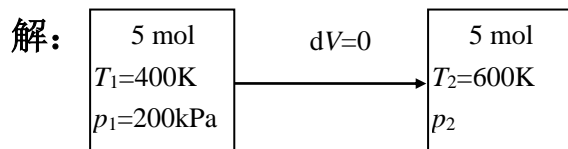
$$(\partial p / \partial T)_V = (\partial S / \partial V)_T$$

这 4 个偏微分方程称为麦克斯韦关系式。物质的量恒定的单相纯物质，只有 pVT 变化的一切过程，上述 4 式皆可适用。对于混合系统，则要求系统的组成恒定，式中 V 及 S 分别为系统总体积及总的规定熵。

典型题示例

2-1 5mol 某理想气体($C_{p,m} = 20.10 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)，由始态

(400K, 200kPa) 经恒容加热到终态 (600K)。试计算该过程的 W 、 Q 、 ΔU 、 ΔH 及 ΔS 。



$$W = -\int p dV = 0$$

$$Q_V = \int_{T_1}^{T_2} nC_{V,m} dT = nC_{V,m} \Delta T = n(C_{p,m} - R)\Delta T$$

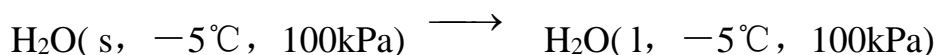
$$= 5 \text{ mol} \times (29.10 - 8.314) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 200 \text{ K} = 20.79 \text{ kJ}$$

$$\Delta U = Q_V = 20.79 \text{ kJ}$$

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} nC_{p,m} dT = nC_{p,m} \Delta T = 5 \text{ mol} \times 29.10 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 200 \text{ K} = 29.10 \text{ kJ}$$

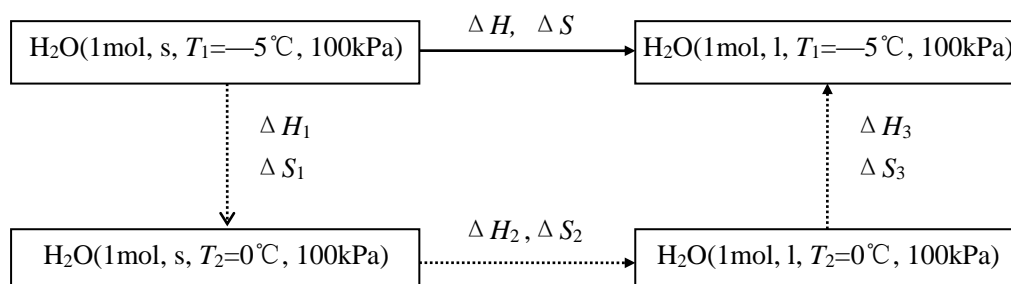
$$\Delta S = nC_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1} = 5 \text{ mol} \times (29.10 - 8.314) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \ln \frac{600}{400} = 42.14 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

2-2: 已知水在 0°C, 100 kPa 下的熔化焓为 6.009 kJ·mol⁻¹; 冰和水的平均摩尔热容分别为 37.6 和 75.3 J·K⁻¹·mol⁻¹。试计算



的 ΔH 、 ΔS 和 ΔG , 并说明该过程能否自发进行?

解法 1: 设计如下路径(以 1mol 为基准)



$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 = n[C_{p,m}(s)(T_2 - T_1) + \Delta H_2 + C_{p,m}(l)(T_2 - T_1)]$$

$$= 1 \text{ mol} \times (37.6 \times (5) + 6009 + 73.5 \times (-5)) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 5820 \text{ J}$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = nC_{p,m}(s) \ln \frac{T_2}{T_1} + \frac{n\Delta_{\text{fus}}H_m}{T_2} + nC_{p,m}(l) \ln \frac{T_1}{T_2}$$

$$= 1 \text{ mol} \times (37.6 \times \ln \frac{273.15}{268.15} + \frac{6008}{273.15} + 75.3 \times \ln \frac{268.15}{273.15}) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= 21.32 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta G = \Delta H - T_1 \Delta S = 5820 \text{ J} - 268.15 \text{ K} \times 21.32 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = 106.0 \text{ J} > 0$$

所以过程不能进行

解法 2：若比较熟悉基尔霍夫公式的使用条件，可直接利用

$d(\Delta H)/dT = \Delta C_p$ 。当 ΔC_p 为常数时，积分得

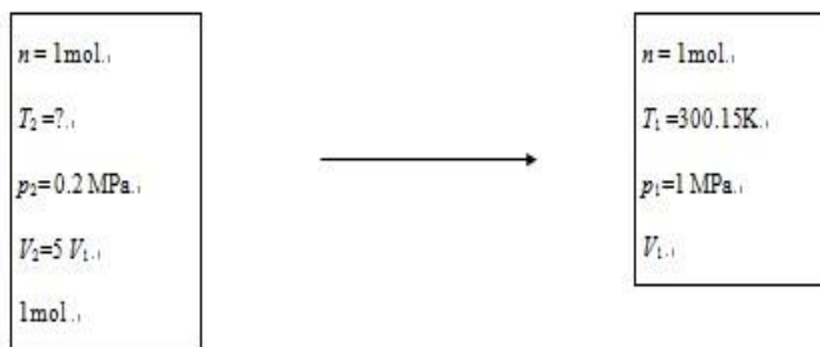
$$\Delta H(T_1) = \Delta H(T_2) + \Delta C_p(T_1 - T_2)$$

$$= 6009 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} + (75.3 - 37.6) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \times (-5 \text{ K}) = 5820 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

其余步骤同解法 1。

2-3 1 mol 理想气体始态为 27℃、1MPa，令其反抗恒定的 0.2MPa 外压；膨胀到体积为原来的 5 倍，压力与外压相同。计算此过程的 Q 、 W 、 ΔU 、 ΔH 、 ΔS 、 ΔA 及 ΔG 。已知理想气体的恒容摩尔热容为 $12.471 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

解：系统的变化过程：



根据理想气体状态方程

$$p_1 V_1 / T_1 = p_2 V_2 / T_2 \quad \text{可得 } T_1 = T_2 = 300.15 \text{ K}$$

即为等温过程(这是解本题的关键! 若先算出 V_1 , 再算 T_2 值, 因为保留有效位数的不同引起计算误差, 有可能出现 $T_1 \neq T_2$)。

根据理想气体恒温时有

$$\Delta H = \Delta U = 0$$

$$W = -p_{\text{外}}(V_2 - V_1) = -(p_1 / 5)(5V_1 - V_1) = -0.8 p_1 V_1 = -0.8$$

$$nRT_1$$

$$= -[0.8 \times 1 \times 8.134 \times 300.15] \text{ J} = -1996 \text{ J}$$

由第一定律可得 $Q = \Delta U - W = 1996 \text{ J}$

$$\Delta S = nR \ln(V_2 / V_1) = (1 \times 8.314) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \times \ln(5/1) = 13.38 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta A = \Delta U - T \Delta S = 0 \text{ J} - 300.15 \text{ K} \times 13.38 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = -4016 \text{ J}$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S = \Delta A = -4016 \text{ J}$$

注意: 若要计算 ΔA 或 ΔG , 但没有给出绝对熵数值的过程, 必然是等温过程。

第四章 多组分系统热力学

一、 偏摩尔量

$$X_B \xrightarrow{def} \left(\frac{a X}{a n_B} \right)_{T,p,n_C}$$

其中 X 为广度量, 如 V, U, S

全微分式

$$dX = \left(\frac{a X}{a T} \right)_{p,n_B} dT + \left(\frac{a X}{a p} \right)_{T,n_B} dp + \sum_B X_B dn_B$$

$$\text{总和 } X = \sum_B X_B n_B$$

2. 吉布斯—杜亥姆方程

$$\text{在 } T, p \text{ 一定条件下, } \sum_B X_B dn_B = 0$$

$$\text{或 } \sum_B X_B dX_B = 0$$

此处, x_B 指 B 的摩尔分数, X_B 指 B 的偏摩尔量。

3. 偏摩尔量间的关系

$$\left(\frac{a G}{a p} \right)_T = V = \left(\frac{a G_B}{a p} \right)_{T,n_B} = V_B$$

$$\left(\frac{a G}{a p} \right)_p = -S = \left(\frac{a G_B}{a T} \right)_{p,n_B} = -S_B$$

二、化学式

1、定义式

混合物(或溶液)中组分 B 的偏摩尔吉布斯函数 G_B 又称 B 的化学势。

$$\mu_B \stackrel{def}{=} G_B = \left(\frac{a G}{a n_B} \right)_{T,p,n_C}$$

由热力学的 4 个基本方程可以得：

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

2. 化学势判据

$$\sum_{\alpha} \sum_B \mu_B(\alpha) dn_B(\alpha) \leq 0 \begin{cases} < \text{自发} \\ = \text{平衡} \end{cases} \quad (dT=0, dV=0, \Delta w=0)$$

$$\sum_{\alpha} \sum_B \mu_B(\alpha) dn_B(\alpha) \leq 0 \begin{cases} < \text{自发} \\ = \text{平衡} \end{cases} \quad (dT=0, dp=0, \Delta w=0)$$

其中， $\mu_B(\alpha)$ 指 α 相内的 B 物质。

三、气体组分的化学势

1. 理想气体化学势

(1) 纯理想气体的化学势为

$$\mu^*(pg) = \mu^\ominus(g) + RT \ln(p/p^\ominus)$$

$\mu^*(pg)$ 表示纯理想气体在温度 T、压力 p 时的化学势。 $\mu^\ominus(g)$ 是纯理想气体在标准压力 $p^\ominus=100\text{kPa}$ 下的化学势，即标准化学势。

(2) 混合理想气体中任一组分 B 的化学势为

$$\mu_B(pg) = \mu_{B(g)}^\ominus + RT \ln\left(\frac{p_B}{p^\ominus}\right)$$

其中， $p_B=y_B$ 为 B 的分压。

2. 真实气体化学势

(1) 纯真实气体的化学势为

$$\mu^*(g) = \mu^\ominus(g) + RT \ln\left(\frac{p}{p^\ominus}\right) + \int_0^p \left[V_m^*(g) - \frac{RT}{p} \right] dp$$

其中, $V_m^*(g)$ 为该温度下纯真实气体的摩尔体积。低压下, 真实气体近似认为是理想气体, 故积分项为 0。

(3) 真实气体混合物中任一组分 B 的化学势为

$$\mu_{B(g)} = \mu_{B(g)}^\ominus + RT \ln \left(\frac{p_B}{p^\ominus} \right) + \int_0^p \left[V_{B(g)} - \frac{RT}{p_{\text{总}}} \right] dp$$

其中, $V_{B(g)}$ 为真实气体混合物中组分 B 温度 T 及总压 $p_{\text{总}}$ 下的偏摩尔体积。

四、拉乌尔定律与亨利定律

1. 拉乌尔定律

$$p_A = p_A^* x_A$$

式中 p_A 为溶液 A 的蒸汽压; p_A^* 为纯溶剂在同样温度下的饱和蒸汽压。

x_A 为溶液中 A 的摩尔分数。

.拉乌尔定律只适用于理想液态混合物或理想稀溶液中的溶剂。

2. 亨利定律

$$p_B = k_{x,B} x_B$$

式中 $k_{x,B}$ 为亨利系数, 其值与溶质、溶剂的性质及温度有关。也可用其他浓度, 如 c_B 、 b_B 来表示亨利定律, 但这时亨利系数的大小及单位皆应相应改变。

此式只适用于理想稀溶液中的溶质。当挥发性溶液的浓度较大时, 应以活度代替浓度, 并要求溶质在气相中的分子形态与液相相同。

五、理想液态混合物

定义: 其任一组分在全部组成范围内都符合拉乌尔定律的液态混合物。

$$p_B = p_B^* x_B$$

其中, $0 \leq x_B \leq 1$, B 为任一组分。

2. 理想液态混合物中任一组分 B 的化学势

$$\mu_{B(l)} = \mu_{B(l)}^* + RT \ln(x_B)$$

其中, $\mu_{B(l)}^*$ 为纯液体 B 在温度 T 、压力 p 的化学势。

若纯液体 B 在温度 T 、压力 p^\ominus 下的标准化学势为 $\mu_{B(l)}^\ominus$, 则有

$$\mu_{B(l)}^* = \mu_{B(l)}^\ominus + \int_{p^\ominus}^p V_{m,B(l)} dp \approx \mu_{B(l)}^\ominus$$

其中, $V_{m,B(l)}$ 为纯液态 B 在温度 T 下的摩尔体积。

3. 理想液态混合物的混合性质

$$(1) \Delta_{\text{mix}} V = 0$$

$$(2) \Delta_{\text{mix}} H = 0$$

$$(3) \Delta_{\text{mix}} S = - \left(\sum_B \right) R \sum_B x_B \ln(x_B)$$

$$(4) \Delta_{\text{mix}} G = -T \Delta_{\text{mix}} S$$

六、理想稀溶液

1. 溶剂的化学势

$$\mu_{A(l)} = \mu_{A(l)}^* + RT \ln(x_A)$$

$$\mu_{A(l)} = \mu_{A(l)}^\ominus + RT \ln(x_A) + \int_{p^\ominus}^p V_{m,A(l)}^* dp$$

当 p 与 p^\ominus 相差不大时, 积分项可忽略, 则 A 的化学势为 $\mu_{A(l)} = \mu_{A(l)}^\ominus +$

$RT \ln(x_A)$ 。稀溶液溶剂服从拉乌尔定律, 溶质服从亨利定律, 故稀溶液的溶剂化学势的表示与理想溶液中任一组分的化学势表达式一样。

2. 溶质的化学势

溶质服从亨利定律, 故

$$\begin{aligned}\mu_{B(\text{溶质})} &= \mu_{B(g)} = \mu_{B(g)}^{\ominus} + RT \ln \left(\frac{p_B}{p^{\ominus}} \right) = \mu_{B(g)}^{\ominus} + RT \ln (k_{b,B} b_B / p^{\ominus}) \\ &= \mu_{B(g)}^{\ominus} + RT \ln (k_{b,B} b^{\ominus} / p^{\ominus}) + RT \ln (b_B / b^{\ominus})\end{aligned}$$

$$\text{又因为 } \mu_{B(g)}^{\ominus} + RT \ln (k_{b,B} b^{\ominus} / p^{\ominus}) = \mu_{B(\text{溶质})}^{\ominus} + \int_{p^{\ominus}}^p V_{B(\text{溶质})}^{\infty} dp$$

$$\mu_{B(\text{溶质})} = \mu_{B(\text{溶质})}^{\ominus} + RT \ln (b_B / p^{\ominus}) + \int_{p^{\ominus}}^p V_{B(\text{溶质})}^{\infty} dp$$

其中，在 p 与 p^{\ominus} 相差不大时，可忽略积分项。

3.分配定律

在一定温度、压力下，当溶质在共存的两不互溶溶液间平衡时，若形成理想稀溶液，则溶质在两液相中的质量摩尔浓度之比为一常数：

$$K = b_B(\alpha) / b_B(\beta)$$

其中 K 为分配系数， $b_B(\alpha)$ 、 $b_B(\beta)$ 为溶质 B 在 α 、 β 两相中的质量摩尔浓度。

七、稀溶液的依数性

溶剂蒸气压下降： $\Delta p_A = p_A^* x_B$

凝固点降低（条件：溶质不与溶剂形成固态溶液，仅溶剂以纯固体析出）：

$$\Delta T_f = K_f b_B$$

$$K_f = \frac{R (T_f^*)^2 M_A}{\Delta_{fus} H_{m,A}^{\ominus}}$$

沸点升高（条件：溶质不挥发）：

$$\Delta T_b = K_b b_B$$

$$K_b = \frac{R (T_b^*)^2 M_A}{\Delta H_{m,A}^{\ominus}}$$

渗透压： $\Pi V = n_B RT$

九、活度与活度因子

对真实液态混合物中溶剂：

$$\mu_B(l) = \mu_B^*(l) + RT \ln a_B = \mu_B^*(l) + RT \ln x_B f_B, \quad \text{且有：} \lim_{x_B \rightarrow 1} f_B = 1, \quad \text{其中}$$

a_B 为组分 B 的活度， f_B 为组分 B 的活度因子。

若 B 挥发，而在与溶液平衡的气相中 B 的分压为 p_B ，则有

$$f_B = \frac{a_B}{x_B} = \frac{p_B}{p_B^* x_B}, \quad \text{且} \quad a_B = \frac{p_B}{p_B^*}$$

对温度 T 压力 p 下，真实溶液中溶质 B 的化学势，有：

$$\mu_B(\text{溶质}) = \mu_B^\theta(\text{溶质}) + RT \ln \left(\frac{\gamma_B b_B}{b^\theta} \right) + \int_{p^\theta}^p V_B^\infty(\text{溶质}) dp$$

其中， $\gamma_B = a_B / \left(\frac{b_B}{b^\theta} \right)$ 为 B 的活度因子，且

$$\lim_{\sum_B b_B \rightarrow 0} \gamma_B = 1.$$

当 p 与 p^θ 相差不大时， $\mu_B(\text{溶质}) = \mu_B^\theta(\text{溶质}) + RT \ln a_B$ ，对于挥发性溶质，

其在气相中分压为： $p_B = \gamma k_b b_B$ ，则 $a_B = \frac{p_B}{k_b}$ ， $\gamma_B = \frac{p_B}{k_b b_B}$ 。

典型题示例

3-1 293.15K 时，乙醚的蒸气压为 58950Pa。今在 100g 乙醚中溶入某非挥发性物质 10g，乙醚的蒸气压降为 56793Pa。若溶液为稀溶液，求该有机物的相对分子质量。

解：由蒸气压降低公式 $\Delta p = p_A^* x_B$ 得，溶液中该有机物的物质的量分数为

$$x_B = \frac{\Delta p}{p_A^*} = \frac{(58950 - 56793) \text{ Pa}}{58950 \text{ Pa}} = 0.03659$$

设乙醚和有机物的相对分子质量分别为 M_A 和 M_B ，则

$$x_B = \frac{m_B / M_B}{m_B / M_B + m_A / M_A}$$

将题给数据代入上式，得

$$0.03659 = \frac{(10 \times 10^{-3} \text{ kg}) / M_B}{(10 \times 10^{-3} \text{ kg}) / M_B + 1(00 \times 10^{-3} \text{ kg}) / (74 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1})}$$

解之得 $M_B = 195 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$

所以有机物的相对分子质量 $M_r = 195$

3-2 香烟中主要含有尼古丁(Nicotine)，是致癌物质。经元素分析得知其中含 9.3% 的 H，72% 的 C 和 18.7% 的 N。现将 0.6 克尼古丁溶于 12.0 克的水中，所得溶液在 101325Pa 下的凝固点为 -0.62°C ，求出该物质的摩尔质量 M_B 并确定其分子式（已知水的摩尔质量凝固点降低常数为 $1.86 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ ）。

解：假设尼古丁的摩尔质量为 M_B ，根据凝固点下降公式 $\Delta T_f = K_f b_B$

则有
$$0.62 \text{ K} = 1.86 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} \times \frac{6 \times 10^{-4} \text{ kg} / M_B}{0.012 \text{ kg}}$$

$$M_B = 150 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

可算出各原子数

$$\text{C: } M_r(B) \cdot w(\text{C}) / A_r(\text{C}) = 150 \times 0.72 / 12 = 9.0$$

$$\text{N: } M_r(B) \cdot w(\text{N}) / A_r(\text{N}) = 150 \times 0.1870 / 14 = 2.0$$

$$\text{H: } M_r(B) \cdot w(\text{H}) / A_r(\text{H}) = 150 \times 0.093 / 1 = 13.9$$

所以分子式为 $(\text{C}_9\text{N}_2\text{H}_{14})$

3-3 在 293K 时将 6.84g 蔗糖 ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$) 溶于 1kg 的水中。已知 293K 时此溶液的密度为 $1.02 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ，纯水的饱和蒸气压为 2.339kPa，

试求：

- (1) 此溶液的蒸气压；
- (2) 此溶液的沸点升高值。已知水的沸点升高常数 $K_b=0.52\text{K} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{kg}$ 。
- (3) 此溶液的渗透压。

解：

- (1) 蔗糖的摩尔质量为 342g，

$$x_{\text{蔗糖}} = (6.84/342) / [(6.84/342) + 1000/18.2] = 0.0004$$

$$p = p^* (1 - x_{\text{蔗糖}}) = 2.339\text{kPa} \times (1 - 0.0004) = 2.338\text{kPa}$$

- (2) $b_{\text{蔗糖}} = (6.84/342)\text{mol}/1\text{kg} = 0.02 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$

$$\Delta T_b = K_b b_{\text{蔗糖}} = (0.52 \times 0.02)\text{K} = 0.01\text{K}$$

$$(3) \quad c = n_{\text{蔗糖}} / V =$$

$$(6.84/342)\text{mol} / (1.00684\text{kg} / 1.02\text{kg} \cdot \text{dm}^{-3}) = 0.02026\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$\Pi = cRT = 0.02026\text{mol} \cdot 1000 \text{ m}^{-3} * 8.3145\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} * 293\text{K} = 49356\text{Pa} = 49.4\text{kPa}$$

第五章 化学平衡

一、化学反应的等温方程

1. 化学反应亲和势的定义

$$A = -\Delta_r G_m$$

A 代表在恒温、恒压和非体积功 $W=0$ 的条件下反应的推动力， $A>0$ 反应能组分进行； $A=0$ 处于平衡态； $A<0$ 反应不能自发进行，反而是其逆反应会自发进行。

2. 摩尔反应吉布斯函数与反应进度的关系

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

式中的 $\left(\frac{dG}{d\xi} \right)_{T,p}$ 表示在 T 、 p 及组成一定条件下，反应系统的吉布斯函数随反应进度的变化率，称为摩尔反应吉布斯函数。

3. 等温方程

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

式中 $\Delta_r G_m^\ominus$ 为标准摩尔反应吉布斯函数； $J_p = \prod_B (p_B / p^\ominus)^{\nu_B}$ 。此式适用于理想气体或低压气体在恒温、恒压及恒组成的条件下，按化学反应计量式进行单位反应的吉布斯函数变的计算。

二、标准平衡常数

1. 定义式

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

式中 K^Φ 称为标准平衡常数； $K^\Phi = J_p$ （平衡）。此式适用于理想气体或低压下气体的温度 T 下，按化学反应计量式进行单位反应时，反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 与 K^Φ 的相互换算。

二、理想气体反应系统的标准平衡常数

$$K^\Phi = \prod_B (p_B^{eq} / p^\ominus)^{\nu_B}$$

式中 p_B^{eq} 为化学反应中任一组分 B 的平衡分压。

3. 有纯凝聚态物质参加的理想气体反应系统的标准平衡常数

$$K^\Phi = \prod_{B(g)} (p_B^{eq} / p^\ominus)^{\nu_{B(g)}}$$

三、温度对标准平衡常数的影响

化学反应的等压方程—范特霍夫方程

微分式 $d \ln K^\ominus / dT = \Delta_r H_m^\ominus / RT^2$

积分式 $\ln(K_2^\ominus / K_1^\ominus) = \Delta_r H_m^\ominus (T_2 - T_1) / (RT_2 T_1)$

不定积分式 $\ln K^\ominus = -\Delta_r H_m^\ominus / (RT) + C$

对于理想气体反应， $\Delta_r H_m^\ominus$ 为定值，积分式或不定积分式只适用于 $\Delta_r H_m^\ominus$ 为常数的理想气体恒压反应。若 $\Delta_r H_m^\ominus$ 是 T 的函数，应将其函数关系式代入微分式后再积分，即可得到 $\ln K^\ominus$ 与 T 的函数关系式。

四、各种平衡常数的关系与影响理想气体反应平衡的其它因素

$$K^\ominus = K_p \times (p^\ominus)^{-\sum \nu_B} = K_y \times \left(\frac{p}{p^\ominus} \right)^{\sum \nu_B} = K_c \left(\frac{RT}{p^\ominus} \right)^{\sum \nu_B} = K_n \left(\frac{p}{p^\ominus \sum n_B} \right)^{\sum \nu_B}$$

(1) 若反应的 $\sum \nu > 0$ ，总压 p 增大， K^\ominus 不变， K_y 减少，产物分压减少，反应朝反应物方向移动。

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

$$K^\ominus = K_n \left(\frac{p}{p^\ominus \sum n_B} \right)^{\sum \nu_B}$$

(2) 惰性组分的影响：，相当于降低总压。

(3) 反应物配比的影响：符合化学计量数之比时，产物在混合气的比例最大。

典型题示例

4-1 已知数据

物质	$\Delta_f H_m^\ominus$ (298K)/kJ·mol ⁻¹	$\Delta_f S_m^\ominus$ (298K)/J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹	$C_{p,m}$ /J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹
CO(g)	-110.52	197.67	26.537
H ₂ (g)	0	130.68	26.88
CH ₃ OH(g)	-200.7	239.8	18.40

对于反应 $\text{CH}_3\text{OH}(\text{g}) = \text{CO}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g})$,

试求:

(1) 298K 时反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$, $\Delta_r H_m^\ominus$, $\Delta_r S_m^\ominus$ 值。

(2) 300℃时的标准平衡常数 K^\ominus 。

(3) 300℃总压 100 kPa 时 CH₃OH 的分解率 (只需列出计算公式, 不必计算结果)。

解:

$$(1) \Delta_r H_m^\ominus = [-110.52 + 2 \times 0 - (-200.7)] \text{kJ} = 90.18 \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta_r S_m^\ominus = [197.67 + 2 \times 130.68 - 239.8] \text{J} \cdot \text{K}^{-1} = 219.2 \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T \Delta_r S_m^\ominus = 90.18 \text{kJ} - 298 \text{K} \times (219.2 \times 10^{-3}) \text{kJ} \cdot \text{K}^{-1} = 24.85 \text{kJ}$$

$$(2) \Delta_r H_m^\ominus(573\text{K}) = \Delta_r H_m^\ominus(298\text{K}) + \int_{298\text{K}}^{573\text{K}} \Delta_r C_{p,m} dT$$

=

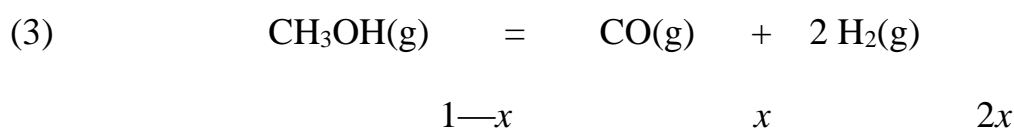
$$90.18 \text{kJ} + (26.537 + 2 \times 26.88 - 18.40) \times 10^{-3} \text{kJ} \cdot \text{K}^{-1} \times (573\text{K} - 298\text{K})$$

$$= 107.2 \text{kJ}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r S_m^\ominus(573\text{K}) &= \Delta_r S_m^\ominus(298\text{K}) + \int_{298\text{K}}^{573\text{K}} \frac{\Delta C_{p,m} dT}{T} \\ &= 219.2\text{J}\cdot\text{K}^{-1} + 61.897\text{J}\cdot\text{K}^{-1} \ln \frac{573\text{K}}{298\text{K}} = 259.7\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\end{aligned}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T\Delta_r S_m^\ominus = 107.2\text{kJ} - 573\text{K} \times (259.7 \times 10^{-3})\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1} = -41.61\text{kJ}$$

$$K^\ominus = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{-41.61 \times 10^3 \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}}{8.3145\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} \times 573\text{K}}\right) = 6210$$

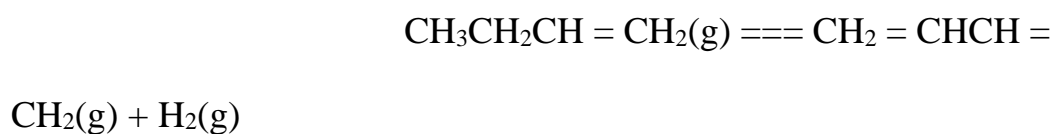


$$\Sigma n = 1 + 2x$$

$$K^\ominus = \frac{\left(\frac{x}{1+2x} \times \frac{p_{\text{总}}}{p^\ominus}\right) \times \left(\frac{2x}{1+2x} \times \frac{p_{\text{总}}}{p^\ominus}\right)^2}{\left(\frac{1-x}{1+2x} \times \frac{p_{\text{总}}}{p^\ominus}\right)} = \frac{4x^3}{(1+2x)^2(1-x)} = 6210$$

若近似求解，可用下列方法：因为标准平衡常数较大， $x \approx 1$ ，有
 $x^3 \approx 1$ ， $1+2x \approx 3$ ，所以可得 $x \approx 1 - 4 / (9 \times 6210) = 0.9999$ 。

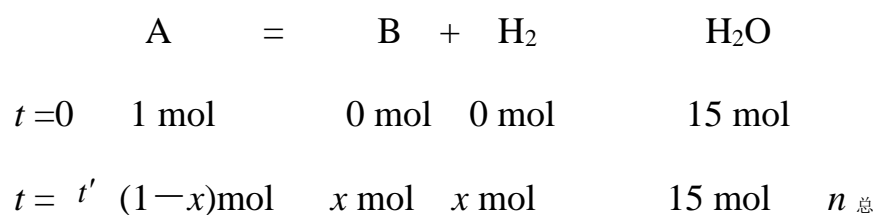
4-2 用丁烯脱氢制丁二烯的反应如下：



反应过程中通入水蒸气，丁烯与水蒸气的摩尔比为 1:15，操作压力为 $2.000 \times 10^5 \text{Pa}$ 。问在什么温度下丁烯的平衡转化率为 40%。假设反应焓和过程熵变不随温度变化，气体视为理想气体。已知 298.15K 时有关数据如下：

	$\Delta_f H_m^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta_f G_m^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
1)		
丁二烯	110.16	150.67
丁烯	-0.13	71.29

解： 转化率 $x=0.40$ 时， 反应简记为



$$= (16 + x) \text{ mol}$$

$$K_p^\ominus =$$

$$\frac{\left(\frac{x}{16+x}\right)^2}{\frac{1-x}{16+x}} \left(\frac{p_{\text{总}}}{p^\ominus}\right) = \frac{x^2}{(1-x)(16+x)} \left(\frac{p_{\text{总}}}{p^\ominus}\right) = \frac{0.4^2}{(1-0.4)(16+0.4)} \left(\frac{2}{1}\right) = 0.0325$$

$T=298.15\text{K}$ 时，

$$\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_f G_m^\ominus [\text{B}] + \Delta_f G_m^\ominus [\text{H}_2] - \Delta_f G_m^\ominus [\text{A}]$$

$$= (150.67 + 0 - 71.29) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 79.38 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H_m^\ominus = [110.16 + 0 - (-0.13)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 110.29$$

$$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_m^\ominus = (\Delta_r H_m^\ominus - \Delta_r G_m^\ominus) / T = (110290 - 79380) / 298.15 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$= 103.7 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\text{因此} \quad \Delta_r G_m^\ominus = -RT' \ln(K_p) = \Delta_r H_m^\ominus - T' \Delta_r S_m^\ominus$$

$$T' = \Delta_r H_m^\ominus / [\Delta_r S_m^\ominus - R \ln(K_p)] = 110290 \text{ K} / (103.7 -$$

$$8.314 \ln 0.0325) = 834 \text{K}$$

第六章 相平衡

一、相率

$$F = C - P + 2$$

其中， $C = S - R - R'$

式中 F 为系统的独立变量数，即自由度； C 为组分数； R 为独立的平衡反应数； R' 为独立的限制条件数，即除了任一相中 $\sum x_B = 1$ ，同一物质在各平衡相中的浓度受化学势相等的限制以及 R 个独立化学反应的平衡常数 K^Φ 对浓度的限制之外其它的浓度（或分压）限制条件皆包含于 R' 之中。 S 为系统的化学物质， P 为相数。公式中的“2”代表 T 和 p 两个条件。此式只适用于只受温度、压力影响的平衡系统。

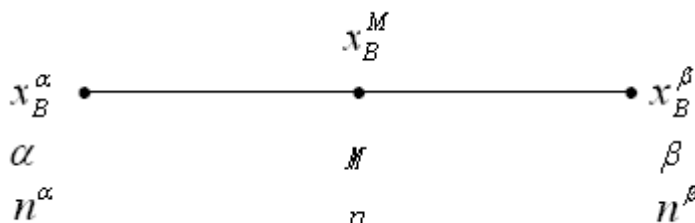
二、杠杆规则

杠杆规则在相平衡中是用来计算系统分成平衡两相（或两部分）时，两相（或两部分）的相对量。如图 6-1 所示，设在温度 T 下，系统中共存在的两相分别为 α 相与 β 相。图中 M 、 α 、 β 分别表示系统点与两相的相点； x_B^M 、 x_B^α 、 x_B^β 分别代表整个系统、 α 相和 β 相的组成（以 B 的摩尔分数表示）； n 、 n^α 和 n^β 则分别为系统点、 α 相与 β 相的物质的量。由质量守恒得

$$n^\alpha (x_B^M - x_B^\alpha) = n^\beta (x_B^\beta - x_B^M)$$

$$\text{或 } \frac{n^\alpha}{n^\beta} = \frac{(x_B^\beta - x_B^M)}{x_B^M - x_B^\alpha}$$

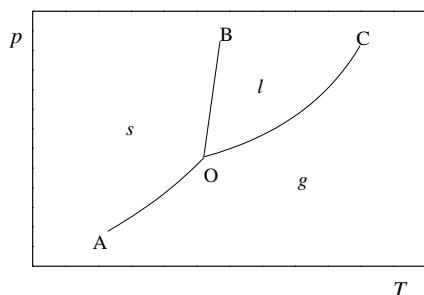
α	x_B^α
β	x_B^β



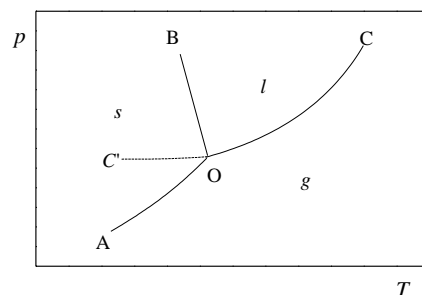
上式称为杠杆规则，它表示为 α 、 β 两相的物质的量的相对大小。如式中的组成由摩尔分数 x_B^β 、 x_B^M 、 x_B^α 换成质量分数 ω_B^α 、 ω_B^M 、 ω_B^β 时，两相的量相应由物质的量 n^α 与 n^β 换成两相的质量 m^α 与 m^β 。

三、单组分系统相图

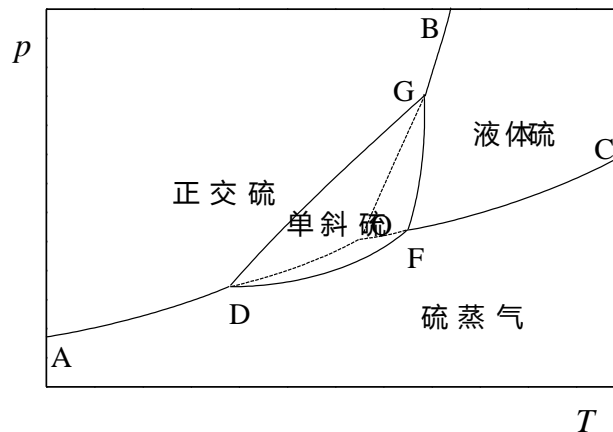
参考图 6-2，单组分体系 $C=1$ ，单相时， $P=1$ 则 $F=2$ ，温度和压力均可变，称为双变量体系；汽化、凝固和升华时两相平衡（三条线上）， $P=2$ ，则 $F=1$ ，温度和压力只有一个可变，称为单变量体系；而其三相点（O 点）外， $P=3$ ，则 $F=0$ ，状态确定，温度、压力和组成都是定值，没有变量。



(a) 正常相图



(b) 水的相图



(c) 硫的相图

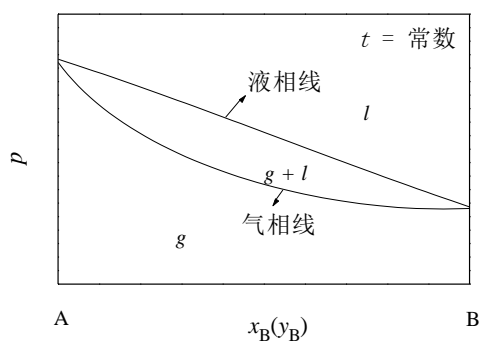
图 6-2 常见的单组分系统相图

四、二组分图

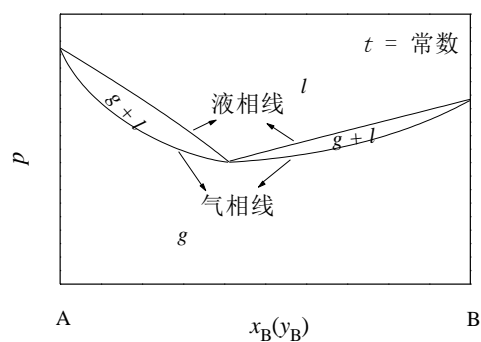
1. 气-液平衡相图

二组分体系 $C=2$ ，若在恒温条件下，可作压力-组分图；若在恒压条件下，可作温度-组分图。此时自由度 $F=2-P+1=3-P$ 。定压下，单相区 $F=2$ ；二相区 $F=1$ ；最高、最低恒沸点的混合物 $F=0$ 。

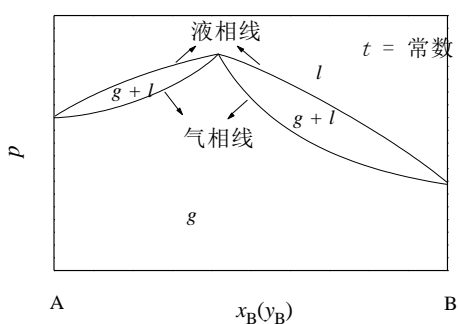
根据液态的互溶性分为完全互溶（细分为形成理想混合物、最大正偏差和最大负偏差）、部分互溶（细分为有一低共溶点和有一转变温度的系统）和完全不溶（溶液完全分层）的相图。可以作恒温下的 $p-x$ （压力-组成）图或恒压下的 $t-x$ （温度-组成）图



(a) 理想混合物

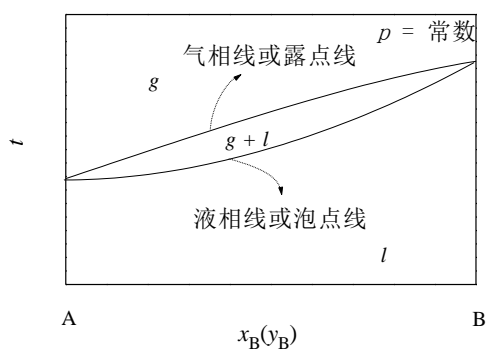


(b) 最大负偏差的混合物

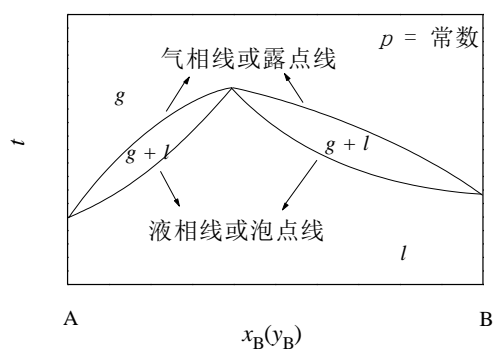


(c) 最大正偏差的混合物

图 6-3 二组分系统恒温下的典型气液 p - x 相图



(a) 理想或偏差不大的混合物



(b) 具有最高恒沸点（大负偏差）

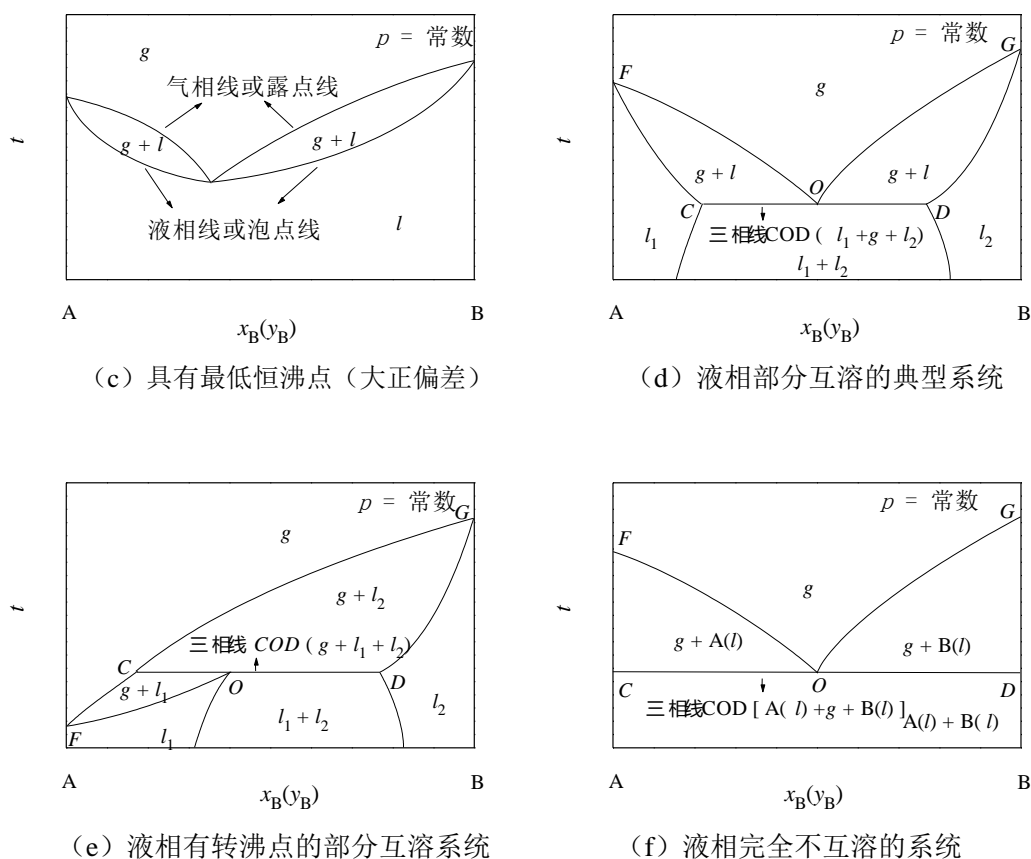


图 6-4 二组分系统恒压下的典型气液相图

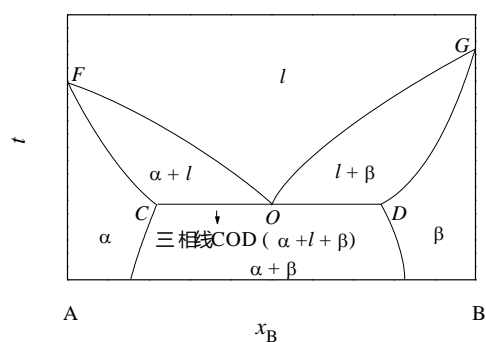
2. 固-液相图

通常忽略压力的影响而只考虑 $t-x$ 图。

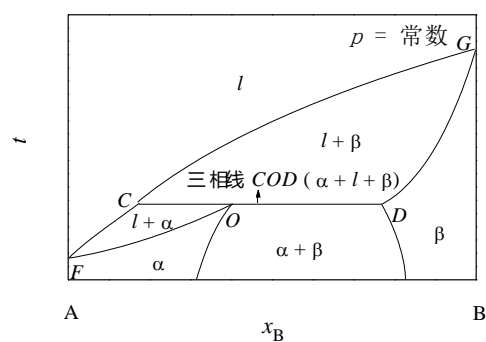
简单的相图也可分为固相部分完全互溶（形成固溶体 a , b ）、固相部分互溶（细分为有一低共溶点和有一转变温度的系统）、固相完全不互溶（形成低共熔混合物）、固相形成稳定化合物和固相形成不稳定化合物的相图，见下。液相完全互溶，固相完全互溶、固相部分互溶和完全不互溶的液固相图与液相完全互溶、部分互溶和完全不互溶的气液相图的形状相似，只不过在液固相图中的固态和液态在气液

相图中变为液态和气态。

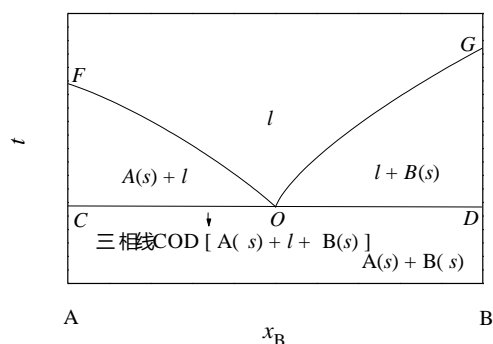
稳定化合物熔化时固相和液相组成相同，其相图见下图，相当于两个双组分系统 A-C 和 C-B 相图的组合。不稳定化合物加热到一定温度后分解成一种固体和溶液，溶液组成与化合物组成不同，典型为 H₂O-NaCl 系统，见图。



(a) 固相部分互溶系统



(b) 固相有转溶点的部分互溶系统



(c) 固相完全不互溶的系统

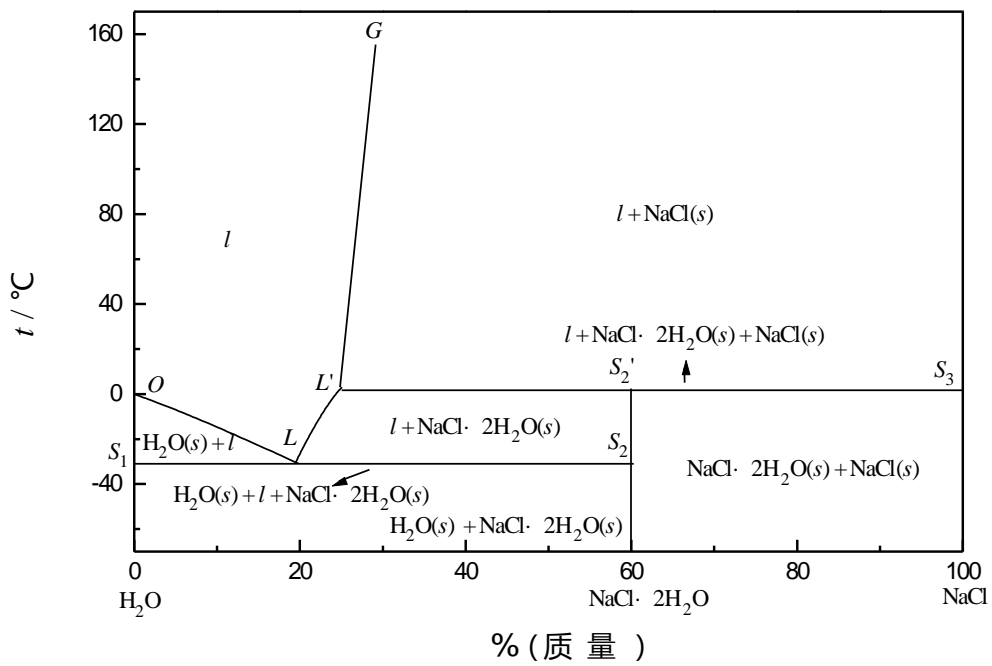
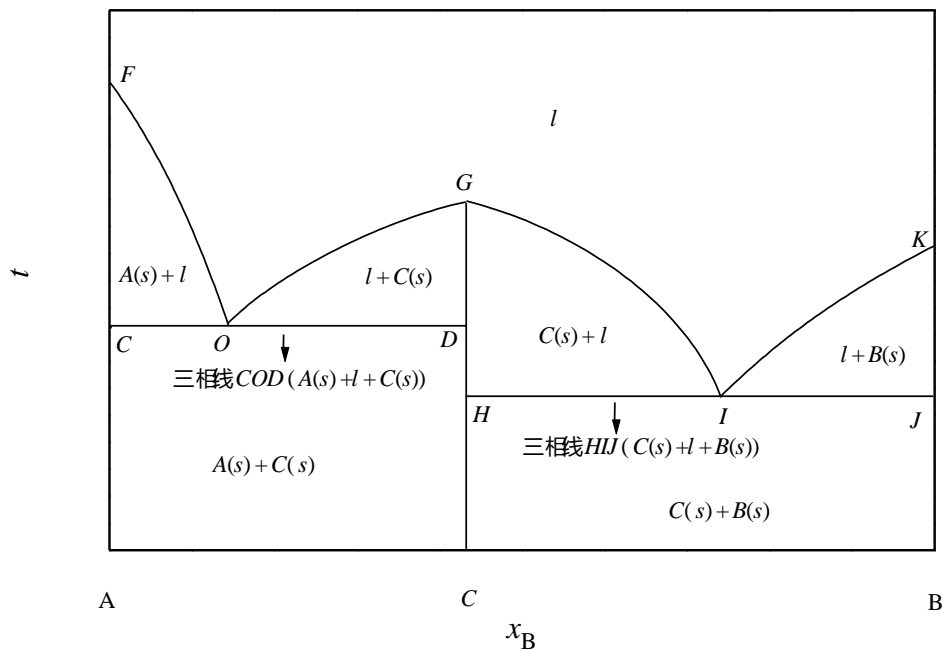


图 6-5 二组分液固系统的典型相图

从上可知，只要知道气-液系统或液-固系统的相图特征，便可知道另一系统的相图特征。

3.组分系统的相图在恒温或恒压下得到，故相律 $F=C-P+1$ 。

单相区： $P=1$ ， $F=C-P+1=2-1+1=2$

两相区： $P=2$ ， $F=C-P+1=2-2+1=1$

三相线： $P=3$ ， $F=C-P+1=2-3+1=0$ ，为无变量系统。

4. 克拉佩龙方程与克劳修斯-克拉佩龙方程：

相变过程 $S(\alpha) \rightarrow S(\beta)$ 的压力（蒸气压）与温度的关系

(1) 克拉佩龙方程：
$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_m^*}{T\Delta V_m^*}$$

(2) 克劳修斯-克拉佩龙方程：一相为气相且认为是理想气体；凝聚相为固相（升华过程）或液相（蒸发过程）的体积忽略， ΔH_m^* 近似与温度无关，则

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = -\frac{\Delta H_{m,B}^*}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

3) 对于同一物质的相变，相变焓有如下的近似关系：

$$\Delta_{\text{升华}} H_m^* = \Delta_{\text{熔化}} H_m^* + \Delta_{\text{蒸发}} H_m^*$$

典型题示例：

给出一些相变点画相图，用相律分析相图，用杠杆原理分析组成，画冷却曲线。

5-1 已知金属 A 和 B 的熔点分别为 648°C 和 1085°C 。两者可形成两种稳定化合物 A_2B 和 AB_2 ，其熔点依次为 580°C ， 800°C 。两种金属与两种化合物四者之间形成三种低共熔混合物。低共熔混合物的组成

(含 B%(质量))及低共熔点对应为: B:35%, 380℃; B: 66%, 560℃; B:90.6%, 680℃.

(1) 根据上述数据, 粗略描绘出 A—B 二组份凝聚系统相图, 标出各区的稳定相和自由度数, 同时指出三相线。

(2) 对 A 和 B 质量各占一半的系统从 1000℃降至室温时, 请说明其状态的变化。

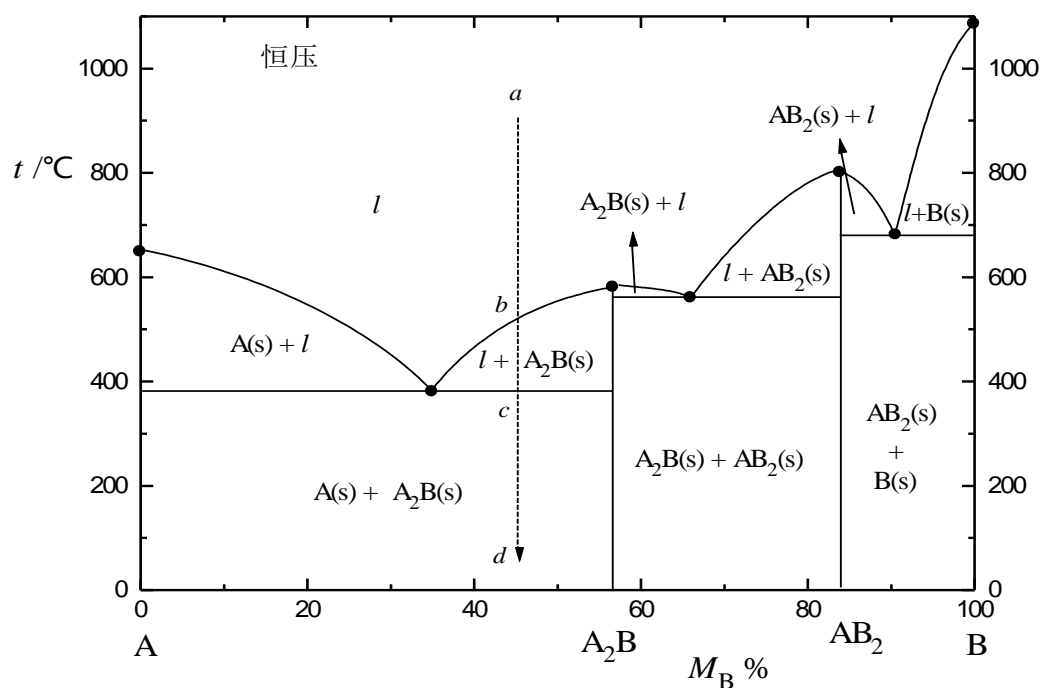
已知 A 和 B 摩尔质量分别为 24.3, 63.55 g·mol⁻¹。

解: A₂B: $w_B\% = 63.55/(63.55+2\times24.3)\% = 56.7\%$,

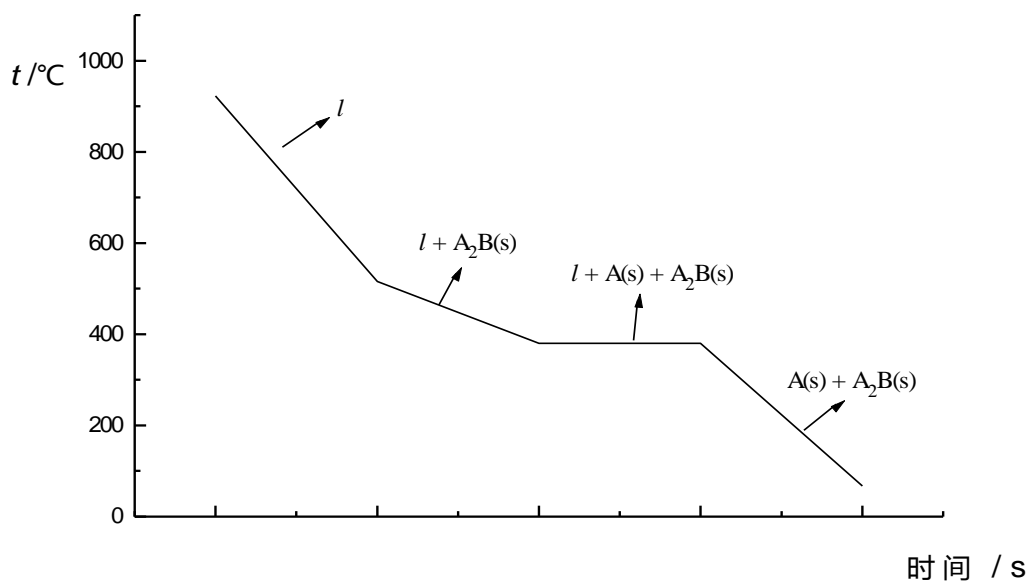
AB₂: $w_B\% = 2\times63.55/(2\times63.55+24.3)\% = 83.9\%$,

$C=2$ (双组分), 恒压时 $F = C - P + 1 = 3 - P$,

单相区 $F=2$, 两相平衡区 $F=1$; 三相线(CDE, FGH, IJK) $F=0$ 。



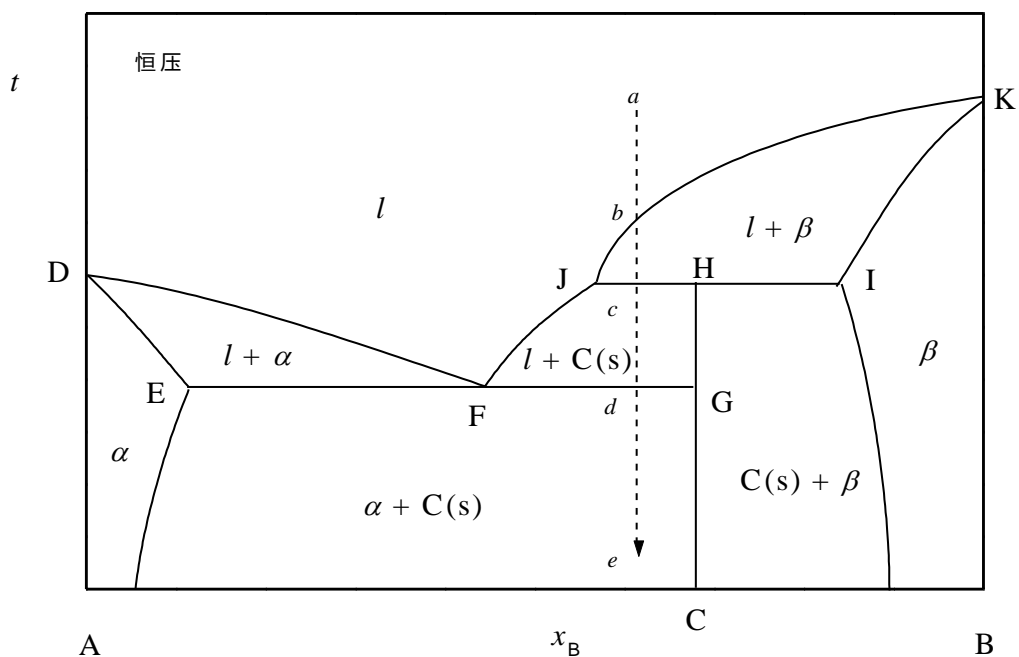
A—B 系统的相图



$w_B=50\%$ 时的冷却曲线

5-2 某 A—B 二元凝聚系统相图如下。

- (1) 标出图中各相区的稳定相(可填入图中), 指出图中的三相线及三相平衡关系, 并用相律分析各相区和三相线的自由度。
- (2) 画出状态点为 a 的样品的冷却曲线。
- (3) A 和 B 能否一同析出?



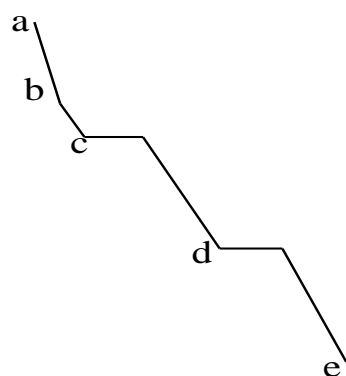
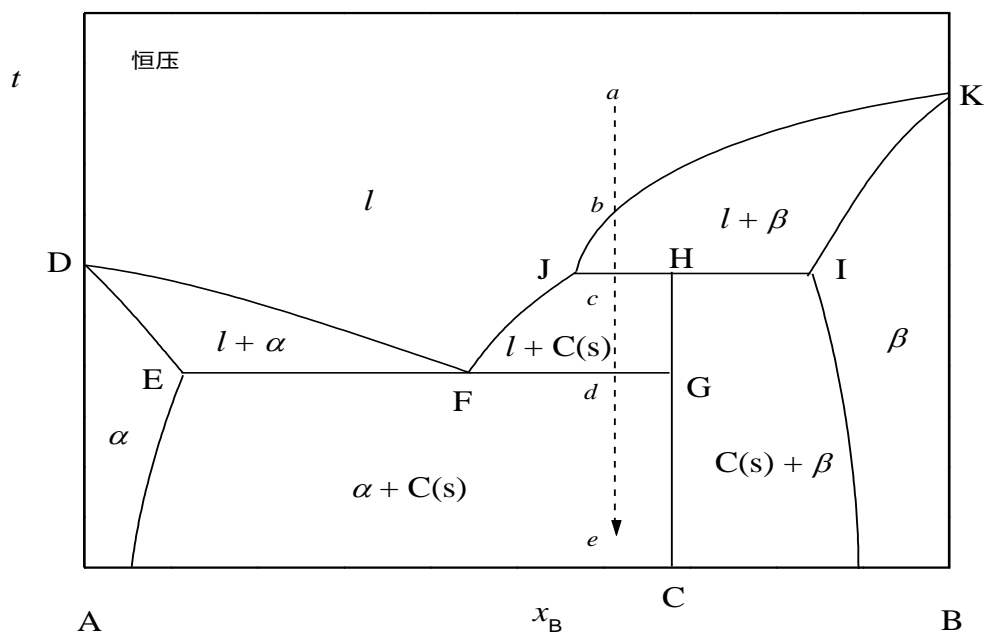
A—B 二元凝聚系统相图

解：(1) 各相区的稳定相见相图（ 、 为固溶体，l 为液相，C 为不稳定化合物）。

三相线 EFG : a 、C、液相三相

JHI : 、C、液相三相

自由度 $F = C - P + 1 = 3 - P$ 。单相区 $F=2$ ，两相区 $F=1$ ，三相线 $F=0$ 。



冷却曲线

A—B 凝聚系统相图

- (2) 冷却曲线见上图。
- (3) 从相图上看，A 和 B 不存在共存区，故不能一同析出。

第七章 电化学

一、法拉第定律

$$Q = Zf \xi$$

通过电极的电量正比于电极反应的反应进度与电极反应电荷数的乘积。其中 $F = L_e$ ，为法拉第常数，一般取 $F = 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ 近似数为 $965000 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

四、电解质的平均离子活度、平均离子活度因子及德拜—休克尔极限公式

1. 平均离子活度

$$a_{\pm} \stackrel{\text{def}}{=} (a_+^{v_+} a_-^{v_-})$$

2. 平均离子活度因子

$$\gamma_{\pm} \stackrel{\text{def}}{=} ((\gamma_+^{v_+} \gamma_-^{v_-})^{1/v})$$

3. 平均离子质量摩尔浓度

$$b_{\pm} \stackrel{\text{def}}{=} (b_+^{v_+} b_-^{v_-})^{1/v}$$

4. 离子活度

$$a_{\pm} = a_+^{v_+} a_-^{v_-} = \gamma_{\pm}^{v_{\pm}} (b_{\pm} / b^{\ominus})$$

5. 离子强度与德拜—休克尔极限公式

离子强度的定义式为

$$I = \frac{1}{2} \sum b_B Z_B^2$$

式中 b_B 与 z_B 分别代表溶液中某离子 B 的质量摩尔浓度和该离子的电荷数。I 的单位为 $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。I 值的大小反应了电解质溶液中离子的电荷所形成静电场强度的强弱。I 的定义式用于强电解质溶液。若溶液中有强、弱电解质时，则计算 I 值时，需要将弱电解质解离部分离子计算在内。

德拜—休克尔极限公式为

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

上式是德拜-休克尔从理论上导出的计算 γ_{\pm} 的式子，它只适用于强电解质极稀浓度的溶液。A 为常数，在 25℃ 的水溶液中 $A=0.509$ ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$)^{-1/2}。

五、可逆电池及其电动势

1. 可逆电池热力学

$$(1) \Delta_r G_m = W_{r,m} = -zFE$$

式中 z 是电池反应中电子转移数；F 为法拉第常数；E 是电动势。当 $\Delta_r G_m < 0$ 时, $E > 0$ ，说明自发的化学反应恒温压下在原电池中可逆进行。

$$(2) \Delta_r S_m = -\left(\frac{\partial \Delta_r G_m}{\partial T}\right)_p = zF\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$$

式中 $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$ 称为原电池电动势的温度系数，表示恒温下电动势随温度的变化率，单位为

$$(3) \Delta_r H_m = -z F E + z F T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$$

$$(4) Q_{r,m} = z F T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$$

2. 电动势的计算

(1) 能斯特方程

化学反应为 $\sum \nu_B = 0$

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{zF} \ln \prod_B a_B^{\nu_B}$$

$$\text{或 } E = E^\ominus - \frac{0.05916V}{z} \lg \prod_B a_B^{\nu_B}$$

当电池反应达平衡时, $\Delta_r G_m = 0, E = 0$, 则

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

(2) 电极的能斯特公式

$$E(\text{电极}) = E_{\text{电极}}^\ominus - \frac{RT}{zF} \ln \prod_{B(\text{电极})} \{a_{B(\text{电极})}\}^{\nu_{B(\text{电极})}}$$

$$= E_{\text{电极}}^\ominus + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a(\text{氧化态})}{a(\text{还原态})}$$

(3) 任何可逆电池的电动势

$$E = E_{(\text{右})} - E_{(\text{左})} = E_{(\text{阴})} - E_{(\text{阳})}$$

$$E^\ominus = E_{(\text{阴})}^\ominus - E_{(\text{阳})}^\ominus$$

(4) 液体接界电势

$$E_{(\text{液界})} = (t_+ - t_-) \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\pm,1}}{a_{\pm,2}}$$

六、电极的种类

1. 第一类电极

这类电极一般是将某金属或吸附了某种气体的惰性金属置于含有该元素离子的溶液中构成的，包括金属电极、氢电极、氧电极和卤素电极等。

2. 第二类电极

第二类电极包括金属—难溶盐电极和金属—难溶氧化物电极。

3. 氧化还原电极

任何电极均可发生氧化还原反应。这里所说的氧化还原电极专指如下
一类电极：电极极板 只起输送电子的任务，参加电极反应的物质都在溶液中。如电极 $\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}; \text{MnO}_4^-, \text{Mn}^{2+}, \text{H}^+, \text{H}_2\text{O} \mid \text{Pt}$ 。

七、极化电极电势

当流过原电池回路电流不趋于零时，电极则产生极化。在某一电流密度下的实际电极电势 E 与平衡电极电势 $E(\text{平})$ 之差的绝对值称为超电势 η ，它们间的关系为

$$\eta(\text{阳}) = E(\text{阳}) - E(\text{阳}, \text{平})$$

$$\eta(\text{阴}) = E(\text{阴}, \text{平}) - E(\text{阴})$$

上述两式对原电池及电解池均适用。

典型题示例

9-1 电池 $\text{Pt} \mid \text{H}_2(100\text{kPa}) \mid \text{H}_2\text{SO}_4(0.5\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}) \mid \text{Hg}_2\text{SO}_4(\text{s}) \mid \text{Hg}(1) \mid \text{Pt}$ 在 298K 时的电动势为 0.6960V, 已知该电池的标准电动势 $E^\ominus=0.615\text{V}$ 。

- (1) 写出正极、负极和电池的反应式;
- (2) 计算 298K 时该反应的平衡常数 K^\ominus 和吉布斯函数变 $\Delta_r G_m$;
- (3) 计算 298K 时, $\text{H}_2\text{SO}_4(0.5\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$ 水溶液的活度 $a(\text{H}_2\text{SO}_4)$ 、离子平均活度系数 a_\pm 及离子平均活度系数 γ_\pm 。

解: (1) 阳极: $\text{H}_2(100\text{kPa}) \rightarrow 2\text{H}^+(1.0 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}) + 2\text{e}^-$

阴极: $\text{Hg}_2\text{SO}_4(\text{s}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Hg}(1) + \text{SO}_4^{2-}(0.5 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1})$

电池反应: $\text{Hg}_2\text{SO}_4(\text{s}) + \text{H}_2(100\text{kPa}) \rightarrow 2\text{Hg}(1) + \text{H}_2\text{SO}_4(0.5 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1})$

(2) $E^\ominus = \phi^\ominus(\text{Hg}_2\text{SO}_4 \mid \text{Hg}) - \phi^\ominus(\text{H}_2 \mid \text{H}^+) = 0.615\text{V}$

$K^\ominus = \exp(zFE^\ominus/RT) = \exp(2 \times 96500\text{C} \times 0.615\text{V} / 8.3145 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298\text{K})$

$= 6.380 \times 10^{20}$

$\Delta_r G_m^\ominus = -zFE^\ominus = -2 \times 96500\text{C} \cdot \text{mol}^{-1} \times 0.6960\text{V} = -134.328$

$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} = -134.3\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

(3) $E = E^\ominus - (0.05916\text{V}/2) \lg a(\text{H}_2\text{SO}_4)$

$\lg a(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2(E^\ominus - E)/0.05916\text{V} = 2 \times (0.615\text{V} - 0.6960\text{V})/0.05916\text{V} = -2.738$

$a(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1.827 \times 10^{-3}$

$a_\pm = a(\text{H}_2\text{SO}_4)^{1/3} = (1.827 \times 10^{-3})^{1/3} = 0.1222$

$\gamma_\pm = a_\pm / (m_\pm / m^\ominus) = 0.1222 / (4^{1/3} \times 0.5) = 0.1540$

9-2 电池 $\text{Pt} \mid \text{H}_2(101.325\text{kPa}) \mid \text{HCl}(0.1\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}) \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})$

| Hg(s)

电动势 E 与温度 T 的关系为

$$E / \text{V} = 0.0694 + 1.881 \times 10^{-3} T / \text{K} - 2.9 \times 10^{-6} (T / \text{K})^2$$

(1) 写出正极、负极和电池的反应式;

(2) 计算 293K 时该反应的吉布斯函数变 $\Delta_r G_m$ 、熵变 $\Delta_r S_m$ 、焓变 $\Delta_r H_m$ 以及电池恒温可逆放电时该反应的过程热效应 $Q_{r,m}$ 。

解: (1) 正极反应: $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{Hg}(\text{s}) + 2\text{Cl}^-$

负极反应: $\text{H}_2 \longrightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$

电池反应: $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) + \text{H}_2 \longrightarrow 2\text{Hg}(\text{s}) + 2\text{Cl}^- + 2\text{H}^+$

(2) 293K 时电池的电动势

$$E / \text{V} = 0.0694 + 1.881 \times 10^{-3} \times 293\text{K} / \text{K} - 2.9 \times 10^{-6} (293\text{K} / \text{K})^2 = 0.3716$$

$$\Delta_r G_m = -zFE = -2 \times 96500\text{C} \cdot \text{mol}^{-1} \times 0.3716\text{V} = -71718.8\text{J} \\ = -71.72\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_m = -(\partial \Delta_r G_m / \partial T)_p = zF(\partial E / \partial T)_p = zF(1.881 \times 10^{-3} - 5.8 \times 10^{-6} T / \text{K}) \text{V} \cdot \text{K}^{-1} \\ = 2 \times 96500\text{C} \cdot \text{mol}^{-1} \times (1.881 \times 10^{-3} - 5.8 \times 10^{-6} \times 293\text{K} / \text{K}) \\ \text{V} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$= 35.05 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H_m = \Delta_r G_m + T\Delta_r S_m = -71720\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} + 293\text{K} \times 35.05\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= -61450\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} = 61.45\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$Q_{r,m} = T\Delta_r S_m = 293\text{K} \times 35.05 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 10270 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 10.27\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

第十章 界面现象

一、表面功、表面吉布斯函数和表面张力

在温度、压力和组成不变的条件下,可逆地使表面积增加 dA_s 时,环境对体系所做的非体积功 δW_r 称为表面功,表示为

$$\delta W_r = \gamma dA_s$$

恒温、恒压下,可逆非体积功等于系统的吉布斯函数的增加,即

$$dG_{T, p} = \delta W_r = \gamma dA_s$$

该式表明,若 $dA_s < 0$, 则 $dG_{T, p} < 0$, 即表面积减小的变化时自发的。

上式又可写作

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

γ 表示在单位面积上,表面层的分子比相同数量的内部分子多余的吉布斯函数,称表面吉布斯函数,其单位为 $J \cdot m^{-2}$ 。

γ 又表示沿着液(或固)体表面并垂直作用在单位长度上的表面收缩力,称为表面张力,其单位为 $N \cdot m^{-1}$ 。

一、弯曲液面的附加压力和蒸气压

1. 弯曲液面的附加压力

弯曲液面下的液体或气体均受到一个附加压力的作用,该的大小可由拉普拉斯方程计算,该方程为

$$\Delta p = 2\gamma / r$$

式中: Δp 为弯曲液面内外的压力差; γ 为表面张力; r 为弯曲液面的曲率半径。

注意：（1）计算 Δp 时，无论凸液面还是凹液面，曲率半径 r 一律取正数，并规定弯曲液面的凹面一侧压力为 $p_{\text{内}}$ ，凸面一侧为 $p_{\text{外}}$ ， Δp 一定是 $p_{\text{内}}$ 减 $p_{\text{外}}$ ，即

$$\Delta p = p_{\text{内}} - p_{\text{外}}$$

（2）附加压力的方向总指向曲率半径中心。

（3）对于在气相中悬浮的气泡，因液膜两侧有两个气液表面，所以气泡内气体所承受的附加压力为

$$\Delta p = 4\gamma / r$$

2. 弯曲液面附加压力引起的毛细现象

当液体润湿毛细管管壁时，则液体沿内管上升，其上升高度可按下式计算

$$h = 2\gamma \cos \theta / r\rho g$$

式中： γ 为液体表面张力； ρ 为液体密度； g 为重力加速度； θ 为接触角； r 为毛细管内径。

注意：当液体不湿润毛细管时，则液体沿内管降低。

3. 微小液滴的饱和蒸气压——开尔文公式

$$RT \ln(p_r/p) = 2\gamma M / \rho r$$

式中： p_r 为液滴的曲率半径为 r 时的饱和蒸气压； p 为平液面的饱和蒸气压； ρ 、 M 和 γ 分别为液体的密度、摩尔质量和表面张力。

上式只用于计算在一定温度下，凸液面（如微小液滴）的饱和蒸气压随球形半径的变化。当计算毛细管凹液面（如过热液体中亚稳蒸气气泡）的饱和蒸气压随曲率半径变化时，则上式的等式左边项要改写为

$RT\ln(p/p_r)$ 。无论凸液面还是凹液面，计算时曲率半径均取正数。

一、 固体吸附

固体表面的分子由于受力不均而具有剩余力场，对气体分子产生吸引力，使气体在固体表面聚焦，从而降低固体的表面自由能，这种现象称为吸附。按吸附剂与吸附质作用本质的不同，吸附可分为物理吸附和化学吸附。

用单位质量吸附剂所吸附气体的物质的量 n 或其在标准状况下所占有的体积 V 来表示吸附量

$$n^a = n/m \text{ 或 } V^a = V/m$$

单位分别为 $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 或 $\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

1.朗缪尔单分子层吸附等温式

朗缪尔从吸附动态平衡的基本观点出发，提出了在均匀固体表面、吸附分子间无相互作用，只发生单分子层吸附情况下的吸附理论，推导出朗缪尔吸附等温式

$$\theta = \frac{bp}{1+bp}$$

式中 θ 为覆盖率， $\theta = V^a/V_m^a$ ，表示固体表面被覆盖的分数； b 为吸附平衡常数，又称吸附系数， b 值越大，则表示吸附能力越强； p 为平衡时的气相压力。朗缪尔吸附等温式也可以表示为

$$V^a = V_m^a \frac{bp}{1+bp}$$

式中 V_m^a 表示吸附搭饱和时的吸附量； V^a 则表示覆盖为 θ 时的平衡吸附量。当压力很低或吸附较弱时， $bp \ll 1$ ，则上式可简化为

$V^a = V_m^a bp$; 当压力足够高时或吸附较强时, $bp \gg 1$

则上式可简化为 $V^a = V_m^a$ 。

2. 吸附热力学

吸附是一个自发过程, 是吉布斯函数下降的过程, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$ 。因吸附过程中, 气体分子由三维空间被吸附到二维表面, 自由度减小, $\Delta S < 0$, 则 $\Delta H < 0$ 。吸附通常为放热过程。

$$\Delta_{ads}H = -\frac{RT_2T_1}{T_2 - T_1} \ln \frac{p_2}{p_1}$$

p_1 和 p_2 分别是在 T_1 和 T_2 下达到某一个相同吸附量时的平衡压力。温度升高时, 要想维持同样的吸附量, 必然要增大气体的压力, 即若 $T_2 > T_1$, 必然 $p_2 > p_1$ 。

四、液—固体面

1. 接触角与杨氏方程

当一液滴在固体表面上不完全展开时, 在气、液、固三相汇合点, 液—固界面的水平线与气—液界面切线之间通过液体内部的夹角, 称为接触角。其角度大小取决于同时作用于 O 处的液体分子之上的固体表面张力 γ^s 、液体界面张力 γ^{ls} 以及液体表面张力 γ^l 。当平衡时, 存在以下关系:

$$\gamma^s = \gamma^{ls} + \gamma^l \cos \theta$$

以上公式只使用于光滑的表面。

2. 湿润与铺展

湿润是固体表面上的气体被液体取代的过程。按湿润程度的不同, 分

为沾湿、浸湿和铺展 3 种。 $\theta < 90^\circ$ 的情形称为湿润； $\theta > 90^\circ$ 的称为不湿润； $\theta = 0^\circ$ 或不存在时称为完全湿润； $\theta = 180^\circ$ 时称为完全不湿润。

铺展是少量液体在固体表面上自动展开，形成一种薄膜的过程。用铺展系数 S 作为衡量液体在固体表面能否铺展的判据。

$$S = -\Delta G_s = \gamma^s - \gamma^{ls} - \gamma^l$$

$S \geq 0$ 时，可发生铺展， S 越大，铺展性能越好； $S < 0$ ，则不能铺展。

五、溶液表面的吸附

1. 溶液表面的吸附现象

溶液的表面张力随溶质的性质及浓度而变化，所以溶液会自动调节表面层的浓度而尽量降低表面自由能，导致溶液表面层的组成与本体溶液的组成不同，称这种现象为溶液表面的吸附作用。若溶质在表面层的浓度大于它在本体溶液中的浓度，则为正吸附，反之为负吸附。

2. 吉布斯吸附等温式

吉布斯吸附公式描述了描述了溶质的表面吸附量 与溶质的活度和表面张力随溶质活度变化率之间的关系：

$$\Gamma_2 = -\frac{a_2}{RT} \cdot \frac{d\gamma}{da_2}$$

对于稀溶液，可用溶质的浓度代替活度，并可略去下角标，表示为

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \cdot \frac{d\gamma}{dc}$$

若 $\frac{d\gamma}{dc} < 0$ 得 $\Gamma > 0$ ，表明凡增加浓度使表面张力降低的溶质在表面层发生正吸附；

若 $\frac{d\gamma}{dc} > 0$ 得 $\Gamma < 0$ ，表明凡增加浓度使表面张力增大的溶质在表面层发生负吸附。

3. 表面活性剂

凡融入某液体后能使某液体的表面张力显著降低，在液体表面产生正吸附的物质称为表面活性剂。

按化学结构来分类，大体上可分为离子型和非离子型两大类。

表面活性剂物质的基本性质包括外表面定向排列和内部形成胶束，它们都能降低表面张力。

表面活性剂物质在溶液中开始形成胶束的最低浓度为临界胶束浓度。

典型题示例（此章例题可以不看，老师说这章不会出大题）

从润湿现象做附加压力，毛细现象，微小液滴饱和蒸气压的计算以及解释过饱和现象。

10-1 在 298.15K 时，水的密度为 $998.2 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ，表面张力为 $72.75 \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ 。试用开尔文方程计算半径在 $10^{-5} \sim 10^{-9} \text{ m}$ 范围变化的球形液滴或气泡的相对蒸气压。

解：对于小液滴，凸形液面 $r = 10^{-5} \text{ m}$ ，代入公式（10-23）得

$$\ln \frac{p_r}{p} = \frac{2\sigma M}{RT\rho r} = \frac{2 \times 72.75 \times 10^{-3} \text{ m} \cdot \text{N}^{-1} \times 18.01 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.314 \text{ N} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298.15 \text{ K} \times 998.2 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \times 10^{-5} \text{ m}} = 1.0774 \times 10^{-4}$$

$$\frac{p_r}{p} = 1.0001$$

对于小气泡，凹形液面 $r = -10^{-5} \text{ m}$

$$\ln \frac{p_r}{p} = -1.0774 \times 10^{-4}, \quad \frac{p_r}{p} = 0.9999$$

计算结果列于表 10-5

表 10-5 液滴（气泡）半径与蒸气压比关系

$r \text{ (m)}$		10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}	10^{-8}	10^{-9}
$\frac{p_r}{p}$	小液滴	1.0001	1.001	1.011	1.114	2.937
$\frac{p_r}{p}$	小气泡	0.9999	0.9989	0.9897	0.8977	0.3405

10-2 25 °C 时乙醇水溶液的表面张力 与乙醇浓度的关系如下

$$\sigma / (10^{-3} \text{N} \cdot \text{m}) = 72 - 0.5(c/c^\ominus) + 0.2(c/c^\ominus)^2$$

试解决下列问题：

(1) 25 °C 时将一个半径为 10^{-5}m 的毛细管插入水溶液中，试计算毛细管中的液面将升高多少？假设润湿角为 0° ，纯水的密度为 $1.00 \text{kg} \cdot \text{dm}^{-3}$ ， $g = 9.80 \text{m} \cdot \text{s}^{-2}$ 。

(2) 计算 25 °C 时乙醇浓度为 $0.1 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的表面吸附量。)

解：(1) 纯水的表面张力 $\sigma = 72 \times 10^{-3} \text{N} \cdot \text{m}^{-1}$

升高高度

$$h = \frac{2\sigma \cos \theta}{r\rho g} = \frac{2 \times 72 \times 10^{-3} \text{N} \cdot \text{m}^{-1} \times \cos 0^\circ}{(1000 \text{kg} \cdot \text{m}^{-3} \times 9.80 \text{m} \cdot \text{s}^{-2} \times 10^{-5} \text{m})}$$

$$= 1.47 \text{m}$$

$$(2) \quad \Gamma = -\frac{c_B}{RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial c_B} \right)_T$$

$$= -[0.1 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} / (8.315 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 298.2 \text{K})] (-0.5 + 0.4 \times 0.1) \times 10^{-3} \text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3$$

$$=1.86 \times 10^{-8} \text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$$

10-3 292.15K 时丁酸水溶液的表面张力可以表示为

$\sigma = \sigma_0 - a \ln(1 + bc_B)$ ，其中 σ_0 是纯水的表面张力， a 和 b 为常数。试求：

(1) 丁酸的表面吸附量 Γ 与浓度 c_B 的关系；(2) 若 $a=0.0131 \text{N} \cdot \text{m}^{-1}$ ， $b=0.01962 \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ，计算 $c_B=200 \text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ 时的 Γ ；(3) 求饱和吸附量 Γ_{\max} ，若此时表面层的丁酸分子成单分子吸附，试计算丁酸分子在液面上的截面积。

解：(1) 在恒温恒压条件下

$$\sigma = \sigma_0 - a \ln(1 + bc)$$

则 $\left(\frac{\partial \sigma}{\partial c_B} \right)_T = -\frac{ab}{1 + bc_B}$ ，代入吉布斯吸附等温式，得

$$\Gamma = -\frac{c_B}{RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial c_B} \right)_T = \frac{abc_B}{RT(1 + bc_B)}$$

(2) 当 $c_B = 200 \text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ 时

$$\Gamma = \frac{0.0131 \text{N} \cdot \text{m}^{-1} \times 0.01962 \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \times 200 \text{mol} \cdot \text{m}^{-3}}{8.314 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 292.2 \text{K} \times (1 + 0.01962 \text{m}^3 \text{mol}^{-1} \times 200 \text{mol} \cdot \text{m}^{-3})}$$

$$= 4.30 \times 10^{-6} \text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$$

(3) 对于 $\Gamma = \frac{abc_B}{RT(1 + bc_B)}$ ，当 c_B 很大时， $bc_B \gg 1$ ，即 $(1 + bc_B) \approx bc_B$ ，此

时 $\Gamma = \frac{a}{RT}$ ，表明 Γ 与 c_B 无关，即为饱和吸附，所以

$$\Gamma_{\infty} = \frac{a}{RT} = \frac{0.0131 \text{N} \cdot \text{m}^{-1}}{8.314 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 292.2 \text{K}} = 5.39 \times 10^{-6} \text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$$

此结果表明，当丁酸分子在液面上恰好盖满一层时， 1m^2 表面上将有 $5.39 \times 10^{-6} \times L$ 个丁酸分子，所以丁酸分子的截面积为：

$$A_m = \frac{1}{L \cdot \Gamma_\infty} = \frac{1}{6.023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \times 5.39 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2}} = 3.08 \times 10^{-19} \text{ m}^2$$

从吸附角度出发进行气体在固体表面上的吸附相关的计算。

10-4 已知 293K 时，乙醚(a)-水(b)、乙醚(a)-水银(c)、水-水银(c)界面张力分别为 $10.7 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ 、 $379 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ 、 $375 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ ，若在乙醚与水银的界面上滴一滴清水，试计算该系统的接触角和铺展系数，并判断水能否润湿水银表面。

解：如图 11-6 所示，三个界面张力在交界点 O 处达到平衡时，合力为零。得出

$$\sigma_{a-c} = \sigma_{b-c} + \sigma_{a-b} \cos \theta$$

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{a-c} - \sigma_{b-c}}{\sigma_{a-b}} = \frac{(379 - 375) \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}}{10.7 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}} = 0.374$$

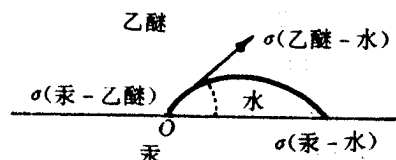
$$\theta = 68.0^\circ$$

$$S = -(\sigma_{b-c} + \sigma_{a-b} - \sigma_{a-c})$$

$$= -(375 + 10.7 - 379) \text{ J} \cdot \text{m}^{-1} = -6.7 \text{ J} \cdot \text{m}^{-1}$$

由上计算可知： $\theta = 68.0^\circ < 90^\circ$ ； $S < 0$ ，说明水在

表面上润湿但不会铺展。



10-5 在 273K 时用钨粉末吸附正丁烷分子，压力为 11kPa 和 23kPa 时，对应的吸附体积(标准体积)分别为 $1.12 \text{ dm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $1.46 \text{ dm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ ，假设吸附服从 Langmuir 等温方程。

(1) 计算吸附系数 b 和饱和吸附体积 V_∞ 。

(2) 若知钨粉末的比表面积为 $1.55 \times 10^4 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ ，计算在分子层覆盖下吸附的正丁烷分子的截面积。已知 $L = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ 。

解：(1) Langmuir 等温方程 $V/V_\infty = bp/(1+bp)$ ，两种不同压力下的数

据相比数得

$$V/V' = (1 + 1/bp') / (1 + 1/bp)$$

$$1.46/1.12 = (1 + 1/11\text{kPa}/b) / (1 + 1/23\text{kPa}/b)$$

$$\text{可得 } b = 0.156 \text{ kPa}^{-1}$$

所以

$$\begin{aligned} V_{\infty} &= V(1 + bp) / bp = 1.12 \text{ dm}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \times (1 + 0.156 \times 11) / (0.156 \times 11) \\ &= 1.77 \text{ dm}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \end{aligned}$$

(2) 比表面 $A_s = V_{\infty} LA / (0.0224 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$ ，可得截面积为

$$\begin{aligned} A &= (0.0224 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}) A_s / V_{\infty} L \\ &= (0.0224 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}) \times 1.55 \times 10^4 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1} / (1.77 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \times 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}) \\ &= 3.257 \times 10^{-19} \text{ m}^2 \end{aligned}$$

第十一章 化学动力学

一、化学反应速率及速率方程

1. 反应速率

单位时间单位体积内化学反应的反应进度为反应速率。

$$v \stackrel{\text{def}}{=} (1/\nu_B V)(dn_B/dt)$$

反应速率的单位为 $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ 。其与用来表示速率的物质 B 的选择无关，与化学计量式的写法有关。

对于恒容反 $v = (1/v_B V)(d_{c_B}/d_t)$

对于化学计量反应 $-v_A A - v_B B - v_C C - v_D D \cdots \rightarrow \cdots + v_Y Y + v_Z Z$

经常指定反应物 A 的消耗速率 $v_A = -(1/V)(d_{n_A}/d_t)$ 或某指定产物 Z 的生成速率 $v_Z = (1/V)(d_{n_Z}/d_t)$ 来表示反应进行的速率, 则

$$v = \frac{v_A}{-v_A} = \frac{v_B}{-v_B} = \cdots = \frac{v_Y}{-v_Y} = \frac{v_Z}{-v_Z}$$

各不同物质的消耗速率或生成速率与各自的化学计量数的绝对值成正比。

对于恒温恒容气相反应, $v_p = (1/v_B)(d_{n_B}/d_t)$ (恒容)

$$v_p = vRT$$

2. 基元反应的质量作用定律

对基元反应 $aA + bB \rightarrow P$

其质量作用定律表示为 $r = k c_A^a c_B^b$

该式表示基元反应的速率与所用反应物浓度(带相应指数)的乘积成正比, 其中浓度指数恰是反应式中各相应物质计量系数的绝对值。其中, 比例系数 k 为基元反应的速率常数。

3. 反应速率方程

表示化学体系中反应速率与反应物的浓度间函数关系的方程式称为反应速率方程。由实验数据得出的经验速率方程一般可表示为

$$v_A = -\frac{dc_A}{dt} = k c_A^{n_A} c_B^{n_B} \cdots$$

式中 n_A 、 n_B 等分别称为反应组分的反应分级数； $n = n_A + n_B + \cdots$ 为反应的总级数。反应级数的大小表示浓度对反应速率影响的程度，级数越大，则反应速率受浓度的影响越大。

二、具有简单级数反应的速率方程及特点

级数	微分式 k 的单位	积分式	半衰期
零级	$-\frac{dc_A}{dt} = k(c_A)^0$ 浓度，时间 ⁻¹	$c_{A,0} - c_A = k_A t$	$t_{1/2} = c_{A,0} / 2k$
一级	$-\frac{dc_A}{dt} = k c_A$ 时间 ⁻¹	$\ln \frac{c_{A,0}}{c_A} = k_A t$	$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$
二级	$-\frac{dc_A}{dt} = k_A c_A^2$ 浓度 ⁻¹ ，时间 ⁻¹	$\frac{1}{c_A} = kt + \frac{1}{c_{A,0}}$	$t_{1/2} = 1 / k c_{A,0}$
	$-\frac{dc_A}{dt} = k_A c_A^n$	$\frac{1}{c_A^{n-1}} - \frac{1}{c_{A,0}^{n-1}} = (n-1) k_A t$	$t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)k_A c_{A,0}^{n-1}}$ 浓度

n 级 (n ≠ 1)	n-1, 时间 n-1
--------------------	-------------

三、速率方程的确定

确定反应级数的三种常用方法：微分法、尝试法和半衰期法，后两种属于积分法。

1. 微分法

$-\frac{dc_A}{dt} = kc_A^n$ 是速率方程的微分式，应用此式求反应级数的方法即为微分法。

2. 尝试法

试差法又称为尝试法。就是看某一化学反应的 c_A 与 t 间的关系适合于哪一级数的动力学积分式，从而确定该反应的反应级数。

3. 半衰期法

半衰期法确定反应级数的依据是化学反应的半衰期和反应物初始浓度之间的关系与反应级数有关。

四、反应速率与温度的关系

阿伦尼乌斯公式

$$\text{指数式 } k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

式中 E_a 为活化能；A 为指前因子（GB3102—93 称“指前参量”）。

$$\text{对数式 } \ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A$$

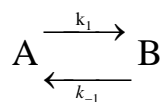
$$\text{微分式 } \frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$$

$$\text{定积分式 } \ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a(T_2 - T_1)}{RT_2 T_1}$$

五、典型复合反应

1. 对行反应

如以正、逆反应均为一级反应。



$$t=0 \quad c_{A,0} \quad 0$$

$$t=t \quad c_A \quad c_{A,0} - c_A$$

$$t=\infty \quad c_{A,e} \quad c_{A,0} - c_{A,e}$$

$$-\frac{dc_A}{dt} = k_1 c_A - k_{-1} (c_{A,0} - c_A)$$

$$-\frac{dc_{A,e}}{dt} = k_1 c_{A,e} - k_{-1} (c_{A,0} - c_{A,e}) = 0$$

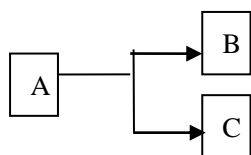
$$K_c = k_1 / k_{-1} = (c_{A,0} - c_{A,e}) / c_{A,e}$$

$$-d(c_A - c_{A,e})/dt = (k_1 + k_{-1})(c_A - c_{A,e})$$

当 K_c 很大, 即 $k_1 \gg k_{-1}$, $c_{A,e} \approx 0$ 时

$$-\frac{dc_A}{dt} = k_1 c_A$$

2. 平行反应



当两个反应都是一级反应, 则

$$\frac{dc_B}{dt} = k_1 c_A$$

$$\frac{dc_C}{dt} = k_2 c_A$$

若反应开始时, $c_{B,0} = c_{C,0} = 0$, 则 $c_A + c_B + c_C = c_{A,0}$, 所以

$$-\frac{dc_A}{dt} = (k_1 + k_2) c_A$$

积分得 $\ln(c_{A,0}/c_A) = (k_1 + k_2) t$

平行反应的特点: 当组成平行反应每一个反应级数均相同时, 则各个反应物的浓度比等于各反应的速率常数之比, 而与反应物的起始浓度及时间无关。

3. 连串反应

假设由两个一级反应组成的连串反应。



$$t=0 \quad c_{A,0} \quad 0 \quad 0$$

$$t=t \quad c_A \quad c_B \quad c_C$$

$$-\frac{dc_A}{dt} = k_1 c_A$$

$$-\frac{dc_B}{dt} = k_1 c_A - k_2 c_B$$

$$\text{因为 } c_A + c_B + c_C = c_{A,0}, \text{ 则 } c_C = c_{A,0} \left[1 - \frac{1}{k_2 - k_1} (k_2 e^{-k_1 t} - k_1 e^{-k_2 t}) \right]$$

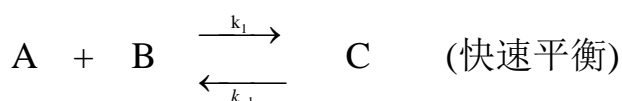
六、复合反应速率的近似处理法

1. 选取控制步骤法

连串反应的总速率等于最慢一步的速率。最慢的一步称为反应速率的控制步骤。控制步骤的反应速率常数越小，其他各串联步骤的速率常数越大，则此规律就越准确。这时，要想使反应加速进行，关键就在于提高控制步骤的速率。

2. 平衡态近似法

对于反应处理



若最后一步为慢步骤，因而前面的对行反应能随时近似维持平衡。从化学动力学角度考虑，上面的快速平衡时正向、逆向反应速率近似视为相等。

3. 稳态近似法

在连串反应中



若中间物 **B** 很活泼，极易继续反应，则必 $k_2 \gg k_1$ 。就是说第二步反应比第一步反应快的多，**B** 一旦生成，就立即经第二步反应掉，所以反应系统中 **B** 基本上没什么积累， c_B 很小。这时 **B** 的浓度使处于稳态或定态。所以稳态或定态就是指某中间物的生成速率与消耗速率相等以致其浓度不随时间变化的状态。

七、基元反应速率理论

1. 简单碰撞理论

(1) 双分子气体反应的碰撞数 （碰撞频率）

同种分子

$$\text{异种分子: } k = (r_A + r_B)^2 (8\pi k_B T / \mu)^{1/2} e^{-E_c / RT}$$

式中： E_c 称为临界能，其与阿累尼乌斯活化能关系如下：

$$E_a = E_c + \frac{1}{2} RT$$

(2) 过渡状态理论的速率常数表达式

$$k = \frac{k_B T}{h} K_c^\ddagger$$

$$K_c^\ddagger = \frac{q^\ddagger}{q_A^\ddagger q_B^\ddagger} L e^{-E_0 / RT}$$

式中 E_0 为活化络合物 X^\ddagger 与反应物基态能量之差。

用热力学方法处理 K_c^\ddagger 则得

$$k = \frac{k_B T}{h c^\ominus} K_c^\ddagger \exp(\Delta^\ddagger S^\ominus / R) \exp(-\Delta^\ddagger H^\ominus / RT)$$

8. 量子效率与量子产率

$$\text{量子效率 } \varphi = \frac{\text{发生反应的分子数}}{\text{被吸收的光子数}} = \frac{\text{发生反应的物质的量}}{\text{被吸收光子的物质的量}}$$

$$\text{量子产率 } \varphi = \frac{\text{生成产物B的分子数}}{\text{被吸收的光子数}} = \frac{\text{生成产物B的物质的量}}{\text{被吸收光子的物质的量}}$$

典型题示例（此章例题可以不看，老师说这章不会出大题）

6-1 乙醛热分解 $\text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}$ 是不可逆反应，在 518°C 及恒容条件下，有数据：

初始压力(纯乙醛)	0.400kPa	0.200kPa
100 秒后系统总压	0.500kPa	0.229kPa

求(1)乙醛分解的反应级数；(2)计算 518°C 时的速率常数；(3)实验测得在 538°C 时的速率常数是 518°C 时的两倍，计算该反应的活化能。

解： 设甲醛为 A，因为是等温等容反应，可用压力代替浓度进行有关计算。



$$t=0 \quad p_{A0} \quad 0 \quad 0 \quad \text{总压 } p=p_{A0}$$

$$t=t \quad p_A \quad p_{A0}-p_A \quad p_{A0}-p_A \quad \text{总压 } p=2p_{A0}-p_A$$

所以 $p_A=2p_{A0}-p$

(1) 可用多种方法求解。比较简单的是积分法。假设为级数 $n=1$,

则 $k=\ln(p_{A0}/p_A)/t=\ln[p_{A0}/(2p_{A0}-p)]/t$

代入数据:

$$k_1=\ln[0.400/(2\times 0.400-0.500)]/100\text{s}=0.00288\text{s}^{-1}$$

$$k_2=\ln[0.200/(2\times 0.200-0.229)]/100\text{s}=0.00157\text{s}^{-1}$$

速率常数相差太多, 可否定为一级反应。

假设为二级反应, 则 $k=(p_A^{-1}-p_{A0}^{-1})t$

代入数据得:

$$k_1=[(2\times 0.400-0.500)^{-1}-0.400^{-1}]\text{ kPa}^{-1}/100\text{s}=0.00833\text{ kPa}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$$

$$k_2=[(2\times 0.200-0.229)^{-1}-0.200^{-1}]\text{ kPa}^{-1}/100\text{s}=0.00848\text{ kPa}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$$

速率常数非常接近, 所以可认为是二级反应。

用 n 级反应的的压力与时间式代入建立一个方程, 用尝试法求 n 亦可。

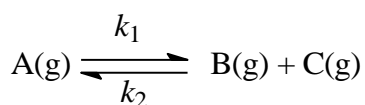
(2) 速率常数 $k=(k_1+k_2)/2=0.00841\text{ kPa}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ 。

(3) $E_a=RT_1T_2\ln(k'/k)/(T_2-T_1)$

$$=(8.315\times 793.15\times 813.15\times \ln 2/20)\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$=186\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

6-2 有下列反应



式中 k_1 和 k_2 分别是正向和逆向基元反应的速率常数, 它们在不同温度时的数值如下:

温度/K	300	310
k_1/s^{-1}	3.50×10^{-3}	7.00×10^{-3}
$k_2/(\text{s} \cdot p)^{-1}$	7.00×10^{-7}	1.40×10^{-6}

- (1) 计算上述可逆反应在 300K 时的平衡常数 K_p 和 K 。
- (2) 分别计算正向反应与逆向反应的活化能 E_1 和 E_2 。
- (3) 计算可逆反应的反应焓 ΔH 。
- (4) 在 300K 时，若反应容器中开始时只有 A，其初始压力 p_0 为 p ，问系统总压 p' ，

达到 $1.5p$ 时所需时间为多少？(可适当近似)(13 分)。

解：

$$(1) K_p = k_1/k_2 = 3.50 \times 10^{-3} \text{s}^{-1} / 7.00 \times 10^{-7} (\text{s} \cdot p)^{-1} = 2000 p$$

$$K = K_p / p = 2000$$

$$(2) E_1 = RTT' \ln(k_1'/k_1) / (T' - T) = [8.315 \times 300 \times 310 \times \ln(7.00/3.50) / (310 - 300)] \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

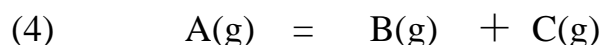
$$= 53.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$E_2 = RTT' \ln(k_2'/k_2) / (T' - T)$$

$$= [8.315 \times 300 \times 310 \times \ln(1.40 \times 10^{-6} / 7.00 \times 10^{-7}) / (310 - 300)] \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= 53.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$(3) \Delta H = E_1 - E_2 = 0$$



$$t=0 \quad p_0 \quad p = p_0$$

$$t=t' \quad p_A \quad p_0 - p_A \quad p_0 - p_A \quad p = 2p_0$$

$$-p_A \text{ 即 } p_A = 2p_0 - p$$

速率方程

$$-dp_A/dt = k_1 p_A - k_2 (p_0 - p_A)^2 \approx k_1 p_A \quad (\because p \ll k_2 < k_1)$$

积分得

$$t = \ln(p_A^0/p_A)/k_1 = \ln[p_0/(2p_0 - p)]/t = \ln[p_0/(2p_0 - 1.5p)]/3.50 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1} = 198 \text{ s}$$

6-3 已知反应 $\text{NO}_2(\text{g}) = \text{NO}(\text{g}) + (1/2)\text{O}_2(\text{g})$ 以 NO_2 的消耗速率表示的反应速率常数与温度的关系为

$$\ln(k/\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}) = -12884\text{K}/T + 20.2664$$

(1) 试求反应的级数，活化能 E_a 及指前因子 A 。

(2) 若在 400°C 时将压力为 26664Pa 的 $\text{NO}_2(\text{g})$ 通入反应器中，使之发生分解反应，试计算反应器的压力达到 31997Pa 时所需时间。(10分)

解：

(1) 速率常数 k 的单位为 $\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ，所以反应为 2 级。与阿累尼乌斯方程的对数式 $\ln(k/\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}) = -E_a/RT + \ln(A/\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$ 对比，可得

$$E_a = 12884\text{K} \times R = 12884\text{K} \times 8.315\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 107.1\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$A = \exp(20.2664) \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = 6.33 \times 10^8 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

注：代入两种温度分别计算 k ，再算 E_a 亦可。

(2) 400°C 时的速率常数： $\ln(k/\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}) = -12884\text{K}/673.15\text{K} + 20.2664 = 1.1265$

$$k=3.085\text{dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$$

设 $\text{NO}_2(\text{g})=\text{A}$, 对于二级反应, 反应时间与浓度的关系如下

$$t=(1/c_{\text{A}}-1/c_{\text{A}0})/k$$

需知道浓度, 可通过压力进行计算:



$$t=0 \quad p_0=26664\text{Pa} \quad 0 \quad 0$$

$$t=t \quad 26664\text{Pa} - p_{\text{x}} \quad p_{\text{x}} \quad (1/2) p_{\text{x}} \quad \text{总 压}$$

$$p=26664\text{Pa}+p_{\text{x}}/2=31997\text{Pa}$$

$$\text{所以 } p_{\text{x}}=10666\text{Pa}$$

$$c_{\text{A}}=(26664-10666)\text{Pa}/RT=15998\text{Pa}/RT, \quad c_{\text{A}0}=26664\text{Pa}/RT$$

$$t=(1/c_{\text{A}}-1/c_{\text{A}0})/k=RT(1/15998\text{Pa}-1/26664\text{Pa})/k$$

$$=8.315\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}\times 673.15\text{K}\times(1/15998\text{Pa}-1/26664\text{Pa})/(3.085\times 10^{-3}\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$$

$$=45.37\text{s}$$