

第一章 热力学第一定律

一、基本概念

系统与环境，状态与状态函数，广度性质与强度性质，过程与途径，热与功，内能与焓。

二、基本定律

热力学第一定律： $\Delta U = Q + W$ 。

焦耳实验： $\Delta U = f(T)$ ； $\Delta H = f(T)$

三、基本关系式

1、体积功的计算 $\delta W = -p_e dV$

恒外压过程： $W = -p_e \Delta V$

可逆过程： $W = nRT \ln \frac{V_1}{V_2} = nRT \ln \frac{p_2}{p_1}$

2、热效应、焓

等容热： $Q_V = \Delta U$ (封闭系统不作其他功)

等压热： $Q_p = \Delta H$ (封闭系统不作其他功)

焓的定义： $H = U + pV$ ； $dH = dU + d(pV)$

焓与温度的关系： $\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$

3、等压热容与等容热容

热容定义： $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$ ； $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$

定压热容与定容热容的关系：

$$C_p - C_v = nR$$

热容与温度的关系： $C_p = a + bT + c'T^2$

四、第一定律的应用

1、理想气体状态变化

等温过程： $\Delta U=0$ ； $\Delta H=0$ ； $W = -Q = \int -p_e dV$

等容过程： $W=0$ ； $Q=\Delta U = \int C_v dT$ ； $\Delta H = \int C_p dT$

等压过程： $W = -p_e \Delta V$ ； $Q=\Delta H = \int C_p dT$ ； $\Delta U = \int C_v dT$

可逆绝热过程：

$Q=0$ ；利用 $p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma$ 求出 T_2 ，

$$W=\Delta U = \int C_v dT ; \Delta H = \int C_p dT$$

不可逆绝热过程： $Q=0$ ；

利用 $C_v(T_2 - T_1) = -p_e(V_2 - V_1)$ 求出 T_2 ，

$$W=\Delta U = \int C_v dT ; \Delta H = \int C_p dT$$

2、相变化

可逆相变化： $\Delta H = Q = n\Delta_f H$ ；

$W = -p(V_2 - V_1) = -pV_g = -nRT$ ； $\Delta U = Q + W$

3、热化学

物质的标准态；热化学方程式；盖斯定律；标准摩尔生成焓。

摩尔反应热的求算： $\Delta_r H_m^\theta(298) = \sum \nu_B \Delta_f H_m^\theta(B, 298)$

反应热与温度的关系—基尔霍夫定律：

$$\left[\frac{\partial(\Delta_r H_m)}{\partial T} \right]_p = \sum_B \nu_B C_{p,m}(B)。$$

第二章 热力学第二定律

一、基本概念

自发过程与非自发过程

二、热力学第二定律

1、热力学第二定律的经典表述

克劳修斯，开尔文，奥斯瓦尔德。实质：热功转换的不可逆性。

2、热力学第二定律的数学表达式（克劳修斯不等式）

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} \quad \text{"=" 可逆； ">" 不可逆}$$

三、熵

1、熵的导出：卡若循环与卡诺定理

$$2、熵的定义：dS = \frac{\delta Q_r}{T}$$

3、熵的物理意义：系统混乱度的量度。

4、绝对熵：热力学第三定律

5、熵变的计算

(1) 理想气体等温过程：

$$\Delta S = \frac{Q_r}{T} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nR \ln \frac{p_1}{p_2}$$

(2) 理想气体等压过程： $\Delta S = nC_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1}$

(3) 理想气体等容过程： $\Delta S = nC_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1}$

(4) 理想气体 pTV 都改变的过程：

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

(5) 可逆相变化过程： $\Delta S = \frac{n\Delta_{\text{相}} H}{T}$

(6) 化学反应过程：

$$\Delta_r S_m^\theta(298) = \sum \nu_B S_m^\theta(B, 298)$$

四、赫姆霍兹函数和吉布斯函数

1、定义： $A=U-TS$ ； $G=H-TS$

等温变化： $\Delta A=\Delta U-T\Delta S$ ； $\Delta G=\Delta H-T\Delta S$

2、应用：不做其他功时， $\Delta A_{T,V} \leq 0$ ；自发、平衡

$\Delta G_{T,p} \leq 0$ ；自发、平衡

3、热力学基本关系式

$$dA = -SdT - Vdp；dG = -SdT + pdV$$

4、 ΔA 和 ΔG 的求算

(1) 理想气体等温过程

用公式： $\Delta A=\Delta U-T\Delta S$ ； $\Delta G=\Delta H-T\Delta S$

用基本关系式： $dA = -SdT - Vdp$ ； $dG = -SdT + pdV$

(2) 可逆相变过程

$$\Delta A = \Delta U - T\Delta S = W = -nRT; \Delta G = 0$$

(3) 化学反应过程的 ΔG

$$\text{标准熵法: } \Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

标准生成吉布斯函数法:

$$\Delta_r G_m^\theta(298) = \sum \nu_B \Delta_f G_m^\theta(B, 298)$$

(4) ΔG 与温度的关系

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \text{ 设 } \Delta H, \Delta S \text{ 不随温度变化。}$$

五、化学势

1、化学式的定义和物理意义

$$\mu_B = \left(\frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_{C(C \neq B)}}; \text{ 在 } T, p \text{ 及其他物质的量保持不变的情况下, 增加 } 1 \text{ mol } B \text{ 物质引起系统吉布斯函数的增量。}$$

2、化学势的应用

在等温等压不作其他功时, $\sum \nu_B \mu_B < 0$ 自发; $= 0$ 平衡; $>$ 逆向自发

3、化学势表示式

$$\text{理想气体: } \mu = \mu^\theta + RT \ln(p / p^\theta)$$

$$\text{纯固体和纯液体: } \mu = \mu^\theta$$

第三章 化学平衡

一、化学平衡常数与平衡常数表达式

如: $\text{Zn} + 2\text{HCl}(\text{aq}) = \text{H}_2 + \text{ZnCl}_2(\text{aq})$; $K^\theta = \frac{[p(\text{H}_2)/p^\theta][c(\text{ZnCl}_2)]}{c^2(\text{HCl})}$

二、标准平衡常数的求算

$$\Delta_r G_m^\theta(T) = -RT \ln K^\theta$$

三、范特荷夫等温方程

$$\Delta_r G_m(T) = \Delta_r G_m^\theta(T) + RT \ln J^\theta = RT \ln J^\theta / K^\theta$$

四、平衡常数与温度的关系

$$\Delta_r G_m^\theta(T) = \Delta_r H_m^\theta - T\Delta_r S_m^\theta ;$$

$$\Delta_r G_m^\theta(T) = -RT \ln K^\theta$$

五、各种因素对平衡的影响

分压、总压、惰性气体、温度。

第四章 液态混合物和溶液

一、拉乌尔定律和亨利定律

1、拉乌尔定律

$p_A = p_A^* x_A$; $p_A = p_A^* a_{x,A}$ 适用于液态混合物和溶液中的溶剂。

2、亨利定律

$p_B = k_{x,B} x_B = k_{b,B} b_B = k_{\%,B} [\%B]$; $p_B = k_{x,B} a_{x,B} = k_{b,B} a_{b,B} = k_{\%,B} a_{\%,B}$ 适用于溶液

中的溶质。

二、液态混合物和溶液中各组分的化学势

1、理想液态混合物

$$\mu(T, p, \text{mix}) = \mu_x^\theta(T) + RT \ln x \quad \text{标准态为：同温下的液态纯溶剂。}$$

2、真实液态混合物

$$\mu(T, p, \text{mix}) = \mu_x^\theta(T) + RT \ln a_x \quad \text{标准态为：同温下的液态纯溶剂。}$$

3、理想稀溶液

溶剂： $\mu_A(T, p, \text{sln}) = \mu_{x,A}^\theta(T) + RT \ln x_A$ 标准态为：同温下的液态纯溶剂。

溶质： $\mu_B(T, p, \text{sln}) = \mu_{x,B}^\theta(T) + RT \ln x_B$ 标准态为：同温下 $x_B=1$ 且符合亨利定律的溶质（假想状态）。

4、真实溶液

溶剂： $\mu_A(T, p, \text{sln}) = \mu_{x,A}^\theta(T) + RT \ln a_{x,A}$; $a_{x,A} = f_{x,A} x_A$ 标准态为：同温下的液态纯溶剂。

溶质： $\mu_B(T, p, \text{sln}) = \mu_{x,B}^\theta(T) + RT \ln a_{x,B}$; $a_{x,B} = \gamma_{x,B} x_{B,i}$ 标准态为：同温下 $x_B=1$ 且符合亨利定律的溶质（假想状态）。

$$\mu_B(T, p, \text{sln}) = \mu_{b,B}^\theta(T) + RT \ln a_{b,B} ; a_{b,B} = \gamma_{b,B} b_{B,i}$$

标准态为：同温下 $b_B=1$ 且符合亨利定律的溶质（假想状态）。

$$\mu_B(T, p, \text{sln}) = \mu_{\%,B}^\theta(T) + RT \ln a_{\%,B} ; a_{\%,B} = \gamma_{\%,B} [\%B] ; \text{标准态为：同温下 } [\%B]=1 \text{ 且符合亨利定律的溶质（一般为假想状态）。}$$

三、各种平衡规律

1、液态混合物的气液平衡

$$p_A = p_A^* a_{X,A} ; \quad p_A = p_A^* a_{X,A} ; \quad p = p_A + p_B$$

2、溶液的气液平衡

$$p_A = p_A^* a_{X,A} ; \quad p_B = k_{X,B} a_{X,B} = k_{b,B} a_{b,B} = k_{\%,B} a_{\%,B} ; \quad p = p_A + p_B$$

3、理想稀溶液的凝固点降低

$$\Delta T_f = \frac{RT_f T_f^*}{\Delta_{fus} H_{m,A}} x_B$$

4、分配定律

5、化学平衡

6、西弗特定律

第五章 相平衡

一、相律

1、物种数、独立组分数、相数、自由度数

2、相律公式

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

二、单组分系统

1、克-克方程

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

2、水的相图

三面、三线、一点。

三、双组分系统

1、相律分析

根据 $f = C - \varphi + 1$ (一般固定压力), $\varphi = 2, f = 1$; $\varphi = 3, f = 0$

2、杠杆规则

3、步冷曲线

四、典型相图

1、Mg-Ge 相图

2、Na-K 相图

3、Ag-Cu 相图

第六章 电解质溶液

一、电解质溶液的电导

1、电导

$G = 1/R$; 单位: S(西门子)

2、电导率

$G = \kappa A/l$ 或 $\kappa = G l/A$; 单位: S/m

3、摩尔电导率

$\Lambda_m = \kappa/c$

4、无限稀释摩尔电导率

$$\Lambda_m^\infty = \nu_+ \Lambda_+^\infty + \nu_- \Lambda_-^\infty$$

5、离子的电迁移

$$v_+ = U_+ \frac{\Delta E}{l} \quad ; \quad t_+ = \frac{Q_+}{Q} = \frac{I_+}{I} = \frac{v_+}{v_+ + v_-} = \frac{U_+}{U_+ + U_-} \quad ;$$

$$t_+ + t_- = 1$$

二、电解质溶液的活度

1、电解质的化学势（电解质溶液的浓度用 m_B 或 b_B 表示）

$$\mu_B = \mu_B^\theta + RT \ln a_B$$

$$a_B = a_{\pm}^\nu; a_{\pm} = (a_+^{\nu_+} \cdot a_-^{\nu_-})^{1/\nu} = \gamma_{\pm} \cdot m_{\pm} / m^\theta; \gamma_{\pm} = (\gamma_+^{\nu_+} \cdot \gamma_-^{\nu_-})^{1/\nu}; m_{\pm} = (m_+^{\nu_+} \cdot m_-^{\nu_-})^{1/\nu};$$

2、离子强度

$$I = \frac{1}{2} \sum m_B z_B^2$$

3、德拜—休克尔极限公式

$$\lg \gamma_{\pm} = -0.5093 |z_+ z_-| \sqrt{I} \quad ; \text{适用于 } 25^\circ\text{C} \text{ 时的极稀水溶液。}$$

第七章 电化学

一、可逆电池的构成

电池反应互为逆反应；充放电时电流无穷小。

二、可逆电池热力学

$$1、 \Delta_r G_m = -zFE; \Delta_r G_m^\theta = -zFE^\theta; F = 96500\text{C/mol}$$

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

$$3、 \Delta_r H_m = \Delta_r G_m + T\Delta_r S_m$$

4、 $Q_r = T\Delta_r S_m$; 电池反应做了其他功。

三、能斯特方程

1、电池反应的能斯特方程

$$E = E^\theta + \frac{0.0592}{z} \lg J^\theta ; \text{常用}$$

2、电极反应的能斯特方程

$$E_+ = E_+^\theta + \frac{0.0592}{z} \lg \frac{a(\text{O})}{a(\text{H})} ; \text{不常用}$$

四、可逆电极的种类

1、第一类电极

金属电极 ; 气体电极

2、第二类电极

难溶盐电极 ; 难溶氧化物电极

3、氧化还原电极

五、电极电势的应用

1、测定电池反应的热力学函数

2、测定电解质的 γ_{\pm}

3、测定溶液的 pH 值

4、浓差定氧

六、极化现象和超电势

1、浓差极化

电极反应速度比离子迁移速度快造成的。

2、电化学极化

电极反应速度比电子移动速度慢造成的。

3、极化结果

$\eta = E_i - E_e$; 对阳极 η 总为正 ; 对阴极 η 总为负。

七、金属腐蚀与防护

1、金属腐蚀

电化学腐蚀：析氢腐蚀，吸氧腐蚀

2、金属防护

阴极保护法：牺牲阳极法，外加电流法。

阳极保护法：钝化。

涂层保护法：热镀、电镀、有机涂层。

第八章 表面现象

一、表面吉布斯函数

1、产生

表面分子与内部分子的差别。

2、定义及单位

$$\sigma = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T, p, n_B} \quad ; \text{J/m}^2 \text{ 或 N/m} ; \text{因此又称表面张力。}$$

3、影响因素

物质本性、温度、相邻相、溶质的种类。

4、表面热力学

在温度、压力、组成不变的情况下， $dG = \sigma dA + Ad\sigma$

缩小表面积和降低表面张力为自发方向。

二、弯曲液面的表面现象

1、附加压力

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

2、饱和蒸气压

$$\ln\left(\frac{p_r}{p_0}\right) = K / r$$

3、毛细管现象

$$h = \frac{2\sigma \cos \theta}{\rho g R}$$

三、新相生成与介安状态

1、过饱和蒸汽与人工降雨

2、过冷现象与晶种

3、过饱和溶液与种盐

4、过热现象与沸石

5、淬火与回火

四、固体表面的吸附作用

1、物理吸附与化学吸附

范德华力与化学键力；又无选择性；单分子层与多分子层。

2、吸附曲线

等温线（判断单多层）；等压线（判断吸附类型）、等量线（求吸附热）

3、吸附等温式

弗伦德里希： $a = \frac{V}{m} = kp^n$

朗格缪尔： $V = V_{\infty} \frac{bp}{1+bp}$

五、溶液表面的吸附

1、溶液的表面张力

各类溶质对表面张力的影响。

2、吉布斯吸附公式

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

六、润湿现象

1、接触角 θ

$\theta = 0^\circ$ ，完全润湿； $\theta < 90^\circ$ ，润湿； $\theta > 90^\circ$ ，不润湿；

$\theta = 180^\circ$ ，完全不润湿。

2、杨氏方程

$$\sigma_{s-g} = \sigma_{s-l} + \sigma_{l-g} \cos \theta$$

七、表面活性剂

1、定义

溶于水后能显著降低水的表面张力的物质。

2、分类

离子型、非离子型。

3、结构特点

一端亲水基一端亲油基。

4、应用

乳化、去污（增溶）、浮选、改变润湿角。

第九章 化学动力学基础

一、关于反应速率的基本概念

1、反应速率的表示

$$v = \frac{1}{\nu_B} \frac{dc_B}{dt}$$

2、反应速率的测定

测定不同时刻的浓度（化学法、物理法），作 $c \sim t$ 曲线， t 时刻切线的斜率即为 t 时的反应速率。

3、基元反应和非基元反应

一步完成的反应为基元反应，基元反应遵守质量作用定律。是否基元反应只能通过实验确定。

4、速率方程与速率常数

质量作用定律是速率方程的特殊形式，对于非基元反应也有类似的式子。

速率常数仅与温度和催化剂有关，而与浓度无关。

5、反应级数

速率方程中浓度幂之和称之。基元反应一定为正整数，非基元反应可为 0 或小数。

二、浓度对反应速率的影响

1、一级反应

微分式： $-\frac{dc_A}{dt} = kc_A$ ——反应速率与浓度的一次方成正比； k 的

单位为 S^{-1} ；

积分式： $\ln \frac{c_0}{c} = kt$ ——以 $\ln c \sim t$ 作图得一直线；

半衰期： $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$ ——与起始浓度无关。

2、二级反应与准一级反应

微分式： $-\frac{dc}{dt} = kc^2$ ——反应速率与浓度的二次方成正比； k 的单位

为浓度⁻¹时间⁻¹；

积分式： $\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} = kt$ ——以 $1/c \sim t$ 作图得一直线；

半衰期： $t_{1/2} = \frac{1}{kc_0}$ ——与起始浓度的一次方成反比。

准一级反应：对于 $A+B \rightleftharpoons Y+Z$ ，当 A 大大过量或 B 大大过量时，可按一级反应处理。

3、反应级数的测定

尝试法：将一组 $c \sim t$ 数据代入不同积分公式求 k ，若 k 为常数则所代公式正确；

作图法：将一组 $c \sim t$ 数据按 $\ln c \sim t$ 、 $1/c \sim t$ 等作图，若得直线可判定反应级数；

半衰期法：根据 $t_{1/2} = Kc^{1-n}$ 得

$\lg t_{1/2} = (1-n) \lg c + \lg K$,以 $\lg t_{1/2} \sim \lg c$ 作图可得直线 ,

从斜率可求 n 。

微分法：根据 $v = kc^n$ 得 $\lg v = n \lg c + \lg k$, 以 $\lg v \sim \lg c$ 作图可得直线 , 斜率即为 n 。

四、温度对反应速率的影响

1、阿仑尼乌斯公式

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

积分式：
$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

2、活化能

活化分子的平均能量与反应物分子的平均能量之差。

第十章 复合反应动力学

一、复合反应基本类型

1、平行反应

$$-\frac{dc_A}{dt} = (k_1 + k_2)c_A \quad ; \quad \frac{c_B}{c_c} = \frac{k_1}{k_2}$$

2、对行反应

$$-\frac{dc_A}{dt} = k_1c_A - k_{-1}c_B \quad ; \quad K_c = \frac{c_{B,e}}{c_{A,e}} = \frac{k_1}{k_{-1}}$$

3、连串反应

$$-\frac{dc_A}{dt} = k_1 c_A \quad ; \quad \frac{dc_B}{dt} = k_1 c_A - k_2 c_B \quad ; \quad \frac{dc_c}{dt} = k_2 c_B$$

二、复合反应机理近似处理方法

1、平衡态法

对于 $A + B \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} D$

$D \xrightarrow{k_2} C$; 若 $k_1 \approx k_{-1} \gg k_2$, 则反应物与中间物达成平衡。

$$c_D = K_c c_A c_B \quad ; \quad \frac{dc_C}{dt} = k_2 c_D = k_2 K_c c_A c_B = k c_A c_B$$

2、稳态法

对于 $A + B \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} D$

$D \xrightarrow{k_2} C$; 若 $k_1 \ll k_{-1} \approx k_2$, 则中间物的浓度维持微小量不变。

$$\frac{dc_D}{dt} = 0 = k_1 c_A c_B - k_{-1} c_D - k_2 c_D \quad ; \quad c_D = \frac{k_1 c_A c_B}{k_2 + k_{-1}}$$

$$\frac{dc_C}{dt} = k_2 c_D = \frac{k_1 k_2}{k_2 + k_{-1}} c_A c_B$$

三、链反应与爆炸半岛

1、链反应

分为直链反应和支链反应；链引发、链传递、链终止。

2、爆炸半岛

常见可燃气体在空气中的爆炸限。