物理化学学习辅导与习题解答

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

華中科技大學出版社
http://www.hustp.com

经典

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）

ISBN 978-7-5609-4305-3

9 787560 943053 >

定价：26.80元

策划编辑 周芬娜
责任编辑 胡 芬
封面设计 潘 群

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

第一章　气体 …… (1)

基本公式 …… (1)

习题详解 …… (2)

自测题 …… (14)

自测题参考答案 …… (15)

第二章　热力学第一定律 …… (18)

基本公式 …… (18)

习题详解 …… (19)

自测题 …… (35)

自测题参考答案 …… (37)

第三章　热力学第二定律 …… (40)

基本公式 …… (40)

习题详解 …… (41)

自测题 …… (56)

自测题参考答案 …… (57)

第四章　多组分系统热力学及其在溶液中的应用 …… (61)

基本公式 …… (61)

习题详解 …… (61)

自测题 …… (72)

自测题参考答案 …… (74)

第五章　相平衡 …… (76)

基本公式 …… (76)

习题详解 …… (76)

自测题 …… (92)

自测题参考答案 …… (93)

第六章　化学平衡 …… (96)

基本公式 …… (96)

习题详解 …… (97)

自测题 …… (117)

自测题参考答案 …… (118)

第七章　统计热力学基础 …… (121)

基本公式 …… (121)

习题详解 …… (123)

自测题 …… (142)

自测题参考答案 …… (143)

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

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

3. Maxwell 速率分布公式

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

4. 分子速率的三个统计平均值

最概然速率　　$v_m = \sqrt{\dfrac{2kT}{m}}$

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

根均方速率　　$u = \sqrt{\dfrac{3kT}{m}}$

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

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

能量为 $E_1 \to \infty$ 的分子占总分子的分数

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

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

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

8. 互碰频率

同种气体分子互碰频率

$$z = 2n^2\pi d^2\sqrt{\frac{RT}{\pi M}}$$　（n 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

$$V_B = n_B RT/p,\quad V = \sum_B V_B$$（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

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

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

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 ℃及 101.325 kPa 下，纯干空气的密度为 1.293 kg · m^{-3}，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^3，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

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

$$M = \frac{\rho}{p}RT = \left(\frac{1.293}{101.325\times10^3}\times 8.3145\times 273.15\right)\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$= 28.98\times10^{-3}\ \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$$

（2）设钢瓶的体积为 V，则

放出氮气前　　$p_1V=n_1RT$

放出氮气后　　$p_2V=n_2RT$

两式相减　　$(p_1-p_2)V=(n_1-n_2)RT$

钢瓶的体积　　$V=\dfrac{(n_1-n_2)RT}{p_1-p_2}$

n_1-n_2 是放出氮气的物质的量，则

$$n_1-n_2=\frac{100\times10^3\ \mathrm{Pa}\times160\times10^{-3}\ \mathrm{m}^3}{RT}$$

$$V=\frac{(n_1-n_2)RT}{p_1-p_2}=\left[\frac{100\times10^3\times160\times10^{-3}}{(538-132)\times10^3}\right]\mathrm{m}^3=39.41\times10^{-3}\,\mathrm{m}^3$$

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

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

$$p_2=\frac{2p_1T_2}{T_1+T_2}=\left(\frac{2\times50\times400}{300+400}\right)\ \mathrm{kPa}=57.14\ \mathrm{kPa}$$

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

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

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

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^3 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　　$V_0=n(\mathrm{He})RT_0/p_0$

升空后的体积　　$V_1=n(\mathrm{He})RT_1/p_1$

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

升空后的体积是原来体积的2.8倍。

4. 有 2.0 dm^3 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 $O_2(g)$ 和 $N_2(g)$ 的体积分数分别为0.21 和0.79，试求：(1) $H_2O(g)$、$O_2(g)$、$N_2(g)$ 的分体积；(2) $O_2(g)$、$N_2(g)$ 在潮湿空气中的分压力。

解　(1) 水汽的分体积　$V(H_2O)=Vx(H_2O)=2.0\ \mathrm{dm}^3\times\dfrac{12.33}{101.325}=0.243\ \mathrm{dm}^3$

空气的分体积　$V(空气)=V-V(H_2O)=(2.0-0.243)\ \mathrm{dm}^3=1.757\ \mathrm{dm}^3$

$O_2(g)$ 和 $N_2(g)$ 的体积分数即为 $O_2(g)$ 和 $N_2(g)$ 的摩尔分数，所以

$$V(O_2)=V(空气)x(O_2)=1.757\ \mathrm{dm}^3\times0.21=0.369\ \mathrm{dm}^3$$

$$V(N_2)=V(空气)x(N_2)=1.757\ \mathrm{dm}^3\times0.79=1.388\ \mathrm{dm}^3$$

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

$O_2(g)$、$N_2(g)$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 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$C_{V,m}=2.5R$。

解 $E=nC_{V,m}(T_2-T_1)=\left[\dfrac{3.45}{2.016}\times 2.5\times 8.314\ 5\times(373-273)\right]\text{J}=3.56\ \text{kJ}$

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

平均速率 $$v_a=\sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}=\sqrt{\frac{8\times 8.314\ 5\times 293}{3.14\times 2.016\times 10^{-3}}}\ \text{m}\cdot\text{s}^{-1}=1.75\times 10^3\ \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$$

根均方速率 $$u=\sqrt{\frac{3RT}{M}}=\sqrt{\frac{3\times 8.314\ 5\times 293}{2.016\times 10^{-3}}}\ \text{m}\cdot\text{s}^{-1}=1.90\times 10^3\ \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$$

最概然速率 $$v_m=\sqrt{\frac{2RT}{M}}=\sqrt{\frac{2\times 8.314\ 5\times 293}{2.016\times 10^{-3}}}\ \text{m}\cdot\text{s}^{-1}=1.55\times 10^3\ \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$$

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$\dfrac{N_{E_1\to\infty}}{N}=e^{-\frac{E_1}{kT}}$。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

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

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2.0×10^{-21} 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1.98×10^{-21} J～2.02×10^{-21}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。

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

$$T=\frac{2}{3}\frac{L\bar{\varepsilon}}{R}=\frac{2}{3}\times\left(\frac{6.022\times 10^{23}\times 2.0\times 10^{-21}}{8.314\ 5}\right)\ \text{K}=96.57\ \text{K}$$

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

将$\pi=3.14$，$k=1.38\times 10^{-23}\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}$，$T=96.57$ K，$E=2.0\times 10^{-21}$ J，$dE=(2.02-1.98)\times 10^{-21}$ 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 $v \to v+dv$ 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 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

$$n = \frac{L}{V_m} = \frac{Lp}{RT} = \left(\frac{6.022\times10^{23}\times100\times10^3}{8.314\,5\times293}\right)\ m^{-3} = 2.472\times10^{25}\ m^{-3}$$

$$\bar{l} = \frac{1}{\sqrt{2}\,\pi n d^2} = \left[\frac{1}{\sqrt{2}\times3.14\times2.472\times10^{25}\times(0.3\times10^{-9})^2}\right] m = 101.2\ nm$$

(2) 一个分子与其他分子的碰撞频率

$$z' = \sqrt{2}\,\pi d^2 n v_a = \sqrt{2}\,\pi d^2 n \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$$

$$= \sqrt{2}\times\left[3.14\times(0.3\times10^{-9})^2\times2.472\times10^{25}\times\sqrt{\frac{8\times8.314\,5\times293}{3.14\times28.014\times10^{-3}}}\right] s^{-1}$$

$$= 4.65\times10^9\ s^{-1}$$

(3) 同种分子的互碰频率

$$z = 2n^2\pi d^2\sqrt{\frac{RT}{\pi M}}$$

$$= \left[2\times(2.472\times10^{25})^2\times3.14\times(0.3\times10^{-9})^2\times\sqrt{\frac{8.314\,5\times293}{3.14\times28.014\times10^{-3}}}\right] s^{-1}$$

$$= 5.75\times10^{34}\ s^{-1}$$

11. 一个容积为 0.5 m^3 的钢瓶内，放有 16 kg 温度为 500 K 的 $CH_4(g)$，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$CH_4(g)$的常数 $a = 0.228\ Pa\cdot m^6\cdot mol^{-2}$，$b = 0.427\times10^{-4}\ m^3\cdot mol^{-1}$，$M(CH_4) = 16.0\ g\cdot mol^{-1}$。

解 CH_4 的物质的量 $n = \frac{m}{M} = \frac{16\times10^3\ g}{16.0\ g\cdot mol^{-1}} = 1\ 000\ mol$

(1) 用理想气体状态方程计算

$$p = \frac{nRT}{V} = \left(\frac{1\ 000\times8.314\,5\times500}{0.5}\right) Pa = 8.31\times10^6\ Pa$$

(2) 由 van der Waals 方程计算

$$p=\frac{nRT}{V-nb}-\frac{n^2a}{V^2}=\left(\frac{1\ 000\times8.314\ 5\times500}{0.5-1\ 000\times0.427\times10^{-4}}-\frac{1\ 000^2\times0.228}{0.5^2}\right)\ \text{Pa}=8.18\times10^6\ \text{Pa}$$

12. 已知 $CO_2(g)$ 的临界温度、临界压力和临界摩尔体积分别为 $T_c=304.3\ \text{K}$，$p_c=73.8\times10^5\ \text{Pa}$，$V_{m,c}=0.095\ 7\ \text{dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$。(1) 试计算 $CO_2(g)$ 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 $0.1\ \text{kg}\ CO_2(g)$，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。

解 (1) $a=\frac{27}{64}\frac{R^2T_c^2}{p_c}=\left(\frac{27}{64}\times\frac{8.314\ 5^2\times304.3^2}{73.8\times10^5}\right)\ \text{Pa}\cdot\text{m}^6\cdot\text{mol}^{-2}=0.365\ 9\ \text{Pa}\cdot\text{m}^6\cdot\text{mol}^{-2}$

$$b=\frac{RT_c}{8p_c}=\left(\frac{8.314\ 5\times304.3}{8\times73.8\times10^5}\right)\ \text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}=0.429\times10^{-4}\ \text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$$

(2) $V_m=\frac{0.005\ \text{m}^3}{100\ \text{g}/(44\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1})}=2.20\times10^{-3}\ \text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$

$$p=\frac{RT}{V_m-b}-\frac{a}{V_m^2}=\left[\frac{8.314\ 5\times313}{2.20\times10^{-3}-0.429\times10^{-4}}-\frac{0.365\ 9}{(2.20\times10^{-3})^2}\right]\text{Pa}=1.13\times10^6\ \text{Pa}$$

(3) $p=\frac{RT}{V_m}=\left(\frac{8.314\ 5\times313}{2.20\times10^{-3}}\right)\ \text{Pa}=1.18\times10^6\ \text{Pa}$

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

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

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) van der Waals 方程

$$p=\frac{nRT}{V-nb}-\frac{n^2a}{V^2}$$

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

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

因为

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

所以

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

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

14. $NO(g)$ 和 $CCl_4(g)$ 的临界温度分别为 177 K 和 550 K，临界压力分别为 $64.7\times10^5\ \text{Pa}$ 和 $45.5\times10^5\ \text{Pa}$。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 K 和 $10\times10^5\text{Pa}$ 的压力下，哪一种气体更接近于理想气体。

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

$$a(\mathrm{NO}) = \left(\frac{27}{64} \times \frac{8.314\ 5^2 \times 177^2}{64.7 \times 10^5} \right) \mathrm{Pa \cdot m^6 \cdot mol^{-2}} = 0.141\ 2\ \mathrm{Pa \cdot m^6 \cdot mol^{-2}}$$

$$a(\mathrm{CCl_4}) = \left(\frac{27}{64} \times \frac{8.314\ 5^2 \times 550^2}{45.5 \times 10^5} \right) \mathrm{Pa \cdot m^6 \cdot mol^{-2}} = 1.939\ \mathrm{Pa \cdot m^6 \cdot mol^{-2}}$$

NO(g)的 van der Waals 常数 a 较小。

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

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

$$b(\mathrm{CCl_4}) = \left(\frac{8.314\ 5 \times 550}{8 \times 45.5 \times 10^5} \right) \mathrm{m^3 \cdot mol^{-1}} = 1.26 \times 10^{-4}\ \mathrm{m^3 \cdot mol^{-1}}$$

CCl_4(g)的 van der Waals 常数 b 较大。

(3) 因为 $V_{m,c}=3b$，所以 CCl_4(g)的临界体积较大。

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

由于NO(g)的 a、b 值都小于 CCl_4(g)的，所以NO(g)的 van der Waals 方程中的校正项要小于 CCl_4(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 $B=2\times10^{-5}\ \mathrm{m^3 \cdot mol^{-1}}$，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

$$V = \frac{RT}{p} + B = \left(\frac{8.314\ 5 \times 273}{100 \times 10^3} + 2 \times 10^{-5} \right) \mathrm{m^3 \cdot mol^{-1}} = 0.022\ 7\ \mathrm{m^3 \cdot mol^{-1}}$$

16. 373 K 时，1.0 kgCO_2(g)的压力为5.07×10^3kPa，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。

解　(1) $V=\dfrac{nRT}{p}=\left[\dfrac{(1\ 000/44)\times 8.314\ 5\times 373}{5.07\times10^3\times10^3} \right] \mathrm{m^3}=0.013\ 9\ \mathrm{m^3}$

(2) 查表得 CO_2(g)的临界温度和临界压力为

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

对比压力　　$\pi=\dfrac{p}{p_c}=\dfrac{5.07\times10^6}{73.8\times10^5}=0.687$

对比温度　　$\tau=\dfrac{T}{T_c}=\dfrac{373}{304.3}=1.226$

由对比压力及对比温度在压缩因子图上查得 $Z=0.9$，所以

$$V = Z\frac{nRT}{p} = \left[0.9 \times \frac{(1\ 000/44) \times 8.314\ 5 \times 373}{5.07 \times 10^3 \times 10^3} \right] \mathrm{m^3} = 0.012\ 5\ \mathrm{m^3}$$

17. 在273 K 时，1 mol N_2(g)的体积为7.03×10^{-5} 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 4.05×10^4 kPa)。

解　(1) $p=\dfrac{RT}{V_m}=\left(\dfrac{8.314\ 5\times273}{7.03\times10^{-5}} \right)\ \mathrm{Pa}=3.23\times10^7\ \mathrm{Pa}$

(2) N_2(g)的 van der Waals 常数 $a=0.136\ 8\ \mathrm{Pa \cdot m^6 \cdot mol^{-2}}$，$b=0.386\times10^{-4}\mathrm{m^3 \cdot mol^{-1}}$。

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} = \left[\frac{8.314\ 5 \times 273}{7.03 \times 10^{-5} - 0.386 \times 10^{-4}} - \frac{0.136\ 8}{(7.03 \times 10^{-5})^2} \right] \mathrm{Pa} = 4.39 \times 10^7\ \mathrm{Pa}$$

(3) 查表得$N_2(g)$的临界温度和临界压力为$T_c=126.1\ K$，$p_c=3.39\times10^6\ Pa$。

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

对比压力　　$$\pi=\frac{p}{p_c}=\frac{p}{3.39\times10^6}$$

而　　$$p=3.39\times10^6\ Pa\times\pi$$

所以　　$$Z=\frac{pV_m}{RT}=\frac{3.39\times10^6\ Pa\times\pi V_m}{RT}=\frac{3.39\times10^6\times7.03\times10^{-5}\pi}{8.314\ 5\times273}=0.105\pi$$

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$\pi\approx12.5$。

$N_2(g)$的压力　　$p=3.39\times10^6\ Pa\times\pi=3.39\times10^6\ Pa\times12.5=4.24\times10^7\ Pa$

三种方法中压缩因子图的结果与实验值最接近。

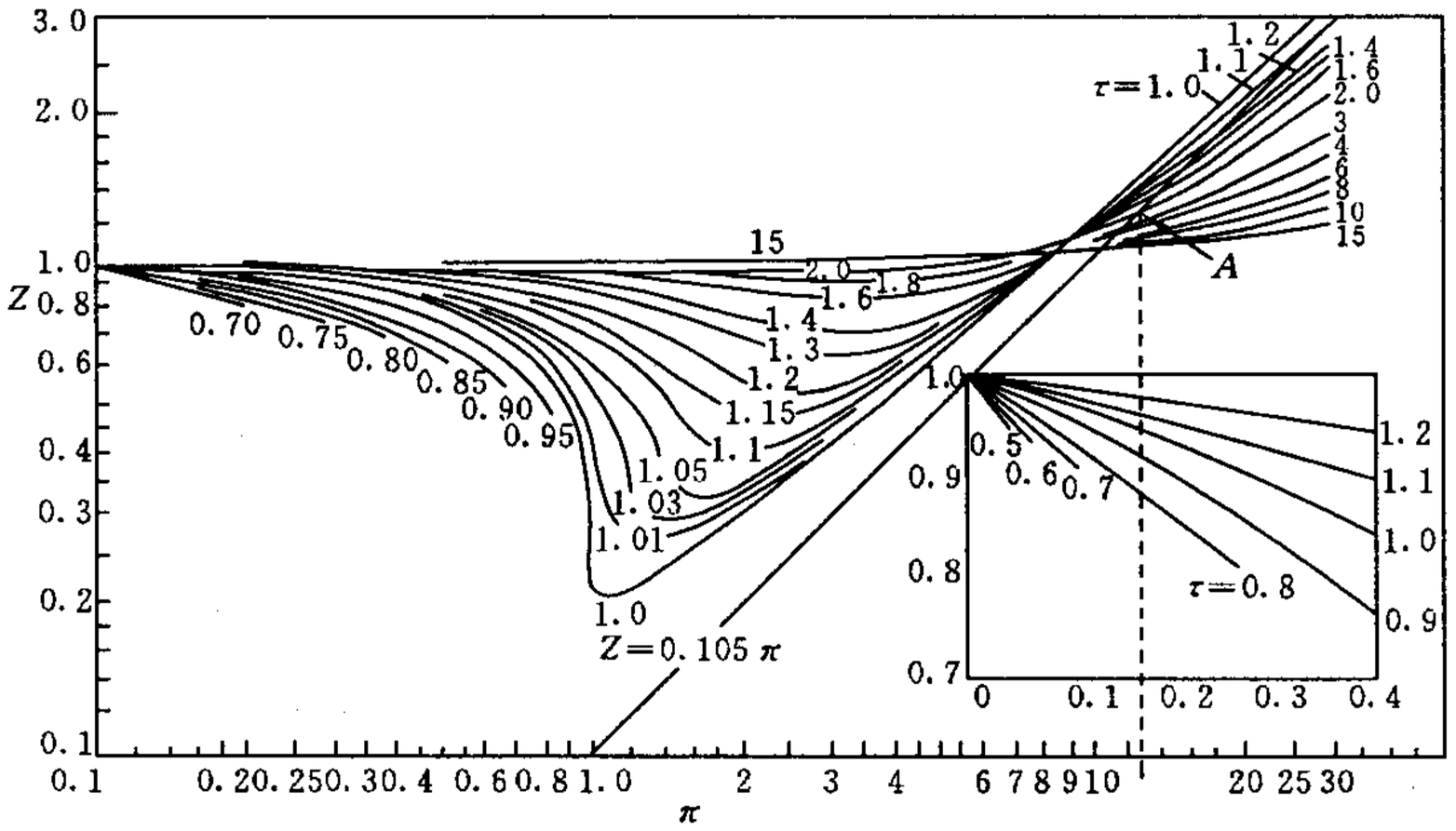


图 1-1

18. 348 K 时，0.3 kg$NH_3(g)$的压力为1.61×10^3 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 dm^3)。已知在该条件下$NH_3(g)$的临界参数为$T_c=405.6\ K$，$p_c=1.13\times10^4$ kPa；van der Waals 气体常数为$a=0.417\ Pa\cdot m^6\cdot mol^{-2}$，$b=3.71\times10^{-5}\ m^3\cdot mol^{-1}$。(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$a=0.417\ Pa\cdot m^6\cdot mol^{-2}$，$b=3.71\times10^{-5}\ m^3\cdot mol^{-1}$及$T=348\ K$，$p=1.61\times10^3$ 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

$$V_m=1.684\times10^{-3}\ m^3\cdot mol^{-1}$$

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$V_m=1.80\times10^{-3}\ m^3\cdot mol^{-1}$作初值，代入上式右边计算得$V_m(1)=1.70\times10^{-3}\ m^3\cdot mol^{-1}$，再将此值代入上式右边计算，又得$V_m(2)=1.68\times10^{-3}\ m^3\cdot mol^{-1}$，反复迭代，经过5 次迭代得到，$V_m(5)=1.684\times10^{-3}\ m^3\cdot mol^{-1}$。再继续迭代，计算

结果基本保持不变，即$V_m=1.684\times10^{-3}\ m^3\cdot mol^{-1}$。

(2) 对比压力　　$\pi=\dfrac{p}{p_c}=\dfrac{1.61\times10^6}{1.13\times10^7}=0.142$

对比温度　　$\tau=\dfrac{T}{T_c}=\dfrac{348}{405.6}=0.86$

由对比压力及对比温度在压缩因子图上查得$Z\approx0.92$，所以

$$V_m=\frac{ZRT}{p}=\left(\frac{0.92\times8.3145\times348}{1.61\times10^6}\right)\ m^3=1.65\times10^{-3}\ m^3$$

实测摩尔体积　　$V_m(\text{实测})=\left(\dfrac{28.5\times10^{-3}}{300/17}\right)\ m^3=1.62\times10^{-3}\ m^3$

两种方法中压缩因子图的结果与实测值更接近。

19. 在Bessemar(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 ℃、100 kPa 的空气的体积，假定1/5 的碳燃烧生成$CO_2(g)$，4/5 的碳燃烧生成CO(g)；(2) 求炉内放出各气体的分压力。

解　(1) 燃烧生成$CO_2(g)$，$C(s)+O_2(g)\xlongequal{}CO_2(g)$，所需$O_2(g)$的物质的量

$$n_1=\left(\frac{10\ 000\times3\%\times\frac{1}{5}}{12\times10^{-3}}\right)\ mol=5\ 000\ mol$$

燃烧生成CO(g)，$C(s)+\frac{1}{2}O_2\xlongequal{}CO(g)$，所需$O_2(g)$的物质的量

$$n_2=\frac{1}{2}\times\left(\frac{10\ 000\times3\%\times\frac{4}{5}}{12\times10^{-3}}\right)\ mol=10\ 000\ mol$$

使所有的碳完全燃烧，所需$O_2(g)$的物质的量

$$n=n_1+n_2=15\ 000\ mol$$

$$V(O_2)=\frac{nRT}{p}=\left(\frac{15\ 000\times8.3145\times300}{100\times10^3}\right)\ m^3=374.15\ m^3$$

空气中含氧的摩尔分数$x(O_2)=0.21$，所需空气的体积为

$$V=\frac{V(O_2)}{x(O_2)}=\frac{374.15\ m^3}{0.21}=1.782\times10^3\ m^3$$

(2) 通入炉中的O_2已全部用完，放出气体$N_2(g)$、CO(g)和$CO_2(g)$。

$$n(N_2)=\frac{15\ 000\ mol\times0.79}{0.21}=56\ 428.6\ mol$$

$$n(CO)=20\ 000\ mol$$

$$n(CO_2)=5\ 000\ mol$$

$$x(N_2)=\frac{56\ 428.6}{56\ 428.6+5\ 000+20\ 000}=0.693$$

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

$$x(CO_2)=\frac{5\ 000}{56\ 428.6+5\ 000+20\ 000}=0.061$$

$$p(CO)=x(CO)p=0.246\times100\ kPa=24.6\ kPa$$

$$p(N_2)=x(N_2)p=0.693\times100\ kPa=69.3\ kPa$$

$$p(CO_2)=x(CO_2)p=0.061\times100\ kPa=6.1\ kPa$$

20. 制硫酸时需制备$SO_2(g)$。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 ℃、100 kPa的空气的体积。

解法一　　$S(s)+O_2(g)\xlongequal{}SO_2(g)$

30 kg硫完全燃烧，硫的物质的量

$$n(S)=\frac{30\ \text{kg}}{32.07\times10^{-3}\ \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}}=935.45\ \text{mol}$$

1 mol硫完全燃烧需1 mol氧，生成1 mol $SO_2(g)$，所以

$$n(O_2)=n(SO_2)=n(S)=935.45\ \text{mol}$$

设放出的气体混合物中含氧的物质的量为$n'(O_2)$，则通入的空气中氧的物质的量为$(n'(O_2)+935.45)$ mol，$N_2(g)$的物质的量为

$$n(N_2)=\frac{[n'(O_2)+935.45\ \text{mol}]\times0.79}{0.21}$$

所放出的气体混合物中含氧的摩尔分数为0.10，即

$$\frac{n'(O_2)}{n'(O_2)+n(SO_2)+n(N_2)}=0.1$$

$$\frac{n'(O_2)}{n'(O_2)+935.45\ \text{mol}+\dfrac{[n'(O_2)+935.45\ \text{mol}]\times0.79}{0.21}}=0.1$$

所以　　$n'(O_2)=850.41\ \text{mol}$

通入的空气中含氧的物质的量为　　$(850.41+935.45)\ \text{mol}=1\ 785.86\ \text{mol}$

空气中含氧的摩尔分数$x(O_2)=0.21$，所需空气的体积为

$$V=\frac{V(O_2)}{x(O_2)}=\frac{1}{0.21}\times\frac{nRT}{p}=\left(\frac{1}{0.21}\times\frac{1\ 785.86\times8.314\ 5\times293}{100\times10^3}\right)\ \text{m}^3=207.17\ \text{m}^3$$

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

$$n(\text{总})=\frac{n(O_2)}{0.11}=\frac{935.45\ \text{mol}}{0.11}=8\ 504.10\ \text{mol}$$

$$V=\frac{nRT}{p}=\left(\frac{8\ 504.10\times8.314\ 5\times293}{100\times10^3}\right)\ \text{m}^3=207.17\ \text{m}^3$$

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CO(g)，其余的氧变为$CO_2(g)$。(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$N_2(g)$、Ar(g)、CO(g)、$CO_2(g)$的摩尔分数(空气中各气体的摩尔分数为$x(O_2)=0.21$，$x(N_2)=0.78$，$x(Ar)=0.009\ 4$，$x(CO_2)=0.000\ 3$)；(3) 每燃烧1 kg的炭，计算可得20 ℃、100 kPa下的发生炉煤气的体积。

解　(1) $C(s)+\frac{1}{2}O_2(g)\xlongequal{}CO(g)$，　$C(s)+O_2(g)\xlongequal{}CO_2(g)$

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CO(g)，生成0.017(0.21×0.08)单位体积的$CO_2(g)$。所以总的发生炉煤气的体积

$V=V(CO)+V(CO_2)+V(N_2)+V(Ar)=[0.386+(0.017+0.000\ 3)+0.78+0.009\ 4]$ 单位体积

$=1.193$ 单位体积

(2) 因为温度、压力均未改变，所以

$$x(N_2)=\frac{V(N_2)}{V}=\frac{0.78}{1.193}=0.654$$

$$x(Ar)=\frac{V(Ar)}{V}=\frac{0.009\ 4}{1.193}=0.008$$

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

$$x(CO_2)=\frac{V(CO_2)}{V}=\frac{0.017+0.000\ 3}{1.193}=0.014$$

(3) C(s)、CO(g)、CO_2(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_2(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_2(g)的总体积为

$$V(CO+CO_2)=\frac{nRT}{p}=\left(\frac{1\ 000}{12}\times\frac{8.314\ 5\times 293}{100\times 10^3}\right)\ m^3=2.03\ m^3$$

由(1)的计算可知CO(g)和CO_2(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

$$V=\frac{V(CO+CO_2)}{0.338}=\frac{2.03}{0.338}\ m^3=6.00\ m^3$$

22. 在100 kPa 压力下，当温度为1 572 ℃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 ℃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_2和Sb_4两种分子，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

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

1 572 ℃时

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

$$M(锑蒸气)=12.43M(空气)=12.43\times 29\times 10^{-3}\ kg\cdot mol^{-1}$$

$$=360.5\times 10^{-3}\ kg\cdot mol^{-1}$$

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

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

1 572 ℃时 1 mol Sb 能产生 0.338 mol 蒸气。

1 640 ℃时

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

$$M(锑蒸气)=11.25M(空气)=11.25\times 29\times 10^{-3}\ kg\cdot mol^{-1}$$

$$=326.3\times 10^{-3}\ kg\cdot mol^{-1}$$

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

1 640 ℃时 1 mol Sb 能产生 0.373 mol 蒸气。

(2) 1 572 ℃时

$$x(Sb_2)M(Sb_2)+x(Sb_4)M(Sb_4)=M(锑蒸气)$$

$$x(Sb_2)M(Sb_2)+[1-x(Sb_2)]M(Sb_4)=M(锑蒸气)$$

$$x(Sb_2)=\frac{M(锑蒸气)-M(Sb_4)}{M(Sb_2)-M(Sb_4)}=\frac{360.5-121.76\times4}{121.76\times2-121.76\times4}=0.52$$

$$x(Sb_4)=1-x(Sb_2)=1-0.52=0.48$$

1 640 ℃时

$$x(Sb_2)=\frac{M(锑蒸气)-M(Sb_4)}{M(Sb_2)-M(Sb_4)}=\frac{326.3-121.76\times4}{121.76\times2-121.76\times4}=0.66$$

$$x(Sb_4)=1-x(Sb_2)=1-0.66=0.34$$

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$\overline{m}$ 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 g·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

$$-\mathrm{d}p=\overline{m}g\mathrm{d}h \qquad ①$$

由理想气体状态方程可得

$$\overline{m}=\frac{pM}{RT} \qquad ②$$

式②代入式①，得

$$-\frac{\mathrm{d}p}{p}=\frac{Mg}{RT}\mathrm{d}h \qquad ③$$

对式③积分

$$-\int_{p_0}^{p}\frac{\mathrm{d}p}{p}=\int_0^h\frac{Mg}{RT}\mathrm{d}h$$

假定在0～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

$$p=p_0\exp\left(-\frac{Mgh}{RT}\right)=100\ \mathrm{kPa}\times\exp\left(-\frac{29.0\times10^{-3}\times9.8\times2\ 000}{8.314\ 5\times298}\right)=79.50\ \mathrm{kPa}$$

24. 在地球表面干空气的组成用摩尔分数表示为$x(O_2)=0.21$，$x(N_2)=0.78$，$x(Ar)=0.009\ 4$，$x(CO_2)=0.000\ 3$。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 ℃。今假定在此高度以上空气的温度恒为−55 ℃，且无对流现象，试求：(1) 在高于地球表面60 km 处气体O_2(g)、N_2(g)、Ar(g)以及CO_2(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：$p_0(N_2)=0.78p_0$，$p_0(O_2)=0.21p_0$，$p_0(Ar)=0.009\ 4p_0$，$p_0(CO_2)=0.000\ 3p_0$。设在高度为h 时的压力为p，则

$$p=p_0\exp\left[-\frac{Mg(h-11\times10^3\ \mathrm{m})}{RT}\right]$$

各气体的摩尔质量$M(N_2)=28.01\times10^{-3}$ kg·mol^{-1}，$M(O_2)=32.0\times10^{-3}$kg·mol^{-1}，$M(Ar)=39.95\times10^{-3}$ kg·mol^{-1}，$M(CO_2)=44.01\times10^{-3}$ kg·mol^{-1}。在海拔60 km 处

$$p(N_2) = 0.78p_0\exp\left[-\frac{28.01\times10^{-3}\times9.8\times(60-11)\times10^3}{8.3145\times218}\right] = 4.67\times10^{-4}p_0$$

$$p(O_2) = 0.21p_0\exp\left(-\frac{32.0\times10^{-3}\times9.8\times49\times10^3}{8.3145\times218}\right) = 4.37\times10^{-5}p_0$$

$$p(Ar) = 0.009\ 4p_0\exp\left(-\frac{39.95\times10^{-3}\times9.8\times49\times10^3}{8.3145\times218}\right) = 2.38\times10^{-7}p_0$$

$$p(CO_2) = 0.000\ 3p_0\exp\left(-\frac{44.01\times10^{-3}\times9.8\times49\times10^3}{8.3145\times218}\right) = 2.59\times10^{-9}p_0$$

总压　　$p(60\ \text{km}) = p(O_2)+p(N_2)+p(Ar)+p(CO_2) = 5.11\times10^{-4}p_0$

在60 km处，各气体的摩尔分数

$$x(N_2) = \frac{p(N_2)}{p(60\ \text{km})} = \frac{4.67\times10^{-4}p_0}{5.11\times10^{-4}p_0} = 0.914$$

$$x(O_2) = \frac{p(O_2)}{p(60\ \text{km})} = \frac{4.37\times10^{-5}p_0}{5.11\times10^{-4}p_0} = 0.085\ 5$$

$$x(Ar) = \frac{p(Ar)}{p(60\ \text{km})} = \frac{2.38\times10^{-7}p_0}{5.11\times10^{-4}p_0} = 4.66\times10^{-4}$$

$$x(CO_2) = \frac{p(CO_2)}{p(60\ \text{km})} = \frac{2.59\times10^{-9}p_0}{5.11\times10^{-4}p_0} = 5.07\times10^{-6}$$

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

$$p_0 = 100\ \text{kPa}\times\exp\left(-\frac{29.0\times10^{-3}\times9.8\times11\times10^3}{8.3145\times245.5}\right) = 21.62\ \text{kPa}$$

60 km高空处总压　　$p(60\ \text{km}) = 5.11\times10^{-4}p_0 = 11.05\ \text{Pa}$

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 ℃。(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，ω 是质点的角速度。)

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

$$\omega = 2\pi v = 2\times3.14\times\frac{3\ 000}{60\ \text{s}} = 314\ \text{s}^{-1}$$

一个氧气分子的动能

$$E(O_2) = \left[\frac{32.0\times10^{-3}\times(0.40\times314)^2}{2\times6.022\times10^{23}}\right]\text{J} = 4.19\times10^{-22}\ \text{J}$$

一个氢气分子的动能

$$E(H_2) = \left[\frac{2.016\times10^{-3}\times(0.40\times314)^2}{2\times6.022\times10^{23}}\right]\text{J} = 2.64\times10^{-23}\ \text{J}$$

(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

$$\frac{N(O_2)}{N_0(O_2)}=\exp\left(\frac{Ml\omega^2 l}{RT}\right)=\exp\left[\frac{32.0\times10^{-3}\times(0.40\times314)^2}{8.314\,5\times293}\right]=1.23$$

氧气在管端和管中央处的浓度比为1.23∶1。

$$\frac{N(H_2)}{N_0(H_2)}=\exp\left(\frac{Ml\omega^2 l}{RT}\right)=\exp\left[\frac{2.016\times10^{-3}\times(0.40\times314)^2}{8.314\,5\times293}\right]=1.01$$

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

$$\frac{n(H_2)}{n(O_2)}=\frac{N(H_2)}{N(O_2)}=\frac{1.01}{1.23}=\frac{1}{1.22}$$

平衡后在管端处氢气和氧气的摩尔比为1∶1.22。

自　测　题

1. 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

2. 0 ℃时，H_2、O_2、N_2和CO_2气体，根均方速率最大的是　　(　)

A. H_2　　B. O_2　　C. N_2　　D. CO_2

3. 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

4. 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

5. 温度T时，增大压力使某气体液化，则对比温度τ为　　(　)

A. 任意值　　B. $\tau=1$　　C. $\tau\geqslant1$　　D. $\tau\leqslant1$

6. 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. $pV_m=RT-bp$

7. 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

8. 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. $a(A)<a(B)$，$b(A)>b(B)$

9. 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

10. 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 ℃时氯甲烷(CH_3Cl)气体的密度 ρ 随压力的变化如下：

p/kPa	101.325	67.550	50.663	33.775	25.331
$\rho/(g\cdot dm^{-3})$	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 ℃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 ℃，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 ℃及10 ℃时水的饱和蒸气压分别为3.17 kPa 及1.23 kPa。

13. 分析 $H_2(g)$和 $O_2(g)$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：

$$CuO(s)+H_2(g)\xlongequal{}Cu(s)+H_2O(g)$$

$$Cu(s)+\frac{1}{2}O_2(g)\xlongequal{}CuO(s)$$

已知有0.1 dm^3、25 ℃、100 kPa 的$H_2(g)$和$O_2(g)$混合物，通过氧化铜和干燥管后，得到0.084 5 dm^3的干燥氧气(仍为25 ℃、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 1.0×10^{-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_2 的密度是3.33 $g\cdot dm^{-3}$，计算 O_2 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 $\overline{E}_t=\frac{3}{2}kT$ 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_2 分子质量最小，根均方速率最大。

3. B。

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

5. D。对比温度 $\tau=T/T_c$，只有 $T\leqslant T_c$ 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 $a=\frac{27R^2T_c^2}{64p_c}$，$b=\frac{RT_c}{8p_c}$，$T_c$ 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 $M = \lim\limits_{p\to 0}\frac{\rho RT}{p}$。作 $\frac{\rho}{p}$-p 图，利用 $p\to 0$ 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/kPa	101.325	67.550	50.663	33.775	25.331
$\frac{\rho}{p}$/(g · dm^{-3} · kPa^{-1})	0.022 772	0.022 595	0.022 504	0.022 417	0.022 368

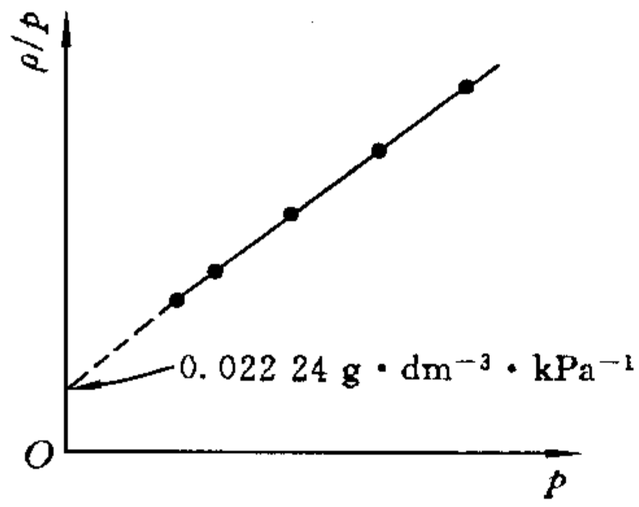


图 1-2

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 $p\to 0$ 时

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

所以

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

12. 冷却前水的分压 $p(25\ ℃) = 3.17\ \text{kPa}$

冷却前水的摩尔分数 $y(25\ ℃) = \frac{p(25\ ℃)}{p} = \frac{3.17}{138.7} = 0.022\ 86$

冷却后水的分压 $p(10\ ℃) = 1.23\ \text{kPa}$

冷却后水的摩尔分数 $y(10\ ℃) = \frac{p(10\ ℃)}{p} = \frac{1.23}{138.7} = 0.008\ 868$

乙炔气物质的量为 1 mol，所以

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

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

又

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

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

凝结出水的物质的量为

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

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 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 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

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

$$y_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} = \frac{2(V_1 - V_2)}{3V_1} = \frac{2 \times (0.1 - 0.084\,5)}{3 \times 0.1} = 0.103$$

$$y_2 = 1 - y_1 = 0.897$$

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

$$y_3 = 0.2 \times \left(\frac{1}{4}\right)^3 = 0.003\,125$$

若使釜内气体含氧的摩尔分数小于 1.0×10^{-5}，则

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

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

$$n \geqslant 7.14$$

需通氮8次。

15.

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

$$T = \frac{pM}{\rho R} = \left(\frac{100 \times 10^3 \times 32 \times 10^{-3}}{3.33 \times 8.314\,5}\right)\ \mathrm{K} = 115.6\ \mathrm{K}$$

根均方速率

$$u = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} = \left(\sqrt{\frac{3 \times 8.314\,5 \times 115.6}{32 \times 10^{-3}}}\right)\ \mathrm{m \cdot s^{-1}} = 300.18\ \mathrm{m \cdot s^{-1}}$$

最概然速率

$$v_m = \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}} = \left(\sqrt{\frac{2 \times 8.314\,5 \times 115.6}{32 \times 10^{-3}}}\right)\ \mathrm{m \cdot s^{-1}} = 245.10\ \mathrm{m \cdot s^{-1}}$$

平均速率

$$v_a = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} = \left(\sqrt{\frac{8 \times 8.314\,5 \times 115.6}{3.14 \times 32 \times 10^{-3}}}\right)\ \mathrm{m \cdot s^{-1}} = 276.63\ \mathrm{m \cdot s^{-1}}$$

第二章　热力学第一定律

基本公式

1. 体积功

$$\delta W = - p_{外}\,\mathrm{d}V$$

2. 热力学第一定律

$$\Delta U = Q + W$$

微小过程变化　　$\mathrm{d}U = \delta Q + \delta W$

只做体积功　　$\mathrm{d}U = \delta Q - p_{外}\,\mathrm{d}V$

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　　$C_p = (\delta Q_p/\mathrm{d}T)_p = (\partial H/\partial T)_p$

等容热容　　$C_V = (\delta Q_V/\mathrm{d}T)_V = (\partial U/\partial T)_V$

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

$$C_{p,\mathrm{m}} - C_{V,\mathrm{m}} = R$$

5. 理想气体的绝热可逆过程方程式

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

$$TV^{\gamma-1} = 常数$$

$$p^{1-\gamma}T^{\gamma} = 常数$$

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

$$W = \frac{p_2V_2 - p_1V_1}{\gamma - 1}$$

6. Joule-Thomson 系数

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

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

$$Q_p - Q_V = \Delta nRT$$

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，ν_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

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

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

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

系统得到160 J 的功。

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

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 $\mathrm{dm^3}$；

(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

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

(2) 等外压下膨胀到气体的压力为100 kPa，系统所做的功

$$W = -p_{外}\Delta V = -p_{外}(V_2 - V_1) = -p_{外}\left(\frac{nRT}{p_2} - \frac{nRT}{p_1}\right)$$

$$= -nRT\left(1 - \frac{p_{外}}{p_1}\right) = \left[-10 \times 8.3145 \times 300 \times \left(1 - \frac{100 \times 10^3}{1\,000 \times 10^3}\right)\right]\mathrm{J}$$

$$= -2.24 \times 10^4\ \mathrm{J}$$

(3) 等温可逆膨胀至气体的压力为100 kPa，系统所做的功

$$W=-\int_{V_1}^{V_2}p\mathrm{d}V=-nRT\ln\frac{V_2}{V_1}=nRT\ln\frac{p_2}{p_1}=\left(10\times8.314\,5\times300\times\ln\frac{100\times10^3}{1\,000\times10^3}\right)\ \mathrm{J}$$

$$=-5.74\times10^4\ \mathrm{J}$$

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

(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 $\mathrm{dm^3}$ 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　　$V_1=22.4\ \mathrm{dm^3}$，　$T_1=273\ \mathrm{K}$，

$$p_1=\frac{nRT_1}{V_1}=\left(\frac{1\times8.314\,5\times273}{22.4\times10^{-3}}\right)\ \mathrm{Pa}=101.33\ \mathrm{kPa}$$

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

$$p_2=\frac{nRT_2}{V_2}=\left(\frac{1\times8.314\,5\times546}{22.4\times10^{-3}}\right)\ \mathrm{Pa}=202.66\ \mathrm{kPa}$$

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

$$p_3=\frac{nRT_3}{V_3}=\left(\frac{1\times8.314\,5\times546}{44.8\times10^{-3}}\right)\ \mathrm{Pa}=101.33\ \mathrm{kPa}$$

(1) 等容可逆升温

$$W_1=0$$

$$Q_1=\Delta U_1=\int_{T_1}^{T_2}C_V\mathrm{d}T=C_V(T_2-T_1)$$

$$=\left[1\times\frac{3}{2}\times8.314\,5\times(546-273)\right]\mathrm{J}=3\,405\ \mathrm{J}$$

(2) 等温可逆膨胀

$$\Delta U_2=0$$

$$W_2=-nRT\ln\frac{V_3}{V_2}=\left(-1\times8.314\,5\times546\times\ln\frac{44.8}{22.4}\right)\ \mathrm{J}=-3\,147\ \mathrm{J}$$

$$Q_2=-W_2=3\,147\ \mathrm{J}$$

(3) 等压过程

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

$$Q_3=\int_{T_3}^{T_1}nC_{p,\mathrm{m}}\mathrm{d}T=nC_{p,\mathrm{m}}(T_1-T_3)=\left[1\times\frac{5}{2}\times8.314\,5\times(273-546)\right]\mathrm{J}=-5\,675\ \mathrm{J}$$

$$W_3=-p_3(V_1-V_3)=[-101.33\times10^3\times(22.4-44.8)\times10^{-3}]\ \mathrm{J}=2\,270\ \mathrm{J}$$

$$\Delta U_3=Q_3+W_3=(-5\,675+2\,270)\ \mathrm{J}=-3\,405\ \mathrm{J}$$

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 $H_2(g)$，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 $W=-p\Delta V=-p[V(H_2)+V(ZnCl_2)-V(Zn)-V(HCl)]\approx-pV(H_2)=-nRT$

$$=(-1\times8.314\,5\times291)\ \mathrm{J}=-2.42\ \mathrm{kJ}$$

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

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 $N_2(g)$,始态体积为15 dm^3,保持温度不变,经下列三个过程膨胀到终态体积为50 dm^3,计算各过程的ΔU、ΔH、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

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

$$W = -p\Delta V = -p(V_2 - V_1) = [-100\times10^3\times(50-15)\times10^{-3}]\ \text{J} = -3.50\ \text{kJ}$$

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

(3) 理想气体等温可逆膨胀

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

$$W = -nRT\ln\frac{V_2}{V_1} = \left(-2\times8.314\,5\times298\times\ln\frac{50}{15}\right)\ \text{J} = -5.966\ \text{kJ}$$

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

6. 在水的正常沸点(373.15 K和101.352 kPa),有1 mol $H_2O(l)$变为同温、同压下的$H_2O(g)$,已知水的摩尔汽化热$\Delta_{vap}H_m = 40.69\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,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

$$Q_p = n\Delta_{vap}H_m = 1\ \text{mol}\times40.69\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = 40.69\ \text{kJ}$$

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

1 mol水在汽化时所做的功

$$W = -p\Delta V = -p[V(H_2O,g) - V(H_2O,l)] \approx -pV(H_2O,g) = -nRT$$

$$= (-1\times8.314\,5\times373.15)\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1} = -3.10\ \text{kJ}$$

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

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

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} p\mathrm{d}V = -nRT\ln\frac{V_2}{V_1} = -p_1V_1\ln\frac{V_2}{V_1}$$

所以

$$-41.85\times10^3\ \text{J} = -202.65\times10^3\ \text{Pa}\times V_1\ln\frac{10V_1}{V_1}$$

由上式解得

$$V_1 = 0.089\ 7\ \text{m}^3$$

(2) 系统的温度

$$T = \frac{p_1V_1}{nR} = \left(\frac{202.65\times10^3\times0.089\ 7}{2\times8.314\ 5}\right)\ \text{K} = 1\ 093\ \text{K}$$

8. 在100 kPa及423 K下,将1 mol $NH_3(g)$等温压缩到体积等于10 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,$a = 0.417\ \text{Pa}\cdot\text{m}^6\cdot\text{mol}^{-2}$,$b = 3.71\times10^{-5}\ \text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$。

解　(1) 假定气体是理想气体,始态体积

$$V_1 = \frac{nRT}{p} = \left(\frac{1\times8.314\ 5\times423}{1\times10^5}\right)\ \text{m}^3 = 0.035\ 17\ \text{m}^3 = 35.17\ \text{dm}^3$$

等温可逆压缩时做功最少，所以

$$W=-\int_{V_1}^{V_2}p\mathrm{d}V=-nRT\ln\frac{V_2}{V_1}=\left(-1\times8.314\ 5\times423\times\ln\frac{10}{35.17}\right)\ \mathrm{J}=4.42\times10^3\ \mathrm{J}$$

(2) 假定气体服从 van der Waals 方程

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

将上式化为

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

将有关数据代入上式

$$V_\mathrm{m}^3-\left(\frac{8.314\ 5\times423}{1\times10^5}+3.71\times10^{-5}\right)V_\mathrm{m}^2+\frac{0.417}{1\times10^5}V_\mathrm{m}-\frac{0.417\times3.71\times10^{-5}}{1\times10^5}=0$$

整理得

$$V_\mathrm{m}^3-0.035V_\mathrm{m}^2+0.42\times10^{-5}V_\mathrm{m}-1.55\times10^{-10}=0$$

由上式解得

$$V_\mathrm{m}=0.034\ 9\ \mathrm{m^3\cdot mol^{-1}}$$

气体始态体积

$$V=nV_\mathrm{m}=0.034\ 9\ \mathrm{m^3}$$

1 mol NH_3(g)等温压缩所需最小功

$$W=-\int_{V_1}^{V_2}p\mathrm{d}V=-\int_{V_1}^{V_2}\left(\frac{RT}{V_\mathrm{m}-b}-\frac{a}{V_\mathrm{m}^2}\right)\mathrm{d}V=-RT\ln\frac{V_{\mathrm{m},2}-b}{V_{\mathrm{m},1}-b}-a\left(\frac{1}{V_{\mathrm{m},2}}-\frac{1}{V_{\mathrm{m},1}}\right)$$

$$=\left[-8.314\ 5\times423\times\ln\frac{0.010-3.71\times10^{-5}}{0.034\ 9-3.71\times10^{-5}}-0.417\times\left(\frac{1}{0.034\ 9}-\frac{1}{0.010}\right)\right]\mathrm{J}$$

$$=4\ 435\ \mathrm{J}$$

9. 已知在 373 K 和 100 kPa 压力时，1 kg H_2O(l)的体积为1.043 dm^3，1 kg H_2O(g)的体积为 1 677 dm^3，H_2O(l)的摩尔汽化热 $\Delta_{vap}H_\mathrm{m}=40.69\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$。当1 mol H_2O(l)在 373 K 和外压 100 kPa 时完全蒸发成H_2O(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 $\Delta_{vap}U_\mathrm{m}$ 和 $\Delta_{vap}H_\mathrm{m}$；(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 H_2O(l)完全蒸发成H_2O(g)时，系统所做的功

$$W=-p_{外}\Delta V=-p_{外}(V_g-V_l)$$

$$=[-100\times10^3\times18.02\times10^{-3}\times(1\ 677-1.043)\times10^{-3}]\ \mathrm{J}=-3\ 020.1\ \mathrm{J}$$

(2) 忽略液态水的体积，则

$$W=-p_{外}\Delta V\approx-p_{外}V_g=(-100\times10^3\times18.02\times10^{-3}\times1\ 677\times10^{-3})\ \mathrm{J}=-3\ 022.0\ \mathrm{J}$$

误差

$$\frac{-3\ 022.0-(-3\ 020.1)}{-3\ 020.1}\times100\%=0.063\%$$

(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

$$W=-p_{外}\Delta V\approx-p_{外}V_g=-nRT=(-1\times8.314\ 5\times373)\ \mathrm{J}=-3\ 101.3\ \mathrm{J}$$

(4) 因为过程是等压的，所以

$$Q_p=n\Delta_{vap}H_\mathrm{m}=(1\times40.69)\ \mathrm{kJ}=40.69\ \mathrm{kJ}$$

$$\Delta_{vap}U_\mathrm{m}=\frac{Q_p+W}{n}=\frac{(40.69-3.02)\ \mathrm{kJ}}{1\ \mathrm{mol}}=37.67\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$

(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、ΔU 和 ΔH，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：

$$\boxed{\begin{matrix}T_1=273\ \mathrm{K}\\ p_1=200\ \mathrm{kPa}\end{matrix}} \xrightarrow[①]{\text{等压}} \boxed{\begin{matrix}T_2=323\ \mathrm{K}\\ p_2=200\ \mathrm{kPa}\end{matrix}} \xrightarrow[②]{\text{等温可逆}} \boxed{\begin{matrix}T_3=323\ \mathrm{K}\\ p_3=100\ \mathrm{kPa}\end{matrix}}$$

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

$$\Delta H_1=nC_{p,\mathrm{m}}(T_2-T_1)=[1\times 2.5\times 8.314\ 5\times(323-273)]\ \mathrm{J}=1\ 039.3\ \mathrm{J}$$

$$\Delta H_2=0$$

$$\Delta H=\Delta H_1+\Delta H_2=1\ 039.3\ \mathrm{J}$$

$$\Delta U_1=nC_{V,\mathrm{m}}(T_2-T_1)=[1\times 1.5\times 8.314\ 5\times(323-273)]\ \mathrm{J}=623.6\ \mathrm{J}$$

$$\Delta U_2=0$$

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

$$W_1=-p(V_2-V_1)=-(nRT_2-nRT_1)=[-1\times 8.314\ 5\times(323-273)]\ \mathrm{J}=-415.7\ \mathrm{J}$$

$$W_2=-\int_{V_2}^{V_3}p\mathrm{d}V=-nRT\ln\frac{V_3}{V_2}=-nRT\ln\frac{p_2}{p_3}=-1\times 8.314\ 5\times 323\times\ln\frac{200}{100}=-1\ 861.5\ \mathrm{J}$$

$$W=W_1+W_2=(-415.7-1\ 861.5)\ \mathrm{J}=-2\ 277.2\ \mathrm{J}$$

$$Q=\Delta U-W=(623.6+2\ 277.2)\ \mathrm{J}=2\ 900.8\ \mathrm{J}$$

(2) 题设过程可用下图表示：

$$\boxed{\begin{matrix}T_1=273\ \mathrm{K}\\ p_1=200\ \mathrm{kPa}\end{matrix}} \xrightarrow[①]{\text{等温可逆}} \boxed{\begin{matrix}T_2=273\ \mathrm{K}\\ p_2=100\ \mathrm{kPa}\end{matrix}} \xrightarrow[②]{\text{等压}} \boxed{\begin{matrix}T_3=323\ \mathrm{K}\\ p_3=100\ \mathrm{kPa}\end{matrix}}$$

$$\Delta H_1=0$$

$$\Delta H_2=nC_{p,\mathrm{m}}(T_3-T_2)=[1\times 2.5\times 8.314\ 5\times(323-273)]\ \mathrm{J}=1\ 039.3\ \mathrm{J}$$

$$\Delta H=\Delta H_1+\Delta H_2=1\ 039.3\ \mathrm{J}$$

$$\Delta U_1=0$$

$$\Delta U_2=nC_{V,\mathrm{m}}(T_3-T_2)=[1\times 1.5\times 8.314\ 5\times(323-273)]\ \mathrm{J}=623.6\ \mathrm{J}$$

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

$$W_1=-\int_{V_1}^{V_2}p\mathrm{d}V=-nRT\ln\frac{V_2}{V_1}=-nRT\ln\frac{p_1}{p_2}=\left(-1\times 8.314\ 5\times 273\times\ln\frac{200}{100}\right)\ \mathrm{J}=-1\ 573.3\ \mathrm{J}$$

$$W_2=-p(V_3-V_2)=-(nRT_3-nRT_2)=[-1\times 8.314\ 5\times(323-273)]\ \mathrm{J}=-415.7\ \mathrm{J}$$

$$W=W_1+W_2=(-1\ 573.3-415.7)\ \mathrm{J}=-1\ 989.0\ \mathrm{J}$$

$$Q=\Delta U-W=(623.6+1\ 989.0)\ \mathrm{J}=2\ 612.6\ \mathrm{J}$$

两种途径的始、终态相同，两种途径的 ΔU 和 ΔH 相等，表明 ΔU 和 ΔH 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 5×10^5 Pa 时，$N_2(g)$的体积为 2.0 dm^3，在外压为 100 kPa 下等温膨胀，直到$N_2(g)$的压力也等于100 kPa 为止。求过程中的 W、ΔU、ΔH 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$N_2(g)$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

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

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

12. 0.02 kg 乙醇在其沸点时蒸发为气体。已知蒸发热为858 kJ·kg^{-1}，蒸气的比容为0.607 m^3·kg^{-1}。试求过程中的ΔU、ΔH、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

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

$$W = -p_{外}(V_g - V_l) \approx -p_{外} V_g = (-101\ 325 \times 0.02 \times 0.607) \text{ J} = -1.23 \text{ kJ}$$

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

13. 在373 K、压力为100 kPa时，1.0 g $H_2O(l)$经下列不同的过程变为373 K、100 kPa的$H_2O(g)$，请分别求出各个过程的ΔU、ΔH、W和Q。

(1) 在373 K、100 kPa压力下$H_2O(l)$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$H_2O(l)$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2 259 kJ·kg^{-1}。

解 (1) 在373 K、100 kPa下$H_2O(l)$变成同温、同压的汽，是一个等压过程。

$$Q = (1 \times 10^{-3} \times 2\ 259) \text{ kJ} = 2\ 259 \text{ J}$$

$$W = -p_{外} \Delta V \approx -p_{外} V_g = -nRT = \left(-\frac{1 \times 10^{-3}}{18 \times 10^{-3}} \times 8.314\ 5 \times 373 \right) \text{ J} = -172.3 \text{ J}$$

因为过程是等压的，则

$$\Delta H = Q = 2\ 259 \text{ J}$$

$$\Delta U = Q + W = (2\ 259 - 172.3) \text{ J} = 2\ 086.7 \text{ J}$$

(2) 在外压为50 kPa下$H_2O(l)$变为汽过程中所做的功

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

$$= \left(-\frac{1 \times 10^{-3}}{18 \times 10^{-3}} \times 8.314\ 5 \times 373 \right) \text{ J} = -172.3 \text{ J}$$

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

$$W_2 = -nRT \ln \frac{p_1}{p_2} = \left(-\frac{1 \times 10^{-3}}{18 \times 10^{-3}} \times 8.314\ 5 \times 373 \times \ln \frac{50}{100} \right) \text{ J} = 119.4 \text{ J}$$

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

$$Q = \Delta U - W = (2\ 086.7 + 52.9) \text{ J} = 2\ 139.6 \text{ J}$$

此过程的始、终态与(1)相同，故$\Delta H = 2\ 259$ J，$\Delta U = 2\ 086.7$ J。

(3) 把$H_2O(l)$放进373 K的真空箱中，则$W = 0$。此过程的始、终态与(1)相同，故$\Delta H = 2\ 259$ J，$\Delta U = 2\ 086.7$ J。

$$Q = \Delta U = 2\ 086.7 \text{ J}$$

14. 1 mol 单原子理想气体，始态为200 kPa、11.2 dm^3，经pT=常数的可逆过程(即过程中pT=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) ΔU和ΔH；(3) 所做的功。

解　(1) 气体始态温度

$$T_1 = \frac{p_1 V_1}{nR} = \left(\frac{200 \times 10^3 \times 11.2 \times 10^{-3}}{1 \times 8.314\ 5} \right) \text{K} = 269.4\ \text{K}$$

因为 pT=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　　$V_2 = \frac{nRT_2}{p_2} = \left(\frac{1 \times 8.314\ 5 \times 134.7}{400 \times 10^3} \right) \text{m}^3 = 2.8 \times 10^{-3}\ \text{m}^3 = 2.8\ \text{dm}^3$

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

$$\Delta U = nC_{V,\text{m}}(T_2 - T_1) = \left[1 \times \frac{3}{2} \times 8.314\ 5 \times (134.7 - 269.4) \right] \text{J} = -1\ 680\ \text{J}$$

$$\Delta H = nC_{p,\text{m}}(T_2 - T_1) = \left[1 \times \frac{5}{2} \times 8.314\ 5 \times (134.7 - 269.4) \right] \text{J} = -2\ 800\ \text{J}$$

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

$$\text{d}V = \frac{2nRT}{K} \text{d}T$$

将 p 与 $\text{d}V$ 代入 $W = \int_{V_1}^{V_2} -p\text{d}V$，得

$$W = -\int_{T_1}^{T_2} \frac{K}{T} \cdot \frac{2nRT}{K} \text{d}T = -\int_{T_1}^{T_2} 2nR\text{d}T = -2nR(T_2 - T_1)$$

$$= [-2 \times 1 \times 8.314\ 5 \times (134.7 - 269.4)]\ \text{J} = 2\ 240\ \text{J}$$

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

解　理想气体物质的量

$$n = \frac{pV}{RT} = \left(\frac{100 \times 10^3 \times 3 \times 10^{-3}}{8.314\ 5 \times 293} \right) \text{mol} = 0.123\ \text{mol}$$

气体终态体积

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

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

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

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

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

$$= 209.1\ \text{J}$$

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1 200 K、100 kPa 压力下，1 mol $CaCO_3$(s)完全分解为CaO(s)和CO_2(g)，吸热180 kJ。计算过程中的 W、ΔU、ΔH 和 Q。设气体为理想气体。

解　1 mol $CaCO_3(s)$分解产生1 mol $CaO(s)$和1 mol $CO_2(g)$，$CaCO_3(s)$分解是等压过程，所以

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

$$W = -p_{外}[V(CO_2,g) + V(CaO,s) - V(CaCO_3,s)] \approx -p_{外}V(CO_2,g) = -nRT$$

$$= (-1 \times 8.314\ 5 \times 1\ 200)\ \text{J} = -9.98\ \text{kJ}$$

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

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

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

将H写成T、p的函数，即　　$H = f(T,p)$

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

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

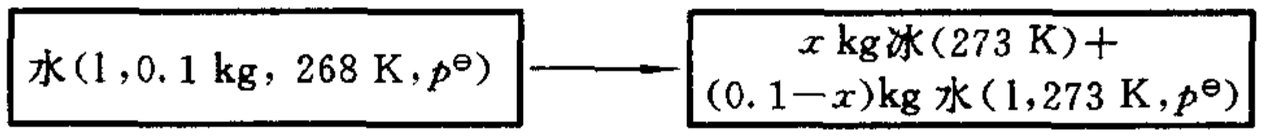
将式②代入式①即得

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

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

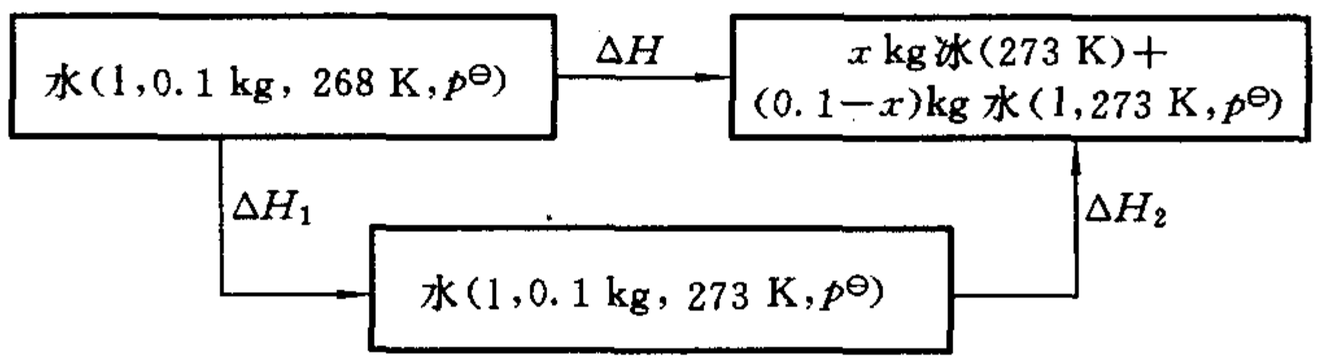
333.5 kJ·kg^{-1}，在268～273 K之间水的比热容为4.21 kJ·kg^{-1}·K^{-1}。(1) 写出系统物态的变化，并求出ΔH；(2) 求析出冰的质量。

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：



$$\Delta H_1=\int_{T_1}^{T_2}mc_p\mathrm{d}T=mc_p(T_2-T_1)=[0.1\times4.21\times(273-268)]\ \mathrm{kJ}=2.105\ \mathrm{kJ}$$

设有x kg冰析出，则　　$\Delta H_2=(-333.5x)$ kJ

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

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

$$x=\frac{2.105}{333.5}=6.31\times10^{-3}$$

故析出冰的质量为6.31×10^{-3} kg。

20. 1 mol N_2(g)在298 K和100 kPa压力下，经可逆绝热过程压缩到5 dm^3，试计算(设气体为理想气体)：(1) N_2(g)的最后温度；(2) N_2(g)的最后压力；(3) 需做多少功。

解　(1) $V_1=\dfrac{nRT_1}{p_1}=\left(\dfrac{1\times8.3145\times298}{100\times10^3}\right)\ \mathrm{m^3}=2.48\times10^{-2}\ \mathrm{m^3}=24.8\ \mathrm{dm^3}$

双原子理想气体　　$\gamma=\dfrac{C_{p,\mathrm{m}}}{C_{V,\mathrm{m}}}=\dfrac{7R/2}{5R/2}=1.4$

理想气体可逆绝热过程方程式　　$T_1V_1^{\gamma-1}=T_2V_2^{\gamma-1}$

N_2(g)的最后温度　　$T_2=T_1\left(\dfrac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}=298\times\left(\dfrac{24.8}{5}\right)^{1.4-1}\ \mathrm{K}=565.5\ \mathrm{K}$

(2) N_2(g)的最后压力

$$p_2=\frac{nRT_2}{V_2}=\left(\frac{1\times8.3145\times565.5}{5\times10^{-3}}\right)\ \mathrm{Pa}=9.40\times10^5\ \mathrm{Pa}$$

(3) 绝热过程的功

$$W=\Delta U=nC_{V,\mathrm{m}}(T_2-T_1)=\left[1\times\frac{5}{2}\times8.3145\times(565.5-298)\right]\mathrm{J}=5.560\ \mathrm{kJ}$$

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$T_1=573$ K到$T_2=473$ K，求过程的功W；(2) 如果气体的$C_{V,\mathrm{m}}=20.9\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$，求过程的$Q$、$\Delta U$和$\Delta H$。

解　(1) $n=2$，$pV^2=C$，则

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

$$=p_2V_2-p_1V_1=nR(T_2-T_1)=[1\times 8.314\ 5\times(473-573)]\ \mathrm{J}=-831.5\ \mathrm{J}$$

(2) 因为是理想气体,所以

$$\Delta U=nC_{V,\mathrm{m}}(T_2-T_1)=[1\times 20.9\times(473-573)]\ \mathrm{J}=-2\ 090\ \mathrm{J}$$

$$\Delta H=nC_{p,\mathrm{m}}(T_2-T_1)=[1\times(20.9+8.314\ 5)\times(473-573)]\ \mathrm{J}=-2\ 921.5\ \mathrm{J}$$

$$Q=\Delta U-W=(-2\ 090+831.5)\ \mathrm{J}=-1\ 258.5\ \mathrm{J}$$

22. 在298 K时,有一定量的单原子理想气体($C_{V,\mathrm{m}}=1.5R$),从始态2 000 kPa及20 $\mathrm{dm^3}$经下列不同过程膨胀到终态压力为100 kPa,求各过程的ΔU、ΔH、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

$$n=\frac{pV}{RT}=\left(\frac{2\ 000\times 10^3\times 20\times 10^{-3}}{8.314\ 5\times 298}\right)\ \mathrm{mol}=16.144\ \mathrm{mol}$$

(1) 等温可逆膨胀

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

$$W_1=-\int_{V_1}^{V_2}p\mathrm{d}V=-nRT\ln\frac{p_1}{p_2}=\left(-16.144\times 8.314\ 5\times 298\times\ln\frac{2\ 000}{100}\right)\ \mathrm{J}=-119.83\ \mathrm{kJ}$$

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

(2) 绝热可逆膨胀

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

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

$$T_2=T_1\left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}=298\times\left(\frac{2\ 000}{100}\right)^{-\frac{2}{5}}\ \mathrm{K}=89.91\ \mathrm{K}$$

$$\Delta U=nC_{V,\mathrm{m}}(T_2-T_1)=[16.144\times 1.5\times 8.314\ 5\times(89.91-298)]\ \mathrm{J}=-41.90\ \mathrm{kJ}$$

$$\Delta H=nC_{p,\mathrm{m}}(T_2-T_1)=[16.144\times 2.5\times 8.314\ 5\times(89.91-298)]\ \mathrm{J}=-69.83\ \mathrm{kJ}$$

$$Q=0$$

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

(3) 以$\delta=1.3$的多方过程可逆膨胀

$$p_1V_1^{\delta}=p_2V_2^{\delta}$$

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

$$T_2=T_1\left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{\frac{1-\delta}{\delta}}=298\times\left(\frac{2\ 000}{100}\right)^{\frac{1-1.3}{1.3}}\ \mathrm{K}=149.27\ \mathrm{K}$$

$$\Delta U=nC_{V,\mathrm{m}}(T_2-T_1)=[16.144\times 1.5\times 8.314\ 5\times(149.27-298)]\ \mathrm{J}=-29.95\ \mathrm{kJ}$$

$$\Delta H=nC_{p,\mathrm{m}}(T_2-T_1)=[16.144\times 2.5\times 8.314\ 5\times(149.27-298)]\ \mathrm{J}=-49.91\ \mathrm{kJ}$$

因为多方过程$pV^{\delta}=C$,所以膨胀功为

$$W_3=\int_{V_1}^{V_2}-p\mathrm{d}V=\int_{V_1}^{V_2}-\frac{C}{V^{\delta}}\mathrm{d}V=-\frac{C}{1-\delta}\left(\frac{1}{V_2^{\delta-1}}-\frac{1}{V_1^{\delta-1}}\right)=\frac{p_2V_2-p_1V_1}{\delta-1}=\frac{nR(T_2-T_1)}{\delta-1}$$

代入数据得

$$W_3 = \left[\frac{16.144 \times 8.314\,5}{1.3 - 1} \times (149.27 - 298)\right] \text{J} = -66.55 \text{ kJ}$$

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

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$-W_1 > -W_3 > -W_2$。

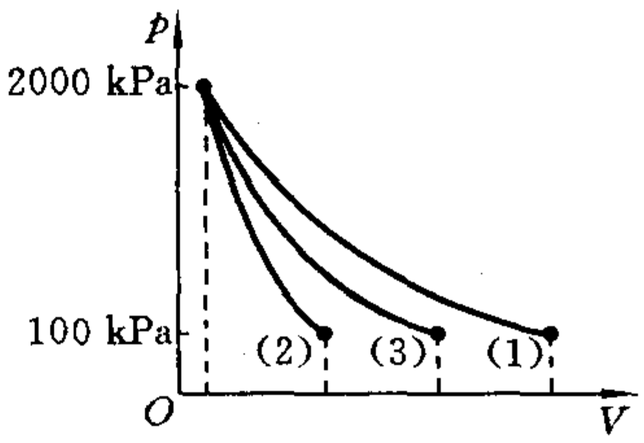


图 2-1

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 ΔU。画出 p-V 示意图,并把 ΔU 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 $p/\text{Pa} = 1.0 \times 10^4 V_m/(\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}) + b$ 的途径可逆变化。

解　(1) 等温可逆膨胀　　$\Delta U_1 = 0$

$$W_1 = -nRT\ln\frac{V_2}{V_1} = \left(-1 \times 8.314\,5 \times 298 \times \ln\frac{2V_1}{V_1}\right) \text{J} = -1\,717 \text{ J}$$

$$Q_1 = -W_1 = 1\,717 \text{ J}$$

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

(2) 绝热可逆膨胀

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

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

终态压力　　$p_2 = p_1\left(\dfrac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma} = 200\,000 \times \left(\dfrac{V_1}{2V_1}\right)^{\frac{5}{3}} \text{Pa} = 63.0 \text{ kPa}$

$$\Delta U_2 = nC_{V,m}(T_2 - T_1) = [1 \times 1.5 \times 8.314\,5 \times (187.7 - 298)] \text{ J} = -1\,376 \text{ J}$$

$$Q_2 = 0$$

$$W_2 = \Delta U_2 - Q_2 = -1\,376 \text{ J}$$

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

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

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

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

$$200\,000 = 1.0 \times 10^4 \times 12.39 + b$$

解得　　$b = 76\,100$

终态压力　　$p_2 = (1.0 \times 10^4 \times 24.78 + 76\,100) \text{ Pa} = 323.9 \text{ kPa}$

$$T_2 = \frac{p_2 V_2}{nR} = \left(\frac{323\,900 \times 24.78 \times 10^{-3}}{1 \times 8.314\,5}\right) \text{K} = 965.33 \text{ K}$$

$$\Delta U_3 = nC_{V,m}(T_2 - T_1) = [1 \times 1.5 \times 8.314\,5 \times (965.33 - 298)] \text{ J} = 8\,322.8 \text{ J}$$

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

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

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

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

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

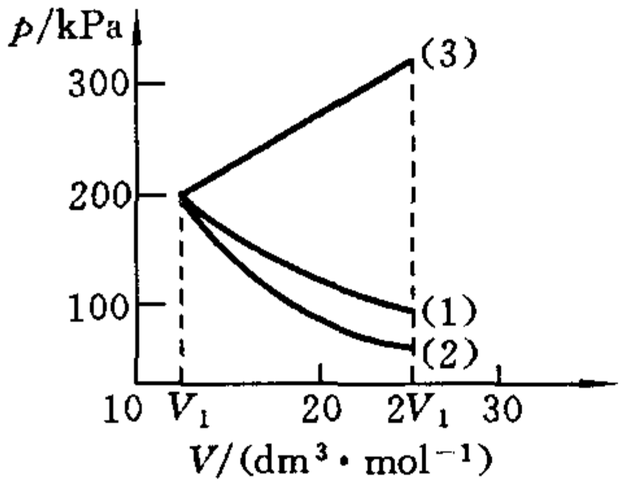


图 2-2

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 $p/\text{Pa}=1.0\times10^4 V_m/(\text{dm}^3\cdot\text{mol}^{-1})+b$ 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 5.0×10^6 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 kJ·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 ΔU 和 ΔH 的大小，并说明这种差别主要是由什么因素造成的。(1) $C_{12}H_{22}O_{11}$(蔗糖)完全燃烧；(2) $C_{10}H_8$(萘，s)完全氧化为苯二甲酸 $C_6H_4(COOH)_2$(s)；(3) 乙醇的完全燃烧；(4) PbS(s)完全氧化成 PbO(s)和 SO_2(s)。

解

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

$$(1)\ C_{12}H_{22}O_{11}(s)+12O_2(g)\xrightarrow{\text{完全燃烧}}12CO_2(g)+11H_2O(l)$$

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

$$(2)\ 4C_{10}H_8(s)+10.5O_2(g)\xrightarrow{\text{完全氧化}}5C_6H_4(COOH)_2(s)+H_2O(l)$$

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

$$(3)\ C_2H_5OH(l)+3O_2(g)\xrightarrow{\text{完全燃烧}}2CO_2(g)+3H_2O(l)$$

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

$$(4)\ PbS(s)+1.5O_2(g)\xrightarrow{\text{完全氧化}}PbO(s)+SO_2(g)$$

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

ΔU 和 ΔH 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 kJ·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

$$C_7H_{16}(l) + 11O_2(g) \longrightarrow 7CO_2(g) + 8H_2O(l)$$

0.500 g 正庚烷燃烧反应的反应进度

$$\Delta\xi = \frac{\Delta n(\text{正庚烷})}{\nu(\text{正庚烷})} = \frac{m/M(\text{正庚烷})}{1} = \frac{0.500\ \text{g}}{100.2\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}} = 4.99\times10^{-3}\ \text{mol}$$

在弹式量热计中测得的等容燃烧热

$$\Delta_cU_m = \frac{Q}{\Delta\xi} = \left(\frac{-8.177\times2.94}{4.99\times10^{-3}}\right)\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = -4.818\times10^3\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

正庚烷的摩尔燃烧焓

$$\Delta_cH_m = \Delta_cU_m + \Delta\nu RT$$

$$= [-4.818\times10^6 + (7-11)\times8.3145\times298]\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1} = -4.828\times10^3\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

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

(1) $Ag_2O(s)+2HCl(g)\longrightarrow 2AgCl(s)+H_2O(l)$，$\Delta_rH_{m,1}^\ominus(298.15\ \text{K}) = -324.9\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

(2) $2Ag(s)+\frac{1}{2}O_2(g)\longrightarrow Ag_2O(s)$，$\Delta_rH_{m,2}^\ominus(298.15\ \text{K}) = -30.57\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

(3) $\frac{1}{2}H_2(g)+\frac{1}{2}Cl_2(g)\longrightarrow HCl(g)$，$\Delta_rH_{m,3}^\ominus(298.15\ \text{K}) = -92.31\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

(4) $H_2(g)+\frac{1}{2}O_2(g)\longrightarrow H_2O(l)$，$\Delta_rH_{m,4}^\ominus(298.15\ \text{K}) = -285.84\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

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 AgCl(s)的生成反应

$$Ag(s) + \frac{1}{2}Cl_2(g) \longrightarrow AgCl(s)$$

所以

$$\Delta_fH_m^\ominus(\text{AgCl,s,298.15 K}) = \frac{1}{2}\Delta_rH_{m,1}^\ominus + \frac{1}{2}\Delta_rH_{m,2}^\ominus + \Delta_rH_{m,3}^\ominus - \frac{1}{2}\Delta_rH_{m,4}^\ominus$$

$$= \left[\frac{1}{2}\times(-324.9) + \frac{1}{2}\times(-30.57) + (-92.31) - \frac{1}{2}\times(-285.84)\right]\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$= -127.13\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

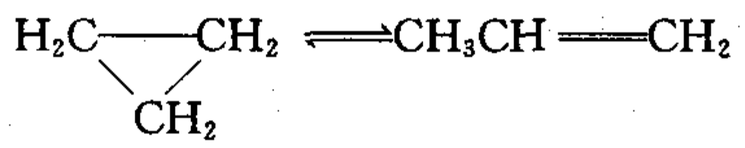
29. 在 298.15 K 及 100 kPa 压力时，设环丙烷、石墨及氢的燃烧焓 $\Delta_cH_m^\ominus$(298.15 K)分别为 −2 092 kJ·mol^{-1}、−393.8 kJ·mol^{-1}及−285.84 kJ·mol^{-1}。若已知丙烯$C_3H_6(g)$的标准摩尔生成焓$\Delta_fH_m^\ominus = 20.50\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，试求：(1) 环丙烷的标准摩尔生成焓$\Delta_fH_m^\ominus$(298.15 K)；(2) 环丙烷异构化为丙烯的摩尔反应焓变值$\Delta_rH_m^\ominus$(298.15 K)。

解　(1) 环丙烷的生成反应为　　$3C(\text{石墨})+3H_2(g)\longrightarrow C_3H_6(g)$

环丙烷的生成焓即上述生成反应的反应焓

$$\Delta_f H_m^\ominus = 3\Delta_c H_m^\ominus(\text{石墨}) + 3\Delta_c H_m^\ominus(H_2,g) - \Delta_c H_m^\ominus(C_3H_6,g)$$
$$= [3\times(-393.8) + 3\times(-285.84) - (-2\,092)]\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = 53.08\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

(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

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

30. 根据以下数据，计算乙酸乙酯的标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus(CH_3COOC_2H_5,l,298.15\ K)$。

$CH_3COOH(l)+C_2H_5OH(l)=\!=\!=CH_3COOC_2H_5(l)+H_2O(l)$，$\Delta_r H_m^\ominus(298.15\ K) = -9.20\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

乙酸和乙醇的标准摩尔燃烧焓 $\Delta_c H_m^\ominus(298.15\ K)$ 分别为 $-874.54\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $-1\,366\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，$CO_2(g)$ 和 $H_2O(l)$ 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 $CH_3COOH(l)+C_2H_5OH(l)=\!=\!=CH_3COOC_2H_5(l)+H_2O(l)$

$$\Delta_r H_m^\ominus(298.15\ K) = \Delta_c H_m^\ominus(CH_3COOH,l) + \Delta_c H_m^\ominus(C_2H_5OH,l)$$
$$- \Delta_c H_m^\ominus(CH_3COOC_2H_5,l) - \Delta_c H_m^\ominus(H_2O,l)$$

乙酸乙酯的标准摩尔燃烧焓为

$$\Delta_c H_m^\ominus(CH_3COOC_2H_5,l) = \Delta_c H_m^\ominus(CH_3COOH,l) + \Delta_c H_m^\ominus(C_2H_5OH,l)$$
$$- \Delta_c H_m^\ominus(H_2O,l) - \Delta_r H_m^\ominus(298.15\ K)$$
$$= (-874.54 - 1\,366 + 0 + 9.20)\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = -2\,231.34\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

乙酸乙酯的燃烧反应为

$$CH_3COOC_2H_5(l) + 5O_2(g) =\!=\!= 4CO_2(g) + 4H_2O(l)$$
$$\Delta_r H_m^\ominus(298.15\ K) = 4\Delta_f H_m^\ominus(CO_2,g) + 4\Delta_f H_m^\ominus(H_2O,l)$$
$$- \Delta_f H_m^\ominus(CH_3COOC_2H_5,l) - 5\Delta_f H_m^\ominus(O_2,g)$$

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 $\Delta_r H_m^\ominus(298.15\ K) = \Delta_c H_m^\ominus(CH_3COOC_2H_5,l)$，所以

$$\Delta_f H_m^\ominus(CH_3COOC_2H_5,l)$$
$$= 4\Delta_f H_m^\ominus(CO_2,g) + 4\Delta_f H_m^\ominus(H_2O,l) - 5\Delta_f H_m^\ominus(O_2,g) - \Delta_c H_m^\ominus(CH_3COOC_2H_5,l)$$
$$= [4\times(-393.51) + 4\times(-285.83) - 0 - (-2\,231.34)]\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$
$$= -486.02\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

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

$$C(g) + 4H(g) =\!=\!= CH_4(g)$$

已知：石墨升华为碳原子的焓变估计为 $\Delta_{sub} H_m^\ominus = 711.1\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$；$H_2(g)=\!=\!=2H(g)$ 的标准解离焓 $\Delta_{dis} H_m^\ominus = 431.7\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$；$CH_4(g)$ 的标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus(298.15\ K) = -74.78\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$。

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

② $H_2(g)=\!=\!=2H(g)$，$\Delta_{dis} H_m^\ominus = 431.7\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

③ $C(石墨)+2H_2(g)\xlongequal{}CH_4(g)$，

$$\Delta_r H_m^{\ominus}=\Delta_f H_m^{\ominus}(CH_4,g)=-74.78\ kJ\cdot mol^{-1}$$

③−①−2×②得　　$C(g)+4H(g)\xlongequal{}CH_4(g)$

$$\Delta_r H_m^{\ominus}=\Delta_f H_m^{\ominus}(CH_4,g)-\Delta_{sub}H_m^{\ominus}-2\Delta_{dis}H_m^{\ominus}$$

$$=(-74.78-711.1-2\times431.7)\ kJ\cdot mol^{-1}=-1\ 649.28\ kJ\cdot mol^{-1}$$

C—H 键的“键焓”为

$$-1\ 649.28\ kJ\cdot mol^{-1}/4=-412.32\ kJ\cdot mol^{-1}$$

32. 反应$H_2(g)+\frac{1}{2}O_2(g)\xlongequal{}H_2O(l)$，在298 K 和标准压力下的摩尔反应焓变$\Delta_r H_m^{\ominus}(298\ K)=-285.84\ kJ\cdot mol^{-1}$。试计算该反应在800 K 时进行的摩尔反应焓变。已知$H_2O(l)$在373 K 和标准压力下的摩尔蒸发焓$\Delta_{vap}H_m^{\ominus}(373\ K)=40.65\ kJ\cdot mol^{-1}$。

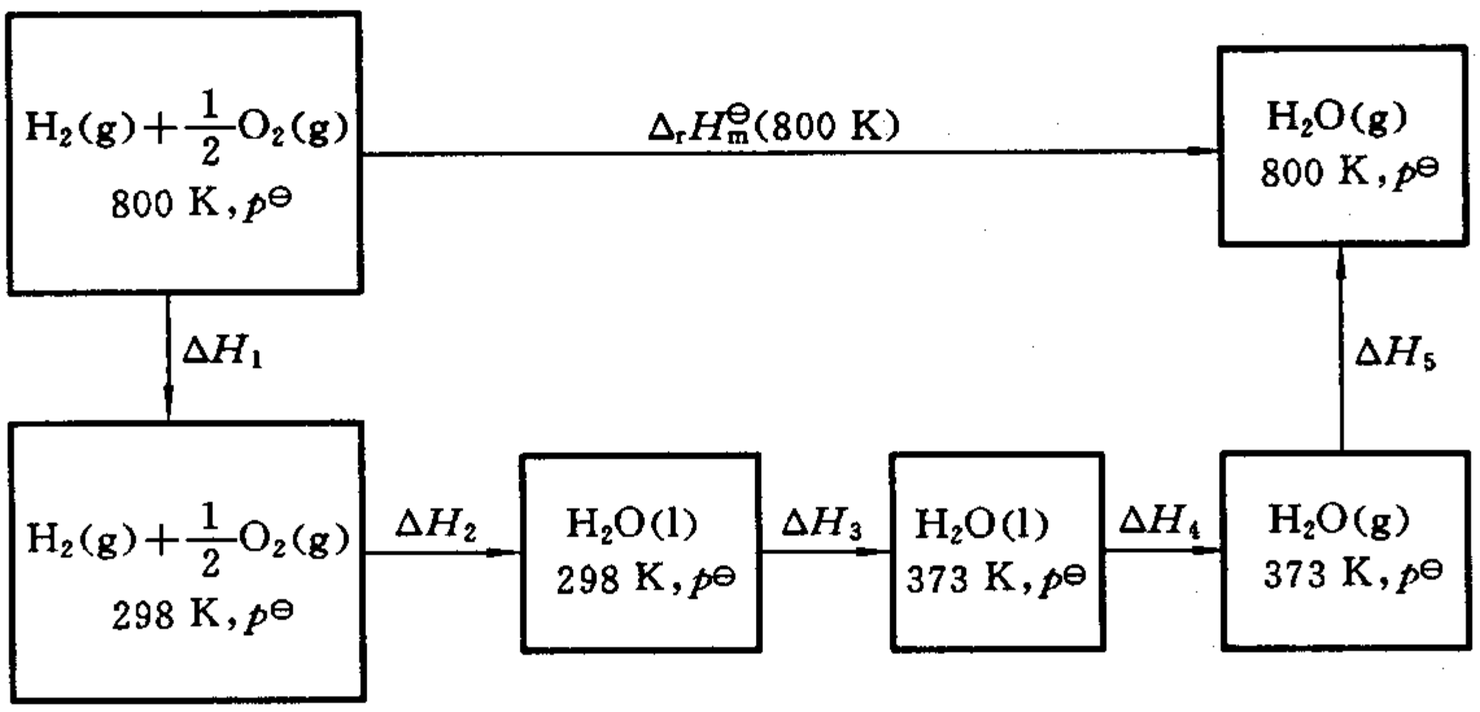
$$C_{p,m}(H_2,g)=29.07\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}+(8.36\times10^{-4}\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-2})\,T$$

$$C_{p,m}(O_2,g)=36.16\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}+(8.45\times10^{-4}\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-2})\,T$$

$$C_{p,m}(H_2O,g)=30.00\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}+(10.7\times10^{-3}\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-2})\,T$$

$$C_{p,m}(H_2O,l)=75.26\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$$

解　设计如下的反应途径：



将$H_2(g)$、$O_2(g)$、$H_2O(g)$的热容写成表达式$C_{p,m}=a+bT$，则

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

$$\Delta H_1=\int_{800\ K}^{298\ K}\left[C_{p,m}(H_2)+\frac{1}{2}C_{p,m}(O_2)\right]dT$$

$$=\Big[(29.07+0.5\times36.16)\times(298-800)+\frac{1}{2}\times(8.36+0.5\times8.45)\times10^{-4}$$

$$\times(298^2-800^2)\Big]\ J\cdot mol^{-1}=-24.02\ kJ\cdot mol^{-1}$$

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

$$\Delta H_3=\int_{298\ K}^{373\ K}C_{p,m}(H_2O,l)dT=[75.26\times(373-298)]\ J\cdot mol^{-1}=5.64\ kJ\cdot mol^{-1}$$

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

$$\Delta H_5=\int_{373\ K}^{800\ K}C_{p,m}(H_2O,g)dT$$

$$=\left[30.00\times(800-373)+\frac{1}{2}\times10.7\times10^{-3}\times(800^2-373^2)\right]\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}=15.49\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

反应在800 K时的摩尔反应焓变

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

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 dm^3绝热可逆膨胀到6 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

$$T_1V_1^{\gamma-1}=T_2V_2^{\gamma-1}$$

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

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H_2O看做是刚体非线性分子,用经典理论来估计其气体的$C_{p,m}(H_2O,g)$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) H_2O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

$$U_m=\frac{1}{2}kT\times6\times L=3RT$$

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

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

(2) 在高温时,还要考虑(3×3−6)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

$$U_m=\left(\frac{1}{2}kT\times6+kT\times3\right)\times L=6RT$$

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

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

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:

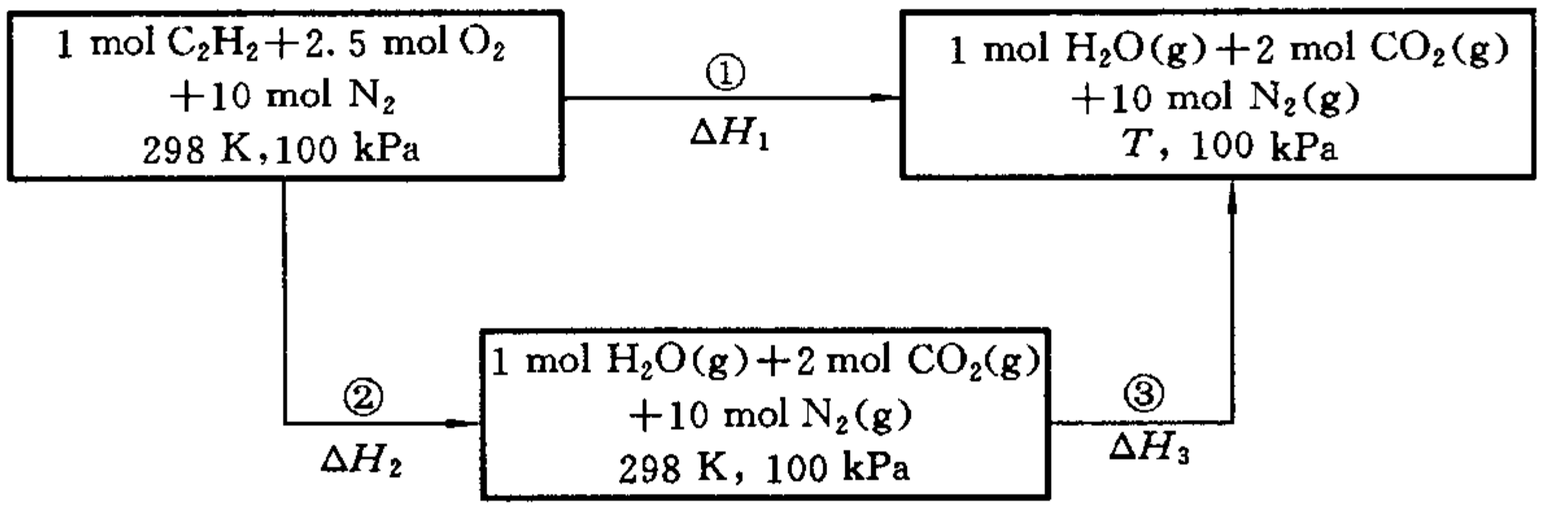
物质	$\Delta_fH_m^{\ominus}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\bar{C}_{p,m}/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$
$CO_2(g)$	−393.51	37.1
$H_2O(g)$	−241.82	33.58
$C_2H_2(g)$	226.7	43.93
$N_2(g)$	0	29.12

解　$$C_2H_2(g)+\frac{5}{2}O_2(g)\xlongequal{}H_2O(g)+2CO_2(g)$$

理论上 1 mol C_2H_2 燃烧需 2.5 mol $O_2(g)$，即需要(2.5/0.20) mol=12.5 mol 的空气。燃烧 1 mol C_2H_2 的反应系统中各物质的量为

$$n(O_2)=(12.5\times0.20)\ \text{mol}=2.5\ \text{mol},\quad n(N_2)=(12.5\times0.8)\ \text{mol}=10\ \text{mol}$$

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 C_2H_2 与空气混合，在 298 K 恒压恒温燃烧，反应焓变为

$$\Delta H_2=\Delta_fH_m^{\ominus}(H_2O,g)+2\Delta_fH_m^{\ominus}(CO_2,g)-\Delta_fH_m^{\ominus}(C_2H_2,g)$$
$$=(-241.82-2\times393.51-226.7)\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}=-1\ 255.54\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

过程③是反应产物及未参与反应的 10 mol N_2 由 298 K 升温至 T，则

$$\Delta H_3=[\overline{C}_{p,m}(H_2O,g)+2\overline{C}_{p,m}(CO_2,g)+10\overline{C}_{p,m}(N_2,g)](T-298\ \text{K})$$
$$=[(33.58+2\times37.1+10\times29.12)\times(T-298\ \text{K})]\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$
$$=[398.98(T-298\ \text{K})]\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

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

所以　$$\Delta H_2=-\Delta H_3$$

即　$$-1\ 255.54\times10^3\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}=-398.98\times(T-298\ \text{K})\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$T=3\ 444.9\ \text{K}$$

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 ΔU 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. $W<0,Q=0,\Delta U>0$

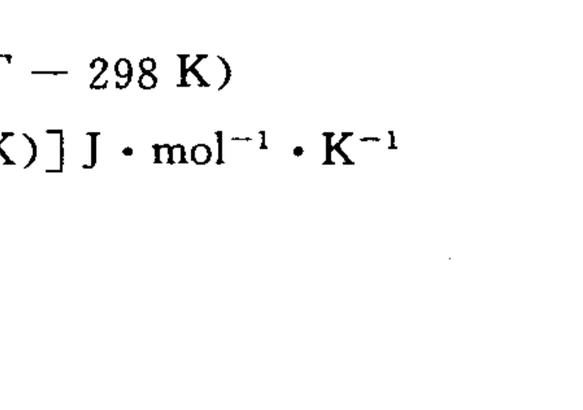


图 2-3

2. 苯在一个刚性的绝热容器中燃烧，$C_6H_6(l)+\frac{15}{2}O_2(g)\xlongequal{}6CO_2(g)+3H_2O(g)$，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：$Zn(s)+\frac{1}{2}O_2(g)=\!=\!=ZnO(s)$，$\Delta_rH_m^{\ominus}=351.5\ kJ\cdot mol^{-1}$；$Hg(s)+\frac{1}{2}O_2(g)=\!=\!=HgO(s)$，$\Delta_rH_m^{\ominus}=90.8\ kJ\cdot mol^{-1}$。因此 $Zn(s)+HgO(s)=\!=\!=ZnO(s)+Hg(s)$ 的 $\Delta_rH_m^{\ominus}$ 是（　）

A. $442.2\ kJ\cdot mol^{-1}$　　B. $260.7\ kJ\cdot mol^{-1}$

C. $-62.3\ kJ\cdot mol^{-1}$　　D. $-442.2\ kJ\cdot mol^{-1}$

5. 1 mol 单原子理想气体，从 273 K、202.65 kPa，经 $pT=$常数的可逆途径压缩到 405.3 kPa 的终态，该过程的 ΔU 是　　（　）

A. 1 702 J　　B. −406.8 J　　C. 406.8 J　　D. −1 702 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(可逆)>T(不可逆)，V(可逆)>V(不可逆)，ΔH(可逆)>ΔH(不可逆)

B. T(可逆)<T(不可逆)，V(可逆)<V(不可逆)，ΔH(可逆)<ΔH(不可逆)

C. T(可逆)<T(不可逆)，V(可逆)>V(不可逆)，ΔH(可逆)<ΔH(不可逆)

D. T(可逆)<T(不可逆)，V(可逆)<V(不可逆)，ΔH(可逆)>ΔH(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 $N_2(g)$，$N_2(g)$视为理想气体。今抽去隔板达到平衡，以 $N_2(g)$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 1×10^7 Pa 反抗恒定的压力 1×10^5 Pa 膨胀到 1×10^5 Pa

B. 0 ℃、101 325 Pa 下冰融化成水

C. 101 325 Pa 下电解 $CuSO_4$ 水溶液

D. 气体从 298 K、101 325 Pa 可逆变化到 373 K、10 132.5 Pa

9. 某气体在恒压升温和恒容升温过程中(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. $(dT)_p\geqslant(dT)_V$

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 $p_1=202\ 650$ Pa，$T_1=273$ 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、ΔU、ΔH；(2) 计算该气体沿此途径的热容 C。

12. 容器中放有 100 g N_2，温度与压力分别为 25 ℃和 3 039.75 kPa，若该气体反抗 1 013.25 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ΔU、ΔH。假定N_2 是理想气体，且 $C_{V,m}=20.71\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$。

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 ℃时，将1 mol CaO和1 mol $CaCO_3$分别溶于1 mol·L^{-1}的HCl中，放热为193.3 kJ和15.02 kJ。请计算1 kg 25 ℃的$CaCO_3$变为885 ℃的CaO和CO_2需多少热量。已知CaO和CO_2的平均比热容分别是0.895 J·g^{-1}·K^{-1}和1.013 J·g^{-1}·K^{-1}。

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：$\Delta_f H_m^{\ominus}(H_2O,l)=-285.84\ kJ\cdot mol^{-1}$，$\Delta_f H_m^{\ominus}(CO_2,g)=-393.51\ kJ\cdot mol^{-1}$。(1) 计算甲醇的燃烧焓$\Delta_c H_m^{\ominus}$；(2) 用$H_2O(l)$和$CO_2(g)$的标准摩尔生成焓计算$CH_3OH(l)$的$\Delta_f H_m^{\ominus}$；(3) 如果甲醇的蒸发焓为35.27 kJ·$mol^{-1}$，计算$CH_3OH(g)$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，$\Delta H=p_2V-p_1V>0$。

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。$T_2=p_1T_1/p_2$，$\Delta U=nC_{V,m}(T_2-T_1)=1\ mol\times\frac{3}{2}R\left(\frac{p_1T_1}{p_2}-T_1\right)=1\ mol\times\frac{3}{2}R\times273\ K\times\left(\frac{202.65}{405.3}-1\right)=-1\ 702\ J$。

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。$\Delta H=C_p\Delta T$，ΔT(可逆)<ΔT(不可逆)，所以ΔH(可逆)<ΔH(不可逆)。

7. A。$W=0$，绝热系统$\Delta U=W+Q=0$，$\Delta H=\Delta U+\Delta(pV)=n_{左}R\Delta T_{左}+n_{右}R\Delta T_{右}$，因为$\Delta U=n_{左}C_{V,m}\Delta T_{左}+n_{右}C_{V,m}\Delta T_{右}=0$，$n_{左}\Delta T_{左}=-n_{右}\Delta T_{右}$，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) $V_1=\frac{nRT_1}{p_1}=\left(\frac{1\times8.3145\times273}{202\ 650}\right)\ m^3=0.011\ 2\ m^3$

因为　　$p/V=K$

所以　　$V_2=\frac{V_1p_2}{p_1}=\left(\frac{0.011\ 2\times2\times202\ 650}{202\ 650}\right)\ m^3=0.022\ 4\ m^3$

$$T_2=\frac{p_2V_2}{nR}=\left(\frac{2\times202\ 650\times0.022\ 4}{1\times8.3145}\right)\ K=1\ 091.9\ K$$

$$\Delta U=nC_{V,m}(T_2-T_1)=\left[1\times\frac{3}{2}\times8.3145\times(1\ 091.9-273)\right]J=10.21\ kJ$$

$$\Delta H=nC_{p,m}(T_2-T_1)=\left[1\times\frac{5}{2}\times8.3145\times(1\ 091.9-273)\right]J=17.02\ kJ$$

$$W=-\int_{V_1}^{V_2}p\mathrm{d}V=-\int_{V_1}^{V_2}KV\mathrm{d}V=-\frac{K}{2}(V_2^2-V_1^2)=-\frac{1}{2}(p_2V_2-p_1V_1)=-3.40\ kJ$$

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

(2) 热力学第一定律　　$\mathrm{d}U=\delta Q+\delta W$

对理想气体　　$\mathrm{d}U=nC_{V,\mathrm{m}}\mathrm{d}T,\quad \delta W=-p\mathrm{d}V$

所以　　$\delta Q=nC_{V,\mathrm{m}}\mathrm{d}T+p\mathrm{d}V$

由热容定义得　　$C=\dfrac{\delta Q}{\mathrm{d}T}=nC_{V,\mathrm{m}}+p\left(\dfrac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}T}\right)$

将 $p/V=K$ 代入 $pV=nRT$，得　　$KV^2=nRT$

$$\left(\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}T}\right)=\frac{nR}{2VK}$$

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

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

恒外压膨胀　　$W=-p_2(V_2-V_1)=-p_2\left(\dfrac{nRT_2}{p_2}-\dfrac{nRT_1}{p_1}\right)=-nR\left(T_2-\dfrac{T_1p_2}{p_1}\right)$

所以

$$nC_{V,\mathrm{m}}(T_2-T_1)=-nR\left(T_2-\frac{T_1p_2}{p_1}\right)$$

$$20.71\times(T_2-298.15\ \text{K})=-8.3145\times\left(T_2-\frac{298.15\ \text{K}\times1\,013.25}{3\,039.75}\right)$$

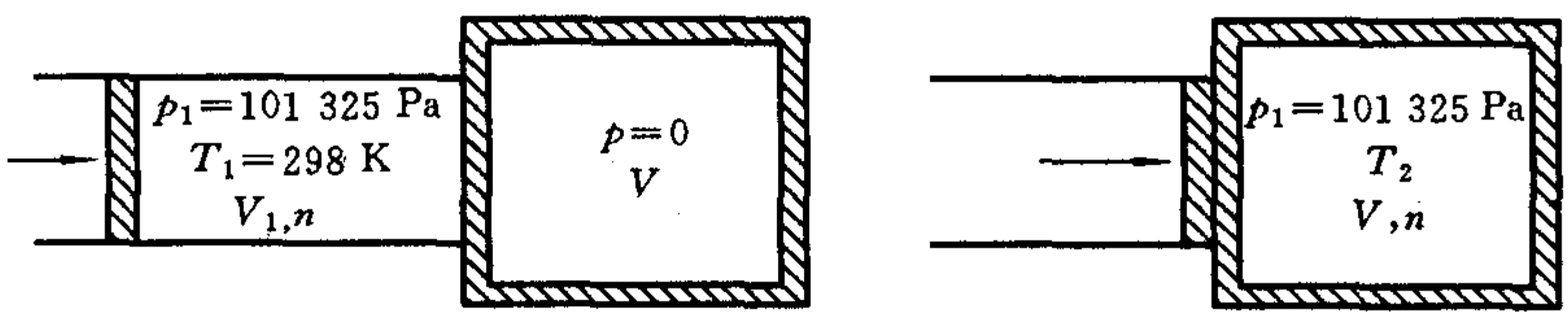
系统最终温度　　$T_2=241.21\ \text{K}$

$$\Delta U=nC_{V,\mathrm{m}}(T_2-T_1)=\left[\frac{100}{28}\times20.71\times(241.21-298.15)\right]\text{J}=-4\,212\ \text{J}$$

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

$$=\left[\frac{100}{28}\times(20.71+8.3145)\times(241.21-298.15)\right]\text{J}=-5\,902\ \text{J}$$

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　　$C_V(T_2-T_1)=nRT_1$

$$(C_V+nR)T_1=C_VT_2$$

$$C_pT_1=C_VT_2$$

$$T_2=\frac{C_p}{C_V}T_1=\frac{7R/2}{5R/2}\times298\ \text{K}=417.2\ \text{K}$$

14. 25 ℃时

① $CaCO_3+2HCl=\!=\!=CaCl_2+H_2O+CO_2$，$\Delta_rH_m^\ominus(1)=-15.02\ kJ\cdot mol^{-1}$

② $CaO+2HCl=\!=\!=CaCl_2+H_2O$，$\Delta_rH_m^\ominus(2)=-193.3\ kJ\cdot mol^{-1}$

①－②得

③ $CaCO_3=\!=\!=CaO+CO_2$，$\Delta_rH_m^\ominus(3)=\Delta_rH_m^\ominus(1)-\Delta_rH_m^\ominus(2)=178.3\ kJ\cdot mol^{-1}$

1 mol $CaCO_3$ 反应生成的CaO 和CO_2 由 25 ℃变为 885 ℃需热量

$$Q'=[(0.895\times56+1.013\times44)\times(885-25)]\ J\cdot mol^{-1}=81.435\ kJ\cdot mol^{-1}$$

1 kg 25 ℃的$CaCO_3$ 变为885℃的CaO 和CO_2 需热量

$$Q=n[\Delta_rH_m^\ominus(3)+Q']=\frac{m(CaCO_3)}{M(CaCO_3)}[\Delta_rH_m^\ominus(3)+Q']$$

$$=\frac{1\ kg}{0.1\ kg\cdot mol^{-1}}\times(178.3+81.435)\ kJ\cdot mol^{-1}=2\ 597.4\ kJ$$

15. (1)甲醇的燃烧反应

① $CH_3OH(l)+\frac{3}{2}O_2(g)=\!=\!=CO_2(g)+2H_2O(l)$

5.27 g 甲醇在弹式量热计中燃烧，放热119.50 kJ，所以

$$\Delta_cU_m^\ominus(CH_3OH,l)=Q_{V,m}=\frac{-119.50\ kJ}{5.27\ g/(32.04\ g\cdot mol^{-1})}$$

$$=-726.5\ kJ\cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_cH_m^\ominus(CH_3OH,l)=\Delta_cU_m^\ominus+\sum_B\nu_BRT$$

$$=\left[-726.5+\left(1-\frac{3}{2}\right)\times8.314\ 5\times298.15\times10^{-3}\right]kJ\cdot mol^{-1}$$

$$=-727.7\ kJ\cdot mol^{-1}$$

(2) $H_2O(l)$和$CO_2(g)$的标准摩尔生成焓对应的生成反应是

② $H_2(g)+\frac{1}{2}O_2(g)=\!=\!=H_2O(l)$

③ $C(s)+O_2(g)=\!=\!=CO_2(g)$

②×2＋③－①就得到$CH_3OH(l)$的生成反应

$$C(s)+2H_2(g)+\frac{1}{2}O_2(g)=\!=\!=CH_3OH(l)$$

$$\Delta_fH_m^\ominus(CH_3OH,l)=2\Delta_fH_m^\ominus(H_2O,l)+\Delta_fH_m^\ominus(CO_2,g)-\Delta_cH_m^\ominus(CH_3OH,l)$$

$$=[2\times(-285.84)+(-393.51)-(-727.7)]\ kJ\cdot mol^{-1}$$

$$=-237.49\ kJ\cdot mol^{-1}$$

(3) 甲醇(l)$\xrightarrow{\Delta_{vap}H_m^\ominus}$甲醇(g)

$$\Delta_fH_m^\ominus(CH_3OH,g)=\Delta_fH_m^\ominus(CH_3OH,l)+\Delta_{vap}H_m^\ominus(CH_3OH,l)$$

$$=(-237.49+35.27)\ kJ\cdot mol^{-1}=-202.22\ kJ\cdot mol^{-1}$$

第三章　热力学第二定律

基本公式

1. Carnot **定理**

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

2. 熵

$$\mathrm{d}S = \delta Q_{\mathrm{r}}/T, \quad S = k\ln\Omega$$

3. Clausius **不等式**

$$\Delta_{\mathrm{A}\to\mathrm{B}} S - \sum_{\mathrm{A}}^{\mathrm{B}} \frac{\delta Q}{T} \geqslant 0$$

4. Helmholtz **自由能**

$$A = U - TS$$

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

Gibbs **自由能**

$$G = H - TS$$

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

5. 热力学判据

$$(\mathrm{d}S)_{\text{孤立}} \geqslant 0$$

$$(\mathrm{d}A)_{T,V,W_{\mathrm{f}}=0} \leqslant 0$$

$$(\mathrm{d}G)_{T,p,W_{\mathrm{f}}=0} \leqslant 0$$

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

$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V$$

$$\mathrm{d}H = T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}p$$

$$\mathrm{d}A = -S\mathrm{d}T - p\mathrm{d}V$$

$$\mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}p$$

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**

$$\Delta_{\mathrm{r}}G_{\mathrm{m}} = -RT\ln K_p^{\ominus} + RT\ln Q_p$$

10. 热力学第三定律

$$\lim_{T\to 0\ \mathrm{K}} S = 0$$

规定熵　　$$S=\int_{0\,\mathrm{K}}^{T}\frac{C_p}{T}\mathrm{d}T$$

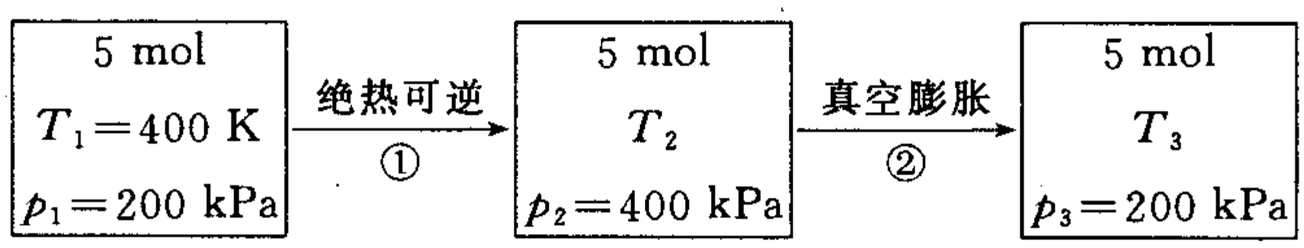
11. 化学反应过程的熵变

$$\Delta_{\mathrm{r}}S_{\mathrm{m}}^{\ominus}(T)=\Delta_{\mathrm{r}}S_{\mathrm{m}}^{\ominus}(298\ \mathrm{K})+\int_{298\,\mathrm{K}}^{T}\frac{\sum_{\mathrm{B}}\nu_{\mathrm{B}}C_{p,\mathrm{m}}(\mathrm{B})}{T}\mathrm{d}T$$

习 题 详 解

1. 有 5 mol 某双原子理想气体，已知其$C_{V,\mathrm{m}}=2.5\,R$，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、ΔU、ΔH 和 ΔS。

解　题设过程可用下图表示：



双原子理想气体

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

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

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

过程①：　　$$Q_1=0$$

$$\Delta U_1=\int_{T_1}^{T_2}nC_{V,\mathrm{m}}\mathrm{d}T=[5\times2.5\times8.3145\times(487.6-400)]\ \mathrm{J}=9\,104.4\ \mathrm{J}$$

$$W_1=\Delta U_1=9\,104.4\ \mathrm{J}$$

$$\Delta H_1=\int_{T_1}^{T_2}nC_{p,\mathrm{m}}\mathrm{d}T=[5\times3.5\times8.3145\times(487.6-400)]\ \mathrm{J}=12\,746.1\ \mathrm{J}$$

$$\Delta S_1=Q_{\text{可逆}}/T=0$$

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ΔS_2。理想气体等温可逆膨胀时

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

$$\Delta S_2=\frac{Q_{\text{可逆}}}{T}=nR\ln\frac{p_2}{p_3}=\left(5\times8.3145\times\ln\frac{400}{200}\right)\ \mathrm{J\cdot K^{-1}}=28.81\ \mathrm{J\cdot K^{-1}}$$

所以

$$Q=Q_1+Q_2=0$$

$$W=W_1+W_2=9\,104.4\ \mathrm{J}$$

$$\Delta U=\Delta U_1+\Delta U_2=9\,104.4\ \mathrm{J}$$

$$\Delta H=\Delta H_1+\Delta H_2=12\,746.1\ \mathrm{J}$$

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

2. 有5 mol He(g)，可看做理想气体，已知其$C_{V,\mathrm{m}}=1.5R$，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$C_{V,\mathrm{m}}=1.5R$,$C_{p,\mathrm{m}}=2.5R$,则该过程的熵变为

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

$$=\left(5\times2.5\times8.314\,5\times\ln\frac{298}{273}+5\times8.314\,5\times\ln\frac{100}{1\,000}\right)\ \mathrm{J\cdot K^{-1}}$$

$$=-86.62\ \mathrm{J\cdot K^{-1}}$$

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 $\mathrm{kJ\cdot K^{-1}\cdot kg^{-1}}$。

解　设混合后水的温度为T,则

$$m_1\bar{C}(T-T_1)=m_2\bar{C}(T_2-T)$$

$$T=\frac{m_1T_1+m_2T_2}{m_1+m_2}=\left(\frac{0.10\times283+0.20\times313}{0.10+0.20}\right)\ \mathrm{K}=303\ \mathrm{K}$$

水的熵变为

$$\Delta S=\int_{T_1}^{T}\frac{m_1\bar{C}}{T}\mathrm{d}T+\int_{T_2}^{T}\frac{m_2\bar{C}}{T}\mathrm{d}T=\bar{C}\left(m_1\ln\frac{T}{T_1}+m_2\ln\frac{T}{T_2}\right)$$

$$=\left[4.184\times10^3\times\left(0.10\times\ln\frac{303}{283}+0.20\times\ln\frac{303}{313}\right)\right]\ \mathrm{J\cdot K^{-1}}$$

$$=1.40\ \mathrm{J\cdot K^{-1}}$$

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 $O_2(g)$,压力为20 kPa,另一边放0.8 mol $N_2(g)$,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、ΔU、ΔS、ΔG;(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

$$p(\mathrm{O_2})V(\mathrm{O_2})=n(\mathrm{O_2})RT,\quad p(\mathrm{N_2})V(\mathrm{N_2})=n(\mathrm{N_2})RT,\quad pV(\text{总})=n(\text{总})RT$$

所以

$$\frac{V(\mathrm{O_2})}{V(\mathrm{N_2})}=\frac{n(\mathrm{O_2})}{n(\mathrm{N_2})}\cdot\frac{p(\mathrm{N_2})}{p(\mathrm{O_2})}=\frac{0.2}{0.8}\times\frac{80}{20}=1$$

$$\frac{pV(\text{总})}{p(\mathrm{N_2})V(\mathrm{N_2})}=\frac{n(\text{总})}{n(\mathrm{N_2})}$$

$$p=\frac{n(\text{总})}{n(\mathrm{N_2})}\frac{p(\mathrm{N_2})V(\mathrm{N_2})}{V(\text{总})}=\frac{0.2+0.8}{0.8}\times\frac{80}{2}\ \mathrm{kPa}=50\ \mathrm{kPa}$$

(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,$W=0$,$Q=0$。

$$\Delta S=\Delta S(\mathrm{O_2})+\Delta S(\mathrm{N_2})=n(\mathrm{O_2})R\ln\frac{V_{\text{总}}}{V(\mathrm{O_2})}+n(\mathrm{N_2})R\ln\frac{V_{\text{总}}}{V(\mathrm{N_2})}$$

$$=(0.2\times8.314\,5\times\ln2+0.8\times8.314\,5\times\ln2)\ \mathrm{J\cdot K^{-1}}=5.76\ \mathrm{J\cdot K^{-1}}$$

$$\Delta G=\Delta H-T\Delta S=(0-298\times5.76)\ \mathrm{J}=-1\,716.6\ \mathrm{J}$$

(3) 等温下可逆地使气体回到原状,此过程的

$$\Delta S=-5.76\ \mathrm{J\cdot K^{-1}}$$

$$Q=T\Delta S=[298\times(-5.76)]\ \mathrm{J}=-1\,716.6\ \mathrm{J}$$

$$\Delta U=0$$

$$W=-Q=1\,716.6\ \mathrm{J}$$

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 $N_2(g)$。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_2。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 $\Delta U=0$。即

$$\Delta U=\Delta U(\mathrm{A})+\Delta U(\mathrm{N})=n_{\mathrm{A}}C_{V,\mathrm{m}}(\mathrm{A})(T-T_{\mathrm{A}})+n_{\mathrm{N}}C_{V,\mathrm{m}}(\mathrm{N})(T-T_{\mathrm{N}})=0$$

单原子理想气体 $C_{V,\mathrm{m}}(\mathrm{A})=1.5R$，双原子理想气体 $C_{V,\mathrm{m}}(\mathrm{N})=2.5R$，由上式解出平衡时温度

$$T=\frac{n_{\mathrm{A}}C_{V,\mathrm{m}}(\mathrm{A})T_{\mathrm{A}}+n_{\mathrm{N}}C_{V,\mathrm{m}}(\mathrm{N})T_{\mathrm{N}}}{n_{\mathrm{A}}C_{V,\mathrm{m}}(\mathrm{A})+n_{\mathrm{N}}C_{V,\mathrm{m}}(\mathrm{N})}=\left(\frac{1\times1.5R\times300+2\times2.5R\times400}{1\times1.5R+2\times2.5R}\right)\mathrm{K}$$

$$=376.92\ \mathrm{K}$$

混合前 Ar 的体积

$$V_{\mathrm{A}}=\frac{n_{\mathrm{A}}RT_{\mathrm{A}}}{p_{\mathrm{A}}}=\left(\frac{1\times8.3145\times300}{100\times10^{3}}\right)\mathrm{m}^3=24.94\times10^{-3}\ \mathrm{m}^3$$

混合前 N_2 的体积

$$V_{\mathrm{N}}=\frac{n_{\mathrm{N}}RT_{\mathrm{N}}}{p_{\mathrm{N}}}=\left(\frac{2\times8.3145\times400}{200\times10^{3}}\right)\mathrm{m}^3=33.26\times10^{-3}\ \mathrm{m}^3$$

混合后总体积　　$V=V_{\mathrm{A}}+V_{\mathrm{N}}=58.20\times10^{-3}\ \mathrm{m}^3$

$$\Delta S(\mathrm{A})=n_{\mathrm{A}}C_{V,\mathrm{m}}(\mathrm{A})\ln\frac{T}{T_{\mathrm{A}}}+n_{\mathrm{A}}R\ln\frac{V}{V_{\mathrm{A}}}$$

$$=\left[1\times R\times\left(1.5\times\ln\frac{376.92}{300}+\ln\frac{58.20\times10^{-3}}{24.94\times10^{-3}}\right)\right]\mathrm{J\cdot K^{-1}}=9.89\ \mathrm{J\cdot K^{-1}}$$

$$\Delta S(\mathrm{N})=n_{\mathrm{N}}C_{V,\mathrm{m}}(\mathrm{N})\ln\frac{T}{T_{\mathrm{N}}}+n_{\mathrm{N}}R\ln\frac{V}{V_{\mathrm{N}}}$$

$$=\left[2\times R\times\left(2.5\times\ln\frac{376.92}{400}+\ln\frac{58.20\times10^{-3}}{33.26\times10^{-3}}\right)\right]\mathrm{J\cdot K^{-1}}=6.83\ \mathrm{J\cdot K^{-1}}$$

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

6. 有 2 mol 理想气体，从始态 300 K、20 $\mathrm{dm^3}$，经下列不同过程等温膨胀至 50 $\mathrm{dm^3}$，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

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

$$W=-nRT\ln\frac{V_2}{V_1}=\left(-2\times8.3145\times300\times\ln\frac{50}{20}\right)\mathrm{J}=-4\,571.1\ \mathrm{J}$$

$$Q=-W=4\,571.1\ \mathrm{J}$$

$$\Delta S=\frac{Q}{T}=\frac{4\,571.1\ \mathrm{J}}{300\ \mathrm{K}}=15.24\ \mathrm{J\cdot K^{-1}}$$

(2) ΔU、ΔH、ΔS 同可逆等温膨胀过程，即

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

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

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

$$W = -p(V_2 - V_1) = [-100 \times 10^3 \times (50 - 20) \times 10^{-3}]\ \mathrm{J} = -3\ 000\ \mathrm{J}$$

$$Q = -W = 3\ 000\ \mathrm{J}$$

7. 有1 mol 甲苯$CH_3C_6H_5(l)$在其沸点383 K 时蒸发为气体，计算该过程的Q、W、ΔU、ΔH、ΔS、ΔA 和ΔG。已知在该温度下，甲苯的汽化热为362 $kJ \cdot kg^{-1}$。

解 $CH_3C_6H_5$ 的摩尔质量$M = 92.14\ g \cdot mol^{-1}$，将$CH_3C_6H_5(g)$视为理想气体。

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

$CH_3C_6H_5(l)$在其沸点蒸发为$CH_3C_6H_5(g)$是等温等压下的可逆过程，所以

$$W = -p_{外}(V_g - V_l) \approx -p_{外}V_g = -nRT = (-1 \times 8.314\ 5 \times 383)\ \mathrm{J} = -3\ 185.5\ \mathrm{J} = -3.18\ \mathrm{kJ}$$

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

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

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

$$\Delta G = 0$$

等温可逆过程

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

8. 在一绝热容器中，装有298 K 的$H_2O(l)$ 1.0 kg，现投入0.15 kg 冰$H_2O(s)$，计算该过程的熵变。已知$H_2O(s)$的熔化热为333.4 $J \cdot g^{-1}$，$H_2O(l)$的平均比热容为4.184 $J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$。

解 这是一个绝热恒压过程。设终态温度为T，则

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

$$1\ 000\ \mathrm{g} \times 4.184\ \mathrm{J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}} \times (298\ \mathrm{K} - T)$$

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

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

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

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

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

$$= \left(1\ 000 \times 4.184 \times \ln\frac{284.35}{298} + \frac{150 \times 333.4}{273} + 150 \times 4.184 \times \ln\frac{284.35}{273}\right)\ \mathrm{J \cdot K^{-1}}$$

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

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。

解

$$\Delta S_{系} = \frac{Q}{T_{系}} = \frac{-4\ 000\ \mathrm{J}}{400\ \mathrm{K}} = -10\ \mathrm{J \cdot K^{-1}}$$

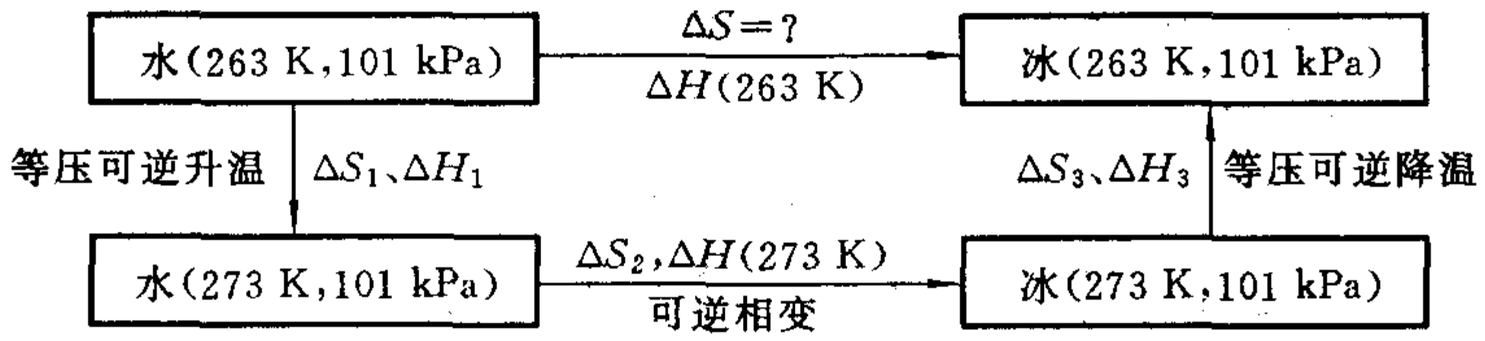
$$\Delta S_{环} = \frac{-Q}{T_{环}} = \frac{4\ 000\ \mathrm{J}}{300\ \mathrm{K}} = 13.3\ \mathrm{J \cdot K^{-1}}$$

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

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$C_{p,m}(H_2O,l) = 75.3\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$，$C_{p,m}(H_2O,s) = 37.7\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$；在273 K、101 kPa 时水的凝固热为$\Delta_{fus}H_m(H_2O,s) = -5.90\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$。

解　在101 kPa时，水的正常凝固温度是0 ℃。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ΔS，可以用下列三个可逆步骤来完成：



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

$$\Delta S_1 = nC_{p,\mathrm{m}}(\mathrm{H_2O},\mathrm{l})\ln\frac{T_2}{T_1} = \left(1\times 75.3\times\ln\frac{273}{263}\right)\ \mathrm{J\cdot K^{-1}} = 2.81\ \mathrm{J\cdot K^{-1}}$$

$$\Delta S_2 = \frac{\Delta H(273\ \mathrm{K})}{T} = \frac{1\ \mathrm{mol}\times(-5\ 900\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}})}{273\ \mathrm{K}} = -21.61\ \mathrm{J\cdot K^{-1}}$$

$$\Delta S_3 = nC_{p,\mathrm{m}}(\mathrm{H_2O},\mathrm{s})\ln\frac{T_1}{T_2} = \left(1\times 37.7\times\ln\frac{263}{273}\right)\ \mathrm{J\cdot K^{-1}} = -1.41\ \mathrm{J\cdot K^{-1}}$$

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

环境熵变为

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

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

$$\Delta H(273\ \mathrm{K}) = 1\ \mathrm{mol}\times(-5\ 900\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}) = -5\ 900\ \mathrm{J}$$

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

$$\Delta S_{环} = -\frac{(753-5\ 900-377)\ \mathrm{J}}{263\ \mathrm{K}} = 21.00\ \mathrm{J\cdot K^{-1}}$$

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

由$\Delta S_{总}>0$可知，过冷水结冰是自发过程。

11. 1 mol N_2(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、ΔU、ΔH、ΔA、ΔG、ΔS和ΔS_{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　　$\Delta U=0$，　$\Delta H=0$

$$W = -nRT\ln\frac{p_1}{p_2} = \left(-1\times 8.314\ 5\times 298\times\ln\frac{100}{600}\right)\ \mathrm{J} = 4\ 439.5\ \mathrm{J}$$

$$Q = -W = -4\ 439.5\ \mathrm{J}$$

$$\Delta S = \frac{Q}{T} = -\frac{4\ 439.5\ \mathrm{J}}{298\ \mathrm{K}} = -14.90\ \mathrm{J\cdot K^{-1}}$$

$$\Delta A = \Delta U - T\Delta S = 0 - Q = 4\ 439.5\ \mathrm{J}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0 - Q = 4\ 439.5\ \mathrm{J}$$

$$\Delta S_{环} = \frac{Q_{环}}{T} = \frac{-Q}{T} = \frac{4\ 439.5\ \mathrm{J}}{298\ \mathrm{K}} = 14.90\ \mathrm{J\cdot K^{-1}}$$

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

(2) 此过程的始、终态与过程(1)相同，所以ΔU、ΔH、ΔA、ΔG、ΔS皆与(1)相同。

$$W = -\,p_{外}(V_2 - V_1) = -\,p_{外}\left(\frac{nRT}{p_2} - \frac{nRT}{p_1}\right)$$

$$= \left[-\,600 \times 10^3 \times 1 \times 8.314\,5 \times 298 \times \left(\frac{1}{600 \times 10^3} - \frac{1}{100 \times 10^3}\right)\right] \mathrm{J}$$

$$= 12\,388.6\ \mathrm{J}$$

$$Q = -\,W = -\,12\,388.6\ \mathrm{J}$$

$$\Delta S_{环} = \frac{Q_{环}}{T} = \frac{-\,Q}{T} = \frac{12\,388.6\ \mathrm{J}}{298\ \mathrm{K}} = 41.57\ \mathrm{J \cdot K^{-1}}$$

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

12. 将1 mol $O_2(g)$从298 K、100 kPa 的始态，绝热可逆压缩到600 kPa，求该过程的Q、W、ΔU、ΔH、ΔA、ΔG、ΔS 和 ΔS_{iso}。设 $O_2(g)$为理想气体，已知 $O_2(g)$的 $C_{p,m} = 3.5R$，$S_m^{\ominus}(O_2,g) = 205.14\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$。

解 绝热可逆过程

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

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

$$T_2 = T_1\left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = 298\ \mathrm{K} \times \left(\frac{100}{600}\right)^{-\frac{0.4}{1.4}} = 497.22\ \mathrm{K}$$

$$\Delta U = nC_{V,m}(T_2 - T_1) = [1 \times 2.5 \times 8.314\,5 \times (497.22 - 298)]\ \mathrm{J} = 4\,141.0\ \mathrm{J}$$

$$W = \Delta U = 4\,141.0\ \mathrm{J}$$

$$\Delta H = nC_{p,m}(T_2 - T_1) = [1 \times 3.5 \times 8.314\,5 \times (497.22 - 298)]\ \mathrm{J} = 5\,797.3\ \mathrm{J}$$

$$\Delta A = \Delta(U - TS) = \Delta U - (T_2S_2 - T_1S_1)$$

因为绝热可逆过程中$\Delta S=0$，即$S_2=S_1=nS_m^{\ominus}(O_2,g)$，所以

$$\Delta A=\Delta U-nS_m^{\ominus}(T_2-T_1)=[4\,141.0-1\times205.14\times(497.22-298)]\ \mathrm{J}=-36\,727.0\ \mathrm{J}$$

$$\Delta G=\Delta H-nS_m^{\ominus}(T_2-T_1)=[5\,797.3-1\times205.14\times(497.22-298)]\ \mathrm{J}=-35\,070.7\ \mathrm{J}$$

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 $\mathrm{dm^3}$，试求终态的温度、压力和过程的Q、W、ΔU、ΔH 和 ΔS。

解 绝热可逆过程 $Q=0,\quad \Delta S=0$

始态体积 $$V_1=\frac{nRT_1}{p_1}=\left(\frac{1\times8.314\,5\times298}{100\times10^3}\right)\ \mathrm{m^3}=24.78\times10^{-3}\,\mathrm{m^3}$$

双原子理想气体的热容比 $$\gamma=\frac{3.5R}{2.5R}=1.4$$

理想气体绝热可逆过程方程式 $$T_1V_1^{\gamma-1}=T_2V_2^{\gamma-1}$$

终态温度 $$T_2=T_1\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}=298\ \mathrm{K}\times\left(\frac{24.78}{5}\right)^{1.4-1}=565.29\ \mathrm{K}$$

终态压力 $$p_2=\frac{nRT_2}{V_2}=\left(\frac{1\times8.314\,5\times565.29}{5\times10^{-3}}\right)\ \mathrm{Pa}=9.40\times10^5\,\mathrm{Pa}$$

$$\Delta U=nC_{V,m}(T_2-T_1)=[1\times2.5\times8.314\,5\times(565.29-298)]\ \mathrm{J}=5\,555.9\ \mathrm{J}$$

$$W=\Delta U-Q=5\,555.9\ \mathrm{J}$$

$$\Delta H=nC_{p,m}(T_2-T_1)=[1\times3.5\times8.314\,5\times(565.29-298)]\ \mathrm{J}=7\,778.2\ \mathrm{J}$$

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$\Delta_{vap}H_m=30.77\ kJ\cdot mol^{-1}$，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$\Delta_{vap}S_m$和摩尔汽化Gibbs 自由能$\Delta_{vap}G_m$；(3) 环境的熵变$\Delta S_{环}$；(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ΔU：

$$\boxed{\text{苯(l,353 K,101.3 kPa)}}\xrightarrow{\text{等温等压可逆蒸发}}\boxed{\text{苯(g,353 K,101.3 kPa)}}$$

$$\Delta U=\Delta H-\Delta(pV)=n\Delta_{vap}H_m-p(V_g-V_l)$$

$$\approx n\Delta_{vap}H_m-pV_g=n\Delta_{vap}H_m-nRT=(1\times30.77\times10^3-1\times8.3145\times353)\ J=27.834\ kJ$$

$$Q=\Delta U=27.834\ kJ$$

(2) 熵和Gibbs 自由能都是状态函数，所以

$$\Delta_{vap}S_m=\frac{\Delta_{vap}H_m}{T}=\left(\frac{30.77\times10^3}{353}\right)J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}=87.17\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$$

$$\Delta_{vap}G_m=0$$

(3) $\Delta S_{环}=\dfrac{Q_{环}}{T}=\dfrac{-Q}{T}=\left(\dfrac{-27.834\times10^3}{353}\right)J\cdot K^{-1}=-78.85\ J\cdot K^{-1}$

(4) $\Delta S_{总}=\Delta S+\Delta S_{环}=(1\times87.17-78.85)\ J\cdot K^{-1}=8.32\ J\cdot K^{-1}>0$

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Δ_rS_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。

解　(1) $\Delta S_{系}=\dfrac{Q_{可逆}}{T}=\dfrac{4.0\times10^3\ J}{298\ K}=13.42\ J\cdot K^{-1}$

所以　　$\Delta_rS_m=\dfrac{\Delta S_{系}}{\xi}=\dfrac{13.42\ J\cdot K^{-1}}{1\ mol}=13.42\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$

(2) $\Delta S_{环}=\dfrac{Q_{环}}{T}=\dfrac{-Q}{T}=\dfrac{40.0\times10^3\ J}{298\ K}=134.23\ J\cdot K^{-1}$

$$\Delta S_{总}=\Delta S_{系}+\Delta S_{环}=(13.42+134.23)\ J\cdot K^{-1}=147.65\ J\cdot K^{-1}$$

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　$\Delta H=-40.0\ kJ$

$$\Delta G=\Delta H-T\Delta S_{系}=(-40.0\times10^3-298\times13.42)\ J=-44.00\ kJ$$

体系可能做的最大功为　　$-W=-\Delta G=44.00\ kJ$

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、ΔU、ΔH、ΔS、ΔA和ΔG。已知该气体在273 K、100 kPa 时摩尔熵$S_m=100\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$。

(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

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

$$W=-nRT\ln\frac{p_1}{p_2}=\left(-1\times 8.314\,5\times 273\times\ln\frac{1}{2}\right)\ \mathrm{J}=1\,573.3\ \mathrm{J}$$

$$Q=-W=-1\,573.3\ \mathrm{J}$$

$$\Delta S=\frac{Q}{T}=\frac{-1\,573.3\ \mathrm{J}}{273\ \mathrm{K}}=-5.76\ \mathrm{J\cdot K^{-1}}$$

$$\Delta A=\Delta U-T\Delta S=0-Q=1\,573.3\ \mathrm{J}$$

$$\Delta G=\Delta H-T\Delta S=0-Q=1\,573.3\ \mathrm{J}$$

(2) 在恒压下体积加倍,终态温度

$$T_2=\frac{T_1V_2}{V_1}=\frac{273\ \mathrm{K}\times 2V_1}{V_1}=546\ \mathrm{K}$$

单原子理想气体 $C_{V,\mathrm{m}}=1.5R$, $C_{p,\mathrm{m}}=2.5R$

$$\Delta U=nC_{V,\mathrm{m}}(T_2-T_1)=[1\times 1.5\times 8.314\,5\times(546-273)]\ \mathrm{J}=3\,404.8\ \mathrm{J}$$

$$\Delta H=nC_{p,\mathrm{m}}(T_2-T_1)=[1\times 2.5\times 8.314\,5\times(546-273)]\ \mathrm{J}=5\,674.6\ \mathrm{J}$$

$$Q=\Delta H=5\,674.6\ \mathrm{J}$$

$$W=\Delta U-Q=-2\,269.8\ \mathrm{J}$$

$$\Delta S=\int_{T_1}^{T_2}\frac{nC_{p,\mathrm{m}}}{T}\mathrm{d}T=nC_{p,\mathrm{m}}\ln\frac{T_2}{T_1}=\left(1\times 2.5\times 8.314\,5\times\ln\frac{546}{273}\right)\ \mathrm{J\cdot K^{-1}}=14.41\ \mathrm{J\cdot K^{-1}}$$

$$\Delta A=\Delta(U-TS)=\Delta U-(T_2S_2-T_1S_1)$$
$$=\{3\,404.8-[546\times(100+14.41)-273\times 100]\}\ \mathrm{J}=-31\,763\ \mathrm{J}$$

$$\Delta G=\Delta(H-TS)=\Delta H-(T_2S_2-T_1S_1)$$
$$=\{5\,674.6-[546\times(100+14.41)-273\times 100]\}\ \mathrm{J}=-29\,493\ \mathrm{J}$$

(3) 恒容下压力加倍,终态温度

$$T_2=\frac{T_1p_2}{p_1}=\frac{273\ \mathrm{K}\times 2p_1}{p_1}=546\ \mathrm{K}$$

$$W=0$$

$$\Delta U=nC_{V,\mathrm{m}}(T_2-T_1)=[1\times 1.5\times 8.314\,5\times(546-273)]\ \mathrm{J}=3\,404.8\ \mathrm{J}$$

$$\Delta H=nC_{p,\mathrm{m}}(T_2-T_1)=[1\times 2.5\times 8.314\,5\times(546-273)]\ \mathrm{J}=5\,674.6\ \mathrm{J}$$

$$Q=\Delta U=3\,404.8\ \mathrm{J}$$

$$\Delta S=\int_{T_1}^{T_2}\frac{nC_{V,\mathrm{m}}}{T}\mathrm{d}T=nC_{V,\mathrm{m}}\ln\frac{T_2}{T_1}=\left(1\times 1.5\times 8.314\,5\times\ln\frac{546}{273}\right)\ \mathrm{J\cdot K^{-1}}=8.64\ \mathrm{J\cdot K^{-1}}$$

$$\Delta A=\Delta(U-TS)=\Delta U-(T_2S_2-T_1S_1)$$
$$=\{3\,404.8-[546\times(100+8.64)-273\times 100]\}\ \mathrm{J}=-28\,613\ \mathrm{J}$$

$$\Delta G=\Delta(H-TS)=\Delta H-(T_2S_2-T_1S_1)$$
$$=\{5\,674.6-[546\times(100+8.64)-273\times 100]\}\ \mathrm{J}=-26\,342\ \mathrm{J}$$

(4) 绝热可逆膨胀至压力减少一半

$$T_1^{\gamma}p_1^{1-\gamma}=T_2^{\gamma}p_2^{1-\gamma},\quad \gamma=\frac{2.5R}{1.5R}=\frac{5}{3}$$

终态温度　$$T_2=T_1\left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}=273\ \mathrm{K}\times\left(\frac{p_1}{0.5p_1}\right)^{-\frac{2}{5}}=206.9\ \mathrm{K}$$

$$Q=0,\quad \Delta S=0$$

$$\Delta U=nC_{V,\mathrm{m}}(T_2-T_1)=[1\times1.5\times8.3145\times(206.9-273)]\ \mathrm{J}=-824.4\ \mathrm{J}$$

$$\Delta H=nC_{p,\mathrm{m}}(T_2-T_1)=[1\times2.5\times8.3145\times(206.9-273)]\ \mathrm{J}=-1\,374.0\ \mathrm{J}$$

$$W=\Delta U=-824.4\ \mathrm{J}$$

$$\Delta A=\Delta(U-TS)=\Delta U-(T_2S_2-T_1S_1)$$
$$=[-824.4-(206.9\times100-273\times100)]\ \mathrm{J}=5\,785.6\ \mathrm{J}$$

$$\Delta G=\Delta(H-TS)=\Delta H-(T_2S_2-T_1S_1)$$
$$=[-1\,374.0-(206.9\times100-273\times100)]\ \mathrm{J}=5\,236\ \mathrm{J}$$

(5) 绝热不可逆反抗50 kPa恒外压膨胀至平衡

$$Q=0$$

$$W=-p_{外}\Delta V=-p_{外}\left(\frac{nRT_2}{p_2}-\frac{nRT_1}{p_1}\right)$$

$$=-50\times10^3\ \mathrm{Pa}\times1\ \mathrm{mol}\times R\left(\frac{T_2}{50\times10^3\ \mathrm{Pa}}-\frac{273\ \mathrm{K}}{100\times10^3\ \mathrm{Pa}}\right)$$

又　$$W=\Delta U=nC_{V,\mathrm{m}}(T_2-T_1)=1\ \mathrm{mol}\times1.5R(T_2-273\ \mathrm{K})$$

所以

$$-50\times10^3\ \mathrm{Pa}\times1\ \mathrm{mol}\times R\left(\frac{T_2}{50\times10^3\ \mathrm{Pa}}-\frac{273\ \mathrm{K}}{100\times10^3\ \mathrm{Pa}}\right)=1\ \mathrm{mol}\times1.5R(T_2-273\ \mathrm{K})$$

$$T_2=218.4\ \mathrm{K}$$

$$W=[1\times1.5\times8.3145\times(218.4-273)]\ \mathrm{J}=-680.96\ \mathrm{J}$$

$$\Delta U=W=-680.96\ \mathrm{J}$$

$$\Delta H=nC_{p,\mathrm{m}}(T_2-T_1)=[1\times2.5\times8.3145\times(218.4-273)]\ \mathrm{J}=-1\,134.9\ \mathrm{J}$$

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

$$=\left[1\times8.3145\times\left(2.5\times\ln\frac{218.4}{273}-\ln\frac{50}{100}\right)\right]\mathrm{J\cdot K^{-1}}=1.125\ \mathrm{J\cdot K^{-1}}$$

$$\Delta A=\Delta(U-TS)=\Delta U-(T_2S_2-T_1S_1)$$
$$=\{-680.96-[218.4\times(100+1.125)-273\times100]\}\ \mathrm{J}=4\,533.3\ \mathrm{J}$$

$$\Delta G=\Delta(H-TS)=\Delta H-(T_2S_2-T_1S_1)$$
$$=\{-1\,134.9-[218.4\times(100+1.125)-273\times100]\}\ \mathrm{J}=4\,079.4\ \mathrm{J}$$

17. 将1 mol $H_2O(g)$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

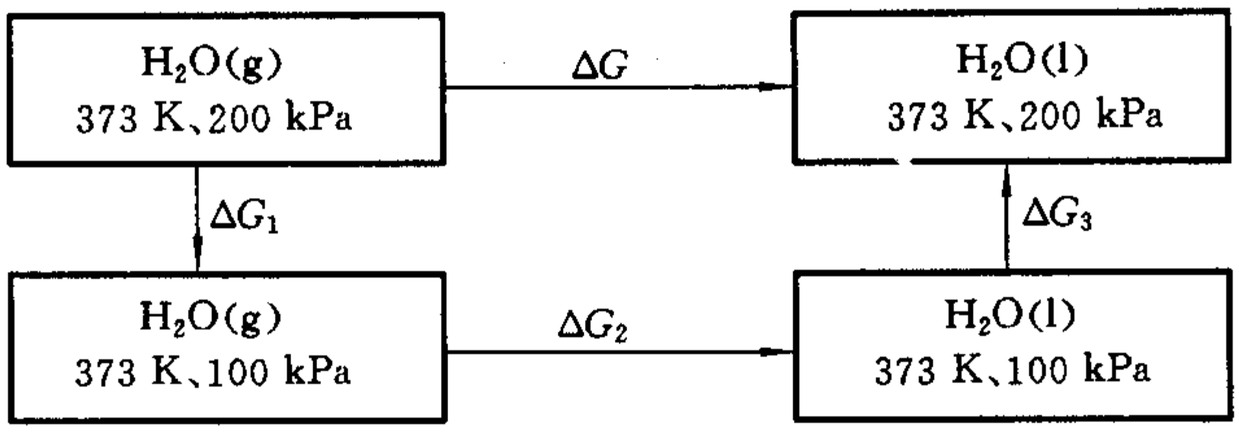
$$H_2O(g,373\ \mathrm{K},200\ \mathrm{kPa})\longrightarrow H_2O(l,373\ \mathrm{K},200\ \mathrm{kPa})$$

求该过程的ΔH、ΔG和ΔS。已知在该条件下，水的摩尔汽化热为46.02 kJ·mol^{-1}，水的密度为1 000 kg·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。

解　$$H_2O(g,373\ \mathrm{K},200\ \mathrm{kPa})\longrightarrow H_2O(l,373\ \mathrm{K},200\ \mathrm{kPa})$$

已知上述过程水的汽化热为46.02 kJ·mol^{-1}，$\Delta H=n\Delta H_{\mathrm{m}}=-46.02$ kJ。

设计如下过程求ΔG：



$$\Delta G_1=\int_{p_1}^{p_2}V(\mathrm{g})\mathrm{d}p=nRT\ln\frac{p_2}{p_1}=\left(1\times8.3145\times373\times\ln\frac{100}{200}\right)\ \mathrm{J}=-2\ 149.7\ \mathrm{J}$$

等温等压下可逆相变　　$\Delta G_2=0$

1 mol 水的体积　　$V(\mathrm{l})=\dfrac{18\times10^{-3}\ \mathrm{kg}}{1\ 000\ \mathrm{kg\cdot m^{-3}}}=1.8\times10^{-5}\ \mathrm{m^3}$

$$\Delta G_3=\int_{p_2}^{p_1}V(\mathrm{l})\mathrm{d}p=V(p_1-p_2)=[1.8\times10^{-5}\times(200-100)\times10^3]\ \mathrm{J}=1.8\ \mathrm{J}$$

$$\Delta G=\Delta G_1+\Delta G_2+\Delta G_3=-2\ 147.9\ \mathrm{J}$$

由 $\Delta G=\Delta(H-TS)=\Delta H-T\Delta S$，得

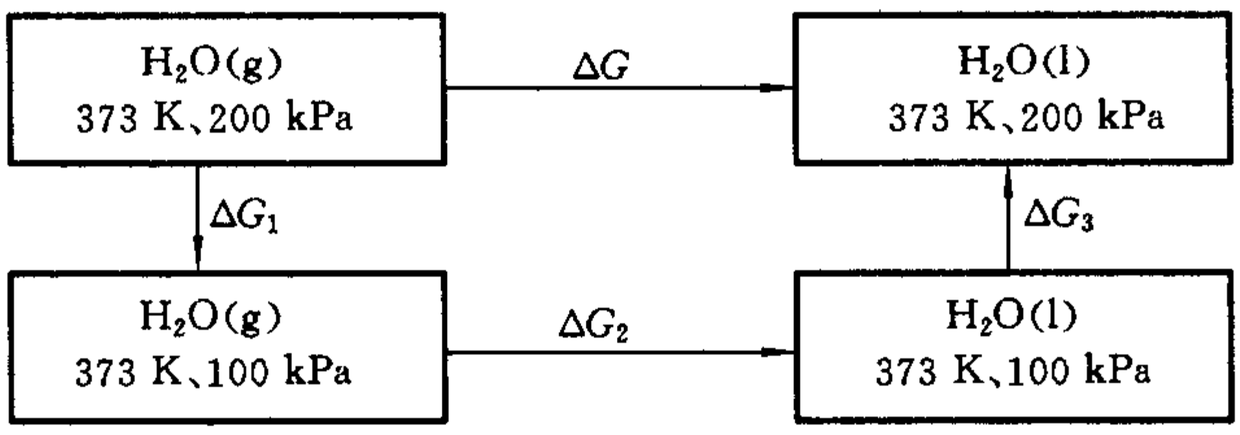
$$\Delta S=\frac{\Delta H-\Delta G}{T}=\left[\frac{-46.02\times10^3-(-2\ 147.9)}{373}\right]\mathrm{J\cdot K^{-1}}=-117.62\ \mathrm{J\cdot K^{-1}}$$

18. 用合适的判据证明：

(1) 在 373 K 和 200 kPa 压力下，$H_2O(l)$比$H_2O(g)$更稳定；

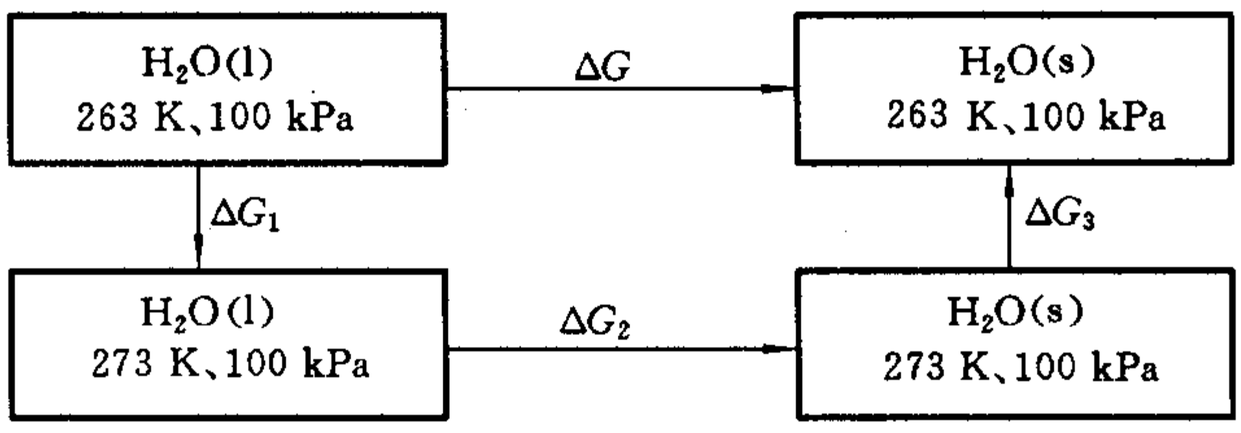
(2) 在 263 K 和 100 kPa 压力下，$H_2O(s)$比$H_2O(l)$更稳定。

解　(1) 设计如下途径：



由题 17 知，$\Delta G=\Delta G_1+\Delta G_2+\Delta G_3=-2\ 147.9\ \mathrm{J}<0$，$H_2O(g)$自发地变为$H_2O(l)$，即$H_2O(l)$比$H_2O(g)$更稳定。

(2) 设计如下途径：



等压条件下 $\mathrm{d}G=-S\mathrm{d}T+V\mathrm{d}p=-S\mathrm{d}T$

$$\Delta G_1=\int_{263\ \mathrm{K}}^{273\ \mathrm{K}}-S(\mathrm{H_2O,l})\mathrm{d}T$$

$$\Delta G_2 = 0$$

$$\Delta G_3 = \int_{263\ \mathrm{K}}^{273\ \mathrm{K}} -S(\mathrm{H_2O,s})\mathrm{d}T = \int_{263\ \mathrm{K}}^{273\ \mathrm{K}} S(\mathrm{H_2O,s})\mathrm{d}T$$

$$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3 = \int_{263\ \mathrm{K}}^{273\ \mathrm{K}} [S(\mathrm{H_2O,s}) - S(\mathrm{H_2O,l})]\mathrm{d}T$$

因为冰的熵小于液态水的熵，所以$\Delta G<0$，$H_2O(l)$自发地变为$H_2O(S)$，即$H_2O(s)$比$H_2O(l)$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	$S_m/(\mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}})$	$\Delta_c H_m/(\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}})$	$\rho/(\mathrm{kg\cdot m^{-3}})$
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)⟶C(金刚石)的$\Delta_{trs}G_m^{\ominus}$；

(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)⟶C(金刚石)

$$\Delta_{trs}H_m^{\ominus} = \Delta_c H_m^{\ominus}(\text{石墨}) - \Delta_c H_m^{\ominus}(\text{金刚石})$$
$$= [-393.51 - (-395.4)]\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}} = 1.89\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$

$$\Delta_{trs}S_m^{\ominus} = S_m^{\ominus}(\text{金刚石}) - S_m^{\ominus}(\text{石墨})$$
$$= (2.45 - 5.71)\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}} = -3.26\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$$

$$\Delta_{trs}G_m^{\ominus} = \Delta_{trs}H_m^{\ominus} - T\Delta_{trs}S_m^{\ominus}$$
$$= (1\ 890 + 298\times 3.26)\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}} = 2\ 861\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}$$

(2) C(石墨)⟶C(金刚石)的$\Delta_{trs}G_m^{\ominus} = 2\ 861\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}} > 0$，则C(金刚石)⟶C(石墨)的$\Delta_{trs}G_m^{\ominus} = -2\ 861\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}} < 0$，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$\mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}p$可得

$$\left(\frac{\partial \Delta G_m}{\partial p}\right)_T = \Delta V_m$$

$$\int_{\Delta G(p_1)}^{\Delta G(p_2)} \mathrm{d}\Delta G_m = \int_{p_1}^{p_2} \Delta V_m \mathrm{d}p$$

又　$\Delta V_m = V_m(\text{金刚石}) - V_m(\text{石墨}) = \dfrac{12\times 10^{-3}\ \mathrm{kg\cdot mol^{-1}}}{3\ 513\ \mathrm{kg\cdot m^{-3}}} - \dfrac{12\times 10^{-3}\ \mathrm{kg\cdot mol^{-1}}}{2\ 260\ \mathrm{kg\cdot m^{-3}}}$

$$= -1.89\times 10^{-6}\ \mathrm{m^3\cdot mol^{-1}}$$

欲使石墨向金刚石转化，则

$$\Delta G(p_2) = \Delta G(p_1) + \Delta V_m(p_2 - p_1)$$
$$= 2\ 861\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}} - 1.89\times 10^{-6}\ \mathrm{m^3\cdot mol^{-1}}\times (p_2 - 100\ \mathrm{kPa}) \leqslant 0$$

所以　$$p_2 \geqslant \frac{2\ 861}{1.89\times 10^{-6}}\ \mathrm{Pa} + 100\times 10^3\ \mathrm{Pa} = 1.5\times 10^9\ \mathrm{Pa}$$

压力至少大于1.5×10^9 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、ΔU、ΔH、ΔS、ΔA 及 ΔG 的计算表达式。

解　由题设状态方程得

$$p=\frac{RT}{V_m-a}=\frac{nRT}{V-na}$$

$$W=-\int_{V_1}^{V_2}p\mathrm{d}V=-\int_{V_1}^{V_2}\frac{nRT}{V-na}\mathrm{d}V=-nRT\ln\frac{V_2-na}{V_1-na}=-nRT\ln\frac{p_1}{p_2}=nRT\ln\frac{p_2}{p_1}$$

由 $\mathrm{d}U=T\mathrm{d}S-p\mathrm{d}V$ 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

$$\Delta U=0$$

$$Q=-W=nRT\ln\frac{p_1}{p_2}$$

$$\Delta H=\Delta U+\Delta(pV)=p_2V_2-p_1V_1=n(RT+ap_2)-n(RT+ap_1)=na(p_2-p_1)$$

$$\Delta S=\frac{Q}{T}=nR\ln\frac{p_1}{p_2}$$

$$\Delta A=\Delta U-T\Delta S=-nRT\ln\frac{p_1}{p_2}$$

$$\Delta G=\Delta H-T\Delta S=na(p_2-p_1)-nRT\ln\frac{p_1}{p_2}$$

21. 在标准压力和 298 K 时，计算如下反应的 $\Delta_rG_m^\ominus$(298 K)，从所得的数值判断反应的可能性。

(1) $\mathrm{CH_4(g)+\frac{1}{2}O_2(g)\longrightarrow CH_3OH(l)}$

(2) $\mathrm{C(石墨)+2H_2(g)+\frac{1}{2}O_2(g)\longrightarrow CH_3OH(l)}$

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 ℃时的 $S_m^\ominus$、$\Delta_fH_m^\ominus$、$\Delta_fG_m^\ominus$ 如下表所示：

	$S_m^\ominus/(\mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}})$	$\Delta_fH_m^\ominus/(\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}})$	$\Delta_fG_m^\ominus/(\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}})$
$\mathrm{CH_4(g)}$	186.264	−74.81	−50.72
$\mathrm{O_2(g)}$	205.138	0	0
$\mathrm{CH_3OH(l)}$	126.8	−238.66	−166.27
C(石墨)	5.740	0	0
$\mathrm{CO_2(g)}$	213.74	−393.509	−394.359
$\mathrm{CO(g)}$	197.674	−110.525	−137.168
$\mathrm{H_2(g)}$	130.684	0	0

利用规定熵和标准摩尔生成焓计算：

(1) $\Delta_rS_m^\ominus=S_m^\ominus(\mathrm{CH_3OH,l})-0.5S_m^\ominus(\mathrm{O_2})-S_m^\ominus(\mathrm{CH_4})$

$=(126.8-0.5\times205.138-186.264)\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}=-162.033\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$

$$\Delta_r H_m^\ominus = \Delta_f H_m^\ominus(CH_3OH,l) - 0.5\Delta_f H_m^\ominus(O_2) - \Delta_f H_m^\ominus(CH_4)$$
$$= (-238.66 + 0.5\times 0 + 74.81)\ kJ\cdot mol^{-1} = -163.85\ kJ\cdot mol^{-1}$$
$$\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T\Delta_r S_m^\ominus$$
$$= (-163.85\times 10^3 + 298\times 162.033)\ J\cdot mol^{-1} = -115.56\ kJ\cdot mol^{-1}$$

(2) $\Delta_r S_m^\ominus = S_m^\ominus(CH_3OH,l) - S_m^\ominus(C,石墨) - 2S_m^\ominus(H_2) - 0.5S_m^\ominus(O_2)$
$$= (126.8 - 5.740 - 2\times 130.684 - 0.5\times 205.138)\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$$
$$= -242.877\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$$
$$\Delta_r H_m^\ominus = \Delta_f H_m^\ominus(CH_3OH,l) - \Delta_f H_m^\ominus(C,石墨) - 2\Delta_f H_m^\ominus(H_2) - 0.5\Delta_f H_m^\ominus(O_2)$$
$$= (-238.66 - 0 - 0 - 0)\ kJ\cdot mol^{-1} = -238.66\ kJ\cdot mol^{-1}$$
$$\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T\Delta_r S_m^\ominus$$
$$= (-238.66\times 10^3 + 298\times 242.877)\ J\cdot mol^{-1} = -166.28\ kJ\cdot mol^{-1}$$

利用标准摩尔生成Gibbs 函数计算：

(1) $\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_f G_m^\ominus(CH_3OH,l) - 0.5\Delta_f G_m^\ominus(O_2) - \Delta_f G_m^\ominus(CH_4)$
$$= (-166.27 - 0 + 50.72)\ kJ\cdot mol^{-1} = -115.55\ kJ\cdot mol^{-1}$$

(2) $\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_f G_m^\ominus(CH_3OH,l) - \Delta_f G_m^\ominus(C,石墨) - 2\Delta_f G_m^\ominus(H_2) - 0.5\Delta_f G_m^\ominus(O_2)$
$$= (-166.27 - 0 - 0 - 0)\ kJ\cdot mol^{-1} = -166.27\ kJ\cdot mol^{-1}$$

两种方式计算结果相同。这两个反应的$\Delta_r G_m^\ominus$ 都小于$-40\ kJ\cdot mol^{-1}$，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。

$$C_2H_2(g) + 2H_2(g) \longrightarrow C_2H_6(g)$$

已知$C_2H_2(g)$、$H_2(g)$、$C_2H_6(g)$在298 K 时的标准摩尔熵分别为$200.8\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$、$130.6\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$和$229.5\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$。

解
$$\Delta S_m^\ominus = S_m^\ominus(C_2H_6) - S_m^\ominus(C_2H_2) - 2S_m^\ominus(H_2)$$
$$= (229.5 - 200.8 - 2\times 130.6)\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$$
$$= -232.5\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$$

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：$C_p - C_V = \frac{VT\alpha^2}{\kappa}$。

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

$$U = U(T,V)$$

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

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

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 $$\left(p+\frac{n^2a}{V^2}\right)(V-nb)=nRT$$

$$p=\frac{nRT}{V-nb}-\frac{n^2a}{V^2}$$

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

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T=T\frac{nR}{V-nb}-\left(\frac{nRT}{V-nb}-\frac{n^2a}{V^2}\right)=\frac{n^2a}{V^2}=\frac{a}{V_m^2}$$

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

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

$$CaSO_4\cdot 2H_2O(s)\longrightarrow CaSO_4(s)+2H_2O(g)$$

试计算该反应进度为 1 mol 时的 Q、W、ΔU_m、ΔH_m、ΔS_m、ΔA_m 及 ΔG_m。已知各物质在 298 K、100 kPa 的热力学数据如下表所示：

物　质	$\frac{\Delta_f H_m^\ominus}{kJ\cdot mol^{-1}}$	$\frac{S_m^\ominus}{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$	$\frac{C_{p,m}}{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$
$CaSO_4\cdot 2H_2O(s)$	−2 021.12	193.97	186.20
$CaSO_4(s)$	−1 432.68	106.70	99.60
$H_2O(g)$	−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。

$$W=-p_{外}\Delta V\approx-p_{外}V_g=-nRT=(-2\times8.314\ 5\times600)\ \mathrm{J}=-9\ 977.4\ \mathrm{J}=-9.98\ \mathrm{kJ}$$

$$\Delta H_m(600\ \mathrm{K})=\Delta H_m(298\ \mathrm{K})+\int_{298\ \mathrm{K}}^{600\ \mathrm{K}}\sum_B\nu_BC_{p,m}(B)\mathrm{d}T$$

$$\Delta H_m(298\ \mathrm{K})=\Delta_fH_m^{\ominus}(CaSO_4,s)+2\Delta_fH_m^{\ominus}(H_2O,g)-\Delta_fH_m^{\ominus}(CaSO_4\cdot2H_2O,s)$$

$$=(-1\ 432.68-2\times241.82+2\ 021.12)\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}=104.80\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$

$$\int_{298\ \mathrm{K}}^{600\ \mathrm{K}}\sum_B\nu_BC_{p,m}(B)\mathrm{d}T=\int_{298\ \mathrm{K}}^{600\ \mathrm{K}}[C_{p,m}(CaSO_4,s)+2C_{p,m}(H_2O,g)-C_{p,m}(CaSO_4\cdot2H_2O,s)]\mathrm{d}T$$

$$=\int_{298\ \mathrm{K}}^{600\ \mathrm{K}}(99.60+2\times33.58-186.20)\mathrm{d}T$$

$$=-19.44\times(600-298)\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}=-5\ 870.9\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}$$

所以　$\Delta H_m(600\ \mathrm{K})=104.80\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}-5\ 870.9\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}=98.93\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$

$$Q=\Delta H_m(600\ \mathrm{K})=98.93\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$

$$\Delta U_m(600\ \mathrm{K})=\frac{\Delta U(600\ \mathrm{K})}{\xi}=\frac{Q+W}{1\ \mathrm{mol}}=(98.93-9.98)\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}=88.95\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$

$$\Delta S_m(600\ \mathrm{K})=\Delta S_m(298\ \mathrm{K})+\int_{298\ \mathrm{K}}^{600\ \mathrm{K}}\sum_B\frac{\nu_BC_{p,m}(B)}{T}\mathrm{d}T$$

又　$\Delta S_m(298\ \mathrm{K})=S_m^{\ominus}(CaSO_4,s)+2S_m^{\ominus}(H_2O,g)-S_m^{\ominus}(CaSO_4\cdot2H_2O,s)$

$$=(106.70+2\times188.83-193.97)\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}=290.39\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$$

$$\int_{298\ \mathrm{K}}^{600\ \mathrm{K}}\sum_B\frac{\nu_BC_{p,m}(B)}{T}\mathrm{d}T=\int_{298\ \mathrm{K}}^{600\ \mathrm{K}}\frac{(99.60+2\times33.58-186.20)}{T}\mathrm{d}T$$

$$=\left(-19.44\times\ln\frac{600}{298}\right)\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}=-13.60\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$$

所以　$\Delta S_m(600\ \mathrm{K})=(290.39-13.60)\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}=276.79\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$

$$\Delta A_m(600\ \mathrm{K})=\Delta U_m(600\ \mathrm{K})-T\Delta S_m(600\ \mathrm{K})$$

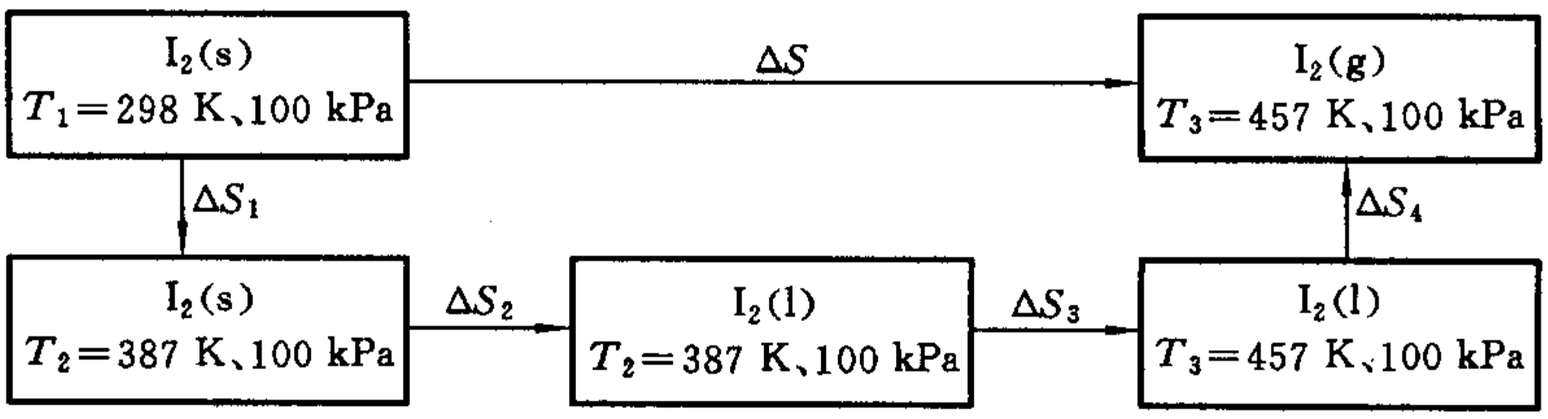
$$=(88.95\times10^3-600\times276.79)\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}=-77.12\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$

$$\Delta G_m(600\ \mathrm{K})=\Delta H_m(600\ \mathrm{K})-T\Delta S_m(600\ \mathrm{K})$$

$$=(98.93\times10^3-600\times276.79)\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}=-67.14\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$

27. 将1 mol固体$I_2(s)$从298 K、100 kPa的始态，转变为457 K、100 kPa的$I_2(g)$，计算在457 K时$I_2(g)$的标准摩尔熵和过程的熵变。已知$I_2(s)$在298 K、100 kPa时的标准摩尔熵$S_m(I_2,s,298\ \mathrm{K})=116.14\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$，熔点为387 K，标准摩尔熔化热$\Delta_{fus}H_m(I_2,s)=15.66\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$。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$C_{p,m}(I_2,s)=54.68\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$，$C_{p,m}(I_2,l)=79.59\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$，碘在沸点457 K时的摩尔汽化热$\Delta_{vap}H_m(I_2,l)=25.52\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$。

解　设计如下途径：



$$\Delta S_1=\int_{T_1}^{T_2}\frac{nC_{p,\mathrm{m}}(\mathrm{I_2,s})\mathrm{d}T}{T}=nC_{p,\mathrm{m}}(\mathrm{I_2,s})\ln\frac{T_2}{T_1}=\left(1\times54.68\times\ln\frac{387}{298}\right)\ \mathrm{J\cdot K^{-1}}=14.29\ \mathrm{J\cdot K^{-1}}$$

$$\Delta S_2=\frac{n\Delta_{\mathrm{fus}}H_{\mathrm{m}}(\mathrm{I_2,s})}{T_2}=\left(\frac{1\times15.66\times10^3}{387}\right)\ \mathrm{J\cdot K^{-1}}=40.47\ \mathrm{J\cdot K^{-1}}$$

$$\Delta S_3=\int_{T_2}^{T_3}\frac{nC_{p,\mathrm{m}}(\mathrm{I_2,l})\mathrm{d}T}{T}=nC_{p,\mathrm{m}}(\mathrm{I_2,l})\ln\frac{T_3}{T_2}=\left(1\times79.59\times\ln\frac{457}{387}\right)\ \mathrm{J\cdot K^{-1}}=13.23\ \mathrm{J\cdot K^{-1}}$$

$$\Delta S_4=\frac{n\Delta_{\mathrm{vap}}H_{\mathrm{m}}(\mathrm{I_2,l})}{T_3}=\left(\frac{1\times25.52\times10^3}{457}\right)\ \mathrm{J\cdot K^{-1}}=55.84\ \mathrm{J\cdot K^{-1}}$$

$$\Delta S=\Delta S_1+\Delta S_2+\Delta S_3+\Delta S_4=123.83\ \mathrm{J\cdot K^{-1}}$$

$$\Delta S_{\mathrm{m}}=\Delta S/\Delta\xi=123.83\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$$

$$S_{\mathrm{m}}(\mathrm{I_2,g,457\ K})=S_{\mathrm{m}}(\mathrm{I_2,s,298\ K})+\Delta S_{\mathrm{m}}$$

$$=(116.14+123.83)\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}=239.97\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$$

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$S_{\mathrm{m}}^{\ominus}(298\ \mathrm{K})=294.9\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$，在273～1 500 K的温度区间内，丙酮蒸气的定压摩尔热容$C_{p,\mathrm{m}}^{\ominus}$与温度的关系为

$$C_{p,\mathrm{m}}^{\ominus}=[22.47+201.8\times10^{-3}(T/\mathrm{K})-63.5\times10^{-6}(T/\mathrm{K})^2]\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$$

解

$$S_{\mathrm{m}}^{\ominus}(T_2)=S_{\mathrm{m}}^{\ominus}(T_1)+\int_{T_1}^{T_2}\frac{C_{p,\mathrm{m}}}{T}\mathrm{d}T=S_{\mathrm{m}}^{\ominus}(T_1)$$

$$+\int_{T_1}^{T_2}\frac{[22.47+201.8\times10^{-3}(T/\mathrm{K})-63.5\times10^{-6}(T/\mathrm{K})^2]\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}}{T}\mathrm{d}T$$

$$=S_{\mathrm{m}}^{\ominus}(T_1)+\left\{22.47\ln\frac{T_2}{T_1}+201.8\times10^{-3}[(T_2/\mathrm{K})-(T_1/\mathrm{K})]\right.$$

$$\left.-\frac{1}{2}\times63.5\times10^{-6}[(T_2/\mathrm{K})^2-(T_1/\mathrm{K})^2]\right\}\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$$

将$T_1=298\ \mathrm{K}$，$T_2=1\ 000\ \mathrm{K}$及$S_{\mathrm{m}}^{\ominus}(298\ \mathrm{K})=294.9\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$代入上式，计算得

$$S_{\mathrm{m}}^{\ominus}(1\ 000\ \mathrm{K})=434.8\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$$

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$C_{V,\mathrm{m}}=\frac{3}{2}R$，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 H_2和2 mol Cl_2在绝热钢筒内反应生成HCl气体，则 （ ）

A. $\Delta_{\mathrm{r}}U=0,\Delta_{\mathrm{r}}H=0,\Delta_{\mathrm{r}}S>0,\Delta_{\mathrm{r}}G<0$　　B. $\Delta_{\mathrm{r}}U<0,\Delta_{\mathrm{r}}H<0,\Delta_{\mathrm{r}}S>0,\Delta_{\mathrm{r}}G<0$

C. $\Delta_{\mathrm{r}}U=0,\Delta_{\mathrm{r}}H>0,\Delta_{\mathrm{r}}S>0,\Delta_{\mathrm{r}}G<0$　　D. $\Delta_{\mathrm{r}}U>0,\Delta_{\mathrm{r}}H>0,\Delta_{\mathrm{r}}S=0,\Delta_{\mathrm{r}}G>0$

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ΔU_1、ΔH_1和ΔG_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ΔU_2、ΔH_2、ΔG_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 $H_2O(l)$，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$H_2O(g)$，对于这一过程可用以下哪个量来判断过程的方向？（　）

A. $\Delta S_{系}$　　B. $\Delta S_{总}$　　C. ΔG　　D. ΔU

6. $p=1\times10^6$Pa时，某气相反应在$T_1=400$ K的热效应与$T_2=800$ K时的热效应相等，则两种条件下反应的熵变　（　）

A. $\Delta_rS_m(T_1)>\Delta_rS_m(T_2)$　　B. $\Delta_rS_m(T_1)=\Delta_rS_m(T_2)$

C. $\Delta_rS_m(T_1)<\Delta_rS_m(T_2)$　　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、ΔU、ΔH、ΔS、ΔG、ΔA。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 J·mol^{-1}。

12. 25 ℃、100 kPa下，Zn和$CuSO_4$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ΔU、ΔH、ΔS、ΔG、ΔA（设反应前后体系的体积变化可以忽略）。

13. 已知过程C_6H_6(l，25 ℃，100 kPa)⟶C_6H_6(g，25 ℃，100 kPa)的$\Delta G_m=6.7$ kJ·mol^{-1}，求25 ℃时苯的饱和蒸气压。

14. 在一绝热容器中有1 kg、25 ℃的水和0.5 kg、−10 ℃的冰，求系统达到平衡态后过程的ΔS。已知101.325 kPa下冰的熔点为0 ℃，比熔化热$\Delta_{fus}h=333.3$ J·g^{-1}，水和冰的定压比热容分别为$c_p(H_2O,l)=4.184$ J·g^{-1}·K^{-1}及$c_p(H_2O,s)=2.000$ J·g^{-1}·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$TV^{\gamma-1}=$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，$Q_{可逆}=-W_{可逆}=-5W=5Q$，$\Delta S=5Q/T$。

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，$p_1=p_2\neq p_{外}$，所以不能用 ΔG 判断。

6. B。反应焓不随温度而变，即 $\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_p=\Delta C_p=0$，$\mathrm{d}(\Delta S)=\frac{\Delta C_p}{T}\mathrm{d}T=0$。

7. D。由 $\mathrm{d}H=T\mathrm{d}S+V\mathrm{d}p$ 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 $\mathrm{d}S=\frac{C\mathrm{d}T}{T}$ 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.

$$\Delta H=40\ 668.5\ \mathrm{J}$$

向真空蒸发

$$W=0$$

$$\Delta U=\Delta(H-pV)\approx\Delta H-[(pV)_{气}-(pV)_{*}]\approx\Delta H-(pV)_{气}=\Delta H-nRT$$

$$=(40\ 668.5-1\times8.314\ 5\times373)\ \mathrm{J}=37\ 567.2\ \mathrm{J}$$

$$Q=\Delta U=37\ 567.2\ \mathrm{J}$$

$$\Delta S=\Delta H/T=\frac{40\ 668.5\ \mathrm{J}}{373\ \mathrm{K}}=109.0\ \mathrm{J\cdot K^{-1}}$$

$$\Delta G=0$$

$$\Delta A=\Delta U-T\Delta S=(37\ 567.2-373\times109.0)\ \mathrm{J}=-3\ 089.8\ \mathrm{J}$$

该过程是恒温恒容过程，可用 ΔA 判据。$\Delta A<0$，故该过程是自发过程。

12. Zn 和 $CuSO_4$ 溶液的反应在可逆电池中进行，$W_{电功}=-200\ \mathrm{kJ}$，$Q_{可逆}=-6\ \mathrm{kJ}$。

$$\Delta G=W_{电功}=-200\ \mathrm{kJ}$$

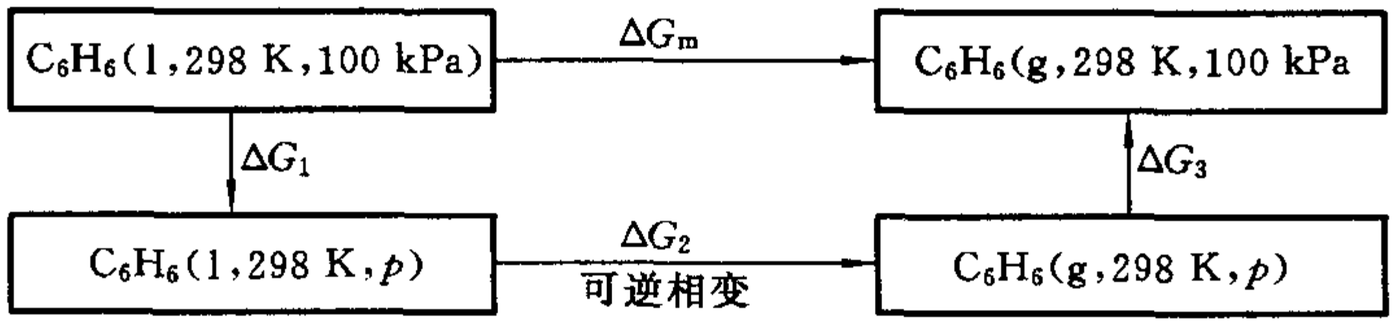
$$\Delta S=Q_{可逆}/T=\frac{-6\ 000\ \mathrm{J}}{298.15\ \mathrm{K}}=-20.12\ \mathrm{J\cdot K^{-1}}$$

$$\Delta H=\Delta G+T\Delta S=(-200\ 000-298.15\times20.12)\ \mathrm{J}=-206\ \mathrm{kJ}$$

$$\Delta U=\Delta H-\Delta(pV)\approx\Delta H=-206\ \mathrm{kJ}$$

$$\Delta A=\Delta U-T\Delta S=(-206\ 000+298.15\times20.12)\ \mathrm{J}=-200\ \mathrm{kJ}$$

13. 设 298 K 时苯的饱和蒸气压为 p，设计如下途径计算：



$$\Delta G_1=\int_{100\ \mathrm{kPa}}^{p}V(\mathrm{C_6H_6},\mathrm{l})\mathrm{d}p=V(\mathrm{C_6H_6},\mathrm{l})(p-100\ \mathrm{kPa})\approx0$$

$$\Delta G_2=0$$

$$\Delta G_3=\int_{p}^{100\ \mathrm{kPa}}V(\mathrm{C_6H_6},\mathrm{g})\mathrm{d}p=nRT\ln\frac{100\ \mathrm{kPa}}{p}$$

$$\Delta G_m=\Delta G_1+\Delta G_2+\Delta G_3=nRT\ln\frac{100\ \text{kPa}}{p}$$

$$6\ 700\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}=1\ \text{mol}\times 8.314\ 5\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times 298\ \text{K}\times\ln\frac{100\ \text{kPa}}{p}$$

$$p=6.70\ \text{kPa}$$

14. 这是一个恒压绝热过程。

1 kg 25 ℃的水降温到0 ℃，放出的热量为

$$Q(\text{水})=m(\text{水})c_p(\text{水})(25\ ℃-0\ ℃)=(1\ 000\times 4.184\times 25)\ \text{J}=104.6\ \text{kJ}$$

−10 ℃的冰升温到0 ℃，吸收的热量为

$$Q(\text{冰})=m(\text{冰})c_p(\text{冰})[0\ ℃-(-10\ ℃)]=(500\times 2.000\times 10)\ \text{J}=10.00\ \text{kJ}$$

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 ℃的水降温到0 ℃，放出的热量足以使0.5 kg、−10 ℃的冰升温到0 ℃，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$T=0\ ℃(273.15\ \text{K})$。

设有x g 冰融化，则

$$m(\text{水})c_p(\text{水})(25\ ℃-0\ ℃)=m(\text{冰})c_p(\text{冰})[0\ ℃-(-10\ ℃)]+x\Delta_{\text{fus}}h$$

$$(1\ 000\times 4.184\times 25)\ \text{J}=(500\times 2.000\times 10)\ \text{J}+(x\times 333.3\ \text{J}\cdot\text{g}^{-1})$$

$$x=283.83\ \text{g}$$

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

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

$$=\left(1\ 000\times 4.184\times\ln\frac{273.15}{298.15}+500\times 2.000\times\ln\frac{273.15}{263.15}+\frac{283.83\times 333.3}{273.15}\right)\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$=17.21\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

15.

$$S=S(T,V)$$

$$\mathrm{d}S=\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V\mathrm{d}T+\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T\mathrm{d}V=\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V\mathrm{d}T+\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T\mathrm{d}V$$

由 $\mathrm{d}U=T\mathrm{d}S-p\mathrm{d}V$ 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

$$\mathrm{d}S=\frac{C_V}{T}\mathrm{d}T+\frac{nR}{V}\mathrm{d}V$$

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　$0=\sum_B n_B \mathrm{d}Z_B$　(温度、压力恒定)

$$0=\sum_B x_B \mathrm{d}Z_B$$

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　$\mu_B(T,p)=\mu_B^*(T,p)+RT\ln x_B$

$\mu_B(T,p)=\mu_B^{\square}(T,p)+RT\ln(m_B/m^{\ominus})$

$\mu_B(T,p)=\mu_B^{\triangle}(T,p)+RT\ln(c_B/c^{\ominus})$

非理想溶液

溶剂　$\mu_A(T,p)=\mu_A^*(T,p)+RT\ln a_A$,　$a_A=\gamma_A x_A$

溶质　$\mu_B(T,p)=\mu_B^*(T,p)+RT\ln a_{x,B}$，　$a_{x,B}=\gamma_{x,B}x_B$

$\mu_B(T,p)=\mu_B^{\square}(T,p)+RT\ln a_{m,B}$，　$a_{m,B}=\gamma_{m,B}m_B/m^{\ominus}$

$\mu_B(T,p)=\mu_B^{\triangle}(T,p)+RT\ln a_{c,B}$，　$a_{c,B}=\gamma_{c,B}c_B/c^{\ominus}$

6. 稀溶液的依数性

凝固点降低　$\Delta T_f=k_f m_B$，　$k_f=\dfrac{R(T_f^*)^2}{\Delta_{fus}H_{m,A}^*}M_A$

沸点升高　$\Delta T_b=k_b m_B$，　$k_b=\dfrac{R(T_b^*)^2}{\Delta_{vap}H_{m,A}^*}M_A$

渗透压　$\Pi V=n_B RT$

7. 理想溶液混合性质

$$\Delta V_{mix}=0,\quad \Delta H_{mix}=0$$

$$\Delta S_{mix}=-R\sum_B n_B\ln x_B,\quad \Delta G_{mix}=RT\sum_B n_B\ln x_B$$

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

溶剂　$a_A=\gamma_A x_A=p_A/p_A^*$

溶质　$a_B=\gamma_B c_B=p_B/k_{c,B}$

(2) 凝固点下降法

$$\ln a_A=\frac{\Delta_{fus}H_{m,A}^*}{R}\left(\frac{1}{T_f^*}-\frac{1}{T_f}\right)$$

习题详解

1. 在298 K时，有0.10 kg质量分数为0.094 7[①]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$1.060\ 3\times10^3\ kg\cdot m^{-3}$，纯水的密度为$997.1\ kg\cdot m^{-3}$。

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$w(H_2SO_4)=0.094\ 7$，即

$$\frac{W(H_2SO_4)}{W(H_2SO_4)+W(H_2O)}=0.094\ 7$$

0.1 kg硫酸溶液中$W(H_2SO_4)=9.47\ g$，$W(H_2O)=90.53\ g$，则

$$m(H_2SO_4)=\frac{n(H_2SO_4)}{W(H_2O)}=\frac{W(H_2SO_4)/M(H_2SO_4)}{W(H_2O)}=\left(\frac{9.47/98.08}{90.53\times10^{-3}}\right)\ mol\cdot kg^{-1}$$

$$=1.067\ mol\cdot kg^{-1}$$

(2) 0.10 kg硫酸溶液的体积为

$$V=\frac{0.10\ kg}{1.060\ 3\times10^3\ kg\cdot m^{-3}}=9.43\times10^{-5}\ m^3$$

---

① 原题“质量分数为0.947”。

物质的量浓度

$$c=\frac{n(H_2SO_4)}{V}=\frac{(9.47/98.08)\ \text{mol}}{9.43\times10^{-5}\ \text{m}^3}=1.02\times10^3\ \text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$$

(3) 硫酸的摩尔分数

$$x=\frac{n(H_2SO_4)}{n(H_2SO_4)+n(H_2O)}=\frac{9.47/98.08}{(9.47/98.08)+(90.53/18.02)}=0.018\ 86$$

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0.894 6 $\text{kg}\cdot\text{dm}^{-3}$，甲醇的偏摩尔体积 $V(CH_3OH)=39.80\ \text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$，求该水溶液中水(A)的偏摩尔体积。

解 H_2O 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

$$V=\frac{m}{\rho}=\left[\frac{(1-0.458)\times0.018+0.458\times0.032}{0.894\ 6}\right]\text{dm}^3=0.027\ 29\ \text{dm}^3$$

溶液的总体积为 $$V=n_AV_A+n_BV_B$$

水的偏摩尔体积

$$V_A=\frac{V-n_BV_B}{n_A}=\left(\frac{27.29-0.458\times39.80}{1-0.458}\right)\ \text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}=16.72\ \text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$$

3. 在288 K 和大气压力下，某酒窖中存有酒10.0 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

$w(C_2H_5OH)$	$V(H_2O)/(10^{-6}\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1})$	$V(C_2H_5OH)/(10^{-6}\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1})$
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 $n(C_2H_5OH)$ 和 $n(H_2O)$，根据偏摩尔量集合公式有

$$V=n(C_2H_5OH)V(C_2H_5OH)+n(H_2O)V(H_2O)$$

$$10.0\ \text{m}^3=[n(C_2H_5OH)\times58.01+n(H_2O)\times14.61]\times10^{-6}\ \text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1} \quad ①$$

乙醇的摩尔质量为 0.046 05 $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$，水的摩尔质量为0.018 02 $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$，所以

$$n(C_2H_5OH):n(H_2O)=\frac{96}{0.046\ 05}:\frac{4}{0.018\ 02} \quad ②$$

由①、②两式可解出

$$n(C_2H_5OH)=1.68\times10^5\ \text{mol},\quad n(H_2O)=1.79\times10^4\ \text{mol}$$

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，乙醇的物质的量不改变，则

$$1.68\times10^5\ \text{mol}:(1.79\times10^4\ \text{mol}+x)=\frac{56}{0.046\ 05}:\frac{44}{0.018\ 02}$$

$$x=3.19\times10^5\ \text{mol}$$

加入水的体积为

$$V=xV(H_2O)=\left(3.19\times10^5\times18.02\times10^{-3}\times\frac{1}{999.1}\right)\ \text{m}^3=5.75\ \text{m}^3$$

(2) 乙醇的质量分数为 0.56 的酒的体积为

$$V=n(C_2H_5OH)V(C_2H_5OH)+[n(H_2O)+x]V(H_2O)$$
$$=[1.68\times10^5\times56.58\times10^{-6}+(1.79\times10^4+3.19\times10^5)\times17.11\times10^{-6}]\ m^3$$
$$=15.27\ m^3$$

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$V(H_2O)=17.765\ cm^3\cdot mol^{-1}$，$V(CH_3OH)=38.632\ cm^3\cdot mol^{-1}$。已知在该条件下，甲醇和水的摩尔体积分别为$V_m(CH_3OH)=40.722\ cm^3\cdot mol^{-1}$，$V_m(H_2O)=18.068\ cm^3\cdot mol^{-1}$。现在需要配制上述水溶液1 000 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)
$$x_B=\frac{n_B}{n_A+n_B}=0.3,\quad n_B=\frac{3}{7}n_A$$
$$V=n_AV_A+n_BV_B=n_AV_A+\frac{3}{7}n_AV_B$$
$$n_A=\frac{V}{V_A+\frac{3}{7}V_B}=\left(\frac{1\ 000}{17.765+\frac{3}{7}\times38.632}\right)\ mol=29.14\ mol$$
$$n_B=\frac{3}{7}\times29.14\ mol=12.49\ mol$$

需要纯水的体积
$$V^*(H_2O)=n_AV_m(H_2O)=(29.14\times18.068)\ cm^3=526.50\ cm^3$$
需要纯甲醇的体积
$$V^*(CH_3OH)=n_BV_m(CH_3OH)=(12.49\times40.722)\ cm^3=508.62\ cm^3$$

(2) 混合前后体积的变化

$\Delta V=1\ 000\ cm^3-[V^*(H_2O)+V^*(CH_3OH)]=[1\ 000-(526.50+508.62)]\ cm^3=-35.12\ cm^3$

混合后体积减少了35.12 cm^3。

5. 在298 K 和大气压力下，溶质NaCl(s)(B)溶于1.0 kgH_2O(l)(A)中，所得溶液的体积V与溶入NaCl(s)(B)的物质的量n_B之间的关系为
$$V=\left[1\ 001.38+16.625\left(\frac{n_B}{mol}\right)+1.774\left(\frac{n_B}{mol}\right)^{3/2}+0.119\left(\frac{n_B}{mol}\right)^2\right]cm^3$$
试求：(1) H_2O(l)和NaCl的偏摩尔体积与溶入NaCl(s)的物质的量n_B之间的关系；(2) $n_B=0.5$ mol时H_2O(l)和NaCl的偏摩尔体积；(3) 无限稀释时H_2O(l)和NaCl的偏摩尔体积。

解　(1)
$$V_B=\left(\frac{\partial V}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_A}=\left\{\frac{\partial}{\partial n_B}\left[1\ 001.38+16.625\left(\frac{n_B}{mol}\right)+1.774\left(\frac{n_B}{mol}\right)^{3/2}+0.119\left(\frac{n_B}{mol}\right)^2\right]cm^3\right\}_{T,p,n_A}$$
$$=\left[16.625+\frac{3}{2}\times1.774\left(\frac{n_B}{mol}\right)^{1/2}+2\times0.119\left(\frac{n_B}{mol}\right)\right]cm^3\cdot mol^{-1}$$

因为$V=n_AV_A+n_BV_B$，所以
$$V_A=\frac{V-n_BV_B}{n_A}=\frac{V-n_B\left[16.625+\frac{3}{2}\times1.774\left(\frac{n_B}{mol}\right)^{1/2}+2\times0.119\left(\frac{n_B}{mol}\right)\right]cm^3\cdot mol^{-1}}{n_A}$$
$$=\left\{\frac{1\ 001.38+16.625\left(\frac{n_B}{mol}\right)+1.774\left(\frac{n_B}{mol}\right)^{3/2}+0.119\left(\frac{n_B}{mol}\right)^2}{1\ 000/18}\right.$$
$$\left.-\frac{n_B\left[16.625+\frac{3}{2}\times1.774\left(\frac{n_B}{mol}\right)^{1/2}+2\times0.119\left(\frac{n_B}{mol}\right)\right]}{1\ 000/18}\right\}cm^3\cdot mol^{-1}$$

$$=\frac{1\ 001.38-\frac{1}{2}\times1.774\left(\frac{n_B}{\text{mol}}\right)^{3/2}-0.119\left(\frac{n_B}{\text{mol}}\right)^{2}}{55.56}\ \text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$$

(2) $n_B=0.5$ mol 时

$$V_A=\left(\frac{1\ 001.38-\frac{1}{2}\times1.774\times0.5^{3/2}-0.119\times0.5^{2}}{55.56}\right)\ \text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}=18.017\ \text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$V_B=\left(16.625+\frac{3}{2}\times1.774\times0.5^{1/2}+2\times0.119\times0.5\right)\ \text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}=18.626\ \text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$$

(3) 无限稀释时，$n_B\to0$

$$V_A=\left(\frac{1\ 001.38-\frac{1}{2}\times1.774\times0^{3/2}-0.119\times0^{2}}{55.56}\right)\ \text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}=18.023\ \text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$V_B=\left(16.625+\frac{3}{2}\times1.774\times0^{1/2}+2\times0.119\times0\right)\ \text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}=16.625\ \text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$$

6. 在 293 K 时，氨的水溶液 A 中 NH_3 与 H_2O 的量之比为 1∶8.5，溶液 A 上方 NH_3 的分压为 10.64 kPa；氨的水溶液B 中NH_3 与H_2O 的量之比为1∶21，溶液B 上方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 NH_3(g)到大量的溶液B 中的ΔG；(2) 将处于标准压力下的 1 mol NH_3(g)溶于大量的溶液 B 中的 ΔG。

解 (1) $$\Delta G=\sum_B n_B\mu_B=n\{\mu^{\ominus}+RT\ln p(NH_3,B)-[\mu^{\ominus}+RT\ln p(NH_3,A)]\}$$

$$=nRT\ln\frac{p(NH_3,B)}{p(NH_3,A)}=\left(1\times8.314\ 5\times293\times\ln\frac{3.597}{10.64}\right)\ \text{J}=-2.642\ \text{kJ}$$

(2) $$\Delta G=n\left[\mu^{\ominus}+RT\ln\frac{p(NH_3,B)}{p^{\ominus}}-\mu^{\ominus}\right]=nRT\ln\frac{p(NH_3,B)}{p^{\ominus}}$$

$$=\left(1\times8.314\ 5\times293\times\ln\frac{3.597}{100}\right)\ \text{J}=-8.100\ \text{kJ}$$

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) 从大量的等物质量的纯 A 与纯 B 形成的理想混合物中，分出 1 mol 纯 A 的 ΔG；

(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 ΔG。

解 (1) 分离过程表示如下：

$$\boxed{\begin{array}{c}n_A\text{molA}+n_B\text{molB}\\ n_A=n_B\\ \text{大量混合物}\end{array}}\longrightarrow\boxed{1\text{ mol 纯 A}}+\boxed{\begin{array}{c}(n_A-1)\text{molA}+n_B\text{molB}\\ \text{混合物}\end{array}}$$

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 $$G_2=1\text{ mol}\times\mu_A^{\ominus}+(n_A-1)(\mu_A^{\ominus}+RT\ln x_A)+n_B(\mu_B^{\ominus}+RT\ln x_B)$$

$$\Delta G=G_2-G_1=-RT\ln x_A=(-8.314\ 5\times300\times\ln0.5)\ \text{J}=1\ 729.0\ \text{J}$$

(2) 分离过程表示如下：

$$\boxed{\begin{array}{c}2\text{ molA}+2\text{molB}\\ \text{混合物}\end{array}}\longrightarrow\boxed{1\text{ mol 纯 A}}+\boxed{\begin{array}{c}1\text{ molA}+2\text{ molB}\\ \text{混合物}\end{array}}$$

分离前

$$G_1=2\ \text{mol}\times(\mu_A^{\ominus}+RT\ln 0.5)+2\ \text{mol}\times(\mu_B^{\ominus}+RT\ln 0.5)$$

分离后　$G_2=1\ \text{mol}\times\mu_A^{\ominus}+1\ \text{mol}\times\left(\mu_A^{\ominus}+RT\ln\frac{1}{3}\right)+2\ \text{mol}\times\left(\mu_B^{\ominus}+RT\ln\frac{2}{3}\right)$

$$\Delta G=G_2-G_1=\left[-8.314\ 5\times 300\times\left(1\times\ln\frac{1}{3}+2\times\ln\frac{2}{3}-2\times\ln 0.5-2\times\ln 0.5\right)\right]\text{J}=2\ 152.7\ \text{J}$$

8. 在413 K时，纯$C_6H_5Cl(l)$和纯$C_6H_5Br(l)$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$C_6H_5Cl(l)$，B代表$C_6H_5Br(l)$，x表示液相组成，y表示气相组成。p_A^*、p_B^*分别代表纯$C_6H_5Cl(l)$、$C_6H_5Br(l)$的蒸气压。

$$p_{总}=p_A+p_B=p_A^*x_A+p_B^*(1-x_A)=p_B^*+x_A(p_A^*-p_B^*)$$

液相组成

$$x_A=\frac{p_{总}-p_B^*}{p_A^*-p_B^*}=\frac{101.33-66.10}{125.24-66.10}=0.60$$

$$x_B=1-x_A=1-0.60=0.40$$

(2) 沸腾时气相组成

$$y_A=\frac{p_A^*x_A}{p_{总}}=\frac{125.24\times 0.60}{101.33}=0.74$$

$$y_B=1-y_A=1-0.74=0.26$$

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)

$$p_{总}=p_A+p_B=p_A^*x_A+p_B^*x_B$$

$$50.66\ \text{kPa}=p_A^*\times\frac{1}{3}+p_B^*\times\frac{2}{3}\qquad①$$

$$70.93\ \text{kPa}=p_A^*\times\frac{4}{6}+p_B^*\times\frac{2}{6}\qquad②$$

由①、②两式可解出　$p_A^*=91.20\ \text{kPa}$，　$p_B^*=30.39\ \text{kPa}$

(2) 气相组成

$$y_A=\frac{p_A^*x_A}{p_{总}}=\frac{91.20\times 1/3}{50.66}=0.60$$

$$y_B=1-y_A=1-0.60=0.40$$

10. 在293 K时，纯$C_6H_6(l)$和纯$C_6H_5CH_3(l)$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

$$M_A=78.1,\quad M_B=92.1$$

$$\frac{n_A}{n_B}=\frac{W_A/M_A}{W_B/M_B}=\frac{M_B}{M_A}=\frac{92.1}{78.1}=1.18$$

$$x_A=\frac{n_A}{n_A+n_B}=\frac{1.18n_B}{1.18n_B+n_B}=0.54$$

$$x_B=1-x_A=1-0.54=0.46$$

$$p_A=p_A^*x_A=9.96\ \text{kPa}\times 0.54=5.38\ \text{kPa}$$

$$p_B = p_B^* x_B = 2.97\ \text{kPa} \times 0.46 = 1.37\ \text{kPa}$$

(2) $p_{总} = p_A + p_B = (5.38 + 1.37)\ \text{kPa} = 6.75\ \text{kPa}$

11. 在298 K时，纯苯的气、液相标准摩尔生成焓分别为$\Delta_f H_m^{\ominus}(C_6H_6,g) = 82.93\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$和$\Delta_f H_m^{\ominus}(C_6H_6,l) = 49.0\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，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$x(CH_4) = 0.004\ 3$时，其对应的气相中甲烷的分压$p(CH_4) = 245.0\ \text{kPa}$。试求在298 K时，(1) 当甲烷的摩尔分数$x(CH_4) = 0.01$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。

$$C_6H_6(l) \longrightarrow C_6H_6(g)$$

$$\Delta_{vap}H_m^{\ominus}(C_6H_6) = \Delta_f H_m^{\ominus}(C_6H_6,g) - \Delta_f H_m^{\ominus}(C_6H_6,l) = (82.93 - 49.0)\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$
$$= 33.93\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

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

$$\ln\frac{p_2}{101.33\ \text{kPa}} = \frac{33.93 \times 10^3}{8.314\ 5} \times \left(\frac{1}{353} - \frac{1}{298}\right)$$

298 K时纯苯的蒸气压 $$p^*(C_6H_6) = p_2 = 12.0\ \text{kPa}$$

与$x(CH_4) = 0.01$平衡的气相中苯的分压为

$$p(C_6H_6) = p^*(C_6H_6)x(C_6H_6) = 12.0\ \text{kPa} \times (1 - 0.01) = 11.88\ \text{kPa}$$

CH_4是溶质，符合Henry定律 $$p(CH_4) = kx(CH_4)$$

$x(CH_4) = 0.004\ 3$时，$p(CH_4) = 245.0\ \text{kPa}$，即 $245.0\ \text{kPa} = 0.004\ 3k$

与$x(CH_4) = 0.01$平衡的气相中甲烷的分压为

$$p(CH_4) = 0.01k = 0.01 \times \frac{245.0\ \text{kPa}}{0.004\ 3} = 569.77\ \text{kPa}$$

溶液的总蒸气压 $p = p(C_6H_6) + p(CH_4) = (11.88 + 569.77)\ \text{kPa} = 581.65\ \text{kPa}$

(2) $$y(C_6H_6) = \frac{p(C_6H_6)}{p} = \frac{12.0\ \text{kPa} \times 0.99}{581.65\ \text{kPa}} = 0.020$$

$$y(CH_4) = \frac{p(CH_4)}{p} = \frac{569.77\ \text{kPa}}{581.65\ \text{kPa}} = 0.980$$

12. 在293 K时，HCl(g)溶于$C_6H_6(l)$中，形成理想的稀溶液。当达到气-液平衡时，液相中HCl的摩尔分数为0.038 5，气相中$C_6H_6(g)$的摩尔分数为0.095。已知293 K时，$C_6H_6(l)$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，HCl(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$C_6H_6(g)$的分压

$$p(C_6H_6) = y(C_6H_6)p = x(C_6H_6)p^*(C_6H_6)$$

气相的总压

$$p = \frac{x(C_6H_6)p^*(C_6H_6)}{y(C_6H_6)} = \frac{(1 - 0.038\ 5) \times 10.01\ \text{kPa}}{0.095} = 101.31\ \text{kPa}$$

(2) HCl(g)在气相的分压

$$p(HCl) = y(HCl)p = (1 - 0.095) \times 101.31\ \text{kPa} = 91.69\ \text{kPa}$$

Henry系数 $$k_{x,B} = \frac{p(HCl)}{x(HCl)} = \frac{91.69\ \text{kPa}}{0.038\ 5} = 2\ 381.4\ \text{kPa}$$

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(苯胺)=0.088，气相中水的分压

$$p(\mathrm{H_2O})=x(\mathrm{H_2O})p^*(\mathrm{H_2O})=(1-0.088)\times 19.9\ \mathrm{kPa}=18.15\ \mathrm{kPa}$$

在以苯胺为溶剂的苯胺层中，x(苯胺)=0.732，气相中苯胺的分压

$$p(\text{苯胺})=x(\text{苯胺})p^*(\text{苯胺})=0.732\times 0.76\ \mathrm{kPa}=0.556\ \mathrm{kPa}$$

水层中苯胺为溶质，Henry系数

$$k_x(\text{苯胺})=\frac{p(\text{苯胺})}{x(\text{苯胺})}=\frac{0.556\ \mathrm{kPa}}{0.088}=6.32\ \mathrm{kPa}$$

苯胺层中水为溶质，Henry系数

$$k_x(\mathrm{H_2O})=\frac{p(\mathrm{H_2O})}{x(\mathrm{H_2O})}=\frac{18.15\ \mathrm{kPa}}{1-0.732}=67.72\ \mathrm{kPa}$$

(2) 在水层中以Raoult定律为参考

$$p(\mathrm{H_2O})=p^*(\mathrm{H_2O})a(\mathrm{H_2O})=p^*(\mathrm{H_2O})x(\mathrm{H_2O})\gamma(\mathrm{H_2O})$$

$$\gamma(\mathrm{H_2O})=\frac{p(\mathrm{H_2O})}{p^*(\mathrm{H_2O})x(\mathrm{H_2O})}=\frac{18.15}{19.9\times(1-0.088)}=1$$

$$p(\text{苯胺})=p^*(\text{苯胺})a(\text{苯胺})=p^*(\text{苯胺})x(\text{苯胺})\gamma(\text{苯胺})$$

$$\gamma(\text{苯胺})=\frac{p(\text{苯胺})}{p^*(\text{苯胺})x(\text{苯胺})}=\frac{0.556}{0.76\times 0.088}=8.31$$

在水层中以Henry定律为参考

$$p(\text{苯胺})=k(\text{苯胺})a(\text{苯胺})=k(\text{苯胺})x(\text{苯胺})\gamma(\text{苯胺})$$

$$\gamma(\text{苯胺})=\frac{p(\text{苯胺})}{k(\text{苯胺})x(\text{苯胺})}=\frac{0.556}{6.32\times 0.088}=1$$

$$p(\mathrm{H_2O})=k(\mathrm{H_2O})a(\mathrm{H_2O})=k(\mathrm{H_2O})x(\mathrm{H_2O})\gamma(\mathrm{H_2O})$$

$$\gamma(\mathrm{H_2O})=\frac{p(\mathrm{H_2O})}{k(\mathrm{H_2O})x(\mathrm{H_2O})}=\frac{18.15}{67.72\times(1-0.088)}=0.294$$

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 $p_A^*=40.0$ kPa，$p_B^*=120.0$ 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

$$p=p_A+p_B=p_A^*x_A+p_B^*x_B=[40.0x_A+120.0(1-x_A)]\ \mathrm{kPa}=(120.0-80.0x_A)\ \mathrm{kPa}$$

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

$$p=(120.0-80.0\times 0.667)\ \mathrm{kPa}=66.67\ \mathrm{kPa}$$

(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 1mol B 形成理想液态混合物，试求混合过程的 $\Delta_{mix}V$、$\Delta_{mix}H$、$\Delta_{mix}U$、$\Delta_{mix}S$ 和 $\Delta_{mix}G$。

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

$$\Delta_{mix}V = 0, \quad \Delta_{mix}H = 0, \quad \Delta_{mix}U = 0$$

1 molA 与 1 molB 形成理想溶液，混合熵为

$$\Delta_{mix}S = -R\sum_B n_B \ln x_B = [-8.314\ 5 \times (1 \times \ln 0.5 + 1 \times \ln 0.5)]\ \text{J} \cdot \text{K}^{-1} = 11.53\ \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

混合 Gibbs 自由能变为

$$\Delta_{mix}G = RT\sum_B n_B \ln x_B = [8.314\ 5 \times 298 \times (1 \times \ln 0.5 + 1 \times \ln 0.5)]\ \text{J} = -3.44\ \text{kJ}$$

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

$$p_A = p_A^* x_A = p_A^* (1 - x_B)$$

$$x_B = \frac{p_A^* - p_A}{p_A^*} = \frac{58.95 - 56.79}{58.95} = 0.036\ 6$$

$$x_B = \frac{W_B/M_B}{W_B/M_B + W_A/M_A}$$

$$0.036\ 6 = \frac{10\ \text{g}/M_B}{10\ \text{g}/M_B + 100\ \text{g}/(74.1\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1})}$$

$$M_B = 195.05\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

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 $w(C) = 0.632$，$w(H) = 0.088$，$w(O) = 0.280$。今将 0.070 2 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

$$\Delta T = k_f m_B$$

$$m_B = \frac{\Delta T}{k_f} = \frac{15.3\ \text{K}}{40.0\ \text{K} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{kg}} = 0.382\ 5\ \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

由质量摩尔浓度定义 $m_B = \frac{n_B}{W_A} = \frac{W_B}{M_B W_A}$

得 $$M_B = \frac{W_B}{m_B W_A} = \left(\frac{7.02 \times 10^{-5}}{0.382\ 5 \times 8.04 \times 10^{-4}}\right)\ \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} = 228\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

C 的原子数 $228 \times 0.632/12 = 12$

H 的原子数 $228 \times 0.088/1 = 20$

O 的原子数 $228 \times 0.28/16 = 4$

有机物的化学式 $C_{12}H_{20}O_4$

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 $k_b = 2.60\ \text{K} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{kg}$。

解　$$\Delta T=k_b m_B=k_b\frac{W_B}{M_B W_A}$$

在乙醇中　$$M_B=\frac{k_b W_B}{W_A\Delta T}=\left(\frac{1.19\times12.2\times10^{-3}}{100\times10^{-3}\times1.13}\right)\ \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}=0.128\ \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$$

在苯中　$$M_B=\frac{k_b W_B}{W_A\Delta T}=\left(\frac{2.60\times12.2\times10^{-3}}{100\times10^{-3}\times1.36}\right)\ \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}=0.233\ \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$$

苯甲酸的分子量是 0.122 kg·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$CS_2(l)$的沸点升高常数。

(1) 3.20 g 萘($C_{10}H_8$)溶于 50.0 g$CS_2(l)$中，溶液的沸点较纯溶剂升高了 1.17 K；

(2) 1.0 g $CS_2(l)$在沸点 319.45 K 时的汽化热为 351.9 J·g^{-1}；

(3) 根据$CS_2(l)$的蒸气压与温度的关系曲线，知道在大气压力101.325 kPa 及其沸点319.45 K 时，$CS_2(l)$的蒸气压随温度变化比率为 3 293 Pa·K^{-1}(见后面Clapeyron 方程)。

解　(1) 萘的摩尔质量　$M_B=0.128\ \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$

CS_2 的摩尔质量　$M_A=0.076\ 13\ \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$

$$\Delta T=k_b m_B=k_b\frac{W_B}{M_B W_A}$$

$$k_b=\frac{M_B W_A\Delta T}{W_B}=\left(\frac{0.128\times5.0\times10^{-2}\times1.17}{3.2\times10^{-3}}\right)\ \text{K}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{kg}=2.34\ \text{K}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{kg}$$

$$(2)\ k_b=\frac{R(T_b^*)^2M_A}{\Delta_{vap}H_{m,A}}=\left(\frac{8.314\ 5\times319.45^2\times0.076\ 13}{\frac{351.9}{1.0\times10^{-3}}\times0.076\ 13}\right)\ \text{K}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{kg}$$

$$=2.41\ \text{K}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{kg}$$

(3) 将 Clausius-Clapeyron 方程$\frac{dp}{dT}=\frac{p\Delta_{vap}H_{m,A}}{R(T_b^*)^2}$代入沸点升高常数表达式$k_b=\frac{R(T_b^*)^2M_A}{\Delta_{vap}H_{m,A}}$，得

$$k_b=\left(\frac{dT}{dp}\right)pM_A=\left(\frac{1}{3\ 293}\times101\ 325\times0.076\ 13\right)\ \text{K}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{kg}=2.34\ \text{K}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{kg}$$

20. 在 300 K 时，将葡萄糖($C_6H_{12}O_6$)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 1.015×10^3 kg·m^{-3}。

解　(1) 设有 1 kg 溶液，溶质(葡萄糖)$W_B=0.044$ kg，$M_B=0.180\ \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$。

$$\Pi=\frac{n_B RT}{V}=\frac{W_B RT}{M_B V}=\left(\frac{0.044\times8.314\ 5\times300}{0.180\times\frac{1}{1.015\times10^3}}\right)\ \text{Pa}=618.91\ \text{kPa}$$

(2) 水柱产生的压力与渗透压相等时，才能平衡，即

$$\Pi=\rho gh$$

式中，水的密度$\rho=1.00\times10^3\ \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$，重力加速度$g=9.8\ \text{m}\cdot\text{s}^{-2}$。所以

$$h=\frac{\Pi}{\rho g}=\left(\frac{618\ 910}{1.000\times10^3\times9.8}\right)\ \text{m}=63.15\ \text{m}$$

21. (1) 人类血浆的凝固点为−0.5 ℃(272.65 K)，求在37 ℃(310.15 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$1\times10^3\ \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$；

(2) 假设某人在 310 K 时其血浆的渗透压为 729 kPa，试计算葡萄糖等渗溶液的质量摩尔浓度。

解　(1) $m_B=\frac{\Delta T}{k_f}=\frac{0.5\ \text{K}}{1.86\ \text{K}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{kg}}=0.269\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$

设有 1 kg 血浆，则$n_B=0.269$ mol。1 kg 血浆的体积近似为$1\times10^{-3}\ \text{m}^3$。所以

$$\Pi=\frac{n_B RT}{V}=\left(\frac{0.269\times 8.314\ 5\times 310.15}{1\times 10^{-3}}\right)\ \text{Pa}=6.94\times 10^5\ \text{Pa}$$

(2) 设有 1 m^3 葡萄糖等渗溶液,则

$$n_B=\frac{\Pi V}{RT}=\left(\frac{729\times 10^3\times 1}{8.314\ 5\times 310}\right)\ \text{mol}=282.8\ \text{mol}$$

因为是稀溶液,其密度近似等于水的密度,所以1 m^3 溶液中溶剂的质量近似等于1 000 kg。

$$m_B=\frac{282.8\ \text{mol}}{1\ 000\ \text{kg}}=0.283\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$$

22. 在298 K 时,质量摩尔浓度为m_B 的NaCl(B)水溶液,测得其渗透压为200 kPa。现要从该溶液中取出1 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 H_2O(溶液,298 K)⟶H_2O(纯,298 K)

$$\Delta\mu=\mu^*(H_2O)-\mu(H_2O)=\mu^{\ominus}(H_2O)-[\mu^{\ominus}(H_2O)+RT\ln x(H_2O)]=-RT\ln x(H_2O)$$

由 $\Pi V=nRT$ 得

$$\frac{n}{V}=\frac{\Pi}{RT}=\left(\frac{200\times 10^3}{8.314\ 5\times 298}\right)\ \text{mol}\cdot\text{m}^{-3}=0.080\ 7\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$

由渗透压计算出在1 dm^3 溶液中含溶质0.080 7 mol,因为NaCl 在水中完全解离,所以1 dm^3 该溶液中含NaCl 的量应为

$$n(\text{NaCl})=0.080\ 7\ \text{mol}/2=0.040\ 4\ \text{mol}$$

$$n(H_2O)=\left(\frac{1\ 000-0.040\ 4\times 58.5}{18.02}\right)\ \text{mol}=55.36\ \text{mol}$$

$$x(H_2O)=\frac{n(H_2O)}{n(H_2O)+n(\text{NaCl})}=\frac{55.36}{55.36+0.040\ 4}=0.999\ 3$$

$$\Delta\mu=-RT\ln x(H_2O)=(-8.314\ 5\times 298\times\ln 0.999\ 3)\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}=1.74\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

23. 某水溶液含有非挥发性溶质,在271.65 K 时凝固。试求:(1) 该溶液的正常沸点;(2) 在298 K 时的蒸气压,已知该温度时纯水的蒸气压为3.178 kPa;(3) 在298 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 kg 溶剂(水),则

$$x_B=\frac{n_B}{n_B+n_A}=\frac{0.81}{0.81+(1\ 000/18.02)}=0.014$$

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 kg 稀溶液,则$n_B=0.81$ mol。因为是稀溶液,其密度近似等于水的密度,所以1 kg 稀溶液的体积为$1\times 10^{-3}\ \text{m}^3$。

$$\Pi=\frac{n_B RT}{V}=\left(\frac{0.81\times 8.314\ 5\times 298}{1\times 10^{-3}}\right)\ \text{Pa}=2.01\times 10^6\ \text{Pa}$$

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　　$p_A=p_A^* a_A$

三氯甲烷的活度　　$$a_{x,A}=\frac{p_A}{p_A^*}=\frac{p_{总}y_A}{p_A^*}=\frac{29.39\times(1-0.818)}{29.57}=0.180\ 9$$

(2) 活度系数　　$$\gamma_{x,A}=\frac{a_A}{x_A}=\frac{a_A}{1-x_B}=\frac{0.180\ 9}{1-0.713}=0.63$$

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1 705 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。

解　(1)　　$$a_A=\frac{p_A}{p_A^*}=\frac{596.5}{1\ 705}=0.35$$

(2) H_2O(溶液，288 K)$\longrightarrow$$H_2O$(纯，288 K)

$$\Delta\mu=\mu^{\ominus}(H_2O)-\mu(H_2O)=\mu^{\ominus}(H_2O)-[\mu^{\ominus}(H_2O)+RT\ln a]$$
$$=-RT\ln a=(-8.314\ 5\times288\times\ln0.35)\ J=2\ 513.9\ J$$

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 $\Delta_{mix}G^{re}$；(4) 如果溶液是理想的，求混合过程的 Gibbs 自由能变化值 $\Delta_{mix}G^{id}$。

解　(1)　　$$a_A=\frac{p_A}{p_A^*}=\frac{p_{总}y_A}{p_A^*}=\frac{50.66\times0.60}{37.33}=0.814\ 3$$

$$a_B=\frac{p_B}{p_B^*}=\frac{p_{总}y_B}{p_B^*}=\frac{50.66\times(1-0.60)}{22.66}=0.894\ 3$$

(2)　　$$\gamma_A=\frac{a_A}{x_A}=\frac{0.814\ 3}{0.5}=1.629$$

$$\gamma_B=\frac{a_B}{x_B}=\frac{0.894\ 3}{0.5}=1.789$$

(3) $\Delta_{mix}G^{re}=RT(n_A\ln a_A+n_B\ln a_B)$

$$=[8.314\ 5\times300\times(2\times\ln0.814\ 3+2\times\ln0.894\ 3)]\ J=-1\ 582.12\ J$$

(4) 若是理想溶液

$\Delta_{mix}G^{id}=RT(n_A\ln x_A+n_B\ln x_B)=[8.314\ 5\times300\times(2\times\ln0.5+2\times\ln0.5)]\ J=-6\ 915.81\ J$

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 $\Delta_{fre}H_m=-601\ J\cdot mol^{-1}$。

解　　$$\ln a(H_2O)=\frac{\Delta_{fus}H_m}{R}\left(\frac{1}{T_f^*}-\frac{1}{T_f}\right)=\frac{-\Delta_{fre}H_m}{R}\left(\frac{1}{T_f^*}-\frac{1}{T_f}\right)$$
$$=\frac{601}{8.314\ 5}\times\left(\frac{1}{273.15}-\frac{1}{262.5}\right)=-0.010\ 7$$
$$a(H_2O)=0.989\ 3$$

又　　$$x(H_2O)=\frac{n(H_2O)}{n}=\frac{1\ 000/18.02}{1\ 000/18.02+3.30}=0.943\ 9$$

所以　　$$\gamma(H_2O)=\frac{a(H_2O)}{x(H_2O)}=\frac{0.989\ 3}{0.943\ 9}=1.048$$

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^3水

中，试计算：

(1) 若每次用0.02 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 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) $W_2=5\ \text{g}\times\left(\frac{0.4\times0.10}{0.4\times0.10+0.02}\right)^2=2.2\ \text{g}$

(2) $W_1=5\ \text{g}\times\left(\frac{0.4\times0.10}{0.4\times0.10+0.04}\right)=2.5\ \text{g}$

29. 在1.0 dm^3 水中含有某物质100 g，在298 K时，用1.0 dm^3 乙醚萃取一次，可得该物质66.7 g。试求：(1) 该物质在水和乙醚之间的分配系数；(2) 若用1.0 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 dm^3 乙醚萃取一次后，水相中剩余该物质(100−66.7) g=33.3 g，乙醚相萃取出66.7 g，所以分配系数

$$K=\frac{33.3}{66.7}=0.5$$

(2) 用1.0 dm^3 乙醚分10次萃取，相当于每次用0.10 dm^3 萃取。

$$W_{10}=W\left(\frac{KV_1}{KV_1+V_2}\right)^{10}=100\ \text{g}\times\left(\frac{0.5\times1.0}{0.5\times1.0+0.10}\right)^{10}=16.15\ \text{g}$$

萃取出该物质的量 (100−16.15) g=83.85 g

30. 在293 K时，浓度为0.1 $mol\cdot dm^{-3}$的$NH_3(g)$的$CHCl_3(l)$溶液，其上方$NH_3(g)$的蒸气压为4.43 kPa；浓度为0.05 $mol\cdot dm^{-3}$的$NH_3(g)$的$H_2O(l)$溶液，其上方$NH_3(g)$的蒸气压为0.886 6 kPa。求$NH_3(g)$在$CHCl_3(l)$和$H_2O(l)$两个液相中的分配系数。

解 假定$NH_3(g)$在$CHCl_3(l)$和$H_2O(l)$两个液体中均符合Henry定律。$CHCl_3(l)$溶液中

$$p_1=k(NH_3,CHCl_3\ 溶液)c(NH_3,CHCl_3\ 溶液)$$

$$k(NH_3,CHCl_3\ 溶液)=\frac{p_1}{c(NH_3,CHCl_3\ 溶液)}=\frac{4.43\ \text{kPa}}{0.1\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}}=44.3\ \text{kPa}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{dm}^3$$

$H_2O(l)$溶液中

$$p_2=k(NH_3,H_2O\ 溶液)c(NH_3,H_2O\ 溶液)$$

$$k(NH_3,H_2O\ 溶液)=\frac{p_2}{c(NH_3,H_2O\ 溶液)}=\frac{0.886\ 6\ \text{kPa}}{0.05\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}}=17.732\ \text{kPa}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{dm}^3$$

设$NH_3(g)$在$CHCl_3(l)$和$H_2O(l)$两个液相中平衡时，液面上$NH_3(g)$的分压为p，分配系数

$$K=\frac{c(NH_3,CHCl_3\ 溶液)}{c(NH_3,H_2O\ 溶液)}=\frac{p/k(NH_3,CHCl_3\ 溶液)}{p/k(NH_3,H_2O\ 溶液)}=\frac{k(NH_3,H_2O\ 溶液)}{k(NH_3,CHCl_3\ 溶液)}=\frac{17.732}{44.3}=0.40$$

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$\Delta_{fus}H_m^{\ominus}=6\ 025\ J\cdot mol^{-1}$，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 mol·dm^{-3}的蔗糖水溶液，B为0.003 mol·dm^{-3}的蔗糖水溶液，温度为300 K时，则　（　）

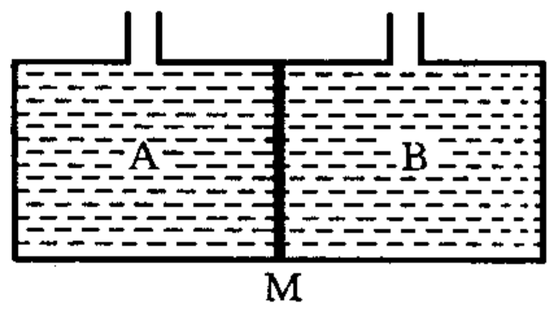


图4-1

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γ_{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$-889.62\ J\cdot mol^{-1}$，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$H_2O(l)$的蒸气压为6.275 kPa，现有1 mol不挥发物质B(s)溶于4 mol $H_2O(l)$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1mol $H_2O(l)$的Gibbs自由能变为　（　）

A. $RT\ln(6.275/100)$　B. $RT\ln0.2$　C. $RT\ln0.41$　　D. $RT\ln0.8$

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 kJ·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(α和β)，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α和β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 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(苯)=0.3，x(甲苯)=0.7，求在25 ℃、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 $\Delta_{mix}G$ 最小。

自测题参考答案

1. A。恒温时 $\mathrm{d}\mu=V\mathrm{d}p$，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 $0=\sum_{B}x_B\mathrm{d}Z_B$ 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。μ(纯水)>μ(糖水中水)，水从纯水杯向糖水杯转移。

4. B。$p_B=k_Bx_B$，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。 $\ln x(H_2O)=\dfrac{\Delta_{fus}H_m^{\ominus}}{R}\left(\dfrac{1}{T_f^*}-\dfrac{1}{T_f}\right)=\dfrac{6\,025}{8.314\,5}\times\left(\dfrac{1}{273.15}-\dfrac{1}{258.15}\right)=-0.154\,2$，$x(H_2O)=0.857\,1$，$x_B=1-x(H_2O)=0.142\,9$。

7. B。

8. B。 $\gamma_{Hg}=\dfrac{a_{Hg}}{x_{Hg}}=\dfrac{p/p^*}{x_{Hg}}=\dfrac{0.433}{0.497}=0.87$。

9. B。$\Delta_{mix}G=\sum_{B}n_BRT\ln a_B$，$\left(\dfrac{\partial\Delta_{mix}G}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_{C(C\neq B)}}=RT\ln a_B$，$-889.62=8.314\,5\times300\times\ln a_B$，$a_B=0.7$。

10. C。$\Delta G_m=\mu(H_2O)-\mu^*(H_2O)=RT\ln a(H_2O)=RT\ln0.41$。

11. 水的凝固点降低常数

$$k_f=\frac{R(T_f^*)^2M_A}{\Delta_{fus}H_m}=\left(\frac{8.314\,5\times273.15^2\times18.02\times10^{-3}}{6.008\times10^3}\right)\ \mathrm{K\cdot mol^{-1}\cdot kg}$$

$$=1.861\ \mathrm{K\cdot mol^{-1}\cdot kg}$$

$$m_B=\frac{\Delta T}{k_f}=\left(\frac{273.15-270.2}{1.861}\right)\ \mathrm{mol\cdot kg^{-1}}=1.59\ \mathrm{mol\cdot kg^{-1}}$$

$$x_B=\frac{1.59}{1.59+1\,000/18.02}=0.028$$

$$p_A=p^*x_A=p^*(1-x_B)=3.160\ \mathrm{kPa}\times(1-0.028)=3.072\ \mathrm{kPa}$$

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 $\mathrm{dm^3}$。

$$\Pi=cRT=\frac{n_B}{V}RT=\frac{1.59\ \mathrm{mol}}{1\times10^{-3}\ \mathrm{m^3}}\times8.314\,5\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}\times298.2\ \mathrm{K}=3.94\times10^6\ \mathrm{Pa}$$

12. α 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。

$$p_B=p_B^*x_B=0.98p_B^*,\quad p_A=k_{x,A}x_A=0.02k_{x,A}$$

β 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。

$$p_A=p_A^*x_A=0.99p_A^*,\quad p_B=k_{x,B}x_B=0.01k_{x,B}$$

所以

$$0.02k_{x,A}=0.99p_A^*,\quad 0.01k_{x,B}=0.98p_B^*$$

两式相比得

$$\frac{k_{x,\mathrm{A}}}{k_{x,\mathrm{B}}}=\frac{0.01\times0.99p_{\mathrm{A}}^{*}}{0.02\times0.98p_{\mathrm{B}}^{*}}=\frac{0.01\times0.99\times1.5p_{\mathrm{B}}^{*}}{0.02\times0.98p_{\mathrm{B}}^{*}}=0.758$$

13. 渗透压为0.073 2 m 水柱，水的密度$\rho=1.00\times10^{3}\mathrm{kg\cdot m^{-3}}$，重力加速度$g=9.8\ \mathrm{m\cdot s^{-2}}$，换算成SI单位，即

$$\Pi=\rho gh=(1\times10^{3}\times9.8\times0.073\ 2)\ \mathrm{Pa}=717.4\ \mathrm{Pa}$$

$$c=\frac{\Pi}{RT}=\left(\frac{717.4}{8.314\ 5\times298.2}\right)\ \mathrm{mol\cdot m^{-3}}=0.289\ 3\ \mathrm{mol\cdot m^{-3}}$$

由$c=\frac{n}{V}=\frac{W}{MV}$得

$$M=\frac{W}{cV}=\left(\frac{0.002}{0.289\ 3\times0.1\times10^{-3}}\right)\ \mathrm{kg\cdot mol^{-1}}=69.13\ \mathrm{kg\cdot mol^{-1}}$$

14. 由教材附录查得：

物质	$\frac{\Delta_{\mathrm{f}}H_{\mathrm{m}}^{\ominus}}{\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}}$	$\frac{\Delta_{\mathrm{f}}G_{\mathrm{m}}^{\ominus}}{\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}}$	$\frac{S_{\mathrm{m}}^{\ominus}}{\mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}}$
$C_6H_6(l)$	49.04	124.45	173.26
$C_6C_5CH_3(l)$	12.01	113.89	220.96

理想溶液　　$S_{\mathrm{B}}=S_{\mathrm{m,B}}^{*}-R\ln x_{\mathrm{B}}$

$$\begin{aligned}S_{\mathrm{m}}^{\ominus}&=\sum_{\mathrm{B}}x_{\mathrm{B}}S_{\mathrm{B}}\\&=x(\text{苯})S_{\mathrm{m}}^{\ominus}(\text{苯})+x(\text{甲苯})S_{\mathrm{m}}^{\ominus}(\text{甲苯})-R[x(\text{苯})\ln x(\text{苯})+x(\text{甲苯})\ln x(\text{甲苯})]\\&=[(0.3\times173.26+0.7\times220.96)-8.314\ 5\times(0.3\times\ln0.3\\&\quad+0.7\times\ln0.7)]\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}\\&=211.73\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}\end{aligned}$$

理想溶液　　$H_{\mathrm{B}}=H_{\mathrm{m,B}}^{*}$

$$\begin{aligned}\Delta_{\mathrm{f}}H_{\mathrm{m}}^{\ominus}&=\sum_{\mathrm{B}}x_{\mathrm{B}}\Delta_{\mathrm{f}}H_{\mathrm{m,B}}^{\ominus}=x(\text{苯})\Delta_{\mathrm{f}}H_{\mathrm{m}}^{\ominus}(\text{苯})+x(\text{甲苯})\Delta_{\mathrm{f}}H_{\mathrm{m}}^{\ominus}(\text{甲苯})\\&=(0.3\times49.04+0.7\times12.01)\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}=23.12\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_{\mathrm{f}}G_{\mathrm{m}}^{\ominus}&=\sum_{\mathrm{B}}x_{\mathrm{B}}\Delta_{\mathrm{f}}G_{\mathrm{m,B}}^{\ominus}+\Delta_{\mathrm{mix}}G\\&=[x(\text{苯})\Delta_{\mathrm{f}}G_{\mathrm{m}}^{\ominus}(\text{苯})+x(\text{甲苯})\Delta_{\mathrm{f}}G_{\mathrm{m}}^{\ominus}(\text{甲苯})]+RT[x(\text{苯})\ln x(\text{苯})+x(\text{甲苯})\ln x(\text{甲苯})]\\&=[(0.3\times124.45+0.7\times113.89)\times10^{3}+8.314\ 5\times298.15\\&\quad\times(0.3\times\ln0.3+0.7\times\ln0.7)]\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}=115.5\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}\end{aligned}$$

15. $\Delta_{\mathrm{mix}}G=RT(x_1\ln x_1+x_2\ln x_2)=RT[x_1\ln x_1+(1-x_1)\ln(1-x_1)]$

$\left(\frac{\partial\Delta_{\mathrm{mix}}G}{\partial x_1}\right)_{T,p}=0$时，$\Delta_{\mathrm{mix}}G$有最小值，即

$$\left(\frac{\partial\Delta_{\mathrm{mix}}G}{\partial x_1}\right)_{T,p}=RT[\ln x_1+1-\ln(1-x_1)-1]=0$$

$$\ln x_1=\ln(1-x_1)$$

所以　　$$x_1=0.5$$

即A、B各为0.5 mol时的$\Delta_{\mathrm{mix}}G$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＝物种数S－独立化学平衡关系数R－浓度限制关系数R'

2. Clapeyron 方程

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta H_\mathrm{m}}{T\Delta V_\mathrm{m}}$$

Clausius-Clapeyron 方程　　$$\frac{\mathrm{d}\ln p}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta H_\mathrm{m}}{RT^2}$$

习题详解

1. $Ag_2O(s)$分解的反应方程为$Ag_2O(s) \xlongequal{} 2Ag(s) + \frac{1}{2}O_2(g)$。当用$Ag_2O(s)$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

$$C = 3 - 1 - 0 = 2$$

$Ag_2O(s)$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) $NH_4Cl(s)$在抽空容器中，部分分解为$NH_3(g)$、$HCl(g)$达平衡；

(2) $NH_4Cl(s)$在含有一定量$NH_3(g)$的容器中，部分分解为$NH_3(g)$、$HCl(g)$达平衡；

(3) $NH_4HS(s)$与任意量的$NH_3(g)$和$H_2S(g)$混合，达分解平衡；

(4) 在 900 K 时，$C(s)$与$CO(g)$、$CO_2(g)$、$O_2(g)$达平衡。

解　(1)　　$NH_4Cl(s) \xlongequal{} NH_3(g) + HCl(g)$

$$C=S-R-R'=3-1-1=1$$

$$\Phi=2(\text{一个固相，一个气相})$$

$$f=C-\Phi+2=1-2+2=1$$

(2) 在上述系统中额外加入少量$NH_3(g)$，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) $NH_4HS(s)\rightleftharpoons NH_3(g)+H_2S(g)$

$$C=S-R-R'=3-1-0=2$$

$$\Phi=2$$

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

(4) 系统存在四种物质，有四个化学平衡，即

$$C(s)+\frac{1}{2}O_2(g)\rightleftharpoons CO(g) \qquad ①$$

$$CO(g)+\frac{1}{2}O_2(g)\rightleftharpoons CO_2(g) \qquad ②$$

$$C(s)+O_2(g)\rightleftharpoons CO_2(g) \qquad ③$$

$$C(s)+CO_2(g)\rightleftharpoons 2CO(g) \qquad ④$$

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$C(s)$、$CO(g)$、$CO_2(g)$、$H_2(g)$和$H_2O(g)$建立如下三个平衡。试求系统的独立组分数。

$$C(s)+H_2O(g)\rightleftharpoons H_2(g)+CO(g) \qquad ①$$

$$CO_2(g)+H_2(g)\rightleftharpoons H_2O(g)+CO(g) \qquad ②$$

$$CO_2(g)+C(s)\rightleftharpoons 2CO(g) \qquad ③$$

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$Na_2CO_3(s)$和$H_2O(l)$可以生成如下三种水合物：$Na_2CO_3\cdot H_2O(s)$，$Na_2CO_3\cdot 7H_2O(s)$和$Na_2CO_3\cdot 10H_2O(s)$。试求：(1) 在大气压力下，与Na_2CO_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：

$$Na_2CO_3\cdot H_2O(s)\rightleftharpoons Na_2CO_3(s)+H_2O(l)$$

$$Na_2CO_3\cdot 7H_2O(s)\rightleftharpoons Na_2CO_3(s)+7H_2O(l)$$

$$Na_2CO_3\cdot 10H_2O(s)\rightleftharpoons Na_2CO_3(s)+10H_2O(l)$$

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Na_2CO_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 $Ag_2O(s)$ 分解时氧气的分压如下:

T/K	401	417	443	463	486
$p(O_2)$/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 $Ag_2O(s)$ 生成?

(2) 如何才能使 $Ag_2O(s)$ 加热到 443 K 而不分解?

解 $Ag_2O(s)$ 分解反应 $Ag_2O(s) \xlongequal{} 2Ag(s) + \frac{1}{2}O_2(g)$

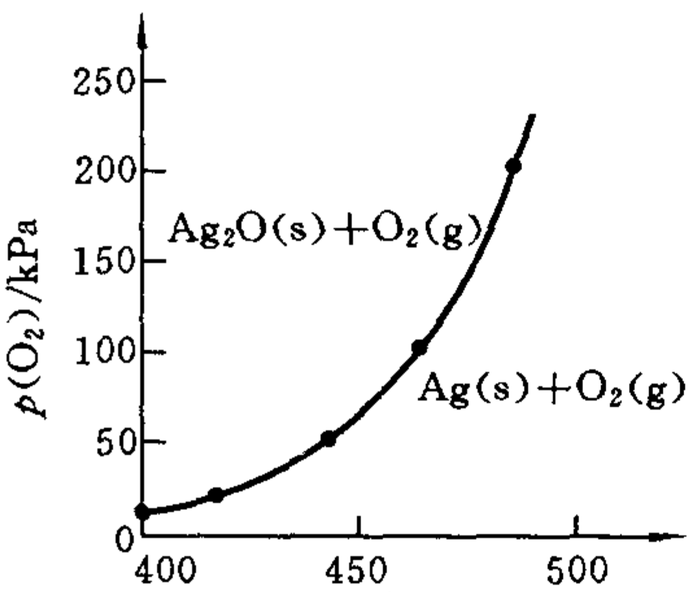


图 5-1

Ag_2O 的分解温度与分解压力如图 5-1 所示。曲线上方区域 O_2 的压力大于分解压力,所以是 Ag_2O、O_2 的稳定区域。曲线下方区域 O_2 的压力小于分解压力,Ag_2O 将分解为 Ag 和 O_2。

(1) 由图查得413 K 时 Ag_2O 的分解压力约为18 kPa,小于空气中 O_2 的分压(21 kPa),Ag_2O 不会分解。所以413 K 时在空气中加热银粉,会有 Ag_2O 生成。

423 K 时,Ag_2O 的分解压力大约为25 kPa,大于空气中 O_2 的分压(21 kPa),Ag_2O 会分解。所以423 K 时在空气中加热银粉,不会有 Ag_2O 生成。

(2) 443 K 时,Ag_2O 的分解压力为51 kPa,只有空气中 O_2 的分压大于51 kPa 时,$Ag_2O(s)$ 才不会分解,所以在压力大于 243 kPa$\left(\frac{51\ \text{kPa}}{0.21}\right)$ 的压缩空气中 $Ag_2O(s)$ 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 kJ·mol^{-1},并设其与温度无关。

解 Clausius-Clapeyron 方程 $$\ln\frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta_{vap}H_m^{\ominus}}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

代入相关数据

$$\ln\frac{66.9}{101.3} = \frac{40\ 670\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}}{8.314\ 5\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}}\left(\frac{1}{373\ \text{K}} - \frac{1}{T_2}\right)$$

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 2.45×10^{-3} 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 kJ·mol^{-1},冰的正常熔点为 273 K,冰和水的密度分别为 920 kg·m^{-3}和 1 000 kg·m^{-3}。

解 冰刀的面积

$$(2\times7.62\times10^{-2}\times2.45\times10^{-5})\ \text{m}^2 = 3.73\times10^{-6}\ \text{m}^2$$

(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) $\Delta V_{\mathrm{m}} = V_{\mathrm{m,水}} - V_{\mathrm{m,冰}} = 18.02 \times 10^{-3} \times \left(\frac{1}{1\,000} - \frac{1}{920} \right) = -1.567 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$

Clapeyron 方程

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta_{\mathrm{fus}} H_{\mathrm{m}}^{\ominus}}{T \Delta V_{\mathrm{m}}}$$

$$\int_{p_1}^{p_2} \mathrm{d}p = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_{\mathrm{fus}} H_{\mathrm{m}}^{\ominus}}{T \Delta V_{\mathrm{m}}} \mathrm{d}T$$

$$1.58 \times 10^{8} - 101.325 \times 10^{3} = \frac{6.01 \times 10^{3}}{-1.567 \times 10^{-6}} \ln \frac{T_2}{273 \text{ K}}$$

$$T_2 = 262.2 \text{ K} = -11 \text{ ℃}$$

在冰刀压力下，冰的熔点为－11 ℃。

8. 已知在 101.3 kPa 时，正己烷的正常沸点是 342 K，假定它符合 Trouton 规则，即 $\Delta_{\mathrm{vap}} H_{\mathrm{m}} / T_{\mathrm{b}} \approx 88 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$，试求 298 K 时正己烷的蒸气压。

解　正己烷的汽化热

$$\Delta_{\mathrm{vap}} H_{\mathrm{m}} \approx (88 \times 342) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 30\,096 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Clapeyron-Clausius 方程

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

$$\ln \frac{p_2}{101.3 \text{ kPa}} = \frac{30\,096}{8.314\,5} \times \left(\frac{1}{342} - \frac{1}{298} \right)$$

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

$$\ln \left(\frac{p}{\text{Pa}} \right) = -\frac{1\,921 \text{ K}}{T} + 1.75 \ln \frac{T}{\text{K}} - 1.928 \times 10^{-2} \frac{T}{\text{K}} + 12.26$$

试求乙烯在正常沸点 169.5 K 时的摩尔蒸发焓变。

解　Clausius-Clapeyron 方程

$$\frac{\mathrm{d}\ln(p/\text{Pa})}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta_{\mathrm{vap}} H_{\mathrm{m}}}{RT^2}$$

因为

$$\ln \left(\frac{p}{\text{Pa}} \right) = -\frac{1\,921 \text{ K}}{T} + 1.75 \ln \frac{T}{\text{K}} - 1.928 \times 10^{-2} \frac{T}{\text{K}} + 12.26$$

所以

$$\frac{\mathrm{d}\ln \left(\frac{p}{\text{Pa}} \right)}{\mathrm{d}T} = \frac{1\,921 \text{ K}}{T^2} + 1.75 \frac{1}{T} - 1.928 \times 10^{-2} \frac{1}{\text{K}}$$

$$\Delta_{\mathrm{vap}} H_{\mathrm{m}} = RT^2 \frac{\mathrm{d}\ln \left(\frac{p}{\text{Pa}} \right)}{\mathrm{d}T} = \left[8.314\,5 \times 169.5^2 \times \left(\frac{1\,921}{169.5^2} + \frac{1.75}{169.5} - 1.928 \times 10^{-2} \right) \right] \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= 13.83 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

10. 已知液态砷 As(l)的蒸气压与温度的关系为

$$\ln \left(\frac{p}{\text{Pa}} \right) = -\frac{5\,665 \text{ K}}{T} + 20.30$$

固态砷 As(s)的蒸气压与温度的关系为

$$\ln \left(\frac{p}{\text{Pa}} \right) = -\frac{15\,999 \text{ K}}{T} + 29.76$$

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 $p(\mathrm{s}) = p(\mathrm{l})$，所以

$$-\frac{5\,665 \text{ K}}{T} + 20.30 = -\frac{15\,999 \text{ K}}{T} + 29.76$$

三相点的温度　　$T=1\ 092.4\ \mathrm{K}$

将$T=1\ 092.4\ \mathrm{K}$代入任一方程可求出三相点的压力，即

$$\ln\left(\frac{p}{\mathrm{Pa}}\right)=-\frac{5\ 665}{1\ 092.4}+20.30$$

三相点的压力　　$p=3\ 664.4\ \mathrm{kPa}$

11. 在298 K时，纯水的饱和蒸气压为3 167.4 Pa，若在外压为101.3 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　　$V_m(l)=1.8\times10^{-5}\ \mathrm{m^3\cdot mol^{-1}}$

将上述数据代入

$$\ln\frac{p_g}{3\ 167.4\ \mathrm{Pa}}=\frac{1.8\times10^{-5}}{8.314\ 5\times298}\times(101.3\times10^3-3\ 167.4)$$

$$p_g=3\ 169.7\ \mathrm{Pa}$$

外压为101.3 kPa时，水的饱和蒸气压为3 169.7 Pa。

12. 在360 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$k_{x,B}=1.58\times10^6\ \mathrm{Pa}$。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 kJ·mol^{-1}，且不随温度而变化。设气体为理想气体。

解　$p(\text{异丁醇})=k_{x,B}x_B=1.58\times10^6\ \mathrm{Pa}\times0.021=3.32\times10^4\ \mathrm{Pa}$

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

$$\ln\frac{p_2}{101\ 325\ \mathrm{Pa}}=\frac{40\ 660}{8.314\ 5}\times\left(\frac{1}{373.15}-\frac{1}{360}\right)$$

360 K时纯水的蒸气压　　$p_2=6.28\times10^4\ \mathrm{Pa}$

设水相中的水符合Raoult定律，则

$$p(H_2O)=p^*(H_2O)x(H_2O)=6.28\times10^4\ \mathrm{Pa}\times(1-0.021)=6.15\times10^4\ \mathrm{Pa}$$

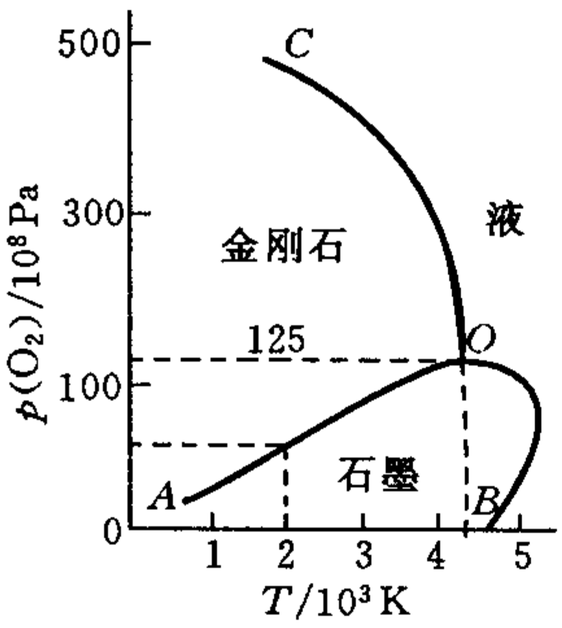


图5-2

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 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 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(α)转变成金刚石(β)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 5×10^{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

$$p(H_2O)+p(I_2)=101.3\ \text{kPa}$$

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 g·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)
$$\frac{p(H_2O)}{p(\text{氯苯})}=\frac{n(H_2O)}{n(\text{氯苯})}=\frac{W(H_2O)/M(H_2O)}{W(\text{氯苯})/M(\text{氯苯})}$$

$$W(H_2O)=\frac{p(H_2O)}{p(\text{氯苯})}\cdot\frac{W(\text{氯苯})}{M(\text{氯苯})}\cdot M(H_2O)$$

$$=\left(\frac{101.3-29}{29}\times\frac{1\ 000}{112.5\times10^{-3}}\times18.02\times10^{-3}\right)\ \text{kg}=398.9\ \text{kg}$$

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

$$\ln\frac{p_2}{10.02\ \text{kPa}}=\frac{34\ 170}{8.314\ 5}\times\left(\frac{1}{293}-\frac{1}{303}\right)$$

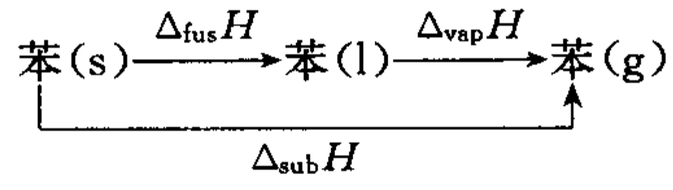
303 K 时苯的蒸气压
$$p_2=15.92\ \text{kPa}$$

(2) 根据 Clausius-Clapeyron 方程

$$\ln\frac{12.30}{3.27}=\frac{\Delta_{sub}H_m}{8.314\ 5\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}}\times\left(\frac{1}{273\ \text{K}}-\frac{1}{293\ \text{K}}\right)$$

$$\Delta_{sub}H_m=44.05\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

(3) 苯的相态变化可用下图表示：



苯的摩尔熔化热

$$\Delta_{fus}H_m=\Delta_{sub}H_m-\Delta_{vap}H_m=(44.05-34.17)\ kJ\cdot mol^{-1}=9.88\ kJ\cdot mol^{-1}$$

17. 在 298 K 时，水(A)与丙醇(B)的二组分液相系统的蒸气压与组成的关系如下表所示，总蒸气压在 $x_B=0.4$ 时出现极大值。

x_B	0	0.05	0.20	0.40	0.60	0.80	0.90	1.00
p_B/Pa	0	1 440	1 813	1 893	2 013	2 653	2 584	2 901
$p_{总}$/Pa	3 168	4 533	4 719	4 786	4 653	4 160	3 668	2 901

(1) 请画出 p-x-y 图，并指出各点、线和面的含义和自由度；

(2) 将 $x_B=0.56$ 的丙醇水溶液进行精馏，精馏塔的顶部和底部分别得到什么产品？

(3) 若以 298 K 时的纯丙醇为标准态，求 $x_B=0.2$ 的水溶液中，丙醇的相对活度和活度因子。

解　(1) 由题设数据计算气相的组成 $y_B=p_B/p_{总}$ 如下表所示：

x_B	0	0.05	0.2	0.4	0.6	0.8	0.9	1.0
p_B/Pa	0	1 440	1 813	1 893	2 013	2 653	2 584	2 901
$p_{总}$/Pa	3 168	4 533	4 719	4 786	4 653	4 160	3 668	2 901
y_B	0	0.317 6	0.384 2	0.395 5	0.432 6	0.637 7	0.704 5	1

作 $p_{总}$-x_B 图得液相线(见图5-3)，在液相线上是气液两相共存，$f^*=2-2+1=1$。液相线上方为单一的液相，自由度 $f^*=2-1+1=2$。

作 $p_{总}$-y_B 图得气相线(见图5-3)，在气相线上是气液两相共存，$f^*=2-2+1=1$。气相线下方为单一的气相，自由度 $f^*=2-1+1=2$。

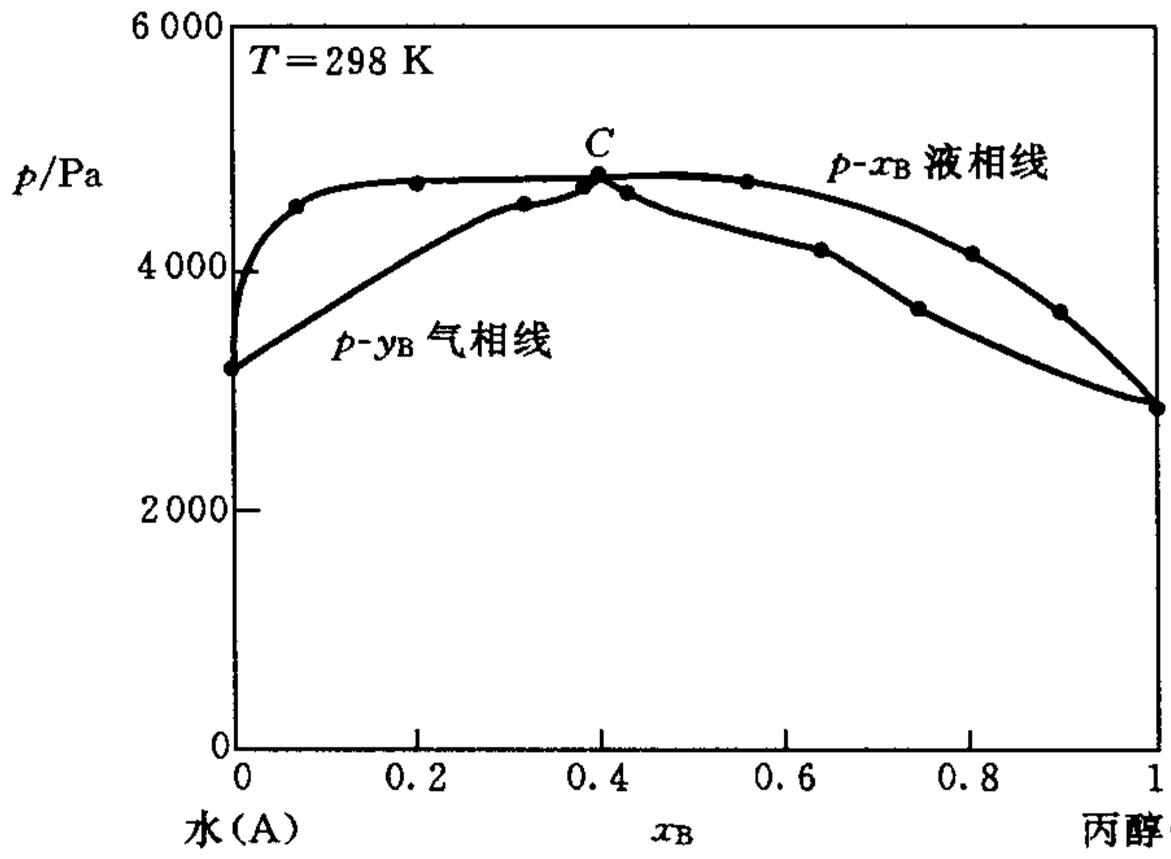


图 5-3

液相线与气相线之间区域为气液两相共存，自由度 $f^*=2-2+1=1$。

在恒沸点 C 处的自由度 $f^*=0$。

(2) $x_B=0.56$ 的丙醇水溶液系统点位于恒沸点的右方，并且纯丙醇的蒸气压低于恒沸物的蒸气压。所以，将 $x_B=0.56$ 的丙醇水溶液进行精馏时，精馏塔的顶部得到恒沸物，底部得到纯丙醇。

(3)
$$p_B = p_B^* a_B$$
$$a_B = \frac{p_B}{p_B^*} = \frac{1\ 813}{2\ 901} = 0.625$$
$$\gamma_B = \frac{a_B}{x_B} = \frac{0.625}{0.2} = 3.125$$

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。

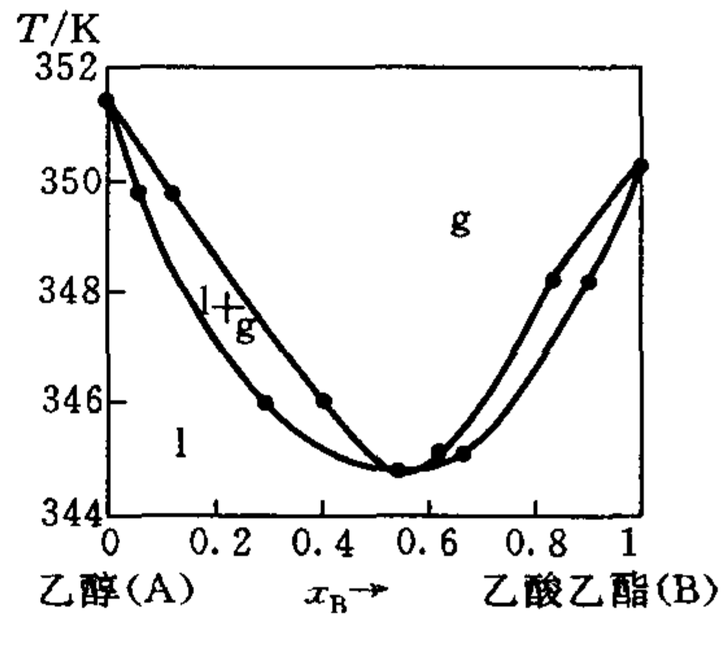


图 5-4

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

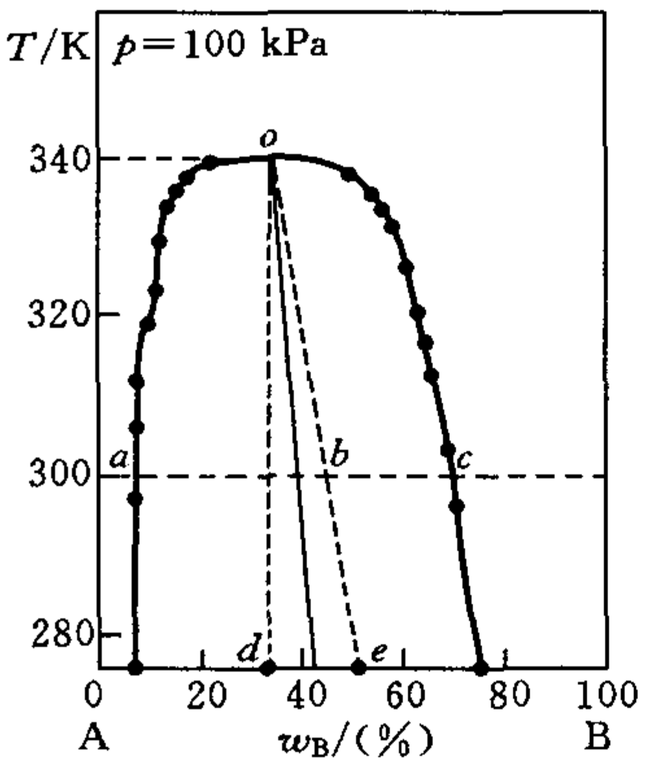


图 5-5

(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(苯酚)≈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 $w_B(2) = 70\%$。

$$W(\text{水层}) + W(\text{苯酚层}) = 2.0\ \text{kg}$$

$$W(\text{水层})w_B(1)+W(\text{苯酚层})w_B(2)=1.0\ \text{kg}$$

$$W(\text{苯酚层})=\left[\frac{1.0-2.0w_B(1)}{w_B(2)-w_B(1)}\right]\text{kg}=\left(\frac{1.0-2.0\times0.09}{0.70-0.09}\right)\text{kg}=1.34\ \text{kg}$$

$$W(\text{水层})=2.0\ \text{kg}-W(\text{苯酚层})=0.66\ \text{kg}$$

(4) 温度不变，两相组成仍是$w_B(1)=9\%$，$w_B(2)=70\%$。

$$W(\text{水层})+W(\text{苯酚层})=3.0\ \text{kg}$$

$$W(\text{水层})w_B(1)+W(\text{苯酚层})w_B(2)=1.0\ \text{kg}$$

$$W(\text{苯酚层})=\left[\frac{1.0-3.0w_B(1)}{w_B(2)-w_B(1)}\right]\text{kg}=\left(\frac{1.0-3.0\times0.09}{0.70-0.09}\right)\text{kg}=1.20\ \text{kg}$$

$$W(\text{水层})=3.0\ \text{kg}-W(\text{苯酚层})=1.80\ \text{kg}$$

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$Na_2K(s)$，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。

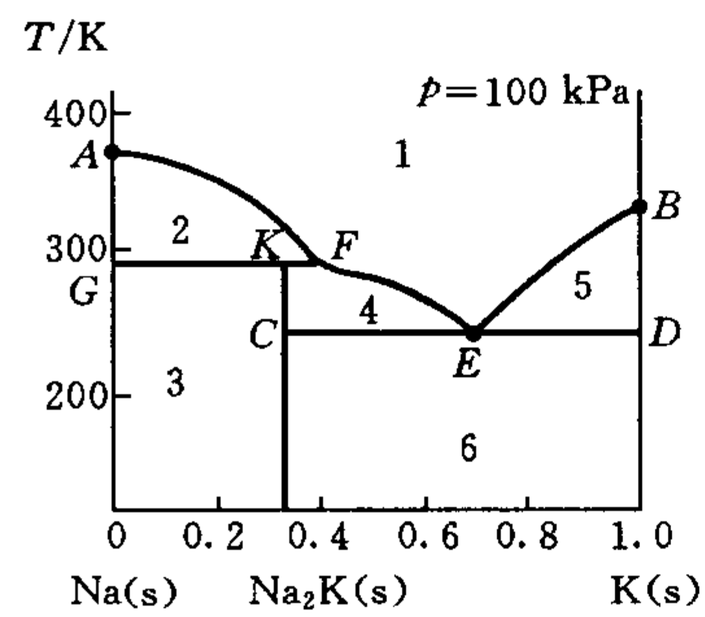


图 5-6

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)+$Na_2K(s)$，$f^*=1$

4——液态+$Na_2K(s)$，$f^*=1$

5——液态+K(s)，$f^*=1$

6——K(s)+ $Na_2K(s)$，$f^*=1$

GKF 线是Na(s)、$Na_2K(s)$和$x_B=0.42$ 的熔化物三相平衡线，$f^*=0$。

CED 线是K(s)、$Na_2K(s)$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Na_2K 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$Na_2K(s)$的分解温度，也是Na(s)、$Na_2K(s)$和$x_B=0.42$ 的熔化物三相平衡点，$f^*=0$。

E 点是K(s)、$Na_2K(s)$和$x_B=0.68$ 的熔化物三相平衡点，$f^*=0$。

21. 在大气压力下，NaCl(s)与水组成的二组分系统在252 K 时有一个低共熔点，此时$H_2O(s)$、$NaCl\cdot2H_2O(s)$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$NaCl\cdot2H_2O(s)$分解为NaCl(s)和质量分数为0.27 的NaCl 水溶液。已知NaCl(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NaCl(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 $NaCl \cdot 2H_2O$ 的组成为

$$w(NaCl) = \frac{58.5}{58.5 + 2 \times 18.02} = 0.619$$

在 $w(NaCl)=0.619$(C 点)处作垂线，至温度为264 K(E 点)，过 E 点作NaCl(s)、$NaCl \cdot 2H_2O$(s)和 $w(NaCl)=0.27$ 的NaCl 水溶液的三相平衡线 GE，G 点 $w(NaCl)=0.27$。

D 点(252 K，$w(NaCl)=0.223$)是 H_2O(s)、$NaCl \cdot 2H_2O$(s)和 $w(NaCl)=0.223$ 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。

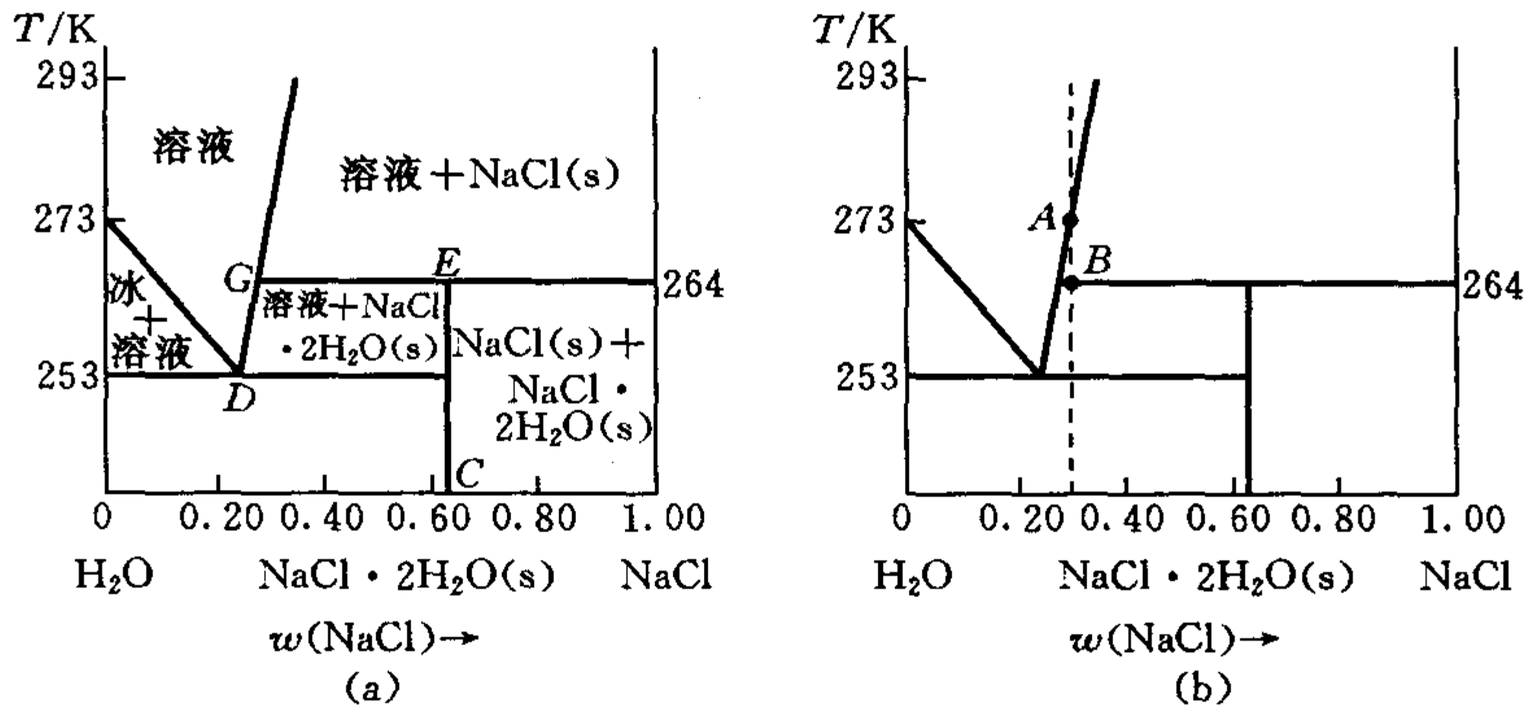


图 5-7

(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NaCl(s)，到 B 点(264 K)时 $NaCl \cdot 2H_2O$ 也开始析出，所以要想得到纯的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

$$(1.00 - 0.28)x = (0.28 - 0.27) \times (1\ \text{kg} - x)$$

$$x = 0.013\ 71\ \text{kg}$$

最多能析出0.013 71 kg 纯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Zn(s)和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。

$$\frac{n(Mg)}{n(Zn)} = \frac{W(Mg)/M(Mg)}{W(Zn)/M(Zn)} = \frac{0.157/24.31}{0.843/65.41} = 0.50$$

稳定化合物的组成是 $MgZn_2$。

为了使相图比较清楚，将质量分数换算为摩尔分数：

w(Mg)	0	0.032	0.157	0.30	0.49	0.80	1.00
x(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。

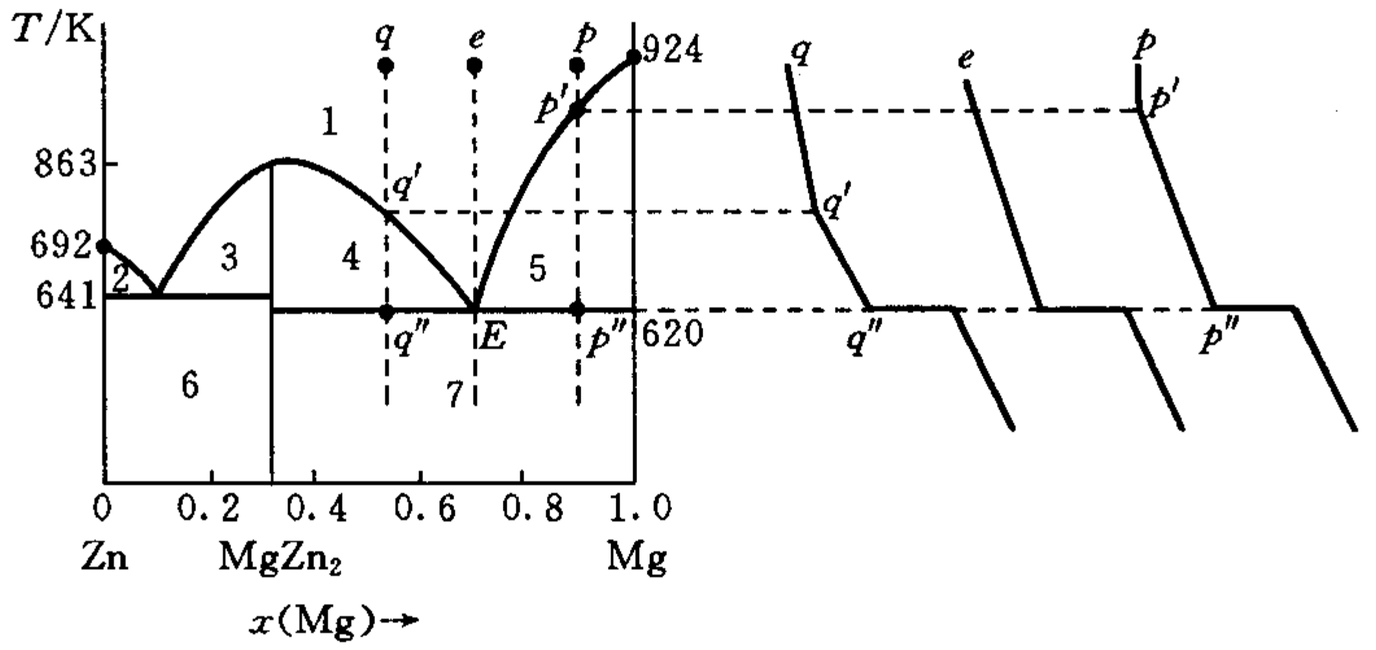


图 5-8

各相区的相态为

1——液态，$f^*=2$

2——液态＋Zn(s)，$f^*=1$

3——液态＋$MgZn_2$(s)，$f^*=1$

4——液态＋$MgZn_2$(s)，$f^*=1$

5——液态＋Mg(s)，$f^*=1$

6——Zn(s)＋$MgZn_2$(s)，$f^*=1$

7——Mg(s)＋$MgZn_2$(s)，$f^*=1$

(2) 含Mg 的质量分数为0.80 混合物x(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，$MgZn_2$(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：

$$\text{熔体} \rightleftharpoons \text{Mg(s)} + \text{MgZn}_2\text{(s)}$$

直至熔体全部消失，进入Mg(s)和$MgZn_2$(s)的两相平衡区。

含 Mg 的质量分数为 0.30 混合物 x(Mg)＝0.54(q 点)，从 973 K 冷却到 q'时，系统开始析出$MgZn_2$(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：

$$\text{熔体} \rightleftharpoons \text{Mg(s)} + \text{MgZn}_2\text{(s)}$$

直至熔体全部消失，进入Mg(s)和$MgZn_2$(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。

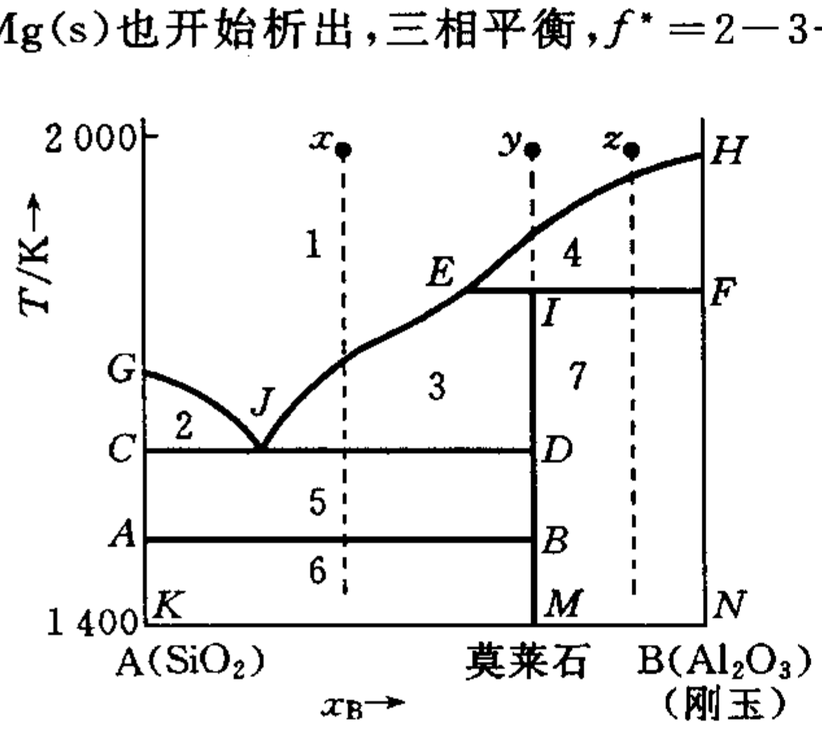


图 5-9

23. SiO_2-Al_2O_3 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_2-Al_2O_3 二组分系统在高温区的相图(见图 5-9)。莫莱石的组成为 $2Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$，在高温

下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。

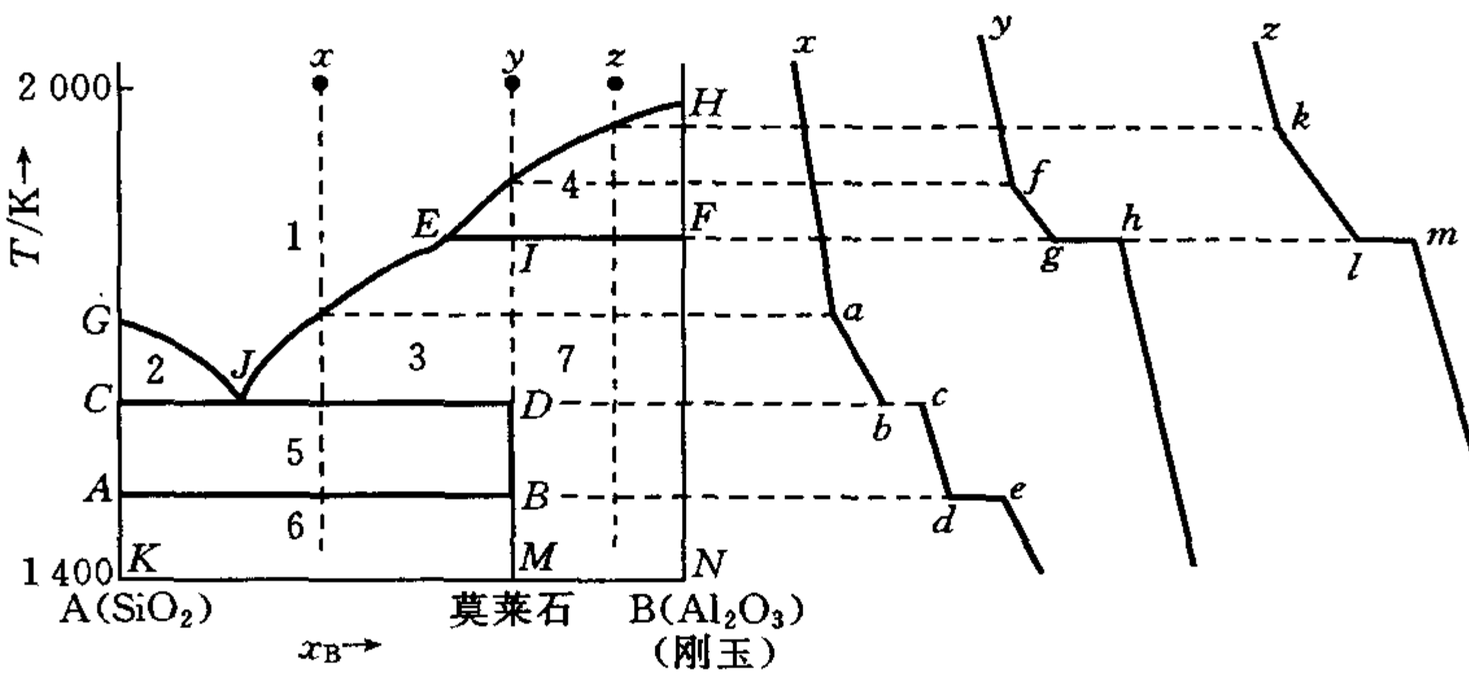


图5-10

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：

$$\text{熔液} + \text{刚玉} \rightleftharpoons \text{莫莱石}$$

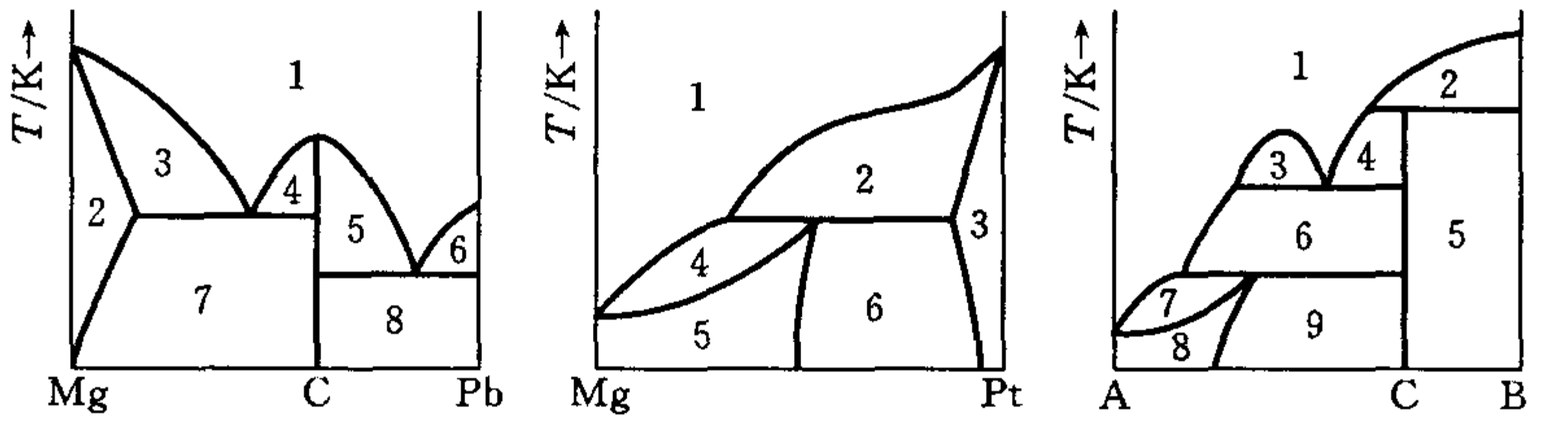
达h点时，熔液、刚玉消失，只有莫莱石，温度继续下降。

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

$$\text{熔液} \rightleftharpoons \text{刚玉} + \text{莫莱石}$$

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。



(a) Mg-Pb 相图　　(b) Mg-Pt 相图　　(c) A-B 二组分系统相图

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α	1
3	1	固熔体α	2
4	2	液态＋固熔体β	1
5	1	固熔体β	2
6	2	固熔体α＋固熔体β	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. $UF_4(s)$、$UF_4(l)$的蒸气压与温度的关系分别由如下两个方程表示，试计算$UF_4(s)$、$UF_4(l)$、$UF_4(g)$三相共存时的温度和压力。

$$\ln\frac{p(UF_4,s)}{Pa}=41.67-\frac{10\,017\ K}{T}$$

$$\ln\frac{p(UF_4,l)}{Pa}=29.43-\frac{5\,899.5\ K}{T}$$

解　固、液、气三相共存时，固态与液态蒸气压相等，即

$$41.67-\frac{10\,017\ K}{T}=29.43-\frac{5\,899.5\ K}{T}$$

三相点的温度为　$T=336.4\ K$

将三相点温度代入蒸气压关系式

$$\ln\frac{p(UF_4,s)}{Pa}=41.67-\frac{10\,017}{336.4}=11.893$$

三相点的压力为　　$p=146.23\ kPa$

26. 某高原上的大气压力只有61.33 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	氩
三相点温度T/K	234.3	278.6	550.2	93.0
三相点压力p/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。四种物质中只有氩的三相点压力高于外压61.33 kPa，因此在外压等于61.33 kPa时加热，只有氩是处于三相点压力之下，所以会直接升华。

27. 电解熔融的LiCl(s)制备金属Li(s)时。常常要加一定量的KCl(s)，这样可以节约能源。已知LiCl(s)的熔点为878 K，KCl(s)的熔点为1 048 K，LiCl(A)与KCl(B)组成的二组分系统的低共熔点为629 K，这时KCl(B)的质量分数$w_B=0.50$。在723 K时KCl(B)含量$w_B=0.43$的熔化物冷却时，首先析出LiCl(s)，而$w_B=0.63$的熔化物冷却时首先析出KCl(s)。

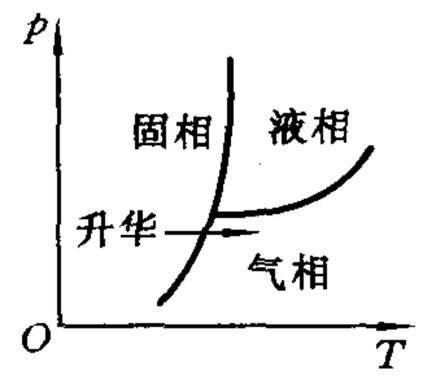


图5-12

(1) 画出LiCl(A)与KCl(B)的二组分系统的低共熔相图；

(2) 简述加一定量KCl(s)的原因；

(3) 电解槽操作温度应高于哪个温度，为什么？

(4) KCl(s)加入的质量分数应控制在哪个范围内为好？

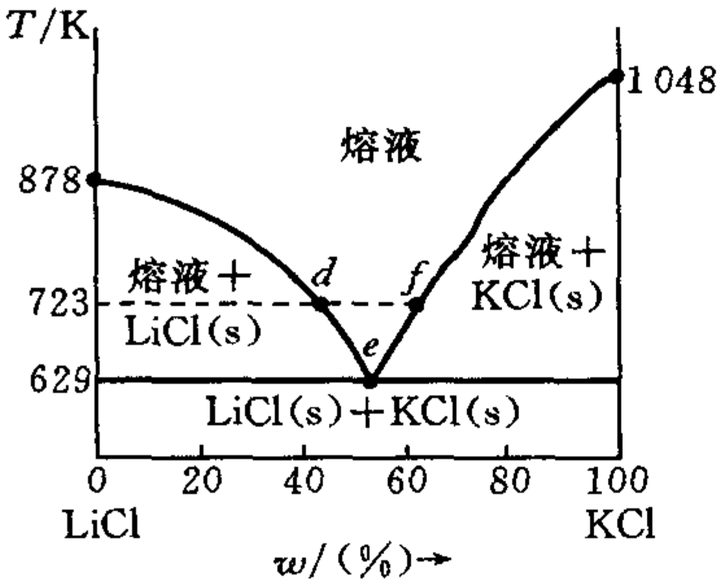


图5-13

解　(1) 由题意，LiCl(A)与KCl(B)二组分系统的低共熔点(e点)为629 K，$w_B=0.50$，过e点作三相平衡线。$w_B=0.43$的熔化物冷却到723 K时(d点)，析出LiCl(s)，表明d点在LiCl的凝固点下降曲线上。同样$w_B=0.63$的熔化物冷却到723 K时(f点)析出KCl(s)，表明f点在KCl的凝固点下降曲线上。将LiCl、KCl的熔点及d、e、f点连接起来就得到LiCl(A)-KCl(B)的熔点-组成相图(见图5-13)。

(2) 用电解法制备金属Li(s)时，必须使LiCl(s)保持熔融

状态，才能使Li^+得到电子而被还原，加入KCl后可使LiCl(s)的熔点降低，当KCl(B)的质量分数$w_B=0.50$时，熔点最低，为629 K，这样可以节约能源。

(3) 电解槽操作温度至少应高于629 K，低于629 K时低共熔混合物凝结，电解无法进行。

(4) 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 K以上时，混合物中LiCl都处于熔融状态。

28. 金属Pb(s)和金属Ag(s)的熔点分别为600 K和1 233 K，它们在578 K时形成低共熔混合物。已知Pb(s)熔化时的摩尔熔化热为4 858 J·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

$$\ln x_A=\frac{\Delta_{fus}H_m}{R}\left(\frac{1}{T_f^*}-\frac{1}{T_f}\right)$$

$$\ln x(Pb)=\frac{4\ 858}{8.314\ 5}\left(\frac{1}{600}-\frac{1}{578}\right)=-0.037\ 07$$

低共熔混合物组成

$$x(Pb)=0.963\ 6$$

$$x(Ag)=1-x(Pb)=0.036\ 4$$

29. 经实验测得：① 磷的三种状态P(s，红磷)、P(l)和P(g)达三相平衡时的温度和压力分别为863 K和4.4 MPa；② 磷的另外三种状态P(s，黑磷)、P(s，红磷)和P(l)达三相平衡时的温度和压力分别为923 K和10.0 MPa；③ 已知P(s，黑磷)、P(s，红磷)和P(l)的密度分别为2.7×10^3 kg·m^{-3}、2.34×10^3 kg·m^{-3}和1.81×10^3 kg·m^{-3}；④ P(s，黑磷)转化为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) P(s，黑磷)与P(s，红磷)的熔点随压力如何变化？

解 (1) 磷的相图示意图如图5-14所示。

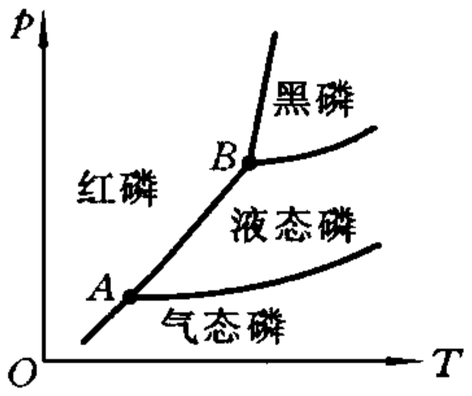


图5-14

A点(863 K、4.4 MPa)是红磷(s)、P(l)和P(g)的三相点。

红磷⟹液态磷　$\Delta H>0$(红磷熔化吸热)

因为ρ(红磷)$>\rho$(液态磷)，所以$\Delta V=V$(液态磷)$-V$(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 K、10.0 MPa)是液态磷、黑磷(s)和红磷(s)的三相点。

黑磷⟹红磷　$\Delta H>0$(黑磷转化为红磷时吸收热量)

因为ρ(黑磷)$>\rho$(红磷)，所以$\Delta V=V$(红磷)$-V$(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$(NH_4)_2SO_4$-Li_2SO_4-H_2O三组分系统在298 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 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。

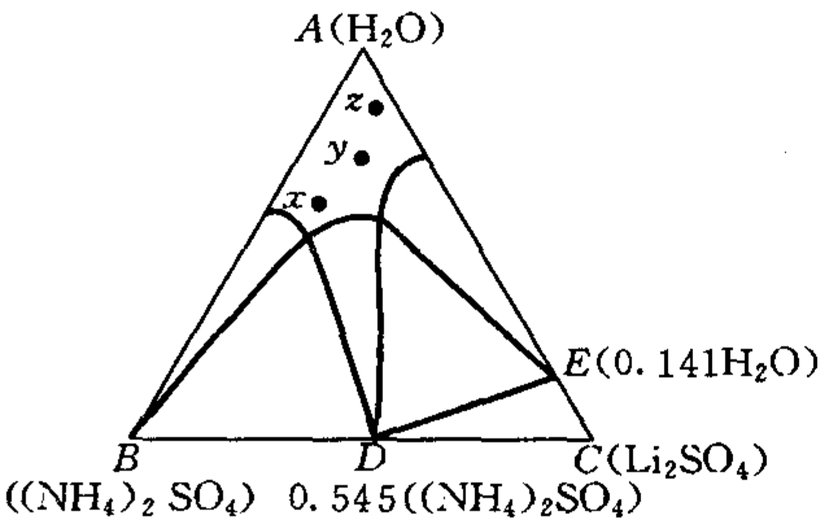


图 5-15

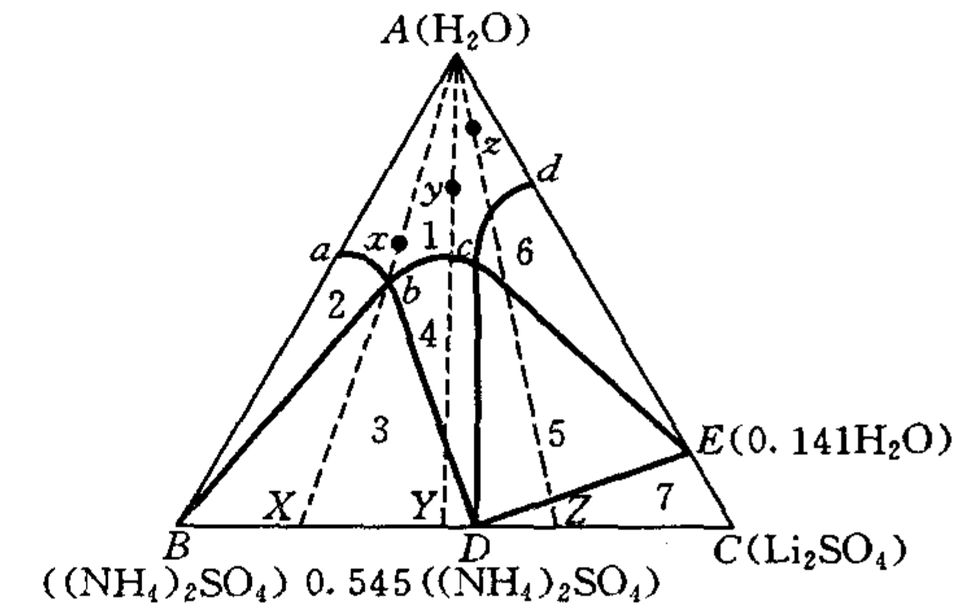


图 5-16

E 点水的质量分数为 0.141，Li_2SO_4 的质量分数为 0.859，水的摩尔质量为 18.02 g·mol^{-1}，Li_2SO_4 的摩尔质量为 109.9 g·mol^{-1}，$\frac{0.141/18.02}{0.859/109.9}=1$，$E$ 点是含水盐 $Li_2SO_4\cdot H_2O$。D 点 $(NH_4)_2SO_4$ 的质量分数为 0.545，Li_2SO_4 的质量分数为 0.455，$(NH_4)_2SO_4$ 的摩尔质量为 132.1 g·mol^{-1}，$\frac{0.545/132.1}{0.455/109.9}=1$，$D$ 点是复盐 $(NH_4)_2SO_4\cdot Li_2SO_4$。

各相区为

1——溶液，单相区，$f^*=2$

2——$(NH_4)_2SO_4$ 的饱和溶液＋$(NH_4)_2SO_4$(s)，二相区，$f^*=1$

3——溶液(组成为 b)＋$(NH_4)_2SO_4$(s)＋$(NH_4)_2SO_4\cdot Li_2SO_4$(s)，三相区，$f^*=0$

4——$(NH_4)_2SO_4\cdot Li_2SO_4$ 的饱和溶液＋$(NH_4)_2SO_4\cdot Li_2SO_4$(s)，二相区，$f^*=1$

5——溶液(组成为 c)＋$(NH_4)_2SO_4\cdot Li_2SO_4$(s)＋$Li_2SO_4\cdot H_2O$(s)，三相区，$f^*=0$

6——$Li_2SO_4\cdot H_2O$ 的饱和溶液＋$Li_2SO_4\cdot H_2O$(s)，二相区，$f^*=1$

7——$(NH_4)_2SO_4\cdot Li_2SO_4$(s)＋$Li_2SO_4\cdot H_2O$(s)＋$Li_2SO_4$(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 $(NH_4)_2SO_4$(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 $(NH_4)_2SO_4\cdot Li_2SO_4$(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 $Li_2SO_4\cdot H_2O$(s)。

31. 根据 KNO_3-$NaNO_3$-H_2O 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 KNO_3(s)和 $NaNO_3$(s)的混合盐，KNO_3(s)的质量分数为 0.70，$NaNO_3$(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？

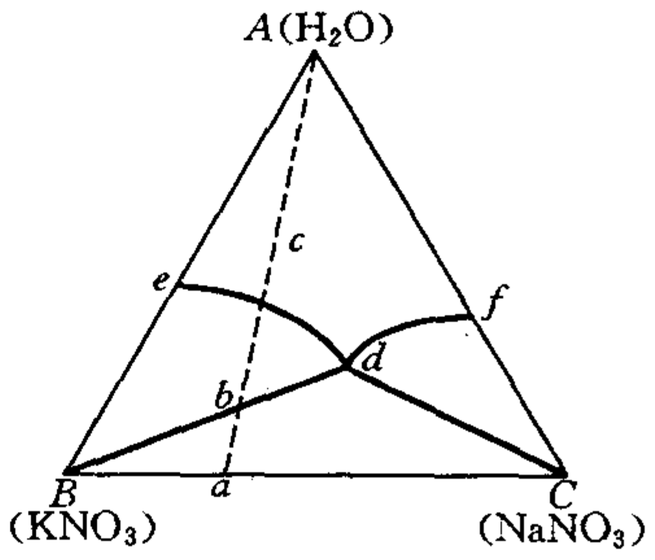


图 5-17

解(1) 相区 $Aedf$：不饱和溶液，$\Phi=1$，$f^*=2$。

相区 Bed：KNO_3(s)和溶液两相平衡区，$\Phi=2$，$f^*=1$。

相区 Cdf：$NaNO_3$(s)和溶液两相平衡区，$\Phi=2$，$f^*=1$。

相区 BCd：KNO_3(s)、$NaNO_3$(s)和溶液三相平衡区，$\Phi=3$，$f^*=0$。

(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 KNO_3(s)两相共存，留下 KNO_3(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. $FeCl_3$ 和 H_2O 能形成 $FeCl_3 \cdot 2H_2O$、$FeCl_3 \cdot 6H_2O$、$2FeCl_3 \cdot 5H_2O$ 和 $2FeCl_3 \cdot 7H_2O$ 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 Φ 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 $X_2Y(s)$、$XY(s)$、$XY_2(s)$ 和 $XY_3(s)$ 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. Na_2CO_3 可形成三种水合物：$Na_2CO_3 \cdot H_2O$、$Na_2CO_3 \cdot 7H_2O$、$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$。当 $Na_2CO_3(s)$ 投入其水溶液，三相平衡时，若一相是 Na_2CO_3 水溶液，一相是 $Na_2CO_3(s)$，则第三相是　（　）

A. 冰　　B. $Na_2CO_3 \cdot H_2O(s)$

C. $Na_2CO_3 \cdot 7H_2O(s)$　　D. $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O(s)$

6. 水的三相点附近，其汽化热和熔化热分别为 44.82 kJ·mol^{-1} 和 5.99 kJ·mol^{-1}。则在三相点附近冰的升华热约为　（　）

A. 38.33 kJ·mol^{-1}　　B. 50.81 kJ·mol^{-1}

C. −38.33 kJ·mol^{-1}　　D. −50.81 kJ·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

8. H_2O-NaCl-Na_2SO_4 三元系相图如图5-18所示，Na_2SO_4 和 H_2O 能形成水合物 $Na_2SO_4 \cdot H_2O$（R 点），在 RPQ 区中存在的是　（　）

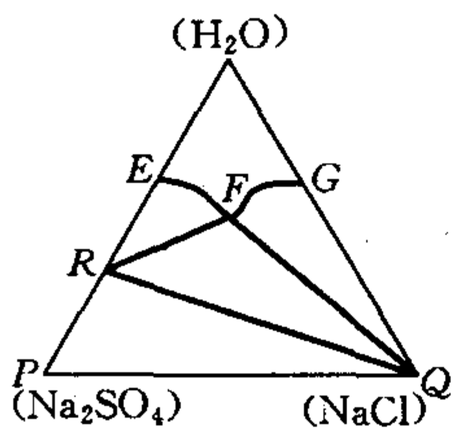


图 5-18

A. 水合物 R 和溶液

B. 水合物 R、$Na_2SO_4(s)$ 和 NaCl(s)

C. 水合物 R、NaCl(s) 和组成为 F 的溶液

D. $Na_2SO_4(s)$、NaCl(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 kJ·mol^{-1}和15.6 kJ·mol^{-1}。求碘的三相点温度、压力和熔化熵。

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H_2O-NH_4Cl的温度-组成图。根据相图回答下列问题。

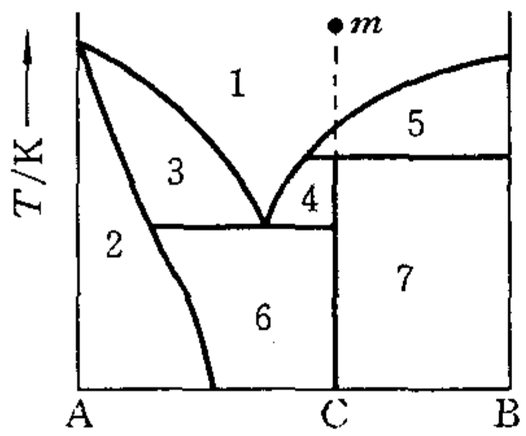


图5-19

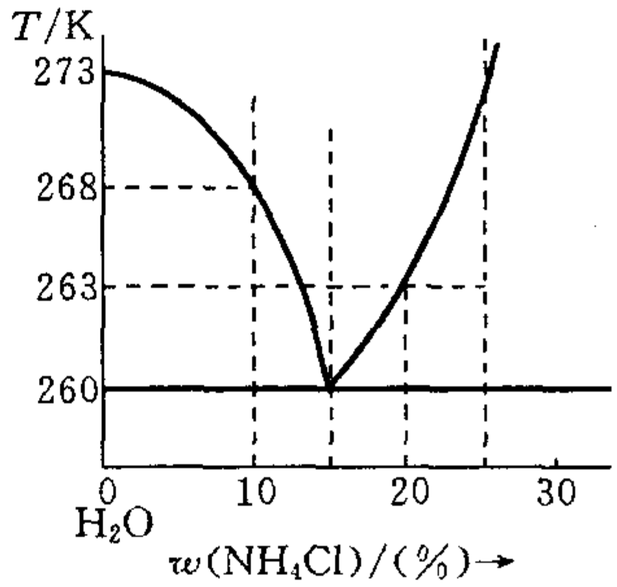


图5-20

(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NH_4Cl？若冷却该溶液，最多可得多少克纯冰？

(2) 将15%NH_4Cl水溶液冷却到268 K可得多少冰？

(3) 把100 g 25%NH_4Cl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%NH_4Cl水溶液冷却，最多可得到多少克NH_4Cl(s)？

14. 已知101.325 kPa下固体A、B的熔点分别为500 ℃和800 ℃，它们可生成固体化合物AB(s)，AB(s)加热至400 ℃时分解为AB_2(s)和$x_B=0.40$的液相，AB_2(s)在600 ℃分解为B(s)和$x_B=0.55$的液相。该系统有一个低共熔点，温度为300 ℃，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 ℃，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？

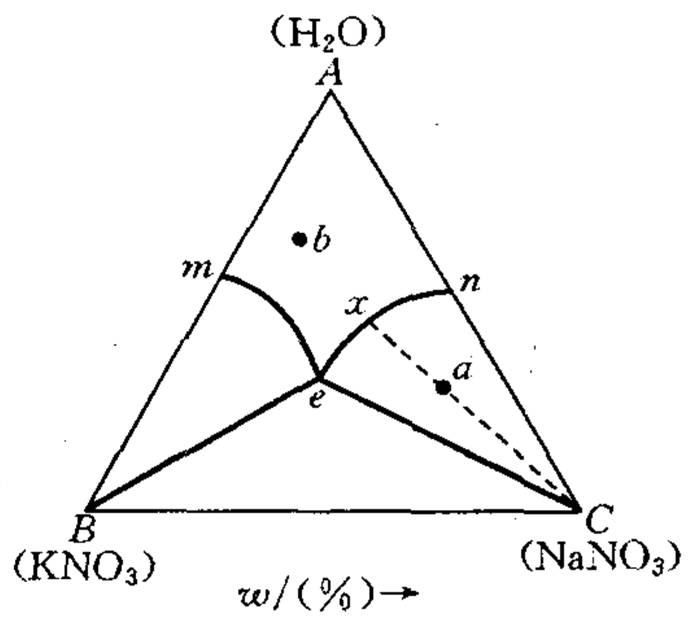


图5-21

15. 已知H_2O-KNO_3-$NaNO_3$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$FeCl_3$和H_2O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 $Na_2CO_3(s)$ 相邻的水合物是 $Na_2CO_3 \cdot H_2O$。

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

$$\Delta_{sub}H_m = (45.1 + 15.6)\ kJ \cdot mol^{-1} = 60.7\ kJ \cdot mol^{-1}$$

液气平衡时

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

$$\ln \frac{p}{13.333\ kPa} = \frac{45\ 100}{8.314\ 5}\left(\frac{1}{389.7} - \frac{1}{T}\right) \quad ①$$

固气平衡时

$$\ln \frac{p}{p_1} = \frac{\Delta_{sub}H_m}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T}\right)$$

$$\ln \frac{p}{0.133\ kPa} = \frac{60\ 700}{8.314\ 5}\left(\frac{1}{311.9} - \frac{1}{T}\right) \quad ②$$

由式①、式②两式可解得三相点温度和压力为

$$T = 384.5\ K, \quad p = 11.03\ kPa$$

三相点时的熔化熵

$$\Delta_{fus}S_m = \frac{\Delta_{fus}H_m}{T} = \frac{15\ 600\ J \cdot mol^{-1}}{384.5\ K} = 40.57\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$$

12. 各相区的相态及自由度如下：

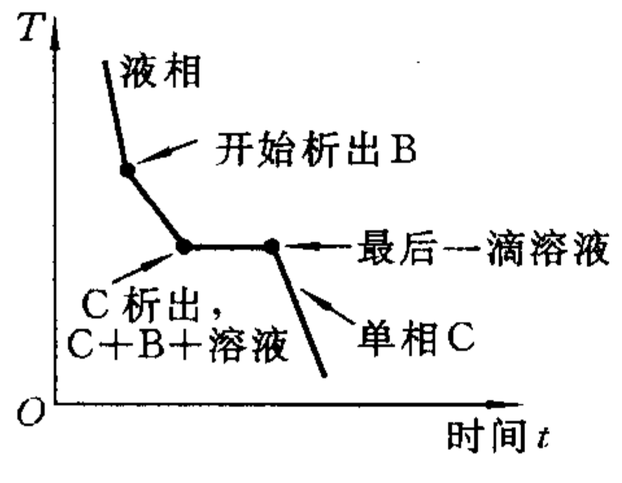


图 5-22

1——液相，$f^* = 2$

2——A 和 C 形成的固熔体 α，$f^* = 2$

3——液相＋固熔体 α，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 α＋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 NH_4Cl 为 10%。750 g 溶液中含 NH_4Cl 为

$$750\ g \times 10\% = 75\ g$$

将此溶液冷却到接近 260 K 时析出冰最多，根据杠杆规则有

$$W_{冰} \times (10 - 0) = (750\ g - W_{冰}) \times (15 - 10)$$

$$W_{冰} = 250\ g$$

(2) 将 15%NH_4Cl 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_4Cl 水溶液冷却到263 K，系统分为液相(组成为含NH_4Cl 20%)和NH_4Cl(s)两相。两相的量可根据杠杆规则计算，即

$$W_{液相}(25-20)=(100\ g-W_{液相})\times(100-25)$$

$$W_{液相}=93.75\ g$$

$$W(NH_4Cl,s)=(100-93.75)\ g=6.25\ g$$

(4) 将100 g 25%NH_4Cl 水溶液冷却到接近260 K时析出NH_4Cl(s)最多，根据杠杆规则有

$$[100\ g-W(NH_4Cl,s)]\times(25-15)=W(NH_4Cl,s)\times(100-25)$$

$$W(NH_4Cl,s)=11.76\ g$$

14. (1)熔点-组成图如图5-23所示。

(2) 设冷却到接近300 ℃时析出AB(s)物质的量为n_1，则

$$\frac{n_1}{120\ mol-n_1}=\frac{0.20-0.10}{0.50-0.20}$$

$$n_1=30\ mol$$

将分离出的30 mol AB(s)加热至刚刚超过400 ℃，设所得AB_2(s)物质的量为n_2，则

$$\frac{n_2}{30\ mol-n_2}=\frac{0.50-0.40}{0.67-0.50}$$

解得　　$n_2=11.11\ mol$

将分离出的11.11 mol AB_2(s)加热至刚刚超过600 ℃，设所得的B(s)物质的量为n_B，则

$$\frac{n_B}{11.11\ mol-n_B}=\frac{0.67-0.55}{1.00-0.67}$$

解得　　$n_B=2.96\ mol$

故最多可得到纯B 2.96 mol。

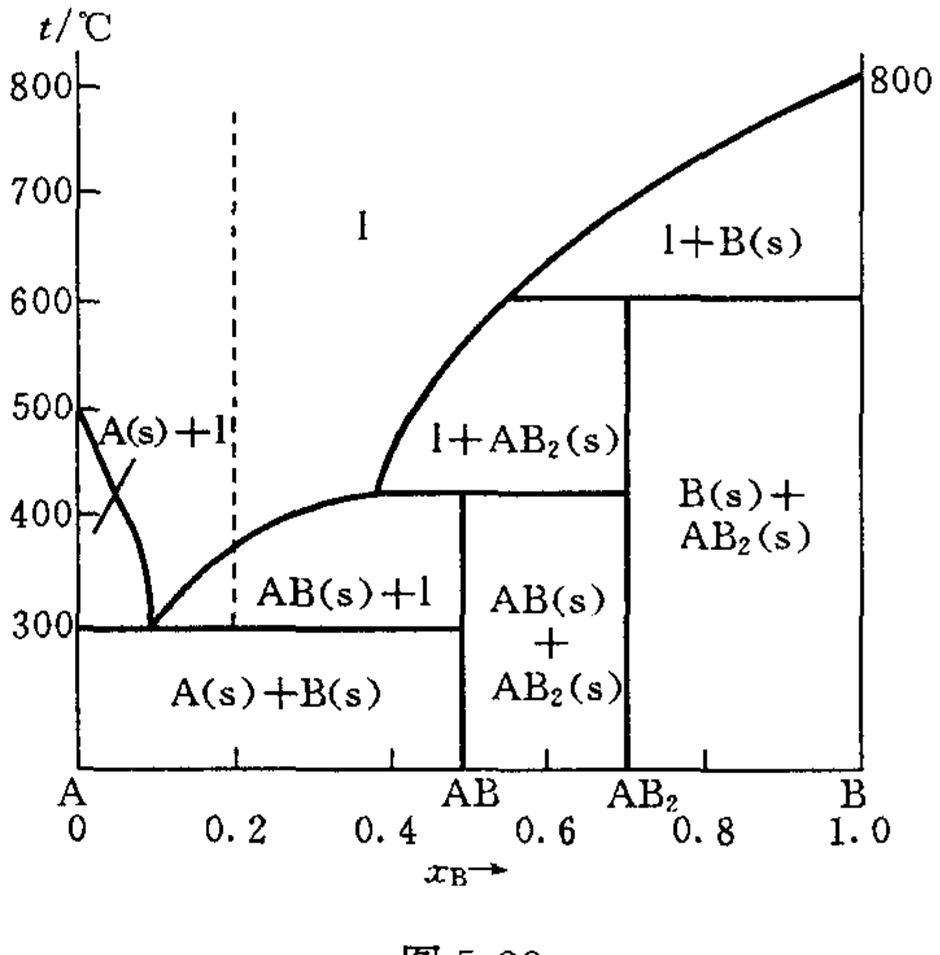


图 5-23

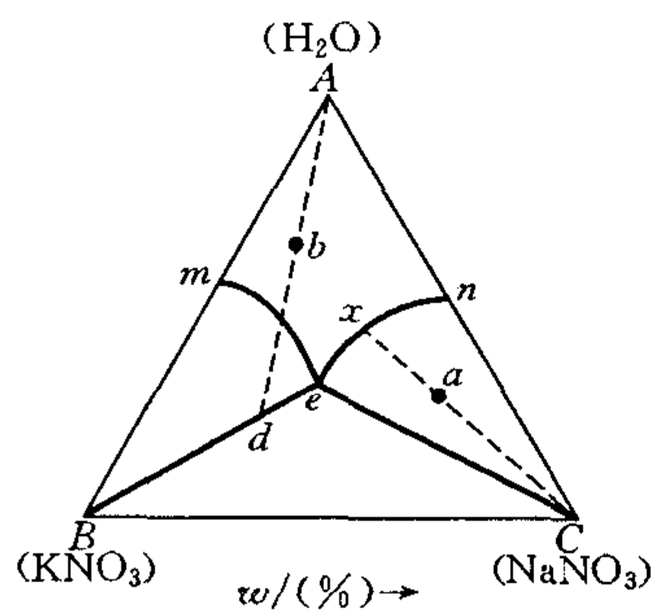


图 5-24

15. (1) 如图5-24所示，系统点a处于$NaNO_3$(s)与溶液的两相平衡区，固相为$NaNO_3$(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

$$W(NaNO_3,s)\times\overline{aC}=W(溶液)\times\overline{ax}$$

(2) 组成为b的溶液蒸发，则系统点将沿Ab线向远离H_2O的方向移动。当系统点到达me线上时，开始析出KNO_3，继续蒸发，系统点将继续沿Ab的延长线向远离H_2O的方向移动，当到达Be线上的d点时，析出KNO_3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

$\Delta_r G_m = \sum_B \nu_B \mu_B < 0$，　化学反应自发地自左向右进行；

$\Delta_r G_m = \sum_B \nu_B \mu_B = 0$，　化学反应达到平衡；

$\Delta_r G_m = \sum_B \nu_B \mu_B > 0$，　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 $CO(g)+H_2O(g) \rightleftharpoons H_2(g)+CO_2(g)$ 的标准平衡常数与温度的关系为 $\lg K_p^{\ominus} = 2\ 150\ K/T - 2.216$，当 CO、H_2O、H_2、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

$$Q = \frac{[p(H_2)/p^{\ominus}][p(CO_2)/p^{\ominus}]}{[p(CO)/p^{\ominus}][p(H_2O)/p^{\ominus}]} = \frac{[p \cdot x(H_2)/p^{\ominus}][p \cdot x(CO_2)/p^{\ominus}]}{[p \cdot x(CO)/p^{\ominus}][p \cdot x(H_2O)/p^{\ominus}]}$$

$$= \frac{x(H_2)x(CO_2)}{x(CO)x(H_2O)} = \frac{n(H_2)n(CO_2)}{n(CO)n(H_2O)} = \frac{(0.20/2.02) \times (0.20/44.01)}{(0.30/28.01) \times (0.30/18.02)}$$

$$= 2.52$$

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

$$\lg 2.52 < 2\ 150\ K/T - 2.216$$

即

$$T < 821.4\ K$$

当温度低于 820.4 K 时，反应向生成产物的方向进行。

2. PCl_5 的分解反应为 $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g)+Cl_2(g)$，在 523 K、100 kPa 下达成平衡，测得平衡混合物的密度 $\rho = 2.695\ kg \cdot m^{-3}$。试计算：(1) $PCl_5(g)$ 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 PCl_5 的物质的量为 n_0，平衡时解离度为 α，则

	$PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g)+Cl_2(g)$		
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　　$n_{总} = n_0(1+\alpha)$

假定各物质均为理想气体，则　　$pV = n_{总}RT = n_0(1+\alpha)RT$

所以

$$\alpha = \frac{pV}{n_0RT} - 1$$

根据质量守恒定理，反应前后物质的质量应相等，即 $W_0(PCl_5) = W_{平衡} = \rho V$。因此

$$n_0=\frac{W_0(PCl_5)}{M(PCl_5)}=\frac{W_{平衡}}{M(PCl_5)}=\frac{\rho V}{M(PCl_5)}$$

解离度 $$\alpha=\frac{pVM(PCl_5)}{\rho VRT}-1=\frac{pM(PCl_5)}{\rho RT}-1=\frac{100\times10^3\times208.2\times10^{-3}}{2.695\times8.314\ 5\times523}-1=0.78$$

(2) $$K_p^{\ominus}=\frac{[p(PCl_3)/p^{\ominus}][p(Cl_2)/p^{\ominus}]}{[p(PCl_5)/p^{\ominus}]}=\frac{\left(\frac{\alpha}{1+\alpha}\cdot\frac{p}{p^{\ominus}}\right)^2}{\frac{1-\alpha}{1+\alpha}\cdot\frac{p}{p^{\ominus}}}=\frac{\alpha^2}{1-\alpha^2}\cdot\frac{p}{p^{\ominus}}$$

将 $\alpha=0.78$、$p=10^5$ Pa、$p^{\ominus}=10^5$ Pa 代入计算得

$$K_p^{\ominus}=1.55$$

$$\Delta_rG_m^{\ominus}=-RT\ln K_p^{\ominus}=(-8.314\ 5\times523\times\ln1.55)\ J\cdot mol^{-1}=-1\ 905.7\ J\cdot mol^{-1}$$

3. 373 K 时，$2NaHCO_3(s)\rightleftharpoons Na_2CO_3(s)+CO_2(g)+H_2O(g)$反应的$K_p^{\ominus}=0.231$。(1) 在$10^{-2}$ m^3 的抽空容器中，放入 0.1 mol $Na_2CO_3(s)$，并通入 0.2 mol $H_2O(g)$，最少需通入物质的量为多少的 $CO_2(g)$，才能使$Na_2CO_3(s)$全部转变为$NaHCO_3(s)$？(2) 在 373 K、总压为 101 325 Pa 时，要在$CO_2(g)$及$H_2O(g)$的混合气体中干燥潮湿的$NaHCO_3(s)$，在混合气体中的$H_2O(g)$分压应为多少才不致使$NaHCO_3(s)$分解？

解 (1) 设通入的$CO_2(g)$的物质的量为 x。

	$2NaHCO_3(s)\rightleftharpoons Na_2CO_3(s)$	$+CO_2(g)+$	$H_2O(g)$
反应前	0.1 mol	x	0.2 mol
平衡时	0.2 mol	$x-0.1$ mol	0.1 mol

平衡时水的分压 $$p(H_2O)=\frac{nRT}{V}=\left(\frac{0.1\times8.314\ 5\times373}{10^{-2}}\right)\ Pa=31\ 013.1\ Pa$$

$$K_p^{\ominus}=\frac{p(CO_2)}{p^{\ominus}}\cdot\frac{p(H_2O)}{p^{\ominus}}=\frac{p(CO_2)}{10^5\ Pa}\times\frac{31\ 013.1}{10^5}=0.231$$

$$p(CO_2)=74\ 484.7\ Pa$$

$$p(CO_2)=\frac{(x-0.1\ mol)RT}{V}=\frac{(x/mol-0.1)\times8.314\ 5\times373}{10^{-2}}\ Pa=74\ 484.7\ Pa$$

$$x=0.34\ mol$$

最少需通入 0.34 mol 的$CO_2(g)$，才能使$Na_2CO_3(s)$全部转变为$NaHCO_3(s)$。

(2) 设平衡时水的分压为 p，CO_2 的分压为(101 325 Pa$-p$)，则

$$Q=\frac{p(CO_2)}{p^{\ominus}}\cdot\frac{p(H_2O)}{p^{\ominus}}=\frac{(101\ 325\ Pa-p)p}{(p^{\ominus})^2}$$

当$Q>K_p^{\ominus}$ 时，$\Delta_rG_m>0$，反应不向生成产物的方向进行，$NaHCO_3(s)$不分解，即

$$\frac{(101\ 325\ Pa-p)p}{(p^{\ominus})^2}>0.231$$

解出 $$66\ 684\ Pa>p>34\ 641\ Pa$$

水的分压在 34 641 ～66 684 Pa 之间$NaHCO_3(s)$不分解。由于总压一定，水的分压超过 66 684 Pa 时，CO_2 的分压就减小，以致$Q<K_p^{\ominus}$，导致$NaHCO_3(s)$分解。

4. 合成氨反应为 $3H_2(g)+N_2(g)\rightleftharpoons 2NH_3(g)$，所用反应物氢气和氮气的摩尔比为3∶1，在 673 K、1 000 kPa 压力下达成平衡，平衡产物中氨的摩尔分数为 0.038 5。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：

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$$

反应前	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$	0
平衡时	$\frac{1}{4}(1-x)$	$\frac{3}{4}(1-x)$	x

设平衡时系统总压为 p，则

$$K_p^{\ominus} = \frac{\left[\frac{p(NH_3)}{p^{\ominus}}\right]^2}{\frac{p(N_2)}{p^{\ominus}}\left[\frac{p(H_2)}{p^{\ominus}}\right]^3} = \frac{\left(x\,\frac{p}{p^{\ominus}}\right)^2}{\left[\frac{1}{4}(1-x)\,\frac{p}{p^{\ominus}}\right]\left[\frac{3}{4}(1-x)\,\frac{p}{p^{\ominus}}\right]^3} = \frac{256x^2}{27(1-x)^4}\left(\frac{p}{p^{\ominus}}\right)^{-2}$$

将 $x=0.038\ 5$、$p=1\ 000$ kPa、$p^{\ominus}=10^5$ 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　　$p=1\ 332.1$ kPa

5. 反应 $C(s)+2H_2(g)\rightleftharpoons CH_4(g)$ 的 $\Delta_r G_m^{\ominus}(1\ 000\ K)=19.29\ kJ\cdot mol^{-1}$。若参加反应气体的摩尔分数分别为 $x(CH_4)=0.10$，$x(H_2)=0.80$，$x(N_2)=0.10$，试问在 1 000 K 和 100 kPa 压力下，能否有 $CH_4(g)$ 生成？

解　压力不高，气体可视为理想气体。

CH_4 的分压　　$p(CH_4)=px(CH_4)=100\ kPa\times 0.1=10\ kPa$

H_2 的分压　　$p(H_2)=px(H_2)=100\ kPa\times 0.8=80\ kPa$

$$Q_p = \frac{p(CH_4)/p^{\ominus}}{[p(H_2)/p^{\ominus}]^2} = \frac{10/100}{(80/100)^2} = 0.156$$

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^{\ominus} + RT\ln Q_p = (19\ 290 + 8.314\ 5 \times 1\ 000 \times \ln 0.156)\ J\cdot mol^{-1}$$

$$= 3\ 842.5\ J\cdot mol^{-1} > 0$$

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 K 时，将 0.10 mol $H_2(g)$ 和 0.20 mol $CO_2(g)$ 通入抽空的瓶中，发生如下反应：

(1)　　$H_2(g)+CO_2(g)\rightleftharpoons H_2O(g)+CO(g)$

平衡后瓶中的总压为 50.66 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 CoO(s) 和金属 Co(s)，在容器中又增加了如下两个平衡：

(2)　　$CoO(s)+H_2(g)\rightleftharpoons Co(s)+H_2O(g)$

(3)　　$CoO(s)+CO(g)\rightleftharpoons Co(s)+CO_2(g)$

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

$$H_2(g) + CO_2(g) \rightleftharpoons H_2O(g) + CO(g) \quad ①$$

平衡时	0.1 mol$-n$	0.2 mol$-n$	n	n	$n_{总}=0.3$ mol

水蒸气的摩尔分数为 0.10，即

$$\frac{n}{0.3\ mol} = 0.1, \quad n = 0.03\ mol$$

$$K_{x,1}=\frac{x(H_2O)x(CO)}{x(H_2)x(CO_2)}=\frac{n(H_2O)n(CO)}{n(H_2)n(CO_2)}=\frac{0.03\times0.03}{(0.1-0.03)\times(0.2-0.03)}$$

$$=7.56\times10^{-2}$$

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

$$CoO(s)+H_2(g)\rightleftharpoons Co(s)+H_2O(g)\qquad ②$$

开始时　　0.07 mol　　0.03 mol

平衡时　　0.07 mol$-y$　　0.03 mol$+y$

$$CoO(s)+CO(g)\rightleftharpoons Co(s)+CO_2(g)\qquad ③$$

开始时　　0.03 mol　　0.17 mol

平衡时　　0.03 mol$-z$　　0.17 mol$+z$

气态物质总物质的量

$$n_{总}=(0.07\text{ mol}-y)+(0.03\text{ mol}+y)+(0.03\text{ mol}-z)+(0.17\text{ mol}+z)$$

$$=0.3\text{ mol}$$

水蒸气的摩尔分数为 0.30，即

$$\frac{0.03\text{ mol}+y}{0.3\text{ mol}}=0.3,\quad y=0.06\text{ mol}$$

$$K_{x,2}=\frac{x(H_2O)}{x(H_2)}=\frac{n(H_2O)}{n(H_2)}=\frac{0.03+0.06}{0.07-0.06}=9$$

又　　反应 ② − 反应 ① = 反应 ③

所以　　$$K_{x,3}=\frac{K_{x,2}}{K_{x,1}}=\frac{9}{7.56\times10^{-2}}=119.05$$

7. 有人尝试用甲烷和苯为原料来制备甲苯

$$CH_4(g)+C_6H_6(g)\longrightarrow C_6H_5CH_3(g)+H_2(g)$$

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 $\Delta_fG_m^{\ominus}(CH_4,g)=-33.08\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，$\Delta_fG_m^{\ominus}(C_6H_6,g)=162.0\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，$\Delta_fG_m^{\ominus}(C_6H_5CH_3,g)=172.4\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，$\Delta_fG_m^{\ominus}(H_2,g)=0$。

解　(1) $K_p^{\ominus}=\exp\left(-\frac{\Delta_rG_m^{\ominus}}{RT}\right)=\exp\left\{-\frac{[172.4+0-(-33.08+162.0)]\times10^3}{8.3145\times500}\right\}$

$$=2.87\times10^{-5}$$

设甲烷和苯的起始量分别为 1 mol，甲苯的转化率为 α，平衡时各物质的量为

$$CH_4(g)+C_6H_6(g)\longrightarrow C_6H_5CH_3(g)+H_2(g)$$

平衡时　　$(1-\alpha)$ mol　$(1-\alpha)$ mol　　α mol　　α mol　　$n_{总}=2$ mol

$$K_p^{\ominus}=\frac{\left(\frac{\alpha}{2}\cdot\frac{p}{p^{\ominus}}\right)^2}{\left(\frac{1-\alpha}{2}\cdot\frac{p}{p^{\ominus}}\right)^2}=\left(\frac{\alpha}{1-\alpha}\right)^2=2.87\times10^{-5}$$

甲苯的最大转化率为　　$\alpha=5.33\times10^{-3}$

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

$$C_6H_5CH_3(g) + H_2(g) \longrightarrow CH_4(g) + C_6H_6(g)$$

平衡时　　$(1-x)$mol　$(1-x)$mol　$x$mol　$x$mol　$n_{总}=2$ 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，$NH_4HS(s)$在一真空瓶中的分解反应为

$$NH_4HS(s) \rightleftharpoons NH_3(g) + H_2S(g)$$

(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 $NH_3(g)$，其压力为 40.00 kPa，计算这时瓶中的总压。

解　(1) NH_3 与 H_2S 计量系数为 1∶1，所以

$$p(H_2S) = p(NH_3) = 33.33\ \text{kPa}$$

$$K_p^{\ominus} = \frac{p(NH_3)}{p^{\ominus}} \cdot \frac{p(H_2S)}{p^{\ominus}} = \left(\frac{33.33}{100}\right)^2 = 0.111$$

(2) 瓶中盛有压力为 40.00 kPa 的 $NH_3(g)$，平衡时 $p(NH_3)=p(H_2S)+40.00$ kPa，则

$$\frac{p(NH_3)}{p^{\ominus}} \cdot \frac{p(H_2S)}{p^{\ominus}} = \frac{p(H_2S)+40.00\ \text{kPa}}{100\ \text{kPa}} \cdot \frac{p(H_2S)}{100\ \text{kPa}} = 0.111$$

$$p(H_2S) = 18.86\ \text{kPa}$$

$$p = p(NH_3) + p(H_2S) = (18.86 + 40.00 + 18.86)\ \text{kPa} = 77.72\ \text{kPa}$$

9. 在 870 K 和 100 kPa 下，下列反应达到平衡

$$CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2(g)$$

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 $\gamma(CO_2)=1.09$、$\gamma(H_2)=1.10$、$\gamma(CO)=1.23$、$\gamma(H_2O(g))=0.77$，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) $K_f^{\ominus} = K_\gamma K_p^{\ominus} = K_\gamma K_x^{\ominus} (p/p^{\ominus})^{\sum \nu_B}$

$$K_x^{\ominus} = \frac{K_f^{\ominus}}{K_\gamma} \left(\frac{p}{p^{\ominus}}\right)^{-\sum \nu_B}$$

100 kPa 压力下，各气体可视为理想气体，则

$$K_\gamma = 1, \quad K_x^{\ominus} = K_f^{\ominus} \left(\frac{p}{p^{\ominus}}\right)^{-\sum \nu_B}$$

压力提高到 50 000 kPa 后

$$K_\gamma = \frac{\gamma(CO_2)\gamma(H_2)}{\gamma(CO)\gamma(H_2O)} = \frac{1.09 \times 1.10}{1.23 \times 0.77} = 1.266$$

$$K_x^\ominus = \frac{K_f^\ominus}{K_\gamma}\left(\frac{p}{p^\ominus}\right)^{-\sum\nu_B} = \frac{K_f^\ominus}{1.266}\left(\frac{p}{p^\ominus}\right)^{-\sum\nu_B} = 0.79\,K_f^\ominus\left(\frac{p}{p^\ominus}\right)^{-\sum\nu_B}$$

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$\Delta_fG_m^\ominus(CH_3OH,g)$为$-161.92$ kJ·mol^{-1}，试求甲醇液体的标准摩尔Gibbs生成自由能$\Delta_fG_m^\ominus(CH_3OH,l)$。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　$CH_3OH(l) \rightleftharpoons CH_3OH(g)$

$$K_p^\ominus = \frac{p(CH_3OH,g)}{p^\ominus} = \frac{16.343}{100} = 0.163$$

$$\Delta_rG_m^\ominus = -RT\ln K_p^\ominus = (-8.3145 \times 298 \times \ln 0.163)\ \text{J·mol}^{-1} = 4.495\ \text{kJ·mol}^{-1}$$

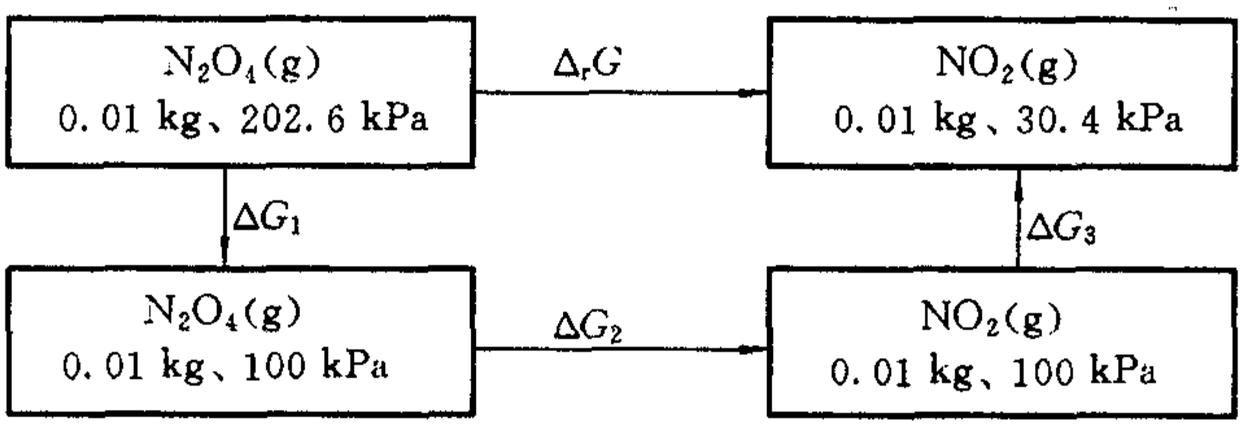
因为　$\Delta_rG_m^\ominus = \Delta_fG_m^\ominus(CH_3OH,g) - \Delta_fG_m^\ominus(CH_3OH,l)$

所以　$\Delta_fG_m^\ominus(CH_3OH,l) = \Delta_rG_m^\ominus(CH_3OH,g) - \Delta_rG_m^\ominus$

$= (-161.92 - 4.495)\ \text{kJ·mol}^{-1} = -166.42\ \text{kJ·mol}^{-1}$

11. 298 K时有0.01 kg的$N_2O_4(g)$，压力为202.6 kPa，若把它全部分解为$NO_2(g)$，压力为30.4 kPa，试求该过程的Gibbs自由能变化值Δ_rG。

解　$N_2O_4(g)$转变成$NO_2(g)$的过程可用下图表示：



$$n(N_2O_4) = \frac{10\ \text{g}}{92\ \text{g·mol}^{-1}} = 0.1087\ \text{mol}$$

$$n(NO_2) = \frac{10\ \text{g}}{46\ \text{g·mol}^{-1}} = 0.2174\ \text{mol}$$

$$\Delta G_1 = n(N_2O_4)\cdot RT\ln\frac{p^\ominus}{p_1} = \left(0.1087 \times 8.3145 \times 298 \times \ln\frac{100}{202.6}\right)\ \text{J·mol}^{-1}$$

$= -190.2\ \text{J·mol}^{-1}$

由教材附录查得$\Delta_fG_m^\ominus(NO_2,g)=51.31$ kJ·mol^{-1}，$\Delta_fG_m^\ominus(N_2O_4,g)=97.89$ kJ·mol^{-1}，则

$$\Delta G_2 = n(NO_2)\Delta_fG_m^\ominus(NO_2,g) - n(N_2O_4)\Delta_fG_m^\ominus(N_2O_4,g)$$

$= (0.2174 \times 51.31 - 0.1087 \times 97.89)\ \text{kJ·mol}^{-1} = 0.5142\ \text{kJ·mol}^{-1}$

$$\Delta G_3 = n(NO_2)\cdot RT\ln\frac{p_2}{p^\ominus} = \left(0.2174 \times 8.3145 \times 298 \times \ln\frac{30.4}{100}\right)\ \text{J·mol}^{-1}$$

$= -641.4\ \text{J·mol}^{-1}$

$$\Delta_rG_m^\ominus = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3 = -317.4\ \text{J·mol}^{-1}$$

12. 对某气相反应，证明：$\left(\frac{\partial\ln K_c^\ominus}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta_rU_m^\ominus}{RT^2}$。

证　设气体为理想气体，则　　$p_B=\frac{n_BRT}{V}=c_BRT$

$$K_p^\ominus=\prod_B\left(\frac{p_B}{p^\ominus}\right)^{\nu_B}=\prod_B\left(\frac{c_BRT}{p^\ominus}\right)^{\nu_B}=\prod_B(c_B)^{\nu_B}\cdot\prod_B\left(\frac{RT}{p^\ominus}\right)^{\nu_B}=K_c^\ominus\left(\frac{RT}{p^\ominus}\right)^{\sum_B\nu_B}$$

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　　$\left(\frac{\partial\ln K_p^\ominus}{\partial T}\right)_p=\frac{\Delta_rH_m^\ominus}{RT^2}$

所以　　$\left(\frac{\partial\ln K_c^\ominus}{\partial T}\right)_p=\frac{\Delta_rH_m^\ominus}{RT^2}-\frac{\sum_B\nu_B}{T}=\frac{\Delta_rH_m^\ominus-\sum_B\nu_BRT}{RT^2}=\frac{\Delta_rU_m^\ominus}{RT^2}$

13. 银可能受H_2S气体的腐蚀而发生下列反应

$$H_2S(g)+2Ag(s)\longrightarrow Ag_2S(s)+H_2(g)$$

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$\Delta_rG_m^\ominus$分别为−40.26 kJ·mol^{-1}和−33.02 kJ·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　　$p(H_2)=p(H_2S)$

$$\Delta_rG_m^\ominus=\Delta_fG_m^\ominus(Ag_2S)-\Delta_fG_m^\ominus(H_2S)=(-40.26+33.02)\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$
$$=-7.24\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_rG_m=\Delta_rG_m^\ominus+RT\ln Q_p=\Delta_rG_m^\ominus+RT\ln\frac{p(H_2)/p^\ominus}{p(H_2S)/p^\ominus}=-7.24\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}<0$$

$\Delta_rG_m<0$，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$\Delta_rG_m>0$，即

$$\Delta_rG_m=\Delta_rG_m^\ominus+RT\ln Q_p=\Delta_rG_m^\ominus+RT\ln\frac{p(H_2)/p^\ominus}{p(H_2S)/p^\ominus}>0$$

$$\ln\frac{p(H_2)/p^\ominus}{p(H_2S)/p^\ominus}>-\frac{\Delta_rG_m^\ominus}{RT}=\frac{7\ 240}{8.314\ 5\times298}=2.922$$

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

$$\frac{(1-x)p_{总}}{xp_{总}}>18.58$$

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$\Delta_rG_m^\ominus$；

(2) 596 K、500 kPa下反应的Δ_rH_m、Δ_rS_m；

(3) 596 K下反应的$\Delta_rG_m^\ominus$及$K_p^\ominus$。

需要的热力学数据如 $\Delta_f H_m$、$S_m^\ominus$、$C_{p,m}$请从附录的数据表中查阅。

解 由教材附录查得如下数据：

	$CO_2(g)$	$H_2(g)$	$CO(g)$	$H_2O(g)$
$\Delta_f G_m^\ominus/(kJ\cdot mol^{-1})$	−394.359	0	−137.168	−228.572
$\Delta_f H_m^\ominus/(kJ\cdot mol^{-1})$	−393.509	0	−110.525	−241.818
$S_m^\ominus/(J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1})$	213.74	130.684	197.674	188.825
$C_{p,m}/(J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1})$	37.11	28.824	29.142	33.577

(1) $\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_f G_m^\ominus(CO_2) + \Delta_f G_m^\ominus(H_2) - \Delta_f G_m^\ominus(CO) - \Delta_f G_m^\ominus(H_2O)$

$= [-394.359 + 0 - (-137.168) - (-228.572)]\ kJ\cdot mol^{-1}$

$= -28.619\ kJ\cdot mol^{-1}$

(2) 理想气体的焓只是温度的函数，与压力无关，所以

$\Delta_r H_m(298\ K, 500\ kPa) = \Delta_f H_m^\ominus(CO_2) + \Delta_f H_m^\ominus(H_2) - \Delta_f H_m^\ominus(CO) - \Delta_f H_m^\ominus(H_2O)$

$= [-393.509 + 0 - (-110.525) - (-241.818)]\ kJ\cdot mol^{-1}$

$= -41.166\ kJ\cdot mol^{-1}$

因温度变化不大，假定$C_{p,m}$不随温度而变化，则

$\Delta C_{p,m} = C_{p,m}(CO_2) + C_{p,m}(H_2) - C_{p,m}(CO) - C_{p,m}(H_2O)$

$= (37.11 + 28.824 - 29.142 - 33.577)\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$

$= 3.215\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$

$\Delta_r H_m(596\ K, 500\ kPa) = \Delta_r H_m(298\ K, 500\ kPa) + \int_{298\ K}^{596\ K} \Delta C_{p,m} dT$

$= [-41.166 + 3.215\times10^{-3}\times(596-298)]\ kJ\cdot mol^{-1}$

$= -40.208\ kJ\cdot mol^{-1}$

$\Delta_r S_m^\ominus(298\ K) = S_m^\ominus(CO_2) + S_m^\ominus(H_2) - S_m^\ominus(CO) - S_m^\ominus(H_2O)$

$= (213.74 + 130.684 - 197.674 - 188.825)\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$

$= -42.075\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$

$\Delta_r S_m^\ominus(596\ K) = \Delta_r S_m^\ominus(298\ K) + \int_{298\ K}^{596\ K} \frac{\Delta C_{p,m} dT}{T} = \Delta_r S_m^\ominus(298\ K) + \Delta C_{p,m} \ln\frac{596}{298}$

$= \left(-42.075 + 3.215\times\ln\frac{596}{298}\right)\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1} = -39.85\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$

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

$\Delta_r S_m(596\ K, 500\ kPa) = \Delta_r S_m^\ominus(596\ K) = -39.85\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$

(3) $\Delta_r G_m(596\ K, 500\ kPa) = \Delta_r H_m(596\ K, 500\ kPa) - T\Delta_r S_m(596\ K, 500\ kPa)$

$= [-40.208\times10^3 - 596\times(-39.85)]\ J\cdot mol^{-1}$

$= -16.46\ kJ\cdot mol^{-1}$

在等温条件下，$\Delta_r G_m(596\ K, 500\ kPa) = \Delta_r G_m(596\ K, 100\ kPa) + \int_{100\ kPa}^{500\ kPa} \Delta V_m dp$，因为$\Delta V_m = 0$，所以$\Delta_r G_m(596\ K, 500\ kPa) = \Delta_r G_m(596\ K, 100\ kPa)$，即

$\Delta_r G_m^\ominus(596\ K) = \Delta_r G_m(596\ K, 500\ kPa) = -16.46\ kJ\cdot mol^{-1}$

$$K_p^{\ominus}(596\ \mathrm{K})=\exp\left[-\frac{\Delta_r G_m^{\ominus}(596\ \mathrm{K})}{RT}\right]=\exp\left(-\frac{-16\ 460}{8.314\ 5\times 596}\right)=27.70$$

15. 已知反应$(CH_3)_2CHOH(g)\rightleftharpoons(CH_3)_2CO(g)+H_2(g)$的$\Delta_r C_{p,m}^{\ominus}=16.72\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$。在457 K时的$K_p^{\ominus}=0.36$，在298 K时的$\Delta_r H_m^{\ominus}=61.5\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$。(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。

解　(1) $\Delta_r H_m^{\ominus}(T)=\Delta_r H_m^{\ominus}(298\ \mathrm{K})+\int_{298\ \mathrm{K}}^{T}\Delta_r C_{p,m}\mathrm{d}T=\left(61\ 500+\int_{298\ \mathrm{K}}^{T}16.72\ \mathrm{d}T\right)\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}$

$$=(56\ 517+16.72T/\mathrm{K})\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}$$

$$\frac{\mathrm{d}\ln K_p^{\ominus}}{\mathrm{d}T}=\frac{\Delta_r H_m^{\ominus}}{RT^2}=\frac{56\ 517\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}}{RT^2}+\frac{16.72\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}}{RT}$$

$$\ln K_p^{\ominus}=-\frac{56\ 517\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}}{RT}+\frac{16.72\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}}{R}\ln\left(\frac{T}{\mathrm{K}}\right)+H_0=-\frac{6\ 797}{T/\mathrm{K}}+2.01\times\ln\left(\frac{T}{\mathrm{K}}\right)+H_0$$

将$T=457\ \mathrm{K}$、$K_p^{\ominus}=0.36$代入上式，得

$$\ln 0.36=-\frac{6\ 797}{457}+2.01\times\ln 457+H_0$$

解出

$$H_0=1.541$$

$\ln K_p^{\ominus}$与T的函数关系为

$$\ln K_p^{\ominus}=-\frac{6\ 797}{T/\mathrm{K}}+2.01\times\ln\left(\frac{T}{\mathrm{K}}\right)+1.541$$

(2) $\ln K_p^{\ominus}(500\ \mathrm{K})=-\frac{6\ 797}{500}+2.01\times\ln 500+1.541=0.438\ 2$

$$K_p^{\ominus}(500\ \mathrm{K})=1.55$$

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

$$\Delta_f G_m^{\ominus}(\mathrm{MnO})=(-3\ 849\times 10^2+74.48T/\mathrm{K})\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}$$

$$\Delta_f G_m^{\ominus}(\mathrm{CO})=(-1\ 163\times 10^2-83.89T/\mathrm{K})\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}$$

$$\Delta_f G_m^{\ominus}(CO_2)=-3\ 954\times 10^2\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}$$

(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CO(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。

$$2\mathrm{MnO(s)}+\mathrm{C(s)}=\!=\!=2\mathrm{Mn(s)}+CO_2(g)$$

解　(1) 炭粉还原固态MnO的反应方程式

$$\mathrm{MnO(s)}+\mathrm{C(s)}=\!=\!=\mathrm{Mn(s)}+\mathrm{CO(g)}$$

若$\Delta_r G_m=\Delta_r G_m^{\ominus}+RT\ln Q<0$，则反应可以进行。

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m^{\ominus}&=\Delta_f G_m^{\ominus}(\mathrm{Mn})+\Delta_f G_m^{\ominus}(\mathrm{CO})-\Delta_f G_m^{\ominus}(\mathrm{MnO})-\Delta_f G_m^{\ominus}(\mathrm{C})\\&=[0+(-1\ 163\times 10^2-83.89T/\mathrm{K})-(-3\ 849\times 10^2\\&\quad+74.48T/\mathrm{K})-0]\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}\\&=(2\ 686\times 10^2-158.37T/\mathrm{K})\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}\end{aligned}$$

$$Q=p(\mathrm{CO})/p^{\ominus}=0.133/10^5=1.33\times 10^{-6}$$

$$\Delta_r G_m=\Delta_r G_m^{\ominus}+RT\ln Q=(2\ 686\times 10^2-158.37T/\mathrm{K})+8.314\ 5T/\mathrm{K}\times\ln(1.33\times 10^{-6})<0$$

$$T>991.63\ \mathrm{K}$$

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$T=991.63$ K，$p=0.133$ Pa条件下，反应

$$2MnO(s) + C(s) = 2Mn(s) + CO_2(g)$$

$$\begin{aligned}\Delta_rG_m^\ominus(991.63\ K) &= 2\Delta_fG_m^\ominus(Mn) + \Delta_fG_m^\ominus(CO_2) - 2\Delta_fG_m^\ominus(MnO) - \Delta_fG_m^\ominus(C)\\ &= [0 + (-3\ 954 \times 10^2) - 2 \times (-3\ 849 \times 10^2\\ &\quad + 74.48T/K) - 0]\ J \cdot mol^{-1}\\ &= (3\ 744 \times 10^2 - 148.96T/K)\ J \cdot mol^{-1}\\ &= (3\ 744 \times 10^2 - 148.96 \times 991.63)\ J \cdot mol^{-1}\\ &= 2.27 \times 10^5\ J \cdot mol^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_rG_m(991.63\ K) &= \Delta_rG_m^\ominus(991.63\ K) + RT\ln Q\\ &= [2.27 \times 10^5 + 8.314\ 5 \times 991.63 \times \ln(1.33 \times 10^{-6})]\ J \cdot mol^{-1}\\ &= 1.15 \times 10^5\ J \cdot mol^{-1} > 0\end{aligned}$$

上述反应不能发生。

17. 从$NH_3(g)$制备HNO_3的一种工业方法是将$NH_3(g)$与空气的混合物通过高温下的金属Pt催化剂，主要反应为$4NH_3(g)+5O_2(g)=\!=\!=4NO(g)+6H_2O(g)$。计算1 073 K时的标准平衡常数。设反应的$\Delta_rH_m^\ominus$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：

	$NH_3(g)$	$O_2(g)$	$NO(g)$	$H_2O(g)$
$\Delta_fH_m^\ominus/(kJ \cdot mol^{-1})$	−46.11	0	90.25	−241.818
$S_m^\ominus/(J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1})$	192.45	205.138	210.761	188.825

假定$\Delta_rH_m^\ominus$不随温度而改变，即意味着$\Delta C_p=0$，$\Delta_rS_m^\ominus$也不随温度而改变。

$$\begin{aligned}\Delta_rH_m^\ominus(298.15\ K) &= [4 \times 90.25 + 6 \times (-241.818) - 4 \times (-46.11)]\ kJ \cdot mol^{-1}\\ &= -905.468\ kJ \cdot mol^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_rS_m^\ominus(298.15\ K) &= [4 \times 210.761 + 6 \times 188.825 - 4 \times 192.45\\ &\quad - 5 \times 205.138]\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}\\ &= 180.504\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_rG_m^\ominus(1\ 073\ K) &= \Delta_rH_m^\ominus(298.15\ K) - T\Delta_rS_m^\ominus(298.15\ K)\\ &= (-905.468 \times 10^3 - 1\ 073 \times 180.504)\ J \cdot mol^{-1}\\ &= -1\ 099\ 148.8\ J \cdot mol^{-1}\end{aligned}$$

$$\ln K_p^\ominus = -\frac{\Delta_rG_m^\ominus}{RT} = -\frac{-1\ 099\ 148.8}{8.314\ 5 \times 1\ 073} = 123.20$$

$$K_p^\ominus = 3.21 \times 10^{53}$$

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$Ag_2O(s)$的$\Delta_fG_m^\ominus=-11.20$ kJ·mol^{-1}，$\Delta_fH_m^\ominus=-31.05$ kJ·mol^{-1}。$O_2(g)$、$Ag_2O(s)$、$Ag(s)$在298～823 K的温度区间内的平均定压摩尔热容分别为29.36 J·mol^{-1}·K^{-1}、

65.86 J·mol^{-1}·K^{-1}、25.35 J·mol^{-1}·K^{-1}。

解　生成氧化银的反应为　$2Ag(s)+\frac{1}{2}O_2(g)=\!=\!=Ag_2O(s)$

$$\Delta C_{p,m}=C_{p,m}(Ag_2O)-2C_{p,m}(Ag)-\frac{1}{2}C_{p,m}(O_2)$$

$$=(65.86-2\times25.35-\frac{1}{2}\times29.36)\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}=0.48\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$$

$$\Delta_rG_m^{\ominus}(298\ K)=\Delta_fG_m^{\ominus}(Ag_2O)-2\Delta_fG_m^{\ominus}(Ag)-\frac{1}{2}\Delta_fG_m^{\ominus}(O_2)=-11.20\ kJ\cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_rH_m^{\ominus}(298\ K)=\Delta_fH_m^{\ominus}(Ag_2O)-2\Delta_fH_m^{\ominus}(Ag)-\frac{1}{2}\Delta_fH_m^{\ominus}(O_2)=-31.05\ kJ\cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_rH_m^{\ominus}(T)=\Delta_rH_m^{\ominus}(298\ K)+\int_{298\ K}^{T}\Delta C_p dT=\left(-31\ 050+\int_{298\ K}^{T}0.48dT\right)\ J\cdot mol^{-1}$$

$$=(-31\ 193+0.48T/K)J\cdot mol^{-1}$$

根据Gibbs-Helmholtz方程，有

$$\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\Delta_rG_m^{\ominus}}{T}\right)\right]_p=-\frac{\Delta_rH_m^{\ominus}}{T^2}=\frac{31\ 193\ J\cdot mol^{-1}}{T^2}-\frac{0.48\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}{T}$$

$$\frac{\Delta_rG_m^{\ominus}(T_2)}{T_2}-\frac{\Delta_rG_m^{\ominus}(T_1)}{T_1}=-31\ 193\ J\cdot mol^{-1}\left(\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T_1}\right)-0.48\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}\times\ln\frac{T_2}{T_1}$$

$$\frac{\Delta_rG_m^{\ominus}(823\ K)}{823\ K}=\left[-\frac{11\ 200}{298}-31\ 193\times\left(\frac{1}{823}-\frac{1}{298}\right)-0.48\times\ln\frac{823}{298}\right]\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$$

$$=28.70\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$$

$$\Delta_rG_m^{\ominus}(823\ K)=(28.70\times823)\ J\cdot mol^{-1}=23\ 621\ J\cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_rG_m(823\ K)=\Delta_rG_m^{\ominus}(823\ K)+RT\ln Q_p=\Delta_rG_m^{\ominus}(823\ K)+RT\ln\frac{1}{[p(O_2)/p^{\ominus}]^{1/2}}$$

$$=23\ 621\ J\cdot mol^{-1}+8.314\ 5\times823\times\ln\left(\frac{1}{0.21}\right)^{1/2}=28\ 960\ J\cdot mol^{-1}>0$$

由于$\Delta_rG_m(823\ K)>0$，所以Ag不会被空气中的氧氧化。

19. 已知$Br_2(g)$的标准生成焓$\Delta_fH_m^{\ominus}=30.91\ kJ\cdot mol^{-1}$，标准摩尔生成Gibbs自由能$\Delta_fG_m^{\ominus}=3.11\ kJ\cdot mol^{-1}$。设$\Delta_rH_m^{\ominus}$不随温度而改变，试计算：

(1) $Br_2(l)$在298 K时的饱和蒸气压；

(2) $Br_2(l)$在323 K时的饱和蒸气压；

(3) $Br_2(l)$在100 kPa时的沸点。

解　(1) 溴的气液平衡　　$Br_2(l)\rightleftharpoons Br_2(g)$

$$\Delta_rG_m^{\ominus}(298\ K)=\Delta_fG_m^{\ominus}(Br_2,g)-\Delta_fG_m^{\ominus}(Br_2,l)=3.11\ kJ\cdot mol^{-1}-0=3.11\ kJ\cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_rG_m^{\ominus}(298\ K)=-RT\ln K_p^{\ominus}(298\ K)=-RT\ln\frac{p(Br_2)}{p^{\ominus}}$$

$$K_p^{\ominus}(298\ K)=\exp\left[-\frac{\Delta_rG_m^{\ominus}(298\ K)}{RT}\right]=\exp\left(-\frac{3\ 110}{8.314\ 5\times298}\right)=0.285$$

$$p(Br_2)=p^{\ominus}K_p^{\ominus}(298\ K)=100\ kPa\times0.285=28.50\ kPa$$

(2) 题设溴的气液平衡的反应热$\Delta_rH_m^{\ominus}$不随温度而变化，则

$$\Delta_rH_m^{\ominus}(298\ K)=\Delta_fH_m^{\ominus}(Br_2,g)-\Delta_fH_m^{\ominus}(Br_2,l)=30.91\ kJ\cdot mol^{-1}$$

$$\ln\frac{K_p^{\ominus}(T_2)}{K_p^{\ominus}(T_1)}=\frac{\Delta_r H_m^{\ominus}}{R}\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right)=\frac{30\ 910}{8.314\ 5}\times\left(\frac{1}{298}-\frac{1}{323}\right)=0.966$$

$$\frac{K_p^{\ominus}(T_2)}{K_p^{\ominus}(T_1)}=2.627$$

$$K_p^{\ominus}(323\ \mathrm{K})=2.627\times K_p^{\ominus}(298\ \mathrm{K})=2.627\times 0.285=0.749$$

$$p(\mathrm{Br_2})=p^{\ominus}K_p^{\ominus}(323\ \mathrm{K})=100\ \mathrm{kPa}\times 0.749=74.90\ \mathrm{kPa}$$

(3) 沸腾时　　$p(\mathrm{Br_2})=100\ \mathrm{kPa}$

$$K_p^{\ominus}(T)=\frac{p(\mathrm{Br_2})}{p^{\ominus}}=\frac{100}{100}=1$$

$$\ln\frac{K_p^{\ominus}(T)}{K_p^{\ominus}(T_1)}=\frac{\Delta_r H_m^{\ominus}}{R}\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T}\right)$$

$$\ln\frac{1}{0.285}=\frac{30\ 910}{8.314\ 5}\times\left(\frac{1}{298}-\frac{1}{T}\right)$$

沸点　　$T=331.3\ \mathrm{K}$

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：$I_2(g)$＋环戊烯(g)⟶2HI(g)＋环戊二烯(g)。得到标准平衡常数与温度的关系式为$\ln K_p^{\ominus}=17.39-\frac{51\ 034\ \mathrm{K}}{4.575T}$，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$I_2(g)$和环戊烯(g)混合，温度为573 K，起始总压为100 kPa，达平衡后$I_2(g)$的分压；(3) 起始总压为1 000 kPa，达平衡后$I_2(g)$的分压。

解　(1) $\Delta_r G_m^{\ominus}(T)=-RT\ln K_p^{\ominus}=-8.314\ 5T\times\left(17.39-\frac{51\ 034\ \mathrm{K}}{4.575T}\right)$

$$=(92\ 748.02-144.59T/\mathrm{K})\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}$$

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　　$\Delta_r H_m^{\ominus}(573\ \mathrm{K})=92\ 748.02\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}$

$$\Delta_r S_m^{\ominus}(573\ \mathrm{K})=144.59\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$$

$$\Delta_r G_m^{\ominus}(573\ \mathrm{K})=(92\ 748.02-144.59\times 573)\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}=9\ 897.95\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}$$

(2) 设平衡时环戊二烯的分压为x Pa，则

	$I_2(g)$ ＋	环戊烯(g)⟶	2HI(g) ＋	环戊二烯(g)
起始分压	0.5×10^5 Pa	0.5×10^5 Pa		
平衡分压	0.5×10^5 Pa$-x$	0.5×10^5 Pa$-x$	$2x$	x

由$K_p^{\ominus}$与温度的关系可得

$$K_p^{\ominus}(573\ \mathrm{K})=\exp\left(17.39-\frac{51\ 034}{4.575\times 573}\right)=0.125$$

又　　$$K_p^{\ominus}(573\ \mathrm{K})=\frac{\frac{p(\text{环戊二烯})}{p^{\ominus}}\left[\frac{p(\mathrm{HI})}{p^{\ominus}}\right]^2}{\frac{p(\text{环戊烯})}{p^{\ominus}}\cdot\frac{p(\mathrm{I_2})}{p^{\ominus}}}=\frac{x(2x)^2}{(0.5\times10^5\ \mathrm{Pa}-x)^2p^{\ominus}}=0.125$$

由上式解出　　$x=1.56\times10^4\ \mathrm{Pa}$

$$p(\mathrm{I_2})=(0.5\times10^5-1.56\times10^4)\ \mathrm{Pa}=3.44\times10^4\ \mathrm{Pa}$$

(3) 起始总压为1 000 kPa时

$$K_p^{\ominus}(573\ \mathrm{K}) = \frac{x(2x)^2}{(0.5\times10^6\ \mathrm{Pa}-x)^2 p^{\ominus}} = 0.125$$

由上式解出　　$x = 8.18\times10^4\ \mathrm{Pa}$

$$p(\mathrm{I_2}) = (0.5\times10^6 - 8.18\times10^4)\ \mathrm{Pa} = 4.18\times10^5\ \mathrm{Pa}$$

21. 已知在298 K时，下列反应：

① $CO_2(g)+2NH_3(g)\rightleftharpoons H_2O(g)+CO(NH_2)_2(s)$，$\Delta_rG_m^{\ominus}(1)=1\ 908\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}$

② $H_2O(g)\rightleftharpoons H_2(g)+\frac{1}{2}O_2(g)$，$\Delta_rG_m^{\ominus}(2)=228\ 597\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}$

③ $C(石墨)+O_2(g)\rightleftharpoons CO_2(g)$，$\Delta_rG_m^{\ominus}(3)=-394\ 384\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}$

④ $N_2(g)+3H_2(g)\rightleftharpoons 2NH_3(g)$，$\Delta_rG_m^{\ominus}(4)=-32\ 434\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}$

试求：(1) 尿素$CO(NH_2)_2(s)$的标准摩尔生成Gibbs自由能$\Delta_fG_m^{\ominus}$；(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$CO(NH_2)_2(s)$的生成反应如下：

$$⑤\ C(石墨)+\frac{1}{2}O_2(g)+N_2(g)+2H_2(g)\rightleftharpoons CO(NH_2)_2(s)$$

反应⑤ ＝反应④＋反应③＋反应②＋反应①

所以

$$\Delta_fG_m^{\ominus}(尿素)=\Delta_rG_m^{\ominus}(1)+\Delta_rG_m^{\ominus}(2)+\Delta_rG_m^{\ominus}(3)+\Delta_rG_m^{\ominus}(4)$$
$$=(1\ 908+228\ 597-394\ 384-32\ 434)\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}=-196\ 313\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}$$

(2) 因为$\Delta_rG_m^{\ominus}=-RT\ln K_p^{\ominus}$，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

$$K_p^{\ominus} = K_p^{\ominus}(1)\cdot K_p^{\ominus}(2)\cdot K_p^{\ominus}(3)\cdot K_p^{\ominus}(4)$$

(3) $K_p^{\ominus}=\exp\left(-\frac{\Delta_rG_m^{\ominus}}{RT}\right)=\exp\left[-\frac{\Delta_fG_m^{\ominus}(尿素)}{RT}\right]=\exp\left(-\frac{-196\ 313}{8.314\ 5\times298}\right)=2.57\times10^{34}$

22. 在800 K、100 kPa时$C_6H_5C_2H_5(g)\rightleftharpoons C_6H_5C_2H_3(g)+H_2(g)$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α。

解

(1) $C_6H_5C_2H_5(g)\rightleftharpoons C_6H_5C_2H_3(g)+H_2(g)$

开始时	1 mol	0	0	
平衡时	$(1-\alpha)$ mol	α mol	α mol	$n_{总}=(1+\alpha)$ mol

$$K_p^{\ominus}=\frac{[p(C_6H_5C_2H_3)/p^{\ominus}][p(H_2)/p^{\ominus}]}{p(C_6H_5C_2H_5)/p^{\ominus}}=\frac{x(C_6H_5C_2H_3)x(H_2)}{x(C_6H_5C_2H_5)}\cdot\frac{(p/p^{\ominus})^2}{p/p^{\ominus}}=0.05$$

将$p=100\ \mathrm{kPa}$，$x(C_6H_5C_2H_3)=\frac{\alpha}{1+\alpha}$，$x(H_2)=\frac{\alpha}{1+\alpha}$，$x(C_6H_5C_2H_5)=\frac{1-\alpha}{1+\alpha}$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　　$\alpha=0.218$

(2) $C_6H_5C_2H_5(g)$═══$C_6H_5C_2H_3(g)+H_2(g)$

开始时	1 mol	0	0
平衡时	$(1-\alpha)$ mol	α mol	α mol

系统中还有未参与反应的水蒸气，所以

$$n_{总}=(1+\alpha)\ \text{mol}+9\ \text{mol}=(10+\alpha)\ \text{mol}$$

平衡时各组分的摩尔分数

$$x(C_6H_5C_2H_3)=\frac{\alpha}{10+\alpha},x(H_2)=\frac{\alpha}{10+\alpha},x(C_6H_5C_2H_5)=\frac{1-\alpha}{10+\alpha}$$

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$PCl_5(g)$在100 kPa压力下的体积为1 dm^3，在该条件下$PCl_5(g)$的解离度$\alpha=0.5$。用计算说明在下列几种情况下，$PCl_5(g)$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^3；

(2) 通入$N_2(g)$，使体积增加到2 dm^3，而压力仍为100 kPa；

(3) 通入$N_2(g)$，使压力增加到200 kPa，而体积仍维持为1 dm^3；

(4) 通入$Cl_2(g)$，使压力增加到200 kPa，而体积仍维持为1 dm^3。

解　设反应开始前$PCl_5(g)$的量为1 mol，平衡时$PCl_5(g)$的解离度$\alpha=0.5$，则

$$PCl_5(g)\rightleftharpoons PCl_3(g)+Cl_2(g)$$

反应前	1 mol	0	0	
平衡时	$(1-\alpha)$ mol	α mol	α mol	$n_{总}=(1+\alpha)\ \text{mol}=1.5\ \text{mol}$

$$K_p^{\ominus}=\frac{\left(\frac{\alpha}{1+\alpha}\frac{p}{p^{\ominus}}\right)^2}{\frac{1-\alpha}{1+\alpha}\frac{p}{p^{\ominus}}}=\frac{\alpha^2}{1-\alpha^2}\frac{p}{p^{\ominus}}=\frac{0.5^2}{1-0.5^2}\frac{100\ \text{kPa}}{p^{\ominus}}=\frac{1}{3}$$

(1) 设$PCl_5(g)$的解离度为α_1，则

$$PCl_5(g)\rightleftharpoons PCl_3(g)+Cl_2(g)$$

平衡时	$(1-\alpha_1)$ mol	α_1 mol	α_1 mol	$n_{总}=(1+\alpha_1)$ mol

因为温度保持不变，所以

$$\frac{p_0V_0}{n_0}=\frac{p_1V_1}{n_1}$$

$$\frac{100\ \text{kPa}\times 1\ \text{dm}^3}{1.5\ \text{mol}}=\frac{p_1\times 2\ \text{dm}^3}{(1+\alpha_1)\ \text{mol}}$$

$$p_1=\left(\frac{1+\alpha_1}{3}\right)\times 100\ \text{kPa}$$

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　　$\alpha_1 = 0.618$

$PCl_5(g)$的解离度增加。

(2) 设$PCl_5(g)$的解离度为α_2，则

$$PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$$

平衡时　$(1-\alpha_2)$ mol　α_2 mol　α_2 mol　$n_{总} = (1+\alpha_2+n_{N_2})$ mol

因为

$$\frac{p_0V_0}{n_0} = \frac{p_2V_2}{n_{总}}$$

$$\frac{100\ \text{kPa} \times 1\ \text{dm}^3}{1.5\ \text{mol}} = \frac{100\ \text{kPa} \times 2\ \text{dm}^3}{n_{总}}$$

$$n_{总} = 3\ \text{mol}$$

$$K_p^{\ominus} = \frac{\left(\frac{\alpha_2}{n_{总}}\frac{p_2}{p^{\ominus}}\right)^2}{\frac{1-\alpha_2}{n_{总}}\frac{p_2}{p^{\ominus}}} = \frac{\alpha_2^2}{(1-\alpha_2)n_{总}}\frac{p_2}{p^{\ominus}} = \frac{\alpha_2^2}{(1-\alpha_2)\times 3} \times \frac{100}{100} = \frac{1}{3}$$

由上式解出　　$\alpha_2 = 0.618$

$PCl_5(g)$的解离度增加。

(3) 设$PCl_5(g)$的解离度为α_3，则

$$PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$$

平衡时　$(1-\alpha_3)$ mol　α_3 mol　α_3 mol　$n_{总} = (1+\alpha_3+n_{N_2})$ mol

因为

$$\frac{p_0V_0}{n_0} = \frac{p_3V_3}{n_{总}}$$

$$\frac{100\ \text{kPa} \times 1\ \text{dm}^3}{1.5\ \text{mol}} = \frac{200\ \text{kPa} \times 1\ \text{dm}^3}{n_{总}}$$

$$n_{总} = 3\ \text{mol}$$

$$K_p^{\ominus} = \frac{\left(\frac{\alpha_3}{n_{总}}\frac{p_3}{p^{\ominus}}\right)^2}{\frac{1-\alpha_3}{n_{总}}\frac{p_3}{p^{\ominus}}} = \frac{\alpha_3^2}{(1-\alpha_3)n_{总}}\frac{p_3}{p^{\ominus}} = \frac{\alpha_3^2}{(1-\alpha_3)\times 3} \times \frac{200}{100} = \frac{1}{3}$$

由上式解出　　$\alpha_3 = 0.5$

$PCl_5(g)$的解离度不改变。

(4) 设通入氯气的量为x mol，$PCl_5(g)$的解离度为α_4，则

$$PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$$

平衡时　$(1-\alpha_4)$mol　$\alpha_4$mol　(α_4+x)mol　$n_{总} = (1+\alpha_4+x)$ mol

因为

$$\frac{p_0V_0}{n_0} = \frac{p_4V_4}{n_{总}}$$

$$\frac{100\ \text{kPa} \times 1\ \text{dm}^3}{1.5\ \text{mol}} = \frac{200\ \text{kPa} \times 1\ \text{dm}^3}{n_{总}}$$

$$n_{总} = 3\ \text{mol},\quad \alpha_4 + x = 2\ \text{mol}$$

$$K_p^{\ominus} = \frac{\left(\frac{\alpha_4}{n_{总}}\frac{p_4}{p^{\ominus}}\right)\left(\frac{\alpha_4+x}{n_{总}}\frac{p_4}{p^{\ominus}}\right)}{\frac{1-\alpha_4}{n_{总}}\frac{p_4}{p^{\ominus}}} = \frac{\frac{\alpha_4}{3}\times\frac{2}{3}}{\frac{1-\alpha_4}{3}}\frac{p_4}{p^{\ominus}} = \frac{2\alpha_4}{(1-\alpha_4)\times 3} \times \frac{200}{100} = \frac{1}{3}$$

由上式解出　　$\alpha_4 = 0.2$

通入氯气后，$PCl_5(g)$的解离度减小。

24. $CO_2(g)$与$H_2S(g)$在高温的反应为$CO_2(g)+H_2S(g)\rightleftharpoons COS(g)+H_2O(g)$，今在610 K时将4.4 g的$CO_2(g)$加入体积为2.5 dm^3的空瓶中，然后再充入$H_2S(g)$使总压为1 000 kPa。达平衡后取样分析，得其中$H_2O(g)$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$H_2O(g)$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COS(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，COS(g)的产量又有何变化。

解 初始$CO_2(g)$物质的量

$$n_0(CO_2)=(4.4/44)\ \text{mol}=0.1\ \text{mol}$$

$H_2S(g)$物质的量

$$n_0(H_2S)=\frac{pV}{RT}-n_0(CO_2)=\left(\frac{1\,000\times10^3\times2.5\times10^{-3}}{8.314\,5\times610}-0.1\right)\ \text{mol}=0.393\ \text{mol}$$

(1) 设水蒸气的物质的量为y mol，则

	$CO_2(g)$	+	$H_2S(g)$	⇌	$COS(g)$	+	$H_2O(g)$
开始时	0.1 mol		0.393 mol				
平衡时	(0.1−y) mol		(0.393−y) mol		y		y

$n_{总}=0.493$ mol

610 K时，水的摩尔分数$x(H_2O)=0.02$，水蒸气的物质的量

$$y=0.02\times0.493\ \text{mol}=0.009\,86\ \text{mol}$$

因为 $$K_p^{\ominus}=K_x(p/p^{\ominus})^{\sum\nu_B},\quad \sum\nu_B=0$$

所以

$$K_p^{\ominus}(610\ \text{K})=K_x=\frac{\left(\frac{y}{0.493}\right)^2}{\left(\frac{0.1-y}{0.493}\right)\left(\frac{0.393-y}{0.493}\right)}=\frac{\left(\frac{0.009\,86}{0.493}\right)^2}{\left(\frac{0.1-0.009\,86}{0.493}\right)\times\left(\frac{0.393-0.009\,86}{0.493}\right)}$$

$$=2.82\times10^{-3}$$

(2) $\Delta_r G_m^{\ominus}(610\ \text{K})=-RT\ln K_p^{\ominus}=[-8.314\,5\times610\times\ln(2.82\times10^{-3})]\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$

$$=2.98\times10^4\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

(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

$$n'_{总}=\frac{610}{620}n_{总}=\frac{610}{620}\times0.493\ \text{mol}=0.485\ \text{mol}$$

620 K时充入$H_2S(g)$物质的量 $n'_0(H_2S)=n'_{总}-n_0(CO)=(0.485-0.1)\ \text{mol}=0.385\ \text{mol}$

620 K时，水的摩尔分数$x(H_2O)=0.03$，所以水蒸气的物质的量

$$y=0.03\times0.485\ \text{mol}=0.014\,6\ \text{mol}$$

$$K_p^{\ominus}(620\ \text{K})=\frac{\left(\frac{0.014\,6}{0.485}\right)^2}{\left(\frac{0.1-0.014\,6}{0.485}\right)\times\left(\frac{0.385-0.014\,6}{0.485}\right)}=6.74\times10^{-3}$$

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

$$\ln\frac{6.74\times10^{-3}}{2.82\times10^{-3}}=\frac{\Delta_rH_m^\ominus}{8.3145\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}}\left(\frac{1}{610\ \mathrm{K}}-\frac{1}{620\ \mathrm{K}}\right)$$

$$\Delta_rH_m^\ominus=2.74\times10^5\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}$$

(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COS(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COS(g)的产量无影响。

25. 一个可能大规模制备氢气的方法是将$CH_4(g)+H_2O(g)$的混合气通过灼热的催化床，若原料气组成的摩尔比为$n(H_2O):n(CH_4)=5:1$，温度为873 K，压力为100 kPa，并假设只发生如下两个反应：

(1) $CH_4(g)+H_2O(g)\rightleftharpoons CO(g)+3H_2(g)$，$\Delta_rG_m^\ominus(1)=4.435\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$；

(2) $CO(g)+H_2O(g)\rightleftharpoons CO_2(g)+H_2(g)$，$\Delta_rG_m^\ominus(2)=-6.633\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$。

试计算达到平衡并除去$H_2O(g)$后，平衡干气的组成，用摩尔分数表示。

解　设开始时$n(H_2O)=5$ mol，$n(CH_4)=1$ mol，平衡时生成CO_2的物质的量为y mol。如果第一个反应生成CO的物质的量为x mol，则第二个反应又要消耗CO物质的量为y mol，所以平衡时CO物质的量为$(x-y)$ mol。平衡时各物质的量如下：

$CH_4(g)$	+	$H_2O(g)$	=	$CO(g)$	+	$3H_2(g)$
$(1-x)$mol		$(5-x-y)$mol		$(x-y)$mol		$(3x+y)$mol

$CO(g)$	+	$H_2O(g)$	=	$CO_2(g)$	+	$H_2(g)$
$(x-y)$mol		$(5-x-y)$mol		$y$mol		$(3x+y)$mol

平衡时系统总的物质的量

$$n_{总}=n(CH_4)+n(H_2O)+n(CO)+n(CO_2)+n(H_2)=(6+2x)\ \mathrm{mol}$$

$$K_x=K_p^\ominus(p/p^\ominus)^{-\sum\nu_B}$$

因为系统总压为100 kPa，所以$K_x=K_p^\ominus$，则

$$\Delta_rG_m^\ominus(1)=-RT\ln K_p^\ominus(1)=-RT\ln K_x(1)=4\ 435\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}$$

$$\Delta_rG_m^\ominus(2)=-RT\ln K_x(2)=-6\ 633\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}$$

$$K_x(1)=\frac{\left(\frac{x-y}{6+2x}\right)\left(\frac{3x+y}{6+2x}\right)^3}{\left(\frac{1-x}{6+2x}\right)\left(\frac{5-x-y}{6+2x}\right)}=\exp\left(-\frac{4\ 435}{8.3145\times873}\right)$$

$$K_x(2)=\frac{\left(\frac{y}{6+2x}\right)\left(\frac{3x+y}{6+2x}\right)}{\left(\frac{x-y}{6+2x}\right)\left(\frac{5-x-y}{6+2x}\right)}=\exp\left(\frac{6\ 633}{8.3145\times873}\right)$$

由以上两式解得　　$x=0.912$，　$y=0.653$

干燥气体物质的量　$n=n_{总}-n(H_2O)=[(6+2x)-(5-x-y)]\ \mathrm{mol}=4.389\ \mathrm{mol}$

各气体的量

$$n(CH_4)=(1-x)\ \mathrm{mol}=0.088\ \mathrm{mol},\quad x(CH_4)=0.088/4.389=0.02$$

$$n(CO)=(x-y)\ \mathrm{mol}=0.259\ \mathrm{mol},\quad x(CO)=0.259/4.389=0.059$$

$$n(CO_2)=y\ \mathrm{mol}=0.653\ \mathrm{mol},\quad x(CO_2)=0.653/4.389=0.149$$

$$n(H_2) = (3x + y)\ \text{mol} = 3.389\ \text{mol},\quad x(H_2) = 3.389/4.389 = 0.772$$

26. 有如下两个反应在323 K时达成平衡：

(1) $2NaHCO_3(s) \rightleftharpoons Na_2CO_3(s) + H_2O(g) + CO_2(g)$

(2) $CuSO_4 \cdot 5H_2O(s) \rightleftharpoons CuSO_4 \cdot 3H_2O(s) + 2H_2O(g)$

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$NaHCO_3(s)$、$Na_2CO_3(s)$、$CuSO_4 \cdot 5H_2O(s)$和$CuSO_4 \cdot 3H_2O(s)$所组成的系统，在达到同时平衡时$CO_2(g)$的分压。

解 反应(1)平衡时

$$p = p(H_2O) + p(CO_2) = 4.0\ \text{kPa}$$

$$p(H_2O) = p(CO_2) = 2.0\ \text{kPa}$$

$$K_p(1) = p(H_2O)p(CO_2) = (2\ 000\ \text{Pa})^2 = 4 \times 10^6\ \text{Pa}^2$$

反应(2)平衡时

$$p(H_2O) = 6.05\ \text{kPa}$$

$$K_p(2) = [p(H_2O)]^2 = (6\ 050\ \text{Pa})^2 = 3.66 \times 10^7\ \text{Pa}^2$$

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$p'(H_2O)$，CO_2的分压为$p'(CO_2)$。代入两个平衡常数表达式中，则

$$K_p(1) = p'(H_2O)p'(CO_2) = 4 \times 10^6\ \text{Pa}^2$$

$$K_p(2) = [p'(H_2O)]^2 = 3.66 \times 10^7\ \text{Pa}^2$$

解出

$$p'(H_2O) = 6.05\ \text{kPa},\quad p'(CO_2) = 0.661\ \text{kPa}$$

在达到同时平衡时$CO_2(g)$的分压为0.661 kPa。

27. 两种硫化汞晶体转换反应：$HgS(s,红) \rightleftharpoons HgS(s,黑)$。转换反应的标准Gibbs自由能的变化值与温度的关系为$\Delta_{trs}G_m^{\ominus} = (4\ 100 - 6.09T/\text{K}) \times 4.184\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$。(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) $\Delta_{trs}G_m^{\ominus}(373\ \text{K}) = (4\ 100 - 6.09 \times 373) \times 4.184\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} = 7\ 650\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} > 0$

在373 K时，$HgS(s,红) \rightleftharpoons HgS(s,黑)$反应不可能自发地向右进行，向左为自发反应，故$HgS(s,红)$较稳定。

(2) $\Delta_{trs}G_m^{\ominus} = 0$的温度称为转换温度，即

$$(4\ 100 - 6.09T/\text{K}) \times 4.184\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} = 0$$

$$T = 673.2\ \text{K}$$

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，$CH_3OH(g) \rightleftharpoons HCHO(g) + H_2(g)$，试利用$\Delta_rG_m^{\ominus}(298\ \text{K}) = \Delta_rH_m^{\ominus}(298\ \text{K}) - T\Delta_rS_m^{\ominus}(298\ \text{K})$一式，近似估算反应的转折温度，估算973 K时的$\Delta_rG_m^{\ominus}(973\ \text{K})$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？

$$H_2O(g) \rightleftharpoons H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g)$$

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：

	$CH_3OH(g)$	$HCHO(g)$	$H_2(g)$	$H_2O(g)$	$O_2(g)$
$\frac{\Delta_f H_m^\ominus}{kJ\cdot mol^{-1}}$	−200.66	−108.57	0	−241.818	0
$\frac{S_m^\ominus}{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$	239.81	218.77	130.684	188.825	205.138
$\frac{\Delta_f G_m^\ominus}{kJ\cdot mol^{-1}}$	−161.96	−102.53	0	−228.572	0

(1) $\Delta_r H_m^\ominus(298\ K)=\Delta_f H_m^\ominus(H_2)+\Delta_f H_m^\ominus(HCHO)-\Delta_f H_m^\ominus(CH_3OH)$

$=(0-108.57+200.66)\ kJ\cdot mol^{-1}=92.09\ kJ\cdot mol^{-1}$

$\Delta_r S_m^\ominus(298\ K)=S_m^\ominus(H_2)+S_m^\ominus(HCHO)-S_m^\ominus(CH_3OH)$

$=(130.684+218.77-239.81)\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}=109.644\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$

$\Delta_r G_m^\ominus=\Delta_r H_m^\ominus(298\ K)-T\Delta_r S_m^\ominus(298\ K)=0$ 时的温度 T 即转折温度

$$T=\Delta_r H_m^\ominus(298\ K)/\Delta_r S_m^\ominus(298\ K)=(92\ 090/109.644)\ K=839.90\ K$$

$\Delta_r G_m^\ominus(973\ K)\approx\Delta_r H_m^\ominus(298\ K)-T\Delta_r S_m^\ominus(298\ K)=(92\ 090-973\times109.644)\ J\cdot mol^{-1}$

$=-14\ 593.6\ J\cdot mol^{-1}$

$$K_p^\ominus(973\ K)=\exp\left[-\frac{\Delta_r G_m^\ominus(973\ K)}{RT}\right]=\exp\left(\frac{14\ 593.6}{8.314\ 5\times973}\right)=6.07$$

(2) $\Delta_r G_m^\ominus(298\ K)=\Delta_f G_m^\ominus(H_2)+\frac{1}{2}\Delta_f G_m^\ominus(O_2)-\Delta_f G_m^\ominus(H_2O,g)$

$=[0+0-(-228.572)]\ kJ\cdot mol^{-1}=228.572\ kJ\cdot mol^{-1}>0$

298 K 时，反应 $H_2O(g)\rightleftharpoons H_2(g)+\frac{1}{2}O_2(g)$ 不能向右进行。

$$\Delta_r H_m^\ominus(298\ K)=\Delta_f H_m^\ominus(H_2)+\frac{1}{2}\Delta_f H_m^\ominus(O_2)-\Delta_f H_m^\ominus(H_2O)$$

$$=(0+0+241.818)\ kJ\cdot mol^{-1}=241.818\ kJ\cdot mol^{-1}$$

$\Delta_r S_m^\ominus(298\ K)=S_m^\ominus(H_2)+\frac{1}{2}S_m^\ominus(O_2)-S_m^\ominus(H_2O,g)$

$=\left(130.684+\frac{1}{2}\times205.138-188.825\right)\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$

$=44.428\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$

转折温度　$T=\Delta_r H_m^\ominus(298\ K)/\Delta_r S_m^\ominus(298\ K)=(241\ 818/44.428)\ K=5\ 442.9\ K$

29. 反应 $2Ca(l)+ThO_2(s)\rightleftharpoons 2CaO(s)+Th(s)$，$\Delta_r G_m^\ominus(1\ 373\ K)=-10.46\ kJ\cdot mol^{-1}$，$\Delta_r G_m^\ominus(1\ 473\ K)=-8.37\ kJ\cdot mol^{-1}$。试估计 $Ca(l)$ 还原 $ThO_2(s)$ 的最高温度。

解　$\Delta_r G_m^\ominus(T)=\Delta_r H_m^\ominus(298\ K)-T\Delta_r S_m^\ominus(298\ K)$

1 373 K 时

$$-10\ 460\ J\cdot mol^{-1}=\Delta_r H_m^\ominus(298\ K)-1\ 373\ K\cdot\Delta_r S_m^\ominus(298\ K)$$

1 473 K 时

$$-8\ 370\ J\cdot mol^{-1}=\Delta_r H_m^\ominus(298\ K)-1\ 473\ K\cdot\Delta_r S_m^\ominus(298\ K)$$

由以上两方程可解得　$\Delta_r H_m^\ominus(298\ K)=-39\ 156\ J\cdot mol^{-1}$

$\Delta_r S_m^\ominus(298\ K)=-20.9\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$

欲使反应进行，则

$$\Delta_r G_m^\ominus(T)=\Delta_r H_m^\ominus(298\ K)-T\Delta_r S_m^\ominus(298\ K)<0$$

$$T<\Delta_r H_m^\ominus(298\ K)/\Delta_r S_m^\ominus(298\ K)=(39\ 156/20.9)\ K=1\ 873.5\ K$$

还原 $ThO_2(s)$ 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 $TiO_2(s)$：

$$TiO_2(s)+C(s)=\!=\!=Ti(s)+CO_2(g)$$

已知 $\Delta_fG_m^\ominus(CO_2)=-394.38\ kJ\cdot mol^{-1}$，$\Delta_fG_m^\ominus(TiO_2)=-852.9\ kJ\cdot mol^{-1}$。

解　$\Delta_rG_m^\ominus=\Delta_fG_m^\ominus(Ti)+\Delta_fG_m^\ominus(CO_2)-\Delta_fG_m^\ominus(TiO_2)-\Delta_fG_m^\ominus(C)$

$=[0+(-394.38)-(-852.9)-0]\ kJ\cdot mol^{-1}=458.5\ kJ\cdot mol^{-1}>0$

$\Delta_rG_m^\ominus$ 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：

	TiO_2	C	Ti	CO_2
$\Delta_fH_m^\ominus/(kJ\cdot mol^{-1})$	−945	0	0	−393.51
$S_m^\ominus/(J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1})$	50	6	31	214

$$\Delta_rH_m^\ominus(298\ K)=\Delta_fH_m^\ominus(Ti)+\Delta_fH_m^\ominus(CO_2)-\Delta_fH_m^\ominus(TiO_2)-\Delta_fH_m^\ominus(C)$$
$$=[0+(-393.51)-(-945)-0]\ kJ\cdot mol^{-1}=551.49\ kJ\cdot mol^{-1}$$
$$\Delta_rS_m^\ominus(298\ K)=S_m^\ominus(Ti)+S_m^\ominus(CO_2)-S_m^\ominus(TiO_2)-S_m^\ominus(C)$$
$$=(31+214-50-6)\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}=189\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$$

欲使反应进行，则

$$\Delta_rG_m^\ominus(T)=\Delta_rH_m^\ominus(298\ K)-T\Delta_rS_m^\ominus(298\ K)<0$$
$$T>\Delta_rH_m^\ominus(298\ K)/\Delta_rS_m^\ominus(298\ K)=(551\,490/189)\ K=2\,918\ K$$

如果反应温度提高到 2 918 K 以上，反应可能进行。

31. $AgNO_3(s)$ 若分解为 $AgNO_3(s)=\!=\!=Ag(s)+NO_2(g)+\frac{1}{2}O_2(g)$，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：

	$AgNO_3(s)$	Ag(s)	$NO_2(g)$	$O_2(g)$
$\Delta_fH_m^\ominus/(kJ\cdot mol^{-1})$	−124.39	0	33.18	0
$S_m^\ominus/(J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1})$	140.92	42.55	240.06	205.138

$$\Delta_rH_m^\ominus(298\ K)=\Delta_fH_m^\ominus(Ag)+\Delta_fH_m^\ominus(NO_2)+\frac{1}{2}\Delta_fH_m^\ominus(O_2)-\Delta_fH_m^\ominus(AgNO_3)$$
$$=[0+33.18+0-(-124.39)]\ kJ\cdot mol^{-1}$$
$$=157.57\ kJ\cdot mol^{-1}$$
$$\Delta_rS_m^\ominus(298\ K)=S_m^\ominus(Ag)+S_m^\ominus(NO_2)+\frac{1}{2}S_m^\ominus(O_2)-S_m^\ominus(AgNO_3)$$
$$=(42.55+240.06+0.5\times205.138-140.92)\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$$
$$=244.26\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$$

在温度为 T，压力 $p^\ominus$ 下分解平衡时

$$p^\ominus=p(NO_2)+p(O_2),\quad p(NO_2)=2p(O_2)$$
$$K_p^\ominus=\left[\frac{p(NO_2)}{p^\ominus}\right]\left[\frac{p(O_2)}{p^\ominus}\right]^{1/2}=\frac{2}{3}\times\left(\frac{1}{3}\right)^{1/2}=0.384\,9$$
$$\Delta_rG_m^\ominus=-RT\ln K_p^\ominus=\Delta_rH_m^\ominus(298\ K)-T\Delta_rS_m^\ominus(298\ K)$$

$$-8.314\ 5(T/\mathrm{K}) \times \ln 0.384\ 9 = 157\ 570 - 244.26(T/\mathrm{K})$$

$$T = 624.8\ \mathrm{K}$$

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 $C(s)+O_2(g) \rightleftharpoons CO_2(g)$、$2CO(g)+O_2(g) \rightleftharpoons 2CO_2(g)$、$C(s)+\frac{1}{2}O_2(g) \rightleftharpoons CO(g)$ 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 $(NH_4)_2CO_3$ 固体，将发生下列反应：

$$(NH_4)_2CO_3(s) \rightleftharpoons 2NH_3(g)+CO_2(g)+H_2O(g)$$

设系统总压为 p，且气体都是理想气体，欲使 $(NH_4)_2CO_3$ 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，$NH_4HCO_3(s)$ 可发生下列分解反应：

$$NH_4HCO_3(s) \rightleftharpoons NH_3(g)+CO_2(g)+H_2O(g)$$

设在两个容积相等的密闭容器 Ⅰ 和 Ⅱ 中，开始分别盛有纯 $NH_4HCO_3(s)$ 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 $\Delta_r G_m^{\ominus} = 5\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$，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 $K_p = 8.314 \times 10^5\ \mathrm{Pa}$，该反应的 $K_c/(\mathrm{mol \cdot dm^{-3}})$ 是　（　）

A. 0.5　　B. 500　　C. 1.4×10^4　　D. 1.4×10^7

8. 反应 $3O_2(g) \rightleftharpoons 2O_3(g)$ 在 25 ℃时 $\Delta_r H_m^{\ominus} = -280\ \mathrm{J \cdot mol^{-1}}$，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 $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g)+Cl_2(g)$，一定温度下，$PCl_5(g)$ 的解离度为 α，下列哪一个条件可使 α 增大？　（　）

A. 增加压力使体积缩小一倍　　B. 体积不变，通入 N_2 气使压力增大一倍

C. 压力不变，通入 N_2 气使体积增大一倍　　D. 体积不变，通入 Cl_2 气使压力增大一倍

10. 在一定温度下，反应 $A(l)+B(l) \rightleftharpoons G(l)+H(l)$ 的平衡常数 $K_c^{\ominus} = 4.0$，今以 A(l) 和 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 $N_2O_4(g)$ 有 18.46% 解离为 $NO_2(g)$，问在 300 K、500 kPa 时 $N_2O_4(g)$ 的解离度是多少？

12. 反应① $H_2(g)+\frac{1}{2}O_2(g) \rightleftharpoons H_2O(g)$，$\Delta_r G_{m,1}^{\ominus}/(\mathrm{J \cdot mol^{-1}}) = -246\ 850+55.96T/\mathrm{K}$

② $C(石墨)+\frac{1}{2}O_2(g) \rightleftharpoons CO(g)$，$\Delta_r G_{m,2}^{\ominus}/(\mathrm{J \cdot mol^{-1}}) = -111\ 500-87.65T/\mathrm{K}$

(1) 在标准状态下，用C(石墨)还原水制$H_2(g)$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$H_2(g)$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，$CO_2(g)$的解离度为 0.4%，求反应 $CO(g)+\frac{1}{2}O_2(g)\rightleftharpoons CO_2(g)$在该温度时反应的标准Gibbs 自由能$\Delta_rG_m^{\ominus}$。

14. 高炉中铁矿石按下列反应进行还原：

(1) $FeO(s)+CO(g)\rightleftharpoons Fe(s)+CO_2(g)$

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：

(2) $2CO_2(g)\rightleftharpoons 2CO(s)+O_2(g)$，$K_{p,2}^{\ominus}=1.4\times10^{-12}$

(3) $2FeO(s)\rightleftharpoons 2Fe(s)+O_2(g)$，$K_{p,3}^{\ominus}=2.47\times10^{-13}$

15. A(g)按下式分解：$A(g)\rightleftharpoons 2B(g)$。

(1) 在298 K 时，0.5 dm^3 容器中装有1.588×10^{-3}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^3 容器中放入1.35×10^{-3}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$\Delta_rH_m^{\ominus}=a+bT$，求$a$、$b$ 的值。

已知：$M_A=92.02\times10^{-3}kg\cdot mol^{-1}$，$S_m^{\ominus}(A,298\ K)=304.3\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$，$S_m^{\ominus}(B,298\ K)=240.45\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$。

自测题参考答案

1. C。

2. C。

3. D。欲使固体不分解，则$Q_x>K_x$，$Q_x=[x(NH_3)]^2x(CO_2)x(H_2O)=\frac{1}{64}$，$K_x<\frac{1}{64}$。

4. A。

5. B。$\Delta_rG_m^{\ominus}=\Delta_rH_m^{\ominus}-T\Delta_rS_m^{\ominus}<0$，$K_p^{\ominus}=\exp\left(\frac{-\Delta_rG_m^{\ominus}}{RT}\right)>1$。$\Delta_rH_m^{\ominus}<0$，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$\sum\nu_B=1$。$K_c=K_p(RT)^{-\sum\nu_B}=[8.314\ 5\times10^5\ Pa/(R\times200\ K)]\ mol\cdot m^{-3}=500\ mol\cdot m^{-3}$。

8. C。

9. C。

10. D。设转化率为α，$K_c^{\ominus}=\frac{c(G)c(H)}{c(A)c(B)}=\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)^2}=4.0$，解出$\alpha=0.667$。

11. 设起始$N_2O_4(g)$物质的量为 1 mol，解离度为α。

$N_2O_4(g)\rightleftharpoons 2NO_2(g)$

反应前　　1 mol　　0

平衡时　　$(1-\alpha)$ mol　　2α mol　　$n_{总}=(1+\alpha)$ mol

$$K_p^{\ominus}=\frac{\left(\frac{2\alpha}{1+\alpha}\frac{p}{p^{\ominus}}\right)^2}{\frac{1-\alpha}{1+\alpha}\frac{p}{p^{\ominus}}}=\frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2}\frac{p}{p^{\ominus}}=\frac{4\times0.184\ 6^2}{1-0.184\ 6^2}\times\frac{100\ kPa}{p^{\ominus}}=0.141\ 1$$

设$p=50$ kPa 时解离度为α_1，则

$$K_p^{\ominus} = \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2}\frac{p}{p^{\ominus}} = \frac{4\alpha_1^2}{1-\alpha_1^2} \times \frac{50\ \text{kPa}}{p^{\ominus}} = 0.141\ 1$$

$$\alpha_1 = 0.257$$

12. (1) 用石墨还原水制 H_2 和 CO 的反应：

③ $$C(\text{石墨}) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2(g)$$

反应 ③ = 反应 ② − 反应 ①

故 $$\Delta_r G_{m,3}^{\ominus} = \Delta_r G_{m,2}^{\ominus} - \Delta_r G_{m,1}^{\ominus} = (135\ 350 - 143.61T/\text{K})\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$\Delta_r G_{m,3}^{\ominus} < 0$ 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C(石墨)还原水制 H_2(g)和CO(g)的最低温度是 942.48 K。

(2) 设反应起始时石墨与水蒸气的物质的量均为 1 mol，且反应的水蒸气的物质的量为 α，则

$$K_p^{\ominus} = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_{m,3}^{\ominus}}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{135\ 350 - 143.61 \times 1\ 073}{8.314\ 5 \times 1\ 073}\right) = 8.175$$

$$C(\text{石墨}) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2(g)$$

开始时　　1 mol　　1 mol　　0　　0

平衡时　　$(1-\alpha)$ mol　　α mol　　α mol　　$n_{总} = (1+\alpha)$ 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 $$\alpha = 0.944$$

平衡时气相各物质的摩尔分数　$x(CO) = \frac{0.944}{1.944} = 0.485\ 6$

$$x(H_2) = \frac{0.944}{1.944} = 0.485\ 6$$

$$x(H_2O) = \frac{1 - 0.944}{1.944} = 0.028\ 8$$

13. 设反应起始时，系统中只有1 mol CO_2，平衡时系统总压 $p = 100$ kPa，CO_2(g)的解离度 $\alpha = 0.4\%$。

$$CO_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + \frac{1}{2}O_2(g)$$

平衡时物质的量　　$(1-\alpha)$ mol　　α mol　　0.5α mol　　$n_{总} = (1+0.5\alpha)$ mol

平衡时的分压　　$\frac{1-\alpha}{1+0.5\alpha}p$　　$\frac{\alpha}{1+0.5\alpha}p$　　$\frac{0.5\alpha}{1+0.5\alpha}p$

$$K_p^{\ominus} = \frac{\left[\frac{p(CO)}{p^{\ominus}}\right]\left[\frac{p(O_2)}{p^{\ominus}}\right]^{1/2}}{\left[\frac{p(CO_2)}{p^{\ominus}}\right]} = \frac{\left(\frac{0.004}{1+0.002}\right) \times \left(\frac{0.002}{1+0.002}\right)^{1/2}}{\left(\frac{1-0.004}{1+0.002}\right)} = 1.78 \times 10^{-4}$$

题给方程式是上述方程的逆过程，平衡常数

$$(K_p^{\ominus})' = 1/K_p^{\ominus} = 5.62 \times 10^3$$

$$\Delta_r G_m^{\ominus} = -RT\ln(K_p^{\ominus})' = [-8.314\ 5 \times 1\ 823 \times \ln(5.62 \times 10^3)]\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$= -1.31 \times 10^5\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

14. 反应(3)−反应(2)=2×反应(1)，所以

$$K_{p,1}^{\ominus}=\left(\frac{K_{p,3}^{\ominus}}{K_{p,2}^{\ominus}}\right)^{1/2}=\left(\frac{2.47\times10^{-13}}{1.4\times10^{-12}}\right)^{1/2}=0.42$$

设还原1 mol FeO(即生成1 mol CO_2)需要x mol CO,则平衡时气态物质的物质的量如下:

$$\mathrm{FeO(s)+CO(g)\rightleftharpoons Fe(s)+CO_2(g)}$$

$$(x-1)\text{mol}\qquad 1\text{ mol}\quad n_{总}=x\text{ mol}$$

$$K_{p,1}^{\ominus}=\frac{\frac{1}{x}\ \frac{p}{p^{\ominus}}}{\frac{x-1}{x}\ \frac{p}{p^{\ominus}}}=0.42$$

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

$$p_0=\frac{nRT}{V}=\left[\frac{(1.588/92.02)\times8.3145\times298}{0.5\times10^{-3}}\right]\text{Pa}=85.52\text{ kPa}$$

$$\mathrm{A(g)\rightleftharpoons 2B(g)}$$

开始分压　　p_0

平衡分压　　$p_0-p\qquad 2p$

$$p_{总}=p_0+p=100\text{ kPa}$$

$$p=100\text{ kPa}-p_0=(100-85.52)\text{ kPa}=14.48\text{ kPa}$$

298 K时平衡常数

$$K_p^{\ominus}(298\text{ K})=\frac{(2p/p^{\ominus})^2}{(p_0-p)/p^{\ominus}}=\frac{(2\times14.48/100)^2}{(85.52-14.48)/100}=0.118$$

$$Q_p^{\ominus}=\frac{(150/100)^2}{150/100}=1.5$$

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

$$p_0=\frac{nRT}{V}=\left[\frac{(1.35/92.02)\times8.3145\times318}{0.5\times10^{-3}}\right]\text{Pa}=77.58\text{ kPa}$$

$$p=105\text{ kPa}-p_0=(105-77.58)\text{ kPa}=27.42\text{ kPa}$$

$$K_p^{\ominus}(318\text{ K})=\frac{(2p/p^{\ominus})^2}{(p_0-p)/p^{\ominus}}=\frac{(2\times27.42/100)^2}{(77.58-27.42)/100}=0.600$$

$$\left(\frac{\partial\ln K_p^{\ominus}}{\partial T}\right)_p=\frac{\Delta_rH_m^{\ominus}}{RT^2}=\frac{a+bT}{RT^2}=\frac{a}{RT^2}+\frac{b}{RT}$$

$$\ln\frac{K_p^{\ominus}(T_2)}{K_p^{\ominus}(T_1)}=-\frac{a}{R}\left(\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T_1}\right)+\frac{b}{R}\ln\frac{T_2}{T_1}$$

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　　$1.626=2.538\times10^{-5}a+7.813\times10^{-3}b$　　①

又　　$\Delta_rG_m^{\ominus}=-RT\ln K_p^{\ominus}=\Delta_rH_m^{\ominus}-T\Delta_rS_m^{\ominus}$

所以　　$-8.3145\times298\times\ln0.118=a+b\times298-298\times(2\times240.45-304.3)$　　②

由式①、式②可解出　　$a=-1.28\times10^5$,　$b=624.4$

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

$$n_j=\frac{Ng_j\exp[-\varepsilon_j/(kT)]}{\sum_i g_i\exp[-\varepsilon_i/(kT)]}$$

在 i、j 两个能级上粒子数之比　　$$\frac{n_i}{n_j}=\frac{g_i\exp[-\varepsilon_i/(kT)]}{g_j\exp[-\varepsilon_j/(kT)]}$$

4. 能级公式

平动　　$$\varepsilon_t=\frac{h^2}{8m}\left(\frac{n_x^2}{a^2}+\frac{n_y^2}{b^2}+\frac{n_z^2}{c^2}\right)$$

转动　　$$\varepsilon_r=J(J+1)\frac{h^2}{8\pi^2 I}$$

振动　　$$\varepsilon_v=\left(\upsilon+\frac{1}{2}\right)h\nu$$

5. 配分函数

$$q=\sum_j g_j\exp[-\varepsilon_j/(kT)]$$

配分函数的分离　　$$q=q_n q_e q_t q_r q_v$$

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　　$$q_r=\frac{8\pi^2 IkT}{\sigma h^2}=\frac{T}{\sigma\Theta_r}$$

同核双原子分子 $\sigma=2$，异核双原子分子 $\sigma=1$。

转动特征温度　　$$\Theta_r=\frac{h^2}{8\pi^2 Ik}$$

非线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 $U_m=\frac{5}{2}RT+U_{0,m}\quad(T\ll\Theta_v)$，$U_m=\frac{7}{2}RT+U_{0,m}\quad(T\gg\Theta_v)$

平动熵(Sackur-Tetrode 公式)

$$S_{t,m}=Nk\ln\left[\frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{Nh^3}V\right]+\frac{5}{2}Nk=R\left[\frac{3}{2}\ln\left(\frac{M}{\mathrm{kg\cdot mol^{-1}}}\right)+\frac{5}{2}\ln\frac{T}{\mathrm{K}}-\ln\frac{p}{\mathrm{Pa}}+20.723\right]$$

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

$$\frac{G_m^{\ominus}(T)-H_m^{\ominus}(0)}{T}=-R\ln\frac{q}{L}$$

$$-R\ln K^{\ominus}=\sum_B\nu_B\left[\frac{G_m^{\ominus}(T)-H_m^{\ominus}(0)}{T}\right]+\frac{\Delta_rU_m^{\ominus}(0)}{T}$$

9. 热函函数

$$\frac{H_m^{\ominus}(T)-U_m^{\ominus}(0)}{T}=RT\left(\frac{\partial\ln q}{\partial T}\right)_{V,N}+R$$

$$\Delta_rH_m^{\ominus}(T)=T\sum_B\nu_B\left[\frac{H_m^{\ominus}(T)-U_m^{\ominus}(0)}{T}\right]_B+\Delta_rU_m^{\ominus}(0)$$

10. 平衡常数

对于D+E ═══G 的反应

$$K_p=\frac{f_G}{f_Df_E}\exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon_0}{kT}\right)(kT)^{\sum_B\nu_B}$$

式中，f 为提出 V 以后的配分函数，$\Delta\varepsilon_0$ 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　　$\varepsilon=\left(\upsilon+\frac{1}{2}\right)h\nu\ (\upsilon=1,2,3,\cdots)$

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

$$\sum N_i=3,\ \sum N_i\varepsilon_i=\frac{11}{2}h\nu$$

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　　$t_1=\frac{3!}{1!\ \times2!}=3$

(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 J·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，$k=1.38\times10^{-23}$ J·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　　$$0.418=1.38\times10^{-23}\ln\frac{\Omega_2}{\Omega_1}$$

解得　　$$\frac{\Omega_2}{\Omega_1}=e^{3\times10^{22}}$$

系统微观状态数增加倍数为　　$$\frac{\Delta\Omega}{\Omega_1}\approx\frac{\Omega_2}{\Omega_1}=e^{3\times10^{22}}$$

3. 在海平面上大气的组成用体积分数可表示为：N_2(g)为0.78，O_2(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 m·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

$$p_0(N_2)=0.78p_0,\quad p_0(O_2)=0.21p_0,\quad p_0(\text{其他})=0.01p_0$$

各气体的摩尔质量

$$M(N_2)=28\times10^{-3}\text{ kg·mol}^{-1},\quad M(O_2)=32\times10^{-3}\text{ kg·mol}^{-1}$$

假定其他气体全部为 Ar，则

$$M(Ar)=39.948\times10^{-3}\text{ kg·mol}^{-1}$$

在海拔 10 km 处

$$p(N_2)=0.78p_0\exp\left(-\frac{28\times10^{-3}\times9.8\times10\times10^3}{8.314\ 5\times220}\right)=0.174\ 0p_0$$

$$p(O_2)=0.21p_0\exp\left(-\frac{32\times10^{-3}\times9.8\times10\times10^3}{8.314\ 5\times220}\right)=0.037\ 8p_0$$

$$p(\text{其他})=0.01p_0\exp\left(-\frac{39.948\times10^{-3}\times9.8\times10\times10^3}{8.314\ 5\times220}\right)=0.001\ 2p_0$$

总压　　$$p(10\ \text{km})=p(O_2)+p(N_2)+p(\text{其他})=0.213\ 0p_0$$

在海拔10 km处，各气体的摩尔分数

$$x(N_2)=\frac{p(N_2)}{p(10\ \text{km})}=\frac{0.174\ 0p_0}{0.213\ 0p_0}=0.817$$

$$x(O_2)=\frac{p(O_2)}{p(10\ \text{km})}=\frac{0.037\ 8p_0}{0.213\ 0p_0}=0.178$$

$$x(Ar)=\frac{p(Ar)}{p(10\ \text{km})}=\frac{0.001\ 2p_0}{0.213\ 0p_0}=0.005\ 6$$

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

$$p(N_2)=9.62\times10^{-5}p_0,\quad x(N_2)=0.930$$

$$p(O_2)=7.16\times10^{-6}p_0,\quad x(O_2)=0.069\ 3$$

$$p(Ar)=2.65\times10^{-8}p_0,\quad x(Ar)=7\times10^{-5}$$

在500 km处，各气体的分压和摩尔分数

$$p(N_2)=2.08\times10^{-33}p_0,\quad x(N_2)=0.999\ 994$$

$$p(O_2)=1.24\times10^{-38}p_0,\quad x(O_2)=5.96\times10^{-6}$$

$$p(Ar)=3.35\times10^{-49}p_0,\quad x(Ar)=1.61\times10^{-16}$$

4. 对于双原子气体分子，设基态的振动能量为零，$e^x\approx1+x$。试证明：(1) $U_r=NkT$；(2) $U_v=NkT$。

证　双原子分子转动配分函数　　$$q_r=\frac{8\pi^2IkT}{\sigma h^2}$$

$$U_r=NkT^2\left(\frac{\partial\ln q_r}{\partial T}\right)_{V,N}=NkT^2\frac{1}{q_r}\left(\frac{\partial q_r}{\partial T}\right)_{V,N}=NkT^2\frac{\sigma h^2}{8\pi^2IkT}\frac{8\pi^2Ik}{\sigma h^2}=NkT$$

双原子分子基态的振动能量为零时，振动配分函数

$$q_v=\frac{1}{1-\exp[-h\nu/(kT)]}$$

$$U_v=NkT^2\left(\frac{\partial\ln q_v}{\partial T}\right)_{V,N}=NkT^2\frac{1}{q_v}\left(\frac{\partial q_v}{\partial T}\right)_{V,N}$$

$$=Nh\nu\frac{\exp[-h\nu/(kT)]}{1-\exp[-h\nu/(kT)]}=\frac{Nh\nu}{\exp[h\nu/(kT)]-1}$$

因为　　$$e^x\approx1+x,\quad \exp[h\nu/(kT)]\approx1+\frac{h\nu}{kT}$$

所以　　$$U_v=\frac{Nh\nu}{h\nu/(kT)}=NkT$$

5. 设某分子的一个能级的能量和简并度分别为$\varepsilon_1=6.1\times10^{-21}$ J，$g_1=3$；另一个能级的能量和简并度分别为$\varepsilon_2=8.4\times10^{-21}$ 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

$$\frac{N_1}{N_2}=\frac{g_1\exp[-\varepsilon_1/(kT)]}{g_2\exp[-\varepsilon_2/(kT)]}=\frac{g_1}{g_2}\exp\left(-\frac{\varepsilon_1-\varepsilon_2}{kT}\right)=\frac{3}{5}\exp\left(-\frac{6.1\times10^{-21}-8.4\times10^{-21}}{1.38\times10^{-23}\times300}\right)=1.046$$

3 000 K 时

$$\frac{N_1}{N_2}=\frac{g_1\exp[-\varepsilon_1/(kT)]}{g_2\exp[-\varepsilon_2/(kT)]}=\frac{g_1}{g_2}\exp\left(-\frac{\varepsilon_1-\varepsilon_2}{kT}\right)=\frac{3}{5}\exp\left(-\frac{6.1\times10^{-21}-8.4\times10^{-21}}{1.38\times10^{-23}\times3\,000}\right)=0.634$$

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 $\frac{h^2}{8ma^2}=0.10kT$。现有两个能级的能量分别为 $\varepsilon_1=\frac{9h^2}{4ma^2}$，$\varepsilon_2=\frac{27h^2}{8ma^2}$，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

$$\varepsilon=\frac{h^2}{8ma^2}(n_x^2+n_y^2+n_z^2)$$

$$\varepsilon_1=\frac{9h^2}{4ma^2}=\frac{18h^2}{8ma^2}=18\times0.1kT=1.8kT$$

只要满足 $n_x^2+n_y^2+n_z^2=18$，ε_1 值都相同。ε_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 $g_1=3$。

$$\varepsilon_2=\frac{27h^2}{8ma^2}=27\times0.1kT=2.7kT$$

只要满足 $n_x^2+n_y^2+n_z^2=27$，ε_2 值都相同。ε_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

$$\frac{N_1}{N_2}=\frac{g_1\exp[-\varepsilon_1/(kT)]}{g_2\exp[-\varepsilon_2/(kT)]}=\frac{3\exp[-1.8kT/(kT)]}{4\exp[-2.7kT/(kT)]}=1.84$$

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 $\upsilon=1$ 的第一激发态上的分子数 $N(\upsilon=1)$，与处于振动量子数 $\upsilon=0$ 的基态上的分子数 $N(\upsilon=0)$ 之比为 $\frac{N(\upsilon=1)}{N(\upsilon=0)}=0.26$。已知 $N_2(g)$ 的振动频率为 $6.99\times10^{13}\,s^{-1}$。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 ν 的振子能量 $\varepsilon=\left(\upsilon+\frac{1}{2}\right)h\nu$

$\upsilon=0$ 时 $\varepsilon_0=\frac{1}{2}h\nu$

$\upsilon=1$ 时 $\varepsilon_1=\frac{3}{2}h\nu$

$$\frac{N(\upsilon=1)}{N(\upsilon=0)}=\frac{\exp[-\varepsilon_1/(kT)]}{\exp[-\varepsilon_0/(kT)]}=\frac{\exp\left(-\frac{3h\nu}{2kT}\right)}{\exp\left(-\frac{h\nu}{2kT}\right)}=\exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right)$$

即 $$0.26=\exp\left(-\frac{6.626\times10^{-34}\times6.99\times10^{13}}{1.38\times10^{-23}T/\mathrm{K}}\right)$$

$N_2(g)$ 的温度 $T=2\,491.5$ K

(2) 平动能

$$U_{t,m}=NkT^2\left(\frac{\partial\ln q_t}{\partial T}\right)_{V,N}=NkT^2\left[\frac{\partial\ln\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}V}{\partial T}\right]_{V,N}=\frac{3}{2}NkT=\frac{3}{2}RT$$

$$=\left(\frac{3}{2}\times 8.314\ 5\times 2\ 491.5\right)\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}=3.11\times 10^{4}\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}$$

转动能

$$U_{\mathrm{r,m}}=NkT^{2}\left(\frac{\partial \ln q_{\mathrm{r}}}{\partial T}\right)_{V,N}=NkT^{2}\frac{1}{q_{\mathrm{r}}}\left(\frac{\partial q_{\mathrm{r}}}{\partial T}\right)_{V,N}=NkT^{2}\frac{\sigma h^{2}}{8\pi^{2}IkT}\frac{8\pi^{2}Ik}{\sigma h^{2}}=NkT=RT$$

$$=(8.314\ 5\times 2\ 491.5)\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}=2.07\times 10^{4}\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}$$

振动能

$$U_{\mathrm{v,m}}=RT^{2}\left(\frac{\partial \ln q_{\mathrm{v}}}{\partial T}\right)_{V,N}=RT^{2}\left\{\frac{\partial}{\partial T}\ln\left[\frac{\exp\left(-\frac{h\nu}{2kT}\right)}{1-\exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right)}\right]\right\}_{V,N}$$

$$=\frac{1}{2}R\frac{h\nu}{k}+R\frac{h\nu}{k}\frac{\exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right)}{1-\exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right)}$$

将$R=8.314\ 5\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$，$h=6.626\times 10^{-34}\ \mathrm{J\cdot s}$，$k=1.38\times 10^{-23}\ \mathrm{J\cdot K^{-1}}$，$\nu=6.99\times 10^{13}\ \mathrm{s^{-1}}$，$T=2\ 491.5\ \mathrm{K}$，代入上式，得

$$U_{\mathrm{v,m}}=2.376\times 10^{4}\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}$$

(3) 振动能量在总能量中所占的分数

$$\frac{U_{\mathrm{v,m}}}{U_{\mathrm{t,m}}+U_{\mathrm{r,m}}+U_{\mathrm{v,m}}}=\frac{2.376\times 10^{4}}{3.11\times 10^{4}+2.07\times 10^{4}+2.376\times 10^{4}}=31.45\%$$

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

$$\frac{h^{2}}{8ma^{2}}=0.10k_{\mathrm{B}}T$$

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

$$\varepsilon_1=\frac{h^{2}}{8ma^{2}}(n_x^{2}+n_y^{2}+n_z^{2})=0.10k_{\mathrm{B}}T\times(1^{2}+2^{2}+3^{2})=1.4k_{\mathrm{B}}T$$

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

$$\varepsilon_0=\frac{h^{2}}{8ma^{2}}(n_x^{2}+n_y^{2}+n_z^{2})=0.10k_{\mathrm{B}}T\times(1^{2}+1^{2}+1^{2})=0.3k_{\mathrm{B}}T$$

所以，两个能级上的分布数之比为

$$\frac{N_1}{N_0}=\frac{g_1\mathrm{e}^{-\varepsilon_1/(k_{\mathrm{B}}T)}}{g_0\mathrm{e}^{-\varepsilon_0/(k_{\mathrm{B}}T)}}=6\mathrm{e}^{(\varepsilon_0-\varepsilon_1)/(k_{\mathrm{B}}T)}=6\mathrm{e}^{-1.1}=1.997$$

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ε，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$\varepsilon=kT$，求出相邻两能级上最概然分子数之比N_1/N_0的值；(3) 设$\varepsilon=kT$，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$\varepsilon_0=0$，相邻能级的能量$\varepsilon_1=\varepsilon$，只考虑基态和相邻能级，忽略更高能级，分子的配分函数为

$$q=\sum_i g_i\exp[-\varepsilon_i/(kT)]=g_0\exp[-\varepsilon_0/(kT)]+g_1\exp[-\varepsilon_1/(kT)]$$

$$=1\times\exp(0)+2\exp[-\varepsilon/(kT)]=1+2\exp[-\varepsilon/(kT)]$$

(2) $\dfrac{N_1}{N_0}=\dfrac{g_1\exp[-\varepsilon_1/(kT)]}{g_0\exp[-\varepsilon_0/(kT)]}=\dfrac{2\exp[-kT/(kT)]}{1\times\exp(0)}=2\mathrm{e}^{-1}=0.735\ 8$

(3) 1 mol 气体分子数为 L，$N_1+N_0=L$，$N_1=\dfrac{0.735\ 8}{1+0.735\ 8}L$

$$U=N_0\varepsilon_0+N_1\varepsilon_1=N_1\varepsilon_1=\frac{0.735\ 8}{1+0.735\ 8}LkT=0.423\ 9RT$$

$$=(0.423\ 9\times 8.314\ 5\times 298)\ \mathrm{J\cdot mol}=1\ 051\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}$$

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 $q=\left(\dfrac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}V$，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。

解　(1) $p=NkT\left(\dfrac{\partial\ln q}{\partial V}\right)_{N,T}=NkT\left\{\dfrac{\partial\ln[Vf(T)]}{\partial V}\right\}_{N,T}=NkT\dfrac{f(T)}{Vf(T)}=\dfrac{NkT}{V}$

$$pV=NkT$$

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 $pV_{\mathrm{m}}=RT$。

(2) 配分函数 $q=\left(\dfrac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}V$，令 $f(T)=\left(\dfrac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}$，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。

$$U=NkT^2\left(\frac{\partial\ln q}{\partial T}\right)_{N,V}=NkT^2\left\{\frac{\partial}{\partial T}\ln\left[\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}V\right]\right\}_{N,V}$$

$$=\frac{3}{2}NkT^2\frac{1}{2\pi mkT/h^2}\frac{2\pi mk}{h^2}=\frac{3}{2}NkT$$

11. 某气体的第一电子激发态比基态能量高 400 kJ·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

$$\frac{N_1}{N}=\frac{\exp[-E_1/(RT)]}{\exp[-E_0/(RT)]+\exp[-E_1/(RT)]}=\frac{1}{1+\exp[(E_1-E_0)/(RT)]}$$

$$=\frac{1}{1+\exp\left(\dfrac{400\ 000}{8.314\ 5\times 300}\right)}=2.27\times 10^{-70}$$

(2) 依题意，有

$$\frac{N_1}{N}=\frac{1}{1+\exp\left(\dfrac{400\ 000}{8.314\ 5T}\right)}=10\%$$

由上式解出　　$T=2.19\times 10^4\ \mathrm{K}$

12. 在 300 K 时，已知 F 原子的电子配分函数 $q_{\mathrm{e}}=4.288$，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 $M=18.998\ \mathrm{g\cdot mol^{-1}}$。

解　(1) $q=q_{\mathrm{n}}q_{\mathrm{e}}q_{\mathrm{t}}$，忽略核配分函数 q_{n}，电子配分函数 $q_{\mathrm{e}}=4.288$，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。

$$m=\frac{18.998\times10^{-3}\,\mathrm{kg\cdot mol^{-1}}}{6.022\times10^{23}\,\mathrm{mol^{-1}}}=3.155\times10^{-26}\,\mathrm{kg}$$

$$V_m=\frac{RT}{p}=\left(\frac{8.314\,5\times300}{100\times10^3}\right)\ \mathrm{m^3}=0.024\,94\ \mathrm{m^3}$$

将 $k=1.38\times10^{-23}\,\mathrm{J\cdot K^{-1}}$，$h=6.626\times10^{-34}\,\mathrm{J\cdot s}$ 及 m、T、V_m 等数据代入平动配分函数表达式即得

$$q_t=\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}V=2.016\times10^{30}$$

总配分函数

$$q=q_eq_t=4.288\times2.016\times10^{30}=8.643\times10^{30}$$

(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 $m=M/L$，$V_m=RT/p$，$N=L=6.022\times10^{23}\mathrm{mol^{-1}}$，$k=1.38\times10^{-23}\,\mathrm{J\cdot K^{-1}}$，$h=6.626\times10^{-34}\,\mathrm{J\cdot s}$，$R=8.314\,5\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$，代入上式化简得摩尔平动熵表达式

$$S_{t,m}=R\left[\frac{3}{2}\ln\left(\frac{M}{\mathrm{kg\cdot mol^{-1}}}\right)+\frac{5}{2}\ln\frac{T}{\mathrm{K}}-\ln\frac{p}{\mathrm{Pa}}+20.723\right]$$

将 $p=p^{\ominus}=10^5\,\mathrm{Pa}$，$M=18.998\times10^{-3}\,\mathrm{kg\cdot mol^{-1}}$，$T=300\ \mathrm{K}$ 代入上式得

$$S_{t,m}^{\ominus}=145.71\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$$

电子运动熵

$$S_{e,m}^{\ominus}=Nk\ln q_e=R\ln4.288=12.10\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$$

标准摩尔熵

$$S_m^{\ominus}=S_{t,m}^{\ominus}+S_{e,m}^{\ominus}=(145.71+12.10)\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}=157.81\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$$

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ε，忽略其他高能级。(1) 写出Ar 分子的总配分函数表达式；(2) 设$\varepsilon=5kT$，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。

解　(1) $q=\sum_i g_i\exp[-\varepsilon_i/(kT)]=g_0\exp[-\varepsilon_0/(kT)]+g_1\exp[-\varepsilon_1/(kT)]$

$=1+2\exp[-\varepsilon/(kT)]$

(2) $\dfrac{N_1}{N}=\dfrac{g_1\exp[-\varepsilon_1/(kT)]}{q}=\dfrac{2\exp(-5)}{1+2\exp(-5)}=1.33\%$

(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

$$S_m=R\left[\ln(g_{n,0}g_{e,0})+\frac{3}{2}\ln\left(\frac{M}{\mathrm{kg\cdot mol^{-1}}}\right)+\frac{5}{2}\ln\frac{T}{\mathrm{K}}-\ln\frac{p}{\mathrm{Pa}}+\ln R+\ln\left(\frac{2\pi k}{L^{5/3}h^2}\right)^{3/2}+\frac{5}{2}\right]$$

将 $L=6.022\times10^{23}\ \mathrm{mol^{-1}}$，$k=1.38\times10^{-23}\ \mathrm{J\cdot K^{-1}}$，$h=6.626\times10^{-34}\ \mathrm{J\cdot s}$，$R=8.314\ 5$

$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$等有关常数代入上述表达式，化简得

$$S_m = R\left[\ln(g_{n,0}g_{e,0}) + \frac{3}{2}\ln\left(\frac{M}{kg \cdot mol^{-1}}\right) + \frac{5}{2}\ln\frac{T}{K} - \ln\frac{p}{Pa} + 20.723\right]$$

将 $p = p^{\ominus} = 10^5\,Pa$，$M = 40 \times 10^{-3}\,kg \cdot mol^{-1}$，$T = 300\,K$，$g_{n,0} = 1$，$g_{e,0} = 1$ 代入上式，得

$$S_m^{\ominus} = 154.85\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$$

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 K 时，CO(g)最可能出现的量子态的转动量子数J 的值为多少？已知CO(g)的转动特征温度$\Theta_r = 2.8\,K$。

解 转动特征温度 $$\Theta_r = \frac{h^2}{8\pi^2 Ik}$$

转动能级公式

$$\varepsilon_r = J(J+1)\frac{h^2}{8\pi^2 I} = J(J+1)\frac{\Theta_r}{k}$$

根据 Boltzmann 分布

$$\frac{N_i}{N} = \frac{g_i \exp[-\varepsilon_i/(kT)]}{q} = \frac{(2J+1)\exp[-J(J+1)\Theta_r/T]}{q}$$

$\frac{dN_i}{dJ}=0$ 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 $r=0.141\ 4$ 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

$$\mu=\frac{m_H m_{Br}}{m_H+m_{Br}}=\frac{\frac{M_H}{L}\frac{M_{Br}}{L}}{\frac{M_H}{L}+\frac{M_{Br}}{L}}=\left(\frac{1}{6.022\times10^{23}}\times\frac{1\times79.9}{1+79.9}\times10^{-3}\right)\ \text{kg}$$

$$=1.64\times10^{-27}\ \text{kg}$$

转动惯量

$$I=\mu r^2=[1.64\times10^{-27}\times(1.414\times10^{-10})^2]\ \text{kg}\cdot\text{m}^2=3.28\times10^{-47}\ \text{kg}\cdot\text{m}^2$$

$$\Theta_r=\frac{h^2}{8\pi^2 Ik}=\left[\frac{(6.626\times10^{-34})^2}{8\times3.14^2\times3.28\times10^{-47}\times1.38\times10^{-23}}\right]\text{K}=12.3\ \text{K}$$

(2) HBr 转动配分函数　　$q_r=\frac{8\pi^2 IkT}{h^2}=\frac{T}{\Theta_r}$

转动能级　　$\varepsilon_r=J(J+1)\Theta_r/k$

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

$$\frac{N_1}{N}=\frac{g_1\exp[-\varepsilon_1/(kT)]}{q_r}=\frac{(2J+1)\exp[-J(J+1)\Theta_r/T]}{T/\Theta_r}$$

$$=\frac{3\exp[-1\times(1+1)\times12.3/298]}{298/12.3}=11.4\%$$

(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 H_2 和 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	$M/(\mathrm{kg\cdot mol^{-1}})$	Θ_r/K	Θ_v/K
H_2	2.0×10^{-3}	85.4	6 100
I_2	253.8×10^{-3}	0.054	310

试求在298 K时：(1) H_2 和 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) H_2 和 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) $U=NkT^2\left(\dfrac{\partial \ln q}{\partial T}\right)_{V,N}$

H_2 和 I_2 分子的平动摩尔热力学能

$$U_{t,m}=NkT^2\left(\frac{\partial \ln q_t}{\partial T}\right)_{V,N}=NkT^2\left[\frac{\partial \ln\left(\dfrac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}V}{\partial T}\right]_{V,N}=\frac{3}{2}NkT=\frac{3}{2}RT$$

$$=\left(\frac{3}{2}\times 8.314\,5\times 298\right)\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}=3.72\times10^3\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}$$

H_2 和 I_2 分子的转动摩尔热力学能

$$U_{r,m}=NkT^2\left(\frac{\partial \ln q_r}{\partial T}\right)_{V,N}=NkT^2\,\frac{1}{q_r}\left(\frac{\partial q_r}{\partial T}\right)_{V,N}=NkT^2\,\frac{\sigma h^2}{8\pi^2 IkT}\,\frac{8\pi^2 Ik}{\sigma h^2}=NkT=RT$$

$$=(8.314\,5\times 298)\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}=2.48\times10^3\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}$$

振动摩尔热力学能

$$U_{v,m}=RT^2\left(\frac{\partial \ln q_v}{\partial T}\right)_{V,N}=RT^2\left\{\frac{\partial}{\partial T}\left[\ln\frac{\exp\left(-\dfrac{h\nu}{2kT}\right)}{1-\exp\left(-\dfrac{h\nu}{kT}\right)}\right]\right\}_{V,N}$$

$$=\frac{1}{2}R\,\frac{h\nu}{k}+R\,\frac{h\nu}{k}\,\frac{1}{\exp\left(\dfrac{h\nu}{kT}\right)-1}=R\Theta_v\left[\frac{1}{2}+\frac{1}{\exp(\Theta_v/T)-1}\right]$$

$$U_{v,m}(H_2)=\left[8.314\,5\times 6\,100\times\left(\frac{1}{2}+\frac{1}{\exp\dfrac{6\,100}{298}-1}\right)\right]\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}=2.54\times10^4\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}$$

$$U_{v,m}(I_2)=\left[8.314\,5\times 310\times\left(\frac{1}{2}+\frac{1}{\exp\dfrac{310}{298}-1}\right)\right]\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}=2.70\times10^3\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}$$

(2) H_2 和 I_2 分子的平动摩尔定容热容

$$C_{t,V,m}=\frac{\partial U_{t,m}}{\partial T}=\frac{3}{2}R=\frac{3}{2}\times 8.314\,5\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}=12.47\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$$

H_2 和 I_2 分子的转动摩尔定容热容

$$C_{r,V,m}=\frac{\partial U_{r,m}}{\partial T}=R=8.314\,5\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$$

振动摩尔定容热容

$$C_{v,V,m}(H_2)=\frac{\partial U_{v,m}}{\partial T}$$

$$=\frac{R\left(\dfrac{\Theta_v}{T}\right)^2\exp\left(\dfrac{\Theta_v}{T}\right)}{\left[\exp\left(\dfrac{\Theta_v}{T}\right)-1\right]^2}=\left\{\frac{8.314\,5\times(6\,100/298)^2\exp(6\,100/298)}{[\exp(6\,100/298)-1]^2}\right\}\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$$

$$=4.49\times10^{-6}\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$$

$$C_{v,V,m}(I_2)=\frac{\partial U_{v,m}}{\partial T}=\left\{\frac{8.3145\times(310/298)^2\exp(310/298)}{[\exp(310/298)-1]^2}\right\}\mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$$

$$=7.6\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$$

总的摩尔定容热容

$$C_{V,m}(H_2)=C_{t,V,m}+C_{r,V,m}+C_{v,V,m}(H_2)=\frac{5}{2}R=20.79\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$$

$$C_{V,m}(I_2)=C_{t,V,m}+C_{r,V,m}+C_{v,V,m}(I_2)=\frac{5}{2}R+7.6\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}=28.39\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$$

19. 在 298 K 和 100 kPa 时，1 mol $O_2(g)$（设为理想气体）放在体积为 V 的容器中，试计算：(1) $O_2(g)$的平动配分函数q_t；(2) $O_2(g)$的转动配分函数q_r，已知其核间距为0.120 7 nm；(3) $O_2(g)$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) $O_2(g)$的标准摩尔熵值。

解　(1) $O_2(g)$的平动配分函数　　$q_t=\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}V$

O_2 分子的质量

$$m=\frac{32\times10^{-3}\ \mathrm{kg\cdot mol^{-1}}}{6.022\times10^{23}\ \mathrm{mol^{-1}}}=5.314\times10^{-26}\ \mathrm{kg}$$

$$V_m=\frac{RT}{p}=\frac{8.3145\times298}{100\times10^3}\ \mathrm{m^3}=0.0248\ \mathrm{m^3}$$

将$k=1.38\times10^{-23}\mathrm{J\cdot K^{-1}}$，$h=6.626\times10^{-34}\mathrm{J\cdot s}$，$T=298\ \mathrm{K}$ 及m、V_m 等数据代入平动配分函数表达式即得

$$q_t=\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}V=4.34\times10^{30}$$

(2) $O_2(g)$的折合质量

$$\mu=\frac{m(O)m(O)}{m(O)+m(O)}=\frac{M(O)}{2L}=\left(\frac{16\times10^{-3}}{2\times6.022\times10^{23}}\right)\ \mathrm{kg}=1.33\times10^{-26}\ \mathrm{kg}$$

$$I=\mu r^2=[1.33\times10^{-26}\times(1.207\times10^{-10})^2]\ \mathrm{kg\cdot m^2}=1.94\times10^{-46}\ \mathrm{kg\cdot m^2}$$

$$q_r=\frac{8\pi^2IkT}{\sigma h^2}=\frac{8\times3.14^2\times1.94\times10^{-46}\times1.38\times10^{-23}\times298}{2\times(6.626\times10^{-34})^2}$$

$$=71.7\quad(\text{同核双原子分子，对称数}\ \sigma=2)$$

(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$m=M/L$，$V_m=RT/p$，$N=L=6.022\times10^{23}\mathrm{mol^{-1}}$，$k=1.38\times10^{-23}\mathrm{J\cdot K^{-1}}$，$h=6.626\times10^{-34}\mathrm{J\cdot s}$，$R=8.3145\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$代入上式化简得

$$S_{t,m}=R\left[\frac{3}{2}\ln\left(\frac{M}{\mathrm{kg\cdot mol^{-1}}}\right)+\frac{5}{2}\ln\frac{T}{\mathrm{K}}-\ln\frac{p}{\mathrm{Pa}}+20.723\right]$$

将 $p=p^{\ominus}=10^5\ \mathrm{Pa}$，$M=32\times10^{-3}\ \mathrm{kg\cdot mol^{-1}}$代入上式得

$$S_{t,m}^{\ominus} = 152.07\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$$

转动熵

$$S_r = Nk\ln q_r + NkT\left(\frac{\partial \ln q_r}{\partial T}\right)_{V,N} = Nk\ln q_r + Nk$$

$$S_{r,m}^{\ominus} = R\ln 71.7 + R = 43.84\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$$

电子运动熵(忽略电子激发态)

$$S_{e,m}^{\ominus} = Nk\ln q_e = R\ln 3 = 9.13\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$$

标准摩尔熵

$$S_m^{\ominus} = S_{t,m}^{\ominus} + S_{r,m}^{\ominus} + S_{e,m}^{\ominus} = (152.07 + 43.84 + 9.13)\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}} = 205.04\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$$

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$\Delta\varepsilon = 2.473\times10^{-21}$ J。

解 平动熵

$$S_{t,m} = R\left[\frac{3}{2}\ln\left(\frac{M}{\mathrm{kg \cdot mol^{-1}}}\right) + \frac{5}{2}\ln\frac{T}{\mathrm{K}} - \ln\frac{p}{\mathrm{Pa}} + 20.723\right]$$

$$= R\left[\frac{3}{2}\ln(30\times10^{-3}) + \frac{5}{2}\ln 298 - \ln(100\times10^{3}) + 20.723\right] = 151.27\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$$

转动熵

$$S_{r,m} = Nk\ln q_r + Nk = Nk\ln\frac{T}{\sigma\Theta_r} + Nk = R\ln\frac{298}{2.42} + R = 48.33\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$$

振动熵

$$S_{v,m} = Nk\left\{-\ln\left[1-\exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right)\right] + \frac{h\nu/(kT)}{\exp[h\nu/(kT)]-1}\right\}$$

$$= R\left\{-\ln[1-\exp(-\Theta_v/T)] + \frac{\Theta_v/T}{\exp(\Theta_v/T)-1}\right\}$$

$$= R\left[-\ln(1-\mathrm{e}^{-2\,690/298}) + \frac{2\,690/298}{\mathrm{e}^{2\,690/298}-1}\right] = 0.01\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$$

电子运动熵

$$q_e = g_{e,0} + g_{e,1}\exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon}{kT}\right) = 2 + 2\exp\left(-\frac{2.473\times10^{-21}}{1.38\times10^{-23}T/\mathrm{K}}\right) = 2(1+\mathrm{e}^{-179.2\mathrm{K}/T})$$

$$S_{e,m} = Nk\ln q_e + NkT\left(\frac{\partial \ln q_e}{\partial T}\right)_{N,V}$$

$$= R\ln[2(1+\mathrm{e}^{-179.2\mathrm{K}/T})] + R\,\frac{2\mathrm{e}^{-179.2\mathrm{K}/T}\times 179.2\ \mathrm{K}}{2(1+\mathrm{e}^{-179.2\mathrm{K}/T})T}$$

$$= R\ln[2(1+\mathrm{e}^{-179.2/298})] + R\,\frac{2\mathrm{e}^{-179.2/298}\times 179.2}{2(1+\mathrm{e}^{-179.2/298})\times 298} = 11.16\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$$

NO(g)在298 K及100 kPa时的摩尔熵

$$S_m = S_{t,m} + S_{r,m} + S_{v,m} + S_{e,m} = (151.27 + 48.33 + 0.01 + 11.16)\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$$

$$= 210.8\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$$

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N_2O_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$T\to0$ K时,分子只有一种取向,对应$S_0=0$,然而N_2O_2分子有两种不同取

向，1 mol NO$\left(\text{即}\frac{1}{2}\ \text{mol}N_2O_2\right)$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

$$S_{m,0}=k\ln\Omega=k\ln(2^{L/2})=\frac{R}{2}\ln2=2.88\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

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$M(SO_2)=64.063\times10^{-3}\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$，$\sigma_1=1\ 151.4\ \text{cm}^{-1}$，$\sigma_2=517.7\ \text{cm}^{-1}$，$\sigma_3=1\ 361.8\ \text{cm}^{-1}$；三个转动惯量分别为$I_x=1.386\times10^{-46}\ \text{kg}\cdot\text{m}^2$，$I_y=8.143\times10^{-46}\ \text{kg}\cdot\text{m}^2$，$I_z=9.529\times10^{-46}\text{kg}\cdot\text{m}^2$。$SO_2$(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

$$m=\frac{64.063\times10^{-3}\ \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}}{6.022\times10^{23}\ \text{mol}^{-1}}=1.064\times10^{-25}\ \text{kg}$$

$$V_m=\frac{RT}{p}=\left(\frac{8.314\ 5\times298}{100\times10^3}\right)\ \text{m}^3=0.024\ 8\ \text{m}^3$$

平动配分函数

$$q_t=\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}V=1.228\times10^{31}$$

$$A_{t,m}^{\ominus}=-kT\ln\frac{q_t^L}{L!}=-LkT\ln q_t+kT\ln L!=-RT(\ln q_t-\ln L+1)$$

$$=-4.418\times10^4\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\quad(\text{式中运用了}\ \ln N!=N\ln N-N)$$

$$S_{t,m}^{\ominus}=R\left[\frac{3}{2}\ln\left(\frac{M}{\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}}\right)+\frac{5}{2}\ln\frac{T}{\text{K}}-\ln\frac{p}{\text{Pa}}+20.723\right]$$

$$=R\left[\frac{3}{2}\ln(64.063\times10^{-3})+\frac{5}{2}\ln298-\ln10^5+20.723\right]$$

$$=160.72\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$U_{t,m}^{\ominus}=NkT^2\left(\frac{\partial\ln q_t}{\partial T}\right)_{N,V}=\frac{3}{2}NkT=\frac{3}{2}RT=3.716\times10^3\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$H_{t,m}^{\ominus}=U_{t,m}^{\ominus}+pV=U_{t,m}^{\ominus}+RT=(3\ 716+8.314\ 5\times298)\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}=6.194\times10^3\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$G_{t,m}^{\ominus}=A_{t,m}^{\ominus}+pV=A_{t,m}^{\ominus}+RT=(-44\ 180+8.314\ 5\times298)\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$=-4.170\times10^4\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$C_{t,V,m}=\left(\frac{\partial U_{t,m}}{\partial T}\right)_V=\frac{3}{2}R=12.47\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$C_{t,p,m}=\left(\frac{\partial H_{t,m}}{\partial T}\right)_V=\frac{5}{2}R=20.79\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

SO_2分子是非线性分子，其转动配分函数

$$q_r=\frac{8\pi^2(2\pi kT)^{3/2}}{\sigma h^3}(I_xI_yI_z)^{1/2}=\frac{8\times3.14^2\times(2\times3.14\times1.38\times10^{-23}\times T)^{3/2}}{2\times(6.626\times10^{-34})^3}$$

$$\times(1.386\times8.143\times9.529\times10^{-3\times46})^{1/2}$$

$$=1.134\ 3^{T3/2}$$

$T=298$ K 时

$$q_r=5\ 835.1$$

$$A_{r,m}^{\ominus}=-RT\ln q_r=-2.149\times10^4\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}$$

$$S_{r,m}^{\ominus}=-\left(\frac{\partial A_{r,m}^{\ominus}}{\partial T}\right)_{N,V}=\left[\frac{\partial(RT\ln q_r)}{\partial T}\right]_{N,V}=R\ln q_r+RT\left(\frac{\partial\ln q_r}{\partial T}\right)_{N,V}$$

$$=R\ln q_r+\frac{3}{2}R=R\ln 5\ 835.1+\frac{3}{2}R=84.57\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$$

$$U_{r,m}^{\ominus}=RT^2\left(\frac{\partial\ln q_r}{\partial T}\right)_{N,V}=\frac{3}{2}RT=3.716\times10^3\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}$$

$$H_{r,m}^{\ominus}=RT^2\left(\frac{\partial\ln q_r}{\partial T}\right)_{N,V}+RTV\left(\frac{\partial\ln q_r}{\partial V}\right)_{T,N}=U_{r,m}^{\ominus}=3.716\times10^3\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}$$

$$G_{r,m}^{\ominus}=-RT\ln q_r+RTV\left(\frac{\partial\ln q_r}{\partial V}\right)_{N,T}=A_{r,m}^{\ominus}=-2.149\times10^4\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}$$

$$C_{r,V,m}=\left(\frac{\partial U_{r,m}^{\ominus}}{\partial T}\right)_V=\frac{3}{2}R=12.47\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$$

$$C_{r,p,m}=\left(\frac{\partial H_{r,m}^{\ominus}}{\partial T}\right)_V=\frac{3}{2}R=12.47\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$$

振动部分

利用$\nu=c\sigma$　($c=3\times10^8\ \mathrm{m\cdot s^{-1}}$)将波数$\sigma$转换成频率，$\nu_1=3.45\times10^{13}\ \mathrm{s^{-1}}$，$\nu_2=1.55\times10^{13}\ \mathrm{s^{-1}}$，$\nu_3=4.08\times10^{13}\ \mathrm{s^{-1}}$。

令$x_1=h\nu_1/(kT)$，$x_2=h\nu_2/(kT)$，$x_3=h\nu_3/(kT)$。

$$q_v=\prod_{i=1}^{3}\frac{1}{1-\exp[-h\nu_i/(kT)]}=\frac{1}{1-\exp(-x_1)}\frac{1}{1-\exp(-x_2)}\frac{1}{1-\exp(-x_3)}=1.004\times1.090\times1.001$$

$$=1.095$$

$$S_{v,m}^{\ominus}=\sum_{i=1}^{3}R\left\{-\ln[1-\exp(-x_i)]+\frac{x_i}{\exp(x_i)-1}\right\}=2.875\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$$

$$A_{v,m}^{\ominus}-U_{v,m,0}=-RT\ln q_v=-224.85\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}$$

$$G_{v,m}^{\ominus}-U_{v,m,0}=RT\ln q_v+RTV\left(\frac{\partial\ln q_v}{\partial V}\right)_{N,T}=A_{v,m}^{\ominus}-U_{v,m,0}=-224.85\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}$$

$$U_{v,m}^{\ominus}-U_{v,m,0}=\left(\frac{\partial\ln q_v}{\partial T}\right)_{V,N}=RT\left[\frac{x_1}{\exp(x_1)-1}+\frac{x_2}{\exp(x_2)-1}+\frac{x_3}{\exp(x_3)-1}\right]=631.01\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}$$

$$H_{v,m}^{\ominus}-U_{v,m,0}=RT^2\left(\frac{\partial\ln q_v}{\partial T}\right)_{N,V}+RTV\left(\frac{\partial\ln q_v}{\partial V}\right)_{T,N}=RT^2\left(\frac{\partial\ln q_v}{\partial T}\right)_{N,V}$$

$$=U_{v,m}^{\ominus}-U_{v,m,0}=631.01\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}$$

$$C_{v,p,m}=C_{v,V,m}=\left(\frac{\partial U_{v,m}^{\ominus}}{\partial T}\right)_V=\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial\ln q_v}{\partial T}\right)\right]_V$$

$$=R\left\{\frac{x_1^2\exp(x_1)}{[\exp(x_1)-1]^2}+\frac{x_2^2\exp(x_2)}{[\exp(x_2)-1]^2}+\frac{x_3^2\exp(x_3)}{[\exp(x_3)-1]^2}\right\}$$

$$=6.56\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$$

总的热力学函数

$$A_m^{\ominus}-U_{v,m,0}=A_{t,m}^{\ominus}+A_{r,m}^{\ominus}+A_{v,m}^{\ominus}-U_{v,m,0}=-6.54\times10^4\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}$$

$$S_m^{\ominus}=S_{t,m}^{\ominus}+S_{r,m}^{\ominus}+S_{v,m}^{\ominus}=248.2\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$$

$$U_m^{\ominus}-U_{v,m,0}=U_{t,m}^{\ominus}+U_{r,m}^{\ominus}+U_{v,m}^{\ominus}-U_{v,m,0}=8.064\times10^3\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}$$

$$H_m^{\ominus}-U_{v,m,0}=H_{t,m}^{\ominus}+H_{r,m}^{\ominus}+H_{v,m}^{\ominus}-U_{v,m,0}=1.054\times10^4\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}$$

$$G_m^{\ominus}-U_{v,m,0}=G_{t,m}^{\ominus}+G_{r,m}^{\ominus}+G_{v,m}^{\ominus}-U_{v,m,0}=-6.341\times10^4\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}$$

$$C_{V,\mathrm{m}}=C_{\mathrm{t},V,\mathrm{m}}+C_{\mathrm{r},V,\mathrm{m}}+C_{\mathrm{v},V,\mathrm{m}}=31.50\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$$

$$C_{p,\mathrm{m}}=C_{V,\mathrm{m}}+R=39.81\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$$

23. 计算298 K时HI、H_2、I_2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$M(\mathrm{HI})=127.9\times10^{-3}\mathrm{kg\cdot mol^{-1}}$。$I_2$在零点时的总配分函数为$q_0(I_2)=q_{\mathrm{t},0}q_{\mathrm{r},0}q_{\mathrm{v},0}=4.143\times10^{35}$，$H_2$在零点时的总配分函数为$q_0(H_2)=q_{\mathrm{t},0}q_{\mathrm{r},0}q_{\mathrm{v},0}=1.185\times10^{29}$。

解　HI分子的质量

$$m=\frac{127.9\times10^{-3}\ \mathrm{kg\cdot mol^{-1}}}{6.022\times10^{23}\ \mathrm{mol^{-1}}}=2.124\times10^{-25}\ \mathrm{kg}$$

$$V_{\mathrm{m}}=\frac{RT}{p}=\left(\frac{8.3145\times298}{100\times10^{3}}\right)\ \mathrm{m^3}=0.0248\ \mathrm{m^3}$$

平动配分函数　$$q_{\mathrm{t}}=\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}V=3.46\times10^{31}$$

HI分子是线性分子，其转动配分函数

$$q_{\mathrm{r}}=\frac{8\pi^2IkT}{h^2}=\frac{T}{\Theta_{\mathrm{r}}}=\frac{298}{9.0}=33.11$$

振动部分

$$q_{\mathrm{v}}=\frac{1}{1-\exp[(-h\nu/kT)]}=\frac{1}{1-\exp(-\Theta_{\mathrm{v}}/T)}=\frac{1}{1-\exp(-3\ 200/298)}=1.000\ 02$$

HI的总配分函数　$q_0(\mathrm{HI})=q_{\mathrm{t},0}q_{\mathrm{r},0}q_{\mathrm{v},0}=3.46\times10^{31}\times33.11\times1=1.146\times10^{33}$

HI的标准Gibbs自由能函数

$$\frac{G_{\mathrm{m}}^{\ominus}(T)-H_{\mathrm{m}}^{\ominus}(0)}{T}=-R\ln\frac{q}{L}=\left[-8.3145\times\ln\left(\frac{1.146\times10^{33}}{6.022\times10^{23}}\right)\right]\mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$$

$$=-177.65\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$$

I_2在零点时的总配分函数为　$q_0(I_2)=q_{\mathrm{t},0}q_{\mathrm{r},0}q_{\mathrm{v},0}=4.143\times10^{35}$

I_2的标准Gibbs自由能函数

$$\frac{G_{\mathrm{m}}^{\ominus}(T)-H_{\mathrm{m}}^{\ominus}(0)}{T}=\left[-8.3145\times\ln\left(\frac{4.143\times10^{35}}{6.022\times10^{23}}\right)\right]\mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$$

$$=-226.63\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$$

H_2在零点时的总配分函数为　$q_0(H_2)=q_{\mathrm{t},0}q_{\mathrm{r},0}q_{\mathrm{v},0}=1.185\times10^{29}$

H_2的标准Gibbs自由能函数

$$\frac{G_{\mathrm{m}}^{\ominus}(T)-H_{\mathrm{m}}^{\ominus}(0)}{T}=\left[-8.3145\times\ln\left(\frac{1.185\times10^{29}}{6.022\times10^{23}}\right)\right]\mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$$

$$=-101.35\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$$

24. 计算298 K时HI、H_2、I_2的标准热焓函数。已知HI、H_2、I_2的振动特征温度分别为3 200 K、6 100 K和610 K。

解　$$\frac{H_{\mathrm{m}}^{\ominus}(T)-U_{\mathrm{m}}^{\ominus}(0)}{T}=RT\left(\frac{\partial\ln q}{\partial T}\right)_{N,V}+R$$

平动部分

$$q_{\mathrm{t}}=\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}V,\quad\left(\frac{\partial\ln q_{\mathrm{t}}}{\partial T}\right)_{N,V}=\frac{3}{2T},\quad\frac{H_{\mathrm{t,m}}^{\ominus}(T)-U_{\mathrm{t,m}}^{\ominus}(0)}{T}=\frac{5R}{2}$$

转动部分

$$q_r = \frac{8\pi^2 IkT}{\sigma h^2} = \frac{T}{\sigma\Theta_r}, \quad \left(\frac{\partial \ln q_r}{\partial T}\right)_{N,V} = \frac{1}{T}, \quad \frac{H_{r,m}^{\ominus}(T) - U_{r,m}^{\ominus}(0)}{T} = R$$

振动部分

$$q_v = \frac{1}{1 - \exp[-h\nu/(kT)]} = \frac{1}{1 - \exp(-\Theta_v/T)}$$

$$\frac{H_{v,m}^{\ominus}(T) - U_{v,m}^{\ominus}(0)}{T} = RT\left(\frac{\partial \ln q_v}{\partial T}\right) = \frac{R(\Theta_v/T)\exp(-\Theta_v/T)}{1 - \exp(-\Theta_v/T)}$$

$$\text{HI:} \quad \frac{H_m^{\ominus}(T) - U_m^{\ominus}(0)}{T} = \frac{5R}{2} + R + \frac{R \times (3\,200/298)\exp(-3\,200/298)}{1 - \exp(-3\,200/298)}$$

$$= 29.10\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\text{H}_2\text{:} \quad \frac{H_m^{\ominus}(T) - U_m^{\ominus}(0)}{T} = \frac{5R}{2} + R + \frac{R \times (6\,100/298)\exp(-6\,100/298)}{1 - \exp(-6\,100/298)}$$

$$= 29.10\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\text{I}_2\text{:} \quad \frac{H_m^{\ominus}(T) - U_m^{\ominus}(0)}{T} = \frac{5R}{2} + R + \frac{R \times (610/298)\exp(-610/298)}{1 - \exp(-610/298)}$$

$$= 31.62\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

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。

$$\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) = 2\text{HI}(\text{g})$$

已知 298 K 时，HI、H_2、I_2 的有关数据如下：

物质	$\frac{(G_{m,T}^{\ominus} - H_{m,0\,\text{K}}^{\ominus})/T}{\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}$	$\frac{(H_{m,T}^{\ominus} - H_{m,0\,\text{K}}^{\ominus})/T}{\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}$	$\frac{\Delta_f H_{m,T}^{\ominus}}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$
$H_2(g)$	−101.34	29.099	0
$I_2(g)$	−226.61	33.827	62.438
HI(g)	−177.67	29.101	26.5

解

$$\Delta\left(\frac{G_m^{\ominus} - H_{m,0\,\text{K}}^{\ominus}}{T}\right) = (-2 \times 177.67 + 101.34 + 226.61)\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} = -27.39\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta\left(\frac{H_{m,T}^{\ominus} - H_{m,0\,\text{K}}^{\ominus}}{T}\right) = (2 \times 29.101 - 29.099 - 33.827)\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} = -4.724\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{m,T}^{\ominus} = (2 \times 26.5 - 0 - 62.438)\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -9.44\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\ln K_p^{\ominus} = -\frac{\Delta_r G_m^{\ominus}}{RT} = -\frac{1}{R}\left[\Delta\left(\frac{G_m^{\ominus} - H_{m,0\,\text{K}}^{\ominus}}{T}\right) - \Delta\left(\frac{H_{m,T}^{\ominus} - H_{m,0\,\text{K}}^{\ominus}}{T}\right) + \frac{\Delta H_{m,T}^{\ominus}}{T}\right]$$

$$= -\frac{1}{8.314\,5} \times \left(-27.39 + 4.724 - \frac{9.44 \times 10^3}{298}\right) = 6.54$$

$$K_p^{\ominus} = 689.5$$

26. 计算 300 K 时，如下反应的标准平衡常数。

$$\text{H}_2(\text{g}) + \text{D}_2(\text{g}) = 2\text{HD}(\text{g})$$

已知 298 K 时，$\Delta_r U_m^{\ominus} = 656.9\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$，HD、$H_2$、$D_2$ 的有关数据如下：

物理量	H_2	HD	D_2
$\sigma/(10^{-2}\,cm^{-1})$	4.371	3.786	3.092
$I/(10^{47}\,kg\cdot m^2)$	0.458	0.613	0.919

解　对于反应前后分子数不变的反应，则

$$K_p^{\ominus}=\frac{f_{HD}^2}{f_{H_2}f_{D_2}}\exp\left(-\frac{\Delta_r U_m^{\ominus}}{RT}\right)$$

式中，f 是提出 V 以后的分子的总配分函数，$f=(q_t)'q_rq_vq_nq_e$。

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

$$\left(\frac{M_{HD}^2}{M_{H_2}M_{D_2}}\right)^{3/2}=\left(\frac{3.022^2}{2.015\times 4.028}\right)^{3/2}=1.193$$

转动配分函数

$$q_r=\frac{8\pi^2 IkT}{\sigma h^2}$$

只有 I 和 σ 与物质种类有关，所以转动部分成为

$$\left(\frac{I_{HD}^2}{I_{H_2}I_{D_2}}\right)\left(\frac{\sigma_{H_2}\sigma_{D_2}}{\sigma_{HD}^2}\right)=\frac{0.613^2}{0.458\times 0.919}\times\frac{2\times 2}{1^2}=3.57$$

振动配分函数

$$q_v=\frac{\{1-\exp[-h\nu_{H_2}/(kT)]\}\{1-\exp[-h\nu_{D_2}/(kT)]\}}{\{1-\exp[-h\nu_{HD}/(kT)]\}^2}$$

根据 $\nu=c\sigma$，将题给波数 σ 转换成频率

$$\nu_{H_2}=1.31\times 10^9\,s^{-1},\quad \nu_{HD}=1.14\times 10^9\,s^{-1},\quad \nu_{D_2}=9.28\times 10^8\,s^{-1}$$

将数据代入振动配分函数，计算得

$$q_v=0.939\,8$$

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 $q_e=1$。$H_2(g)+D_2(g)\rightleftharpoons 2HD(g)$ 的 $\Delta_r U_m^{\ominus}=656.9\ J\cdot mol^{-1}$。所以

$$K_p^{\ominus}=\left(\frac{M_{HD}^2}{M_{H_2}M_{D_2}}\right)^{3/2}\left(\frac{I_{HD}^2}{I_{H_2}I_{D_2}}\right)\left(\frac{\sigma_{H_2}\sigma_{D_2}}{\sigma_{HD}^2}\right)$$
$$\times\frac{\left[1-\exp\left(-\frac{h\nu_{H_2}}{kT}\right)\right]\left[1-\exp\left(-\frac{h\nu_{D_2}}{kT}\right)\right]}{\left[1-\exp\left(-\frac{h\nu_{HD}}{kT}\right)\right]^2}\exp\left(-\frac{\Delta_r U_m^{\ominus}}{RT}\right)$$
$$=1.193\times 3.57\times 0.939\,8\exp\left(-\frac{656.9}{8.314\,5\times 300}\right)=3.076$$

27. 计算 298 K 时，如下两个反应的标准平衡常数。

(1) $CH_4(g)+H_2O(g)\rightleftharpoons CO(g)+3H_2(g)$

(2) $CH_4(g)+2H_2O(g)\rightleftharpoons CO_2(g)+4H_2(g)$

已知自由能函数和 0 K 时的焓变如下：

函数	$H_2O(g)$	$CO(g)$	$CO_2(g)$	$CH_4(g)$	$H_2(g)$
$-\frac{(G^{\ominus}_{m,T}-H^{\ominus}_{m,0\,K})/T}{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$	155.56	168.41	182.26	152.55	102.17
$\Delta_f H^{\ominus}_{m,0\,K}/(kJ\cdot mol^{-1})$	−238.9	−113.81	−393.17	−66.90	0

解　(1) $CH_4(g)+H_2O(g)\rightleftharpoons CO(g)+3H_2(g)$

$$\Delta\left(\frac{G^{\ominus}_m-H^{\ominus}_{m,0\,K}}{T}\right)=-(3\times102.17+168.41-152.55-155.56)\ J\cdot mol^{-1}$$

$$=-166.81\ J\cdot mol^{-1}$$

$$\Delta H^{\ominus}_{m,0\,K}=(3\times0-113.81+66.90+238.9)\ kJ\cdot mol^{-1}=191.99\ kJ\cdot mol^{-1}$$

$$\ln K_p^{\ominus}=-\frac{\Delta_r G^{\ominus}_m}{RT}=-\frac{1}{R}\left[\Delta\left(\frac{G^{\ominus}_m-H^{\ominus}_{m,0\,K}}{T}\right)+\frac{\Delta H^{\ominus}_{m,0\,K}}{T}\right]$$

$$=-\frac{1}{8.314\ 5}\times\left(-166.81+\frac{191.99\times10^3}{298}\right)=-57.42$$

$$K_p^{\ominus}=1.15\times10^{-25}$$

(2) $CH_4(g)+2H_2O(g)\rightleftharpoons CO_2(g)+4H_2(g)$

$$\Delta\left(\frac{G^{\ominus}_m-H^{\ominus}_{m,0\,K}}{T}\right)=-(4\times102.17+182.26-152.55-2\times155.56)\ J\cdot mol^{-1}$$

$$=-127.27\ J\cdot mol^{-1}$$

$$\Delta H^{\ominus}_{m,0\,K}=(4\times0-393.17+66.90+2\times238.9)\ kJ\cdot mol^{-1}=151.53\ kJ\cdot mol^{-1}$$

$$\ln K_p^{\ominus}=-\frac{\Delta_r G^{\ominus}_m}{RT}=-\frac{1}{R}\left[\Delta\left(\frac{G^{\ominus}_m-H^{\ominus}_{m,0\,K}}{T}\right)+\frac{\Delta H^{\ominus}_{m,0\,K}}{T}\right]$$

$$=-\frac{1}{8.314\ 5}\times\left(-127.27+\frac{151.53\times10^3}{298}\right)=-45.85$$

$$K_p^{\ominus}=1.22\times10^{-20}$$

28. 计算298 K时，如下反应的标准平衡常数。

$$CO(g)+H_2O(g)\rightleftharpoons CO_2(g)+H_2(g)$$

已知热力学数据如下：

函数	$CO(g)$	$H_2O(g)$	$CO_2(g)$	$H_2(g)$
$\Delta_f H^{\ominus}_{m,0\,K}/(kJ\cdot mol^{-1})$	−110.52	−241.83	−393.51	0
$-\frac{(G^{\ominus}_{m,T}-U^{\ominus}_{m,0\,K})/T}{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$	29.09	33.20	31.41	28.48
$-\frac{(G^{\ominus}_{m,T}-H^{\ominus}_{m,0\,K})/T}{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$	168.82	155.53	182.23	102.19

解　$$\Delta\left(\frac{G^{\ominus}_m-H^{\ominus}_{m,0\,K}}{T}\right)=-(102.19+182.23-168.82-155.53)\ J\cdot mol^{-1}$$

$$=39.93\ J\cdot mol^{-1}$$

$$\Delta H^{\ominus}_{m,0\,K}=(0-393.51+110.52+241.83)\ kJ\cdot mol^{-1}=-41.16\ kJ\cdot mol^{-1}$$

$$\ln K_p^{\ominus} = -\frac{\Delta_r G_m^{\ominus}}{RT} = -\frac{1}{R}\left[\Delta\left(\frac{G_m^{\ominus} - H_{m,0\,K}^{\ominus}}{T}\right) + \frac{\Delta H_{m,0\,K}^{\ominus}}{T}\right]$$

$$= -\frac{1}{8.314\,5}\left(39.93 - \frac{41.16\times10^3}{298}\right) = 11.81$$

$$K_p^{\ominus} = 1.35\times10^5$$

29. 用配分函数计算298 K时，如下反应的标准平衡常数。

$$H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$$

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	$M/(\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1})$	Θ_r/K	Θ_v/K
$H_2(g)$	2.0×10^{-3}	85.4	6 100
$I_2(g)$	253.8×10^{-3}	0.054	310
HI(g)	127.9×10^{-3}	9.0	3 200

解　对于反应前后分子数不变的反应，则

$$K_p^{\ominus} = \frac{f_{HI}^2}{f_{H_2} f_{I_2}}\exp\left(-\frac{\Delta_r U_m^{\ominus}}{RT}\right)$$

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

$$(q_t)' = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} = \left(\frac{2\pi MkT}{Lh^2}\right)^{3/2}$$

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，所以平动部分成为

$$\left(\frac{M_{HI}^2}{M_{H_2} M_{I_2}}\right)^{3/2} = \left(\frac{127.9^2}{2.0\times253.8}\right)^{3/2} = 182.95$$

转动配分函数

$$q_r = \frac{8\pi^2 IkT}{\sigma h^2} = \frac{T}{\sigma\Theta_r}$$

σ是分子对称数，所以转动部分成为

$$\left(\frac{\Theta_{r,H_2}\Theta_{r,I_2}}{\Theta_{r,HI}^2}\right)\left(\frac{\sigma_{H_2}\sigma_{I_2}}{\sigma_{HI}^2}\right) = \frac{85.4\times0.054}{9.0^2}\times\frac{2\times2}{1^2} = 0.228$$

振动配分函数

$$q_v = \frac{\{1-\exp[-h\nu_{H_2}/(kT)]\}\{1-\exp[-h\nu_{I_2}/(kT)]\}}{\{1-\exp[-h\nu_{HI}/(kT)]\}^2}$$

$$= \frac{[1-\exp(-\Theta_{v,H_2}/T)][1-\exp(-\Theta_{v,I_2}/T)]}{[1-\exp(-\Theta_{v,HI}/T)]^2}$$

$$= \frac{[1-\exp(-6\,100/298)][1-\exp(-310/298)]}{[1-\exp(-3\,200/298)]^2} = 0.647$$

$H_2(g)+I_2(g)\rightleftharpoons 2HI(g)$的$\Delta_r U_m^{\ominus}(0) = -8.03\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$。所以

$$K_p^{\ominus} = (q_t)' q_r q_v \exp\left(-\frac{\Delta_r U_m^{\ominus}}{RT}\right) = 182.95\times0.228\times0.647\exp\left(\frac{8\,030}{8.314\,5\times298}\right) = 690.0$$

30. 计算5 000 K时，反应$N_2(g)$——$2N(g)$的标准平衡常数。已知$N_2(g)$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$D=708.35\ kJ\cdot mol^{-1}$，$N_2(g)$的电子基态是非简并的，而N原子基态的简并度为4。

解 $$\Delta_rG_m^\ominus=2G_m^\ominus(N)-G_m^\ominus(N_2)=-RT\left\{2\left[\ln\frac{q_N}{L}-\frac{U_m^\ominus(N)}{RT}\right]-\ln\frac{q_{N_2}}{L}+\frac{U_m^\ominus(N_2)}{RT}\right\}$$

$$=-RT\left[\ln\frac{(q_N/L)^2}{q_{N_2}/L}-\frac{\Delta U_m^\ominus}{RT}\right]=-RT\ln K_p^\ominus$$

所以 $$K_p^\ominus=\frac{(q_N/L)^2}{q_{N_2}/L}\exp\left(-\frac{\Delta U_m^\ominus}{RT}\right)=\frac{q_N^2}{q_{N_2}}\exp\left(-\frac{\Delta U_m^\ominus}{RT}\right)\frac{1}{L}$$

N是单原子，只需考虑电子和平动配分函数。

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，N_2的对称数$\sigma=2$。

$$K_p^\ominus=\frac{(g_N)^2}{g_{N_2}}\cdot\frac{\left[\left(\frac{2\pi m_N kT}{h^2}\right)^{3/2}V\right]^2}{\left(\frac{2\pi m_{N_2}kT}{h^2}\right)^{3/2}V}\times\frac{1}{\frac{T}{\sigma_{N_2}\Theta_{r,N_2}}}\times\left[1-\exp\left(-\frac{\Theta_{v,N_2}}{T}\right)\right]\exp\left(-\frac{\Delta_rU_m^\ominus}{RT}\right)\times\frac{1}{L}$$

$$=\frac{4^2}{1}\left[\frac{(M_N/L)^2}{M_{N_2}/L}\right]^{3/2}\times\frac{(2\pi kT)^{3/2}}{h^3}\times\frac{RT}{p}\times\frac{\sigma_{N_2}\Theta_{r,N_2}}{T}\times\left[1-\exp\left(-\frac{\Theta_{v,N_2}}{T}\right)\right]\exp\left(-\frac{D}{RT}\right)\times\frac{1}{L}$$

$$=16\times\left[\frac{(14\times10^{-3})^2}{28\times10^{-3}L}\right]^{3/2}\times\frac{(2\pi kT)^{3/2}}{h^3}\times\frac{R}{p}\times2\times2.84$$

$$\times\left[1-\exp\left(-\frac{3\ 350}{T}\right)\right]\exp\left(-\frac{708.35\times10^3}{RT}\right)\times\frac{1}{L}$$

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

1. 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. $S_0=k\ln2$　　C. $S_0=Nk\ln2$　　D. $S_0=2k\ln N$

2. 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

3. 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

4. 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

5. 在298 K和100 kPa时，摩尔平动熵最大的气体是 ( )

A. H_2　　B. CH_4　　C. NO　　D. CO_2

6. 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 Θ_r 基本相同，振动特征温度 Θ_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 $S_m^{\ominus}(CO)-S_m^{\ominus}(N_2)$ 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 ε_2 上的最概然分子数；

(3) 当 $T\to\infty$ 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 Cl_2 分子由振动基态跃迁到第一振动激发态，Cl_2 分子的振动波数 $\tilde{\nu}_1=5\ 569\ \text{cm}^{-1}$，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 ε，请计算当 $T\to\infty$ 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 ΔS 和 ΔU（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

$$A=-kT\ln[(q_X^N/N_X!)(q_Y^N/N_Y!)]$$

(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，每摩尔有影响的状态函数相差 $U=L\varepsilon_0$。

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。$\frac{N_2}{N_1}=\frac{g_2}{g_1}\exp\left(-\frac{\varepsilon_2-\varepsilon_1}{kT}\right)=3e^{-1}$

9. B。$\varepsilon_r=J(J+1)\frac{h^2}{8\pi^2 I}=J(J+1)\Theta_r k$

$$\frac{N_1}{N_0}=\frac{g_{r,1}\exp[-\varepsilon_{r,1}/(kT)]}{g_{r,0}\exp[-\varepsilon_{r,0}/(kT)]}=\frac{\exp(-2\Theta_r/T)}{e^0}=e^{-0.1}$$

$$2\Theta_r/T=0.1$$

$$\Theta_r=0.1T/2=0.1\times 300\ \mathrm{K}/2=15\ \mathrm{K}$$

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σ，因此两物质的统计熵差值为

$$\Delta S=R\ln\left[\frac{1}{\sigma(CO)}\right]-R\ln\left[\frac{1}{\sigma(N_2)}\right]=R\ln\left[\frac{\sigma(N_2)}{\sigma(CO)}\right]=R\ln\left(\frac{2}{1}\right)=R\ln 2$$

11. (1) $q=g_1\exp[-\varepsilon_1/(kT)]+g_2\exp[-\varepsilon_2/(kT)]+g_3\exp[-\varepsilon_3/(kT)]$

$=1+3\exp(-100/200)+5\exp(-300/200)=3.935$

(2) $N_2=N\frac{g_2\exp[-\varepsilon_2/(kT)]}{q}=6.022\times10^{23}\times\frac{3\exp(-100/200)}{3.935}=2.785\times10^{23}$

(3) $T\to\infty$时，$\exp[-\varepsilon/(kT)]\to\exp(0)=1$

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$\frac{N_1}{N_0}=\frac{\exp[-\varepsilon_1/(kT)]}{\exp[-\varepsilon_0/(kT)]}=\frac{0.02}{0.98}$，由振动能级公式$\varepsilon=\left(v+\frac{1}{2}\right)h\nu$知，基态到第一振动激发态的能级间隔为$h\nu$，所以

$$\frac{0.02}{0.98}=\exp\left(-\frac{\varepsilon_1-\varepsilon_0}{kT}\right)=\exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right)=\exp\left(-\frac{hc\tilde{\nu}}{kT}\right)$$

将有关数据代入上式，解出 $T=2\ 062\ \mathrm{K}$

13. $q=\exp[-\varepsilon_1/(kT)]+\exp[-\varepsilon_2/(kT)]=1+\exp[-\varepsilon/(kT)]$

$$U=NkT^2\left(\frac{\partial\ln q}{\partial T}\right)_{V,N}=NkT^2\left\{\frac{\partial}{\partial T}\ln\left[1+\exp\left(\frac{-\varepsilon}{kT}\right)\right]\right\}_{V,N}$$

$$=\frac{NkT^2[\varepsilon/(kT^2)]\exp[-\varepsilon/(kT)]}{1+\exp[-\varepsilon/(kT)]}=\frac{N\varepsilon\exp[-\varepsilon/(kT)]}{1+\exp[-\varepsilon/(kT)]}$$

当$T\to\infty$时 $\exp[-\varepsilon/(kT)]=1$，$U_m=L\varepsilon/2$

$$S_m=R\ln q+\frac{U_m}{T}=R\ln\{1+\exp[-\varepsilon/(kT)]\}+\frac{U_m}{T}$$

当$T\to\infty$时 $\exp[-\varepsilon/(kT)]=1$，$U_m/T=0$

$$S_m=R\ln 2$$

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

$$p = \frac{NkT}{V} = \frac{N_XkT}{V} + \frac{N_YkT}{V} = p_X + p_Y$$

即Dalton分压定律。

16. 平动配分函数

$$q_t = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}V$$

$$S_{t,m} = k\ln\frac{q_t^N}{N!} + NkT\left(\frac{\partial \ln q_t}{\partial T}\right)_{V,N} = Nk\ln q_t - k\ln N! + NkT\left(\frac{\partial \ln q_t}{\partial T}\right)_{V,N}$$

$$= Nk\ln q_t - k(N\ln N - N) + NkT\left(\frac{\partial \ln q_t}{\partial T}\right)_{V,N} = R\ln\frac{q_t}{L} + R + RT\left(\frac{\partial \ln q_t}{\partial T}\right)_{V,N}$$

$$= R\ln\left[\frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{Lh^3}V\right] + R + \frac{3}{2}R = R\left\{\ln\left[\frac{(2\pi MkT)^{3/2}}{L^{5/2}h^3}\cdot\frac{RT}{p}\right] + \frac{5}{2}\right\}$$

将 $L = 6.022\times10^{23}\ \text{mol}^{-1}$，$k = 1.38\times10^{-23}\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}$，$h = 6.626\times10^{-34}\ \text{J}\cdot\text{s}$，$R = 8.3145\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$，$p = 101.25\ \text{kPa}$ 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

$$q_r = \frac{8\pi^2IkT}{\sigma h^2}$$

$$S_{r,m} = Lk\ln q_r + LkT\left(\frac{\partial \ln q_r}{\partial T}\right)_{V,N} = R\ln\left(\frac{8\pi^2IkT}{\sigma h^2}\right) + R$$

$$= R\left[\ln\frac{IT}{\sigma} + \ln\left(\frac{8\pi^2k}{h^2}\right) + 1\right] = R\left(\ln\frac{IT}{\sigma} + 105.54\right)$$

振动配分函数

$$q_v = \frac{1}{1-\exp[-h\nu/(kT)]} = \frac{1}{1-e^{-x}}$$

$$S_{v,m} = Lk\ln q_v + LkT\left(\frac{\partial \ln q_v}{\partial T}\right)_{V,N} = -R\ln(1-e^{-x}) - RT\left[\frac{\partial \ln(1-e^{-x})}{\partial T}\right]_{V,N}$$

$$= -R\ln(1-e^{-x}) + R\frac{x}{e^x-1} = R\left[\frac{x}{e^x-1} - \ln(1-e^{-x})\right]$$

电子配分函数

$$q_e = g_{e,0}\exp\left(\frac{-\varepsilon_0}{kT}\right)$$

$$S_{e,m} = Lk\ln q_e + LkT\left(\frac{\partial \ln q_e}{\partial T}\right)_{V,N} = R\ln\left[g_{e,0}\exp\left(\frac{-\varepsilon_0}{kT}\right)\right] + RT\frac{\varepsilon_0}{kT^2}$$

$$= R\ln g_{e,0} - R\frac{\varepsilon_0}{kT} + R\frac{\varepsilon_0}{kT} = R\ln g_{e,0}$$

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

$$\kappa = \frac{1}{\rho} = \frac{K_{cell}}{R}$$

电导池常数　　$$K_{cell} = \frac{l}{A} = \kappa R$$

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 $m^3H_2(g)$，需通电多少时间？如欲获得1 $m^3O_2(g)$，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

$$n(H_2)=n(O_2)=\frac{p(H_2)V}{RT}=\frac{p(O_2)V}{RT}=\frac{[p^{\ominus}-p(H_2O)]V}{RT}$$

$$=\left[\frac{(100\ 000-3\ 565)\times 1}{8.314\ 5\times 300}\right]\text{mol}=38.66\ \text{mol}$$

阳极反应　　$2H_2O\longrightarrow O_2(g)+4H^++4e^-,z=4$

阴极反应　　$2H^++2e^-\longrightarrow H_2(g),z=2$

因电流效率为100%，根据Faraday定律$Q=nzF$，获得1 m^3的$H_2(g)$需时间

$$t_{H_2}=\frac{n_{H_2}\times 2F}{I}=\left(\frac{38.66\times 2\times 96\ 500}{5}\right)\text{s}=1\ 492\ 276\ \text{s}=414.5\ \text{h}$$

同理，获得1 m^3的$O_2(g)$需时间为

$$t_{O_2}=\frac{Q}{I}=\frac{n_{O_2}\times 4F}{I}=\left(\frac{38.66\times 4\times 96\ 500}{5}\right)\text{s}=2\ 984\ 552\ \text{s}=829.0\ \text{h}$$

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^{-3}的NaOH溶液0.6 dm^3，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

$$n_{理论}(NaOH)=\frac{2\times 30.4}{63.546}\text{mol}=0.957\ \text{mol}$$

而　　$$n_{实际}(NaOH)=(1.0\times 0.6)\ \text{mol}=0.6\ \text{mol}$$

故　　$$电流效率=\frac{n_{实际}(NaOH)}{n_{理论}(NaOH)}=\frac{0.6}{0.957}\times 100\%=62.7\%$$

3. 用银电极来电解$AgNO_3$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、$AgNO_3$ 0.236 g。已知原来所用溶液的浓度为每克水中溶有$AgNO_3$ 0.007 39 g，试分别计算Ag^+和NO_3^-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^+的物质的量为

$$n_{始}=\frac{W_{AgNO_3}}{M_{AgNO_3}}=\left(\frac{0.007\ 39\times 23.14}{169.91}\right)\text{mol}=0.001\ 006\ \text{mol}$$

由阴极上析出的Ag的质量可得电解的物质的量为

$$n_{电}=\frac{W_{Ag}}{M_{Ag}}=\left(\frac{0.078}{107.9}\right)\text{mol}=0.000\ 722\ 9\ \text{mol}$$

电解后，阳极部含有Ag^+的物质的量为

$$n_{终}=\frac{W_{AgNO_3}}{M_{AgNO_3}}=\left(\frac{0.236}{169.91}\right)\text{mol}=0.001\ 389\ \text{mol}$$

电解前后，阳极部Ag^+物质的量的变化是由Ag^+的迁出和Ag的电解所引起的，则

$$n_{迁}=n_{始}-n_{终}+n_{电}=(0.001\ 006-0.001\ 389+0.000\ 722\ 9)\ \text{mol}$$

$$= 0.000\ 339\ 9\ \text{mol}$$

所以 Ag^+ 和 NO_3^- 的迁移数分别为

$$t(Ag^+) = \frac{n_{迁}}{n_{电}} = \frac{0.000\ 339\ 9}{0.000\ 722\ 9} = 0.47$$

$$t(NO_3^-) = 1 - t(Ag^+) = 0.53$$

4. 在 298 K 时，用 Ag|AgCl 为电极，电解 KCl 的水溶液，通电前溶液中 KCl 的质量分数为 $w(KCl)=1.494\ 1\times10^{-3}$，通电后在质量为 120.99 g 的阴极部溶液中 $w(KCl)=1.940\ 4\times10^{-3}$，串联在电路中的银库仑计中有 160.24 mg 的 Ag 沉积出来，求 K^+ 和 Cl^- 的迁移数。

解　通电后，阴极部含 K^+ 的物质的量为

$$n_{终} = \frac{W(溶液)w(KCl)}{M(KCl)} = \left(\frac{120.99\times1.940\ 4\times10^{-3}}{74.55}\right)\ \text{mol} = 3.149\times10^{-3}\ \text{mol}$$

通电前后，阴极部水的量不变。则通电前，阴极部含 KCl 的质量为

$$W(KCl)=\frac{W(水)w(KCl)}{w(水)}=\left[\frac{120.99\times(1-1.940\ 4\times10^{-3})\times1.494\ 1\times10^{-3}}{1-1.494\ 1\times10^{-3}}\right]\text{g}=0.180\ 7\ \text{g}$$

故通电前，阴极部含 K^+ 的物质的量为

$$n_{始} = \frac{W(KCl)}{M(KCl)} = \frac{0.180\ 7}{74.55}\ \text{mol} = 2.424\times10^{-3}\ \text{mol}$$

通电前后，阴极部 K^+ 物质的量的变化仅是由 K^+ 的迁入所引起的，则

$$n_{迁} = n_{终} - n_{始} = (3.149 - 2.424)\times10^{-3}\ \text{mol} = 7.25\times10^{-4}\ \text{mol}$$

由库仑计可得

$$n_{电} = \frac{W(Ag)}{M(Ag)} = \left(\frac{0.160\ 24}{107.9}\right)\ \text{mol} = 1.485\times10^{-3}\ \text{mol}$$

所以 K^+ 和 Cl^- 的迁移数分别为

$$t(K^+) = \frac{n_{迁}}{n_{电}} = \frac{7.25\times10^{-4}}{1.485\times10^{-3}} = 0.49$$

$$t(Cl^-) = 1 - t(K^+) = 0.51$$

5. 在 298 K 时，用 Pb(s)作电极电解 $Pb(NO_3)_2$ 溶液，该溶液的浓度为每 1 000 g 水中含有 $Pb(NO_3)_2$ 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 $Pb(NO_3)_2$ 1.151 g，计算 Pb^{2+} 的迁移数。

解　通电后，阳极部含 Pb^{2+} 的物质的量为

$$n_{终} = \frac{W_{Pb(NO_3)_2}}{M_{Pb(NO_3)_2}} = \left(\frac{1.151}{331.22}\right)\ \text{mol} = 3.475\times10^{-3}\ \text{mol}$$

通电前后，阳极部水的量不变。故通电前，阳极部含 Pb^{2+} 的物质的量为

$$n_{始} = \left[\frac{16.64\times(62.5 - 1.151)}{331.22\times1\ 000}\right]\ \text{mol} = 3.082\times10^{-3}\ \text{mol}$$

由银库仑计沉积的 Ag 的质量可得电解的物质的量为

$$n_{电} = \frac{1}{2}\frac{W_{Ag}}{M_{Ag}} = \left(\frac{0.165\ 8}{2\times107.9}\right)\ \text{mol} = 7.683\times10^{-4}\ \text{mol}$$

通电前后，阳极部 Pb^{2+} 物质的量的变化是由 Pb^{2+} 的迁出和 Pb 的电解所引起的，则

$$n_{迁} = n_{始} - n_{终} + n_{电} = [(3.082 - 3.475 + 0.768\ 3)\times10^{-3}]\ \text{mol} = 3.753\times10^{-4}\ \text{mol}$$

$$t(Pb^{2+}) = \frac{n_{迁}}{n_{电}} = \frac{3.753\times10^{-4}}{7.683\times10^{-4}} = 0.49$$

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^+和0.8 mol的CN^-，得到0.6 mol的K^+，试求：

(1) 氰化银钾配合物的化学表达式$[Ag_n(CN)_m]^{z-}$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^+在阴极还原析出，据题意，则有(1.4－1.0) mol的Ag^+与CN^-配合成负离子迁向阳极，同时，阴极部还失去0.8 mol的CN^-，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，$n_{电}=1$ mol，$n_{迁}=0.6$ mol，故

$$t(K^+)=\frac{n_{迁}}{n_{电}}=\frac{0.6}{1}=0.6$$

$$t([Ag(CN)_2]^-)=1-t\,K^+=0.4$$

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$CuSO_4$ 15.96 g、NH_3 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 $CuSO_4$、1.571 g NH_3。试求：(1) $[Cu(NH_3)_x]^{2+}$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^{2+}的物质的量为

$$n_{终}(Cu^{2+})=\frac{W(CuSO_4)}{M(CuSO_4)}=\left(\frac{2.091}{159.6}\right)\text{mol}=1.310\times10^{-2}\,\text{mol}$$

通电后，阳极部含NH_3的物质的量为

$$n_{终}(NH_3)=\frac{W\,NH_3}{M\,NH_3}=\left(\frac{1.571}{17}\right)\text{mol}=9.241\times10^{-2}\,\text{mol}$$

通电前后，阳极部水的量不变。故通电前，阳极部含Cu^{2+}的物质的量为

$$n_{始}(Cu^{2+})=\left[\frac{15.96\times(103.66-2.091-1.571)}{159.6\times1\,000}\right]\text{mol}=1.00\times10^{-2}\,\text{mol}$$

通电前，阳极部含NH_3的物质的量为

$$n_{始}(NH_3)=\left[\frac{17.0\times(103.66-2.091-1.571)}{17\times1\,000}\right]\text{mol}=1.00\times10^{-1}\,\text{mol}$$

根据题意，Cu电解为Cu^{2+}的物质的量为

$$n_{电}(Cu^{2+})=0.5\times10^{-2}\,\text{mol}$$

通电前后，阳极部Cu^{2+}物质的量的变化是由Cu^{2+}的迁出和Cu的电解所引起的，则

$$n_{迁}(Cu^{2+})=n_{始}(Cu^{2+})-n_{终}(Cu^{2+})+n_{电}(Cu^{2+})=(1.00-1.310+0.5)\times10^{-2}\,\text{mol}$$

$$=0.001\ 9\ \text{mol}$$

通电前后，阳极部NH_3物质的量的变化仅由NH_3的迁出所引起，则

$$n_{迁}(NH_3)=n_{始}(NH_3)-n_{终}(NH_3)=(0.1-0.092\ 41)\text{mol}=0.007\ 59\ \text{mol}$$

故

$$x=\frac{0.007\ 59\ \text{mol}}{0.001\ 9\ \text{mol}}=4$$

$$(2)\ t([Cu(NH_3)_4]^{2+})=\frac{n_{迁}(Cu^{2+})}{n_{电}(Cu^{2+})}=\frac{0.001\ 9}{0.005}=0.38$$

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0.010 65 mol·dm^{-3}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

$$n(H^+)=cV=(0.010\ 65\times10^3\times3.141\ 6\times0.005^2\times0.15)\ \text{mol}=1.255\times10^{-4}\ \text{mol}$$

$$t(H^+)=\frac{Q(H^+)}{Q}=\frac{n_{H^+}zF}{It}=\frac{1.255\times10^{-4}\times1\times96\ 500}{11.54\times10^{-3}\times22\times60}=0.795$$

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

$$r(H^+)=\frac{l}{t}=\left(\frac{4.0\times10^{-2}}{750}\right)\ \text{m}\cdot\text{s}^{-1}=5.33\times10^{-5}\ \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$$

因电场是均匀的，故电场的电位梯度为

$$\frac{dE}{dl}=\frac{\Delta E}{l}=\left(\frac{16.0}{9.6\times10^{-2}}\right)\ \text{V}\cdot\text{m}^{-1}=1.67\times10^2\ \text{V}\cdot\text{m}^{-1}$$

因

$$r(H^+)=u(H^+)\frac{dE}{dl}$$

故H^+的电迁移率为

$$u(H^+)=\frac{r(H^+)}{dE/dl}=\left(\frac{5.33\times10^{-5}}{1.67\times10^2}\right)\ \text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{V}^{-1}=3.2\times10^{-7}\ \text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{V}^{-1}$$

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 mol·dm^{-3}的$AgNO_3$溶液，施以20 V 的电压，则所得电流强度为0.197 6 A。试计算电导池常数、溶液的电导、电导率和$AgNO_3$的摩尔电导率。

解　电导池常数为

$$K_{cell}=\frac{l}{A}=\frac{l}{\pi r^2}=\left(\frac{0.12}{3.141\ 6\times0.02^2}\right)\ \text{m}^{-1}=95.49\ \text{m}^{-1}$$

溶液的电导为

$$G=\frac{1}{R}=\frac{I}{U}=\left(\frac{0.197\ 6}{20}\right)\ \Omega^{-1}=9.88\times10^{-3}\ \text{S}$$

溶液的电导率为

$$\kappa=GK_{cell}=(9.88\times95.49\times10^{-3})\ \text{S}\cdot\text{m}^{-1}=0.943\ 4\ \text{S}\cdot\text{m}^{-1}$$

$AgNO_3$的摩尔电导率为

$$\Lambda_m=\frac{\kappa}{c}=\left(\frac{0.943\ 4}{0.1\times10^3}\right)\ \text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}=9.434\times10^{-3}\ \text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$$

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0.998 95 Ω(1 Ω是273.15 K 时，截面积为1 mm^2、长为1 062.936 mm 的Hg(l)柱的电阻)；当Ⅰ和Ⅱ中均盛以浓度约为3 mol·dm^{-3}的H_2SO_4溶液时，测得Ⅱ的电阻为Ⅰ的0.107 811 倍。若Ⅱ中盛以浓度为1.0 mol·dm^{-3}的KCl 溶液时，测得电阻为17 565 Ω。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，

$$\rho=\frac{1\times1\times10^{-6}}{1.062\ 936}\ \Omega\cdot\text{m}=9.408\times10^{-7}\ \Omega\cdot\text{m}$$

$$K_{\text{cell, I}} = \frac{l}{A} = \frac{R}{\rho} = \left(\frac{0.998\ 95}{9.408 \times 10^{-7}} \right) \text{ m}^{-1} = 1.062 \times 10^{6}\ \text{m}^{-1}$$

(2) $K_{\text{cell, I}} / K_{\text{cell, II}} = R_{\text{I}} / R_{\text{II}}$

$$K_{\text{cell, II}} = K_{\text{cell, I}} \times R_{\text{II}} / R_{\text{I}} = (1.062 \times 10^{6} \times 0.107\ 811)\ \text{m}^{-1} = 1.145 \times 10^{5}\ \text{m}^{-1}$$

$$\kappa = GK_{\text{cell, I}} = \frac{K_{\text{cell, II}}}{R} = \left(\frac{1.145 \times 10^{5}}{17\ 565} \right) \text{ S} \cdot \text{m}^{-1} = 6.519\ \text{S} \cdot \text{m}^{-1}$$

12. 291 K 时，已知 KCl 和 NaCl 的无限稀释摩尔电导率分别为 $\Lambda_m^{\infty}(\text{KCl}) = 1.296\ 5 \times 10^{-2}\ \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $\Lambda_m^{\infty}(\text{NaCl}) = 1.086\ 0 \times 10^{-2}\ \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$，$\text{K}^+$ 和 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 K^+ 和 Cl^- 的离子摩尔电导率；(2) NaCl 溶液中 Na^+ 和 Cl^- 的离子摩尔电导率。

解　(1) $\Lambda_m^{\infty}(\text{K}^+) = t^{\infty}(\text{K}^+)\Lambda_m^{\infty}(\text{KCl}) = (0.496 \times 1.296\ 5 \times 10^{-2})\ \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$

$$= 6.431 \times 10^{-3}\ \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Lambda_m^{\infty}(\text{Cl}^-) = \Lambda_m^{\infty}(\text{KCl}) - \Lambda_m^{\infty}(\text{K}^+) = (1.296\ 5 \times 10^{-2} - 6.431 \times 10^{-3})\ \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= 6.534 \times 10^{-3}\ \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

(2) $\Lambda_m^{\infty}(\text{Na}^+) = t^{\infty}(\text{Na}^+)\Lambda_m^{\infty}(\text{NaCl}) = (0.397 \times 1.086\ 0 \times 10^{-2})\ \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$

$$= 4.311 \times 10^{-3}\ \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Lambda_m^{\infty}(\text{Cl}^-) = \Lambda_m^{\infty}(\text{NaCl}) - \Lambda_m^{\infty}(\text{Na}^+) = (1.086\ 0 \times 10^{-2} - 4.311 \times 10^{-3})\ \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= 6.549 \times 10^{-3}\ \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

13. 298 K 时，在某电导池内盛以浓度为 0.01 mol·dm^{-3} 的 KCl 水溶液，测得电阻 R 为 484.0 Ω。当盛以不同浓度的 NaCl 水溶液时测得数据如下：

$c(\text{NaCl})/(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$	0.000 5	0.001 0	0.002 0	0.005 0
R/Ω	10 910	5 494	2 772	1 128.9

已知 298 K 时，0.01 mol·dm^{-3} 的 KCl 水溶液的电导率 $\kappa(\text{KCl}) = 0.141\ 2\ \text{S} \cdot \text{m}^{-1}$，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 mol·dm^{-3} 换算为 mol·m^{-3}，可得 NaCl 水溶液在不同浓度时的摩尔电导率 Λ_m（见下表）：

$c(\text{NaCl})/(\text{mol} \cdot \text{m}^{-3})$	0.5	1.0	2.0	5.0
$\Lambda_m/(\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1})$	1.253×10^{-2}	1.244×10^{-2}	1.233×10^{-2}	1.211×10^{-2}

(2) 以 Λ_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 mol·dm^{-3} 的 HCl、NaCl 和 NaNO_3，分别测得电阻为

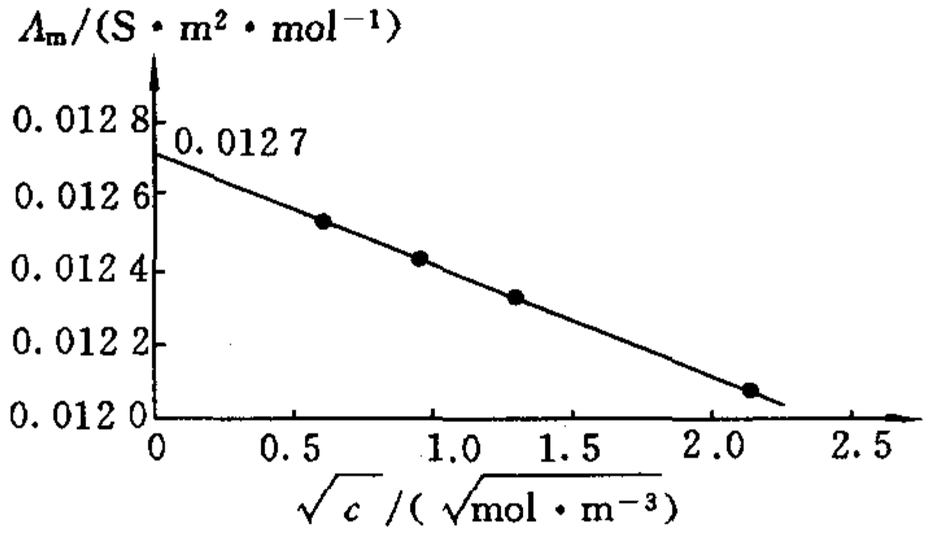


图 8-1

468 Ω、1 580 Ω 和1 650 Ω。已知$NaNO_3$ 溶液的摩尔电导率$\Lambda_m(NaNO_3)=1.21\times10^{-2}S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$，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 mol · dm^{-3} $NaNO_3$ 溶液的电导率；(2) 该电导池的常数K_{cell}；(3) 此电导池如充以浓度为0.001 mol · dm^{-3} HNO_3 溶液时的电阻及该HNO_3 溶液的摩尔电导率。

解　(1) $NaNO_3$ 溶液的电导率为

$$\kappa(NaNO_3)=c(NaNO_3)\Lambda_m(NaNO_3)=(0.001\times10^3\times1.21\times10^{-2})\ S \cdot m^{-1}$$
$$=1.21\times10^{-2}\ S \cdot m^{-1}$$

(2) 电导池常数为

$$K_{cell}=\kappa(NaNO_3)R(NaNO_3)=(1.21\times10^{-2}\times1\ 650)\ m^{-1}=19.97\ m^{-1}$$

(3) HCl 及 NaCl 溶液的摩尔电导率分别为

$$\Lambda_m(HCl)=\frac{\kappa(HCl)}{c(HCl)}=\frac{K_{cell}}{c(HCl)R(HCl)}=\frac{19.97}{0.001\times10^3\times468}\ S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$$
$$=4.27\times10^{-2}\ S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$$
$$\Lambda_m(NaCl)=\frac{\kappa(NaCl)}{c(NaCl)}=\frac{K_{cell}}{c(NaCl)R(NaCl)}=\frac{19.97}{0.001\times10^3\times1\ 580}\ S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$$
$$=1.26\times10^{-2}\ S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$$

则HNO_3 溶液的摩尔电导率为

$$\Lambda_m(HNO_3)=\Lambda_m(HCl)+\Lambda_m(NaNO_3)-\Lambda_m(NaCl)$$
$$=(4.27+1.21-1.26)\times10^{-2}\ S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$$
$$=4.22\times10^{-2}\ S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$$

HNO_3 溶液电阻为

$$R(HNO_3)=\frac{K_{cell}}{\kappa(HNO_3)}=\frac{K_{cell}}{\Lambda_m(HNO_3)c(HNO_3)}=\left(\frac{19.97}{4.22\times10^{-2}\times0.001\times10^3}\right)\ \Omega$$
$$=473\ \Omega$$

15. 298 K 时测得$SrSO_4$ 饱和水溶液的电导率κ(溶液)$=1.482\times10^{-2}S \cdot m^{-1}$，该温度时水的电导率$\kappa$(水)$=1.496\times10^{-4}S \cdot m^{-1}$。试计算该条件下$SrSO_4$ 在水中的饱和溶液的浓度。

解　$\kappa(SrSO_4)=\kappa$(溶液)$-\kappa$(水)$=(1.482-0.014\ 96)\times10^{-2}S \cdot m^{-1}=1.467\times10^{-2}S \cdot m^{-1}$

查表得 298 K 无限稀释时$\frac{1}{2}Sr^{2+}$和$\frac{1}{2}SO_4^{2-}$ 的离子摩尔电导率分别为$59.46\times10^{-4}S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$和$79.8\times10^{-4}S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$，故

$$\Lambda_m(SrSO_4)\approx2\Lambda_m^\infty\left(\frac{1}{2}Sr^{2+}\right)+2\Lambda_m^\infty\left(\frac{1}{2}SO_4^{2-}\right)=[2\times(59.46+79.8)\times10^{-4}]\ S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$$

$$=2.785\times10^{-2}\,\mathrm{S\cdot m^2\cdot mol^{-1}}$$

$$c(\mathrm{SrSO_4})=\frac{\kappa(\mathrm{SrSO_4})}{\Lambda_m(\mathrm{SrSO_4})}=\left(\frac{1.467\times10^{-2}}{2.785\times10^{-2}}\right)\mathrm{mol\cdot m^{-3}}=0.526\ 8\ \mathrm{mol\cdot m^{-3}}$$

16. 298 K 时，所用纯水的电导率$\kappa(H_2O)=1.60\times10^{-4}\,S\cdot m^{-1}$。试计算该温度下$PbSO_4(s)$饱和溶液的电导率。已知 $PbSO_4(s)$的溶度积 $K_{sp}^{\ominus}=1.60\times10^{-8}$，$\Lambda_m^{\infty}\left(\frac{1}{2}Pb^{2+}\right)=7.0\times10^{-3}\,S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$，$\Lambda_m^{\infty}\left(\frac{1}{2}SO_4^{2-}\right)=7.98\times10^{-3}\,S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$。

解　$PbSO_4(s)$饱和溶液的摩尔电导率为

$$\Lambda_m(\mathrm{PbSO_4})\approx2\Lambda_m^{\infty}\left(\frac{1}{2}Pb^{2+}\right)+2\Lambda_m^{\infty}\left(\frac{1}{2}SO_4^{2-}\right)$$

$$=[2\times(7.0+7.98)\times10^{-3}]\,\mathrm{S\cdot m^2\cdot mol^{-1}}$$

$$=2.996\times10^{-2}\,\mathrm{S\cdot m^2\cdot mol^{-1}}$$

$PbSO_4(s)$饱和溶液的浓度为

$$c(\mathrm{PbSO_4})\approx c^{\ominus}\sqrt{K_{sp}^{\ominus}}=(1\,000\times\sqrt{1.60\times10^{-8}})\,\mathrm{mol\cdot m^{-3}}=0.126\ 5\ \mathrm{mol\cdot m^{-3}}$$

则
$$\kappa(\mathrm{PbSO_4})=c(\mathrm{PbSO_4})\Lambda_m(\mathrm{PbSO_4})=(0.126\ 5\times2.996\times10^{-2})\,\mathrm{S\cdot m^{-1}}$$

$$=3.79\times10^{-3}\,\mathrm{S\cdot m^{-1}}$$

故$PbSO_4(s)$饱和溶液的电导率为

$$\kappa(\text{溶液})=\kappa(\mathrm{PbSO_4})+\kappa(\mathrm{H_2O})=[(3.79+0.16)\times10^{-3}]\,\mathrm{S\cdot m^{-1}}$$

$$=3.95\times10^{-3}\,\mathrm{S\cdot m^{-1}}$$

17. 291 K 时，纯水的电导率$\kappa(H_2O)=3.8\times10^{-6}\,S\cdot m^{-1}$，当$H_2O(l)$解离成$H^+$和$OH^-$并达到平衡时，求该温度下$H_2O(l)$的摩尔电导率、解离度和$H^+$的浓度。已知这时水的密度为 998.6 $kg\cdot m^{-3}$。

解　水的摩尔电导率为

$$\Lambda_m(\mathrm{H_2O})=\frac{\kappa}{c(\mathrm{H_2O})}=\frac{\kappa M(\mathrm{H_2O})}{\rho(\mathrm{H_2O})}=\left(\frac{3.8\times10^{-6}\times0.018\ 02}{998.6}\right)\mathrm{S\cdot m^2\cdot mol^{-1}}$$

$$=6.86\times10^{-11}\,\mathrm{S\cdot m^2\cdot mol^{-1}}$$

查表得$\Lambda_m^{\infty}(H^+)=3.498\ 2\times10^{-2}\,S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$，$\Lambda_m^{\infty}(OH^-)=1.980\times10^{-2}\,S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$，则

$$\Lambda_m^{\infty}(\mathrm{H_2O})=\Lambda_m^{\infty}(H^+)+\Lambda_m^{\infty}(OH^-)=[(3.498\ 2+1.980)\times10^{-2}]\,\mathrm{S\cdot m^2\cdot mol^{-1}}$$

$$=5.478\ 2\times10^{-2}\,\mathrm{S\cdot m^2\cdot mol^{-1}}$$

水的解离度为

$$\alpha=\frac{\Lambda_m(\mathrm{H_2O})}{\Lambda_m^{\infty}(\mathrm{H_2O})}=\frac{6.86\times10^{-11}}{5.478\ 2\times10^{-2}}=1.252\times10^{-9}$$

H^+的浓度为

$$c(H^+)=\alpha c(\mathrm{H_2O})=\frac{\alpha\rho(\mathrm{H_2O})}{M(\mathrm{H_2O})}=\left(\frac{1.252\times10^{-9}\times998.6}{0.018\ 02}\right)\mathrm{mol\cdot m^{-3}}$$

$$=6.94\times10^{-5}\,\mathrm{mol\cdot m^{-3}}=6.94\times10^{-8}\,\mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$$

18. 根据如下数据，求$H_2O(l)$在298 K 时解离成H^+和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$\kappa(H_2O)=5.5\times10^{-6}\,S\cdot m^{-1}$，$\Lambda_m^{\infty}(H^+)=3.498\times10^{-2}\,S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$，$\Lambda_m^{\infty}(OH^-)=1.98\times10^{-2}\,S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$，水的密度为 997.09 $kg\cdot m^{-3}$。

解　纯水的摩尔电导率为

$$\Lambda_m(H_2O)=\frac{\kappa}{c(H_2O)}=\frac{\kappa M(H_2O)}{\rho(H_2O)}=\left(\frac{5.5\times10^{-6}\times0.018\ 02}{997.09}\right)\ S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$$

$$=9.94\times10^{-11}\,S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$$

而　　$\Lambda_m^\infty(H_2O)=\Lambda_m^\infty(H^+)+\Lambda_m^\infty(OH^-)=[(3.498+1.98)\times10^{-2}]\ S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$

$$=5.478\times10^{-2}\,S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$$

水的解离度为

$$\alpha=\frac{\Lambda_m(H_2O)}{\Lambda_m^\infty(H_2O)}=\frac{9.94\times10^{-11}}{5.478\times10^{-2}}=1.815\times10^{-9}$$

H^+的浓度为

$$c(H^+)=\alpha c(H_2O)=\frac{\alpha\rho(H_2O)}{M(H_2O)}=\left(\frac{1.815\times10^{-9}\times997.09}{0.018\ 02}\right)\ mol\cdot m^{-3}$$

$$=1.004\times10^{-4}\,mol\cdot m^{-3}=1.004\times10^{-7}\,mol\cdot dm^{-3}$$

则　　$K_w^\ominus=\frac{c(H^+)}{c^\ominus}\frac{c(OH^-)}{c^\ominus}=\left[\frac{c(H^+)}{c^\ominus}\right]^2=(1.004\times10^{-7})^2=1.009\times10^{-14}$

19. 在298 K时，浓度为0.01 mol·dm^{-3}的HAc溶液在某电导池中测得电阻为2 220 Ω。已知该电导池常数$K_{cell}=36.7\ m^{-1}$，试求该条件下HAc的解离度和解离平衡常数。

解　$\Lambda_m(HAc)=\frac{\kappa}{c(HAc)}=\frac{K_{cell}}{c(HAc)R}=\left(\frac{36.7}{0.01\times10^3\times2\ 220}\right)\ S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$

$$=0.165\times10^{-2}\,S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$$

查表得$\Lambda_m^\infty(H^+)=3.498\ 2\times10^{-2}\,S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$，$\Lambda_m^\infty(Ac^-)=0.409\times10^{-2}\,S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$，则

$$\Lambda_m^\infty(HAc)=\Lambda_m^\infty(H^+)+\Lambda_m^\infty(Ac^-)=(3.498\ 2+0.409)\times10^{-2}\,S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$$

$$=3.907\ 2\times10^{-2}\,S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$$

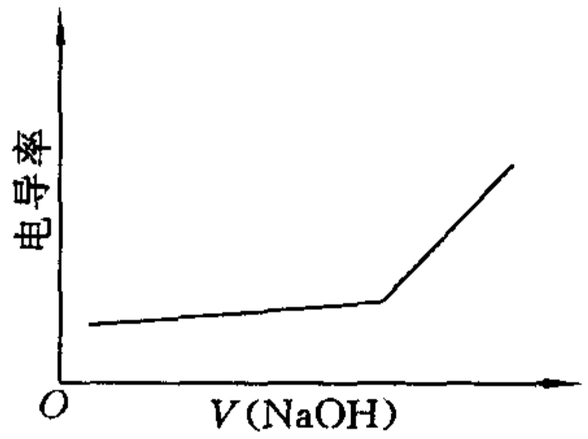
$$\alpha=\frac{\Lambda_m(HAc)}{\Lambda_m^\infty(HAc)}=\frac{0.165\times10^{-2}}{3.907\ 2\times10^{-2}}=0.042\ 2$$

$$K_a^\ominus=\frac{\alpha^2c(HAc)}{(1-\alpha)c^\ominus}=\frac{0.042\ 2^2\times0.01}{1-0.042\ 2}=1.86\times10^{-5}$$

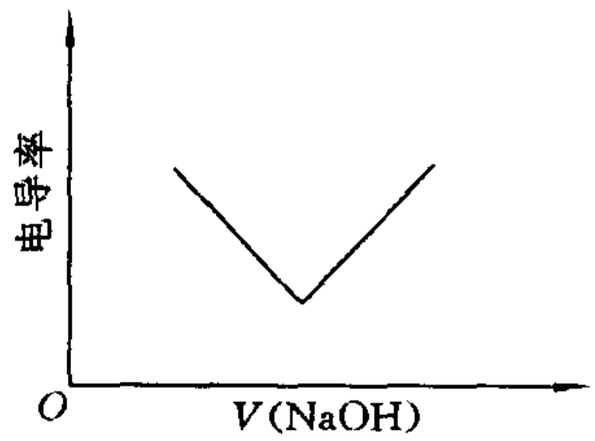
20. 画出下列电导滴定的示意图：

(1) 用NaOH滴定C_6H_5OH；　　(2) 用NaOH滴定HCl；

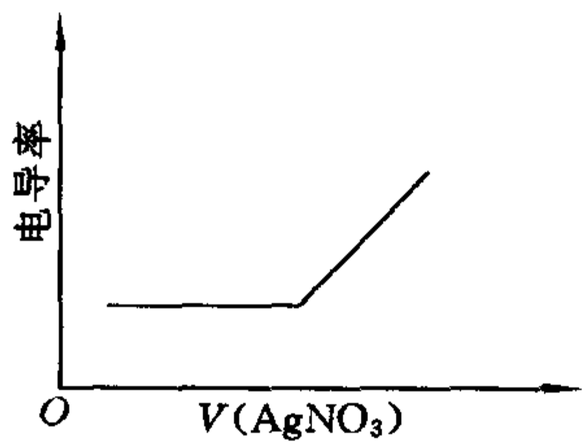
(3) 用$AgNO_3$滴定K_2CrO_4；　　(4) 用$BaCl_2$滴定Tl_2SO_4。



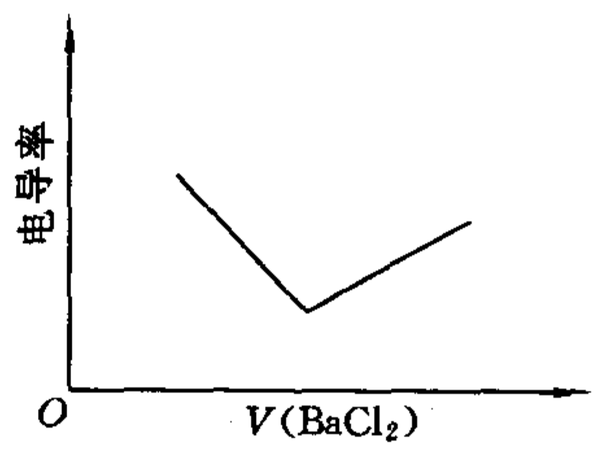
(1)



(2)



(3)



(4)

解　如图所示。

21. 298 K 时，在某一电导池中充以0.1 mol·dm^{-3}、电导率为0.141 14 S·m^{-1}的KCl 溶液，测得其电阻为 525 Ω。当在该电导池内充以 0.10 mol·dm^{-3}的 $NH_3\cdot H_2O$ 溶液时，测得其电阻为 2 030 Ω，已知此时所用水的电导率为 2×10^{-4} S·m^{-1}。试求：

(1) 该 $NH_3\cdot H_2O$ 溶液的解离度；

(2) 当该电导池充以纯水时的电阻值。

解　(1) $\kappa(NH_3\cdot H_2O)=\dfrac{\kappa(KCl)R(KCl)}{R(NH_3\cdot H_2O)}=\left(\dfrac{0.141\ 14\times525}{2\ 030}\right)\ S\cdot m^{-1}=3.65\times10^{-2}S\cdot m^{-1}$

$$\Lambda_m(NH_3\cdot H_2O)=\frac{\kappa(NH_3\cdot H_2O)}{c(NH_3\cdot H_2O)}=\left(\frac{3.65\times10^{-2}}{0.10\times10^{3}}\right)\ S\cdot m^2\cdot mol^{-1}=3.65\times10^{-4}S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$$

查表得 $\Lambda_m^\infty(OH^-)=198\times10^{-4}S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$，$\Lambda_m^\infty(NH_4^+)=73.4\times10^{-4}S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$，则

$$\Lambda_m^\infty(NH_3\cdot H_2O)=\Lambda_m^\infty(NH_4^+)+\Lambda_m^\infty(OH^-)=[(73.4+198)\times10^{-4}]\ S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$$

$$=2.714\times10^{-2}S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$$

$$\alpha=\frac{\Lambda_m(NH_3\cdot H_2O)}{\Lambda_m^\infty(NH_3\cdot H_2O)}=\frac{3.65\times10^{-4}}{2.714\times10^{-2}}=0.013\ 45$$

(2) $R(H_2O)=\dfrac{\kappa(KCl)R(KCl)}{\kappa(H_2O)}=\left(\dfrac{0.141\ 14\times525}{2\times10^{-4}}\right)\ \Omega=3.705\times10^5\ \Omega$

22. 298 K 时，已知 $\Lambda_m^\infty(NaCl)=1.086\times10^{-2}\ S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$，$\Lambda_m^\infty(NaOH)=2.172\times10^{-2}\ S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$ 和 $\Lambda_m^\infty(NH_4Cl)=1.298\times10^{-2}S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$；$NH_3\cdot H_2O$ 在浓度为0.1 mol·dm^{-3}时的摩尔电导率 $\Lambda_m=3.09\times10^{-4}S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$，浓度为0.01 mol·dm^{-3}时的摩尔电导率 $\Lambda_m=9.62\times10^{-4}S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$。试根据上述数据求 $NH_3\cdot H_2O$ 的两种不同浓度溶液的解离度和解离常数。

解　$\Lambda_m^\infty(NH_3\cdot H_2O)=\Lambda_m^\infty(NH_4^+)+\Lambda_m^\infty(OH^-)$

$$=\Lambda_m^\infty(NH_4^+)+\Lambda_m^\infty(Cl^-)+\Lambda_m^\infty(Na^+)+\Lambda_m^\infty(OH^-)-[\Lambda_m^\infty(Na^+)+\Lambda_m^\infty(Cl^-)]$$

$$=\Lambda_m^\infty(NH_4Cl)+\Lambda_m^\infty(NaOH)-\Lambda_m^\infty(NaCl)$$

$$=[(129.8+217.2-108.6)\times10^{-4}]\ S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$$

$$=238.4\times10^{-4}S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$$

当 $NH_3\cdot H_2O$ 的浓度为 0.1 mol·dm^{-3}时，其解离度和解离常数为

$$\alpha_1=\frac{\Lambda_m(NH_3\cdot H_2O)}{\Lambda_m^\infty(NH_3\cdot H_2O)}=\frac{3.09\times10^{-4}}{238.4\times10^{-4}}=1.296\times10^{-2}$$

$$K_1^\ominus=\frac{\alpha^2c(NH_3\cdot H_2O)}{(1-\alpha)c^\ominus}=\frac{(1.296\times10^{-2})^2\times0.1}{1-1.296\times10^{-2}}=1.702\times10^{-5}$$

当 $NH_3\cdot H_2O$ 的浓度为 0.01 mol·dm^{-3}时，其解离度和解离常数为

$$\alpha_2=\frac{\Lambda_m(NH_3\cdot H_2O)}{\Lambda_m^\infty(NH_3\cdot H_2O)}=\frac{9.62\times10^{-4}}{238.4\times10^{-4}}=4.035\times10^{-2}$$

$$K_2^\ominus=\frac{\alpha^2c(NH_3\cdot H_2O)}{(1-\alpha)c^\ominus}=\frac{(4.035\times10^{-2})^2\times0.01}{1-4.035\times10^{-2}}=1.697\times10^{-5}$$

23. 291 K 时，在一电场梯度为 1 000 V·m^{-1}的均匀电场中，分别放入含 H^+、K^+、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	H^+	K^+	Cl^-
$\Lambda_m/(10^{-3}S\cdot m^2\cdot mol^{-1})$	27.8	4.8	4.9

解 $r(H^+)=u(H^+)\dfrac{dE}{dl}=\dfrac{\Lambda_m^\infty(H^+)}{F}\dfrac{dE}{dl}=\left(\dfrac{278\times10^{-4}}{96\ 500}\times1\times10^3\right)\ m\cdot s^{-1}=2.88\times10^{-4}\,m\cdot s^{-1}$

$r(K^+)=u(K^+)\dfrac{dE}{dl}=\dfrac{\Lambda_m^\infty(K^+)}{F}\dfrac{dE}{dl}=\left(\dfrac{48\times10^{-4}}{96\ 500}\times1\times10^3\right)\ m\cdot s^{-1}=4.97\times10^{-5}\,m\cdot s^{-1}$

$r(Cl^-)=u(Cl^-)\dfrac{dE}{dl}=\dfrac{\Lambda_m^\infty(Cl^-)}{F}\dfrac{dE}{dl}=\left(\dfrac{49\times10^{-4}}{96\ 500}\times1\times10^3\right)\ m\cdot s^{-1}=5.08\times10^{-5}\,m\cdot s^{-1}$

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 mol·kg^{-1}。(1) NaCl；(2) $MgCl_2$；(3) $CuSO_4$；(4) $LaCl_3$；(5) NaCl 和$LaCl_3$ 的混合溶液，浓度各为0.025 mol·kg^{-1}。

解 (1) $I=\dfrac{1}{2}\sum_B m_B z_B^2=\dfrac{1}{2}[0.025\times1^2+0.025\times(-1)^2]\ mol\cdot kg^{-1}=0.025\ mol\cdot kg^{-1}$

(2) $I=\dfrac{1}{2}[0.025\times2^2+0.025\times2\times(-1)^2]\ mol\cdot kg^{-1}=0.75\ mol\cdot kg^{-1}$

(3) $I=\dfrac{1}{2}[0.025\times2^2+0.025\times(-2)^2]\ mol\cdot kg^{-1}=0.10\ mol\cdot kg^{-1}$

(4) $I=\dfrac{1}{2}[0.025\times3^2+0.025\times3\times(-1)^2]\ mol\cdot kg^{-1}=0.15\ mol\cdot kg^{-1}$

(5) $I=\dfrac{1}{2}[0.025\times1^2+0.025\times3^2+0.025\times4\times(-1)^2]\ mol\cdot kg^{-1}=0.175\ mol\cdot kg^{-1}$

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_B。浓度均为0.01 mol·kg^{-1}。

(1) NaCl($\gamma_\pm=0.904$)；　(2) K_2SO_4($\gamma_\pm=0.715$)；

(3) $CuSO_4$($\gamma_\pm=0.444$)；　(4) $K_3[Fe(CN)_6]$($\gamma_\pm=0.571$)。

解 (1) $m_\pm=(m_+^\nu m_-^\nu)^{1/\nu}=(0.01^1\times0.01^1)^{1/2}\,mol\cdot kg^{-1}=0.01\ mol\cdot kg^{-1}$

$$a_\pm=\frac{\gamma_\pm m_\pm}{m^\ominus}=0.904\times0.01=9.04\times10^{-3}$$

$$a_B=(a_\pm)^\nu=(9.04\times10^{-3})^2=8.17\times10^{-5}$$

(2) $m_\pm=(m_+^\nu m_-^\nu)^{1/\nu}=(0.02^2\times0.01^1)^{1/3}\,mol\cdot kg^{-1}=0.015\ 87\ mol\cdot kg^{-1}$

$$a_\pm=\frac{\gamma_\pm m_\pm}{m^\ominus}=0.715\times0.015\ 87=1.135\times10^{-2}$$

$$a_B=(a_\pm)^\nu=(1.135\times10^{-2})^3=1.462\times10^{-6}$$

(3) $m_\pm=(m_+^\nu m_-^\nu)^{1/\nu}=(0.01^1\times0.01^1)^{1/2}\,mol\cdot kg^{-1}=0.01\ mol\cdot kg^{-1}$

$$a_\pm=\frac{\gamma_\pm m_\pm}{m^\ominus}=0.444\times0.01=4.44\times10^{-3}$$

$$a_B=(a_\pm)^\nu=(4.44\times10^{-3})^2=1.971\times10^{-5}$$

(4) $m_\pm=(m_+^\nu m_-^\nu)^{1/\nu}=(0.03^3\times0.01^1)^{1/4}\,mol\cdot kg^{-1}=2.28\times10^{-2}\,mol\cdot kg^{-1}$

$$a_\pm=\frac{\gamma_\pm m_\pm}{m^\ominus}=0.571\times2.28\times10^{-2}=1.302\times10^{-2}$$

$$a_B=(a_\pm)^\nu=(1.302\times10^{-2})^4=2.874\times10^{-8}$$

26. 有下列不同类型的电解质：(1) HCl；(2) $MgCl_2$；(3) $CuSO_4$；(4) $LaCl_3$；(5) $Al_2(SO_4)_3$。设它们都是强电解质，当它们的溶液浓度分别都是0.025 mol·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：

HCl 溶液　　$I=0.025\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$

$MgCl_2$ 溶液　　$I=0.075\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$

$CuSO_4$ 溶液　　$I=0.10\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$

$LaCl_3$ 溶液　　$I=0.15\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$

$Al_2(SO_4)_3$ 溶液　　$I=0.375\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$

(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：

$$m_\pm(\text{HCl})=0.025\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$$

$$m_\pm(\text{MgCl}_2)=0.039\ 7\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$$

$$m_\pm(\text{CuSO}_4)=0.025\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$$

$$m_\pm(\text{LaCl}_3)=0.057\ 0\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$$

$$m_\pm(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3)=0.063\ 8\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$$

(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：

$\gamma_\pm(\text{HCl})=0.831$，　　$\gamma_\pm(\text{MgCl}_2)=0.526$

$\gamma_\pm(\text{CuSO}_4)=0.227$，　　$\gamma_\pm(\text{LaCl}_3)=0.256$

$\gamma_\pm(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3)=0.013\ 5$

(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：

$a_\pm(\text{HCl})=0.020\ 8$，　$a(\text{HCl})=4.33\times10^{-4}$

$a_\pm(\text{MgCl}_2)=0.020\ 9$，　$a(\text{MgCl}_2)=9.13\times10^{-6}$

$a_\pm(\text{CuSO}_4)=0.005\ 675$，　$a(\text{CuSO}_4)=3.22\times10^{-5}$

$a_\pm(\text{LaCl}_3)=0.014\ 6$，　$a(\text{LaCl}_3)=4.54\times10^{-8}$

$a_\pm(\text{Al}_2(\text{SO}_4))=0.000\ 861$，　$a(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3)=4.73\times10^{-16}$

27. 试用Debye-Hückel 修正公式计算298 K 时浓度为$0.001\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ $K_3[Fe(CN)_6]$溶液的平均活度因子(已知实验值为0.808)。

解　$I=\frac{1}{2}\sum_B m_B z_B^2=\frac{1}{2}[0.003\times1^2+0.001\times(-3)^2]\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}=6.0\times10^{-3}\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$

取$A=0.509(\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})^{-1/2}$，则

$$\lg\gamma_\pm=-\frac{A|z_+z_-|\sqrt{I}}{1+aB\sqrt{I}}\approx-\frac{A|z_+z_-|\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}}$$

$$=-\frac{0.509\times|1\times(-3)|\times\sqrt{6.0\times10^{-3}}}{1+\sqrt{6.0\times10^{-3}}}=-0.109\ 8$$

$$\gamma_\pm=0.777\quad\text{(计算值)}$$

相对误差为　$\frac{0.808-0.777}{0.808}\times100\%=4.0\%$

28. 在298 K 时，某溶液含$MgCl_2$ 和$ZnSO_4$ 的浓度均为$0.002\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$，试用Debye-Hückel 极限公式求$ZnSO_4$ 的离子平均活度因子。

解　$I=\frac{1}{2}\sum_B m_B z_B^2$

$$=\frac{1}{2}[0.002\times2^2+0.004\times(-1)^2+0.002\times2^2+0.002\times(-2)^2]\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$$

$$=1.4\times10^{-2}\,\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$$

取 $A=0.509(\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})^{-1/2}$，采用Debye-Hückel 极限公式，则

$$\lg\gamma_{\pm}(ZnSO_4)=-A|z_+z_-|\sqrt{I}=-0.509\times|2\times(-2)|\times\sqrt{1.4\times10^{-2}}=-0.2409$$

$$\gamma_{\pm}(ZnSO_4)=0.574$$

29. 在298 K 时，$CO_2(g)$饱和水溶液的电导率为$1.87\times10^{-4}\,S\cdot m^{-1}$，已知该温度纯水的电导率为$6.0\times10^{-6}\,S\cdot m^{-1}$，假定只考虑碳酸的一级解离，并已知该解离常数$K_1^{\ominus}=4.31\times10^{-7}$。试求$CO_2(g)$饱和水溶液的浓度。

解 由题意知，$CO_2(g)$饱和水溶液即为H_2CO_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

$$\alpha=\frac{\Lambda_m(H_2CO_3)}{\Lambda_m^{\infty}(H_2CO_3)},\quad \Lambda_m=\frac{\kappa(H_2CO_3)}{c}$$

则

$$\alpha=\frac{\kappa(H_2CO_3)}{c\Lambda_m^{\infty}(H_2CO_3)}$$

代入解离常数表达式中，得

$$K_1^{\ominus}=\frac{\left[\frac{\kappa(H_2CO_3)}{c\Lambda_m^{\infty}(H_2CO_3)}\right]^2}{1-\frac{\kappa(H_2CO_3)}{c\Lambda_m^{\infty}(H_2CO_3)}}\frac{c}{c^{\ominus}}=\frac{\kappa^2(H_2CO_3)}{c[\Lambda_m^{\infty}(H_2CO_3)]^2-\kappa(H_2CO_3)\Lambda_m^{\infty}(H_2CO_3)}\frac{1}{c^{\ominus}}$$

即

$$c=\frac{\kappa(H_2CO_3)}{\Lambda_m^{\infty}(H_2CO_3)}+\frac{\kappa^2(H_2CO_3)}{[\Lambda_m^{\infty}(H_2CO_3)]^2K_1^{\ominus}c^{\ominus}}=\frac{\kappa(H_2CO_3)}{\Lambda_m^{\infty}(H_2CO_3)}\left[1+\frac{\kappa(H_2CO_3)}{\Lambda_m^{\infty}(H_2CO_3)K_1^{\ominus}c^{\ominus}}\right]$$

由题意可得

$$\kappa(H_2CO_3)=\kappa(\text{溶液})-\kappa(H_2O)=(1.87\times10^{-4}-6.0\times10^{-6})\,S\cdot m^{-1}$$

$$=1.81\times10^{-4}\,S\cdot m^{-1}$$

$$\Lambda_m^{\infty}(H_2CO_3)=\Lambda_m^{\infty}(H^+)+\Lambda_m^{\infty}(HCO_3^-)=(349.82+44.5)\times10^{-4}\,S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$$

$$=394.32\times10^{-4}\,S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$$

所以

$$c=\frac{1.81\times10^{-4}}{394.32\times10^{-4}}\times\left(1+\frac{1.81\times10^{-4}}{394.32\times10^{-4}\times4.31\times10^{-7}\times1\,000}\right)\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$$

$$=5.348\times10^{-5}\,\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$

30. 在298 K 时，醋酸HAc 的解离平衡常数$K^{\ominus}=1.8\times10^{-5}$，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α，则

$$K^{\ominus}=\frac{\alpha^2(m/m^{\ominus})}{1-\alpha}=1.8\times10^{-5}$$

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α忽略，解得

$$\alpha=4.243\times10^{-3}$$

(2) 当解离达到平衡时，H^+和Ac^-的质量摩尔浓度均为

$$m_B = am = 4.243\times10^{-3}\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$$

$$I = \frac{1}{2}\sum_B m_B z_B^2 = 4.243\times10^{-3}\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$$

取 $A=0.509(\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})^{-1/2}$，采用简化 Debye-Hückel 极限公式，则

$$\lg\gamma_\pm = -A|z_+z_-|\sqrt{I} = -0.509\times|1\times(-1)|\times\sqrt{4.243\times10^{-3}} = -0.03316$$

$$\gamma_\pm = 0.926$$

$$K^\ominus = \frac{a(H^+)a(Ac^-)}{a(HAc)} = \frac{\gamma_\pm^2\alpha^2(m/m^\ominus)}{1-\alpha} = \frac{0.926^2\times1.0\times\alpha^2}{1-\alpha} = 1.8\times10^{-5}$$

同理解得　　$\alpha = 4.58\times10^{-3}$

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、$MgCl_2$ 和 $FeCl_3$ 在浓度分别为 $1.0\times10^{-4}\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $5.0\times10^{-4}\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时的离子平均活度因子。

解　对于强电解质 NaCl，当浓度为 $1.0\times10^{-4}\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时

$$I = \frac{1}{2}\sum_B m_B z_B^2 = \frac{1}{2}[0.0001\times1^2 + 0.0001\times(-1)^2]\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$$

$$= 0.0001\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$$

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 $5.0\times10^{-4}\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 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 $MgCl_2$，当浓度为 $1.0\times10^{-4}\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时

$$I = \frac{1}{2}\sum_B m_B z_B^2 = \frac{1}{2}[0.0001\times2^2 + 0.0002\times(-1)^2]\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1} = 0.0003\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$$

$$\lg\gamma_\pm = -A|z_+z_-|\sqrt{I} = -0.509\times|2\times(-1)|\times\sqrt{0.0003} = -0.01763$$

$$\gamma_\pm = 0.960$$

当浓度为 $5.0\times10^{-4}\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 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 $FeCl_3$，当浓度为 $1.0\times10^{-4}\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时

$$I = \frac{1}{2}\sum_B m_B z_B^2 = \frac{1}{2}[0.0001\times3^2 + 0.0003\times(-1)^2]\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1} = 0.0006\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$$

$$\lg\gamma_\pm = -A|z_+z_-|\sqrt{I} = -0.509\times|3\times(-1)|\times\sqrt{0.0006} = -0.03740$$

$$\gamma_\pm = 0.917$$

当浓度为 $5.0\times10^{-4}\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时，同理可得

$$I = 0.003\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1},\quad \gamma_\pm = 0.825$$

32. 在 298 K 时，$PbCl_2$ 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 $PbCl_2$ 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 $PbCl_2$ 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 $PbCl_2$ 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 $PbCl_2$ 在 0.1 mol · kg^{-1}的 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 $x \ll 0.1$ mol · 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 $x \ll 0.1$ mol · kg^{-1}，故溶液的离子强度为

$$I = \frac{1}{2}\sum_B m_B z_B^2 = \frac{1}{2}[0.1 \times 1^2 + 0.1 \times (-1)^2]\ \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} = 0.1\ \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

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 $AgBrO_3$ 在下列溶液中所形成饱和溶液浓度。已知在该温度下，$AgBrO_3$ 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 mol · kg^{-1}的 $KBrO_3$ 溶液中。

解 (1) $AgBrO_3$ 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

$$I = \frac{1}{2}\sum_B m_B z_B^2 = \frac{1}{2}[0.01 \times 1^2 + 0.007\,596 \times 1^2 + 0.017\,596 \times (-1)^2]\ \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$= 0.017\,6\ \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

则

$$\lg\gamma_\pm(AgBrO_3) = -A|z_+ z_-|\sqrt{I} = -0.509 \times |1 \times (-1)| \times \sqrt{0.017\,6} = -0.067\,53$$

$$\gamma_\pm(AgBrO_3) = 0.856$$

设 $AgBrO_3$ 在 0.01 mol · kg^{-1}的 $KBrO_3$ 溶液中的饱和浓度为 m，则

$$m(Ag^+) = m, \quad m(BrO_3^-) = 0.01\ \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} + m$$

$$K_{sp}^{\ominus} = a(Ag^+)a(BrO_3^-) = \frac{\gamma_\pm m(Ag^+)}{m^{\ominus}}\frac{\gamma_\pm m(BrO_3^-)}{m^{\ominus}}$$

$$= \frac{\gamma_\pm^2[m(0.01\ \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} + m)]}{(m^{\ominus})^2} = 5.77 \times 10^{-5}$$

故

$$m = 5.19 \times 10^{-3}\ \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

34. 某有机银盐 AgA(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 $1\times10^{-4}\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$。

(1) 计算在浓度为0.1 $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$的 $NaNO_3$ 溶液中(设pH 值为7.0)，AgA(s)的饱和溶液的浓度。在该pH 值下，A^-的水解可以忽略；

(2) 设AgA 在浓度为0.001 $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$的 HNO_3 溶液中的饱和浓度为 $1.3\times10^{-4}\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$，计算弱有机酸HA 的解离平衡常数 $K_a^{\ominus}$。

解　设在纯水中 AgA 的 $\gamma_{\pm}=1$，根据题意可得 AgA(s)的溶度积为

$$K_{sp}^{\ominus}=\left(\frac{m}{m^{\ominus}}\right)^2=(1\times10^{-4})^2=1\times10^{-8}$$

(1) 因 AgA(s)的饱和浓度很小，在 0.1 $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$的 $NaNO_3$ 溶液中不考虑其对离子强度的贡献，则

$$I=\frac{1}{2}\sum_B m_B z_B^2=\frac{1}{2}[0.1\times1^2+0.1\times(-1)^2]\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}=0.1\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$$

$$\lg\gamma_{\pm}=-A|z_+z_-|\sqrt{I}=-0.509\times|1\times(-1)|\times\sqrt{0.1}=-0.161$$

故

$$\gamma_{\pm}=0.69$$

又在该pH 值下，A^-的水解可以忽略，则有

$$K_{sp}^{\ominus}=a(Ag^+)a(A^-)=\frac{\gamma_{\pm}m(Ag^+)}{m^{\ominus}}\frac{\gamma_{\pm}m(A^-)}{m^{\ominus}}=\left(\frac{\gamma_{\pm}m}{m^{\ominus}}\right)^2=1\times10^{-8}$$

所以，在浓度为 0.1 $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$的 $NaNO_3$ 溶液中，AgA(s)的饱和溶液的浓度为

$$m=\frac{(1\times10^{-8})^{1/2}m^{\ominus}}{\gamma_{\pm}}=\left(\frac{1\times10^{-4}}{0.69}\right)\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}=1.45\times10^{-4}\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$$

(2) 在浓度为 $1.0\times10^{-3}\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$的 HNO_3 溶液中，离子强度为

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

$$=\frac{1}{2}[0.001\times1^2+0.001\times(-1)^2+0.000\,13\times1^2+0.000\,13\times(-1)^2]\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$$

$$=0.001\,13\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$$

则

$$\lg\gamma_{\pm}=-A|z_+z_-|\sqrt{I}=-0.509\times|1\times(-1)|\times\sqrt{0.001\,13}$$

$$=-0.017\,1$$

$$\gamma_{\pm}=0.961$$

因溶液的pH 值大于7，故应考虑A^-的水解，溶液中存在着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

$$\begin{array}{ccccc} \text{AgA(s)} & \rightleftharpoons & \text{Ag}^+ & + & \text{A}^- \qquad ① \\ & & 1.3\times10^{-4} & & x \\ \text{HA} & \rightleftharpoons & \text{H}^+ & + & \text{A}^- \qquad ② \\ 1.3\times10^{-4}-x & & 1.0\times10^{-3}-x & & x \end{array}$$

对于 AgA 的溶解平衡①，有

$$K_{sp}^{\ominus}=a(Ag^+)a(A^-)=\frac{\gamma_{\pm}m(Ag^+)}{m^{\ominus}}\frac{\gamma_{\pm}m(A^-)}{m^{\ominus}}=1\times10^{-8}$$

则

$$x=m(A^-)=\frac{1\times10^{-8}(m^{\ominus})^2}{\gamma_{\pm}^2m(Ag^+)}=\left(\frac{1\times10^{-8}}{0.961^2\times1.3\times10^{-4}}\right)\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$$

$$=8.33\times10^{-5}\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$$

$$m(H^+)=(1.0\times10^{-3}-8.33\times10^{-5})\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}=9.167\times10^{-4}\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$$

$$m(\mathrm{HA}) = (1.3 \times 10^{-4} - 8.33 \times 10^{-5})\ \mathrm{mol \cdot kg^{-1}} = 4.67 \times 10^{-5}\ \mathrm{mol \cdot kg^{-1}}$$

设HA的离子平均活度因子为1,则由HA的解离平衡②可得

$$K_a^{\ominus} = \frac{a(\mathrm{H^+})a(\mathrm{A^-})}{a(\mathrm{HA})} = \frac{\gamma_{\pm} m(\mathrm{H^+})\gamma_{\pm} m(\mathrm{A^-})}{m(\mathrm{HA})} \frac{1}{m^{\ominus}}$$

$$= \frac{0.961^2 \times 9.167 \times 10^{-4} \times 8.33 \times 10^{-5}}{4.67 \times 10^{-5}} = 1.51 \times 10^{-3}$$

自 测 题

1. 在一定温度和浓度的水溶液中,带相同电荷数的Li^+、Na^+、K^+、Rb^+、…,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$BaCl_2$混合溶液中,H^+的迁移数可表示成 ( )

A. $\dfrac{\Lambda_m(\mathrm{H^+})}{\Lambda_m(\mathrm{H^+})+\Lambda_m(\mathrm{Ba^{2+}})+2\Lambda_m(\mathrm{Cl^-})}$

B. $\dfrac{c_1\Lambda_m(\mathrm{H^+})}{c_1\Lambda_m(\mathrm{H^+})+2c_2\Lambda_m\left(\frac{1}{2}\mathrm{Ba^{2+}}\right)+(c_1+2c_2)\Lambda_m(\mathrm{Cl^-})}$

C. $\dfrac{c_1\Lambda_m(\mathrm{H^+})}{c_1\Lambda_m(\mathrm{H^+})+c_2\Lambda_m(\mathrm{Ba^{2+}})+\Lambda_m(\mathrm{Cl^-})}$

D. $\dfrac{c_1\Lambda_m(\mathrm{H^+})}{c_1\Lambda_m(\mathrm{H^+})+2c_2\Lambda_m(\mathrm{Ba^{2+}})+2c_2\Lambda_m(\mathrm{Cl^-})}$

3. 在希托夫法测定迁移数实验中,用Pt电极电解$AgNO_3$溶液,在100 g阳极部的溶液中含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 g·mol^{-1},则Ag^+的迁移数计算式为 ( )

A. $\dfrac{63.6(a-b)}{c}$　　B. $\dfrac{c-(a-b)}{31.8}$　　C. $\dfrac{31.8(a-b)}{c}$　　D. $\dfrac{31.8(b-a)}{c}$

4. 25℃时,$\Lambda_m^{\infty}(\mathrm{LiI})$、$\Lambda_m^{\infty}(\mathrm{H^+})$、$\Lambda_m^{\infty}(\mathrm{LiCl})$的值分别为$1.17\times10^{-2}$、$3.50\times10^{-2}$和$1.15\times10^{-2}$ S·m^2·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 mol·kg^{-1} HAc　　B. 0.001 mol·kg^{-1} KCl

C. 0.001 mol·kg^{-1} KOH　　D. 0.001 mol·kg^{-1} HCl

6. 某电解质溶液的浓度m=0.05 mol·kg^{-1},离子强度I=0.15 mol·kg^{-1},该电解质是 ( )

A. A^+B^-型　　B. $A_2^+B^{2-}$型　　C. $A^{2+}B^{2-}$型　　D. $A_3^+B_3^-$型

7. 有四个浓度都是0.01 mol·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. $CaCl_2$　　C. Na_2SO_4　　D. $AlCl_3$

8. 某一强电解质$M_{\nu_+}X_{\nu_-}$,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 mol·kg^{-1}的KCl溶液和0.005 mol·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. $\gamma_{\pm,1}\geqslant\gamma_{\pm,2}$

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2.859×10^{-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$AgNO_3$溶液，通电一段时间后，取中部溶液36.50 g，用NH_4SCN滴定，耗去32.7 cm^3，已知1 cm^3 NH_4SCN相当于0.008 5 g $AgNO_3$；取阴极部溶液43.17 g，滴定用去NH_4SCN 29.4 cm^3。串联在线路中的铜库仑计上析出Cu 0.029 g，请计算Ag^+和NO_3^-的迁移数（$M(Cu)=63.6$ g·mol^{-1}，设Ag^+不在阴极上发生还原反应）。

13. 电导池用0.01 mol·dm^{-3}标准KCl溶液标定时，其电阻为189 Ω，用0.01 mol·dm^{-3}的氨水溶液测其电阻值为2 460 Ω。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。$\Lambda_m(K^+)=73.5\times10^{-4}$ S·m^2·mol^{-1}，$\Lambda_m(Cl^-)=76.4\times10^{-4}$S·$m^2$·$mol^{-1}$，$\Lambda_m(NH_4^+)=73.4\times10^{-4}$S·$m^2$·$mol^{-1}$，$\Lambda_m(OH^-)=196.6\times10^{-4}$S·$m^2$·$mol^{-1}$，设活度因子均为1。

14. 已知298 K，CO_2的分压为101 325 Pa时，与之平衡的1 dm^3的水能溶解0.826 6 dm^3的CO_2，设溶于水中的CO_2全部生成H_2CO_3，并且H_2CO_3在水中仅发生一级解离，其标准解离平衡常数为4.7×10^{-7}，活度因子均为1。假定水的电导率仅由H^+和HCO_3^-贡献，H^+和HCO_3^-在无限稀释时的离子摩尔电导率分别为349.7×10^{-4}S·m^2·mol^{-1}和44.5×10^{-4}S·m^2·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CO_2，试求：(1) 此蒸馏水中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，AgCl在水中的饱和浓度为1.27×10^{-5}mol·kg^{-1}，根据Debye-Hückel理论计算反应$AgCl(s)=Ag^+(aq)+Cl^-(aq)$的标准Gibbs自由能$\Delta_rG_m^\ominus$，并计算AgCl在$KNO_3$溶液中的饱和浓度。已知此混合溶液的离子强度$I=0.010$ mol·kg^{-1}，$A=0.509$ $(mol\cdot kg^{-1})^{-1/2}$。

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。$n_{迁}=(a-b)\text{mol}$，$n_{电}=\dfrac{c}{\frac{1}{2}M(Cu^{2+})}\text{mol}$，$t(Ag^+)=\dfrac{n_{迁}}{n_{电}}$。

4. B。$\Lambda_m^\infty(Li^+)=t(Li^+)\Lambda_m^\infty(LiCl)$，$\Lambda_m^\infty(I^-)=\Lambda_m^\infty(LiI)-t(Li^+)\Lambda_m^\infty(LiCl)$，则在HI中$t(H^+)=\dfrac{\Lambda_m^\infty(H^+)}{\Lambda_m^\infty(HI)}=\dfrac{\Lambda_m^\infty(H^+)}{\Lambda_m^\infty(H^+)+\Lambda_m^\infty(I^-)}=\dfrac{\Lambda_m^\infty(H^+)}{\Lambda_m^\infty(H^+)+\Lambda_m^\infty(LiI)-t(Li^+)\Lambda_m^\infty(LiCl)}$。

5. D。H^+的离子淌度最大，且HCl为强电解质。

6. B。对于$A_2^+B^{2-}$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

$$\frac{1}{2}Cu^{2+}(aq)+e^-\longrightarrow\frac{1}{2}Cu(s),\quad H^+(aq)+e^-\longrightarrow\frac{1}{2}H_2(g)$$

则阴极上析出的物质的总量为

$$n=\left(\frac{965.0}{96\ 500}\right)\text{mol}=1.000\times10^{-2}\text{ mol}$$

而　$$n = n\left(\frac{1}{2}\mathrm{Cu}\right) + n\left(\frac{1}{2}\mathrm{H_2}\right)$$

$$n\left(\frac{1}{2}\mathrm{Cu}\right) = \left[\frac{2.859 \times 10^{-4}}{(63.6/2) \times 10^{-3}}\right]\mathrm{mol} = 8.990 \times 10^{-3}\ \mathrm{mol}$$

故　$$n\left(\frac{1}{2}\mathrm{H_2}\right) = (1.000 \times 10^{-2} - 8.990 \times 10^{-3})\mathrm{mol} = 1.01 \times 10^{-3}\mathrm{mol}$$

$$n(\mathrm{H_2}) = \frac{1}{2} \times n\left(\frac{1}{2}\mathrm{H_2}\right) = \left(\frac{1}{2} \times 1.01 \times 10^{-3}\right)\mathrm{mol} = 5.05 \times 10^{-4}\ \mathrm{mol}$$

将氢气视为理想气体，则析出氢气的体积为

$$V = \frac{n(\mathrm{H_2})RT}{p} = \left(\frac{5.05 \times 10^{-4} \times 8.314\,5 \times 298}{101\,325}\right)\ \mathrm{m^3} = 1.23 \times 10^{-5}\ \mathrm{m^3}$$

12. 中部溶液中 $AgNO_3$ 的浓度代表电解前的浓度，36.5 g 中部溶液中含 $AgNO_3$ 的质量为

$$(32.7 \times 0.008\,5)\ \mathrm{g} = 0.278\ \mathrm{g}$$

中部溶液中含 H_2O 的质量为

$$(36.50 - 0.278)\ \mathrm{g} = 36.222\ \mathrm{g}$$

阴极部溶液在电解后含 $AgNO_3$ 的质量为

$$(29.4 \times 0.008\,5)\ \mathrm{g} = 0.249\,9\ \mathrm{g}$$

43.17 g 阴极部溶液中含 H_2O 的质量为

$$(43.17 - 0.249\,9)\ \mathrm{g} = 42.920\ \mathrm{g}$$

水的质量在电解前后不变，则 42.920 g 水中在电解前应含 $AgNO_3$ 的质量为

$$\left(\frac{0.278}{36.222} \times 42.920\right)\ \mathrm{g} = 0.329\,4\ \mathrm{g}$$

故　$$t(\mathrm{NO_3^-}) = \frac{n_{迁}}{n_{电}} = \frac{(0.329\,4 - 0.249\,9)/170}{0.029/31.8} = 0.513$$

$$t(\mathrm{Ag^+}) = 1 - 0.513 = 0.487$$

13. 0.01 mol · dm^{-3} 标准 KCl 溶液的电导率为

$$\kappa(\mathrm{KCl}) = c(\mathrm{KCl})\Lambda_m(\mathrm{KCl}) = c(\mathrm{KCl})[\Lambda_m(\mathrm{K^+}) + \Lambda_m(\mathrm{Cl^-})]$$

$$= [0.01 \times 10^3 \times (73.5 + 76.4) \times 10^{-4}]\ \mathrm{S \cdot m^{-1}} = 0.149\,9\ \mathrm{S \cdot m^{-1}}$$

则 0.01 mol · dm^{-3} 的氨水的电导率为

$$\kappa(\mathrm{NH_3 \cdot H_2O}) = \frac{\kappa(\mathrm{KCl})R(\mathrm{KCl})}{R(\mathrm{NH_3 \cdot H_2O})} = \left(\frac{0.149\,9 \times 189}{2\,460}\right)\mathrm{S \cdot m^{-1}} = 0.011\,52\ \mathrm{S \cdot m^{-1}}$$

其摩尔电导率为

$$\Lambda_m(\mathrm{NH_3 \cdot H_2O}) = \Lambda_m(\mathrm{NH_4^+}) + \Lambda_m(\mathrm{OH^-}) = (73.4 + 196.6) \times 10^{-4}\ \mathrm{S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}}$$

$$= 0.027\,0\ \mathrm{S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}}$$

氨水的解离平衡为

$$\mathrm{NH_3 \cdot H_2O} \rightleftharpoons \mathrm{NH_4^+} + \mathrm{OH^-}$$

平衡时　0.01 mol · dm^{-3} − c　　c　　c

则　$$c = \frac{\kappa(\mathrm{NH_3 \cdot H_2O})}{\Lambda_m(\mathrm{NH_3 \cdot H_2O})} = \left(\frac{0.011\,52}{0.027\,0}\right)\ \mathrm{mol \cdot m^{-3}} = 0.426\,7\ \mathrm{mol \cdot m^{-3}}$$

$$= 4.267 \times 10^{-4}\ \mathrm{mol \cdot dm^{-3}}$$

故氨水的标准解离平衡常数

$$K^{\ominus} = \frac{(c/c^{\ominus})^2}{(0.01\ \mathrm{mol \cdot dm^{-3}} - c)/c^{\ominus}} = \frac{(4.267 \times 10^{-4})^2}{0.01 - 4.267 \times 10^{-4}} = 1.90 \times 10^{-5}$$

14. (1) 设气体均为理想气体，则当 $p'(CO_2)$=101 325 Pa 时，水中 CO_2 的浓度为

$$c'(CO_2)=\frac{n(CO_2)}{V(水)}=\frac{p'(CO_2)V(CO_2)}{RTV(水)}=\left(\frac{101\ 325\times 0.826\ 6\times 10^{-3}}{8.314\ 5\times 298\times 1\times 10^{-3}}\right)\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$$

$$=3.381\times 10^{-2}\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$

注意到体积百分数即为摩尔分数，当空气中 $p(CO_2)=0.050\%\times 101\ 325$ Pa 时，水中 CO_2 的浓度可由 Henry 定律求得

$$\kappa=\frac{p(CO_2)}{c(CO_2)}=\frac{p'(CO_2)}{c'(CO_2)}$$

故
$$c(CO_2)=\frac{p(CO_2)c'(CO_2)}{p'(CO_2)}=\left(\frac{0.000\ 50\times 101\ 325\times 3.381\times 10^{-2}}{101\ 325}\right)\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$

$$=1.69\times 10^{-5}\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}=1.69\times 10^{-2}\ \text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$$

(2)　$H_2CO_3\rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$

平衡时　$c(1-\alpha)$　　$c\alpha$　　$c\alpha$

因水中 CO_2 的浓度即为 H_2CO_3 的初始浓度，则

$$K^\ominus=\frac{\alpha^2}{1-\alpha}\left(\frac{c}{c^\ominus}\right)=\frac{\alpha^2}{1-\alpha}\times 1.69\times 10^{-5}=4.7\times 10^{-7}$$

即
$$\alpha^2+0.027\ 8\alpha-0.027\ 8=0$$

得
$$\alpha=\frac{-0.027\ 8+\sqrt{0.027\ 8^2+4\times 0.027\ 8}}{2}=0.153\ 4$$

$$\Lambda_m^\infty(H_2CO_3)=\Lambda_m^\infty(H^+)+\Lambda_m^\infty(HCO_3^-)=(349.7+44.5)\times 10^{-4}\ \text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$=394.2\times 10^{-4}\ \text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$$

故
$$\Lambda_m(H_2CO_3)=\alpha\Lambda_m^\infty(H_2CO_3)=(0.153\ 4\times 394.2\times 10^{-4})\ \text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$=6.047\times 10^{-3}\ \text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$$

(3) $\kappa(H_2CO_3)=c\Lambda_m(H_2CO_3)=(1.69\times 10^{-2}\times 6.047\times 10^{-3})\ \text{S}\cdot\text{m}^{-1}$

$$=1.022\times 10^{-4}\ \text{S}\cdot\text{m}^{-1}$$

15. 在水溶液中，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 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

$$\Delta_rG_m^\ominus=-RT\ln K_{sp}^\ominus=-RT\ln\left(\frac{\gamma_\pm m}{m^\ominus}\right)^2$$

$$=-[2\times 8.314\ 5\times 298\times\ln(0.995\ 8\times 1.27\times 10^{-5})]\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$=55.9\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

在 KNO_3 溶液中，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 AgCl 在 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 $0=\sum_{\mathrm{B}}\nu_{\mathrm{B}}\mathrm{B}$，则

$$E=E^{\ominus}-\frac{RT}{zF}\ln\prod_{\mathrm{B}}a_{\mathrm{B}}^{\nu_{\mathrm{B}}}=\varphi_{+}-\varphi_{-}=\varphi_{+}^{\ominus}-\varphi_{-}^{\ominus}-\frac{RT}{zF}\ln\prod_{\mathrm{B}}a_{\mathrm{B}}^{\nu_{\mathrm{B}}}$$

ν_{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

$$\text{氧化态}+ze^{-}\longrightarrow\text{还原态}$$

则

$$\varphi=\varphi^{\ominus}-\frac{RT}{zF}\ln\frac{a_{\text{还原态}}}{a_{\text{氧化态}}}$$

4. $\Delta_{\mathrm{r}}G_{\mathrm{m}}$、$\Delta_{\mathrm{r}}S_{\mathrm{m}}$、$\Delta_{\mathrm{r}}H_{\mathrm{m}}$ 及 Q_{R} 与 E 的关系

$$\Delta_{\mathrm{r}}G_{\mathrm{m}}=-W_{f}=-zFE$$

$$\Delta_{\mathrm{r}}S_{\mathrm{m}}=zF\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{p}$$

$$\Delta_{\mathrm{r}}H_{\mathrm{m}}=-zFE+zFT\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{p}$$

$$Q_{\mathrm{R}}=T\Delta_{\mathrm{r}}S_{\mathrm{m}}=zFT\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{p}$$

习题详解

1. 写出下列电池中各电极的反应和电池反应。

(1) $\mathrm{Pt}\,|\,\mathrm{H_2}(p_{\mathrm{H_2}})\,|\,\mathrm{HCl}(a)\,|\,\mathrm{Cl_2}(p_{\mathrm{Cl_2}})\,|\,\mathrm{Pt}$；

(2) $\mathrm{Pt}\,|\,\mathrm{H_2}(p_{\mathrm{H_2}})\,|\,\mathrm{H^+}(a_{\mathrm{H}^+})\,\|\,\mathrm{Ag^+}(a_{\mathrm{Ag}^+})\,|\,\mathrm{Ag(s)}$；

(3) $\mathrm{Ag(s)}\,|\,\mathrm{AgI(s)}\,|\,\mathrm{I^-}(a_{\mathrm{I}^-})\,\|\,\mathrm{Cl^-}(a_{\mathrm{Cl}^-})\,|\,\mathrm{AgCl(s)}\,|\,\mathrm{Ag(s)}$；

(4) $\mathrm{Pb(s)}\,|\,\mathrm{PbSO_4(s)}\,|\,\mathrm{SO_4^{2-}}(a_{\mathrm{SO_4^{2-}}})\,\|\,\mathrm{Cu^{2+}}(a_{\mathrm{Cu}^{2+}})\,|\,\mathrm{Cu(s)}$；

(5) $\mathrm{Pt}\,|\,\mathrm{H_2}(p_{\mathrm{H_2}})\,|\,\mathrm{NaOH}(a)\,|\,\mathrm{HgO(s)}\,|\,\mathrm{Hg(l)}$；

(6) $\mathrm{Pt}\,|\,\mathrm{H_2}(p_{\mathrm{H_2}})\,|\,\mathrm{H^+(aq)}\,|\,\mathrm{Sb_2O_3(s)}\,|\,\mathrm{Sb(s)}$；

(7) $\mathrm{Pt}\,|\,\mathrm{Fe^{3+}}(a_1),\mathrm{Fe^{2+}}(a_2)\,\|\,\mathrm{Ag^+}(a_{\mathrm{Ag}^+})\,|\,\mathrm{Ag(s)}$；

(8) $Na(Hg)(a_{am})|Na^+(a_{Na^+})\|OH^-(a_{OH^-})|HgO(s)|Hg(l)$。

解　(1) (－) $H_2(p_{H_2})=\!=\!=2H^+(a)+2e^-$

(＋) $Cl_2(p_{Cl_2})+2e^-=\!=\!=2Cl^-(a)$

电池反应　$H_2(p_{H_2})+Cl_2(p_{Cl_2})=\!=\!=2HCl(a)$

(2) (－) $\frac{1}{2}H_2(p_{H_2})=\!=\!=H^+(a_{H^+})+e^-$

(＋) $Ag^+(a_{Ag^+})+e^-=\!=\!=Ag(s)$

电池反应　$\frac{1}{2}H_2(p_{H_2})+Ag^+(a_{Ag^+})=\!=\!=Ag(s)+H^+(a_{H^+})$

(3) (－) $Ag(s)+I^-(a_{I^-})=\!=\!=AgI(s)+e^-$

(＋) $AgCl(s)+e^-=\!=\!=Ag(s)+Cl^-(a_{Cl^-})$

电池反应　$AgCl(s)+I^-(a_{I^-})=\!=\!=AgI(s)+Cl^-(a_{Cl^-})$

(4) (－) $Pb(s)+SO_4^{2-}(a_{SO_4^{2-}})=\!=\!=PbSO_4(s)+2e^-$

(＋) $Cu^{2+}(a_{Cu^{2+}})+2e^-=\!=\!=Cu(s)$

电池反应

$$Pb(s)+SO_4^{2-}(a_{SO_4^{2-}})+Cu^{2+}(a_{Cu^{2+}})=\!=\!=PbSO_4(s)+Cu(s)$$

(5) (－) $H_2(p_{H_2})+2OH^-(a)=\!=\!=2H_2O(l)+2e^-$

(＋) $HgO(s)+H_2O(l)+2e^-=\!=\!=Hg(l)+2OH^-(a)$

电池反应　$H_2(p_{H_2})+HgO(s)=\!=\!=Hg(l)+H_2O(l)$

(6) (－) $3H_2(p_{H_2})=\!=\!=6H^+(aq)+6e^-$

(＋) $Sb_2O_3+6H^+(aq)+6e^-=\!=\!=2Sb(s)+3H_2O(l)$

电池反应　$3H_2(p_{H_2})+Sb_2O_3(s)=\!=\!=2Sb(s)+3H_2O(l)$

(7) (－) $Fe^{2+}(a_2)=\!=\!=Fe^{3+}(a_1)+e^-$

(＋) $Ag^+(a_{Ag^+})+e^-=\!=\!=Ag(s)$

电池反应　$Ag^+(a_{Ag^+})+Fe^{2+}(a_2)=\!=\!=Fe^{3+}(a_1)+Ag(s)$

(8) (－) $2Na(Hg)(a_{am})=\!=\!=2Na^+(a_{Na^+})+2Hg(l)+2e^-$

(＋) $HgO(s)+H_2O(l)+2e^-=\!=\!=2OH^-(a_{OH^-})+Hg(l)$

电池反应　$2Na(Hg)(a_{am})+HgO(s)+H_2O(l)=\!=\!=2Na^+(a_{Na^+})+2OH^-(a_{OH^-})+3Hg(l)$

2. 试将下述化学反应设计成电池。

(1) $AgCl(s)=\!=\!=Ag^+(a_{Ag^+})+Cl^-(a_{Cl^-})$；

(2) $AgCl(s)+I^-(a_{I^-})=\!=\!=AgI(s)+CI^-(a_{Cl^-})$；

(3) $H_2(p_{H_2})+HgO(s)=\!=\!=Hg(l)+H_2O(l)$；

(4) $Fe^{2+}(a_{Fe^{2+}})+Ag^+(a_{Ag^+})=\!=\!=Fe^{3+}(a_{Fe^{3+}})+Ag(s)$；

(5) $2H_2(p_{H_2})+O_2(p_{O_2})=\!=\!=2H_2O(l)$；

(6) $Cl_2(p_{Cl_2})+2I^-(a_{I^-})=\!=\!=I_2(s)+2Cl^-(a_{Cl^-})$；

(7) $H_2O(l)\rightleftharpoons H^+(a_{H^+})+OH^-(a_{OH^-})$；

(8) $Mg(s)+\frac{1}{2}O_2(g)+H_2O(l)=\!=\!=Mg(OH)_2(s)$；

(9) $Pb(s)+HgO(s)=\!=\!=Hg(l)+PbO(s)$；

(10) $Sn^{2+}(a_{Sn^{2+}})+Tl^{3+}(a_{Tl^{3+}})=\!=\!=Sn^{4+}(a_{Sn^{4+}})+Tl^+(a_{Tl^+})$。

解 (1) $Ag(s)|Ag^+(a_{Ag^+})\|Cl^-(a_{Cl^-})|AgCl(s)|Ag(s)$

(2) $Ag(s)|AgI(s)|I^-(a_{I^-})\|Cl^-(a_{Cl^-})|AgCl(s)|Ag(s)$

(3) $Pt|H_2(p_{H_2})|NaOH(a)|HgO(s)|Hg(l)$

(4) $Pt|Fe^{3+}(a_{Fe^{3+}}),Fe^{2+}(a_{Fe^{2+}})\|Ag^+(a_{Ag^+})|Ag(s)$

(5) $Pt|H_2(p_{H_2})|H^+(a)|O_2(p_{O_2})|Pt$

(6) $Pt|I_2(s)|I^-(a_{I^-})\|Cl^-(a_{Cl^-})|Cl_2(p_{Cl_2})|Pt$

(7) $Pt|H_2(p^\ominus)|H^+(a_{H^+})\|OH^-(a_{OH^-})|H_2(p^\ominus)|Pt$

(8) $Mg(s)|OH^-(a_{OH^-})|O_2(g)|Pt$

(9) $Pb(s)|PbO(s)|OH^-(a_{OH^-})|HgO(s)|Hg(l)$

(10) $Pt|Sn^{2+}(a_{Sn^{2+}}),Sn^{4+}(a_{Sn^{4+}})\|Tl^{3+}(a_{Tl^{3+}}),Tl^+(a_{Tl^+})|Pt$

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 Δ_rG_m、Δ_rH_m 和 Δ_rS_m。已知该关系式为

$$E/V = 1.018\,45 - 4.05\times10^{-5}(T/K - 293.15) - 9.5\times10^{-7}(T/K - 293.15)^2$$

解 将 $T=298.15$ K 代入该关系式，得

$$E = [1.018\,45 - 4.05\times10^{-5}\times(298.15-293.15) - 9.5\times10^{-7}\times(298.15-293.15)^2]\ V = 1.018\,22\ V$$

将该关系式对温度微分，并将 $T=298.15$ K 代入，得

$$(\partial E/\partial T)_p = -4.05\times10^{-5} - 2\times9.5\times10^{-7}(T-293.15)$$
$$= [-4.05\times10^{-5} - 2\times9.5\times10^{-7}\times(298.15-293.15)]\ V\cdot K^{-1}$$
$$= -5.0\times10^{-5}\ V\cdot K^{-1}$$

饱和 Weston 电池的 $z=2$，故

$$\Delta_rG_m = -zEF = -(2\times1.018\,22\times96\,500)\ J\cdot mol^{-1} = -196.5\ kJ\cdot mol^{-1}$$
$$\Delta_rS_m = zF(\partial E/\partial T)_p$$
$$= [2\times96\,500\times(-5.0\times10^{-5})]\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1} = -9.65\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$$
$$\Delta_rH_m = \Delta_rG_m + T\Delta_rS_m$$
$$= [-196\,500 + 298.15\times(-9.65)]\ J\cdot mol^{-1} = -199.4\ kJ\cdot mol^{-1}$$

4. 298 K 时，下述电池的 E 为 1.228 V：

$$Pt|H_2(p^\ominus)|H_2SO_4(0.01\ mol\cdot kg^{-1})|O_2(p^\ominus)|Pt$$

已知 $H_2O(l)$ 的标准摩尔生成焓 $\Delta_fH_m^\ominus(H_2O,l) = -285.83\ kJ\cdot mol^{-1}$，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) $(-)\ H_2(p^\ominus) = = = 2H^+ + 2e^-$

$$(+)\ \frac{1}{2}O_2(p^\ominus) + 2H^+ + 2e^- = = = H_2O(l)$$

电池反应 $$H_2(p^\ominus) + \frac{1}{2}O_2(p^\ominus) = = = H_2O(l)$$

故 $$\Delta_rH_m^\ominus = \Delta_fH_m^\ominus = -zFE + zFT(\partial E/\partial T)_p$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta_fH_m^\ominus + zFE}{zFT} = \left(\frac{-285\,830 + 2\times96\,500\times1.228}{2\times96\,500\times298}\right)\ V\cdot K^{-1}$$
$$= -8.49\times10^{-4}\ V\cdot K^{-1}$$

(2) 因在该温度区间 $\Delta_rH_m^\ominus$ 与 T 无关，则 $\Delta_rS_m^\ominus$ 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

$$E(273\ \mathrm{K}) = E(298\ \mathrm{K}) + (\partial E/\partial T)_p(273 - 298)$$
$$= [1.228 - 8.49 \times 10^{-4} \times (273 - 298)]\ \mathrm{V} = 1.249\ \mathrm{V}$$

5. 电池$Zn|ZnCl_2(0.05\ mol \cdot kg^{-1})|AgCl(s)|Ag(s)$的电动势与温度的关系为$E/V = 1.015 - 4.92 \times 10^{-4}(T/K - 298)$。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$T = 298$ K代入题给关系式，得

$$E = [1.015 - 4.92 \times 10^{-4} \times (298 - 298)]\ \mathrm{V} = 1.015\ \mathrm{V}$$
$$(\partial E/\partial T)_p = -4.92 \times 10^{-4}\ \mathrm{V \cdot K^{-1}}$$

题给电池的$z = 2$，故

$$\Delta_r G_m = -zFE = -(2 \times 96\,500 \times 1.015)\ \mathrm{J \cdot mol^{-1}} = -195.9\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$$
$$\Delta_r S_m = zF(\partial E/\partial T)_p = [2 \times 96\,500 \times (-4.92 \times 10^{-4})]\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$$
$$= -94.96\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$$
$$\Delta_r H_m = \Delta_r G_m + T\Delta_r S_m = [-195\,900 + 298 \times (-94.96)]\ \mathrm{J \cdot mol^{-1}} = -224.2\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$$
$$Q_R = T\Delta_r S_m = [298 \times (-94.96)]\ \mathrm{J \cdot mol^{-1}} = -28.30\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$$

6. 在298 K时，电池$Hg(l)|Hg_2Cl_2(s)|HCl(a)|Cl_2(p^{\ominus})|Pt(s)$的电动势为1.092 V，温度系数为$9.427 \times 10^{-4}\ V \cdot K^{-1}$。(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

(－) $2Hg(l) + 2Cl^-(a) \longrightarrow Hg_2Cl_2(s) + 2e^-$

(＋) $Cl_2(p^{\ominus}) + 2e^- \longrightarrow 2Cl^-(a)$

电池反应　　$2Hg(l) + Cl_2(p^{\ominus}) \longrightarrow Hg_2Cl_2(s)$

(2) 因有2个电子得失，所以

$$\Delta_r G_m = -zFE = -(2 \times 96\,500 \times 1.092)\ \mathrm{J \cdot mol^{-1}} = -210.756\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$$
$$\Delta_r S_m = zF(\partial E/\partial T)_p = (2 \times 96\,500 \times 9.427 \times 10^{-4})\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$$
$$= 181.94\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$$
$$\Delta_r H_m = \Delta_r G_m + T\Delta_r S_m = (-210\,756 + 298 \times 181.94)\ \mathrm{J \cdot mol^{-1}}$$
$$= -156.538\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$$
$$Q_R = T\Delta_r S_m = (298 \times 181.94)\ \mathrm{J \cdot mol^{-1}} = 54.22\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$$

若只有1个电子得失，则

$$\Delta_r G_m = -zFE = -(1 \times 96\,500 \times 1.092)\ \mathrm{J \cdot mol^{-1}} = -105.378\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$$
$$\Delta_r S_m = zF(\partial E/\partial T)_p = (1 \times 96\,500 \times 9.427 \times 10^{-4})\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$$
$$= 90.97\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$$
$$\Delta_r H_m = \Delta_r G_m + T\Delta_r S_m = (-105\,378 + 298 \times 90.97)\ \mathrm{J \cdot mol^{-1}}$$
$$= -78.269\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$$
$$Q_R = T\Delta_r S_m = (298 \times 90.97)\ \mathrm{J \cdot mol^{-1}} = 27.11\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$$

(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ΔH全部转化为热，恒温槽获得热量$Q_p = -\Delta H$，所以

$$\Delta S_{槽} = \frac{Q_p}{T} = -\frac{\Delta H}{T}$$

若电池恒温可逆放电，则热效应为

$$Q_R = T\Delta S = \Delta H + zFE$$

$$\Delta S_{电池} = \frac{Q_R}{T} = \frac{\Delta H + zFE}{T}$$

故

$$\Delta S_{总} = \Delta S_{电池} + \Delta S_{槽} = \frac{\Delta H + zFE}{T} - \frac{\Delta H}{T} = \frac{zFE}{T}$$

$$= \left(\frac{1\,000 \times 1.07}{293}\right) \text{J} \cdot \text{K}^{-1} = 3.65\ \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

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。

(1) $\text{Pt}|\text{H}_2(p^{\ominus})|\text{KOH}(0.1\ \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})|\text{O}_2(p^{\ominus})|\text{Pt}$；

(2) $\text{Pt}|\text{H}_2(p^{\ominus})|\text{H}_2\text{SO}_4(0.01\ \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})|\text{O}_2(p^{\ominus})|\text{Pt}$；

(3) $\text{Ag(s)}|\text{AgI(s)}|\text{I}^-(a_{\text{I}^-}) \parallel \text{Ag}^+(a_{\text{Ag}^+})|\text{Ag(s)}$；

(4) $\text{Pt}|\text{Sn}^{4+}(a_{\text{Sn}^{4+}}),\text{Sn}^{2+}(a_{\text{Sn}^{2+}}) \parallel \text{Tl}^{3+}(a_{\text{Tl}^{3+}}),\text{Tl}^{+}(a_{\text{Tl}^{+}})|\text{Pt}$；

(5) $\text{Hg(l)}|\text{HgO(s)}|\text{KOH}(0.5\ \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})|\text{K(Hg)}(a_{am}=1)$。

解 (1) (−) $\text{H}_2(p^{\ominus}) + 2\text{OH}^-(0.1\ \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}) = 2\text{H}_2\text{O(l)} + 2\text{e}^-$

(+) $\frac{1}{2}\text{O}_2(p^{\ominus}) + \text{H}_2\text{O(l)} + 2\text{e}^- = 2\text{OH}^-(0.1\ \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$

电池反应

$$\text{H}_2(p^{\ominus}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(p^{\ominus}) = \text{H}_2\text{O(l)}$$

$$E = E^{\ominus} - \frac{RT}{2F}\ln\frac{a_{\text{H}_2\text{O}}}{a_{\text{H}_2}a_{\text{O}_2}^{1/2}} = E^{\ominus} - \frac{RT}{2F}\ln\frac{1}{(p_{\text{H}_2}/p^{\ominus})(p_{\text{O}_2}/p^{\ominus})^{1/2}} = E^{\ominus}$$

$$E^{\ominus} = \varphi^{\ominus}_{\text{O}_2|\text{OH}^-} - \varphi^{\ominus}_{\text{H}_2\text{O}|\text{H}_2} = [0.40 - (-0.83)]\ \text{V} = 1.23\ \text{V}$$

(2) (−) $\frac{1}{2}\text{H}_2(p^{\ominus}) = \text{H}^+(0.02\ \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}) + \text{e}^-$

(+) $\frac{1}{4}\text{O}_2(p^{\ominus}) + \text{H}^+(0.02\ \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}) + \text{e}^- = \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O(l)}$

电池反应

$$\frac{1}{2}\text{H}_2(p^{\ominus}) + \frac{1}{4}\text{O}_2(p^{\ominus}) = \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O(l)}$$

$$E = E^{\ominus} - \frac{RT}{F}\ln\frac{a_{\text{H}_2\text{O}}^{1/2}}{a_{\text{H}_2}^{1/2}a_{\text{O}_2}^{1/4}} = E^{\ominus} - \frac{RT}{F}\ln\frac{1}{(p_{\text{H}_2}/p^{\ominus})^{1/2}(p_{\text{O}_2}/p^{\ominus})^{1/4}} = E^{\ominus}$$

$$E^{\ominus} = \varphi^{\ominus}_{\text{O}_2|\text{OH}^-} - \varphi^{\ominus}_{\text{H}^+|\text{H}_2} = (0.40 - 0)\ \text{V} = 0.40\ \text{V}$$

(3) (−) $Ag(s)+I^-(a_{I^-})$═══$AgI(s)+e^-$

(+) $Ag^+(a_{Ag^+})+e^-$═══$Ag(s)$

电池反应　　$Ag^+(a_{Ag^+})+I^-(a_{I^-})$═══$AgI(s)$

$$E=E^\ominus-\frac{RT}{F}\ln\frac{1}{a_{Ag^+}a_{I^-}}$$

$$E^\ominus=\varphi^\ominus_{Ag^+|Ag}-\varphi^\ominus_{AgI|I^-}=[0.80-(-0.15)]\ V=0.95\ V$$

(4) (−) $Sn^{2+}(a_{Sn^{2+}})$═══$Sn^{4+}(a_{Sn^{4+}})+2e^-$

(+) $Tl^{3+}(a_{Tl^{3+}})+2e^-$═══$Tl^+(a_{Tl^+})$

电池反应　　$Tl^{3+}(a_{Tl^{3+}})+Sn^{2+}(a_{Sn^{2+}})$═══$Sn^{4+}(a_{Sn^{4+}})+Tl^+(a_{Tl^+})$

$$E=E^\ominus-\frac{RT}{2F}\ln\frac{a_{Sn^{4+}}a_{Tl^+}}{a_{Sn^{2+}}a_{Tl^{3+}}}$$

$$E^\ominus=\varphi^\ominus_{Tl^{3+}|Tl^+}-\varphi^\ominus_{Sn^{4+}|Sn^{2+}}=(1.252-0.151)\ V=1.101\ V$$

(5) (−) $\frac{1}{2}Hg(l)+OH^-(0.5\ mol\cdot kg^{-1})$═══$\frac{1}{2}HgO(s)+\frac{1}{2}H_2O(l)+e^-$

(+) $K^+(0.5\ mol\cdot kg^{-1})+\frac{1}{2}Hg(l)+e^-$═══$K\left(\frac{1}{2}Hg\right)(a_{am})$

电池反应　$Hg(l)+KOH(0.5\ mol\cdot kg^{-1})$═══$\frac{1}{2}HgO(s)+K\left(\frac{1}{2}Hg\right)(a_{am})+\frac{1}{2}H_2O(l)$

$$E=E^\ominus-\frac{RT}{F}\ln\frac{a_{am}}{a_{KOH}}$$

$$E^\ominus=\varphi^\ominus_{K^+|K(Hg)}-\varphi^\ominus_{HgO|Hg|OH^-}$$

9. 试为下述反应设计一电池

$$Cd(s)+I_2(s)=Cd^{2+}(a_{Cd^{2+}})+2I^-(a_{I^-})$$

求电池在298 K时的标准电动势$E^\ominus$、反应的$\Delta_rG_m^\ominus$和平衡常数$K_a^\ominus$。如将电池反应写成

$$\frac{1}{2}Cd(s)+\frac{1}{2}I_2(s)=\frac{1}{2}Cd^{2+}(a_{Cd^{2+}})+I^-(a_{I^-})$$

再计算$E^\ominus$、$\Delta_rG_m^\ominus$和$K_a^\ominus$，比较两者的结果，并说明为什么。

解　设计电池为　　$Cd(s)|Cd^{2+}(a=1)\|I^-(a=1)|I_2(s),Pt$

查表得$\varphi^\ominus_{Cd^{2+}|Cd}=-0.402\ 9\ V$，$\varphi^\ominus_{I_2|I^-}=0.535\ 5\ V$，故

$$E^\ominus=\varphi^\ominus_+-\varphi^\ominus_-=[0.535\ 5-(-0.402\ 9)]\ V=0.938\ 4\ V$$

此电池反应的$z=2$，所以

$$\Delta_rG_m^\ominus=-zFE^\ominus=-(2\times96\ 500\times0.938\ 4)\ J\cdot mol^{-1}=-181.1\ kJ\cdot mol^{-1}$$

$$K_a^\ominus=\exp\left(-\frac{\Delta_rG_m^\ominus}{RT}\right)=\exp\left(-\frac{-181\ 100}{8.314\ 5\times298}\right)=5.54\times10^{31}$$

当电池反应的计量系数缩小一半时，$E^\ominus$不变，但$z=1$，故

$$\Delta_rG^\ominus_{m,1}=\Delta_rG_m^\ominus/2=-90.55\ kJ\cdot mol^{-1}$$

$$K^\ominus_{a,1}=(K_a^\ominus)^{1/2}=7.44\times10^{15}$$

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。

(1) $Fe^{2+}(a_{Fe^{2+}})+2e^-$═══$Fe(s)$，$\varphi^\ominus_{Fe^{2+}|Fe}=-0.440\ V$；

(2) $AgCl(s)+e^- \rightleftharpoons Ag(s)+Cl^-$, $\varphi^{\ominus}_{Cl^-|AgCl|Ag}=0.222\ 3\ V$;

(3) $Cl_2(p^{\ominus})+2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-(a_{Cl^-})$, $\varphi^{\ominus}_{Cl_2|Cl^-}=1.358\ 3\ V$。

解 由电极(1)与(3)组成的自发电池为

$$Fe(s)|FeCl_2(a_{FeCl_2}=1)|Cl_2(p^{\ominus})|Pt(s)$$

其电池反应为

$$Cl_2(p^{\ominus})+Fe(s) \rightleftharpoons Fe^{2+}(a_{Fe^{2+}})+2Cl^-(a_{Cl^-})$$

其标准电极电势为

$$E^{\ominus}=\varphi^{\ominus}_{Cl_2|Cl^-}-\varphi^{\ominus}_{Fe^{2+}|Fe}=(1.358\ 3+0.440)\ V=1.798\ 3\ V$$

由电极(2)与(3)组成的自发电池为

$$Ag(s)|AgCl(s)|HCl(a=1)|Cl_2(p^{\ominus})|Pt(s)$$

其电池反应为 $$2Ag(s)+Cl_2(p^{\ominus}) \rightleftharpoons 2AgCl(s)$$

其标准电极电势为

$$E^{\ominus}=\varphi^{\ominus}_{Cl_2|Cl^-}-\varphi^{\ominus}_{Cl^-|AgCl|Ag}=(1.358\ 3-0.222\ 3)\ V=1.136\ 0\ V$$

11. 列式表示下列两组标准电极电势$\varphi^{\ominus}$之间的关系。

(1) $Fe^{3+}+3e^- \rightleftharpoons Fe(s)$, $Fe^{2+}+2e^- \rightleftharpoons Fe(s)$, $Fe^{3+}+e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$;

(2) $Sn^{4+}+4e^- \rightleftharpoons Sn(s)$, $Sn^{2+}+2e^- \rightleftharpoons Sn(s)$, $Sn^{4+}+2e^- \rightleftharpoons Sn^{2+}$。

解 (1) ① $Fe^{3+}+3e^- \rightleftharpoons Fe(s)$, $\Delta_rG^{\ominus}_{m,1}=-3F\varphi^{\ominus}_{Fe^{3+}|Fe}$

② $Fe^{2+}+2e^- \rightleftharpoons Fe(s)$, $\Delta_rG^{\ominus}_{m,2}=-2F\varphi^{\ominus}_{Fe^{2+}|Fe}$

③ $Fe^{3+}+e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$, $\Delta_rG^{\ominus}_{m,3}=-F\varphi^{\ominus}_{Fe^{3+}|Fe^{2+}}$

因③=①−②,则

$$\Delta_rG^{\ominus}_{m,3}=\Delta_rG^{\ominus}_{m,1}-\Delta_rG^{\ominus}_{m,2}$$

$$-F\varphi^{\ominus}_{Fe^{3+}|Fe^{2+}}=-3F\varphi^{\ominus}_{Fe^{3+}|Fe}-(-2F\varphi^{\ominus}_{Fe^{2+}|Fe})$$

故 $$\varphi^{\ominus}_{Fe^{3+}|Fe^{2+}}=3\varphi^{\ominus}_{Fe^{3+}|Fe}-2\varphi^{\ominus}_{Fe^{2+}|Fe}$$

(2) ① $Sn^{4+}+4e^- \rightleftharpoons Sn(s)$, $\Delta_rG^{\ominus}_{m,1}=-4F\varphi^{\ominus}_{Sn^{4+}|Sn}$

② $Sn^{2+}+2e^- \rightleftharpoons Sn(s)$, $\Delta_rG^{\ominus}_{m,2}=-2F\varphi^{\ominus}_{Sn^{2+}|Sn}$

③ $Sn^{4+}+2e^- \rightleftharpoons Sn^{2+}$, $\Delta_rG^{\ominus}_{m,3}=-2F\varphi^{\ominus}_{Sn^{4+}|Sn^{2+}}$

因③=①−②,则

$$\Delta_rG^{\ominus}_{m,3}=\Delta_rG^{\ominus}_{m,1}-\Delta_rG^{\ominus}_{m,2}$$

$$-2F\varphi^{\ominus}_{Sn^{4+}|Sn^{2+}}=-4F\varphi^{\ominus}_{Sn^{4+}|Sn}-(-2F\varphi^{\ominus}_{Sn^{2+}|Sn})$$

故 $$\varphi^{\ominus}_{Sn^{4+}|Sn^{2+}}=2\varphi^{\ominus}_{Sn^{4+}|Sn}-\varphi^{\ominus}_{Sn^{2+}|Sn}$$

12. 298 K时,已知如下电池的标准电动势$E^{\ominus}=0.268\ 0\ V$:

$$Pt|H_2(p^{\ominus})|HCl(0.08\ mol\cdot kg^{-1},\ \gamma_{\pm}=0.809)|Hg_2Cl_2(s)|Hg(l)$$

(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

(−) $H_2(p^{\ominus}) \rightleftharpoons 2H^+(a_{H^+})+2e^-$

(+) $Hg_2Cl_2(s)+2e^- \longrightarrow 2Hg(l)+2Cl^-(a_{Cl^-})$

电池反应　　$Hg_2Cl_2(s)+H_2(p^\ominus) \longrightarrow 2Hg(l)+2HCl(a_{HCl})$

(2) 电池的电动势为

$$E=E^\ominus-\frac{RT}{2F}\ln\frac{a_{HCl}^2}{a_{H_2}}=E^\ominus-\frac{RT}{2F}\ln\frac{(a_\pm^2)^2}{p_{H_2}/p^\ominus}=E^\ominus-\frac{RT}{F}\ln\left(\frac{m_\pm\gamma_{\pm,HCl}}{m^\ominus}\right)^2$$

$$=\left[0.268\ 0-\frac{2\times 8.314\ 5\times 298}{96\ 500}\times\ln(0.08\times 0.809)\right]\ V=0.408\ 6\ V$$

(3) 因　　$E^\ominus=\varphi^\ominus_{Cl^-|Hg_2Cl_2|Hg}-\varphi^\ominus_{H^+|H_2}$

故甘汞电极的标准电极电势为

$$\varphi^\ominus_{Cl^-|Hg_2Cl_2|Hg}=E^\ominus+\varphi^\ominus_{H^+|H_2}=(0.268\ 0-0)\ V=0.268\ 0\ V$$

13. 试设计一个电池，使其中进行下述反应

$$Fe^{2+}(a_{Fe^{2+}})+Ag^+(a_{Ag^+}) \rightleftharpoons Ag(s)+Fe^{3+}(a_{Fe^{3+}})$$

(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 mol·kg^{-1}的$Fe(NO_3)_3$溶液中，求当反应达平衡后，Ag^+的浓度为多少(设活度因子均等于1)?

解　(1) 电池表达式为

$$Pt|Fe^{3+},Fe^{2+}\|Ag^+|Ag(s)$$

(2) 查表得 $\varphi^\ominus_{Ag^+|Ag}=0.799\ 1\ V$，$\varphi^\ominus_{Fe^{3+}|Fe^{2+}}=0.771\ V$，则

$$E^\ominus=\varphi^\ominus_{Ag^+|Ag}-\varphi^\ominus_{Fe^{3+}|Fe^{2+}}=(0.799\ 1-0.771)\ V=0.028\ 1\ V$$

此电池反应的 $z=1$，故

$$\ln K_a^\ominus=\frac{zFE^\ominus}{RT}=\frac{1\times 96\ 500\times 0.028\ 1}{8.314\ 5\times 298}=1.094\ 4$$

$$K_a^\ominus=2.987$$

(3) $Fe^{2+}+Ag^+ \rightleftharpoons Ag(s)+Fe^{3+}$

平衡时　m　　m　　$0.05\ mol\cdot kg^{-1}-m$

$$K_a^\ominus=\frac{(0.05\ mol\cdot kg^{-1}-m)/m^\ominus}{(m/m^\ominus)^2}=2.987$$

解得　　$m=0.044\ 2\ mol\cdot kg^{-1}$

反应达平衡后，Ag^+的浓度为 0.044 2 mol·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CN^-，情况又怎样？已知：

$$[Ag(CN)_2]^-+e^- \longrightarrow Ag(s)+2CN^-,\quad \varphi^\ominus=-0.31\ V$$

解　设计的电池为

$$Ag(s)|Ag_2O(s)|OH^-(a)|O_2(0.21p^\ominus)|Pt$$

则电池反应　　$2Ag(s)+\frac{1}{2}O_2(0.21p^\ominus) \longrightarrow Ag_2O(s),\quad z=2$

查表得 $\varphi^\ominus_{O_2|OH^-}=0.401\ V$，$\varphi^\ominus_{Ag_2O|Ag}=0.344\ V$，则

$$E=E^\ominus-\frac{RT}{zF}\ln\frac{1}{a_{O_2}^{1/2}}=(\varphi^\ominus_{O_2|OH^-}-\varphi^\ominus_{Ag_2O|Ag})-\frac{RT}{2F}\ln\frac{1}{(p_{O_2}/p^\ominus)^{1/2}}$$

$$= \left[(0.401 - 0.344) - \frac{8.314\ 5 \times 298}{2 \times 96\ 500} \times \ln \frac{1}{0.21^{1/2}} \right] \text{V} = 0.047\ 0\ \text{V}$$

$E>0$,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Ag_2O覆盖在Ag的表面,阻止了Ag被进一步腐蚀。

加入大量的CN^-后,$\varphi^{\ominus}_{Ag(CN)_2^-|Ag} = -0.31\ \text{V} < \varphi^{\ominus}_{Ag_2O|Ag}$,这时负极发生Ag氧化成$Ag(CN)_2^-$的反应,而不是生成$Ag_2O$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Fe^{2+}和Cd^{2+}的活度都是0.1。

(2) 溶液中含Fe^{2+}的活度是0.1,而含Cd^{2+}的活度是0.003 6。

解 (1) 查表得$\varphi^{\ominus}_{Fe^{2+}|Fe} = -0.440\ 2\ \text{V}$,$\varphi^{\ominus}_{Cd^{2+}|Cd} = -0.402\ 9\ \text{V}$,组成电池为

$$Cd(s)|Cd^{2+}(0.1\ \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}),\ Fe^{2+}(0.1\ \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})|Fe(s)$$

电池反应

$$Cd(s) + Fe^{2+}(0.1\ \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}) = = = Fe(s) + Cd^{2+}(0.1\ \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$$

设所有的活度因子均为1,$z=2$,则

$$E = \varphi^{\ominus}_{Fe^{2+}|Fe} - \varphi^{\ominus}_{Cd^{2+}|Cd} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Cd^{2+}}}{a_{Fe^{2+}}}$$

$$= \left[-0.440\ 2 - (-0.402\ 9) - \frac{8.314\ 5 \times 298}{2 \times 96\ 500} \times \ln \frac{0.1}{0.1} \right] \text{V} = -0.037\ 3\ \text{V}$$

$E<0$,则电池应为$Fe(s)|Fe^{2+}(0.1\ \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}),Cd^{2+}(0.1\ \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})|Cd(s)$,作为负极,说明Fe(s)首先被氧化成$Fe^{2+}$。

(2) 当Fe^{2+}为0.1 mol·kg^{-1},而Cd^{2+}为0.003 6 mol·kg^{-1}时

$$E = \varphi^{\ominus}_{Fe^{2+}|Fe} - \varphi^{\ominus}_{Cd^{2+}|Cd} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Cd^{2+}}}{a_{Fe^{2+}}}$$

$$= \left[-0.440\ 2 - (-0.402\ 9) - \frac{8.314\ 5 \times 298}{2 \times 96\ 500} \times \ln \frac{0.003\ 6}{0.1} \right] \text{V} = 0.005\ 4\ \text{V}$$

$E>0$,作为负极,说明Cd(s)首先被氧化成Cd^{2+}。

16. 在298 K时,有电池:$Ag(s)|AgCl(s)|NaCl(aq)|Hg_2Cl_2(s)|Hg(l)$。已知化合物的标准生成Gibbs自由能分别为$\Delta_f G_m^{\ominus}(AgCl,s) = -109.79\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,$\Delta_f G_m^{\ominus}(Hg_2Cl_2,s) = -210.75\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$。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

(−) $Ag(s) + Cl^- = = = AgCl(s) + e^-$

(+) $\frac{1}{2}Hg_2Cl_2(s) + e^- = = = Hg(l) + Cl^-$

电池反应为

$$Ag(s) + \frac{1}{2}Hg_2Cl_2(s) = = = AgCl(s) + Hg(l)$$

则 $$\Delta_r G_m^{\ominus} = \Delta_f G_m^{\ominus}(AgCl,s) - \frac{1}{2}\Delta_f G_m^{\ominus}(Hg_2Cl_2,s)$$

$$= [-109.79 - 0.5 \times (-210.75)]\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -4.415\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

在标准状态下,有

$$E = E^{\ominus} = -\frac{\Delta_r G_m^{\ominus}}{zF} = -\left(\frac{-4\ 415}{96\ 500} \right) \text{V} = 0.045\ 75\ \text{V}$$

17. 根据下列在298 K和标准压力下的热力学数据，计算HgO(s)在该温度时的解离压。

(1) 电池$Pt|H_2(p_{H_2})|NaOH(a)|HgO(s)|Hg(l)$的标准电动势$E^{\ominus}=0.926\ 5\ V$；

(2) 反应$H_2(g)+\frac{1}{2}O_2(g)\longrightarrow H_2O(l)$的$\Delta_rH_m^{\ominus}=-285.83\ kJ\cdot mol^{-1}$；

(3) 298 K时，下表为各物质的标准摩尔熵值：

化合物	HgO(s)	$O_2(g)$	$H_2O(l)$	Hg(l)	$H_2(g)$
$S_m^{\ominus}/(J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1})$	70.29	205.1	69.91	77.4	130.7

解　由题给电池可得

(－) $H_2(p_{H_2})+2OH^-(a_{OH^-})-2e^-\longrightarrow 2H_2O(l)$

(＋) $HgO(s)+H_2O+2e^-\longrightarrow Hg(l)+2OH^-(a_{OH^-})$

电池反应　　$H_2(p_{H_2})+HgO(s)\longrightarrow Hg(l)+H_2O(l)$　　①

又　　$H_2(g)+\frac{1}{2}O_2(g)\longrightarrow H_2O(l)$　　②

①－②得　　$HgO(s)\longrightarrow Hg(l)+\frac{1}{2}O_2(p^{\ominus})$　　③

反应①的$z=2$，则

$$\Delta_rG_m^{\ominus}(1)=-zFE^{\ominus}=-(2\times 96\ 500\times 0.926\ 5)\ J\cdot mol^{-1}=-178.81\ kJ\cdot mol^{-1}$$

对于反应②

$$\Delta_rS_m^{\ominus}(2)=S_m^{\ominus}(H_2O(l))-S_m^{\ominus}(H_2)-\frac{1}{2}S_m^{\ominus}(O_2)$$

$$=(69.91-130.7-0.5\times 205.1)\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$$

$$=-163.34\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$$

$$\Delta_rG_m^{\ominus}(2)=\Delta_rH_m^{\ominus}(2)-T\Delta_rS_m^{\ominus}(2)=-237.15\ kJ\cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_rG_m^{\ominus}(3)=\Delta_rG_m^{\ominus}(1)-\Delta_rG_m^{\ominus}(2)$$

$$=[-178.81-(-237.15)]\ kJ\cdot mol^{-1}=58.34\ kJ\cdot mol^{-1}$$

$$\ln K_p^{\ominus}=-\frac{\Delta_rG_m^{\ominus}}{RT}=-\frac{58\ 340}{8.314\ 5\times 298}=-23.546$$

$$K_p^{\ominus}=5.944\times 10^{-11}$$

因　　$$K_p^{\ominus}=\left[\frac{p(O_2)}{p^{\ominus}}\right]^{1/2}$$

所以，HgO(s)在298 K时的解离压为

$$p(O_2)=p^{\ominus}(K_p^{\ominus})^2=[100\ 000\times(5.944\times 10^{-11})^2]\ Pa=3.53\times 10^{-16}\ Pa$$

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：

(1) $Cu(s)|Cu_2O(s)|NaOH(aq)|HgO(s)|Hg(l)$

$$E/mV=461.7-0.144(T/K-298)+1.4\times 10^{-4}(T/K-298)^2$$

(2) $Pt(s)|H_2(p^{\ominus})|NaOH(aq)|HgO(s)|Hg(l)$

$$E/mV=925.65-0.294\ 8(T/K-298)+4.9\times 10^{-4}(T/K-298)^2$$

已知$\Delta_fH_m^{\ominus}(H_2O,l)=-285.83\ kJ\cdot mol^{-1}$，$\Delta_fG_m^{\ominus}(H_2O,l)=-237.13\ kJ\cdot mol^{-1}$，试分别计算HgO(s)和$Cu_2O(s)$在298 K时的$\Delta_fG_m^{\ominus}$和$\Delta_fH_m^{\ominus}$的值。

解　电池(1)在 298 K 时

$$E_1=[461.7-0.144\times(298-298)+0.000\ 14\times(298-298)^2]\ \mathrm{mV}=0.461\ 7\mathrm{V}$$

$$(\partial E_1/\partial T)_p=-0.144+2\times0.000\ 14(T/\mathrm{K}-298)$$

$$=[-0.144+2\times0.000\ 14\times(298-298)]\ \mathrm{mV\cdot K^{-1}}=-0.000\ 144\ \mathrm{V\cdot K^{-1}}$$

其电池反应为

$$\mathrm{HgO(s)+2Cu(s)=\!=\!=Cu_2O(s)+Hg(l)}\qquad①$$

电池反应的 $z=2$,故

$$\Delta_rG_m^\ominus(1)=-zFE_1=-(2\times96\ 500\times0.461\ 7)\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}=-89.108\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$

$$\Delta_rS_m^\ominus(1)=zF(\partial E_1/\partial T)_p=[2\times96\ 500\times(-0.000\ 144)]\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$$

$$=-27.79\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$$

$$\Delta_rH_m^\ominus(1)=\Delta_rG_m^\ominus(1)+T\Delta_rS_m^\ominus(1)=[-89\ 108+298\times(-27.79)]\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}$$

$$=-97.39\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$

电池(2)在 298 K 时

$$E_2=[925.65-0.294\ 8\times(298-298)+0.000\ 49\times(298-298)^2]\ \mathrm{mV}=0.925\ 65\ \mathrm{V}$$

$$(\partial E_2/\partial T)_p=-0.294\ 8+2\times0.000\ 49(T/\mathrm{K}-298)$$

$$=[-0.294\ 8+2\times0.000\ 49\times(298-298)]\ \mathrm{mV\cdot K^{-1}}$$

$$=-0.000\ 294\ 8\ \mathrm{V\cdot K^{-1}}$$

其电池反应为

$$\mathrm{HgO(s)+H_2}(p^\ominus)=\!=\!=\mathrm{H_2O(l)+Hg(l)}\qquad②$$

电池反应的 $z=2$,故

$$\Delta_rG_m^\ominus(2)=-zFE_2=-(2\times96\ 500\times0.925\ 65)\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}=-178.65\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$

$$\Delta_rS_m^\ominus(2)=zF(\partial E_2/\partial T)_p=[2\times96\ 500\times(-0.000\ 294\ 8)]\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$$

$$=-56.896\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$$

$$\Delta_rH_m^\ominus(2)=\Delta_rG_m^\ominus(2)+T\Delta_rS_m^\ominus(2)=-178\ 650+298\times(-56.896)\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}$$

$$=-195.61\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$

水的生成反应为　　$\mathrm{H_2}(p^\ominus)+\frac{1}{2}\mathrm{O_2}(p^\ominus)=\!=\!=\mathrm{H_2O(l)}$　　③

③－②得

$$\mathrm{Hg(l)+\frac{1}{2}O_2}(p^\ominus)=\!=\!=\mathrm{HgO(s)}$$

则　　$\Delta_fG_m^\ominus(\mathrm{HgO})=\Delta_rG_m^\ominus(3)-\Delta_rG_m^\ominus(2)=[-237.13-(-178.65)]\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$

$$=-58.48\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$

$$\Delta_fH_m^\ominus(\mathrm{HgO})=\Delta_rH_m^\ominus(3)-\Delta_rH_m^\ominus(2)=[-285.83-(-195.61)]\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$

$$=-90.22\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$

①＋③－②得

$$\mathrm{2Cu(s)+\frac{1}{2}O_2}(p^\ominus)=\!=\!=\mathrm{Cu_2O(s)}$$

则　　$\Delta_fG_m^\ominus(\mathrm{Cu_2O})=\Delta_rG_m^\ominus(1)+\Delta_rG_m^\ominus(3)-\Delta_rG_m^\ominus(2)$

$$=[-89.108+(-237.13)-(-178.65)]\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$

$$=-147.59\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$

$$\Delta_f H_m^{\ominus}(Cu_2O)=\Delta_r H_m^{\ominus}(1)+\Delta_r H_m^{\ominus}(3)-\Delta_r H_m^{\ominus}(2)$$
$$=[-97.39+(-285.83)-(-195.61)]\ kJ\cdot mol^{-1}$$
$$=-187.61\ kJ\cdot mol^{-1}$$

19. 有电池$Pt|H_2(p^{\ominus})|H^+(a_{H^+})\|OH^-(a_{OH^-})|O_2(p^{\ominus})|Pt$，在298 K时，已知该电池的标准电动势$E^{\ominus}=0.40\ V$，$\Delta_f G_m^{\ominus}(H_2O,l)=-237.13\ kJ\cdot mol^{-1}$。试计算这时解离过程$H_2O(l)\rightleftharpoons H^+(a_{H^+})+OH^-(a_{OH^-})$的离子积常数$K_w^{\ominus}$的值。

解　题给电池的电池反应为

$$H_2(p^{\ominus})+\frac{1}{2}O_2(p^{\ominus})+H_2O(l)=\!=\!=2H^+(a_{H^+})+2OH^-(a_{OH^-})\qquad①$$

故　$\Delta_r G_m^{\ominus}(1)=-2FE^{\ominus}=-(2\times 96\ 500\times 0.40)\ J\cdot mol^{-1}=-77.2\ kJ\cdot mol^{-1}$

$$H_2(p^{\ominus})+\frac{1}{2}O_2(p^{\ominus})=\!=\!=H_2O(l)\qquad②$$

则　$\Delta_r G_m^{\ominus}(2)=\Delta_f G_m^{\ominus}(H_2O,l)=-237.13\ kJ\cdot mol^{-1}$

(①－②)÷2得

$$H_2O(l)=\!=\!=H^+(a_{H^+})+OH^-(a_{OH^-})\qquad③$$

则　$\Delta_r G_m^{\ominus}(3)=\dfrac{\Delta_r G_m^{\ominus}(1)-\Delta_r G_m^{\ominus}(2)}{2}=\dfrac{-77.2-(-237.13)}{2}\ kJ\cdot mol^{-1}=80.0\ kJ\cdot mol^{-1}$

$$\ln K_w^{\ominus}=-\frac{\Delta_r G_m^{\ominus}(3)}{RT}=-\frac{80\ 000}{8.314\ 5\times 298}=-32.29$$

故　$$K_w^{\ominus}=9.5\times 10^{-15}$$

20. 有电池$Zn(s)|ZnCl_2(0.005\ mol\cdot kg^{-1})|Hg_2Cl_2(s)|Hg(l)$，已知在298 K时的电动势为1.227 V，Debye-Hückel极限公式中的常数$A=0.509\ (mol\cdot kg^{-1})^{-1/2}$。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

(－)　$Zn(s)=\!=\!=Zn^{2+}(a_{Zn^{2+}})+2e^-$

(＋)　$Hg_2Cl_2(s)+2e^-=\!=\!=2Hg(l)+2Cl^-(a_{Cl^-})$

电池反应

$$Zn(s)+Hg_2Cl_2(s)=\!=\!=2Hg(l)+Zn^{2+}(a_{Zn^{2+}})+2Cl^-(a_{Cl^-})$$

(2) 对$ZnCl_2$溶液，其离子强度为

$$I=\frac{1}{2}\sum_B m_B z_B^2=\frac{1}{2}[0.005\times 2^2+2\times 0.005\times(-1)^2]\ mol\cdot kg^{-1}=0.015\ 0\ mol\cdot kg^{-1}$$

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

$$E=E^{\ominus}-\frac{RT}{2F}\ln a_{Zn^{2+}}a_{Cl^-}^2=E^{\ominus}-\frac{RT}{2F}\ln\left[\left(\frac{\gamma_{\pm}m_{ZnCl_2}}{m^{\ominus}}\right)\left(\frac{\gamma_{\pm}2m_{ZnCl_2}}{m^{\ominus}}\right)^2\right]$$
$$=E^{\ominus}-\frac{RT}{2F}\ln\left[4\left(\frac{\gamma_{\pm}m_{ZnCl_2}}{m^{\ominus}}\right)^3\right]$$

所以，电池的标准电动势$E^{\ominus}$为

$$E^{\ominus}=E+\frac{RT}{2F}\ln\left[4\left(\frac{\gamma_{\pm}m_{ZnCl_2}}{m^{\ominus}}\right)^3\right]$$

$$=\left[1.227+\frac{8.314\ 5\times298}{2\times96\ 500}\times\ln(4\times0.750\ 4^3\times0.005^3)\right]\ \mathrm{V}=1.030\ \mathrm{V}$$

(3) 按电池反应有 2 个电子得失，当反应进度为 1 mol 时的 $\Delta_rG_m^{\ominus}$ 为

$$\Delta_rG_m^{\ominus}=-zFE^{\ominus}=-(2\times96\ 500\times1.030)\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}=-198.8\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$

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。

(1) $Pt|H_2(g,200\ kPa)|H^+(a_{H^+})|H_2(g,100\ kPa)|Pt$;

(2) $Pt|H_2(p^{\ominus})|H^+(a_{H^+,1}=0.01)\|H^+(a_{H^+,2}=0.1)|H_2(p^{\ominus})|Pt$;

(3) $Pt|Cl_2(g,100\ kPa)|Cl^-(a_{Cl^-})|Cl_2(g,200\ kPa)|Pt$;

(4) $Pt|Cl_2(p^{\ominus})|Cl^-(a_{Cl^-,1}=0.1)\|Cl^-(a_{Cl^-,2}=0.01)|Cl_2(p^{\ominus})|Pt$;

(5) $Zn(s)|Zn^{2+}(a_{Zn^{2+},1}=0.004)\|Zn^{2+}(a_{Zn^{2+},2}=0.02)|Zn(s)$;

(6) $Pb(s)|PbSO_4(s)|SO_4^{2-}(a_1=0.01)\|SO_4^{2-}(a_2=0.001)|PbSO_4(s)|Pb(s)$。

解 (1) (−) $H_2(200\ kPa)\longrightarrow2H^+(a_{H^+})+2e^-$

(+) $2H^+(a_{H^+})+2e^-\longrightarrow H_2(100\ kPa)$

电池反应 $H_2(200\ kPa)\longrightarrow H_2(100\ kPa)$

$$E=-\frac{RT}{2F}\ln\frac{1}{2}=-\left(\frac{8.314\ 5\times298}{2\times96\ 500}\times\ln\frac{1}{2}\right)\ \mathrm{V}=0.008\ 90\ \mathrm{V}$$

(2) (−) $\frac{1}{2}H_2(p^{\ominus})\longrightarrow H^+(a_{H^+,1}=0.01)+e^-$

(+) $H^+(a_{H^+,2}=0.1)+e^-\longrightarrow\frac{1}{2}H_2(p^{\ominus})$

电池反应 $H^+(a_{H^+,2}=0.1)\longrightarrow H^+(a_{H^+,1}=0.01)$

$$E=-\frac{RT}{F}\ln\frac{a_{H^+,1}}{a_{H^+,2}}=-\left(\frac{8.314\ 5\times298}{96\ 500}\times\ln\frac{0.01}{0.1}\right)\ \mathrm{V}=0.059\ 1\ \mathrm{V}$$

(3) (−) $2Cl^-(a_{Cl^-})\longrightarrow Cl_2(100\ kPa)+2e^-$

(+) $Cl_2(200\ kPa)+2e^-\longrightarrow2Cl^-(a_{Cl^-})$

电池反应 $Cl_2(200\ kPa)\longrightarrow Cl_2(100\ kPa)$

$$E=-\frac{RT}{2F}\ln\frac{1}{2}=-\left(\frac{8.314\ 5\times298}{2\times96\ 500}\times\ln\frac{1}{2}\right)\ \mathrm{V}=0.008\ 90\ \mathrm{V}$$

(4) (−) $Cl^-(a_{Cl^-,1}=0.1)\longrightarrow\frac{1}{2}Cl_2(p^{\ominus})+e^-$

(+) $\frac{1}{2}Cl_2(p^{\ominus})+e^-\longrightarrow Cl^-(a_{Cl^-,2}=0.01)$

电池反应 $Cl^-(a_{Cl^-,1}=0.1)\longrightarrow Cl^-(a_{Cl^-,2}=0.01)$

$$E=-\frac{RT}{F}\ln\frac{a_{Cl^-,2}}{a_{Cl^-,1}}=-\left(\frac{8.314\ 5\times298}{96\ 500}\times\ln\frac{0.01}{0.1}\right)\ \mathrm{V}=0.059\ 1\ \mathrm{V}$$

(5) (−) $Zn(s)\longrightarrow Zn^{2+}(a_{Zn^{2+},1}=0.004)+2e^-$

(+) $Zn^{2+}(a_{Zn^{2+},2}=0.02)+2e^-\longrightarrow Zn(s)$

电池反应 $Zn^{2+}(a_{Zn^{2+},2}=0.02)\longrightarrow Zn^{2+}(a_{Zn^{2+},1}=0.004)$

$$E=-\frac{RT}{2F}\ln\frac{a_{Zn^{2+},1}}{a_{Zn^{2+},2}}=-\left(\frac{8.314\ 5\times298}{2\times96\ 500}\times\ln\frac{0.004}{0.02}\right)\ \mathrm{V}=0.020\ 7\ \mathrm{V}$$

(6) (−) $Pb(s)+SO_4^{2-}(a_1=0.01)\longrightarrow PbSO_4(s)+2e^-$

$$(+)\ PbSO_4(s)+2e^-=\!=\!=Pb(s)+SO_4^{2-}(a_2=0.001)$$

电池反应

$$SO_4^{2-}(a_1=0.01)=\!=\!=SO_4^{2-}(a_2=0.001)$$

$$E=-\frac{RT}{2F}\ln\frac{a_2}{a_1}=-\left(\frac{8.314\ 5\times298}{2\times96\ 500}\times\ln\frac{0.001}{0.01}\right)\ \mathrm{V}=0.029\ 6\ \mathrm{V}$$

22. 298 K 时，有下述电池：$Ag|AgCl(s)|KCl(0.5\ mol\cdot kg^{-1})\|KCl(0.05\ mol\cdot kg^{-1})|AgCl(s)|Ag(s)$。已知该电池的实测电动势为0.053 6 V，在0.5 mol·kg^{-1}和0.05 mol·kg^{-1}的KCl溶液中，$\gamma_\pm$值分别为0.649 和0.812，计算Cl^-的迁移数。

解　此电池为浓差电池，电池反应为

$$Cl^-(0.5\ mol\cdot kg^{-1})=\!=\!=Cl^-(0.05\ mol\cdot kg^{-1})$$

其电动势应为

$$E_c=-\frac{RT}{F}\ln\frac{a(0.05\ mol\cdot kg^{-1})}{a(0.5\ mol\cdot kg^{-1})}=-\left(\frac{8.314\ 5\times298}{96\ 500}\times\ln\frac{0.05\times0.812}{0.5\times0.649}\right)\ \mathrm{V}=0.053\ 4\ \mathrm{V}$$

则液接电势为

$$E_j=E_{实测}-E_c=(0.053\ 6-0.053\ 4)\ \mathrm{V}=0.000\ 2\ \mathrm{V}$$

$$E_j=(1-2t_-)\frac{RT}{F}\ln\frac{a(0.5\ mol\cdot kg^{-1})}{a(0.05\ mol\cdot kg^{-1})}$$

$$0.000\ 2=(1-2t_-)\frac{8.314\ 5\times298}{96\ 500}\times\ln\frac{0.5\times0.649}{0.05\times0.812}$$

解得

$$t_-=0.498$$

23. 常用的铅蓄电池可表示为$Pb(s)|PbSO_4(s)|H_2SO_4(m=1\ mol\cdot kg^{-1})|PbSO_4(s)|PbO_2(s)|Pb(s)$。已知在0～60℃的温度区内，电动势与温度的关系式为

$$E/\mathrm{V}=1.917\ 37+56.1\times10^{-6}(t/℃)+1.08\times10^{-8}(t/℃)^2$$

在25℃时，电池的$E^\ominus=2.041$ V，试计算这时电解质溶液$H_2SO_4(m=1\ mol\cdot kg^{-1})$的平均活度因子$\gamma_\pm$。

解　电池反应为

$$Pb(s)+PbO_2(s)+2H_2SO_4(m=1\ mol\cdot kg^{-1})=\!=\!=2PbSO_4(s)+2H_2O(l)$$

或

$$Pb(s)+PbO_2(s)+4H^+(a_{H^+})+2SO_4^{2-}(a_{SO_4^{2-}})=\!=\!=2PbSO_4(s)+2H_2O(l)$$

$$E=E^\ominus-\frac{RT}{2F}\ln\frac{1}{a_{H^+}^4a_{SO_4^{2-}}^2}=E^\ominus+\frac{RT}{2F}\ln\left(\frac{\gamma_{H^+}m_{H^+}}{m^\ominus}\right)^4\left(\frac{\gamma_{SO_4^{2-}}m_{SO_4^{2-}}}{m^\ominus}\right)^2$$

$$=E^\ominus+\frac{RT}{F}\ln\left(\frac{\gamma_{H^+}2m}{m^\ominus}\right)^2\left(\frac{\gamma_{SO_4^{2-}}m}{m^\ominus}\right)=E^\ominus+\frac{RT}{F}\ln\frac{4\gamma_\pm^3m^3}{(m^\ominus)^3}$$

$$\ln\gamma_\pm=\frac{F(E-E^\ominus)}{3RT}-\ln\frac{m}{m^\ominus}-\frac{1}{3}\ln4$$

25℃时，电池的电动势为

$$E=(1.917\ 37+56.1\times10^{-6}\times25+1.08\times10^{-8}\times25^2)\ \mathrm{V}=1.919\ \mathrm{V}$$

故

$$\ln\gamma_\pm=\frac{96\ 500\times(1.919-2.041)}{3\times8.314\ 5\times298}-\ln1-\frac{1}{3}\ln4=-2.046$$

$$\gamma_\pm=0.129$$

***24.** 在298 K 和100 kPa 时，试求电极$Pt|S_2O_3^{2-},S_4O_6^{2-}$的标准电极电势。已知：

(1) 1 mol $Na_2S_2O_3\cdot5H_2O(s)$溶于大量水中，$\Delta_rH_{m,1}^\ominus=46.735\ kJ\cdot mol^{-1}$；

(2) 1 mol $Na_2S_2O_3\cdot5H_2O(s)$溶于过量I_3^-的溶液中，$\Delta_rH_{m,2}^\ominus=28.786\ kJ\cdot mol^{-1}$；

(3) 1 mol $I_2(s)$ 溶于过量I^-的溶液中，$\Delta_r H_{m,3}^{\ominus}=3.431\ kJ\cdot mol^{-1}$；

(4) $Pt|I_2(s)|I^-$，$\varphi^{\ominus}=0.535\ V$；

(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^-	$I_2(s)$
$S_m^{\ominus}/(J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1})$	33.47	146.0	105.9	116.7

解 由题意可得如下反应：

$$Na_2S_2O_3\cdot 5H_2O(s)\xrightarrow{\infty H_2O}2Na^+(\infty aq)+S_2O_3^{2-}(\infty aq) \quad ①$$

$$2Na_2S_2O_3\cdot 5H_2O(s)+I_3^-(\infty aq)=\!=\!=4Na^+(\infty aq)+S_4O_6^{2-}(\infty aq)+3I^-(\infty aq) \quad ②$$

$$I_2(s)+I^-(\infty aq)=\!=\!=I_3^-(\infty aq) \quad ③$$

$$I_2(s)+2e^-=\!=\!=2I^-(\infty aq) \quad ④$$

②－①×2－③得

$$2S_2O_3^{2-}(\infty aq)+I_2(s)=\!=\!=S_4O_6^{2-}(\infty aq)+2I^-(\infty aq) \quad ⑤$$

⑤－④得

$$2S_2O_3^{2-}(\infty aq)=\!=\!=S_4O_6^{2-}(\infty aq)+2e^- \quad ⑥$$

由式⑥与式④构成电池

$$Pt(s)|S_2O_3^{2-}(aq),S_4O_6^{2-}(aq)\,\|\,I^-(aq)|I_2(s)|Pt(s)$$

其电池反应为式⑤，则有

$$\Delta_r H_{m,5}^{\ominus}=2\Delta_r H_{m,2}^{\ominus}-2\Delta_r H_{m,1}^{\ominus}-\Delta_r H_{m,3}^{\ominus}$$
$$=(2\times 28.786-2\times 46.735-3.431)\ kJ\cdot mol^{-1}=-39.329\ kJ\cdot mol^{-1}$$
$$\Delta_r S_{m,5}^{\ominus}=2S_m^{\ominus}(I^-)+S_m^{\ominus}(S_4O_6^{2-})-2S_m^{\ominus}(S_2O_3^{2-})-S_m^{\ominus}(I_2)$$
$$=(2\times 105.9+146.0-2\times 33.47-116.7)\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$$
$$=174.16\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$$
$$\Delta_r G_{m,5}^{\ominus}=\Delta_r H_{m,5}^{\ominus}-T\Delta_r S_{m,5}^{\ominus}=(-39\ 329-298\times 174.16)\ J\cdot mol^{-1}=-91.229\ kJ\cdot mol^{-1}$$

电池的标准电动势为 $E^{\ominus}=-\dfrac{\Delta_r G_{m,5}^{\ominus}}{zF}=\dfrac{91\ 229}{2\times 96\ 500}\ V=0.472\ 7\ V$

电极$Pt|S_2O_3^{2-},S_4O_6^{2-}$的标准电极电势$\varphi_6^{\ominus}$为

$$\varphi_6^{\ominus}=\varphi_4^{\ominus}-E^{\ominus}=(0.535-0.472\ 7)\ V=0.062\ 3\ V$$

25. 已知298 K时，$2H_2O(g)\rightleftharpoons 2H_2(g)+O_2(g)$反应的平衡常数为$9.7\times 10^{-81}$，这时$H_2O(l)$的饱和蒸气压为3 200 Pa，试求298 K时下述电池的电动势E。

$$Pt|H_2(p^{\ominus})|H_2SO_4(0.01\ mol\cdot kg^{-1})|O_2(p^{\ominus})|Pt$$

(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。)

解 电池反应 $2H_2(p^{\ominus})+O_2(p^{\ominus})=\!=\!=2H_2O(l,3.2\ kPa)$

设计下列循环：

$$\begin{array}{ccc} 2H_2(p^{\ominus})+O_2(p^{\ominus}) & \xrightarrow{\Delta_r G_m} & 2H_2O(l,3.2\ kPa) \\ \uparrow \Delta G_3 & & \downarrow \Delta G_1 \\ 2H_2O(g,p^{\ominus}) & \xleftarrow{\Delta G_2} & 2H_2O(g,3.2\ kPa) \end{array}$$

则

$$-\Delta_r G_m = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3 = 0 + nRT\ln(p_2/p_1) - RT\ln K^{\ominus}$$
$$= [2\times 8.314\ 5\times 298\times\ln(100/3.2) - 8.314\ 5\times 298\times\ln(9.7\times 10^{-81})]\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$$
$$= 473.5\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$E = -\frac{\Delta_r G_m}{zF} = \left(\frac{473\ 500}{4\times 96\ 500}\right)\ \text{V} = 1.227\ \text{V}$$

26. 计算298 K时下述电池的电动势E。

$$\text{Pb(s)}|\text{PbCl}_2\text{(s)}|\text{HCl}(0.01\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})|\text{H}_2(10\ \text{kPa})|\text{Pt}$$

已知$\varphi^{\ominus}_{\text{Pb}^{2+}|\text{Pb}} = -0.126\ \text{V}$，该温度下$\text{PbCl}_2$(s)在水中饱和溶液的浓度为0.039 mol·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

$$\text{Pb(s)}|\text{Pb}^{2+}(a_{\text{Pb}^{2+}})\,\|\,\text{Cl}^-(a_{\text{Cl}^-})|\text{PbCl}_2\text{(s)}|\text{Pb(s)}$$

其电池反应为

$$\text{PbCl}_2\text{(s)} = \text{Pb}^{2+}(a_{\text{Pb}^{2+}}) + 2\text{Cl}^-(a_{\text{Cl}^-})$$

PbCl_2饱和溶液的离子强度为

$$I = \frac{1}{2}\sum_B m_B z_B^2 = \frac{1}{2}[0.039\times 2^2 + 2\times 0.039\times(-1)^2]\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1} = 0.117\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$$

则
$$\lg\gamma_{\pm} = -A|z_+z_-|\sqrt{I} = -0.509\times|2\times(-1)|\times\sqrt{0.117} = -0.348\ 2$$
$$\gamma_{\pm} = 0.448\ 5$$

此电池反应的平衡常数为

$$K_{sp}^{\ominus} = a_{\text{Pb}^{2+}}a_{\text{Cl}^-}^2 = \frac{\gamma_{\pm}m_{\text{Pb}^{2+}}}{m^{\ominus}}\left(\frac{\gamma_{\pm}m_{\text{Cl}^-}}{m^{\ominus}}\right)^2 = 0.448\ 5^3\times 0.039\times(2\times 0.039)^2 = 2.141\times 10^{-5}$$

则此电池的标准电动势

$$E^{\ominus} = \frac{RT}{zF}\ln K_{sp}^{\ominus} = \left[\frac{8.314\ 5\times 298}{2\times 96\ 500}\times\ln(2.141\times 10^{-5})\right]\ \text{V} = -0.138\ \text{V}$$

而
$$E^{\ominus} = \varphi^{\ominus}_{\text{PbCl}_2|\text{Pb}} - \varphi^{\ominus}_{\text{Pb}^{2+}|\text{Pb}} = -0.138\ \text{V}$$

故
$$\varphi^{\ominus}_{\text{PbCl}_2|\text{Pb}} = E^{\ominus} + \varphi^{\ominus}_{\text{Pb}^{2+}|\text{Pb}} = (-0.138 - 0.126)\ \text{V} = -0.264\ \text{V}$$

题给电池反应为

$$\text{Pb(s)} + 2\text{H}^+(0.01\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}) + 2\text{Cl}^-(0.01\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}) = \text{PbCl}_2\text{(s)} + \text{H}_2(10\ \text{kPa})$$

$\text{HCl}(0.01\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$溶液的离子强度为

$$I = \frac{1}{2}\sum_B m_B z_B^2 = \frac{1}{2}[0.01\times 1^2 + 0.01\times(-1)^2]\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1} = 0.01\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$$

则
$$\lg\gamma_{\pm} = -A|z_+z_-|\sqrt{I} = -0.509\times|1\times(-1)|\times\sqrt{0.01} = -0.050\ 9$$
$$\gamma_{\pm} = 0.889\ 4$$

题给电池反应的电动势为

$$E = \varphi^{\ominus}_{\text{H}^+|\text{H}_2} - \varphi^{\ominus}_{\text{PbCl}_2|\text{Pb}} - \frac{RT}{zF}\ln\frac{a_{\text{H}_2}}{a_{\text{H}^+}^2 a_{\text{Cl}^-}^2}$$
$$= \varphi^{\ominus}_{\text{H}^+|\text{H}_2} - \varphi^{\ominus}_{\text{PbCl}_2|\text{Pb}} - \frac{RT}{zF}\ln\frac{p_{\text{H}_2}/p^{\ominus}}{(\gamma_{\pm}m_{\text{H}^+}/m^{\ominus})^2(\gamma_{\pm}m_{\text{Cl}^-}/m^{\ominus})^2}$$
$$= \left[0 + 0.264 - \frac{8.314\ 5\times 298}{2\times 96\ 500}\times\ln\frac{10/100}{(0.889\ 4\times 0.01)^2\times(0.889\ 4\times 0.01)^2}\right]\ \text{V}$$
$$= 0.051\ 1\ \text{V}$$

27. 有如下电池

$$Cu(s)|CuAc_2(0.1\ mol\cdot kg^{-1})|AgAc(s)|Ag(s)$$

已知298 K时该电池的电动势$E(298\ K)=0.372\ V$，温度为308 K时，$E(308\ K)=0.374\ V$，设电动势随温度的变化是均匀的。又已知298 K时，$\varphi^{\ominus}_{Ag^+|Ag}=0.799\ V$，$\varphi^{\ominus}_{Cu^{2+}|Cu}=0.337\ V$。(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Δ_rG_m、Δ_rH_m和Δ_rS_m；(3) 求醋酸银AgAc(s)的溶度积$K^{\ominus}_{sp}$，设活度因子均为1。

解　(1) (−) $Cu(s)=\!=\!=Cu^{2+}(0.1\ mol\cdot kg^{-1})+2e^-$

(+) $2AgAc(s)+2e^-=\!=\!=2Ag(s)+2Ac^-(0.2\ mol\cdot kg^{-1})$

电池反应

$$Cu(s)+2AgAc(s)=\!=\!=Cu^{2+}(0.1\ mol\cdot kg^{-1})+2Ac^-(0.2\ mol\cdot kg^{-1})+2Ag(s)$$

(2) 因电动势随温度的变化是均匀的，故

$$(\partial E/\partial T)_p=\Delta E/\Delta T=[(0.374-0.372)/(308-298)]\ V\cdot K^{-1}=0.000\ 2\ V\cdot K^{-1}$$

根据题意，$z=2$，则

$$\Delta_rG_m=-zFE=-(2\times 96\ 500\times 0.372)\ J\cdot mol^{-1}=-71.80\ kJ\cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_rS_m=zF(\partial E/\partial T)_p=(2\times 96\ 500\times 0.000\ 2)\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}=38.6\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$$

$$\Delta_rH_m=\Delta_rG_m+T\Delta_rS_m=(-71\ 800+298\times 38.6)\ J\cdot mol^{-1}=-60.29\ kJ\cdot mol^{-1}$$

(3) 对于题给电池，有

$$E=\varphi^{\ominus}_{AgAc|Ag}-\varphi^{\ominus}_{Cu^{2+}|Cu}-\frac{RT}{2F}\ln a_{Cu^{2+}}a^2_{Ac^-}$$

$$\varphi^{\ominus}_{AgAc|Ag}=E+\varphi^{\ominus}_{Cu^{2+}|Cu}+\frac{RT}{2F}\ln a_{Cu^{2+}}a^2_{Ac^-}$$

$$=\left[0.372+0.337+\frac{8.314\ 5\times 298}{2\times 96\ 500}\times\ln(0.1\times 0.2^2)\right]V=0.638\ V$$

设计电池　　$Ag|Ag^+\ \|\ Ac^-|AgAc(s)+Ag$

则电池反应　　$AgAc(s)=\!=\!=Ag^++Ac^-$

$$E^{\ominus}=\varphi^{\ominus}_{AgAc|Ag}-\varphi^{\ominus}_{Ag^+|Ag}=\frac{RT}{F}\ln K^{\ominus}_{sp}$$

$$\ln K^{\ominus}_{sp}=(\varphi^{\ominus}_{AgAc|Ag}-\varphi^{\ominus}_{Ag^+|Ag})\frac{F}{RT}=(0.638-0.799)\times\frac{96\ 500}{8.314\ 5\times 298}=-6.270$$

$$K^{\ominus}_{sp}=1.89\times 10^{-3}$$

28. 已知298 K时，电极$Hg_2^{2+}(a=1)|Hg(l)$的标准还原电极电势为0.789 V，$Hg_2SO_4(s)$的活度积$K^{\ominus}_{sp}=8.2\times 10^{-7}$，试求电极$SO_4^{2-}(a=1)|Hg_2SO_4(s)|Hg(l)$的$\varphi^{\ominus}$。

解　设计如下电池：

$$Hg(l)|Hg_2^{2+}(a_1)\ \|\ SO_4^{2-}(a_2)|Hg_2SO_4(s)|Hg(l)$$

电池反应　　$Hg_2SO_4(s)=\!=\!=Hg_2^{2+}(a_1)+SO_4^{2-}(a_2)$

$$E^{\ominus}=\frac{RT}{zF}\ln K^{\ominus}_{sp}=\left[\frac{8.314\ 5\times 298}{2\times 96\ 500}\times\ln(8.2\times 10^{-7})\right]V=-0.180\ V$$

$$\varphi^{\ominus}_{Hg_2SO_4|Hg}=E^{\ominus}+\varphi^{\ominus}_{Hg_2^{2+}|Hg}=(-0.180+0.789)\ V=0.609\ V$$

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) $Ag(s)+Fe^{3+}(a_{Fe^{3+}})\rightleftharpoons Ag^+(a_{Ag^+})+Fe^{2+}(a_{Fe^{2+}})$的平衡常数；

(2) $Hg_2Cl_2(s)$的标准活度积常数$K_{ap}^{\ominus}$；

(3) HBr(0.1 mol·kg^{-1})溶液的离子平均活度系数$\gamma_{\pm}$；

(4) $Ag_2O(s)$的分解温度；

(5) $H_2O(l)$的标准摩尔生成Gibbs自由能；

(6) 弱酸HA的解离常数。

解　(1) $Ag(s)|Ag^+(a_1)\|Fe^{3+}(a_2),Fe^{2+}(a_3)|Pt$

$$K^{\ominus}=\exp\left(\frac{FE^{\ominus}}{RT}\right)$$

(2) $Hg(l)|Hg_2^{2+}(a_1)\|Cl^-(a_2)|Hg_2Cl_2|Hg(l)$

$$K_{ap}^{\ominus}=\exp\left(\frac{FE^{\ominus}}{RT}\right)$$

(3) $Pt|H_2(p^{\ominus})|HBr(0.1\ mol\cdot kg^{-1})|AgBr(s)|Ag(s)$

$$\ln\gamma_{\pm}=\frac{(E^{\ominus}-E)F}{2RT}-\ln\frac{m}{m^{\ominus}}=\frac{(E^{\ominus}-E)F}{2RT}+2.303$$

(4) $Pt|O_2(p^{\ominus})|OH^-(a)|Ag_2O|Ag(s)$

电池反应为 $Ag_2O(s)=\!=\!=2Ag(s)+\frac{1}{2}O_2(g)$，从$\Delta_rG_m^{\ominus}(T)=-zFE^{\ominus}(T)$求$p(O_2)$，再用$\Delta_rH_m^{\ominus}$和$\Delta_rS_m^{\ominus}$求$T$(分解)。

(5) $Pt|H_2(p^{\ominus})|H^+(a)|O_2(p^{\ominus})|Pt$ 或 $Pt|H_2(p^{\ominus})|OH^-(a)|O_2(p^{\ominus})|Pt$

$$\Delta_fG_m^{\ominus}(H_2O)=-zFE^{\ominus}$$

(6) $Pt|H_2(p^{\ominus})|HA(m_1),NaA(m_2),NaCl(m_3)|AgCl(s)|Ag(s)$

设HA解离平衡时的氢离子浓度为x，活度因子均为1，则

$$K_a=\frac{a(H^+)a(A^-)}{a(HA)}=\frac{x(x+m_2)}{m_1-x}$$

又$\lg x=\frac{E^{\ominus}-E}{0.059\ 16}-\lg m_3$，计算出$x$，代入上式得$K_a$。

***30.** 298 K时，测得如下电池

$$Pt|H_2(p^{\ominus})|HBr(m)|AgBr(s)|Ag(s)$$

电池的电动势E与HBr浓度的关系如表所示：

m/(mol·kg^{-1})	0.01	0.02	0.05	0.10
E/V	0.312 7	0.278 6	0.234 0	0.200 5

试计算：(1) 电极$Br^-(a)|AgBr(s)|Ag(s)$的标准电极电势$\varphi^{\ominus}$；(2) 0.1 mol·kg^{-1}的HBr溶液的离子平均活度系数$\gamma_{\pm}$。

解　(1) 电池反应

$$\frac{1}{2}H_2(p^{\ominus})+AgBr(s)=\!=\!=Ag(s)+H^+(a_+)+Br^-(a_-)$$

此电池的$E^{\ominus}$即为$\varphi^{\ominus}(AgBr|Ag)$，则

$$E=E^{\ominus}-\frac{RT}{F}\ln(a_+a_-)=\varphi_{AgBr|Ag}^{\ominus}-\frac{2.303\times8.314\ 5\times298}{96\ 500}\lg\left(\frac{\gamma_{\pm}m}{m^{\ominus}}\right)^2$$

$$=\varphi_{AgBr|Ag}^{\ominus}-0.118\ 3\lg(m/m^{\ominus})-0.118\ 3\lg\gamma_{\pm}\qquad①$$

由Debye-Hückel公式，且1-1价型电解质的离子强度$I=m$，则

$$\lg\gamma_{\pm}=-A|z_+z_-|(m/m^{\ominus})^{1/2}=-A(m/m^{\ominus})^{1/2} \qquad ②$$

由式①与式②得

$$E+0.118\ 3\lg(m/m^{\ominus})=\varphi^{\ominus}_{AgBr|Ag}-0.118\ 3\ A(m/m^{\ominus})^{1/2}$$

$(E+0.118\ 3\lg m)\sim m^{1/2}$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
$(E/\text{V})+0.118\ 3\lg m$	0.076 1	0.077 61	0.080 09	0.082 2

以上述数据进行线性拟合，得

$$E+0.118\ 3\lg(m/m^{\ominus})=0.073\ 52-0.028\ 06(m/m^{\ominus})^{1/2}$$

故　　截距$=\varphi^{\ominus}_{AgBr|Ag}=0.073\ 52\ \text{V}$

(2) 当$m=0.1\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$，$E=0.200\ 5\ \text{V}$时，由式①得

$$\lg\gamma_{\pm}=\frac{\varphi^{\ominus}_{AgBr|Ag}-0.118\ 3\lg(m/m^{\ominus})-E}{0.118\ 3}=\frac{0.073\ 52-0.118\ 3\lg 0.1-0.200\ 5}{0.118\ 3}=-0.073\ 4$$

故　　$\gamma_{\pm}=0.844\ 5$

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$\alpha=1.48\times10^{-5}\ \text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$，且与温度、压力无关。当氢气的压力$p_1=2\ 000\ \text{kPa}$，$p_2=100\ \text{kPa}$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？

解　(1) (−) $\text{H}_2(p_1)\longrightarrow 2\text{H}^+(a)+2\text{e}^-$

(+) $2\text{H}^+(a)+2\text{e}^-\longrightarrow\text{H}_2(p_2)$

电池反应　　$\text{H}_2(p_1)\longrightarrow\text{H}_2(p_2)$

(2) $\Delta_rG_m=\int_{p_1}^{p_2}V_m\text{d}p=\int_{p_1}^{p_2}\left(\frac{RT}{p}+\alpha\right)\text{d}p=RT\ln\frac{p_2}{p_1}+\alpha(p_2-p_1)$

$$=\left[8.314\ 5\times298\times\ln\frac{100}{2\ 000}+1.48\times10^{-5}\times(2\ 000\ 000-100\ 000)\right]\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$=-7\ 394\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$E=-\frac{\Delta_rG_m}{zF}=-\left(\frac{-7\ 394}{2\times96\ 500}\right)\ \text{V}=0.038\ 31\ \text{V}$$

(3) $E=-\frac{\Delta_rG_m}{zF}=-\frac{RT}{zF}\ln\frac{p_2}{p_1}-\frac{\alpha}{zF}(p_2-p_1)=\frac{RT}{zF}\ln\frac{p_1}{p_2}-\frac{\alpha}{zF}(p_2-p_1)$

则　　$(\partial E/\partial T)_p=[R/(zF)]\ln(p_1/p_2)$

$$\Delta_rS_m=zF(\partial E/\partial T)_p=R\ln(p_1/p_2)$$

$$Q_r=T\Delta_rS_m=RT\ln(p_1/p_2)=(8.314\ 5\times298\times\ln20)\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}=7\ 423\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}>0$$

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$m=1\times10^{-4}\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$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$\varphi^{\ominus}_{\text{Au}^+|\text{Au}}=1.68\ \text{V}$。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$K^{\ominus}_{sp}$。

解　(1) 电池反应

$$\frac{1}{2}\text{H}_2(p^{\ominus})+\text{AuI(s)}\longrightarrow\text{Au(s)}+\text{H}^++\text{I}^-$$

电池的电动势为

$$E=E_1^{\ominus}-\frac{RT}{F}\ln(a_{H^+}a_{I^-})=E_1^{\ominus}-\frac{RT}{F}\ln\left(\frac{\gamma_{\pm}m}{m^{\ominus}}\right)^2$$

当$m=0.000\ 1\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$时，设$\gamma_{\pm}=1$，则

$$E_1^{\ominus}=E+\frac{RT}{F}\ln\left(\frac{\gamma_{\pm}m}{m^{\ominus}}\right)^2=\left(0.97+\frac{8.314\ 5\times298}{96\ 500}\times\ln0.000\ 1^2\right)\ \text{V}=0.497\ 0\ \text{V}$$

当$m=3.0\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$时

$$\ln\gamma_{\pm}=\frac{F}{2RT}(E_1^{\ominus}-E)-\ln\frac{m}{m^{\ominus}}=\frac{96\ 500}{2\times8.314\ 5\times298}\times(0.497\ 0-0.41)-\ln3=0.597\ 6$$

$$\gamma_{\pm}=1.818$$

(2) 设计电池 $Au(s)|Au^+||I^-|AuI(s)|Au(s)$

电池反应 $$AuI(s)=\!=\!=Au^++I^-$$

$$E^{\ominus}=\varphi^{\ominus}_{AuI|Au}-\varphi^{\ominus}_{Au^+|Au}$$

而$\varphi^{\ominus}_{AuI|Au}=E_1^{\ominus}$，则

$$E^{\ominus}=E_1^{\ominus}-\varphi^{\ominus}_{Au^+|Au}=(0.497\ 0-1.68)\ \text{V}=-1.183\ 0\ \text{V}$$

$$\ln K_{ap}^{\ominus}=\frac{zFE^{\ominus}}{RT}=\frac{96\ 500\times(-1.183\ 0)}{8.314\ 5\times298}=-46.07$$

$$K_{ap}^{\ominus}=9.82\times10^{-21}$$

33. 有电池Hg(l)|硝酸亚汞(m_1)，HNO_3(m) ‖ 硝酸亚汞(m_2)，HNO_3(m)|Hg(l)，电池中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Hg_2^{2+}还是Hg^+形式存在。

解　(－) $nHg(l)=\!=\!=Hg_n^{n+}(m_1)+ne^-$

(＋) $Hg_n^{n+}(m_2)+ne^-=\!=\!=nHg(l)$

电池反应 $$Hg_n^{n+}(m_2)=\!=\!=Hg_n^{n+}(m_1)$$

$$E=-\frac{RT}{zF}\ln\frac{m_1}{m_2}$$

$$n=z=\frac{RT}{EF}\ln\frac{m_2}{m_1}=\frac{8.314\ 5\times291}{0.029\times96\ 500}\times\ln10=2$$

所以，溶液中存在的是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0.112 0 V。若换用另一缓冲溶液重测电动势，得$E=0.386\ 5$ 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

$$\varphi(\text{玻})=\varphi^{\ominus}(\text{玻})-0.059\ 16\text{pH}$$

$$E_1=\varphi(\text{甘汞})-\varphi^{\ominus}(\text{玻})+0.059\ 16\text{pH}_1$$

$$E_2=\varphi(\text{甘汞})-\varphi^{\ominus}(\text{玻})+0.059\ 16\text{pH}_2$$

$$E_2-E_1=0.059\ 16(\text{pH}_2-\text{pH}_1)$$

$$\begin{aligned}\text{pH}_2&=(E_2-E_1+0.059\ 16\text{pH}_1)/0.059\ 16\\&=(0.386\ 5-0.112\ 0+0.059\ 16\times4.00)/0.059\ 16=8.64\end{aligned}$$

当电池中换用pH＝2.50的缓冲溶液时

$$E_x=E_1+0.059\ 16(\text{pH}_x-\text{pH}_1)=[0.112\ 0+0.059\ 16\times(2.50-4.00)]\ \text{V}=0.023\ 3\ \text{V}$$

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：

$$Pt|H_2(p^{\ominus})|HA(m_1),NaA(m_2),NaCl(m_3)|AgCl(s)|Ag(s)$$

其中HA为丁酸,NaA为丁酸钠。实验数据如下:

$m_1/(mol\cdot kg^{-1})$	$m_2/(mol\cdot kg^{-1})$	$m_3/(mol\cdot kg^{-1})$	E/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$HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$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:

$$\begin{array}{ccccc} HA & \rightleftharpoons & H^+ & + & A^- \\ m_1-x & & x & & x+m_2 \end{array}$$

平衡时

因为活度因子均为1,故

$$K_a^{\ominus}=\frac{a_{H^+}a_{A^-}}{a_{HA}}=\frac{x(x+m_2)}{(m_1-x)m^{\ominus}}$$

题给电池的电池反应为

$$\frac{1}{2}H_2(p^{\ominus})+AgCl(s)=\!=\!=Ag(s)+H^+(x)+Cl^-(m_3)$$

$$E=E^{\ominus}-\frac{RT}{F}\ln\frac{xm_3}{m^{\ominus}m^{\ominus}}=E^{\ominus}-0.059\ 16\lg\frac{xm_3}{m^{\ominus}m^{\ominus}}$$

$$\lg\frac{x}{m^{\ominus}}=\frac{E^{\ominus}-E}{0.059\ 16}-\lg\frac{m_3}{m^{\ominus}}$$

对于题给电池,$E^{\ominus}=\varphi^{\ominus}_{Cl^-|AgCl|Ag}$,查表得$\varphi^{\ominus}_{Cl^-|AgCl|Ag}=0.222\ 4\ V$。将第一组数据代入,得

$$\lg\frac{x}{m^{\ominus}}=\frac{0.222\ 4-0.633\ 87}{0.059\ 16}-\lg 0.007\ 06=-4.804\ 0$$

$$x=1.570\ 4\times10^{-5}\ mol\cdot kg^{-1}$$

代入$K_a^{\ominus}$的表达式中,得

$$K_{a,1}^{\ominus}=\frac{1.570\ 4\times10^{-5}\times(1.570\ 4\times10^{-5}+0.006\ 87)}{0.007\ 17-1.570\ 4\times10^{-5}}=1.511\ 4\times10^{-5}$$

同理可得

$$K_{a,2}^{\ominus}=1.502\ 2\times10^{-5},\quad K_{a,3}^{\ominus}=1.486\ 8\times10^{-5}$$

故

$$\overline{K}_a^{\ominus}=1.500\ 1\times10^{-5}$$

36. 298 K时,下述电池的实验数据如表所示:

$$Pt|H_2(p^{\ominus})|Ba(OH)_2(0.005\ mol\cdot kg^{-1}),BaCl_2(m)|AgCl(s)|Ag(s)$$

$m/(mol\cdot kg^{-1})$	0.005 00	0.011 66	0.018 33	0.028 33
E/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 $\frac{1}{2}H_2(p^{\ominus})+AgCl(s)=\!=\!=Ag(s)+H^++Cl^-$

$$E=E^{\ominus}-\frac{RT}{F}\ln\frac{a_{H^+}a_{Cl^-}}{a_{H_2}^{1/2}}=E^{\ominus}-\frac{RT}{F}\ln\frac{a_{H^+}a_{OH^-}a_{Cl^-}}{a_{H_2}^{1/2}a_{OH^-}}=E^{\ominus}-\frac{RT}{F}\ln\frac{K_w^{\ominus}a_{Cl^-}}{a_{OH^-}}$$

$$\ln K_w^{\ominus}=\frac{(E^{\ominus}-E)F}{RT}-\ln\frac{a_{Cl^-}}{a_{OH^-}}$$

对于题给电池，$E^{\ominus}=\varphi^{\ominus}_{Cl^-|AgCl|Ag}$，查表得 $\varphi^{\ominus}_{Cl^-|AgCl|Ag}=0.222\ 4\ V$；因活度因子均为 1，$a_{OH^-}=m_{OH^-}/m^{\ominus}=0.01$，$a_{Cl^-}=m_{Cl^-}/m^{\ominus}$。将第一组数据代入上式，得

$$\ln K^{\ominus}_{w,1}=\frac{(0.222\ 4-1.049\ 83)\times 96\ 500}{8.314\ 5\times 298}-\ln\frac{0.005\times 2}{0.01}=-32.23$$

$$K^{\ominus}_{w,1}=1.01\times 10^{-14}$$

同理可得

$$K^{\ominus}_{w,2}=1.02\times 10^{-14},\quad K^{\ominus}_{w,3}=1.03\times 10^{-14},\quad K^{\ominus}_{w,4}=1.044\times 10^{-14}$$

故

$$\overline{K}^{\ominus}_{w}=1.03\times 10^{-14}$$

37. 在 298 K 时，有下列两个电池：

(1) Ag(s)|AgCl(s)|HCl 乙醇溶液(m_1)|$H_2(p^{\ominus})$|Pt|$H_2(p^{\ominus})$|HCl 乙醇溶液(m_2)|AgCl(s)|Ag(s)

(2) Ag(s)|AgCl(s)|HCl 乙醇溶液(m_1)|HCl 乙醇液(m_2)|AgCl(s)|Ag(s)

已知HCl 乙醇溶液的浓度分别为 $m_1=8.224\times 10^{-3}\ mol\cdot kg^{-1}$，$m_2=8.238\times 10^{-2} mol\cdot kg^{-1}$，两电池电动势分别为 $E_1=0.082\ 2\ V$，$E_2=0.057\ 7\ V$。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) H^+在HCl 乙醇溶液中的迁移数 t_+；

(3) H^+和 Cl^-的无限稀释离子摩尔电导率 $\Lambda^{\infty}_m(H^+)$和 $\Lambda^{\infty}_m(Cl^-)$的值。已知 $\Lambda^{\infty}_m(HCl)=8.38\times 10^{-3}\ S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$。

解　(1) 串联电池的总反应　　$HCl(m_1)\longrightarrow HCl(m_2)$

因 $E_1=-\frac{RT}{F}\ln\frac{(\gamma_{\pm,2}m_2)^2}{(\gamma_{\pm,1}m_1)^2}$，故

$$\ln\frac{\gamma_{\pm,1}}{\gamma_{\pm,2}}=\frac{E_1F}{2RT}-\ln\frac{m_1}{m_2}=\frac{0.082\ 2\times 96\ 500}{2\times 8.314\ 5\times 298}-\ln\frac{8.238\times 10^{-2}}{8.224\times 10^{-3}}=-0.704$$

得

$$\gamma_{\pm,1}/\gamma_{\pm,2}=0.495$$

(2) 电池反应　　$Cl^-(m_1)\longrightarrow Cl^-(m_2)$

因有液接电势存在，故

$$E_2=\frac{2t_+RT}{F}\ln\frac{a_2(Cl^-)}{a_1(Cl^-)}=\frac{2t_+RT}{F}\ln\frac{\gamma_{\pm,2}m_2}{\gamma_{\pm,1}m_1}$$

$$t_+=\frac{E_2F}{2RT}\left(\ln\frac{\gamma_{\pm,1}m_1}{\gamma_{\pm,2}m_2}\right)^{-1}=\frac{0.057\ 7\times 96\ 500}{2\times 8.314\ 5\times 298}\times\left(\ln\frac{0.495\times 0.082\ 38}{0.008\ 224}\right)^{-1}=0.702$$

(3) $\Lambda^{\infty}_m(H^+)=t_+\Lambda^{\infty}_m(HCl)=(0.702\times 8.38\times 10^{-3})\ S\cdot m^2\cdot mol^{-1}=0.005\ 88\ S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$

$\Lambda^{\infty}_m(Cl^-)=t_-\Lambda^{\infty}_m(HCl)=[(1-0.702)\times 8.38\times 10^{-3}]\ S\cdot m^2\cdot mol^{-1}=0.002\ 5\ S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$

38. 已知 298 K、100 kPa 时，C(石墨)的标准摩尔燃烧焓 $\Delta_cH^{\ominus}_m=-393.5\ kJ\cdot mol^{-1}$。如将C(石墨)的燃烧反应安排成燃料电池

C(石墨,s)|熔融氧化物|O_2(g)|M(s)

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_2(g)	O_2(g)
$S^{\ominus}_m/(J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1})$	5.74	213.74	205.14

解　题给电池的电池反应为

$$C(石墨,s)+O_2(g)\longrightarrow CO_2(g)$$

则

$$\Delta_rH^{\ominus}_m=\Delta_cH^{\ominus}_m=-393.5\ kJ\cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_r S_m^\ominus = S_m^\ominus(CO_2) - S_m^\ominus(C(石墨)) - S_m^\ominus(O_2)$$
$$= (213.74 - 205.14 - 5.74)\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} = 2.86\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$$

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

$$E^\ominus = -\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{zF} = \frac{\Delta_r H_m^\ominus - T\Delta_r S_m^\ominus}{zF} = \left(\frac{-393\ 500 - 298 \times 2.86}{4 \times 96\ 500}\right) V = 1.022\ V$$

39. 在 298 K 时，下述电池的电动势 $E = 0.151\ 9$ V：

$$Ag(s)|AgI(s)|HI(a=1)|H_2(p^\ominus)|Pt$$

并已知下列物质的标准摩尔生成焓：

物　质	AgI(s)	Ag^+	I^-
$\Delta_f H_m^\ominus / (kJ \cdot mol^{-1})$	−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 $Ag(s) + H^+ + I^- \rightleftharpoons AgI(s) + \frac{1}{2}H_2(p^\ominus)$

$$W_e = -p\Delta V = -\sum \nu_g RT = -(0.5 \times 8.314\ 5 \times 298)\ J = -1.239\ kJ$$

$$W_f = -zFE = -(96\ 500 \times 0.151\ 9)\ J = -14.66\ kJ$$

$$\Delta_r H_m = \Delta_f H_m^\ominus(AgI,s) - \Delta_f H_m^\ominus(I^-) = [-61.84 - (-55.94)]\ kJ \cdot mol^{-1} = -5.90\ kJ \cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_r U_m = \Delta_r H_m - \sum \nu_g RT = (-5.90 - 1.239)\ kJ \cdot mol^{-1} = -7.139\ kJ \cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_r G_m = W_f = -14.66\ kJ$$

$$\Delta_r S_m = (\Delta_r H_m - \Delta_r G_m)/T = [(-5\ 900 + 14\ 660)/298]\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} = 29.40\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$$

$$\Delta_r A_m = W_{max} = (-1.239 - 14.66)\ kJ \cdot mol^{-1} = -15.899\ kJ \cdot mol^{-1}$$

$$Q_r = T\Delta_r S_m = 8.761\ kJ$$

(2) $W_f = 0$，　$W_e = -1.239$ kJ，　$Q_p = \Delta_r H_m = -5.90$ 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 $K_w^\ominus(293\ K) = 0.67 \times 10^{-14}$ 和 $K_w^\ominus(303\ K) = 1.45 \times 10^{-14}$。试求：(1) 298 K 和标准压力时，中和反应 $H^+(aq) + OH^-(aq) \rightleftharpoons H_2O(l)$ 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 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 $E^\ominus = 0.927$ V：

$$Pt|H_2(p^\ominus)|KOH(aq)|HgO(s)|Hg(l)$$

并已知反应　$Hg(l) + \frac{1}{2}O_2(g, p^\ominus) \rightleftharpoons HgO(s)$ 的 $\Delta_r G_m^\ominus(298\ K) = -58.5\ kJ \cdot mol^{-1}$。

解　(1) 水的解离为中和反应的逆反应，即

$$H_2O(l) \rightleftharpoons H^+(aq) + OH^-(aq)$$

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

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

当温度由 293 K 升至 303 K 时

$$\Delta_r H_m^{\ominus}(\text{解离})=\frac{RT_1T_2}{T_2-T_1}\ln\frac{K_w^{\ominus}(T_2)}{K_w^{\ominus}(T_1)}$$

$$=\left(\frac{8.314\ 5\times293\times303}{303-293}\times\ln\frac{1.45\times10^{-14}}{0.67\times10^{-14}}\right)\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}=56.99\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

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

$$\Delta_r G_m^{\ominus}(298\ \text{K})=\frac{1}{2}[RT_1\ln K_w^{\ominus}(T_1)+RT_2\ln K_w^{\ominus}(T_2)]$$

$$=\frac{8.314\ 5}{2}\times[293\times\ln(0.67\times10^{-14})+303\times\ln(1.45\times10^{-14})]\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$=-79.89\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_m^{\ominus}=\frac{\Delta_r H_m^{\ominus}-\Delta_r G_m^{\ominus}}{T}=\left[\frac{-56\ 990-(-79\ 890)}{298}\right]\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}=76.85\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

(2) 电池反应 $HgO(s)+H_2(g)\longrightarrow Hg(l)+H_2O(l)$　①

而

$$Hg(l)+\frac{1}{2}O_2(g)\longrightarrow HgO(s)\qquad②$$

$$H_2O(l)\longrightarrow H^+(aq)+OH^-(aq)\qquad③$$

由①+②+③得

$$H_2(g)+\frac{1}{2}O_2(g)\longrightarrow H^+(aq)+OH^-(aq)\qquad④$$

H^+的标准摩尔生成Gibbs 自由能为零，则OH^-的标准摩尔生成Gibbs 自由能

$$\Delta_f G_m^{\ominus}(OH^-)=\Delta_r G_{m,4}^{\ominus}=\Delta_r G_{m,1}^{\ominus}+\Delta_r G_{m,2}^{\ominus}+\Delta_r G_{m,3}^{\ominus}$$

而　　$\Delta_r G_{m,1}^{\ominus}=-zFE^{\ominus}=(-2\times96\ 500\times0.927)\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}=-178.9\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

故　　$\Delta_f G_m^{\ominus}(OH^-)=(-178.9-58.5-79.89)\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}=-317.29\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

自　测　题

1. 下列电池中，电动势与Cl^-的活度无关的是　（　）

A. $Zn|ZnCl_2(a)|Cl_2(p^{\ominus})|Pt$　　B. $Zn|ZnCl_2(a_1)\|KCl(a_2)|AgCl(s)|Ag$

C. $Ag|AgCl|KCl(a)|Cl_2(p^{\ominus})|Pt$　　D. $Pt|H_2(p^{\ominus})|HCl(a)|Cl_2(p^{\ominus})|Pt$

2. 将反应$H^+ + OH^-\longrightarrow H_2O$设计成可逆电池，选出下列电池中正确的一个。　（　）

A. $Pt|H_2|H^+(aq)\|OH^-(aq)|O_2|Pt$　　B. $Pt|H_2|NaOH(aq)|O_2|Pt$

C. $Pt|H_2|NaOH(aq)\|HCl(aq)|H_2|Pt$　　D. $Pt|H_2(p_1)|H_2O(l)|H_2(p_2)|Pt$

3. 298 K 时，$\varphi^{\ominus}_{Au^+|Au}=1.68\ V$，$\varphi^{\ominus}_{Au^{3+}|Au}=1.50\ V$，$\varphi^{\ominus}_{Fe^{3+}|Fe^{2+}}=0.77\ V$，则反应$2Fe^{2+}+Au^{3+}\longrightarrow 2Fe^{3+}+Au^+$的标准平衡常数为　（　）

A. 4.49×10^{21}　　B. 2.29×10^{-22}　　C. 6.61×10^{10}　　D. 7.65×10^{-23}

4. 某燃料电池的反应为$H_2(g)+\frac{1}{2}O_2(g)\longrightarrow H_2O(g)$，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

5. 下列两个电池，电动势分别为E_1和E_2：

$H_2(p^{\ominus})|KOH(0.1\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})|O_2(p^{\ominus})$

$H_2(p^{\ominus})|H_2SO_4(0.01\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})|O_2(p^{\ominus})$

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$Cu|Cu^{2+}(a_2)\|Cu^{2+}(a_1)|Cu$和$Pt|Cu^{2+}(a_2),Cu^{+}(a')\|Cu^{2+}(a_1),Cu^{+}(a')|Pt$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. $E_1\geqslant E_2$

7. 25 ℃时,电极反应$O_2+2H^++2e^-=\!=\!=H_2O_2$的标准电极电势为0.68 V,已知$\varphi^{\ominus}_{O_2|OH^-|H_2O}=0.401$ V,则电极反应$H_2O_2+2H^++2e^-=\!=\!=2H_2O$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AgCl的活度积,则应设计的电池为　　(　)

A. $Ag|AgCl|HCl(aq)\|Cl_2(p)|Pt$　　B. $Pt|Cl_2|HCl(aq)\|AgNO_3(aq)|Ag$

C. $Ag|AgNO_3(aq)\|HCl(aq)|AgCl|Ag$　　D. $Ag|AgCl|HCl(aq)\|AgCl|Ag$

10. 已知298 K时$\varphi^{\ominus}_{Ag^+|Ag}=0.799$ V,电池$Pt|H_2|H_2SO_4(aq)|Ag_2SO_4(s)|Ag(s)$的$E^{\ominus}$为0.627 V,$Ag_2SO_4$的活度积为　　(　)

A. 3.8×10^{-17}　　B. 1.2×10^{-3}　　C. 2.98×10^{-3}　　D. 1.52×10^{-6}

11. $Ag^+|Ag$和$Cl^-|AgCl(s)|Ag$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AgCl在0.01 $mol\cdot kg^{-1}$ KNO_3溶液中的饱和浓度,已知$A=0.509(mol\cdot kg^{-1})^{-1/2}$;(3) 计算反应$AgCl(s)=\!=\!=Ag^+(aq)+Cl^-(aq)$的$\Delta_rG_m^{\ominus}$。

12. 298 K时,反应$H_2(g)+Ag_2O(s)=\!=\!=2Ag(s)+H_2O(l)$的恒容热效应$Q_V=-252.79$ $kJ\cdot mol^{-1}$。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-5.044×10^{-4} $V\cdot K^{-1}$。求$Ag(s)|Ag_2O(s)|OH^-$电极的$\varphi^{\ominus}$。已知298 K时水的离子积$K_w=1\times10^{-14}$。

13. 下列电池可用来测定溶液B中Ca^{2+}的浓度。

$$Hg(l)|Hg_2Cl_2(s)|KCl(1\ mol\cdot kg^{-1})\|\text{溶液 B}|CaC_2O_4(s)|Hg_2C_2O_4(s)|Hg$$

若用加入$NaNO_3$的方法保持溶液B的离子强度为0.1 $mol\cdot kg^{-1}$,当溶液B中含有0.01 $mol\cdot kg^{-1}$ $Ca(NO_3)_2$,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Ca^{2+}的浓度。

14. 下列电池在298 K时,液体接界处$t_{Cd^{2+}}=0.37$。

$$Pb|PbSO_4(s)|CdSO_4(m_1)\,\vdots\,CdSO_4(m_2)|PbSO_4(s)|Pb$$

已知$m_1=0.2$ $mol\cdot kg^{-1}$,$\gamma_{\pm,1}=0.1$,$m_2=0.02$ $mol\cdot kg^{-1}$,$\gamma_{\pm,2}=0.32$。(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,Cu(s)、CuI(s)、HI(aq)及$H_2(p^{\ominus})$体系达平衡时HI的浓度。假设HI在水溶液中完全解离,其平均活度系数$\gamma_+=\gamma_-=\gamma_{\pm}=1$;CuI的溶度积为$5\times10^{-12}$,$\varphi^{\ominus}_{Cu^{2+}|Cu}=0.337$ V;当Cu^{2+}、Cu^+与金属铜达成平衡时$m_{Cu^{2+}}/m^2_{Cu^+}=1.19\times10^6$ $kg\cdot mol^{-1}$。设活度因子均为1。

自测题参考答案

1. C。电池反应为$Ag(s)+\frac{1}{2}Cl_2(p^{\ominus})=\!=\!=AgCl(s)$,$E=E^{\ominus}$。

2. C。$(-)\ \frac{1}{2}H_2+OH^-=\!=\!=H_2O+e^-,(+)\ H^++e^-=\!=\!=\frac{1}{2}H_2$。

3. A。$\varphi^{\ominus}_{Au^{3+}|Au^+}=\frac{3}{2}\varphi^{\ominus}_{Au^{3+}|Au}-\frac{1}{2}\varphi^{\ominus}_{Au^+|Au}=1.41\ V,E^{\ominus}=0.64\ V,E^{\ominus}=\frac{RT}{2F}\ln K^{\ominus}$。

4. A。$\Delta_rG_m=\Delta_rH_m-T\Delta_rS_m=-2FE$。

5. C。因题给电池的电池反应均为$H_2(p^{\ominus})+\frac{1}{2}O_2(p^{\ominus})=\!=\!=H_2O(l),E=E^{\ominus}$。

6. A。$E_1=\frac{RT}{2F}\ln\frac{a_1}{a_2},E_2=\frac{RT}{F}\ln\frac{a_1}{a_2}$。

7. D。$\varphi^{\ominus}_{H_2O_2|H_2O|H^+}=2\left(\varphi^{\ominus}_{O_2|OH^-|H_2O}-\frac{RT}{F}\ln K_w^{\ominus}\right)-\varphi^{\ominus}_{O_2|H_2O_2|H^+}$。

8. A。液接电势与电动势方向相反。

9. C。电池反应$AgCl(s)=\!=\!=Ag^+(aq)+Cl^-(aq)$

10. D。$E^{\ominus}=\varphi^{\ominus}_{Ag_2SO_4|Ag}$，设计电池$Ag|AgNO_3(aq)\parallel H_2SO_4(aq)|Ag_2SO_4|Ag$，则此电池的电池反应为$Ag_2SO_4(s)=\!=\!=2Ag^{2+}(aq)+SO_4^{2-}(aq)$。

11. 根据两个电极设计电池如下：

$$Ag|Ag^+(aq)\parallel Cl^-(aq)|AgCl(s)|Ag$$

电极反应分别为

$(-)\ Ag=\!=\!=Ag^+(aq)+e^-$

$(+)\ AgCl(s)+e^-=\!=\!=Ag+Cl^-(aq)$

则电池反应为

$$AgCl(s)=\!=\!=Ag^+(aq)+Cl^-(aq)$$

$$E^{\ominus}=\varphi^{\ominus}_{AgCl|Ag}-\varphi^{\ominus}_{Ag^+|Ag}=(0.222\ 4-0.799\ 1)\ V=-0.576\ 7\ V$$

$$K_{sp}^{\ominus}=\exp\left(\frac{zFE^{\ominus}}{RT}\right)=\exp\left[\frac{1\times 96\ 500\times(-0.576\ 7)}{8.314\ 5\times 298}\right]=1.76\times10^{-10}$$

(1) 由$K_{sp}^{\ominus}$的值可知，AgCl在水中的饱和溶液的浓度很小，故设$\gamma_{\pm}=1$，则

$$K_{sp}=a_{Ag^+}a_{Cl^-}=\frac{\gamma_+m_{Ag^+}}{m^{\ominus}}\ \frac{\gamma_-m_{Cl^-}}{m^{\ominus}}=\left(\frac{\gamma_{\pm}m}{m^{\ominus}}\right)^2$$

所以AgCl在水中的饱和溶液的浓度为

$$m=m^{\ominus}(K_{sp}^{\ominus})^{1/2}=(1.76\times10^{-10})^{1/2}mol\cdot kg^{-1}=1.33\times10^{-5}\ mol\cdot kg^{-1}$$

(2) 在0.01 mol·kg^{-1}KNO_3溶液中，忽略AgCl对离子强度的贡献，则$I=0.01\ mol\cdot kg^{-1}$，将其代入Debye-Hückel极限公式中，得AgCl的离子平均活度系数为

$$\lg\gamma_{\pm}=-A|z_+z_-|I^{1/2}=-0.050\ 9,\quad \gamma_{\pm}=0.889$$

所以AgCl在0.01 mol·kg^{-1}KNO_3溶液中的饱和浓度为

$$m=\frac{m^{\ominus}}{\gamma_{\pm}}(K_{sp}^{\ominus})^{1/2}=\left[\frac{(1.76\times10^{-10})^{1/2}}{0.889}\right]mol\cdot kg^{-1}=1.49\times10^{-5}\ mol\cdot kg^{-1}$$

(3) $\Delta_rG_m^{\ominus}=-zFE^{\ominus}=-[1\times 96\ 500\times(-0.576\ 7)]\ J\cdot mol^{-1}=55.65\ kJ\cdot mol^{-1}$

12. 将题给反应设计为如下电池：

$$Pt,H_2(g)|H_2O(l)|Ag_2O(s)\ |Ag(s)$$

$(-)\ H_2(g)+2OH^-=\!=\!=2H_2O(l)+2e^-$

$(+)\ Ag_2O(s)+H_2O(l)+2e^-=\!=\!=2Ag(s)+2OH^-$

电池反应为　　$H_2(g)+Ag_2O(s)=\!=\!=2Ag(s)+H_2O(l)$

故设计的电池的电池反应与题给反应一致，$z=2$，则

$$\Delta_rH_m=Q_p\doteq Q_V+\sum\nu_gRT=[-252.79\times10^3+(-1)\times8.314\ 5\times298]\ J\cdot mol^{-1}$$

$$=-255.27\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_rS_m=zF\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p=[2\times96\ 500\times(-5.044)\times10^{-4}]\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}=-97.35\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$\Delta_rG_m=\Delta_rH_m-T\Delta_rS_m=[-255.27\times10^3-298\times(-97.35)]\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}=-226.26\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

电池的电动势为

$$E=-\frac{\Delta_rG_m}{zF}=\left(\frac{226\ 260}{2\times96\ 500}\right)\ \text{V}=1.172\ 3\ \text{V}$$

而此电池的电动势又可写成

$$E=\left(\varphi^{\ominus}_{Ag_2O|Ag|OH^-}-\frac{RT}{2F}\ln a^2_{OH^-}\right)-\left(\varphi^{\ominus}_{H^+|H_2}+\frac{RT}{2F}\ln a^2_{H^+}\right)$$

$$=\varphi^{\ominus}_{Ag_2O|Ag|OH^-}-\frac{RT}{F}\ln(a_{H^+}a_{OH^-})=\varphi^{\ominus}_{Ag_2O|Ag|OH^-}-\frac{RT}{F}\ln K_w^{\ominus}$$

故 $\varphi^{\ominus}_{Ag_2O|Ag|OH^-}=E+\frac{RT}{F}\ln K_w^{\ominus}=\left(1.172\ 3+\frac{8.314\ 5\times298}{96\ 500}\times\ln10^{-14}\right)\ \text{V}=0.344\ 6\ \text{V}$

13. (1) (−) $2Hg(l)+2Cl^-=\!=\!=Hg_2Cl_2(s)+2e^-$

(+) $Hg_2C_2O_4(s)+Ca^{2+}+2e^-=\!=\!=CaC_2O_4(s)+2Hg(l)$

电池反应　　$Hg_2C_2O_4(s)+Ca^{2+}+2Cl^-=\!=\!=CaC_2O_4(s)+Hg_2Cl_2(s)$

(2) 当溶液B中Ca^{2+}的浓度为0.01 mol·kg^{-1}时，电池的电动势为

$$E_1=E^{\ominus}-\frac{RT}{2F}\ln\frac{1}{a_{Ca^{2+},1}a^2_{Cl^-}}=E^{\ominus}+\frac{RT}{F}\ln a_{Cl^-}+\frac{RT}{2F}\ln a_{Ca^{2+},1}$$

当溶液B中Ca^{2+}的浓度改变时，电池的电动势为

$$E_2=E^{\ominus}+\frac{RT}{F}\ln a_{Cl^-}+\frac{RT}{2F}\ln a_{Ca^{2+},2}$$

两式相减得

$$E_2-E_1=\frac{RT}{2F}\ln\frac{a_{Ca^{2+},2}}{a_{Ca^{2+},1}}=\frac{RT}{2F}\ln\frac{\gamma_{Ca^{2+},2}(m_{Ca^{2+},2}/m^{\ominus})}{\gamma_{Ca^{2+},1}(m_{Ca^{2+},1}/m^{\ominus})}$$

因溶液B的离子强度不变，则$\gamma_{Ca^{2+},2}=\gamma_{Ca^{2+},1}$，所以

$$\ln\frac{m_{Ca^{2+},2}}{m^{\ominus}}=\frac{2F}{RT}(E_2-E_1)+\ln\frac{m_{Ca^{2+},1}}{m^{\ominus}}=\frac{2\times96\ 500}{8.314\ 5\times298}\times(0.311\ 1-0.324\ 3)+\ln0.01$$

$$=-5.633$$

故 $$m_{Ca^{2+},2}=3.58\times10^{-3}\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$$

14. (1) 题给电池是一个电解质浓差电池，其电极反应为

(−) $Pb+SO_4^{2-}(a_1)=\!=\!=PbSO_4(s)+2e^-$

(+) $PbSO_4(s)+2e^-=\!=\!=Pb+SO_4^{2-}(a_2)$

故电池反应为　　$SO_4^{2-}(a_1)=\!=\!=SO_4^{2-}(a_2)$

(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

$$a_1=\frac{\gamma_{\pm,1}m_1}{m^{\ominus}}=0.1\times0.2=0.02,\quad a_2=\frac{\gamma_{\pm,2}m_2}{m^{\ominus}}=0.32\times0.02=0.006\ 4$$

对于2-2价型电解质$CdSO_4$，其液接电势为

$$E_j=(2t_+-1)\frac{RT}{2F}\ln\frac{a_1}{a_2}=\left[(2\times0.37-1)\times\frac{8.314\ 5\times298}{2\times96\ 500}\times\ln\frac{0.02}{0.006\ 4}\right]\ \text{V}=-0.003\ 80\ \text{V}$$

浓差电势为

$$E_c=\frac{RT}{2F}\ln\frac{a_1}{a_2}=\left(\frac{8.314\ 5\times298}{2\times96\ 500}\times\ln\frac{0.02}{0.006\ 4}\right)\ \text{V}=0.014\ 63\ \text{V}$$

所以电池的电动势为

$$E=E_j+E_c=(-0.003\ 80+0.014\ 63)\ \mathrm{V}=0.010\ 83\ \mathrm{V}$$

15. 题给平衡体系可构成如下电池

$$\mathrm{Cu(s)|CuI(s)|HI(aq)|H_2}(p^\ominus)\mathrm{|Pt}$$

则相应电极反应及电池反应为

$$(-)\ \mathrm{Cu(s)+I^-(aq)=\!=\!=CuI(s)+e^-}$$

$$(+)\ \mathrm{H^+(aq)+e^-=\!=\!=\frac{1}{2}H_2}(p^\ominus)$$

电池反应　　$\mathrm{Cu(s)+I^-+H^+=\!=\!=CuI(s)+\frac{1}{2}H_2}(p^\ominus)$

电池的电动势

$$E=\left(\varphi^\ominus_{\mathrm{H^+|H_2}}+\frac{RT}{F}\ln a_{\mathrm{H^+}}\right)-\left(\varphi^\ominus_{\mathrm{CuI|I^-|Cu}}-\frac{RT}{F}\ln a_{\mathrm{I^-}}\right)=-\varphi^\ominus_{\mathrm{CuI|I^-|Cu}}+\frac{RT}{F}\ln(a_{\mathrm{H^+}}a_{\mathrm{I^-}})$$

平衡时$E=0$,则

$$\varphi^\ominus_{\mathrm{CuI|I^-|Cu}}=\frac{RT}{F}\ln(a_{\mathrm{H^+}}a_{\mathrm{I^-}}) \qquad ①$$

又考虑下列电池　　$\mathrm{Cu(s)|Cu^+(aq)\ \|\ I^-(aq)|CuI(s)|Cu(s)}$

其电极反应与电池反应分别为

$$(-)\ \mathrm{Cu(s)=\!=\!=Cu^+(aq)+e^-}$$

$$(+)\ \mathrm{CuI(s)+e^-=\!=\!=Cu(s)+I^-(aq)}$$

电池反应　　$\mathrm{CuI(s)=\!=\!=Cu^+(aq)+I^-(aq)}$

其标准电动势为　　$E^\ominus=\varphi^\ominus_{\mathrm{CuI|I^-|Cu}}-\varphi^\ominus_{\mathrm{Cu^+|Cu}}=\frac{RT}{F}\ln K^\ominus_{sp}$

则

$$\varphi^\ominus_{\mathrm{CuI|I^-|Cu}}=\varphi^\ominus_{\mathrm{Cu^+|Cu}}+\frac{RT}{F}\ln K^\ominus_{sp} \qquad ②$$

再利用下列电池　　$\mathrm{Cu(s)|Cu^+(aq)\ \|\ Cu^{2+}(aq)|Cu(s)}$

其电池反应为　　$\mathrm{Cu(s)+Cu^{2+}(aq)=\!=\!=2Cu^+(aq)}$

电动势为　　$E=\left(\varphi^\ominus_{\mathrm{Cu^{2+}|Cu}}+\frac{RT}{2F}\ln a_{\mathrm{Cu^{2+}}}\right)-\left(\varphi^\ominus_{\mathrm{Cu^+|Cu}}+\frac{RT}{2F}\ln a^2_{\mathrm{Cu^+}}\right)$

当Cu(s)、$\mathrm{Cu^{2+}}$及$\mathrm{Cu^+}$达平衡时,$E=0$。即

$$\varphi^\ominus_{\mathrm{Cu^+|Cu}}=\varphi^\ominus_{\mathrm{Cu^{2+}|Cu}}+\frac{RT}{2F}\ln\frac{a_{\mathrm{Cu^{2+}}}}{a^2_{\mathrm{Cu^+}}} \qquad ③$$

将式③代入式②再代入式①,得

$$\varphi^\ominus_{\mathrm{Cu^{2+}|Cu}}+\frac{RT}{2F}\ln\frac{a_{\mathrm{Cu^{2+}}}}{a^2_{\mathrm{Cu^+}}}+\frac{RT}{F}\ln K^\ominus_{sp}=\frac{RT}{F}\ln(a_{\mathrm{H^+}}a_{\mathrm{I^-}})$$

$$\ln(a_{\mathrm{H^+}}a_{\mathrm{I^-}})=\frac{F\varphi^\ominus_{\mathrm{Cu^{2+}|Cu}}}{RT}+\frac{1}{2}\ln\frac{a_{\mathrm{Cu^{2+}}}}{a^2_{\mathrm{Cu^+}}}+\ln K^\ominus_{sp}$$

$$=\frac{96\ 500\times0.337}{8.314\ 5\times298}+\frac{1}{2}\ln(1.19\times10^6)+\ln(5\times10^{-12})=-5.90$$

故

$$a_{\mathrm{H^+}}a_{\mathrm{I^-}}=0.002\ 74$$

$$m_{\mathrm{HI}}=a_{\mathrm{HI}}m^\ominus=(a_{\mathrm{H^+}}a_{\mathrm{I^-}})^{1/2}m^\ominus=(0.002\ 74)^{1/2}m^\ominus=0.052\ 3\ \mathrm{mol\cdot kg^{-1}}$$

第十章　电解与极化作用

基本公式

1. 分解电压

$$E_{分解} = E_{可逆} + \Delta E_{不可逆} + IR$$

$$\Delta E_{不可逆} = \eta_{阳} + \eta_{阴}$$

2. 阴极超电势

$$\eta_{阴} = (\varphi_{平} - \varphi_{不可逆})_{阴}$$

3. 阳极超电势

$$\eta_{阳} = (\varphi_{不可逆} - \varphi_{平})_{阳}$$

4. 阴极析出电势

$$\varphi_{阴,析出} = \varphi_{阴,可逆} - \eta_{阴}$$

5. 阳极析出电势

$$\varphi_{阳,析出} = \varphi_{阳,可逆} + \eta_{阳}$$

6. 实际分解电压

$$E_{分解} = \varphi_{阳,析出} - \varphi_{阴,析出} = E_{可逆} + \eta_{阴} + \eta_{阳}$$

7. Tafel 公式

$$\eta = a + b\ln\frac{j}{j^{\ominus}}, \quad j^{\ominus} = 1\ \mathrm{A \cdot cm^2}$$

习题详解

1. 要在一面积为 100 cm^2 的薄铁片两面都镀上厚度为 0.05 mm 的均匀镍层，计算所需的时间。已知所用电流为 2.0 A，电流效率为 96%，$\rho(Ni,s)=8.9\ g \cdot cm^{-3}$，$M(Ni)=58.7\ g \cdot mol^{-1}$。

解　根据 Faraday 定律，有

$$Q = nzF = \frac{m}{M}zF = \frac{\rho V}{M}zF$$

而

$$Q = It$$

故

$$t=\frac{\rho VzF}{MI}=\left(\frac{8.9\times10^{3}\times0.01\times0.05\times10^{-3}\times2\times2\times96\ 500}{58.7\times10^{-3}\times2\times0.96}\right)\ \mathrm{s}=15\ 240.8\ \mathrm{s}=4.23\ \mathrm{h}$$

2. 在 298 K 和标准压力下，计算下列电解池在 298 K 时的可逆分解电压：

(1) Pt(s)|NaOH(1.0 $mol \cdot kg^{-1}$, $\gamma_{\pm}=0.68$)|Pt(s)

(2) Pt(s)|HBr(0.05 $mol \cdot kg^{-1}$, $\gamma_{\pm}=0.860$)|Pt(s)

(3) Ag(s)|$AgNO_3$(0.50 $mol \cdot kg^{-1}$, $\gamma_{\pm}=0.526$)‖$AgNO_3$(0.01 $mol \cdot kg^{-1}$, $\gamma_{\pm}=0.902$)|Ag(s)

解　(1) 查表得 $\varphi^{\ominus}_{O_2|OH^-}=0.401\ V$,则

$$E_{分解}=\varphi_{阳}-\varphi_{阴}=\left(\varphi^{\ominus}_{O_2|OH^-}-\frac{RT}{2F}\ln a^2_{OH^-}\right)-\left(\varphi^{\ominus}_{H^+|H_2}-\frac{RT}{2F}\ln\frac{1}{a^2_{H^+}}\right)$$

$$=\varphi^{\ominus}_{O_2|OH^-}+\frac{RT}{F}\ln\frac{1}{a_{H^+}a_{OH^-}}=\varphi^{\ominus}_{O_2|OH^-}+\frac{RT}{F}\ln\frac{1}{K_w}$$

$$=\left(0.401-\frac{8.314\ 5\times 298}{96\ 500}\times\ln 10^{-14}\right)=1.229\ V$$

(2) 查表得 $\varphi^{\ominus}_{Br_2|Br^-}=1.065\ V$,则

$$E_{分解}=\varphi_{阳}-\varphi_{阴}=\left(\varphi^{\ominus}_{Br_2|Br^-}-\frac{RT}{F}\ln a_{Br^-}\right)-\left(\varphi^{\ominus}_{H^+|H_2}-\frac{RT}{F}\ln\frac{1}{a_{H^+}}\right)=\varphi^{\ominus}_{Br_2|Br^-}-\frac{RT}{F}\ln(a_{H^+}a_{Br^-})$$

$$=\left[1.065-\frac{2\times 8.314\ 5\times 298}{96\ 500}\times\ln(0.860\times 0.05)\right]V=1.227\ V$$

(3) $$E_{分解}=\varphi_{阳}-\varphi_{阴}=-\frac{RT}{F}\ln\frac{a(Ag^+,0.01\ mol\cdot kg^{-1},\gamma_{\pm}=0.902)}{a(Ag^+,0.50\ mol\cdot kg^{-1},\gamma_{\pm}=0.526)}$$

$$=\left(-\frac{8.314\ 5\times 298}{96\ 500}\times\ln\frac{0.01\times 0.902}{0.5\times 0.526}\right)\ V=0.086\ 6\ V$$

3. 在298 K 和标准压力下,用镀铂黑的铂电极电解 $a_{H^+}=1.0$ 的水溶液,当所用的电流密度 $j=5\times10^{-3}A\cdot cm^{-2}$ 时,计算使电解能顺利进行的最小分解电压。已知 $\eta_{O_2}=0.487\ V$,$\eta_{H_2}\approx 0$,忽略电阻引起的电位降,$H_2O(l)$ 的标准摩尔生成Gibbs 自由能 $\Delta_fG_m^{\ominus}=-237.129\ kJ\cdot mol^{-1}$。

解　根据题意,有

$$E_{分解}=E_{可逆}+\Delta E_{不可逆}+IR=E_{可逆}+\Delta E_{不可逆}$$

$$=E_{可逆}+\eta_{阳}+\eta_{阴}$$

因电解反应为　　$$H_2O(l)\overset{电解}{=\!=\!=}H_2(g)+\frac{1}{2}O_2(g)$$

故　　$$E_{可逆}=-\frac{\Delta_rG_m^{\ominus}}{zF}=-\frac{\Delta_fG_m^{\ominus}}{zF}=\frac{237\ 129}{2\times 96\ 500}\ V=1.228\ 6\ V$$

则　　$$E_{分解}=E_{可逆}+\eta_{阳}+\eta_{阴}=(1.228\ 6+0.487+0)\ V=1.715\ 6\ V$$

4. 在 298 K 时使下述电解池发生电解作用:

$$Pt(s)|CdCl_2(1.0\ mol\cdot kg^{-1}),NiSO_4(1.0\ mol\cdot kg^{-1})|Pt(s)$$

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 $\varphi^{\ominus}_{Cd^{2+}|Cd}=-0.402\ 9\ V$,$\varphi^{\ominus}_{Ni^{2+}|Ni}=-0.250\ V$。因活度因子均为1,且不考虑超电势,故

$$\varphi_{Cd^{2+}|Cd}=\varphi^{\ominus}_{Cd^{2+}|Cd}=-0.402\ 9\ V,\quad \varphi_{Ni^{2+}|Ni}=\varphi^{\ominus}_{Ni^{2+}|Ni}=-0.250\ V$$

$$\varphi_{H^+|H_2}=\frac{RT}{F}\ln a_{H^+}=\left(\frac{8.314\ 5\times 298}{96\ 500}\times\ln 10^{-7}\right)\ V=-0.414\ V$$

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 Ni^{2+} 首先被还原而析出 Ni(s)。

查表得 $\varphi^{\ominus}_{Cl_2|Cl^-}=1.359\ 5\ V$,$\varphi^{\ominus}_{O_2|OH^-}=0.401\ V$,则

$$\varphi_{Cl_2|Cl^-}=\varphi^{\ominus}_{Cl_2|Cl^-}-\frac{RT}{F}\ln a_{Cl^-}=\left(1.359\ 5-\frac{8.314\ 5\times 298}{96\ 500}\times\ln 2\right)\ V=1.342\ V$$

$$\varphi_{O_2|OH^-}=\varphi^{\ominus}_{O_2|OH^-}-\frac{RT}{F}\ln a_{OH^-}=\left(0.401-\frac{8.314\ 5\times 298}{96\ 500}\times\ln 10^{-7}\right)\ V=0.815\ V$$

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OH^-首先被氧化而析出$O_2(g)$。

$$E_{分解} = \varphi_{阳} - \varphi_{阴} = \varphi_{O_2|OH^-} - \varphi_{Ni^{2+}|Ni} = (0.815 + 0.250)\ V = 1.065\ V$$

5. 298 K 时，用Pb(s)为电极来电解H_2SO_4溶液，已知其浓度为0.10 mol·kg^{-1}，$\gamma_{\pm}=0.265$，若在电解过程中，把Pb 阴极与另一甘汞电极相连组成原电池，测得其电动势$E=1.068\ 5$ V。试求$H_2(g)$在Pb 阴极上的超电势(只考虑H_2SO_4的一级解离)。已知所用甘汞电极的电极电势$\varphi_{甘汞}=0.280\ 6$ V。

解　考虑超电势的存在，则电池的电动势为

$$E = \varphi_{阳,实} - \varphi_{阴,实}$$

而

$$\varphi_{阳,实} = \varphi_{甘汞}$$

$$\varphi_{阴,实} = \varphi_{H^+|H_2} - \eta = \frac{RT}{F}\ln a_{H^+} - \eta$$

则

$$E = \varphi_{甘汞} - \varphi_{H^+|H_2} + \eta$$

故

$$\eta = E - \varphi_{甘汞} + \varphi_{H^+|H_2} = E - \varphi_{甘汞} + \frac{RT}{F}\ln a_{H^+}$$

$$= \left[1.068\ 5 - 0.280\ 6 + \frac{8.314\ 5 \times 298}{96\ 500} \times \ln(0.265 \times 0.10)\right] V = 0.694\ 7\ V$$

6. 在锌电极上析出氢气的Tafel 公式为

$$\eta/V = 0.72 + 0.116\lg[j/(A \cdot cm^{-2})]$$

在298 K 时，用Zn(s)作阴极，惰性物质作阳极，电解浓度为0.1 mol·kg^{-1}的$ZnSO_4$溶液，设溶液pH值为7.0，若要使$H_2(g)$不和锌同时析出，应控制什么条件？

解　查表得$\varphi^{\ominus}_{Zn^{2+}|Zn}=-0.762\ 8$ V，设活度因子均为1，则

$$\varphi_{Zn^{2+}|Zn}=\varphi^{\ominus}_{Zn^{2+}|Zn}+\frac{RT}{2F}\ln a_{Zn^{2+}}=\left(-0.762\ 8+\frac{8.314\ 5\times 298}{2\times 96\ 500}\times\ln 0.1\right)\ V=-0.792\ 4\ V$$

$$\varphi_{H^+|H_2}=\frac{RT}{F}\ln a_{H^+}-\eta_{H_2}=\frac{8.314\ 5\times 298}{96\ 500}\times\ln 10^{-7}-(0.72+0.116\lg j)=-1.134-0.116\lg j$$

若要使H_2不和锌同时析出，应有$\varphi_{H^+|H_2}<\varphi_{Zn^{2+}|Zn}$，即

$$-1.134-0.116\lg j<-0.792\ 4$$

$$\lg j>\frac{1.134-0.792\ 4}{-0.116}=-2.945$$

故

$$j>1.135\times 10^{-3}\ A\cdot cm^{-2}$$

控制电流密度大于1.135×10^{-3} A·cm^{-2}时，$H_2(g)$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 A·cm^{-2}时，$H_2(g)$和$O_2(g)$在Ag(s)电极上的超电势分别为0.87 V 和0.98 V。今用Ag(s)电极电解浓度为0.01 mol·kg^{-1}的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$\varphi^{\ominus}_{Ag_2O|Ag}=0.334$ V，$\varphi^{\ominus}_{O_2|OH^-}=0.401$ V，$\varphi^{\ominus}_{Na^+|Na}=-2.714$ V。

在阴极，可能发生的反应及相应的电势为

$$2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2(g)$$

$$\varphi_{H^+|H_2} = \frac{RT}{F}\ln a_{H^+} - \eta_{H_2} = \left(\frac{8.314\ 5 \times 298}{96\ 500} \times \ln 10^{-12} - 0.87\right)\ V = -1.58\ V$$

$$Na^+ + e^- \longrightarrow Na$$

$$\varphi_{Na^+|Na}=\varphi^{\ominus}_{Na^+|Na}+\frac{RT}{F}\ln a_{Na^+}=\left(-2.714+\frac{8.314\ 5\times 298}{96\ 500}\times\ln 10^{-2}\right)\ \mathrm{V}=-2.832\ \mathrm{V}$$

故阴极上首先是H^+被还原成$H_2(g)$。

在阳极，可能发生的反应及相应的电势为

$$2OH^- = H_2O+\frac{1}{2}O_2(g)+2e^-$$

$$\varphi_{O_2|OH^-}=\varphi^{\ominus}_{O_2|OH^-}-\frac{RT}{F}\ln a_{OH^-}+\eta_{O_2}$$

$$=\left(0.401-\frac{8.314\ 5\times 298}{96\ 500}\times\ln 10^{-2}+0.98\right)\ \mathrm{V}=1.499\ \mathrm{V}$$

$$2Ag(s)+2OH^- = Ag_2O(s)+H_2O+2e^-$$

$$\varphi_{Ag_2O|Ag}=\varphi^{\ominus}_{Ag_2O|Ag}-\frac{RT}{F}\ln a_{OH^-}=\left(0.344-\frac{8.314\ 5\times 298}{96\ 500}\times\ln 10^{-2}\right)\ \mathrm{V}=0.462\ 2\ \mathrm{V}$$

故阳极上首先是Ag(s)被氧化成$Ag_2O(s)$。

此时外加电压为

$$E_{分解}=\varphi_{阳}-\varphi_{阴}=(0.462\ 2+1.58)\ \mathrm{V}=2.042\ 2\ \mathrm{V}$$

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$\varphi^{\ominus}_{Pb^{2+}|Pb}=-0.13\ \mathrm{V}$，$\varphi^{\ominus}_{Sn^{2+}|Sn}=-0.14\ \mathrm{V}$。

解　要镀Pb-Sn 合金，两者的电极电势必须相等，即

$$\varphi_{Pb^{2+}|Pb}=\varphi_{Sn^{2+}|Sn}$$

忽略超电势的影响，则

$$\varphi^{\ominus}_{Pb^{2+}|Pb}+\frac{RT}{2F}\ln a_{Pb^{2+}}=\varphi^{\ominus}_{Sn^{2+}|Sn}+\frac{RT}{2F}\ln a_{Sn^{2+}}$$

$$\ln\frac{a_{Sn^{2+}}}{a_{Pb^{2+}}}=\frac{2F(\varphi^{\ominus}_{Pb^{2+}|Pb}-\varphi^{\ominus}_{Sn^{2+}|Sn})}{RT}=\frac{2\times 96\ 500\times(-0.13+0.14)}{8.314\ 5\times 298}=0.779$$

故

$$\frac{a_{Sn^{2+}}}{a_{Pb^{2+}}}=2.179$$

9. 在298 K 和标准压力下，某混合溶液中，$CuSO_4$ 浓度为0.50 mol·kg^{-1}，H_2SO_4 浓度为0.01 mol·kg^{-1}，用铂电极进行电解，首先Cu(s)沉积到Pt 电极上。若$H_2(g)$在Cu(s)上的超电势为0.23 V，问当外加电压增加到有$H_2(g)$在电极上析出时，溶液中所余Cu^{2+}的浓度为多少？(设活度因子均为1，H_2SO_4 作一级解离处理。)

解　阴极上首先$Cu^{2+}+2e^-\longrightarrow Cu(s)$，阳极上$OH^-$被氧化成$O_2$，当有0.5 mol·kg^{-1}的Cu 析出就有(2×0.5) mol·kg^{-1}OH^-被氧化，溶液中(2×0.5) mol·kg^{-1}H^+留下，若$H^+ + SO_4^{2-} = HSO_4^-$，$H^+$的浓度为(0.5+0.01) mol·kg^{-1}。

$$\varphi_{H^+|H_2}=\frac{RT}{F}\ln a_{H^+}-\eta_{H_2}=\left(\frac{8.314\ 5\times 298}{96\ 500}\times\ln 0.51-0.23\right)\ \mathrm{V}=-0.247\ \mathrm{V}$$

当H_2 析出时，应有

$$\varphi_{H^+|H_2}=\varphi_{Cu^{2+}|Cu}$$

查表得$\varphi^{\ominus}_{Cu^{2+}|Cu}=0.337\ \mathrm{V}$，故

$$-0.247=0.337+\frac{8.314\ 5\times 298}{2\times 96\ 500}\times\ln a_{Cu^{2+}}$$

$$\ln a_{Cu^{2+}}=-45.49$$

$$a_{Cu^{2+}} = 1.75 \times 10^{-20}, \quad m_{Cu^{2+}} = 1.75 \times 10^{-20}\ \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

10. 在 298 K 和标准压力下，以 Pt 为阴极，C(石墨)为阳极，电解含 $CdCl_2$(0.01 mol · kg^{-1})和 $CuCl_2$(0.02 mol · 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 O_2(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 $\varphi^{\ominus}_{Cd^{2+}|Cd} = -0.402\ 9$ V，$\varphi^{\ominus}_{Cu^{2+}|Cu} = 0.337$ V，则在阴极

$$\varphi_{Cd^{2+}|Cd} = \varphi^{\ominus}_{Cd^{2+}|Cd} + \frac{RT}{2F}\ln a_{Cd^{2+}} = \left(-0.402\ 9 + \frac{8.314\ 5 \times 298}{2 \times 96\ 500} \times \ln 0.01\right)\ \text{V}$$

$$= -0.462\ \text{V}$$

$$\varphi_{Cu^{2+}|Cu} = \varphi^{\ominus}_{Cu^{2+}|Cu} + \frac{RT}{2F}\ln a_{Cu^{2+}} = \left(0.337 + \frac{8.314\ 5 \times 298}{2 \times 96\ 500} \times \ln 0.02\right)\ \text{V} = 0.286\ 8\ \text{V}$$

$$\varphi_{H^+|H_2} = \frac{RT}{F}\ln a_{H^+} = \left(\frac{8.314\ 5 \times 298}{96\ 500} \times \ln 10^{-7}\right)\ \text{V} = -0.414\ \text{V}$$

因

$$\varphi_{Cu^{2+}|Cu} > \varphi_{H^+|H_2} > \varphi_{Cd^{2+}|Cd}$$

故在阴极上首先是 Cu^{2+} 被还原成 Cu(s)。

(2) 查表得 $\varphi^{\ominus}_{Cl_2|Cl^-} = 1.359\ 5$ V，$\varphi^{\ominus}_{O_2|H_2O|H^+} = 1.229$ V，则在阳极

$$\varphi_{Cl_2|Cl^-} = \varphi^{\ominus}_{Cl_2|Cl^-} - \frac{RT}{F}\ln a_{Cl^-} = \left(1.359\ 5 - \frac{8.314\ 5 \times 298}{96\ 500} \times \ln 0.06\right)\ \text{V} = 1.432\ \text{V}$$

$$\varphi_{O_2|H_2O|H^+} = \varphi^{\ominus}_{O_2|H_2O|H^+} + \frac{RT}{F}\ln a_{H^+} = \left(1.229 + \frac{8.314\ 5 \times 298}{96\ 500} \times \ln 10^{-7}\right)\ \text{V} = 0.815\ \text{V}$$

因 $\varphi_{O_2|H_2O|H^+} < \varphi_{Cl_2|Cl^-}$，故阳极反应为 $2H_2O \longrightarrow 4H^+ + O_2(g) + 4e^-$。当 Cu 析出 0.02 mol · kg^{-1}后，溶液中 H^+ 的浓度为(2×0.02) mol · kg^{-1}，则此时在阳极

$$\varphi_{O_2|H_2O|H^+} = \varphi^{\ominus}_{O_2|H_2O|H^+} + \frac{RT}{F}\ln a_{H^+} = \left(1.229 + \frac{8.314\ 5 \times 298}{96\ 500} \times \ln 0.04\right)\ \text{V} = 1.146\ \text{V}$$

所以

$$E_{分解} = \varphi_{O_2|H_2O|H^+} - \varphi_{Cd^{2+}|Cd} = [1.146 - (-0.462)]\ \text{V} = 1.608\ \text{V}$$

(3) 当第二种金属析出时，有

$$\varphi_{Cd^{2+}|Cd} = \varphi_{Cu^{2+}|Cu} = \varphi^{\ominus}_{Cu^{2+}|Cu} + \frac{RT}{2F}\ln a_{Cu^{2+}}$$

$$\ln a_{Cu^{2+}} = \frac{2F(\varphi_{Cd^{2+}|Cd} - \varphi^{\ominus}_{Cu^{2+}|Cu})}{RT} = \frac{2 \times 96\ 500 \times (-0.462 - 0.337)}{8.314\ 5 \times 298} = -62.24$$

$$a_{Cu^{2+}} = 9.32 \times 10^{-28}, \quad m_{Cu^{2+}} = 9.32 \times 10^{-28}\ \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

(4) 考虑 O_2(g)在石墨上的超电势，则

$$\varphi_{O_2|H_2O|H^+} = (0.815 + 0.85)\ \text{V} = 1.665\ \text{V}$$

$\varphi_{O_2|H_2O|H^+} > \varphi_{Cl_2|Cl^-}$，故阳极上 Cl_2(g)先析出。

11. 在298 K 和标准压力下，用铁Fe(s)为阴极，C(石墨)为阳极，电解6.0 mol · kg^{-1}的NaCl 水溶液。若 H_2(g)在铁阴极上的超电势为0.20 V，O_2(g)在石墨阳极上的超电势为0.60 V，Cl_2(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 $\varphi^{\ominus}_{Na^+|Na} = -2.714$ V，$\varphi^{\ominus}_{O_2|OH^-} = 0.401$ V，$\varphi^{\ominus}_{Cl_2|Cl^-} = 1.359\ 5$ V，则在阴极

$$\varphi_{Na^+|Na} = \varphi^{\ominus}_{Na^+|Na} + \frac{RT}{F}\ln a_{Na^+} = \left(-2.714 + \frac{8.314\ 5 \times 298}{96\ 500} \times \ln 6.0\right)\ \text{V} = -2.668\ \text{V}$$

$$\varphi_{H^+|H_2}=\frac{RT}{F}\ln a_{H^+}-\eta_{H_2}=\left(\frac{8.314\ 5\times 298}{96\ 500}\times\ln 10^{-7}-0.2\right)\ \mathrm{V}=-0.614\ \mathrm{V}$$

故在阴极上先析出$H_2(g)$。

在阳极

$$\varphi_{O_2|OH^-}=\varphi^{\ominus}_{O_2|OH^-}-\frac{RT}{F}\ln a_{OH^-}+\eta_{O_2}=\left(0.401-\frac{8.314\ 5\times 298}{96\ 500}\times\ln 10^{-7}+0.60\right)\ \mathrm{V}=1.415\ \mathrm{V}$$

$$\varphi_{Cl_2|Cl^-}=\varphi^{\ominus}_{Cl_2|Cl^-}-\frac{RT}{F}\ln a_{Cl^-}=\left(1.359\ 5-\frac{8.314\ 5\times 298}{96\ 500}\times\ln 6.0\right)\ \mathrm{V}=1.314\ \mathrm{V}$$

故在阴极上先析出$Cl_2(g)$。

为了使电解能进行，至少需外加的电压为

$$E_{分解}=\varphi_{阳}-\varphi_{阴}=\varphi_{Cl_2|Cl^-}-\varphi_{H^+|H_2}=(1.314+0.614)\ \mathrm{V}=1.928\ \mathrm{V}$$

12. 在298 K和标准压力时，电解一含Zn^{2+}溶液，希望当Zn^{2+}浓度降至$1\times10^{-4}\ \mathrm{mol\cdot kg^{-1}}$时，仍不会有$H_2(g)$析出，试问溶液的pH值应控制在多少为好？已知$H_2(g)$在Zn(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$\varphi^{\ominus}_{Zn^{2+}|Zn}=-0.762\ 8\ \mathrm{V}$，当$Zn^{2+}$浓度降至$1\times10^{-4}\ \mathrm{mol\cdot kg^{-1}}$时

$$\varphi_{Zn^{2+}|Zn}=\varphi^{\ominus}_{Zn^{2+}|Zn}+\frac{RT}{2F}\ln a_{Zn^{2+}}=\left(-0.762\ 8+\frac{8.314\ 5\times 298}{2\times 96\ 500}\times\ln 10^{-4}\right)\ \mathrm{V}=-0.881\ 0\ \mathrm{V}$$

若要使此时没有$H_2(g)$析出，则应有$\varphi_{H^+|H_2}<\varphi_{Zn^{2+}|Zn}$，即

$$\frac{RT}{F}\ln a_{H^+}-\eta_{H_2}=-0.059\ 16\mathrm{pH}-0.72<-0.881\ 0$$

故

$$\mathrm{pH}>\frac{0.881\ 0-0.72}{0.059\ 16}=2.72$$

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Cd^{2+}、Zn^{2+}混合溶液。已知Cd^{2+}和Zn^{2+}的浓度均为$0.10\ \mathrm{mol\cdot kg^{-1}}$（设活度因子均为1），$H_2(g)$在Cd(s)和Zn(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Cd^{2+}与Zn^{2+}浓度相同时，只需比较两者的标准电极电势，查表得$\varphi^{\ominus}_{Cd^{2+}|Cd}=-0.402\ 9\ \mathrm{V}$，$\varphi^{\ominus}_{Zn^{2+}|Zn}=-0.762\ 8\ \mathrm{V}$，即

$$\varphi^{\ominus}_{Cd^{2+}|Cd}>\varphi^{\ominus}_{Zn^{2+}|Zn}$$

故阴极上首先析出Cd。

(2) Zn^{2+}开始析出时的电势为

$$\varphi_{Zn^{2+}|Zn}=\varphi^{\ominus}_{Zn^{2+}|Zn}+\frac{RT}{2F}\ln a_{Zn^{2+}}=\left(-0.762\ 8+\frac{8.314\ 5\times 298}{2\times 96\ 500}\times\ln 0.1\right)\ \mathrm{V}=-0.792\ 4\ \mathrm{V}$$

Zn^{2+}析出时应有

$$\varphi_{Zn^{2+}|Zn}=\varphi_{Cd^{2+}|Cd}=\varphi^{\ominus}_{Cd^{2+}|Cd}+\frac{RT}{2F}\ln a_{Cd^{2+}}$$

$$\ln a_{Cd^{2+}}=\frac{2F(\varphi_{Zn^{2+}|Zn}-\varphi^{\ominus}_{Cd^{2+}|Cd})}{RT}=\frac{2\times 96\ 500\times(-0.792\ 4+0.402\ 9)}{8.314\ 5\times 298}=-30.34$$

$$a_{Cd^{2+}}=6.66\times10^{-14},\quad m_{Cd^{2+}}=6.66\times10^{-14}\ \mathrm{mol\cdot kg^{-1}}$$

(3) $H_2(g)$在Cd上的析出电势为

$$\varphi_{H^+|H_2}(\text{Cd 上})=\frac{RT}{F}\ln a_{H^+}-\eta_{H_2}(\text{Cd 上})=\left(\frac{8.314\ 5\times 298}{96\ 500}\times\ln 10^{-7}-0.48\right)\ \text{V}=-0.89\ \text{V}$$

$H_2(g)$在Zn上的析出电势为

$$\varphi_{H^+|H_2}(\text{Zn 上})=\frac{RT}{F}\ln a_{H^+}-\eta_{H_2}(\text{Zn 上})=\left(\frac{8.314\ 5\times 298}{96\ 500}\times\ln 10^{-7}-0.70\right)\ \text{V}=-1.11\ \text{V}$$

而Cd^{2+}开始析出的电势为

$$\varphi_{Cd^{2+}|Cd}=\varphi^{\ominus}_{Cd^{2+}|Cd}+\frac{RT}{2F}\ln a_{Cd^{2+}}=\left(-0.402\ 9+\frac{8.314\ 5\times 298}{2\times 96\ 500}\times\ln 0.1\right)\ \text{V}=-0.432\ 5\ \text{V}$$

两个$\varphi_{H^+|H_2}$的值均小于$\varphi_{Cd^{2+}|Cd}$和$\varphi_{Zn^{2+}|Zn}$，所以$H_2(g)$不会析出。

14. 在298 K和标准压力时，电解含有Ag^+($a_{Ag^+}=0.05$)、Fe^{2+}($a_{Fe^{2+}}=0.01$)、Cd^{2+}($a_{Cd^{2+}}=0.001$)、Ni^{2+}($a_{Ni^{2+}}=0.1$)和H^+($a_{H^+}=0.001$)的混合溶液，并设a_{H^+}不随电解的进行而变化，又已知$H_2(g)$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$\varphi^{\ominus}_{Ag^+|Ag}=0.799\ 1\ \text{V}$，$\varphi^{\ominus}_{Fe^{2+}|Fe}=-0.440\ 2\ \text{V}$，$\varphi^{\ominus}_{Cd^{2+}|Cd}=-0.402\ 9\ \text{V}$，$\varphi^{\ominus}_{Ni^{2+}|Ni}=-0.250\ \text{V}$，则

$$\varphi_{Ag^+|Ag}=\varphi^{\ominus}_{Ag^+|Ag}+\frac{RT}{F}\ln a_{Ag^+}=\left(0.799\ 1+\frac{8.314\ 5\times 298}{96\ 500}\times\ln 0.05\right)\ \text{V}=0.722\ 2\ \text{V}$$

$$\varphi_{Fe^{2+}|Fe}=\varphi^{\ominus}_{Fe^{2+}|Fe}+\frac{RT}{2F}\ln a_{Fe^{2+}}=\left(-0.440\ 2+\frac{8.314\ 5\times 298}{2\times 96\ 500}\times\ln 0.01\right)\ \text{V}=-0.499\ 3\ \text{V}$$

$$\varphi_{Cd^{2+}|Cd}=\varphi^{\ominus}_{Cd^{2+}|Cd}+\frac{RT}{2F}\ln a_{Cd^{2+}}=\left(-0.402\ 9+\frac{8.314\ 5\times 298}{2\times 96\ 500}\times\ln 0.001\right)\ \text{V}=-0.491\ 6\ \text{V}$$

$$\varphi_{Ni^{2+}|Ni}=\varphi^{\ominus}_{Ni^{2+}|Ni}+\frac{RT}{2F}\ln a_{Ni^{2+}}=\left(-0.250+\frac{8.314\ 5\times 298}{2\times 96\ 500}\times\ln 0.1\right)\ \text{V}=-0.279\ 6\ \text{V}$$

$$\varphi_{H^+|H_2}=\frac{RT}{F}\ln a_{H^+}=\left(\frac{8.314\ 5\times 298}{96\ 500}\times\ln 0.001\right)\ \text{V}=-0.177\ 4\ \text{V}$$

$$\varphi_{H^+|H_2}(\text{Ag 上})=\varphi_{H^+|H_2}-\eta_{H_2}(\text{Ag 上})=(-0.177\ 4-0.20)\ \text{V}=-0.377\ 4\ \text{V}$$

$$\varphi_{H^+|H_2}(\text{Ni 上})=\varphi_{H^+|H_2}-\eta_{H_2}(\text{Ni 上})=(-0.177\ 4-0.24)\ \text{V}=-0.417\ 4\ \text{V}$$

$$\varphi_{H^+|H_2}(\text{Fe 上})=\varphi_{H^+|H_2}-\eta_{H_2}(\text{Fe 上})=(-0.177\ 4-0.18)\ \text{V}=-0.357\ 4\ \text{V}$$

$$\varphi_{H^+|H_2}(\text{Cd 上})=\varphi_{H^+|H_2}-\eta_{H_2}(\text{Cd 上})=(-0.177\ 4-0.30)\ \text{V}=-0.477\ 4\ \text{V}$$

故在阴极上析出物质的顺序：Ag、Ni、H_2、Cd、Fe。

15. 在298 K时，溶液中含Ag^+和CN^-的原始浓度分别为$m_{Ag^+}=0.1\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$，$m_{CN^-}=0.25\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$，当形成了配离子$[Ag(CN)_2]^-$后，其解离常数$K_a^{\ominus}=3.8\times 10^{-19}$。试计算在该溶液中$Ag^+$的剩余浓度和Ag(s)的析出电势(设活度因子均为1)。

解 $[Ag(CN)_2]^-\rightleftharpoons Ag^+ + 2CN^-$

平衡时a_B $0.1-x$ x $0.05+2x$

则
$$K_a^{\ominus}=\frac{a_{Ag^+}a^2_{CN^-}}{a_{[Ag(CN)_2]^-}}=\frac{x(0.05+2x)^2}{0.1-x}=3.8\times 10^{-19}$$

因平衡常数很小，故x很小，上式可简化为

$$\frac{x(0.05)^2}{0.1}=3.8\times 10^{-19}$$

$$x=\frac{m_{Ag^+}}{m^{\ominus}}=1.52\times10^{-17},\quad m_{Ag^+}=1.52\times10^{-17}\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$$

查表得 $\varphi^{\ominus}_{Ag^+|Ag}=0.799\ 1\ \text{V}$，则

$$\varphi_{Ag^+|Ag}=\varphi^{\ominus}_{Ag^+|Ag}+\frac{RT}{F}\ln a_{Ag^+}=\left[0.799\ 1+\frac{8.314\ 5\times298}{96\ 500}\times\ln(1.52\times10^{-17})\right]\text{V}=-0.195\ \text{V}$$

16. 欲从镀银废液中回收金属银，废液中 $AgNO_3$ 的浓度为 $1\times10^{-6}\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$，还含有少量 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？Cu^{2+} 的浓度低于多少才不致使Cu(s)和Ag(s)同时析出(设所有的活度因子均为1)？

解　查表得 $\varphi^{\ominus}_{Ag^+|Ag}=0.799\ 1\ \text{V}$，当回收了99%的银时，$Ag^+$ 的浓度为 $1\times10^{-8}\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$，则

$$\varphi_{Ag^+|Ag}=\varphi^{\ominus}_{Ag^+|Ag}+\frac{RT}{F}\ln a_{Ag^+}=\left(0.799\ 1+\frac{8.314\ 5\times298}{96\ 500}\times\ln10^{-8}\right)\text{V}=0.326\ 2\ \text{V}$$

故阴极电势应低于0.326 2 V。

为不致使Cu(s)和Ag(s)同时析出，应有

$$\varphi_{Cu^{2+}|Cu}=\varphi^{\ominus}_{Cu^{2+}|Cu}+\frac{RT}{2F}\ln a_{Cu^{2+}}<\varphi_{Ag^+|Ag}$$

查表得 $\varphi^{\ominus}_{Cu^{2+}|Cu}=0.337\ \text{V}$，则

$$\ln a_{Cu^{2+}}<\frac{2F(\varphi_{Ag^+|Ag}-\varphi^{\ominus}_{Cu^{2+}|Cu})}{RT}=\frac{2\times96\ 500\times(0.326\ 2-0.337)}{8.314\ 5\times298}=-0.841\ 3$$

故
$$a_{Cu^{2+}}<0.431\ 1,\quad m_{Cu^{2+}}<0.431\ 1\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$$

Cu^{2+} 的浓度要低于 $0.431\ 1\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$。

17. 工业上目前电解食盐水制造NaOH的反应为

① $2NaCl+2H_2O\xrightarrow{电解}2NaOH+H_2(g)+Cl_2(g)$

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

② $2NaCl+H_2O+\frac{1}{2}O_2(空气)\xrightarrow{电解}2NaOH+Cl_2(g)$

(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

阴极　　$2H_2O+2e^-=\!=\!=H_2(g)+2OH^-$

阳极　　$2NaCl=\!=\!=2Na^++Cl_2(g)+2e^-$

反应②

阴极　　$H_2O+\frac{1}{2}O_2+2e^-=\!=\!=2OH^-$

阳极　　$2NaCl=\!=\!=2Na^++Cl_2(g)+2e^-$

(2) 查表得 $\varphi^{\ominus}_{Cl_2|Cl^-}=1.36\ \text{V}$，则反应①

$$\varphi_{阳}\approx\varphi^{\ominus}_{Cl_2|Cl^-}=1.36\ \text{V}$$

$$\varphi_{阴}=\varphi_{H^+|H_2}=\frac{RT}{F}\ln a_{H^+}=\left(\frac{8.314\ 5\times298}{96\ 500}\times\ln10^{-14}\right)\text{V}=-0.83\ \text{V}$$

$$E_{分解}=\varphi_{阳}-\varphi_{阴}=2.19\ \text{V}$$

查表得 $\varphi^{\ominus}_{O_2|OH^-}=0.401\ \text{V}$，设空气中 O_2 的活度为0.21，则反应②

$$\varphi_{阳} \approx \varphi^{\ominus}_{Cl_2|Cl^-} = 1.36\ V$$

$$\varphi_{阴} = \varphi_{O_2|OH^-} = \varphi^{\ominus}_{O_2|OH^-} - \frac{RT}{2F}\ln\frac{a^2_{OH^-}}{a^{1/2}_{O_2}} = \varphi^{\ominus}_{O_2|OH^-} - \frac{RT}{4F}\ln\frac{1}{a_{O_2}}$$

$$= \left(0.401 - \frac{8.314\ 5 \times 298}{4 \times 96\ 500} \times \ln\frac{1}{0.21}\right)\ V = 0.39\ V$$

$$E_{分解} = \varphi_{阳} - \varphi_{阴} = 0.97\ V$$

(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 mol·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 mol·kg^{-1}的$ZnCl_2$ 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_2,至Br^-浓度为1×10^{-4} mol·kg^{-1};

(3) 析出Cl_2,至Cl^-浓度为1×10^{-4}mol·kg^{-1}。

解 查表得$\varphi^{\ominus}_{Zn^{2+}|Zn} = -0.762\ 8\ V$,在阴极上各物质的析出电势为

$$\varphi_{Zn^{2+}|Zn} = \varphi^{\ominus}_{Zn^{2+}|Zn} + \frac{RT}{2F}\ln a_{Zn^{2+}} = \left(-0.762\ 8 + \frac{8.314\ 5\times298}{2\times96\ 500}\ln0.1\right)\ V = -0.792\ 5\ V$$

$$\varphi_{H^+|H_2} = \frac{RT}{F}\ln a_{H^+} = \left(\frac{8.314\ 5\times298}{96\ 500}\times\ln10^{-7}\right)\ V = -0.431\ 8\ V$$

故在阴极先析出H_2(g)。

(1) 查表得$\varphi^{\ominus}_{I_2|I^-} = 0.535\ 5\ V$,当已析出99%的碘时

$$\varphi_{I_2|I^-} = \varphi^{\ominus}_{I_2|I^-} - \frac{RT}{F}\ln a_{I^-} = \left[0.535\ 5 - \frac{8.314\ 5\times298}{96\ 500}\times\ln(0.1\times0.01)\right]\ V = 0.712\ 9\ V$$

$$E_{分解} = \varphi_{I_2|I^-} - \varphi_{H^+|H_2} = 1.126\ 7\ V$$

(2) 查表得$\varphi^{\ominus}_{Br_2|Br^-} = 1.065\ 2\ V$,当析出$Br_2$至$Br^-$浓度为$1\times10^{-4}$ mol·kg^{-1}时

$$\varphi_{Br_2|Br^-} = \varphi^{\ominus}_{Br_2|Br^-} - \frac{RT}{F}\ln a_{Br^-} = \left[1.065\ 2 - \frac{8.314\ 5\times298}{96\ 500}\times\ln10^{-4}\right]\ V = 1.301\ 7\ V$$

$$E_{分解} = \varphi_{Br_2|Br^-} - \varphi_{H^+|H_2} = 1.715\ 5\ V$$

(3) 查表得$\varphi^{\ominus}_{Cl_2|Cl^-} = 1.359\ 5\ V$,当析出$Cl_2$至$Cl^-$浓度为$1\times10^{-4}$ mol·kg^{-1}时

$$\varphi_{Cl_2|Cl^-} = \varphi^{\ominus}_{Cl_2|Cl^-} - \frac{RT}{F}\ln a_{Cl^-} = \left(1.359\ 5 - \frac{8.314\ 5\times298}{96\ 500}\times\ln10^{-4}\right)\ V = 1.596\ 0\ V$$

$$E_{分解} = \varphi_{Cl_2|Cl^-} - \varphi_{H^+|H_2} = 2.009\ 8\ V$$

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(NaCl)=0.25 的溶液来获得Cl_2(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$8\times10^{-4}\Omega$,外加电压为4.5 V,电流强度为2 000 A。每小时从阴极区流出溶液为27.46 kg,其中w(NaOH)=0.10,w(NaCl)=0.13。已知下述电池的电动势为2.3 V:

$$Pt(s)|H_2(p^{\ominus})|NaOH(w=0.10),NaCl(w=0.13)$$

$$\|\ NaCl(w=0.25)|Cl_2(p^{\ominus})|Pt(s)$$

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 $H_2O+e^- \longrightarrow \frac{1}{2}H_2(p^\ominus)+OH^-$

每小时由阴极区得到的电解产物NaOH的物质的量为

$$n(\mathrm{NaOH}) = \frac{W(\mathrm{NaOH})w(\mathrm{NaOH})}{M(\mathrm{NaOH})} = \left(\frac{27.46 \times 0.10}{0.04}\right)\ \mathrm{mol} = 68.65\ \mathrm{mol}$$

故
$$I(\text{理论}) = \frac{nzF}{t} = \left(\frac{68.65 \times 1 \times 96\,500}{3\,600}\right)\ \mathrm{A} = 1\,840.2\ \mathrm{A}$$

$$\text{电流效率} = \frac{I(\text{理论})}{I(\text{实际})} \times 100\% = \frac{1\,840.2}{2\,000} \times 100\% = 92\%$$

(2) 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

$$IR = (2\,000 \times 8 \times 10^{-4})\ \mathrm{V} = 1.6\ \mathrm{V}$$

因$E(\text{外加})=E(\text{理论})+IR+\eta$，则用于克服极化的电势降为

$$\eta = E(\text{外加}) - E(\text{理论}) - IR = (4.5 - 2.3 - 1.6)\ \mathrm{V} = 0.6\ \mathrm{V}$$

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 W=3.6 kJ·h^{-1})的电池，每分钟需要供给298 K、100 kPa压力的$H_2(g)$的体积。已知该电池反应每消耗1 mol $H_2(g)$时的$\Delta_rG_m^\ominus=-237.1\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$。

(3) 该电池的电动势为多少？

解　(1) Ni(s)|$H_2(g)$|KOH(aq)|$O_2(g)$|Ni(s)

(−)　$H_2(g)+2OH^- \longrightarrow 2H_2O(l)+2e^-$

(+)　$\frac{1}{2}O_2(g)+H_2O+2e^- \longrightarrow 2OH^-$

电池反应　　$H_2(g)+\frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow H_2O(l)$

(2) 100 W$=\frac{3.6\ \mathrm{kJ\cdot h^{-1}}\times 100}{60\ \mathrm{min\cdot h^{-1}}}=6\ \mathrm{kJ\cdot min^{-1}}$，即每分钟电池所做的可逆电功为6 kJ。可逆操作时，$\Delta_rG_m^\ominus=W_{max}$，则每分钟需要供给298 K、$p^\ominus$压力的$H_2(g)$的量为

$$n(H_2) = \frac{6\ \mathrm{kJ\cdot min^{-1}}}{237.1\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}} = 0.025\ 3\ \mathrm{mol\cdot min^{-1}}$$

$$V(H_2)=\frac{n(H_2)RT}{p(H_2)}=\left(\frac{0.025\ 3\times 8.314\ 5\times 298}{100\ 000}\right)\ \mathrm{m^3\cdot min^{-1}}=6.27\times 10^{-4}\ \mathrm{m^3\cdot min^{-1}}$$

(3) $E^\ominus=-\frac{\Delta_rG_m^\ominus}{zF}=\left(\frac{237\ 100}{2\times 96\ 500}\right)\ \mathrm{V}=1.228\ \mathrm{V}$

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：

酸性条件　　$2H_3O^+ + 2e^- \longrightarrow 2H_2O + H_2(p^\ominus)$

$$O_2(p^\ominus) + 4H^+ + 4e^- \longrightarrow 2H_2O(l)$$

碱性条件　　$O_2(p^\ominus) + 2H_2O(l) + 4e^- \longrightarrow 4OH^-$

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$\varphi_{阴}>\varphi_{阳}$，则金属发生腐蚀。查表得$\varphi^{\ominus}_{Al^{3+}|Al}=-1.66\ V$，$\varphi^{\ominus}_{Cu^{2+}|Cu}=0.337\ V$，$\varphi^{\ominus}_{Fe^{2+}|Fe}=-0.440\ V$，$\varphi^{\ominus}_{Ag^{+}|Ag}=0.799\ V$，$\varphi^{\ominus}_{Pb^{2+}|Pb}=-0.126\ V$，$\varphi^{\ominus}_{Au^{3+}|Au}=1.50\ V$。

金属阳极的氧化反应，可写成如下通式：

$$M \rightleftharpoons M^{z+} + ze^-$$

则其电极电势为

$$\varphi_{M^{z+}|M}=\varphi^{\ominus}_{M^{z+}|M}+\frac{RT}{zF}\ln a_{M^{z+}}$$

将题给条件代入上式，得

$$\varphi_{M^{z+}|M}=\varphi^{\ominus}_{M^{z+}|M}+\frac{8.314\ 5\times 298}{z\times 96\ 500}\ln 10^{-6}=\varphi^{\ominus}_{M^{z+}|M}-\frac{0.355\ V}{z}$$

则

$$\varphi_{Al^{3+}|Al}=(-1.66-0.355/3)\ V=-1.78\ V$$

$$\varphi_{Cu^{2+}|Cu}=(0.337-0.355/2)\ V=0.160\ V$$

$$\varphi_{Fe^{2+}|Fe}=(-0.440-0.355/2)\ V=-0.618\ V$$

$$\varphi_{Ag^{+}|Ag}=(0.799-0.355/1)\ V=0.444\ V$$

$$\varphi_{Pb^{2+}|Pb}=(-0.126-0.355/2)\ V=-0.304\ V$$

$$\varphi_{Au^{3+}|Au}=(1.50-0.355/3)\ V=1.38\ V$$

阴极上的还原反应及相应的电极电势如下：

酸性条件

$$H_3O^+ + e^- \longrightarrow H_2O + \frac{1}{2}H_2(p^{\ominus})$$

$$\varphi_1=\frac{RT}{F}\ln a_{H^+}=\left(\frac{2.303\times 8.314\ 5\times 298}{96\ 500}\lg a_{H^+}\right)\ V=-0.059pH\ V$$

$$pH=1,\quad \varphi_1=-0.059\ V$$

$$pH=6,\quad \varphi_1=-0.354\ V$$

$$\frac{1}{4}O_2(p^{\ominus})+H^+ + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}H_2O$$

查表得$\varphi^{\ominus}_{O_2|H_2O|H^+}=1.23\ V$，则

$$\varphi_2=\varphi^{\ominus}_{O_2|H_2O|H^+}+\frac{RT}{F}\ln a_{H^+}=\left(1.23+\frac{8.314\ 5\times 298}{96\ 500}\ln a_{H^+}\right)\ V=(1.23-0.059pH)\ V$$

$$pH=1,\quad \varphi_2=1.17\ V$$

$$pH=6,\quad \varphi_2=0.88\ V$$

碱性条件

$$\frac{1}{4}O_2(p^{\ominus})+\frac{1}{2}H_2O+e^- \rightleftharpoons OH^-$$

查表得$\varphi^{\ominus}_{O_2|OH^-}=0.401\ V$，则

$$\varphi_3=\varphi^{\ominus}_{O_2|OH^-}-\frac{RT}{F}\ln a_{OH^-}=\varphi^{\ominus}_{O_2|OH^-}-\frac{RT}{F}\ln K_w+\frac{RT}{F}\ln a_{H^+}$$

$$=\left(0.401-\frac{8.314\ 5\times 298}{96\ 500}\ln 10^{-14}+\frac{8.314\ 5\times 298}{96\ 500}\ln a_{H^+}\right)\ V$$

$$= (1.23 - 0.059\text{pH})\ \text{V}$$

$$\text{pH} = 8,\quad \varphi_3 = 0.758\ \text{V}$$

$$\text{pH} = 14,\quad \varphi_3 = 0.404\ \text{V}$$

(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 $CO(p^\ominus)+\frac{1}{2}O_2(p^\ominus)=\!=\!=CO_2(p^\ominus)$ 安排成燃料电池,计算该电池的热效率($\Delta_rG_m^\ominus/\Delta_rH_m^\ominus$)。已知该反应的 $\Delta_rG_m^\ominus=-257.11\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,$\Delta_rH_m^\ominus=-283.0\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$。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

$$\eta_1 = \frac{\Delta_rG_m^\ominus}{\Delta_rH_m^\ominus} = \frac{-257.11}{-283.0} = 90.85\%$$

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

$$\eta_2 = 1 - \frac{T_2}{T_1} = 1 - \frac{300}{1\,000} = 70.0\%$$

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 $\varphi_{平,j}$ 及 φ_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. $\varphi_{平,阳}-\varphi_{平,阴}$　　B. $\varphi_{阳}-\varphi_{阴}$　　C. $\varphi_{阳,最小}-\varphi_{阴,最大}$　　D. $\varphi_{阳,最大}-\varphi_{阴,最小}$

2. 298 K、0.1 mol·dm^{-3}的HCl 溶液中氢电极的热力学电势为−0.06 V,电解此溶液时,氢在铜电极上的析出电势 φ_{H_2}　(　)

A. 大于−0.06 V　　B. −0.06 V　　C. 小于−0.06 V　　D. 不能判定

3. 298 K 时,以石墨为阳极,电解 0.01 mol·kg^{-1}NaCl 溶液,已知 $\varphi^\ominus_{Cl_2|Cl^-}=1.36\ \text{V}$,$\eta_{Cl_2}=0\ \text{V}$,$\varphi^\ominus_{O_2|OH^-}=0.401\ \text{V}$,$\eta_{O_2}=0.8\ \text{V}$,则在阳极上首先析出　(　)

A. Cl_2　　B. O_2　　C. Cl_2 与 O_2 混合气体　　D. 无气体析出

4. 用铜电极电解 $CuCl_2$ 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 $j\approx0$,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. $|j|=j_0\neq0$ 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. $\varphi_{Zn^{2+}|Zn}$(平)$<\varphi_{Fe^{2+}|Fe}$(平) B. $\varphi_{Zn^{2+}|Zn}<\varphi_{Fe^{2+}|Fe}$

C. $\varphi_{H^+|H_2}$(平,Zn)$<\varphi_{H^+|H_2}$(平,Fe) D. $\varphi_{H^+|H_2}$(Zn)$<\varphi_{H^+|H_2}$(Fe)

11. 298 K 时,以 Pt 为阳极,Fe 为阴极,电解浓度为 1 mol·kg^{-1}的 NaCl 水溶液(活度因子为 0.66)。设电极表面有H_2(g)不断逸出时的电流密度为0.1 A·cm^{-2},Pt 逸出Cl_2(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$a=0.73$ V,$b=0.11$ V,$\varphi^{\ominus}_{Cl_2|Cl^-}=1.36$ 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$FeCl_2$(0.01 mol·kg^{-1})和$CuCl_2$(0.02 mol·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$\varphi^{\ominus}_{Fe^{2+}|Fe}=-0.440$ V,$\varphi^{\ominus}_{Cu^{2+}|Cu}=0.337$ V,$\varphi^{\ominus}_{Cl_2|Cl^-}=1.36$ V。

13. 某溶液中含有1.00 mol·kg^{-1}的$Zn(NO_3)_2$ 和1.00 mol·kg^{-1}的$Cu(NO_3)_2$,pH=4.0,该溶液在25 ℃时,用光滑的Pt 片作为电极。试问当阴极电势达−0.30 V 时,阴极上发生什么反应?这时溶液中残余Cu^{2+}的浓度为多少?已知H_2 在光滑Pt 片和Cu 片上的超电势分别为0.1 V 和0.2 V,$\varphi^{\ominus}_{Zn^{2+}|Zn}=-0.762\ 8$ V,$\varphi^{\ominus}_{Cu^{2+}|Cu}=0.337$ 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Cr^{2+}的浓度为1 mol·kg^{-1},则为进行不锈钢电镀,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Cr^{2+}的浓度为2.5 mol·kg^{-1}、Fe^{2+}的浓度为0.5 mol·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$\varphi^{\ominus}_{Cr^{2+}|Cr}=-0.56$ V,$\varphi^{\ominus}_{Fe^{2+},Fe}=-0.44$ V。

15. 298 K 时,某钢铁容器内盛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 Fe^{2+} 的浓度超过 10^{-6} mol·dm^{-3}时,则认为容器已被腐蚀。已知 $\varphi^{\ominus}_{Fe^{2+}|Fe}=-0.440\ 2$ V,H_2 在铁上析出时的超电势为0.40 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。$\varphi_{Cl_2|Cl^-}=1.48\ V$，$\varphi_{O_2|OH^-}=1.62\ V$。

4. D。因为 $\varphi^{\ominus}_{Cu^{2+}|Cu}<\varphi^{\ominus}_{O_2|OH^-}<\varphi^{\ominus}_{Cl_2|Cl^-}$。

5. C。原电池正极是阴极，负极是阳极。

6. D。

7. B。如果 $j_0\to\infty$，则 $\eta\to 0$。

8. D。

9. D。

10. D。

11. 设溶液的pH=7，则理论分解电压为

$$E_{理论}=\varphi_+-\varphi_-=\left(\varphi^{\ominus}_{Cl_2|Cl}-\frac{RT}{F}\ln a_{Cl^-}\right)-\left(\varphi^{\ominus}_{H^+|H_2}+\frac{RT}{F}\ln a_{H^+}\right)$$

$$=\left[1.36-\frac{8.314\ 5\times 298}{96\ 500}\times\ln(0.66\times 1)-\frac{8.314\ 5\times 298}{96\ 500}\times\ln 10^{-7}\right]\ V$$

$$=1.78\ V$$

阴极上析出 $H_2(g)$，阳极上析出 $Cl_2(g)$，故

$$\eta_{阴}=a+b\lg\frac{j}{A\cdot cm^{-2}}=\left(0.73+0.11\times\lg\frac{0.1\ A\cdot cm^{-2}}{A\cdot cm^{-2}}\right)\ V=0.62\ V$$

$$\eta_{阳}=0\ V$$

则实际分解电压为

$$E_{实际}=E_{理论}+\eta_{阴}+\eta_{阳}=(1.78+0.62)\ V=2.40\ V$$

12. (1) 根据题意，在阴极上，Fe 的析出电势为

$$\varphi_{Fe^{2+}|Fe}=\varphi^{\ominus}_{Fe^{2+}|Fe}+\frac{RT}{2F}\ln a_{Fe^{2+}}=\left(-0.440+\frac{8.314\ 5\times 298}{2\times 96\ 500}\times\ln 0.01\right)\ V=-0.499\ V$$

而 Cu 的析出电势为

$$\varphi_{Cu^{2+}|Cu}=\varphi^{\ominus}_{Cu^{2+}|Cu}+\frac{RT}{2F}\ln a_{Cu^{2+}}=\left(0.337+\frac{8.314\ 5\times 298}{2\times 96\ 500}\times\ln 0.02\right)\ V=0.287\ V$$

因 $\varphi_{Cu^{2+}|Cu}>\varphi_{Fe^{2+}|Fe}$，所以 Cu 先析出。

(2) 在阳极上，应是 Cl_2 析出，其析出电势为

$$\varphi_{Cl_2|Cl^-}=\varphi^{\ominus}_{Cl_2|Cl^-}-\frac{RT}{F}\ln a_{Cl^-}=\left(1.36+\frac{8.314\ 5\times 298}{96\ 500}\times\ln 0.06\right)\ V=1.43\ V$$

则阴极上，当金属 Fe 析出时，分解电压为

$$E_{分解}=\varphi_{Cl_2|Cl^-}-\varphi_{Fe^{2+}|Fe}=(1.43+0.499)\ V=1.93\ V$$

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

$$\varphi_{Cu^{2+}|Cu}=\varphi^{\ominus}_{Cu^{2+}|Cu}+\frac{RT}{2F}\ln a_{Cu^{2+}}=-0.499\ V$$

即 $$\ln a_{Cu^{2+}}=\frac{2F}{RT}(-0.499-\varphi^{\ominus}_{Cu^{2+},Cu})=\frac{2\times 96\ 500}{8.314\ 5\times 298}\times(-0.499-0.337)=-65.1$$

故 $$a_{Cu^{2+}}=5.34\times10^{-29},\quad m_{Cu^{2+}}=5.34\times10^{-29}\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$$

13. 因不考虑活度因子的影响，故在阴极上，Zn 的析出电势为

$$\varphi_{Zn^{2+}|Zn}=\varphi^{\ominus}_{Zn^{2+}|Zn}=-0.762\ 8\ \text{V}<-0.30\ \text{V}$$

Cu 的析出电势为

$$\varphi_{Cu^{2+}|Cu}=\varphi^{\ominus}_{Cu^{2+}|Cu}=0.337>-0.30\ \text{V}$$

故当阴极电势达 −0.30 V 时，Zn 不会析出，而 Cu 能析出。

当阴极电势为 −0.30 V 时，有

$$\varphi_{Cu^{2+}|Cu}=\varphi^{\ominus}_{Cu^{2+}|Cu}+\frac{RT}{2F}\ln a_{Cu^{2+}}=-0.30\ \text{V}$$

$$\ln a_{Cu^{2+}}=\frac{2F}{RT}(\varphi_{Cu^{2+}|Cu}-\varphi^{\ominus}_{Cu^{2+}|Cu})=\frac{2\times 96\ 500}{8.314\ 5\times 298}\times(-0.30-0.337)=-49.6$$

故 $$a_{Cu^{2+}}=2.88\times10^{-22},\quad m_{Cu^{2+}}=2.88\times10^{-22}\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$$

由上述结果可知，当阴极电势为 −0.30 V 时，1.00 mol · kg^{-1} Cu^{2+} 在阴极几乎全部析出，此时，在阳极应有 2 mol · kg^{-1} 的 OH^- 反应生成 $O_2(g)$，即增加 2.00 mol · kg^{-1} 的 H^+，则氢的析出电势为

$$\varphi_{H^+|H_2|Cu}=\varphi^{\ominus}_{H^+|H_2}+\frac{RT}{F}\ln a_{H^+}-\eta_{H_2,Cu}=\left(\frac{8.314\ 5\times 298}{96\ 500}\times\ln 2.00-0.2\right)\ \text{V}=-0.182\ \text{V}>-0.30\ \text{V}$$

所以，H_2 也在阴极析出。

14. (1) 为了使 Cr 和 Fe 同时沉积，应有

$$\varphi_{Cr^{2+}|Cr}=\varphi_{Fe^{2+}|Fe}$$

因活度因子为 1，故

$$\varphi^{\ominus}_{Cr^{2+}|Cr}=\varphi^{\ominus}_{Fe^{2+}|Fe}+\frac{RT}{2F}\ln a_{Fe^{2+}}$$

$$\ln a_{Fe^{2+}}=\frac{2F}{RT}(\varphi^{\ominus}_{Cr^{2+}|Cr}-\varphi^{\ominus}_{Fe^{2+}|Fe})=\frac{2\times 96\ 500}{8.314\ 5\times 298}\times(0.56+0.44)=-9.35$$

故 $$a_{Fe^{2+}}=8.70\times10^{-5},\quad m_{Fe^{2+}}=8.70\times10^{-5}\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$$

即 Fe^{2+} 的浓度应为 $8.70\times10^{-5}\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$。

(2) 当考虑 Fe 析出的超电势时，为了使 Cr 和 Fe 同时沉积，应有

$$\varphi_{Cr^{2+}|Cr}=\varphi_{Fe^{2+}|Fe}-\eta_{Fe}$$

即 $$\varphi^{\ominus}_{Cr^{2+}|Cr}+\frac{RT}{2F}\ln a_{Cr^{2+}}=\varphi^{\ominus}_{Fe^{2+}|Fe}+\frac{RT}{2F}\ln a_{Fe^{2+}}-\eta_{Fe}$$

故

$$\eta_{Fe}=\varphi^{\ominus}_{Fe^{2+}|Fe}-\varphi^{\ominus}_{Cr^{2+}|Cr}+\frac{RT}{2F}\ln\frac{a_{Fe^{2+}}}{a_{Cr^{2+}}}$$

$$=\left(-0.44+0.56+\frac{8.314\ 5\times 298}{2\times 96\ 500}\times\ln\frac{0.5}{2.5}\right)\ \text{V}=0.10\ \text{V}$$

15. 当溶液的 pH=4.0 时，氢的析出电势为

$$\varphi_{H^+|H_2}=-0.059\ 16\text{pH}-\eta_{H_2}=(-0.059\ 16\times 4-0.40)\ \text{V}=-0.636\ 6\ \text{V}$$

而当 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

$$\varphi_{Fe^{2+}|Fe}=\varphi^{\ominus}_{Fe^{2+}|Fe}+\frac{RT}{2F}\ln a_{Fe^{2+}}=\left(-0.440\ 2+\frac{8.314\ 5\times 298}{2\times 96\ 500}\times\ln 10^{-6}\right)\ \text{V}=-0.617\ 6\ \text{V}$$

因 $\varphi_{Fe^{2+}|Fe}>\varphi_{H^+|H_2}$，则 Fe^{2+} 易被还原为 Fe，H_2 被氧化为 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

$$0=\sum_{\mathrm{B}}\nu_{\mathrm{B}}\mathrm{B}$$

$$r=\frac{1}{V}\frac{\mathrm{d}\zeta}{\mathrm{d}t}=\frac{1}{\nu_{\mathrm{B}}}\frac{\mathrm{d}[\mathrm{B}]}{\mathrm{d}t}$$

ν_{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)

$$a\mathrm{A}+b\mathrm{B}\xrightarrow{k}\mathrm{P}$$

$$r=k[\mathrm{A}]^a[\mathrm{B}]^b$$

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	$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}=k_0$	$x=k_0t$	$\frac{a}{2k_0}$	(浓度) (时间)$^{-1}$
一级	A→P	$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}=k_1(a-x)$	$\ln\frac{a}{a-x}=k_1t$	$\frac{\ln 2}{k_1}$	(时间)$^{-1}$
二级	A+B→P ($a=b$) ($a\neq b$)	$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}=k_2(a-x)^2$ $\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}=k_2(a-x)(b-x)$	$\frac{x}{a(a-x)}=k_2t$ $\frac{1}{a-b}\ln\frac{b(a-x)}{a(b-x)}=k_2t$	$\frac{1}{k_2a}$	(浓度)$^{-1}$ (时间)$^{-1}$
三级	A+B+C→P ($a=b=c$)	$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}=k_3(a-x)^3$	$\frac{1}{2}\left[\frac{1}{(a-x)^2}-\frac{1}{a^2}\right]=k_3t$	$\frac{3}{2k_3a^2}$	(浓度)$^{-2}$ (时间)$^{-1}$
n 级 ($n\neq 1$)	$\mathrm{R}^n\rightarrow\mathrm{P}$	$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}=k(a-x)^n$	$\frac{1}{n-1}\cdot$ $\left[\frac{1}{(a-x)^{n-1}}-\frac{1}{a^{n-1}}\right]$ $=kt$	$\frac{2^{n-1}-1}{(n-1)ka^{n-1}}$	(浓度)$^{1-n}$ (时间)$^{-1}$

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

$$k=A\exp\left(-\frac{E_{\mathrm{a}}}{RT}\right)$$

$$\ln\frac{k_2}{k_1}=\frac{E_{\mathrm{a}}}{R}\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right)$$

5. 活化能定义式

$$E_{\mathrm{a}}=RT^2\frac{\mathrm{d}\ln k}{\mathrm{d}T}$$

习 题 详 解

1. 298 K 时，$N_2O_5(g)$——$N_2O_4(g)+\frac{1}{2}O_2(g)$，该分解反应的半衰期 $t_{1/2}=5.7$ h，此值与 $N_2O_5(g)$的起始浓度无关。试求：(1) 该反应的速率常数；(2) $N_2O_5(g)$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

$$k=\frac{\ln 2}{t_{1/2}}=\left(\frac{\ln 2}{5.7}\right)\ \mathrm{h^{-1}}=0.121\ 6\ \mathrm{h^{-1}}$$

(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

$$t=\frac{1}{k}\ln\frac{1}{1-y}=\left(\frac{1}{0.1216}\times\ln\frac{1}{1-0.9}\right)\ \mathrm{h}=18.94\ \mathrm{h}$$

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$[A]_0$，则由二级反应动力学方程得

$$t_1=\frac{1}{k}\left[\frac{1}{(2/3)[A]_0}-\frac{1}{[A]_0}\right]=\frac{1}{k}\ \frac{1}{2[A]_0}$$

$$t_2=\frac{1}{k}\left[\frac{1}{(1/3)[A]_0}-\frac{1}{[A]_0}\right]=\frac{1}{k}\ \frac{2}{[A]_0}$$

两式相除，得

$$t_2=4t_1=(4\times 2)\ \mathrm{min}=8\ \mathrm{min}$$

故继续反应掉同样量的A，需要时间为

$$t_2-t_1=(8-2)\ \mathrm{min}=6\ \mathrm{min}$$

3. 有反应 A ⟶ P，实验测得是$\frac{1}{2}$级反应，试证明：

(1) $[A]_0^{1/2}-[A]^{1/2}=\frac{1}{2}kt$；

(2) $t_{1/2}=\frac{\sqrt{2}}{k}(\sqrt{2}-1)[A]_0^{1/2}$。

解 (1) 反应为$\frac{1}{2}$级反应，则

$$-\frac{\mathrm{d}[A]}{\mathrm{d}t}=k[A]^{1/2},\quad -\frac{\mathrm{d}[A]}{[A]^{1/2}}=k\mathrm{d}t$$

$$-\int_{[A]_0}^{[A]}\frac{\mathrm{d}[A]}{[A]^{1/2}}=\int_0^t k\mathrm{d}t$$

$$2([A]_0^{1/2}-[A]^{1/2})=kt$$

故

$$[A]_0^{1/2}-[A]^{1/2}=\frac{1}{2}kt$$

(2) 当 $t=t_{1/2}$时，$[A]=\frac{[A]_0}{2}$，代入上式得

$$[A]_0^{1/2}-\frac{[A]_0^{1/2}}{2^{1/2}}=\frac{1}{2}kt_{1/2}$$

即

$$(\sqrt{2}-1)[A]_0^{1/2}=\frac{1}{\sqrt{2}}kt_{1/2}$$

故
$$t_{1/2}=\frac{\sqrt{2}}{k}(\sqrt{2}-1)[\mathrm{A}]_0^{1/2}$$

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α_t如下：

t/min	0	10	20	40	80	180	300	∞
α_t/(°)	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

$$\mathrm{C_{12}H_{22}O_{11}(蔗糖)+H_2O\xrightarrow{H_3O^+}C_6H_{12}O_6(果糖)+C_6H_{12}O_6(葡萄糖)}$$

$t=0$	a	0	0
$t=t$	$a-x$	x	x
$t=\infty$	0	a	a

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∝物质的浓度。设庶糖、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

$$\alpha_0=c_1a,\quad \alpha_\infty=c_3a-c_2a,\quad \alpha_t=c_1(a-x)-c_2x+c_3x$$

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/min	10	20	40	80	180	300
k/(10^{-3} 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

$$\bar{k}=5.15\times10^{-3}\ \mathrm{min^{-1}}$$

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 mol·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/min	3	5	7	10	15	21	25
[OH$^-$]/(10^{-3}mol·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 mol·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

$$k=\frac{1}{t}\left(\frac{1}{[\mathrm{OH^-}]}-\frac{1}{[\mathrm{OH^-}]_0}\right)$$

计算结果列于下表：

t/min	3	5	7	10	15	21	25
k/($mol^{-1} \cdot dm^3 \cdot min^{-1}$)	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 $t=\dfrac{1}{k[\text{OH}^-]_0}\dfrac{y}{1-y}$，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A+B ⟶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 $t_2=2$ h 时

$$\frac{[\text{A}]_2}{[\text{A}]_0} = \text{e}^{-kt_2} = \text{e}^{-2\ln 4} = 0.062\ 5 = 6.25\%$$

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 $t_1=1$ h 时有

$$k = \frac{1}{t_1}\left(\frac{1}{[\text{A}]_1} - \frac{1}{[\text{A}]_0}\right) = \frac{1}{0.25[\text{A}]_0} - \frac{1}{[\text{A}]_0} = \frac{3}{[\text{A}]_0}$$

$t_2=2$ 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，$t_1=1$ h 时有

$$[\text{A}]_0 - [\text{A}]_1 = kt_1, \quad k = 0.75[\text{A}]_0$$

$t_2=2$ 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

$$[A]_0 = 0.75[A]_0 t$$

$$t = (1/0.75)\ \mathrm{h} = 1.33\ \mathrm{h}$$

即A反应完只需1.33 h。

7. 298 K时，NaOH和CH_3COOCH_3皂化作用的速率常数k_2与NaOH和$CH_3COOC_2H_5$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CH_3COOCH_3被分解时，$CH_3COOC_2H_5$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CH_3COOCH_3的分解分数为y，$CH_3COOC_2H_5$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

$$-\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}t} = kc^n$$

当$n \neq 1$时，积分上式

$$-\int_a^c \frac{\mathrm{d}c}{c^n} = k\int_0^t \mathrm{d}t$$

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$2NO(g)+2H_2(g)\longrightarrow N_2(g)+2H_2O(l)$进行了研究，起始时NO(g)与$H_2$(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/kPa	50.90	45.40	38.40	33.46	26.93
$t_{1/2}$/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 $r=k[\text{A}]^{\alpha}[\text{B}]^{\beta}[\text{C}]^{\gamma}$，请根据下列实验数据，分别确定该反应物的级数 α、β、γ 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
$[\text{A}]_0/(\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3})$	0.010	0.010	0.010	0.020
$[\text{B}]_0/(\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3})$	0.005	0.005	0.010	0.005
$[\text{C}]_0/(\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3})$	0.010	0.015	0.010	0.010

解 在不同浓度时，由速率方程可得

$$\frac{r_2}{r_1}=\frac{[\text{A}]_2^{\alpha}[\text{B}]_2^{\beta}[\text{C}]_2^{\gamma}}{[\text{A}]_1^{\alpha}[\text{B}]_1^{\beta}[\text{C}]_1^{\gamma}} \qquad ①$$

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 $r=k[\text{A}]^{1.5}[\text{B}]^{-1}[\text{C}]^{0}$。其速率常数为

$$k=\frac{r}{[\text{A}]^{1.5}[\text{B}]^{-1}[\text{C}]^{0}}$$

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}C 在自然界树木中的分布基本保持为总碳量的 $1.10\times10^{-13}\%$。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}C 的含量为总碳量的 $9.87\times10^{-14}\%$。已知 ^{14}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 $1.10\times10^{-13}\%$ 的 ^{14}C。放射性同位素衰变为一级反应，则

$$t=\frac{1}{k}\ln\frac{[A]_0}{[A]}=\frac{t_{1/2}}{\ln 2}\ln\frac{[A]_0}{[A]}=\left(\frac{5\ 700}{\ln 2}\times\ln\frac{1.10\times10^{-13}}{9.87\times10^{-14}}\right)\ \mathrm{a}=891\ \mathrm{a}$$

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 ρ(单位以 mg·100 cm^{-3}表示)，得到如下数据：

t/h	4	8	12	16
ρ/(mg·100 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 mg·100 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

$$k_1=\frac{1}{t_1}\ln\frac{c_0}{c_1}=\left(\frac{1}{4}\times\ln\frac{0.480}{0.326}\right)\ \mathrm{h^{-1}}=0.096\ 7\ \mathrm{h^{-1}}$$

$$k_2=\frac{1}{t_2}\ln\frac{c_0}{c_2}=\left(\frac{1}{8}\times\ln\frac{0.480}{0.222}\right)\ \mathrm{h^{-1}}=0.096\ 4\ \mathrm{h^{-1}}$$

$$k_3=\frac{1}{t_3}\ln\frac{c_0}{c_3}=\left(\frac{1}{12}\times\ln\frac{0.480}{0.151}\right)\ \mathrm{h^{-1}}=0.096\ 4\ \mathrm{h^{-1}}$$

所得 k 值近似为一常数，故反应级数为 1。

(2) $\bar{k}=\frac{k_1+k_2+k_3}{3}=\left(\frac{0.096\ 7+0.096\ 4+0.096\ 4}{3}\right)\ \mathrm{h^{-1}}=0.096\ 5\ \mathrm{h^{-1}}$

$$t_{1/2}=\frac{\ln 2}{\bar{k}}=\left(\frac{\ln 2}{0.096\ 5}\right)\ \mathrm{h}=7.18\ \mathrm{h}$$

(3) $t=\frac{1}{\bar{k}}\ln\frac{c_0}{c}=\left(\frac{1}{0.096\ 5}\times\ln\frac{0.480}{0.370}\right)\ \mathrm{h}=2.70\ \mathrm{h}$

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：

$$A(g)\longrightarrow B(g)+2C(g)$$

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/min	0	30	50	∞
$p_{总}$/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

	A(g)⟶B(g)	+	2C(g)
$t=0$	p_0	p'	$2p'$
$t=t$	p	$(p_0-p)+p'$	$2(p_0-p)+2p'$
$t=\infty$	0	p_0+p'	$2p_0+2p'$

$$p_{总}=p_0+3p'=53.33\ \mathrm{kPa}\qquad①$$

$$p_{总} = 3(p_0 + p') - 2p \qquad ②$$

$$p_{总} = p_\infty = 3(p_0 + p') = 106.66\ \text{kPa} \qquad ③$$

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　　$p = \dfrac{p_\infty - p_{总}}{2}$

则　　$t = 30\ \text{min}$，　$p_{总} = 73.33\ \text{kPa}$，　$p = 16.67\ \text{kPa}$

$t = 50\ \text{min}$，　$p_{总} = 80.00\ \text{kPa}$，　$p = 13.33\ \text{kPa}$

采用尝试法，将上述结果代入二级反应动力学方程

$$k_p = \frac{1}{t}\left(\frac{1}{p} - \frac{1}{p_0}\right)$$

得　　$k_{p,1} = \dfrac{1}{30} \times \left(\dfrac{1}{16.67} - \dfrac{1}{26.67}\right)\ \text{kPa}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} = 7.50 \times 10^{-4}\ \text{kPa}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$

$k_{p,2} = \dfrac{1}{50} \times \left(\dfrac{1}{13.33} - \dfrac{1}{26.67}\right)\ \text{kPa}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} = 7.50 \times 10^{-4}\ \text{kPa}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$

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 $Co(NH_3)_3F^{2+} + H_2O \xrightarrow{H^+} Co(NH_3)_3H_2O^{3+} + F^-$ 是一个酸催化反应，若反应的速率方程为 $r = k[Co(NH_3)_3F^{2+}]^\alpha[H^+]^\beta$，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	$\dfrac{[Co(NH_3)_3F^{2+}]_0}{\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}}$	$\dfrac{[H^+]_0}{\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}}$	T/K	$t_{1/2}$/h	$t_{3/4}$/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 α 和 β 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) H^+ 作为催化剂，则在反应进程中 $[H^+]$ = 常数，故

$$r = k[Co(NH_3)_5F^{2+}]^\alpha[H^+]^\beta = k'[Co(NH_3)_5F^{2+}]^\alpha \quad (k' = k[H^+]^\beta)$$

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　　$r = k'[Co(NH_3)_5F^{2+}] = k[Co(NH_3)_5F^{2+}][H^+]^\beta$

又 $t_{1/2} = \dfrac{\ln 2}{k'} = \dfrac{\ln 2}{k[H^+]^\beta}$，则

$$\frac{t_{1/2}}{t'_{1/2}} = \left(\frac{[H^+]'}{[H^+]}\right)^\beta$$

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) $k(298\ \mathrm{K})=\dfrac{\ln 2}{t_{1/2}[\mathrm{H^+}]}=\left(\dfrac{\ln 2}{1.0\times 0.01}\right)\ \mathrm{mol^{-1}\cdot dm^3\cdot s^{-1}}=69.3\ \mathrm{mol^{-1}\cdot dm^3\cdot s^{-1}}$

$k(308\ \mathrm{K})=\dfrac{\ln 2}{t_{1/2}[\mathrm{H^+}]}=\left(\dfrac{\ln 2}{0.5\times 0.01}\right)\ \mathrm{mol^{-1}\cdot dm^3\cdot s^{-1}}=138.6\ \mathrm{mol^{-1}\cdot dm^3\cdot s^{-1}}$

(3) $E_a=\dfrac{RT_1T_2}{T_2-T_1}\ln\dfrac{k_2}{k_1}=\left(\dfrac{8.314\ 5\times 298\times 308}{308-298}\times\ln\dfrac{138.6}{69.3}\right)\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}=52.90\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$

15. 当I_2作为催化剂时，氯苯(C_6H_5Cl)与Cl_2在$CS_2(l)$溶液中发生如下的平行反应(均为二级反应)：

$$C_6H_5Cl+Cl_2\begin{cases}\xrightarrow{k_1} o\text{-}C_6H_4Cl_2+HCl\\ \xrightarrow{k_1} p\text{-}C_6H_4Cl_2+HCl\end{cases}$$

设在温度和I_2的浓度一定时，C_6H_5Cl及Cl_2在$CS_2(l)$溶液中的起始浓度均为0.5 mol·dm^{-3}，30 min后有15%的C_6H_5Cl转变为o-$C_6H_4Cl_2$，有25%的C_6H_5Cl转变为p-$C_6H_4Cl_2$，试计算两个速率常数k_1和k_2。

解　设C_6H_5Cl的起始浓度为$a=0.5\ \mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$，在任一时刻，$o$-$C_6H_4Cl_2$的浓度为$x$，$p$-$C_6H_4Cl_2$的浓度为$y$，$C_6H_5Cl$的浓度为$a-x-y$；30 min后，$x=0.15a$，$y=0.25a$，$a-x-y=0.6a$。则

$$\frac{k_1}{k_2}=\frac{x}{y}=\frac{0.15a}{0.25a}=0.6 \qquad ①$$

又$\dfrac{\mathrm{d}(x+y)}{\mathrm{d}t}=(k_1+k_2)[a-(x+y)]^2$，积分并代入数据，得

$$(k_1+k_2)=\frac{1}{at}\times\frac{x+y}{a-x-y}=\frac{1}{30a}\times\frac{0.15a+0.25a}{0.6a}$$

$$=\left(\frac{2}{30\times 0.5\times 3}\right)\ \mathrm{mol^{-1}\cdot dm^3\cdot min^{-1}}$$

$$=0.044\ 4\ \mathrm{mol^{-1}\cdot dm^3\cdot min^{-1}} \qquad ②$$

联立式①和式②，得

$$k_1=0.016\ 65\ \mathrm{mol^{-1}\cdot dm^3\cdot min^{-1}},\quad k_2=0.027\ 75\ \mathrm{mol^{-1}\cdot dm^3\cdot min^{-1}}$$

16. 有正、逆反应各为一级的对峙反应：D-$R_1R_2R_3CBr\underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}}$L-$R_1R_2R_3CBr$，正、逆反应的半衰期均为$t_{1/2}=10$ min。若起始时D-$R_1R_2R_3CBr$的物质的量为1 mol，试计算在10 min后，生成L-$R_1R_2R_3CBr$的量。

解　设反应系统的体积为1 dm^3，则D-$R_1R_2R_3CBr$的初始浓度为$a=1.00\ \mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$，任一时刻，L-$R_1R_2R_3CBr$的浓度为$x$，D-$R_1R_2R_3CBr$的浓度为$a-x$。则

$$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}=k_1(a-x)-k_{-1}x$$

因$k_1=k_{-1}=\dfrac{\ln 2}{t_{1/2}}$，故

$$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}=k_1(a-2x),\quad \int_0^x\frac{\mathrm{d}x}{a-2x}=\int_0^t k_1\mathrm{d}t$$

即

$$-\frac{1}{2}\ln(a-2x)=k_1t$$

当$t=10$ min时

$$x=\frac{a-\exp(-2k_1t)}{2}=\frac{a-\exp\left(-\frac{2\ln 2}{t_{1/2}}t\right)}{2}$$

$$=\left[\frac{1.00-\exp(-2\ln 2)}{2}\right]\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$

$$=0.375\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$

即 10 min 之后，可得 0.375 mol 的 L-$R_1R_2R_3CBr$。

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

$$kt=k't',\quad \frac{k'}{k}=\frac{t}{t'}$$

$$\ln\frac{k'}{k}=\ln\frac{t}{t'}=\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T'}\right)$$

则

$$E_a=\frac{RTT'}{T'-T}\ln\frac{t}{t'}=\left(\frac{8.314\,5\times 300\times 340}{340-300}\times\ln\frac{24}{6.4}\right)\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}=28.0\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

18. $N_2O(g)$ 的热分解反应 $2N_2O(g)\xlongequal{}2N_2(g)+O_2(g)$，在一定温度下，反应的半衰期与起始压力成反比。在 970 K 时，$N_2O(g)$ 的起始压力为 39.2 kPa，测得半衰期为 1 529 s；在 1 030 K 时，$N_2O(g)$ 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 $N_2O(g)$ 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

$$k_p=\frac{1}{t_{1/2}p_0}$$

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 $E_a=\frac{RT_1T_2}{T_2-T_1}\ln\frac{k_2}{k_1}$，得

$$E_a=\left(\frac{8.314\,5\times 970\times 1\,030}{1\,030-970}\times\ln\frac{9.827\times 10^{-5}}{1.668\times 10^{-5}}\right)\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}=245.5\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

(4)

	$2N_2O(g)$	$\xlongequal{}2N_2(g)$	$+O_2(g)$
$t=0$	p_0	0	0
$t=t$	p	p_0-p	$\frac{1}{2}(p_0-p)$

则当 $p_{总}=\frac{3}{2}p_0-\frac{1}{2}p=64.0$ 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

$$t=\frac{1}{k_p(1\ 030\ \mathrm{K})}\left(\frac{1}{p}-\frac{1}{p_0}\right)=\left[\frac{1}{9.827\times10^{-5}}\times\left(\frac{1}{31.9}-\frac{1}{53.3}\right)\right]\mathrm{s}=128.1\ \mathrm{s}$$

19. 某一气相反应 $\mathrm{A(g)}\underset{k_{-2}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}}\mathrm{B(g)+C(g)}$，已知在 298 K 时，$k_1=0.21\ \mathrm{s^{-1}}$，$k_{-2}=5\times10^{-9}\ \mathrm{Pa^{-1}\cdot s^{-1}}$，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 Δ_rH_m 和 Δ_rU_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 $r_+=k_1p_A$，$r_-=k_{-2}p_Bp_C$，当反应达到平衡时，$r_+=r_-$，即

$$K_p=\frac{p_Bp_C}{p_A}=\frac{k_1}{k_{-2}}=\left(\frac{0.21}{5\times10^{-9}}\right)\mathrm{Pa}=4.2\times10^7\ \mathrm{Pa}$$

(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

$$E_a(\text{正})=E_a(\text{逆})=\left(\frac{8.314\ 5\times298\times310}{310-298}\times\ln2\right)\mathrm{J\cdot mol^{-1}}=44.37\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$

(3) $\dfrac{\mathrm{d}\ln K_p}{\mathrm{d}T}=\dfrac{\mathrm{d}\ln k_1}{\mathrm{d}T}-\dfrac{\mathrm{d}\ln k_{-2}}{\mathrm{d}T}=\dfrac{E_a(\text{正})}{RT^2}-\dfrac{E_a(\text{逆})}{RT^2}=0$

又
$$\frac{\mathrm{d}\ln K_p}{\mathrm{d}T}=\frac{\Delta_rH_m}{RT^2}$$

故
$$\Delta_rH_m=E_a(\text{正})-E_a(\text{逆})=0$$

而
$$\Delta_rH_m=\Delta_rU_m+\sum_B\nu_B(\mathrm{g})RT$$

则
$$\Delta_rU_m=\Delta_rH_m-\sum_B\nu_B(\mathrm{g})RT=-RT=(-8.314\ 5\times298)\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}=-2.48\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$

(4)　$\mathrm{A(g)}\underset{k_{-2}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}}\mathrm{B(g)+C(g)}$

$t=0$	p_0	0	0
$t=t$	p_0-p	p	p

当 $p(\text{总})=p_0+p=152$ kPa 时

$$p=(152-100)\ \mathrm{kPa}=52\ \mathrm{kPa}$$

又
$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}t}=k_1(p_0-p)-k_{-2}p^2\approx k_1(p_0-p)\quad(\text{因 }k_{-2}\ll k_1)$$

则
$$\int_0^p\frac{\mathrm{d}p}{p_0-p}=k_1\int_0^t\mathrm{d}t$$

故
$$t=\frac{1}{k_1}\ln\frac{p_0}{p_0-p}=\left(\frac{1}{0.21}\times\ln\frac{100}{48}\right)\mathrm{s}=3.5\ \mathrm{s}$$

20. 某溶液中含有NaOH及$\mathrm{CH_3COOC_2H_5}$，浓度均为0.01 $\mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$。在298 K时，反应10 min有39%的$\mathrm{CH_3COOC_2H_5}$分解，而在308 K时，反应10 min有55%的$\mathrm{CH_3COOC_2H_5}$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，$\mathrm{CH_3COOC_2H_5}$的分解分数；

(3) 在 293 K 时，若有 50% 的 $CH_3COOC_2H_5$ 分解，所需的时间。

解 (1) 令 $[CH_3COOC_2H_5]=[A]$，$[NaOH]=[B]$，则 $[A]_0=[B]_0$。酯的水解为二级反应，故

$$k=\frac{1}{t}\left(\frac{1}{[A]}-\frac{1}{[A]_0}\right)$$

令分解分数 $y=\dfrac{[A]_0-[A]}{[A]_0}$，则 $[A]=[A]_0(1-y)$，将其代入上式，得

$$k=\frac{1}{t[A]_0}\times\frac{y}{1-y} \qquad ①$$

298 K 时，$t=10\ \text{min}$，$y=0.39$，代入式①得

$$k(298\ \text{K})=\left(\frac{1}{10\times0.01}\times\frac{0.39}{1-0.39}\right)\ \text{mol}^{-1}\cdot\text{dm}^3\cdot\text{min}^{-1}=6.39\ \text{mol}^{-1}\cdot\text{dm}^3\cdot\text{min}^{-1}$$

308 K 时，$t=10\ \text{min}$，$y=0.55$，代入式①得

$$k(308\ \text{K})=\left(\frac{1}{10\times0.01}\times\frac{0.55}{1-0.55}\right)\ \text{mol}^{-1}\cdot\text{dm}^3\cdot\text{min}^{-1}=12.2\ \text{mol}^{-1}\cdot\text{dm}^3\cdot\text{min}^{-1}$$

(2) 设活化能 E_a、指前因子 A 不随 T 改变，则有

$$E_a=\frac{RT_1T_2}{T_2-T_1}\ln\frac{k_2}{k_1}=\left(\frac{8.314\ 5\times298\times308}{308-298}\times\ln\frac{12.2}{6.39}\right)\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}=49.35\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

所以 288 K 时的速率常数为

$$\ln k(288\ \text{K})=\frac{49\ 350}{8.314\ 5}\times\left(\frac{1}{298}-\frac{1}{288}\right)+\ln6.39=1.163$$

$$k(288\ \text{K})=3.20\ \text{mol}^{-1}\cdot\text{dm}^3\cdot\text{min}^{-1}$$

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

$$y=\frac{t[A]_0k(288\ \text{K})}{1+t[A]_0k(288\ \text{K})}=\frac{10\times0.01\times3.20}{1+10\times0.01\times3.20}=0.242=24.2\%$$

(3) $\ln k(293\ \text{K})=\dfrac{49\ 350}{8.314\ 5}\times\left(\dfrac{1}{298}-\dfrac{1}{293}\right)+\ln6.39=1.515$

$$k(293\ \text{K})=4.55\ \text{mol}^{-1}\cdot\text{dm}^3\cdot\text{min}^{-1}$$

再将 $y=0.50$ 和 $k(293\ \text{K})$ 代入式①，得

$$t=\frac{1}{k(293\ \text{K})[A]_0}\times\frac{y}{1-y}=\left(\frac{1}{4.55\times0.01}\times\frac{0.50}{1-0.50}\right)\ \text{min}=22\ \text{min}$$

21. 在 673 K 时，设反应 $NO_2(g)\longrightarrow NO(g)+\frac{1}{2}O_2(g)$ 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

$$-\frac{d[NO_2]}{dt}=k[NO_2]^2$$

速率常数 k 与温度 T 之间的关系为

$$\ln\frac{k}{(\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3})^{-1}\cdot\text{s}^{-1}}=\frac{-12\ 886.7}{T/\text{K}}+20.27$$

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 $NO_2(g)$ 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 $\ln k=\ln A-\dfrac{E_a}{RT}$，对照题给公式得

$$\ln A = 20.27, \quad A = 6.36 \times 10^8\ \mathrm{s^{-1}}$$

$$E_a/R = 12\ 886.7\ \mathrm{K}, \quad E_a = 107.1\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$$

(2)　　$\mathrm{NO_2(g)} \longrightarrow \mathrm{NO(g)} + \frac{1}{2}\mathrm{O_2(g)}$

$t=0$	26.66 kPa	0	0
$t=t$	26.66 kPa$-p$	p	$\frac{1}{2}p$

则当p(总)$=26.66\ \mathrm{kPa}+\frac{1}{2}p=32.0\ \mathrm{kPa}$时

$$p = 10.68\ \mathrm{kPa}$$

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　　$k_c = 3.071\ \mathrm{mol^{-1} \cdot dm^3 \cdot s^{-1}} = 3.071 \times 10^{-3}\ \mathrm{mol^{-1} \cdot m^3 \cdot s^{-1}}$

二级反应的$k_p=k_c/(RT)$,由二级反应动力学方程可得

$$t = \frac{1}{k_c}\left[\frac{x}{a(a-x)}\right] = \frac{RT}{k_c}\left[\frac{p}{p_0(p_0-p)}\right]$$

$$= \frac{8.314\ 5 \times 673}{3.071 \times 10^{-3}} \times \left[\frac{10\ 680}{26\ 660 \times (26\ 660 - 10\ 680)}\right]\ \mathrm{s} = 45.68\ \mathrm{s}$$

22. $\mathrm{N_2O(g)}$的热分解反应$2\mathrm{N_2O(g)} \xrightarrow{k} 2\mathrm{N_2(g)} + \mathrm{O_2(g)}$,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/K	p_0/kPa	$t_{1/2}$/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,$\mathrm{N_2O(g)}$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　　$n = 1 + \dfrac{\lg(1\ 520/380)}{\lg(156.80/39.20)} = 2$

在1 030 K时　　$n = 1 + \dfrac{\lg(212/1\ 440)}{\lg(7.07/48.00)} = 2$

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

$$k_{p,1}=\frac{1}{t_{1/2}p_0}=\left(\frac{1}{380\times 156.80}\right)\ (\mathrm{kPa\cdot s})^{-1}=1.678\times10^{-5}(\mathrm{kPa\cdot s})^{-1}$$

$$k_{p,2}=\frac{1}{t_{1/2}p_0}=\left(\frac{1}{1\ 520\times 39.20}\right)\ (\mathrm{kPa\cdot s})^{-1}=1.678\times10^{-5}(\mathrm{kPa\cdot s})^{-1}$$

故　　$\bar{k}_p(967\ \mathrm{K})=1.678\times10^{-5}(\mathrm{kPa\cdot s})^{-1}$

同理可得　　$\bar{k}_p(1\ 030\ \mathrm{K})=9.825\times10^{-5}(\mathrm{kPa\cdot s})^{-1}$

(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

$$E_a=\left(\frac{8.314\ 5\times 967\times 1\ 030}{1\ 030-967}\times\ln\frac{9.825\times10^{-5}}{1.678\times10^{-5}}\right)\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}=232.3\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$

(3)　　$2N_2O(g)\xlongequal{}2N_2(g)+O_2(g)$

$t=0$	p_0	0	0
$t=t$	p	p_0-p	$\frac{1}{2}(p_0-p)$

当 $p_{总}=\frac{3}{2}p_0-\frac{1}{2}p=64$ kPa 时

$$p=(3\times 54.00-2\times 64.00)\ \mathrm{kPa}=34.00\ \mathrm{kPa}$$

该反应是二级反应，所以

$$t=\frac{1}{\bar{k}_p(1\ 030\ \mathrm{K})}\left(\frac{1}{p}-\frac{1}{p_0}\right)=\left[\frac{1}{9.825\times10^{-5}}\times\left(\frac{1}{34.00}-\frac{1}{54.00}\right)\right]\mathrm{s}=110.9\ \mathrm{s}$$

23. 某溶液的反应A+B⟶P，当A 和B 的起始浓度为 $[A]_0=1\times10^{-4}\ \mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$，$[B]_0=0.01\ \mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$ 时，实验测得不同温度下吸光度随时间的变化如下表：

t/min	0	57	130	∞
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 $[A]_0=1\times10^{-4}\ \mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$，改变 $[B]_0$ 时，实验测得在 298 K 时，$t_{1/2}$ 随 $[B]_0$ 的变化如下表：

$[B]_0/(\mathrm{mol\cdot dm^{-3}})$	0.01	0.02
$t_{1/2}$/s	120	30

设速率方程为 $r=[A]^{\alpha}[B]^{\beta}$，试计算 α、β、速率常数 k 和实验活化能 E_a。

解　由于 $[B]_0\gg[A]_0$，故

$$r=k[A]^{\alpha}[B]^{\beta}=k'[A]^{\alpha}$$

式中，$k'=k[B]^{\beta}$。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

$$k_1'=\frac{1}{t}\ln\frac{[A]_0}{[A]}=\frac{1}{t}\ln\frac{A_\infty-A_0}{A_\infty-A_t}=\left(\frac{1}{57}\ln\frac{0.100-1.39}{0.100-1.030}\right)\ \mathrm{min^{-1}}=5.74\times10^{-3}\ \mathrm{min^{-1}}$$

$$k_2'=\left(\frac{1}{130}\ln\frac{0.100-1.39}{0.100-0.706}\right)\ \mathrm{min^{-1}}=5.81\times10^{-3}\ \mathrm{min^{-1}}$$

所得 k 值近似为一常数，故 $\alpha=1$。

$$\bar{k}'=5.775\times10^{-3}\ \mathrm{min^{-1}}$$

又 $t_{1/2}=\frac{\ln2}{k[B]_0^{\beta}}$，则由 $t_{1/2}$ 与 $[B]_0$ 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

$$k(298\ \mathrm{K})=\frac{k'}{[\mathrm{B}]^{\beta}}=\left(\frac{5.775\times10^{-3}}{0.01^{2}}\right)\ \mathrm{mol^{-2}\cdot dm^{6}\cdot min^{-1}}=57.75\ \mathrm{mol^{-2}\cdot dm^{6}\cdot min^{-1}}$$

同理可得,在 308 K 时反应速率常数为

$$k(308\ \mathrm{K})=200\ \mathrm{mol^{-2}\cdot dm^{6}\cdot min^{-1}}$$

反应的实验活化能为

$$E_{a}=\frac{RT_1T_2}{T_2-T_1}\ln\frac{k_2}{k_1}=\left(\frac{8.314\ 5\times298\times308}{308-298}\times\ln\frac{200}{57.75}\right)\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}=94.79\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$

24. 通过测量系统的电导率可以跟踪如下反应:

$$CH_3CONH_2+HCl+H_2O\longrightarrow CH_3COOH+NH_4Cl$$

在 63 ℃时,混合等体积的浓度为 2.0 $\mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$ 的 CH_3CONH_2 和 HCl 的溶液后,在不同时刻观测到下列电导率数据:

t/min	0	13	34	50
$k/(\mathrm{S\cdot m^{-1}})$	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 $\Lambda_m(H^+)=0.051\ 5\ \mathrm{S\cdot m^2\cdot mol^{-1}}$,$\Lambda_m(Cl^-)=0.013\ 3\ \mathrm{S\cdot m^2\cdot mol^{-1}}$ 和 $\Lambda_m(NH_4^+)=0.013\ 7\ \mathrm{S\cdot m^2\cdot mol^{-1}}$,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 Λ_m 与 κ 成正比,则

$$\frac{\kappa_0}{\kappa_\infty}=\frac{\Lambda_{m,0}}{\Lambda_{m,\infty}}\approx\frac{\Lambda_m(H^+)+\Lambda_m(Cl^-)}{\Lambda_m(NH_4^+)+\Lambda_m(Cl^-)}=\frac{0.051\ 5+0.013\ 3}{0.013\ 7+0.013\ 3}=2.40$$

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

$$\frac{c_0}{c_{t=13\ \mathrm{min}}}=\frac{40.9-17.0}{37.4-17.0}=1.172$$

$$\frac{c_0}{c_{t=34\ \mathrm{min}}}=\frac{40.9-17.0}{33.3-17.0}=1.466$$

$$\frac{c_0}{c_{t=50\ \mathrm{min}}}=\frac{40.9-17.0}{31.0-17.0}=1.707$$

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

$$kc_0=\frac{1}{13}\times(1.172-1)=0.013\ 23\ \mathrm{min^{-1}}$$

$$kc_0=\frac{1}{34}\times(1.466-1)=0.013\ 71\ \mathrm{min^{-1}}$$

$$kc_0=\frac{1}{50}\times(1.707-1)=0.014\ 14\ \mathrm{min^{-1}}$$

kc_0 值基本为一常数，故反应级数为 2。其平均值为

$$kc_0 = 0.013\ 7\ \text{min}^{-1}$$

故速率常数为

$$k = \frac{0.013\ 7}{c_0} = \frac{0.013\ 7}{1.0}\ \text{mol}^{-1}\cdot\text{dm}^3\cdot\text{min}^{-1} = 0.013\ 7\ \text{mol}^{-1}\cdot\text{dm}^3\cdot\text{min}^{-1}$$

25. 设有一反应 2A(g)＋B(g)⟶G(g)＋H(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 $-\frac{\mathrm{d}p_\mathrm{B}}{\mathrm{d}t}=k_p p_\mathrm{A}^{3/2} p_\mathrm{B}^{1/2}$，实验活化能为 100 kJ·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 $n_\mathrm{A}/n_\mathrm{B}=p_\mathrm{A}/p_\mathrm{B}=2/1$，则

$$-\frac{\mathrm{d}p_\mathrm{B}}{\mathrm{d}t} = k_p(2p_\mathrm{B})^{3/2}p_\mathrm{B}^{1/2} = k' p_\mathrm{B}^2 \quad (k' = 2^{1/2}k_p)$$

积分上式，得 $$k' = \frac{1}{t}\left(\frac{1}{p_\mathrm{B}} - \frac{1}{p_{\mathrm{B},0}}\right)$$

	2A(g)	＋	B(g)	⟶G(g)	＋ H(s)	
$t=0$	$2p_{\mathrm{B},0}$		$p_{\mathrm{B},0}$	0	0	$p_{总,0}=3p_{\mathrm{B},0}$
$t=t$	$2p_\mathrm{B}$		p_B	$p_{\mathrm{B},0}-p_\mathrm{B}$	0	$p_{总}=p_{\mathrm{B},0}+2p_\mathrm{B}$

当 $t=60$ s 时，$p_{\mathrm{B},0}=\frac{1}{3}p_{总,0}=1.0$ kPa，$p_\mathrm{B}=\frac{1}{2}(p_{总}-p_{\mathrm{B},0})=0.5$ kPa，则

$$k' = \frac{1}{60}\times\left(\frac{1}{0.5}-1\right)\ (\text{kPa}\cdot\text{s})^{-1} = 0.016\ 7\ (\text{kPa}\cdot\text{s})^{-1}$$

当 $t=150$ s 时

$$\frac{1}{p_\mathrm{B}} = \frac{1}{p_{\mathrm{B},0}} + tk' = (1 + 150\times 0.016\ 7)\ \text{kPa}^{-1} = 3.505\ \text{kPa}^{-1}$$

解得 $$p_\mathrm{B}=0.285\ \text{kPa}$$

(2) 设反应在 500 K 时的速率常数为 k''，则

$$\ln\frac{k''}{k'} = \frac{E_\mathrm{a}}{R}\left(\frac{1}{T'}-\frac{1}{T''}\right) = \frac{100\ 000}{8.314\ 5}\times\left(\frac{1}{400}-\frac{1}{500}\right) = 6.014$$

$$\frac{k''}{k'} = 409.1, \quad k'' = 6.832\ (\text{kPa}\cdot\text{s})^{-1}$$

故 $t=50$ s 时

$$\frac{1}{p_\mathrm{B}} = \frac{1}{p_{\mathrm{B},0}} + tk'' = (1 + 50\times 6.832)\ \text{kPa}^{-1} = 342.6\ \text{kPa}^{-1}$$

解得 $$p_\mathrm{B}=2.92\ \text{Pa}$$

26. 气相反应合成 HBr，$H_2(g)+Br_2(g)=\!=\!=2HBr(g)$，其反应历程为

① $Br_2 + M \xrightarrow{k_1} 2Br\cdot + M$

② $Br\cdot + H_2 \xrightarrow{k_2} HBr + H\cdot$

③ $H\cdot + Br_2 \xrightarrow{k_3} HBr + Br\cdot$

④ $H\cdot + HBr \xrightarrow{k_4} H_2 + Br\cdot$

⑤ $Br\cdot + Br\cdot + M \xrightarrow{k_5} Br_2 + M$

(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
$\epsilon/(kJ\cdot mol^{-1})$	192	364	435

解　(1) 根据题意，有

$$\frac{d[HBr]}{dt} = k_2[Br\cdot][H_2] + k_3[H\cdot][Br_2] - k_4[H\cdot][HBr] \qquad ①$$

对中间物[Br·]、[H·]采用稳态近似法处理，则

$$\begin{aligned}\frac{d[Br\cdot]}{dt} &= 2k_1[Br_2][M] - k_2[Br\cdot][H_2] + k_3[H\cdot][Br_2] \\ &\quad + k_4[H\cdot][HBr] - 2k_5[Br\cdot]^2[M] \\ &= 0\end{aligned} \qquad ②$$

$$\frac{d[H\cdot]}{dt} = k_2[Br\cdot][H_2] - k_3[H\cdot][Br_2] - k_4[H\cdot][HBr] = 0 \qquad ③$$

由式③得

$$k_2[Br\cdot][H_2] = k_3[H\cdot][Br_2] + k_4[H\cdot][HBr] \qquad ④$$

$$[H\cdot] = \frac{k_2[Br\cdot][H_2]}{k_3[Br_2] + k_4[HBr]} \qquad ⑤$$

将式④代入式②，得

$$k_1[Br_2] = k_5[Br\cdot]^2$$

$$[Br\cdot] = \left(\frac{k_1}{k_5}\right)^{1/2}[Br_2]^{1/2} \qquad ⑥$$

将式⑥代入式⑤，得

$$[H\cdot] = k_2\left(\frac{k_1}{k_5}\right)^{1/2}\frac{[Br_2]^{1/2}[H_2]}{k_3[Br_2] + k_4[HBr]} \qquad ⑦$$

将式④、式⑥和式⑦代入式①，得

$$\begin{aligned}\frac{d[HBr]}{dt} &= 2k_3[H\cdot][Br_2] = 2k_3k_2\left(\frac{k_1}{k_5}\right)^{1/2}\frac{[Br_2]^{1/2}[H_2]}{k_3[Br_2] + k_4[HBr]}[Br_2] \\ &= 2k_2\left(\frac{k_1}{k_5}\right)^{1/2}\frac{[H_2][Br_2]^{1/2}}{1 + \dfrac{k_4[HBr]}{k_3[Br_2]}} = \frac{k[H_2][Br_2]^{1/2}}{1 + k'\dfrac{[HBr]}{[Br_2]}}\end{aligned}$$

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 Br_2 分子裂解为两个自由基，故

$$E_{a,1} = \epsilon_{Br\text{-}Br} = 192\ kJ\cdot mol^{-1}$$

基元反应②有自由基参与，故

$$E_{a,2} = 0.055\epsilon_{H\text{-}H} = (0.055 \times 435)\ kJ\cdot mol^{-1} = 23.925\ kJ\cdot mol^{-1}$$

同理，对于基元反应③和④分别有

$$E_{a,3} = 0.055\epsilon_{Br\text{-}Br} = (0.055 \times 192)\ kJ\cdot mol^{-1} = 10.56\ kJ\cdot mol^{-1}$$

$$E_{a,4} = 0.055\varepsilon_{H\text{-}Br} = (0.055 \times 364)\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 20.02\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

基元反应⑤是自由基复合反应，故

$$E_{a,5} = 0$$

27. 反应 $OCl^- + I^- \longrightarrow OI^- + Cl^-$ 的可能机理如下：

(1) $OCl^- + H_2O \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} HOCl + OH^-$　快速平衡($K = k_1/k_{-1}$)

(2) $HOCl + I^- \xrightarrow{k_2} HOI + Cl^-$　决速步

(3) $OH^- + HOI \xrightarrow{k_3} H_2O + OI^-$　快速反应

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

$$\frac{d[Cl^-]}{dt} = k_2[HOCl][I^-]$$

而第一步为快速平衡，有

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[HOCl][OH^-]}{[OCl^-][H_2O]}$$

则

$$[HOCl] = \frac{k_1[OCl^-][H_2O]}{k_{-1}[OH^-]}$$

水为溶剂，OH^- 为催化剂，两者浓度可视为常数。所以，反应的速率方程为

$$\frac{d[Cl^-]}{dt} = \frac{k_2k_1[OCl^-][H_2O][I^-]}{k_{-1}[OH^-]} = k[OCl^-][I^-]$$

式中，$k = \dfrac{k_2k_1[H_2O]}{k_{-1}[OH^-]}$。

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 $A(g) + 2B(g) \longrightarrow \dfrac{1}{2}C(g) + D(g)$ 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 $p_A^0 = 26.664$ kPa，$p_B^0 = 106.66$ 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 $p_A^0 = 53.328$ kPa，$p_B^0 = 106.66$ kPa 时，反应的 r/p_A^2 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 α 和 β 的值；(2) 反应在500 K 时的速率常数；(3) 反应的活化能。

解　(1) 当 $p_A^0 = 26.664$ kPa，$p_B^0 = 106.66$ 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 $d\ln p_A = \dfrac{dp_A}{p_A}$，$dp_A = p_A d\ln p_A$，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

$$\frac{r}{p_A^2} = \frac{k p_A p_B^\beta}{p_A^2} = k\,\frac{(106.66\ \text{kPa} - 2p)^\beta}{53.328\ \text{kPa} - p} = 2^\beta k\,\frac{(53.33\ \text{kPa} - p)^\beta}{53.328\ \text{kPa} - p} \qquad ①$$

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 $E_a = \frac{RT_1T_2}{T_2 - T_1}\ln\frac{k_2}{k_1}$ 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 $2NO(g) + H_2(g) \longrightarrow N_2O(g) + H_2O(g)$ 的速率方程为

$$\frac{\mathrm{d}p_{N_2O}}{\mathrm{d}t} = k_p p_{NO}^2 p_{H_2}$$

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_{NO}^0/kPa	$p_{H_2}^0$/kPa	$t_{1/2}$/s	T/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,$p_{NO}^0 = 2.66\ \text{kPa}$, $p_{H_2}^0 = 1.33\ \text{kPa}$,求该反应的半衰期。

解　(1) 设NO(g)为A,H_2(g)为B,N_2O(g)为M,H_2O(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

$$\frac{\mathrm{d}p_M}{\mathrm{d}t} = k_p p_A^2 p_B \approx k_1 p_B, \quad k_1 = k_p p_A^2$$

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

$$\frac{\mathrm{d}p_{\mathrm{M}}}{\mathrm{d}t}=k_p p_{\mathrm{A}}^2 p_{\mathrm{B}}\approx k_2 p_{\mathrm{A}}^2,\quad k_2=k_p p_{\mathrm{B}}$$

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

$$\frac{t_{1/2}(3)}{t_{1/2}(4)}=\frac{p_{\mathrm{A}}^0(4)}{p_{\mathrm{A}}^0(3)}$$

$$t_{1/2}(4)=\frac{t_{1/2}(3)p_{\mathrm{A}}^0(3)}{p_{\mathrm{A}}^0(4)}=\left(\frac{830\times 1.33}{2.66}\right)\ \mathrm{s}=415\ \mathrm{s}$$

(2) $k_1=k_p p_{\mathrm{A}}^2=(\ln 2)/t_{1/2}$

$$k_p=\frac{\ln 2}{t_{1/2}p_{\mathrm{A}}^2}=\left(\frac{\ln 2}{19.2\times 80.0^2}\right)\ (\mathrm{kPa})^{-2}\cdot\mathrm{s}^{-1}=5.641\times 10^{-6}(\mathrm{kPa})^{-2}\cdot\mathrm{s}^{-1}$$

(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　　$$E_a=\frac{RT_1T_5}{T_5-T_1}\ln\frac{k_5}{k_1}=\left(\frac{8.314\ 5\times 1\ 093\times 1\ 113}{1\ 113-1\ 093}\times\ln 1.92\right)\ \mathrm{J}\cdot\mathrm{mol}^{-1}=330\ \mathrm{kJ}\cdot\mathrm{mol}^{-1}$$

(4) 只涉及双分子步骤的可能反应机理为

$$2\mathrm{NO(g)}\underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}}\mathrm{N_2O_2(g)}\qquad\text{快速平衡}$$

$$\mathrm{N_2O_2(g)+H_2(g)}\xrightarrow{k_2}\mathrm{N_2O(g)+H_2O(g)}\qquad\text{决速步}$$

(5) 由于 $p_{\mathrm{NO}}^0=2p_{\mathrm{H_2}}^0$，此时反应是 $a=b=c$ 的三级反应，则反应的半衰期为

$$t_{1/2}=\frac{3}{2k_3a^2}=\frac{3}{2k_p(p_{\mathrm{H_2}}^0)^2}=\left(\frac{3}{2\times 5.641\times 10^{-6}\times 1.33^2}\right)\ \mathrm{s}=1.50\times 10^5\ \mathrm{s}$$

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CO_2；另一个与溶剂乙醇反应，生成樟脑羧酸乙酯(C)和$H_2O(l)$。在反应体积为 0.2 $\mathrm{dm^3}$ 时，生成的$CO_2(g)$ 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/min	0	10	20	30	40	50	60
[A]/(mol · $\mathrm{dm^{-3}}$)	0.100	0.081 3	0.066 3	0.053 4	0.043 7	0.029 4	0.020 0
$m(CO_2)$/g	0	0.084 1	0.154 5	0.209 5	0.248 2	0.304 5	0.355 6

解

$$\mathrm{A}\xrightarrow{k_1}\mathrm{B}+\mathrm{CO_2}\qquad(1)$$

$$[\mathrm{A}]_0-x-y\qquad x\qquad x$$

$$\mathrm{A}+\mathrm{C_2H_5OH(溶剂)}\xrightarrow{k_2}\mathrm{C}+\mathrm{H_2O}\qquad(2)$$

$$[\mathrm{A}]_0-x-y\qquad 大量\qquad y\qquad y$$

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

$$\ln\frac{[\mathrm{A}]_0}{[\mathrm{A}]}=(k_1+k_2)t\qquad①$$

$$\frac{k_1}{k_2}=\frac{x}{y}\qquad②$$

以 10 min 的数据代入式①、式②，则

$$\ln\frac{0.100}{0.081\ 3}=(k_1+k_2)\times 10\ \text{min}$$

得
$$(k_1+k_2)=2.07\times 10^{-2}\ \text{min}^{-1} \qquad ③$$

又
$$x=[\text{CO}_2]=\frac{0.084\ 1\ \text{g}}{44.01\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}}\times\frac{1}{0.2\ \text{dm}^3}=9.55\times 10^{-3}\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$

$$y=[\text{A}]_0-[\text{A}]-x=9.15\times 10^{-3}\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$

则
$$\frac{k_1}{k_2}=\frac{x}{y}=1.04 \qquad ④$$

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A+2B⟶2C+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/h	0	90	217
$[\text{B}]/(\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3})$	0.020	0.010	0.005 0

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)

	A	+	2B	⟶	2C	+	D
$t=0$	0.01		0.02		0		0
$t=t$	$0.01-z$		$0.02-2z$		$2z$		z

则
$$r=k(0.01-z)^x(0.02-2z)^y=2^yk(0.01-z)^{x+y}$$

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，$t_{1/2}=90$ h，$a=0.02\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$；$t'_{1/2}=127$ 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) $r=\dfrac{\mathrm{d}z}{\mathrm{d}t}=2k(0.01-z)^{3/2}$

$$\int_0^z \frac{\mathrm{d}z}{(0.01-z)^{3/2}} = 2k\int_0^t \mathrm{d}t$$

$$\frac{1}{(0.01-z)^{1/2}} - \frac{1}{0.01^{1/2}} = kt$$

当$t=90$ h 时，[B]$=0.010$ mol·dm^{-3}，则由反应式可得$z=0.005$ mol·dm^{-3}，代入上式

$$k=\left\{\frac{1}{90\times 3\,600}\times\left[\frac{1}{(0.01-0.005)^{1/2}}-\frac{1}{0.01^{1/2}}\right]\right\}\ (\mathrm{mol\cdot dm^{-3}})^{-1/2}\cdot \mathrm{s}^{-1}$$

$$=1.28\times 10^{-5}(\mathrm{mol\cdot dm^{-3}})^{-1/2}\cdot \mathrm{s}^{-1}$$

32. 实验测得气相反应$I_2(g)+H_2(g)\xrightarrow{k}2HI(g)$是二级反应，在673.2 K 时，其反应速率常数$k=9.869\times10^{-9}(\mathrm{kPa\cdot s})^{-1}$。现在一反应器中加入50.663 kPa 的$H_2(g)$，反应器中已含有过量的固态碘，固态碘在673.2 K 时的蒸气压为121.59 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$H_2(g)$反应掉一半所需要的时间；(2) 证明下面反应机理是否正确。

$$I_2(g)\underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}}2I(g) \qquad \text{快速平衡，} K=k_1/k_{-1}$$

$$H_2(g)+2I(g)\xrightarrow{k_2}2HI(g) \qquad \text{慢步骤}$$

解 (1) 反应为二级反应，则

$$r=kp_{I_2}p_{H_2}$$

有过量的$I_2(s)$存在，则p_{I_2}不变，上式变为

$$r=k'p_{H_2}$$

式中，$k'=kp_{I_2}=(9.869\times10^{-9}\times121.59)\ \mathrm{s}^{-1}=1.20\times10^{-6}\ \mathrm{s}^{-1}$。反应对$H_2$为一级，故

$$t_{1/2}=\frac{\ln 2}{k'}=\left(\frac{\ln 2}{1.20\times10^{-6}}\right)\ \mathrm{s}=577\ 623\ \mathrm{s}$$

(2) 反应机理的第一步是快速平衡，则

$$K=\frac{p_I^2}{p_{I_2}},\quad p_I^2=Kp_{I_2}$$

而第二步为决速步，故

$$r=kp_I^2p_{H_2}=kKp_{I_2}p_{H_2}=k_2p_{I_2}p_{H_2}\quad (k_2=kK)$$

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 K 时，反应$N_2O_5(g)+NO(g)\xrightarrow{k}3NO_2(g)$可进行到底。在$N_2O_5(g)$和$NO(g)$的初始压力分别为$p^0_{N_2O_5}=133.32$ Pa，$p^0_{NO}=13\ 332$ Pa 时，用$\ln p_{N_2O_5}$对时间t作图，得一直线，相应的半衰期为2.0 h。当$N_2O_5(g)$和$NO(g)$的初始压力均为6 666 Pa 时，得到如下实验数据：

$p_{总}$/Pa	13 332	15 332	16 665	19 998
t/h	0	1	2	∞

(1) 若反应的速率方程可表示为$r=kp^x_{N_2O_5}p^y_{NO}$，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$N_2O_5(g)$和$NO(g)$的初始压力分别为$p^0_{N_2O_5}=13\ 332$ Pa 和$p^0_{NO}=133.32$ Pa，求半衰期$t_{1/2}$的值。

解　(1) 在N_2O_5的初始压力为133.32 Pa、NO为13 332 Pa时，NO过量，则

$$r = kp_{N_2O_5}^{x}p_{NO}^{y} = k'p_{N_2O_5}^{x}$$

此时，因$\ln p_{N_2O_5}$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

$$r = kp_{N_2O_5}^{x+y}$$

$$\begin{array}{lccc} & N_2O_5 & + \quad NO & \longrightarrow 3NO_2 \\ t=0 & p_0 & p_0 & 0 \\ t=t & p_0-\frac{1}{3}p_t & p_0-\frac{1}{3}p_t & p_t \\ t=\infty & 0 & 0 & 3p_0 \end{array}$$

则

$$p_{总,0} = 2p_0, \quad p_{总,t} = 2p_0 + \frac{1}{3}p_t, \quad p_{总,\infty} = 3p_0$$

故

$$p_0 = p_{总,\infty} - p_{总,0}, \quad p_0 - \frac{1}{3}p_t = p_{总,\infty} - p_{总,t}$$

采用尝试法，将实验数据代入一级反应动力学方程，则

$$k = \frac{1}{t}\ln\frac{p_0}{p_0 - \frac{1}{3}p_t} = \frac{1}{t}\ln\frac{p_{总,\infty} - p_{总,0}}{p_{总,\infty} - p_{总,t}}$$

$$k_1 = \left(\frac{1}{1} \times \ln\frac{19\ 998 - 13\ 332}{19\ 998 - 15\ 332}\right)\ h^{-1} = 0.356\ 7\ h^{-1}$$

$$k_2 = \left(\frac{1}{2} \times \ln\frac{19\ 998 - 13\ 332}{19\ 998 - 16\ 665}\right)\ h^{-1} = 0.346\ 6\ h^{-1}$$

k近似为一常数，所以

$$x + y = 1, \quad y = 0$$

且

$$\bar{k} = 0.35\ h^{-1}$$

(2) 当N_2O_5过量时，反应为准零级反应，反应速率不变，即

$$r = \bar{k}p_{N_2O_5}^{0} = (0.35 \times 13\ 332)\ Pa \cdot h^{-1} = 4\ 666\ Pa \cdot h^{-1}$$

此时，$t_{1/2}$是对NO而言的。所以

$$\frac{p_{NO}^{0}}{2} = rt_{1/2}$$

$$t_{1/2} = \frac{p_{NO}^{0}}{2r} = \left(\frac{133.32}{2 \times 4\ 666}\right)\ h = 0.014\ 3\ h$$

34. 有正、逆反应均为一级反应的对峙反应$A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} B$，已知其速率常数和平衡常数与温度的关系分别为

$$\lg(k_1/s^{-1}) = -\frac{2\ 000}{T/K} + 4.0$$

$$\lg K = \frac{2\ 000}{T/K} - 4.0, \quad K = \frac{k_1}{k_{-1}}$$

反应开始时，$[A]_0 = 0.5\ mol \cdot dm^{-3}$，$[B]_0 = 0.05\ mol \cdot dm^{-3}$。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

$$\lg k_{-1}=\lg k_1-\lg K=-\frac{4\ 000}{T/\mathrm{K}}+8.0$$

$$2.303\frac{\mathrm{d}\lg k_{-1}}{\mathrm{d}t}=\frac{2.303\times 4\ 000}{T^2}=\frac{E_{-1}}{RT^2}$$

故　　$E_{-1}=(8.314\ 5\times 2.303\times 4\ 000)\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}=76.59\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$

(2) 将 $T=400\ \mathrm{K}$ 代入 $\lg k_1$、$\lg K$ 和 $\lg k_{-1}$ 表达式中，得

$$k_1=0.1\ \mathrm{s^{-1}},\quad K=10,\quad k_{-1}=0.01\ \mathrm{s^{-1}}$$

设任一时刻反应生成的B的浓度为 x，则 $c_\mathrm{A}=c_{\mathrm{A},0}-x$，$c_\mathrm{B}=c_{\mathrm{B},0}+x$，所以

$$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}=k_1(c_{\mathrm{A},0}-x)-k_{-1}(c_{\mathrm{B},0}+x)=0.1\times(0.5-x)-0.01\times(0.05+x)$$

$$=0.049\ 5-0.11x$$

$$\int_0^x\frac{\mathrm{d}x}{0.049\ 5-0.11x}=\int_0^t\mathrm{d}t$$

$$t=\frac{1}{0.11}\times\ln\frac{0.049\ 5}{0.049\ 5-0.11x}$$

$$\ln(0.049\ 5-0.11x)=\ln 0.049\ 5-0.11t$$

将 $t=10\ \mathrm{s}$ 代入上式，得

$$x=0.3\ \mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$$

故　　$c_\mathrm{A}=c_{\mathrm{A},0}-x=0.2\ \mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$，　$c_\mathrm{B}=c_{\mathrm{B},0}+x=0.35\ \mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$

(3) 平衡时，$k_1(0.5-x_\mathrm{e})=k_{-1}(0.05+x_\mathrm{e})$，解得

$$x_\mathrm{e}=0.45\ \mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$$

则　　$c_{\mathrm{A,e}}=c_{\mathrm{A},0}-x_\mathrm{e}=0.05\ \mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$，　$c_{\mathrm{B,e}}=c_{\mathrm{B},0}+x_\mathrm{e}=0.5\ \mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$

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 $E_\mathrm{a}=85\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$。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：$N_2(g)$为0.8，$O_2(g)$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 $\mathrm{kJ\cdot g^{-1}}$。

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

$$M=(0.8\times 28\times 10^{-3}+0.2\times 32\times 10^{-3})\ \mathrm{kg\cdot mol^{-1}}=28.8\times 10^{-3}\ \mathrm{kg\cdot mol^{-1}}$$

$$\ln\frac{p}{p_0}=-\frac{Mgh}{RT}=-\frac{28.8\times 10^{-3}\times 9.8\times 2\ 213}{8.314\ 5\times 293}=-0.256\ 4$$

设山顶上水的沸点为 T，根据 Clausius-Clapeyron 方程和 Arrhenius 方程有

$$\ln\frac{p}{p_0}=\frac{\Delta_{\mathrm{vap}}H_\mathrm{m}}{R}\left(\frac{1}{T_0}-\frac{1}{T}\right),\quad \ln\frac{k}{k_0}=\frac{E_\mathrm{a}}{R}\left(\frac{1}{T_0}-\frac{1}{T}\right)$$

两式相除，得

$$\ln\frac{k}{k_0}=\frac{E_\mathrm{a}}{\Delta_{\mathrm{vap}}H_\mathrm{m}}\ln\frac{p}{p_0}=\frac{85\times(-0.256\ 4)}{2.278\times 18.02}=-0.530\ 9$$

$$\frac{k}{k_0}=0.588\ 1=\frac{t_0}{t}$$

所以，在山顶上“煮熟”一个鸡蛋需时为

$$t = \frac{t_0}{0.588\ 1} = \left(\frac{10}{0.588\ 1}\right)\ \text{min} = 17\ \text{min}$$

36. 反应物A同时生成主产物B及副产物C,反应均为一级:

$$\text{A} \begin{cases} \xrightarrow{k_1} \text{B} \\ \xrightarrow{k_2} \text{C} \end{cases}$$

已知$k_1 = 1.2\times10^3 \exp\left(-\frac{90\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}{RT}\right)$,$k_2 = 8.9\ \exp\left(-\frac{80\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}{RT}\right)$。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

$$\frac{[\text{B}]}{[\text{C}]} = \frac{k_1}{k_2} = \frac{1.2\times10^3\ \exp[-90\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}/(RT)]}{8.9\ \exp[-80\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}/(RT)]} \qquad ①$$

$$= 134.8\ \exp[-10\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}/(RT)]$$

当B含量大于90%,即[B]/[C]≥9.0时,由式①解得

$$T_1 \geqslant 444.4\ \text{K}$$

当B含量大于95%,即[B]/[C]≥19.0时,由式①解得

$$T_2 \geqslant 613.9\ \text{K}$$

(2) 当$T\to\infty$时,[B]/[C]=134.8,而

$$[\text{B}]/[\text{C}] = [\text{B}]_{\max}/(100 - [\text{B}]_{\max}) = 134.8$$

则
$$[\text{B}]_{\max} = 99.3\% < 99.5\%$$

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:

(1) $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \xrightarrow{k_1} \text{C}_2\text{H}_4\text{O}(\text{g})$

(2) $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + 3\text{O}_2(\text{g}) \xrightarrow{k_2} 2\text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$

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$\Delta_r G_m^\ominus = \sum \nu_B \Delta_f G_m^\ominus(\text{B})$可得

$$\Delta_r G_m^\ominus(1) = \Delta_f G_m^\ominus(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}) - \Delta_f G_m^\ominus(\text{C}_2\text{H}_4)$$

$$= (-13.1 - 68.1)\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = -81.2\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus(2) = 2\Delta_f G_m^\ominus(\text{CO}_2) + 2\Delta_f G_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}) - \Delta_f G_m^\ominus(\text{C}_2\text{H}_4)$$

$$= [2 \times (-394.4) + 2 \times (-228.6) - 68.1]\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= -1\ 314.2\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

由于$\Delta_r G_m^{\ominus}(2) \ll \Delta_r G_m^{\ominus}(1)$，反应主要生成$CO_2$及$H_2O$。从热力学上看，由$C_2H_4$氧化生成$C_2H_4O$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$T=298$ K时　　$\dfrac{r_1}{r_2} = \exp\left(\dfrac{82\ 800-63\ 600}{8.314\ 5\times 298}\right) = 2\ 319$

当$T=503$ K时　　$\dfrac{r_1}{r_2} = \exp\left(\dfrac{82\ 800-63\ 600}{8.314\ 5\times 503}\right) = 98.6$

(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CO_2。尽管提高反应温度加速了CO_2的生成，但仍可保持$[C_2H_4O] = 98.6[CO_2]$(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C_2H_4O的纯度。故可将反应温度选择在500 K左右。

自　测　题

1. 反应$2O_3 \longrightarrow 3O_2$的速率方程为$-\dfrac{d[O_3]}{dt} = k[O_3]^2[O_2]^{-1}$或$\dfrac{d[O_2]}{dt} = k'[O_3]^2[O_2]^{-1}$，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$t_{1/2} = \dfrac{1}{k_2 c_0}$，则$t_{1/4}$应为　　(　)

A. $\dfrac{2}{k_2 c_0}$　　B. $\dfrac{1}{3k_2 c_0}$　　C. $\dfrac{3}{k_2 c_0}$　　D. $\dfrac{4}{k_2 c_0}$

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$Hg_2^{2+} + Tl^{3+} \longrightarrow 2Hg^{2+} + Tl^{+}$的速率方程为$r = k\dfrac{[Hg_2^{2+}][Tl^{3+}]}{[Hg^{2+}]}$。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. $2N_2O_5 \longrightarrow 4NO_2 + O_2$的速率常数单位是$s^{-1}$。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$k = k_2\left(\dfrac{k_1}{2k_4}\right)^{1/2}$，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. $E_a = E_2 + \dfrac{1}{2}E_1 - E_4$　　B. $E_a = E_2 + \dfrac{E_1 - E_4}{2}$

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$A \rightleftharpoons B$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

$$O_3\longrightarrow O+O_2 \quad (1)$$

$$O+O_3\longrightarrow 2O_2 \quad (2)$$

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：

$$6BHF_2(g)\longrightarrow B_2H_6(g)+4BF_3(g)$$

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

$$k_c/(\mathrm{mol^{-1}\cdot dm^3\cdot s^{-1}})=1.2\times10^{10}\exp[-132\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}/(RT)]$$

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
$[ClO^-]_0/(10^{-3}\,\mathrm{mol\cdot dm^{-3}})$	4.00	2.00	2.00	2.00
$[I^-]_0/(10^{-3}\,\mathrm{mol\cdot dm^{-3}})$	2.00	4.00	2.00	2.00
$[OH^-]_0/(10^{-3}\,\mathrm{mol\cdot dm^{-3}})$	1 000	1 000	1 000	250
$r_0/(10^{-3}\,\mathrm{mol\cdot dm^{-3}\cdot s^{-1}})$	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 $t_{1/2}=\frac{\ln2}{k_1+k_{-1}}$。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：

$$Hg+H_2\xrightarrow{k_1}Hg+2H\cdot$$

$$H\cdot+C_2H_4\xrightarrow{k_2}C_2H_5\cdot$$

$$C_2H_5\cdot + H_2 \xrightarrow{k_3} C_2H_6 + H\cdot$$

$$H\cdot + H\cdot + Hg \xrightarrow{k_4} H_2 + Hg$$

求 C_2H_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 $r=-\frac{1}{2}\frac{d[O_3]}{dt}=\frac{1}{3}\frac{d[O_2]}{dt}$。

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。$t_{1/4}=\frac{1}{k_2c_0}\times\frac{1/4}{1-1/4}=\frac{1}{3k_2c_0}$。

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

$$k=\frac{1}{t}\ln\frac{1}{1-y}=\left(\frac{1}{1}\times\ln\frac{1}{1-0.08}\right)\ h^{-1}=0.083\ h^{-1}$$

(2)

	$6BHF_2(g)$	$\longrightarrow B_2H_6(g)+$	$4BF_3(g)$
$t=0$	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　$\frac{p_0}{p}=1.181$，　$p=85.8\ kPa$

故　$p_{总}=p+\frac{1}{6}(p_0-p)+\frac{4}{6}(p_0-p)=\frac{5p_0+p}{6}$

$$=\left(\frac{5\times 101\ 325+85\ 800}{6}\right)\ Pa=98.7\ kPa$$

12. (1) 由 k_c 的单位可知，反应为二级反应，则在 600 K 时

$$k_c=\left[1.2\times 10^{10}\exp\left(\frac{-132\ 000}{8.314\ 5\times 600}\right)\right]\ mol^{-1}\cdot dm^3\cdot s^{-1}$$

$$=0.038\ 71\ mol^{-1}\cdot dm^3\cdot s^{-1}=0.038\ 71\times 10^{-3}\ mol^{-1}\cdot m^3\cdot s^{-1}$$

$$k_p=k_c(RT)^{1-n}=\frac{k_c}{RT}=\left(\frac{0.038\ 71\times 10^{-3}}{8.314\ 5\times 600}\right)\ (Pa\cdot s)^{-1}=7.760\times 10^{-9}(Pa\cdot s)^{-1}$$

(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

$$\frac{1}{p_{CO,0}-p_{NO_2,0}}\ln\frac{p_{NO_2,0}(p_{CO,0}-p_{NO})}{p_{CO,0}(p_{NO_2,0}-p_{NO})}=k_pt$$

将已知数据代入上式，得

$$\ln\frac{933\times(667-p_{NO})}{667\times(933-p_{NO})}=7.760\times 10^{-9}\times 10\times 3\ 600\times(667-933)=-0.074\ 3$$

$$\frac{933 \times (667 - p_{NO})}{667 \times (933 - p_{NO})} = 0.928\ 4$$

$$p_{NO} = 142.7\ \text{Pa}$$

13. 设反应速率方程为

$$r = k[ClO^-]^a[I^-]^b[OH^-]^c$$

由实验3、4组数据可知，仅改变$[OH^-]$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

$$\frac{r_{0,3}}{r_{0,4}} = \left(\frac{[OH^-]_{0,3}}{[OH^-]_{0,4}}\right)^c = \left(\frac{1\ 000}{250}\right)^c = 4^c$$

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

$$r = k[ClO^-][I^-][OH^-]^{-1}$$

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/s^{-1}	60	62.5	60	58.8

取平均值为

$$\bar{k} = 60.3\ s^{-1}$$

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：

$$I^- + H_2O \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} HI + OH^-$$

$$HI + ClO^- \xrightarrow{k_3} IO^- + H^+ + Cl^-$$

应用平衡假设可得

$$\frac{k_2}{k_{-2}} = \frac{[HI][OH^-]}{[I^-][H_2O]},\quad [HI] = \frac{k_2[I^-][H_2O]}{k_{-2}[OH^-]}$$

由决速步得

$$r = k_3[HI][ClO^-] = \frac{k_2k_3[H_2O]}{k_{-2}}[ClO^-][I^-][OH^-]^{-1} = k[ClO^-][I^-][OH^-]^{-1}$$

式中，$k = \frac{k_2k_3[H_2O]}{k_{-2}}$，$H_2O$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.

	A	$\rightleftharpoons$	B
$t=0$	$[A]_0$		0
$t=t$	$[A]$		$[A]_0-[A]$
$t=t_e$	$[A]_e$		$[A]_0-[A]_e$

则

$$r = -\frac{d[A]}{dt} = k_1[A] - k_{-1}[B] = k_1[A] - k_{-1}([A]_0 - [A]) \qquad ①$$

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

$$-\frac{d[A]_e}{dt} = k_1[A]_e - k_{-1}([A]_0 - [A]_e) = 0 \qquad ②$$

式①减式②得

$$-\frac{\mathrm{d}[\mathrm{A}]}{\mathrm{d}t}=k_1([\mathrm{A}]-[\mathrm{A}]_e)+k_{-1}([\mathrm{A}]-[\mathrm{A}]_e)=(k_1+k_{-1})([\mathrm{A}]-[\mathrm{A}]_e) \qquad ③$$

对式③积分

$$-\int_{[\mathrm{A}]_0}^{[\mathrm{A}]}\frac{\mathrm{d}[\mathrm{A}]}{[\mathrm{A}]-[\mathrm{A}]_e}=(k_1+k_{-1})\int_0^t\mathrm{d}t$$

$$\ln\frac{[\mathrm{A}]_0-[\mathrm{A}]_e}{[\mathrm{A}]-[\mathrm{A}]_e}=(k_1+k_{-1})t$$

将$[\mathrm{A}]=\frac{[\mathrm{A}]_0+[\mathrm{A}]_e}{2}$代入上式，得

$$\ln\frac{[\mathrm{A}]_0-[\mathrm{A}]_e}{\frac{[\mathrm{A}]_0+[\mathrm{A}]_e}{2}-[\mathrm{A}]_e}=(k_1+k_{-1})t_{1/2}$$

故

$$t_{1/2}=\frac{\ln 2}{k_1+k_{-1}}$$

将初速$r_0=\frac{0.002[\mathrm{A}]_0}{60\ \mathrm{s}}$及$[\mathrm{B}]_0=0$代入式①，得

$$k_1=\left(\frac{0.002}{60}\right)\ \mathrm{s}^{-1}$$

根据平衡转化率可得

$$\frac{[\mathrm{B}]_e}{[\mathrm{A}]_e}=\frac{0.8[\mathrm{A}]_0}{0.2[\mathrm{A}]_0}=4=\frac{k_1}{k_{-1}},\quad k_{-1}=\frac{k_1}{4}$$

故

$$t_{1/2}=\frac{\ln 2}{k_1+k_1/4}=\frac{4\times\ln 2}{5k_1}=\left(\frac{60\times4\times\ln 2}{5\times0.002}\right)\ \mathrm{s}=1.66\times10^4\ \mathrm{s}$$

15. C_2H_6的生成速率为

$$\frac{\mathrm{d}[\mathrm{C_2H_6}]}{\mathrm{d}t}=k_3[\mathrm{H_2}][\mathrm{C_2H_5}] \qquad ①$$

对中间产物C_2H_5及H用稳态近似法处理，得

$$\frac{\mathrm{d}[\mathrm{C_2H_5}]}{\mathrm{d}t}=k_2[\mathrm{H}][\mathrm{C_2H_4}]-k_3[\mathrm{H_2}][\mathrm{C_2H_5}]=0$$

则

$$k_2[\mathrm{H}][\mathrm{C_2H_4}]=k_3[\mathrm{H_2}][\mathrm{C_2H_5}] \qquad ②$$

$$\frac{\mathrm{d}[\mathrm{H}]}{\mathrm{d}t}=2k_1[\mathrm{H_2}]-k_2[\mathrm{H}][\mathrm{C_2H_4}]+k_3[\mathrm{H_2}][\mathrm{C_2H_5}]-2k_4[\mathrm{H}]^2=2k_1[\mathrm{H_2}]-2k_4[\mathrm{H}]^2=0$$

$$[\mathrm{H}]=\left(\frac{k_1}{k_4}\right)^{1/2}[\mathrm{H_2}]^{1/2} \qquad ③$$

将式②和式③代入式①，得

$$\frac{\mathrm{d}[\mathrm{C_2H_6}]}{\mathrm{d}t}=k_3[\mathrm{H_2}][\mathrm{C_2H_5}]=k_2[\mathrm{H}][\mathrm{C_2H_4}]=k_2\left(\frac{k_1}{k_4}\right)^{1/2}[\mathrm{C_2H_4}][\mathrm{H_2}]^{1/2}=k[\mathrm{C_2H_4}][\mathrm{H_2}]^{1/2}$$

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

$$k=\frac{k_B T}{h}(c^{\ominus})^{1-n}\exp\left(-\frac{\Delta_r^{\neq}G_m}{RT}\right)=\frac{k_B T}{h}(c^{\ominus})^{1-n}\exp\left(\frac{\Delta_r^{\neq}S_m}{R}\right)\exp\left(\frac{-\Delta_r^{\neq}H_m}{RT}\right)$$

式中，$\Delta_r^{\neq}G_m$、$\Delta_r^{\neq}S_m$、$\Delta_r^{\neq}H_m$ 分别为各物质用浓度表示时的标准值。

统计热力学方法

$$k=\frac{k_B T}{h}L^{n-1}\frac{f^{\neq'}}{\prod_B f_B}\exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right)$$

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^3 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

$$d_{AB}=\frac{d_A+d_B}{2}=\left[\frac{(0.339+0.247)\times10^{-9}}{2}\right]\text{m}=2.93\times10^{-10}\text{m}$$

$$\mu=\frac{M_A M_B}{M_A+M_B}=\left[\frac{32.00\times10^{-3}\times2.016\times10^{-3}}{(32.00+2.016)\times10^{-3}}\right]\ \mathrm{kg\cdot mol^{-1}}=1.897\times10^{-3}\ \mathrm{kg\cdot mol^{-1}}$$

$$[A]=\frac{W_A/M_A}{V}=\left(\frac{1.0\times10^{-3}}{32.00\times10^{-3}\times1\times10^{-3}}\right)\ \mathrm{mol\cdot m^{-3}}=31.25\ \mathrm{mol\cdot m^{-3}}$$

$$[B]=\frac{W_B/M_B}{V}=\left(\frac{0.1\times10^{-3}}{2.016\times10^{-3}\times1\times10^{-3}}\right)\ \mathrm{mol\cdot m^{-3}}=49.60\ \mathrm{mol\cdot m^{-3}}$$

$$Z_{AB}=\pi d_{AB}^2 L^2\sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}}[A][B]=3.14\times(2.93\times10^{-10})^2\times(6.022\times10^{23})^2$$
$$\times\sqrt{\frac{8\times8.3145\times300}{3.14\times1.897\times10^{-3}}}\times31.25\times49.60\ \mathrm{m^{-3}\cdot s^{-1}}=2.77\times10^{35}\ \mathrm{m^{-3}\cdot s^{-1}}$$

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 $E_c=80\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$ 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 $T_1=298\ \mathrm{K}$，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 $$\frac{\mathrm{d}\ln q}{\mathrm{d}T}=\frac{\mathrm{d}q}{q\mathrm{d}T}=\frac{E_c}{RT^2}$$

当温度变化不大时，活化分子对的增加百分数为

$$\frac{\Delta q}{q}=\frac{E_c}{RT^2}\Delta T=\frac{80\ 000}{8.3145\times298^2}\times10=108\%$$

(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 $k=1.18\times10^5(\mathrm{mol\cdot cm^{-3}})^{-1}\cdot\mathrm{s^{-1}}$，反应活化能 $E_a=40\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$。(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

$$q=\exp\left(\frac{-E_c}{RT}\right)\approx\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)=\exp\left(-\frac{40\ 000}{8.3145\times300}\right)=1.084\times10^{-7}$$

(2) $$d_{AB}=\frac{d_A+d_B}{2}=\left(\frac{0.3+0.4}{2}\right)\times10^{-9}\ \mathrm{m}=3.5\times10^{-10}\ \mathrm{m}$$

$$\mu=\frac{M_A M_B}{M_A+M_B}=\left(\frac{50\times50}{50+50}\right)\times10^{-3}\ \mathrm{kg\cdot mol^{-1}}=2.5\times10^{-2}\ \mathrm{kg\cdot mol^{-1}}$$

由简单碰撞理论得指前因子为

$$A(\mathrm{SCT}) = \pi d_{\mathrm{AB}}^2 L \sqrt{\frac{8RTe}{\pi\mu}}$$

$$= 3.14 \times (3.5 \times 10^{-10})^2 \times 6.022 \times 10^{23}$$

$$\times \sqrt{\frac{8 \times 8.314\,5 \times 300 \times 2.718}{3.14 \times 2.5 \times 10^{-2}}}\ \mathrm{mol^{-1} \cdot m^3 \cdot s^{-1}}$$

$$= 1.926 \times 10^8\ \mathrm{mol^{-1} \cdot m^3 \cdot s^{-1}}$$

由 Arrhenius 公式得指前因子为

$$A = k\exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) = 1.18 \times 10^5 \times 10^{-6}\exp\left(\frac{40\,000}{8.314\,5 \times 300}\right)\ \mathrm{mol^{-1} \cdot m^3 \cdot s^{-1}}$$

$$= 1.087 \times 10^6\ \mathrm{mol^{-1} \cdot m^3 \cdot s^{-1}}$$

故反应的概率因子为

$$P = \frac{A}{A(\mathrm{SCT})} = \frac{1.087 \times 10^6}{1.926 \times 10^8} = 5.64 \times 10^{-3}$$

4. 已知乙炔气体的热分解是二级反应，发生反应的临界能 $E_c = 190.4\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$，分子直径为 0.5 nm，试计算：(1) 800 K、101.325 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

$$[\mathrm{A}] = \frac{p}{RT} = \left(\frac{101\,325}{8.314\,5 \times 800}\right)\ \mathrm{mol \cdot m^{-3}} = 15.23\ \mathrm{mol \cdot m^{-3}}$$

$$Z_{\mathrm{AA}} = 2\pi d_{\mathrm{AA}}^2 L^2 \sqrt{\frac{RT}{\pi M_{\mathrm{A}}}}[\mathrm{A}]^2$$

$$= \left[2 \times 3.142 \times (5 \times 10^{-10})^2 \times (6.022 \times 10^{23})^2 \sqrt{\frac{8.314\,5 \times 800}{3.142 \times 26.036 \times 10^{-3}}} \times 15.23^2\right]\ \mathrm{m^{-3} \cdot s^{-1}}$$

$$= 3.77 \times 10^{34}\ \mathrm{m^{-3} \cdot s^{-1}}$$

(2) 速率常数为

$$k = \frac{Z_{\mathrm{AA}}}{[\mathrm{A}]^2 L}\exp\left(\frac{-E_c}{RT}\right) = \left[\frac{3.77 \times 10^{34}}{15.23^2 \times 6.022 \times 10^{23}}\exp\left(\frac{-1.904 \times 10^5}{8.314\,5 \times 800}\right)\right]\ \mathrm{m^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}}$$

$$= 9.97 \times 10^{-5}\ \mathrm{m^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}}$$

(3) $r = k[\mathrm{A}]^2 = (9.97 \times 10^{-5} \times 15.23^2)\ \mathrm{mol \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}} = 0.023\ \mathrm{mol \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}}$

5. 有基元反应 $\mathrm{Cl(g) + H_2(g) \longrightarrow HCl(g) + H(g)}$，已知它们的摩尔质量和直径分别为

$$M_{\mathrm{Cl}} = 35.45\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}},\quad M_{\mathrm{H_2}} = 2.016\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}}$$

$$d_{\mathrm{Cl}} = 0.20\ \mathrm{nm},\quad d_{\mathrm{H_2}} = 0.15\ \mathrm{nm}。$$

(1) 请根据碰撞理论计算该反应的指前因子 A(令 $T = 350$ K)；

(2) 在 250～450 K 的范围内，实验测得 $\lg[A/(\mathrm{mol^{-1} \cdot dm^3 \cdot s^{-1}})] = 10.08$，求概率因子 P。

解　(1) $d_{\mathrm{AB}} = \frac{d_{\mathrm{Cl}} + d_{\mathrm{H_2}}}{2} = \left(\frac{0.2 + 0.15}{2}\right) \times 10^{-9}\ \mathrm{m} = 1.75 \times 10^{-10}\ \mathrm{m}$

$$\mu = \frac{M_{\mathrm{A}} M_{\mathrm{B}}}{M_{\mathrm{A}} + M_{\mathrm{B}}} = \left(\frac{35.45 \times 2.016}{35.45 + 2.016}\right) \times 10^{-3}\ \mathrm{kg \cdot mol^{-1}} = 1.908 \times 10^{-3}\ \mathrm{kg \cdot mol^{-1}}$$

由简单碰撞理论得指前因子为

$$A(\mathrm{SCT}) = \pi d_{\mathrm{AB}}^2 L \sqrt{\frac{8RTe}{\pi\mu}}$$

$$= 3.142 \times (1.75 \times 10^{-10})^2 \times 6.022 \times 10^{23} \times \sqrt{\frac{8 \times 8.314\,5 \times 350 \times 2.718}{3.142 \times 1.908 \times 10^{-3}}}\ \mathrm{mol^{-1} \cdot m^3 \cdot s^{-1}}$$

$$= 1.883 \times 10^8\ \mathrm{mol^{-1} \cdot m^3 \cdot s^{-1}}$$

(2) 由题给公式得指前因子为

$$A_{实} = \exp(10.08)\ \mathrm{mol^{-1} \cdot dm^3 \cdot s^{-1}} = 1.202 \times 10^{10}\ \mathrm{mol^{-1} \cdot dm^3 \cdot s^{-1}}$$

$$= 1.202 \times 10^7\ \mathrm{mol^{-1} \cdot m^3 \cdot s^{-1}}$$

故反应的概率因子为　　$P = \dfrac{A_{实}}{A(\mathrm{SCT})} = \dfrac{1.202 \times 10^7}{1.883 \times 10^8} = 0.063\,8$

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 $k(458\ \mathrm{K}) = 2.2 \times 10^{-5}\ \mathrm{min^{-1}}$ 和 $k(510\ \mathrm{K}) = 3.07 \times 10^{-3}\ \mathrm{min^{-1}}$。试求反应的实验活化能 E_a，以及在平均温度时的活化焓 $\Delta_r^{\neq}H_m$、活化熵 $\Delta_r^{\neq}S_m$ 和活化 Gibbs 自由能 $\Delta_r^{\neq}G_m$。

解　由 Arrhenius 公式得

$$E_a = \frac{RT_1T_2}{T_2 - T_1}\ln\frac{k_2}{k_1} = \left(\frac{8.314\,5 \times 458 \times 510}{510 - 458} \times \ln\frac{3.07 \times 10^{-3}}{2.2 \times 10^{-5}}\right)\ \mathrm{J \cdot mol^{-1}} = 184.43\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$$

设平均温度为 T_3，相应的速率常数为 k_3，则

$$T_3 = \frac{T_1 + T_2}{2} = \left(\frac{458 + 510}{2}\right)\ \mathrm{K} = 484\ \mathrm{K}$$

$$\ln\frac{k_3}{k_1} = \frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_3}\right) = \frac{184\,430}{8.314\,5} \times \left(\frac{1}{458} - \frac{1}{484}\right) = 2.602$$

$$k_3/k_1 = 13.49$$

$$k_3 = (13.49 \times 2.2 \times 10^{-5})\ \mathrm{min^{-1}} = 2.97 \times 10^{-4}\ \mathrm{min^{-1}} = 4.95 \times 10^{-6}\ \mathrm{s^{-1}}$$

该反应是凝聚相反应，则

$$\Delta_r^{\neq}H_m = E_a - RT = (184\,430 - 8.314\,5 \times 484)\ \mathrm{J \cdot mol^{-1}} = 180.41\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$$

$$k_3 = \frac{k_BT_3}{h}\exp\left(\frac{\Delta_r^{\neq}S_m}{R}\right)\exp\left(\frac{-\Delta_r^{\neq}H_m}{RT_3}\right)$$

$$\exp\left(\frac{\Delta_r^{\neq}S_m}{R}\right) = \frac{k_3h}{k_BT_3}\exp\left(\frac{\Delta_r^{\neq}H_m}{RT_3}\right)$$

$$= \frac{4.95 \times 10^{-6} \times 6.626 \times 10^{-34}}{1.38 \times 10^{-23} \times 484}\exp\left(\frac{180\,410}{8.314\,5 \times 484}\right) = 14.49$$

$$\Delta_r^{\neq}S_m = 22.29\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$$

$$\Delta_r^{\neq}G_m = \Delta_r^{\neq}H_m - T\Delta_r^{\neq}S_m = (180\,410 - 484 \times 22.29)\ \mathrm{J \cdot mol^{-1}} = 169.62\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$$

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 $\mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$ 和 10 $\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$，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

$$\ln\frac{k_1}{k_0} = \frac{\Delta_r^{\neq}S_{m,1} - \Delta_r^{\neq}S_{m,0}}{R} - \frac{\Delta_r^{\neq}H_{m,1} - \Delta_r^{\neq}H_{m,0}}{RT} = \frac{-10}{8.314\,5} - \frac{-10\,000}{8.314\,5 \times 298} = 2.833\,2$$

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 $\ln\dfrac{k_A}{k_B} = \dfrac{\Delta_r^{\neq}S_{m,A} - \Delta_r^{\neq}S_{m,B}}{R}$，所以

$$\Delta_r^{\neq}S_{m,A}-\Delta_r^{\neq}S_{m,B}=R\ln\frac{k_A}{k_B}=(8.314\ 5\times\ln10)\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}=19.14\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$$

9. 双环戊烯单分子气相热分解反应，在483 K时的速率常数$k(483\ \mathrm{K})=2.05\times10^{-4}\mathrm{s^{-1}}$，在545 K时的速率常数$k(545\ \mathrm{K})=1.86\times10^{-2}\mathrm{s^{-1}}$。已知$k_B=1.38\times10^{-23}\mathrm{J\cdot K^{-1}}$，$h=6.626\times10^{-34}\mathrm{J\cdot s}$。试计算：(1) 反应的活化能$E_a$；(2) 反应在500 K时的活化焓$\Delta_r^{\neq}H_m$和活化熵$\Delta_r^{\neq}S_m$。

解　(1) 由Arrhenius公式得

$$E_a=\frac{RT_1T_2}{T_2-T_1}\ln\frac{k_2}{k_1}=\left(\frac{8.314\ 5\times483\times545}{545-483}\times\ln\frac{1.86\times10^{-2}}{2.05\times10^{-4}}\right)\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}$$

$$=159.13\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$

$$A=k\exp\left(\frac{E_a}{RT}\right)=2.05\times10^{-4}\exp\left(\frac{159\ 130}{8.314\ 5\times483}\right)\ \mathrm{s^{-1}}=3.32\times10^{13}\ \mathrm{s^{-1}}$$

(2) 反应在500 K时，活化焓为

$$\Delta_r^{\neq}H_m^{\ominus}=E_a-nRT=(159\ 130-1\times8.314\ 5\times500)\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}=154.97\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$

又

$$A=\frac{k_BT}{h}e^n(c^{\ominus})^{1-n}\exp\left(\frac{\Delta^{\neq}S_m^{\ominus}}{R}\right)=\frac{k_BTe}{h}\exp\left(\frac{\Delta^{\neq}S_m^{\ominus}}{R}\right)$$

$$\exp\left(\frac{\Delta^{\neq}S_m^{\ominus}}{R}\right)=\frac{Ah}{k_BTe}=\frac{3.32\times10^{13}\times6.626\times10^{-34}}{1.38\times10^{-23}\times500\times2.718}=1.173$$

则活化熵为

$$\Delta^{\neq}S_m^{\ominus}=1.327\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$$

10. 在1 000 K时，实验测得气相反应$C_2H_6(g)\longrightarrow2CH_3\cdot$的速率常数表达式为$k/\mathrm{s^{-1}}=2.0\times10^{17}\exp\left(-\frac{363\ 800\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}}{RT}\right)$，设这时$\frac{k_BT}{h}=2.0\times10^{13}\mathrm{s^{-1}}$。(1) 试计算反应的半衰期$t_{1/2}$；(2) 试计算$C_2H_6(g)$分解反应的活化熵$\Delta_r^{\neq}S_m$；(3) 已知1 000 K时该反应的标准熵变$\Delta_r^{\neq}S_m^{\ominus}=74.1\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$，试将此值与(2)中所得的$\Delta_r^{\neq}S_m$值比较，定性地讨论该反应的活化配合物的性质。

解　(1) 将$T=1\ 000$ K代入题给速率常数表达式，得

$$k=\left[2.0\times10^{17}\exp\left(-\frac{363\ 800}{8.314\ 5\times1\ 000}\right)\right]\mathrm{s^{-1}}=1.98\times10^{-2}\ \mathrm{s^{-1}}$$

由速率常数的单位可知，反应为一级反应，其半衰期为

$$t_{1/2}=\frac{\ln2}{k}=\left(\frac{\ln2}{0.019\ 8}\right)\ \mathrm{s}=35.0\ \mathrm{s}$$

(2) $A=\frac{k_BT}{h}e^n(c^{\ominus})^{1-n}\exp\left(\frac{\Delta_r^{\neq}S_m}{R}\right)$

n是所有反应物的系数之和。将题给表达式$k/\mathrm{s^{-1}}=2.0\times10^{17}\exp\left(-\frac{363\ 800\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}}{RT}\right)$与Arrhenius公式$k=A\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$对比可知$A=2.0\times10^{17}\mathrm{s^{-1}}$，且$n=1$。故

$$\Delta_r^{\neq}S_m=\left[\ln A-\ln\left(\frac{k_BT}{h}\right)-1\right]R$$

$$=\{[\ln(2.0\times10^{17})-\ln(2\times10^{13})-1]\times8.314\ 5\}\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$$

$$=68.3\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$$

(3) $\Delta^{\neq}S_m$与$\Delta^{\neq}S_m^{\ominus}$数据相近，说明活化配合物和生成物$CH_3\cdot$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$N_2(g)$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
$k/(10^{-4}\,s^{-1})$	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$\Delta_r^{\neq}H_m$、活化熵$\Delta_r^{\neq}S_m$和活化Gibbs自由能$\Delta_r^{\neq}G_m$。

解　设A、E_a与T无关，则由Arrhenius公式得

$$\ln\frac{k}{s^{-1}}=-\frac{E_a}{RT}+\ln\frac{A}{s^{-1}} \qquad ①$$

由题给数据求得

$(1/T)/K^{-1}$	0.004 03	0.003 97	0.003 91	0.003 85	0.003 79
$\ln(k/s^{-1})$	−9.01	−8.37	−7.73	−7.07	−6.55

将上述数据按式①作线性拟合，得

$$\ln\frac{k}{s^{-1}}=-\frac{1.08\times10^4}{T/K}+34.4$$

故
$$E_a=(1.08\times10^4\times8.314\,5)\ J\cdot mol^{-1}=89.8\ kJ\cdot mol^{-1}$$
$$\Delta_r^{\neq}H_m=E_a-RT=87.4\ kJ\cdot mol^{-1}$$

又
$$k=\frac{k_BT}{h}\exp\left(\frac{\Delta_r^{\neq}S_m}{R}\right)\exp\left(\frac{-\Delta_r^{\neq}H_m}{RT}\right)$$

而
$$\ln\frac{k(298\ K)}{s^{-1}}=-\frac{1.08\times10^4}{298}+34.4=-1.841\,6$$
$$k(298\ K)=0.158\,6\ s^{-1}$$

则
$$\exp\left(\frac{\Delta_r^{\neq}S_m}{R}\right)=\frac{kh}{k_BT}\exp\left(\frac{\Delta_r^{\neq}H_m}{RT}\right)=\frac{0.158\,6\times6.626\times10^{-34}}{1.38\times10^{-23}\times298}\exp\left(\frac{87\,400}{8.314\,5\times298}\right)=53.4$$

故
$$\Delta_r^{\neq}S_m=33.1\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$$
$$\Delta_r^{\neq}G_m=\Delta_r^{\neq}H_m-T\Delta_r^{\neq}S_m=77.5\ kJ\cdot mol^{-1}$$

12. 某基元反应A(g)+B(g)⟶P(g)，设在298 K时的速率常数$k_p(298\ K)=2.777\times10^{-5}\ Pa^{-1}\cdot s^{-1}$；308 K时，$k_p(308\ K)=5.55\times10^{-5}Pa^{-1}\cdot s^{-1}$。若A(g)和B(g)的原子半径和摩尔质量分别为$r_A=0.36$ nm，$r_B=0.41$ nm，$M_A=28\ g\cdot mol^{-1}$，$M_B=71\ g\cdot mol^{-1}$。试求在298 K时，(1) 该反应的概率因子P；(2) 反应的活化焓$\Delta_r^{\neq}H_m$、活化熵$\Delta_r^{\neq}S_m$和活化Gibbs自由能$\Delta_r^{\neq}G_m$。

解　(1) 将k_p转换为k_c，由$k_c=k_pRT$可得

$k_c(298\ K)=(2.777\times10^{-5}\times8.314\,5\times298)\ mol^{-1}\cdot m^3\cdot s^{-1}=0.068\,8\ mol^{-1}\cdot m^3\cdot s^{-1}$

$k_c(308\ K)=(5.55\times10^{-5}\times8.314\,5\times308)\ mol^{-1}\cdot m^3\cdot s^{-1}=0.142\ mol^{-1}\cdot m^3\cdot s^{-1}$

则
$$E_{a,c}=\frac{RT_1T_2}{T_2-T_1}\ln\frac{k_2}{k_1}=\left(\frac{8.314\,5\times298\times308}{10}\times\ln\frac{0.142}{0.068\,8}\right)\ J\cdot mol^{-1}=55.3\ kJ\cdot mol^{-1}$$

又
$$d_{AB}=r_A+r_B=(0.36+0.41)\times10^{-9}\ m=7.70\times10^{-10}\ m$$
$$\mu=\frac{M_AM_B}{M_A+M_B}=\left(\frac{28\times71}{28+71}\right)\times10^{-3}\ kg\cdot mol^{-1}=2.01\times10^{-2}\ kg\cdot mol^{-1}$$

根据简单碰撞理论，有

$$k=P\pi d_{AB}^2L\sqrt{\frac{8RTe}{\pi\mu}}\exp\left(-\frac{E_{a,c}}{RT}\right)$$

$$P=\frac{k\exp\left(\frac{E_{a,c}}{RT}\right)}{\pi d_{AB}^2 L\sqrt{\frac{8RTe}{\pi\mu}}}=\frac{0.068\ 8\exp\left(\frac{55\ 300}{8.314\ 5\times298}\right)}{3.142\times(7.70\times10^{-10})^2\times6.022\times10^{23}\times\sqrt{\frac{8\times8.314\ 5\times298\times2.718}{3.142\times2.01\times10^{-2}}}}$$

$=0.328$

(2) $\Delta_r^{\neq}H_m=E_{a,c}-2RT=(55\ 300-2\times8.314\ 5\times298)\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}=50.3\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$

又
$$k=\frac{k_BT}{h}(c^{\ominus})^{1-n}\exp\left(\frac{-\Delta_r^{\neq}G_m}{RT}\right)=\frac{k_BT}{hc^{\ominus}}\exp\left(\frac{-\Delta_r^{\neq}G_m}{RT}\right)$$

$$\exp\left(\frac{\Delta_r^{\neq}G_m}{RT}\right)=\frac{k_BT}{khc^{\ominus}}=\frac{1.38\times10^{-23}\times298}{0.068\ 8\times6.626\times10^{-34}\times1\ 000}=9.02\times10^{10}$$

$$\Delta_r^{\neq}G_m=8.314\ 5\times298\times\ln(9.02\times10^{10})\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}=62.5\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$

$$\Delta_r^{\neq}S_m=\frac{\Delta_r^{\neq}H_m-\Delta_r^{\neq}G_m}{T}=\frac{50\ 300-62\ 500}{298}\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}=-40.9\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$$

13. 对于基元反应$Cl(g)+H_2(g)\longrightarrow HCl(g)+H(g)$，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$A\approx10^{11}(\mathrm{mol\cdot dm^{-3}})^{-1}\cdot s^{-1}$。设每个自由度的配分函数的近似值分别为$q_t\approx10^{10}$，$q_r\approx10$，$q_v\approx1$。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

$$A=\frac{k_BTL\times10^3}{h}\frac{q_{AB}^{\neq}}{q_Aq_B}\approx10^{39}\frac{q_{AB}^{\neq}}{q_Aq_B}$$

而
$$q_{Cl}=q_t^3q_r^0q_v^0=q_t^3,\quad q_{H_2}=q_t^3q_r^2q_v^1$$

$$q^{\neq}(\text{线性})=q_t^3q_r^2q_v^3,\quad q^{\neq}(\text{非线性})=q_t^3q_r^3q_v^2$$

则

$$A_{\text{线性}}(\mathrm{TST})=10^{39}\frac{q^{\neq}(\text{线性})}{q_{Cl}q_{H_2}}=10^{39}\frac{q_t^3q_r^2q_v^3}{q_t^3q_r^0q_v^0q_t^3q_r^2q_v^1}=10^{39}\frac{q_v^2}{q_t^3}=10^9$$

$$A_{\text{非线性}}(\mathrm{TST})=10^{39}\frac{q^{\neq}(\text{非线性})}{q_{Cl}q_{H_2}}=10^{39}\frac{q_t^3q_r^3q_v^2}{q_t^3q_r^0q_v^0q_t^3q_r^2q_v^1}=10^{39}\frac{q_r^1q_v^1}{q_t^3}=10^{10}$$

故
$$P_{\text{线性}}=\frac{A_{\text{线性}}(\mathrm{TST})}{A(\mathrm{SCT})}=\frac{10^9}{10^{11}}=0.01$$

$$P_{\text{非线性}}=\frac{A_{\text{非线性}}(\mathrm{TST})}{A(\mathrm{SCT})}=\frac{10^{10}}{10^{11}}=0.1\approx P_{\text{实}}$$

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$AB^{\neq}$，设形成活化配合物后全部转变成生成物，$\frac{k_BT}{h}=1.0\times10^{13}\,s^{-1}$，每个运动自由度的配分函数的近似值分别为$q_t=10^8\,\mathrm{cm^{-1}}$，$q_r=10$，$q_v=1.1$，不考虑电子配分函数的贡献，求证该反应的速率常数为$k/(\mathrm{mol^{-1}\cdot cm^3\cdot s^{-1}})=9.7\times10^9\exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right)$。

解　根据过渡态理论，有

$$k=\frac{k_BT}{h}L\frac{q_{AB}^{\neq}}{q_Aq_B}\exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right)$$

$$=\frac{k_BT}{h}L\frac{q_t^3q_r^3q_v^{3(N_A+N_B)-7}}{(q_t^3q_r^3q_v^{3N_A-6})(q_t^3q_r^3q_v^{3N_B-6})}\exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right)=\frac{k_BT}{h}L\frac{q_v^5}{q_t^3q_r^3}\exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right)$$

$$= 1.0 \times 10^{13} \times 6.022 \times 10^{23} \times \frac{1.1^5}{(10^8)^3 \times 10^3}\exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right)\ \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$$

$$= 9.7 \times 10^9\exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right)\ \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$$

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 $\Delta_r^{\neq}S_m = -60.8\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$；

(2) 若有效碰撞直径 $d = 0.5$ 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 $\Delta_r^{\neq}S_m$ 的关系。

解　(1) 题给反应的 $n = 2$，由过渡态理论得

$$A(\text{TST}) = \frac{k_B T}{h}e^n(c^{\ominus})^{1-n}\exp\left(\frac{\Delta^{\neq}S_m}{R}\right)$$

$$= \left[\frac{1.38 \times 10^{-23} \times 600 \times 2.718^2 \times 1^{-1}}{6.626 \times 10^{-34}}\exp\left(\frac{-60.8}{8.3145}\right)\right]\ \text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$$

$$= 6.16 \times 10^{10}\ \text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$$

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 $54.088 \times 10^{-3}\ \text{kg} \cdot \text{mol}^{-3}$，由简单碰撞理论得

$$A(\text{SCT}) = 2\pi d_{AA}^2 L\sqrt{\frac{RTe}{\pi M_A}}$$

$$= \left[2 \times 3.142 \times (0.5 \times 10^{-9})^2 \times 6.022 \times 10^{23} \times \sqrt{\frac{8.3145 \times 600 \times 2.718}{3.142 \times 54.088 \times 10^{-3}}}\right]\ \text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$$

$$= 2.67 \times 10^8\ \text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1} = 2.67 \times 10^{11}\ \text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$$

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) $P = \dfrac{A_{实}}{A(\text{SCT})} = \dfrac{9.2 \times 10^9}{2.67 \times 10^{11}} = 0.0345$

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

$$P \approx \frac{A(\text{TCT})}{A(\text{SCT})} = \frac{\frac{k_B T}{h}e^2(c^{\ominus})^{-1}}{2.67 \times 10^{11}}\exp\left(\frac{\Delta^{\neq}S_m}{R}\right) = 3.46 \times 10^2\exp\left(\frac{\Delta^{\neq}S_m}{R}\right)$$

16. 基元反应 $O_3(g) + NO(g) \longrightarrow NO_2(g) + O_2(g)$，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 $\Delta_r^{\neq}H_m$、活化熵 $\Delta_r^{\neq}S_m$ 和活化 Gibbs 自由能 $\Delta_r^{\neq}G_m$。(2) 若以 $p^{\ominus} = 100$ kPa 为标准态，则 $\Delta_r^{\neq}S_m$ 又为何值？$\Delta_r^{\neq}H_m$ 和 $\Delta_r^{\neq}G_m$ 又将如何？

解　(1) 此反应的 $n = 2$，则

$$\Delta_r^{\neq}H_m = E_a - 2RT = (20\ 800 - 2 \times 8.3145 \times 270)\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} = 16.3\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

又
$$A = \frac{k_B T}{h}e^2(c^{\ominus})^{1-2}\exp\left(\frac{\Delta^{\neq}S_m}{R}\right) = \frac{k_B T e^2}{hc^{\ominus}}\exp\left(\frac{\Delta^{\neq}S_m}{R}\right)$$

$$\Delta^{\neq}S_m = R\ln\frac{Ahc^{\ominus}}{k_B T e^2} = \left(8.3145 \times \ln\frac{6.0 \times 10^8 \times 6.626 \times 10^{-34} \times 1}{1.38 \times 10^{-23} \times 270 \times 2.718^2}\right)\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$= -92.66\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta^{\neq}G_m = \Delta^{\neq}H_m - T\Delta^{\neq}S_m = (16\ 300 + 270 \times 92.66)\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} = 41.3\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(2) $\Delta_r^{\neq}H_m$ 不变,而

$$A=\frac{k_BT}{h}e^2\left(\frac{p^{\ominus}}{RT}\right)^{1-2}\exp\left(\frac{\Delta^{\neq}S_m}{R}\right)=\frac{k_BRT^2e^2}{hp^{\ominus}}\exp\left(\frac{\Delta^{\neq}S_m}{R}\right)$$

$$\Delta^{\neq}S_m=R\ln\frac{Ahp^{\ominus}}{k_BRT^2e^2}$$

$$=\left(8.314\,5\times\ln\frac{6.0\times10^8\times6.626\times10^{-34}\times100\,000}{1.38\times10^{-23}\times8.314\,5\times270^2\times2.718^2}\right)\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$$

$$=-61.1\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$$

$$\Delta^{\neq}G_m=\Delta^{\neq}H_m-T\Delta^{\neq}S_m=(16\,300+270\times61.1)\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}=32.80\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$

17. 对于双原子气体反应 A(g)+B(g)⟶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

$$k=\pi d_{AB}^2L\sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}}\exp\left(-\frac{E_c}{RT}\right)=\pi d_{AB}^2L\sqrt{\frac{8RTe}{\pi\mu}}\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

根据过渡态理论的统计方法写出速率常数的计算式为

$$k=\frac{k_BT}{h}L\frac{f^{\neq'}}{f_Af_B}\exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right)=\frac{k_BT}{h}Le^m\frac{f^{\neq'}}{f_Af_B}\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

两者相等的条件是

$$\pi d_{AB}^2L\sqrt{\frac{8RTe}{\pi\mu}}=\frac{k_BT}{h}Le^m\frac{f^{\neq'}}{f_Af_B}$$

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 $A+M\xrightarrow{k_1}A^*+M$

② $A^*+M\xrightarrow{k_2}A+M$

③ $A^*\xrightarrow{k_3}P$

(1) 请用推导证明,反应速率方程为 $r=\dfrac{k_1k_3[A][M]}{k_2[M]+k_3}$;

(2) 请应用简单碰撞理论计算 469 ℃时的 k_1,已知 2-丁烯的 $d=0.5\ \mathrm{nm}$,$E_a=263\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$;

(3) 若反应速率方程写成 $r=k_u[A]$,且 k_∞ 为高压极限时的表观速率常数,请计算 $k_u=\dfrac{k_\infty}{2}$ 的压力 $p_{1/2}$,已知 $k_\infty=1.9\times10^{-5}\ \mathrm{s^{-1}}$;

(4) 实验测得丁烯异构化在469 ℃时的 $p_{1/2}=0.532\ \mathrm{Pa}$,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) $r=\dfrac{\mathrm{d}[P]}{\mathrm{d}t}=k_3[A^*]$

采用稳态近似法处理,有

$$\frac{\mathrm{d}[A^*]}{\mathrm{d}t}=k_1[A][M]-k_2[A^*][M]-k_3[A^*]=0$$

$$[A^*]=\frac{k_1[A][M]}{k_2[M]+k_3}$$

故
$$r=\frac{\mathrm{d}[\mathrm{P}]}{\mathrm{d}t}=k_3[\mathrm{A}^*]=\frac{k_1k_3[\mathrm{A}][\mathrm{M}]}{k_2[\mathrm{M}]+k_3}$$

(2) 基元反应①可写为
$$\mathrm{A}+\mathrm{A}\xrightarrow{k_1}\mathrm{A}^*+\mathrm{A}$$

由单碰撞理论得
$$k_1=2\pi d_{\mathrm{AA}}^2L\sqrt{\frac{RT\mathrm{e}}{\pi M_{\mathrm{A}}}}\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$
$$=\left[2\times3.142\times(5\times10^{-10})^2\times6.022\times10^{23}\times\sqrt{\frac{8.314\,5\times742\times2.718}{3.142\times56\times10^{-3}}}\right.$$
$$\left.\exp\left(-\frac{263\,000}{8.314\,5\times742}\right)\right]\mathrm{mol}^{-1}\cdot\mathrm{m}^3\cdot\mathrm{s}^{-1}$$
$$=8.94\times10^{-11}\,\mathrm{mol}^{-1}\cdot\mathrm{m}^3\cdot\mathrm{s}^{-1}$$
$$k_{1,p}=\frac{k_1}{RT}=\frac{8.94\times10^{-11}}{8.314\,5\times742}\,\mathrm{Pa}^{-1}\cdot\mathrm{s}^{-1}=1.45\times10^{-14}\,\mathrm{Pa}^{-1}\cdot\mathrm{s}^{-1}$$

(3) 当用压力表示速率常数时,有
$$k_{\mathrm{u}}=\frac{k_{1,p}k_{3,p}p}{k_{2,p}p+k_{3,p}},\quad k_\infty=\frac{k_{1,p}k_{3,p}}{k_{2,p}}$$

则
$$\frac{k_{\mathrm{u}}}{k_\infty}=\frac{k_{2,p}p}{k_{2,p}p+k_{3,p}}$$

代入题给条件,得
$$\frac{1}{2}=\frac{k_{2,p}p_{1/2}}{k_{2,p}p_{1/2}+k_{3,p}}$$
$$p_{1/2}=\frac{k_{3,p}}{k_{2,p}}=\frac{k_\infty}{k_{1,p}}=\frac{1.9\times10^{-5}}{1.45\times10^{-14}}\mathrm{Pa}=1.31\times10^9\,\mathrm{Pa}$$

(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$\mathrm{N_2O_4(g)}\underset{k_{-2}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}}\mathrm{2NO_2(g)}$的速率常数$k_1=4.80\times10^4\,\mathrm{s}^{-1}$,已知$\mathrm{N_2O_4(g)}$和$\mathrm{NO_2(g)}$的标准摩尔生成 Gibbs 自由能分别为 $\Delta_{\mathrm{f}}G_{\mathrm{m}}^{\ominus}(\mathrm{N_2O_4,g})=97.73\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$ 和 $\Delta_{\mathrm{f}}G_{\mathrm{m}}^{\ominus}(\mathrm{NO_2,g})=51.25\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$。请计算:(1) 在 298 K 时,$\mathrm{N_2O_4(g)}$的初始压力为 100 kPa,$\mathrm{NO_2(g)}$的平衡分压;(2) 该反应的弛豫时间 τ。

解　(1) $\Delta_{\mathrm{f}}G_{\mathrm{m}}^{\ominus}=2\Delta_{\mathrm{f}}G_{\mathrm{m}}^{\ominus}(\mathrm{NO_2})-\Delta_{\mathrm{f}}G_{\mathrm{m}}^{\ominus}(\mathrm{N_2O_4})=(2\times51.25-97.73)\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$
$$=4.77\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$

则
$$K_p^{\ominus}=\exp\left(\frac{-\Delta_{\mathrm{f}}G_{\mathrm{m}}^{\ominus}}{RT}\right)=\exp\left(\frac{-4.77\times10^3}{8.314\,5\times298}\right)=0.15$$

又
$$K_p^{\ominus}=\frac{(p_{\mathrm{NO_2}}/p^{\ominus})^2}{p_{\mathrm{N_2O_4}}/p^{\ominus}}=\frac{p_{\mathrm{NO_2}}^2}{p_{\mathrm{N_2O_4}}}\frac{1}{p^{\ominus}}=K_p(p^{\ominus})^{-1}$$

则
$$K_p=K_p^{\ominus}p^{\ominus}=0.15p^{\ominus}$$

$$\mathrm{N_2O_4(g)}\underset{k_{-2}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}}\mathrm{2NO_2(g)}$$

$t=0$	$p_{\mathrm{N_2O_4},0}$	0
$t=t_e$	$p_{\mathrm{N_2O_4},0}-\frac{1}{2}p_{\mathrm{NO_2}}$	$p_{\mathrm{NO_2}}$

故
$$K_p=\frac{p_{NO_2}^2}{p_{N_2O_4,0}-\frac{1}{2}p_{NO_2}}=0.15p^{\ominus}=15.0\ \text{kPa}$$

得
$$p_{NO_2}=35.16\ \text{kPa}$$

(2) 由 $K_p=k_1/k_{-2}$,得

$$k_{-2}=\frac{k_1}{K_p}=\left(\frac{4.80\times10^4}{0.15\times100\,000}\right)\ (\text{Pa}\cdot\text{s})^{-1}=3.2\ (\text{Pa}\cdot\text{s})^{-1}$$

$$\tau=\frac{1}{k_1+4k_{-2}p_{NO_2}}=\left(\frac{1}{4.80\times10^4+4\times3.2\times35\,160}\right)\ \text{s}=2.0\times10^{-6}\ \text{s}$$

20. 反应 $A+B\underset{k_{-1}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}}C$,(1) 推导弛豫时间 τ 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 Δx,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

$$(2.0\times10^{-6})^{-1}=k_2(1.0+1.0)+k_{-1}$$

$$(3.3\times10^{-6})^{-1}=k_2(0.5+0.5)+k_{-1}$$

解上述方程,得

$$k_2=1.97\times10^5\ \text{mol}^{-1}\cdot\text{dm}^3\cdot\text{s}^{-1},\quad k_{-1}=1.06\times10^5\ \text{s}^{-1}$$

$$K=\frac{k_2}{k_{-1}}=\frac{1.97\times10^5}{1.06\times10^5}\ \text{mol}^{-1}\cdot\text{dm}^3=1.86\ \text{mol}^{-1}\cdot\text{dm}^3$$

21. 在光的影响下,蒽聚合为二蒽。由于二蒽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,二蒽的产量是原来的多少倍?

解　光化学平衡为
$$2A\underset{k_{-1}}{\overset{I_a}{\rightleftharpoons}}A_2$$

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：

$$(CH_3)_2CO(g) + h\nu \longrightarrow C_2H_6(g) + CO(g)$$

若反应池的容量是 0.059 dm^3，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 48.1×10^{-4} J · 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

$$n = n_{终} - n_{始} = (p_{终} - p_{始})\frac{V}{RT} = \left[(104\ 420 - 102\ 160) \times \frac{0.059 \times 10^{-3}}{8.314\ 5 \times 840}\right] \text{mol}$$

$$= 1.91 \times 10^{-5}\ \text{mol}$$

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

$$\left(\frac{48.1 \times 10^{-4} \times 7 \times 3\ 600 \times 0.915}{3.822 \times 10^{5}}\right) \text{mol} = 2.902 \times 10^{-4}\ \text{mol}$$

故

$$\phi = \frac{1.91 \times 10^{-5}}{2.902 \times 10^{-4}} = 0.065\ 8$$

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，$C_2H_4(g) + h\nu \longrightarrow C_2H_2(g) + H_2(g)$，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

$$t = \frac{0.02 \times 0.119\ 7}{100 \times 0.9 \times 253.7 \times 10^{-9}}\ \text{s} = 104.8\ \text{s}$$

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

$$n = \phi n_1 = \frac{\phi E}{u} = \frac{0.5 \times 100 \times 0.9 \times 3\,600 \times 253.7 \times 10^{-9}}{0.119\,7}\ \text{mol} = 0.343\,4\ \text{mol}$$

24. 乙醛的分解机理拟定如下：

(1) $CH_3CHO + h\nu \xrightarrow{I_a} CH_3\cdot + CHO\cdot$；

(2) $CH_3\cdot + CH_3CHO \xrightarrow{k_2} CH_4 + CH_3CO\cdot$；

(3) $CH_3CO\cdot \xrightarrow{k_3} CO + CH_3\cdot$；

(4) $CH_3\cdot + CH_3\cdot \xrightarrow{k_4} C_2H_6$。

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

$$r = \frac{d[CO]}{dt} = k_3[CH_3CO\cdot] \qquad ①$$

对中间产物采用稳态近似法处理，则

$$\frac{d[CH_3CO\cdot]}{dt} = k_2[CH_3\cdot][CH_3CHO] - k_3[CH_3CO\cdot] = 0 \qquad ②$$

$$\frac{d[CH_3\cdot]}{dt} = I_a - k_2[CH_3\cdot][CH_3CHO] + k_3[CH_3CO\cdot] - 2k_4[CH_3\cdot]^2 = 0 \qquad ③$$

将式②代入式③，得

$$[CH_3\cdot] = \left(\frac{I_a}{2k_4}\right)^{1/2} \qquad ④$$

将式②与式④代入式①，得

$$r = \frac{d[CO]}{dt} = k_2\left(\frac{I_a}{2k_4}\right)^{1/2}[CH_3CHO]$$

CO 的量子产率则为

$$\phi = \frac{r}{I_a} = \frac{k_2}{(2k_4I_a)^{1/2}}[CH_3CHO]$$

25. O_3 的光化学分解反应历程如下：

(Ⅰ) $O_3 + h\nu \xrightarrow{I_a} O_2 + O^*$；

(Ⅱ) $O^* + O_3 \xrightarrow{k_2} 2O_2$；

(Ⅲ) $O^* \xrightarrow{k_3} O + h\nu$；

(Ⅳ) $O + O_2 + M \xrightarrow{k_4} O_3 + M$。

设单位时间、单位体积中吸收光为I_a，φ为过程(Ⅰ)的量子产率，$\phi = \frac{d[O_2]/dt}{I_a}$为总反应的量子产率。

(1) 试证明$\frac{1}{\phi} = \frac{1}{3\varphi}\left(1 + \frac{k_3}{k_2[O_3]}\right)$；

(2) 若以250.7 nm 的光照射时，$\frac{1}{\phi} = 0.588 + 0.81\,\frac{1}{[O_3]}$，试求$\varphi$及$\frac{k_2}{k_3}$的值。

解　(1) $\frac{d[O_2]}{dt} = \varphi I_a + 2k_2[O^*][O_3] - k_4[O][O_2][M]$　　①

对中间产物O^*、O 采用稳态近似法处理，有

$$\frac{\mathrm{d}[\mathrm{O}^*]}{\mathrm{d}t} = \varphi I_a - k_2[\mathrm{O}^*][\mathrm{O}_3] - k_3[\mathrm{O}^*] = 0$$

则

$$[\mathrm{O}^*] = \frac{\varphi I_a}{k_2[\mathrm{O}_3] + k_3} \qquad ②$$

$$\frac{\mathrm{d}[\mathrm{O}]}{\mathrm{d}t} = k_3[\mathrm{O}^*] - k_4[\mathrm{O}][\mathrm{O}_2][\mathrm{M}] = 0$$

则

$$k_3[\mathrm{O}^*] = k_4[\mathrm{O}][\mathrm{O}_2][\mathrm{M}] \qquad ③$$

将式②和式③代入式①，得

$$\frac{\mathrm{d}[\mathrm{O}_2]}{\mathrm{d}t} = \varphi I_a + 2k_2[\mathrm{O}^*][\mathrm{O}_3] - k_3[\mathrm{O}^*] = \varphi I_a + (2k_2[\mathrm{O}_3] - k_3)\frac{\varphi I_a}{k_2[\mathrm{O}_3] + k_3}$$

$$= \varphi I_a\left(1 + \frac{2k_2[\mathrm{O}_3] - k_3}{k_2[\mathrm{O}_3] + k_3}\right) = \varphi I_a \frac{3k_2[\mathrm{O}_3]}{k_2[\mathrm{O}_3] + k_3}$$

$$\phi = \frac{\mathrm{d}[\mathrm{O}_2]/\mathrm{d}t}{I_a} = \varphi\frac{3k_2[\mathrm{O}_3]}{k_2[\mathrm{O}_3] + k_3}$$

故

$$\frac{1}{\phi} = \frac{1}{3\varphi}\left(\frac{k_2[\mathrm{O}_3] + k_3}{k_2[\mathrm{O}_3]}\right) = \frac{1}{3\varphi}\left(1 + \frac{k_3}{k_2[\mathrm{O}_3]}\right)$$

(2) 将$\frac{1}{\phi} = 0.588 + 0.81\frac{1}{[\mathrm{O}_3]}$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　　$\varphi = 0.567$，　$k_2/k_3 = 0.726$

26. 有一酸催化反应$\mathrm{A} + \mathrm{B} \xrightarrow{\mathrm{H}^+} \mathrm{C} + \mathrm{D}$，已知该反应的速率公式为

$$\frac{\mathrm{d}[\mathrm{C}]}{\mathrm{d}t} = k[\mathrm{H}^+][\mathrm{A}][\mathrm{B}]$$

当$[\mathrm{A}]_0 = [\mathrm{B}]_0 = 0.01\ \mathrm{mol \cdot dm^{-3}}$，在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$t_{1/2} = 2$ 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$\left(\text{设}\frac{k_B T}{h} = 10^{13}\ \mathrm{s^{-1}}\right)$。

解　(1) H^+作为催化剂，其浓度在反应过程中保持不变，故

$$\frac{\mathrm{d}[\mathrm{C}]}{\mathrm{d}t} = k[\mathrm{H}^+][\mathrm{A}][\mathrm{B}] = k'[\mathrm{A}][\mathrm{B}]$$

这是对于$[\mathrm{A}]_0 = [\mathrm{B}]_0$的二级反应，所以

$$t_{1/2} = \frac{1}{k'[\mathrm{A}]_0} = \frac{1}{k[\mathrm{H}^+][\mathrm{A}]_0}$$

在298 K、pH=2时，$t_{1/2} = 1$ h，则

$$k(298\ \mathrm{K}) = \frac{1}{t_{1/2}[\mathrm{H}^+][\mathrm{A}]_0} = \left(\frac{1}{1 \times 0.01 \times 0.01}\right)\ \mathrm{mol^{-1} \cdot dm^3 \cdot h^{-1}}$$

$$= 1.0 \times 10^4\ \mathrm{mol^{-1} \cdot dm^3 \cdot h^{-1}} = 2.78\ \mathrm{mol^{-1} \cdot dm^3 \cdot s^{-1}}$$

(2) $k(298\mathrm{K}) = \frac{k_B T}{h}\exp\left(-\frac{\Delta_r^{\neq} G_m^{\ominus}}{RT}\right)(c^{\ominus})^{1-n}$

因该反应是凝聚相反应，$n=1$，故

$$\Delta_r^{\neq}G_m^{\ominus} = RT\left(\ln\frac{k_BT}{h} - \ln k(298\text{K})\right)$$

$$= [8.314\,5 \times 298 \times (\ln 10^{13} - \ln 2.78)]\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1} = 71.63\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

在 288 K、pH=2 时，$t_{1/2}=2$ h，则

$$k(288\text{K}) = \frac{1}{t_{1/2}[\text{H}^+][\text{A}]_0} = \left(\frac{1}{2\times 0.01\times 0.01}\right)\ \text{mol}^{-1}\cdot\text{dm}^3\cdot\text{h}^{-1}$$

$$= 5.0\times 10^3\ \text{mol}^{-1}\cdot\text{dm}^3\cdot\text{h}^{-1}$$

$$E_a = \frac{RT_1T_2}{T_2-T_1}\ln\frac{k_2}{k_1} = \left(\frac{8.314\,5\times 288\times 298}{298-288}\times\ln\frac{1.0\times 10^4}{5.0\times 10^3}\right)\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1} = 49.46\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r^{\neq}H_m^{\ominus} = E_a - RT = 46.98\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r^{\neq}S_m^{\ominus} = \frac{\Delta_r^{\neq}H_m^{\ominus} - \Delta_r^{\neq}G_m^{\ominus}}{T} = \left(\frac{46\,980 - 71\,630}{298}\right)\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} = -82.7\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

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

$$-\frac{\text{d}[\text{A}]}{\text{d}t} = k[\text{A}]^{\alpha}[\text{H}^+]^{\beta}$$

试计算：(1) α、β 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) H^+ 作为催化剂，其浓度在反应过程中保持不变，故

$$-\frac{\text{d}[\text{A}]}{\text{d}t} = k[\text{A}]^{\alpha}[\text{H}^+]^{\beta} = k'[\text{A}]^{\alpha},\quad k' = k[\text{H}^+]^{\beta}$$

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) $k = \dfrac{\ln 2}{t_{1/2}[\text{H}^+]} = \left(\dfrac{\ln 2}{6.93\times 10^{-4}}\right)\ \text{mol}^{-1}\cdot\text{dm}^3\cdot\text{min}^{-1} = 1\,000\ \text{mol}^{-1}\cdot\text{dm}^3\cdot\text{min}^{-1}$

(3) $t = \dfrac{1}{k[\text{H}^+]}\ln\dfrac{1}{1-y} = \left(\dfrac{1}{1\,000\times 10^{-3}}\times\ln\dfrac{1}{1-0.8}\right)\ \text{min} = 1.61\ \text{min}$

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：

$[\text{ATP}]/(\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3})$	$r/(\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1})$
7.5×10^{-6}	0.067×10^{-6}
320.0×10^{-6}	0.195×10^{-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

$$\begin{cases} \dfrac{1}{0.067\times10^{-6}} = \dfrac{K_M}{r_m}\times\dfrac{1}{7.5\times10^{-6}} + \dfrac{1}{r_m} \\ \dfrac{1}{0.195\times10^{-6}} = \dfrac{K_M}{r_m}\times\dfrac{1}{320.0\times10^{-6}} + \dfrac{1}{r_m} \end{cases}$$

解上述方程组，得

$$r_m = 2.04\times10^{-7}\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1},\quad K_M = 1.53\times10^{-5}\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$

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O_2^-变为O_2，反应如下：

$$2O_2^- + 2H^+ \xrightarrow{E} O_2 + H_2O_2$$

今在pH=9.1，酶的初始浓度$[E]_0=4\times10^{-7}\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$时，测得下列实验数据：

$r/(\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1})$	$[O_2^-]/(\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3})$
3.85×10^{-3}	7.69×10^{-6}
1.67×10^{-2}	3.33×10^{-5}
0.1	2.00×10^{-4}

$r/(\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1})$是以产物$O_2$表示的反应速率。设此反应的机理为

(1) $E+O_2^- \xrightarrow{k_1} E^- + O_2$

(2) $E^- + O_2^- \xrightarrow{2H^+,k_2} E + H_2O_2$

式中，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

$$r=\frac{d[O_2]}{dt}=k_1[E][O_2^-]$$

$$\frac{d[E^-]}{dt} = k_1[E][O_2^-] - k_2[E^-][O_2^-] = 0$$

$$[E^-] = \frac{k_1[E]}{k_2} = \frac{k_1[E]}{2k_1} = 0.5[E]$$

$$[E]_0 = [E] + [E^-] = 1.5[E],\quad [E] = \frac{2}{3}[E]_0$$

$$r = \frac{d[O_2]}{dt} = k_1[E][O_2^-] = \frac{2}{3}k_1[E]_0[O_2^-]$$

$$k_1 = \frac{1.5r}{[E]_0[O_2^-]}$$

将实验数据代入上式，可得

$$\bar{k}_1 = 1.88\times10^{9}\ \text{mol}^{-1}\cdot\text{dm}^3\cdot\text{s}^{-1},\quad \bar{k}_2 = 3.76\times10^{9}\ \text{mol}^{-1}\cdot\text{dm}^3\cdot\text{s}^{-1}$$

30. 有一酶催化反应$CO_2(aq)+H_2O \xrightarrow{E} H^+ + HCO_3^-$，设$H_2O$大大过量，溶液的pH=7.1，温度为0.5℃，酶的初始浓度$[E]_0=2.8\times10^{-9}\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$。实验测得反应初速率$r_0$随$CO_2(g)$的初始浓度$[CO_2]_0$的变化如下所示：

$[CO_2]_0/(\text{mmol}\cdot\text{dm}^{-3})$	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：

$1/[CO_2]_0$(mmol·dm^{-3})	0.80	0.40	0.20	0.050
$1/r_0$(mmol·dm^{-3}·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

$$\text{截距}=\frac{1}{r_m}=4.73\times10^3\ \text{mol}^{-1}\cdot\text{dm}^3\cdot\text{s}$$

则

$$r_m=2.11\times10^{-4}\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$$

$$\text{斜率}=\frac{K_M}{r_m}=39.0\ \text{s}$$

$$K_M=8.23\times10^{-3}\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$

(2) 当[S]很大时，有$r_m=k_2[E]_0$，故

$$k_2=\frac{r_m}{[E]_0}=\frac{2.11\times10^{-4}}{2.8\times10^{-9}}\ \text{s}^{-1}=7.54\times10^4\ \text{s}^{-1}$$

(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

(1) $Br+Br\longrightarrow Br_2$

(2) $CH_3CH_2OH+CH_3COOH\longrightarrow CH_3CH_2COOCH_3+H_2O$

(3) $CH_4+Br_2\longrightarrow CH_3Br+HBr$

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 kJ·mol^{-1}　　B. 10.5 kJ·mol^{-1}

C. 40.2 kJ·mol^{-1}　　D. −15.7 kJ·mol^{-1}

4. 298 K 时两个级数相同的反应 Ⅰ、Ⅱ，活化能$E_{a,Ⅰ}=E_{a,Ⅱ}$，若速率常数$k_Ⅰ=10k_Ⅱ$，则两反应的活化熵相差 （ ）

A. 0.6 J·mol^{-1}·K^{-1}　　B. 10 J·mol^{-1}·K^{-1}

C. 19 J·mol^{-1}·K^{-1}　　D. 190 J·mol^{-1}·K^{-1}

5. 理想气体反应 A+BC $\rightleftharpoons$ [ABC]$^{\neq}$ $\longrightarrow$ 产物，若设E_a为 Arrhenius 活化能，$\Delta^{\neq}H_m^{\ominus}$表示活化配合物与反应物在标准状态下的焓差，则 （ ）

A. $E_a=\Delta^{\neq}H_m^{\ominus}+RT$　　B. $E_a=\Delta^{\neq}H_m^{\ominus}+2RT$

C. $E_a=\Delta^{\neq}H_m^{\ominus}+3RT$　　D. $E_a=\Delta^{\neq}H_m^{\ominus}-2RT$

6. 稀溶液反应 $CH_2ICOOH+SCN^- \longrightarrow CH_2(SCN)COOH+I^-$ 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 $A_2+h\nu \longrightarrow 2A$ 的反应历程为

$$A_2 + h\nu \longrightarrow A_2^*$$

$$A_2^* \xrightarrow{k_1} 2A$$

$$A_2^* + A_2 \xrightarrow{k_2} 2A_2$$

可得$\frac{dc_A}{dt}=\frac{2k_1I_a}{k_1+k_2[A_2]}$，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

$$HI + h\nu \longrightarrow H + I$$

$$H + HI \longrightarrow H_2 + I$$

$$I + I + M \longrightarrow I_2 + M$$

则该反应的量子产率ϕ为 （ ）

A. 1　　B. 2　　C. 4　　D. 10^6

9. 破坏臭氧的反应机理为

$$NO + O_3 \longrightarrow NO_2 + O_2$$

$$NO_2 + O \longrightarrow NO + O_2$$

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，$\Delta_fG_m^{\ominus}(HCl,g)=-92.307\ kJ\cdot mol^{-1}$，反应 $H_2(g)+Cl_2(g) \longrightarrow 2HCl(g)$ 在催化剂的作用下，可大大加快反应的速率，则此反应的$\Delta_rG_m^{\ominus}$(298 K)为 （ ）

A. $-92.307\ kJ\cdot mol^{-1}$　　B. $-228.4\ kJ\cdot mol^{-1}$

C. $-184.614\ kJ\cdot mol^{-1}$　　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：$T_1=333.2$ K，$t_{1/2}=3\ 460$ s；$T_2=338.2$ K，$t'_{1/2}=530$ s。计算 333.2 K 时该反应的$\Delta^{\neq}H_m$、$\Delta^{\neq}G_m$、$\Delta^{\neq}S_m$。已知 Boltzmann 常数$k_B=1.380\ 6\times10^{-23}\ J\cdot K^{-1}$，Plank 常数$h=6.626\ 2\times10^{-34}\ J\cdot s$。

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

$$A^{z_A} + B^{z_B} \rightleftharpoons [(A\cdots B)^{z_A+z_B}]^{\neq} \longrightarrow P$$

13. 设下列酶催化反应有简单的Michaelis-Menten机理

$$E + S \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} ES \xrightarrow{k_2} E + P$$

实验表明k_1、k_{-1}非常大,并测得下列数据:

280 K，　$k_2=100\ s^{-1}$，　$K_M=10^{-4}\ mol\cdot dm^{-3}$

300 K，　$k_2=200\ s^{-1}$，　$K_M=1.5\times10^{-4}\ mol\cdot dm^{-3}$

(1) 求[S]=0.1 mol·dm^{-3}和[E]$_0$=10^{-5}mol·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。$q=\exp\left(\dfrac{E_c}{RT}\right)$，　$q=10^{-7}$。

4. C。$\ln\dfrac{k_{\text{I}}}{k_{\text{I}}}=\ln\dfrac{10k_{\text{I}}}{k_{\text{I}}}=\ln10=\dfrac{\Delta^{\neq}S_{m,\text{I}}-\Delta^{\neq}S_{m,\text{I}}}{R}$。

5. B。对于理想气体反应,$E_a=\Delta^{\neq}H_m^{\ominus}+nRT$,$n$为气态反应物的系数之和。

6. B。$\ln(k/k_0)=2z_Az_BA\sqrt{I}$,$z_Az_B=0$。

7. D。$\phi=\dfrac{r}{I_a}$,$r=\dfrac{1}{2}\dfrac{dc_A}{dt}=\dfrac{k_1I_a}{k_1+k_2[A_2]}$。

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

$$E_a=\frac{RT_1T_2}{T_2-T_1}\ln\frac{k_2}{k_1}$$

因是一级反应,故$k=(\ln2)/t_{1/2}$,代入上式可得

$$E_a=\frac{RT_1T_2}{T_2-T_1}\ln\frac{t_{1/2}}{t'_{1/2}}=\left(\frac{8.314\ 5\times333.2\times338.2}{338.2-333.2}\times\ln\frac{3\ 460}{530}\right)\ J\cdot mol^{-1}=351.5\ kJ\cdot mol^{-1}$$

故　　$\Delta^{\neq}H_m=E_a-RT=(351.5\times10^3-8.314\ 5\times333.2)\ J\cdot mol^{-1}=348.7\ kJ\cdot mol^{-1}$

又

$$k=\frac{k_BT}{h}\exp\left(-\frac{\Delta^{\neq}G_m}{RT}\right)$$

$$\Delta^{\neq}G_m=RT\ln\frac{k_BT}{hk}$$

333.2 K时

$$k=\frac{\ln 2}{t_{1/2}}=\left(\frac{\ln 2}{3\ 460}\right)\ \mathrm{s^{-1}}=2.003\times10^{-4}\,\mathrm{s^{-1}}$$

$$\frac{k_\mathrm{B}T}{h}=\left(\frac{1.380\ 6\times10^{-23}\times333.2}{6.626\ 2\times10^{-34}}\right)\ \mathrm{s^{-1}}=6.942\times10^{12}\,\mathrm{s^{-1}}$$

则　　$$\Delta^{\neq}G_\mathrm{m}=\left(8.314\ 5\times333.2\times\ln\frac{6.942\times10^{12}}{2.003\times10^{-4}}\right)\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}=105.5\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$

据 $\Delta^{\neq}G_\mathrm{m}=\Delta^{\neq}H_\mathrm{m}-T\Delta^{\neq}S_\mathrm{m}$，得

$$\Delta^{\neq}S_\mathrm{m}=\frac{\Delta^{\neq}H_\mathrm{m}-\Delta^{\neq}G_\mathrm{m}}{T}=\left[\frac{(348.7-105.5)\times10^3}{333.2}\right]\mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$$

$$=729.9\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$$

12. 根据过渡态理论，有

$$k=\frac{k_\mathrm{B}T}{h}K_c^{\neq}$$

而　　$$K_a^{\neq}=\frac{a^{\neq}}{a_\mathrm{A}a_\mathrm{B}}=\frac{c^{\neq}/c^{\ominus}}{(c_\mathrm{A}/c^{\ominus})(c_\mathrm{B}/c^{\ominus})}\frac{\gamma^{\neq}}{\gamma_\mathrm{A}\gamma_\mathrm{B}}=K_c^{\neq}(c^{\ominus})^{n-1}\frac{\gamma^{\neq}}{\gamma_\mathrm{A}\gamma_\mathrm{B}}$$

式中，n 为反应离子的系数和。因此

$$k=\frac{k_\mathrm{B}T}{h}K_a^{\neq}(c^{\ominus})^{1-n}\frac{\gamma_\mathrm{A}\gamma_\mathrm{B}}{\gamma^{\neq}}=k_0\frac{\gamma_\mathrm{A}\gamma_\mathrm{B}}{\gamma^{\neq}}$$

对上式两边同取对数并整理，得

$$\lg\frac{k}{k_0}=\lg\gamma_\mathrm{A}+\lg\gamma_\mathrm{B}-\lg\gamma^{\neq}$$

根据 Debye-Hückel 极限公式，有

$$\lg\gamma_\mathrm{i}=-Az_\mathrm{i}^2I^{1/2}$$

$$\lg\frac{k}{k_0}=-A[z_\mathrm{A}^2+z_\mathrm{B}^2-(z_\mathrm{A}+z_\mathrm{B})^2]I^{1/2}=2z_\mathrm{A}z_\mathrm{B}AI^{1/2}$$

因 z_A、z_B 同电性，故 $z_\mathrm{A}z_\mathrm{B}>0$。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

$$r=\frac{k_2[\mathrm{E}]_0[\mathrm{S}]}{K_\mathrm{M}+[\mathrm{S}]}=\frac{k_2[\mathrm{E}]_0}{1+K_\mathrm{M}/[\mathrm{S}]}=\left(\frac{100\times10^{-5}}{1+10^{-4}/0.1}\right)\ \mathrm{mol\cdot dm^{-3}\cdot s^{-1}}$$

$$=9.99\times10^{-4}\ \mathrm{mol\cdot dm^{-3}\cdot s^{-1}}$$

(2) 由 Arrhenius 公式可得

$$E_{\mathrm{a},2}=\frac{RT_1T_2}{T_2-T_1}\ln\frac{k_2(T_2)}{k_2(T_1)}=\left(\frac{8.314\ 5\times280\times300}{300-280}\times\ln\frac{200}{100}\right)\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}=24.2\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$

(3) 设 280 K 时 ES 的生成平衡常数为 K(280 K)，则

$$K_\mathrm{M}(280\ \mathrm{K})=\frac{k_2+k_{-1}}{k_1}\approx\frac{k_{-1}}{k_1}=\frac{1}{K(280\ \mathrm{K})}$$

故　　$$K(280\ \mathrm{K})=\frac{1}{K_\mathrm{M}(280\ \mathrm{K})}=10^4\ \mathrm{mol^{-1}\cdot dm^3}$$

(4) 由平衡常数与温度的关系可得

$$\Delta_\mathrm{r}H_\mathrm{m}^{\ominus}=\frac{RT_1T_2}{T_2-T_1}\ln\frac{K(T_2)}{K(T_1)}=\frac{RT_1T_2}{T_2-T_1}\ln\frac{K_\mathrm{M}(T_1)}{K_\mathrm{M}(T_2)}$$

$$=\left(\frac{8.314\ 5\times280\times300}{300-280}\times\ln\frac{10^{-4}}{1.5\times10^{-4}}\right)\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}=-14.2\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$

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

$$RT\ln\frac{p_g}{p_{0,g}} = \frac{2\gamma M}{\rho R'}$$

$$RT\ln\frac{p_{2,g}}{p_{1,g}} = \frac{2\gamma M}{\rho}\left(\frac{1}{R_2'} - \frac{1}{R_1'}\right)$$

$$RT\ln\frac{c}{c_0} = \frac{2\gamma_{l\text{-}s}M}{\rho R'}$$

4. Gibbs 吸附公式

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

5. 接触角计算公式

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{s\text{-}g} - \gamma_{l\text{-}s}}{\gamma_{l\text{-}g}}$$

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 μm的小水滴，试计算(已知293 K时水的表面Gibbs自由能为0.072 88 J·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

$$\frac{4}{3}\pi r_1^3=N\frac{4}{3}\pi r_2^3$$

$$N=\left(\frac{r_1}{r_2}\right)^3=1\ 000^3=10^9$$

故

$$\frac{A_2}{A_1}=\frac{N4\pi r_2^2}{4\pi r_1^2}=\frac{10^9\times(10^{-6})^2}{(10^{-3})^2}=1\ 000$$

即表面积是原来的1 000倍。

(2) 表面Gibbs自由能的增加量为

$$\Delta G=\int_{A_1}^{A_2}\gamma \mathrm{d}A_s=\gamma(A_2-A_1)=4\pi r(Nr_2^2-r_1^2)$$

$$=\{4\times 3.142\times 0.072\ 88\times[10^9\times(10^{-6})^2-(10^{-3})^2]\}\ \mathrm{J}=9.15\times10^{-4}\ \mathrm{J}$$

(3) $W_f=\Delta G=9.15\times10^{-4}$ J

即完成该变化时，环境至少需做功9.15×10^{-4} J。

2. 已知汞溶胶中粒子(设为球形)的直径为22 nm，在1.0 dm^{3}溶胶中含Hg为8×10^{-5}kg，试计算：(1) 在1.0 cm^{3}的溶胶中的胶粒数；(2) 胶粒的总表面积；(3) 若把质量为8×10^{-5}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 kg·dm^{-3}，汞-水界面张力$\gamma_{Hg\text{-}H_2O}=0.375$ N·m^{-1}。

解　(1) 1 dm^{3}溶胶中汞的质量为m，每个粒子的质量为m_1，则在1 dm^{3}溶胶中的粒子数为

$$N'=\frac{m}{m_1}=\frac{m}{\frac{4}{3}\pi r_1^3\rho}=\frac{8\times10^{-5}}{\frac{4}{3}\times3.142\times\left(\frac{22}{2}\times10^{-8}\right)^3\times13.6}=1.055\times10^{15}$$

所以，1 cm^{3}溶胶中的粒子数为

$$N=10^{-3}N'=1.055\times10^{12}$$

(2) 胶粒的总表面积为

$$A_s=N4\pi r_1^2=[1.055\times10^{12}\times4\times3.142\times(11\times10^{-9})^2]\ \mathrm{m}^2=1.60\times10^{-3}\ \mathrm{m}^2$$

(3) 设8×10^{-5}kg汞滴的半径为r，则

$$\frac{4}{3}\pi r^3=\frac{m}{\rho}$$

$$r=\left(\frac{3m}{4\pi\rho}\right)^{1/3}=\left(\frac{3\times8\times10^{-5}}{4\times3.142\times13.6\times10^3}\right)^{1/3}\ \mathrm{m}=1.12\times10^{-3}\ \mathrm{m}$$

$$\Delta G=\int_{A}^{A_1}\gamma \mathrm{d}A_s=\gamma(A_1-A)=4\pi\gamma(Nr_1^2-r^2)$$

$$= \{4 \times 3.142 \times 0.375 \times [1.055 \times 10^{12} \times (11 \times 10^{-9})^2 - (1.12 \times 10^{-3})^2]\}\ \mathrm{J}$$
$$= 5.96 \times 10^{-4}\ \mathrm{J}$$

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 $\mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}p + \gamma \mathrm{d}A_s$ 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 $\mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}p + \gamma \mathrm{d}A_s$ 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

$$\gamma = (75.64 - 0.004\ 95T/\mathrm{K}) \times 10^{-3}\ \mathrm{N \cdot m^{-1}}$$

在 283 K 时，可逆地使一定量纯水的表面积增加 0.01 $\mathrm{m^2}$(设体积不变)，求系统的如下各量：ΔU、ΔH、ΔS、ΔA、ΔG、Q 和 W。

解　当温度为 283 K 时，水的表面张力为

$$\gamma = (75.64 - 0.004\ 95 \times 283) \times 10^{-3}\ \mathrm{N \cdot m^{-1}} = 0.074\ 2\ \mathrm{N \cdot m^{-1}}$$

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_{p,A_s} = -0.004\ 95 \times 10^{-3}\ \mathrm{N \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}} = -4.95 \times 10^{-6}\ \mathrm{N \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}}$$

则
$$\Delta G = \int_{A_1}^{A_2} \gamma \mathrm{d}A_s = \gamma \Delta A = (0.074\ 2 \times 0.01)\ \mathrm{J} = 7.42 \times 10^{-4}\ \mathrm{J}$$

体积不变，则

$$\Delta A = \Delta G = 7.42 \times 10^{-4}\ \mathrm{J}$$

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

故
$$\Delta S = (4.95 \times 10^{-6} \times 0.01)\ \mathrm{J \cdot K^{-1}} = 4.95 \times 10^{-8}\ \mathrm{J \cdot K^{-1}}$$

$$\Delta U = \Delta H = \Delta G + T\Delta S = (7.42 \times 10^{-4} + 283 \times 4.95 \times 10^{-8})\ \mathrm{J} = 7.56 \times 10^{-4}\ \mathrm{J}$$

$$Q = T\Delta S = 283 \times 4.95 \times 10^{-8}\ \mathrm{J} = 1.40 \times 10^{-5}\ \mathrm{J}$$

$$W = \Delta G = 7.42 \times 10^{-4}\ \mathrm{J}$$

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 θ，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，ρ 为液体的密度。

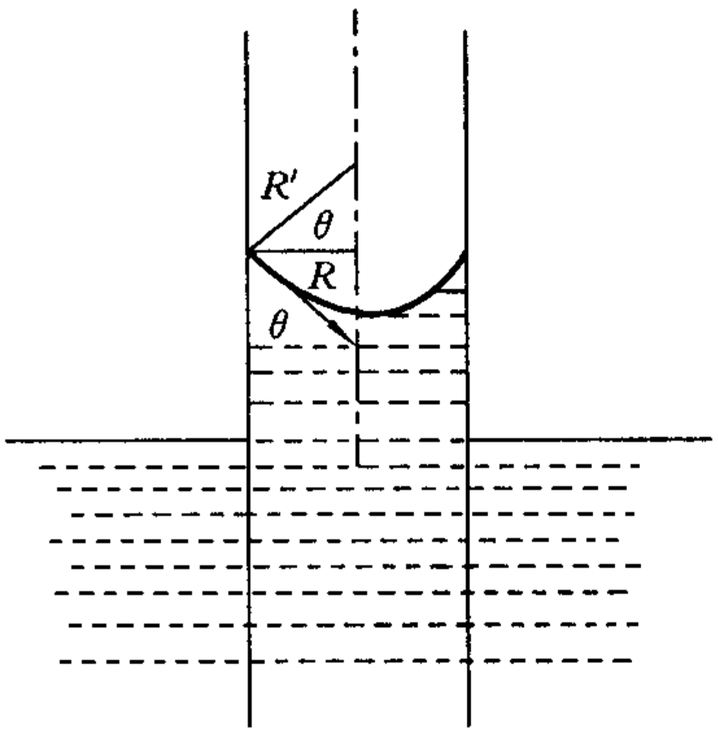


图 13-1

解　如图 13-1 所示，上升的液柱所产生的静压力 ρgh 与附加压力 Δp 在数值上相等时，才可达到力的平衡状态，此时

$$\Delta p = \frac{2\gamma}{R'} = \rho gh, \quad \gamma = \frac{\rho ghR'}{2}$$

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 μm 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 N·m^{-1}，水的密度为1 000 kg·m^{-3}，设接触角为0°，重力加速度 g=9.8 m·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°，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

$$h = \frac{2\gamma\cos\theta}{R'\rho g} = \left(\frac{2 \times 0.072 \times \cos 0°}{0.5 \times 10^{-6} \times 1\,000 \times 9.8}\right) \text{m} = 29.39 \text{ m}$$

7. 将内径为 0.1 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 N·m^{-1}，水银的密度为13.6×10^{3}kg·m^{-3}，重力加速度g=9.8 m·s^{-2}，设接触角近似等于180°。

解

$$h = \frac{2\gamma\cos\theta}{R'\rho g} = \left(\frac{2 \times 0.47 \times \cos 180°}{0.5 \times 10^{-4} \times 13.6 \times 10^3 \times 9.8}\right) \text{m} = -0.141 \text{ m}$$

即管内液面下降 0.141 m。

8. 已知在298 K 时，平面上水的饱和蒸气压为3 168 Pa，求在相同温度下，半径为3 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 N·m^{-1}，水的密度为1 000 kg·m^{-3}，水的摩尔质量为18.0 g·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

$$\ln\frac{p}{p_0} = \frac{2\gamma M}{RT\rho R'} = \frac{2 \times 0.072 \times 0.018}{8.314\,5 \times 298 \times 1\,000 \times 3 \times 10^{-9}} = 0.348\,7$$

$$\frac{p}{p_0} = 1.417, \quad p = (1.417 \times 3\,168) \text{ Pa} = 4\,489 \text{ Pa}$$

9. 373 K 时，水的表面张力为0.058 9 N·m^{-1}，密度为958.4 kg·m^{-3}。直径为100 nm 的气泡内(即球形凹面上)，在373 K 时的水蒸气压力为多少？在101.325 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

$$\ln\frac{p}{p_0}=\frac{2\times 0.058\,9\times 0.018}{8.314\,5\times 373\times 958.4\times(-0.5\times 10^{-7})}=-0.014\,27$$

$$\frac{p}{p_0}=0.985\,8$$

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

$$p=0.985\,8p_0=(0.985\,8\times 101\,325)\ \text{Pa}=99.89\ \text{kPa}$$

因$p<p_{外}$，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0.072 88 N·m^{-1}，密度为997 kg·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

$$R'=\frac{2\gamma M}{RT\rho\ln\dfrac{p}{p_s}}=\left(\frac{2\times 0.072\,88\times 0.018}{8.314\,5\times 293\times 997\times\ln 4}\right)\ \text{m}=7.79\times 10^{-10}\ \text{m}$$

(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5.9×10^{-3} mol·dm^{-3}，计算直径为0.01 μm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$\gamma_{\text{NB-H}_2\text{O}}=0.025\,7$ N·m^{-1}，二硝基苯的密度为1 566 kg·m^{-3}，摩尔质量为168 g·mol^{-1}。

解

$$RT\ln\frac{c}{c_0}=\frac{2\gamma_{\text{l-s}}M}{\rho R'}$$

将题给数据代入上式中，得

$$\ln c=\frac{2\times 0.025\,7\times 0.168}{8.314\,5\times 298\times 1\,566\times(0.01/2)\times 10^{-6}}+\ln(5.9\times 10^{-3})=-4.688$$

$$c=9.21\times 10^{-3}\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\approx 9.21\times 10^{-3}\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-3}$$

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Γ与浓度c的关系式；(2) 求出$c=0.01$ mol·dm^{-3}时，溶液的表面超额值；(3) 求Γ_∞的值；(4) 求酪酸分子的截面积。

解　(1) 将题给关系式$\gamma=\gamma_0-12.94\times10^{-3}\ln(1+19.64c/c^{\ominus})$两边对浓度微分，得

$$\frac{\mathrm{d}\gamma}{\mathrm{d}(c/c^{\ominus})}=-\frac{12.94\times 10^{-3}\times 19.64}{1+19.64c/c^{\ominus}}=-\frac{0.254\,1}{1+19.64c/c^{\ominus}}$$

设活度因子为1，将上式代入Gibbs吸附公式，得

$$\Gamma_2 = -\frac{c/c^\ominus}{RT}\cdot\frac{\mathrm{d}\gamma}{\mathrm{d}(c/c^\ominus)} = \frac{0.254\ 1c/c^\ominus}{RT(1+19.64c/c^\ominus)}$$

(2) 当$c=0.01\ \mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$时

$$\Gamma_2 = \left[\frac{0.254\ 1\times 0.01}{8.314\ 5\times 293\times(1+19.64\times 0.01)}\right]\mathrm{mol\cdot m^{-2}} = 8.719\times 10^{-7}\ \mathrm{mol\cdot m^{-2}}$$

(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

$$\Gamma_\infty = \left(\frac{0.254\ 1}{8.314\ 5\times 293\times 19.64}\right)\mathrm{mol\cdot m^{-2}} = 5.311\times 10^{-6}\ \mathrm{mol\cdot m^{-2}}$$

(4) Γ_∞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

$$A_\mathrm{m} = \frac{1}{L\Gamma_\infty} = \left(\frac{1}{6.022\times 10^{23}\times 5.311\times 10^{-6}}\right)\mathrm{m^2} = 3.126\times 10^{-19}\ \mathrm{m^2}$$

13. 在298 K时有一月桂酸的水溶液，当表面压$\pi=1.0\times10^{-4}\mathrm{N\cdot m^{-1}}$时，每个月桂酸分子的截面积为41 $\mathrm{nm^2}$，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

$$A_\mathrm{s} = A_\mathrm{m}L$$

对于理想的二维表面膜，有 $\pi A_\mathrm{s}=RT$

故二维空间的摩尔气体常数为

$$R=\frac{\pi A_\mathrm{s}}{T}=\frac{\pi A_\mathrm{m}L}{T}=\left(\frac{1.0\times10^{-4}\times41\times10^{-18}\times6.022\times10^{23}}{298}\right)\mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$$
$$=8.29\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$$

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$(NH_4)_2SO_4$溶液表面，当溶液表面积为0.1 $\mathrm{m^2}$时，测得其表面压$\pi=6.0\times10^{-4}\mathrm{N\cdot m^{-1}}$。试计算该蛋白质的摩尔质量。

解

$$\pi A_\mathrm{s}=nRT=\frac{m}{M}RT$$

故该蛋白质的摩尔质量为

$$M=\frac{mRT}{\pi A_\mathrm{s}}=\frac{1\times10^{-6}\times8.314\ 5\times298}{6.0\times10^{-4}\times0.1}\mathrm{kg\cdot mol^{-1}}=41.29\ \mathrm{kg\cdot mol^{-1}}$$

15. 在298 K时，用刀片刮下稀肥皂水的极薄表面吸附层0.03 $\mathrm{m^2}$，得到0.002 $\mathrm{dm^3}$的溶液，测得其中含肥皂4.013×10^{-5}mol，而同体积的本体溶液中含肥皂4.000×10^{-5}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 $\mathrm{N\cdot m^{-1}}$。

解 表面超额为

$$\Gamma_2=\frac{n_2-n_1}{A}=\left[\frac{(4.013-4.000)\times10^{-5}}{0.03}\right]\mathrm{mol\cdot m^{-2}}=4.33\times10^{-6}\ \mathrm{mol\cdot m^{-2}}$$

由题给表面张力与活度间的关系得

$$a=\frac{\gamma_0-\gamma}{A},\quad \frac{\mathrm{d}\gamma}{\mathrm{d}a}=-A$$

则

$$\Gamma_2=-\frac{a}{RT}\frac{\mathrm{d}\gamma}{\mathrm{d}a}=\frac{aA}{RT}=\frac{\gamma_0-\gamma}{RT}$$

故

$$\gamma=\gamma_0-RT\Gamma_2=(0.072-8.314\times298\times4.33\times10^{-6})\ \mathrm{N\cdot m^{-1}}$$

$$= 0.061\ 27\ \mathrm{N \cdot m^{-1}}$$

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
$\gamma/(10^{-3}\ \mathrm{N \cdot m^{-1}})$	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) $S=\gamma_{水}-\gamma_{苯}-\gamma_{苯\text{-}水}=(0.072\ 7-0.028\ 9-0.035)\ \mathrm{N \cdot m^{-1}}=0.008\ 8\ \mathrm{N \cdot m^{-1}}>0$，未互溶前，苯能在水面上铺展。

(2) $S=\gamma_{汞}-\gamma_{水}-\gamma_{汞\text{-}水}=(0.483-0.072\ 7-0.375)\ \mathrm{N \cdot m^{-1}}=0.035\ 3\ \mathrm{N \cdot m^{-1}}>0$，水能在汞面上铺展。

(3) $S=\gamma_{汞}-\gamma_{苯}-\gamma_{汞\text{-}苯}=(0.483-0.028\ 9-0.375)\ \mathrm{N \cdot m^{-1}}=0.097\ 1\ \mathrm{N \cdot m^{-1}}>0$，苯能在汞面上铺展。

17. 氧化铝瓷件上需要涂银，当加热至1 273 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$Al_2O_3(s)$的表面张力$\gamma_{s\text{-}g}=1.0\ \mathrm{N \cdot m^{-1}}$，液态银表面张力$\gamma_{l\text{-}g}=0.88\ \mathrm{N \cdot m^{-1}}$，液态银与$Al_2O_3(s)$的界面张力$\gamma_{s\text{-}l}=1.77\ \mathrm{N \cdot m^{-1}}$。

解　因为 $\cos\theta=\dfrac{\gamma_{s\text{-}g}-\gamma_{s\text{-}l}}{\gamma_{l\text{-}g}}=\dfrac{1.0-1.77}{0.88}=-0.875$

则　　$\theta=151°>90°$

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$\gamma_{g\text{-}l}=0.072\ \mathrm{N \cdot m^{-1}}$，水与石墨的接触角为90°。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$\theta=90°$，故

$$W_a=\gamma_{g\text{-}l}(1+\cos\theta)=\gamma_{g\text{-}l}=0.072\ \mathrm{N \cdot m^{-1}}$$

$$W_i=\gamma_{g\text{-}l}\cos\theta=0$$

$$S=\gamma_{g\text{-}l}(\cos\theta-1)=-\gamma_{g\text{-}l}=-0.072\ \mathrm{N \cdot m^{-1}}$$

19. 设$CHCl_3(g)$在活性炭上的吸附服从Langmuir 吸附等温式，在298 K 时，当$CHCl_3(g)$的压力为5.2 kPa 和13.5 kPa 时，平衡吸附量分别为0.069 2 $\mathrm{m^3 \cdot kg^{-1}}$和0.082 6 $\mathrm{m^3 \cdot kg^{-1}}$(已换算成标准状态)。求：(1) $CHCl_3(g)$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$CHCl_3(g)$分子的截面积为0.32 $\mathrm{nm^2}$，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

$$\begin{cases}\dfrac{0.069\ 2}{V_m}=\dfrac{5\ 200a}{1+5\ 200a}\\[2ex]\dfrac{0.082\ 6}{V_m}=\dfrac{13\ 500a}{1+13\ 500a}\end{cases}$$

本页已使用福昕阅读器进行编辑。
福昕软件(C)2005-2007，版权所有，
仅供试用。

解上述方程组，得

$$a = 5.35 \times 10^{-4}\ \mathrm{Pa^{-1}},\quad V_m = 0.094\ 1\ \mathrm{m^3 \cdot kg^{-1}}$$

活性炭的比表面积为

$$A_0 = \frac{V_m}{0.022\ 4} L A_m = \left(\frac{0.094\ 1}{0.022\ 4} \times 6.022 \times 10^{23} \times 0.32 \times 10^{-18} \right)\ \mathrm{m^2 \cdot kg^{-1}}$$

$$= 8.10 \times 10^5\ \mathrm{m^2 \cdot kg^{-1}}$$

20. 在液氮温度时，$N_2(g)$在$ZrSO_4(s)$上的吸附符合BET公式，今取17.52 g样品进行吸附测定，$N_2(g)$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 $p_s = 101.325$ kPa。

p/kPa	1.39	2.77	10.13	14.93	21.01	25.37	34.13	52.16	62.82
$V/(10^{-3}\mathrm{dm^3})$	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$N_2(g)$的体积；(2) 每克样品的表面积，已知每个$N_2(g)$分子的截面积为0.162 $\mathrm{nm^2}$。

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
$\frac{p}{V(p_s-p)} \times 10^{-3}/\mathrm{m^{-3}}$	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

$$\frac{p}{V(p_s - p)} = 95\ 310.5\frac{p}{p_s} + 406.5$$

故

$$\text{截距} = \frac{1}{V_m C} = 406.5\ \mathrm{m^{-3}}$$

$$\text{斜率} = \frac{C-1}{V_m C} = 95\ 310.5\ \mathrm{m^{-3}}$$

由上两式解得

$$V_m = \frac{1}{\text{截距} + \text{斜率}} = \left(\frac{1}{406.5 + 95\ 310.5} \right)\ \mathrm{m^3} = 1.045 \times 10^{-5}\ \mathrm{m^3}$$

所以形成单分子层所需$N_2(g)$的体积为$1.045 \times 10^{-5}\ \mathrm{m^3}$。

(2) 每克样品的表面积为

$$A_0 = \frac{A_s}{m} = \frac{NA_m}{m} = \frac{nLA_m}{m} = \frac{V_m L A_m}{0.022\ 4m}$$

$$= \left(\frac{1.045 \times 10^{-5} \times 6.022 \times 10^{23} \times 1.62 \times 10^{-19}}{0.022\ 4 \times 1.752 \times 10^{-2}} \right)\ \mathrm{m^2 \cdot kg^{-1}} = 2.60\ \mathrm{m^2 \cdot g^{-1}}$$

21. 已知在某活性炭样品上吸附$8.95\times10^{-4}dm^3$的$N_2(g)$(在标准状态下),吸附的平衡压力与温度之间的关系为

T/K	194	225	273
p/kPa	466	1 165	3 537

计算上述条件下,$N_2(g)$在活性炭上的吸附热。

解　在上述条件下,将$N_2(g)$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

$$\left[\frac{\partial\ln(p/[p])}{\partial T}\right]_{等量}=\frac{Q_m}{RT^2}$$

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
$\frac{1}{T}\times10^3/K^{-1}$	5.155	4.444	3.663

以$\ln\frac{p}{[p]}$对$\frac{1}{T}$作线性拟合,得

$$\ln\frac{p}{[p]}=-\frac{1\ 368}{T}+20.09$$

$$斜率=-\frac{Q_m}{R}=-1.368\times10^3\ K$$

故　　$Q_m=(1.368\times10^3\times8.314)\ J\cdot mol^{-1}=1.137\times10^4\ J\cdot mol^{-1}$

又吸附$N_2(g)$的物质的量为

$$n=\left(\frac{8.95\times10^{-4}}{22.4}\right)\ mol=0.400\times10^{-4}\ mol$$

所以,$8.95\times10^{-4}dm^3$的氮气(在标准状态下)在活性炭上的吸附热为

$$Q=nQ_m=(0.400\times10^{-4}\times1.137\times10^4)\ J=0.455\ J$$

22. 某多相催化反应$C_2H_6+H_2\xrightleftharpoons{Ni/SiO_2}2CH_4$,在464 K时,测得数据如下:

p_{H_2}/kPa	10	20	40	20	20	20
$p_{C_2H_6}$/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$p_{H_2}=20$ kPa和$p_{C_2H_6}=3.0$ kPa时的反应速率。(1)若反应速率公式可表示为$r=kp_{H_2}^{\alpha}p_{C_2H_6}^{\beta}$,根据以上数据求出$\alpha$和$\beta$的值。(2)证明反应历程可表示为

$$C_2H_6(g)+[K]\underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}}[C_2K]+3H_2(g)\qquad 快速平衡$$

$$[C_2K] + H_2(g) \xrightarrow{k_2} 2CH(g) + [K] \qquad \text{决速步}$$

$$CH(g) + \frac{3}{2}H_2(g) \xrightarrow{k_3} CH_4(g) \qquad \text{快反应}$$

式中,[K]为催化剂的活性中心。

解　(1) 当 $p_{C_2H_6} = p_{C_2H_6,0} = 3.0$ kPa 时,有

$$\frac{r}{r_0} = \frac{k p_{H_2}^{\alpha} p_{C_2H_6}^{\beta}}{k p_{H_2,0}^{\alpha} p_{C_2H_6,0}^{\beta}} = \left(\frac{p_{H_2}}{p_{H_2,0}}\right)^{\alpha}$$

则

$$\ln \frac{r}{r_0} = \alpha \ln\left(\frac{p_{H_2}}{p_{H_2,0}}\right)$$

$\ln(r/r_0) \sim \ln(p_{H_2}/p_{H_2,0})$为直线关系,利用题给前三组数据计算出 $\ln(r/r_0)$和 $\ln(p_{H_2}/p_{H_2,0})$的值如下:

$\ln(p_{H_2}/p_{H_2,0})$	−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

$$\ln \frac{r}{r_0} = -1.98 \ln\left(\frac{p_{H_2}}{p_{H_2,0}}\right) - 0.153$$

$$\text{斜率} = \alpha \approx -2$$

同理,当 $p_{H_2} = p_{H_2,0} = 20$ kPa 时,有

$$\ln \frac{r}{r_0} = \beta \ln\left(\frac{p_{C_2H_6}}{p_{C_2H_6,0}}\right)$$

利用题给后三组数据计算出 $\ln(r/r_0)$和 $\ln(p_{C_2H_6}/p_{C_2H_6,0})$的值如下:

$\ln(p_{C_2H_6}/p_{C_2H_6,0})$	−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

$$\ln \frac{r}{r_0} = 0.989 \ln\left(\frac{p_{C_2H_6}}{p_{C_2H_6,0}}\right) - 0.099$$

$$\text{斜率} = \beta \approx 1$$

故反应的速率方程为

$$r = k \frac{p_{C_2H_6}}{p_{H_2}^2}$$

(2) 由决速步可得

$$r = k_2 p_{H_2} \theta_{C_2K}$$

由于第二步是决速步,则第一步能达到吸附平衡,有

$$k_1 p_{C_2H_6} = k_{-1} p_{H_2}^3 \theta_{C_2K}, \quad \theta_{C_2K} = \frac{k_1 p_{C_2H_6}}{k_{-1} p_{H_2}^3}$$

故

$$r = k_2 p_{H_2} \frac{k_1 p_{C_2H_6}}{k_{-1} p_{H_2}^3} = k \frac{p_{C_2H_6}}{p_{H_2}^2} \quad (k = k_2 k_1 / k_{-1})$$

与实验结果完全一致，反应历程正确。

23. 测定$H_2(g)$在洁净的金属钨表面上的化学吸附热为150.6 kJ·mol^{-1}，用气态氢原子H(g)进行吸附时的化学吸附热为293 kJ·mol^{-1}，已知$H_2(g)$的解离能为493 kJ·mol^{-1}。

(1) 根据以上数据说明$H_2(g)$在金属钨表面上的吸附是分子吸附还是原子吸附；

(2) 若$H_2(g)$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H(g)的化学吸附热较$H_2(g)$的大，故$H_2(g)$在金属钨表面上的吸附是原子吸附。由于$H_2(g)$的解离能很大，$H_2(g)$并不是预先解离为H(g)，而是$H_2(g)$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$H_2(g)$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A(g)在固体催化剂上发生异构化反应，其机理如下：

$$A(g) + [K] \overset{a_A}{\rightleftharpoons} [AK] \xrightarrow{k_2} B(g) + [K]$$

式中，[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 K时测得，高压下的速率常数$k_{高压}=500\ \text{kPa}\cdot\text{s}^{-1}$，低压下的速率常数$k_{低压}=10\ \text{s}^{-1}$。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A(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

$$r = k_2 = k_{高压} = 500\ \text{kPa}\cdot\text{s}^{-1}$$

低压下，$a_A p_A \ll 1$，则

$$r = k_2 a_A p_A = k_{低压} p_A, \quad k_{低压} = k_2 a_A$$

故
$$a_A = \frac{k_{低压}}{k_2} = \frac{k_{低压}}{k_{高压}} = \frac{10}{500}\ \text{kPa}^{-1} = 0.02\ \text{kPa}^{-1}$$

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1×10^{-3}m，另一端为3×10^{-3}m，水的表面张力为0.072 $N\cdot m^{-1}$。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$CaCO_3(s)\rightleftharpoons CaO(s)+CO_2(g)$已达平衡。在其他条件不变的情况下，若把$CaCO_3(s)$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γ和γ_0，已知溶液的表面超额$\Gamma_2<0$，则γ与γ_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. $\gamma_{汞}+\gamma_{汞\text{-}水泥地面}<\gamma_{水泥地面}$　　B. $\gamma_{汞}>\gamma_{水泥地面}$

C. $\gamma_{汞}<\gamma_{水泥地面}$　　D. $\gamma_{汞}+\gamma_{汞\text{-}水泥地面}>\gamma_{水泥地面}$

8. Langmuir吸附等温式一般可写成$\theta=\dfrac{ap}{1+ap}$，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. $\theta=\dfrac{2ap}{1+2ap}$　　B. $\theta=\dfrac{a^2p^2}{1+a^2p^2}$　　C. $\theta=\dfrac{a^{1/2}p^{1/2}}{1+a^{1/2}p^{1/2}}$　　D. $\theta=\dfrac{2ap}{1+ap}$

9. 实验测得0 ℃、压力为9.33 kPa时，$NH_3(g)$在活性炭上的吸附量为50 cm^3（标准状态），在30 ℃时，若要$NH_3(g)$的吸附量为50cm^3，$NH_3(g)$的压力应为29.06 kPa，则$NH_3(g)$在活性炭上的吸附热为（　）

A. 26.07 $kJ\cdot mol^{-1}$　　B. 13.12 $kJ\cdot mol^{-1}$

C. 6.55 $kJ\cdot mol^{-1}$　　D. 2.01 $kJ\cdot mol^{-1}$

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：

$$A+K\underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}}AK\xrightarrow{k_2}B+K$$

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}m的小水滴形成一个1 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$\gamma=0.073\ N\cdot m^{-1}$，热容$C_{V,m}=75.37\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$，密度$\rho=0.958\times10^3\ kg\cdot m^{-3}$，并设$\gamma$、$C_{V,m}$和$\rho$均与温度无关，初始温度为308 K。

12. 已知300 K和373 K时水的饱和蒸气压分别为3.529 kPa和101.325 kPa，密度分别为$0.997\times10^3 kg\cdot m^{-3}$和$0.958\times10^3 kg\cdot m^{-3}$，表面张力分别为$7.18\times10^{-2}\ N\cdot m^{-1}$和$5.89\times10^{-2}$

$N \cdot m^{-1}$，水在373 K、101.325 kPa 时的摩尔蒸发焓为40.656 $kJ \cdot mol^{-1}$。(1) 若300 K 时水在半径 $r=5\times10^{-4}$m 的毛细管中上升的高度是2.8×10^{-2} m，求接触角为多少。(2) 当毛细管半径$r=2\times10^{-9}$ 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$r=2\times10^{-6}$ 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1×10^{-4} 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4×10^{-2} m，玻璃-水-苯的接触角是40°，且水和苯的密度分别是$1\times10^{3}\,kg \cdot m^{-3}$和$8\times10^{2}\,kg \cdot m^{-3}$，求水与苯间的界面张力为多少。

14. RSO_3H 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γ 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γ 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θ 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，θ_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$\gamma_{汞\text{-}水泥地面}>\gamma_{水泥地面}$。

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$a_A p_A\gg1$。

11. 设1 mol 质量的球形大水滴的半径为r，则

$$\frac{4}{3}\pi r^3\rho=nM_{H_2O}$$

$$r=\left(\frac{3nM_{H_2O}}{4\pi\rho}\right)^{1/3}=\left(\frac{3\times1\times0.018}{4\times3.14\times0.958\times10^3}\right)^{1/3}\text{m}=0.016\,5\text{ m}$$

其表面积A 为

$$A=4\pi r^2=(4\times3.14\times0.016\,5^2)\text{ m}^2=0.003\,42\text{ m}^2$$

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

$$A_1 = 4\pi r_1^2 N = 4\pi r_1^2 \left(\frac{r}{r_1}\right)^3 = 4\pi \frac{r^3}{r_1} = \left(\frac{4 \times 3.14 \times 0.016\ 5^3}{0.5 \times 10^{-7}}\right) \text{ m}^2 = 1\ 130 \text{ m}^2$$

故 $$\Delta A \approx -A_1 = -1\ 130 \text{ m}^2$$

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 $$\Delta U = \gamma \Delta A = [0.073 \times (-1\ 130)] \text{ J} = -82.5 \text{ J}$$

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 $$\cos\theta = \frac{h\rho g r}{2\gamma} = \frac{2.8 \times 10^{-2} \times 0.997 \times 10^3 \times 9.8 \times 5 \times 10^{-4}}{2 \times 7.18 \times 10^{-2}} = 0.952\ 6$$

故 $$\theta = 17.7°$$

(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

$$\ln \frac{p}{p_0} = -\frac{2\gamma M \cos\theta}{RT\rho r} = -\frac{2 \times 7.18 \times 10^{-2} \times 0.018 \times 0.952\ 6}{8.314\ 5 \times 300 \times 0.997 \times 10^3 \times 2 \times 10^{-9}} = -0.495\ 1$$

$$\frac{p}{p_0} = 0.609\ 5$$

故 $$p = 0.609\ 5 p_0 = (0.609\ 5 \times 3.529) \text{ kPa} = 2.15 \text{ kPa}$$

(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

$$R' = \frac{r}{\cos\theta} = \left(\frac{2 \times 10^{-6}}{0.952\ 6}\right) \text{ m} = 2.10 \times 10^{-6} \text{ m}$$

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

$$p = p_{外} + \Delta p = \left(101\ 325 + \frac{2 \times 5.89 \times 10^{-2}}{2.10 \times 10^{-6}}\right) \text{ Pa} = 157.42 \text{ kPa}$$

根据 Clausius-Clapeyron 方程，有

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

得 $$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_1} - \frac{R}{\Delta_{vap} H_m} \ln \frac{p_2}{p_1} = \left(\frac{1}{373} - \frac{8.314\ 5}{40\ 656} \times \ln \frac{157.42}{101.325}\right) \text{ K}^{-1} = 0.002\ 59 \text{ K}^{-1}$$

$$T_2 = 386 \text{ K}$$

即沸腾温度为 386 K，过热温度约为 13 ℃。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

$$\Delta p = \frac{2\gamma_{水\text{-}苯}\cos\theta}{r}$$

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

$$(\Delta\rho)hg = \frac{2\gamma_{水\text{-}苯}\cos\theta}{r}$$

故　　$$\gamma_{水\text{-}苯} = \frac{(\Delta\rho)hgr}{2\cos\theta} = \left[\frac{(1-0.8)\times10^3\times4\times10^{-2}\times9.8\times1\times10^{-4}}{2\times\cos40^\circ}\right]\mathrm{N\cdot m^{-1}}$$

$$= 0.005\ 16\ \mathrm{N\cdot m^{-1}}$$

14. (1) 由题给关系式可得

$$\frac{\mathrm{d}\gamma}{\mathrm{d}(c/c^\ominus)} = -2b\frac{c}{c^\ominus}$$

设活度因子为1，由 Gibbs 吸附等温式得

$$\Gamma_2 = -\frac{a}{RT}\frac{\mathrm{d}\gamma}{\mathrm{d}a} = -\frac{c/c^\ominus}{RT}\frac{\mathrm{d}\gamma}{\mathrm{d}(c/c^\ominus)} = \frac{c/c^\ominus}{RT}\cdot2b\frac{c}{c^\ominus} = \frac{2b}{RT}\left(\frac{c}{c^\ominus}\right)^2 = \frac{2(\gamma_0-\gamma)}{RT} \qquad ①$$

设一个分子所占面积为 A_m，表面压为 π，则

$$\Gamma_2 \approx \frac{1}{A_mL},\quad \pi = \gamma_0 - \gamma$$

代入式①，得　　$$\frac{1}{A_mL} = \frac{2\pi}{RT}$$

所以，吸附膜的状态方程为　　$$\pi A_m = \frac{1}{2}k_BT$$

(2) 当该强酸达到解离平衡时，有

$$K_a = \frac{(c_{H^+}/c^\ominus)(c_{RSO_3^-}/c^\ominus)}{(c_{RSO_3H}/c^\ominus)}$$

因强酸几乎完全解离，没有解离的部分浓度极小，则

$$c_{H^+} = c_{RSO_3^-} \approx c$$

故　　$$c_{RSO_3H} = \frac{1}{c^\ominus K_a}c^2$$

如果没有解离的酸为表面吸附的主要成分，则当 γ 与 c_{RSO_3H} 呈线性关系时，表现为 γ 与 c^2 呈线性关系。

15. $A+K \rightleftharpoons AK$

$$\frac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}t} = k_a p_A(1-\theta) - k_d\theta = k_a p_A(1-\theta) - \frac{k_a}{a_A}\theta = k_a p_A\left(1-\theta-\frac{1}{a_Ap_A}\theta\right)$$

$$= k_a p_A\left[1-\left(1+\frac{1}{a_Ap_A}\right)\theta\right] = k_a p_A\left(1-\frac{1+a_Ap_A}{a_Ap_A}\theta\right)$$

当 $\theta=0$ 时　　$$r_0 = \frac{\mathrm{d}\theta_0}{\mathrm{d}t} = k_a p_A$$

吸附达平衡时　　$$\theta_e = \frac{a_Ap_A}{1+a_Ap_A}$$

故　　$$\frac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}t} = r_0\left(1-\frac{\theta}{\theta_e}\right)$$

$$\int_0^\theta \frac{1}{1-\theta/\theta_e}\mathrm{d}\theta = \int_0^t r_0\mathrm{d}t = r_0t$$

$$-\theta_e\ln\left(1-\frac{\theta}{\theta_e}\right) = r_0t$$

所以　　$$\theta = \theta_e\left[1-\exp\left(-\frac{r_0t}{\theta_e}\right)\right]$$

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**

$$D = \frac{\overline{x}^2}{2t}$$

4. 沉降平衡时粒子随高度分布公式

$$RT\ln\frac{N_2}{N_1} = -\frac{4}{3}\pi r^3(\rho_{粒子} - \rho_{介质})gL(h_2 - h_1)$$

5. 粗分散体系粒子半径(由重力场中沉降平衡得)

$$r = \sqrt{\frac{9}{2}\frac{\eta(\mathrm{d}x/\mathrm{d}t)}{(\rho_{粒子} - \rho_{介质})g}}$$

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)

$$M = \frac{2RT\ln(c_2/c_1)}{(1 - \rho_{介质}/\rho_{粒子})\omega^2(x_2^2 - x_1^2)}$$

7. 电动电势ζ的计算公式

$$\zeta = \frac{1.5\eta u}{\varepsilon E} \quad (小球形粒子, k_r < 0.1)$$

$$\zeta = \frac{\eta u}{\varepsilon E} \quad (大球形粒子, k_r > 0.1、圆柱状胶粒、电渗)$$

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$HAuCl_4$以制备金溶胶,反应可表示为

$$HAuCl_4 + 5NaOH \longrightarrow NaAuO_2 + 4NaCl + 3H_2O$$

$$2NaAuO_2 + 3HCHO + NaOH \longrightarrow 2Au + 3HCOONa + 2H_2O$$

此处$NaAuO_2$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$(Au)_m$优先吸附与其有共同组成的AuO_2^-，因此胶团结构为

$$[\underbrace{(Au)_m}_{\text{胶核}} \cdot nAuO_2^-,(n-x)Na^+]^{x-} \cdot xNa^+$$

胶粒　　胶团

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，$\eta=0.001\ Pa\cdot s$，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

$$D=\frac{RT}{L}\frac{1}{6\pi\eta r}=\left(\frac{8.3145\times298}{6.022\times10^{23}}\times\frac{1}{6\times3.142\times10^{-3}\times4.2\times10^{-9}/2}\right)\ m^2\cdot s^{-1}$$

$$=1.04\times10^{-10}\ m^2\cdot s^{-1}$$

(2) 由Einstein-Brown位移方程$D=\frac{\bar{x}^2}{2t}$得

$$\bar{x}=\sqrt{2tD}=\left(\sqrt{2\times1\times1.04\times10^{-10}}\right)\ m=1.44\times10^{-5}\ m$$

3. 已知某溶胶的黏度$\eta=0.001\ Pa\cdot s$，其粒子的密度近似为$\rho=1\ mg\cdot m^{-3}$，在1 s时间内粒子在x轴方向的平均位移$\bar{x}=1.4\times10^{-5}\ m$。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

$$D=\frac{\bar{x}^2}{2t}=\frac{(1.4\times10^{-5})^2}{2\times1}\ m^2\cdot s^{-1}=9.8\times10^{-11}\ m^2\cdot s^{-1}$$

(2) 由$D=\frac{RT}{L}\frac{1}{6\pi\eta r}$得

$$d=\frac{RT}{3\pi\eta LD}=\frac{8.3145\times298}{3\times3.142\times0.001\times6.022\times10^{23}\times9.8\times10^{-11}}\ m=4.45\times10^{-9}\ m$$

(3) 胶团的摩尔质量为

$$M=\frac{4}{3}\pi r^3\rho L=\left[\frac{4}{3}\times3.142\times\left(\frac{4.45\times10^{-9}}{2}\right)^3\times1\times10^{-6}\times6.022\times10^{23}\right]\ kg\cdot mol^{-1}$$

$$=2.78\times10^{-8}\ kg\cdot mol^{-1}$$

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$D=1.04\times10^{-10}\ m^2\cdot s^{-1}$，其黏度$\eta=0.001\ Pa\cdot s$。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$\bar{x}=1.44\times10^{-5}\ m$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

$$r=\frac{RT}{L}\frac{1}{6\pi\eta D}=\left(\frac{8.3145\times298}{6.022\times10^{23}}\times\frac{1}{6\times3.142\times10^{-3}\times1.04\times10^{-10}}\right)\ m=2.10\times10^{-9}\ m$$

(2) 由Einstein-Brown位移方程得

$$t=\frac{\bar{x}^2}{2D}=\left[\frac{(1.44\times10^{-5})^2}{2\times1.04\times10^{-10}}\right]\ s=1.00\ s$$

(3) 因胶粒的黏度不受温度的影响，故在318 K时

$$D'=\frac{RT}{L}\frac{1}{6\pi\eta r}=\left(\frac{8.3145\times318}{6.022\times10^{23}}\times\frac{1}{6\times3.142\times10^{-3}\times2.10\times10^{-9}}\right)\ m^2\cdot s^{-1}$$

$$=1.11\times10^{-10}\ m^2\cdot s^{-1}$$

5. 在 298 K 时，某粒子半径为 $r=30$ nm 的金溶胶，在重力场中达沉降平衡后，在高度相距 1.0×10^{-4} 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 $\rho_{Au}=1.93\times10^{4}\ kg\cdot m^{-3}$，介质的密度 $\rho_{介}=1\times10^{3}\,kg\cdot m^{-3}$，试计算 Avogadro 常数 L 的值。

解　由高度分布公式

$$RT\ln\frac{N_2}{N_1}=-\frac{4}{3}\pi r^3(\rho_{Au}-\rho_{介})gL(x_2-x_1)$$

得
$$L=\frac{RT\ln\dfrac{N_2}{N_1}}{-\dfrac{4}{3}\pi r^3(\rho_{Au}-\rho_{介})g(x_2-x_1)}$$

$$=\left[\frac{8.314\ 5\times298\times\ln\dfrac{166}{277}}{-\dfrac{4}{3}\times3.142\times(3\times10^{-8})^3\times(1.93\times10^{4}-1\times10^{3})\times9.8\times1.0\times10^{-4}}\right]\ mol^{-1}$$

$$=6.253\ 7\times10^{23}\,mol^{-1}$$

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 $8.89\times10^{8}\ m^{-3}$，再上升 0.001 m粒子的密度为$1.08\times10^{8}m^{-3}$。设粒子为球形，已知金的密度$\rho_{Au}=1.93\times10^{4}\ kg\cdot m^{-3}$，分散介质水的密度$\rho_{介}=1\times10^{3}kg\cdot m^{-3}$，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

$$RT\ln\frac{N_2}{N_1}=-\frac{4}{3}\pi r^3(\rho_{粒子}-\rho_{介质})gL(h_2-h_1)$$

得
$$r^3=-\frac{3RT\ln(N_2/N_1)}{4\pi(\rho_{Au}-\rho_{水})gL(h_2-h_1)}$$

$$=-\frac{3\times8.314\ 5\times298\times\ln\dfrac{1.08\times10^{8}}{8.89\times10^{8}}}{4\times3.142\times(1.93\times10^{4}-1\times10^{3})\times9.8\times6.022\times10^{23}\times0.001}\ m^3$$

$$=1.154\times10^{-23}\,m^3$$

故
$$r=2.26\times10^{-8}\,m$$

(2) 设使粒子的密度下降一半需上升的高度为 x，则

$$RT\ln\frac{(8.89/2)}{8.89}=-\frac{4}{3}\pi r^3(\rho_{Au}-\rho_{水})gLx$$

而
$$RT\ln\frac{1.08}{8.89}=-\frac{4}{3}\pi r^3(\rho_{Au}-\rho_{水})gL\times0.001$$

两式相除，得

$$x=\left[0.001\times\frac{\ln(1/2)}{\ln(1.08/8.89)}\right]m=3.29\times10^{-4}\,m$$

7. 在 298 K 时，血红朊的超离心沉降平衡实验中，离转轴距离 $x_1=5.5$ cm 处的浓度为 c_1，$x_2=6.5$ cm 处的浓度为 c_2，且 $c_2/c_1=9.40$，转速 $\omega=120\ r\cdot s^{-1}$。已知血红朊的密度 $\rho_{血红朊}=1.335\times10^{3}\ kg\cdot m^{-3}$，分散介质的密度 $\rho_{介}=0.998\ 2\times10^{3}\,kg\cdot m^{-3}$。试计算血红朊的平均摩尔质量 M。

解　血红朊的平均摩尔质量为

$$M=\frac{2RT\ln(c_2/c_1)}{(1-\rho_{介质}/\rho_{粒子})\omega^2(x_2^2-x_1^2)}$$

$$=\frac{2\times 8.314\ 5\times 298\times \ln 9.40}{\left(1-\frac{0.998\ 2\times 10^3}{1.335\times 10^3}\right)\times(2\times 3.142\times 120)^2\times(0.065^2-0.055^2)}\ \mathrm{kg\cdot mol^{-1}}$$

$$=64.50\ \mathrm{kg\cdot mol^{-1}}$$

8. 在某内径为0.02 m的管中盛油，使直径$d=1.588$ 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$\rho_{油}=960\ \mathrm{kg\cdot m^{-3}}$和$\rho_{球}=7\ 650\ \mathrm{kg\cdot m^{-3}}$，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

$$\text{沉降力} = \text{黏滞阻力}$$

即
$$\frac{4}{3}\pi r^3(\rho_{球}-\rho_{油})g=6\pi\eta r\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}$$

$$\eta=\frac{\frac{4}{3}r^2(\rho_{球}-\rho_{油})g}{6\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}}=\left[\frac{\frac{4}{3}\times\left(\frac{1.588\times 10^{-3}}{2}\right)^2\times(7\ 650-960)\times 9.8}{6\times\frac{0.15}{16.7}}\right]\mathrm{Pa\cdot s}=1.023\ \mathrm{Pa\cdot s}$$

9. 试计算在293 K时，在重力场中使粒子半径分别为(1) $r_1=10\ \mu\mathrm{m}$，(2) $r_2=100$ nm，(3) $r_3=1.5$ 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$\rho_{介}=1\ 000\ \mathrm{kg\cdot m^{-3}}$，金的密度$\rho_{Au}=1.93\times 10^4\ \mathrm{kg\cdot m^{-3}}$，溶液的黏度近似等于水的黏度，$\eta=0.001\ \mathrm{Pa\cdot s}$。

解　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
$$\frac{4}{3}\pi r^3(\rho_{Au}-\rho_{介})g\approx 6\pi\eta r\frac{\Delta x}{\Delta t}$$

故
$$\Delta t=\frac{6\eta\Delta x}{\frac{4}{3}(\rho_{Au}-\rho_{介})g}\frac{1}{r^2}=\frac{6\times 0.001\times 0.01}{\frac{4}{3}\times(1.93\times 10^4-1\ 000)\times 9.8}\frac{1}{r^2}=2.51\times 10^{-10}\frac{1}{r^2}$$

(1) $r_1=10\ \mu\mathrm{m}$ 时

$$\Delta t=\left[2.51\times 10^{-10}\times\frac{1}{(1.0\times 10^{-5})^2}\right]\mathrm{s}=2.51\ \mathrm{s}$$

(2) $r_2=100$ nm 时

$$\Delta t=\left[2.51\times 10^{-10}\times\frac{1}{(1.0\times 10^{-7})^2}\right]\mathrm{s}=2.51\times 10^4\ \mathrm{s}$$

(3) $r_3=1.5$ nm 时

$$\Delta t=\left[2.51\times 10^{-10}\times\frac{1}{(1.5\times 10^{-9})^2}\right]\mathrm{s}=1.12\times 10^8\ \mathrm{s}$$

10. 密度为$\rho_{粒}=2.152\times 10^3\ \mathrm{kg\cdot m^{-3}}$的球形$CaCl_2(s)$粒子，在密度为$\rho_{介}=1.595\times 10^3\ \mathrm{kg\cdot m^{-3}}$、黏度为$\eta=9.75\times 10^{-4}\ \mathrm{Pa\cdot s}$的$CCl_4(l)$中沉降，在100 s时间内下降了0.049 8 m，计算此球形$CaCl_2(s)$粒子的半径。

解　当粒子在重力场中达到沉降平衡时，有

$$\frac{4}{3}\pi r^3(\rho_{粒}-\rho_{介})g=6\pi\eta r\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}$$

故球形$CaCl_2(s)$粒子的半径为

$$r=\left[\frac{9\eta}{2(\rho_{粒}-\rho_{介})g}\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}\right]^{1/2}=\left[\frac{9\times 9.75\times 10^{-4}\times 0.049\ 8}{2\times(2.152-1.595)\times 10^3\times 9.8\times 100}\right]^{1/2}\mathrm{m}=2.001\times 10^{-5}\ \mathrm{m}$$

11. 把1.0 $\mathrm{m^3}$中含1.5 kg $Fe(OH)_3$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$\rho_{粒}=5.2\times10^{3}$ kg·m^{-3}，试求粒子的直径。

解 1.0 m^3 溶胶中粒子的数目为

$$N=\frac{10^{4}}{3.142\times(0.04\times10^{-3}/2)^{2}\times0.04\times10^{-3}}\times4.1=8.156\times10^{17}$$

则
$$\frac{4}{3}\pi\left(\frac{d}{2}\right)^{3}N\rho=1.5$$

故
$$d=\sqrt[3]{\frac{1.5\times6}{\pi N\rho}}=\sqrt[3]{\frac{1.5\times6}{3.142\times8.156\times10^{17}\times5.2\times10^{3}}}\ \mathrm{m}=8.774\times10^{-8}\ \mathrm{m}$$

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$c_1=0.10$ mol·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
$$c_2=\frac{I_2c_1}{I_1}=\frac{0.1}{10}\ \mathrm{mol\cdot dm^{-3}}=0.01\ \mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$$

13. 在水中，当所用的电场强度$E=100$ V·m^{-1}时，直径$d=1.0$ μm 的石英粒子的运动速度$u=30$ μm·s^{-1}。试计算石英-水界面上ζ电势的数值。设溶液黏度$\eta=0.001$ Pa·s，介电常数$\varepsilon=8.89\times10^{-9}$ C·V^{-1}·m^{-1}。

解 根据题意，石英粒子为球形，则

$$\zeta=\frac{1.5\eta u}{\varepsilon E}=\left(\frac{1.5\times0.001\times3\times10^{-5}}{8.89\times10^{-9}\times100}\right)\ \mathrm{V}=0.059\ 6\ \mathrm{V}$$

14. 已知水与玻璃界面的ζ电势为−0.05 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$\eta=0.001$ Pa·s，介电常数$\varepsilon=8.89\times10^{-9}$C·V^{-1}·m^{-1}。

解 电动电势ζ与电渗速度u之间的关系为

$$\zeta=\frac{\eta u}{\varepsilon E}$$

故
$$u=\frac{\zeta\varepsilon E}{\eta}=\left(\frac{0.05\times8.89\times10^{-9}\times40}{0.001}\right)\ \mathrm{m\cdot s^{-1}}=1.778\times10^{-5}\ \mathrm{m\cdot s^{-1}}$$

15. 在三个烧瓶中同样盛0.02 dm^3 的$Fe(OH)_3$溶胶，分别加入NaCl、Na_2SO_4和Na_3PO_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 mol·dm^{-3}的NaCl 0.021 dm^3；(2)浓度为0.005 mol·dm^{-3}的Na_2SO_4 0.125 dm^3；(3)浓度为0.003 3 mol·dm^{-3}的Na_3PO_4 0.007 4 dm^3。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：

$$c(\mathrm{NaCl})=\left(\frac{1.0\times0.021}{0.02+0.021}\right)\ \mathrm{mol\cdot dm^{-3}}=0.512\ \mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$$

$$c(\mathrm{Na_2SO_4})=\left(\frac{0.005\times0.125}{0.02+0.125}\right)\ \mathrm{mol\cdot dm^{-3}}=4.31\times10^{-3}\ \mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$$

$$c(\mathrm{Na_3PO_4})=\left(\frac{0.003\ 3\times7.4\times10^{-3}}{0.02+7.4\times10^{-3}}\right)\ \mathrm{mol\cdot dm^{-3}}=8.91\times10^{-4}\ \mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$$

聚沉能力之比为

$$\frac{1}{0.512}:\frac{1}{4.31\times10^{-3}}:\frac{1}{8.91\times10^{-4}}=1:119:575$$

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：

$$SiO_2+H_2O\longrightarrow H_2SiO_3\longrightarrow SiO_3^{2-}+2H^+$$

(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、$MgCl_2$、K_3PO_4时，哪种物质的聚沉值最小？

解　(1) 胶团结构式如下所示：

$$[\underbrace{(SiO_2)_m}_{\text{胶核}}\cdot nSiO_3^{2-},2(n-x)H^+]^{2x-}\cdot 2xH^+$$

(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$MgCl_2$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^{-1}的分子有10 mol，摩尔质量为100 kg·mol^{-1}的分子有5 mol，试分别计算各种平均摩尔质量$\overline{M}_n$、$\overline{M}_w$、$\overline{M}_z$和$\overline{M}_v$(设$\alpha=0.6$)各为多少。

解
$$\overline{M}_n=\frac{\sum N_iM_i}{\sum N_i}=\left(\frac{10\times10.0+5\times100}{15}\right)\ kg\cdot mol^{-1}=40\ kg\cdot mol^{-1}$$

$$\overline{M}_w=\frac{\sum N_iM_i^2}{\sum N_iM_i}=\left(\frac{10\times10.0^2+5\times100^2}{10\times10.0+5\times100}\right)\ kg\cdot mol^{-1}=85\ kg\cdot mol^{-1}$$

$$\overline{M}_z=\frac{\sum N_iM_i^3}{\sum N_iM_i^2}=\left(\frac{10\times10.0^3+5\times100^3}{10\times10.0^2+5\times100^2}\right)\ kg\cdot mol^{-1}=98\ kg\cdot mol^{-1}$$

$$\overline{M}_v=\left(\frac{\sum N_iM_i^{\alpha+1}}{\sum N_iM_i}\right)^{1/\alpha}=\left(\frac{10\times10.0^{1.6}+5\times100^{1.6}}{10\times10.0+5\times100}\right)^{1/0.6}kg\cdot mol^{-1}=80\ kg\cdot mol^{-1}$$

18. 把1.0 g的聚苯乙烯($\overline{M}_n=200$ kg·mol^{-1})溶在0.1 dm^{3}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

$$c=\frac{m/\overline{M}_n}{V}=\left(\frac{1\times10^{-3}}{0.1\times10^{-3}\times200}\right)\ mol\cdot m^{-3}=0.05\ mol\cdot m^{-3}$$

则根据稀溶液的渗透压公式，得

$$\Pi=cRT=(0.05\times8.314\times293)\ Pa=121.8\ Pa$$

19. 已知某蛋白质的数均摩尔质量约为40 kg·mol^{-1}，试分别求在298 K时，含量为0.01 kg·dm^{-3}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$p_s=3.168$ kPa，凝固点降低常数$k_f=1.86$ K·mol^{-1}·kg，水的密度(近似等于溶液的密度)$\rho_{H_2O}=1.0\times10^3$ kg·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

$$m_B = \frac{W_B/\overline{M}_n}{W_A} = \left(\frac{0.01}{40 \times 1}\right) \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} = 2.5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

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 nm^2，摩尔质量$\overline{M}_n$=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

$$V_m = \overline{M}_n/\rho$$

则聚丁二烯分子的平均长度为

$$\bar{l} = \frac{V_m}{AL} = \frac{\overline{M}_n}{A\rho L} = \left(\frac{100}{20 \times 10^{-20} \times 920 \times 6.022 \times 10^{23}}\right) \text{ m} = 9.02 \times 10^{-7} \text{ m}$$

21. 在293 K时，某聚合物溶解在CCl_4(l)中，得到聚合物不同浓度c时的渗透压(以CCl_4(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
Δh/cm	0.40	1.00	1.80	2.80

已知293 K时，溶液的密度ρ=1 594 $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$，计算聚合物的数均摩尔质量$\overline{M}_n$。

解　大分子稀溶液渗透压公式为

$$\frac{\Pi}{c} = \frac{RT}{\overline{M}_n} + A_2 c$$

又根据CCl_4上升的高度得

$$\Pi = \Delta h \rho g$$

故
$$\frac{\Delta h \rho g}{c} = \frac{RT}{\overline{M}_n} + A_2 c \qquad ①$$

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

$$\frac{\Delta h \rho g}{c} = 23 + 4c$$

$$\text{截距} = \frac{RT}{\overline{M}_n} = 23 \text{ Pa} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{m}^3$$

故
$$\overline{M}_n = \left(\frac{8.314 \times 293}{23}\right) \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} = 106 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

22. 在298 K时，测得某聚合物溶液在不同浓度时的相对黏度如下：

$c/(\mathrm{g\cdot 100\ dm^{-3}})$	0.152	0.271	0.541
η_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η_{sp}/c和相对黏度η_r与浓度c的关系为

$$\frac{\eta_{sp}}{c}=[\eta]+k'[\eta]^2c \qquad ①$$

$$\frac{\ln\eta_r}{c}=[\eta]-\beta[\eta]^2c \qquad ②$$

以题给数据计算的η_{sp}/c和$\ln\eta_r/c$的值列于下表：

$c/(\mathrm{g\cdot dm^{-3}})$	15.2	27.1	54.1
$\eta_{sp}=\eta_r-1$	0.226	0.425	0.983
$\frac{\eta_{sp}}{c}/(\mathrm{dm^3\cdot g^{-1}})$	0.001 487	0.001 568	0.001 817
$\frac{\ln\eta_r}{c}/(\mathrm{dm^3\cdot g^{-1}})$	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 $\mathrm{dm^3\cdot g^{-1}}$和0.013 65 $\mathrm{dm^3\cdot g^{-1}}$，故所求特性黏度为

$$[\eta]=0.013\ 56\ \mathrm{dm^3\cdot g^{-1}}$$

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	3.4×10^4	6.1×10^4	1.3×10^5
$[\eta]/(\mathrm{dm^3\cdot g^{-1}})$	1.02	1.60	2.75

求该系统的α和K值。

解　由$[\eta]=KM_r^{\alpha}$，得

$$\lg[\eta]=\lg K+\alpha\lg M_r \qquad ①$$

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

$$\alpha=\text{斜率}=0.74$$

$$\lg K=\text{截距}=-3.35$$

$$K=4.47\times10^{-4}$$

24. 在25 ℃下，有一聚苯乙烯的甲苯溶液，测得其特性黏度$[\eta]=0.05\ 23\ \mathrm{m^3\cdot kg^{-1}}$。已知该系统的$K$和$\alpha$的值分别为$K=2.72\times10^{-3}\ \mathrm{m^3\cdot kg^{-1}}$和$\alpha=0.62$，求该聚苯乙烯的黏均摩尔质量。

解 由$[\eta]=K\overline{M}_v^{\alpha}$,得

$$\overline{M}_v=\left(\frac{[\eta]}{K}\right)^{1/\alpha}=\left(\frac{0.052\ 3}{2.72\times10^{-3}}\right)^{\frac{1}{0.62}}\ \mathrm{kg\cdot mol^{-1}}=117.7\ \mathrm{kg\cdot mol^{-1}}$$

25. 298 K 时,在某半透膜的两边分别放入浓度为 0.1 mol·dm^{-3}的大分子有机物RCl 和浓度为 0.5 mol·dm^{-3}的NaCl,设有机物RCl 能全部解离,但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$[R^+]=0.1\ \mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$,$[Na^+]_{左}=x\ \mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$,$[Cl^-]_{左}=(0.1+x)\mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$,$[Na^+]_{右}=[Cl^-]_{右}=(0.5-x)\ \mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$,则由膜平衡条件,得

$$[Cl^-]_{左}[Na^+]_{左}=[Cl^-]_{右}[Na^+]_{右}$$

即
$$(0.1+x)x=(0.5-x)^2$$

得
$$x=0.227\ \mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$$

所以平衡时
$$[Cl^-]_{左}=0.327\ \mathrm{mol\cdot dm^{-3}}=327\ \mathrm{mol\cdot m^{-3}}$$

$$[Na^+]_{左}=0.227\ \mathrm{mol\cdot dm^{-3}}=227\ \mathrm{mol\cdot m^{-3}}$$

$$[Cl^-]_{右}=[Na^+]_{右}=0.273\ \mathrm{mol\cdot dm^{-3}}=273\ \mathrm{mol\cdot m^{-3}}$$

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

$$\begin{aligned}\Pi&=(\Delta c)RT=[([R^+]+[Cl^-]_{左}+[Na^+]_{左})-([Cl^-]_{右}+[Na^+]_{右})]RT\\&=\{[(100+327+227)-(273+273)]\times8.314\ 5\times298\}\ \mathrm{Pa}\\&=2.68\times10^5\ \mathrm{Pa}\end{aligned}$$

26. 25 ℃时,在一半透膜口袋中装有0.1 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 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

$$\Delta\varphi=\frac{RT}{F}\ln\frac{a_{H^+,内}}{a_{H^+,外}}=-0.059\ 16\mathrm{pH}_{内}+0.059\ 16\mathrm{pH}_{外}$$

故
$$\mathrm{pH}_{内}=\mathrm{pH}_{外}-\frac{\Delta\varphi}{0.059\ 16}=3.26-\frac{0.034\ 9}{0.059\ 16}=2.67$$

(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H^+浓度为

$$[H^+]_{外}=10^{-3.26}\ \mathrm{mol\cdot dm^{-3}}=0.000\ 550\ \mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$$

$$[H^+]_{内}=10^{-2.67}\ \mathrm{mol\cdot dm^{-3}}=0.002\ 14\ \mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$$

由膜平衡条件,得
$$[H^+]_{外}[Cl^-]_{外}=[H^+]_{内}[Cl^-]_{内}$$

而$[Cl^-]_{外}=[H^+]_{外}$,所以

$$[Cl^-]_{内}=\frac{[H^+]_{外}^2}{[H^+]_{内}}=\left(\frac{0.000\ 550^2}{0.002\ 14}\right)\ \mathrm{mol\cdot dm^{-3}}=1.41\times10^{-4}\ \mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$$

根据电荷平衡,膜内HR 的浓度为

$$[HR]=[H^+]_{内}-[Cl^-]_{内}=(0.002\ 14-0.000\ 141)\ \mathrm{mol\cdot dm^{-3}}=0.001\ 997\ \mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$$

故HR 的平均摩尔质量为

$$M=\frac{W}{[HR]\cdot V}=\left(\frac{0.001\ 3}{0.001\ 997\times0.1}\right)\ \mathrm{kg\cdot mol^{-1}}=6.510\ \mathrm{kg\cdot mol^{-1}}$$

自　测　题

1. 当某一溶胶达扩散平衡时，下列结论正确的是　　(　)

A. 沉降速率和扩散速率相等　　B. 扩散动力和摩擦阻力相等

C. 各不同位置的浓度相等　　D. 各不同位置的化学势相等

2. 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　　(　)

A. 溶胶粒子的大小　　B. 溶胶粒子的形状

C. 测量散射光的波长　　D. 测量散射光的振幅

3. 对于电动电势的描述，不正确的是　　(　)

A. 电动电势表示了胶粒溶剂化界面到溶液本体内的电势差

B. 电动电势的绝对值总是大于热力学电势 φ

C. 电动电势值极易因少量外加电解质而变化

D. 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

4. 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　　(　)

A. 电解质离子强烈的水化作用使大分子去水化

B. 降低了电动电势

C. 由于电解质的加入使大分子溶液处于等电点

D. 电动电势的降低和去水化作用的综合效应

5. 由 0.05 mol·kg^{-1}的KCl 溶液 0.01 dm^3 和 0.002 mol·kg^{-1}的$AgNO_3$ 溶液 0.1 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　　(　)

A. $AlCl_3<ZnSO_4<KCl$　　B. $KCl<ZnSO_4<AlCl_3$

C. $ZnSO_4<KCl<AlCl_3$　　D. $KCl<AlCl_3<ZnSO_4$

6. 一个烧杯中盛有某种溶胶 20×10^{-6} m^3，如使其聚沉，至少需浓度为 1 000 mol·m^{-3}的NaCl 溶液 20×10^{-6} m^3，或浓度为 1 mol·m^{-3}的Na_2SO_4 溶液 100×10^{-6} m^3，由这些数据得出的结论是　　(　)

A. 溶胶带正电，NaCl 的聚沉值比Na_2SO_4 的聚沉值小

B. 溶胶带负电，NaCl 的聚沉值比Na_2SO_4 的聚沉值大

C. 溶胶带正电，NaCl 的聚沉值比Na_2SO_4 的聚沉值大

D. 溶胶带正电，NaCl 的聚沉能力比Na_2SO_4 的聚沉能力强

7. 对于水包油(O/W)型乳状液，下述哪种说法正确？　　(　)

A. 易于分散在油中　B. 有导电性　C. 无导电性　D. 不需用乳化剂

8. 质均摩尔质量 $\overline{M}_w$ 和数均摩尔质量 $\overline{M}_n$ 的关系一般为　　(　)

A. $\overline{M}_w=\overline{M}_n$　　B. $\overline{M}_w>\overline{M}_n$　　C. $\overline{M}_w<\overline{M}_n$　　D. $\overline{M}_w\neq\overline{M}_n$

9. 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　　(　)

A. $[Na^+]_{内}[Cl^-]_{内}=[Na^+]_{外}[Cl^-]_{外}$　　B. $[K^+]_{内}[Cl^-]_{内}=[K^+]_{外}[Cl^-]_{外}$

C. $[K^+]_{内}[Na^+]_{内}=[K^+]_{外}[Na^+]_{外}$　　D. $\dfrac{[K^+]_{内}}{[K^+]_{外}}=\dfrac{[Na^+]_{内}}{[Na^+]_{外}}=\dfrac{[Cl^-]_{外}}{[Cl^-]_{内}}$

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$1\times10^2\ kg\cdot mol^{-1}$，另一种是$0.6\times10^2\ kg\cdot mol^{-1}$，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 cm^3蛋白质溶液铺展成10 000 cm^2的单分子膜的膜压力。

14. 在两个充满0.001 $mol\cdot dm^{-3}$ 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 mL，浓度为0.1 $mol\cdot dm^{-3}$，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 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。$I=\dfrac{24\pi^2A^2\nu V^2}{\lambda^4}\left(\dfrac{n_1^2-n_2^2}{n_1^2+2n_2^2}\right)^2$，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SO_4^{2-}和Cl^-中，聚沉能力以低价的Cl^-为强。故对该胶体的聚沉能力最强的应该是$MgCl_2$。

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

$$\frac{D_2}{D_1} = \frac{r_1}{r_2} = \left(\frac{M_1}{M_2}\right)^{1/3} = \left(\frac{1\times10^2}{0.6\times10^2}\right)^{1/3} = 1.186$$

(2) 当粒子在重力场中达到沉降平衡时，有

沉降力 = 黏滞阻力

即

$$\frac{4}{3}\pi r^3(\rho_{粒子} - \rho_{介质}) = 6\pi\eta r S$$

式中，$S=\frac{1}{g}\frac{dx}{dt}$为沉降系数。因在同一溶液中，所以

$$\frac{S_2}{S_1} = \left(\frac{r_2}{r_1}\right)^2 = \left(\frac{M_2}{M_1}\right)^{2/3} = \left(\frac{0.6\times10^2}{1\times10^2}\right)^{2/3} = 0.711$$

(3) 两种蛋白质的数均摩尔质量为

$$\overline{M}_n = \frac{\sum_i n_i M_i}{\sum_i n_i} = \sum_i x_i M_i = (0.5\times10^2 + 0.5\times0.6\times10^2)\ \mathrm{kg\cdot mol^{-1}}$$

$$= 0.8\times10^2\ \mathrm{kg\cdot mol^{-1}}$$

设溶液的密度为1×10^3 $\mathrm{kg\cdot m^{-3}}$，则 1 $\mathrm{cm^3}$ 中所含蛋白质的物质的量为

$$n = \frac{W}{\overline{M}_n} = \left(\frac{1\times10^{-6}\times1\times10^3\times0.02}{0.8\times10^2}\right)\ \mathrm{mol} = 2.5\times10^{-7}\ \mathrm{mol}$$

则当 1 $\mathrm{cm^3}$ 蛋白质溶液铺展成 10 000 $\mathrm{cm^2}$ 的单分子膜时，膜压力为

$$\Pi = \frac{nRT}{A} = \left(\frac{2.5\times10^{-7}\times8.314\times298}{10\,000\times10^{-4}}\right)\ \mathrm{Pa} = 6.19\times10^{-4}\ \mathrm{Pa}$$

14. (1) 在多孔的 AgCl 表面上，选择性吸附 KCl 溶液中的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 KCl 浓度的增加，将有较多的K^+进入紧密层，使多孔的 AgCl 表面所带的负电荷减少，电动电势ζ降低，由电渗公式可知，溶液的流动速度变慢；当 KCl 的浓度足够大时，$\zeta=0$，达到等电点，溶液不流动。

(3) 如以$AgNO_3$代替 KCl，则多孔的 AgCl 表面选择性吸附Ag^+，使毛细孔表面带正电荷，而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

$$\Pi_{实际} = \frac{C_{实际}}{M}RT$$

式中，C 为溶质的质量浓度$\left(C=\frac{W_{溶质}}{V}\right)$。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

$$\Pi_{实际} = \sum_j \Pi_j = RT\sum_j \frac{C_j}{M_j}$$

故

$$RT\frac{C_{实际}}{\overline{M}} = RT\sum_j \frac{C_j}{M_j}$$

而

$$C_{实际} = \sum_j C_j$$

即 $RT\dfrac{\sum_j C_j}{\overline{M}} = RT\sum_j \dfrac{C_j}{M_j}$，整理得

$$\overline{M} = \frac{\sum_j C_j}{\sum_j \frac{C_j}{M_j}}$$

将 $C_j = \dfrac{W_j}{V} = \dfrac{n_j M_j}{V}$ 代入上式，得

$$\overline{M} = \frac{\sum_j n_j M_j}{\sum_j n_j} = \overline{M}_n$$

16. 若有 Na^+ 自膜内迁移到膜外，为保持电中性，必有 OH^- 迁移到膜外，设达到膜平衡时，膜外 Na^+ 的浓度为 $[Na^+]_{外} = x$，则按电中性条件，在膜内有

$$[R^-] + [OH^-]_{内} = [Na^+]_{内} + [H^+]_{内}$$

即

$$0.1 + [OH^-]_{内} = 0.1 - x + [H^+]_{内} \qquad ①$$

而在膜外有

$$[Na^+]_{外} + [H^+]_{外} = [OH^-]_{外}$$

即

$$x + [H^+]_{外} = [OH^-]_{外} \qquad ②$$

又由膜平衡条件可得

$$[Na^+]_{内}[OH^-]_{内} = [Na^+]_{外}[OH^-]_{外}$$

即

$$(0.1 - x)[OH^-]_{内} = x[OH^-]_{外} \qquad ③$$

$$[H^+]_{内}[OH^-]_{内} = 10^{-14} \qquad ④$$

$$[H^+]_{外}[OH^-]_{外} = 10^{-14} \qquad ⑤$$

联立上述五个方程式可解得

$$[H^+]_{内} \approx 10^{-5}\ mol \cdot dm^{-3}, \quad (pH)_{内} = 5$$

$$[H^+]_{外} \approx 10^{-9}\ mol \cdot dm^{-3}, \quad (pH)_{外} = 9$$

设温度为 298 K，则

$$E_{膜} = \frac{RT}{F}\ln\frac{[H^+]_{内}}{[H^+]_{外}} = \left(\frac{8.314\ 5 \times 298}{96\ 500} \times \ln\frac{10^{-5}}{10^{-9}}\right)\ V = 0.237\ V$$

[General Information]
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