

第1章

理想气体状态方程

$pV = nRT$ $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$: 摩尔气体常量

$pV_m = RT$

证 $V_m = \frac{V}{n} \Rightarrow pV_m = \frac{pV}{n} = RT$

混合理想气体状态方程

$p_A = \frac{n_A RT}{V}$, $p_B = \frac{n_B RT}{V}$ V : 混合气体总体积

$p = p_A + p_B = (n_A + n_B) \cdot \frac{RT}{V}$

道尔顿分压定律

$p_A = p y_A$ y_A : 气相中A组分的摩尔分数

证 $y_A = \frac{n_A}{n}$, $\frac{p_A}{p} = \frac{n_A}{n} \Rightarrow p_A = p \cdot \frac{n_A}{n} = p y_A$

范德华方程 (真实气体状态方程的一种)

$(p + \frac{a}{V_m^2})(V_m - b) = RT$ a, b : 范德华常量 (a 对压强修正, b 对摩尔体积修正)

克劳修斯-克拉贝龙方程

$\frac{d \ln p_s}{dT} = \frac{\Delta H_{vap}}{RT^2}$ p_s : 饱和蒸气压 ΔH_{vap} : 液体的摩尔蒸发焓

$\ln p_s = -\frac{\Delta H_{vap}}{RT} + B$ B : 积分常数

证 $\frac{d \ln p_s}{dT} = \frac{\Delta H_{vap}}{RT^2} \Rightarrow d \ln p_s = \frac{\Delta H_{vap}}{RT^2} dT$

两边同时积分, 得 $\ln p_s = -\frac{\Delta H_{vap}}{RT} + B$

$\ln \frac{p_s(T_2)}{p_s(T_1)} = -\frac{\Delta H_{vap}}{R} (\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1})$

$\frac{d \ln p_s}{dT} = \frac{\Delta H_{sub}}{RT^2}$ ΔH_{sub} : 固体的摩尔升华焓

$\ln p_s = -\frac{\Delta H_{sub}}{RT} + B$

$\ln \frac{p_s(T_2)}{p_s(T_1)} = -\frac{\Delta H_{sub}}{R} (\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1})$

液体压强与饱和蒸气压的关系

$\frac{dp_s}{dp(l)} = \frac{V_m(l)}{V_m(g)}$

拉乌尔定律 (仅适用于稀溶液)

$p_A = p_A^* x_A$ p_A : 溶液饱和蒸气中A组分的分压 p_A^* : 纯溶剂A的饱和蒸气压 x_A : 溶液中A组分的摩尔分数

稀溶液的依数性 (仅适用于溶质不挥发的情况)

$\Delta T_b = T_b - T_b^*$ T_b : 稀溶液的沸点 T_b^* : 纯溶剂的沸点

$\Delta T_b = K_b m_B$ K_b : 沸点升高系数 (只与溶剂性质有关) m_B : 浓度 (1kg溶剂中溶质的物质的量)

$\Delta T_f = T_f^* - T_f$ T_f : 稀溶液的凝固点 T_f^* : 纯溶剂的凝固点

$\Delta T_f = K_f m_B$ K_f : 凝固点下降系数 (只与溶剂性质有关)

表面张力

$\sigma = \frac{F}{2l}$ σ : 表面张力 F : 平行外力 l : 作用长度

$\Delta p = \frac{2\sigma}{r}$ Δp : 表面张力合力所产生的附加压力 r : 弯曲液面的曲率半径 (凸液面取正值, 凹液面取负值)

即附加压力指向曲率中心

开尔文公式

$\ln \frac{p_s^c}{p_s^p} = \frac{2M\sigma}{RT\rho} \cdot \frac{1}{r}$ p_s^c : 弯曲液面饱和蒸气压 p_s^p : 平液面饱和蒸气压 M : 液体的摩尔质量 ρ : 液体密度

第 2 章

• 气体体积功

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p_a dV \quad p_a: \text{环境压力} \quad V_1: \text{始态体积} \quad V_2: \text{终态体积}$$

• 热力学第一定律

$$\Delta U = Q - W \quad \Delta U: \text{热力学能的增量} \quad Q: \text{热} \quad W: \text{功}$$

• 反应热转换

$$Q_p \approx Q_v + RT\Delta n \quad Q_p: \text{恒压反应热} \quad Q_v: \text{恒容反应热} \quad \Delta n: \text{化学反应中气态组分的物质的量的增量}$$

• 恒容反应热

$$Q_v = \Delta U$$

证 恒容反应过程中没有体积功, 在同时没有非体积功的情况下, $W=0$

$$\text{又 } \Delta U = Q_v - W \Rightarrow Q_v = \Delta U$$

• 焓

$$H = U + pV \quad \Delta_r H_m^\circ = \Delta_r U_m^\circ + \Delta n RT \quad \text{反应的气体摩尔数变化}$$

• 恒压反应热

$$Q_p = \Delta H$$

证 $Q_p = \Delta U + W$

$$= (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1)$$

$$= (U_2 + p_2 V_2) - (U_1 + p_1 V_1) \quad \text{恒压} \Rightarrow p = p_1 = p_2$$

$$= H_2 - H_1$$

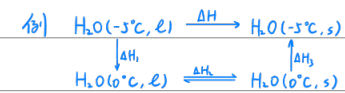
• pVT变化下理想气体 ΔH 的计算

$$\text{a) 恒温: } \Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = 0 \quad \text{理想气体恒温变化 } \Delta U = 0$$

$$\text{b) 恒压: } \Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = \Delta U + W = Q_p = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT = \int_{T_1}^{T_2} n C_{p,m} dT \quad \Rightarrow C_{p,m} = C_{v,m} + R$$

$$\text{c) 恒容: } \Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = \int_{T_1}^{T_2} n C_{v,m} dT + nR(\Delta T)$$

不可逆相变可分解为若干可逆相变及 pVT 变化过程



$$\text{则 } \Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$$

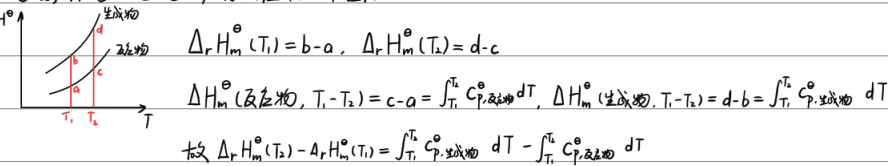
• 标准态 (每个温度下各有一个标准态)

$$\text{气体: } p^\circ = 1 \times 10^5 \text{ Pa} \quad \text{溶液: } c^\circ = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

• 标准摩尔焓变

$$\Delta_r H_m^\circ = \sum \nu_i \Delta_f H_m^\circ(i) \quad \nu_i: \text{反应中各物质的计量系数, 反应物取负值, 生成物取正值} \quad \Delta_f H_m^\circ(i): \text{物质的标准摩尔生成焓}$$

考察 $A+B \rightarrow C+D$, 有对应 $H^\circ-T$ 图:



• 熵

$$\Delta S = \frac{Q_r}{T} \quad (ds = \frac{\delta Q_r}{dT}) \quad \text{对应 } Q_r \text{ 表示不可逆过程下相应的物量} \quad Q_r: \text{理想气体可逆膨胀吸收的热 (在恒定温度 } T \text{ 下)}$$

• 克劳修斯不等式

$$\Delta S \geq \frac{Q}{T} \quad Q: \text{理想气体膨胀吸收的热}$$

证 恒温条件下进行的理想气体膨胀过程, 可逆功大于不可逆功, 即 $W_r > W_i$

又恒温过程中,理想气体的热力学能 U 不变, 则 $U = Q - W \Rightarrow Q = W$, 即有 $Q_r > Q_{ir}$

同除以 T 得 $\frac{Q_r}{T} > \frac{Q_{ir}}{T}$, 即 $\Delta S > \frac{Q_{ir}}{T}$, 即证

注 据此式可通过过程的 $\frac{Q_r}{T}$ (热温商) 与 ΔS 判断过程是可逆的还是不可逆的(自发的)

进一步地, 若过程绝热或体系孤立 ($Q=0$), 则上式可改写为 ΔS (绝热过程/孤立体系) ≥ 0

• 非孤立体系/绝热过程下的克劳修斯不等式

$$\Delta S(\text{体系}) + \Delta S(\text{环境}) \geq 0$$

证 若体系不孤立, 过程不绝热, 则将体系与其所处的环境合并看作一个大体系, 该大体系必定孤立

$$\text{即有 } \Delta S(\text{大的孤立体系}) = \Delta S(\text{体系}) + \Delta S(\text{环境}) \geq 0$$

• pVT 变化下理想气体 ΔS 的计算

a) 恒温: $\Delta S = \frac{Q_r}{T} = \frac{\Delta U + W_r}{T} = \frac{\int_{V_1}^{V_2} p_r dV}{T} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} \xrightarrow{pV=nRT} nR \ln \frac{p_1}{p_2}$

b) 恒压: $\Delta S = \int \frac{\delta Q_r}{T} = \int \frac{C_p}{T} dT = nC_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1}$

c) 恒容: $\Delta S = \int \frac{\delta Q_r}{T} = \int \frac{C_v}{T} dT = nC_{v,m} \ln \frac{T_2}{T_1}$

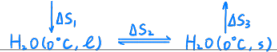
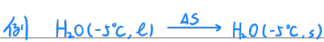
d) pVT 的变化: 将过程分解为若干段有恒定量的变化过程

• 可逆相变化下 ΔS 的计算 可逆 \Rightarrow 恒压

$$\Delta S = \frac{Q_r}{T} = \frac{Q_p}{T} = \frac{\Delta H}{T} \quad T: \text{相变温度} \quad \text{变形可得 } T = \frac{\Delta H}{\Delta S}$$

• 不可逆相变下 ΔS 的计算

不可逆相变可分解为若干可逆相变及 pVT 变化过程



$$\text{则 } \Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3$$

• 玻尔兹曼熵定理

$$S = k \ln \Omega \quad k = \frac{R}{N_A} = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}: \text{玻尔兹曼常数} \quad \Omega: \text{体系微观状态数}$$

证 $\Omega = g(N, V, U), \Omega = \Omega_1 \times \Omega_2$

$$S = k \ln(N, V, U), S = S_1 + S_2$$

故 Ω 与 S 满足对数关系

• 标准摩尔焓变

$$\Delta_r S_m^\ominus = \sum \nu_i S_m^\ominus(i) \quad \Delta_r S_m^\ominus: \text{反应的标准摩尔焓变} \quad S_m^\ominus(i): \text{物质 } i \text{ 的标准摩尔焓 (标准态下的焓)}$$

• 自由能

$$G = H - TS = U + pV - TS$$

证 $H = U + pV$ 代入即得

• 自由能判据 前提: 反应恒温、恒压

$$dG_{T,p} \leq -\delta W_f \quad \text{反应可逆时等于, 自发时小于} \quad G_{T,p}: \text{恒温、恒压下的反应自由能} \quad W_f: \text{非体积功}$$

证 由克劳修斯不等式 $dS \geq \frac{\delta Q}{T}$

$$\Rightarrow TdS \geq \delta Q \quad \text{反应可逆时等于, 自发时大于}$$

$$\text{又 } \delta Q = dU + \delta W = dU + p_r dV + \delta W_f$$

$$\Rightarrow TdS \geq dU + p_r dV + \delta W_f \Rightarrow dU + p_r dV - TdS \leq -\delta W_f$$

$$\text{对 } G = U + pV - TS \text{ 两边微分得 } dG = dU + p_r dV + V dp_r - TdS - SdT$$

在恒温恒压条件下, $dp_r = 0, dT = 0$, 即有 $dG = dU + p_r dV - SdT$

恒压过程中 $p = p_r$, 则 $dG_{T,p} = dU + p_r dV - TdS \leq -\delta W_f$ 反应可逆时等于, 自发时小于

注 进一步地, 若过程中非体积功为零, 即 $\delta W_f = 0$, 则有 $dG_{T,p} \leq 0$, 积分得 $\Delta G_{T,p} \leq 0$

• 相变中 ΔG 的计算

$$\text{可逆相变: 恒温、恒压、可逆、} W_f = 0 \Rightarrow \Delta G = 0$$

不可逆相变, 分解过程即可

物理过程的 ΔG

$$dG = Vdp - SdT$$

$$\Delta G = \int_{p_1}^{p_2} Vdp - \int_{T_1}^{T_2} SdT$$

证: $G = U + pV - TS \Rightarrow dG = dU + pdV + Vdp - TdS - SdT$

$U = Q_r - W_r \Rightarrow dU = \delta Q_r - \delta W_r = TdS - pdV - \delta W_f$ 该过程必须使用可逆途径计算

当 $\delta W_f = 0$ 时, $dU = TdS - pdV$

代入得 $dG = Vdp - SdT$

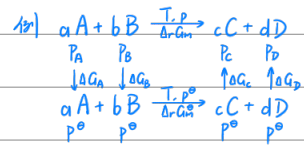
标准摩尔自由能

$\Delta_r G_m^\ominus = \sum \nu_i \Delta_f G_m^\ominus(i) = \Delta_r H_m^\ominus - T\Delta_r S_m^\ominus$ $\Delta_r G_m^\ominus$: 反应的标准摩尔自由能 $\Delta_f G_m^\ominus(i)$: 物质 i 的标准摩尔生成自由能

非标准态下的反应摩尔自由能

$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln \prod \left(\frac{p_i}{p^\ominus}\right)^{\nu_i}$

记 $J_p = \prod \left(\frac{p_i}{p^\ominus}\right)^{\nu_i}$, 则 $\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln J_p$ J_p : 反应商



则 $\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + \Delta G_A + \Delta G_B + \Delta G_C + \Delta G_D$

又 $\Delta G_A = \int_{p_A}^{p^\ominus} V_A dp = \int_{p_A}^{p^\ominus} \frac{\nu_A RT}{p} dp$
 $= \nu_A RT \ln \frac{p^\ominus}{p_A}$
 $= -RT \ln \left(\frac{p_A}{p^\ominus}\right)^{\nu_A}$

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

化学反应平衡常数

$K = e^{-\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{RT}}$ K : 化学反应平衡常数

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

根据自由能判据, 当反应达到平衡时, $\Delta_r G_m = 0$

则变形得 $(J_p)_e = e^{-\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{RT}}$

对于指定的反应, $\Delta_r G_m^\ominus$ 只与温度有关, 故 $e^{-\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{RT}}$ 是一个常数, 即记作 K

注: 由上式可知, 对于指定的反应, K 是关于温度的函数, 即 $K = K(T)$

反应自发进行的方向

$J < K \Rightarrow$ 反应从左向右自发进行

$J = K \Rightarrow$ 反应达到平衡

$J > K \Rightarrow$ 反应从右向左自发进行

证: $J < K \Rightarrow \ln J < \ln K \Rightarrow -RT \ln K + RT \ln J < 0$

又 $\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K$, $\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln J \Rightarrow \Delta_r G_m < 0$

根据自由能判据, 对于恒温恒压自发的化学反应, 当反应中没有非体积功时, $\Delta G_T, p < 0$, 即得。

范特霍夫方程 (平衡常数与温度的关系)

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

$\int_{K_1}^{K_2} d \ln K = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT^2} dT$ 此时将 $\Delta_r H_m^\ominus$ 看作与温度无关的常数

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

证: $\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K = \Delta_r H_m^\ominus - T\Delta_r S_m^\ominus$

$\ln K = -\frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT} + \frac{\Delta_r S_m^\ominus}{R}$ 两边对 T 求导, 即得 $\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT^2}$

注: 由该式可见, 吸热反应 (当 $T_2 > T_1$ 时, $K_2 > K_1$) 的 $\Delta_r H_m^\ominus > 0 \Rightarrow \frac{d \ln K}{dT} > 0$, 即升温使吸热反应的 K 增大

第3章

• 原电池的电动势

$$E = \varphi_{\pm} - \varphi_{\mp} = \varphi_{\text{阴}} - \varphi_{\text{阳}}$$

φ_{\pm} : 正电极(电势高的电极)的电势 φ_{\mp} : 负电极(电势低的电极)的电势
 $\varphi_{\text{阴}}$: 阴极(发生还原反应的电极)的电势 $\varphi_{\text{阳}}$: 阳极(发生氧化反应的电极)的电势

• 原电池的电动功

$$W_f = qE = nFE$$

W_f : 电动非体积功 $F = 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$: 法拉第常数(1 mol 电子所带电量)
 n : 电池发生 1 mol 反应时电极上通过的电子的物质的量

证 1 个电子所带电量的绝对值为 $1.6022 \times 10^{-19} \text{ C}$

$$\text{故 } 1 \text{ mol 电子所带电量为 } Q = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \times 1.6022 \times 10^{-19} \text{ C} = 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$$

• 能斯特方程

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \prod_i \left(\frac{c_i}{c^{\circ}} \right)^{\nu_i}$$

E° : 原电池中各组分都处于标准状态下的电池电动势

证 根据热力学原理, 对于恒温恒压下有非体积功 W_f 的化学变化过程, 化学反应的自由能增量 $\Delta_r G_m$ 应满足 $\Delta_r G_m \leq -W_f$

若电池反应是可逆的(电流无限小), 则 $\Delta_r G_m = -W_f$

$$W_f = nFE \Rightarrow \Delta_r G_m = -nFE \Rightarrow E = \frac{-\Delta_r G_m}{nF}, \text{ 故 } E^{\circ} = \frac{-\Delta_r G_m^{\circ}}{nF}$$

$$\text{又 } \Delta_r G_m = \Delta_r G_m^{\circ} + RT \ln \prod_i \left(\frac{c_i}{c^{\circ}} \right)^{\nu_i} \Rightarrow -nFE = -nFE^{\circ} + RT \ln \prod_i \left(\frac{c_i}{c^{\circ}} \right)^{\nu_i}$$

$$\Rightarrow E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \prod_i \left(\frac{c_i}{c^{\circ}} \right)^{\nu_i}$$

注 能斯特方程中, 反应组分若是纯的固体或液体, 则 $\frac{c_i}{c^{\circ}}$ 取 1; 若反应组分是气体, 则相对浓度 $\frac{c_i}{c^{\circ}}$ 改用相对压力 $\frac{p_i}{p^{\circ}}$ 表示

• 电极电势的能斯特方程

对任意给定的电极, 若电极的氧化态物质为 A, 还原态物质为 B, 且电极的反应为 $aA + ne^- = bB$ (或 $bB - ne^- = aA$)

$$\text{则 } \varphi = \varphi^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[c_B]^b}{[c_A]^a}$$

注 电极电势的能斯特方程可以看作是电极与标准氢电极构成的原电池的能斯特方程

• 电动势与化学反应平衡常数

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

$$\text{证 } \Delta_r G_m^{\circ} = -RT \ln K^{\circ} = -nFE^{\circ} \Rightarrow \ln K^{\circ} = \frac{nFE^{\circ}}{RT}$$

第4章

• 反应速率

对于反应 $aA = bB$, $r = \frac{1}{-a} \cdot \frac{dn_A}{dt} = \frac{1}{b} \cdot \frac{dn_B}{dt}$ r : 反应速率

若反应恒容, 则 $r = \frac{1}{-a} \cdot \frac{dc_A}{dt} = \frac{1}{b} \cdot \frac{dc_B}{dt}$

• 反应动力学方程 (表示反应速率 r 与反应组分浓度 c 关系的方程)

对于以 A 为反应物的化学反应: $A \rightarrow$ 生成物

反应动力学方程可表示为 $r = -\frac{dc_A}{dt} = f(c_A)$

或 $c_A = g(t)$

证: $-\frac{dc_A}{dt} = f(c_A) \Rightarrow \frac{dc_A}{f(c_A)} = dt$

对两边不定积分得 $c_A = g(t)$

• 反应级数和反应速率常数

对于含有多反应物的反应, 如 $aA + bB \rightarrow$ 生成物

反应动力学可表示为 $r = -\frac{1}{a} \frac{dc_A}{dt} = kc_A^\alpha c_B^\beta$ $\alpha + \beta$: 反应级数 k : 反应速率常数

注 k 与反应的温度 T , 反应物的种类, 反应物的分子结构等有关. 在一般情况下, 至少应当将 k 看作是温度 T 的函数, 即

$$k = k(T)$$

• 一级反应的动力学方程

对于一级反应 $A = P$, 若 $t=0$ 时 A 的起始浓度为 $c_A|_{t=0} = a$, 则 $c_A = ae^{-kt}$

证: 一级反应满足 $r = -\frac{dc_A}{dt} = kc_A$

分离变量作不定积分 $\int \frac{dc_A}{c_A} = \int -k dt$, 即得 $\ln c_A = -kt + B$

两边同时取指数得 $c_A = e^B e^{-kt} = A e^{-kt}$, 代入初始浓度解得 $A = a$, 则 $c_A = ae^{-kt}$

A 的浓度减少至一半所需的时间, 即 A 的半衰期 $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$

证: $c_A = \frac{a}{2}$, 代入动力学方程解得 $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$

同位素衰变是一级反应

注 该式表明一级反应的半衰期与反应物起始浓度无关

• 二级反应的动力学方程

对于只有一种反应物的二级反应 $nA = P$, 若 $t=0$ 时 A 的起始浓度为 $c_A|_{t=0} = a$, 则 $\frac{1}{c_A} = nkt + \frac{1}{a}$

证: 二级反应满足 $r = -\frac{1}{n} \frac{dc_A}{dt} = kc_A^2$

分离变量作不定积分 $\int \frac{dc_A}{c_A^2} = \int -nkt dt$, 即得 $\frac{1}{c_A} = nkt + B$

代入初始浓度解得 $B = \frac{1}{a}$, 则 $\frac{1}{c_A} = nkt + \frac{1}{a}$

对于两种物质之间发生的二级反应 $A + B = P$, 若 $t=0$ 时 A, B 的初始浓度为 $c_A|_{t=0} = a, c_B|_{t=0} = b$, 经过 t 时间后 A 和 B 被消耗的浓度为 x ,

则 $\frac{1}{a-b} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} = kt$

证: 二级反应满足 $r = -\frac{dc_A}{dt} = -\frac{d(a-x)}{dt} = k(a-x)(b-x)$

分离变量作不定积分 $\int \frac{d(a-x)}{(a-x)(b-x)} = \int -k dt$, 即得 $\frac{1}{a-b} \ln \frac{a-x}{b-x} = kt + B$

代入初始浓度解得 $B = \frac{1}{a-b} \ln \frac{a}{b}$, 则 $\frac{1}{a-b} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} = kt$

若 $t=0$ 时 A, B 的初始浓度相等, 即 $c_A|_{t=0} = c_B|_{t=0} = a$, 经过 t 时间后 A 和 B 被消耗的浓度为 x , 则 $\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} = kt$

证: 二级反应满足 $r = -\frac{dc_A}{dt} = -\frac{d(a-x)}{dt} = k(a-x)^2$

分离变量作不定积分 $\int \frac{d(a-x)}{(a-x)^2} = \int -k dt$, 即得 $\frac{1}{a-x} = kt + B$

代入初始浓度解得 $B = \frac{1}{a}$, 则 $\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} = kt$

对于这样起始浓度相同的二级反应, 其半衰期 $t_{1/2} = \frac{1}{ka}$

证: $x = \frac{a}{2}$, 代入动力学方程解得 $t_{1/2} = \frac{1}{ka}$

注 该式表明二级反应的半衰期与反应物起始浓度有关, 反应物的起始浓度越高, 半衰期越短

对于二级反应 $A+B=P$, 如果其中一种反应物的浓度远大于另一种反应物的浓度, 不妨设 $c_A \gg c_B$, 则反应过程中A的浓度可近似地看作不变, 即把 c_A 近似当作一个常数, 则反应速率近似地仅与反应物B浓度的一次方成正比, 近似地表现为一级反应. 这样的反应称作准一级反应

零级反应的动力学方程

对于零级反应 $A=P$, 若 $t=0$ 时A的起始浓度为 $c_A|_{t=0}=a$, 则 $c_A = -kt + a$

证: 零级反应满足 $r = -\frac{dc_A}{dt} = kc_A^0 = k$

分离变量作不定积分 $\int dc_A = \int -k dt$, 即得 $c_A = -kt + B$

代入初始浓度解得 $B=a$, 则 $c_A = -kt + a$

A的半衰期 $t_{1/2} = \frac{a}{2k}$

证: $c_A = \frac{a}{2}$, 代入动力学方程解得 $t_{1/2} = \frac{a}{2k}$

简单级数反应的动力学方程

表 4-1 简单级数反应的动力学方程

级数	反应类型	速率方程的积分公式	浓度与时间的线性关系	半衰期 $t_{1/2}$	速率常数 k 的量纲
一级	$A \rightarrow P$	$\ln \frac{a}{a-x} = kt$	$\ln(a-x) \sim t$	$\frac{\ln 2}{k}$	(时间) $^{-1}$
二级	$A+B \rightarrow P$ ($a=b$)	$\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} = kt$	$\frac{1}{a-x} \sim t$	$\frac{1}{k_2 a}$	(时间) $^{-1}$
	$A+B \rightarrow P$ ($a \neq b$)	$\frac{1}{a-b} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} = kt$	$\ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} \sim t$	$\frac{1}{k_2 (A)_0 (B)_0}$	(浓度) $^{-1}$
三级	$A+B+C \rightarrow P$	$\frac{1}{2} \left[\frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2} \right] = kt$	$\frac{1}{(a-x)^2} \sim t$	$\frac{3}{2} \frac{1}{k_3 a^2}$	(时间) $^{-1}$ (浓度) $^{-2}$
零级	表面催化反应	$x = kt$	$x \sim t$	$\frac{a}{2k_0}$	(时间) $^{-1}$ (浓度)
n级 ($n \neq 1$)	$S \rightarrow P$	$\frac{1}{n-1} \left[\frac{1}{(a-x)^{n-1}} - \frac{1}{a^{n-1}} \right] = kt$	$\frac{1}{(a-x)^{n-1}} \sim t$	$A \frac{1}{a^{n-1}}$	(时间) $^{-1}$ (浓度) $^{1-n}$

平行反应的动力学

对于平行反应 $A+B \xrightarrow{k_1} C \xrightarrow{k_2} D$, 若两个反应均为一级反应, $t=0$ 时A,B的初始浓度为 $c_A|_{t=0}=a$, $c_B|_{t=0}=b$, 经过 t 时间后C和D的浓度为 $c_C|_{t=t}=x_1$, $c_D|_{t=t}=x_2$, 记 $x = x_1 + x_2$, 则 $\frac{1}{a-x} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} = (k_1+k_2)t$

证: $r_1 = -\frac{d(a-x)}{dt} = k_1(a-x)(b-x)$, $r_2 = -\frac{d(b-x)}{dt} = k_2(a-x)(b-x)$

$r = r_1 + r_2 = -\frac{d(a-x)}{dt} = (k_1+k_2)(a-x)(b-x)$

分离变量 $\frac{d(a-x)}{(a-x)(b-x)} = -(k_1+k_2) dt \Rightarrow \frac{dx}{(a-x)(b-x)} = (k_1+k_2) dt$ 作定积分 $\int_0^x \frac{dx}{(a-x)(b-x)} = \int_0^t (k_1+k_2) dt$, 即得 $\frac{1}{a-x} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} = (k_1+k_2)t$

注: 进一步地, 若已知生成物中C与D的比值 $\frac{x_1}{x_2}$, 即可结合 $x = x_1 + x_2$ 求出 x_1, x_2 .

对行反应的动力学

对于对行反应 $A \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} B$, 若正向和逆向反应均为一级反应, $t=0$ 时A,B的起始浓度为 $c_A|_{t=0}=a$, $c_B|_{t=0}=0$, 经过 t 时间后A和B的浓度为 $c_A|_{t=t}=a-x$, $c_B|_{t=t}=x$, 反应达到平衡时A和B的浓度为 $c_{Ae}=(a-x)_e$, $c_{Be}=x_e$, 则 $\ln \frac{x_e}{x_e-x} = \frac{k_1 a}{x_e} t$

证: $r = r_1 - r_2 = k_1(a-x) - k_{-1}x = -\frac{d(a-x)}{dt}$

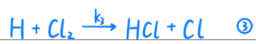
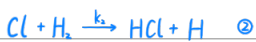
当反应达到平衡时 $r_e = 0 \Rightarrow k_1(a-x)_e = k_{-1}x_e \Rightarrow k_{-1} = k_1 \frac{(a-x)_e}{x_e} = k_1 \frac{a-x_e}{x_e}$

代入整理得 $\frac{d(x_e-x)}{x_e-x} = -\frac{k_1 a}{x_e} dt$ 作定积分 $\int_0^x \frac{d(x_e-x)}{x_e-x} = \int_0^t -\frac{k_1 a}{x_e} dt$, 即得 $\ln \frac{x_e}{x_e-x} = \frac{k_1 a}{x_e} t$

链反应的动力学

稳定状态法: 极为活泼的自由基等反应中间产物一旦产生就立即被消耗, 因此在反应的中间阶段, 可近似地认为它们的浓度稳定不变, 即 $\frac{d[\text{中间产物}]}{dt} = 0$

例 $H_2 + Cl_2 = 2HCl$ 的反应机理如下:



$$\text{则 } r = \frac{d[HCl]}{dt} = k_2[Cl][H_2] + k_3[H][Cl_2] \quad (1)$$

$$\text{由稳定状态法可知 } \frac{d[Cl]}{dt} = 2k_1[Cl_2] - k_2[Cl][H_2] + k_3[Cl_2][H] - 2k_4[Cl]^2 = 0 \quad (2)$$

$$\frac{d[H]}{dt} = k_2[Cl][H_2] - k_3[Cl_2][H] = 0 \quad (3)$$

$$\text{联立(2)(3)得 } [Cl]^2 = \frac{k_1}{k_4} [Cl_2] \quad (4)$$

$$\text{将(4)代入(1)得 } \frac{d[HCl]}{dt} = \frac{2k_1^{1/2} k_2}{k_4^{1/2}} [H_2][Cl_2]^{1/2}$$

• 阿伦尼乌斯方程

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + B \quad E_a: \text{活化能} \quad B: \text{积分常数}$$

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad A: \text{指前因子}$$

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

$$\ln \frac{k(T_2)}{k(T_1)} = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

证 $\ln k = -\frac{E_a}{RT} + B$ 两边同时对温度求导得 $\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$

作定积分 $\int_{k(T_1)}^{k(T_2)} d \ln k = \int_{T_1}^{T_2} \frac{E_a}{RT^2} dT$

得 $\ln \frac{k(T_2)}{k(T_1)} = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$

• 体系能量与活化能的联系

$$\Delta U = E_{a2} - E_{a1} \quad \Delta U: \text{反应体系始态与终态能量差}$$

• 固体表面的吸附现象

$$r_a = k_a p (1-\theta) \quad r_a: \text{气体的吸附速率} \quad k_a: \text{吸附的速率常数} \quad p: \text{气体压力} \quad 1-\theta: \text{空白率}$$

$$r_d = k_d \theta \quad r_d: \text{气体的脱附速率} \quad k_d: \text{脱附的速率常数} \quad \theta: \text{覆盖率}$$

• 朗缪尔吸附等温式

$$a = \frac{k_a}{k_d} \quad a: \text{吸附平衡常数}$$

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

证 当吸附与脱附达到平衡时, $r_a = r_d$, 即 $k_a p (1-\theta) = k_d \theta$

$$\Rightarrow \theta = \frac{k_a p}{k_d + k_a p} = \frac{ap}{1+ap}$$

• 气固相界面反应动力学

对于气固界面上的一级反应, 若吸附与脱附达到平衡, 则 $r = k\theta = k \frac{ap}{1+ap}$

如果气体压力很小, $ap \ll 1$, 则 $r = k \frac{ap}{1+ap} \approx kap = k'p$, 反应表现为一级反应 $k' = ka$

如果气体压力很大, $ap \gg 1$, 则 $r = k \frac{ap}{1+ap} \approx k \frac{ap}{ap} = k$, 反应表现为零级反应, 此时 r 与 p 无关, 即 $\frac{dr}{dp} = 0$

复习

考试: 基本概念、基本原理

范围:

Chapter I

相图 $p-V$, $p-T$ 饱和蒸气压 临界点 超临界流体 气液转变的条件

依数性: "数"指什么?

理想溶液: 每一个组分都符合拉乌尔定律; 分子间有作用力, 且无论种类作用力相等 (与理想气体作区分)

不考表面张力

↓
分子间无作用力

Chapter II

2个公式, 4个定义

$$\Delta U = Q - W \quad \Delta S =$$

$$H = U + pV \quad G = H - TS \quad W \text{ (体积功)} \quad C_p, C_v$$

标准态的含义, 各种标准态热力学函数

→ 只规定压强, 未规定温度

热力学判据 (自发性、可逆性)

$$\Delta S \quad \Delta G \quad Q, K$$

特殊过程

p, V, T 变化 · 相变 · 化学反应 记忆哪些过程下哪些量为 0

化学平衡: 等温方程 (浓度对自由能的影响)

Chapter III

电极的判断

电极类型: 参比电极 (甘汞, $AgCl$, 标准氢电极)

电极反应: 联系 Chapter II (能斯特方程)

电镀

Chapter IV

反应速率: 定义、表示

速率方程 (速率与浓度的关系)

基元反应

平衡常数和速率常数的关系 仅在正逆均为基元反应时, 热力学平衡常数和动力学平衡常数才一致

一级反应动力学

阿氏方程

Chapter V~VII

量子数

核外电子排布

· 构造原理 · 杂化轨道 (轨道表示式)

分子间作用力

· 范德瓦力的类型 · 氢键 · 若尔维积

杂化轨道理论

· 杂化轨道类型

异构体判断

· 顺反 · 手性

有机化学反应类型

· 氧化/还原 · 加成/取代/消去

芳香性判断: 休克尔规则, π 键

配位化学理论

· 概念

Chapter VIII

红外光谱原理

气相/液相色谱区分

色谱原理