

# 物理化学辅导习题详解

经典 

经典教材辅导用书 ■ 化学系列

知识要点  
测试题及解答  
习题详解

■ 高教版《物理化学》(第5版)(南京大学傅献彩)



金继红 何明中 编  
华中科技大学出版社  
<http://www.hustp.com>



## 经典教材辅导用书 ■ 化学系列

◆ 物理化学习题详解

高教版《物理化学》(第4版) (南京大学傅献彩等编)

◆ 物理化学习题解答

高教版《物理化学》(第4版) (天津大学物理化学教研室编)

◆ 有机化学习题详解

高教版《有机化学》(第2版) (徐寿昌主编)

◆ 有机化学同步习题解答

高教版《有机化学》(第3版) (高鸿宾主编)

◆ 有机化学习题解答

高教版《有机化学》(第4版) (曾昭琼主编)

◆ 无机化学习题详解

高教版《无机化学》(第4版) (大连理工大学编)

◆ 分析化学习题详解

高教版《分析化学》(第5版) (华东理工大学化学系、四川大学化工学院编)

◆ 分析化学辅导与习题详解

高教版《分析化学》(上册) (第5版) (武汉大学主编)

◆ 物理化学辅导与习题详解

高教版《物理化学》(第5版) (南京大学傅献彩)

策划编辑 周芬娜  
责任编辑 胡芬群  
封面设计 潘群

ISBN 978-7-5609-4305-3



9 787560 943053 >

定价：26.80元

## 内 容 简 介

本书是根据南京大学傅献彩、沈文霞、姚天扬、侯文华编的《物理化学》(第5版)而编写的一本学习辅导用书。全书共14章,包括气体、热力学第一定律、热力学第二定律、多组分系统热力学及其在溶液中的应用、相平衡、化学平衡、统计热力学基础、电解质溶液、可逆电池的电动势及其应用、电解与极化作用、化学动力学基础(一)、化学动力学基础(二)、表面物理化学与胶体分散系统和大分子溶液。

为了便于读者抓住重点和难点,巩固所学到的知识,提高解题能力,本书中每一章都由基本公式、习题解答、自测题、自测题参考答案等四部分组成。

本书可作为化学化工类专业学生学习物理化学课程和备考研究生入学考试的参考教材,也可供高等学校物理化学课程教师参考。

# 前 言

---

物理化学是化学化工类专业的重要基础课,也是相关专业研究生入学考试的必考科目。通过解题,可以加深对概念的理解和对公式的灵活运用,同时可提高学生独立分析问题、解决问题的能力。

由高等教育出版社出版、南京大学傅献彩等编的《物理化学》自1961年初版以来,是一本被许多院校普遍采用的经典教材。我们曾编写了与《物理化学》(第4版)相配套的题解——《物理化学习题详解》。为了帮助同学们学习物理化学课程及备考研究生入学考试,我们编写了这本题解。本书对《物理化学》(第5版)的全部习题做了解答。为了便于读者抓住重点和难点,巩固所学知识,提高解题能力,每一章都列有基本公式,还选编了一部分自测题,并附有参考答案。

本书与《物理化学》(第5版)采用的符号和单位基本保持一致。

由于编者水平有限,书中难免存在不当甚至错误之处,敬请各位同仁和读者不吝赐教与指正。

编 者

2007年5月于武汉

# 目 录

---

<b>第一章 气体</b> .....	(1)
基本公式 .....	(1)
习题详解 .....	(2)
自测题 .....	(14)
自测题参考答案 .....	(15)
<b>第二章 热力学第一定律</b> .....	(18)
基本公式 .....	(18)
习题详解 .....	(19)
自测题 .....	(35)
自测题参考答案 .....	(37)
<b>第三章 热力学第二定律</b> .....	(40)
基本公式 .....	(40)
习题详解 .....	(41)
自测题 .....	(56)
自测题参考答案 .....	(57)
<b>第四章 多组分系统热力学及其在溶液中的应用</b> .....	(61)
基本公式 .....	(61)
习题详解 .....	(61)
自测题 .....	(72)
自测题参考答案 .....	(74)
<b>第五章 相平衡</b> .....	(76)
基本公式 .....	(76)
习题详解 .....	(76)
自测题 .....	(92)
自测题参考答案 .....	(93)
<b>第六章 化学平衡</b> .....	(96)
基本公式 .....	(96)
习题详解 .....	(97)
自测题 .....	(117)
自测题参考答案 .....	(118)
<b>第七章 统计热力学基础</b> .....	(121)
基本公式 .....	(121)
习题详解 .....	(123)
自测题 .....	(142)
自测题参考答案 .....	(143)

<b>第八章 电解质溶液</b> .....	(146)
基本公式 .....	(146)
习题详解 .....	(147)
自测题 .....	(162)
自测题参考答案 .....	(163)
<b>第九章 可逆电池的电动势及其应用</b> .....	(166)
基本公式 .....	(166)
习题详解 .....	(166)
自测题 .....	(189)
自测题参考答案 .....	(190)
<b>第十章 电解与极化作用</b> .....	(194)
基本公式 .....	(194)
习题详解 .....	(194)
自测题 .....	(205)
自测题参考答案 .....	(207)
<b>第十一章 化学动力学基础(一)</b> .....	(209)
基本公式 .....	(209)
习题详解 .....	(210)
自测题 .....	(234)
自测题参考答案 .....	(236)
<b>第十二章 化学动力学基础(二)</b> .....	(239)
基本公式 .....	(239)
习题详解 .....	(239)
自测题 .....	(255)
自测题参考答案 .....	(257)
<b>第十三章 表面物理化学</b> .....	(259)
基本公式 .....	(259)
习题详解 .....	(260)
自测题 .....	(269)
自测题参考答案 .....	(271)
<b>第十四章 胶体分散系统和大分子溶液</b> .....	(274)
基本公式 .....	(274)
习题详解 .....	(274)
自测题 .....	(283)
自测题参考答案 .....	(284)

# 第一章 气 体

## 基本公式

### 1. 气体分子运动理论基本方程

$$pV = \frac{1}{3}mNu^2$$

### 2. 气体平均平动能与温度的关系

$$\bar{E}_t = \frac{3}{2}kT, \quad \bar{E}_{t,m} = \frac{3}{2}RT$$

### 3. Maxwell 速率分布公式

$$\frac{dN_v}{N} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{m}{2kT} \right)^{3/2} \exp\left( -\frac{mv^2}{2kT} \right) v^2 dv$$

### 4. 分子速率的三个统计平均值

最概然速率  $v_m = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$

平均速率  $v_a = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$

根均方速率  $u = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$

三种速率之比  $v_m : v_a : u = 1 : 1.128 : 1.224$

### 5. 气体分子平动能的分布

三维空间  $\frac{dN_E}{N} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{1}{kT} \right)^{3/2} \exp\left( -\frac{E}{kT} \right) E^{1/2} dE$

二维空间  $\frac{dN_E}{N} = \frac{1}{kT} \exp\left( -\frac{E}{kT} \right) dE$

能量为  $E_1 \rightarrow \infty$  的分子占总分子的分

$$\frac{N_{E_1 \rightarrow \infty}}{N} = \exp\left( -\frac{E_1}{kT} \right)$$

### 6. 气体分子在重力场中的分布 (Boltzmann 公式)

$$p = p_0 \exp\left( -\frac{Mgh}{RT} \right)$$

### 7. 分子的平均自由程

$$\bar{l} = \frac{1}{\sqrt{2} \pi d^2 n} \quad (n \text{ 是单位体积分子数})$$

### 8. 互碰频率

同种气体分子互碰频率

$$z = 2n^2\pi d^2 \sqrt{\frac{RT}{\pi M}} \quad (n \text{ 是单位体积分子数})$$

两种气体分子互碰频率

$$z = \pi d_{A,B}^2 n_A n_B \sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu}}$$

分子与器壁互碰频率

$$z = \frac{p}{\sqrt{2\pi MRT}}$$

9. 理想气体状态方程

$$pV = nRT, \quad pV_m = RT$$

10. Dalton 分压定律

$$p_B = x_B p, \quad p = \sum_B p_B$$

Amagat 分体积定律

$$V_B = n_B RT/p, \quad V = \sum_B V_B \text{ (只适用于理想气体)}$$

11. van der Waals 方程

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

van der Waals 常数与临界常数的关系

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

$$a = \frac{27R^2 T_c^2}{64p_c}, \quad b = \frac{RT_c}{8p_c}, \quad \frac{RT_c}{p_c V_{m,c}} = \frac{8}{3}$$

对比状态方程

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

式中,  $\pi = p/p_c$ ,  $\beta = V_m/V_{m,c}$ ,  $\tau = T/T_c$ .

12. 压缩因子

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

## 习题详解

1. (1) 在 0 °C 及 101.325 kPa 下, 纯干空气的密度为 1.293 kg · m<sup>-3</sup>, 试求空气的表观摩尔质量; (2) 在室温下, 某氮气钢瓶内的压力为 538 kPa, 若放出压力为 100 kPa 的氮气 160 dm<sup>3</sup>, 钢瓶内的压力降为 132 kPa, 试估计钢瓶的体积。设气体近似作为理想气体处理。

解 (1) 假定空气为理想气体, 设其表观摩尔质量为  $M$ , 则

$$pV = nRT = \frac{m}{M}RT, \quad p = \frac{m}{VM}RT = \frac{\rho}{M}RT$$

$$M = \frac{\rho}{p}RT = \left(\frac{1.293}{101.325 \times 10^3} \times 8.3145 \times 273.15\right) \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= 28.98 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(2) 设钢瓶的体积为  $V$ , 则

放出氮气前

$$p_1 V = n_1 RT$$

放出氮气后

$$p_2 V = n_2 RT$$

两式相减

$$(p_1 - p_2)V = (n_1 - n_2)RT$$

钢瓶的体积

$$V = \frac{(n_1 - n_2)RT}{p_1 - p_2}$$

$n_1 - n_2$  是放出氮气的物质的量, 则

$$n_1 - n_2 = \frac{100 \times 10^3 \text{ Pa} \times 160 \times 10^{-3} \text{ m}^3}{RT}$$

$$V = \frac{(n_1 - n_2)RT}{p_1 - p_2} = \left[ \frac{100 \times 10^3 \times 160 \times 10^{-3}}{(538 - 132) \times 10^3} \right] \text{ m}^3 = 39.41 \times 10^{-3} \text{ m}^3$$

2. 两个体积相同的烧瓶中间用玻管相通, 通入 0.7 mol 氮气后, 使整个系统密封。开始时, 两瓶的温度相同, 都是 300 K, 压力为 50 kPa, 今若将一个烧瓶浸入 400 K 的油浴内, 另一个烧瓶的温度保持不变, 试分别计算两瓶中氮气的物质的量和温度为 400 K 的烧瓶中气体的压力。

解 开始时, 两个烧瓶内气体压力为  $p_1$ , 温度为  $T_1$ 。浸入油浴后, 一个烧瓶的温度为  $T_2$ , 另一个温度仍为  $T_1$ , 但两烧瓶的压力仍是相等的, 设为  $p_2$ , 两个烧瓶内氮气总的物质的量在加热前后保持不变, 所以

$$n = \frac{2p_1V}{RT_1} = \frac{p_2V}{RT_1} + \frac{p_2V}{RT_2}$$

$$p_2 = \frac{2p_1T_2}{T_1 + T_2} = \left( \frac{2 \times 50 \times 400}{300 + 400} \right) \text{ kPa} = 57.14 \text{ kPa}$$

设  $T_1 = 300 \text{ K}$  的烧瓶中氮气的物质的量为  $n_1$ ,  $T_2 = 400 \text{ K}$  的烧瓶中氮气的物质的量为  $n_2$ , 则

$$\begin{cases} n_1 + n_2 = 0.7 \text{ mol} \\ \frac{n_1}{n_2} = \frac{T_2}{T_1} = \frac{400}{300} \end{cases}$$

解得

$$n_1 = 0.4 \text{ mol}, \quad n_2 = 0.3 \text{ mol}$$

400 K 的烧瓶中有 0.30 mol 氮气, 300 K 的烧瓶中有 0.40 mol 氮气。

3. 在 293 K 和 100 kPa 时, 将 He(g) 充入体积为 1 dm<sup>3</sup> 的气球内。当气球放飞后, 上升至某一高度, 这时的压力为 28 kPa, 温度为 230 K, 试求这时气球的体积是原体积的多少倍。

解 假定 He(g) 为理想气体。

充气后的体积

$$V_0 = n(\text{He})RT_0/p_0$$

升空后的体积

$$V_1 = n(\text{He})RT_1/p_1$$

$$\frac{V_1}{V_0} = \frac{T_1}{T_0} \frac{p_0}{p_1} = \frac{230}{293} \times \frac{100}{28} = 2.8$$

升空后的体积是原来体积的 2.8 倍。

4. 有 2.0 dm<sup>3</sup> 潮湿空气, 压力为 101.325 kPa, 其中水汽的分压为 12.33 kPa。设空气中 O<sub>2</sub>(g) 和 N<sub>2</sub>(g) 的体积分数分别为 0.21 和 0.79, 试求: (1) H<sub>2</sub>O(g)、O<sub>2</sub>(g)、N<sub>2</sub>(g) 的分体积; (2) O<sub>2</sub>(g)、N<sub>2</sub>(g) 在潮湿空气中的分压力。

解 (1) 水汽的分体积  $V(\text{H}_2\text{O}) = Vx(\text{H}_2\text{O}) = 2.0 \text{ dm}^3 \times \frac{12.33}{101.325} = 0.243 \text{ dm}^3$

空气的分体积  $V(\text{空气}) = V - V(\text{H}_2\text{O}) = (2.0 - 0.243) \text{ dm}^3 = 1.757 \text{ dm}^3$

O<sub>2</sub>(g) 和 N<sub>2</sub>(g) 的体积分数即为 O<sub>2</sub>(g) 和 N<sub>2</sub>(g) 的摩尔分数, 所以

$$V(\text{O}_2) = V(\text{空气})x(\text{O}_2) = 1.757 \text{ dm}^3 \times 0.21 = 0.369 \text{ dm}^3$$

$$V(\text{N}_2) = V(\text{空气})x(\text{N}_2) = 1.757 \text{ dm}^3 \times 0.79 = 1.388 \text{ dm}^3$$

(2)  $p(\text{空气}) = p - p(\text{水汽}) = (101.325 - 12.33) \text{ kPa} = 88.995 \text{ kPa}$

$O_2(g)$ 、 $N_2(g)$ 在潮湿空气中的分压力

$$p(O_2) = p(\text{空气})x(O_2) = 88.995 \text{ kPa} \times 0.21 = 18.689 \text{ kPa}$$

$$p(N_2) = p(\text{空气})x(N_2) = 88.995 \text{ kPa} \times 0.79 = 70.306 \text{ kPa}$$

5. 3.45 g  $H_2(g)$ 放在 $10 \text{ dm}^3$ 的密闭容器中,从273 K加热到373 K,需提供多少能量? $H_2(g)$ 的根均方速率是原来的多少倍?已知 $H_2(g)$ 的摩尔等容热容 $C_{v,m} = 2.5R$ 。

$$\text{解 } E = nC_{v,m}(T_2 - T_1) = \left[ \frac{3.45}{2.016} \times 2.5 \times 8.3145 \times (373 - 273) \right] \text{ J} = 3.56 \text{ kJ}$$

根均方速率

$$u = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

所以

$$\frac{u(373 \text{ K})}{u(273 \text{ K})} = \sqrt{\frac{373 \text{ K}}{273 \text{ K}}} = 1.17$$

373 K时 $H_2(g)$ 的根均方速率是273 K时的1.17倍。

6. 计算293 K和373 K时, $H_2(g)$ 的平均速率、根均方速率和最概然速率。

解 293 K时

$$\text{平均速率 } v_a = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} = \sqrt{\frac{8 \times 8.3145 \times 293}{3.14 \times 2.016 \times 10^{-3}}} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} = 1.75 \times 10^3 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\text{根均方速率 } u = \sqrt{\frac{3RT}{M}} = \sqrt{\frac{3 \times 8.3145 \times 293}{2.016 \times 10^{-3}}} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} = 1.90 \times 10^3 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\text{最概然速率 } v_m = \sqrt{\frac{2RT}{M}} = \sqrt{\frac{2 \times 8.3145 \times 293}{2.016 \times 10^{-3}}} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} = 1.55 \times 10^3 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

同理可得373 K时

$$v_a = 1.98 \times 10^3 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}, \quad u = 2.15 \times 10^3 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}, \quad v_m = 1.75 \times 10^3 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

7. 计算分子动能大于10 kJ的分子在总分子中所占的比例。

解 假定分子只在一个平面上运动,分子动能大于 $E_1$ 的分子在总分子中所占的比例为 $\frac{N_{E_1 \rightarrow \infty}}{N} = e^{-\frac{E_1}{kT}}$ 。假定温度为298 K,则动能大于10 kJ的分子在总分子中所占的比例为

$$\frac{N_{10 \text{ kJ} \rightarrow \infty}}{N} = \exp\left(-\frac{10 \times 10^3}{1.38 \times 10^{-23} \times 298}\right) = 0$$

298 K时,没有动能大于10 kJ的分子。

8. 在一个容器中,假设开始时每一个分子的能量都是 $2.0 \times 10^{-21} \text{ J}$ ,由于相互碰撞,最后其能量分布服从Maxwell分布。试计算:(1)气体的温度;(2)能量为 $1.98 \times 10^{-21} \text{ J} \sim 2.02 \times 10^{-21} \text{ J}$ 之间的分子在总分子中所占的分数(由于这个区间的间距很小,故用Maxwell公式的微分式)。

解 (1) 分子运动论认为分子的碰撞是完全弹性的,碰撞前后总动量不损失,在外界条件稳定的情况下,气体的 $p$ 和 $T$ 都不随时间而改变,所以气体的终止温度与起始温度是一样的。

$$\bar{E}_{t,m} = L\bar{\epsilon} = \frac{3}{2}RT$$

$$T = \frac{2L\bar{\epsilon}}{3R} = \frac{2}{3} \times \left( \frac{6.022 \times 10^{23} \times 2.0 \times 10^{-21}}{8.3145} \right) \text{ K} = 96.57 \text{ K}$$

$$(2) \quad \frac{dN_E}{N} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{1}{kT} \right)^{1.5} E^{1/2} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dE$$

将 $\pi = 3.14$ ,  $k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ ,  $T = 96.57 \text{ K}$ ,  $E = 2.0 \times 10^{-21} \text{ J}$ ,  $dE = (2.02 - 1.98) \times 10^{-21} \text{ J}$ 代入上式计算,得

$$\frac{dN_E}{N} = 9.25 \times 10^{-3}$$

9. 根据速率分布公式, 计算分子速率在最概然速率以及大于最概然速率 1.1 倍 (即  $dv_m = 0.1v_m$ ) 的分子在总分子中所占的分数 (由于这个区间的间距很小, 可用微分式)。

解 速率在  $v \rightarrow v+dv$  间的分子占总分子数的比例为

$$\frac{dN_v}{N} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{m}{2kT} \right)^{1.5} v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) dv$$

最概然速率  $v_m = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$ ,  $dv_m = 0.1v_m$ , 代入上式得

$$\frac{dN_v}{N} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{m}{2kT} \right)^{1.5} \frac{2kT}{m} \exp\left[-\frac{m(2kT/m)}{2kT}\right] \times 0.1 \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \frac{0.4e^{-1}}{\sqrt{\pi}} = 0.083$$

10. 在 293 K 和 100 kPa 时,  $N_2(g)$  分子的有效直径约为 0.3 nm, 试求: (1)  $N_2(g)$  分子的平均自由程; (2) 每一个分子与其他分子的碰撞频率; (3) 在  $1.0 \text{ m}^3$  的体积内, 分子的互碰频率。

解 (1) 平均自由程

$$\bar{l} = \frac{1}{\sqrt{2} \pi n d^2}$$

单位体积分子数

$$n = \frac{L}{V_m} = \frac{Lp}{RT} = \left( \frac{6.022 \times 10^{23} \times 100 \times 10^3}{8.3145 \times 293} \right) \text{ m}^{-3} = 2.472 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$$

$$\bar{l} = \frac{1}{\sqrt{2} \pi n d^2} = \left[ \frac{1}{\sqrt{2} \times 3.14 \times 2.472 \times 10^{25} \times (0.3 \times 10^{-9})^2} \right] \text{ m} = 101.2 \text{ nm}$$

(2) 一个分子与其他分子的碰撞频率

$$\begin{aligned} z' &= \sqrt{2} \pi d^2 n v_a = \sqrt{2} \pi d^2 n \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \\ &= \sqrt{2} \times \left[ 3.14 \times (0.3 \times 10^{-9})^2 \times 2.472 \times 10^{25} \times \sqrt{\frac{8 \times 8.3145 \times 293}{3.14 \times 28.014 \times 10^{-3}}} \right] \text{ s}^{-1} \\ &= 4.65 \times 10^9 \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

(3) 同种分子的互碰频率

$$\begin{aligned} z &= 2n^2 \pi d^2 \sqrt{\frac{RT}{\pi M}} \\ &= \left[ 2 \times (2.472 \times 10^{25})^2 \times 3.14 \times (0.3 \times 10^{-9})^2 \times \sqrt{\frac{8.3145 \times 293}{3.14 \times 28.014 \times 10^{-3}}} \right] \text{ s}^{-1} \\ &= 5.75 \times 10^{34} \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

11. 一个容积为  $0.5 \text{ m}^3$  的钢瓶内, 放有 16 kg 温度为 500 K 的  $\text{CH}_4(g)$ , 试计算容器内的压力。  
(1) 用理想气体状态方程; (2) 由 van der Waals 方程。已知  $\text{CH}_4(g)$  的常数  $a = 0.228 \text{ Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$ ,  $b = 0.427 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $M(\text{CH}_4) = 16.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

解  $\text{CH}_4$  的物质的量  $n = \frac{m}{M} = \frac{16 \times 10^3 \text{ g}}{16.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 1000 \text{ mol}$

(1) 用理想气体状态方程计算

$$p = \frac{nRT}{V} = \left( \frac{1000 \times 8.3145 \times 500}{0.5} \right) \text{ Pa} = 8.31 \times 10^6 \text{ Pa}$$

(2) 由 van der Waals 方程计算

$$p = \frac{nRT}{V-nb} - \frac{n^2a}{V^2} = \left( \frac{1\,000 \times 8.314\,5 \times 500}{0.5 - 1\,000 \times 0.427 \times 10^{-4}} - \frac{1\,000^2 \times 0.228}{0.5^2} \right) \text{ Pa} = 8.18 \times 10^6 \text{ Pa}$$

12. 已知  $\text{CO}_2(\text{g})$  的临界温度、临界压力和临界摩尔体积分别为  $T_c = 304.3 \text{ K}$ ,  $p_c = 73.8 \times 10^5 \text{ Pa}$ ,  $V_{m,c} = 0.0957 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。(1) 试计算  $\text{CO}_2(\text{g})$  的 van der Waals 常数  $a, b$  的值;(2) 313 K 时, 在容积为  $0.005 \text{ m}^3$  的容器内含有  $0.1 \text{ kg CO}_2(\text{g})$ , 用 van der Waals 方程计算气体的压力;(3) 在与(2)相同的条件下, 用理想气体状态方程计算气体的压力。

$$\text{解 (1) } a = \frac{27R^2T_c^2}{64p_c} = \left( \frac{27}{64} \times \frac{8.314\,5^2 \times 304.3^2}{73.8 \times 10^5} \right) \text{ Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2} = 0.3659 \text{ Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$$

$$b = \frac{RT_c}{8p_c} = \left( \frac{8.314\,5 \times 304.3}{8 \times 73.8 \times 10^5} \right) \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = 0.429 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$(2) V_m = \frac{0.005 \text{ m}^3}{100 \text{ g} / (44 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1})} = 2.20 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} = \left[ \frac{8.314\,5 \times 313}{2.20 \times 10^{-3} - 0.429 \times 10^{-4}} - \frac{0.3659}{(2.20 \times 10^{-3})^2} \right] \text{ Pa} = 1.13 \times 10^6 \text{ Pa}$$

$$(3) p = \frac{RT}{V_m} = \left( \frac{8.314\,5 \times 313}{2.20 \times 10^{-3}} \right) \text{ Pa} = 1.18 \times 10^6 \text{ Pa}$$

13. 热膨胀系数的定义为  $\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$ , 试列式表示热膨胀系数与温度、体积的关系。(1) 设气体为理想气体;(2) 设气体为 van der Waals 气体。

解 (1) 理想气体状态方程为  $pV = nRT$

在等压条件下对理想气体状态方程两边微分, 得

$$\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{nR}{p}$$

$$\text{所以 } \alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{V} \frac{nR}{p} = \frac{1}{T}$$

热膨胀系数与温度成反比, 与体积无关。

$$(2) \text{ van der Waals 方程 } p = \frac{nRT}{V-nb} - \frac{n^2a}{V^2}$$

$$\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = \frac{nR}{V-nb}$$

$$\left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = -\frac{nRT}{(V-nb)^2} + \frac{2an^2}{V^3}$$

$$\text{因为 } \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_p \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -1$$

$$\text{所以 } \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = -\frac{(\partial p / \partial T)_v}{(\partial p / \partial V)_T} = -\frac{\frac{nR}{V-nb}}{-\frac{nRT}{(V-nb)^2} + \frac{2an^2}{V^3}} = \frac{RV^3(V-nb)}{RTV^3 - 2an(V-nb)^2}$$

$$\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{RV^2(V-nb)}{RTV^3 - 2an(V-nb)^2}$$

14.  $\text{NO}(\text{g})$  和  $\text{CCl}_4(\text{g})$  的临界温度分别为  $177 \text{ K}$  和  $550 \text{ K}$ , 临界压力分别为  $64.7 \times 10^5 \text{ Pa}$  和  $45.5 \times 10^5 \text{ Pa}$ 。试用计算回答:(1) 哪一种气体的 van der Waals 常数  $a$  较小;(2) 哪一种气体的 van der Waals 常数  $b$  较大;(3) 哪一种气体的临界体积较大;(4) 在  $300 \text{ K}$  和  $10 \times 10^5 \text{ Pa}$  的压力下, 哪一种气体更接近于理想气体。

$$\text{解 (1) } a = \frac{27R^2T_c^2}{64p_c}$$

$$a(\text{NO}) = \left( \frac{27}{64} \times \frac{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-2} \times 177^2}{64.7 \times 10^5} \right) \text{ Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2} = 0.1412 \text{ Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$$

$$a(\text{CCl}_4) = \left( \frac{27}{64} \times \frac{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-2} \times 550^2}{45.5 \times 10^5} \right) \text{ Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2} = 1.939 \text{ Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$$

NO(g)的 van der Waals 常数  $a$  较小。

$$(2) b = \frac{RT_c}{8p_c}$$

$$b(\text{NO}) = \left( \frac{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 177}{8 \times 64.7 \times 10^5} \right) \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = 0.284 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$b(\text{CCl}_4) = \left( \frac{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 550}{8 \times 45.5 \times 10^5} \right) \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = 1.26 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

CCl<sub>4</sub>(g)的 van der Waals 常数  $b$  较大。

(3) 因为  $V_{m,c} = 3b$ , 所以 CCl<sub>4</sub>(g)的临界体积较大。

$$(4) \text{ van der Waals 方程 } \left( p + \frac{a}{V_m^2} \right) (V_m - b) = RT$$

由于 NO(g)的  $a, b$  值都小于 CCl<sub>4</sub>(g)的, 所以 NO(g)的 van der Waals 方程中的校正项要小于 CCl<sub>4</sub>(g)的, 因此 NO(g)更接近于理想气体。

15. 在 273 K 和 100 kPa 时, 有 1 mol 某实际气体符合 Virial 型状态方程,  $pV = A + Bp + Cp^2$ , 已知第二 Virial 系数  $B = 2 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ , 试求该气体在这时所占的体积。

解 Virial 型状态方程可写成  $pV = RT + Bp + Cp^2$ , 忽略第三 Virial 系数, 则  $pV = RT + Bp$ , 所以

$$V = \frac{RT}{p} + B = \left( \frac{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 273}{100 \times 10^3} + 2 \times 10^{-5} \right) \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = 0.0227 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

16. 373 K 时, 1.0 kg CO<sub>2</sub>(g)的压力为  $5.07 \times 10^3 \text{ kPa}$ , 试用下述两种方法计算其体积。(1) 用理想气体状态方程式; (2) 用压缩因子图。

$$\text{解 (1) } V = \frac{nRT}{p} = \left[ \frac{(1000/44) \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 373}{5.07 \times 10^3 \times 10^3} \right] \text{ m}^3 = 0.0139 \text{ m}^3$$

(2) 查表得 CO<sub>2</sub>(g)的临界温度和临界压力为

$$T_c = 304.3 \text{ K}, \quad p_c = 73.8 \times 10^5 \text{ Pa}$$

对比压力

$$\pi = \frac{p}{p_c} = \frac{5.07 \times 10^6}{73.8 \times 10^5} = 0.687$$

对比温度

$$\tau = \frac{T}{T_c} = \frac{373}{304.3} = 1.226$$

由对比压力及对比温度在压缩因子图上查得  $Z = 0.9$ , 所以

$$V = Z \frac{nRT}{p} = \left[ 0.9 \times \frac{(1000/44) \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 373}{5.07 \times 10^3 \times 10^3} \right] \text{ m}^3 = 0.0125 \text{ m}^3$$

17. 在 273 K 时, 1 mol N<sub>2</sub>(g)的体积为  $7.03 \times 10^{-5} \text{ m}^3$ , 试用下述几种方法计算其压力, 并比较所得数值的大小。(1) 用理想气体状态方程式; (2) 用 van der Waals 气体状态方程式; (3) 用压缩因子图(实测值为  $4.05 \times 10^4 \text{ kPa}$ )。

$$\text{解 (1) } p = \frac{RT}{V_m} = \left( \frac{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 273}{7.03 \times 10^{-5}} \right) \text{ Pa} = 3.23 \times 10^7 \text{ Pa}$$

(2) N<sub>2</sub>(g)的 van der Waals 常数  $a = 0.1368 \text{ Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$ ,  $b = 0.386 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} = \left[ \frac{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 273}{7.03 \times 10^{-5} - 0.386 \times 10^{-4}} - \frac{0.1368}{(7.03 \times 10^{-5})^2} \right] \text{ Pa} = 4.39 \times 10^7 \text{ Pa}$$

(3) 查表得  $N_2(g)$  的临界温度和临界压力为  $T_c=126.1\text{ K}$ ,  $p_c=3.39\times 10^6\text{ Pa}$ 。

对比温度 
$$\tau = \frac{T}{T_c} = \frac{273}{126.1} = 2.165$$

对比压力 
$$\pi = \frac{p}{p_c} = \frac{p}{3.39\times 10^6}$$

而 
$$p = 3.39\times 10^6\text{ Pa} \times \pi$$

所以 
$$Z = \frac{pV_m}{RT} = \frac{3.39\times 10^6\text{ Pa} \times \pi V_m}{RT} = \frac{3.39\times 10^6 \times 7.03 \times 10^{-5} \pi}{8.3145 \times 273} = 0.105\pi$$

$Z$  与  $p$  成直线关系, 在压缩因子图上作  $Z=0.105\pi$  直线, 与  $\tau=2.165$  的曲线相交于  $A$  点(见图 1-1),  $A$  点的  $\pi \approx 12.5$ 。

$N_2(g)$  的压力 
$$p = 3.39\times 10^6\text{ Pa} \times \pi = 3.39\times 10^6\text{ Pa} \times 12.5 = 4.24\times 10^7\text{ Pa}$$

三种方法中压缩因子图的结果与实验值最接近。

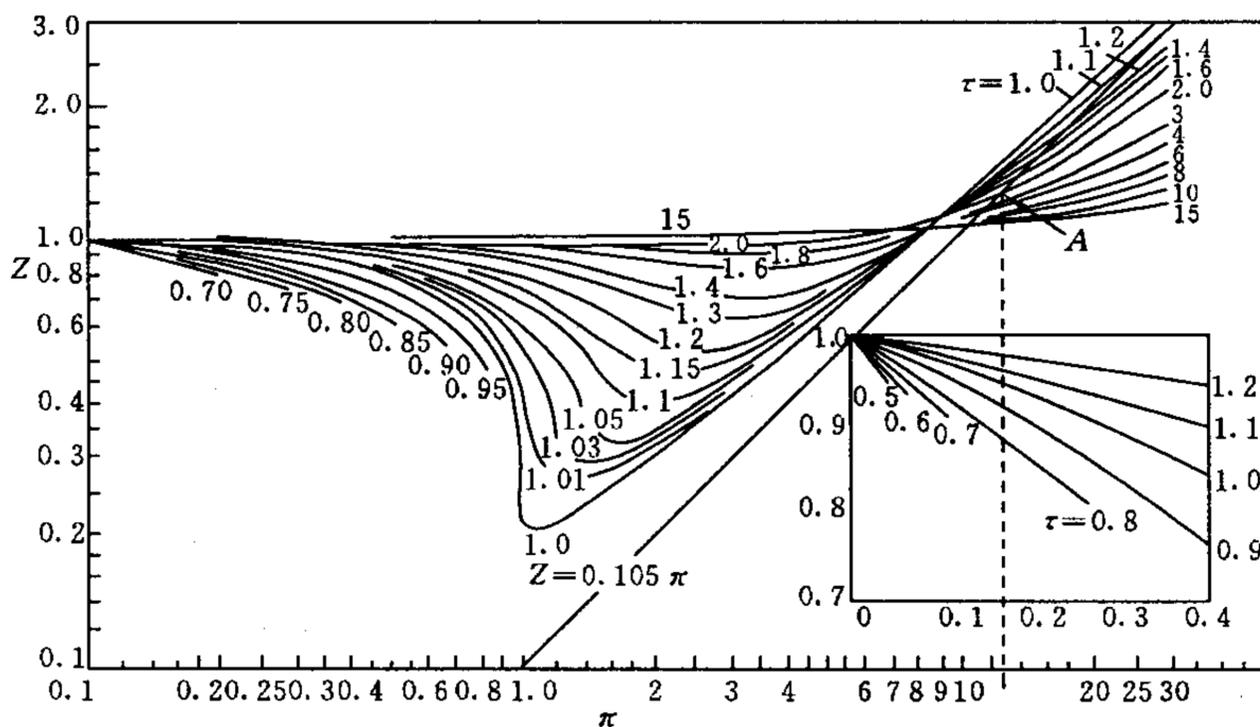


图 1-1

18. 348 K 时,  $0.3\text{ kg NH}_3(g)$  的压力为  $1.61\times 10^3\text{ kPa}$ , 试用下述两种方法计算其体积。试比较哪种方法计算出来的体积与实测值更接近(已知实测值为  $28.5\text{ dm}^3$ )。已知在该条件下  $NH_3(g)$  的临界参数为  $T_c=405.6\text{ K}$ ,  $p_c=1.13\times 10^4\text{ kPa}$ ; van der Waals 气体常数为  $a=0.417\text{ Pa}\cdot\text{m}^6\cdot\text{mol}^{-2}$ ,  $b=3.71\times 10^{-5}\text{ m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ 。(1) 用 van der Waals 气体状态方程式; (2) 用压缩因子图。

解 (1) 将 van der Waals 方程改写为

$$V_m^3 - \left(b + \frac{RT}{p}\right)V_m^2 + \frac{aV_m}{p} - \frac{ab}{p} = 0$$

将  $NH_3(g)$  的 van der Waals 常数  $a=0.417\text{ Pa}\cdot\text{m}^6\cdot\text{mol}^{-2}$ ,  $b=3.71\times 10^{-5}\text{ m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$  及  $T=348\text{ K}$ ,  $p=1.61\times 10^3\text{ kPa}$  代入上式, 利用一些数学软件(如 Matlab)就可求出上述三次方程的解为

$$V_m = 1.684 \times 10^{-3}\text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

也可将 van der Waals 方程改写为 
$$V_m = \frac{RT}{p + a/V_m^2} + b$$

用迭代法进行计算。以理想气体状态方程的计算值  $V_m=1.80\times 10^{-3}\text{ m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$  作初值, 代入上式右边计算得  $V_m(1)=1.70\times 10^{-3}\text{ m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ , 再将此值代入上式右边计算, 又得  $V_m(2)=1.68\times 10^{-3}\text{ m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ , 反复迭代, 经过 5 次迭代得到,  $V_m(5)=1.684\times 10^{-3}\text{ m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ 。再继续迭代, 计算

结果基本保持不变,即  $V_m = 1.684 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

$$(2) \text{ 对比压力} \quad \pi = \frac{p}{p_c} = \frac{1.61 \times 10^6}{1.13 \times 10^7} = 0.142$$

$$\text{对比温度} \quad \tau = \frac{T}{T_c} = \frac{348}{405.6} = 0.86$$

由对比压力及对比温度在压缩因子图上查得  $Z \approx 0.92$ , 所以

$$V_m = \frac{ZRT}{p} = \left( \frac{0.92 \times 8.3145 \times 348}{1.61 \times 10^6} \right) \text{ m}^3 = 1.65 \times 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$\text{实测摩尔体积} \quad V_m(\text{实测}) = \left( \frac{28.5 \times 10^{-3}}{300/17} \right) \text{ m}^3 = 1.62 \times 10^{-3} \text{ m}^3$$

两种方法中压缩因子图的结果与实测值更接近。

19. 在 Bessemer(柏塞麦)燃烧中充以含碳量为 3% 的铁 10 000 kg。(1) 若使所有的碳完全燃烧, 计算要通入 27 °C、100 kPa 的空氣的体积, 假定 1/5 的碳燃烧生成  $\text{CO}_2(\text{g})$ , 4/5 的碳燃烧生成  $\text{CO}(\text{g})$ ; (2) 求炉内放出各气体的分压力。

解 (1) 燃烧生成  $\text{CO}_2(\text{g})$ ,  $\text{C}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g})$ , 所需  $\text{O}_2(\text{g})$  的物质的量

$$n_1 = \left( \frac{10\,000 \times 3\% \times \frac{1}{5}}{12 \times 10^{-3}} \right) \text{ mol} = 5\,000 \text{ mol}$$

燃烧生成  $\text{CO}(\text{g})$ ,  $\text{C}(\text{s}) + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{CO}(\text{g})$ , 所需  $\text{O}_2(\text{g})$  的物质的量

$$n_2 = \frac{1}{2} \times \left( \frac{10\,000 \times 3\% \times \frac{4}{5}}{12 \times 10^{-3}} \right) \text{ mol} = 10\,000 \text{ mol}$$

使所有的碳完全燃烧, 所需  $\text{O}_2(\text{g})$  的物质的量

$$n = n_1 + n_2 = 15\,000 \text{ mol}$$

$$V(\text{O}_2) = \frac{nRT}{p} = \left( \frac{15\,000 \times 8.3145 \times 300}{100 \times 10^3} \right) \text{ m}^3 = 374.15 \text{ m}^3$$

空气中含氧的摩尔分数  $x(\text{O}_2) = 0.21$ , 所需空气的体积为

$$V = \frac{V(\text{O}_2)}{x(\text{O}_2)} = \frac{374.15 \text{ m}^3}{0.21} = 1.782 \times 10^3 \text{ m}^3$$

(2) 通入炉中的  $\text{O}_2$  已全部用完, 放出气体  $\text{N}_2(\text{g})$ 、 $\text{CO}(\text{g})$  和  $\text{CO}_2(\text{g})$ 。

$$n(\text{N}_2) = \frac{15\,000 \text{ mol} \times 0.79}{0.21} = 56\,428.6 \text{ mol}$$

$$n(\text{CO}) = 20\,000 \text{ mol}$$

$$n(\text{CO}_2) = 5\,000 \text{ mol}$$

$$x(\text{N}_2) = \frac{56\,428.6}{56\,428.6 + 5\,000 + 20\,000} = 0.693$$

$$x(\text{CO}) = \frac{20\,000}{56\,428.6 + 5\,000 + 20\,000} = 0.246$$

$$x(\text{CO}_2) = \frac{5\,000}{56\,428.6 + 5\,000 + 20\,000} = 0.061$$

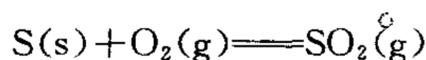
$$p(\text{CO}) = x(\text{CO})p = 0.246 \times 100 \text{ kPa} = 24.6 \text{ kPa}$$

$$p(\text{N}_2) = x(\text{N}_2)p = 0.693 \times 100 \text{ kPa} = 69.3 \text{ kPa}$$

$$p(\text{CO}_2) = x(\text{CO}_2)p = 0.061 \times 100 \text{ kPa} = 6.1 \text{ kPa}$$

20. 制硫酸时需制备 $\text{SO}_2(\text{g})$ 。在一定的操作情况下,每炉每小时加入硫30 kg,通入过量的空气(使硫燃烧完全),所放出的气体混合物中含氧的摩尔分数为0.10,试求每小时要通入20 °C、100 kPa 的空气的体积。

解法一



30 kg 硫完全燃烧,硫的物质的量

$$n(\text{S}) = \frac{30 \text{ kg}}{32.07 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}} = 935.45 \text{ mol}$$

1 mol 硫完全燃烧需1 mol 氧,生成1 mol  $\text{SO}_2(\text{g})$ ,所以

$$n(\text{O}_2) = n(\text{SO}_2) = n(\text{S}) = 935.45 \text{ mol}$$

设放出的气体混合物中含氧的物质的量为 $n'(\text{O}_2)$ ,则通入的空气中氧的物质的量为 $(n'(\text{O}_2) + 935.45) \text{ mol}$ , $\text{N}_2(\text{g})$ 的物质的量为

$$n(\text{N}_2) = \frac{[n'(\text{O}_2) + 935.45 \text{ mol}] \times 0.79}{0.21}$$

所放出的气体混合物中含氧的摩尔分数为0.10,即

$$\frac{n'(\text{O}_2)}{n'(\text{O}_2) + n(\text{SO}_2) + n(\text{N}_2)} = 0.1$$

$$\frac{n'(\text{O}_2)}{n'(\text{O}_2) + 935.45 \text{ mol} + \frac{[n'(\text{O}_2) + 935.45 \text{ mol}] \times 0.79}{0.21}} = 0.1$$

所以

$$n'(\text{O}_2) = 850.41 \text{ mol}$$

通入的空气中含氧的物质的量为  $(850.41 + 935.45) \text{ mol} = 1785.86 \text{ mol}$

空气中含氧的摩尔分数 $x(\text{O}_2) = 0.21$ ,所需空气的体积为

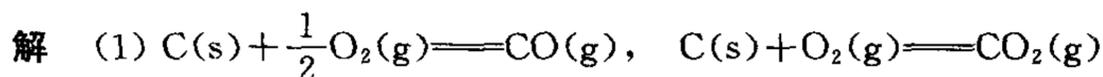
$$V = \frac{V(\text{O}_2)}{x(\text{O}_2)} = \frac{1}{0.21} \times \frac{nRT}{p} = \left( \frac{1}{0.21} \times \frac{1785.86 \times 8.3145 \times 293}{100 \times 10^3} \right) \text{ m}^3 = 207.17 \text{ m}^3$$

解法二 由计量方程知,通入的空气与放出的气体总的物质的量不变,通往炉中的空气含氧的摩尔分数为0.21,出来的气体含氧的摩尔分数为0.1,即燃烧消耗的氧的摩尔分数是0.11。所以

$$n(\text{总}) = \frac{n(\text{O}_2)}{0.11} = \frac{935.45 \text{ mol}}{0.11} = 8504.10 \text{ mol}$$

$$V = \frac{nRT}{p} = \left( \frac{8504.10 \times 8.3145 \times 293}{100 \times 10^3} \right) \text{ m}^3 = 207.17 \text{ m}^3$$

21. 发生炉煤气系以干空气通过红热的焦炭而获得。设有92%的氧变为 $\text{CO}(\text{g})$ ,其余的氧变为 $\text{CO}_2(\text{g})$ 。(1) 在同温同压下,试求每通过一单位体积的空气可产生发生炉煤气的体积;(2) 求所得气体中 $\text{N}_2(\text{g})$ 、 $\text{Ar}(\text{g})$ 、 $\text{CO}(\text{g})$ 、 $\text{CO}_2(\text{g})$ 的摩尔分数(空气中各气体的摩尔分数为 $x(\text{O}_2) = 0.21$ , $x(\text{N}_2) = 0.78$ , $x(\text{Ar}) = 0.0094$ , $x(\text{CO}_2) = 0.0003$ );(3) 每燃烧1 kg 的炭,计算可得20 °C、100 kPa 下的发生炉煤气的体积。



一单位体积的空气中含有0.21单位体积的氧,其中生成0.386(0.21×0.92×2)单位体积的 $\text{CO}(\text{g})$ ,生成0.017(0.21×0.08)单位体积的 $\text{CO}_2(\text{g})$ 。所以总的发生炉煤气的体积

$$V = V(\text{CO}) + V(\text{CO}_2) + V(\text{N}_2) + V(\text{Ar}) = [0.386 + (0.017 + 0.0003) + 0.78 + 0.0094] \text{ 单位体积} = 1.193 \text{ 单位体积}$$

(2) 因为温度、压力均未改变,所以

$$x(\text{N}_2) = \frac{V(\text{N}_2)}{V} = \frac{0.78}{1.193} = 0.654$$

$$x(\text{Ar}) = \frac{V(\text{Ar})}{V} = \frac{0.0094}{1.193} = 0.008$$

$$x(\text{CO}) = \frac{V(\text{CO})}{V} = \frac{0.386}{1.193} = 0.324$$

$$x(\text{CO}_2) = \frac{V(\text{CO}_2)}{V} = \frac{0.017 + 0.0003}{1.193} = 0.014$$

(3) C(s)、CO(g)、CO<sub>2</sub>(g)的计量系数都是1,即消耗C(s)的物质的量与生成CO(g)和CO<sub>2</sub>(g)的总物质的量的数值相等。所以燃烧1 kg C(s)得到CO(g)与CO<sub>2</sub>(g)的总体积为

$$V(\text{CO} + \text{CO}_2) = \frac{nRT}{p} = \left( \frac{1000}{12} \times \frac{8.3145 \times 293}{100 \times 10^3} \right) \text{m}^3 = 2.03 \text{m}^3$$

由(1)的计算可知CO(g)和CO<sub>2</sub>(g)在发生炉煤气体积中的比例为

$$\frac{0.386 + 0.017}{1.193} = 0.338$$

所以燃烧1 kg 炭得到发生炉煤气的体积

$$V = \frac{V(\text{CO} + \text{CO}_2)}{0.338} = \frac{2.03}{0.338} \text{m}^3 = 6.00 \text{m}^3$$

22. 在100 kPa 压力下,当温度为1 572 °C时锑蒸气的密度是同温同压下空气密度的12.43 倍,当温度为1 640 °C时,密度为同温同压下空气的11.25 倍。(1) 用上述数据分别求出每一式量(1 formula weight,即1 mol Sb)所能产生的蒸气的物质的量;(2) 假定锑蒸气中仅有Sb<sub>2</sub>和Sb<sub>4</sub>两种分子,试求各温度下,两种蒸气的摩尔分数。

解 (1) 将锑蒸气及空气均视为理想气体。

$$p = \frac{nRT}{V} = \frac{mRT}{MV} = \frac{\rho RT}{M}$$

在同温同压下

$$\frac{\rho(\text{锑蒸气})}{\rho(\text{空气})} = \frac{M(\text{锑蒸气})}{M(\text{空气})}$$

1 572 °C时

$$\frac{\rho(\text{锑蒸气})}{\rho(\text{空气})} = \frac{M(\text{锑蒸气})}{M(\text{空气})} = 12.43$$

$$\begin{aligned} M(\text{锑蒸气}) &= 12.43M(\text{空气}) = 12.43 \times 29 \times 10^{-3} \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 360.5 \times 10^{-3} \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

1 mol Sb 的质量与其产生蒸气的质量相等,即1 mol · M(Sb) = nM(锑蒸气),所以

$$n = \frac{M(\text{Sb}) \times 1 \text{mol}}{M(\text{锑蒸气})} = \frac{121.76 \times 10^{-3} \times 1 \text{mol}}{360.5 \times 10^{-3}} = 0.338 \text{mol}$$

1 572 °C时1 mol Sb 能产生0.338 mol 蒸气。

1 640 °C时

$$\frac{\rho(\text{锑蒸气})}{\rho(\text{空气})} = \frac{M(\text{锑蒸气})}{M(\text{空气})} = 11.25$$

$$\begin{aligned} M(\text{锑蒸气}) &= 11.25M(\text{空气}) = 11.25 \times 29 \times 10^{-3} \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 326.3 \times 10^{-3} \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$n = \frac{M(\text{Sb}) \times 1 \text{mol}}{M(\text{锑蒸气})} = \frac{121.76 \times 10^{-3} \times 1 \text{mol}}{326.3 \times 10^{-3}} = 0.373 \text{mol}$$

1 640 °C时1 mol Sb 能产生0.373 mol 蒸气。

(2) 1 572 °C时

$$x(\text{Sb}_2)M(\text{Sb}_2) + x(\text{Sb}_4)M(\text{Sb}_4) = M(\text{锑蒸气})$$

$$x(\text{Sb}_2)M(\text{Sb}_2) + [1 - x(\text{Sb}_2)]M(\text{Sb}_4) = M(\text{锑蒸气})$$

$$x(\text{Sb}_2) = \frac{M(\text{锑蒸气}) - M(\text{Sb}_4)}{M(\text{Sb}_2) - M(\text{Sb}_4)} = \frac{360.5 - 121.76 \times 4}{121.76 \times 2 - 121.76 \times 4} = 0.52$$

$$x(\text{Sb}_4) = 1 - x(\text{Sb}_2) = 1 - 0.52 = 0.48$$

1 640 °C 时

$$x(\text{Sb}_2) = \frac{M(\text{锑蒸气}) - M(\text{Sb}_4)}{M(\text{Sb}_2) - M(\text{Sb}_4)} = \frac{326.3 - 121.76 \times 4}{121.76 \times 2 - 121.76 \times 4} = 0.66$$

$$x(\text{Sb}_4) = 1 - x(\text{Sb}_2) = 1 - 0.66 = 0.34$$

23. 设在一垂直的柱体中充满理想气体, 当高度为 0 和  $h$  时, 气体的压力分别为  $p_0$  和  $p$ , 试根据理想气体定律以及液体静力学原理, 即任一密度为  $\bar{m}$  的液体, 当高度增加  $dh$  时, 其压力的减小值  $-dp$  等于单位横截面上该液体的质量 (以力的单位表示之)。(1) 试证明对于理想气体, 其表示式与 Boltzmann 公式相同; (2) 求高于海平面 2 000 m 处的气压, 假定在海平面的压力为 100 kPa, 且把空气看做是摩尔质量为  $29.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  的单一物种。

解 (1) 高度为  $h$  时, 气体的压力为  $p$ , 当高度增加  $dh$  时, 其压力的减小值  $-dp$  等于单位横截面上该气体的质量, 即

$$-dp = \bar{m}gdh \quad (1)$$

由理想气体状态方程可得

$$\bar{m} = \frac{pM}{RT} \quad (2)$$

式②代入式①, 得

$$-\frac{dp}{p} = \frac{Mg}{RT}dh \quad (3)$$

对式③积分

$$-\int_{p_0}^p \frac{dp}{p} = \int_0^h \frac{Mg}{RT}dh$$

假定在  $0 \sim h$  范围内温度保持不变, 则

$$p = p_0 \exp\left(-\frac{Mgh}{RT}\right)$$

气体压力与高度的关系和 Boltzmann 公式相同。

(2) 假定温度为 298 K, 高于海平面 2 000 m 处的气压为

$$p = p_0 \exp\left(-\frac{Mgh}{RT}\right) = 100 \text{ kPa} \times \exp\left(-\frac{29.0 \times 10^{-3} \times 9.8 \times 2\,000}{8.314\,5 \times 298}\right) = 79.50 \text{ kPa}$$

24. 在地球表面干空气的组成用摩尔分数表示为  $x(\text{O}_2) = 0.21$ ,  $x(\text{N}_2) = 0.78$ ,  $x(\text{Ar}) = 0.009\,4$ ,  $x(\text{CO}_2) = 0.000\,3$ 。因空气有对流现象, 故可假定由地球表面至 11 km 的高空, 空气的组成不变。在此高度处的温度为  $-55 \text{ }^\circ\text{C}$ 。今假定在此高度以上空气的温度恒为  $-55 \text{ }^\circ\text{C}$ , 且无对流现象, 试求: (1) 在高于地球表面 60 km 处气体  $\text{O}_2(\text{g})$ ,  $\text{N}_2(\text{g})$ ,  $\text{Ar}(\text{g})$  以及  $\text{CO}_2(\text{g})$  的摩尔分数; (2) 该高度处的总压力。

解 (1) 题设由地球表面至 11 km 的高空, 空气的组成不变。设距地球表面 11 km 处空气压力为  $p_0$ , 由气体的摩尔分数可得到各气体在地球表面的分压:  $p_0(\text{N}_2) = 0.78p_0$ ,  $p_0(\text{O}_2) = 0.21p_0$ ,  $p_0(\text{Ar}) = 0.009\,4p_0$ ,  $p_0(\text{CO}_2) = 0.000\,3p_0$ 。设在高度为  $h$  时的压力为  $p$ , 则

$$p = p_0 \exp\left[-\frac{Mg(h - 11 \times 10^3 \text{ m})}{RT}\right]$$

各气体的摩尔质量  $M(\text{N}_2) = 28.01 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $M(\text{O}_2) = 32.0 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $M(\text{Ar}) = 39.95 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $M(\text{CO}_2) = 44.01 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。在海拔 60 km 处

$$p(\text{N}_2) = 0.78p_0 \exp\left[-\frac{28.01 \times 10^{-3} \times 9.8 \times (60 - 11) \times 10^3}{8.3145 \times 218}\right] = 4.67 \times 10^{-4} p_0$$

$$p(\text{O}_2) = 0.21p_0 \exp\left(-\frac{32.0 \times 10^{-3} \times 9.8 \times 49 \times 10^3}{8.3145 \times 218}\right) = 4.37 \times 10^{-5} p_0$$

$$p(\text{Ar}) = 0.0094p_0 \exp\left(-\frac{39.95 \times 10^{-3} \times 9.8 \times 49 \times 10^3}{8.3145 \times 218}\right) = 2.38 \times 10^{-7} p_0$$

$$p(\text{CO}_2) = 0.0003p_0 \exp\left(-\frac{44.01 \times 10^{-3} \times 9.8 \times 49 \times 10^3}{8.3145 \times 218}\right) = 2.59 \times 10^{-9} p_0$$

总压  $p(60 \text{ km}) = p(\text{O}_2) + p(\text{N}_2) + p(\text{Ar}) + p(\text{CO}_2) = 5.11 \times 10^{-4} p_0$

在 60 km 处, 各气体的摩尔分数

$$x(\text{N}_2) = \frac{p(\text{N}_2)}{p(60 \text{ km})} = \frac{4.67 \times 10^{-4} p_0}{5.11 \times 10^{-4} p_0} = 0.914$$

$$x(\text{O}_2) = \frac{p(\text{O}_2)}{p(60 \text{ km})} = \frac{4.37 \times 10^{-5} p_0}{5.11 \times 10^{-4} p_0} = 0.0855$$

$$x(\text{Ar}) = \frac{p(\text{Ar})}{p(60 \text{ km})} = \frac{2.38 \times 10^{-7} p_0}{5.11 \times 10^{-4} p_0} = 4.66 \times 10^{-4}$$

$$x(\text{CO}_2) = \frac{p(\text{CO}_2)}{p(60 \text{ km})} = \frac{2.59 \times 10^{-9} p_0}{5.11 \times 10^{-4} p_0} = 5.07 \times 10^{-6}$$

(2) 假定地球表面压力为 100 kPa, 温度为 0 °C, 在 11 km 高空的温度为 -55 °C, 取其平均温度为 -27.5 °C, 在此范围内空气组成不变, 则 11 km 高空的压力  $p_0$  为

$$p_0 = 100 \text{ kPa} \times \exp\left(-\frac{29.0 \times 10^{-3} \times 9.8 \times 11 \times 10^3}{8.3145 \times 245.5}\right) = 21.62 \text{ kPa}$$

60 km 高空处总压  $p(60 \text{ km}) = 5.11 \times 10^{-4} p_0 = 11.05 \text{ Pa}$

25. 由于离心力的作用, 在离心力场中混合气体的组成将发生变化。今有一长为 80 cm 的长管, 管内装有等分子数的氢气和氧气的混合气体, 将长管放置在一个水平盘上, 管的中部固定在盘中垂直的中心轴上, 今以每分钟 3 000 转的速度使盘在水平面上旋转, 并设周围环境的温度保持为 20 °C。(1) 求由于旋转的原因在管的两端, 每一个氧气分子以及每一个氢气分子的动能;(2) 在达到平衡后, 试根据 Boltzmann 公式分别计算两种气体在管端和管中央处的浓度比;(3) 假定设法保持在管的中心部位氢气和氧气的浓度比为 1:1, 总压为 100 kPa (如在管的中部即旋转轴中心处, 缓慢通入浓度比为 1:1 的氢气和氧气的混合气体), 试计算平衡后在管端处氢气和氧气的摩尔比。(离心力  $F = ml\omega^2$ ,  $m$  为质点的质量,  $l$  是中心与管端的距离,  $\omega$  是质点的角速度。)

解 (1) 由旋转引起的分子动能  $E = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2} \cdot \frac{M}{L}(l\omega)^2$

$$\omega = 2\pi\nu = 2 \times 3.14 \times \frac{3000}{60 \text{ s}} = 314 \text{ s}^{-1}$$

一个氧气分子的动能

$$E(\text{O}_2) = \left[ \frac{32.0 \times 10^{-3} \times (0.40 \times 314)^2}{2 \times 6.022 \times 10^{23}} \right] \text{ J} = 4.19 \times 10^{-22} \text{ J}$$

一个氢气分子的动能

$$E(\text{H}_2) = \left[ \frac{2.016 \times 10^{-3} \times (0.40 \times 314)^2}{2 \times 6.022 \times 10^{23}} \right] \text{ J} = 2.64 \times 10^{-23} \text{ J}$$

(2) 离心力场中, 由于离心力的作用, 粒子将沿管长方向移至转动半径较大的一端, 粒子的分布类似于重力场中的粒子, 按 Boltzmann 公式分布。但在重力场中, 离地面越高, 粒子数越少, 而在

离心力场中,离转动中心越远,粒子数越多。所以

$$\frac{N(\text{O}_2)}{N_0(\text{O}_2)} = \exp\left(\frac{Ml\omega^2 l}{RT}\right) = \exp\left[\frac{32.0 \times 10^{-3} \times (0.40 \times 314)^2}{8.3145 \times 293}\right] = 1.23$$

氧气在管端和管中央处的浓度比为 1.23 : 1。

$$\frac{N(\text{H}_2)}{N_0(\text{H}_2)} = \exp\left(\frac{Ml\omega^2 l}{RT}\right) = \exp\left[\frac{2.016 \times 10^{-3} \times (0.40 \times 314)^2}{8.3145 \times 293}\right] = 1.01$$

氢气在管端和管中央处的浓度比为 1.01 : 1。

(3) 温度、体积相同时,粒子数比等于摩尔比,即

$$\frac{n(\text{H}_2)}{n(\text{O}_2)} = \frac{N(\text{H}_2)}{N(\text{O}_2)} = \frac{1.01}{1.23} = \frac{1}{1.22}$$

平衡后在管端处氢气和氧气的摩尔比为 1 : 1.22。

## 自 测 题

- 两瓶不同种类的理想气体A与B,已知A的摩尔质量大于B的摩尔质量,如果它们的平均平动能相同,密度相同,则 ( )  
A.  $p_A > p_B$       B.  $p_A < p_B$       C.  $p_A = p_B$       D. 无法判断
- 0 °C时,  $\text{H}_2$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{N}_2$  和  $\text{CO}_2$  气体,根均方速率最大的是 ( )  
A.  $\text{H}_2$       B.  $\text{O}_2$       C.  $\text{N}_2$       D.  $\text{CO}_2$
- 实际气体处于下列哪种情况时,其行为与理想气体接近。 ( )  
A. 高温高压      B. 高温低压      C. 低温高压      D. 低温低压
- 在温度、体积都恒定的容器中,有 0.65 mol 理想气体A和 0.35 mol 理想气体B,若向容器中再加入 0.5 mol 理想气体C,则气体B的分压和分体积 ( )  
A.  $p_B$  不变,  $V_B$  不变      B.  $p_B$  不变,  $V_B$  变小  
C.  $p_B$  变小,  $V_B$  不变      D.  $p_B$  不变,  $V_B$  变大
- 温度  $T$  时,增大压力使某气体液化,则对比温度  $\tau$  为 ( )  
A. 任意值      B.  $\tau = 1$       C.  $\tau \geq 1$       D.  $\tau \leq 1$
- 若在高温高压下,某实际气体的分子所占有的空间的影响用体积因子  $b$  来表示,则描述该气体较合适的状态方程是 ( )  
A.  $pV_m = RT + b$       B.  $pV_m = RT - b$   
C.  $pV_m = RT + bp$       D.  $pV_m = RT - bp$
- 某气体的压缩因子  $Z > 1$ ,表示该气体 ( )  
A. 易于压缩      B. 不易压缩      C. 易于液化      D. 不易液化
- 已知气体A和B的临界温度  $T_c(A) > T_c(B)$ ,临界压力  $p_c(A) < p_c(B)$ ,则这两种气体的 van der Waals 常数关系是 ( )  
A.  $a(A) > a(B), b(A) > b(B)$       B.  $a(A) < a(B), b(A) < b(B)$   
C.  $a(A) > a(B), b(A) < b(B)$       D.  $a(A) < a(B), b(A) > b(B)$
- 1 mol 理想气体,其  $(\partial V / \partial p)_T$  等于 ( )  
A.  $-V/p$       B.  $R/(pV)$       C.  $-R/(pV)$       D.  $V/p$
- 根据定义,等压膨胀系数  $\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$ ,等容压力系数  $\beta = \frac{1}{p} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$ ,等温压缩系数  $\kappa =$

$-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$ ,  $\alpha, \beta, \kappa$  间的关系是 ( )

- A.  $\alpha\beta = p\kappa$       B.  $\alpha = p\beta\kappa$       C.  $\alpha\kappa = \beta/p$       D.  $\alpha\beta\kappa = 1$

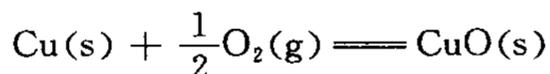
11. 0 °C 时氯甲烷(CH<sub>3</sub>Cl)气体的密度  $\rho$  随压力的变化如下:

$p/\text{kPa}$	101.325	67.550	50.663	33.775	25.331
$\rho/(\text{g} \cdot \text{dm}^{-3})$	2.307 4	1.526 3	1.140 1	0.757 13	0.566 60

试作  $\frac{\rho}{p}-p$  图, 用外推法求氯甲烷气体的摩尔质量。

12. 25 °C 时饱和了水蒸气的湿乙炔气体(即该混合气体中水蒸气的分压力为同温度下水的饱和蒸气压)的总压力为 138.7 kPa, 于恒定总压下冷却到 10 °C, 使部分水蒸气凝结为水。试求每摩尔干乙炔气在该冷却过程中凝结出水的物质的量。已知 25 °C 及 10 °C 时水的饱和蒸气压分别为 3.17 kPa 及 1.23 kPa。

13. 分析 H<sub>2</sub>(g) 和 O<sub>2</sub>(g) 的混合物, 方法是将混合物通过加热的氧化铜和干燥管, 其反应式如下:



已知有 0.1 dm<sup>3</sup>、25 °C、100 kPa 的 H<sub>2</sub>(g) 和 O<sub>2</sub>(g) 混合物, 通过氧化铜和干燥管后, 得到 0.084 5 dm<sup>3</sup> 的干燥氧气(仍为 25 °C、100 kPa), 求混合气体的原始组成(以摩尔分数表示)。

14. 室温下一高压釜内为常压的空气, 向釜内通氮直到压力为  $4p_0$ , 然后将釜内混合气体排出直至恢复常压  $p_0$ , 重复三次。求釜内最后排气至恢复常压时其中气体含氧的摩尔分数。若使釜内气体含氧的摩尔分数小于  $1.0 \times 10^{-5}$ , 需通氮几次? 设空气中氧、氮的摩尔分数之比为 1:4。

15. 当压力为 100 kPa 时, O<sub>2</sub> 的密度是  $3.33 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 计算 O<sub>2</sub> 的温度、根均方速率、最概然速率和平均速率。

## 自测题参考答案

1. B. 由  $\bar{E}_t = \frac{3}{2}kT$  知两瓶气体温度相等。因为  $p = \frac{\rho}{M}RT$ ,  $M$  大则压力  $p$  小。

2. A. 根均方速率  $u = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$ , H<sub>2</sub> 分子质量最小, 根均方速率最大。

3. B.

4. B.  $p_B = \frac{n_B RT}{V}$ ,  $p_B$  不变。  $V_B = x_B V$ , 加入 C 后  $x_B$  变小,  $V_B$  变小。

5. D. 对比温度  $\tau = T/T_c$ , 只有  $T \leq T_c$  时, 才能通过加压使气体液化。

6. C. 考虑分子本身体积进行体积校正,  $p(V_m - b) = RT$ 。

7. B.

8. A. 因为  $a = \frac{27R^2 T_c^2}{64p_c}$ ,  $b = \frac{RT_c}{8p_c}$ ,  $T_c$  越大,  $a, b$  越大,  $p_c$  越小,  $a, b$  越大。

9. A.

10. B. 对一定量纯物质有  $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -1$ , 则  $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$

$= p\beta\kappa$ 。

11. 由理想气体状态方程可得

$$p = \frac{nRT}{V} = \frac{m}{M} \frac{RT}{V} = \frac{\rho RT}{M}$$

实际气体只有当压力趋于零时,上式才成立,所以  $M = \lim_{p \rightarrow 0} \frac{\rho RT}{p}$ 。作  $\frac{\rho}{p}-p$  图,利用  $p \rightarrow 0$  时的  $\frac{\rho}{p}$  值就可计算出  $M$ 。由题给数据计算的  $\frac{\rho}{p}$  值如下:

$p/\text{kPa}$	101.325	67.550	50.663	33.775	25.331
$\frac{\rho}{p}/(\text{g} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{kPa}^{-1})$	0.022 772	0.022 595	0.022 504	0.022 417	0.022 368

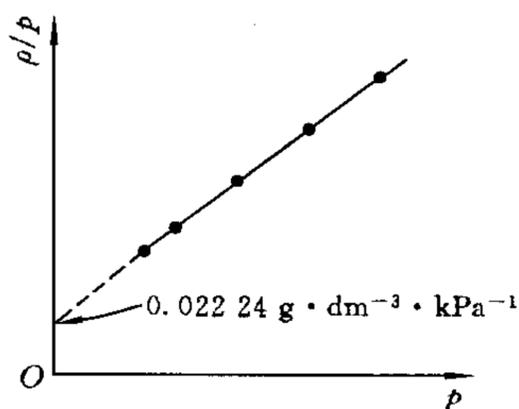


图 1-2

用上表数据作  $\frac{\rho}{p}-p$  图(见图 1-2),将直线外推到  $p=0$ ,得

$$\rho/p = 0.022 24 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{kPa}^{-1}$$

更好的做法是对数据采用最小二乘法求出回归直线方程

$$\frac{\rho}{p} = 5.297 9 \times 10^{-6} p + 0.022 236$$

由上式求出  $p \rightarrow 0$  时

$$\rho/p = 0.022 236 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{kPa}^{-1}$$

所以

$$M = \lim_{p \rightarrow 0} \left( \frac{\rho RT}{p} \right) = (0.022 236 \times 8.314 5 \times 273.15) \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 50.50 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

12. 冷却前水的分压

$$p(25 \text{ }^\circ\text{C}) = 3.17 \text{ kPa}$$

冷却前水的摩尔分数

$$y(25 \text{ }^\circ\text{C}) = \frac{p(25 \text{ }^\circ\text{C})}{p} = \frac{3.17}{138.7} = 0.022 86$$

冷却后水的分压

$$p(10 \text{ }^\circ\text{C}) = 1.23 \text{ kPa}$$

冷却后水的摩尔分数

$$y(10 \text{ }^\circ\text{C}) = \frac{p(10 \text{ }^\circ\text{C})}{p} = \frac{1.23}{138.7} = 0.008 868$$

乙炔气物质的量为 1 mol,所以

$$y(25 \text{ }^\circ\text{C}) = \frac{n(\text{H}_2\text{O}, 25 \text{ }^\circ\text{C})}{1 \text{ mol} + n(\text{H}_2\text{O}, 25 \text{ }^\circ\text{C})} = 0.022 86$$

$$n(\text{H}_2\text{O}, 25 \text{ }^\circ\text{C}) = \left[ \frac{y(25 \text{ }^\circ\text{C})}{1 - y(25 \text{ }^\circ\text{C})} \right] \text{ mol} = \left( \frac{0.022 86}{1 - 0.022 86} \right) \text{ mol} = 0.023 39 \text{ mol}$$

又

$$y(10 \text{ }^\circ\text{C}) = \frac{n(\text{H}_2\text{O}, 10 \text{ }^\circ\text{C})}{1 \text{ mol} + n(\text{H}_2\text{O}, 10 \text{ }^\circ\text{C})} = 0.008 868$$

$$\text{所以 } n(\text{H}_2\text{O}, 10 \text{ }^\circ\text{C}) = \left[ \frac{y(10 \text{ }^\circ\text{C})}{1 - y(10 \text{ }^\circ\text{C})} \right] \text{ mol} = \left( \frac{0.008 868}{1 - 0.008 868} \right) \text{ mol} = 0.008 947 \text{ mol}$$

凝结出水的物质的量为

$$n(\text{H}_2\text{O}, 25 \text{ }^\circ\text{C}) - n(\text{H}_2\text{O}, 10 \text{ }^\circ\text{C}) = (0.023 39 - 0.008 947) \text{ mol} = 0.014 44 \text{ mol}$$

13. 设通过氧化铜和干燥管前混合气体的体积为  $V_1$ ,其中  $\text{H}_2(\text{g})$  的物质的量为  $n_1$ ,  $\text{O}_2(\text{g})$  的物质的量为  $n_2$ ,则

$$(n_1 + n_2)RT = pV_1$$

由计量方程知,消耗 1 mol  $\text{H}_2(\text{g})$ ,生成 1 mol  $\text{Cu}$ ,从而又消耗 0.5 mol  $\text{O}_2(\text{g})$ 。设通过氧化铜和干燥管后气体(只有  $\text{O}_2$ )的体积为  $V_2$ ,则

$$(n_2 - 0.5 n_1)RT = pV_2$$

由以上两式可解出

$$n_1 = \frac{2p}{3RT}(V_1 - V_2), \quad n_2 = \frac{p}{3RT}(V_1 + 2V_2)$$

$$y_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} = \frac{2(V_1 - V_2)}{3V_1} = \frac{2 \times (0.1 - 0.0845)}{3 \times 0.1} = 0.103$$

$$y_2 = 1 - y_1 = 0.897$$

混合气体中氢的摩尔分数是 0.103, 氧的摩尔分数是 0.897。

14. 温度一定时, 每次充氮气前后, 氧的分压保持不变。每次排气前后, 氧的摩尔分数保持不变。置换前氧的摩尔分数  $y_0 = 0.2$ 。

第一次充气后氧的摩尔分数  $y_1 = \frac{y_0 p_0}{4p_0} = y_0 \left( \frac{p_0}{4p_0} \right)$

第一次放气后氧的分压  $p_1 = y_1 p_0 = y_0 \left( \frac{p_0}{4p_0} \right) p_0$

第二次充气后氧的摩尔分数  $y_2 = \frac{p_1}{4p_0} = y_0 \left( \frac{p_0}{4p_0} \right)^2$

第二次放气后氧的分压  $p_2 = y_2 p_0 = y_0 \left( \frac{p_0}{4p_0} \right)^2 p_0$

第三次充气后氧的摩尔分数  $y_3 = \frac{p_2}{4p_0} = y_0 \left( \frac{p_0}{4p_0} \right)^3$

由以上推导可知, 经  $n$  次置换后, 氧的摩尔分数

$$y_n = y_0 \left( \frac{p_0}{4p_0} \right)^n = y_0 \left( \frac{1}{4} \right)^n$$

所以重复三次后氧的摩尔分数为

$$y_3 = 0.2 \times \left( \frac{1}{4} \right)^3 = 0.003125$$

若使釜内气体含氧的摩尔分数小于  $1.0 \times 10^{-5}$ , 则

$$1.0 \times 10^{-5} \geq 0.2 \times \left( \frac{1}{4} \right)^n$$

$$\lg(10^{-5}) \geq \lg 0.2 + n \lg 0.25$$

$$n \geq 7.14$$

需通氮 8 次。

15.  $pV = nRT = \frac{m}{M}RT, \quad p = \frac{m}{VM}RT = \frac{\rho}{M}RT$

$$T = \frac{pM}{\rho R} = \left( \frac{100 \times 10^3 \times 32 \times 10^{-3}}{3.33 \times 8.3145} \right) \text{K} = 115.6 \text{K}$$

根均方速率

$$u = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} = \left( \sqrt{\frac{3 \times 8.3145 \times 115.6}{32 \times 10^{-3}}} \right) \text{m} \cdot \text{s}^{-1} = 300.18 \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$$

最概然速率

$$v_m = \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}} = \left( \sqrt{\frac{2 \times 8.3145 \times 115.6}{32 \times 10^{-3}}} \right) \text{m} \cdot \text{s}^{-1} = 245.10 \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$$

平均速率

$$v_a = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} = \left( \sqrt{\frac{8 \times 8.3145 \times 115.6}{3.14 \times 32 \times 10^{-3}}} \right) \text{m} \cdot \text{s}^{-1} = 276.63 \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$$

## 第二章 热力学第一定律

### 基本公式

#### 1. 体积功

$$\delta W = -p_{\text{外}} dV$$

#### 2. 热力学第一定律

$$\Delta U = Q + W$$

微小过程变化

$$dU = \delta Q + \delta W$$

只做体积功

$$dU = \delta Q - p_{\text{外}} dV$$

理想气体的热力学能只是温度的函数  $U = f(T)$

#### 3. 焓的定义

$$H = U + pV$$

理想气体的焓只是温度的函数

$$H = f(T)$$

#### 4. 热容

等压热容

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

等容热容

$$C_v = (\delta Q_v / dT)_v = (\partial U / \partial T)_v$$

等压热容与等容热容的关系  $C_p - C_v = \left[ p + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$

理想气体等压热容与等容热容的关系

$$C_{p,m} - C_{v,m} = R$$

#### 5. 理想气体的绝热可逆过程方程式

$$pV^\gamma = \text{常数}, \quad \gamma = C_p / C_v$$

$$TV^{\gamma-1} = \text{常数}$$

$$p^{1-\gamma} T^\gamma = \text{常数}$$

理想气体绝热过程中的功  $W = \Delta U = C_v(T_2 - T_1)$

$$W = \frac{p_2 V_2 - p_1 V_1}{\gamma - 1}$$

#### 6. Joule-Thomson 系数

$$\mu_{J-T} = \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = - \frac{1}{C_p} \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T$$

#### 7. 热效应的计算

封闭系统不做非体积功的等压过程  $\Delta H = Q_p$

封闭系统不做非体积功的等容过程  $\Delta U = Q_v$

化学反应等压热效应与等容热效应的关系

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

由标准摩尔生成焓求标准摩尔反应焓变

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

由标准摩尔燃烧焓求标准摩尔反应焓变

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

式中,  $\nu_B$  是化学计量系数, 对反应物取负值, 对生成物取正值。

### 8. Kirchhoff 公式

Kirchhoff 方程的积分形式

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

Kirchhoff 方程的微分形式  $\left(\frac{\partial \Delta_r H_m}{\partial T}\right)_p = \sum_B \nu_B C_{p,m}(B)$

### 9. 热机效率

$$\eta = -W/Q_h$$

可逆热机效率

$$\eta = \frac{-W}{Q_h} = \frac{T_h - T_c}{T_h}$$

冷冻系数

$$\beta = \frac{Q'_1}{W} = \frac{T_1}{T_2 - T_1}$$

## 习题详解

1. 如果一个系统从环境吸收了 40 J 的热, 而系统的热力学能却增加了 200 J, 系统从环境得到了多少功? 如果该系统在膨胀过程中对环境做了 10 kJ 的功, 同时吸收了 28 kJ 的热, 求系统的热力学能变化值。

解

$$W = \Delta U - Q = (200 - 40) \text{ J} = 160 \text{ J}$$

系统得到 160 J 的功。

$$\Delta U = W + Q = (-10 + 28) \text{ kJ} = 18 \text{ kJ}$$

系统的热力学能增加 18 kJ。

2. 有 10 mol 的气体(设为理想气体), 压力为 1 000 kPa, 温度为 300 K, 分别求出等温时下列过程的功。

- (1) 在空气压力为 100 kPa 时, 体积胀大 1 dm<sup>3</sup>;
- (2) 在空气压力为 100 kPa 时, 膨胀到气体压力也是 100 kPa;
- (3) 等温可逆膨胀至气体的压力为 100 kPa。

解 (1) 等外压过程, 系统所做的功

$$W = -p_{\text{外}} \Delta V = (-100 \times 10^3 \times 1 \times 10^{-3}) \text{ J} = -100 \text{ J}$$

(2) 等外压下膨胀到气体的压力为 100 kPa, 系统所做的功

$$\begin{aligned} W &= -p_{\text{外}} \Delta V = -p_{\text{外}}(V_2 - V_1) = -p_{\text{外}} \left( \frac{nRT}{p_2} - \frac{nRT}{p_1} \right) \\ &= -nRT \left( 1 - \frac{p_{\text{外}}}{p_1} \right) = \left[ -10 \times 8.3145 \times 300 \times \left( 1 - \frac{100 \times 10^3}{1000 \times 10^3} \right) \right] \text{ J} \\ &= -2.24 \times 10^4 \text{ J} \end{aligned}$$

(3) 等温可逆膨胀至气体的压力为 100 kPa, 系统所做的功

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} p dV = - nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{p_2}{p_1} = \left( 10 \times 8.3145 \times 300 \times \ln \frac{100 \times 10^3}{1000 \times 10^3} \right) \text{ J}$$

$$= - 5.74 \times 10^4 \text{ J}$$

3. 1 mol 单原子理想气体,  $C_{v,m} = \frac{3}{2}R$ , 始态①的温度为 273 K, 体积为 22.4 dm<sup>3</sup>, 经历如下三步, 又回到始态, 请计算每个状态的压力、 $Q$ 、 $W$  和  $\Delta U$ 。

- (1) 等容可逆升温由始态①到 546 K 的状态②;
- (2) 等温(546 K)可逆膨胀由状态②到 44.8 dm<sup>3</sup> 的状态③;
- (3) 经等压过程由状态③回到始态①。

解 每个状态的体积、温度、压力如下:

始态 ①  $V_1 = 22.4 \text{ dm}^3, T_1 = 273 \text{ K},$

$$p_1 = \frac{nRT_1}{V_1} = \left( \frac{1 \times 8.3145 \times 273}{22.4 \times 10^{-3}} \right) \text{ Pa} = 101.33 \text{ kPa}$$

状态 ②  $V_2 = 22.4 \text{ dm}^3, T_2 = 546 \text{ K},$

$$p_2 = \frac{nRT_2}{V_2} = \left( \frac{1 \times 8.3145 \times 546}{22.4 \times 10^{-3}} \right) \text{ Pa} = 202.66 \text{ kPa}$$

状态 ③  $V_3 = 44.8 \text{ dm}^3, T_3 = 546 \text{ K},$

$$p_3 = \frac{nRT_3}{V_3} = \left( \frac{1 \times 8.3145 \times 546}{44.8 \times 10^{-3}} \right) \text{ Pa} = 101.33 \text{ kPa}$$

(1) 等容可逆升温

$$W_1 = 0$$

$$Q_1 = \Delta U_1 = \int_{T_1}^{T_2} C_v dT = C_v(T_2 - T_1)$$

$$= \left[ 1 \times \frac{3}{2} \times 8.3145 \times (546 - 273) \right] \text{ J} = 3405 \text{ J}$$

(2) 等温可逆膨胀

$$\Delta U_2 = 0$$

$$W_2 = - nRT \ln \frac{V_3}{V_2} = \left( - 1 \times 8.3145 \times 546 \times \ln \frac{44.8}{22.4} \right) \text{ J} = - 3147 \text{ J}$$

$$Q_2 = - W_2 = 3147 \text{ J}$$

(3) 等压过程

$$C_{p,m} = C_{v,m} + R = \frac{3}{2}R + R = \frac{5}{2}R$$

$$Q_3 = \int_{T_3}^{T_1} nC_{p,m} dT = nC_{p,m}(T_1 - T_3) = \left[ 1 \times \frac{5}{2} \times 8.3145 \times (273 - 546) \right] \text{ J} = - 5675 \text{ J}$$

$$W_3 = - p_3(V_1 - V_3) = [- 101.33 \times 10^3 \times (22.4 - 44.8) \times 10^{-3}] \text{ J} = 2270 \text{ J}$$

$$\Delta U_3 = Q_3 + W_3 = (- 5675 + 2270) \text{ J} = - 3405 \text{ J}$$

4. 在 291 K 和 100 kPa 下, 1 mol Zn(s) 溶于足量稀盐酸中, 置换出 1 mol H<sub>2</sub>(g), 并放热 152 kJ。若以 Zn 和盐酸为系统, 求该反应所做的功及系统热力学能的变化。

解  $W = - p\Delta V = - p[V(\text{H}_2) + V(\text{ZnCl}_2) - V(\text{Zn}) - V(\text{HCl})] \approx - pV(\text{H}_2) = - nRT$

$$= (- 1 \times 8.3145 \times 291) \text{ J} = - 2.42 \text{ kJ}$$

$$\Delta U = Q + W = (- 152 - 2.42) \text{ kJ} = - 154.42 \text{ kJ}$$

系统对外做功为 2.42 kJ, 热力学能减少 154.42 kJ。

5. 在 298 K 时, 有 2 mol  $\text{N}_2(\text{g})$ , 始态体积为  $15 \text{ dm}^3$ , 保持温度不变, 经下列三个过程膨胀到终态体积为  $50 \text{ dm}^3$ , 计算各过程的  $\Delta U$ 、 $\Delta H$ 、 $W$  和  $Q$ 。设气体为理想气体。(1) 自由膨胀;(2) 反抗恒定外压 100 kPa 膨胀;(3) 可逆膨胀。

解 (1) 理想气体等温、自由膨胀

$$\Delta U = 0, \quad \Delta H = 0, \quad Q = 0, \quad W = 0$$

(2) 理想气体等温反抗恒定外压膨胀

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

$$W = -p\Delta V = -p(V_2 - V_1) = [-100 \times 10^3 \times (50 - 15) \times 10^{-3}] \text{ J} = -3.50 \text{ kJ}$$

$$Q = -W = 3.50 \text{ kJ}$$

(3) 理想气体等温可逆膨胀

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

$$W = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = \left( -2 \times 8.3145 \times 298 \times \ln \frac{50}{15} \right) \text{ J} = -5.966 \text{ kJ}$$

$$Q = -W = 5.966 \text{ kJ}$$

6. 在水的正常沸点 (373.15 K 和 101.352 kPa), 有 1 mol  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  变为同温、同压下的  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ , 已知水的摩尔汽化热  $\Delta_{\text{vap}}H_m = 40.69 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 请计算该变化的  $Q$ 、 $\Delta U$ 、 $\Delta H$  的值各为多少。

解 水在正常沸点下汽化, 是一个等压过程, 所以

$$Q_p = n\Delta_{\text{vap}}H_m = 1 \text{ mol} \times 40.69 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 40.69 \text{ kJ}$$

$$\Delta H = Q_p = 40.69 \text{ kJ}$$

1 mol 水在汽化时所做的功

$$W = -p\Delta V = -p[V(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) - V(\text{H}_2\text{O}, \text{l})] \approx -pV(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = -nRT$$

$$= (-1 \times 8.3145 \times 373.15) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = -3.10 \text{ kJ}$$

$$\Delta U = Q + W = (40.69 - 3.10) \text{ kJ} = 37.59 \text{ kJ}$$

7. 理想气体等温可逆膨胀, 体积从  $V_1$  胀大到  $10V_1$ , 对外做了 41.85 kJ 的功, 系统的起始压力为 202.65 kPa。(1) 求始态体积  $V_1$ ;(2) 若气体的量为 2 mol, 试求系统的温度。

解 (1) 理想气体等温可逆膨胀

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} p dV = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = -p_1 V_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

所以 
$$-41.85 \times 10^3 \text{ J} = -202.65 \times 10^3 \text{ Pa} \times V_1 \ln \frac{10V_1}{V_1}$$

由上式解得

$$V_1 = 0.0897 \text{ m}^3$$

(2) 系统的温度

$$T = \frac{p_1 V_1}{nR} = \left( \frac{202.65 \times 10^3 \times 0.0897}{2 \times 8.3145} \right) \text{ K} = 1093 \text{ K}$$

8. 在 100 kPa 及 423 K 下, 将 1 mol  $\text{NH}_3(\text{g})$  等温压缩到体积等于  $10 \text{ dm}^3$ , 求最少需做功多少。(1) 假定是理想气体;(2) 假定符合 van der Waals 方程式, 已知 van der Waals 常数,  $a = 0.417 \text{ Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$ ,  $b = 3.71 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

解 (1) 假定气体是理想气体, 始态体积

$$V_1 = \frac{nRT}{p} = \left( \frac{1 \times 8.3145 \times 423}{1 \times 10^5} \right) \text{ m}^3 = 0.03517 \text{ m}^3 = 35.17 \text{ dm}^3$$

等温可逆压缩时做功最少,所以

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} p dV = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = \left( -1 \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 423 \text{ K} \times \ln \frac{10}{35.17} \right) \text{ J} = 4.42 \times 10^3 \text{ J}$$

(2) 假定气体服从 van der Waals 方程

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

将上式化为

$$V_m^3 - \left( \frac{RT}{p} + b \right) V_m^2 + \frac{a}{p} V_m - \frac{ab}{p} = 0$$

将有关数据代入上式

$$V_m^3 - \left( \frac{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 423 \text{ K}}{1 \times 10^5 \text{ Pa}} + 3.71 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \right) V_m^2 + \frac{0.417 \text{ Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}}{1 \times 10^5 \text{ Pa}} V_m - \frac{0.417 \times 3.71 \times 10^{-5} \text{ Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}}{1 \times 10^5 \text{ Pa}} = 0$$

整理得

$$V_m^3 - 0.035 V_m^2 + 0.42 \times 10^{-5} V_m - 1.55 \times 10^{-10} = 0$$

由上式解得

$$V_m = 0.034 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

气体始态体积

$$V = nV_m = 0.034 \text{ m}^3$$

1 mol  $\text{NH}_3(\text{g})$  等温压缩所需最小功

$$\begin{aligned} W &= - \int_{V_1}^{V_2} p dV = - \int_{V_1}^{V_2} \left( \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} \right) dV = -RT \ln \frac{V_{m,2} - b}{V_{m,1} - b} - a \left( \frac{1}{V_{m,2}} - \frac{1}{V_{m,1}} \right) \\ &= \left[ -8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 423 \text{ K} \times \ln \frac{0.010 - 3.71 \times 10^{-5}}{0.034 \text{ m}^3 - 3.71 \times 10^{-5}} - 0.417 \times \left( \frac{1}{0.034 \text{ m}^3} - \frac{1}{0.010 \text{ m}^3} \right) \right] \text{ J} \\ &= 4 \text{ 435 J} \end{aligned}$$

9. 已知在 373 K 和 100 kPa 压力时, 1 kg  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  的体积为 1.043 dm<sup>3</sup>, 1 kg  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  的体积为 1 677 dm<sup>3</sup>,  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  的摩尔汽化热  $\Delta_{\text{vap}}H_m = 40.69 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。当 1 mol  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  在 373 K 和外压 100 kPa 时完全蒸发成  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 。(1) 试求蒸发过程中系统对环境所做的功;(2) 假定液态水的体积可忽略不计, 试求蒸发过程中系统对环境所做的功, 并计算所得结果的相对误差;(3) 假定把蒸汽看做理想气体, 且略去液态水的体积, 求系统所做的功;(4) 求(1)中变化的  $\Delta_{\text{vap}}U_m$  和  $\Delta_{\text{vap}}H_m$ ;(5) 解释何故蒸发的焓变大于系统所做的功。

解 (1) 这是等外压过程, 1 mol  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  完全蒸发成  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  时, 系统所做的功

$$\begin{aligned} W &= -p_{\text{外}} \Delta V = -p_{\text{外}} (V_g - V_l) \\ &= [-100 \times 10^3 \text{ Pa} \times 18.02 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \times (1 \text{ 677} - 1.043) \times 10^{-3}] \text{ J} = -3 \text{ 020.1 J} \end{aligned}$$

(2) 忽略液态水的体积, 则

$$W = -p_{\text{外}} \Delta V \approx -p_{\text{外}} V_g = (-100 \times 10^3 \text{ Pa} \times 18.02 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \times 1 \text{ 677} \times 10^{-3}) \text{ J} = -3 \text{ 022.0 J}$$

误差

$$\frac{-3 \text{ 022.0} - (-3 \text{ 020.1})}{-3 \text{ 020.1}} \times 100\% = 0.063\%$$

(3) 把蒸汽看做理想气体, 且略去液态水的体积, 系统所做的功

$$W = -p_{\text{外}} \Delta V \approx -p_{\text{外}} V_g = -nRT = (-1 \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 373 \text{ K}) \text{ J} = -3 \text{ 101.3 J}$$

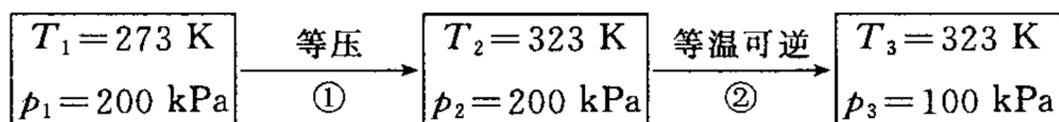
(4) 因为过程是等压的, 所以

$$\begin{aligned} Q_p &= n\Delta_{\text{vap}}H_m = (1 \times 40.69) \text{ kJ} = 40.69 \text{ kJ} \\ \Delta_{\text{vap}}U_m &= \frac{Q_p + W}{n} = \frac{(40.69 - 3.02) \text{ kJ}}{1 \text{ mol}} = 37.67 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

(5) 由以上计算可看出,  $Q_p > W$ , 这是因为液态水变为气态水的过程中, 吸收的热量大部分用来克服水分子间引力, 增加分子间距离, 使分子间势能增加, 也使系统热力学能增加, 只有很少一部分热量用来做体积功。

10. 1 mol 单原子理想气体, 从始态(273 K、200 kPa)到终态(323 K、100 kPa), 通过两个途径: (1) 先等压加热至 323 K, 再等温可逆膨胀至 100 kPa; (2) 先等温可逆膨胀至 100 kPa, 再等压加热至 323 K。请分别计算两个途径的  $Q$ 、 $W$ 、 $\Delta U$  和  $\Delta H$ , 试比较两种结果有何不同, 并说明原因。

解 (1) 题设过程可用下图表示:



单原子理想气体

$$C_{V,m} = \frac{3}{2}R, \quad C_{p,m} = \frac{5}{2}R$$

$$\Delta H_1 = nC_{p,m}(T_2 - T_1) = [1 \times 2.5 \times 8.3145 \times (323 - 273)] \text{ J} = 1039.3 \text{ J}$$

$$\Delta H_2 = 0$$

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = 1039.3 \text{ J}$$

$$\Delta U_1 = nC_{V,m}(T_2 - T_1) = [1 \times 1.5 \times 8.3145 \times (323 - 273)] \text{ J} = 623.6 \text{ J}$$

$$\Delta U_2 = 0$$

$$\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2 = 623.6 \text{ J}$$

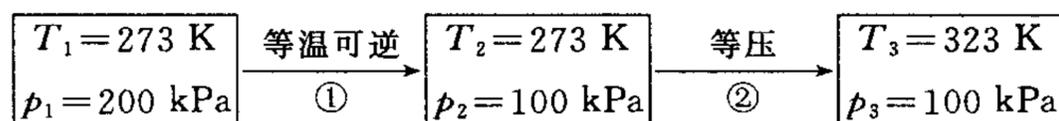
$$W_1 = -p(V_2 - V_1) = -(nRT_2 - nRT_1) = [-1 \times 8.3145 \times (323 - 273)] \text{ J} = -415.7 \text{ J}$$

$$W_2 = -\int_{V_2}^{V_3} p dV = -nRT \ln \frac{V_3}{V_2} = -nRT \ln \frac{p_2}{p_3} = -1 \times 8.3145 \times 323 \times \ln \frac{200}{100} = -1861.5 \text{ J}$$

$$W = W_1 + W_2 = (-415.7 - 1861.5) \text{ J} = -2277.2 \text{ J}$$

$$Q = \Delta U - W = (623.6 + 2277.2) \text{ J} = 2900.8 \text{ J}$$

(2) 题设过程可用下图表示:



$$\Delta H_1 = 0$$

$$\Delta H_2 = nC_{p,m}(T_3 - T_2) = [1 \times 2.5 \times 8.3145 \times (323 - 273)] \text{ J} = 1039.3 \text{ J}$$

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = 1039.3 \text{ J}$$

$$\Delta U_1 = 0$$

$$\Delta U_2 = nC_{V,m}(T_3 - T_2) = [1 \times 1.5 \times 8.3145 \times (323 - 273)] \text{ J} = 623.6 \text{ J}$$

$$\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2 = 623.6 \text{ J}$$

$$W_1 = -\int_{V_1}^{V_2} p dV = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = -nRT \ln \frac{p_1}{p_2} = \left( -1 \times 8.3145 \times 273 \times \ln \frac{200}{100} \right) \text{ J} = -1573.3 \text{ J}$$

$$W_2 = -p(V_3 - V_2) = -(nRT_3 - nRT_2) = [-1 \times 8.3145 \times (323 - 273)] \text{ J} = -415.7 \text{ J}$$

$$W = W_1 + W_2 = (-1573.3 - 415.7) \text{ J} = -1989.0 \text{ J}$$

$$Q = \Delta U - W = (623.6 + 1989.0) \text{ J} = 2612.6 \text{ J}$$

两种途径的始、终态相同, 两种途径的  $\Delta U$  和  $\Delta H$  相等, 表明  $\Delta U$  和  $\Delta H$  是状态函数, 与途径无关, 而两种途径的  $W$  和  $Q$  不相等, 表明  $W$  和  $Q$  不是状态函数, 与途径有关。

11. 在 273 K、压力为  $5 \times 10^5 \text{ Pa}$  时,  $\text{N}_2(\text{g})$  的体积为  $2.0 \text{ dm}^3$ , 在外压为 100 kPa 下等温膨胀, 直到  $\text{N}_2(\text{g})$  的压力也等于 100 kPa 为止。求过程中的  $W$ 、 $\Delta U$ 、 $\Delta H$  和  $Q$ 。假定气体是理想气体。

解 理想气体的热力学能与焓只是温度的函数, 等温过程  $\Delta U = 0$ ,  $\Delta H = 0$ 。

终态时  $\text{N}_2(\text{g})$  的体积

$$V_2 = \frac{p_1 V_1}{p_2} = \left( \frac{5 \times 100 \times 10^3 \times 2 \times 10^{-3}}{100 \times 10^3} \right) \text{ m}^3 = 1 \times 10^{-2} \text{ m}^3$$

在外压为 100 kPa 的等外压过程中系统所做的功

$$W = -p_{\text{外}}(V_2 - V_1) = [-100 \times 10^3 \times (1 \times 10^{-2} - 2 \times 10^{-3})] \text{ J} = -800 \text{ J}$$

$$Q = \Delta U - W = 800 \text{ J}$$

12. 0.02 kg 乙醇在其沸点时蒸发为气体。已知蒸发热为  $858 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 蒸气的比容为  $0.607 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ 。试求过程中的  $\Delta U$ 、 $\Delta H$ 、 $Q$ 、 $W$  (计算时略去液体的体积)。

解 乙醇在其沸点时蒸发是等温等压可逆过程, 则

$$\Delta H = Q = (0.02 \times 858) \text{ kJ} = 17.16 \text{ kJ}$$

$$W = -p_{\text{外}}(V_g - V_l) \approx -p_{\text{外}} V_g = (-101.325 \times 0.02 \times 0.607) \text{ J} = -1.23 \text{ kJ}$$

$$\Delta U = Q + W = (17.16 - 1.23) \text{ kJ} = 15.93 \text{ kJ}$$

13. 在 373 K、压力为 100 kPa 时, 1.0 g  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  经下列不同的过程变为 373 K、100 kPa 的  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ , 请分别求出各个过程的  $\Delta U$ 、 $\Delta H$ 、 $W$  和  $Q$ 。

(1) 在 373 K、100 kPa 压力下  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  变成同温、同压的汽;

(2) 先在 373 K、外压为 50 kPa 下变为汽, 然后可逆加压成 373 K、100 kPa 的汽;

(3) 把  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  突然放进恒温 373 K 的真空箱中, 控制容积使终态为 100 kPa 的汽。已知水的汽化热为  $2259 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

解 (1) 在 373 K、100 kPa 下  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  变成同温、同压的汽, 是一个等压过程。

$$Q = (1 \times 10^{-3} \times 2259) \text{ kJ} = 2259 \text{ J}$$

$$W = -p_{\text{外}} \Delta V \approx -p_{\text{外}} V_g = -nRT = \left( -\frac{1 \times 10^{-3}}{18 \times 10^{-3}} \times 8.3145 \times 373 \right) \text{ J} = -172.3 \text{ J}$$

因为过程是等压的, 则

$$\Delta H = Q = 2259 \text{ J}$$

$$\Delta U = Q + W = (2259 - 172.3) \text{ J} = 2086.7 \text{ J}$$

(2) 在外压为 50 kPa 下  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  变为汽过程中所做的功

$$W_1 = -p_{\text{外}} \Delta V \approx -p_{\text{外}} V_g = -nRT$$

$$= \left( -\frac{1 \times 10^{-3}}{18 \times 10^{-3}} \times 8.3145 \times 373 \right) \text{ J} = -172.3 \text{ J}$$

373 K、50 kPa 的汽可逆加压成 373 K、100 kPa 的汽过程中所做的功

$$W_2 = -nRT \ln \frac{p_1}{p_2} = \left( -\frac{1 \times 10^{-3}}{18 \times 10^{-3}} \times 8.3145 \times 373 \times \ln \frac{50}{100} \right) \text{ J} = 119.4 \text{ J}$$

$$W = W_1 + W_2 = (-172.3 + 119.4) \text{ J} = -52.9 \text{ J}$$

$$Q = \Delta U - W = (2086.7 + 52.9) \text{ J} = 2139.6 \text{ J}$$

此过程的始、终态与(1)相同, 故  $\Delta H = 2259 \text{ J}$ ,  $\Delta U = 2086.7 \text{ J}$ 。

(3) 把  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  放进 373 K 的真空箱中, 则  $W = 0$ 。此过程的始、终态与(1)相同, 故  $\Delta H = 2259 \text{ J}$ ,  $\Delta U = 2086.7 \text{ J}$ 。

$$Q = \Delta U = 2086.7 \text{ J}$$

14. 1 mol 单原子理想气体, 始态为 200 kPa、11.2 dm<sup>3</sup>, 经  $pT = \text{常数}$  的可逆过程 (即过程中  $pT = \text{常数}$ ) 压缩到终态为 400 kPa, 已知  $C_{v,m} = \frac{3}{2}R$ , 试求: (1) 终态的体积和温度; (2)  $\Delta U$  和  $\Delta H$ ; (3) 所做的功。

解 (1) 气体始态温度

$$T_1 = \frac{p_1 V_1}{nR} = \left( \frac{200 \times 10^3 \times 11.2 \times 10^{-3}}{1 \times 8.3145} \right) \text{K} = 269.4 \text{K}$$

因为  $pT = \text{常数}$ , 所以

$$p_1 T_1 = p_2 T_2$$

终态温度

$$T_2 = \frac{p_1 T_1}{p_2} = \left( \frac{200 \times 10^3 \times 269.4}{400 \times 10^3} \right) \text{K} = 134.7 \text{K}$$

终态体积

$$V_2 = \frac{nRT_2}{p_2} = \left( \frac{1 \times 8.3145 \times 134.7}{400 \times 10^3} \right) \text{m}^3 = 2.8 \times 10^{-3} \text{m}^3 = 2.8 \text{dm}^3$$

(2) 理想气体的任何过程, 都有  $\Delta U = n \int_{T_1}^{T_2} C_{V,m} dT$  和  $\Delta H = n \int_{T_1}^{T_2} C_{p,m} dT$ , 所以

$$\Delta U = nC_{V,m}(T_2 - T_1) = \left[ 1 \times \frac{3}{2} \times 8.3145 \times (134.7 - 269.4) \right] \text{J} = -1680 \text{J}$$

$$\Delta H = nC_{p,m}(T_2 - T_1) = \left[ 1 \times \frac{5}{2} \times 8.3145 \times (134.7 - 269.4) \right] \text{J} = -2800 \text{J}$$

(3) 因为  $pT = \text{常数} = K$ ,  $p = \frac{K}{T}$ ,  $V = \frac{nRT}{p} = \frac{nRT^2}{K}$ , 所以

$$dV = \frac{2nRT}{K} dT$$

将  $p$  与  $dV$  代入  $W = \int_{V_1}^{V_2} -pdV$ , 得

$$\begin{aligned} W &= - \int_{T_1}^{T_2} \frac{K}{T} \cdot \frac{2nRT}{K} dT = - \int_{T_1}^{T_2} 2nR dT = -2nR(T_2 - T_1) \\ &= [-2 \times 1 \times 8.3145 \times (134.7 - 269.4)] \text{J} = 2240 \text{J} \end{aligned}$$

15. 设有压力为 100 kPa、温度为 293 K 的理想气体 3 dm<sup>3</sup>, 在等压下加热, 直到最后温度为 353 K 为止。计算过程中的  $W$ 、 $\Delta U$ 、 $\Delta H$  和  $Q$ 。已知该气体的等压摩尔热容  $C_{p,m} = (27.28 + 3.26 \times 10^{-3} T/\text{K}) \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

解 理想气体物质的量

$$n = \frac{pV}{RT} = \left( \frac{100 \times 10^3 \times 3 \times 10^{-3}}{8.3145 \times 293} \right) \text{mol} = 0.123 \text{mol}$$

气体终态体积

$$V_2 = \frac{V_1 T_2}{T_1} = \left( \frac{3 \times 10^{-3} \times 353}{293} \right) \text{m}^3 = 3.614 \times 10^{-3} \text{m}^3$$

$$W = -p_{\text{外}}(V_2 - V_1) = [-100 \times 10^3 \times (3.614 - 3) \times 10^{-3}] \text{J} = -61.4 \text{J}$$

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} nC_{p,m} dT = \int_{T_1}^{T_2} n(27.28 + 3.26 \times 10^{-3} T) dT$$

$$= n \left[ 27.28(T_2 - T_1) + \frac{1}{2} \times 3.26 \times 10^{-3}(T_2^2 - T_1^2) \right]$$

$$= 0.123 \times \left[ 27.28 \times (353 - 293) + \frac{1}{2} \times 3.26 \times 10^{-3} \times (353^2 - 293^2) \right] \text{J}$$

$$= 209.1 \text{J}$$

等压过程

$$Q = \Delta H = 209.1 \text{J}$$

$$\Delta U = Q + W = (209.1 - 61.4) \text{J} = 147.7 \text{J}$$

16. 在 1200 K、100 kPa 压力下, 1 mol CaCO<sub>3</sub>(s) 完全分解为 CaO(s) 和 CO<sub>2</sub>(g), 吸热 180 kJ。计算过程中的  $W$ 、 $\Delta U$ 、 $\Delta H$  和  $Q$ 。设气体为理想气体。

解 1 mol  $\text{CaCO}_3(\text{s})$  分解产生 1 mol  $\text{CaO}(\text{s})$  和 1 mol  $\text{CO}_2(\text{g})$ ,  $\text{CaCO}_3(\text{s})$  分解是等压过程, 所以

$$Q = \Delta H = 180 \text{ kJ}$$

$$W = -p_{\text{外}}[V(\text{CO}_2, \text{g}) + V(\text{CaO}, \text{s}) - V(\text{CaCO}_3, \text{s})] \approx -p_{\text{外}}V(\text{CO}_2, \text{g}) = -nRT \\ = (-1 \times 8.3145 \times 1200) \text{ J} = -9.98 \text{ kJ}$$

$$\Delta U = Q + W = (180 - 9.98) \text{ kJ} = 170.02 \text{ kJ}$$

17. 证明  $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = C_p - p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ , 并证明对于理想气体有  $\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T = 0$ ,  $\left(\frac{\partial C_v}{\partial V}\right)_T = 0$ 。

证 (1) 因为  $U = H - pV$ , 所以

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p - p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = C_p - p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

(2) 将  $H$  写成  $T, V$  的函数, 即  $H = f(T, V)$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T dV$$

理想气体的焓只是温度的函数, 若  $dT = 0$ , 则  $dH = 0$ , 所以上式变为

$$\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T dV = 0$$

因为  $dV \neq 0$ , 所以

$$\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T = 0$$

$$(3) \left(\frac{\partial C_v}{\partial V}\right)_T = \left[\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V\right]_T = \left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right]_V$$

理想气体的热力学能只是温度的函数, 等温过程  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$ , 所以

$$\left(\frac{\partial C_v}{\partial V}\right)_T = 0$$

18. 证明: (1)  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p = C_p\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p - p$ , (2)  $C_p - C_v = -\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left[\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T - V\right]$ 。

证 (1) 因为  $U = H - pV$ , 所以

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_p - p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p - p = C_p\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p - p$$

(2) 因为

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$$

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \left[\frac{\partial(H - pV)}{\partial T}\right]_V = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_V - V\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

所以

$$C_p - C_v = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_V + V\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad (1)$$

将  $H$  写成  $T, p$  的函数, 即

$$H = f(T, p)$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad (2)$$

将式②代入式①即得

$$C_p - C_v = -\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left[\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T - V\right]$$

19. 在标准压力下, 把一个极小的冰块投入 0.1 kg、268 K 的水中, 结果使系统的温度变为 273 K, 并有一定数量的水凝结成冰。由于过程进行得很快, 可以看做是绝热的。已知冰的熔化热是

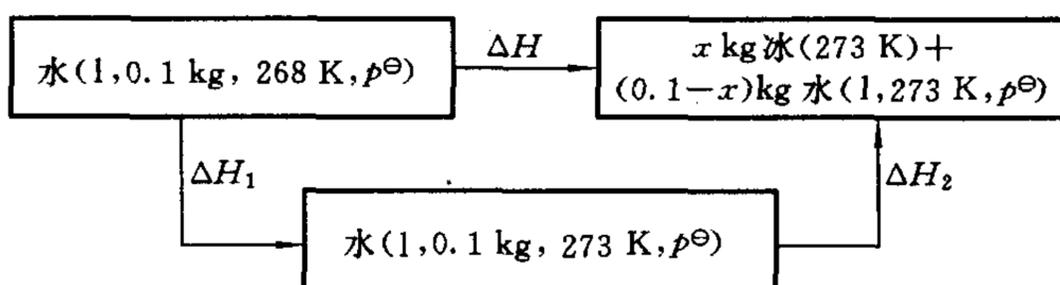
333.5 kJ·kg<sup>-1</sup>, 在 268~273 K 之间水的比热容为 4.21 kJ·kg<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>。(1) 写出系统物态的变化, 并求出  $\Delta H$ ; (2) 求析出冰的质量。

解 (1) 系统状态变化可表示为:



这是一个绝热等压过程, 故  $\Delta H = Q_p = 0$ 。

(2) 题设过程可通过下面的途径实现:



$$\Delta H_1 = \int_{T_1}^{T_2} mc_p dT = mc_p(T_2 - T_1) = [0.1 \times 4.21 \times (273 - 268)] \text{ kJ} = 2.105 \text{ kJ}$$

设有  $x$  kg 冰析出, 则

$$\Delta H_2 = (-333.5x) \text{ kJ}$$

因为

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = 0$$

即

$$2.105 \text{ kJ} + (-333.5x) \text{ kJ} = 0$$

$$x = \frac{2.105}{333.5} = 6.31 \times 10^{-3}$$

故析出冰的质量为  $6.31 \times 10^{-3}$  kg。

20. 1 mol N<sub>2</sub>(g) 在 298 K 和 100 kPa 压力下, 经可逆绝热过程压缩到 5 dm<sup>3</sup>, 试计算 (设气体为理想气体): (1) N<sub>2</sub>(g) 的最后温度; (2) N<sub>2</sub>(g) 的最后压力; (3) 需做多少功。

$$\text{解 (1) } V_1 = \frac{nRT_1}{p_1} = \left( \frac{1 \times 8.3145 \times 298}{100 \times 10^3} \right) \text{ m}^3 = 2.48 \times 10^{-2} \text{ m}^3 = 24.8 \text{ dm}^3$$

双原子理想气体

$$\gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{v,m}} = \frac{7R/2}{5R/2} = 1.4$$

理想气体可逆绝热过程方程式

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}$$

N<sub>2</sub>(g) 的最后温度

$$T_2 = T_1 \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} = 298 \times \left( \frac{24.8}{5} \right)^{1.4-1} \text{ K} = 565.5 \text{ K}$$

(2) N<sub>2</sub>(g) 的最后压力

$$p_2 = \frac{nRT_2}{V_2} = \left( \frac{1 \times 8.3145 \times 565.5}{5 \times 10^{-3}} \right) \text{ Pa} = 9.40 \times 10^5 \text{ Pa}$$

(3) 绝热过程的功

$$W = \Delta U = nC_{v,m}(T_2 - T_1) = \left[ 1 \times \frac{5}{2} \times 8.3145 \times (565.5 - 298) \right] \text{ J} = 5.560 \text{ kJ}$$

21. 理想气体经可逆多方过程膨胀, 过程方程式为  $pV^n = C$ , 式中  $C, n$  均为常数,  $n > 1$ 。(1) 若  $n = 2$ , 1 mol 气体从  $V_1$  膨胀到  $V_2$ , 温度由  $T_1 = 573 \text{ K}$  到  $T_2 = 473 \text{ K}$ , 求过程的功  $W$ ; (2) 如果气体的  $C_{v,m} = 20.9 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ , 求过程的  $Q, \Delta U$  和  $\Delta H$ 。

解 (1)  $n = 2, pV^2 = C$ , 则

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} p dV = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{C}{V^2} dV = - C \left( \frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right)$$

$$= p_2 V_2 - p_1 V_1 = nR(T_2 - T_1) = [1 \times 8.3145 \times (473 - 573)] \text{ J} = -831.5 \text{ J}$$

(2) 因为是理想气体, 所以

$$\Delta U = nC_{V,m}(T_2 - T_1) = [1 \times 20.9 \times (473 - 573)] \text{ J} = -2090 \text{ J}$$

$$\Delta H = nC_{p,m}(T_2 - T_1) = [1 \times (20.9 + 8.3145) \times (473 - 573)] \text{ J} = -2921.5 \text{ J}$$

$$Q = \Delta U - W = (-2090 + 831.5) \text{ J} = -1258.5 \text{ J}$$

22. 在 298 K 时, 有一定量的单原子理想气体 ( $C_{V,m} = 1.5R$ ), 从始态 2 000 kPa 及 20 dm<sup>3</sup> 经下列不同过程膨胀到终态压力为 100 kPa, 求各过程的  $\Delta U$ 、 $\Delta H$ 、 $Q$  及  $W$ 。(1) 等温可逆膨胀; (2) 绝热可逆膨胀; (3) 以  $\delta = 1.3$  的多方过程可逆膨胀。试在  $p$ - $V$  图上画出三种膨胀功的示意图, 并比较三种功的大小。

解 单原子理想气体物质的量

$$n = \frac{pV}{RT} = \left( \frac{2000 \times 10^3 \times 20 \times 10^{-3}}{8.3145 \times 298} \right) \text{ mol} = 16.144 \text{ mol}$$

(1) 等温可逆膨胀

$$\Delta U = 0, \quad \Delta H_1 = 0$$

$$W_1 = - \int_{V_1}^{V_2} p dV = - nRT \ln \frac{p_1}{p_2} = \left( -16.144 \times 8.3145 \times 298 \times \ln \frac{2000}{100} \right) \text{ J} = -119.83 \text{ kJ}$$

$$Q = -W_1 = 119.83 \text{ kJ}$$

(2) 绝热可逆膨胀

单原子理想气体  $\gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{v,m}} = \frac{5R/2}{3R/2} = \frac{5}{3}$

理想气体绝热可逆过程方程式  $T_1^\gamma p_1^{1-\gamma} = T_2^\gamma p_2^{1-\gamma}$

$$T_2 = T_1 \left( \frac{p_1}{p_2} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = 298 \times \left( \frac{2000}{100} \right)^{-\frac{2}{5}} \text{ K} = 89.91 \text{ K}$$

$$\Delta U = nC_{V,m}(T_2 - T_1) = [16.144 \times 1.5 \times 8.3145 \times (89.91 - 298)] \text{ J} = -41.90 \text{ kJ}$$

$$\Delta H = nC_{p,m}(T_2 - T_1) = [16.144 \times 2.5 \times 8.3145 \times (89.91 - 298)] \text{ J} = -69.83 \text{ kJ}$$

$$Q = 0$$

$$W_2 = \Delta U = -41.90 \text{ kJ}$$

(3) 以  $\delta = 1.3$  的多方过程可逆膨胀

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

对于理想气体, 又有  $V = nRT/p$ , 代入上式即得  $p_1^{1-\delta} T_1^\delta = p_2^{1-\delta} T_2^\delta$ , 所以

$$T_2 = T_1 \left( \frac{p_1}{p_2} \right)^{\frac{1-\delta}{\delta}} = 298 \times \left( \frac{2000}{100} \right)^{\frac{1-1.3}{1.3}} \text{ K} = 149.27 \text{ K}$$

$$\Delta U = nC_{V,m}(T_2 - T_1) = [16.144 \times 1.5 \times 8.3145 \times (149.27 - 298)] \text{ J} = -29.95 \text{ kJ}$$

$$\Delta H = nC_{p,m}(T_2 - T_1) = [16.144 \times 2.5 \times 8.3145 \times (149.27 - 298)] \text{ J} = -49.91 \text{ kJ}$$

因为多方过程  $pV^\delta = C$ , 所以膨胀功为

$$W_3 = \int_{V_1}^{V_2} -p dV = \int_{V_1}^{V_2} -\frac{C}{V^\delta} dV = -\frac{C}{1-\delta} \left( \frac{1}{V_2^{\delta-1}} - \frac{1}{V_1^{\delta-1}} \right) = \frac{p_2 V_2 - p_1 V_1}{\delta - 1} = \frac{nR(T_2 - T_1)}{\delta - 1}$$

代入数据得

$$W_3 = \left[ \frac{16.144 \times 8.3145}{1.3 - 1} \times (149.27 - 298) \right] \text{ J} = -66.55 \text{ kJ}$$

$$Q = \Delta U - W_3 = (-29.95 + 66.55) \text{ kJ} = 36.6 \text{ kJ}$$

三种体积功的示意图如图 2-1 所示。(1)是等温可逆膨胀过程,(2)是绝热可逆膨胀过程,(3)是多方可逆膨胀过程。三条曲线下的面积即是系统所做的功。由计算结果可知  $-W_1 > -W_3 > -W_2$ 。

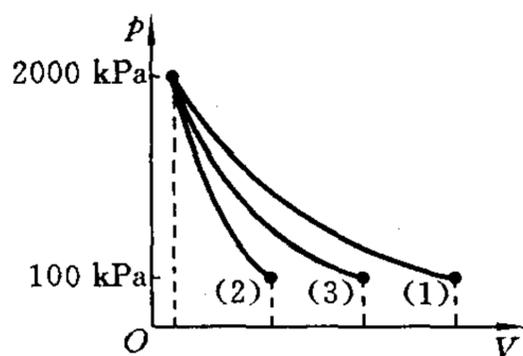


图 2-1

23. 1 mol 单原子理想气体从始态 298 K、200 kPa, 经下列途径使其体积加倍, 试计算每种途径的终态压力及各过程的  $Q$ 、 $W$  和  $\Delta U$ 。画出  $p$ - $V$  示意图, 并把  $\Delta U$  和  $W$  值按大小次序排列。

- (1) 等温可逆膨胀;
- (2) 绝热可逆膨胀;
- (3) 沿着  $p/\text{Pa} = 1.0 \times 10^4 V_{\text{m}}/(\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}) + b$  的途径可逆变化。

解 (1) 等温可逆膨胀  $\Delta U_1 = 0$

$$W_1 = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = \left( -1 \times 8.3145 \times 298 \times \ln \frac{2V_1}{V_1} \right) \text{ J} = -1717 \text{ J}$$

$$Q_1 = -W_1 = 1717 \text{ J}$$

终态压力  $p_2 = \frac{p_1 V_1}{V_2} = \frac{200 \text{ kPa} \cdot V_1}{2V_1} = 100 \text{ kPa}$

(2) 绝热可逆膨胀

单原子理想气体  $\gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{v,m}} = \frac{5R/2}{3R/2} = \frac{5}{3}$

终态温度  $T_2 = T_1 \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} = 298 \times \left( \frac{V_1}{2V_1} \right)^{\frac{5}{3}-1} \text{ K} = 187.7 \text{ K}$

终态压力  $p_2 = p_1 \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma} = 200000 \times \left( \frac{V_1}{2V_1} \right)^{\frac{5}{3}} \text{ Pa} = 63.0 \text{ kPa}$

$$\Delta U_2 = nC_{v,m}(T_2 - T_1) = [1 \times 1.5 \times 8.3145 \times (187.7 - 298)] \text{ J} = -1376 \text{ J}$$

$$Q_2 = 0$$

$$W_2 = \Delta U_2 - Q_2 = -1376 \text{ J}$$

(3) 沿着  $p/\text{Pa} = 1.0 \times 10^4 V_{\text{m}}/(\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}) + b$  的途径可逆变化

始态  $n_1 = 1 \text{ mol}$ ,  $T_1 = 298 \text{ K}$ ,  $p_1 = 200 \text{ kPa}$ ,  $V_1 = \frac{nRT_1}{p_1} = 12.39 \text{ dm}^3$

终态体积  $V_2 = 2V_1 = 24.78 \text{ dm}^3$

将始态压力、体积代入  $p/\text{Pa} = 1.0 \times 10^4 V_{\text{m}}/(\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}) + b$ , 得

$$200000 = 1.0 \times 10^4 \times 12.39 + b$$

解得  $b = 76100$

终态压力  $p_2 = (1.0 \times 10^4 \times 24.78 + 76100) \text{ Pa} = 323.9 \text{ kPa}$

$$T_2 = \frac{p_2 V_2}{nR} = \left( \frac{323900 \times 24.78 \times 10^{-3}}{1 \times 8.3145} \right) \text{ K} = 965.33 \text{ K}$$

$$\Delta U_3 = nC_{v,m}(T_2 - T_1) = [1 \times 1.5 \times 8.3145 \times (965.33 - 298)] \text{ J} = 8322.8 \text{ J}$$

$$W_3 = - \int_{V_1}^{V_2} p dV = - \int_{V_1}^{V_2} (1.0 \times 10^4 V + b) dV$$

$$= - \left[ \frac{1}{2} \times 1.0 \times 10^4 \times (V_2^2 - V_1^2) + b \times (V_2 - V_1) \right]$$

$$= \left[ - \frac{1}{2} \times 1.0 \times 10^4 \times (24.78^2 - 12.39^2) \times 10^{-3} + 76\,100 \times (24.78 - 12.39) \times 10^{-3} \right] \text{ J}$$

$$= - 3\,245.56 \text{ J}$$

$$Q_3 = \Delta U_3 - W_3 = (8\,322.8 + 3\,245.56) \text{ J} = 1.16 \times 10^4 \text{ J}$$

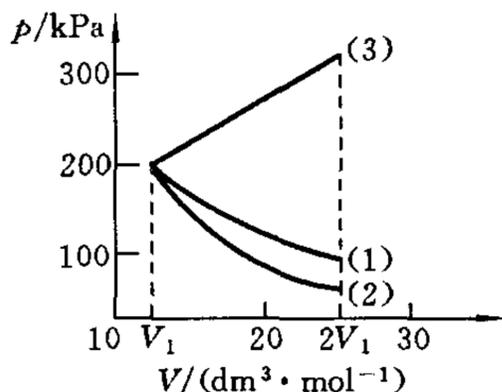


图 2-2

系统始态压力为 200 kPa, 体积为  $V_1$ , 三种过程终态体积均为  $2V_1$ , 终态压力分别是 100 kPa (等温可逆膨胀)、63.0 kPa (绝热可逆膨胀) 和 323.9 kPa (沿  $p/\text{Pa} = 1.0 \times 10^4 V_m / (\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}) + b$  可逆变化)。在  $p$ - $V$  图上画出的三种体积功示意图如图 2-2 所示, 三条曲线下的面积即是系统所做的功。由图可知  $-W_3 > -W_1 > -W_2$ 。三种过程热力学能变的大小次序为  $\Delta U_3 > \Delta U_1 > \Delta U_2$ 。

24. 某一热机的低温热源的温度为 313 K, 若高温热源分别为: (1) 373 K (在大气压力下水的沸点); (2) 538 K (在压力为  $5.0 \times 10^6$  Pa 下水的沸点)。试分别计算该热机的理论转换系数。

解 热机的效率

$$\eta = \frac{-W}{Q_h} = \frac{T_h - T_c}{T_h}$$

$$(1) \eta = \frac{T_h - T_c}{T_h} = \frac{373 - 313}{373} = 16.1\%$$

$$(2) \eta = \frac{T_h - T_c}{T_h} = \frac{538 - 313}{538} = 41.8\%$$

25. 某电冰箱内的温度为 273 K, 室温为 298 K, 今欲使 1 kg 273 K 的水变成冰, 最少需做功多少? 已知 273 K 时冰的熔化热为  $335 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

解 将冰箱看做理想的致冷机, 冷冻系数

$$\beta = \frac{T_1}{T_2 - T_1} = \frac{273}{298 - 273} = 10.92$$

系统从低温热源 (1 kg 273 K 的水) 吸取热量

$$Q'_1 = 335 \text{ kJ}$$

最少需对系统做功

$$W = \frac{Q'_1}{\beta} = \frac{335 \text{ kJ}}{10.92} = 30.68 \text{ kJ}$$

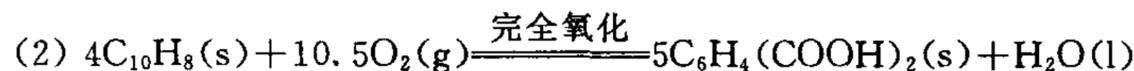
26. 有如下反应, 设都在 298 K 和大气压力下进行, 请比较各个反应的  $\Delta U$  和  $\Delta H$  的大小, 并说明这种差别主要是由什么因素造成的。(1)  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$  (蔗糖) 完全燃烧; (2)  $\text{C}_{10}\text{H}_8$  (萘, s) 完全氧化为苯二甲酸  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2(\text{s})$ ; (3) 乙醇的完全燃烧; (4)  $\text{PbS}(\text{s})$  完全氧化成  $\text{PbO}(\text{s})$  和  $\text{SO}_2(\text{s})$ 。

解

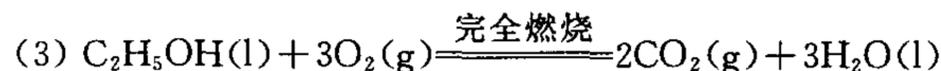
$$\Delta H = \Delta U + \Delta nRT$$



$$\Delta n = 12 - 12 = 0, \quad \Delta H = \Delta U$$



$$\Delta n = 0 - 10.5 = -10.5, \quad \Delta H < \Delta U$$



$$\Delta n = 2 - 3 = -1, \quad \Delta H < \Delta U$$

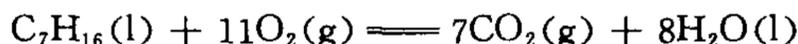


$$\Delta n = 1 - 1.5 = -0.5, \quad \Delta H < \Delta U$$

$\Delta U$  和  $\Delta H$  的差别主要是由反应前后气态物质的物质的量不同而引起的。如果反应前后气态物质的物质的量相同, 即  $\Delta n = 0$ , 则  $\Delta H = \Delta U$ ; 如果不相同, 当  $\Delta n < 0$  时  $\Delta H < \Delta U$ , 当  $\Delta n > 0$  时  $\Delta H > \Delta U$ 。

27. 0.500 g 正庚烷放在弹式量热计中, 燃烧后温度升高 2.94 K, 若量热计本身及其附件的热容量为  $8.177 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1}$ , 计算 298 K 时正庚烷的摩尔燃烧焓(量热计的平均温度为 298 K)。

解 正庚烷的燃烧反应为



0.500 g 正庚烷燃烧反应的反应进度

$$\Delta \xi = \frac{\Delta n(\text{正庚烷})}{\nu(\text{正庚烷})} = \frac{m/M(\text{正庚烷})}{1} = \frac{0.500 \text{ g}}{100.2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 4.99 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

在弹式量热计中测得的等容燃烧热

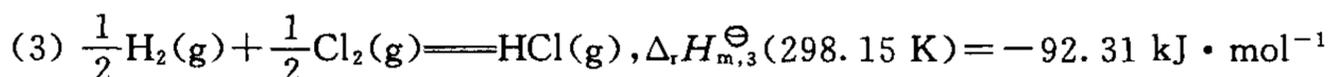
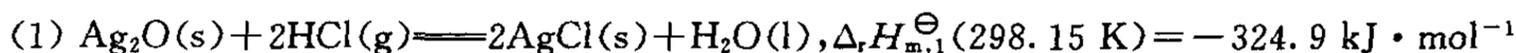
$$\Delta_c U_m = \frac{Q}{\Delta \xi} = \left( \frac{-8.177 \times 2.94}{4.99 \times 10^{-3}} \right) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -4.818 \times 10^3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

正庚烷的摩尔燃烧焓

$$\Delta_c H_m = \Delta_c U_m + \Delta \nu RT$$

$$= [-4.818 \times 10^3 + (7 - 11) \times 8.3145 \times 298] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = -4.828 \times 10^3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

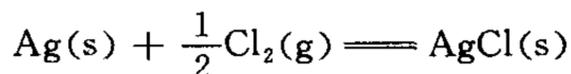
28. 根据下列反应在 298.15 K 时的焓变值, 计算  $\text{AgCl}(\text{s})$  的标准摩尔生成焓  $\Delta_f H_m^\ominus(\text{AgCl}, \text{s}, 298.15 \text{ K})$ 。



解 由上述四个反应组合

$$(1) \times \frac{1}{2} + (2) \times \frac{1}{2} + (3) - (4) \times \frac{1}{2}$$

即可得到  $\text{AgCl}(\text{s})$  的生成反应



所以

$$\begin{aligned} \Delta_f H_m^\ominus(\text{AgCl}, \text{s}, 298.15 \text{ K}) &= \frac{1}{2} \Delta_r H_{m,1}^\ominus + \frac{1}{2} \Delta_r H_{m,2}^\ominus + \Delta_r H_{m,3}^\ominus - \frac{1}{2} \Delta_r H_{m,4}^\ominus \\ &= \left[ \frac{1}{2} \times (-324.9) + \frac{1}{2} \times (-30.57) + (-92.31) - \frac{1}{2} \times (-285.84) \right] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -127.13 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

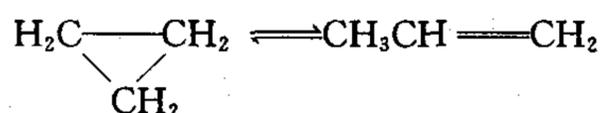
29. 在 298.15 K 及 100 kPa 压力时, 设环丙烷、石墨及氢的燃烧焓  $\Delta_c H_m^\ominus(298.15 \text{ K})$  分别为  $-2092 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $-393.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  及  $-285.84 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。若已知丙烯  $\text{C}_3\text{H}_6(\text{g})$  的标准摩尔生成焓  $\Delta_f H_m^\ominus = 20.50 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 试求: (1) 环丙烷的标准摩尔生成焓  $\Delta_f H_m^\ominus(298.15 \text{ K})$ ; (2) 环丙烷异构化为丙烯的摩尔反应焓变值  $\Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K})$ 。



环丙烷的生成焓即上述生成反应的反应焓

$$\begin{aligned}\Delta_f H_m^\ominus &= 3\Delta_c H_m^\ominus(\text{石墨}) + 3\Delta_c H_m^\ominus(\text{H}_2, \text{g}) - \Delta_c H_m^\ominus(\text{C}_3\text{H}_6, \text{g}) \\ &= [3 \times (-393.8) + 3 \times (-285.84) - (-2092)] \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 53.08 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

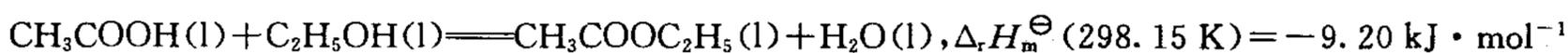
(2) 环丙烷异构化为丙烯的反应为



环丙烷异构化为丙烯的反应焓

$$\begin{aligned}\Delta_r H_m^\ominus &= \Delta_f H_m^\ominus(\text{丙烯}) - \Delta_f H_m^\ominus(\text{环丙烷}) \\ &= (20.50 - 53.08) \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -32.58 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

30. 根据以下数据, 计算乙酸乙酯的标准摩尔生成焓  $\Delta_f H_m^\ominus(\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5, \text{l}, 298.15 \text{K})$ 。



乙酸和乙醇的标准摩尔燃烧焓  $\Delta_c H_m^\ominus(298.15 \text{K})$  分别为  $-874.54 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  和  $-1366 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\text{CO}_2(\text{g})$  和  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  的标准摩尔生成焓分别为  $-393.51 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  和  $-285.83 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

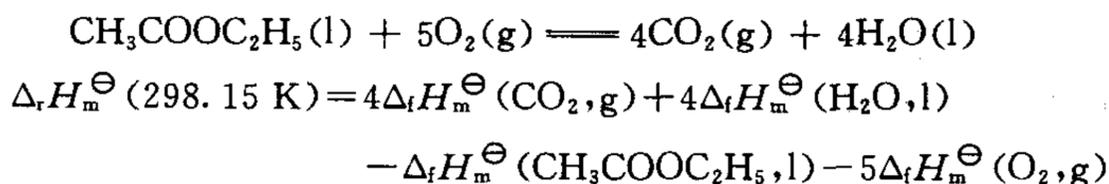
解  $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{l}) + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5(\text{l}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$

$$\begin{aligned}\Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{K}) &= \Delta_c H_m^\ominus(\text{CH}_3\text{COOH}, \text{l}) + \Delta_c H_m^\ominus(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, \text{l}) \\ &\quad - \Delta_c H_m^\ominus(\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5, \text{l}) - \Delta_c H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l})\end{aligned}$$

乙酸乙酯的标准摩尔燃烧焓为

$$\begin{aligned}\Delta_c H_m^\ominus(\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5, \text{l}) &= \Delta_c H_m^\ominus(\text{CH}_3\text{COOH}, \text{l}) + \Delta_c H_m^\ominus(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, \text{l}) \\ &\quad - \Delta_c H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - \Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{K}) \\ &= (-874.54 - 1366 + 0 + 9.20) \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -2231.34 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

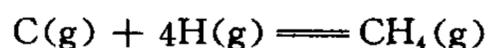
乙酸乙酯的燃烧反应为



乙酸乙酯的标准摩尔燃烧焓是乙酸乙酯燃烧反应的反应焓, 即  $\Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{K}) = \Delta_c H_m^\ominus(\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5, \text{l})$ , 所以

$$\begin{aligned}\Delta_f H_m^\ominus(\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5, \text{l}) &= 4\Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}_2, \text{g}) + 4\Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - 5\Delta_f H_m^\ominus(\text{O}_2, \text{g}) - \Delta_c H_m^\ominus(\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5, \text{l}) \\ &= [4 \times (-393.51) + 4 \times (-285.83) - 0 - (-2231.34)] \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -486.02 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

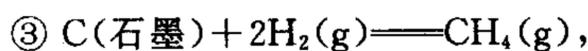
31. 请计算298 K 和标准压力下, 如下反应的标准摩尔焓变  $\Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{K})$ , 这个数值的1/4称为C—H键的“键焓”(平均值)。



已知: 石墨升华为碳原子的焓变估计为  $\Delta_{\text{sub}} H_m^\ominus = 711.1 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{H}(\text{g})$  的标准解离焓  $\Delta_{\text{dis}} H_m^\ominus = 431.7 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $\text{CH}_4(\text{g})$  的标准摩尔生成焓  $\Delta_f H_m^\ominus(298.15 \text{K}) = -74.78 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

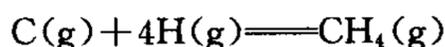
解 ①  $\text{C}(\text{石墨}) \rightleftharpoons \text{C}(\text{g}), \Delta_{\text{sub}} H_m^\ominus = 711.1 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

②  $\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{H}(\text{g}), \Delta_{\text{dis}} H_m^\ominus = 431.7 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$



$$\Delta_r H_m^\ominus = \Delta_f H_m^\ominus(\text{CH}_4, \text{g}) = -74.78 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

③-①-2×②得



$$\Delta_r H_m^\ominus = \Delta_f H_m^\ominus(\text{CH}_4, \text{g}) - \Delta_{\text{sub}} H_m^\ominus - 2\Delta_{\text{dis}} H_m^\ominus$$

$$= (-74.78 - 711.1 - 2 \times 431.7) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -1649.28 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

C—H 键的“键焓”为

$$-1649.28 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} / 4 = -412.32 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

32. 反应  $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ , 在 298 K 和标准压力下的摩尔反应焓变  $\Delta_r H_m^\ominus(298 \text{ K}) = -285.84 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。试计算该反应在 800 K 时进行的摩尔反应焓变。已知  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  在 373 K 和标准压力下的摩尔蒸发焓  $\Delta_{\text{vap}} H_m^\ominus(373 \text{ K}) = 40.65 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

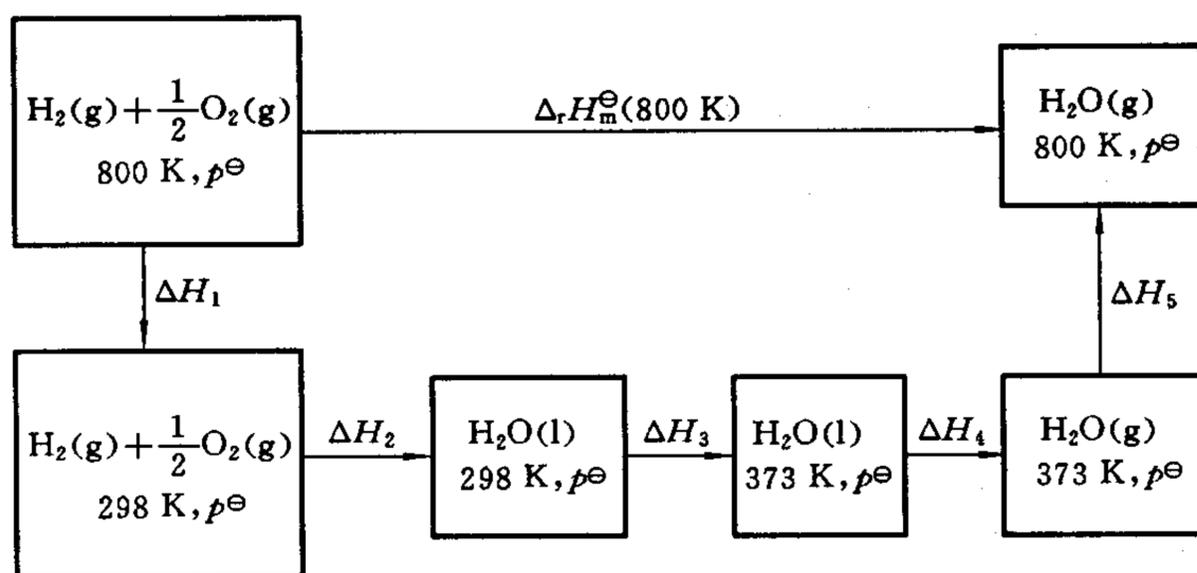
$$C_{p,m}(\text{H}_2, \text{g}) = 29.07 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} + (8.36 \times 10^{-4} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}) T$$

$$C_{p,m}(\text{O}_2, \text{g}) = 36.16 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} + (8.45 \times 10^{-4} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}) T$$

$$C_{p,m}(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = 30.00 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} + (10.7 \times 10^{-3} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}) T$$

$$C_{p,m}(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 75.26 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

解 设计如下的反应途径:



将  $\text{H}_2(\text{g})$ 、 $\text{O}_2(\text{g})$ 、 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  的热容写成表达式  $C_{p,m} = a + bT$ , 则

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_{p,m} dT = \int_{T_1}^{T_2} (a + bT) dT = a(T_2 - T_1) + \frac{1}{2}b(T_2^2 - T_1^2)$$

$$\Delta H_1 = \int_{800 \text{ K}}^{298 \text{ K}} \left[ C_{p,m}(\text{H}_2) + \frac{1}{2}C_{p,m}(\text{O}_2) \right] dT$$

$$= \left[ (29.07 + 0.5 \times 36.16) \times (298 - 800) + \frac{1}{2} \times (8.36 + 0.5 \times 8.45) \times 10^{-4} \times (298^2 - 800^2) \right] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = -24.02 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_2 = -285.84 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_3 = \int_{298 \text{ K}}^{373 \text{ K}} C_{p,m}(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) dT = [75.26 \times (373 - 298)] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 5.64 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_4 = 40.65 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_5 = \int_{373 \text{ K}}^{800 \text{ K}} C_{p,m}(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) dT$$

$$= \left[ 30.00 \times (800 - 373) + \frac{1}{2} \times 10.7 \times 10^{-3} \times (800^2 - 373^2) \right] \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} = 15.49 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

反应在 800 K 时的摩尔反应焓变

$$\Delta_r H_m^\ominus(800 \text{K}) = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5 = -248.08 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

33. 某高压容器中含有未知气体,可能是氮气或氩气。今在 298 K 时,取出一些样品,从  $5 \text{dm}^3$  绝热可逆膨胀到  $6 \text{dm}^3$ ,温度降低了 21 K,试判断容器中是何气体。设振动的贡献可忽略不计。

解 设气体为理想气体。绝热可逆过程方程式

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}$$

$$\gamma = \frac{\ln(T_2/T_1)}{\ln(V_1/V_2)} + 1 = \frac{\ln[(298 - 21)/298]}{\ln(5/6)} + 1 = 1.40$$

又因为

$$\gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{v,m}} = \frac{C_{v,m} + R}{C_{v,m}}$$

所以

$$\frac{C_{v,m} + R}{C_{v,m}} = 1.40, \quad C_{v,m} = \frac{5}{2}R$$

根据能量均分原理,单原子分子只有 3 个平动自由度,其热容为  $\frac{3}{2}R$ ;双原子分子在不考虑振动自由度时,有 3 个平动自由度和 2 个转动自由度,其热容为  $\frac{5}{2}R$ 。所以该未知气体是氮气。

34. 将  $\text{H}_2\text{O}$  看做是刚体非线性分子,用经典理论来估计其气体的  $C_{p,m}(\text{H}_2\text{O}, \text{g})$  值。(1) 在温度不太高时,忽略振动自由度项的贡献;(2) 在温度很高时,将所有的振动贡献都考虑进去。

解 (1)  $\text{H}_2\text{O}$  是三原子非线性分子,在常温时(不考虑振动自由度),有 3 个平动自由度和 3 个转动自由度,每个自由度对能量的贡献为  $\frac{1}{2}kT$ ,所以

$$U_m = \frac{1}{2}kT \times 6 \times L = 3RT$$

$$C_{v,m} = \left( \frac{\partial U_m}{\partial T} \right)_v = 3R$$

$$C_{p,m} = C_{v,m} + R = 4R = 33.26 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

(2) 在高温时,还要考虑  $(3 \times 3 - 6)$  个振动自由度,每个振动自由度有 2 个平方项,对能量的贡献为  $kT$ ,所以

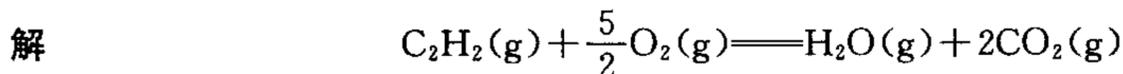
$$U_m = \left( \frac{1}{2}kT \times 6 + kT \times 3 \right) \times L = 6RT$$

$$C_{v,m} = \left( \frac{\partial U_m}{\partial T} \right)_v = 6R$$

$$C_{p,m} = C_{v,m} + R = 7R = 58.20 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

35. 在环境温度为 298 K、压力为 100 kPa 的条件下,用乙炔与压缩空气混合,燃烧后用来切割金属,试粗略计算这种火焰可能达到的最高温度,设空气中氧的含量为 20%。已知 298 K 时的热力学数据如下:

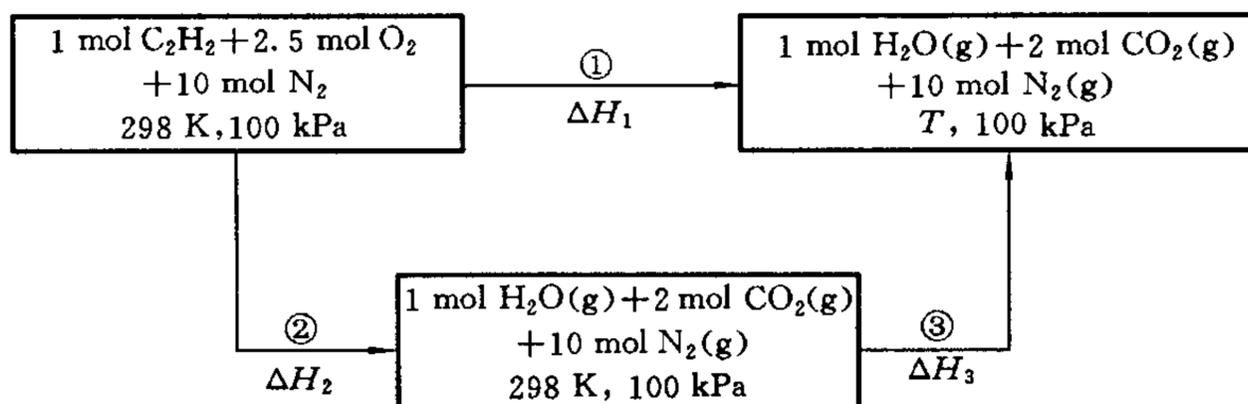
物质	$\Delta_f H_m^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\bar{C}_{p,m} / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$
$\text{CO}_2(\text{g})$	-393.51	37.1
$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	-241.82	33.58
$\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})$	226.7	43.93
$\text{N}_2(\text{g})$	0	29.12



理论上 1 mol  $\text{C}_2\text{H}_2$  燃烧需 2.5 mol  $\text{O}_2(\text{g})$ , 即需要  $(2.5/0.20) \text{ mol} = 12.5 \text{ mol}$  的空气。燃烧 1 mol  $\text{C}_2\text{H}_2$  的反应系统中各物质的量为

$$n(\text{O}_2) = (12.5 \times 0.20) \text{ mol} = 2.5 \text{ mol}, \quad n(\text{N}_2) = (12.5 \times 0.8) \text{ mol} = 10 \text{ mol}$$

设计如图所示途径来计算系统所能达到的最高温度:



在空气中进行的燃烧反应, 可认为是等压绝热反应, 因此

$$\Delta H_1 = Q_p = 0$$

过程②是 1 mol  $\text{C}_2\text{H}_2$  与空气混合, 在 298 K 恒压恒温燃烧, 反应焓变为

$$\begin{aligned} \Delta H_2 &= \Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) + 2\Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}_2, \text{g}) - \Delta_f H_m^\ominus(\text{C}_2\text{H}_2, \text{g}) \\ &= (-241.82 - 2 \times 393.51 - 226.7) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -1255.54 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

过程③是反应产物及未参与反应的 10 mol  $\text{N}_2$  由 298 K 升温至  $T$ , 则

$$\begin{aligned} \Delta H_3 &= [\bar{C}_{p,m}(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) + 2\bar{C}_{p,m}(\text{CO}_2, \text{g}) + 10\bar{C}_{p,m}(\text{N}_2, \text{g})](T - 298 \text{ K}) \\ &= [(33.58 + 2 \times 37.1 + 10 \times 29.12) \times (T - 298 \text{ K})] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= [398.98(T - 298 \text{ K})] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

因为

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 = 0$$

所以

$$\Delta H_2 = -\Delta H_3$$

即

$$-1255.54 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = -398.98 \times (T - 298 \text{ K}) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$T = 3444.9 \text{ K}$$

这是燃烧所能达到的最高温度, 在实际燃烧时, 由于热损失以及燃烧不完全等原因, 温度不可能达到这么高。

## 自 测 题

1. 如图 2-3 所示, 在绝热盛水容器中, 浸有电阻丝, 通电后水与电阻丝的温度均升高, 如以电阻丝为系统, 则上述过程的  $Q$ 、 $W$  和系统的  $\Delta U$  值的符号为 ( )

- A.  $W=0, Q<0, \Delta U<0$                       B.  $W>0, Q<0, \Delta U>0$   
C.  $W=0, Q>0, \Delta U>0$                       D.  $W<0, Q=0, \Delta U>0$

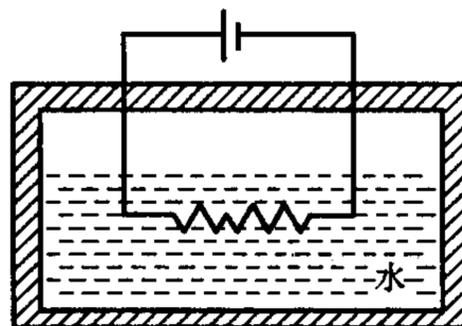


图 2-3

2. 苯在一个刚性的绝热容器中燃烧,  $\text{C}_6\text{H}_6(\text{l}) + \frac{15}{2}\text{O}_2(\text{g}) = 6\text{CO}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ , 下列各关系式正确的是 ( )

- A.  $\Delta U=0, \Delta H<0, Q=0$                       B.  $\Delta U=0, \Delta H>0, W=0$   
 C.  $\Delta U=0, \Delta H=0, Q=0$                       D.  $Q<0, W=0, \Delta U<0$
3. Van der Waals 气体绝热向真空膨胀后, 气体的温度 ( )  
 A. 升高                      B. 降低                      C. 不变                      D. 不确定
4. 已知:  $\text{Zn(s)} + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) = \text{ZnO(s)}, \Delta_r H_m^\ominus = 351.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $\text{Hg(s)} + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) = \text{HgO(s)}, \Delta_r H_m^\ominus = 90.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。因此  $\text{Zn(s)} + \text{HgO(s)} = \text{ZnO(s)} + \text{Hg(s)}$  的  $\Delta_r H_m^\ominus$  是 ( )  
 A.  $442.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$                       B.  $260.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$   
 C.  $-62.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$                       D.  $-442.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
5. 1 mol 单原子理想气体, 从 273 K、202.65 kPa, 经  $pT = \text{常数}$  的可逆途径压缩到 405.3 kPa 的终态, 该过程的  $\Delta U$  是 ( )  
 A. 1702 J                      B. -406.8 J                      C. 406.8 J                      D. -1702 J
6. 理想气体从相同始态分别经绝热可逆膨胀和绝热不可逆膨胀到达相同的压力, 则其终态的温度、体积和系统的焓变必定是 ( )  
 A.  $T(\text{可逆}) > T(\text{不可逆}), V(\text{可逆}) > V(\text{不可逆}), \Delta H(\text{可逆}) > \Delta H(\text{不可逆})$   
 B.  $T(\text{可逆}) < T(\text{不可逆}), V(\text{可逆}) < V(\text{不可逆}), \Delta H(\text{可逆}) < \Delta H(\text{不可逆})$   
 C.  $T(\text{可逆}) < T(\text{不可逆}), V(\text{可逆}) > V(\text{不可逆}), \Delta H(\text{可逆}) < \Delta H(\text{不可逆})$   
 D.  $T(\text{可逆}) < T(\text{不可逆}), V(\text{可逆}) < V(\text{不可逆}), \Delta H(\text{可逆}) > \Delta H(\text{不可逆})$
7. 在一个体积恒定的绝热箱中有一绝热隔板, 其两侧放有  $n, T, p$  皆不相同的  $\text{N}_2(\text{g})$ ,  $\text{N}_2(\text{g})$  视为理想气体。今抽去隔板达到平衡, 以  $\text{N}_2(\text{g})$  作为系统, 此过程的 ( )  
 A.  $W=0, \Delta U=0, \Delta H=0$                       B.  $W>0, \Delta U>0, \Delta H>0$   
 C.  $W<0, \Delta U<0, \Delta H<0$                       D.  $W=0, \Delta U=0, \Delta H>0$
8.  $\Delta H = Q_p$  适用于下列哪个过程? ( )  
 A. 理想气体从  $1 \times 10^7 \text{ Pa}$  反抗恒定的压力  $1 \times 10^5 \text{ Pa}$  膨胀到  $1 \times 10^5 \text{ Pa}$   
 B.  $0^\circ\text{C}$ 、101 325 Pa 下冰融化成水  
 C. 101 325 Pa 下电解  $\text{CuSO}_4$  水溶液  
 D. 气体从 298 K、101 325 Pa 可逆变化到 373 K、10 132.5 Pa
9. 某气体在恒压升温 and 恒容升温过程中(不做非体积功)所吸收的热量相同, 比较恒压过程体系升高的温度  $(dT)_p$  与恒容过程体系升高的温度  $(dT)_v$  的大小 ( )  
 A.  $(dT)_p > (dT)_v$                       B.  $(dT)_p = (dT)_v$   
 C.  $(dT)_p < (dT)_v$                       D.  $(dT)_p \geq (dT)_v$
10. 一定量气体从 298 K、 $p^\ominus$  恒温压缩时, 系统的焓增加, 则该系统从 298 K、 $p^\ominus$  节流膨胀到邻近某一状态时, 系统的温度必将 ( )  
 A. 升高                      B. 降低                      C. 不变                      D. 不能确定
11. 1 mol 单原子理想气体, 始态为  $p_1 = 202.650 \text{ Pa}, T_1 = 273 \text{ K}$ , 沿可逆途径  $p/V = K$  ( $K$  是常数) 至终态, 压力增加一倍。(1) 计算  $V_1, V_2, T_2, Q, W, \Delta U, \Delta H$ ; (2) 计算该气体沿此途径的热容  $C$ 。
12. 容器中放有 100 g  $\text{N}_2$ , 温度与压力分别为  $25^\circ\text{C}$  和  $3.039.75 \text{ kPa}$ , 若该气体反抗  $1.013.25 \text{ kPa}$  压力等外压绝热膨胀, 试计算系统的最终温度  $T$  和过程的  $\Delta U, \Delta H$ 。假定  $\text{N}_2$  是理想气体, 且  $C_{v,m} = 20.71 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。
13. 一个绝热容器原处于真空状态, 用针在容器上刺一微小孔隙, 使 298 K、101 325 Pa 的空气

缓缓进入,直到压力达平衡,求此时容器内的空气温度。(空气可视为双原子理想气体。)

14.  $p^\ominus$  及 25 °C 时,将 1 mol CaO 和 1 mol CaCO<sub>3</sub> 分别溶于 1 mol · L<sup>-1</sup> 的 HCl 中,放热为 193.3 kJ 和 15.02 kJ。请计算 1 kg 25 °C 的 CaCO<sub>3</sub> 变为 885 °C 的 CaO 和 CO<sub>2</sub> 需多少热量。已知 CaO 和 CO<sub>2</sub> 的平均比热容分别是 0.895 J · g<sup>-1</sup> · K<sup>-1</sup> 和 1.013 J · g<sup>-1</sup> · K<sup>-1</sup>。

15. 298.15 K 时,5.27 g 的甲醇在弹式量热计中燃烧,放热 119.50 kJ。已知:  $\Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -285.84 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}_2, \text{g}) = -393.51 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。(1) 计算甲醇的燃烧焓  $\Delta_c H_m^\ominus$ ; (2) 用 H<sub>2</sub>O(l) 和 CO<sub>2</sub>(g) 的标准摩尔生成焓计算 CH<sub>3</sub>OH(l) 的  $\Delta_f H_m^\ominus$ ; (3) 如果甲醇的蒸发焓为 35.27 kJ · mol<sup>-1</sup>, 计算 CH<sub>3</sub>OH(g) 的  $\Delta_f H_m^\ominus$ 。

### 自测题参考答案

1. B.

2. B. 苯在刚性绝热容器中燃烧,压力增加,  $\Delta H = p_2 V - p_1 V > 0$ 。

3. B. 绝热自由膨胀,  $Q = 0, W = 0, \Delta U = 0$ 。范德华气体分子间存在作用力,气体体积增大,分子间距离增加,分子间势能增加,但  $\Delta U = 0$ , 所以分子动能要降低,温度降低。

4. B.

5. D.  $T_2 = p_1 T_1 / p_2, \Delta U = n C_{V,m} (T_2 - T_1) = 1 \text{ mol} \times \frac{3}{2} R \left( \frac{p_1 T_1}{p_2} - T_1 \right) = 1 \text{ mol} \times \frac{3}{2} R \times 273 \text{ K} \times \left( \frac{202.65}{405.3} - 1 \right) = -1702 \text{ J}$ 。

6. B. 绝热可逆过程比绝热不可逆过程做的功要多,到达同一压力时,绝热可逆过程终态的温度要低于绝热不可逆过程终态的温度,绝热可逆过程终态的体积也小于绝热不可逆过程终态的体积。  $\Delta H = C_p \Delta T, \Delta T(\text{可逆}) < \Delta T(\text{不可逆})$ , 所以  $\Delta H(\text{可逆}) < \Delta H(\text{不可逆})$ 。

7. A.  $W = 0$ , 绝热系统  $\Delta U = W + Q = 0, \Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = n_{\text{左}} R \Delta T_{\text{左}} + n_{\text{右}} R \Delta T_{\text{右}}$ , 因为  $\Delta U = n_{\text{左}} C_{V,m} \Delta T_{\text{左}} + n_{\text{右}} C_{V,m} \Delta T_{\text{右}} = 0, n_{\text{左}} \Delta T_{\text{左}} = -n_{\text{右}} \Delta T_{\text{右}}$ , 所以  $\Delta H = 0$ 。

8. B.

9. C. 恒压过程有体积功存在。

10. A. 该气体的  $\mu = -\frac{1}{C_p} \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T < 0$ , 又  $\mu = \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_H$ , 所以节流膨胀时温度升高。

11. (1)  $V_1 = \frac{nRT_1}{p_1} = \left( \frac{1 \times 8.3145 \times 273}{202650} \right) \text{ m}^3 = 0.0112 \text{ m}^3$

因为

$$p/V = K$$

所以

$$V_2 = \frac{V_1 p_1}{p_2} = \left( \frac{0.0112 \times 2 \times 202650}{202650} \right) \text{ m}^3 = 0.0224 \text{ m}^3$$

$$T_2 = \frac{p_2 V_2}{nR} = \left( \frac{2 \times 202650 \times 0.0224}{1 \times 8.3145} \right) \text{ K} = 1091.9 \text{ K}$$

$$\Delta U = n C_{V,m} (T_2 - T_1) = \left[ 1 \times \frac{3}{2} \times 8.3145 \times (1091.9 - 273) \right] \text{ J} = 10.21 \text{ kJ}$$

$$\Delta H = n C_{p,m} (T_2 - T_1) = \left[ 1 \times \frac{5}{2} \times 8.3145 \times (1091.9 - 273) \right] \text{ J} = 17.02 \text{ kJ}$$

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} p dV = -\int_{V_1}^{V_2} K V dV = -\frac{K}{2} (V_2^2 - V_1^2) = -\frac{1}{2} (p_2 V_2 - p_1 V_1) = -3.40 \text{ kJ}$$

$$Q = \Delta U - W = 13.61 \text{ kJ}$$

(2) 热力学第一定律

$$dU = \delta Q + \delta W$$

对理想气体

$$dU = nC_{V,m}dT, \quad \delta W = -pdV$$

所以

$$\delta Q = nC_{V,m}dT + pdV$$

由热容定义得

$$C = \frac{\delta Q}{dT} = nC_{V,m} + p \left( \frac{dV}{dT} \right)$$

将  $p/V = K$  代入  $pV = nRT$ , 得

$$KV^2 = nRT$$

$$\left( \frac{dV}{dT} \right) = \frac{nR}{2VK}$$

$$\text{所以 } C = nC_{V,m} + p \frac{nR}{2VK} = nC_{V,m} + \frac{nR}{2} = 1 \text{ mol} \times \left( \frac{3R}{2} + \frac{R}{2} \right) = 16.63 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

12. 理想气体绝热膨胀  $W = \Delta U = nC_{V,m}(T_2 - T_1)$

$$\text{恒外压膨胀 } W = -p_2(V_2 - V_1) = -p_2 \left( \frac{nRT_2}{p_2} - \frac{nRT_1}{p_1} \right) = -nR \left( T_2 - \frac{T_1 p_2}{p_1} \right)$$

所以

$$nC_{V,m}(T_2 - T_1) = -nR \left( T_2 - \frac{T_1 p_2}{p_1} \right)$$

$$20.71 \times (T_2 - 298.15 \text{ K}) = -8.3145 \times \left( T_2 - \frac{298.15 \text{ K} \times 1013.25}{3039.75} \right)$$

系统最终温度

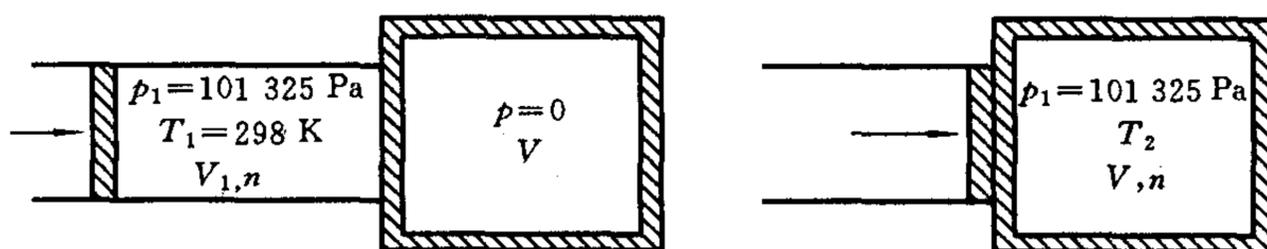
$$T_2 = 241.21 \text{ K}$$

$$\Delta U = nC_{V,m}(T_2 - T_1) = \left[ \frac{100}{28} \times 20.71 \times (241.21 - 298.15) \right] \text{ J} = -4212 \text{ J}$$

$$\Delta H = nC_{p,m}(T_2 - T_1) = n(C_{V,m} + R)(T_2 - T_1)$$

$$= \left[ \frac{100}{28} \times (20.71 + 8.3145) \times (241.21 - 298.15) \right] \text{ J} = -5902 \text{ J}$$

13. 设进入真空绝热容器的空气的物质的量为  $n$ , 以空气为系统, 则过程的始、终态如下图所示:



当空气进入箱内时, 功可分两部分来考虑: 原在箱外占有体积为  $V_1$  的空气全部进入箱内, 箱外的体积为 0, 功为  $W = -p(0 - V_1) = pV_1$ ; 箱内为真空, 进入箱内时,  $W = 0$ 。所以总的功

$$W = pV_1 + 0 = pV_1$$

绝热箱

$$Q = 0$$

所以

$$\Delta U = W = pV_1 = nRT_1$$

又

$$\Delta U = C_V(T_2 - T_1)$$

所以

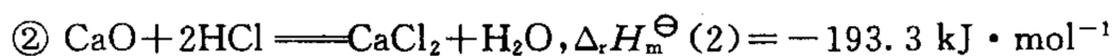
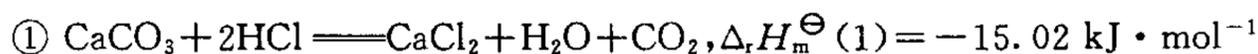
$$C_V(T_2 - T_1) = nRT_1$$

$$(C_V + nR)T_1 = C_V T_2$$

$$C_p T_1 = C_V T_2$$

$$T_2 = \frac{C_p}{C_V} T_1 = \frac{7R/2}{5R/2} \times 298 \text{ K} = 417.2 \text{ K}$$

14. 25 °C时



①-②得



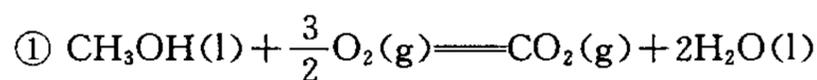
1 mol  $\text{CaCO}_3$  反应生成的  $\text{CaO}$  和  $\text{CO}_2$  由 25 °C 变为 885 °C 需热量

$$Q' = [(0.895 \times 56 + 1.013 \times 44) \times (885 - 25)] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 81.435 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

1 kg 25 °C 的  $\text{CaCO}_3$  变为 885 °C 的  $\text{CaO}$  和  $\text{CO}_2$  需热量

$$\begin{aligned} Q &= n[\Delta_r H_m^\ominus(3) + Q'] = \frac{m(\text{CaCO}_3)}{M(\text{CaCO}_3)} [\Delta_r H_m^\ominus(3) + Q'] \\ &= \frac{1 \text{ kg}}{0.1 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}} \times (178.3 + 81.435) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 2597.4 \text{ kJ} \end{aligned}$$

15. (1) 甲醇的燃烧反应

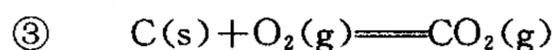
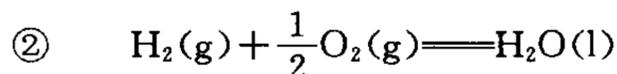


5.27 g 甲醇在弹式量热计中燃烧, 放热 119.50 kJ, 所以

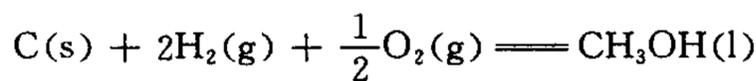
$$\begin{aligned} \Delta_c U_m^\ominus(\text{CH}_3\text{OH}, \text{l}) &= Q_{v,m} = \frac{-119.50 \text{ kJ}}{5.27 \text{ g} / (32.04 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1})} \\ &= -726.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_c H_m^\ominus(\text{CH}_3\text{OH}, \text{l}) &= \Delta_c U_m^\ominus + \sum_B \nu_B RT \\ &= \left[ -726.5 + \left(1 - \frac{3}{2}\right) \times 8.3145 \times 298.15 \times 10^{-3} \right] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -727.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

(2)  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  和  $\text{CO}_2(\text{g})$  的标准摩尔生成焓对应的生成反应是



②×2+③-①就得到  $\text{CH}_3\text{OH}(\text{l})$  的生成反应



$$\begin{aligned} \Delta_f H_m^\ominus(\text{CH}_3\text{OH}, \text{l}) &= 2\Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) + \Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}_2, \text{g}) - \Delta_c H_m^\ominus(\text{CH}_3\text{OH}, \text{l}) \\ &= [2 \times (-285.84) + (-393.51) - (-727.7)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -237.49 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} \Delta_f H_m^\ominus(\text{CH}_3\text{OH}, \text{g}) &= \Delta_f H_m^\ominus(\text{CH}_3\text{OH}, \text{l}) + \Delta_{\text{vap}} H_m^\ominus(\text{CH}_3\text{OH}, \text{l}) \\ &= (-237.49 + 35.27) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -202.22 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

# 第三章 热力学第二定律

## 基本公式

### 1. Carnot 定理

$$\eta_{\text{不可逆}} \leq \eta_{\text{可逆}}$$

### 2. 熵

$$dS = \delta Q_r / T, \quad S = k \ln \Omega$$

### 3. Clausius 不等式

$$\Delta_{A \rightarrow B} S - \sum_A^B \frac{\delta Q}{T} \geq 0$$

### 4. Helmholtz 自由能

$$A = U - TS$$

$$\Delta A = W_f \quad (\text{封闭系统的恒温恒容可逆过程})$$

### Gibbs 自由能

$$G = H - TS$$

$$\Delta G = W_f \quad (\text{封闭系统的恒温恒压可逆过程})$$

### 5. 热力学判据

$$(dS)_{\text{孤立}} \geq 0$$

$$(dA)_{T, V, W_f=0} \leq 0$$

$$(dG)_{T, p, W_f=0} \leq 0$$

### 6. 组成恒定、不做非体积功的封闭系统的热力学基本关系式

$$dU = TdS - pdV$$

$$dH = TdS + Vdp$$

$$dA = -SdT - pdV$$

$$dG = -SdT + Vdp$$

### 7. Maxwell 关系式

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

### 8. Gibbs 自由能与温度的关系 (Gibbs-Helmholtz 公式)

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

### 9. Van't Hoff 等温式

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

### 10. 热力学第三定律

$$\lim_{T \rightarrow 0 \text{ K}} S = 0$$

规定熵

$$S = \int_{0\text{K}}^T \frac{C_p}{T} dT$$

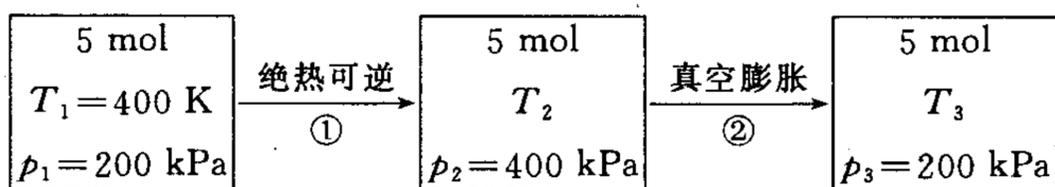
## 11. 化学反应过程的熵变

$$\Delta_r S_m^\ominus(T) = \Delta_r S_m^\ominus(298\text{K}) + \int_{298\text{K}}^T \frac{\sum_B \nu_B C_{p,m}(B)}{T} dT$$

## 习题详解

1. 有 5 mol 某双原子理想气体, 已知其  $C_{V,m} = 2.5R$ , 从始态 400 K、200 kPa, 经绝热可逆压缩至 400 kPa 后, 再真空膨胀至 200 kPa, 求整个过程的  $Q$ 、 $W$ 、 $\Delta U$ 、 $\Delta H$  和  $\Delta S$ 。

解 题设过程可用下图表示:



双原子理想气体

$$C_{V,m} = 2.5R, \quad C_{p,m} = 3.5R, \quad \gamma = C_{p,m}/C_{V,m} = 1.4$$

绝热可逆压缩到压力为 400 kPa 时的温度  $T_2$  可由理想气体绝热可逆过程方程求出

$$T_2 = T_1 \left( \frac{p_1}{p_2} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = 400\text{K} \times \left( \frac{200}{400} \right)^{\frac{1-1.4}{1.4}} = 487.6\text{K}$$

过程①:

$$Q_1 = 0$$

$$\Delta U_1 = \int_{T_1}^{T_2} nC_{V,m} dT = [5 \times 2.5 \times 8.3145 \times (487.6 - 400)] \text{J} = 9104.4 \text{J}$$

$$W_1 = \Delta U_1 = 9104.4 \text{J}$$

$$\Delta H_1 = \int_{T_1}^{T_2} nC_{p,m} dT = [5 \times 3.5 \times 8.3145 \times (487.6 - 400)] \text{J} = 12746.1 \text{J}$$

$$\Delta S_1 = Q_{\text{可逆}}/T = 0$$

过程②: 理想气体向真空膨胀

$$Q_2 = 0, \quad W_2 = 0, \quad \Delta U_2 = 0, \quad \Delta H_2 = 0$$

设计等温可逆膨胀过程求  $\Delta S_2$ 。理想气体等温可逆膨胀时

$$Q_{\text{可逆}} = -W_{\text{可逆}} = nRT \ln \frac{p_2}{p_3}$$

$$\Delta S_2 = \frac{Q_{\text{可逆}}}{T} = nR \ln \frac{p_2}{p_3} = \left( 5 \times 8.3145 \times \ln \frac{400}{200} \right) \text{J} \cdot \text{K}^{-1} = 28.81 \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

所以

$$Q = Q_1 + Q_2 = 0$$

$$W = W_1 + W_2 = 9104.4 \text{J}$$

$$\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2 = 9104.4 \text{J}$$

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = 12746.1 \text{J}$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = 28.81 \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

2. 有 5 mol He(g), 可看做理想气体, 已知其  $C_{V,m} = 1.5R$ , 从始态 273 K、100 kPa 变到终态 298 K、1 000 kPa, 求该过程的熵变。

解 单原子理想气体  $C_{V,m}=1.5R, C_{p,m}=2.5R$ , 则该过程的熵变为

$$\begin{aligned}\Delta S &= nC_{p,m}\ln\frac{T_2}{T_1} + nR\ln\frac{p_1}{p_2} \\ &= \left( 5 \times 2.5 \times 8.3145 \times \ln\frac{298}{273} + 5 \times 8.3145 \times \ln\frac{100}{1000} \right) \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= -86.62 \text{J} \cdot \text{K}^{-1}\end{aligned}$$

3. 在绝热容器中将 0.10 kg 283 K 的水与 0.20 kg 313 K 的水混合, 求混合过程的熵变。设水的平均比热容为  $4.184 \text{kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

解 设混合后水的温度为  $T$ , 则

$$\begin{aligned}m_1\bar{C}(T - T_1) &= m_2\bar{C}(T_2 - T) \\ T &= \frac{m_1T_1 + m_2T_2}{m_1 + m_2} = \left( \frac{0.10 \times 283 + 0.20 \times 313}{0.10 + 0.20} \right) \text{K} = 303 \text{K}\end{aligned}$$

水的熵变为

$$\begin{aligned}\Delta S &= \int_{T_1}^T \frac{m_1\bar{C}}{T} dT + \int_{T_2}^T \frac{m_2\bar{C}}{T} dT = \bar{C} \left( m_1 \ln \frac{T}{T_1} + m_2 \ln \frac{T}{T_2} \right) \\ &= \left[ 4.184 \times 10^3 \times \left( 0.10 \times \ln \frac{303}{283} + 0.20 \times \ln \frac{303}{313} \right) \right] \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 1.40 \text{J} \cdot \text{K}^{-1}\end{aligned}$$

4. 在 298 K 的等温情况下, 在一个中间有导热隔板分开的盒子中, 一边放 0.2 mol  $\text{O}_2(\text{g})$ , 压力为 20 kPa, 另一边放 0.8 mol  $\text{N}_2(\text{g})$ , 压力为 80 kPa, 抽去隔板使两种气体混合。试求: (1) 混合后, 盒子中的压力; (2) 混合过程中的  $Q, W, \Delta U, \Delta S, \Delta G$ ; (3) 假设在等温情况下, 使混合后的气体可逆地回到原状, 该过程的  $Q$  和  $W$ 。

解 (1) 设气体为理想气体, 则

$$p(\text{O}_2)V(\text{O}_2) = n(\text{O}_2)RT, \quad p(\text{N}_2)V(\text{N}_2) = n(\text{N}_2)RT, \quad pV(\text{总}) = n(\text{总})RT$$

所以

$$\begin{aligned}\frac{V(\text{O}_2)}{V(\text{N}_2)} &= \frac{n(\text{O}_2)}{n(\text{N}_2)} \cdot \frac{p(\text{N}_2)}{p(\text{O}_2)} = \frac{0.2}{0.8} \times \frac{80}{20} = 1 \\ \frac{pV(\text{总})}{p(\text{N}_2)V(\text{N}_2)} &= \frac{n(\text{总})}{n(\text{N}_2)}\end{aligned}$$

$$p = \frac{n(\text{总})}{n(\text{N}_2)} \frac{p(\text{N}_2)V(\text{N}_2)}{V(\text{总})} = \frac{0.2 + 0.8}{0.8} \times \frac{80}{2} \text{kPa} = 50 \text{kPa}$$

(2) 理想气体等温过程  $\Delta U=0, \Delta H=0$ 。将两边的气体作为系统, 抽去隔板后, 气体混合, 没有对外做功,  $W=0, Q=0$ 。

$$\begin{aligned}\Delta S &= \Delta S(\text{O}_2) + \Delta S(\text{N}_2) = n(\text{O}_2)R\ln\frac{V_{\text{总}}}{V(\text{O}_2)} + n(\text{N}_2)R\ln\frac{V_{\text{总}}}{V(\text{N}_2)} \\ &= (0.2 \times 8.3145 \times \ln 2 + 0.8 \times 8.3145 \times \ln 2) \text{J} \cdot \text{K}^{-1} = 5.76 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \\ \Delta G &= \Delta H - T\Delta S = (0 - 298 \times 5.76) \text{J} = -1716.6 \text{J}\end{aligned}$$

(3) 等温下可逆地使气体回到原状, 此过程的

$$\begin{aligned}\Delta S &= -5.76 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \\ Q &= T\Delta S = [298 \times (-5.76)] \text{J} = -1716.6 \text{J} \\ \Delta U &= 0 \\ W &= -Q = 1716.6 \text{J}\end{aligned}$$

5. 有一绝热箱子,中间用绝热隔板把箱子的容积一分为二,一边放 1 mol 300 K、100 kPa 的单原子理想气体 Ar(g),另一边放 2 mol 400 K、200 kPa 的双原子理想气体 N<sub>2</sub>(g)。若把绝热隔板抽去,让两种气体混合达平衡,求混合过程的熵变。

解 用 A 表示 Ar, N 表示 N<sub>2</sub>。设系统达到平衡时温度为 T。将容器中的气体作为系统,因为绝热过程的 Q=0,环境不对系统做功, W=0,所以 ΔU=0。即

$$\Delta U = \Delta U(A) + \Delta U(N) = n_A C_{V,m}(A)(T - T_A) + n_N C_{V,m}(N)(T - T_N) = 0$$

单原子理想气体 C<sub>V,m</sub>(A)=1.5R,双原子理想气体 C<sub>V,m</sub>(N)=2.5R,由上式解出平衡时温度

$$T = \frac{n_A C_{V,m}(A) T_A + n_N C_{V,m}(N) T_N}{n_A C_{V,m}(A) + n_N C_{V,m}(N)} = \left( \frac{1 \times 1.5R \times 300 + 2 \times 2.5R \times 400}{1 \times 1.5R + 2 \times 2.5R} \right) \text{ K}$$

$$= 376.92 \text{ K}$$

混合前 Ar 的体积

$$V_A = \frac{n_A R T_A}{p_A} = \left( \frac{1 \times 8.3145 \times 300}{100 \times 10^3} \right) \text{ m}^3 = 24.94 \times 10^{-3} \text{ m}^3$$

混合前 N<sub>2</sub> 的体积

$$V_N = \frac{n_N R T_N}{p_N} = \left( \frac{2 \times 8.3145 \times 400}{200 \times 10^3} \right) \text{ m}^3 = 33.26 \times 10^{-3} \text{ m}^3$$

混合后总体积

$$V = V_A + V_N = 58.20 \times 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$\Delta S(A) = n_A C_{V,m}(A) \ln \frac{T}{T_A} + n_A R \ln \frac{V}{V_A}$$

$$= \left[ 1 \times R \times \left( 1.5 \times \ln \frac{376.92}{300} + \ln \frac{58.20 \times 10^{-3}}{24.94 \times 10^{-3}} \right) \right] \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = 9.89 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S(N) = n_N C_{V,m}(N) \ln \frac{T}{T_N} + n_N R \ln \frac{V}{V_N}$$

$$= \left[ 2 \times R \times \left( 2.5 \times \ln \frac{376.92}{400} + \ln \frac{58.20 \times 10^{-3}}{33.26 \times 10^{-3}} \right) \right] \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = 6.83 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S = \Delta S(A) + \Delta S(B) = 16.72 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

6. 有 2 mol 理想气体,从始态 300 K、20 dm<sup>3</sup>,经下列不同过程等温膨胀至 50 dm<sup>3</sup>,计算各过程的 Q、W、ΔU、ΔH 和 ΔS。

- (1) 可逆膨胀;
- (2) 真空膨胀;
- (3) 对抗恒外压 100 kPa 膨胀。

解 (1) 理想气体可逆等温膨胀过程

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

$$W = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = \left( -2 \times 8.3145 \times 300 \times \ln \frac{50}{20} \right) \text{ J} = -4571.1 \text{ J}$$

$$Q = -W = 4571.1 \text{ J}$$

$$\Delta S = \frac{Q}{T} = \frac{4571.1 \text{ J}}{300 \text{ K}} = 15.24 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

(2) ΔU、ΔH、ΔS 同可逆等温膨胀过程,即

$$\Delta U = 0, \quad \Delta H = 0, \quad \Delta S = 15.24 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

理想气体真空膨胀

$$W = 0, \quad Q = 0$$

(3) ΔU、ΔH、ΔS 同可逆等温膨胀过程,即

$$\Delta U = 0, \quad \Delta H = 0, \quad \Delta S = 15.24 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$W = -p(V_2 - V_1) = [-100 \times 10^3 \times (50 - 20) \times 10^{-3}] \text{ J} = -3000 \text{ J}$$

$$Q = -W = 3000 \text{ J}$$

7. 有 1 mol 甲苯  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5(\text{l})$  在其沸点 383 K 时蒸发为气体, 计算该过程的  $Q$ 、 $W$ 、 $\Delta U$ 、 $\Delta H$ 、 $\Delta S$ 、 $\Delta A$  和  $\Delta G$ 。已知在该温度下, 甲苯的汽化热为  $362 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

解  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5$  的摩尔质量  $M = 92.14 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 将  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5(\text{g})$  视为理想气体。

$$Q = (92.14 \times 10^{-3} \times 362) \text{ kJ} = 33.35 \text{ kJ}$$

$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5(\text{l})$  在其沸点蒸发为  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5(\text{g})$  是等温等压下的可逆过程, 所以

$$W = -p_{\text{外}}(V_g - V_l) \approx -p_{\text{外}}V_g = -nRT = (-1 \times 8.3145 \times 383) \text{ J} = -3185.5 \text{ J} = -3.18 \text{ kJ}$$

$$\Delta H = Q = 33.35 \text{ kJ}$$

$$\Delta U = Q + W = (33.35 - 3.18) \text{ kJ} = 30.17 \text{ kJ}$$

$$\Delta A = W = -3.18 \text{ kJ}$$

$$\Delta G = 0$$

等温可逆过程

$$\Delta S = \frac{Q}{T} = \left( \frac{33.35 \times 10^3}{383} \right) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = 87.08 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

8. 在一绝热容器中, 装有 298 K 的  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  1.0 kg, 现投入 0.15 kg 冰  $\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ , 计算该过程的熵变。已知  $\text{H}_2\text{O}(\text{s})$  的熔化热为  $333.4 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  的平均比热容为  $4.184 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

解 这是一个绝热恒压过程。设终态温度为  $T$ , 则

$$m(\text{水})c_p(\text{水})(298 \text{ K} - T) = m(\text{冰})\Delta_{\text{fus}}h + m(\text{冰})c_p(\text{水})(T - 273 \text{ K})$$

$$1000 \text{ g} \times 4.184 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (298 \text{ K} - T)$$

$$= 150 \text{ g} \times 333.4 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} + 150 \text{ g} \times 4.184 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (T - 273 \text{ K})$$

$$T = 284.35 \text{ K}$$

过程的熵变由三部分组成: 298 K 的水降温、冰的融化和融化了的冰水的升温。即

$$\Delta S = \Delta S(\text{水, 降温}) + \Delta S(\text{冰, 融化}) + \Delta S(\text{冰水, 升温})$$

$$= m(\text{水})c_p(\text{水})\ln \frac{T}{T(\text{水})} + \frac{m(\text{冰})\Delta_{\text{fus}}h}{T_f(\text{冰})} + m(\text{水})c_p(\text{水})\ln \frac{T}{T(\text{冰水})}$$

$$= \left( 1000 \times 4.184 \times \ln \frac{284.35}{298} + \frac{150 \times 333.4}{273} + 150 \times 4.184 \times \ln \frac{284.35}{273} \right) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$= 12.57 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

9. 实验室中有一个大恒温槽, 其温度为 400 K, 室温为 300 K, 因恒温槽绝热不良而有 4.0 kJ 的热传给了室内的空气, 用计算说明这一过程是否可逆。

$$\text{解} \quad \Delta S_{\text{系}} = \frac{Q}{T_{\text{系}}} = \frac{-4000 \text{ J}}{400 \text{ K}} = -10 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

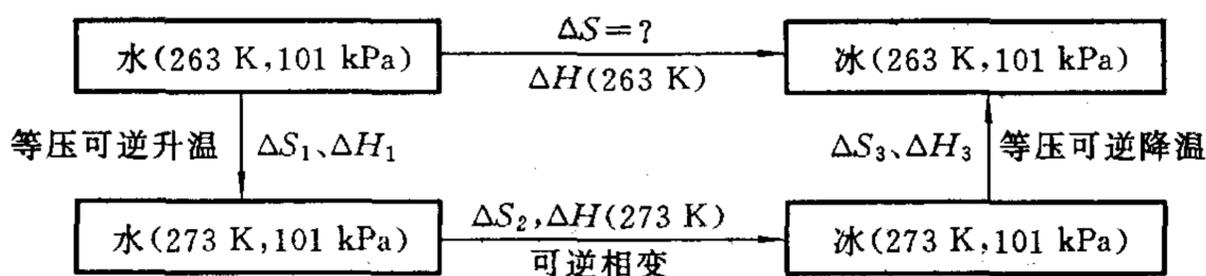
$$\Delta S_{\text{环}} = \frac{-Q}{T_{\text{环}}} = \frac{4000 \text{ J}}{300 \text{ K}} = 13.3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S = \Delta S_{\text{系}} + \Delta S_{\text{环}} = (-10 + 13.3) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = 3.3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} > 0$$

系统与环境的总熵变大于零, 这一过程是自发的不可逆过程。

10. 有 1 mol 过冷水, 从始态 263 K、101 kPa 变成同温、同压的冰, 求该过程的熵变, 并用计算说明这一过程的可逆性。已知水和冰在该温度范围内的平均摩尔定压热容分别为  $C_{p,m}(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 75.3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ,  $C_{p,m}(\text{H}_2\text{O}, \text{s}) = 37.7 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ; 在 273 K、101 kPa 时水的凝固热为  $\Delta_{\text{fus}}H_m(\text{H}_2\text{O}, \text{s}) = -5.90 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

解 在 101 kPa 时, 水的正常凝固温度是 0 °C。因此所求的是一个不可逆的相变过程的熵变, 需设计一可逆途径来计算  $\Delta S$ , 可以用下列三个可逆步骤来完成:



由上图可知  $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3$

$$\Delta S_1 = nC_{p,m}(\text{H}_2\text{O}, l) \ln \frac{T_2}{T_1} = \left( 1 \times 75.3 \times \ln \frac{273}{263} \right) \text{J} \cdot \text{K}^{-1} = 2.81 \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_2 = \frac{\Delta H(273 \text{ K})}{T} = \frac{1 \text{ mol} \times (-5900 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1})}{273 \text{ K}} = -21.61 \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_3 = nC_{p,m}(\text{H}_2\text{O}, s) \ln \frac{T_1}{T_2} = \left( 1 \times 37.7 \times \ln \frac{263}{273} \right) \text{J} \cdot \text{K}^{-1} = -1.41 \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

所以

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = -20.21 \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

环境熵变为

$$\Delta S_{\text{环}} = \frac{-\Delta H(263 \text{ K})}{263 \text{ K}} = -\frac{\Delta H_1 + \Delta H(273 \text{ K}) + \Delta H_3}{263 \text{ K}}$$

而

$$\Delta H_1 = 1 \text{ mol} \times 75.3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 10 \text{ K} = 753 \text{ J}$$

$$\Delta H(273 \text{ K}) = 1 \text{ mol} \times (-5900 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}) = -5900 \text{ J}$$

$$\Delta H_3 = 1 \text{ mol} \times 37.7 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (-10 \text{ K}) = -377 \text{ J}$$

$$\Delta S_{\text{环}} = -\frac{(753 - 5900 - 377) \text{ J}}{263 \text{ K}} = 21.00 \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{总}} = (-20.21 + 21.00) \text{J} \cdot \text{K}^{-1} = 0.79 \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

由  $\Delta S_{\text{总}} > 0$  可知, 过冷水结冰是自发过程。

11. 1 mol  $\text{N}_2(\text{g})$  可看做理想气体, 从始态 298 K、100 kPa, 经如下两个等温过程, 分别到达终态压力为 600 kPa, 分别求过程的  $Q$ 、 $W$ 、 $\Delta U$ 、 $\Delta H$ 、 $\Delta A$ 、 $\Delta G$ 、 $\Delta S$  和  $\Delta S_{\text{iso}}$ 。

(1) 等温可逆压缩;

(2) 等外压为 600 kPa 时压缩。

解 (1) 理想气体等温过程  $\Delta U = 0$ ,  $\Delta H = 0$

$$W = -nRT \ln \frac{p_1}{p_2} = \left( -1 \times 8.3145 \times 298 \times \ln \frac{100}{600} \right) \text{J} = 4439.5 \text{J}$$

$$Q = -W = -4439.5 \text{J}$$

$$\Delta S = \frac{Q}{T} = -\frac{4439.5 \text{J}}{298 \text{K}} = -14.90 \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta A = \Delta U - T\Delta S = 0 - Q = 4439.5 \text{J}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0 - Q = 4439.5 \text{J}$$

$$\Delta S_{\text{环}} = \frac{Q_{\text{环}}}{T} = \frac{-Q}{T} = \frac{4439.5 \text{J}}{298 \text{K}} = 14.90 \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{iso}} = \Delta S + \Delta S_{\text{环}} = 0$$

(2) 此过程的始、终态与过程(1)相同, 所以  $\Delta U$ 、 $\Delta H$ 、 $\Delta A$ 、 $\Delta G$ 、 $\Delta S$  皆与(1)相同。

$$\begin{aligned}
 W &= -p_{\text{外}}(V_2 - V_1) = -p_{\text{外}} \left( \frac{nRT}{p_2} - \frac{nRT}{p_1} \right) \\
 &= \left[ -600 \times 10^3 \times 1 \times 8.3145 \times 298 \times \left( \frac{1}{600 \times 10^3} - \frac{1}{100 \times 10^3} \right) \right] \text{J} \\
 &= 12388.6 \text{ J}
 \end{aligned}$$

$$Q = -W = -12388.6 \text{ J}$$

$$\Delta S_{\text{环}} = \frac{Q_{\text{环}}}{T} = \frac{-Q}{T} = \frac{12388.6 \text{ J}}{298 \text{ K}} = 41.57 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{iso}} = \Delta S + \Delta S_{\text{环}} = (-14.90 + 41.57) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = 26.67 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

12. 将 1 mol  $\text{O}_2(\text{g})$  从 298 K、100 kPa 的始态, 绝热可逆压缩到 600 kPa, 求该过程的  $Q$ 、 $W$ 、 $\Delta U$ 、 $\Delta H$ 、 $\Delta A$ 、 $\Delta G$ 、 $\Delta S$  和  $\Delta S_{\text{iso}}$ 。设  $\text{O}_2(\text{g})$  为理想气体, 已知  $\text{O}_2(\text{g})$  的  $C_{p,m} = 3.5R$ ,  $S_m^\ominus(\text{O}_2, \text{g}) = 205.14 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

解 绝热可逆过程

$$Q=0, \quad \Delta S=0, \quad \Delta S_{\text{环}}=0, \quad \Delta S_{\text{iso}}=\Delta S+\Delta S_{\text{环}}=0$$

理想气体绝热可逆过程方程式

$$T_1^\gamma p_1^{1-\gamma} = T_2^\gamma p_2^{1-\gamma}, \quad \gamma = \frac{3.5R}{2.5R} = 1.4$$

所以终态温度

$$T_2 = T_1 \left( \frac{p_1}{p_2} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = 298 \text{ K} \times \left( \frac{100}{600} \right)^{-\frac{0.4}{1.4}} = 497.22 \text{ K}$$

$$\Delta U = nC_{V,m}(T_2 - T_1) = [1 \times 2.5 \times 8.3145 \times (497.22 - 298)] \text{ J} = 4141.0 \text{ J}$$

$$W = \Delta U = 4141.0 \text{ J}$$

$$\Delta H = nC_{p,m}(T_2 - T_1) = [1 \times 3.5 \times 8.3145 \times (497.22 - 298)] \text{ J} = 5797.3 \text{ J}$$

$$\Delta A = \Delta(U - TS) = \Delta U - (T_2 S_2 - T_1 S_1)$$

因为绝热可逆过程中  $\Delta S=0$ , 即  $S_2=S_1=nS_m^\ominus(\text{O}_2, \text{g})$ , 所以

$$\Delta A = \Delta U - nS_m^\ominus(T_2 - T_1) = [4141.0 - 1 \times 205.14 \times (497.22 - 298)] \text{ J} = -36727.0 \text{ J}$$

$$\Delta G = \Delta H - nS_m^\ominus(T_2 - T_1) = [5797.3 - 1 \times 205.14 \times (497.22 - 298)] \text{ J} = -35070.7 \text{ J}$$

13. 将 1 mol 双原子理想气体从始态 298 K、100 kPa, 绝热可逆压缩到体积为  $5 \text{ dm}^3$ , 试求终态的温度、压力和过程的  $Q$ 、 $W$ 、 $\Delta U$ 、 $\Delta H$  和  $\Delta S$ 。

解 绝热可逆过程

$$Q=0, \quad \Delta S=0$$

$$\text{始态体积} \quad V_1 = \frac{nRT_1}{p_1} = \left( \frac{1 \times 8.3145 \times 298}{100 \times 10^3} \right) \text{ m}^3 = 24.78 \times 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$\text{双原子理想气体的热容比} \quad \gamma = \frac{3.5R}{2.5R} = 1.4$$

$$\text{理想气体绝热可逆过程方程式} \quad T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}$$

$$\text{终态温度} \quad T_2 = T_1 \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} = 298 \text{ K} \times \left( \frac{24.78}{5} \right)^{1.4-1} = 565.29 \text{ K}$$

$$\text{终态压力} \quad p_2 = \frac{nRT_2}{V_2} = \left( \frac{1 \times 8.3145 \times 565.29}{5 \times 10^{-3}} \right) \text{ Pa} = 9.40 \times 10^5 \text{ Pa}$$

$$\Delta U = nC_{V,m}(T_2 - T_1) = [1 \times 2.5 \times 8.3145 \times (565.29 - 298)] \text{ J} = 5555.9 \text{ J}$$

$$W = \Delta U - Q = 5555.9 \text{ J}$$

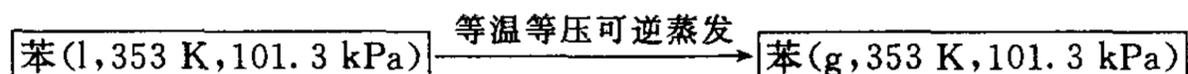
$$\Delta H = nC_{p,m}(T_2 - T_1) = [1 \times 3.5 \times 8.3145 \times (565.29 - 298)] \text{ J} = 7778.2 \text{ J}$$

14. 将 1 mol 苯  $C_6H_6(l)$  在正常沸点 353 K 和 101.3 kPa 压力下, 向真空蒸发为同温、同压的蒸气, 已知在该条件下, 苯的摩尔汽化热  $\Delta_{\text{vap}}H_m = 30.77 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 设气体为理想气体。试求: (1) 该过程的  $Q$  和  $W$ ; (2) 苯的摩尔汽化熵  $\Delta_{\text{vap}}S_m$  和摩尔汽化 Gibbs 自由能  $\Delta_{\text{vap}}G_m$ ; (3) 环境的熵变  $\Delta S_{\text{环}}$ ; (4) 根据计算结果, 判断上述过程的可逆性。

解 (1) 向真空蒸发, 外压为零, 所以

$$W = p\Delta V = 0, \quad Q = \Delta U$$

设计如下可逆过程求  $\Delta U$ :



$$\Delta U = \Delta H - \Delta(pV) = n\Delta_{\text{vap}}H_m - p(V_g - V_l)$$

$$\approx n\Delta_{\text{vap}}H_m - pV_g = n\Delta_{\text{vap}}H_m - nRT = (1 \times 30.77 \times 10^3 - 1 \times 8.3145 \times 353) \text{ J} = 27.834 \text{ kJ}$$

$$Q = \Delta U = 27.834 \text{ kJ}$$

(2) 熵和 Gibbs 自由能都是状态函数, 所以

$$\Delta_{\text{vap}}S_m = \frac{\Delta_{\text{vap}}H_m}{T} = \left( \frac{30.77 \times 10^3}{353} \right) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 87.17 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta_{\text{vap}}G_m = 0$$

$$(3) \Delta S_{\text{环}} = \frac{Q_{\text{环}}}{T} = \frac{-Q}{T} = \left( \frac{-27.834 \times 10^3}{353} \right) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = -78.85 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$(4) \Delta S_{\text{总}} = \Delta S + \Delta S_{\text{环}} = (1 \times 87.17 - 78.85) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = 8.32 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} > 0$$

苯向真空蒸发是不可逆过程。

15. 某一化学反应, 在 298 K 和大气压力下进行, 当反应进度为 1 mol 时, 放热 40.0 kJ。若使反应通过可逆电池来完成, 反应进度相同, 则吸热 4.0 kJ。(1) 计算反应进度为 1 mol 时的熵变  $\Delta_r S_m$ ; (2) 当该反应不通过可逆电池完成时, 求环境的熵变和隔离系统的总熵变, 隔离系统的总熵变值说明了什么问题; (3) 计算系统可能做的最大功的值。

$$\text{解 (1)} \quad \Delta S_{\text{系}} = \frac{Q_{\text{可逆}}}{T} = \frac{4.0 \times 10^3 \text{ J}}{298 \text{ K}} = 13.42 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\text{所以} \quad \Delta_r S_m = \frac{\Delta S_{\text{系}}}{\xi} = \frac{13.42 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}}{1 \text{ mol}} = 13.42 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$(2) \Delta S_{\text{环}} = \frac{Q_{\text{环}}}{T} = \frac{-Q}{T} = \frac{40.0 \times 10^3 \text{ J}}{298 \text{ K}} = 134.23 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{总}} = \Delta S_{\text{系}} + \Delta S_{\text{环}} = (13.42 + 134.23) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = 147.65 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

隔离系统的总熵变值大于零, 说明是自发的不可逆过程。

(3) 反应在等温等压下进行  $\Delta H = -40.0 \text{ kJ}$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S_{\text{系}} = (-40.0 \times 10^3 - 298 \times 13.42) \text{ J} = -44.00 \text{ kJ}$$

体系可能做的最大功为  $-W = -\Delta G = 44.00 \text{ kJ}$

16. 1 mol 单原子理想气体, 从始态 273 K、100 kPa, 分别经过下列可逆变化到达各自的终态, 试计算各过程的  $Q$ 、 $W$ 、 $\Delta U$ 、 $\Delta H$ 、 $\Delta S$ 、 $\Delta A$  和  $\Delta G$ 。已知该气体在 273 K、100 kPa 时摩尔熵  $S_m = 100 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

- (1) 恒温下压力加倍;
- (2) 恒压下体积加倍;
- (3) 恒容下压力加倍;
- (4) 绝热可逆膨胀至压力减少一半;

(5) 绝热不可逆反抗 50 kPa 恒外压膨胀至平衡。

解 (1) 理想气体恒温可逆过程

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

$$W = -nRT \ln \frac{p_1}{p_2} = \left( -1 \times 8.3145 \times 273 \times \ln \frac{1}{2} \right) \text{ J} = 1573.3 \text{ J}$$

$$Q = -W = -1573.3 \text{ J}$$

$$\Delta S = \frac{Q}{T} = \frac{-1573.3 \text{ J}}{273 \text{ K}} = -5.76 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta A = \Delta U - T\Delta S = 0 - Q = 1573.3 \text{ J}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0 - Q = 1573.3 \text{ J}$$

(2) 在恒压下体积加倍, 终态温度

$$T_2 = \frac{T_1 V_2}{V_1} = \frac{273 \text{ K} \times 2V_1}{V_1} = 546 \text{ K}$$

单原子理想气体  $C_{V,m} = 1.5R$ ,  $C_{p,m} = 2.5R$

$$\Delta U = nC_{V,m}(T_2 - T_1) = [1 \times 1.5 \times 8.3145 \times (546 - 273)] \text{ J} = 3404.8 \text{ J}$$

$$\Delta H = nC_{p,m}(T_2 - T_1) = [1 \times 2.5 \times 8.3145 \times (546 - 273)] \text{ J} = 5674.6 \text{ J}$$

$$Q = \Delta H = 5674.6 \text{ J}$$

$$W = \Delta U - Q = -2269.8 \text{ J}$$

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_{p,m}}{T} dT = nC_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1} = \left( 1 \times 2.5 \times 8.3145 \times \ln \frac{546}{273} \right) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = 14.41 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta A = \Delta(U - TS) = \Delta U - (T_2 S_2 - T_1 S_1)$$

$$= \{3404.8 - [546 \times (100 + 14.41) - 273 \times 100]\} \text{ J} = -31763 \text{ J}$$

$$\Delta G = \Delta(H - TS) = \Delta H - (T_2 S_2 - T_1 S_1)$$

$$= \{5674.6 - [546 \times (100 + 14.41) - 273 \times 100]\} \text{ J} = -29493 \text{ J}$$

(3) 恒容下压力加倍, 终态温度

$$T_2 = \frac{T_1 p_2}{p_1} = \frac{273 \text{ K} \times 2p_1}{p_1} = 546 \text{ K}$$

$$W = 0$$

$$\Delta U = nC_{V,m}(T_2 - T_1) = [1 \times 1.5 \times 8.3145 \times (546 - 273)] \text{ J} = 3404.8 \text{ J}$$

$$\Delta H = nC_{p,m}(T_2 - T_1) = [1 \times 2.5 \times 8.3145 \times (546 - 273)] \text{ J} = 5674.6 \text{ J}$$

$$Q = \Delta U = 3404.8 \text{ J}$$

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_{V,m}}{T} dT = nC_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1} = \left( 1 \times 1.5 \times 8.3145 \times \ln \frac{546}{273} \right) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = 8.64 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta A = \Delta(U - TS) = \Delta U - (T_2 S_2 - T_1 S_1)$$

$$= \{3404.8 - [546 \times (100 + 8.64) - 273 \times 100]\} \text{ J} = -28613 \text{ J}$$

$$\Delta G = \Delta(H - TS) = \Delta H - (T_2 S_2 - T_1 S_1)$$

$$= \{5674.6 - [546 \times (100 + 8.64) - 273 \times 100]\} \text{ J} = -26342 \text{ J}$$

(4) 绝热可逆膨胀至压力减少一半

$$T_1^\gamma p_1^{1-\gamma} = T_2^\gamma p_2^{1-\gamma}, \quad \gamma = \frac{2.5R}{1.5R} = \frac{5}{3}$$

$$\text{终态温度} \quad T_2 = T_1 \left( \frac{p_1}{p_2} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = 273 \text{ K} \times \left( \frac{p_1}{0.5p_1} \right)^{-\frac{2}{5}} = 206.9 \text{ K}$$

$$Q = 0, \quad \Delta S = 0$$

$$\Delta U = nC_{V,m}(T_2 - T_1) = [1 \times 1.5 \times 8.3145 \times (206.9 - 273)] \text{ J} = -824.4 \text{ J}$$

$$\Delta H = nC_{p,m}(T_2 - T_1) = [1 \times 2.5 \times 8.3145 \times (206.9 - 273)] \text{ J} = -1374.0 \text{ J}$$

$$W = \Delta U = -824.4 \text{ J}$$

$$\Delta A = \Delta(U - TS) = \Delta U - (T_2S_2 - T_1S_1)$$

$$= [-824.4 - (206.9 \times 100 - 273 \times 100)] \text{ J} = 5785.6 \text{ J}$$

$$\Delta G = \Delta(H - TS) = \Delta H - (T_2S_2 - T_1S_1)$$

$$= [-1374.0 - (206.9 \times 100 - 273 \times 100)] \text{ J} = 5236 \text{ J}$$

(5) 绝热不可逆反抗 50 kPa 恒外压膨胀至平衡

$$Q = 0$$

$$W = -p_{\text{外}} \Delta V = -p_{\text{外}} \left( \frac{nRT_2}{p_2} - \frac{nRT_1}{p_1} \right)$$

$$= -50 \times 10^3 \text{ Pa} \times 1 \text{ mol} \times R \left( \frac{T_2}{50 \times 10^3 \text{ Pa}} - \frac{273 \text{ K}}{100 \times 10^3 \text{ Pa}} \right)$$

$$\text{又} \quad W = \Delta U = nC_{V,m}(T_2 - T_1) = 1 \text{ mol} \times 1.5R(T_2 - 273 \text{ K})$$

所以

$$-50 \times 10^3 \text{ Pa} \times 1 \text{ mol} \times R \left( \frac{T_2}{50 \times 10^3 \text{ Pa}} - \frac{273 \text{ K}}{100 \times 10^3 \text{ Pa}} \right) = 1 \text{ mol} \times 1.5R(T_2 - 273 \text{ K})$$

$$T_2 = 218.4 \text{ K}$$

$$W = [1 \times 1.5 \times 8.3145 \times (218.4 - 273)] \text{ J} = -680.96 \text{ J}$$

$$\Delta U = W = -680.96 \text{ J}$$

$$\Delta H = nC_{p,m}(T_2 - T_1) = [1 \times 2.5 \times 8.3145 \times (218.4 - 273)] \text{ J} = -1134.9 \text{ J}$$

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

$$= \left[ 1 \times 8.3145 \times \left( 2.5 \times \ln \frac{218.4}{273} - \ln \frac{50}{100} \right) \right] \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = 1.125 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

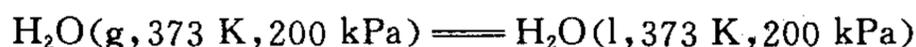
$$\Delta A = \Delta(U - TS) = \Delta U - (T_2S_2 - T_1S_1)$$

$$= \{-680.96 - [218.4 \times (100 + 1.125) - 273 \times 100]\} \text{ J} = 4533.3 \text{ J}$$

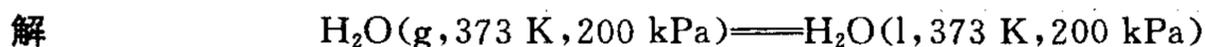
$$\Delta G = \Delta(H - TS) = \Delta H - (T_2S_2 - T_1S_1)$$

$$= \{-1134.9 - [218.4 \times (100 + 1.125) - 273 \times 100]\} \text{ J} = 4079.4 \text{ J}$$

17. 将 1 mol  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  从 373 K、100 kPa 下, 小心等温压缩, 在没有灰尘等凝聚中心时, 得到了 373 K、200 kPa 的介稳水蒸气, 但不久介稳水蒸气全变成液态水, 即

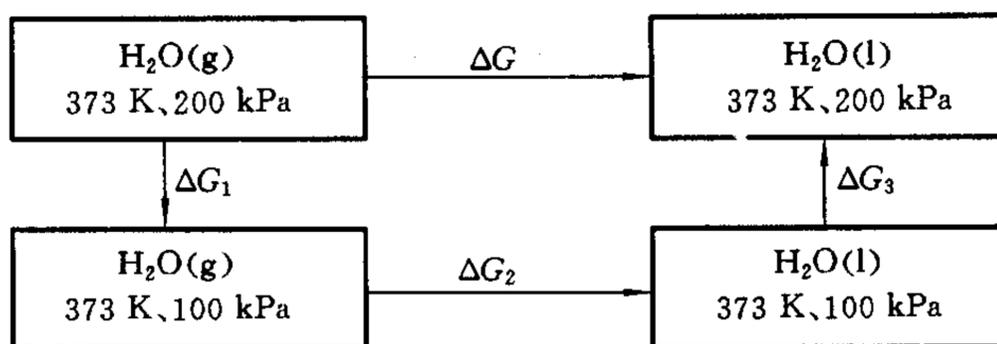


求该过程的  $\Delta H$ 、 $\Delta G$  和  $\Delta S$ 。已知在该条件下, 水的摩尔汽化热为  $46.02 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 水的密度为  $1000 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。设气体为理想气体, 液体体积受压力的影响可忽略不计。



已知上述过程水的汽化热为  $46.02 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta H = n\Delta H_m = -46.02 \text{ kJ}$ 。

设计如下过程求  $\Delta G$ :



$$\Delta G_1 = \int_{p_1}^{p_2} V(g) dp = nRT \ln \frac{p_2}{p_1} = \left( 1 \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 373 \text{ K} \times \ln \frac{100}{200} \right) \text{ J} = -2149.7 \text{ J}$$

等温等压下可逆相变

$$\Delta G_2 = 0$$

1 mol 水的体积

$$V(l) = \frac{18 \times 10^{-3} \text{ kg}}{1000 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}} = 1.8 \times 10^{-5} \text{ m}^3$$

$$\Delta G_3 = \int_{p_2}^{p_1} V(l) dp = V(p_1 - p_2) = [1.8 \times 10^{-5} \times (200 - 100) \times 10^3] \text{ J} = 1.8 \text{ J}$$

$$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3 = -2147.9 \text{ J}$$

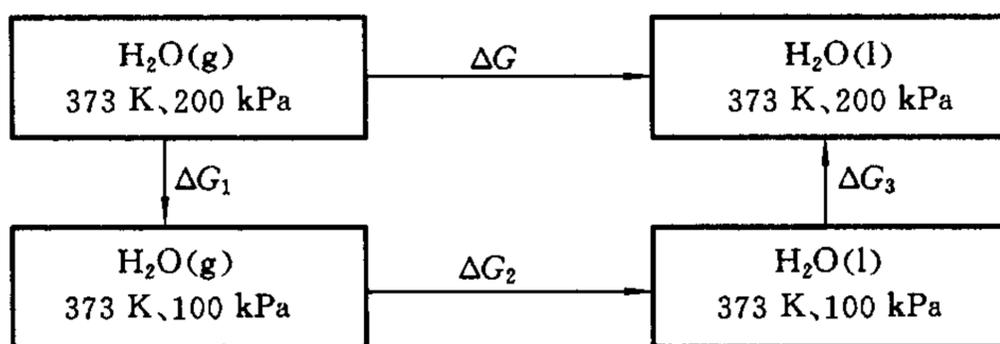
由  $\Delta G = \Delta(H - TS) = \Delta H - T\Delta S$ , 得

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} = \left[ \frac{-46.02 \times 10^3 - (-2147.9)}{373} \right] \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = -117.62 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

18. 用合适的判据证明:

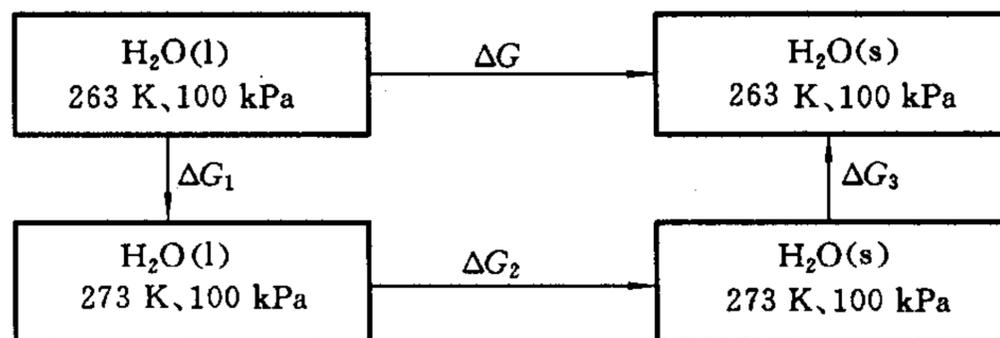
- (1) 在 373 K 和 200 kPa 压力下,  $\text{H}_2\text{O}(l)$  比  $\text{H}_2\text{O}(g)$  更稳定;
- (2) 在 263 K 和 100 kPa 压力下,  $\text{H}_2\text{O}(s)$  比  $\text{H}_2\text{O}(l)$  更稳定。

解 (1) 设计如下途径:



由题 17 知,  $\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3 = -2147.9 \text{ J} < 0$ ,  $\text{H}_2\text{O}(g)$  自发地变为  $\text{H}_2\text{O}(l)$ , 即  $\text{H}_2\text{O}(l)$  比  $\text{H}_2\text{O}(g)$  更稳定。

(2) 设计如下途径:



等压条件下  $dG = -SdT + Vdp = -SdT$

$$\Delta G_1 = \int_{263 \text{ K}}^{273 \text{ K}} -S(\text{H}_2\text{O}, l) dT$$

$$\Delta G_2 = 0$$

$$\Delta G_3 = \int_{263 \text{ K}}^{273 \text{ K}} -S(\text{H}_2\text{O}, \text{s}) dT = \int_{263 \text{ K}}^{273 \text{ K}} S(\text{H}_2\text{O}, \text{s}) dT$$

$$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3 = \int_{263 \text{ K}}^{273 \text{ K}} [S(\text{H}_2\text{O}, \text{s}) - S(\text{H}_2\text{O}, \text{l})] dT$$

因为冰的熵小于液态水的熵, 所以  $\Delta G < 0$ ,  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  自发地变为  $\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ , 即  $\text{H}_2\text{O}(\text{s})$  比  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  更稳定。

19. 在温度为 298 K、100 kPa 压力下, 已知 C(金刚石) 和 C(石墨) 的摩尔熵、摩尔燃烧焓和密度分别为

物质	$S_m / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	$\Delta_c H_m / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\rho / (\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$
C(金刚石)	2.45	-395.40	3 513
C(石墨)	5.71	-393.51	2 260

(1) 在 298 K 及 100 kPa 下, 试求 C(石墨)  $\longrightarrow$  C(金刚石) 的  $\Delta_{\text{trs}} G_m^\ominus$ ;

(2) 在 298 K 及 100 kPa 下, 哪个晶体更为稳定?

(3) 增加压力能否使不稳定的晶体向稳定晶体转化? 如有可能, 至少要加多大的压力, 才能实现这种转化?

解 (1) C(石墨)  $\longrightarrow$  C(金刚石)

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{trs}} H_m^\ominus &= \Delta_c H_m^\ominus(\text{石墨}) - \Delta_c H_m^\ominus(\text{金刚石}) \\ &= [-393.51 - (-395.4)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 1.89 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{trs}} S_m^\ominus &= S_m^\ominus(\text{金刚石}) - S_m^\ominus(\text{石墨}) \\ &= (2.45 - 5.71) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = -3.26 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{trs}} G_m^\ominus &= \Delta_{\text{trs}} H_m^\ominus - T \Delta_{\text{trs}} S_m^\ominus \\ &= (1890 + 298 \times 3.26) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 2861 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

(2) C(石墨)  $\longrightarrow$  C(金刚石) 的  $\Delta_{\text{trs}} G_m^\ominus = 2861 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} > 0$ , 则 C(金刚石)  $\longrightarrow$  C(石墨) 的  $\Delta_{\text{trs}} G_m^\ominus = -2861 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} < 0$ , 即在此条件下, 金刚石可以自发地转化成石墨, 所以石墨更稳定。

(3) 增加压力有利于反应向体积减小的方向进行。由于金刚石的密度大于石墨的密度, 金刚石的摩尔体积小于石墨的摩尔体积, 所以增加压力有利于石墨向金刚石的转化。

由热力学基本微分方程  $dG = -SdT + Vdp$  可得

$$\left( \frac{\partial \Delta G_m}{\partial p} \right)_T = \Delta V_m$$

$$\int_{\Delta G(p_1)}^{\Delta G(p_2)} d\Delta G_m = \int_{p_1}^{p_2} \Delta V_m dp$$

$$\begin{aligned} \text{又 } \Delta V_m &= V_m(\text{金刚石}) - V_m(\text{石墨}) = \frac{12 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}}{3513 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}} - \frac{12 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}}{2260 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}} \\ &= -1.89 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

欲使石墨向金刚石转化, 则

$$\begin{aligned} \Delta G(p_2) &= \Delta G(p_1) + \Delta V_m(p_2 - p_1) \\ &= 2861 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} - 1.89 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \times (p_2 - 100 \text{ kPa}) \leq 0 \end{aligned}$$

$$\text{所以 } p_2 \geq \frac{2861}{1.89 \times 10^{-6}} \text{ Pa} + 100 \times 10^3 \text{ Pa} = 1.5 \times 10^9 \text{ Pa}$$

压力至少大于  $1.5 \times 10^9 \text{ Pa}$ , 才能实现石墨向金刚石的转化。

20. 某实际气体的状态方程为  $pV_m = RT + ap$ , 式中  $a$  是常数。设有 1 mol 该气体, 在温度为  $T$  的

等温条件下,由  $p_1$  可逆地变到  $p_2$ 。试写出  $Q$ 、 $W$ 、 $\Delta U$ 、 $\Delta H$ 、 $\Delta S$ 、 $\Delta A$  及  $\Delta G$  的计算表达式。

解 由题设状态方程得

$$p = \frac{RT}{V_m - a} = \frac{nRT}{V - na}$$

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} p dV = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V - na} dV = - nRT \ln \frac{V_2 - na}{V_1 - na} = - nRT \ln \frac{p_1}{p_2} = nRT \ln \frac{p_2}{p_1}$$

由  $dU = TdS - pdV$  得

$$\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - p = T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p$$

又因为

$$\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{nRT}{V - na} \right) \right]_V = \frac{nR}{V - na}$$

所以

$$\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \frac{nR}{V - na} - \frac{nRT}{V - na} = 0$$

该气体在等温过程中

$$\Delta U = 0$$

$$Q = -W = nRT \ln \frac{p_1}{p_2}$$

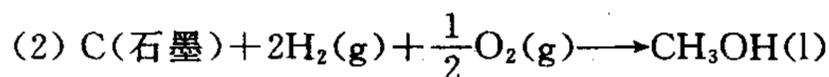
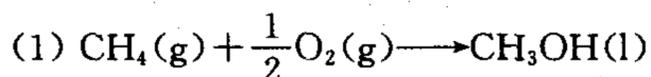
$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = p_2 V_2 - p_1 V_1 = n(RT + ap_2) - n(RT + ap_1) = na(p_2 - p_1)$$

$$\Delta S = \frac{Q}{T} = nR \ln \frac{p_1}{p_2}$$

$$\Delta A = \Delta U - T\Delta S = -nRT \ln \frac{p_1}{p_2}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = na(p_2 - p_1) - nRT \ln \frac{p_1}{p_2}$$

21. 在标准压力和 298 K 时,计算如下反应的  $\Delta_r G_m^\ominus$  (298 K),从所得的数值判断反应的可能性。



所需数据自己从热力学数据表上查阅。

解 由教材附录中查出各种物质在 25 °C 时的  $S_m^\ominus$ 、 $\Delta_f H_m^\ominus$ 、 $\Delta_f G_m^\ominus$  如下表所示:

	$S_m^\ominus / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	$\Delta_f H_m^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta_f G_m^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
$\text{CH}_4(\text{g})$	186.264	-74.81	-50.72
$\text{O}_2(\text{g})$	205.138	0	0
$\text{CH}_3\text{OH}(\text{l})$	126.8	-238.66	-166.27
$\text{C}(\text{石墨})$	5.740	0	0
$\text{CO}_2(\text{g})$	213.74	-393.509	-394.359
$\text{CO}(\text{g})$	197.674	-110.525	-137.168
$\text{H}_2(\text{g})$	130.684	0	0

利用规定熵和标准摩尔生成焓计算:

$$(1) \Delta_r S_m^\ominus = S_m^\ominus(\text{CH}_3\text{OH}, \text{l}) - 0.5 S_m^\ominus(\text{O}_2) - S_m^\ominus(\text{CH}_4)$$

$$= (126.8 - 0.5 \times 205.138 - 186.264) \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = -162.033 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r H_m^\ominus &= \Delta_f H_m^\ominus(\text{CH}_3\text{OH}, l) - 0.5\Delta_f H_m^\ominus(\text{O}_2) - \Delta_f H_m^\ominus(\text{CH}_4) \\ &= (-238.66 + 0.5 \times 0 + 74.81) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -163.85 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m^\ominus &= \Delta_r H_m^\ominus - T\Delta_r S_m^\ominus \\ &= (-163.85 \times 10^3 + 298 \times 162.033) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = -115.56 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}(2) \Delta_r S_m^\ominus &= S_m^\ominus(\text{CH}_3\text{OH}, l) - S_m^\ominus(\text{C}, \text{石墨}) - 2S_m^\ominus(\text{H}_2) - 0.5S_m^\ominus(\text{O}_2) \\ &= (126.8 - 5.740 - 2 \times 130.684 - 0.5 \times 205.138) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= -242.877 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r H_m^\ominus &= \Delta_f H_m^\ominus(\text{CH}_3\text{OH}, l) - \Delta_f H_m^\ominus(\text{C}, \text{石墨}) - 2\Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2) - 0.5\Delta_f H_m^\ominus(\text{O}_2) \\ &= (-238.66 - 0 - 0 - 0) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -238.66 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m^\ominus &= \Delta_r H_m^\ominus - T\Delta_r S_m^\ominus \\ &= (-238.66 \times 10^3 + 298 \times 242.877) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = -166.28 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

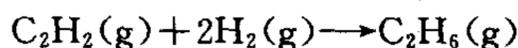
利用标准摩尔生成Gibbs函数计算:

$$\begin{aligned}(1) \Delta_r G_m^\ominus &= \Delta_f G_m^\ominus(\text{CH}_3\text{OH}, l) - 0.5\Delta_f G_m^\ominus(\text{O}_2) - \Delta_f G_m^\ominus(\text{CH}_4) \\ &= (-166.27 - 0 + 50.72) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -115.55 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}(2) \Delta_r G_m^\ominus &= \Delta_f G_m^\ominus(\text{CH}_3\text{OH}, l) - \Delta_f G_m^\ominus(\text{C}, \text{石墨}) - 2\Delta_f G_m^\ominus(\text{H}_2) - 0.5\Delta_f G_m^\ominus(\text{O}_2) \\ &= (-166.27 - 0 - 0 - 0) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -166.27 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

两种方式计算结果相同。这两个反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 都小于 $-40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,都能自发进行,且反应(2)的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 更小些,因此该反应自发倾向更大。

22. 计算下述催化加氢反应,在298 K和标准压力下的熵变。



已知 $\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})$ 、 $\text{H}_2(\text{g})$ 、 $\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$ 在298 K时的标准摩尔熵分别为 $200.8 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 、 $130.6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 和 $229.5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

$$\begin{aligned}\text{解} \quad \Delta S_m^\ominus &= S_m^\ominus(\text{C}_2\text{H}_6) - S_m^\ominus(\text{C}_2\text{H}_2) - 2S_m^\ominus(\text{H}_2) \\ &= (229.5 - 200.8 - 2 \times 130.6) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= -232.5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}\end{aligned}$$

23. 若令膨胀系数 $\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$ , 压缩系数 $\kappa = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$ , 试证明:  $C_p - C_v = \frac{VT\alpha^2}{\kappa}$ 。

$$\text{证} \quad C_p - C_v = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p - \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_v = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + p \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \quad (1)$$

$$U = U(T, V)$$

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_v dT + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV$$

$$\left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_p = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_v + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (2)$$

将式②代入式①,得

$$C_p - C_v = \left[ p + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (3)$$

由 $dU = TdS - pdV$ 得

$$\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - p \quad (4)$$

根据Maxwell关系式

$$\left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \quad (5)$$

将式④、式⑤代入式③,得

$$C_p - C_v = T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

因为 
$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -1, \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = -\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T}$$

所以 
$$C_p - C_v = -T \frac{\left[\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right]^2}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T} = \frac{TV \left[\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right]^2}{-\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T} = \frac{TV\alpha^2}{\kappa}$$

24. 对 van der Waals 实际气体, 试证明:  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{a}{V_m^2}$ 。

证 由  $dU = TdS - pdV$  得 
$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p$$

根据 Maxwell 关系式 
$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$$

所以 
$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p$$

van der Waals 气体状态方程 
$$\left(p + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{n^2 a}{V^2}$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{nR}{V - nb}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \frac{nR}{V - nb} - \left(\frac{nRT}{V - nb} - \frac{n^2 a}{V^2}\right) = \frac{n^2 a}{V^2} = \frac{a}{V_m^2}$$

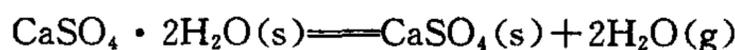
25. 对理想气体, 试证明:  $\frac{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_s \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_s}{\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_v} = -nR$ 。

证 由  $dU = TdS - pdV$  得 
$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_s = -p, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_v = T$$

由  $dH = TdS + Vdp$  得 
$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_s = V$$

所以 
$$\frac{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_s \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_s}{\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_v} = \frac{-pV}{T} = -nR$$

26. 在 600 K、100 kPa 压力下, 生石膏的脱水反应为



试计算该反应进度为 1 mol 时的  $Q$ 、 $W$ 、 $\Delta U_m$ 、 $\Delta H_m$ 、 $\Delta S_m$ 、 $\Delta A_m$  及  $\Delta G_m$ 。已知各物质在 298 K、100 kPa 的热力学数据如下表所示:

物质	$\frac{\Delta_f H_m^\ominus}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{S_m^\ominus}{\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}$	$\frac{C_{p,m}}{\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}$
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s})$	-2 021.12	193.97	186.20
$\text{CaSO}_4(\text{s})$	-1 432.68	106.70	99.60
$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	-241.82	188.83	33.58

解 反应进度为 1 mol 表示按计量方程进行一个单位的反应。

$$W = -p_{\text{外}} \Delta V \approx -p_{\text{外}} V_{\text{g}} = -nRT = (-2 \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 600 \text{ K}) \text{ J} = -9977.4 \text{ J} = -9.98 \text{ kJ}$$

$$\Delta H_{\text{m}}(600 \text{ K}) = \Delta H_{\text{m}}(298 \text{ K}) + \int_{298 \text{ K}}^{600 \text{ K}} \sum_{\text{B}} \nu_{\text{B}} C_{p,\text{m}}(\text{B}) dT$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{m}}(298 \text{ K}) &= \Delta_{\text{f}} H_{\text{m}}^{\ominus}(\text{CaSO}_4, \text{s}) + 2\Delta_{\text{f}} H_{\text{m}}^{\ominus}(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) - \Delta_{\text{f}} H_{\text{m}}^{\ominus}(\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}, \text{s}) \\ &= (-1432.68 - 2 \times 241.82 + 2021.12) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 104.80 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \int_{298 \text{ K}}^{600 \text{ K}} \sum_{\text{B}} \nu_{\text{B}} C_{p,\text{m}}(\text{B}) dT &= \int_{298 \text{ K}}^{600 \text{ K}} [C_{p,\text{m}}(\text{CaSO}_4, \text{s}) + 2C_{p,\text{m}}(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) - C_{p,\text{m}}(\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}, \text{s})] dT \\ &= \int_{298 \text{ K}}^{600 \text{ K}} (99.60 + 2 \times 33.58 - 186.20) dT \\ &= -19.44 \times (600 - 298) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = -5870.9 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

所以  $\Delta H_{\text{m}}(600 \text{ K}) = 104.80 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 5870.9 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 98.93 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$Q = \Delta H_{\text{m}}(600 \text{ K}) = 98.93 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta U_{\text{m}}(600 \text{ K}) = \frac{\Delta U(600 \text{ K})}{\xi} = \frac{Q + W}{1 \text{ mol}} = (98.93 - 9.98) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 88.95 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{m}}(600 \text{ K}) = \Delta S_{\text{m}}(298 \text{ K}) + \int_{298 \text{ K}}^{600 \text{ K}} \sum_{\text{B}} \frac{\nu_{\text{B}} C_{p,\text{m}}(\text{B})}{T} dT$$

又  $\Delta S_{\text{m}}(298 \text{ K}) = S_{\text{m}}^{\ominus}(\text{CaSO}_4, \text{s}) + 2S_{\text{m}}^{\ominus}(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) - S_{\text{m}}^{\ominus}(\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}, \text{s})$   
 $= (106.70 + 2 \times 188.83 - 193.97) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 290.39 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

$$\begin{aligned} \int_{298 \text{ K}}^{600 \text{ K}} \sum_{\text{B}} \frac{\nu_{\text{B}} C_{p,\text{m}}(\text{B})}{T} dT &= \int_{298 \text{ K}}^{600 \text{ K}} \frac{(99.60 + 2 \times 33.58 - 186.20)}{T} dT \\ &= \left( -19.44 \times \ln \frac{600}{298} \right) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = -13.60 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

所以  $\Delta S_{\text{m}}(600 \text{ K}) = (290.39 - 13.60) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 276.79 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

$$\Delta A_{\text{m}}(600 \text{ K}) = \Delta U_{\text{m}}(600 \text{ K}) - T \Delta S_{\text{m}}(600 \text{ K})$$

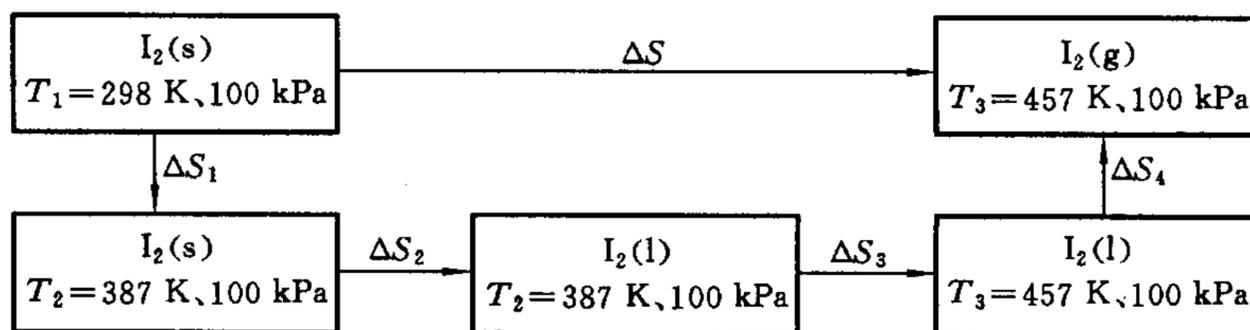
$$= (88.95 \times 10^3 - 600 \times 276.79) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = -77.12 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta G_{\text{m}}(600 \text{ K}) = \Delta H_{\text{m}}(600 \text{ K}) - T \Delta S_{\text{m}}(600 \text{ K})$$

$$= (98.93 \times 10^3 - 600 \times 276.79) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = -67.14 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

27. 将 1 mol 固体  $\text{I}_2(\text{s})$  从 298 K、100 kPa 的始态, 转变为 457 K、100 kPa 的  $\text{I}_2(\text{g})$ , 计算在 457 K 时  $\text{I}_2(\text{g})$  的标准摩尔熵和过程的熵变。已知  $\text{I}_2(\text{s})$  在 298 K、100 kPa 时的标准摩尔熵  $S_{\text{m}}(\text{I}_2, \text{s}, 298 \text{ K}) = 116.14 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ , 熔点为 387 K, 标准摩尔熔化热  $\Delta_{\text{fus}} H_{\text{m}}(\text{I}_2, \text{s}) = 15.66 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。设在 298~387 K 的温度区间内, 固体与液体碘的摩尔定压热容分别为  $C_{p,\text{m}}(\text{I}_2, \text{s}) = 54.68 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ,  $C_{p,\text{m}}(\text{I}_2, \text{l}) = 79.59 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ , 碘在沸点 457 K 时的摩尔汽化热  $\Delta_{\text{vap}} H_{\text{m}}(\text{I}_2, \text{l}) = 25.52 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

解 设计如下途径:



$$\Delta S_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_{p,m}(I_2, s) dT}{T} = nC_{p,m}(I_2, s) \ln \frac{T_2}{T_1} = \left( 1 \times 54.68 \times \ln \frac{387}{298} \right) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = 14.29 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_2 = \frac{n\Delta_{\text{fus}}H_m(I_2, s)}{T_2} = \left( \frac{1 \times 15.66 \times 10^3}{387} \right) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = 40.47 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_3 = \int_{T_2}^{T_3} \frac{nC_{p,m}(I_2, l) dT}{T} = nC_{p,m}(I_2, l) \ln \frac{T_3}{T_2} = \left( 1 \times 79.59 \times \ln \frac{457}{387} \right) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = 13.23 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_4 = \frac{n\Delta_{\text{vap}}H_m(I_2, l)}{T_3} = \left( \frac{1 \times 25.52 \times 10^3}{457} \right) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = 55.84 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 + \Delta S_4 = 123.83 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_m = \Delta S / \Delta \xi = 123.83 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$S_m(I_2, g, 457 \text{ K}) = S_m(I_2, s, 298 \text{ K}) + \Delta S_m$$

$$= (116.14 + 123.83) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 239.97 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

28. 保持压力为标准压力, 计算丙酮蒸气在 1 000 K 时的标准摩尔熵值。已知在 298 K 时丙酮蒸气的标准摩尔熵值  $S_m^\ominus(298 \text{ K}) = 294.9 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ , 在 273~1 500 K 的温度区间内, 丙酮蒸气的定压摩尔热容  $C_{p,m}^\ominus$  与温度的关系为

$$C_{p,m}^\ominus = [22.47 + 201.8 \times 10^{-3}(T/\text{K}) - 63.5 \times 10^{-6}(T/\text{K})^2] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

解

$$\begin{aligned} S_m^\ominus(T_2) &= S_m^\ominus(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_{p,m}^\ominus dT}{T} = S_m^\ominus(T_1) \\ &+ \int_{T_1}^{T_2} \frac{[22.47 + 201.8 \times 10^{-3}(T/\text{K}) - 63.5 \times 10^{-6}(T/\text{K})^2] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}{T} dT \\ &= S_m^\ominus(T_1) + \left\{ 22.47 \ln \frac{T_2}{T_1} + 201.8 \times 10^{-3} [(T_2/\text{K}) - (T_1/\text{K})] \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{2} \times 63.5 \times 10^{-6} [(T_2/\text{K})^2 - (T_1/\text{K})^2] \right\} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

将  $T_1 = 298 \text{ K}$ ,  $T_2 = 1\,000 \text{ K}$  及  $S_m^\ominus(298 \text{ K}) = 294.9 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  代入上式, 计算得

$$S_m^\ominus(1\,000 \text{ K}) = 434.8 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

## 自 测 题

1. 理想气体与温度为  $T$  的大热源接触作等温膨胀, 吸热  $Q$ , 所做的功是变到相同终态的最大功的 20%, 则系统的熵变为 ( )

- A.  $Q/T$       B.  $-Q/T$       C.  $5Q/T$       D.  $-5Q/T$

2. 单原子理想气体的  $C_{v,m} = \frac{3}{2}R$ , 当温度由  $T_1$  变到  $T_2$  时, 等压过程系统的熵变  $(\Delta S)_p$  与等容过程熵变  $(\Delta S)_v$  之比是 ( )

- A. 1:1      B. 2:1      C. 3:5      D. 5:3

3. 常温常压下 2 mol  $\text{H}_2$  和 2 mol  $\text{Cl}_2$  在绝热钢筒内反应生成  $\text{HCl}$  气体, 则 ( )

- A.  $\Delta_r U = 0, \Delta_r H = 0, \Delta_r S > 0, \Delta_r G < 0$       B.  $\Delta_r U < 0, \Delta_r H < 0, \Delta_r S > 0, \Delta_r G < 0$   
C.  $\Delta_r U = 0, \Delta_r H > 0, \Delta_r S > 0, \Delta_r G < 0$       D.  $\Delta_r U > 0, \Delta_r H > 0, \Delta_r S = 0, \Delta_r G > 0$

4. 1 mol 水在 373 K、101 325 Pa 的条件下蒸发为同温同压的水蒸气, 热力学函数变量为  $\Delta U_1$ 、 $\Delta H_1$  和  $\Delta G_1$ ; 现把 1 mol 水(温度、压力同上)放在 373 K 的真空恒温箱中, 控制体积, 体系终态蒸气

压也为 101 325 Pa, 这时热力学函数变量为  $\Delta U_2, \Delta H_2, \Delta G_2$ 。这两组热力学函数的关系为 ( )

- A.  $\Delta U_1 > \Delta U_2, \Delta H_1 > \Delta H_2, \Delta G_1 > \Delta G_2$     B.  $\Delta U_1 < \Delta U_2, \Delta H_1 < \Delta H_2, \Delta G_1 < \Delta G_2$   
 C.  $\Delta U_1 = \Delta U_2, \Delta H_1 = \Delta H_2, \Delta G_1 = \Delta G_2$     D.  $\Delta U_1 = \Delta U_2, \Delta H_1 > \Delta H_2, \Delta G_1 = \Delta G_2$

5. 373 K 和 101 325 Pa 下的 1 mol  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ , 令其与 373 K 的大热源接触, 并使其向真空器皿蒸发, 变为 373 K 和 101 325 Pa 下的  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ , 对于这一过程可用以下哪个量来判断过程的方向?

- A.  $\Delta S_{\text{系}}$     B.  $\Delta S_{\text{总}}$     C.  $\Delta G$     D.  $\Delta U$

6.  $p = 1 \times 10^6 \text{ Pa}$  时, 某气相反应在  $T_1 = 400 \text{ K}$  的热效应与  $T_2 = 800 \text{ K}$  时的热效应相等, 则两种条件下反应的熵变

- A.  $\Delta_r S_m(T_1) > \Delta_r S_m(T_2)$     B.  $\Delta_r S_m(T_1) = \Delta_r S_m(T_2)$   
 C.  $\Delta_r S_m(T_1) < \Delta_r S_m(T_2)$     D. 不能确定其相对大小

7. 对物质的量为  $n$  的理想气体,  $(\partial T / \partial p)_S$  应等于 ( )

- A.  $V/R$     B.  $V/(nR)$     C.  $V/C_V$     D.  $V/C_p$

8. 某气体状态方程为  $p = f(V)T$ ,  $f(V)$  只是体积的函数, 恒温下该气体的熵随体积  $V$  的增加而

- A. 增加    B. 下降    C. 不变    D. 难以确定

9. 在恒温、恒压、不做非体积功的情况下, 下列哪个过程肯定能自发进行? ( )

- A.  $\Delta H > 0, \Delta S > 0$     B.  $\Delta H > 0, \Delta S < 0$     C.  $\Delta H < 0, \Delta S > 0$     D.  $\Delta H < 0, \Delta S < 0$

10. 恒压下, 纯物质当温度升高时其 Gibbs 自由能 ( )

- A. 增加    B. 下降    C. 不变    D. 难以确定

11. 将一玻璃球放入真空容器中, 球中已封入 1 mol 水 (101.3 kPa, 373 K), 真空容器的容积恰好能容纳 1 mol 的水蒸气 (101.3 kPa, 373 K), 若保持整个系统的温度为 373 K, 小球被击破后, 水全部汽化成水蒸气, 计算  $Q, W, \Delta U, \Delta H, \Delta S, \Delta G, \Delta A$ 。根据计算结果, 这一过程是自发的吗? 用哪一个热力学性质作为判据? 试说明之。已知水在 101.3 kPa, 373 K 时的汽化热为  $40\,668.5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

12. 25 °C、100 kPa 下, Zn 和  $\text{CuSO}_4$  溶液的反应在可逆电池中进行, 做电功 200 kJ, 放热 6 kJ。求该过程的  $\Delta U, \Delta H, \Delta S, \Delta G, \Delta A$  (设反应前后体系的体积变化可以忽略)。

13. 已知过程  $\text{C}_6\text{H}_6(\text{l}, 25 \text{ °C}, 100 \text{ kPa}) \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6(\text{g}, 25 \text{ °C}, 100 \text{ kPa})$  的  $\Delta G_m = 6.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 求 25 °C 时苯的饱和蒸气压。

14. 在一绝热容器中有 1 kg、25 °C 的水和 0.5 kg、-10 °C 的冰, 求系统达到平衡态后过程的  $\Delta S$ 。已知 101.325 kPa 下冰的熔点为 0 °C, 比熔化热  $\Delta_{\text{fus}} h = 333.3 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ , 水和冰的定压比热容分别为  $c_p(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 4.184 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  及  $c_p(\text{H}_2\text{O}, \text{s}) = 2.000 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

15. 若  $S$  选  $T, V$  为变量:  $S = S(T, V)$ 。由绝热可逆过程  $\Delta S = 0$  的结论, 导出理想气体绝热可逆过程方程式  $TV^{\gamma-1} = \text{常数}$  (设  $C_V$  为常数)。

### 自测题参考答案

1. C。理想气体等温膨胀,  $\Delta U = 0, Q = -W$ , 等温可逆过程做最大功, 所以在相同的始、终态时,  $Q_{\text{可逆}} = -W_{\text{可逆}} = -5W = 5Q, \Delta S = 5Q/T$ 。

2. D.  $\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_m}{T} dT, (\Delta S)_p / (\Delta S)_V = C_{p,m} / C_{V,m} = 5/3$ 。

3. C.

4. C.

5. B. 这是一个等温过程,但不是等压过程,  $p_1 = p_2 \neq p^*$ , 所以不能用  $\Delta G$  判断。

6. B. 反应焓不随温度而变, 即  $\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_p = \Delta C_p = 0, d(\Delta S) = \frac{\Delta C_p}{T} dT = 0$ 。

7. D. 由  $dH = TdS + Vdp$  得  $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p$ ; 由  $pV = nRT$  得  $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{nR}{p}$ ; 由  $dS = \frac{CdT}{T}$  得  $\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p = \frac{T}{C_p}$ 。所以  $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \frac{nR}{p} \cdot \frac{T}{C_p} = \frac{V}{C_p}$ 。

8. A. 因为  $p = f(V)T$ , 所以  $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{p}{T} > 0$ 。

9. C. 恒温、恒压、不做非体积功时过程自发进行, 要求  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$ 。

10. B.  $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S < 0$ 。

11.

$$\Delta H = 40\,668.5 \text{ J}$$

向真空蒸发

$$W = 0$$

$$\Delta U = \Delta(H - pV) = \Delta H - [(pV)_{\text{气}} - (pV)_{\text{水}}] \approx \Delta H - (pV)_{\text{气}} = \Delta H - nRT$$

$$= (40\,668.5 - 1 \times 8.3145 \times 373) \text{ J} = 37\,567.2 \text{ J}$$

$$Q = \Delta U = 37\,567.2 \text{ J}$$

$$\Delta S = \Delta H/T = \frac{40\,668.5 \text{ J}}{373 \text{ K}} = 109.0 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta G = 0$$

$$\Delta A = \Delta U - T\Delta S = (37\,567.2 - 373 \times 109.0) \text{ J} = -3\,089.8 \text{ J}$$

该过程是恒温恒容过程, 可用  $\Delta A$  判据。  $\Delta A < 0$ , 故该过程是自发过程。

12. Zn 和  $\text{CuSO}_4$  溶液的反应在可逆电池中进行,  $W_{\text{电功}} = -200 \text{ kJ}, Q_{\text{可逆}} = -6 \text{ kJ}$ 。

$$\Delta G = W_{\text{电功}} = -200 \text{ kJ}$$

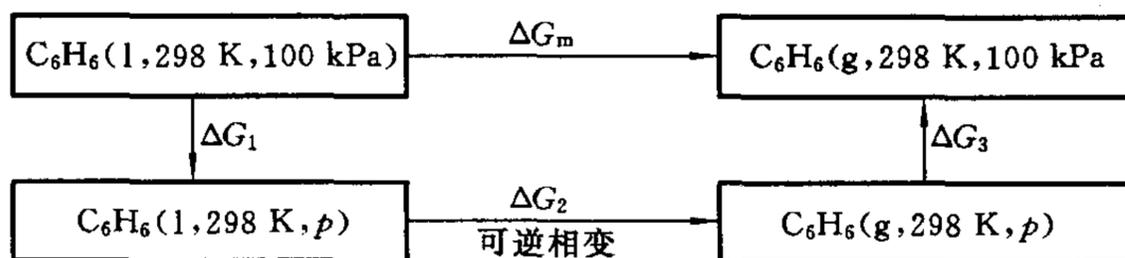
$$\Delta S = Q_{\text{可逆}}/T = \frac{-6\,000 \text{ J}}{298.15 \text{ K}} = -20.12 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S = (-200\,000 - 298.15 \times 20.12) \text{ J} = -206 \text{ kJ}$$

$$\Delta U = \Delta H - \Delta(pV) \approx \Delta H = -206 \text{ kJ}$$

$$\Delta A = \Delta U - T\Delta S = (-206\,000 + 298.15 \times 20.12) \text{ J} = -200 \text{ kJ}$$

13. 设 298 K 时苯的饱和蒸气压为  $p$ , 设计如下途径计算:



$$\Delta G_1 = \int_{100 \text{ kPa}}^p V(\text{C}_6\text{H}_6, l) dp = V(\text{C}_6\text{H}_6, l)(p - 100 \text{ kPa}) \approx 0$$

$$\Delta G_2 = 0$$

$$\Delta G_3 = \int_p^{100 \text{ kPa}} V(\text{C}_6\text{H}_6, g) dp = nRT \ln \frac{100 \text{ kPa}}{p}$$

$$\Delta G_m = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3 = nRT \ln \frac{100 \text{ kPa}}{p}$$

$$6700 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 1 \text{ mol} \times 8.3145 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298 \text{ K} \times \ln \frac{100 \text{ kPa}}{p}$$

$$p = 6.70 \text{ kPa}$$

14. 这是一个恒压绝热过程。

1 kg 25 °C 的水降温到 0 °C, 放出的热量为

$$Q(\text{水}) = m(\text{水})c_p(\text{水})(25 \text{ °C} - 0 \text{ °C}) = (1000 \times 4.184 \times 25) \text{ J} = 104.6 \text{ kJ}$$

-10 °C 的冰升温到 0 °C, 吸收的热量为

$$Q(\text{冰}) = m(\text{冰})c_p(\text{冰})[0 \text{ °C} - (-10 \text{ °C})] = (500 \times 2.000 \times 10) \text{ J} = 10.00 \text{ kJ}$$

若冰全部融化所需热量

$$Q_{\text{fus}}(\text{冰}) = m(\text{冰})\Delta_{\text{fus}}h = (500 \times 333.3) \text{ J} = 166.65 \text{ kJ}$$

因为  $Q(\text{冰}) < Q(\text{水}) < Q(\text{冰}) + Q_{\text{fus}}(\text{冰})$ , 即 1 kg 50 °C 的水降温到 0 °C, 放出的热量足以使 0.5 kg、-10 °C 的冰升温到 0 °C, 但不可能将 0.5 kg 冰全部融化。所以终态时是冰水混合物, 终态温度  $T = 0 \text{ °C}$  (273.15 K)。

设有  $x$  g 冰融化, 则

$$m(\text{水})c_p(\text{水})(25 \text{ °C} - 0 \text{ °C}) = m(\text{冰})c_p(\text{冰})[0 \text{ °C} - (-10 \text{ °C})] + x\Delta_{\text{fus}}h$$

$$(1000 \times 4.184 \times 25) \text{ J} = (500 \times 2.000 \times 10) \text{ J} + (x \times 333.3 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1})$$

$$x = 283.83 \text{ g}$$

$\Delta S = \Delta S(\text{水, 降温}) + \Delta S(\text{冰, 升温}) + \Delta S(\text{冰, 融化})$

$$= m(\text{水})c_p(\text{水}) \ln \frac{T}{T(\text{水})} + m(\text{冰})c_p(\text{冰}) \ln \frac{T}{T(\text{冰})} + \frac{x\Delta_{\text{fus}}h}{T_f(\text{冰})}$$

$$= \left( 1000 \times 4.184 \times \ln \frac{273.15}{298.15} + 500 \times 2.000 \times \ln \frac{273.15}{263.15} + \frac{283.83 \times 333.3}{273.15} \right) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$= 17.21 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

15.

$$S = S(T, V)$$

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV = \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_V \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV$$

由  $dU = TdS - pdV$  得

$$\left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_V = \frac{1}{T}$$

根据 Maxwell 关系式

$$\left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$$

由  $pV = nRT$  得

$$\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{nR}{V}$$

所以

$$dS = \frac{C_V}{T} dT + \frac{nR}{V} dV$$

积分得

$$\Delta S = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

绝热可逆过程  $\Delta S = 0$ , 所以

$$\ln \left( \frac{T_2}{T_1} \right)^{C_V} = \ln \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{nR} = \ln \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{C_p - C_V}$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\frac{C_p - C_V}{C_V}} = \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma - 1}$$

即

$$TV^{\gamma - 1} = \text{常数}$$

# 第四章 多组分系统热力学及其在溶液中的应用

## 基本公式

### 1. 溶液组成的表示方法

物质的量分数(摩尔分数)  $x_B = n_B / \sum_A n_A$  ( $\sum_A n_A$  是混合物的物质的量总和)

质量摩尔浓度  $m_B = n_B / m_A$  ( $m_A$  是溶剂的质量)

物质的量浓度  $c_B = n_B / V$

质量分数  $w_B = m_B / \sum_A m_A$  ( $\sum_A m_A$  是混合物的质量总和)

### 2. 偏摩尔量

$$Z_B = \left( \frac{\partial Z}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_C (C \neq B)}$$

偏摩尔量加和公式  $Z = \sum_B n_B Z_B$  (温度、压力恒定)

Gibbs-Duhem 公式  $0 = \sum_B n_B dZ_B$  (温度、压力恒定)

$$0 = \sum_B x_B dZ_B$$

### 3. 化学势

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

理想气体  $\mu_B(T, p) = \mu_B^\ominus(T) + RT \ln(p_B / p^\ominus)$

实际气体  $\mu_B(T, p) = \mu_B^\ominus(T) + RT \ln(f_B / p^\ominus)$

### 4. 稀溶液的两个经验定律

Raoult 定律  $p_A = p_A^* x_A$

Henry 定律  $p_B = k_x x_B = k_m m_B = k_c c_B$

### 5. 溶液化学势的表达

理想溶液  $\mu_B(T, p) = \mu_B^*(T) + RT \ln x_B$

稀溶液

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

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

$$\mu_B(T, p) = \mu_B^\square(T, p) + RT \ln(m_B / m^\ominus)$$

$$\mu_B(T, p) = \mu_B^\wedge(T, p) + RT \ln(c_B / c^\ominus)$$

非理想溶液

溶剂  $\mu_A(T, p) = \mu_A^*(T, p) + RT \ln a_A, \quad a_A = \gamma_A x_A$

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

## 6. 稀溶液的依数性

$$\text{凝固点降低} \quad \Delta T_f = k_f m_B, \quad k_f = \frac{R(T_f^*)^2}{\Delta_{\text{fus}} H_{m,A}^*} M_A$$

$$\text{沸点升高} \quad \Delta T_b = k_b m_B, \quad k_b = \frac{R(T_b^*)^2}{\Delta_{\text{vap}} H_{m,A}^*} M_A$$

$$\text{渗透压} \quad \Pi V = n_B RT$$

## 7. 理想溶液混合性质

$$\begin{aligned} \Delta V_{\text{mix}} &= 0, \quad \Delta H_{\text{mix}} = 0 \\ \Delta S_{\text{mix}} &= -R \sum_B n_B \ln x_B, \quad \Delta G_{\text{mix}} = RT \sum_B n_B \ln x_B \end{aligned}$$

## 8. 分配系数

$$K = \frac{m_B(\alpha)}{m_B(\beta)} = \frac{c_B(\alpha)}{c_B(\beta)}$$

## 9. 活度计算

## (1) 蒸气压法

$$\text{溶剂} \quad a_A = \gamma_A x_A = p_A / p_A^*$$

$$\text{溶质} \quad a_B = \gamma_{Bc} c_B = p_B / k_{c,B}$$

## (2) 凝固点下降法

$$\ln a_A = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_{m,A}^*}{R} \left( \frac{1}{T_f^*} - \frac{1}{T_f} \right)$$

## 习题详解

1. 在298 K时,有0.10 kg质量分数为0.0947<sup>①</sup>的硫酸水溶液,试分别用(1)质量摩尔浓度 $m_B$ ; (2)物质的量浓度 $c_B$ 和(3)摩尔分数 $x_B$ 来表示硫酸的含量。已知在该条件下,硫酸溶液的密度为 $1.0603 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ,纯水的密度为 $997.1 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。

解 (1) 为避免与质量摩尔浓度 $m$ 混淆,用 $W$ 表示质量。已知硫酸溶液的质量分数 $w(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0.0947$ ,即

$$\frac{W(\text{H}_2\text{SO}_4)}{W(\text{H}_2\text{SO}_4) + W(\text{H}_2\text{O})} = 0.0947$$

0.1 kg 硫酸溶液中 $W(\text{H}_2\text{SO}_4) = 9.47 \text{ g}$ ,  $W(\text{H}_2\text{O}) = 90.53 \text{ g}$ , 则

$$\begin{aligned} m(\text{H}_2\text{SO}_4) &= \frac{n(\text{H}_2\text{SO}_4)}{W(\text{H}_2\text{O})} = \frac{W(\text{H}_2\text{SO}_4) / M(\text{H}_2\text{SO}_4)}{W(\text{H}_2\text{O})} = \left( \frac{9.47 / 98.08}{90.53 \times 10^{-3}} \right) \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \\ &= 1.067 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \end{aligned}$$

(2) 0.10 kg 硫酸溶液的体积为

$$V = \frac{0.10 \text{ kg}}{1.0603 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}} = 9.43 \times 10^{-5} \text{ m}^3$$

① 原题“质量分数为0.947”。

物质的量浓度

$$c = \frac{n(\text{H}_2\text{SO}_4)}{V} = \frac{(9.47/98.08) \text{ mol}}{9.43 \times 10^{-5} \text{ m}^3} = 1.02 \times 10^3 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$$

(3) 硫酸的摩尔分数

$$x = \frac{n(\text{H}_2\text{SO}_4)}{n(\text{H}_2\text{SO}_4) + n(\text{H}_2\text{O})} = \frac{9.47/98.08}{(9.47/98.08) + (90.53/18.02)} = 0.01886$$

2. 在 298 K 和大气压力下, 含甲醇(B)的摩尔分数  $x_B$  为 0.458 的水溶液密度为  $0.8946 \text{ kg} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 甲醇的偏摩尔体积  $V(\text{CH}_3\text{OH}) = 39.80 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ , 求该水溶液中水(A)的偏摩尔体积。

解  $\text{H}_2\text{O}$  的摩尔质量  $M_A = 0.018 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 甲醇的摩尔质量  $M_B = 0.032 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。含甲醇和水物质的量总和为 1 mol 的溶液体积

$$V = \frac{m}{\rho} = \left[ \frac{(1-0.458) \times 0.018 + 0.458 \times 0.032}{0.8946} \right] \text{ dm}^3 = 0.02729 \text{ dm}^3$$

溶液的总体积为

$$V = n_A V_A + n_B V_B$$

水的偏摩尔体积

$$V_A = \frac{V - n_B V_B}{n_A} = \left( \frac{27.29 - 0.458 \times 39.80}{1 - 0.458} \right) \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = 16.72 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

3. 在 288 K 和大气压力下, 某酒窖中存有酒  $10.0 \text{ m}^3$ , 其中乙醇的质量分数为 0.96, 今欲加水调制乙醇的质量分数为 0.56 的酒, 试计算: (1) 应加入水的体积; (2) 加水后, 能得到乙醇的质量分数为 0.56 的酒的体积。已知该条件下水的密度为  $999.1 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ , 水和乙醇的偏摩尔体积分别为

$w(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$	$V(\text{H}_2\text{O}) / (10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$	$V(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) / (10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$
0.96	14.61	58.01
0.56	17.11	56.58

解 (1) 设乙醇的质量分数为 0.96 的酒中乙醇及水的物质的量分别为  $n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$  和  $n(\text{H}_2\text{O})$ , 根据偏摩尔量集合公式有

$$V = n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})V(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) + n(\text{H}_2\text{O})V(\text{H}_2\text{O})$$

$$10.0 \text{ m}^3 = [n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) \times 58.01 + n(\text{H}_2\text{O}) \times 14.61] \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \quad (1)$$

乙醇的摩尔质量为  $0.04605 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 水的摩尔质量为  $0.01802 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 所以

$$n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) : n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{96}{0.04605} : \frac{4}{0.01802} \quad (2)$$

由①、②两式可解出

$$n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 1.68 \times 10^5 \text{ mol}, \quad n(\text{H}_2\text{O}) = 1.79 \times 10^4 \text{ mol}$$

当加水调制乙醇的质量分数为 0.56 的酒时, 设加入水的物质的量为  $x$ , 乙醇的物质的量不变, 则

$$1.68 \times 10^5 \text{ mol} : (1.79 \times 10^4 \text{ mol} + x) = \frac{56}{0.04605} : \frac{44}{0.01802}$$

$$x = 3.19 \times 10^5 \text{ mol}$$

加入水的体积为

$$V = xV(\text{H}_2\text{O}) = \left( 3.19 \times 10^5 \times 18.02 \times 10^{-3} \times \frac{1}{999.1} \right) \text{ m}^3 = 5.75 \text{ m}^3$$

(2) 乙醇的质量分数为 0.56 的酒的体积为

$$\begin{aligned}
 V &= n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})V(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) + [n(\text{H}_2\text{O}) + x]V(\text{H}_2\text{O}) \\
 &= [1.68 \times 10^5 \times 56.58 \times 10^{-6} + (1.79 \times 10^4 + 3.19 \times 10^5) \times 17.11 \times 10^{-6}] \text{ m}^3 \\
 &= 15.27 \text{ m}^3
 \end{aligned}$$

4. 在 298 K 和大气压力下, 甲醇(B)的摩尔分数  $x_B$  为 0.30 的水溶液中, 水(A)和甲醇(B)的偏摩尔体积分别为  $V(\text{H}_2\text{O}) = 17.765 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $V(\text{CH}_3\text{OH}) = 38.632 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。已知在该条件下, 甲醇和水的摩尔体积分别为  $V_m(\text{CH}_3\text{OH}) = 40.722 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $V_m(\text{H}_2\text{O}) = 18.068 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。现在需要配制上述水溶液  $1000 \text{ cm}^3$ , 试求: (1) 需要纯水和纯甲醇的体积; (2) 混合前后体积的变化。

解 (1)

$$x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} = 0.3, \quad n_B = \frac{3}{7}n_A$$

$$V = n_A V_A + n_B V_B = n_A V_A + \frac{3}{7}n_A V_B$$

$$n_A = \frac{V}{V_A + \frac{3}{7}V_B} = \left( \frac{1000}{17.765 + \frac{3}{7} \times 38.632} \right) \text{ mol} = 29.14 \text{ mol}$$

$$n_B = \frac{3}{7} \times 29.14 \text{ mol} = 12.49 \text{ mol}$$

需要纯水的体积

$$V^*(\text{H}_2\text{O}) = n_A V_m(\text{H}_2\text{O}) = (29.14 \times 18.068) \text{ cm}^3 = 526.50 \text{ cm}^3$$

需要纯甲醇的体积

$$V^*(\text{CH}_3\text{OH}) = n_B V_m(\text{CH}_3\text{OH}) = (12.49 \times 40.722) \text{ cm}^3 = 508.62 \text{ cm}^3$$

(2) 混合前后体积的变化

$$\Delta V = 1000 \text{ cm}^3 - [V^*(\text{H}_2\text{O}) + V^*(\text{CH}_3\text{OH})] = [1000 - (526.50 + 508.62)] \text{ cm}^3 = -35.12 \text{ cm}^3$$

混合后体积减少了  $35.12 \text{ cm}^3$ 。

5. 在 298 K 和大气压力下, 溶质  $\text{NaCl}(\text{s})$ (B) 溶于  $1.0 \text{ kg H}_2\text{O}(\text{l})$ (A) 中, 所得溶液的体积  $V$  与溶入  $\text{NaCl}(\text{s})$ (B) 的物质的量  $n_B$  之间的关系为

$$V = \left[ 1001.38 + 16.625 \left( \frac{n_B}{\text{mol}} \right) + 1.774 \left( \frac{n_B}{\text{mol}} \right)^{3/2} + 0.119 \left( \frac{n_B}{\text{mol}} \right)^2 \right] \text{ cm}^3$$

试求: (1)  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  和  $\text{NaCl}$  的偏摩尔体积与溶入  $\text{NaCl}(\text{s})$  的物质的量  $n_B$  之间的关系; (2)  $n_B = 0.5 \text{ mol}$  时  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  和  $\text{NaCl}$  的偏摩尔体积; (3) 无限稀释时  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  和  $\text{NaCl}$  的偏摩尔体积。

解 (1)

$$\begin{aligned}
 V_B &= \left( \frac{\partial V}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_A} = \left\{ \frac{\partial}{\partial n_B} \left[ 1001.38 + 16.625 \left( \frac{n_B}{\text{mol}} \right) + 1.774 \left( \frac{n_B}{\text{mol}} \right)^{3/2} + 0.119 \left( \frac{n_B}{\text{mol}} \right)^2 \right] \text{ cm}^3 \right\}_{T, p, n_A} \\
 &= \left[ 16.625 + \frac{3}{2} \times 1.774 \left( \frac{n_B}{\text{mol}} \right)^{1/2} + 2 \times 0.119 \left( \frac{n_B}{\text{mol}} \right) \right] \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

因为  $V = n_A V_A + n_B V_B$ , 所以

$$\begin{aligned}
 V_A &= \frac{V - n_B V_B}{n_A} = \frac{V - n_B \left[ 16.625 + \frac{3}{2} \times 1.774 \left( \frac{n_B}{\text{mol}} \right)^{1/2} + 2 \times 0.119 \left( \frac{n_B}{\text{mol}} \right) \right] \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}}{n_A} \\
 &= \left\{ \frac{1001.38 + 16.625 \left( \frac{n_B}{\text{mol}} \right) + 1.774 \left( \frac{n_B}{\text{mol}} \right)^{3/2} + 0.119 \left( \frac{n_B}{\text{mol}} \right)^2}{1000/18} \right. \\
 &\quad \left. - \frac{n_B \left[ 16.625 + \frac{3}{2} \times 1.774 \left( \frac{n_B}{\text{mol}} \right)^{1/2} + 2 \times 0.119 \left( \frac{n_B}{\text{mol}} \right) \right]}{1000/18} \right\} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

$$= \frac{1\,001.38 - \frac{1}{2} \times 1.774 \left(\frac{n_B}{\text{mol}}\right)^{3/2} - 0.119 \left(\frac{n_B}{\text{mol}}\right)^2}{55.56} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

(2)  $n_B = 0.5 \text{ mol}$  时

$$V_A = \left( \frac{1\,001.38 - \frac{1}{2} \times 1.774 \times 0.5^{3/2} - 0.119 \times 0.5^2}{55.56} \right) \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = 18.017 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$V_B = \left( 16.625 + \frac{3}{2} \times 1.774 \times 0.5^{1/2} + 2 \times 0.119 \times 0.5 \right) \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = 18.626 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

(3) 无限稀释时,  $n_B \rightarrow 0$

$$V_A = \left( \frac{1\,001.38 - \frac{1}{2} \times 1.774 \times 0^{3/2} - 0.119 \times 0^2}{55.56} \right) \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = 18.023 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$V_B = \left( 16.625 + \frac{3}{2} \times 1.774 \times 0^{1/2} + 2 \times 0.119 \times 0 \right) \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = 16.625 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

6. 在 293 K 时, 氨的水溶液 A 中  $\text{NH}_3$  与  $\text{H}_2\text{O}$  的量之比为 1 : 8.5, 溶液 A 上方  $\text{NH}_3$  的分压为 10.64 kPa; 氨的水溶液 B 中  $\text{NH}_3$  与  $\text{H}_2\text{O}$  的量之比为 1 : 21, 溶液 B 上方  $\text{NH}_3$  的分压为 3.597 kPa。试求在相同温度下, (1) 从大量的溶液 A 中转移 1 mol  $\text{NH}_3(\text{g})$  到大量的溶液 B 中的  $\Delta G$ ; (2) 将处于标准压力下的 1 mol  $\text{NH}_3(\text{g})$  溶于大量的溶液 B 中的  $\Delta G$ 。

解 (1)  $\Delta G = \sum_B n_B \mu_B = n \{ \mu^\ominus + RT \ln p(\text{NH}_3, \text{B}) - [\mu^\ominus + RT \ln p(\text{NH}_3, \text{A})] \}$

$$= nRT \ln \frac{p(\text{NH}_3, \text{B})}{p(\text{NH}_3, \text{A})} = \left( 1 \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 293 \text{ K} \times \ln \frac{3.597}{10.64} \right) \text{ J} = -2.642 \text{ kJ}$$

(2)  $\Delta G = n \left[ \mu^\ominus + RT \ln \frac{p(\text{NH}_3, \text{B})}{p^\ominus} - \mu^\ominus \right] = nRT \ln \frac{p(\text{NH}_3, \text{B})}{p^\ominus}$

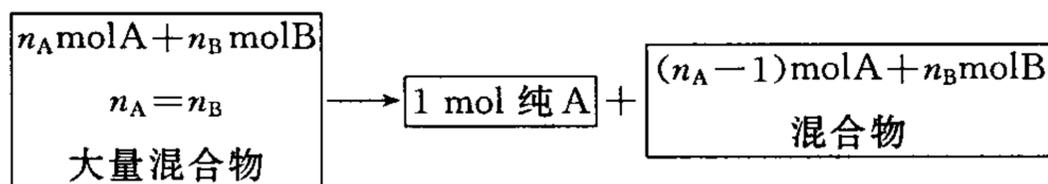
$$= \left( 1 \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 293 \text{ K} \times \ln \frac{3.597}{100} \right) \text{ J} = -8.100 \text{ kJ}$$

7. 在 300 K 时, 纯 A 与纯 B 可形成理想的混合物, 试计算如下两种情况的 Gibbs 自由能的变化值。

(1) 从大量的等物质的纯 A 与纯 B 形成的理想混合物中, 分出 1 mol 纯 A 的  $\Delta G$ ;

(2) 从纯 A 与纯 B 各为 2 mol 所形成的理想混合物中, 分出 1 mol 纯 A 的  $\Delta G$ 。

解 (1) 分离过程表示如下:



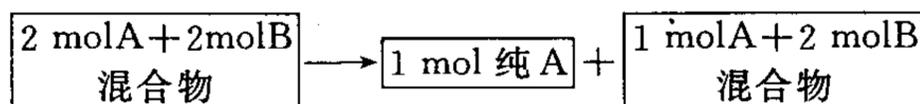
从大量的 A 和 B 的等物质的量混合物中分出 1 mol 纯 A 后可以认为溶液的浓度并未改变, 所以分离前与分离后  $x_A = x_B = 0.5$ 。

分离前  $G_1 = n_A (\mu_A^\ominus + RT \ln x_A) + n_B (\mu_B^\ominus + RT \ln x_B)$

分离后  $G_2 = 1 \text{ mol} \times \mu_A^\ominus + (n_A - 1) (\mu_A^\ominus + RT \ln x_A) + n_B (\mu_B^\ominus + RT \ln x_B)$

$$\Delta G = G_2 - G_1 = -RT \ln x_A = (-8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 300 \text{ K} \times \ln 0.5) \text{ J} = 1\,729.0 \text{ J}$$

(2) 分离过程表示如下:



分离前

$$G_1 = 2 \text{ mol} \times (\mu_A^\ominus + RT \ln 0.5) + 2 \text{ mol} \times (\mu_B^\ominus + RT \ln 0.5)$$

$$\text{分离后 } G_2 = 1 \text{ mol} \times \mu_A^\ominus + 1 \text{ mol} \times \left( \mu_A^\ominus + RT \ln \frac{1}{3} \right) + 2 \text{ mol} \times \left( \mu_B^\ominus + RT \ln \frac{2}{3} \right)$$

$$\Delta G = G_2 - G_1 = \left[ -8.314 \text{ J} \times 300 \times \left( 1 \times \ln \frac{1}{3} + 2 \times \ln \frac{2}{3} - 2 \times \ln 0.5 - 2 \times \ln 0.5 \right) \right] \text{ J} = 2152.7 \text{ J}$$

8. 在 413 K 时, 纯  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}(\text{l})$  和纯  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}(\text{l})$  的蒸气压分别为 125.24 kPa 和 66.10 kPa。假定两种液体形成某理想液态混合物, 在 101.33 kPa 和 413 K 时沸腾, 试求: (1) 沸腾时理想液态混合物的组成; (2) 沸腾时液面上蒸气的组成。

解 (1) 以 A 代表  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}(\text{l})$ , B 代表  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}(\text{l})$ ,  $x$  表示液相组成,  $y$  表示气相组成。  $p_A^*$ 、 $p_B^*$  分别代表纯  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}(\text{l})$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}(\text{l})$  的蒸气压。

$$p_{\text{总}} = p_A + p_B = p_A^* x_A + p_B^* (1 - x_A) = p_B^* + x_A (p_A^* - p_B^*)$$

液相组成

$$x_A = \frac{p_{\text{总}} - p_B^*}{p_A^* - p_B^*} = \frac{101.33 - 66.10}{125.24 - 66.10} = 0.60$$

$$x_B = 1 - x_A = 1 - 0.60 = 0.40$$

(2) 沸腾时气相组成

$$y_A = \frac{p_A^* x_A}{p_{\text{总}}} = \frac{125.24 \times 0.60}{101.33} = 0.74$$

$$y_B = 1 - y_A = 1 - 0.74 = 0.26$$

9. 液体 A 与液体 B 能形成理想溶液, 在 343 K 时, 1 mol 纯 A 和 2 mol 纯 B 形成的理想液态混合物的总蒸气压为 50.66 kPa。若在液态混合物中再加入 3 mol 纯 A, 则液态混合物的总蒸气压增加到 70.93 kPa, 试求: (1) 纯 A 和纯 B 的饱和蒸气压; (2) 对第一种理想液态混合物, 在对应的气相中 A 与 B 各自的摩尔分数。

解 (1)

$$p_{\text{总}} = p_A + p_B = p_A^* x_A + p_B^* x_B$$

$$50.66 \text{ kPa} = p_A^* \times \frac{1}{3} + p_B^* \times \frac{2}{3} \quad \text{①}$$

$$70.93 \text{ kPa} = p_A^* \times \frac{4}{6} + p_B^* \times \frac{2}{6} \quad \text{②}$$

由①、②两式可解出

$$p_A^* = 91.20 \text{ kPa}, \quad p_B^* = 30.39 \text{ kPa}$$

(2) 气相组成

$$y_A = \frac{p_A^* x_A}{p_{\text{总}}} = \frac{91.20 \times 1/3}{50.66} = 0.60$$

$$y_B = 1 - y_A = 1 - 0.60 = 0.40$$

10. 在 293 K 时, 纯  $\text{C}_6\text{H}_6(\text{l})$  和纯  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3(\text{l})$  的蒸气压分别为 9.96 kPa 和 2.97 kPa, 今以等质量的苯和甲苯混合形成理想液态混合物, 试求: (1) 与液态混合物对应的气相中, 苯和甲苯的分压; (2) 液面上蒸气的总压力。

解 (1) 以 A 代表苯, B 代表甲苯

$$M_A = 78.1, \quad M_B = 92.1$$

$$\frac{n_A}{n_B} = \frac{W_A/M_A}{W_B/M_B} = \frac{M_B}{M_A} = \frac{92.1}{78.1} = 1.18$$

$$x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} = \frac{1.18 n_B}{1.18 n_B + n_B} = 0.54$$

$$x_B = 1 - x_A = 1 - 0.54 = 0.46$$

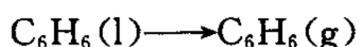
$$p_A = p_A^* x_A = 9.96 \text{ kPa} \times 0.54 = 5.38 \text{ kPa}$$

$$p_B = p_B^* x_B = 2.97 \text{ kPa} \times 0.46 = 1.37 \text{ kPa}$$

$$(2) p_{\text{总}} = p_A + p_B = (5.38 + 1.37) \text{ kPa} = 6.75 \text{ kPa}$$

11. 在 298 K 时, 纯苯的气、液相标准摩尔生成焓分别为  $\Delta_f H_m^\ominus(\text{C}_6\text{H}_6, \text{g}) = 82.93 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  和  $\Delta_f H_m^\ominus(\text{C}_6\text{H}_6, \text{l}) = 49.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 纯苯在 101.33 kPa 压力下的沸点是 353 K。若在 298 K 时, 甲烷溶在苯中达平衡后, 溶液中甲烷的摩尔分数  $x(\text{CH}_4) = 0.0043$  时, 其对应的气相中甲烷的分压  $p(\text{CH}_4) = 245.0 \text{ kPa}$ 。试求在 298 K 时, (1) 当甲烷的摩尔分数  $x(\text{CH}_4) = 0.01$  时, 甲烷苯溶液的总蒸气压; (2) 与上述溶液对应的气相组成。

解 (1) 利用 Clausius-Clapeyron 方程先求出 298 K 时纯苯的蒸气压。



$$\begin{aligned} \Delta_{\text{vap}} H_m^\ominus(\text{C}_6\text{H}_6) &= \Delta_f H_m^\ominus(\text{C}_6\text{H}_6, \text{g}) - \Delta_f H_m^\ominus(\text{C}_6\text{H}_6, \text{l}) = (82.93 - 49.0) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 33.93 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

Clausius-Clapeyron 方程

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

$$\ln \frac{p_2}{101.33 \text{ kPa}} = \frac{33.93 \times 10^3}{8.3145} \times \left( \frac{1}{353} - \frac{1}{298} \right)$$

298 K 时纯苯的蒸气压

$$p^*(\text{C}_6\text{H}_6) = p_2 = 12.0 \text{ kPa}$$

与  $x(\text{CH}_4) = 0.01$  平衡的气相中苯的分压为

$$p(\text{C}_6\text{H}_6) = p^*(\text{C}_6\text{H}_6) x(\text{C}_6\text{H}_6) = 12.0 \text{ kPa} \times (1 - 0.01) = 11.88 \text{ kPa}$$

$\text{CH}_4$  是溶质, 符合 Henry 定律

$$p(\text{CH}_4) = kx(\text{CH}_4)$$

$x(\text{CH}_4) = 0.0043$  时,  $p(\text{CH}_4) = 245.0 \text{ kPa}$ , 即  $245.0 \text{ kPa} = 0.0043k$

与  $x(\text{CH}_4) = 0.01$  平衡的气相中甲烷的分压为

$$p(\text{CH}_4) = 0.01k = 0.01 \times \frac{245.0 \text{ kPa}}{0.0043} = 569.77 \text{ kPa}$$

溶液的总蒸气压  $p = p(\text{C}_6\text{H}_6) + p(\text{CH}_4) = (11.88 + 569.77) \text{ kPa} = 581.65 \text{ kPa}$

$$(2) y(\text{C}_6\text{H}_6) = \frac{p(\text{C}_6\text{H}_6)}{p} = \frac{12.0 \text{ kPa} \times 0.99}{581.65 \text{ kPa}} = 0.020$$

$$y(\text{CH}_4) = \frac{p(\text{CH}_4)}{p} = \frac{569.77 \text{ kPa}}{581.65 \text{ kPa}} = 0.980$$

12. 在 293 K 时,  $\text{HCl}(\text{g})$  溶于  $\text{C}_6\text{H}_6(\text{l})$  中, 形成理想的稀溶液。当达到气-液平衡时, 液相中  $\text{HCl}$  的摩尔分数为 0.0385, 气相中  $\text{C}_6\text{H}_6(\text{g})$  的摩尔分数为 0.095。已知 293 K 时,  $\text{C}_6\text{H}_6(\text{l})$  的饱和蒸气压为 10.01 kPa。试求: (1) 气-液平衡时, 气相的总压; (2) 在 293 K 时,  $\text{HCl}(\text{g})$  在苯溶液中的 Henry 系数  $k_{x,B}$ 。

解 (1) 液相中摩尔分数用  $x$  表示, 气相中摩尔分数用  $y$  表示。气相中  $\text{C}_6\text{H}_6(\text{g})$  的分压

$$p(\text{C}_6\text{H}_6) = y(\text{C}_6\text{H}_6) p = x(\text{C}_6\text{H}_6) p^*(\text{C}_6\text{H}_6)$$

气相的总压

$$p = \frac{x(\text{C}_6\text{H}_6) p^*(\text{C}_6\text{H}_6)}{y(\text{C}_6\text{H}_6)} = \frac{(1 - 0.0385) \times 10.01 \text{ kPa}}{0.095} = 101.31 \text{ kPa}$$

(2)  $\text{HCl}(\text{g})$  在气相的分压

$$p(\text{HCl}) = y(\text{HCl}) p = (1 - 0.095) \times 101.31 \text{ kPa} = 91.69 \text{ kPa}$$

Henry 系数

$$k_{x,B} = \frac{p(\text{HCl})}{x(\text{HCl})} = \frac{91.69 \text{ kPa}}{0.0385} = 2381.4 \text{ kPa}$$

13. 在 333 K 时, 纯的苯胺和水的饱和蒸气压分别为 0.76 kPa 和 19.9 kPa, 在该温度下, 苯胺和水部分互溶, 分成两层。在两个液相中, 苯胺的摩尔分数分别为 0.732 和 0.088。假设每个液相中溶剂遵守 Raoult 定律, 溶质遵守 Henry 定律, 试求: (1) 在两液相中, 分别作为溶质的水和苯胺的 Henry 系数; (2) 求出水层中, 每个组分的相对活度系数。

解 (1) 在以水为溶剂的水层中,  $x(\text{苯胺})=0.088$ , 气相中水的分压

$$p(\text{H}_2\text{O})=x(\text{H}_2\text{O})p^*(\text{H}_2\text{O})=(1-0.088)\times 19.9 \text{ kPa}=18.15 \text{ kPa}$$

在以苯胺为溶剂的苯胺层中,  $x(\text{苯胺})=0.732$ , 气相中苯胺的分压

$$p(\text{苯胺})=x(\text{苯胺})p^*(\text{苯胺})=0.732\times 0.76 \text{ kPa}=0.556 \text{ kPa}$$

水层中苯胺为溶质, Henry 系数

$$k_x(\text{苯胺})=\frac{p(\text{苯胺})}{x(\text{苯胺})}=\frac{0.556 \text{ kPa}}{0.088}=6.32 \text{ kPa}$$

苯胺层中水为溶质, Henry 系数

$$k_x(\text{H}_2\text{O})=\frac{p(\text{H}_2\text{O})}{x(\text{H}_2\text{O})}=\frac{18.15 \text{ kPa}}{1-0.732}=67.72 \text{ kPa}$$

(2) 在水层中以 Raoult 定律为参考

$$p(\text{H}_2\text{O})=p^*(\text{H}_2\text{O})a(\text{H}_2\text{O})=p^*(\text{H}_2\text{O})x(\text{H}_2\text{O})\gamma(\text{H}_2\text{O})$$

$$\gamma(\text{H}_2\text{O})=\frac{p(\text{H}_2\text{O})}{p^*(\text{H}_2\text{O})x(\text{H}_2\text{O})}=\frac{18.15}{19.9\times(1-0.088)}=1$$

$$p(\text{苯胺})=p^*(\text{苯胺})a(\text{苯胺})=p^*(\text{苯胺})x(\text{苯胺})\gamma(\text{苯胺})$$

$$\gamma(\text{苯胺})=\frac{p(\text{苯胺})}{p^*(\text{苯胺})x(\text{苯胺})}=\frac{0.556}{0.76\times 0.088}=8.31$$

在水层中以 Henry 定律为参考

$$p(\text{苯胺})=k(\text{苯胺})a(\text{苯胺})=k(\text{苯胺})x(\text{苯胺})\gamma(\text{苯胺})$$

$$\gamma(\text{苯胺})=\frac{p(\text{苯胺})}{k(\text{苯胺})x(\text{苯胺})}=\frac{0.556}{6.32\times 0.088}=1$$

$$p(\text{H}_2\text{O})=k(\text{H}_2\text{O})a(\text{H}_2\text{O})=k(\text{H}_2\text{O})x(\text{H}_2\text{O})\gamma(\text{H}_2\text{O})$$

$$\gamma(\text{H}_2\text{O})=\frac{p(\text{H}_2\text{O})}{k(\text{H}_2\text{O})x(\text{H}_2\text{O})}=\frac{18.15}{67.72\times(1-0.088)}=0.294$$

14. 在室温下, 液体 A 与液体 B 能形成理想液态混合物。现有一混合物的蒸气相, 其中 A 的摩尔分数为 0.4, 把它放在一个带活塞的汽缸内, 在室温下将汽缸缓慢压缩。已知纯液体 A 与 B 的饱和蒸气压分别为  $p_A^*=40.0 \text{ kPa}$ ,  $p_B^*=120.0 \text{ kPa}$ , 试求: (1) 当液体开始出现时, 汽缸内气体的总压; (2) 当气体全部液化后, 再开始汽化时气体的组成。

解 (1) 设当液体开始出现时, 液相中 A 的摩尔分数为  $x_A$ , 则气相总压力为

$$p=p_A+p_B=p_A^*x_A+p_B^*x_B=[40.0x_A+120.0(1-x_A)] \text{ kPa}=(120.0-80.0x_A) \text{ kPa}$$

又

$$y_A=\frac{p_A^*x_A}{p}$$

刚开始凝聚时, 可认为气相组成仍是  $y_A=0.4$ , 所以

$$0.4=\frac{40.0x_A}{120.0-80.0x_A}$$

解出

$$x_A=0.667, \quad x_B=1-x_A=0.333$$

将  $x_A$  代入总压力表达式得

$$p=(120.0-80.0\times 0.667) \text{ kPa}=66.67 \text{ kPa}$$

(2) 气体全部液化后, 液相组成与原始组成一致,  $x_A=0.40$ 。

$$p_A = p_A^* x_A = 40.0 \text{ kPa} \times 0.40 = 16.0 \text{ kPa}$$

$$p_B = p_B^* x_B = 120.0 \text{ kPa} \times 0.60 = 72.0 \text{ kPa}$$

$$y_A = \frac{p_A}{p_A + p_B} = \frac{16.0}{16.0 + 72.0} = 0.182$$

$$y_B = \frac{p_B}{p_A + p_B} = \frac{72.0}{16.0 + 72.0} = 0.818$$

15. 在 298 K 和大气压力下, 由 1 mol A 与 1 mol B 形成理想液态混合物, 试求混合过程的  $\Delta_{\text{mix}}V$ 、 $\Delta_{\text{mix}}H$ 、 $\Delta_{\text{mix}}U$ 、 $\Delta_{\text{mix}}S$  和  $\Delta_{\text{mix}}G$ 。

解 由纯组分液体形成理想溶液, 混合前后体积、总焓、总内能都不改变, 即

$$\Delta_{\text{mix}}V = 0, \quad \Delta_{\text{mix}}H = 0, \quad \Delta_{\text{mix}}U = 0$$

1 mol A 与 1 mol B 形成理想溶液, 混合熵为

$$\Delta_{\text{mix}}S = -R \sum_B n_B \ln x_B = [-8.3145 \times (1 \times \ln 0.5 + 1 \times \ln 0.5)] \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = 11.53 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

混合 Gibbs 自由能变为

$$\Delta_{\text{mix}}G = RT \sum_B n_B \ln x_B = [8.3145 \times 298 \times (1 \times \ln 0.5 + 1 \times \ln 0.5)] \text{ J} = -3.44 \text{ kJ}$$

16. 在 293 K 时, 乙醚的蒸气压为 58.95 kPa, 今在 0.10 kg 乙醚中, 溶入某非挥发性有机物质 0.01 kg, 乙醚的蒸气压降低到 56.79 kPa, 试求该有机物的摩尔质量。

解

$$p_A = p_A^* x_A = p_A^* (1 - x_B)$$

$$x_B = \frac{p_A^* - p_A}{p_A^*} = \frac{58.95 - 56.79}{58.95} = 0.0366$$

$$x_B = \frac{W_B/M_B}{W_B/M_B + W_A/M_A}$$

$$0.0366 = \frac{10 \text{ g}/M_B}{10 \text{ g}/M_B + 100 \text{ g}/(74.1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1})}$$

$$M_B = 195.05 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

17. 设某一新合成的有机化合物 R, 其中碳、氢和氧的质量分数分别为  $w(\text{C}) = 0.632$ ,  $w(\text{H}) = 0.088$ ,  $w(\text{O}) = 0.280$ 。今将 0.0702 g 该有机物溶于 0.804 g 樟脑中, 其凝固点比纯樟脑下降了 15.3 K。试求该有机物的摩尔质量及其化学分子式。已知樟脑的凝固点降低常数  $k_f = 40.0 \text{ K} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{kg}$  (由于樟脑的凝固点降低常数较大, 虽然溶质的用量较少, 但凝固点降低值仍较大, 相对于沸点升高的实验, 其准确度较高)。

解

$$\Delta T = k_f m_B$$

$$m_B = \frac{\Delta T}{k_f} = \frac{15.3 \text{ K}}{40.0 \text{ K} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{kg}} = 0.3825 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

由质量摩尔浓度定义  $m_B = \frac{n_B}{W_A} = \frac{W_B}{M_B W_A}$

$$\text{得 } M_B = \frac{W_B}{m_B W_A} = \left( \frac{7.02 \times 10^{-5}}{0.3825 \times 8.04 \times 10^{-4}} \right) \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} = 228 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{C 的原子数} \quad 228 \times 0.632 / 12 = 12$$

$$\text{H 的原子数} \quad 228 \times 0.088 / 1 = 20$$

$$\text{O 的原子数} \quad 228 \times 0.28 / 16 = 4$$

$$\text{有机物的化学式} \quad \text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_4$$

18. 将 12.2 g 苯甲酸溶于 100 g 乙醇中, 使乙醇的沸点升高了 1.13 K, 若将这些苯甲酸溶于 100 g 苯中, 则苯的沸点升高了 1.36 K。计算苯甲酸在这两种溶剂中的摩尔质量。计算结果说明什么问题。已知在乙醇中的沸点升高常数  $k_b = 1.19 \text{ K} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{kg}$ , 在苯中  $k_b = 2.60 \text{ K} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{kg}$ 。

$$\text{解} \quad \Delta T = k_b m_B = k_b \frac{W_B}{M_B W_A}$$

$$\text{在乙醇中} \quad M_B = \frac{k_b W_B}{W_A \Delta T} = \left( \frac{1.19 \times 12.2 \times 10^{-3}}{100 \times 10^{-3} \times 1.13} \right) \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} = 0.128 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{在苯中} \quad M_B = \frac{k_b W_B}{W_A \Delta T} = \left( \frac{2.60 \times 12.2 \times 10^{-3}}{100 \times 10^{-3} \times 1.36} \right) \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} = 0.233 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

苯甲酸的分子量是  $0.122 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 由以上结果表明苯甲酸在乙醇中基本上以单分子形式存在, 在苯中基本上是以二聚分子缔合形式存在。

19. 可以用不同的方法计算沸点升高常数。根据下列数据, 分别计算  $\text{CS}_2(\text{l})$  的沸点升高常数。

(1)  $3.20 \text{ g}$  萘 ( $\text{C}_{10}\text{H}_8$ ) 溶于  $50.0 \text{ g}$   $\text{CS}_2(\text{l})$  中, 溶液的沸点较纯溶剂升高了  $1.17 \text{ K}$ ;

(2)  $1.0 \text{ g}$   $\text{CS}_2(\text{l})$  在沸点  $319.45 \text{ K}$  时的汽化热为  $351.9 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ ;

(3) 根据  $\text{CS}_2(\text{l})$  的蒸气压与温度的关系曲线, 知道在大气压力  $101.325 \text{ kPa}$  及其沸点  $319.45 \text{ K}$  时,  $\text{CS}_2(\text{l})$  的蒸气压随温度变化比率为  $3.293 \text{ Pa} \cdot \text{K}^{-1}$  (见后面 Clapeyron 方程)。

$$\text{解} \quad (1) \text{ 萘的摩尔质量} \quad M_B = 0.128 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{CS}_2 \text{ 的摩尔质量} \quad M_A = 0.07613 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta T = k_b m_B = k_b \frac{W_B}{M_B W_A}$$

$$k_b = \frac{M_B W_A \Delta T}{W_B} = \left( \frac{0.128 \times 5.0 \times 10^{-2} \times 1.17}{3.2 \times 10^{-3}} \right) \text{ K} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{kg} = 2.34 \text{ K} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{kg}$$

$$(2) \quad k_b = \frac{R(T_b^*)^2 M_A}{\Delta_{\text{vap}} H_{m,A}} = \left[ \frac{8.3145 \times 319.45^2 \times 0.07613}{351.9} \right] \text{ K} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{kg}$$

$$= 2.41 \text{ K} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{kg}$$

(3) 将 Clausius-Clapeyron 方程  $\frac{dp}{dT} = \frac{p \Delta_{\text{vap}} H_{m,A}}{R(T_b^*)^2}$  代入沸点升高常数表达式  $k_b = \frac{R(T_b^*)^2 M_A}{\Delta_{\text{vap}} H_{m,A}}$ , 得

$$k_b = \left( \frac{dT}{dp} \right) p M_A = \left( \frac{1}{3.293} \times 101.325 \times 0.07613 \right) \text{ K} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{kg} = 2.34 \text{ K} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{kg}$$

20. 在  $300 \text{ K}$  时, 将葡萄糖 ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ) 溶于水中, 得葡萄糖的质量分数为  $0.044$  的溶液。试求: (1) 该溶液的渗透压; (2) 若用葡萄糖不能透过的半透膜, 将溶液和纯水隔开, 试问在溶液的一方需要多高的水柱才能使之平衡。设这时溶液的密度为  $1.015 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。

解 (1) 设有  $1 \text{ kg}$  溶液, 溶质 (葡萄糖)  $W_B = 0.044 \text{ kg}$ ,  $M_B = 0.180 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

$$\Pi = \frac{n_B RT}{V} = \frac{W_B RT}{M_B V} = \left[ \frac{0.044 \times 8.3145 \times 300}{0.180 \times \frac{1}{1.015 \times 10^3}} \right] \text{ Pa} = 618.91 \text{ kPa}$$

(2) 水柱产生的压力与渗透压相等时, 才能平衡, 即

$$\Pi = \rho g h$$

式中, 水的密度  $\rho = 1.00 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ , 重力加速度  $g = 9.8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$ 。所以

$$h = \frac{\Pi}{\rho g} = \left( \frac{618.910}{1.000 \times 10^3 \times 9.8} \right) \text{ m} = 63.15 \text{ m}$$

21. (1) 人类血浆的凝固点为  $-0.5 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $272.65 \text{ K}$ ), 求在  $37 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $310.15 \text{ K}$ ) 时血浆的渗透压。已知水的凝固点降低常数  $k_f = 1.86 \text{ K} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{kg}$ , 血浆密度近似等于水的密度, 为  $1 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ;

(2) 假设某人在  $310 \text{ K}$  时其血浆的渗透压为  $729 \text{ kPa}$ , 试计算葡萄糖等渗溶液的质量摩尔浓度。

$$\text{解} \quad (1) \quad m_B = \frac{\Delta T}{k_f} = \frac{0.5 \text{ K}}{1.86 \text{ K} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{kg}} = 0.269 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

设有  $1 \text{ kg}$  血浆, 则  $n_B = 0.269 \text{ mol}$ 。  $1 \text{ kg}$  血浆的体积近似为  $1 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ 。所以

$$\Pi = \frac{n_B RT}{V} = \left( \frac{0.269 \times 8.3145 \times 310.15}{1 \times 10^{-3}} \right) \text{ Pa} = 6.94 \times 10^5 \text{ Pa}$$

(2) 设有  $1 \text{ m}^3$  葡萄糖等渗溶液, 则

$$n_B = \frac{\Pi V}{RT} = \left( \frac{729 \times 10^3 \times 1}{8.3145 \times 310} \right) \text{ mol} = 282.8 \text{ mol}$$

因为是稀溶液, 其密度近似等于水的密度, 所以  $1 \text{ m}^3$  溶液中溶剂的质量近似等于  $1000 \text{ kg}$ 。

$$m_B = \frac{282.8 \text{ mol}}{1000 \text{ kg}} = 0.283 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

22. 在  $298 \text{ K}$  时, 质量摩尔浓度为  $m_B$  的  $\text{NaCl}$  (B) 水溶液, 测得其渗透压为  $200 \text{ kPa}$ 。现要从该溶液中取出  $1 \text{ mol}$  纯水, 试计算此过程的化学势的变化值。设这时溶液的密度近似等于纯水的密度, 为  $1 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。

解 题设过程为  $\text{H}_2\text{O}(\text{溶液}, 298 \text{ K}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{纯}, 298 \text{ K})$

$$\Delta\mu = \mu^*(\text{H}_2\text{O}) - \mu(\text{H}_2\text{O}) = \mu^\ominus(\text{H}_2\text{O}) - [\mu^\ominus(\text{H}_2\text{O}) + RT \ln x(\text{H}_2\text{O})] = -RT \ln x(\text{H}_2\text{O})$$

由  $\Pi V = nRT$  得

$$\frac{n}{V} = \frac{\Pi}{RT} = \left( \frac{200 \times 10^3}{8.3145 \times 298} \right) \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} = 0.0807 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

由渗透压计算出在  $1 \text{ dm}^3$  溶液中含溶质  $0.0807 \text{ mol}$ , 因为  $\text{NaCl}$  在水中完全解离, 所以  $1 \text{ dm}^3$  该溶液中含  $\text{NaCl}$  的量应为

$$n(\text{NaCl}) = 0.0807 \text{ mol} / 2 = 0.0404 \text{ mol}$$

$$n(\text{H}_2\text{O}) = \left( \frac{1000 - 0.0404 \times 58.5}{18.02} \right) \text{ mol} = 55.36 \text{ mol}$$

$$x(\text{H}_2\text{O}) = \frac{n(\text{H}_2\text{O})}{n(\text{H}_2\text{O}) + n(\text{NaCl})} = \frac{55.36}{55.36 + 0.0404} = 0.9993$$

$$\Delta\mu = -RT \ln x(\text{H}_2\text{O}) = (-8.3145 \times 298 \times \ln 0.9993) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 1.74 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

23. 某水溶液含有非挥发性溶质, 在  $271.65 \text{ K}$  时凝固。试求: (1) 该溶液的正常沸点; (2) 在  $298 \text{ K}$  时的蒸气压, 已知该温度时纯水的蒸气压为  $3.178 \text{ kPa}$ ; (3) 在  $298 \text{ K}$  时的渗透压, 假设溶液是理想的稀溶液。

解 (1) 由  $\Delta T_f = k_f m_B$ ,  $\Delta T_b = k_b m_B$  得

$$\Delta T_b = \frac{k_b}{k_f} \Delta T_f$$

水的沸点升高常数

$$k_b = 0.52 \text{ K} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{kg}$$

水的凝固点降低常数

$$k_f = 1.86 \text{ K} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{kg}$$

$$\Delta T_b = \frac{k_b}{k_f} \Delta T_f = \frac{0.52}{1.86} \times (273.15 - 271.65) \text{ K} = 0.42 \text{ K}$$

$$T_b = T_b^* + \Delta T_b = (373.15 + 0.42) \text{ K} = 373.57 \text{ K}$$

$$(2) m_B = \frac{\Delta T_f}{k_f} = \left( \frac{273.15 - 271.65}{1.86} \right) \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} = 0.81 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

设有  $1 \text{ kg}$  溶剂(水), 则

$$x_B = \frac{n_B}{n_B + n_A} = \frac{0.81}{0.81 + (1000/18.02)} = 0.014$$

水的蒸气压

$$p_A = p_A^* x_A = 3.178 \text{ kPa} \times (1 - 0.014) = 3.134 \text{ kPa}$$

(3) 设有  $1 \text{ kg}$  稀溶液, 则  $n_B = 0.81 \text{ mol}$ 。因为是稀溶液, 其密度近似等于水的密度, 所以  $1 \text{ kg}$  稀溶液的体积为  $1 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ 。

$$\Pi = \frac{n_B RT}{V} = \left( \frac{0.81 \times 8.3145 \times 298}{1 \times 10^{-3}} \right) \text{ Pa} = 2.01 \times 10^6 \text{ Pa}$$

24. 由三氯甲烷(A)和丙酮(B)组成的溶液,若液相的组成为  $x_B=0.713$ ,则在 301.4 K 时的总蒸气压为 29.39 kPa,在蒸气中丙酮(B)的组成  $y_B=0.818$ 。已知在该温度时,纯三氯甲烷的蒸气压为 29.57 kPa,试求在三氯甲烷和丙酮组成的溶液中三氯甲烷的相对活度  $a_{x,A}$  和活度系数  $\gamma_{x,A}$ 。

解 (1) 实际溶液的 Raoult 定律  $p_A = p_A^* a_A$

$$\text{三氯甲烷的活度} \quad a_{x,A} = \frac{p_A}{p_A^*} = \frac{p_B y_A}{p_A^*} = \frac{29.39 \times (1-0.818)}{29.57} = 0.1809$$

$$(2) \text{活度系数} \quad \gamma_{x,A} = \frac{a_A}{x_A} = \frac{a_A}{1-x_B} = \frac{0.1809}{1-0.713} = 0.63$$

25. 在 288 K 时,1 mol NaOH(s) 溶在 4.559 mol 的纯水中所形成溶液的蒸气压为 596.5 Pa。在该温度下,纯水的蒸气压为 1705 Pa。试求:(1) 溶液中水的活度;(2) 在溶液和在纯水中,水的化学势的差值。

$$\text{解 (1)} \quad a_A = \frac{p_A}{p_A^*} = \frac{596.5}{1705} = 0.35$$

(2)  $\text{H}_2\text{O}(\text{溶液}, 288 \text{ K}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{纯}, 288 \text{ K})$

$$\begin{aligned} \Delta\mu &= \mu^\ominus(\text{H}_2\text{O}) - \mu(\text{H}_2\text{O}) = \mu^\ominus(\text{H}_2\text{O}) - [\mu^\ominus(\text{H}_2\text{O}) + RT \ln a] \\ &= -RT \ln a = (-8.3145 \times 288 \times \ln 0.35) \text{ J} = 2513.9 \text{ J} \end{aligned}$$

26. 在 300 K 时,液态 A 的蒸气压为 37.33 kPa,液态 B 的蒸气压为 22.66 kPa,当 2 mol A 和 2 mol B 混合后,液面上蒸气的总压为 50.66 kPa,在蒸气中 A 的摩尔分数为 0.60。假定蒸气为理想气体,试求:(1) 溶液中 A 和 B 的活度;(2) 溶液中 A 和 B 的活度系数;(3) 混合过程的 Gibbs 自由能变化值  $\Delta_{\text{mix}} G^{\text{re}}$ ;(4) 如果溶液是理想的,求混合过程的 Gibbs 自由能变化值  $\Delta_{\text{mix}} G^{\text{id}}$ 。

$$\text{解 (1)} \quad a_A = \frac{p_A}{p_A^*} = \frac{p_B y_A}{p_A^*} = \frac{50.66 \times 0.60}{37.33} = 0.8143$$

$$a_B = \frac{p_B}{p_B^*} = \frac{p_B y_B}{p_B^*} = \frac{50.66 \times (1-0.60)}{22.66} = 0.8943$$

$$(2) \quad \gamma_A = \frac{a_A}{x_A} = \frac{0.8143}{0.5} = 1.629$$

$$\gamma_B = \frac{a_B}{x_B} = \frac{0.8943}{0.5} = 1.789$$

$$(3) \Delta_{\text{mix}} G^{\text{re}} = RT(n_A \ln a_A + n_B \ln a_B)$$

$$= [8.3145 \times 300 \times (2 \times \ln 0.8143 + 2 \times \ln 0.8943)] \text{ J} = -1582.12 \text{ J}$$

(4) 若是理想溶液

$$\Delta_{\text{mix}} G^{\text{id}} = RT(n_A \ln x_A + n_B \ln x_B) = [8.3145 \times 300 \times (2 \times \ln 0.5 + 2 \times \ln 0.5)] \text{ J} = -6915.81 \text{ J}$$

27. 在 262.5 K 时,在 1.0 kg 水中溶解 3.30 mol 的 KCl(s) 形成饱和溶液,在该温度下饱和溶液与冰平衡共存。若以纯水为标准态,试计算饱和溶液中水的活度和活度系数。已知水的摩尔凝固焓变  $\Delta_{\text{fre}} H_m = -601 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

$$\begin{aligned} \text{解} \quad \ln a(\text{H}_2\text{O}) &= \frac{\Delta_{\text{fus}} H_m}{R} \left( \frac{1}{T_f^*} - \frac{1}{T_f} \right) = \frac{-\Delta_{\text{fre}} H_m}{R} \left( \frac{1}{T_f^*} - \frac{1}{T_f} \right) \\ &= \frac{601}{8.3145} \times \left( \frac{1}{273.15} - \frac{1}{262.5} \right) = -0.0107 \\ a(\text{H}_2\text{O}) &= 0.9893 \end{aligned}$$

$$\text{又} \quad x(\text{H}_2\text{O}) = \frac{n(\text{H}_2\text{O})}{n} = \frac{1000/18.02}{1000/18.02 + 3.30} = 0.9439$$

$$\text{所以} \quad \gamma(\text{H}_2\text{O}) = \frac{a(\text{H}_2\text{O})}{x(\text{H}_2\text{O})} = \frac{0.9893}{0.9439} = 1.048$$

28. 在 293 K 时,某有机酸在水和乙醚中的分配系数为 0.4。今有该有机酸 5 g 溶于 0.10 dm<sup>3</sup> 水

中,试计算:

(1) 若每次用  $0.02 \text{ dm}^3$  乙醚萃取,连续萃取两次,水中还余下的有机酸的量。设所用乙醚事先已被水所饱和,萃取时不会再有乙醚溶于水;

(2) 若用  $0.04 \text{ dm}^3$  乙醚萃取一次,水中还余下的有机酸的量。

解 设在体积为  $V_1$  的溶液中含有有机酸  $W$ ,若萃取  $n$  次,每次都用体积为  $V_2$  的乙醚,分配系数为  $K$ ,则溶液中所剩有机酸的量为  $W_n = W \left( \frac{KV_1}{KV_1 + V_2} \right)^n$ 。

$$(1) W_2 = 5 \text{ g} \times \left( \frac{0.4 \times 0.10}{0.4 \times 0.10 + 0.02} \right)^2 = 2.2 \text{ g}$$

$$(2) W_1 = 5 \text{ g} \times \left( \frac{0.4 \times 0.10}{0.4 \times 0.10 + 0.04} \right) = 2.5 \text{ g}$$

29. 在  $1.0 \text{ dm}^3$  水中含有某物质  $100 \text{ g}$ ,在  $298 \text{ K}$  时,用  $1.0 \text{ dm}^3$  乙醚萃取一次,可得该物质  $66.7 \text{ g}$ 。试求:(1) 该物质在水和乙醚之间的分配系数;(2) 若用  $1.0 \text{ dm}^3$  乙醚分 10 次萃取,能萃取出该物质的量。

解 (1) 萃取平衡时,两相浓度比即分配系数。用  $1.0 \text{ dm}^3$  乙醚萃取一次后,水相中剩余该物质  $(100 - 66.7) \text{ g} = 33.3 \text{ g}$ ,乙醚相萃取出  $66.7 \text{ g}$ ,所以分配系数

$$K = \frac{33.3}{66.7} = 0.5$$

(2) 用  $1.0 \text{ dm}^3$  乙醚分 10 次萃取,相当于每次用  $0.10 \text{ dm}^3$  萃取。

$$W_{10} = W \left( \frac{KV_1}{KV_1 + V_2} \right)^{10} = 100 \text{ g} \times \left( \frac{0.5 \times 1.0}{0.5 \times 1.0 + 0.10} \right)^{10} = 16.15 \text{ g}$$

萃取出该物质的量  $(100 - 16.15) \text{ g} = 83.85 \text{ g}$

30. 在  $293 \text{ K}$  时,浓度为  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的  $\text{NH}_3(\text{g})$  的  $\text{CHCl}_3(\text{l})$  溶液,其上方  $\text{NH}_3(\text{g})$  的蒸气压为  $4.43 \text{ kPa}$ ;浓度为  $0.05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的  $\text{NH}_3(\text{g})$  的  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  溶液,其上方  $\text{NH}_3(\text{g})$  的蒸气压为  $0.8866 \text{ kPa}$ 。求  $\text{NH}_3(\text{g})$  在  $\text{CHCl}_3(\text{l})$  和  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  两个液相中的分配系数。

解 假定  $\text{NH}_3(\text{g})$  在  $\text{CHCl}_3(\text{l})$  和  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  两个液体中均符合 Henry 定律。 $\text{CHCl}_3(\text{l})$  溶液中

$$p_1 = k(\text{NH}_3, \text{CHCl}_3 \text{ 溶液}) c(\text{NH}_3, \text{CHCl}_3 \text{ 溶液})$$

$$k(\text{NH}_3, \text{CHCl}_3 \text{ 溶液}) = \frac{p_1}{c(\text{NH}_3, \text{CHCl}_3 \text{ 溶液})} = \frac{4.43 \text{ kPa}}{0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}} = 44.3 \text{ kPa} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3$$

$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  溶液中

$$p_2 = k(\text{NH}_3, \text{H}_2\text{O} \text{ 溶液}) c(\text{NH}_3, \text{H}_2\text{O} \text{ 溶液})$$

$$k(\text{NH}_3, \text{H}_2\text{O} \text{ 溶液}) = \frac{p_2}{c(\text{NH}_3, \text{H}_2\text{O} \text{ 溶液})} = \frac{0.8866 \text{ kPa}}{0.05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}} = 17.732 \text{ kPa} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3$$

设  $\text{NH}_3(\text{g})$  在  $\text{CHCl}_3(\text{l})$  和  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  两个液相中平衡时,液面上  $\text{NH}_3(\text{g})$  的分压为  $p$ ,分配系数

$$K = \frac{c(\text{NH}_3, \text{CHCl}_3 \text{ 溶液})}{c(\text{NH}_3, \text{H}_2\text{O} \text{ 溶液})} = \frac{p/k(\text{NH}_3, \text{CHCl}_3 \text{ 溶液})}{p/k(\text{NH}_3, \text{H}_2\text{O} \text{ 溶液})} = \frac{k(\text{NH}_3, \text{H}_2\text{O} \text{ 溶液})}{k(\text{NH}_3, \text{CHCl}_3 \text{ 溶液})} = \frac{17.732}{44.3} = 0.40$$

## 自 测 题

1. 恒温时, B 溶解于 A 中形成溶液,若纯 B 的摩尔体积大于溶液中 B 的偏摩尔体积,则增加压力将使 B 在 A 中的溶解度如何变化? ( )

A. 增大                      B. 减小                      C. 不变                      D. 不一定

2. 等温等压下, A 和 B 组成的均相系统中,若 A 的偏摩尔体积随浓度的改变而增加,则 B 的偏

摩尔体积将 ( )

- A. 增加                      B. 减小                      C. 不变                      D. 随 A 和 B 的比例不同而不同

3. 在恒温抽空的玻璃罩中封入两杯液面相同的糖水和纯水。经历若干时间后,两杯液面的高度将是 ( )

- A. 糖水液面高于纯水液面                      B. 糖水液面等于纯水液面  
C. 糖水液面低于纯水液面                      D. 视温度而定

4. 298 K 时,G 和 H 两种气体在某一溶剂中溶解的 Henry 系数分别为  $k_G$  和  $k_H$ ,如果  $k_G > k_H$ ,则当 G 和 H 的压力相同时,气体在该溶剂中溶解的量 ( )

- A. G 的量大于 H 的量                      B. G 的量小于 H 的量  
C. G 的量等于 H 的量                      D. 无法判断

5. 两只烧杯各有 1 kg 水,向 A 杯中加入 0.01 mol 蔗糖,向 B 杯中溶入 0.01 mol NaCl,两只烧杯按同样速度冷却降温,则有 ( )

- A. A 杯先结冰                      B. B 杯先结冰  
C. 两杯同时结冰                      D. 两杯都不会结冰

6. 已知水在正常冰点时的摩尔熔化热  $\Delta_{\text{fus}}H_m^\ominus = 6\,025 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,某水溶液的凝固点降低了 15 K,该溶液的浓度  $x_B$  为 ( )

- A. 0.857 1                      B. 0.142 9                      C. 0.935 3                      D. 0.064 7

7. 图 4-1 中 M 是只允许水透过的半透膜,A 为  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的蔗糖水溶液,B 为  $0.003 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的蔗糖水溶液,温度为 300 K 时,则 ( )

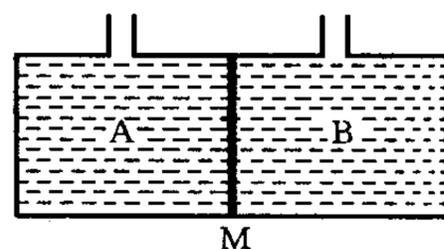


图 4-1

- A. 水通过 M 从 A 流向 B  
B. 水通过 M 从 B 流向 A  
C. 水在宏观上不动  
D. 水在 A 中的化学势等于水在 B 中的化学势

8. 在 598.15 K 时,与汞的摩尔分数为 0.497 的汞齐呈平衡的气相中,汞的蒸气压为纯汞在该温度下的饱和蒸气压的 43.3%,汞在该汞齐中的活度系数  $\gamma_{\text{Hg}}$  为 ( )

- A. 1.15                      B. 0.87                      C. 0.50                      D. 0.43

9. 若已知某溶液中物质 B 的偏摩尔混合 Gibbs 自由能为  $-889.62 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,温度为 300 K 时,B 的活度  $a_B$  为 ( )

- A. 0.65                      B. 0.7                      C. 0.8                      D. 0.56

10. 在 310 K 时,纯  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  的蒸气压为 6.275 kPa,现有 1 mol 不挥发物质 B(s) 溶于 4 mol  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  形成溶液,若溶液中水的活度为 0.41 (以纯水为标准态),则溶解过程中 1 mol  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  的 Gibbs 自由能变为 ( )

- A.  $RT \ln(6.275/100)$                       B.  $RT \ln 0.2$                       C.  $RT \ln 0.41$                       D.  $RT \ln 0.8$

11. 某非挥发性溶质的水溶液是理想稀溶液,该溶液在 270.2 K、101.3 kPa 时与纯冰平衡共存,求该溶液在 298.2 K 时的蒸气压和渗透压。已知冰的摩尔熔化热为  $6.008 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,298.2 K 时水的蒸气压为 3.160 kPa。

12. 在 298 K 时,将一定量的纯液体 A 和纯液体 B 混合,平衡后分为两层 ( $\alpha$  和  $\beta$ ),测得两相组成分别为  $x_B^\alpha = 0.98$ ,  $x_B^\beta = 0.01$ ,假定两液层都可近似按理想稀溶液处理,求组分 A 和 B 在  $\alpha$  和  $\beta$  溶液中的 Henry 系数之比。已知在 298 K 时纯液体 A 的饱和蒸气压是纯液体 B 的饱和蒸气压的 1.5 倍。

13. 将 0.002 kg 的人体血浆蛋白,用盐溶液配成  $0.1 \text{ dm}^3$  的血浆蛋白溶液,在 298.2 K 时测得

该配制溶液的渗透压为 0.073 2 m 水柱。求此血浆蛋白的摩尔质量。

14. 苯与甲苯的混合液可视为理想液态混合物。今有一混合物,其组成为  $x(\text{苯})=0.3, x(\text{甲苯})=0.7$ , 求在 25 °C、100 kPa 下 1 mol 该混合物的标准熵、标准生成焓与标准生成 Gibbs 函数。所需热力学数据自己查找。

15. 证明:当 A、B 两组分混合形成 1 mol 理想液态混合物时, A、B 各为 0.5 mol 时的  $\Delta_{\text{mix}}G$  最小。

## 自测题参考答案

1. A。恒温时  $d\mu = Vdp$ , 压力增加, 纯 B 的化学势增加较多, 溶液中 B 的化学势增加较少。故增加压力将使 B 在 A 中的溶解度加大。

2. B。由 Gibbs-Duhem 公式  $0 = \sum_B x_B dZ_B$  可知, 当两组分溶液浓度变化时, 如一组分偏摩尔量增大, 另一组分偏摩尔量必减小。

3. A。  $\mu(\text{纯水}) > \mu(\text{糖水中水})$ , 水从纯水杯向糖水杯转移。

4. B。  $p_B = k_B x_B$ , 当压力相同时,  $k_B$  越大,  $x_B$  越小。

5. A。NaCl 在水中电离后, 粒子数增加, 凝固点下降更多。

6. B。  $\ln x(\text{H}_2\text{O}) = \frac{\Delta_{\text{fus}}H_m^\ominus}{R} \left( \frac{1}{T_f^*} - \frac{1}{T_f} \right) = \frac{6025}{8.3145} \times \left( \frac{1}{273.15} - \frac{1}{258.15} \right) = -0.1542$ ,  
 $x(\text{H}_2\text{O}) = 0.8571, x_B = 1 - x(\text{H}_2\text{O}) = 0.1429$ 。

7. B。

8. B。  $\gamma_{\text{Hg}} = \frac{a_{\text{Hg}}}{x_{\text{Hg}}} = \frac{p/p^*}{x_{\text{Hg}}} = \frac{0.433}{0.497} = 0.87$ 。

9. B。  $\Delta_{\text{mix}}G = \sum_B n_B RT \ln a_B, \left( \frac{\partial \Delta_{\text{mix}}G}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_{\text{C}}(C \neq B)} = RT \ln a_B, -889.62 = 8.3145 \times 300 \times \ln a_B$ ,  
 $a_B = 0.7$ 。

10. C。  $\Delta G_m = \mu(\text{H}_2\text{O}) - \mu^*(\text{H}_2\text{O}) = RT \ln a(\text{H}_2\text{O}) = RT \ln 0.41$ 。

11. 水的凝固点降低常数

$$k_f = \frac{R(T_f^*)^2 M_A}{\Delta_{\text{fus}}H_m} = \left( \frac{8.3145 \times 273.15^2 \times 18.02 \times 10^{-3}}{6.008 \times 10^3} \right) \text{K} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{kg}$$

$$= 1.861 \text{K} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{kg}$$

$$m_B = \frac{\Delta T}{k_f} = \left( \frac{273.15 - 270.2}{1.861} \right) \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} = 1.59 \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$x_B = \frac{1.59}{1.59 + 1000/18.02} = 0.028$$

$$p_A = p^* x_A = p^* (1 - x_B) = 3.160 \text{kPa} \times (1 - 0.028) = 3.072 \text{kPa}$$

稀溶液中忽略加入溶质后溶液体积的变化, 1 kg 水体积为 1 dm<sup>3</sup>。

$$\Pi = cRT = \frac{n_B}{V} RT = \frac{1.59 \text{mol}}{1 \times 10^{-3} \text{m}^3} \times 8.3145 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298.2 \text{K} = 3.94 \times 10^6 \text{Pa}$$

12.  $\alpha$  相  $x_B^{\alpha} = 0.98, x_A^{\alpha} = 0.02$ , B 是溶剂, 服从 Raoult 定律, A 是溶质, 服从 Henry 定律。

$$p_B = p_B^* x_B = 0.98 p_B^*, \quad p_A = k_{x,A} x_A = 0.02 k_{x,A}$$

$\beta$  相  $x_B^{\beta} = 0.01, x_A^{\beta} = 0.99$ , A 是溶剂, 服从 Raoult 定律, B 是溶质, 服从 Henry 定律。

$$p_A = p_A^* x_A = 0.99 p_A^*, \quad p_B = k_{x,B} x_B = 0.01 k_{x,B}$$

所以

$$0.02 k_{x,A} = 0.99 p_A^*, \quad 0.01 k_{x,B} = 0.98 p_B^*$$

两式相比得

$$\frac{k_{x,A}}{k_{x,B}} = \frac{0.01 \times 0.99 p_A^*}{0.02 \times 0.98 p_B^*} = \frac{0.01 \times 0.99 \times 1.5 p_B^*}{0.02 \times 0.98 p_B^*} = 0.758$$

13. 渗透压为0.073 2 m 水柱, 水的密度  $\rho = 1.00 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ , 重力加速度  $g = 9.8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$ , 换算成SI单位, 即

$$\Pi = \rho gh = (1 \times 10^3 \times 9.8 \times 0.073 2) \text{ Pa} = 717.4 \text{ Pa}$$

$$c = \frac{\Pi}{RT} = \left( \frac{717.4}{8.314 5 \times 298.2} \right) \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} = 0.289 3 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$$

由  $c = \frac{n}{V} = \frac{W}{MV}$  得

$$M = \frac{W}{cV} = \left( \frac{0.002}{0.289 3 \times 0.1 \times 10^{-3}} \right) \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} = 69.13 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

14. 由教材附录查得:

物质	$\frac{\Delta_f H_m^\ominus}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_f G_m^\ominus}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{S_m^\ominus}{\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}$
$\text{C}_6\text{H}_6(\text{l})$	49.04	124.45	173.26
$\text{C}_6\text{C}_5\text{CH}_3(\text{l})$	12.01	113.89	220.96

理想溶液

$$S_B = S_{m,B}^* - R \ln x_B$$

$$\begin{aligned} S_m^\ominus &= \sum_B x_B S_B \\ &= x(\text{苯}) S_m^\ominus(\text{苯}) + x(\text{甲苯}) S_m^\ominus(\text{甲苯}) - R [x(\text{苯}) \ln x(\text{苯}) + x(\text{甲苯}) \ln x(\text{甲苯})] \\ &= [(0.3 \times 173.26 + 0.7 \times 220.96) - 8.314 5 \times (0.3 \times \ln 0.3 \\ &\quad + 0.7 \times \ln 0.7)] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 211.73 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

理想溶液

$$H_B = H_{m,B}^*$$

$$\begin{aligned} \Delta_f H_m^\ominus &= \sum_B x_B \Delta_f H_{m,B}^\ominus = x(\text{苯}) \Delta_f H_m^\ominus(\text{苯}) + x(\text{甲苯}) \Delta_f H_m^\ominus(\text{甲苯}) \\ &= (0.3 \times 49.04 + 0.7 \times 12.01) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 23.12 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_f G_m^\ominus &= \sum_B x_B \Delta_f G_{m,B}^\ominus + \Delta_{\text{mix}} G \\ &= [x(\text{苯}) \Delta_f G_m^\ominus(\text{苯}) + x(\text{甲苯}) \Delta_f G_m^\ominus(\text{甲苯})] + RT [x(\text{苯}) \ln x(\text{苯}) + x(\text{甲苯}) \ln x(\text{甲苯})] \\ &= [(0.3 \times 124.45 + 0.7 \times 113.89) \times 10^3 + 8.314 5 \times 298.15 \\ &\quad \times (0.3 \times \ln 0.3 + 0.7 \times \ln 0.7)] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 115.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$15. \Delta_{\text{mix}} G = RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) = RT[x_1 \ln x_1 + (1-x_1) \ln(1-x_1)]$$

$\left( \frac{\partial \Delta_{\text{mix}} G}{\partial x_1} \right)_{T,p} = 0$  时,  $\Delta_{\text{mix}} G$  有最小值, 即

$$\left( \frac{\partial \Delta_{\text{mix}} G}{\partial x_1} \right)_{T,p} = RT[\ln x_1 + 1 - \ln(1-x_1) - 1] = 0$$

$$\ln x_1 = \ln(1-x_1)$$

所以

$$x_1 = 0.5$$

即A、B各为0.5 mol时的 $\Delta_{\text{mix}} G$ 最小。

# 第五章 相 平 衡

## 基本公式

### 1. 相律

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

式中，“2”是假定外界条件只有温度、压力两个因素可以影响体系的平衡状态，如果考虑其他因素（如磁场、电场、重力场等），相律为

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

凝聚系统，压力对平衡体系影响不大，如果又没有其他因素，则条件自由度  $f^*$  为

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

独立组分数  $C = \text{物种数 } S - \text{独立化学平衡关系数 } R - \text{浓度限制关系数 } R'$

### 2. Clapeyron 方程

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_m}{T\Delta V_m}$$

Clausius-Clapeyron 方程

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H_m}{RT^2}$$

## 习题详解

1.  $\text{Ag}_2\text{O}(\text{s})$  分解的反应方程为  $\text{Ag}_2\text{O}(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{Ag}(\text{s}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g})$ 。当用  $\text{Ag}_2\text{O}(\text{s})$  进行分解达平衡时，系统的组分数、自由度数和可能平衡共存的最大相数各为多少？

解 独立组分数

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

物种数  $S = 3$ ，独立化学平衡关系数  $R = 1$ ，没有浓度限制关系， $R' = 0$ ，所以组分数

$$C = 3 - 1 - 0 = 2$$

$\text{Ag}_2\text{O}(\text{s})$  一开始分解，就有三个相存在，根据相律

$$f = C - \Phi + 2 = 2 - 3 + 2 = 1$$

自由度为零时，相数最多，即

$$\Phi = C - f + 2 = 2 - 0 + 2 = 4$$

2. 指出下列各系统的组分数、相数和自由度数各为多少。

(1)  $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$  在抽空容器中，部分分解为  $\text{NH}_3(\text{g})$ 、 $\text{HCl}(\text{g})$  达平衡；

(2)  $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$  在含有一定量  $\text{NH}_3(\text{g})$  的容器中，部分分解为  $\text{NH}_3(\text{g})$ 、 $\text{HCl}(\text{g})$  达平衡；

(3)  $\text{NH}_4\text{HS}(\text{s})$  与任意量的  $\text{NH}_3(\text{g})$  和  $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$  混合，达分解平衡；

(4) 在 900 K 时， $\text{C}(\text{s})$  与  $\text{CO}(\text{g})$ 、 $\text{CO}_2(\text{g})$ 、 $\text{O}_2(\text{g})$  达平衡。

解 (1)



$$C = S - R - R' = 3 - 1 - 1 = 1$$

$$\Phi = 2 (\text{一个固相, 一个气相})$$

$$f = C - \Phi + 2 = 1 - 2 + 2 = 1$$

(2) 在上述系统中额外加入少量  $\text{NH}_3(\text{g})$ , 则浓度限制条件就没有了, 所以

$$C = S - R - R' = 3 - 1 - 0 = 2$$

$$\Phi = 2$$

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

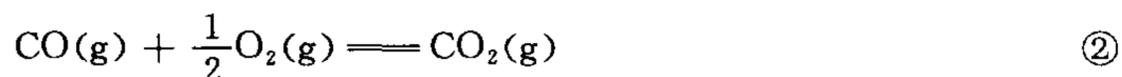
(3)  $\text{NH}_4\text{HS}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{S}(\text{g})$

$$C = S - R - R' = 3 - 1 - 0 = 2$$

$$\Phi = 2$$

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

(4) 系统存在四种物质, 有四个化学平衡, 即



但①+②=③, ①-②=④, 系统中只有两个独立的化学平衡关系式。

独立组分数

$$C = S - R - R' = 4 - 2 - 0 = 2$$

$$\Phi = 2$$

温度指定在 900 K, 则

$$f^* = C - \Phi + 1 = 2 - 2 + 1 = 1$$

3. 在制水煤气的过程中, 有五种物质  $\text{C}(\text{s})$ 、 $\text{CO}(\text{g})$ 、 $\text{CO}_2(\text{g})$ 、 $\text{H}_2(\text{g})$  和  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  建立如下三个平衡。试求系统的独立组分数。



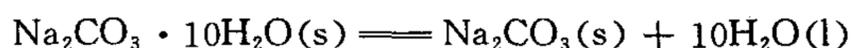
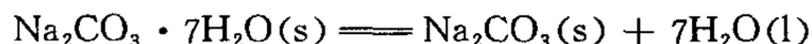
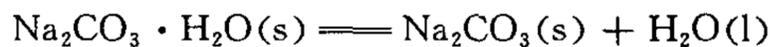
解 第三个平衡可由前两个平衡相加得到, 所以, 独立化学平衡关系式只有两个。

独立组分数

$$C = S - R - R' = 5 - 2 - 0 = 3$$

4. 已知  $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s})$  和  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  可以生成如下三种水合物:  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}(\text{s})$  和  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 。试求: (1) 在大气压力下, 与  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  水溶液和冰平衡共存的水合盐的最大值; (2) 在 298 K 时, 与水蒸气平衡共存的水合盐的最大值。

解 物种数  $S = 5$ , 有三个化学平衡存在:



独立组分数

$$C = 5 - 3 = 2$$

(1) 在大气压力下, 最大相数为

$$\Phi = C - f^* + 1 = 2 - 0 + 1 = 3$$

现已有冰和  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  水溶液两相, 故水合盐最多只能有一种。

(2) 在 298 K 时,最大相数为

$$\Phi = C - f^* + 1 = 2 - 0 + 1 = 3$$

因此最多只能有两种水合盐与水蒸气平衡共存。

5. 在不同温度下,测得  $\text{Ag}_2\text{O}(\text{s})$  分解时氧气的分压如下:

$T/\text{K}$	401	417	443	463	486
$p(\text{O}_2)/\text{kPa}$	10	20	51	101	203

(1) 分别于 413 K 和 423 K 时,在空气中加热银粉,是否会有  $\text{Ag}_2\text{O}(\text{s})$  生成?

(2) 如何才能使  $\text{Ag}_2\text{O}(\text{s})$  加热到 443 K 而不分解?

解  $\text{Ag}_2\text{O}(\text{s})$  分解反应  $\text{Ag}_2\text{O}(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{Ag}(\text{s}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g})$

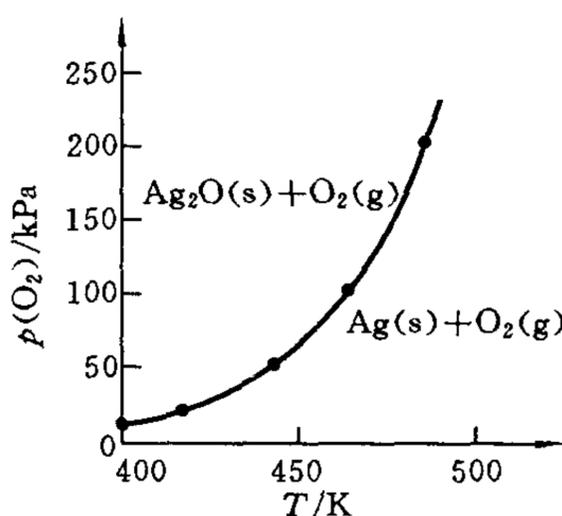


图 5-1

$\text{Ag}_2\text{O}$  的分解温度与分解压力如图 5-1 所示。曲线上方区域  $\text{O}_2$  的压力大于分解压力,所以是  $\text{Ag}_2\text{O}$ 、 $\text{O}_2$  的稳定区域。曲线下方区域  $\text{O}_2$  的压力小于分解压力,  $\text{Ag}_2\text{O}$  将分解为  $\text{Ag}$  和  $\text{O}_2$ 。

(1) 由图查得 413 K 时  $\text{Ag}_2\text{O}$  的分解压力约为 18 kPa, 小于空气中  $\text{O}_2$  的分压 (21 kPa),  $\text{Ag}_2\text{O}$  不会分解。所以 413 K 时在空气中加热银粉, 会有  $\text{Ag}_2\text{O}$  生成。

423 K 时,  $\text{Ag}_2\text{O}$  的分解压力大约为 25 kPa, 大于空气中  $\text{O}_2$  的分压 (21 kPa),  $\text{Ag}_2\text{O}$  会分解。所以 423 K 时在空气中加热银粉, 不会有  $\text{Ag}_2\text{O}$  生成。

(2) 443 K 时,  $\text{Ag}_2\text{O}$  的分解压力为 51 kPa, 只有空气中  $\text{O}_2$  的分压大于 51 kPa 时,  $\text{Ag}_2\text{O}(\text{s})$  才不会分解, 所以在压力大于

$243 \text{ kPa} \left( \frac{51 \text{ kPa}}{0.21} \right)$  的压缩空气中  $\text{Ag}_2\text{O}(\text{s})$  才不会分解。

6. 通常在大气压力为 101.3 kPa 时, 水的沸点为 373 K, 而在海拔很高的高原上, 当大气压力降为 66.9 kPa 时, 这时水的沸点为多少? 已知水的标准摩尔汽化热为  $40.67 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 并设其与温度无关。

解 Clausius-Clapeyron 方程  $\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m^\ominus}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$

代入相关数据

$$\ln \frac{66.9}{101.3} = \frac{40670 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.3145 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}} \left( \frac{1}{373 \text{ K}} - \frac{1}{T_2} \right)$$

解得

$$T_2 = 361.6 \text{ K}$$

外压为 66.9 kPa 时, 水的沸点为 361.6 K。

7. 某种溜冰鞋下面的冰刀与冰接触面的长为 7.62 cm, 宽为  $2.45 \times 10^{-3} \text{ cm}$ 。若某运动员体重为 60 kg, 试求: (1) 运动员施加于冰面的总压力; (2) 在该压力下冰的熔点。已知冰的摩尔熔化热为  $6.01 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 冰的正常熔点为 273 K, 冰和水的密度分别为  $920 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$  和  $1000 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。

解 冰刀的面积

$$(2 \times 7.62 \times 10^{-2} \times 2.45 \times 10^{-5}) \text{ m}^2 = 3.73 \times 10^{-6} \text{ m}^2$$

(1) 施于冰面的总压力

$$p = \left( \frac{60 \times 9.8}{3.73 \times 10^{-6}} \right) \text{ Pa} = 1.58 \times 10^8 \text{ Pa}$$

$$(2) \Delta V_m = V_{m,水} - V_{m,冰} = 18.02 \times 10^{-3} \times \left( \frac{1}{1000} - \frac{1}{920} \right) = -1.567 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

Clapeyron 方程

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{fus} H_m^\ominus}{T \Delta V_m}$$

$$\int_{p_1}^{p_2} dp = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_{fus} H_m^\ominus}{T \Delta V_m} dT$$

$$1.58 \times 10^8 - 101.325 \times 10^3 = \frac{6.01 \times 10^3}{-1.567 \times 10^{-6}} \ln \frac{T_2}{273 \text{ K}}$$

$$T_2 = 262.2 \text{ K} = -11 \text{ }^\circ\text{C}$$

在冰刀压力下,冰的熔点为 $-11 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

8. 已知在 $101.3 \text{ kPa}$ 时,正己烷的正常沸点是 $342 \text{ K}$ ,假定它符合 Trouton 规则,即 $\Delta_{vap} H_m / T_b \approx 88 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ,试求 $298 \text{ K}$ 时正己烷的蒸气压。

解 正己烷的汽化热

$$\Delta_{vap} H_m \approx (88 \times 342) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 30096 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Clapeyron-Clausius 方程

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

$$\ln \frac{p_2}{101.3 \text{ kPa}} = \frac{30096}{8.3145} \times \left( \frac{1}{342} - \frac{1}{298} \right)$$

298 K 时正己烷的蒸气压

$$p_2 = 21.23 \text{ kPa}$$

9. 从实验测得乙烯的蒸气压与温度的关系为

$$\ln \left( \frac{p}{\text{Pa}} \right) = -\frac{1921 \text{ K}}{T} + 1.75 \ln \frac{T}{\text{K}} - 1.928 \times 10^{-2} \frac{T}{\text{K}} + 12.26$$

试求乙烯在正常沸点 $169.5 \text{ K}$ 时的摩尔蒸发焓变。

解 Clausius-Clapeyron 方程  $\frac{d \ln(p/\text{Pa})}{dT} = \frac{\Delta_{vap} H_m}{RT^2}$

$$\text{因为} \quad \ln \left( \frac{p}{\text{Pa}} \right) = -\frac{1921 \text{ K}}{T} + 1.75 \ln \frac{T}{\text{K}} - 1.928 \times 10^{-2} \frac{T}{\text{K}} + 12.26$$

$$\text{所以} \quad \frac{d \ln \left( \frac{p}{\text{Pa}} \right)}{dT} = \frac{1921 \text{ K}}{T^2} + 1.75 \frac{1}{T} - 1.928 \times 10^{-2} \frac{1}{\text{K}}$$

$$\begin{aligned} \Delta_{vap} H_m &= RT^2 \frac{d \ln \left( \frac{p}{\text{Pa}} \right)}{dT} = \left[ 8.3145 \times 169.5^2 \times \left( \frac{1921}{169.5^2} + \frac{1.75}{169.5} - 1.928 \times 10^{-2} \right) \right] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 13.83 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

10. 已知液态砷 $\text{As}(l)$ 的蒸气压与温度的关系为

$$\ln \left( \frac{p}{\text{Pa}} \right) = -\frac{5665 \text{ K}}{T} + 20.30$$

固态砷 $\text{As}(s)$ 的蒸气压与温度的关系为

$$\ln \left( \frac{p}{\text{Pa}} \right) = -\frac{15999 \text{ K}}{T} + 29.76$$

试求砷的三相点的温度和压力。

解 三相点时气-固-液三相平衡,即 $p(s) = p(l)$ ,所以

$$-\frac{5665 \text{ K}}{T} + 20.30 = -\frac{15999 \text{ K}}{T} + 29.76$$

三相点的温度

$$T = 1\,092.4\text{ K}$$

将  $T = 1\,092.4\text{ K}$  代入任一方程可求出三相点的压力, 即

$$\ln\left(\frac{p}{\text{Pa}}\right) = -\frac{5\,665}{1\,092.4} + 20.30$$

三相点的压力

$$p = 3\,664.4\text{ kPa}$$

11. 在  $298\text{ K}$  时, 纯水的饱和蒸气压为  $3\,167.4\text{ Pa}$ , 若在外压为  $101.3\text{ kPa}$  的空气中, 求水的饱和蒸气压为多少。空气在水中溶解的影响可忽略不计。

解 根据外压与蒸气压的关系, 有

$$\ln \frac{p_g}{p_g^*} = \frac{V_m(l)}{RT} (p_e - p_g^*)$$

式中,  $p_g^*$  是液体与其蒸气的平衡蒸气压,  $p_g$  是液面上除了蒸气外尚存在空气且总压为  $p_e$  时液体的蒸气压。

水的摩尔体积

$$V_m(l) = 1.8 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

将上述数据代入

$$\ln \frac{p_g}{3\,167.4\text{ Pa}} = \frac{1.8 \times 10^{-5}}{8.314\,5 \times 298} \times (101.3 \times 10^3 - 3\,167.4)$$

$$p_g = 3\,169.7\text{ Pa}$$

外压为  $101.3\text{ kPa}$  时, 水的饱和蒸气压为  $3\,169.7\text{ Pa}$ 。

12. 在  $360\text{ K}$  时, 水(A)与异丁醇(B)部分互溶, 异丁醇在水相中的摩尔分数  $x_B = 0.021$ 。已知水相中的异丁醇符合 Henry 定律, Henry 系数  $k_{x,B} = 1.58 \times 10^6\text{ Pa}$ 。试计算与之平衡的气相中, 水与异丁醇的分压。已知水的摩尔汽化热为  $40.66\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 且不随温度而变化。设气体为理想气体。

解  $p(\text{异丁醇}) = k_{x,B} x_B = 1.58 \times 10^6\text{ Pa} \times 0.021 = 3.32 \times 10^4\text{ Pa}$

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

$$\ln \frac{p_2}{101\,325\text{ Pa}} = \frac{40\,660}{8.314\,5} \times \left( \frac{1}{373.15} - \frac{1}{360} \right)$$

$360\text{ K}$  时纯水的蒸气压

$$p_2 = 6.28 \times 10^4\text{ Pa}$$

设水相中的水符合 Raoult 定律, 则

$$p(\text{H}_2\text{O}) = p^*(\text{H}_2\text{O}) x(\text{H}_2\text{O}) = 6.28 \times 10^4\text{ Pa} \times (1 - 0.021) = 6.15 \times 10^4\text{ Pa}$$

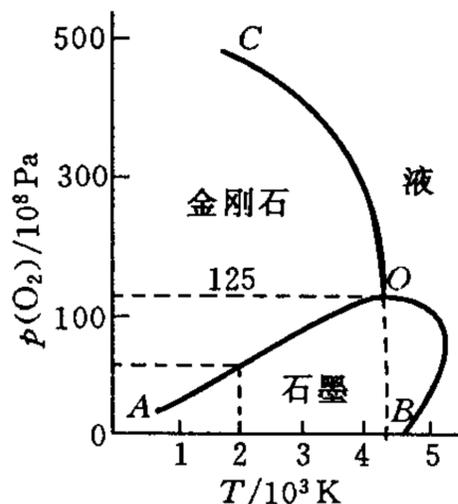


图 5-2

13. 根据碳的相图(见图 5-2), 回答如下问题。

- (1) 曲线  $OA$ 、 $OB$ 、 $OC$  分别代表什么意思?
- (2) 指出  $O$  点的含义。
- (3) 碳在常温、常压下的稳定状态是什么?
- (4) 在  $2\,000\text{ K}$  时, 增加压力, 使石墨转变成金刚石是一个放热反应。试从相图判断两者的摩尔体积哪个大?
- (5) 试从相图上估计, 在  $2\,000\text{ K}$  时, 将石墨转变为金刚石至少要加多大压力。

解 (1)  $OA$  是金刚石与石墨的晶形转变温度随压力变化的曲线, 在线上金刚石与石墨两相平衡共存。

$OB$  是石墨的熔点随压力变化的曲线, 在线上石墨与液态碳两相平衡共存。

$OC$  是金刚石的熔点随压力变化的曲线, 在线上金刚石与液态碳两相平衡共存。

(2)  $O$  点是金刚石、石墨及液态碳的三相平衡点。自由度  $f=1-3+2=0$ 。

(3) 在常温、常压下,石墨更稳定。

(4) 在 2 000 K 时石墨( $\alpha$ )转变成金刚石( $\beta$ )是放热反应,即  $\Delta_{\alpha}^{\beta}H_m < 0$ ;由碳的相图可知,金刚石与石墨的相变温度随压力变化曲线的斜率为正,即  $dp/dT > 0$ ;由 Clapeyron 方程  $\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\alpha}^{\beta}H_m}{\Delta_{\alpha}^{\beta}V_m}$  可知  $\Delta_{\alpha}^{\beta}V_m < 0$ ,即  $V_{m,\beta} - V_{m,\alpha} < 0$ ,石墨的摩尔体积大于金刚石的摩尔体积。

(5) 由碳的相图知 2 000 K 时,将石墨变为金刚石需要  $5 \times 10^9$  Pa 以上的压力。

14. 在外压为 101.3 kPa 的空气中,将水蒸气通入固体碘  $I_2(s)$  与水的混合物中,进行水蒸气蒸馏。在 371.6 K 时收集馏出蒸气冷凝,分析馏出物的组成得知,每 100 g 水中含碘 81.9 g。试计算 371.6 K 时碘的蒸气压。

解  $I_2(s)$  和水是完全不互溶系统,混合液面上的总压等于两纯组分蒸气压之和,即

$$p(H_2O) + p(I_2) = 101.3 \text{ kPa}$$

$$\text{又 } \frac{p(H_2O)}{p(I_2)} = \frac{px(H_2O,g)}{px(I_2,g)} = \frac{n(H_2O,g)}{n(I_2,g)} = \frac{W(H_2O,g)/M(H_2O)}{W(I_2,g)/M(I_2)} = \frac{100/18.02}{81.9/254} = 17.21$$

所以

$$17.21p(I_2) + p(I_2) = 101.3 \text{ kPa}$$

固态碘的蒸气压

$$p(I_2) = 5.56 \text{ kPa}$$

15. 水(A)与氯苯(B)互溶度极小,故对氯苯进行水蒸气蒸馏。在 101.3 kPa 的空气中,系统的共沸点为 365 K,这时氯苯的蒸气分压为 29 kPa。试求:(1) 气相中氯苯的含量  $y_B$ ; (2) 欲蒸出 1 000 kg 纯氯苯,需消耗多少水蒸气。已知氯苯的摩尔质量为  $112.5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

解 (1) 101.3 kPa 的压力下,系统共沸,所以

$$p(H_2O) + p(\text{氯苯}) = 101.3 \text{ kPa}$$

$$y(\text{氯苯}) = \frac{p(\text{氯苯})}{p(H_2O) + p(\text{氯苯})} = \frac{29 \text{ kPa}}{101.3 \text{ kPa}} = 0.286$$

$$(2) \quad \frac{p(H_2O)}{p(\text{氯苯})} = \frac{n(H_2O)}{n(\text{氯苯})} = \frac{W(H_2O)/M(H_2O)}{W(\text{氯苯})/M(\text{氯苯})}$$

$$\begin{aligned} W(H_2O) &= \frac{p(H_2O)}{p(\text{氯苯})} \cdot \frac{W(\text{氯苯})}{M(\text{氯苯})} \cdot M(H_2O) \\ &= \left( \frac{101.3 - 29}{29} \times \frac{1\,000}{112.5 \times 10^{-3}} \times 18.02 \times 10^{-3} \right) \text{ kg} = 398.9 \text{ kg} \end{aligned}$$

欲蒸出 1 000 kg 纯氯苯,需消耗 398.9 kg 水蒸气。

16. 在 273 K 和 293 K 时,固体苯的蒸气压分别为 3.27 kPa 和 12.30 kPa,液体苯在 293 K 时的蒸气压为 10.02 kPa。液体苯的摩尔汽化热为  $34.17 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。试求:(1) 303 K 时液体苯的蒸气压;(2) 固体苯的摩尔升华焓;(3) 固体苯的摩尔熔化热。

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

$$\ln \frac{p_2}{10.02 \text{ kPa}} = \frac{34\,170}{8.314\,5} \times \left( \frac{1}{293} - \frac{1}{303} \right)$$

303 K 时苯的蒸气压

$$p_2 = 15.92 \text{ kPa}$$

(2) 根据 Clausius-Clapeyron 方程

$$\ln \frac{12.30}{3.27} = \frac{\Delta_{\text{sub}}H_m}{8.314\,5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}} \times \left( \frac{1}{273 \text{ K}} - \frac{1}{293 \text{ K}} \right)$$

$$\Delta_{\text{sub}}H_m = 44.05 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(3) 苯的相态变化可用下图表示:



$$(3) \quad p_B = p_B^* a_B$$

$$a_B = \frac{p_B}{p_B^*} = \frac{1813}{2901} = 0.625$$

$$\gamma_B = \frac{a_B}{x_B} = \frac{0.625}{0.2} = 3.125$$

18. 在标准压力 100 kPa 下,乙醇(A)和乙酸乙酯(B)二元液相系统的组成与温度的关系如下表所示:

$T/K$	351.5	349.6	346.0	344.8	345.0	348.2	350.3
$x_B$	0	0.058	0.290	0.538	0.640	0.900	1.000
$y_B$	0	0.120	0.400	0.538	0.602	0.836	1.000

乙醇和乙酸乙酯的二元液相系统有一个最低恒沸点。请根据表中数据:

(1) 画出乙醇和乙酸乙酯的二元液相系统的  $T-x-y$  图;

(2) 将纯的乙醇和纯的乙酸乙酯混合后加到精馏塔中,经过足够多的塔板,在精馏塔的顶部和底部分别得到什么产品?

解 (1) 气-液平衡的温度-组成图如图 5-4 所示。

(2) 由题设数据知,  $x_B = 0.538$  为恒沸物组成。组成  $x_B < 0.538$  的乙醇和乙酸乙酯的二元液相系统精馏后,在精馏塔的顶部得到恒沸物,底部得到纯乙醇。组成  $x_B > 0.538$  的乙醇和乙酸乙酯的二元液相系统精馏后,在精馏塔的顶部得到恒沸物,底部得到纯乙酸乙酯。  $x_B = 0.538$  的乙醇和乙酸乙酯的二元液相系统不能通过精馏分离出纯组分。

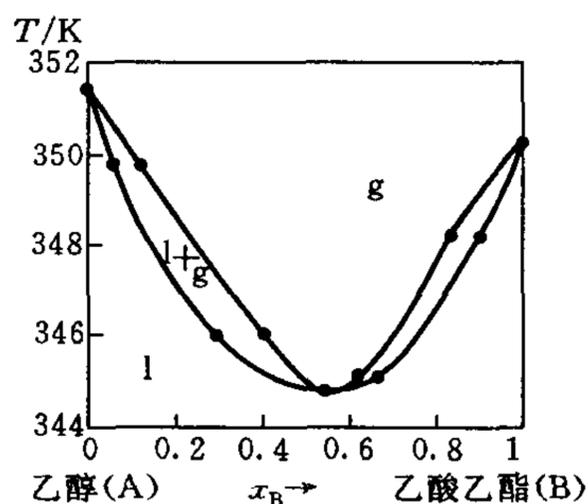


图 5-4

19. 在大气压力下,水(A)与苯酚(B)二元液相系统在 341.7 K 以下都是部分互溶,水层(1)和苯酚层(2)中,含苯酚(B)的质量分数  $w_B$  与温度的关系如下表所示:

$T/K$	276	297	306	312	319	323	329	333	334	335	338
$w_B(1)/(\%)$	6.9	7.8	8.0	7.8	9.7	11.5	12.0	13.6	14.0	15.1	18.5
$w_B(2)/(\%)$	75.5	71.1	69.0	66.5	64.5	62.0	60.0	57.6	55.4	54.0	50.0

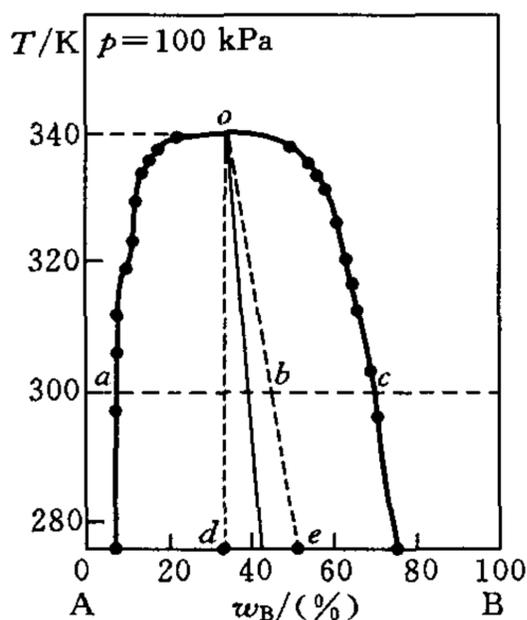


图 5-5

(1) 画出水与苯酚的二元液相系统的  $T-x$  图;

(2) 从图中指出最高会溶温度和在该温度下的苯酚(B)的含量;

(3) 在 300 K 时,将水与苯酚各 1.0 kg 混合,达平衡后,计算此时水与苯酚共轭层中苯酚的质量分数及共轭水层和苯酚层的质量;

(4) 若在(3)中再加入 1.0 kg 水,达平衡后,再计算此时水与苯酚共轭层中苯酚的质量分数及共轭水层和苯酚层的质量。

解 (1) 水与苯酚的二元液相系统的  $T-x$  图如图 5-5 所示。

(2) 两共轭层组成的平均值与温度近似地成线性关系,作图交溶解度曲线于  $o$  点,此时温度为最高会溶温度,约 340 K。组成  $w(\text{苯酚}) \approx 32\%$ 。

(3) 300 K 时,将水与苯酚各 1.0 kg 混合,系统分为两层,相点  $a$  组成  $w_B(1) = 9\%$ ,相点  $c$  组成  $w_B(2) = 70\%$ 。

$$W(\text{水层}) + W(\text{苯酚层}) = 2.0 \text{ kg}$$

$$W(\text{水层})w_B(1) + W(\text{苯酚层})w_B(2) = 1.0 \text{ kg}$$

$$W(\text{苯酚层}) = \left[ \frac{1.0 - 2.0w_B(1)}{w_B(2) - w_B(1)} \right] \text{ kg} = \left( \frac{1.0 - 2.0 \times 0.09}{0.70 - 0.09} \right) \text{ kg} = 1.34 \text{ kg}$$

$$W(\text{水层}) = 2.0 \text{ kg} - W(\text{苯酚层}) = 0.66 \text{ kg}$$

(4) 温度不变, 两相组成仍是  $w_B(1) = 9\%$ ,  $w_B(2) = 70\%$ 。

$$W(\text{水层}) + W(\text{苯酚层}) = 3.0 \text{ kg}$$

$$W(\text{水层})w_B(1) + W(\text{苯酚层})w_B(2) = 1.0 \text{ kg}$$

$$W(\text{苯酚层}) = \left[ \frac{1.0 - 3.0w_B(1)}{w_B(2) - w_B(1)} \right] \text{ kg} = \left( \frac{1.0 - 3.0 \times 0.09}{0.70 - 0.09} \right) \text{ kg} = 1.20 \text{ kg}$$

$$W(\text{水层}) = 3.0 \text{ kg} - W(\text{苯酚层}) = 1.80 \text{ kg}$$

20. 已知活泼的轻金属Na(A)和K(B)的熔点分别为372.7 K和336.9 K, 两者可以形成一个不稳定化合物 $\text{Na}_2\text{K}(\text{s})$ , 该化合物在280 K时分解为纯金属Na(s)和含K的摩尔分数为 $x_B = 0.42$ 的熔化物。在258 K时Na(s)和K(s)有一个低共熔化合物, 这时含K的摩尔分数为 $x_B = 0.68$ 。试画出Na(s)和K(s)的二组分低共熔相图, 并分析各点、线和面的相态和自由度。

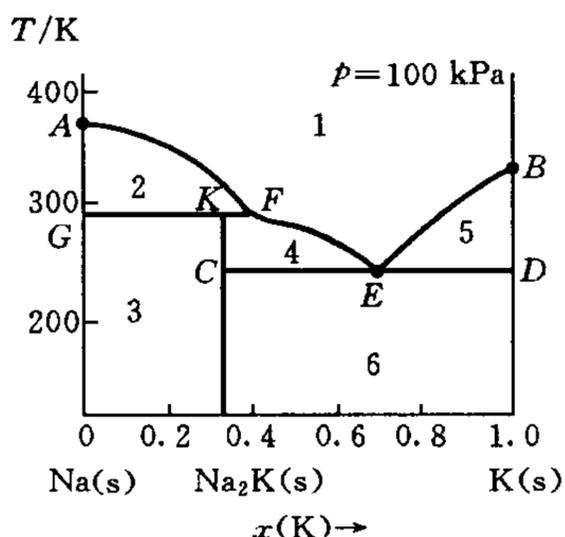


图 5-6

解 相图如图 5-6 所示。

各相区的相态为

- 1——液态,  $f^* = 2$
- 2——液态 + Na(s),  $f^* = 1$
- 3——Na(s) +  $\text{Na}_2\text{K}(\text{s})$ ,  $f^* = 1$
- 4——液态 +  $\text{Na}_2\text{K}(\text{s})$ ,  $f^* = 1$
- 5——液态 + K(s),  $f^* = 1$
- 6——K(s) +  $\text{Na}_2\text{K}(\text{s})$ ,  $f^* = 1$

GKF 线是 Na(s)、 $\text{Na}_2\text{K}(\text{s})$  和  $x_B = 0.42$  的熔化物三相平衡线,  $f^* = 0$ 。

CED 线是 K(s)、 $\text{Na}_2\text{K}(\text{s})$  和  $x_B = 0.68$  的熔化物三相平衡

线,  $f^* = 0$ 。

AF 线是 Na 的固液平衡曲线, 也是 Na 的凝固点降低曲线, 在线上固液两相平衡,  $f^* = 1$ 。

FE 线是  $\text{Na}_2\text{K}$  固液平衡曲线, 在线上固液两相平衡,  $f^* = 1$ 。

BE 线是 K 的固液平衡曲线, 也是 K 的凝固点降低曲线, 在线上固液两相平衡,  $f^* = 1$ 。

A 点是纯 Na(s) 的熔点,  $f^* = 0$ 。

B 点是纯 K(s) 的熔点,  $f^* = 0$ 。

K 点的温度是  $\text{Na}_2\text{K}(\text{s})$  的分解温度, 也是 Na(s)、 $\text{Na}_2\text{K}(\text{s})$  和  $x_B = 0.42$  的熔化物三相平衡点,  $f^* = 0$ 。

E 点是 K(s)、 $\text{Na}_2\text{K}(\text{s})$  和  $x_B = 0.68$  的熔化物三相平衡点,  $f^* = 0$ 。

21. 在大气压力下,  $\text{NaCl}(\text{s})$  与水组成的二组分系统在 252 K 时有一个低共熔点, 此时  $\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 、 $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s})$  和质量分数为 0.223 的 NaCl 水溶液三相共存。在 264 K 时, 不稳定化合物  $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s})$  分解为  $\text{NaCl}(\text{s})$  和质量分数为 0.27 的 NaCl 水溶液。已知  $\text{NaCl}(\text{s})$  在水中的溶解度受温度的影响不大, 当温度升高时, 溶解度略有增加。

(1) 试画出  $\text{NaCl}(\text{s})$  与水组成的二组分系统相图, 并分析各部分相态;

(2) 若有 1.0 kg 质量分数为 0.28 的 NaCl 溶液, 由 433 K 冷却到 263 K, 试计算能分离出纯的

NaCl(s)的质量。

解 (1) 不稳定化合物  $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  的组成为

$$w(\text{NaCl}) = \frac{58.5}{58.5 + 2 \times 18.02} = 0.619$$

在  $w(\text{NaCl}) = 0.619$  (C点) 处作垂线, 至温度为 264 K (E点), 过 E点作  $\text{NaCl(s)}$ 、 $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O(s)}$  和  $w(\text{NaCl}) = 0.27$  的 NaCl 水溶液的三相平衡线 GE, G点  $w(\text{NaCl}) = 0.27$ 。

D点 (252 K,  $w(\text{NaCl}) = 0.223$ ) 是  $\text{H}_2\text{O(s)}$ 、 $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O(s)}$  和  $w(\text{NaCl}) = 0.223$  的 NaCl 水溶液的三相点, 过 D点作三相平衡线。

将 D点与水的冰点 (273 K) 连接得水的凝固点降低曲线。D点、G点连接并延长得 NaCl 的溶解度曲线。绘制的相图如图 5-7(a) 所示, 各部分相态已在图中指明。

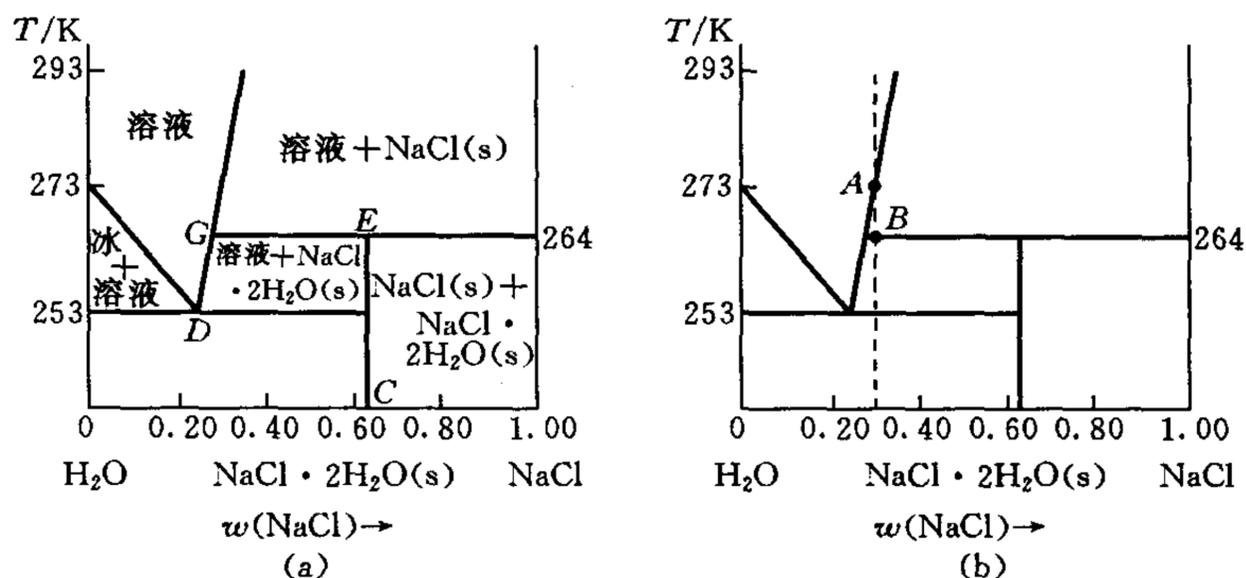


图 5-7

(2) 如图 5-7(b) 所示, 质量分数为 0.28 的 NaCl 溶液, 由 433 K 冷却到 A 点 (约 270 K) 时, 开始析出  $\text{NaCl(s)}$ , 到 B 点 (264 K) 时  $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  也开始析出, 所以要想得到纯的  $\text{NaCl(s)}$ , 则温度必须高于 264 K, 但在非常接近 B 点的三相线上, 析出  $\text{NaCl(s)}$  的量最多。设其质量为  $x$ , 三相平衡时, 液相组成的质量分数为 0.27, 根据杠杆规则

$$(1.00 - 0.28)x = (0.28 - 0.27) \times (1 \text{ kg} - x)$$

$$x = 0.01371 \text{ kg}$$

最多能析出 0.01371 kg 纯  $\text{NaCl(s)}$ 。

22. Zn(A) 和 Mg(B) 形成的二组分低共熔相图具有两个低共熔点, 一个含 Mg 的质量分数为 0.032, 温度为 641 K; 另一个含 Mg 的质量分数为 0.49, 温度为 620 K。在系统的熔液组成曲线上有一个最高点, 含 Mg 的质量分数为 0.157, 温度为 863 K。已知  $\text{Zn(s)}$  和  $\text{Mg(s)}$  的熔点分别为 692 K 和 924 K。(1) 试画出 Zn(A) 和 Mg(B) 形成的二组分低共熔相图, 并分析各区的相态和自由度; (2) 分别用相律说明, 含 Mg 的质量分数为 0.80 和 0.30 熔化物从 973 K 冷却到 573 K 过程中的相变和自由度变化; (3) 分别画出含 Mg 的质量分数为 0.80、0.49 和 0.30 熔化物, 从 973 K 冷却到 573 K 过程中的步冷曲线。

解 (1) 在熔液组成曲线上有一个最高点, 同时有两个低共熔点, 表明系统有稳定化合物生成, 其中 Mg 的质量分数为 0.157。

$$\frac{n(\text{Mg})}{n(\text{Zn})} = \frac{W(\text{Mg})/M(\text{Mg})}{W(\text{Zn})/M(\text{Zn})} = \frac{0.157/24.31}{0.843/65.41} = 0.50$$

稳定化合物的组成是  $\text{MgZn}_2$ 。

为了使相图比较清楚, 将质量分数换算为摩尔分数:

$w(\text{Mg})$	0	0.032	0.157	0.30	0.49	0.80	1.00
$x(\text{Mg})$	0	0.113	0.334	0.54	0.72	0.88	1.00

Zn 和 Mg 的  $T-x$  图如图 5-8 所示。

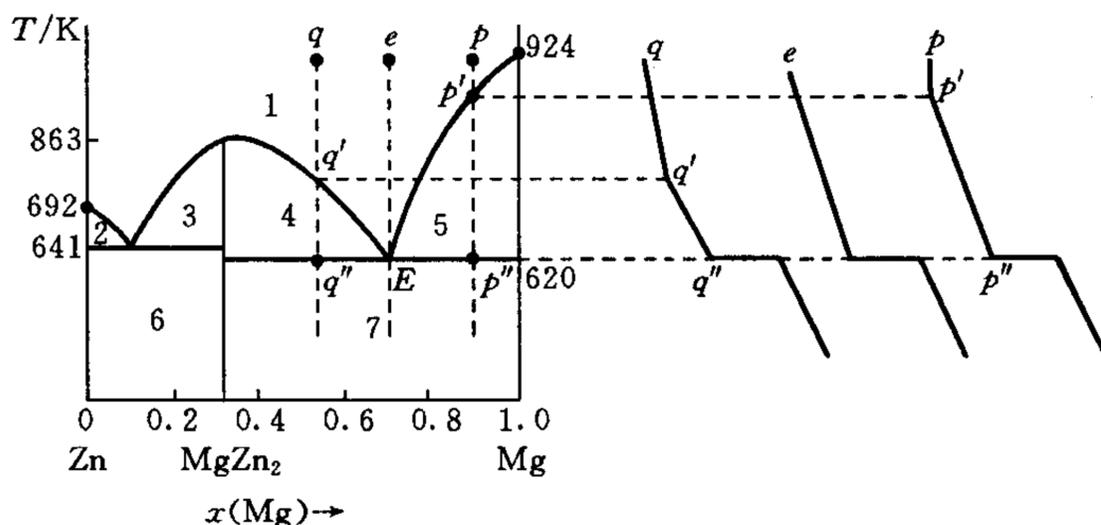
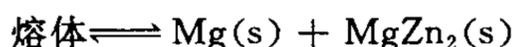


图 5-8

各相区的相态为

- 1——液态,  $f^* = 2$
- 2——液态 + Zn(s),  $f^* = 1$
- 3——液态 + MgZn<sub>2</sub>(s),  $f^* = 1$
- 4——液态 + MgZn<sub>2</sub>(s),  $f^* = 1$
- 5——液态 + Mg(s),  $f^* = 1$
- 6——Zn(s) + MgZn<sub>2</sub>(s),  $f^* = 1$
- 7——Mg(s) + MgZn<sub>2</sub>(s),  $f^* = 1$

(2) 含 Mg 的质量分数为 0.80 混合物  $x(\text{Mg}) = 0.88$  ( $p$  点), 从 973 K 冷却到  $p'$  时, 系统开始析出 Mg(s), 固液两相平衡,  $f^* = C - \Phi + 1 = 2 - 2 + 1 = 1$ , 继续降温, 液相组成沿  $p'E$  变化, 到达  $p''$  (620 K) 时, MgZn<sub>2</sub>(s) 也开始析出, 三相平衡,  $f^* = 2 - 3 + 1 = 0$ , 温度保持不变, 此时有下列反应:



直至熔体全部消失, 进入 Mg(s) 和 MgZn<sub>2</sub>(s) 的两相平衡区。

含 Mg 的质量分数为 0.30 混合物  $x(\text{Mg}) = 0.54$  ( $q$  点), 从 973 K 冷却到  $q'$  时, 系统开始析出 MgZn<sub>2</sub>(s), 固液两相平衡,  $f^* = 2 - 2 + 1 = 1$ , 继续降温, 液相组成沿  $q'E$  变化, 到达  $q''$  (620 K) 时, Mg(s) 也开始析出, 三相平衡,  $f^* = 2 - 3 + 1 = 0$ , 温度保持不变, 此时有下列反应:

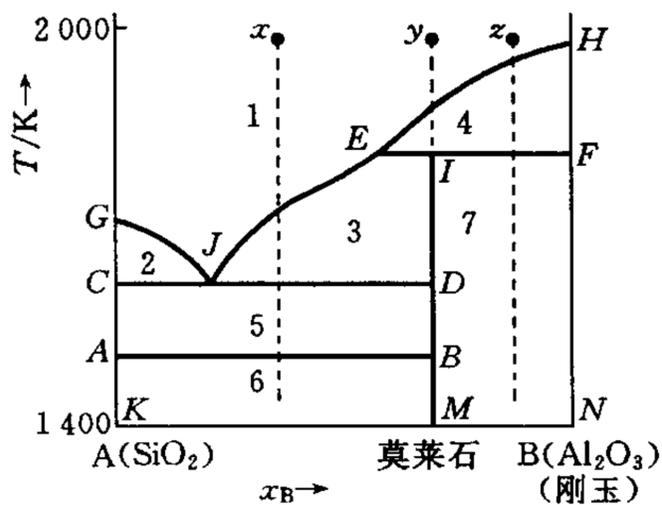
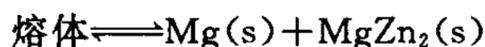


图 5-9

直至熔体全部消失, 进入 Mg(s) 和 MgZn<sub>2</sub>(s) 的两相平衡区。

(3) 含 Mg 的质量分数为 0.80 ( $p$  点)、0.49 ( $e$  点) 和 0.30 ( $q$  点) 熔化物的步冷曲线画于相图的右侧, 有相变发生时, 步冷曲线出现折点, 到达低共熔温度时出现平台。含 Mg 的质量分数为 0.49 的熔化物 ( $e$  点), 恰是低共熔混合物的组成, 所以只有平台出现。

23. SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 二组分系统在耐火材料工业上有重要意义, 所示的相图是 SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 二组分系统在高温区的相图 (见图 5-9)。莫莱石的组成为 2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 3SiO<sub>2</sub>, 在高温

下  $\text{SiO}_2$  有白硅石和磷石英两种变体,  $AB$  线是两种变体的转晶线, 在  $AB$  线之上是白硅石, 在  $AB$  线之下是磷石英。

- (1) 指出各相区分别由哪些相组成;
- (2) 图中三条水平线分别代表哪些相平衡共存?
- (3) 分别画出从  $x, y, z$  点将熔化物冷却的步冷曲线。

解 (1) 各相区的相态如下表所示

相区	相 态	相区	相 态
1	液态	5	白硅石(s)+莫莱石(s)
2	液态+白硅石(s)	6	磷石英(s)+莫莱石(s)
3	液态+莫莱石(s)	7	刚玉(s)+莫莱石(s)
4	液态+刚玉(s)		

(2)  $EF$  线: 熔液、莫莱石(s)、刚玉(s)三相平衡共存。

$CD$  线: 熔液、白硅石(s)、莫莱石(s)三相平衡共存。

$AB$  线: 白硅石(s)、磷石英(s)、莫莱石(s)三相平衡共存。

(3)  $x, y, z$  点冷却的步冷曲线如图 5-10 所示。

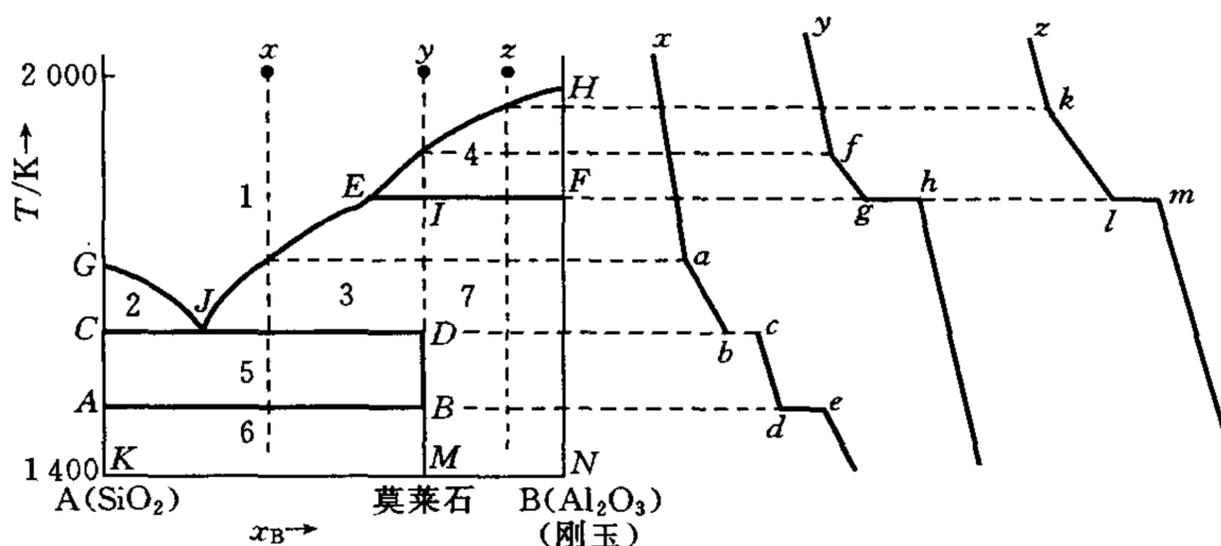
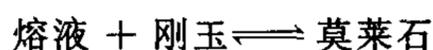


图 5-10

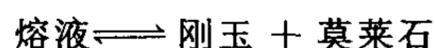
$x$  点冷却的步冷曲线: 组成为  $x$  的熔液降温到  $a$  点, 开始析出莫莱石; 继续降温到  $b$  点时, 白硅石开始析出, 熔液、白硅石、莫莱石三相共存, 自由度等于零, 温度保持不变; 到达  $c$  点时, 熔液消失, 白硅石、莫莱石两相共存, 温度继续下降; 到达  $d$  点时, 白硅石向磷石英转化, 白硅石、磷石英、莫莱石三相共存, 自由度等于零, 温度保持不变; 到达  $e$  点时, 白硅石全部转化为磷石英, 磷石英、莫莱石两相共存, 温度继续下降。

$y$  点冷却的步冷曲线: 组成为  $y$  的熔液降温到  $f$  点, 开始析出刚玉; 继续降温到  $g$  点, 莫莱石开始析出, 熔液、莫莱石、刚玉三相共存, 此时有下列反应:



达  $h$  点时, 熔液、刚玉消失, 只有莫莱石, 温度继续下降。

$z$  点冷却的步冷曲线: 组成为  $z$  的熔液降温到  $k$  点, 开始析出刚玉; 继续降温到  $l$  点, 莫莱石开始析出, 熔液、莫莱石、刚玉三相共存, 即



达  $m$  点时, 熔液消失, 进入刚玉、莫莱石两相区, 温度继续下降。

24. 分别指出下列三个二组分系统相图(图5-11)中,各区域的平衡共存的相数、相态和自由度。

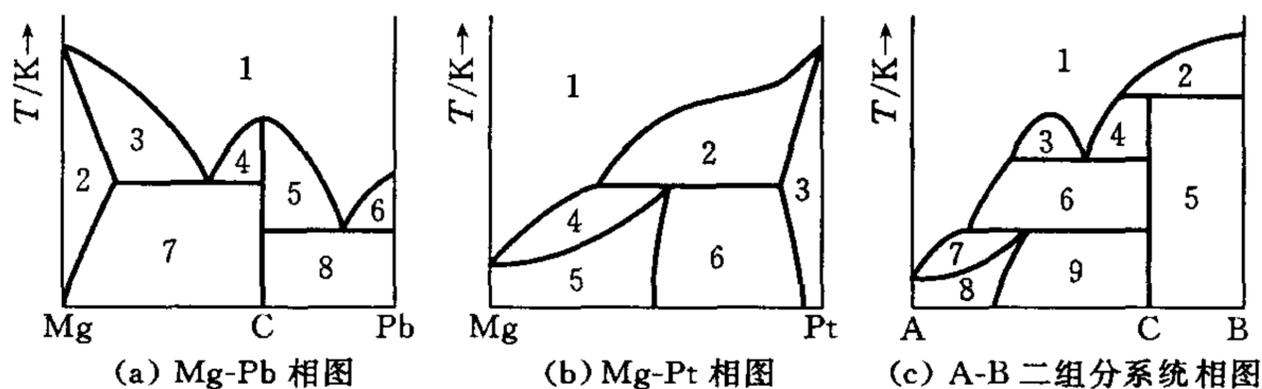


图 5-11

解 (a) Mg-Pb 相图

相区	相数	相 态	条件自由度
1	1	液态	2
2	1	固熔体	2
3	2	液态+固熔体	1
4	2	液态+Mg-Pb 化合物(s)	1
5	2	液态+Mg-Pb 化合物(s)	1
6	2	液态+Pb(s)	1
7	2	Mg+Mg-Pb 化合物(s)	1
8	2	Mg-Pb 化合物(s)+Pb(s)	1

(b) Mg-Pt 相图

相区	相数	相 态	条件自由度
1	1	液态	2
2	2	液态+固熔体 $\alpha$	1
3	1	固熔体 $\alpha$	2
4	2	液态+固熔体 $\beta$	1
5	1	固熔体 $\beta$	2
6	2	固熔体 $\alpha$ +固熔体 $\beta$	1

(c) A-B 二组分系统相图

相区	相数	相 态	条件自由度
1	1	液态	2
2	2	液态+B(s)	1
3	2	液态1+液态2	1
4	2	液态+C(s)	1
5	2	C(s)+B(s)	1
6	2	液态+C(s)	1
7	2	液态+固熔体	1
8	1	固熔体	2
9	2	固熔体+C(s)	1

25.  $\text{UF}_4(\text{s})$ 、 $\text{UF}_4(\text{l})$  的蒸气压与温度的关系分别由如下两个方程表示, 试计算  $\text{UF}_4(\text{s})$ 、 $\text{UF}_4(\text{l})$ 、 $\text{UF}_4(\text{g})$  三相共存时的温度和压力。

$$\ln \frac{p(\text{UF}_4, \text{s})}{\text{Pa}} = 41.67 - \frac{10\,017\text{ K}}{T}$$

$$\ln \frac{p(\text{UF}_4, \text{l})}{\text{Pa}} = 29.43 - \frac{5\,899.5\text{ K}}{T}$$

解 固、液、气三相共存时, 固态与液态蒸气压相等, 即

$$41.67 - \frac{10\,017\text{ K}}{T} = 29.43 - \frac{5\,899.5\text{ K}}{T}$$

三相点的温度为  $T = 336.4\text{ K}$

将三相点温度代入蒸气压关系式

$$\ln \frac{p(\text{UF}_4, \text{s})}{\text{Pa}} = 41.67 - \frac{10\,017}{336.4} = 11.893$$

三相点的压力为

$$p = 146.23\text{ kPa}$$

26. 某高原上的大气压力只有  $61.33\text{ kPa}$ , 如果将下列四种物质在该地区加热, 哪种物质将直接升华? 为什么?

物质	汞	苯	氯苯	氫
三相点温度 $T/\text{K}$	234.3	278.6	550.2	93.0
三相点压力 $p/\text{Pa}$	0.000 17	4 813	57 300	68 700

解 由图 5-12 的单组分相图可知, 固体只有在三相点压力以下加热时才会越过固气平衡线直接升华。四种物质中只有氫的三相点压力高于外压  $61.33\text{ kPa}$ , 因此在外压等于  $61.33\text{ kPa}$  时加热, 只有氫是处于三相点压力之下, 所以会直接升华。

27. 电解熔融的  $\text{LiCl}(\text{s})$  制备金属  $\text{Li}(\text{s})$  时。常常要加一定量的  $\text{KCl}(\text{s})$ , 这样可以节约能源。已知  $\text{LiCl}(\text{s})$  的熔点为  $878\text{ K}$ ,  $\text{KCl}(\text{s})$  的熔点为  $1\,048\text{ K}$ ,  $\text{LiCl}(\text{A})$  与  $\text{KCl}(\text{B})$  组成的二组分系统的低共熔点为  $629\text{ K}$ , 这时  $\text{KCl}(\text{B})$  的质量分数  $w_{\text{B}} = 0.50$ 。在  $723\text{ K}$  时  $\text{KCl}(\text{B})$  含量  $w_{\text{B}} = 0.43$  的熔化物冷却时, 首先析出  $\text{LiCl}(\text{s})$ , 而  $w_{\text{B}} = 0.63$  的熔化物冷却时首先析出  $\text{KCl}(\text{s})$ 。

(1) 画出  $\text{LiCl}(\text{A})$  与  $\text{KCl}(\text{B})$  的二组分系统的低共熔相图;

(2) 简述加一定量  $\text{KCl}(\text{s})$  的原因;

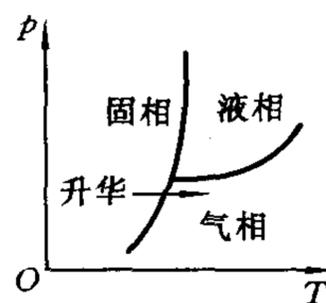


图 5-12

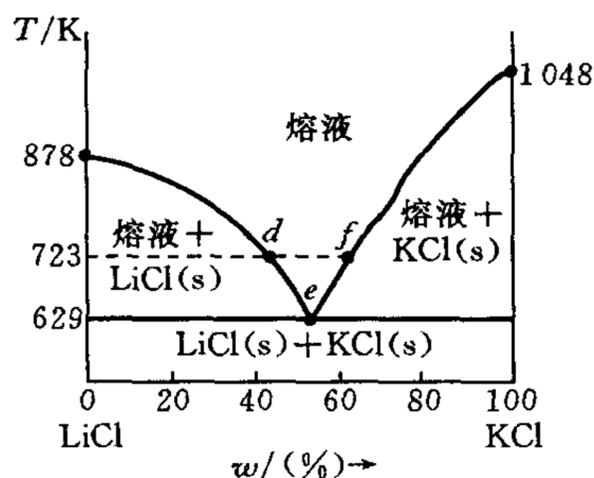


图 5-13

(3) 电解槽操作温度应高于哪个温度, 为什么?

(4)  $\text{KCl}(\text{s})$  加入的质量分数应控制在哪个范围内为好?

解 (1) 由题意,  $\text{LiCl}(\text{A})$  与  $\text{KCl}(\text{B})$  二组分系统的低共熔点 ( $e$  点) 为  $629\text{ K}$ ,  $w_{\text{B}} = 0.50$ , 过  $e$  点作三相平衡线。  $w_{\text{B}} = 0.43$  的熔化物冷却到  $723\text{ K}$  时 ( $d$  点), 析出  $\text{LiCl}(\text{s})$ , 表明  $d$  点在  $\text{LiCl}$  的凝固点下降曲线上。同样  $w_{\text{B}} = 0.63$  的熔化物冷却到  $723\text{ K}$  时 ( $f$  点) 析出  $\text{KCl}(\text{s})$ , 表明  $f$  点在  $\text{KCl}$  的凝固点下降曲线上。将  $\text{LiCl}$ 、 $\text{KCl}$  的熔点及  $d$ 、 $e$ 、 $f$  点连接起来就得到  $\text{LiCl}(\text{A})$ - $\text{KCl}(\text{B})$  的熔点-组成相图 (见图 5-13)。

(2) 用电解法制备金属  $\text{Li}(\text{s})$  时, 必须使  $\text{LiCl}(\text{s})$  保持熔融

状态,才能使 $\text{Li}^+$ 得到电子而被还原,加入 $\text{KCl}$ 后可使 $\text{LiCl(s)}$ 的熔点降低,当 $\text{KCl(B)}$ 的质量分数 $w_B=0.50$ 时,熔点最低,为 $629\text{ K}$ ,这样可以节约能源。

(3) 电解槽操作温度至少应高于 $629\text{ K}$ ,低于 $629\text{ K}$ 时低共熔混合物凝结,电解无法进行。

(4)  $\text{KCl(s)}$ 加入的质量分数应控制在 $w_B=0.50$ 或稍大于 $0.5$ ,此时混合物的熔点最低,并且温度在 $629\text{ K}$ 以上时,混合物中 $\text{LiCl}$ 都处于熔融状态。

28. 金属 $\text{Pb(s)}$ 和金属 $\text{Ag(s)}$ 的熔点分别为 $600\text{ K}$ 和 $1\ 233\text{ K}$ ,它们在 $578\text{ K}$ 时形成低共熔混合物。已知 $\text{Pb(s)}$ 熔化时的摩尔熔化热为 $4\ 858\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,设熔液是理想溶液。试计算低共熔混合物组成(用摩尔分数表示)。

解 对理想溶液,凝固点下降公式

$$\ln x_A = \frac{\Delta_{\text{fus}}H_m}{R} \left( \frac{1}{T_f^*} - \frac{1}{T_f} \right)$$

$$\ln x(\text{Pb}) = \frac{4\ 858}{8.314\ 5} \left( \frac{1}{600} - \frac{1}{578} \right) = -0.037\ 07$$

低共熔混合物组成

$$x(\text{Pb}) = 0.963\ 6$$

$$x(\text{Ag}) = 1 - x(\text{Pb}) = 0.036\ 4$$

29. 经实验测得:① 磷的三种状态 $\text{P(s, 红磷)}$ 、 $\text{P(l)}$ 和 $\text{P(g)}$ 达三相平衡时的温度和压力分别为 $863\text{ K}$ 和 $4.4\text{ MPa}$ ;② 磷的另外三种状态 $\text{P(s, 黑磷)}$ 、 $\text{P(s, 红磷)}$ 和 $\text{P(l)}$ 达三相平衡时的温度和压力分别为 $923\text{ K}$ 和 $10.0\text{ MPa}$ ;③ 已知 $\text{P(s, 黑磷)}$ 、 $\text{P(s, 红磷)}$ 和 $\text{P(l)}$ 的密度分别为 $2.7\times 10^3\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ 、 $2.34\times 10^3\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $1.81\times 10^3\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ;④  $\text{P(s, 黑磷)}$ 转化为 $\text{P(s, 红磷)}$ 是吸热反应。

(1) 根据以上数据,画出磷的相图示意图;

(2)  $\text{P(s, 黑磷)}$ 与 $\text{P(s, 红磷)}$ 的熔点随压力如何变化?

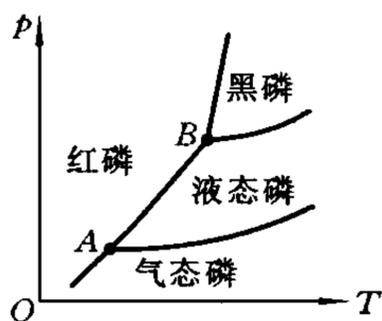


图 5-14

解 (1) 磷的相图示意图如图 5-14 所示。

A 点( $863\text{ K}$ ,  $4.4\text{ MPa}$ )是红磷(s)、 $\text{P(l)}$ 和 $\text{P(g)}$ 的三相点。

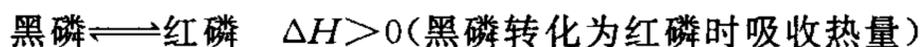


因为 $\rho(\text{红磷}) > \rho(\text{液态磷})$ ,所以 $\Delta V = V(\text{液态磷}) - V(\text{红磷}) > 0$ 。根据

Clapeyron 方程知 $\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_m}{T\Delta V_m} > 0$ ,即固态红磷的熔点曲线斜率大于零。同

样道理,根据 Clapeyron 方程也可知道固态红磷和液态磷的蒸气压曲线斜率也都大于零,所以在 A 点可以作出三条两相平衡曲线。

B 点( $923\text{ K}$ ,  $10.0\text{ MPa}$ )是液态磷、黑磷(s)和红磷(s)的三相点。



因为 $\rho(\text{黑磷}) > \rho(\text{红磷})$ ,所以 $\Delta V = V(\text{红磷}) - V(\text{黑磷}) > 0$ , $\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_m}{T\Delta V_m} > 0$ ,即黑磷、红磷转化曲线斜率大于零。同理,黑磷的熔点曲线斜率大于零。

(2) 黑磷和红磷的熔点均随压力增加而升高。

30. 根据 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-Li}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  三组分系统在 $298\text{ K}$ 时的相图(见图 5-15),

(1) 指出各区域存在的相和条件自由度;

(2) 若将组成相当于 $x$ 、 $y$ 、 $z$ 点所代表的系统,在 $298\text{ K}$ 时等温蒸发,最先析出哪种晶体?并写出复盐和水合盐的分子式。

解 对题给相图做标志,如图 5-16 所示。

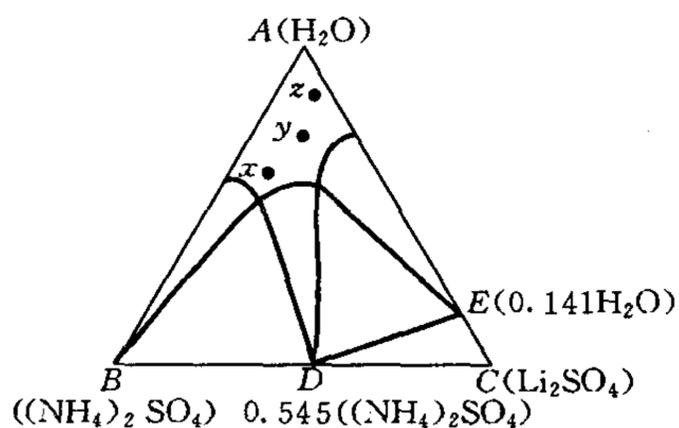


图 5-15

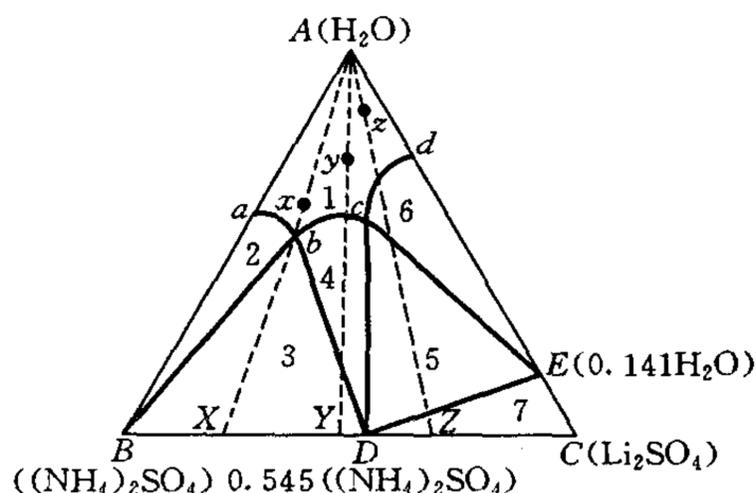


图 5-16

$E$  点水的质量分数为 0.141,  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  的质量分数为 0.859, 水的摩尔质量为  $18.02 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  的摩尔质量为  $109.9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\frac{0.141/18.02}{0.859/109.9} = 1$ ,  $E$  点是含水盐  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。  $D$  点  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  的质量分数为 0.545,  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  的质量分数为 0.455,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  的摩尔质量为  $132.1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\frac{0.545/132.1}{0.455/109.9} = 1$ ,  $D$  点是复盐  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Li}_2\text{SO}_4$ 。

各相区为

1——溶液, 单相区,  $f^* = 2$

2—— $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  的饱和溶液 +  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(\text{s})$ , 二相区,  $f^* = 1$

3——溶液(组成为  $b$ ) +  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(\text{s})$  +  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Li}_2\text{SO}_4(\text{s})$ , 三相区,  $f^* = 0$

4—— $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Li}_2\text{SO}_4$  的饱和溶液 +  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Li}_2\text{SO}_4(\text{s})$ , 二相区,  $f^* = 1$

5——溶液(组成为  $c$ ) +  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Li}_2\text{SO}_4(\text{s})$  +  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s})$ , 三相区,  $f^* = 0$

6—— $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  的饱和溶液 +  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s})$ , 二相区,  $f^* = 1$

7—— $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Li}_2\text{SO}_4(\text{s})$  +  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s})$  +  $\text{Li}_2\text{SO}_4(\text{s})$ , 三相共存区,  $f^* = 0$

组成为  $x$  的系统蒸发时, 系统点将沿  $AX$  线移动, 与  $ab$  线相交时, 析出  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(\text{s})$ 。组成为  $y$  的系统蒸发时, 系统点将沿  $AY$  线移动, 与  $bc$  线相交时, 析出复盐  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Li}_2\text{SO}_4(\text{s})$ 。组成为  $z$  的系统蒸发时, 系统点将沿  $AZ$  线移动, 与  $cd$  线相交时, 析出含水盐  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 。

31. 根据  $\text{KNO}_3$ - $\text{NaNO}_3$ - $\text{H}_2\text{O}$  的三组分系统在定温下的相图(见图 5-17), 回答如下问题:

(1) 指出各相区存在的相和条件自由度; (2) 有 10 kg  $\text{KNO}_3(\text{s})$  和  $\text{NaNO}_3(\text{s})$  的混合盐,  $\text{KNO}_3(\text{s})$  的质量分数为 0.70,  $\text{NaNO}_3(\text{s})$  的质量分数为 0.30, 对混合盐加水搅拌, 最后留下的是哪种盐的晶体? (3) 如果对混合盐加 10 kg 水, 所得的平衡系统由哪几相组成?

解(1) 相区  $Aedf$ : 不饱和溶液,  $\Phi = 1, f^* = 2$ 。

相区  $Bed$ :  $\text{KNO}_3(\text{s})$  和溶液两相平衡区,  $\Phi = 2, f^* = 1$ 。

相区  $Cdf$ :  $\text{NaNO}_3(\text{s})$  和溶液两相平衡区,  $\Phi = 2, f^* = 1$ 。

相区  $BCd$ :  $\text{KNO}_3(\text{s})$ 、 $\text{NaNO}_3(\text{s})$  和溶液三相平衡区,  $\Phi = 3, f^* = 0$ 。

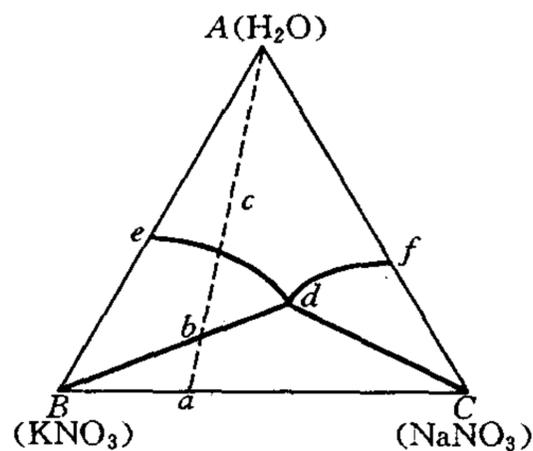


图 5-17

(2)  $a$  点表示混合盐的系统点, 加水物系点沿  $aA$  线向  $A$  方向移动, 超过  $b$  点时, 混合盐开始溶解, 溶液与  $\text{KNO}_3(\text{s})$  两相共存, 留下  $\text{KNO}_3(\text{s})$ 。

(3) 对混合盐加 10 kg 水, 系统中水的质量分数为 0.5, 大约在  $c$  点, 是不饱和溶液的单相区。

## 自 测 题

1.  $\text{FeCl}_3$  和  $\text{H}_2\text{O}$  能形成  $\text{FeCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $2\text{FeCl}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  和  $2\text{FeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  四种水合物, 该系统的独立组分数  $C$  和在恒压下最多可能平衡共存的相数  $\Phi$  是 ( )  
 A.  $C=2, \Phi=3$       B.  $C=2, \Phi=4$       C.  $C=3, \Phi=4$       D.  $C=3, \Phi=5$
2. 298 K 时, 蔗糖水溶液与纯水达到渗透平衡, 系统的独立组分数、相数、自由度数是 ( )  
 A.  $C=2, \Phi=2, f^*=1$       B.  $C=2, \Phi=2, f^*=2$   
 C.  $C=2, \Phi=1, f^*=2$       D.  $C=2, \Phi=1, f^*=3$
3. 组分 X 与 Y 可形成  $\text{X}_2\text{Y}(\text{s})$ 、 $\text{XY}(\text{s})$ 、 $\text{XY}_2(\text{s})$  和  $\text{XY}_3(\text{s})$  四种稳定化合物, 如果这些化合物都有相合熔点, 则 X-Y 系统的低共熔点最多有几个 ( )  
 A. 3 个      B. 4 个      C. 5 个      D. 6 个
4. 组分 X 与 Y 可按一定比例形成低恒沸混合物, 已知纯组分 Y 的沸点高于纯组分 X, 若将任意比例的 X+Y 在精馏塔中蒸馏, 则塔顶馏出物是 ( )  
 A. 纯 X      B. 纯 Y  
 C. 低恒沸混合物      D. 根据 X、Y 的比例不同而不同
5.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  可形成三种水合物:  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 。当  $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s})$  投入其水溶液, 三相平衡时, 若一相是  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  水溶液, 一相是  $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s})$ , 则第三相是 ( )  
 A. 冰      B.  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s})$   
 C.  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}(\text{s})$       D.  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}(\text{s})$
6. 水的三相点附近, 其汽化热和熔化热分别为  $44.82 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  和  $5.99 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。则在三相点附近冰的升华热约为 ( )  
 A.  $38.33 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$       B.  $50.81 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$   
 C.  $-38.33 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$       D.  $-50.81 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
7. 当用三角形坐标法来表示 X-Y-Z 三组分系统时, 系统点在通过 X 点的一条直线上变动时, 则此物系的特点是 ( )  
 A. Y 和 Z 的质量分数之比不变      B. X 的质量分数不变  
 C. Y 的质量分数不变      D. Z 的质量分数不变

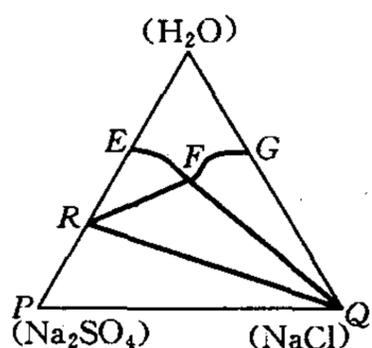


图 5-18

8.  $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{Na}_2\text{SO}_4$  三元系相图如图 5-18 所示,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  和  $\text{H}_2\text{O}$  能形成水合物  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (R 点), 在 RPQ 区中存在的是 ( )  
 A. 水合物 R 和溶液  
 B. 水合物 R、 $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{s})$  和  $\text{NaCl}(\text{s})$   
 C. 水合物 R、 $\text{NaCl}(\text{s})$  和组成为 F 的溶液  
 D.  $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{s})$ 、 $\text{NaCl}(\text{s})$  和水溶液
9. 已知 X 和 Y 可构成固熔体, 在 X 中, 若加入 Y 可使系统的熔点提高, 则 Y 在固熔体中的质量分数比 Y 在液相中的质量分数 ( )  
 A. 高      B. 低      C. 相等      D. 不能确定
10. 在 101.3 kPa 下, 用水蒸气蒸馏法提纯某不溶于水的有机物时, 系统的沸点 ( )  
 A. 低于 373.2 K      B. 高于 373.2 K

C. 取决于水与有机物的相对数量

D. 取决于有机物的相对分子质量大小

11. 已知液态碘在 389.7 K 的蒸气压为 13.333 kPa; 固态碘在 311.9 K 的蒸气压为 0.133 kPa。碘的摩尔汽化热和摩尔熔化热分别为  $45.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  和  $15.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。求碘的三相点温度、压力和熔化焓。

12. 标准压力下, A、B 两组分形成的凝聚系相图如图 5-19 所示。标明各相区相态、自由度数; 画出由  $m$  点冷却的步冷曲线并说明各转折点的含义。

13. 图 5-20 为  $\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_4\text{Cl}$  的温度-组成图。根据相图回答下列问题。

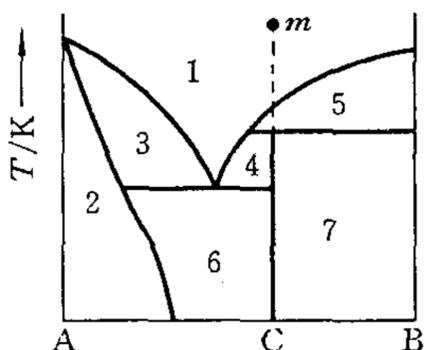


图 5-19

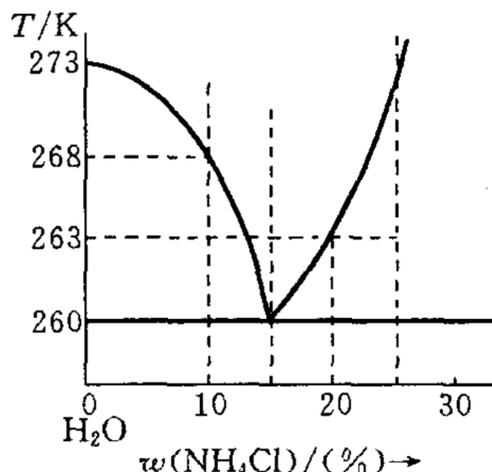


图 5-20

(1) 若一溶液冷却到 268 K 时开始析出冰, 750 g 该溶液中含有多少克  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ? 若冷却该溶液, 最多可得多少克纯冰?

(2) 将 15%  $\text{NH}_4\text{Cl}$  水溶液冷却到 268 K 可得多少冰?

(3) 把 100 g 25%  $\text{NH}_4\text{Cl}$  水溶液冷却到 263 K, 此时系统分几相? 各相的浓度和质量为多少?

(4) 100 g 25%  $\text{NH}_4\text{Cl}$  水溶液冷却, 最多可得到多少克  $\text{NH}_4\text{Cl}(s)$ ?

14. 已知 101.325 kPa 下固体 A、B 的熔点分别为  $500^\circ\text{C}$  和  $800^\circ\text{C}$ , 它们可生成固体化合物  $\text{AB}(s)$ ,  $\text{AB}(s)$  加热至  $400^\circ\text{C}$  时分解为  $\text{AB}_2(s)$  和  $x_B = 0.40$  的液相,  $\text{AB}_2(s)$  在  $600^\circ\text{C}$  分解为  $\text{B}(s)$  和  $x_B = 0.55$  的液相。该系统有一个低共熔点, 温度为  $300^\circ\text{C}$ , 对应的组成为  $x_B = 0.10$ 。(1) 请粗略绘出该系统的熔点-组成图, 并标示图中各区的相态及成分; (2) 将  $x_B = 0.20$  的液态 A、B 混合物 120 mol 冷却到接近  $300^\circ\text{C}$ , 然后再交替使用分离、加热的手段可获得纯 B(s), 最多可获得 B(s) 的物质的量是多少?

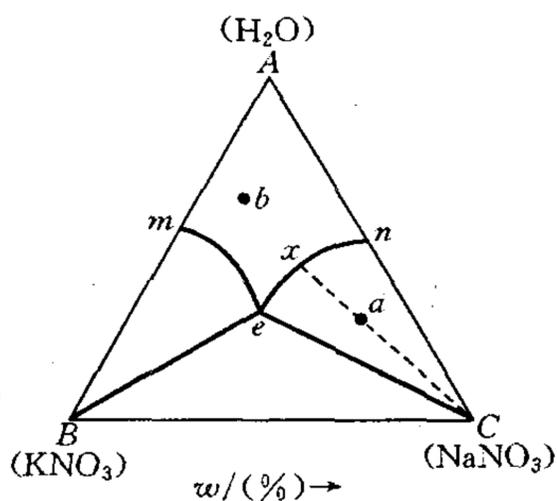


图 5-21

15. 已知  $\text{H}_2\text{O}-\text{KNO}_3-\text{NaNO}_3$  在 323 K 时的相图如图 5-21 所示。(1) 若  $a$  点代表某一原始的系统点, 试问  $x$  点代表什么? 这个

系统的固相是什么? 系统中两相的质量比如何? (2) 设一原始组成为  $b$  的溶液, 应如何蒸发才能得到最大产量的  $\text{KNO}_3$  晶体?

## 自测题参考答案

1. A. 生成一种水合物, 就有一个化学平衡, 且  $\text{FeCl}_3$  和  $\text{H}_2\text{O}$  间又没有浓度限制关系, 所以  $C = 2$ 。在定压下相律为  $f^* = C - \Phi + 1$ 。  $\Phi = C - f^* + 1 = 2 - 0 + 1 = 3$ 。

2. B. 由于蔗糖水溶液与纯水两相的压力不相等, 所以相律为  $f = C - \Phi + 3$ , 指定温度时的条件

自由度为  $f^* = C - \Phi + 2$ 。

3. C。画出相图草图即可看出。
4. C。精馏塔塔顶馏出物为低沸物，塔底为高沸物。
5. B。作出相图，可发现与  $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s})$  相邻的水合物是  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。
6. B。升华热 = 熔化热 + 汽化热。
7. A。
8. B。
9. A。Y 的熔点高。
10. A。

11. 设碘三相点温度为  $T$ ，压力为  $p$ ，并设碘的摩尔汽化热和摩尔熔化热不随温度改变。则碘的摩尔升华热

$$\Delta_{\text{sub}}H_m = (45.1 + 15.6) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 60.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

液气平衡时

$$\ln \frac{p}{p_1} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H_m}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T} \right)$$

$$\ln \frac{p}{13.333 \text{ kPa}} = \frac{45100}{8.3145} \left( \frac{1}{389.7} - \frac{1}{T} \right) \quad \text{①}$$

固气平衡时

$$\ln \frac{p}{p_1} = \frac{\Delta_{\text{sub}}H_m}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T} \right)$$

$$\ln \frac{p}{0.133 \text{ kPa}} = \frac{60700}{8.3145} \left( \frac{1}{311.9} - \frac{1}{T} \right) \quad \text{②}$$

由式①、式②两式可解得三相点温度和压力为

$$T = 384.5 \text{ K}, \quad p = 11.03 \text{ kPa}$$

三相点时的熔化熵

$$\Delta_{\text{fus}}S_m = \frac{\Delta_{\text{fus}}H_m}{T} = \frac{15600 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{384.5 \text{ K}} = 40.57 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

12. 各相区的相态及自由度如下：

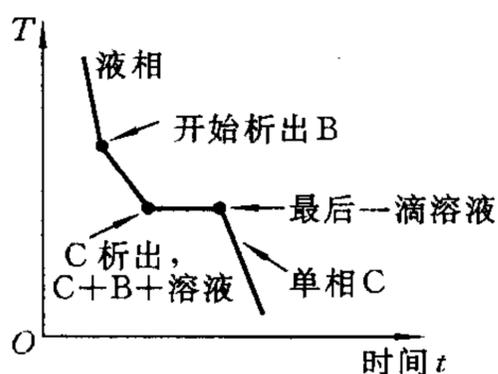


图 5-22

- 1——液相,  $f^* = 2$
- 2——A 和 C 形成的固熔体  $\alpha$ ,  $f^* = 2$
- 3——液相 + 固熔体  $\alpha$ , 两相平衡共存,  $f^* = 1$
- 4——液相 + C(s), 两相平衡共存,  $f^* = 1$
- 5——液相 + B(s), 两相平衡共存,  $f^* = 1$
- 6——固熔体  $\alpha$  + C(s), 两相平衡共存,  $f^* = 1$
- 7——C(s) + B(s), 两相平衡共存,  $f^* = 1$

由  $m$  点冷却的步冷曲线如图 5-22 所示。

13. (1) 由相图可知，欲使溶液冷却到 268 K 时开始析出冰，则该溶液含  $\text{NH}_4\text{Cl}$  为 10%。

750 g 溶液中含  $\text{NH}_4\text{Cl}$  为

$$750 \text{ g} \times 10\% = 75 \text{ g}$$

将此溶液冷却到接近 260 K 时析出冰最多，根据杠杆规则有

$$W_{\text{冰}} \times (10 - 0) = (750 \text{ g} - W_{\text{冰}}) \times (15 - 10)$$

$$W_{\text{冰}} = 250 \text{ g}$$

(2) 将 15%  $\text{NH}_4\text{Cl}$  水溶液冷却到 268 K 时，系统仍为液相，没有冰析出。

(3) 100 g 25% NH<sub>4</sub>Cl 水溶液冷却到 263 K, 系统分为液相(组成为含 NH<sub>4</sub>Cl 20%)和 NH<sub>4</sub>Cl(s) 两相。两相的量可根据杠杆规则计算, 即

$$W_{\text{液相}}(25 - 20) = (100 \text{ g} - W_{\text{液相}}) \times (100 - 25)$$

$$W_{\text{液相}} = 93.75 \text{ g}$$

$$W(\text{NH}_4\text{Cl}, \text{s}) = (100 - 93.75) \text{ g} = 6.25 \text{ g}$$

(4) 将 100 g 25% NH<sub>4</sub>Cl 水溶液冷却到接近 260 K 时析出 NH<sub>4</sub>Cl(s) 最多, 根据杠杆规则有

$$[100 \text{ g} - W(\text{NH}_4\text{Cl}, \text{s})] \times (25 - 15) = W(\text{NH}_4\text{Cl}, \text{s}) \times (100 - 25)$$

$$W(\text{NH}_4\text{Cl}, \text{s}) = 11.76 \text{ g}$$

14. (1) 熔点-组成图如图 5-23 所示。

(2) 设冷却到接近 300 °C 时析出 AB(s) 物质的量为  $n_1$ , 则

$$\frac{n_1}{120 \text{ mol} - n_1} = \frac{0.20 - 0.10}{0.50 - 0.20}$$

$$n_1 = 30 \text{ mol}$$

将分离出的 30 mol AB(s) 加热至刚刚超过 400 °C, 设所得 AB<sub>2</sub>(s) 物质的量为  $n_2$ , 则

$$\frac{n_2}{30 \text{ mol} - n_2} = \frac{0.50 - 0.40}{0.67 - 0.50}$$

解得  $n_2 = 11.11 \text{ mol}$

将分离出的 11.11 mol AB<sub>2</sub>(s) 加热至刚刚超过 600 °C, 设所得的 B(s) 物质的量为  $n_B$ , 则

$$\frac{n_B}{11.11 \text{ mol} - n_B} = \frac{0.67 - 0.55}{1.00 - 0.67}$$

解得  $n_B = 2.96 \text{ mol}$

故最多可得到纯 B 2.96 mol。

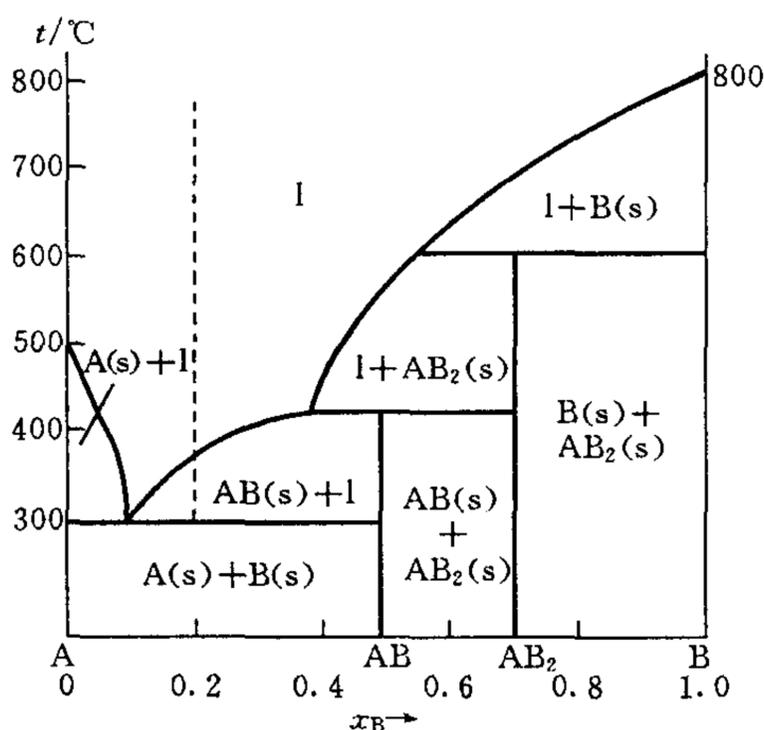


图 5-23

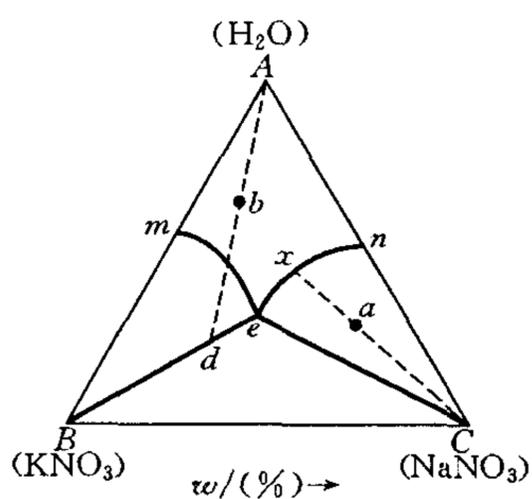


图 5-24

15. (1) 如图 5-24 所示, 系统点  $a$  处于 NaNO<sub>3</sub>(s) 与溶液的两相平衡区, 固相为 NaNO<sub>3</sub>(s),  $x$  点代表和此固相平衡共存的溶液的组成。系统中两相质量之比, 可按杠杆规则计算

$$W(\text{NaNO}_3, \text{s}) \times \overline{aC} = W(\text{溶液}) \times \overline{ax}$$

(2) 组成为  $b$  的溶液蒸发, 则系统点将沿  $Ab$  线向远离 H<sub>2</sub>O 的方向移动。当系统点到达  $me$  线上时, 开始析出 KNO<sub>3</sub>, 继续蒸发, 系统点将继续沿  $Ab$  的延长线向远离 H<sub>2</sub>O 的方向移动, 当到达  $Be$  线上的  $d$  点时, 析出 KNO<sub>3</sub> 的量最多。

# 第六章 化学平衡

## 基本公式

### 1. 化学反应进度定义

$$d\xi = dn_B/\nu_B$$

### 2. 平衡转化率

$$\alpha = \frac{\text{平衡时原料转化的量}}{\text{起始原料的量}}$$

### 3. 等温等压条件下化学反应的方向和平衡判据

$$\Delta_r G_m = \sum_B \nu_B \mu_B < 0, \quad \text{化学反应自发地自左向右进行;}$$

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

$$\Delta_r G_m = \sum_B \nu_B \mu_B > 0, \quad \text{化学反应自发地自右向左进行。}$$

### 4. 由标准摩尔生成 Gibbs 函数计算反应的标准摩尔 Gibbs 函数

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

### 5. 化学反应等温方程

气相反应

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

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

溶液反应

$$\Delta_r G_m = -RT \ln K_a^\ominus + RT \ln Q_a$$

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

### 6. 标准平衡常数

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

理想气体

$$K_p^\ominus = K_f^\ominus = \prod_B (p_B/p^\ominus)^{\nu_B}$$

非理想气体

$$K_f^\ominus = K_\gamma K_p^\ominus, \quad K_\gamma = \prod_B \gamma_B^{\nu_B}$$

液相反应

$$K_a^\ominus = \prod_B a_B^{\nu_B}$$

### 7. 理想气体的标准平衡常数与经验平衡常数关系

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

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

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

## 8. 平衡常数与温度的关系

$$\left(\frac{\partial \ln K_p^\ominus}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT^2}$$

若  $\Delta_r H_m^\ominus$  与温度无关, 则

$$\ln K_p^\ominus = -\frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT} + C$$

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

## 9. 平衡常数与压力的关系

对理想气体

$$\left(\frac{\partial \ln K_p^\ominus}{\partial p}\right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial \ln K_c}{\partial p}\right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial \ln K_x}{\partial p}\right)_T = -\frac{\Delta V_m}{RT}$$

对凝聚相

$$\left(\frac{\partial \ln K_a^\ominus}{\partial p}\right)_T = -\frac{\Delta V_m^*}{RT}$$

## 习题详解

1. 反应  $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$  的标准平衡常数与温度的关系为  $\lg K_p^\ominus = 2150 \text{ K}/T - 2.216$ , 当  $\text{CO}$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_2$ 、 $\text{CO}_2$  的起初组成的质量分数分别为 0.30、0.30、0.20 和 0.20, 总压为 101.3 kPa 时, 在什么温度以下(或以上)反应向生成产物的方向进行?

解 初始状态的压力商

$$\begin{aligned} Q &= \frac{[p(\text{H}_2)/p^\ominus][p(\text{CO}_2)/p^\ominus]}{[p(\text{CO})/p^\ominus][p(\text{H}_2\text{O})/p^\ominus]} = \frac{[p \cdot x(\text{H}_2)/p^\ominus][p \cdot x(\text{CO}_2)/p^\ominus]}{[p \cdot x(\text{CO})/p^\ominus][p \cdot x(\text{H}_2\text{O})/p^\ominus]} \\ &= \frac{x(\text{H}_2)x(\text{CO}_2)}{x(\text{CO})x(\text{H}_2\text{O})} = \frac{n(\text{H}_2)n(\text{CO}_2)}{n(\text{CO})n(\text{H}_2\text{O})} = \frac{(0.20/2.02) \times (0.20/44.01)}{(0.30/28.01) \times (0.30/18.02)} \\ &= 2.52 \end{aligned}$$

当  $Q < K_p^\ominus$  时,  $\Delta_r G_m = (-RT \ln K_p^\ominus + RT \ln Q) < 0$ , 反应向生成产物的方向进行。即  $\lg Q < \lg K_p^\ominus$  时反应正向进行。所以

$$\lg 2.52 < 2150 \text{ K}/T - 2.216$$

即

$$T < 821.4 \text{ K}$$

当温度低于 820.4 K 时, 反应向生成产物的方向进行。

2.  $\text{PCl}_5$  的分解反应为  $\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$ , 在 523 K、100 kPa 下达成平衡, 测得平衡混合物的密度  $\rho = 2.695 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。试计算: (1)  $\text{PCl}_5(\text{g})$  的解离度; (2) 该反应的  $K_p^\ominus$  和  $\Delta_r G_m^\ominus$ 。

解 (1) 设反应开始前  $\text{PCl}_5$  的物质的量为  $n_0$ , 平衡时解离度为  $\alpha$ , 则



反应前  $n_0$  0 0

平衡时  $n_0(1-\alpha)$   $n_0\alpha$   $n_0\alpha$

平衡时总的物质的量  $n_{\text{总}} = n_0(1+\alpha)$

假定各物质均为理想气体, 则

$$pV = n_{\text{总}} RT = n_0(1+\alpha)RT$$

所以

$$\alpha = \frac{pV}{n_0 RT} - 1$$

根据质量守恒定理, 反应前后物质的质量应相等, 即  $W_0(\text{PCl}_5) = W_{\text{平衡}} = \rho V$ 。因此

$$n_0 = \frac{W_0(\text{PCl}_5)}{M(\text{PCl}_5)} = \frac{W_{\text{平衡}}}{M(\text{PCl}_5)} = \frac{\rho V}{M(\text{PCl}_5)}$$

$$\text{解离度 } \alpha = \frac{\rho V M(\text{PCl}_5)}{\rho V R T} - 1 = \frac{\rho M(\text{PCl}_5)}{\rho R T} - 1 = \frac{100 \times 10^3 \times 208.2 \times 10^{-3}}{2.695 \times 8.3145 \times 523} - 1 = 0.78$$

$$(2) K_p^\ominus = \frac{[p(\text{PCl}_3)/p^\ominus][p(\text{Cl}_2)/p^\ominus]}{[p(\text{PCl}_5)/p^\ominus]} = \frac{\left(\frac{\alpha}{1+\alpha} \cdot \frac{p}{p^\ominus}\right)^2}{\frac{1-\alpha}{1+\alpha} \cdot \frac{p}{p^\ominus}} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} \cdot \frac{p}{p^\ominus}$$

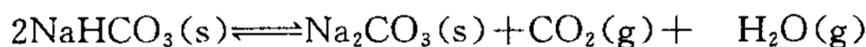
将  $\alpha=0.78$ 、 $p=10^5 \text{ Pa}$ 、 $p^\ominus=10^5 \text{ Pa}$  代入计算得

$$K_p^\ominus = 1.55$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K_p^\ominus = (-8.3145 \times 523 \times \ln 1.55) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = -1905.7 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

3. 373 K 时,  $2\text{NaHCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$  反应的  $K_p^\ominus = 0.231$ 。(1) 在  $10^{-2} \text{ m}^3$  的抽空容器中, 放入  $0.1 \text{ mol Na}_2\text{CO}_3(\text{s})$ , 并通入  $0.2 \text{ mol H}_2\text{O}(\text{g})$ , 最少需通入物质的量为多少的  $\text{CO}_2(\text{g})$ , 才能使  $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s})$  全部转变为  $\text{NaHCO}_3(\text{s})$ ? (2) 在 373 K、总压为  $101325 \text{ Pa}$  时, 要在  $\text{CO}_2(\text{g})$  及  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  的混合气体中干燥潮湿的  $\text{NaHCO}_3(\text{s})$ , 在混合气体中的  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  分压应为多少才不致使  $\text{NaHCO}_3(\text{s})$  分解?

解 (1) 设通入的  $\text{CO}_2(\text{g})$  的物质的量为  $x$ 。



反应前  $\quad\quad\quad 0.1 \text{ mol} \quad\quad\quad x \quad\quad\quad 0.2 \text{ mol}$

平衡时  $0.2 \text{ mol} \quad\quad\quad 0 \quad\quad\quad x - 0.1 \text{ mol} \quad\quad\quad 0.1 \text{ mol}$

$$\text{平衡时水的分压 } p(\text{H}_2\text{O}) = \frac{nRT}{V} = \left( \frac{0.1 \times 8.3145 \times 373}{10^{-2}} \right) \text{ Pa} = 31013.1 \text{ Pa}$$

$$K_p^\ominus = \frac{p(\text{CO}_2)}{p^\ominus} \cdot \frac{p(\text{H}_2\text{O})}{p^\ominus} = \frac{p(\text{CO}_2)}{10^5 \text{ Pa}} \times \frac{31013.1}{10^5} = 0.231$$

$$p(\text{CO}_2) = 74484.7 \text{ Pa}$$

$$p(\text{CO}_2) = \frac{(x - 0.1 \text{ mol})RT}{V} = \frac{(x/\text{mol} - 0.1) \times 8.3145 \times 373}{10^{-2}} \text{ Pa} = 74484.7 \text{ Pa}$$

$$x = 0.34 \text{ mol}$$

最少需通入  $0.34 \text{ mol}$  的  $\text{CO}_2(\text{g})$ , 才能使  $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s})$  全部转变为  $\text{NaHCO}_3(\text{s})$ 。

(2) 设平衡时水的分压为  $p$ ,  $\text{CO}_2$  的分压为  $(101325 \text{ Pa} - p)$ , 则

$$Q = \frac{p(\text{CO}_2)}{p^\ominus} \cdot \frac{p(\text{H}_2\text{O})}{p^\ominus} = \frac{(101325 \text{ Pa} - p)p}{(p^\ominus)^2}$$

当  $Q > K_p^\ominus$  时,  $\Delta_r G_m > 0$ , 反应不向生成产物的方向进行,  $\text{NaHCO}_3(\text{s})$  不分解, 即

$$\frac{(101325 \text{ Pa} - p)p}{(p^\ominus)^2} > 0.231$$

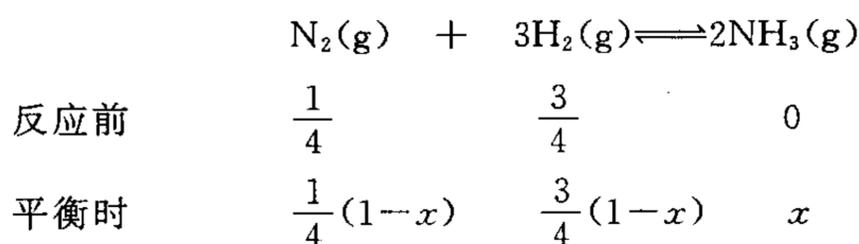
解出

$$66684 \text{ Pa} > p > 34641 \text{ Pa}$$

水的分压在  $34641 \sim 66684 \text{ Pa}$  之间  $\text{NaHCO}_3(\text{s})$  不分解。由于总压一定, 水的分压超过  $66684 \text{ Pa}$  时,  $\text{CO}_2$  的分压就减小, 以致  $Q < K_p^\ominus$ , 导致  $\text{NaHCO}_3(\text{s})$  分解。

4. 合成氨反应为  $3\text{H}_2(\text{g}) + \text{N}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$ , 所用反应物氢气和氮气的摩尔比为  $3:1$ , 在  $673 \text{ K}$ 、 $1000 \text{ kPa}$  压力下达成平衡, 平衡产物中氨的摩尔分数为  $0.0385$ 。试求: (1) 该反应在该条件下的标准平衡常数; (2) 在该温度下, 若要使氨的摩尔分数为  $0.05$ , 应控制总压为多少。

解 (1) 设平衡时氨的摩尔分数为  $x$ , 反应前与平衡时各物质的摩尔分数如下:



设平衡时系统总压为  $p$ , 则

$$K_p^\ominus = \frac{\left[\frac{p(\text{NH}_3)}{p^\ominus}\right]^2}{\frac{p(\text{N}_2)}{p^\ominus} \left[\frac{p(\text{H}_2)}{p^\ominus}\right]^3} = \frac{\left(x \frac{p}{p^\ominus}\right)^2}{\left[\frac{1}{4}(1-x) \frac{p}{p^\ominus}\right] \left[\frac{3}{4}(1-x) \frac{p}{p^\ominus}\right]^3} = \frac{256x^2}{27(1-x)^4} \left(\frac{p}{p^\ominus}\right)^{-2}$$

将  $x=0.0385$ 、 $p=1000 \text{ kPa}$ 、 $p^\ominus=10^5 \text{ Pa}$  代入上式, 计算得

$$K_p^\ominus = 1.64 \times 10^{-4}$$

(2) 将氨的摩尔分数  $x=0.05$  代入前面得到的  $K_p^\ominus$  表达式中, 得

$$1.64 \times 10^{-4} = \frac{256 \times 0.05^2}{27 \times (1-0.05)^4} \left(\frac{p}{p^\ominus}\right)^{-2}$$

解得总压

$$p = 1332.1 \text{ kPa}$$

5. 反应  $\text{C}(\text{s}) + 2\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_4(\text{g})$  的  $\Delta_r G_m^\ominus(1000 \text{ K}) = 19.29 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。若参加反应气体的摩尔分数分别为  $x(\text{CH}_4) = 0.10$ ,  $x(\text{H}_2) = 0.80$ ,  $x(\text{N}_2) = 0.10$ , 试问在  $1000 \text{ K}$  和  $100 \text{ kPa}$  压力下, 能否有  $\text{CH}_4(\text{g})$  生成?

解 压力不高, 气体可视为理想气体。

$\text{CH}_4$  的分压  $p(\text{CH}_4) = px(\text{CH}_4) = 100 \text{ kPa} \times 0.1 = 10 \text{ kPa}$

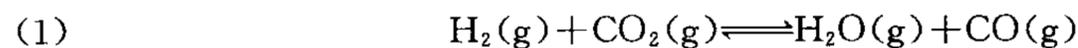
$\text{H}_2$  的分压  $p(\text{H}_2) = px(\text{H}_2) = 100 \text{ kPa} \times 0.8 = 80 \text{ kPa}$

$$Q_p = \frac{p(\text{CH}_4)/p^\ominus}{[p(\text{H}_2)/p^\ominus]^2} = \frac{10/100}{(80/100)^2} = 0.156$$

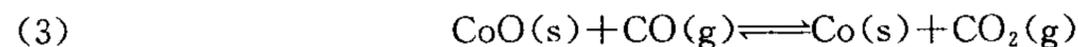
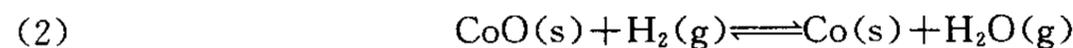
$$\begin{aligned} \Delta_r G_m &= \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln Q_p = (19290 + 8.3145 \times 1000 \times \ln 0.156) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 3842.5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} > 0 \end{aligned}$$

在题给条件下, 反应的  $\Delta_r G_m > 0$ , 故反应不能自发地进行, 无甲烷生成。

6. 在  $723 \text{ K}$  时, 将  $0.10 \text{ mol H}_2(\text{g})$  和  $0.20 \text{ mol CO}_2(\text{g})$  通入抽空的瓶中, 发生如下反应:



平衡后瓶中的总压为  $50.66 \text{ kPa}$ , 经分析知其中水蒸气的摩尔分数为  $0.10$ 。今在容器中加入过量的氧化钴  $\text{CoO}(\text{s})$  和金属  $\text{Co}(\text{s})$ , 在容器中又增加了如下两个平衡:



经分析知容器中的水蒸气的摩尔分数为  $0.30$ 。试分别计算这三个反应用摩尔分数表示的平衡常数。

解 设平衡时水蒸气的物质的量为  $n$ , 则



平衡时  $0.1 \text{ mol} - n \quad 0.2 \text{ mol} - n \quad n \quad n \quad n_{\text{总}} = 0.3 \text{ mol}$

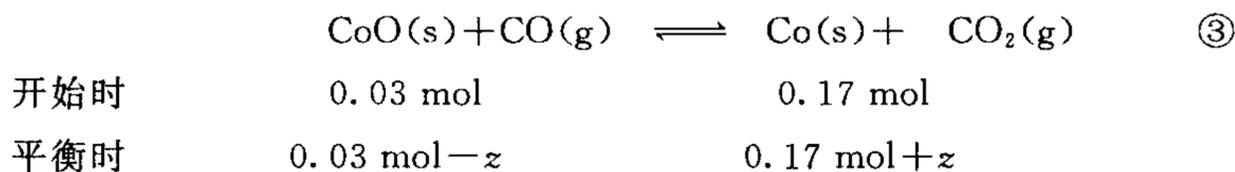
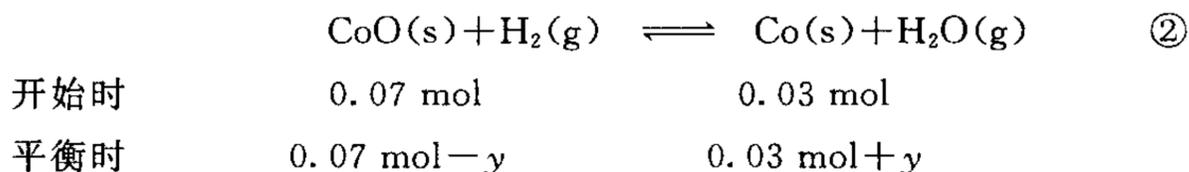
水蒸气的摩尔分数为  $0.10$ , 即

$$\frac{n}{0.3 \text{ mol}} = 0.1, \quad n = 0.03 \text{ mol}$$

$$K_{x,1} = \frac{x(\text{H}_2\text{O})x(\text{CO})}{x(\text{H}_2)x(\text{CO}_2)} = \frac{n(\text{H}_2\text{O})n(\text{CO})}{n(\text{H}_2)n(\text{CO}_2)} = \frac{0.03 \times 0.03}{(0.1 - 0.03) \times (0.2 - 0.03)}$$

$$= 7.56 \times 10^{-2}$$

加入氧化钴后水蒸气和二氧化碳的物质的量分别增加了  $y, z$ , 则



气态物质总物质的量

$$n_{\text{总}} = (0.07 \text{ mol} - y) + (0.03 \text{ mol} + y) + (0.03 \text{ mol} - z) + (0.17 \text{ mol} + z)$$

$$= 0.3 \text{ mol}$$

水蒸气的摩尔分数为 0.30, 即

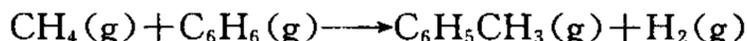
$$\frac{0.03 \text{ mol} + y}{0.3 \text{ mol}} = 0.3, \quad y = 0.06 \text{ mol}$$

$$K_{x,2} = \frac{x(\text{H}_2\text{O})}{x(\text{H}_2)} = \frac{n(\text{H}_2\text{O})}{n(\text{H}_2)} = \frac{0.03 + 0.06}{0.07 - 0.06} = 9$$

又 反应 ② - 反应 ① = 反应 ③

所以 
$$K_{x,3} = \frac{K_{x,2}}{K_{x,1}} = \frac{9}{7.56 \times 10^{-2}} = 119.05$$

7. 有人尝试用甲烷和苯为原料来制备甲苯



通过不同的催化剂和选择不同的温度, 但都以失败而告终。而在石化工业上, 是利用该反应的逆反应, 使甲苯加氢来获得苯。试通过如下两种情况, 从理论上计算平衡转化率。

(1) 在 500 K 和 100 kPa 的条件下, 使用适当的催化剂, 若原料甲烷和苯的摩尔比为 1 : 1, 用热力学数据估算一下, 可能获得的甲苯所占的摩尔分数;

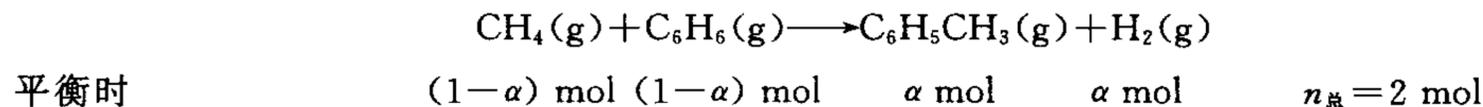
(2) 若反应条件同上, 使甲苯和氢气的摩尔比为 1 : 1, 请计算甲苯的平衡转化率。

已知 500 K 时这些物质的标准生成 Gibbs 自由能分别为  $\Delta_f G_m^\ominus(\text{CH}_4, \text{g}) = -33.08 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta_f G_m^\ominus(\text{C}_6\text{H}_6, \text{g}) = 162.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta_f G_m^\ominus(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3, \text{g}) = 172.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta_f G_m^\ominus(\text{H}_2, \text{g}) = 0$ 。

解 (1) 
$$K_p^\ominus = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{RT}\right) = \exp\left\{-\frac{[172.4 + 0 - (-33.08 + 162.0)] \times 10^3}{8.3145 \times 500}\right\}$$

$$= 2.87 \times 10^{-5}$$

设甲烷和苯的起始量分别为 1 mol, 甲苯的转化率为  $\alpha$ , 平衡时各物质的量为



$$K_p^\ominus = \frac{\left(\frac{\alpha}{2} \cdot \frac{p}{p^\ominus}\right)^2}{\left(\frac{1-\alpha}{2} \cdot \frac{p}{p^\ominus}\right)^2} = \left(\frac{\alpha}{1-\alpha}\right)^2 = 2.87 \times 10^{-5}$$

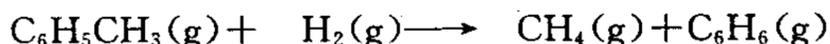
甲苯的最大转化率为

$$\alpha = 5.33 \times 10^{-3}$$

甲苯在系统中的摩尔分数为

$$x(\text{甲苯}) = \frac{5.33 \times 10^{-3} \text{ mol}}{2 \text{ mol}} = 0.27\%$$

(2) 设甲苯和氢的起始量分别为 1 mol, 甲苯的转化率为  $x$ , 平衡时各物质的量为



平衡时  $(1-x)\text{mol}$   $(1-x)\text{mol}$   $x\text{mol}$   $x\text{mol}$   $n_{\text{总}} = 2 \text{ mol}$

此反应是(1)的逆反应, 平衡常数

$$(K_p^\ominus)' = (K_p^\ominus)^{-1} = (2.87 \times 10^{-5})^{-1} = 3.49 \times 10^4$$

$$(K_p^\ominus)' = \frac{\left(\frac{x}{2} \cdot \frac{p}{p^\ominus}\right)^2}{\left(\frac{1-x}{2} \cdot \frac{p}{p^\ominus}\right)^2} = \left(\frac{x}{1-x}\right)^2 = 3.49 \times 10^4$$

由上式解出甲苯的平衡转化率  $x = 0.995 = 99.5\%$

8. 在 298 K 时,  $\text{NH}_4\text{HS}(\text{s})$  在一真空瓶中的分解反应为



(1) 达平衡后, 测得总压为 66.66 kPa, 计算标准平衡常数  $K_p^\ominus$ , 设气体为理想气体;

(2) 若瓶中已有  $\text{NH}_3(\text{g})$ , 其压力为 40.00 kPa, 计算这时瓶中的总压。

解 (1)  $\text{NH}_3$  与  $\text{H}_2\text{S}$  计量系数为 1:1, 所以

$$p(\text{H}_2\text{S}) = p(\text{NH}_3) = 33.33 \text{ kPa}$$

$$K_p^\ominus = \frac{p(\text{NH}_3)}{p^\ominus} \cdot \frac{p(\text{H}_2\text{S})}{p^\ominus} = \left(\frac{33.33}{100}\right)^2 = 0.111$$

(2) 瓶中盛有压力为 40.00 kPa 的  $\text{NH}_3(\text{g})$ , 平衡时  $p(\text{NH}_3) = p(\text{H}_2\text{S}) + 40.00 \text{ kPa}$ , 则

$$\frac{p(\text{NH}_3)}{p^\ominus} \cdot \frac{p(\text{H}_2\text{S})}{p^\ominus} = \frac{p(\text{H}_2\text{S}) + 40.00 \text{ kPa}}{100 \text{ kPa}} \cdot \frac{p(\text{H}_2\text{S})}{100 \text{ kPa}} = 0.111$$

$$p(\text{H}_2\text{S}) = 18.86 \text{ kPa}$$

$$p = p(\text{NH}_3) + p(\text{H}_2\text{S}) = (18.86 + 40.00 + 18.86) \text{ kPa} = 77.72 \text{ kPa}$$

9. 在 870 K 和 100 kPa 下, 下列反应达到平衡



若将压力从 100 kPa 提高到 50 000 kPa, 问:

(1) 若各气体仍作为理想气体处理, 其标准平衡常数有无变化?

(2) 若各气体的逸度因子分别为  $\gamma(\text{CO}_2) = 1.09$ ,  $\gamma(\text{H}_2) = 1.10$ ,  $\gamma(\text{CO}) = 1.23$ ,  $\gamma(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) = 0.77$ , 则平衡应向何方移动?

解 (1) 标准平衡常数只是温度的函数, 温度一定时, 压力增加, 标准平衡常数保持不变。

$$(2) K_f^\ominus = K_r K_p^\ominus = K_r K_x^\ominus (p/p^\ominus)^{\sum \nu_B}$$

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

100 kPa 压力下, 各气体可视为理想气体, 则

$$K_r = 1, \quad K_x^\ominus = K_f^\ominus \left(\frac{p}{p^\ominus}\right)^{-\sum \nu_B}$$

压力提高到 50 000 kPa 后

$$K_r = \frac{\gamma(\text{CO}_2)\gamma(\text{H}_2)}{\gamma(\text{CO})\gamma(\text{H}_2\text{O})} = \frac{1.09 \times 1.10}{1.23 \times 0.77} = 1.266$$

$$K_x^\ominus = \frac{K_f^\ominus}{K_r} \left(\frac{p}{p^\ominus}\right)^{-\sum \nu_B} = \frac{K_f^\ominus}{1.266} \left(\frac{p}{p^\ominus}\right)^{-\sum \nu_B} = 0.79 K_f^\ominus \left(\frac{p}{p^\ominus}\right)^{-\sum \nu_B}$$

温度不变时,两种压力下的  $K_f^\ominus$  不变;题给反应的  $\sum \nu_B = 0$ ,压力变化时,  $(p/p^\ominus)^{-\sum \nu_B}$  值也不变。所以 50 000 kPa 时的  $K_x^\ominus$  是 100 kPa 时  $K_x^\ominus$  的 0.79 倍,即产物的摩尔分数减小,平衡向左移动了。

10. 298 K 时,已知甲醇蒸气的标准摩尔 Gibbs 生成自由能  $\Delta_f G_m^\ominus(\text{CH}_3\text{OH}, \text{g})$  为  $-161.92 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,试求甲醇液体的标准摩尔 Gibbs 生成自由能  $\Delta_f G_m^\ominus(\text{CH}_3\text{OH}, \text{l})$ 。已知该温度下甲醇液体的饱和蒸气压为 16.343 kPa。假定气体为理想气体。

解 甲醇的气液平衡  $\text{CH}_3\text{OH}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$

$$K_p^\ominus = \frac{p(\text{CH}_3\text{OH}, \text{g})}{p^\ominus} = \frac{16.343}{100} = 0.163$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K_p^\ominus = (-8.3145 \times 298 \times \ln 0.163) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 4.495 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

因为

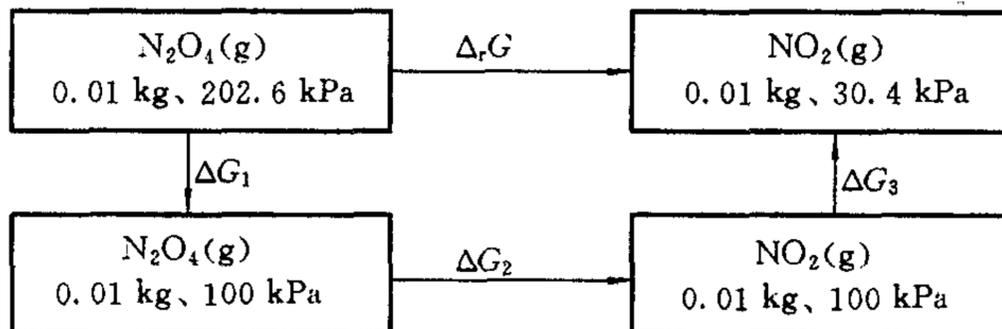
$$\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_f G_m^\ominus(\text{CH}_3\text{OH}, \text{g}) - \Delta_f G_m^\ominus(\text{CH}_3\text{OH}, \text{l})$$

所以

$$\begin{aligned} \Delta_f G_m^\ominus(\text{CH}_3\text{OH}, \text{l}) &= \Delta_f G_m^\ominus(\text{CH}_3\text{OH}, \text{g}) - \Delta_r G_m^\ominus \\ &= (-161.92 - 4.495) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -166.42 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

11. 298 K 时有 0.01 kg 的  $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ ,压力为 202.6 kPa,若把它全部分解为  $\text{NO}_2(\text{g})$ ,压力为 30.4 kPa,试求该过程的 Gibbs 自由能变化值  $\Delta_r G$ 。

解  $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$  转变成  $\text{NO}_2(\text{g})$  的过程可用下图表示:



$$n(\text{N}_2\text{O}_4) = \frac{10 \text{ g}}{92 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.1087 \text{ mol}$$

$$n(\text{NO}_2) = \frac{10 \text{ g}}{46 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.2174 \text{ mol}$$

$$\begin{aligned} \Delta G_1 &= n(\text{N}_2\text{O}_4) \cdot RT \ln \frac{p_1}{p^\ominus} = \left( 0.1087 \times 8.3145 \times 298 \times \ln \frac{100}{202.6} \right) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -190.2 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

由教材附录查得  $\Delta_f G_m^\ominus(\text{NO}_2, \text{g}) = 51.31 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta_f G_m^\ominus(\text{N}_2\text{O}_4, \text{g}) = 97.89 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 则

$$\begin{aligned} \Delta G_2 &= n(\text{NO}_2) \Delta_f G_m^\ominus(\text{NO}_2, \text{g}) - n(\text{N}_2\text{O}_4) \Delta_f G_m^\ominus(\text{N}_2\text{O}_4, \text{g}) \\ &= (0.2174 \times 51.31 - 0.1087 \times 97.89) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 0.5142 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta G_3 &= n(\text{NO}_2) \cdot RT \ln \frac{p_2}{p^\ominus} = \left( 0.2174 \times 8.3145 \times 298 \times \ln \frac{30.4}{100} \right) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -641.4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3 = -317.4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

12. 对某气相反应,证明:  $\left(\frac{\partial \ln K_c^\ominus}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta_r U_m^\ominus}{RT^2}$ 。

证 设气体为理想气体, 则  $p_B = \frac{n_B RT}{V} = c_B RT$

$$K_p^\ominus = \prod_B \left( \frac{p_B}{p^\ominus} \right)^{\nu_B} = \prod_B \left( \frac{c_B RT}{p^\ominus} \right)^{\nu_B} = \prod_B (c_B)^{\nu_B} \cdot \prod_B \left( \frac{RT}{p^\ominus} \right)^{\nu_B} = K_c^\ominus \left( \frac{RT}{p^\ominus} \right)^{\sum_B \nu_B}$$

对上式两边取对数并求导  $\left( \frac{\partial \ln K_p^\ominus}{\partial T} \right)_p = \left( \frac{\partial \ln K_c^\ominus}{\partial T} \right)_p + \left( \frac{\sum_B \nu_B}{T} \right)_p$

又因为  $\left( \frac{\partial \ln K_c^\ominus}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT^2}$

所以  $\left( \frac{\partial \ln K_c^\ominus}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT^2} - \frac{\sum_B \nu_B}{T} = \frac{\Delta_r H_m^\ominus - \sum_B \nu_B RT}{RT^2} = \frac{\Delta_r U_m^\ominus}{RT^2}$

13. 银可能受  $H_2S$  气体的腐蚀而发生下列反应



已知在 298 K 和 100 kPa 压力下,  $Ag_2S(s)$  和  $H_2S(g)$  的标准生成 Gibbs 自由能  $\Delta_f G_m^\ominus$  分别为  $-40.26 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  和  $-33.02 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。试问在 298 K 和 100 kPa 压力下,

- (1) 在  $H_2S(g)$  和  $H_2(g)$  的等体积的混合气体中, Ag 是否会被腐蚀生成  $Ag_2S(s)$ ?
- (2) 在  $H_2S(g)$  和  $H_2(g)$  的混合气体中,  $H_2S(g)$  的摩尔分数低于多少时便不至于使 Ag 被腐蚀?

解 (1) 等体积的  $H_2$  和  $H_2S$  组成的混合气体中  $p(H_2) = p(H_2S)$

$$\begin{aligned} \Delta_r G_m^\ominus &= \Delta_f G_m^\ominus(Ag_2S) - \Delta_f G_m^\ominus(H_2S) = (-40.26 + 33.02) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -7.24 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln Q_p = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln \frac{p(H_2)/p^\ominus}{p(H_2S)/p^\ominus} = -7.24 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} < 0$$

$\Delta_r G_m < 0$ , 反应自动进行, Ag 会被腐蚀而生成  $Ag_2S$ 。

(2) 欲使反应不能自发进行, Ag 不会被腐蚀, 则要求反应的  $\Delta_r G_m > 0$ , 即

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln Q_p = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln \frac{p(H_2)/p^\ominus}{p(H_2S)/p^\ominus} > 0$$

$$\ln \frac{p(H_2)/p^\ominus}{p(H_2S)/p^\ominus} > -\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{RT} = \frac{7240}{8.3145 \times 298} = 2.922$$

由上式解出

$$\frac{p(H_2)}{p(H_2S)} > 18.58$$

设  $H_2S$  在混合气体中摩尔分数为  $x$ , 则  $H_2$  为  $1-x$ , 上式可写为

$$\frac{(1-x)p_{\text{总}}}{xp_{\text{总}}} > 18.58$$

解出

$$x < 0.051$$

即  $H_2S$  的摩尔分数低于 5.1% 时, Ag 才不致被腐蚀。

14. 已知在 298 K 和 100 kPa 压力下, 反应  $CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2(g)$ , 将各气体视为理想气体, 试计算:

- (1) 298 K 下反应的  $\Delta_r G_m^\ominus$ ;
- (2) 596 K、500 kPa 下反应的  $\Delta_r H_m$ 、 $\Delta_r S_m$ ;
- (3) 596 K 下反应的  $\Delta_r G_m^\ominus$  及  $K_p^\ominus$ 。

需要的热力学数据如  $\Delta_f H_m^\ominus$ 、 $S_m^\ominus$ 、 $C_{p,m}$  请从附录的数据表中查阅。

解 由教材附录查得如下数据:

	CO <sub>2</sub> (g)	H <sub>2</sub> (g)	CO(g)	H <sub>2</sub> O(g)
$\Delta_f G_m^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-394.359	0	-137.168	-228.572
$\Delta_f H_m^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-393.509	0	-110.525	-241.818
$S_m^\ominus / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	213.74	130.684	197.674	188.825
$C_{p,m} / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	37.11	28.824	29.142	33.577

$$\begin{aligned} (1) \Delta_r G_m^\ominus &= \Delta_f G_m^\ominus(\text{CO}_2) + \Delta_f G_m^\ominus(\text{H}_2) - \Delta_f G_m^\ominus(\text{CO}) - \Delta_f G_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}) \\ &= [-394.359 + 0 - (-137.168) - (-228.572)] \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -28.619 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

(2) 理想气体的焓只是温度的函数,与压力无关,所以

$$\begin{aligned} \Delta_r H_m(298 \text{ K}, 500 \text{ kPa}) &= \Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}_2) + \Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2) - \Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}) - \Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}) \\ &= [-393.509 + 0 - (-110.525) - (-241.818)] \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -41.166 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

因温度变化不大,假定  $C_{p,m}$  不随温度而变化,则

$$\begin{aligned} \Delta C_{p,m} &= C_{p,m}(\text{CO}_2) + C_{p,m}(\text{H}_2) - C_{p,m}(\text{CO}) - C_{p,m}(\text{H}_2\text{O}) \\ &= (37.11 + 28.824 - 29.142 - 33.577) \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 3.215 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r H_m(596 \text{ K}, 500 \text{ kPa}) &= \Delta_r H_m(298 \text{ K}, 500 \text{ kPa}) + \int_{298 \text{ K}}^{596 \text{ K}} \Delta C_{p,m} dT \\ &= [-41.166 + 3.215 \times 10^{-3} \times (596 - 298)] \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -40.208 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r S_m^\ominus(298 \text{ K}) &= S_m^\ominus(\text{CO}_2) + S_m^\ominus(\text{H}_2) - S_m^\ominus(\text{CO}) - S_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}) \\ &= (213.74 + 130.684 - 197.674 - 188.825) \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= -42.075 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r S_m^\ominus(596 \text{ K}) &= \Delta_r S_m^\ominus(298 \text{ K}) + \int_{298 \text{ K}}^{596 \text{ K}} \frac{\Delta C_{p,m} dT}{T} = \Delta_r S_m^\ominus(298 \text{ K}) + \Delta C_{p,m} \ln \frac{596}{298} \\ &= \left( -42.075 + 3.215 \times \ln \frac{596}{298} \right) \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = -39.85 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

由 Maxwell 关系式  $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$  可知  $\left(\frac{\partial \Delta S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial \Delta V}{\partial T}\right)_p$ 。题示反应  $\Delta V = 0$ , 即  $\Delta S$  与压力无关, 所以

$$\Delta_r S_m(596 \text{ K}, 500 \text{ kPa}) = \Delta_r S_m^\ominus(596 \text{ K}) = -39.85 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\begin{aligned} (3) \Delta_r G_m(596 \text{ K}, 500 \text{ kPa}) &= \Delta_r H_m(596 \text{ K}, 500 \text{ kPa}) - T \Delta_r S_m(596 \text{ K}, 500 \text{ kPa}) \\ &= [-40.208 \times 10^3 - 596 \times (-39.85)] \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -16.46 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

在等温条件下,  $\Delta_r G_m(596 \text{ K}, 500 \text{ kPa}) = \Delta_r G_m(596 \text{ K}, 100 \text{ kPa}) + \int_{100 \text{ kPa}}^{500 \text{ kPa}} \Delta V_m dp$ , 因为  $\Delta V_m = 0$ , 所以  $\Delta_r G_m(596 \text{ K}, 500 \text{ kPa}) = \Delta_r G_m(596 \text{ K}, 100 \text{ kPa})$ , 即

$$\Delta_r G_m^\ominus(596 \text{ K}) = \Delta_r G_m(596 \text{ K}, 500 \text{ kPa}) = -16.46 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$K_p^\ominus(596 \text{ K}) = \exp\left[-\frac{\Delta_r G_m^\ominus(596 \text{ K})}{RT}\right] = \exp\left(-\frac{-16460}{8.3145 \times 596}\right) = 27.70$$

15. 已知反应  $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}(\text{g}) \rightleftharpoons (\text{CH}_3)_2\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$  的  $\Delta_r C_{p,m}^\ominus = 16.72 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。在 457 K 时的  $K_p^\ominus = 0.36$ , 在 298 K 时的  $\Delta_r H_m^\ominus = 61.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。(1) 写出  $\ln K_p^\ominus - T$  的函数关系式; (2) 计算 500 K 时的  $K_p^\ominus$  值。

$$\begin{aligned} \text{解 (1)} \quad \Delta_r H_m^\ominus(T) &= \Delta_r H_m^\ominus(298 \text{ K}) + \int_{298 \text{ K}}^T \Delta_r C_{p,m}^\ominus dT = \left(61500 + \int_{298 \text{ K}}^T 16.72 dT\right) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= (56517 + 16.72T/\text{K}) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\frac{d \ln K_p^\ominus}{dT} = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT^2} = \frac{56517 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{RT^2} + \frac{16.72 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}{RT}$$

$$\ln K_p^\ominus = -\frac{56517 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{RT} + \frac{16.72 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}{R} \ln\left(\frac{T}{\text{K}}\right) + H_0 = -\frac{6797}{T/\text{K}} + 2.01 \times \ln\left(\frac{T}{\text{K}}\right) + H_0$$

将  $T = 457 \text{ K}$ ,  $K_p^\ominus = 0.36$  代入上式, 得

$$\ln 0.36 = -\frac{6797}{457} + 2.01 \times \ln 457 + H_0$$

解出

$$H_0 = 1.541$$

$\ln K_p^\ominus$  与  $T$  的函数关系为

$$\ln K_p^\ominus = -\frac{6797}{T/\text{K}} + 2.01 \times \ln\left(\frac{T}{\text{K}}\right) + 1.541$$

$$(2) \ln K_p^\ominus(500 \text{ K}) = -\frac{6797}{500} + 2.01 \times \ln 500 + 1.541 = 0.4382$$

$$K_p^\ominus(500 \text{ K}) = 1.55$$

16. 已知下列氧化物的标准摩尔生成 Gibbs 自由能与温度的关系为

$$\Delta_f G_m^\ominus(\text{MnO}) = (-3849 \times 10^2 + 74.48T/\text{K}) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f G_m^\ominus(\text{CO}) = (-1163 \times 10^2 - 83.89T/\text{K}) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f G_m^\ominus(\text{CO}_2) = -3954 \times 10^2 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(1) 试用计算说明在 0.133 Pa 的真空条件下, 用炭粉还原固态 MnO 生成纯 Mn 及  $\text{CO}(\text{g})$  的最低还原温度是多少;

(2) 在(1)的条件下, 用计算说明还原反应能否按下列方程式进行。



解 (1) 炭粉还原固态 MnO 的反应方程式



若  $\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln Q < 0$ , 则反应可以进行。

$$\begin{aligned} \Delta_r G_m^\ominus &= \Delta_f G_m^\ominus(\text{Mn}) + \Delta_f G_m^\ominus(\text{CO}) - \Delta_f G_m^\ominus(\text{MnO}) - \Delta_f G_m^\ominus(\text{C}) \\ &= [0 + (-1163 \times 10^2 - 83.89T/\text{K}) - (-3849 \times 10^2 \\ &\quad + 74.48T/\text{K}) - 0] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= (2686 \times 10^2 - 158.37T/\text{K}) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$Q = p(\text{CO})/p^\ominus = 0.133/10^5 = 1.33 \times 10^{-6}$$

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln Q = (2686 \times 10^2 - 158.37T/\text{K}) + 8.3145T/\text{K} \times \ln(1.33 \times 10^{-6}) < 0$$

$$T > 991.63 \text{ K}$$

用炭粉还原 MnO 生成纯 Mn 及 CO(g) 的最低还原温度是 991.63 K。

(2) 在  $T=991.63\text{ K}$ ,  $p=0.133\text{ Pa}$  条件下, 反应



$$\begin{aligned} \Delta_r G_m^\ominus(991.63\text{ K}) &= 2\Delta_f G_m^\ominus(\text{Mn}) + \Delta_f G_m^\ominus(\text{CO}_2) - 2\Delta_f G_m^\ominus(\text{MnO}) - \Delta_f G_m^\ominus(\text{C}) \\ &= [0 + (-3954 \times 10^2) - 2 \times (-3849 \times 10^2 \\ &\quad + 74.48T/\text{K}) - 0] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= (3744 \times 10^2 - 148.96T/\text{K}) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= (3744 \times 10^2 - 148.96 \times 991.63) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 2.27 \times 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r G_m(991.63\text{ K}) &= \Delta_r G_m^\ominus(991.63\text{ K}) + RT \ln Q \\ &= [2.27 \times 10^5 + 8.3145 \times 991.63 \times \ln(1.33 \times 10^{-6})] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 1.15 \times 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} > 0 \end{aligned}$$

上述反应不能发生。

17. 从  $\text{NH}_3(\text{g})$  制备  $\text{HNO}_3$  的一种工业方法是将  $\text{NH}_3(\text{g})$  与空气的混合物通过高温下的金属 Pt 催化剂, 主要反应为  $4\text{NH}_3(\text{g}) + 5\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 4\text{NO}(\text{g}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 。计算 1073 K 时的标准平衡常数。设反应的  $\Delta_r H_m^\ominus$  不随温度而改变, 所需热力学数据从附录查阅。

解 由教材附录查得如下数据:

	$\text{NH}_3(\text{g})$	$\text{O}_2(\text{g})$	$\text{NO}(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$
$\Delta_f H_m^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-46.11	0	90.25	-241.818
$S_m^\ominus / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	192.45	205.138	210.761	188.825

假定  $\Delta_r H_m^\ominus$  不随温度而改变, 即意味着  $\Delta C_p = 0$ ,  $\Delta_r S_m^\ominus$  也不随温度而改变。

$$\begin{aligned} \Delta_r H_m^\ominus(298.15\text{ K}) &= [4 \times 90.25 + 6 \times (-241.818) - 4 \times (-46.11)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -905.468 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r S_m^\ominus(298.15\text{ K}) &= [4 \times 210.761 + 6 \times 188.825 - 4 \times 192.45 \\ &\quad - 5 \times 205.138] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 180.504 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r G_m^\ominus(1073\text{ K}) &= \Delta_r H_m^\ominus(298.15\text{ K}) - T\Delta_r S_m^\ominus(298.15\text{ K}) \\ &= (-905.468 \times 10^3 - 1073 \times 180.504) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -1099148.8 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\ln K_p^\ominus = -\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{RT} = -\frac{-1099148.8}{8.3145 \times 1073} = 123.20$$

$$K_p^\ominus = 3.21 \times 10^{53}$$

18. 用空气和甲醇蒸气通过银催化剂制备甲醛, 在反应过程中银逐渐失去光泽, 并且有些碎裂。试根据下列数据, 说明在 823 K 及气体的压力为 100 kPa 的反应条件下, 银催化剂是否有可能被氧化成氧化银。已知  $\text{Ag}_2\text{O}(\text{s})$  的  $\Delta_f G_m^\ominus = -11.20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta_f H_m^\ominus = -31.05 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。  $\text{O}_2(\text{g})$ 、 $\text{Ag}_2\text{O}(\text{s})$ 、 $\text{Ag}(\text{s})$  在 298~823 K 的温度区间内的平均定压摩尔热容分别为  $29.36 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 、

65.86 J · mol<sup>-1</sup> · K<sup>-1</sup>、25.35 J · mol<sup>-1</sup> · K<sup>-1</sup>。

解 生成氧化银的反应为  $2\text{Ag}(\text{s}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Ag}_2\text{O}(\text{s})$

$$\begin{aligned}\Delta C_{p,m} &= C_{p,m}(\text{Ag}_2\text{O}) - 2C_{p,m}(\text{Ag}) - \frac{1}{2}C_{p,m}(\text{O}_2) \\ &= (65.86 - 2 \times 25.35 - \frac{1}{2} \times 29.36) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 0.48 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}\end{aligned}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus(298 \text{ K}) = \Delta_f G_m^\ominus(\text{Ag}_2\text{O}) - 2\Delta_f G_m^\ominus(\text{Ag}) - \frac{1}{2}\Delta_f G_m^\ominus(\text{O}_2) = -11.20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H_m^\ominus(298 \text{ K}) = \Delta_f H_m^\ominus(\text{Ag}_2\text{O}) - 2\Delta_f H_m^\ominus(\text{Ag}) - \frac{1}{2}\Delta_f H_m^\ominus(\text{O}_2) = -31.05 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r H_m^\ominus(T) &= \Delta_r H_m^\ominus(298 \text{ K}) + \int_{298 \text{ K}}^T \Delta C_p dT = \left( -31\,050 + \int_{298 \text{ K}}^T 0.48 dT \right) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= (-31\,193 + 0.48T/\text{K}) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

根据 Gibbs-Helmholtz 方程,有

$$\begin{aligned}\left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\Delta_r G_m^\ominus}{T} \right) \right]_p &= -\frac{\Delta_r H_m^\ominus}{T^2} = \frac{31\,193 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{T^2} - \frac{0.48 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}{T} \\ \frac{\Delta_r G_m^\ominus(T_2)}{T_2} - \frac{\Delta_r G_m^\ominus(T_1)}{T_1} &= -31\,193 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) - 0.48 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times \ln \frac{T_2}{T_1} \\ \frac{\Delta_r G_m^\ominus(823 \text{ K})}{823 \text{ K}} &= \left[ -\frac{11\,200}{298} - 31\,193 \times \left( \frac{1}{823} - \frac{1}{298} \right) - 0.48 \times \ln \frac{823}{298} \right] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 28.70 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}\end{aligned}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus(823 \text{ K}) = (28.70 \times 823) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 23\,621 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m(823 \text{ K}) &= \Delta_r G_m^\ominus(823 \text{ K}) + RT \ln Q_p = \Delta_r G_m^\ominus(823 \text{ K}) + RT \ln \frac{1}{[p(\text{O}_2)/p^\ominus]^{1/2}} \\ &= 23\,621 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} + 8.314\,5 \times 823 \times \ln \left( \frac{1}{0.21} \right)^{1/2} = 28\,960 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} > 0\end{aligned}$$

由于  $\Delta_r G_m(823 \text{ K}) > 0$ , 所以 Ag 不会被空气中的氧氧化。

19. 已知  $\text{Br}_2(\text{g})$  的标准生成焓  $\Delta_f H_m^\ominus = 30.91 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 标准摩尔生成 Gibbs 自由能  $\Delta_f G_m^\ominus = 3.11 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。设  $\Delta_r H_m^\ominus$  不随温度而改变, 试计算:

- (1)  $\text{Br}_2(\text{l})$  在 298 K 时的饱和蒸气压;
- (2)  $\text{Br}_2(\text{l})$  在 323 K 时的饱和蒸气压;
- (3)  $\text{Br}_2(\text{l})$  在 100 kPa 时的沸点。

解 (1) 溴的气液平衡  $\text{Br}_2(\text{l}) \rightleftharpoons \text{Br}_2(\text{g})$

$$\Delta_r G_m^\ominus(298 \text{ K}) = \Delta_f G_m^\ominus(\text{Br}_2, \text{g}) - \Delta_f G_m^\ominus(\text{Br}_2, \text{l}) = 3.11 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 0 = 3.11 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus(298 \text{ K}) = -RT \ln K_p^\ominus(298 \text{ K}) = -RT \ln \frac{p(\text{Br}_2)}{p^\ominus}$$

$$K_p^\ominus(298 \text{ K}) = \exp \left[ -\frac{\Delta_r G_m^\ominus(298 \text{ K})}{RT} \right] = \exp \left( -\frac{3\,110}{8.314\,5 \times 298} \right) = 0.285$$

$$p(\text{Br}_2) = p^\ominus K_p^\ominus(298 \text{ K}) = 100 \text{ kPa} \times 0.285 = 28.50 \text{ kPa}$$

(2) 题设溴的气液平衡的反应热  $\Delta_r H_m^\ominus$  不随温度而变化, 则

$$\Delta_r H_m^\ominus(298 \text{ K}) = \Delta_f H_m^\ominus(\text{Br}_2, \text{g}) - \Delta_f H_m^\ominus(\text{Br}_2, \text{l}) = 30.91 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\ln \frac{K_p^\ominus(T_2)}{K_p^\ominus(T_1)} = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = \frac{30\,910}{8.314\,5} \times \left( \frac{1}{298} - \frac{1}{323} \right) = 0.966$$

$$\frac{K_p^\ominus(T_2)}{K_p^\ominus(T_1)} = 2.627$$

$$K_p^\ominus(323\text{ K}) = 2.627 \times K_p^\ominus(298\text{ K}) = 2.627 \times 0.285 = 0.749$$

$$p(\text{Br}_2) = p^\ominus K_p^\ominus(323\text{ K}) = 100\text{ kPa} \times 0.749 = 74.90\text{ kPa}$$

(3) 沸腾时

$$p(\text{Br}_2) = 100\text{ kPa}$$

$$K_p^\ominus(T) = \frac{p(\text{Br}_2)}{p^\ominus} = \frac{100}{100} = 1$$

$$\ln \frac{K_p^\ominus(T)}{K_p^\ominus(T_1)} = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T} \right)$$

$$\ln \frac{1}{0.285} = \frac{30\,910}{8.314\,5} \times \left( \frac{1}{298} - \frac{1}{T} \right)$$

沸点

$$T = 331.3\text{ K}$$

20. 在 448~688 K 的温度区间内,用分光光度计研究了下面的气相反应:  $\text{I}_2(\text{g}) + \text{环戊烯}(\text{g}) \longrightarrow 2\text{HI}(\text{g}) + \text{环戊二烯}(\text{g})$ 。得到标准平衡常数与温度的关系式为  $\ln K_p^\ominus = 17.39 - \frac{51\,034\text{ K}}{4.575T}$ ,试计算:(1) 在 573 K 时反应的  $\Delta_r G_m^\ominus$ 、 $\Delta_r H_m^\ominus$  和  $\Delta_r S_m^\ominus$ ; (2) 若开始时用等物质的量的  $\text{I}_2(\text{g})$  和环戊烯(g) 混合,温度为 573 K,起始总压为 100 kPa,达平衡后  $\text{I}_2(\text{g})$  的分压; (3) 起始总压为 1 000 kPa,达平衡后  $\text{I}_2(\text{g})$  的分压。

$$\begin{aligned} \text{解 (1)} \quad \Delta_r G_m^\ominus(T) &= -RT \ln K_p^\ominus = -8.314\,5T \times \left( 17.39 - \frac{51\,034\text{ K}}{4.575T} \right) \\ &= (92\,748.02 - 144.59T/\text{K}) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

因为

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

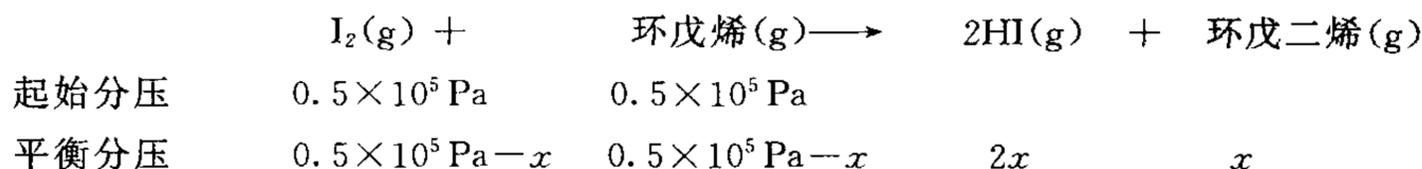
比较以上两式,得

$$\Delta_r H_m^\ominus(573\text{ K}) = 92\,748.02\text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_m^\ominus(573\text{ K}) = 144.59\text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus(573\text{ K}) = (92\,748.02 - 144.59 \times 573)\text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 9\,897.95\text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(2) 设平衡时环戊二烯的分压为  $x\text{ Pa}$ ,则



由  $K_p^\ominus$  与温度的关系可得

$$K_p^\ominus(573\text{ K}) = \exp\left( 17.39 - \frac{51\,034}{4.575 \times 573} \right) = 0.125$$

$$\text{又} \quad K_p^\ominus(573\text{ K}) = \frac{\frac{p(\text{环戊二烯})}{p^\ominus} \left[ \frac{p(\text{HI})}{p^\ominus} \right]^2}{\frac{p(\text{环戊烯})}{p^\ominus} \cdot \frac{p(\text{I}_2)}{p^\ominus}} = \frac{x(2x)^2}{(0.5 \times 10^5\text{ Pa} - x)^2 p^\ominus} = 0.125$$

由上式解出

$$x = 1.56 \times 10^4\text{ Pa}$$

$$p(\text{I}_2) = (0.5 \times 10^5 - 1.56 \times 10^4)\text{ Pa} = 3.44 \times 10^4\text{ Pa}$$

(3) 起始总压为 1 000 kPa 时

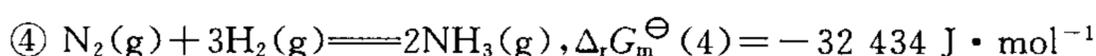
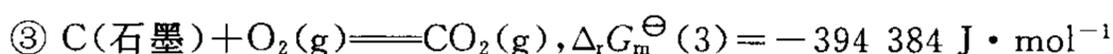
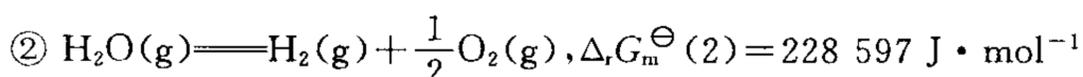
$$K_p^\ominus(573\text{ K}) = \frac{x(2x)^2}{(0.5 \times 10^6 \text{ Pa} - x)^2 p^\ominus} = 0.125$$

由上式解出

$$x = 8.18 \times 10^4 \text{ Pa}$$

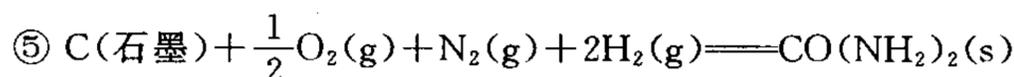
$$p(\text{I}_2) = (0.5 \times 10^6 - 8.18 \times 10^4) \text{ Pa} = 4.18 \times 10^5 \text{ Pa}$$

21. 已知在 298 K 时, 下列反应:



试求: (1) 尿素  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2(\text{s})$  的标准摩尔生成 Gibbs 自由能  $\Delta_r G_m^\ominus$ ; (2) 由稳定单质生成尿素反应的平衡常数与上列反应平衡常数的关系式; (3) 由单质生成尿素反应的平衡常数  $K_p^\ominus$ 。

解 (1) 尿素  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2(\text{s})$  的生成反应如下:



$$\text{反应}\textcircled{5} = \text{反应}\textcircled{4} + \text{反应}\textcircled{3} + \text{反应}\textcircled{2} + \text{反应}\textcircled{1}$$

所以

$$\begin{aligned} \Delta_r G_m^\ominus(\text{尿素}) &= \Delta_r G_m^\ominus(1) + \Delta_r G_m^\ominus(2) + \Delta_r G_m^\ominus(3) + \Delta_r G_m^\ominus(4) \\ &= (1908 + 228597 - 394384 - 32434) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = -196313 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

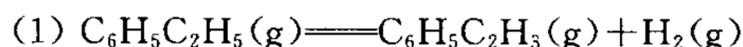
(2) 因为  $\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K_p^\ominus$ , 所以由稳定单质生成尿素反应的平衡常数  $K_p^\ominus$  与上述四个反应的平衡常数间的关系, 有

$$K_p^\ominus = K_p^\ominus(1) \cdot K_p^\ominus(2) \cdot K_p^\ominus(3) \cdot K_p^\ominus(4)$$

$$\textcircled{3} K_p^\ominus = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{RT}\right) = \exp\left[-\frac{\Delta_r G_m^\ominus(\text{尿素})}{RT}\right] = \exp\left(-\frac{-196313}{8.3145 \times 298}\right) = 2.57 \times 10^{34}$$

22. 在 800 K、100 kPa 时  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_3(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$  的  $K_p^\ominus = 0.05$ 。(1) 试计算平衡时乙苯的解离度  $\alpha$ ; (2) 若在原料中添加水蒸气, 使乙苯和水蒸气的摩尔比为 1:9, 总压仍为 100 kPa, 求此时乙苯的解离度  $\alpha$ 。

解



开始时 1 mol 0 0

平衡时  $(1-\alpha)$  mol  $\alpha$  mol  $\alpha$  mol  $n_{\text{总}} = (1+\alpha)$  mol

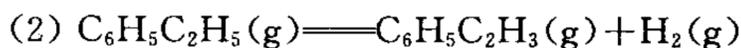
$$K_p^\ominus = \frac{[p(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_3)/p^\ominus][p(\text{H}_2)/p^\ominus]}{p(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5)/p^\ominus} = \frac{x(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_3)x(\text{H}_2)}{x(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5)} \cdot \frac{(p/p^\ominus)^2}{p/p^\ominus} = 0.05$$

将  $p = 100 \text{ kPa}$ ,  $x(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_3) = \frac{\alpha}{1+\alpha}$ ,  $x(\text{H}_2) = \frac{\alpha}{1+\alpha}$ ,  $x(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5) = \frac{1-\alpha}{1+\alpha}$  代入上式, 得

$$\frac{\left(\frac{\alpha}{1+\alpha}\right)^2}{\frac{1-\alpha}{1+\alpha}} = 0.05$$

由上式解得

$$\alpha = 0.218$$



开始时      1 mol                      0                      0

平衡时      (1- $\alpha$ ) mol               $\alpha$  mol               $\alpha$  mol

系统中还有未参与反应的水蒸气,所以

$$n_{\text{总}} = (1 + \alpha) \text{ mol} + 9 \text{ mol} = (10 + \alpha) \text{ mol}$$

平衡时各组分的摩尔分数

$$x(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_3) = \frac{\alpha}{10 + \alpha}, x(\text{H}_2) = \frac{\alpha}{10 + \alpha}, x(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5) = \frac{1 - \alpha}{10 + \alpha}$$

所以

$$\frac{\left(\frac{\alpha}{10 + \alpha}\right)^2}{\frac{1 - \alpha}{10 + \alpha}} = 0.05$$

由上式解得

$$\alpha = 0.508$$

总压一定时,惰性气体的存在与减小反应系统总压的效果是一样的,添加惰性气体,对  $\sum_B \nu_B > 0$  的反应,平衡向右移动,  $\sum_B \nu_B < 0$  的反应,平衡向左移动。本题为  $\sum_B \nu_B > 0$ ,所以添加水蒸气后,平衡向右移动,解离度增大。

23. 设在某一温度下,有一定量的  $\text{PCl}_5(\text{g})$  在 100 kPa 压力下的体积为 1 dm<sup>3</sup>,在该条件下  $\text{PCl}_5(\text{g})$  的解离度  $\alpha = 0.5$ 。用计算说明在下列几种情况下,  $\text{PCl}_5(\text{g})$  的解离度是增大还是减小。

- (1) 使气体的总压降低,直到体积增加到 2 dm<sup>3</sup>;
- (2) 通入  $\text{N}_2(\text{g})$ ,使体积增加到 2 dm<sup>3</sup>,而压力仍为 100 kPa;
- (3) 通入  $\text{N}_2(\text{g})$ ,使压力增加到 200 kPa,而体积仍维持为 1 dm<sup>3</sup>;
- (4) 通入  $\text{Cl}_2(\text{g})$ ,使压力增加到 200 kPa,而体积仍维持为 1 dm<sup>3</sup>。

解 设反应开始前  $\text{PCl}_5(\text{g})$  的量为 1 mol,平衡时  $\text{PCl}_5(\text{g})$  的解离度  $\alpha = 0.5$ ,则



反应前      1 mol              0              0

平衡时      (1- $\alpha$ ) mol       $\alpha$  mol       $\alpha$  mol       $n_{\text{总}} = (1 + \alpha) \text{ mol} = 1.5 \text{ mol}$

$$K_p^\ominus = \frac{\left(\frac{\alpha}{1 + \alpha} \frac{p}{p^\ominus}\right)^2}{\frac{1 - \alpha}{1 + \alpha} \frac{p}{p^\ominus}} = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha^2} \frac{p}{p^\ominus} = \frac{0.5^2}{1 - 0.5^2} \frac{100 \text{ kPa}}{p^\ominus} = \frac{1}{3}$$

(1) 设  $\text{PCl}_5(\text{g})$  的解离度为  $\alpha_1$ ,则



平衡时      (1- $\alpha_1$ ) mol       $\alpha_1$  mol       $\alpha_1$  mol       $n_{\text{总}} = (1 + \alpha_1) \text{ mol}$

因为温度保持不变,所以

$$\frac{p_0 V_0}{n_0} = \frac{p_1 V_1}{n_1}$$

$$\frac{100 \text{ kPa} \times 1 \text{ dm}^3}{1.5 \text{ mol}} = \frac{p_1 \times 2 \text{ dm}^3}{(1 + \alpha_1) \text{ mol}}$$

$$p_1 = \left(\frac{1 + \alpha_1}{3}\right) \times 100 \text{ kPa}$$

因为温度保持不变,平衡常数也不变,故将  $p_1$  代入平衡常数表达式,得

$$K_p^\ominus = \frac{\alpha_1^2}{1 - \alpha_1^2} \frac{p_1}{p^\ominus} = \frac{\alpha_1^2}{1 - \alpha_1^2} \frac{1 + \alpha_1}{3} \times \frac{100}{100} = \frac{1}{3}$$

由上式解出

$$\alpha_1 = 0.618$$

PCl<sub>5</sub>(g)的解离度增加。

(2) 设 PCl<sub>5</sub>(g)的解离度为  $\alpha_2$ , 则



平衡时  $(1-\alpha_2)$  mol  $\alpha_2$  mol  $\alpha_2$  mol  $n_{\text{总}} = (1+\alpha_2+n_{\text{N}_2})$  mol

因为

$$\frac{p_0 V_0}{n_0} = \frac{p_2 V_2}{n_{\text{总}}}$$

$$\frac{100 \text{ kPa} \times 1 \text{ dm}^3}{1.5 \text{ mol}} = \frac{100 \text{ kPa} \times 2 \text{ dm}^3}{n_{\text{总}}}$$

$$n_{\text{总}} = 3 \text{ mol}$$

$$K_p^\ominus = \frac{\left(\frac{\alpha_2}{n_{\text{总}}} \frac{p_2}{p^\ominus}\right)^2}{\frac{1-\alpha_2}{n_{\text{总}}} \frac{p_2}{p^\ominus}} = \frac{\alpha_2^2}{(1-\alpha_2)n_{\text{总}}} \frac{p_2}{p^\ominus} = \frac{\alpha_2^2}{(1-\alpha_2) \times 3} \times \frac{100}{100} = \frac{1}{3}$$

由上式解出

$$\alpha_2 = 0.618$$

PCl<sub>5</sub>(g)的解离度增加。

(3) 设 PCl<sub>5</sub>(g)的解离度为  $\alpha_3$ , 则



平衡时  $(1-\alpha_3)$  mol  $\alpha_3$  mol  $\alpha_3$  mol  $n_{\text{总}} = (1+\alpha_3+n_{\text{N}_2})$  mol

因为

$$\frac{p_0 V_0}{n_0} = \frac{p_3 V_3}{n_{\text{总}}}$$

$$\frac{100 \text{ kPa} \times 1 \text{ dm}^3}{1.5 \text{ mol}} = \frac{200 \text{ kPa} \times 1 \text{ dm}^3}{n_{\text{总}}}$$

$$n_{\text{总}} = 3 \text{ mol}$$

$$K_p^\ominus = \frac{\left(\frac{\alpha_3}{n_{\text{总}}} \frac{p_3}{p^\ominus}\right)^2}{\frac{1-\alpha_3}{n_{\text{总}}} \frac{p_3}{p^\ominus}} = \frac{\alpha_3^2}{(1-\alpha_3)n_{\text{总}}} \frac{p_3}{p^\ominus} = \frac{\alpha_3^2}{(1-\alpha_3) \times 3} \times \frac{200}{100} = \frac{1}{3}$$

由上式解出

$$\alpha_3 = 0.5$$

PCl<sub>5</sub>(g)的解离度不改变。

(4) 设通入氯气的量为  $x$  mol, PCl<sub>5</sub>(g)的解离度为  $\alpha_4$ , 则



平衡时  $(1-\alpha_4)$  mol  $\alpha_4$  mol  $(\alpha_4+x)$  mol  $n_{\text{总}} = (1+\alpha_4+x)$  mol

因为

$$\frac{p_0 V_0}{n_0} = \frac{p_4 V_4}{n_{\text{总}}}$$

$$\frac{100 \text{ kPa} \times 1 \text{ dm}^3}{1.5 \text{ mol}} = \frac{200 \text{ kPa} \times 1 \text{ dm}^3}{n_{\text{总}}}$$

$$n_{\text{总}} = 3 \text{ mol}, \quad \alpha_4 + x = 2 \text{ mol}$$

$$K_p^\ominus = \frac{\left(\frac{\alpha_4}{n_{\text{总}}} \frac{p_4}{p^\ominus}\right) \left(\frac{\alpha_4+x}{n_{\text{总}}} \frac{p_4}{p^\ominus}\right)}{\frac{1-\alpha_4}{n_{\text{总}}} \frac{p_4}{p^\ominus}} = \frac{\frac{\alpha_4}{3} \times \frac{2}{3} \frac{p_4}{p^\ominus}}{\frac{1-\alpha_4}{3} \frac{p_4}{p^\ominus}} = \frac{2\alpha_4}{(1-\alpha_4) \times 3} \times \frac{200}{100} = \frac{1}{3}$$

由上式解出

$$\alpha_4 = 0.2$$

通入氯气后,  $\text{PCl}_5(\text{g})$  的解离度减小。

24.  $\text{CO}_2(\text{g})$  与  $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$  在高温的反应为  $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{S}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{COS}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ , 今在 610 K 时将 4.4 g 的  $\text{CO}_2(\text{g})$  加入体积为  $2.5 \text{ dm}^3$  的空瓶中, 然后再充入  $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$  使总压为 1 000 kPa。达平衡后取样分析, 得其中  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  的摩尔分数为 0.02。将温度升至 620 K 重复上述实验, 达平衡后取样分析, 得其中  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  的摩尔分数为 0.03。视气体为理想气体, 试计算:

(1) 610 K 时的  $K_p^\ominus$ ;

(2) 610 K 时的  $\Delta_r G_m^\ominus$ ;

(3) 反应的标准摩尔焓变  $\Delta_r H_m^\ominus$  (设其不随温度而变);

(4) 610 K 时, 往该体积的瓶中充入不参与反应的气体, 直至压力加倍, 则  $\text{COS}(\text{g})$  的产量有何变化。若充入不参与反应的气体, 保持压力不变, 而使体积加倍,  $\text{COS}(\text{g})$  的产量又有何变化。

解 初始  $\text{CO}_2(\text{g})$  物质的量

$$n_0(\text{CO}_2) = (4.4/44) \text{ mol} = 0.1 \text{ mol}$$

$\text{H}_2\text{S}(\text{g})$  物质的量

$$n_0(\text{H}_2\text{S}) = \frac{pV}{RT} - n_0(\text{CO}_2) = \left( \frac{1\,000 \times 10^3 \times 2.5 \times 10^{-3}}{8.314\,5 \times 610} - 0.1 \right) \text{ mol} = 0.393 \text{ mol}$$

(1) 设水蒸气的物质的量为  $y \text{ mol}$ , 则



开始时 0.1 mol 0.393 mol

平衡时  $(0.1 - y) \text{ mol}$   $(0.393 - y) \text{ mol}$   $y$   $y$   $n_{\text{总}} = 0.493 \text{ mol}$

610 K 时, 水的摩尔分数  $x(\text{H}_2\text{O}) = 0.02$ , 水蒸气的物质的量

$$y = 0.02 \times 0.493 \text{ mol} = 0.009\,86 \text{ mol}$$

因为  
所以

$$K_p^\ominus = K_x (p/p^\ominus)^{\sum \nu_B}, \quad \sum \nu_B = 0$$

$$K_p^\ominus(610 \text{ K}) = K_x = \frac{\left(\frac{y}{0.493}\right)^2}{\left(\frac{0.1 - y}{0.493}\right)\left(\frac{0.393 - y}{0.493}\right)} = \frac{\left(\frac{0.009\,86}{0.493}\right)^2}{\left(\frac{0.1 - 0.009\,86}{0.493}\right) \times \left(\frac{0.393 - 0.009\,86}{0.493}\right)}$$

$$= 2.82 \times 10^{-3}$$

(2)  $\Delta_r G_m^\ominus(610 \text{ K}) = -RT \ln K_p^\ominus = [-8.314\,5 \times 610 \times \ln(2.82 \times 10^{-3})] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$= 2.98 \times 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(3) 压力和体积不变, 温度由 610 K 升至 620 K 时, 总的物质的量为

$$n'_{\text{总}} = \frac{610}{620} n_{\text{总}} = \frac{610}{620} \times 0.493 \text{ mol} = 0.485 \text{ mol}$$

620 K 时充入  $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$  物质的量  $n'_0(\text{H}_2\text{S}) = n'_{\text{总}} - n_0(\text{CO}) = (0.485 - 0.1) \text{ mol} = 0.385 \text{ mol}$

620 K 时, 水的摩尔分数  $x(\text{H}_2\text{O}) = 0.03$ , 所以水蒸气的物质的量

$$y = 0.03 \times 0.485 \text{ mol} = 0.014\,6 \text{ mol}$$

$$K_p^\ominus(620 \text{ K}) = \frac{\left(\frac{0.014\,6}{0.485}\right)^2}{\left(\frac{0.1 - 0.014\,6}{0.485}\right) \times \left(\frac{0.385 - 0.014\,6}{0.485}\right)} = 6.74 \times 10^{-3}$$

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

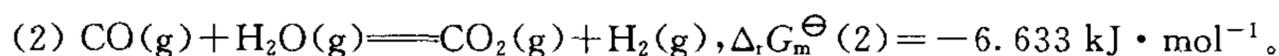
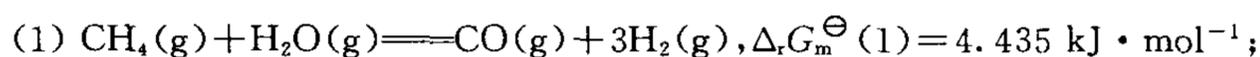
$$\ln \frac{6.74 \times 10^{-3}}{2.82 \times 10^{-3}} = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{8.3145 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}} \left( \frac{1}{610 \text{ K}} - \frac{1}{620 \text{ K}} \right)$$

$$\Delta_r H_m^\ominus = 2.74 \times 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(4) 因为  $\sum \nu_B = 0$ , 所以  $K_x = K_p^\ominus (p/p^\ominus)^{-\sum \nu_B} = K_p^\ominus$ 。  $K_p^\ominus$  只与温度有关, 所以  $K_x$  也只与温度有关, 与压力无关, 充入不参与反应的气体, 直至压力加倍, 对  $\text{COS}(\text{g})$  的产量无影响。

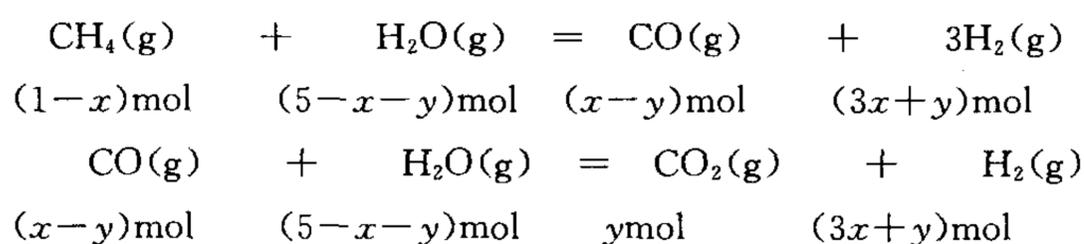
$K_p^\ominus = K_x = K_n (\sum n_B)^{-\sum \nu_B} = K_n$ , 保持压力不变时, 充入不参与反应的气体而使体积加倍对  $\text{COS}(\text{g})$  的产量无影响。

25. 一个可能大规模制备氢气的方法是将  $\text{CH}_4(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$  的混合气通过灼热的催化床, 若原料气组成的摩尔比为  $n(\text{H}_2\text{O}) : n(\text{CH}_4) = 5 : 1$ , 温度为  $873 \text{ K}$ , 压力为  $100 \text{ kPa}$ , 并假设只发生如下两个反应:



试计算达到平衡并除去  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  后, 平衡干气的组成, 用摩尔分数表示。

解 设开始时  $n(\text{H}_2\text{O}) = 5 \text{ mol}$ ,  $n(\text{CH}_4) = 1 \text{ mol}$ , 平衡时生成  $\text{CO}_2$  的物质的量为  $y \text{ mol}$ 。如果第一个反应生成  $\text{CO}$  的物质的量为  $x \text{ mol}$ , 则第二个反应又要消耗  $\text{CO}$  物质的量为  $y \text{ mol}$ , 所以平衡时  $\text{CO}$  物质的量为  $(x - y) \text{ mol}$ 。平衡时各物质的量如下:



平衡时系统总的物质的量

$$n_{\text{总}} = n(\text{CH}_4) + n(\text{H}_2\text{O}) + n(\text{CO}) + n(\text{CO}_2) + n(\text{H}_2) = (6 + 2x) \text{ mol}$$

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

因为系统总压为  $100 \text{ kPa}$ , 所以  $K_x = K_p^\ominus$ , 则

$$\Delta_r G_m^\ominus(1) = -RT \ln K_p^\ominus(1) = -RT \ln K_x(1) = 4.435 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus(2) = -RT \ln K_x(2) = -6.633 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$K_x(1) = \frac{\left(\frac{x-y}{6+2x}\right) \left(\frac{3x+y}{6+2x}\right)^3}{\left(\frac{1-x}{6+2x}\right) \left(\frac{5-x-y}{6+2x}\right)} = \exp\left(-\frac{4.435}{8.3145 \times 873}\right)$$

$$K_x(2) = \frac{\left(\frac{y}{6+2x}\right) \left(\frac{3x+y}{6+2x}\right)}{\left(\frac{x-y}{6+2x}\right) \left(\frac{5-x-y}{6+2x}\right)} = \exp\left(\frac{6.633}{8.3145 \times 873}\right)$$

由以上两式解得

$$x = 0.912, \quad y = 0.653$$

干燥气体物质的量  $n = n_{\text{总}} - n(\text{H}_2\text{O}) = [(6 + 2x) - (5 - x - y)] \text{ mol} = 4.389 \text{ mol}$

各气体的量

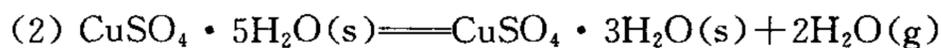
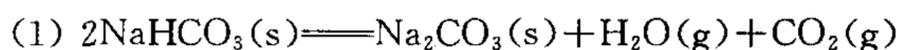
$$n(\text{CH}_4) = (1 - x) \text{ mol} = 0.088 \text{ mol}, \quad x(\text{CH}_4) = 0.088/4.389 = 0.02$$

$$n(\text{CO}) = (x - y) \text{ mol} = 0.259 \text{ mol}, \quad x(\text{CO}) = 0.259/4.389 = 0.059$$

$$n(\text{CO}_2) = y \text{ mol} = 0.653 \text{ mol}, \quad x(\text{CO}_2) = 0.653/4.389 = 0.149$$

$$n(\text{H}_2) = (3x + y) \text{ mol} = 3.389 \text{ mol}, \quad x(\text{H}_2) = 3.389/4.389 = 0.772$$

26. 有如下两个反应在 323 K 时达成平衡:



已知反应(1)的解离压力为 4.0 kPa, 反应(2)的水气压力为 6.05 kPa。试计算由  $\text{NaHCO}_3(\text{s})$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s})$ 、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{s})$  和  $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{s})$  所组成的系统, 在达到同时平衡时  $\text{CO}_2(\text{g})$  的分压。

解 反应(1)平衡时

$$p = p(\text{H}_2\text{O}) + p(\text{CO}_2) = 4.0 \text{ kPa}$$

$$p(\text{H}_2\text{O}) = p(\text{CO}_2) = 2.0 \text{ kPa}$$

$$K_p(1) = p(\text{H}_2\text{O})p(\text{CO}_2) = (2000 \text{ Pa})^2 = 4 \times 10^6 \text{ Pa}^2$$

反应(2)平衡时

$$p(\text{H}_2\text{O}) = 6.05 \text{ kPa}$$

$$K_p(2) = [p(\text{H}_2\text{O})]^2 = (6050 \text{ Pa})^2 = 3.66 \times 10^7 \text{ Pa}^2$$

同时平衡时, 体系中水气的分压既要满足反应(1)也要满足反应(2), 设水气的分压为  $p'(\text{H}_2\text{O})$ ,  $\text{CO}_2$  的分压为  $p'(\text{CO}_2)$ 。代入两个平衡常数表达式中, 则

$$K_p(1) = p'(\text{H}_2\text{O})p'(\text{CO}_2) = 4 \times 10^6 \text{ Pa}^2$$

$$K_p(2) = [p'(\text{H}_2\text{O})]^2 = 3.66 \times 10^7 \text{ Pa}^2$$

解出

$$p'(\text{H}_2\text{O}) = 6.05 \text{ kPa}, \quad p'(\text{CO}_2) = 0.661 \text{ kPa}$$

在达到同时平衡时  $\text{CO}_2(\text{g})$  的分压为 0.661 kPa。

27. 两种硫化汞晶体转换反应:  $\text{HgS}(\text{s}, \text{红}) \rightleftharpoons \text{HgS}(\text{s}, \text{黑})$ 。转换反应的标准 Gibbs 自由能的变化值与温度的关系为  $\Delta_{\text{trs}}G_m^\ominus = (4100 - 6.09T/\text{K}) \times 4.184 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。(1) 在 373 K 时, 哪一种硫化汞晶体较为稳定? (2) 求该反应的转换温度。

解 (1)  $\Delta_{\text{trs}}G_m^\ominus(373 \text{ K}) = (4100 - 6.09 \times 373) \times 4.184 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 7650 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} > 0$

在 373 K 时,  $\text{HgS}(\text{s}, \text{红}) \rightleftharpoons \text{HgS}(\text{s}, \text{黑})$  反应不可能自发地向右进行, 向左为自发反应, 故  $\text{HgS}(\text{s}, \text{红})$  较稳定。

(2)  $\Delta_{\text{trs}}G_m^\ominus = 0$  的温度称为转换温度, 即

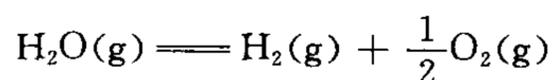
$$(4100 - 6.09T/\text{K}) \times 4.184 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 0$$

$$T = 673.2 \text{ K}$$

该反应的转换温度为 673.2 K。

28. (1) 由甲醇可以通过脱氢反应制备甲醛,  $\text{CH}_3\text{OH}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{HCHO}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$ , 试利用  $\Delta_r G_m^\ominus(298 \text{ K}) = \Delta_r H_m^\ominus(298 \text{ K}) - T\Delta_r S_m^\ominus(298 \text{ K})$  一式, 近似估算反应的转折温度, 估算 973 K 时的  $\Delta_r G_m^\ominus(973 \text{ K})$  及  $K_p^\ominus(973 \text{ K})$ ;

(2) 电解水是得到纯氢的重要来源之一, 能否用水的热分解反应制备氢气?



请估算反应的转折温度。所需数据请查阅附录。

解 查表得如下数据:

	CH <sub>3</sub> OH(g)	HCHO(g)	H <sub>2</sub> (g)	H <sub>2</sub> O(g)	O <sub>2</sub> (g)
$\frac{\Delta_f H_m^\ominus}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	-200.66	-108.57	0	-241.818	0
$\frac{S_m^\ominus}{\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}$	239.81	218.77	130.684	188.825	205.138
$\frac{\Delta_f G_m^\ominus}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	-161.96	-102.53	0	-228.572	0

$$(1) \Delta_r H_m^\ominus(298 \text{ K}) = \Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2) + \Delta_f H_m^\ominus(\text{HCHO}) - \Delta_f H_m^\ominus(\text{CH}_3\text{OH}) \\ = (0 - 108.57 + 200.66) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 92.09 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_m^\ominus(298 \text{ K}) = S_m^\ominus(\text{H}_2) + S_m^\ominus(\text{HCHO}) - S_m^\ominus(\text{CH}_3\text{OH}) \\ = (130.684 + 218.77 - 239.81) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 109.644 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus(298 \text{ K}) - T\Delta_r S_m^\ominus(298 \text{ K}) = 0$  时的温度  $T$  即转折温度

$$T = \Delta_r H_m^\ominus(298 \text{ K}) / \Delta_r S_m^\ominus(298 \text{ K}) = (92\,090 / 109.644) \text{ K} = 839.90 \text{ K}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus(973 \text{ K}) \approx \Delta_r H_m^\ominus(298 \text{ K}) - T\Delta_r S_m^\ominus(298 \text{ K}) = (92\,090 - 973 \times 109.644) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ = -14\,593.6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$K_p^\ominus(973 \text{ K}) = \exp\left[-\frac{\Delta_r G_m^\ominus(973 \text{ K})}{RT}\right] = \exp\left(\frac{14\,593.6}{8.3145 \times 973}\right) = 6.07$$

$$(2) \Delta_r G_m^\ominus(298 \text{ K}) = \Delta_f G_m^\ominus(\text{H}_2) + \frac{1}{2}\Delta_f G_m^\ominus(\text{O}_2) - \Delta_f G_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) \\ = [0 + 0 - (-228.572)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 228.572 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} > 0$$

298 K 时, 反应  $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g})$  不能向右进行。

$$\Delta_r H_m^\ominus(298 \text{ K}) = \Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2) + \frac{1}{2}\Delta_f H_m^\ominus(\text{O}_2) - \Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}) \\ = (0 + 0 + 241.818) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 241.818 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_m^\ominus(298 \text{ K}) = S_m^\ominus(\text{H}_2) + \frac{1}{2}S_m^\ominus(\text{O}_2) - S_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) \\ = \left(130.684 + \frac{1}{2} \times 205.138 - 188.825\right) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ = 44.428 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

转折温度  $T = \Delta_r H_m^\ominus(298 \text{ K}) / \Delta_r S_m^\ominus(298 \text{ K}) = (241\,818 / 44.428) \text{ K} = 5\,442.9 \text{ K}$

29. 反应  $2\text{Ca}(\text{l}) + \text{ThO}_2(\text{s}) = 2\text{CaO}(\text{s}) + \text{Th}(\text{s})$ ,  $\Delta_r G_m^\ominus(1\,373 \text{ K}) = -10.46 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta_r G_m^\ominus(1\,473 \text{ K}) = -8.37 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。试估计 Ca(l) 还原 ThO<sub>2</sub>(s) 的最高温度。

$$\text{解 } \Delta_r G_m^\ominus(T) = \Delta_r H_m^\ominus(298 \text{ K}) - T\Delta_r S_m^\ominus(298 \text{ K})$$

1 373 K 时

$$-10\,460 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = \Delta_r H_m^\ominus(298 \text{ K}) - 1\,373 \text{ K} \cdot \Delta_r S_m^\ominus(298 \text{ K})$$

1 473 K 时

$$-8\,370 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = \Delta_r H_m^\ominus(298 \text{ K}) - 1\,473 \text{ K} \cdot \Delta_r S_m^\ominus(298 \text{ K})$$

由以上两方程可解得  $\Delta_r H_m^\ominus(298 \text{ K}) = -39\,156 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\Delta_r S_m^\ominus(298 \text{ K}) = -20.9 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

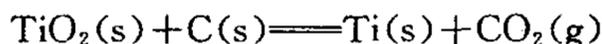
欲使反应进行, 则

$$\Delta_r G_m^\ominus(T) = \Delta_r H_m^\ominus(298 \text{ K}) - T\Delta_r S_m^\ominus(298 \text{ K}) < 0$$

$$T < \Delta_r H_m^\ominus(298 \text{ K}) / \Delta_r S_m^\ominus(298 \text{ K}) = (39\,156 / 20.9) \text{ K} = 1\,873.5 \text{ K}$$

还原  $\text{ThO}_2(\text{s})$  的最高温度为 1 873.5 K。

30. 试估计能否像炼铁那样, 直接用炭来还原  $\text{TiO}_2(\text{s})$ :



已知  $\Delta_f G_m^\ominus(\text{CO}_2) = -394.38 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta_f G_m^\ominus(\text{TiO}_2) = -852.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

$$\begin{aligned} \text{解 } \Delta_r G_m^\ominus &= \Delta_f G_m^\ominus(\text{Ti}) + \Delta_f G_m^\ominus(\text{CO}_2) - \Delta_f G_m^\ominus(\text{TiO}_2) - \Delta_f G_m^\ominus(\text{C}) \\ &= [0 + (-394.38) - (-852.9) - 0] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 458.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} > 0 \end{aligned}$$

$\Delta_r G_m^\ominus$  是一个很大的正值, 所以 298 K 时反应不能进行。

查表得 298 K 时的数据:

	$\text{TiO}_2$	C	Ti	$\text{CO}_2$
$\Delta_f H_m^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-945	0	0	-393.51
$S_m^\ominus / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	50	6	31	214

$$\begin{aligned} \Delta_r H_m^\ominus(298 \text{ K}) &= \Delta_f H_m^\ominus(\text{Ti}) + \Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}_2) - \Delta_f H_m^\ominus(\text{TiO}_2) - \Delta_f H_m^\ominus(\text{C}) \\ &= [0 + (-393.51) - (-945) - 0] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 551.49 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r S_m^\ominus(298 \text{ K}) &= S_m^\ominus(\text{Ti}) + S_m^\ominus(\text{CO}_2) - S_m^\ominus(\text{TiO}_2) - S_m^\ominus(\text{C}) \\ &= (31 + 214 - 50 - 6) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 189 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

欲使反应进行, 则

$$\Delta_r G_m^\ominus(T) = \Delta_r H_m^\ominus(298 \text{ K}) - T \Delta_r S_m^\ominus(298 \text{ K}) < 0$$

$$T > \Delta_r H_m^\ominus(298 \text{ K}) / \Delta_r S_m^\ominus(298 \text{ K}) = (551\,490 / 189) \text{ K} = 2\,918 \text{ K}$$

如果反应温度提高到 2 918 K 以上, 反应可能进行。

31.  $\text{AgNO}_3(\text{s})$  若分解为  $\text{AgNO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{s}) + \text{NO}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g})$ , 设反应的焓变与温度无关, 试估算其分解温度, 所需数据从附录查阅。

解 由教材附录查得 298 K 时的数据如下:

	$\text{AgNO}_3(\text{s})$	$\text{Ag}(\text{s})$	$\text{NO}_2(\text{g})$	$\text{O}_2(\text{g})$
$\Delta_f H_m^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-124.39	0	33.18	0
$S_m^\ominus / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	140.92	42.55	240.06	205.138

$$\begin{aligned} \Delta_r H_m^\ominus(298 \text{ K}) &= \Delta_f H_m^\ominus(\text{Ag}) + \Delta_f H_m^\ominus(\text{NO}_2) + \frac{1}{2} \Delta_f H_m^\ominus(\text{O}_2) - \Delta_f H_m^\ominus(\text{AgNO}_3) \\ &= [0 + 33.18 + 0 - (-124.39)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 157.57 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r S_m^\ominus(298 \text{ K}) &= S_m^\ominus(\text{Ag}) + S_m^\ominus(\text{NO}_2) + \frac{1}{2} S_m^\ominus(\text{O}_2) - S_m^\ominus(\text{AgNO}_3) \\ &= (42.55 + 240.06 + 0.5 \times 205.138 - 140.92) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 244.26 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

在温度为  $T$ , 压力  $p^\ominus$  下分解平衡时

$$p^\ominus = p(\text{NO}_2) + p(\text{O}_2), \quad p(\text{NO}_2) = 2p(\text{O}_2)$$

$$K_p^\ominus = \left[ \frac{p(\text{NO}_2)}{p^\ominus} \right] \left[ \frac{p(\text{O}_2)}{p^\ominus} \right]^{1/2} = \frac{2}{3} \times \left( \frac{1}{3} \right)^{1/2} = 0.3849$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K_p^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus(298 \text{ K}) - T \Delta_r S_m^\ominus(298 \text{ K})$$

$$-8.3145(T/K) \times \ln 0.3849 = 157570 - 244.26(T/K)$$

$$T = 624.8 \text{ K}$$

## 自 测 题

1. 化学反应等温式  $\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln Q$ , 当选取不同标准态时, 反应的  $\Delta_r G_m$  和  $Q$  将 ( )  
 A. 都随之改变      B. 都不改变      C.  $Q$  改变,  $\Delta_r G_m$  不变      D.  $Q$  不变,  $\Delta_r G_m$  改变
2. 反应  $\text{C(s)} + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g})$ ,  $2\text{CO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{CO}_2(\text{g})$ ,  $\text{C(s)} + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g})$  的平衡常数分别为  $K_1^\ominus$ ,  $K_2^\ominus$  和  $K_3^\ominus$ , 三个平衡常数间的关系是 ( )  
 A.  $K_3^\ominus = K_1^\ominus K_2^\ominus$     B.  $K_3^\ominus = K_1^\ominus / K_2^\ominus$     C.  $K_3^\ominus = K_1^\ominus / \sqrt{K_2^\ominus}$     D.  $K_3^\ominus = \sqrt{K_1^\ominus / K_2^\ominus}$
3. 在温度为  $T$  的真空容器中, 引入  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  固体, 将发生下列反应:  

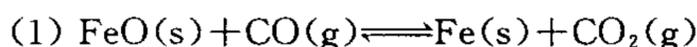
$$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$$
 设系统总压为  $p$ , 且气体都是理想气体, 欲使  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  固体停止分解, 其平衡常数  $K_x$  必须满足 ( )  
 A.  $K_x > 1/8$       B.  $K_x < 1/8$       C.  $K_x > 1/64$       D.  $K_x < 1/64$
4. 在通常温度下,  $\text{NH}_4\text{HCO}_3(\text{s})$  可发生下列分解反应:  

$$\text{NH}_4\text{HCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$$
 设在两个容积相等的密闭容器 I 和 II 中, 开始分别盛有纯  $\text{NH}_4\text{HCO}_3(\text{s})$  1 kg 及 20 kg, 均保持在 298 K。达到平衡后, 下列哪种说法是正确的? ( )  
 A. 两容器中压力相等      B. 容器 I 内的压力大于容器 II 内的压力  
 C. 容器 II 内的压力大于容器 I 内的压力    D. 须经实际测定方能判别哪个容器中压力大
5. 在温度  $T$  时, 某反应的  $\Delta_r H_m^\ominus < 0$ ,  $\Delta_r S_m^\ominus > 0$ , 该反应的  $K_p^\ominus$  应是 ( )  
 A.  $K_p^\ominus > 1$ , 随温度升高而增大      B.  $K_p^\ominus > 1$ , 随温度升高而减小  
 C.  $K_p^\ominus < 1$ , 随温度升高而增大      D.  $K_p^\ominus < 1$ , 随温度升高而减小
6. 等温等压下, 某反应的  $\Delta_r G_m^\ominus = 5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 该反应 ( )  
 A. 正向自发进行    B. 逆向自发进行    C. 不能判断    D. 不能进行
7. 某低压气相反应, 200 K 时  $K_p = 8.314 \times 10^5 \text{ Pa}$ , 该反应的  $K_c / (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$  是 ( )  
 A. 0.5      B. 500      C.  $1.4 \times 10^4$       D.  $1.4 \times 10^7$
8. 反应  $3\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{O}_3(\text{g})$  在 25 °C 时  $\Delta_r H_m^\ominus = -280 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 对该反应有利的条件是 ( )  
 A. 升温升压      B. 升温降压      C. 降温升压      D. 降温降压
9. 反应  $\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$ , 一定温度下,  $\text{PCl}_5(\text{g})$  的解离度为  $\alpha$ , 下列哪一个条件可使  $\alpha$  增大? ( )  
 A. 增加压力使体积缩小一倍      B. 体积不变, 通入  $\text{N}_2$  气使压力增大一倍  
 C. 压力不变, 通入  $\text{N}_2$  气使体积增大一倍    D. 体积不变, 通入  $\text{Cl}_2$  气使压力增大一倍
10. 在一定温度下, 反应  $\text{A(l)} + \text{B(l)} \rightleftharpoons \text{G(l)} + \text{H(l)}$  的平衡常数  $K_c^\ominus = 4.0$ , 今以  $\text{A(l)}$  和  $\text{B(l)}$  各 1 mol 参与反应, 平衡时的最大产率是 ( )  
 A. 0.334%      B. 33.4%      C. 50%      D. 66.7%
11. 已知在 300 K、100 kPa 时  $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$  有 18.46% 解离为  $\text{NO}_2(\text{g})$ , 问在 300 K、500 kPa 时  $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$  的解离度是多少?
12. 反应①  $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ ,  $\Delta_r G_{m,1}^\ominus / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) = -246850 + 55.96T/K$   
 ②  $\text{C(石墨)} + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g})$ ,  $\Delta_r G_{m,2}^\ominus / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) = -111500 - 87.65T/K$

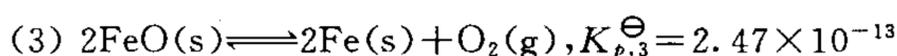
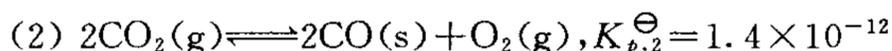
- (1) 在标准状态下,用C(石墨)还原水制H<sub>2</sub>(g)和CO(g)的最低温度;  
 (2) 在1 073 K、100 kPa 条件下用C(石墨)还原水制H<sub>2</sub>(g)和CO(g)系统的平衡气相组成为多少?

13. 已知在1 823 K 和 100 kPa 时,CO<sub>2</sub>(g)的解离度为0.4%,求反应CO(g) +  $\frac{1}{2}$ O<sub>2</sub>(g)  $\rightleftharpoons$  CO<sub>2</sub>(g)在该温度时反应的标准Gibbs 自由能 $\Delta_r G_m^\ominus$ 。

14. 高炉中铁矿石按下列反应进行还原:



试问1 393 K 下还原1 mol FeO 需要多少摩尔CO? 已知1 393 K 时,有以下两个反应:



15. A(g)按下式分解:A(g)  $\rightleftharpoons$  2B(g)。

(1) 在298 K 时,0.5 dm<sup>3</sup> 容器中装有1.588 × 10<sup>-3</sup> kg 的A(g),平衡时总压力为100 kPa。试判断298 K,A(g)和B(g)的分压各为150 kPa 时,上述反应能否自发进行?

(2) 若在318 K、0.5 dm<sup>3</sup> 容器中放入1.35 × 10<sup>-3</sup> kg 的A(g)时,平衡总压力为105 kPa。已知该反应的反应焓与温度的关系为 $\Delta_r H_m^\ominus = a + bT$ ,求a、b 的值。

已知: $M_A = 92.02 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $S_m^\ominus(\text{A}, 298 \text{ K}) = 304.3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ,  $S_m^\ominus(\text{B}, 298 \text{ K}) = 240.45 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

## 自测题参考答案

1. C。

2. C。

3. D。欲使固体不分解,则 $Q_x > K_x$ ,  $Q_x = [x(\text{NH}_3)]^2 x(\text{CO}_2) x(\text{H}_2\text{O}) = \frac{1}{64}$ ,  $K_x < \frac{1}{64}$ 。

4. A。

5. B。 $\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T \Delta_r S_m^\ominus < 0$ ,  $K_p^\ominus = \exp\left(\frac{-\Delta_r G_m^\ominus}{RT}\right) > 1$ 。 $\Delta_r H_m^\ominus < 0$ , 放热反应,平衡常数随温度升高而减小。

6. C。

7. A。由 $K_p$  的单位可知该气相反应的 $\sum \nu_B = 1$ 。 $K_c = K_p (RT)^{-\sum \nu_B} = [8.314 5 \times 10^5 \text{ Pa} / (R \times 200 \text{ K})] \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} = 500 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ 。

8. C。

9. C。

10. D。设转化率为 $\alpha$ ,  $K_c^\ominus = \frac{c(\text{G})c(\text{H})}{c(\text{A})c(\text{B})} = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)^2} = 4.0$ , 解出 $\alpha = 0.667$ 。

11. 设起始N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(g)物质的量为1 mol,解离度为 $\alpha$ 。



反应前	1 mol	0	
平衡时	(1- $\alpha$ ) mol	2 $\alpha$ mol	$n_{\text{总}} = (1+\alpha) \text{ mol}$

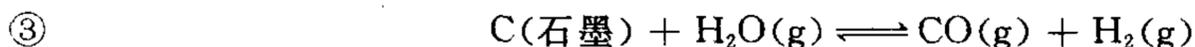
$$K_p^\ominus = \frac{\left(\frac{2\alpha}{1+\alpha} \frac{p}{p^\ominus}\right)^2}{\frac{1-\alpha}{1+\alpha} \frac{p}{p^\ominus}} = \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2} \frac{p}{p^\ominus} = \frac{4 \times 0.184 6^2}{1-0.184 6^2} \times \frac{100 \text{ kPa}}{p^\ominus} = 0.141 1$$

设 $p = 50 \text{ kPa}$  时解离度为 $\alpha_1$ , 则

$$K_p^\ominus = \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2} \frac{p}{p^\ominus} = \frac{4\alpha_1^2}{1-\alpha_1^2} \times \frac{50 \text{ kPa}}{p^\ominus} = 0.1411$$

$$\alpha_1 = 0.257$$

12. (1) 用石墨还原水制  $\text{H}_2$  和  $\text{CO}$  的反应:



$$\text{故} \quad \Delta_r G_{m,3}^\ominus = \Delta_r G_{m,2}^\ominus - \Delta_r G_{m,1}^\ominus = (135\,350 - 143.61T/\text{K}) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$\Delta_r G_{m,3}^\ominus < 0$  时, 反应向右进行, 即

$$135\,350 - 143.61T/\text{K} < 0$$

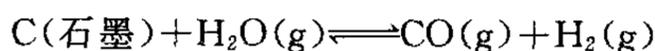
解出

$$T > 942.48 \text{ K}$$

在标准状态下, 用  $\text{C(石墨)}$  还原水制  $\text{H}_2(\text{g})$  和  $\text{CO}(\text{g})$  的最低温度是  $942.48 \text{ K}$ 。

(2) 设反应起始时石墨与水蒸气的物质的量均为  $1 \text{ mol}$ , 且反应的水蒸气的物质的量为  $\alpha$ , 则

$$K_p^\ominus = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_{m,3}^\ominus}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{135\,350 - 143.61 \times 1\,073}{8.3145 \times 1\,073}\right) = 8.175$$



开始时

$$1 \text{ mol} \quad 1 \text{ mol} \quad 0 \quad 0$$

平衡时

$$(1-\alpha) \text{ mol} \quad \alpha \text{ mol} \quad \alpha \text{ mol} \quad n_{\text{总}} = (1+\alpha) \text{ mol}$$

$$K_p^\ominus = \frac{\left(\frac{\alpha}{1+\alpha} \frac{p}{p^\ominus}\right)^2}{\frac{1-\alpha}{1+\alpha} \frac{p}{p^\ominus}} = \frac{\left(\frac{\alpha}{1+\alpha}\right)^2}{\frac{1-\alpha}{1+\alpha}} = 8.175$$

解出

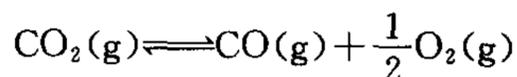
$$\alpha = 0.944$$

$$\text{平衡时气相各物质的摩尔分数} \quad x(\text{CO}) = \frac{0.944}{1.944} = 0.4856$$

$$x(\text{H}_2) = \frac{0.944}{1.944} = 0.4856$$

$$x(\text{H}_2\text{O}) = \frac{1-0.944}{1.944} = 0.0288$$

13. 设反应起始时, 系统中只有  $1 \text{ mol CO}_2$ , 平衡时系统总压  $p = 100 \text{ kPa}$ ,  $\text{CO}_2(\text{g})$  的解离度  $\alpha = 0.4\%$ 。



平衡时物质的量

$$(1-\alpha) \text{ mol} \quad \alpha \text{ mol} \quad 0.5\alpha \text{ mol} \quad n_{\text{总}} = (1+0.5\alpha) \text{ mol}$$

平衡时的分压

$$\frac{1-\alpha}{1+0.5\alpha} p \quad \frac{\alpha}{1+0.5\alpha} p \quad \frac{0.5\alpha}{1+0.5\alpha} p$$

$$K_p^\ominus = \frac{\left[\frac{p(\text{CO})}{p^\ominus}\right] \left[\frac{p(\text{O}_2)}{p^\ominus}\right]^{1/2}}{\left[\frac{p(\text{CO}_2)}{p^\ominus}\right]} = \frac{\left(\frac{0.004}{1+0.002}\right) \times \left(\frac{0.002}{1+0.002}\right)^{1/2}}{\left(\frac{1-0.004}{1+0.002}\right)} = 1.78 \times 10^{-4}$$

题给方程式是上述方程的逆过程, 平衡常数

$$(K_p^\ominus)' = 1/K_p^\ominus = 5.62 \times 10^3$$

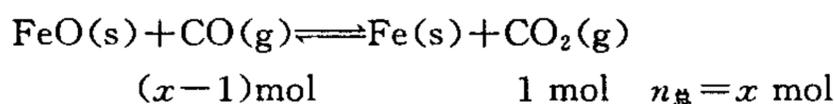
$$\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln(K_p^\ominus)' = [-8.3145 \times 1\,823 \times \ln(5.62 \times 10^3)] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= -1.31 \times 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

14. 反应(3) - 反应(2) = 2 × 反应(1), 所以

$$K_{p,1}^{\ominus} = \left( \frac{K_{p,3}^{\ominus}}{K_{p,2}^{\ominus}} \right)^{1/2} = \left( \frac{2.47 \times 10^{-13}}{1.4 \times 10^{-12}} \right)^{1/2} = 0.42$$

设还原 1 mol FeO (即生成 1 mol CO<sub>2</sub>) 需要  $x$  mol CO, 则平衡时气态物质的物质的量如下:



$$K_{p,1}^{\ominus} = \frac{\frac{1}{x} \frac{p}{p^{\ominus}}}{\frac{x-1}{x} \frac{p}{p^{\ominus}}} = 0.42$$

由上式解得

$$x = 3.38$$

还原 1 mol FeO 需要 3.38 mol CO。

15. (1) 反应开始时 A(g) 的压力为

$$p_0 = \frac{nRT}{V} = \left[ \frac{(1.588/92.02) \times 8.3145 \times 298}{0.5 \times 10^{-3}} \right] \text{Pa} = 85.52 \text{ kPa}$$



开始分压

$$p_0$$

平衡分压

$$p_0 - p \quad 2p$$

$$p_{\text{总}} = p_0 + p = 100 \text{ kPa}$$

$$p = 100 \text{ kPa} - p_0 = (100 - 85.52) \text{ kPa} = 14.48 \text{ kPa}$$

298 K 时平衡常数

$$K_p^{\ominus}(298 \text{ K}) = \frac{(2p/p^{\ominus})^2}{(p_0 - p)/p^{\ominus}} = \frac{(2 \times 14.48/100)^2}{(85.52 - 14.48)/100} = 0.118$$

$$Q_p^{\ominus} = \frac{(150/100)^2}{150/100} = 1.5$$

因为  $Q_p^{\ominus} > K_p^{\ominus}$ , 所以反应不能自发进行。

(2) 318 K 时 A(g) 的分压为

$$p_0 = \frac{nRT}{V} = \left[ \frac{(1.35/92.02) \times 8.3145 \times 318}{0.5 \times 10^{-3}} \right] \text{Pa} = 77.58 \text{ kPa}$$

$$p = 105 \text{ kPa} - p_0 = (105 - 77.58) \text{ kPa} = 27.42 \text{ kPa}$$

$$K_p^{\ominus}(318 \text{ K}) = \frac{(2p/p^{\ominus})^2}{(p_0 - p)/p^{\ominus}} = \frac{(2 \times 27.42/100)^2}{(77.58 - 27.42)/100} = 0.600$$

$$\left( \frac{\partial \ln K_p^{\ominus}}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta_r H_m^{\ominus}}{RT^2} = \frac{a + bT}{RT^2} = \frac{a}{RT^2} + \frac{b}{RT}$$

$$\ln \frac{K_p^{\ominus}(T_2)}{K_p^{\ominus}(T_1)} = -\frac{a}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) + \frac{b}{R} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

代入数据

$$\ln \frac{0.600}{0.118} = -\frac{a}{R} \left( \frac{1}{318} - \frac{1}{298} \right) + \frac{b}{R} \ln \frac{318}{298}$$

整理得

$$1.626 = 2.538 \times 10^{-5} a + 7.813 \times 10^{-3} b \quad \text{①}$$

又

$$\Delta_r G_m^{\ominus} = -RT \ln K_p^{\ominus} = \Delta_r H_m^{\ominus} - T \Delta_r S_m^{\ominus}$$

所以

$$-8.3145 \times 298 \times \ln 0.118 = a + b \times 298 - 298 \times (2 \times 240.45 - 304.3) \quad \text{②}$$

由式①、式②可解出

$$a = -1.28 \times 10^5, \quad b = 624.4$$

# 第七章 统计热力学基础

## 基本公式

### 1. $N$ 个定位粒子(可别粒子)

一种分布的微观状态数

$$t = N! \prod_i \frac{g_i^{N_i}}{N_i!}$$

总微观状态数

$$\Omega(U, V, N) = \sum_j N! \prod_i \frac{g_i^{N_i}}{N_i!}$$

### 2. $N$ 个非定位粒子(等同粒子)

一种分布的微观状态数

$$t = \prod_i \frac{g_i^{N_i}}{N_i!}$$

总微观状态数

$$\Omega(U, V, N) = \sum_j \prod_i \frac{g_i^{N_i}}{N_i!}$$

### 3. Boltzmann 分布

$$n_j = \frac{N g_j \exp[-\epsilon_j/(kT)]}{\sum_i g_i \exp[-\epsilon_i/(kT)]}$$

在  $i, j$  两个能级上粒子数之比

$$\frac{n_i}{n_j} = \frac{g_i \exp[-\epsilon_i/(kT)]}{g_j \exp[-\epsilon_j/(kT)]}$$

### 4. 能级公式

平动

$$\epsilon_t = \frac{h^2}{8m} \left( \frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right)$$

转动

$$\epsilon_r = J(J+1) \frac{h^2}{8\pi^2 I}$$

振动

$$\epsilon_v = \left( v + \frac{1}{2} \right) h\nu$$

### 5. 配分函数

$$q = \sum_j g_j \exp[-\epsilon_j/(kT)]$$

配分函数的分离

$$q = q_t q_e q_r q_v$$

平动配分函数

$$q_t = \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} V$$

线型分子转动配分函数

$$q_r = \frac{8\pi^2 I kT}{\sigma h^2} = \frac{T}{\sigma \Theta_r}$$

同核双原子分子  $\sigma=2$ , 异核双原子分子  $\sigma=1$ 。

转动特征温度

$$\Theta_r = \frac{h^2}{8\pi^2 I k}$$

非线性型分子转动配分函数

$$q_r = \frac{8\pi^2 (2\pi kT)^{3/2}}{\sigma h^3} (I_x I_y I_z)^{1/2}$$

双原子分子振动配分函数

$$q_v = \frac{\exp[-h\nu/(2kT)]}{1 - \exp[-h\nu/(kT)]} = \frac{\exp[-\Theta_v/(2T)]}{1 - \exp(-\Theta_v/T)}$$

基态能量为零时  $q'_v = \frac{1}{1 - \exp[-h\nu/(kT)]} = \frac{1}{1 - \exp(-\Theta_v/T)}$

振动特征温度  $\Theta_v = h\nu/k$

电子配分函数若只考虑基态,且将电子基态能量规定为零,则  $q_e = g_{e,0} = (2J+1)$ ,  $J$  为电子总角动量子数。

核配分函数若只考虑基态,且将核基态能量规定为零,则  $q_n = g_{n,0} = (2S+1)$ ,  $S$  为核自旋量子数。

6. 基态能量规定为零时的热力学函数与配分函数的关系

	定位粒子(可别粒子)	非定位粒子(等同粒子)
热力学能	$U = NkT^2 \left( \frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_{v,N}$	同左
熵	$S = k \ln q^N + NkT \left( \frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_{v,N}$	$S = k \ln \frac{q^N}{N!} + NkT \left( \frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_{v,N}$
Helmholtz 自由能	$A = -kT \ln q^N$	$A = -kT \ln \frac{q^N}{N!}$
Gibbs 自由能	$G = -kT \ln q^N + NkTV \left( \frac{\partial \ln q}{\partial V} \right)_{T,N}$	$G = -kT \ln \frac{q^N}{N!} + NkTV \left( \frac{\partial \ln q}{\partial V} \right)_{T,N}$
焓	$H = NkT^2 \left( \frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_{v,N} + NkTV \left( \frac{\partial \ln q}{\partial V} \right)_{T,v}$	同左
压力	$p = NkT \left( \frac{\partial \ln q}{\partial V} \right)_{T,v}$	同左
热容	$C_v = \frac{\partial}{\partial T} \left[ NkT^2 \left( \frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_{v,N} \right]_{v,N}$	同左

7. 理想气体的统计热力学性质

单原子理想气体的热容  $C_{v,m} = \frac{3}{2}R$

双原子理想气体的热容  $C_{v,m} = \frac{5}{2}R \quad (T \ll \Theta_v), \quad C_{v,m} = \frac{7}{2}R \quad (T \gg \Theta_v)$

单原子理想气体的内能  $U_m = \frac{3}{2}RT + U_{0,m}$

双原子理想气体的内能  $U_m = \frac{5}{2}RT + U_{0,m} \quad (T \ll \Theta_v), \quad U_m = \frac{7}{2}RT + U_{0,m} \quad (T \gg \Theta_v)$

平动熵(Sackur-Tetrode 公式)

$$S_{t,m} = Nk \ln \left[ \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{Nh^3} V \right] + \frac{5}{2}Nk = R \left[ \frac{3}{2} \ln \left( \frac{M}{\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}} \right) + \frac{5}{2} \ln \frac{T}{\text{K}} - \ln \frac{p}{\text{Pa}} + 20.723 \right]$$

转动熵  $S_{r,m} = Nk \ln \frac{T}{\Theta_r \sigma} + Nk = R \ln \frac{T}{\Theta_r \sigma} + R$

振动熵  $S_{v,m} = Nk \left\{ -\ln \left[ 1 - \exp \left( \frac{-h\nu}{kT} \right) \right] + \frac{h\nu/(kT)}{\exp[h\nu/(kT)] - 1} \right\}$   
 $= R \left\{ -\ln [1 - \exp(-\Theta_v/T)] + \frac{\Theta_v/T}{\exp(\Theta_v/T) - 1} \right\}$

电子运动熵

$$S_{e,m} = Nk \ln g_{e,0} = R \ln g_{e,0}$$

Gibbs 自由能

$$G_m = -RT \ln \frac{q}{L} + U_{0,m}$$

8. 自由能函数

$$\frac{G_m^\ominus(T) - H_m^\ominus(0)}{T} = -R \ln \frac{q}{L}$$

$$-R \ln K^\ominus = \sum_B \nu_B \left[ \frac{G_m^\ominus(T) - H_m^\ominus(0)}{T} \right] + \frac{\Delta_r U_m^\ominus(0)}{T}$$

9. 热焓函数

$$\frac{H_m^\ominus(T) - U_m^\ominus(0)}{T} = RT \left( \frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_{v,N} + R$$

$$\Delta_r H_m^\ominus(T) = T \sum_B \nu_B \left[ \frac{H_m^\ominus(T) - U_m^\ominus(0)}{T} \right] + \Delta_r U_m^\ominus(0)$$

10. 平衡常数

对于  $D+E \rightleftharpoons G$  的反应

$$K_p = \frac{f_G}{f_D f_E} \exp\left(-\frac{\Delta \epsilon_0}{kT}\right) (kT)^{\sum_B \nu_B}$$

式中,  $f$  为提出  $V$  以后的配分函数,  $\Delta \epsilon_0$  为反应前后分子最低能级的差值。

## 习题详解

1. 设有一个由三个定位的单维简谐振子组成的系统, 这三个振子分别在各自的位置上振动, 系统的总能量为  $\frac{11}{2}h\nu$ 。试求系统全部可能的微观状态数。

解 振子的能量为  $\epsilon = \left(\nu + \frac{1}{2}\right)h\nu$  ( $\nu=1, 2, 3, \dots$ )

设系统中三个单维简谐振子按下列能量方式分配至各能级:

能级能量	$\frac{1}{2}h\nu$	$\frac{3}{2}h\nu$	$\frac{5}{2}h\nu$	$\frac{7}{2}h\nu$	$\frac{9}{2}h\nu$	$\frac{11}{2}h\nu$
能级上的粒子数	$N_0$	$N_1$	$N_2$	$N_3$	$N_4$	$N_5$

粒子在各能级的分布必须满足

$$\sum_i N_i = 3, \quad \sum_i N_i \epsilon_i = \frac{11}{2}h\nu$$

满足以上条件的分布有以下四种:

(1)  $N_0=1, N_2=2$

$$E = \frac{1}{2}h\nu + 2 \times \frac{5}{2}h\nu = \frac{11}{2}h\nu$$

微观状态数

$$t_1 = \frac{3!}{1! \times 2!} = 3$$

(2)  $N_0=1, N_1=1, N_3=1$

$$E = \frac{1}{2}h\nu + \frac{3}{2}h\nu + \frac{7}{2}h\nu = \frac{11}{2}h\nu$$

微观状态数

$$t_2 = \frac{3!}{1! \times 1! \times 1!} = 6$$

(3)  $N_0=2, N_4=1$ 

$$E = 2 \times \frac{1}{2} h\nu + \frac{9}{2} h\nu = \frac{11}{2} h\nu$$

微观状态数

$$t_3 = \frac{3!}{2! \times 1!} = 3$$

(4)  $N_1=2, N_2=1$ 

$$E = 2 \times \frac{3}{2} h\nu + \frac{5}{2} h\nu = \frac{11}{2} h\nu$$

微观状态数

$$t_4 = \frac{3!}{2! \times 1!} = 3$$

系统总的微观状态数

$$\Omega = \sum_i t_i = t_1 + t_2 + t_3 + t_4 = 3 + 6 + 3 + 3 = 15$$

2. 若有一个热力学系统, 当其熵值增加  $0.418 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$  时, 试求系统的微观状态的增加数占原有微观状态数的比值(用  $\frac{\Delta\Omega}{\Omega_1}$  表示)。

解 系统始态的熵

$$S_1 = k \ln \Omega_1$$

式中,  $k$  是 Boltzmann 常数,  $k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ 。系统终态的熵

$$S_2 = k \ln \Omega_2$$

所以

$$\Delta S = S_2 - S_1 = k \ln \Omega_2 - k \ln \Omega_1$$

代入数据

$$0.418 = 1.38 \times 10^{-23} \ln \frac{\Omega_2}{\Omega_1}$$

解得

$$\frac{\Omega_2}{\Omega_1} = e^{3 \times 10^{22}}$$

系统微观状态数增加倍数为

$$\frac{\Delta\Omega}{\Omega_1} \approx \frac{\Omega_2}{\Omega_1} = e^{3 \times 10^{22}}$$

3. 在海平面上大气的组成用体积分数可表示为:  $\text{N}_2(\text{g})$  为 0.78,  $\text{O}_2(\text{g})$  为 0.21, 其他气体为 0.01。设大气中各气体都符合 Boltzmann 分布, 假设大气柱在整个高度内的平均温度为 220 K。试求这三类气体分别在海拔 10 km、60 km 和 500 km 处的分压。已知重力加速度为  $9.8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$ 。

解 设大气在海平面的压力为  $p_0$ , 在高度为  $h$  处的压力为  $p$ , 则

$$p = p_0 \exp\left(-\frac{Mgh}{RT}\right)$$

式中,  $M$  为气体的摩尔质量,  $g$  为重力加速度。

由气体的体积分数可得到各气体在海平面上的分压

$$p_0(\text{N}_2) = 0.78p_0, \quad p_0(\text{O}_2) = 0.21p_0, \quad p_0(\text{其他}) = 0.01p_0$$

各气体的摩尔质量

$$M(\text{N}_2) = 28 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}, \quad M(\text{O}_2) = 32 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

假定其他气体全部为 Ar, 则

$$M(\text{Ar}) = 39.948 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

在海拔 10 km 处

$$p(\text{N}_2) = 0.78p_0 \exp\left(-\frac{28 \times 10^{-3} \times 9.8 \times 10 \times 10^3}{8.3145 \times 220}\right) = 0.1740p_0$$

$$p(\text{O}_2) = 0.21 p_0 \exp\left(-\frac{32 \times 10^{-3} \times 9.8 \times 10 \times 10^3}{8.3145 \times 220}\right) = 0.0378 p_0$$

$$p(\text{其他}) = 0.01 p_0 \exp\left(-\frac{39.948 \times 10^{-3} \times 9.8 \times 10 \times 10^3}{8.3145 \times 220}\right) = 0.0012 p_0$$

总压  $p(10 \text{ km}) = p(\text{O}_2) + p(\text{N}_2) + p(\text{其他}) = 0.2130 p_0$

在海拔 10 km 处, 各气体的摩尔分数

$$x(\text{N}_2) = \frac{p(\text{N}_2)}{p(10 \text{ km})} = \frac{0.1740 p_0}{0.2130 p_0} = 0.817$$

$$x(\text{O}_2) = \frac{p(\text{O}_2)}{p(10 \text{ km})} = \frac{0.0378 p_0}{0.2130 p_0} = 0.178$$

$$x(\text{Ar}) = \frac{p(\text{Ar})}{p(10 \text{ km})} = \frac{0.0012 p_0}{0.2130 p_0} = 0.0056$$

可见, 在海拔 10 km 处, 各气体的摩尔分数与在海平面上的不相同。

同理可得到在 60 km 处, 各气体的分压和摩尔分数

$$p(\text{N}_2) = 9.62 \times 10^{-5} p_0, \quad x(\text{N}_2) = 0.930$$

$$p(\text{O}_2) = 7.16 \times 10^{-6} p_0, \quad x(\text{O}_2) = 0.0693$$

$$p(\text{Ar}) = 2.65 \times 10^{-8} p_0, \quad x(\text{Ar}) = 7 \times 10^{-5}$$

在 500 km 处, 各气体的分压和摩尔分数

$$p(\text{N}_2) = 2.08 \times 10^{-33} p_0, \quad x(\text{N}_2) = 0.999994$$

$$p(\text{O}_2) = 1.24 \times 10^{-38} p_0, \quad x(\text{O}_2) = 5.96 \times 10^{-6}$$

$$p(\text{Ar}) = 3.35 \times 10^{-49} p_0, \quad x(\text{Ar}) = 1.61 \times 10^{-16}$$

4. 对于双原子气体分子, 设基态的振动能量为零,  $e^x \approx 1 + x$ 。试证明: (1)  $U_r = NkT$ ; (2)  $U_v = NkT$ 。

证 双原子分子转动配分函数  $q_r = \frac{8\pi^2 I k T}{\sigma h^2}$

$$U_r = NkT^2 \left( \frac{\partial \ln q_r}{\partial T} \right)_{v,N} = NkT^2 \frac{1}{q_r} \left( \frac{\partial q_r}{\partial T} \right)_{v,N} = NkT^2 \frac{\sigma h^2}{8\pi^2 I k T} \frac{8\pi^2 I k}{\sigma h^2} = NkT$$

双原子分子基态的振动能量为零时, 振动配分函数

$$q_v = \frac{1}{1 - \exp[-h\nu/(kT)]}$$

$$\begin{aligned} U_v &= NkT^2 \left( \frac{\partial \ln q_v}{\partial T} \right)_{v,N} = NkT^2 \frac{1}{q_v} \left( \frac{\partial q_v}{\partial T} \right)_{v,N} \\ &= N h \nu \frac{\exp[-h\nu/(kT)]}{1 - \exp[-h\nu/(kT)]} = \frac{N h \nu}{\exp[h\nu/(kT)] - 1} \end{aligned}$$

因为

$$e^x \approx 1 + x, \quad \exp[h\nu/(kT)] \approx 1 + \frac{h\nu}{kT}$$

所以

$$U_v = \frac{N h \nu}{h\nu/(kT)} = NkT$$

5. 设某分子的一个能级的能量和简并度分别为  $\epsilon_1 = 6.1 \times 10^{-21} \text{ J}$ ,  $g_1 = 3$ ; 另一个能级的能量和简并度分别为  $\epsilon_2 = 8.4 \times 10^{-21} \text{ J}$ ,  $g_2 = 5$ 。请分别计算在 300 K 和 3 000 K 时, 这两个能级上分布的粒子数之比  $N_1/N_2$ 。

解 300 K 时

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{g_1 \exp[-\epsilon_1/(kT)]}{g_2 \exp[-\epsilon_2/(kT)]} = \frac{g_1}{g_2} \exp\left(-\frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{kT}\right) = \frac{3}{5} \exp\left(-\frac{6.1 \times 10^{-21} - 8.4 \times 10^{-21}}{1.38 \times 10^{-23} \times 300}\right) = 1.046$$

3 000 K 时

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{g_1 \exp[-\epsilon_1/(kT)]}{g_2 \exp[-\epsilon_2/(kT)]} = \frac{g_1}{g_2} \exp\left(-\frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{kT}\right) = \frac{3}{5} \exp\left(-\frac{6.1 \times 10^{-21} - 8.4 \times 10^{-21}}{1.38 \times 10^{-23} \times 3000}\right) = 0.634$$

6. 设有一个由极大数目的三维平动子组成的粒子系统, 运动于边长为  $a$  的立方容器内, 系统的体积、粒子质量和温度的关系为  $\frac{h^2}{8ma^2} = 0.1kT$ 。现有两个能级的能量分别为  $\epsilon_1 = \frac{9h^2}{4ma^2}$ ,  $\epsilon_2 = \frac{27h^2}{8ma^2}$ , 试求处于这两个能级上粒子数的比值  $\frac{N_1}{N_2}$ 。

解 三维平动子的能级公式为

$$\epsilon = \frac{h^2}{8ma^2}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

$$\epsilon_1 = \frac{9h^2}{4ma^2} = \frac{18h^2}{8ma^2} = 18 \times 0.1kT = 1.8kT$$

只要满足  $n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 = 18$ ,  $\epsilon_1$  值都相同。 $\epsilon_1$  能级的简并态为  $n_x=1, n_y=1, n_z=4$ ;  $n_x=1, n_y=4, n_z=1$ ;  $n_x=4, n_y=1, n_z=1$ 。简并度  $g_1=3$ 。

$$\epsilon_2 = \frac{27h^2}{8ma^2} = 27 \times 0.1kT = 2.7kT$$

只要满足  $n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 = 27$ ,  $\epsilon_2$  值都相同。 $\epsilon_2$  能级的简并态为  $n_x=1, n_y=1, n_z=5$ ;  $n_x=1, n_y=5, n_z=1$ ;  $n_x=5, n_y=1, n_z=1$ ;  $n_x=3, n_y=3, n_z=3$ 。简并度  $g_2=4$ 。

根据 Boltzmann 分布, 粒子在两能级上的比值为

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{g_1 \exp[-\epsilon_1/(kT)]}{g_2 \exp[-\epsilon_2/(kT)]} = \frac{3 \exp[-1.8kT/(kT)]}{4 \exp[-2.7kT/(kT)]} = 1.84$$

7. 将  $N_2(g)$  在电弧中加热, 从光谱中观察到, 处于振动量子数  $\nu=1$  的第一激发态上的分子数  $N(\nu=1)$ , 与处于振动量子数  $\nu=0$  的基态上的分子数  $N(\nu=0)$  之比为  $\frac{N(\nu=1)}{N(\nu=0)} = 0.26$ 。已知  $N_2(g)$  的振动频率为  $6.99 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ 。试计算: (1)  $N_2(g)$  的温度; (2)  $N_2(g)$  分子的平动、转动和振动能量; (3) 振动能量在总能量中所占的分数。

解 (1) 量子数为  $\nu$  的振子能量  $\epsilon = \left(\nu + \frac{1}{2}\right) h\nu$

$$\nu=0 \text{ 时} \quad \epsilon_0 = \frac{1}{2} h\nu$$

$$\nu=1 \text{ 时} \quad \epsilon_1 = \frac{3}{2} h\nu$$

$$\frac{N(\nu=1)}{N(\nu=0)} = \frac{\exp[-\epsilon_1/(kT)]}{\exp[-\epsilon_0/(kT)]} = \frac{\exp\left(-\frac{3h\nu}{2kT}\right)}{\exp\left(-\frac{h\nu}{2kT}\right)} = \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right)$$

$$\text{即} \quad 0.26 = \exp\left(-\frac{6.626 \times 10^{-34} \times 6.99 \times 10^{13}}{1.38 \times 10^{-23} T/K}\right)$$

$N_2(g)$  的温度

$$T = 2491.5 \text{ K}$$

(2) 平动能

$$U_{t,m} = NkT^2 \left( \frac{\partial \ln q_t}{\partial T} \right)_{v,N} = NkT^2 \left[ \frac{\partial \ln \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} V}{\partial T} \right]_{v,N} = \frac{3}{2} NkT = \frac{3}{2} RT$$

$$= \left( \frac{3}{2} \times 8.3145 \times 2491.5 \right) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 3.11 \times 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

转动能

$$U_{r,m} = NkT^2 \left( \frac{\partial \ln q_r}{\partial T} \right)_{v,N} = NkT^2 \frac{1}{q_r} \left( \frac{\partial q_r}{\partial T} \right)_{v,N} = NkT^2 \frac{\sigma h^2}{8\pi^2 I k T} \frac{8\pi^2 I k}{\sigma h^2} = NkT = RT$$

$$= (8.3145 \times 2491.5) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 2.07 \times 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

振动能

$$U_{v,m} = RT^2 \left( \frac{\partial \ln q_v}{\partial T} \right)_{v,N} = RT^2 \left\{ \frac{\partial}{\partial T} \ln \left[ \frac{\exp\left(-\frac{h\nu}{2kT}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right)} \right] \right\}_{v,N}$$

$$= \frac{1}{2} R \frac{h\nu}{k} + R \frac{h\nu}{k} \frac{\exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right)}$$

将  $R=8.3145 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ,  $h=6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ ,  $k=1.38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ ,  $\nu=6.99 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ ,  $T=2491.5 \text{ K}$ , 代入上式, 得

$$U_{v,m} = 2.376 \times 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(3) 振动能在总能量中所占的分数

$$\frac{U_{v,m}}{U_{t,m} + U_{r,m} + U_{v,m}} = \frac{2.376 \times 10^4}{3.11 \times 10^4 + 2.07 \times 10^4 + 2.376 \times 10^4} = 31.45\%$$

8. 设有一个由极大数目三维平动子组成的粒子系统, 运动于边长为  $a$  的立方容器中, 系统的体积、粒子质量和温度的关系为

$$\frac{h^2}{8ma^2} = 0.10k_B T$$

试计算平动量子数为 1, 2, 3 和 1, 1, 1 两个状态上粒子分布数的比值。

解 平动量子数为 1, 2, 3 时, 其对应量子态有  $\Psi_{1,2,3}$ 、 $\Psi_{1,3,2}$ 、 $\Psi_{2,1,3}$ 、 $\Psi_{2,3,1}$ 、 $\Psi_{3,1,2}$ 、 $\Psi_{3,2,1}$ , 即此能级的简并度  $g_1=6$ 。此状态的能量为

$$\epsilon_1 = \frac{h^2}{8ma^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) = 0.10k_B T \times (1^2 + 2^2 + 3^2) = 1.4k_B T$$

平动量子数为 1, 1, 1 时, 其对应量子态只有  $\Psi_{1,1,1}$ , 简并度  $g_0=1$ , 能量为

$$\epsilon_0 = \frac{h^2}{8ma^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) = 0.10k_B T \times (1^2 + 1^2 + 1^2) = 0.3k_B T$$

所以, 两个能级上的分布数之比为

$$\frac{N_1}{N_0} = \frac{g_1 e^{-\epsilon_1/(k_B T)}}{g_0 e^{-\epsilon_0/(k_B T)}} = 6e^{(\epsilon_0 - \epsilon_1)/(k_B T)} = 6e^{-1.1} = 1.997$$

9. 设某理想气体 A, 其分子的最低能级是非简并的, 取分子的基态作为能量零点, 相邻能级的能量为  $\epsilon$ , 其简并度为 2, 忽略更高能级。(1) 写出 A 分子的总配分函数的表达式;(2) 设  $\epsilon=kT$ , 求出相邻两能级上最概然分子数之比  $N_1/N_0$  的值;(3) 设  $\epsilon=kT$ , 试计算在 298 K 时, 1 mol A 分子气体的平均能量。

解 (1) 分子的基态能量  $\epsilon_0=0$ , 相邻能级的能量  $\epsilon_1=\epsilon$ , 只考虑基态和相邻能级, 忽略更高能级, 分子的配分函数为

$$q = \sum_i g_i \exp[-\epsilon_i/(kT)] = g_0 \exp[-\epsilon_0/(kT)] + g_1 \exp[-\epsilon_1/(kT)]$$

$$= 1 \times \exp(0) + 2\exp[-\epsilon/(kT)] = 1 + 2\exp[-\epsilon/(kT)]$$

$$(2) \frac{N_1}{N_0} = \frac{g_1 \exp[-\epsilon_1/(kT)]}{g_0 \exp[-\epsilon_0/(kT)]} = \frac{2\exp[-kT/(kT)]}{1 \times \exp(0)} = 2e^{-1} = 0.7358$$

$$(3) 1 \text{ mol 气体分子数为 } L, N_1 + N_0 = L, N_1 = \frac{0.7358}{1+0.7358} L$$

$$U = N_0 \epsilon_0 + N_1 \epsilon_1 = N_1 \epsilon_1 = \frac{0.7358}{1+0.7358} LkT = 0.4239RT$$

$$= (0.4239 \times 8.3145 \times 298) \text{ J} \cdot \text{mol} = 1051 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

10. (1) 某单原子理想气体的配分函数  $q$  具有的函数形式为  $q = Vf(T)$ , 试导出理想气体的状态方程;

(2) 若该单原子理想气体的配分函数  $q$  的函数形式为  $q = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} V$ , 试导出压力  $p$  和热力学能  $U$  的表达式, 以及理想气体的状态方程。

$$\text{解 (1) } p = NkT \left(\frac{\partial \ln q}{\partial V}\right)_{N,T} = NkT \left\{ \frac{\partial \ln[Vf(T)]}{\partial V} \right\}_{N,T} = NkT \frac{f(T)}{Vf(T)} = \frac{NkT}{V}$$

$$pV = NkT$$

上式即为理想气体的状态方程。

对 1 mol 理想气体  $N=L, Lk=R$ , 则  $pV_m = RT$ 。

(2) 配分函数  $q = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} V$ , 令  $f(T) = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}$ , 即  $q = Vf(T)$ 。所以

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

即为理想气体的状态方程。

$$U = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right)_{N,V} = NkT^2 \left\{ \frac{\partial \ln \left[ \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} V \right]}{\partial T} \right\}_{N,V}$$

$$= \frac{3}{2} NkT^2 \frac{1}{2\pi mkT/h^2} \frac{2\pi mk}{h^2} = \frac{3}{2} NkT$$

11. 某气体的第一电子激发态比基态能量高  $400 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 试计算: (1) 在 300 K 时, 第一电子激发态分子所占的分数; (2) 若要使激发态分子所占的分数为 10%, 则这时的温度为多少。

解 (1) 设基态能量为零, 并忽略更高激发态, 则

$$\frac{N_1}{N} = \frac{\exp[-E_1/(RT)]}{\exp[-E_0/(RT)] + \exp[-E_1/(RT)]} = \frac{1}{1 + \exp[(E_1 - E_0)/(RT)]}$$

$$= \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{400000}{8.3145 \times 300}\right)} = 2.27 \times 10^{-70}$$

(2) 依题意, 有

$$\frac{N_1}{N} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{400000}{8.3145T}\right)} = 10\%$$

由上式解出

$$T = 2.19 \times 10^4 \text{ K}$$

12. 在 300 K 时, 已知 F 原子的电子配分函数  $q_e = 4.288$ , 试求:

(1) 标准压力下的总配分函数 (忽略核配分函数的贡献);

(2) 标准压力下的摩尔熵值。已知 F 原子的摩尔质量为  $M = 18.998 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

解 (1)  $q = q_n q_e q_t$ , 忽略核配分函数  $q_n$ , 电子配分函数  $q_e = 4.288$ , 平动配分函数

$$q_t = \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} V$$

式中,  $m$  为 F 原子的质量,  $V$  为体积。

$$m = \frac{18.998 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}}{6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}} = 3.155 \times 10^{-26} \text{ kg}$$

$$V_m = \frac{RT}{p} = \left( \frac{8.3145 \times 300}{100 \times 10^3} \right) \text{ m}^3 = 0.02494 \text{ m}^3$$

将  $k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ ,  $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$  及  $m, T, V_m$  等数据代入平动配分函数表达式即得

$$q_t = \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} V = 2.016 \times 10^{30}$$

总配分函数

$$q = q_e q_t = 4.288 \times 2.016 \times 10^{30} = 8.643 \times 10^{30}$$

$$(2) S_m^\ominus = S_{t,m} + S_{e,m}$$

根据 Sackur-Tetrode 公式

$$S = Nk \left\{ \ln \left[ \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{Nh^3} V \right] + \frac{5}{2} \right\}$$

将  $m = M/L$ ,  $V_m = RT/p$ ,  $N = L = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ,  $k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ ,  $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ ,  $R = 8.3145 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ , 代入上式化简得摩尔平动熵表达式

$$S_{t,m} = R \left[ \frac{3}{2} \ln \left( \frac{M}{\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}} \right) + \frac{5}{2} \ln \frac{T}{\text{K}} - \ln \frac{p}{\text{Pa}} + 20.723 \right]$$

将  $p = p^\ominus = 10^5 \text{ Pa}$ ,  $M = 18.998 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $T = 300 \text{ K}$  代入上式得

$$S_{t,m}^\ominus = 145.71 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

电子运动熵

$$S_{e,m}^\ominus = Nk \ln q_e = R \ln 4.288 = 12.10 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

标准摩尔熵

$$S_m^\ominus = S_{t,m}^\ominus + S_{e,m}^\ominus = (145.71 + 12.10) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 157.81 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

13. 零族元素氩(Ar)可看做理想气体, 相对分子质量为 40, 取分子的基态(设其简并度为 1)作为能量零点, 第一激发态(设其简并度为 2)与基态的能量差为  $\epsilon$ , 忽略其他高能级。(1) 写出 Ar 分子的总配分函数表达式; (2) 设  $\epsilon = 5kT$ , 求在第一激发态上最概然分布的分子数占总分子数的分数; (3) 计算 1 mol Ar(g) 在标准状态下的统计熵值。设 Ar 分子的核和电子的简并度均等于 1。

$$\begin{aligned} \text{解 (1)} \quad q &= \sum_i g_i \exp[-\epsilon_i/(kT)] = g_0 \exp[-\epsilon_0/(kT)] + g_1 \exp[-\epsilon_1/(kT)] \\ &= 1 + 2 \exp[-\epsilon/(kT)] \end{aligned}$$

$$(2) \frac{N_1}{N} = \frac{g_1 \exp[-\epsilon_1/(kT)]}{q} = \frac{2 \exp(-5)}{1 + 2 \exp(-5)} = 1.33\%$$

(3) Sackur-Tetrode 公式

$$S = Nk \left\{ \ln(g_{n,0} g_{e,0}) + \ln \left[ \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{Nh^3} V \right] + \frac{5}{2} \right\}$$

对于 1 mol 理想气体, 粒子数  $N = L$ ,  $m = M/L$ ,  $V_m = RT/p$ , 代入上式得

$$S_m = R \left[ \ln(g_{n,0} g_{e,0}) + \frac{3}{2} \ln \left( \frac{M}{\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}} \right) + \frac{5}{2} \ln \frac{T}{\text{K}} - \ln \frac{p}{\text{Pa}} + \ln R + \ln \left( \frac{2\pi k}{L^{5/3} h^2} \right)^{3/2} + \frac{5}{2} \right]$$

将  $L = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ,  $k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ ,  $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ ,  $R = 8.3145$

$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 等有关常数代入上述表达式,化简得

$$S_m = R \left[ \ln(g_{n,0}g_{e,0}) + \frac{3}{2} \ln \left( \frac{M}{\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}} \right) + \frac{5}{2} \ln \frac{T}{\text{K}} - \ln \frac{p}{\text{Pa}} + 20.723 \right]$$

将  $p = p^\ominus = 10^5 \text{ Pa}$ ,  $M = 40 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $T = 300 \text{ K}$ ,  $g_{n,0} = 1$ ,  $g_{e,0} = 1$  代入上式,得

$$S_m^\ominus = 154.85 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

14. 设 Na 原子气体(设为理想气体)凝聚成一表面膜。

(1) 若 Na 原子可以在膜内自由运动(即二维平动),试写出此凝聚过程的摩尔平动熵变的统计表达式;

(2) 若 Na 原子在膜内不能运动,其凝聚过程的摩尔平动熵变的统计表达式又将如何?

解 (1) Na 原子气体凝聚成表面膜,由三维运动变为二维运动。一个平动自由度的配分函数

$$q_{t,1} = \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{1/2} V^{1/3}$$

三维平动配分函数

$$q_{t,3} = \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} V$$

三维平动熵

$$S_{t,m,3} = R \left( \ln \frac{q_{t,3}}{L} + \frac{5}{2} \right)$$

二维平动配分函数

$$q_{t,2} = \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right) A$$

二维平动熵

$$S_{t,m,2} = R \left( \ln \frac{q_{t,2}}{L} + 2 \right)$$

$$\Delta S_m = S_{t,m,2} - S_{t,m,3} = R \left( \ln \frac{q_{t,2}}{q_{t,3}} - \frac{1}{2} \right) = R \left[ \ln \frac{\left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right) A}{\left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} V} - \frac{1}{2} \right]$$

$$= -R \left\{ \ln \left[ \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{1/2} \frac{V}{A} \right] + \frac{1}{2} \right\}$$

(2) 若 Na 原子在膜内不能运动,其摩尔平动熵为零,则

$$\Delta S_m = 0 - S_{t,m,3} = -R \left[ \ln \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} V - \ln L + \frac{5}{2} \right]$$

15. 试分别计算转动、振动和电子能级间隔的 Boltzmann 因子  $\exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon}{kT}\right)$  各为多少。已知各能级间隔的值为:电子能级间隔约为  $100kT$ , 振动能级间隔约为  $10kT$ , 转动能级间隔约为  $0.01kT$ 。

解 电子能级间隔的 Boltzmann 因子

$$\exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{100kT}{kT}\right) = \exp(-100) = 3.72 \times 10^{-44}$$

振动能级间隔的 Boltzmann 因子

$$\exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{10kT}{kT}\right) = \exp(-10) = 4.53 \times 10^{-5}$$

转动能级间隔的 Boltzmann 因子

$$\exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{0.01kT}{kT}\right) = \exp(-0.01) = 0.99$$

16. 设  $J$  为转动量子数,取整数,转动简并度为  $(2J+1)$ 。在  $240 \text{ K}$  时,  $\text{CO}(\text{g})$  最可能出现的量子态的转动量子数  $J$  的值为多少? 已知  $\text{CO}(\text{g})$  的转动特征温度  $\Theta_r = 2.8 \text{ K}$ 。

解 转动特征温度

$$\Theta_r = \frac{h^2}{8\pi^2 I k}$$

转动能级公式

$$\epsilon_r = J(J+1) \frac{h^2}{8\pi^2 I} = J(J+1) \frac{\Theta_r}{k}$$

根据 Boltzmann 分布

$$\frac{N_i}{N} = \frac{g_i \exp[-\epsilon_i/(kT)]}{q} = \frac{(2J+1) \exp[-J(J+1)\Theta_r/T]}{q}$$

$\frac{dN_i}{dJ} = 0$  时的  $J$  值是 CO 最可能出现的  $J$  值, 则

$$\frac{dN_j}{dJ} = \frac{N}{q} \left[ 2 - (2J+1)^2 \frac{\Theta_r}{T} \right] \exp\left[-\frac{J(J+1)\Theta_r}{T}\right] = 0$$

$$2 - (2J+1)^2 \frac{\Theta_r}{T} = 0$$

$$J = \frac{1}{2} \left( \sqrt{\frac{2T}{\Theta_r}} - 1 \right) = \frac{1}{2} \left( \sqrt{\frac{2 \times 240}{2.8}} - 1 \right) = 6$$

17. HBr 分子的核间平衡距离  $r = 0.1414 \text{ nm}$ , 试计算:

(1) HBr 的转动特征温度;

(2) 在 298 K 时, HBr 分子占据转动量子数  $J=1$  的能级上的分数;

(3) 298 K 时, HBr 理想气体的摩尔转动熵。

解 (1) HBr 的折合质量

$$\begin{aligned} \mu &= \frac{m_{\text{H}} m_{\text{Br}}}{m_{\text{H}} + m_{\text{Br}}} = \frac{\frac{M_{\text{H}}}{L} \frac{M_{\text{Br}}}{L}}{\frac{M_{\text{H}}}{L} + \frac{M_{\text{Br}}}{L}} = \left( \frac{1}{6.022 \times 10^{23}} \times \frac{1 \times 79.9}{1 + 79.9} \times 10^{-3} \right) \text{ kg} \\ &= 1.64 \times 10^{-27} \text{ kg} \end{aligned}$$

转动惯量

$$I = \mu r^2 = [1.64 \times 10^{-27} \times (1.414 \times 10^{-10})^2] \text{ kg} \cdot \text{m}^2 = 3.28 \times 10^{-47} \text{ kg} \cdot \text{m}^2$$

$$\Theta_r = \frac{h^2}{8\pi^2 I k} = \left[ \frac{(6.626 \times 10^{-34})^2}{8 \times 3.14^2 \times 3.28 \times 10^{-47} \times 1.38 \times 10^{-23}} \right] \text{ K} = 12.3 \text{ K}$$

(2) HBr 转动配分函数

$$q_r = \frac{8\pi^2 I k T}{h^2} = \frac{T}{\Theta_r}$$

转动能级

$$\epsilon_r = J(J+1)\Theta_r/k$$

转动简并度

$$2J+1$$

HBr 分子占据转动量子数  $J=1$  的能级上的分数

$$\begin{aligned} \frac{N_1}{N} &= \frac{g_1 \exp[-\epsilon_1/(kT)]}{q_r} = \frac{(2J+1) \exp[-J(J+1)\Theta_r/T]}{T/\Theta_r} \\ &= \frac{3 \exp[-1 \times (1+1) \times 12.3/298]}{298/12.3} = 11.4\% \end{aligned}$$

(3) HBr 转动熵

$$S_r = Nk \ln q_r + NkT \left( \frac{\partial \ln q_r}{\partial T} \right)_{v,N} = Nk \ln \left( \frac{T}{\Theta_r} \right) + NkT \left[ \frac{\partial \ln(T/\Theta_r)}{\partial T} \right]_{v,N} = Nk \ln \left( \frac{T}{\Theta_r} \right) + Nk$$

$$S_{r,m} = R \ln(298/12.3) + R = 34.81 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

18. 已知  $\text{H}_2$  和  $\text{I}_2$  的摩尔质量、转动特征温度和振动特征温度分别为

物质	$M/(\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Theta_r/\text{K}$	$\Theta_v/\text{K}$
$\text{H}_2$	$2.0 \times 10^{-3}$	85.4	6 100
$\text{I}_2$	$253.8 \times 10^{-3}$	0.054	310

试求在 298 K 时: (1)  $\text{H}_2$  和  $\text{I}_2$  分子的平动摩尔热力学能、转动摩尔热力学能和振动摩尔热力学能; (2)  $\text{H}_2$  和  $\text{I}_2$  分子的平动摩尔定容热容、转动摩尔定容热容和振动摩尔定容热容和总的摩尔定容热容(忽略电子的核运动对热容的贡献)。

解 (1)  $U = NkT^2 \left( \frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_{v,N}$

$\text{H}_2$  和  $\text{I}_2$  分子的平动摩尔热力学能

$$U_{t,m} = NkT^2 \left( \frac{\partial \ln q_t}{\partial T} \right)_{v,N} = NkT^2 \left[ \frac{\partial \ln \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} V}{\partial T} \right]_{v,N} = \frac{3}{2} NkT = \frac{3}{2} RT$$

$$= \left( \frac{3}{2} \times 8.3145 \times 298 \right) \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} = 3.72 \times 10^3 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$\text{H}_2$  和  $\text{I}_2$  分子的转动摩尔热力学能

$$U_{r,m} = NkT^2 \left( \frac{\partial \ln q_r}{\partial T} \right)_{v,N} = NkT^2 \frac{1}{q_r} \left( \frac{\partial q_r}{\partial T} \right)_{v,N} = NkT^2 \frac{\sigma h^2}{8\pi^2 I k T} \frac{8\pi^2 I k}{\sigma h^2} = NkT = RT$$

$$= (8.3145 \times 298) \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} = 2.48 \times 10^3 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

振动摩尔热力学能

$$U_{v,m} = RT^2 \left( \frac{\partial \ln q_v}{\partial T} \right)_{v,N} = RT^2 \left\{ \frac{\partial}{\partial T} \left[ \ln \frac{\exp\left(-\frac{h\nu}{2kT}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right)} \right] \right\}_{v,N}$$

$$= \frac{1}{2} R \frac{h\nu}{k} + R \frac{h\nu}{k} \frac{1}{\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1} = R\Theta_v \left[ \frac{1}{2} + \frac{1}{\exp(\Theta_v/T) - 1} \right]$$

$$U_{v,m}(\text{H}_2) = \left[ 8.3145 \times 6100 \times \left( \frac{1}{2} + \frac{1}{\exp\frac{6100}{298} - 1} \right) \right] \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} = 2.54 \times 10^4 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$U_{v,m}(\text{I}_2) = \left[ 8.3145 \times 310 \times \left( \frac{1}{2} + \frac{1}{\exp\frac{310}{298} - 1} \right) \right] \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} = 2.70 \times 10^3 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(2)  $\text{H}_2$  和  $\text{I}_2$  分子的平动摩尔定容热容

$$C_{t,v,m} = \frac{\partial U_{t,m}}{\partial T} = \frac{3}{2} R = \frac{3}{2} \times 8.3145 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 12.47 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$\text{H}_2$  和  $\text{I}_2$  分子的转动摩尔定容热容

$$C_{r,v,m} = \frac{\partial U_{r,m}}{\partial T} = R = 8.3145 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

振动摩尔定容热容

$$C_{v,v,m}(\text{H}_2) = \frac{\partial U_{v,m}}{\partial T}$$

$$= \frac{R \left( \frac{\Theta_v}{T} \right)^2 \exp\left(\frac{\Theta_v}{T}\right)}{\left[ \exp\left(\frac{\Theta_v}{T}\right) - 1 \right]^2} = \left\{ \frac{8.3145 \times (6100/298)^2 \exp(6100/298)}{[\exp(6100/298) - 1]^2} \right\} \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$= 4.49 \times 10^{-6} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$C_{v,v,m}(\text{I}_2) = \frac{\partial U_{v,m}}{\partial T} = \left\{ \frac{8.3145 \times (310/298)^2 \exp(310/298)}{[\exp(310/298) - 1]^2} \right\} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$= 7.6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

总的摩尔定容热容

$$C_{v,m}(\text{H}_2) = C_{t,v,m} + C_{r,v,m} + C_{v,v,m}(\text{H}_2) = \frac{5}{2}R = 20.79 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$C_{v,m}(\text{I}_2) = C_{t,v,m} + C_{r,v,m} + C_{v,v,m}(\text{I}_2) = \frac{5}{2}R + 7.6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 28.39 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

19. 在 298 K 和 100 kPa 时, 1 mol  $\text{O}_2(\text{g})$  (设为理想气体) 放在体积为  $V$  的容器中, 试计算: (1)  $\text{O}_2(\text{g})$  的平动配分函数  $q_t$ ; (2)  $\text{O}_2(\text{g})$  的转动配分函数  $q_r$ , 已知其核间距为 0.1207 nm; (3)  $\text{O}_2(\text{g})$  的电子配分函数  $q_e$ , 已知电子基态的简并度为 3, 忽略电子激发态和振动激发态的贡献; (4)  $\text{O}_2(\text{g})$  的标准摩尔熵值。

解 (1)  $\text{O}_2(\text{g})$  的平动配分函数  $q_t = \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} V$

$\text{O}_2$  分子的质量

$$m = \frac{32 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}}{6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}} = 5.314 \times 10^{-26} \text{ kg}$$

$$V_m = \frac{RT}{p} = \frac{8.3145 \times 298}{100 \times 10^3} \text{ m}^3 = 0.0248 \text{ m}^3$$

将  $k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ ,  $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ ,  $T = 298 \text{ K}$  及  $m, V_m$  等数据代入平动配分函数表达式即得

$$q_t = \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} V = 4.34 \times 10^{30}$$

(2)  $\text{O}_2(\text{g})$  的折合质量

$$\mu = \frac{m(\text{O})m(\text{O})}{m(\text{O}) + m(\text{O})} = \frac{M(\text{O})}{2L} = \left( \frac{16 \times 10^{-3}}{2 \times 6.022 \times 10^{23}} \right) \text{ kg} = 1.33 \times 10^{-26} \text{ kg}$$

$$I = \mu r^2 = [1.33 \times 10^{-26} \times (1.207 \times 10^{-10})^2] \text{ kg} \cdot \text{m}^2 = 1.94 \times 10^{-46} \text{ kg} \cdot \text{m}^2$$

$$q_r = \frac{8\pi^2 I k T}{\sigma h^2} = \frac{8 \times 3.14^2 \times 1.94 \times 10^{-46} \times 1.38 \times 10^{-23} \times 298}{2 \times (6.626 \times 10^{-34})^2}$$

$$= 71.7 \quad (\text{同核双原子分子, 对称数 } \sigma = 2)$$

(3)  $q_e = g_{e,0} = 3$

(4) 忽略振动激发态时, 常温下, 双原子分子的振动熵数值很小, 可以忽略, 即

$$S_m^\ominus = S_{t,m} + S_{r,m} + S_{e,m}$$

根据 Sackur-Tetrode 公式

$$S = Nk \left\{ \ln \left[ \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{Nh^3} V \right] + \frac{5}{2} \right\}$$

将  $m = M/L$ ,  $V_m = RT/p$ ,  $N = L = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ,  $k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ ,  $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ ,  $R = 8.3145 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  代入上式化简得

$$S_{t,m} = R \left[ \frac{3}{2} \ln \left( \frac{M}{\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}} \right) + \frac{5}{2} \ln \frac{T}{\text{K}} - \ln \frac{p}{\text{Pa}} + 20.723 \right]$$

将  $p = p^\ominus = 10^5 \text{ Pa}$ ,  $M = 32 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$  代入上式得

$$S_{t,m}^{\ominus} = 152.07 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

转动熵

$$S_r = Nk \ln q_r + NkT \left( \frac{\partial \ln q_r}{\partial T} \right)_{v,N} = Nk \ln q_r + Nk$$

$$S_{r,m}^{\ominus} = R \ln 71.7 + R = 43.84 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

电子运动熵(忽略电子激发态)

$$S_{e,m}^{\ominus} = Nk \ln q_e = R \ln 3 = 9.13 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

标准摩尔熵

$$S_m^{\ominus} = S_{t,m}^{\ominus} + S_{r,m}^{\ominus} + S_{e,m}^{\ominus} = (152.07 + 43.84 + 9.13) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 205.04 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

20. 在 298 K 和 100 kPa 时, 求 1 mol NO(g) (设为理想气体) 的标准摩尔熵值。已知 NO(g) 的转动特征温度为 2.42 K, 振动特征温度为 2 690 K, 电子基态和第一激发态的简并度均为 2, 两能级间的能量差  $\Delta \epsilon = 2.473 \times 10^{-21}$  J。

解 平动熵

$$\begin{aligned} S_{t,m} &= R \left[ \frac{3}{2} \ln \left( \frac{M}{\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}} \right) + \frac{5}{2} \ln \frac{T}{\text{K}} - \ln \frac{p}{\text{Pa}} + 20.723 \right] \\ &= R \left[ \frac{3}{2} \ln (30 \times 10^{-3}) + \frac{5}{2} \ln 298 - \ln (100 \times 10^3) + 20.723 \right] = 151.27 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

转动熵

$$S_{r,m} = Nk \ln q_r + Nk = Nk \ln \frac{T}{\sigma \Theta_r} + Nk = R \ln \frac{298}{2.42} + R = 48.33 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

振动熵

$$\begin{aligned} S_{v,m} &= Nk \left\{ -\ln \left[ 1 - \exp \left( -\frac{h\nu}{kT} \right) \right] + \frac{h\nu/(kT)}{\exp[h\nu/(kT)] - 1} \right\} \\ &= R \left\{ -\ln [1 - \exp(-\Theta_v/T)] + \frac{\Theta_v/T}{\exp(\Theta_v/T) - 1} \right\} \\ &= R \left[ -\ln(1 - e^{-2690/298}) + \frac{2690/298}{e^{2690/298} - 1} \right] = 0.01 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

电子运动熵

$$\begin{aligned} q_e &= g_{e,0} + g_{e,1} \exp \left( -\frac{\Delta \epsilon}{kT} \right) = 2 + 2 \exp \left( -\frac{2.473 \times 10^{-21}}{1.38 \times 10^{-23} T/\text{K}} \right) = 2(1 + e^{-179.2\text{K}/T}) \\ S_{e,m} &= Nk \ln q_e + NkT \left( \frac{\partial \ln q_e}{\partial T} \right)_{N,V} \\ &= R \ln [2(1 + e^{-179.2\text{K}/T})] + R \frac{2e^{-179.2\text{K}/T} \times 179.2 \text{ K}}{2(1 + e^{-179.2\text{K}/T})T} \\ &= R \ln [2(1 + e^{-179.2/298})] + R \frac{2e^{-179.2/298} \times 179.2}{2(1 + e^{-179.2/298}) \times 298} = 11.16 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

NO(g) 在 298 K 及 100 kPa 时的摩尔熵

$$\begin{aligned} S_m &= S_{t,m} + S_{r,m} + S_{v,m} + S_{e,m} = (151.27 + 48.33 + 0.01 + 11.16) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 210.8 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

21. 在 298 K 和 100 kPa 时, 求 1 mol NO(g) (设为理想气体) 的标准摩尔残余熵值和标准摩尔量热熵值。由题 20 算出的是统计熵值。已知 NO(s) 晶体是由  $\text{N}_2\text{O}_2$  二聚分子组成, 在晶格中有两种排列方式。

解 量热熵是认为在  $T \rightarrow 0 \text{ K}$  时, 分子只有一种取向, 对应  $S_0 = 0$ , 然而  $\text{N}_2\text{O}_2$  分子有两种不同取

向, 1 mol NO (即  $\frac{1}{2}$  mol  $N_2O_2$ ) 晶体中就有  $2^{L/2}$  种取向, 所以热力学概率  $\Omega = 2^{L/2}$ , 即标准摩尔残余熵值为

$$S_{m,0} = k \ln \Omega = k \ln(2^{L/2}) = \frac{R}{2} \ln 2 = 2.88 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

由题 20 算出 NO(g) 的统计熵值

$$S_m = 210.8 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

所以, NO 的标准摩尔量热熵值

$$S_m^\ominus (\text{量热熵}) = S_m - S_{m,0} = (210.8 - 2.88) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 207.92 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

22. 在 298 K 和 100 kPa 时, 求 1 mol  $SO_2(g)$  (设为理想气体) 的标准摩尔热力学能、焓、Gibbs 自由能、Helmholtz 自由能、熵、定压摩尔热容和定容摩尔热容等热力学函数。已知  $SO_2(g)$  的摩尔质量  $M(SO_2) = 64.063 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\sigma_1 = 151.4 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\sigma_2 = 517.7 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\sigma_3 = 1361.8 \text{ cm}^{-1}$ ; 三个转动惯量分别为  $I_x = 1.386 \times 10^{-46} \text{ kg} \cdot \text{m}^2$ ,  $I_y = 8.143 \times 10^{-46} \text{ kg} \cdot \text{m}^2$ ,  $I_z = 9.529 \times 10^{-46} \text{ kg} \cdot \text{m}^2$ 。 $SO_2(g)$  分子的对称数为 2, 忽略电子和核的贡献。

解  $SO_2$  分子的质量

$$m = \frac{64.063 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}}{6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}} = 1.064 \times 10^{-25} \text{ kg}$$

$$V_m = \frac{RT}{p} = \left( \frac{8.3145 \times 298}{100 \times 10^3} \right) \text{ m}^3 = 0.0248 \text{ m}^3$$

平动配分函数  $q_t = \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} V = 1.228 \times 10^{31}$

$$A_{t,m}^\ominus = -kT \ln \frac{q_t^L}{L!} = -LkT \ln q_t + kT \ln L! = -RT (\ln q_t - \ln L + 1)$$

$$= -4.418 \times 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (\text{式中运用了 } \ln N! = N \ln N - N)$$

$$S_{t,m}^\ominus = R \left[ \frac{3}{2} \ln \left( \frac{M}{\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}} \right) + \frac{5}{2} \ln \frac{T}{\text{K}} - \ln \frac{p}{\text{Pa}} + 20.723 \right]$$

$$= R \left[ \frac{3}{2} \ln(64.063 \times 10^{-3}) + \frac{5}{2} \ln 298 - \ln 10^5 + 20.723 \right]$$

$$= 160.72 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$U_{t,m}^\ominus = NkT^2 \left( \frac{\partial \ln q_t}{\partial T} \right)_{N,V} = \frac{3}{2} NkT = \frac{3}{2} RT = 3.716 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$H_{t,m}^\ominus = U_{t,m}^\ominus + pV = U_{t,m}^\ominus + RT = (3716 + 8.3145 \times 298) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 6.194 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$G_{t,m}^\ominus = A_{t,m}^\ominus + pV = A_{t,m}^\ominus + RT = (-44180 + 8.3145 \times 298) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= -4.170 \times 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$C_{t,v,m} = \left( \frac{\partial U_{t,m}}{\partial T} \right)_v = \frac{3}{2} R = 12.47 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$C_{t,p,m} = \left( \frac{\partial H_{t,m}}{\partial T} \right)_v = \frac{5}{2} R = 20.79 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$SO_2$  分子是非线性分子, 其转动配分函数

$$q_r = \frac{8\pi^2 (2\pi kT)^{3/2}}{\sigma h^3} (I_x I_y I_z)^{1/2} = \frac{8 \times 3.14^2 \times (2 \times 3.14 \times 1.38 \times 10^{-23} \times T)^{3/2}}{2 \times (6.626 \times 10^{-34})^3}$$

$$\times (1.386 \times 8.143 \times 9.529 \times 10^{-3 \times 46})^{1/2}$$

$$= 1.134 \times 3^{T^{3/2}}$$

$T=298\text{ K}$  时

$$q_r = 5\,835.1$$

$$A_{r,m}^\ominus = -RT \ln q_r = -2.149 \times 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned} S_{r,m}^\ominus &= - \left( \frac{\partial A_{r,m}^\ominus}{\partial T} \right)_{N,V} = \left[ \frac{\partial (RT \ln q_r)}{\partial T} \right]_{N,V} = R \ln q_r + RT \left( \frac{\partial \ln q_r}{\partial T} \right)_{N,V} \\ &= R \ln q_r + \frac{3}{2} R = R \ln 5\,835.1 + \frac{3}{2} R = 84.57 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

$$U_{r,m}^\ominus = RT^2 \left( \frac{\partial \ln q_r}{\partial T} \right)_{N,V} = \frac{3}{2} RT = 3.716 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$H_{r,m}^\ominus = RT^2 \left( \frac{\partial \ln q_r}{\partial T} \right)_{N,V} + RTV \left( \frac{\partial \ln q_r}{\partial V} \right)_{T,N} = U_{r,m}^\ominus = 3.716 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$G_{r,m}^\ominus = -RT \ln q_r + RTV \left( \frac{\partial \ln q_r}{\partial V} \right)_{N,T} = A_{r,m}^\ominus = -2.149 \times 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$C_{r,v,m} = \left( \frac{\partial U_{r,m}^\ominus}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} R = 12.47 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$C_{r,p,m} = \left( \frac{\partial H_{r,m}^\ominus}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} R = 12.47 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

振动部分

利用  $\nu = c\sigma$  ( $c = 3 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ) 将波数  $\sigma$  转换成频率,  $\nu_1 = 3.45 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ ,  $\nu_2 = 1.55 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ ,  $\nu_3 = 4.08 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ 。

令  $x_1 = h\nu_1/(kT)$ ,  $x_2 = h\nu_2/(kT)$ ,  $x_3 = h\nu_3/(kT)$ 。

$$\begin{aligned} q_v &= \prod_{i=1}^3 \frac{1}{1 - \exp[-h\nu_i/(kT)]} = \frac{1}{1 - \exp(-x_1)} \frac{1}{1 - \exp(-x_2)} \frac{1}{1 - \exp(-x_3)} = 1.004 \times 1.090 \times 1.001 \\ &= 1.095 \end{aligned}$$

$$S_{v,m}^\ominus = \sum_{i=1}^3 R \left\{ -\ln[1 - \exp(-x_i)] + \frac{x_i}{\exp(x_i) - 1} \right\} = 2.875 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$A_{v,m}^\ominus - U_{v,m,0} = -RT \ln q_v = -224.85 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$G_{v,m}^\ominus - U_{v,m,0} = RT \ln q_v + RTV \left( \frac{\partial \ln q_v}{\partial V} \right)_{N,T} = A_{v,m}^\ominus - U_{v,m,0} = -224.85 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$U_{v,m}^\ominus - U_{v,m,0} = \left( \frac{\partial \ln q_v}{\partial T} \right)_{V,N} = RT \left[ \frac{x_1}{\exp(x_1) - 1} + \frac{x_2}{\exp(x_2) - 1} + \frac{x_3}{\exp(x_3) - 1} \right] = 631.01 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned} H_{v,m}^\ominus - U_{v,m,0} &= RT^2 \left( \frac{\partial \ln q_v}{\partial T} \right)_{N,V} + RTV \left( \frac{\partial \ln q_v}{\partial V} \right)_{T,N} = RT^2 \left( \frac{\partial \ln q_v}{\partial T} \right)_{N,V} \\ &= U_{v,m}^\ominus - U_{v,m,0} = 631.01 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} C_{v,p,m} &= C_{v,v,m} = \left( \frac{\partial U_{v,m}^\ominus}{\partial T} \right)_V = \left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial \ln q_v}{\partial T} \right) \right]_V \\ &= R \left\{ \frac{x_1^2 \exp(x_1)}{[\exp(x_1) - 1]^2} + \frac{x_2^2 \exp(x_2)}{[\exp(x_2) - 1]^2} + \frac{x_3^2 \exp(x_3)}{[\exp(x_3) - 1]^2} \right\} \\ &= 6.56 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

总的热力学函数

$$A_m^\ominus - U_{v,m,0} = A_{t,m}^\ominus + A_{r,m}^\ominus + A_{v,m}^\ominus - U_{v,m,0} = -6.54 \times 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$S_m^\ominus = S_{t,m}^\ominus + S_{r,m}^\ominus + S_{v,m}^\ominus = 248.2 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$U_m^\ominus - U_{v,m,0} = U_{t,m}^\ominus + U_{r,m}^\ominus + U_{v,m}^\ominus - U_{v,m,0} = 8.064 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$H_m^\ominus - U_{v,m,0} = H_{t,m}^\ominus + H_{r,m}^\ominus + H_{v,m}^\ominus - U_{v,m,0} = 1.054 \times 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$G_m^\ominus - U_{v,m,0} = G_{t,m}^\ominus + G_{r,m}^\ominus + G_{v,m}^\ominus - U_{v,m,0} = -6.341 \times 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$C_{V,m} = C_{t,v,m} + C_{r,v,m} + C_{v,v,m} = 31.50 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$C_{p,m} = C_{V,m} + R = 39.81 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

23. 计算 298 K 时 HI、H<sub>2</sub>、I<sub>2</sub> 的标准 Gibbs 自由能函数。已知 HI 的转动特征温度为 9.0 K, 振动特征温度为 3 200 K, 摩尔质量  $M(\text{HI}) = 127.9 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。I<sub>2</sub> 在零点时的总配分函数为  $q_0(\text{I}_2) = q_{t,0} q_{r,0} q_{v,0} = 4.143 \times 10^{35}$ , H<sub>2</sub> 在零点时的总配分函数为  $q_0(\text{H}_2) = q_{t,0} q_{r,0} q_{v,0} = 1.185 \times 10^{29}$ 。

解 HI 分子的质量

$$m = \frac{127.9 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}}{6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}} = 2.124 \times 10^{-25} \text{ kg}$$

$$V_m = \frac{RT}{p} = \left( \frac{8.3145 \times 298}{100 \times 10^3} \right) \text{ m}^3 = 0.0248 \text{ m}^3$$

平动配分函数  $q_t = \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} V = 3.46 \times 10^{31}$

HI 分子是线性分子, 其转动配分函数

$$q_r = \frac{8\pi^2 IkT}{h^2} = \frac{T}{\Theta_r} = \frac{298}{9.0} = 33.11$$

振动部分

$$q_v = \frac{1}{1 - \exp[-h\nu/kT]} = \frac{1}{1 - \exp(-\Theta_v/T)} = \frac{1}{1 - \exp(-3200/298)} = 1.00002$$

HI 的总配分函数  $q_0(\text{HI}) = q_{t,0} q_{r,0} q_{v,0} = 3.46 \times 10^{31} \times 33.11 \times 1 = 1.146 \times 10^{33}$

HI 的标准 Gibbs 自由能函数

$$\begin{aligned} \frac{G_m^\ominus(T) - H_m^\ominus(0)}{T} &= -R \ln \frac{q}{L} = \left[ -8.3145 \times \ln \left( \frac{1.146 \times 10^{33}}{6.022 \times 10^{23}} \right) \right] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= -177.65 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

I<sub>2</sub> 在零点时的总配分函数为  $q_0(\text{I}_2) = q_{t,0} q_{r,0} q_{v,0} = 4.143 \times 10^{35}$

I<sub>2</sub> 的标准 Gibbs 自由能函数

$$\begin{aligned} \frac{G_m^\ominus(T) - H_m^\ominus(0)}{T} &= \left[ -8.3145 \times \ln \left( \frac{4.143 \times 10^{35}}{6.022 \times 10^{23}} \right) \right] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= -226.63 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

H<sub>2</sub> 在零点时的总配分函数为  $q_0(\text{H}_2) = q_{t,0} q_{r,0} q_{v,0} = 1.185 \times 10^{29}$

H<sub>2</sub> 的标准 Gibbs 自由能函数

$$\begin{aligned} \frac{G_m^\ominus(T) - H_m^\ominus(0)}{T} &= \left[ -8.3145 \times \ln \left( \frac{1.185 \times 10^{29}}{6.022 \times 10^{23}} \right) \right] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= -101.35 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

24. 计算 298 K 时 HI、H<sub>2</sub>、I<sub>2</sub> 的标准热焓函数。已知 HI、H<sub>2</sub>、I<sub>2</sub> 的振动特征温度分别为 3 200 K、6 100 K 和 610 K。

解 
$$\frac{H_m^\ominus(T) - U_m^\ominus(0)}{T} = RT \left( \frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_{N,V} + R$$

平动部分

$$q_t = \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} V, \quad \left( \frac{\partial \ln q_t}{\partial T} \right)_{N,V} = \frac{3}{2T}, \quad \frac{H_{t,m}^\ominus(T) - U_{t,m}^\ominus(0)}{T} = \frac{5R}{2}$$

转动部分

$$q_r = \frac{8\pi^2 I k T}{\sigma h^2} = \frac{T}{\sigma \Theta_r}, \quad \left( \frac{\partial \ln q_r}{\partial T} \right)_{N,V} = \frac{1}{T}, \quad \frac{H_{r,m}^\ominus(T) - U_{r,m}^\ominus(0)}{T} = R$$

振动部分

$$q_v = \frac{1}{1 - \exp[-h\nu/(kT)]} = \frac{1}{1 - \exp(-\Theta_v/T)}$$

$$\frac{H_{v,m}^\ominus(T) - U_{v,m}^\ominus(0)}{T} = RT \left( \frac{\partial \ln q_v}{\partial T} \right) = \frac{R(\Theta_v/T) \exp(-\Theta_v/T)}{1 - \exp(-\Theta_v/T)}$$

$$\text{HI: } \frac{H_m^\ominus(T) - U_m^\ominus(0)}{T} = \frac{5R}{2} + R + \frac{R \times (3200/298) \exp(-3200/298)}{1 - \exp(-3200/298)}$$

$$= 29.10 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

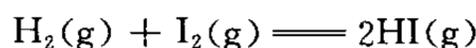
$$\text{H}_2: \frac{H_m^\ominus(T) - U_m^\ominus(0)}{T} = \frac{5R}{2} + R + \frac{R \times (6100/298) \exp(-6100/298)}{1 - \exp(-6100/298)}$$

$$= 29.10 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\text{I}_2: \frac{H_m^\ominus(T) - U_m^\ominus(0)}{T} = \frac{5R}{2} + R + \frac{R \times (610/298) \exp(-610/298)}{1 - \exp(-610/298)}$$

$$= 31.62 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

25. 计算 298 K 时, 如下反应的标准摩尔 Gibbs 自由能变化值和标准平衡常数。



已知 298 K 时, HI、H<sub>2</sub>、I<sub>2</sub> 的有关数据如下:

物质	$\frac{(G_{m,T}^\ominus - H_{m,0\text{K}}^\ominus)/T}{\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}$	$\frac{(H_{m,T}^\ominus - H_{m,0\text{K}}^\ominus)/T}{\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}$	$\frac{\Delta_f H_{m,T}^\ominus}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$
H <sub>2</sub> (g)	-101.34	29.099	0
I <sub>2</sub> (g)	-226.61	33.827	62.438
HI(g)	-177.67	29.101	26.5

解

$$\Delta \left( \frac{G_m^\ominus - H_{m,0\text{K}}^\ominus}{T} \right) = (-2 \times 177.67 + 101.34 + 226.61) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = -27.39 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta \left( \frac{H_{m,T}^\ominus - H_{m,0\text{K}}^\ominus}{T} \right) = (2 \times 29.101 - 29.099 - 33.827) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = -4.724 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

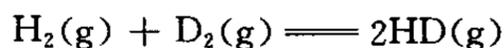
$$\Delta H_{m,T}^\ominus = (2 \times 26.5 - 0 - 62.438) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -9.44 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\ln K_p^\ominus = -\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{RT} = -\frac{1}{R} \left[ \Delta \left( \frac{G_m^\ominus - H_{m,0\text{K}}^\ominus}{T} \right) - \Delta \left( \frac{H_{m,T}^\ominus - H_{m,0\text{K}}^\ominus}{T} \right) + \frac{\Delta H_{m,T}^\ominus}{T} \right]$$

$$= -\frac{1}{8.3145} \times \left( -27.39 + 4.724 - \frac{9.44 \times 10^3}{298} \right) = 6.54$$

$$K_p^\ominus = 689.5$$

26. 计算 300 K 时, 如下反应的标准平衡常数。



已知 298 K 时,  $\Delta_f U_m^\ominus = 656.9 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ , HD、H<sub>2</sub>、D<sub>2</sub> 的有关数据如下:

物理量	H <sub>2</sub>	HD	D <sub>2</sub>
$\sigma/(10^{-2}\text{cm}^{-1})$	4.371	3.786	3.092
$I/(10^{47}\text{kg}\cdot\text{m}^2)$	0.458	0.613	0.919

解 对于反应前后分子数不变的反应,则

$$K_p^\ominus = \frac{f_{\text{HD}}^2}{f_{\text{H}_2}f_{\text{D}_2}} \exp\left(-\frac{\Delta_r U_m^\ominus}{RT}\right)$$

式中,  $f$  是提出  $V$  以后的分子的总配分函数,  $f = (q_t)' q_r q_v q_n q_e$ 。

提出  $V$  以后的平动配分函数

$$(q_t)' = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} = \left(\frac{2\pi MkT}{Lh^2}\right)^{3/2}$$

其中只有摩尔质量  $M$  与物质种类有关,其他的量对各物质都相同,可以在平衡常数表达式中消去,所以平动部分成为

$$\left(\frac{M_{\text{HD}}^2}{M_{\text{H}_2}M_{\text{D}_2}}\right)^{3/2} = \left(\frac{3.022^2}{2.015 \times 4.028}\right)^{3/2} = 1.193$$

转动配分函数

$$q_r = \frac{8\pi^2 IkT}{\sigma h^2}$$

只有  $I$  和  $\sigma$  与物质种类有关,所以转动部分成为

$$\left(\frac{I_{\text{HD}}^2}{I_{\text{H}_2}I_{\text{D}_2}}\right) \left(\frac{\sigma_{\text{H}_2}\sigma_{\text{D}_2}}{\sigma_{\text{HD}}^2}\right) = \frac{0.613^2}{0.458 \times 0.919} \times \frac{2 \times 2}{1^2} = 3.57$$

振动配分函数

$$q_v = \frac{\{1 - \exp[-h\nu_{\text{H}_2}/(kT)]\}\{1 - \exp[-h\nu_{\text{D}_2}/(kT)]\}}{\{1 - \exp[-h\nu_{\text{HD}}/(kT)]\}^2}$$

根据  $\nu = c\sigma$ , 将题给波数  $\sigma$  转换成频率

$$\nu_{\text{H}_2} = 1.31 \times 10^9 \text{ s}^{-1}, \quad \nu_{\text{HD}} = 1.14 \times 10^9 \text{ s}^{-1}, \quad \nu_{\text{D}_2} = 9.28 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$$

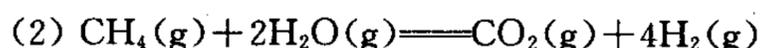
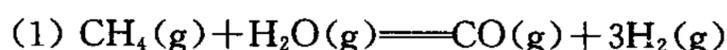
将数据代入振动配分函数,计算得

$$q_v = 0.9398$$

核配分函数在化学反应中可不考虑,大多数电子处于基态,配分函数  $q_e = 1$ 。  $\text{H}_2(\text{g}) + \text{D}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HD}(\text{g})$  的  $\Delta_r U_m^\ominus = 656.9 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。所以

$$\begin{aligned} K_p^\ominus &= \left(\frac{M_{\text{HD}}^2}{M_{\text{H}_2}M_{\text{D}_2}}\right)^{3/2} \left(\frac{I_{\text{HD}}^2}{I_{\text{H}_2}I_{\text{D}_2}}\right) \left(\frac{\sigma_{\text{H}_2}\sigma_{\text{D}_2}}{\sigma_{\text{HD}}^2}\right) \\ &\quad \times \frac{\left[1 - \exp\left(-\frac{h\nu_{\text{H}_2}}{kT}\right)\right] \left[1 - \exp\left(-\frac{h\nu_{\text{D}_2}}{kT}\right)\right]}{\left[1 - \exp\left(-\frac{h\nu_{\text{HD}}}{kT}\right)\right]^2} \exp\left(-\frac{\Delta_r U_m^\ominus}{RT}\right) \\ &= 1.193 \times 3.57 \times 0.9398 \exp\left(-\frac{656.9}{8.3145 \times 300}\right) = 3.076 \end{aligned}$$

27. 计算 298 K 时,如下两个反应的标准平衡常数。



已知自由能函数和 0 K 时的焓变如下:

函数	H <sub>2</sub> O(g)	CO(g)	CO <sub>2</sub> (g)	CH <sub>4</sub> (g)	H <sub>2</sub> (g)
$-\frac{(G_{m,T}^{\ominus}-H_{m,0K}^{\ominus})/T}{\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}$	155.56	168.41	182.26	152.55	102.17
$\Delta_f H_{m,0K}^{\ominus}/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-238.9	-113.81	-393.17	-66.90	0

解 (1)  $\text{CH}_4(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g})$

$$\Delta \left( \frac{G_m^{\ominus} - H_{m,0K}^{\ominus}}{T} \right) = -(3 \times 102.17 + 168.41 - 152.55 - 155.56) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= -166.81 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{m,0K}^{\ominus} = (3 \times 0 - 113.81 + 66.90 + 238.9) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 191.99 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\ln K_p^{\ominus} = -\frac{\Delta_r G_m^{\ominus}}{RT} = -\frac{1}{R} \left[ \Delta \left( \frac{G_m^{\ominus} - H_{m,0K}^{\ominus}}{T} \right) + \frac{\Delta H_{m,0K}^{\ominus}}{T} \right]$$

$$= -\frac{1}{8.3145} \times \left( -166.81 + \frac{191.99 \times 10^3}{298} \right) = -57.42$$

$$K_p^{\ominus} = 1.15 \times 10^{-25}$$

(2)  $\text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + 4\text{H}_2(\text{g})$

$$\Delta \left( \frac{G_m^{\ominus} - H_{m,0K}^{\ominus}}{T} \right) = -(4 \times 102.17 + 182.26 - 152.55 - 2 \times 155.56) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= -127.27 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{m,0K}^{\ominus} = (4 \times 0 - 393.17 + 66.90 + 2 \times 238.9) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 151.53 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\ln K_p^{\ominus} = -\frac{\Delta_r G_m^{\ominus}}{RT} = -\frac{1}{R} \left[ \Delta \left( \frac{G_m^{\ominus} - H_{m,0K}^{\ominus}}{T} \right) + \frac{\Delta H_{m,0K}^{\ominus}}{T} \right]$$

$$= -\frac{1}{8.3145} \times \left( -127.27 + \frac{151.53 \times 10^3}{298} \right) = -45.85$$

$$K_p^{\ominus} = 1.22 \times 10^{-20}$$

28. 计算 298 K 时, 如下反应的标准平衡常数。



已知热力学数据如下:

函数	CO(g)	H <sub>2</sub> O(g)	CO <sub>2</sub> (g)	H <sub>2</sub> (g)
$\Delta_f H_{m,0K}^{\ominus}/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-110.52	-241.83	-393.51	0
$-\frac{(G_{m,T}^{\ominus}-U_{m,0K}^{\ominus})/T}{\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}$	29.09	33.20	31.41	28.48
$-\frac{(G_{m,T}^{\ominus}-H_{m,0K}^{\ominus})/T}{\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}$	168.82	155.53	182.23	102.19

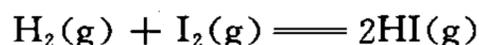
解  $\Delta \left( \frac{G_m^{\ominus} - H_{m,0K}^{\ominus}}{T} \right) = -(102.19 + 182.23 - 168.82 - 155.53) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$= 39.93 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{m,0K}^{\ominus} = (0 - 393.51 + 110.52 + 241.83) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -41.16 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned}\ln K_p^\ominus &= -\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{RT} = -\frac{1}{R} \left[ \Delta \left( \frac{G_m^\ominus - H_{m,0K}^\ominus}{T} \right) + \frac{\Delta H_{m,0K}^\ominus}{T} \right] \\ &= -\frac{1}{8.3145} \left( 39.93 - \frac{41.16 \times 10^3}{298} \right) = 11.81 \\ K_p^\ominus &= 1.35 \times 10^5\end{aligned}$$

29. 用配分函数计算 298 K 时, 如下反应的标准平衡常数。



已知反应的  $\Delta_r U_m^\ominus(0) = -8.03 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 在 298 K 时的参数如下表所示, 忽略电子和核的贡献。

物质	$M/(\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Theta_r/\text{K}$	$\Theta_v/\text{K}$
$\text{H}_2(\text{g})$	$2.0 \times 10^{-3}$	85.4	6 100
$\text{I}_2(\text{g})$	$253.8 \times 10^{-3}$	0.054	310
$\text{HI}(\text{g})$	$127.9 \times 10^{-3}$	9.0	3 200

解 对于反应前后分子数不变的反应, 则

$$K_p^\ominus = \frac{f_{\text{HI}}^2}{f_{\text{H}_2} f_{\text{I}_2}} \exp\left(-\frac{\Delta_r U_m^\ominus}{RT}\right)$$

式中,  $f$  是提出  $V$  以后的分子的总配分函数,  $f = (q_t)' q_r q_v q_n q_e$ 。忽略核和电子的贡献, 则

$$f = (q_t)' q_r q_v$$

提出  $V$  以后的平动配分函数

$$(q_t)' = \left( \frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} = \left( \frac{2\pi M k T}{L h^2} \right)^{3/2}$$

其中只有摩尔质量  $M$  与物质种类有关, 其他的量对各物质都相同, 所以平动部分成为

$$\left( \frac{M_{\text{HI}}^2}{M_{\text{H}_2} M_{\text{I}_2}} \right)^{3/2} = \left( \frac{127.9^2}{2.0 \times 253.8} \right)^{3/2} = 182.95$$

转动配分函数

$$q_r = \frac{8\pi^2 I k T}{\sigma h^2} = \frac{T}{\sigma \Theta_r}$$

$\sigma$  是分子对称数, 所以转动部分成为

$$\left( \frac{\Theta_{r,\text{H}_2} \Theta_{r,\text{I}_2}}{\Theta_{r,\text{HI}}^2} \right) \left( \frac{\sigma_{\text{H}_2} \sigma_{\text{I}_2}}{\sigma_{\text{HI}}^2} \right) = \frac{85.4 \times 0.054}{9.0^2} \times \frac{2 \times 2}{1^2} = 0.228$$

振动配分函数

$$\begin{aligned}q_v &= \frac{\{1 - \exp[-h\nu_{\text{H}_2}/(kT)]\} \{1 - \exp[-h\nu_{\text{I}_2}/(kT)]\}}{\{1 - \exp[-h\nu_{\text{HI}}/(kT)]\}^2} \\ &= \frac{[1 - \exp(-\Theta_{v,\text{H}_2}/T)][1 - \exp(-\Theta_{v,\text{I}_2}/T)]}{[1 - \exp(-\Theta_{v,\text{HI}}/T)]^2} \\ &= \frac{[1 - \exp(-6100/298)][1 - \exp(-310/298)]}{[1 - \exp(-3200/298)]^2} = 0.647\end{aligned}$$

$\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HI}(\text{g})$  的  $\Delta_r U_m^\ominus(0) = -8.03 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。所以

$$K_p^\ominus = (q_t)' q_r q_v \exp\left(-\frac{\Delta_r U_m^\ominus}{RT}\right) = 182.95 \times 0.228 \times 0.647 \exp\left(\frac{8030}{8.3145 \times 298}\right) = 690.0$$

30. 计算 5 000 K 时, 反应  $\text{N}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{N}(\text{g})$  的标准平衡常数。已知  $\text{N}_2(\text{g})$  分子的转动特征温度  $\Theta_r = 2.84$  K, 振动特征温度  $\Theta_v = 3\,350$  K, 解离能  $D = 708.35$   $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\text{N}_2(\text{g})$  的电子基态是非简并的, 而 N 原子基态的简并度为 4。

$$\begin{aligned} \text{解 } \Delta_r G_m^\ominus &= 2G_m^\ominus(\text{N}) - G_m^\ominus(\text{N}_2) = -RT \left\{ 2 \left[ \ln \frac{q_{\text{N}}}{L} - \frac{U_m^\ominus(\text{N})}{RT} \right] - \ln \frac{q_{\text{N}_2}}{L} + \frac{U_m^\ominus(\text{N}_2)}{RT} \right\} \\ &= -RT \left[ \ln \frac{(q_{\text{N}}/L)^2}{q_{\text{N}_2}/L} - \frac{\Delta U_m^\ominus}{RT} \right] = -RT \ln K_p^\ominus \end{aligned}$$

所以 
$$K_p^\ominus = \frac{(q_{\text{N}}/L)^2}{q_{\text{N}_2}/L} \exp\left(-\frac{\Delta U_m^\ominus}{RT}\right) = \frac{q_{\text{N}}^2}{q_{\text{N}_2}} \exp\left(-\frac{\Delta U_m^\ominus}{RT}\right) \frac{1}{L}$$

N 是单原子, 只需考虑电子和平动配分函数。

$\text{N}_2$  分子为双原子分子, 所以要考虑电子、平动、转动和振动配分函数,  $\text{N}_2$  的对称数  $\sigma = 2$ 。

$$\begin{aligned} K_p^\ominus &= \frac{(g_{\text{N}})^2}{g_{\text{N}_2}} \cdot \frac{\left[ \left( \frac{2\pi m_{\text{N}} kT}{h^2} \right)^{3/2} V \right]^2}{\left( \frac{2\pi m_{\text{N}_2} kT}{h^2} \right)^{3/2} V} \times \frac{1}{\sigma_{\text{N}_2} \Theta_{r, \text{N}_2}} \times \left[ 1 - \exp\left(-\frac{\Theta_{v, \text{N}_2}}{T}\right) \right] \exp\left(-\frac{\Delta_r U_m^\ominus}{RT}\right) \times \frac{1}{L} \\ &= \frac{4^2}{1} \left[ \frac{(M_{\text{N}}/L)^2}{M_{\text{N}_2}/L} \right]^{3/2} \times \frac{(2\pi kT)^{3/2}}{h^3} \times \frac{RT}{p} \times \frac{\sigma_{\text{N}_2} \Theta_{r, \text{N}_2}}{T} \times \left[ 1 - \exp\left(-\frac{\Theta_{v, \text{N}_2}}{T}\right) \right] \exp\left(-\frac{D}{RT}\right) \times \frac{1}{L} \\ &= 16 \times \left[ \frac{(14 \times 10^{-3})^2}{28 \times 10^{-3} L} \right]^{3/2} \times \frac{(2\pi kT)^{3/2}}{h^3} \times \frac{R}{p} \times 2 \times 2.84 \\ &\quad \times \left[ 1 - \exp\left(-\frac{3\,350}{T}\right) \right] \exp\left(-\frac{708.35 \times 10^3}{RT}\right) \times \frac{1}{L} \end{aligned}$$

将  $p = 10^5$  Pa,  $T = 5\,000$  K 及其他常数代入, 计算得

$$K_p^\ominus = 0.300$$

## 自 测 题

- 在  $N$  个 NO 分子组成的晶体中, 每个分子都有两种可能的排列方式, 即 NO 和 ON, 在 0 K 时该体系的熵值为 ( )  
A.  $S_0 = 0$       B.  $S_0 = k \ln 2$       C.  $S_0 = N k \ln 2$       D.  $S_0 = 2k \ln N$
- 分子的平动、转动和振动的能级间隔的大小顺序是 ( )  
A. 振动能 > 转动能 > 平动能      B. 振动能 > 平动能 > 转动能  
C. 平动能 > 振动能 > 转动能      D. 转动能 > 平动能 > 振动能
- 在下列热力学函数的单粒子配分函数  $q$  统计表达式中, 与系统的定位或非定位无关的是 ( )  
A.  $G, F, S$       B.  $U, H, S$       C.  $U, H, C_V$       D.  $H, G, C_V$
- 能量零点的不同选择对热力学量不产生影响的是 ( )  
A.  $U, H, G$       B.  $U, H, S, C_V$       C.  $S, C_V$       D.  $S, F, G$
- 在 298 K 和 100 kPa 时, 摩尔平动熵最大的气体是 ( )  
A.  $\text{H}_2$       B.  $\text{CH}_4$       C. NO      D.  $\text{CO}_2$
- 三维平动子的平动能是  $E_t = \frac{6h^2}{8mV^{2/3}}$ , 能级的简并度为 ( )  
A. 1      B. 2      C. 3      D. 6

7. 双原子分子以平衡位置为能量零点,其振动的零点能等于 ( )
- A.  $kT$       B.  $\frac{1}{2}kT$       C.  $h\nu$       D.  $\frac{1}{2}h\nu$
8. 当两能级差  $\varepsilon_2 - \varepsilon_1 = kT$ , 且简并度  $g_1 = 1, g_2 = 3$ , 两能级上最概然分布时分子数之比  $N_2/N_1$  为 ( )
- A.  $3e^{kT}$       B.  $3e^{-kT}$       C.  $3e^{-1}$       D.  $3e^1$
9. 300 K 时, 分布在  $J=1$  转动能级上的分子数是  $J=0$  能级上的  $e^{-0.1}$  倍, 则分子的转动特征温度是 ( )
- A. 10 K      B. 15 K      C. 30 K      D. 300 K
10. CO 与  $N_2$  分子的质量  $m$  及转动特征温度  $\Theta_r$  基本相同, 振动特征温度  $\Theta_v$  均大于 298 K, 电子又都处于非简并的基态, 298 K 时这两种气体的标准摩尔统计熵的差  $S_m^\ominus(\text{CO}) - S_m^\ominus(\text{N}_2)$  约为 ( )
- A. 0      B.  $R \ln 2$       C.  $R \ln(1/2)$       D.  $R \ln(\Theta_v/\Theta_r)$
11. 1 mol 纯物质的理想气体, 设分子的某内部运动形式只有三个可及的能级, 它们的能量和简并度分别为  $\varepsilon_1 = 0, g_1 = 0; \varepsilon_2/k = 100 \text{ K}, g_2 = 3; \varepsilon_3/k = 300 \text{ K}, g_3 = 5$ 。其中  $k$  为 Boltzmann 常数。
- (1) 计算 200 K 时的分子配分函数;
- (2) 计算 200 K 时能级  $\varepsilon_2$  上的最概然分子数;
- (3) 当  $T \rightarrow \infty$  时, 求出三个能级上的最概然分子数的比。
12. 系统中若有 2% 的  $\text{Cl}_2$  分子由振动基态跃迁到第一振动激发态,  $\text{Cl}_2$  分子的振动波数  $\tilde{\nu}_1 = 5569 \text{ cm}^{-1}$ , 试估算系统的温度。
13. 设某独立定域子系统的分子只有两个能级 0 和  $\varepsilon$ , 请计算当  $T \rightarrow \infty$  时 1 mol 该物质的平均能量和熵。
14. 用统计力学方法求 1 mol 氦气由  $T_1, V_1$  变化到  $T_2, V_2$  的  $\Delta S$  和  $\Delta U$  (设电子不激发)。
15. 某混合理想气体系统由  $N_X$  个 X 分子和  $N_Y$  个 Y 分子组成, X、Y 分子的配分函数各为  $q_X$  和  $q_Y$ 。
- (1) 试导出该混合系统的 Helmholtz 自由能

$$A = -kT \ln[(q_X^{N_X}/N_X!)(q_Y^{N_Y}/N_Y!)]$$

- (2) 用统计热力学方法导出该混合理想气体的状态方程和 Dalton 分压定律。

16. 证明对双原子分子, 在  $p = 101.25 \text{ kPa}$  时

$$S_{t,m} = R \left[ \frac{3}{2} \ln \left( \frac{M}{\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}} \right) + \frac{5}{2} \ln \frac{T}{\text{K}} - 1.165 \right]$$

$$S_{r,m} = R \left( \ln \frac{IT}{\sigma} + 105.54 \right)$$

$$S_{v,m} = R \left[ \frac{x}{e^x - 1} - \ln(1 - e^{-x}) \right] \quad \left( \text{式中 } x = \frac{h\nu}{kT} \right)$$

$$S_{e,m} = R \ln g_{e,0}$$

### 自测题参考答案

1. C.
2. A. 在通常温度下, 平动、转动、振动的能级间隔分别约为  $10^{-19}kT, 10^{-2}kT, 10kT$ 。
3. C. 在热力学函数中, 凡与  $S$  无关的函数, 其值均与体系的定位或非定位无关,  $U, H, C_V$  与  $S$  无关,  $G$  与  $S$  有关。
4. C. 能量零点的不同选择, 对  $U$  及与  $U$  有关的函数都有影响。选择不同的能量零点, 每摩尔有影响的函数相差  $U = L\varepsilon_0$ 。

5. D. 根据 Sackur-Tetrode 公式可知, 平动熵  $S = Nk \left\{ \ln \left[ \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{Nh^3} V \right] + \frac{5}{2} \right\}$ ,  $m$  越大, 平动熵越大。

6. C.  $E_t = \frac{(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)h^2}{8mV^{2/3}}$ ,  $n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 = 6$ , 三种简并态为  $n_x=1, n_y=1, n_z=2$ ;  $n_x=1, n_y=2, n_z=1$ ;  $n_x=2, n_y=1, n_z=1$ 。

7. D.

$$8. C. \frac{N_2}{N_1} = \frac{g_2}{g_1} \exp\left(-\frac{\epsilon_2 - \epsilon_1}{kT}\right) = 3e^{-1}$$

$$9. B. \epsilon_r = J(J+1) \frac{h^2}{8\pi^2 I} = J(J+1) \Theta_r k$$

$$\frac{N_1}{N_0} = \frac{g_{r,1} \exp[-\epsilon_{r,1}/(kT)]}{g_{r,0} \exp[-\epsilon_{r,0}/(kT)]} = \frac{\exp(-2\Theta_r/T)}{e^0} = e^{-0.1}$$

$$2\Theta_r/T = 0.1$$

$$\Theta_r = 0.1T/2 = 0.1 \times 300 \text{ K}/2 = 15 \text{ K}$$

10. B. CO 与  $N_2$  分子的质量  $m$  大体相同, 平动熵大体相同, 振动熵很小, 也大体相同, 两物质的转动特征温度也基本相同, 但不同的是转动特征数  $\sigma$ , 因此两物质的统计熵差值为

$$\Delta S = R \ln \left[ \frac{1}{\sigma(\text{CO})} \right] - R \ln \left[ \frac{1}{\sigma(\text{N}_2)} \right] = R \ln \left[ \frac{\sigma(\text{N}_2)}{\sigma(\text{CO})} \right] = R \ln \left( \frac{2}{1} \right) = R \ln 2$$

$$11. (1) q = g_1 \exp[-\epsilon_1/(kT)] + g_2 \exp[-\epsilon_2/(kT)] + g_3 \exp[-\epsilon_3/(kT)]$$

$$= 1 + 3 \exp(-100/200) + 5 \exp(-300/200) = 3.935$$

$$(2) N_2 = N \frac{g_2 \exp[-\epsilon_2/(kT)]}{q} = 6.022 \times 10^{23} \times \frac{3 \exp(-100/200)}{3.935} = 2.785 \times 10^{23}$$

$$(3) T \rightarrow \infty \text{ 时, } \exp[-\epsilon/(kT)] \rightarrow \exp(0) = 1$$

所以

$$N_1 : N_2 : N_3 = g_1 : g_2 : g_3 = 1 : 3 : 5$$

12. 由 Boltzmann 分布定律得  $\frac{N_1}{N_0} = \frac{\exp[-\epsilon_1/(kT)]}{\exp[-\epsilon_0/(kT)]} = \frac{0.02}{0.98}$ , 由振动能级公式  $\epsilon = \left( \nu + \frac{1}{2} \right) h\nu$  知, 基态到第一振动激发态的能级间隔为  $h\nu$ , 所以

$$\frac{0.02}{0.98} = \exp\left(-\frac{\epsilon_1 - \epsilon_0}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{hc\tilde{\nu}}{kT}\right)$$

将有关数据代入上式, 解出  $T = 2062 \text{ K}$

$$13. q = \exp[-\epsilon_1/(kT)] + \exp[-\epsilon_2/(kT)] = 1 + \exp[-\epsilon/(kT)]$$

$$U = NkT^2 \left( \frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_{v,N} = NkT^2 \left\{ \frac{\partial}{\partial T} \ln \left[ 1 + \exp\left(\frac{-\epsilon}{kT}\right) \right] \right\}_{v,N}$$

$$= \frac{NkT^2 [\epsilon/(kT^2)] \exp[-\epsilon/(kT)]}{1 + \exp[-\epsilon/(kT)]} = \frac{N\epsilon \exp[-\epsilon/(kT)]}{1 + \exp[-\epsilon/(kT)]}$$

当  $T \rightarrow \infty$  时

$$\exp[-\epsilon/(kT)] = 1, \quad U_m = L\epsilon/2$$

$$S_m = R \ln q + \frac{U_m}{T} = R \ln \{ 1 + \exp[-\epsilon/(kT)] \} + \frac{U_m}{T}$$

当  $T \rightarrow \infty$  时

$$\exp[-\epsilon/(kT)] = 1, \quad U_m/T = 0$$

$$S_m = R \ln 2$$

14. He 是单原子气体, 当电子不激发时, 其内部运动只有平动运动。

平动熵

$$S_t = Nk \ln \left[ \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{Nh^3} V \right] + \frac{5}{2} Nk$$

$$\Delta S_{t,m} = S_{t,m,2} - S_{t,m,1} = Nk \ln \left[ \frac{(2\pi mkT_2)^{3/2}}{Nh^3} V_2 \right] - Nk \ln \left[ \frac{(2\pi mkT_1)^{3/2}}{Nh^3} V_1 \right]$$

$$= R \ln \frac{V_2}{V_1} + \frac{3}{2} R \ln \frac{T_2}{T_1}$$

热力学能

$$U_t = NkT^2 \left( \frac{\partial \ln q_t}{\partial T} \right)_{v,N} = \frac{3}{2} NkT$$

$$\Delta U_{t,m} = U_{t,m,2} - U_{t,m,1} = \frac{3}{2} R(T_2 - T_1)$$

15. (1) 理想气体是非定位子系统,  $A = -kT \ln(q^N/N!)$ , 混合体系的 Helmholtz 自由能  $A = A_x + A_y = -kT \ln(q_x^N/N_x!) - kT \ln(q_y^N/N_y!) = -kT \ln[(q_x^N/N_x!)(q_y^N/N_y!)]$

(2) 转动、振动配分函数与体积无关, 只有平动配分函数对压力有贡献, 则

$$p = NkT \left( \frac{\partial \ln q}{\partial V} \right)_{T,v} = NkT \left\{ \frac{\partial}{\partial V} \ln \left[ \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} V \right] \right\}_T = \frac{NkT}{V}$$

因为

$$N = N_x + N_y$$

所以

$$p = \frac{NkT}{V} = \frac{N_x kT}{V} + \frac{N_y kT}{V} = p_x + p_y$$

即 Dalton 分压定律。

16. 平动配分函数

$$q_t = \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} V$$

$$\begin{aligned} S_{t,m} &= k \ln \frac{q_t^N}{N!} + NkT \left( \frac{\partial \ln q_t}{\partial T} \right)_{v,N} = Nk \ln q_t - k \ln N! + NkT \left( \frac{\partial \ln q_t}{\partial T} \right)_{v,N} \\ &= Nk \ln q_t - k(N \ln N - N) + NkT \left( \frac{\partial \ln q_t}{\partial T} \right)_{v,N} = R \ln \frac{q_t}{L} + R + RT \left( \frac{\partial \ln q_t}{\partial T} \right)_{v,N} \\ &= R \ln \left[ \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{Lh^3} V \right] + R + \frac{3}{2} R = R \left\{ \ln \left[ \frac{(2\pi MkT)^{3/2}}{L^{5/2} h^3} \cdot \frac{RT}{p} \right] + \frac{5}{2} \right\} \end{aligned}$$

将  $L = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ,  $k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ ,  $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ ,  $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ,  $p = 101.25 \text{ kPa}$  代入上式得

$$S_{t,m} = R \left[ \frac{3}{2} \ln \left( \frac{M}{\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}} \right) + \frac{5}{2} \ln \frac{T}{\text{K}} - 1.165 \right]$$

当  $p = 100 \text{ kPa}$  时  $S_{t,m} = R \left[ \frac{3}{2} \ln \left( \frac{M}{\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}} \right) + \frac{5}{2} \ln \frac{T}{\text{K}} - 1.154 \right]$

转动配分函数

$$q_r = \frac{8\pi^2 I kT}{\sigma h^2}$$

$$\begin{aligned} S_{r,m} &= Lk \ln q_r + LkT \left( \frac{\partial \ln q_r}{\partial T} \right)_{v,N} = R \ln \left( \frac{8\pi^2 I kT}{\sigma h^2} \right) + R \\ &= R \left[ \ln \frac{IT}{\sigma} + \ln \left( \frac{8\pi^2 k}{h^2} \right) + 1 \right] = R \left( \ln \frac{IT}{\sigma} + 105.54 \right) \end{aligned}$$

振动配分函数

$$q_v = \frac{1}{1 - \exp[-h\nu/(kT)]} = \frac{1}{1 - e^{-x}}$$

$$\begin{aligned} S_{v,m} &= Lk \ln q_v + LkT \left( \frac{\partial \ln q_v}{\partial T} \right)_{v,N} = -R \ln(1 - e^{-x}) - RT \left[ \frac{\partial \ln(1 - e^{-x})}{\partial T} \right]_{v,N} \\ &= -R \ln(1 - e^{-x}) + R \frac{x}{e^x - 1} = R \left[ \frac{x}{e^x - 1} - \ln(1 - e^{-x}) \right] \end{aligned}$$

电子配分函数

$$q_e = g_{e,0} \exp \left( \frac{-\epsilon_0}{kT} \right)$$

$$\begin{aligned} S_{e,m} &= Lk \ln q_e + LkT \left( \frac{\partial \ln q_e}{\partial T} \right)_{v,N} = R \ln \left[ g_{e,0} \exp \left( \frac{-\epsilon_0}{kT} \right) \right] + RT \frac{\epsilon_0}{kT^2} \\ &= R \ln g_{e,0} - R \frac{\epsilon_0}{kT} + R \frac{\epsilon_0}{kT} = R \ln g_{e,0} \end{aligned}$$

# 第八章 电解质溶液

## 基本公式

### 1. Faraday 定律

$$Q = nzF$$

### 2. 离子迁移数

$$t_B = \frac{I_B}{I} = \frac{Q_B}{Q}, \quad \sum_B t_B = 1$$

### 3. 电导率

$$\kappa = \frac{1}{\rho} = \frac{K_{\text{cell}}}{R}$$

电导池常数

$$K_{\text{cell}} = \frac{l}{A} = \kappa R$$

摩尔电导率

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

### 4. Kohlrausch 经验式

$$\Lambda_m = \Lambda_m^\infty (1 - \beta \sqrt{c})$$

离子独立移动定律

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

Ostwald 稀释定律

$$K_{c/c^\ominus} = \frac{(c/c^\ominus) \Lambda_m^2}{\Lambda_m^\infty (\Lambda_m^\infty - \Lambda_m)}$$

### 5. 弱电解质的解离度

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

离子平均活度

$$a_{\pm} = (a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-})^{1/\nu} = \gamma_{\pm} \frac{m_{\pm}}{m^\ominus}$$

$$\nu = \nu_+ + \nu_-$$

离子平均活度系数

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

离子平均质量摩尔浓度

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

电解质 B 的活度

$$a_B = a_{\pm}^{\nu} = \left( \gamma_{\pm} \frac{m_{\pm}}{m^\ominus} \right)^{\nu}$$

离子强度

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

### 6. Debye-Hückel 极限公式

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

## 习题详解

1. 在 300 K、100 kPa 压力下,用惰性电极电解水以制备氢气。设所用直流电的强度为 5 A,电流效率为 100%。如欲获得 1 m<sup>3</sup>H<sub>2</sub>(g),需通电多少时间?如欲获得 1 m<sup>3</sup>O<sub>2</sub>(g),需通电多少时间?已知在该温度下水的饱和蒸气压为 3 565 Pa。

解 设产生的氧气和氢气均为理想气体,则产生的氧气或氢气的物质的量为

$$\begin{aligned} n(\text{H}_2) = n(\text{O}_2) &= \frac{p(\text{H}_2)V}{RT} = \frac{p(\text{O}_2)V}{RT} = \frac{[p^\ominus - p(\text{H}_2\text{O})]V}{RT} \\ &= \left[ \frac{(100\,000 - 3\,565) \times 1}{8.314\,5 \times 300} \right] \text{mol} = 38.66 \text{ mol} \end{aligned}$$

阳极反应  $2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-, z=4$

阴极反应  $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2(\text{g}), z=2$

因电流效率为 100%,根据 Faraday 定律  $Q = nzF$ ,获得 1 m<sup>3</sup> 的 H<sub>2</sub>(g) 需时间

$$t_{\text{H}_2} = \frac{n_{\text{H}_2} \times 2F}{I} = \left( \frac{38.66 \times 2 \times 96\,500}{5} \right) \text{s} = 1\,492\,276 \text{ s} = 414.5 \text{ h}$$

同理,获得 1 m<sup>3</sup> 的 O<sub>2</sub>(g) 需时间为

$$t_{\text{O}_2} = \frac{Q}{I} = \frac{n_{\text{O}_2} \times 4F}{I} = \left( \frac{38.66 \times 4 \times 96\,500}{5} \right) \text{s} = 2\,984\,552 \text{ s} = 829.0 \text{ h}$$

2. 用电解 NaCl 水溶液的方法制备 NaOH,在通电一段时间后,得到了浓度为 1.0 mol · dm<sup>-3</sup> 的 NaOH 溶液 0.6 dm<sup>3</sup>,在与之串联的铜库仑计中析出了 30.4 g Cu(s)。计算该电解池的电流效率。

解 铜库仑计中每析出 1 mol 铜在电解池中理论上应得到 2 mol 的 NaOH,则

$$n_{\text{理论}}(\text{NaOH}) = \frac{2 \times 30.4}{63.546} \text{mol} = 0.957 \text{ mol}$$

而  $n_{\text{实际}}(\text{NaOH}) = (1.0 \times 0.6) \text{mol} = 0.6 \text{ mol}$

故 电流效率 =  $\frac{n_{\text{实际}}(\text{NaOH})}{n_{\text{理论}}(\text{NaOH})} = \frac{0.6}{0.957} \times 100\% = 62.7\%$

3. 用银电极来电解 AgNO<sub>3</sub> 水溶液,通电一定时间后,在阴极上有 0.078 g 的 Ag(s) 析出。经分析知道阳极部含有水 23.14 g、AgNO<sub>3</sub> 0.236 g。已知原来所用溶液的浓度为每克水中溶有 AgNO<sub>3</sub> 0.007 39 g,试分别计算 Ag<sup>+</sup> 和 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的迁移数。

解 电解前后,阳极部水的量不变。故电解前,阳极部含 Ag<sup>+</sup> 的物质的量为

$$n_{\text{始}} = \frac{W_{\text{AgNO}_3}}{M_{\text{AgNO}_3}} = \left( \frac{0.007\,39 \times 23.14}{169.91} \right) \text{mol} = 0.001\,006 \text{ mol}$$

由阴极上析出的 Ag 的质量可得电解的物质的量为

$$n_{\text{电}} = \frac{W_{\text{Ag}}}{M_{\text{Ag}}} = \left( \frac{0.078}{107.9} \right) \text{mol} = 0.000\,722\,9 \text{ mol}$$

电解后,阳极部含有 Ag<sup>+</sup> 的物质的量为

$$n_{\text{终}} = \frac{W_{\text{AgNO}_3}}{M_{\text{AgNO}_3}} = \left( \frac{0.236}{169.91} \right) \text{mol} = 0.001\,389 \text{ mol}$$

电解前后,阳极部 Ag<sup>+</sup> 物质的量的变化是由 Ag<sup>+</sup> 的迁出和 Ag 的电解所引起的,则

$$n_{\text{迁}} = n_{\text{始}} - n_{\text{终}} + n_{\text{电}} = (0.001\,006 - 0.001\,389 + 0.000\,722\,9) \text{mol}$$

$$= 0.000\ 339\ 9\ \text{mol}$$

所以  $\text{Ag}^+$  和  $\text{NO}_3^-$  的迁移数分别为

$$t(\text{Ag}^+) = \frac{n_{\text{迁}}}{n_{\text{电}}} = \frac{0.000\ 339\ 9}{0.000\ 722\ 9} = 0.47$$

$$t(\text{NO}_3^-) = 1 - t(\text{Ag}^+) = 0.53$$

4. 在 298 K 时, 用  $\text{Ag}|\text{AgCl}$  为电极, 电解  $\text{KCl}$  的水溶液, 通电前溶液中  $\text{KCl}$  的质量分数为  $w(\text{KCl}) = 1.494\ 1 \times 10^{-3}$ , 通电后在质量为 120.99 g 的阴极部溶液中  $w(\text{KCl}) = 1.940\ 4 \times 10^{-3}$ , 串联在电路中的银库仑计中有 160.24 mg 的  $\text{Ag}$  沉积出来, 求  $\text{K}^+$  和  $\text{Cl}^-$  的迁移数。

解 通电后, 阴极部含  $\text{K}^+$  的物质的量为

$$n_{\text{终}} = \frac{W(\text{溶液})w(\text{KCl})}{M(\text{KCl})} = \left( \frac{120.99 \times 1.940\ 4 \times 10^{-3}}{74.55} \right) \text{mol} = 3.149 \times 10^{-3} \text{mol}$$

通电前后, 阴极部水的量不变。则通电前, 阴极部含  $\text{KCl}$  的质量为

$$W(\text{KCl}) = \frac{W(\text{水})w(\text{KCl})}{w(\text{水})} = \left[ \frac{120.99 \times (1 - 1.940\ 4 \times 10^{-3}) \times 1.494\ 1 \times 10^{-3}}{1 - 1.494\ 1 \times 10^{-3}} \right] \text{g} = 0.180\ 7\ \text{g}$$

故通电前, 阴极部含  $\text{K}^+$  的物质的量为

$$n_{\text{始}} = \frac{W(\text{KCl})}{M(\text{KCl})} = \frac{0.180\ 7}{74.55} \text{mol} = 2.424 \times 10^{-3} \text{mol}$$

通电前后, 阴极部  $\text{K}^+$  物质的量的变化仅是由  $\text{K}^+$  的迁入所引起的, 则

$$n_{\text{迁}} = n_{\text{终}} - n_{\text{始}} = (3.149 - 2.424) \times 10^{-3} \text{mol} = 7.25 \times 10^{-4} \text{mol}$$

由库仑计可得

$$n_{\text{电}} = \frac{W(\text{Ag})}{M(\text{Ag})} = \left( \frac{0.160\ 24}{107.9} \right) \text{mol} = 1.485 \times 10^{-3} \text{mol}$$

所以  $\text{K}^+$  和  $\text{Cl}^-$  的迁移数分别为

$$t(\text{K}^+) = \frac{n_{\text{迁}}}{n_{\text{电}}} = \frac{7.25 \times 10^{-4}}{1.485 \times 10^{-3}} = 0.49$$

$$t(\text{Cl}^-) = 1 - t(\text{K}^+) = 0.51$$

5. 在 298 K 时, 用  $\text{Pb}(\text{s})$  作电极电解  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  溶液, 该溶液的浓度为每 1 000 g 水中含有  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  16.64 g, 当与电解池串联的银库仑计中有 0.165 8 g 银沉积时就停止通电。已知阳极部溶液质量为 62.50 g, 经分析含有  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  1.151 g, 计算  $\text{Pb}^{2+}$  的迁移数。

解 通电后, 阳极部含  $\text{Pb}^{2+}$  的物质的量为

$$n_{\text{终}} = \frac{W_{\text{Pb}(\text{NO}_3)_2}}{M_{\text{Pb}(\text{NO}_3)_2}} = \left( \frac{1.151}{331.22} \right) \text{mol} = 3.475 \times 10^{-3} \text{mol}$$

通电前后, 阳极部水的量不变。故通电前, 阳极部含  $\text{Pb}^{2+}$  的物质的量为

$$n_{\text{始}} = \left[ \frac{16.64 \times (62.5 - 1.151)}{331.22 \times 1\ 000} \right] \text{mol} = 3.082 \times 10^{-3} \text{mol}$$

由银库仑计沉积的  $\text{Ag}$  的质量可得电解的物质的量为

$$n_{\text{电}} = \frac{1}{2} \frac{W_{\text{Ag}}}{M_{\text{Ag}}} = \left( \frac{0.165\ 8}{2 \times 107.9} \right) \text{mol} = 7.683 \times 10^{-4} \text{mol}$$

通电前后, 阳极部  $\text{Pb}^{2+}$  物质的量的变化是由  $\text{Pb}^{2+}$  的迁出和  $\text{Pb}$  的电解所引起的, 则

$$n_{\text{迁}} = n_{\text{始}} - n_{\text{终}} + n_{\text{电}} = [(3.082 - 3.475 + 0.768\ 3) \times 10^{-3}] \text{mol} = 3.753 \times 10^{-4} \text{mol}$$

$$t(\text{Pb}^{2+}) = \frac{n_{\text{迁}}}{n_{\text{电}}} = \frac{3.753 \times 10^{-4}}{7.683 \times 10^{-4}} = 0.49$$

6. 以银为电极电解氰化银钾(KCN+AgCN)溶液时,Ag(s)在阴极上析出。每通过1 mol 电子的电荷量,阴极部失去1.40 mol 的Ag<sup>+</sup>和0.8 mol 的CN<sup>-</sup>,得到0.6 mol 的K<sup>+</sup>,试求:

- (1) 氰化银钾配合物的化学表达式[Ag<sub>n</sub>(CN)<sub>m</sub>]<sup>z-</sup>中n、m、z 的值;  
 (2) 氰化银钾配合物中正、负离子的迁移数。

解 (1) 通电时,配离子迁向阳极,每通过1 mol 电子的电荷量,应有1 mol Ag<sup>+</sup>在阴极还原析出,据题意,则有(1.4-1.0) mol 的Ag<sup>+</sup>与CN<sup>-</sup>配合成负离子迁向阳极,同时,阴极部还失去0.8 mol 的CN<sup>-</sup>,所以

$$\frac{m}{n} = \frac{0.8 \text{ mol}}{0.4 \text{ mol}} = \frac{2}{1}$$

$$n=1, m=2, z=1$$

(2) 由题意可知,  $n_{\text{电}}=1 \text{ mol}$ ,  $n_{\text{迁}}=0.6 \text{ mol}$ , 故

$$t(\text{K}^+) = \frac{n_{\text{迁}}}{n_{\text{电}}} = \frac{0.6}{1} = 0.6$$

$$t([\text{Ag}(\text{CN})_2]^-) = 1 - t\text{K}^+ = 0.4$$

7. 在298 K 时,用铜电极电解铜氨溶液,已知溶液中每1 000 g 水中含CuSO<sub>4</sub> 15.96 g、NH<sub>3</sub> 17.0 g,当有0.01 mol 电子的电荷量通过以后,在103.66 g 阳极部溶液中含有2.091 g CuSO<sub>4</sub>、1.571 g NH<sub>3</sub>。试求:(1) [Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>x</sub>]<sup>2+</sup>离子中的x 值;(2) 该配合物离子的迁移数。

解 (1) 通电后,阳极部含Cu<sup>2+</sup>的物质的量为

$$n_{\text{终}}(\text{Cu}^{2+}) = \frac{W(\text{CuSO}_4)}{M(\text{CuSO}_4)} = \left( \frac{2.091}{159.6} \right) \text{ mol} = 1.310 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

通电后,阳极部含NH<sub>3</sub>的物质的量为

$$n_{\text{终}}(\text{NH}_3) = \frac{W \text{NH}_3}{M \text{NH}_3} = \left( \frac{1.571}{17} \right) \text{ mol} = 9.241 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

通电前后,阳极部水的量不变。故通电前,阳极部含Cu<sup>2+</sup>的物质的量为

$$n_{\text{始}}(\text{Cu}^{2+}) = \left[ \frac{15.96 \times (103.66 - 2.091 - 1.571)}{159.6 \times 1000} \right] \text{ mol} = 1.00 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

通电前,阳极部含NH<sub>3</sub>的物质的量为

$$n_{\text{始}}(\text{NH}_3) = \left[ \frac{17.0 \times (103.66 - 2.091 - 1.571)}{17 \times 1000} \right] \text{ mol} = 1.00 \times 10^{-1} \text{ mol}$$

根据题意,Cu 电解为Cu<sup>2+</sup>的物质的量为

$$n_{\text{电}}(\text{Cu}^{2+}) = 0.5 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

通电前后,阳极部Cu<sup>2+</sup>物质的量的变化是由Cu<sup>2+</sup>的迁出和Cu 的电解所引起的,则

$$\begin{aligned} n_{\text{迁}}(\text{Cu}^{2+}) &= n_{\text{始}}(\text{Cu}^{2+}) - n_{\text{终}}(\text{Cu}^{2+}) + n_{\text{电}}(\text{Cu}^{2+}) = (1.00 - 1.310 + 0.5) \times 10^{-2} \text{ mol} \\ &= 0.0019 \text{ mol} \end{aligned}$$

通电前后,阳极部NH<sub>3</sub>物质的量的变化仅由NH<sub>3</sub>的迁出所引起,则

$$n_{\text{迁}}(\text{NH}_3) = n_{\text{始}}(\text{NH}_3) - n_{\text{终}}(\text{NH}_3) = (0.1 - 0.09241) \text{ mol} = 0.00759 \text{ mol}$$

故

$$x = \frac{0.00759 \text{ mol}}{0.0019 \text{ mol}} = 4$$

$$(2) t([\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}) = \frac{n_{\text{迁}}(\text{Cu}^{2+})}{n_{\text{电}}(\text{Cu}^{2+})} = \frac{0.0019}{0.005} = 0.38$$

8. 298 K 时,在用界面移动法测定离子迁移数的迁移管中,首先注入一定浓度的某有色离子溶液,然后在其上面小心地注入浓度为0.01065 mol·dm<sup>-3</sup>的HCl 水溶液,使其间形成一明显的分

界面。通入 11.54 mA 的电流,历时 22 min,界面移动了 15 cm。已知迁移管的内径为 1.0 cm,试求  $H^+$  的迁移数。

解  $H^+$  迁移的物质的量为

$$n(H^+) = cV = (0.01065 \times 10^3 \times 3.1416 \times 0.005^2 \times 0.15) \text{ mol} = 1.255 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$t(H^+) = \frac{Q(H^+)}{Q} = \frac{n_{H^+} z F}{It} = \frac{1.255 \times 10^{-4} \times 1 \times 96500}{11.54 \times 10^{-3} \times 22 \times 60} = 0.795$$

9. 在用界面移动法测定  $H^+$  的电迁移率(淌度)时,历时 750 s 后,界面移动了 4.0 cm。已知迁移管两极之间的距离为 9.6 cm,电位差为 16.0 V,设电场是均匀的,试求  $H^+$  的电迁移率。

解  $H^+$  在电场中的运动速率为

$$r(H^+) = \frac{l}{t} = \left( \frac{4.0 \times 10^{-2}}{750} \right) \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} = 5.33 \times 10^{-5} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

因电场是均匀的,故电场的电位梯度为

$$\frac{dE}{dl} = \frac{\Delta E}{l} = \left( \frac{16.0}{9.6 \times 10^{-2}} \right) \text{ V} \cdot \text{m}^{-1} = 1.67 \times 10^2 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$$

因  $r(H^+) = u(H^+) \frac{dE}{dl}$

故  $H^+$  的电迁移率为

$$u(H^+) = \frac{r(H^+)}{dE/dl} = \left( \frac{5.33 \times 10^{-5}}{1.67 \times 10^2} \right) \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1} = 3.2 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$$

10. 某电导池内装有两个直径为 0.04 m 并相互平行的圆形银电极,电极之间的距离为 0.12 m。若在电导池内盛满浓度为  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的  $\text{AgNO}_3$  溶液,施以 20 V 的电压,则所得电流强度为 0.1976 A。试计算电导池常数、溶液的电导、电导率和  $\text{AgNO}_3$  的摩尔电导率。

解 电导池常数为

$$K_{\text{cell}} = \frac{l}{A} = \frac{l}{\pi r^2} = \left( \frac{0.12}{3.1416 \times 0.02^2} \right) \text{ m}^{-1} = 95.49 \text{ m}^{-1}$$

溶液的电导为

$$G = \frac{1}{R} = \frac{I}{U} = \left( \frac{0.1976}{20} \right) \Omega^{-1} = 9.88 \times 10^{-3} \text{ S}$$

溶液的电导率为

$$\kappa = GK_{\text{cell}} = (9.88 \times 95.49 \times 10^{-3}) \text{ S} \cdot \text{m}^{-1} = 0.9434 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$$

$\text{AgNO}_3$  的摩尔电导率为

$$\Lambda_m = \frac{\kappa}{c} = \left( \frac{0.9434}{0.1 \times 10^3} \right) \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} = 9.434 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

11. 用实验测定不同浓度 KCl 溶液的电导率的标准方法为:273.15 K 时,在 I、II 两个电导池中分别盛以不同液体并测其电阻。当在 I 中盛 Hg(l) 时,测得电阻为  $0.99895 \Omega$  ( $1 \Omega$  是 273.15 K 时,截面积为  $1 \text{ mm}^2$ 、长为  $1062.936 \text{ mm}$  的 Hg(l) 柱的电阻);当 I 和 II 中均盛以浓度约为  $3 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液时,测得 II 的电阻为 I 的 0.107811 倍。若 II 中盛以浓度为  $1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的 KCl 溶液时,测得电阻为  $17565 \Omega$ 。试求:(1) 电导池 I 的电导池常数,(2) 在 273.15 K 时,该 KCl 溶液的电导率。

解 (1) Hg 的电阻率  $\rho = RA/l$ , 当  $R = 1 \Omega$  时,

$$\rho = \frac{1 \times 1 \times 10^{-6}}{1.062936} \Omega \cdot \text{m} = 9.408 \times 10^{-7} \Omega \cdot \text{m}$$

$$K_{\text{cell}, 1} = \frac{l}{A} = \frac{R}{\rho} = \left( \frac{0.99895}{9.408 \times 10^{-7}} \right) \text{m}^{-1} = 1.062 \times 10^6 \text{m}^{-1}$$

$$(2) K_{\text{cell}, 1} / K_{\text{cell}, 1} = R_1 / R_1$$

$$K_{\text{cell}, 1} = K_{\text{cell}, 1} \times R_1 / R_1 = (1.062 \times 10^6 \times 0.107811) \text{m}^{-1} = 1.145 \times 10^5 \text{m}^{-1}$$

$$\kappa = GK_{\text{cell}, 1} = \frac{K_{\text{cell}, 1}}{R} = \left( \frac{1.145 \times 10^5}{17565} \right) \text{S} \cdot \text{m}^{-1} = 6.519 \text{S} \cdot \text{m}^{-1}$$

12. 291 K 时, 已知 KCl 和 NaCl 的无限稀释摩尔电导率分别为  $\Lambda_m^\infty(\text{KCl}) = 1.2965 \times 10^{-2} \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$  和  $\Lambda_m^\infty(\text{NaCl}) = 1.0860 \times 10^{-2} \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\text{K}^+$  和  $\text{Na}^+$  的迁移数分别为  $t(\text{K}^+) = 0.496$ ,  $t(\text{Na}^+) = 0.397$ , 试求在 291 K 和无限稀释时, (1) KCl 溶液中  $\text{K}^+$  和  $\text{Cl}^-$  的离子摩尔电导率; (2) NaCl 溶液中  $\text{Na}^+$  和  $\text{Cl}^-$  的离子摩尔电导率。

$$\text{解 (1)} \quad \Lambda_m^\infty(\text{K}^+) = t^\infty(\text{K}^+) \Lambda_m^\infty(\text{KCl}) = (0.496 \times 1.2965 \times 10^{-2}) \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \\ = 6.431 \times 10^{-3} \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Lambda_m^\infty(\text{Cl}^-) = \Lambda_m^\infty(\text{KCl}) - \Lambda_m^\infty(\text{K}^+) = (1.2965 \times 10^{-2} - 6.431 \times 10^{-3}) \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \\ = 6.534 \times 10^{-3} \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$(2) \quad \Lambda_m^\infty(\text{Na}^+) = t^\infty(\text{Na}^+) \Lambda_m^\infty(\text{NaCl}) = (0.397 \times 1.0860 \times 10^{-2}) \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \\ = 4.311 \times 10^{-3} \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Lambda_m^\infty(\text{Cl}^-) = \Lambda_m^\infty(\text{NaCl}) - \Lambda_m^\infty(\text{Na}^+) = (1.0860 \times 10^{-2} - 4.311 \times 10^{-3}) \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \\ = 6.549 \times 10^{-3} \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

13. 298 K 时, 在某电导池内盛以浓度为  $0.01 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的 KCl 水溶液, 测得电阻  $R$  为  $484.0 \Omega$ 。当盛以不同浓度的 NaCl 水溶液时测得数据如下:

$c(\text{NaCl}) / (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$	0.0005	0.0010	0.0020	0.0050
$R / \Omega$	10910	5494	2772	1128.9

已知 298 K 时,  $0.01 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的 KCl 水溶液的电导率  $\kappa(\text{KCl}) = 0.1412 \text{S} \cdot \text{m}^{-1}$ , 试求:

(1) NaCl 水溶液在不同浓度时的摩尔电导率  $\Lambda_m(\text{NaCl})$ ;

(2) 以  $\Lambda_m(\text{NaCl})$  对  $\sqrt{c}$  作图, 求 NaCl 的无限稀释摩尔电导率  $\Lambda_m^\infty(\text{NaCl})$ 。

解 (1) 电导池常数为

$$K_{\text{cell}} = \kappa(\text{KCl})R(\text{KCl})$$

而

$$\kappa(\text{NaCl}) = \frac{K_{\text{cell}}}{R(\text{NaCl})}$$

故

$$\Lambda_m = \frac{\kappa(\text{NaCl})}{c} = \frac{\kappa(\text{KCl})R(\text{KCl})}{cR(\text{NaCl})}$$

将题给数据代入上式, 并注意把浓度由  $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  换算为  $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ , 可得 NaCl 水溶液在不同浓度时的摩尔电导率  $\Lambda_m$  (见下表):

$c(\text{NaCl}) / (\text{mol} \cdot \text{m}^{-3})$	0.5	1.0	2.0	5.0
$\Lambda_m / (\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1})$	$1.253 \times 10^{-2}$	$1.244 \times 10^{-2}$	$1.233 \times 10^{-2}$	$1.211 \times 10^{-2}$

(2) 以  $\Lambda_m$  对  $\sqrt{c}$  作图 (见图 8-1), 由图中截距得

$$\Lambda_m^\infty(\text{NaCl}) = 1.27 \times 10^{-2} \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

14. 在某电导池中先后充以浓度均为  $0.001 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的 HCl、NaCl 和  $\text{NaNO}_3$ , 分别测得电阻为

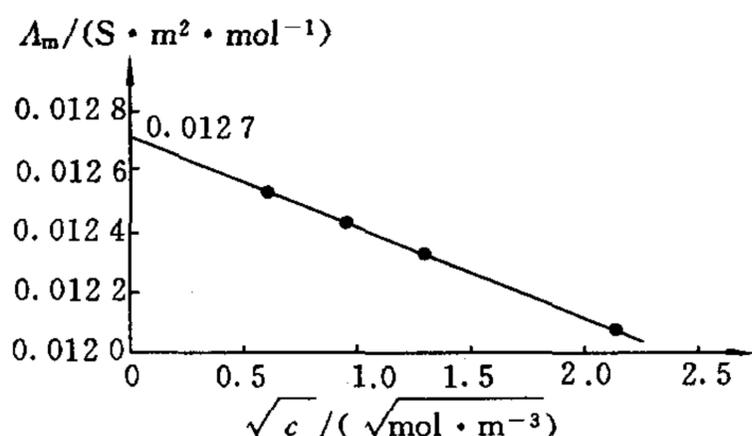


图 8-1

468  $\Omega$ 、1 580  $\Omega$  和 1 650  $\Omega$ 。已知  $\text{NaNO}_3$  溶液的摩尔电导率  $\Lambda_m(\text{NaNO}_3) = 1.21 \times 10^{-2} \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ，设这些都是强电解质，其摩尔电导率不随浓度而变。试计算：(1) 浓度为  $0.001 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{NaNO}_3$  溶液的电导率；(2) 该电导池的常数  $K_{\text{cell}}$ ；(3) 此电导池如充以浓度为  $0.001 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{HNO}_3$  溶液时的电阻及该  $\text{HNO}_3$  溶液的摩尔电导率。

解 (1)  $\text{NaNO}_3$  溶液的电导率为

$$\begin{aligned} \kappa(\text{NaNO}_3) &= c(\text{NaNO}_3) \Lambda_m(\text{NaNO}_3) = (0.001 \times 10^3 \times 1.21 \times 10^{-2}) \text{S} \cdot \text{m}^{-1} \\ &= 1.21 \times 10^{-2} \text{S} \cdot \text{m}^{-1} \end{aligned}$$

(2) 电导池常数为

$$K_{\text{cell}} = \kappa(\text{NaNO}_3) R(\text{NaNO}_3) = (1.21 \times 10^{-2} \times 1650) \text{m}^{-1} = 19.97 \text{m}^{-1}$$

(3)  $\text{HCl}$  及  $\text{NaCl}$  溶液的摩尔电导率分别为

$$\begin{aligned} \Lambda_m(\text{HCl}) &= \frac{\kappa(\text{HCl})}{c(\text{HCl})} = \frac{K_{\text{cell}}}{c(\text{HCl})R(\text{HCl})} = \frac{19.97}{0.001 \times 10^3 \times 468} \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 4.27 \times 10^{-2} \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Lambda_m(\text{NaCl}) &= \frac{\kappa(\text{NaCl})}{c(\text{NaCl})} = \frac{K_{\text{cell}}}{c(\text{NaCl})R(\text{NaCl})} = \frac{19.97}{0.001 \times 10^3 \times 1580} \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 1.26 \times 10^{-2} \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

则  $\text{HNO}_3$  溶液的摩尔电导率为

$$\begin{aligned} \Lambda_m(\text{HNO}_3) &= \Lambda_m(\text{HCl}) + \Lambda_m(\text{NaNO}_3) - \Lambda_m(\text{NaCl}) \\ &= (4.27 + 1.21 - 1.26) \times 10^{-2} \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 4.22 \times 10^{-2} \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$\text{HNO}_3$  溶液电阻为

$$\begin{aligned} R(\text{HNO}_3) &= \frac{K_{\text{cell}}}{\kappa(\text{HNO}_3)} = \frac{K_{\text{cell}}}{\Lambda_m(\text{HNO}_3)c(\text{HNO}_3)} = \left( \frac{19.97}{4.22 \times 10^{-2} \times 0.001 \times 10^3} \right) \Omega \\ &= 473 \Omega \end{aligned}$$

15. 298 K 时测得  $\text{SrSO}_4$  饱和水溶液的电导率  $\kappa(\text{溶液}) = 1.482 \times 10^{-2} \text{S} \cdot \text{m}^{-1}$ ，该温度时水的电导率  $\kappa(\text{水}) = 1.496 \times 10^{-4} \text{S} \cdot \text{m}^{-1}$ 。试计算该条件下  $\text{SrSO}_4$  在水中的饱和溶液的浓度。

解  $\kappa(\text{SrSO}_4) = \kappa(\text{溶液}) - \kappa(\text{水}) = (1.482 - 0.01496) \times 10^{-2} \text{S} \cdot \text{m}^{-1} = 1.467 \times 10^{-2} \text{S} \cdot \text{m}^{-1}$

查表得 298 K 无限稀释时  $\frac{1}{2}\text{Sr}^{2+}$  和  $\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}$  的离子摩尔电导率分别为  $59.46 \times 10^{-4} \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$  和  $79.8 \times 10^{-4} \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ，故

$$\Lambda_m(\text{SrSO}_4) \approx 2\Lambda_m^\infty\left(\frac{1}{2}\text{Sr}^{2+}\right) + 2\Lambda_m^\infty\left(\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}\right) = [2 \times (59.46 + 79.8) \times 10^{-4}] \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= 2.785 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$c(\text{SrSO}_4) = \frac{\kappa(\text{SrSO}_4)}{\Lambda_m(\text{SrSO}_4)} = \left( \frac{1.467 \times 10^{-2}}{2.785 \times 10^{-2}} \right) \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} = 0.5268 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$$

16. 298 K 时, 所用纯水的电导率  $\kappa(\text{H}_2\text{O}) = 1.60 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ 。试计算该温度下  $\text{PbSO}_4(\text{s})$  饱和溶液的电导率。已知  $\text{PbSO}_4(\text{s})$  的溶度积  $K_{\text{sp}}^{\ominus} = 1.60 \times 10^{-8}$ ,  $\Lambda_m^{\infty}\left(\frac{1}{2}\text{Pb}^{2+}\right) = 7.0 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\Lambda_m^{\infty}\left(\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}\right) = 7.98 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

解  $\text{PbSO}_4(\text{s})$  饱和溶液的摩尔电导率为

$$\begin{aligned} \Lambda_m(\text{PbSO}_4) &\approx 2\Lambda_m^{\infty}\left(\frac{1}{2}\text{Pb}^{2+}\right) + 2\Lambda_m^{\infty}\left(\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}\right) \\ &= [2 \times (7.0 + 7.98) \times 10^{-3}] \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 2.996 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$\text{PbSO}_4(\text{s})$  饱和溶液的浓度为

$$c(\text{PbSO}_4) \approx c^{\ominus} \sqrt{K_{\text{sp}}^{\ominus}} = (1000 \times \sqrt{1.60 \times 10^{-8}}) \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} = 0.1265 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$$

则 
$$\begin{aligned} \kappa(\text{PbSO}_4) &= c(\text{PbSO}_4)\Lambda_m(\text{PbSO}_4) = (0.1265 \times 2.996 \times 10^{-2}) \text{ S} \cdot \text{m}^{-1} \\ &= 3.79 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1} \end{aligned}$$

故  $\text{PbSO}_4(\text{s})$  饱和溶液的电导率为

$$\begin{aligned} \kappa(\text{溶液}) &= \kappa(\text{PbSO}_4) + \kappa(\text{H}_2\text{O}) = [(3.79 + 0.16) \times 10^{-3}] \text{ S} \cdot \text{m}^{-1} \\ &= 3.95 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1} \end{aligned}$$

17. 291 K 时, 纯水的电导率  $\kappa(\text{H}_2\text{O}) = 3.8 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ , 当  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  解离成  $\text{H}^+$  和  $\text{OH}^-$  并达到平衡时, 求该温度下  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  的摩尔电导率、解离度和  $\text{H}^+$  的浓度。已知这时水的密度为  $998.6 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。

解 水的摩尔电导率为

$$\begin{aligned} \Lambda_m(\text{H}_2\text{O}) &= \frac{\kappa}{c(\text{H}_2\text{O})} = \frac{\kappa M(\text{H}_2\text{O})}{\rho(\text{H}_2\text{O})} = \left( \frac{3.8 \times 10^{-6} \times 0.01802}{998.6} \right) \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 6.86 \times 10^{-11} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

查表得  $\Lambda_m^{\infty}(\text{H}^+) = 3.4982 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\Lambda_m^{\infty}(\text{OH}^-) = 1.980 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ , 则

$$\begin{aligned} \Lambda_m^{\infty}(\text{H}_2\text{O}) &= \Lambda_m^{\infty}(\text{H}^+) + \Lambda_m^{\infty}(\text{OH}^-) = [(3.4982 + 1.980) \times 10^{-2}] \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 5.4782 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

水的解离度为

$$\alpha = \frac{\Lambda_m(\text{H}_2\text{O})}{\Lambda_m^{\infty}(\text{H}_2\text{O})} = \frac{6.86 \times 10^{-11}}{5.4782 \times 10^{-2}} = 1.252 \times 10^{-9}$$

$\text{H}^+$  的浓度为

$$\begin{aligned} c(\text{H}^+) &= \alpha c(\text{H}_2\text{O}) = \frac{\alpha \rho(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{H}_2\text{O})} = \left( \frac{1.252 \times 10^{-9} \times 998.6}{0.01802} \right) \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \\ &= 6.94 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} = 6.94 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \end{aligned}$$

18. 根据如下数据, 求  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  在 298 K 时解离成  $\text{H}^+$  和  $\text{OH}^-$  并达到平衡时的解离度和离子积常数  $K_w^{\ominus}$ 。已知 298 K 时, 纯水的电导率  $\kappa(\text{H}_2\text{O}) = 5.5 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ ,  $\Lambda_m^{\infty}(\text{H}^+) = 3.498 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\Lambda_m^{\infty}(\text{OH}^-) = 1.98 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ , 水的密度为  $997.09 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。

解 纯水的摩尔电导率为

$$\Lambda_m(\text{H}_2\text{O}) = \frac{\kappa}{c(\text{H}_2\text{O})} = \frac{\kappa M(\text{H}_2\text{O})}{\rho(\text{H}_2\text{O})} = \left( \frac{5.5 \times 10^{-6} \times 0.01802}{997.09} \right) \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= 9.94 \times 10^{-11} \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

而  $\Lambda_m^\infty(\text{H}_2\text{O}) = \Lambda_m^\infty(\text{H}^+) + \Lambda_m^\infty(\text{OH}^-) = [(3.498 + 1.98) \times 10^{-2}] \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$

$$= 5.478 \times 10^{-2} \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

水的解离度为

$$\alpha = \frac{\Lambda_m(\text{H}_2\text{O})}{\Lambda_m^\infty(\text{H}_2\text{O})} = \frac{9.94 \times 10^{-11}}{5.478 \times 10^{-2}} = 1.815 \times 10^{-9}$$

H<sup>+</sup>的浓度为

$$c(\text{H}^+) = \alpha c(\text{H}_2\text{O}) = \frac{\alpha \rho(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{H}_2\text{O})} = \left( \frac{1.815 \times 10^{-9} \times 997.09}{0.01802} \right) \text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$$

$$= 1.004 \times 10^{-4} \text{mol} \cdot \text{m}^{-3} = 1.004 \times 10^{-7} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

则  $K_w^\ominus = \frac{c(\text{H}^+)}{c^\ominus} \frac{c(\text{OH}^-)}{c^\ominus} = \left[ \frac{c(\text{H}^+)}{c^\ominus} \right]^2 = (1.004 \times 10^{-7})^2 = 1.009 \times 10^{-14}$

19. 在 298 K 时, 浓度为  $0.01 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的 HAc 溶液在某电导池中测得电阻为  $2220 \Omega$ 。已知该电导池常数  $K_{\text{cell}} = 36.7 \text{m}^{-1}$ , 试求该条件下 HAc 的解离度和解离平衡常数。

解  $\Lambda_m(\text{HAc}) = \frac{\kappa}{c(\text{HAc})} = \frac{K_{\text{cell}}}{c(\text{HAc})R} = \left( \frac{36.7}{0.01 \times 10^3 \times 2220} \right) \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$

$$= 0.165 \times 10^{-2} \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

查表得  $\Lambda_m^\infty(\text{H}^+) = 3.4982 \times 10^{-2} \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\Lambda_m^\infty(\text{Ac}^-) = 0.409 \times 10^{-2} \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ , 则

$$\Lambda_m^\infty(\text{HAc}) = \Lambda_m^\infty(\text{H}^+) + \Lambda_m^\infty(\text{Ac}^-) = (3.4982 + 0.409) \times 10^{-2} \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

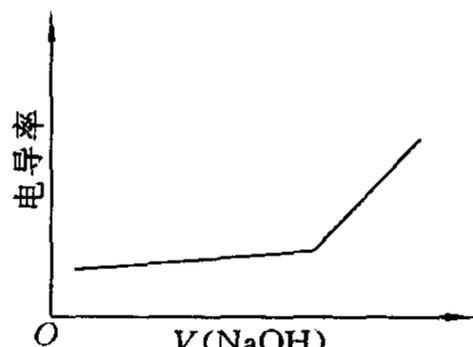
$$= 3.9072 \times 10^{-2} \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\alpha = \frac{\Lambda_m(\text{HAc})}{\Lambda_m^\infty(\text{HAc})} = \frac{0.165 \times 10^{-2}}{3.9072 \times 10^{-2}} = 0.0422$$

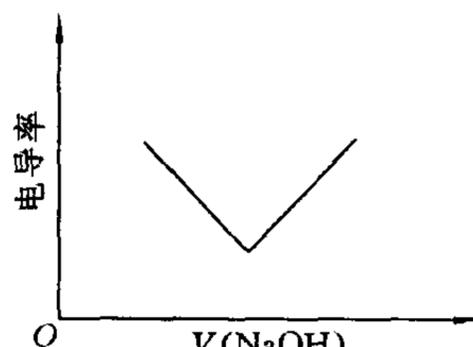
$$K_a^\ominus = \frac{\alpha^2 c(\text{HAc})}{(1-\alpha)c^\ominus} = \frac{0.0422^2 \times 0.01}{1-0.0422} = 1.86 \times 10^{-5}$$

20. 画出下列电导滴定的示意图:

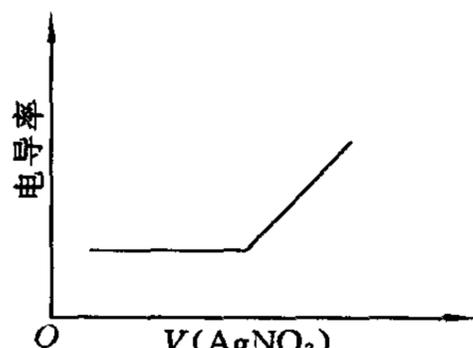
- (1) 用 NaOH 滴定 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH;      (2) 用 NaOH 滴定 HCl;  
 (3) 用 AgNO<sub>3</sub> 滴定 K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>;      (4) 用 BaCl<sub>2</sub> 滴定 Tl<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>。



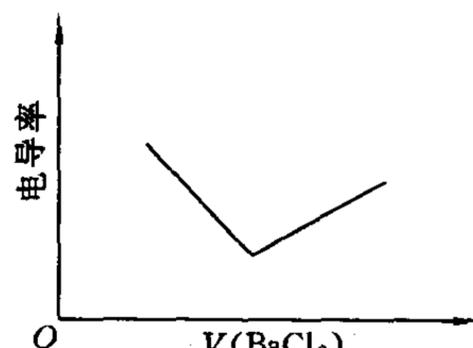
(1)



(2)



(3)



(4)

解 如图所示。

21. 298 K 时,在某一电导池中充以  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 、电导率为  $0.14114 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$  的 KCl 溶液,测得其电阻为  $525 \Omega$ 。当在该电导池内充以  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  溶液时,测得其电阻为  $2030 \Omega$ ,已知此时所用水的电导率为  $2 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ 。试求:

- (1) 该  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  溶液的解离度;  
 (2) 当该电导池充以纯水时的电阻值。

$$\text{解 (1)} \quad \kappa(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = \frac{\kappa(\text{KCl})R(\text{KCl})}{R(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})} = \left( \frac{0.14114 \times 525}{2030} \right) \text{ S} \cdot \text{m}^{-1} = 3.65 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$$

$$\Lambda_m(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = \frac{\kappa(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})}{c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})} = \left( \frac{3.65 \times 10^{-2}}{0.10 \times 10^3} \right) \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} = 3.65 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

查表得  $\Lambda_m^\infty(\text{OH}^-) = 198 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\Lambda_m^\infty(\text{NH}_4^+) = 73.4 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ , 则

$$\begin{aligned} \Lambda_m^\infty(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) &= \Lambda_m^\infty(\text{NH}_4^+) + \Lambda_m^\infty(\text{OH}^-) = [(73.4 + 198) \times 10^{-4}] \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 2.714 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\alpha = \frac{\Lambda_m(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})}{\Lambda_m^\infty(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})} = \frac{3.65 \times 10^{-4}}{2.714 \times 10^{-2}} = 0.01345$$

$$(2) \quad R(\text{H}_2\text{O}) = \frac{\kappa(\text{KCl})R(\text{KCl})}{\kappa(\text{H}_2\text{O})} = \left( \frac{0.14114 \times 525}{2 \times 10^{-4}} \right) \Omega = 3.705 \times 10^5 \Omega$$

22. 298 K 时,已知  $\Lambda_m^\infty(\text{NaCl}) = 1.086 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\Lambda_m^\infty(\text{NaOH}) = 2.172 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$  和  $\Lambda_m^\infty(\text{NH}_4\text{Cl}) = 1.298 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  在浓度为  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  时的摩尔电导率  $\Lambda_m = 3.09 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ , 浓度为  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  时的摩尔电导率  $\Lambda_m = 9.62 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。试根据上述数据求  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  的两种不同浓度溶液的解离度和解离常数。

$$\begin{aligned} \text{解} \quad \Lambda_m^\infty(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) &= \Lambda_m^\infty(\text{NH}_4^+) + \Lambda_m^\infty(\text{OH}^-) \\ &= \Lambda_m^\infty(\text{NH}_4^+) + \Lambda_m^\infty(\text{Cl}^-) + \Lambda_m^\infty(\text{Na}^+) + \Lambda_m^\infty(\text{OH}^-) - [\Lambda_m^\infty(\text{Na}^+) + \Lambda_m^\infty(\text{Cl}^-)] \\ &= \Lambda_m^\infty(\text{NH}_4\text{Cl}) + \Lambda_m^\infty(\text{NaOH}) - \Lambda_m^\infty(\text{NaCl}) \\ &= [(129.8 + 217.2 - 108.6) \times 10^{-4}] \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 238.4 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

当  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  的浓度为  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  时,其解离度和解离常数为

$$\alpha_1 = \frac{\Lambda_m(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})}{\Lambda_m^\infty(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})} = \frac{3.09 \times 10^{-4}}{238.4 \times 10^{-4}} = 1.296 \times 10^{-2}$$

$$K_1^\ominus = \frac{\alpha^2 c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})}{(1 - \alpha)c^\ominus} = \frac{(1.296 \times 10^{-2})^2 \times 0.1}{1 - 1.296 \times 10^{-2}} = 1.702 \times 10^{-5}$$

当  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  的浓度为  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  时,其解离度和解离常数为

$$\alpha_2 = \frac{\Lambda_m(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})}{\Lambda_m^\infty(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})} = \frac{9.62 \times 10^{-4}}{238.4 \times 10^{-4}} = 4.035 \times 10^{-2}$$

$$K_2^\ominus = \frac{\alpha^2 c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})}{(1 - \alpha)c^\ominus} = \frac{(4.035 \times 10^{-2})^2 \times 0.01}{1 - 4.035 \times 10^{-2}} = 1.697 \times 10^{-5}$$

23. 291 K 时,在一电场梯度为  $1000 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$  的均匀电场中,分别放入含  $\text{H}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Cl}^-$  的稀溶液,试求各个离子的迁移速率。已知各溶液中的离子摩尔电导率分别为

离子	$\text{H}^+$	$\text{K}^+$	$\text{Cl}^-$
$\Lambda_m / (10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1})$	27.8	4.8	4.9

$$\text{解 } r(\text{H}^+) = u(\text{H}^+) \frac{dE}{dl} = \frac{\Lambda_m^\infty(\text{H}^+) dE}{F dl} = \left( \frac{278 \times 10^{-4}}{96\,500} \times 1 \times 10^3 \right) \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} = 2.88 \times 10^{-4} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$r(\text{K}^+) = u(\text{K}^+) \frac{dE}{dl} = \frac{\Lambda_m^\infty(\text{K}^+) dE}{F dl} = \left( \frac{48 \times 10^{-4}}{96\,500} \times 1 \times 10^3 \right) \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} = 4.97 \times 10^{-5} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$r(\text{Cl}^-) = u(\text{Cl}^-) \frac{dE}{dl} = \frac{\Lambda_m^\infty(\text{Cl}^-) dE}{F dl} = \left( \frac{49 \times 10^{-4}}{96\,500} \times 1 \times 10^3 \right) \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} = 5.08 \times 10^{-5} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

24. 分别计算下列各溶液的离子强度, 设所有电解质的浓度均为  $0.025 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。(1) NaCl; (2)  $\text{MgCl}_2$ ; (3)  $\text{CuSO}_4$ ; (4)  $\text{LaCl}_3$ ; (5) NaCl 和  $\text{LaCl}_3$  的混合溶液, 浓度各为  $0.025 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

$$\text{解 } (1) I = \frac{1}{2} \sum_{\text{B}} m_{\text{B}} z_{\text{B}}^2 = \frac{1}{2} [0.025 \times 1^2 + 0.025 \times (-1)^2] \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} = 0.025 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$(2) I = \frac{1}{2} [0.025 \times 2^2 + 0.025 \times 2 \times (-1)^2] \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} = 0.75 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$(3) I = \frac{1}{2} [0.025 \times 2^2 + 0.025 \times (-2)^2] \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$(4) I = \frac{1}{2} [0.025 \times 3^2 + 0.025 \times 3 \times (-1)^2] \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} = 0.15 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$(5) I = \frac{1}{2} [0.025 \times 1^2 + 0.025 \times 3^2 + 0.025 \times 4 \times (-1)^2] \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} = 0.175 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

25. 分别计算下列四种溶液的离子平均质量摩尔浓度  $m_{\pm}$ 、离子的平均活度  $a_{\pm}$  以及电解质的活度  $a_{\text{B}}$ 。浓度均为  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

$$(1) \text{NaCl} (\gamma_{\pm} = 0.904); \quad (2) \text{K}_2\text{SO}_4 (\gamma_{\pm} = 0.715);$$

$$(3) \text{CuSO}_4 (\gamma_{\pm} = 0.444); \quad (4) \text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] (\gamma_{\pm} = 0.571)。$$

$$\text{解 } (1) m_{\pm} = (m_{+}^{\nu} m_{-}^{\nu})^{1/\nu} = (0.01^1 \times 0.01^1)^{1/2} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$a_{\pm} = \frac{\gamma_{\pm} m_{\pm}}{m^{\ominus}} = 0.904 \times 0.01 = 9.04 \times 10^{-3}$$

$$a_{\text{B}} = (a_{\pm})^{\nu} = (9.04 \times 10^{-3})^2 = 8.17 \times 10^{-5}$$

$$(2) m_{\pm} = (m_{+}^{\nu} m_{-}^{\nu})^{1/\nu} = (0.02^2 \times 0.01^1)^{1/3} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} = 0.01587 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$a_{\pm} = \frac{\gamma_{\pm} m_{\pm}}{m^{\ominus}} = 0.715 \times 0.01587 = 1.135 \times 10^{-2}$$

$$a_{\text{B}} = (a_{\pm})^{\nu} = (1.135 \times 10^{-2})^3 = 1.462 \times 10^{-6}$$

$$(3) m_{\pm} = (m_{+}^{\nu} m_{-}^{\nu})^{1/\nu} = (0.01^1 \times 0.01^1)^{1/2} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$a_{\pm} = \frac{\gamma_{\pm} m_{\pm}}{m^{\ominus}} = 0.444 \times 0.01 = 4.44 \times 10^{-3}$$

$$a_{\text{B}} = (a_{\pm})^{\nu} = (4.44 \times 10^{-3})^2 = 1.971 \times 10^{-5}$$

$$(4) m_{\pm} = (m_{+}^{\nu} m_{-}^{\nu})^{1/\nu} = (0.03^3 \times 0.01^1)^{1/4} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} = 2.28 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$a_{\pm} = \frac{\gamma_{\pm} m_{\pm}}{m^{\ominus}} = 0.571 \times 2.28 \times 10^{-2} = 1.302 \times 10^{-2}$$

$$a_{\text{B}} = (a_{\pm})^{\nu} = (1.302 \times 10^{-2})^4 = 2.874 \times 10^{-8}$$

26. 有下列不同类型的电解质: (1) HCl; (2)  $\text{MgCl}_2$ ; (3)  $\text{CuSO}_4$ ; (4)  $\text{LaCl}_3$ ; (5)  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 。设它们都是强电解质, 当它们的溶液浓度分别都是  $0.025 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  时,

(1) 试计算各种溶液的离子强度  $I$ ;

(2) 试计算各种溶液的离子平均质量摩尔浓度  $m_{\pm}$ ;

(3) 用 Debye-Hückel 公式计算离子平均活度因子  $\gamma_{\pm}$ ;

(4) 计算电解质的离子平均活度  $a_{\pm}$  和电解质的活度  $a_B$ 。

解 (1) 根据公式  $I = \frac{1}{2} \sum_B m_B z_B^2$  可得各溶液的离子强度:

$$\text{HCl 溶液} \quad I = 0.025 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$\text{MgCl}_2 \text{ 溶液} \quad I = 0.075 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$\text{CuSO}_4 \text{ 溶液} \quad I = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$\text{LaCl}_3 \text{ 溶液} \quad I = 0.15 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \text{ 溶液} \quad I = 0.375 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

(2) 根据公式  $m_{\pm} = (m_+^{\nu_+} m_-^{\nu_-})^{1/\nu}$  可得各溶液的离子平均质量摩尔浓度:

$$m_{\pm}(\text{HCl}) = 0.025 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$m_{\pm}(\text{MgCl}_2) = 0.0397 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$m_{\pm}(\text{CuSO}_4) = 0.025 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$m_{\pm}(\text{LaCl}_3) = 0.0570 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$m_{\pm}(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = 0.0638 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

(3) 根据公式  $\lg \gamma_{\pm} = -A |z_+ z_-| \sqrt{I}$  可得各溶液的离子平均活度因子:

$$\gamma_{\pm}(\text{HCl}) = 0.831, \quad \gamma_{\pm}(\text{MgCl}_2) = 0.526$$

$$\gamma_{\pm}(\text{CuSO}_4) = 0.227, \quad \gamma_{\pm}(\text{LaCl}_3) = 0.256$$

$$\gamma_{\pm}(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = 0.0135$$

(4) 根据公式  $a_{\pm} = \gamma_{\pm} m_{\pm} / m^{\ominus}$  和  $a_B = (a_{\pm})^{\nu}$  可得各电解质的离子平均活度和活度:

$$a_{\pm}(\text{HCl}) = 0.0208, \quad a(\text{HCl}) = 4.33 \times 10^{-4}$$

$$a_{\pm}(\text{MgCl}_2) = 0.0209, \quad a(\text{MgCl}_2) = 9.13 \times 10^{-6}$$

$$a_{\pm}(\text{CuSO}_4) = 0.005675, \quad a(\text{CuSO}_4) = 3.22 \times 10^{-5}$$

$$a_{\pm}(\text{LaCl}_3) = 0.0146, \quad a(\text{LaCl}_3) = 4.54 \times 10^{-8}$$

$$a_{\pm}(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = 0.000861, \quad a(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = 4.73 \times 10^{-16}$$

27. 试用Debye-Hückel修正公式计算298 K时浓度为  $0.001 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$   $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  溶液的平均活度因子(已知实验值为0.808)。

$$\text{解 } I = \frac{1}{2} \sum_B m_B z_B^2 = \frac{1}{2} [0.003 \times 1^2 + 0.001 \times (-3)^2] \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} = 6.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

取  $A = 0.509 (\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})^{-1/2}$ , 则

$$\begin{aligned} \lg \gamma_{\pm} &= - \frac{A |z_+ z_-| \sqrt{I}}{1 + aB \sqrt{I}} \approx - \frac{A |z_+ z_-| \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \\ &= - \frac{0.509 \times |1 \times (-3)| \times \sqrt{6.0 \times 10^{-3}}}{1 + \sqrt{6.0 \times 10^{-3}}} = -0.1098 \\ \gamma_{\pm} &= 0.777 \quad (\text{计算值}) \end{aligned}$$

相对误差为

$$\frac{0.808 - 0.777}{0.808} \times 100\% = 4.0\%$$

28. 在298 K时,某溶液含  $\text{MgCl}_2$  和  $\text{ZnSO}_4$  的浓度均为  $0.002 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 试用Debye-Hückel极限公式求  $\text{ZnSO}_4$  的离子平均活度因子。

$$\text{解 } I = \frac{1}{2} \sum_B m_B z_B^2$$

$$= \frac{1}{2} [0.002 \times 2^2 + 0.004 \times (-1)^2 + 0.002 \times 2^2 + 0.002 \times (-2)^2] \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$= 1.4 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

取  $A = 0.509 (\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})^{-1/2}$ , 采用 Debye-Hückel 极限公式, 则

$$\lg \gamma_{\pm} (\text{ZnSO}_4) = -A |z_+ z_-| \sqrt{I} = -0.509 \times |2 \times (-2)| \times \sqrt{1.4 \times 10^{-2}} = -0.2409$$

$$\gamma_{\pm} (\text{ZnSO}_4) = 0.574$$

29. 在 298 K 时,  $\text{CO}_2(\text{g})$  饱和水溶液的电导率为  $1.87 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ , 已知该温度纯水的电导率为  $6.0 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ , 假定只考虑碳酸的一级解离, 并已知该解离常数  $K_1^{\ominus} = 4.31 \times 10^{-7}$ . 试求  $\text{CO}_2(\text{g})$  饱和水溶液的浓度。

解 由题意知,  $\text{CO}_2(\text{g})$  饱和水溶液即为  $\text{H}_2\text{CO}_3$  饱和水溶液, 设其浓度为  $c$ , 有

$$K_1^{\ominus} = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} \frac{c}{c^{\ominus}}$$

而

$$\alpha = \frac{\Lambda_m(\text{H}_2\text{CO}_3)}{\Lambda_m^{\infty}(\text{H}_2\text{CO}_3)}, \quad \Lambda_m = \frac{\kappa(\text{H}_2\text{CO}_3)}{c}$$

则

$$\alpha = \frac{\kappa(\text{H}_2\text{CO}_3)}{c \Lambda_m^{\infty}(\text{H}_2\text{CO}_3)}$$

代入解离常数表达式中, 得

$$K_1^{\ominus} = \frac{\left[ \frac{\kappa(\text{H}_2\text{CO}_3)}{c \Lambda_m^{\infty}(\text{H}_2\text{CO}_3)} \right]^2}{1 - \frac{\kappa(\text{H}_2\text{CO}_3)}{c \Lambda_m^{\infty}(\text{H}_2\text{CO}_3)}} \frac{c}{c^{\ominus}} = \frac{\kappa^2(\text{H}_2\text{CO}_3)}{c [\Lambda_m^{\infty}(\text{H}_2\text{CO}_3)]^2 - \kappa(\text{H}_2\text{CO}_3) \Lambda_m^{\infty}(\text{H}_2\text{CO}_3)} \frac{1}{c^{\ominus}}$$

$$\text{即 } c = \frac{\kappa(\text{H}_2\text{CO}_3)}{\Lambda_m^{\infty}(\text{H}_2\text{CO}_3)} + \frac{\kappa^2(\text{H}_2\text{CO}_3)}{[\Lambda_m^{\infty}(\text{H}_2\text{CO}_3)]^2 K_1^{\ominus} c^{\ominus}} = \frac{\kappa(\text{H}_2\text{CO}_3)}{\Lambda_m^{\infty}(\text{H}_2\text{CO}_3)} \left[ 1 + \frac{\kappa(\text{H}_2\text{CO}_3)}{\Lambda_m^{\infty}(\text{H}_2\text{CO}_3) K_1^{\ominus} c^{\ominus}} \right]$$

由题意可得

$$\kappa(\text{H}_2\text{CO}_3) = \kappa(\text{溶液}) - \kappa(\text{H}_2\text{O}) = (1.87 \times 10^{-4} - 6.0 \times 10^{-6}) \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$$

$$= 1.81 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$$

$$\Lambda_m^{\infty}(\text{H}_2\text{CO}_3) = \Lambda_m^{\infty}(\text{H}^+) + \Lambda_m^{\infty}(\text{HCO}_3^-) = (349.82 + 44.5) \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= 394.32 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

所以

$$c = \frac{1.81 \times 10^{-4}}{394.32 \times 10^{-4}} \times \left( 1 + \frac{1.81 \times 10^{-4}}{394.32 \times 10^{-4} \times 4.31 \times 10^{-7} \times 1000} \right) \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$$

$$= 5.348 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

30. 在 298 K 时, 醋酸 HAc 的解离平衡常数  $K^{\ominus} = 1.8 \times 10^{-5}$ , 试计算在下列不同情况下醋酸在浓度为  $1.0 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  时的解离度。(1) 设溶液是理想的, 活度因子均为 1; (2) 用 Debye-Hückel 极限公式计算出  $\gamma_{\pm}$  的值, 然后再计算解离度。设未解离的 HAc 的活度因子为 1。

解 (1) 设 HAc 的初始浓度为  $m$ , 解离度为  $\alpha$ , 则

$$K^{\ominus} = \frac{\alpha^2 (m/m^{\ominus})}{1 - \alpha} = 1.8 \times 10^{-5}$$

考虑到解离平衡常数很小, 则解离度亦很小, 将上式分母中的  $\alpha$  忽略, 解得

$$\alpha = 4.243 \times 10^{-3}$$

(2) 当解离达到平衡时,  $\text{H}^+$  和  $\text{Ac}^-$  的质量摩尔浓度均为

$$m_B = am = 4.243 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$I = \frac{1}{2} \sum_B m_B z_B^2 = 4.243 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

取  $A = 0.509 (\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})^{-1/2}$ , 采用简化 Debye-Hückel 极限公式, 则

$$\lg \gamma_{\pm} = -A |z_+ z_-| \sqrt{I} = -0.509 \times |1 \times (-1)| \times \sqrt{4.243 \times 10^{-3}} = -0.03316$$

$$\gamma_{\pm} = 0.926$$

$$K^{\ominus} = \frac{a(\text{H}^+)a(\text{Ac}^-)}{a(\text{HAc})} = \frac{\gamma_{\pm}^2 a^2 (m/m^{\ominus})}{1-\alpha} = \frac{0.926^2 \times 1.0 \times a^2}{1-\alpha} = 1.8 \times 10^{-5}$$

同理解得

$$\alpha = 4.58 \times 10^{-3}$$

31. 电解质溶液的浓度和离子所带的电荷对平均活度因子都是有影响的。用 Debye-Hückel 极限公式计算下列强电解质 NaCl、MgCl<sub>2</sub> 和 FeCl<sub>3</sub> 在浓度分别为  $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  和  $5.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  时的离子平均活度因子。

解 对于强电解质 NaCl, 当浓度为  $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  时

$$I = \frac{1}{2} \sum_B m_B z_B^2 = \frac{1}{2} [0.0001 \times 1^2 + 0.0001 \times (-1)^2] \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$= 0.0001 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

取  $A = 0.509 (\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})^{-1/2}$ , 采用简化 Debye-Hückel 公式, 则

$$\lg \gamma_{\pm} = -A |z_+ z_-| \sqrt{I} = -0.509 \times |1 \times (-1)| \times \sqrt{0.0001} = -0.00509$$

$$\gamma_{\pm} = 0.988$$

当浓度为  $5.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  时, 同理可得

$$I = 0.0005 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}, \quad \gamma_{\pm} = 0.974$$

对于强电解质 MgCl<sub>2</sub>, 当浓度为  $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  时

$$I = \frac{1}{2} \sum_B m_B z_B^2 = \frac{1}{2} [0.0001 \times 2^2 + 0.0002 \times (-1)^2] \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} = 0.0003 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$\lg \gamma_{\pm} = -A |z_+ z_-| \sqrt{I} = -0.509 \times |2 \times (-1)| \times \sqrt{0.0003} = -0.01763$$

$$\gamma_{\pm} = 0.960$$

当浓度为  $5.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  时, 同理可得

$$I = 0.0015 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}, \quad \gamma_{\pm} = 0.913$$

对于强电解质 FeCl<sub>3</sub>, 当浓度为  $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  时

$$I = \frac{1}{2} \sum_B m_B z_B^2 = \frac{1}{2} [0.0001 \times 3^2 + 0.0003 \times (-1)^2] \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} = 0.0006 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$\lg \gamma_{\pm} = -A |z_+ z_-| \sqrt{I} = -0.509 \times |3 \times (-1)| \times \sqrt{0.0006} = -0.03740$$

$$\gamma_{\pm} = 0.917$$

当浓度为  $5.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  时, 同理可得

$$I = 0.003 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}, \quad \gamma_{\pm} = 0.825$$

32. 在 298 K 时, PbCl<sub>2</sub> 在纯水中形成的饱和溶液浓度为  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。试计算 PbCl<sub>2</sub> 在  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  的 NaCl 溶液中形成饱和溶液的浓度。(1) 不考虑活度因子的影响, 即设  $\gamma_{\pm} = 1$ ; (2) 用 Debye-Hückel 公式计算 PbCl<sub>2</sub> 的  $\gamma_{\pm}$  后, 再求其饱和溶液的浓度 (计算中可作合理的近似)。

解 (1) 因  $m_- = 2m_+ = 2m$ , 设  $m/(\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}) \approx c/(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$ , 且  $\gamma_{\pm} = 1$ , 则 PbCl<sub>2</sub> 在纯水中

的溶度积为

$$K_{sp}^{\ominus} = a_+ a_-^2 = \frac{m_+}{m^{\ominus}} \left( \frac{m_-}{m^{\ominus}} \right)^2 = \frac{m}{m^{\ominus}} \left( \frac{2m}{m^{\ominus}} \right)^2 = 4 \left( \frac{m}{m^{\ominus}} \right)^3 = 4 \times 0.01^3 = 4 \times 10^{-6}$$

设  $\text{PbCl}_2$  在  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  的  $\text{NaCl}$  溶液中的饱和浓度为  $x$ , 则有

$$K_{sp}^{\ominus} = a_+ a_-^2 = \frac{m_+}{m^{\ominus}} \left( \frac{m_-}{m^{\ominus}} \right)^2 = \frac{x}{m^{\ominus}} \left( \frac{0.1 + 2x}{m^{\ominus}} \right)^2$$

而  $x \ll 0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 故

$$K_{sp}^{\ominus} \approx \frac{x}{m^{\ominus}} \left( \frac{0.1}{m^{\ominus}} \right)^2 = 4 \times 10^{-6}$$

$$x = 4 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

(2) 因  $x \ll 0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 故溶液的离子强度为

$$I = \frac{1}{2} \sum_{\text{B}} m_{\text{B}} z_{\text{B}}^2 = \frac{1}{2} [0.1 \times 1^2 + 0.1 \times (-1)^2] \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

而  $\lg \gamma_{\pm} = -A |z_+ z_-| \sqrt{I} = -0.509 \times |2 \times (-1)| \times \sqrt{0.1} = -0.3219$   
 $\gamma_{\pm} = 0.4765$

$$K_{sp}^{\ominus} = a_+ a_-^2 = \frac{\gamma_{\pm} m_+}{m^{\ominus}} \left( \frac{\gamma_{\pm} m_-}{m^{\ominus}} \right)^2 = \frac{\gamma_{\pm}^3 m_+ m_-^2}{(m^{\ominus})^3} = \frac{\gamma_{\pm}^3 x (0.1 + 2x)^2}{(m^{\ominus})^3}$$

$$x = \frac{K_{sp}^{\ominus} (m^{\ominus})^3}{0.1^2 \gamma_{\pm}^3} = \left( \frac{4 \times 10^{-6}}{0.1^2 \times 0.4765^3} \right) \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} = 3.70 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

33. 试根据 Debye-Hückel 极限公式, 计算 298 K 时  $\text{AgBrO}_3$  在下列溶液中所形成饱和溶液浓度。已知在该温度下,  $\text{AgBrO}_3$  的溶度积  $K_{sp}^{\ominus} = a_+ a_- = 5.77 \times 10^{-5}$  (计算中可作合理的近似)。

(1) 在纯水中;

(2) 在  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  的  $\text{KBrO}_3$  溶液中。

解 (1)  $\text{AgBrO}_3$  在纯水中溶解度较小, 设  $\gamma_{\pm} = 1$ , 且  $m_+ = m_- = m$  (饱和浓度), 则

$$K_{sp}^{\ominus} = a_+ a_- = \left( \frac{m}{m^{\ominus}} \right)^2 = 5.77 \times 10^{-5}$$

$$\frac{m}{m^{\ominus}} = 7.596 \times 10^{-3}$$

$$m = 7.596 \times 10^{-3} m^{\ominus} = 7.596 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

(2) 溶液的离子强度近似为

$$I = \frac{1}{2} \sum_{\text{B}} m_{\text{B}} z_{\text{B}}^2 = \frac{1}{2} [0.01 \times 1^2 + 0.007596 \times 1^2 + 0.017596 \times (-1)^2] \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$= 0.0176 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

则

$$\lg \gamma_{\pm} (\text{AgBrO}_3) = -A |z_+ z_-| \sqrt{I} = -0.509 \times |1 \times (-1)| \times \sqrt{0.0176} = -0.06753$$

$$\gamma_{\pm} (\text{AgBrO}_3) = 0.856$$

设  $\text{AgBrO}_3$  在  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  的  $\text{KBrO}_3$  溶液中的饱和浓度为  $m$ , 则

$$m(\text{Ag}^+) = m, \quad m(\text{BrO}_3^-) = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} + m$$

$$K_{sp}^{\ominus} = a(\text{Ag}^+) a(\text{BrO}_3^-) = \frac{\gamma_{\pm} m(\text{Ag}^+)}{m^{\ominus}} \frac{\gamma_{\pm} m(\text{BrO}_3^-)}{m^{\ominus}}$$

$$= \frac{\gamma_{\pm}^2 [m(0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} + m)]}{(m^{\ominus})^2} = 5.77 \times 10^{-5}$$

故

$$m = 5.19 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

34. 某有机银盐  $\text{AgA}(\text{s})$  (A 表示弱有机酸根) 在 pH 值等于 7.0 的水中, 其饱和溶液的浓度为  $1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

(1) 计算在浓度为  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  的  $\text{NaNO}_3$  溶液中 (设 pH 值为 7.0),  $\text{AgA}(\text{s})$  的饱和溶液的浓度。在该 pH 值下,  $\text{A}^-$  的水解可以忽略;

(2) 设  $\text{AgA}$  在浓度为  $0.001 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  的  $\text{HNO}_3$  溶液中的饱和浓度为  $1.3 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 计算弱有机酸 HA 的解离平衡常数  $K_a^\ominus$ 。

解 设在纯水中  $\text{AgA}$  的  $\gamma_{\pm} = 1$ , 根据题意可得  $\text{AgA}(\text{s})$  的溶度积为

$$K_{\text{sp}}^\ominus = \left( \frac{m}{m^\ominus} \right)^2 = (1 \times 10^{-4})^2 = 1 \times 10^{-8}$$

(1) 因  $\text{AgA}(\text{s})$  的饱和浓度很小, 在  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  的  $\text{NaNO}_3$  溶液中不考虑其对离子强度的贡献, 则

$$I = \frac{1}{2} \sum_{\text{B}} m_{\text{B}} z_{\text{B}}^2 = \frac{1}{2} [0.1 \times 1^2 + 0.1 \times (-1)^2] \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$\lg \gamma_{\pm} = -A |z_+ z_-| \sqrt{I} = -0.509 \times |1 \times (-1)| \times \sqrt{0.1} = -0.161$$

故

$$\gamma_{\pm} = 0.69$$

又在该 pH 值下,  $\text{A}^-$  的水解可以忽略, 则有

$$K_{\text{sp}}^\ominus = a(\text{Ag}^+) a(\text{A}^-) = \frac{\gamma_{\pm} m(\text{Ag}^+)}{m^\ominus} \frac{\gamma_{\pm} m(\text{A}^-)}{m^\ominus} = \left( \frac{\gamma_{\pm} m}{m^\ominus} \right)^2 = 1 \times 10^{-8}$$

所以, 在浓度为  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  的  $\text{NaNO}_3$  溶液中,  $\text{AgA}(\text{s})$  的饱和溶液的浓度为

$$m = \frac{(1 \times 10^{-8})^{1/2} m^\ominus}{\gamma_{\pm}} = \left( \frac{1 \times 10^{-4}}{0.69} \right) \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} = 1.45 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

(2) 在浓度为  $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  的  $\text{HNO}_3$  溶液中, 离子强度为

$$I = \frac{1}{2} \sum_{\text{B}} m_{\text{B}} z_{\text{B}}^2$$

$$= \frac{1}{2} [0.001 \times 1^2 + 0.001 \times (-1)^2 + 0.00013 \times 1^2 + 0.00013 \times (-1)^2] \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$= 0.00113 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

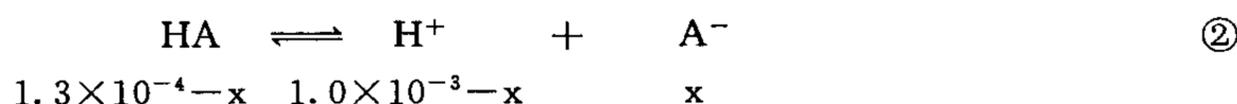
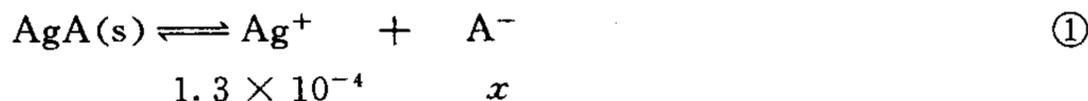
则

$$\lg \gamma_{\pm} = -A |z_+ z_-| \sqrt{I} = -0.509 \times |1 \times (-1)| \times \sqrt{0.00113}$$

$$= -0.0171$$

$$\gamma_{\pm} = 0.961$$

因溶液的 pH 值大于 7, 故应考虑  $\text{A}^-$  的水解, 溶液中存在着  $\text{AgA}$  的溶解平衡和 HA 的解离平衡, 设平衡时各物质的浓度关系如下



对于  $\text{AgA}$  的溶解平衡①, 有

$$K_{\text{sp}}^\ominus = a(\text{Ag}^+) a(\text{A}^-) = \frac{\gamma_{\pm} m(\text{Ag}^+)}{m^\ominus} \frac{\gamma_{\pm} m(\text{A}^-)}{m^\ominus} = 1 \times 10^{-8}$$

$$\text{则 } x = m(\text{A}^-) = \frac{1 \times 10^{-8} (m^\ominus)^2}{\gamma_{\pm}^2 m(\text{Ag}^+)} = \left( \frac{1 \times 10^{-8}}{0.961^2 \times 1.3 \times 10^{-4}} \right) \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$= 8.33 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$m(\text{H}^+) = (1.0 \times 10^{-3} - 8.33 \times 10^{-5}) \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} = 9.167 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$m(\text{HA}) = (1.3 \times 10^{-4} - 8.33 \times 10^{-5}) \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} = 4.67 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

设 HA 的离子平均活度因子为 1, 则由 HA 的解离平衡②可得

$$\begin{aligned} K_a^\ominus &= \frac{a(\text{H}^+)a(\text{A}^-)}{a(\text{HA})} = \frac{\gamma_{\pm} m(\text{H}^+)\gamma_{\pm} m(\text{A}^-)}{m(\text{HA})} \frac{1}{m^\ominus} \\ &= \frac{0.961^2 \times 9.167 \times 10^{-4} \times 8.33 \times 10^{-5}}{4.67 \times 10^{-5}} = 1.51 \times 10^{-3} \end{aligned}$$

## 自 测 题

1. 在一定温度和浓度的水溶液中, 带相同电荷数的  $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Rb}^+$ 、 $\dots$ , 它们的离子半径依次增大, 其离子摩尔电导率恰也依次增大, 这是由于 ( )

- A. 离子淌度依次减小  
B. 离子的水化作用依次减弱  
C. 离子的迁移数依次减小  
D. 电场强度的作用依次减弱

2. 在浓度为  $c_1$  的 HCl 与浓度为  $c_2$  的  $\text{BaCl}_2$  混合溶液中,  $\text{H}^+$  的迁移数可表示成 ( )

- A.  $\frac{\Lambda_m(\text{H}^+)}{\Lambda_m(\text{H}^+) + \Lambda_m(\text{Ba}^{2+}) + 2\Lambda_m(\text{Cl}^-)}$   
B.  $\frac{c_1\Lambda_m(\text{H}^+)}{c_1\Lambda_m(\text{H}^+) + 2c_2\Lambda_m\left(\frac{1}{2}\text{Ba}^{2+}\right) + (c_1 + 2c_2)\Lambda_m(\text{Cl}^-)}$   
C.  $\frac{c_1\Lambda_m(\text{H}^+)}{c_1\Lambda_m(\text{H}^+) + c_2\Lambda_m(\text{Ba}^{2+}) + \Lambda_m(\text{Cl}^-)}$   
D.  $\frac{c_1\Lambda_m(\text{H}^+)}{c_1\Lambda_m(\text{H}^+) + 2c_2\Lambda_m(\text{Ba}^{2+}) + 2c_2\Lambda_m(\text{Cl}^-)}$

3. 在希托夫法测定迁移数实验中, 用 Pt 电极电解  $\text{AgNO}_3$  溶液, 在 100 g 阳极部的溶液中含  $\text{Ag}^+$  的物质的量在反应前后分别为  $a$  mol 和  $b$  mol, 在串联的铜库仑计中有  $c$  g 铜析出, 铜的摩尔质量为  $63.6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 则  $\text{Ag}^+$  的迁移数计算式为 ( )

- A.  $\frac{63.6(a-b)}{c}$       B.  $\frac{c-(a-b)}{31.8}$       C.  $\frac{31.8(a-b)}{c}$       D.  $\frac{31.8(b-a)}{c}$

4. 25°C 时,  $\Lambda_m^\infty(\text{LiI})$ 、 $\Lambda_m^\infty(\text{H}^+)$ 、 $\Lambda_m^\infty(\text{LiCl})$  的值分别为  $1.17 \times 10^{-2}$ 、 $3.50 \times 10^{-2}$  和  $1.15 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。LiCl 中的  $t_+$  为 0.34, 则 HI 中的  $t_+$  为 ( )

- A. 0.18      B. 0.82      C. 0.34      D. 0.66

5. 下列电解质水溶液中摩尔电导率最大的是 ( )

- A.  $0.001 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ HAc}$       B.  $0.001 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ KCl}$   
C.  $0.001 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ KOH}$       D.  $0.001 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ HCl}$

6. 某电解质溶液的浓度  $m = 0.05 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 离子强度  $I = 0.15 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 该电解质是 ( )

- A.  $\text{A}^+\text{B}^-$  型      B.  $\text{A}_2^+\text{B}_2^-$  型      C.  $\text{A}^{2+}\text{B}_3^-$  型      D.  $\text{A}_3^+\text{B}_3^-$  型

7. 有四个浓度都是  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  的电解质溶液, 其中平均活度系数最大的电解质溶液是 ( )

- A. KCl      B.  $\text{CaCl}_2$       C.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$       D.  $\text{AlCl}_3$

8. 某一强电解质  $\text{M}_\nu^+ \text{X}_\nu^-$ , 则其平均活度  $a_{\pm}$  与活度  $a_B$  之间的关系是 ( )

- A.  $a_{\pm} = a_B$       B.  $a_{\pm} = a_B^2$       C.  $a_{\pm} = a_B^\nu$       D.  $a_{\pm} = a_B^{1/\nu}$

9. 对于同一电解质的水溶液, 当其浓度逐渐增加时, 何种性质将随之增加? ( )

- A. 在稀溶液范围内的电导率      B. 摩尔电导率  
C. 电解质的离子平均活度系数      D. 离子淌度

10. 298 K  $0.005 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  的 KCl 溶液和  $0.005 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  的 NaAc 溶液的离子平均活度系数

分别为  $\gamma_{\pm,1}$  和  $\gamma_{\pm,2}$ , 则有

( )

- A.  $\gamma_{\pm,1} = \gamma_{\pm,2}$       B.  $\gamma_{\pm,1} > \gamma_{\pm,2}$       C.  $\gamma_{\pm,1} < \gamma_{\pm,2}$       D.  $\gamma_{\pm,1} \geq \gamma_{\pm,2}$

11. 在 298 K、101 325 kPa 下电解硫酸铜溶液, 当通入的电量为 965.0 C 时, 在阴极上有  $2.859 \times 10^{-4}$  kg 的铜析出, 问同时在阴极上有多少体积的氢气逸出?

12. 在希托夫迁移管中放有  $\text{AgNO}_3$  溶液, 通电一段时间后, 取中部溶液 36.50 g, 用  $\text{NH}_4\text{SCN}$  滴定, 耗去  $32.7 \text{ cm}^3$ , 已知  $1 \text{ cm}^3 \text{ NH}_4\text{SCN}$  相当于 0.008 5 g  $\text{AgNO}_3$ ; 取阴极部溶液 43.17 g, 滴定用去  $\text{NH}_4\text{SCN}$   $29.4 \text{ cm}^3$ . 串联在线路中的铜库仑计上析出 Cu 0.029 g, 请计算  $\text{Ag}^+$  和  $\text{NO}_3^-$  的迁移数 ( $M(\text{Cu}) = 63.6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 设  $\text{Ag}^+$  不在阴极上发生还原反应)。

13. 电导池用  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  标准 KCl 溶液标定时, 其电阻为  $189 \Omega$ , 用  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的氨水溶液测其电阻值为  $2460 \Omega$ . 用下列该浓度下的摩尔电导率数据计算氨水的标准解离平衡常数。  $\Lambda_m(\text{K}^+) = 73.5 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\Lambda_m(\text{Cl}^-) = 76.4 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\Lambda_m(\text{NH}_4^+) = 73.4 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\Lambda_m(\text{OH}^-) = 196.6 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ , 设活度因子均为 1。

14. 已知 298 K,  $\text{CO}_2$  的分压为 101 325 Pa 时, 与之平衡的  $1 \text{ dm}^3$  的水能溶解  $0.826 6 \text{ dm}^3$  的  $\text{CO}_2$ , 设溶于水中的  $\text{CO}_2$  全部生成  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , 并且  $\text{H}_2\text{CO}_3$  在水中仅发生一级解离, 其标准解离平衡常数为  $4.7 \times 10^{-7}$ , 活度因子均为 1. 假定水的电导率仅由  $\text{H}^+$  和  $\text{HCO}_3^-$  贡献,  $\text{H}^+$  和  $\text{HCO}_3^-$  在无限稀释时的离子摩尔电导率分别为  $349.7 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$  和  $44.5 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ . 现有一蒸馏水在 298 K 与压力为 101 325 Pa 的空气达成平衡, 空气中含有 0.050% (体积百分数) 的  $\text{CO}_2$ , 试求: (1) 此蒸馏水中  $\text{CO}_2$  的浓度; (2) 此蒸馏水的摩尔电导率; (3) 此蒸馏水的电导率。

15. 298 K 时,  $\text{AgCl}$  在水中的饱和浓度为  $1.27 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 根据 Debye-Hückel 理论计算反应  $\text{AgCl} \rightleftharpoons \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$  的标准 Gibbs 自由能  $\Delta_r G_m^\ominus$ , 并计算  $\text{AgCl}$  在  $\text{KNO}_3$  溶液中的饱和浓度。已知此混合溶液的离子强度  $I = 0.010 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,  $A = 0.509 (\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})^{-1/2}$ 。

## 自测题参考答案

1. B. 水化作用减弱, 离子在电场中的迁移速率加快。

2. B.

3. C.  $n_{\text{迁}} = (a-b) \text{ mol}$ ,  $n_{\text{电}} = \frac{c}{\frac{1}{2}M(\text{Cu}^{2+})} \text{ mol}$ ,  $t(\text{Ag}^+) = \frac{n_{\text{迁}}}{n_{\text{电}}}$ 。

4. B.  $\Lambda_m^\infty(\text{Li}^+) = t(\text{Li}^+) \Lambda_m^\infty(\text{LiCl})$ ,  $\Lambda_m^\infty(\text{I}^-) = \Lambda_m^\infty(\text{LiI}) - t(\text{Li}^+) \Lambda_m^\infty(\text{LiCl})$ , 则在 HI 中  $t(\text{H}^+) = \frac{\Lambda_m^\infty(\text{H}^+)}{\Lambda_m^\infty(\text{HI})} = \frac{\Lambda_m^\infty(\text{H}^+)}{\Lambda_m^\infty(\text{H}^+) + \Lambda_m^\infty(\text{I}^-)} = \frac{\Lambda_m^\infty(\text{H}^+)}{\Lambda_m^\infty(\text{H}^+) + \Lambda_m^\infty(\text{LiI}) - t(\text{Li}^+) \Lambda_m^\infty(\text{LiCl})}$ 。

5. D.  $\text{H}^+$  的离子淌度最大, 且 HCl 为强电解质。

6. B. 对于  $\text{A}_2^+\text{B}^{2-}$  型电解质, 有  $I = 3m$ 。

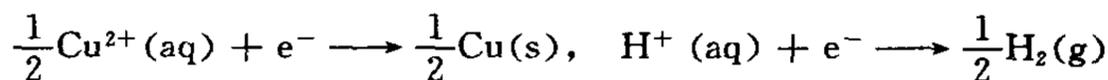
7. A.  $\lg \gamma_{\pm} = -A |z_+ z_-| \sqrt{I}$ , 而相同浓度时, 只有 1-1 型电解质的  $|z_+ z_-| \sqrt{I}$  最小。

8. D.

9. A.

10. A. 价型相同的电解质, 浓度相同, 平均活度系数相近。

11. 电解时, 在阴极上发生的反应为



则阴极上析出的物质的总量为

$$n = \left( \frac{965.0}{96500} \right) \text{ mol} = 1.000 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

而 
$$n = n\left(\frac{1}{2}\text{Cu}\right) + n\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\right)$$

$$n\left(\frac{1}{2}\text{Cu}\right) = \left[\frac{2.859 \times 10^{-4}}{(63.6/2) \times 10^{-3}}\right] \text{mol} = 8.990 \times 10^{-3} \text{mol}$$

故 
$$n\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\right) = (1.000 \times 10^{-2} - 8.990 \times 10^{-3}) \text{mol} = 1.01 \times 10^{-3} \text{mol}$$

$$n(\text{H}_2) = \frac{1}{2} \times n\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\right) = \left(\frac{1}{2} \times 1.01 \times 10^{-3}\right) \text{mol} = 5.05 \times 10^{-4} \text{mol}$$

将氢气视为理想气体,则析出氢气的体积为

$$V = \frac{n(\text{H}_2)RT}{p} = \left(\frac{5.05 \times 10^{-4} \times 8.3145 \times 298}{101325}\right) \text{m}^3 = 1.23 \times 10^{-5} \text{m}^3$$

12. 中部溶液中  $\text{AgNO}_3$  的浓度代表电解前的浓度,36.5 g 中部溶液中含  $\text{AgNO}_3$  的质量为  $(32.7 \times 0.0085) \text{g} = 0.278 \text{g}$

中部溶液中含  $\text{H}_2\text{O}$  的质量为

$$(36.50 - 0.278) \text{g} = 36.222 \text{g}$$

阴极部溶液在电解后含  $\text{AgNO}_3$  的质量为

$$(29.4 \times 0.0085) \text{g} = 0.2499 \text{g}$$

43.17 g 阴极部溶液中含  $\text{H}_2\text{O}$  的质量为

$$(43.17 - 0.2499) \text{g} = 42.920 \text{g}$$

水的质量在电解前后不变,则 42.920 g 水中在电解前应含  $\text{AgNO}_3$  的质量为

$$\left(\frac{0.278}{36.222} \times 42.920\right) \text{g} = 0.3294 \text{g}$$

故 
$$t(\text{NO}_3^-) = \frac{n_{\text{迁}}}{n_{\text{电}}} = \frac{(0.3294 - 0.2499)/170}{0.029/31.8} = 0.513$$

$$t(\text{Ag}^+) = 1 - 0.513 = 0.487$$

13.  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  标准  $\text{KCl}$  溶液的电导率为

$$\begin{aligned} \kappa(\text{KCl}) &= c(\text{KCl})\Lambda_m(\text{KCl}) = c(\text{KCl})[\Lambda_m(\text{K}^+) + \Lambda_m(\text{Cl}^-)] \\ &= [0.01 \times 10^3 \times (73.5 + 76.4) \times 10^{-4}] \text{S} \cdot \text{m}^{-1} = 0.1499 \text{S} \cdot \text{m}^{-1} \end{aligned}$$

则  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的氨水的电导率为

$$\kappa(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = \frac{\kappa(\text{KCl})R(\text{KCl})}{R(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})} = \left(\frac{0.1499 \times 189}{2460}\right) \text{S} \cdot \text{m}^{-1} = 0.01152 \text{S} \cdot \text{m}^{-1}$$

其摩尔电导率为

$$\begin{aligned} \Lambda_m(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) &= \Lambda_m(\text{NH}_4^+) + \Lambda_m(\text{OH}^-) = (73.4 + 196.6) \times 10^{-4} \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 0.0270 \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

氨水的解离平衡为



$$\text{平衡时} \quad 0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} - c \quad c \quad c$$

则 
$$c = \frac{\kappa(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})}{\Lambda_m(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})} = \left(\frac{0.01152}{0.0270}\right) \text{mol} \cdot \text{m}^{-3} = 0.4267 \text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$$

$$= 4.267 \times 10^{-4} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

故氨水的标准解离平衡常数

$$K^\ominus = \frac{(c/c^\ominus)^2}{(0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} - c)/c^\ominus} = \frac{(4.267 \times 10^{-4})^2}{0.01 - 4.267 \times 10^{-4}} = 1.90 \times 10^{-5}$$

14. (1) 设气体均为理想气体,则当  $p'(\text{CO}_2) = 101325 \text{ Pa}$  时,水中  $\text{CO}_2$  的浓度为

$$c'(\text{CO}_2) = \frac{n(\text{CO}_2)}{V(\text{水})} = \frac{p'(\text{CO}_2)V(\text{CO}_2)}{RTV(\text{水})} = \left( \frac{101\,325 \times 0.826\,6 \times 10^{-3}}{8.314\,5 \times 298 \times 1 \times 10^{-3}} \right) \text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$$

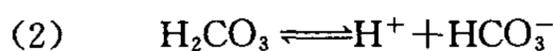
$$= 3.381 \times 10^{-2} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

注意到体积百分数即为摩尔分数,当空气中  $p(\text{CO}_2) = 0.050\% \times 101\,325 \text{ Pa}$  时,水中  $\text{CO}_2$  的浓度可由 Henry 定律求得

$$\kappa = \frac{p(\text{CO}_2)}{c(\text{CO}_2)} = \frac{p'(\text{CO}_2)}{c'(\text{CO}_2)}$$

$$\text{故 } c(\text{CO}_2) = \frac{p(\text{CO}_2)c'(\text{CO}_2)}{p'(\text{CO}_2)} = \left( \frac{0.000\,50 \times 101\,325 \times 3.381 \times 10^{-2}}{101\,325} \right) \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$= 1.69 \times 10^{-5} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} = 1.69 \times 10^{-2} \text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$$



平衡时  $c(1-\alpha) \quad c\alpha \quad c\alpha$

因水中  $\text{CO}_2$  的浓度即为  $\text{H}_2\text{CO}_3$  的初始浓度,则

$$K^\ominus = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} \left( \frac{c}{c^\ominus} \right) = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} \times 1.69 \times 10^{-5} = 4.7 \times 10^{-7}$$

$$\text{即 } \alpha^2 + 0.027\,8\alpha - 0.027\,8 = 0$$

$$\text{得 } \alpha = \frac{-0.027\,8 + \sqrt{0.027\,8^2 + 4 \times 0.027\,8}}{2} = 0.153\,4$$

$$\Lambda_m^\infty(\text{H}_2\text{CO}_3) = \Lambda_m^\infty(\text{H}^+) + \Lambda_m^\infty(\text{HCO}_3^-) = (349.7 + 44.5) \times 10^{-4} \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= 394.2 \times 10^{-4} \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{故 } \Lambda_m(\text{H}_2\text{CO}_3) = \alpha \Lambda_m^\infty(\text{H}_2\text{CO}_3) = (0.153\,4 \times 394.2 \times 10^{-4}) \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= 6.047 \times 10^{-3} \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$(3) \quad \kappa(\text{H}_2\text{CO}_3) = c \Lambda_m(\text{H}_2\text{CO}_3) = (1.69 \times 10^{-2} \times 6.047 \times 10^{-3}) \text{S} \cdot \text{m}^{-1}$$

$$= 1.022 \times 10^{-4} \text{S} \cdot \text{m}^{-1}$$

15. 在水溶液中,  $\text{AgCl}$  的离子强度为

$$I = \frac{1}{2} [1^2 \times 1.27 \times 10^{-5} + (-1)^2 \times 1.27 \times 10^{-5}] \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} = 1.27 \times 10^{-5} \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

则  $\text{AgCl}$  的平均离子活度因子为

$$\lg \gamma_{\pm} = -A |z_+ z_-| \sqrt{I} = -0.509 \times \sqrt{1.27 \times 10^{-5}} = -0.001\,814$$

$$\gamma_{\pm} = 0.995\,8$$

故题给反应的标准 Gibbs 自由能为

$$\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K_{sp}^\ominus = -RT \ln \left( \frac{\gamma_{\pm} m}{m^\ominus} \right)^2$$

$$= - [2 \times 8.314\,5 \times 298 \times \ln(0.995\,8 \times 1.27 \times 10^{-5})] \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= 55.9 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

在  $\text{KNO}_3$  溶液中,  $\text{AgCl}$  的平均离子活度因子为

$$\lg \gamma_{\pm} = -A |z_+ z_-| \sqrt{I} = -0.509 \times \sqrt{0.01} = -0.050\,9$$

$$\gamma_{\pm} = 0.889\,4$$

则  $\text{AgCl}$  在  $\text{KNO}_3$  溶液中的饱和浓度为

$$m' = (K_{sp}^\ominus)^{1/2} \frac{m^\ominus}{\gamma_{\pm}} = \frac{\gamma_{\pm} m}{\gamma_{\pm}} = \left( \frac{0.995\,8 \times 1.27 \times 10^{-5}}{0.889\,4} \right) \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} = 1.42 \times 10^{-5} \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

## 第九章 可逆电池的电动势及其应用

### 基本公式

#### 1. Nernst 方程

若电池反应为  $0 = \sum_B \nu_B B$ , 则

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

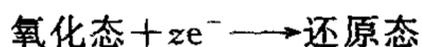
$\nu_B$  对反应物取负值, 对生成物取正值。

#### 2. $E^\ominus$ 与 $K^\ominus$ 的关系

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

#### 3. 还原电极电势计算公式

若电极反应为



则

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

#### 4. $\Delta_r G_m$ 、 $\Delta_r S_m$ 、 $\Delta_r H_m$ 及 $Q_R$ 与 $E$ 的关系

$$\Delta_r G_m = -W_f = -zFE$$

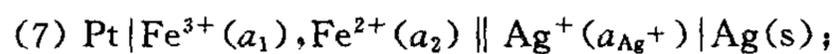
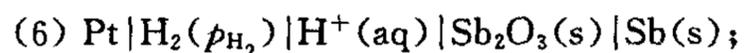
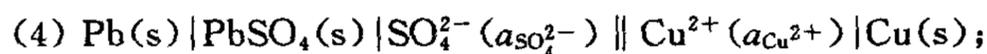
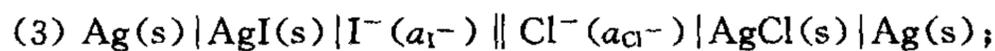
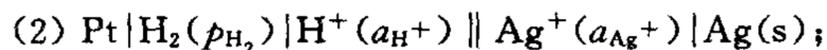
$$\Delta_r S_m = zF \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$$

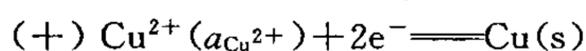
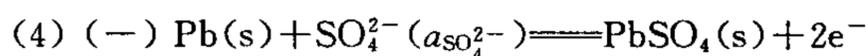
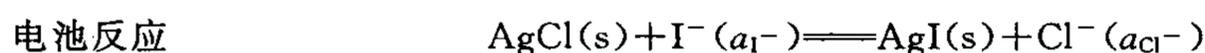
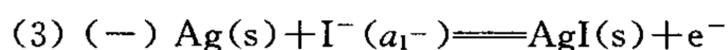
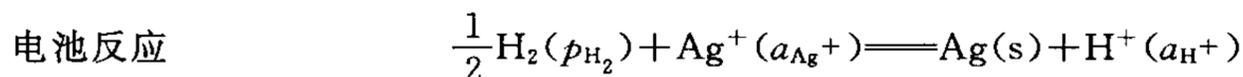
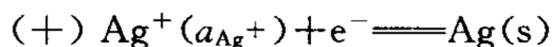
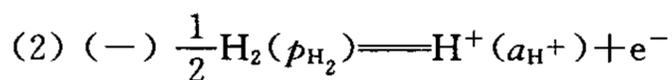
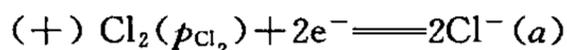
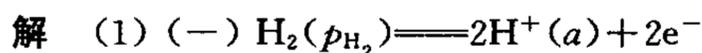
$$\Delta_r H_m = -zFE + zFT \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$$

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

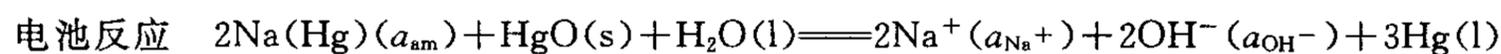
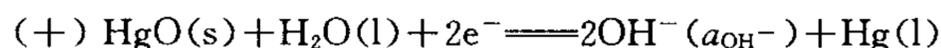
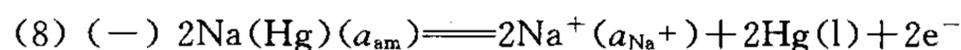
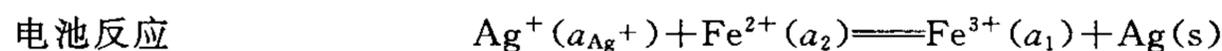
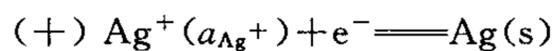
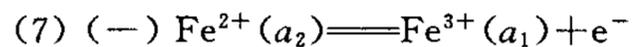
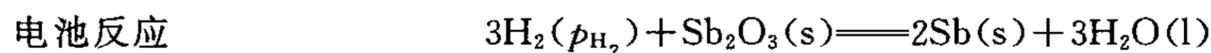
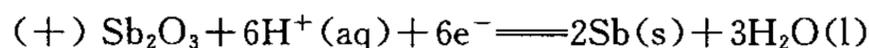
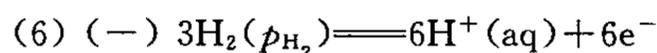
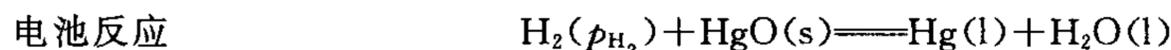
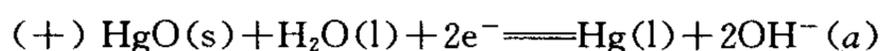
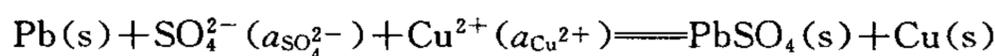
### 习题详解

1. 写出下列电池中各电极的反应和电池反应。

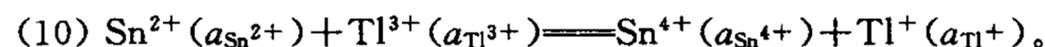
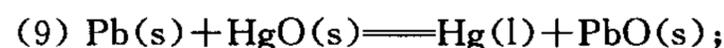
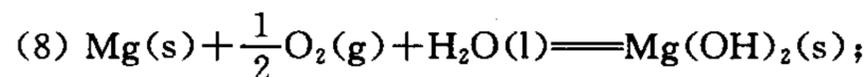
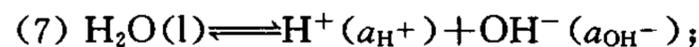
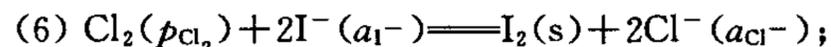
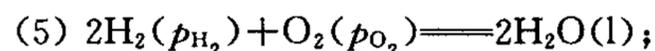
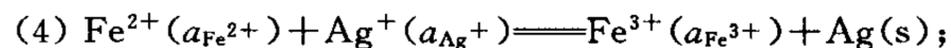
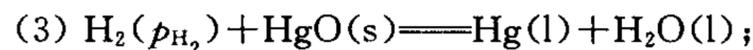
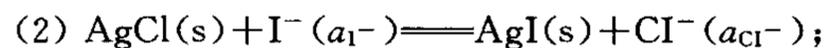
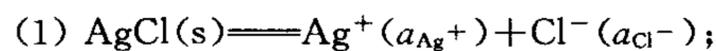




电池反应



2. 试将下述化学反应设计成电池。



解 (1)  $\text{Ag(s)}|\text{Ag}^+(a_{\text{Ag}^+})\|\text{Cl}^-(a_{\text{Cl}^-})|\text{AgCl(s)}|\text{Ag(s)}$

(2)  $\text{Ag(s)}|\text{AgI(s)}|\text{I}^-(a_{\text{I}^-})\|\text{Cl}^-(a_{\text{Cl}^-})|\text{AgCl(s)}|\text{Ag(s)}$

(3)  $\text{Pt}|\text{H}_2(p_{\text{H}_2})|\text{NaOH(a)}|\text{HgO(s)}|\text{Hg(l)}$

(4)  $\text{Pt}|\text{Fe}^{3+}(a_{\text{Fe}^{3+}}), \text{Fe}^{2+}(a_{\text{Fe}^{2+}})\|\text{Ag}^+(a_{\text{Ag}^+})|\text{Ag(s)}$

(5)  $\text{Pt}|\text{H}_2(p_{\text{H}_2})|\text{H}^+(a)|\text{O}_2(p_{\text{O}_2})|\text{Pt}$

(6)  $\text{Pt}|\text{I}_2(\text{s})|\text{I}^-(a_{\text{I}^-})\|\text{Cl}^-(a_{\text{Cl}^-})|\text{Cl}_2(p_{\text{Cl}_2})|\text{Pt}$

(7)  $\text{Pt}|\text{H}_2(p^\ominus)|\text{H}^+(a_{\text{H}^+})\|\text{OH}^-(a_{\text{OH}^-})|\text{H}_2(p^\ominus)|\text{Pt}$

(8)  $\text{Mg(s)}|\text{OH}^-(a_{\text{OH}^-})|\text{O}_2(\text{g})|\text{Pt}$

(9)  $\text{Pb(s)}|\text{PbO(s)}|\text{OH}^-(a_{\text{OH}^-})|\text{HgO(s)}|\text{Hg(l)}$

(10)  $\text{Pt}|\text{Sn}^{2+}(a_{\text{Sn}^{2+}}), \text{Sn}^{4+}(a_{\text{Sn}^{4+}})\|\text{Tl}^{3+}(a_{\text{Tl}^{3+}}), \text{Tl}^+(a_{\text{Tl}^+})|\text{Pt}$

3. 从饱和 Weston 电池的电动势与温度的关系式, 试求 298.15 K, 当电池产生 2 mol 电子的电荷量时, 电池反应的  $\Delta_r G_m$ 、 $\Delta_r H_m$  和  $\Delta_r S_m$ 。已知该关系式为

$$E/\text{V} = 1.01845 - 4.05 \times 10^{-5}(T/\text{K} - 293.15) - 9.5 \times 10^{-7}(T/\text{K} - 293.15)^2$$

解 将  $T=298.15$  K 代入该关系式, 得

$$\begin{aligned} E &= [1.01845 - 4.05 \times 10^{-5} \times (298.15 - 293.15) \\ &\quad - 9.5 \times 10^{-7} \times (298.15 - 293.15)^2] \text{V} = 1.01822 \text{V} \end{aligned}$$

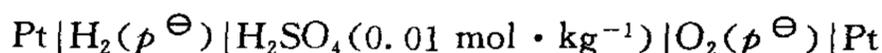
将该关系式对温度微分, 并将  $T=298.15$  K 代入, 得

$$\begin{aligned} (\partial E/\partial T)_p &= -4.05 \times 10^{-5} - 2 \times 9.5 \times 10^{-7}(T - 293.15) \\ &= [-4.05 \times 10^{-5} - 2 \times 9.5 \times 10^{-7} \times (298.15 - 293.15)] \text{V} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= -5.0 \times 10^{-5} \text{V} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

饱和 Weston 电池的  $z=2$ , 故

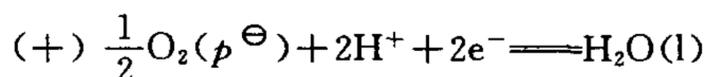
$$\begin{aligned} \Delta_r G_m &= -zEF = -(2 \times 1.01822 \times 96500) \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} = -196.5 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ \Delta_r S_m &= zF(\partial E/\partial T)_p \\ &= [2 \times 96500 \times (-5.0 \times 10^{-5})] \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = -9.65 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ \Delta_r H_m &= \Delta_r G_m + T\Delta_r S_m \\ &= [-196500 + 298.15 \times (-9.65)] \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} = -199.4 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

4. 298 K 时, 下述电池的  $E$  为 1.228 V:

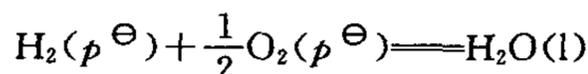


已知  $\text{H}_2\text{O(l)}$  的标准摩尔生成焓  $\Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O, l}) = -285.83 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 试求: (1) 该电池的温度系数; (2) 该电池在 273 K 时的电动势。设反应焓在该温度区间内为常数。

解 (1) (-)  $\text{H}_2(p^\ominus) \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$



电池反应



故

$$\Delta_r H_m^\ominus = \Delta_f H_m^\ominus = -zFE + zFT(\partial E/\partial T)_p$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p &= \frac{\Delta_f H_m^\ominus + zFE}{zFT} = \left(\frac{-285830 + 2 \times 96500 \times 1.228}{2 \times 96500 \times 298}\right) \text{V} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= -8.49 \times 10^{-4} \text{V} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

(2) 因在该温度区间  $\Delta_r H_m^\ominus$  与  $T$  无关, 则  $\Delta_r S_m^\ominus$  亦与  $T$  无关, 即  $(\partial E/\partial T)_p$  为常数, 所以, 273 K

时电池的电动势为

$$\begin{aligned} E(273 \text{ K}) &= E(298 \text{ K}) + (\partial E / \partial T)_p (273 - 298) \\ &= [1.228 - 8.49 \times 10^{-4} \times (273 - 298)] \text{ V} = 1.249 \text{ V} \end{aligned}$$

5. 电池  $\text{Zn} | \text{ZnCl}_2(0.05 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}) | \text{AgCl(s)} | \text{Ag(s)}$  的电动势与温度的关系为  $E/\text{V} = 1.015 - 4.92 \times 10^{-4}(T/\text{K} - 298)$ 。试计算在 298 K, 当电池有 2 mol 电子的电荷量输出时, 电池反应的  $\Delta_r G_m$ 、 $\Delta_r H_m$ 、 $\Delta_r S_m$  和此过程的可逆热效应  $Q_R$ 。

解 将  $T = 298 \text{ K}$  代入题给关系式, 得

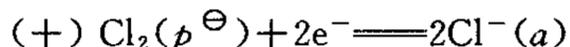
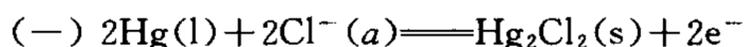
$$\begin{aligned} E &= [1.015 - 4.92 \times 10^{-4} \times (298 - 298)] \text{ V} = 1.015 \text{ V} \\ (\partial E / \partial T)_p &= -4.92 \times 10^{-4} \text{ V} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

题给电池的  $z = 2$ , 故

$$\begin{aligned} \Delta_r G_m &= -zFE = -(2 \times 96500 \times 1.015) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = -195.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ \Delta_r S_m &= zF(\partial E / \partial T)_p = [2 \times 96500 \times (-4.92 \times 10^{-4})] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= -94.96 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ \Delta_r H_m &= \Delta_r G_m + T\Delta_r S_m = [-195900 + 298 \times (-94.96)] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = -224.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ Q_R &= T\Delta_r S_m = [298 \times (-94.96)] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = -28.30 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

6. 在 298 K 时, 电池  $\text{Hg(l)} | \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) | \text{HCl(a)} | \text{Cl}_2(p^\ominus) | \text{Pt(s)}$  的电动势为 1.092 V, 温度系数为  $9.427 \times 10^{-4} \text{ V} \cdot \text{K}^{-1}$ 。(1) 写出有 2 个电子得失的电极反应和电池的净反应;(2) 计算与该电池反应相应的  $\Delta_r G_m$ 、 $\Delta_r S_m$ 、 $\Delta_r H_m$  及可逆热效应  $Q_R$ 。若只有 1 个电子得失, 则这些值又等于多少?(3) 计算在相同温度和压力下, 与 2 个电子得失的电池净反应相同的热化学反应方程式的热效应。

解 (1) 电极反应



电池反应



(2) 因有 2 个电子得失, 所以

$$\begin{aligned} \Delta_r G_m &= -zFE = -(2 \times 96500 \times 1.092) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = -210.756 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ \Delta_r S_m &= zF(\partial E / \partial T)_p = (2 \times 96500 \times 9.427 \times 10^{-4}) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 181.94 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ \Delta_r H_m &= \Delta_r G_m + T\Delta_r S_m = (-210756 + 298 \times 181.94) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -156.538 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ Q_R &= T\Delta_r S_m = (298 \times 181.94) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 54.22 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

若只有 1 个电子得失, 则

$$\begin{aligned} \Delta_r G_m &= -zFE = -(1 \times 96500 \times 1.092) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = -105.378 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ \Delta_r S_m &= zF(\partial E / \partial T)_p = (1 \times 96500 \times 9.427 \times 10^{-4}) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 90.97 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ \Delta_r H_m &= \Delta_r G_m + T\Delta_r S_m = (-105378 + 298 \times 90.97) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -78.269 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ Q_R &= T\Delta_r S_m = (298 \times 90.97) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 27.11 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

(3) 若热化学反应方程式相同, 则热效应为

$$Q_p = \Delta_r H_m = -156.538 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

7. 一个可逆电动势为 1.07 V 的原电池, 在恒温槽中恒温至 293 K, 当此电池短路(即直接发生化学反应, 不做电功)时有 1 000 C 的电荷量通过。假定电池中发生的反应与可逆放电时的反应相同, 试求以此电池和恒温槽都看做系统时总的熵变。如果要分别求算恒温槽和电池的熵变, 还需何种数据?

解 电池短路不做电功, 相当于直接进行化学反应, 其焓变  $\Delta H$  全部转化为热, 恒温槽获得热量  $Q_p = -\Delta H$ , 所以

$$\Delta S_{\text{槽}} = \frac{Q_p}{T} = -\frac{\Delta H}{T}$$

若电池恒温可逆放电, 则热效应为

$$Q_R = T\Delta S = \Delta H + zFE$$

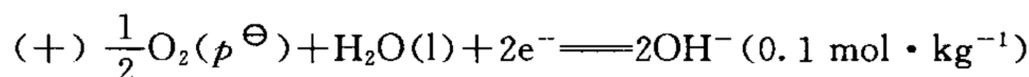
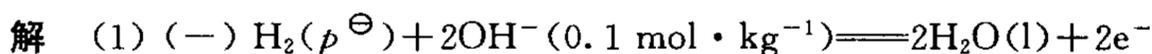
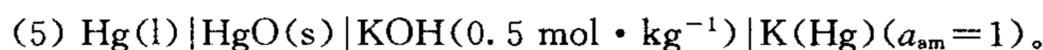
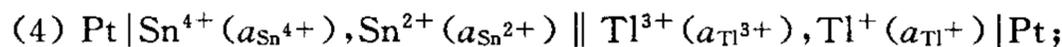
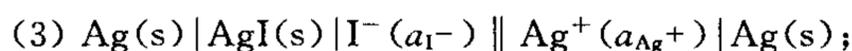
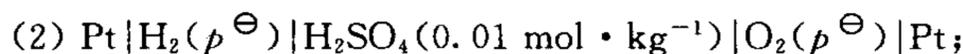
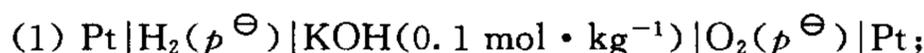
$$\Delta S_{\text{电池}} = \frac{Q_R}{T} = \frac{\Delta H + zFE}{T}$$

故

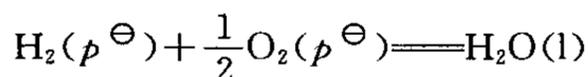
$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{总}} &= \Delta S_{\text{电池}} + \Delta S_{\text{槽}} = \frac{\Delta H + zFE}{T} - \frac{\Delta H}{T} = \frac{zFE}{T} \\ &= \left( \frac{1\,000 \times 1.07}{293} \right) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = 3.65 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

如果要分别求算恒温槽和电池的熵变, 还需  $\Delta_r H_m$  或  $(\partial E/\partial T)_p$ 。

8. 分别写出下列电池的电极反应、电池反应, 列出电动势  $E$  的计算公式, 并计算电池的标准电动势  $E^\ominus$ 。设活度因子均为 1, 气体为理想气体。所需标准电极电势从电极电势表中查阅。

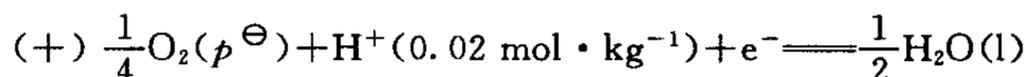
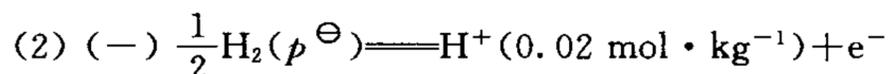


电池反应

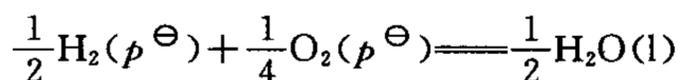


$$E = E^\ominus - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{H}_2\text{O}}}{a_{\text{H}_2} a_{\text{O}_2}^{1/2}} = E^\ominus - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{(p_{\text{H}_2}/p^\ominus)(p_{\text{O}_2}/p^\ominus)^{1/2}} = E^\ominus$$

$$E^\ominus = \varphi_{\text{O}_2|\text{OH}^-}^\ominus - \varphi_{\text{H}_2\text{O}|\text{H}_2}^\ominus = [0.40 - (-0.83)] \text{ V} = 1.23 \text{ V}$$

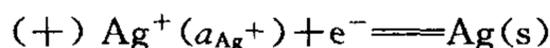
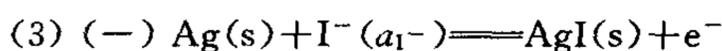


电池反应

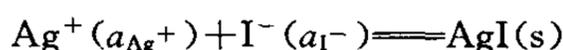


$$E = E^\ominus - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}_2\text{O}}^{1/2}}{a_{\text{H}_2}^{1/2} a_{\text{O}_2}^{1/4}} = E^\ominus - \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{(p_{\text{H}_2}/p^\ominus)^{1/2} (p_{\text{O}_2}/p^\ominus)^{1/4}} = E^\ominus$$

$$E^\ominus = \varphi_{\text{O}_2|\text{OH}^-}^\ominus - \varphi_{\text{H}^+|\text{H}_2}^\ominus = (0.40 - 0) \text{ V} = 0.40 \text{ V}$$

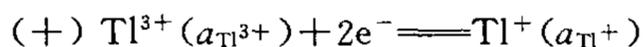
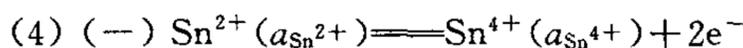


电池反应

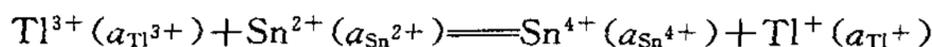


$$E = E^{\ominus} - \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{a_{\text{Ag}^{+}} a_{\text{I}^{-}}}$$

$$E^{\ominus} = \varphi_{\text{Ag}^{+}|\text{Ag}}^{\ominus} - \varphi_{\text{AgI}|\text{I}^{-}}^{\ominus} = [0.80 - (-0.15)] \text{V} = 0.95 \text{V}$$

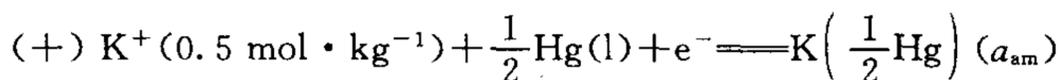
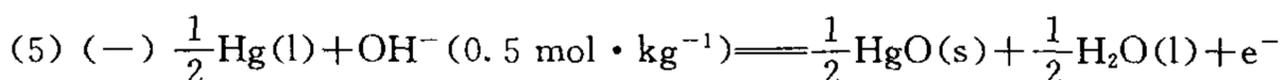


电池反应



$$E = E^{\ominus} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Sn}^{4+}} a_{\text{Tl}^{+}}}{a_{\text{Sn}^{2+}} a_{\text{Tl}^{3+}}}$$

$$E^{\ominus} = \varphi_{\text{Tl}^{3+}|\text{Tl}^{+}}^{\ominus} - \varphi_{\text{Sn}^{4+}|\text{Sn}^{2+}}^{\ominus} = (1.252 - 0.151) \text{V} = 1.101 \text{V}$$

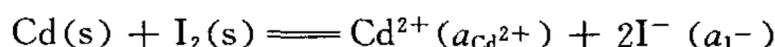


电池反应  $\text{Hg(l)} + \text{KOH} (0.5 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}) \rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{HgO(s)} + \text{K} \left( \frac{1}{2} \text{Hg} \right) (a_{\text{am}}) + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O(l)}$

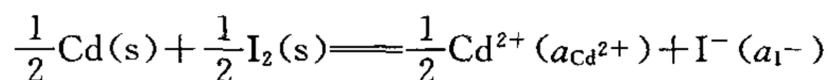
$$E = E^{\ominus} - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{am}}}{a_{\text{KOH}}}$$

$$E^{\ominus} = \varphi_{\text{K}^{+}|\text{K(Hg)}}^{\ominus} - \varphi_{\text{HgO}|\text{Hg}|\text{OH}^{-}}^{\ominus}$$

9. 试为下述反应设计一电池



求电池在 298 K 时的标准电动势  $E^{\ominus}$ 、反应的  $\Delta_r G_m^{\ominus}$  和平衡常数  $K_a^{\ominus}$ 。如将电池反应写成



再计算  $E^{\ominus}$ 、 $\Delta_r G_m^{\ominus}$  和  $K_a^{\ominus}$ ，比较两者的结果，并说明为什么。

解 设计电池为  $\text{Cd(s)}|\text{Cd}^{2+} (a=1)||\text{I}^{-} (a=1)|\text{I}_2(\text{s}), \text{Pt}$

查表得  $\varphi_{\text{Cd}^{2+}|\text{Cd}}^{\ominus} = -0.4029 \text{V}$ ,  $\varphi_{\text{I}_2|\text{I}^{-}}^{\ominus} = 0.5355 \text{V}$ , 故

$$E^{\ominus} = \varphi_{+}^{\ominus} - \varphi_{-}^{\ominus} = [0.5355 - (-0.4029)] \text{V} = 0.9384 \text{V}$$

此电池反应的  $z=2$ , 所以

$$\Delta_r G_m^{\ominus} = -zFE^{\ominus} = -(2 \times 96500 \times 0.9384) \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} = -181.1 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

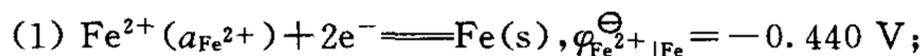
$$K_a^{\ominus} = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_m^{\ominus}}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{-181100}{8.3145 \times 298}\right) = 5.54 \times 10^{31}$$

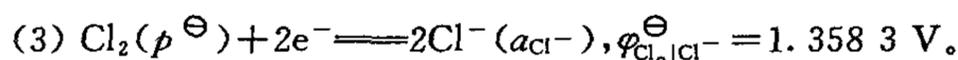
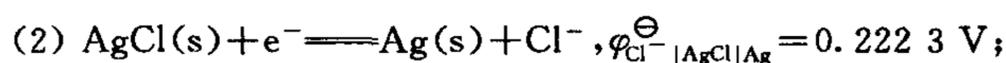
当电池反应的计量系数缩小一半时,  $E^{\ominus}$  不变, 但  $z=1$ , 故

$$\Delta_r G_{m,1}^{\ominus} = \Delta_r G_m^{\ominus} / 2 = -90.55 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$K_{a,1}^{\ominus} = (K_a^{\ominus})^{1/2} = 7.44 \times 10^{15}$$

10. 298 K 时, 已知如下三个电极的反应及标准还原电极电势, 如将电极(1)与(3)和(2)与(3)分别组成自发电池(设活度均为 1), 写出电池的书面表达式、电池反应式并计算电池的标准电动势。





解 由电极(1)与(3)组成的自发电池为



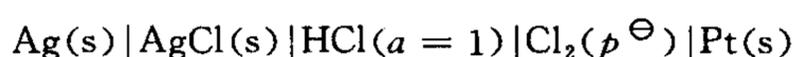
其电池反应为



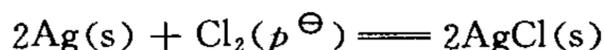
其标准电极电势为

$$E^\ominus = \varphi_{\text{Cl}_2|\text{Cl}^-}^\ominus - \varphi_{\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}}^\ominus = (1.3583 + 0.440) \text{ V} = 1.7983 \text{ V}$$

由电极(2)与(3)组成的自发电池为



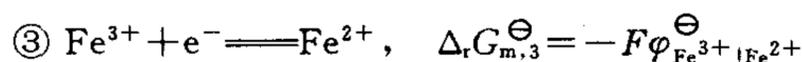
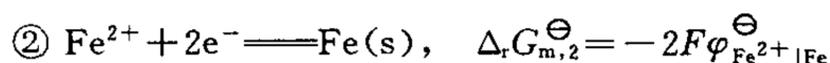
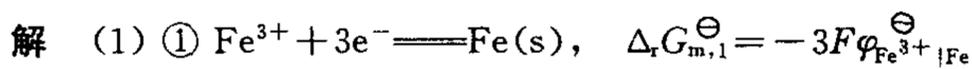
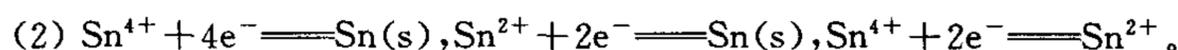
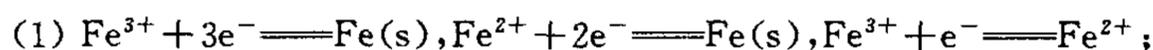
其电池反应为



其标准电极电势为

$$E^\ominus = \varphi_{\text{Cl}_2|\text{Cl}^-}^\ominus - \varphi_{\text{Cl}^-|\text{AgCl}|\text{Ag}}^\ominus = (1.3583 - 0.2223) \text{ V} = 1.1360 \text{ V}$$

11. 列式表示下列两组标准电极电势  $\varphi^\ominus$  之间的关系。

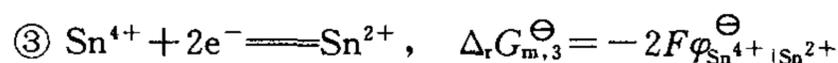
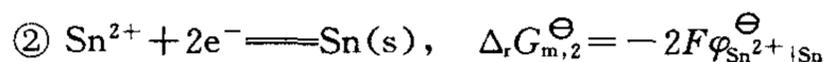
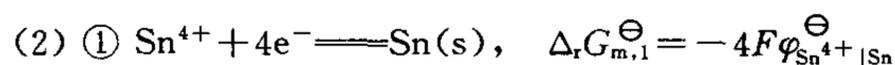


因③=①-②,则

$$\begin{aligned} \Delta_r G_{m,3}^\ominus &= \Delta_r G_{m,1}^\ominus - \Delta_r G_{m,2}^\ominus \\ -F\varphi_{\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}}^\ominus &= -3F\varphi_{\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}}^\ominus - (-2F\varphi_{\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}}^\ominus) \end{aligned}$$

故

$$\varphi_{\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}}^\ominus = 3\varphi_{\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}}^\ominus - 2\varphi_{\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}}^\ominus$$



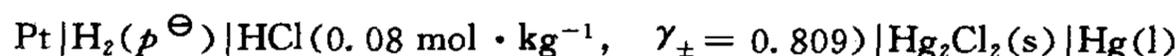
因③=①-②,则

$$\begin{aligned} \Delta_r G_{m,3}^\ominus &= \Delta_r G_{m,1}^\ominus - \Delta_r G_{m,2}^\ominus \\ -2F\varphi_{\text{Sn}^{4+}|\text{Sn}^{2+}}^\ominus &= -4F\varphi_{\text{Sn}^{4+}|\text{Sn}}^\ominus - (-2F\varphi_{\text{Sn}^{2+}|\text{Sn}}^\ominus) \end{aligned}$$

故

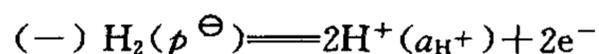
$$\varphi_{\text{Sn}^{4+}|\text{Sn}^{2+}}^\ominus = 2\varphi_{\text{Sn}^{4+}|\text{Sn}}^\ominus - \varphi_{\text{Sn}^{2+}|\text{Sn}}^\ominus$$

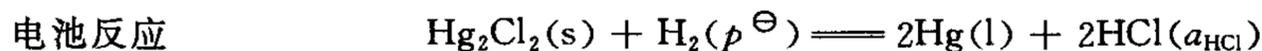
12. 298 K 时,已知如下电池的标准电动势  $E^\ominus = 0.2680 \text{ V}$ :



(1) 写出电极反应和电池反应;(2) 计算该电池的电动势;(3) 计算甘汞电极的标准电极电势。

解 (1) 电极反应





(2) 电池的电动势为

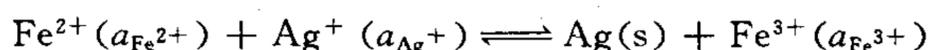
$$\begin{aligned} E &= E^\ominus - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{HCl}}^2}{a_{\text{H}_2}} = E^\ominus - \frac{RT}{2F} \ln \frac{(a_{\pm}^2)^2}{p_{\text{H}_2}/p^\ominus} = E^\ominus - \frac{RT}{F} \ln \left( \frac{m_{\pm} \gamma_{\pm, \text{HCl}}}{m^\ominus} \right)^2 \\ &= \left[ 0.2680 - \frac{2 \times 8.3145 \times 298}{96500} \times \ln(0.08 \times 0.809) \right] \text{V} = 0.4086 \text{V} \end{aligned}$$

$$(3) \text{ 因} \quad E^\ominus = \varphi_{\text{Cl}^-|\text{Hg}_2\text{Cl}_2|\text{Hg}}^\ominus - \varphi_{\text{H}^+|\text{H}_2}^\ominus$$

故甘汞电极的标准电极电势为

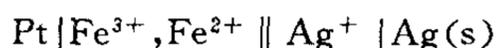
$$\varphi_{\text{Cl}^-|\text{Hg}_2\text{Cl}_2|\text{Hg}}^\ominus = E^\ominus + \varphi_{\text{H}^+|\text{H}_2}^\ominus = (0.2680 - 0) \text{V} = 0.2680 \text{V}$$

13. 试设计一个电池,使其中进行下述反应



(1) 写出电池的表达式;(2) 计算上述电池反应在 298 K、反应进度为 1 mol 时的平衡常数  $K_a^\ominus$ ;(3) 若将过量磨细的银粉加到浓度为  $0.05 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  的  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  溶液中,求当反应达平衡后,  $\text{Ag}^+$  的浓度为多少(设活度因子均等于 1)?

解 (1) 电池表达式为



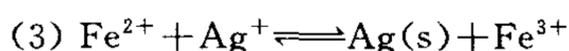
(2) 查表得  $\varphi_{\text{Ag}^+|\text{Ag}}^\ominus = 0.7991 \text{ V}$ ,  $\varphi_{\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}}^\ominus = 0.771 \text{ V}$ , 则

$$E^\ominus = \varphi_{\text{Ag}^+|\text{Ag}}^\ominus - \varphi_{\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}}^\ominus = (0.7991 - 0.771) \text{V} = 0.0281 \text{V}$$

此电池反应的  $z=1$ , 故

$$\ln K_a^\ominus = \frac{zFE^\ominus}{RT} = \frac{1 \times 96500 \times 0.0281}{8.3145 \times 298} = 1.0944$$

$$K_a^\ominus = 2.987$$



平衡时  $m \quad m \quad 0.05 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} - m$

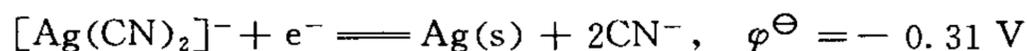
$$K_a^\ominus = \frac{(0.05 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} - m)/m^\ominus}{(m/m^\ominus)^2} = 2.987$$

解得

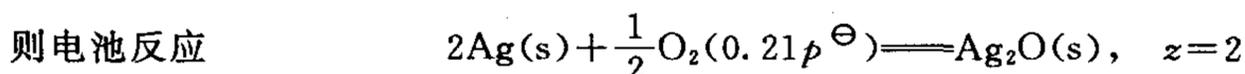
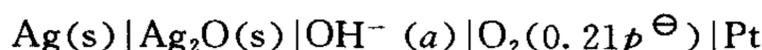
$$m = 0.0442 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

反应达平衡后,  $\text{Ag}^+$  的浓度为  $0.0442 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

14. 试设计合适的电池判断在 298 K 时,将金属银插在碱溶液中,在通常的空气中银是否会被氧化(空气中氧气分压为 21 kPa)? 如果在溶液中加入大量的  $\text{CN}^-$ ,情况又怎样? 已知:



解 设计的电池为



查表得  $\varphi_{\text{O}_2|\text{OH}^-}^\ominus = 0.401 \text{ V}$ ,  $\varphi_{\text{Ag}_2\text{O}|\text{Ag}}^\ominus = 0.344 \text{ V}$ , 则

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{zF} \ln \frac{1}{a_{\text{O}_2}^{1/2}} = (\varphi_{\text{O}_2|\text{OH}^-}^\ominus - \varphi_{\text{Ag}_2\text{O}|\text{Ag}}^\ominus) - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{(p_{\text{O}_2}/p^\ominus)^{1/2}}$$

$$= \left[ (0.401 - 0.344) - \frac{8.3145 \times 298}{2 \times 96500} \times \ln \frac{1}{0.21^{1/2}} \right] \text{V} = 0.0470 \text{V}$$

$E > 0$ , 电池为自发的, 表明 Ag 在碱溶液中会被氧化, 但趋势不大, 开始生成的  $\text{Ag}_2\text{O}$  覆盖在 Ag 的表面, 阻止了 Ag 被进一步腐蚀。

加入大量的  $\text{CN}^-$  后,  $\varphi_{\text{Ag}(\text{CN})_2^-|\text{Ag}}^\ominus = -0.31 \text{V} < \varphi_{\text{Ag}_2\text{O}|\text{Ag}}^\ominus$ , 这时负极发生 Ag 氧化成  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$  的反应, 而不是生成  $\text{Ag}_2\text{O}$  的反应。

15. 在 298 K 时, 分别用金属 Fe 和 Cd 插入下述溶液中, 组成电池。试判断何种金属首先被氧化?

(1) 溶液中含  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Cd}^{2+}$  的活度都是 0.1。

(2) 溶液中含  $\text{Fe}^{2+}$  的活度是 0.1, 而含  $\text{Cd}^{2+}$  的活度是 0.0036。

解 (1) 查表得  $\varphi_{\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}}^\ominus = -0.4402 \text{V}$ ,  $\varphi_{\text{Cd}^{2+}|\text{Cd}}^\ominus = -0.4029 \text{V}$ , 组成电池为  
 $\text{Cd}(\text{s})|\text{Cd}^{2+}(0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}), \text{Fe}^{2+}(0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1})|\text{Fe}(\text{s})$

电池反应



设所有的活度因子均为 1,  $z=2$ , 则

$$\begin{aligned} E &= \varphi_{\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}}^\ominus - \varphi_{\text{Cd}^{2+}|\text{Cd}}^\ominus - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Cd}^{2+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}} \\ &= \left[ -0.4402 - (-0.4029) - \frac{8.3145 \times 298}{2 \times 96500} \times \ln \frac{0.1}{0.1} \right] \text{V} = -0.0373 \text{V} \end{aligned}$$

$E < 0$ , 则电池应为  $\text{Fe}(\text{s})|\text{Fe}^{2+}(0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}), \text{Cd}^{2+}(0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1})|\text{Cd}(\text{s})$ , 作为负极, 说明  $\text{Fe}(\text{s})$  首先被氧化成  $\text{Fe}^{2+}$ 。

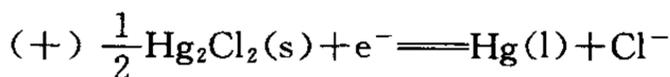
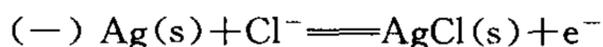
(2) 当  $\text{Fe}^{2+}$  为  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 而  $\text{Cd}^{2+}$  为  $0.0036 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  时

$$\begin{aligned} E &= \varphi_{\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}}^\ominus - \varphi_{\text{Cd}^{2+}|\text{Cd}}^\ominus - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Cd}^{2+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}} \\ &= \left[ -0.4402 - (-0.4029) - \frac{8.3145 \times 298}{2 \times 96500} \times \ln \frac{0.0036}{0.1} \right] \text{V} = 0.0054 \text{V} \end{aligned}$$

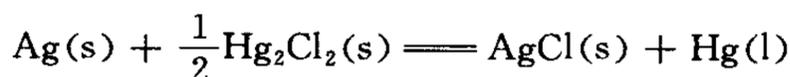
$E > 0$ , 作为负极, 说明  $\text{Cd}(\text{s})$  首先被氧化成  $\text{Cd}^{2+}$ 。

16. 在 298 K 时, 有电池:  $\text{Ag}(\text{s})|\text{AgCl}(\text{s})|\text{NaCl}(\text{aq})|\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})|\text{Hg}(\text{l})$ 。已知化合物的标准生成 Gibbs 自由能分别为  $\Delta_f G_m^\ominus(\text{AgCl}, \text{s}) = -109.79 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta_f G_m^\ominus(\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{s}) = -210.75 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。试写出该电池的电极和电池反应, 并计算电池的电动势。

解 电极反应为



电池反应为



$$\text{则 } \Delta_r G_m^\ominus = \Delta_f G_m^\ominus(\text{AgCl}, \text{s}) - \frac{1}{2} \Delta_f G_m^\ominus(\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{s})$$

$$= [-109.79 - 0.5 \times (-210.75)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -4.415 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

在标准状态下, 有

$$E = E^\ominus = -\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{zF} = -\left(\frac{-4.415}{96500}\right) \text{V} = 0.04575 \text{V}$$

17. 根据下列在 298 K 和标准压力下的热力学数据, 计算  $\text{HgO}(\text{s})$  在该温度时的解离压。

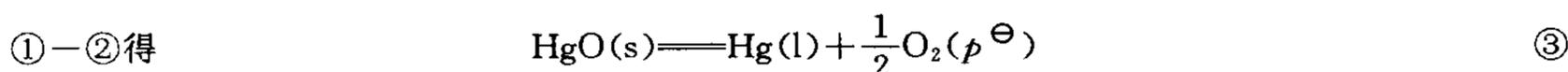
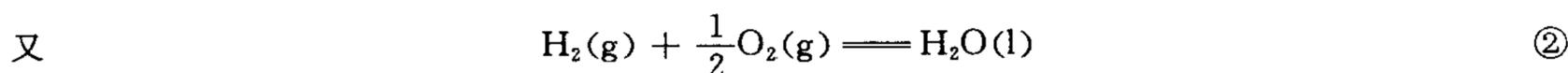
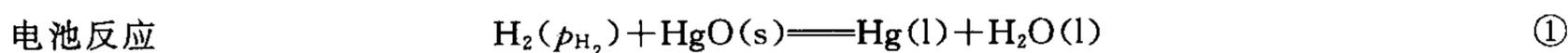
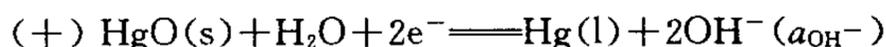
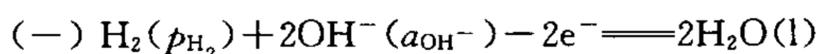
(1) 电池  $\text{Pt}|\text{H}_2(p_{\text{H}_2})|\text{NaOH}(a)|\text{HgO}(\text{s})|\text{Hg}(\text{l})$  的标准电动势  $E^\ominus = 0.9265 \text{ V}$ ;

(2) 反应  $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) = \text{H}_2\text{O}(\text{l})$  的  $\Delta_r H_m^\ominus = -285.83 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;

(3) 298 K 时, 下表为各物质的标准摩尔熵值:

化合物	$\text{HgO}(\text{s})$	$\text{O}_2(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$\text{Hg}(\text{l})$	$\text{H}_2(\text{g})$
$S_m^\ominus / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	70.29	205.1	69.91	77.4	130.7

解 由题给电池可得



反应①的  $z=2$ , 则

$$\Delta_r G_m^\ominus(1) = -zFE^\ominus = -(2 \times 96500 \times 0.9265) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = -178.81 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

对于反应②

$$\begin{aligned} \Delta_r S_m^\ominus(2) &= S_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) - S_m^\ominus(\text{H}_2) - \frac{1}{2}S_m^\ominus(\text{O}_2) \\ &= (69.91 - 130.7 - 0.5 \times 205.1) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= -163.34 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus(2) = \Delta_r H_m^\ominus(2) - T\Delta_r S_m^\ominus(2) = -237.15 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r G_m^\ominus(3) &= \Delta_r G_m^\ominus(1) - \Delta_r G_m^\ominus(2) \\ &= [-178.81 - (-237.15)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 58.34 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\ln K_p^\ominus = -\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{RT} = -\frac{58340}{8.3145 \times 298} = -23.546$$

$$K_p^\ominus = 5.944 \times 10^{-11}$$

因

$$K_p^\ominus = \left[ \frac{p(\text{O}_2)}{p^\ominus} \right]^{1/2}$$

所以,  $\text{HgO}(\text{s})$  在 298 K 时的解离压为

$$p(\text{O}_2) = p^\ominus (K_p^\ominus)^2 = [100000 \times (5.944 \times 10^{-11})^2] \text{ Pa} = 3.53 \times 10^{-16} \text{ Pa}$$

18. 在 273~318 K 的温度范围内, 下述电池的电动势与温度的关系可由所列公式表示:



$$E/\text{mV} = 461.7 - 0.144(T/\text{K} - 298) + 1.4 \times 10^{-4}(T/\text{K} - 298)^2$$



$$E/\text{mV} = 925.65 - 0.2948(T/\text{K} - 298) + 4.9 \times 10^{-4}(T/\text{K} - 298)^2$$

已知  $\Delta_r H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -285.83 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta_r G_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -237.13 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 试分别计算

$\text{HgO}(\text{s})$  和  $\text{Cu}_2\text{O}(\text{s})$  在 298 K 时的  $\Delta_r G_m^\ominus$  和  $\Delta_r H_m^\ominus$  的值。

解 电池(1)在 298 K 时

$$E_1 = [461.7 - 0.144 \times (298 - 298) + 0.00014 \times (298 - 298)^2] \text{ mV} = 0.4617 \text{ V}$$

$$(\partial E_1 / \partial T)_p = -0.144 + 2 \times 0.00014(T/K - 298)$$

$$= [-0.144 + 2 \times 0.00014 \times (298 - 298)] \text{ mV} \cdot \text{K}^{-1} = -0.000144 \text{ V} \cdot \text{K}^{-1}$$

其电池反应为



电池反应的  $z=2$ , 故

$$\Delta_r G_m^\ominus(1) = -zFE_1 = -(2 \times 96500 \times 0.4617) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = -89.108 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_m^\ominus(1) = zF(\partial E_1 / \partial T)_p = [2 \times 96500 \times (-0.000144)] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$= -27.79 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta_r H_m^\ominus(1) = \Delta_r G_m^\ominus(1) + T\Delta_r S_m^\ominus(1) = [-89.108 + 298 \times (-27.79)] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= -97.39 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

电池(2)在 298 K 时

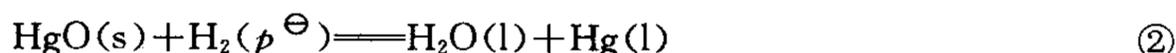
$$E_2 = [925.65 - 0.2948 \times (298 - 298) + 0.00049 \times (298 - 298)^2] \text{ mV} = 0.92565 \text{ V}$$

$$(\partial E_2 / \partial T)_p = -0.2948 + 2 \times 0.00049(T/K - 298)$$

$$= [-0.2948 + 2 \times 0.00049 \times (298 - 298)] \text{ mV} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$= -0.0002948 \text{ V} \cdot \text{K}^{-1}$$

其电池反应为



电池反应的  $z=2$ , 故

$$\Delta_r G_m^\ominus(2) = -zFE_2 = -(2 \times 96500 \times 0.92565) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = -178.65 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

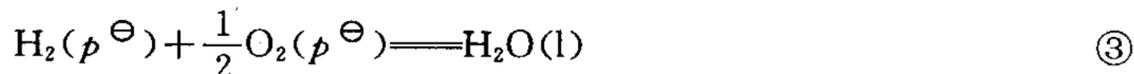
$$\Delta_r S_m^\ominus(2) = zF(\partial E_2 / \partial T)_p = [2 \times 96500 \times (-0.0002948)] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$= -56.896 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

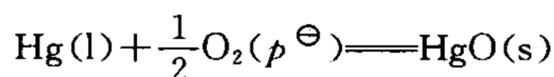
$$\Delta_r H_m^\ominus(2) = \Delta_r G_m^\ominus(2) + T\Delta_r S_m^\ominus(2) = -178.650 + 298 \times (-56.896) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= -195.61 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

水的生成反应为



③-②得



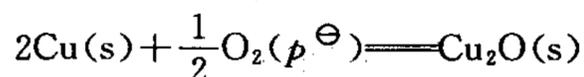
$$\text{则 } \Delta_f G_m^\ominus(\text{HgO}) = \Delta_r G_m^\ominus(3) - \Delta_r G_m^\ominus(2) = [-237.13 - (-178.65)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= -58.48 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H_m^\ominus(\text{HgO}) = \Delta_r H_m^\ominus(3) - \Delta_r H_m^\ominus(2) = [-285.83 - (-195.61)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= -90.22 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

①+③-②得



$$\text{则 } \Delta_f G_m^\ominus(\text{Cu}_2\text{O}) = \Delta_r G_m^\ominus(1) + \Delta_r G_m^\ominus(3) - \Delta_r G_m^\ominus(2)$$

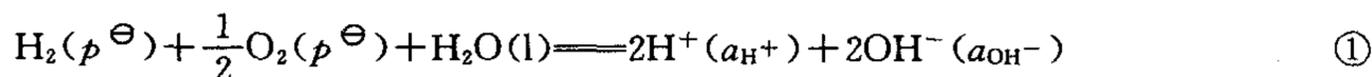
$$= [-89.108 + (-237.13) - (-178.65)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= -147.59 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

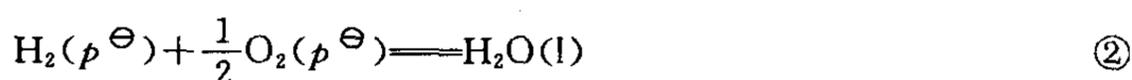
$$\begin{aligned}\Delta_f H_m^\ominus(\text{Cu}_2\text{O}) &= \Delta_f H_m^\ominus(1) + \Delta_f H_m^\ominus(3) - \Delta_f H_m^\ominus(2) \\ &= [-97.39 + (-285.83) - (-195.61)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -187.61 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

19. 有电池  $\text{Pt}|\text{H}_2(p^\ominus)|\text{H}^+(a_{\text{H}^+})\|\text{OH}^-(a_{\text{OH}^-})|\text{O}_2(p^\ominus)|\text{Pt}$ , 在 298 K 时, 已知该电池的标准电动势  $E^\ominus = 0.40 \text{ V}$ ,  $\Delta_f G_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -237.13 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。试计算这时解离过程  $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}^+(a_{\text{H}^+}) + \text{OH}^-(a_{\text{OH}^-})$  的离子积常数  $K_w^\ominus$  的值。

解 题给电池的电池反应为

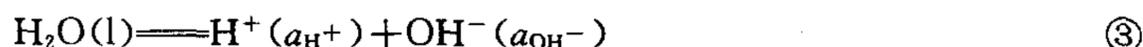


故  $\Delta_r G_m^\ominus(1) = -2FE^\ominus = -(2 \times 96\,500 \times 0.40) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = -77.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$



则  $\Delta_r G_m^\ominus(2) = \Delta_f G_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -237.13 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

(1) - (2) ÷ 2 得



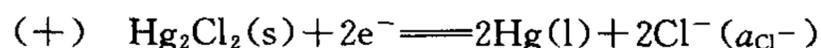
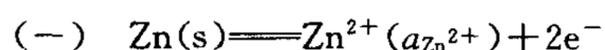
则  $\Delta_r G_m^\ominus(3) = \frac{\Delta_r G_m^\ominus(1) - \Delta_r G_m^\ominus(2)}{2} = \frac{-77.2 - (-237.13)}{2} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 80.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\ln K_w^\ominus = -\frac{\Delta_r G_m^\ominus(3)}{RT} = -\frac{80\,000}{8.314\,5 \times 298} = -32.29$$

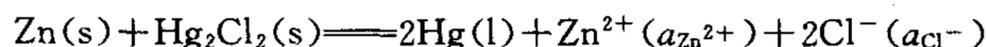
故  $K_w^\ominus = 9.5 \times 10^{-15}$

20. 有电池  $\text{Zn}(\text{s})|\text{ZnCl}_2(0.005 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1})|\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})|\text{Hg}(\text{l})$ , 已知在 298 K 时的电动势为 1.227 V, Debye-Hückel 极限公式中的常数  $A = 0.509 (\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})^{-1/2}$ 。试求: (1) 电极反应和电池反应; (2) 电池的标准电动势  $E^\ominus$  (要考虑  $\gamma_\pm$  的影响); (3) 按电池反应有 2 个电子得失, 当反应进度为 1 mol 时的  $\Delta_r G_m^\ominus$ 。

解 (1) 电极反应为



电池反应



(2) 对  $\text{ZnCl}_2$  溶液, 其离子强度为

$$I = \frac{1}{2} \sum_B m_B z_B^2 = \frac{1}{2} [0.005 \times 2^2 + 2 \times 0.005 \times (-1)^2] \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} = 0.015\,0 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

则  $\lg \gamma_\pm = -A |z_+ z_-| \sqrt{I} = -0.509 \times |2 \times (-1)| \times \sqrt{0.015\,0} = -0.124\,7$

$$\gamma_\pm = 0.750\,4$$

电池的电动势为

$$\begin{aligned}E &= E^\ominus - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Zn}^{2+}} a_{\text{Cl}^-}^2 = E^\ominus - \frac{RT}{2F} \ln \left[ \left( \frac{\gamma_\pm m_{\text{ZnCl}_2}}{m^\ominus} \right) \left( \frac{\gamma_\pm 2m_{\text{ZnCl}_2}}{m^\ominus} \right)^2 \right] \\ &= E^\ominus - \frac{RT}{2F} \ln \left[ 4 \left( \frac{\gamma_\pm m_{\text{ZnCl}_2}}{m^\ominus} \right)^3 \right]\end{aligned}$$

所以, 电池的标准电动势  $E^\ominus$  为

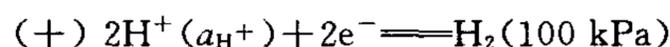
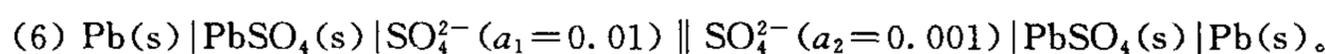
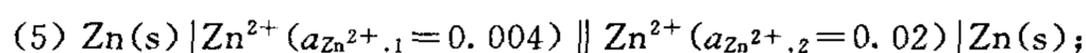
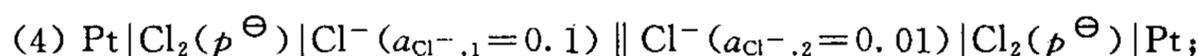
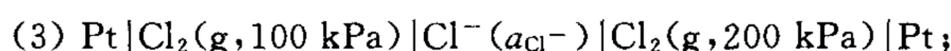
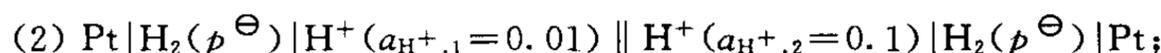
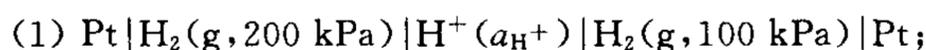
$$E^{\ominus} = E + \frac{RT}{2F} \ln \left[ 4 \left( \frac{\gamma_{\pm} m_{\text{ZnCl}_2}}{m^{\ominus}} \right)^3 \right]$$

$$= \left[ 1.227 + \frac{8.3145 \times 298}{2 \times 96500} \times \ln(4 \times 0.750^3 \times 0.005^3) \right] \text{V} = 1.030 \text{V}$$

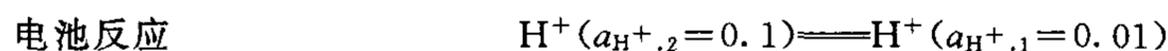
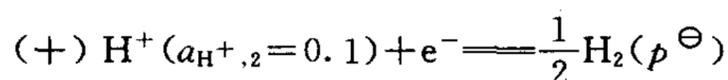
(3) 按电池反应有 2 个电子得失, 当反应进度为 1 mol 时的  $\Delta_r G_m^{\ominus}$  为

$$\Delta_r G_m^{\ominus} = -zFE^{\ominus} = -(2 \times 96500 \times 1.030) \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} = -198.8 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

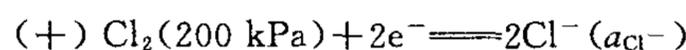
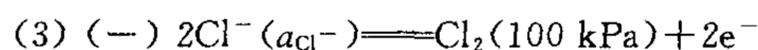
21. 写出下列浓差电池的电池反应, 并计算在 298 K 时的电动势。



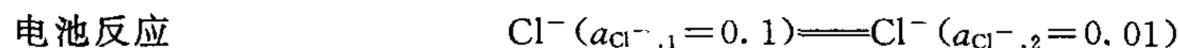
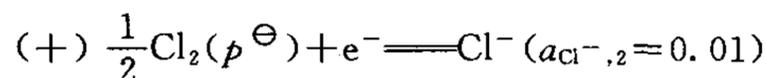
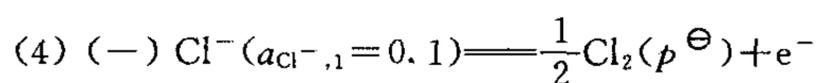
$$E = -\frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{2} = -\left( \frac{8.3145 \times 298}{2 \times 96500} \times \ln \frac{1}{2} \right) \text{V} = 0.00890 \text{V}$$



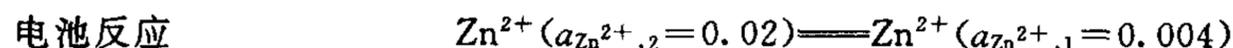
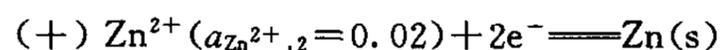
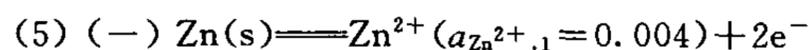
$$E = -\frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+,1}}{a_{\text{H}^+,2}} = -\left( \frac{8.3145 \times 298}{96500} \times \ln \frac{0.01}{0.1} \right) \text{V} = 0.0591 \text{V}$$



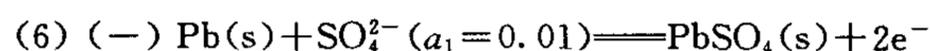
$$E = -\frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{2} = -\left( \frac{8.3145 \times 298}{2 \times 96500} \times \ln \frac{1}{2} \right) \text{V} = 0.00890 \text{V}$$

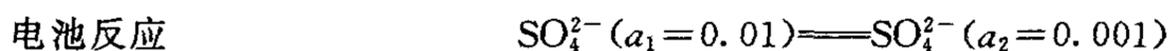
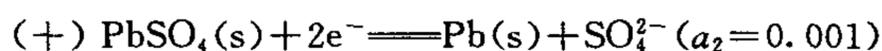


$$E = -\frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Cl}^-,2}}{a_{\text{Cl}^-,1}} = -\left( \frac{8.3145 \times 298}{96500} \times \ln \frac{0.01}{0.1} \right) \text{V} = 0.0591 \text{V}$$



$$E = -\frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Zn}^{2+},1}}{a_{\text{Zn}^{2+},2}} = -\left( \frac{8.3145 \times 298}{2 \times 96500} \times \ln \frac{0.004}{0.02} \right) \text{V} = 0.0207 \text{V}$$

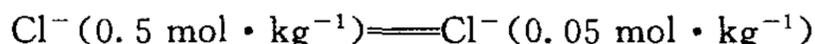




$$E = -\frac{RT}{2F} \ln \frac{a_2}{a_1} = -\left( \frac{8.3145 \times 298}{2 \times 96500} \times \ln \frac{0.001}{0.01} \right) \text{V} = 0.0296 \text{V}$$

22. 298 K 时, 有下述电池:  $\text{Ag} | \text{AgCl}(\text{s}) | \text{KCl}(0.5 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}) || \text{KCl}(0.05 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}) | \text{AgCl}(\text{s}) | \text{Ag}(\text{s})$ 。已知该电池的实测电动势为 0.0536 V, 在  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  和  $0.05 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  的 KCl 溶液中,  $\gamma_{\pm}$  值分别为 0.649 和 0.812, 计算  $\text{Cl}^-$  的迁移数。

解 此电池为浓差电池, 电池反应为



其电动势应为

$$E_c = -\frac{RT}{F} \ln \frac{a(0.05 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1})}{a(0.5 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1})} = -\left( \frac{8.3145 \times 298}{96500} \times \ln \frac{0.05 \times 0.812}{0.5 \times 0.649} \right) \text{V} = 0.0534 \text{V}$$

则液接电势为

$$E_j = E_{\text{实测}} - E_c = (0.0536 - 0.0534) \text{V} = 0.0002 \text{V}$$

$$E_j = (1 - 2t_-) \frac{RT}{F} \ln \frac{a(0.5 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1})}{a(0.05 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1})}$$

$$0.0002 = (1 - 2t_-) \frac{8.3145 \times 298}{96500} \times \ln \frac{0.5 \times 0.649}{0.05 \times 0.812}$$

解得

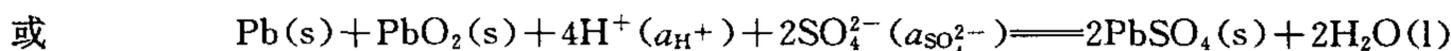
$$t_- = 0.498$$

23. 常用的铅蓄电池可表示为  $\text{Pb}(\text{s}) | \text{PbSO}_4(\text{s}) | \text{H}_2\text{SO}_4(m=1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}) | \text{PbSO}_4(\text{s}) | \text{PbO}_2(\text{s}) | \text{Pb}(\text{s})$ 。已知在  $0 \sim 60^\circ\text{C}$  的温度区内, 电动势与温度的关系式为

$$E/\text{V} = 1.91737 + 56.1 \times 10^{-6}(t/^\circ\text{C}) + 1.08 \times 10^{-8}(t/^\circ\text{C})^2$$

在  $25^\circ\text{C}$  时, 电池的  $E^\ominus = 2.041 \text{V}$ , 试计算这时电解质溶液  $\text{H}_2\text{SO}_4(m=1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1})$  的平均活度因子  $\gamma_{\pm}$ 。

解 电池反应为



$$E = E^\ominus - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{a_{\text{H}^+}^4 a_{\text{SO}_4^{2-}}^2} = E^\ominus + \frac{RT}{2F} \ln \left( \frac{\gamma_{\text{H}^+} m_{\text{H}^+}}{m^\ominus} \right)^4 \left( \frac{\gamma_{\text{SO}_4^{2-}} m_{\text{SO}_4^{2-}}}{m^\ominus} \right)^2$$

$$= E^\ominus + \frac{RT}{F} \ln \left( \frac{\gamma_{\text{H}^+} + 2m}{m^\ominus} \right)^2 \left( \frac{\gamma_{\text{SO}_4^{2-}} m}{m^\ominus} \right) = E^\ominus + \frac{RT}{F} \ln \frac{4\gamma_{\pm}^3 m^3}{(m^\ominus)^3}$$

$$\ln \gamma_{\pm} = \frac{F(E - E^\ominus)}{3RT} - \ln \frac{m}{m^\ominus} - \frac{1}{3} \ln 4$$

$25^\circ\text{C}$  时, 电池的电动势为

$$E = (1.91737 + 56.1 \times 10^{-6} \times 25 + 1.08 \times 10^{-8} \times 25^2) \text{V} = 1.919 \text{V}$$

故

$$\ln \gamma_{\pm} = \frac{96500 \times (1.919 - 2.041)}{3 \times 8.3145 \times 298} - \ln 1 - \frac{1}{3} \ln 4 = -2.046$$

$$\gamma_{\pm} = 0.129$$

\* 24. 在 298 K 和 100 kPa 时, 试求电极  $\text{Pt} | \text{S}_2\text{O}_3^{2-}, \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$  的标准电极电势。已知:

(1)  $1 \text{ mol Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{s})$  溶于大量水中,  $\Delta_r H_{\text{m},1}^\ominus = 46.735 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;

(2)  $1 \text{ mol Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{s})$  溶于过量  $\text{I}_3^-$  的溶液中,  $\Delta_r H_{\text{m},2}^\ominus = 28.786 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;

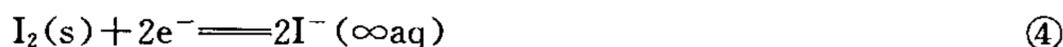
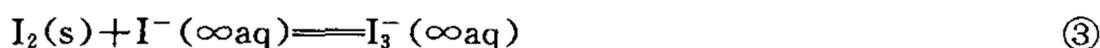
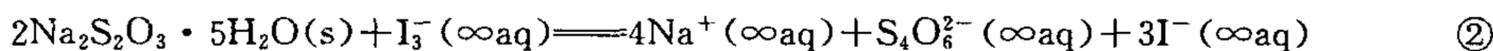
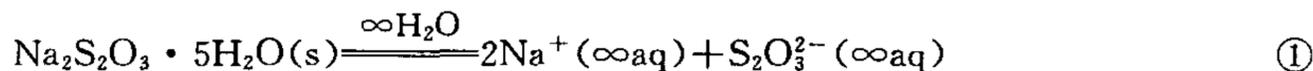
(3) 1 mol  $I_2(s)$  溶于过量  $I^-$  的溶液中,  $\Delta_r H_{m,3}^\ominus = 3.431 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;

(4)  $Pt|I_2(s)|I^-$ ,  $\varphi^\ominus = 0.535 \text{ V}$ ;

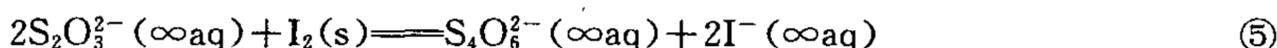
(5) 各物质在 298 K 时的标准摩尔熵如下:

化合物	$S_2O_3^{2-}$	$S_4O_6^{2-}$	$I^-$	$I_2(s)$
$S_m^\ominus / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	33.47	146.0	105.9	116.7

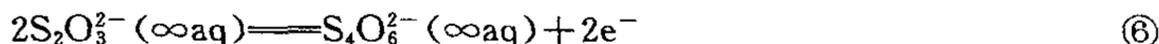
解 由题意可得如下反应:



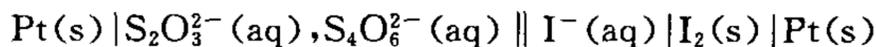
② - ① × 2 - ③ 得



⑤ - ④ 得



由式⑥与式④构成电池



其电池反应为式⑤, 则有

$$\begin{aligned} \Delta_r H_{m,5}^\ominus &= 2\Delta_r H_{m,2}^\ominus - 2\Delta_r H_{m,1}^\ominus - \Delta_r H_{m,3}^\ominus \\ &= (2 \times 28.786 - 2 \times 46.735 - 3.431) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -39.329 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r S_{m,5}^\ominus &= 2S_m^\ominus(\text{I}^-) + S_m^\ominus(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}) - 2S_m^\ominus(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) - S_m^\ominus(\text{I}_2) \\ &= (2 \times 105.9 + 146.0 - 2 \times 33.47 - 116.7) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 174.16 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

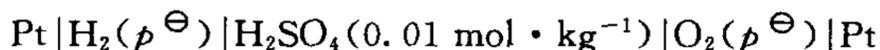
$$\Delta_r G_{m,5}^\ominus = \Delta_r H_{m,5}^\ominus - T\Delta_r S_{m,5}^\ominus = (-39.329 - 298 \times 174.16) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = -91.229 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

电池的标准电动势为 
$$E^\ominus = -\frac{\Delta_r G_{m,5}^\ominus}{zF} = \frac{91.229}{2 \times 96.500} \text{ V} = 0.4727 \text{ V}$$

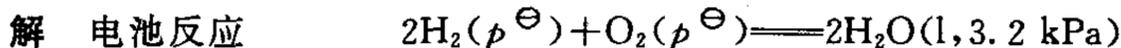
电极  $\text{Pt} | \text{S}_2\text{O}_3^{2-}, \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$  的标准电极电势  $\varphi_6^\ominus$  为

$$\varphi_6^\ominus = \varphi_4^\ominus - E^\ominus = (0.535 - 0.4727) \text{ V} = 0.0623 \text{ V}$$

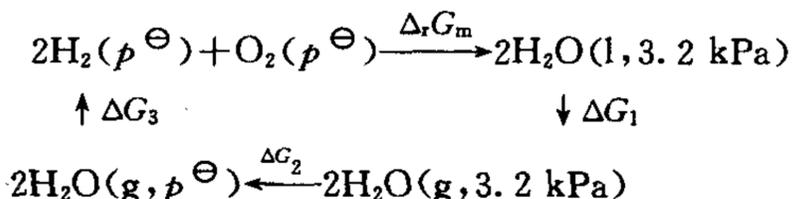
25. 已知 298 K 时,  $2\text{H}_2\text{O}(g) \rightleftharpoons 2\text{H}_2(g) + \text{O}_2(g)$  反应的平衡常数为  $9.7 \times 10^{-81}$ , 这时  $\text{H}_2\text{O}(l)$  的饱和蒸气压为 3.200 Pa, 试求 298 K 时下述电池的电动势  $E$ 。



(298 K 时的平衡常数是根据高温下的数据间接求出的。由于氧电极上反应不易达到平衡, 不能测出  $E$  的精确值, 所以可通过此法来计算  $E$  值。)



设计下列循环:

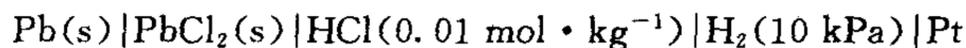


则

$$\begin{aligned} -\Delta_r G_m &= \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3 = 0 + nRT \ln(p_2/p_1) - RT \ln K^\ominus \\ &= [2 \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298 \text{ K} \times \ln(100/3.2) - 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298 \text{ K} \times \ln(9.7 \times 10^{-81})] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 473.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

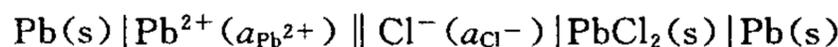
$$E = -\frac{\Delta_r G_m}{zF} = \left( \frac{473500}{4 \times 96500} \right) \text{ V} = 1.227 \text{ V}$$

26. 计算 298 K 时下述电池的电动势  $E$ 。



已知  $\varphi_{\text{Pb}^{2+}|\text{Pb}}^\ominus = -0.126 \text{ V}$ , 该温度下  $\text{PbCl}_2(\text{s})$  在水中饱和溶液的浓度为  $0.039 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  (用 Debye-Hückel 极限公式求活度因子后再计算电动势)。

解 另设计电池



其电池反应为



$\text{PbCl}_2$  饱和溶液的离子强度为

$$I = \frac{1}{2} \sum_B m_B z_B^2 = \frac{1}{2} [0.039 \times 2^2 + 2 \times 0.039 \times (-1)^2] \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} = 0.117 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \text{则 } \lg \gamma_{\pm} &= -A |z_+ z_-| \sqrt{I} = -0.509 \times |2 \times (-1)| \times \sqrt{0.117} = -0.3482 \\ \gamma_{\pm} &= 0.4485 \end{aligned}$$

此电池反应的平衡常数为

$$K_{\text{sp}}^\ominus = a_{\text{Pb}^{2+}} a_{\text{Cl}^-}^2 = \frac{\gamma_{\pm} m_{\text{Pb}^{2+}}}{m^\ominus} \left( \frac{\gamma_{\pm} m_{\text{Cl}^-}}{m^\ominus} \right)^2 = 0.4485^3 \times 0.039 \times (2 \times 0.039)^2 = 2.141 \times 10^{-5}$$

则此电池的标准电动势

$$E^\ominus = \frac{RT}{zF} \ln K_{\text{sp}}^\ominus = \left[ \frac{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298 \text{ K}}{2 \times 96500} \times \ln(2.141 \times 10^{-5}) \right] \text{ V} = -0.138 \text{ V}$$

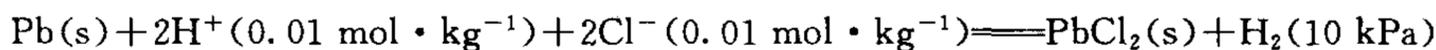
而

$$E^\ominus = \varphi_{\text{PbCl}_2|\text{Pb}}^\ominus - \varphi_{\text{Pb}^{2+}|\text{Pb}}^\ominus = -0.138 \text{ V}$$

故

$$\varphi_{\text{PbCl}_2|\text{Pb}}^\ominus = E^\ominus + \varphi_{\text{Pb}^{2+}|\text{Pb}}^\ominus = (-0.138 - 0.126) \text{ V} = -0.264 \text{ V}$$

题给电池反应为



$\text{HCl}(0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1})$  溶液的离子强度为

$$I = \frac{1}{2} \sum_B m_B z_B^2 = \frac{1}{2} [0.01 \times 1^2 + 0.01 \times (-1)^2] \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \text{则 } \lg \gamma_{\pm} &= -A |z_+ z_-| \sqrt{I} = -0.509 \times |1 \times (-1)| \times \sqrt{0.01} = -0.0509 \\ \gamma_{\pm} &= 0.8894 \end{aligned}$$

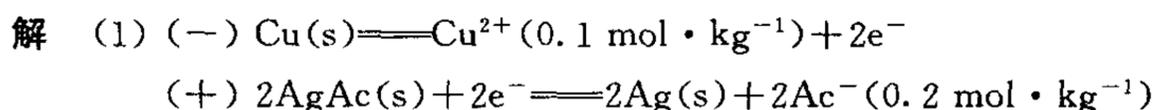
题给电池反应的电动势为

$$\begin{aligned} E &= \varphi_{\text{H}^+|\text{H}_2}^\ominus - \varphi_{\text{PbCl}_2|\text{Pb}}^\ominus - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{H}_2}}{a_{\text{H}^+}^2 a_{\text{Cl}^-}^2} \\ &= \varphi_{\text{H}^+|\text{H}_2}^\ominus - \varphi_{\text{PbCl}_2|\text{Pb}}^\ominus - \frac{RT}{zF} \ln \frac{p_{\text{H}_2}/p^\ominus}{(\gamma_{\pm} m_{\text{H}^+}/m^\ominus)^2 (\gamma_{\pm} m_{\text{Cl}^-}/m^\ominus)^2} \\ &= \left[ 0 + 0.264 - \frac{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298 \text{ K}}{2 \times 96500} \times \ln \frac{10/100}{(0.8894 \times 0.01)^2 \times (0.8894 \times 0.01)^2} \right] \text{ V} \\ &= 0.0511 \text{ V} \end{aligned}$$

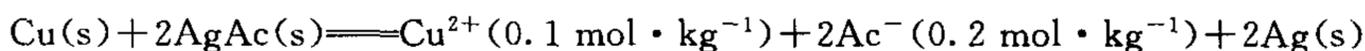
## 27. 有如下电池



已知 298 K 时该电池的电动势  $E(298 \text{ K}) = 0.372 \text{ V}$ , 温度为 308 K 时,  $E(308 \text{ K}) = 0.374 \text{ V}$ , 设电动势随温度的变化是均匀的。又已知 298 K 时,  $\varphi_{\text{Ag}^+ | \text{Ag}}^\ominus = 0.799 \text{ V}$ ,  $\varphi_{\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}}^\ominus = 0.337 \text{ V}$ 。(1) 写出电极反应和电池反应;(2) 当电池可逆地输出 2 mol 电子的电荷量时, 求电池反应的  $\Delta_r G_m$ 、 $\Delta_r H_m$  和  $\Delta_r S_m$ ;(3) 求醋酸银  $\text{AgAc(s)}$  的溶度积  $K_{sp}^\ominus$ , 设活度因子均为 1。



电池反应



(2) 因电动势随温度的变化是均匀的, 故

$$(\partial E / \partial T)_p = \Delta E / \Delta T = [(0.374 - 0.372) / (308 - 298)] \text{ V} \cdot \text{K}^{-1} = 0.0002 \text{ V} \cdot \text{K}^{-1}$$

根据题意,  $z = 2$ , 则

$$\Delta_r G_m = -zFE = -(2 \times 96500 \times 0.372) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = -71.80 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_m = zF(\partial E / \partial T)_p = (2 \times 96500 \times 0.0002) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 38.6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta_r H_m = \Delta_r G_m + T\Delta_r S_m = (-71800 + 298 \times 38.6) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = -60.29 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

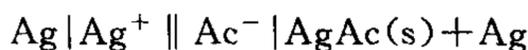
(3) 对于题给电池, 有

$$E = \varphi_{\text{AgAc} | \text{Ag}}^\ominus - \varphi_{\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}}^\ominus - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cu}^{2+}} a_{\text{Ac}^-}^2$$

$$\varphi_{\text{AgAc} | \text{Ag}}^\ominus = E + \varphi_{\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}}^\ominus + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cu}^{2+}} a_{\text{Ac}^-}^2$$

$$= \left[ 0.372 + 0.337 + \frac{8.3145 \times 298}{2 \times 96500} \times \ln(0.1 \times 0.2^2) \right] \text{ V} = 0.638 \text{ V}$$

设计电池



则电池反应



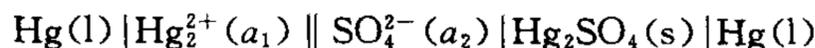
$$E^\ominus = \varphi_{\text{AgAc} | \text{Ag}}^\ominus - \varphi_{\text{Ag}^+ | \text{Ag}}^\ominus = \frac{RT}{F} \ln K_{sp}^\ominus$$

$$\ln K_{sp}^\ominus = (\varphi_{\text{AgAc} | \text{Ag}}^\ominus - \varphi_{\text{Ag}^+ | \text{Ag}}^\ominus) \frac{F}{RT} = (0.638 - 0.799) \times \frac{96500}{8.3145 \times 298} = -6.270$$

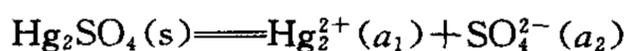
$$K_{sp}^\ominus = 1.89 \times 10^{-3}$$

28. 已知 298 K 时, 电极  $\text{Hg}_2^{2+}(a=1) | \text{Hg(l)}$  的标准还原电极电势为 0.789 V,  $\text{Hg}_2\text{SO}_4(\text{s})$  的活度积  $K_{sp}^\ominus = 8.2 \times 10^{-7}$ , 试求电极  $\text{SO}_4^{2-}(a=1) | \text{Hg}_2\text{SO}_4(\text{s}) | \text{Hg(l)}$  的  $\varphi^\ominus$ 。

解 设计如下电池:



电池反应



$$E^\ominus = \frac{RT}{zF} \ln K_{sp}^\ominus = \left[ \frac{8.3145 \times 298}{2 \times 96500} \times \ln(8.2 \times 10^{-7}) \right] \text{ V} = -0.180 \text{ V}$$

$$\varphi_{\text{Hg}_2\text{SO}_4 | \text{Hg}}^\ominus = E^\ominus + \varphi_{\text{Hg}_2^{2+} | \text{Hg}}^\ominus = (-0.180 + 0.789) \text{ V} = 0.609 \text{ V}$$

29. 298 K 时, 试设计合适的电池, 用电动势法测定下列各热力学函数值。要求写出电池的表达式和列出所求函数的计算式。

(1)  $\text{Ag(s)} + \text{Fe}^{3+}(a_{\text{Fe}^{3+}}) \rightleftharpoons \text{Ag}^+(a_{\text{Ag}^+}) + \text{Fe}^{2+}(a_{\text{Fe}^{2+}})$  的平衡常数;

- (2)  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})$  的标准活度积常数  $K_{\text{sp}}^\ominus$  ;  
 (3)  $\text{HBr}(0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1})$  溶液的离子平均活度系数  $\gamma_{\pm}$  ;  
 (4)  $\text{Ag}_2\text{O}(\text{s})$  的分解温度 ;  
 (5)  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  的标准摩尔生成 Gibbs 自由能 ;  
 (6) 弱酸 HA 的解离常数。

解 (1)  $\text{Ag}(\text{s}) | \text{Ag}^+(a_1) || \text{Fe}^{3+}(a_2), \text{Fe}^{2+}(a_3) | \text{Pt}$

$$K^\ominus = \exp\left(\frac{FE^\ominus}{RT}\right)$$

(2)  $\text{Hg}(\text{l}) | \text{Hg}_2^{2+}(a_1) || \text{Cl}^-(a_2) | \text{Hg}_2\text{Cl}_2 | \text{Hg}(\text{l})$

$$K_{\text{sp}}^\ominus = \exp\left(\frac{FE^\ominus}{RT}\right)$$

(3)  $\text{Pt} | \text{H}_2(p^\ominus) | \text{HBr}(0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}) | \text{AgBr}(\text{s}) | \text{Ag}(\text{s})$

$$\ln \gamma_{\pm} = \frac{(E^\ominus - E)F}{2RT} - \ln \frac{m}{m^\ominus} = \frac{(E^\ominus - E)F}{2RT} + 2.303$$

(4)  $\text{Pt} | \text{O}_2(p^\ominus) | \text{OH}^-(a) | \text{Ag}_2\text{O} | \text{Ag}(\text{s})$

电池反应为  $\text{Ag}_2\text{O}(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{Ag}(\text{s}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g})$ , 从  $\Delta_r G_m^\ominus(T) = -zFE^\ominus(T)$  求  $p(\text{O}_2)$ , 再用  $\Delta_r H_m^\ominus$  和  $\Delta_r S_m^\ominus$  求  $T$  (分解)。

(5)  $\text{Pt} | \text{H}_2(p^\ominus) | \text{H}^+(a) | \text{O}_2(p^\ominus) | \text{Pt}$  或  $\text{Pt} | \text{H}_2(p^\ominus) | \text{OH}^-(a) | \text{O}_2(p^\ominus) | \text{Pt}$

$$\Delta_r G_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}) = -zFE^\ominus$$

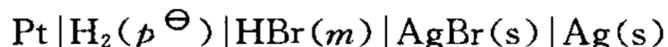
(6)  $\text{Pt} | \text{H}_2(p^\ominus) | \text{HA}(m_1), \text{NaA}(m_2), \text{NaCl}(m_3) | \text{AgCl}(\text{s}) | \text{Ag}(\text{s})$

设 HA 解离平衡时的氢离子浓度为  $x$ , 活度因子均为 1, 则

$$K_a = \frac{a(\text{H}^+)a(\text{A}^-)}{a(\text{HA})} = \frac{x(x+m_2)}{m_1-x}$$

又  $\lg x = \frac{E^\ominus - E}{0.05916} - \lg m_3$ , 计算出  $x$ , 代入上式得  $K_a$ 。

\* 30. 298 K 时, 测得如下电池

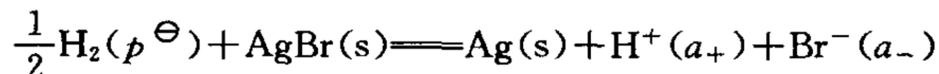


电池的电动势  $E$  与 HBr 浓度的关系如表所示:

$m/(\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$	0.01	0.02	0.05	0.10
$E/\text{V}$	0.3127	0.2786	0.2340	0.2005

试计算: (1) 电极  $\text{Br}^-(a) | \text{AgBr}(\text{s}) | \text{Ag}(\text{s})$  的标准电极电势  $\varphi^\ominus$ ; (2)  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  的 HBr 溶液的离子平均活度系数  $\gamma_{\pm}$ 。

解 (1) 电池反应



此电池的  $E^\ominus$  即为  $\varphi^\ominus(\text{AgBr} | \text{Ag})$ , 则

$$\begin{aligned} E &= E^\ominus - \frac{RT}{F} \ln(a_+ a_-) = \varphi_{\text{AgBr} | \text{Ag}}^\ominus - \frac{2.303 \times 8.3145 \times 298}{96500} \lg \left( \frac{\gamma_{\pm} m}{m^\ominus} \right)^2 \\ &= \varphi_{\text{AgBr} | \text{Ag}}^\ominus - 0.1183 \lg(m/m^\ominus) - 0.1183 \lg \gamma_{\pm} \end{aligned} \quad \text{①}$$

由 Debye-Hückel 公式, 且 1-1 价型电解质的离子强度  $I=m$ , 则

$$\lg \gamma_{\pm} = -A |z_+ z_-| (m/m^{\ominus})^{1/2} = -A (m/m^{\ominus})^{1/2} \quad (2)$$

由式①与式②得

$$E + 0.1183 \lg(m/m^{\ominus}) = \varphi_{\text{AgBr}|\text{Ag}}^{\ominus} - 0.1183 A (m/m^{\ominus})^{1/2}$$

$(E + 0.1183 \lg m) \sim m^{1/2}$  为线性关系, 由题给数据计算得

$m/(\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$	0.01	0.02	0.05	0.10
$(m)^{1/2}/(\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})^{1/2}$	0.1	0.141 4	0.223 6	0.316 2
$(E/\text{V}) + 0.1183 \lg m$	0.076 1	0.077 61	0.080 09	0.082 2

以上述数据进行线性拟合, 得

$$E + 0.1183 \lg(m/m^{\ominus}) = 0.07352 - 0.02806 (m/m^{\ominus})^{1/2}$$

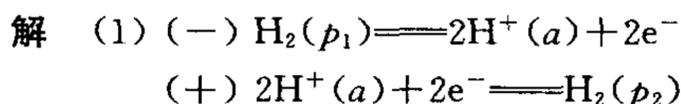
故 截距 =  $\varphi_{\text{AgBr}|\text{Ag}}^{\ominus} = 0.07352 \text{ V}$

(2) 当  $m = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,  $E = 0.2005 \text{ V}$  时, 由式①得

$$\lg \gamma_{\pm} = \frac{\varphi_{\text{AgBr}|\text{Ag}}^{\ominus} - 0.1183 \lg(m/m^{\ominus}) - E}{0.1183} = \frac{0.07352 - 0.1183 \lg 0.1 - 0.2005}{0.1183} = -0.0734$$

故  $\gamma_{\pm} = 0.8445$

\* 31. 电池  $\text{Pt}|\text{H}_2(p_1)|\text{HCl}(m)|\text{H}_2(p_2)|\text{Pt}$  中, 设氢气遵从的状态方程为  $pV_m = RT + \alpha p$ , 式中  $\alpha = 1.48 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ , 且与温度、压力无关。当氢气的压力  $p_1 = 2000 \text{ kPa}$ ,  $p_2 = 100 \text{ kPa}$  时, (1) 写出电极反应和电池反应; (2) 计算电池在 298 K 时的电动势; (3) 当电池放电时是吸热还是放热? 为什么?



电池反应  $\text{H}_2(p_1) \rightleftharpoons \text{H}_2(p_2)$

$$\begin{aligned} (2) \Delta_r G_m &= \int_{p_1}^{p_2} V_m dp = \int_{p_1}^{p_2} \left( \frac{RT}{p} + \alpha \right) dp = RT \ln \frac{p_2}{p_1} + \alpha(p_2 - p_1) \\ &= \left[ 8.3145 \times 298 \times \ln \frac{100}{2000} + 1.48 \times 10^{-5} \times (2000000 - 100000) \right] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -7394 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$E = -\frac{\Delta_r G_m}{zF} = -\left( \frac{-7394}{2 \times 96500} \right) \text{ V} = 0.03831 \text{ V}$$

$$(3) E = -\frac{\Delta_r G_m}{zF} = -\frac{RT}{zF} \ln \frac{p_2}{p_1} - \frac{\alpha}{zF} (p_2 - p_1) = \frac{RT}{zF} \ln \frac{p_1}{p_2} - \frac{\alpha}{zF} (p_2 - p_1)$$

则  $(\partial E / \partial T)_p = [R / (zF)] \ln(p_1 / p_2)$

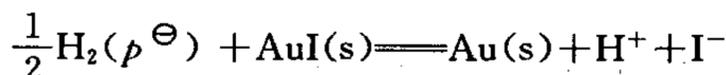
$$\Delta_r S_m = zF (\partial E / \partial T)_p = R \ln(p_1 / p_2)$$

$$Q_r = T \Delta_r S_m = RT \ln(p_1 / p_2) = (8.3145 \times 298 \times \ln 20) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 7423 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} > 0$$

电池放电时吸热。

32. 在 298 K 时, 有电池  $\text{Pt}|\text{H}_2(p^{\ominus})|\text{HI}(m)|\text{AuI}(s)|\text{Au}(s)$ , 已知当 HI 的浓度  $m = 1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  时,  $E = 0.97 \text{ V}$ , 当  $m = 3.0 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  时,  $E = 0.41 \text{ V}$ , 电极  $\text{Au}^+|\text{Au}(s)$  的标准电极电势  $\varphi_{\text{Au}^+|\text{Au}}^{\ominus} = 1.68 \text{ V}$ 。试求: (1) HI 溶液浓度为  $3.0 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  时的离子平均活度因子  $\gamma_{\pm}$ ; (2) AuI(s) 的活度积常数  $K_{\text{sp}}^{\ominus}$ 。

解 (1) 电池反应



电池的电动势为

$$E = E_1^\ominus - \frac{RT}{F} \ln(a_{\text{H}^+} a_{\text{I}^-}) = E_1^\ominus - \frac{RT}{F} \ln\left(\frac{\gamma_{\pm} m}{m^\ominus}\right)^2$$

当  $m = 0.0001 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  时, 设  $\gamma_{\pm} = 1$ , 则

$$E_1^\ominus = E + \frac{RT}{F} \ln\left(\frac{\gamma_{\pm} m}{m^\ominus}\right)^2 = \left(0.97 + \frac{8.3145 \times 298}{96500} \times \ln 0.0001^2\right) \text{ V} = 0.4970 \text{ V}$$

当  $m = 3.0 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  时

$$\ln \gamma_{\pm} = \frac{F}{2RT} (E_1^\ominus - E) - \ln \frac{m}{m^\ominus} = \frac{96500}{2 \times 8.3145 \times 298} \times (0.4970 - 0.41) - \ln 3 = 0.5976$$

$$\gamma_{\pm} = 1.818$$

(2) 设计电池  $\text{Au(s)} | \text{Au}^+ | \text{I}^- | \text{AuI(s)} | \text{Au(s)}$

电池反应



$$E^\ominus = \varphi_{\text{AuI}|\text{Au}}^\ominus - \varphi_{\text{Au}^+|\text{Au}}^\ominus$$

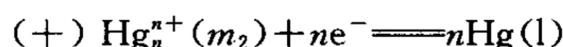
而  $\varphi_{\text{AuI}|\text{Au}}^\ominus = E_1^\ominus$ , 则

$$E^\ominus = E_1^\ominus - \varphi_{\text{Au}^+|\text{Au}}^\ominus = (0.4970 - 1.68) \text{ V} = -1.1830 \text{ V}$$

$$\ln K_{\text{sp}}^\ominus = \frac{zFE^\ominus}{RT} = \frac{96500 \times (-1.1830)}{8.3145 \times 298} = -46.07$$

$$K_{\text{sp}}^\ominus = 9.82 \times 10^{-21}$$

33. 有电池  $\text{Hg(l)} | \text{硝酸亚汞}(m_1), \text{HNO}_3(m) || \text{硝酸亚汞}(m_2), \text{HNO}_3(m) | \text{Hg(l)}$ , 电池中  $\text{HNO}_3$  的浓度均为  $m = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。在 291 K 时, 维持  $m_2/m_1 = 10$  的情形下, Ogg(奥格)对该电池进行了一系列测定, 求得电动势的平均值为 0.029 V。试根据这些数据确定亚汞离子在溶液中是以  $\text{Hg}_2^{2+}$  还是  $\text{Hg}^+$  形式存在。



电池反应



$$E = -\frac{RT}{zF} \ln \frac{m_1}{m_2}$$

$$n = z = \frac{RT}{EF} \ln \frac{m_2}{m_1} = \frac{8.3145 \times 291}{0.029 \times 96500} \times \ln 10 = 2$$

所以, 溶液中存在的是  $\text{Hg}_2^{2+}$ 。

34. 298 K 时测定下述电池的电动势:

玻璃电极 | pH 缓冲溶液 | 饱和甘汞电极

当所用缓冲溶液的 pH=4.00 时, 测得电池的电动势为 0.1120 V。若换用另一缓冲溶液重测电动势, 得  $E = 0.3865 \text{ V}$ 。试求该缓冲溶液的 pH 值。当电池中换用 pH=2.50 的缓冲溶液时, 计算电池的电动势  $E$ 。

解

$$\varphi(\text{玻}) = \varphi^\ominus(\text{玻}) - 0.05916 \text{pH}$$

$$E_1 = \varphi(\text{甘汞}) - \varphi^\ominus(\text{玻}) + 0.05916 \text{pH}_1$$

$$E_2 = \varphi(\text{甘汞}) - \varphi^\ominus(\text{玻}) + 0.05916 \text{pH}_2$$

$$E_2 - E_1 = 0.05916(\text{pH}_2 - \text{pH}_1)$$

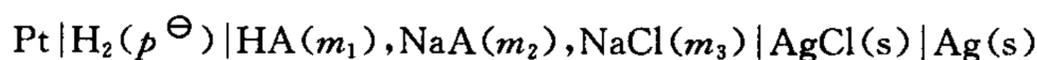
$$\text{pH}_2 = (E_2 - E_1 + 0.05916 \text{pH}_1) / 0.05916$$

$$= (0.3865 - 0.1120 + 0.05916 \times 4.00) / 0.05916 = 8.64$$

当电池中换用 pH=2.50 的缓冲溶液时

$$E_x = E_1 + 0.05916(\text{pH}_x - \text{pH}_1) = [0.1120 + 0.05916 \times (2.50 - 4.00)] \text{ V} = 0.0233 \text{ V}$$

35. 用电动势法测定丁酸的解离常数。在 298 K 时安排成如下电池:



其中 HA 为丁酸, NaA 为丁酸钠。实验数据如下:

$m_1/(\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$	$m_2/(\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$	$m_3/(\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$	$E/\text{V}$
0.007 17	0.006 87	0.007 06	0.633 87
0.012 73	0.012 20	0.012 54	0.619 22
0.015 15	0.014 53	0.014 93	0.615 01

试求  $\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$  的平衡常数  $K_a^\ominus$ 。设活度因子均为 1。

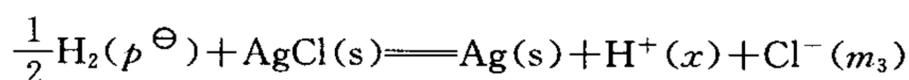
解 根据题意, 设丁酸解离平衡时各物质的浓度如下:



因为活度因子均为 1, 故

$$K_a^\ominus = \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{A}^-}}{a_{\text{HA}}} = \frac{x(x+m_2)}{(m_1-x)m^\ominus}$$

题给电池的电池反应为



$$E = E^\ominus - \frac{RT}{F} \ln \frac{m_3}{m^\ominus} = E^\ominus - 0.059 16 \lg \frac{m_3}{m^\ominus}$$

$$\lg \frac{x}{m^\ominus} = \frac{E^\ominus - E}{0.059 16} - \lg \frac{m_3}{m^\ominus}$$

对于题给电池,  $E^\ominus = \varphi_{\text{Cl}^- | \text{AgCl} | \text{Ag}}$ , 查表得  $\varphi_{\text{Cl}^- | \text{AgCl} | \text{Ag}} = 0.222 4 \text{ V}$ 。将第一组数据代入, 得

$$\lg \frac{x}{m^\ominus} = \frac{0.222 4 - 0.633 87}{0.059 16} - \lg 0.007 06 = -4.804 0$$

$$x = 1.570 4 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

代入  $K_a^\ominus$  的表达式中, 得

$$K_{a,1}^\ominus = \frac{1.570 4 \times 10^{-5} \times (1.570 4 \times 10^{-5} + 0.006 87)}{0.007 17 - 1.570 4 \times 10^{-5}} = 1.511 4 \times 10^{-5}$$

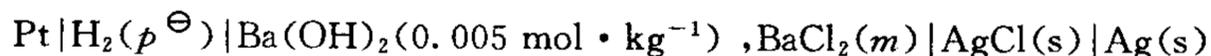
同理可得

$$K_{a,2}^\ominus = 1.502 2 \times 10^{-5}, \quad K_{a,3}^\ominus = 1.486 8 \times 10^{-5}$$

故

$$\bar{K}_a^\ominus = 1.500 1 \times 10^{-5}$$

36. 298 K 时, 下述电池的实验数据如表所示:



$m/(\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$	0.005 00	0.011 66	0.018 33	0.028 33
$E/\text{V}$	1.049 83	1.027 83	1.015 97	1.004 44

试求 298 K 时水的离子积常数  $K_w^\ominus$ 。设活度因子均为 1。

解 电池反应  $\frac{1}{2} \text{H}_2(p^\ominus) + \text{AgCl}(s) \rightleftharpoons \text{Ag}(s) + \text{H}^+ + \text{Cl}^-$

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{Cl}^-}}{a_{\text{H}_2}^{1/2}} = E^\ominus - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{OH}^-} a_{\text{Cl}^-}}{a_{\text{H}_2}^{1/2} a_{\text{OH}^-}} = E^\ominus - \frac{RT}{F} \ln \frac{K_w^\ominus a_{\text{Cl}^-}}{a_{\text{OH}^-}}$$

$$\ln K_w^\ominus = \frac{(E^\ominus - E)F}{RT} - \ln \frac{a_{\text{Cl}^-}}{a_{\text{OH}^-}}$$

对于题给电池,  $E^\ominus = \varphi_{\text{Cl}^-|\text{AgCl}|\text{Ag}}$ , 查表得  $\varphi_{\text{Cl}^-|\text{AgCl}|\text{Ag}}^\ominus = 0.2224 \text{ V}$ ; 因活度因子均为 1,  $a_{\text{OH}^-} = m_{\text{OH}^-}/m^\ominus = 0.01$ ,  $a_{\text{Cl}^-} = m_{\text{Cl}^-}/m^\ominus$ 。将第一组数据代入上式, 得

$$\ln K_{w,1}^\ominus = \frac{(0.2224 - 1.04983) \times 96500}{8.3145 \times 298} - \ln \frac{0.005 \times 2}{0.01} = -32.23$$

$$K_{w,1}^\ominus = 1.01 \times 10^{-14}$$

同理可得

$$K_{w,2}^\ominus = 1.02 \times 10^{-14}, \quad K_{w,3}^\ominus = 1.03 \times 10^{-14}, \quad K_{w,4}^\ominus = 1.044 \times 10^{-14}$$

故

$$\bar{K}_w^\ominus = 1.03 \times 10^{-14}$$

37. 在 298 K 时, 有下列两个电池:

(1)  $\text{Ag(s)}|\text{AgCl(s)}|\text{HCl 乙醇溶液}(m_1)|\text{H}_2(p^\ominus)|\text{Pt}|\text{H}_2(p^\ominus)|\text{HCl 乙醇溶液}(m_2)|\text{AgCl(s)}|\text{Ag(s)}$

(2)  $\text{Ag(s)}|\text{AgCl(s)}|\text{HCl 乙醇溶液}(m_1)|\text{HCl 乙醇液}(m_2)|\text{AgCl(s)}|\text{Ag(s)}$

已知 HCl 乙醇溶液的浓度分别为  $m_1 = 8.224 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,  $m_2 = 8.238 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 两电池电动势分别为  $E_1 = 0.0822 \text{ V}$ ,  $E_2 = 0.0577 \text{ V}$ 。试求:

(1) 在两种 HCl 乙醇溶液中离子平均活度因子的比值  $\gamma_{\pm,1}/\gamma_{\pm,2}$ ;

(2)  $\text{H}^+$  在 HCl 乙醇溶液中的迁移数  $t_+$ ;

(3)  $\text{H}^+$  和  $\text{Cl}^-$  的无限稀释离子摩尔电导率  $\Lambda_m^\infty(\text{H}^+)$  和  $\Lambda_m^\infty(\text{Cl}^-)$  的值。已知  $\Lambda_m^\infty(\text{HCl}) = 8.38 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

解 (1) 串联电池的总反应  $\text{HCl}(m_1) \rightleftharpoons \text{HCl}(m_2)$

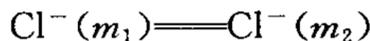
因  $E_1 = -\frac{RT}{F} \ln \frac{(\gamma_{\pm,2} m_2)^2}{(\gamma_{\pm,1} m_1)^2}$ , 故

$$\ln \frac{\gamma_{\pm,1}}{\gamma_{\pm,2}} = \frac{E_1 F}{2RT} - \ln \frac{m_1}{m_2} = \frac{0.0822 \times 96500}{2 \times 8.3145 \times 298} - \ln \frac{8.238 \times 10^{-2}}{8.224 \times 10^{-3}} = -0.704$$

得

$$\gamma_{\pm,1}/\gamma_{\pm,2} = 0.495$$

(2) 电池反应



因有液接电势存在, 故

$$E_2 = \frac{2t_+ RT}{F} \ln \frac{a_2(\text{Cl}^-)}{a_1(\text{Cl}^-)} = \frac{2t_+ RT}{F} \ln \frac{\gamma_{\pm,2} m_2}{\gamma_{\pm,1} m_1}$$

$$t_+ = \frac{E_2 F}{2RT} \left( \ln \frac{\gamma_{\pm,1} m_1}{\gamma_{\pm,2} m_2} \right)^{-1} = \frac{0.0577 \times 96500}{2 \times 8.3145 \times 298} \times \left( \ln \frac{0.495 \times 0.08238}{0.008224} \right)^{-1} = 0.702$$

(3)  $\Lambda_m^\infty(\text{H}^+) = t_+ \Lambda_m^\infty(\text{HCl}) = (0.702 \times 8.38 \times 10^{-3}) \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} = 0.00588 \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$

$\Lambda_m^\infty(\text{Cl}^-) = t_- \Lambda_m^\infty(\text{HCl}) = [(1 - 0.702) \times 8.38 \times 10^{-3}] \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} = 0.0025 \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$

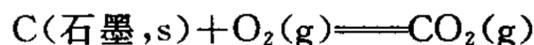
38. 已知 298 K、100 kPa 时, C(石墨) 的标准摩尔燃烧焓  $\Delta_c H_m^\ominus = -393.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。如将 C(石墨) 的燃烧反应安排成燃料电池



则能量的利用率将大大提高, 也防止了热电厂用煤直接发电所造成的能源浪费和环境污染。试根据一些热力学数据计算燃料电池的电动势。已知这些物质的标准摩尔熵为

物质	C(石墨, s)	CO <sub>2</sub> (g)	O <sub>2</sub> (g)
$S_m^\ominus / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	5.74	213.74	205.14

解 题给电池的电池反应为



则

$$\Delta_r H_m^\ominus = \Delta_c H_m^\ominus = -393.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r S_m^\ominus &= S_m^\ominus(\text{CO}_2) - S_m^\ominus(\text{C(石墨)}) - S_m^\ominus(\text{O}_2) \\ &= (213.74 - 205.14 - 5.74) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 2.86 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}\end{aligned}$$

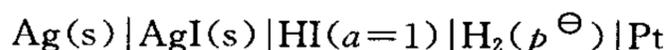
而

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

所以在题给条件下, 燃料电池的电动势为

$$E^\ominus = -\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{zF} = \frac{\Delta_r H_m^\ominus - T \Delta_r S_m^\ominus}{zF} = \left( \frac{-393\,500 - 298 \times 2.86}{4 \times 96\,500} \right) \text{ V} = 1.022 \text{ V}$$

39. 在 298 K 时, 下述电池的电动势  $E = 0.1519 \text{ V}$ :



并已知下列物质的标准摩尔生成焓:

物 质	AgI(s)	Ag <sup>+</sup>	I <sup>-</sup>
$\Delta_f H_m^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-61.84	105.89	-55.94

试求: (1) 当电池可逆输出 1 mol 电子的电荷量时,  $Q$ 、 $W_e$  (膨胀功)、 $W_f$  (电功) 和电池反应的  $\Delta_r U_m$ 、 $\Delta_r H_m$ 、 $\Delta_r S_m$ 、 $\Delta_r A_m$  和  $\Delta_r G_m$  的值各为多少; (2) 如果让电池短路, 不做电功, 则在发生同样的反应时上述各函数的变量又为多少。

解 (1) 电池反应  $\text{Ag(s)} + \text{H}^+ + \text{I}^- \rightleftharpoons \text{AgI(s)} + \frac{1}{2} \text{H}_2(p^\ominus)$

$$W_e = -p \Delta V = -\sum \nu_g RT = -(0.5 \times 8.3145 \times 298) \text{ J} = -1.239 \text{ kJ}$$

$$W_f = -zFE = -(96\,500 \times 0.1519) \text{ J} = -14.66 \text{ kJ}$$

$$\Delta_r H_m = \Delta_f H_m^\ominus(\text{AgI, s}) - \Delta_f H_m^\ominus(\text{I}^-) = [-61.84 - (-55.94)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -5.90 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r U_m = \Delta_r H_m - \sum \nu_g RT = (-5.90 - 1.239) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -7.139 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m = W_f = -14.66 \text{ kJ}$$

$$\Delta_r S_m = (\Delta_r H_m - \Delta_r G_m) / T = [(-5\,900 + 14\,660) / 298] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 29.40 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta_r A_m = W_{\max} = (-1.239 - 14.66) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -15.899 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

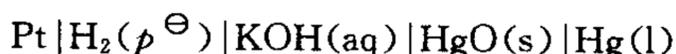
$$Q_r = T \Delta_r S_m = 8.761 \text{ kJ}$$

$$(2) W_f = 0, \quad W_e = -1.239 \text{ kJ}, \quad Q_p = \Delta_r H_m = -5.90 \text{ kJ}$$

其余状态函数改变量同(1)。

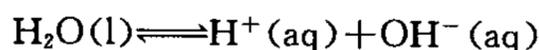
40. 已知水的离子积常数  $K_w^\ominus$  在 293 K 和 303 K 时分别为  $K_w^\ominus(293 \text{ K}) = 0.67 \times 10^{-14}$  和  $K_w^\ominus(303 \text{ K}) = 1.45 \times 10^{-14}$ 。试求: (1) 298 K 和标准压力时, 中和反应  $\text{H}^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{l})$  的  $\Delta_r H_m^\ominus$  和  $\Delta_r S_m^\ominus$  的值(设  $\Delta_r H_m^\ominus$  与温度的关系可以忽略); (2) 298 K 时  $\text{OH}^-$  的标准摩尔生成 Gibbs 自由能  $\Delta_f G_m^\ominus$  的值。

已知下述电池的标准电动势  $E^\ominus = 0.927 \text{ V}$ :



并已知反应  $\text{Hg(l)} + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}, p^\ominus) \rightleftharpoons \text{HgO(s)}$  的  $\Delta_r G_m^\ominus(298 \text{ K}) = -58.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

解 (1) 水的解离为中和反应的逆反应, 即



由题意知, 其标准摩尔反应焓  $\Delta_r H_m^\ominus$  (解离) 与温度无关, 即

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

当温度由 293 K 升至 303 K 时

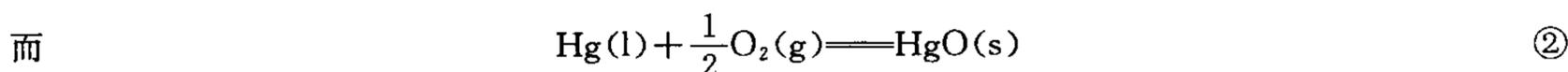
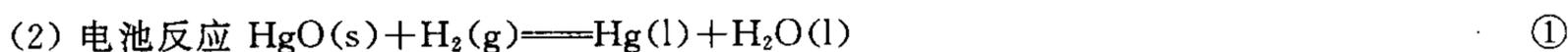
$$\begin{aligned}\Delta_r H_m^\ominus(\text{解离}) &= \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{K_w^\ominus(T_2)}{K_w^\ominus(T_1)} \\ &= \left( \frac{8.3145 \times 293 \times 303}{303 - 293} \times \ln \frac{1.45 \times 10^{-14}}{0.67 \times 10^{-14}} \right) \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} = 56.99 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

故  $\Delta_r H_m^\ominus = -\Delta_r H_m^\ominus(\text{解离}) = -56.99 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

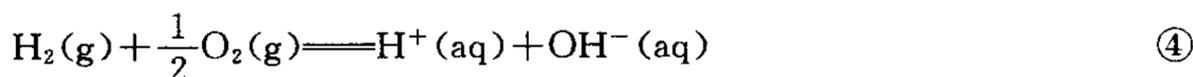
而  $\Delta_r G_m^\ominus(T) = -\Delta_r G_m^\ominus(\text{解离}) = RT \ln K_w^\ominus(T)$ , 则

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m^\ominus(298 \text{K}) &= \frac{1}{2} [RT_1 \ln K_w^\ominus(T_1) + RT_2 \ln K_w^\ominus(T_2)] \\ &= \frac{8.3145}{2} \times [293 \times \ln(0.67 \times 10^{-14}) + 303 \times \ln(1.45 \times 10^{-14})] \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -79.89 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\Delta_r S_m^\ominus = \frac{\Delta_r H_m^\ominus - \Delta_r G_m^\ominus}{T} = \left[ \frac{-56990 - (-79890)}{298} \right] \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 76.85 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$



由①+②+③得



$\text{H}^+$  的标准摩尔生成 Gibbs 自由能为零, 则  $\text{OH}^-$  的标准摩尔生成 Gibbs 自由能

$$\Delta_f G_m^\ominus(\text{OH}^-) = \Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r G_{m,1}^\ominus + \Delta_r G_{m,2}^\ominus + \Delta_r G_{m,3}^\ominus$$

而  $\Delta_r G_{m,1}^\ominus = -zFE^\ominus = (-2 \times 96500 \times 0.927) \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} = -178.9 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

故  $\Delta_f G_m^\ominus(\text{OH}^-) = (-178.9 - 58.5 - 79.89) \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -317.29 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

## 自 测 题

- 下列电池中, 电动势与  $\text{Cl}^-$  的活度无关的是 ( )  
 A.  $\text{Zn} | \text{ZnCl}_2(a) | \text{Cl}_2(p^\ominus) | \text{Pt}$       B.  $\text{Zn} | \text{ZnCl}_2(a_1) || \text{KCl}(a_2) | \text{AgCl}(\text{s}) | \text{Ag}$   
 C.  $\text{Ag} | \text{AgCl} | \text{KCl}(a) | \text{Cl}_2(p^\ominus) | \text{Pt}$       D.  $\text{Pt} | \text{H}_2(p^\ominus) | \text{HCl}(a) | \text{Cl}_2(p^\ominus) | \text{Pt}$
- 将反应  $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$  设计成可逆电池, 选出下列电池中正确的一个。 ( )  
 A.  $\text{Pt} | \text{H}_2 | \text{H}^+(\text{aq}) || \text{OH}^-(\text{aq}) | \text{O}_2 | \text{Pt}$       B.  $\text{Pt} | \text{H}_2 | \text{NaOH}(\text{aq}) | \text{O}_2 | \text{Pt}$   
 C.  $\text{Pt} | \text{H}_2 | \text{NaOH}(\text{aq}) || \text{HCl}(\text{aq}) | \text{H}_2 | \text{Pt}$       D.  $\text{Pt} | \text{H}_2(p_1) | \text{H}_2\text{O}(\text{l}) | \text{H}_2(p_2) | \text{Pt}$
- 298 K 时,  $\varphi_{\text{Au}^+/\text{Au}}^\ominus = 1.68 \text{V}$ ,  $\varphi_{\text{Au}^{3+}/\text{Au}}^\ominus = 1.50 \text{V}$ ,  $\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^\ominus = 0.77 \text{V}$ , 则反应  $2\text{Fe}^{2+} + \text{Au}^{3+} \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{3+} + \text{Au}$  的标准平衡常数为 ( )  
 A.  $4.49 \times 10^{21}$       B.  $2.29 \times 10^{-22}$       C.  $6.61 \times 10^{10}$       D.  $7.65 \times 10^{-23}$
- 某燃料电池的反应为  $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ , 在 400K 时的  $\Delta_r H_m$  和  $\Delta_r S_m$  分别为  $-251.6 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  和  $-50 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ , 则该电池的电动势为 ( )  
 A. 1.2 V      B. 2.4 V      C. 1.4 V      D. 2.8 V
- 下列两个电池, 电动势分别为  $E_1$  和  $E_2$ :  
 $\text{H}_2(p^\ominus) | \text{KOH}(0.1 \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}) | \text{O}_2(p^\ominus)$   
 $\text{H}_2(p^\ominus) | \text{H}_2\text{SO}_4(0.01 \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}) | \text{O}_2(p^\ominus)$   
 两个电动势的大小为 ( )

- A.  $E_1 < E_2$       B.  $E_1 > E_2$       C.  $E_1 = E_2$       D. 不能确定

6. 已知电池  $\text{Cu}|\text{Cu}^{2+}(a_2)||\text{Cu}^{2+}(a_1)|\text{Cu}$  和  $\text{Pt}|\text{Cu}^{2+}(a_2), \text{Cu}^+(a')||\text{Cu}^{2+}(a_1), \text{Cu}^+(a')|\text{Pt}$  的电动势分别为  $E_1$  和  $E_2$ , 则 ( )

- A.  $E_1 = \frac{1}{2}E_2$       B.  $E_1 = 2E_2$       C.  $E_1 = E_2$       D.  $E_1 \geq E_2$

7. 25 °C 时, 电极反应  $\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2$  的标准电极电势为 0.68 V, 已知  $\varphi_{\text{O}_2|\text{OH}^-|\text{H}_2\text{O}}^\ominus = 0.401$  V, 则电极反应  $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$  的标准电极电势为 ( )

- A. 0.257 6 V      B. 0.279 V      C. 1.081 V      D. 1.777 V

8. 两个半电池之间用盐桥连接, 测得电动势为 0.059 V, 当拿走盐桥, 使两溶液接触, 这时测得电动势为 0.048 V, 则液接电势为 ( )

- A. -0.011 V      B. 0.011 V      C. 0.107 V      D. -0.107 V

9. 通过电动势的测定, 可以求难溶盐的活度积, 今欲求  $\text{AgCl}$  的活度积, 则应设计的电池为 ( )

- A.  $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{HCl}(\text{aq})||\text{Cl}_2(p)|\text{Pt}$       B.  $\text{Pt}|\text{Cl}_2|\text{HCl}(\text{aq})||\text{AgNO}_3(\text{aq})|\text{Ag}$   
C.  $\text{Ag}|\text{AgNO}_3(\text{aq})||\text{HCl}(\text{aq})|\text{AgCl}|\text{Ag}$       D.  $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{HCl}(\text{aq})||\text{AgCl}|\text{Ag}$

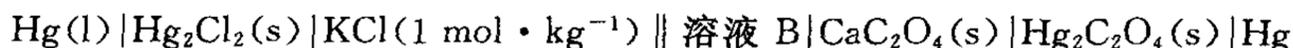
10. 已知 298 K 时  $\varphi_{\text{Ag}^+|\text{Ag}}^\ominus = 0.799$  V, 电池  $\text{Pt}|\text{H}_2|\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})|\text{Ag}_2\text{SO}_4(\text{s})|\text{Ag}(\text{s})$  的  $E^\ominus$  为 0.627 V,  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  的活度积为 ( )

- A.  $3.8 \times 10^{-17}$       B.  $1.2 \times 10^{-3}$       C.  $2.98 \times 10^{-3}$       D.  $1.52 \times 10^{-6}$

11.  $\text{Ag}^+|\text{Ag}$  和  $\text{Cl}^-|\text{AgCl}(\text{s})|\text{Ag}$  在 298 K 时的标准电极电势分别为 0.799 1 V 和 0.222 4 V. (1) 计算  $\text{AgCl}$  在水中的饱和溶液的浓度; (2) 用 Debye-Hückel 极限公式计算 298 K 时  $\text{AgCl}$  在  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{KNO}_3$  溶液中的饱和浓度, 已知  $A = 0.509 (\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})^{-1/2}$ ; (3) 计算反应  $\text{AgCl}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$  的  $\Delta_r G_m^\ominus$ .

12. 298 K 时, 反应  $\text{H}_2(\text{g}) + \text{Ag}_2\text{O}(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{Ag}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$  的恒容热效应  $Q_v = -252.79 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . 在 298 K、 $p^\ominus$  下, 将上述反应体系构成一可逆原电池, 则其电动势的温度系数为  $-5.044 \times 10^{-4} \text{ V} \cdot \text{K}^{-1}$ . 求  $\text{Ag}(\text{s})|\text{Ag}_2\text{O}(\text{s})|\text{OH}^-$  电极的  $\varphi^\ominus$ . 已知 298 K 时水的离子积  $K_w = 1 \times 10^{-14}$ .

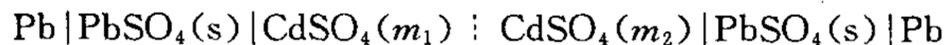
13. 下列电池可用来测定溶液 B 中  $\text{Ca}^{2+}$  的浓度。



若用加入  $\text{NaNO}_3$  的方法保持溶液 B 的离子强度为  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 当溶液 B 中含有  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , 在 298 K 时测得电池的电动势  $E_1$  为 0.324 3 V; 当溶液 B 中含  $\text{Ca}^{2+}$  量不同时, 于同样温度下测得  $E_2$  为 0.311 1 V.

- (1) 写出电极反应和电池反应;  
(2) 计算后一种溶液 B 中  $\text{Ca}^{2+}$  的浓度。

14. 下列电池在 298 K 时, 液体交界处  $t_{\text{Ca}^{2+}} = 0.37$ .

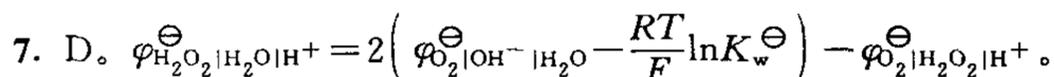
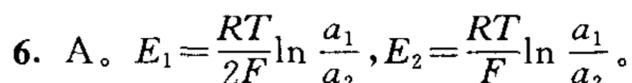
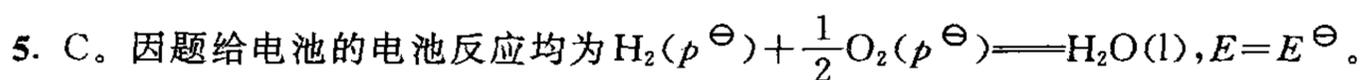
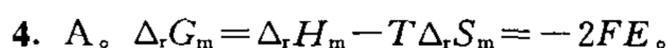
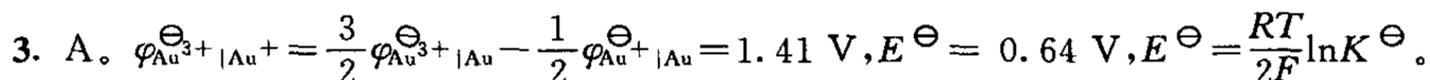
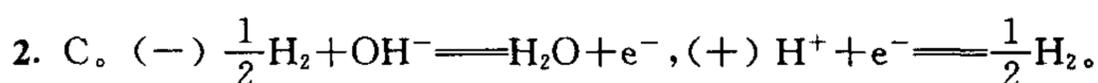


已知  $m_1 = 0.2 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,  $\gamma_{\pm,1} = 0.1$ ,  $m_2 = 0.02 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,  $\gamma_{\pm,2} = 0.32$ . (1) 写出电池反应; (2) 计算 298 K 时的液接电势和电池总电动势。

15. 试由下列数据求出 298 K 下,  $\text{Cu}(\text{s})$ 、 $\text{CuI}(\text{s})$ 、 $\text{HI}(\text{aq})$  及  $\text{H}_2(p^\ominus)$  体系达平衡时  $\text{HI}$  的浓度。假设  $\text{HI}$  在水溶液中完全解离, 其平均活度系数  $\gamma_+ = \gamma_- = \gamma_{\pm} = 1$ ;  $\text{CuI}$  的溶度积为  $5 \times 10^{-12}$ ,  $\varphi_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^\ominus = 0.337$  V; 当  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^+$  与金属铜达成平衡时  $m_{\text{Cu}^{2+}}/m_{\text{Cu}^+} = 1.19 \times 10^6 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ . 设活度因子均为 1.

### 自测题参考答案

1. C. 电池反应为  $\text{Ag}(\text{s}) + \frac{1}{2}\text{Cl}_2(p^\ominus) \rightleftharpoons \text{AgCl}(\text{s})$ ,  $E = E^\ominus$ .

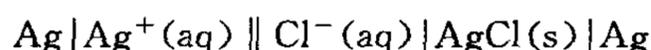


8. A. 液接电势与电动势方向相反。

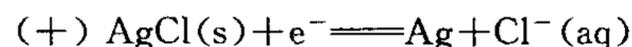
9. C. 电池反应  $\text{AgCl}(s) \rightleftharpoons \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$

10. D.  $E^{\ominus} = \varphi_{\text{Ag}_2\text{SO}_4|\text{Ag}}^{\ominus}$ , 设计电池  $\text{Ag}|\text{AgNO}_3(\text{aq})\|\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})|\text{Ag}_2\text{SO}_4|\text{Ag}$ , 则此电池的电池反应为  $\text{Ag}_2\text{SO}_4(s) \rightleftharpoons 2\text{Ag}^{2+}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ .

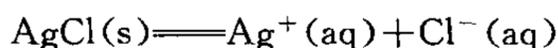
11. 根据两个电极设计电池如下:



电极反应分别为



则电池反应为



$$E^{\ominus} = \varphi_{\text{AgCl}|\text{Ag}}^{\ominus} - \varphi_{\text{Ag}^+|\text{Ag}}^{\ominus} = (0.2224 - 0.7991)\text{ V} = -0.5767\text{ V}$$

$$K_{\text{sp}}^{\ominus} = \exp\left(\frac{zFE^{\ominus}}{RT}\right) = \exp\left[\frac{1 \times 96500 \times (-0.5767)}{8.3145 \times 298}\right] = 1.76 \times 10^{-10}$$

(1) 由  $K_{\text{sp}}^{\ominus}$  的值可知,  $\text{AgCl}$  在水中的饱和溶液的浓度很小, 故设  $\gamma_{\pm} = 1$ , 则

$$K_{\text{sp}} = a_{\text{Ag}^+} a_{\text{Cl}^-} = \frac{\gamma_+ m_{\text{Ag}^+}}{m^{\ominus}} \frac{\gamma_- m_{\text{Cl}^-}}{m^{\ominus}} = \left(\frac{\gamma_{\pm} m}{m^{\ominus}}\right)^2$$

所以  $\text{AgCl}$  在水中的饱和溶液的浓度为

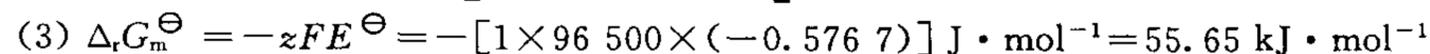
$$m = m^{\ominus} (K_{\text{sp}}^{\ominus})^{1/2} = (1.76 \times 10^{-10})^{1/2} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} = 1.33 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

(2) 在  $0.01\text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}\text{KNO}_3$  溶液中, 忽略  $\text{AgCl}$  对离子强度的贡献, 则  $I = 0.01\text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 将其代入 Debye-Hückel 极限公式中, 得  $\text{AgCl}$  的离子平均活度系数为

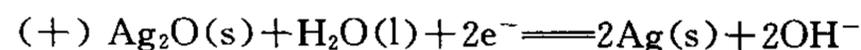
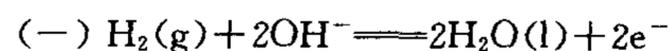
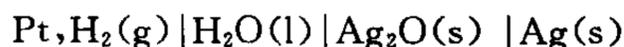
$$\lg \gamma_{\pm} = -A|z_+ z_-| I^{1/2} = -0.0509, \quad \gamma_{\pm} = 0.889$$

所以  $\text{AgCl}$  在  $0.01\text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}\text{KNO}_3$  溶液中的饱和浓度为

$$m = \frac{m^{\ominus}}{\gamma_{\pm}} (K_{\text{sp}}^{\ominus})^{1/2} = \left[\frac{(1.76 \times 10^{-10})^{1/2}}{0.889}\right] \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} = 1.49 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$



12. 将题给反应设计为如下电池:



电池反应为



故设计的电池的电池反应与题给反应一致,  $z = 2$ , 则

$$\Delta_r H_m = Q_p = Q_v + \sum \nu_g RT = [-252.79 \times 10^3 + (-1) \times 8.3145 \times 298]\text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= -255.27 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_m = zF \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = [2 \times 96\,500 \times (-5.044) \times 10^{-4}] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = -97.35 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m = \Delta_r H_m - T \Delta_r S_m = [-255.27 \times 10^3 - 298 \times (-97.35)] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = -226.26 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

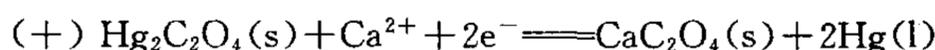
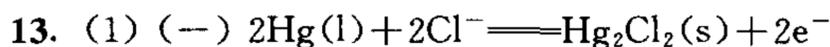
电池的电动势为

$$E = -\frac{\Delta_r G_m}{zF} = \left( \frac{226\,260}{2 \times 96\,500} \right) \text{ V} = 1.172\,3 \text{ V}$$

而此电池的电动势又可写成

$$\begin{aligned} E &= \left( \varphi_{\text{Ag}_2\text{O}|\text{Ag}|\text{OH}^-}^\ominus - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{OH}^-}^2 \right) - \left( \varphi_{\text{H}^+|\text{H}_2}^\ominus + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{H}^+} \right) \\ &= \varphi_{\text{Ag}_2\text{O}|\text{Ag}|\text{OH}^-}^\ominus - \frac{RT}{F} \ln (a_{\text{H}^+} a_{\text{OH}^-}) = \varphi_{\text{Ag}_2\text{O}|\text{Ag}|\text{OH}^-}^\ominus - \frac{RT}{F} \ln K_w^\ominus \end{aligned}$$

故  $\varphi_{\text{Ag}_2\text{O}|\text{Ag}|\text{OH}^-}^\ominus = E + \frac{RT}{F} \ln K_w^\ominus = \left( 1.172\,3 + \frac{8.314\,5 \times 298}{96\,500} \times \ln 10^{-14} \right) \text{ V} = 0.344\,6 \text{ V}$



(2) 当溶液 B 中  $\text{Ca}^{2+}$  的浓度为  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  时, 电池的电动势为

$$E_1 = E^\ominus - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{a_{\text{Ca}^{2+},1} a_{\text{Cl}^-}^2} = E^\ominus + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-} + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Ca}^{2+},1}$$

当溶液 B 中  $\text{Ca}^{2+}$  的浓度改变时, 电池的电动势为

$$E_2 = E^\ominus + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-} + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Ca}^{2+},2}$$

两式相减得

$$E_2 - E_1 = \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Ca}^{2+},2}}{a_{\text{Ca}^{2+},1}} = \frac{RT}{2F} \ln \frac{\gamma_{\text{Ca}^{2+},2} (m_{\text{Ca}^{2+},2}/m^\ominus)}{\gamma_{\text{Ca}^{2+},1} (m_{\text{Ca}^{2+},1}/m^\ominus)}$$

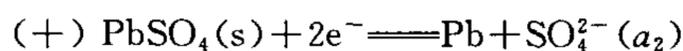
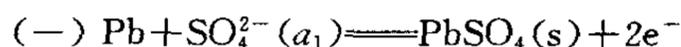
因溶液 B 的离子强度不变, 则  $\gamma_{\text{Ca}^{2+},2} = \gamma_{\text{Ca}^{2+},1}$ , 所以

$$\begin{aligned} \ln \frac{m_{\text{Ca}^{2+},2}}{m^\ominus} &= \frac{2F}{RT} (E_2 - E_1) + \ln \frac{m_{\text{Ca}^{2+},1}}{m^\ominus} = \frac{2 \times 96\,500}{8.314\,5 \times 298} \times (0.311\,1 - 0.324\,3) + \ln 0.01 \\ &= -5.633 \end{aligned}$$

故

$$m_{\text{Ca}^{2+},2} = 3.58 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

14. (1) 题给电池是一个电解质浓差电池, 其电极反应为



(2) 此电池的电动势由两部分组成, 一部分是两个相同的电解质在浓度不同的界面上产生的液接电势  $E_j$ , 一部分是由浓差引起的浓差电势  $E_c$ 。根据题给条件

$$a_1 = \frac{\gamma_{\pm,1} m_1}{m^\ominus} = 0.1 \times 0.2 = 0.02, \quad a_2 = \frac{\gamma_{\pm,2} m_2}{m^\ominus} = 0.32 \times 0.02 = 0.006\,4$$

对于 2-2 价型电解质  $\text{CdSO}_4$ , 其液接电势为

$$E_j = (2t_+ - 1) \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_1}{a_2} = \left[ (2 \times 0.37 - 1) \times \frac{8.314\,5 \times 298}{2 \times 96\,500} \times \ln \frac{0.02}{0.006\,4} \right] \text{ V} = -0.003\,80 \text{ V}$$

浓差电势为

$$E_c = \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_1}{a_2} = \left( \frac{8.314\,5 \times 298}{2 \times 96\,500} \times \ln \frac{0.02}{0.006\,4} \right) \text{ V} = 0.014\,63 \text{ V}$$

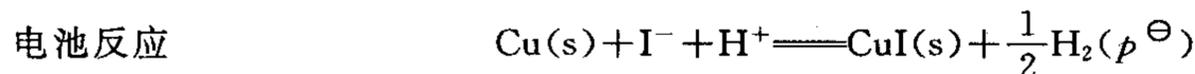
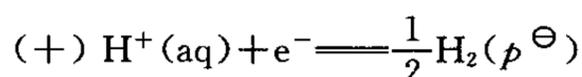
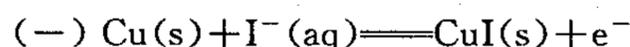
所以电池的电动势为

$$E = E_j + E_c = (-0.00380 + 0.01463) \text{ V} = 0.01083 \text{ V}$$

15. 题给平衡体系可构成如下电池



则相应电极反应及电池反应为



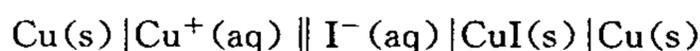
电池的电动势

$$E = \left( \varphi_{\text{H}^+ | \text{H}_2}^\ominus + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} \right) - \left( \varphi_{\text{CuI} | \text{I}^- | \text{Cu}}^\ominus - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{I}^-} \right) = -\varphi_{\text{CuI} | \text{I}^- | \text{Cu}}^\ominus + \frac{RT}{F} \ln(a_{\text{H}^+} a_{\text{I}^-})$$

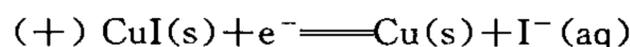
平衡时  $E=0$ , 则

$$\varphi_{\text{CuI} | \text{I}^- | \text{Cu}}^\ominus = \frac{RT}{F} \ln(a_{\text{H}^+} a_{\text{I}^-}) \quad (1)$$

又考虑下列电池



其电极反应与电池反应分别为



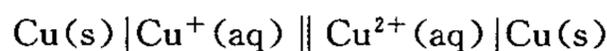
其标准电动势为

$$E^\ominus = \varphi_{\text{CuI} | \text{I}^- | \text{Cu}}^\ominus - \varphi_{\text{Cu}^+ | \text{Cu}}^\ominus = \frac{RT}{F} \ln K_{\text{sp}}^\ominus$$

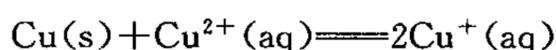
则

$$\varphi_{\text{CuI} | \text{I}^- | \text{Cu}}^\ominus = \varphi_{\text{Cu}^+ | \text{Cu}}^\ominus + \frac{RT}{F} \ln K_{\text{sp}}^\ominus \quad (2)$$

再利用下列电池



其电池反应为



电动势为  $E = \left( \varphi_{\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}}^\ominus + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cu}^{2+}} \right) - \left( \varphi_{\text{Cu}^+ | \text{Cu}}^\ominus + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cu}^+}^2 \right)$

当  $\text{Cu(s)}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  及  $\text{Cu}^+$  达平衡时,  $E=0$ 。即

$$\varphi_{\text{Cu}^+ | \text{Cu}}^\ominus = \varphi_{\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}}^\ominus + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^+}^2} \quad (3)$$

将式③代入式②再代入式①, 得

$$\varphi_{\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}}^\ominus + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^+}^2} + \frac{RT}{F} \ln K_{\text{sp}}^\ominus = \frac{RT}{F} \ln(a_{\text{H}^+} a_{\text{I}^-})$$

$$\begin{aligned} \ln(a_{\text{H}^+} a_{\text{I}^-}) &= \frac{F \varphi_{\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}}^\ominus}{RT} + \frac{1}{2} \ln \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^+}^2} + \ln K_{\text{sp}}^\ominus \\ &= \frac{96500 \times 0.337}{8.3145 \times 298} + \frac{1}{2} \ln(1.19 \times 10^6) + \ln(5 \times 10^{-12}) = -5.90 \end{aligned}$$

故

$$a_{\text{H}^+} a_{\text{I}^-} = 0.00274$$

$$m_{\text{HI}} = a_{\text{HI}} m^\ominus = (a_{\text{H}^+} a_{\text{I}^-})^{1/2} m^\ominus = (0.00274)^{1/2} m^\ominus = 0.0523 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

# 第十章 电解与极化作用

## 基本公式

### 1. 分解电压

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

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

### 2. 阴极超电势

$$\eta_{\text{阴}} = (\varphi_{\text{平}} - \varphi_{\text{不可逆}})_{\text{阴}}$$

### 3. 阳极超电势

$$\eta_{\text{阳}} = (\varphi_{\text{不可逆}} - \varphi_{\text{平}})_{\text{阳}}$$

### 4. 阴极析出电势

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

### 5. 阳极析出电势

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

### 6. 实际分解电压

$$E_{\text{分解}} = \varphi_{\text{阳,析出}} - \varphi_{\text{阴,析出}} = E_{\text{可逆}} + \eta_{\text{阴}} + \eta_{\text{阳}}$$

### 7. Tafel 公式

$$\eta = a + b \ln \frac{j}{j^{\ominus}}, \quad j^{\ominus} = 1 \text{ A} \cdot \text{cm}^2$$

## 习题详解

1. 要在一面积为  $100 \text{ cm}^2$  的薄铁片两面都镀上厚度为  $0.05 \text{ mm}$  的均匀镍层, 计算所需的时间。已知所用电流为  $2.0 \text{ A}$ , 电流效率为  $96\%$ ,  $\rho(\text{Ni}, \text{s}) = 8.9 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,  $M(\text{Ni}) = 58.7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

解 根据 Faraday 定律, 有

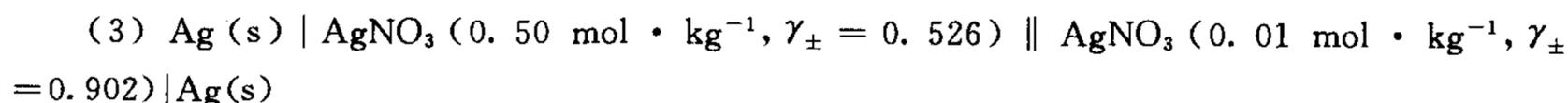
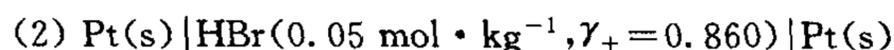
$$Q = nzF = \frac{m}{M}zF = \frac{\rho V}{M}zF$$

而

$$Q = It$$

故 
$$t = \frac{\rho V z F}{MI} = \left( \frac{8.9 \times 10^3 \times 0.01 \times 0.05 \times 10^{-3} \times 2 \times 2 \times 96500}{58.7 \times 10^{-3} \times 2 \times 0.96} \right) \text{ s} = 15240.8 \text{ s} = 4.23 \text{ h}$$

2. 在  $298 \text{ K}$  和标准压力下, 计算下列电解池在  $298 \text{ K}$  时的可逆分解电压:



解 (1) 查表得  $\varphi_{\text{O}_2|\text{OH}^-}^\ominus = 0.401 \text{ V}$ , 则

$$\begin{aligned} E_{\text{分解}} &= \varphi_{\text{阳}} - \varphi_{\text{阴}} = \left( \varphi_{\text{O}_2|\text{OH}^-}^\ominus - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{OH}^-}^2 \right) - \left( \varphi_{\text{H}^+|\text{H}_2}^\ominus - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{a_{\text{H}^+}^2} \right) \\ &= \varphi_{\text{O}_2|\text{OH}^-}^\ominus + \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{a_{\text{H}^+} a_{\text{OH}^-}} = \varphi_{\text{O}_2|\text{OH}^-}^\ominus + \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{K_w} \\ &= \left( 0.401 - \frac{8.3145 \times 298}{96500} \times \ln 10^{-14} \right) = 1.229 \text{ V} \end{aligned}$$

(2) 查表得  $\varphi_{\text{Br}_2|\text{Br}^-}^\ominus = 1.065 \text{ V}$ , 则

$$\begin{aligned} E_{\text{分解}} &= \varphi_{\text{阳}} - \varphi_{\text{阴}} = \left( \varphi_{\text{Br}_2|\text{Br}^-}^\ominus - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Br}^-} \right) - \left( \varphi_{\text{H}^+|\text{H}_2}^\ominus - \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{a_{\text{H}^+}} \right) = \varphi_{\text{Br}_2|\text{Br}^-}^\ominus - \frac{RT}{F} \ln (a_{\text{H}^+} a_{\text{Br}^-}) \\ &= \left[ 1.065 - \frac{2 \times 8.3145 \times 298}{96500} \times \ln (0.860 \times 0.05) \right] \text{ V} = 1.227 \text{ V} \end{aligned}$$

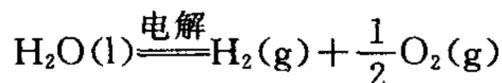
$$\begin{aligned} (3) E_{\text{分解}} &= \varphi_{\text{阳}} - \varphi_{\text{阴}} = -\frac{RT}{F} \ln \frac{a(\text{Ag}^+, 0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}, \gamma_{\pm} = 0.902)}{a(\text{Ag}^+, 0.50 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}, \gamma_{\pm} = 0.526)} \\ &= \left( -\frac{8.3145 \times 298}{96500} \times \ln \frac{0.01 \times 0.902}{0.5 \times 0.526} \right) \text{ V} = 0.0866 \text{ V} \end{aligned}$$

3. 在 298 K 和标准压力下, 用镀铂黑的铂电极电解  $a_{\text{H}^+} = 1.0$  的水溶液, 当所用的电流密度  $j = 5 \times 10^{-3} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$  时, 计算使电解能顺利进行的最小分解电压。已知  $\eta_{\text{O}_2} = 0.487 \text{ V}$ ,  $\eta_{\text{H}_2} \approx 0$ , 忽略电阻引起的电位降,  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  的标准摩尔生成 Gibbs 自由能  $\Delta_f G_m^\ominus = -237.129 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

解 根据题意, 有

$$\begin{aligned} E_{\text{分解}} &= E_{\text{可逆}} + \Delta E_{\text{不可逆}} + IR = E_{\text{可逆}} + \Delta E_{\text{不可逆}} \\ &= E_{\text{可逆}} + \eta_{\text{阳}} + \eta_{\text{阴}} \end{aligned}$$

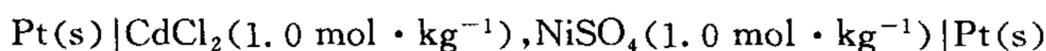
因电解反应为



$$\text{故 } E_{\text{可逆}} = -\frac{\Delta_f G_m^\ominus}{zF} = -\frac{\Delta_f G_m^\ominus}{2F} = \frac{237129}{2 \times 96500} \text{ V} = 1.2286 \text{ V}$$

$$\text{则 } E_{\text{分解}} = E_{\text{可逆}} + \eta_{\text{阳}} + \eta_{\text{阴}} = (1.2286 + 0.487 + 0) \text{ V} = 1.7156 \text{ V}$$

4. 在 298 K 时使下述电解池发生电解作用:



问当外加电压逐渐增加时, 两电极上首先分别发生什么反应? 这时外加电压至少为多少? (设活度因子均为 1, 超电势可忽略。)

解 查表得  $\varphi_{\text{Cd}^{2+}|\text{Cd}}^\ominus = -0.4029 \text{ V}$ ,  $\varphi_{\text{Ni}^{2+}|\text{Ni}}^\ominus = -0.250 \text{ V}$ 。因活度因子均为 1, 且不考虑超电势, 故

$$\varphi_{\text{Cd}^{2+}|\text{Cd}} = \varphi_{\text{Cd}^{2+}|\text{Cd}}^\ominus = -0.4029 \text{ V}, \quad \varphi_{\text{Ni}^{2+}|\text{Ni}} = \varphi_{\text{Ni}^{2+}|\text{Ni}}^\ominus = -0.250 \text{ V}$$

$$\varphi_{\text{H}^+|\text{H}_2} = \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} = \left( \frac{8.3145 \times 298}{96500} \times \ln 10^{-7} \right) \text{ V} = -0.414 \text{ V}$$

在阴极上, 还原电势越正者, 其氧化态越先被还原而析出。故在阴极上  $\text{Ni}^{2+}$  首先被还原而析出  $\text{Ni}(\text{s})$ 。

查表得  $\varphi_{\text{Cl}_2|\text{Cl}^-}^\ominus = 1.3595 \text{ V}$ ,  $\varphi_{\text{O}_2|\text{OH}^-}^\ominus = 0.401 \text{ V}$ , 则

$$\varphi_{\text{Cl}_2|\text{Cl}^-} = \varphi_{\text{Cl}_2|\text{Cl}^-}^\ominus - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-} = \left( 1.3595 - \frac{8.3145 \times 298}{96500} \times \ln 2 \right) \text{ V} = 1.342 \text{ V}$$

$$\varphi_{\text{O}_2|\text{OH}^-} = \varphi_{\text{O}_2|\text{OH}^-}^\ominus - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{OH}^-} = \left( 0.401 - \frac{8.3145 \times 298}{96500} \times \ln 10^{-7} \right) \text{ V} = 0.815 \text{ V}$$

在阳极上,还原电势越负者,其还原态越先被氧化而析出。故在阳极上  $\text{OH}^-$  首先被氧化而析出  $\text{O}_2(\text{g})$ 。

$$E_{\text{分解}} = \varphi_{\text{阳}} - \varphi_{\text{阴}} = \varphi_{\text{O}_2|\text{OH}^-} - \varphi_{\text{Ni}^{2+}|\text{Ni}} = (0.815 + 0.250) \text{ V} = 1.065 \text{ V}$$

5. 298 K 时,用  $\text{Pb}(\text{s})$  为电极来电解  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液,已知其浓度为  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,  $\gamma_{\pm} = 0.265$ ,若在电解过程中,把  $\text{Pb}$  阴极与另一甘汞电极相连组成原电池,测得其电动势  $E = 1.0685 \text{ V}$ 。试求  $\text{H}_2(\text{g})$  在  $\text{Pb}$  阴极上的超电势(只考虑  $\text{H}_2\text{SO}_4$  的一级解离)。已知所用甘汞电极的电极电势  $\varphi_{\text{甘汞}} = 0.2806 \text{ V}$ 。

解 考虑超电势的存在,则电池的电动势为

$$E = \varphi_{\text{阳,实}} - \varphi_{\text{阴,实}}$$

而

$$\varphi_{\text{阳,实}} = \varphi_{\text{甘汞}}$$

$$\varphi_{\text{阴,实}} = \varphi_{\text{H}^+|\text{H}_2} - \eta = \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} - \eta$$

则

$$E = \varphi_{\text{甘汞}} - \varphi_{\text{H}^+|\text{H}_2} + \eta$$

故

$$\eta = E - \varphi_{\text{甘汞}} + \varphi_{\text{H}^+|\text{H}_2} = E - \varphi_{\text{甘汞}} + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+}$$

$$= \left[ 1.0685 - 0.2806 + \frac{8.3145 \times 298}{96500} \times \ln(0.265 \times 0.10) \right] \text{ V} = 0.6947 \text{ V}$$

6. 在锌电极上析出氢气的 Tafel 公式为

$$\eta/\text{V} = 0.72 + 0.116 \lg[j/(\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})]$$

在 298 K 时,用  $\text{Zn}(\text{s})$  作阴极,惰性物质作阳极,电解浓度为  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  的  $\text{ZnSO}_4$  溶液,设溶液 pH 值为 7.0,若要使  $\text{H}_2(\text{g})$  不和锌同时析出,应控制什么条件?

解 查表得  $\varphi_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}^{\ominus} = -0.7628 \text{ V}$ , 设活度因子均为 1, 则

$$\varphi_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}} = \varphi_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}^{\ominus} + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Zn}^{2+}} = \left( -0.7628 + \frac{8.3145 \times 298}{2 \times 96500} \times \ln 0.1 \right) \text{ V} = -0.7924 \text{ V}$$

$$\varphi_{\text{H}^+|\text{H}_2} = \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} - \eta_{\text{H}_2} = \frac{8.3145 \times 298}{96500} \times \ln 10^{-7} - (0.72 + 0.116 \lg j) = -1.134 - 0.116 \lg j$$

若要使  $\text{H}_2$  不和锌同时析出,应有  $\varphi_{\text{H}^+|\text{H}_2} < \varphi_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}$ , 即

$$-1.134 - 0.116 \lg j < -0.7924$$

$$\lg j > \frac{1.134 - 0.7924}{-0.116} = -2.945$$

故

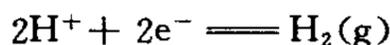
$$j > 1.135 \times 10^{-3} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$$

控制电流密度大于  $1.135 \times 10^{-3} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$  时,  $\text{H}_2(\text{g})$  才不和锌同时析出。

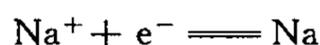
7. 在 298 K 和标准压力下,当电流密度为  $0.1 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$  时,  $\text{H}_2(\text{g})$  和  $\text{O}_2(\text{g})$  在  $\text{Ag}(\text{s})$  电极上的超电势分别为  $0.87 \text{ V}$  和  $0.98 \text{ V}$ 。今用  $\text{Ag}(\text{s})$  电极电解浓度为  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  的  $\text{NaOH}$  溶液,问这时在两个银电极上首先发生什么反应? 此时外加电压为多少(设活度因子为 1)?

解 查表得  $\varphi_{\text{Ag}_2\text{O}|\text{Ag}}^{\ominus} = 0.334 \text{ V}$ ,  $\varphi_{\text{O}_2|\text{OH}^-}^{\ominus} = 0.401 \text{ V}$ ,  $\varphi_{\text{Na}^+|\text{Na}}^{\ominus} = -2.714 \text{ V}$ 。

在阴极,可能发生的反应及相应的电势为



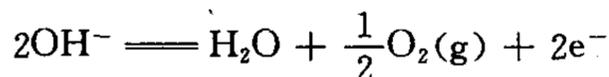
$$\varphi_{\text{H}^+|\text{H}_2} = \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} - \eta_{\text{H}_2} = \left( \frac{8.3145 \times 298}{96500} \times \ln 10^{-12} - 0.87 \right) \text{ V} = -1.58 \text{ V}$$



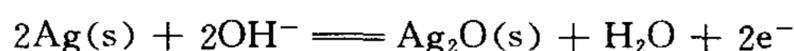
$$\varphi_{\text{Na}^+|\text{Na}} = \varphi_{\text{Na}^+|\text{Na}}^{\ominus} + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Na}^+} = \left( -2.714 + \frac{8.3145 \times 298}{96500} \times \ln 10^{-2} \right) \text{ V} = -2.832 \text{ V}$$

故阴极上首先是  $\text{H}^+$  被还原成  $\text{H}_2(\text{g})$ 。

在阳极,可能发生的反应及相应的电势为



$$\begin{aligned} \varphi_{\text{O}_2|\text{OH}^-} &= \varphi_{\text{O}_2|\text{OH}^-}^{\ominus} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{OH}^-} + \eta_{\text{O}_2} \\ &= \left( 0.401 - \frac{8.3145 \times 298}{96500} \times \ln 10^{-2} + 0.98 \right) \text{ V} = 1.499 \text{ V} \end{aligned}$$



$$\varphi_{\text{Ag}_2\text{O}|\text{Ag}} = \varphi_{\text{Ag}_2\text{O}|\text{Ag}}^{\ominus} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{OH}^-} = \left( 0.344 - \frac{8.3145 \times 298}{96500} \times \ln 10^{-2} \right) \text{ V} = 0.4622 \text{ V}$$

故阳极上首先是  $\text{Ag}(\text{s})$  被氧化成  $\text{Ag}_2\text{O}(\text{s})$ 。

此时外加电压为

$$E_{\text{分解}} = \varphi_{\text{阳}} - \varphi_{\text{阴}} = (0.4622 + 1.58) \text{ V} = 2.0422 \text{ V}$$

8. 在 298 K 和标准压力下,若要在某一金属上镀 Pb-Sn 合金,试计算镀液中两种离子的活度比至少应为多少? 忽略超电势的影响,已知  $\varphi_{\text{Pb}^{2+}|\text{Pb}}^{\ominus} = -0.13 \text{ V}$ ,  $\varphi_{\text{Sn}^{2+}|\text{Sn}}^{\ominus} = -0.14 \text{ V}$ 。

解 要镀 Pb-Sn 合金,两者的电极电势必须相等,即

$$\varphi_{\text{Pb}^{2+}|\text{Pb}} = \varphi_{\text{Sn}^{2+}|\text{Sn}}$$

忽略超电势的影响,则

$$\begin{aligned} \varphi_{\text{Pb}^{2+}|\text{Pb}}^{\ominus} + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Pb}^{2+}} &= \varphi_{\text{Sn}^{2+}|\text{Sn}}^{\ominus} + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Sn}^{2+}} \\ \ln \frac{a_{\text{Sn}^{2+}}}{a_{\text{Pb}^{2+}}} &= \frac{2F(\varphi_{\text{Pb}^{2+}|\text{Pb}}^{\ominus} - \varphi_{\text{Sn}^{2+}|\text{Sn}}^{\ominus})}{RT} = \frac{2 \times 96500 \times (-0.13 + 0.14)}{8.3145 \times 298} = 0.779 \end{aligned}$$

故

$$\frac{a_{\text{Sn}^{2+}}}{a_{\text{Pb}^{2+}}} = 2.179$$

9. 在 298 K 和标准压力下,某混合溶液中,  $\text{CuSO}_4$  浓度为  $0.50 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  浓度为  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,用铂电极进行电解,首先  $\text{Cu}(\text{s})$  沉积到 Pt 电极上。若  $\text{H}_2(\text{g})$  在  $\text{Cu}(\text{s})$  上的超电势为  $0.23 \text{ V}$ ,问当外加电压增加到有  $\text{H}_2(\text{g})$  在电极上析出时,溶液中所余  $\text{Cu}^{2+}$  的浓度为多少?(设活度因子均为 1,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  作一级解离处理。)

解 阴极上首先  $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{s})$ ,阳极上  $\text{OH}^-$  被氧化成  $\text{O}_2$ ,当有  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  的 Cu 析出就有  $(2 \times 0.5) \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$   $\text{OH}^-$  被氧化,溶液中  $(2 \times 0.5) \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$   $\text{H}^+$  留下,若  $\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{HSO}_4^-$ ,  $\text{H}^+$  的浓度为  $(0.5 + 0.01) \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

$$\varphi_{\text{H}^+|\text{H}_2} = \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} - \eta_{\text{H}_2} = \left( \frac{8.3145 \times 298}{96500} \times \ln 0.51 - 0.23 \right) \text{ V} = -0.247 \text{ V}$$

当  $\text{H}_2$  析出时,应有

$$\varphi_{\text{H}^+|\text{H}_2} = \varphi_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}$$

查表得  $\varphi_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^{\ominus} = 0.337 \text{ V}$ ,故

$$\begin{aligned} -0.247 &= 0.337 + \frac{8.3145 \times 298}{2 \times 96500} \times \ln a_{\text{Cu}^{2+}} \\ \ln a_{\text{Cu}^{2+}} &= -45.49 \end{aligned}$$

$$a_{\text{Cu}^{2+}} = 1.75 \times 10^{-20}, \quad m_{\text{Cu}^{2+}} = 1.75 \times 10^{-20} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

10. 在 298 K 和标准压力下,以 Pt 为阴极,C(石墨)为阳极,电解含  $\text{CdCl}_2(0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1})$  和  $\text{CuCl}_2(0.02 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1})$  的水溶液。若电解过程中超电势可忽略不计,试问(设活度因子均为 1): (1) 何种金属先在阴极析出? (2) 第二种金属析出时,至少须加多少电压? (3) 当第二种金属析出时,第一种金属离子在溶液中的浓度?(4) 事实上  $\text{O}_2(\text{g})$  在石墨上是有超电势的,若设超电势为 0.85 V,则阳极上首先应发生什么反应?

解 (1) 查表得  $\varphi_{\text{Cd}^{2+}|\text{Cd}}^{\ominus} = -0.4029 \text{ V}$ ,  $\varphi_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^{\ominus} = 0.337 \text{ V}$ ,则在阴极

$$\begin{aligned} \varphi_{\text{Cd}^{2+}|\text{Cd}} &= \varphi_{\text{Cd}^{2+}|\text{Cd}}^{\ominus} + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cd}^{2+}} = \left( -0.4029 + \frac{8.3145 \times 298}{2 \times 96500} \times \ln 0.01 \right) \text{ V} \\ &= -0.462 \text{ V} \end{aligned}$$

$$\varphi_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}} = \varphi_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^{\ominus} + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cu}^{2+}} = \left( 0.337 + \frac{8.3145 \times 298}{2 \times 96500} \times \ln 0.02 \right) \text{ V} = 0.2868 \text{ V}$$

$$\varphi_{\text{H}^+|\text{H}_2} = \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} = \left( \frac{8.3145 \times 298}{96500} \times \ln 10^{-7} \right) \text{ V} = -0.414 \text{ V}$$

因

$$\varphi_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}} > \varphi_{\text{H}^+|\text{H}_2} > \varphi_{\text{Cd}^{2+}|\text{Cd}}$$

故在阴极上首先是  $\text{Cu}^{2+}$  被还原成  $\text{Cu}(\text{s})$ 。

(2) 查表得  $\varphi_{\text{Cl}_2|\text{Cl}^-}^{\ominus} = 1.3595 \text{ V}$ ,  $\varphi_{\text{O}_2|\text{H}_2\text{O}|\text{H}^+}^{\ominus} = 1.229 \text{ V}$ ,则在阳极

$$\varphi_{\text{Cl}_2|\text{Cl}^-} = \varphi_{\text{Cl}_2|\text{Cl}^-}^{\ominus} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-} = \left( 1.3595 - \frac{8.3145 \times 298}{96500} \times \ln 0.06 \right) \text{ V} = 1.432 \text{ V}$$

$$\varphi_{\text{O}_2|\text{H}_2\text{O}|\text{H}^+} = \varphi_{\text{O}_2|\text{H}_2\text{O}|\text{H}^+}^{\ominus} + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} = \left( 1.229 + \frac{8.3145 \times 298}{96500} \times \ln 10^{-7} \right) \text{ V} = 0.815 \text{ V}$$

因  $\varphi_{\text{O}_2|\text{H}_2\text{O}|\text{H}^+} < \varphi_{\text{Cl}_2|\text{Cl}^-}$ ,故阳极反应为  $2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 4\text{H}^+ + \text{O}_2(\text{g}) + 4\text{e}^-$ 。当 Cu 析出  $0.02 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  后,溶液中  $\text{H}^+$  的浓度为  $(2 \times 0.02) \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,则此时在阳极

$$\varphi_{\text{O}_2|\text{H}_2\text{O}|\text{H}^+} = \varphi_{\text{O}_2|\text{H}_2\text{O}|\text{H}^+}^{\ominus} + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} = \left( 1.229 + \frac{8.3145 \times 298}{96500} \times \ln 0.04 \right) \text{ V} = 1.146 \text{ V}$$

所以

$$E_{\text{分解}} = \varphi_{\text{O}_2|\text{H}_2\text{O}|\text{H}^+} - \varphi_{\text{Cd}^{2+}|\text{Cd}} = [1.146 - (-0.462)] \text{ V} = 1.608 \text{ V}$$

(3) 当第二种金属析出时,有

$$\varphi_{\text{Cd}^{2+}|\text{Cd}} = \varphi_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}} = \varphi_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^{\ominus} + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cu}^{2+}}$$

$$\ln a_{\text{Cu}^{2+}} = \frac{2F(\varphi_{\text{Cd}^{2+}|\text{Cd}} - \varphi_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^{\ominus})}{RT} = \frac{2 \times 96500 \times (-0.462 - 0.337)}{8.3145 \times 298} = -62.24$$

$$a_{\text{Cu}^{2+}} = 9.32 \times 10^{-28}, \quad m_{\text{Cu}^{2+}} = 9.32 \times 10^{-28} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

(4) 考虑  $\text{O}_2(\text{g})$  在石墨上的超电势,则

$$\varphi_{\text{O}_2|\text{H}_2\text{O}|\text{H}^+} = (0.815 + 0.85) \text{ V} = 1.665 \text{ V}$$

$\varphi_{\text{O}_2|\text{H}_2\text{O}|\text{H}^+} > \varphi_{\text{Cl}_2|\text{Cl}^-}$ ,故阳极上  $\text{Cl}_2(\text{g})$  先析出。

11. 在 298 K 和标准压力下,用铁  $\text{Fe}(\text{s})$  为阴极,C(石墨)为阳极,电解  $6.0 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  的  $\text{NaCl}$  水溶液。若  $\text{H}_2(\text{g})$  在铁阴极上的超电势为 0.20 V,  $\text{O}_2(\text{g})$  在石墨阳极上的超电势为 0.60 V,  $\text{Cl}_2(\text{g})$  的超电势可忽略不计,试说明两极上首先发生的反应及计算至少需加多少外加电压,电解才能进行(设活度因子均为 1)。

解 查表得  $\varphi_{\text{Na}^+|\text{Na}}^{\ominus} = -2.714 \text{ V}$ ,  $\varphi_{\text{O}_2|\text{OH}^-}^{\ominus} = 0.401 \text{ V}$ ,  $\varphi_{\text{Cl}_2|\text{Cl}^-}^{\ominus} = 1.3595 \text{ V}$ ,则在阴极

$$\varphi_{\text{Na}^+|\text{Na}} = \varphi_{\text{Na}^+|\text{Na}}^{\ominus} + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Na}^+} = \left( -2.714 + \frac{8.3145 \times 298}{96500} \times \ln 6.0 \right) \text{ V} = -2.668 \text{ V}$$

$$\varphi_{\text{H}^+|\text{H}_2} = \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} - \eta_{\text{H}_2} = \left( \frac{8.3145 \times 298}{96500} \times \ln 10^{-7} - 0.2 \right) \text{ V} = -0.614 \text{ V}$$

故在阴极上先析出  $\text{H}_2(\text{g})$ 。

在阳极

$$\varphi_{\text{O}_2|\text{OH}^-} = \varphi_{\text{O}_2|\text{OH}^-}^\ominus - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{OH}^-} + \eta_{\text{O}_2} = \left( 0.401 - \frac{8.3145 \times 298}{96500} \times \ln 10^{-7} + 0.60 \right) \text{ V} = 1.415 \text{ V}$$

$$\varphi_{\text{Cl}_2|\text{Cl}^-} = \varphi_{\text{Cl}_2|\text{Cl}^-}^\ominus - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-} = \left( 1.3595 - \frac{8.3145 \times 298}{96500} \times \ln 6.0 \right) \text{ V} = 1.314 \text{ V}$$

故在阳极上先析出  $\text{Cl}_2(\text{g})$ 。

为了使电解能进行,至少需外加的电压为

$$E_{\text{分解}} = \varphi_{\text{阳}} - \varphi_{\text{阴}} = \varphi_{\text{Cl}_2|\text{Cl}^-} - \varphi_{\text{H}^+|\text{H}_2} = (1.314 + 0.614) \text{ V} = 1.928 \text{ V}$$

12. 在 298 K 和标准压力时,电解一含  $\text{Zn}^{2+}$  溶液,希望当  $\text{Zn}^{2+}$  浓度降至  $1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  时,仍不会有  $\text{H}_2(\text{g})$  析出,试问溶液的 pH 值应控制在多少为好? 已知  $\text{H}_2(\text{g})$  在  $\text{Zn}(\text{s})$  上的超电势为 0.72 V,并设此值与溶液浓度无关。

解 设活度因子均为 1,查表得  $\varphi_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}^\ominus = -0.7628 \text{ V}$ ,当  $\text{Zn}^{2+}$  浓度降至  $1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  时

$$\varphi_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}} = \varphi_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}^\ominus + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Zn}^{2+}} = \left( -0.7628 + \frac{8.3145 \times 298}{2 \times 96500} \times \ln 10^{-4} \right) \text{ V} = -0.8810 \text{ V}$$

若要使此时没有  $\text{H}_2(\text{g})$  析出,则应有  $\varphi_{\text{H}^+|\text{H}_2} < \varphi_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}$ ,即

$$\frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} - \eta_{\text{H}_2} = -0.05916 \text{ pH} - 0.72 < -0.8810$$

故

$$\text{pH} > \frac{0.8810 - 0.72}{0.05916} = 2.72$$

pH 值应控制在大于 2.72 为好。

13. 在 298 K 和标准压力下,用电解沉积法分离  $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  混合溶液。已知  $\text{Cd}^{2+}$  和  $\text{Zn}^{2+}$  的浓度均为  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  (设活度因子均为 1),  $\text{H}_2(\text{g})$  在  $\text{Cd}(\text{s})$  和  $\text{Zn}(\text{s})$  上的超电势分别为 0.48 V 和 0.70 V,设电解液的 pH 值保持为 7.0。试问:(1) 阴极上首先析出何种金属?(2) 第二种金属析出时第一种析出的离子的残留浓度为多少?(3) 氢气是否有可能析出而影响分离效果?

解 (1) 当  $\text{Cd}^{2+}$  与  $\text{Zn}^{2+}$  浓度相同时,只需比较两者的标准电极电势,查表得  $\varphi_{\text{Cd}^{2+}|\text{Cd}}^\ominus = -0.4029 \text{ V}$ ,  $\varphi_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}^\ominus = -0.7628 \text{ V}$ ,即

$$\varphi_{\text{Cd}^{2+}|\text{Cd}}^\ominus > \varphi_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}^\ominus$$

故阴极上首先析出 Cd。

(2)  $\text{Zn}^{2+}$  开始析出时的电势为

$$\varphi_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}} = \varphi_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}^\ominus + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Zn}^{2+}} = \left( -0.7628 + \frac{8.3145 \times 298}{2 \times 96500} \times \ln 0.1 \right) \text{ V} = -0.7924 \text{ V}$$

$\text{Zn}^{2+}$  析出时应有

$$\varphi_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}} = \varphi_{\text{Cd}^{2+}|\text{Cd}} = \varphi_{\text{Cd}^{2+}|\text{Cd}}^\ominus + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cd}^{2+}}$$

$$\ln a_{\text{Cd}^{2+}} = \frac{2F(\varphi_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}} - \varphi_{\text{Cd}^{2+}|\text{Cd}}^\ominus)}{RT} = \frac{2 \times 96500 \times (-0.7924 + 0.4029)}{8.3145 \times 298} = -30.34$$

$$a_{\text{Cd}^{2+}} = 6.66 \times 10^{-14}, \quad m_{\text{Cd}^{2+}} = 6.66 \times 10^{-14} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

(3)  $\text{H}_2(\text{g})$ 在Cd上的析出电势为

$$\varphi_{\text{H}^+|\text{H}_2}(\text{Cd上}) = \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} - \eta_{\text{H}_2}(\text{Cd上}) = \left( \frac{8.3145 \times 298}{96500} \times \ln 10^{-7} - 0.48 \right) \text{V} = -0.89 \text{V}$$

$\text{H}_2(\text{g})$ 在Zn上的析出电势为

$$\varphi_{\text{H}^+|\text{H}_2}(\text{Zn上}) = \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} - \eta_{\text{H}_2}(\text{Zn上}) = \left( \frac{8.3145 \times 298}{96500} \times \ln 10^{-7} - 0.70 \right) \text{V} = -1.11 \text{V}$$

而 $\text{Cd}^{2+}$ 开始析出的电势为

$$\varphi_{\text{Cd}^{2+}|\text{Cd}} = \varphi_{\text{Cd}^{2+}|\text{Cd}}^{\ominus} + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cd}^{2+}} = \left( -0.4029 + \frac{8.3145 \times 298}{2 \times 96500} \times \ln 0.1 \right) \text{V} = -0.4325 \text{V}$$

两个 $\varphi_{\text{H}^+|\text{H}_2}$ 的值均小于 $\varphi_{\text{Cd}^{2+}|\text{Cd}}$ 和 $\varphi_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}$ ,所以 $\text{H}_2(\text{g})$ 不会析出。

14. 在298 K和标准压力时,电解含有 $\text{Ag}^+$  ( $a_{\text{Ag}^+} = 0.05$ )、 $\text{Fe}^{2+}$  ( $a_{\text{Fe}^{2+}} = 0.01$ )、 $\text{Cd}^{2+}$  ( $a_{\text{Cd}^{2+}} = 0.001$ )、 $\text{Ni}^{2+}$  ( $a_{\text{Ni}^{2+}} = 0.1$ )和 $\text{H}^+$  ( $a_{\text{H}^+} = 0.001$ )的混合溶液,并设 $a_{\text{H}^+}$ 不随电解的进行而变化,又已知 $\text{H}_2(\text{g})$ 在Ag、Ni、Fe和Cd上的超电势分别为0.20 V、0.24 V、0.18 V和0.30 V。当外加电压从零开始逐渐增加时,试用计算说明在阴极上析出物质的顺序。

解 查表得  $\varphi_{\text{Ag}^+|\text{Ag}}^{\ominus} = 0.7991 \text{V}$ ,  $\varphi_{\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}}^{\ominus} = -0.4402 \text{V}$ ,  $\varphi_{\text{Cd}^{2+}|\text{Cd}}^{\ominus} = -0.4029 \text{V}$ ,  $\varphi_{\text{Ni}^{2+}|\text{Ni}}^{\ominus} = -0.250 \text{V}$ , 则

$$\varphi_{\text{Ag}^+|\text{Ag}} = \varphi_{\text{Ag}^+|\text{Ag}}^{\ominus} + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Ag}^+} = \left( 0.7991 + \frac{8.3145 \times 298}{96500} \times \ln 0.05 \right) \text{V} = 0.7222 \text{V}$$

$$\varphi_{\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}} = \varphi_{\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}}^{\ominus} + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Fe}^{2+}} = \left( -0.4402 + \frac{8.3145 \times 298}{2 \times 96500} \times \ln 0.01 \right) \text{V} = -0.4993 \text{V}$$

$$\varphi_{\text{Cd}^{2+}|\text{Cd}} = \varphi_{\text{Cd}^{2+}|\text{Cd}}^{\ominus} + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cd}^{2+}} = \left( -0.4029 + \frac{8.3145 \times 298}{2 \times 96500} \times \ln 0.001 \right) \text{V} = -0.4916 \text{V}$$

$$\varphi_{\text{Ni}^{2+}|\text{Ni}} = \varphi_{\text{Ni}^{2+}|\text{Ni}}^{\ominus} + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Ni}^{2+}} = \left( -0.250 + \frac{8.3145 \times 298}{2 \times 96500} \times \ln 0.1 \right) \text{V} = -0.2796 \text{V}$$

$$\varphi_{\text{H}^+|\text{H}_2} = \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} = \left( \frac{8.3145 \times 298}{96500} \times \ln 0.001 \right) \text{V} = -0.1774 \text{V}$$

$$\varphi_{\text{H}^+|\text{H}_2}(\text{Ag上}) = \varphi_{\text{H}^+|\text{H}_2} - \eta_{\text{H}_2}(\text{Ag上}) = (-0.1774 - 0.20) \text{V} = -0.3774 \text{V}$$

$$\varphi_{\text{H}^+|\text{H}_2}(\text{Ni上}) = \varphi_{\text{H}^+|\text{H}_2} - \eta_{\text{H}_2}(\text{Ni上}) = (-0.1774 - 0.24) \text{V} = -0.4174 \text{V}$$

$$\varphi_{\text{H}^+|\text{H}_2}(\text{Fe上}) = \varphi_{\text{H}^+|\text{H}_2} - \eta_{\text{H}_2}(\text{Fe上}) = (-0.1774 - 0.18) \text{V} = -0.3574 \text{V}$$

$$\varphi_{\text{H}^+|\text{H}_2}(\text{Cd上}) = \varphi_{\text{H}^+|\text{H}_2} - \eta_{\text{H}_2}(\text{Cd上}) = (-0.1774 - 0.30) \text{V} = -0.4774 \text{V}$$

故在阴极上析出物质的顺序:Ag、Ni、 $\text{H}_2$ 、Cd、Fe。

15. 在298 K时,溶液中含 $\text{Ag}^+$ 和 $\text{CN}^-$ 的原始浓度分别为 $m_{\text{Ag}^+} = 0.1 \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,  $m_{\text{CN}^-} = 0.25 \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,当形成了配离子 $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ 后,其解离常数 $K_a^{\ominus} = 3.8 \times 10^{-19}$ 。试计算在该溶液中 $\text{Ag}^+$ 的剩余浓度和 $\text{Ag}(\text{s})$ 的析出电势(设活度因子均为1)。



平衡时  $a_{\text{B}}$      $0.1 - x$          $x$          $0.05 + 2x$

$$\text{则 } K_a^{\ominus} = \frac{a_{\text{Ag}^+} + a_{\text{CN}^-}^2}{a_{[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-}} = \frac{x(0.05 + 2x)^2}{0.1 - x} = 3.8 \times 10^{-19}$$

因平衡常数很小,故 $x$ 很小,上式可简化为

$$\frac{x(0.05)^2}{0.1} = 3.8 \times 10^{-19}$$

$$x = \frac{m_{\text{Ag}^+}}{m} = 1.52 \times 10^{-17}, \quad m_{\text{Ag}^+} = 1.52 \times 10^{-17} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

查表得  $\varphi_{\text{Ag}^+|\text{Ag}}^\ominus = 0.7991 \text{ V}$ , 则

$$\varphi_{\text{Ag}^+|\text{Ag}} = \varphi_{\text{Ag}^+|\text{Ag}}^\ominus + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Ag}^+} = \left[ 0.7991 + \frac{8.3145 \times 298}{96500} \times \ln(1.52 \times 10^{-17}) \right] \text{ V} = -0.195 \text{ V}$$

16. 欲从镀银废液中回收金属银, 废液中  $\text{AgNO}_3$  的浓度为  $1 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 还含有少量  $\text{Cu}^{2+}$ 。今以银为阴极, 石墨为阳极, 用电解法回收银, 要求银的回收率达 99%。试问阴极电位应控制在什么范围之内?  $\text{Cu}^{2+}$  的浓度低于多少才不致使  $\text{Cu}(\text{s})$  和  $\text{Ag}(\text{s})$  同时析出(设所有的活度因子均为 1)?

解 查表得  $\varphi_{\text{Ag}^+|\text{Ag}}^\ominus = 0.7991 \text{ V}$ , 当回收了 99% 的银时,  $\text{Ag}^+$  的浓度为  $1 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 则

$$\varphi_{\text{Ag}^+|\text{Ag}} = \varphi_{\text{Ag}^+|\text{Ag}}^\ominus + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Ag}^+} = \left( 0.7991 + \frac{8.3145 \times 298}{96500} \times \ln 10^{-8} \right) \text{ V} = 0.3262 \text{ V}$$

故阴极电势应低于  $0.3262 \text{ V}$ 。

为不致使  $\text{Cu}(\text{s})$  和  $\text{Ag}(\text{s})$  同时析出, 应有

$$\varphi_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}} = \varphi_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^\ominus + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cu}^{2+}} < \varphi_{\text{Ag}^+|\text{Ag}}$$

查表得  $\varphi_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^\ominus = 0.337 \text{ V}$ , 则

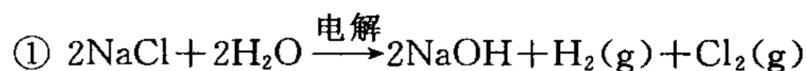
$$\ln a_{\text{Cu}^{2+}} < \frac{2F(\varphi_{\text{Ag}^+|\text{Ag}} - \varphi_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^\ominus)}{RT} = \frac{2 \times 96500 \times (0.3262 - 0.337)}{8.3145 \times 298} = -0.8413$$

故

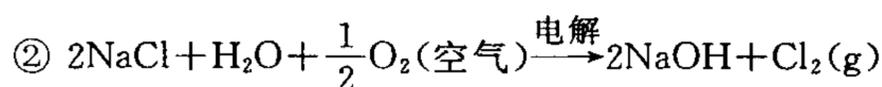
$$a_{\text{Cu}^{2+}} < 0.4311, \quad m_{\text{Cu}^{2+}} < 0.4311 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$\text{Cu}^{2+}$  的浓度要低于  $0.4311 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

17. 工业上目前电解食盐水制造  $\text{NaOH}$  的反应为



有人提出改进方案, 改造电解池的结构, 使电解食盐水的总反应为

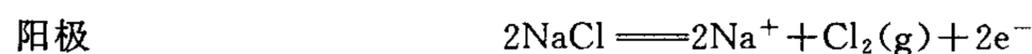
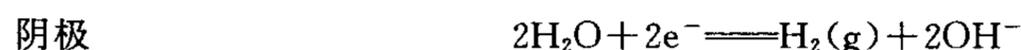


(1) 从两种电池总反应分别写出阴极和阳极反应;

(2) 计算在 298 K 时, 两种反应的理论分解电压各为多少。设活度均为 1, 溶液  $\text{pH} = 14$ ;

(3) 计算改进方案在理论上可节约多少电能(用百分数表示)。

解 (1) 反应①



反应②



(2) 查表得  $\varphi_{\text{Cl}_2|\text{Cl}^-}^\ominus = 1.36 \text{ V}$ , 则反应①

$$\varphi_{\text{阳}} \approx \varphi_{\text{Cl}_2|\text{Cl}^-}^\ominus = 1.36 \text{ V}$$

$$\varphi_{\text{阴}} = \varphi_{\text{H}^+|\text{H}_2} = \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} = \left( \frac{8.3145 \times 298}{96500} \times \ln 10^{-14} \right) \text{ V} = -0.83 \text{ V}$$

$$E_{\text{分解}} = \varphi_{\text{阳}} - \varphi_{\text{阴}} = 2.19 \text{ V}$$

查表得  $\varphi_{\text{O}_2|\text{OH}^-}^\ominus = 0.401 \text{ V}$ , 设空气中  $\text{O}_2$  的活度为 0.21, 则反应②

$$\varphi_{\text{阳}} \approx \varphi_{\text{Cl}_2|\text{Cl}^-}^{\ominus} = 1.36 \text{ V}$$

$$\varphi_{\text{阴}} = \varphi_{\text{O}_2|\text{OH}^-} = \varphi_{\text{O}_2|\text{OH}^-}^{\ominus} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{OH}^-}^2}{a_{\text{O}_2}} = \varphi_{\text{O}_2|\text{OH}^-}^{\ominus} - \frac{RT}{4F} \ln \frac{1}{a_{\text{O}_2}}$$

$$= \left( 0.401 - \frac{8.3145 \times 298}{4 \times 96500} \times \ln \frac{1}{0.21} \right) \text{ V} = 0.39 \text{ V}$$

$$E_{\text{分解}} = \varphi_{\text{阳}} - \varphi_{\text{阴}} = 0.97 \text{ V}$$

(3) 节约电能的百分数相当于降低电压的百分数,即

$$\frac{2.19 - 0.97}{2.19} \times 100\% = 56\%$$

18. 某一溶液中含KCl、KBr和KI的浓度均为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。今有该溶液放入带有Pt电极的素烧瓷杯内,再将瓷杯放在一带有Zn(s)电极和大量 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的ZnCl<sub>2</sub>溶液的较大器皿中,若略去液接电势和极化影响,试求298 K时下列情况所需施加的外电压最少为多少。设活度因子均为1。

- (1) 析出99%的碘;
- (2) 析出Br<sub>2</sub>,至Br<sup>-</sup>浓度为 $1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ;
- (3) 析出Cl<sub>2</sub>,至Cl<sup>-</sup>浓度为 $1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

解 查表得 $\varphi_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}^{\ominus} = -0.7628 \text{ V}$ ,在阴极上各物质的析出电势为

$$\varphi_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}} = \varphi_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}^{\ominus} + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Zn}^{2+}} = \left( -0.7628 + \frac{8.3145 \times 298}{2 \times 96500} \ln 0.1 \right) \text{ V} = -0.7925 \text{ V}$$

$$\varphi_{\text{H}^+|\text{H}_2} = \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} = \left( \frac{8.3145 \times 298}{96500} \times \ln 10^{-7} \right) \text{ V} = -0.4318 \text{ V}$$

故在阴极先析出H<sub>2</sub>(g)。

(1) 查表得 $\varphi_{\text{I}_2|\text{I}^-}^{\ominus} = 0.5355 \text{ V}$ ,当已析出99%的碘时

$$\varphi_{\text{I}_2|\text{I}^-} = \varphi_{\text{I}_2|\text{I}^-}^{\ominus} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{I}^-} = \left[ 0.5355 - \frac{8.3145 \times 298}{96500} \times \ln(0.1 \times 0.01) \right] \text{ V} = 0.7129 \text{ V}$$

$$E_{\text{分解}} = \varphi_{\text{I}_2|\text{I}^-} - \varphi_{\text{H}^+|\text{H}_2} = 1.1267 \text{ V}$$

(2) 查表得 $\varphi_{\text{Br}_2|\text{Br}^-}^{\ominus} = 1.0652 \text{ V}$ ,当析出Br<sub>2</sub>至Br<sup>-</sup>浓度为 $1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时

$$\varphi_{\text{Br}_2|\text{Br}^-} = \varphi_{\text{Br}_2|\text{Br}^-}^{\ominus} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Br}^-} = \left[ 1.0652 - \frac{8.3145 \times 298}{96500} \times \ln 10^{-4} \right] \text{ V} = 1.3017 \text{ V}$$

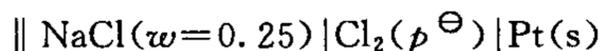
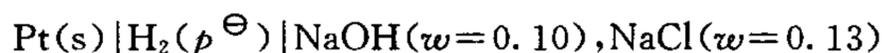
$$E_{\text{分解}} = \varphi_{\text{Br}_2|\text{Br}^-} - \varphi_{\text{H}^+|\text{H}_2} = 1.7155 \text{ V}$$

(3) 查表得 $\varphi_{\text{Cl}_2|\text{Cl}^-}^{\ominus} = 1.3595 \text{ V}$ ,当析出Cl<sub>2</sub>至Cl<sup>-</sup>浓度为 $1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时

$$\varphi_{\text{Cl}_2|\text{Cl}^-} = \varphi_{\text{Cl}_2|\text{Cl}^-}^{\ominus} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-} = \left( 1.3595 - \frac{8.3145 \times 298}{96500} \times \ln 10^{-4} \right) \text{ V} = 1.5960 \text{ V}$$

$$E_{\text{分解}} = \varphi_{\text{Cl}_2|\text{Cl}^-} - \varphi_{\text{H}^+|\text{H}_2} = 2.0098 \text{ V}$$

19. 氯碱工业用铁网为阴极,石墨棒为阳极,电解含NaCl的质量分数 $w(\text{NaCl}) = 0.25$ 的溶液来获得Cl<sub>2</sub>(g)和NaOH溶液。NaCl溶液不断地加到阳极区,然后经过隔膜进入阴极区。若某电解槽内阻为 $8 \times 10^{-4} \Omega$ ,外加电压为4.5 V,电流强度为2000 A。每小时从阴极区流出溶液为27.46 kg,其中 $w(\text{NaOH}) = 0.10$ , $w(\text{NaCl}) = 0.13$ 。已知下述电池的电动势为2.3 V:



试求:(1) 该生产过程的电流效率;(2) 该生产过程的能量效率(即生产一定量产品时,理论上所需

的电能与实际消耗的电能之比);(3) 该电解池中用于克服内阻及用于克服极化的电势降各为多少。

解 (1) 阴极反应为  $\text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{H}_2(p^\ominus) + \text{OH}^-$

每小时由阴极区得到的电解产物 NaOH 的物质的量为

$$n(\text{NaOH}) = \frac{W(\text{NaOH})w(\text{NaOH})}{M(\text{NaOH})} = \left( \frac{27.46 \times 0.10}{0.04} \right) \text{ mol} = 68.65 \text{ mol}$$

故 
$$I(\text{理论}) = \frac{nzF}{t} = \left( \frac{68.65 \times 1 \times 96\,500}{3\,600} \right) \text{ A} = 1\,840.2 \text{ A}$$

$$\text{电流效率} = \frac{I(\text{理论})}{I(\text{实际})} \times 100\% = \frac{1\,840.2}{2\,000} \times 100\% = 92\%$$

$$(2) \text{能量效率} = \frac{\text{理论电能}}{\text{实际电能}} = \frac{I(\text{理论})E(\text{理论})t}{I(\text{实际})E(\text{外加})t} \times 100\% = \frac{1\,840.2 \times 2.3}{2\,000 \times 4.5} \times 100\% = 47\%$$

(3) 克服内阻的电势降为

$$IR = (2\,000 \times 8 \times 10^{-4}) \text{ V} = 1.6 \text{ V}$$

因  $E(\text{外加}) = E(\text{理论}) + IR + \eta$ , 则用于克服极化的电势降为

$$\eta = E(\text{外加}) - E(\text{理论}) - IR = (4.5 - 2.3 - 1.6) \text{ V} = 0.6 \text{ V}$$

20. 以 Ni(s) 为电极、KOH 水溶液为电解质的可逆氢、氧燃料电池, 在 298 K 和标准压力下稳定地连续工作, 试回答下述问题。

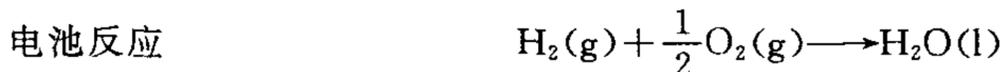
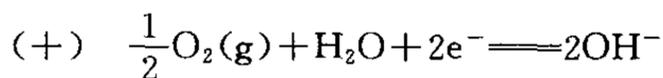
(1) 写出该电池的表达式、电极反应和电池反应。

(2) 求一个 100 W ( $1 \text{ W} = 3.6 \text{ kJ} \cdot \text{h}^{-1}$ ) 的电池, 每分钟需要供给 298 K、100 kPa 压力的  $\text{H}_2(\text{g})$

的体积。已知该电池反应每消耗 1 mol  $\text{H}_2(\text{g})$  时的  $\Delta_r G_m^\ominus = -237.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(3) 该电池的电动势为多少?

解 (1)  $\text{Ni}(\text{s}) | \text{H}_2(\text{g}) | \text{KOH}(\text{aq}) | \text{O}_2(\text{g}) | \text{Ni}(\text{s})$



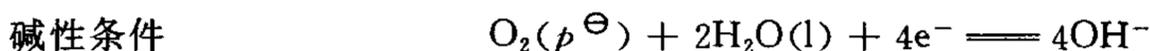
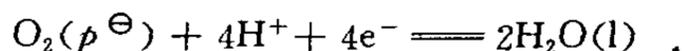
(2)  $100 \text{ W} = \frac{3.6 \text{ kJ} \cdot \text{h}^{-1} \times 100}{60 \text{ min} \cdot \text{h}^{-1}} = 6 \text{ kJ} \cdot \text{min}^{-1}$ , 即每分钟电池所做的可逆电功为 6 kJ。可逆操作时,  $\Delta_r G_m^\ominus = W_{\text{max}}$ , 则每分钟需要供给 298 K、 $p^\ominus$  压力的  $\text{H}_2(\text{g})$  的量为

$$n(\text{H}_2) = \frac{6 \text{ kJ} \cdot \text{min}^{-1}}{237.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.0253 \text{ mol} \cdot \text{min}^{-1}$$

$$V(\text{H}_2) = \frac{n(\text{H}_2)RT}{p(\text{H}_2)} = \left( \frac{0.0253 \times 8.3145 \times 298}{100\,000} \right) \text{ m}^3 \cdot \text{min}^{-1} = 6.27 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$$

$$(3) E^\ominus = -\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{zF} = \left( \frac{237\,100}{2 \times 96\,500} \right) \text{ V} = 1.228 \text{ V}$$

21. 金属的电化学腐蚀是金属作原电池的阳极而被氧化, 在不同的 pH 值条件下, 原电池中的还原作用可能有下列几种:



所谓金属腐蚀是指金属表面附近能形成离子的活度至少为  $10^{-6}$ 。现有如下 6 种金属: Au、Ag、Cu、Fe、Pb 和 Al。试问哪些金属在下列 pH 值条件下会被腐蚀?

- (1) 强酸性溶液 pH=1; (2) 强碱性溶液 pH=14;  
 (3) 微酸性溶液 pH=6; (4) 微碱性溶液 pH=8。

所需的标准电极电势值自己查阅, 设所有活度因子均为 1。

解 若金属氧化与析氢或吸氧反应组成的原电池的  $E > 0$ , 即  $\varphi_{\text{阴}} > \varphi_{\text{阳}}$ , 则金属发生腐蚀。查表得  $\varphi_{\text{Al}^{3+}|\text{Al}}^{\ominus} = -1.66 \text{ V}$ ,  $\varphi_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^{\ominus} = 0.337 \text{ V}$ ,  $\varphi_{\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}}^{\ominus} = -0.440 \text{ V}$ ,  $\varphi_{\text{Ag}^{+}|\text{Ag}}^{\ominus} = 0.799 \text{ V}$ ,  $\varphi_{\text{Pb}^{2+}|\text{Pb}}^{\ominus} = -0.126 \text{ V}$ ,  $\varphi_{\text{Au}^{3+}|\text{Au}}^{\ominus} = 1.50 \text{ V}$ 。

金属阳极的氧化反应, 可写成如下通式:



则其电极电势为

$$\varphi_{\text{M}^{z+}|\text{M}} = \varphi_{\text{M}^{z+}|\text{M}}^{\ominus} + \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{M}^{z+}}$$

将题给条件代入上式, 得

$$\varphi_{\text{M}^{z+}|\text{M}} = \varphi_{\text{M}^{z+}|\text{M}}^{\ominus} + \frac{8.3145 \times 298}{z \times 96500} \ln 10^{-6} = \varphi_{\text{M}^{z+}|\text{M}}^{\ominus} - \frac{0.355 \text{ V}}{z}$$

则

$$\varphi_{\text{Al}^{3+}|\text{Al}} = (-1.66 - 0.355/3) \text{ V} = -1.78 \text{ V}$$

$$\varphi_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}} = (0.337 - 0.355/2) \text{ V} = 0.160 \text{ V}$$

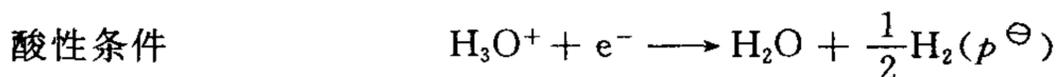
$$\varphi_{\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}} = (-0.440 - 0.355/2) \text{ V} = -0.618 \text{ V}$$

$$\varphi_{\text{Ag}^{+}|\text{Ag}} = (0.799 - 0.355/1) \text{ V} = 0.444 \text{ V}$$

$$\varphi_{\text{Pb}^{2+}|\text{Pb}} = (-0.126 - 0.355/2) \text{ V} = -0.304 \text{ V}$$

$$\varphi_{\text{Au}^{3+}|\text{Au}} = (1.50 - 0.355/3) \text{ V} = 1.38 \text{ V}$$

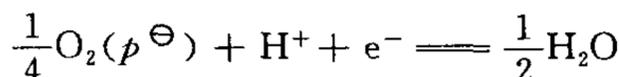
阴极上的还原反应及相应的电极电势如下:



$$\varphi_1 = \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^{+}} = \left( \frac{2.303 \times 8.3145 \times 298}{96500} \lg a_{\text{H}^{+}} \right) \text{ V} = -0.059 \text{ pH V}$$

$$\text{pH} = 1, \quad \varphi_1 = -0.059 \text{ V}$$

$$\text{pH} = 6, \quad \varphi_1 = -0.354 \text{ V}$$



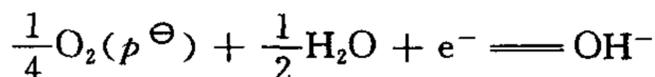
查表得  $\varphi_{\text{O}_2|\text{H}_2\text{O}|\text{H}^{+}}^{\ominus} = 1.23 \text{ V}$ , 则

$$\varphi_2 = \varphi_{\text{O}_2|\text{H}_2\text{O}|\text{H}^{+}}^{\ominus} + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^{+}} = \left( 1.23 + \frac{8.3145 \times 298}{96500} \ln a_{\text{H}^{+}} \right) \text{ V} = (1.23 - 0.059 \text{ pH}) \text{ V}$$

$$\text{pH} = 1, \quad \varphi_2 = 1.17 \text{ V}$$

$$\text{pH} = 6, \quad \varphi_2 = 0.88 \text{ V}$$

碱性条件



查表得  $\varphi_{\text{O}_2|\text{OH}^{-}}^{\ominus} = 0.401 \text{ V}$ , 则

$$\varphi_3 = \varphi_{\text{O}_2|\text{OH}^{-}}^{\ominus} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{OH}^{-}} = \varphi_{\text{O}_2|\text{OH}^{-}}^{\ominus} - \frac{RT}{F} \ln K_w + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^{+}}$$

$$= \left( 0.401 - \frac{8.3145 \times 298}{96500} \ln 10^{-14} + \frac{8.3145 \times 298}{96500} \ln a_{\text{H}^{+}} \right) \text{ V}$$

$$= (1.23 - 0.059\text{pH}) \text{ V}$$

$$\text{pH} = 8, \quad \varphi_3 = 0.758 \text{ V}$$

$$\text{pH} = 14, \quad \varphi_3 = 0.404 \text{ V}$$

(1) pH=1, 若析氢腐蚀, 则 Al、Fe、Pb 被腐蚀; 若吸氧腐蚀, 则除 Au 外均被腐蚀。

(2) pH=14, 除 Au、Ag 外均被腐蚀。

(3) pH=6, 若析氢腐蚀, 则 Al、Fe 被腐蚀; 若吸氧腐蚀, 则除 Au 外均被腐蚀。

(4) pH=8, 除 Au 外均被腐蚀。

22. 在 298 K 和标准压力时, 将反应  $\text{CO}(p^\ominus) + \frac{1}{2}\text{O}_2(p^\ominus) = \text{CO}_2(p^\ominus)$  安排成燃料电池, 计算该电池的热效率 ( $\Delta_r G_m^\ominus / \Delta_r H_m^\ominus$ )。已知该反应的  $\Delta_r G_m^\ominus = -257.11 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta_r H_m^\ominus = -283.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。若反应放出的热量利用 Carnot 机做功, 设高温热源为 1 000 K, 低温热源为 300 K, 计算所做的功, 并计算该功占燃料电池所做功的分数。

解 燃料电池热效率为

$$\eta_1 = \frac{\Delta_r G_m^\ominus}{\Delta_r H_m^\ominus} = \frac{-257.11}{-283.0} = 90.85\%$$

而在高温热源为 1 000 K, 低温热源为 300 K 之间工作的 Carnot 机效率为

$$\eta_2 = 1 - \frac{T_2}{T_1} = 1 - \frac{300}{1000} = 70.0\%$$

故将反应放出的热量利用 Carnot 机所做的功为

$$W_2 = (-283.0 \times 70.0\%) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -198.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

该功占燃料电池所做功的分数为

$$\frac{W_2}{W_1} = \frac{-198.1}{-257.11} = 77.0\%$$

## 自 测 题

1. 电解混合电解液时, 有一种电解质可以首先析出, 若用  $\varphi_{\text{平}, j}$  及  $\varphi_j$  分别代表电解质电极反应的平衡电极电势和析出电势, 它的分解电压等于下列差值中的哪一个? ( )  
 A.  $\varphi_{\text{平}, \text{阳}} - \varphi_{\text{平}, \text{阴}}$       B.  $\varphi_{\text{阳}} - \varphi_{\text{阴}}$       C.  $\varphi_{\text{阳}, \text{最小}} - \varphi_{\text{阴}, \text{最大}}$       D.  $\varphi_{\text{阳}, \text{最大}} - \varphi_{\text{阴}, \text{最小}}$
2. 298 K、 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的 HCl 溶液中氢电极的热力学电势为  $-0.06 \text{ V}$ , 电解此溶液时, 氢在铜电极上的析出电势  $\varphi_{\text{H}_2}$  ( )  
 A. 大于  $-0.06 \text{ V}$       B.  $-0.06 \text{ V}$       C. 小于  $-0.06 \text{ V}$       D. 不能判定
3. 298 K 时, 以石墨为阳极, 电解  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  NaCl 溶液, 已知  $\varphi_{\text{Cl}_2|\text{Cl}^-}^\ominus = 1.36 \text{ V}$ ,  $\eta_{\text{Cl}_2} = 0 \text{ V}$ ,  $\varphi_{\text{O}_2|\text{OH}^-}^\ominus = 0.401 \text{ V}$ ,  $\eta_{\text{O}_2} = 0.8 \text{ V}$ , 则在阳极上首先析出 ( )  
 A.  $\text{Cl}_2$       B.  $\text{O}_2$       C.  $\text{Cl}_2$  与  $\text{O}_2$  混合气体      D. 无气体析出
4. 用铜电极电解  $\text{CuCl}_2$  的水溶液, 在阳极上会发生 ( )  
 A. 析出氧气      B. 析出氯气      C. 析出铜      D. 铜电极溶解
5. 原电池放电时, 随电流密度增加, 则有 ( )  
 A. 正极电势变高, 负极电势变高      B. 正极电势变高, 负极电势变低  
 C. 正极电势变低, 负极电势变高      D. 正极电势变低, 负极电势变低

6. 塔菲尔(Tafel)公式  $\eta = a + b \lg j$  的适用范围是 ( )
- A. 仅限于氢超电势  
B. 仅限于  $j \approx 0$ , 电极电势稍有偏差的情况  
C. 仅限于阴极超电势, 可以是析出氢, 也可以是其他  
D. 可以是阴极超电势, 也可以是阳极超电势
7.  $j$  代表电池的电流密度,  $j_0$  代表电极的交换电流密度, 以下关系式中哪个反映了常用参比电极的工作特性? ( )
- A.  $|j| \gg j_0$       B.  $|j| \ll j_0$       C.  $|j| = j_0 \neq 0$       D.  $|j| = j_0 = 0$
8. 铅蓄电池负极反应的交换电流密度比正极反应的交换电流密度约小两个数量级, 这表明 ( )
- A. 正极反应的可逆性大, 易出现极化      B. 正极反应的可逆性小, 易出现极化  
C. 负极反应的可逆性大, 易出现极化      D. 负极反应的可逆性小, 易出现极化
9. 一储水铁箱上被腐蚀了一个洞, 今用一金属片焊接在洞外面以堵漏, 为了延长铁箱的寿命, 选用哪种金属片为好? ( )
- A. 铜片      B. 铁片      C. 镀锡铁片      D. 锌片
10. 在还原性酸性溶液中, Zn 的腐蚀速度较 Fe 的小, 其原因是 ( )
- A.  $\varphi_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}(\text{平}) < \varphi_{\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}}(\text{平})$       B.  $\varphi_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}} < \varphi_{\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}}$   
C.  $\varphi_{\text{H}^+|\text{H}_2}(\text{平}, \text{Zn}) < \varphi_{\text{H}^+|\text{H}_2}(\text{平}, \text{Fe})$       D.  $\varphi_{\text{H}^+|\text{H}_2}(\text{Zn}) < \varphi_{\text{H}^+|\text{H}_2}(\text{Fe})$
11. 298 K 时, 以 Pt 为阳极, Fe 为阴极, 电解浓度为  $1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  的 NaCl 水溶液(活度因子为 0.66)。设电极表面有  $\text{H}_2(\text{g})$  不断逸出时的电流密度为  $0.1 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ , Pt 逸出  $\text{Cl}_2(\text{g})$  的超电势可近似视为零。若 Tafel 公式为  $\eta = a + b \lg \frac{j}{\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}}$ , 且 Tafel 常数  $a = 0.73 \text{ V}$ ,  $b = 0.11 \text{ V}$ ,  $\varphi_{\text{Cl}_2|\text{Cl}^-}^\ominus = 1.36 \text{ V}$ , 请计算实际的分解电压。
12. 298 K、 $p^\ominus$  下, 以 Pt 为阴极, 电解含  $\text{FeCl}_2(0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1})$  和  $\text{CuCl}_2(0.02 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1})$  的水溶液。若电解过程中不断搅拌, 超电势可略去不计, 并设活度因子均为 1。试问:
- (1) 何种金属先析出?  
(2) 第二种金属析出时至少需施加多大电压?  
(3) 当第二种金属析出时, 第一种金属离子的浓度为多少?
- 已知  $\varphi_{\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}}^\ominus = -0.440 \text{ V}$ ,  $\varphi_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^\ominus = 0.337 \text{ V}$ ,  $\varphi_{\text{Cl}_2|\text{Cl}^-}^\ominus = 1.36 \text{ V}$ 。
13. 某溶液中含有  $1.00 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  的  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  和  $1.00 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  的  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{pH} = 4.0$ , 该溶液在  $25^\circ\text{C}$  时, 用光滑的 Pt 片作为电极。试问当阴极电势达  $-0.30 \text{ V}$  时, 阴极上发生什么反应? 这时溶液中残余  $\text{Cu}^{2+}$  的浓度为多少? 已知  $\text{H}_2$  在光滑 Pt 片和 Cu 片上的超电势分别为  $0.1 \text{ V}$  和  $0.2 \text{ V}$ ,  $\varphi_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}^\ominus = -0.7628 \text{ V}$ ,  $\varphi_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^\ominus = 0.337 \text{ V}$ 。假设不考虑其活度因子的影响。
14. 在 298 K 时, Cr 和 Fe 同时沉积就能进行不锈钢电镀。(1) 若  $\text{Cr}^{2+}$  的浓度为  $1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 则为进行不锈钢电镀,  $\text{Fe}^{2+}$  的浓度应为多少? 假定两个电极都不考虑超电势。(2) 若电解  $\text{Cr}^{2+}$  的浓度为  $2.5 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  的浓度为  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  的混和溶液, 假定 Cr 没有超电势, 计算 Fe 析出的超电势。设活度因子均为 1。已知  $\varphi_{\text{Cr}^{2+}|\text{Cr}}^\ominus = -0.56 \text{ V}$ ,  $\varphi_{\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}}^\ominus = -0.44 \text{ V}$ 。
15. 298 K 时, 某钢铁容器内盛  $\text{pH} = 4.0$  的溶液, 试通过计算说明此时钢铁容器是否会被腐蚀。假定容器内  $\text{Fe}^{2+}$  的浓度超过  $10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  时, 则认为容器已被腐蚀。已知  $\varphi_{\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}}^\ominus = -0.4402 \text{ V}$ ,  $\text{H}_2$  在铁上析出时的超电势为  $0.40 \text{ V}$ 。

## 自测题参考答案

1. C。阳极电极电势越负者、阴极电极电势越正者越先析出。
2. C。氢在铜阴极上有超电势,使其电极电势变得更负。
3. A。 $\varphi_{\text{Cl}_2|\text{Cl}^-} = 1.48 \text{ V}$ ,  $\varphi_{\text{O}_2|\text{OH}^-} = 1.62 \text{ V}$ 。
4. D。因为  $\varphi_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}} < \varphi_{\text{O}_2|\text{OH}^-} < \varphi_{\text{Cl}_2|\text{Cl}^-}$ 。
5. C。原电池正极是阴极,负极是阳极。
6. D。
7. B。如果  $j_0 \rightarrow \infty$ , 则  $\eta \rightarrow 0$ 。
8. D。
9. D。
10. D。

11. 设溶液的  $\text{pH}=7$ , 则理论分解电压为

$$\begin{aligned} E_{\text{理论}} &= \varphi_+ - \varphi_- = \left( \varphi_{\text{Cl}_2|\text{Cl}^-} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-} \right) - \left( \varphi_{\text{H}^+|\text{H}_2} + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} \right) \\ &= \left[ 1.36 - \frac{8.3145 \times 298}{96500} \times \ln(0.66 \times 1) - \frac{8.3145 \times 298}{96500} \times \ln 10^{-7} \right] \text{ V} \\ &= 1.78 \text{ V} \end{aligned}$$

阴极上析出  $\text{H}_2(\text{g})$ , 阳极上析出  $\text{Cl}_2(\text{g})$ , 故

$$\begin{aligned} \eta_{\text{阴}} &= a + b \lg \frac{j}{\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}} = \left( 0.73 + 0.11 \times \lg \frac{0.1 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}}{\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}} \right) \text{ V} = 0.62 \text{ V} \\ \eta_{\text{阳}} &= 0 \text{ V} \end{aligned}$$

则实际分解电压为

$$E_{\text{实际}} = E_{\text{理论}} + \eta_{\text{阴}} + \eta_{\text{阳}} = (1.78 + 0.62) \text{ V} = 2.40 \text{ V}$$

12. (1) 根据题意, 在阴极上, Fe 的析出电势为

$$\varphi_{\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}} = \varphi_{\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}}^{\ominus} + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Fe}^{2+}} = \left( -0.440 + \frac{8.3145 \times 298}{2 \times 96500} \times \ln 0.01 \right) \text{ V} = -0.499 \text{ V}$$

而 Cu 的析出电势为

$$\varphi_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}} = \varphi_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^{\ominus} + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cu}^{2+}} = \left( 0.337 + \frac{8.3145 \times 298}{2 \times 96500} \times \ln 0.02 \right) \text{ V} = 0.287 \text{ V}$$

因  $\varphi_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}} > \varphi_{\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}}$ , 所以 Cu 先析出。

(2) 在阳极上, 应是  $\text{Cl}_2$  析出, 其析出电势为

$$\varphi_{\text{Cl}_2|\text{Cl}^-} = \varphi_{\text{Cl}_2|\text{Cl}^-}^{\ominus} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-} = \left( 1.36 + \frac{8.3145 \times 298}{96500} \times \ln 0.06 \right) \text{ V} = 1.43 \text{ V}$$

则阴极上, 当金属 Fe 析出时, 分解电压为

$$E_{\text{分解}} = \varphi_{\text{Cl}_2|\text{Cl}^-} - \varphi_{\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}} = (1.43 + 0.499) \text{ V} = 1.93 \text{ V}$$

即当第二种金属析出时, 至少需施加 1.93 V 电压。

(3) 当 Fe 开始在阴极析出时, 有

$$\varphi_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}} = \varphi_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^{\ominus} + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cu}^{2+}} = -0.499 \text{ V}$$

$$\text{即 } \ln a_{\text{Cu}^{2+}} = \frac{2F}{RT} (-0.499 - \varphi_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^{\ominus}) = \frac{2 \times 96\,500}{8.314\,5 \times 298} \times (-0.499 - 0.337) = -65.1$$

$$\text{故 } a_{\text{Cu}^{2+}} = 5.34 \times 10^{-29}, \quad m_{\text{Cu}^{2+}} = 5.34 \times 10^{-29} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

13. 因不考虑活度因子的影响, 故在阴极上, Zn 的析出电势为

$$\varphi_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}} = \varphi_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}^{\ominus} = -0.762\,8 \text{ V} < -0.30 \text{ V}$$

Cu 的析出电势为

$$\varphi_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}} = \varphi_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^{\ominus} = 0.337 > -0.30 \text{ V}$$

故当阴极电势达  $-0.30 \text{ V}$  时, Zn 不会析出, 而 Cu 能析出。

当阴极电势为  $-0.30 \text{ V}$  时, 有

$$\varphi_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}} = \varphi_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^{\ominus} + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cu}^{2+}} = -0.30 \text{ V}$$

$$\ln a_{\text{Cu}^{2+}} = \frac{2F}{RT} (\varphi_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}} - \varphi_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^{\ominus}) = \frac{2 \times 96\,500}{8.314\,5 \times 298} \times (-0.30 - 0.337) = -49.6$$

$$\text{故 } a_{\text{Cu}^{2+}} = 2.88 \times 10^{-22}, \quad m_{\text{Cu}^{2+}} = 2.88 \times 10^{-22} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

由上述结果可知, 当阴极电势为  $-0.30 \text{ V}$  时,  $1.00 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{Cu}^{2+}$  在阴极几乎全部析出, 此时, 在阳极应有  $2 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  的  $\text{OH}^-$  反应生成  $\text{O}_2(\text{g})$ , 即增加  $2.00 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  的  $\text{H}^+$ , 则氢的析出电势为

$$\varphi_{\text{H}^+|\text{H}_2|\text{Cu}} = \varphi_{\text{H}^+|\text{H}_2}^{\ominus} + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} - \eta_{\text{H}_2, \text{Cu}} = \left( \frac{8.314\,5 \times 298}{96\,500} \times \ln 2.00 - 0.2 \right) \text{ V} = -0.182 \text{ V} > -0.30 \text{ V}$$

所以,  $\text{H}_2$  也在阴极析出。

14. (1) 为了使 Cr 和 Fe 同时沉积, 应有

$$\varphi_{\text{Cr}^{2+}|\text{Cr}} = \varphi_{\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}}$$

因活度因子为 1, 故

$$\varphi_{\text{Cr}^{2+}|\text{Cr}}^{\ominus} = \varphi_{\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}}^{\ominus} + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Fe}^{2+}}$$

$$\ln a_{\text{Fe}^{2+}} = \frac{2F}{RT} (\varphi_{\text{Cr}^{2+}|\text{Cr}}^{\ominus} - \varphi_{\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}}^{\ominus}) = \frac{2 \times 96\,500}{8.314\,5 \times 298} \times (0.56 + 0.44) = -9.35$$

$$\text{故 } a_{\text{Fe}^{2+}} = 8.70 \times 10^{-5}, \quad m_{\text{Fe}^{2+}} = 8.70 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

即  $\text{Fe}^{2+}$  的浓度应为  $8.70 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

(2) 当考虑 Fe 析出的超电势时, 为了使 Cr 和 Fe 同时沉积, 应有

$$\varphi_{\text{Cr}^{2+}|\text{Cr}} = \varphi_{\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}} - \eta_{\text{Fe}}$$

$$\text{即 } \varphi_{\text{Cr}^{2+}|\text{Cr}}^{\ominus} + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cr}^{2+}} = \varphi_{\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}}^{\ominus} + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Fe}^{2+}} - \eta_{\text{Fe}}$$

故

$$\begin{aligned} \eta_{\text{Fe}} &= \varphi_{\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}}^{\ominus} - \varphi_{\text{Cr}^{2+}|\text{Cr}}^{\ominus} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Fe}^{2+}}}{a_{\text{Cr}^{2+}}} \\ &= \left( -0.44 + 0.56 + \frac{8.314\,5 \times 298}{2 \times 96\,500} \times \ln \frac{0.5}{2.5} \right) \text{ V} = 0.10 \text{ V} \end{aligned}$$

15. 当溶液的  $\text{pH}=4.0$  时, 氢的析出电势为

$$\varphi_{\text{H}^+|\text{H}_2} = -0.059\,16 \text{ pH} - \eta_{\text{H}_2} = (-0.059\,16 \times 4 - 0.40) \text{ V} = -0.636\,6 \text{ V}$$

而当  $\text{Fe}^{2+}$  浓度达到  $10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  时, 设活度因子为 1, 则 Fe 的析出电势为

$$\varphi_{\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}} = \varphi_{\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}}^{\ominus} + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Fe}^{2+}} = \left( -0.440\,2 + \frac{8.314\,5 \times 298}{2 \times 96\,500} \times \ln 10^{-6} \right) \text{ V} = -0.617\,6 \text{ V}$$

因  $\varphi_{\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}} > \varphi_{\text{H}^+|\text{H}_2}$ , 则  $\text{Fe}^{2+}$  易被还原为 Fe,  $\text{H}_2$  被氧化为  $\text{H}^+$ , 故容器不会被腐蚀。

# 第十一章 化学动力学基础(一)

## 基本公式

### 1. 反应速率

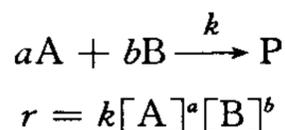
对于任一反应

$$0 = \sum_B \nu_B B$$

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

$\nu_B$  对反应物取负值,对生成物取正值;[B]表示物质B的浓度  $c_B$ 。

### 2. 质量作用定律(只适用于基元反应)



### 3. 具有简单级数反应的速率公式及特点

级数	反应类型	微分式	积分式	半衰期	$k$ 的量纲
零级	表面催化反应	$\frac{dx}{dt} = k_0$	$x = k_0 t$	$\frac{a}{2k_0}$	(浓度) (时间) <sup>-1</sup>
一级	A→P	$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x)$	$\ln \frac{a}{a-x} = k_1 t$	$\frac{\ln 2}{k_1}$	(时间) <sup>-1</sup>
二级	A+B→P (a=b) (a≠b)	$\frac{dx}{dt} = k_2(a-x)^2$	$\frac{x}{a(a-x)} = k_2 t$	$\frac{1}{k_2 a}$	(浓度) <sup>-1</sup> (时间) <sup>-1</sup>
		$\frac{dx}{dt} = k_2(a-x)(b-x)$	$\frac{1}{a-b} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} = k_2 t$		
三级	A+B+C→P (a=b=c)	$\frac{dx}{dt} = k_3(a-x)^3$	$\frac{1}{2} \left[ \frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2} \right] = k_3 t$	$\frac{3}{2k_3 a^2}$	(浓度) <sup>-2</sup> (时间) <sup>-1</sup>
n级 (n≠1)	R <sup>n</sup> →P	$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^n$	$\frac{1}{n-1} \cdot \left[ \frac{1}{(a-x)^{n-1}} - \frac{1}{a^{n-1}} \right] = kt$	$\frac{2^{n-1}-1}{(n-1)ka^{n-1}}$	(浓度) <sup>1-n</sup> (时间) <sup>-1</sup>

表中,  $a, b, c$  分别表示反应物 A、B、C 的初始浓度,  $x$  为 A 反应了的浓度。

### 4. Arrhenius 公式

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

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

### 5. 活化能定义式

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

## 习题详解

1. 298 K 时,  $\text{N}_2\text{O}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g})$ , 该分解反应的半衰期  $t_{1/2} = 5.7 \text{ h}$ , 此值与  $\text{N}_2\text{O}_5(\text{g})$  的起始浓度无关。试求: (1) 该反应的速率常数; (2)  $\text{N}_2\text{O}_5(\text{g})$  转化掉 90% 所需的时间。

解 (1) 因反应的半衰期与反应物的起始浓度无关, 则此反应为一级反应, 其反应速率常数为

$$k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \left( \frac{\ln 2}{5.7} \right) \text{ h}^{-1} = 0.1216 \text{ h}^{-1}$$

(2) 由一级反应的动力学方程  $\ln \frac{1}{1-y} = kt$  和转化率  $y = 0.90$ , 可得

$$t = \frac{1}{k} \ln \frac{1}{1-y} = \left( \frac{1}{0.1216} \times \ln \frac{1}{1-0.9} \right) \text{ h} = 18.94 \text{ h}$$

2. 某物质 A 的分解反应为二级反应, 当反应进行到 A 消耗了 1/3 时, 所需时间为 2 min, 若继续反应掉同样量的 A, 应需多长时间?

解 设 A 的初始浓度为  $[\text{A}]_0$ , 则由二级反应动力学方程得

$$t_1 = \frac{1}{k} \left[ \frac{1}{(2/3)[\text{A}]_0} - \frac{1}{[\text{A}]_0} \right] = \frac{1}{k} \frac{1}{2[\text{A}]_0}$$

$$t_2 = \frac{1}{k} \left[ \frac{1}{(1/3)[\text{A}]_0} - \frac{1}{[\text{A}]_0} \right] = \frac{1}{k} \frac{2}{[\text{A}]_0}$$

两式相除, 得

$$t_2 = 4t_1 = (4 \times 2) \text{ min} = 8 \text{ min}$$

故继续反应掉同样量的 A, 需要时间为

$$t_2 - t_1 = (8 - 2) \text{ min} = 6 \text{ min}$$

3. 有反应  $\text{A} \rightarrow \text{P}$ , 实验测得是  $\frac{1}{2}$  级反应, 试证明:

$$(1) [\text{A}]_0^{1/2} - [\text{A}]^{1/2} = \frac{1}{2}kt;$$

$$(2) t_{1/2} = \frac{\sqrt{2}}{k} (\sqrt{2} - 1)[\text{A}]_0^{1/2}.$$

解 (1) 反应为  $\frac{1}{2}$  级反应, 则

$$-\frac{d[\text{A}]}{dt} = k[\text{A}]^{1/2}, \quad -\frac{d[\text{A}]}{[\text{A}]^{1/2}} = kdt$$

$$-\int_{[\text{A}]_0}^{[\text{A}]} \frac{d[\text{A}]}{[\text{A}]^{1/2}} = \int_0^t kdt$$

$$2([\text{A}]_0^{1/2} - [\text{A}]^{1/2}) = kt$$

故

$$[\text{A}]_0^{1/2} - [\text{A}]^{1/2} = \frac{1}{2}kt$$

(2) 当  $t = t_{1/2}$  时,  $[\text{A}] = \frac{[\text{A}]_0}{2}$ , 代入上式得

$$[\text{A}]_0^{1/2} - \frac{[\text{A}]_0^{1/2}}{2^{1/2}} = \frac{1}{2}kt_{1/2}$$

即

$$(\sqrt{2} - 1)[\text{A}]_0^{1/2} = \frac{1}{\sqrt{2}}kt_{1/2}$$

故

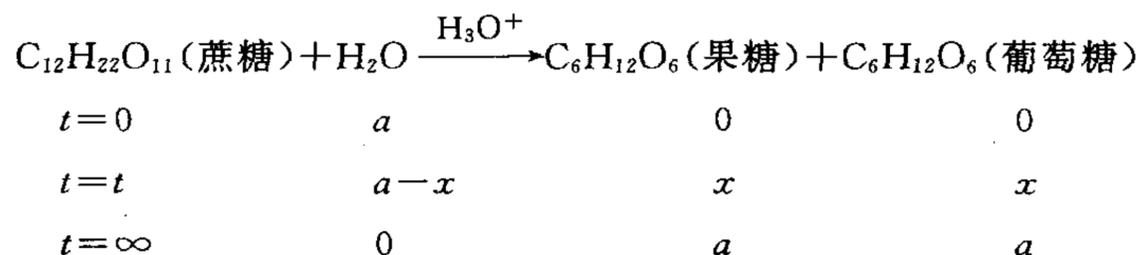
$$t_{1/2} = \frac{\sqrt{2}}{k} (\sqrt{2} - 1) [A]_0^{1/2}$$

4. 在 298 K 时,用旋光仪测定蔗糖的转化率,在不同时间所测得的旋光度  $\alpha_t$  如下:

$t/\text{min}$	0	10	20	40	80	180	300	$\infty$
$\alpha_t/(\text{°})$	6.60	6.17	5.79	5.00	3.71	1.40	-0.24	-1.98

试求该反应的速率常数  $k$  值。

解 设蔗糖的起始浓度为  $a$ ,  $t$  时反应掉  $x$ , 则



蔗糖和葡萄糖是右旋的,旋光度为正,而果糖是左旋的,旋光度为负。因而在一定条件下测定反应系统的旋光度时,旋光度  $\propto$  物质的浓度。设蔗糖、果糖和葡萄糖的旋光度与浓度的比例系数分别为  $c_1$ 、 $c_2$  和  $c_3$ , 即

$$\alpha_0 = c_1 a, \quad \alpha_\infty = c_3 a - c_2 a, \quad \alpha_t = c_1(a-x) - c_2 x + c_3 x$$

则

$$a = \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{c_1 + c_2 - c_3}, \quad a - x = \frac{\alpha_t - \alpha_\infty}{c_1 + c_2 - c_3}$$

采用尝试法,将上两式代入一级反应动力学方程,得

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} = \frac{1}{t} \ln \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty}$$

代入实验数据计算,结果列于下表:

$t/\text{min}$	10	20	40	80	180	300
$k/(10^{-3} \text{min}^{-1})$	5.14	4.96	5.16	5.13	5.18	5.32

计算所得  $k$  基本不变,反应为一级反应,速率常数的平均值为

$$\bar{k} = 5.15 \times 10^{-3} \text{min}^{-1}$$

5. 在 298 K 时,测定乙酸乙酯皂化反应速率。反应开始时,溶液中酯和碱的浓度都为  $0.01 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,每隔一定时间,用标准酸溶液滴定其中的碱含量,实验所得结果如下:

$t/\text{min}$	3	5	7	10	15	21	25
$[\text{OH}^-]/(10^{-3} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$	7.40	6.34	5.50	4.64	3.63	2.88	2.54

(1) 证明该反应为二级反应,并求出速率常数  $k$  值;

(2) 若酯和碱的起始浓度都为  $0.002 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,试计算该反应完成 95% 时所需的时间及该反应的半衰期。

解 (1) 将实验数据代入二级反应动力学方程

$$k = \frac{1}{t} \left( \frac{1}{[\text{OH}^-]} - \frac{1}{[\text{OH}^-]_0} \right)$$

计算结果列于下表:

$t/\text{min}$	3	5	7	10	15	21	25
$k/(\text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{min}^{-1})$	11.7	11.6	11.7	11.6	11.7	11.8	11.8

$k$  值基本不变, 故为二级反应, 其平均值

$$\bar{k} = 11.7 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$$

(2) 利用公式  $t = \frac{1}{k[\text{OH}^-]_0} \frac{y}{1-y}$ , 当  $y=95\%$  时

$$t = \left( \frac{1}{11.7 \times 0.002} \times \frac{0.95}{1-0.95} \right) \text{ min} = 812 \text{ min}$$

当  $y=50\%$  时

$$t_{1/2} = \left( \frac{1}{11.7 \times 0.002} \times \frac{0.50}{1-0.50} \right) \text{ min} = 42.7 \text{ min}$$

6. 含有相同物质的量的 A、B 溶液, 等体积混合, 发生反应  $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C}$ , 在反应经过 1.0 h 后, A 已消耗了 75%, 当反应时间为 2.0 h 时, 在下列情况下, 还有多少 A 未反应?

- (1) 当该反应对 A 为一级反应, 对 B 为零级时;
- (2) 当该反应对 A、B 均为一级反应时;
- (3) 当该反应对 A、B 均为零级时。

解 (1) 设 A 的起始浓度为  $[\text{A}]_0$ , 1.0 h 后 A 的浓度为  $[\text{A}]_1$ , 则  $[\text{A}]_1 = 0.25[\text{A}]_0$ , 因对 A 为一级反应, 所以

$$k = \frac{1}{t_1} \ln \frac{[\text{A}]_0}{[\text{A}]_1} = \left( \ln \frac{1}{0.25} \right) \text{ h}^{-1} = (\ln 4) \text{ h}^{-1}$$

故当  $t_2 = 2 \text{ h}$  时

$$\frac{[\text{A}]_2}{[\text{A}]_0} = e^{-kt_2} = e^{-2\ln 4} = 0.0625 = 6.25\%$$

即 A 还有 6.25% 未反应。

(2) 因反应为二级反应, 且  $[\text{A}]_0 = [\text{B}]_0$ , 则  $t_1 = 1 \text{ h}$  时有

$$k = \frac{1}{t_1} \left( \frac{1}{[\text{A}]_1} - \frac{1}{[\text{A}]_0} \right) = \frac{1}{0.25[\text{A}]_0} - \frac{1}{[\text{A}]_0} = \frac{3}{[\text{A}]_0}$$

$t_2 = 2 \text{ h}$  时有

$$t_2 = \frac{1}{k} \left( \frac{1}{[\text{A}]_2} - \frac{1}{[\text{A}]_0} \right) = \frac{[\text{A}]_0}{3} \left( \frac{1}{[\text{A}]_2} - \frac{1}{[\text{A}]_0} \right) = \frac{1}{3} \left( \frac{[\text{A}]_0}{[\text{A}]_2} - 1 \right)$$

$$\frac{[\text{A}]_0}{[\text{A}]_2} = 3t_2 + 1 = 3 \times 2 + 1 = 7$$

故

$$\frac{[\text{A}]_2}{[\text{A}]_0} = \frac{1}{7} = 14.3\%$$

即 A 还有 14.3% 未反应。

(3) 零级反应,  $t_1 = 1 \text{ h}$  时有

$$[\text{A}]_0 - [\text{A}]_1 = kt_1, \quad k = 0.75[\text{A}]_0$$

$t_2 = 2 \text{ h}$  时有

$$[\text{A}]_0 - [\text{A}]_2 = kt_2 = 0.75[\text{A}]_0 \times 2 = 1.5[\text{A}]_0$$

$[\text{A}]_2 < 0$ , 即不到 2 h A 已完全反应。

当 A 反应完时, 有  $[\text{A}] = 0$ , 则

$$[A]_0 = 0.75[A]_0 t$$

$$t = (1/0.75) \text{ h} = 1.33 \text{ h}$$

即 A 反应完只需 1.33 h。

7. 298 K 时, NaOH 和  $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$  皂化作用的速率常数  $k_2$  与 NaOH 和  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$  皂化作用的速率常数  $k'_2$  的关系为  $k_2 = 2.8k'_2$ 。试计算在相同的实验条件下, 当有 90% 的  $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$  被分解时,  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$  的分解分数(设碱与酯的浓度均相等)。

解 根据题意, 所给反应为等浓度二级反应, 设  $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$  的分解分数为  $y$ ,  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$  的分解分数为  $y'$ , 起始浓度均为  $a$ , 则

$$k_2 = \frac{1}{ta} \frac{y}{1-y}, \quad k'_2 = \frac{1}{ta} \frac{y'}{1-y'}$$

$$\frac{k_2}{k'_2} = \frac{y(1-y')}{y'(1-y)} = \frac{0.9(1-y')}{0.1y'} = 2.8$$

故  $y' = 0.76 = 76\%$

8. 设有一  $n$  级反应 ( $n \neq 1$ )。若反应物的起始浓度均为  $a$ , 证明其半衰期公式(式中  $k$  为速率常数)为

$$t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)a^{n-1}k}$$

解 设任意时刻  $t$  时反应物的浓度为  $c$ , 根据题意有

$$-\frac{dc}{dt} = kc^n$$

当  $n \neq 1$  时, 积分上式

$$-\int_a^c \frac{dc}{c^n} = k \int_0^t dt$$

即

$$t = \frac{1}{(n-1)k} \left( \frac{1}{c^{n-1}} - \frac{1}{a^{n-1}} \right)$$

将  $c = \frac{1}{2}a$  代入上式, 即得

$$t_{1/2} = \frac{1}{(n-1)k} \left( \frac{2^{n-1}}{a^{n-1}} - \frac{1}{a^{n-1}} \right) = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)a^{n-1}k}$$

9. 对反应  $2\text{NO}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{N}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  进行了研究, 起始时  $\text{NO}(\text{g})$  与  $\text{H}_2(\text{g})$  的物质的量相等。采用不同的起始压力  $p_0$ , 相应地有不同的半衰期, 实验数据如下:

$p_0/\text{kPa}$	50.90	45.40	38.40	33.46	26.93
$t_{1/2}/\text{min}$	81	102	140	180	224

试求该反应的级数。

解 利用半衰期法求反应级数  $n$ 。在起始浓度相同时, 有

$$t_{1/2} = A \frac{1}{a^{n-1}}$$

式中,  $n(n \neq 1)$  为反应级数,  $a$  为起始浓度,  $A$  为常数。将上式取对数, 得

$$\lg t_{1/2} = (1-n)\lg a + \lg A$$

考虑到起始浓度与起始压力成正比, 故此式亦可写成

$$\lg t_{1/2} = (1-n)\lg p_0 + \lg B \quad (B \text{ 为常数})$$

将题给数据取对数,结果列于下表:

$\lg(p_0/\text{kPa})$	1.674	1.657	1.584	1.525	1.430
$\lg(t_{1/2}/\text{min})$	1.908	2.009	2.146	2.255	2.350

以  $\lg t_{1/2}$  对  $\lg p_0$  作图,得一直线,斜率为

$$1 - n = -1.74$$

故

$$n = 2.74 \approx 3$$

10. 已知某反应的速率方程可表示为  $r = k[A]^\alpha[B]^\beta[C]^\gamma$ , 请根据下列实验数据, 分别确定该反应物的级数  $\alpha, \beta, \gamma$  的值和计算速率常数  $k$ 。

$r/(10^{-3}\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1})$	5.0	5.0	2.5	14.1
$[A]_0/(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$	0.010	0.010	0.010	0.020
$[B]_0/(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$	0.005	0.005	0.010	0.005
$[C]_0/(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$	0.010	0.015	0.010	0.010

解 在不同浓度时,由速率方程可得

$$\frac{r_2}{r_1} = \frac{[A]_2^\alpha [B]_2^\beta [C]_2^\gamma}{[A]_1^\alpha [B]_1^\beta [C]_1^\gamma} \quad (1)$$

将 1、2 两组数据代入式①,得

$$\frac{5.0}{5.0} = \frac{0.010^\alpha \times 0.005^\beta \times 0.015^\gamma}{0.010^\alpha \times 0.005^\beta \times 0.010^\gamma}$$

即  $1 = 1.5^\gamma$ , 故  $\gamma = 0$ 。

将 1、3 两组数据代入式①,得

$$\frac{2.5}{5.0} = \frac{0.010^\alpha \times 0.010^\beta}{0.010^\alpha \times 0.005^\beta}$$

即  $\frac{1}{2} = 2^\beta$ , 故  $\beta = -1$ 。

将 1、4 两组数据代入式①,得

$$\frac{14.1}{5.0} = \frac{0.020^\alpha}{0.010^\alpha}$$

即  $2.82 = 2^\alpha$ , 故  $\alpha = 1.5$ 。

所以,速率方程为  $r = k[A]^{1.5}[B]^{-1}[C]^0$ 。其速率常数为

$$k = \frac{r}{[A]^{1.5}[B]^{-1}[C]^0}$$

将各组数据代入,得

$$\bar{k} = 2.5 \times 10^{-2} (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})^{0.5} \cdot \text{s}^{-1}$$

11. 碳的放射性同位素  $^{14}\text{C}$  在自然界树木中的分布基本保持为总碳量的  $1.10 \times 10^{-13}\%$ 。某考古队在一山洞中发现一些古代木头燃烧的灰烬,经分析  $^{14}\text{C}$  的含量为总碳量的  $9.87 \times 10^{-14}\%$ 。已知  $^{14}\text{C}$  的半衰期为 5 700 a, 试计算这些灰烬距今约有多少年。

解 设燃烧时树木刚枯死,即它含有总碳量的  $1.10 \times 10^{-13}\%$  的  $^{14}\text{C}$ 。放射性同位素衰变为一级反应,则

$$t = \frac{1}{k} \ln \frac{[A]_0}{[A]} = \frac{t_{1/2}}{\ln 2} \ln \frac{[A]_0}{[A]} = \left( \frac{5700}{\ln 2} \times \ln \frac{1.10 \times 10^{-13}}{9.87 \times 10^{-14}} \right) \text{ a} = 891 \text{ a}$$

12. 某抗菌素在人体血液中的分解呈现简单级数的反应,如果给病人在上午8点注射一针抗菌素,然后在不同时刻  $t$  测定抗菌素在血液的质量浓度  $\rho$  (单位以  $\text{mg} \cdot 100 \text{ cm}^{-3}$  表示),得到如下数据:

$t/\text{h}$	4	8	12	16
$\rho/(\text{mg} \cdot 100 \text{ cm}^{-3})$	0.480	0.326	0.222	0.151

- (1) 试计算该分解反应的级数;
- (2) 求反应的速率常数  $k$  和半衰期  $t_{1/2}$ ;
- (3) 若抗菌素在血液中浓度不低于  $0.37 \text{ mg} \cdot 100 \text{ cm}^{-3}$  才为有效,求应该注射第二针的时间。

解 (1) 设注射4 h 后为起始时刻,相应的浓度为起始浓度,采用尝试法,将表中数据代入一级动力学方程中,得

$$k_1 = \frac{1}{t_1} \ln \frac{c_0}{c_1} = \left( \frac{1}{4} \times \ln \frac{0.480}{0.326} \right) \text{ h}^{-1} = 0.0967 \text{ h}^{-1}$$

$$k_2 = \frac{1}{t_2} \ln \frac{c_0}{c_2} = \left( \frac{1}{8} \times \ln \frac{0.480}{0.222} \right) \text{ h}^{-1} = 0.0964 \text{ h}^{-1}$$

$$k_3 = \frac{1}{t_3} \ln \frac{c_0}{c_3} = \left( \frac{1}{12} \times \ln \frac{0.480}{0.151} \right) \text{ h}^{-1} = 0.0964 \text{ h}^{-1}$$

所得  $k$  值近似为一常数,故反应级数为1。

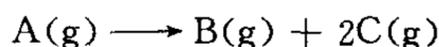
$$(2) \bar{k} = \frac{k_1 + k_2 + k_3}{3} = \left( \frac{0.0967 + 0.0964 + 0.0964}{3} \right) \text{ h}^{-1} = 0.0965 \text{ h}^{-1}$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\bar{k}} = \left( \frac{\ln 2}{0.0965} \right) \text{ h} = 7.18 \text{ h}$$

$$(3) t = \frac{1}{\bar{k}} \ln \frac{c_0}{c} = \left( \frac{1}{0.0965} \times \ln \frac{0.480}{0.370} \right) \text{ h} = 2.70 \text{ h}$$

即第二针应在第一针后的6.7 h (即4 h + 2.7 h) 后注射。

13. 在一抽空的刚性容器中,引入一定量纯气体 A(g),发生如下反应:

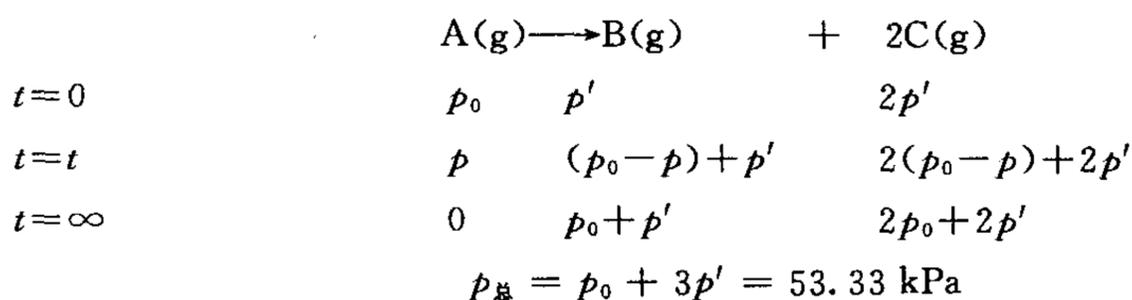


设反应能进行完全,在 323 K 恒温一定时间后开始计时,测定体系的总压随时间的变化情况,实验数据如下:

$t/\text{min}$	0	30	50	$\infty$
$p_{\text{总}}/\text{kPa}$	53.33	73.33	80.00	106.66

求该反应的级数及速率常数。

解 设  $t$  时刻 A 的压力为  $p$ , 则



①

$$p_{\text{总}} = 3(p_0 + p') - 2p \quad \text{②}$$

$$p_{\text{总}} = p_{\infty} = 3(p_0 + p') = 106.66 \text{ kPa} \quad \text{③}$$

由式③和式①联立解得

$$p_0 = 26.67 \text{ kPa}$$

将式③代入式②并整理,得

$$p = \frac{p_{\infty} - p_{\text{总}}}{2}$$

则

$$t = 30 \text{ min}, \quad p_{\text{总}} = 73.33 \text{ kPa}, \quad p = 16.67 \text{ kPa}$$

$$t = 50 \text{ min}, \quad p_{\text{总}} = 80.00 \text{ kPa}, \quad p = 13.33 \text{ kPa}$$

采用尝试法,将上述结果代入二级反应动力学方程

$$k_p = \frac{1}{t} \left( \frac{1}{p} - \frac{1}{p_0} \right)$$

$$\text{得} \quad k_{p,1} = \frac{1}{30} \times \left( \frac{1}{16.67} - \frac{1}{26.67} \right) \text{ kPa}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} = 7.50 \times 10^{-4} \text{ kPa}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

$$k_{p,2} = \frac{1}{50} \times \left( \frac{1}{13.33} - \frac{1}{26.67} \right) \text{ kPa}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} = 7.50 \times 10^{-4} \text{ kPa}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

$k_p$  为常数,故反应级数为2,  $k_p = 7.50 \times 10^{-4} \text{ kPa}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

14. 反应  $\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{F}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{H}^+} \text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{H}_2\text{O}^{3+} + \text{F}^-$  是一个酸催化反应,若反应的速率方程为  $r = k[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{F}^{2+}]^\alpha [\text{H}^+]^\beta$ ,在指定温度和起始浓度条件下,配合物反应掉  $\frac{1}{2}$  和  $\frac{3}{4}$  所用的时间分别为  $t_{1/2}$  和  $t_{3/4}$ ,实验数据如下:

实验编号	$\frac{[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{F}^{2+}]_0}{\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}}$	$\frac{[\text{H}^+]_0}{\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}}$	$T/\text{K}$	$t_{1/2}/\text{h}$	$t_{3/4}/\text{h}$
1	0.10	0.01	298	1.0	2.0
2	0.20	0.02	298	0.5	1.0
3	0.10	0.01	308	0.5	1.0

试根据实验数据求:

- (1) 反应的级数  $\alpha$  和  $\beta$  的值;
- (2) 不同温度时的反应速率常数  $k$  值;
- (3) 反应实验活化能  $E_a$  值。

解 (1)  $\text{H}^+$  作为催化剂,则在反应进程中  $[\text{H}^+] = \text{常数}$ ,故

$$r = k[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{F}^{2+}]^\alpha [\text{H}^+]^\beta = k'[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{F}^{2+}]^\alpha \quad (k' = k[\text{H}^+]^\beta)$$

由表中数据可见,反应的  $t_{3/4} = 2t_{1/2}$ ,这正是一级反应的特征,所以

$$\alpha = 1$$

则

$$r = k'[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{F}^{2+}] = k[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{F}^{2+}][\text{H}^+]^\beta$$

又  $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k'} = \frac{\ln 2}{k[\text{H}^+]^\beta}$ ,则

$$\frac{t_{1/2}}{t'_{1/2}} = \left( \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]'} \right)^\beta$$

代入 298 K 时的两组数据,有

$$\frac{1.0}{0.5} = \left( \frac{0.02}{0.01} \right)^\beta$$

得

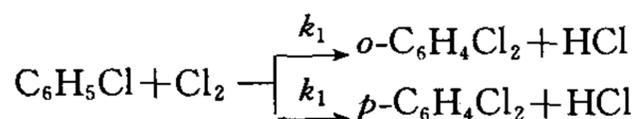
$$\beta=1$$

$$(2) k(298 \text{ K}) = \frac{\ln 2}{t_{1/2}[\text{H}^+]} = \left( \frac{\ln 2}{1.0 \times 0.01} \right) \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1} = 69.3 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$$

$$k(308 \text{ K}) = \frac{\ln 2}{t_{1/2}[\text{H}^+]} = \left( \frac{\ln 2}{0.5 \times 0.01} \right) \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1} = 138.6 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$$

$$(3) E_a = \frac{RT_1T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_2}{k_1} = \left( \frac{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298 \text{ K} \times 308 \text{ K}}{308 \text{ K} - 298 \text{ K}} \times \ln \frac{138.6}{69.3} \right) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 52.90 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

15. 当  $\text{I}_2$  作为催化剂时, 氯苯 ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ ) 与  $\text{Cl}_2$  在  $\text{CS}_2(\text{l})$  溶液中发生如下的平行反应(均为二级反应):



设在温度和  $\text{I}_2$  的浓度一定时,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$  及  $\text{Cl}_2$  在  $\text{CS}_2(\text{l})$  溶液中的起始浓度均为  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 30 min 后有 15% 的  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$  转变为  $o\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ , 有 25% 的  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$  转变为  $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ , 试计算两个速率常数  $k_1$  和  $k_2$ 。

解 设  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$  的起始浓度为  $a = 0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 在任一时刻,  $o\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$  的浓度为  $x$ ,  $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$  的浓度为  $y$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$  的浓度为  $a - x - y$ ; 30 min 后,  $x = 0.15a$ ,  $y = 0.25a$ ,  $a - x - y = 0.6a$ 。则

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{x}{y} = \frac{0.15a}{0.25a} = 0.6 \quad (1)$$

又  $\frac{d(x+y)}{dt} = (k_1 + k_2)[a - (x+y)]^2$ , 积分并代入数据, 得

$$\begin{aligned} (k_1 + k_2) &= \frac{1}{at} \times \frac{x+y}{a-x-y} = \frac{1}{30a} \times \frac{0.15a + 0.25a}{0.6a} \\ &= \left( \frac{2}{30 \times 0.5 \times 3} \right) \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{min}^{-1} \\ &= 0.0444 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{min}^{-1} \quad (2) \end{aligned}$$

联立式①和式②, 得

$$k_1 = 0.01665 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}, \quad k_2 = 0.02775 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$$

16. 有正、逆反应各为一级的对峙反应:  $\text{D-R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{CBr} \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} \text{L-R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{CBr}$ , 正、逆反应的半衰期均为  $t_{1/2} = 10 \text{ min}$ 。若起始时  $\text{D-R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{CBr}$  的物质的量为 1 mol, 试计算在 10 min 后, 生成  $\text{L-R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{CBr}$  的量。

解 设反应系统的体积为  $1 \text{ dm}^3$ , 则  $\text{D-R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{CBr}$  的初始浓度为  $a = 1.00 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 任一时刻,  $\text{L-R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{CBr}$  的浓度为  $x$ ,  $\text{D-R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{CBr}$  的浓度为  $a - x$ 。则

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a - x) - k_{-1}x$$

因  $k_1 = k_{-1} = \frac{\ln 2}{t_{1/2}}$ , 故

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a - 2x), \quad \int_0^x \frac{dx}{a - 2x} = \int_0^t k_1 dt$$

即

$$-\frac{1}{2} \ln(a - 2x) = k_1 t$$

当  $t = 10 \text{ min}$  时

$$\begin{aligned}
 x &= \frac{a - \exp(-2k_1 t)}{2} = \frac{a - \exp\left(-\frac{2\ln 2}{t_{1/2}} t\right)}{2} \\
 &= \left[ \frac{1.00 - \exp(-2\ln 2)}{2} \right] \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \\
 &= 0.375 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}
 \end{aligned}$$

即 10 min 之后, 可得 0.375 mol 的  $\text{L-R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{CBr}$ 。

17. 某反应在 300 K 时进行, 完成 40% 需时 24 min, 如果其他条件不变, 在 340 K 时进行, 完成 40% 需时 6.4 min, 试求该反应的实验活化能。

解 设两个温度下反应的初始浓度均相等, 反应在 300 K 时的速率常数为  $k$ , 在 340 K 时为  $k'$ , 对级数为  $n (n \neq 1)$  的反应, 因在两个温度下反应的转化率均相等, 故

$$kt = \frac{1}{n-1} \left( \frac{1}{c^{n-1}} - \frac{1}{c_0^{n-1}} \right), \quad k't' = \frac{1}{n-1} \left( \frac{1}{c^{n-1}} - \frac{1}{c_0^{n-1}} \right)$$

即

$$kt = k't'$$

若反应为一级反应, 则  $k = \frac{1}{t} \ln \frac{1}{1-y}$ , 两个温度下的转化率相同, 均为 40%, 故也有

$$kt = k't', \quad \frac{k'}{k} = \frac{t}{t'}$$

$$\ln \frac{k'}{k} = \ln \frac{t}{t'} = \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T'} \right)$$

$$\text{则 } E_a = \frac{RTT'}{T' - T} \ln \frac{t}{t'} = \left( \frac{8.3145 \times 300 \times 340}{340 - 300} \times \ln \frac{24}{6.4} \right) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 28.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

18.  $\text{N}_2\text{O}(\text{g})$  的热分解反应  $2\text{N}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ , 在一定温度下, 反应的半衰期与起始压力成反比。在 970 K 时,  $\text{N}_2\text{O}(\text{g})$  的起始压力为 39.2 kPa, 测得半衰期为 1 529 s; 在 1 030 K 时,  $\text{N}_2\text{O}(\text{g})$  的起始压力为 48.0 kPa, 测得半衰期为 212 s。(1) 判断该反应的级数; (2) 计算两个温度下的速率常数; (3) 求反应的实验活化能; (4) 在 1 030 K 时, 当  $\text{N}_2\text{O}(\text{g})$  的初始压力为 53.3 kPa 时, 计算总压力达到 64.0 kPa 所需的时间。

解 (1) 反应的半衰期与起始压力成反比, 故反应的级数为 2。

(2) 将数据代入二级反应半衰期的公式

$$k_p = \frac{1}{t_{1/2} p_0}$$

$$\text{在 970 K 时 } k_p(970 \text{ K}) = \frac{1}{t_{1/2} p_0} = \left( \frac{1}{1\,529 \times 39.2} \right) (\text{kPa} \cdot \text{s})^{-1} = 1.668 \times 10^{-5} (\text{kPa} \cdot \text{s})^{-1}$$

同理可得

$$k_p(1\,030 \text{ K}) = 9.827 \times 10^{-5} (\text{kPa} \cdot \text{s})^{-1}$$

(3) 将求出的两个温度下的速率常数代入  $E_a = \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_2}{k_1}$ , 得

$$E_a = \left( \frac{8.3145 \times 970 \times 1\,030}{1\,030 - 970} \times \ln \frac{9.827 \times 10^{-5}}{1.668 \times 10^{-5}} \right) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 245.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(4)  $2\text{N}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$

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

$$t=t \quad p \quad p_0 - p \quad \frac{1}{2}(p_0 - p)$$

则当  $p_{\text{总}} = \frac{3}{2} p_0 - \frac{1}{2} p = 64.0 \text{ kPa}$  时

$$p = (3 \times 53.3 - 2 \times 64.0) \text{ kPa} = 31.9 \text{ kPa}$$

因该反应是二级反应,所以

$$t = \frac{1}{k_p(1030\text{ K})} \left( \frac{1}{p} - \frac{1}{p_0} \right) = \left[ \frac{1}{9.827 \times 10^{-5}} \times \left( \frac{1}{31.9} - \frac{1}{53.3} \right) \right] \text{s} = 128.1 \text{ s}$$

19. 某一气相反应  $A(g) \xrightleftharpoons[k_{-2}]{k_1} B(g) + C(g)$ , 已知在 298 K 时,  $k_1 = 0.21 \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{-2} = 5 \times 10^{-9} \text{ Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , 当温度由 298 K 升到 310 K 时,  $k_1$  和  $k_{-2}$  的值均增加 1 倍, 试求:

- (1) 298 K 时的反应平衡常数  $K_p$ ;
- (2) 正、逆反应的实验活化能  $E_a$ ;
- (3) 298 K 时反应的  $\Delta_r H_m$  和  $\Delta_r U_m$ ;
- (4) 在 298 K 时, A 的起始压力为 100 kPa, 若使总压力达到 152 kPa, 所需的时间。

解 (1) 因  $r_+ = k_1 p_A$ ,  $r_- = k_{-2} p_B p_C$ , 当反应达到平衡时,  $r_+ = r_-$ , 即

$$K_p = \frac{p_B p_C}{p_A} = \frac{k_1}{k_{-2}} = \left( \frac{0.21}{5 \times 10^{-9}} \right) \text{ Pa} = 4.2 \times 10^7 \text{ Pa}$$

(2) 设在题给温度范围内活化能与温度无关, 则

$$\ln \frac{k'}{k} = \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T'} \right), \quad E_a = \frac{RTT'}{T' - T} \ln \frac{k'}{k}$$

当温度由 298 K 升到 310 K 时, 因为正、逆反应均有  $k'/k = 2$ , 故

$$E_a(\text{正}) = E_a(\text{逆}) = \left( \frac{8.3145 \times 298 \times 310}{310 - 298} \times \ln 2 \right) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 44.37 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$(3) \frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{d \ln k_1}{dT} - \frac{d \ln k_{-2}}{dT} = \frac{E_a(\text{正})}{RT^2} - \frac{E_a(\text{逆})}{RT^2} = 0$$

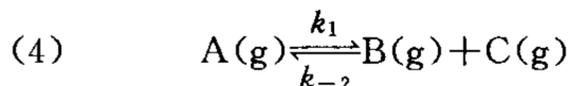
又  
故  
而  
则

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

$$\Delta_r H_m = E_a(\text{正}) - E_a(\text{逆}) = 0$$

$$\Delta_r H_m = \Delta_r U_m + \sum_B \nu_B(g) RT$$

$$\Delta_r U_m = \Delta_r H_m - \sum_B \nu_B(g) RT = -RT = (-8.3145 \times 298) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = -2.48 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



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

$$t=t \quad p_0 - p \quad p \quad p$$

当  $p(\text{总}) = p_0 + p = 152 \text{ kPa}$  时

$$p = (152 - 100) \text{ kPa} = 52 \text{ kPa}$$

又

$$\frac{dp}{dt} = k_1(p_0 - p) - k_{-2}p^2 \approx k_1(p_0 - p) \quad (\text{因 } k_{-2} \ll k_1)$$

则

$$\int_0^p \frac{dp}{p_0 - p} = k_1 \int_0^t dt$$

故

$$t = \frac{1}{k_1} \ln \frac{p_0}{p_0 - p} = \left( \frac{1}{0.21} \times \ln \frac{100}{48} \right) \text{ s} = 3.5 \text{ s}$$

20. 某溶液中含有 NaOH 及  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ , 浓度均为  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。在 298 K 时, 反应 10 min 有 39% 的  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$  分解, 而在 308 K 时, 反应 10 min 有 55% 的  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$  分解。试计算:

- (1) 在 298 K 和 308 K 时反应的速率常数;
- (2) 在 288 K 时, 反应 10 min,  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$  的分解分数;

(3) 在 293 K 时,若有 50% 的  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$  分解,所需的时间。

解 (1) 令  $[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5] = [\text{A}]$ ,  $[\text{NaOH}] = [\text{B}]$ , 则  $[\text{A}]_0 = [\text{B}]_0$ 。酯的水解为二级反应,故

$$k = \frac{1}{t} \left( \frac{1}{[\text{A}]} - \frac{1}{[\text{A}]_0} \right)$$

令分解分数  $y = \frac{[\text{A}]_0 - [\text{A}]}{[\text{A}]_0}$ , 则  $[\text{A}] = [\text{A}]_0(1-y)$ , 将其代入上式,得

$$k = \frac{1}{t[\text{A}]_0} \times \frac{y}{1-y} \quad (1)$$

298 K 时,  $t = 10 \text{ min}$ ,  $y = 0.39$ , 代入式①得

$$k(298 \text{ K}) = \left( \frac{1}{10 \times 0.01} \times \frac{0.39}{1-0.39} \right) \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{min}^{-1} = 6.39 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$$

308 K 时,  $t = 10 \text{ min}$ ,  $y = 0.55$ , 代入式①得

$$k(308 \text{ K}) = \left( \frac{1}{10 \times 0.01} \times \frac{0.55}{1-0.55} \right) \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{min}^{-1} = 12.2 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$$

(2) 设活化能  $E_a$ , 指前因子  $A$  不随  $T$  改变, 则有

$$E_a = \frac{RT_1T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_2}{k_1} = \left( \frac{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K} \times 298 \times 308}{308 - 298} \times \ln \frac{12.2}{6.39} \right) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 49.35 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

所以 288 K 时的速率常数为

$$\ln k(288 \text{ K}) = \frac{49350}{8.3145} \times \left( \frac{1}{298} - \frac{1}{288} \right) + \ln 6.39 = 1.163$$

$$k(288 \text{ K}) = 3.20 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$$

将  $t = 10 \text{ min}$ ,  $k(288 \text{ K}) = 3.20 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$  代入式①, 得 288 K 时酯的分解分数

$$y = \frac{t[\text{A}]_0 k(288 \text{ K})}{1 + t[\text{A}]_0 k(288 \text{ K})} = \frac{10 \times 0.01 \times 3.20}{1 + 10 \times 0.01 \times 3.20} = 0.242 = 24.2\%$$

$$(3) \ln k(293 \text{ K}) = \frac{49350}{8.3145} \times \left( \frac{1}{298} - \frac{1}{293} \right) + \ln 6.39 = 1.515$$

$$k(293 \text{ K}) = 4.55 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$$

再将  $y = 0.50$  和  $k(293 \text{ K})$  代入式①, 得

$$t = \frac{1}{k(293 \text{ K})[\text{A}]_0} \times \frac{y}{1-y} = \left( \frac{1}{4.55 \times 0.01} \times \frac{0.50}{1-0.50} \right) \text{ min} = 22 \text{ min}$$

21. 在 673 K 时, 设反应  $\text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NO}(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g})$  可以进行完全, 并设产物对反应速率无影响, 经实验证明该反应是二级反应, 速率方程可表示为

$$-\frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = k[\text{NO}_2]^2$$

速率常数  $k$  与温度  $T$  之间的关系为

$$\ln \frac{k}{(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})^{-1} \cdot \text{s}^{-1}} = \frac{-12886.7}{T/\text{K}} + 20.27$$

试计算:

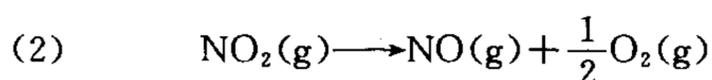
(1) 该反应的指前因子  $A$  及实验活化能  $E_a$ ;

(2) 若在 673 K 时, 将  $\text{NO}_2(\text{g})$  通入反应器, 使其压力为 26.66 kPa, 然后发生上述反应, 当反应器中的压力达到 32.0 kPa 时所需的时间(设气体为理想气体)。

解 (1) 因为  $\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$ , 对照题给公式得

$$\ln A = 20.27, \quad A = 6.36 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$$

$$E_a/R = 12\,886.7 \text{ K}, \quad E_a = 107.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$t=0 \quad 26.66 \text{ kPa} \quad 0 \quad 0$$

$$t=t \quad 26.66 \text{ kPa} - p \quad p \quad \frac{1}{2}p$$

则当  $p(\text{总}) = 26.66 \text{ kPa} + \frac{1}{2}p = 32.0 \text{ kPa}$  时

$$p = 10.68 \text{ kPa}$$

由题给速率常数  $k$  的单位可知, 其为  $k_c$ , 将温度代入其表达式中可得

$$\ln k_c = \frac{-12\,886.7}{673} + 20.27 = 1.122$$

则  $k_c = 3.071 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1} = 3.071 \times 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$

二级反应的  $k_p = k_c/(RT)$ , 由二级反应动力学方程可得

$$\begin{aligned} t &= \frac{1}{k_c} \left[ \frac{x}{a(a-x)} \right] = \frac{RT}{k_c} \left[ \frac{p}{p_0(p_0-p)} \right] \\ &= \frac{8.3145 \times 673}{3.071 \times 10^{-3}} \times \left[ \frac{10\,680}{26\,660 \times (26\,660 - 10\,680)} \right] \text{ s} = 45.68 \text{ s} \end{aligned}$$

22.  $\text{N}_2\text{O}(\text{g})$  的热分解反应  $2\text{N}_2\text{O}(\text{g}) \xrightarrow{k} 2\text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ , 从实验测出不同温度时, 各个起始压力  $p_0$  与半衰期  $t_{1/2}$  的值如下:

实验次数	$T/\text{K}$	$p_0/\text{kPa}$	$t_{1/2}/\text{s}$
1	967	156.80	380
2	967	39.20	1 520
3	1 030	7.07	1 440
4	1 030	48.00	212

试求: (1) 反应级数和不同温度下的速率常数; (2) 反应的实验活化能  $E_a$  值; (3) 若 1 030 K 时,  $\text{N}_2\text{O}(\text{g})$  的初始压力为 54.00 kPa, 当压力达到 64.00 kPa 时, 所需的时间。

解 (1) 用半衰期法确定反应级数, 即

$$n = 1 + \frac{\lg(t_{1/2}/t'_{1/2})}{\lg(a'/a)} = 1 + \frac{\lg(t_{1/2}/t'_{1/2})}{\lg(p'_0/p_0)}$$

在 967 K 时

$$n = 1 + \frac{\lg(1\,520/380)}{\lg(156.80/39.20)} = 2$$

在 1 030 K 时

$$n = 1 + \frac{\lg(212/1\,440)}{\lg(7.07/48.00)} = 2$$

所以, 反应级数为 2。

将实验数据代入二级反应半衰期的公式, 得

$$k_p = \frac{1}{t_{1/2} p_0}$$

在 967 K 时

$$k_{p,1} = \frac{1}{t_{1/2}p_0} = \left( \frac{1}{380 \times 156.80} \right) (\text{kPa} \cdot \text{s})^{-1} = 1.678 \times 10^{-5} (\text{kPa} \cdot \text{s})^{-1}$$

$$k_{p,2} = \frac{1}{t_{1/2}p_0} = \left( \frac{1}{1520 \times 39.20} \right) (\text{kPa} \cdot \text{s})^{-1} = 1.678 \times 10^{-5} (\text{kPa} \cdot \text{s})^{-1}$$

故  $\bar{k}_p(967 \text{ K}) = 1.678 \times 10^{-5} (\text{kPa} \cdot \text{s})^{-1}$

同理可得  $\bar{k}_p(1030 \text{ K}) = 9.825 \times 10^{-5} (\text{kPa} \cdot \text{s})^{-1}$

(2) 将求出的两个温度下的速率常数代入  $E_a = \frac{RT_1T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_2}{k_1}$ , 得

$$E_a = \left( \frac{8.3145 \times 967 \times 1030}{1030 - 967} \times \ln \frac{9.825 \times 10^{-5}}{1.678 \times 10^{-5}} \right) \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} = 232.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(3)  $2\text{N}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$

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

$$t=t \quad p \quad p_0 - p \quad \frac{1}{2}(p_0 - p)$$

当  $p_{\text{总}} = \frac{3}{2}p_0 - \frac{1}{2}p = 64 \text{ kPa}$  时

$$p = (3 \times 54.00 - 2 \times 64.00) \text{ kPa} = 34.00 \text{ kPa}$$

该反应是二级反应, 所以

$$t = \frac{1}{\bar{k}_p(1030 \text{ K})} \left( \frac{1}{p} - \frac{1}{p_0} \right) = \left[ \frac{1}{9.825 \times 10^{-5}} \times \left( \frac{1}{34.00} - \frac{1}{54.00} \right) \right] \text{s} = 110.9 \text{ s}$$

23. 某溶液的反应  $\text{A} + \text{B} \longrightarrow \text{P}$ , 当 A 和 B 的起始浓度为  $[\text{A}]_0 = 1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  $[\text{B}]_0 = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  时, 实验测得不同温度下吸光度随时间的变化如下表:

$t/\text{min}$	0	57	130	$\infty$
298 K 时 A 的吸光度 A	1.39	1.030	0.706	0.100
308 K 时 B 的吸光度 A	1.460	0.542	0.210	0.110

当固定  $[\text{A}]_0 = 1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 改变  $[\text{B}]_0$  时, 实验测得在 298 K 时,  $t_{1/2}$  随  $[\text{B}]_0$  的变化如下表:

$[\text{B}]_0 / (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$	0.01	0.02
$t_{1/2} / \text{s}$	120	30

设速率方程为  $r = [\text{A}]^\alpha [\text{B}]^\beta$ , 试计算  $\alpha$ 、 $\beta$ 、速率常数  $k$  和实验活化能  $E_a$ 。

解 由于  $[\text{B}]_0 \gg [\text{A}]_0$ , 故

$$r = k[\text{A}]^\alpha [\text{B}]^\beta = k'[\text{A}]^\alpha$$

式中,  $k' = k[\text{B}]^\beta$ 。采用尝试法, 将 298 K 时的实验数据代入一级反应动力学方程, 得

$$k'_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{[\text{A}]_0}{[\text{A}]} = \frac{1}{t} \ln \frac{A_\infty - A_0}{A_\infty - A_t} = \left( \frac{1}{57} \ln \frac{0.100 - 1.39}{0.100 - 1.030} \right) \text{min}^{-1} = 5.74 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

$$k'_2 = \left( \frac{1}{130} \ln \frac{0.100 - 1.39}{0.100 - 0.706} \right) \text{min}^{-1} = 5.81 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

所得  $k$  值近似为一常数, 故  $\alpha = 1$ 。

$$\bar{k}' = 5.775 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

又  $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k[\text{B}]_0^\beta}$ , 则由  $t_{1/2}$  与  $[\text{B}]_0$  的关系可得

$$\frac{120}{30} = \left( \frac{0.02}{0.01} \right)^\beta$$

故  $\beta=2$ 。在 298 K 时反应速率常数为

$$k(298 \text{ K}) = \frac{k'}{[\text{B}]^\beta} = \left( \frac{5.775 \times 10^{-3}}{0.01^2} \right) \text{ mol}^{-2} \cdot \text{dm}^6 \cdot \text{min}^{-1} = 57.75 \text{ mol}^{-2} \cdot \text{dm}^6 \cdot \text{min}^{-1}$$

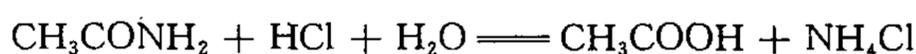
同理可得,在 308 K 时反应速率常数为

$$k(308 \text{ K}) = 200 \text{ mol}^{-2} \cdot \text{dm}^6 \cdot \text{min}^{-1}$$

反应的实验活化能为

$$E_a = \frac{RT_1T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_2}{k_1} = \left( \frac{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K} \times 298 \times 308}{308 - 298} \times \ln \frac{200}{57.75} \right) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 94.79 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

24. 通过测量系统的电导率可以跟踪如下反应:



在 63 °C 时,混合等体积的浓度为  $2.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的  $\text{CH}_3\text{CONH}_2$  和  $\text{HCl}$  的溶液后,在不同时刻观测到下列电导率数据:

$t/\text{min}$	0	13	34	50
$k/(\text{S} \cdot \text{m}^{-1})$	40.9	37.4	33.3	31.0

已知该温度时,各离子的摩尔电导率分别为  $\Lambda_m(\text{H}^+) = 0.0515 \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\Lambda_m(\text{Cl}^-) = 0.0133 \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$  和  $\Lambda_m(\text{NH}_4^+) = 0.0137 \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ,不考虑非理想性的影响,确定反应级数并计算反应速率常数的值。

解 当浓度相同时,系统的  $\Lambda_m$  与  $\kappa$  成正比,则

$$\frac{\kappa_0}{\kappa_\infty} = \frac{\Lambda_{m,0}}{\Lambda_{m,\infty}} \approx \frac{\Lambda_m(\text{H}^+) + \Lambda_m(\text{Cl}^-)}{\Lambda_m(\text{NH}_4^+) + \Lambda_m(\text{Cl}^-)} = \frac{0.0515 + 0.0133}{0.0137 + 0.0133} = 2.40$$

则 
$$\kappa_\infty = \frac{\kappa_0}{2.40} = \frac{40.9}{2.40} = 17.0$$

而 
$$\frac{c_0}{c_t} = \frac{\kappa_0 - \kappa_\infty}{\kappa_t - \kappa_\infty}$$

代入实验数据,得

$$\frac{c_0}{c_{t=13 \text{ min}}} = \frac{40.9 - 17.0}{37.4 - 17.0} = 1.172$$

$$\frac{c_0}{c_{t=34 \text{ min}}} = \frac{40.9 - 17.0}{33.3 - 17.0} = 1.466$$

$$\frac{c_0}{c_{t=50 \text{ min}}} = \frac{40.9 - 17.0}{31.0 - 17.0} = 1.707$$

采用尝试法,假定反应为  $a=b$  的二级反应,将其动力学方程变形为

$$kc_0 = \frac{1}{t} \left( \frac{c_0}{c} - 1 \right)$$

则 
$$kc_0 = \frac{1}{13} \times (1.172 - 1) = 0.01323 \text{ min}^{-1}$$

$$kc_0 = \frac{1}{34} \times (1.466 - 1) = 0.01371 \text{ min}^{-1}$$

$$kc_0 = \frac{1}{50} \times (1.707 - 1) = 0.01414 \text{ min}^{-1}$$

$k c_0$  值基本为一常数,故反应级数为2。其平均值为

$$k c_0 = 0.0137 \text{ min}^{-1}$$

故速率常数为

$$k = \frac{0.0137}{c_0} = \frac{0.0137}{1.0} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{min}^{-1} = 0.0137 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$$

25. 设有一反应  $2\text{A}(\text{g}) + \text{B}(\text{g}) \longrightarrow \text{G}(\text{g}) + \text{H}(\text{s})$  在某恒温密闭容器中进行,开始时 A 和 B 的物质的量之比为 2:1,起始总压为 3.0 kPa,在 400 K 时,60 s 后容器中的总压力为 2.0 kPa,设该反应的速率方程为  $-\frac{dp_{\text{B}}}{dt} = k_p p_{\text{A}}^{3/2} p_{\text{B}}^{1/2}$ ,实验活化能为  $100 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。试求:

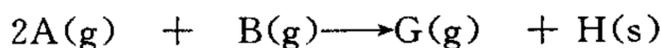
- (1) 在 400 K 时,150 s 后容器中 B 的分压;
- (2) 在 500 K 时,重复上述实验,50 s 后 B 的分压。

解 (1) 因  $T, V$  不变,所以  $n_{\text{A}}/n_{\text{B}} = p_{\text{A}}/p_{\text{B}} = 2/1$ ,则

$$-\frac{dp_{\text{B}}}{dt} = k_p (2p_{\text{B}})^{3/2} p_{\text{B}}^{1/2} = k' p_{\text{B}}^2 \quad (k' = 2^{1/2} k_p)$$

积分上式,得

$$k' = \frac{1}{t} \left( \frac{1}{p_{\text{B}}} - \frac{1}{p_{\text{B},0}} \right)$$



$$t=0 \quad 2p_{\text{B},0} \quad p_{\text{B},0} \quad 0 \quad 0 \quad p_{\text{总},0} = 3p_{\text{B},0}$$

$$t=t \quad 2p_{\text{B}} \quad p_{\text{B}} \quad p_{\text{B},0} - p_{\text{B}} \quad 0 \quad p_{\text{总}} = p_{\text{B},0} + 2p_{\text{B}}$$

当  $t=60 \text{ s}$  时,  $p_{\text{B},0} = \frac{1}{3} p_{\text{总},0} = 1.0 \text{ kPa}$ ,  $p_{\text{B}} = \frac{1}{2} (p_{\text{总}} - p_{\text{B},0}) = 0.5 \text{ kPa}$ ,则

$$k' = \frac{1}{60} \times \left( \frac{1}{0.5} - 1 \right) (\text{kPa} \cdot \text{s})^{-1} = 0.0167 (\text{kPa} \cdot \text{s})^{-1}$$

当  $t=150 \text{ s}$  时

$$\frac{1}{p_{\text{B}}} = \frac{1}{p_{\text{B},0}} + tk' = (1 + 150 \times 0.0167) \text{ kPa}^{-1} = 3.505 \text{ kPa}^{-1}$$

解得

$$p_{\text{B}} = 0.285 \text{ kPa}$$

(2) 设反应在 500 K 时的速率常数为  $k''$ ,则

$$\ln \frac{k''}{k'} = \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T'} - \frac{1}{T''} \right) = \frac{100000}{8.3145} \times \left( \frac{1}{400} - \frac{1}{500} \right) = 6.014$$

$$\frac{k''}{k'} = 409.1, \quad k'' = 6.832 (\text{kPa} \cdot \text{s})^{-1}$$

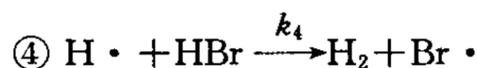
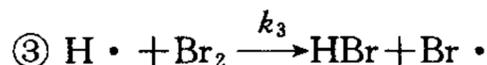
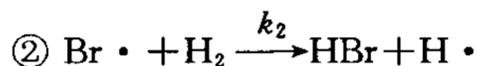
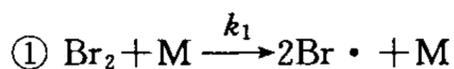
故  $t=50 \text{ s}$  时

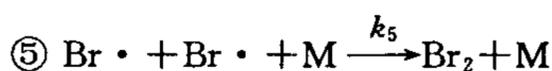
$$\frac{1}{p_{\text{B}}} = \frac{1}{p_{\text{B},0}} + tk'' = (1 + 50 \times 6.832) \text{ kPa}^{-1} = 342.6 \text{ kPa}^{-1}$$

解得

$$p_{\text{B}} = 2.92 \text{ Pa}$$

26. 气相反应合成 HBr,  $\text{H}_2(\text{g}) + \text{Br}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{HBr}(\text{g})$ ,其反应历程为





(1) 试推导 HBr 生成反应的速率方程;

(2) 已知键能数据如下, 估算各基元反应的活化能。

化学键	Br-Br	H-Br	H-H
$\epsilon / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	192	364	435

解 (1) 根据题意, 有

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = k_2[\text{Br} \cdot][\text{H}_2] + k_3[\text{H} \cdot][\text{Br}_2] - k_4[\text{H} \cdot][\text{HBr}] \quad \textcircled{1}$$

对中间物  $[\text{Br} \cdot]$ 、 $[\text{H} \cdot]$  采用稳态近似法处理, 则

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{Br} \cdot]}{dt} &= 2k_1[\text{Br}_2][\text{M}] - k_2[\text{Br} \cdot][\text{H}_2] + k_3[\text{H} \cdot][\text{Br}_2] \\ &\quad + k_4[\text{H} \cdot][\text{HBr}] - 2k_5[\text{Br} \cdot]^2[\text{M}] \\ &= 0 \end{aligned} \quad \textcircled{2}$$

$$\frac{d[\text{H} \cdot]}{dt} = k_2[\text{Br} \cdot][\text{H}_2] - k_3[\text{H} \cdot][\text{Br}_2] - k_4[\text{H} \cdot][\text{HBr}] = 0 \quad \textcircled{3}$$

由式③得

$$k_2[\text{Br} \cdot][\text{H}_2] = k_3[\text{H} \cdot][\text{Br}_2] + k_4[\text{H} \cdot][\text{HBr}] \quad \textcircled{4}$$

$$[\text{H} \cdot] = \frac{k_2[\text{Br} \cdot][\text{H}_2]}{k_3[\text{Br}_2] + k_4[\text{HBr}]} \quad \textcircled{5}$$

将式④代入式②, 得

$$k_1[\text{Br}_2] = k_5[\text{Br} \cdot]^2$$

$$[\text{Br} \cdot] = \left( \frac{k_1}{k_5} \right)^{1/2} [\text{Br}_2]^{1/2} \quad \textcircled{6}$$

将式⑥代入式⑤, 得

$$[\text{H} \cdot] = k_2 \left( \frac{k_1}{k_5} \right)^{1/2} \frac{[\text{Br}_2]^{1/2} [\text{H}_2]}{k_3[\text{Br}_2] + k_4[\text{HBr}]} \quad \textcircled{7}$$

将式④、式⑥和式⑦代入式①, 得

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{HBr}]}{dt} &= 2k_3[\text{H} \cdot][\text{Br}_2] = 2k_3k_2 \left( \frac{k_1}{k_5} \right)^{1/2} \frac{[\text{Br}_2]^{1/2} [\text{H}_2]}{k_3[\text{Br}_2] + k_4[\text{HBr}]} [\text{Br}_2] \\ &= 2k_2 \left( \frac{k_1}{k_5} \right)^{1/2} \frac{[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}}{1 + \frac{k_4[\text{HBr}]}{k_3[\text{Br}_2]}} = \frac{k[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}}{1 + k' \frac{[\text{HBr}]}{[\text{Br}_2]}} \end{aligned}$$

式中,  $k = 2k_2 \left( \frac{k_1}{k_5} \right)^{1/2}$ ,  $k' = \frac{k_4}{k_3}$ 。

(2) 基元反应①为  $\text{Br}_2$  分子裂解为两个自由基, 故

$$E_{a,1} = \epsilon_{\text{Br-Br}} = 192 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

基元反应②有自由基参与, 故

$$E_{a,2} = 0.055\epsilon_{\text{H-H}} = (0.055 \times 435) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 23.925 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

同理, 对于基元反应③和④分别有

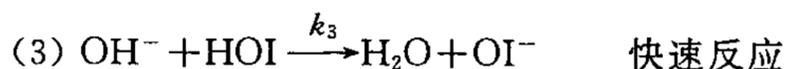
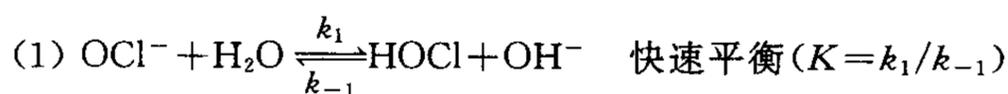
$$E_{a,3} = 0.055\epsilon_{\text{Br-Br}} = (0.055 \times 192) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 10.56 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$E_{a,4} = 0.055\epsilon_{\text{H-Br}} = (0.055 \times 364) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 20.02 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

基元反应⑤是自由基复合反应,故

$$E_{a,5} = 0$$

27. 反应  $\text{OCl}^- + \text{I}^- \rightleftharpoons \text{OI}^- + \text{Cl}^-$  的可能机理如下:



试推导出反应的速率方程,并求表观活化能与各基元反应活化能之间的关系。

解 第二步为决速步,故

$$\frac{d[\text{Cl}^-]}{dt} = k_2[\text{HOCl}][\text{I}^-]$$

而第一步为快速平衡,有

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[\text{HOCl}][\text{OH}^-]}{[\text{OCl}^-][\text{H}_2\text{O}]}$$

则

$$[\text{HOCl}] = \frac{k_1[\text{OCl}^-][\text{H}_2\text{O}]}{k_{-1}[\text{OH}^-]}$$

水为溶剂,  $\text{OH}^-$  为催化剂,两者浓度可视为常数。所以,反应的速率方程为

$$\frac{d[\text{Cl}^-]}{dt} = \frac{k_2 k_1 [\text{OCl}^-][\text{H}_2\text{O}][\text{I}^-]}{k_{-1}[\text{OH}^-]} = k[\text{OCl}^-][\text{I}^-]$$

$$\text{式中, } k = \frac{k_2 k_1 [\text{H}_2\text{O}]}{k_{-1}[\text{OH}^-]}$$

又

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

故表观活化能与各基元反应活化能之间的关系为

$$E_a = E_{a,2} + E_{a,1} - E_{a,-1}$$

28. 反应  $\text{A}(\text{g}) + 2\text{B}(\text{g}) \longrightarrow \frac{1}{2}\text{C}(\text{g}) + \text{D}(\text{g})$  在一密闭容器中进行,假设速率方程的形式为  $r = k_p p_A^\alpha p_B^\beta$ , 实验发现:(1) 当反应物的起始分压分别为  $p_A^0 = 26.664 \text{ kPa}$ ,  $p_B^0 = 106.66 \text{ kPa}$  时,反应中  $\ln p_A$  随时间的变化率与  $p_A$  无关;(2) 当反应物的起始分压分别为  $p_A^0 = 53.328 \text{ kPa}$ ,  $p_B^0 = 106.66 \text{ kPa}$  时,反应的  $r/p_A^\alpha$  为常数,并测得 500 K 和 510 K 时,该常数分别为  $1.974 \times 10^{-3} (\text{kPa} \cdot \text{min})^{-1}$  和  $3.948 \times 10^{-3} (\text{kPa} \cdot \text{min})^{-1}$ 。试确定:(1) 速率方程中的  $\alpha$  和  $\beta$  的值;(2) 反应在 500 K 时的速率常数;(3) 反应的活化能。

解 (1) 当  $p_A^0 = 26.664 \text{ kPa}$ ,  $p_B^0 = 106.66 \text{ kPa}$  时, B 是过量的,  $p_B$  可视为常数,故

$$r = -\frac{dp_A}{dt} = k_p p_A^\alpha p_B^\beta \approx k' p_A^\alpha$$

而  $d \ln p_A = \frac{dp_A}{p_A}$ ,  $dp_A = p_A d \ln p_A$ , 所以

$$\frac{d \ln p_A}{dt} = \frac{1}{p_A} \frac{dp_A}{dt} = -k' \frac{p_A^\alpha}{p_A}$$

因反应中  $\ln p_A$  随时间的变化率与  $p_A$  无关,即  $d \ln p_A / dt$  与  $p_A$  无关,故

$$\frac{p_A^\alpha}{p_A} = 1, \quad \alpha = 1$$

设任一时刻产物D(g)的分压为  $p$ , 则

$$p_A = p_A^0 - p, \quad p_B = p_B^0 - 2p$$

当  $p_A^0 = 53.328 \text{ kPa}$ ,  $p_B^0 = 106.66 \text{ kPa}$  时

$$\frac{r}{p_A^2} = \frac{k p_A p_B^\beta}{p_A^2} = k \frac{(106.66 \text{ kPa} - 2p)^\beta}{53.328 \text{ kPa} - p} = 2^\beta k \frac{(53.33 \text{ kPa} - p)^\beta}{53.328 \text{ kPa} - p} \quad (1)$$

因为此时  $r/p_A^2$  为常数, 则

$$\frac{(53.33 \text{ kPa} - p)^\beta}{53.328 \text{ kPa} - p} = 1, \quad \beta = 1$$

(2) 在 500 K 时, 由式①得

$$\frac{r}{p_A^2} = \frac{k p_A p_B}{p_A^2} = k \frac{106.66 \text{ kPa} - 2p}{53.328 \text{ kPa} - p} = 2k = 1.974 \times 10^{-3} (\text{kPa} \cdot \text{min})^{-1}$$

$$k(500 \text{ K}) = 9.87 \times 10^{-4} (\text{kPa} \cdot \text{min})^{-1}$$

(3) 在 510 K 时

$$\frac{r}{p_A^2} = \frac{k p_A p_B}{p_A^2} = k \frac{106.66 \text{ kPa} - 2p}{53.328 \text{ kPa} - p} = 2k = 3.948 \times 10^{-3} (\text{kPa} \cdot \text{min})^{-1}$$

$$k(510 \text{ K}) = 1.974 \times 10^{-3} (\text{kPa} \cdot \text{min})^{-1}$$

将上述结果代入  $E_a = \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_2}{k_1}$  中, 得

$$E_a = \left( \frac{8.3145 \times 500 \times 510}{510 - 500} \times \ln \frac{1.974 \times 10^{-3}}{9.87 \times 10^{-4}} \right) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 147 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

29. 反应  $2\text{NO}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{N}_2\text{O}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$  的速率方程为

$$\frac{dp_{\text{N}_2\text{O}}}{dt} = k_p p_{\text{NO}}^2 p_{\text{H}_2}$$

反应在恒温、恒容的条件下进行, 测得实验数据如下:

实验号	$p_{\text{NO}}^0/\text{kPa}$	$p_{\text{H}_2}^0/\text{kPa}$	$t_{1/2}/\text{s}$	$T/\text{K}$
1	80.0	1.33	19.2	1 093
2	80.0	2.66	?	1 093
3	1.33	80.0	830	1 093
4	2.66	80.0	?	1 093
5	80.0	1.33	10	1 113

(1) 求所缺的半衰期数据; (2) 求 1 093 K 时的速率常数  $k_p$ ; (3) 求反应的活化能  $E_a$ ; (4) 提出一个只涉及双分子步骤的反应机理, 由此机理可得上述规律; (5) 如果 1 093 K 时,  $p_{\text{NO}}^0 = 2.66 \text{ kPa}$ ,  $p_{\text{H}_2}^0 = 1.33 \text{ kPa}$ , 求该反应的半衰期。

解 (1) 设  $\text{NO}(\text{g})$  为 A,  $\text{H}_2(\text{g})$  为 B,  $\text{N}_2\text{O}(\text{g})$  为 M,  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  为 N, 在实验 1、2 中,  $p_A^0 \gg p_B^0$ ,  $p_A$  可视为常数, 且  $p_A \approx p_A^0$ , 故

$$\frac{dp_M}{dt} = k_p p_A^2 p_B \approx k_1 p_B, \quad k_1 = k_p p_A^2$$

此为准一级反应, 半衰期与反应物 B 的初始压力无关, 所以

$$t_{1/2}(2) = t_{1/2}(1) = 19.2 \text{ s}$$

在实验 3、4 中,  $p_A^0 \ll p_B^0$ ,  $p_B$  可视为常数, 且  $p_B \approx p_B^0$ , 故

$$\frac{dp_M}{dt} = k_p p_A^2 p_B \approx k_2 p_A^2, \quad k_2 = k_p p_B$$

此为准二级反应,半衰期与反应物 A 的初始压力成反比,所以

$$\frac{t_{1/2}(3)}{t_{1/2}(4)} = \frac{p_A^0(4)}{p_A^0(3)}$$

$$t_{1/2}(4) = \frac{t_{1/2}(3) p_A^0(3)}{p_A^0(4)} = \left( \frac{830 \times 1.33}{2.66} \right) \text{ s} = 415 \text{ s}$$

(2)  $k_1 = k_p p_A^2 = (\ln 2) / t_{1/2}$

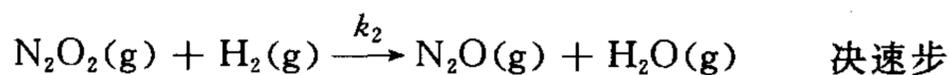
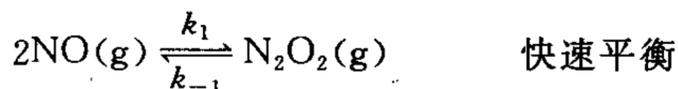
$$k_p = \frac{\ln 2}{t_{1/2} p_A^2} = \left( \frac{\ln 2}{19.2 \times 80.0^2} \right) (\text{kPa})^{-2} \cdot \text{s}^{-1} = 5.641 \times 10^{-6} (\text{kPa})^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$$

(3) 在实验 1、5 中,反应物的起始分压相同,均可视为准一级反应,则

$$\frac{k_5}{k_1} = \frac{t_{1/2}(1)}{t_{1/2}(5)} = \frac{19.2}{10} = 1.92$$

故  $E_a = \frac{RT_1 T_5}{T_5 - T_1} \ln \frac{k_5}{k_1} = \left( \frac{8.314 \times 5 \times 1093 \times 1113}{1113 - 1093} \times \ln 1.92 \right) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 330 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

(4) 只涉及双分子步骤的可能反应机理为

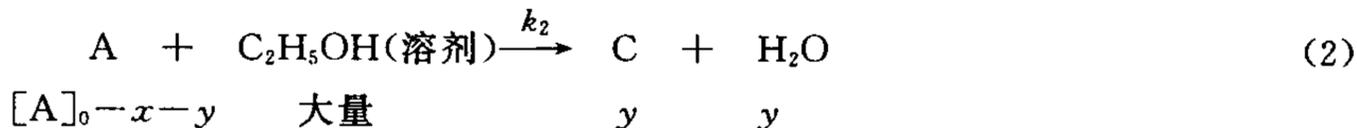
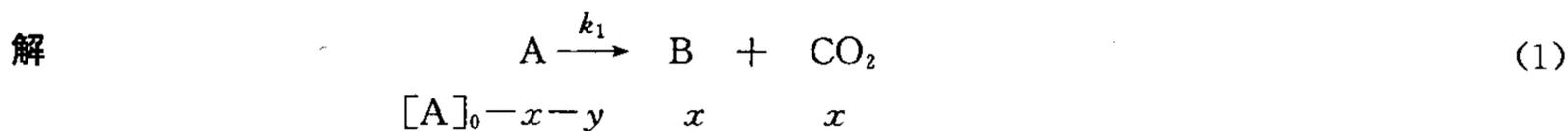


(5) 由于  $p_{\text{NO}}^0 = 2p_{\text{H}_2}^0$ , 此时反应是  $a=b=c$  的三级反应,则反应的半衰期为

$$t_{1/2} = \frac{3}{2k_3 a^2} = \frac{3}{2k_p (p_{\text{H}_2}^0)^2} = \left( \frac{3}{2 \times 5.641 \times 10^{-6} \times 1.33^2} \right) \text{ s} = 1.50 \times 10^5 \text{ s}$$

30. 当用无水乙醇作溶剂时, D-樟脑-3-羧酸(A)发生如下两个反应: 一个直接分解为樟脑(B)和  $\text{CO}_2$ ; 另一个与溶剂乙醇反应, 生成樟脑羧酸乙酯(C)和  $\text{H}_2\text{O}$ (l)。在反应体积为  $0.2 \text{ dm}^3$  时, 生成的  $\text{CO}_2(\text{g})$  用碱液吸收并计算其质量, A 的浓度用碱滴定求算。在 321 K 时实验数据列于下表。如忽略逆反应, 求这两个反应的速率常数。

$t/\text{min}$	0	10	20	30	40	50	60
$[\text{A}]/(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$	0.100	0.081 3	0.066 3	0.053 4	0.043 7	0.029 4	0.020 0
$m(\text{CO}_2)/\text{g}$	0	0.084 1	0.154 5	0.209 5	0.248 2	0.304 5	0.355 6



对 A 可看做是平行反应, 反应(2)作准一级反应处理, 则为 1-1 型平行反应, 故

$$\ln \frac{[\text{A}]_0}{[\text{A}]} = (k_1 + k_2)t \quad (1)$$

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{x}{y} \quad (2)$$

以 10 min 的数据代入式①、式②, 则

$$\ln \frac{0.100}{0.0813} = (k_1 + k_2) \times 10 \text{ min}$$

得  $(k_1 + k_2) = 2.07 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$  ③

又  $x = [\text{CO}_2] = \frac{0.0841 \text{ g}}{44.01 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \times \frac{1}{0.2 \text{ dm}^3} = 9.55 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

$$y = [\text{A}]_0 - [\text{A}] - x = 9.15 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

则  $\frac{k_1}{k_2} = \frac{x}{y} = 1.04$  ④

联立式③、式④,解得

$$k_1 = 1.06 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}, \quad k_2 = 1.01 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

同理用其他各组实验数据代入求出  $\bar{k}_1$  和  $\bar{k}_2$  分别为

$$\bar{k}_1 = 1.04 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}, \quad \bar{k}_2 = 1.01 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

31. 在473 K时,有反应  $\text{A} + 2\text{B} \longrightarrow 2\text{C} + \text{D}$ ,其速率方程可写成  $r = k[\text{A}]^x[\text{B}]^y$ 。实验(1):当A、B的初始浓度分别为  $[\text{A}]_0 = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  和  $[\text{B}]_0 = 0.02 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  时,测得反应物B在不同时刻的浓度数据如下:

$t/\text{h}$	0	90	217
$[\text{B}]/(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$	0.020	0.010	0.0050

实验(2):当A、B的初始浓度相等,  $[\text{A}]_0 = [\text{B}]_0 = 0.02 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  时,测得初始反应速率为实验(1)的1.4倍,即  $\frac{r_{0,2}}{r_{0,1}} = 1.4$ 。

(1) 求该反应的总级数  $x+y$ ; (2) 分别求对A、B的反应级数  $x, y$  的值; (3) 计算速率常数  $k$  值。

解 (1)  $\text{A} + 2\text{B} \longrightarrow 2\text{C} + \text{D}$

$$t=0 \quad 0.01 \quad 0.02 \quad 0 \quad 0$$

$$t=t \quad 0.01-z \quad 0.02-2z \quad 2z \quad z$$

则  $r = k(0.01-z)^x(0.02-2z)^y = 2^y k(0.01-z)^{x+y}$

根据半衰期法有 
$$n = 1 + \frac{\lg \frac{t_{1/2}}{t'_{1/2}}}{\lg \left( \frac{a'}{a} \right)}$$

式中,  $n$  为反应的总级数,即  $n = x+y$ 。由表中数据可知,  $t_{1/2} = 90 \text{ h}$ ,  $a = 0.02 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ;  $t'_{1/2} = 127 \text{ h}$ ,  $a' = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。故反应的总级数为

$$x + y = \frac{\lg \frac{90}{127}}{\lg \frac{0.01}{0.02}} + 1 = 1.5$$

(2) 将两次实验的反应物A、B的初始浓度代入速率方程,得

$$r_0(1) = k(0.01)^x(0.02)^{1.5-x}, \quad r_0(2) = k(0.02)^x(0.02)^{1.5-x}$$

则  $\frac{r_0(2)}{r_0(1)} = 2^x = 1.4$

$$x = \frac{\ln 1.4}{\ln 2} = 0.5, \quad y = 1$$

$$(3) r = \frac{dz}{dt} = 2k(0.01 - z)^{3/2}$$

$$\int_0^z \frac{dz}{(0.01 - z)^{3/2}} = 2k \int_0^t dt$$

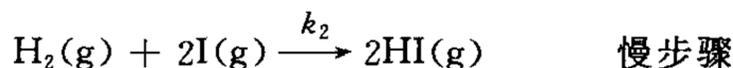
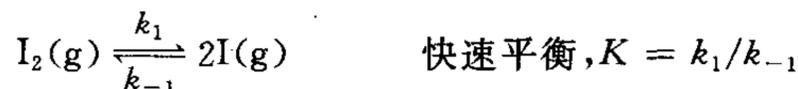
$$\frac{1}{(0.01 - z)^{1/2}} - \frac{1}{0.01^{1/2}} = kt$$

当  $t = 90 \text{ h}$  时,  $[B] = 0.010 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 则由反应式可得  $z = 0.005 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 代入上式

$$k = \left\{ \frac{1}{90 \times 3600} \times \left[ \frac{1}{(0.01 - 0.005)^{1/2}} - \frac{1}{0.01^{1/2}} \right] \right\} (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})^{-1/2} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$= 1.28 \times 10^{-5} (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})^{-1/2} \cdot \text{s}^{-1}$$

32. 实验测得气相反应  $\text{I}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \xrightarrow{k} 2\text{HI}(\text{g})$  是二级反应, 在  $673.2 \text{ K}$  时, 其反应速率常数  $k = 9.869 \times 10^{-9} (\text{kPa} \cdot \text{s})^{-1}$ 。现在一反应器中加入  $50.663 \text{ kPa}$  的  $\text{H}_2(\text{g})$ , 反应器中已含有过量的固态碘, 固态碘在  $673.2 \text{ K}$  时的蒸气压为  $121.59 \text{ kPa}$  (假定固态碘和它的蒸气很快达成平衡), 且没有逆向反应。(1) 计算所加入的  $\text{H}_2(\text{g})$  反应掉一半所需要的时间; (2) 证明下面反应机理是否正确。



解 (1) 反应为二级反应, 则

$$r = k p_{\text{I}_2} p_{\text{H}_2}$$

有过量的  $\text{I}_2(\text{s})$  存在, 则  $p_{\text{I}_2}$  不变, 上式变为

$$r = k' p_{\text{H}_2}$$

式中,  $k' = k p_{\text{I}_2} = (9.869 \times 10^{-9} \times 121.59) \text{ s}^{-1} = 1.20 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ 。反应对  $\text{H}_2$  为一级, 故

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k'} = \left( \frac{\ln 2}{1.20 \times 10^{-6}} \right) \text{ s} = 577\,623 \text{ s}$$

(2) 反应机理的第一步是快速平衡, 则

$$K = \frac{p_{\text{I}}^2}{p_{\text{I}_2}}, \quad p_{\text{I}}^2 = K p_{\text{I}_2}$$

而第二步为决速步, 故

$$r = k p_{\text{I}}^2 p_{\text{H}_2} = k K p_{\text{I}_2} p_{\text{H}_2} = k_2 p_{\text{I}_2} p_{\text{H}_2} \quad (k_2 = kK)$$

由该机理推出的反应速率方程与题意相符, 故所拟机理正确。

33. 在  $298 \text{ K}$  时, 反应  $\text{N}_2\text{O}_5(\text{g}) + \text{NO}(\text{g}) \xrightarrow{k} 3\text{NO}_2(\text{g})$  可进行到底。在  $\text{N}_2\text{O}_5(\text{g})$  和  $\text{NO}(\text{g})$  的初始压力分别为  $p_{\text{N}_2\text{O}_5}^0 = 133.32 \text{ Pa}$ ,  $p_{\text{NO}}^0 = 13\,332 \text{ Pa}$  时, 用  $\ln p_{\text{N}_2\text{O}_5}$  对时间  $t$  作图, 得一直线, 相应的半衰期为  $2.0 \text{ h}$ 。当  $\text{N}_2\text{O}_5(\text{g})$  和  $\text{NO}(\text{g})$  的初始压力均为  $6\,666 \text{ Pa}$  时, 得到如下实验数据:

$p_{\text{总}}/\text{Pa}$	13 332	15 332	16 665	19 998
$t/\text{h}$	0	1	2	$\infty$

(1) 若反应的速率方程可表示为  $r = k p_{\text{N}_2\text{O}_5}^x p_{\text{NO}}^y$ , 从上面给出的数据求速率常数  $k$  和反应级数  $x$ 、 $y$  的值。(2) 如果  $\text{N}_2\text{O}_5(\text{g})$  和  $\text{NO}(\text{g})$  的初始压力分别为  $p_{\text{N}_2\text{O}_5}^0 = 13\,332 \text{ Pa}$  和  $p_{\text{NO}}^0 = 133.32 \text{ Pa}$ , 求半衰期  $t_{1/2}$  的值。

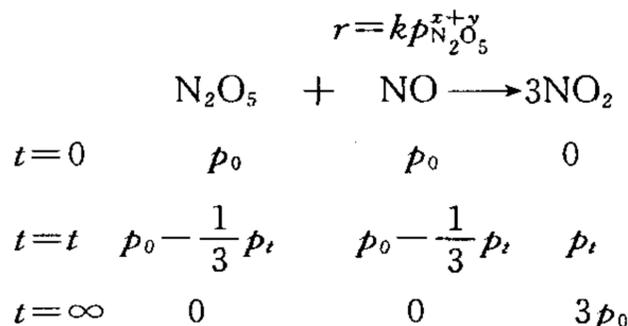
解 (1) 在  $\text{N}_2\text{O}_5$  的初始压力为 133.32 Pa、NO 为 13 332 Pa 时, NO 过量, 则

$$r = k p_{\text{N}_2\text{O}_5}^x p_{\text{NO}}^y = k' p_{\text{N}_2\text{O}_5}^x$$

此时, 因  $\ln p_{\text{N}_2\text{O}_5}$  对时间  $t$  作图得一直线, 这是一级反应的特征, 故

$$x = 1$$

当两者初始压力相同时, 其速率方程为



则  $p_{\text{总},0} = 2p_0, p_{\text{总},t} = 2p_0 + \frac{1}{3}p_t, p_{\text{总},\infty} = 3p_0$

故  $p_0 = p_{\text{总},\infty} - p_{\text{总},0}, p_0 - \frac{1}{3}p_t = p_{\text{总},\infty} - p_{\text{总},t}$

采用尝试法, 将实验数据代入一级反应动力学方程, 则

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{p_0}{p_0 - \frac{1}{3}p_t} = \frac{1}{t} \ln \frac{p_{\text{总},\infty} - p_{\text{总},0}}{p_{\text{总},\infty} - p_{\text{总},t}}$$

$$k_1 = \left( \frac{1}{1} \times \ln \frac{19\,998 - 13\,332}{19\,998 - 15\,332} \right) \text{h}^{-1} = 0.356\,7 \text{h}^{-1}$$

$$k_2 = \left( \frac{1}{2} \times \ln \frac{19\,998 - 13\,332}{19\,998 - 16\,665} \right) \text{h}^{-1} = 0.346\,6 \text{h}^{-1}$$

$k$  近似为一常数, 所以

$$x + y = 1, \quad y = 0$$

且

$$\bar{k} = 0.35 \text{h}^{-1}$$

(2) 当  $\text{N}_2\text{O}_5$  过量时, 反应为准零级反应, 反应速率不变, 即

$$r = \bar{k} p_{\text{N}_2\text{O}_5}^0 = (0.35 \times 13\,332) \text{Pa} \cdot \text{h}^{-1} = 4\,666 \text{Pa} \cdot \text{h}^{-1}$$

此时,  $t_{1/2}$  是对 NO 而言的。所以

$$\frac{p_{\text{NO}}^0}{2} = r t_{1/2}$$

$$t_{1/2} = \frac{p_{\text{NO}}^0}{2r} = \left( \frac{133.32}{2 \times 4\,666} \right) \text{h} = 0.014\,3 \text{h}$$

34. 有正、逆反应均为一级反应的对峙反应  $\text{A} \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} \text{B}$ , 已知其速率常数和平衡常数与温度的关系分别为

$$\lg(k_1/\text{s}^{-1}) = -\frac{2\,000}{T/\text{K}} + 4.0$$

$$\lg K = \frac{2\,000}{T/\text{K}} - 4.0, \quad K = \frac{k_1}{k_{-1}}$$

反应开始时,  $[\text{A}]_0 = 0.5 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}, [\text{B}]_0 = 0.05 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。试计算: (1) 逆反应的活化能; (2) 400 K 时, 反应 10 s 后, A 和 B 的浓度; (3) 400 K 时, 反应达平衡后, A 和 B 的浓度。

解 (1) 因为  $K = \frac{k_1}{k_{-1}}$ , 则

$$\lg k_{-1} = \lg k_1 - \lg K = -\frac{4000}{T/K} + 8.0$$

$$2.303 \frac{d \lg k_{-1}}{dt} = \frac{2.303 \times 4000}{T^2} = \frac{E_{-1}}{RT^2}$$

故  $E_{-1} = (8.3145 \times 2.303 \times 4000) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 76.59 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

(2) 将  $T = 400 \text{ K}$  代入  $\lg k_1$ 、 $\lg K$  和  $\lg k_{-1}$  表达式中, 得

$$k_1 = 0.1 \text{ s}^{-1}, \quad K = 10, \quad k_{-1} = 0.01 \text{ s}^{-1}$$

设任一时刻反应生成的 B 的浓度为  $x$ , 则  $c_A = c_{A,0} - x$ ,  $c_B = c_{B,0} + x$ , 所以

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= k_1(c_{A,0} - x) - k_{-1}(c_{B,0} + x) = 0.1 \times (0.5 - x) - 0.01 \times (0.05 + x) \\ &= 0.0495 - 0.11x \end{aligned}$$

$$\int_0^x \frac{dx}{0.0495 - 0.11x} = \int_0^t dt$$

$$t = \frac{1}{0.11} \times \ln \frac{0.0495}{0.0495 - 0.11x}$$

$$\ln(0.0495 - 0.11x) = \ln 0.0495 - 0.11t$$

将  $t = 10 \text{ s}$  代入上式, 得

$$x = 0.3 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

故  $c_A = c_{A,0} - x = 0.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  $c_B = c_{B,0} + x = 0.35 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

(3) 平衡时,  $k_1(0.5 - x_e) = k_{-1}(0.05 + x_e)$ , 解得

$$x_e = 0.45 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

则  $c_{A,e} = c_{A,0} - x_e = 0.05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  $c_{B,e} = c_{B,0} + x_e = 0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

35. 已知组成蛋白质的卵白朊的热变作用为一级反应, 其活化能约为  $E_a = 85 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。在与海平面同高度处的沸水中, “煮熟”一个蛋需要 10 min, 试求在海拔 2 213 m 高的山顶上的沸水中, “煮熟”一个蛋需要多长时间。设空气的体积分数:  $\text{N}_2(\text{g})$  为 0.8,  $\text{O}_2(\text{g})$  为 0.2。空气按高度分布服从公式  $p = p_0 \exp\left(-\frac{Mgh}{RT}\right)$ 。假设气体从海平面到山顶都保持 293 K, 已知水的正常汽化热为  $2.278 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

解 设空气为理想气体, 则其体积分数即为摩尔分数, 所以空气的摩尔质量为

$$M = (0.8 \times 28 \times 10^{-3} + 0.2 \times 32 \times 10^{-3}) \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} = 28.8 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\ln \frac{p}{p_0} = -\frac{Mgh}{RT} = -\frac{28.8 \times 10^{-3} \times 9.8 \times 2213}{8.3145 \times 293} = -0.2564$$

设山顶上水的沸点为  $T$ , 根据 Clausius-Clapeyron 方程和 Arrhenius 方程有

$$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H_m}{R} \left( \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right), \quad \ln \frac{k}{k_0} = \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right)$$

两式相除, 得

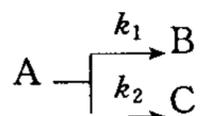
$$\ln \frac{k}{k_0} = \frac{E_a}{\Delta_{\text{vap}}H_m} \ln \frac{p}{p_0} = \frac{85 \times (-0.2564)}{2.278 \times 18.02} = -0.5309$$

$$\frac{k}{k_0} = 0.5881 = \frac{t_0}{t}$$

所以, 在山顶上“煮熟”一个鸡蛋需时为

$$t = \frac{t_0}{0.5881} = \left( \frac{10}{0.5881} \right) \text{ min} = 17 \text{ min}$$

36. 反应物 A 同时生成主产物 B 及副产物 C, 反应均为一级:



已知  $k_1 = 1.2 \times 10^3 \exp\left(-\frac{90 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{RT}\right)$ ,  $k_2 = 8.9 \exp\left(-\frac{80 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{RT}\right)$ 。试回答:

- (1) 使 B 含量大于 90% 及大于 95% 时, 各需的反应温度  $T_1$  和  $T_2$ ;
- (2) 可否得到含 B 为 99.5% 的产品。

解 (1) 对于平行反应有

$$\begin{aligned} \frac{[B]}{[C]} &= \frac{k_1}{k_2} = \frac{1.2 \times 10^3 \exp[-90 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}/(RT)]}{8.9 \exp[-80 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}/(RT)]} \\ &= 134.8 \exp[-10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}/(RT)] \end{aligned} \quad \text{①}$$

当 B 含量大于 90%, 即  $[B]/[C] \geq 9.0$  时, 由式①解得

$$T_1 \geq 444.4 \text{ K}$$

当 B 含量大于 95%, 即  $[B]/[C] \geq 19.0$  时, 由式①解得

$$T_2 \geq 613.9 \text{ K}$$

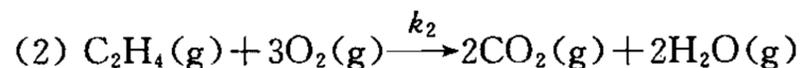
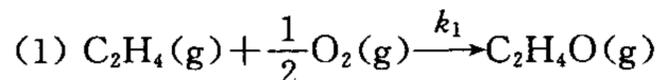
(2) 当  $T \rightarrow \infty$  时,  $[B]/[C] = 134.8$ , 而

$$[B]/[C] = [B]_{\max}/(100 - [B]_{\max}) = 134.8$$

则  $[B]_{\max} = 99.3\% < 99.5\%$

故不能得到含 B 为 99.5% 的产品。

37. 已知乙烯氧化制环氧乙烷, 可发生下列两个反应:



在 298 K 时物质的标准摩尔生成 Gibbs 自由能数据如下:

物质	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}(\text{g})$	$\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$	$\text{CO}_2(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$
$\Delta_f G_m^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-13.1	68.1	-394.4	-228.6

当在银催化剂上, 研究上述反应时得到反应(1)及反应(2)的反应级数完全相同,  $E_1 = 63.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $E_2 = 82.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 而且可以控制  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}(\text{g})$  进一步氧化的速率极低。

- (1) 请从热力学观点, 讨论乙烯氧化生成环氧乙烷的可能性;
- (2) 求  $T_1 = 298 \text{ K}$ ,  $T_2 = 503 \text{ K}$  时, 两反应的速率的比值  $r_1/r_2$ ;
- (3) 从动力学观点, 讨论乙烯氧化生成环氧乙烷是否可行, 并据计算结果讨论应如何选择反应温度。

解 (1) 据  $\Delta_r G_m^\ominus = \sum \nu_B \Delta_f G_m^\ominus(B)$  可得

$$\begin{aligned} \Delta_r G_m^\ominus(1) &= \Delta_f G_m^\ominus(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}) - \Delta_f G_m^\ominus(\text{C}_2\text{H}_4) \\ &= (-13.1 - 68.1) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -81.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus(2) = 2\Delta_f G_m^\ominus(\text{CO}_2) + 2\Delta_f G_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}) - \Delta_f G_m^\ominus(\text{C}_2\text{H}_4)$$

$$= [2 \times (-394.4) + 2 \times (-228.6) - 68.1] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= -1314.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

由于  $\Delta_r G_m^\ominus(2) \ll \Delta_r G_m^\ominus(1)$ , 反应主要生成  $\text{CO}_2$  及  $\text{H}_2\text{O}$ 。从热力学上看, 由  $\text{C}_2\text{H}_4$  氧化生成  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$  是不可行的。

(2) 由于是相同反应级数的平行反应, 故

$$\frac{r_1}{r_2} = \frac{k_1}{k_2} = \exp\left(\frac{E_2 - E_1}{RT}\right)$$

当  $T = 298 \text{ K}$  时  $\frac{r_1}{r_2} = \exp\left(\frac{82800 - 63600}{8.3145 \times 298}\right) = 2319$

当  $T = 503 \text{ K}$  时  $\frac{r_1}{r_2} = \exp\left(\frac{82800 - 63600}{8.3145 \times 503}\right) = 98.6$

(3) 因为  $E_2 > E_1$ , 从动力学角度来看, 对反应(1)有利。即环氧乙烷产率将远远大于  $\text{CO}_2$ 。尽管提高反应温度加速了  $\text{CO}_2$  的生成, 但仍可保持  $[\text{C}_2\text{H}_4\text{O}] = 98.6[\text{CO}_2]$  (503 K), 上述计算结果说明了此点。升温可提高反应速率, 有利于提高产量, 且仍能保持  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$  的纯度。故可将反应温度选择在 500 K 左右。

## 自 测 题

1. 反应  $2\text{O}_3 \longrightarrow 3\text{O}_2$  的速率方程为  $-\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = k[\text{O}_3]^2[\text{O}_2]^{-1}$  或  $\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = k'[\text{O}_3]^2[\text{O}_2]^{-1}$ , 则速率常数  $k$  和  $k'$  的关系是 ( )  
 A.  $2k = 3k'$       B.  $k = k'$       C.  $3k = 2k'$       D.  $-3k = 2k'$
2. 某反应, 当反应物反应掉  $5/9$  所需时间是它反应掉  $1/3$  所需时间的 2 倍时, 该反应是 ( )  
 A. 一级反应      B. 零级反应      C. 二级反应      D.  $3/2$  级反应
3. 已知二级反应半衰期  $t_{1/2} = \frac{1}{k_2 c_0}$ , 则  $t_{1/4}$  应为 ( )  
 A.  $\frac{2}{k_2 c_0}$       B.  $\frac{1}{3k_2 c_0}$       C.  $\frac{3}{k_2 c_0}$       D.  $\frac{4}{k_2 c_0}$
4. 某反应进行时, 反应物浓度与时间成线性关系, 则此反应的半衰期与反应物初始浓度 ( )  
 A. 成正比      B. 成反比      C. 平方成反比      D. 无关
5. 水溶液反应  $\text{Hg}_2^{2+} + \text{Tl}^{3+} \longrightarrow 2\text{Hg}^{2+} + \text{Tl}^+$  的速率方程为  $r = k \frac{[\text{Hg}_2^{2+}][\text{Tl}^{3+}]}{[\text{Hg}^{2+}]}$ 。以下关于反应总级数  $n$  的意见哪个对? ( )  
 A.  $n = 1$       B.  $n = 2$       C.  $n = 3$       D. 无  $n$  可言
6.  $2\text{N}_2\text{O}_5 \longrightarrow 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$  的速率常数单位是  $\text{s}^{-1}$ 。对该反应的下述判断哪个正确? ( )  
 A. 单分子反应      B. 双分子反应      C. 复合反应      D. 不能确定
7. 某反应速率常数与各基元反应速率常数的关系为  $k = k_2 \left(\frac{k_1}{2k_4}\right)^{1/2}$ , 则该反应的表观活化能  $E_a$  与各基元反应活化能的关系为 ( )  
 A.  $E_a = E_2 + \frac{1}{2}E_1 - E_4$       B.  $E_a = E_2 + \frac{E_1 - E_4}{2}$   
 C.  $E_a = E_2 + (E_1 - 2E_4)^{1/2}$       D.  $E_a = E_2 + E_1 - E_4$
8. 1-1 级对峙反应  $\text{A} \rightleftharpoons \text{B}$  的正、逆向反应速率常数分别为  $k_1, k_2$ , 由纯 A 开始反应, 当进行到

A 和 B 浓度相等时的时间为

( )

A.  $t = \ln \frac{k_1}{k_2}$

B.  $t = \frac{1}{k_1 - k_2} \ln \frac{k_1}{k_2}$

C.  $t = \frac{1}{k_1 + k_2} \ln \frac{2k_1}{k_1 - k_2}$

D.  $t = \frac{1}{k_1 + k_2} \ln \frac{k_1}{k_1 - k_2}$

9. 反应  $A \xrightarrow{k_1} B$  (1),  $A \xrightarrow{k_2} D$  (2)。已知反应(1)的活化能  $E_1$  大于反应(2)的活化能  $E_2$ , 以下措施中哪一种不能改变获得 B 和 D 的比例? ( )

A. 提高反应温度    B. 延长反应时间    C. 加入适当催化剂    D. 降低反应温度

10. 如果臭氧分解反应  $2O_3 \longrightarrow 3O_2$  的反应机理是

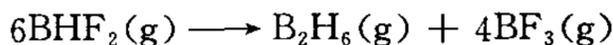


请指出这个反应对  $O_3$  而言可能是

( )

A. 零级反应    B. 一级反应    C. 二级反应    D. 1.5 级反应

11. 纯  $BHF_2$  被引入 292 K 恒容的容器中发生下列反应:



不论起始压力如何, 发现 1 h 后, 反应物分解 8%。试计算:

(1) 反应级数及速率常数;

(2) 当起始压力是 101 325 Pa 时, 2 h 后容器中的总压力。

12. 有双分子反应  $CO(g) + NO_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + NO(g)$ , 已知在 540~727 K 之间发生定容反应, 其速率常数  $k$  的表达式为

$$k_c / (\text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}) = 1.2 \times 10^{10} \exp[-132 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} / (RT)]$$

若在 600 K 时,  $CO(g)$  和  $NO_2(g)$  的初始压力分别为 667 Pa 和 933 Pa。试计算: (1) 该反应在 600 K 时的  $k_p$  值; (2) 反应进行 10 h 后, NO 的分压。

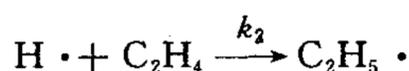
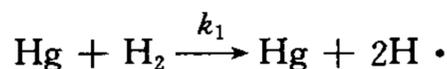
13. 298 K 时, 在水溶液中有反应  $ClO^- + I^- \longrightarrow Cl^- + IO^-$ 。当反应的初始浓度改变时, 其反应初速也随之改变, 实验结果如下:

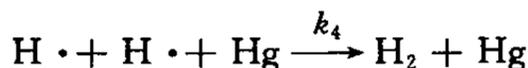
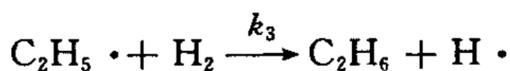
实验编号	1	2	3	4
$[ClO^-]_0 / (10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3})$	4.00	2.00	2.00	2.00
$[I^-]_0 / (10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3})$	2.00	4.00	2.00	2.00
$[OH^-]_0 / (10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3})$	1 000	1 000	1 000	250
$r_0 / (10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1})$	0.48	0.50	0.24	0.94

根据以上数据, 求出反应速率方程和速率常数, 并推测反应历程, 使其与所求速率方程相一致。

14. 对 1-1 级对峙反应  $A \rightleftharpoons B$ , 如果令达到  $[A] = \frac{[A]_0 + [A]_e}{2}$  所需的时间为半衰期  $t_{1/2}$ 。当  $[B]_0 = 0$  时, 试证明  $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1 + k_{-1}}$ 。若初速率为每分钟消耗 0.2% A, 平衡时有 80% A 转化为 B, 试求  $t_{1/2}$ 。

15. 汞蒸气存在下的乙烯加氢反应  $C_2H_4 + H_2 \xrightarrow{Hg} C_2H_6$  按下列反应历程进行:





求  $\text{C}_2\text{H}_6$  的生成速率表达式以及表观活化能  $E_a$  与各基元反应活化能的关系。

### 自测题参考答案

1. C. 因为  $r = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{O}_3]}{dt} = \frac{1}{3} \frac{d[\text{O}_2]}{dt}$ 。

2. A.  $t_{1/3} = k_1 \ln \frac{1}{1-1/3} = k_1 \ln \frac{3}{2}$ ,  $t_{5/9} = k_1 \ln \frac{1}{1-5/9} = 2k_1 \ln \frac{3}{2} = 2t_{1/3}$ 。

3. B.  $t_{1/4} = \frac{1}{k_2 c_0} \times \frac{1/4}{1-1/4} = \frac{1}{3k_2 c_0}$ 。

4. A. 反应为零级反应。

5. A. 若  $r = kc_A^\alpha c_B^\beta c_C^\gamma$ , 则反应级数  $n = \alpha + \beta + \gamma$ 。

6. C. 由速率常数单位知此反应为一级反应, 又由反应式可知, 此反应不是基元反应。

7. B. 利用 Arrhenius 公式可得。

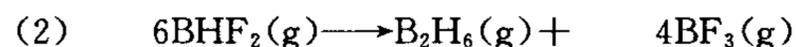
8. C.  $\ln \frac{k_1[A]_0}{k_1[A]_0 - (k_1+k_2)x} = (k_1+k_2)t$ ,  $x = \frac{1}{2}[A]_0$ 。

9. B.

10. B.

11. (1) 因反应物分解 8% 的时间与初始浓度无关, 所以该反应是一级反应。则

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{1}{1-y} = \left( \frac{1}{1} \times \ln \frac{1}{1-0.08} \right) \text{h}^{-1} = 0.083 \text{h}^{-1}$$



$t=0$	$p_0$	$0$	$0$
$t=t$	$p$	$\frac{1}{6}(p_0-p)$	$\frac{4}{6}(p_0-p)$

因  $\ln \frac{p_0}{p} = kt = 0.083 \times 2 = 0.166$

则  $\frac{p_0}{p} = 1.181$ ,  $p = 85.8 \text{ kPa}$

故  $p_{\text{总}} = p + \frac{1}{6}(p_0-p) + \frac{4}{6}(p_0-p) = \frac{5p_0+p}{6}$   
 $= \left( \frac{5 \times 101\,325 + 85\,800}{6} \right) \text{ Pa} = 98.7 \text{ kPa}$

12. (1) 由  $k_c$  的单位可知, 反应为二级反应, 则在 600 K 时

$$k_c = \left[ 1.2 \times 10^{10} \exp\left( \frac{-132\,000}{8.314\,5 \times 600} \right) \right] \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$$

$$= 0.038\,71 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1} = 0.038\,71 \times 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$$

$$k_p = k_c (RT)^{1-n} = \frac{k_c}{RT} = \left( \frac{0.038\,71 \times 10^{-3}}{8.314\,5 \times 600} \right) (\text{Pa} \cdot \text{s})^{-1} = 7.760 \times 10^{-9} (\text{Pa} \cdot \text{s})^{-1}$$

(2) 因反应物的初始压力不等, 采用不等浓度二级反应的动力学方程

$$\frac{1}{p_{\text{CO},0} - p_{\text{NO}_2,0}} \ln \frac{p_{\text{NO}_2,0}(p_{\text{CO},0} - p_{\text{NO}})}{p_{\text{CO},0}(p_{\text{NO}_2,0} - p_{\text{NO}})} = k_p t$$

将已知数据代入上式, 得

$$\ln \frac{933 \times (667 - p_{\text{NO}})}{667 \times (933 - p_{\text{NO}})} = 7.760 \times 10^{-9} \times 10 \times 3\,600 \times (667 - 933) = -0.074\,3$$

$$\frac{933 \times (667 - p_{\text{NO}})}{667 \times (933 - p_{\text{NO}})} = 0.9284$$

$$p_{\text{NO}} = 142.7 \text{ Pa}$$

13. 设反应速率方程为

$$r = k[\text{ClO}^-]^a[\text{I}^-]^b[\text{OH}^-]^c$$

由实验 3、4 组数据可知,仅改变 $[\text{OH}^-]$ 而其他组分浓度不变时有

$$\frac{r_{0,3}}{r_{0,4}} = \frac{0.24 \times 10^{-3}}{0.94 \times 10^{-3}} \approx \frac{1}{4}$$

而

$$\frac{r_{0,3}}{r_{0,4}} = \left( \frac{[\text{OH}^-]_{0,3}}{[\text{OH}^-]_{0,4}} \right)^c = \left( \frac{1000}{250} \right)^c = 4^c$$

故

$$c = -1$$

同理,分别由实验 2、3 组数据和实验 1、2 组数据得

$$b = 1, \quad a = 1$$

所以反应速率方程为

$$r = k[\text{ClO}^-][\text{I}^-][\text{OH}^-]^{-1}$$

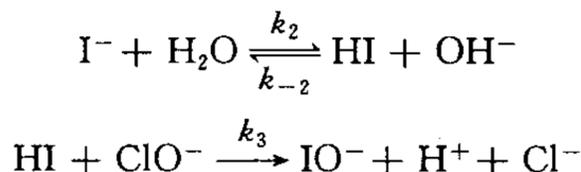
将四组实验数据分别代入速率方程可得各  $k$  值如下:

实验编号	1	2	3	4
$k/\text{s}^{-1}$	60	62.5	60	58.8

取平均值为

$$\bar{k} = 60.3 \text{ s}^{-1}$$

$\text{OH}^-$ 不出现在化学反应的计量式中,而出现在速率方程中,且级数为 $-1$ ,说明 $\text{OH}^-$ 为负催化剂,故其应在决速步前的快速平衡反应的产物一方出现,而不参加决速步。所以,推测反应历程如下:



应用平衡假设可得

$$\frac{k_2}{k_{-2}} = \frac{[\text{HI}][\text{OH}^-]}{[\text{I}^-][\text{H}_2\text{O}]}, \quad [\text{HI}] = \frac{k_2[\text{I}^-][\text{H}_2\text{O}]}{k_{-2}[\text{OH}^-]}$$

由决速步得

$$r = k_3[\text{HI}][\text{ClO}^-] = \frac{k_2 k_3 [\text{H}_2\text{O}]}{k_{-2}} [\text{ClO}^-][\text{I}^-][\text{OH}^-]^{-1} = k[\text{ClO}^-][\text{I}^-][\text{OH}^-]^{-1}$$

式中,  $k = \frac{k_2 k_3 [\text{H}_2\text{O}]}{k_{-2}}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  是溶剂,其浓度不变,故可归在常数项。因此由上述机理推导出的速率方程与实验方程一致。

14.  $\text{A} \rightleftharpoons \text{B}$

$$t=0 \quad [\text{A}]_0 \quad 0$$

$$t=t \quad [\text{A}] \quad [\text{A}]_0 - [\text{A}]$$

$$t=t_e \quad [\text{A}]_e \quad [\text{A}]_0 - [\text{A}]_e$$

则

$$r = -\frac{d[\text{A}]}{dt} = k_1[\text{A}] - k_{-1}[\text{B}] = k_1[\text{A}] - k_{-1}([\text{A}]_0 - [\text{A}]) \quad (1)$$

式中,  $k_1$  为正反应速率常数,  $k_{-1}$  为逆反应速率常数。当反应平衡时,有

$$-\frac{d[\text{A}]_e}{dt} = k_1[\text{A}]_e - k_{-1}([\text{A}]_0 - [\text{A}]_e) = 0 \quad (2)$$

式①减式②得

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1([A] - [A]_e) + k_{-1}([A] - [A]_e) = (k_1 + k_{-1})([A] - [A]_e) \quad ③$$

对式③积分

$$-\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A] - [A]_e} = (k_1 + k_{-1}) \int_0^t dt$$

$$\ln \frac{[A]_0 - [A]_e}{[A] - [A]_e} = (k_1 + k_{-1})t$$

将  $[A] = \frac{[A]_0 + [A]_e}{2}$  代入上式, 得

$$\ln \frac{[A]_0 - [A]_e}{\frac{[A]_0 + [A]_e}{2} - [A]_e} = (k_1 + k_{-1})t_{1/2}$$

故

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1 + k_{-1}}$$

将初速  $r_0 = \frac{0.002[A]_0}{60 \text{ s}}$  及  $[B]_0 = 0$  代入式①, 得

$$k_1 = \left( \frac{0.002}{60} \right) \text{ s}^{-1}$$

根据平衡转化率可得

$$\frac{[B]_e}{[A]_e} = \frac{0.8[A]_0}{0.2[A]_0} = 4 = \frac{k_1}{k_{-1}}, \quad k_{-1} = \frac{k_1}{4}$$

故

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1 + k_1/4} = \frac{4 \times \ln 2}{5k_1} = \left( \frac{60 \times 4 \times \ln 2}{5 \times 0.002} \right) \text{ s} = 1.66 \times 10^4 \text{ s}$$

15.  $\text{C}_2\text{H}_6$  的生成速率为

$$\frac{d[\text{C}_2\text{H}_6]}{dt} = k_3[\text{H}_2][\text{C}_2\text{H}_5] \quad ①$$

对中间产物  $\text{C}_2\text{H}_5$  及  $\text{H}$  用稳态近似法处理, 得

$$\frac{d[\text{C}_2\text{H}_5]}{dt} = k_2[\text{H}][\text{C}_2\text{H}_4] - k_3[\text{H}_2][\text{C}_2\text{H}_5] = 0$$

则

$$k_2[\text{H}][\text{C}_2\text{H}_4] = k_3[\text{H}_2][\text{C}_2\text{H}_5] \quad ②$$

$$\frac{d[\text{H}]}{dt} = 2k_1[\text{H}_2] - k_2[\text{H}][\text{C}_2\text{H}_4] + k_3[\text{H}_2][\text{C}_2\text{H}_5] - 2k_4[\text{H}]^2 = 2k_1[\text{H}_2] - 2k_4[\text{H}]^2 = 0$$

$$[\text{H}] = \left( \frac{k_1}{k_4} \right)^{1/2} [\text{H}_2]^{1/2} \quad ③$$

将式②和式③代入式①, 得

$$\frac{d[\text{C}_2\text{H}_6]}{dt} = k_3[\text{H}_2][\text{C}_2\text{H}_5] = k_2[\text{H}][\text{C}_2\text{H}_4] = k_2 \left( \frac{k_1}{k_4} \right)^{1/2} [\text{C}_2\text{H}_4][\text{H}_2]^{1/2} = k[\text{C}_2\text{H}_4][\text{H}_2]^{1/2}$$

式中,  $k = k_2 \left( \frac{k_1}{k_4} \right)^{1/2}$  为表观速率常数。代入 Arrhenius 公式得

$$A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) = A_2 \left( \frac{A_1}{A_4} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{E_2 + \frac{1}{2}(E_1 - E_4)}{RT}\right)$$

所以, 表观活化能  $E_a$  与各基元反应活化能之间的关系为

$$E_a = E_2 + \frac{1}{2}(E_1 - E_4)$$

## 第十二章 化学动力学基础(二)

### 基本公式

#### 1. 双分子碰撞频率

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

#### 2. 碰撞截面

$$\sigma_c = \pi d_{AB}^2$$

#### 3. 简单碰撞理论计算双分子反应速率常数

$$k = \pi d_{AB}^2 L \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}} \exp\left(-\frac{E_c}{RT}\right), \quad k = 2\pi d_{AA}^2 L \sqrt{\frac{RT}{\pi M_A}} \exp\left(-\frac{E_c}{RT}\right)$$

#### 4. 有效碰撞分数

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

#### 5. 过渡态理论计算速率常数

热力学方法

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

式中,  $\Delta_r^\ddagger G_m$ 、 $\Delta_r^\ddagger S_m$ 、 $\Delta_r^\ddagger H_m$  分别为各物质用浓度表示时的标准值。

统计热力学方法

$$k = \frac{k_B T}{h} L^{n-1} \frac{f^\ddagger}{\prod_B f_B} \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right)$$

#### 6. 原盐效应

$$\ln \frac{k}{k_0} = 2z_A z_B A \sqrt{I}$$

#### 7. 量子产率

$$\phi = \frac{r}{I_a}$$

### 习题详解

1. 在300 K时,将1.0 g  $O_2(g)$ 和0.1 g  $H_2(g)$ 在1.0 dm<sup>3</sup>的容器内混合,试计算每秒钟、每单位体积内分子碰撞的总数。设 $O_2(g)$ 和 $H_2(g)$ 为硬球分子,其直径分别为0.339 nm和0.247 nm。

解 设 $O_2$ 和 $H_2$ 分别为A和B,则

$$d_{AB} = \frac{d_A + d_B}{2} = \left[ \frac{(0.339 + 0.247) \times 10^{-9}}{2} \right] \text{m} = 2.93 \times 10^{-10} \text{m}$$

$$\mu = \frac{M_A M_B}{M_A + M_B} = \left[ \frac{32.00 \times 10^{-3} \times 2.016 \times 10^{-3}}{(32.00 + 2.016) \times 10^{-3}} \right] \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} = 1.897 \times 10^{-3} \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$[A] = \frac{W_A/M_A}{V} = \left( \frac{1.0 \times 10^{-3}}{32.00 \times 10^{-3} \times 1 \times 10^{-3}} \right) \text{mol} \cdot \text{m}^{-3} = 31.25 \text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$$

$$[B] = \frac{W_B/M_B}{V} = \left( \frac{0.1 \times 10^{-3}}{2.016 \times 10^{-3} \times 1 \times 10^{-3}} \right) \text{mol} \cdot \text{m}^{-3} = 49.60 \text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$$

$$Z_{AB} = \pi d_{AB}^2 L^2 \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}} [A][B] = 3.14 \times (2.93 \times 10^{-10})^2 \times (6.022 \times 10^{23})^2 \\ \times \sqrt{\frac{8 \times 8.3145 \times 300}{3.14 \times 1.897 \times 10^{-3}}} \times 31.25 \times 49.60 \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1} = 2.77 \times 10^{35} \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$$

2. 在恒容下, 温度每增加 10 K 时,

(1) 计算碰撞频率增加的百分数;

(2) 计算碰撞时在分子连心线上的相对平动能超过  $E_c = 80 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  的活化分子对的增加百分数;

(3) 由上述结果可得出什么结论?

解 (1) 由碰撞频率公式可知, 恒容时, 碰撞频率  $Z = AT^{1/2}$ , 故当温度变化不大时, 有

$$\frac{\Delta Z}{Z_1} = \frac{T_2^{1/2} - T_1^{1/2}}{T_1^{1/2}}$$

假定  $T_1 = 298 \text{K}$ , 则温度增加 10 K 时, 碰撞频率增加的百分数为

$$\frac{\Delta Z}{Z_1} = \frac{308^{1/2} - 298^{1/2}}{298^{1/2}} = 1.66\%$$

(2) 有效碰撞分数为

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

则

$$\frac{d \ln q}{dT} = \frac{dq}{q dT} = \frac{E_c}{RT^2}$$

当温度变化不大时, 活化分子对的增加百分数为

$$\frac{\Delta q}{q} = \frac{E_c}{RT^2} \Delta T = \frac{80\,000}{8.3145 \times 298^2} \times 10 = 108\%$$

(3) 由计算可知, 升高温度, 碰撞频率增加不明显, 而活化分子对成倍地增加。因此, 升高温度使反应速率增大的原因主要是由于活化分子对的数目增加, 从而提高了有效碰撞数, 而碰撞频率的提高对化学反应速率所起的作用是微小的。

3. 300 K 时, A 和 B 反应的速率反应常数为  $k = 1.18 \times 10^5 (\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3})^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , 反应活化能  $E_a = 40 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。(1) 用简单碰撞理论估算, 具有足够能量的能引起反应的碰撞数占总碰撞数的比例; (2) 估算反应的概率因子的值。已知 A 和 B 的直径分别为 0.3 nm 和 0.4 nm, 假定 A 和 B 的相对分子质量都为 50。

解 (1) 有效碰撞分数约为

$$q = \exp\left(\frac{-E_c}{RT}\right) \approx \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{40\,000}{8.3145 \times 300}\right) = 1.084 \times 10^{-7}$$

$$(2) d_{AB} = \frac{d_A + d_B}{2} = \left(\frac{0.3 + 0.4}{2}\right) \times 10^{-9} \text{m} = 3.5 \times 10^{-10} \text{m}$$

$$\mu = \frac{M_A M_B}{M_A + M_B} = \left(\frac{50 \times 50}{50 + 50}\right) \times 10^{-3} \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} = 2.5 \times 10^{-2} \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

由简单碰撞理论得指前因子为

$$\begin{aligned}
 A(\text{SCT}) &= \pi d_{\text{AB}}^2 L \sqrt{\frac{8RTe}{\pi\mu}} \\
 &= 3.14 \times (3.5 \times 10^{-10})^2 \times 6.022 \times 10^{23} \\
 &\quad \times \sqrt{\frac{8 \times 8.3145 \times 300 \times 2.718}{3.14 \times 2.5 \times 10^{-2}}} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1} \\
 &= 1.926 \times 10^8 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}
 \end{aligned}$$

由 Arrhenius 公式得指前因子为

$$\begin{aligned}
 A &= k \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) = 1.18 \times 10^5 \times 10^{-6} \exp\left(\frac{40000}{8.3145 \times 300}\right) \text{ mol}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1} \\
 &= 1.087 \times 10^6 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}
 \end{aligned}$$

故反应的速率因子为

$$P = \frac{A}{A(\text{SCT})} = \frac{1.087 \times 10^6}{1.926 \times 10^8} = 5.64 \times 10^{-3}$$

4. 已知乙炔气体的热分解是二级反应,发生反应的临界能  $E_c = 190.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,分子直径为  $0.5 \text{ nm}$ ,试计算:(1)  $800 \text{ K}$ 、 $101.325 \text{ kPa}$  时,单位时间、单位体积内的碰撞数;(2) 上述反应条件下的速率常数;(3) 上述反应条件下的初始反应速率。

解 (1) 设乙炔(A)气体为理想气体,则 A 的浓度为

$$[A] = \frac{p}{RT} = \left(\frac{101325}{8.3145 \times 800}\right) \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} = 15.23 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$$

$$\begin{aligned}
 Z_{\text{AA}} &= 2\pi d_{\text{AA}}^2 L^2 \sqrt{\frac{RT}{\pi M_A}} [A]^2 \\
 &= \left[2 \times 3.142 \times (5 \times 10^{-10})^2 \times (6.022 \times 10^{23})^2 \sqrt{\frac{8.3145 \times 800}{3.142 \times 26.036 \times 10^{-3}}} \times 15.23^2\right] \text{ m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1} \\
 &= 3.77 \times 10^{34} \text{ m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}
 \end{aligned}$$

(2) 速率常数为

$$\begin{aligned}
 k &= \frac{Z_{\text{AA}}}{[A]^2 L} \exp\left(\frac{-E_c}{RT}\right) = \left[\frac{3.77 \times 10^{34}}{15.23^2 \times 6.022 \times 10^{23}} \exp\left(\frac{-1.904 \times 10^5}{8.3145 \times 800}\right)\right] \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \\
 &= 9.97 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}
 \end{aligned}$$

(3)  $r = k[A]^2 = (9.97 \times 10^{-5} \times 15.23^2) \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1} = 0.023 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$

5. 有基元反应  $\text{Cl}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{HCl}(\text{g}) + \text{H}(\text{g})$ ,已知它们的摩尔质量和直径分别为

$$M_{\text{Cl}} = 35.45 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}, \quad M_{\text{H}_2} = 2.016 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$d_{\text{Cl}} = 0.20 \text{ nm}, \quad d_{\text{H}_2} = 0.15 \text{ nm}.$$

(1) 请根据碰撞理论计算该反应的指前因子  $A$  (令  $T = 350 \text{ K}$ );

(2) 在  $250 \sim 450 \text{ K}$  的范围内,实验测得  $\lg[A/(\text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1})] = 10.08$ ,求速率因子  $P$ 。

$$\text{解 (1) } d_{\text{AB}} = \frac{d_{\text{Cl}} + d_{\text{H}_2}}{2} = \left(\frac{0.2 + 0.15}{2}\right) \times 10^{-9} \text{ m} = 1.75 \times 10^{-10} \text{ m}$$

$$\mu = \frac{M_A M_B}{M_A + M_B} = \left(\frac{35.45 \times 2.016}{35.45 + 2.016}\right) \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} = 1.908 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

由简单碰撞理论得指前因子为

$$A(\text{SCT}) = \pi d_{\text{AB}}^2 L \sqrt{\frac{8RTe}{\pi\mu}}$$

$$= 3.142 \times (1.75 \times 10^{-10})^2 \times 6.022 \times 10^{23} \times \sqrt{\frac{8 \times 8.3145 \times 350 \times 2.718}{3.142 \times 1.908 \times 10^{-3}}} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$$

$$= 1.883 \times 10^8 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$$

(2) 由题给公式得指前因子为

$$A_{\text{实}} = \exp(10.08) \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1} = 1.202 \times 10^{10} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$$

$$= 1.202 \times 10^7 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$$

故反应的概率因子为 
$$P = \frac{A_{\text{实}}}{A(\text{SCT})} = \frac{1.202 \times 10^7}{1.883 \times 10^8} = 0.0638$$

6. 已知液态松节油萜的消旋作用是一级反应, 在 458 K 和 510 K 时速率常数分别为  $k(458 \text{ K}) = 2.2 \times 10^{-5} \text{ min}^{-1}$  和  $k(510 \text{ K}) = 3.07 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ 。试求反应的实验活化能  $E_a$ , 以及在平均温度时的活化焓  $\Delta_r^\ddagger H_m$ 、活化熵  $\Delta_r^\ddagger S_m$  和活化 Gibbs 自由能  $\Delta_r^\ddagger G_m$ 。

解 由 Arrhenius 公式得

$$E_a = \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_2}{k_1} = \left( \frac{8.3145 \times 458 \times 510}{510 - 458} \times \ln \frac{3.07 \times 10^{-3}}{2.2 \times 10^{-5}} \right) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 184.43 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

设平均温度为  $T_3$ , 相应的速率常数为  $k_3$ , 则

$$T_3 = \frac{T_1 + T_2}{2} = \left( \frac{458 + 510}{2} \right) \text{ K} = 484 \text{ K}$$

$$\ln \frac{k_3}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_3} \right) = \frac{184430}{8.3145} \times \left( \frac{1}{458} - \frac{1}{484} \right) = 2.602$$

$$k_3/k_1 = 13.49$$

$$k_3 = (13.49 \times 2.2 \times 10^{-5}) \text{ min}^{-1} = 2.97 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1} = 4.95 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$$

该反应是凝聚相反应, 则

$$\Delta_r^\ddagger H_m = E_a - RT = (184430 - 8.3145 \times 484) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 180.41 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$k_3 = \frac{k_B T_3}{h} \exp\left(\frac{\Delta_r^\ddagger S_m}{R}\right) \exp\left(\frac{-\Delta_r^\ddagger H_m}{RT_3}\right)$$

$$\exp\left(\frac{\Delta_r^\ddagger S_m}{R}\right) = \frac{k_3 h}{k_B T_3} \exp\left(\frac{\Delta_r^\ddagger H_m}{RT_3}\right)$$

$$= \frac{4.95 \times 10^{-6} \times 6.626 \times 10^{-34}}{1.38 \times 10^{-23} \times 484} \exp\left(\frac{180410}{8.3145 \times 484}\right) = 14.49$$

$$\Delta_r^\ddagger S_m = 22.29 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta_r^\ddagger G_m = \Delta_r^\ddagger H_m - T \Delta_r^\ddagger S_m = (180410 - 484 \times 22.29) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 169.62 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

7. 298 K 时, 某化学反应加了催化剂后, 其活化熵和活化焓比不加催化剂时分别下降了  $10 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  和  $10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 试求在加催化剂前后两个速率常数的比值。

解 设加催化剂的速率常数为  $k_1$ , 不加催化剂的速率常数为  $k_0$ , 则

$$\ln \frac{k_1}{k_0} = \frac{\Delta_r^\ddagger S_{m,1} - \Delta_r^\ddagger S_{m,0}}{R} - \frac{\Delta_r^\ddagger H_{m,1} - \Delta_r^\ddagger H_{m,0}}{RT} = \frac{-10}{8.3145} - \frac{-10000}{8.3145 \times 298} = 2.8332$$

故

$$\frac{k_1}{k_0} = 17$$

8. 298 K 时有两个级数相同的基元反应 A 和 B, 设两个反应的活化焓相同, 但速率常数却不同,  $k_A = 10k_B$ , 试计算两个反应的活化熵的差值。

解 因为  $\ln \frac{k_A}{k_B} = \frac{\Delta_r^\ddagger S_{m,A} - \Delta_r^\ddagger S_{m,B}}{R}$ , 所以

$$\Delta_r^\ddagger S_{m,A} - \Delta_r^\ddagger S_{m,B} = R \ln \frac{k_A}{k_B} = (8.3145 \times \ln 10) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 19.14 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

9. 双环戊烯单分子气相热分解反应, 在483 K时的速率常数 $k(483 \text{ K}) = 2.05 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ , 在545 K时的速率常数 $k(545 \text{ K}) = 1.86 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ 。已知 $k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ ,  $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ 。试计算: (1) 反应的活化能 $E_a$ ; (2) 反应在500 K时的活化焓 $\Delta_r^\ddagger H_m$ 和活化熵 $\Delta_r^\ddagger S_m$ 。

解 (1) 由Arrhenius公式得

$$E_a = \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_2}{k_1} = \left( \frac{8.3145 \times 483 \times 545}{545 - 483} \times \ln \frac{1.86 \times 10^{-2}}{2.05 \times 10^{-4}} \right) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= 159.13 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$A = k \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) = 2.05 \times 10^{-4} \exp\left(\frac{159130}{8.3145 \times 483}\right) \text{ s}^{-1} = 3.32 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$$

(2) 反应在500 K时, 活化焓为

$$\Delta_r^\ddagger H_m^\ominus = E_a - nRT = (159130 - 1 \times 8.3145 \times 500) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 154.97 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

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

$$\exp\left(\frac{\Delta_r^\ddagger S_m^\ominus}{R}\right) = \frac{Ah}{k_B T e} = \frac{3.32 \times 10^{13} \times 6.626 \times 10^{-34}}{1.38 \times 10^{-23} \times 500 \times 2.718} = 1.173$$

则活化熵为 
$$\Delta_r^\ddagger S_m^\ominus = 1.327 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

10. 在1000 K时, 实验测得气相反应 $\text{C}_2\text{H}_6(\text{g}) \longrightarrow 2\text{CH}_3 \cdot$ 的速率常数表达式为 $k/\text{s}^{-1} = 2.0 \times 10^{17} \exp\left(-\frac{363800 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{RT}\right)$ , 设这时 $\frac{k_B T}{h} = 2.0 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ 。(1) 试计算反应的半衰期 $t_{1/2}$ ; (2) 试计算 $\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$ 分解反应的活化熵 $\Delta_r^\ddagger S_m$ ; (3) 已知1000 K时该反应的标准熵变 $\Delta_r^\ddagger S_m^\ominus = 74.1 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ , 试将此值与(2)中所得的 $\Delta_r^\ddagger S_m$ 值比较, 定性地讨论该反应的活化配合物的性质。

解 (1) 将 $T = 1000 \text{ K}$ 代入题给速率常数表达式, 得

$$k = \left[ 2.0 \times 10^{17} \exp\left(-\frac{363800}{8.3145 \times 1000}\right) \right] \text{ s}^{-1} = 1.98 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$$

由速率常数的单位可知, 反应为一级反应, 其半衰期为

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \left( \frac{\ln 2}{0.0198} \right) \text{ s} = 35.0 \text{ s}$$

$$(2) A = \frac{k_B T}{h} e^n (c^\ominus)^{1-n} \exp\left(\frac{\Delta_r^\ddagger S_m}{R}\right)$$

$n$ 是所有反应物的系数之和。将题给表达式 $k/\text{s}^{-1} = 2.0 \times 10^{17} \exp\left(-\frac{363800 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{RT}\right)$ 与Arrhenius公式 $k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$ 对比可知 $A = 2.0 \times 10^{17} \text{ s}^{-1}$ , 且 $n = 1$ 。故

$$\Delta_r^\ddagger S_m = \left[ \ln A - \ln\left(\frac{k_B T}{h}\right) - 1 \right] R$$

$$= \{ [\ln(2.0 \times 10^{17}) - \ln(2 \times 10^{13}) - 1] \times 8.3145 \} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$= 68.3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

(3)  $\Delta_r^\ddagger S_m$ 与 $\Delta_r^\ddagger S_m^\ominus$ 数据相近, 说明活化配合物和生成物 $\text{CH}_3 \cdot$ 构型相仿。

11. 某顺式偶氮烷烃在乙醇溶液中不稳定, 通过计量其分解放出的 $\text{N}_2(\text{g})$ 来计算其分解的速率常数 $k$ 值, 不同温度下测定的一系列 $k$ 值如下:

$T/K$	248	252	256	260	264
$k/(10^{-4} \text{s}^{-1})$	1.22	2.31	4.39	8.50	14.3

试计算该反应在 298 K 时的实验活化能  $E_a$ 、活化焓  $\Delta_r^\ddagger H_m$ 、活化熵  $\Delta_r^\ddagger S_m$  和活化 Gibbs 自由能  $\Delta_r^\ddagger G_m$ 。

解 设  $A, E_a$  与  $T$  无关, 则由 Arrhenius 公式得

$$\ln \frac{k}{\text{s}^{-1}} = -\frac{E_a}{RT} + \ln \frac{A}{\text{s}^{-1}} \quad (1)$$

由题给数据求得

$(1/T)/\text{K}^{-1}$	0.004 03	0.003 97	0.003 91	0.003 85	0.003 79
$\ln(k/\text{s}^{-1})$	-9.01	-8.37	-7.73	-7.07	-6.55

将上述数据按式(1)作线性拟合, 得

$$\ln \frac{k}{\text{s}^{-1}} = -\frac{1.08 \times 10^4}{T/\text{K}} + 34.4$$

故  $E_a = (1.08 \times 10^4 \times 8.314 5) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 89.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\Delta_r^\ddagger H_m = E_a - RT = 87.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

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

而  $\ln \frac{k(298 \text{ K})}{\text{s}^{-1}} = -\frac{1.08 \times 10^4}{298} + 34.4 = -1.841 6$

$$k(298 \text{ K}) = 0.158 6 \text{ s}^{-1}$$

则

$$\exp\left(\frac{\Delta_r^\ddagger S_m}{R}\right) = \frac{kh}{k_B T} \exp\left(\frac{\Delta_r^\ddagger H_m}{RT}\right) = \frac{0.158 6 \times 6.626 \times 10^{-34}}{1.38 \times 10^{-23} \times 298} \exp\left(\frac{87 400}{8.314 5 \times 298}\right) = 53.4$$

故

$$\Delta_r^\ddagger S_m = 33.1 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta_r^\ddagger G_m = \Delta_r^\ddagger H_m - T\Delta_r^\ddagger S_m = 77.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

12. 某基元反应  $A(g) + B(g) \rightarrow P(g)$ , 设在 298 K 时的速率常数  $k_p(298 \text{ K}) = 2.777 \times 10^{-5} \text{ Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ; 308 K 时,  $k_p(308 \text{ K}) = 5.55 \times 10^{-5} \text{ Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。若  $A(g)$  和  $B(g)$  的原子半径和摩尔质量分别为  $r_A = 0.36 \text{ nm}$ ,  $r_B = 0.41 \text{ nm}$ ,  $M_A = 28 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $M_B = 71 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。试求在 298 K 时, (1) 该反应的概率因子  $P$ ; (2) 反应的活化焓  $\Delta_r^\ddagger H_m$ 、活化熵  $\Delta_r^\ddagger S_m$  和活化 Gibbs 自由能  $\Delta_r^\ddagger G_m$ 。

解 (1) 将  $k_p$  转换为  $k_c$ , 由  $k_c = k_p RT$  可得

$$k_c(298 \text{ K}) = (2.777 \times 10^{-5} \times 8.314 5 \times 298) \text{ mol}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1} = 0.068 8 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$$

$$k_c(308 \text{ K}) = (5.55 \times 10^{-5} \times 8.314 5 \times 308) \text{ mol}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1} = 0.142 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$$

则  $E_{a,c} = \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_2}{k_1} = \left( \frac{8.314 5 \times 298 \times 308}{10} \times \ln \frac{0.142}{0.068 8} \right) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 55.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

又

$$d_{AB} = r_A + r_B = (0.36 + 0.41) \times 10^{-9} \text{ m} = 7.70 \times 10^{-10} \text{ m}$$

$$\mu = \frac{M_A M_B}{M_A + M_B} = \left( \frac{28 \times 71}{28 + 71} \right) \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} = 2.01 \times 10^{-2} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

根据简单碰撞理论, 有

$$k = P \pi d_{AB}^2 L \sqrt{\frac{8RTe}{\pi\mu}} \exp\left(-\frac{E_{a,c}}{RT}\right)$$

$$P = \frac{k \exp\left(\frac{E_{a,c}}{RT}\right)}{\pi d_{AB}^2 L \sqrt{\frac{8RTe}{\pi\mu}}} = \frac{0.0688 \exp\left(\frac{55300}{8.3145 \times 298}\right)}{3.142 \times (7.70 \times 10^{-10})^2 \times 6.022 \times 10^{23} \times \sqrt{\frac{8 \times 8.3145 \times 298 \times 2.718}{3.142 \times 2.01 \times 10^{-2}}}}$$

$$= 0.328$$

$$(2) \Delta_r^\ddagger H_m = E_{a,c} - 2RT = (55300 - 2 \times 8.3145 \times 298) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 50.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{又} \quad k = \frac{k_B T}{h} (c^\ominus)^{1-n} \exp\left(\frac{-\Delta_r^\ddagger G_m}{RT}\right) = \frac{k_B T}{hc^\ominus} \exp\left(\frac{-\Delta_r^\ddagger G_m}{RT}\right)$$

$$\exp\left(\frac{\Delta_r^\ddagger G_m}{RT}\right) = \frac{k_B T}{hc^\ominus} = \frac{1.38 \times 10^{-23} \times 298}{0.0688 \times 6.626 \times 10^{-34} \times 1000} = 9.02 \times 10^{10}$$

$$\Delta_r^\ddagger G_m = 8.3145 \times 298 \times \ln(9.02 \times 10^{10}) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 62.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r^\ddagger S_m = \frac{\Delta_r^\ddagger H_m - \Delta_r^\ddagger G_m}{T} = \frac{50300 - 62500}{298} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = -40.9 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

13. 对于基元反应  $\text{Cl}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{HCl}(\text{g}) + \text{H}(\text{g})$ , 由简单碰撞理论及实验数据求得概率因子  $P=0.11$ , 指前因子  $A \approx 10^{11} (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . 设每个自由度的配分函数的近似值分别为  $q_t \approx 10^{10}$ ,  $q_r \approx 10$ ,  $q_v \approx 1$ . 请通过计算判断该反应的过渡态构型是线性的还是非线性的?

解 根据过渡态理论, 有

$$A = \frac{k_B T L \times 10^3}{h} \frac{q_{AB}^\ddagger}{q_A q_B} \approx 10^{39} \frac{q_{AB}^\ddagger}{q_A q_B}$$

而

$$q_{\text{Cl}} = q_t^3 q_r^0 q_v^0 = q_t^3, \quad q_{\text{H}_2} = q_t^3 q_r^2 q_v^1$$

$$q^\ddagger (\text{线性}) = q_t^3 q_r^2 q_v^3, \quad q^\ddagger (\text{非线性}) = q_t^3 q_r^3 q_v^2$$

则

$$A_{\text{线性}}(\text{TST}) = 10^{39} \frac{q^\ddagger (\text{线性})}{q_{\text{Cl}} q_{\text{H}_2}} = 10^{39} \frac{q_t^3 q_r^2 q_v^3}{q_t^3 q_r^0 q_v^0 q_t^3 q_r^2 q_v^1} = 10^{39} \frac{q_v^2}{q_t^3} = 10^9$$

$$A_{\text{非线性}}(\text{TST}) = 10^{39} \frac{q^\ddagger (\text{非线性})}{q_{\text{Cl}} q_{\text{H}_2}} = 10^{39} \frac{q_t^3 q_r^3 q_v^2}{q_t^3 q_r^0 q_v^0 q_t^3 q_r^2 q_v^1} = 10^{39} \frac{q_r q_v^1}{q_t^3} = 10^{10}$$

故

$$P_{\text{线性}} = \frac{A_{\text{线性}}(\text{TST})}{A(\text{SCT})} = \frac{10^9}{10^{11}} = 0.01$$

$$P_{\text{非线性}} = \frac{A_{\text{非线性}}(\text{TST})}{A(\text{SCT})} = \frac{10^{10}}{10^{11}} = 0.1 \approx P_{\text{实}}$$

由此可确定该反应的过渡态构型是非线性的。

14. 已知两个非线性分子 A 和 B 反应, 生成非线性活化配合物  $\text{AB}^\ddagger$ , 设形成活化配合物后全部转变成生成物,  $\frac{k_B T}{h} = 1.0 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ , 每个运动自由度的配分函数的近似值分别为  $q_t = 10^8 \text{ cm}^{-1}$ ,  $q_r = 10$ ,  $q_v = 1.1$ , 不考虑电子配分函数的贡献, 求证该反应的速率常数为  $k / (\text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}) = 9.7 \times 10^9 \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right)$ .

解 根据过渡态理论, 有

$$k = \frac{k_B T}{h} L \frac{q_{AB}^\ddagger}{q_A q_B} \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right)$$

$$= \frac{k_B T}{h} L \frac{q_t^3 q_r^3 q_v^{3(N_A + N_B) - 7}}{(q_t^3 q_r^3 q_v^{3N_A - 6})(q_t^3 q_r^3 q_v^{3N_B - 6})} \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right) = \frac{k_B T}{h} L \frac{q_v^5}{q_t^3 q_r^3} \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right)$$

$$= 1.0 \times 10^{13} \times 6.022 \times 10^{23} \times \frac{1.1^5}{(10^8)^3 \times 10^3} \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right) \text{ mol}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$$

$$= 9.7 \times 10^9 \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right) \text{ mol}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$$

15. 丁二烯气相二聚反应, 反应速率常数  $k$  为

$$k/(\text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}) = 9.2 \times 10^9 \exp\left(-\frac{199\,200 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{RT}\right)$$

- (1) 用过渡态理论计算该反应在 600 K 时的指前因子, 已知  $\Delta_r^\ddagger S_m = -60.8 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ;  
 (2) 若有效碰撞直径  $d = 0.5 \text{ nm}$ , 用简单的碰撞理论计算该反应的指前因子;  
 (3) 通过计算讨论概率因子  $P$  与活化熵  $\Delta_r^\ddagger S_m$  的关系。

解 (1) 题给反应的  $n=2$ , 由过渡态理论得

$$A(\text{TST}) = \frac{k_B T}{h} e^n (c^\ominus)^{1-n} \exp\left(\frac{\Delta_r^\ddagger S_m}{R}\right)$$

$$= \left[ \frac{1.38 \times 10^{-23} \times 600 \times 2.718^2 \times 1^{-1}}{6.626 \times 10^{-34}} \exp\left(\frac{-60.8}{8.314\,5}\right) \right] \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$$

$$= 6.16 \times 10^{10} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$$

此结果与实验值  $9.2 \times 10^{10} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  较为接近。

(2) 丁二烯的摩尔质量为  $54.088 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 由简单碰撞理论得

$$A(\text{SCT}) = 2\pi d_{\Lambda\Lambda}^2 L \sqrt{\frac{RTe}{\pi M_\Lambda}}$$

$$= \left[ 2 \times 3.142 \times (0.5 \times 10^{-9})^2 \times 6.022 \times 10^{23} \times \sqrt{\frac{8.314\,5 \times 600 \times 2.718}{3.142 \times 54.088 \times 10^{-3}}} \right] \text{ mol}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$$

$$= 2.67 \times 10^8 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1} = 2.67 \times 10^{11} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$$

此计算结果与实验值的偏差较过渡态理论计算值产生的偏差略大一些。

$$(3) P = \frac{A_{\text{实}}}{A(\text{SCT})} = \frac{9.2 \times 10^9}{2.67 \times 10^{11}} = 0.034\,5$$

由前面计算可知, 过渡态理论所得的指前因子与实验值更为接近, 故

$$P \approx \frac{A(\text{TCT})}{A(\text{SCT})} = \frac{\frac{k_B T}{h} e^2 (c^\ominus)^{-1}}{2.67 \times 10^{11}} \exp\left(\frac{\Delta_r^\ddagger S_m}{R}\right) = 3.46 \times 10^2 \exp\left(\frac{\Delta_r^\ddagger S_m}{R}\right)$$

16. 基元反应  $\text{O}_3(\text{g}) + \text{NO}(\text{g}) \longrightarrow \text{NO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ , 在 220~320 K 间由实验测得  $E_a = 20.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $A = 6.0 \times 10^8 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ 。(1) 以  $c^\ominus = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  为标准态, 求该反应在 270 K 时的活化焓  $\Delta_r^\ddagger H_m$ 、活化熵  $\Delta_r^\ddagger S_m$  和活化 Gibbs 自由能  $\Delta_r^\ddagger G_m$ 。(2) 若以  $p^\ominus = 100 \text{ kPa}$  为标准态, 则  $\Delta_r^\ddagger S_m$  又为何值?  $\Delta_r^\ddagger H_m$  和  $\Delta_r^\ddagger G_m$  又将如何?

解 (1) 此反应的  $n=2$ , 则

$$\Delta_r^\ddagger H_m = E_a - 2RT = (20\,800 - 2 \times 8.314\,5 \times 270) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 16.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

又

$$A = \frac{k_B T}{h} e^2 (c^\ominus)^{1-2} \exp\left(\frac{\Delta_r^\ddagger S_m}{R}\right) = \frac{k_B T e^2}{h c^\ominus} \exp\left(\frac{\Delta_r^\ddagger S_m}{R}\right)$$

$$\Delta_r^\ddagger S_m = R \ln \frac{A h c^\ominus}{k_B T e^2} = \left( 8.314\,5 \times \ln \frac{6.0 \times 10^8 \times 6.626 \times 10^{-34} \times 1}{1.38 \times 10^{-23} \times 270 \times 2.718^2} \right) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$= -92.66 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta_r^\ddagger G_m = \Delta_r^\ddagger H_m - T \Delta_r^\ddagger S_m = (16\,300 + 270 \times 92.66) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 41.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(2)  $\Delta_r^\ddagger H_m$  不变, 而

$$A = \frac{k_B T}{h} e^2 \left( \frac{p^\ominus}{RT} \right)^{1-2} \exp\left(\frac{\Delta_r^\ddagger S_m}{R}\right) = \frac{k_B R T^2 e^2}{h p^\ominus} \exp\left(\frac{\Delta_r^\ddagger S_m}{R}\right)$$

$$\begin{aligned} \Delta_r^\ddagger S_m &= R \ln \frac{A h p^\ominus}{k_B R T^2 e^2} \\ &= \left( 8.3145 \times \ln \frac{6.0 \times 10^8 \times 6.626 \times 10^{-34} \times 100\,000}{1.38 \times 10^{-23} \times 8.3145 \times 270^2 \times 2.718^2} \right) \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= -61.1 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

$$\Delta_r^\ddagger G_m = \Delta_r^\ddagger H_m - T \Delta_r^\ddagger S_m = (16\,300 + 270 \times 61.1) \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} = 32.80 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

17. 对于双原子气体反应  $A(g) + B(g) \longrightarrow AB(g)$ , 请分别用碰撞理论和过渡态理论的统计方法写出速率常数的计算式。在什么条件下两者完全相等? 是否合理?

解 碰撞理论的速率常数的表达式为

$$k = \pi d_{AB}^2 L \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}} \exp\left(-\frac{E_c}{RT}\right) = \pi d_{AB}^2 L \sqrt{\frac{8RTe}{\pi\mu}} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

根据过渡态理论的统计方法写出速率常数的计算式为

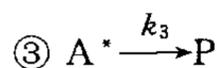
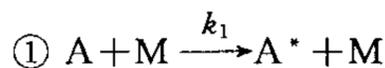
$$k = \frac{k_B T}{h} L \frac{f^\ddagger}{f_A f_B} \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right) = \frac{k_B T}{h} L e^m \frac{f^\ddagger}{f_A f_B} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

两者相等的条件是

$$\pi d_{AB}^2 L \sqrt{\frac{8RTe}{\pi\mu}} = \frac{k_B T}{h} L e^m \frac{f^\ddagger}{f_A f_B}$$

但不合理。

18. Lindemann 单分子反应理论认为, 单分子反应的历程为



(1) 请用推导证明, 反应速率方程为  $r = \frac{k_1 k_3 [A][M]}{k_2 [M] + k_3}$ ;

(2) 请应用简单碰撞理论计算 469 °C 时的  $k_1$ , 已知 2-丁烯的  $d = 0.5 \text{ nm}$ ,  $E_a = 263 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;

(3) 若反应速率方程写成  $r = k_u [A]$ , 且  $k_\infty$  为高压极限时的表观速率常数, 请计算  $k_u = \frac{k_\infty}{2}$  的压力  $p_{1/2}$ , 已知  $k_\infty = 1.9 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ;

(4) 实验测得丁烯异构化在 469 °C 时的  $p_{1/2} = 0.532 \text{ Pa}$ , 试比较理论计算的  $p_{1/2}$  (理论) 与实验值  $p_{1/2}$  (实验) 之间的差异, 对此你有何评论?

解 (1)  $r = \frac{d[P]}{dt} = k_3 [A^*]$

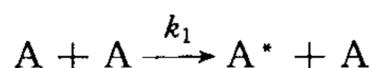
采用稳态近似法处理, 有

$$\frac{d[A^*]}{dt} = k_1 [A][M] - k_2 [A^*][M] - k_3 [A^*] = 0$$

$$[A^*] = \frac{k_1 [A][M]}{k_2 [M] + k_3}$$

故 
$$r = \frac{d[P]}{dt} = k_3[A^*] = \frac{k_1 k_3 [A][M]}{k_2 [M] + k_3}$$

(2) 基元反应①可写为



由单碰撞理论得

$$\begin{aligned} k_1 &= 2\pi d_{AA}^2 L \sqrt{\frac{RTe}{\pi M_A}} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \\ &= \left[ 2 \times 3.142 \times (5 \times 10^{-10})^2 \times 6.022 \times 10^{23} \times \sqrt{\frac{8.3145 \times 742 \times 2.718}{3.142 \times 56 \times 10^{-3}}} \right. \\ &\quad \left. \exp\left(-\frac{263000}{8.3145 \times 742}\right) \right] \text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1} \\ &= 8.94 \times 10^{-11} \text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1} \\ k_{1,p} &= \frac{k_1}{RT} = \frac{8.94 \times 10^{-11}}{8.3145 \times 742} \text{Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = 1.45 \times 10^{-14} \text{Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \end{aligned}$$

(3) 当用压力表示速率常数时,有

$$k_u = \frac{k_{1,p} k_{3,p} p}{k_{2,p} p + k_{3,p}}, \quad k_\infty = \frac{k_{1,p} k_{3,p}}{k_{2,p}}$$

则

$$\frac{k_u}{k_\infty} = \frac{k_{2,p} p}{k_{2,p} p + k_{3,p}}$$

代入题给条件,得

$$\frac{1}{2} = \frac{k_{2,p} p_{1/2}}{k_{2,p} p_{1/2} + k_{3,p}}$$

$$p_{1/2} = \frac{k_{3,p}}{k_{2,p}} = \frac{k_\infty}{k_{1,p}} = \frac{1.9 \times 10^{-5}}{1.45 \times 10^{-14}} \text{Pa} = 1.31 \times 10^9 \text{Pa}$$

(4)  $p_{1/2}$ (理论)较  $p_{1/2}$ (实验)大得多,说明 Lindemann 单分子反应理论不完善,需要修正。

19. 298 K 时,反应  $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \xrightleftharpoons[k_{-2}]{k_1} 2\text{NO}_2(\text{g})$  的速率常数  $k_1 = 4.80 \times 10^4 \text{s}^{-1}$ , 已知  $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$  和  $\text{NO}_2(\text{g})$

的标准摩尔生成 Gibbs 自由能分别为  $\Delta_f G_m^\ominus(\text{N}_2\text{O}_4, \text{g}) = 97.73 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  和  $\Delta_f G_m^\ominus(\text{NO}_2, \text{g}) = 51.25 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。请计算:(1) 在 298 K 时,  $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$  的初始压力为 100 kPa,  $\text{NO}_2(\text{g})$  的平衡分压;

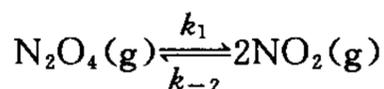
(2) 该反应的弛豫时间  $\tau$ 。

解 (1)  $\Delta_f G_m^\ominus = 2\Delta_f G_m^\ominus(\text{NO}_2) - \Delta_f G_m^\ominus(\text{N}_2\text{O}_4) = (2 \times 51.25 - 97.73) \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$   
 $= 4.77 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

则 
$$K_p^\ominus = \exp\left(\frac{-\Delta_f G_m^\ominus}{RT}\right) = \exp\left(\frac{-4.77 \times 10^3}{8.3145 \times 298}\right) = 0.15$$

又 
$$K_p^\ominus = \frac{(p_{\text{NO}_2}/p^\ominus)^2}{p_{\text{N}_2\text{O}_4}/p^\ominus} = \frac{p_{\text{NO}_2}^2}{p_{\text{N}_2\text{O}_4} p^\ominus} = K_p (p^\ominus)^{-1}$$

则 
$$K_p = K_p^\ominus p^\ominus = 0.15 p^\ominus$$



$t=0$  
$$p_{\text{N}_2\text{O}_4,0} \quad 0$$

$t=t_e$  
$$p_{\text{N}_2\text{O}_4,0} - \frac{1}{2} p_{\text{NO}_2} \quad p_{\text{NO}_2}$$

故

$$K_p = \frac{p_{\text{NO}_2}^2}{p_{\text{N}_2\text{O}_4,0} - \frac{1}{2} p_{\text{NO}_2}} = 0.15 p^\ominus = 15.0 \text{ kPa}$$

得

$$p_{\text{NO}_2} = 35.16 \text{ kPa}$$

(2) 由  $K_p = k_1/k_{-2}$ , 得

$$k_{-2} = \frac{k_1}{K_p} = \left( \frac{4.80 \times 10^4}{0.15 \times 100\,000} \right) (\text{Pa} \cdot \text{s})^{-1} = 3.2 (\text{Pa} \cdot \text{s})^{-1}$$

$$\tau = \frac{1}{k_1 + 4k_{-2}p_{\text{NO}_2}} = \left( \frac{1}{4.80 \times 10^4 + 4 \times 3.2 \times 35\,160} \right) \text{ s} = 2.0 \times 10^{-6} \text{ s}$$

20. 反应  $A + B \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_2} C$ , (1) 推导弛豫时间  $\tau$  与  $k_2, k_{-1}$  之间的关系; (2) 当  $[A]_1 = [B]_1 = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  时,  $\tau_1 = 2.0 \mu\text{s}$ ; 当  $[A]_2 = [B]_2 = 0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  时,  $\tau_2 = 3.3 \mu\text{s}$ 。求  $k_2, k_{-1}$  及平衡常数  $K$ 。

解 (1) 设 A、B 的初始浓度分别为  $a, b$ , C 的浓度为  $x$ , 则

$$\frac{dx}{dt} = k_2(a-x)(b-x) - k_{-1}x$$

改变条件使系统发生突变, 并在新条件下达到平衡, 则有

$$k_2(a-x_e)(b-x_e) = k_{-1}x_e$$

设突变前 C 的浓度  $x$  与其新的平衡浓度  $x_e$  的差为  $\Delta x$ , 则

$$\Delta x = x - x_e, \quad x = x_e + \Delta x$$

$$\frac{d(\Delta x)}{dt} = \frac{dx}{dt} = k_2[(a-x_e) - \Delta x][(b-x_e) - \Delta x] - k_{-1}(\Delta x + x_e)$$

$$= -k_2\Delta x[(a-x_e) + (b-x_e) - \Delta x] - k_{-1}\Delta x$$

$$\approx -\{k_2[(a-x_e) + (b-x_e)] + k_{-1}\}\Delta x$$

$$\int_{(\Delta x)_0}^{\Delta x} \frac{d(\Delta x)}{\Delta x} = \int_0^t -\{k_2[(a-x_e) + (b-x_e)] + k_{-1}\} dt$$

$$\ln \frac{(\Delta x)_0}{\Delta x} = \{k_2[(a-x_e) + (b-x_e)] + k_{-1}\} t$$

当  $(\Delta x)_0/\Delta x = e$  时,  $t = \tau$ , 则

$$\tau^{-1} = k_2[(a-x_e) + (b-x_e)] + k_{-1} = k_2([A]_e + [B]_e) + k_{-1}$$

(2) 将题给两组数据代入上式中, 得

$$(2.0 \times 10^{-6})^{-1} = k_2(1.0 + 1.0) + k_{-1}$$

$$(3.3 \times 10^{-6})^{-1} = k_2(0.5 + 0.5) + k_{-1}$$

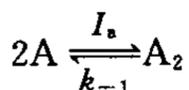
解上述方程, 得

$$k_2 = 1.97 \times 10^5 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}, \quad k_{-1} = 1.06 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$$

$$K = \frac{k_2}{k_{-1}} = \frac{1.97 \times 10^5}{1.06 \times 10^5} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 = 1.86 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3$$

21. 在光的影响下, 葱聚合为二葱。由于二葱的热分解作用而达到光化学平衡。光化学反应的温度系数(即温度每增加 10 K 反应速率所增加的倍数)是 1.1, 热分解的温度系数是 2.8, 当达到光化学平衡时, 温度每升高 10 K, 二葱的产量是原来的多少倍?

解 光化学平衡为

正反应速率  $r_+ = I_a$ , 逆反应速率  $r_- = k_{-1}[A_2]$ , 平衡时有

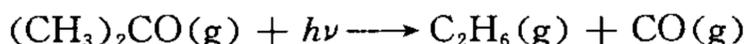
$$I_a = k_{-1}[A_2], \quad [A_2] = \frac{I_a}{k_{-1}}$$

当温度增加 10 K 时

$$[A_2]' = \frac{I_a'}{k_{-1}'} = \frac{(1 + 1.1)I_a}{(1 + 2.8)k_{-1}} = 0.553[A_2]$$

即温度每升高 10 K, 二蒽产量是原来的 0.553 倍。

22. 用波长为 313 nm 的单色光照射气态丙酮, 发生下列分解反应:



若反应池的容量是 0.059 dm<sup>3</sup>, 丙酮吸收入射光的分数为 0.915, 在反应过程中, 得到下列数据:

反应温度 840 K                      照射时间  $t = 7.0$  h

起始压力 102.16 kPa              入射能  $48.1 \times 10^{-4} \text{ J} \cdot \text{s}^{-1}$

终了压力 104.42 kPa

计算此反应的量子效率。

解 量子效率的定义为

$$\phi = \frac{\text{某一时间内起反应的物质的量}}{\text{相同时间内吸收光子的物质的量}}$$

将参与反应的气体视为理想气体, 则起反应的物质的量为

$$\begin{aligned} n &= n_{\text{终}} - n_{\text{始}} = (p_{\text{终}} - p_{\text{始}}) \frac{V}{RT} = \left[ (104.420 - 102.160) \times \frac{0.059 \times 10^{-3}}{8.3145 \times 840} \right] \text{ mol} \\ &= 1.91 \times 10^{-5} \text{ mol} \end{aligned}$$

单色光的能量为

$$E = \frac{Lhc}{\lambda} = \left( \frac{6.022 \times 10^{23} \times 6.626 \times 10^{-34} \times 2.998 \times 10^8}{313 \times 10^{-9}} \right) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 3.822 \times 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

吸收光子的物质的量为

$$\left( \frac{48.1 \times 10^{-4} \times 7 \times 3600 \times 0.915}{3.822 \times 10^5} \right) \text{ mol} = 2.902 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

故

$$\phi = \frac{1.91 \times 10^{-5}}{2.902 \times 10^{-4}} = 0.0658$$

23. 有一汞蒸气灯, 其波长为  $\lambda = 253.7$  nm 时, 功率为 100 W。假设效率是 90%, 当照射某反应物时, 需多长时间才能使 0.01 mol 反应物分解 (已知量子效率  $\phi = 0.50$ )? 当反应物为乙烯时,  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + h\nu \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$ , 试求每小时能产生乙炔的量。

解 量子效率的定义为

$$\phi = \frac{\text{某一时间内起反应的物质的量}}{\text{相同时间内吸收光子的物质的量}}$$

设起反应的物质的量为  $n$ , 吸收光子的物质的量为  $n_1$ , 则由题意可得

$$n_1 = \frac{n}{\phi} = \frac{0.01}{0.5} \text{ mol} = 0.02 \text{ mol}$$

而

$$n_1 = E/u$$

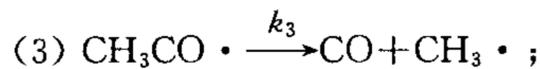
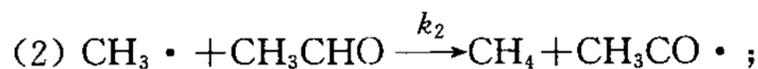
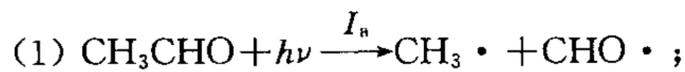
故使 0.01 mol 反应物分解所需的时间为

$$t = \frac{0.02 \times 0.1197}{100 \times 0.9 \times 253.7 \times 10^{-9}} \text{ s} = 104.8 \text{ s}$$

又由题给反应式可知, 每小时能产生乙炔的量即为每小时乙烯的消耗量, 则

$$n = \phi n_1 = \frac{\phi E}{u} = \frac{0.5 \times 100 \times 0.9 \times 3600 \times 253.7 \times 10^{-9}}{0.1197} \text{ mol} = 0.3434 \text{ mol}$$

24. 乙醛的分解机理拟定如下:



试推导出 CO 的生成速率表达式和 CO 的量子产率表达式。

解 CO 的生成速率为

$$r = \frac{d[\text{CO}]}{dt} = k_3[\text{CH}_3\text{CO} \cdot] \quad (1)$$

对中间产物采用稳态近似法处理,则

$$\frac{d[\text{CH}_3\text{CO} \cdot]}{dt} = k_2[\text{CH}_3 \cdot][\text{CH}_3\text{CHO}] - k_3[\text{CH}_3\text{CO} \cdot] = 0 \quad (2)$$

$$\frac{d[\text{CH}_3 \cdot]}{dt} = I_a - k_2[\text{CH}_3 \cdot][\text{CH}_3\text{CHO}] + k_3[\text{CH}_3\text{CO} \cdot] - 2k_4[\text{CH}_3 \cdot]^2 = 0 \quad (3)$$

将式②代入式③,得

$$[\text{CH}_3 \cdot] = \left( \frac{I_a}{2k_4} \right)^{1/2} \quad (4)$$

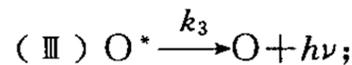
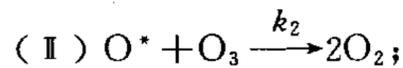
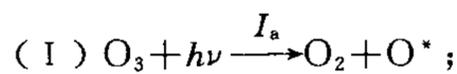
将式②与式④代入式①,得

$$r = \frac{d[\text{CO}]}{dt} = k_2 \left( \frac{I_a}{2k_4} \right)^{1/2} [\text{CH}_3\text{CHO}]$$

CO 的量子产率则为

$$\phi = \frac{r}{I_a} = \frac{k_2}{(2k_4 I_a)^{1/2}} [\text{CH}_3\text{CHO}]$$

25. O<sub>3</sub> 的光化学分解反应历程如下:



设单位时间、单位体积中吸收光为  $I_a$ ,  $\phi$  为过程 (I) 的量子产率,  $\phi = \frac{d[\text{O}_2]/dt}{I_a}$  为总反应的量子产率。

$$(1) \text{ 试证明 } \frac{1}{\phi} = \frac{1}{3\phi} \left( 1 + \frac{k_3}{k_2[\text{O}_3]} \right) ;$$

$$(2) \text{ 若以 } 250.7 \text{ nm 的光照射时, } \frac{1}{\phi} = 0.588 + 0.81 \frac{1}{[\text{O}_3]}, \text{ 试求 } \phi \text{ 及 } \frac{k_2}{k_3} \text{ 的值。}$$

$$\text{解 (1) } \frac{d[\text{O}_2]}{dt} = \phi I_a + 2k_2[\text{O}^*][\text{O}_3] - k_4[\text{O}][\text{O}_2][\text{M}] \quad (1)$$

对中间产物 O<sup>\*</sup>、O 采用稳态近似法处理,有

$$\frac{d[\text{O}^*]}{dt} = \varphi I_a - k_2[\text{O}^*][\text{O}_3] - k_3[\text{O}^*] = 0$$

$$\text{则} \quad [\text{O}^*] = \frac{\varphi I_a}{k_2[\text{O}_3] + k_3} \quad \text{②}$$

$$\frac{d[\text{O}]}{dt} = k_3[\text{O}^*] - k_4[\text{O}][\text{O}_2][\text{M}] = 0$$

$$\text{则} \quad k_3[\text{O}^*] = k_4[\text{O}][\text{O}_2][\text{M}] \quad \text{③}$$

将式②和式③代入式①,得

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{O}_2]}{dt} &= \varphi I_a + 2k_2[\text{O}^*][\text{O}_3] - k_3[\text{O}^*] = \varphi I_a + (2k_2[\text{O}_3] - k_3) \frac{\varphi I_a}{k_2[\text{O}_3] + k_3} \\ &= \varphi I_a \left( 1 + \frac{2k_2[\text{O}_3] - k_3}{k_2[\text{O}_3] + k_3} \right) = \varphi I_a \frac{3k_2[\text{O}_3]}{k_2[\text{O}_3] + k_3} \\ \phi &= \frac{d[\text{O}_2]/dt}{I_a} = \varphi \frac{3k_2[\text{O}_3]}{k_2[\text{O}_3] + k_3} \end{aligned}$$

$$\text{故} \quad \frac{1}{\phi} = \frac{1}{3\varphi} \left( \frac{k_2[\text{O}_3] + k_3}{k_2[\text{O}_3]} \right) = \frac{1}{3\varphi} \left( 1 + \frac{k_3}{k_2[\text{O}_3]} \right)$$

(2) 将  $\frac{1}{\phi} = 0.588 + 0.81 \frac{1}{[\text{O}_3]}$  与上式对比可知

$$\frac{1}{3\varphi} = 0.588$$

$$\frac{1}{3\varphi} \times \frac{k_3}{k_2} = 0.81$$

联立解得

$$\varphi = 0.567, \quad k_2/k_3 = 0.726$$

26. 有一酸催化反应  $\text{A} + \text{B} \xrightarrow{\text{H}^+} \text{C} + \text{D}$ , 已知该反应的速率公式为

$$\frac{d[\text{C}]}{dt} = k[\text{H}^+][\text{A}][\text{B}]$$

当  $[\text{A}]_0 = [\text{B}]_0 = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 在  $\text{pH} = 2$  的条件下, 298 K 时的反应半衰期为 1 h, 若其他条件均不变, 在 288 K 时  $t_{1/2} = 2 \text{ h}$ . 试计算在 298 K 时, (1) 反应的速率常数  $k$  的值; (2) 反应的活化 Gibbs 自由能、活化焓、活化熵 (设  $\frac{k_B T}{h} = 10^{13} \text{ s}^{-1}$ ).

解 (1)  $\text{H}^+$  作为催化剂, 其浓度在反应过程中保持不变, 故

$$\frac{d[\text{C}]}{dt} = k[\text{H}^+][\text{A}][\text{B}] = k'[\text{A}][\text{B}]$$

这是对于  $[\text{A}]_0 = [\text{B}]_0$  的二级反应, 所以

$$t_{1/2} = \frac{1}{k'[\text{A}]_0} = \frac{1}{k[\text{H}^+][\text{A}]_0}$$

在 298 K、 $\text{pH} = 2$  时,  $t_{1/2} = 1 \text{ h}$ , 则

$$\begin{aligned} k(298 \text{ K}) &= \frac{1}{t_{1/2}[\text{H}^+][\text{A}]_0} = \left( \frac{1}{1 \times 0.01 \times 0.01} \right) \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{h}^{-1} \\ &= 1.0 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{h}^{-1} = 2.78 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \end{aligned}$$

$$(2) k(298 \text{ K}) = \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta_r^\ddagger G_m^\ominus}{RT}\right) (c^\ominus)^{1-n}$$

因该反应是凝聚相反应,  $n = 1$ , 故

$$\begin{aligned}\Delta_r^\ddagger G_m^\ominus &= RT \left( \ln \frac{k_B T}{h} - \ln k(298\text{K}) \right) \\ &= [8.3145 \times 298 \times (\ln 10^{13} - \ln 2.78)] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 71.63 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

在 288 K、pH=2 时,  $t_{1/2}=2 \text{ h}$ , 则

$$\begin{aligned}k(288\text{K}) &= \frac{1}{t_{1/2}[\text{H}^+][\text{A}]_0} = \left( \frac{1}{2 \times 0.01 \times 0.01} \right) \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{h}^{-1} \\ &= 5.0 \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{h}^{-1}\end{aligned}$$

$$E_a = \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_2}{k_1} = \left( \frac{8.3145 \times 288 \times 298}{298 - 288} \times \ln \frac{1.0 \times 10^4}{5.0 \times 10^3} \right) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 49.46 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r^\ddagger H_m^\ominus = E_a - RT = 46.98 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r^\ddagger S_m^\ominus = \frac{\Delta_r^\ddagger H_m^\ominus - \Delta_r^\ddagger G_m^\ominus}{T} = \left( \frac{46980 - 71630}{298} \right) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = -82.7 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

27. 某有机化合物 A, 在酸的催化下发生水解反应, 在 323 K、pH=5 的溶液中进行时, 其半衰期为 69.3 min, 在 pH=4 的溶液中进行时, 其半衰期为 6.93 min, 且知在两个 pH 值的各自条件下,  $t_{1/2}$  均与 A 的初始浓度无关, 设反应的速率方程为

$$-\frac{d[\text{A}]}{dt} = k[\text{A}]^\alpha [\text{H}^+]^\beta$$

试计算: (1)  $\alpha, \beta$  的值; (2) 在 323 K 时, 反应速率常数  $k$  的值; (3) 在 323 K 时, 在 pH=3 的水溶液中, A 水解 80% 所需的时间。

解 (1)  $\text{H}^+$  作为催化剂, 其浓度在反应过程中保持不变, 故

$$-\frac{d[\text{A}]}{dt} = k[\text{A}]^\alpha [\text{H}^+]^\beta = k'[\text{A}]^\alpha, \quad k' = k[\text{H}^+]^\beta$$

因  $t_{1/2}$  与  $[\text{A}]_0$  无关, 表明该反应对 A 是一级, 所以  $\alpha=1$ 。

将 pH=5, pH=4 分别代入  $k' = k[\text{H}^+]^\beta = (\ln 2)/t_{1/2}$ , 所得两式相除, 得

$$\left( \frac{10^{-5}}{10^{-4}} \right)^\beta = 0.1^\beta = \frac{6.93}{69.3}, \quad \beta = 1$$

$$(2) k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}[\text{H}^+]} = \left( \frac{\ln 2}{6.93 \times 10^{-4}} \right) \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{min}^{-1} = 1000 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$$

$$(3) t = \frac{1}{k[\text{H}^+]} \ln \frac{1}{1-y} = \left( \frac{1}{1000 \times 10^{-3}} \times \ln \frac{1}{1-0.8} \right) \text{ min} = 1.61 \text{ min}$$

28. 在 298 K、pH=7.0 时, 测得肌蛋白-ATP 催化水解的反应速率数据, 今取其中两组数据:

$[\text{ATP}]/(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$	$r/(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1})$
$7.5 \times 10^{-6}$	$0.067 \times 10^{-6}$
$320.0 \times 10^{-6}$	$0.195 \times 10^{-6}$

试求 Michaelis 常数  $K_M$  及最大反应速率  $r_m (=k_2[\text{E}]_0)$ 。

解 对于 Michaelis 反应历程, 有

$$\frac{1}{r} = \frac{K_M}{r_m} \frac{1}{[\text{S}]} + \frac{1}{r_m}$$

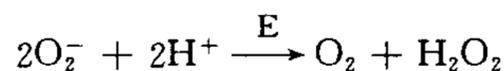
将题给两组数据代入上式, 得

$$\begin{cases} \frac{1}{0.067 \times 10^{-6}} = \frac{K_M}{r_m} \times \frac{1}{7.5 \times 10^{-6}} + \frac{1}{r_m} \\ \frac{1}{0.195 \times 10^{-6}} = \frac{K_M}{r_m} \times \frac{1}{320.0 \times 10^{-6}} + \frac{1}{r_m} \end{cases}$$

解上述方程组,得

$$r_m = 2.04 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}, \quad K_M = 1.53 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

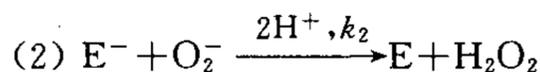
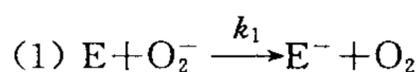
29. 在某些生物体中,存在一种超氧化物歧化酶(E),它可将有害的  $\text{O}_2^-$  变为  $\text{O}_2$ ,反应如下:



今在  $\text{pH}=9.1$ ,酶的初始浓度  $[\text{E}]_0 = 4 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  时,测得下列实验数据:

$r/(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1})$	$[\text{O}_2^-]/(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$
$3.85 \times 10^{-3}$	$7.69 \times 10^{-6}$
$1.67 \times 10^{-2}$	$3.33 \times 10^{-5}$
0.1	$2.00 \times 10^{-4}$

$r/(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1})$  是以产物  $\text{O}_2$  表示的反应速率。设此反应的机理为



式中,  $\text{E}^-$  为中间产物,可看做自由基。已知  $k_2 = 2k_1$ , 计算  $k_1$  和  $k_2$ 。

解

$$r = \frac{d[\text{O}_2]}{dt} = k_1[\text{E}][\text{O}_2^-]$$

$$\frac{d[\text{E}^-]}{dt} = k_1[\text{E}][\text{O}_2^-] - k_2[\text{E}^-][\text{O}_2^-] = 0$$

$$[\text{E}^-] = \frac{k_1[\text{E}]}{k_2} = \frac{k_1[\text{E}]}{2k_1} = 0.5[\text{E}]$$

$$[\text{E}]_0 = [\text{E}] + [\text{E}^-] = 1.5[\text{E}], \quad [\text{E}] = \frac{2}{3}[\text{E}]_0$$

$$r = \frac{d[\text{O}_2]}{dt} = k_1[\text{E}][\text{O}_2^-] = \frac{2}{3}k_1[\text{E}]_0[\text{O}_2^-]$$

$$k_1 = \frac{1.5r}{[\text{E}]_0[\text{O}_2^-]}$$

将实验数据代入上式,可得

$$\bar{k}_1 = 1.88 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}, \quad \bar{k}_2 = 3.76 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$$

30. 有一酶催化反应  $\text{CO}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{E}} \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$ , 设  $\text{H}_2\text{O}$  大大过量,溶液的  $\text{pH}=7.1$ , 温度为  $0.5^\circ\text{C}$ , 酶的初始浓度  $[\text{E}]_0 = 2.8 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。实验测得反应初速率  $r_0$  随  $\text{CO}_2(\text{g})$  的初始浓度  $[\text{CO}_2]_0$  的变化如下所示:

$[\text{CO}_2]_0/(\text{mmol} \cdot \text{dm}^{-3})$	1.25	2.50	5.00	20.0
$r_0/(\text{mmol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1})$	0.028	0.048	0.080	0.155

试求:(1) Michaelis 常数  $K_M$  及最大反应速率  $r_m$ ; (2) 中间配合物的速率常数  $k_2$ ; (3) 从速率方程如何理解  $K_M$  是反应速率为最大反应速率  $r_m$  的一半时底物的浓度, 即  $r = \frac{1}{2}r_m$  时,  $K_M = [S]$ 。

解 (1) 对题给数据进行如下处理:

$1/[\text{CO}_2]_0 (\text{mmol} \cdot \text{dm}^{-3})$	0.80	0.40	0.20	0.050
$1/r_0 (\text{mmol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1})$	35.7	20.8	12.5	6.45

对于 Michaelis 反应历程, 有

$$\frac{1}{r} = \frac{K_M}{r_m} \frac{1}{[S]} + \frac{1}{r_m}$$

将所处理的数据代入上式并进行线性拟合, 得

$$\text{截距} = \frac{1}{r_m} = 4.73 \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}$$

则

$$r_m = 2.11 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\text{斜率} = \frac{K_M}{r_m} = 39.0 \text{ s}$$

$$K_M = 8.23 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

(2) 当  $[S]$  很大时, 有  $r_m = k_2[E]_0$ , 故

$$k_2 = \frac{r_m}{[E]_0} = \frac{2.11 \times 10^{-4}}{2.8 \times 10^{-9}} \text{ s}^{-1} = 7.54 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$$

(3) 当  $r = \frac{1}{2}r_m$  时, 有

$$\frac{2}{r_m} = \frac{K_M}{r_m} \frac{1}{[S]} + \frac{1}{r_m}$$

故

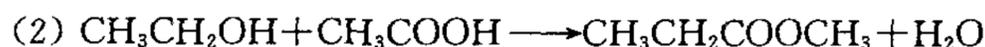
$$K_M = [S]$$

## 自 测 题

1. 根据碰撞理论, 温度增加反应速率提高的主要原因是 ( )

A. 活化能降低 B. 碰撞频率提高 C. 活化分子所占比例增加 D. 碰撞数增加

2. 下列双分子反应中



碰撞理论中方位因子  $P$  的相对大小是 ( )

A.  $P_1 > P_2 > P_3$

B.  $P_1 > P_3 > P_2$

C.  $P_1 < P_2 < P_3$

D.  $P_1 < P_3 < P_2$

3. 在 300 K 时, 如果分子 A 和 B 要经过每一千万次碰撞才能发生一次反应, 这个反应的临界能将是 ( )

A.  $170 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

B.  $10.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

C.  $40.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

D.  $-15.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

4. 298 K 时两个级数相同的反应 I、II, 活化能  $E_1 = E_2$ , 若速率常数  $k_1 = 10k_2$ , 则两反应的活化熵相差 ( )

- A.  $0.6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$                       B.  $10 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$   
 C.  $19 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$                       D.  $190 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

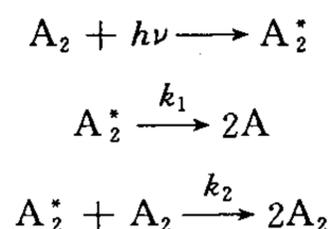
5. 理想气体反应  $A + BC \rightleftharpoons [ABC]^\ddagger \rightarrow \text{产物}$ , 若设  $E_a$  为 Arrhenius 活化能,  $\Delta^\ddagger H_m^\ominus$  表示活化配合物与反应物在标准状态下的焓差, 则 ( )

- A.  $E_a = \Delta^\ddagger H_m^\ominus + RT$                       B.  $E_a = \Delta^\ddagger H_m^\ominus + 2RT$   
 C.  $E_a = \Delta^\ddagger H_m^\ominus + 3RT$                       D.  $E_a = \Delta^\ddagger H_m^\ominus - 2RT$

6. 稀溶液反应  $\text{CH}_2\text{ICOOH} + \text{SCN}^- \rightarrow \text{CH}_2(\text{SCN})\text{COOH} + \text{I}^-$  属动力学控制反应, 按照原盐效应, 反应速率  $k$  与离子强度  $I$  的关系为下述哪一种? ( )

- A.  $I$  增大,  $k$  变小                      B.  $I$  增大,  $k$  不变  
 C.  $I$  增大,  $k$  变大                      D. 无法确定关系

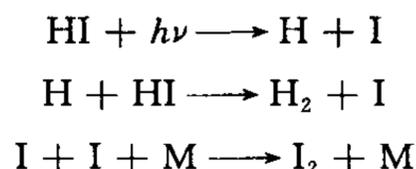
7. 光化学反应  $A_2 + h\nu \rightarrow 2A$  的反应历程为



可得  $\frac{dc_A}{dt} = \frac{2k_1 I_a}{k_1 + k_2 [A_2]}$ , 则该反应的量子产率  $\phi$  为 ( )

- A. 1                      B.  $\frac{2k_1}{k_1 + k_2 [A_2]}$                       C. 2                      D.  $\frac{k_1}{k_1 + k_2 [A_2]}$

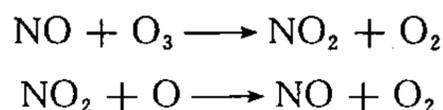
8. 已知 HI 的光分解反应机理为



则该反应的量子产率  $\phi$  为 ( )

- A. 1                      B. 2                      C. 4                      D.  $10^6$

9. 破坏臭氧的反应机理为



在此机理中, NO 是 ( )

- A. 总反应的产物    B. 总反应的反应物    C. 催化剂    D. 上述都不是

10. 已知 298 K 时,  $\Delta_f G_m^\ominus(\text{HCl}, \text{g}) = -92.307 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 反应  $\text{H}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{HCl}(\text{g})$  在催化剂的作用下, 可大大加快反应的速率, 则此反应的  $\Delta_r G_m^\ominus(298 \text{ K})$  为 ( )

- A.  $-92.307 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$                       B.  $-228.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$   
 C.  $-184.614 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$                       D. 不能确定

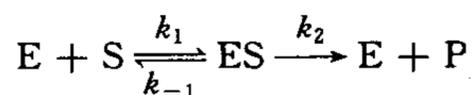
11. 血红蛋白热变性是一级反应, 不同温度时半衰期如下:  $T_1 = 333.2 \text{ K}, t_{1/2} = 3460 \text{ s}; T_2 = 338.2 \text{ K}, t'_{1/2} = 530 \text{ s}$ . 计算 333.2 K 时该反应的  $\Delta^\ddagger H_m, \Delta^\ddagger G_m, \Delta^\ddagger S_m$ . 已知 Boltzmann 常数  $k_B = 1.3806 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ , Plank 常数  $h = 6.6262 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ .

12. 试用过渡态理论的热力学方法讨论在稀水溶液中同种电性离子间反应时离子强度对反应

速率常数的影响。设反应为



13. 设下列酶催化反应有简单的 Michaelis-Menten 机理



实验表明  $k_1, k_{-1}$  非常大, 并测得下列数据:

$$280 \text{ K}, \quad k_2 = 100 \text{ s}^{-1}, \quad K_M = 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$300 \text{ K}, \quad k_2 = 200 \text{ s}^{-1}, \quad K_M = 1.5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

(1) 求  $[S] = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  和  $[E]_0 = 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 280 K 时产物生成速率;

(2) 计算  $k_2$  步的活化能;

(3) 问 280 K 时 ES 的生成平衡常数是多少?

(4) 求 ES 生成反应的  $\Delta_r H_m^\ominus$ 。

### 自测题参考答案

1. C。

2. B。分子越大, 结构越复杂,  $P$  越小。

3. C。  $q = \exp\left(\frac{E_c}{RT}\right)$ ,  $q = 10^{-7}$ 。

4. C。  $\ln \frac{k_1}{k_1} = \ln \frac{10k_1}{k_1} = \ln 10 = \frac{\Delta^\ddagger S_{m,1} - \Delta^\ddagger S_{m,1}}{R}$ 。

5. B。对于理想气体反应,  $E_a = \Delta^\ddagger H_m^\ominus + nRT$ ,  $n$  为气态反应物的系数之和。

6. B。  $\ln(k/k_0) = 2z_A z_B A \sqrt{I}$ ,  $z_A z_B = 0$ 。

7. D。  $\phi = \frac{r}{I_a}$ ,  $r = \frac{1}{2} \frac{dc_A}{dt} = \frac{k_1 I_a}{k_1 + k_2 [A_2]}$ 。

8. B。由机理可知, 吸收一个光子, 有两个 HI 分解。

9. C。

10. C。催化剂不改变反应的  $\Delta_r G_m^\ominus$ 。

11. 由 Arrhenius 公式得

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

则

$$E_a = \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_2}{k_1}$$

因是一级反应, 故  $k = (\ln 2)/t_{1/2}$ , 代入上式可得

$$E_a = \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{t_{1/2}}{t'_{1/2}} = \left( \frac{8.3145 \times 333.2 \times 338.2}{338.2 - 333.2} \times \ln \frac{3460}{530} \right) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 351.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

故  $\Delta^\ddagger H_m = E_a - RT = (351.5 \times 10^3 - 8.3145 \times 333.2) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 348.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

又

$$k = \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta^\ddagger G_m}{RT}\right)$$

$$\Delta^\ddagger G_m = RT \ln \frac{k_B T}{hk}$$

333.2 K 时

$$k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \left( \frac{\ln 2}{3460} \right) \text{ s}^{-1} = 2.003 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

$$\frac{k_B T}{h} = \left( \frac{1.3806 \times 10^{-23} \times 333.2}{6.6262 \times 10^{-34}} \right) \text{ s}^{-1} = 6.942 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$$

则  $\Delta^\ddagger G_m = \left( 8.3145 \times 333.2 \times \ln \frac{6.942 \times 10^{12}}{2.003 \times 10^{-4}} \right) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 105.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

据  $\Delta^\ddagger G_m = \Delta^\ddagger H_m - T \Delta^\ddagger S_m$ , 得

$$\begin{aligned} \Delta^\ddagger S_m &= \frac{\Delta^\ddagger H_m - \Delta^\ddagger G_m}{T} = \left[ \frac{(348.7 - 105.5) \times 10^3}{333.2} \right] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 729.9 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

12. 根据过渡态理论, 有

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

而  $K_c^\ddagger = \frac{a^\ddagger}{a_A a_B} = \frac{c^\ddagger / c^\ominus}{(c_A / c^\ominus)(c_B / c^\ominus)} \frac{\gamma^\ddagger}{\gamma_A \gamma_B} = K_c^\ddagger (c^\ominus)^{n-1} \frac{\gamma^\ddagger}{\gamma_A \gamma_B}$

式中,  $n$  为反应离子的系数和。因此

$$k = \frac{k_B T}{h} K_c^\ddagger (c^\ominus)^{1-n} \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma^\ddagger} = k_0 \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma^\ddagger}$$

对上式两边同取对数并整理, 得

$$\lg \frac{k}{k_0} = \lg \gamma_A + \lg \gamma_B - \lg \gamma^\ddagger$$

根据 Debye-Hückel 极限公式, 有

$$\lg \gamma_i = -A z_i^2 I^{1/2}$$

$$\lg \frac{k}{k_0} = -A [z_A^2 + z_B^2 - (z_A + z_B)^2] I^{1/2} = 2z_A z_B A I^{1/2}$$

因  $z_A, z_B$  同电性, 故  $z_A z_B > 0$ 。由上式可得, 随离子强度  $I$  增大, 反应速率常数  $k$  增大。

13. (1) 将题给条件代入 Michaelis-Menten 速率方程, 得

$$\begin{aligned} r &= \frac{k_2 [E]_0 [S]}{K_M + [S]} = \frac{k_2 [E]_0}{1 + K_M/[S]} = \left( \frac{100 \times 10^{-5}}{1 + 10^{-4}/0.1} \right) \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1} \\ &= 9.99 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1} \end{aligned}$$

(2) 由 Arrhenius 公式可得

$$E_{a,2} = \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_2(T_2)}{k_2(T_1)} = \left( \frac{8.3145 \times 280 \times 300}{300 - 280} \times \ln \frac{200}{100} \right) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 24.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(3) 设 280 K 时 ES 的生成平衡常数为  $K(280 \text{ K})$ , 则

$$K_M(280 \text{ K}) = \frac{k_2 + k_{-1}}{k_1} \approx \frac{k_{-1}}{k_1} = \frac{1}{K(280 \text{ K})}$$

故  $K(280 \text{ K}) = \frac{1}{K_M(280 \text{ K})} = 10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3$

(4) 由平衡常数与温度的关系可得

$$\begin{aligned} \Delta_r H_m^\ominus &= \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{K(T_2)}{K(T_1)} = \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{K_M(T_1)}{K_M(T_2)} \\ &= \left( \frac{8.3145 \times 280 \times 300}{300 - 280} \times \ln \frac{10^{-4}}{1.5 \times 10^{-4}} \right) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = -14.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

# 第十三章 表面物理化学

## 基本公式

### 1. 表面 Gibbs 自由能

$$\gamma = \left( \frac{\partial U}{\partial A_s} \right)_{S, V, n_B} = \left( \frac{\partial H}{\partial A_s} \right)_{S, p, n_B} = \left( \frac{\partial F}{\partial A_s} \right)_{T, V, n_B} = \left( \frac{\partial G}{\partial A_s} \right)_{T, p, n_B}$$

### 2. Young-Laplace 公式

$$\Delta p = p_s = \gamma \left( \frac{1}{R_1'} + \frac{1}{R_2'} \right)$$

$$\Delta p = p_s = \frac{2\gamma}{R'} \quad (\text{球面})$$

$$\Delta p = p_s = \frac{4\gamma}{R'} \quad (\text{气泡})$$

### 3. Kelvin 公式

$$RT \ln \frac{p_g}{p_{0,g}} = \frac{2\gamma M}{\rho R'}$$

$$RT \ln \frac{p_{2,g}}{p_{1,g}} = \frac{2\gamma M}{\rho} \left( \frac{1}{R_2'} - \frac{1}{R_1'} \right)$$

$$RT \ln \frac{c}{c_0} = \frac{2\gamma_{1-s} M}{\rho R'}$$

### 4. Gibbs 吸附公式

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

### 5. 接触角计算公式

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{s-g} - \gamma_{1-s}}{\gamma_{1-g}}$$

### 6. Langmuir 吸附等温式

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

$$\frac{p}{V} = \frac{1}{V_m a} + \frac{p}{V_m}$$

### 7. BET 吸附等温式(二常数)

$$\frac{p}{V(p_s - p)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \frac{p}{p_s}$$

### 8. Freundlich 吸附等温式

$$q = kp^{1/n}$$

## 习题详解

1. 在 293 K 时,把半径为 1.0 mm 的水滴分散成半径为 1.0  $\mu\text{m}$  的小水滴,试计算(已知 293 K 时水的表面 Gibbs 自由能为  $0.07288 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ ):(1) 表面积是原来的多少倍;(2) 表面 Gibbs 自由能增加了多少;(3) 完成该变化时,环境至少需做多少功。

解 (1) 设大水滴的表面积为  $A_1$ ,小水滴的总表面积为  $A_2$ ,则

$$\frac{A_2}{A_1} = \frac{N4\pi r_2^2}{4\pi r_1^2}$$

式中, $N$  为小水滴数。而

$$\frac{4}{3}\pi r_1^3 = N \frac{4}{3}\pi r_2^3$$

$$N = \left(\frac{r_1}{r_2}\right)^3 = 1000^3 = 10^9$$

故 
$$\frac{A_2}{A_1} = \frac{N4\pi r_2^2}{4\pi r_1^2} = \frac{10^9 \times (10^{-6})^2}{(10^{-3})^2} = 1000$$

即表面积是原来的 1000 倍。

(2) 表面 Gibbs 自由能的增加量为

$$\begin{aligned} \Delta G &= \int_{A_1}^{A_2} \gamma dA_s = \gamma(A_2 - A_1) = 4\pi r(Nr_2^2 - r_1^2) \\ &= \{4 \times 3.142 \times 0.07288 \times [10^9 \times (10^{-6})^2 - (10^{-3})^2]\} \text{ J} = 9.15 \times 10^{-4} \text{ J} \end{aligned}$$

(3)  $W_f = \Delta G = 9.15 \times 10^{-4} \text{ J}$

即完成该变化时,环境至少需做功  $9.15 \times 10^{-4} \text{ J}$ 。

2. 已知汞溶胶中粒子(设为球形)的直径为 22 nm,在  $1.0 \text{ dm}^3$  溶胶中含 Hg 为  $8 \times 10^{-5} \text{ kg}$ ,试计算:(1) 在  $1.0 \text{ cm}^3$  的溶胶中的胶粒数;(2) 胶粒的总表面积;(3) 若把质量为  $8 \times 10^{-5} \text{ kg}$  的汞滴,分散成上述溶胶粒子,则表面 Gibbs 自由能增加多少。已知汞的密度为  $13.6 \text{ kg} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,汞-水界面张力  $\gamma_{\text{Hg-H}_2\text{O}} = 0.375 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ 。

解 (1)  $1 \text{ dm}^3$  溶胶中汞的质量为  $m$ ,每个粒子的质量为  $m_1$ ,则在  $1 \text{ dm}^3$  溶胶中的粒子数为

$$N' = \frac{m}{m_1} = \frac{m}{\frac{4}{3}\pi r_1^3 \rho} = \frac{8 \times 10^{-5}}{\frac{4}{3} \times 3.142 \times \left(\frac{22}{2} \times 10^{-8}\right)^3 \times 13.6} = 1.055 \times 10^{15}$$

所以,  $1 \text{ cm}^3$  溶胶中的粒子数为

$$N = 10^{-3} N' = 1.055 \times 10^{12}$$

(2) 胶粒的总表面积为

$$A_s = N4\pi r_1^2 = [1.055 \times 10^{12} \times 4 \times 3.142 \times (11 \times 10^{-9})^2] \text{ m}^2 = 1.60 \times 10^{-3} \text{ m}^2$$

(3) 设  $8 \times 10^{-5} \text{ kg}$  汞滴的半径为  $r$ ,则

$$\frac{4}{3}\pi r^3 = \frac{m}{\rho}$$

$$r = \left(\frac{3m}{4\pi\rho}\right)^{1/3} = \left(\frac{3 \times 8 \times 10^{-5}}{4 \times 3.142 \times 13.6 \times 10^3}\right)^{1/3} \text{ m} = 1.12 \times 10^{-3} \text{ m}$$

$$\Delta G = \int_A^{A_1} \gamma dA_s = \gamma(A_1 - A) = 4\pi\gamma(Nr_1^2 - r^2)$$

$$= \{4 \times 3.142 \times 0.375 \times [1.055 \times 10^{12} \times (11 \times 10^{-9})^2 - (1.12 \times 10^{-3})^2]\} \text{ J}$$

$$= 5.96 \times 10^{-4} \text{ J}$$

3. 试证明: (1)  $\left(\frac{\partial U}{\partial A_s}\right)_{T,p} = \gamma - T\left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_{p,A_s} - p\left(\frac{\partial \gamma}{\partial p}\right)_{T,A_s}$ ; (2)  $\left(\frac{\partial H}{\partial A_s}\right)_{T,p} = \gamma - T\left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_{p,A_s}$ 。

解 (1) 因为  $U = G + TS - pV$ , 则

$$\left(\frac{\partial U}{\partial A_s}\right)_{T,p} = \left(\frac{\partial G}{\partial A_s}\right)_{T,p} + T\left(\frac{\partial S}{\partial A_s}\right)_{T,p} - p\left(\frac{\partial V}{\partial A_s}\right)_{T,p}$$

由  $dG = -SdT + Vdp + \gamma dA_s$  得

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

故 
$$\left(\frac{\partial U}{\partial A_s}\right)_{T,p} = \gamma - T\left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_{p,A_s} + p\left(\frac{\partial \gamma}{\partial p}\right)_{T,A_s}$$

(2) 因为  $H = G + TS$ , 则

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

由  $dG = -SdT + Vdp + \gamma dA_s$  得

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

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

4. 已知水的表面张力与温度的关系式为

$$\gamma = (75.64 - 0.00495T/K) \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$$

在 283 K 时, 可逆地使一定量纯水的表面积增加  $0.01 \text{ m}^2$  (设体积不变), 求系统的如下各量:  $\Delta U$ 、 $\Delta H$ 、 $\Delta S$ 、 $\Delta A$ 、 $\Delta G$ 、 $Q$  和  $W$ 。

解 当温度为 283 K 时, 水的表面张力为

$$\gamma = (75.64 - 0.00495 \times 283) \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1} = 0.0742 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$$

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_{p,A_s} = -0.00495 \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = -4.95 \times 10^{-6} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

则 
$$\Delta G = \int_{A_1}^{A_2} \gamma dA_s = \gamma \Delta A = (0.0742 \times 0.01) \text{ J} = 7.42 \times 10^{-4} \text{ J}$$

体积不变, 则

$$\Delta A = \Delta G = 7.42 \times 10^{-4} \text{ J}$$

因为

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

故

$$\Delta S = (4.95 \times 10^{-6} \times 0.01) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = 4.95 \times 10^{-8} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta U = \Delta H = \Delta G + T\Delta S = (7.42 \times 10^{-4} + 283 \times 4.95 \times 10^{-8}) \text{ J} = 7.56 \times 10^{-4} \text{ J}$$

$$Q = T\Delta S = 283 \times 4.95 \times 10^{-8} \text{ J} = 1.40 \times 10^{-5} \text{ J}$$

$$W = \Delta G = 7.42 \times 10^{-4} \text{ J}$$

5. 把半径为  $R$  的毛细管插在某液体中, 设该液体与玻璃间的接触角为  $\theta$ , 毛细管中液体所成凹面的曲率半径为  $R'$ , 液面上升到  $h$  高度后达到平衡, 试证明液体的表面张力可近似表示为

$$\gamma = \frac{gh\rho R}{2\cos\theta}$$

式中,  $g$  为重力加速度,  $\rho$  为液体的密度。

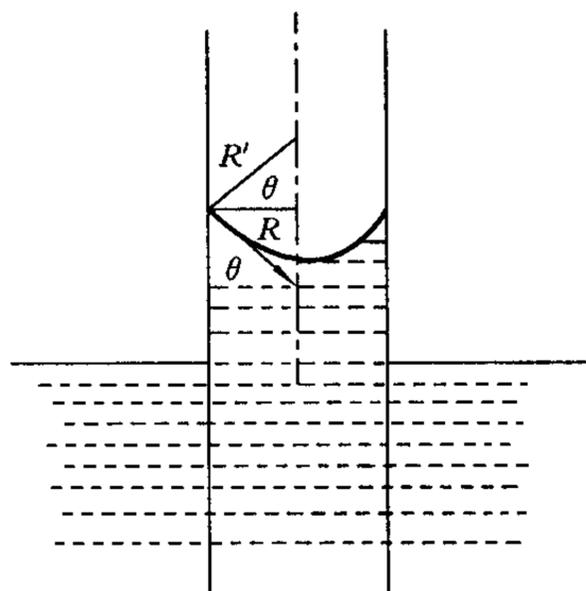


图 13-1

解 如图 13-1 所示, 上升的液柱所产生的静压力  $\rho gh$  与附加压力  $\Delta p$  在数值上相等时, 才可达到力的平衡状态, 此时

$$\Delta p = \frac{2\gamma}{R'} = \rho gh, \quad \gamma = \frac{\rho gh R'}{2}$$

由图中可见, 接触角与毛细管半径  $R$  及弯曲液面的曲率半径  $R'$  之间的关系为

$$\cos\theta = \frac{R}{R'}, \quad R' = \frac{R}{\cos\theta}$$

代入前式即得

$$\gamma = \frac{gh\rho R}{2\cos\theta}$$

6. 在 298 K 和 101.325 kPa 压力下, 将直径为  $1.0 \mu\text{m}$  的毛细管插入水中, 问需在管内加多大压力才能防止水面上升? 若不加额外的压力, 让水面上升, 达到平衡后管内液面上升多高? 已知该温度下水的表面张力为  $0.072 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ , 水的密度为  $1000 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ , 设接触角为  $0^\circ$ , 重力加速度  $g = 9.8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$ 。

解 为防止水面上升, 需施加的压力应等于弯曲液面的附加压力  $p_s$ , 而

$$p_s = \frac{2\gamma}{R'}$$

因接触角为  $0^\circ$ , 则弯曲液面的曲率半径等于毛细管的半径, 所以

$$p_s = \left( \frac{2 \times 0.072}{0.5 \times 10^{-6}} \right) \text{ Pa} = 288 \text{ kPa}$$

即需施加 288 kPa 的额外压力才能防止水面上升。

若不加额外压力, 液面上升达平衡时, 液面上升的高度为

$$h = \frac{2\gamma\cos\theta}{R'\rho g} = \left( \frac{2 \times 0.072 \times \cos 0^\circ}{0.5 \times 10^{-6} \times 1000 \times 9.8} \right) \text{ m} = 29.39 \text{ m}$$

7. 将内径为  $0.1 \text{ mm}$  的毛细管插入水银中, 管内液面将下降多少? 已知在该温度下水银的表面张力为  $0.47 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ , 水银的密度为  $13.6 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ , 重力加速度  $g = 9.8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$ , 设接触角近似等于  $180^\circ$ 。

$$\text{解} \quad h = \frac{2\gamma\cos\theta}{R'\rho g} = \left( \frac{2 \times 0.47 \times \cos 180^\circ}{0.5 \times 10^{-4} \times 13.6 \times 10^3 \times 9.8} \right) \text{ m} = -0.141 \text{ m}$$

即管内液面下降  $0.141 \text{ m}$ 。

8. 已知在 298 K 时, 平面上水的饱和蒸气压为  $3168 \text{ Pa}$ , 求在相同温度下, 半径为  $3 \text{ nm}$  的小水滴上的饱和蒸气压。已知此时水的表面张力为  $0.072 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ , 水的密度为  $1000 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ , 水的摩尔质量为  $18.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

解 设平面上水的蒸气压为  $p_0$ , 小水滴的蒸气压为  $p$ , 根据 Kelvin 公式, 有

$$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{2\gamma M}{RT\rho R'} = \frac{2 \times 0.072 \times 0.018}{8.3145 \times 298 \times 1000 \times 3 \times 10^{-9}} = 0.3487$$

$$\frac{p}{p_0} = 1.417, \quad p = (1.417 \times 3168) \text{ Pa} = 4489 \text{ Pa}$$

9. 373 K 时, 水的表面张力为  $0.0589 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ , 密度为  $958.4 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。直径为  $100 \text{ nm}$  的气泡内(即球形凹面上), 在 373 K 时的水蒸气压为多少? 在  $101.325 \text{ kPa}$  外压下, 能否从 373 K 的水中

蒸发出直径为 100 nm 的蒸气泡?

解 根据 Kelvin 公式,有

$$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{2\gamma M}{RT\rho R'}$$

对于凹液面,曲率半径为负,则

$$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{2 \times 0.0589 \times 0.018}{8.3145 \times 373 \times 958.4 \times (-0.5 \times 10^{-7})} = -0.01427$$

$$\frac{p}{p_0} = 0.9858$$

373 K 时,水面上的饱和蒸气压  $p_0$  为 101 325 Pa,故在气泡内的水蒸气压力为

$$p = 0.9858 p_0 = (0.9858 \times 101325) \text{ Pa} = 99.89 \text{ kPa}$$

因  $p < p_{\text{外}}$ ,所以不能从 373 K 的水中蒸发出直径为 100 nm 的蒸气泡。

10. 水蒸气骤冷会发生过饱和现象。在夏天的乌云中,用飞机撒干冰微粒,使气温骤降至 293 K,水汽的过饱和度 ( $p/p_s$ ) 达 4。已知在 293 K 时,水的表面张力为  $0.07288 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ ,密度为  $997 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ,试计算:(1) 在此时开始形成的雨滴的半径;(2) 每一雨滴中所含水的分子数。

解 (1) 根据 Kelvin 公式,有

$$\ln \frac{p}{p_s} = \frac{2\gamma M}{RT\rho R'}$$

开始凝结的雨滴的半径为

$$R' = \frac{2\gamma M}{RT\rho \ln \frac{p}{p_s}} = \left( \frac{2 \times 0.07288 \times 0.018}{8.3145 \times 293 \times 997 \times \ln 4} \right) \text{ m} = 7.79 \times 10^{-10} \text{ m}$$

(2) 每一雨滴中所含水的分子数为

$$N = \frac{V\rho}{M} L = \frac{\frac{4}{3}\pi(R')^3\rho}{M} L = \frac{4 \times 3.142 \times (7.79 \times 10^{-10})^3 \times 997}{3 \times 0.018} \times 6.022 \times 10^{23} = 66$$

11. 298 K 时,1,2-二硝基苯(NB)在水中所形成的饱和溶液的浓度为  $5.9 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,计算直径为  $0.01 \mu\text{m}$  的二硝基苯微球在水中的溶解度。已知在该温度下,二硝基苯与水的界面张力  $\gamma_{\text{NB-H}_2\text{O}} = 0.0257 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ ,二硝基苯的密度为  $1566 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ,摩尔质量为  $168 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

解

$$RT \ln \frac{c}{c_0} = \frac{2\gamma_{\text{NB}} M}{\rho R'}$$

将题给数据代入上式中,得

$$\ln c = \frac{2 \times 0.0257 \times 0.168}{8.3145 \times 298 \times 1566 \times (0.01/2) \times 10^{-6}} + \ln(5.9 \times 10^{-3}) = -4.688$$

$$c = 9.21 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \approx 9.21 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-3}$$

故

$$s = Mc = 0.168 \times 9.210 \times 10^{-3} = 1.55 \times 10^{-3}$$

12. 在 293 K 时,酪酸水溶液的表面张力与浓度的关系为

$$\gamma = \gamma_0 - 12.94 \times 10^{-3} \ln(1 + 19.64c/c^\ominus)$$

(1) 导出溶液的表面超额  $\Gamma$  与浓度  $c$  的关系式;(2) 求出  $c = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  时,溶液的表面超额值;(3) 求  $\Gamma_\infty$  的值;(4) 求酪酸分子的截面积。

解 (1) 将题给关系式  $\gamma = \gamma_0 - 12.94 \times 10^{-3} \ln(1 + 19.64c/c^\ominus)$  两边对浓度微分,得

$$\frac{d\gamma}{d(c/c^\ominus)} = - \frac{12.94 \times 10^{-3} \times 19.64}{1 + 19.64c/c^\ominus} = - \frac{0.2541}{1 + 19.64c/c^\ominus}$$

设活度因子为1,将上式代入Gibbs 吸附公式,得

$$\Gamma_2 = -\frac{c/c^\ominus}{RT} \cdot \frac{d\gamma}{d(c/c^\ominus)} = \frac{0.254 \text{ l/c}^\ominus}{RT(1 + 19.64c/c^\ominus)}$$

(2) 当  $c=0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  时

$$\Gamma_2 = \left[ \frac{0.254 \text{ l} \times 0.01}{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 293 \text{ K} \times (1 + 19.64 \times 0.01)} \right] \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} = 8.719 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2}$$

(3) 当浓度增大,使  $19.64c/c^\ominus \gg 1$  时,表面超额与浓度无关,达到饱和吸附,即

$$\Gamma_\infty = \left( \frac{0.254 \text{ l}}{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 293 \text{ K} \times 19.64} \right) \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} = 5.311 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2}$$

(4)  $\Gamma_\infty$  非常接近单位表面上酪酸分子的总物质的量。故每个酪酸分子的截面积为

$$A_m = \frac{1}{L\Gamma_\infty} = \left( \frac{1}{6.022 \times 10^{23} \times 5.311 \times 10^{-6}} \right) \text{ m}^2 = 3.126 \times 10^{-19} \text{ m}^2$$

13. 在298 K 时有一月桂酸的水溶液,当表面压  $\pi=1.0 \times 10^{-4} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$  时,每个月桂酸分子的截面积为  $41 \text{ nm}^2$ ,假定月桂酸在水面上形成理想的二维表面膜,试计算该二维空间的摩尔气体常数。

解 设1 mol 月桂酸形成的表面膜的面积为  $A$ ,其分子截面积为  $A_m$ ,则

$$A_s = A_m L$$

对于理想的二维表面膜,有

$$\pi A_s = RT$$

故二维空间的摩尔气体常数为

$$\begin{aligned} R &= \frac{\pi A_s}{T} = \frac{\pi A_m L}{T} = \left( \frac{1.0 \times 10^{-4} \times 41 \times 10^{-18} \times 6.022 \times 10^{23}}{298} \right) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 8.29 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

二维空间的摩尔气体常数较三维空间的摩尔气体常数小。

14. 在298 K 时,将含有1 mg 蛋白质的水溶液铺在质量分数为0.05的  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  溶液表面,当溶液表面积为  $0.1 \text{ m}^2$  时,测得其表面压  $\pi=6.0 \times 10^{-4} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ 。试计算该蛋白质的摩尔质量。

解 
$$\pi A_s = nRT = \frac{m}{M} RT$$

故该蛋白质的摩尔质量为

$$M = \frac{mRT}{\pi A_s} = \frac{1 \times 10^{-6} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298 \text{ K}}{6.0 \times 10^{-4} \times 0.1} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} = 41.29 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

15. 在298 K 时,用刀片刮下稀肥皂水的极薄表面吸附层  $0.03 \text{ m}^2$ ,得到  $0.002 \text{ dm}^3$  的溶液,测得其中含肥皂  $4.013 \times 10^{-5} \text{ mol}$ ,而同体积的本体溶液中含肥皂  $4.000 \times 10^{-5} \text{ mol}$ ,设稀肥皂水溶液的表面张力与肥皂活度呈线性关系,即  $\gamma = \gamma_0 - Aa$ ,活度因子为1。试计算该溶液的表面张力。已知298 K 时,纯水的表面张力为  $0.072 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ 。

解 表面超额为

$$\Gamma_2 = \frac{n_2 - n_1}{A} = \left[ \frac{(4.013 - 4.000) \times 10^{-5}}{0.03} \right] \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} = 4.33 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2}$$

由题给表面张力与活度间的关系得

$$a = \frac{\gamma_0 - \gamma}{A}, \quad \frac{d\gamma}{da} = -A$$

则

$$\Gamma_2 = -\frac{a}{RT} \frac{d\gamma}{da} = \frac{aA}{RT} = \frac{\gamma_0 - \gamma}{RT}$$

故

$$\gamma = \gamma_0 - RT\Gamma_2 = (0.072 - 8.314 \times 298 \times 4.33 \times 10^{-6}) \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$$

$$= 0.06127 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$$

16. 293 K 时, 根据下列表面张力的数据:

界面	苯-水	苯-气	水-气	汞-气	汞-水	汞-苯
$\gamma/(10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1})$	35.0	28.9	72.7	483	375	357

试计算下列情况的铺展系数及判断能否铺展:

(1) 苯在水面上(未互溶前);

(2) 水在汞面上;

(3) 苯在汞面上。

解 (1)  $S = \gamma_{\text{水}} - \gamma_{\text{苯}} - \gamma_{\text{苯-水}} = (0.0727 - 0.0289 - 0.035) \text{ N} \cdot \text{m}^{-1} = 0.0088 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1} > 0$ , 未互溶前, 苯能在水面上铺展。

(2)  $S = \gamma_{\text{汞}} - \gamma_{\text{水}} - \gamma_{\text{汞-水}} = (0.483 - 0.0727 - 0.375) \text{ N} \cdot \text{m}^{-1} = 0.0353 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1} > 0$ , 水能在汞面上铺展。

(3)  $S = \gamma_{\text{汞}} - \gamma_{\text{苯}} - \gamma_{\text{汞-苯}} = (0.483 - 0.0289 - 0.375) \text{ N} \cdot \text{m}^{-1} = 0.0971 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1} > 0$ , 苯能在汞面上铺展。

17. 氧化铝瓷件上需要涂银, 当加热至 1273 K 时, 试用计算接触角的方法判断液态银能否润湿氧化铝瓷件的表面。已知该温度下  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$  的表面张力  $\gamma_{\text{s-g}} = 1.0 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ , 液态银表面张力  $\gamma_{\text{l-g}} = 0.88 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ , 液态银与  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$  的界面张力  $\gamma_{\text{s-l}} = 1.77 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ 。

$$\text{解 因为 } \cos\theta = \frac{\gamma_{\text{s-g}} - \gamma_{\text{s-l}}}{\gamma_{\text{l-g}}} = \frac{1.0 - 1.77}{0.88} = -0.875$$

$$\text{则 } \theta = 151^\circ > 90^\circ$$

所以液态银不能润湿氧化铝瓷件的表面。

18. 已知水-石墨系统的下述数据: 在 298 K 时, 水的表面张力  $\gamma_{\text{g-l}} = 0.072 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ , 水与石墨的接触角为  $90^\circ$ 。求水与石墨的黏附功、浸湿功和铺展系数。

解 因水与石墨的接触角  $\theta = 90^\circ$ , 故

$$W_a = \gamma_{\text{g-l}}(1 + \cos\theta) = \gamma_{\text{g-l}} = 0.072 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$$

$$W_i = \gamma_{\text{g-l}}\cos\theta = 0$$

$$S = \gamma_{\text{g-l}}(\cos\theta - 1) = -\gamma_{\text{g-l}} = -0.072 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$$

19. 设  $\text{CHCl}_3(\text{g})$  在活性炭上的吸附服从 Langmuir 吸附等温式, 在 298 K 时, 当  $\text{CHCl}_3(\text{g})$  的压力为 5.2 kPa 和 13.5 kPa 时, 平衡吸附量分别为  $0.0692 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$  和  $0.0826 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$  (已换算成标准状态)。求: (1)  $\text{CHCl}_3(\text{g})$  在活性炭上的吸附系数  $a$ ; (2) 活性炭的饱和吸附量  $V_m$ ; (3) 若  $\text{CHCl}_3(\text{g})$  分子的截面积为  $0.32 \text{ nm}^2$ , 活性炭的比表面积。

解 Langmuir 吸附等温式为

$$\frac{V}{V_m} = \frac{ap}{1 + ap}$$

将题给条件代入, 得

$$\begin{cases} \frac{0.0692}{V_m} = \frac{5200a}{1 + 5200a} \\ \frac{0.0826}{V_m} = \frac{13500a}{1 + 13500a} \end{cases}$$

解上述方程组,得

$$a = 5.35 \times 10^{-4} \text{ Pa}^{-1}, \quad V_m = 0.0941 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$$

活性炭的比表面积为

$$\begin{aligned} A_0 &= \frac{V_m}{0.0224} LA_m = \left( \frac{0.0941}{0.0224} \times 6.022 \times 10^{23} \times 0.32 \times 10^{-18} \right) \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1} \\ &= 8.10 \times 10^5 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1} \end{aligned}$$

20. 在液氮温度时,  $\text{N}_2(\text{g})$  在  $\text{ZrSO}_4(\text{s})$  上的吸附符合 BET 公式, 今取 17.52 g 样品进行吸附测定,  $\text{N}_2(\text{g})$  在不同平衡压力下的被吸附体积如表所示(所有吸附体积都已换算成标准状态), 已知饱和压力  $p_s = 101.325 \text{ kPa}$ 。

$p/\text{kPa}$	1.39	2.77	10.13	14.93	21.01	25.37	34.13	52.16	62.82
$V/(10^{-3} \text{ dm}^3)$	8.16	8.96	11.04	12.16	13.09	13.73	15.10	18.02	20.32

试计算:(1) 形成单分子层所需  $\text{N}_2(\text{g})$  的体积;(2) 每克样品的表面积, 已知每个  $\text{N}_2(\text{g})$  分子的截面积为  $0.162 \text{ nm}^2$ 。

解 (1) 将 BET 二常数吸附等温式写成下列形式

$$\frac{p}{V(p_s - p)} = \frac{C - 1}{V_m C} \frac{p}{p_s} + \frac{1}{V_m C}$$

根据题给实验数据计算出  $p/p_s$  和  $p/[V(p_s - p)]$  的值, 列表如下:

$\frac{p}{p_s} \times 10^2$	1.372	2.734	9.998	14.73	20.74	25.04	33.68	51.48	62.00
$\frac{p}{V(p_s - p)} \times 10^{-3} / \text{m}^{-3}$	1.704	3.137	10.06	14.21	19.98	24.33	33.64	58.87	80.29

因表中最后两个比压较大, 已不能适用于 BET 二常数吸附等温式(BET 公式通常适用于比压在 0.05~0.35 之间), 且全部的两组数据相关系数为 0.989 1, 而前七列的两组数据相关系数为 0.999 9, 故以表中前七列的数据按 BET 二常数吸附等温式作线性拟合, 得

$$\frac{p}{V(p_s - p)} = 95310.5 \frac{p}{p_s} + 406.5$$

故 截距 =  $\frac{1}{V_m C} = 406.5 \text{ m}^{-3}$

$$\text{斜率} = \frac{C - 1}{V_m C} = 95310.5 \text{ m}^{-3}$$

由上两式解得

$$V_m = \frac{1}{\text{截距} + \text{斜率}} = \left( \frac{1}{406.5 + 95310.5} \right) \text{ m}^3 = 1.045 \times 10^{-5} \text{ m}^3$$

所以形成单分子层所需  $\text{N}_2(\text{g})$  的体积为  $1.045 \times 10^{-5} \text{ m}^3$ 。

(2) 每克样品的表面积为

$$\begin{aligned} A_0 &= \frac{A_s}{m} = \frac{NA_m}{m} = \frac{nLA_m}{m} = \frac{V_m LA_m}{0.0224m} \\ &= \left( \frac{1.045 \times 10^{-5} \times 6.022 \times 10^{23} \times 1.62 \times 10^{-19}}{0.0224 \times 1.752 \times 10^{-2}} \right) \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1} = 2.60 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1} \end{aligned}$$

21. 已知在某活性炭样品上吸附  $8.95 \times 10^{-4} \text{ dm}^3$  的  $\text{N}_2(\text{g})$  (在标准状态下), 吸附的平衡压力与温度之间的关系为

$T/\text{K}$	194	225	273
$p/\text{kPa}$	466	1 165	3 537

计算上述条件下,  $\text{N}_2(\text{g})$  在活性炭上的吸附热。

解 在上述条件下, 将  $\text{N}_2(\text{g})$  视为理想气体, 则在一定吸附量时, 吸附的平衡压力与温度之间的关系可用 Clausius-Clapeyron 方程描述

$$\left[ \frac{d \ln(p/[p])}{dT} \right]_{\text{等量}} = \frac{Q_m}{RT^2}$$

式中,  $Q_m$  为摩尔吸附热,  $[p]$  为压力的单位。积分上式得

$$\ln \frac{p}{[p]} = -\frac{Q_m}{R} \frac{1}{T} + C$$

$\ln \frac{p}{[p]} \sim \frac{1}{T}$  是直线关系, 用题给实验数据计算出  $\ln \frac{p}{[p]}$  与  $\frac{1}{T}$  的值如下:

$\ln(p/[p])$	13.05	13.97	15.09
$\frac{1}{T} \times 10^3/\text{K}^{-1}$	5.155	4.444	3.663

以  $\ln \frac{p}{[p]}$  对  $\frac{1}{T}$  作线性拟合, 得

$$\ln \frac{p}{[p]} = -\frac{1.368}{T} + 20.09$$

$$\text{斜率} = -\frac{Q_m}{R} = -1.368 \times 10^3 \text{ K}$$

故  $Q_m = (1.368 \times 10^3 \times 8.314) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 1.137 \times 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$

又吸附  $\text{N}_2(\text{g})$  的物质的量为

$$n = \left( \frac{8.95 \times 10^{-4}}{22.4} \right) \text{ mol} = 0.400 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

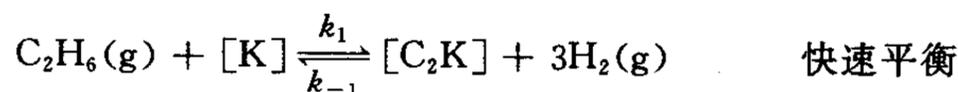
所以,  $8.95 \times 10^{-4} \text{ dm}^3$  的氮气(在标准状态下)在活性炭上的吸附热为

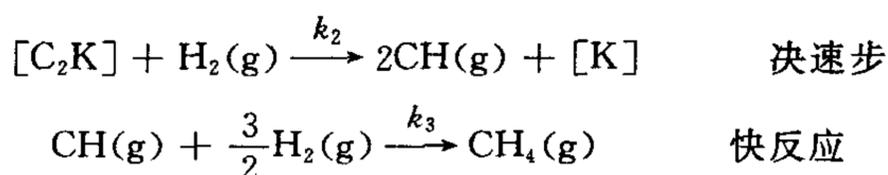
$$Q = nQ_m = (0.400 \times 10^{-4} \times 1.137 \times 10^4) \text{ J} = 0.455 \text{ J}$$

22. 某多相催化反应  $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2 \xrightleftharpoons{\text{Ni/SiO}_2} 2\text{CH}_4$ , 在 464 K 时, 测得数据如下:

$p_{\text{H}_2}/\text{kPa}$	10	20	40	20	20	20
$p_{\text{C}_2\text{H}_6}/\text{kPa}$	3.0	3.0	3.0	1.0	3.0	10
$r/r_0$	3.10	1.00	0.20	0.29	1.00	2.84

$r$  代表反应速率,  $r_0$  是当  $p_{\text{H}_2} = 20 \text{ kPa}$  和  $p_{\text{C}_2\text{H}_6} = 3.0 \text{ kPa}$  时的反应速率。(1) 若反应速率公式可表示为  $r = k p_{\text{H}_2}^\alpha p_{\text{C}_2\text{H}_6}^\beta$ , 根据以上数据求出  $\alpha$  和  $\beta$  的值。(2) 证明反应历程可表示为





式中, [K]为催化剂的活性中心。

解 (1) 当  $p_{\text{C}_2\text{H}_6} = p_{\text{C}_2\text{H}_6,0} = 3.0 \text{ kPa}$  时, 有

$$\frac{r}{r_0} = \frac{k p_{\text{H}_2}^\alpha p_{\text{C}_2\text{H}_6}^\beta}{k p_{\text{H}_2,0}^\alpha p_{\text{C}_2\text{H}_6,0}^\beta} = \left( \frac{p_{\text{H}_2}}{p_{\text{H}_2,0}} \right)^\alpha$$

则

$$\ln \frac{r}{r_0} = \alpha \ln \left( \frac{p_{\text{H}_2}}{p_{\text{H}_2,0}} \right)$$

$\ln(r/r_0) \sim \ln(p_{\text{H}_2}/p_{\text{H}_2,0})$  为直线关系, 利用题给前三组数据计算出  $\ln(r/r_0)$  和  $\ln(p_{\text{H}_2}/p_{\text{H}_2,0})$  的值如下:

$\ln(p_{\text{H}_2}/p_{\text{H}_2,0})$	-0.693 1	0.000	0.693 1
$\ln(r/r_0)$	1.131	0.000	-1.609

以上述数据作线性拟合, 得

$$\ln \frac{r}{r_0} = -1.98 \ln \left( \frac{p_{\text{H}_2}}{p_{\text{H}_2,0}} \right) - 0.153$$

$$\text{斜率} = \alpha \approx -2$$

同理, 当  $p_{\text{H}_2} = p_{\text{H}_2,0} = 20 \text{ kPa}$  时, 有

$$\ln \frac{r}{r_0} = \beta \ln \left( \frac{p_{\text{C}_2\text{H}_6}}{p_{\text{C}_2\text{H}_6,0}} \right)$$

利用题给后三组数据计算出  $\ln(r/r_0)$  和  $\ln(p_{\text{C}_2\text{H}_6}/p_{\text{C}_2\text{H}_6,0})$  的值如下:

$\ln(p_{\text{C}_2\text{H}_6}/p_{\text{C}_2\text{H}_6,0})$	-1.099	0.000	1.204
$\ln(r/r_0)$	-1.238	0.000	1.044

以上述数据作线性拟合, 得

$$\ln \frac{r}{r_0} = 0.989 \ln \left( \frac{p_{\text{C}_2\text{H}_6}}{p_{\text{C}_2\text{H}_6,0}} \right) - 0.099$$

$$\text{斜率} = \beta \approx 1$$

故反应的速率方程为

$$r = k \frac{p_{\text{C}_2\text{H}_6}}{p_{\text{H}_2}^2}$$

(2) 由决速步可得

$$r = k_2 p_{\text{H}_2} \theta_{\text{C}_2\text{K}}$$

由于第二步是决速步, 则第一步能达到吸附平衡, 有

$$k_1 p_{\text{C}_2\text{H}_6} = k_{-1} p_{\text{H}_2}^3 \theta_{\text{C}_2\text{K}}, \quad \theta_{\text{C}_2\text{K}} = \frac{k_1 p_{\text{C}_2\text{H}_6}}{k_{-1} p_{\text{H}_2}^3}$$

故

$$r = k_2 p_{\text{H}_2} \frac{k_1 p_{\text{C}_2\text{H}_6}}{k_{-1} p_{\text{H}_2}^3} = k \frac{p_{\text{C}_2\text{H}_6}}{p_{\text{H}_2}^2} \quad (k = k_2 k_1 / k_{-1})$$

与实验结果完全一致,反应历程正确。

23. 测定  $\text{H}_2(\text{g})$  在洁净的金属钨表面上的化学吸附热为  $150.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 用气态氢原子  $\text{H}(\text{g})$  进行吸附时的化学吸附热为  $293 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 已知  $\text{H}_2(\text{g})$  的解离能为  $493 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(1) 根据以上数据说明  $\text{H}_2(\text{g})$  在金属钨表面上的吸附是分子吸附还是原子吸附;

(2) 若  $\text{H}_2(\text{g})$  在金属钨表面上的吸附系数为  $a$ , 其平衡分压为  $p$ , 试写出 Langmuir 吸附等温式。

解 (1) 因为  $\text{H}(\text{g})$  的化学吸附热较  $\text{H}_2(\text{g})$  的大, 故  $\text{H}_2(\text{g})$  在金属钨表面上的吸附是原子吸附。由于  $\text{H}_2(\text{g})$  的解离能很大,  $\text{H}_2(\text{g})$  并不是预先解离为  $\text{H}(\text{g})$ , 而是  $\text{H}_2(\text{g})$  先进行物理吸附, 进而吸收一定的化学吸附活化能, 就能在金属钨表面上达到原子吸附。

(2) 由于  $\text{H}_2(\text{g})$  的吸附是原子吸附, 即一个吸附质粒子在吸附时解离成两个粒子, 故其 Langmuir 吸附等温式为

$$\theta = \frac{a^{1/2} p^{1/2}}{1 + a^{1/2} p^{1/2}}$$

24. 某气态物质  $\text{A}(\text{g})$  在固体催化剂上发生异构化反应, 其机理如下:



式中,  $[\text{K}]$  为催化剂的活性中心。设表面反应为决速步, 假定催化剂表面是均匀的。(1) 导出反应的速率方程;(2) 在  $373 \text{ K}$  时测得, 高压下的速率常数  $k_{\text{高压}} = 500 \text{ kPa} \cdot \text{s}^{-1}$ , 低压下的速率常数  $k_{\text{低压}} = 10 \text{ s}^{-1}$ 。求  $a_A$  的值和该温度下, 当反应速率  $r = -\frac{dp}{dt} = 250 \text{ kPa} \cdot \text{s}^{-1}$  时  $\text{A}(\text{g})$  的分压。

解 (1) 因表面反应为决速步, 则

$$r = -\frac{dp}{dt} = k_2 \theta_A$$

而

$$\theta_A = \frac{a_A p_A}{1 + a_A p_A}$$

所以, 反应的速率方程为

$$r = \frac{k_2 a_A p_A}{1 + a_A p_A}$$

(2) 高压下,  $a_A p_A \gg 1$ , 则

$$r = k_2 = k_{\text{高压}} = 500 \text{ kPa} \cdot \text{s}^{-1}$$

低压下,  $a_A p_A \ll 1$ , 则

$$r = k_2 a_A p_A = k_{\text{低压}} p_A, \quad k_{\text{低压}} = k_2 a_A$$

故

$$a_A = \frac{k_{\text{低压}}}{k_2} = \frac{k_{\text{低压}}}{k_{\text{高压}}} = \frac{10}{500} \text{ kPa}^{-1} = 0.02 \text{ kPa}^{-1}$$

又

$$r = -\frac{dp}{dt} = \frac{k_2 a_A p_A}{1 + a_A p_A} = 250 \text{ kPa} \cdot \text{s}^{-1}$$

即

$$\frac{500 \text{ kPa} \cdot \text{s}^{-1} \times 0.02 \text{ kPa}^{-1} \cdot p_A}{1 + 0.02 \text{ kPa}^{-1} \cdot p_A} = 250 \text{ kPa} \cdot \text{s}^{-1}$$

由上式解得

$$p_A = 50 \text{ kPa}$$

## 自 测 题

1. 一定体积的水, 当聚成一个大水球或分散成许多水滴时, 相同温度下, 两种状态相比, 以下性质保持不变的是 ( )

- A. 表面能      B. 表面张力      C. 比表面      D. 液面下的附加压力
2. 水平放置的毛细管内装有普通不润湿性液体,当将毛细管右端用冰块冷却时,管内液体将 ( )  
A. 向左移动      B. 向右移动      C. 不移动      D. 左右来回移动
3. 设水在某玻璃毛细管内上升的高度为 $h$ ,若此毛细管被折断,露在水面以上的长度为 $h/2$ ,则水在毛细管上升到 $h/2$ 以后,将 ( )  
A. 不断从管中流出  
B. 不从管中流出,管内液面曲率半径缩小到 $1/2$   
C. 不从管中流出,管内液面曲率半径增大到2倍  
D. 不从管中流出,管内液面曲率半径不变
4. 一个U形管的两臂直径不同,一端为 $1 \times 10^{-3} \text{m}$ ,另一端为 $3 \times 10^{-3} \text{m}$ ,水的表面张力为 $0.072 \text{N} \cdot \text{m}^{-1}$ 。如用这个U形管装上水来测量压力,引入的误差为 ( )  
A. 72 Pa      B. 192 Pa      C. 96 Pa      D. 288 Pa
5. 气固相反应  $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$  已达平衡。在其他条件不变的情况下,若把  $\text{CaCO}_3(\text{s})$  的颗粒变得极小,则平衡 ( )  
A. 向左移动      B. 向右移动      C. 不移动      D. 来回不定移动
6. 二元溶液及其溶剂的比表面自由能分别为 $\gamma$ 和 $\gamma_0$ ,已知溶液的表面超额 $\Gamma_2 < 0$ ,则 $\gamma$ 与 $\gamma_0$ 之间的关系符合以下哪种? ( )  
A.  $\gamma > \gamma_0$       B.  $\gamma = \gamma_0$       C.  $\gamma < \gamma_0$       D. 不能确定
7. 体温计打碎后,落在水泥地面上的水银基本呈球形,这说明 ( )  
A.  $\gamma_{\text{汞}} + \gamma_{\text{汞-水泥地面}} < \gamma_{\text{水泥地面}}$       B.  $\gamma_{\text{汞}} > \gamma_{\text{水泥地面}}$   
C.  $\gamma_{\text{汞}} < \gamma_{\text{水泥地面}}$       D.  $\gamma_{\text{汞}} + \gamma_{\text{汞-水泥地面}} > \gamma_{\text{水泥地面}}$
8. Langmuir 吸附等温式一般可写成  $\theta = \frac{ap}{1+ap}$ ,若一个吸附质粒子在吸附时,解离成两个粒子,Langmuir 吸附等温式可写成 ( )  
A.  $\theta = \frac{2ap}{1+2ap}$       B.  $\theta = \frac{a^2 p^2}{1+a^2 p^2}$       C.  $\theta = \frac{a^{1/2} p^{1/2}}{1+a^{1/2} p^{1/2}}$       D.  $\theta = \frac{2ap}{1+ap}$
9. 实验测得 $0^\circ \text{C}$ 、压力为 $9.33 \text{kPa}$ 时, $\text{NH}_3(\text{g})$ 在活性炭上的吸附量为 $50 \text{cm}^3$ (标准状态),在 $30^\circ \text{C}$ 时,若要 $\text{NH}_3(\text{g})$ 的吸附量为 $50 \text{cm}^3$ , $\text{NH}_3(\text{g})$ 的压力应为 $29.06 \text{kPa}$ ,则 $\text{NH}_3(\text{g})$ 在活性炭上的吸附热为 ( )  
A.  $26.07 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$       B.  $13.12 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$   
C.  $6.55 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$       D.  $2.01 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
10. 高压下气体A在表面均匀的催化剂上进行催化转化,其机理如下:  
$$\text{A} + \text{K} \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} \text{AK} \xrightarrow{k_2} \text{B} + \text{K}$$
表面反应为控制步骤,反应表现为几级? ( )  
A. 零级      B. 一级      C. 二级      D. 无级数
11. 在绝热可逆条件下,若干直径为 $10^{-7} \text{m}$ 的小水滴形成一个 $1 \text{mol}$ 质量的球形大水滴,求大水滴的温度是多少。已知水的表面张力 $\gamma = 0.073 \text{N} \cdot \text{m}^{-1}$ ,热容 $C_{V,m} = 75.37 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ,密度 $\rho = 0.958 \times 10^3 \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ,并设 $\gamma$ 、 $C_{V,m}$ 和 $\rho$ 均与温度无关,初始温度为 $308 \text{K}$ 。
12. 已知 $300 \text{K}$ 和 $373 \text{K}$ 时水的饱和蒸气压分别为 $3.529 \text{kPa}$ 和 $101.325 \text{kPa}$ ,密度分别为 $0.997 \times 10^3 \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $0.958 \times 10^3 \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ,表面张力分别为 $7.18 \times 10^{-2} \text{N} \cdot \text{m}^{-1}$ 和 $5.89 \times 10^{-2}$

$\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$ , 水在 373 K、101.325 kPa 时的摩尔蒸发焓为  $40.656 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。(1) 若 300 K 时水在半径  $r = 5 \times 10^{-4} \text{ m}$  的毛细管中上升的高度是  $2.8 \times 10^{-2} \text{ m}$ , 求接触角为多少。(2) 当毛细管半径  $r = 2 \times 10^{-9} \text{ m}$  时, 求 300 K 下水蒸气能在该毛细管内凝聚所具有的最低蒸气压是多少。(3) 以半径  $r = 2 \times 10^{-6} \text{ m}$  的毛细管作为水的助沸物质, 在外压为 101.325 kPa 时, 使水沸腾将过热多少摄氏度(设在沸点附近, 水-毛细管的接触角与 300 K 时近似相等)? 欲提高助沸效果, 毛细管半径应增大还是减小?

13. 室温时, 将半径为  $1 \times 10^{-4} \text{ m}$  的毛细管插入水-苯两层液体间。水在毛细管内上升至弯液面的高度为  $4 \times 10^{-2} \text{ m}$ , 玻璃-水-苯的接触角是  $40^\circ$ , 且水和苯的密度分别是  $1 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$  和  $8 \times 10^2 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ , 求水与苯间的界面张力为多少。

14.  $\text{RSO}_3\text{H}$  是强酸, R 表示长链的烃基。298 K 时, 此强酸水溶液的表面张力  $\gamma$  与浓度  $c$  的关系为  $\gamma = \gamma_0 - b \left( \frac{c}{c^\ominus} \right)^2$ 。(1) 请导出吸附膜的状态方程;(2) 简要解释为什么  $\gamma$  不与  $c$  而与  $c^2$  呈线性关系。

15. 气体 A 在催化剂表面上为单分子吸附, 且吸附热与覆盖度  $\theta$  无关, 试导出 Langmuir 吸附速率方程式:

$$\theta = \theta_e \left[ 1 - \exp \left( - \frac{r_0 t}{\theta_e} \right) \right]$$

式中,  $\theta_e$  为吸附达平衡时的覆盖度;  $r_0$  为吸附开始时的吸附速率。

## 自测题参考答案

1. B。温度一定, 表面张力一定。其他均与分散度有关。
2. A。右端温度降低, 表面张力增大, 附加压力增大, 液体向左移动。
3. C。当管内液体升至管口时, 弯曲液面的曲率半径将发生变化, 当曲率半径增大到 2 倍时, 弯曲液面产生的附加压力正好与液柱产生的静压力相等。
4. B。两臂因直径不同, 附加压力不同, 附加压力之差即为误差。
5. B。微小晶体的蒸气压较普通晶体大, 则其化学势也较高。
6. A。  $\Gamma_2 < 0, \frac{d\gamma}{da_2} > 0$ , 为负吸附, 即增加溶质会使溶液的表面张力升高。
7. D。水银基本呈球形说明汞不润湿水泥地面, 则  $\gamma_{\text{汞-水泥地面}} > \gamma_{\text{水泥地面}}$ 。
8. C。达到吸附平衡时有  $k_1 p(1-\theta)^2 = k_{-1} \theta^2$ 。
9. A。利用 Clausius-Clapeyron 方程。
10. A。表面反应为控制步骤,  $r = k_2 \theta_A = \frac{k_2 a_A p_A}{1 + a_A p_A}$ , 高压时有  $a_A p_A \gg 1$ 。
11. 设 1 mol 质量的球形大水滴的半径为  $r$ , 则

$$\frac{4}{3} \pi r^3 \rho = n M_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$r = \left( \frac{3nM_{\text{H}_2\text{O}}}{4\pi\rho} \right)^{1/3} = \left( \frac{3 \times 1 \times 0.018}{4 \times 3.14 \times 0.958 \times 10^3} \right)^{1/3} \text{ m} = 0.0165 \text{ m}$$

其表面积  $A$  为

$$A = 4\pi r^2 = (4 \times 3.14 \times 0.0165^2) \text{ m}^2 = 0.00342 \text{ m}^2$$

设 1 mol 质量的小水滴的数目为  $N$ , 小水滴的半径为  $r_1$ , 则

$$\frac{4}{3} \pi r^3 = N \frac{4}{3} \pi r_1^3$$

$$N = (r/r_1)^3$$

1 mol 质量的小水滴的总表面积为

$$A_1 = 4\pi r_1^2 N = 4\pi r_1^2 \left(\frac{r}{r_1}\right)^3 = 4\pi \frac{r^3}{r_1} = \left(\frac{4 \times 3.14 \times 0.0165^3}{0.5 \times 10^{-7}}\right) \text{ m}^2 = 1130 \text{ m}^2$$

故  $\Delta A \approx -A_1 = -1130 \text{ m}^2$

题给过程为一恒熵、恒容过程, 因

$$\gamma = \left(\frac{\partial U}{\partial A}\right)_{S, V, n_B} \approx \frac{\Delta U}{\Delta A}$$

故  $\Delta U = \gamma \Delta A = [0.073 \times (-1130)] \text{ J} = -82.5 \text{ J}$

由于热容与温度无关,  $\Delta U = nC_{V,m}(T - T_1)$ , 所以

$$T = \frac{\Delta U}{nC_{V,m}} + T_1 = \left(\frac{-82.5}{75.37} + 308\right) \text{ K} = 307 \text{ K}$$

即大水滴的温度为 307 K。

12. (1) 水在毛细管中上升产生的静压力应等于弯曲液面下的附加压力, 即

$$h\rho g = \frac{2\gamma \cos\theta}{r}$$

则  $\cos\theta = \frac{h\rho gr}{2\gamma} = \frac{2.8 \times 10^{-2} \times 0.997 \times 10^3 \times 9.8 \times 5 \times 10^{-4}}{2 \times 7.18 \times 10^{-2}} = 0.9526$

故  $\theta = 17.7^\circ$

(2) 因水在毛细管中成凹液面, 曲率半径  $R' < 0$ , 则

$$R' = -\frac{r}{\cos\theta}$$

根据 Kelvin 公式, 得

$$\ln \frac{p}{p_0} = -\frac{2\gamma M \cos\theta}{RT\rho r} = -\frac{2 \times 7.18 \times 10^{-2} \times 0.018 \times 0.9526}{8.3145 \times 300 \times 0.997 \times 10^3 \times 2 \times 10^{-9}} = -0.4951$$

$$\frac{p}{p_0} = 0.6095$$

故  $p = 0.6095 p_0 = (0.6095 \times 3.529) \text{ kPa} = 2.15 \text{ kPa}$

(3) 因接触角不变, 故在助沸毛细管中, 空气泡的曲率半径的绝对值为

$$R' = \frac{r}{\cos\theta} = \left(\frac{2 \times 10^{-6}}{0.9526}\right) \text{ m} = 2.10 \times 10^{-6} \text{ m}$$

若液面下的助沸毛细管中产生空气泡, 在忽略水的静压力情况下, 气泡内蒸气压至少要达到外压与气泡所受的附加压力之和, 即

$$p = p_{\text{外}} + \Delta p = \left(101325 + \frac{2 \times 5.89 \times 10^{-2}}{2.10 \times 10^{-6}}\right) \text{ Pa} = 157.42 \text{ kPa}$$

根据 Clausius-Clapeyron 方程, 有

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

得  $\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_1} - \frac{R}{\Delta_{\text{vap}} H_m} \ln \frac{p_2}{p_1} = \left(\frac{1}{373} - \frac{8.3145}{40656} \times \ln \frac{157.42}{101.325}\right) \text{ K}^{-1} = 0.00259 \text{ K}^{-1}$

$$T_2 = 386 \text{ K}$$

即沸腾温度为 386 K, 过热温度约为 13 °C。欲提高助沸效果, 应增大毛细管的半径。

13. 因接触角小于 90°, 所以在苯中, 水能润湿毛细管。在毛细管中水-苯界面为凹液面, 若毛细管的半径为  $r$ , 则附加压力为

$$\Delta p = \frac{2\gamma_{\text{水-苯}} \cos\theta}{r}$$

且其方向向上, 指向苯相, 故水-苯界面会在毛细管中上升, 上升后产生的静压力应等于附加压力, 即

$$(\Delta\rho)hg = \frac{2\gamma_{\text{水-苯}}\cos\theta}{r}$$

$$\text{故 } \gamma_{\text{水-苯}} = \frac{(\Delta\rho)hgr}{2\cos\theta} = \left[ \frac{(1-0.8) \times 10^3 \times 4 \times 10^{-2} \times 9.8 \times 1 \times 10^{-4}}{2 \times \cos 40^\circ} \right] \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$$

$$= 0.00516 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$$

14. (1) 由题给关系式可得

$$\frac{d\gamma}{d(c/c^\ominus)} = -2b \frac{c}{c^\ominus}$$

设活度因子为1, 由 Gibbs 吸附等温式得

$$\Gamma_2 = -\frac{a}{RT} \frac{d\gamma}{da} = -\frac{c/c^\ominus}{RT} \frac{d\gamma}{d(c/c^\ominus)} = \frac{c/c^\ominus}{RT} \cdot 2b \frac{c}{c^\ominus} = \frac{2b}{RT} \left( \frac{c}{c^\ominus} \right)^2 = \frac{2(\gamma_0 - \gamma)}{RT} \quad \text{①}$$

设一个分子所占面积为  $A_m$ , 表面压为  $\pi$ , 则

$$\Gamma_2 \approx \frac{1}{A_m L}, \quad \pi = \gamma_0 - \gamma$$

代入式①, 得

$$\frac{1}{A_m L} = \frac{2\pi}{RT}$$

所以, 吸附膜的状态方程为

$$\pi A_m = \frac{1}{2} k_B T$$

(2) 当该强酸达到解离平衡时, 有

$$K_a = \frac{(c_{\text{H}^+}/c^\ominus)(c_{\text{RSO}_3^-}/c^\ominus)}{(c_{\text{RSO}_3\text{H}}/c^\ominus)}$$

因强酸几乎完全解离, 没有解离的部分浓度极小, 则

$$c_{\text{H}^+} = c_{\text{RSO}_3^-} \approx c$$

故

$$c_{\text{RSO}_3\text{H}} = \frac{1}{c^\ominus K_a} c^2$$

如果没有解离的酸为表面吸附的主要成分, 则当  $\gamma$  与  $c_{\text{RSO}_3\text{H}}$  呈线性关系时, 表现为  $\gamma$  与  $c^2$  呈线性关系。

15.  $\text{A} + \text{K} \rightleftharpoons \text{AK}$

$$\begin{aligned} \frac{d\theta}{dt} &= k_a p_A (1 - \theta) - k_d \theta = k_a p_A (1 - \theta) - \frac{k_a}{a_A} \theta = k_a p_A \left( 1 - \theta - \frac{1}{a_A p_A} \theta \right) \\ &= k_a p_A \left[ 1 - \left( 1 + \frac{1}{a_A p_A} \right) \theta \right] = k_a p_A \left( 1 - \frac{1 + a_A p_A}{a_A p_A} \theta \right) \end{aligned}$$

当  $\theta=0$  时

$$r_0 = \frac{d\theta_0}{dt} = k_a p_A$$

吸附达平衡时

$$\theta_e = \frac{a_A p_A}{1 + a_A p_A}$$

故

$$\frac{d\theta}{dt} = r_0 \left( 1 - \frac{\theta}{\theta_e} \right)$$

$$\int_0^\theta \frac{1}{1 - \theta/\theta_e} d\theta = \int_0^t r_0 dt = r_0 t$$

$$-\theta_e \ln \left( 1 - \frac{\theta}{\theta_e} \right) = r_0 t$$

所以

$$\theta = \theta_e \left[ 1 - \exp \left( -\frac{r_0 t}{\theta_e} \right) \right]$$

# 第十四章 胶体分散系统和大分子溶液

## 基本公式

1. Brown 运动公式

$$x = \sqrt{\frac{RT}{L} \frac{t}{3\pi\eta r}}$$

2. 球形粒子的扩散系数

$$D = \frac{RT}{L} \frac{1}{6\pi\eta r}$$

3. Einstein-Brown 位移方程

$$D = \frac{\bar{x}^2}{2t}$$

4. 沉降平衡时粒子随高度分布公式

$$RT \ln \frac{N_2}{N_1} = - \frac{4}{3} \pi r^3 (\rho_{\text{粒子}} - \rho_{\text{介质}}) g L (h_2 - h_1)$$

5. 粗分散体系粒子半径(由重力场中沉降平衡得)

$$r = \sqrt{\frac{9}{2} \frac{\eta(dx/dt)}{(\rho_{\text{粒子}} - \rho_{\text{介质}})g}}$$

6. 胶体分散体系粒子摩尔质量(由超离心力场中沉降平衡得)

$$M = \frac{2RT \ln(c_2/c_1)}{(1 - \rho_{\text{介质}}/\rho_{\text{粒子}})\omega^2(x_2^2 - x_1^2)}$$

7. 电动电势  $\zeta$  的计算公式

$$\zeta = \frac{1.5\eta u}{\epsilon E} \quad (\text{小球形粒子, } k_r < 0.1)$$

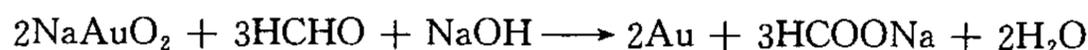
$$\zeta = \frac{\eta u}{\epsilon E} \quad (\text{大球形粒子, } k_r > 0.1, \text{圆柱状胶粒、电渗})$$

8. 大分子稀溶液渗透压公式

$$\frac{\Pi}{c} = \frac{RT}{M_n} + A_2c$$

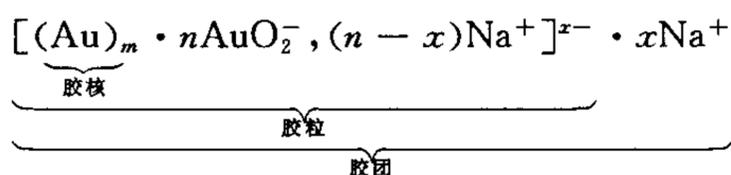
## 习题详解

1. 在碱性溶液中用 HCHO 还原 HAuCl<sub>4</sub> 以制备金溶胶, 反应可表示为



此处  $\text{NaAuO}_2$  是稳定剂, 试写出胶团结构式, 并标出胶核、胶粒和胶团。

解 胶核  $(\text{Au})_m$  优先吸附与其有共同组成的  $\text{AuO}_2^-$ , 因此胶团结构为



2. 某溶胶中粒子的平均直径为 4.2 nm, 设其黏度和纯水相同,  $\eta = 0.001 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ , 试计算: (1) 298 K 时, 胶体的扩散系数  $D$ ; (2) 在 1 s 时间内, 由于 Brown 运动, 粒子沿  $x$  轴方向的平均位移  $\bar{x}$ 。

解 (1) 由 Einstein 公式得

$$D = \frac{RT}{L} \frac{1}{6\pi\eta r} = \left( \frac{8.3145 \times 298}{6.022 \times 10^{23}} \times \frac{1}{6 \times 3.142 \times 10^{-3} \times 4.2 \times 10^{-9}/2} \right) \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

$$= 1.04 \times 10^{-10} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

(2) 由 Einstein-Brown 位移方程  $D = \frac{\bar{x}^2}{2t}$  得

$$\bar{x} = \sqrt{2tD} = \left( \sqrt{2 \times 1 \times 1.04 \times 10^{-10}} \right) \text{m} = 1.44 \times 10^{-5} \text{m}$$

3. 已知某溶胶的黏度  $\eta = 0.001 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ , 其粒子的密度近似为  $\rho = 1 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ , 在 1 s 时间内粒子在  $x$  轴方向的平均位移  $\bar{x} = 1.4 \times 10^{-5} \text{m}$ 。试计算: (1) 298 K 时, 胶体的扩散系数  $D$ ; (2) 胶粒的平均直径  $d$ ; (3) 胶团的摩尔质量。

解 (1) 由 Einstein-Brown 位移方程得

$$D = \frac{\bar{x}^2}{2t} = \frac{(1.4 \times 10^{-5})^2}{2 \times 1} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} = 9.8 \times 10^{-11} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

(2) 由  $D = \frac{RT}{L} \frac{1}{6\pi\eta r}$  得

$$d = \frac{RT}{3\pi\eta LD} = \frac{8.3145 \times 298}{3 \times 3.142 \times 0.001 \times 6.022 \times 10^{23} \times 9.8 \times 10^{-11}} \text{m} = 4.45 \times 10^{-9} \text{m}$$

(3) 胶团的摩尔质量为

$$M = \frac{4}{3} \pi r^3 \rho L = \left[ \frac{4}{3} \times 3.142 \times \left( \frac{4.45 \times 10^{-9}}{2} \right)^3 \times 1 \times 10^{-6} \times 6.022 \times 10^{23} \right] \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= 2.78 \times 10^{-8} \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

4. 设某溶胶中的胶粒是大小均一的球形粒子, 已知在 298 K 时胶体的扩散系数  $D = 1.04 \times 10^{-10} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , 其黏度  $\eta = 0.001 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 。试计算: (1) 该胶粒的半径; (2) 由于 Brown 运动, 粒子沿  $x$  轴方向平均位移  $\bar{x} = 1.44 \times 10^{-5} \text{m}$  时所需的时间; (3) 318 K 时胶体的扩散系数  $D'$ , 假定该胶粒的黏度不受温度的影响。

解 (1) 由 Einstein 公式得该胶粒的半径为

$$r = \frac{RT}{L} \frac{1}{6\pi\eta D} = \left( \frac{8.3145 \times 298}{6.022 \times 10^{23}} \times \frac{1}{6 \times 3.142 \times 10^{-3} \times 1.04 \times 10^{-10}} \right) \text{m} = 2.10 \times 10^{-9} \text{m}$$

(2) 由 Einstein-Brown 位移方程得

$$t = \frac{\bar{x}^2}{2D} = \left[ \frac{(1.44 \times 10^{-5})^2}{2 \times 1.04 \times 10^{-10}} \right] \text{s} = 1.00 \text{s}$$

(3) 因胶粒的黏度不受温度的影响, 故在 318 K 时

$$D' = \frac{RT}{L} \frac{1}{6\pi\eta r} = \left( \frac{8.3145 \times 318}{6.022 \times 10^{23}} \times \frac{1}{6 \times 3.142 \times 10^{-3} \times 2.10 \times 10^{-9}} \right) \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

$$= 1.11 \times 10^{-10} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

5. 在 298 K 时, 某粒子半径为  $r=30 \text{ nm}$  的金溶胶, 在重力场中达沉降平衡后, 在高度相距  $1.0 \times 10^{-4} \text{ m}$  的某指定区间内两边粒子数分别为 277 和 166。已知金的密度  $\rho_{\text{Au}}=1.93 \times 10^4 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ , 介质的密度  $\rho_{\text{介}}=1 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ , 试计算 Avogadro 常数  $L$  的值。

解 由高度分布公式

$$RT \ln \frac{N_2}{N_1} = -\frac{4}{3} \pi r^3 (\rho_{\text{Au}} - \rho_{\text{介}}) g L (x_2 - x_1)$$

$$\begin{aligned} \text{得 } L &= \frac{RT \ln \frac{N_2}{N_1}}{-\frac{4}{3} \pi r^3 (\rho_{\text{Au}} - \rho_{\text{介}}) g (x_2 - x_1)} \\ &= \left[ \frac{8.3145 \times 298 \times \ln \frac{166}{277}}{-\frac{4}{3} \times 3.142 \times (3 \times 10^{-8})^3 \times (1.93 \times 10^4 - 1 \times 10^3) \times 9.8 \times 1.0 \times 10^{-4}} \right] \text{ mol}^{-1} \\ &= 6.2537 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \end{aligned}$$

6. 某金溶胶在 298 K 时达沉降平衡, 在某一高度时粒子的密度为  $8.89 \times 10^8 \text{ m}^{-3}$ , 再上升 0.001 m 粒子的密度为  $1.08 \times 10^8 \text{ m}^{-3}$ 。设粒子为球形, 已知金的密度  $\rho_{\text{Au}}=1.93 \times 10^4 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ , 分散介质的密度  $\rho_{\text{介}}=1 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ , 试求: (1) 胶粒的平均半径及平均摩尔质量; (2) 使粒子的密度下降一半, 需上升的高度。

解 (1) 由高度分布公式

$$RT \ln \frac{N_2}{N_1} = -\frac{4}{3} \pi r^3 (\rho_{\text{粒子}} - \rho_{\text{介质}}) g L (h_2 - h_1)$$

$$\begin{aligned} \text{得 } r^3 &= -\frac{3RT \ln(N_2/N_1)}{4\pi(\rho_{\text{Au}} - \rho_{\text{水}})gL(h_2 - h_1)} \\ &= -\frac{3 \times 8.3145 \times 298 \times \ln \frac{1.08 \times 10^8}{8.89 \times 10^8}}{4 \times 3.142 \times (1.93 \times 10^4 - 1 \times 10^3) \times 9.8 \times 6.022 \times 10^{23} \times 0.001} \text{ m}^3 \\ &= 1.154 \times 10^{-23} \text{ m}^3 \end{aligned}$$

$$\text{故 } r = 2.26 \times 10^{-8} \text{ m}$$

(2) 设使粒子的密度下降一半需上升的高度为  $x$ , 则

$$RT \ln \frac{(8.89/2)}{8.89} = -\frac{4}{3} \pi r^3 (\rho_{\text{Au}} - \rho_{\text{水}}) g L x$$

$$\text{而 } RT \ln \frac{1.08}{8.89} = -\frac{4}{3} \pi r^3 (\rho_{\text{Au}} - \rho_{\text{水}}) g L \times 0.001$$

两式相除, 得

$$x = \left[ 0.001 \times \frac{\ln(1/2)}{\ln(1.08/8.89)} \right] \text{ m} = 3.29 \times 10^{-4} \text{ m}$$

7. 在 298 K 时, 血红素的超离心沉降平衡实验中, 离转轴距离  $x_1=5.5 \text{ cm}$  处的浓度为  $c_1$ ,  $x_2=6.5 \text{ cm}$  处的浓度为  $c_2$ , 且  $c_2/c_1=9.40$ , 转速  $\omega=120 \text{ r} \cdot \text{s}^{-1}$ 。已知血红素的密度  $\rho_{\text{血红素}}=1.335 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ , 分散介质的密度  $\rho_{\text{介}}=0.9982 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。试计算血红素的平均摩尔质量  $M$ 。

解 血红素的平均摩尔质量为

$$M = \frac{2RT \ln(c_2/c_1)}{(1 - \rho_{\text{介质}}/\rho_{\text{粒子}})\omega^2(x_2^2 - x_1^2)}$$

$$= \frac{2 \times 8.3145 \times 298 \times \ln 9.40}{\left(1 - \frac{0.9982 \times 10^3}{1.335 \times 10^3}\right) \times (2 \times 3.142 \times 120)^2 \times (0.065^2 - 0.055^2)} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= 64.50 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

8. 在某内径为 0.02 m 的管中盛油,使直径  $d=1.588 \text{ mm}$  的钢球从其中落下,下降 0.15 m 需时 16.7 s。已知油和钢球的密度分别为  $\rho_{\text{油}}=960 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$  和  $\rho_{\text{球}}=7650 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ,试计算在实验温度时油的黏度。

解 当钢球在油中达到沉降平衡时,有

沉降力 = 黏滞阻力

$$\text{即} \quad \frac{4}{3} \pi r^3 (\rho_{\text{球}} - \rho_{\text{油}}) g = 6 \pi \eta r \frac{dx}{dt}$$

$$\eta = \frac{\frac{4}{3} r^2 (\rho_{\text{球}} - \rho_{\text{油}}) g}{6 \frac{dx}{dt}} = \left[ \frac{\frac{4}{3} \times \left( \frac{1.588 \times 10^{-3}}{2} \right)^2 \times (7650 - 960) \times 9.8}{6 \times \frac{0.15}{16.7}} \right] \text{ Pa} \cdot \text{s} = 1.023 \text{ Pa} \cdot \text{s}$$

9. 试计算在 293 K 时,在重力场中使粒子半径分别为 (1)  $r_1=10 \mu\text{m}$ , (2)  $r_2=100 \text{ nm}$ , (3)  $r_3=1.5 \text{ nm}$  的金溶胶下降 0.01 m,分别所需的时间。已知分散介质的密度  $\rho_{\text{介}}=1000 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ,金的密度  $\rho_{\text{Au}}=1.93 \times 10^4 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ,溶液的黏度近似等于水的黏度,  $\eta=0.001 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 。

解 当粒子在重力场中达到沉降平衡时,有

沉降力 = 黏滞阻力

$$\text{即} \quad \frac{4}{3} \pi r^3 (\rho_{\text{Au}} - \rho_{\text{介}}) g \approx 6 \pi \eta r \frac{\Delta x}{\Delta t}$$

$$\text{故} \quad \Delta t = \frac{6 \eta \Delta x}{\frac{4}{3} (\rho_{\text{Au}} - \rho_{\text{介}}) g} \frac{1}{r^2} = \frac{6 \times 0.001 \times 0.01}{\frac{4}{3} \times (1.93 \times 10^4 - 1000) \times 9.8} \frac{1}{r^2} = 2.51 \times 10^{-10} \frac{1}{r^2}$$

(1)  $r_1=10 \mu\text{m}$  时

$$\Delta t = \left[ 2.51 \times 10^{-10} \times \frac{1}{(1.0 \times 10^{-5})^2} \right] \text{ s} = 2.51 \text{ s}$$

(2)  $r_2=100 \text{ nm}$  时

$$\Delta t = \left[ 2.51 \times 10^{-10} \times \frac{1}{(1.0 \times 10^{-7})^2} \right] \text{ s} = 2.51 \times 10^4 \text{ s}$$

(3)  $r_3=1.5 \text{ nm}$  时

$$\Delta t = \left[ 2.51 \times 10^{-10} \times \frac{1}{(1.5 \times 10^{-9})^2} \right] \text{ s} = 1.12 \times 10^8 \text{ s}$$

10. 密度为  $\rho_{\text{粒}}=2.152 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$  的球形  $\text{CaCl}_2(\text{s})$  粒子,在密度为  $\rho_{\text{介}}=1.595 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 、黏度为  $\eta=9.75 \times 10^{-4} \text{ Pa} \cdot \text{s}$  的  $\text{CCl}_4(\text{l})$  中沉降,在 100 s 时间内下降了 0.0498 m,计算此球形  $\text{CaCl}_2(\text{s})$  粒子的半径。

解 当粒子在重力场中达到沉降平衡时,有

$$\frac{4}{3} \pi r^3 (\rho_{\text{粒}} - \rho_{\text{介}}) g = 6 \pi \eta r \frac{dx}{dt}$$

故球形  $\text{CaCl}_2(\text{s})$  粒子的半径为

$$r = \left[ \frac{9 \eta}{2 (\rho_{\text{粒}} - \rho_{\text{介}}) g} \frac{dx}{dt} \right]^{1/2} = \left[ \frac{9 \times 9.75 \times 10^{-4} \times 0.0498}{2 \times (2.152 - 1.595) \times 10^3 \times 9.8 \times 100} \right]^{1/2} \text{ m} = 2.001 \times 10^{-5} \text{ m}$$

11. 把  $1.0 \text{ m}^3$  中含  $1.5 \text{ kg Fe}(\text{OH})_3$  的溶胶先稀释 10 000 倍,再放在超显微镜下观察,在直径

和深度各为0.04 mm 的视野内数得粒子的数目平均为4.1 个。设粒子为球形,其密度 $\rho_{\text{粒}} = 5.2 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ,试求粒子的直径。

解 1.0 m<sup>3</sup> 溶胶中粒子的数目为

$$N = \frac{10^4}{3.142 \times (0.04 \times 10^{-3}/2)^2 \times 0.04 \times 10^{-3}} \times 4.1 = 8.156 \times 10^{17}$$

则 
$$\frac{4}{3}\pi\left(\frac{d}{2}\right)^3 N\rho = 1.5$$

故 
$$d = \sqrt[3]{\frac{1.5 \times 6}{\pi N\rho}} = \sqrt[3]{\frac{1.5 \times 6}{3.142 \times 8.156 \times 10^{17} \times 5.2 \times 10^3}} \text{ m} = 8.774 \times 10^{-8} \text{ m}$$

12. 在实验室中,用相同的方法制备两份浓度不同的硫溶胶,测得两份硫溶胶的散射光强度之比为 $I_1/I_2=10$ 。已知第一份溶胶的浓度 $c_1=0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,设入射光的频率和强度等实验条件都相同,试求第二份溶胶的浓度 $c_2$ 。

解 因实验条件都相同,则由 Rayleigh 公式可得

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{c_1}{c_2}$$

故 
$$c_2 = \frac{I_2 c_1}{I_1} = \frac{0.1}{10} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

13. 在水中,当所用的电场强度 $E=100 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$ 时,直径 $d=1.0 \mu\text{m}$  的石英粒子的运动速度 $u=30 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ 。试计算石英-水界面上 $\zeta$ 电势的数值。设溶液黏度 $\eta=0.001 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ ,介电常数 $\epsilon=8.89 \times 10^{-9} \text{ C} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ 。

解 根据题意,石英粒子为球形,则

$$\zeta = \frac{1.5\eta u}{\epsilon E} = \left( \frac{1.5 \times 0.001 \times 3 \times 10^{-5}}{8.89 \times 10^{-9} \times 100} \right) \text{ V} = 0.0596 \text{ V}$$

14. 已知水与玻璃界面的 $\zeta$ 电势为 $-0.05 \text{ V}$ ,试计算在298 K 时,当在直径为1.0 mm、长为1 m 的毛细管两端加40 V 的电压时,介质水通过该毛细管的电渗速度。设水的黏度 $\eta=0.001 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ ,介电常数 $\epsilon=8.89 \times 10^{-9} \text{ C} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ 。

解 电动电势 $\zeta$ 与电渗速度 $u$ 之间的关系为

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

故 
$$u = \frac{\zeta \epsilon E}{\eta} = \left( \frac{0.05 \times 8.89 \times 10^{-9} \times 40}{0.001} \right) \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} = 1.778 \times 10^{-5} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

15. 在三个烧瓶中同样盛0.02 dm<sup>3</sup> 的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$  溶胶,分别加入 $\text{NaCl}$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  和 $\text{Na}_3\text{PO}_4$  溶液使其聚沉,实验测得至少需加电解质的数量分别为(1)浓度为 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 $\text{NaCl}$  0.021 dm<sup>3</sup>; (2)浓度为 $0.005 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.125 dm<sup>3</sup>; (3)浓度为 $0.0033 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 $\text{Na}_3\text{PO}_4$  0.0074 dm<sup>3</sup>。试计算各电解质的聚沉值和它们的聚沉能力之比,并判断胶粒所带的电荷。

解 各电解质的聚沉值如下:

$$c(\text{NaCl}) = \left( \frac{1.0 \times 0.021}{0.02 + 0.021} \right) \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} = 0.512 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$c(\text{Na}_2\text{SO}_4) = \left( \frac{0.005 \times 0.125}{0.02 + 0.125} \right) \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} = 4.31 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$c(\text{Na}_3\text{PO}_4) = \left( \frac{0.0033 \times 7.4 \times 10^{-3}}{0.02 + 7.4 \times 10^{-3}} \right) \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} = 8.91 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

聚沉能力之比为

$$\frac{1}{0.512} : \frac{1}{4.31 \times 10^{-3}} : \frac{1}{8.91 \times 10^{-4}} = 1 : 119 : 575$$

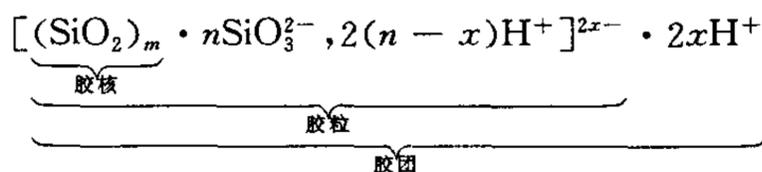
阴离子价态不同,聚沉值差别很大。故对溶胶聚沉起主要作用的是阴离子,胶粒带正电。

16. 已知在二氧化硅溶胶的形成过程中,存在下列反应:



- (1) 试写出胶团结构式,并标出胶核、胶粒和胶团;
- (2) 指明二氧化硅胶团电泳的方向;
- (3) 当溶胶中分别加入 NaCl、MgCl<sub>2</sub>、K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 时,哪种物质的聚沉值最小?

解 (1) 胶团结构式如下所示:



(2) 因胶粒带负电,故电泳向正极移动。

(3) 因是负溶胶,故聚沉离子为正离子,而聚沉离子的价态越高其聚沉值越小。所以 MgCl<sub>2</sub> 的聚沉值最小。

17. 设有一聚合物样品,其中摩尔质量为 10.0 kg · mol<sup>-1</sup> 的分子有 10 mol,摩尔质量为 100 kg · mol<sup>-1</sup> 的分子有 5 mol,试分别计算各种平均摩尔质量  $\bar{M}_n$ 、 $\bar{M}_w$ 、 $\bar{M}_z$  和  $\bar{M}_v$  (设  $\alpha=0.6$ ) 各为多少。

$$\text{解 } \bar{M}_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} = \left( \frac{10 \times 10.0 + 5 \times 100}{15} \right) \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} = 40 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\bar{M}_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} = \left( \frac{10 \times 10.0^2 + 5 \times 100^2}{10 \times 10.0 + 5 \times 100} \right) \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} = 85 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\bar{M}_z = \frac{\sum N_i M_i^3}{\sum N_i M_i^2} = \left( \frac{10 \times 10.0^3 + 5 \times 100^3}{10 \times 10.0^2 + 5 \times 100^2} \right) \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} = 98 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\bar{M}_v = \left[ \frac{\sum N_i M_i^{\alpha+1}}{\sum N_i M_i} \right]^{1/\alpha} = \left( \frac{10 \times 10.0^{1.6} + 5 \times 100^{1.6}}{10 \times 10.0 + 5 \times 100} \right)^{1/0.6} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} = 80 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

18. 把 1.0 g 的聚苯乙烯 ( $\bar{M}_n=200 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) 溶在 0.1 dm<sup>3</sup> 苯中,试计算所成溶液在 293 K 时的渗透压。

解 聚苯乙烯的浓度为

$$c = \frac{m/\bar{M}_n}{V} = \left( \frac{1 \times 10^{-3}}{0.1 \times 10^{-3} \times 200} \right) \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} = 0.05 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$$

则根据稀溶液的渗透压公式,得

$$\Pi = cRT = (0.05 \times 8.314 \times 293) \text{ Pa} = 121.8 \text{ Pa}$$

19. 已知某蛋白质的数均摩尔质量约为 40 kg · mol<sup>-1</sup>,试分别求在 298 K 时,含量为 0.01 kg · dm<sup>-3</sup> 的蛋白质水溶液的冰点降低、蒸气压降低和渗透压的值。已知 298 K 时,水的饱和蒸气压为  $p_s=3.168 \text{ kPa}$ ,凝固点降低常数  $k_f=1.86 \text{ K} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{kg}$ ,水的密度(近似等于溶液的密度)  $\rho_{\text{H}_2\text{O}}=1.0 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。

解 设蛋白质为 B,水为 A,水的质量为 1 kg,则该溶液中蛋白质的质量摩尔浓度为

$$m_B = \frac{W_B/\bar{M}_n}{W_A} = \left( \frac{0.01}{40 \times 1} \right) \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} = 2.5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

故  $\Delta T_f = k_f m_B = (1.86 \times 2.5 \times 10^{-4}) \text{ K} = 4.65 \times 10^{-4} \text{ K}$

又  $x_B = \frac{0.01/40}{0.01/40 + 0.99/(18 \times 10^{-3})} = 4.545 \times 10^{-6}$

$$\Delta p = p_s x_B = (3\,168 \times 4.545 \times 10^{-6}) \text{ Pa} = 0.014\,4 \text{ Pa}$$

由于溶液的密度近似等于水的密度,所以

$$c_B \approx m_B = 2.5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} = 0.25 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$$

$$\Pi = c_B RT = (0.25 \times 8.314 \times 298) \text{ Pa} = 619.4 \text{ Pa}$$

20. 假定聚丁二烯分子为线型,其横截面积为 $0.2 \text{ nm}^2$ ,摩尔质量 $\bar{M}_n = 100 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,密度 $\rho = 920 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。在聚合物分子充分伸展时,试计算聚丁二烯分子的平均长度。

解 聚丁二烯摩尔体积为

$$V_m = \bar{M}_n / \rho$$

则聚丁二烯分子的平均长度为

$$\bar{l} = \frac{V_m}{AL} = \frac{\bar{M}_n}{A\rho L} = \left( \frac{100}{20 \times 10^{-20} \times 920 \times 6.022 \times 10^{23}} \right) \text{ m} = 9.02 \times 10^{-7} \text{ m}$$

21. 在 $293 \text{ K}$ 时,某聚合物溶解在 $\text{CCl}_4(\text{l})$ 中,得到聚合物不同浓度 $c$ 时的渗透压(以 $\text{CCl}_4(\text{l})$ 液柱上升的高度表示)数据如下:

浓度 $c / (\text{g} \cdot \text{dm}^{-3})$	2.0	4.0	6.0	8.0
$\Delta h / \text{cm}$	0.40	1.00	1.80	2.80

已知 $293 \text{ K}$ 时,溶液的密度 $\rho = 1\,594 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ,计算聚合物的数均摩尔质量 $\bar{M}_n$ 。

解 大分子稀溶液渗透压公式为

$$\frac{\Pi}{c} = \frac{RT}{\bar{M}_n} + A_2 c$$

又根据 $\text{CCl}_4$ 上升的高度得

$$\Pi = \Delta h \rho g$$

故

$$\frac{\Delta h \rho g}{c} = \frac{RT}{\bar{M}_n} + A_2 c \quad \text{①}$$

以题给数据计算的 $\Delta h \rho g / c$ 值列于下表:

浓度 $c / (\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$	2.0	4.0	6.0	8.0
$\frac{\Delta h \rho g}{c} / (\text{Pa} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{m}^3)$	31.2	39.1	46.9	54.7

以上述数据按式①作线性拟合,得

$$\frac{\Delta h \rho g}{c} = 23 + 4c$$

$$\text{截距} = \frac{RT}{\bar{M}_n} = 23 \text{ Pa} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{m}^3$$

故

$$\bar{M}_n = \left( \frac{8.314 \times 293}{23} \right) \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} = 106 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

22. 在 $298 \text{ K}$ 时,测得某聚合物溶液在不同浓度时的相对黏度如下:

$c/(g \cdot 100 dm^{-3})$	0.152	0.271	0.541
$\eta_r$	1.226	1.425	1.983

求此聚合物的特性黏度 $[\eta]$ 。

解 对于聚合物的稀溶液,比浓黏度 $\eta_{sp}/c$ 和相对黏度 $\eta_r$ 与浓度 $c$ 的关系为

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + k'[\eta]^2 c \quad (1)$$

$$\frac{\ln \eta_r}{c} = [\eta] - \beta[\eta]^2 c \quad (2)$$

以题给数据计算的 $\eta_{sp}/c$ 和 $\ln \eta_r/c$ 的值列于下表:

$c/(g \cdot dm^{-3})$	15.2	27.1	54.1
$\eta_{sp} = \eta_r - 1$	0.226	0.425	0.983
$\frac{\eta_{sp}}{c}/(dm^3 \cdot g^{-1})$	0.001 487	0.001 568	0.001 817
$\frac{\ln \eta_r}{c}/(dm^3 \cdot g^{-1})$	0.001 341	0.001 307	0.001 265

上述数据按式①和式②分别进行线性拟合,所得截距分别为 $0.013 47 dm^3 \cdot g^{-1}$ 和 $0.013 65 dm^3 \cdot g^{-1}$ ,故所求特性黏度为

$$[\eta] = 0.013 56 dm^3 \cdot g^{-1}$$

23. 在298 K时,具有不同相对分子质量的同一聚合物,溶解在相同有机溶剂中所得的特性黏度如下:

$M_r$	$3.4 \times 10^4$	$6.1 \times 10^4$	$1.3 \times 10^5$
$[\eta]/(dm^3 \cdot g^{-1})$	1.02	1.60	2.75

求该系统的 $\alpha$ 和 $K$ 值。

解 由 $[\eta] = KM_r^\alpha$ ,得

$$\lg[\eta] = \lg K + \alpha \lg M_r \quad (1)$$

以题给数据计算的 $\lg M_r$ 和 $\lg[\eta]$ 的值列于下表:

$\lg M_r$	4.53	4.79	5.11
$\lg[\eta]$	0.008 60	0.204	0.439

以上述数据按式①作线性拟合,得

$$\lg[\eta] = -3.35 + 0.74 \lg M_r$$

故

$$\alpha = \text{斜率} = 0.74$$

$$\lg K = \text{截距} = -3.35$$

$$K = 4.47 \times 10^{-4}$$

24. 在25 °C下,有一聚苯乙烯的甲苯溶液,测得其特性黏度 $[\eta] = 0.05 23 m^3 \cdot kg^{-1}$ 。已知该系统的 $K$ 和 $\alpha$ 的值分别为 $K = 2.72 \times 10^{-3} m^3 \cdot kg^{-1}$ 和 $\alpha = 0.62$ ,求该聚苯乙烯的黏均摩尔质量。

解 由  $[\eta] = K\bar{M}^a$ , 得

$$\bar{M}_v = \left( \frac{[\eta]}{K} \right)^{1/a} = \left( \frac{0.0523}{2.72 \times 10^{-3}} \right)^{\frac{1}{0.62}} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} = 117.7 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

25. 298 K 时, 在某半透膜的两边分别放入浓度为  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的大分子有机物 RCl 和浓度为  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的 NaCl, 设有机物 RCl 能全部解离, 但  $\text{R}^+$  不能透过半透膜。计算达到膜平衡后, 两边各种离子的浓度和渗透压。

解 设达到膜平衡时, 膜两边各离子浓度为  $[\text{R}^+] = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  $[\text{Na}^+]_{\text{左}} = x \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  $[\text{Cl}^-]_{\text{左}} = (0.1 + x) \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  $[\text{Na}^+]_{\text{右}} = [\text{Cl}^-]_{\text{右}} = (0.5 - x) \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 则由膜平衡条件, 得

$$[\text{Cl}^-]_{\text{左}}[\text{Na}^+]_{\text{左}} = [\text{Cl}^-]_{\text{右}}[\text{Na}^+]_{\text{右}}$$

即

$$(0.1 + x)x = (0.5 - x)^2$$

得

$$x = 0.227 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

所以平衡时

$$[\text{Cl}^-]_{\text{左}} = 0.327 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} = 327 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$$

$$[\text{Na}^+]_{\text{左}} = 0.227 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} = 227 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$$

$$[\text{Cl}^-]_{\text{右}} = [\text{Na}^+]_{\text{右}} = 0.273 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} = 273 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$$

又因渗透压是由膜两边粒子数不同(即浓度不同)引起的, 所以

$$\begin{aligned} \Pi &= (\Delta c)RT = [([\text{R}^+] + [\text{Cl}^-]_{\text{左}} + [\text{Na}^+]_{\text{左}}) - ([\text{Cl}^-]_{\text{右}} + [\text{Na}^+]_{\text{右}})]RT \\ &= \{[(100 + 327 + 227) - (273 + 273)] \times 8.3145 \times 298\} \text{ Pa} \\ &= 2.68 \times 10^5 \text{ Pa} \end{aligned}$$

26. 25 °C 时, 在一半透膜口袋中装有  $0.1 \text{ dm}^3$  很稀的 HCl 水溶液, 其中溶有某一元大分子有机酸 HR 1.3 g, 设该有机酸在水中能完全解离。膜外是  $0.1 \text{ dm}^3$  的纯水, 当在 298 K 达成渗透平衡时, 测得膜外水的 pH 值为 3.26, 测得膜电势为 34.9 mV, 假定溶液为理想溶液, 试求: (1) 膜内溶液的 pH 值; (2) 该有机酸的平均摩尔质量。

解 (1) 根据膜电势公式有

$$\Delta\varphi = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+, \text{内}}}{a_{\text{H}^+, \text{外}}} = -0.05916 \text{pH}_{\text{内}} + 0.05916 \text{pH}_{\text{外}}$$

故

$$\text{pH}_{\text{内}} = \text{pH}_{\text{外}} - \frac{\Delta\varphi}{0.05916} = 3.26 - \frac{0.0349}{0.05916} = 2.67$$

(2) 因该溶液是理想溶液, 活度因子为 1, 可根据 pH 值分别求得  $\text{H}^+$  浓度为

$$[\text{H}^+]_{\text{外}} = 10^{-3.26} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} = 0.000550 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$[\text{H}^+]_{\text{内}} = 10^{-2.67} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} = 0.00214 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

由膜平衡条件, 得

$$[\text{H}^+]_{\text{外}}[\text{Cl}^-]_{\text{外}} = [\text{H}^+]_{\text{内}}[\text{Cl}^-]_{\text{内}}$$

而  $[\text{Cl}^-]_{\text{外}} = [\text{H}^+]_{\text{外}}$ , 所以

$$[\text{Cl}^-]_{\text{内}} = \frac{[\text{H}^+]_{\text{外}}^2}{[\text{H}^+]_{\text{内}}} = \left( \frac{0.000550^2}{0.00214} \right) \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} = 1.41 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

根据电荷平衡, 膜内 HR 的浓度为

$$[\text{HR}] = [\text{H}^+]_{\text{内}} - [\text{Cl}^-]_{\text{内}} = (0.00214 - 0.000141) \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} = 0.001997 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

故 HR 的平均摩尔质量为

$$M = \frac{W}{[\text{HR}] \cdot V} = \left( \frac{0.0013}{0.001997 \times 0.1} \right) \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} = 6.510 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

## 自 测 题

- 当某一溶胶达扩散平衡时,下列结论正确的是 ( )
  - 沉降速率和扩散速率相等
  - 扩散动力和摩擦阻力相等
  - 各不同位置的浓度相等
  - 各不同位置的化学势相等
- 使用瑞利(Reyleigh)散射光强度公式,在下列问题中可以解决的问题是 ( )
  - 溶胶粒子的大小
  - 溶胶粒子的形状
  - 测量散射光的波长
  - 测量散射光的振幅
- 对于电动电势的描述,不正确的是 ( )
  - 电动电势表示了胶粒溶剂化界面到溶液本体内的电势差
  - 电动电势的绝对值总是大于热力学电势  $\varphi$
  - 电动电势值极易因少量外加电解质而变化
  - 当双电层被压缩到溶剂化层(或紧密层)相合时,电动电势变为零
- 在大分子溶液中加入大量的电解质,使其发生聚沉的现象称为盐析,产生盐析的主要原因是 ( )
  - 电解质离子强烈的水化作用使大分子去水化
  - 降低了电动电势
  - 由于电解质的加入使大分子溶液处于等电点
  - 电动电势的降低和去水化作用的综合效应
- 由  $0.05 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  的 KCl 溶液  $0.01 \text{ dm}^3$  和  $0.002 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  的  $\text{AgNO}_3$  溶液  $0.1 \text{ dm}^3$  混合生成 AgCl 溶胶,为了使其聚沉,所用下列电解质的聚沉值由小到大的顺序为 ( )
  - $\text{AlCl}_3 < \text{ZnSO}_4 < \text{KCl}$
  - $\text{KCl} < \text{ZnSO}_4 < \text{AlCl}_3$
  - $\text{ZnSO}_4 < \text{KCl} < \text{AlCl}_3$
  - $\text{KCl} < \text{AlCl}_3 < \text{ZnSO}_4$
- 一个烧杯中盛有某种溶胶  $20 \times 10^{-6} \text{ m}^3$ ,如使其聚沉,至少需浓度为  $1000 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$  的 NaCl 溶液  $20 \times 10^{-6} \text{ m}^3$ ,或浓度为  $1 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$  的  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液  $100 \times 10^{-6} \text{ m}^3$ ,由这些数据得出的结论是 ( )
  - 溶胶带正电,NaCl 的聚沉值比  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  的聚沉值小
  - 溶胶带负电,NaCl 的聚沉值比  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  的聚沉值大
  - 溶胶带正电,NaCl 的聚沉值比  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  的聚沉值大
  - 溶胶带正电,NaCl 的聚沉能力比  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  的聚沉能力强
- 对于水包油(O/W)型乳状液,下述哪种说法正确? ( )
  - 易于分散在油中
  - 有导电性
  - 无导电性
  - 不需用乳化剂
- 质均摩尔质量  $\bar{M}_w$  和数均摩尔质量  $\bar{M}_n$  的关系一般为 ( )
  - $\bar{M}_w = \bar{M}_n$
  - $\bar{M}_w > \bar{M}_n$
  - $\bar{M}_w < \bar{M}_n$
  - $\bar{M}_w \neq \bar{M}_n$
- 起始浓度分别为  $c_1$  和  $c_2$  的大分子电解质刚果红 NaR 与 KCl 溶液分布在半透膜两边,其膜平衡条件是 ( )
  - $[\text{Na}^+]_{\text{内}}[\text{Cl}^-]_{\text{内}} = [\text{Na}^+]_{\text{外}}[\text{Cl}^-]_{\text{外}}$
  - $[\text{K}^+]_{\text{内}}[\text{Cl}^-]_{\text{内}} = [\text{K}^+]_{\text{外}}[\text{Cl}^-]_{\text{外}}$
  - $[\text{K}^+]_{\text{内}}[\text{Na}^+]_{\text{内}} = [\text{K}^+]_{\text{外}}[\text{Na}^+]_{\text{外}}$
  - $\frac{[\text{K}^+]_{\text{内}}}{[\text{K}^+]_{\text{外}}} = \frac{[\text{Na}^+]_{\text{内}}}{[\text{Na}^+]_{\text{外}}} = \frac{[\text{Cl}^-]_{\text{外}}}{[\text{Cl}^-]_{\text{内}}}$

10. 将大分子电解质 NaR 的水溶液用半透膜和水隔开, 达到 Donnan 平衡时, 膜外水的 pH 值 ( )
- A. 大于 7      B. 小于 7      C. 等于 7      D. 不能确定
11. 把人工培育的珍珠长期收藏在干燥箱内, 为什么珍珠会失去原有的光泽? 能否再恢复?
12. 在稀的砷酸溶液中通入  $H_2S$  制备  $As_2S_3$  溶胶, 稳定剂是  $H_2S$ 。
- (1) 写出该胶团的结构, 并指明胶粒的电泳方向;
- (2) 电解质  $NaCl$ 、 $MgSO_4$ 、 $MgCl_2$ , 对该胶体的聚沉能力哪种最强?
13. 含 2% (质量分数) 的蛋白质水溶液, 由电泳实验发现其中有两种蛋白质, 一种摩尔质量是  $1 \times 10^5 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 另一种是  $0.6 \times 10^5 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 两者的物质的量相等, 设蛋白质分子为球形, 温度为 298 K, 计算: (1) 两种分子的扩散系数之比; (2) 沉降系数之比; (3) 将  $1 \text{ cm}^3$  蛋白质溶液铺展成  $10\,000 \text{ cm}^2$  的单分子膜的膜压力。
14. 在两个充满  $0.001 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ KCl}$  溶液的容器之间放一个  $AgCl$  晶体组成的多孔塞, 其细孔道中也充满了  $KCl$  溶液, 在多孔塞两侧放置两个平行板电极并通以直流电。(1) 溶液将向何方流动? (2) 当  $KCl$  浓度增大时, 在相同的外加电压下, 溶液的流速有何变化? (3) 如果以  $AgNO_3$  代替  $KCl$ , 则溶液又将如何流动?
15. 试证明对多分散体系用渗透压测得的摩尔质量是数均摩尔质量。
16. 刚果红溶液  $100 \text{ mL}$ , 浓度为  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 按下式全部解离
- $$NaR \longrightarrow Na^+ + R^-$$
- 若将它放在一半透膜做的袋内与  $100 \text{ mL}$  水达成平衡, 试计算膜两边的 pH 值和膜电位。

## 自测题参考答案

1. B.
2. A.  $I = \frac{24\pi^2 A^2 \nu V^2}{\lambda^4} \left( \frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2 + 2n_2^2} \right)^2$ , 式中  $A$  为入射光的振幅,  $\lambda$  为入射光的波长。
3. B.
4. D.
5. A. 生成的  $AgCl$  溶胶为负溶胶。
6. C.
7. B. 乳状液亦形成双电层, 故可导电。
8. B.
9. D. 膜平衡时, 同一组分在膜两边的化学势相等。
10. A. 考虑水的电离。当  $Na^+$  到达膜外时, 为使电荷平衡,  $OH^-$  也到达膜外。
11. 珍珠是一种胶体分散系统, 其分散相为液体水, 分散介质为固体。珍珠长期在干燥箱中存放, 水分逐渐被干燥箱吸收, 系统被破坏, 故失去光泽。此变化不可逆, 不能再恢复。
12. (1) 胶核  $(As_2S_3)_m$  优先吸附与其有共同组成的  $HS^-$ , 因此溶胶的结构式为
- $$[(As_2S_3)_m \cdot nHS^-, (n-x)H^+]^{x-} \cdot xH^+$$
- 胶粒带负电, 故电泳时向正极移动。
- (2) 因对溶胶起聚沉作用的主要是与胶粒带的电荷符号相反的离子, 该离子的价数越高, 聚沉能力越强, 因而从反号离子来看,  $MgSO_4$  和  $MgCl_2$  的聚沉能力差不多,  $NaCl$  的聚沉能力较弱; 但对

于与胶粒同电性的离子,通常是价数越高,聚沉能力越弱,则在同号离子  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{Cl}^-$  中,聚沉能力以低价的  $\text{Cl}^-$  为强。故对该胶体的聚沉能力最强的应该是  $\text{MgCl}_2$ 。

13. (1) 在同一溶液中,由 Einstein 公式

$$D = \frac{RT}{L} \frac{1}{6\pi\eta r}$$

得

$$D_2/D_1 = r_1/r_2$$

对于半径为  $r$  的球形粒子,其摩尔质量为

$$M = \frac{4}{3}\pi r^3 \rho L$$

则

$$r = \left( \frac{3M}{4\pi\rho L} \right)^{1/3}$$

故

$$\frac{D_2}{D_1} = \frac{r_1}{r_2} = \left( \frac{M_1}{M_2} \right)^{1/3} = \left( \frac{1 \times 10^2}{0.6 \times 10^2} \right)^{1/3} = 1.186$$

(2) 当粒子在重力场中达到沉降平衡时,有

$$\text{沉降力} = \text{黏滞阻力}$$

即

$$\frac{4}{3}\pi r^3 (\rho_{\text{粒子}} - \rho_{\text{介质}}) = 6\pi\eta r S$$

式中,  $S = \frac{1}{g} \frac{dx}{dt}$  为沉降系数。因在同一溶液中,所以

$$\frac{S_2}{S_1} = \left( \frac{r_2}{r_1} \right)^2 = \left( \frac{M_2}{M_1} \right)^{2/3} = \left( \frac{0.6 \times 10^2}{1 \times 10^2} \right)^{2/3} = 0.711$$

(3) 两种蛋白质的数均摩尔质量为

$$\begin{aligned} \bar{M}_n &= \frac{\sum_i n_i M_i}{\sum_i n_i} = \sum_i x_i M_i = (0.5 \times 10^2 + 0.5 \times 0.6 \times 10^2) \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 0.8 \times 10^2 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

设溶液的密度为  $1 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ , 则  $1 \text{ cm}^3$  中所含蛋白质的物质的量为

$$n = \frac{W}{\bar{M}_n} = \left( \frac{1 \times 10^{-6} \times 1 \times 10^3 \times 0.02}{0.8 \times 10^2} \right) \text{ mol} = 2.5 \times 10^{-7} \text{ mol}$$

则当  $1 \text{ cm}^3$  蛋白质溶液铺展成  $10\,000 \text{ cm}^2$  的单分子膜时,膜压力为

$$\Pi = \frac{nRT}{A} = \left( \frac{2.5 \times 10^{-7} \times 8.314 \times 298}{10\,000 \times 10^{-4}} \right) \text{ Pa} = 6.19 \times 10^{-4} \text{ Pa}$$

14. (1) 在多孔的  $\text{AgCl}$  表面上,选择性吸附  $\text{KCl}$  溶液中的  $\text{Cl}^-$ , 使毛细孔表面带负电荷,则溶液带正电荷,在外加电场的作用下,溶液将向负极流动。

(2) 随  $\text{KCl}$  浓度的增加,将有较多的  $\text{K}^+$  进入紧密层,使多孔的  $\text{AgCl}$  表面所带的负电荷减少,电动电势  $\zeta$  降低,由电渗公式可知,溶液的流动速度变慢;当  $\text{KCl}$  的浓度足够大时,  $\zeta = 0$ , 达到等电点,溶液不流动。

(3) 如以  $\text{AgNO}_3$  代替  $\text{KCl}$ , 则多孔的  $\text{AgCl}$  表面选择性吸附  $\text{Ag}^+$ , 使毛细孔表面带正电荷,而  $\text{NO}_3^-$  则扩散在溶液中,使溶液带负电荷,在外加电场的作用下,溶液将向正极流动。

15. 对于多分散体系,实际测得的渗透压

$$\Pi_{\text{实际}} = \frac{C_{\text{实际}}}{M} RT$$

式中,  $C$  为溶质的质量浓度 ( $C = \frac{W_{\text{溶质}}}{V}$ )。其中每一组分  $j$  对渗透压的贡献为

$$\Pi_j = \frac{C_j}{M_j} RT$$

因为

$$\Pi_{\text{实际}} = \sum_j \Pi_j = RT \sum_j \frac{C_j}{M_j}$$

故

$$RT \frac{C_{\text{实际}}}{M} = RT \sum_j \frac{C_j}{M_j}$$

而

$$C_{\text{实际}} = \sum_j C_j$$

即  $RT \frac{\sum_j C_j}{M} = RT \sum_j \frac{C_j}{M_j}$ , 整理得

$$M = \frac{\sum_j C_j}{\sum_j \frac{C_j}{M_j}}$$

将  $C_j = \frac{W_j}{V} = \frac{n_j M_j}{V}$  代入上式, 得

$$M = \frac{\sum_j n_j M_j}{\sum_j n_j} = \bar{M}_n$$

16. 若有  $\text{Na}^+$  自膜内迁移到膜外, 为保持电中性, 必有  $\text{OH}^-$  迁移到膜外, 设达到膜平衡时, 膜外  $\text{Na}^+$  的浓度为  $[\text{Na}^+]_{\text{外}} = x$ , 则按电中性条件, 在膜内有

$$[\text{R}^-] + [\text{OH}^-]_{\text{内}} = [\text{Na}^+]_{\text{内}} + [\text{H}^+]_{\text{内}}$$

即

$$0.1 + [\text{OH}^-]_{\text{内}} = 0.1 - x + [\text{H}^+]_{\text{内}} \quad (1)$$

而在膜外有

$$[\text{Na}^+]_{\text{外}} + [\text{H}^+]_{\text{外}} = [\text{OH}^-]_{\text{外}}$$

即

$$x + [\text{H}^+]_{\text{外}} = [\text{OH}^-]_{\text{外}} \quad (2)$$

又由膜平衡条件可得

$$[\text{Na}^+]_{\text{内}} [\text{OH}^-]_{\text{内}} = [\text{Na}^+]_{\text{外}} [\text{OH}^-]_{\text{外}}$$

即

$$(0.1 - x) [\text{OH}^-]_{\text{内}} = x [\text{OH}^-]_{\text{外}} \quad (3)$$

$$[\text{H}^+]_{\text{内}} [\text{OH}^-]_{\text{内}} = 10^{-14} \quad (4)$$

$$[\text{H}^+]_{\text{外}} [\text{OH}^-]_{\text{外}} = 10^{-14} \quad (5)$$

联立上述五个方程式可解得

$$[\text{H}^+]_{\text{内}} \approx 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}, \quad (\text{pH})_{\text{内}} = 5$$

$$[\text{H}^+]_{\text{外}} \approx 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}, \quad (\text{pH})_{\text{外}} = 9$$

设温度为 298 K, 则

$$E_{\text{膜}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{H}^+]_{\text{内}}}{[\text{H}^+]_{\text{外}}} = \left( \frac{8.3145 \times 298}{96500} \times \ln \frac{10^{-5}}{10^{-9}} \right) \text{ V} = 0.237 \text{ V}$$

[ G e n e r a l I n f o r m a t i o n ]

书名 = 物理化学辅导与习题详解

作者 = 金继红

页数 = 286

SS号 = 12022054

出版日期 = 2008.2

封面  
前言  
目录  
正文