

第一、二章公式总结

一. 基本概念和基本公式

1. Q、W 不是体系的状态函数 $W_e = -\int_{V_1}^{V_2} P_e dV$

1) 恒外压过程 $W_e = -P_e(V_2 - V_1)$

2) 定压过程 $W_e = -P(V_2 - V_1)$

3) 理想气体定温可逆过程 $W_e = nRT \ln \frac{V_1}{V_2} = nRT \ln \frac{P_2}{P_1}$

2. U、H、S、F、G 都是体系的状态函数，其改变值只与体系的始终态有关，与变化的途径无关。

体系的 S 的绝对值可以测量，U、H、F、G 的绝对值无法测量。

3. $H = U + PV$ $F = U - TS$ $G = U + PV - TS = H - TS$

4. 偏摩尔量: $Z_{B,m} = \left(\frac{\partial Z}{\partial n_B}\right)_{T,P,n_j}$ 偏摩尔量是强度性质，只有多组分体系的广度性质

才有偏摩尔量，纯组分体系为摩尔量。在一定温度、压力下，偏摩尔量与浓度有关，与总量无关。

多组分体系的某一广度性质 Z 可用集合公式计算: $Z = \sum n_B Z_{B,m}$

纯组分体系的某一广度性质 Z 的计算公式: $Z = \sum n_B Z_{m,B}$

5. 化学势: $\mu_B = \left(\frac{\partial G}{\partial n_B}\right)_{T,P,n_j} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_B}\right)_{T,V,n_j} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_B}\right)_{S,P,n_j} = \left(\frac{\partial U}{\partial n_B}\right)_{S,V,n_j}$

化学势也是强度性质，与浓度有关，与总量无关。

6. 热力学基本公式

(1) $W' = 0$ 的纯物质均相封闭体系 (或组成不变的多组分均相封闭体系)

$$dU = TdS - PdV$$

$$dH = TdS + VdP$$

$$dF = -SdT - PdV$$

$$dG = -SdT + VdP$$

(2) $W' = 0$ 的多相封闭体系 (或组成改变的多组分封闭体系)

$$dU = TdS - PdV + \sum \mu_B dn_B$$

$$dH = TdS + VdP + \sum \mu_B dn_B$$

$$dF = -SdT - PdV + \sum \mu_B dn_B$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum \mu_B dn_B$$

二. 热力学基本定律

1. 第一定律 封闭体系: $\Delta U = Q + W$; 孤立体系: $\Delta U = 0$
2. 第二定律 封闭体系: $\Delta S - \sum \left(\frac{\delta Q_i}{T_i} \right) \geq 0$; 孤立体系: $\Delta S \geq 0$
3. 第三定律 封闭体系: $S_{0K} = 0$ (纯物质完美晶体)

三. 热力学判据

1. 孤立体系 (任意过程)

$$\Delta S \geq 0 \quad \left\{ \begin{array}{ll} > 0 & \text{过程自发;} \\ = 0 & \text{平衡或可逆} \\ < 0 & \text{不可能发生} \end{array} \right.$$

2. 封闭体系 (任意过程)

$$\Delta S_{\text{体系}} + \Delta S_{\text{环境}} \geq 0 \quad \left\{ \begin{array}{ll} > 0 & \text{过程自发;} \\ = 0 & \text{平衡或可逆} \\ < 0 & \text{不可能发生} \end{array} \right.$$

$$\Delta S_{\text{环境}} = \frac{Q_{\text{环境}}}{T_{\text{环境}}} = -\frac{Q_{\text{体系}}}{T_{\text{环境}}}$$

3. $W' = 0$ 的封闭体系, 发生定温、定压的变化过程 (物理变化、相变化、化学变化)

$$\Delta G_{T,P,W'=0} = \sum \mu_B dn_B \leq 0 \quad \left\{ \begin{array}{ll} < 0 & \text{过程自发} \\ = 0 & \text{平衡或可逆} \\ > 0 & \text{反方向自发} \end{array} \right.$$

- (1) 在多相平衡体系中, 相平衡的条件是: 各相温度压力相等, 每一组分在所有相中的化学势相等。在多相不平衡体系中, 物质总是由化学势高的相向化学势低的相转移。
- (2) 当化学反应达到平衡, 则产物的化学势和反应物的化学势相等, 当产物的化学势小于反应物的化学势, 则正反应自发; 反之逆反应自发。

4. $W' = 0$ 的封闭体系, 发生定温、定容的变化过程 (物理变化、相变化、化学变化)

$$\Delta F_{T,V,W'=0} \leq 0 \quad \left\{ \begin{array}{ll} < 0 & \text{过程自发} \\ = 0 & \text{平衡或可逆} \\ > 0 & \text{反方向自发} \end{array} \right.$$

四. 热力学过程的有关计算 ($W' = 0$ 的封闭体系, 无相变、无化学变化)

1. 定温过程

(1) 理想气体

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

$$Q = -W$$

$$\Delta S = \frac{Q_R}{T} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nR \ln \frac{P_1}{P_2}$$

$$\Delta G = \int V dP = nRT \ln \frac{P_2}{P_1} = nRT \ln \frac{V_1}{V_2}$$

以上公式对可逆与不可逆过程都适用

对定温可逆过程：

$$W = nRT \ln \frac{P_2}{P_1} = nRT \ln \frac{V_1}{V_2} ;$$

$$Q = -W = nRT \ln \frac{P_1}{P_2} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

对自由膨胀过程 (定温不可逆过程) $Q = 0 \quad W = 0$

对一次恒外压过程 (定温不可逆过程) $W_e = -P_e(V_2 - V_1)$

(2) 纯液体, 纯固体

$$\Delta S \approx 0 \quad \Delta U \approx 0$$

$$\Delta G = \int V dP = V \Delta P = V(P_2 - P_1)$$

2. 定压过程 (任意物质, 可逆与不可逆过程都适用)

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

$$W = -P_e \Delta V = -P(V_2 - V_1)$$

$$\Delta U = Q_p + W \quad (\text{对理想气体也可表示为: } \Delta U = \int_{T_1}^{T_2} n C_{v,m} dT)$$

$$\Delta S = n \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_{p,m}}{T} dT$$

3. 定容过程 (任意物质, 可逆与不可逆过程都适用)

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

$$W = 0$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) = \Delta U + V \Delta P \quad (\text{对理想气体也可表示为})$$

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

$$\Delta S = n \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_{v,m}}{T} dT$$

五. 定温、定压相变过程 ($W' = 0$ 的封闭体系)

1. 可逆相变

$$Q_p = \Delta H = n\Delta H_m \quad (\Delta H_m \text{ 可查手册})$$

$$W = -P(V_2 - V_1)$$

$$\Delta U = Q_p + W$$

$$\Delta S = \frac{n\Delta H_m}{T}$$

$$\Delta G = 0$$

2. 不可逆相变

$$Q_p = \Delta H$$

$$W = -P(V_2 - V_1)$$

$$\Delta U = Q_p + W$$

ΔH 、 ΔS 设计 **定压变温可逆途径** 求解

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

ΔG 也可以通过设计 **定温变压可逆途径** 求解

六. 化学反应

$$1. \quad Q_{p,m} = Q_{v,m} + RT \sum \nu_B(g)$$

2. 盖斯定律

$$3. \text{ 化学反应的 } \Delta_r H_m^\theta, \Delta_r S_m^\theta, \Delta_r G_m^\theta$$

$$\Delta_r H_m^\theta = \sum \nu_B \Delta_f H_{m,B}^\theta = -\sum \nu_B \Delta_c H_m^\theta$$

$$\Delta_r S_m^\theta = \sum \nu_B S_{m,B}^\theta$$

$$\Delta_r G_m^\theta = \sum \nu_B \Delta_f G_{m,B}^\theta = \Delta_r H_m^\theta - T \Delta_r S_m^\theta$$

$$\Delta_r H_m^\theta(T_2) = \Delta_r H_m^\theta(T_1) + \int \Delta C_p dT \quad (\text{变温区间无相变})$$

$$\Delta_r S_m^\theta(T_2) = \Delta_r S_m^\theta(T_1) + \int \frac{\Delta C_p}{T} dT \quad (\text{变温区间无相变})$$

变温区间有相变, 设计定压变温途径求解

七. 化学势

1. 气体化学势

$$\mu_B(T, P) = \mu_B^\theta(T) + RT \ln \frac{P_B}{P^\theta}$$

$$\mu_B(T, P) = \mu_B^\theta(T) + RT \ln \frac{f_B}{P^\theta}$$

标准态：在指定温度和标准压力下，具有理想气体性质的纯 B 气体状态
(对实际气体，标准态是假想态)

2. 理想溶液各组分的化学势

$$\mu_B = \mu_B^*(T) + RT \ln x_B$$

标准态：T、P (等于气相总压) 时，纯 B 液体的状态 (即 $x_B = 1$ 的状态) (近似看成是 T、 P^θ 时，纯 B 液体的状态)。

3. 理想溶液的通性

$$\Delta_{mix} V = 0$$

$$\Delta_{mix} H = 0$$

$$\Delta_{mix} S = -R \sum_B n_B \ln x_B > 0$$

$$\Delta_{mix} G = RT \sum_B n_B \ln x_B < 0$$

4. 稀溶液各组分的化学势

(1) 溶剂的化学势

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

标准态：T、P (等于气相总压) 时，纯溶剂的状态 (即 $x_A = 1$ 的状态)
(近似看成是 T、 P^θ 时，纯溶剂的状态)。

(2) 溶质的化学势

$$\begin{aligned} \mu_B &= \mu_{B,x}^\theta(T) + RT \ln x_B \\ &= \mu_{B,c}^\theta(T) + RT \ln \frac{C_B}{C^\theta} \\ &= \mu_{B,b}^\theta(T) + RT \ln \frac{b_B}{b^\theta} \end{aligned}$$

标准态： $\mu_{B,x}^\theta(T)$ ：T、P 时， $x_B = 1$ ，且仍然符合 Henry 定律的假想态
 $\mu_{B,c}^\theta(T)$ ：T、P 时， $C_B = C^\theta$ ，且仍然符合 Henry 定律的假想态
 $\mu_{B,b}^\theta(T)$ ：T、P 时， $b_B = b^\theta$ ，且仍然符合 Henry 定律的假想态

5. 实际溶液各组分的化学势

溶剂：

$$\mu_A = \mu_A^*(T) + RT \ln a_{A,x}$$

标准态：T、P (等于气相总压) 时，纯溶剂的状态 (即 $x_A = 1$ 的状态)。

(近似看成是 T 、 P^θ 时, 纯溶剂的状态)。

$$\text{溶质: } \mu_B = \mu_B^\theta(T) + RT \ln a_B$$

标准态: $a_B = 1$ (即 $x_B = 1$ 、 $C_B = C^\theta$ 或 $b_B = b^\theta$) 且仍然符合 Henry 定律的假想态

八. 稀溶液的依数性

1. 饱和蒸汽压降低

$$\Delta P_A = P_A^* - P_A = P_A^* x_B$$

2. 沸点升高

$$\Delta T_b = T_b - T_b^* = K_b b_B$$

$$K_b = \frac{R(T_b^*)^2 M_A}{\Delta_{vap} H_{m,A}} \quad (\text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1})$$

3. 凝固点降低

$$\Delta T_f = T_f^* - T_f = K_f b_B$$

$$K_f = \frac{R(T_f^*)^2 M_A}{\Delta_{fus} H_{m,A}} \quad (\text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1})$$

4. 渗透压

$$\pi = C_B RT$$

C_B —— 溶质的浓度 ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$)

第三章 相平衡

一. **组分数 (C)** —— 足以确定平衡体系中所有各相组成所需要的最少数目的独立物质数

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

R —— 体系中独立的化学平衡数 (只有在同一相中才能用此条件)。

即同相中不同物质的浓度间有某些独立等式关系的等式数目。

P —— 体系中相的总数称为相数

R' —— 是除了 “各相中 $\sum x_i = 1$; 同一物质在各相中的浓度受化学势相等的条件限制; R 个独立的化学反应的平衡常数对浓度的限制” 之外的其它的独立浓度限制条件

二. **自由度 (f)** —— 在不引起旧相消失和新相形成的条件下, 可以在一定范围内独立变动的强度因数。

三. 相律

$$f = C - P + 2$$

* 式中 “2” 指的是温度和压力

* 定温过程或定压过程 $f^* = C - P + 1$

* 定温和定压过程 $f^* = C - P$

f^* —— 条件自由度

若除温度、压力外，还要考虑其他因素（如磁场、电场等）的影响，则相律可表示为

$$f = C - P + n$$

四. 单组分体系的两相平衡

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_m^\beta - S_m^\alpha}{V_m^\beta - V_m^\alpha} = \frac{\Delta S_m}{\Delta V_m}$$

ΔS_m —— 定温定压下，1mol 的纯物质发生可逆相变时所引起的体系熵的改变值

ΔV_m —— 定温定压下，1mol 的纯物质发生可逆相变时所引起的体系体积的改变值

可逆相变时 $\Delta G_m = 0$ ，因此得： $\Delta H_m = T\Delta S_m$ ，代入上式得

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_m}{T\Delta V_m} \quad \text{----- Clapeyron 方程}$$

式中 T, P —— 为可逆相变时的温度和压力。

ΔH_m —— 定温、定压可逆相变时的摩尔相变热。

ΔV_m —— 定温、定压可逆相变时的摩尔体积变化。

公式适用条件 —— 任何纯物质的任意两相平衡。



$$\Delta V_m = V_{m,g} - V_{m,l} \approx V_{m,g} = \frac{RT}{P} \quad \frac{1}{P} \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{vap} H_m}{RT^2}$$

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta_{vap} H_m}{RT^2}$$



$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta_{sub} H_m}{RT^2}$$

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H_m}{RT^2} \quad \text{----- Clausius - Clapeyron 方程}$$

1. 公式适用于纯物质的液—气平衡（ ΔH_m — 摩尔蒸发热）和固—气平衡（ ΔH_m — 摩尔升华热）
2. 公式忽略了液体和固体的体积。把气体看作是理想气体
3. 在不定积分和定积分公式中，近似认为 ΔH_m 为常数。

$$\ln P = -\frac{\Delta H_m}{R} \cdot \frac{1}{T} + C \quad \ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H_m}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

4. 以 $\ln P \sim 1/T$ 作图为直线, 直线斜率 = $-\Delta H_m / R$

第四章 化学平衡

一. 化学平衡的条件

对定温、定压、 $W' = 0$, 且 $\xi = 1\text{mol}$ 的化学反应

$$\Delta_r G_m = \sum \nu_B \mu_B \quad \left\{ \begin{array}{l} < 0, \text{ 反应正方向自发} \\ = 0, \text{ 反应达到平衡} \\ > 0, \text{ 逆反应方向自发} \end{array} \right.$$

——定 T, P, $W' = 0$ 的封闭体系化学反应方向与限度的判据

二. 化学反应定温式

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\theta + RT \ln Q_p = -RT \ln K_p^\theta + RT \ln Q_p$$

Q_p —— 压力商

$$Q_p = \frac{\left(\frac{P'_G}{P^\theta}\right)^g \left(\frac{P'_H}{P^\theta}\right)^h}{\left(\frac{P'_A}{P^\theta}\right)^a \left(\frac{P'_D}{P^\theta}\right)^d} = \prod_B \left(\frac{P'_B}{P^\theta}\right)^{\nu_B} \quad K_p^\theta = \frac{\left(\frac{P_G}{P^\theta}\right)^g \left(\frac{P_H}{P^\theta}\right)^h}{\left(\frac{P_A}{P^\theta}\right)^a \left(\frac{P_D}{P^\theta}\right)^d} = \prod_B \left(\frac{P_B}{P^\theta}\right)^{\nu_B}$$

K_p^θ —— 反应的标准平衡常数

$$\left\{ \begin{array}{l} Q_p < K_p^\theta, \text{ 则 } \Delta_r G_m < 0 \quad \text{正反应方向自发进行} \\ Q_p > K_p^\theta, \text{ 则 } \Delta_r G_m > 0 \quad \text{逆反应方向自发进行} \\ Q_p = K_p^\theta, \text{ 则 } \Delta_r G_m = 0 \quad \text{反应达到平衡} \end{array} \right.$$

Q_p 是体系处在任意状态下 (含平衡态) 的压力商, 因此, 在平衡态:

$$Q_p = K_p^\theta$$

反应体系的定温式可以写成下列通式

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

三. 标准平衡常数的计算

$$\Delta_r G_m^\theta = -RT \ln K^\theta \quad \Delta_r G_m^\theta = \sum_B \nu_B \Delta_f G_{m,B}^\theta$$

$$\Delta_r G_m^\theta = \Delta_r H_m^\theta - T \Delta_r S_m^\theta$$

T、P^θ 条件下，浓度等于 C^θ 且符合亨利定律的假想状态，反应的标准摩尔吉布斯自由能变：



$$\Delta_f G_{m,B(C^\theta)}^\theta = \Delta_r G_m^\theta$$

求 Δ_fG_m^θ(C^θ) 的两种方法：

方法 1. 通过查表，找出各物质在 C^θ 时的 Δ_fG_m^θ(C^θ)

方法 2. 将纯物质的 Δ_fG_m^θ 换算成 Δ_fG_m^θ(C^θ)

$$\Delta_f G_m^\theta(C^\theta) = \Delta_f G_m^\theta(\text{纯态}) - RT \ln \frac{c_{\text{sat}}}{C^\theta}$$

公式中的 c_{sat} 为物质的溶解度（或称饱和浓度，mol/L）

四. 温度对平衡常数的影响

$$\frac{d \ln K^\theta}{dT} = \frac{\Delta_r H_m^\theta}{RT^2} \quad \text{---- Van' t Hoff 公式}$$

平衡的移动——由于条件改变，体系从一个平衡状态向另一个平衡状态的变化过程。

(1) 对吸热反应，Δ_rH_m^θ > 0，则 d ln K^θ/dT > 0，即 T ↑，K^θ ↑，平衡向正反应方向移动。

(2) 对放热反应，Δ_rH_m^θ < 0，则 d ln K^θ/dT < 0，即 T ↑，K^θ ↓，平衡向逆反应方向移动。

结论：升高温度，平衡将向吸热的方向移动；降低温度，平衡将向放热的方向移动。

把 Δ_rH_m^θ 看作是常数，将微分公式积分的

$$\ln K^\theta = -\frac{\Delta_r H_m^\theta}{R} \frac{1}{T} + c \quad \ln \frac{K^\theta(T_2)}{K^\theta(T_1)} = \frac{\Delta_r H_m^\theta}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

第五章 电解质

一. Faraday 定律

$$q = \Delta n |Z| F$$

q —— 通过溶液的总电量 (C) ;

F —— 1mol 电子所荷的电量 (Faraday 常数)

Δn —— 在阴极或阳极上发生电极反应的物质的摩尔数.

Z —— 在电极上发生反应的物质所荷的电荷数

二. 离子的电迁移

$$t_+ = \frac{q_+}{q_+ + q_-} = \frac{u_+}{u_+ + u_-} \quad t_- = \frac{q_-}{q_+ + q_-} = \frac{u_-}{u_+ + u_-}$$

q —— 通过溶液的总电量;

q_+ —— 正离子输送的电量; q_- —— 负离子输送的电量

t_+ —— 正离子的迁移数; t_- —— 负离子的迁移数

u_+ —— 正离子的迁移速率; u_- —— 负离子的迁移速率

离子淌度

$$u_+ = U_+ \frac{dE}{dl} \quad u_- = U_- \frac{dE}{dl}$$

$$t_+ + t_- = 1$$

对含多种正、负离子的溶液

$$t_i = \frac{q_i}{\sum q_i} \quad \sum t_i = 1$$

三. 电导及其应用

电导 $G = \frac{1}{R} \quad G = \kappa \frac{A}{l}$

A —— 电极面积 (m^2)

l —— 两电极间的距离 (m)

电导率 $\kappa = G \frac{l}{A} = \frac{1}{R} \frac{l}{A}$

l / A —— 电导池常数 (m^{-1})

κ —— 在相距 1m 的两个面积均为 1 m^2 的电极间电解质溶液的电导 ($S \cdot m^{-1}$), 其值与电解质的本性、温度及浓度等因素有关。

摩尔电导率 $\Lambda_m = \frac{\kappa}{C}$

式中 C —— 电解质的浓度 ($mol \cdot m^{-3}$)

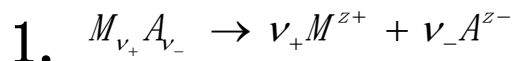
Λ_m —— 把含有 1mol 电解质的溶液置于相距为 1m 的两个平行电极之间所具有的电导。

Kohlrausch 离子独立移动定律

定律内容: 在无限稀的溶液中, 所有的电解质全部电离, 离子间的一切相互作用力均可忽略, 离子在一定电场强度下的迁移速率, 只取决于该种离子的本性, 与共存的

其它离子的性质无关.

推论



$$\Lambda_m^\infty = \nu_+ \Lambda_{m,+}^\infty + \nu_- \Lambda_{m,-}^\infty$$

2. 任何一种离子在指定的温度下, 其极限摩尔电导率有定值.

四. 求弱电解质的电离度及离解常数

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

C —— 弱电解质的浓度 (mol / L) ,

α —— 该浓度下的电离度

Λ_m —— 该浓度下的摩尔电导率 ($S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$)

—— 极限摩尔电导率 ($S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$)

五. 求难溶盐的溶解度和溶度积

求算步骤如下:

1) 用已知电导率值 κ (H_2O) 的电导水配制待测难溶盐的饱和溶液;

2) 测饱和溶液的电导率 κ (溶液);

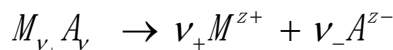
3) 求难溶盐的电导率 κ (盐): $\kappa(\text{盐}) = \kappa(\text{溶液}) - \kappa(H_2O)$

4) 求难溶盐的溶解度 C ($mol \cdot m^{-3}$), (把溶液看作是无限稀的溶液):

$$C = \frac{\kappa(\text{盐})}{\Lambda_m^\infty(\text{盐})} = \frac{\kappa(\text{溶液}) - \kappa(H_2O)}{\Lambda_m^\infty(\text{盐})}$$

六. 电解质的活度和活度系数

有一任意强电解质 $M\nu_+ A\nu_-$ 在水溶液中电离为



$$a_+ = \gamma_+ \frac{b_+}{b^\theta} \quad a_- = \gamma_- \frac{b_-}{b^\theta} \quad a = a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-}$$

a —— 为电解质的活度

a^+ —— 为正离子的活度,

a^- —— 为负离子的活度

由于正、负离子不是单独存在, 因此, 其活度系数无法从实验中测量.

定义: 电解质的

$$\text{离子平均活度: } a_{\pm} = (a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu}} \quad \nu = \nu_+ + \nu_-$$

离子平均活度系数 $\gamma_{\pm} = (\gamma_+^{\nu_+} \gamma_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu}}$

离子平均浓度 $b_{\pm} = (b_+^{\nu_+} b_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu}}$ $a_{\pm} = \gamma_{\pm} \frac{b_{\pm}}{b^{\theta}}$ $a = a_{\pm}^{\nu}$

γ_{\pm} —— 可测量，且在一定浓度范围内可计算。

设某强电解质的浓度为 b ，则正、负离子的浓度分别为 $\nu_+ b$ 和 $\nu_- b$

$$b_{\pm} = \left[(\nu_+ b)^{\nu_+} (\nu_- b)^{\nu_-} \right]^{\frac{1}{\nu}} = (\nu_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu}} b$$

七. 离子强度

$$I = \frac{1}{2} \sum_i b_i Z_i^2$$

b_i —— 溶液中第 i 种离子的浓度。

Z_i —— 溶液中第 i 种离子的化合价。

\sum_i —— 对溶液中所有的离子进行加和。

Debye-Huckel 极限定律

在稀溶液中，浓度为 b 的某种强电解质的平均活度系数为

$$\log \gamma_{\pm} = -A |Z_+ Z_-| \sqrt{\frac{I}{b^{\theta}}}$$

公式适用条件： $I < 0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$

在 298K 的水溶液中， $A = 0.510$ (A 值与温度、溶剂有关)

$$\log \gamma_{\pm} = -A |Z_+ Z_-| \frac{\sqrt{I / b^{\theta}}}{1 + \sqrt{I / b^{\theta}}}$$

公式适用条件： $0.01 < I < 0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$

Z_+ 、 Z_- —— 所讨论的电解质中正、负离子的化合价

第六章. 电化学

一. 电池表示法

1. 正极写在右边，负极写在左边，电解质溶液写在两电极中间
2. 注明电池物质及其状态，物质用化学式表示。如气体 $\text{H}_2(\text{P})$ 、液体 $\text{Br}_2(\text{L})$ 、固体 $\text{Ag}(\text{s})$ 、溶液 $\text{ZnSO}_4(\text{b})$ 等。
3. 两相分界面及可混溶的两种液体的接界，用 “|” 表示，“||” 表示盐桥。
4. 气体电极或氧化还原电极，必须用惰性金属作为电子导体。惰性金属一般用 Pt。
5. 要注明电池所处的温度和压力，若不写明，则为 298K, P^{θ}

二. Nernst 方程

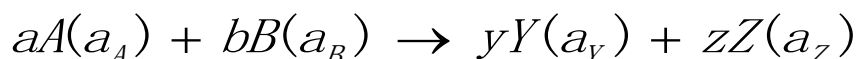
电极反应 $\nu_o \text{Ox} + n e^- \rightarrow \nu_r \text{Red}$

$$\varphi = \varphi^\theta - \frac{RT}{nF} \ln \frac{(a_{\text{Red}})^{\nu_R}}{(a_{\text{Ox}})^{\nu_O}}$$

1. $R = 8.314 \text{ J} / \text{K} \cdot \text{mol}$; T : K
2. 纯固体、纯液体, $a = 1$; 理想气体 a 用 (P / P^θ) 代替 ; 稀溶液 a 用 (b / b^θ) 代替.
3. φ 和 φ^θ 都是强度性质, 与电子转移的多少无关; 也与其作为正极, 还是负极无关.
4. 电极反应中, 除了氧化态和还原态物质以外, 还有其它的物质参与了反应, 则该物质的活度(或分压)也要表示在 Nernst 方程中.

电动势与活度的关系——Nernst 方程

设一定温度压力下的电池反应为:



$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\theta + RT \ln \frac{a_Y^y a_Z^z}{a_A^a a_B^b} \quad -nFE = -nFE^\theta + RT \ln \frac{a_Y^y a_Z^z}{a_A^a a_B^b}$$

$$E = E^\theta - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_Y^y a_Z^z}{a_A^a a_B^b}$$

应用 Nernst 方程应注意的几点事项:

1. 若电池反应中的物质有纯固体和纯液体, 则其 $a = 1$;
2. 若有理想气体, 则用 P/P^θ 代替公式中对应的活度 ;
3. 若是稀溶液, 则用 b/b^θ 代替公式中对应的活度 ;
4. E 是强度性质, 与得失电子的多少无关.

三. 可逆电池热力学

电池电动势与电池反应 $\Delta_r G_m$ 的关系

在定温、定压、可逆过程中:

$$\Delta_r G_m = -nFE \quad \Delta_r G_m^\theta = -nFE^\theta$$

式中:

n —— 电池反应中在正极或负极上转移的电子的摩尔数

E —— 可逆电池的电动势。(V)

F —— Faraday 常数, $96485 \text{ C} / \text{mol}$

当 $E > 0$ 时, $\Delta_r G_m < 0$, 电池反应可以自发进行。

当 $E < 0$ 时, $\Delta_r G_m > 0$, 电池反应不可以自发进行

E 与 $\Delta_r S_m$ 的关系

$$\Delta_r S_m = nF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$$

式中: $\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$ —— 电池电动势的温度系数。(V · K⁻¹)

E 与 $\Delta_r H_m$ 的关系

$$\Delta_r H_m = -nFE + nFT\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$$

电池反应的热效应

$$Q_R = T\Delta_r S_m = nFT\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$$

电池反应的标准平衡常数

$$\ln K^\theta = \frac{nFE^\theta}{RT}$$

第七章 化学动力学

一. 化学反应速率

对定容条件下的化学反应 $aA + dD \rightarrow gG + hH$

定义化学反应速率

$$r = \frac{J}{V} = \frac{1}{\nu_B} \frac{dn_B}{Vdt} = \frac{1}{\nu_B} \frac{dC_B}{dt} \quad r = -\frac{1}{a} \frac{dC_A}{dt} = -\frac{1}{d} \frac{dC_D}{dt} = \frac{1}{g} \frac{dC_G}{dt} = \frac{1}{h} \frac{dC_H}{dt}$$

$$r = \frac{1}{\nu_B} \frac{dC_B}{dt} \quad (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1})$$

注意：由于反应速率定义式中包含了“计量系数”，因此在一定条件下的反应速率与反应式的写法有关。

基元反应： $aA + bB + \dots \rightarrow \text{产物}$

其速率方程为： $r = kC_A^a C_B^b \dots$

k ——速率常数（有量纲），表示单位浓度时的反应速率，其值除与反应本身有关外，与温度、溶剂、催化剂有关，与浓度无关。速率常数的大小直接反映了反应的快慢程度，是动力学中一个重要的物理量。

$a + b + \dots$ ——反应分子数。有单分子反应；双分子反应；三分子反应，三分子以上的反应极为罕见。

反应分子数——在一个基元反应中，参加反应的反应物粒子数（分子、离子、自由基、自由原子等）

二. 简单级数反应

一级反应

一级反应——反应速率与反应物浓度的一次方成正比。

设一级反应的通式为： $A \rightarrow Z$

$$\left\{ \begin{array}{l} \ln \frac{C_{A,t}}{C_{A,0}} = -k_1 t \\ \ln C_{A,t} = -k_1 t + \ln C_{A,0} \\ C_{A,t} = C_{A,0} e^{-k_1 t} \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \ln \frac{a-x}{a} = -k_1 t \\ \ln(a-x) = -k_1 t + \ln a \\ a-x = ae^{-k_1 t} \end{array} \right.$$

一级反应的特点：

1. 以 $\ln C_{A,t} \sim t$ 作图为一横线，斜率 $= -k_1$ ，截距 $= \ln C_{A,0}$
2. 当原始反应物消耗了一半时，反应所需要的时间称为半衰期 用 $t_{1/2}$ 表示

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1} = \frac{0.693}{k_1}$$

3. k_1 的量纲是：时间⁻¹，即 s^{-1} 、 \min^{-1} 、 h^{-1} 等

讨论： $t_{3/4} = 2t_{1/2}$ $t_{7/8} = 3t_{1/2}$

结论：一级反应中，反应物消耗任何百分数所需的时间均与起始浓度无关。

二级反应

1. 一种反应物



$$\frac{1}{C_{A,t}} = k_2 t + \frac{1}{C_{A,0}} \quad \text{或} \quad \frac{1}{a-x} = k_2 t + \frac{1}{a}$$

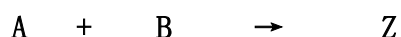
特点：

- (1) 以 $\frac{1}{a-x}$ 对 t 作图为直线，斜率 $= k_2$

- (2) $t_{1/2} = \frac{1}{k_2 a}$ 半衰期与起始浓度成反比

- (3) k_2 的量纲是：浓度⁻¹·时间⁻¹，如 $\text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ 等

2. 两种反应物（且初始浓度相等）



$$-\frac{dc_A}{dt} = k_2 C_A C_B = k_2 C_A^2$$

2. 两种反应物（且初始浓度不相等）



$$\frac{1}{b-a} \ln \frac{a(b-x)}{b(a-x)} = k_2 t$$

特点：

- (1) 以 $\ln \frac{a(b-x)}{b(a-x)}$ 对 t 作图为直线, 斜率 = $(b-a) k_2$
- (2) A 与 B 的半衰期不相同
- (3) k_2 的量纲是: 浓度⁻¹ · 时间⁻¹, 如 $\text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ 等

零级反应

设零级反应的通式为 $aA \rightarrow Z$

$$C_{A,0} - C_{A,t} = k_0 t \quad \text{或} \quad x = k_0 t$$

特点:

- (1) 以 $x \sim t$ 作图为直线, 斜率 = k_0 。或以 $C_{A,t} \sim t$ 作图为直线, 斜率 = $-k_0$

$$(2) \quad t_{1/2} = \frac{C_{A,0}}{2k_0} \quad \text{半衰期与起始浓度成正比}$$

- (3) k_0 的量纲是: 浓度 · 时间⁻¹, 如 $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ 等

简单级数反应的动力学特征

级数	类型	k 的量纲	速率公式积分式	线形关系	$t_{1/2}$
1	$A \rightarrow P$	t^{-1}	$\ln(a-x) - \ln a = -k_1 t$	$\ln(a-x) \sim t$	$\frac{\ln 2}{k_1}$
2	$A+B \rightarrow P$ ($a=b$)	$c^{-1} t^{-1}$	$\frac{x}{a(a-x)} = k_2 t$	$\frac{1}{a-x} \sim t$	$1/a k_2$
2	$A+B \rightarrow P$ ($a \neq b$)	$c^{-1} t^{-1}$	$\frac{1}{a-b} \ln \frac{(a-x)}{(b-x)} - \frac{1}{a-b} \ln \frac{a}{b} = k_2 t$	$\ln \frac{b-x}{a-x} \sim t$	$t_{1/2(A)} \neq t_{1/2(B)}$
3	$A+B+C \rightarrow P$ ($a=b=c$)	$c^{-2} t^{-1}$	$\frac{1}{2} \left[\frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2} \right] = k_3 t$	$1/(a-x)^2 \sim t$	$\frac{3}{2} \cdot \frac{1}{a^2 k_3}$
0	$A \rightarrow P$	$c t^{-1}$	$x = k_0 t$	$x \sim t$	$\frac{a}{2k_0}$

三. Arrhenius 经验公式

1. 微分形式
$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$$

2. 不定积分形式
$$\ln k = -\frac{E_a}{R} \frac{1}{T} + C$$
 (把 E_a 看作是常数)

以 $\ln k \sim \frac{1}{T}$ 作图为直线, 斜率 = $-\frac{E_a}{R}$

3. 定积分形式
$$\ln \frac{k(T_2)}{k(T_1)} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

4. 指数形式
$$k = Ae^{-E_a/RT}$$

公式中:

E_a —— 活化能 (J / mol) ; A —— 指前因子或频率因子 (与 k 的单位相同)

$R = 8.314 \text{ J / K} \cdot \text{mol}$ C —— 积分常数

T : K

第八章 表面物理化学

一. 比表面

$$S_0 = \frac{A}{V} \quad (\text{m}^{-1})$$

式中 A —— 体积为 V (m^3) 的物质所具有的表面积.

S_0 —— 单位体积的物质所具有的表面积。

或

$$S_0 = \frac{A}{m} \quad (\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1})$$

A —— 质量为 m / kg 的物质所具有的表面积.

S_0 —— 单位质量的物质所具有的表面积。

二. 表面能和表面张力

在定温、定压、组成不变的条件下, 可逆地扩展 dA 的表面积, 所需对体系做的功为 —— 表面功

$$\delta W'_R = dG = \sigma dA$$

$$\sigma = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T, P, n}$$

σ —— 是在定温、定压、组成不变的条件下, 增加单位表面积时体系的 Gibbs 自由能的增量, 称作比表面自由能, 简称为比表面能, 是体系的强度性质, 单位为: J / m^2

σ 还有另一含义

这种反抗力称为 ———— 表面张力 (σ), 它是垂直通过液体表面上任一单位长度、与液面相切的收缩表面的力, 单位为: N/m

1. 表面张力是液体的基本物理化学性质之一。一定组成的液体在一定的温度、压力下有一定的表面张力值。
2. 表面张力和比表面能分别是用力学方法和热力学方法研究液体表面现象时采用的物理量, 具有不同的物理意义, 但当两者的量纲相同时, ($\text{J} \cdot \text{m}^{-2} = \text{N} \cdot \text{m} \cdot \text{m}^{-2} = \text{N} \cdot \text{m}^{-1}$), 两者具有相同的数值。
3. 液体的表面张力还和温度有关, 当温度升高时, 分子间的作用力减弱, 表面张力下降。
4. 固体也有表面张力, 但由于许多固体是各向异性的, 因此固体在不同方向上的表面张力也各不相同。

三. 弯曲液面下的附加压力

平面液体: 由于表面张力都在平面上, 表面收缩力是沿着平面作用的, 大小相等, 方向相反, 所以, 平面液体的附加压力 $\Delta P = 0$, $P_{r,\text{平}} = P_0$;

凸面液体: 由于表面张力向着缩小表面的方向, σ 在垂直方向上的分力相互叠加, 使得液体表面产生向着液体内部的附加压力 ΔP, $\Delta P = P_{r,\text{凸}} - P_0 > 0$;

凹面液体: 与凸面液体相反, 附加压力指向液体外部, $\Delta P = P_{r,\text{凹}} - P_0 < 0$

显然, 不管是凸面液体还是凹面液体, 附加压力总是指向曲率中心。

对球形液面:

$$\Delta P = \frac{2\sigma}{r} \quad (\text{Pa}) \quad \text{———— Laplace 公式}$$

式中: r —— 曲率半径 (m); σ —— 表面张力 (N / m)

对任意曲面:
$$\Delta P = \sigma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right)$$

式中 r_1 和 r_2 分别为曲面上两条互相垂直的曲线的曲率半径。

对气相中的气泡:

由于气泡有内外两个液面, 两个液面的曲率半径近似相等,

$$\Delta P = \frac{4\sigma}{r}$$

- 1) 对凸形液面 (如: 液滴), r 取正值, r 越小, 附加压力越大
- 2) 对凹形液面 (如: 气泡), r 取负值, r 越小, 附加压力的绝对值越大 (负号代表作用力的方向)。
- 3) 对平面液体, r 为 ∞, 附加压力为零。

四. 弯曲液面上的蒸气压

$$\ln \frac{P_r^*}{P_0^*} = \frac{2\sigma M}{\rho R T} \left(\frac{1}{r} \right) \quad \text{———— Kelvin 公式}$$

P_0^* —— 平面液体的饱和蒸气压 (Pa) P_r^* —— 弯曲液面上的蒸气压 (Pa)

r —— 弯曲液面的曲率半径 (m) M —— 液体的摩尔质量 ($\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$)

ρ —— 液体的密度 ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$) σ —— 液体的表面张力 ($\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$)

$$\ln \frac{P_r^*}{P_0^*} = 0 \quad P_r^* = P_0^*$$

- 1) 对平面液体 $r = \infty$

$$2) \text{ 对凸面液体 (液滴), } r > 0 \quad \ln \frac{P_r^*}{P_0^*} > 0 \quad P_r^* > P_0^*$$

$$3) \text{ 对凹面液体 (气泡), } r < 0 \quad \ln \frac{P_r^*}{P_0^*} < 0 \quad P_r^* < P_0^*$$

结果:

$$\text{① 同温下, 对同一液体} \quad P_{\text{凸}} > P_{\text{平}} > P_{\text{凹}}$$

② 液滴越小 (凸液面半径越小), 饱和蒸气压越大

③ 气泡越小 (凹液面半径越小), 饱和蒸气压越小

液体沸腾时的过热——亚稳态

气泡内的蒸气压 P_r^* 至少要达到外压 P_0 与气泡所受附加压力的绝对值之和时, 液体才会沸腾

$$P_r^* \geq P_0 + |\Delta P|$$

五. Gibbs 吸附公式

在定温下, 两组分、稀溶液中溶质 B 在表面层的吸附量 $\Gamma (\text{mol} \cdot \text{m}^{-2})$ 与浓度 C 之间的关系如下:

$$\Gamma = - \frac{C}{RT} \left(\frac{d\sigma}{dC} \right)_T \quad \text{—— Gibbs 吸附公式}$$

$$\text{定义:} \quad \Gamma = \frac{\Delta n_B}{A} \quad (\text{表面超量})$$

Δn_B —— 在面积为 $A (\text{m}^2)$ 的表面上溶质 B 的物质的量与在主体溶液中同量溶剂所含溶质 B 的物质的量的差值

从 Gibbs 公式得:

$$(1) \text{ 若 } \frac{d\sigma}{dC} < 0, \text{ 即 } C \uparrow, \sigma \downarrow, \text{ 则 } \Gamma > 0, \text{ 溶质发生正吸附, } C(\text{表}) > C(\text{相});$$

$$(2) \text{ 若 } \frac{d\sigma}{dC} > 0, \text{ 即 } C \uparrow, \sigma \uparrow, \text{ 则 } \Gamma < 0, \text{ 溶质发生负吸附, } C(\text{表}) < C(\text{相});$$

溶质 B 分子的横截面积 S 为:

$$S = \frac{1}{\Gamma_m L} \quad \text{式中 } L \text{ 是阿伏加德罗常数, 饱和吸附量用符号 } \Gamma_m \text{ 表示}$$

第九章 胶体化学

电动电势

1. 由电泳速度求电动电势

$$\text{对球形粒子} \quad \zeta = \frac{1.5\eta u}{\epsilon_0 \epsilon E}$$

$$\text{对棒形粒子} \quad \zeta = \frac{\eta u}{\epsilon_0 \epsilon E}$$

式中： η ——— 介质黏度 (Pa · S) ϵ_0 ——— 真空电容率

$(8.854 \times 10^{-12} F \cdot m^{-1})$

ϵ ——— 相对电容率 (无量纲) E ——— 电场强度 (V / m) $E = \frac{V}{l}$
 V — 两极间电势 , l — 两极间导电距离 u ——— 电泳速度 (m / s)

$$u = \frac{S}{t}$$

S ——— 是 t 时间内界面移动的距离.

2. 由电渗速度求电动电势

$$\zeta = \frac{\eta u}{\epsilon_0 \epsilon E} \quad u \text{ ——— 电渗速度 (m / s)}$$

如果观察的是：单位时间内液体流过多孔性固体的体积 $V(m^3 \cdot s^{-1})$ ，且孔隙的截面

积为 $A(m^2)$ $u = \frac{V}{A}$