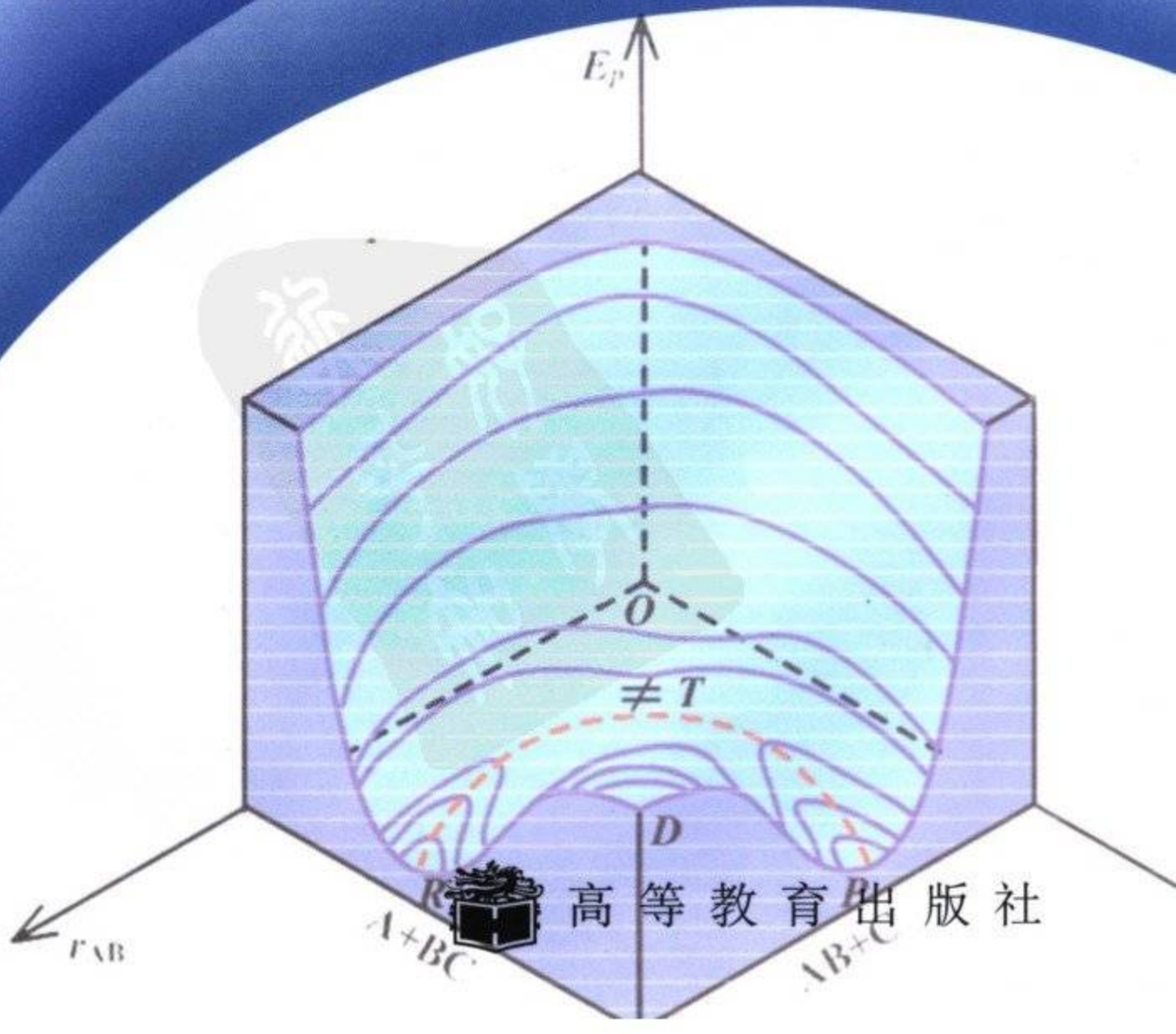
更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

普通高等教育“十五”国家级规划教材配套参考书

Physical Chemistry

南京大学化学化工学院
孙德坤　沈文霞　姚天扬　侯文华　编

物理化学学习指导



高等教育出版社

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

ISBN 978-7-04-020617-3
9 787040 206173 >
定价 44.40 元

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

普通高等教育“十五”国家级规划教材配套参考书

物理化学学习指导

南京大学化学化工学院
孙德坤　沈文霞　姚天扬　侯文华　编

高等教育出版社

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

内容提要

本书为普通高等教育“十五”国家级规划教材《物理化学》(第五版)的配套参考书,全书共十四章。各章结构分为基本公式和内容提要、思考题(附选解)和例题、习题解答、自测题(附答案)四个部分。本书最后附有六套硕士学位研究生入学考试试题和答案。本书可独立使用,作为高等院校物理化学教师和学生的习题集,也适于高年级学生考研复习使用。

本书可供高等院校物理化学教师和化学、化工等专业学生以及自学成才的学生参考使用。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学学习指导/孙德坤等编. —北京:高等教育出版社,2007.1

ISBN 978-7-04-020617-3

Ⅰ.物... Ⅱ.孙... Ⅲ.物理化学-高等学校-教学参考资料 Ⅳ.O64

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 000416 号

策划编辑	鲍浩波	责任编辑	董淑静	封面设计	于文燕
责任绘图	黄建英	版式设计	陆瑞红	责任校对	王 超
责任印制	毛斯璐				

出版发行	高等教育出版社	购书热线	010-58581118
社 址	北京市西城区德外大街 4 号	免费咨询	800-810-0598
邮政编码	100011	网 址	http://www.hep.edu.cn
总 机	010-58581000		http://www.hep.com.cn
		网上订购	http://www.landraco.com
经 销	蓝色畅想图书发行有限公司		http://www.landraco.com.cn
印 刷	北京宏伟双华印刷有限公司	畅想教育	http://www.widedu.com
开 本	787×960 1/16	版 次	2007年3月第1版
印 张	43.25	印 次	2007年3月第1次印刷
字 数	810 000	定 价	44.40 元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换。

版权所有 侵权必究

物料号 20617-00

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

序　言

在我国教育部高教司的领导下，陆续组建了“高等学校教学研究中心”和“化学学科教学指导委员会”(后者的前身是“高等学校理科化学教材编审委员会”)。这两个机构通过立项深入研究，制定了一系列的文件，大大推动了教学改革的进程。其中最重要的一项工作是：2004 年末最后定稿的《理科化学类专业和应用化学专业教学基本内容》。这一文件并不规定课程的设置，也没有规定讲课的深度，各校可以因地制宜，因材施教。这种适度的灵活性有利于学生的个性发展，课程设置也富有弹性，从而深受广大师生的欢迎。

根据上述文件，我们对第四版《物理化学》进行了适当的补充和修订，并于 2006 年出版发行了第五版。本书就是第五版教材的配套解题指导(或称为物理化学学习指导)。

物理化学作为化学学科的一个分支，发展很快，内容十分丰富。它与许多学科发生联系，互相渗透，从而又形成了许多新的分支。新的事实不断被发现，新的理论不断产生，日新月异。从这个意义上讲，即使对物理化学领域的某一分支做深入的了解，也不是一件容易的事。但是，物理化学作为大学中的一门基础课程，它毕竟有相对稳定的教学大纲和一定的教学基本要求，要完成学习任务，满足教学上的要求，并应该不是一桩难事，而关键在于掌握好的学习方法。与先行课相比，相对来说，在物理化学课程中涉及较多的抽象概念、理论、逻辑推理、数学公式和计算，这些都不能靠死记硬背。

物质的一些性质，常常可以用某种物理量来衡量，客观上这些物理量不是独立的而是彼此相互关联制约。公式则是表达物理量之间彼此联系的最简捷的方法。有些看起来很简单的公式，却反映着客观世界中十分重要的普遍规律。因此必须了解公式的来源、物理意义、使用范围和限制条件，才能灵活地利用它解决一些具体问题。做好习题是学习物理化学的一个十分重要的手段。在解题过程中一方面可以帮助深入了解、熟悉课程内容，另一方面可以培养独立分析问题和解决问题的能力。我常对正在学习物理化学课程的青年同学们强调独立解题的重要性，特别对刚刚走上教学岗位的青年教师来说能掌握 400～500 道中等难度以上的题目，这对他以后的教学工作是十分重要的。

在进入 21 世纪之后，科学发展的进程比以往快得多，新的化合物不断被合

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

成，新的边缘学科不断出现，信息量成倍增加，面对这种急剧变化的形势，教材内容要更新，课程体系要改革，但是不论如何改革，教学过程的最终目的不仅仅是传授必要的专业基础知识，更重要的是传授获取知识的方法，提高逻辑思维能力，特别是培养学生的创新意识和科学品德。使学生具有继续学习的能力及潜在的继续发展能力。

我国著名的无机化学家戴安邦教授经常讲“授人以鱼，不如授人以渔”，这就是说给他鱼，不如教他捕鱼的方法。我国著名的教育家蒋南翔同志也讲过：“对一个初次进入森林的青年猎手，不能只给他干粮和猎枪，更重要的是要教他具有如何生存的本领和熟练掌握射击技术。”前辈的这些话，无不表明具有独立地去获取知识的本领是何等的重要。大学毕业离开学校走上工作岗位之后，具备这种本领的人就可以继续前进，取得新的成绩，而不具备这种能力的人，就会停滞不前。

能力的培养是多方面、多渠道的。在学习物理化学这门课程的过程中，显然通过解题可以提高逻辑思维能力和独立解决问题的能力。能力的培养不能立竿见影，不能一蹴而就，需要长期的积累。

我们反对“题海战术”，但绝不赞成不做题目或少做题目，我们反对互相抄袭，推崇通过自己的思维亲自动手解题，或者互相讨论，集思广益，发挥各自所长共同解决问题。经验证明，通过解适量的习题，可以加深对物理化学的理解和应用，也积累一些解决问题的方法。

本书是由孙德坤教授、沈文霞教授、姚天扬教授、侯文华教授根据南京大学编写的第五版《物理化学》一书编写而成。他们几位有丰富的教学经验和资料积累，相信本书的出版一定对在校的读者以及广大的自修读者能有所帮助。从大环境看，我国正在全面建设小康社会，把增强自主创新能力作为发展科学技术的战略基点。读者应该牢记，没有基础何来创新，只有基础扎实，才能在将来的工作中有所创新。

傅献彩

2006 年 7 月于南京大学

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

编 者 的 话

为了配合南京大学傅献彩等编著的《物理化学》,我们先后编写了《物理化学学习指导》与第三版配套和《物理化学解题指导》与第四版配套,这次再版《物理化学学习指导》与第五版配套,在原来的基础上又增添了部分新的概念性题型、实用性题型和综合性题型。各章结构仍然分为基本公式和内容提要、思考题(附选解)和例题、习题解答、自测题(附答案)四个部分。本书最后附有六套硕士生入学考试试题和答案。全书采用以国际单位制(SI)为基础的《中华人民共和国法定计量单位》所规定的符号。书中第一、二、三、四、五章由孙德坤编写;第六、七章由姚天扬、侯文华、孙德坤编写,第八、九、十、十一、十二章由沈文霞、淳远编写,第十三、十四章由姚天扬、侯文华、沈文霞编写。

由于水平有限,疏漏或错误之处在所难免,敬请同行和读者指正。

编 者

2006 年 7 月

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

目　　录

第一章　气体 …… 1
一、基本公式和内容提要 …… 1
二、思考题和例题 …… 4
（一）思考题 …… 4
（二）思考题选解 …… 5
（三）例题 …… 6
三、习题解答 …… 22
四、自测题和答案 …… 41
第二章　热力学第一定律 …… 44
一、基本公式和内容提要 …… 44
二、思考题和例题 …… 50
（一）思考题 …… 50
（二）思考题选解 …… 53
（三）例题 …… 57
三、习题解答 …… 84
四、自测题和答案 …… 108
第三章　热力学第二定律 …… 114
一、基本公式和内容提要 …… 114
二、思考题和例题 …… 118
（一）思考题 …… 118
（二）思考题选解 …… 121
（三）例题 …… 125
三、习题解答 …… 149
四、自测题和答案 …… 171
第四章　多组分系统热力学及其在溶液中的应用 …… 176
一、基本公式和内容提要 …… 176
二、思考题和例题 …… 182
（一）思考题 …… 182

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

（二）思考题选解 …… 183
（三）例题 …… 185
三、习题解答 …… 205
四、自测题和答案 …… 222
第五章 相平衡 …… 227
一、基本公式和内容提要 …… 227
二、思考题和例题 …… 235
（一）思考题 …… 235
（二）思考题选解 …… 236
（三）例题 …… 238
三、习题解答 …… 256
四、自测题和答案 …… 277
第六章 化学平衡 …… 282
一、基本公式和内容提要 …… 282
二、思考题和例题 …… 285
（一）思考题 …… 285
（二）思考题选解 …… 286
（三）例题 …… 286
三、习题解答 …… 297
四、自测题和答案 …… 318
第七章 统计热力学基础 …… 322
一、基本公式和内容提要 …… 322
二、思考题和例题 …… 326
（一）思考题 …… 326
（二）思考题选解 …… 328
（三）例题 …… 328
三、习题解答 …… 336
四、自测题和答案 …… 355
第八章 电解质溶液 …… 359
一、基本公式和内容提要 …… 359
二、思考题和例题 …… 362
（一）思考题 …… 362
（二）思考题选解 …… 363
（三）例题 …… 366

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

三、习题解答 …… 374
四、自测题和答案 …… 399
第九章 可逆电池的电动势及其应用 …… 403
一、基本公式和内容提要 …… 403
二、思考题和例题 …… 406
（一）思考题 …… 406
（二）思考题选解 …… 407
（三）例题 …… 409
三、习题解答 …… 422
四、自测题和答案 …… 459
第十章 电解与极化作用 …… 465
一、基本公式和内容提要 …… 465
二、思考题和例题 …… 466
（一）思考题 …… 466
（二）思考题选解 …… 467
（三）例题 …… 468
三、习题解答 …… 474
四、自测题和答案 …… 491
第十一章 化学动力学基础(一) …… 495
一、基本公式和内容提要 …… 495
二、思考题和例题 …… 500
（一）思考题 …… 500
（二）思考题选解 …… 501
（三）例题 …… 504
三、习题解答 …… 517
四、自测题和答案 …… 555
第十二章 化学动力学基础(二) …… 560
一、基本公式和内容提要 …… 560
二、思考题和例题 …… 564
（一）思考题 …… 564
（二）思考题选解 …… 565
（三）例题 …… 567
三、习题解答 …… 574
四、自测题和答案 …… 601

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

第十三章 表面物理化学 …… 605
一、基本公式和内容提要 …… 605
二、思考题和例题 …… 609
（一）思考题 …… 609
（二）思考题选解 …… 610
（三）例题 …… 611
三、习题解答 …… 617
四、自测题和答案 …… 628
第十四章 胶体分散系统和大分子溶液 …… 633
一、基本公式和内容提要 …… 633
二、思考题和例题 …… 636
（一）思考题 …… 636
（二）思考题选解 …… 636
（三）例题 …… 637
三、习题解答 …… 639
四、自测题和答案 …… 651
附录(一) …… 657
南京大学硕士学位研究生入学考试试题 …… 657
南京大学硕士学位研究生入学考试试题答案 …… 674
附录(二) …… 679
基本常数表 …… 679
主要参考书目 …… 680

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

第一章 气 体

一、基本公式和内容提要

1. 气体分子动理论基本方程

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

2. Dalton(道尔顿)分压定律

$$p = p_1 + p_2 + \cdots = (n_1 + n_2 + \cdots)RT/V \tag{1-2}$$

在此,分压是指:同一温度下,各种气体单独存在,并占有与混合气体相同体积时所具有的压力。

3. Amagat(阿马格)分体积定律

$$V = V_1 + V_2 + \cdots = (n_1 + n_2 + \cdots)RT/p \tag{1-3}$$

在此,分体积是指:在相同温度 T,相同总压 p,各种气体单独存在时所占有的体积。

4. 气体分子平均平动能与温度的关系

$$\bar{E}_t = \frac{3}{2}k_B T \tag{1-4}$$

5. Maxwell(麦克斯韦)速率分布定律

三度空间:

$$f(v) = \frac{1}{N}\cdot\frac{dN_v}{dv} = \frac{4}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{m}{2kT}\right)^{1.5}\exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right)v^2 \tag{1-5}$$

二度空间:

$$f(v) = \frac{1}{N}\cdot\frac{dN_v}{dv} = \frac{m}{RT}\exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right)v \tag{1-6}$$

6. 分子速率的三个统计平均值

最概然速率:
$$v_m = \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}} \tag{1-7}$$

数学平均速率:
$$v_a = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \tag{1-8}$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

根均方速率：
$$u = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \tag{1-9}$$

计算分子运动平均距离时用数学平均速率,计算气体平均平动能时用根均方速率。

7. 气体分子平动能的分布函数

三度空间：
$$f(E) = \frac{1}{N}\cdot\frac{\mathrm{d}N_E}{\mathrm{d}E} = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{1}{kT}\right)^{1.5}\exp\left(-\frac{E}{kT}\right)E^{0.5} \tag{1-10}$$

二度空间：
$$f(E) = \frac{1}{N}\cdot\frac{\mathrm{d}N_E}{\mathrm{d}E} = \frac{1}{kT}\exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \tag{1-11}$$

8. 气体分子在重力场的分布——Boltzmann(玻耳兹曼)公式
$$p = p_0\exp\left(-\frac{Mgh}{RT}\right) \tag{1-12}$$

9. 分子的平均自由程
$$\bar{l} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n} \tag{1-13}$$

10. 气体分子的碰撞频率

同种气体互碰频率：
$$z = 2n^2\pi d^2\sqrt{\frac{RT}{\pi M}} \tag{1-14}$$

异种气体互碰频率：
$$z = \pi d_{AB}^2\sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}}n_A n_B \tag{1-15}$$

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}$$

分子与器壁的碰撞频率(即隙流速度 v)：
$$z'' = \frac{p}{\sqrt{2\pi mkT}} \tag{1-16}$$

11. 实际气体

van der Waals(范德华)方程：
$$\left(p + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \tag{1-17-1}$$

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT \tag{1-17-2}$$

van der Waals 气体的特性参数和临界参数的关系：
$$V_{m,c} = 3b,\quad T_c = \frac{8a}{27Rb},\quad p_c = \frac{a}{27b^2} \tag{1-18}$$

$$a = \frac{27}{64}\cdot\frac{R^2T_c^2}{p_c},\quad b = \frac{RT_c}{8p_c},\quad \frac{RT_c}{p_cV_{m,c}} = \frac{8}{3} \tag{1-19}$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

12. Virial(维利)方程

显压型：
$$\frac{pV_m}{RT} = 1 + B'(T)p + C'(T)p^2 + \cdots \tag{1-20}$$

显容型：
$$\frac{pV_m}{RT} = 1 + \frac{B(T)}{V_m} + \frac{C(T)}{V_m^2} + \cdots \tag{1-21}$$

13. 对比状态和对比定律

$$\pi = \frac{p}{p_c}, \quad \beta = \frac{V_m}{V_{m,c}}, \quad \tau = \frac{T}{T_c} \tag{1-22}$$

$$\left(\pi + \frac{3}{\beta^2}\right)(3\beta - 1) = 8\tau \tag{1-23}$$

14. 压缩因子

$$Z = \frac{pV_m}{RT} = \frac{p_c V_{m,c}}{RT_c} \cdot \frac{\pi\beta}{\tau} = Z_c \frac{\pi\beta}{\tau} \tag{1-24}$$

气体分子动理论的微观模型和基本假设是：

(1) 气体是大量分子的集合体,气体分子的体积很小,与容器的体积相比可以忽略不计。

(2) 气体分子均匀分布在整个容器中,不断做无规则直线运动,并服从Newton(牛顿)运动定律。

(3) 分子彼此碰撞,以及分子与器壁碰撞完全是弹性的。碰撞前后总动量和总功能保持不变。

根据这一模型,利用经典力学和统计概念导出了气体分子动理论的基本方程：$pV = (1/3)mNu^2$。这是一个联系宏观可测量(p,V)和微观物理量(m,u)的桥梁公式。该公式能说明理想气体的几个经验定律：Boyle - Marriotte(波义耳 - 马里奥特)定律,Gay Lussac(盖·吕萨克)定律,Avogadro(阿伏加德罗)定律,Dalton 分压定律。

理想气体是质点分子模型,视气体分子体积为零,分子间无作用力。在讨论气体分子互相碰撞时,质点分子模型就显得无能为力,因为质点是彼此不碰撞的。为此采用了钢球分子模型。假设钢球分子间互相碰撞和钢球与器壁的互相碰撞是弹性碰撞,这种分子模型相当于气体状态方程$p(V_m - b) = RT$。从钢球分子模型出发,可以得到许多重要的与实际符合得比较好的结论。

分子互碰频率公式在化学动力学用碰撞理论推导速率常数公式时,起着重要作用。分子和器壁的碰撞频率,与气体在固体表面上的吸附、多相催化作用以及分子隙流有着密切关系。利用隙流作用,可以分离相对分子质量不同的气体混合物、同位素。

实际气体在低温高压下与理想气体的偏差很大,因为在低温高压下气体密

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

度增大,分子间距离缩小,分子间相互作用和分子本身体积不可忽略,理想气体的模型需要修正。实际气体状态方程近 200 种,其中以 van der Waals 方程最有名,该方程引进了体积修正因子 a 和压力修正因子 b,这两个因子揭示了真实气体和理想气体存在差别的根本原因,修正了理想气体的运动模型。

在实际气体的等温线 $p-V$ 图上,于某个温度的曲线上将出现一个拐点,此点附近物质成乳浊状,气液差别完全消失,这一拐点称为物质的临界点。临界点的温度、压力、体积称为临界温度、临界压力和临界体积。不同物质的临界常数之间反映出一个规律,即 $p_c V_{m,c}/(RT_c)$ 的值一般都在 0.25 ~ 0.30 范围内。van der Waals 气体的临界常数与修正因子 a,b 之间有一定关系,参见公式(1 - 19)。

物质离开临界点的远近用对比温度($\tau = T/T_c$)、对比压力($\pi = p/p_c$)、对比体积($\beta = V_m/V_{m,c}$)表示。van der Waals 曾指出,如果采用对比参数表示气体状态,则能得到下述规律,即两种不同气体,当具有相同的对比压力和对比温度时,则它们(几乎)具有相同的对比体积,这一观测结果就叫做对比状态定律。van der Waals 方程可以利用对比参数写成对比方程,参见公式(1 - 23)。物质处于对比状态时,一些物理性质(如压缩系数、黏滞系数、折射率等)具有简单关系,反映了不同物质间存在着一定的内在联系。

有关其他实际气体的状态方程形式很多,常见的状态方程有三种:

(1) 显压法,$p = f(V,T)$;

(2) 显容法,$V = f(p,T)$;

(3) Virial 型,$Z = pV_m/RT = 1 + B'p + C'p^2 + \cdots$,$Z = 1 + B/V_m + C/V_m^2 + \cdots$。

为了保持与理想气体状态方程一致的形式,引入了压缩因子(Z)的概念。用 Z 表示实际气体与理想气体的偏差,$pV_m = ZRT$。$Z > 1$ 时,$pV_m > RT$,表示气体不易压缩;$Z < 1$ 时,气体容易压缩。Z 的数值完全由实验测定。由于不同物质的临界压缩因子($Z_c = p_c V_{m,c}/RT_c$)大致在 0.25 ~ 0.30,又有 $Z = Z_c \frac{\pi\beta}{\tau}$,所以对不同的气体在相同的对比状态下有大致相等的压缩因子。固定对比温度,用压缩因子对对比压力绘图得到压缩因子图。该图完全由实验绘制,不受任何限制,用途很广。可以利用此图计算高压下实际气体的 p,V,T 之间关系,也可以计算物质的逸度、比热容、焓等热力学函数。

二、思考题和例题

(一) 思考题

1. 两瓶不同种类的理想气体,如果它们的平均平动能相同,密度相同,则它

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

们的压力也相同。此结论对吗？

2. Dalton 分压定律能应用于实际气体吗？为什么？

3. 在一定容积的容器内含有一定量的气体，若升高温度，则使分子动能增加，碰撞次数增加，问其平均自由程如何变化？

4. 试判别 H_2，O_2，CO_2 气体在 0 ℃时根均方速率何者最大？最概然速率何者最小？

5. 试写出钢球分子模型的气体状态方程。

6. 实际气体在 Boyle 温度时符合理想气体行为，此时分子间的引力和分子本身的体积均可忽略不计，这种说法对吗？为什么？

7. 当实际气体温度偏离 Boyle 温度时，试分析 pV_m 与 RT 的大小关系，并解释其原因。

8. 气体 A，B，C，D 都服从 van der Waals 方程，它们的 van der Waals 气体常数 a 值之比为 $a_A : a_B : a_C : a_D = 1.2 : 1.2 : 0.4 : 0.01$，$b$ 值之比为 $b_A : b_B : b_C : b_D = 1 : 6 : 4 : 0.8$。试问：(a) 哪种气体具有最高临界温度？(b) 哪种气体的分子体积最大？(c) 哪种气体在标准状态下最接近于理想气体？

9. 压缩因子图的基本原理建立在什么原理基础上？

10. 若两种性质不同的实际气体，其 p，V_m，T 相同，则根据 $pV_m = ZRT$，这两种气体的 Z 值也应该相同，此结论对吗？试说明原因。

11. 为何宇航员在轨道舱内会感觉到血液浓集于头部？

(二) 思考题选解

1. 不对。$p = \frac{n}{V}RT = \frac{m/M}{V}RT = \frac{\rho}{M}RT$，$\overline{E_{t,m}} = \frac{3}{2}RT$，平动能相同，则温度相同。现在已知密度相同，压力与相对分子质量有关。不同种气体，相对分子质量不同，所以压力也不同。

2. 不能。由于实际气体分子间有引力，不同实际气体分子间的引力也不同，混合气体中第 i 种气体的分压，与第 i 种气体在同一温度并单独占有与混合气体相同体积时所具有的压力不同，故不存在 $p = \sum p_i$ 的关系。

3. 平均自由程不变。因为 $\bar{l} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n}$，平均自由程与温度无关。

4. 根均方速率 H_2 最大，最概然速率 CO_2 最小。

5. $p(V_m - b) = RT$。

6. 不对。实际气体分子具有体积且分子间有引力。如仅考虑体积效应，状态方程可写为 $p(V_m - b) = RT$，则 $pV_m > RT$，表示气体不易压缩。如果仅考虑引力效应，状态方程可写为 $(p + p_i)V_m = RT$，则 $pV_m < RT$，表示气体容易压缩，这两

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

种相反效应的大小随温度和压力的变化而变化。在 Boyle 温度和低压范围内，上述两种相反因素恰好相互抵消，体现出 $pV_m = RT$ 的表观现象，并非说明分子体积和分子间引力可以忽略不计。

7. 当实际气体的温度低于 Boyle 温度时，如果压力较低，则气体体积大，分子本身体积可以忽略，但引力项不可忽略，气体容易压缩，所以 $pV_m < RT$。随着压力增大，分子本身的体积效应越来越显著，使 pV_m 值从小于 RT 变到等于 RT，直至大于 RT。当实际气体温度大于 Boyle 温度时，在高温下引力项可以忽略不计，体积效应显现出来，所以 $pV_m > RT$。

8. (a) A;(b) C;(c) D。

9. 对应状态原理。

10. 不对。不同性质的实际气体，其状态方程不同。p, V_m, T 值不可能完全相同，所以 Z 也不可能相同，只有在相同的对比状态下，即 π, β, τ 都相同的情况下，才有可能有相近的压缩因子，因为 $Z = Z_c \dfrac{\pi\beta}{\tau}$。

11. 设人体脚部的血液浓度为 $c_0 = \dfrac{n_0}{V}$，人体头部的血液浓度为 $c = \dfrac{n}{V}$，人体的身高为 h，则

在地球上 $$\frac{c}{c_0} = \frac{n}{n_0} = \exp\left(-\frac{Mg_{地}\,h}{RT}\right)$$

在轨道上 $$\frac{c}{c_0} = \frac{n}{n_0} = \exp\left(-\frac{Mg_{轨}\,h}{RT}\right)$$

因为 $g_{轨} < g_{地}$，所以 $\left(\dfrac{n}{n_0}\right)_{轨} > \left(\dfrac{n}{n_0}\right)_{地}$，则宇航员在轨道舱内会感觉到血液浓集于头部。

(三) 例题

例 1 热气球是指利用气体火焰加热的一个既轻又牢固的容器，下部有一个敞开吊篮，使气球内的温度保持恒定，并比气球外的空气温度高 15 K。假定环境温度为 298 K，气压为 $1 \times p^{\ominus}$。空气中含 N_2 80%，O_2 20%，若欲使该气球能吊起 2 个人，设人和吊篮总质量为 250 kg，并能在空中飞行，则该气球的容积应为多少？设空气为理想气体。

解：欲使热气球能在空中平衡且能飞行，需满足 Archimedes(阿基米德)定律，即气球和吊篮的质量之和等于被排开的空气的质量。

(1) 空气的平均摩尔质量为

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$M_{空} = x_{N_2}M_{N_2} + x_{O_2}M_{O_2}$$
$$= 0.8 \times 28 \times 10^{-3}\ kg \cdot mol^{-1} + 0.2 \times 32 \times 10^{-3}\ kg \cdot mol^{-1}$$
$$= 28.8 \times 10^{-3}\ kg \cdot mol^{-1}$$

(2) 气球内空气的质量为

$$pV_{球} = \frac{m_{球}}{M_{空}}RT$$

$$m_{球} = \frac{pM_{空}}{RT}V_{球} = \frac{101\ 325\ Pa \times 28.8 \times 10^{-3}\ kg \cdot mol^{-1}}{8.314\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} \times 313\ K}V_{球}$$
$$= 1.121\ kg \cdot m^{-3} \times V_{球}$$

(3) 被气球所排开的周围空气的质量为

$$m_{空} = \frac{pM_{空}}{RT}V_{球} = \frac{101\ 325\ Pa \times 28.8 \times 10^{-3}\ kg \cdot mol^{-1}}{8.314\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} \times 298\ K}V_{球}$$
$$= 1.178\ kg \cdot m^{-3} \times V_{球}$$

(4) 由 Archimedes 定律知，$m_{球} + m_{吊篮+人} = m_{空}$，则

$$1.121\ kg \cdot m^{-3} \times V_{球} + 250\ kg = 1.178\ kg \cdot m^{-3} \times V_{球}$$
$$250\ kg = (1.178\ kg \cdot m^{-3} - 1.121\ kg \cdot m^{-3})V_{球}$$
$$V_{球} = 4\ 386\ m^3$$

则该气球的容积应为 4 386 m^3。

例 2 使 32 cm^3 的 CH_4，H_2 和 N_2 的气体混合物与 61 cm^3 的 O_2 发生爆炸，残余气体的体积为 34.5 cm^3，其中 24.1 cm^3 被烧碱溶液吸收，试确定混合气体中 CH_4，H_2 和 N_2 的体积分数。

解：该爆炸反应是在等温等压下进行的，反应热量被及时移走，系统总体积为分体积之和。混合气体中 CH_4 和 H_2 与 O_2 发生爆炸反应，反应式分别为

$$CH_4(g) + 2O_2(g) = 2H_2O(l) + CO_2(g)$$
$$2H_2(g) + O_2(g) = 2H_2O(l)$$

在爆炸反应中反应物 $CH_4(g)$ 和 $H_2(g)$ 全部消耗掉。

从反应式可得

$$V_{CH_4} = V_{CO_2} = 被烧碱吸收的体积 = 24.1\ cm^3$$
$$V_{H_2} + V_{N_2} = V_{混} - V_{CH_4} = (32 - 24.1)\ cm^3 = 7.9\ cm^3 \qquad (1)$$

从反应式可见，1 体积的 CH_4 消耗 2 体积的 O_2，24.1 cm^3 的 CH_4 则消耗 48.2 cm^3 的 O_2，2 体积的 H_2 消耗 1 体积的 O_2，由于 H_2 的体积小于 7.9 cm^3，则消耗的 O_2 小于 3.95 cm^3，所以氧的用量(61 cm^3)是过量的，残余气体中含 N_2，O_2，CO_2，则

$$V_{N_2} + V_{O_2} = V_{残} - V_{CO_2} = (34.5 - 24.1)\ cm^3 = 10.4\ cm^3 \qquad (2)$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

燃烧 1 体积 CH_4 耗用 2 体积 O_2，燃烧 1 体积 H_2 耗用 1/2 体积 O_2，所以

$$2V_{CH_4} + \frac{1}{2}V_{H_2} + V_{O_2} = 61\ cm^3$$

$$\frac{1}{2}V_{H_2} + V_{O_2} = (61 - 2 \times 24.1)\ cm^3 = 12.8\ cm^3 \qquad (3)$$

联立(1)式,(2)式,(3)式,解得

$$V_{H_2} = 6.87\ cm^3, \quad V_{N_2} = 1.03\ cm^3$$

在原混合气体中的体积分数为

$$CH_4 \quad \frac{24.1\ cm^3}{32\ cm^3} \times 100\% = 75.3\%$$

$$H_2 \quad \frac{6.87\ cm^3}{32\ cm^3} \times 100\% = 21.5\%$$

$$N_2 \quad \frac{1.03\ cm^3}{32\ cm^3} \times 100\% = 3.2\%$$

例 3 计算:(a) 25 ℃时,氧气从平动能$(E - 0.001E) \sim (E + 0.001E)$间隔内的分子数占总分子数的百分数。(b) 25 ℃时,氧气从平动能$(E - 0.1E) \sim (E + 0.1E)$间隔内的分子数占总分子数的百分数。(c) 500 ℃时,汞蒸气中平动能落在$(kT - 0.1kT) \sim (kT + 0.1kT)$间隔内的分子数占总分子数的百分数。

解:(a) 由于能量间隔较小,所以可以用平动能量分布公式的微分形式进行计算,

$$\frac{dN_E}{N} = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{1}{kT}\right)^{1.5} e^{-E/kT} E^{0.5} dE \qquad (1)$$

$$dE = (E + 0.001E) - (E - 0.001E)$$

$$= 0.002E = 0.002 \times \frac{3}{2}kT = 0.003kT$$

将 dE 代入(1)式得

$$\frac{dN_E}{N} = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{1}{kT}\right)^{1.5} e^{-\frac{3}{2}kT/kT}\left(\frac{3}{2}kT\right)^{0.5} \times 0.003kT$$

$$= \frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{-1.5}\left(\frac{3}{2}\right)^{0.5} \times 0.003 = 9.25 \times 10^{-4}$$

(b) 在能量间隔较大时,能量分布需要进行积分运算:

$$\frac{dN}{N} = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{1}{kT}\right)^{1.5} e^{-E/kT} E^{0.5} dE$$

令 $E/kT = x^2$,则 $E = kTx^2$, $dE = kTdx^2$。当 $E_1 = 0.9kT$ 时,$x_1 = 0.949$;当 $E_2 = 1.1kT$时,$x_2 = 1.049$。代入(1)式则

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$\frac{\Delta N}{N} = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_{0.949}^{1.049} x e^{-x^2} dx^2 = -\frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_{0.949}^{1.049} x d(e^{-x^2})$$

令 $U = x, dV = d(e^{-x^2})$，则 $dU = dx, V = e^{-x^2}$，由 $\int UdV = UV - \int VdU$，则

$$\frac{\Delta N}{N} = -\frac{2}{\sqrt{\pi}}\left[(xe^{-x^2}) \Big|_{0.949}^{1.049} - \int_{0.949}^{1.049} e^{-x^2} dx \right]$$

$$= \frac{2}{\sqrt{\pi}}\left[(0.385 - 0.349) + \left(\int_0^{1.049} e^{-x^2} dx - \int_0^{0.949} e^{-x^2} dx \right) \right]$$

$$= \frac{2}{\sqrt{\pi}}[0.036 + (0.862 - 0.820)] = 0.088$$

(c) 从(a)和(b)的计算可知，在一定能量间隔范围内的分子数占总分子数的百分数与气体种类、温度无关，所以 500 ℃的汞蒸气与 25 ℃的氧气在相同能量间隔内的分子数占总分子数的百分数相同，为 0.088。

例 4 在 25 ℃，101 325 Pa 下，空气中 N_2 分子和 O_2 分子的互碰频率为多少？每次碰撞的平均时间为多少？

解：N_2 和 O_2 在空气中的分压近似为 $0.8 \times 101\ 325$ Pa 和 $0.2 \times 101\ 325$ Pa，在单位体积中的分子数分别如下：

$$n_{N_2} = \frac{N_{N_2}}{V} = \frac{p_{N_2}}{kT} = \frac{0.8 \times 101\ 325\ \text{Pa}}{1.380\ 6 \times 10^{-23}\ \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \times 298.2\ \text{K}}$$

$$= 1.969 \times 10^{25}\ \text{m}^{-3}$$

$$n_{O_2} = \frac{N_{O_2}}{V} = \frac{p_{O_2}}{kT} = \frac{0.2 \times 101\ 325\ \text{Pa}}{1.380\ 6 \times 10^{-23}\ \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \times 298.2\ \text{K}}$$

$$= 4.922 \times 10^{24}\ \text{m}^{-3}$$

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{M_{N_2}} + \frac{1}{M_{O_2}} = \left(\frac{1}{28 \times 10^{-3}\ \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}} + \frac{1}{32 \times 10^{-3}\ \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}} \right)$$

$$\mu = 14.93 \times 10^{-3}\ \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$z_{N_2\text{-}O_2} = \pi d_{N_2\text{-}O_2}^2 \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}} n_{N_2} \cdot n_{O_2}$$

$$= 3.141\ 6 \times \left(\frac{3.70 + 3.40}{2} \times 10^{-10}\ \text{m} \right)^2 \times \sqrt{\frac{8 \times 8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298.2\ \text{K}}{3.141\ 6 \times 14.93 \times 10^{-3}\ \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}}}$$

$$\times 1.969 \times 10^{25}\ \text{m}^{-3} \times 4.922 \times 10^{24}\ \text{m}^{-3}$$

$$= 2.495 \times 10^{34}\ \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$$

单位体积内每次碰撞的平均时间为

$$t = \frac{1}{2.495 \times 10^{34}\ \text{s}^{-1}} = 4 \times 10^{-35}\ \text{s}$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

例 5 一艘气舱容积为 27 m^3 的宇宙飞船的气体是由体积分数为 80% 的 He 和 20% 的 O_2 组成的。由于飞船气舱有微小漏孔，故舱内气体会以一定的速度漏出，使气压以 10^3 Pa/d 的速度降低。如果舱内温度为 298 K，做一次 10 天的航天旅行，为保持舱内气压不变需携带多少质量的 He 和 O_2 用来补充？

解：(1) 已知气舱内每天降低气压为 10^3 Pa，则每天从气舱内漏出的 He 和 O_2 的物质的量为

$$n_{He+O_2} = \frac{pV}{RT} = \frac{10^3\ \text{Pa} \times 27\ \text{m}^3}{8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298\ \text{K}} = 10.90\ \text{mol} \qquad (1)$$

(2) 气体从气舱内漏出速率($r_{He} = n_{He}/\text{d}$，$r_{O_2} = n_{O_2}/\text{d}$)应正比于气体自身压力以及气体分子运动速率。根据气体分子动理论，气体分子的数学平均速率为 $v_a = \sqrt{\frac{8RT}{M}}$，则 He 和 O_2 的漏出速率比为

$$\frac{n_{He}/\text{d}}{n_{O_2}/\text{d}} = \frac{p_{He}}{p_{O_2}} \frac{v_{a,He}}{v_{a,O_2}} = \frac{p_{He}}{p_{O_2}} \sqrt{\frac{M_{O_2}}{M_{He}}} = \frac{4}{1} \times \sqrt{\frac{32}{4}} = 11.31 \qquad (2)$$

(3) 联立(1)式和(2)式解得

$$r_{He} = 10.015\ \text{mol} \cdot \text{d}^{-1}$$

$$r_{O_2} = 0.885\ \text{mol} \cdot \text{d}^{-1}$$

因此 10 d 的航天旅行需携带 He 和 O_2 的质量分别为

$$m_{He} = 10\ \text{d} \times 10.015\ \text{mol} \cdot \text{d}^{-1} \times 4 \times 10^{-3}\ \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} = 0.401\ \text{kg}$$

$$m_{O_2} = 10\ \text{d} \times 0.885\ \text{mol} \cdot \text{d}^{-1} \times 32 \times 10^{-3}\ \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} = 0.283\ \text{kg}$$

例 6 (1) 大气是由多组分气体混合而成。若视大气为单一理想气体，其平均摩尔质量为 29×10^{-3} kg · mol^{-1}，试计算下列离地面不同高度处的大气压力为多少，设地面大气压力为 p_0，温度为 20 ℃。

(a) 高度为 15 cm 的实验器皿顶部。

(b) 世贸大厦 411 m 顶部。

(c) 喜马拉雅山顶 8 844 m 处，设山顶温度为 −40 ℃。

(2) 大气实为理想气体混合物，各组分间无相互作用，独立行事，试分析在喜马拉雅山顶处：

(a) 何种气体最富集(即各组分气体在山顶压力与地面压力之比值何者最高)？

(b) 在山顶处大气组成为多少？已知地面处大气组成为 $x_{O_2} = 0.208$，$x_{N_2} = 0.782$，$x_{Ar} = 0.009\ 4$，$x_{CO_2} = 0.000\ 3$。

解：(1) 视大气为单一理想气体，其平均摩尔质量为 29×10^{-3} kg · mol^{-1}，大气随高度分布符合 Boltzmann 分布，则

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

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

当温度为(273 +20) K =293 K 时,

$$\frac{Mg}{RT} = 29 \times 10^{-3}\ \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} \times 9.8\ \text{m} \cdot \text{s}^{-2} / (8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 293\ \text{K})$$

$$= 1.166\ 67 \times 10^{-4}\ \text{m}^{-1}$$

(a) 高度为 15 cm 器皿顶部:

$$p = p_0 \exp\left(-\frac{Mgh}{RT}\right) = p_0 \exp(-1.166\ 67 \times 10^{-4}\ \text{m}^{-1} \times 15 \times 10^{-2}\ \text{m})$$

$$= 0.999\ 98 p_0$$

(b) 世贸大厦 411 m 顶部:

$$p = p_0 \exp(-1.166\ 67 \times 10^{-4}\ \text{m}^{-1} \times 411\ \text{m}) = 0.953\ 2 p_0$$

(c) 喜马拉雅山顶 8 844 m 处,温度取山顶与地面的平均值,即

$$T = \frac{1}{2}[293 + (273 - 40)]\text{K} = 263\ \text{K}$$

$$p = p_0 \exp\left(-\frac{Mgh}{RT}\right) = p_0 \exp\left(-\frac{29 \times 10^{-3}\ \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} \times 9.8\ \text{m} \cdot \text{s}^{-2} \times 8\ 844\ \text{m}}{8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 263\ \text{K}}\right)$$

$$= 0.316\ 8 p_0$$

(2) 大气实际上是理想气体混合物,各组分间无相互作用,在重力场中各组分遵守 Boltzmann 分布。

各组分在山顶压力与地面压力比为 Boltzmann 因子:

$$\frac{p_B}{p_{0,B}} = \exp\left(-\frac{Mgh}{RT}\right)$$

(a) 显然上式中 M 越小,Boltzmann 因子越大,反之亦然。在 O_2,N_2,Ar,CO_2 中以 M_{N_2}最小,山顶最富集,以 M_{CO_2}最大,山顶最稀薄。

(b) 在山顶处:

$$\frac{gh}{RT} = 9.8\ \text{m} \cdot \text{s}^{-2} \times 8\ 844\ \text{m} / (8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 263\ \text{K})$$

$$= 39.64\ \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{mol}$$

各组分在山顶压力计算如下:

$$p_{O_2} = p_{0,O_2} \exp\left(-\frac{M_{O_2} gh}{RT}\right)$$

$$= 0.208 p_0 \exp(-32 \times 10^{-3}\ \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} \times 39.64\ \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{mol})$$

$$= 0.058\ 50 p_0$$

$$p_{N_2} = p_{0,N_2} \exp\left(-\frac{M_{N_2} gh}{RT}\right)$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$= 0.782p_0\exp(-28\times10^{-3}\ \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}\times39.64\ \text{m}^2\cdot\text{s}^{-2}\cdot\text{J}^{-1}\cdot\text{mol})$$

$$= 0.257\ 7p_0$$

$$p_{Ar} = p_{0,Ar}\exp\left(-\frac{M_{Ar}gh}{RT}\right)$$

$$= 0.009\ 4p_0\exp(-39.95\times10^{-3}\ \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}\times39.64\ \text{m}^2\cdot\text{s}^{-2}\cdot\text{J}^{-1}\cdot\text{mol})$$

$$= 1.929\times10^{-3}p_0$$

$$p_{CO_2} = p_{0,CO_2}\exp\left(-\frac{M_{CO_2}gh}{RT}\right)$$

$$= 0.000\ 3p_0\exp(-44\times10^{-3}\ \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}\times39.64\ \text{m}^2\cdot\text{s}^{-2}\cdot\text{J}^{-1}\cdot\text{mol})$$

$$= 5.244\times10^{-5}p_0$$

$$p_{总} = p_{O_2} + p_{N_2} + p_{Ar} + p_{CO_2} = 0.318\ 2p_0$$

山顶处各组分气体的组成如下：

$$x_{O_2} = p_{O_2}/p_{总} = 0.058\ 50p_0/0.318\ 2p_0 = 0.183\ 8$$

$$x_{N_2} = p_{N_2}/p_{总} = 0.257\ 7p_0/0.318\ 2p_0 = 0.809\ 9$$

$$x_{Ar} = p_{Ar}/p_{总} = 1.929\times10^{-3}p_0/0.318\ 2p_0 = 0.006\ 1$$

$$x_{CO_2} = p_{CO_2}/p_{总} = 5.244\times10^{-5}p_0/0.318\ 2p_0 = 0.000\ 16$$

由此计算结果可见，山顶处 N_2 的组成从地面处 0.782 富集到 0.809 9，其余组分 O_2，Ar，CO_2 在山顶处的组成均比地面处下降了。

例 7 设氧分子的直径 $d = 3\times10^{-10}$ m，计算在标准状况下的氧分子的平均自由程，并计算温度为 0 ℃时，压力(Pa)要降到多少时氧分子的平均自由路程才能增加到 1 cm。

解：平均自由程为

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

$$= \frac{1}{\sqrt{2}[6.022\times10^{23}/(22.4\times10^{-3}\ \text{m}^3)]\times3.141\ 6\times(3\times10^{-10}\ \text{m})^2}$$

$$= 9.30\times10^{-8}\ \text{m}$$

$$\bar{l} = \frac{1}{\sqrt{2}n\pi d^2} = \frac{1}{\sqrt{2}(N/V)\pi d^2}$$

$$V = \sqrt{2}N\pi d^2\bar{l}$$

在等温下：

$$p_1V_1 = p_2V_2$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$p_2 = \frac{p_1 V_1}{V_2} = p_1 \frac{\sqrt{2} N \pi d^2 \bar{l}_1}{\sqrt{2} N \pi d^2 \bar{l}_2} = p_1 \frac{\bar{l}_1}{\bar{l}_2}$$

$$= 101\ 325\ \text{Pa} \times \frac{9.30 \times 10^{-8}\ \text{m}}{10^{-2}\ \text{m}} = 0.942\ \text{Pa}$$

例 8 某系统中有一束电子射线在空气中穿过,求证:电子在气体中的平均自由程$\bar{l}_e$为气体分子的平均自由程 $\bar{l}$ 的 $4\sqrt{2}$倍。可假设:① 电子的体积与气体分子相比可忽略不计;② 电子的速度远远大于气体分子的速度,因而气体分子可视为相对静止。

解: 设电子碰撞半径为 r_e,气体分子碰撞半径为 r,根据假设① $r_e \ll r$,则电子与气体的碰撞直径 $d = r_e + r \approx r$。

当气体分子相对静止时,电子在单位时间内与气体分子(N/V)的碰撞次数为

$$z' = v_a \pi d^2 \frac{N}{V} = v_a \pi r^2 n$$

电子的平均自由程为

$$\bar{l}_e = \frac{v_a}{z'} = \frac{1}{\pi r^2 n} \tag{1}$$

同种气体分子的平均自由程为

$$\bar{l} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi (2r)^2 n} = \frac{1}{4\sqrt{2}\pi r^2 n} \tag{2}$$

则

$$\frac{\bar{l}_e}{\bar{l}} = 4\sqrt{2}$$

例 9 某气体的膨胀系数 α,等温压缩系数 κ 与 pV 的关系为

$$\alpha = \frac{nR}{pV}, \qquad \kappa = \frac{1}{p} + \frac{b}{V} \quad (b \text{ 为正值})$$

请导出该气体的物态方程。

解: 解法(一)

等压膨胀系数的意义是

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

等温压缩系数的意义是

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

Euler(尤拉)公式:

$$\left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_Z \left(\frac{\partial Y}{\partial Z}\right)_X \left(\frac{\partial Z}{\partial X}\right)_Y = -1$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

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

据题给条件得

$$\frac{\alpha}{\kappa} = \frac{nR/pV}{(V+bp)/pV} = \frac{nR}{V+bp} \tag{2}$$

将(1)式和(2)式对照得

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

$$\int nR\mathrm{d}T = \int (V+bp)\,\mathrm{d}p$$

$$nRT + C'(p) = \left(Vp + \frac{1}{2}bp^2\right) + C''(p)$$

$$nRT = Vp + \frac{1}{2}bp^2 + C(p)$$

根据理想气体模型:$p\to 0$ 时,$pV = nRT$,所以 $C(p) = 0$,则该气体的状态方程为

$$p\left(V + \frac{1}{2}bp\right) = nRT$$

解法(二)

状态函数 V 具有全微分性质:

$$V = V(T,p)$$

$$\mathrm{d}V = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p \tag{1}$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \alpha V = \frac{nR}{pV}V = \frac{nR}{p} \tag{2}$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\kappa V = -\left(\frac{1}{p} + \frac{b}{V}\right)V = -\frac{V}{p} - b \tag{3}$$

将(2)式和(3)式代入(1)式得

$$\mathrm{d}V = \frac{nR}{p}\mathrm{d}T - \frac{(V+bp)}{p}\mathrm{d}p$$

$$p\mathrm{d}V = nR\mathrm{d}T - V\mathrm{d}p - bp\mathrm{d}p$$

$$p\mathrm{d}V + V\mathrm{d}p = nR\mathrm{d}T - bp\mathrm{d}p$$

$$\mathrm{d}(pV) = nR\mathrm{d}T - bp\mathrm{d}p$$

$$pV = nRT - \frac{1}{2}bp^2 + C$$

当 $p\to 0$ 时,成为理想气体,则 $pV = nRT$,所以 $C = 0$,该实际气体的状态方程为

$$p\left(V + \frac{1}{2}bp\right) = nRT$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

小结:系统的等压膨胀系数 $\alpha=\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$,等温压缩系数 $\kappa=-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$,压力系数 $\beta=\frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$。$\alpha,\kappa,\beta$ 均为实验可测量,是系统的强度性质,为状态函数,显然可见,由这些实验可测量可以获得实际气体的状态方程,这是一个十分重要的手段。

例 10 某体积为 28.5 L 的容器内装有 0.3 kg NH_3(g),测得温度为 348.2 K,求其压力为多少?

(1) 用 van der Waals 方程计算。

(2) 用压缩因子图计算(实测压力值为 1 611.1 kPa)。

解: 查得 NH_3 的临界参数为

$$T_c = 132.4\ ℃,\quad p_c = 11\ 298\ \text{kPa}$$

(1) van der Waals 气体常数 a,b 与临界参数的关系如下:

$$b=\frac{RT_c}{8p_c}=\frac{8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times(132.4+273.2)\ \text{K}}{8\times11\ 298\times10^3\ \text{Pa}}$$

$$=3.73\times10^{-5}\ \text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$a=\frac{27}{64}\frac{R^2T_c^2}{p_c}=\frac{27}{64}\times\frac{(8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})^2\times(405.6\ \text{K})^2}{11\ 298\times10^3\ \text{Pa}}$$

$$=0.424\ 6\ \text{Pa}\cdot\text{m}^6\cdot\text{mol}^{-2}$$

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

$$=\frac{(300/17)\ \text{mol}\times8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times348.2\ \text{K}}{28.5\times10^{-3}\ \text{m}^3-(300/17)\ \text{mol}\times3.73\times10^{-5}\ \text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}}$$

$$-\frac{0.424\ 6\ \text{Pa}\cdot\text{m}^6\cdot\text{mol}^{-2}\times[(300/17)\ \text{mol}]^2}{(28.5\times10^{-3}\ \text{m}^3)^2}$$

$$=1\ 672.1\ \text{kPa}$$

(2) $pV=ZnRT$

$$Z=\frac{pV}{nRT}=\frac{p_cV}{nRT}\pi$$

$$=\frac{11\ 298\times10^3\ \text{Pa}\times28.5\times10^{-3}\ \text{m}^3}{(300/17)\ \text{mol}\times8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times348.2\ \text{K}}\pi$$

$$=6.30\pi$$

当 $\pi=0.1$,$Z=0.63$;$\pi=0.2$,$Z=1.26$。

在压缩因子 $Z-\pi$ 图上,通过上述两点作一直线,交 $\tau=348.2/405.6=0.858$ 的等温线上一点,该点的 $\pi=0.148$。

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$p = p_c\pi = 11\ 298\ \text{kPa} \times 0.148 = 1\ 672.1\ \text{kPa}$$

例 11 利用实际气体的临界参数和状态方程估算一些气体分子的体积和半径：

(1) CH_4 气体符合 van der Waals 方程，计算 CH_4 分子的体积和半径。

(2) 惰性气体 He，Ne，Ar，Xe 符合 Dieterici(迭特夕)方程：

$$p = \frac{RT}{V_m - b}\exp[-a/(RTV_m^2)]$$

已知该方程中的参数 a，b 与临界参数的关系为

$$p_c = a/(4e^2b^2),\quad V_{m,c} = 2b,\quad T_c = a/(4Rb)$$

上述气体的临界体积如下：

	CH_4	He	Ne	Ar	Xe
$V_{m,c}/(\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$	98.63	57.8	41.7	75.3	119

计算上述气体分子的体积和半径。

解：实际气体的摩尔体积可近似视为气体的体积校正因子 b，即 $V_m \approx b$。

(1) van der Waals 方程：

$$V_m \approx b = \frac{1}{3}V_{m,c} = \frac{1}{3} \times 98.63 \times 10^{-6}\ \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = 32.88 \times 10^{-6}\ \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

则单个分子的体积为

$$V = V_m/N_A = 32.88 \times 10^{-6}\ \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}/(6.022 \times 10^{23}\ \text{mol}^{-1})$$

$$= 5.46 \times 10^{-29}\ \text{m}^3$$

$$V = \frac{4}{3}\pi r^3$$

$$r = \left[V\Big/\left(\frac{4}{3}\pi\right)\right]^{1/3} = \left[5.46 \times 10^{-29}\ \text{m}^3\Big/\left(\frac{4}{3} \times 3.141\,6\right)\right]^{1/3} = 2.35 \times 10^{-10}\ \text{m}$$

(2) Dieterici 方程：

$$V_m \approx b = \frac{1}{2}V_{m,c}$$

$$V = V_m/N_A = \frac{1}{2}V_{m,c}/N_A$$

$$r = \left[V\Big/\left(\frac{4}{3}\pi\right)\right]^{1/3}$$

对 He：

$$V_{He} = \frac{1}{2} \times 57.8 \times 10^{-6}\ \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}/(6.022 \times 10^{23}\ \text{mol}^{-1}) = 4.80 \times 10^{-29}\ \text{m}^3$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$r_{He} = \left[4.80 \times 10^{-29}\ m^3 \Big/ \left(\frac{4}{3} \times 3.141\ 6\right)\right]^{1/3} = 2.25 \times 10^{-10}\ m$$

对 Ne：

$$V_{Ne} = \frac{1}{2} \times 41.7 \times 10^{-6}\ m^3 \cdot mol^{-1} / (6.022 \times 10^{23}\ mol^{-1}) = 3.46 \times 10^{-29}\ m^3$$

$$r_{Ne} = \left[3.46 \times 10^{-29}\ m^3 \Big/ \left(\frac{4}{3} \times 3.141\ 6\right)\right]^{1/3} = 2.02 \times 10^{-10}\ m$$

对 Ar：

$$V_{Ar} = \frac{1}{2} \times 75.3 \times 10^{-6}\ m^3 \cdot mol^{-1} / (6.022 \times 10^{23}\ mol^{-1}) = 6.25 \times 10^{-29}\ m^3$$

$$r_{Ar} = \left[6.25 \times 10^{-29}\ m^3 \Big/ \left(\frac{4}{3} \times 3.141\ 6\right)\right]^{1/3} = 2.46 \times 10^{-10}\ m$$

对 Xe：

$$V_{Xe} = \frac{1}{2} \times 119 \times 10^{-6}\ m^3 \cdot mol^{-1} / (6.022 \times 10^{23}\ mol^{-1}) = 9.88 \times 10^{-29}\ m^3$$

$$r_{Xe} = \left[9.88 \times 10^{-29}\ m^3 \Big/ \left(\frac{4}{3} \times 3.141\ 6\right)\right]^{1/3} = 2.87 \times 10^{-10}\ m$$

小结：

	CH_4	He	Ne	Ar	Xe
$V/(10^{-29}\ m^3)$	5.46	4.80	3.46	6.25	9.88
$r/(10^{-10}\ m)$	2.35	2.25	2.02	2.46	2.87

例 12 试证明服从 Dieterici 方程：

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

的临界压缩因子 Z_c 与气体种类无关。

解：

$$Z_c = \frac{p_c V_{m,c}}{RT_c}$$

需通过状态方程获得临界状态的 $p_c, V_{m,c}, T_c$ 的值。

在临界点处：

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V_m}\right)_T = 0, \qquad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V_m^2}\right)_T = 0$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V_m}\right)_T = \frac{RT}{V_m - b}\exp\left(-\frac{a}{RTV_m}\right) \times \left(\frac{a}{RTV_m^2} - \frac{1}{V_m - b}\right)$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$= p\left(\frac{a}{RTV_m^2} - \frac{1}{V_m - b}\right) = 0$$

$$\frac{a}{RTV_m^2} - \frac{1}{V_m - b} = 0$$

$$\frac{a}{V_m^2} = \frac{RT}{V_m - b} \tag{1}$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V_m^2}\right)_T = \frac{\partial}{\partial V_m}\left[p\left(\frac{a}{RTV_m^2} - \frac{1}{V_m - b}\right)\right]$$

$$= \frac{\partial p}{\partial V_m}\left(\frac{a}{RTV_m^2} - \frac{1}{V_m - b}\right) + p\left(-\frac{2a}{RTV_m^3} - \frac{1}{(V_m - b)^2}\right)$$

$$= p\left(\frac{a}{RTV_m^2} - \frac{1}{V_m - b}\right)^2 + p\left[-\frac{2a}{RTV_m^3} - \frac{1}{(V_m - b)^2}\right] \tag{2}$$

$$= 0$$

将(1)式代入(2)式解得

$$V_{m,c} = 2b \tag{3}$$

将(3)式代入(1)式解得

$$T_c = \frac{a}{4bR} \tag{4}$$

将(3)式和(4)式代入 Dieterici 方程得

$$p_c = -\frac{a}{4b^2 e^2} \tag{5}$$

压缩因子：

$$Z_c = \frac{p_c V_{m,c}}{RT_c} = \frac{[a/(4b^2e^2)]2b}{R[a/(4bR)]} = \frac{2}{e^2}$$

即凡服从 Dieterici 方程的气体，压缩因子为一常数，与气体的种类无关。

例 13 1901 年，Kammerlingh - Onnes(卡末林 - 昂尼斯)提出了状态方程的表示形式可有以下两种：

$$\frac{pV_m}{RT} = 1 + B'p + C'p^2 + D'p^3 + \cdots \tag{1}$$

$$\frac{pV_m}{RT} = 1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \frac{D}{V_m^3} + \cdots \tag{2}$$

试证明这两套 Virial 系数的关系为

$$B' = B/RT$$

$$C' = (C - B^2)/(RT)^2$$

$$D' = (D - 3BC + 2B^3)/(RT)^3$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

解： 根据(2)式得

$$p = \frac{RT}{V_m}\left(1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \frac{D}{V_m^3} + \cdots\right) \tag{3}$$

将(3)式代入(1)式得

$$\frac{pV_m}{RT} = 1 + B'\frac{RT}{V_m}\left(1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \frac{D}{V_m^3} + \cdots\right) + C'\left(\frac{RT}{V_m}\right)^2\left(1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \frac{D}{V_m^3} + \cdots\right)^2$$

$$+ D'\left(\frac{RT}{V_m}\right)^3\left(1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \frac{D}{V_m^3} + \cdots\right)^3 + \cdots$$

$$= 1 + B'RT\frac{1}{V_m} + B'BRT\frac{1}{V_m^2} + B'RTC\frac{1}{V_m^3} + \cdots + C'(RT)^2\frac{1}{V_m^2}$$

$$+ C'(RT)^2 2B\frac{1}{V_m^3} + \cdots + D'(RT)^3\frac{1}{V_m^3} + \cdots$$

$$= 1 + B'RT\frac{1}{V_m} + (B'BRT + C'R^2T^2)\frac{1}{V_m^2}$$

$$+ [B'RTC + C'(RT)^2 2B + D'(RT)^3]\frac{1}{V_m^3} + \cdots \tag{4}$$

将(4)式与(2)式对照得

$$B = B'RT$$

$$B' = B/RT \tag{5}$$

$$C = B'BRT + C'R^2T^2 = B^2 + C'(RT)^2$$

$$C' = (C - B^2)/(RT)^2 \tag{6}$$

$$D = B'RTC + C'(RT)^2 2B + D'(RT)^3$$

$$= \left(\frac{B}{RT}\right)RTC + \frac{C - B^2}{(RT)^2}(RT)^2 2B + D'(RT)^3$$

$$= BC + 2(C - B^2)B + D'(RT)^3$$

$$= 3BC - 2B^3 + D'(RT)^3$$

$$D' = (D - 3BC + 2B^3)/(RT)^3 \tag{7}$$

(5)式,(6)式和(7)式为显压型和显容型两套 Virial 系数的关系式。

例 14 按下列方法计算 460 K 和 1.52×10^3 kPa 下正丁烷的摩尔体积。

(1) 理想气体定律。

(2) 具有实验常数的 Virial 方程：

$$Z = 1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \cdots$$

式中：$B = -0.265\ \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$；$C = 30.250\ \text{dm}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$。

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

解：(1) $V_m = \dfrac{RT}{p} = \dfrac{8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times 460\ \text{K}}{1.52\times 10^6\ \text{Pa}} = 2.516\times 10^{-3}\ \text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$

(2) 使用显容型 Virial 方程求算摩尔体积要解三次方程，较麻烦，现将显容型转换成显压型：

$$\frac{pV_m}{RT} = 1 + Bp + Cp^2 + \cdots$$

$$B' = \frac{B}{RT} = -\frac{0.265\times 10^{-3}\ \text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}}{8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times 460\ \text{K}} = -6.929\times 10^{-8}\ \text{Pa}^{-1}$$

$$C' = \frac{C - B^2}{(RT)^2} = \frac{30.250\times 10^{-6}\ \text{m}^6\cdot\text{mol}^{-2} - (-0.265\times 10^{-3}\ \text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1})^2}{(8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times 460\ \text{K})^2} \approx 0$$

$$Z = \frac{pV_m}{RT} = 1 + B'p + C'p^2 + \cdots = 1 - 6.929\times 10^{-8}\ \text{Pa}^{-1}\times 1.52\times 10^6\ \text{Pa} + 0$$

$$= 0.894\ 7$$

$$V_m = ZRT/p = 0.894\ 7\times 8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times 460\ \text{K}/(1.52\times 10^6\ \text{Pa})$$

$$= 2.25\times 10^{-3}\ \text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$$

例 15 现有 1 kg 丙烷(C_3H_8)，将其压缩至 10 132.5 kPa 时，其体积为 7.81 dm^3，试求该压缩气体的温度。已知丙烷的 $M = 44.09\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$，$T_c = 369.82\ \text{K}$，$p_c = 4\ 247\ \text{kPa}$。

解：(1) $\pi = p/p_c = 10\ 132.5\ \text{kPa}/(4\ 247\ \text{kPa}) = 2.386$

查压缩因子图，当 $\pi = 2.386$ 时，找出一组不同对比温度 τ 值下的不同 Z 值，列表如下：

τ	1.0	1.1	1.2	1.4	1.6
Z	0.36	0.42	0.54	0.74	0.85

作 $\pi = 2.386$ 时的 $Z-\tau$ 曲线，如图 1-1 曲线(1)所示。

(2) $\tau = T/T_c = T/(369.82\ \text{K})$

$$T = 369.82\ \text{K}\times\tau$$

$$pV = ZnRT$$

$$Z = \frac{pV}{nRT} = \frac{10\ 132.5\ \text{kPa}\times 7.81\times 10^{-3}\ \text{m}^3}{\dfrac{1\ 000\ \text{g}}{44.09\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}}\times 8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times 369.82\ \text{K}\times\tau}$$

$$= 1.135\,\frac{1}{\tau}$$

由此得到另一组 $Z-\tau$ 数据如下：

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

τ	1.0	1.1	1.2	1.4	1.6
Z	1.14	1.03	0.95	0.81	0.71

作 $Z-\tau$ 曲线,如图 1-1 曲线(2)所示。

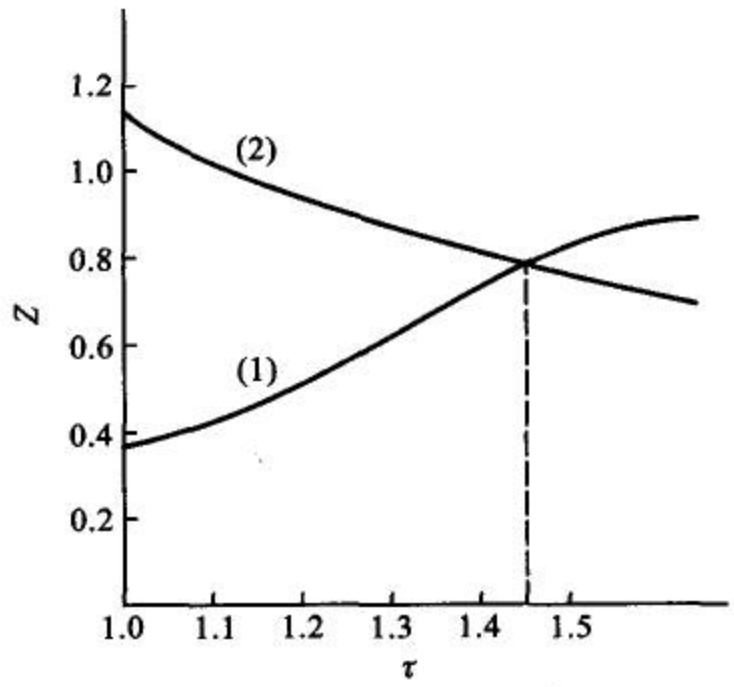


图 1-1

上述两条曲线交于 $\tau=1.46$ 处,则得到

$$T=\tau T_c=1.46\times 369.82\ \text{K}=540\ \text{K}$$

该丙烷压缩气体的温度为 540 K。

例 16 在 248.2 K,3 546.4 kPa 时 CH_4 和 H_2 混合气体的物质的量比为 25:17,求混合气体的摩尔体积。

解:查 CH_4 的临界参数为 $T_c(CH_4)=190.53$ K,$p_c(CH_4)=4\ 596.1$ kPa;H_2 的临界参数为 $T_c(H_2)=33.25$ K,$p_c(H_2)=1\ 297.0$ kPa。

CH_4 和 H_2 的摩尔分数分别为

$$x_{CH_4}=\frac{25}{25+17}=0.595\ 2$$

$$x_{H_2}=1-0.595\ 2=0.4\ 048$$

根据经验规律,H_2,He,Ne 的对比压力和对比温度表示为

$$\pi=\frac{p}{p_c+8\times 101.325\ \text{kPa}},\qquad \tau=\frac{T}{T_c+8\ \text{K}}$$

对于混合气体的临界参数可依 Kay 规则:

$$p_c=\sum x_i p_{c,i}=0.595\ 2\times 4\ 596.1\ \text{kPa}+0.404\ 8\times(1\ 297.0\ \text{kPa}+8\times 101.325\ \text{kPa})=3\ 588.8\ \text{kPa}$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$T_c = \sum x_i T_{c,i} = 0.595\ 2 \times 190.53\ \text{K} + 0.404\ 8 \times (33.25 + 8)\ \text{K}$$
$$= 130.1\ \text{K}$$

混合气体的对比温度和对比压力为

$$\tau = \frac{T}{T_c} = \frac{248.2\ \text{K}}{130.1\ \text{K}} = 1.908$$

$$\pi = \frac{p}{p_c} = \frac{3\ 546.4\ \text{kPa}}{3\ 588.8\ \text{kPa}} = 0.988$$

由压缩因子图查得 $Z = 0.98$，$pV = ZnRT$，则混合气体摩尔体积为

$$\frac{V}{n} = \frac{ZRT}{p} = \frac{0.98 \times 8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 248.2\ \text{K}}{3\ 546.4\ \text{kPa}}$$
$$= 5.7 \times 10^{-4}\ \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

三、习 题 解 答

1.（1）在 0 ℃及 101.325 kPa 下，纯干空气的密度为 $1.293 \times 10^{-3}\ \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$，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）$pV = nRT = \frac{m}{M}RT$

$$p = \frac{mRT}{VM} = \rho\frac{RT}{M}$$

$$M = \frac{\rho RT}{p} = \frac{1.293\ \text{kg} \cdot \text{m}^{-3} \times 8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 273\ \text{K}}{101\ 325\ \text{Pa}}$$
$$= 0.028\ 96\ \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

（2）设放出 N_2 的量为 n'，则

$$n' = \frac{p'V}{RT} = \frac{100 \times 10^3\ \text{Pa} \times 160 \times 10^{-3}\ \text{m}^3}{8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298\ \text{K}} = 6.457\ 9\ \text{mol}$$

钢瓶中原气体的压力为 p_1，物质的量为 n_1，设为理想气体，则

$$n_1 = \frac{p_1 V}{RT}$$

放出 N_2 气后钢瓶中留剩的压力为 p_2，物质的量为 n_2，则

$$p_2 V = n_2 RT = (n_1 - n')RT$$

$$p_2 V = \left(\frac{p_1 V}{RT} - n'\right)RT = p_1 V - n'RT$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$V(p_2 - p_1) = -n'RT$$

$$V = -\frac{n'RT}{p_2 - p_1} = -\frac{6.457\ 9\ \text{mol} \times 8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298\ \text{K}}{(132 - 538) \times 10^3\ \text{Pa}}$$

$$= 0.039\ 41\ \text{m}^3 = 39.41\ \text{dm}^3$$

原钢瓶的体积为 39.41 dm^3。

2. 两个体积相同的烧瓶中间用玻璃管相通,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,试计算两瓶中各有氮气的物质的量和温度为 400 K 的烧瓶中气体的压力。

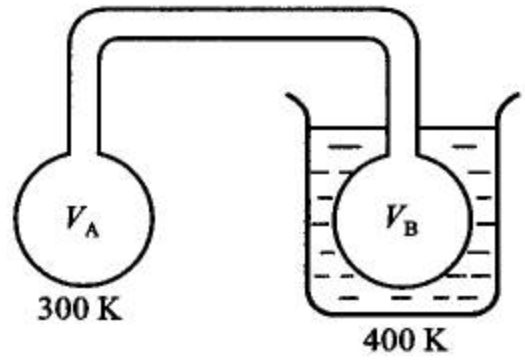


图 1-2

解:(1) 两瓶相通,则只有一个压力 p,有

$$pV_B = n_B RT_B$$

$$pV_A = n_A RT_A = (0.7\ \text{mol} - n_B)RT_A$$

因为 $V_A = V_B$

所以 $pV_A = pV_B$

即 $(0.7\ \text{mol} - n_B)R \times 300\ \text{K} = n_B R \times 400\ \text{K}$

$$n_B = 0.3\ \text{mol}, \qquad n_A = 0.4\ \text{mol}$$

(2) 两瓶起始压力 $p_{总}$ 为 50 kPa,温度为 T_A,则

$$V_A = \frac{1}{2}V_{总} = \frac{1}{2}\frac{n_{总}RT_A}{p_{总}}$$

一瓶浸入油浴升温至 400 K 后,系统压力为

$$p_B = p_A = \frac{n_A RT_A}{V_A} = \frac{n_A RT_A}{\frac{1}{2}n_{总}RT_A/p_{总}} = 2p_{总}\frac{n_A}{n_{总}}$$

$$= 2 \times 50\ \text{kPa} \times \frac{0.4\ \text{mol}}{0.7\ \text{mol}} = 57\ \text{kPa}$$

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:

$$p_1V_1 = nRT_1, \qquad p_2V_2 = nRT_2$$

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{T_2}{T_1}\frac{p_1}{p_2} = \frac{230\ \text{K}}{293\ \text{K}} \times \frac{100\ \text{kPa}}{28\ \text{kPa}} = 2.8$$

即该气球升空压力为 28 kPa 时,体积为原来的 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。

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

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) 空气中 $H_2O(g)$ 的摩尔分数为

$$x_{H_2O} = \frac{p_{H_2O}}{p} = \frac{12.33\ \text{kPa}}{101.325\ \text{kPa}} = 0.121\ 7$$

$O_2(g)$ 和 $N_2(g)$ 的摩尔分数分别为

$$x_{O_2} = (1 - x_{H_2O}) \times 0.21 = 0.184\ 4$$

$$x_{N_2} = (1 - x_{H_2O}) \times 0.79 = 0.693\ 9$$

$H_2O(g)$, $O_2(g)$, $N_2(g)$ 的分体积分别为

$$V_{H_2O} = x_{H_2O}V = 0.121\ 7 \times 2.0\ \text{dm}^3 = 0.243\ 4\ \text{dm}^3$$

$$V_{O_2} = x_{O_2}V = 0.184\ 4 \times 2.0\ \text{dm}^3 = 0.368\ 8\ \text{dm}^3$$

$$V_{N_2} = x_{N_2}V = 0.693\ 9 \times 2.0\ \text{dm}^3 = 1.387\ 8\ \text{dm}^3$$

(2) $O_2(g)$, $N_2(g)$ 在潮湿空气中的分压力分别为

$$p_{O_2} = x_{O_2}p = 0.184\ 4 \times 101.325\ \text{kPa} = 18.68\ \text{kPa}$$

$$p_{N_2} = x_{N_2}p = 0.693\ 9 \times 101.325\ \text{kPa} = 70.31\ \text{kPa}$$

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，问需提供多少能量？$H_2(g)$ 根均方速率是原来的多少倍？已知 $H_2(g)$ 的摩尔等容热容 $C_{V,m} = 2.5\ R$。

解：(1) $\Delta E = \Delta n \Delta E_m = \frac{m}{M} \times \frac{5}{2} R(T_2 - T_1)$

$$= \frac{3.45\ \text{g}}{2.016\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}} \times \frac{5}{2} \times 8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (373\ \text{K} - 273\ \text{K})$$

$$= 3\ 557\ \text{J}$$

(2) $u = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$

$$\frac{u_2}{u_1} = \sqrt{\frac{T_2}{T_1}} = \sqrt{\frac{373\ \text{K}}{273\ \text{K}}} = 1.169$$

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

解：数学平均速率 $v_a = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$

根均方速率 $u = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

最概然速率 $v_m = \sqrt{\frac{2RT}{M}}$

293 K 时：

$$v_a = \left(\frac{8 \times 8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 293\ \text{K}}{3.1416 \times 2.016 \times 10^{-3}\ \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}}\right)^{1/2} = 1\ 754\ \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$u = \left(\frac{3 \times 8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 293\ \text{K}}{2.016 \times 10^{-3}\ \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}}\right)^{1/2} = 1\ 904\ \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$v_m = \left(\frac{2 \times 8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 293\ \text{K}}{2.016 \times 10^{-3}\ \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}}\right)^{1/2} = 1\ 555\ \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$$

373 K 时：

$$\frac{v_a(T_2)}{v_a(T_1)} = \frac{u(T_2)}{u(T_1)} = \frac{v_m(T_2)}{v_m(T_1)} = \sqrt{\frac{T_2}{T_1}} = \sqrt{\frac{373\ \text{K}}{293\ \text{K}}} = 1.1283$$

$$v_a = 1.1283 \times 1\ 754\ \text{m} \cdot \text{s}^{-1} = 1\ 979\ \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$u = 1.1283 \times 1\ 904\ \text{m} \cdot \text{s}^{-1} = 2\ 148\ \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$v_m = 1.1283 \times 1\ 555\ \text{m} \cdot \text{s}^{-1} = 1\ 755\ \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$$

7. 计算分子动能大于 $10kT$ 的分子在总分子中所占的比例。

解：（1）二度空间能量分布：

$$\frac{N_{E_1 \to \infty}}{N} = e^{-E_1/kT} = e^{-10kT/kT} = e^{-10}$$

$$= 4.54 \times 10^{-5} = 0.004\ 54\%$$

（2）三度空间能量分布：

$$\frac{N_{E_1 \to \infty}}{N} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{-E_1/kT} \left(\frac{E_1}{kT}\right)^{0.5} \left[1 + \frac{kT}{2E_1} + \left(\frac{kT}{2E_1}\right)^2 + \cdots\right]$$

$$= \frac{2}{\sqrt{3.1416}} e^{-10kT/kT} \left(\frac{10kT}{kT}\right)^{0.5} \left(1 + \frac{kT}{2 \times 10kT} + \cdots\right)$$

$$= \frac{2}{\sqrt{3.1416}} e^{-10} \times \sqrt{10} \times \left(1 + \frac{1}{20} + \cdots\right)$$

$$= 0.017\%$$

由上述计算可见，求分子动能大于 $10kT$ 分子所占的比例需用三度空间能量分布式进行计算。

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，最后其能量分布适合于 Maxwell 分布。试计算：

（1）气体的温度；

（2）能量介于 $1.98 \times 10^{-21} \sim 2.02 \times 10^{-21}$ J 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）。

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

解：(1) 设以 1 mol 分子为基准,则

$$E = N\varepsilon = \frac{3}{2}RT$$

$$T = \frac{N\varepsilon}{(3/2)R} = \frac{6.022\times10^{23}\ \text{mol}^{-1}\times2.0\times10^{-21}\ \text{J}}{1.5\times8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}} = 96.6\ \text{K}$$

(2) $$\frac{\mathrm{d}N_E}{N} = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{1}{kT}\right)^{1.5}\exp\left(-\frac{E}{kT}\right)E^{0.5}\mathrm{d}E$$

$$= \frac{2}{\sqrt{3.1416}}\left(\frac{1}{1.38\times10^{-23}\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\times96.6\ \text{K}}\right)^{1.5}$$

$$\times\exp\left[-\frac{\frac{1}{2}\times(1.98+2.02)\times10^{-21}\ \text{J}}{1.38\times10^{-23}\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\times96.6\ \text{K}}\right]$$

$$\times\left[\frac{1}{2}(1.98+2.02)\times10^{-21}\ \text{J}\right]^{0.5}\times(2.02-1.98)\times10^{-21}\ \text{J}$$

$$= 1.1284\times(7.50\times10^{20})^{1.5}\exp(-1.5)\times(2.0\times10^{-21})^{0.5}$$

$$\times0.04\times10^{-21}$$

$$= 1.1284\times2.0540\times10^{31}\times0.2231\times4.472\times10^{-11}\times0.04\times10^{-21}$$

$$= 0.00925 = 0.925\%$$

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 $\mathrm{d}v_m = 0.1v_m$)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：Maxwell 速率分布

$$\frac{\mathrm{d}N_v}{N} = \frac{4}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{m}{2kT}\right)^{1.5}\exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right)v^2\mathrm{d}v \tag{1}$$

最概然速率

$$v_m = \sqrt{\frac{2kT}{m}} \tag{2}$$

据题意

$$\mathrm{d}v_m = 0.1v_m = 0.1\times\sqrt{\frac{2kT}{m}} \tag{3}$$

将(2)式和(3)式代入(1)式得

$$\frac{\mathrm{d}N_v}{N} = \frac{4}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{m}{2kT}\right)^{1.5}\exp\left(-\frac{m}{2kT}\frac{2kT}{m}\right)\frac{2kT}{m}\times0.1\times\sqrt{\frac{2kT}{m}}$$

$$= \frac{4}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{m}{2kT}\right)^{1.5}\mathrm{e}^{-1}\left(\frac{2kT}{m}\right)^{1.5}\times0.1$$

$$= \frac{4}{\sqrt{\pi}}\mathrm{e}^{-1}\times0.1$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$= \frac{4}{\sqrt{3.141\,6}} \times \frac{1}{2.718\,3} \times 0.1 = 8.3\%$$

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) N_2 分子平均自由程为

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

$$n = \frac{N}{V} = \frac{1}{V}(n' N_A) = \frac{1}{V}\left(\frac{pV}{RT}\right)N_A = \frac{p}{RT}N_A$$

$$= \frac{100 \times 10^3\ \text{Pa}}{8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 293\ \text{K}} \times 6.022 \times 10^{23}\ \text{mol}^{-1}$$

$$= 2.47 \times 10^{25}\ \text{m}^{-3} \tag{2}$$

将(2)式代入(1)式得

$$\bar{l} = \frac{1}{\sqrt{2} \times 3.141\,6 \times (0.3 \times 10^{-9}\ \text{m})^2 \times 2.47 \times 10^{25}\ \text{m}^{-3}} = 1.012 \times 10^{-7}\ \text{m}$$

(2) 每个分子与其他分子的碰撞频率：

$$z' = \frac{v_a}{\bar{l}} = \frac{1}{\bar{l}}\sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} = \frac{1}{1.012 \times 10^{-7}\ \text{m}} \times \sqrt{\frac{8 \times 8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 293\ \text{K}}{3.141\,6 \times 28 \times 10^{-3}\ \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}}}$$

$$= 4.65 \times 10^9\ \text{s}^{-1}$$

(3) 在 1.0 m^3 的体积内，分子的互碰频率：

$$z = \frac{1}{2}nz' = \frac{1}{2} \times 2.47 \times 10^{25}\ \text{m}^{-3} \times 1\ \text{m}^3 \times 4.65 \times 10^9\ \text{s}^{-1}$$

$$= 5.74 \times 10^{34}\ \text{s}^{-1}$$

11. 在一个容积为 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 $a = 0.228\ \text{Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$，$b = 0.427 \times 10^{-4}\ \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$，$M_{CH_4} = 16.0\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$。

解：(1) $$p = \frac{nRT}{V} = \frac{1}{V}\frac{m}{M}RT = \frac{1}{0.5\ \text{m}^3} \times \frac{16\ \text{kg}}{16 \times 10^{-3}\ \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

$$\times 8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 500\ \text{K}$$

$$= 8.314 \times 10^6\ \text{Pa}$$

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

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

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

$$= \frac{10^3\ \text{mol} \times 8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 500\ \text{K}}{0.5\ \text{m}^3 - 10^3\ \text{mol} \times (0.427 \times 10^{-4}\ \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})} - \frac{0.228\ \text{Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2} \times (10^3\ \text{mol})^2}{(0.5\ \text{m}^3)^2}$$

$$= 9.090 \times 10^6\ \text{Pa} - 0.912 \times 10^6\ \text{Pa} = 8.178 \times 10^6\ \text{Pa}$$

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：$T_c = 304.3\ \text{K}$，$p_c = 73.8 \times 10^5\ \text{Pa}$，$V_{m,c} = 0.095\ 7\ \text{dm}^3$。试计算：

(1) $CO_2(g)$ 的 van der Waals 常数 a，b 的值；

(2) 313 K 时，在容积为 0.005 m^3 的容器内含有 0.1 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) $$a = \frac{27}{64}\frac{R^2T_c^2}{p_2} = \frac{27}{64}\frac{(8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})^2 \times (304.3\ \text{K})^2}{73.8 \times 10^5\ \text{Pa}}$$

$$= 0.365\ 9\ \text{Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$$

$$b = \frac{RT_c}{8p_c} = \frac{8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 304.3\ \text{K}}{8 \times 73.8 \times 10^5\ \text{Pa}}$$

$$= 4.285 \times 10^{-5}\ \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

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

$$n = \frac{m}{M} = \frac{0.1 \times 10^3\ \text{g}}{44.01\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 2.272\ 2\ \text{mol}$$

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

$$= \frac{2.272\ 2\ \text{mol} \times 8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 313\ \text{K}}{0.005\ \text{m}^3 - 2.272\ 2\ \text{mol} \times (4.285 \times 10^{-5}\ \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})} - \frac{0.365\ 9\ \text{Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2} \times (2.272\ 2\ \text{mol})^2}{(0.005\ \text{m}^3)^2}$$

$$= 1.206\ 1 \times 10^6\ \text{Pa} - 7.556\ 4 \times 10^4\ \text{Pa} = 1.131 \times 10^6\ \text{Pa}$$

(3) $$p = \frac{nRT}{V} = \frac{2.272\ 2\ \text{mol} \times 8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 313\ \text{K}}{0.005\ \text{m}^3}$$

$$= 1.183 \times 10^6\ \text{Pa}$$

13. 热膨胀系数的定义为 $\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$，试列式表示热膨胀系数与温度、体积的关系。

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

(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

$$V = \frac{nRT}{p}$$

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{V}\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{nRT}{p}\right)\right]_p = \frac{1}{V}\frac{nR}{p} = \frac{1}{T}$$

(2) van der Waals 气体

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

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

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

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

因为

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

所以

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

$$= \frac{RV^3(V - nb)}{RTV^3 - 2an(V - nb)^2}$$

则

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

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 64.7×10^5 Pa 和 45.5×10^5 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 10×10^5 Pa 的压力下,哪一种气体更接近理想气体?

解: $b = \dfrac{RT_c}{8p_c}$, $a = 27b^2p_c$, $V_{m,c} = 3b$

对 NO(g),$T_c = 177$ K,$p_c = 64.7 \times 10^5$ Pa,则

$$b_{NO} = \frac{RT_c}{8p_c} = \frac{8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \times 177\ \text{K}}{8 \times 64.7 \times 10^5\ \text{Pa}} = 2.843 \times 10^{-5}\ \text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$a_{NO} = 27b^2p_c = 27 \times (2.843 \times 10^{-5}\ m^3 \cdot mol^{-1})^2 \times 64.7 \times 10^5\ Pa$$
$$= 0.141\ 2\ Pa \cdot m^6 \cdot mol^{-2}$$
$$V_{m,c,NO} = 3b = 3 \times 2.843 \times 10^{-5}\ m^3 \cdot mol^{-1} = 8.529 \times 10^{-5}\ m^3 \cdot mol^{-1}$$

对 $CCl_4(g)$，$T_c = 550\ K$，$p_c = 45.5 \times 10^5\ Pa$，则

$$b_{CCl_4} = \frac{RT_c}{8p_c} = \frac{8.314\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} \times 550\ K}{8 \times 45.5 \times 10^5\ Pa} = 1.256 \times 10^{-4}\ m^3 \cdot mol^{-1}$$

$$a_{CCl_4} = 27b^2p_c = 27 \times (1.256 \times 10^{-4}\ m^3 \cdot mol^{-1})^2 \times 45.5 \times 10^5\ Pa$$
$$= 1.938\ Pa \cdot m^6 \cdot mol^{-2}$$
$$V_{m,c,CCl_4} = 3b = 3 \times 1.256 \times 10^{-4}\ m^3 \cdot mol^{-1} = 3.768 \times 10^{-4}\ m^3 \cdot mol^{-1}$$

参 数	NO	CCl_4
$a/(Pa \cdot m^6 \cdot mol^{-2})$	0.141 2	1.938
$b/(10^{-5}\ m^3 \cdot mol^{-1})$	2.843	12.56
$V_{m,c}/(10^{-5}\ m^3 \cdot mol^{-1})$	8.529	37.68

由上述计算可见，NO 的 a，b，$V_{m,c}$ 值均比 CCl_4 的小，由于 a，b 值小，对理想气体状态方程中压力项和体积项的校值就小，所以 NO 气体更接近于理想气体。

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

解： 根据 Kammerlingh – Onnes 公式有

$$pV_m/RT = 1 + B'p + C'p^2$$
$$pV_m = RT + (B'RT)p + (C'RT)p^2$$

与题给的 Virial 型状态方程对照得

$$A = RT, \quad B = B'RT$$

则 $V_m = \frac{RT}{p} + B$ （略去 Cp^2）

$$= \frac{8.314\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} \times 273\ K}{100 \times 10^3\ Pa} + 2 \times 10^{-5}\ m^3 \cdot mol^{-1}$$
$$= 2.272 \times 10^{-2}\ m^3 \cdot mol^{-1}$$

16. 373 K 时，1.0 kg $CO_2(g)$ 的压力为 5.07×10^3 kPa，试用下述两种方法计算其体积。

（1）用理想气体状态方程；

（2）用压缩因子图。

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

解：(1) $V = \dfrac{nRT}{p} = \dfrac{m}{M}\dfrac{RT}{p}$

$$= \frac{1.0\ \text{kg}}{44 \times 10^{-3}\ \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}} \times \frac{8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 373\ \text{K}}{5.07 \times 10^{6}\ \text{Pa}}$$

$$= 0.013\ 9\ \text{m}^3 = 13.9\ \text{dm}^3$$

(2) 查 CO_2 临界参数为

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

CO_2 的对比状态为

$$\tau = T/T_c = 373\ \text{K}/304.3\ \text{K} = 1.226$$

$$\pi = p/p_c = 5.07 \times 10^6\ \text{Pa}/(73.8 \times 10^5\ \text{Pa}) = 0.687$$

查压缩因子图得 $Z = 0.88$

则 $pV = ZnRT$

$$V = Z\frac{nRT}{p} = 0.88 \times 13.9\ \text{dm}^3 = 12.23\ \text{dm}^3$$

17. 在 273 K 时，1 mol N_2(g)的体积为 $7.03 \times 10^{-5}\ \text{m}^3$，试用下述几种方法计算其压力，并比较所得数值的大小。

(1) 用理想气体状态方程；

(2) 用 van der Waals 气体状态方程；

(3) 用压缩因子图(实测值为 4.05×10^4 kPa)。

解：(1) 用理想气体状态方程，则有

$$p = \frac{1}{V}nRT = \frac{1}{7.03 \times 10^{-5}\ \text{m}^3} \times 1\ \text{mol} \times 8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 273\ \text{K}$$

$$= 3.229 \times 10^7\ \text{Pa}$$

(2) 用 van der Waals 气体状态方程，则有

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

查 N_2(g)的 $a = 0.136\ 8\ \text{Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$，$b = 0.386 \times 10^{-4}\ \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$，则

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$$

$$= \frac{8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 273\ \text{K}}{7.03 \times 10^{-5}\ \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} - 0.386 \times 10^{-4}\ \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}} - \frac{0.136\ 8\ \text{Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}}{(7.03 \times 10^{-5}\ \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})^2}$$

$$= 7.16 \times 10^7\ \text{Pa} - 2.768 \times 10^7\ \text{Pa} = 4.392 \times 10^7\ \text{Pa}$$

(3) 用压缩因子图。查 N_2(g)的临界参数：

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$p_c = 3.39 \times 10^6\ \text{Pa}$,　　$T_c = 126.1\ \text{K}$,　　$V_{m,c} = 9.0 \times 10^{-8}\ \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$

$\tau = T/T_c = 273\ \text{K}/126.1\ \text{K} = 2.165$

$\pi = p/p_c = p/(3.39 \times 10^6\ \text{Pa})$

$$Z = \frac{pV_m}{RT} = \frac{\pi p_c V_m}{RT} = \frac{3.39 \times 10^6\ \text{Pa} \times 7.03 \times 10^{-5}\ \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}}{8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 273\ \text{K}}\pi = 0.1050\,\pi$$

作 $Z-\pi$ 直线,交压缩因子图中 $\tau=2.165$ 曲线于 a 点,得 $\pi=12$,则

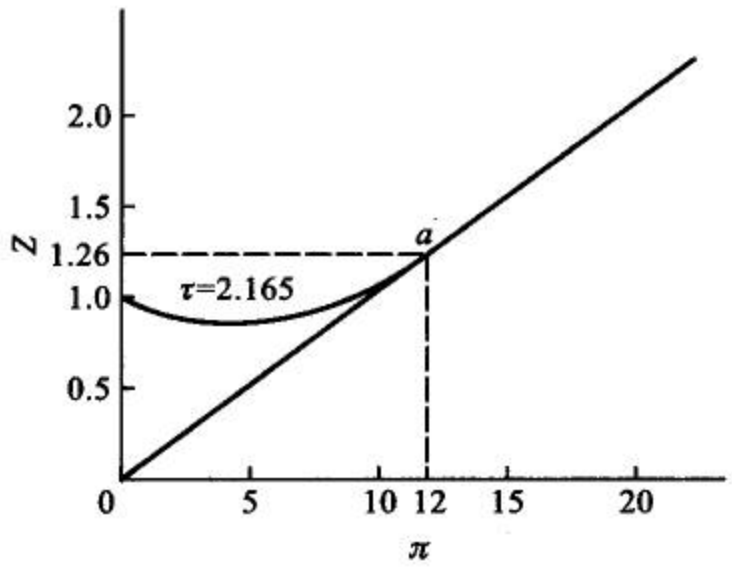


图 1-3

$$p = \pi p_c = 12 \times 3.39 \times 10^6\ \text{Pa}$$
$$= 4.068 \times 10^7\ \text{Pa}$$

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,$p_c = 1.13 \times 10^4$ kPa;van der Waals 气体常数 $a = 0.417\ \text{Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$,$b = 3.71 \times 10^{-5}\ \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$。

(1) 用 van der Waals 气体状态方程;

(2) 用压缩因子图。

解:(1) 用 van der Waals 气体状态方程,则有

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

展开后得

$$V_m^3 - V_m^2\left(b + \frac{RT}{p}\right) + V_m\frac{a}{p} - \frac{ab}{p} = 0 \qquad (1)$$

$T = 348\ \text{K}$,　　$p = 1.61 \times 10^6\ \text{Pa}$,　　$R = 8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

$a = 0.417\ \text{Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$,　　$b = 3.71 \times 10^{-5}\ \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$

将上述参数代入(1)式得下列方程:

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$V_m^3 - V_m^2(1.834 \times 10^{-3}\ m^3 \cdot mol^{-1}) + V_m(2.59 \times 10^{-7}\ m^6 \cdot mol^{-2}) - 9.61 \times 10^{-12}\ m^9 \cdot mol^{-3} = 0$$

解上述三次方程得

$$V_m = 1.676 \times 10^{-3}\ m^3 \cdot mol^{-1}$$

$$V = nV_m = \frac{m}{M}V_m = \frac{0.3\ kg}{17 \times 10^{-3}\ kg \cdot mol^{-1}} \times 1.676 \times 10^{-3}\ m^3 \cdot mol^{-1}$$

$$= 17.65\ mol \times 1.676 \times 10^{-3}\ m^3 \cdot mol^{-1} = 0.029\ 58\ m^3$$

(2) 用压缩因子图:

$$\tau = T/T_c = 348\ K/405.6\ K = 0.858\ 0$$

$$\pi = p/p_c = 1.61 \times 10^3\ kPa/(1.13 \times 10^4\ kPa) = 0.142\ 5$$

查压缩因子图得 $Z = 0.92$,则

$$V = nV_m = n\frac{ZRT}{p} = 17.65\ mol \times \frac{0.92 \times 8.314\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} \times 348\ K}{1.61 \times 10^6\ Pa}$$

$$= 0.029\ 18\ m^3$$

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) 在 10 000 kg 生铁中含碳的物质的量为

$$n_C = \frac{m}{M} = \frac{10\ 000\ kg \times 0.03}{12 \times 10^{-3}\ kg \cdot mol^{-1}} = 2.5 \times 10^4\ mol$$

$$C(s) + O_2(g) \rightleftharpoons CO_2(g)$$

$$C(s) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightleftharpoons CO(g)$$

使碳完全燃烧的耗氧量为

$$n_{O_2} = \frac{1}{5}n_C + \frac{1}{2} \times \frac{4}{5}n_C = \frac{6}{10}n_C = 0.6 \times 2.5 \times 10^4\ mol$$

$$= 1.5 \times 10^4\ mol$$

相应的空气体积为(空气含氧量为 21%,含氮量为 79%)

$$V_{空} = \frac{n_{O_2}RT}{0.21p} = \frac{1.5 \times 10^4\ mol \times 8.314\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} \times 300\ K}{0.21 \times 10^5\ Pa}$$

$$= 1\ 782\ m^3$$

(2) 设炉内放出的气体中氧已耗尽,尚存 N_2,CO_2,CO,总压仍为 100 kPa,则

$$n_{N_2} = \frac{p_{N_2}V}{RT} = \frac{0.79 \times 10^5\ Pa \times 1\ 782\ m^3}{8.314\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} \times 300\ K} = 5.644 \times 10^4\ mol$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$n_{CO_2} = \frac{1}{5}n_C = \frac{1}{5} \times 2.5 \times 10^4 \text{ mol} = 5 \times 10^3 \text{ mol}$$

$$n_{CO} = \frac{4}{5}n_C = \frac{4}{5} \times 2.5 \times 10^4 \text{ mol} = 2 \times 10^4 \text{ mol}$$

$$n_{总} = n_{N_2} + n_{CO_2} + n_{CO} = 8.144 \times 10^4 \text{ mol}$$

$$p_{N_2} = x_{N_2}p = \frac{n_{N_2}}{n_{总}}p = \frac{5.644 \times 10^4 \text{ mol}}{8.144 \times 10^4 \text{ mol}} \times 10^5 \text{ Pa} = 6.93 \times 10^4 \text{ Pa}$$

$$p_{CO_2} = x_{CO_2}p = \frac{n_{CO_2}}{n_{总}}p = \frac{5 \times 10^3 \text{ mol}}{8.144 \times 10^4 \text{ mol}} \times 10^5 \text{ Pa} = 6.14 \times 10^3 \text{ Pa}$$

$$p_{CO} = x_{CO}p = \frac{n_{CO}}{n_{总}}p = \frac{2 \times 10^4 \text{ mol}}{8.144 \times 10^4 \text{ mol}} \times 10^5 \text{ Pa} = 2.46 \times 10^4 \text{ Pa}$$

20. 制硫酸时需只制备 $SO_2(g)$。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),所产出的气体混合物中含氧的摩尔分数为 0.10,试问每小时要通入 20 ℃,100 kPa 的空气的体积?

解:解法(一)

$$S(g) + O_2(g) \rightleftharpoons SO_2(g)$$

硫完全燃烧时:

$$n_{SO_2} = n_S = n_{O_2}(1) = \frac{30 \times 10^3 \text{ g}}{32.07 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 935.5 \text{ mol}$$

燃烧后混合气中:

$$x_{O_2} = \frac{n_{O_2}(2)}{n_{O_2}(2) + n_{N_2} + n_{SO_2}} = 0.10 \qquad (1)$$

上式中的 $n_{O_2}(2)$ 为过量空气中的 O_2,n_{N_2}为包括过量空气中的 N_2 和用于燃烧的空气中剩余的 N_2,所以

$$n_{N_2} = [n_{O_2}(1) + n_{O_2}(2)] \times \frac{0.79}{0.21} = [935.5 \text{ mol} + n_{O_2}(2)] \times 3.762$$

$$= 3\,519.3 \text{ mol} + 3.762n_{O_2}(2) \qquad (2)$$

将(2)式代入(1)式得

$$0.10 = \frac{n_{O_2}(2)}{n_{O_2}(2) + [3\,519.3 \text{ mol} + 3.762n_{O_2}(2)] + 935.5 \text{ mol}}$$

$$0.10[4.762n_{O_2}(2) + 4\,454.8 \text{ mol}] = n_{O_2}(2)$$

$$n_{O_2}(2) = 850.5 \text{ mol}$$

总的空气用量为

$$n_{空} = [n_{O_2}(1) + n_{O_2}(2)]/0.21 = (935.5 \text{ mol} + 850.5 \text{ mol})/0.21$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$= 8\ 504.8\ \text{mol}$$

$$V_{空} = \frac{n_{空}RT}{p} = \frac{8\ 504.8\ \text{mol} \times 8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 293\ \text{K}}{100 \times 10^3\ \text{Pa}} = 207.2\ \text{m}^3$$

即每小时需通入空气为 207.2 m^3。

解法(二) 通入空气于燃烧炉中,1 mol $O_2(g)$变为 1 mol $SO_2(g)$,$N_2(g)$不参与反应,所以通入空气中的气体的物质的量等于输出炉气体的物质的量,入炉时 $x_{O_2}=0.21$,出炉时 $x_{O_2}=0.10$,燃烧用去的 $O_2(g)$占通入空气的摩尔分数为 $0.21-0.10=0.11$。

燃烧时用去的 $O_2(g)$的体积为

$$V_{O_2} = \frac{n_{O_2}(1)RT}{p} = \frac{935.5\ \text{mol} \times 8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 293\ \text{K}}{100 \times 10^3\ \text{Pa}} = 22.79\ \text{m}^3$$

$$\frac{V_{O_2}}{V_{空}} = \frac{n_{O_2}(1)}{n_{空}} = 0.11$$

$$V_{空} = V_{O_2}/0.11 = 22.79\ \text{m}^3/0.11 = 207.2\ \text{m}^3$$

21. 发生炉煤气(producer gas)系以干空气通过红热的焦炭而获得。设若有 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 的碳,计算可得 20 ℃,100 kPa 下的发生炉煤气的体积。

解:(1) 以 1 m^3 空气为基准,则有

$$C(s) + O_2(g) \rightleftharpoons CO_2(g)$$

$$C(s) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightleftharpoons CO(g)$$

$$V_{CO} = 2V_{O_2} = (2 \times 0.92 \times 0.21)\ \text{m}^3 = 0.386\ 4\ \text{m}^3$$

$$V_{CO_2} = V_{O_2} = [(1-0.92) \times 0.21]\ \text{m}^3 = 0.016\ 8\ \text{m}^3$$

$$V_{N_2+Ar+其余} = 0.79\ \text{m}^3$$

$$V_{总} = V_{CO} + V_{CO_2} + V_{N_2+Ar+其余} = 1.193\ 2\ \text{m}^3$$

(2) Amagat 分体积定律:

$$x_{CO} = V_{CO}/V_{总} = 0.386\ 4\ \text{m}^3/1.193\ 2\ \text{m}^3 = 0.324$$

$$x_{CO_2} = V_{CO_2}/V_{总} = 0.016\ 8\ \text{m}^3/1.193\ 2\ \text{m}^3 = 0.014$$

$$x_{N_2} = V_{N_2}/V_{总} = 0.78\ \text{m}^3/1.193\ 2\ \text{m}^3 = 0.654$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$x_{Ar+其余} = V_{Ar+其余} / V_{总} = 0.01\ m^3 / 1.193\ 2\ m^3 = 8.38 \times 10^{-3}$$

(3) 1 mol 碳可生成 1 mol CO(g),也可生成 1 mol CO_2(g),所以 CO(g)和 CO_2(g)的物质的量的总和就是碳的物质的量:

$$n_{CO+CO_2} = n_C = \frac{1\ 000\ g}{12.01\ g \cdot mol^{-1}} = 83.26\ mol$$

$$V_{CO+CO_2} = \frac{n_{CO+CO_2}RT}{p}$$

$$= \frac{83.26\ mol \times 8.314\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} \times 293\ K}{100 \times 10^3\ Pa}$$

$$= 2.028\ m^3$$

由(2)算得

$$x_{CO+CO_2} = 0.324 + 0.014 = 0.338$$

$$V_{总炉气} = V_{CO+CO_2} / x_{CO+CO_2} = 2.028\ m^3 / 0.338 = 6.00\ m^3$$

22. 在压力 100 kPa 时,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,在温度为 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) 该题中低压高温气体可视为理想气体,则有

$$pV = nRT = \frac{m}{M}RT$$

$$p = \frac{m}{V}\frac{RT}{M} = \rho\frac{RT}{M}, \qquad \rho = \frac{pM}{RT}$$

在同温同压时:

$$\frac{\rho_{Sb}}{\rho_{空}} = \frac{M_{Sb}(g)}{M_{空}}, \qquad M_{Sb}(g) = \frac{\rho_{Sb}}{\rho_{空}}M_{空}$$

温度为 1 572 ℃,压力为 100 kPa 时:

$$M_{Sb}(g, T_1) = 12.43 \times 29\ g \cdot mol^{-1} = 360.47\ g \cdot mol^{-1}$$

温度为 1 640 ℃,压力为 100 kPa 时:

$$M_{Sb}(g, T_2) = 11.25 \times 29\ g \cdot mol^{-1} = 326.25\ g \cdot mol^{-1}$$

常温常压下,固态锑的摩尔质量为 $M_{Sb}(s) = 121.76\ g \cdot mol^{-1}$,每摩尔固态锑产生蒸气的物质的量如下:

T_1(1 572 ℃)时, $n(T_1) = \frac{121.76\ g}{360.47\ g \cdot mol^{-1}} = 0.337\ 8\ mol$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$T_2(1\ 640\ ℃)\text{ 时},\quad n(T_2) = \frac{121.76\ g}{326.25\ g \cdot mol^{-1}} = 0.373\ 2\ mol$$

(2) 以 1 mol 固态 Sb(121.76 g)为基准,在 T_1(1 572 ℃)时,设 Sb_2 型分子的质量为 y,则 Sb_4 型分子质量为(121.76 g − y),则

$$\frac{y}{M_{Sb_2}} + \frac{121.76\ g - y}{M_{Sb_4}} = 0.337\ 8\ mol$$

$$\frac{y}{243.52\ g \cdot mol^{-1}} + \frac{121.76\ g - y}{487.04\ g \cdot mol^{-1}} = 0.337\ 8\ mol$$

解得 $$y = 42.75g$$

则

$$n_{Sb_2} = \frac{42.75\ g}{243.52\ g \cdot mol^{-1}} = 0.175\ 6\ mol$$

$$n_{Sb_4} = \frac{121.76\ g - 42.75\ g}{487.04\ g \cdot mol^{-1}} = 0.162\ 2\ mol$$

$$x_{Sb_2} = \frac{n_{Sb_2}}{n_{Sb_2} + n_{Sb_4}} = 0.52$$

$$x_{Sb_4} = \frac{n_{Sb_4}}{n_{Sb_2} + n_{Sb_4}} = 0.48$$

当 T_2(1 640 ℃)时:

$$\frac{y}{243.52\ g \cdot mol^{-1}} + \frac{121.76\ g - y}{487.04\ g \cdot mol^{-1}} = 0.373\ 2\ mol$$

解得 $$y = 60\ g$$

则

$$n_{Sb_2} = \frac{60\ g}{243.52\ g \cdot mol^{-1}} = 0.246\ 4\ mol$$

$$n_{Sb_4} = \frac{121.76\ g - 60\ g}{487.04\ g \cdot mol^{-1}} = 0.126\ 8\ mol$$

$$x_{Sb_2} = \frac{n_{Sb_2}}{n_{Sb_2} + n_{Sb_4}} = 0.66$$

$$x_{Sb_4} = \frac{n_{Sb_4}}{n_{Sb_2} + n_{Sb_4}} = 0.34$$

从上述计算可知:

$$x_{Sb_2}(1\ 640\ ℃) > x_{Sb_4}(1\ 572\ ℃)$$

可见温度越高,锑蒸气中二聚物比例越大。

23. 设在一垂直的柱体中充满理想气体,当高度为 0 和 h 时,气体的压力为 p_0 和 p,试根据理想气体定律以及流体静力学原理(hydrostatic principle),即任一密度为 ρ 的流体,当高度增加 dh 时,其压力的减小值 − dp 等于单位横截面上该流体的质量(以力的单位表示之)。

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

(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,且把空气看作是摩尔质量为 29.0 g·mol^{-1}的单一物种。

解:(1) 设在高度 h 处的压力为 p,高度 $h+\mathrm{d}h$ 处的压力为 $p-\mathrm{d}p$,根据流体静力学原理,两层的压力差为

$$\mathrm{d}p = -\rho g \mathrm{d}h \tag{1}$$

依理想气体状态方程:

$$pV = nRT = \frac{m}{M}RT$$

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

$$\rho = \frac{pM}{RT} \tag{2}$$

将(2)式代入(1)式,积分得

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

$$\ln\frac{p}{p_0} = -\frac{Mgh}{RT}$$

$$p = p_0\exp\left(-\frac{Mgh}{RT}\right) \tag{3}$$

(2) 当 $h=2\,000$ m,$p_0=100$ kPa,$M=29.0$ g·mol^{-1}时,设温度为 298 K,代入(3)式得

$$p = 1\times10^5\ \mathrm{Pa}\times\exp\left(-\frac{29.0\times10^{-3}\ \mathrm{kg\cdot mol^{-1}}\times9.8\ \mathrm{m\cdot s^{-2}}\times2\,000\ \mathrm{m}}{8.314\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}\times298\ \mathrm{K}}\right)$$

$$= 1\times10^5\ \mathrm{Pa}\times\exp(-0.229\,4) = 7.95\times10^4\ \mathrm{Pa}$$

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) 设单位体积中空气的物质的量在地平面处为 n_0,在高空 11 km 处为 n_1,在高空 60 km 处为 n_2。

在高空 11 km 处由于空气有对流,组成不变,11 km 以上无对流,温度恒定在 -55 ℃。

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

按 Boltzmann 公式：

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{Mgh}{RT}\right)$$

当 $h = 60 \times 10^3$ m，$T = (273.15 - 55)$ K $= 218.15$ K 时，以 11 km 处为基准，此处空气的物质的量为 n_1。

$$n_{O_2} = n_{O_2}(h = 11\ \text{km}) \exp\left(\frac{-M_{O_2} g \Delta h}{RT}\right)$$

$$= 0.21 n_1 \times \exp\left[-\frac{32 \times 10^{-3}\ \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} \times 9.8\ \text{m} \cdot \text{s}^{-2} \times (60 - 11) \times 10^3\ \text{m}}{8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 218.15\ \text{K}}\right]$$

$$= 0.21 n_1 \times \exp(-32 \times 0.264\ 76) = 4.392 \times 10^{-5} n_1$$

$$n_{N_2} = n_{N_2}(h = 11\ \text{km}) \exp\left(\frac{-M_{N_2} g \Delta h}{RT}\right)$$

$$= 0.78 n_1 \times \exp(-28 \times 0.264\ 76) = 4.705 \times 10^{-5} n_1$$

$$n_{Ar} = n_{Ar}(h = 11\ \text{km}) \exp\left(\frac{-M_{Ar} g \Delta h}{RT}\right)$$

$$= 0.009\ 4 n_1 \times \exp(-39.95 \times 0.264\ 76) = 2.396 \times 10^{-7} n_1$$

$$n_{CO_2} = n_{CO_2}(h = 11\ \text{km}) \exp\left(\frac{-M_{CO_2} g \Delta h}{RT}\right)$$

$$= 0.000\ 3 n_1 \times \exp(-44 \times 0.264\ 76) = 2.617 \times 10^{-9} n_1$$

$$\sum n_B = n_{O_2} + n_{N_2} + n_{Ar} + n_{CO_2} = 5.147 \times 10^{-4} n_1$$

$$x_{O_2} = n_{O_2} / \sum n_B = 4.392 \times 10^{-5} n_1 / (5.147 \times 10^{-4} n_1) = 0.085\ 3$$

$$x_{N_2} = n_{N_2} / \sum n_B = 0.914$$

$$x_{Ar} = n_{Ar} / \sum n_B = 4.655 \times 10^{-4}$$

$$x_{CO_2} = n_{CO_2} / \sum n_B = 5.085 \times 10^{-6}$$

从上述数据可见，摩尔质量比空气平均摩尔质量小的 N_2，在高空 60 km 处的摩尔分数增加了，比空气平均摩尔质量大的 O_2，Ar 和 CO_2 在高空 60 km 处的摩尔分数都下降了，下降幅度与摩尔质量成正比，这是重力场作用引起的结果。

(2) 高空 60 km 处的总压力分为两段计算。

(a) 据题意：从地面到 11 km 高度处空气有对流，所以温度取平均值，此处空气组成不变，则空气的平均摩尔质量不变。

$$T = \frac{1}{2}(T_0 + T_1) = \frac{1}{2}(298.15\ \text{K} + 218.15\ \text{K}) = 258.15\ \text{K}$$

$$p_1 = p_0 \exp(-Mgh_1 / RT)$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$= 101.325\ \text{kPa} \times \exp\left(-\frac{29 \times 10^{-3}\ \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} \times 9.8\ \text{m} \cdot \text{s}^{-2} \times 11 \times 10^{3}\ \text{m}}{8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 258.15\ \text{K}}\right)$$

$$= 23.612\ \text{kPa}$$

(b) 据题意:从高空 h_1(11 km)到 h_2(60 km)处,$T = 258.15$ K,且空气无对流,同一温度下气体的压力与单位体积中的分子数成正比,即

$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{n_2}{n_1}$$

$$p_2 = \frac{n_2}{n_1}p_1 = \frac{5.147 \times 10^{-4}\ \text{mol}}{n_1} \times 23.612 \times 10^{3}\ \text{Pa} = 12.15\ \text{Pa}$$

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之两端,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) 假定设法保持在管之中心部位氢气和氧气的浓度比为 1∶1,总压力为 100 kPa(例如在管的中部即旋转轴中心处,缓慢通入浓度比为 1∶1 的氢气氧气混合气体),试计算平衡后在管端处氢气和氧气的摩尔比。

(离心力 $F = ml\omega$,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) 转动动能为

$$E_R = \frac{1}{2}mv_R^2 \qquad (v_R\text{— 线速度})$$

$$v_R = r\omega = r(2\pi f) \qquad (\omega\text{— 角速度};f\text{— 频率})$$

$$= \frac{80}{2} \times 10^{-2}\text{m} \times \left(2 \times 3.141\ 6 \times \frac{3\ 000}{60}\ \text{s}^{-1}\right)$$

$$= 125.7\ \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$$

其中:v 为线速度;ω 为角速度;f 为频率(周期运动次数/s)。

$$E_{R,H_2} = \frac{1}{2}m_{H_2}v_R^2 = \frac{1}{2} \times \frac{2.016 \times 10^{-3}\ \text{kg}}{6.022 \times 10^{23}} \times (125.7\ \text{m} \cdot \text{s}^{-1})^2$$

$$= 2.645 \times 10^{-23}\ \text{J}$$

$$E_{R,O_2} = \frac{1}{2}m_{O_2}v_R^2 = \frac{1}{2} \times \frac{32 \times 10^{-3}\ \text{kg}}{6.022 \times 10^{23}} \times (125.7\ \text{m} \cdot \text{s}^{-1})^2$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$= 4.198 \times 10^{-22}\ \text{J}$$

(2) 达平衡后,管端(n)和中心处(n_0)的 Boltzmann 分布:

$$n = n_0 \exp\left(\frac{-\Delta E}{kT}\right)$$

$$\left(\frac{n}{n_0}\right)_{H_2} = \exp\left(\frac{-\Delta E_{H_2}}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{2.645 \times 10^{-23}\ \text{J}}{1.38 \times 10^{-23}\ \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \times 293\ \text{K}}\right)$$

$$= \exp(-6.542 \times 10^{-3}) = 0.993$$

$$\left(\frac{n}{n_0}\right)_{O_2} = \exp\left(\frac{-\Delta E_{O_2}}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{4.198 \times 10^{-22}\ \text{J}}{1.38 \times 10^{-23}\ \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \times 293\ \text{K}}\right)$$

$$= \exp(-0.103\ 8) = 0.901$$

(3) 管中心处氢氧浓度比为 1∶1,即 $n_{0,H_2} = n_{0,O_2}$,则在管端处两者的摩尔比为

$$\frac{n_{H_2}}{n_{O_2}} = \frac{(n/n_0)_{H_2}}{(n/n_0)_{O_2}} = \frac{0.993}{0.901} = 1.102$$

四、自测题和答案

Ⅰ. 填空题

1. 有一个开口容器盛有某气体,室温为 7 ℃,欲使该气体逸出三分之一,则必须加热该容器使温度升至_____。

2. 雷达机用的微波真空管的真空为 1.33×10^{-5} Pa ,则在 300 K 时该真空管中气体在单位体积内的分子数为_____。

3. 在海平面处放置一个直径为 1 m 的气象气球,温度为 298 K,当上升至最高度时,直径变化到 3 m,此时温度为 253 K,则在此高度处气球内部的压力为_____。

4. 有一具有 3 m^3 空间无底潜水钟停放在船的甲板上,水面温度为 298 K,当将该潜水钟潜入 50 m 深水处时,该钟内空气的体积为_____。

5. 某气体分子在容器内起始时具有相同的平动能 $E = 2.00 \times 10^{-21}$ J ,由于互相碰撞,最后能量服从 Maxwell 分布,则该系统的温度为_____。

6. 分子动能大于 $3kT$ 的分子在总分子数中所占的百分数为_____。

7. N_2 分子根均方速率和 H_2 分子在 27 ℃ 的根均方速率相同时的 N_2 的温度为_____。

8. 某世贸大厦高 400 m,在地平面处,温度为 298 K,大气压为 1×10^5 Pa,则

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

该世贸大厦顶层高处的大气压力将为_____(设空气平均摩尔质量为 $29\times10^{-3}\ \mathrm{kg\cdot mol^{-1}}$)。

9. 在 373 K 时,CCl_4 分子的根均方速率与 NH_3 分子的根均方速率的比值为_____,它们同时扩散到同一细孔面处所用的时间比为_____。

10. 有 A,B 两种气体,其临界温度 $T_{c,A}>T_{c,B}$,其临界压力 $p_{c,A}<p_{c,B}$,则更易液化的气体是_____,同温同压下_____气体的压缩因子 Z 更趋近于 1。

11. 298 K,1×10^5 Pa 下,当 $NH_3(g)$ 与 $H_2(g)$ 处于相同对比状态时 $NH_3(g)$ 的压力为_____,温度为_____。(已知:NH_3 和 H_2 的临界参数为 $T_{c,NH_3}=405.4\ \mathrm{K}$,$p_{c,NH_3}=111.5\times10^5\ \mathrm{Pa}$,$T_{c,H_2}=32.99\ \mathrm{K}$,$p_{c,H_2}=12.77\times10^5\ \mathrm{Pa}$。)

12. 已知 NO 和 Cl_2 的临界参数为 $T_{c,NO}=177\ \mathrm{K}$,$p_{c,NO}=64\times10^5\ \mathrm{Pa}$,$T_{c,Cl_2}=550\ \mathrm{K}$,$p_{c,Cl_2}=45\times10^5\ \mathrm{Pa}$,则具有较小 van der Waals 气体常数 a 的是_____,具有较小 van der Waals 气体常数 b 的是_____。

Ⅱ. 计算题

1. 在冬天室外温度为 268 K,将一汽车轮胎打气压缩到表头压力指示为 1.6×10^5 Pa,若该轮胎不漏气,直到次年夏天室外温度为 308 K 时,表头压力将指示为多少(略去轮胎体积变化)?

2. 乙醇的体膨胀系数为

$$\alpha=1.041\ 4\times10^{-3}+1.567\ 2\times10^{-6}t+5.148\times10^{-8}t^2$$

式中 t 为摄氏温度,如果乙醇温度计的刻度为 0 ~ 50 ℃,问当理想气体温度计读数为 30 ℃时,乙醇温度计的读数是多少?

3. 某杜瓦瓶,其内外器壁间的距离 $S=0.8$ cm,温度为 300 K,现抽空后充以氢气。欲使该杜瓦瓶的热传导性能小于标准大气压力时的热传导性能,氢气的压力必须低于何值?已知氢气分子直径 d 为 2.3×10^{-10} m。(提示:当分子平均自由程 $\bar{l}$ 大于器壁间距 S 时,气体的热传导性能才随着压力 p 的降低而减小。)

4. 氢气在 300 K 时:

(1) 最概然速率为多少?

(2) 该气体的速率在 3 000 ~ 3 010 $\mathrm{m\cdot s^{-1}}$ 时的分子数目和速率在 v_m ~ (v_m + 10 $\mathrm{m\cdot s^{-1}}$)时的分子数目之比为多少?

5. Virial 形式的物态方程取前两项:

$$\frac{pV_m}{RT}=1+\frac{B(T)}{V_m}+\frac{C(T)}{V_m^2}$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

请证明其临界压缩因子 $Z_c=\frac{1}{3}$。

6. CO_2 和 N_2 单独存在时，压力和温度均为 4.053×10^4 kPa 和 323 K，两者以一定比例组成混合物后摩尔体积为 6.243×10^{-5} $m^3\cdot mol^{-1}$。试求：

（1）CO_2 和 N_2 在该状态下的压缩因子；

（2）混合气体的压缩因子；

（3）混合物的组成（即 CO_2 和 N_2 的组成）。

已知：$T_{c,CO_2}=304.2$ K，$T_{c,N_2}=126.2$ K，$p_{c,CO_2}=7.376\times10^6$ Pa，$p_{c,N_2}=3.394\times10^6$ Pa。

自测题答案

Ⅰ. 1—420 K； 2—3.2×10^{15} m^{-3}； 3—3.14 kPa； 4—0.49 m^3； 5—96.7 K； 6—5%； 7—2 100 K； 8—0.955×10^5 Pa； 9—1∶3（或 1/3），3∶1（或 3）； 10—A(g)，B(g)； 11—8.75×10^5 Pa，3 662 K； 12 —NO，NO

Ⅱ. 1—1.99×10^5 Pa； 2—28.45 ℃； 3—$p_{H_2}<2.2$ Pa； 4—$v_m=1\ 580$ $m\cdot s^{-1}$，0.266； 5—（略）； 6—（1）$Z_{CO_2}=0.74$；（2）$Z_m=0.94$；（3）$y_{CO_2}=0.64$，$y_{N_2}=0.36$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

第二章　热力学第一定律

一、基本公式和内容提要

1. 功

$$\delta W = \delta W_e + \delta W_f \qquad (2-1-1)$$

(1) 膨胀功

$$\delta W_e = -p_{外}\,\mathrm{d}V \qquad (2-1-2)$$

膨胀功为负,压缩功为正。

(2) 非膨胀功

$$\delta W_f = x\mathrm{d}y \qquad (2-1-3)$$

非膨胀功为广义力乘以广义位移,如 δW(机械功) $= f\mathrm{d}L$, δW(电功) $= E\mathrm{d}Q$, δW(表面功) $= r\mathrm{d}A$ 。

热(Q):系统吸热为正,放热为负。

2. 热力学第一定律

$$\Delta U = Q + W \qquad (2-2)$$

3. 焓

$$H \overset{\text{def}}{=\!=} U + pV \qquad (2-3)$$

理想气体的热力学能和焓只是温度的单值函数。

4. 热容

$$C \overset{\text{def}}{=\!=} \lim_{\Delta T\to 0}\frac{\delta Q}{\Delta T} = \frac{\delta Q}{\mathrm{d}T} \qquad (2-4-1)$$

(1) 等压热容

$$C_p \overset{\text{def}}{\underset{①}{=\!=}} \frac{\delta Q_p}{\mathrm{d}T} \underset{②}{\equiv} \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \qquad (2-4-2)$$

上式中等号①由定义而来,等号②的适用条件为封闭系统、等压过程、不做非膨胀功。对理想气体无需等压条件。

(2) 等容热容

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$C_V \overset{\text{def}}{\underset{①}{=}} \frac{\delta Q_V}{\mathrm{d}T} \underset{②}{=} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \qquad (2-4-3)$$

上式中等号①由定义而来,等号②的适用条件为封闭系统、等容过程、不做非膨胀功。对理想气体无需等容条件。

(3) 热容 - 能量均分原理

$$C_{V,\mathrm{m}} = C^{\mathrm{t}}_{V,\mathrm{m}} + C^{\mathrm{r}}_{V,\mathrm{m}} + C^{\mathrm{v}}_{V,\mathrm{m}} + C^{\mathrm{e}}_{V,\mathrm{m}} + C^{\mathrm{n}}_{V,\mathrm{m}} \qquad (2-4-4)$$

在常温下 $C^{\mathrm{n}}_{V,\mathrm{m}}, C^{\mathrm{e}}_{V,\mathrm{m}}, C^{\mathrm{v}}_{V,\mathrm{m}}$ 均为零。

常温下单原子分子 $$C_{V,\mathrm{m}} = C^{\mathrm{t}}_{V,\mathrm{m}} = \frac{3}{2}R \qquad (2-4-5)$$

常温下双原子分子 $$C_{V,\mathrm{m}} = C^{\mathrm{t}}_{V,\mathrm{m}} + C^{\mathrm{r}}_{V,\mathrm{m}} = \frac{5}{2}R \qquad (2-4-6)$$

等压热容和等容热容之差:

① 任意系统 $$C_p - C_V = \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \qquad (2-4-7)$$

② 理想气体 $$C_p - C_V = nR \qquad (2-4-8)$$

5. 理想气体绝热可逆过程和多方可逆过程

(1) 绝热可逆过程方程

$$pV^{\gamma} = 常数 \quad (其中\ \gamma = C_p/C_V) \qquad (2-5-1)$$

$$TV^{\gamma-1} = 常数 \qquad (2-5-2)$$

$$p^{1-\gamma}T^{\gamma} = 常数 \qquad (2-5-3)$$

(2) 理想气体绝热功

$$W = -C_V(T_1 - T_2) = -\frac{1}{\gamma - 1}(p_1V_1 - p_2V_2) \qquad (2-5-4)$$

(3) 理想气体多方可逆过程(pV^{δ} = 常数)中的功

$$W = -\frac{nR}{\delta - 1}(T_1 - T_2) \qquad (2-5-5)$$

6. 热机效率

$$\eta = -\frac{W}{Q} \qquad (2-6-1)$$

可逆热机效率 $$\eta = \frac{T_2 - T_1}{T_2} \qquad (2-6-2)$$

冷冻系数 $$\beta = \frac{Q'_1}{W} \qquad (2-6-3)$$

可逆制冷机冷冻系数 $$\beta = \frac{T_1}{T_2 - T_1} \qquad (2-6-4)$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

7. Joule – Thomson 系数

$$\mu_{J-T} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = -\frac{(\partial H/\partial p)_T}{C_p} \tag{2-7}$$

8. 实际气体的 dU 和 dH

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \tag{2-8-1}$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp \tag{2-8-2}$$

9. 反应进度

$$\xi = \frac{n_B - n_B^0}{\nu_B} \tag{2-9}$$

10. 化学反应的等压热效应与等容热效应的关系

$$Q_p = Q_V + \Delta nRT \tag{2-10-1}$$

当反应进度 $\xi = 1$ mol 时，

$$\Delta_r H_m = \Delta_r U_m + \sum_B \nu_B RT \tag{2-10-2}$$

11. 化学反应等压热效应的几种计算方法

利用生成焓值 $\Delta_r H_m^\ominus (298.15\ K) = \sum_B \nu_B \Delta_f H_m^\ominus (B)$ (2-11-1)

利用键焓值 $\Delta_r H_m^\ominus (298.15\ K) = \sum_B (\varepsilon_B)_{反} - \sum_B (\varepsilon_B)_{产}$ (2-11-2)

利用燃烧焓值 $\Delta_r H_m^\ominus (298.15\ K) = -\sum_B \nu_B \Delta_c H_m^\ominus (B)$ (2-11-3)

化学反应热效应与温度的关系：

$$\Delta_r H_m (T_2) = \Delta_r H_m (T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \sum_B \nu_B C_{p,m} (B) dT \tag{2-11-4}$$

热力学的一切结论主要建立在两个经验定律(热力学第一定律和热力学第二定律)基础上，其研究对象是大数量分子的集合体，所得结论具有宏观统计意义。其特点是不考虑物质的微观结构和反应机理，不考虑变化所需要的时间。化学热力学是利用热力学原理来研究化学中的各类平衡问题。利用热力学第一定律来计算其过程中系统和环境的能量变化和化学反应中的热效应。利用热力学第二定律来判别变化的方向和限度，热力学第三定律的规定熵值在化学热力学各类计算问题中很有实际意义。

几个基本概念

1. 系统和环境

被划定的研究对象称为系统。系统以外与系统有相互作用的部分称为环境。系统和环境的界面可以是容器的器壁，也可以是假想的界面。系统可以分为三类：

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

(1) 隔离系统(或孤立系统),系统和环境之间无物质和能量交换;

(2) 封闭系统,系统和环境之间无物质交换但有能量交换;

(3) 敞开系统,系统和环境之间既有物质交换又有能量交换。

2. 系统的性质和状态函数

系统的性质分为两类:一类是广度性质(容量性质),其数值与系统中物质的数量成正比,如体积、质量、热容、热力学能等。该性质在一定条件下具有加和性。广度性质在数学上是一次齐函数。另一类是强度性质,其数值取决于系统自身性质,无加和性,如压力、温度、密度等。强度性质在数学上是零次齐函数。经验证明在一个单组分封闭系统中,只要指定两个强度性质,其他的强度性质也随之而定了。

某热力学系统的状态是系统的物理性质和化学性质的综合表现,可以用系统的性质来描述。在热力学中把仅决定于现在所处状态而与其过去的历史无关的系统的性质叫做状态函数,状态函数具有全微分的性质。

3. 过程和途径

系统的状态所发生的一切变化均称之为过程。在系统状态发生变化时从同一始态到同一终态可以有不同的方式,这种不同的方式就称为不同的途径。

4. 准静态过程和可逆过程

当一个过程进行得非常慢,速率趋于零时,每步都接近于平衡状态,该过程就趋于准静态过程,无摩擦力的准静态过程称为可逆过程。

5. 热力学平衡

包括热平衡、力学平衡、相平衡和化学平衡的系统称为热力学平衡态。

6. 热量和功

由于温度不同,在系统和环境之间传递的能量称为热量,在被传递的能量中,除了热量形式以外,其他各种形式的能量则都叫做功。

热力学第零定律

如果两个系统分别和处于确定态的第三个系统达到热平衡,则两个系统彼此也将处于热平衡,这个热平衡规律称为热力学第零定律。描述这个热平衡性质的物理量就是温度。

温度是个很特殊的物理量。其特征是:

(1) 温度没有绝对值,两个系统的温度只有相等和不相等的关系;

(2) 温度是系统的内在属性,与温标的选择无关,但只有选择了温标,温度才得到数值表示。

热力学第一定律

热力学第一定律实际上是能量守恒与转化定律在热现象中所具有的特殊形式,不考虑系统的宏观运动,不考虑特殊外力场作用,能量只限于热力学能形式。系统由

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

始态变到终态时,热力学能的增量 ΔU 等于系统从环境中吸收的热量 Q 加上环境对系统做的功, $\Delta U = Q + W$ 。热力学能是状态函数,热和功与途径有关。为了应用需要,定义了一个状态函数焓, $H \overset{\text{def}}{=\!=} U + pV$ 。由该定义和热力学第一定律得到 $\Delta H = Q_p$ 的关系式,此式很有实用价值。因为大多数化学反应是在等压下进行的,在非膨胀功为零的封闭系统中,系统在等压过程中所吸收的热量全部用于焓的增加。

热力学第一定律应用于理想气体时,通过 Joule 实验得到理想气体的热力学能和焓都仅是温度的函数的结论。热力学第一定律应用于真实气体时通过 Joule – Thomson 实验得到实际气体的热力学能和焓不仅是温度的函数,且与压力有关的结论。

有关 Q , W , ΔH , ΔU 在各种过程中的运算列于表 2 – 1。

表 2 – 1 一些基本过程的 $W,Q,\Delta U,\Delta H$ 的运算

过程		W	Q	ΔU	ΔH
理想气体自由膨胀		0	0	0	0
理想气体等温可逆		$-nRT\ln\frac{V_2}{V_1}$	$nRT\ln\frac{V_2}{V_1}$	0	0
等容可逆	任意物质	0	$\int C_V\mathrm{d}T$	Q_V	$\Delta U + V\Delta p$
	理想气体	0	$\int C_V\mathrm{d}T$	$\int C_V\mathrm{d}T$	$\int C_p\mathrm{d}T$
等压可逆	任意物质	$-p_{外}\Delta V$	$\int C_p\mathrm{d}T$	$Q_p - p\Delta V$	Q_p
	理想气体	$-p_{外}\Delta V$	$\int C_p\mathrm{d}T$	$\int C_V\mathrm{d}T$	$\int C_p\mathrm{d}T$
理想气体绝热过程		$-C_V(T_1 - T_2)$ $-\frac{(p_1V_1 - p_2V_2)}{\gamma - 1}$	0	$\int C_V\mathrm{d}T$	$\int C_p\mathrm{d}T$
理想气体多方可逆过程, pV^n = 常数		$-\frac{nR(T_1 - T_2)}{\delta - 1}$	$\Delta U - W$	$\int C_V\mathrm{d}T$	$\int C_p\mathrm{d}T$
可逆相变 (等温等压)		$-p_{外}\Delta V$	Q_p	$Q_p + W$	Q_p(相变热)
化学反应 (等温等压)		$-p_{外}\Delta V$	Q_p	$Q_p + W$ $\Delta_rU_m = \Delta_rH_m - \sum_B \nu_B RT$	Q_p $\Delta_rH_m^\ominus = \sum_B \nu_B \cdot \Delta_fH_m^\ominus$(B)

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

Carnot(卡诺)循环

Carnot 循环是热力学基本循环。由等温可逆膨胀、绝热可逆膨胀、等温可逆压缩、绝热可逆压缩四步构成一个理想热机。虽然实际上不可能实现,但却得到了热功转换的极限公式:

$$\eta = (T_2 - T_1)/T_2$$

此式对热力学有重要作用。

Joule - Thomson 效应

Joule - Thomson 实验克服了 Joule 实验的两个缺陷:一是将温度计直接插入系统中,且用了绝热壁,避免了 Joule 实验中由于水浴热容大于气体热容而测温不准的误差。二是采用了多孔塞,克服了 Joule 实验中启开活塞时的湍流现象。

Joule - Thomson 实验得到了一个重要的物理量——Joule - Thomson 系数:

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

μ_{J-T} 是强度性质,Joule - Thomson 效应为等焓过程。Joule - Thomson 效应的实际意义是提供了一个制冷的应用条件:$\mu_{J-T} > 0$。大多数物质(除了 H_2 和 He 以外)在常温下 $\mu_{J-T} > 0$,即通过节流膨胀后温度下降。Joule - Thomson 效应的理论意义是认识了理想气体的热力学能和焓不仅是温度的函数,而且还与压力有关。

热效应

化学反应热效应是指当系统发生化学变化后,使反应产物的温度回到反应前始态的温度,系统放出或吸收的热量。恒压热效应与恒容热效应的关系为 $\Delta_r H = \Delta_r U + \Delta nRT$(气体为理想气体),当反应进度为 1 mol 时,$\Delta_r H_m = \Delta_r U_m + \sum_B \nu_B RT$。

热化学方程式是表示一个已经完成了的反应,即反应进度 $\xi = 1$ mol 的反应。

当反应物和生成物都处于标准态时,且反应进度为 1 mol 时,此时等压热效应称为标准摩尔焓变 $\Delta_r H_m^\ominus$,其单位为 $J \cdot mol^{-1}$,纯固体和纯液体的标准态是指温度为 T,压力为100 kPa的状态,纯气体的标准态是指温度为 T,压力为 100 kPa,且具有理想气体性质的状态。

化学反应等容过程或等压过程不管是一步完成还是分几步完成,该反应的热效应相同,这一规律 1840 年由 Hess(赫斯)发现,称为 Hess 定律。自热力学第一定律产生后,上述结论就成为必然结果了。利用 Hess 定律可以通过已知的反应热效应求算难以直接测量的反应热效应。

热效应的种类有生成焓、燃烧焓、溶解热、稀释热。人们规定在反应温度和 100 kPa 下(若是气体,每种气体的分压为 100 kPa),由最稳定单质生成

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

1 mol化合物的热效应称为该化合物的标准生成焓。有机化合物在反应温度和 100 kPa 下完全燃烧时所放出的热量称为该化合物的标准燃烧焓。定量物质溶于定量溶剂中所产生的热效应称为该物质的溶解热。定量溶剂加到定量溶液中,使之冲稀,产生的热效应称为稀释热。利用标准生成焓和标准燃烧焓可以计算化学反应的反应热。反应热与温度的关系由 Kirchhoff(基尔霍夫)定律计算。

二、思考题和例题

(一) 思考题

1. 下列物理量中哪些是强度性质？哪些是广度性质？哪些不是状态函数？

$U_m, H, Q, V, T, p, V_m, W, H_m, \eta, U, \rho, C_p, C_V, C_{p,m}, C_{V,m}, \Omega$

2. 根据 Dalton 分压定律 $p = \sum p_B$ 可见,压力具有加和性,应属于广度性质,此结论对吗？何故？

3. 可逆过程有哪些基本特征？识别下列过程是否可逆。

(1) 摩擦生热。

(2) 室温,标准大气压力下,一杯水蒸发为同温同压的气体。

(3) 373 K,标准大气压力下,一杯水蒸发为气体。

(4) 手电筒中干电池放电使灯泡发亮。

(5) 对消法测电动势。

(6) N_2 和 O_2 混合。

(7) 室温 T,标准大气压力下,将 1 mol 水倾入一溶有不挥发溶质的大量溶液中(设溶液溶质摩尔分数为 x_B)。

4. 将上题中过程(2)和(7)设计为可逆过程,并计算该可逆过程中的功。

5. 指出下列公式适用的条件:

(1) $dU = \delta Q - pdV$

(2) $H = U + pV$

(3) $\Delta H = Q_p$, $\Delta U = Q_V$

(4) $\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$ 和 $\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT$

(5) $W = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$

(6) $W = -p\Delta V$

(7) $pV^\gamma =$ 常数

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

(8) $W = -\dfrac{p_1V_1 - p_2V_2}{\gamma - 1}$

(9) $W = -\dfrac{nR}{\delta - 1}(T_1 - T_2)$

6. 判断下列说法是否正确：

(1) 状态固定后，状态函数都固定，反之亦然。

(2) 状态函数改变后，状态一定改变。

(3) 状态改变后，状态函数一定都改变。

(4) 因为 $\Delta U = Q_V$，$\Delta H = Q_p$，所以 Q_V，Q_p 是特定条件下的状态函数。

(5) 恒温过程一定是可逆过程。

(6) 气缸内有一定量的理想气体，反抗一定外压做绝热膨胀，则 $\Delta H = Q_p = 0$。

(7) 根据热力学第一定律，因为能量不能无中生有，所以一个系统若要对外做功，必须从外界吸收热量。

(8) 系统从状态Ⅰ变化到状态Ⅱ，若 $\Delta T = 0$，则 $Q = 0$，无热量交换。

(9) 在等压下，机械搅拌绝热容器中的液体，使其温度上升，则 $\Delta H = Q_p = 0$。

(10) 理想气体绝热变化过程中，$W_{可逆} = C_V\Delta T$，$W_{不可逆} = C_V\Delta T$，所以 $W_{绝热可逆} = W_{绝热不可逆}$。

(11) 一封闭系统，当始终态确定后：

(a) 若经历一个绝热过程，则功为定值；

(b) 若经历一个等容过程(设 $W_f = 0$)，则 Q 有定值；

(c) 若经历一个等温过程，则热力学能有定值；

(d) 若经历一个多方过程，则热和功的和有定值。

7. 回答下列问题：

(1) 恒温过程一定是可逆过程吗？

(2) 在盛水槽中放置一个盛水的封闭试管，加热盛水槽中的水，使其达到沸点。试问试管中的水是否会沸腾？为什么？

(3) 夏天将室内电冰箱门打开，接通电源紧闭门窗(设墙壁门窗均不传热)，能否使室内温度降低？何故？

(4) 可逆热机的效率最高，在其他条件都相同的前提下用可逆热机去牵引火车，能否使火车的速度加快？何故？

(5) Zn 和稀 H_2SO_4 作用：(a) 在敞口瓶中进行；(b) 在封口瓶中进行。何者放热较多？何故？

(6) 一铝制筒中装有压缩空气，突然打开筒盖，使气体冲出，当压力与外界相等时，立即盖上筒盖，过一会儿后筒中气体压力如何变化？

(7) 用 1:3 的 N_2 和 H_2 在反应条件下合成氨，实验测得在 T_1 和 T_2 时放出的

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

热量分别为 $Q_p(T_1)$ 和 $Q_p(T_2)$，用 Kirchhoff 定律验证时发现与下述公式不符，试解释原因。

$$\Delta_r H_m(T_2) = \Delta_r H_m(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_p \mathrm{d}T$$

（8）从同一始态 A 出发，经三种不同途径到达不同终态（图 2－1），经等温可逆 $A \rightarrow B$，经绝热可逆 $A \rightarrow C$，经绝热不可逆 $A \rightarrow D$。（a）若终态体积相同，问 D 点位于 BC 线上什么位置？有人认为由于绝热不可逆过程的功小于绝热可逆过程的功，所以 D 点的位置应在 C 点下面。此说法对否？为什么？（b）若终态压力相同，问 D 点位于 BC 线上什么位置？

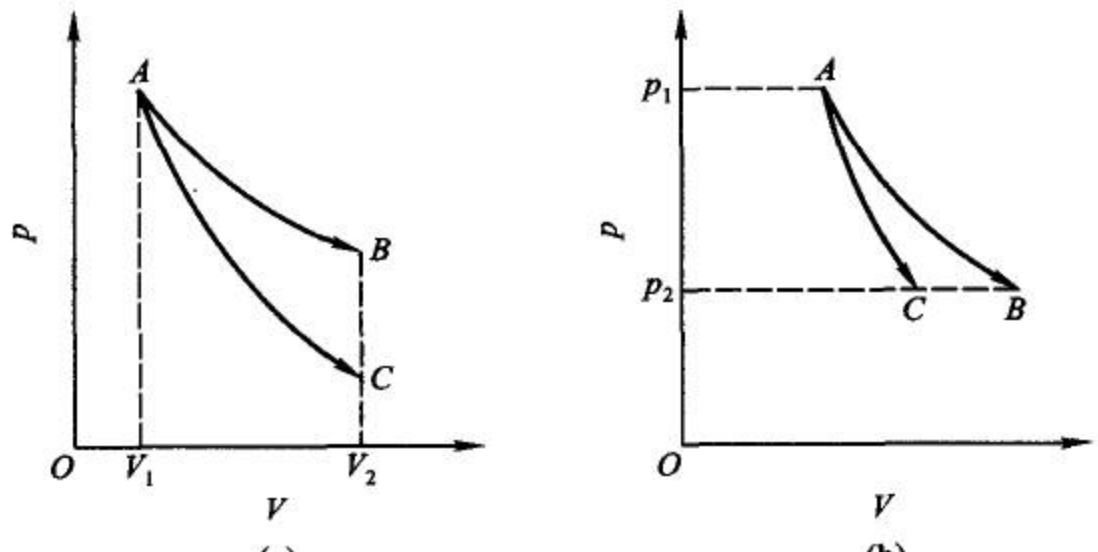


图 2－1

8. 判断下列各过程中的 Q，W，ΔU，以及可能知道的 ΔH 值（用“＋”，“－”，“0”表示）：

（1）如图 2－2 所示，当电池放电后，若（a）以水和电阻丝为系统，（b）以水为系统，（c）以电阻丝为系统，（d）以电池为系统，（e）以电池、电阻丝为系统，（f）以电池、电阻丝、水为系统。

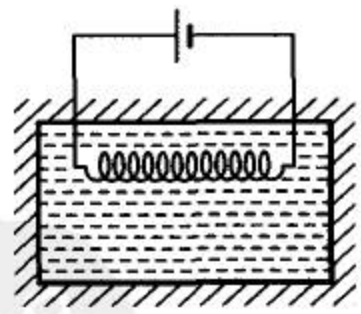


图 2－2

（2）一个外有绝热层的橡皮球内充 100 kPa 的理想气体，突然投入真空中，球体积增加一倍。

（3）van der Waals 气体等温自由膨胀。

（4）密闭非绝热容器中盛有锌粒和盐酸，容器上部有可移动的活塞。

（5）恒容绝热容器中发生下述反应：

$$H_2(g) + Cl_2(g) \xlongequal{} 2HCl(g)$$

（6）如果在上述容器中设法通入冷却水，使系统温度维持不变。

（7）在大量水中有一含 H_2，O_2 混合气体的气泡，通电火花使其化合变为水，以混合气体为系统。

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

(8) 一体积为 V 的钢瓶,有 n mol 理想气体(图 2-3),其压力为 p(p 大于室内气压),瓶上装有一根带有旋塞的毛细管,将钢瓶浸入水中,在水中有一电阻为 R 的电阻丝,将瓶上旋塞打开,使瓶内气体徐徐流入大气,同时使 I 电流通过电阻丝,以维持系统温度恒定。经时间 t 后,瓶内压力降至 $p^{\ominus}$(以 n mol 气体为系统)。

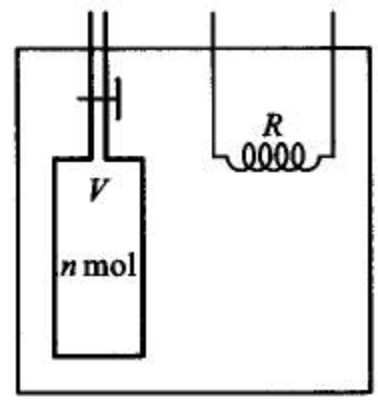


图 2-3

(9) 理想气体 Joule-Thomson 节流过程。

(10) H_2O(l, 101 325 Pa, 273 K) ⟶ H_2O(s, 101 325 Pa, 273 K)。

(二) 思考题选解

1. 属强度性质的有 U_m, T, p, V_m, H_m, η, ρ, $C_{p,m}$, $C_{V,m}$。属广度性质的有 H, V, U, C_p, C_V, Ω。不属状态函数的有 Q, W。

2. 不对。压力是强度性质,在一个热力学平衡系统中,当 n, T, V 一定时,压力 p 处处相等,不具加和性。所谓加和性,是指在同一个热力学平衡系统中,某物理量的数值与系统中的物质的量成正比,如 $C_p = \sum n_B C_{p,m}(B)$,在Dalton分压定律中分压 p_B 的物理意义是指在同一温度下 B 组分单独占有与混合气体相同体积时所具有的压力,总压 p 和分压 p_B 不是同一热力学平衡系统中的物理量,且与物质的数量不成正比关系,故 $p = \sum p_B$ 不属加和性。

3. 可逆过程有三个要素:① 过程以无限小变化进行,由一连串接近于平衡的状态构成。② 在反向过程中必须循着原来过程的逆过程用同样的手续使系统和环境复原。③ 等温可逆膨胀过程中系统对环境做最大功,等温可逆压缩过程中环境对系统做最小功。

过程(3)和(5)为可逆过程,其余为不可逆过程。

4. 在上题中过程(2)可以通过下述途径实行可逆变化:

$$
\begin{array}{ccc}
H_2O(l,298\ K,p_s) & \xrightarrow{⑤} & H_2O(g,298\ K,p_s) \\
\uparrow ④ & & \downarrow ⑥ \\
H_2O(l,298\ K,p^{\ominus}) & \longrightarrow & H_2O(g,298\ K,p^{\ominus}) \\
\downarrow ① & & \uparrow ③ \\
H_2O(l,373\ K,p^{\ominus}) & \xrightarrow{②} & H_2O(g,373\ K,p^{\ominus})
\end{array}
$$

① 可逆等压升温;

② 可逆等温等压蒸发;

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

③ 可逆等压降温。

或经历④,⑤,⑥途径:

④ 可逆等温降压,p_s 为水在 298 K 时的饱和蒸气压;

⑤ 可逆等温等压蒸发;

⑥ 可逆等温升压。

上题中过程(7)设计可逆过程如下:

$$\begin{array}{ccc} H_2O(l,T,p^\ominus) & \longrightarrow & H_2O(sol,T,p^\ominus,x_B) \\ \downarrow ① & & \uparrow ⑤ \\ H_2O(l,T,p_s) & & H_2O(sol,T,p'_s,x_B) \\ \Downarrow ② & & \Downarrow ④ \\ H_2O(g,T,p_s) & \xrightarrow{③} & H_2O(g,T,p'_s) \end{array}$$

上图中设定水的蒸气压为 p_s,溶液的蒸气压为 p'_s:

① 纯水恒温可逆变压 $p^\ominus \rightarrow p_s$, $W_① \approx 0$;

② 等温等压下纯水可逆蒸发为气体, $W_② = -p_s\Delta V = -p_sV_g = -nRT$;

③ 水汽等温可逆变压 $p_s \rightarrow p'_s$, $W_③ = -nRT\ln\dfrac{p'_s}{p_s}$;

④ 水汽等温等压可逆冷凝入溶液, $W_④ = -p'_s\Delta V = p'_sV_g = nRT$;

⑤ 溶液等温可逆变压 $p'_s \rightarrow p^\ominus$, $W_⑤ \approx 0$。

$$W = W_① + W_② + W_③ + W_④ + W_⑤$$

$$= W_③ = -nRT\ln\frac{p'_s}{p_s}$$

5.(1) 封闭系统,非膨胀功, $W_f = 0$。

(2) 封闭系统、平衡态。

(3) $\Delta H = Q_p$,封闭系统、平衡态,不做非膨胀功,等压过程。

$\Delta H = Q_V$,封闭系统、平衡态,不做非膨胀功,等容过程。

(4) 封闭系统、平衡态,不做非膨胀功,状态连续变化的等压过程,对于理想气体状态变化时适用于除等温过程以外的一切过程。

(5) 封闭系统、平衡态,不做非膨胀功,理想气体等温可逆过程。

(6) 封闭系统、平衡态,不做非膨胀功,等外压过程。

(7) 封闭系统、平衡态,不做非膨胀功,理想气体绝热可逆过程。

(8) 封闭系统、平衡态,不做非膨胀功,理想气体绝热过程。

(9) 理想气体、多方可逆过程, pV^δ = 常数。

6.(1) 对。(2) 对。(3) 错。(4) 错。

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

(5) 对。因为恒温过程是指系统与环境的温度始终保持相等且恒定,是一个自始至终保持热平衡的过程,由于只有同时满足力学平衡、相平衡、化学平衡才能保持热平衡,所以这种过程必然是一个保持连续平衡状态的过程,即为可逆过程。恒温过程不同于等温过程,后者只需始终态温度相等即可,而不管中间经历的状态如何。等温可逆过程则一定是恒温过程。

(6) 错。这是一个等外压过程,不是等压过程,绝热膨胀时, $Q=0$,不是 $Q_p=0$。绝热膨胀后, $p_2<p_1$, $T_2<T_1$,理想气体的焓是温度的函数,该过程中 $\Delta H<0$。

(7) 错。 (8) 错。 (9) 错。因 $W_f\neq 0$,故 $\Delta H\neq Q_p$ 。

(10) 错。从同一始态出发,经绝热可逆和绝热不可逆两种途径不可能达到同一温度的终态,所以两者是不等的。

(11) (a) 对; (b) 对; (c) 错; (d) 对。

7. (1) 对。恒温过程是指系统与环境的温度始终保持相等,保持热平衡的过程。由于同时满足力学平衡、相平衡、化学平衡时才能达到热平衡,所以恒温过程必然是保持连续平衡状态的过程,也就是可逆过程。

(2) 不会,欲使液体沸腾,必须有一个大于沸点的环境热源,槽中水的温度与水的沸点温度相同,无法使试管内的水沸腾。

(3) 不能。该情况相当于在一个绝热恒容系统中做电功, $Q_V=0$, $W_e=0$, 则 $\Delta U=Q_V+W_e+W_f=W_f$,因为环境对系统做电功, $W_f>0$,故 $\Delta U=W_f>0$, 室内气体温度升高。

(4) 不能。可逆热机效率 $\eta=-W/Q_2$,在吸收相同热量的前提下做最大功,效率 $P=W/t$,可逆热机循环一周所用的时间无限长,所以功率最小,功率等于牵引力乘以速度,则用可逆热机牵引火车只能使车速减慢。

(5) 封口瓶中放出的热量较多。因为

$$Zn(s)+H_2SO_4 \rightleftharpoons ZnSO_4+H_2(g)$$

$Q_p=Q_V+\Delta nRT$, $\Delta n=1$, Q_p 和 Q_V 均为负值,所以 $|Q_V|>|Q_p|$ 。

(6) 压缩空气突然冲出筒外,可视为绝热膨胀过程,终态为室内大气压 p ,筒内温度降低,盖上筒盖过一会儿后,温度升至室温,筒内压力升高,压力大于 p 。

(7) Kirchhoff 定律中的 $\Delta_rH_m(T_2)$ 和 $\Delta_rH_m(T_1)$ 是按反应计量数完全进行到底,即 $\xi=1$ mol 时的热效应。实验测得的热量 Δ_rH 是反应达平衡时放出的热量。此时 $\xi<1$ mol,它们间的关系为 $\Delta_rH_m=\Delta_rH/\xi$,所以 Δ_rH 值不符合 Kirchhoff 定律。

(8) 从同一个始态出发经过一绝热可逆膨胀过程和一绝热不可逆膨胀过程时,当到达相同的终态体积 V_2 或相同的终态压力 p_2 时,绝热可逆过程做功比绝热不可逆过程做功大(证明从略)。又因为 $W(\text{绝热})=-C_V(T_1-T_2)$,所以 T_2

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

(绝热不可逆)大于 T_2(绝热可逆)。在终态 V_2 相同时，$p = nRT/V$，则 p_2(绝热不可逆)大于 p_2(绝热可逆)。在终态 p_2 相同时，$V = nRT/p$，V_2(绝热不可逆)大于 V_2(绝热可逆)。

可逆过程(无论是等温可逆还是绝热可逆)是个连续演变的过程，过程方程是个连续函数。在 $p - V$ 图上有轨迹(无突变)。不可逆过程是个不连续的过程，无过程方程，在 $p - V$ 图上无轨迹，无图可作，但可以通过可逆过程和不可逆过程的功的大小(证明省略)和理想气体状态方程作解，此题关键是认识不可逆过程在 $p - V$ 图上是无法描述的。

绝热不可逆过程与等温可逆过程相比较：由于等温可逆过程温度不变，绝热膨胀温度下降，故 T_2(等温可逆)大于 T_2(绝热不可逆)；在 V_2 相同时，p_2(等温可逆)大于 p_2(绝热不可逆)；在 p_2 相同时，V_2(等温可逆)大于 V_2(绝热不可逆)。

综上所述，从同一始态出发经三种不同过程，当终态 V_2 相同时，D 点在 B，C 之间，p_2(等温) > p_2(绝热不可逆) > p_2(绝热可逆)。当终态 p_2 相同时，D 点在 B，C 之间，V_2(等温) > V_2(绝热不可逆) > V_2(绝热可逆)。

8.(1)

	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)
W	+	0	+	-	0	0
Q	-	+	-	0	-	0
ΔU	+	+	+	-	-	0

(2) Q，W，ΔU，ΔH 均为零。

(3) $Q > 0$，$W = 0$，$\Delta U > 0$。

(4) 以锌粒和盐酸为系统，$Q < 0$，$W < 0$，$\Delta U < 0$。

(5) 因为是恒容、绝热反应，则 $Q_V = 0$，$W = -p_{外}\Delta V = 0$，$\Delta U = W + Q = 0$，$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = \Delta U + V\Delta p > 0$(因为 V 不变，该反应为放热反应，在绝热容器中温度升高，故压力也升高，$\Delta p > 0$)。

(6) $Q < 0$，$W = 0$，$\Delta U < 0$，$\Delta H < 0$。

(7) $Q < 0$，$W > 0$，$\Delta U < 0$。

(8) $Q > 0$，$W < 0$，$\Delta U = 0$。

(9) Joule - Thomson 效应为绝热过程，$Q = 0$。Joule - Thomson 效应为等焓过程，$\Delta H = 0$。Joule - Thomson 系数 μ_{J-T} 的表达式为

$$\mu_{J-T} = -\frac{1}{C_p}\left\{\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T + \left[\frac{\partial(pV)}{\partial p}\right]_T\right\}$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

对理想气体：

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = 0, \qquad \left[\frac{\partial (pV)}{\partial p}\right]_T = 0$$

则 $$\mu_{J-T} = 0$$

又 $$\mu_{J-T} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H$$

故 $\mathrm{d}T = 0$,理想气体的热力学能是温度的函数。

$$\Delta U = 0, \qquad W = \Delta U - Q = 0$$

(10) $Q = Q_p = \Delta H < 0$, $W = -p\Delta V = -p(V_s - V_1) < 0$, $\Delta U = Q + W < 0$。

(三) 例题

例1 试用理想气体状态方程 $pV = nRT$,证明物理量压力 p 为状态函数,功 W 不是状态函数。

解：状态函数在数学上是单值连续函数,具有全微分性质。具有全微分性质的函数显示下述特性。

设函数 $Z = f(x,y)$,则

$$\mathrm{d}Z = \left(\frac{\partial Z}{\partial x}\right)_y \mathrm{d}x + \left(\frac{\partial Z}{\partial y}\right)_x \mathrm{d}y = M\mathrm{d}x + N\mathrm{d}y$$

特性(1):循环积分等于零,即

$$\oint \mathrm{d}Z = 0$$

表示该函数是单值的,ΔZ 仅决定于始终态,而与积分途径无关。

特性(2)：具有对易关系,即

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y$$

这是全微分的充要条件,可以用于检验某函数是否具有全微分性质,某物理量是否为状态函数。

(1) 对一定量的理想气体,n 一定,则 $p = f(V,T)$。

$$p = nRT/V$$

$$\mathrm{d}p = \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T$$

$$= -\frac{nRT}{V^2}\mathrm{d}V + \frac{nR}{V}\mathrm{d}T = M\mathrm{d}V + N\mathrm{d}T$$

$$\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_V = \frac{\partial}{\partial T}\left(-\frac{nRT}{V^2}\right)_V = -\frac{nR}{V^2}$$

$$\left(\frac{\partial N}{\partial V}\right)_T = \frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{nR}{V}\right)_T = -\frac{nR}{V^2}$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

上述两式相等,符合对易关系,则函数 $p = nRT/V$ 具有全微分性质,压力 p 为状态函数。

(2) $$\delta W = -p\mathrm{d}V$$

$$V = \frac{nRT}{p}$$

$$\mathrm{d}V = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}T$$

$$= -\frac{nRT}{p^2}\mathrm{d}p + \frac{nR}{p}\mathrm{d}T$$

$$\delta W = -p\mathrm{d}V = \frac{nRT}{p}\mathrm{d}p - nR\mathrm{d}T = M\mathrm{d}p + N\mathrm{d}T$$

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

$$\left(\frac{\partial N}{\partial p}\right)_T = \frac{\partial}{\partial p}(-nR)_T = 0$$

上述两式不等,不符合对易关系,所以 δW 不具有全微分性质,功 W 不是状态函数。

例 2 设一气体从始态 A 出发经历 B，C 回到始态 A，利用图 2-4 表示下列各值:

(1) 系统所做净功;

(2) $B \to C$ 过程的 ΔU;

(3) $B \to C$ 过程的 Q。

解: (1) 系统所做净功为 ABC 围成的面积。

(2) 系统周而复始:循环积分 $\oint \mathrm{d}V = 0$,则

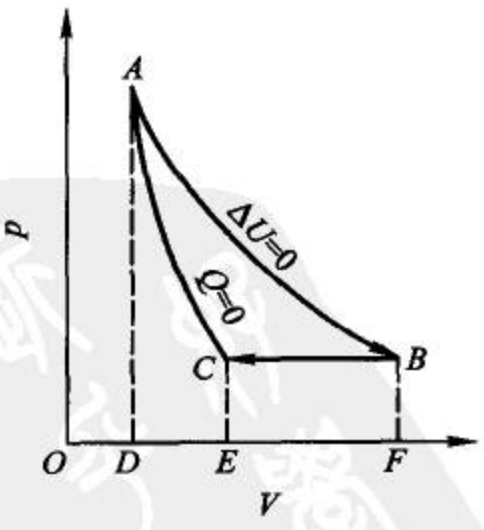


图 2-4

$$\Delta U = 0$$

$$\Delta U_{A\to B} + \Delta U_{B\to C} + \Delta U_{C\to A} = 0$$

$$\Delta U_{A\to B} = 0$$

$$\Delta U_{C\to A} = Q_{C\to A} + W_{C\to A}$$

$$= W_{C\to A}$$

$$0 + \Delta U_{B\to C} + W_{C\to A} = 0$$

$$\Delta U_{B\to C} = -W_{C\to A} = S_{ACED}$$

(3) $$Q_{B\to C} = \Delta U_{B\to C} - W_{B\to C}$$

$$= \Delta U_{B\to C} - p(V_C - V_B)$$

$$= S_{ACED} + S_{CBFE}$$

$$= S_{ACBFD}$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

例 3 如图 2－5 所示，1 mol 理想气体的始态为 T_1, p_1，终态为 T_2, p_2。设第一次过程沿 ABC 进行，第二次沿 AC 进行（设过程均可逆），试计算两次过程中所做的功。

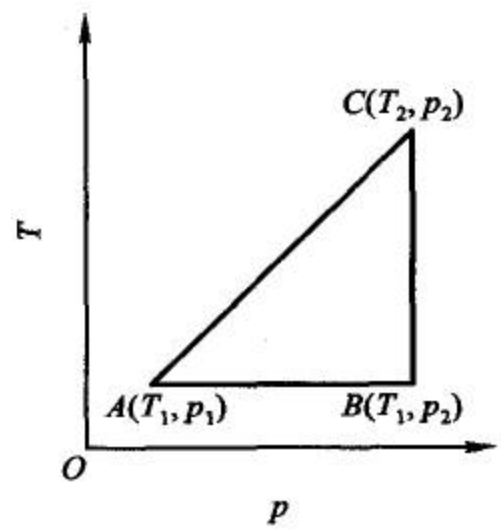


图 2－5

解：$W_{ABC} = W_{AB} + W_{BC}$

$$= -nRT_1 \ln \frac{p_1}{p_2} - p_2(V_C - V_B)$$

$$= -nRT_1 \ln \frac{p_1}{p_2} - nR(T_2 - T_1)$$

$$W_{AC} = -\int p\mathrm{d}V \qquad (1)$$

$$\mathrm{d}V = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}T = \frac{nR}{p}\mathrm{d}T - \frac{nRT}{p^2}\mathrm{d}p \qquad (2)$$

设直线 AC 上任一点温度为 T，压力为 p，该直线的斜率为

$$\mathrm{tg}\alpha = \frac{T_2 - T_1}{p_2 - p_1} = \frac{T - T_1}{p - p_1}$$

$$T = T_1 + \frac{T_2 - T_1}{p_2 - p_1}(p - p_1) \qquad (3)$$

$$\mathrm{d}T = \frac{T_2 - T_1}{p_2 - p_1}\mathrm{d}p \qquad (4)$$

将(3) 式，(4)式两式代入(2)式后再代入(1)式得

$$W = -\int_{p_1}^{p_2} p\left\{\frac{nR}{p}\left(\frac{T_2 - T_1}{p_2 - p_1}\right)\mathrm{d}p - \frac{nR}{p^2}\left[T_1 + \frac{T_2 - T_1}{p_2 - p_1}(p - p_1)\right]\mathrm{d}p\right\}$$

$$= -\int_{p_1}^{p_2} nR\frac{T_2 - T_1}{p_2 - p_1}\mathrm{d}p + \int_{p_1}^{p_2}\frac{nRT_1}{p}\mathrm{d}p$$

$$+ \int_{p_1}^{p_2} nR\frac{T_2 - T_1}{p_2 - p_1}\mathrm{d}p - \int_{p_1}^{p_2} nR\left(\frac{T_2 - T_1}{p_2 - p_1}\right)p_1\frac{\mathrm{d}p}{p}$$

$$= \int_{p_1}^{p_2} nRT_1\frac{\mathrm{d}p}{p} - \int_{p_1}^{p_2} nR\left(\frac{T_2 - T_1}{p_2 - p_1}\right)p_1\frac{\mathrm{d}p}{p}$$

$$= nRT_1\ln\frac{p_2}{p_1} - nRp_1\frac{T_2 - T_1}{p_2 - p_1}\ln\frac{p_2}{p_1}$$

$$= -nR\ln\frac{p_2}{p_1}\left(p_1\frac{T_2 - T_1}{p_2 - p_1} - T_1\right)$$

例 4 以 1 mol 理想气体（N_2）为介质形成下列循环：$A \to B$，等温可逆过程；$B \to C$，等容过程；$C \to A$，绝热可逆过程。已知 $T_A = 1\,000$ K，$V_A = 1$ dm^3，$V_B = 20$ dm^3。

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

(1) 画出此循环 $p-V$ 图。

(2) 求 A，B，C 各状态下的 T，p，V。

(3) 求出各种过程变化的 ΔU，ΔH，Q，W。

(4) 求此循环过程的热机效率 η，并求出在相同高低热源条件下此机的 η 与 Carnot 循环之 η_C 的比值 η/η_C。

解：(1) 该循环过程 $p-V$ 图如图 2-6 所示。

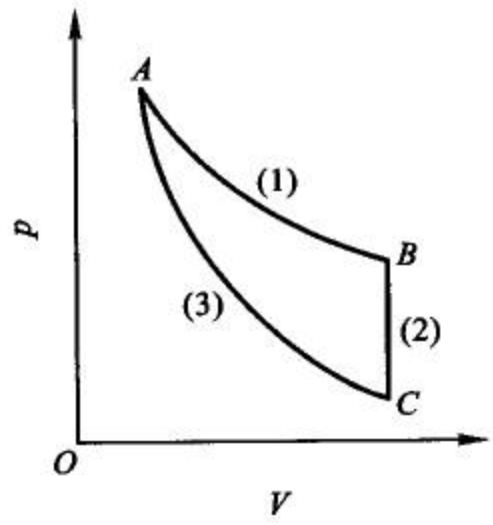


图 2-6

(2) $T_A = 1\ 000\ \mathrm{K}$，$V_A = 0.001\ \mathrm{m}^3$，则

$$p_A = \frac{nRT_A}{V_A} = \frac{1\ \mathrm{mol} \times 8.314\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}} \times 1\ 000\ \mathrm{K}}{0.001\ \mathrm{m}^3} = 8\ 314\ \mathrm{kPa}$$

B 态：因为 $A \rightarrow B$ 为等温可逆过程，所以 $T_B = T_A = 1\ 000\ \mathrm{K}$，$V_B = 0.020\ \mathrm{m}^3$，则

$$p_B = \frac{nRT_B}{V_B} = \frac{1\ \mathrm{mol} \times 8.314\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}} \times 1\ 000\ \mathrm{K}}{0.020\ \mathrm{m}^3} = 415.7\ \mathrm{kPa}$$

C 态：因为 $B \rightarrow C$ 为等容过程，所以 $V_C = V_B = 0.020\ \mathrm{m}^3$。因为 $C \rightarrow A$ 为绝热可逆过程，所以 $T_C V_C^{\gamma-1} = T_A V_A^{\gamma-1}$。双原子理想气体

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

$$T_C = T_A \left(\frac{V_A}{V_C}\right)^{\gamma-1} = 1\ 000\ \mathrm{K} \times \left(\frac{1}{20}\right)^{1.4-1} = 301.7\ \mathrm{K}$$

$$p_C = \frac{nRT_C}{V_C} = \frac{1\ \mathrm{mol} \times 8.314\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}} \times 301.7\ \mathrm{K}}{0.020\ \mathrm{m}^3} = 125.4\ \mathrm{kPa}$$

(3) $A \rightarrow B$ 为等温可逆过程，由于理想气体的热力学能和焓仅是温度的函数，所以 $\Delta U_1 = 0$，$\Delta H_1 = 0$。

$$Q_1 = -W_1 = nRT \ln \frac{V_B}{V_A}$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$= 1\ \text{mol} \times 8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 1\,000\ \text{K} \times \ln \frac{20}{1}$$

$$= 24.91\ \text{kJ}$$

$B \rightarrow C$ 为等容过程,所以

$$W_2 = -\int p\mathrm{d}V = 0$$

$$\Delta U_2 = Q_V = \int_{T_B}^{T_C} C_V \mathrm{d}T = n\frac{5}{2}R(T_C - T_B)$$

$$= 1\ \text{mol} \times \frac{5}{2} \times 8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (301.7\ \text{K} - 1\,000\ \text{K})$$

$$= -14.51\ \text{kJ}$$

$$\Delta H_2 = \int_{T_B}^{T_C} C_p \mathrm{d}T = n\frac{7}{2}R(T_C - T_B)$$

$$= 1\ \text{mol} \times \frac{7}{2} \times 8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (301.7\ \text{K} - 1\,000\ \text{K})$$

$$= -20.32\ \text{kJ}$$

$C \rightarrow A$ 为绝热可逆过程,所以 $Q_3 = 0$。

$$\Delta U_3 = W_3 = C_V(T_A - T_C) = n \cdot \frac{5}{2}R(T_A - T_C)$$

$$= 1\ \text{mol} \times \frac{5}{2} \times 8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (1\,000\ \text{K} - 301.7\ \text{K})$$

$$= 14.51\ \text{kJ}$$

$$\Delta H_3 = \int_{T_C}^{T_A} C_p \mathrm{d}T = n\frac{7}{2}R(T_A - T_C)$$

$$= 1\ \text{mol} \times \frac{7}{2} \times 8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (1\,000\ \text{K} - 301.7\ \text{K})$$

$$= 20.32\ \text{kJ}$$

第 3 过程 $C \rightarrow A$ 中 ΔU_3 和 ΔH_3 的运算也可利用循环积分为零的原则:

$$\oint \mathrm{d}U = 0, \quad \Delta U = 0, \quad \Delta U_1 + \Delta U_2 + \Delta U_3 = 0$$

因为 $\Delta U_1 = 0$,所以 $\Delta U_3 = -\Delta U_2 = 14.51\ \text{kJ}$。

$$\oint \mathrm{d}H = 0, \quad \Delta H = 0, \quad \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 = 0$$

因为 $\Delta H_1 = 0$,所以 $\Delta H_3 = -\Delta H_2 = 20.32\ \text{kJ}$。

(4) 该循环的热机效率 η 为

$$\eta = \frac{-W}{Q_{吸}} = \frac{-W_1 - W_2 - W_3}{Q_1}$$

$$= \frac{(24.91 + 0 - 14.51)\ \text{kJ}}{24.91\ \text{kJ}} \times 100\% = 41.75\%$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

对相同高低热源的 Carnot 循环的热机效率 η_C 为

$$\eta_C = \frac{T_h - T_l}{T_h} = \frac{T_A - T_C}{T_A}$$

$$= \frac{(1\,000 - 301.7)\ \mathrm{K}}{1\,000\ \mathrm{K}} \times 100\% = 69.83\%$$

上述两个不同热机的效率比值为

$$\frac{\eta}{\eta_C} = \frac{41.75\%}{69.83\%} = 0.597\,9$$

例 5 2 mol 的 N_2（设为理想气体）处于 300 K,101.325 kPa 的始态,经下列不同过程后使压力降半,分别求算各过程中的功：

（1）向等体积的真空自由膨胀；

（2）对抗恒外压 0.5 × 101.325 kPa 等温膨胀；

（3）等温可逆膨胀；

（4）绝热可逆膨胀；

（5）绝热对抗恒外压 0.5 × 101.325 kPa 膨胀；

（6）沿着 $pV^{0.5}$ = 常数的可逆多方过程；

（7）沿着 pT = 常数的可逆多方过程；

（8）沿着 VT = 常数的可逆多方过程；

（9）沿着 $T - p$ 图中 T_1, p_1(300 K,101.325 kPa) 到 T_2, p_2(240 K,0.5 × 101.325 kPa) 的直线可逆膨胀。

解：（1）真空膨胀,则

$$p_{外} = 0, \quad W = -p_{外}\Delta V = 0$$

（2）系统向外做功

$$W = -p_{外}\Delta V = -p_2(V_2 - V_1)$$

$$= -p_2\left(\frac{nRT}{p_2} - \frac{nRT}{p_1}\right) = -nRT + \frac{nRT}{2}$$

$$= -\frac{nRT}{2} = -\frac{1}{2} \times 2\ \mathrm{mol} \times 8.314\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}} \times 300\ \mathrm{K}$$

$$= -2\,494\ \mathrm{J}$$

（3）理想气体等温可逆膨胀,则

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

$$= -nRT\ln\frac{V_2}{V_1} = -nRT\ln\frac{p_1}{p_2}$$

$$= -2\ \mathrm{mol} \times 8.314\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}} \times 300\ \mathrm{K} \times \ln\frac{101.325\ \mathrm{kPa}}{0.5 \times 101.325\ \mathrm{kPa}}$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$= -3\ 457.7\ \mathrm{J}$

(4) 理想气体绝热可逆膨胀,对双原子理想气体:

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

绝热可逆过程方程:

$$p_1^{1-\gamma}T_1^{\gamma} = p_2^{1-\gamma}T_2^{\gamma}, \quad \left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{1-\gamma} = \left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{\gamma}$$

$$T_2 = T_1\left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = 300\ \mathrm{K} \times 2^{\frac{1-1.4}{1.4}} = 246.1\ \mathrm{K}$$

解法(一) $W = -C_V(T_1 - T_2) = -nC_{V,\mathrm{m}}(T_1 - T_2)$

$$= -2\ \mathrm{mol} \times \frac{5}{2} \times 8.314\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}} \times (300\ \mathrm{K} - 246.1\ \mathrm{K})$$

$$= -2\ 240.6\ \mathrm{J}$$

解法(二) $W = -\dfrac{nR}{\gamma - 1}(T_1 - T_2)$

$$= -\frac{2\ \mathrm{mol} \times 8.314\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}}{1.4 - 1} \times (300\ \mathrm{K} - 246.1\ \mathrm{K})$$

$$= -2\ 240.6\ \mathrm{J}$$

(5) 理想气体绝热对抗恒外压膨胀,这是一个绝热不可逆膨胀过程。不可使用绝热过程来求算终态的物理量 p , V , T 。但可以根据绝热和恒外压两个因素列出两个联立方程:

$$W = -nC_{V,\mathrm{m}}(T_1 - T_2)$$

$$W = -p_{外}(V_2 - V_1) = -p_2\left(\frac{nRT_2}{p_2} - \frac{nRT_1}{p_1}\right)$$

则 $C_{V,\mathrm{m}}(T_1 - T_2) = p_2\left(\dfrac{RT_2}{p_2} - \dfrac{RT_1}{p_1}\right) = RT_2 - p_2\dfrac{RT_1}{p_1}$

$$\frac{5}{2}R(300\ \mathrm{K} - T_2) = R\left(T_2 - \frac{300\ \mathrm{K}}{2}\right)$$

$$T_2 = 257.1\ \mathrm{K}$$

$$W = -nC_{V,\mathrm{m}}(T_1 - T_2)$$

$$= -2\ \mathrm{mol} \times \frac{5}{2} \times 8.314\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}} \times (300\ \mathrm{K} - 257.1\ \mathrm{K})$$

$$= -1\ 783.4\ \mathrm{J}$$

(6) 沿着 $pV^{0.5}$ = 常数的可逆多方过程,这是一个典型的多方过程 pV^{δ} = 常

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

数。它处于理想气体的等温可逆过程 pV = 常数和绝热可逆过程 pV^{γ} = 常数这两个极限过程之间,更具有普遍意义,这一形式的多方过程的功的计算可借助于绝热可逆功的计算式,仅将 γ 换成 δ 值计算即可:

$$W = -\frac{nR}{\delta - 1}(T_1 - T_2)$$

终态温度 T_2 的求算可用过程方程和理想气体状态方程联立求解,因为在该过程中的任意状态都服从上述两个方程:

$$p_1 V_1^{0.5} = p_2 V_2^{0.5}, \qquad p_1 / p_2 = 2, \qquad V_2 / V_1 = 4$$

又因为

$$\frac{p_1 V_1}{p_2 V_2} = \frac{T_1}{T_2}$$

所以

$$T_2 = T_1 \frac{p_2 V_2}{p_1 V_1} = 300\ \mathrm{K} \times \frac{1}{2} \times 4 = 600\ \mathrm{K}$$

则

$$W = -\frac{2\ \mathrm{mol} \times 8.314\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}}{0.5 - 1} \times (300\ \mathrm{K} - 600\ \mathrm{K})$$

$$= -9\ 977\ \mathrm{J}$$

(7) 沿着 pT = 常数的可逆多方过程。

解法(一) 该形式的多方过程中的功的计算无现成公式可寻,只能从定义出发:$W = -\int p\mathrm{d}V$。该过程中的压力 p 同时服从该过程方程和理想气体状态方程,可以联立两个方程获得 p 与 V 的关联式。

首先计算 V_1 和 V_2:

$$V_1 = \frac{nRT_1}{p_1} = \frac{2\ \mathrm{mol} \times 8.314\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}} \times 300\ \mathrm{K}}{101.325\ \mathrm{kPa}}$$

$$= 0.049\ 23\ \mathrm{m^3}$$

$$T_2 = \frac{p_1 T_1}{p_2} = 2T_1 = 600\ \mathrm{K}$$

$$V_2 = \frac{nRT_2}{p_2} = \frac{2\ \mathrm{mol} \times 8.314\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}} \times 600\ \mathrm{K}}{0.5 \times 101.325\ \mathrm{kPa}}$$

$$= 0.196\ 9\ \mathrm{m^3}$$

找出该过程中 p 与 V 的关联式可有三种不同方法:

$$\text{(a)} \begin{cases} pT = C \\ pV = nRT \end{cases} \Rightarrow p = \sqrt{\frac{CnR}{V}}$$

$$W = -\int p\mathrm{d}V = -\sqrt{CnR}\int_{V_1}^{V_2} V^{-0.5}\mathrm{d}V$$

$$= -\sqrt{p_1 T_1 nR} \times 2(\sqrt{V_2} - \sqrt{V_1})$$

$$= -(101.325\ \mathrm{kPa} \times 300\ \mathrm{K} \times 2\ \mathrm{mol} \times 8.314\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}})^{0.5} \times 2$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$\times [(0.196\ 9\ \mathrm{m^3})^{0.5} - (0.049\ 23\ \mathrm{m^3})^{0.5}]$$

$$= -9\ 976\ \mathrm{J}$$

(b) $\begin{cases} pT = C \\ pV = nRT \end{cases} \Rightarrow V = \dfrac{nRC}{p^2}$

$$W = -\int p\mathrm{d}V = -\int p\mathrm{d}\left(\frac{nRC}{p^2}\right)$$

$$= -nRC\int_{p_1}^{p_2}(-2p^{-2})\mathrm{d}p$$

$$= -2nRp_1T_1\left(\frac{1}{p_2} - \frac{1}{p_1}\right) = -2nRT_1\left(\frac{p_1}{p_2} - 1\right)$$

$$= -2\ \mathrm{mol} \times 8.314\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}} \times 300\ \mathrm{K} \times (2-1)$$

$$= -9\ 976.8\ \mathrm{J}$$

(c) $\begin{cases} pT = C \\ pV = nRT \end{cases} \Rightarrow V = \dfrac{nRT^2}{C}$

$$W = -\int p\mathrm{d}V = -\int \frac{C}{T}\mathrm{d}\left(\frac{nRT^2}{C}\right)$$

$$= -2nR\int_{T_1}^{T_2}\mathrm{d}T = -2nR(T_2 - T_1)$$

$$= -2\ \mathrm{mol} \times 8.314\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}} \times (600\ \mathrm{K} - 300\ \mathrm{K})$$

$$= -9\ 976.8\ \mathrm{J}$$

解法(二) 多方过程的一个典型表达式为 pV^{δ} = 常数,任何其他形式的方程均可以变换成这一形式。例如:

$$\begin{cases} pT = C \\ pV = nRT \end{cases} \Rightarrow p^2V = nRC, \qquad pV^{0.5} = C'$$

则

$$W = -\frac{nR}{\delta - 1}(T_1 - T_2)$$

$$= -\frac{2\ \mathrm{mol} \times 8.314\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}}{0.5 - 1} \times (300\ \mathrm{K} - 600\ \mathrm{K})$$

$$= -9\ 976.8\ \mathrm{J}$$

显然此法很方便。

(8) 沿着 VT = 常数的可逆多方过程。

解法(一) 方法同(7),先计算终态的 T_2 和 V_2:

$$V_1T_1 = V_2T_2, \quad \frac{V_1}{V_2} = \frac{T_2}{T_1}$$

$$\frac{p_1V_1}{p_2V_2} = \frac{T_1}{T_2}, \quad 2\frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2}, \quad 2\frac{T_2}{T_1} = \frac{T_1}{T_2}$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$T_2 = \sqrt{\frac{1}{2}}T_1 = \sqrt{\frac{1}{2}} \times 300\ \mathrm{K} = 212.1\ \mathrm{K}$$

$$V_2 = \frac{nRT_2}{p_2} = \frac{2\ \mathrm{mol} \times 8.314\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}} \times 212.1\ \mathrm{K}}{0.5 \times 101.325\ \mathrm{kPa}}$$

$$= 0.069\ 61\ \mathrm{m^3}$$

找出该过程中 p 与 V 的关联式可有三种不同方法：

(a) $\begin{cases} VT = C \\ pV = nRT \end{cases} \Rightarrow p = \dfrac{nRC}{V^2}$

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

$$= nRV_1T_1\left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1}\right) = nRT_1\left(\frac{V_1}{V_2} - 1\right) = nRT_1\left(\frac{T_2}{T_1} - 1\right)$$

$$= 2\ \mathrm{mol} \times 8.314\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}} \times 300\ \mathrm{K} \times \left(\sqrt{\frac{1}{2}} - 1\right)$$

$$= -1\ 461\ \mathrm{J}$$

(b) $\begin{cases} VT = C \\ pV = nRT \end{cases} \Rightarrow V = \sqrt{\dfrac{nRC}{p}}$

$$W = -\int p\mathrm{d}V = -\int p\mathrm{d}\sqrt{\frac{nRC}{p}}$$

$$= -\sqrt{nRC}\int_{p_1}^{p_2} p\left(-\frac{1}{2}p^{-1.5}\right)\mathrm{d}p$$

$$= \frac{1}{2}\sqrt{nRC}\int_{p_1}^{p_2} p^{-0.5}\mathrm{d}p = \frac{1}{2}\sqrt{nRV_1T_1} \times 2(\sqrt{p_2} - \sqrt{p_1})$$

$$= \frac{1}{2} \times (2\ \mathrm{mol} \times 8.314\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}} \times 0.049\ 23\ \mathrm{m^3} \times 300\ \mathrm{K})^{0.5}$$

$$\times 2 \times [(0.5 \times 101.325\ \mathrm{kPa})^{0.5} - (101.325\ \mathrm{kPa})^{0.5}]$$

$$= -1\ 461\ \mathrm{J}$$

(c) $\begin{cases} VT = C \\ pV = nRT \end{cases} \Rightarrow p = \dfrac{nRT^2}{C}$

$$W = -\int p\mathrm{d}V = -\frac{nR}{C}\int T^2\mathrm{d}\frac{C}{T} = -nR\int T^2(-T^{-2})\mathrm{d}T$$

$$= nR\int_{T_1}^{T_2}\mathrm{d}T = nR(T_2 - T_1)$$

$$= 2\ \mathrm{mol} \times 8.314\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}} \times (212.1\ \mathrm{K} - 300\ \mathrm{K})$$

$$= -1\ 461.6\ \mathrm{J}$$

解法(二)　将该过程方程变换成 pV^δ = 常数的形式：

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$\begin{cases} VT = C \\ pV = nRT \end{cases} \Rightarrow pV^2 = nRC, \qquad \delta = 2$$

则 $$W = -\frac{nR}{\delta - 1}(T_1 - T_2)$$

$$= -\frac{2\ \text{mol} \times 8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}{2 - 1} \times (300\ \text{K} - 212.1\ \text{K})$$

$$= -1\,461.6\ \text{J}$$

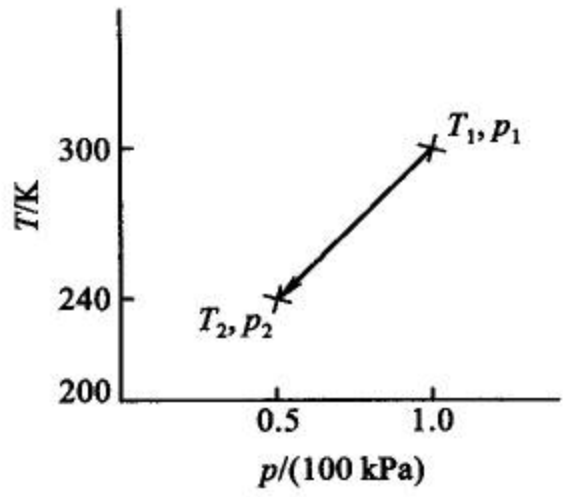


图 2-7

(9) 沿着 $T-p$ 图中 T_1, p_1(300 K, 101.325 kPa) 到 T_2, p_2(240 K, 0.5 × 101.325 kPa) 的直线(如图 2-7 所示)可逆膨胀。

在此题中仅给出始终态的 T, p,欲求功 $W = -\int p\mathrm{d}V$,需将 $\mathrm{d}V$ 变换成 $\mathrm{d}T$ 和 $\mathrm{d}p$ 的形式方可用已知条件积分。

$$\mathrm{d}V = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p = \frac{nR}{p}\mathrm{d}T - \frac{nRT}{p^2}\mathrm{d}p \qquad (1)$$

欲积分上式还需找寻 T 与 p 的函数关系,这可利用直线方程 $y = ax + b$,斜率

$$\mathrm{tg}\alpha = \frac{\Delta T}{\Delta p}$$

$$= \frac{T - T_1}{p - p_1} = \frac{T_2 - T_1}{p_2 - p_1} = \frac{(240 - 300)\ \text{K}}{0.5 \times 101\,325\ \text{Pa} - 101\,325\ \text{Pa}}$$

$$= 1.184 \times 10^{-3}\ \text{K} \cdot \text{Pa}^{-1}$$

$$T = 1.184 \times 10^{-3}\ \text{K} \cdot \text{Pa}^{-1} \times (p - p_1) + T_1$$

$$= 1.184 \times 10^{-3}\ \text{K} \cdot \text{Pa}^{-1} \times (p - 101\,325\ \text{Pa}) + 300\ \text{K}$$

$$= 1.184 \times 10^{-3}\ \text{K} \cdot \text{Pa}^{-1} \times p + 180\ \text{K} \qquad (2)$$

$$\mathrm{d}T = (1.184 \times 10^{-3}\ \text{K} \cdot \text{Pa}^{-1})\mathrm{d}p \qquad (3)$$

将(2)式,(3)式两式代入(1)式后,用功的定义式积分:

$$W = -\int p\mathrm{d}V$$

$$= -p\int_{p_1}^{p_2}\left[\frac{nR}{p}(1.184 \times 10^{-3}\ \text{K} \cdot \text{Pa}^{-1})\mathrm{d}p - \frac{nR}{p^2}(1.184 \times 10^{-3}\ \text{K} \cdot \text{Pa}^{-1} \times p + 180\ \text{K})\mathrm{d}p\right]$$

$$= -nR\int_{p_1}^{p_2}\frac{180\ \text{K}}{p}\mathrm{d}p = -nR \times 180\ \text{K} \times \ln\frac{p_2}{p_1}$$

$$= -2\ \text{mol} \times 8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 180\ \text{K} \times \ln\frac{0.5 \times 101\,325\ \text{Pa}}{101\,325\ \text{Pa}}$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$= 2\ 074.6\ \text{J}$

例 6 在演算热力学习题时，如何选择系统往往是解题的首要问题，现举四例如下：

（1）一个绝热容器原处于真空状态，用针在容器上刺一微孔，使 298.2 K，$p^{\ominus}$ 的空气缓缓进入，直至压力达平衡。求此时容器内空气的温度（设空气为理想气体）。

解：选择终态时绝热真空容器内所含的空气为系统，始态与环境间有一设想的界面，始终态如图 2－8 所示：

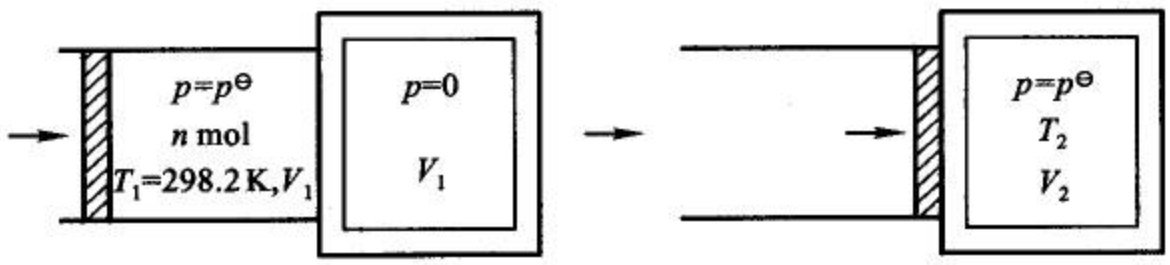


图 2－8

在绝热真空箱上刺一微孔后，n mol 空气进入箱内，在此过程中环境对系统做功为 p_1V_1。系统对绝热真空箱做功为零。系统获得净功为 p_1V_1，绝热过程 $Q = 0$，则

$$\Delta U = W = p_1V_1 = nRT_1 \tag{1}$$

又理想气体任何过程：

$$\Delta U = C_V(T_2 - T_1) \tag{2}$$

联立(1)式和(2)式得

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

$$T_2 = \left(\frac{nR + C_V}{C_V}\right)T_1 = \frac{C_p}{C_V}T_1 = \gamma T_1$$

设空气为双原子理想气体，则 $\gamma = 7/5$，

$$T_2 = \frac{7}{5} \times 298.2\ \text{K} = 417.5\ \text{K}$$

（2）由(1)的计算结果可见，理想气体（大气）进入真空箱后温度升高，这与 Joule 实验中理想气体真空膨胀后温度不变的结论是否矛盾？

解：不矛盾，这是两个不同的过程，系统选择也不一样。在(1)中，选择进入绝热真空箱中的理想气体为系统，过程中系统吸收了环境的功 p_1V_1。膨胀前后压力相等，$p_2 = p_1$，导致了终态温度升高，$T_2 = \gamma T_1$。而在 Joule 实验中，选择进入真空容器前的理想气体为系统，膨胀过程中，系统没有做功，膨胀前后，压力不等。$p_2 < p_1$，实验证明 $\mathrm{d}T = 0$。这两个过程貌似相同，实质不同。

（3）有一绝热箱，内含 n mol 的气体，箱内有一无摩擦的活塞位于箱左端，

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

在左壁上打一小孔,箱外空气源源进入箱内,活塞向右移动,当活塞平衡时,求进入箱内的空气温度。

解:设该过程缓慢进行为可逆过程,选择当活塞达平衡时进入绝热箱内的空气为系统。设绝热箱内原有气体状态为 $n_1,p_1,V_1,T_1,C_{V,1}$,将要进入箱内的空气状态为 $n_0,p_0,V_0,T_0,C_{V,0}$ 。当活塞达平衡后,绝热箱内原有气体状态为 n_1, p_0,V_2,T_2 ,已进入箱内的空气状态为 n_0,p_0,V_3,T_3 ,由于终态达平衡时,活塞两边压力相等,且都为箱外空气压力 p_0 ,始终态如图 2-9 所示。

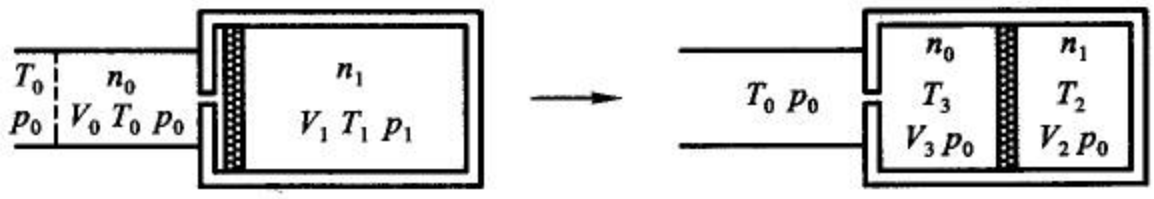


图 2-9

系统受到后续空气的推动进入箱内,环境对系统做功为

$$W_1 = -p_0(0 - V_0) = p_0V_0 = n_0RT_0$$

系统对环境(即箱内原有气体)做功为 W_2 ,由于此过程中 $p_{外}$ 是变量, W_2 不便计算。但此功等于原箱内气体的压缩功 W' 的负值,因为是绝热过程, $Q = 0$,压缩功

$$W' = \Delta U = C_{V,1}(T_2 - T_1)$$

$$W_2 = -W' = -C_{V,1}(T_2 - T_1)$$

系统做净功为

$$W = W_1 + W_2 = n_0RT_0 - C_{V,1}(T_2 - T_1)$$

$$\Delta U = Q + W = W = n_0RT_0 - C_{V,1}(T_2 - T_1) \tag{1}$$

又

$$\Delta U = C_{V,0}(T_3 - T_0) \tag{2}$$

联立(1)式和(2)式得

$$T_3 = \frac{n_0RT_0}{C_{V,0}} - \frac{C_{V,1}}{C_{V,0}}(T_2 - T_1) + T_0$$

$$= \frac{1}{C_{V,0}}[(n_0R + C_{V,0})T_0 - C_{V,1}(T_2 - T_1)] \tag{3}$$

式中 T_2 从下式获得:

$$T_2V_2^{\gamma-1} = T_1V_1^{\gamma-1}, \qquad T_2 = T_1\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1} \tag{4}$$

将(4)式代入(3)式得

$$T_3 = \frac{1}{C_{V,0}}\left\{(n_0R + C_{V,0})T_0 - C_{V,1}\left[T_1\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1} - T_1\right]\right\}$$

(4) 有一礼堂容积为 1 000 m^3,气压为 101 325 Pa,室温为 293 K,在一次大

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

会结束后，室温升高了 5 K，问与会者们对礼堂内空气贡献了多少热量？

解：我们已习惯于解封闭系统的题目，若选取礼堂内温度为 293 K 时的空气为系统，则随着温度升高，室内空气不断向外排出，系统已经不封闭了，实际上这是一个敞开系统，现选取礼堂内的实际存在的空气为系统。室内空气的量随着温度升高逐渐变少，在压力和体积维持恒定时，

$$n = \left(\frac{pV}{R}\right)\frac{1}{T}$$

等压过程中的热量计算：

$$Q_p = \int_{T_1}^{T_2} C_p \mathrm{d}T = \int_{T_1}^{T_2} nC_{p,\mathrm{m}} \mathrm{d}T$$

$$= \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{pV}{R}C_{p,\mathrm{m}}\right)\frac{1}{T}\mathrm{d}T = \frac{pV}{R}C_{p,\mathrm{m}} \ln\frac{T_2}{T_1}$$

设空气为双原子分子，$C_{p,\mathrm{m}} = \frac{7}{2}R$，则

$$Q_p = \frac{pV}{R} \times \frac{7}{2}R \times \ln\frac{T_2}{T_1}$$

$$= 101\ 325\ \mathrm{Pa} \times 1\ 000\ \mathrm{m}^3 \times \frac{7}{2} \times \ln\frac{(293 + 5)\ \mathrm{K}}{293\ \mathrm{K}}$$

$$= 6\ 000.8\ \mathrm{kJ}$$

例 7 在状态性质中热容 C 是比较特殊的物理量，它属于状态性质，但与系统在变化过程中加热的条件有关，因为 $C = \delta Q/\mathrm{d}T$，由于 δQ 是与过程有关的物理量，不同的变化过程（等压、等容、多方过程）将有不同的热容表达式，反之，不同的热容表达式将存在于不同的过程方程中，现列举两例如下。

（1）1 mol 单原子理想气体沿着 pV^{-1} = 常数的多方过程可逆变化到终态，求该过程中气体的热容 C 的表达式。

解：解法（一） 理想气体多方过程的通式为 $pV^{\delta} = C$。在恒温过程中 $\delta = 1$；在绝热可逆过程中 $\delta = C_{p,\mathrm{m}}/C_{V,\mathrm{m}} = \gamma$。多方过程中气体的热容与过程方程中指数是否存在一定关系？现证明如下：

$\mathrm{d}U = C_V\mathrm{d}T$ （封闭系统，$W_f = 0$，理想气体一切过程）

$\mathrm{d}U = \delta Q + \delta W = C\mathrm{d}T - p\mathrm{d}V$ （设多方过程中热容为 C，$W_f = 0$）

联立上述两式得

$$(C - C_V)\mathrm{d}T = p\mathrm{d}V = \frac{nRT}{V}\mathrm{d}V$$

对理想气体 $nR = C_p - C_V$，代入上式得

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$\frac{C-C_V}{C_p-C_V}\frac{\mathrm{d}T}{T}=\frac{\mathrm{d}V}{V}$$

$$\frac{C-C_V}{C_p-C_V}\mathrm{d}\ln T=\mathrm{d}\ln V$$

$$\frac{C-C_V}{C_p-C_V}\mathrm{d}\ln(pV)=\mathrm{d}\ln V \quad \{因为 pV=nRT,所以 \mathrm{d}\ln(pV)=\mathrm{d}\ln T\}$$

积分上式得

$$p^{|(C-C_V)/(C_p-C_V)|}V^{|(C-C_V)/(C_p-C_V)|-1}=常数=K$$

上式两边指数项上各乘以 $(C_p-C_V)/(C-C_V)$ 后

$$pV^{|(C-C_p)/(C-C_V)|}=K^{|(C_p-C_V)/(C-C_V)|}=K'$$

令

$$\delta=(C-C_p)/(C-C_V) \tag{1}$$

则

$$pV^{\delta}=常数 \tag{2}$$

(1) 式就是多方过程中热容 C 与等压热容 C_p 、等容热容 C_V 、过程方程性质 δ 的关系式。

对于单原子理想气体 $C_{V,\mathrm{m}}=\frac{3}{2}R$, $C_{p,\mathrm{m}}=\frac{5}{2}R$,对于过程方程 $pV^{-1}=$常数而言,$\delta=-1$。根据(1)式有

$$-1=\frac{C-C_p}{C-C_V}=\frac{C-\frac{5}{2}R}{C-\frac{3}{2}R}$$

$$C=2R$$

解法(二) 对于封闭系统,$W_f=0$,理想气体一切过程变化时

$$\mathrm{d}U=C_V\mathrm{d}T$$

又

$$\mathrm{d}U=\delta Q+\delta W=\delta Q-p\mathrm{d}V$$

设多方过程中热容为 C ,则

$$C=\frac{\delta Q}{\mathrm{d}T}=C_V+p\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}T} \tag{1}$$

在多方过程变化时,每一步理想气体状态方程时刻遵守:

$$\begin{cases}pV=nRT\\ pV^{-1}=K\end{cases}\Rightarrow V^2=\frac{nRT}{K}$$

对上式微分:

$$2V\mathrm{d}V=\frac{nR}{K}\mathrm{d}T$$

$$\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}T}=\frac{nR}{2VK} \tag{2}$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

(2)式代入(1)式得

$$C = \frac{\delta Q}{\mathrm{d}T} = C_V + VK\frac{nR}{2VK} = C_V + \frac{nR}{2}$$

$$= \frac{3}{2}R + \frac{R}{2} = 2R$$

$$(1\ \text{mol}\ \text{单原子理想气体}\ C_V = \frac{3}{2}R)$$

(2) 双原子理想气体沿热容 $C_m = R$(摩尔气体常数)途径可逆加热,求此加热过程的过程方程。

解: 解法(一) 理想气体多方过程的通式为 pV^δ = 常数,其 δ 与热容关系在(1)中证得为

$$\delta = (C - C_p)/(C - C_V)$$

双原子理想气体 $C_{V,m} = \frac{5}{2}R$, $C_{p,m} = \frac{7}{2}R$,对 1 mol 上述双原子理想气体而言:

$$\delta = \left(R - \frac{7}{2}R\right)\Big/\left(R - \frac{5}{2}R\right) = \frac{5}{3}$$

则该理想气体在过程热容 $C = nR$ 的过程方程为

$$pV^{5/3} = \text{常数}$$

解法(二) 对于封闭系统, $W_f = 0$,理想气体一切过程变化时,有

$$\mathrm{d}U = C_V\mathrm{d}T$$

又

$$\delta Q = \mathrm{d}U + p\mathrm{d}V = C_V\mathrm{d}T + \frac{nRT}{V}\mathrm{d}V$$

则

$$C = \frac{\delta Q}{\mathrm{d}T} = C_V + \frac{nRT}{V}\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}T}$$

$$nR = \frac{5}{2}nR + nR\frac{T}{\mathrm{d}T}\frac{\mathrm{d}V}{V}$$

$$-\frac{3}{2}\frac{\mathrm{d}T}{T} = \frac{\mathrm{d}V}{V}$$

对上式积分:

$$-\frac{3}{2}\ln T = \ln V$$

$$VT^{3/2} = \text{常数}$$

将 $V = nRT/p$ 代入上式得

$$T^{5/2}p^{-1} = \text{常数}$$

将 $T = pV/nR$ 代入上式得

$$pV^{5/3} = \text{常数}$$

以上三式即为该过程的过程方程。

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

例 8 请证明下表中公式的使用条件：

公式	非理想气体	理想气体
$\Delta U = \int C_V \mathrm{d}T$	封闭系统，等容过程，$W_f = 0$	封闭系统，$W_f = 0$
$\Delta H = \int C_p \mathrm{d}T$	封闭系统，等压过程，$W_f = 0$	封闭系统，$W_f = 0$

解：(1) $\mathrm{d}U = \delta Q + \delta W = \delta Q - p\mathrm{d}V + \delta W_f$

对等容过程，不做非体积功时：

$\mathrm{d}V = 0$，$\delta W_f = 0$，则有

$$\mathrm{d}U = \delta Q_V \quad (\text{适用于封闭系统，等容过程，} W_f = 0) \tag{1}$$

等容热容定义：

$$C_V \overset{\text{def}}{=\!=} \frac{\delta Q_V}{\mathrm{d}T} \tag{2}$$

将(1)式代入(2)式得

$$C_V = \left(\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}T}\right)_V \quad (\text{封闭系统，等容过程，} W_f = 0) \tag{3-1}$$

$$\Delta U = \int C_V \mathrm{d}T \quad (\text{封闭系统，等容过程，} W_f = 0) \tag{3-2}$$

热力学能的全微分公式：

$$U = U(T, V)$$

$$\mathrm{d}U = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V$$

对于理想气体，热力学能和焓仅仅是温度的函数，所以 $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$，无论 $\mathrm{d}V$ 是否为零，$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V$ 均为零，则

$$\mathrm{d}U = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T \quad (\text{理想气体，封闭系统}) \tag{4}$$

将(3-1)式代入(4)式得

$$\Delta U = \int C_V \mathrm{d}T \quad (\text{理想气体，封闭系统，} W_f = 0) \tag{5}$$

小结：公式 $\Delta U = \int C_V \mathrm{d}T$ 的适用条件为

① 对于理想气体，用(5)式的条件，即封闭系统，$W_f = 0$，不需要等容条件。

② 对非理想气体(包括液态和固态)，用(3-1)式的条件，即封闭系统，等

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

容过程，$W_f = 0$。

(2) $dH = d(U + pV) = dU + pdV + Vdp$

$= (\delta Q - pdV + \delta W_f) + pdV + Vdp$

$= \delta Q + Vdp + \delta W_f$

当过程等压,不做非体积功时，$dp = 0$，$\delta W_f = 0$，上式为

$$dH = \delta Q_p \quad (\text{封闭系统,等压过程,} W_f = 0) \tag{1}$$

等压热容定义：

$$C_p \overset{\text{def}}{=\!=} \frac{\delta Q_p}{dT} \tag{2}$$

将(1)式代入(2)式得

$$C_p = \left(\frac{dH}{dT}\right)_p \quad (\text{封闭系统,等压过程,} W_f = 0) \tag{3-1}$$

$$\Delta H = \int C_p dT \quad (\text{封闭系统,等压过程,} W_f = 0) \tag{3-2}$$

焓的全微分公式：

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

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

对理想气体,热力学能和焓仅是温度的函数,所以 $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = 0$，无论 dp 是否为零，$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp$ 均为零,则

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT \quad (\text{理想气体,封闭系统}) \tag{4}$$

将(3-1)式代入(4)式得

$$\Delta H = \int C_p dT \quad (\text{理想气体,封闭系统,} W_f = 0) \tag{5}$$

小结:公式 $\Delta H = \int C_p dT$ 的适用条件为

① 对于理想气体,用(5)式的条件,即封闭系统，$W_f = 0$。

② 对于非理想气体(包括液态和固态),用(3-1)式的条件,即封闭系统,等压过程，$W_f = 0$。

例 9 用搅拌器对 1 mol 双原子理想气体做搅拌功为 41.84 J,并使其温度在恒压下升高 1 K。若该气体的 $C_{p,m} = 29.28\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$，求该过程的 Q,W 以及系统的 ΔU,ΔH。

解：本题出现非体积功,系统虽然是理想气体,但 $\Delta U = \int C_V dT$，$\Delta H =$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$\int C_p \mathrm{d}T$ 两式在此不可使用,需从定义出发进行运算。

$$W = W_e + W_f = -p\Delta V + W_f = -nR\Delta T + W_f$$
$$= -1\ \text{mol} \times 8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 1\ \text{K} + 41.84\ \text{J}$$
$$= 33.53\ \text{J}$$

$$Q = Q_p = \int C_p \mathrm{d}T = \frac{7}{2} nR\Delta T = \frac{7}{2} \times 1\ \text{mol} \times 8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 1\ \text{K}$$
$$= 29.10\ \text{J}$$

$$\Delta U = Q + W = 29.10\ \text{J} + 33.53\ \text{J} = 62.63\ \text{J}$$

$$\Delta H = \Delta(U + pV) = \Delta U + nR\Delta T$$
$$= 62.63\ \text{J} + 1\ \text{mol} \times 8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 1\ \text{K}$$
$$= 70.94\ \text{J}$$

此题如果不考虑非体积功这一因素,计算结果将有悖于实验事实,现分析如下:

$$W = W_e + W_f = 33.53\ \text{J}$$

$$\Delta U = \int C_V \mathrm{d}T = \int (C_p - nR)\mathrm{d}T$$
$$= 29.10\ \text{J} - 1\ \text{mol} \times 8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 1\ \text{K}$$
$$= 20.79\ \text{J}$$

$$\Delta U = Q + W$$

$$Q = \Delta U - W = (20.79 - 33.53)\ \text{J} = -12.74\ \text{J}$$

Q 为负值,即为放出热量,这一结论与实验事实不符,系统升高温度应为吸收热量,进一步证明了 $\Delta U = \int C_V \mathrm{d}T$, $\Delta H = \int C_p \mathrm{d}T$ 两个公式的适用条件,必须把非体积功因素考虑进来。

例 10 已知 CO_2 气体的 van der Waals 气体常数 $a = 0.363\ 8\ \text{Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$, $b = 4.3 \times 10^{-5}\ \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, CO_2 的沸点为 194.7 K。当该气体通过一节流孔由 $50 \times p^\ominus$ 向 $1 \times p^\ominus$ 膨胀时,其温度由原来的 298 K 下降到 234 K。

(1) 试证明 van der Waals 气体在低压下时 Joule - Thomson 系数:

$$\mu_{\text{J-T}} = \frac{1}{C_{p,\text{m}}}\left(\frac{2a}{RT} - b\right) \qquad \left[\text{已知}\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right]$$

(2) 求上述 CO_2 气体的转化温度。

(3) 当上述 CO_2 气体进一步节流膨胀使其温度下降至沸点时(终态压力仍为 $1 \times p^\ominus$),其起始压力应为多少?

解: (1) Joule - Thomson 系数为

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$\mu_{J-T} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = -\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \Big/ \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$$

$$= -\left[V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right] \Big/ C_p \tag{1}$$

van der Waals 气体状态方程为

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

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$$

$$\left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial V_m}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V_m} \tag{2}$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V_m} = \frac{R}{V_m - b} \tag{3}$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V_m}\right)_T = -\frac{RT}{(V_m - b)^2} + \frac{2a}{V_m^3} \tag{4}$$

将(2)式,(3)式和(4)式代入(1)式得

$$\mu_{J-T} = -\frac{1}{C_{p,m}}\left(\frac{\partial V_m}{\partial p}\right)_T \left[V_m\left(\frac{\partial p}{\partial V_m}\right)_T + T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V_m}\right]$$

$$= -\frac{1}{C_{p,m}}\left(\frac{\partial V_m}{\partial p}\right)_T \left[-\frac{V_m RT}{(V_m - b)^2} + \frac{2a}{V_m^2} + \frac{RT}{V_m - b}\right]$$

$$= -\frac{1}{C_{p,m}}\left(\frac{\partial V_m}{\partial p}\right)_T \left[\frac{2a}{V_m^2} - \frac{bRT}{(V_m - b)^2}\right] \tag{5}$$

当压力较低时,忽略 a,由(4)式得

$$\left(\frac{\partial V_m}{\partial p}\right)_T \approx -\frac{(V_m - b)^2}{RT}$$

又因压力很低时,V_m 很大, $V_m \approx V_m - b$,则

$$\left(\frac{\partial V_m}{\partial p}\right)_T = \frac{V_m^2}{RT}$$

则(5)式可化简为

$$\mu_{J-T} = \frac{1}{C_{p,m}}\left(\frac{2a}{RT} - b\right)$$

(2) 所谓转化温度是指 $\mu_{J-T} = 0$ 时的温度,根据上述结论欲使 $\mu_{J-T} = 0$,只需使 $\frac{2a}{RT} - b = 0$,即

$$T_{转} = \frac{2a}{Rb} = \frac{2 \times 0.363\ 8\ \text{Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}}{8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 4.3 \times 10^{-5}\ \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}}$$

$$= 2\ 035\ \text{K}$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$(3)\ \mu_{J\text{-}T} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H \approx \left(\frac{\Delta T}{\Delta p}\right)_H = \frac{234\ \text{K} - 298\ \text{K}}{(1-50)\times 101\ 325\ \text{Pa}}$$

$$= 1.289\times 10^{-5}\ \text{K}\cdot\text{Pa}^{-1}$$

当 CO_2 进一步节流膨胀,温度降至 CO_2 沸点 194.7 K,终态压力为 $1\times p^{\ominus}$ 时,设其起始压力为 p,则

$$1.289\times 10^{-5}\ \text{K}\cdot\text{Pa}^{-1} = \frac{194.7\ \text{K} - 298\ \text{K}}{101\ 325\ \text{Pa} - p}$$

$$p = 8.115\times 10^{6}\ \text{Pa}$$

例 11 假设一冰箱是反 Carnot 机,冰箱外室温为 298 K,冰箱内部温度为 273 K,冰箱的电功率为 300 W,现将 10 kg 298 K 的水放入冰箱使其全部结成冰,问需要多少时间?(已知 273 K 时,冰的融化焓为 334.7 $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$。)

解: 时间 = 功/功率,首先需求算功。

冷冻系数 $\beta = \dfrac{Q_{吸}}{W} = \dfrac{T_1}{T_2 - T_1}$, $W = \dfrac{Q_{吸}}{\beta}$

$$\text{水}(298\ \text{K}) \xrightarrow{(1)} \text{水}(273\ \text{K}) \xrightarrow{(2)} \text{冰}(273\ \text{K})$$

当水从 298 K 冷至 273 K 时,高温热源 T_2 为 298 K,低温热源 T_1 在冷却过程中不断降低,因而冷冻系数 β 也在不断变化,且功也在随着 T_1 的变化而变化。当水在 273 K 结冰时低温热源 T_1 和高温热源 T_2 均保持不变,β 有定值,因而功的计算分两步进行:

$$\delta W_1 = \frac{\delta Q_{吸}}{\beta} = \frac{C_p\mathrm{d}T}{T/(T_2 - T)}$$

$$W_1 = C_p\int_{T_1}^{T2}\left(\frac{T_2}{T} - 1\right)\mathrm{d}T$$

$$= C_p\left[T_2\ln\frac{T_2}{T_1} - (T_2 - T_1)\right]$$

$$= 10\times 10^{3}\ \text{g}\times 4.184\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}\times\left[298\ \text{K}\times\ln\frac{298\ \text{K}}{273\ \text{K}} - (298\ \text{K} - 273\ \text{K})\right]$$

$$= 46\ 495\ \text{J}$$

$$W_2 = \frac{Q_{吸}}{\beta} = \frac{\Delta_{fus}H(\text{冰})}{\beta} = \frac{10\ \text{kg}\times 334.7\times 10^{3}\ \text{J}\cdot\text{kg}^{-1}}{273\ \text{K}/(298\ \text{K} - 273\ \text{K})}$$

$$= 306\ 502\ \text{J}$$

$$W = W_1 + W_2 = 352\ 997\ \text{J}$$

$$t = \frac{W}{p} = \frac{352\ 997\ \text{J}}{300\ \text{J}\cdot\text{s}^{-1}} = 1\ 177\ \text{s} = 19.6\ \text{min}$$

例 12 一个热力学隔离系统,如图 2 - 10 所示。设活塞在水平方向没有摩擦,活塞两边室内含有理想气体各为 20 dm^3,温度为 298.2 K,压力为 101.325 kPa,逐

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

步加热气缸左边气体直至右边的压力为 2×101.325 kPa，已知 $C_{V,m} = 20.92\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$，气体为双原子理想气体。试计算：

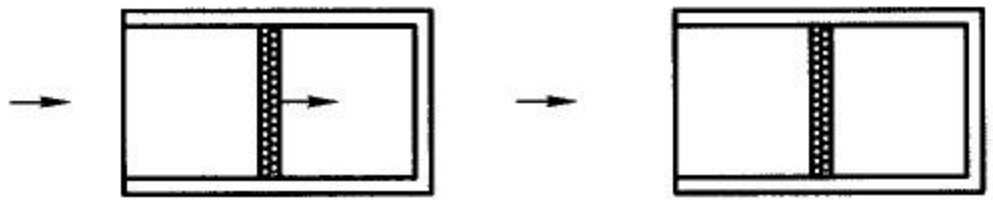


图 2－10

(1) 气缸右边的压缩气体做了多少功？

(2) 压缩后右边终态温度为多少？

(3) 膨胀气体贡献了多少热量？

解：(1) 这是个绝热可逆压缩过程，现运算如下。

解法(一) $(p_1V_1^{\gamma})_{右} = (p_2V_2^{\gamma})_{右}$

$$101\ 325\ \text{Pa} \times (0.02\ \text{m}^3)^{1.4} = 2 \times 101\ 325\ \text{Pa} \times V_{2,右}^{1.4}$$

$$V_{2,右} = 0.012\ 19\ \text{m}^3$$

$$W_{右} = -\frac{1}{\gamma - 1}(p_1V_1 - p_2V_2)$$

$$= -\frac{1}{1.4 - 1}(101\ 325\ \text{Pa} \times 0.020\ \text{m}^3 - 2 \times 101\ 325\ \text{Pa} \times 0.012\ 19\ \text{m}^3)$$

$$= 1\ 109\ \text{J}$$

解法(二) $(p_1^{1-\gamma}T_1^{\gamma})_{右} = (p_2^{1-\gamma}T_2^{\gamma})_{右}$

解得 $T_{2,右} = 363.5\ \text{K}$

$$n_{右} = \left(\frac{p_1V_1}{RT_1}\right)_{右} = \frac{101\ 325\ \text{Pa} \times 0.02\ \text{m}^3}{8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298.2\ \text{K}}$$

$$= 0.817\ 4\ \text{mol}$$

$$W_{右} = -nC_{V,m}(T_1 - T_2)$$

$$= -0.817\ 4\ \text{mol} \times 20.92\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (298.2\ \text{K} - 363.5\ \text{K})$$

$$= 1\ 116.6\ \text{J}$$

(2) 右边气体的终态温度为 $T_{2,右} = 363.5\ \text{K}$。

(3) 终态活塞平衡时，$p_{2,左} = p_{2,右} = 2 \times 101\ 325\ \text{Pa}$，左边气体的终态温度计算如下：

$$T_{2,左} = \frac{(p_2V_2)_{左}}{nR}$$

$$= \frac{2 \times 101\ 325\ \text{Pa} \times [0.02\ \text{m}^3 + (0.02\ \text{m}^3 - 0.012\ 19\ \text{m}^3)]}{0.817\ 4\ \text{mol} \times 8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}$$

$$= 829.3\ \text{K}$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

左边膨胀气体耗用的热量一部分用来升高左室温度,另一部分用来推动活塞向右移动。设左室理想气体为系统,则

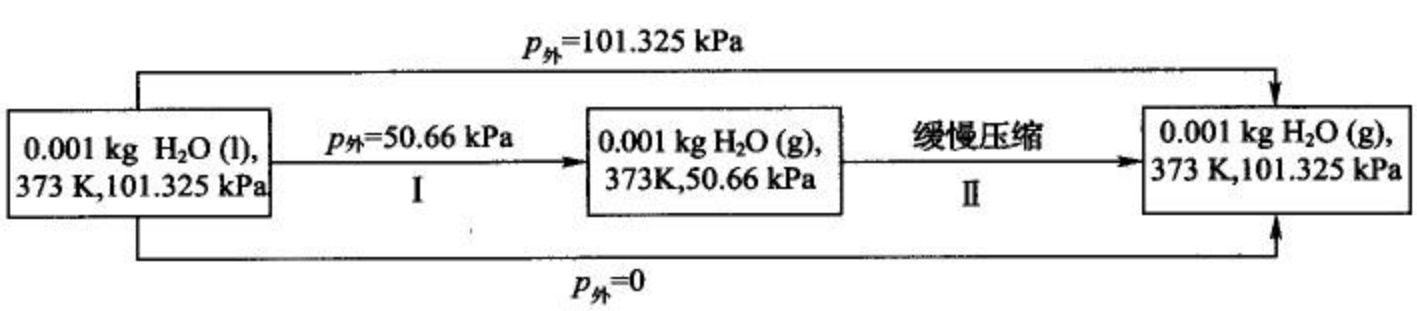
$$\Delta U_{左} = nC_{V,m}(T_2 - T_1)$$
$$= 0.817\ 4\ \text{mol} \times 20.92\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (829.3\ \text{K} - 298.2\ \text{K})$$
$$= 9\ 082\ \text{J}$$
$$W_{左} = -W_{右} = -1\ 109\ \text{J}$$
$$Q_{左} = \Delta U_{左} - W_{左} = 10\ 189\ \text{J}$$

例 13 (1) 将 1×10^{-3} kg ,373 K,101.325 kPa 的水经下列三种不同过程汽化为 373 K,101.325 kPa 的水蒸气,求不同过程的 Q , W , ΔU , ΔH 值,并比较其结果。(a) 在 373 K,101.325 kPa 下进行等温等压汽化。(b) 在恒外压 50.66 kPa 下,恒温汽化为水蒸气,然后再可逆加压成 373 K,101.325 kPa 的水蒸气。(c) 将该状态的水突然放入恒温 373 K 的真空箱中,控制容积,使终态压力为 101.325 kPa。

(2) 将上述终态的水汽等温可逆压缩至体积为 $1 \times 10^{-3}\ \text{m}^3$,求该过程的 Q , W , ΔU , ΔH 。

已知水的汽化热为 2 259 $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。水和水蒸气的密度分别为 1 000 $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$, 0.6 $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。

解:(1) 三种不同过程图示如下。



(a) $\Delta H = Q_p = 2\ 259\ \text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \times 1 \times 10^{-3}\ \text{kg} = 2.259\ \text{kJ}$

$$W = -p(V_g - V_l) \approx -pV_g = -nRT$$
$$= -\frac{1 \times 10^{-3}\ \text{kg}}{18.0 \times 10^{-3}\ \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}} \times 8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 373\ \text{K}$$
$$= -172.3\ \text{J}$$
$$\Delta U = Q + W = 2\ 087\ \text{J}$$

(b) $W_{\text{I}} = -p(V_g - V_l) \approx -pV_g$

$$= -nRT = -172.3\ \text{J}$$

$$W_{\text{II}} = -nRT \ln \frac{p_1}{p_2}$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$= -\frac{1\times10^{-3}\ \text{kg}}{18.0\times10^{-3}\ \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}}\times 8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times 373\ \text{K}\times\ln\frac{50.66\ \text{kPa}}{101.325\ \text{kPa}}$$

$$= 119.4\ \text{J}$$

$$W = W_{\text{I}} + W_{\text{II}} = -52.9\ \text{J}$$

$\Delta U,\Delta H$ 是状态函数,其值同(a) 中的 $\Delta U,\Delta H$。

$$Q = \Delta U - W = (2\,087 + 52.9)\text{J} = 2\,140\ \text{J}$$

(c) $W = -p\Delta V = 0$

$\Delta U,\Delta H$ 值同(a) 中的 $\Delta U,\Delta H$。

$$Q = \Delta U = 2\,087\ \text{J}$$

比较上述计算结果可见 $|W_a| > |W_b| > |W_c|$, $Q_a > Q_b > Q_c$。说明不可逆程度愈大时,过程中的 Q 和 $|W|$ 的值愈小。

(2) 该过程的始态为(1)过程的终态。

$$V_1 = \frac{nRT}{p}$$

$$= \frac{\frac{0.001\ \text{kg}}{0.018\ \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}}\times 8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times 373\ \text{K}}{101\,325\ \text{Pa}}$$

$$= 1.700\times10^{-3}\ \text{m}^3$$

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

$$= -101\,325\ \text{Pa}\times[(1.0 - 1.700)\times10^{-3}\ \text{m}^3]$$

$$= 70.93\ \text{J}$$

对 373 K,101 325 Pa 的水汽进行等温可逆压缩,一定有部分水蒸气凝结为水。该过程的热效应就是部分水蒸气凝聚过程所放的热。

$$Q = Q_p$$

$$= -2\,259\ \text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\times[(1.700 - 1.0)\times10^{-3}\ \text{m}^3]\times 0.6\ \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$$

$$= -948.8\ \text{J}$$

$$\Delta U = Q + W = -948.8\ \text{J} + 70.93\ \text{J} = -877.9\ \text{J}$$

$$\Delta H = Q_p = -948.8\ \text{J}$$

例 14 已知 $C_2H_5OH(l)$,$CO_2(g)$,$H_2O(l)$ 在 298 K 时,每摩尔的生成焓分别为 $-276.1\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $-393.3\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $-285.8\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,CO(g) 和 $CH_4(g)$ 在 298 K 时的燃烧焓分别为 $-284.5\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $-887\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $CH_4(g)$,$CO_2(g)$ 和 $C_2H_5OH(l)$ 的等压热容 $C_{p,m}$ 分别为 $20.92\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, $29.29\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$,$133.9\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$。

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

(1) 计算下述反应的 $\Delta_r H_m^\ominus$ (298 K)：

$$3CH_4(g) + CO_2(g) = 2C_2H_5OH(l)$$

(2) 计算上述反应的 $\Delta_r U_m^\ominus$ (298 K)。

(3) 计算上述反应的 $\Delta_r H_m^\ominus$ (173 K)与 $\Delta_r H_m^\ominus$ (298 K)的差值。

解：(1) 利用 CH_4 的燃烧焓来计算 CH_4 的生成焓。

$$CH_4(g) + 2O_2(g) = CO_2(g) + 2H_2O(l)$$

该反应的反应热效应就是 $CH_4(g)$ 的燃烧焓，即

$$\Delta_r H_m^\ominus = \Delta_c H_m^\ominus \{CH_4(g)\}$$

$$= \Delta_f H_m^\ominus \{CO_2(g)\} + 2\Delta_f H_m^\ominus \{H_2O(l)\} - \Delta_f H_m^\ominus \{CH_4(g)\}$$

$$-887\ kJ \cdot mol^{-1} = -393.3\ kJ \cdot mol^{-1} + 2 \times (-285.8\ kJ \cdot mol^{-1}) - \Delta_f H_m^\ominus \{CH_4(g)\}$$

$$\Delta_f H_m^\ominus \{CH_4(g)\} = -77.9\ kJ \cdot mol^{-1}$$

反应：

$$3CH_4(g) + CO_2(g) = 2C_2H_5OH(l)$$

$$\Delta_r H_m^\ominus = 2\Delta_f H_m^\ominus \{C_2H_5OH(l)\} - 3\Delta_f H_m^\ominus \{CH_4(g)\} - \Delta_f H_m^\ominus \{CO_2(g)\}$$

$$= 2 \times (-276.1\ kJ \cdot mol^{-1}) - 3 \times (-77.9\ kJ \cdot mol^{-1}) - (-393.3\ kJ \cdot mol^{-1})$$

$$= 74.8\ kJ \cdot mol^{-1}$$

(2) 反应的 $\Delta_r U_m^\ominus$ 为

$$\Delta_r U_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - \sum_B \nu_B RT$$

$$= 74.8\ kJ \cdot mol^{-1} - (-4 \times 8.314\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} \times 298\ K)$$

$$= 84.71\ kJ \cdot mol^{-1}$$

(3) $\Delta_r H_m^\ominus(T_2) - \Delta_r H_m^\ominus(T_1) = \Delta C_p(T_2 - T_1)$

$$\Delta_r H_m^\ominus(298\ K) - \Delta_r H_m^\ominus(173\ K)$$

$$= [2C_{p,m}\{C_2H_5OH(l)\} - 3C_{p,m}\{CH_4(g)\} - C_{p,m}\{CO_2(g)\}](T_2 - T_1)$$

$$= (2 \times 133.9\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} - 3 \times 20.92\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} - 29.29\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}) \times (298\ K - 173\ K)$$

$$= 21.97\ kJ \cdot mol^{-1}$$

例 15 已知下列键焓 $\Delta H_m^\ominus$ 数据：

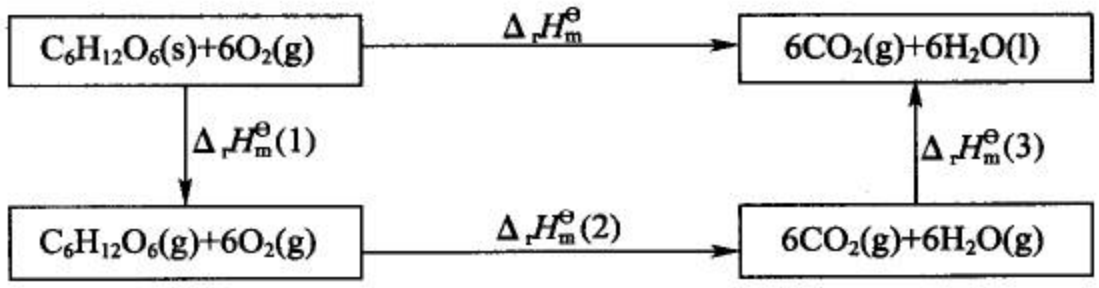
键的类型	C—C	C—H	C—O	O—H	O═O	C═O
$\Delta H_m^\ominus/(kJ \cdot mol^{-1})$	348	413	351	463	498	732

固体葡萄糖($C_6H_{12}O_6$)升华焓 $\Delta_{sub} H_m^\ominus$ 近似值为 800 $kJ \cdot kg^{-1}$，水的蒸发焓 $\Delta_{vap} H_m^\ominus$ 为 43.99 $kJ \cdot mol^{-1}$。

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

试求固体葡萄糖的燃烧焓。

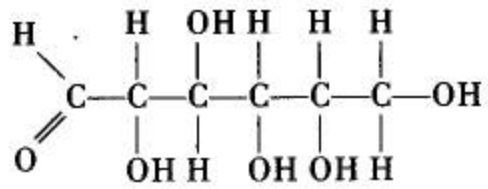
解：键焓是指拆散气态化合物中某一种类键时生成气态原子所需能量的平均值。葡萄糖燃烧反应的燃烧焓设计下述途径来完成。



葡萄糖的摩尔质量为 0.180 kg · mol^{-1}。

$$\Delta_r H_m^\ominus(1) = \Delta_{sub} H_m^\ominus \cdot M$$
$$= 800\ \text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \times 0.180\ \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$
$$= 144\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

葡萄糖的结构式为



$$\Delta_r H_m^\ominus(2) = \sum_B \varepsilon_{反应物} - \sum_B \varepsilon_{生成物}$$
$$= (5\varepsilon_{C-C} + 7\varepsilon_{C-H} + 5\varepsilon_{C-O} + \varepsilon_{C=O} + 5\varepsilon_{O-H} + 6\varepsilon_{O=O})$$
$$- (6 \times 2\varepsilon_{C=O} + 6 \times 2\varepsilon_{O-H})$$
$$= 5\varepsilon_{C-C} + 7\varepsilon_{C-H} + 5\varepsilon_{C-O} - 11\varepsilon_{C=O} - 7\varepsilon_{O-H} + 6\varepsilon_{O=O}$$
$$= 5 \times 348\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 7 \times 413\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 5 \times 351\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$
$$- 11 \times 732\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 7 \times 463\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 6 \times 498\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$
$$= -1\,919\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H_m^\ominus(3) = -6\Delta_{vap} H_m^\ominus(H_2O) = -6 \times 43.99\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$
$$= -263.9\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus(1) + \Delta_r H_m^\ominus(2) + \Delta_r H_m^\ominus(3)$$
$$= -2\,039\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

例 16 根据实验测定 1 mol H_2SO_4溶于 n_1 mol 水中时，溶解热 $\Delta_{sol}H$ 可用下式表示：

$$\Delta_{sol} H = -\frac{a n_1}{b + n_1}$$

式中 $a = 7.473 \times 10^4$ J，$b = 1.798$ mol。求四种热效应：

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

(1) 积分溶解热,用 1 mol H_2SO_4 溶于 10 mol 水中。

(2) 积分稀释热,在上述溶液中再加 10 mol 水。

(3) 微分稀释热,溶液组成为 1 mol H_2SO_4,10 mol 水。

(4) 微分溶解热,溶液组成为 1 mol H_2SO_4,10 mol 水。

解: (1) $$\Delta_{sol}H = -\frac{an_1}{b+n_1} = -\frac{7.473\times10^4\ \text{J}\times10\ \text{mol}}{1.798\ \text{mol}+10\ \text{mol}}$$

$$= -6.334\times10^4\ \text{J}$$

(2) $$\Delta_{dil}H = \left(-\frac{7.473\times10^4\ \text{J}\times20\ \text{mol}}{1.798\ \text{mol}+20\ \text{mol}}\right) - \left(-\frac{7.473\times10^4\ \text{J}\times10\ \text{mol}}{1.798\ \text{mol}+10\ \text{mol}}\right)$$

$$= -5\ 226\ \text{J}$$

(3) $$\mathrm{d}_{dil}H = \left(\frac{\partial\Delta_{sol}H}{\partial n_1}\right)_{n_1=10\ \text{mol}} = \frac{\partial}{\partial n_1}\left(-\frac{an_1}{b+n_1}\right)$$

$$= -\frac{ab}{(b+n_1)^2} = -\frac{7.473\times10^4\ \text{J}\times1.798\ \text{mol}}{(1.798\ \text{mol}+10\ \text{mol})^2}$$

$$= -965.3\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

(4) 溶剂和溶质在混合前的焓值:

$$H = n_1H_m(1) + n_2H_m(2)$$

溶剂和溶质在混合后的焓值:

$$H' = n_1H_{1,m} + n_2H_{2,m}$$

溶解过程的热效应就是溶质和溶剂混合过程的热效应:

$$\Delta_{mix}H = H' - H$$

$$= n_1[H_{1,m} - H_m(1)] + n_2[H_{2,m} - H_m(2)]$$

$$= n_1\mathrm{d}_{dil}H + n_2\mathrm{d}_{sol}H$$

$$\Delta_{sol}H = \frac{\Delta_{mix}H}{n_2} = \frac{n_1}{n_2}\mathrm{d}_{dil}H + \mathrm{d}_{sol}H$$

$$\mathrm{d}_{sol}H = \Delta_{sol}H - \frac{n_1}{n_2}\mathrm{d}_{dil}H$$

$$= \left[-63\ 340 - \frac{10}{1}\times(-965.3)\right]\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$= -53\ 687\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

例 17 证明:$\mu_{J-T} = -\frac{V}{C_p}(\kappa C_V\mu_J - \kappa p + 1)$。式中:$\mu_J$ 为 Joule 系数,$\mu_{J-T} = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U$,$\kappa$ 为压缩系数,$\kappa = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$。

解: 需证

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$\mu_{J\text{-}T}C_p = -V(\kappa C_V\mu_J - \kappa p + 1)$$

$$-V(\kappa C_V\mu_J - \kappa p + 1) = -V\left\{-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U - \left[-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T p\right] + 1\right\}$$

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

因为
$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U\left(\frac{\partial V}{\partial U}\right)_T = -1$$

所以
$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \tag{2}$$

将(2)式代入(1)式：

$$-V(\kappa C_V\mu_J - \kappa p + 1) = -\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T - \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T p - V$$

$$= -\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T - \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T p - V \tag{3}$$

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

$$= -\left[\frac{\partial(U + pV)}{\partial p}\right]_T = -\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T - \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T p - V \tag{4}$$

(3)式等于(4)式,所以

$$\mu_{J\text{-}T}C_p = -V(\kappa C_V\mu_J - \kappa p + 1)$$

三、习 题 解 答

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,问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：(1) $\Delta U = Q + W$

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

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

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

(1) 在空气压力为 100 kPa 时,体积胀大 1 dm^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) $W = -p_{外}\,\Delta V = -1\ 000\ \text{kPa} \times 1 \times 10^{-3}\ \text{m}^3 = -1\ \text{kJ}$

(2) $W = -p_{外}(V_2 - V_1) = -p_2\left(\frac{nRT}{p_2} - \frac{nRT}{p_1}\right) = -nRT\left(1 - \frac{p_2}{p_1}\right)$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$= -10\ \text{mol} \times 8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 300\ \text{K} \times \left(1 - \frac{100\ \text{kPa}}{1\ 000\ \text{kPa}}\right)$$

$$= -24\ 942\ \text{J} \times 0.9$$

$$= -22\ 447.8\ \text{J}$$

(3) $W_R = nRT \ln \frac{p_1}{p_2}$

$$= 10\ \text{mol} \times 8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 300\ \text{K} \times \ln \frac{1\ 000\ \text{kPa}}{100\ \text{kPa}}$$

$$= -57\ 431\ \text{J}$$

结论:等温过程中可逆功最大。

3. 1 mol 单原子理想气体，$C_{V,m} = \frac{3}{2}R$，始态(1)的温度为 273 K，体积为 22.4 dm^3，经历如下三步，又回到始态，请计算每步过程的 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(546K)可逆膨胀，由状态(2)到 44.8 dm^3 的状态(3)；

(3) 经等压过程由状态(3)回到始态(1)。

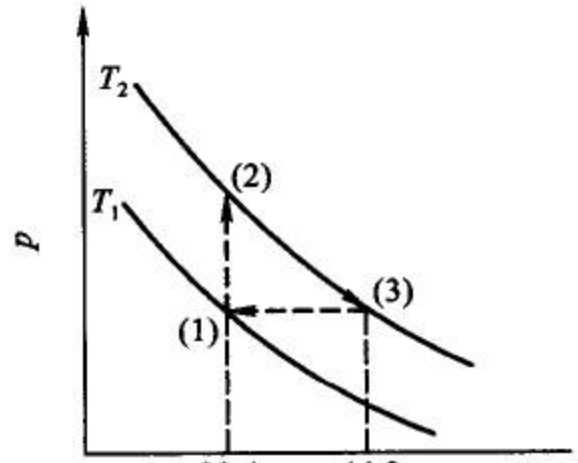


图 2-11

解：题中三步过程如图 2-11 所示。

(1) 等容可逆升温：

$$W = -\int p\mathrm{d}V = 0$$

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V \mathrm{d}T = nC_{V,m}(T_2 - T_1)$$

$$= n\frac{3}{2}R(T_2 - T_1)$$

$$= 1\ \text{mol} \times \frac{3}{2} \times 8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (546\ \text{K} - 273\ \text{K})$$

$$= 3\ 404.6\ \text{J}$$

$$Q = \Delta U - W = \Delta U = 3\ 404.6\ \text{J}$$

(2) $W_R = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = -1\ \text{mol} \times 8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 546\ \text{K}$

$$\times \ln \frac{44.8\ \text{dm}^3}{22.4\ \text{dm}^3}$$

$$= -3\ 146.5\ \text{J}$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$\Delta U = f(T) = 0$$

$$Q \approx -W_R = 3\ 146.5\ \text{J}$$

(3) $$W = -p\Delta V = -\frac{nRT_1}{V_1}(V_1 - V_3)$$

$$= -\frac{1\ \text{mol} \times 8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 273\ \text{K}}{22.4 \times 10^{-3}\ \text{m}^3} \times (22.4 - 44.8) \times 10^{-3}\ \text{m}^3$$

$$= 2\ 269.7\ \text{J}$$

$$\Delta U = nC_{V,m}(T_2 - T_1)$$

$$= 1\ \text{mol} \times \frac{3}{2} \times 8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (273\ \text{K} - 546\ \text{K})$$

$$= -3\ 404.6\ \text{J}$$

$$Q = \Delta U - W = -3\ 404.6\ \text{J} - 2\ 269.7\ \text{J} = -5\ 674.3\ \text{J}$$

或　　$$Q = Q_p = \int_{T_1}^{T_2} C_p \mathrm{d}T = n(C_{V,m} + R)(T_2 - T_1)$$

$$= 1\ \text{mol} \times \frac{5}{2} \times 8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (273\ \text{K} - 546\ \text{K})$$

$$= -5\ 674.3\ \text{J}$$

4. 在 291 K 和 100 kPa 下，1 mol Zn(s)溶于足量稀盐酸中，置换出 1 mol $H_2(g)$，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： $Zn(s) + 2HCl \rightleftharpoons H_2(g) + ZnCl_2$

$$W = -p\Delta V = -pV_m(H_2) \doteq -nRT$$

$$= -1\ \text{mol} \times 8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 291\ \text{K}$$

$$= -2\ 419.4\ \text{J}$$

$$\Delta U = Q + W = -152\ 000\ \text{J} - 2\ 419.4\ \text{J} = -154\ 419\ \text{J}$$

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 的值。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： 始态　　$n = 2\ \text{mol}$，　$V_1 = 15\ \text{dm}^3$，　$T_1 = 298\ \text{K}$

终态　　$V_2 = 50\ \text{dm}^3$

(1) 自由膨胀：

$$W = -p_{外}\Delta V = 0$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$\Delta U = \Delta H = f(T) = 0$$

$$Q = \Delta U - W = 0$$

(2) 反抗恒定外压 100 kPa 膨胀:

$$W = -p_{外}\Delta V = -100 \times 10^3\ \text{Pa} \times (50 - 15) \times 10^{-3}\text{m}^3 = -3\ 500\ \text{J}$$

$$\Delta U = \Delta H = f(T) = 0$$

$$Q = \Delta U - W = 3\ 500\ \text{J}$$

(3) 可逆膨胀:

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

$$= -2\ \text{mol} \times 8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \times 298\ \text{K} \times \ln\frac{50\ \text{dm}^3}{15\ \text{dm}^3}$$

$$= -5\ 965.9\ \text{J}$$

$$\Delta U = \Delta H = f(T) = 0$$

$$Q = \Delta U - W = 5\ 965.9\ \text{J}$$

6. 在水的正常沸点(373.15 K,101.325 kPa),有 1 mol $H_2O(l)$变为同温、同压的 $H_2O(g)$,已知水的摩尔汽化焓变值为 $\Delta_{vap}H_m = 40.69\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,请计算该变化的 Q,ΔU,ΔH 的值各为多少。

解: $H_2O(l) \xrightleftharpoons{373.15\ \text{K},101.325\ \text{kPa}} H_2O(g)$

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

$$W = -p_{外}\Delta V = -p_{外}(V_g - V_l) = -nRT$$

$$= -1\ \text{mol} \times 8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \times 373.15\ \text{K} = -3\ 102.4\ \text{J}$$

$$\Delta U = Q_p + W = 40.69 \times 10^3\ \text{J} - 3\ 102.4\ \text{J} = 37\ 588\ \text{J}$$

7. 理想气体等温可逆膨胀,体积从 V_1 膨胀到 $10V_1$,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) $W = -nRT\ln\frac{V_2}{V_1}$

$$-41.85 \times 10^3\ \text{J} = -1\ \text{mol} \times 8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \times T \times \ln\frac{10V_1}{V_1}$$

$$T = 2\ 186\ \text{K}$$

$$V_1 = \frac{nRT}{p_1} = \frac{1\ \text{mol} \times 8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \times 2\ 186\ \text{K}}{202.65 \times 10^3\ \text{Pa}} = 0.089\ 68\ \text{m}^3$$

(2) $p_1V_1 = nRT_1$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$T_1 = \frac{p_1 V_1}{nR} = \frac{202.65 \times 10^3\ \text{Pa} \times 0.089\ 68\ \text{m}^3}{2\ \text{mol} \times 8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}} = 1\ 093\ \text{K}$$

$$p_1 V_1 = n_1 R T_1 \tag{1}$$

$$p_1 V_1 = n_2 R T_2 \tag{2}$$

式(1)除以式(2)得

$$T_2 = \frac{n_1}{n_2} T_1 = \frac{1\ \text{mol}}{2\ \text{mol}} \times 2\ 186\ \text{K} = 1\ 093\ \text{K}$$

8. 在 101.325 kPa 及 423 K 时，将 1 mol NH_3(g)等温压缩到体积等于 10 dm^3，求最少需做多少功？

(1) 假定是理想气体。

(2) 假定符合 van der Waals 方程。已知 van der Waals 常数 $a = 0.417\ \text{Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$，$b = 3.71 \times 10^{-5}\ \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$。

解：(1) $V_1 = \dfrac{nRT}{p_1} = \dfrac{1\ \text{mol} \times 8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 423\ \text{K}}{101\ 325\ \text{Pa}}$

$= 0.034\ 71\ \text{m}^3$

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

$$= -1\ \text{mol} \times 8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 423\ \text{K} \times \ln \frac{0.01\ \text{m}^3}{0.034\ 71\ \text{m}^3}$$

$= 4\ 376\ \text{J}$

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

$$\left(101\ 325\ \text{Pa} + \frac{0.417\ \text{Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}}{V_m^2}\right) \times (V_m - 3.71 \times 10^{-5}\ \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$$

$= 8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 423\ \text{K}$

$V_m^3 - 3.475 \times 10^{-2} V_m^2 + 4.115 \times 10^{-6} V_m - 1.547 \times 10^{-10} = 0$

$V_m = 0.034\ 64\ \text{m}^3$

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} p\,\mathrm{d}V = -\int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{nRT}{V - nb} - \frac{an^2}{V^2}\right)\mathrm{d}V$$

$$= -nRT \ln \frac{V_2 - nb}{V_1 - nb} - an^2\left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1}\right)$$

$$= -1\ \text{mol} \times 8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 423\ \text{K}$$

$$\times \ln \frac{0.01\ \text{m}^3 - 1\ \text{mol} \times 3.71 \times 10^{-5}\ \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}}{0.034\ 69\ \text{m}^3 - 1\ \text{mol} \times 3.71 \times 10^{-5}\ \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}}$$

$$-0.417\ \text{Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2} \times (1\ \text{mol})^2 \times \left(\frac{1}{0.01\ \text{m}^3} - \frac{1}{0.034\ 69\text{m}^3}\right)$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$=4\ 345\ \text{J}$

9. 已知在 373 K 和 101.325 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,$H_2O(l)$的摩尔汽化焓变值 $\Delta_{vap}H_m = 40.66\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$。当 1 mol $H_2O(l)$在 373 K 和外压为 101.325 kPa 时完全蒸发成 $H_2O(g)$,试求:

(1) 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) 假定把蒸汽看作理想气体,且略去液态水的体积,求系统所做的功;

(4) 求(1)中变化的 $\Delta_{vap}U_m$和 $\Delta_{vap}H_m$;

(5) 解释何故蒸发的焓变大于系统所做的功。

解: (1) $W = -p(V_g - V_l)$

$= -101\ 325\ \text{Pa} \times (1.677 - 1.043\times10^{-3})\ \text{m}^3\cdot\text{kg}^{-1} \times 18.0\times10^{-3}\ \text{kg}$

$= -3.057\ \text{kJ}$

(2) $W = -pV_g = -101\ 325\ \text{Pa} \times 18.0\times10^{-3}\ \text{kg} \times 1.677\ \text{m}^3\cdot\text{kg}^{-1}$

$= -3.059\ \text{kJ}$

$x = [(3\ 059 - 3\ 057)/3\ 057] \times 100\% = 0.065\%$

(3) $W = -pV_g = -nRT = -1\ \text{mol} \times 8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \times 373\ \text{K}$

$= -3.101\ \text{kJ}$

(4) $\Delta_{vap}H_m = Q_p = 40.66\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

$$\Delta_{vap}U_m = \frac{Q_p + W}{n} = (40.66\ \text{kJ} - 3.057\ \text{kJ})/1\ \text{mol}$$

$= 37.60\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

(5) 水在蒸发过程中吸收的热量一部分用于胀大自身体积对外做功。另一部分用于克服分子间引力,增加分子间距离,提高分子热力学能(因为 $\Delta U > 0$,$\Delta U = Q + W > 0$,所以 $Q > |W|$)。

10. 1 mol 单原子理想气体,从始态 273 K,200 kPa,到终态 323 K,100 kPa,通过两种途径:

(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。

请分别计算两种途径的 Q,W,ΔU 和 ΔH,试比较两种结果有何不同,说明为什么。

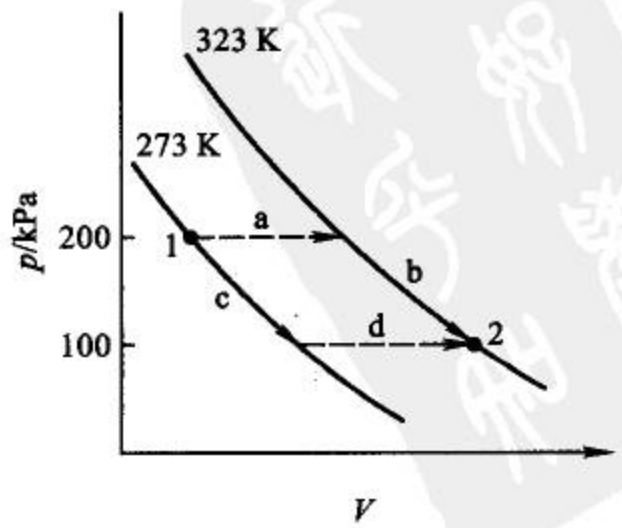


图 2-12

解: 题中两种途径如图 2-12 所示。

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

(1) 先等压加热至 323 K,再等温可逆膨胀

(a) $Q_a = Q_p = \Delta H_a = nC_{p,m}(T_2 - T_1)$

$$= 1\ \text{mol} \times \frac{5}{2} \times 8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (323\ \text{K} - 273\ \text{K})$$

$$= 1\ 039.25\ \text{J}$$

$\Delta U_a = nC_{V,m}(T_2 - T_1)$

$$= 1\ \text{mol} \times \frac{3}{2} \times 8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (323\ \text{K} - 273\ \text{K})$$

$$= 623.55\ \text{J}$$

$W_a = \Delta U_a - Q_p = 623.55\ \text{J} - 1\ 039.25\ \text{J} = -415.7\ \text{J}$

(b) $\Delta U_b = \Delta H_b = f(T) = 0$

$$W_b = -nRT \ln \frac{p_1}{p_2}$$

$$= -1\ \text{mol} \times 8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 323\ \text{K} \times \ln \frac{200\ \text{kPa}}{100\ \text{kPa}}$$

$$= -1\ 861.4\ \text{J}$$

$Q_b = -W_b = 1\ 861.4\ \text{J}$

过程(1)总和:

$\Delta U_1 = \Delta U_a + \Delta U_b = 623.55\ \text{J} + 0 = 623.55\ \text{J}$

$\Delta H_1 = \Delta H_a + \Delta H_b = 1\ 039.25\ \text{J} + 0 = 1\ 039.25\ \text{J}$

$Q_1 = Q_a + Q_b = 1\ 039.25\ \text{J} + 1\ 861.4\ \text{J} = 2\ 900.65\ \text{J}$

$W_1 = W_a + W_b = -415.7\ \text{J} - 1\ 861.4\ \text{J} = -2\ 277.1\ \text{J}$

(2) 先等温可逆膨胀至 100 kPa,再等压加热至 323 K。

(c) $\Delta U_c = \Delta H_c = f(T) = 0$

$$W_c = -nRT \ln \frac{p_1}{p_2}$$

$$= -1\ \text{mol} \times 8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 273\ \text{K} \times \ln \frac{200\ \text{kPa}}{100\ \text{kPa}}$$

$$= -1\ 573.3\ \text{J}$$

$Q_c = -W_c = 1\ 573.3\ \text{J}$

(d) $Q_d = Q_p = \Delta H = nC_{p,m}(T_2 - T_1)$

$$= 1\ \text{mol} \times \frac{5}{2} \times 8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (323\ \text{K} - 273\ \text{K})$$

$$= 1\ 039.25\ \text{J}$$

$\Delta U_d = nC_{V,m}(T_2 - T_1)$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$= 1\ \text{mol} \times \frac{3}{2} \times 8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (323\ \text{K} - 273\ \text{K})$$

$$= 623.55\ \text{J}$$

$$\Delta H_d = nC_{p,m}(T_2 - T_1) = 1\,039.25\ \text{J}$$

$$W_d = \Delta U_d - Q_d = -415.7\ \text{J}$$

过程(2)的总和:

$$\Delta U_2 = \Delta U_c + \Delta U_d = 0 + 623.55\ \text{J} = 623.55\ \text{J}$$

$$\Delta H_2 = \Delta H_c + \Delta H_d = 0 + 1\,039.25\ \text{J} = 1\,039.25\ \text{J}$$

$$Q_2 = Q_c + Q_d = 1\,573.3\ \text{J} + 1\,039.25\ \text{J} = 2\,612.55\ \text{J}$$

$$W_2 = W_c + W_d = 1\,573.3\ \text{J} - 415.7\ \text{J} = -1\,989\ \text{J}$$

小结:(1) $\Delta U_1 = \Delta U_2$,$\Delta H_1 = \Delta H_2$,说明状态函数的变化只与始终态的状态有关,而与变化过程无关。

(2) $Q_1 \neq Q_2$,$W_1 \neq W_2$,说明热和功与过程有关。

11. 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 压力下等温膨胀,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。假定气体为理想气体。

解: 始态 $p_1 = 5 \times 10^5$ Pa, $T_1 = 273$ K, $V_1 = 2.0\ dm^3$

过程 等温等外压(100 kPa)膨胀

终态 $p_2 = 100$ kPa

$$W = -p_{外}(V_2 - V_1) = -p_2\left(\frac{nRT_1}{p_2} - \frac{nRT_1}{p_1}\right) = -nRT_1\left(1 - \frac{p_2}{p_1}\right) = -p_1V_1\left(1 - \frac{p_2}{p_1}\right)$$

$$= -5 \times 10^5\ \text{Pa} \times 2.0 \times 10^{-3}\text{m}^3 \times \left(1 - \frac{100 \times 10^3\ \text{Pa}}{5 \times 10^5\ \text{Pa}}\right) = -800\ \text{J}$$

或者:

$$n = \frac{p_1V_1}{RT_1} = \frac{5 \times 10^5\ \text{Pa} \times 2.0 \times 10^{-3}\text{m}^3}{8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 273\ \text{K}} = 0.440\,6\ \text{mol}$$

$$V_2 = \frac{nRT_2}{p_2} = \frac{0.440\,6\ \text{mol} \times 8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 273\ \text{K}}{100 \times 1\,000\ \text{Pa}} = 0.010\,0\ \text{m}^3$$

$$W = -p_{外}(V_2 - V_1) = -100 \times 1\,000\ \text{Pa} \times (0.010\,0\ \text{m}^3 - 2.0 \times 10^{-3}\ \text{m}^3)$$

$$= -800\ \text{J}$$

$$\Delta U = \Delta H = f(T) = 0$$

$$Q = \Delta U - W = 0 - (-800\ \text{J}) = 800\ \text{J}$$

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

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

解：乙醇在沸点时蒸发是等温等压可逆过程，则

$Q_p = 0.02\ \text{kg} \times 858\ \text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} = 17.16\ \text{kJ}$

$W = -p\Delta V \approx -pV_g = -101\ 325\ \text{Pa} \times 0.02\ \text{kg} \times 0.607\ \text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$

$= -1\ 230\ \text{J}$

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

$\Delta H = Q_p = 17.16\ \text{kJ}$

13. 373 K，压力为 101.325 kPa 时，1.0 g $H_2O(l)$ 经下列不同的过程变为 373K，101.325 kPa 的 $H_2O(g)$，请分别求出各过程的 ΔU，ΔH，W 和 Q 值。

(1) 在 373 K，101.325 kPa 压力下 $H_2O(l)$ 变成同温、同压的 $H_2O(g)$。

(2) 先在 373 K，外压为 50.66 kPa 下变成 $H_2O(g)$，然后加压成 373 K，101.325 kPa的 $H_2O(g)$。

(3) 把这个 $H_2O(l)$ 突然放进恒温 373 K 的真空箱中，控制容积使终态压力为 101.325 kPa 的汽。已知水的汽化热为 2 259 $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$。

解：见本章例 13。

14. 1 mol 单原子理想气体，始态为 2×101.325 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 4×101.325 kPa，已知气体的 $C_{V,m} = \frac{3}{2}R$。试求：

(1) 终态的体积和温度；

(2) ΔU 和 ΔH；

(3) 所做的功。

解：(1) $T_1 = \dfrac{p_1 V_1}{nR}$

$= \dfrac{2 \times 101\ 325\ \text{Pa} \times 0.011\ 2\ \text{m}^3}{1\ \text{mol} \times 8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}$

$= 273\ \text{K}$

pT = 常数，　$p_1 T_1 = p_2 T_2$

$T_2 = \dfrac{p_1 T_1}{p_2} = \dfrac{2 \times 101\ 325\ \text{Pa} \times 273\ \text{K}}{4 \times 101\ 325\ \text{Pa}}$

$= 136.5\ \text{K}$

$V_2 = \dfrac{nRT_2}{p_2} = \dfrac{1\ \text{mol} \times 8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 136.5\ \text{K}}{4 \times 101\ 325\ \text{Pa}}$

$= 2.8 \times 10^{-3}\ \text{m}^3$

(2) 理想气体任何过程：

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V \mathrm{d}T, \quad \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p \mathrm{d}T$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

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

$$= 1\ \text{mol} \times \frac{3}{2} \times 8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (136.5\ \text{K} - 273\ \text{K})$$

$$= -1\ 702\ \text{J}$$

$$\Delta H = C_p(T_2 - T_1)$$

$$= 1\ \text{mol} \times \frac{5}{2} \times 8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (136.5\ \text{K} - 273\ \text{K})$$

$$= -2\ 837\ \text{J}$$

(3) $W = -\int p\mathrm{d}V$

$$pT = C, \quad V = \frac{nRT}{p} = \frac{nRT^2}{C}$$

$$\mathrm{d}V = \frac{2nRT}{C}\mathrm{d}T$$

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} p\mathrm{d}V = -\int_{T_1}^{T_2} \frac{C}{T}\frac{2nRT}{C}\mathrm{d}T$$

$$= -\int_{T_1}^{T_2} 2nR\mathrm{d}T = -2nR(T_2 - T_1)$$

$$= -2 \times 1\ \text{mol} \times 8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (136.5\ \text{K} - 273\ \text{K})$$

$$= 2\ 270\ \text{J}$$

另解

$$pT = C, \quad pV = nRT \Rightarrow pV^{0.5} = \text{常数}$$

$$W = -\frac{nR}{\delta - 1}(T_1 - T_2)$$

$$= -\frac{1\ \text{mol} \times 8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}{0.5 - 1}(273\ \text{K} - 136.5\ \text{K})$$

$$= 2\ 270\ \text{J}$$

15. 设有压力为 101.325 kPa,温度为 293 K 的理想气体 3.0 dm^3,在等压下加热,直到最后的温度为 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为 $C_{p,\text{m}} = (27.28 + 3.26 \times 10^{-3} T/\text{K})\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$。

解: $n = \dfrac{p_1 V_1}{RT_1} = \dfrac{101\ 325\ \text{Pa} \times 0.003\ \text{m}^3}{8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 293\ \text{K}}$

$$= 0.125\ \text{mol}$$

$$V_2 = \frac{nRT_2}{p_2}$$

$$= \frac{0.125\ \text{mol} \times 8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 353\ \text{K}}{101\ 325\ \text{Pa}}$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$= 3.62 \times 10^{-3}\ \mathrm{m}^3$$

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

$$= -101\ 325\ \mathrm{Pa} \times (3.62 \times 10^{-3}\ \mathrm{m}^3 - 0.003\ \mathrm{m}^3)$$

$$= -61.8\ \mathrm{J}$$

$$\Delta H = Q_p = \int_{T_1}^{T_2} C_p \mathrm{d}T = n\int_{T_1}^{T_2} C_{p,\mathrm{m}} \mathrm{d}T$$

$$= n\int_{293\ \mathrm{K}}^{353\ \mathrm{K}} [(27.28 + 3.26 \times 10^{-3} T/\mathrm{K})\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}]\mathrm{d}T$$

$$= 0.125\ \mathrm{mol} \times \left[27.28 \times (353 - 293) + \frac{1}{2} \times 3.26 \times 10^{-3} \times (353^2 - 293^2)\right]\ \mathrm{J \cdot mol^{-1}}$$

$$= 212.5\ \mathrm{J}$$

$$\Delta U = Q + W = 212.5\ \mathrm{J} - 61.8\ \mathrm{J} = 150.7\ \mathrm{J}$$

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

解: $CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$

$$W = -p(V_2 - V_1) = -pV_2 = -n_{CO_2}RT$$

$$= -1\ \mathrm{mol} \times 8.314\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}} \times 1\ 200\ \mathrm{K}$$

$$= -9\ 976.8\ \mathrm{J}$$

$$Q = Q_p = \Delta_r H_m^{\ominus} = 180\ \mathrm{kJ}$$

$$\Delta U = Q + W = 180\ \mathrm{kJ} - 9.976\ 8\ \mathrm{kJ}$$

$$= 170.023\ \mathrm{kJ}$$

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

解:(1) $U = H - pV$

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

(2) 理想气体的热力学能和焓只是温度的函数,若温度不变焓也不变。令

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

$$\mathrm{d}H = \left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V + \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T$$

若 $\mathrm{d}T = 0$,则

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

因为 $\mathrm{d}V \neq 0$,所以$\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T = 0$。

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

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

对理想气体$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T=0$,所以$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T=0$。

18. 证明:

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

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

解: (1) $U=H-pV$

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

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

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

(2) $C_p-C_V=\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p-\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$

$$=\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p-\left[\frac{\partial(H-pV)}{\partial T}\right]_V$$

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

令 $H=f(T,p)$

$$\mathrm{d}H=\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p\mathrm{d}T+\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T\mathrm{d}p$$

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

将(2)式代入(1)式得

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

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

19. 在标准大气压力下,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,可以看作是绝热的。已知冰的溶解热为 333.5 $\mathrm{kJ\cdot kg^{-1}}$,在 268 ~ 273 K 水的比热容为 4.21 $\mathrm{kJ\cdot K^{-1}\cdot kg^{-1}}$。

(1) 写出系统物态的变化,并求出 ΔH;

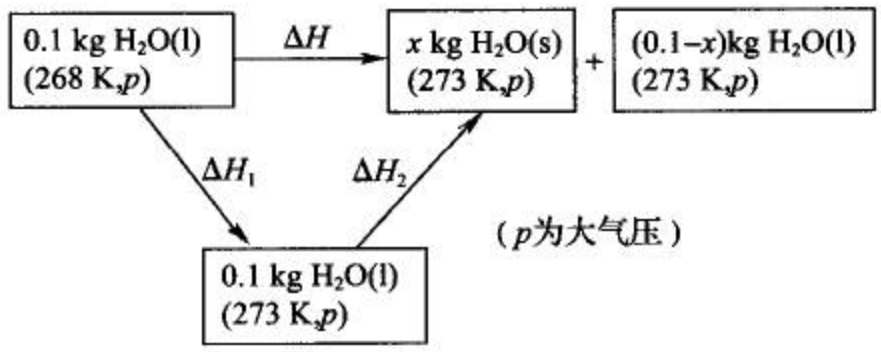
更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

(2) 求析出冰的质量。

解:(1) 这是绝热等压过程:

$$\Delta H = Q_p = 0$$

(2) 极微小冰块作为晶体,不计质量不计热效应。



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

$$0.1\ \text{kg} \times 4.21\ \text{kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1} \times (273\ \text{K} - 268\ \text{K}) + (-333.5\ \text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1})x = 0$$

$$x = 6.31 \times 10^{-3}\ \text{kg}$$

20. 1 mol $N_2(g)$,在 298.2 K 和 101.325 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) 设 $N_2(g)$为理想气体,则有

$$V_1 = \frac{nRT_1}{p} = \frac{1\ \text{mol} \times 8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298.2\ \text{K}}{101\ 325\ \text{Pa}}$$

$$= 0.024\ 47\ \text{m}^3$$

$$\gamma = \frac{C_{p,\text{m}}}{C_{V,\text{m}}} = \frac{\frac{5}{2}R + R}{\frac{5}{2}R} = \frac{7}{5} = 1.4$$

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

$$T_2 = T_1\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1} = 298.2\ \text{K} \times \left(\frac{0.024\ 47\ \text{m}^3}{0.005\ \text{m}^3}\right)^{1.4-1}$$

$$= 562.8\ \text{K}$$

(2) $$p_2 = \frac{nRT_2}{V_2} = \frac{1\ \text{mol} \times 8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 562.8\ \text{K}}{0.005\ \text{m}^3}$$

$$= 935.8\ \text{kPa}$$

(3) $$W = -C_V(T_1 - T_2) = -\frac{5}{2}nR(T_1 - T_2)$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$= -\frac{5}{2} \times 1\ \text{mol} \times 8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (298.2\ \text{K} - 562.8\ \text{K})$$

$$= 5\ 500\ \text{J}$$

21. 理想气体经可逆多方过程膨胀,过程方程为 $pV^n = C$,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 $C_{V,m} = 20.9\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$,求过程的 Q,ΔU 和 ΔH。

解: (1) $pV^n = C$,$n = 2$,$p = \dfrac{C}{V^2}$,则

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

$$= -(p_1V_1 - p_2V_2) = -nR(T_1 - T_2)$$

$$= -1\ \text{mol} \times 8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (573\ \text{K} - 473\ \text{K})$$

$$= -831.4\ \text{J}$$

(2) 对于理想气体:

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V\mathrm{d}T = nC_{V,m}(T_2 - T_1)$$

$$= 1\ \text{mol} \times 20.9\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (473\ \text{K} - 573\ \text{K})$$

$$= -2\ 090\ \text{J}$$

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p\mathrm{d}T = nC_{p,m}(T_2 - T_1)$$

$$= 1\ \text{mol} \times (20.9 + 8.314)\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (473\ \text{K} - 573\ \text{K})$$

$$= -2\ 921.4\ \text{J}$$

$$Q = \Delta U - W = -2\ 090\ \text{J} + 831.4\ \text{J} = -1\ 258.6\ \text{J}$$

22. 在 298 K 时,有一定量的单原子理想气体($C_{V,m} = 1.5R$),从始态 20×101.325 kPa 及 20 dm^3 经下列不同过程,膨胀到终态压力为 101.325 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: (1) 等温可逆过程,则

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

$$n = \frac{p_1V_1}{RT_1} = \frac{20 \times 101\ 325\ \text{Pa} \times 0.020\ \text{m}^3}{8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298\ \text{K}}$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$= 16.36\ \text{mol}$$

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

$$= 16.36\ \text{mol} \times 8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298\ \text{K} \times \ln \frac{20p}{p}$$

$$= 1.214 \times 10^5\ \text{J} = 121.4\ \text{kJ}$$

(2) 绝热可逆过程:

$$Q = 0$$

$$\gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{V,m}} = \frac{\frac{5}{2}R}{\frac{3}{2}R} = 1.667$$

$$p_1^{\gamma-1} T_1^{\gamma} = p_2^{\gamma-1} T_2^{\gamma}$$

$$T_2 = \left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} T_1 = \left(\frac{20p}{p}\right)^{\frac{1-1.667}{1.667}} \times 298\ \text{K} = 89.9\ \text{K}$$

$$\Delta U = nC_{V,m}(T_2 - T_1) = n\frac{3}{2}R(T_2 - T_1)$$

$$= 16.36\ \text{mol} \times \frac{3}{2} \times 8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (89.9\ \text{K} - 298\ \text{K})$$

$$= -4.246 \times 10^4\ \text{J}$$

$$= -42.46\ \text{kJ}$$

$$W = \Delta U = -42.46\ \text{kJ}$$

$$\Delta H = nC_{p,m}(T_2 - T_1) = n\frac{5}{2}R(T_2 - T_1)$$

$$= 16.36\ \text{mol} \times \frac{5}{2} \times 8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (89.9\ \text{K} - 298\ \text{K})$$

$$= -70.76\ \text{kJ}$$

(3) 多方可逆过程:

$pV^{\delta} = C$, $pV = nRT$

联立上两式得

$$p^{1-\delta} T^{\delta} = C'$$

$$T_2 = \left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{\frac{1-\delta}{\delta}} T_1 = \left(\frac{20p}{p}\right)^{\frac{1-1.3}{1.3}} \times 298\ \text{K}$$

$$= 149.3\ \text{K}$$

$$\Delta U = nC_{V,m}(T_2 - T_1) = n\frac{3}{2}R(T_2 - T_1)$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$= 16.36\ \text{mol} \times \frac{3}{2} \times 8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (149.3\ \text{K} - 298\ \text{K})$$

$$= -3.034 \times 10^4\ \text{J}$$

$$= -30.34\ \text{kJ}$$

$$\Delta H = nC_{p,m}(T_2 - T_1) = n\frac{5}{2}R(T_2 - T_1)$$

$$= 16.36\ \text{mol} \times \frac{5}{2} \times 8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (149.3\ \text{K} - 298\ \text{K})$$

$$= -5.056 \times 10^4\ \text{J}$$

$$= -50.56\ \text{kJ}$$

$$W = -\frac{nR}{1-\delta}(T_2 - T_1)$$

$$= -\frac{16.36\ \text{mol} \times 8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}{1 - 1.3} \times (149.3\ \text{K} - 298\ \text{K})$$

$$= -6.742 \times 10^4\ \text{J}$$

$$= -67.42\ \text{kJ}$$

$$Q = \Delta U - W = -30.34\ \text{kJ} + 67.42\ \text{kJ} = 37.08\ \text{kJ}$$

上述三种不同过程的膨胀功示于图2－13。

始态　$p_1 = 20 \times p$　($p = 101\ 325\ \text{Pa}$),

$V_1 = 0.02\ \text{m}^3$

终态　$p_2 = p$

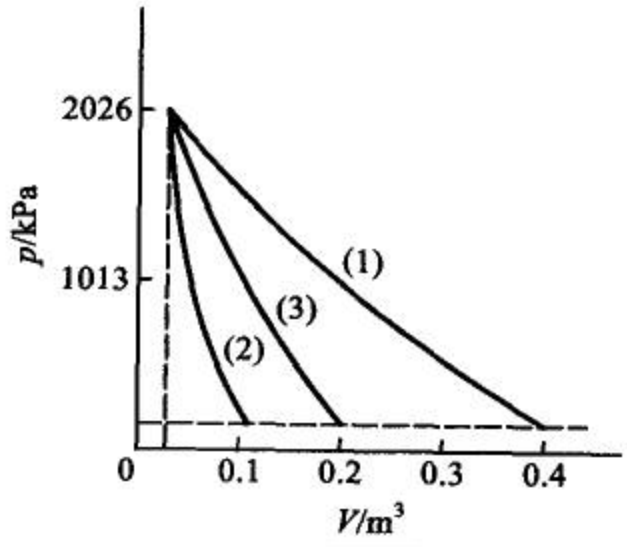


图 2－13

（1）等温可逆过程：

$$pV = C$$

$$V_2 = \frac{p_1 V_1}{p_2} = 0.4\ \text{m}^3$$

（2）绝热可逆过程：

$$pV^{1.67} = C$$

$$V_2 = \left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{\frac{1}{1.67}} V_1 = 0.12\ \text{m}^3$$

（3）多方可逆过程：

$$pV^{1.3} = C$$

$$V_2 = \left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{\frac{1}{1.3}} V_1 = 0.2\ \text{m}^3$$

曲线下的面积就是功值，由此可见功的大小次序与计算值相同：

$$|W_{(1)}| > |W_{(3)}| > |W_{(2)}|$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

23. 1 mol 单原子理想气体从始态 298 K,202.65 kPa,经下列途径使体积加倍,试计算每种途径的终态压力及各过程的 Q,W 及 ΔU 的值,画出 $p-V$ 示意图,并把 ΔU 和 W 的值按大小次序排列。

(1) 等温可逆膨胀;

(2) 绝热可逆膨胀;

(3) 沿着 $p/\mathrm{Pa}=10\ 132.5\ V_m/(\mathrm{dm^3\cdot mol^{-1}})+b$ 的途径可逆变化。

解: 始态

$$p_1=202.65\ \mathrm{kPa},\qquad T_1=298\ \mathrm{K},\qquad n=1\ \mathrm{mol}$$

$$V_{m,1}=\frac{RT_1}{p_1}=12.23\ \mathrm{dm^3\cdot mol^{-1}}$$

$$V_{m,2}=2V_{m,1}=24.46\ \mathrm{dm^3\cdot mol^{-1}}$$

(1) 等温可逆膨胀:

$$p_2=\frac{p_1V_1}{V_2}=\frac{p_1}{2}=101.325\ \mathrm{kPa}$$

$$\Delta U=0$$

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

$$=1\ \mathrm{mol}\times8.314\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}\times298\ \mathrm{K}\times\ln 2$$

$$=1\ 717\ \mathrm{J}$$

(2) 绝热可逆过程:

$$Q=0$$

单原子理想气体:

$$C_{V,m}=\frac{3}{2}R,\qquad C_{p,m}=\frac{5}{2}R,\qquad \gamma=\frac{C_p}{C_V}=\frac{5}{3}$$

$$p_1V_1^{\gamma}=p_2V_2^{\gamma},\qquad p_2=63.83\ \mathrm{kPa}$$

$$T_1V_1^{\gamma-1}=T_2V_2^{\gamma-1},\qquad T_2=187.7\ \mathrm{K}$$

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

$$=1\ \mathrm{mol}\times\frac{3}{2}\times8.314\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}\times(187.7-298)\ \mathrm{K}$$

$$=-1\ 376\ \mathrm{J}$$

$$W=\Delta U-Q=-1\ 376\ \mathrm{J}$$

(3) 沿着 $p/\mathrm{Pa}=10\ 132.5V_m/(\mathrm{dm^3\cdot mol^{-1}})+b$ 的途径:

$$202\ 650=10\ 132.5\times12.23+b$$

$$b=78\ 730$$

$$p_2/\mathrm{Pa}=10\ 132.5\times24.46+78\ 730=326\ 571$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$T_2 = \frac{p_2 V_2}{nR} = 961.8\ \mathrm{K}$$

$$\Delta U = nC_{V,m}(T_2 - T_1)$$

$$= 1\ \mathrm{mol} \times \frac{3}{2} \times 8.314\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}} \times (961.8\ \mathrm{K} - 298\ \mathrm{K})$$

$$= 8\ 278\ \mathrm{J}$$

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} p\mathrm{d}V$$

$$= -\int_{V_1}^{V_2} \{[10\ 132.5 V_m/(\mathrm{dm^3 \cdot mol^{-1}}) + b]\mathrm{Pa}\}\mathrm{d}V$$

$$= -\left[\frac{1}{2} \times 10\ 132.5\ \mathrm{Pa \cdot mol \cdot dm^{-3}}(V_2^2 - V_1^2) + b(V_2 - V_1)\ \mathrm{Pa}\right]$$

$$= -\frac{1}{2}\{10\ 132.5\ \mathrm{Pa \cdot mol \cdot dm^{-3}}[(24.46\ \mathrm{dm^3})^2 - (12.23\ \mathrm{dm^3})^2] \times 10^{-3} + 78\ 730\ \mathrm{Pa} \times (24.46\ \mathrm{dm^3} - 12.23\ \mathrm{dm^3}) \times 10^{-3}\}$$

$$= -3\ 239\ \mathrm{J}$$

$$Q = \Delta U - W = (8\ 278 + 3\ 239) \times 10^{-3}\ \mathrm{kJ}$$

$$= 11.52\ \mathrm{kJ}$$

上述三条不同途径的 $p-V$ 图如图 2-14所示。

在 $p-V$ 图中，由 a,b,c 三条线下的面积大小次序可得功的大小为

$$|W_b| < |W_a| < |W_c|$$

由于终态体积相同，p 大 T 也大，从图中得

$$p_b < p_a < p_c$$

则 $T_b < T_a < T_c$，理想气体的热力学能是温度的函数，则

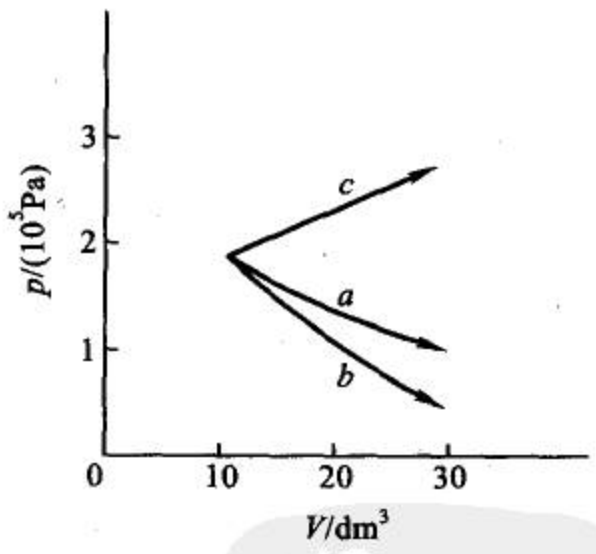


图 2-14

$$\Delta U_b < \Delta U_a < \Delta U_c$$

24. 某一热机的低温热源为 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(是压力为 50 大气压力下的沸点)。

试分别计算热机的理论转换系数。

解： (1) $\eta = \dfrac{T_2 - T_1}{T_2} = \dfrac{373\ \mathrm{K} - 313\ \mathrm{K}}{373\ \mathrm{K}} \times 100\% = 16.1\%$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

(2) $\eta = \dfrac{T_2 - T_1}{T_2} = \dfrac{538\ \text{K} - 313\ \text{K}}{538\ \text{K}} \times 100\% = 41.8\%$

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,问最少需做多少功? 已知 273 K 时的冰的融化热为 335 $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$。

解: $\beta = \dfrac{Q_1}{W} = \dfrac{T_1}{T_2 - T_1}$

$$W = Q_1 \frac{T_2 - T_1}{T_1}$$

$$= 335\ \text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \times 1\ \text{kg} \times \frac{298\ \text{K} - 273\ \text{K}}{273\ \text{K}}$$

$$= 30.68\ \text{kJ}$$

26. 有如下反应,设都在 298 K 和标准大气压力下进行,请比较各个反应的 ΔU 与 ΔH 的大小,并说明这差别主要是什么因素造成的。

(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)完全氧化为 PbO(s)和 SO_2(g)。

解: (1) $C_{12}H_{22}O_{11}(s) + 12O_2(g) \rightleftharpoons 12\ CO_2(g) + 11H_2O(l)$

$\Delta_r H_m = \Delta_r U_m + \sum \nu_B RT, \qquad \sum \nu_B = 12 - 12 = 0$

$\Delta_r H_m = \Delta_r U_m$

(2) $8C_{10}H_8$(萘,s) $+ 21O_2(g) \rightleftharpoons 10\ C_6H_4(COOH)_2(s) + 2H_2O(l)$

$\sum \nu_B = -21 < 0$

$\Delta_r H_m < \Delta_r U_m$

(3) $C_2H_5OH(l) + 3O_2(g) \rightleftharpoons 2CO_2(g) + 3H_2O(l)$

$\sum \nu_B = 2 - 3 = -1 < 0$

$\Delta_r H_m < \Delta_r U_m$

(4) PbS(s)完全氧化为 PbO(s)和 SO_2(g)

$PbS(s) + 1.5O_2(g) \rightleftharpoons PbO(s) + SO_2(g)$

$\sum \nu_B = 1 - 1.5 = -0.5 < 0$

$\Delta_r H_m < \Delta_r U_m$

差别的原因是由反应式中气体的化学计量数之和 $\sum \nu_B$ 的符号不同而造成的,当 $\sum \nu_B = 0$ 时,$\Delta_r H_m = \Delta_r U_m$;当 $\sum \nu_B > 0$ 时,$\Delta_r H_m > \Delta_r U_m$;当 $\sum \nu_B < 0$ 时,$\Delta_r H_m < \Delta_r U_m$。

27. 0.500 g 正庚烷放在弹式热量计中,燃烧后温度升高 2.94 K。若热量计本身及其附件的热容为 8.177 $\text{kJ} \cdot \text{K}^{-1}$,计算 298 K 时正庚烷的摩尔燃烧焓(热

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

量计的平均温度为 298 K)。

解：0.500 g 正庚烷燃烧后放出的恒容热效应为

$$Q_V = 8.177\ \text{kJ} \cdot \text{K}^{-1} \times (-2.94\ \text{K}) = -24.04\ \text{kJ}$$

1 mol 正庚烷燃烧后放出的等容热效应为

$$\Delta_c U_m = \frac{Q_V}{m/M}$$

$$= -\frac{24.04\ \text{kJ}}{0.500\ \text{g}/(100.2\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1})}$$

$$= -4\,818\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

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

正庚烷的燃烧焓为

$$\Delta_c H_m^{\ominus}(C_7H_{16}, 298\ \text{K}) = \Delta_c U_m + \sum \nu_B RT$$

$$= -4\,818\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + (7-11) \times 8.314 \times 10^{-3}\ \text{kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 298\ \text{K}$$

$$= -4\,828\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

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 $\Delta_f H_m^{\ominus}(\text{AgCl}, \text{s}, 298.15\ \text{K})$。

$$Ag_2O(s) + 2HCl(g) \xlongequal{} 2AgCl(s) + H_2O(l)$$

$$\Delta_r H_{m,1}^{\ominus}(298.15\ \text{K}) = -324.9\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (1)$$

$$2Ag(s) + \frac{1}{2}O_2(g) \xlongequal{} Ag_2O(s)$$

$$\Delta_r H_{m,2}^{\ominus}(298.15\ \text{K}) = -30.57\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (2)$$

$$\frac{1}{2}H_2(g) + \frac{1}{2}Cl_2(g) \xlongequal{} HCl(g)$$

$$\Delta_r H_{m,3}^{\ominus}(298.15\ \text{K}) = -92.31\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (3)$$

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

$$\Delta_r H_{m,4}^{\ominus}(298.15\ \text{K}) = -285.84\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (4)$$

解：(1) $\times\frac{1}{2}$ + (2) $\times\frac{1}{2}$ + (3) − (4) $\times\frac{1}{2}$得

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

$$\Delta_f H_m^{\ominus}(\text{AgCl}, T) = \frac{1}{2}\Delta_r H_m^{\ominus}(1) + \frac{1}{2}\Delta_r H_m^{\ominus}(2) + \Delta_r H_m^{\ominus}(3) - \frac{1}{2}\Delta_r H_m^{\ominus}(4)$$

$$= \frac{1}{2} \times (-324.9\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) + \frac{1}{2} \times (-30.57\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$+(-92.31\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})-\frac{1}{2}\times(-285.84\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$$

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

29. 在 298.15 K 及 100 kPa 压力时,设环丙烷、石墨及氢气的燃烧焓 $\Delta_c H_m^\ominus$(298.15 K)分别为 $-2\,092\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $-393.8\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$及 $-285.84\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$。若已知环丙烷 $C_3H_6(g)$的标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus(298.15\ \text{K})=20.50\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$。试求:

(1) 环丙烷的标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus(298.15\ \text{K})$;

(2) 环丙烷异构化变为丙烯的摩尔反应焓变值 $\Delta_r H_m^\ominus(298.15\ \text{K})$。

解: (1)　　$3C(s)+3H_2(g)\longrightarrow C_3H_6(\text{环丙烷})$

该反应的反应热就是环丙烷的生成焓,即

$$\Delta_f H_m^\ominus(C_3H_6)=\Delta_r H_m^\ominus(T)=-\sum\nu_B\Delta_c H_m^\ominus(B)$$

$$=3\Delta_c H_m^\ominus\{C(s)\}+3\Delta_c H_m^\ominus\{H_2(g)\}-\Delta_c H_m^\ominus\{C_3H_6(g)\}$$

$$=3\times(-393.8\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})+3\times(-285.84\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$$
$$-(-2\,092\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$$

$$=53.08\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

(2) C_3H_6(环丙烷)$\longrightarrow CH_3CH{=}CH_2$

$$\Delta_r H_m^\ominus(T)=\Delta_f H_m^\ominus(\text{丙烯},T)-\Delta_f H_m^\ominus(\text{环丙烷},T)$$

$$=20.50\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}-53.08\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$=-32.58\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

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

$$CH_3COOH(l)+C_2H_5OH(l)\rightleftharpoons CH_3COOC_2H_5(l)+H_2O(l)$$

$$\Delta_r H_m^\ominus(298.15\ \text{K})=-9.20\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

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

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

$$-9.20\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}=-874.54\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}-1\,366\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}-\Delta_c H_m^\ominus(CH_3COOC_2H_5,l)-0$$

$$\Delta_c H_m^\ominus(CH_3COOC_2H_5,l)=-2\,231.3\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

乙酸乙酯的燃烧反应如下:

$$CH_3COOC_2H_5(l)+5O_2(g)\rightleftharpoons 4CO_2(g)+4H_2O(l)$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

该反应的反应焓变就是乙酸乙酯的燃烧焓,即

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

$$-2\,231.3\ kJ\cdot mol^{-1} = 4\times(-393.51\ kJ\cdot mol^{-1}) + 4\times(-285.83\ kJ\cdot mol^{-1}) - \Delta_f H_m^\ominus(CH_3COOC_2H_5,l) - 0$$

$$\Delta_f H_m^\ominus(CH_3COOC_2H_5,l) = -486.06\ kJ\cdot mol^{-1}$$

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)。

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

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

解:

$$C(石墨) \longrightarrow C(g) \quad (1)$$

$$H_2(g) \longrightarrow 2H(g) \quad (2)$$

$$C(石墨) + 2H_2(g) \longrightarrow CH_4(g) \quad (3)$$

反应(3) −2×(2) −(1)得

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

$$\Delta_r H_m^\ominus(4) = \Delta_r H_m^\ominus(3) - 2\Delta_r H_m^\ominus(2) - \Delta_r H_m^\ominus(1)$$

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

$$= -1\,649.28\ kJ\cdot mol^{-1}$$

$$\varepsilon(C—H) \approx -\frac{1}{4}\Delta_r H_m^\ominus(4) = -\frac{1}{4}\times(-1\,649.28\ kJ\cdot mol^{-1})$$

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

32. 反应 $H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \equiv\!=\!= H_2O(l)$,在 298 K 和标准压力下的摩尔反应焓变为 $\Delta_r H_m^\ominus(298.15\ K) = -285.84\ kJ\cdot mol^{-1}$。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为 $\Delta_{vap} H_m^\ominus(373\ K) = 40.65\ kJ\cdot mol^{-1}$。

$$C_{p,m}(H_2,g) = 29.07\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1} + (8.36\times 10^{-4}\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-2})T$$

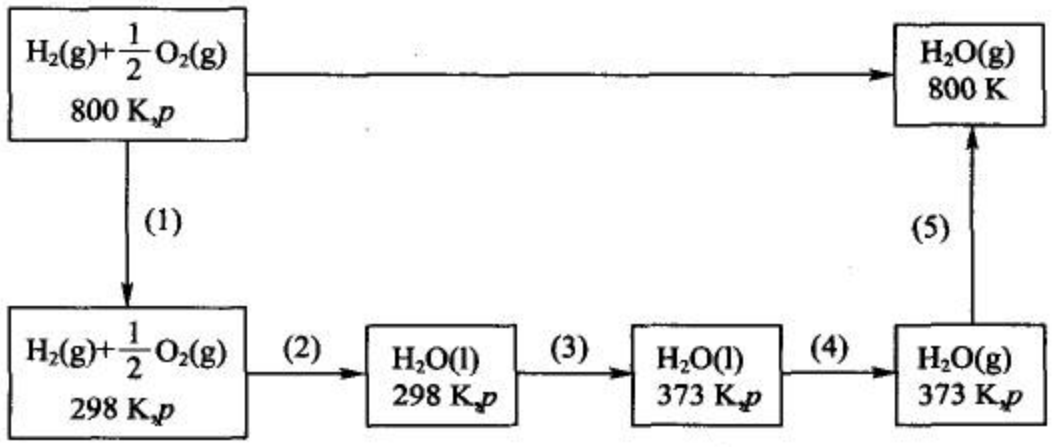
$$C_{p,m}(O_2,g) = 36.16\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1} + (8.45\times 10^{-4}\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-2})T$$

$$C_{p,m}(H_2O,g) = 30.00\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1} + (10.7\times 10^{-3}\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-2})T$$

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

解: 设计如下过程,

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn



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

$$= \int_{800\ K}^{298\ K}[47.15\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1} - (4.14\times10^{-4}\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-2})T]dT$$

$$= (47.15\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1})\times(298\ K - 800\ K) - \left(\frac{1}{2}\times 4.14\right.$$

$$\left.\times10^{-4}\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-2}\right)\times[(298\ K)^2 - (800\ K)^2]$$

$$= -23\ 555.2\ J\cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_r H_m(2) = -285.84\ kJ\cdot mol^{-1}(题意)$$

$$\Delta_r H_m(3) = \int_{298\ K}^{373\ K} C_{p,m}\{H_2O(l)\}dT = \int_{298\ K}^{373\ K}(75.26\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1})dT$$

$$= 5\ 644.5\ J\cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_r H_m(4) = 40.65\ kJ\cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_r H_m(5) = \int_{373\ K}^{800\ K} C_{p,m}\{H_2O(g)\}dT$$

$$= \int_{373\ K}^{800\ K}[30.00\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1} + (10.7\times10^{-3}\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-2})T]dT$$

$$= 15\ 531.7\ J\cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_r H_m = \Delta_r H_m(1) + \Delta_r H_m(2) + \Delta_r H_m(3) + \Delta_r H_m(4) + \Delta_r H_m(5) = -247.6\ kJ\cdot mol^{-1}$$

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,试判断容器中是何种气体。设振动的贡献可忽略不计。

解: 忽略振动能对 C_V 的贡献,单原子理想气体的 $C_{V,m}=\frac{3}{2}R$,$\gamma=\frac{C_{p,m}}{C_{V,m}}=\frac{\frac{5}{2}R}{\frac{3}{2}R}=$ 1.67。

双原子理想气体的 $C_{V,m}=\frac{5}{2}R$,$\gamma=\frac{C_{p,m}}{C_{V,m}}=\frac{\frac{7}{2}R}{\frac{5}{2}R}=1.4$。

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

绝热可逆过程：

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

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1}$$

$$\frac{298\ \text{K}}{298\ \text{K} - 21\ \text{K}} = \left(\frac{6\ \text{dm}^3}{5\ \text{dm}^3}\right)^{\gamma-1}$$

$$\gamma = 1.4$$

故容器中的气体应该是氮气。

34. 将 H_2O 看作刚体非线性分子,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) 经典理论将分子视为刚体,无振动能,每个分子的平动自由度为 3,非线性分子的转动自由度为 3。每个平动自由度和每个转动自由度对能量的贡献为 $\frac{1}{2}kT$。

$$\varepsilon = \varepsilon_t + \varepsilon_v = 3 \times \left(\frac{1}{2}kT\right) + 3 \times \left(\frac{1}{2}kT\right) = 3kT$$

$$E_m = L \cdot \varepsilon = L \cdot 3kT = 3RT$$

$$C_{V,m} = \left(\frac{\partial E_m}{\partial T}\right)_V = \left[\frac{\partial(3RT)}{\partial T}\right]_V = 3R$$

$$C_{p,m} = C_{V,m} + R = 4R = 4 \times 8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$= 33.26\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

(2) 如果温度升高,振动能全部释放出来。非线性分子的振动自由度为 $(3n-6)$,每个振动自由度对能量的贡献为 kT。

$$\varepsilon = \varepsilon_t + \varepsilon_r + \varepsilon_v$$

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

$$E_m = L \cdot \varepsilon = 6RT$$

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

$$C_{p,m} = C_{V,m} + R = 7R = 7 \times 8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$= 58.20\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

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：

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

物质	$\Delta_f H_m^\ominus$/(kJ·mol^{-1})	$\overline{C}_{p,m}$/(J·mol^{-1}·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：

$$298\ \mathrm{K}\{C_2H_2(g)+2.5O_2(g)+10N_2(g)\}\xrightleftharpoons{\Delta H=0}T\{2CO_2(g)+H_2O(g)+10N_2(g)\}$$

$$\searrow^{\Delta H(1)} \qquad \nearrow_{\Delta H(2)}$$

$$298\ \mathrm{K}\{2CO_2(g)+H_2O(g)+10N_2(g)\}$$

燃烧反应在瞬间进行，视为绝热过程，所以 $\Delta_r H_m^\ominus = 0$。

$$\begin{aligned}\Delta H(1) &= [2\Delta_f H_m^\ominus(CO_2)+\Delta_f H_m^\ominus(H_2O,l)-\Delta_f H_m^\ominus(C_2H_2)-2.5\Delta_f H_m^\ominus(O_2)]\times 1\ \mathrm{mol}\\ &= 2\ \mathrm{mol}\times(-393.51\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}})+1\ \mathrm{mol}\times(-241.82\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}})\\ &\quad -1\ \mathrm{mol}\times 226.7\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}-0\\ &= -1\ 255.54\ \mathrm{kJ}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta H(2) &= \int\sum C_p(\text{生成物})\,\mathrm{d}T\\ &= \int\{[2C_{p,m}(CO_2)+C_{p,m}(H_2O,g)+10C_{p,m}(N_2,g)]\times 1\ \mathrm{mol}\}\,\mathrm{d}T\\ &= \int_{T_1}^{T_2}[(2\times 37.1+33.58+10\times 29.12)\ \mathrm{J\cdot K^{-1}}]\,\mathrm{d}T\\ &= 398.98\ \mathrm{J\cdot K^{-1}}\times(T_2-T_1)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta H &= \Delta H(1)+\Delta H(2)\\ 0 &= -1\ 255.54\times 10^3\ \mathrm{J}+398.98\ \mathrm{J\cdot K^{-1}}\times(T_2-298\ \mathrm{K})\\ T_2 &= 3\ 445\ \mathrm{K}\end{aligned}$$

四、自测题和答案

Ⅰ. 选择题

1. 物质的量为 n 的纯理想气体，该气体的下列物理量中，其值确定后，其他状态函数方有定值的是(　　)。

(a) p　　(b) V　　(c) T,U　　(d) T,p

2. 有一真空绝热瓶子，通过阀门和大气相隔。当阀门打开时，大气(视为理

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

想气体)进入瓶内,此时瓶内气体的温度将(　　)。

(a) 升高　　(b) 降低　　(c) 不变　　(d) 不确定

3. 公式 $\Delta H = Q_p$ 适用于下列过程中的(　　)。

(a) 理想气体从 1 013.25 kPa 反抗恒定的外压 101.325 kPa 膨胀

(b) 273 K,101.325 kPa 下冰融化成水

(c) 298 K,101.325 kPa 下电解 $CuSO_4$ 水溶液

(d) 气体从状态 Ⅰ 等温可逆变化到状态 Ⅱ

4. 可逆机的效率为 η,冷冻机的冷冻系数为 β,则 β 和 η 的数值满足(　　)。

(a) $\eta < 1, \beta < 1$　　(b) $\eta \leqslant 1, \beta \leqslant 1$

(c) $\eta < 1, \beta > 1$　　(d) $\eta < 1$,β 可能小于、等于或大于 1

5. 对于一定量的理想气体,有可能发生的过程是(　　)。

(1) 对外做功且放出热量

(2) 恒容绝热升温、无非膨胀功

(3) 恒压绝热膨胀

(4) 恒温绝热膨胀

(a) (1),(4)　　(b) (2),(3)

(c) (3),(4)　　(d) (1),(2)

6. 实际气体经节流膨胀后,(　　)。

(a) $Q < 0, \Delta H = 0, \Delta p < 0$

(b) $Q = 0, \Delta H = 0, \Delta T < 0$

(c) $Q = 0, \Delta H < 0, \Delta p < 0$

(d) $Q = 0, \Delta H = 0, \Delta p < 0$

7. 某气体的状态方程为 $pV_m = RT + bp$(b 为大于零的常数),此气体向真空绝热膨胀后的温度将(　　)。

(a) 不变　　(b) 上升　　(c) 下降　　(d) 不确定

8. 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 $\kappa = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$。$\alpha, \beta, \kappa$ 三者间的关系为(　　)。

(a) $\alpha \cdot \beta = p \cdot \kappa$　　(b) $\alpha \cdot \beta \cdot \kappa = 1$

(c) $\alpha \cdot \kappa = \beta / p$　　(d) $\alpha = p \cdot \beta \cdot \kappa$

9. van der Waals 气体经 Joule 实验后(绝热向真空膨胀),气体的温度将(　　)。

(a) 上升　　(b) 下降　　(c) 不变　　(d) 不确定

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

10. 有一容器四壁导热,上部有一可移动的活塞,在该容器中同时放入锌粒和盐酸,发生化学反应后活塞将上移一定距离,以锌粒和盐酸为系统,则(　　)。

(a) $Q<0, W<0, \Delta U<0$

(b) $Q<0, W=0, \Delta U>0$

(c) $Q=0, W<0, \Delta U<0$

(d) $Q=0, W<0, \Delta U=0$

11. 1 mol,373 K,标准大气压力下的水经下列两个不同过程达到 373 K,标准大气压力下的水汽:(1) 等温可逆蒸发,(2) 真空蒸发。这两个过程中功和热的关系为(　　)。

(a) $W_1<W_2, Q_1>Q_2$　　(b) $W_1<W_2, Q_1<Q_2$

(c) $W_1=W_2, Q_1=Q_2$　　(d) $W_1>W_2, Q_1<Q_2$

12. 1 mol 液体苯在 298 K 时置于弹式热量计中完全燃烧,生成水和二氧化碳气体,同时放热 3 264 $kJ \cdot mol^{-1}$,则其等压燃烧焓为(　　)。

(a) 3 268 $kJ \cdot mol^{-1}$　　(b) −3 265 $kJ \cdot mol^{-1}$

(c) 3 264 $kJ \cdot mol^{-1}$　　(d) −3 268 $kJ \cdot mol^{-1}$

13. 1 个大气压下,C(石墨) + $O_2(g)$═══$CO_2(g)$的反应热为 $\Delta_r H_m^\ominus$,下列说法中错误的是(　　)。

(a) $\Delta_r H_m^\ominus$ 就是 $CO_2(g)$的生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus$

(b) $\Delta_r H_m^\ominus$ 是 C(石墨)的燃烧焓

(c) $\Delta_r H_m^\ominus = \Delta_r U_m^\ominus$

(d) $\Delta_r H_m^\ominus > \Delta_r U_m^\ominus$

14. 在等压下,无论用什么过程进行一个 A + B═══C 的反应,若 $\Delta_r H_m>0$,则该反应一定为(　　)。

(a) 吸热反应　　(b) 放热反应

(c) 视反应过程而定　　(d) 无热量变化

15. 已知 298 K,101.325 kPa 下,甲烷的标准摩尔生成焓为 −74.8 $kJ \cdot mol^{-1}$,固态石墨的原子化焓(即稳定单质变为单个气态原子的焓变)为 717 $kJ \cdot mol^{-1}$,氢气的原子化焓为 218 $kJ \cdot mol^{-1}$,则 C—H 键的键焓为(　　)。

(a) 208 $kJ \cdot mol^{-1}$　　(b) 416 $kJ \cdot mol^{-1}$

(c) 624 $kJ \cdot mol^{-1}$　　(d) 832 $kJ \cdot mol^{-1}$

Ⅱ. 填空题

1. 1 mol HCl(g) 在 298 K,标准大气压力下,溶于水中,Q _____ 0,W _____ 0,ΔH _____ 0。

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

2. 给自行车打气时，把气筒内的空气作为系统，设气筒、橡皮管和轮胎均不导热，则该过程中 Q _____ 0，W _____ 0。

3. 在一封闭的铝锅内装半锅水，放在炉子上加热，以水和蒸汽为系统，则 Q _____ 0，W _____ 0，ΔU _____ 0，ΔH _____ 0。

4. 273 K，标准大气压力下，1 mol 固体冰融化为水，其 Q _____ 0，W _____ 0，ΔU _____ 0，ΔH _____ 0。

5. 在一个绝热箱内装有浓硫酸和水，开始中间用隔膜分开，然后弄破隔膜，使水和浓硫酸混合。以水和硫酸为系统，则 Q _____ 0，W _____ 0，ΔU _____ 0。

6. 1 mol 单原子理想气体始态为 273 K，标准大气压力，经下列过程：a 恒容升温 1 K；b 恒温压缩至体积缩减一半；c 恒压升温 10 K；d 绝热可逆压缩至体积减一半。上述四过程中，终态压力最大的是过程_____，最小的是过程_____；终态温度最高的是过程_____，最低的是过程_____。

7. 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终态压力，则终态的温度 $T_{可逆}$ _____ $T_{不可逆}$，终态的体积 $V_{可逆}$ _____ $V_{不可逆}$，过程的焓变 $\Delta H_{可逆}$ _____ $\Delta H_{不可逆}$。

8. 1 mol 单原子理想气体，从 273 K，2 标准大气压力下经 pT = 常数的可逆途径压缩至压力增加一倍的终态，则该过程的 ΔU 为_____。

Ⅲ. 证明题

1. 对于理想气体：

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p = \frac{pC_{V,m}}{R}$$

2. 设 Joule - Thomson 系数 μ_{J-T} 和 C_p 皆是常数，证明：

$$H = C_pT - \mu_{J-T}C_pp + 常数$$

3. 证明 van der Waals 气体 $(p + a/V_m^2)(V_m - b) = RT$ 的 Joule 系数：

$$\mu_J = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = -a/(V_m^2C_{V,m})$$

Ⅳ. 计算题

1. 在一个带有活塞的绝热装置中，盛有 298 K，100 g 的氮气，活塞上的压力为 $3.039\ 75 \times 10^5$ Pa，突然将活塞上的压力降至 $1.013\ 25 \times 10^5$ Pa，气体膨胀，计算氮气在该过程中的 ΔU 和 ΔH。已知氮气的 $C_{V,m} = 20.71\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$。

2. 1 mol 单原子理想气体从始态 273K，202.65 kPa 沿着 p/V = 常数的可逆途径变化到压力加倍的终态。试求：

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

(1) 通过该过程后体系的 ΔU,ΔH 和过程的 Q,W。

(2) 该途径的热容 C。

3. 某实际气体的状态方程为 $pV_m = RT + \left(b - \frac{a}{RT}\right)$,常数 $b > 0$,在 Boyle 温度 T_B 时,$pV_m = RT_B$,现有该气体从始态 p_1,T_B 进行节流膨胀,试问终态的温度如何变化?

4. 298.15 K 时的草酸的标准摩尔燃烧焓为 $-251.9\ kJ \cdot mol^{-1}$,根据下面表值数据计算:

(1) 298.15 K 时的草酸的标准摩尔生成焓。

(2) 318.15 K 时的草酸的标准摩尔生成焓。

(3) 298.15 K 时的草酸的燃烧热力学能变化 $\Delta_c U_m$。

物质	$\Delta_f H_m^{\ominus}$(298.15 K)/(kJ · mol^{-1})	$C_{p,m}$(298.15 K)/(J · mol^{-1} · K^{-1})
$H_2(g)$	0	28.87
$O_2(g)$	0	29.29
C(石墨)	0	8.79
$H_2O(l)$	-285.9	75.31
$CO_2(g)$	-393.5	37.24
$(COOH)_2(s)$	?	97.91

Ⅴ. 附加题

空气在 323 K,100 标准大气压力下,Joule - Thomson 系数 μ_{J-T} 为 $1.263 \times 10^{-6}\ K \cdot Pa^{-1}$,在 348 K,100 标准大气压力下,Joule - Thomson 系数 μ_{J-T} 为 $1.056 \times 10^{-6}\ K \cdot Pa^{-1}$,气体热容在 323 K 时为 $33.10\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$,在 348 K 时为 $32.59\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$,假定 μ_{J-T} 和热容与温度有线性关系,试计算 323 K 时热容随压力的改变率 $(\partial C_p/\partial p)_T$(实验观测值为 $3.014 \times 10^{-7}\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} \cdot Pa^{-1}$)。

自测题答案

Ⅰ. 1—d; 2—a; 3—b; 4—d; 5—a; 6—d; 7—a; 8—d; 9—b; 10—a; 11—a; 12—d; 13—d; 14—c; 15—b

Ⅱ. 1—(<,>,<); 2—(=,>); 3—(>,=,>,>); 4—(>,>,>,>); 5—(=,=,=);6—(d,c,d,b); 7—(<,<,<); 8—(-1 702 J)

Ⅳ. 1—ΔU = -4 220 J, ΔH = -5 908 J

2—(1) ΔU = 10 214 J, ΔH = 17 023 J, W = -3 404.6 J, Q = 13 619 J

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

(2) $C = C_V + \frac{1}{2}nR = 2nR = 16.63\ \mathrm{J \cdot K^{-1}}$

3—终态温度下降(提示:证明 Joule－Thomson 系数 $\mu_{J-T} = b/C_p > 0$)

4—(1) $\Delta_f H_m\{(COOH)_2, 298.15\ K\} = -821.0\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$

(2) $\Delta_f H_m\{(COOH)_2, 318.15\ K\} = -821.1\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$

(3) $\Delta_c U_m\{(COOH)_2, 298.15\ K\} = -255.6\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$

V. $(\partial C_p/\partial p)_T = 2.998 \times 10^{-7}\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} \cdot Pa^{-1}}$

$$\left[\text{提示:}\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = \frac{\partial}{\partial p}\left\{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p\right\}_T = \frac{\partial}{\partial T}\left\{\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T\right\}_p = \frac{\partial}{\partial T}(-C_p\mu_{J-T})_p\right]$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

第三章 热力学第二定律

一、基本公式和内容提要

1. Carnot 定理

$$\eta_{\mathrm{I}} \leqslant \eta_{\mathrm{R}} \quad \left\{\sum\left(\frac{Q}{T}\right)_i \leqslant 0\right\} \tag{3-1}$$

(1) 热机效率的极限为 η_{R}。

(2) 由热功交换的不可逆性引出的这个不等式解决了自发变化的共同判别准则。

2. 热力学第二定律的数学表达式——Clausius 不等式

$$\Delta S_{\mathrm{A}\to\mathrm{B}} - \sum_{\mathrm{A}}^{\mathrm{B}} \frac{\delta Q}{T} \geqslant 0 \tag{3-2}$$

3. 熵函数的定义

$$\mathrm{d}S \overset{\mathrm{def}}{=\!=} \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{\mathrm{R}} \tag{3-3}$$

4. Boltzmann 熵定理

$$S = k \ln \Omega \tag{3-4}$$

5. Helmholtz(亥姆霍兹)自由能定义

$$A \overset{\mathrm{def}}{=\!=} U - TS \tag{3-5}$$

6. Gibbs 自由能定义

$$G \overset{\mathrm{def}}{=\!=} H - TS \tag{3-6}$$

7. 热力学判据

(1) 熵判据： $(\mathrm{d}S)_{U,V} \geqslant 0$ (3-7-1)

(2) Helmholtz 自由能判据：$(\mathrm{d}A)_{T,V,W_f=0} \leqslant 0$ (3-7-2)

(3) Gibbs 自由能判据： $(\mathrm{d}G)_{T,p,W_f=0} \leqslant 0$ (3-7-3)

8. 热力学基本关系式

(1) 组成恒定、不做非膨胀功的封闭系统的热力学基本方程：

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$dU = TdS - pdV \tag{3-8-1}$$

$$dH = TdS + Vdp \tag{3-8-2}$$

$$dA = -SdT - pdV \tag{3-8-3}$$

$$dG = -SdT + Vdp \tag{3-8-4}$$

(2) Maxwell 关系式:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \tag{3-8-5}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \tag{3-8-6}$$

(3) 热容与 T,S,p,V 的关系:

$$C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \tag{3-8-7}$$

$$C_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \tag{3-8-8}$$

$$C_p - C_V = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \tag{3-8-9}$$

(4) 均相 p,V,T 系统,热力学能、焓、熵的方程:

$$dU = C_V dT + \left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p\right]dV \tag{3-8-10}$$

$$dH = C_p dT + \left[V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right]dp \tag{3-8-11}$$

$$dS = \frac{C_V}{T}dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV \tag{3-8-12}$$

$$= \frac{C_p}{T}dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp \tag{3-8-13}$$

9. Gibbs 自由能与温度的关系——Gibbs - Helmholtz 公式

$$\left[\frac{\partial(\Delta G/T)}{\partial T}\right]_p = -\frac{\Delta H}{T^2} \tag{3-9}$$

热力学第二定律

热力学第二定律的 Kelvin 说法为:不可能从单一热源取出热使之完全变为功而不发生其他变化。这一说法揭示了热功交换的不可逆性。Kelvin 说法的另一种表述形式为:第二类永动机是不可能造成的。热力学第二定律的 Clausius 说法为:不可能把热从低温物体传到高温物体而不引起其他变化。这一说法揭示了热量传递的不可逆性。若从能量的品位角度论述热力学第二定律还可说成一切自发过程都是向着能量品位降低的过程进行。

人们在研究热功交换规律的基础上,抓住了事物的共性,提出了具有普遍意

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

义的熵函数。根据熵函数以及由此导出的其他热力学函数,可以解决化学反应的方向和限度问题。这就是热力学第二定律的重要作用。

Carnot 定理

热力学第二定律证明,所有工作于同温热源与同温冷源之间的热机,其效率都不能超过可逆机,这便是 Carnot 定理。由 Carnot 定理得到一个重要推论:所有工作于同温热源与同温冷源之间的可逆机,其热机效率都相等,即可逆机的效率与工作物质无关。这一重要推论使理想气体 Carnot 循环的结论可以推广到任意工作物质的可逆机了。

自发过程的共同特征——不可逆性,都可以归结到热功交换的不可逆性。Carnot 定理引出了不等式 $\eta_I \leqslant \eta_R$,不仅解决了热机效率的极限问题,而且也是所有不可逆过程共同的判别准则。就是这个不等式,解决了化学反应的方向问题,所以 Carnot 定理具有非常重大的意义。

熵函数和熵增加原理

熵是系统的状态函数、容量性质,是一个宏观物理量,它与微观物理量——热力学概率 Ω 的关系为

$$S = k \ln \Omega$$

依据 Clausius 不等式:

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

可用来判别过程的可逆性,等号表示可逆,不等号表示不可逆。系统若经历一个微小的变化,其熵变为可逆过程中的热温商:

$$\mathrm{d}S = \frac{\delta Q_R}{T}$$

在绝热条件下,若系统发生一个可逆变化,则 $\Delta S = 0$,若系统发生一个不可逆变化,则 $\Delta S > 0$,所以在绝热系统中熵值永不减少。

在隔离系统中(该系统也必然是绝热的),若发生一个不可逆变化(在这样条件下的不可逆变化必定是个自发变化),系统的熵一定增加。若一个隔离系统已达到平衡态,再发生任何过程都是可逆的。所以在隔离系统中,熵值永不减少,这就是熵增加原理。

Boltzmann 公式 $S = k \ln \Omega$ 中 ,熵是一个宏观物理量,热力学概率是个微观量,这是一个联系宏观热力学与统计热力学的桥梁公式。

Helmholtz 自由能和 Gibbs 自由能

Helmholtz 自由能是状态函数、容量性质,其定义为 $A \overset{\text{def}}{=\!=} U - TS$。在等温过程中,一个封闭系统所能做的最大功,等于其 Helmholtz 自由能的减少,即 $-W \leqslant -\Delta A$, $W = W_e + W_f$,等号表示可逆,不等号表示不可逆。若系统在等温、等容且

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

不做非膨胀功的情况下，则 $\Delta A_{T,V,W_f=0} \leqslant 0$，若系统任其自然不去管它，则等号表示可逆平衡，不等号表示自发变化。利用 Helmholtz 自由能，在一定条件下可以判别自发变化方向。

Gibbs 自由能是状态函数、容量性质，其定义为 $G \overset{\text{def}}{=\!=} H - TS$。在等温等压下，一个封闭系统所能做的最大非膨胀功等于其自由能的减少，$-W_f \leqslant -\Delta G$，等号表示可逆，不等号表示不可逆。若系统在等温、等压且不做非膨胀功的情况下，则 $\Delta G_{T,p,W_f=0} \leqslant 0$，若系统任其自然不去管它，则等号表示可逆平衡，不等号表示自发变化。利用 Gibbs 自由能，在一定条件下可以判别自发变化的方向。

热力学基本关系式及其应用

组成不变的封闭系统，在不做非膨胀功时的热力学基本关系式见(3-8-1)式~(3-8-4)式，利用这些基本公式可以导出更多的热力学函数之间的关系式，如(3-8-5)式~(3-8-8)式。这些公式均表示系统在平衡态时的热力学函数之间的关系，更重要的是，一些不易实测的偏微商可以用实验测得的偏微商来代替，如公式(3-8-5)式，(3-8-8)式。

热力学第三定律

20 世纪初，在大量低温实验的基础上建立了热力学第三定律，有如下三种说法。

(1) Nernst(能斯特)热定理(1906 年)：在温度趋于热力学温度 0 K 时的等温过程中，系统的熵值不变，即 $\lim\limits_{T\to 0}(\Delta S)_T = 0$。

(2) Planck(普朗克)假定(1912—1920 年)：在 0 K 时，任何完整晶体的熵等于零。

(3) 不能用有限的步骤把一个物体的温度降到热力学温标的 0 K。

一些基本过程的 $\Delta S, \Delta G, \Delta A$ 的运算列于表 3-1。

表 3-1 一些基本过程的 $\Delta S, \Delta G, \Delta A$ 的运算公式($W_f=0$)

基本过程	ΔS	ΔG	ΔA
理想气体，等温可逆过程	$nR\ln\frac{V_2}{V_1}$	$nRT\ln\frac{p_2}{p_1}$	$\Delta A_T = W_R = -nRT\ln\frac{V_2}{V_1}$
任意物质，等压过程	$\int_{T_1}^{T_2}\frac{C_p}{T}\mathrm{d}T$	$\Delta H-\Delta(TS)$，$\int_{T_1}^{T_2}-S(T)\mathrm{d}T$	$\Delta U-\Delta(TS)$
任意物质，等容过程	$\int_{T_1}^{T_2}\frac{C_V}{T}\mathrm{d}T$	$\Delta H-\Delta(TS)$	$\Delta U-\Delta(TS)$，$\int_{T_1}^{T_2}-S(T)\mathrm{d}T$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

续表

基本过程	ΔS	ΔG	ΔA
理想气体,绝热可逆过程	0	$\Delta H - S\Delta T$	$\Delta U - S\Delta T$
理想气体,从 p_1, V_1, T_1 到 p_2, V_2, T_2 的过程	(1) $nR\ln\frac{V_2}{V_1} + C_V\ln\frac{T_2}{T_1}$ (2) $nR\ln\frac{p_1}{p_2} + C_p\ln\frac{T_2}{T_1}$ (3) $C_V\ln\frac{p_2}{p_1} + C_p\ln\frac{V_2}{V_1}$	$\Delta H - \Delta(TS)$	$\Delta U - \Delta(TS)$
等温、等压可逆相变	$\frac{\Delta_{相变}H}{T}$	0	W_R
等温、等压化学反应	$\sum_B \nu_B S_m^\ominus(B)$, $\Delta_r S_m^\ominus(T_{2'}) = \Delta_r S_m^\ominus(T_1) + \int_{T_1}^{T_2}\frac{\sum_B \nu_B C_{p,m}(B)}{T}dT$	$\Delta_r G_m = \Delta_r H_m - T\Delta_r S_m$, $\Delta_r G_m = -RT\ln K_p^\ominus + RT\ln Q_p$	$\Delta U - T\Delta S$

二、思考题和例题

(一) 思考题

1. 指出下列公式的适用范围。

(1) $\Delta_{mix}S = -R\sum n_B \ln x_B$

(2) $\Delta S = nR\ln\frac{p_1}{p_2} + C_p\ln\frac{T_2}{T_1} = nR\ln\frac{V_2}{V_1} + C_V\ln\frac{T_2}{T_1}$

(3) $dU = TdS - pdV$

(4) $\Delta G = \int V dp$

(5) $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T$

(6) $\frac{d\ln p}{dT} = \frac{\Delta_{vap}H_m}{RT^2}$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

2. 下列各过程中的运算公式,哪些是正确的？哪些是错误的？

(1) 理想气体真空膨胀:

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

(2) 水在 298 K,标准大气压力下蒸发:

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T}$$

(3) 恒温、恒压可逆电池反应:

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$$

(4) 实际气体节流膨胀:

$$\Delta S = \int_{p_1}^{p_2} -\frac{V}{T}\mathrm{d}p$$

(5) 恒温、恒压条件下,可逆相变:

$$\Delta S = \left[\frac{\partial(-\Delta G)}{\partial T}\right]_p$$

3. 判断下列各题说法是否正确,并说明原因。

(1) 不可逆过程一定是自发的,而自发过程一定是不可逆的。

(2) 有人用下列事实来否定热力学第二定律,请指出错误所在。

(a) 理想气体等温膨胀过程 $\Delta U = 0$,热全部变成了功,与 Kelvin 说法不符。

(b) 冷冻机可以从低温热源吸热放给高温热源,这与 Clausius 说法不符。

(c) 被压瘪了的乒乓球放在热水中能复原,这是个从单一热源吸热对外做功的过程,与 Kelvin 说法不符。

(3) 凡熵增加过程都是自发过程。

(4) 不可逆过程的熵永不减少。

(5) 系统达平衡时,熵值最大,自由能最小。

(6) 某系统当热力学能、体积恒定时,$\Delta S < 0$ 的过程则不能发生。

(7) 某系统从始态经一个绝热不可逆过程到达终态,为了计算某些热力学函数的变量,可以设计一个绝热可逆过程,从同一始态出发到达同一终态。

(8) 在绝热系统中,发生一个不可逆过程从状态 Ⅰ → Ⅱ,不论用什么方法,系统再也回不到原来状态了。

(9) 绝热循环过程一定是可逆循环过程。

(10) C_p 恒大于 C_V。

4. 将下列不可逆过程设计为可逆过程。

(1) 理想气体从压力 p_1 向真空膨胀至 p_2。

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

(2) 两块温度分别为 T_1,T_2 的铁块($T_1 > T_2$)相接触,最后终态温度为 T。

(3) 将理想混合气体 A 和 B 分离成纯 A 和纯 B。

(4) 303 K,标准大气压力下的 $H_2O(l)$向真空蒸发为 303 K,标准大气压力的 $H_2O(g)$。

(5) 化学反应 $A(g) + B(g) \longrightarrow C(g) + D(g)$。

(6) 理想气体从 p_1,T_1,V_1 经绝热不可逆变化到 p_2,T_2,V_2。

5. 回答下列问题:

(1) 欲提高 Carnot 机效率,可以增加两个热源的温差,若增加温差为 ΔT,问是保持 T_1 不变、升高 T_2 有利,还是保持 T_2 不变、降低 T_1 有利?

(2) (a) 有人想利用地球内部的热岩体和地表具有不同的温度来制造地热发电机。

(b) 有人想利用赤道和地球两极的温差来制造热机。

(c) 有人想利用大气层中不同高度的不同压力所造成的压力差来做功。

(d) 有人想利用海洋深处与表面的温差来制造热机。

以上四种想法有道理吗? 为什么?

(3) 在始态Ⅰ和终态Ⅱ之间有甲、乙、丙、丁四条途径,其中甲、乙为可逆途径,丙、丁为不可逆途径,试指出其中哪几个等号是错误的?

$$\left(\sum \frac{\delta Q_R}{T}\right)_{甲} \overset{①}{=\!=} \left(\sum \frac{\delta Q_R}{T}\right)_{乙} \overset{②}{=\!=} \left(\sum \frac{\delta Q}{T}\right)_{丙} \overset{③}{=\!=} \left(\sum \frac{\delta Q}{T}\right)_{丁}$$

$$④ \| \qquad ⑤ \| \qquad ⑥ \| \qquad ⑦ \|$$

$$\Delta S_{甲} \overset{⑧}{=\!=} \Delta S_{乙} \overset{⑨}{=\!=} \Delta S_{丙} \overset{⑩}{=\!=} \Delta S_{丁}$$

(4) 请画出 Carnot 循环在下列坐标上的示意图(图 3-1):

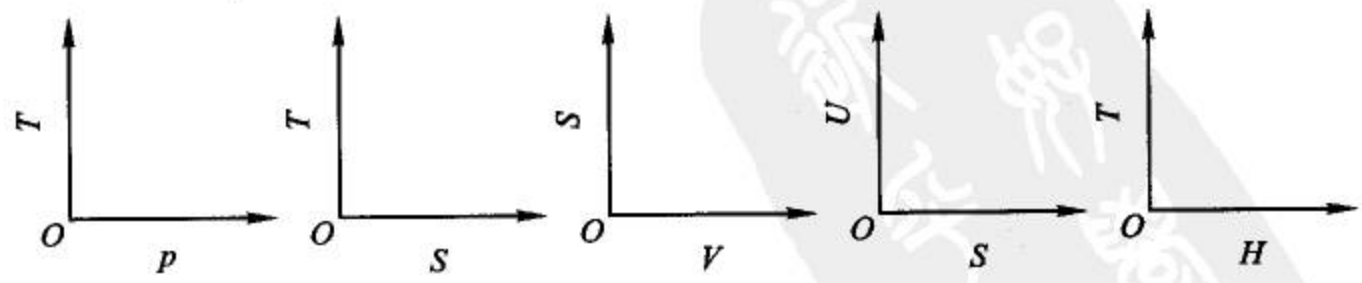
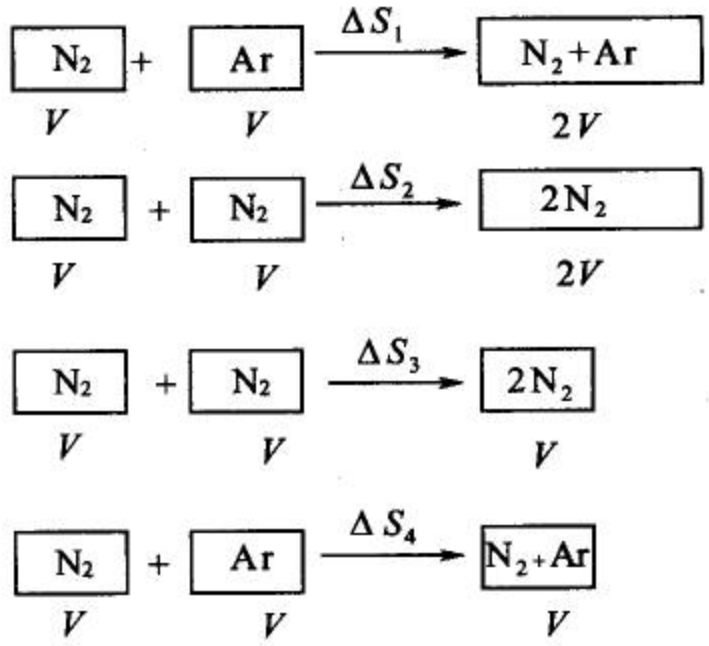


图 3-1

(5) 计算下列四种理想气体在恒温混合过程中的 ΔS:

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn



(6) 1 mol 温度为 T 的理想气体,经绝热不可逆膨胀,体积增加一倍,没有对外做功。问:(a) 该气体的温度会不会改变?(b) 该气体的熵变为多少?(c) 环境熵有没有变化?

(7) 指出下列各过程中热力学函数 $Q,W,\Delta U,\Delta H,\Delta S,\Delta G,\Delta A$ 哪些为零,哪些绝对值相等:

(a) 理想气体真空膨胀。

(b) 实际气体绝热可逆膨胀。

(c) 水在 273.15 K,标准大气压力下凝结成冰。

(d) 理想气体等温可逆膨胀。

(e) 理想气体绝热节流膨胀。

(f) 真实气体绝热节流膨胀。

(g) $H_2(g)$和 $O_2(g)$在绝热钢瓶中发生反应生成水。

(h) 下述气相反应在等温、等压下可逆进行,不做非膨胀功。

$$A(g) + B(g) \rightleftharpoons 2C(g)$$

(i) 若上述反应为不可逆变化,情况又将如何?

(二) 思考题选解

1. (1) 封闭系统平衡态,理想气体等温混合,混合前每种气体单独存在时的压力都相等,且等于混合后气体的总压力。

(2) 理想气体从始态 p_1,V_1,T_1 经历任何过程到达终态 p_2,V_2,T_2。

(3) 组成不变的封闭系统平衡态,不做非膨胀功的一切过程。

(4) 组成不变的封闭系统,不做非膨胀功的等温过程。

(5) 封闭均相系统平衡态。

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

(6) 单组分两相平衡,其中一相为理想气体。

2. (1) 对;(2) 对;(3) 错;(4) 对;(5) 错。

3. (1) 后者说法正确,前者错误。例如不可逆压缩就不是自发过程。

(2) (a) Kelvin 说法为:不可能从单一热源取出热使之完全变为功而不发生其他变化。关键是不发生其他变化,理想气体等温膨胀时热全部变成了功,体积增大了,环境体积缩小了,发生了变化,故原说法并不违反 Kelvin 说法。

(b) Clausius 说法为:不可能把热从低温物体传到高温物体而不引起其他变化。冷冻机从低温热源吸热放给高温热源时环境失去了功,得到了热,发生了变化,故并不违反 Clausius 说法。

(3) 必须在隔离系统中。

(4) 必须在隔离系统中。

(5) 绝热系统或隔离系统达平衡时,熵值最大,等温、等压不做非膨胀功的条件下,系统达平衡时自由能最小。

(6) 公式 $\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V$,当 U, V 恒定时,$\mathrm{d}S = 0, \Delta S < 0$ 的过程不可能发生。但上述公式必须在组成不变的封闭系统、不做非膨胀功的条件下才能适用。

(7) 根据熵增加原理,绝热不可逆过程的 $\Delta S > 0$,而绝热可逆过程的 $\Delta S = 0$,从同一始态出发,经历一个绝热不可逆过程后的熵值和经历一个绝热可逆过程后的熵值永不相等,不可能达到同一终态。

(8) 在绝热系统中发生一个不可逆过程,从状态 Ⅰ → Ⅱ,$\Delta S > 0, S_{\mathrm{Ⅱ}} > S_{\mathrm{Ⅰ}}$,仍在绝热系统中,从状态 Ⅱ 出发,无论经历什么过程,系统熵值有增无减,所以永远回不到原来状态。

(9) 对的,因为绝热系统中如果发生一个可逆变化,$\Delta S = 0$,发生一个不可逆变化,$\Delta S > 0$。如果在循环过程中有一步不可逆,系统熵值就增加,便回不到原来状态,只有步步可逆,$\Delta S = 0$,系统才能回到原来状态。

(10) $C_p - C_V = \dfrac{T\alpha^2 V}{\kappa}, \alpha = \dfrac{1}{V}\left(\dfrac{\partial V}{\partial T}\right)_p, \kappa = -\dfrac{1}{V}\left(\dfrac{\partial V}{\partial p}\right)_T$。因为 $\left(\dfrac{\partial V}{\partial T}\right)_p > 0$,$\left(\dfrac{\partial V}{\partial p}\right)_T < 0$,即 $\alpha > 0, \kappa > 0$,则 $C_p - C_V > 0$,C_p 恒大于 C_V。但有例外,如对 277.15 K的水而言,$\left(\dfrac{\partial V}{\partial T}\right)_p = 0$,此时 $C_p = C_V$。

4. (1) 设计等温可逆膨胀。

(2) 在 T_1 和 T_2 之间设置无数个温差为 $\mathrm{d}T$ 的热源,使铁块 T_1 和 $T_1 - \mathrm{d}T$,$T_1 - 2\mathrm{d}T, \cdots$ 的热源接触,无限缓慢地达到终态温度 T,使铁块 T_2 与 $T_2 + \mathrm{d}T$,$T_2 + 2\mathrm{d}T, \cdots$ 的热源接触,无限缓慢地趋于终态温度 T。

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

(3) 如图 3 -2 所示,用两个滑动时既不漏气又无摩擦的绝热套筒 *abcd* 和 *efgh*,*ef* 和 *cd* 为半透膜,前者只能透过 A,后者只能透过 B,将两筒以无限缓慢的速度反向滑动,便能可逆地分开 A 和 B。

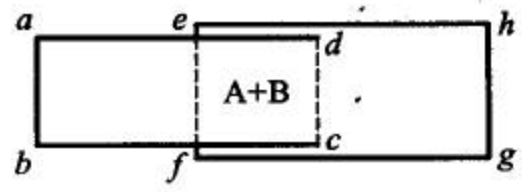
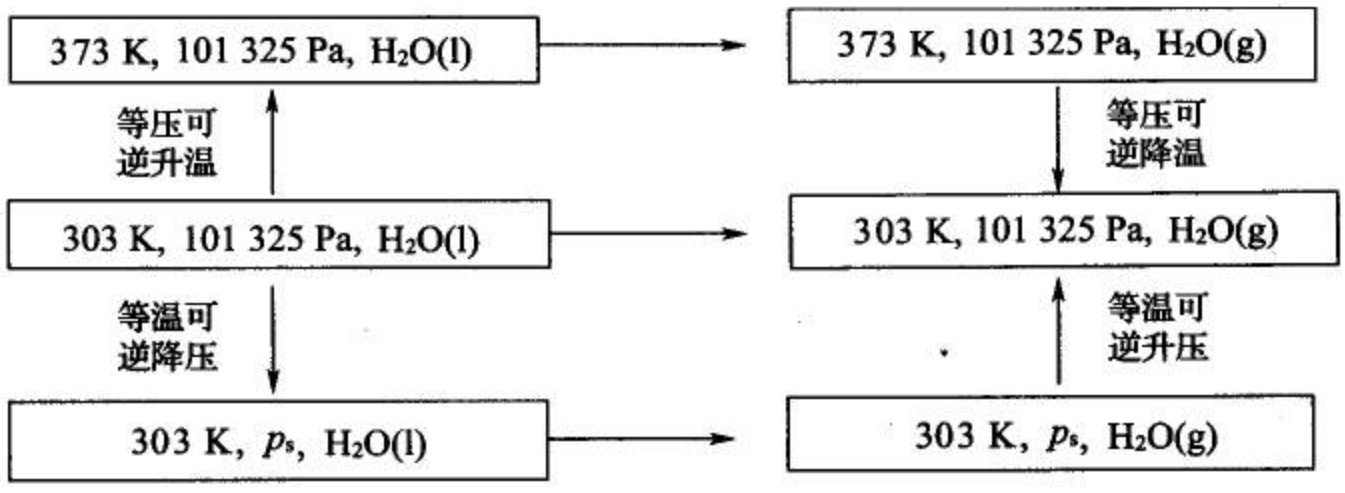


图 3 -2

(4) 可以设计两条可逆途径:一条是等压可逆;另一条是等温可逆。



上图中 p_s 为 $H_2O(l)$ 在 303 K 的饱和蒸气压。

(5) 可安排在 van't Hoff 平衡箱内进行可逆反应。如果是氧化还原反应,设法安排成可逆电池。

(6) 可设计如图 3 -3 所示四条途径,从状态 p_1, V_1, T_1 变化到 p_2, V_2, T_2。

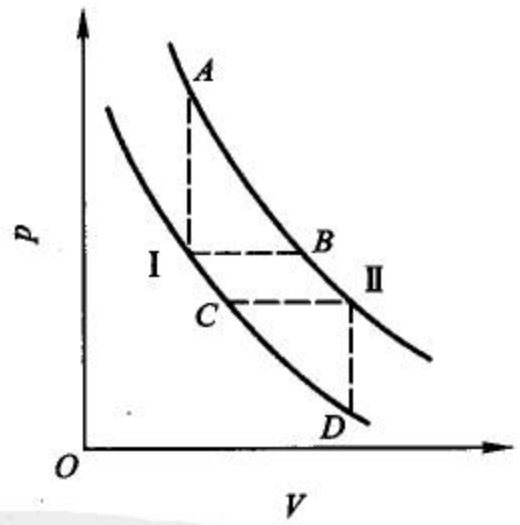


图 3 -3

(a) 等容可逆升压到状态 A 后再等温可逆膨胀至状态Ⅱ。

(b) 等压可逆膨胀至状态 B 后再等温可逆膨胀至状态Ⅱ。

(c) 等温可逆膨胀至状态 C 后再等压可逆膨胀至状态Ⅱ。

(d) 等温可逆膨胀至状态 D 后再等容可逆升压至状态Ⅱ。

5. (1) $\eta = 1 - \dfrac{T_1}{T_2}$, $\left(\dfrac{\partial \eta}{\partial T_1}\right)_{T_2} = -\dfrac{1}{T_2}$, $\mathrm{d}\eta_1 = -\dfrac{1}{T_2}\mathrm{d}T_1$

$$\left(\frac{\partial \eta}{\partial T_2}\right)_{T_1} = \frac{T_1}{T_2^2}, \quad \mathrm{d}\eta_2 = \frac{T_1}{T_2^2}\mathrm{d}T_2$$

已知 $|\mathrm{d}T_1| = |\mathrm{d}T_2|$,则 $\dfrac{\mathrm{d}\eta_1}{\mathrm{d}\eta_2} = \dfrac{T_2}{T_1} > 1$,所以当温差变化相同时,保持 T_2 不变、降低 T_1 对提高热机效率有利。

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

(2) (a),(b)和(d)从理论上分析是可行的;(c)的设想是错误的,因为压力随高度分布服从 Boltzmann 平衡分布,在平衡状态下无推动力可言。

(3) 其中②,③,⑥,⑦四个等号是错误的。

(4)如图 3 -4 所示:

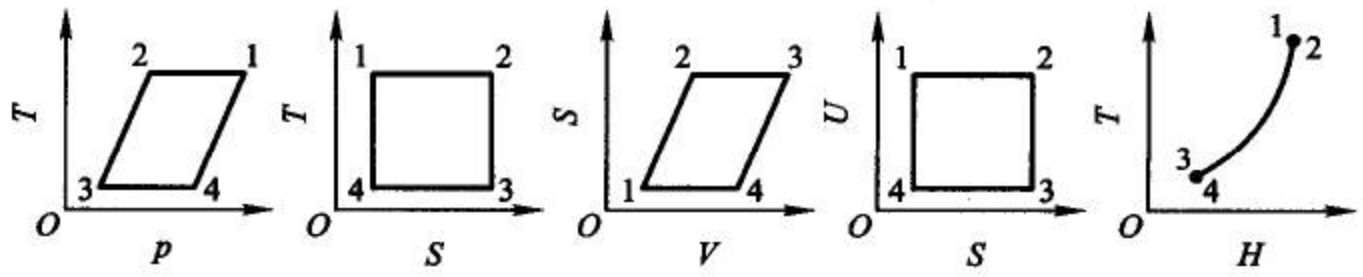


图 3 -4

(5) $\Delta S_1 = 2R \ln 2, \Delta S_2 = 0, \Delta S_3 = -2R \ln 2, \Delta S_4 = 0$。

(6) (a) $Q = 0, W = 0$,则 $\Delta U = 0$,理想气体的热力学能是温度的函数,现热力学能恒定,则膨胀后温度不变。

(b) 绝热膨胀对外不做功,只可能是向真空膨胀。对于真空膨胀可设计等温可逆膨胀,则熵变为

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nR \ln 2 = 5.763 \ \mathrm{J \cdot K^{-1}}$$

$$\Delta S_{环} = \frac{Q_{环}}{T} = 0$$

(7) (a) $Q = W = \Delta U = \Delta H = 0$。

(b) $Q_R = \Delta S = 0, \Delta U = W$。

(c) $Q_p = \Delta H, \Delta G = 0, \Delta A = W_R$。

(d) $\Delta U = \Delta H = 0, Q = -W_R, \Delta G = \Delta A$。

(e) $\Delta H = 0, \Delta U = 0$(证明如下)。

$$\mu \doteq \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = -\frac{(\partial H/\partial p)_T}{(\partial H/\partial T)_p}$$

$$= -\frac{1}{C_p}\left[\frac{\partial (U + pV)}{\partial p}\right]_T$$

$$= -\frac{1}{C_p}\left\{\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T + \left[\frac{\partial (pV)}{\partial p}\right]_T\right\}$$

对理想气体:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = 0, \quad \left[\frac{\partial (pV)}{\partial p}\right]_T = 0$$

所以 $\mu = 0$。因为 $\mu = 0$,所以 $\mathrm{d}T = 0$。$U = f(T)$,则 $\Delta U = 0$。

(f) $Q_V = \Delta U = 0$。

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

(g) $W_R = \Delta A = 0, \Delta G = 0, \Delta U = \Delta H$。

(h) 等温、等压,不做非膨胀功的不可逆变化 $\Delta G < 0$,因此不能与(g)中达到同一终态。$W = -p\Delta V = 0; \Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = \Delta U + p\Delta V = \Delta U$。

(三) 例题

例 1 一个理想 Carnot 热机在温差为 100 K 的两个热源之间工作,若热机效率为 25%,计算 T_1,T_2 和功。已知每一循环中热源 T_1 吸热 1 000 J,假定所做的功 W 以摩擦热的形式完全消失在 T_2 热源上,求该热机每一循环后熵变和环境的熵变。

解: Carnot 热机效率为

$$\eta = \frac{T_2 - T_1}{T_2}$$

$$25\% = \frac{100\ \text{K}}{T_2}, \quad T_2 = 400\ \text{K}, \quad T_1 = 300\ \text{K}$$

热机效率定义:

$$\eta = -\frac{W}{Q_2}$$

$$\eta = \frac{-W}{Q_1 - W}, \quad 25\% = \frac{-W}{1\ 000\ \text{J} - W}, \quad W = -333.3\ \text{J}$$

$$Q_2 = \frac{-W}{\eta} = \frac{333.3\ \text{J}}{25\%} = 1\ 333\ \text{J}$$

$$\Delta S_{系} = 0 \text{(热机循环一周回到原态)}$$

由题意知,热机对环境所做的功完全以摩擦热的形式释放在 T_2 热源上。故 T_2 热源得到了 W 的热量,放出了 Q_2 的热量。

$$\Delta S_{环} = \frac{Q_{环,1}}{T_1} + \frac{Q_{环,2}}{T_2} = \frac{Q_1}{T_1} + \frac{-Q_2 - W}{T_2}$$

$$= \frac{1\ 000\ \text{J}}{300\ \text{K}} + \frac{(-1\ 333 + 333.3)\ \text{J}}{400\ \text{K}}$$

$$= 0.83\ \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

例 2 有一绝热系统(如图 3-5 所示),中间隔板为导热壁,右边容积为左边容积的 2 倍,已知气体的 $C_{V,m} = 28.03\ \text{J} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$。试求:

(1) 不抽掉隔板达平衡后的 ΔS。

(2) 抽掉隔板达平衡后的 ΔS 。

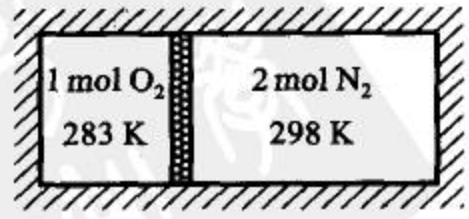


图 3-5

解: (1) 不抽掉隔板最后达热平衡,平衡后的温度为 T,设左边为室 1,右边为室 2,则

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$n_{O_2}C_{V,m}(T-T_1)=n_{N_2}C_{V,m}(T_2-T)$$

$$1\ \text{mol}\times(T-283\ \text{K})=2\ \text{mol}\times(298\ \text{K}-T)$$

$$T=293\ \text{K}$$

$$\Delta S=n_{O_2}C_{V,m}\ln\frac{T}{T_1}+n_{N_2}C_{V,m}\ln\frac{T}{T_2}$$

$$=1\ \text{mol}\times 28.03\ \text{J}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}\times\ln\frac{293\ \text{K}}{283\ \text{K}}+2\ \text{mol}\times 28.03\ \text{J}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}\times\ln\frac{293\ \text{K}}{298\ \text{K}}$$

$$=0.024\ 8\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

（2）抽掉隔板后的熵变由两部分组成，一部分为上述热熵变化，另一部分为等温混合熵变。

$$\Delta S_1=0.024\ 8\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_2=n_{O_2}R\ln\frac{3V}{V}+n_{N_2}R\ln\frac{3V}{2V}$$

$$=1\ \text{mol}\times 8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times\ln 3+2\ \text{mol}\times 8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times\ln\frac{3}{2}$$

$$=15.88\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$\Delta S=\Delta S_1+\Delta S_2=15.90\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

例3 在10 g沸水中加入1 g 273.2 K的冰，求该过程的 Q，W，ΔU，ΔH，ΔS 的值各为多少？已知冰的熔化热为6 025 $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$，水的热容 $C_{p,m}=75.31\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$。

解：以10 g水和1 g冰为系统，设热量不传递到环境，并设终态温度为 T。

$$n_{冰}\Delta_{fus}H_m^{\ominus}+n_{冰}C_{p,m}(T-273.2\ \text{K})=n_{水}C_{p,m}(373.2\ \text{K}-T)$$

$$\frac{1}{18}\ \text{mol}\times 6\ 025\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}+\frac{1}{18}\ \text{mol}\times 75.31\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times(T-273.2\ \text{K})$$

$$=\frac{10}{18}\ \text{mol}\times 75.31\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times(373.2\ \text{K}-T)$$

$$T=356.8\ \text{K}$$

$$Q=0$$

$$W=-p\Delta V=0\text{（忽略冰和水的体积差别）}$$

$$\Delta U=Q+W=0$$

$$\Delta H=\Delta U+p\Delta V=0$$

$$\Delta S=\Delta S_1+\Delta S_2+\Delta S_3$$

$$=\frac{n_{冰}\Delta_{fus}H_m^{\ominus}}{T_f}+\int_{T_f}^{T}\frac{n_{冰}C_{p,m}}{T}dT+\int_{T_b}^{T}\frac{n_{水}C_{p,m}}{T}dT$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$= \frac{\frac{1}{18}\ \text{mol} \times 6\ 025\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}}{273.2\ \text{K}} + \frac{1}{18}\ \text{mol} \times 75.31\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times \ln \frac{356.8\ \text{K}}{273.2\ \text{K}}$$

$$+ \frac{10}{18}\ \text{mol} \times 75.31\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times \ln \frac{356.8\ \text{K}}{373.2\ \text{K}}$$

$$= 0.461\ 8\ \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

例 4 一导热良好的固定隔板将一带无摩擦绝热活塞的绝热气缸分为左右两室,左室中充入 1 mol A,右室中充入 2 mol B,设 A 和 B 均为理想气体,起始温度均为 300 K,压力均为 101.325 kPa,始态如图 3 - 6 所示,图中 C 为销钉,$p_{外}$ 为 50.663 kPa。

(1) 若将绝热活塞上的销钉 C 拔掉,求达平衡时,该过程的功及系统的熵变。

(2) 若拔掉销钉后使其可逆膨胀至相同终态压力,则该过程的功和系统熵变又为何值?

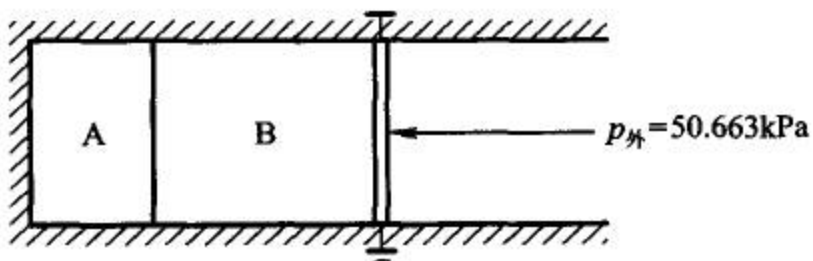


图 3 - 6

解:(1) 据题意,系统应该是(A + B),起始时 A 和 B 的温度、压力均相等,呈热力学平衡态。当拔掉销钉后,气体 B 做绝热等外压膨胀,终态压力等于外压,温度和体积均变化了。气体 A 的状态变化为等容过程,因为 A,B 间的隔板是固定的,又由于隔板导热良好,A 的终态温度与 B 相等,设为 T_2,则系统(A + B)的总熵变为

$$\Delta S = \Delta S_{\text{A}} + \Delta S_{\text{B}} = n_{\text{A}} C_{V,\text{m,A}} \ln \frac{T_2}{T_1} + n_{\text{B}} C_{p,\text{m,B}} \ln \frac{T_2}{T_1} + n_{\text{B}} R \ln \frac{p_{\text{B},1}}{p_{\text{B},2}}$$

式中 T_1,$p_{\text{B},1}$和 $p_{\text{B},2}$均已知,现在剩下的问题是如何获得终态温度 T_2。由于该过程在绝热气缸中进行,活塞也是绝热的,所以 $Q = 0$。则

$$\Delta U = W = W_{\text{A}} + W_{\text{B}} = 0 + W_{\text{B}} = W_{\text{B}}$$

建立下述联立方程即可求 T_2。

$$\begin{aligned} \Delta U &= \Delta U_{\text{A}} + \Delta U_{\text{B}} \\ &= n_{\text{A}} C_{V,\text{m,A}} (T_2 - T_1) + n_{\text{B}} C_{V,\text{m,B}} (T_2 - T_1) \\ &= (1\ \text{mol} \times 1.5R + 2\ \text{mol} \times 2.5R)(T_2 - T_1) \\ &= 6.5\ \text{mol} \times R(T_2 - 300\ \text{K}) \end{aligned} \tag{1}$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$W = W_B = -p_{外}(V_{B,2} - V_{B,1}) = -(p_{B,2}V_{B,2} - p_{B,2}V_{B,1})$$

$$= -n_B R\left(T_2 - T_{B,1}\frac{p_{B,2}}{p_{B,1}}\right)$$

$$= -2\ \text{mol} \times R\left(T_2 - 300\ \text{K} \times \frac{1}{2}\right) \tag{2}$$

联立(1)式和(2)式：

$$6.5\ \text{mol} \times R(T_2 - 300\ \text{K}) = -2\ \text{mol} \times R(T_2 - 150\ \text{K})$$

$$T_2 = 264.7\ \text{K}$$

$$W = -2\ \text{mol} \times 8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (264.7\ \text{K} - 150\ \text{K})$$

$$= -1\,907\ \text{J}$$

$$\Delta S_A = n_A C_{V,m,A} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$= 1\ \text{mol} \times 1.5 \times 8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times \ln \frac{264.7\ \text{K}}{300\ \text{K}}$$

$$= -1.56\ \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_B = n_B C_{p,m,B} \ln \frac{T_2}{T_1} + n_B R \ln \frac{p_{B,1}}{p_{B,2}}$$

$$= 2\ \text{mol} \times (2.5 + 1) \times 8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times \ln \frac{264.7\ \text{K}}{300\ \text{K}}$$

$$+ 2\ \text{mol} \times 8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times \ln 2$$

$$= 4.24\ \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S = \Delta S_A + \Delta S_B = 2.68\ \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

(2) 这是一个绝热可逆膨胀过程,所以系统(A + B)的 $\Delta S = 0$,B 的终态压力 $p_{B,2} = p_{外} = \frac{1}{2}p_{B,1}$，则终态温度可利用 $\Delta S = 0$ 的性质获得。

$$\Delta S = \Delta S_A + \Delta S_B$$

$$= n_A C_{V,m,A} \ln \frac{T_2}{T_1} + n_B C_{p,m,B} \ln \frac{T_2}{T_1} + n_B R \ln \frac{p_{B,1}}{p_{B,2}}$$

$$0 = [n_A C_{V,m,A} + n_B(C_{V,m,B} + R)] \ln \frac{T_2}{T_1} + n_B R \ln \frac{p_{B,1}}{p_{B,2}}$$

$$0 = [1\ \text{mol} \times 1.5 + 2\ \text{mol} \times (2.5 + 1)] \times 8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\times \ln \frac{T_2}{300\ \text{K}} + 2\ \text{mol} \times 8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times \ln 2$$

$$0 = 70.67\ \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \times \ln \frac{T_2}{300\ \text{K}} + 11.53\ \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$T_2 = 254.84\ \mathrm{K}$$

因为 $$Q = 0$$

所以
$$\begin{aligned} W &= \Delta U = \Delta U_{\mathrm{A}} + \Delta U_{\mathrm{B}} \\ &= n_{\mathrm{A}} C_{V,\mathrm{m,A}} (T_2 - T_1) + n_{\mathrm{B}} C_{V,\mathrm{m,B}} (T_2 - T_1) \\ &= 6.5\ \mathrm{mol} \times 8.314\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}} \times (254.84\ \mathrm{K} - 300\ \mathrm{K}) \\ &= -2\,440.5\ \mathrm{J} \end{aligned}$$

另解 求终态温度 T_2 的另一种方法如下。

对于可逆过程：

$$\delta W_{\mathrm{B}} = -p_{\mathrm{B,内}} \mathrm{d}V$$

又 $p_{\mathrm{B}} V_{\mathrm{B}} = n_{\mathrm{B}} R T_{\mathrm{B}}$，对该式全微分后得

$$p_{\mathrm{B}} \mathrm{d}V_{\mathrm{B}} + V_{\mathrm{B}} \mathrm{d}p_{\mathrm{B}} = n_{\mathrm{B}} R \mathrm{d}T_{\mathrm{B}}$$

则
$$\begin{aligned} \delta W_{\mathrm{B}} &= -p_{\mathrm{B}} \mathrm{d}V_{\mathrm{B}} = -(n_{\mathrm{B}} R \mathrm{d}T_{\mathrm{B}} - V_{\mathrm{B}} \mathrm{d}p_{\mathrm{B}}) \\ &= -\left(n_{\mathrm{B}} R \mathrm{d}T_{\mathrm{B}} - n_{\mathrm{B}} R T_{\mathrm{B}} \frac{\mathrm{d}p_{\mathrm{B}}}{p_{\mathrm{B}}} \right) \end{aligned}$$

因为 $$\delta Q = 0$$

所以 $$\mathrm{d}U = \delta W = (\delta W_{\mathrm{A}} + \delta W_{\mathrm{B}}) = \delta W_{\mathrm{B}}$$

则
$$(6.5\ \mathrm{mol} \times R)\mathrm{d}T = -\left(n_{\mathrm{B}} R \mathrm{d}T - n_{\mathrm{B}} R T \frac{\mathrm{d}p_{\mathrm{B}}}{p_{\mathrm{B}}} \right)$$

$$6.5\ \mathrm{mol} \times \mathrm{d}T = -2\ \mathrm{mol} \times \mathrm{d}T + 2\ \mathrm{mol} \times T \frac{\mathrm{d}p_{\mathrm{B}}}{p_{\mathrm{B}}}$$

$$4.25 \int_{T_1}^{T_2} \frac{\mathrm{d}T}{T} = \int_{p_{\mathrm{B},1}}^{p_{\mathrm{B},2}} \frac{\mathrm{d}p_{\mathrm{B}}}{p_{\mathrm{B}}}$$

$$4.25 \ln \frac{T_2}{300\ \mathrm{K}} = \ln \frac{1}{2}$$

$$T_2 = 254.85\ \mathrm{K}$$

显然此法不如第一种方法简便。

例 5 1 mol 单原子理想气体始态为 273 K,101 325 Pa,分别经历下列可逆变化：

(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) 绝热不可逆反抗恒外压 0.5 × 101 325 Pa 膨胀至平衡。

试计算上述各过程的 $Q, W, \Delta U, \Delta H, \Delta S, \Delta G, \Delta A$。(已知 273 K,101 325 Pa 下该气体的摩尔熵为 100 $\mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$。)

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

解：(1) 恒温下压力加倍，则

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

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

$$= -1\ \text{mol} \times 8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \times 273\ \text{K} \times \ln\frac{1}{2}$$

$$= 1\ 573\ \text{J}$$

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

$$= 1\ \text{mol} \times 8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \times \ln\frac{1}{2}$$

$$= -5.763\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$\Delta A = W = 1\ 573\ \text{J}$$

$$\Delta G = \Delta A = 1\ 573\ \text{J}$$

或

$$\Delta G = nRT\ln\frac{p_2}{p_1} = 1\ 573\ \text{J}$$

(2) 恒压下体积加倍：

$$p = \frac{nRT}{V}$$

当 $V_1 \rightarrow 2V_1$ 时，$T_1 \rightarrow 2T_1$，则

$$\Delta U = nC_{V,m}(T_2 - T_1)$$

$$= 1\ \text{mol} \times \frac{3}{2} \times 8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \times 273\ \text{K}$$

$$= 3\ 405\ \text{J}$$

$$W = -p\Delta V = -p_1(2V_1 - V_1) = -p_1V_1 = -nRT$$

$$= -1\ \text{mol} \times 8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \times 273\ \text{K}$$

$$= -2\ 270\ \text{J}$$

$$Q = \Delta U - W = 5\ 675\ \text{J}$$

$$\Delta H = C_p(T_2 - T_1)$$

$$= 1\ \text{mol} \times \frac{5}{2} \times 8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \times 273\ \text{K}$$

$$= 5\ 674\ \text{J}$$

或

$$\Delta H = Q_p = 5\ 674\ \text{J}$$

$$\Delta S = C_p\ln\frac{T_2}{T_1}$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$= 1\ \text{mol} \times \frac{5}{2} \times 8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times \ln 2$$

$$= 14.41\ \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$S_2 = S_1 + \Delta S = 1\ \text{mol} \times 100\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} + 14.41\ \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$= 114.4\ \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta G = \Delta H - \Delta(TS) = \Delta H - (T_2S_2 - T_1S_1)$$

$$= 5\,674\ \text{J} - (2 \times 273\ \text{K} \times 114.4\ \text{J} \cdot \text{K}^{-1} - 273\ \text{K} \times 100\ \text{J} \cdot \text{K}^{-1})$$

$$= -2.949 \times 10^4\ \text{J}$$

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

$$= 3\,405\ \text{J} - (2 \times 273\ \text{K} \times 114.4\ \text{J} \cdot \text{K}^{-1} - 273\ \text{K} \times 100\ \text{J} \cdot \text{K}^{-1})$$

$$= -3.176 \times 10^4\ \text{J}$$

(3) 恒容下压力加倍：

$$V = \frac{nRT}{p}$$

当压力加倍时，温度也加倍，即 $T_2 = 2T_1$，则

$$W = -p\Delta V = 0$$

$$\Delta U = C_V(T_2 - T_1) = 3\,405\ \text{J}$$

$$Q_V = \Delta U = 3\,405\ \text{J}$$

$$\Delta H = C_p(T_2 - T_1) = 5\,674\ \text{J}$$

$$\Delta S = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} = 1\ \text{mol} \times \frac{3}{2} \times 8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times \ln 2$$

$$= 8.644\ \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$S_2 = S_1 + \Delta S = 108.6\ \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta G = \Delta H - \Delta(TS) = \Delta H - (T_2S_2 - T_1S_1)$$

$$= 5\,674\ \text{J} - (2 \times 273\ \text{K} \times 108.6\ \text{J} \cdot \text{K}^{-1} - 273\ \text{K} \times 100\ \text{J} \cdot \text{K}^{-1})$$

$$= -2.632 \times 10^4\ \text{J}$$

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

$$= 3\,405\ \text{J} - (2 \times 273\ \text{K} \times 108.6\ \text{J} \cdot \text{K}^{-1} - 273\ \text{K} \times 100\ \text{J} \cdot \text{K}^{-1})$$

$$= -2.859 \times 10^4\ \text{J}$$

(4) 绝热可逆膨胀至压力减少一半：

$$Q = 0$$

$$p_1^{1-\gamma}T_1^{\gamma} = p_2^{1-\gamma}T_2^{\gamma}$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$\gamma = \frac{C_{p_1,m}}{C_{V_1,m}} = \frac{\frac{5}{2}R}{\frac{3}{2}R} = 1.667$$

$$\left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{1-\gamma} = \left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{\gamma}$$

$$2^{1-1.667} = \left(\frac{T_2}{273\ \mathrm{K}}\right)^{1.667}$$

$$T_2 = 207\ \mathrm{K}$$

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

$$= 1\ \mathrm{mol} \times \frac{3}{2} \times 8.314\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}} \times (207\ \mathrm{K} - 273\ \mathrm{K})$$

$$= -823.1\ \mathrm{J}$$

$$W = \Delta U = -823.1\ \mathrm{J}$$

$$\Delta H = C_p(T_2 - T_1)$$

$$= 1\ \mathrm{mol} \times \frac{5}{2} \times 8.314\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}} \times (207\ \mathrm{K} - 273\ \mathrm{K})$$

$$= -1\ 372\ \mathrm{J}$$

$$\Delta S = \frac{Q_R}{T} = 0$$

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

$$= -1\ 372\ \mathrm{J} - 1\ \mathrm{mol} \times 100\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}} \times (207\ \mathrm{K} - 273\ \mathrm{K})$$

$$= 5\ 228\ \mathrm{J}$$

$$\Delta A = \Delta U - S\Delta T$$

$$= -823.1\ \mathrm{J} - 1\ \mathrm{mol} \times 100\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}} \times (207\ \mathrm{K} - 273\ \mathrm{K})$$

$$= 5\ 777\ \mathrm{J}$$

(5) 绝热不可逆反抗恒外压 0.5 × 101 325 Pa 膨胀至平衡。绝热不可逆过程中不可使用绝热可逆过程方程,现利用下述方法求终态温度。

$$Q = 0$$

$$\Delta U = W$$

$$nC_{V_1,m}(T_2 - T_1) = -p_{外}(V_2 - V_1)$$

$$n\frac{3}{2}R(T_2 - T_1) = -nR\left(T_2 - \frac{T_1}{p_1}p_2\right)$$

$$\frac{3}{2}(T_2 - 273\ \mathrm{K}) = -T_2 + \frac{273\ \mathrm{K}}{101\ 325\ \mathrm{Pa}} \times (0.5 \times 101\ 325\ \mathrm{Pa})$$

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

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$\Delta U = C_V(T_2 - T_1)$$
$$= 1\ \text{mol} \times \frac{3}{2} \times 8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (218.4\ \text{K} - 273\ \text{K})$$
$$= -680.9\ \text{J}$$
$$\Delta H = C_p(T_2 - T_1)$$
$$= 1\ \text{mol} \times \frac{5}{2} \times 8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (218.4\ \text{K} - 273\ \text{K})$$
$$= -1\ 135\ \text{J}$$

理想气体的绝热不可逆过程的熵变计算可使用从状态Ⅰ到状态Ⅱ的普遍熵变公式：

$$\Delta S = nR \ln \frac{p_1}{p_2} + C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$
$$= 1\ \text{mol} \times 8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times \ln \frac{1}{0.5} + 1\ \text{mol} \times \frac{5}{2}$$
$$\times 8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times \ln \frac{218.4\ \text{K}}{273\ \text{K}}$$
$$= 1.125\ \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$
$$S_2 = S_1 + \Delta S = 101.1\ \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$
$$\Delta G = \Delta H - \Delta(TS) = \Delta H - (T_2S_2 - T_1S_1)$$
$$= -1\ 135\ \text{J} - (218.4\ \text{K} \times 101.1\ \text{J} \cdot \text{K}^{-1} - 273\ \text{K} \times 100\ \text{J} \cdot \text{K}^{-1})$$
$$= 4\ 085\ \text{J}$$
$$\Delta A = \Delta U - \Delta(TS) = \Delta U - (T_2S_2 - T_1S_1)$$
$$= -680.9\ \text{J} - (218.4\ \text{K} \times 101.1\ \text{J} \cdot \text{K}^{-1} - 273\ \text{K} \times 100\ \text{J} \cdot \text{K}^{-1})$$
$$= 4\ 539\ \text{J}$$

例 6 1 mol 过冷水在 268 K,101 325 Pa 下凝固,计算：

(1) 最大非膨胀功。

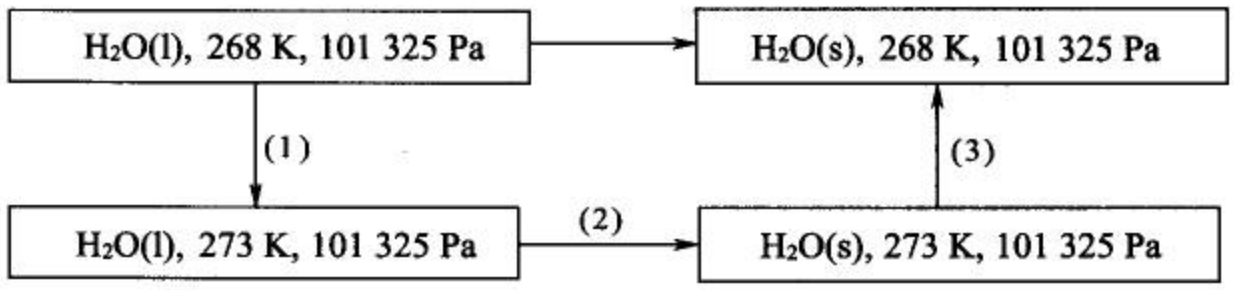
(2) 最大功。

(3) 此过程如在 100×101 325 Pa 下进行,相应的最大功和最大非膨胀功又为多少?

已知水在熔点时的热容差为 37.3 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $\Delta_{fus}H_m$(273 K) = 6.01 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\rho_{水} = 990\ \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$, $\rho_{冰} = 917\ \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$。

解：等温下,一个封闭系统所做的最大功等于 Helmholtz 自由能的减少,即 $(W_{max})_T = \Delta A$。等温、等压下,一个封闭系统所做的最大非膨胀功等于 Gibbs 自由能的减少,即 $-(W_{f,max})_{T,p} = -\Delta G$。所以欲求等温下的最大功和等温、等压下的最大非膨胀功,也就是求算 ΔA 和 ΔG,设计可逆途径如下：

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn



(1) $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$

$$= \int_{T_1}^{T_2} C_p(1)\,\mathrm{d}T + \Delta_{\mathrm{fus}}H_{\mathrm{m}}^{\ominus} + \int_{T_2}^{T_1} C_p(\mathrm{s})\,\mathrm{d}T$$

$$= n[-\Delta_{\mathrm{fus}}H_{\mathrm{m}} + \Delta C_{p,\mathrm{m}}(T_2 - T_1)]$$

$$= 1\ \mathrm{mol} \times (-6.01\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}) + 1\ \mathrm{mol} \times 37.3 \times 10^{-3}\ \mathrm{kJ \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}} \times 5\ \mathrm{K}$$

$$= -5.824\ \mathrm{kJ}$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3$$

$$= C_p(1)\ \ln\frac{T_2}{T_1} + \frac{\Delta H_2}{T_2} + C_p(\mathrm{s})\ \ln\frac{T_1}{T_2}$$

$$= \frac{\Delta H_2}{T_2} + \Delta C_p\ \ln\frac{T_2}{T_1}$$

$$= -\frac{1\ \mathrm{mol} \times 6.01 \times 10^3\ \mathrm{J \cdot mol^{-1}}}{273\ \mathrm{K}} + 1\ \mathrm{mol} \times 37.3\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}} \times \ln\frac{273\ \mathrm{K}}{268\ \mathrm{K}}$$

$$= -21.33\ \mathrm{J \cdot K^{-1}}$$

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

$$= -5\,824\ \mathrm{J} - 268\ \mathrm{K} \times (-21.33\ \mathrm{J \cdot K^{-1}})$$

$$= -107.6\ \mathrm{J}$$

$$-(W_{f,\max})_{T,p} = -\Delta G = 107.6\ \mathrm{J}$$

$$(W_{f,\max})_{T,p} = -107.6\ \mathrm{J}$$

(2) $\Delta A = \Delta G - \Delta(pV) = \Delta G - p\Delta V = \Delta G - p\left(\frac{m}{\rho_{\mathrm{s}}} - \frac{m}{\rho_{\mathrm{l}}}\right)$

$$= -107.6\ \mathrm{J} - 101\,325\ \mathrm{Pa} \times \left(\frac{1\ \mathrm{mol} \times 18.01 \times 10^{-3}\ \mathrm{kg \cdot mol^{-1}}}{917\ \mathrm{kg \cdot m^{-3}}} - \frac{1\ \mathrm{mol} \times 18.01 \times 10^{-3}\ \mathrm{kg \cdot mol^{-1}}}{990\ \mathrm{kg \cdot m^{-3}}}\right)$$

$$= -107.7\ \mathrm{J}$$

$$(W_{\max})_T = \Delta A = -107.7\ \mathrm{J}$$

$$(W_{\max})_T = -107.7\ \mathrm{J}$$

(3) 当上述过程在 100 × 101 325 Pa 下进行时，压力改变了但温度没变，所以最大功不变：

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$(W_{max})_T = -107.7\ \text{J}$$

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial p}\right)_T = \Delta V$$

$$\int_{\Delta G_1}^{\Delta G_2} \mathrm{d}\Delta G = \int_{p_1}^{p_2} \Delta V \mathrm{d}p$$

$$\Delta G_2 = \Delta G_1 + \Delta V(p_2 - p_1)$$

$$= -107.6\ \text{J} + (100 - 1) \times 101\ 325\ \text{Pa} \times \left(\frac{1\ \text{mol} \times 18.01 \times 10^{-3}\ \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}}{917\ \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}} - \frac{1\ \text{mol} \times 18.01 \times 10^{-3}\ \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}}{990\ \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}}\right)$$

$$= -93.07\ \text{J}$$

$$-(W_{f,max})_{T,p} = -\Delta G_2 = 93.07\ \text{J}$$

$$(W_{f,max})_{T,p} = -93.07\ \text{J}$$

例 7　请计算 1 mol 过冷苯(液)在 268.2 K,101 325 Pa 时凝固过程的 ΔS 和 ΔG。已知 268.2 K 时固态苯和液态苯的饱和蒸气压分别为 2 280 Pa 和 2 675 Pa,268.2 K 时苯的熔化热为 9 860 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$。

解：根据已知条件设计可逆过程如下。

$$\begin{array}{lcl}
(268.2\ \text{K},101\ 325\ \text{Pa}) & \mathrm{C_6H_6(l)} \xrightarrow{\Delta G} & \mathrm{C_6H_6(s)} \quad (268.2\ \text{K},101\ 325\ \text{Pa}) \\
 & (1)\downarrow \qquad (5)\uparrow & \\
(268.2\ \text{K},2\ 675\ \text{Pa}) & \mathrm{C_6H_6(l)} \qquad\quad \mathrm{C_6H_6(s)} & \quad (268.2\ \text{K},2\ 280\ \text{Pa}) \\
 & (2)\downarrow \qquad (4)\uparrow & \\
(268.2\ \text{K},2\ 675\ \text{Pa}) & \mathrm{C_6H_6(g)} \xrightarrow{(3)} & \mathrm{C_6H_6(g)} \quad (268.2\ \text{K},2\ 280\ \text{Pa})
\end{array}$$

$$\Delta G_1 = \int_{p_1}^{p_2} V_1 \mathrm{d}p = V_1(p_2 - p_1) = V_1(2\ 675\ \text{Pa} - 101\ 325\ \text{Pa})$$

$$\Delta G_5 = \int_{p_1}^{p_2} V_s \mathrm{d}p = V_s(p_2 - p_1) = V_s(101\ 325\ \text{Pa} - 2\ 280\ \text{Pa})$$

忽略液态苯的体积和固态苯的体积差别,忽略 Δp_1 和 Δp_2 的误差。

$$\Delta G_1 \approx -\Delta G_5$$

途径(2)和(4)都是恒温、恒压可逆相变,则

$$\Delta G_2 = 0, \quad \Delta G_4 = 0$$

$$\Delta G_3 = nRT \ln \frac{p_2}{p_1}$$

$$= 1\ \text{mol} \times 8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 268.2\ \text{K} \times \ln \frac{2\ 280\ \text{Pa}}{2\ 675\ \text{Pa}}$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$= -356.3\ \text{J}$$

$$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3 + \Delta G_4 + \Delta G_5 = \Delta G_3 = -356.3\ \text{J}$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T}$$

$$= \frac{1\ \text{mol} \times (-9\,860\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) - (-356.3\ \text{J})}{268.2\ \text{K}}$$

$$= -35.44\ \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

例 8 利用 Virial 方程 $pV_m = RT + bp$(其中 $b = 2.67 \times 10^{-5}\ \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$):

(1) 当 1 mol H_2 在 298 K,10 × 101 325 Pa 下,反抗恒外压 101 325 Pa 等温膨胀,求所做的功。

(2) 如果 H_2 为理想气体,经历上述过程做功多少? 试与(1)比较之,并解释原因。

(3) 计算过程(1)的 $\Delta U, \Delta H, \Delta S, \Delta G, \Delta A$。

(4) 求该气体的 $C_p - C_V$ 的值。

(5) 该气体在 Joule 实验中温度如何变化?

(6) 该气体在 Joule - Thomson 实验中温度如何变化?

(7) 该气体的热容与温度无关,试导出该气体在绝热可逆过程中的过程方程。

(8) 若该气体状态方程中的 b 与温度有关,请写出用 p, V, T 表示的下述偏微商:

(a) $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$, (b) $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T$, (c) $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T$, (d) $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$

解: (1) $W_1 = -p_{外}\Delta V = -p_2\left[\frac{n(RT_2 + bp_2)}{p_2} - \frac{n(RT_1 + bp_1)}{p_1}\right]$

$$= -\frac{9}{10}nRT = -\frac{9}{10} \times 1\ \text{mol} \times 8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298\ \text{K}$$

$$= -2\,230\ \text{J}$$

(2) $W_2 = -p_{外}\Delta V = -p_2\left(\frac{nRT}{p_2} + \frac{nRT}{p_1}\right)$

$$= -nRT\left(1 - \frac{p_2}{p_1}\right) = -\frac{9}{10}nRT = -2\,230\ \text{J}$$

计算结果得 $W_1 = W_2$,两者相等,这是由于 $W = -p_{外}\Delta V$,将 Virial 方程 $pV_m = RT + bp$ 改写成 $p(V_m - b) = RT$,式中只有体积校正项,没有压力校正项,膨胀过程无需克服分子间的引力,与理想气体具有相同行为,所以等外压过程的膨胀功完全相同。

(3) $\text{d}U = T\text{d}S - p\text{d}V$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

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

$$= T\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{RT}{V_m - b}\right)\right]_V - p$$

$$= T\frac{R}{V_m - b} - p = p - p = 0$$

$\Delta U = 0$

由于该 Virial 方程无压力校正项,说明分子间无引力,所以等温膨胀,热力学能不变。

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = 0 + p_2V_2 - p_1V_1$$

$$= n(RT + bp_2) - n(RT + bp_1) = nb(p_2 - p_1)$$

$$= 1\ \text{mol} \times 2.67 \times 10^{-5}\ \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \times (10 - 1) \times 101\ 325\ \text{Pa}$$

$$= -24.35\ \text{J}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{nRT + nbp}{p}\right)\right]_p = -\frac{nR}{p}$$

$$\Delta S = -\int_{p_1}^{p_2}\frac{nR}{p}\mathrm{d}p = nR\ \ln\frac{p_1}{p_2}$$

$$= 1\ \text{mol} \times 8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times \ln\frac{10 \times 101\ 325\ \text{Pa}}{101\ 325\ \text{Pa}}$$

$$= 19.14\ \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

另解

$$\Delta S = \frac{Q_R}{T} = \frac{\Delta U + \int p\mathrm{d}V}{T} = \frac{1}{T}\int_{V_1}^{V_2} p\mathrm{d}V$$

$$= \frac{1}{T}\int_{V_1}^{V_2}\frac{nRT}{V - b}\mathrm{d}V$$

$$= nR\ \ln\frac{V_2 - b}{V_1 - b} = nR\ \ln\frac{nRT/p_2}{nRT/p_1}$$

$$= nR\ \ln\frac{p_1}{p_2} = 19.14\ \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

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

$$= -24.35\ \text{J} - 298\ \text{K} \times 19.14\ \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$= -5\ 728\ \text{J}$$

$$\Delta A = \Delta U - T\Delta S = 0 - 298\ \text{K} \times 19.14\ \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$= -5\ 704\ \text{J}$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

(4) $C_p - C_V = \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$

$$= (p + 0)\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{nRT + nbp}{p}\right)\right]_p$$

$$= p\frac{nR}{p} = nR = 1\ \text{mol} \times 8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$= 8.314\ \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

(5) Joule 系数为$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_U$,依 Euler 关系:

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

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_U = -\left(\frac{\partial T}{\partial U}\right)_p\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T \tag{1}$$

$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V$,恒温下两边除以 $\mathrm{d}p$ 得

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T - p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$$

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

$$= -T\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{nRT}{p} + nb\right)\right]_p - p\left[\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{nRT}{p} + nb\right)\right]_T$$

$$= -\frac{nRT}{p} + \frac{nRT}{p} = 0 \tag{2}$$

将(2)式代入(1)式得

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_U = 0$$

说明该气体在 Joule 实验中温度不变。

(6) $\mu_{\text{J-T}} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = -\frac{(\partial H/\partial p)_T}{(\partial H/\partial T)_p}$

$$= -\frac{[\partial(U + pV)/\partial p]_T}{C_p}$$

$$= -\frac{(\partial U/\partial p)_T + [\partial(nRT + nbp)/\partial p]_T}{C_p}$$

$$= -\frac{0 + nb}{C_p} < 0$$

另解

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

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$= -\frac{[V - T(\partial V/\partial T)_p]}{C_p}$$

$$= -\frac{\left[V - T\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{nRT + nbp}{p}\right)_p\right]}{C_p}$$

$$= -\frac{\left(V - T\frac{nR}{p}\right)}{C_p} = -\frac{nb}{C_p} < 0$$

在 Joule - Thomson 效应后，$dp < 0$，现证得 $\mu_{J-T} < 0$，所以 $dT > 0$，该种气体在 Joule - Thomson 实验中温度升高。

(7) 由前面(3)证得

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

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = C_V dT$$

$$W = -\int p dV = -\int \frac{RT}{V_m - b} dV$$

因为绝热过程中 $Q = 0$，所以 $\Delta U - W = 0$，则

$$\int C_V dT + \int \frac{RT}{V_m - b} dV = 0$$

$$\int \frac{dT}{T} + \int \frac{R}{C_V(V_m - b)} dV = 0$$

积分上式得

$$\ln T + \frac{R}{C_V} \ln (V_m - b) = 常数$$

$$T(V_m - b)^{R/C_V} = 常数$$

或将 $p(V_m - b) = RT$ 代入上式后可以写成其他形式：

$$p(V_m - b)^{1+R/C_V} = 常数$$

$$T^{1+R/C_V} p^{-R/C_V} = 常数$$

(8) 当 $n = 1$ mol 时，有如下关系：

(a) $$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{RT}{V - b}\right)\right]_V$$

$$= \frac{(V - b)R + RT(db/dT)}{(V - b)^2}$$

$$= \frac{R}{V - b} + \frac{RT}{(V - b)^2}\frac{db}{dT} \quad (1)$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$(b)\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{RT}{p}+b\right)\right]_p$$

$$= -\frac{R}{p} - \frac{db}{dT}$$

$$(c)\ dH = TdS + Vdp$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T + V = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + V$$

$$= -T\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{RT}{p}+b\right)\right]_p + \left(\frac{RT}{p}+b\right)$$

$$= -T\left(\frac{R}{p}+\frac{db}{dT}\right) + \left(\frac{RT}{p}+b\right)$$

$$= b - T\frac{db}{dT}$$

$$(d)\ dU = TdS - pdV$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \qquad (2)$$

将(1)式代入(2)式得

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{RT^2}{(V-b)^2}\frac{db}{dT}$$

例 9　某实际气体状态方程$\left(p+\frac{a}{V_m^2}\right)V_m = RT$,式中 a 为常数,在压力不太大的情况下,将 1 mol 该气体从 p_1, V_1 经恒温可逆过程变化到 p_2, V_2,求该系统的 $\Delta U, \Delta H, \Delta S, \Delta A$ 和 ΔG,以及该过程的 Q 和 W。

解：对于非理想气体经历不同过程状态变化后诸热力学函数变量的求算,不管过程可逆与否均可以利用全微分的性质,即

$$dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial Z}{\partial y}\right)_x dy$$

但在求算与过程有关的热量和功时,需分别对待。对于可逆过程可以用 $W = -\int pdV, Q_R = T\Delta S$ 或 $\Delta U = Q + W$。对于不可逆过程只能用 $\Delta U = Q + W$。

所有的热力学函数变量均用已知值 p_1, V_1, p_2, V_2 表示,所以设热力学变量为 T 和 V。

(1)　$U = f(T, V)$

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

$$= \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \qquad (因为恒温过程, dT = 0)$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$= T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p \qquad (\text{因为 } \mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V)$$

$$= T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \qquad \left(\text{因为 } \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\right)$$

$$= T\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{RT}{V_m} - \frac{a}{V_m^2}\right)_V - p \qquad \left(\text{因为 } p = \frac{RT}{V_m} - \frac{a}{V_m^2}\right)$$

$$= T\frac{R}{V_m} - p$$

$$= \frac{a}{V_m^2}$$

$$\Delta U_m = \int_{V_{m,1}}^{V_{m,2}} \frac{a}{V_m^2}\mathrm{d}V = a\left(\frac{1}{V_{m,1}} - \frac{1}{V_{m,2}}\right)$$

(2) $H = f(T,V)$

$$\mathrm{d}H = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V$$

$$= \left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V \qquad (\text{因为恒温过程,} \mathrm{d}T = 0)$$

$$= \left[T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T + V\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T\right]\mathrm{d}V \qquad (\text{因为 } \mathrm{d}H = T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}p)$$

$$= \left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V + V\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T\right]\mathrm{d}V \qquad \left(\text{因为} \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\right)$$

$$= \left[T\frac{R}{V_m} + V_m\left(-\frac{RT}{V_m^2} + \frac{2a}{V_m^3}\right)\right]\mathrm{d}V_m \qquad \left(\text{因为 } p = \frac{RT}{V_m} - \frac{a}{V_m^2}\right)$$

$$= \frac{2a}{V_m^2}\mathrm{d}V_m$$

$$\Delta H_m = \int_{V_{m,1}}^{V_{m,2}} \frac{2a}{V_m^2}\mathrm{d}V_m = 2a\left(\frac{1}{V_{m,1}} - \frac{1}{V_{m,2}}\right)$$

或

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV)$$

$$= \Delta U + (p_2V_{m,2} - p_1V_{m,1})$$

$$= a\left(\frac{1}{V_{m,1}} - \frac{1}{V_{m,2}}\right) + \left(RT - \frac{a}{V_{m,2}}\right) - \left(RT - \frac{a}{V_{m,1}}\right)$$

$$= 2a\left(\frac{1}{V_{m,1}} - \frac{1}{V_{m,2}}\right)$$

(3) $S = f(T,V)$

$$\mathrm{d}S = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$= \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V \qquad (\text{因为恒温过程}, \mathrm{d}T = 0)$$

$$= \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}V = \frac{R}{V_m}\mathrm{d}V_m \qquad \left(\text{因为 } p = \frac{RT}{V_m} - \frac{a}{V_m^2}\right)$$

$$\Delta S_m = \int_{V_{m,1}}^{V_{m,2}} \frac{R}{V_m}\mathrm{d}V_m = R \ln \frac{V_{m,2}}{V_{m,1}}$$

(4) $\Delta A_m = \Delta U_m - T\Delta S_m$

$$= a\left(\frac{1}{V_{m,1}} - \frac{1}{V_{m,2}}\right) - RT \ln \frac{V_{m,2}}{V_{m,1}}$$

(5) $\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m$

$$= 2a\left(\frac{1}{V_{m,1}} - \frac{1}{V_{m,2}}\right) - RT \ln \frac{V_{m,2}}{V_{m,1}}$$

(6) 因为本过程是恒温可逆过程,所以 $W = -\int p\mathrm{d}V$,即

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

$$= -RT \ln \frac{V_{m,2}}{V_{m,1}} + a\left(\frac{1}{V_{m,1}} - \frac{1}{V_{m,2}}\right)$$

或

$$W = (\Delta A)_T = -RT \ln \frac{V_{m,2}}{V_{m,1}} + a\left(\frac{1}{V_{m,1}} - \frac{1}{V_{m,2}}\right)$$

(7) $Q = \Delta U - W$

$$= a\left(\frac{1}{V_{m,1}} - \frac{1}{V_{m,2}}\right) + RT \ln \frac{V_{m,2}}{V_{m,1}} - a\left(\frac{1}{V_{m,1}} - \frac{1}{V_{m,2}}\right)$$

$$= RT \ln \frac{V_{m,2}}{V_{m,1}}$$

或对于可逆过程,

$$Q = T\Delta S = RT \ln \frac{V_{m,2}}{V_{m,1}}$$

本题的运算方法具有一定的代表性,只要知道状态方程,不同系统当经历不同过程后的热力学状态函数变量和过程中热和功的求算方法均可使用本题的解法。

例 10 在一个带活塞的容器中(设活塞无摩擦、无质量),有氮气 0.5 mol,容器底部有一密闭小瓶,瓶中有液体水 1.5 mol。整个物系温度由热源维持为 373.2 K,压力为 101 325 Pa,今使小瓶破碎,在维持压力为 101 325 Pa 下水蒸发为水蒸气,终态温度仍为 373.2 K。已知水在 373.2 K,101 325 Pa 的蒸发热为

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

40.67 kJ·mol^{-1},氮气和水蒸气均按理想气体处理。求此过程的 Q,W,ΔU,ΔH,ΔS,ΔA 和 ΔG。

解:

$$\begin{bmatrix} 0.5\ \text{mol}\ N_2 \\ 1.5\ \text{mol}\ H_2O(l) \\ 373.2\ \text{K} \\ 101\ 325\ \text{Pa} \end{bmatrix} \longrightarrow \begin{bmatrix} 0.5\ \text{mol}\ N_2 \\ 1.5\ \text{mol}\ H_2O(g) \\ 373.2\ \text{K} \\ 101\ 325\ \text{Pa} \end{bmatrix}$$

始态 终态

摩尔分数为

$$x_{N_2} = \frac{0.5\ \text{mol}}{0.5\ \text{mol} + 1.5\ \text{mol}} = 0.25$$

$$x_{H_2O} = 0.75$$

当小瓶破碎后,水蒸发为水蒸气,为了维持 101 325 Pa,活塞上移,体积增大。为了维持 373.2 K,水蒸发为水蒸气时需吸收热量。$N_2(g)$ 和 $H_2O(g)$ 均视为理想气体,混合时无热效应。$H_2O(l)$ 的体积与 $H_2O(g)$ 相比可忽略不计。

$$Q = n\Delta_{vap}H_m$$

$$= 1.5\ \text{mol} \times 40.67\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= 61.01\ \text{kJ}$$

$$W = -p_{外}\Delta V = -p_{外}\left[\frac{(n_{N_2} + n_{H_2O})RT}{p_2} - \frac{n_{N_2}RT}{p_1}\right]$$

$$= -n_{H_2O}RT \qquad (\text{因为 } p_{外} = p_2 = p_1 = 101\ 325\ \text{Pa})$$

$$= -1.5\ \text{mol} \times 8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 373.2\ \text{K}$$

$$= -4\ 654\ \text{J}$$

$$\Delta U = Q + W = 56.36\ \text{kJ}$$

$$\Delta H = Q_p = 61.01\ \text{kJ}$$

$$\Delta S = \Delta_{vap}S + \Delta_{mix}S = \frac{Q_R}{T} - nR(x_{N_2}\ln x_{N_2} + x_{H_2O}\ln x_{H_2O})$$

$$= \frac{61\ 010\ \text{J}}{373.2\ \text{K}} - 2\ \text{mol} \times 8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\times (0.25\ \ln 0.25 + 0.75\ \ln 0.75)$$

$$= 172.9\ \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta A = \Delta U - T\Delta S = -8.17\ \text{kJ}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -3.52\ \text{kJ}$$

例 11 证明:(1) $TdS = C_V\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V dp + C_p\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p dV$。

(2) 已知物质的等温压缩系数 κ 和绝热压缩系数 κ_S 分别为

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$\kappa = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T, \quad \kappa_S = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S$$

试证明$\frac{\kappa}{\kappa_S} = \frac{C_p}{C_V} = \gamma$。

解：(1) 设 $S = S(p,V)$，则

$$\begin{aligned} \mathrm{d}S &= \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V \mathrm{d}p + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p \mathrm{d}V \\ &= \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V \mathrm{d}p + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p \mathrm{d}V \\ &= \frac{C_V}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V \mathrm{d}p + \frac{C_p}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p \mathrm{d}V \\ T\mathrm{d}S &= C_V\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V \mathrm{d}p + C_p\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p \mathrm{d}V \end{aligned}$$

(2) $$\frac{\kappa}{\kappa_S} = \frac{-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T}{-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S} = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S \tag{1}$$

由题(1)中 $T\mathrm{d}S$ 方程可知，当 $\mathrm{d}S = 0$ 时

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S = -\frac{C_p(\partial T/\partial V)_p}{C_V(\partial T/\partial p)_V} \tag{2}$$

将(2)式代入(1)式得

$$\begin{aligned} \frac{\kappa}{\kappa_S} &= -\frac{C_p}{C_V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \\ &= \frac{C_p}{C_V} = \gamma \end{aligned}$$

例 12 已知纯物质的平衡稳定条件为$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V < 0$，请证明任一物质绝热可逆膨胀后压力必降低。

解：绝热可逆膨胀过程是一个等熵过程，要证明任意物质经绝热可逆膨胀后压力降低，只需证明$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S < 0$ 即可。

根据 Euler 关系：

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p = -1 \tag{1}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V = \frac{C_V}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V \tag{2}$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \frac{T}{C_p} \tag{3}$$

将(2)式,(3)式代入(1)式得

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S = -\left[\frac{T}{C_V}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\right]\left[\frac{C_p}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p\right] = \gamma\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T < 0$$

$$\left(\text{已知:}\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T < 0, \gamma > 0\right)$$

例 13 已知 277 K 时水的密度最大,若在 273 ~ 277 K 的范围内对水进行绝热可逆压缩,请证明水的温度如何变化?

解: 绝热可逆过程为等熵过程,欲证明绝热可逆压缩后温度的变化只需证明$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S$的符号是正值还是负值即可。

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

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = -\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \frac{T}{C_p}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \tag{1}$$

根据水的物性,在 277 K(即 4 ℃)时水的密度最大,小于 277 K 时水的密度变小,$V = m/\rho$,在温度从 277 K 下降到 273 K 的过程中,ρ 不断变小。对一定量的水而言,m 一定,当 ρ 变小时 V 即增大,因而$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p > 0$,将此结论代入(1)式得到

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S < 0$$

上述证明说明了在 273 ~ 277 K 范围内对水进行绝热可逆压缩时温度将降低。

例 14 用六种不同方法将偏微商$\left(\frac{\partial H}{\partial G}\right)_S$转换成实验可测量的表达式:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial G}\right)_S = \frac{C_p}{C_p - ST\alpha} \qquad \left[\text{式中 } \alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right]$$

解:(1) 利用偏微商循环法则

$$\left(\frac{\partial H}{\partial G}\right)_S = \frac{(\partial H/\partial p)_S}{(\partial G/\partial p)_S} = \frac{V}{[\partial(H - TS)/\partial p]_S} = \frac{V}{V - S(\partial T/\partial p)_S} \tag{1}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = -\frac{(\partial S/\partial p)_T}{(\partial S/\partial T)_p} = \frac{(\partial V/\partial T)_p}{C_p/T} = \frac{T}{C_p}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \tag{2}$$

将(2)式代入(1)式得

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$\left(\frac{\partial H}{\partial G}\right)_S = \frac{V}{V - \frac{ST}{C_p}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p} = \frac{C_p}{C_p - ST\alpha}$$

(2) 利用热力学基本方程和 Maxwell 关系式:

$$\mathrm{d}H = T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}p \tag{1}$$

$$\mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}p \tag{2}$$

联立(1)式和(2)式得

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

当恒定熵值时,$\mathrm{d}S = 0$,则

$$\left(\frac{\partial H}{\partial G}\right)_S = 1 + S\left(\frac{\partial T}{\partial G}\right)_S \tag{3}$$

对(2)式微商得

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_S = -S + V\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_S \tag{4}$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_S = -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_T = \frac{C_p}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p \tag{5}$$

将(5)式代入(4)式得

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_S = -S + V\frac{C_p}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p \tag{6}$$

将(6)式代入(3)式得

$$\left(\frac{\partial H}{\partial G}\right)_S = 1 + \frac{S}{-S + V\frac{C_p}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p}$$

$$= 1 + \frac{S}{-S + C_p/(T\alpha)}$$

$$= \frac{C_p}{C_p - ST\alpha}$$

(3) 用求算一阶偏微商通式:

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial x}\right)_y = \frac{\left(\frac{\partial Z}{\partial S}\right)_t \left(\frac{\partial y}{\partial t}\right)_S - \left(\frac{\partial Z}{\partial t}\right)_S \left(\frac{\partial y}{\partial S}\right)_t}{\left(\frac{\partial x}{\partial S}\right)_t \left(\frac{\partial y}{\partial t}\right)_S - \left(\frac{\partial x}{\partial t}\right)_S \left(\frac{\partial y}{\partial S}\right)_t}$$

本题中 $Z—H, x—G, y—S, S—T, t—p$ 分别代入上式后得

$$\left(\frac{\partial H}{\partial G}\right)_S = \frac{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T - \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T - \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p}$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$= \frac{C_p(-\partial V/\partial T)_p - [V - T(\partial V/\partial T)_p]\dfrac{C_p}{T}}{-S(-\partial V/\partial T)_p - V\dfrac{C_p}{T}}$$

$$= \frac{-V\dfrac{C_p}{T}}{S(\partial V/\partial T)_p - V\dfrac{C_p}{T}}$$

$$= \frac{C_p}{-ST\dfrac{1}{V}\left(\dfrac{\partial V}{\partial T}\right)_p + C_p}$$

$$= \frac{C_p}{C_p - ST\alpha}$$

(4) 用 Tobolsky 方法。

(a) 从$\left(\dfrac{\partial H}{\partial G}\right)_S$写出 $H=H(G,S)$的全微分关系式有

$$\mathrm{d}H = \left(\frac{\partial H}{\partial G}\right)_S \mathrm{d}G + \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_G \mathrm{d}S = x\mathrm{d}G + y\mathrm{d}S \tag{1}$$

(b) 从实验可测量 T,p 为独立变量,写出 H,G,S 的全微商。然后用相关的 Maxwell 关系,转换为与实测量有关的表达式。

$$\mathrm{d}H = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p$$

$$= C_p\mathrm{d}T + \left[V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right]\mathrm{d}p \tag{2}$$

$$\mathrm{d}G = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p$$

$$= -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}p \tag{3}$$

$$\mathrm{d}S = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p$$

$$= \frac{C_p}{T}\mathrm{d}T - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}p \tag{4}$$

(c) 将(2)式,(3)式,(4)式代入(1)式得

$$C_p\mathrm{d}T + \left[V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right]\mathrm{d}p = x(-S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}p) + y\left[\frac{C_p}{T}\mathrm{d}T - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}p\right]$$

$$\left(C_p + xS - y\frac{C_p}{T}\right)\mathrm{d}T + \left\{\left[V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right] - xV + y\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right\}\mathrm{d}p = 0$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

上式中 dT 和 dp 的系数应为零,则

$$C_p = -xS + y\frac{C_p}{T} \tag{5}$$

$$V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = xV - y\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \tag{6}$$

由(5)式得

$$y = \frac{C_p + xS}{C_p/T} = T + \frac{SxT}{C_p} \tag{7}$$

将(7)式代入(6)式得

$$V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = xV - \left(T + \frac{SxT}{C_p}\right)\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

$$= xV - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - \frac{SxT}{C_p}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

$$V = x\left[V - \frac{ST}{C_p}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right]$$

$$x = \frac{1}{1 - \frac{ST}{C_pV}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p} = \frac{C_p}{C_p - ST\alpha}$$

所以

$$\left(\frac{\partial H}{\partial G}\right)_S = x = \frac{C_p}{C_p - ST\alpha}$$

（5）Jacobi 行列式法：

$$\left(\frac{\partial H}{\partial G}\right)_S = \frac{(\partial H, S)}{(\partial G, S)} = \frac{\frac{\partial(H,S)}{\partial(T,p)}}{\frac{\partial(G,S)}{\partial(T,p)}}$$

$$= \frac{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T - \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T - \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p}$$

$$= \frac{-C_p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - \left[V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right]\frac{C_p}{T}}{-S\left[-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right] - V\frac{C_p}{T}}$$

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

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$= \frac{1}{1 - \frac{ST}{VC_p}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}$$

$$= \frac{C_p}{C_p - ST\alpha}$$

(6) 使用 Bridgeman 表的方法:Bridgeman 表见教材附录。

使用方法如下:先将偏微商$(\partial H/\partial G)_S$拆为两项,$(\partial H)_S$和$(\partial G)_S$。在熵是常量栏内查出:

$$(\partial H)_S = -\frac{VC_p}{T}$$

$$(\partial G)_S = -\frac{1}{T}\left[VC_p - ST\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right]$$

将偏微商$(\partial H/\partial G)_S$书写为上述两项之商后代入得

$$\left(\frac{\partial H}{\partial G}\right)_S = \frac{(\partial H)_S}{(\partial G)_S} = \frac{-VC_p/T}{-\frac{1}{T}\left[VC_p - ST\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right]}$$

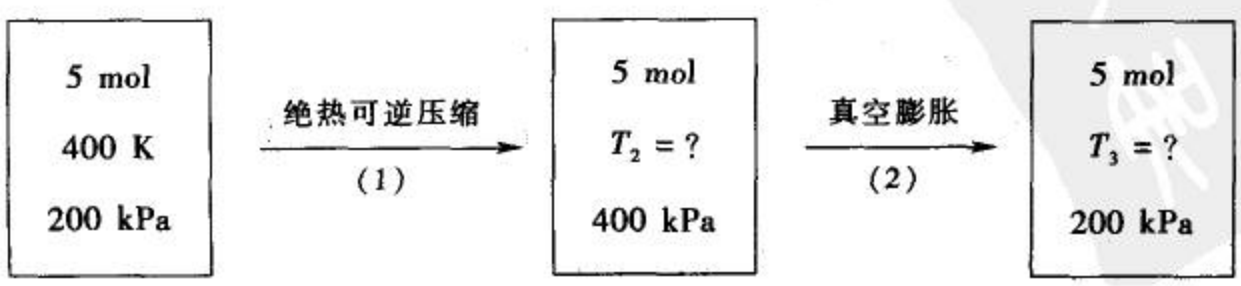
$$= \frac{1}{1 - \frac{ST}{VC_p}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p} = \frac{C_p}{C_p - ST\alpha}$$

从上述六种计算方法可见:使用 Bridgeman 表求算热力学一阶偏微商最为简便。使用 Tobolsky 方法最为正统,按部就班,一定能得结果。使用一阶偏微商通式最直接。使用 Jacobi 行列式方法,在引入 T,p 变量后转难为易了。使用偏微商循环法则和热力学基本方程,要视具体情况具体对待,比较灵活,使用恰当,会有捷径。

三、习 题 解 答

1. 有 5 mol 某双原子理想气体,已知其 $C_{V,m} = 2.5\,R$,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 $Q, W, \Delta U, \Delta H$ 和 ΔS。

解:



更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

(1) 绝热可逆压缩:

$$Q_1 = Q_R = 0$$

$$\Delta S_1 = \frac{Q_R}{T} = 0$$

绝热可逆过程方程:

$$p_1^{1-\gamma} T_1^{\gamma} = p_2^{1-\gamma} T_2^{\gamma}, \quad \gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{V,m}} = \frac{7}{5} = 1.4$$

$$T_2 = \left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{(1-\gamma)/\gamma} T_1 = \left(\frac{200\ \text{kPa}}{400\ \text{kPa}}\right)^{-2/7} \times 400\ \text{K} = 487.6\ \text{K}$$

$$\begin{aligned} W_1 &= -nC_{V,m}(T_1 - T_2) \\ &= 5\ \text{mol} \times 2.5 \times 8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (400\ \text{K} - 487.6\ \text{K}) \\ &= -9\ 103.8\ \text{J} \end{aligned}$$

$$\Delta U_1 = W = -9\ 103.8\ \text{J}$$

$$\begin{aligned} \Delta H_1 &= nC_{p,m}(T_2 - T_1) \\ &= 5\ \text{mol} \times 3.5 \times 8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (487.6\ \text{K} - 400\ \text{K}) \\ &= 12\ 745.4\ \text{J} \end{aligned}$$

(2) 真空膨胀:

$$W_2 = -p_{外}\Delta V = 0$$

理想气体真空膨胀,根据 Joule 实验,温度不变。

$$\Delta U_2 = \Delta H_2 = f(T) = 0$$

$$Q_2 = \Delta U - W = 0 - 0 = 0$$

熵变计算可设计等温可逆过程,则

$$\begin{aligned} \Delta S_2 &= \frac{Q_R}{T} = \frac{-W_R}{T} = nR \ln \frac{p_1}{p_2} \\ &= 5\ \text{mol} \times 8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times \ln \frac{400\ \text{kPa}}{200\ \text{kPa}} \\ &= 28.81\ \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

整个过程:

$$Q = Q_1 + Q_2 = 0 + 0 = 0$$

$$W = W_1 + W_2 = -9\ 103.8\ \text{J} + 0 = -9\ 103.8\ \text{J}$$

$$\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2 = -9\ 103.8\ \text{J} + 0 = -9\ 103.8\ \text{J}$$

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = 12\ 745.4\ \text{J} + 0 = 12\ 745.4\ \text{J}$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = 0 + 28.81\ \text{J} \cdot \text{K}^{-1} = 28.81\ \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

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

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

解：
$$\Delta S = nR\ln\frac{p_1}{p_2} + \int_{T_1}^{T_2}\frac{C_p}{T}\mathrm{d}T$$
$$= nR\ln\frac{p_1}{p_2} + n(C_{V,\mathrm{m}} + R)\ln\frac{T_2}{T_1}$$
$$= 5\ \mathrm{mol} \times 8.314\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}} \times \ln\frac{100\ \mathrm{kPa}}{1\ 000\ \mathrm{kPa}}$$
$$+ 5\ \mathrm{mol} \times \frac{5}{2} \times 8.314\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}} \times \ln\frac{298\ \mathrm{K}}{273\ \mathrm{K}}$$
$$= -86.61\ \mathrm{J\cdot K^{-1}}$$

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： 设终态温度为 T，则

$$Q_1 = C_p(T_2 - T_1)$$
$$= 0.10\ \mathrm{kg} \times 4.184\ \mathrm{kJ\cdot K^{-1}\cdot kg^{-1}} \times (T - 283\ \mathrm{K})$$
$$Q_2 = -C_p(T_2 - T_1)$$
$$= -0.20\ \mathrm{kg} \times 4.184\ \mathrm{kJ\cdot K^{-1}\cdot kg^{-1}} \times (T - 313\ \mathrm{K})$$
$$Q_1 = Q_2$$
$$T = 303\ \mathrm{K}$$
$$\Delta S_1 = \int_{T_1}^{T_2}\frac{C_p}{T}\mathrm{d}T$$
$$= 0.10\ \mathrm{kg} \times 4.184\ \mathrm{kJ\cdot K^{-1}\cdot kg^{-1}} \times \ln\frac{303\ \mathrm{K}}{283\ \mathrm{K}} = 0.028\ 57\ \mathrm{kJ\cdot K^{-1}}$$
$$\Delta S_2 = 0.20\ \mathrm{kg} \times 4.184\ \mathrm{kJ\cdot K^{-1}\cdot kg^{-1}} \times \ln\frac{303\ \mathrm{K}}{313\ \mathrm{K}} = -0.027\ 17\ \mathrm{kJ\cdot K^{-1}}$$
$$\Delta_{\mathrm{mix}}S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = 1.40\ \mathrm{J\cdot K^{-1}}$$

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 和 ΔG；

（3）如果假设在等温情况下，使混合后的气体再可逆地回到始态，计算该过程的 Q 和 W 的值。

解：（1）
$$V_{O_2} = \frac{n_{O_2}RT}{p_{O_2}}$$
$$= \frac{0.2\ \mathrm{mol} \times 8.314\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}} \times 298\ \mathrm{K}}{20 \times 10^3\ \mathrm{Pa}}$$
$$= 0.024\ 78\ \mathrm{m^3}$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn　更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$V_{N_2} = \frac{n_{N_2}RT}{p_{N_2}}$$

$$= \frac{0.8\ \text{mol} \times 8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298\ \text{K}}{80 \times 10^3\ \text{Pa}}$$

$$= 0.024\ 78\ \text{m}^3$$

$$p_{总} = \frac{n_{总}RT}{V_{总}}$$

$$= \frac{1\ \text{mol} \times 8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298\ \text{K}}{2 \times 0.024\ 78\ \text{m}^3}$$

$$= 49\ 991\ \text{Pa}$$

(2) 以整个盒子气体为系统,混合过程没有对外做功,$W=0$,又是等温过程,$\Delta U=0$,则 $Q=0$。

$$\Delta_{mix}S = \Delta S_{O_2} + \Delta S_{N_2}$$

$$= n_{O_2}R \ln \frac{V_{总}}{V_{O_2}} + n_{N_2}R \ln \frac{V_{总}}{V_{N_2}}$$

$$= (0.2\ \text{mol} \times \ln 2 + 0.8\ \text{mol} \times \ln 2) \times 8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$= 5.763\ \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta_{mix}G = \Delta_{mix}H - T\Delta_{mix}S = 0 - T\Delta_{mix}S$$

$$= -298\ \text{K} \times 5.763\ \text{J} \cdot \text{K}^{-1} = -1\ 717\ \text{J}$$

另解

$$\Delta_{mix}G = \Delta G_{O_2} + \Delta G_{N_2}$$

$$= n_{O_2}RT \ln \frac{(p_{O_2})_{终}}{(p_{O_2})_{始}} + n_{N_2}RT \ln \frac{(p_{N_2})_{终}}{(p_{N_2})_{始}}$$

$$= 0.2\ \text{mol} \times 8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298\ \text{K} \times \ln \frac{1}{2}$$

$$+ 0.8\ \text{mol} \times 8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298\ \text{K} \times \ln \frac{1}{2}$$

$$= -1\ 717\ \text{J}$$

(3) 等温可逆分离使气体各回原态。

$$Q_R = -T\Delta_{mix}S = -298\ \text{K} \times 5.763\ \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$= -1\ 717\ \text{J}$$

$$\Delta U = 0$$

$$W = -Q_R = 1\ 717\ \text{J}$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

或

$$W_{O_2} = -n_{O_2}RT\ln\frac{V_2}{V_1}$$

$$= -0.2\ \text{mol} \times 8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \times 298\ \text{K} \times \ln\frac{1}{2}$$

$$= 343.46\ \text{J}$$

$$W_{N_2} = -n_{N_2}RT\ln\frac{V_2}{V_1}$$

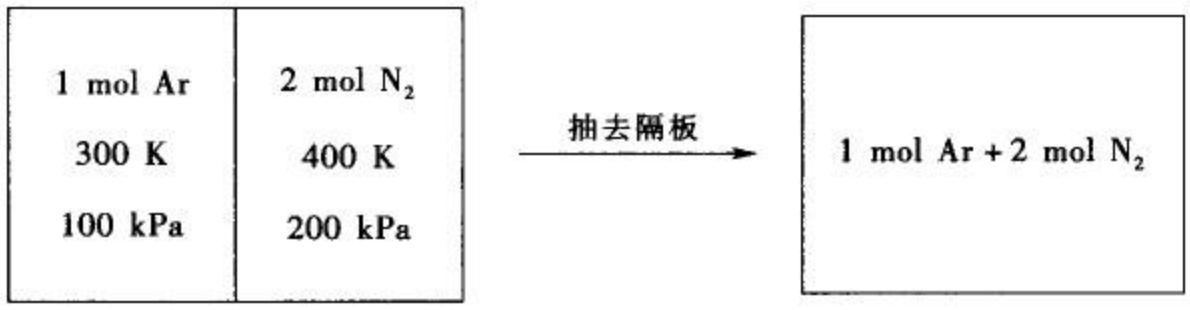
$$= -0.8\ \text{mol} \times 8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \times 298\ \text{K} \times \ln\frac{1}{2}$$

$$= 1\ 373.86\ \text{J}$$

$$W_{总} = W_{N_2} + W_{O_2} = 1\ 717\ \text{J}$$

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,让两种气体混合达到平衡,求混合过程的熵变。

解:



将绝热隔板抽去后,Ar 和 N_2 的温度和体积都发生变化。

(1) 温度运算:设抽去隔板达热平衡后温度为 T,则

$$n_{Ar}C_{V,m}(T - T_{Ar}) = n_{N_2}C_{V,m}(T_{N_2} - T)$$

$$1\ \text{mol} \times \frac{3}{2}R \times (T - 300\ \text{K}) = 2\ \text{mol} \times \frac{5}{2}R \times (400\ \text{K} - T)$$

$$1.5(T - 300\ \text{K}) = 5(400\ \text{K} - T)$$

$$T = 376.9\ \text{K}$$

(2) 体积运算:

$$V_{Ar} = \frac{n_{Ar}RT_{Ar}}{p_{Ar}} = \frac{1\ \text{mol} \times 8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \times 300\ \text{K}}{100\ \text{kPa}} = 0.024\ 94\ \text{m}^3$$

$$V_{N_2} = \frac{n_{N_2}RT_{N_2}}{p_{N_2}} = \frac{2\ \text{mol} \times 8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \times 400\ \text{K}}{200\ \text{kPa}} = 0.033\ 26\ \text{m}^3$$

$$V_{总} = V_{Ar} + V_{N_2} = 0.058\ 20\ \text{m}^3$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

(3) Ar 的熵变:

$$\Delta S_{Ar} = n_{Ar}R\ln\frac{V_{总}}{V_{Ar}} + n_{Ar}C_{V,m}\ln\frac{T}{T_{Ar}}$$

$$= 1\ \text{mol} \times 8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \times \ln\frac{0.058\ 20\ \text{m}^3}{0.024\ 94\ \text{m}^3}$$

$$+ 1\ \text{mol} \times \frac{3}{2} \times 8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \times \ln\frac{376.9\ \text{K}}{300\ \text{K}}$$

$$= 7.045\ 4\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1} + 2.845\ 9\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$= 9.89\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

(4) N_2 的熵变:

$$\Delta S_{N_2} = n_{N_2}R\ln\frac{V_{总}}{V_{N_2}} + n_{N_2}C_{V,m}\ln\frac{T}{T_{N_2}}$$

$$= 2\ \text{mol} \times 8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \times \ln\frac{0.058\ 20\ \text{m}^3}{0.033\ 26\ \text{m}^3}$$

$$+ 2\ \text{mol} \times \frac{5}{2} \times 8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \times \ln\frac{376.9\ \text{K}}{400\ \text{K}}$$

$$= 9.303\ 9\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1} - 2.472\ 8\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$= 6.83\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

(5) 该混合过程的系统总熵变:

$$\Delta S = \Delta S_{Ar} + \Delta S_{N_2} = 9.89\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1} + 6.83\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1} = 16.72\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

6. 有 2 mol 理想气体,从始态 300 K,20 dm^3,经下列不同过程等温膨胀至 50 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) 等温可逆膨胀:

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

$$W = -nRT\ln\frac{V_2}{V_1} = -2\ \text{mol} \times 8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \times 300\ \text{K} \times \ln\frac{50\ \text{dm}^3}{20\ \text{dm}^3}$$

$$= -4\ 570.8\ \text{J}$$

$$Q = \Delta U - W = 0 - (-4\ 570.8\ \text{J}) = 4\ 570.8\ \text{J}$$

$$\Delta S = \frac{Q_R}{T} = \frac{4\ 570.8\ \text{J}}{300\ \text{K}} = 15.24\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

(2) 真空等温膨胀:

$$W = 0$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

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

$$Q = \Delta U - W = 0$$

设计等温可逆膨胀过程至 V_2 为 50 dm^3,则

$$\Delta S = \frac{Q_R}{T} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = 2\ mol \times 8.314\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} \times \ln \frac{50\ dm^3}{20\ dm^3}$$

$$= 15.24\ J \cdot K^{-1}$$

(3) 等温对抗恒外压 100 kPa 膨胀:

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

$$W = -p_{外}(V_2 - V_1) = -10^5\ Pa \times (50 \times 10^{-3}\ m^3 - 20 \times 10^{-3}\ m^3)$$

$$= -3\ 000\ J$$

$$Q = \Delta U - W = 3\ 000\ J$$

$$T_2 = \frac{p_2 V_2}{nR} = \frac{10^5\ Pa \times 50 \times 10^{-3}\ m^3}{2\ mol \times 8.314\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$$

$$= 300.7\ K$$

设计等温可逆膨胀过程至 50 dm^3,熵变值同(2),即

$$\Delta S = 15.24\ J \cdot K^{-1}$$

7. 有 1 mol 甲苯 $CH_3C_6H_5(l)$在其沸点 383.2 K 时蒸发为气体,计算该过程的 $Q, W, \Delta U, \Delta H, \Delta S, \Delta A$ 和 ΔG。已知在该温度下,甲苯的汽化热为 362 $kJ \cdot kg^{-1}$。

解: 甲苯的摩尔质量 $M = 0.092\ 14\ kg \cdot mol^{-1}$。

$$Q_p = 0.092\ 14\ kg \cdot mol^{-1} \times 362\ kJ \cdot kg^{-1} \times 1\ mol$$

$$= 33.35\ kJ$$

$$\Delta_{vap}H_m = Q_p/n = 33.35\ kJ/(1\ mol) = 33.35\ kJ \cdot mol^{-1}$$

$$W = -p(V_g - V_l) \approx -pV_g = -nRT$$

$$= -1\ mol \times 8.314\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} \times 383.2\ K$$

$$= -3\ 186\ J = -3.186\ kJ$$

$$\Delta_{vap}U_m = \Delta_{vap}U/n = (Q + W)/n$$

$$= (33.35\ kJ - 3.186\ kJ)/(1\ mol)$$

$$= 30.16\ kJ \cdot mol^{-1}$$

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

$$\Delta_{vap}A_m = -\frac{W_R}{n} = 3.186\ kJ \cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_{vap}S_m = \frac{Q_R}{nT} = \frac{Q_p}{nT} = \frac{33.35 \times 10^3\ J}{1\ mol \times 383.2\ K}$$

$$= 87.03\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

8. 在一个绝热容器中,装有 298 K 的 $H_2O(l)$ 1.0 kg,现投入 0.15 kg 冰,计算该过程的熵变。已知 $H_2O(s)$ 的熔化焓为 333.4 $J \cdot g^{-1}$,$H_2O(l)$ 的平均比热容为 4.184 $J \cdot K^{-1} \cdot g^{-1}$。

解: (1)水和冰混合后终态温度为 T,冰融化并升温时吸收的热量为 $Q_{冰}$,则

$$\begin{aligned} Q_{冰} &= m[\Delta_{fus}H + C_{p,水}(T - 273\ K)] \\ &= 150\ g \times [333.4\ J \cdot g^{-1} + 4.184\ J \cdot K^{-1} \cdot g^{-1} \times (T - 273\ K)] \\ &= 50\ 010\ J + 627.6\ J \cdot K^{-1} \times T - 171\ 335\ J \end{aligned} \tag{1}$$

水降温时放出的热量为 $Q_{水}$,则

$$\begin{aligned} Q_{水} &= mC_{p,水}(298\ K - T) = 1\ 000\ g \times 4.184\ J \cdot K^{-1} \cdot g^{-1} \times (298\ K - T) \\ &= 1\ 246\ 832\ J - 4\ 184\ J \cdot K^{-1} \times T \end{aligned} \tag{2}$$

$$Q_{冰} = Q_{水}$$

$$50\ 010\ J + 627.6\ J \cdot K^{-1} \times T - 171\ 335\ J = 1\ 246\ 832\ J - 4\ 184\ J \cdot K^{-1} \times T$$

$$4\ 811.6\ J \cdot K^{-1} \times T = 1\ 368\ 157\ J$$

$$T = 284\ K$$

(2)
$$\Delta S_{冰} = \frac{\Delta_{fus}H}{T} + \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT$$

$$= \frac{150\ g \times 333.4\ J \cdot g^{-1}}{273\ K} + 150\ g \times 4.184\ J \cdot K^{-1} \cdot g^{-1} \times \ln \frac{284\ K}{273\ K}$$

$$= 183.2\ J \cdot K^{-1} + 24.79\ J \cdot K^{-1} = 208.0\ J \cdot K^{-1}$$

$$\Delta S_{水} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT = 1\ 000\ g \times 4.184\ J \cdot K^{-1} \cdot g^{-1} \times \ln \frac{284\ K}{298\ K} = -201.3\ J \cdot K^{-1}$$

$$\Delta S = \Delta S_{冰} + \Delta S_{水} = 6.7\ J \cdot K^{-1}$$

9. 实验室中有一个大恒温槽的温度为 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:
$$\Delta S_{系} = \frac{Q_R}{T_{系}} = \frac{-4\ 000\ J}{400\ K} = -10\ J \cdot K^{-1}$$

$$\Delta S_{环} = -\frac{Q}{T_{环}} = \frac{4\ 000\ J}{300\ K} = 13.33\ J \cdot K^{-1}$$

$$\Delta S_{隔离} = \Delta S_{系} + \Delta S_{环} = 3.33\ J \cdot K^{-1} > 0$$

该过程为不可逆过程。

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

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

解：

$$\begin{array}{ccc} H_2O(l,263\ K,101\ kPa) & \xrightarrow{\Delta S} & H_2O(s,263\ K,101\ kPa) \\ \text{可逆加热}\ \downarrow \Delta S_1 & & \Delta S_3\ \uparrow \text{可逆冷却} \\ H_2O(l,273\ K,101\ kPa) & \xrightleftharpoons{\Delta S_2} & H_2O(s,273\ K,101\ kPa) \end{array}$$

$$\Delta S_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT = nC_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1} = 1\ mol \times 75.3\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} \times \ln \frac{273\ K}{263\ K}$$

$$= 2.81\ J \cdot K^{-1}$$

$$\Delta S_2 = \frac{-\Delta_{fus}H_m}{T} = \frac{1\ mol \times (-5.90 \times 10^3\ J \cdot mol^{-1})}{273\ K} = -21.61\ J \cdot K^{-1}$$

$$\Delta S_3 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT = nC_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1} = 1\ mol \times 37.7\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} \times \ln \frac{263\ K}{273\ K}$$

$$= -1.41\ J \cdot K^{-1}$$

$$\Delta S_{系} = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = 2.81\ J \cdot K^{-1} - 21.61\ J \cdot K^{-1} - 1.41\ J \cdot K^{-1}$$

$$= -20.21\ J \cdot K^{-1}$$

$$\Delta H_{系} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$$

$$= \int_{T_1}^{T_2} C_p(H_2O,l)\,dT + [-\Delta_{fus}H_m(H_2O,s)] + \int_{T_1}^{T_2} C_p(H_2O,s)\,dT$$

$$= 753\ J \cdot mol^{-1} - 5\ 900\ J \cdot mol^{-1} - 377\ J \cdot mol^{-1}$$

$$= -5\ 524\ J \cdot mol^{-1}$$

$$\Delta S_{环} = -\frac{\Delta H_{系}}{T_{环}} = \frac{5\ 524\ J \cdot mol^{-1}}{263\ K}$$

$$= 21.00\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$$

$$\Delta S_{隔} = \Delta S_{系} + \Delta S_{环} = 0.79\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} > 0$$

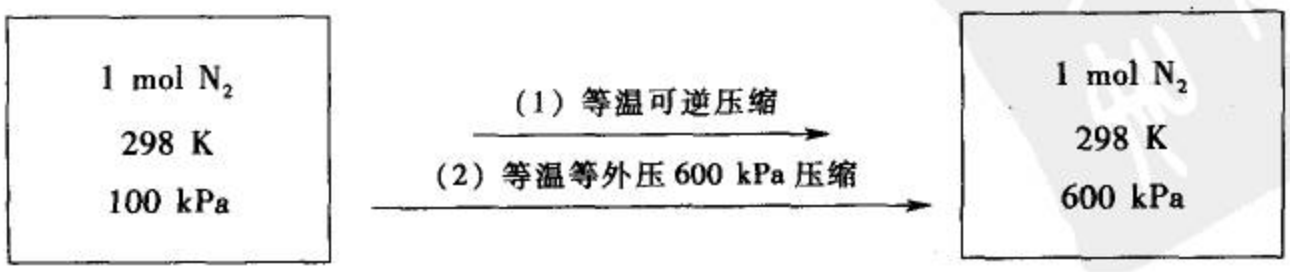
所以该过程为自发不可逆过程。

11. 1 mol $N_2(g)$可看作理想气体,从始态 298 K,100 kPa,经如下两个等温过程,分别到达终态压力为 600 kPa,分别求过程的 $Q,W,\Delta U,\Delta H,\Delta A,\Delta G,\Delta S$ 和 $\Delta S_{隔离}$。

(1) 等温可逆压缩;

(2) 等外压为 600 kPa 时压缩。

解：



更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

(1) 等温可逆压缩至 600 kPa:

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

$$W_R = -nRT\ln\frac{p_1}{p_2} = -1\ \text{mol}\times 8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times 298\ \text{K}\times\ln\frac{100\ \text{kPa}}{600\ \text{kPa}}$$

$$= 4\,439.2\ \text{J}$$

$$Q_R = \Delta U - W_R = 0 - 4\,439.2\ \text{J} = -4\,439.2\ \text{J}$$

$$\Delta A_T = W_{max} = 4\,439.2\ \text{J}$$

$$\Delta G = nRT\ln\frac{p_2}{p_1} = 1\ \text{mol}\times 8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times 298\ \text{K}\times\ln\frac{600\ \text{kPa}}{100\ \text{kPa}}$$

$$= 4\,439.2\ \text{J}$$

$$\Delta S_{系} = \frac{Q_R}{T} = -\frac{4\,439.2\ \text{J}}{298\ \text{K}} = -14.90\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_{环} = \left(\frac{Q}{T}\right)_{环} = -\frac{Q_{系}}{T} = \frac{4\,439.2\ \text{J}}{298\ \text{K}} = 14.90\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_{隔离} = \Delta S_{系} + \Delta S_{环} = 0$$

(2) 等温等外压为 600 kPa 时压缩:过程(1)和过程(2)始终态均相同,所以 $\Delta U, \Delta H, \Delta A, \Delta G, \Delta S$ 的值不变。

$$W = -p_{外}(V_2 - V_1) = -p_2\left(\frac{nRT}{p_2} - \frac{nRT}{p_1}\right) = -nRT\left(1 - \frac{p_2}{p_1}\right)$$

$$= -1\ \text{mol}\times 8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times 298\ \text{K}\times\left(1 - \frac{600\ \text{kPa}}{100\ \text{kPa}}\right)$$

$$= 12\,388\ \text{J}$$

$$Q = \Delta U - W = 0 - 12\,388\ \text{J} = -12\,388\ \text{J}$$

$$\Delta S_{系} = -\frac{Q}{T} = \frac{12\,388\ \text{J}}{298\ \text{K}} = 41.57\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_{隔离} = \Delta S_{环} + \Delta S_{系} = -14.90\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1} + 41.57\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1} = 26.67\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

小结:压缩过程中,可逆压缩过程耗功最小。

12. 将 1 mol $O_2(g)$从 298 K,100 kPa 的始态,绝热可逆压缩到 600 kPa,试求该过程的 $Q, W, \Delta U, \Delta H, \Delta A, \Delta G, \Delta S$ 和 $\Delta S_{隔离}$。设 $O_2(g)$为理想气体,已知 $O_2(g)$的 $C_{p,m} = 3.5R$, $S_m^{\ominus}(O_2, g) = 205.14\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$。

解: $Q = 0$

$$\gamma = C_p/C_V = 3.5\,R/2.5\,R = 1.4$$

$$p_1^{1-\gamma}T_1^{\gamma} = p_2^{1-\gamma}T_2^{\gamma}$$

$$T_2 = T_1\left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = 298\ \text{K}\times\left(\frac{100\ \text{kPa}}{600\ \text{kPa}}\right)^{\frac{1-1.4}{1.4}} = 497.2\ \text{K}$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$\Delta U = C_V(T_2 - T_1) = 2.5 \times 1\ \text{mol} \times 8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \times (497.2 - 298)\ \text{K}$$
$$= 4\ 140.4\ \text{J}$$
$$W = \Delta U = 4\ 140.4\ \text{J}$$
$$\Delta H = C_p(T_2 - T_1) = 3.5 \times 1\ \text{mol} \times 8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \times (497.2 - 298)\ \text{K}$$
$$= 5\ 796.5\ \text{J}$$
$$\Delta S_{系} = S_2 - S_1 = 0$$

所以 $S_2 = S_1$

$$\Delta A = \Delta U - S\Delta T$$
$$= 4\ 140.4\ \text{J} - 205.14\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1} \times (497.2 - 298)\ \text{K}$$
$$= -36\ 723.5\ \text{J}$$
$$\Delta G = \Delta H - S\Delta T$$
$$= 5\ 796.5\ \text{J} - 205.14\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1} \times (497.2 - 298)\ \text{K}$$
$$= -35\ 067.4\ \text{J}$$
$$\Delta S_{环} = -\left(\frac{Q}{T}\right)_{环} = 0$$
$$\Delta S_{隔离} = \Delta S_{系} + \Delta S_{环} = 0$$

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 dm^3,试求终态的温度、压力和过程的 Q,W,ΔU,ΔH 和 ΔS。

解：

1 mol 双原子理想气体 298 K 100 kPa	绝热可逆压缩 →	$T_2 = ?$ $p_2 = ?$ $V_2 = 5\ \text{dm}^3$

绝热可逆过程方程：

$$p_1V_1^{\gamma} = p_2V_2^{\gamma},\quad \gamma = 7/5 = 1.4$$
$$V_1 = \frac{nRT_1}{p_1} = \frac{1\ \text{mol} \times 8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \times 298\ \text{K}}{100 \times 10^3\ \text{Pa}}$$
$$= 0.024\ 78\ \text{m}^3$$
$$p_2 = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma} p_1 = \left(\frac{0.024\ 78\ \text{m}^3}{5 \times 10^{-3}\ \text{m}^3}\right)^{1.4} \times 100\ \text{kPa} = 940\ \text{kPa}$$
$$T_2 = \frac{p_2V_2}{nR} = \frac{940 \times 10^3\ \text{Pa} \times 5 \times 10^{-3}\ \text{m}^3}{1\ \text{mol} \times 8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}}$$
$$= 565.3\ \text{K}$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$W = -C_V(T_1 - T_2) = -1\ \text{mol} \times \frac{5}{2} \times 8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \times (298\ \text{K} - 565.3\ \text{K})$$

$$= 5\,556\ \text{J}$$

$$Q = 0$$

$$\Delta U = W = 5\,556\ \text{J}$$

$$\Delta H = -C_p(T_1 - T_2) = 1\ \text{mol} \times \frac{7}{2} \times 8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \times (298\ \text{K} - 565.3\ \text{K})$$

$$= 7\,778\ \text{J}$$

$$\Delta S = Q_R/T = 0$$

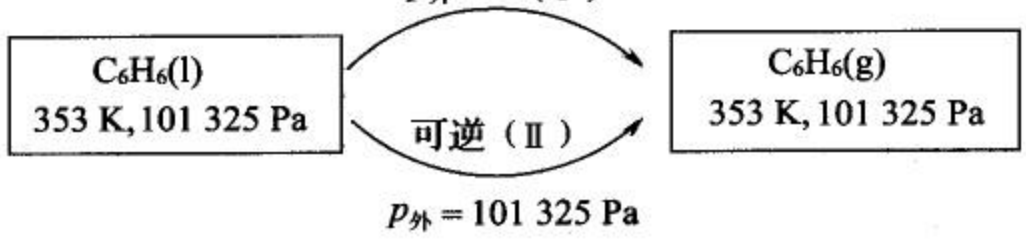
14. 将 1 mol 苯 $C_6H_6(l)$在正常沸点 353 K 和 101.325 kPa 压力下,向真空蒸发为同温、同压的蒸气,已知在该条件下,苯的摩尔汽化焓为 $\Delta_{vap}H_m = 30.77\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,设气体为理想气体。试求:

(1) 该过程的 Q 和 W;

(2) 苯的摩尔汽化熵 $\Delta_{vap}S_m$ 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) $W = 0$

$$Q = \Delta U - W = \Delta U = Q_p(\text{Ⅱ}) + W(\text{Ⅱ})$$

$$= n\Delta_{vap}H_m - p_{外}[V_m(g) - V_m(l)]$$

$$\approx n\Delta_{vap}H_m - p_{外}V_m(g)$$

$$= n\Delta_{vap}H_m - nRT$$

$$= 1\ \text{mol} \times 30\,770\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1} - 1\ \text{mol} \times 8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \times 353\ \text{K}$$

$$= 27\,835\ \text{J}$$

(2) $\Delta_{vap}S_m = \dfrac{\Delta_{vap}H_m}{T} = \dfrac{30\,770\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}}{353\ \text{K}}$

$$= 87.2\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$\Delta_{vap}G_m = \Delta_{vap}H_m - T\Delta_{vap}S_m = 0$$

(3) $\Delta S_{环} = \dfrac{Q_{环}}{T} = -\dfrac{Q}{T} = -\dfrac{27\,835\ \text{J}}{353\ \text{K}}$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$= -78.9\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

(4) $\Delta S_{\text{隔离}} = \Delta S_{\text{系}} + \Delta S_{\text{环}} = n\Delta_{\text{vap}}S_{\text{m}} + \Delta S_{\text{环}}$

$$= 1\ \text{mol} \times 87.2\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} + (-78.9\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1})$$

$$= 8.3\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1} > 0$$

故真空蒸发为不可逆过程。

15. 某一化学反应,在 298 K 和标准大气压力下进行,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,反应程度相同,则吸热 4.0 kJ。

(1) 计算反应进度为 1 mol 时的熵变 $\Delta_{\text{r}}S_{\text{m}}$。

(2) 当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,从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) $\Delta_{\text{r}}S_{\text{m}} = \Delta_{\text{r}}S/\xi = \dfrac{Q_{\text{R}}}{T\xi} = \dfrac{4\,000\ \text{J}}{298\ \text{K}\times 1\ \text{mol}}$

$$= 13.42\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

(2) $\Delta S_{\text{环}} = -\dfrac{Q_p}{T\xi} = \dfrac{40\,000\ \text{J}}{298\ \text{K}\times 1\ \text{mol}}$

$$= 134.2\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{隔离}} = \Delta S_{\text{系}} + \Delta S_{\text{环}} = 147.6\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

$\Delta S_{\text{隔离}} > 0$,说明该过程能自动发生。

(3) $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = \Delta H - Q_{\text{R}}$

$$= -40\,000\ \text{J} - 4\,000\ \text{J} = -44\,000\ \text{J}$$

$$W_{\text{f,max}} = \Delta G = -44\,000\ \text{J}$$

另解

$$\Delta H = Q_p + W_{\text{f}} = Q_{p,\text{R}} + W_{\text{f}}$$

在电化学中:

$$W_{\text{f}} = \Delta H - Q_{p,\text{R}} = -40\,000\ \text{J} - 4\,000\ \text{J} = -44\,000\ \text{J}$$

16. 1 mol 单原子理想气体,从始态 273 K,100 kPa,分别经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 的摩尔熵 $S_{\text{m}} = 100\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$。

(1) 恒温下压力加倍;

(2) 恒压下体积加倍;

(3) 恒容下压力加倍;

(4) 绝热可逆膨胀至压力减少一半;

(5) 绝热不可逆反抗 50 kPa 恒外压膨胀至平衡。

解: 见例题 5。

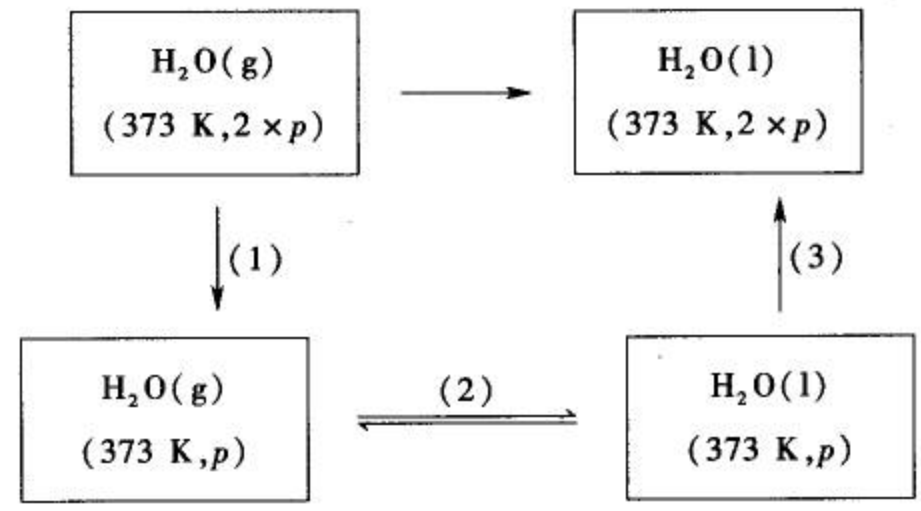
更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn　更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

17. 将 1 mol $H_2O(g)$从 373 K,大气压力 p 下,小心等温压缩,在没有灰尘等凝聚中心存在时,得到了 373 K,$2\times p$ 的介稳水蒸气,但不久介稳水蒸气全变成了液态水,即

$$H_2O(g,373\ K,2\times p)\longrightarrow H_2O(l,373\ K,2\times p)$$

求该过程的 ΔH,ΔG 和 ΔS。已知在该条件下,水的摩尔汽化焓为 46.02 $kJ\cdot mol^{-1}$,水的密度为 1 000 $kg\cdot m^{-3}$。设气体为理想气体,液体体积受压力的影响可忽略不计。

解: 设计可逆过程如下,



$$\Delta G_1 = nRT\ln\frac{p_2}{p_1}$$

$$=1\ mol\times 8.314\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}\times 373\ K\times\ln\frac{p^\ominus}{2\times p^\ominus}$$

$$=-2\ 150\ J$$

$$\Delta G_2 = 0$$

$$\Delta G_3 = \int_{p_1}^{p_2} V_1\,dp = \frac{nM}{\rho}(p_2-p_1)$$

$$=\frac{1\ mol\times 0.018\ kg\cdot mol^{-1}}{1\ 000\ kg\cdot m^{-3}}\times(2\times 101\ 325\ Pa-101\ 325\ Pa)$$

$$=1.82\ J$$

$$\Delta G = \Delta G_1+\Delta G_2+\Delta G_3 = -2\ 148\ J$$

$$\Delta H = n\Delta_r H_m^\ominus = 1\ mol\times(-46.02\ kJ\cdot mol^{-1})$$

$$=-46.02\ kJ$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H-\Delta G}{T} = \frac{-46\ 020\ J-(-2\ 148\ J)}{373\ K}$$

$$=-117.6\ J\cdot K^{-1}$$

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;

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn　更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

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

解: (1) $H_2O(l,373\ K,200\ kPa) \xrightarrow{\Delta G} H_2O(g,373\ K,200\ kPa)$

$\Delta G_1 \downarrow$　　$\uparrow \Delta G_3$

$H_2O(l,373\ K,100\ kPa) \xrightleftharpoons{\Delta G_2 = 0} H_2O(g,373\ K,100\ kPa)$

$$\Delta G_1 = \int_{200\ kPa}^{100\ kPa} V_l \mathrm{d}p = V_l(100\ kPa - 200\ kPa) = -100\ kPa \times V_l$$

$$\Delta G_2 = 0$$

$$\Delta G_3 = \int_{100\ kPa}^{200\ kPa} V_g \mathrm{d}p = V_g(200\ kPa - 100\ kPa) = 100\ kPa \times V_g$$

$$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3 = 100\ kPa \times (V_g - V_l) > 0$$

所以 373 K,200 kPa 的液态水稳定。

(2) $H_2O(s,263\ K,100\ kPa) \xrightarrow{\Delta G} H_2O(l,263\ K,100\ kPa)$

$\Delta G_1 \downarrow$　　$\uparrow \Delta G_3$

$H_2O(s,273\ K,100\ kPa) \xrightleftharpoons{\Delta G_2 = 0} H_2O(l,273\ K,100\ kPa)$

$$\Delta G_1 = \int_{263\ K}^{273\ K} -S_s \mathrm{d}T = -S_s(273\ K - 263\ K) = -S_s \times 100\ K$$

$$\Delta G_2 = 0$$

$$\Delta G_3 = \int_{273\ K}^{263\ K} -S_l \mathrm{d}T = S_l \times 100\ K$$

$$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3 = (S_l - S_s) \times 100\ K > 0 \quad (\text{因为 } S_l > S_s)$$

所以 263 K,100 kPa 的冰稳定。

19. 在 298 K 和 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	$S_m/(J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1})$	$\Delta_c H_m/(kJ \cdot mol^{-1})$	$\rho/(kg \cdot m^{-3})$
C(金刚石)	2.377	−395.40	3 513
C(石墨)	5.740	−393.51	2 260

试求:

(1) 在 298 K 及 100 kPa 下,C(石墨)⟶C(金刚石)的 $\Delta_{trs}G_m^{\ominus}$。

(2) 在 298 K 及 100 kPa 时,哪个晶体更为稳定?

(3) 增加压力能否使不稳定晶体向稳定晶体转化?如有可能,至少要加多大压力,才能实现这种转化?

解: (1) C(石墨)⟶C(金刚石)

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$\Delta_{trs}H_m^\ominus = \Delta_c H_m^\ominus(\text{石墨}) - \Delta_c H_m^\ominus(\text{金刚石})$$
$$= (-393.51\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) - (-395.40\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$$
$$= 1.890\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$
$$\Delta_{trs}G_m^\ominus = \Delta_{trs}H_m^\ominus - T\Delta_{trs}S_m^\ominus$$
$$= 1.890\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} - 298\ \text{K} \times [(2.377 - 5.740) \times 10^{-3}\ \text{kJ}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}]$$
$$= 2.893\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

(2) 在 298 K,100 kPa 下,$\Delta_{trs}G_m^\ominus > 0$,说明在此条件下反应不能右向进行,即石墨不能变成金刚石,故此时石墨稳定。

(3) 加压有利于反应朝着体积缩小的方向进行。金刚石的密度比石墨大,单位质量的体积比石墨小,所以增加压力有可能使石墨变为金刚石。

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial p}\right)_T = \Delta V$$
$$\int_{\Delta G_1}^{\Delta G_2} \mathrm{d}\Delta G = \int_{p_1}^{p_2} \Delta V \mathrm{d}p$$
$$\Delta_{trs}G_m^\ominus(2) = \Delta_{trs}G_m^\ominus(1) + \Delta_{trs}V_m(p_2 - p_1)$$
$$= 2\,893\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1} + \left(\frac{0.012\,011\ \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}}{3\,513\ \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}} - \frac{0.012\,011\ \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}}{2\,260\ \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}}\right) \times (p_2 - 1 \times 10^5\ \text{Pa})$$

欲使 $\Delta_{trs}G_m^\ominus(2) > 0$,解上式得

$$p_2 > 1.526 \times 10^9\ \text{Pa}$$

需加压至 1.526×10^9 Pa 时才能使石墨变为金刚石。

20. 某实际气体的状态方程为 $pV_m = RT + \alpha p$,式中的 α 为常数。设有 1 mol 该气体,在温度 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: 该题的已知条件是 $T_1 = T_2 = T$,p_1 和 p_2,所有热力学函数变化需表示成 p_1,p_2 和 T 的函数。

$$pV_m = RT + \alpha p,\quad pV = nRT + n\alpha p,\quad p(V - n\alpha) = nRT$$
$$W = -\int p\mathrm{d}V = \int_{V_1}^{V_2} -\frac{nRT}{V - n\alpha}\mathrm{d}V = -nRT\ln\frac{V_2 - n\alpha}{V_1 - n\alpha} = -nRT\ln\frac{nRT/p_2}{nRT/p_1}$$
$$= -nRT\ln\frac{p_1}{p_2}$$
$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V$$
$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p = T\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{nRT}{V - n\alpha}\right)\right]_V - p$$
$$= T\left(\frac{nR}{V - n\alpha}\right) - p = p - p = 0$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$\Delta U = 0$$

该 Virial 方程无压力校正项,说明分子间无引力,等温膨胀时热力学能不变:

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

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = 0 + p_2V_2 - p_1V_1 = n(RT + \alpha p_2) - n(RT + \alpha p_1)$$

$$= n\alpha(p_2 - p_1)$$

$$\Delta S = \frac{Q_R}{T} = \frac{\Delta U - W}{T} = -\frac{W}{T} = -\frac{1}{T}\left(-nRT \ln \frac{p_1}{p_2}\right) = nR \ln \frac{p_1}{p_2}$$

另解

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{nRT}{p} + n\alpha\right)\right]_p = -\frac{nR}{p}$$

$$\int \mathrm{d}S_T = \int_{p_1}^{p_2} -\frac{nR}{p}\mathrm{d}p$$

$$\Delta S_T = -nR \ln \frac{p_2}{p_1}$$

$$\Delta A = \Delta U - T\Delta S = 0 - T\left(-nR \ln \frac{p_2}{p_1}\right) = nRT \ln \frac{p_2}{p_1}$$

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

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

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

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

所需数据自己从热力学数据表上查阅。

解: 查热力学数据表得

物质	$CH_4(g)$	$CH_3OH(g)$	C(石墨)	$O_2(g)$	$H_2(g)$
$\Delta_f G_m^\ominus/(kJ \cdot mol^{-1})$	−50.72	−166.27	0	0	0

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

$$\Delta_r G_m^\ominus(l) = \Delta_f G_m^\ominus(CH_3OH,l) - \Delta_f G_m^\ominus(CH_4,g) - \frac{1}{2}\Delta_f G_m^\ominus(O_2,g)$$

$$= -166.27\ kJ \cdot mol^{-1} - (-50.72\ kJ \cdot mol^{-1}) - 0$$

$$= -115.55\ kJ \cdot mol^{-1} < -41.84\ kJ \cdot mol^{-1}$$

反应能自动发生。

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

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

$$\Delta_rG_m^\ominus(2)=\Delta_fG_m^\ominus(CH_3OH,l)-\Delta_fG_m^\ominus(C,石墨)-2\Delta_fG_m^\ominus(H_2,g)-\frac{1}{2}\Delta_fG_m^\ominus(O_2,g)$$

$$=-166.27\ kJ\cdot mol^{-1}<-41.84\ kJ\cdot mol^{-1}$$

反应能自动发生。

注:化学反应能否自动发生的 $\Delta_rG_m^\ominus$ 值以 $\pm 41.84\ kJ\cdot mol^{-1}$ 为基准,即 $\Delta_rG_m^\ominus > 41.84\ kJ\cdot mol^{-1}$,反应不能自动发生;$\Delta_rG_m^\ominus < -41.84\ kJ\cdot mol^{-1}$,反应能自动发生。

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 和标准压力下的标准摩尔熵分别为 $200.94\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$,$130.684\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$,$229.60\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$。

解: $C_2H_2(g)+2H_2(g)\longrightarrow C_2H_6(g)$

$$\Delta_rS_m^\ominus=S_m^\ominus(C_2H_6,g)-S_m^\ominus(C_2H_2,g)-2S_m^\ominus(H_2,g)$$

$$=229.60\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}-200.94\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}-2\times 130.684\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$$

$$=-232.7\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$$

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:

$$C_p-C_V=\frac{VT\alpha^2}{\kappa}$$

解: $C_V=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V=T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$ (因为 $dU=TdS-pdV$)

$C_p=\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p=T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p$ (因为 $dH=TdS+Vdp$)

$$C_p-C_V=T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p-T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \tag{1}$$

因为

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p=\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V+\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \tag{2}$$

将(2)式代入(1)式得

$$C_p-C_V=T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

$$=T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \tag{3}$$

又因为

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T=-1 \tag{4}$$

将(4)式代入(3)式得

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$C_p - C_V = -T\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p^2$$

$$= T\frac{\frac{1}{V^2}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p^2}{-\frac{1}{V^2}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T} = \frac{TV\alpha^2}{\kappa}$$

24. 对 van der Waals 实际气体,试证明:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{a}{V_m^2}$$

解: 因为

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

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

van der Waals 方程:

$$\left(p + \frac{n^2a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$

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

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{nR}{V - nb} \tag{2}$$

将(2)式代人(1)式得

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{nRT}{V - nb} - \left(\frac{nRT}{V - nb} - \frac{n^2a}{V^2}\right)$$

$$= \frac{n^2a}{V^2} = \frac{a}{V_m^2}$$

25. 对理想气体,试证明:

$$\frac{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S}{\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V} = -nR$$

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

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

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

所以 $$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S = V$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

则
$$\frac{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S}{\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V} = -\frac{pV}{T} = -nR$$

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 $Q, W, \Delta U_m, \Delta H_m, \Delta S_m, \Delta A_m$ 及 ΔG_m。已知各物质在 298 K,100 kPa 的热力学数据为

物质	$\Delta_f H_m^\ominus/(kJ \cdot mol^{-1})$	$S_m^\ominus/(J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1})$	$C_{p,m}/(J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1})$
$CaSO_4 \cdot 2H_2O(s)$	-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: $CaSO_4 \cdot 2H_2O(s) \longrightarrow CaSO_4(s) + 2H_2O(g)$

$$\Delta_r H_m^\ominus(298\ K) = \Delta_f H_m^\ominus(CaSO_4,s) + 2\Delta_f H_m^\ominus(H_2O,g) - \Delta_f H_m^\ominus(CaSO_4 \cdot 2H_2O,s)$$
$$= -1\ 432.68\ kJ \cdot mol^{-1} + 2 \times (-241.82\ kJ \cdot mol^{-1}) - (-2\ 021.12\ kJ \cdot mol^{-1})$$
$$= 104.8\ kJ \cdot mol^{-1}$$

$$\left(\frac{\partial \Delta_r H_m^\ominus}{\partial T}\right)_p = \Delta_r C_p = C_{p,m}(CaSO_4,s) + 2C_{p,m}(H_2O,g) - C_{p,m}(CaSO_4 \cdot 2H_2O,s)$$
$$= (99.60 + 2\times 33.58 - 186.20)\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$$
$$= -19.44\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$$

$$\int_{\Delta_r H_m^\ominus(298\ K)}^{\Delta_r H_m^\ominus(600\ K)} d\Delta_r H_m^\ominus = \int_{298\ K}^{600\ K} (-19.44\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1})\, dT$$

$$\Delta_r H_m^\ominus(600\ K) = 104.8\ kJ \cdot mol^{-1} - 19.44 \times 10^{-3}\ kJ \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1} \times (600\ K - 298\ K)$$
$$= 98.93\ kJ \cdot mol^{-1}$$

$$Q_p(600\ K) = \Delta_r H_m^\ominus \times 1\ mol = 98.93\ kJ$$

$$W = p(V_2 - V_1) = pV(2H_2O,g) = nRT = 2\ mol \times 8.314\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} \times 600\ K$$
$$= 9\ 977\ J$$

(这是近似计算,因为 600 K 已经不可用理想气体状态方程了。)

$$\Delta U_m(600\ K) = \frac{Q + W}{1\ mol} = (98.93 + 9.977)\ kJ \cdot mol^{-1}$$
$$= 108.9\ kJ \cdot mol^{-1}$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$\Delta_r S_m^\ominus(298\ \mathrm{K}) = S_m(\mathrm{CaSO_4},\mathrm{s}) + 2S_m^\ominus(\mathrm{H_2O},\mathrm{g}) - S_m^\ominus(\mathrm{CaSO_4}\cdot 2\mathrm{H_2O},\mathrm{s})$$

$$= (106.70 + 2\times 188.83 - 193.97)\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$$

$$= 290.39\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$$

$$\left(\frac{\partial \Delta_r S_m^\ominus}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta_r C_p}{T}$$

$$\int_{\Delta_r S_m^\ominus(298\ \mathrm{K})}^{\Delta_r S_m^\ominus(600\ \mathrm{K})} \mathrm{d}\Delta_r S_m^\ominus = \int_{298\ \mathrm{K}}^{600\ \mathrm{K}} \Delta_r C_p \frac{\mathrm{d}T}{T}$$

$$\Delta_r S_m^\ominus(600\ \mathrm{K}) = \Delta_r S_m^\ominus(298\ \mathrm{K}) - 19.44\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}} \times \ln\frac{600\ \mathrm{K}}{298\ \mathrm{K}}$$

$$= 290.39\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}} - 13.60\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$$

$$= 276.79\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$$

$$\Delta_r A_m^\ominus(600\ \mathrm{K}) = \Delta_r U_m^\ominus(600\ \mathrm{K}) - T\Delta_r S_m^\ominus(600\ \mathrm{K})$$

$$= 108.9\times 10^3\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}} - 600\ \mathrm{K}\times 276.79\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$$

$$= -57\ 174\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}$$

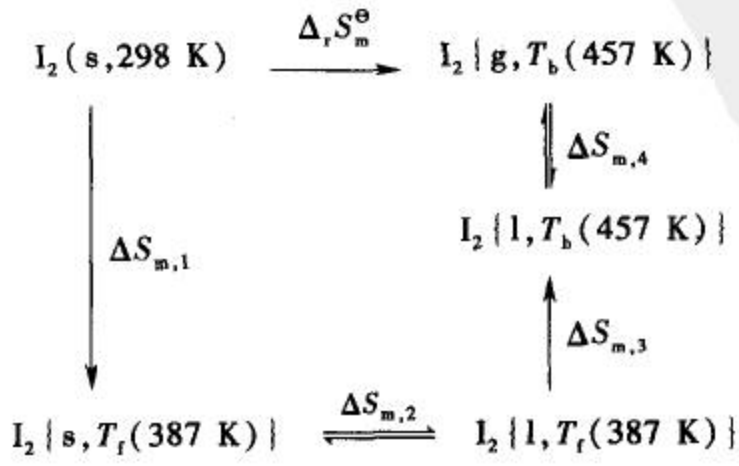
$$\Delta_r G_m^\ominus(600\ \mathrm{K}) = \Delta_r H_m^\ominus(600\ \mathrm{K}) - T\Delta_r S_m^\ominus(600\ \mathrm{K})$$

$$= 98\ 930\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}} - 600\ \mathrm{K}\times 276.79\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$$

$$= -67\ 144\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}$$

27. 将 1 mol 固体碘 $I_2(s)$从 298 K,100 kPa 的始态,转变成 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 时的标准摩尔熵为 $S_m(I_2,s,298\ \mathrm{K}) = 116.14\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$,熔点为 387 K,标准摩尔熔化焓 $\Delta_{fus}H_m(I_2,s) = 15.66\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$。设在 298 ~ 387 K 的温度区间内,固体与液体碘的摩尔比定压热容分别为 $C_{p,m}(I_2,s) = 54.68\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$,$C_{p,m}(I_2,l) = 79.59\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$,碘在沸点 457 K 时的摩尔汽化焓为 $\Delta_{vap}H_m(I_2,l) = 25.52\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$。

解: 在 100 kPa 下,碘从 298 K 固态升温到 457 K 的气态,其升温过程的相态变化如下。



更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$\Delta S_{m,1} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_{p,m}(s)}{T} dT = C_{p,m}(s) \ln \frac{T_2}{T_1} = 54.68\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times \ln \frac{387\ \text{K}}{298\ \text{K}}$$

$$= 14.29\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_{m,2} = \Delta_{fus} H_m^{\ominus} / T_f = 15.66 \times 10^3\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} / 387\ \text{K} = 40.47\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_{m,3} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_{p,m}(l)}{T} dT = C_{p,m}(l) \ln \frac{T_2}{T_1} = 79.59\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times \ln \frac{457\ \text{K}}{387\ \text{K}}$$

$$= 13.23\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_{m,4} = \Delta_{vap} H_m^{\ominus} / T_b = 25.52 \times 10^3\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} / 457\ \text{K} = 55.84\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S = \Delta S_{m,1} + \Delta S_{m,2} + \Delta S_{m,3} + \Delta S_{m,4}$$

$$= (14.29 + 40.47 + 13.23 + 55.84)\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$= 123.8\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_m = S_m(I_2, g, 457\ \text{K}) - S_m(I_2, s, 298\ \text{K})$$

$$S_m(I_2, g, 457\ \text{K}) = \Delta S_m + S_m(I_2, s, 298\ \text{K}) = (123.8 + 116.14)\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$= 239.9\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

28. 保持压力为标准压力，计算丙酮蒸气在 1 000 K 时的标准摩尔熵值。已知在 298 K 时丙酮蒸气的标准摩尔熵值 $S_m^{\ominus}(298\ \text{K}) = 294.9\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$，在 273 ~ 1 500 K 的温度区间内，丙酮蒸气的定压摩尔热容 $C_{p,m}^{\ominus}$ 与温度的关系式为

$$C_{p,m}^{\ominus} = [22.47 + 201.8 \times 10^{-3}(T/\text{K}) - 63.5 \times 10^{-6}(T/\text{K})^2]\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

解： $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{C_p}{T}$

$$\int_{S(T_1)}^{S(T_2)} dS = \int_{T_1}^{T_2} C_p \frac{dT}{T}$$

$$= \int_{T_1}^{T_2} \frac{1}{T} \{[22.47 + 201.8 \times 10^{-3}(T/\text{K})$$

$$- 63.5 \times 10^{-6}(T/\text{K})^2]\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}\} dT$$

$$S(T_2) = S(T_1) + \left\{22.47 \ln \frac{T_2}{T_1} + 201.8 \times 10^{-3}(T_2/\text{K} - T_1/\text{K})\right.$$

$$\left. - 63.5 \times 10^{-6} \times \frac{1}{2}[(T_2/\text{K})^2 - (T_1/\text{K})^2]\right\}\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$S(1\ 000\ \text{K}) = 294.9\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} + [22.47 \times \ln \frac{1\ 000\ \text{K}}{298\ \text{K}} + 201.8 \times 10^{-3}(1\ 000 - 298)$$

$$- 63.5 \times 10^{-6} \times \frac{1}{2}(1\ 000^2 - 298^2)]\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$= 294.9\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} + (27.20 + 141.66 - 28.93)\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$= 434.83\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

四、自测题和答案

Ⅰ. 选择题

1. 理想气体与温度为 T 的大热源接触做等温膨胀,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) $\frac{Q}{T}$　　(b) 0　　(c) $\frac{5Q}{T}$　　(d) $-\frac{Q}{T}$

2. 系统经历一个不可逆循环后(　　)。

(a) 系统的熵增加　　(b) 系统吸热大于对外做功

(c) 环境的熵一定增加　　(d) 环境热力学能减少

3. 室温下对一定量的纯物而言,当 $W_f=0$ 时,$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V$ 值为(　　)。

(a) >0　　(b) <0　　(c) 0　　(d) 无定值

4. $\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,n_B}=\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{S,n_B}$,该式使用条件为(　　)。

(a) 等温过程　　(b) 等熵过程

(c) 等温、等熵过程　　(d) 任何热力学平衡系统

5. 某化学反应若在-300 K,101 325 Pa 下在试管中进行时放热 6×10^4 J,若在相同条件下通过可逆电池进行反应,则吸热 6×10^3 J,该化学反应的熵变 $\Delta S_{系}$ 为(　　)。

(a) $-200\ \mathrm{J\cdot K^{-1}}$　　(b) $200\ \mathrm{J\cdot K^{-1}}$

(c) $-20\ \mathrm{J\cdot K^{-1}}$　　(d) $20\ \mathrm{J\cdot K^{-1}}$

6. 题 5 中,反应在试管中进行时,其环境的熵变 $\Delta S_{环}$ 为(　　)。

(a) $200\ \mathrm{J\cdot K^{-1}}$　　(b) $-200\ \mathrm{J\cdot K^{-1}}$

(c) $-180\ \mathrm{J\cdot K^{-1}}$　　(d) $180\ \mathrm{J\cdot K^{-1}}$

7. 在题 5 中,该反应系统可能做的最大非膨胀功为(　　)。

(a) 66 000 J　　(b) −66 000 J

(c) 54 000 J　　(d) −54 000 J

8. 在 383 K,101 325 Pa 下,1 mol 过热水蒸气凝聚成水,则系统、环境及总的熵变为(　　)。

(a) $\Delta S_{系}<0,\Delta S_{环}<0,\Delta S_{总}<0$

(b) $\Delta S_{系}<0,\Delta S_{环}>0,\Delta S_{总}>0$

(c) $\Delta S_{系}>0,\Delta S_{环}>0,\Delta S_{总}>0$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

(d) $\Delta S_{系}<0,\Delta S_{环}>0,\Delta S_{总}<0$

9. 1 mol van der waals 气体的$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$应等于(　　)。

(a) $\frac{R}{V_m-b}$　　(b) $\frac{R}{V_m}$

(c) 0　　(d) $-\frac{R}{V_m-b}$

10. 可逆机的效率最高,在其他条件相同的情况下假设由可逆机牵引火车,其速度将(　　)。

(a) 最快　　(b) 最慢　　(c) 中等　　(d) 不确定

11. 水处于图 3-7 中 A 点所指状态,则 C_p 与 C_V 的关系为(　　)。

(a) $C_p>C_V$　　(b) $C_p<C_V$

(c) $C_p=C_V$　　(d) 无法比较

12. 在纯物的 $S-T$ 图中,通过某点可以分别作出等容线和等压线,其斜率分别为$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V=x$和$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p=y$,则在该点两曲线的斜率关系为(　　)。

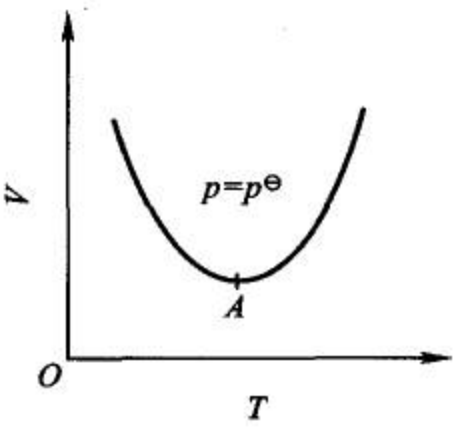


图 3-7

(a) $x<y$　　(b) $x=y$

(c) $x>y$　　(d) 无确定关系

13. 某单组分系统的 $V_m(l)>V_m(s)$,当压力升高时,其熔点将(　　)。

(a) 升高　　(b) 降低　　(c) 不变　　(d) 不确定

14. 热力学基本式 $dG=-SdT+Vdp$ 可适用的过程是(　　)。

(a) 298 K,101 325 Pa 的水蒸发过程

(b) 理想气体真空膨胀

(c) 电解水制取氢

(d) $N_2+3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ 未达平衡

15. 下列关系式中能适用于一切系统的是(　　)。

(a) $dS=-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp$　　(b) $dS=\frac{\delta Q_R}{T}$

(c) $dS=d_eS+d_iS$　　(d) $dS=dS_{系}+dS_{环}$

16. 某气体状态方程为 $p=f(V)\cdot T$,$f(V)$ 仅表示体积的函数,问在恒温下该气体的熵是随体积 V 的增加而(　　)。

(a) 增加　　(b) 下降　　(c) 不变　　(d) 不确定

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

Ⅱ. 填空题

1. 在恒熵、恒容、不做非膨胀功的封闭系统中，当热力学函数_____到达最_____值的状态为平衡状态。

2. 1 mol 单原子理想气体从 p_1, T_1, V_1 等容冷却到 p_2, T_2, V_1，则该过程的 ΔU _____ 0，ΔS _____ 0，W _____ 0（填“ > ”，“ < ”，“ = ”）。

3. 298 K 气相反应 $CO(g) + \frac{1}{2}O_2(g) = CO_2(g)$，该反应的 ΔG _____ ΔA，ΔU _____ ΔH（填“ > ”，“ < ”，“ = ”）。

4. 实际气体的节流膨胀 ΔS = _____。

5. 理想气体在 273 K 及 $2 \times p^{\ominus}$ 下，分别按下列两种方式膨胀：(a) 恒温可逆；(b) 绝热可逆。试将上述两个过程中热力学变化量的大小用“ + ”，“ − ”，“0”表示，“ × ”表示无法判断，填入下表。

过程	Q	W	ΔU	ΔH	ΔS	ΔG	ΔA
(a)							
(b)							

6. CO 晶体的标准摩尔残余熵 $S_m^{\ominus}$（残余）= _____。

7. 服从 $p(V_m - b) = RT$ 状态方程的实际气体经节流膨胀后温度将_____。

8. 已知苯正常的沸点为 353 K，把足够量的苯封闭在一个预先抽真空的小瓶内，当加热到 373 K 时，估算瓶内压力约为_____。

Ⅲ. 证明题

1. 已知均相纯物质的平衡稳定条件为 $(\partial p/\partial V)_T < 0$，请证明任一物质经绝热可逆膨胀后压力必然降低。

2. n mol 理想气体从状态 Ⅰ 膨胀到状态 Ⅱ，若热容比 $\gamma = \frac{C_p}{C_V}$ 可以认为是常数，试证明：

$$p_1 V_1^{\gamma} e^{-S_1/C_V} = p_2 V_2^{\gamma} e^{-S_2/C_V}$$

Ⅳ. 计算题

1. 一可逆机，在三个热源间工作，当热机从热源 T_1 吸热 1 200 J 做功 200 J 时，求：

(1) 其他两个热源与热机交换的热量，指出热机是吸热还是放热。

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

（2）各热源的熵变和总熵变。已知各热源 T_1，T_2，T_3 的温度分别为 400 K，300 K，200 K。

2. 取 273.15 K，3 × 101.325 kPa 的氧气 10 L，反抗恒外压 101.325 kPa 进行绝热不可逆膨胀，求该过程的 Q，W，ΔU，ΔH，ΔS，ΔG，ΔA。已知氧气在 298 K 时的规定熵为 205 $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$。

3. 某实际气体的状态方程为 $pV = nRT + \alpha p + \beta p^2$，式中 α，β 为常数，在等温下将物质的量为 n 的气体从 p_1 压缩到 p_2，试计算该气体的 ΔA 和 ΔG。

4. 在 308 K 的 10 L 密闭容器中盛有压力为 101 325 Pa 的 N_2 0.395 7 mol 和一个内盛 0.1 mol 乙醚液体的薄玻璃球，现用振动运动击碎玻璃球，在等温下乙醚全部汽化，视气体为理想气体，试求该过程的熵变，并判断过程的方向性。已知 101 325 Pa，308 K 时乙醚的汽化热为 25.104 $kJ \cdot mol^{-1}$，乙醚的正常沸点为 308 K。

Ⅴ. 附加题

在 373 K，101 325 Pa 下有 10 mol 的水和 1 mol 的水汽处于气、液两相平衡。将该平衡系统绝热可逆膨胀使终态温度达到 353 K，试求终态时系统的压力和该过程中的功。

自测题答案

Ⅰ. 1—c；2—c；3—b；4—d；5—d；6—a；7—b；8—d；9—a；10—b；11—c；12—a；13—a；14—b；15—c；16—a

Ⅱ. 1—U，小；2—<，<，=；3—<，>；4—$\int_{p_1}^{p_2} -\frac{V}{T}\mathrm{d}p$

5—

过程	Q	W	ΔU	ΔH	ΔS	ΔG	ΔA
(a)	+	−	0	0	+	−	−
(b)	0	−	−	−	0	×	×

6—5.76 $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$

7—升高（提示：首先证明 $\mu_{J-T} = -\frac{b}{C_p} < 0$）

8—178.1 kPa（提示：用 Trouton 规则）

Ⅳ. 1—(1) $Q_2 = -1\,200$ J，$Q_3 = 200$ J

(2) $\Delta S_1 = 3$ $J \cdot K^{-1}$，$\Delta S_2 = -4$ $J \cdot K^{-1}$，$\Delta S_3 = 1$ $J \cdot K^{-1}$，$\Delta S_{总} = 0$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

2—$Q=0$，　$\Delta U=-1\ 448\ \mathrm{J}$，　$\Delta H=-2\ 028\ \mathrm{J}$，　$\Delta S=4\ \mathrm{J\cdot K^{-1}}$，　$\Delta G=10\ 500\ \mathrm{J}$，　$\Delta A=11\ 130\ \mathrm{J}$

3—$\Delta A=nRT\ln\dfrac{p_2}{p_1}-\dfrac{\beta}{2}(p_2^2-p_1^2)$

$$\Delta G=nRT\ln\frac{p_2}{p_1}+\alpha(p_2-p_1)+\frac{\beta}{2}(p_2^2-p_1^2)$$

4—$\Delta S_{系}=9.292\ \mathrm{J\cdot K^{-1}}$，　$\Delta S_{环}=-7.32\ \mathrm{J\cdot K^{-1}}$

$\Delta S_{隔离}=1.97\ \mathrm{J\cdot K^{-1}}$

Ⅴ. 附加题

$p=47.86\ \mathrm{kPa}$，　$W=-3\ 404\ \mathrm{J}$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

第四章　多组分系统热力学及其在溶液中的应用

一、基本公式和内容提要

1. 混合物中组分 B 的浓度表示法

(1) B 的质量浓度 ρ_B

$$\rho_B = \frac{\text{B 的质量}}{\text{混合物的体积}} = \frac{m(B)}{V} \quad (\text{单位:kg} \cdot \text{m}^{-3}) \qquad (4-1-1)$$

(2) B 的质量分数 w_B

$$w_B = \frac{\text{B 的质量}}{\text{混合物的质量}} = \frac{m(B)}{\sum_B m_B} \quad (\text{单位:1}) \qquad (4-1-2)$$

(3) B 的浓度(又称 B 的物质的量浓度) c_B

$$c_B = \frac{\text{B 的物质的量}}{\text{混合物的体积}} = \frac{n_B}{V} \quad (\text{单位:mol} \cdot \text{m}^{-3}) \qquad (4-1-3)$$

(4) B 的摩尔分数(又称物质的量分数) x_B

$$x_B = \frac{\text{B 的物质的量}}{\text{混合物的物质的量}} = \frac{n_B}{\sum_B n_B} \quad (\text{单位:1}) \qquad (4-1-4)$$

2. 溶液组成表示法

(1) 溶质 B 的质量摩尔浓度 m_B

$$m_B = \frac{\text{溶质 B 的物质的量}}{\text{溶剂 A 的质量}} = \frac{n_B}{m(A)} \quad (\text{单位:mol} \cdot \text{kg}^{-1}) \qquad (4-2-1)$$

(2) 溶质 B 的摩尔比 r_B

$$r_B = \frac{\text{溶质 B 的物质的量}}{\text{溶剂 A 的物质的量}} = \frac{n_B}{n_A} \quad (\text{单位:1}) \qquad (4-2-2)$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

3. 偏摩尔量的定义

$$Z_B = \left(\frac{\partial Z}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_C(C\neq B)} \tag{4-3}$$

4. 偏摩尔量的加和公式

$$Z = \sum_{B=1}^{k} n_B Z_B \tag{4-4}$$

5. 化学势的定义

$$\mu_B = \left(\frac{\partial U}{\partial n_B}\right)_{S,V,n_C} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_B}\right)_{S,p,n_C} = \left(\frac{\partial A}{\partial n_B}\right)_{T,V,n_C} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_C} \tag{4-5}$$

6. Gibbs - Duhem(吉布斯 - 杜亥姆)公式

恒温恒压下：

$$\sum_{B=1}^{k} n_B \mathrm{d}Z_B = 0 \tag{4-6-1}$$

或

$$\sum_{B=1}^{k} x_B \mathrm{d}Z_B = 0 \tag{4-6-2}$$

7. 组成发生变化的多组分封闭系统在不做非膨胀功时的热力学基本方程

$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V + \sum_{B=1}^{k} \mu_B \mathrm{d}n_B \tag{4-7-1}$$

$$\mathrm{d}H = T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}p + \sum_{B=1}^{k} \mu_B \mathrm{d}n_B \tag{4-7-2}$$

$$\mathrm{d}A = -S\mathrm{d}T - p\mathrm{d}V + \sum_{B=1}^{k} \mu_B \mathrm{d}n_B \tag{4-7-3}$$

$$\mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}p + \sum_{B=1}^{k} \mu_B \mathrm{d}n_B \tag{4-7-4}$$

8. 稀溶液中的两个经验定律

(1) Raoult(拉乌尔)定律

$$p_A = p_A^* x_A \tag{4-8-1}$$

(2) Henry(亨利)定律

$$p_B = k_{x,B} x_B = k_{m,B} m_B = k_{c,B} c_B \tag{4-8-2}$$

9. 气体化学势的各种表达式和某些符号的物理意义

(1) 纯理想气体化学势

$$\mu(T,p) = \mu^{\ominus}(T) + RT \ln (p/p^{\ominus}) \tag{4-9-1}$$

标准态:任意温度,$p = p^{\ominus} = 100$ kPa。$\mu^{\ominus}(T)$为标准态时的化学势。

(2) 纯实际气体化学势

$$\mu(T,p) = \mu^{\ominus}(T) + RT \ln (f/p^{\ominus}) \tag{4-9-2}$$

标准态:任意温度,$f = p^{\ominus}$,且符合理想气体行为的假想态(即 $p = p^{\ominus}$,$\gamma = 1$)。$\mu^{\ominus}(T)$为标准态时的化学势。

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

(3) 理想气体混合物中组分 B 的化学势

$$\mu(T,p) = \mu_B^*(T,p) + RT\ln x_B \qquad (4-9-3)$$

因为

$$\mu_B^*(T,p) = \mu_B^\ominus(T) + RT\ln(p_B^*/p^\ominus) \qquad (4-9-4)$$

所以 $\mu_B^*(T,p)$ 不是标准态时的化学势,是纯 B 气体在指定 T,p 时的化学势。

10. 液态化学势的多种表达式和某些符号的物理意义

(1) 理想液态混合物中各组分的化学势

$$\mu_B(T,p) = \mu_B^*(T,p) + RT\ln x_B \qquad (4-10-1)$$

$$\mu_B^*(T,p) = \mu_B^\ominus(T) + \int_{p^\ominus}^{p} V_{B,m}\mathrm{d}p \qquad (4-10-2)$$

所以 $\mu_B^*(T,p)$ 不是标准态时的化学势而是温度为 T,溶液上方总压为 p 时,纯液体 B 的化学势。

(2) 理想稀溶液中各组分的化学势

溶剂:

$$\mu_A(T,p) = \mu_A^*(T,p) + RT\ln x_A \qquad (4-10-3)$$

$\mu_A^*(T,p)$ 不是标准态时的化学势,而是温度为 T,溶液上方总压为 p 时,纯液体 A 的化学势。

溶质:

$$\mu_B(T,p) = \mu_B^*(T,p) + RT\ln x_B \qquad (4-10-4)$$

$$\mu_B^*(T,p) = \mu_B^\ominus(T) + RT\ln(k_{x,B}/p^\ominus) \qquad (4-10-5)$$

$$\mu_B(T,p) = \mu_B^\square(T,p) + RT\ln\frac{m_B}{m^\ominus} \qquad (4-10-6)$$

$$\mu_B^\square(T,p) = \mu_B^\ominus(T) + RT\ln(k_{m,B}\cdot m^\ominus/p^\ominus) \qquad (4-10-7)$$

$$\mu_B(T,p) = \mu_B^\triangle(T,p) + RT\ln\frac{c_B}{c^\ominus} \qquad (4-10-8)$$

$$\mu_B^\triangle(T,p) = \mu_B^\ominus(T) + RT\ln(k_{c,B}\cdot c^\ominus/p^\ominus) \qquad (4-10-9)$$

$\mu_B^*(T,p)$,$\mu_B^\square(T,p)$,$\mu_B^\triangle(T,p)$ 均不是标准态时的化学势,均是 T,p 的函数,它们分别为当 $x_B=1$,$m_B=1\ \mathrm{mol\cdot kg^{-1}}$,$c_B=1\ \mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$ 时且服从 Henry 定律的那个假想态的化学势。

(3) 非理想稀溶液中各组分的化学势

溶剂:

$$\mu_A(T,p) = \mu_A^*(T,p) + RT\ln a_{x,A} \qquad (4-10-10)$$

$\mu_A^*(T,p)$ 不是标准态时的化学势,而是 $a_{x,A}=1$,即 $x_A=1$,$\gamma_A=1$ 时的纯组分 A 的化学势。

溶质:

$$\mu_{B,1}(T,p) = \mu_{x,B}^*(T,p) + RT\ln a_{x,B} \qquad (4-10-11)$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$a_{x,B} = \gamma_{x,B} x_B \tag{4-10-12}$$

$$\mu_{B,l}(T,p) = \mu^{\square}_{m,B}(T,p) + RT \ln a_{m,B} \tag{4-10-13}$$

$$a_{m,B} = \gamma_{m,B} m_B / m^{\ominus} \tag{4-10-14}$$

$$\mu_{B,l}(T,p) = \mu^{\triangle}_{c,B}(T,p) + RT \ln a_{c,B} \tag{4-10-15}$$

$$a_{c,B} = \gamma_{c,B} c_B / c^{\ominus} \tag{4-10-16}$$

$\mu^{*}_{x,B}(T,p)$,$\mu^{\square}_{m,B}(T,p)$,$\mu^{\triangle}_{c,B}(T,p)$均不是标准态时的化学势,均是 T,p 的函数,它们分别为当 $a_{x,B}=1$(即 $x_B=1,\gamma_{x,B}=1$),$a_{m,B}=1$(即 $m_B=m^{\ominus}=1\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1},\gamma_{m,B}=1$),$a_{c,B}=1$(即 $c_B/c^{\ominus}=1,\gamma_{c,B}=1$)时,且仍然服从 Henry 定律的那个假想态时的化学势。

11. 活度 a 的求算方法

(1) 蒸气压法

溶剂:

$$a_{x,A} = \gamma_{x,A} x_A = p_A / p^{*}_A \tag{4-11-1}$$

溶质:

$$a_{x,B} = \gamma_{x,B} x_B = p_B / k_{x,B} \tag{4-11-2}$$

$$a_{m,B} = \gamma_{m,B} m_B / m^{\ominus} = p_B / k_{m,B} \tag{4-11-3}$$

$$a_{c,B} = \gamma_{c,B} c_B / c^{\ominus} = p_B / k_{c,B} \tag{4-11-4}$$

(2) 凝固点下降法

溶剂:

$$\ln a_{x,A} = \frac{\Delta_{fus} H^{*}_{m,A}}{R}\left(\frac{1}{T^{*}_f} - \frac{1}{T_f}\right) \tag{4-11-5}$$

(3) Gibbs - Duhem 公式从溶质(剂)的活度求溶剂(质)的活度

$$\mathrm{d} \ln a_{x,A} = -\frac{x_B}{x_A} \mathrm{d} \ln a_{x,B} \tag{4-11-6}$$

$$\mathrm{d} \ln \gamma_{x,A} = -\frac{x_B}{x_A} \mathrm{d} \ln \gamma_{x,B} \tag{4-11-7}$$

12. 理想液态混合物与非理想稀溶液性质

理想液态混合物:

$$\Delta_{mix} V = 0 \tag{4-12-1}$$

$$\Delta_{mix} H = 0 \tag{4-12-2}$$

$$\Delta_{mix} S = -R \sum_B n_B \ln x_B \tag{4-12-3}$$

$$\Delta_{mix} G = RT \sum_B n_B \ln x_B \tag{4-12-4}$$

非理想稀溶液性质:

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$\Delta_{mix}V \neq 0 \tag{4-12-5}$$

$$\Delta_{mix}H \neq 0 \tag{4-12-6}$$

$$\Delta_{mix}G^{re} = \sum_B n_B RT \ln x_B + \sum_B n_B RT \ln \gamma_{x,B} \tag{4-12-7}$$

13. 超额函数

$$Z^E = \Delta_{mix}Z^{re} - \Delta_{mix}Z^{id} \tag{4-13-1}$$

$$G^E = \sum_B n_B RT \ln \gamma_{x,B} \tag{4-13-2}$$

14. 溶液热力学中的重要公式

(1) Gibbs - Duhem 公式

见(4-6-1)式和(4-6-2)式。

(2) Dehum - Margule(杜亥姆 - 马居尔)公式

$$\sum x_B \mathrm{d} \ln p_B = 0 \tag{4-14-1}$$

对二组分系统:

$$\left(\frac{\partial \ln p_A}{\partial \ln x_A}\right)_T = \left(\frac{\partial \ln p_B}{\partial \ln x_B}\right)_T \tag{4-14-2}$$

15. 稀溶液依数性

(1) 凝固点下降

$$\Delta T_f = K_f m_B \tag{4-15-1}$$

$$K_f = \frac{R(T_f^*)^2}{\Delta_{fus}H_{m,A}^*} \cdot M_A \tag{4-15-2}$$

(2) 沸点升高

$$\Delta T_b = K_b m_B \tag{4-15-3}$$

$$K_b = \frac{R(T_b^*)^2}{\Delta_{vap}H_{m,A}^*} \cdot M_A \tag{4-15-4}$$

(3) 渗透压

$$\Pi V = n_B RT \tag{4-15-5}$$

(4) 稀溶液依数性的关联式

$$-\ln a_A = \frac{p_A^* - p_A}{p_A^*} = \frac{\Delta_{fus}H_m}{R}\left(\frac{1}{T_f^*} - \frac{1}{T_f}\right) = \frac{\Delta_{vap}H_m}{R}\left(\frac{1}{T_b^*} - \frac{1}{T_b}\right) = \frac{V_A\Pi}{RT} \tag{4-15-6}$$

16. 溶质在两互不相溶的液相中的分配定律

$$K(T,p) = a_B^{\alpha}/a_B^{\beta} \tag{4-16}$$

稀溶液中两个经验定律

(1) Raoult 定律:“定温下,在稀溶液中,溶剂的蒸气压等于纯溶剂的蒸气压

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

乘以溶液中溶剂的摩尔分数”,公式为 $p_A = p_A^* x_A$。须注意,在计算 x_A 时,溶剂的摩尔质量需用气态时的摩尔质量。

(2) Henry 定律:“在一定温度和平衡状态下,气体在液体里的溶解度(用摩尔分数表示)和该气体的平衡分压成正比”,公式为 $p_B = k_{x,B} x_B$。须注意,在计算 x_B 时,溶质在溶液中的分子状态必须与气相中相同。

化学势、标准态和标准化学势

化学势在气体和溶液中的表达式见(4-9-1)~(4-10-16)式,这些公式中标准态的选择都是人为规定的。有些是真实状态,有些是假想态。由于在热力学计算中往往需要的是状态函数的改变量,与标准态有关的一些量值在计算过程中消去了,故不影响热力学函数的改变值。

标准态的选择可以分为三类。

第一类为纯物质,规定如下:

(1) 对纯气体,其标准态时压力为 $p^\ominus$,温度为任意指定的 T,且具有理想气体行为的状态(对真实气体来说是假想态)。

(2) 对纯液体和纯固体,其标准态是压力为 $p^\ominus$,温度为任意指定 T 的状态。

第二类为混合物,即含有一种以上物质的气相、液相和固相。组成混合物的任一物质都等同看待。如理想气体混合物、理想液体混合物(通常称理想溶液)其标准态规定为温度 T,压力 $p^\ominus$ 时纯组分的状态。

第三类为溶液,溶液中溶剂的标准态与混合物相同,溶质的标准态规定为温度为 T,压力为 $p^\ominus$ 时,当浓度等于 1($x_B \to 0$, $m_B = m^\ominus = 1\ \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, $c_B = c^\ominus = 1\ \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)且符合 Henry 定律各自的活度系数也等于 1 的那个假想态,在这些假想态时的标准化学势分别表示为 $\mu_{x,B}^\ominus(T,p^\ominus)$, $\mu_{m,B}^\ominus(T,p^\ominus)$ 和 $\mu_{c,B}^\ominus(T,p^\ominus)$。显然这与公式(4-10-4)式,(4-10-6)式,(4-10-8)式中的 $\mu_B^*(T,p)$, $\mu_B^\square(T,p)$, $\mu_B^\triangle(T,p)$ 是不同的,主要差别是压力不同,所以数值也不同。

理想液态混合物与非理想液态混合物

理想液态混合物是指任一组分在全部浓度范围内都符合 Raoult 定律的溶液,理想液态混合物的通性见(4-12-1)~(4-12-4)式,非理想液态混合物与理想液态混合物的偏差,可以用活度系数 γ_B 表示。对于溶剂的偏差用渗透系数 Φ 表示更为显著,渗透系数 Φ 的定义是 $\mu_A = \mu_A^*(T,p) + \Phi RT \ln x_A$,当 $x_A \to 1$ 时,$\Phi \to 1$。如要衡量整个溶液的不理想程度,则用超额函数较为方便[见(4-13)式]。

在非理想液态混合物中,有两类典型的混合物:一类是正规混合物,是指 $\Delta_{mix}V \approx 0$, $S^E \approx 0$,其混合物的非理想性完全由混合热效应引起,$G^E \approx H^E$。另一类是无热混合物,各组分的相互作用很相近,混合热趋于零,超额焓趋于零,$H^E = 0$,此混合物的非理想性完全由混合熵效应引起,$G^E \approx S^E$,如高聚物和其单体混合物。

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

稀溶液的依数性

在稀溶液中，若溶剂种类和数量一定，其沸点升高、凝固点降低、渗透压等性质，只取决于溶质分子质点的数目，而与溶质的性质无关，这就是稀溶液的依数性。利用化学势概念可以导出稀溶液的依数性公式(4－15－1)～(4－15－6)式，利用稀溶液的依数性可以测量溶质的摩尔质量，其中以渗透压法最为准确。

KOHOBOLOB 规则

第一规则：在蒸气总压组成图($p-y$ 图)中最高点和最低点的气、液组成相同，即$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial y_A}\right)_T=0$；在温度组成图($T-x$ 图)中，恒沸点的气、液组成相同。

第二规则：在蒸气总压组成图($p-y$ 图)中$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial y_A}\right)_T$与$(y_A-x_A)$同号，即压力与气相和液相组成的变化率同号。在温度组成图($T-x$ 图)中，沸点与气相和液相组成的变化率同号。

二、思考题和例题

(一) 思考题

1. 给出下列公式使用条件：

(1) $S\mathrm{d}T-V\mathrm{d}p+\sum n_B\mathrm{d}\mu_B=0$

(2) $\Delta_{mix}S=-R\sum_B n_B\ln x_B$

(3) $\Delta_{mix}G=RT\sum_B n_B\ln x_B$

(4) $\Delta_{mix}G=RT\sum_B n_B\ln a_{x,B}$

(5) $-\ln x_A=\frac{\Pi V_{A,m}}{RT}$

(6) $\Pi V=n_BRT$

(7) $\gamma_B=\frac{p_B}{p_B^* x_B}$

(8) $\gamma_B=\frac{p_B}{k_B c_B}$

(9) $\left(\frac{\partial \ln p_A}{\partial \ln x_A}\right)_T=\left(\frac{\partial \ln p_B}{\partial \ln x_B}\right)_T$

2. 下列说法是否正确？为什么？

(1) 溶液的化学势等于溶液中各组分的化学势之和。

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

(2) 对于纯组分,则化学势等于其自由能。

(3) 在同一稀溶液中组分 B 的浓度可用 x_B,m_B,c_B 表示,其标准态的选择不同,则相应的化学势也不同。

(4) 气体的标准态都取压力为 $p^\ominus$,温度为 T,且符合理想气体行为的状态,所以纯气体只有一个标准态。

(5) 在同一溶液中,若标准态规定不同,则活度也不同。

(6) 二组分理想溶液的总蒸气压大于任一组分的蒸气分压。

(7) 在 298K 时,0.01 mol · kg^{-1}糖水的渗透压与 0.01 mol · kg^{-1}食盐水的渗透压相等。

(8) 在 298K 时,A 和 B 两种气体单独在某一溶剂中溶解,平衡时相应的 Henry 常数为 k_A 和 k_B,且已知 $k_A > k_B$。若 A 和 B 同时溶解在该溶剂中达平衡,当气相中 A 和 B 的平衡分压相同时,则溶液中 A 的浓度大于 B 的浓度。

3. 回答下列问题:

(1) 下列过程均为等温、等压过程,根据公式 $dG = -SdT + Vdp$ 计算得 $\Delta G = 0$,此结论对否? 为什么?

(a) $p^\ominus$,268 K 的冰$\longrightarrow p^\ominus$,268 K 的水

(b) 等温、等压下,不做非膨胀功的化学反应

(c) 等温、等压下,食盐溶解于水

(d) $p^\ominus$,373 K $H_2O(l) \longrightarrow p^\ominus$,373 K $H_2O(g)$

(2) 试比较下列各种状态下水的化学势哪个大。

(a) 373 K,101 325 Pa,$H_2O(l)$

(b) 373 K,101 325 Pa,$H_2O(g)$

(c) 373 K,2 × 101 325 Pa,$H_2O(l)$

(d) 373 K,2 × 101 325 Pa,$H_2O(g)$

(e) 374 K,101 325 Pa,$H_2O(l)$

(f) 374 K,101 325 Pa,$H_2O(g)$

(a)与(b)比较,(c)与(d)比较,(e)与(f)比较,(a)与(d)比较,(d)与(f)比较。

(3) 农田中施肥太浓时植物会被“烧死”,盐碱地的农作物长势不良,甚至枯萎,试解释原因。

(4) 北方人冬天吃冻梨前,将冻梨放入凉水中浸泡,过一段时间后冻梨内部解冻了,但表面结了一层薄冰,试解释原因。

(二) 思考题选解

1—(2) 理想溶液混合过程,理想气体等温混合,且混合前各气体压力与混

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

合后总压相等。

(3) 理想液态等温混合。

(4) 非理想液态等温混合(且对于相对活度 $a_{x,B}$ 的相对标准必须选择以 Raoult 定律为相对基准)。

(5) 理想溶液,任意浓度。

(6) 稀溶液。

(7) 溶剂,蒸气为理想气体,溶剂服从 Raoult 定律。

(8) 溶质,蒸气为理想气体,溶质服从 Henry 定律。

(9) 二组分溶液,等温,总压恒定,蒸气为理想气体。

2—(1) 错,溶液无化学势。

(2) 错,纯组分的化学势等于摩尔 Gibbs 自由能。

(3) 错,化学势是强度性质,当 T,p,x 一定时,化学势有定值,与浓度表示法和标准态的选择无关。

(4) 错,理想气体的标准态是真实状态,实际气体的标准态是假想状态。

(5) 对。

(6) 对。

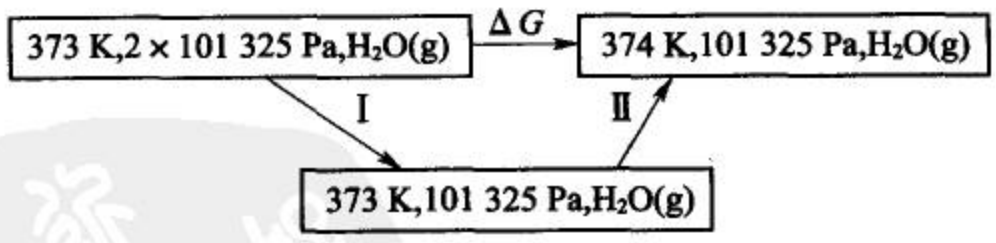
(7) 错。

(8) 错,$p_A = k_A c_A$,$p_B = k_B c_B$。当 $p_A = p_B$ 时,因为 $k_A > k_B$,所以 $c_A < c_B$。

3—(1) 公式 $dG = -SdT + Vdp$ 的适用条件是:组成不变的封闭系统,且不做非膨胀功。过程(a),(b),(c)中 $dn_B \neq 0$,组成改变了,必须使用 $dG = -SdT + Vdp + \sum \mu_B dn_B$ 计算 ΔG。

过程(d)正确。

(2) $\mu_a = \mu_b$, $\mu_c < \mu_d$, $\mu_e > \mu_f$, $\mu_a < \mu_d$



$$\Delta G_{Ⅰ} = \int_{2\times 101\ 325\ Pa}^{101\ 325\ Pa} Vdp < 0$$

$$\Delta G_{Ⅱ} \approx \int_{373\ K}^{374\ K} -SdT < 0$$

$$\Delta G = \Delta G_{Ⅰ} + \Delta G_{Ⅱ} < 0$$

$$\Delta G = \mu_f - \mu_d < 0$$

$$\mu_f < \mu_d$$

(3) 盐类(或肥料)在土壤中的浓度大于在植物中的浓度时,水分通过植物

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

细胞膜从植物向土壤反渗透,致使植物枯萎甚至“烧死”。

(4) 凉水温度比冻梨温度高,使冻梨解冻。冻梨含有糖分,故其凝固点低于水的冰点,当冻梨内部解冻时,要吸收热量,而解冻后的温度仍略低于水的冰点,所以冻梨内部解冻了而表面上仍凝结一层薄冰。

(三) 例题

例 1 已知某 NaCl 溶液在 1 kg 水中含 n(mol)NaCl,体积 V 随 n 的变化关系为

$$V/\mathrm{m}^3 = 1.001\ 38 \times 10^{-3} + 1.662\ 53 \times 10^{-5} n/\mathrm{mol} + 1.773\ 8 \times 10^{-6} (n/\mathrm{mol})^{3/2} + 1.194 \times 10^{-7} (n/\mathrm{mol})^2$$

求当 n 为 2 mol 时 H_2O 和 NaCl 的偏摩尔体积为多少?

解: 根据偏摩尔体积定义有

$$V_{\mathrm{NaCl}} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_{\mathrm{NaCl}}}\right)_{T,p,n_{\mathrm{H_2O}}}$$

$$= \left[1.662\ 53 \times 10^{-5} + \frac{3}{2} \times 1.773\ 8 \times 10^{-6} (n/\mathrm{mol})^{1/2} + 2 \times 1.194 \times 10^{-7} (n/\mathrm{mol})\right] \mathrm{m}^3 \cdot \mathrm{mol}^{-1}$$

当 $n = 2$ mol 时,

$$V_{\mathrm{NaCl}} = 2.086 \times 10^{-5}\ \mathrm{m}^3 \cdot \mathrm{mol}^{-1}$$

根据偏摩尔体积加和公式:

$$V = n_{\mathrm{H_2O}} V_{\mathrm{H_2O}} + n_{\mathrm{NaCl}} V_{\mathrm{NaCl}}$$

$$V_{\mathrm{H_2O}} = \frac{V - n_{\mathrm{NaCl}} V_{\mathrm{NaCl}}}{n_{\mathrm{H_2O}}}$$

$$= \frac{\left[1.001\ 38 \times 10^{-3} - \frac{1}{2} \times 1.773\ 8 \times 10^{-6} (n/\mathrm{mol})^{3/2} - 1.194 \times 10^{-7} (n/\mathrm{mol})^2\right] \mathrm{m}^3}{1\ \mathrm{kg}/(0.018\ 02\ \mathrm{kg} \cdot \mathrm{mol}^{-1})}$$

当 $n = 2$mol 时,

$$V_{\mathrm{H_2O}} = 1.799 \times 10^{-5}\ \mathrm{m}^3 \cdot \mathrm{mol}^{-1}$$

例 2 K_2SO_4 在水溶液中的偏摩尔体积 V_2 在 298 K 时为

$$V_2/\mathrm{m}^3 = 3.228 \times 10^{-5} + 1.821 \times 10^{-5} m^{\frac{1}{2}}/(\mathrm{mol} \cdot \mathrm{kg}^{-1})^{\frac{1}{2}} + 2.2 \times 10^{-8} m/(\mathrm{mol} \cdot \mathrm{kg}^{-1})$$

求 H_2O 的偏摩尔体积 $V_{\mathrm{H_2O}}$ 与 m 的关系。已知纯水的摩尔体积为 $1.796\ 3 \times 10^{-5}\ \mathrm{m}^3 \cdot \mathrm{mol}^{-1}$。

解: 根据 Gibbs - Duhem 公式有

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$\sum_{B=1}^{k} n_B \mathrm{d}Z_B = 0$$

对于二组分系统：

$$n_1 \mathrm{d}V_1 + n_2 \mathrm{d}V_2 = 0$$

$$\mathrm{d}V_1 = -\frac{n_2}{n_1}\mathrm{d}V_2 \tag{1}$$

已知：

$$V_2/\mathrm{m}^3 = 3.228 \times 10^{-5} + 1.821 \times 10^{-5} m^{\frac{1}{2}}/(\mathrm{mol \cdot kg^{-1}})^{\frac{1}{2}} + 2.2 \times 10^{-8} m/(\mathrm{mol \cdot kg^{-1}})$$

$$\mathrm{d}V_2 = [9.105 \times 10^{-6} m^{-\frac{1}{2}}/(\mathrm{mol \cdot kg^{-1}})^{-\frac{1}{2}} + 2.2 \times 10^{-8}]\mathrm{d}m \tag{2}$$

以含有 1 kg 的水的溶液为系统，则

$$n_1 = 1\ \mathrm{kg}/(0.018\ 02\ \mathrm{kg \cdot mol^{-1}})$$

$$n_2 = m$$

将(2)式代入(1)式并积分：

$$\int \mathrm{d}V_1 = \int -\frac{m}{n_1}(9.105 \times 10^{-6} m^{-\frac{1}{2}} + 2.2 \times 10^{-8})\mathrm{d}m$$

$$= -\frac{1}{1\ \mathrm{kg}/(0.018\ 02\ \mathrm{kg \cdot mol^{-1}})} \times \int (9.105 \times 10^{-6} m^{\frac{1}{2}} + 2.2 \times 10^{-8} m)\mathrm{d}m$$

$$V_1/\mathrm{m}^3 = -1.094 \times 10^{-7} m^{\frac{3}{2}}/(\mathrm{mol \cdot kg^{-1}})^{\frac{3}{2}} - 1.982 \times 10^{-10} m^2/(\mathrm{mol \cdot kg^{-1}})^2 + C \tag{3}$$

已知水的摩尔体积为 $1.796\ 3 \times 10^{-5}\ \mathrm{m^3 \cdot mol^{-1}}$，当 $m = 0$ 时，将 $V_1 = V_m(1) = 1.796\ 3 \times 10^{-5}\ \mathrm{m^3 \cdot mol^{-1}}$ 代入(3)式解得 $C = 1.796\ 3 \times 10^{-5}$，则(3)式为

$$V_1/\mathrm{m}^3 = 1.796\ 3 \times 10^{-5} - 1.094 \times 10^{-7} m^{\frac{3}{2}}/(\mathrm{mol \cdot kg^{-1}})^{\frac{3}{2}} - 1.982 \times 10^{-10} m^2/(\mathrm{mol \cdot kg^{-1}})^2$$

例 3 在 303 K，10^5 Pa 下，苯(1)和环己烷(2)的液体混合物的摩尔体积 V_m 和苯的摩尔分数 x_1 的关系如下：

$$V_m/(\mathrm{cm^3 \cdot mol^{-1}}) = 109.4 - 16.8x_1 - 2.64x_1^2$$

试导出偏摩尔体积 V_1 和 V_2 以及该二组分混合体积 $\Delta_{mix}V_m$ 的表达式。

解：用截距法求偏摩尔体积 V_1 和 V_2，

$$V_1/(\mathrm{cm^3 \cdot mol^{-1}}) = V_m - x_2\left(\frac{\partial V_m}{\partial x_2}\right) = V_m + (1 - x_1)\left(\frac{\partial V_m}{\partial x_1}\right)$$

$$= 109.4 - 16.8x_1 - 2.64x_1^2 + (1 - x_1)(-16.8 - 5.28x_1)$$

$$= 92.6 - 5.28x_1 + 2.64x_1^2$$

$$V_2/(\mathrm{cm^3 \cdot mol^{-1}}) = V_m + (1 - x_2)\left(\frac{\partial V_m}{\partial x_2}\right) = V_m - x_1\left(\frac{\partial V_m}{\partial x_1}\right)$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$= 109.4 - 16.8x_1 - 2.64x_1^2 - x_1(-16.8 - 5.28x_1)$$

$$= 109.4 + 2.64x_1^2$$

$$\Delta_{mix}V = \sum n_B V_B - \sum n_B V_{m,B}$$

$$\Delta_{mix}V_m = \sum x_B V_B - \sum x_B V_{m,B} = V_m - x_1 V_{m,1} - x_2 V_{m,2} \quad (1)$$

$$V_{m,1} = V_m(x_1 = 1)$$

$$= (109.4 - 16.8 \times 1 - 2.64 \times 1^2)\ cm^3 \cdot mol^{-1}$$

$$= 89.96\ cm^3 \cdot mol^{-1} \quad (2)$$

$$V_{m,2} = V_m(x_1 = 0) = 109.4\ cm^3 \cdot mol^{-1} \quad (3)$$

将 V_m 和(2)式,(3)式代入(1)式得

$$\Delta_{mix}V_m = 109.4 - 16.8x_1 - 2.64x_1^2 - 89.96x_1 - 109.4(1 - x_1)$$

$$= 2.64x_1 - 2.64x_1^2 = 2.64x_1(1 - x_1)$$

$$= 2.64x_1x_2$$

例 4 请证明:

(1) $\mu_B = -T\left(\frac{\partial S}{\partial n_B}\right)_{V,U,n_C(C\neq B)}$

(2) $\left(\frac{\partial H}{\partial n_B}\right)_{S,p,n_C} = p\left(\frac{\partial V}{\partial n_B}\right)_{A,T,n_C}$

(3) $\left(\frac{\partial S}{\partial n_B}\right)_{V,T,n_C(C\neq B)} = S_B - V_B\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,n}$

(4) $\left(\frac{\partial U}{\partial n_B}\right)_{T,V,n_C} = H_B - TV_B\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,n}$

解: (1) $dU = TdS - pdV + \sum \mu_B dn_B$

当 $U,V,n_C(C\neq B)$ 固定时,上式为

$$0 = TdS + \sum \mu_B dn_B$$

$$\mu_B = -T\left(\frac{\partial S}{\partial n_B}\right)_{V,U,n_C(C\neq B)}$$

(2) $dH = TdS + Vdp + \sum_B \mu_B dn_B$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial n_B}\right)_{S,p,n_C} = \mu_B \quad (1)$$

$$dA = -SdT - pdV + \sum_B \mu_B dn_B$$

当 A,T,n_C 恒定时,上式除以 dn_B 得

$$0 = 0 - p\left(\frac{\partial V}{\partial n_B}\right)_{A,T,n_C} + \mu_B$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$\mu_B = p\left(\frac{\partial V}{\partial n_B}\right)_{A,T,n_C} \tag{2}$$

由(1)式和(2)式得

$$\left(\frac{\partial H}{\partial n_B}\right)_{S,p,n_C} = p\left(\frac{\partial V}{\partial n_B}\right)_{A,T,n_C}$$

(3) $S = S(T,V,n_B)$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,n_B} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,n_B} dV + \sum\left(\frac{\partial S}{\partial n_B}\right)_{T,V,n_C(C\neq B)} dn_B$$

在 T,p,n_C 恒定时,上式两边除以 dn_B 得

$$\left(\frac{\partial S}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_C} = 0 + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,n_B}\left(\frac{\partial V}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_C} + \left(\frac{\partial S}{\partial n_B}\right)_{T,V,n_C(C\neq B)} \tag{1}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_C} = S_B \tag{2}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,n_B} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,n_B} \tag{3}$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_C} = V_B \tag{4}$$

将(2)式,(3)式,(4)式代入(1)式得

$$S_B = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,n_B} V_B + \left(\frac{\partial S}{\partial n_B}\right)_{T,V,n_C(C\neq B)}$$

则

$$\left(\frac{\partial S}{\partial n_B}\right)_{V,T,n_C(C\neq B)} = S_B - V_B\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,n_C}$$

(4) $H_B = \left(\frac{\partial H}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_C} = \left(\frac{\partial U}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_C} + p\left(\frac{\partial V}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_C}$

$$= \left(\frac{\partial U}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_C} + pV_B \tag{1}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_C} = \left(\frac{\partial U}{\partial n_B}\right)_{T,V,n_C} + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,n_B,n_C}\left(\frac{\partial V}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_C}$$

$$= \left(\frac{\partial U}{\partial n_B}\right)_{T,V,n_C} + \left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,n} - p\right]V_B \tag{2}$$

将(2)式代入(1)式得

$$\left(\frac{\partial U}{\partial n_B}\right)_{T,V,n_C} = H_B - TV_B\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,n}$$

另解

$$\left(\frac{\partial U}{\partial n_B}\right)_{T,V,n_C} = \left[\frac{\partial}{\partial n_B}(A + TS)\right]_{T,V,n_C}$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$= \left(\frac{\partial A}{\partial n_B}\right)_{T,V,n_C} + T\left(\frac{\partial S}{\partial n_B}\right)_{T,V,n_C}$$

$$= \mu_B + T\left(\frac{\partial S}{\partial n_B}\right)_{T,V,n_C}$$

$$= (H_B - TS_B) + T\left(\frac{\partial S}{\partial n_B}\right)_{T,V,n_C} \quad (1)$$

由上题(3)可得

$$\left(\frac{\partial S}{\partial n_B}\right)_{V,T,n_C(C\neq B)} = S_B - V_B\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,n} \quad (2)$$

将(2)式代入(1)式得

$$\left(\frac{\partial U}{\partial n_B}\right)_{T,V,n_C} = (H_B - TS_B) + T\left[S_B - V_B\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,n}\right]$$

$$= H_B - TV_B\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,n}$$

例 5 液体 A 和 B 形成理想溶液。现有一含 A 的摩尔分数为 0.4 的蒸气相,放在一个带活塞的气缸内,恒温下将蒸气慢慢压缩。已知 p_A^* 和 p_B^* 分别为 $0.4\times p^\ominus$ 和 $1.2\times p^\ominus$($p^\ominus$ 为标准大气压力)。计算:

(1) 当液体开始凝聚出来时的蒸气总压。

(2) 该溶液在正常沸点 T_b 时的组成。

解:(1) 液体刚凝聚时呈现二相平衡,气相中的总压与液相组成的关系为

$$p_{总} = p_A + p_B = p_A^* x_A + p_B^* x_B$$

$$= 0.4\times p^\ominus x_A + 1.2\times p^\ominus(1 - x_A)$$

$$= 1.2\times p^\ominus - 0.8\times p^\ominus x_A \quad (1)$$

$$y_A = \frac{p_A}{p_{总}} = \frac{p_A^* x_A}{p_{总}}$$

$$0.4 = \frac{0.4\times p^\ominus x_A}{1.2\times p^\ominus - 0.8\times p^\ominus x_A}$$

$$x_A = 0.666\,7 \quad (2)$$

将(2)式代入(1)式得

$$p_{总} = 6.755\times 10^4\ \text{Pa}$$

(2) 正常沸点时有

$$p_{总} = p^\ominus$$

$$p^\ominus = 1.2\times p^\ominus - 0.8\times p^\ominus x'_A$$

$$x'_A = 0.25,\quad x'_B = 0.75$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

例 6　298.2 K，$p^{\ominus}$ 下苯(组分 1)和甲苯(组分 2)混合组成理想溶液，求下列过程所需的最小功：

(1) 将 1 mol 苯从 $x_1 = 0.8$(状态Ⅰ)稀释到 $x_1 = 0.6$(状态Ⅱ)，用甲苯稀释。

(2) 将 1 mol 苯从状态Ⅱ分离出来。

解：等温、等压下，不做非膨胀功时环境对系统所做的最小功 $W_f = (\Delta G)_{T,p}$。

(1) 据题意：

状态Ⅰ　　$x_1 = 0.8$，　$x_2 = 0.2$

$$x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{n_2}{1\ \text{mol} + n_2} = 0.2$$

$$n_2 = \frac{1}{4}\ \text{mol}$$

状态Ⅱ　　$x_1 = 0.6$，　$x_2 = 0.4$

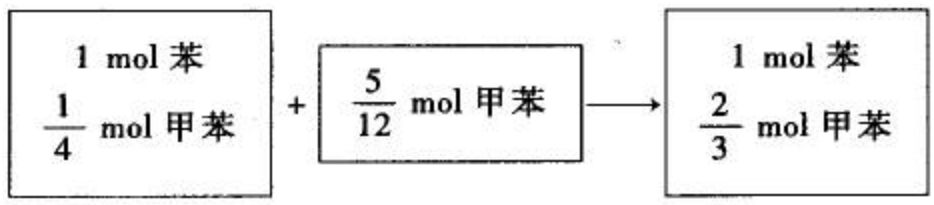
$$x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{n_2}{1\ \text{mol} + n_2} = 0.4$$

$$n_2 = \frac{2}{3}\ \text{mol}$$

在稀释过程中所需甲苯的量为

$$\Delta n_2 = \frac{2}{3}\ \text{mol} - \frac{1}{4}\ \text{mol} = \frac{5}{12}\ \text{mol}$$

稀释过程表示如下：



$$G_{始} = \sum_B n_B G_B = G_1 + \frac{5}{12}\ \text{mol} \times G_{m,2}$$

$$= [n_1(\mu_1^* + RT \ln x_1) + n_2(\mu_2^* + RT \ln x_2)] + \frac{5}{12}\ \text{mol} \times \mu_2^*$$

$$= 1\ \text{mol} \times (\mu_1^* + RT \ln 0.8) + \left(\frac{1}{4} + \frac{5}{12}\right)\ \text{mol} \times \mu_2^* + \frac{1}{4}\ \text{mol} \times RT \ln 0.2$$

$$G_{终} = G_{Ⅱ} = \sum_B n_B G_B = n_1\mu_1 + n_2\mu_2$$

$$= n_1(\mu_1^* + RT \ln x_1) + n_2(\mu_2^* + RT \ln x_2)$$

$$= 1\ \text{mol} \times (\mu_1^* + RT \ln 0.6) + \frac{2}{3}\ \text{mol} \times (\mu_2^* + RT \ln 0.4)$$

$$\Delta G = G_{终} - G_{始}$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

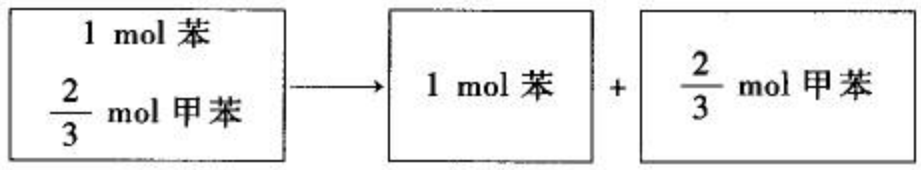
$$= 1\ \text{mol} \times RT \ln \frac{0.6}{0.8} + \frac{2}{3}\ \text{mol} \times RT \ln 0.4 - \frac{1}{4}\ \text{mol} \times RT \ln 0.2$$

$$= -1\ 230\ \text{J}$$

$$W_f = (\Delta G)_{T,p} = -1\ 230\ \text{J}$$

即环境对系统做功为 1 230 J。

(2) 分离过程表示如下：



$$G_{\text{Ⅲ}} = n_1 G_{m,1} + n_2 G_{m,2}$$

$$= n_1\mu_1^* + n_2\mu_2^* = 1\ \text{mol} \times \mu_1^* + \frac{2}{3}\ \text{mol} \times \mu_2^*$$

$$\Delta G = G_{\text{Ⅲ}} - G_{\text{Ⅱ}}$$

$$= -RT\left(1\ \text{mol} \times \ln 0.6 + \frac{2}{3}\text{mol} \times \ln 0.4\right)$$

$$= -8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298.2\ \text{K} \times \left(1\ \text{mol} \times \ln 0.6 + \frac{2}{3}\ \text{mol} \times \ln 0.4\right)$$

$$= 2\ 781\ \text{J}$$

$$W_f = (\Delta G)_{T,p} = 2\ 781\ \text{J}$$

即环境对系统做功为 2 781 J。

例 7 已知实际气体的状态方程为

$$\frac{pV}{RT} = 1 + \frac{\alpha p}{1 + \alpha p}$$

式中 α 仅是温度的函数,试导出气体逸度与压力的关系式。

解：$\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = V_m$，　$\mathrm{d}\mu = \int V_m \mathrm{d}p$

对纯实际气体：

$$\mu = \mu^{\ominus}(T) + RT \ln (f/p^{\ominus})$$

当温度恒定时，

$$\mathrm{d}\mu = RT\mathrm{d} \ln f$$

$$\int_{\ln f^*}^{\ln f} RT\mathrm{d} \ln f = \int_{p^*}^{p} RT\left(\frac{1}{p} + \frac{\alpha}{1 + \alpha p}\right)\mathrm{d}p$$

$$\ln \frac{f}{f^*} = \ln \frac{p}{p^*} + \ln \frac{1 + \alpha p}{1 + \alpha p^*}$$

当 $p^* \to 0$ 时，$1 + \alpha p^* \to 1$，$f^* \to p^*$，则

$$\ln f = \ln p + \ln (1 + \alpha p) = \ln [p(1 + \alpha p)]$$

$$f = p(1 + \alpha p)$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

例 8 已知某二组分溶液中 A 组分的活度因子和活度的关系为 $RT\ln\gamma_A = ax_B^2$，式中 a 为与温度无关的常数，请导出在相同温度下组分 B 的活度因子 γ_B 与浓度的关系式：

(1) 以 Raoult 定律为基准；

(2) 以 Henry 定律为基准。

解：根据 Gibbs - Duhem 公式有

$$x_A \mathrm{d}\ln\gamma_A + x_B \mathrm{d}\ln\gamma_B = 0 \tag{1}$$

已知：

$$\ln\gamma_A = \frac{ax_B^2}{RT}$$

在等温下：

$$\mathrm{d}\ln\gamma_A = \frac{a}{RT}\mathrm{d}x_B^2 = \frac{a}{RT}2x_B\mathrm{d}x_B \tag{2}$$

由(1)式得

$$\mathrm{d}\ln\gamma_B = -\frac{x_A}{x_B}\mathrm{d}\ln\gamma_A \tag{3}$$

将(2)式代入(3)式得

$$\mathrm{d}\ln\gamma_B = -\frac{x_A}{x_B}\frac{a}{RT}2x_B\mathrm{d}x_B$$

$$\mathrm{d}\ln\gamma_B = -\frac{2a}{RT}(1-x_B)\mathrm{d}x_B \tag{4}$$

对(4)式做不定积分后得

$$\ln\gamma_B = \frac{2a}{RT}\times\frac{1}{2}(1-x_B)^2 + C = \frac{a}{RT}(1-x_B)^2 + C \tag{5}$$

(1) 以 Raoult 定律为基准：$x_B\to 1$ 时，$\gamma_B\to 1$，则

$$\ln 1 = \frac{a}{RT}(1-1)^2 + C$$

得 $$C = 0$$

据(5)式得

$$\ln\gamma_B = \frac{a}{RT}(1-x_B)^2 = \frac{a}{RT}x_A^2$$

(2) 以 Henry 定律为基准：$x_B\to 0$ 时，$\gamma_B\to 1$，则

$$\ln 1 = \frac{a}{RT}(1-0)^2 + C$$

得 $$C = -\frac{a}{RT}$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

据(5)式得

$$\ln \gamma_B = \frac{a}{RT}[(1 - x_B)^2 - 1] = \frac{a}{RT}(x_B^2 - 2x_B)$$

由此可见,活度和活度因子是与基准选择有关的相对值。

例 9 333 K 时苯胺(A)和水(B)的蒸气压分别为 0.760 kPa 和 19.9 kPa,在此温度苯胺和水部分互溶形成两相,苯胺在两相中的摩尔分数分别为 0.732(苯胺层中)和 0.088(水层中)。试求:

(1) 苯胺和水的 Henry 常数。假设每一相中溶剂遵守 Raoult 定律,溶质遵守 Henry 定律。

(2) 水层中苯胺和水的活度因子。先以 Raoult 定律为基准,后以 Henry 定律为基准,分别计算之。

解:(1) 据题意每一相中溶剂遵守 Raoult 定律,溶质遵守 Henry 定律。

在苯胺层中:

$$p_A = p_A^* x_A \tag{1}$$

$$p_B = k_B x_B \tag{2}$$

在水层中:

$$p_B = p_B^* x'_B \tag{3}$$

$$p_A = k_A x'_A \tag{4}$$

由于溶液上方苯胺的分压只有一个,所以(1)式与(4)式相等,则

$$p_A = p_A^* x_A = k_A x'_A$$

$$k_A = \frac{p_A^* x_A}{x'_A} = \frac{0.760\ \text{kPa} \times 0.732}{0.088} = 6.32\ \text{kPa}$$

同理水在溶液上方的分压也只有一个,所以(2)式与(3)式相等,则

$$p_B = p_B^* x'_B = k_B x_B$$

$$k_B = \frac{p_B^* x'_B}{x_B} = \frac{19.9\ \text{kPa} \times (1 - 0.088)}{1 - 0.732} = 67.7\ \text{kPa}$$

(2) 求水层中苯胺和水的活度因子。当以 Raoult 定律为基准时,

$$p_A = p_A^* x'_A \gamma_A^R$$

$$\gamma_A^R = \frac{p_A}{p_A^* x'_A} \tag{5}$$

将(1)式代入(5)式得

$$\gamma_A^R = \frac{p_A^* x_A}{p_A^* x'_A} = \frac{x_A}{x'_A} = \frac{0.732}{0.088} = 8.32$$

也可用(4)式代入(5)式,得

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$\gamma_A^R = \frac{k_A x'_A}{p_A^* x'_A} = \frac{k_A}{p_A^*} = \frac{6.32\ \text{kPa}}{0.760\ \text{kPa}} = 8.32$$

同理：

$$\gamma_B^R = \frac{p_B}{p_B^* x'_B} \tag{6}$$

将(2)式代入(6)式得

$$\gamma_B^R = \frac{k_B x_B}{p_B^* x'_B} = \frac{67.7\ \text{kPa}(1-0.732)}{19.9\ \text{kPa}(1-0.088)} = 1$$

也可用(3)式代入(6)式,得

$$\gamma_B^R = \frac{p_B^* x'_B}{p_B^* x'_B} = 1$$

当以 Henry 定律为基准时：

$$p_A = k_A x'_A \gamma_A^H$$

$$\gamma_A^H = \frac{p_A}{k_A x'_A} \tag{7}$$

将(1)式代入(7)式得

$$\gamma_A^H = \frac{p_A^* x_A}{k_A x'_A} = \frac{0.760\ \text{kPa} \times 0.732}{6.32\ \text{kPa} \times 0.088} = 1$$

也可用(4)式代入(7)式,得

$$\gamma_A^H = \frac{k_A x'_A}{k_A x'_A} = 1$$

同理：

$$\gamma_B^H = \frac{p_B}{k_B x'_B} \tag{8}$$

将(2)式代入(8)式得

$$\gamma_B^H = \frac{k_B x_B}{k_B x'_B} = \frac{x_B}{x'_B} = \frac{1-0.732}{1-0.088} = 0.294$$

也可用(3)式代入(8)式,得

$$\gamma_B^H = \frac{p_B^* x'_B}{k_B x'_B} = \frac{p_B^*}{k_B} = \frac{19.9\ \text{kPa}}{67.7\ \text{kPa}} = 0.294$$

小结:本题有两个主要概念。一是当多组分、多相系统达到气、液平衡时,任意相中组分 B 在气相中的平衡分压只有一个,其值与温度有关。二是活度和活度因子是一个相对值,所谓相对值就是选择一个状态,作为参考基准。

当浓度用摩尔分数表示时,该状态的选择通常有两种：

(1) 以 Raoult 定律为基准,就是指当 x_B 趋于 1 时,B 组分的蒸气压与浓度的关系完全符合 Raoult 定律 $p_B = p_B^* x_B$,此时活度系数 γ_B 等于 1。也可表示为 $\lim\limits_{x_B \to 1} a_B = x_B$,在整个浓度范围内 x_B 与蒸气压的关系可表示成 $p_B = p_B^* x_B \gamma_B$,式中

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

γ_B 就是指以 Raoult 定律为基准的组分 B 的活度因子。

(2) 以 Henry 定律为基准就是指当 x_B 趋于零时,B 组分的蒸气压与浓度的关系完全符合 Henry 定律 $p_B = k_B x_B$,此时活度系数 γ_B 等于 1。也可表示为 $\lim\limits_{x_B \to 0} a_B = x_B$,在整个浓度范围内,$x_B$ 与蒸气压的关系可表示为 $p_B = k_B x_B \gamma_B$,式中 γ_B 就是以 Henry 定律为基准的组分 B 的活度因子。

例 10 正丙醇(1)和水(2)构成二元系统。在 101.325 kPa 下形成均相共沸物,实验测得其共沸物组成为 $x_1 = 0.432$,共沸温度为 87.8 ℃。试求:

(1) 该共沸组成下两个组分的活度因子。

(2) 求 van Laar 方程中的两个待定系数 A_{12} 和 A_{21}:

$$\ln \gamma_1 = A_{12}\left(\frac{x_2 A_{21}}{x_1 A_{12} + x_2 A_{21}}\right)^2$$

$$\ln \gamma_2 = A_{21}\left(\frac{x_1 A_{12}}{x_1 A_{12} + x_2 A_{21}}\right)^2$$

(3) 当溶液组成为 $x_1 = 0.7$ 时,两个组分的活度因子。

已知,Antoine 方程及其相应参数为

$$\lg(p^*/\text{kPa}) = A - \frac{B}{C + (t/℃)}$$

正丙醇　　$A = 6.870\,65$,　$B = 1\,438.587$,　$C = 198.552$

解:(1) 根据 Antoine 方程有

$$\lg(p^*_{\text{正丙醇}}/\text{kPa}) = 6.870\,65 - \frac{1\,438.587}{198.552 + 87.8} = 1.846\,8$$

$$p^*_{\text{正丙醇}} = 70.28\ \text{kPa}$$

查不同温度下的水蒸气压表得

$$p^*(H_2O, 87.8\ ℃) = 64.47\ \text{kPa}$$

共沸物系的气、液组成相同:

$$x_1 = y_1, \quad x_2 = y_2$$

$$\gamma_1^R = \frac{p_1}{p_1^* x_1} = \frac{p y_1}{p_1^* x_1} = \frac{p x_1}{p_1^* x_1} = \frac{p}{p_1^*}$$

$$= \frac{101.325\ \text{kPa}}{70.28\ \text{kPa}} = 1.442$$

$$\gamma_2^R = \frac{p_2}{p_2^* x_2} = \frac{p y_2}{p_2^* x_2} = \frac{p}{p_2^*}$$

$$= \frac{101.325\ \text{kPa}}{64.47\ \text{kPa}} = 1.572$$

(2) 将 van Laar 方程联立改变形式后得

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$A_{12} = \ln \gamma_1 \left(1 + \frac{x_2 \ln \gamma_2}{x_1 \ln \gamma_1}\right)^2$$

$$= \ln 1.442 \times \left(1 + \frac{0.568 \ln 1.572}{0.432 \ln 1.442}\right)^2$$

$$= 2.522$$

$$A_{21} = \ln \gamma_2 \left(1 + \frac{x_1 \ln \gamma_1}{x_2 \ln \gamma_2}\right)^2$$

$$= \ln 1.572 \times \left(1 + \frac{0.432 \ln 1.442}{0.568 \ln 1.572}\right)^2$$

$$= 1.180$$

(3) 当 $x_1 = 0.7$ 时,

$$\ln \gamma_1 = A_{12} \left(\frac{x_2 A_{21}}{x_1 A_{12} + x_2 A_{21}}\right)^2$$

$$= 2.522 \times \left(\frac{0.3 \times 1.180}{0.7 \times 2.522 + 0.3 \times 1.180}\right)^2 = 0.070$$

$$\gamma_1 = 1.073$$

$$\ln \gamma_2 = A_{21} \left(\frac{x_1 A_{12}}{x_1 A_{12} + x_2 A_{21}}\right)^2$$

$$= 1.180 \times \left(\frac{0.7 \times 2.522}{0.7 \times 2.522 + 0.3 \times 1.180}\right)^2 = 0.819$$

$$\gamma_2 = 2.268$$

例 11　323 K 时醋酸(A)和苯(B)组成二组分溶液,各组分在气、液平衡时气相中的分压分别为 p_A 和 p_B,A 组分在液相中的摩尔分数为 x_A。x_A 和 p_A,p_B 的关系经试验测定如下表所示:

x_A	0	0.083 5	0.297 3	0.660 4	0.993 1	1.000
p_A/Pa	—	1 535	3 306	5 360	7 293	7 333
p_B/Pa	35 197	33 277	28 158	18 012	466.6	—

假定蒸气为理想气体,当醋酸(A)在溶液中的摩尔分数为 0.660 4 时:

(1) 以 Raoult 定律为基准,求醋酸(A)和苯(B)的活度和活度因子;

(2) 以 Henry 定律为基准,求苯(B)的活度和活度因子;

(3) 在 298 K 时上述组分的超额 Gibbs 自由能和混合 Gibbs 自由能。

解: 从试验数据表可知,

$$p_A^* = 7\ 333\ \text{Pa},\quad p_B^* = 35\ 197\ \text{Pa}$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

活度 a_B 是一个相对值,对易挥发溶液组分,活度是相对逸度,$a_B = f_B/f_B^\ominus$,若蒸气视为理想气体,则活度可以写成 $a_B = p_B/p_B^\ominus$。当以 Raoult 定律为基准时,选择纯液体为标准态,$p_B^\ominus = p_B^*$,当以 Henry 定律为基准时,以极稀溶液为参考态,$p_B^\ominus = k_B$。

(1) $$a_A^R = \frac{p_A}{p_A^*} = \frac{5\ 360\ \text{Pa}}{7\ 333\ \text{Pa}} = 0.731\ 0$$

$$a_B^R = \frac{p_B}{p_B^*} = \frac{18\ 012\ \text{Pa}}{35\ 197\ \text{Pa}} = 0.511\ 7$$

$$\gamma_A^R = \frac{a_A^R}{x_A} = \frac{0.731\ 0}{0.660\ 4} = 1.107$$

$$\gamma_B^R = \frac{a_B^R}{x_B} = \frac{0.511\ 7}{1 - 0.660\ 4} = 1.507$$

(2) Henry 常数可选择最稀的一点:$x_A = 0.993\ 1$,$x_B = 0.006\ 9$ 进行求算。因为稀溶液中溶质服从 Henry 定律,所以

$$p_B = k_x x_B$$

$$k_x = \left(\frac{p_B}{x_B}\right)_{x_B \to 0} = \frac{466.6\ \text{Pa}}{0.006\ 9} = 67\ 623\ \text{Pa}$$

$$a_B^H = \frac{p_B}{k_x} = \frac{18\ 012\ \text{Pa}}{67\ 623\ \text{Pa}} = 0.266\ 4$$

$$\gamma_B^H = \frac{a_B^H}{x_B} = \frac{0.266\ 4}{1 - 0.660\ 4} = 0.784\ 5$$

(3) $$G^E = \Delta_{mix}G^{re} - \Delta_{mix}G^{id} = RT\sum_B n_B \ln \gamma_B^R$$

$$= 8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298\ \text{K} \times (0.660\ 4\ \text{mol} \times \ln 1.107 + 0.339\ 6\ \text{mol} \times \ln 1.507)$$

$$= 511.4\ \text{J}$$

注意:在使用公式 $G^E = RT\sum_B n_B \ln \gamma_B$ 计算 G^E 时所用的活度因子 γ_B 必须是以 Raoult 定律为基准的那个相对值 γ_B^R,不可用以 Henry 定律为基准的那个相对值 γ_B^H。现证明如下:

$$G^E = \Delta_{mix}G^{re} - \Delta_{mix}G^{id}$$

$$= [G_{\text{混合后}} - G_{\text{混合前}}]^{re} - [G_{\text{混合后}} - G_{\text{混合前}}]^{id}$$

$$= [(n_1\mu_1 + n_2\mu_2) - (n_1\mu_1^* + n_2\mu_2^*)]^{re} - [(n_1\mu_1 + n_2\mu_2) - (n_1\mu_1^* + n_2\mu_2^*)]^{id}$$

$$= RT\sum_B n_B \ln a_B^R - RT\sum_B n_B \ln x_B$$

$$= RT\sum_B n_B \ln \gamma_B^R$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

例 12 某高聚物溶于苯中,在 298 K 时渗透压为 0.011 5 m 高度的苯的静压力,已知苯的凝固点降低常数 $K_f = 5.12\ \text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$,苯在 298 K 时蒸气压为 12 532 Pa,求凝固点和蒸气压的变化为多少？从计算结果可得到什么结论？

解：蒸气压降低、凝固点下降和渗透压之间的关系为

$$-\ln x_A = \frac{p_A^* - p_A}{p_A^*} = \frac{\Delta_{fus}H_m^\ominus}{R}\frac{\Delta T_f}{(T_f^*)^2} = \frac{V_A \Pi}{RT}$$

(1) 渗透压为液柱升高高度的静压力,即

$$\Pi = \rho g h$$

$$\frac{p_A^* - p_A}{p_A^*} = \frac{V_A \Pi}{RT} \approx \frac{V_m(A)\rho g h}{RT} = \frac{M_A g h}{RT}$$

$$\Delta p = p_A^* - p_A = \frac{M_A g h}{RT} p_A^*$$

$$= \frac{0.078\ \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} \times 9.8\ \text{m} \cdot \text{s}^{-2} \times 0.011\ 5\ \text{m}}{8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298\ \text{K}} \times 12\ 532\ \text{Pa}$$

$$= 0.044\ 46\ \text{Pa}$$

(2) 凝固点降低常数为

$$K_f = \frac{R(T_f^*)^2}{\Delta_{fus}H_m^\ominus} \times M_A$$

$$\frac{\Delta_{fus}H_m^\ominus}{R} \times \frac{\Delta T_f}{(T_f^*)^2} = \frac{\Delta p}{p_A^*}$$

$$\Delta T_f = \frac{\Delta p}{p_A^*} \times \frac{R(T_f^*)^2}{\Delta_{fus}H_m^\ominus} = \frac{\Delta p}{p_A^*}\frac{K_f}{M_A}$$

$$= \frac{0.044\ 46\ \text{Pa}}{12\ 532\ \text{Pa}} \times \frac{5.12\ \text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}}{0.078\ \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

$$= 2.33 \times 10^{-4}\ \text{K}$$

从上述计算结果可见,同一稀溶液,蒸气压下降,凝固点下降的数值很小,难以正确测定,而渗透压数值较大,由实测数据引进的误差较小。所以渗透压是测定物质摩尔质量较为正确的方法。

例 13 有一密闭、恒温(298.15 K)的抽空容器,左边盛纯水,右边盛一含有不挥发物质($x_B = 0.001$)的理想稀溶液,中间为一能透过水的半透膜。达渗透平衡时,左右液面高度差为 Δh,左方纯水液面的蒸气压 $p_{H_2O}^*$(298.15 K)为3.167 kPa,右方液面上的气相压力为溶液中的水的分压 p_{H_2O},根据 Raoult 定律,$p_{H_2O}^*$ 大于 p_{H_2O},又根据力学平衡原理,同

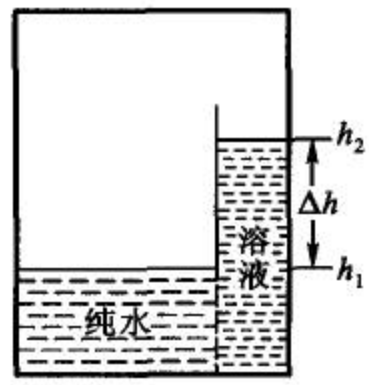


图 4 - 1

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

一容器内压力应该处处相等,则水汽必然从左方流向右方且凝聚于右方溶液中,直至左方纯水全部消失,渗透平衡将遭到破坏。从而得到下述推论:在密闭容器内不能形成渗透平衡,请判断这一推论正确与否,并剖析原因。

解:根据 Raoult 定律右方液面上的蒸气压数值为

$$p_{H_2O} = p^*_{H_2O} x_{H_2O} = 3.167\ \text{kPa} \times (1 - 0.001) = 3.163\ 83\ \text{kPa} \tag{1}$$

达渗透平衡时右方液面上升高度 h 可按稀溶液依数性公式计算:

$$\Pi = -\frac{RT}{V_{H_2O,m}} \ln x_{H_2O} \approx -\frac{RT}{V_m(H_2O)} \ln (1 - x_B)$$

$$= -\frac{8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298.15\ \text{K}}{18.02 \times 10^{-6}\ \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}} \ln (1 - 0.001)$$

$$= 1.376\ 28 \times 10^5\ \text{Pa}$$

右方液面上升高度 h 为

$$h = \Pi / \rho g = \frac{1.376\ 28 \times 10^5\ \text{Pa}}{10^3\ \text{kg} \cdot \text{m}^{-3} \times 9.8\ \text{m} \cdot \text{s}^{-2}} = 14.043\ 7\ \text{m}$$

由此可见,溶质摩尔分数为 0.001 的稀溶液在 298.15 K 达渗透平衡时液面上升高度为 14 m,近乎 5 层楼的高度,这一高度在重力场中就不能忽略重力场的影响了。在物化教科书中所述的热力学四大平衡中的力学平衡原理指出:系统内部不存在不平衡的力,即系统内部压力处处相等。该原理是在能量守恒只考虑热力学能,仅仅对宏观静止系统、无外力场(如重力场、电磁场、离心力场等)存在前提下得到的结论。而在高度差为 14 m 的系统中就不能忽略重力场的影响了,在重力场中压力随高度分布应满足 Boltzmann 公式。图 4 - 1 中左方纯水水面上高度为 h_2 处的蒸气压力为

$$p_{H_2O}(h_2) = p_{H_2O}(h_1) \exp\left(\frac{-Mgh}{RT}\right)$$

$$= p^*_{H_2O}(298.15\ \text{K}) \exp\left(\frac{-Mgh}{RT}\right)$$

$$= 3.167\ \text{kPa} \times \exp\left(-\frac{18.02 \times 10^{-3}\ \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} \times 9.8\ \text{m} \cdot \text{s}^{-2} \times 14.043\ 7\ \text{m}}{8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298.15\ \text{K}}\right)$$

$$= 3.163\ 83\ \text{kPa} \tag{2}$$

比较(2)式结论与(1)式结论完全相同。说明在高度 h_2 处,左方纯水的蒸气压与右方液面上的蒸气压完全相同。这是一个重力场中的热力学平衡系统,包括了热平衡、力学平衡、相平衡和渗透平衡,虽然不同高度处压力不等,但因为是平衡分布,所以不会产生气体流动,也就不会影响渗透平衡了。

例 14　在 1 000 K,101 325 Pa 下,有一金属 A 和 B 的混合溶液,其中金属 A 的物质的量 $n_A = 5\ 000$ mol,金属 B 的物质的量 $n_B = 40$ mol。已知该溶液的

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

Gibbs 自由能与温度和物质的量的关系为

$$G = n_A G_{m,A} + n_B G_{m,B} - [0..057\ 74(n_A/\text{mol})^2 + 7.950(n_B/\text{mol})^3 + 2.385(T/\text{K})]\ \text{J}$$

若将此溶液与炉渣混合，设炉渣可视为理想溶液，其中含 B 的摩尔分数为 $x_B = 0.001$。试求：

（1）金属液中 B 的活度；

（2）金属液中 B 的活度因子；

（3）这种炉渣能否将合金中的 B 除去一部分。

解：（1）求算活度的方法有蒸气压法、凝固点下降法、Gibbs - Duhem 方程等方法，在本题给的条件下显然上述方法都不可使用。由于已知该溶液的 Gibbs 自由能与温度和物质的量的关系式，从而可以求得溶液中 A 和 B 的化学势，则可以从化学势等温式去获得活度 a_B。

$$\mu_B = \left(\frac{\partial G}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_A}$$

$$= \frac{\partial}{\partial n_B}\{n_A G_{m,A} + n_B G_{m,B} - [0.057\ 74(n_A/\text{mol})^2 + 7.950(n_B/\text{mol})^3 + 2.385(T/\text{K})]\text{J}\}$$

$$= G_{m,B} - [3 \times 7.950(n_B/\text{mol})^2]\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$= \mu_B^* - [23.85(n_B/\text{mol})^2]\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\mu_B - \mu_B^* = RT\ln a_{x,B} = -23.85 \times 40^2\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\ln a_{x,B} = -23.85 \times 40^2\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}/(8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \times 1\ 000\ \text{K})$$

$$= -4.589\ 8$$

$$a_{x,B} = 0.010\ 15$$

（2）$\gamma_{x,B} = a_{x,B}/x_B = 0.010\ 15 \Big/ \left(\frac{40}{5\ 000 + 40}\right) = 1.28$

（3）视炉渣为理想溶液，则活度等于浓度，即

$$a'_{x,B}(\text{炉渣中}) = x_B = 0.001$$

金属液中 B 的活度 $a_{x,B}$ 大于炉渣中 B 的活度 $a'_{x,B}$，即金属液中 B 的化学势 μ_B 大于炉渣中 B 的化学势 μ'_B。因为

$$\mu_B = \mu_B^* + RT\ln a_{x,B}$$

$$\mu'_B = \mu_B^* + RT\ln a'_{x,B}$$

$$a_{x,B} > a'_{x,B}$$

所以

$$\mu_B > \mu'_B$$

即物质 B 将从化学势大的一相向化学势小的一相转移，也就是炉渣能除去合金

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

中的一部分 B。

例 15 某二元溶液拥有下面的化学势等温式：

$$\mu_1 = \mu_1^* + RT \ln x_1 + \omega x_2^2$$

$$\mu_2 = \mu_2^* + RT \ln x_2 + \omega x_1^2$$

式中系数 ω 为与温度、压力无关的常数，当 $n_1 + n_2 = 1$ mol 时，试求：

(1) 组分 1 和组分 2 的活度因子 γ_1 和 γ_2 与 ω 的关联式；

(2) 诸混合热力学变量 $\Delta_{mix}G, \Delta_{mix}S, \Delta_{mix}V$ 和 $\Delta_{mix}H$；

(3) 超额函数 G^E, H^E, S^E 和 μ^E；

(4) 从上述推算分析该真实溶液属于什么性质溶液；

(5) 在 298 K 时，苯和 CCl_4 形成正规溶液，实验测得 $\omega = 324\ J \cdot mol^{-1}$，若苯(组分 1)和 CCl_4(组分 2)以等物质的量浓度混合，试算该溶液的 $\Delta_{mix}G, \Delta_{mix}S, \Delta_{mix}V, \Delta_{mix}H$ 和活度因子 γ_1 和 γ_2。

解：(1) 真实溶液各组分化学势等温式，当选取以 Raoult 定律为基准时，表达式为

$$\mu_1 = \mu_1^*(T) + RT \ln(\gamma_1 x_1)$$

$$\mu_2 = \mu_2^*(T) + RT \ln(\gamma_2 x_2)$$

对照题给的化学势等温式：

$$\mu_1 = \mu_1^*(T) + RT \ln x_1 + \omega x_2^2$$

$$\mu_2 = \mu_2^*(T) + RT \ln x_2 + \omega x_1^2$$

得到

$$RT \ln \gamma_1 = \omega x_2^2, \qquad \gamma_1 = \exp\left(\frac{\omega x_2^2}{RT}\right)$$

$$RT \ln \gamma_2 = \omega x_1^2, \qquad \gamma_2 = \exp\left(\frac{\omega x_1^2}{RT}\right)$$

(2) 诸混合热力学变量：

$$\Delta_{mix}G = \sum n_B\mu_B - \sum n_B\mu_B^* = \sum n_B(\mu_B - \mu_B^*)$$

$$= RT(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2) + \omega(n_1 x_2^2 + n_2 x_1^2) \qquad (1)$$

上式中：

$$\omega(n_1 x_2^2 + n_2 x_1^2) = \omega\left[\frac{n_1 n_2^2}{(n_1 + n_2)^2} + \frac{n_2 n_1^2}{(n_1 + n_2)^2}\right]$$

$$= \omega \frac{n_1 n_2}{(n_1 + n_2)^2}(n_1 + n_2) = \omega x_1 x_2 \qquad (2)$$

(因为 $n_1 + n_2 = 1$ mol)

将(2)式代入(1)式得

$$\Delta_{mix}G = RT(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2) + \omega x_1 x_2$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$\Delta_{mix}S = -\left(\frac{\partial}{\partial T}\Delta_{mix}G\right)_p = -R(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2)$$

$$\Delta_{mix}V = \left(\frac{\partial}{\partial p}\Delta_{mix}G\right)_T = 0$$

$$\Delta_{mix}H = \Delta_{mix}G + T\Delta_{mix}S = \omega x_1 x_2$$

（3）超额函数：

$$G^E = \Delta_{mix}G^{re} - \Delta_{mix}G^{id} = RT\sum n_B \ln \gamma_B$$

$$= RT(n_1 \ln \gamma_1 + n_2 \ln \gamma_2)$$

$$= RT\left(n_1 \frac{\omega x_2^2}{RT} + n_2 \frac{\omega x_1^2}{RT}\right)$$

$$= \omega\left[\frac{n_1 n_2^2}{(n_1 + n_2)^2} + \frac{n_2 n_1^2}{(n_1 + n_2)^2}\right]$$

$$= \omega \frac{n_1 n_2}{(n_1 + n_2)^2}(n_1 + n_2)$$

$$= \omega x_1 x_2 \qquad (\text{因为 } n_1 + n_2 = 1 \text{ mol})$$

或

$$G^E = \Delta_{mix}G^{re} - \Delta_{mix}G^{id}$$

$$= [RT(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2) + \omega x_1 x_2] - RT(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2)$$

$$= \omega x_1 x_2$$

$$H^E = \Delta_{mix}H^{re} - \Delta_{mix}H^{id} = \omega x_1 x_2 - 0 = \omega x_1 x_2$$

$$S^E = -\left(\frac{\partial G^E}{\partial T}\right)_p = -\left[\frac{\partial(\omega x_1 x_2)}{\partial T}\right]_p = 0$$

$$\mu^E = \left(\frac{\partial G^E}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_{C\neq B}} = \frac{\partial}{\partial n_B}(RT\sum n_B \ln \gamma_B)$$

$$= RT \ln \gamma_B$$

（4）（a）根据本题计算得到结论：$S^E = 0$，$G^E = H^E$，$\mu^E = RT \ln \gamma_B$。

（b）根据上述结论可推得该溶液各组分活度因子的对数与温度 T 成反比，现证明如下。因为

$$S^E = 0$$

所以

$$\left(\frac{\partial S^E}{\partial n_B}\right)_p = 0, \quad \left[\frac{\partial}{\partial n_B}\left(-\frac{\partial G^E}{\partial T}\right)_p\right]_T = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 G^E}{\partial n_B \partial T}\right)_{T,p} = 0$$

$$\left(\frac{\partial^2 G^E}{\partial n_B \partial T}\right)_{T,p} = \left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial G^E}{\partial n_B}\right)_T\right]_p = \left(\frac{\partial \mu^E}{\partial T}\right)_p$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$= \left[\frac{\partial}{\partial T}(RT \ln \gamma_B)\right]_T = 0$$

则

$$RT \ln \gamma_B = 常数, \qquad \ln \gamma_B \propto \frac{1}{T}$$

由本题算得 $\ln \gamma_1 = \frac{\omega x_2^2}{RT}$, $\ln \gamma_2 = \frac{\omega x_1^2}{RT}$, 与上述推论一致。

(c) 正规溶液具有下列两个性质:

其一,正规溶液的非理想性由混合热效应引起,或 $H^E \gg TS^E$,或 $S^E = 0$,则 $G^E = H^E$。

其二,正规溶液中各组分的活度因子与温度 T 成反比。根据上述(a)和(b)结论可知,该溶液为正规溶液。

(5) 因为苯和 CCl_4 形成正规溶液,所以可用本题所得结论公式运算,设 $n_1 = n_2 = 0.5$ mol,等物质的量混合。

$$\begin{aligned}
\Delta_{mix}G &= RT(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2) + \omega x_1 x_2 \\
&= 8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298\ \text{K} \times (0.5\ \text{mol} \times \ln 0.5 + 0.5\ \text{mol} \times \ln 0.5) \\
&\quad + 324\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \times 0.5 \times 0.5\ \text{mol} \\
&= -1\,636.3\ \text{J}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\Delta_{mix}S &= -R(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2) \\
&= -8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (0.5\ \text{mol} \times \ln 0.5 + 0.5\ \text{mol} \times \ln 0.5) \\
&= 5.76\ \text{J} \cdot \text{K}^{-1}
\end{aligned}$$

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

$$\begin{aligned}
\Delta_{mix}H &= \Delta_{mix}G + T\Delta_{mix}S \\
&= -1\,636.3\ \text{J} + 298\ \text{K} \times 5.76\ \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \\
&= 80.18\ \text{J}
\end{aligned}$$

根据本题(1)算得 $RT \ln \gamma_1 = \omega x_2^2$, $RT \ln \gamma_2 = \omega x_1^2$,则

$$\begin{aligned}
\gamma_1 &= \exp\left(\frac{\omega x_2^2}{RT}\right) \\
&= \exp\left(\frac{324\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \times 0.5^2}{8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298\ \text{K}}\right) \\
&= \exp 0.032\,69 \\
\gamma_1 &= 1.033
\end{aligned}$$

同理得 $\gamma_2 = 1.033$

例 16 某一稀溶液组成为在 1 kg 溶剂中含 m mol 溶质 A,溶剂的沸点升高

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

常数为 K_b,该溶质 A 在溶液中发生二聚反应:

$$2A \rightleftharpoons A_2$$

则该反应的平衡常数 K 为

$$K = \frac{K_b(K_b m - \Delta T_b)}{(2\Delta T_b - K_b m)^2}$$

解: 设平衡时溶液中含 x mol A_2,则

$$2A \rightleftharpoons A_2$$

$t=0$	m	0	
$t=t_{平}$	$m-2x$	x	$\sum_B n_B = m - x$

沸点升高值 ΔT_b 与溶液中溶质粒子总数的关系为

$$\Delta T_b = K_b(m - x)$$

$$x = m - \frac{\Delta T_b}{K_b}$$

$$m - 2x = m - 2\left(m - \frac{\Delta T_b}{K_b}\right) = 2\frac{\Delta T_b}{K_b} - m$$

$$K = \frac{[A_2]}{[A]^2} = \frac{x}{(m-2x)^2} = \frac{m - \Delta T_b/K_b}{(2\Delta T_b/K_b - m)^2}$$

$$= \frac{K_b(K_b m - \Delta T_b)}{(2\Delta T_b - K_b m)^2}$$

例 17　在 291 K 时甲胺在水中的溶解度比在氯仿中的溶解度大 8.49 倍,在 10^{-3} m^3 含甲胺的氯仿溶液中:

(1) 每次用 0.2×10^{-3} m^3 水萃取 4 次;

(2) 每次用 0.4×10^{-3} m^3 水萃取 2 次。

问上述两种情况下留剩下来的甲胺的质量分数分别为多少?

解: 设体积为 V_1 的溶液中含有溶质的质量为 m,若萃取 n 次,每次都用 V_2 的新鲜溶剂,则最后在原溶液中留剩溶质的质量为 m_n,设分配系数 K 为甲胺在氯仿层中的浓度与甲胺在水中的浓度之比。

$$K = \frac{c_{CHCl_3}}{c_{H_2O}} = \frac{1}{8.49 + 1} = 0.1054$$

$$\frac{m_1}{m} = \frac{KV_1}{KV_1 + V_2}$$

$$\frac{m_n}{m} = \left(\frac{KV_1}{KV_1 + V_2}\right)^n$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$(1)\ \frac{m_4}{m}=\left(\frac{KV_1}{KV_1+V_2}\right)^4$$

$$=\left[\frac{0.105\,4\times(1\times10^{-3}\ \mathrm{m}^3)}{0.105\,4\times(1\times10^{-3}\ \mathrm{m}^3)+0.2\times10^{-3}\ \mathrm{m}^3}\right]^4$$

$$=0.014\ 19$$

$$(2)\ \frac{m_2}{m}=\left(\frac{KV_1}{KV_1+V_2}\right)^2$$

$$=\left[\frac{0.105\,4\times(1\times10^{-3}\ \mathrm{m}^3)}{0.105\,4\times(1\times10^{-3}\ \mathrm{m}^3)+0.4\times10^{-3}\ \mathrm{m}^3}\right]^2$$

$$=0.043\ 5$$

三、习 题 解 答

1. 在 298 K 时,有 0.10 kg 质量分数为 0.094 7 的硫酸(H_2SO_4)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 $1.060\ 3\times10^3\ \mathrm{kg\cdot m^{-3}}$,纯水的密度为 $997.1\ \mathrm{kg\cdot m^{-3}}$。

解: (1) $m_{H_2SO_4}=\dfrac{n(H_2SO_4)}{m(H_2O)}=\dfrac{m(H_2SO_4)/M(H_2SO_4)}{m(H_2O)}$

$$=\frac{0.094\ 7\times0.1\ \mathrm{kg}/(0.098\ 08\ \mathrm{kg\cdot mol^{-1}})}{(1-0.094\ 7)\times0.1\ \mathrm{kg}}$$

$$=1.067\ \mathrm{mol\cdot kg^{-1}}$$

(2) $c_{H_2SO_4}=\dfrac{n(H_2SO_4)}{V}=\dfrac{m(H_2SO_4)/M(H_2SO_4)}{m_{溶液}/\rho(l)}$

$$=\frac{0.094\ 7\times0.1\ \mathrm{kg}/(0.098\ 08\ \mathrm{kg\cdot mol^{-1}})}{0.1\ \mathrm{kg}/(1.060\ 3\times10^3\ \mathrm{kg\cdot m^{-3}})}$$

$$=1.024\ \mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$$

(3) $x=\dfrac{n(H_2SO_4)}{n(H_2SO_4)+n(H_2O)}$

$$=\frac{0.094\ 7\times0.1\ \mathrm{kg}/(0.098\ 08\ \mathrm{kg\cdot mol^{-1}})}{0.094\ 7\times0.1\ \mathrm{kg}/(0.098\ 08\ \mathrm{kg\cdot mol^{-1}})+(0.1-0.094\ 7\times0.1)\ \mathrm{kg}/(0.018\ 02\ \mathrm{kg\cdot mol^{-1}})}$$

$$=0.018\ 86$$

2. 在 298 K 时和标准大气压力下,含甲醇(B)的摩尔分数 x_B 为 0.458 的水溶液的密度为 $0.894\ 6\ \mathrm{kg\cdot dm^{-3}}$,甲醇的偏摩尔体积 $V_{CH_3OH}=39.80\ \mathrm{cm^3\cdot mol^{-1}}$,试求该水溶液中水的偏摩尔体积 $V_{水}$。

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

解：根据偏摩尔质量加和公式有

$$V = n_{甲} V_{甲} + n_{水} V_{水} \tag{1}$$

取 1 kg 溶液为基准，则

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{1\ \text{kg}}{0.894\ 6\ \text{kg} \cdot \text{dm}^{-3}} = 1.117\ 8\ \text{dm}^3 \tag{2}$$

$$x_{甲} = \frac{n_{甲}}{n_{甲} + n_{水}} = \frac{m_{甲}/M_{甲}}{m_{甲}/M_{甲} + m_{水}/M_{水}}$$

$$0.458 = \frac{m_{甲}/(32\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1})}{m_{甲}/(32\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}) + (1\ 000\ \text{g} - m_{甲})/(18\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1})}$$

$$0.458 m_{甲} + 0.814\ 2(1\ 000\ \text{g} - m_{甲}) = m_{甲}$$

$$m_{甲} = 600.35\ \text{g}$$

$$m_{水} = 1\ 000\ \text{g} - m_{甲} = 399.65\ \text{g}$$

$$n_{甲} = \frac{m_{甲}}{M_{甲}} = \frac{600.35\ \text{g}}{32\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 18.76\ \text{mol} \tag{3}$$

$$n_{水} = \frac{m_{水}}{M_{水}} = \frac{399.65\ \text{g}}{18\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 22.20\ \text{mol} \tag{4}$$

将(2)式，(3)式，(4)式代入(1)式得

$$1.117\ 8 \times 10^3\ \text{cm}^3 = 18.76\ \text{mol} \times 39.80\ \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} + 22.20\ \text{mol} \times V_{水}$$

$$V_{水} = 16.72\ \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

3. 在 298 K 和标准大气压力下，某酒窖中存有酒 10.0 m^3，其中含乙醇的质量分数为 0.96。今欲加水调制含乙醇的质量分数为 0.56 的酒。试计算：

(1) 应加入水的体积；

(2) 加水后，能得到含乙醇的质量分数为 0.56 的酒的体积。

已知该条件下，纯水的密度为 999.1 $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$，水和乙醇的偏摩尔体积如下：

$w_{C_2H_5OH}$	$V_{H_2O}/(10^{-6}\ \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$	$V_{C_2H_5OH}/(10^{-6}\ \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$
0.96	14.61	58.01
0.56	17.11	56.58

解：(1) 首先求算 10.0 m^3 的含乙醇 0.96 的酒中水和乙醇的物质的量。

$$\frac{n_{C_2H_5OH} M_{C_2H_5OH}}{n_{C_2H_5OH} M_{C_2H_5OH} + n_{H_2O} M_{H_2O}} = 0.96$$

$$\frac{n_{C_2H_5OH}(46 \times 10^{-3}\ \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1})}{n_{C_2H_5OH}(46 \times 10^{-3}\ \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}) + n_{H_2O}(18 \times 10^{-3}\ \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1})} = 0.96 \tag{1}$$

偏摩尔量的加和公式：

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$V = n_{C_2H_5OH}V_{C_2H_5OH} + n_{H_2O}V_{H_2O}$$

$$10.0\ m^3 = n_{C_2H_5OH}(58.01 \times 10^{-6}\ m^3 \cdot mol^{-1}) + n_{H_2O}(14.61 \times 10^{-6}\ m^3 \cdot mol^{-1}) \quad (2)$$

联立(1)式和(2)式解得

$$n_{C_2H_5OH} = 1.679 \times 10^5\ mol$$

$$n_{H_2O} = 1.788 \times 10^4\ mol$$

稀释后,含乙醇0.56的乙醇溶液的质量为

$$m = \frac{m_{C_2H_5OH}}{x} = \frac{n_{C_2H_5OH}M_{C_2H_5OH}}{x}$$

$$= \frac{1.679 \times 10^5\ mol \times 46 \times 10^{-3}\ kg \cdot mol^{-1}}{0.56}$$

$$= 1.379 \times 10^4\ kg$$

$$m_{H_2O} = m - m_{C_2H_5OH}$$

$$= 1.379 \times 10^4\ kg - 1.679 \times 10^5\ mol \times 46 \times 10^{-3}\ kg \cdot mol^{-1}$$

$$= 6.067 \times 10^3\ kg$$

需添加水的质量和体积为

$$m'_{H_2O} = 6.067 \times 10^3\ kg - 1.788 \times 10^4\ mol \times 0.018\ kg \cdot mol^{-1}$$

$$= 5.745 \times 10^3\ kg$$

$$V'_{H_2O} = \frac{m'_{H_2O}}{\rho} = \frac{5.745 \times 10^3\ kg}{999.1\ kg \cdot m^{-3}}$$

$$= 5.75\ m^3$$

(2) 利用偏摩尔量加和公式:

$$V = n_{C_2H_5OH}V_{C_2H_5OH} + n_{H_2O}V_{H_2O}$$

$$= 1.679 \times 10^5\ mol \times 56.58 \times 10^{-6}\ m^3 \cdot mol^{-1} + \frac{6.067 \times 10^3\ kg}{0.018\ kg \cdot mol^{-1}}$$

$$\times 17.11 \times 10^{-6}\ m^3 \cdot mol^{-1}$$

$$= 15.3 m^3$$

4. 在298 K和标准大气压力下,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;

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

(2) 混合前后体积的变化值。

解:(1) 根据偏摩尔量加和公式有

$$V = n_{CH_3OH}V_{CH_3OH} + n_{H_2O}V_{H_2O} \tag{1}$$

溶液的平均摩尔体积为

$$V_m = V/(n_{CH_3OH} + n_{H_2O}) \tag{2}$$

将(1)式代入(2)式得

$$\begin{aligned} V_m &= x_{CH_3OH}V_{CH_3OH} + x_{H_2O}V_{H_2O} \\ &= 0.30 \times 38.632\ cm^3 \cdot mol^{-1} + 0.70 \times 17.765\ cm^3 \cdot mol^{-1} \\ &= 24.025\ cm^3 \cdot mol^{-1} \end{aligned}$$

欲配制 1 000 cm^3 上述溶液,根据(2)式需要甲醇和水的物质的量分别为

$$n_{总} = n_{CH_3OH} + n_{H_2O} = V/V_m = 1\,000\ cm^3/(24.025\ cm^3 \cdot mol^{-1}) = 41.623\ mol$$

$$n_{CH_3OH} = x_{CH_3OH}n_{总} = 0.30 \times 41.623\ mol = 12.487\ mol$$

$$n_{H_2O} = x_{H_2O}n_{总} = 0.70 \times 41.623\ mol = 29.136\ mol$$

这些纯物质相应的体积为

$$V(CH_3OH) = n_{CH_3OH}V_{m,CH_3OH} = 12.487\ mol \times 40.722\ cm^3 \cdot mol^{-1} = 508.50\ cm^3$$

$$V(H_2O) = n_{H_2O}V_{m,H_2O} = 29.136\ mol \times 18.068\ cm^3 \cdot mol^{-1} = 526.43\ cm^3$$

混合前的总体积为

$$V_{前} = V(CH_3OH) + V(H_2O) = (508.50 + 526.43)\ cm^3 = 1\,034.93\ cm^3$$

(2) 混合前后体积变化值为

$$\Delta V = V_{前} - V_{后} = 1\,034.93\ cm^3 - 1\,000\ cm^3 = 34.93\ cm^3$$

5. 在 298 K 和标准大气压力下,溶质 NaCl(s)(B)溶于 1.0 kg H_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 之间的关系式为

$$V = \left[1\,001.38 + 16.625\left(\frac{n_B}{mol}\right) + 1.774\left(\frac{n_B}{mol}\right)^{3/2} + 0.119\left(\frac{n_B}{mol}\right)^2\right] cm^3$$

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) 在无限稀释时,H_2O(l)和 NaCl 的偏摩尔体积。

解:(1) $V_B = \left(\frac{\partial V}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_C}$

$$= \frac{\partial}{\partial n_B}\left[1\,001.38 + 16.625\left(\frac{n_B}{mol}\right) + 1.774\left(\frac{n_B}{mol}\right)^{3/2} + 0.119\left(\frac{n_B}{mol}\right)^2\right] cm^3$$

$$= \left[16.625 + 2.661\left(\frac{n_B}{mol}\right)^{1/2} + 0.238\left(\frac{n_B}{mol}\right)\right] cm^3 \cdot mol^{-1}$$

偏摩尔量加和公式:

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$V = n_A V_A + n_B V_B$$

$$V_A = \frac{1}{n_A}(V - n_B V_B)$$

$$= \frac{1}{n_A}\left\{\left[1\,001.38 + 16.625\left(\frac{n_B}{\text{mol}}\right) + 1.774\left(\frac{n_B}{\text{mol}}\right)^{3/2} + 0.119\left(\frac{n_B}{\text{mol}}\right)^{2}\right]\text{cm}^3 - \left(\frac{n_B}{\text{mol}}\right)\left[16.625 + 2.661\left(\frac{n_B}{\text{mol}}\right)^{1/2} + 0.238\left(\frac{n_B}{\text{mol}}\right)\right]\right\}\text{cm}^3$$

$$= \frac{1}{n_A}\left[1\,001.38 - 0.887\left(\frac{n_B}{\text{mol}}\right)^{3/2} - 0.119\left(\frac{n_B}{\text{mol}}\right)^{2}\right]\text{cm}^3 \quad (1)$$

$$n_A = m_A/M_A = 1\,000\ \text{g}/(18.016\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}) = 55.506\ \text{mol} \quad (2)$$

将(2)式代入(1)式得

$$V_A = \left[18.041 - 1.598\times10^{-2}\left(\frac{n_B}{\text{mol}}\right)^{3/2} - 2.144\times10^{-3}\left(\frac{n_B}{\text{mol}}\right)^{2}\right]\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1} \quad (3)$$

(2) 当 $n_B = 0.5$ mol 时,则

$$V_B = (16.625 + 2.661\times0.5^{1/2} + 0.238\times0.5)\,\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$= 18.626\ \text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$V_A = (18.041 - 1.598\times10^{-2}\times0.5^{3/2} - 2.144\times10^{-3}\times0.5^{2})\ \text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$= (18.041 - 5.650\times10^{-3} - 5.36\times10^{-4})\ \text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$= 18.035\ \text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$$

(3) 无限稀释时,$n_B\to0$,则

$$V_B = 16.625\ \text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$V_A = 18.041\ \text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$$

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)

$$\Delta G = \mu_{NH_3}(B,l) - \mu_{NH_3}(A,l)$$

$$= \mu_{NH_3}(B,g) - \mu_{NH_3}(A,g)$$

$$= \{\mu^\ominus + RT\ln[p_{NH_3}(B)/p^\ominus]\} - \{\mu^\ominus + RT\ln[p_{NH_3}(A)/p^\ominus]\}$$

$$= RT\ln[p_{NH_3}(B)/p_{NH_3}(A)]$$

$$= 8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times293\ \text{K}\times\ln\frac{3.597\ \text{kPa}}{10.64\ \text{kPa}}$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$= -2\ 642\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(2) $\Delta G = \mu_{NH_3}(B,l) - \mu^*_{NH_3} = \mu_{NH_3}(B,g) - \mu^*_{NH_3}$

$$= RT \ln [p_{NH_3}(B,g)/p^\ominus_{NH_3}]$$

$$= 8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 293\ \text{K} \times \ln \frac{3.597\ \text{kPa}}{100\ \text{kPa}}$$

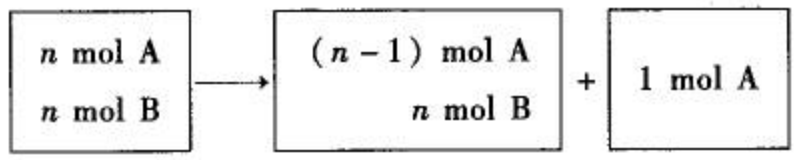
$$= -8\ 100\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

7. 298 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下所需做的最小功值。

(1) 从大量的等物质的量的纯 A 与纯 B 形成的理想混合物中,分出 1 mol 纯 A;

(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。

解: (1)



$$\Delta G_{T,p} = W_f$$

$$\Delta G = G_{后} - G_{前} = \sum_B n_B G_{B,m}(后) - \sum_B n_B G_{B,m}(前)$$

$$= [(n-1)\mu_A + n\mu_B + \mu^*_A] - (n\mu_A + n\mu_B)$$

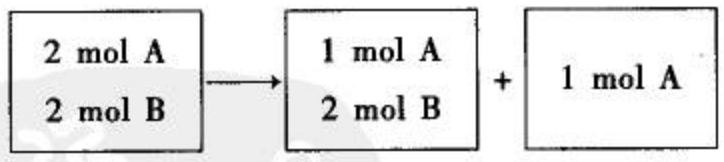
$$= \mu^*_A - \mu_A = -RT \ln x_A$$

$$= -8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298\ \text{K} \times \ln 0.5$$

$$= 1\ 717\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$W = \Delta G = 1\ 717\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(2)



$$\Delta G = G_{后} - G_{前} = \sum_B n_B \mu_B(后) - \sum_B n_B \mu_B(前)$$

$$= (1\ \text{mol} \times \mu'_A + 2\ \text{mol} \times \mu'_B + 1\ \text{mol} \times \mu^*_A) - (2\ \text{mol} \times \mu_A + 2\ \text{mol} \times \mu_B)$$

$$= \left[1\ \text{mol} \times \left(\mu^*_A + RT \ln \frac{1}{3}\right) + 2\ \text{mol} \times \left(\mu^*_B + RT \ln \frac{2}{3}\right) + 1\ \text{mol} \times \mu^*_A\right]$$

$$- \left[2\ \text{mol} \times \left(\mu^*_A + RT \ln \frac{1}{2}\right) + 2\ \text{mol} \times \left(\mu^*_B + RT \ln \frac{1}{2}\right)\right]$$

$$= 1\ \text{mol} \times RT \ln \left[\left(\frac{1}{3}\right)\left(\frac{2}{3}\right)^2 2^4\right]$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$= 1\ \text{mol} \times 8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298\ \text{K} \times \ln 2.37 = 2\ 138\ \text{J}$$

$$W_f = \Delta G = 2\ 138\ \text{J}$$

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: 令 A 为 C_6H_5Cl,B 为 C_6H_5Br,则

$$p = p_A + p_B = p_A^* x_A + p_B^* (1 - x_A)$$

$$= p_B^* + x_A(p_A^* - p_B^*)$$

$$x_A = \frac{p - p_B^*}{p_A^* - p_B^*} = \frac{101\ 330\ \text{Pa} - 66\ 100\ \text{Pa}}{125\ 240\ \text{Pa} - 66\ 100\ \text{Pa}} = 0.595\ 7$$

$$x_B = 1 - x_A = 0.404\ 3$$

$$y_A = \frac{p_A^* x_A}{p} = \frac{125\ 240\ \text{Pa} \times 0.595\ 7}{101\ 330\ \text{Pa}} = 0.736\ 3$$

$$y_B = 1 - y_A = 0.263\ 7$$

9. 液体 A 与液体 B 能形成理想液态混合物,在 343 K 时,1 mol 纯 A 与 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为 70.93 kPa。试求:

(1) 纯 A 与纯 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) $p = p_A^* x_A + p_B^* x_B$

$$50\ 660\ \text{Pa} = p_A^* \frac{1}{3} + p_B^* \frac{2}{3} \tag{1}$$

$$70\ 930\ \text{Pa} = p_A^* \frac{2}{3} + p_B^* \frac{1}{3} \tag{2}$$

联立(1)式和(2)式得

$$p_A^* = 91.20\ \text{kPa}, \qquad p_B^* = 30.39\ \text{kPa}$$

(2) $$y_A = \frac{p_A}{p} = \frac{p_A^* x_A}{p} = \frac{91.20\ \text{kPa} \times \frac{1}{3}}{50.66\ \text{kPa}} = 0.6$$

$$y_B = 1 - y_A = 0.4$$

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;

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

(2) 液面上蒸气的总压力。

解:(1) 设苯和甲苯的质量均为 m,则

$$x_{苯}=\frac{\frac{m}{M_{苯}}}{\frac{m}{M_{苯}}+\frac{m}{M_{甲苯}}}=\frac{\frac{m}{78.11\ \mathrm{g\cdot mol^{-1}}}}{\frac{m}{78.11\ \mathrm{g\cdot mol^{-1}}}+\frac{m}{92.13\ \mathrm{g\cdot mol^{-1}}}}$$

$$=0.541$$

$$x_{甲苯}=1-x_{苯}=0.459$$

$$p_{苯}=p_{苯}^{*}x_{苯}=9.96\ \mathrm{kPa}\times 0.541=5.39\ \mathrm{kPa}$$

$$p_{甲苯}=p_{甲苯}^{*}x_{甲苯}=2.97\ \mathrm{kPa}\times 0.459=1.36\ \mathrm{kPa}$$

(2) $p=p_{苯}+p_{甲苯}=6.75\ \mathrm{kPa}$

11. 在 298 K 时,纯苯的气、液相标准摩尔生成焓分别为 $\Delta_f H_m^{\ominus}(C_6H_6,g)=82.93\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$ 和 $\Delta_f H_m^{\ominus}(C_6H_6,l)=49.0\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$,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,溶液中含甲烷的摩尔分数为 $x_{甲}=0.004\ 3$ 时,其对应的气相中甲烷的分压为 $p_{甲}=245.0\ \mathrm{kPa}$。试求,在 298 K 时,

(1) 当含甲烷的摩尔分数 $x_{甲}=0.01$ 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) 设甲烷苯溶液的总蒸气压为 $p_{总}$,则

$$p_{总}=p_{甲}+p_{苯} \tag{1}$$

(a) 甲烷为溶质,服从 Henry 定律,即 $p_{甲}=kx_{甲}$。298 K 时:

$$245.0\ \mathrm{kPa}=0.004\ 3\ k \tag{2}$$

$$p_{甲}=0.01\ k \tag{3}$$

将(2)式除以(3)式得

$$p_{甲}=245.0\ \mathrm{kPa}\times 0.01/0.004\ 3=569.77\ \mathrm{kPa}$$

(b) 苯为溶剂,服从 Raoult 定律,即 $p_{苯}=p_{苯}^{*}x_{苯}$。298 K 时:

$$C_6H_6(l)\rightleftharpoons C_6H_6(g)$$

$$\Delta_{vap}H_m=\Delta_f H_m^{\ominus}(苯,g)-\Delta_f H_m^{\ominus}(苯,l)$$

$$=(82.93-49.0)\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}=33.93\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$

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

$$\ln\frac{p(T_2)}{101.33\ \mathrm{kPa}}=\frac{33\ 930\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}}{8.314\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}}\left(\frac{1}{353\ \mathrm{K}}-\frac{1}{298\ \mathrm{K}}\right)$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$p(T_2) = p^*_{苯}(298\ \mathrm{K}) = 12.00\ \mathrm{kPa}$$

298 K 时：

$$p_{苯} = p^*_{苯}\, x_{苯} = 12.00\ \mathrm{kPa} \times (1 - 0.01) = 11.88\ \mathrm{kPa}$$

$$p_{总} = p_{甲} + p_{苯} = (569.77 + 11.88)\ \mathrm{kPa} = 581.65\ \mathrm{kPa}$$

(2) 上述溶液的气相组成为

$$y_{甲} = \frac{p_{甲}}{p_{总}} = \frac{569.77\ \mathrm{kPa}}{581.65\ \mathrm{kPa}} = 0.98$$

$$y_{苯} = \frac{p_{苯}}{p_{总}} = \frac{11.88\ \mathrm{kPa}}{581.65\ \mathrm{kPa}} = 0.02$$

12. 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) 293 K 时，HCl(g)在苯溶液中的 Henry 常数 $k_{x,B}$。

解： 据题意分析，C_6H_6 为溶剂，服从 Raoult 定律，HCl 为溶质，服从 Henry 定律，气相为理想气体，服从 Dalton 分压定律。

(1) $p_{C_6H_6} = p^*_{C_6H_6} x_{C_6H_6} = 10.01\ \mathrm{kPa} \times (1 - 0.038\ 5) = 9.625\ \mathrm{kPa}$

$$p_{C_6H_6} = y_{C_6H_6} p_{总}$$

$$p_{总} = \frac{p_{C_6H_6}}{y_{C_6H_6}} = \frac{9.625\ \mathrm{kPa}}{0.095} = 101.316\ \mathrm{kPa}$$

(2) $p_{HCl} = p_{总}\, y_{C_6H_6} = 101.316\ \mathrm{kPa} \times (1 - 0.095) = 91.69\ \mathrm{kPa}$

$$p_{HCl} = k_{x,B} x_{HCl}$$

$$k_{x,B} = \frac{p_{HCl}}{x_{HCl}} = \frac{91.69\ \mathrm{kPa}}{0.038\ 5} = 2\ 381.56\ \mathrm{kPa}$$

13. 在 333 K 时，纯的苯胺和水的饱和蒸气压分别为 0.760 kPa 和 19.9 kPa，在该温度下，苯胺和水部分互溶，分成两层。在两液相中，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 Rault 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 常数。

(2) 求出水层中每个组分的相对活度系数。

解： 见本章例 9。

14. 在室温下，液体 A 与液体 B 能形成理想液体混合物。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 与液体 B 的饱和蒸气压分别为 $p^*_A = 40.0$ kPa，

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$p_B^* = 120.0$ 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) 当液体开始出现时，气相组成为原始组成，即 $y_A = 0.4, y_B = 0.6$。

理想液态混合物各组分均服从 Raoult 定律：

$$p = p_A + p_B$$

$$p_A = py_A = p_A^* x_A \tag{1}$$

$$p_B = py_B = p_B^* (1 - x_A) \tag{2}$$

将(1)式除以(2)式得

$$\frac{y_A}{y_B} = \frac{p_A^* x_A}{p_B^* (1 - x_A)}$$

$$\frac{0.4}{0.6} = \frac{40.0 \text{ kPa} \cdot x_A}{120.0 \text{ kPa} \cdot (1 - x_A)}$$

解得 $x_A = 0.666\,7, \quad x_B = 0.333\,3$

$$\begin{aligned} p &= p_A + p_B = p_A^* x_A + p_B^* x_B \\ &= 40.0 \text{ kPa} \times 0.666\,7 + 120.0 \text{ kPa} \times 0.333\,3 \\ &= 26.668 \text{ kPa} + 39.996 \text{ kPa} \\ &= 66.66 \text{ kPa} \end{aligned}$$

(2) 当气体全部液化后，则液相组成为 $x_A = 0.4, x_B = 0.6$。

$$p_A = p_A^* x_A = 40.0 \text{ kPa} \times 0.4 = 16 \text{ kPa}$$

$$p_B = p_B^* x_B = 120.0 \text{ kPa} \times 0.6 = 72 \text{ kPa}$$

$$p = p_A + p_B = 88 \text{ kPa}$$

$$y_A = \frac{p_A}{p} = \frac{16 \text{ kPa}}{88 \text{ kPa}} = 0.182$$

$$y_B = \frac{p_B}{p} = \frac{72 \text{ kPa}}{88 \text{ kPa}} = 0.818$$

15. 在 298 K 和标准大气压力下，有 1 mol A 和 1 mol 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： $\Delta_{mix}V = 0, \quad \Delta_{mix}H = 0, \quad \Delta_{mix}U = 0$

$$\begin{aligned} \Delta_{mix}G &= RT \sum_B n_B \ln x_B \\ &= 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298 \text{ K} \times 2 \times 1 \text{ mol} \times \ln \frac{1}{2} \\ &= -3\,436 \text{ J} \end{aligned}$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$\Delta_{mix}S = -R\sum_B n_B \ln x_B = 11.53\ \mathrm{J\cdot K^{-1}}$$

16. 在 293 K 时,乙醚的蒸气压为 58.95 kPa,今在 0.1 kg 乙醚中,溶入某非挥发性有机物 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: $p_A = p_A^*(1 - x_B)$

$$x_B = 1 - \frac{p_A}{p_A^*}$$

$$\frac{m_B/M_B}{m_B/M_B + m_A/M_A} = 1 - \frac{p_A}{p_A^*}$$

$$\frac{0.01\ \mathrm{kg}/M_B}{0.01\ \mathrm{kg}/M_B + 0.1\ \mathrm{kg}/(0.074\ 11\ \mathrm{kg\cdot mol^{-1}})} = 1 - \frac{56.79\ \mathrm{kPa}}{58.95\ \mathrm{kPa}}$$

$$M_B = 0.195\ \mathrm{kg\cdot mol^{-1}}$$

17. 设某一新合成的有机物 R,其中含碳、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为 $K_f = 40.0\ \mathrm{K\cdot mol^{-1}\cdot kg}$(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:
$$\Delta T_f = K_f m_B = K_f \frac{m(B)/M_B}{m(A)}$$

$$M_B = \frac{K_f \cdot m(B)}{\Delta T_f m(A)} = \frac{40.0\ \mathrm{K\cdot kg\cdot mol^{-1}} \times 0.070\ 2\ \mathrm{g}}{15.3\ \mathrm{K} \times 0.804\ \mathrm{g}}$$

$$= 0.228\ 3\ \mathrm{kg\cdot mol^{-1}}$$

该化合物的碳、氢、氧的原子数比值为

$$N_C : N_H : N_O = \frac{63.2\%}{0.012\ \mathrm{kg\cdot mol^{-1}}} : \frac{8.8\%}{0.001\ \mathrm{kg\cdot mol^{-1}}} : \frac{28\%}{0.016\ \mathrm{kg\cdot mol^{-1}}}$$

$$= 3 : 5 : 1$$

则 $n(3 \times 0.012\ \mathrm{kg\cdot mol^{-1}} + 5 \times 0.001\ \mathrm{kg\cdot mol^{-1}} + 1 \times 0.016\ \mathrm{kg\cdot mol^{-1}}) = 0.228\ 3\ \mathrm{kg\cdot mol^{-1}}$

$n = 4$

该化合物的化学式为 $C_{12}H_{20}O_4$。

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

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

种溶剂中的摩尔质量。计算结果说明了什么问题？已知在乙醇中的沸点升高常数 $K_b = 1.19\ \mathrm{K \cdot kg \cdot mol^{-1}}$，在苯中为 $K_b = 2.60\ \mathrm{K \cdot kg \cdot mol^{-1}}$。

解：在乙醇中 $K_b = 1.19\ \mathrm{K \cdot kg \cdot mol^{-1}}$，则

$$\Delta T_b = K_b m_B = K_b \frac{m(\mathrm{B})}{M_B m(\mathrm{A})}$$

$$M_B = \frac{K_b m(\mathrm{B})}{\Delta T_b m(\mathrm{A})} = \frac{1.19\ \mathrm{K \cdot kg \cdot mol^{-1}} \times 0.012\ 2\ \mathrm{kg}}{1.13\ \mathrm{K} \times 0.10\ \mathrm{kg}}$$

$$= 0.128\ \mathrm{kg \cdot mol^{-1}}$$

在苯中 $K_b = 2.60\ \mathrm{K \cdot kg \cdot mol^{-1}}$，则

$$M_B = \frac{K_b m(\mathrm{B})}{\Delta T_b m(\mathrm{A})} = \frac{2.60\ \mathrm{K \cdot kg \cdot mol^{-1}} \times 0.012\ 2\ \mathrm{kg}}{1.36\ \mathrm{K} \times 0.10\ \mathrm{kg}}$$

$$= 0.233\ \mathrm{kg \cdot mol^{-1}}$$

以上计算结果说明，苯甲酸在苯中以双分子缔合。

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 的萘($C_{10}H_8$)溶于 50.0 g 的 $CS_2(l)$ 中，溶液的沸点较纯溶剂升高了 1.17 K；

(2) 1.0 g 的 $CS_2(l)$ 在沸点 319.45 K 时的汽化焓值为 $351.9\ \mathrm{J \cdot g^{-1}}$；

(3) 根据 $CS_2(l)$ 的蒸气压与温度的关系曲线，知道在标准大气压力101.325 kPa 及其沸点 319.45 K 时，$CS_2(l)$ 的蒸气压随温度的变化比率为 $3\ 293\ \mathrm{Pa \cdot K^{-1}}$（见后面 Clapeyron 方程）。

解：(1) $\Delta T_b = K_b m_B = K_b \dfrac{m(\mathrm{B})}{M_B m(\mathrm{A})}$

$$K_b = \frac{\Delta T_b M_B m(\mathrm{A})}{m(\mathrm{B})}$$

$$= \frac{1.17\ \mathrm{K} \times 0.128\ \mathrm{kg \cdot mol^{-1}} \times 50.0\ \mathrm{g}}{3.20\ \mathrm{g}}$$

$$= 2.34\ \mathrm{K \cdot kg \cdot mol^{-1}}$$

(2) $K_b = \dfrac{R(T_b^*)^2}{\Delta_{vap}H_m} M_A$

$$= \frac{8.314\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}} \times (319.45\ \mathrm{K})^2 \times M_A}{3.519 \times 10^5\ \mathrm{J \cdot kg^{-1}} \times M_A}$$

$$= 2.411\ \mathrm{K \cdot kg \cdot mol^{-1}}$$

(3) 单组分系统两相平衡时，Clapeyron 方程为

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta_{vap}H_m}{T\Delta_{vap}V_m} \approx \frac{\Delta_{vap}H_m}{TV_m(\mathrm{g})} = \frac{\Delta_{vap}H_m p}{R(T_b^*)^2}$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$K_b = \frac{R(T_b^*)^2}{\Delta_{vap}H_m}M_A = \frac{dT}{dp}p \cdot M_A$$

$$= \frac{1}{3\ 293\ \text{Pa} \cdot \text{K}^{-1}} \times 101\ 325\ \text{Pa} \times 0.076\ 13\ \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= 2.343\ \text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

20. 在 300.2 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,试问在溶液一方需要多高的水柱才能使之平衡。设这时溶液的密度为 $1.015 \times 10^3\ \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$。已知水和汞的密度分别为 $10^3\ \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$和 $13.6 \times 10^3\ \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$。

解:(1) 以 0.1 kg 溶液为基准,则

$$\Pi V = n_B RT$$

$$\Pi = \frac{m_B}{M_B}\frac{RT}{(m/\rho)}$$

$$= \frac{0.1\ \text{kg} \times 0.044}{0.180\ 1\ \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}} \times \frac{8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 300.2\ \text{K}}{0.1\ \text{kg}/(1.015 \times 10^3\ \text{kg} \cdot \text{m}^{-3})}$$

$$= 6.189 \times 10^5\ \text{Pa}$$

(2) $\Pi = (\rho gh)_{H_2O} = (\rho gh)_{Hg}$

$$h_{H_2O} = \frac{(\rho h)_{Hg}}{\rho_{H_2O}}$$

$$= \frac{13.6 \times 10^3\ \text{kg} \cdot \text{m}^{-3} \times 6.189 \times 10^5\ \text{Pa} \times 0.76\ \text{m}}{10^3\ \text{kg} \cdot \text{m}^{-3} \times 101\ 325\ \text{Pa}}$$

$$= 63.13\ \text{m}$$

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 $K_f = 1.86\ \text{K} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{kg}$,血浆的密度近似等于水的密度,为 $1 \times 10^3\ \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$。

(2) 假设某人在 310.15 K 时其血浆的渗透压为 729.54 kPa,试计算葡萄糖等渗溶液的质量摩尔浓度。

解:(1) 水的 $K_f = 1.86\ \text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$,则

$$m_B = \frac{\Delta T_f}{K_f} = \frac{0.5\ \text{K}}{1.86\ \text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.268\ 8\ \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

血浆为稀溶液,视溶液密度为纯水密度,以 1 kg 稀溶液为基准。

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$\Pi = \frac{n_B}{V}RT = \frac{m_B \times 1\ \text{kg}}{1\ \text{kg}/\rho}RT$$

$$= \frac{0.268\ 8\ \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \times 1\ \text{kg}}{1\ \text{kg}/(10^3\ \text{kg} \cdot \text{m}^{-3})} \times 8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 310.15\ \text{K}$$

$$= 6.93 \times 10^5\ \text{Pa}$$

（2）以 1 kg 稀溶液为基准，则

$$\Pi = \frac{n_B}{V}RT = \frac{m_B \times 1\ \text{kg}}{1\ \text{kg}/\rho}RT$$

$$m_B = \frac{\Pi(1\ \text{kg}/\rho)}{RT \times 1\ \text{kg}}$$

$$= \frac{729\ 540\ \text{Pa} \times 1\ \text{kg}/(10^3\ \text{kg} \cdot \text{m}^{-3})}{8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 310.15\ \text{K} \times 1\ \text{kg}}$$

$$= 0.282\ 9\ \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

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。现在要从该溶液中取出 1 mol 纯水，试计算该过程的化学势的变化值。设此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：$H_2O(\text{sln}, m) \longrightarrow H_2O(\text{纯})$

$$\Delta\mu = \mu^*_{H_2O} - \mu_{H_2O} = -RT \ln x_{H_2O}$$

$$= V_{H_2O}\Pi \approx V_{m,H_2O}\Pi$$

$$= 18.02 \times 10^{-6}\ \text{m}^3 \times 2 \times 10^5\ \text{Pa}$$

$$= 3.604\ \text{J}$$

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 298.15 K 时的蒸气压，已知该温度时纯水的蒸气压为 3.178 kPa。

（3）在 298.15 K 时的渗透压。假设溶液是理想的稀溶液。

解：（1）查表得水的 $K_b = 0.52\ \text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$，$K_f = 1.86\ \text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$。

$$\Delta T_f = 273.15\ \text{K} - 271.65\ \text{K} = 1.5\ \text{K}$$

$$\Delta T_f = K_f m_B, \qquad \Delta T_b = K_b m_B$$

$$\frac{\Delta T_f}{\Delta T_b} = \frac{K_f}{K_b}$$

$$T_b = T_b^* + \Delta T_b = T_b^* + \frac{K_b}{K_f}\Delta T_f$$

$$= 373.15\ \text{K} + \frac{0.52\ \text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}}{1.86\ \text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}} \times 1.5\ \text{K}$$

$$= 373.57\ \text{K}$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

(2) $\Delta T_f = K_f m_B$

$$m_B = \frac{\Delta T_f}{K_f} = \frac{1.5\ \text{K}}{1.86\ \text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.806\ \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$x_B = \frac{0.806\ \text{mol}}{0.806\ \text{mol} + 1\ \text{kg}/(0.018\ 02\ \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1})} = 0.014\ 3$$

$$p_A = p_A^*(1 - x_B) = 3\ 178\ \text{Pa} \times (1 - 0.014\ 3) = 3\ 133\ \text{Pa}$$

(3) 以 1 kg 稀溶液为基准,则

$$\Pi = \frac{n_B RT}{V} = \frac{m_B RT}{10^{-3}\ \text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}}$$

$$= \frac{0.806\ \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \times 8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298.15\ \text{K}}{10^{-3}\ \text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}}$$

$$= 1.998 \times 10^6\ \text{Pa}$$

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)的组成为 $y_B = 0.818$。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 $a_{x,A}$ 和活度因子 $\gamma_{x,A}$。

解: (1) $a_{x,A} = \frac{p_A}{p_A^*} = \frac{p(1 - y_B)}{p_A^*}$

$$= \frac{29\ 390\ \text{Pa} \times (1 - 0.818)}{29\ 570\ \text{Pa}}$$

$$= 0.180\ 9$$

(2) $\gamma_{x,A} = \frac{a_{x,A}}{x_A} = \frac{0.180\ 9}{1 - 0.713} = 0.630$

25. 在 288 K 时,1 mol NaOH(s)溶在 4.559 mol 的纯水中所成溶液的蒸气压为 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) $a_{x,H_2O} = \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2O}^*} = \frac{596.5\ \text{Pa}}{1\ 705\ \text{Pa}} = 0.349\ 8$

(2) $H_2O(\text{溶液}) \longrightarrow H_2O(\text{纯水})$

$$\Delta\mu = \mu_{H_2O}^* - (\mu_{H_2O}^* + RT \ln a_{x,H_2O})$$

$$= -RT \ln a_{x,H_2O}$$

$$= -8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 288\ \text{K} \times \ln 0.349\ 8$$

$$= 2\ 515\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

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,

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

当 2 mol A 与 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 的活度因子；

(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) $a_{x,A}=\dfrac{p_A}{p_A^*}=\dfrac{p\gamma_A}{p_A^*}=\dfrac{50\ 660\ \text{Pa}\times 0.6}{37\ 330\ \text{Pa}}=0.814\ 3$

$$a_{x,B}=\frac{p_B}{p_B^*}=\frac{p\gamma_B}{p_B^*}=\frac{50\ 660\ \text{Pa}\times 0.4}{22\ 660\ \text{Pa}}=0.894\ 3$$

(2) $\gamma_A=\dfrac{a_{x,A}}{x_A}=\dfrac{0.814\ 3}{0.5}=1.63$

$$\gamma_B=\frac{a_{x,B}}{x_B}=\frac{0.894\ 3}{0.5}=1.79$$

(3) $\Delta_{mix}G^{re}=RT(n_A\ln a_{x,A}+n_B\ln a_{x,B})$

$=8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times 300\ \text{K}\times(2\ \text{mol}\times\ln 0.814\ 3$

$+2\ \text{mol}\times\ln 0.894\ 3)$

$=-1\ 582\ \text{J}$

(4) $\Delta_{mix}G^{id}=RT(n_A\ln x_A+n_B\ln x_B)$

$=8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times 300\ \text{K}\times(2\ \text{mol}\times\ln 0.5+2\ \text{mol}\times\ln 0.5)$

$=-6\ 915\ \text{J}$

27. 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因子。已知水的摩尔凝固焓变为 $\Delta_{fre}H_m=601\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$。

解： 用凝固点降低法求溶剂的活度和活度因子，则有

$$\ln a_{H_2O}=\frac{\Delta_{fre}H_m(H_2O)}{R}\left(\frac{1}{T_f^*}-\frac{1}{T_f}\right)$$

$$=\frac{601\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}}{8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}}\left(\frac{1}{273.15\ \text{K}}-\frac{1}{262.5\ \text{K}}\right)$$

$$=-0.010\ 7$$

$$a_{H_2O}=0.989\ 3$$

$$n_{H_2O}=\frac{m(H_2O)}{M}=\frac{1\ 000\ \text{g}}{18.016\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}}=55.51\ \text{mol}$$

$$x_{H_2O}=\frac{n_{H_2O}}{n_{H_2O}+n_{KCl}}=\frac{55.51\ \text{mol}}{(55.51+3.30)\ \text{mol}}$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$=0.943\ 9$

$\gamma_{H_2O}=a/x=0.989\ 3/0.943\ 9=1.048$

28. 在 293 K 时,某有机酸在水和乙醚间的分配系数为 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,水中还余下有机酸的量。

解: 设在体积为 V_1 溶液中含质量为 m 的溶质,若萃取 n 次,每次都用体积为 V_2 的新鲜溶剂,则最后原溶液中所剩溶质的质量 m_n 为

$$m_n=m\left(\frac{KV_1}{KV_1+V_2}\right)^n$$

(1) $m_2=5\ \text{g}\times\left(\dfrac{0.4\times0.10\ \text{dm}^3}{0.4\times0.10\ \text{dm}^3+0.02\ \text{dm}^3}\right)^2=2.22\ \text{g}$

(2) $m_1=5\ \text{g}\times\left(\dfrac{0.4\times0.10\ \text{dm}^3}{0.4\times0.10\ \text{dm}^3+0.04\ \text{dm}^3}\right)=2.5\ \text{g}$

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,能萃取出该物质的质量。

解: 已知溶液体积 $V=1.0\ \text{dm}^3$,溶质质量 $m_B=100$ g,萃取液体积 $V(\text{A})=1.0\ \text{dm}^3$,剩余溶质质量 $m_{B,n}=(100-66.7)$ g,萃取次数为 n。

(1) $m_{B,n}=m_B\left[\dfrac{KV}{KV+V(\text{A})}\right]^n$

一次萃取时,$n=1$,则

$$(100-66.7)\ \text{g}=100\ \text{g}\times\left(\frac{K\times1.0\ \text{dm}^3}{K\times1.0\ \text{dm}^3+1.0\ \text{dm}^3}\right)$$

$$K_1=0.5$$

(2) 当 1.0 dm^3 乙醚分 10 次萃取时,每次用量 0.1 dm^3,则

$$m_{B,n}=m_B\left(\frac{KV}{KV+V(\text{A})}\right)^n$$

$$=100\ \text{g}\times\left(\frac{0.5\times1.0\ \text{dm}^3}{0.5\times1.0\ \text{dm}^3+0.1\ \text{dm}^3}\right)^{10}$$

$$=16.15\ \text{g}$$

被萃取出的溶质质量为

$$100\ \text{g}-16.15\ \text{g}=83.85\ \text{g}$$

小结:由上述计算可见,多次萃取的效率高。

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

30. 在 293 K 时,浓度为 0.1 mol · 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 · 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 $H_2O(l)$两种液相间的分配系数。

解:设 $CHCl_3$ 为溶剂(1),H_2O 为溶剂(2),根据 Henry 定律有

$$p = kc$$

$$k_1 = p_{NH_3}^{(1)}/c_{NH_3}^{(1)} = 4.43\ \text{kPa}/(0.1\ \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}) = 44.3\ \text{kPa} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$k_2 = p_{NH_3}^{(2)}/c_{NH_3}^{(2)} = 0.886\ 6\ \text{kPa}/(0.05\ \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}) = 17.73\ \text{kPa} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

NH_3 在 $CHCl_3(1)$和 $H_2O(2)$中的分配系数为

$$K = \frac{c_{NH_3}^{(1)}}{c_{NH_3}^{(2)}} = \frac{p_{NH_3}/k_1}{p_{NH_3}/k_2} = \frac{k_2}{k_1}(\text{溶液上方只有一个 } p_{NH_3})$$

$$= 17.73/44.3 = 0.40$$

四、自测题和答案

Ⅰ. 选择题

1. 恒温时,在 A－B 双液系中,若增加 A 组分使其分压 p_A 上升,则 B 组分在气相中的分压 p_B 将(　　)。

(a) 上升　　(b) 下降　　(c) 不变　　(d) 不确定

2. 已知 373 K 时液体 A 的饱和蒸气压为 10^5 Pa,液体 B 的饱和蒸气压为 0.5×10^5 Pa。设 A 和 B 构成理想溶液,则当 A 在溶液中的摩尔分数为 0.5 时,在气相中 A 的摩尔分数为(　　)。

(a) 1　　(b) $\frac{1}{2}$　　(c) $\frac{2}{3}$　　(d) $\frac{1}{3}$

3. 273.15 K,101 325 Pa 下,1 dm^3 水中能溶解 49 mol 氧或 23.5 mol 氮,在标准情况下,1 dm^3 水中能溶解的空气的量为(　　)。

(a) 25.5 mol　(b) 28.6 mol　(c) 96 mol　　(d) 72.5 mol

4. 一封闭钟罩中放一杯纯水 A 和一杯糖水 B,静置足够长时间后发现(　　)。

(a) A 杯水减少,B 杯水满后不再变化

(b) A 杯水减少至空杯,B 杯水满后溢出

(c) B 杯水减少,A 杯水满后不再变化

(d) B 杯水减少至空杯,A 杯水满后溢出

5. 保持压力不变,在稀溶液中溶剂的化学势 μ 随温度降低而(　　)。

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

(a) 降低 (b) 不变 (c) 增大 (d) 不确定

6. 温度为 273 K,压力为 1×10^6 Pa 下液态水和固态水的化学势 $\mu(l)$ 和 $\mu(s)$ 之间的关系为(　　)。

(a) $\mu(l)>\mu(s)$ (b) $\mu(l)=\mu(s)$

(c) $\mu(l)<\mu(s)$ (d) 无确定关系

7. 在等温、等压下,溶剂 A 和溶质 B 形成一定浓度的稀溶液,采用不同浓度表示的话,则(　　)。

(a) 溶液中 A 和 B 的活度不变

(b) 溶液中 A 和 B 的标准化学势不变

(c) 溶液中 A 和 B 的活度因子不变

(d) 溶液中 A 和 B 的化学势值不变

8. 有一稀溶液质量摩尔浓度为 m,沸点升高值为 ΔT_b,凝固点降低值为 ΔT_f,则(　　)。

(a) $\Delta T_f>\Delta T_b$ (b) $\Delta T_f=\Delta T_b$

(c) $\Delta T_f<\Delta T_b$ (d) 无确定关系

9. 有四杯含不同溶质相同质量摩尔浓度($m=1\ mol\cdot kg^{-1}$)的水溶液,分别测定其沸点,沸点升高最多的是(　　)。

(a) $Al_2(SO_4)_3$ (b) $MgSO_4$

(c) K_2SO_4 (d) $C_6H_5SO_3H$

10. 烧杯 A 中装有 0.1 kg,273 K 的水,烧杯 B 中装有 0.1 kg,273 K 的冰水混合物(其中 0.05 kg 水和 0.05 kg 冰),用滴管向两烧杯中分别滴入数滴浓 H_2SO_4,则两烧杯中的温度变化将是(　　)。

(a) T_A 升高,T_B 升高 (b) T_A 升高,T_B 降低

(c) T_A 降低,T_B 升高 (d) T_A 降低,T_B 降低

11. 在温度 T 时,纯液体 A 的饱和蒸气压为 p_A^*,化学势为 μ_A^*,并且已知在 101 325 Pa 压力下的凝固点为 $T_{f,A}^*$,当 A 中溶入少量与 A 不形成固态溶液的溶质而成为稀溶液时,上述三物理量分别变为 p_A,μ_A,T_f,它们之间的大小关系为(　　)。

(a) $p_A^*<p_A$,$\mu_A^*<\mu_A$,$T_f^*<T_f$

(b) $p_A^*>p_A$,$\mu_A^*<\mu_A$,$T_f^*<T_f$

(c) $p_A^*<p_A$,$\mu_A^*<\mu_A$,$T_f^*>T_f$

(d) $p_A^*>p_A$,$\mu_A^*>\mu_A$,$T_f^*>T_f$

Ⅱ. 填空题

1. 摩尔分数为 0.5 的甲醇水溶液在 293.15 K 和标准大气压力下,每摩尔溶

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

液的体积为 $2.83\times10^{-5}\ m^3\cdot mol^{-1}$，甲醇的偏摩尔体积为 $3.95\times10^{-5}\ m^3\cdot mol^{-1}$，把 1 mol 甲醇加入上述大量溶液中，体积增加_____ m^3，加入 1 mol 水后体积增加_____ m^3。

2. 由两种液体所形成的溶液中，组分的蒸气压对 Raoult 定律产生不大的正偏差，如果浓度用摩尔分数表示，且选取纯液体为标准态，组分的活度系数值必定_____于 1。如果以组分在极稀溶液中服从 Henry 定律为参考态，则组分的活度因子必定_____于 1(填“大”或“小”)。

3. 溶质为挥发性的理想溶液，在温度为 T 的气、液平衡相中，溶剂 A 在气相中的组成为 $y_A=0.89$，在液相中 $x_A=0.85$，该温度时纯 A 的蒸气压为 50 kPa。则溶质 B 的 Henry 常数为_____。

4. 298 K 时纯碘 $I_2(s)$ 在水中的溶解度为 $0.001\ 32\ mol\cdot dm^{-3}$，今以 I_2 浓度为 $1\ mol\cdot dm^{-3}$ 的水溶液为参考态，且该溶液中 I_2 遵守 Henry 定律，则在此参考态时 I_2 的摩尔生成 Gibbs 自由能为_____。

5. 在 298 K 时，欲将 $NaCl(0.01\ mol\cdot dm^{-3})\longrightarrow NaCl(0.001\ mol\cdot dm^{-3})$，过程需要有用功值为_____。

6. 298 K，有一仅能透过水的渗透膜，将 $0.01\ mol\cdot dm^{-3}$ 和 $0.001\ mol\cdot dm^{-3}$ 的蔗糖溶液分开，欲使该系统达平衡，需在_____溶液上方施加压力为_____。

7. 在温度 T 时，溶质 B 的蒸气压为 p_B^*，Henry 常数为 k_B，溶质 B 的活度可以有以下两种选择(1) $\lim\limits_{x_B\to1}a_B=x_B$；(2) $\lim\limits_{x_B\to0}a_B'=x_B$。设溶液上方的蒸气为理想气体，则在该温度时两种活度的比值 a_B/a_B' = _____，两种活度因子的比值 γ_B/γ_B' = _____。

8. 所谓正偏差溶液是指 AB 分子间的引力小于同类分子 AA，BB 间的引力，则分子逸出液面的倾向增加，所以 p_A _____ $p_A^*x_A$，$\Delta_{mix}V$ _____ 0，$\Delta_{mix}G$ _____ 0(填“ > ”，“ = ”或“ < ”)。

9. 在等温、等压下，某物质 M 在溶剂 A 和溶剂 B 中分别溶解达平衡时，其 Henry 常数 $k_A>k_B$，当 M 溶解在 A 和 B 的混合液中(A 和 B 不互溶)，达平衡后其分配系数 $K=c_M^A/c_M^B$，则 K _____于 1(填“大”或“小”)。

Ⅲ. 计算题

1. 在一个 1 dm^3 的干燥玻璃瓶中，充满 298.15 K，101 325 Pa 的 H_2S 气体，然后压入 0.1 kg 水，充分振摇以达溶解平衡，再连接压力表，从表上指示瓶内压力为 91 192.5 Pa，求 298.15 K，101 325 Pa 时，H_2S 在水中的溶解度为多少？

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

2. 有一被萘(摩尔质量为0.128 kg·mol^{-1})沾污的蒽(摩尔质量为0.178 kg·mol^{-1})将被某项研究工作使用。为了估算萘的含量,一学生称取1.6 g蒽加热熔化后冷却,观察其开始析出固体时的温度为448 K,比纯蒽熔点低40 K。然后将1.6 g蒽溶解在100 g苯中,测定该苯溶液的凝固点,比纯苯降低了0.50 K。已知纯苯的凝固点为278.4 K,$\Delta_{fus}H_m^{\ominus}$(苯)=9.363 kJ·mol^{-1}。试求:

(1) 蒽中萘的摩尔分数。

(2) 蒽的$\Delta_{fus}H_m^{\ominus}$。

3. 在氟化锆(ZrF_4,组分1)和氟化铷(RbF,组分2)的熔体中,在1 185 K(ZrF_4的熔点)时,从ZrF_4的蒸气压数据获得了ZrF_4的活度因子γ_1与x_2的关系式如下:

$$\ln \gamma_1 = -4.721x_2^2 - 14.74x_2^3$$

若以Raoult定律为基准,试求RbF的活度因子γ_2与x_1的关系式。

4. 在598 K时,含铊的汞齐中汞的活度因子γ_1在x_2为1~0.2范围内服从下面公式:

$$\ln \gamma_1 = -0.096(1+0.263x_1/x_2)^{-2}$$

求$x_2=0.5$时铊的活度因子。

(1) 以Henry定律为基准:当$x_2 \to 0$,$\gamma_2 \to 1$时;

(2) 以Raoult定律为基准:当$x_2 \to 1$,$\gamma_2 \to 1$时。

5. 在298 K时,当SO_2在1 dm^3 $CHCl_3$中含量为1.0 mol时,液面上SO_2的平衡压力为53 702 Pa;当SO_2在1 dm^{3}水中含有1.0 mol时,水面上SO_2的压力为70 927.5 Pa,此时溶于水中的SO_2有13%电离成H^+和HSO_3^-,现将SO_2通入一含有1 dm^3 $CHCl_3$和1 dm^{3}水的不含空气的容器中,在298 K达气、液平衡时,1 dm^{3}水中SO_2总量为0.200 mol,溶于水中的SO_2有25%电离。试求通入此容器的SO_2有多少摩尔?

Ⅳ. 证明题

1. $\left(\frac{\partial S}{\partial n_B}\right)_{T,V,n_C} = -\left(\frac{\partial \mu_B}{\partial T}\right)_{V,n}$

2. $\left(\frac{\partial A}{\partial n_B}\right)_{T,V,n_C} = -T\left(\frac{\partial S}{\partial n_B}\right)_{U,V,n_C}$

自测题答案

Ⅰ. 1—b; 2—c; 3—b; 4—b; 5—c; 6—c; 7—d; 8—a; 9—a; 10—b; 11—d

Ⅱ. 1—(3.95×10^{-5}, 1.71×10^{-5}); 2—(大,小); 3—35.0 kPa;

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

4—(- 16 427 J · mol^{-1})；　5—(- 11 410 J)；　6—(0.01 mol · dm^{-3} , 22 298 Pa)；　7—(k_B/p_B^* , k_B/p_B^*)；　8—(> , > , >)；　9—(小)

Ⅲ. 1—1.54×10^{-4} kg/(0.1 kg 水)

2—(1) $x=0.16$；　(2) $\Delta_{fus}H_m^{\ominus}=7\ 923\ J\cdot mol^{-1}$

3—$\ln\gamma_2=-11.65x_1^2+6.4x_1^3$

4—(1) $\gamma_2=2.23$；　(2) $\gamma_2=0.964$

5—0.442 5 mol

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

第五章　相　平　衡

一、基本公式和内容提要

1. 单组分系统两相平衡

(1) Clapeyron 方程

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta_x H_m}{T\Delta_x V_m} \tag{5-1-1}$$

式中 x 可以代表 vap,fus,sub。

(2) Clausius - Clapeyron 方程(两相平衡中一相为气相)

微分式
$$\frac{\mathrm{d}\ln p}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta_x H_m}{RT^2} \tag{5-1-2}$$

积分式
$$\ln\frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta_y H_m}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \tag{5-1-3}$$

式中 y 可以代表 vap,sub。

2. 外压与蒸气压的关系

$$\frac{\mathrm{d}p_g}{\mathrm{d}p_e} = \frac{V_l}{V_g} \tag{5-2-1}$$

$$\ln\frac{p_g}{p_g^*} = \frac{V_m(l)}{RT}(p_e - p_g^*) \tag{5-2-2}$$

式中:p_g 为饱和蒸气压;p_e 为外压(有惰性气体存在时);p_g^* 为外压为 p_e 时的饱和蒸气压。

3. 相律

$$f + \Phi = C + n \tag{5-3-1}$$

$$C = S - R - R' \tag{5-3-2}$$

4. 二级相变基本方程——Ehrenfest(埃伦菲斯特)方程

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \frac{\alpha_2 - \alpha_1}{\kappa_2 - \kappa_1} \tag{5-4-1}$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$\frac{dp}{dT} = \frac{C_{p,2} - C_{p,1}}{TV(\alpha_2 - \alpha_1)} \tag{5-4-2}$$

相图是通过图形来描述多相平衡系统的宏观状态与温度、压力、组成的关系，具有重要的生产实践意义。

相律是多相平衡系统的一个重要规律，可由热力学基本原理推导而得，也可以从实践经验规律归纳而得，在相律指导下，本章讨论几种典型的相图（包括单组分、二组分、三组分系统）及其应用。

相变是一个 T,p 连续变化下的质的飞跃。相平衡时物质在各相中的化学势相等，相变时某些物理性质有突变。根据物性的不同，变化有一级相变和二级相变之分。

几个基本概念

1. 相

在系统内部宏观的物理性质和化学性质完全均匀的那一部分称为一个“相”。相与相之间有明显的界面，相的数目用符号 Φ 表示。

常温、常压下，任何气体都能均匀混合。系统内无论有多少种气体，都只有一个相。多组分液体视其互溶度大小，可以是一相、两相或三相共存。固体一般是一种固体一个相，但固态溶液是一个相。

2. 组分

足以确定平衡系统中所有各相组成所需要的最少数目的独立物种数，称为独立组分数，简称组分数，用符号 C 表示。组分数 C 和系统中的物种数 S 之间的关系为

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

式中：R 为系统内各物种之间存在的独立的化学平衡的数目；R' 为浓度限制条件数。系统中的物种数与考虑问题的方法有关，但系统中的组分数与考虑问题的方法无关。

3. 自由度

保持相平衡系统中相的数目不变时，系统独立可变的强度因素的数目，称为系统的自由度，用符号 f 表示。

4. 相律

相律是相平衡系统中揭示系统内相数、独立组分数和自由度数之间的关系的规律，表示为

$$f + \Phi = C + 2$$

式中 2 表示两个强度因素 T 和 p，即平衡各相中温度和压力完全相等。如果系统受磁场、重力场影响，相律可写为

$$f + \Phi = C + n$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

若温度和压力中有一个已经固定,则相律可表示为

$$f^* + \Phi = C + 1$$

若温度和压力都固定,则相律为

$$f^{**} + \Phi = C + 0$$

f^* 和 f^{**} 称为条件自由度。相律是一个定性规律,它可以指示相平衡系统中有几个相,但不能指出是哪些相。相律可以指导如何去识别由实验绘制的相图。

单组分系统相图

单组分系统 $C=1$,依据相律:

$$f = C + 2 - \Phi = 3 - \Phi$$

自由度最小为零,相数最多为3。但相数最少为1,则自由度最大为2,可用平面图形描述单组分系统。现以水的相图为例予以说明(图5-1)。

(1) 图中l,s,g都是单相区,$\Phi=1$,$f=2$,在一定范围内,同时改变温度和压力,不会引起相数的变化。

(2) AO',BO',CO'线是两个面的交界线,呈两相平衡,$\Phi=2$,$f=1$。温度和压力中只有一个是可以独立变动的。这三条线的斜率由Clapeyron方程算得:$\frac{dp}{dT}=\frac{\Delta H}{T\Delta V}$。

(3) 点 O' 是三条线的交点,为三相点,$\Phi=3$,$f=0$,三相点的温度和压力由系统自身性质决定。

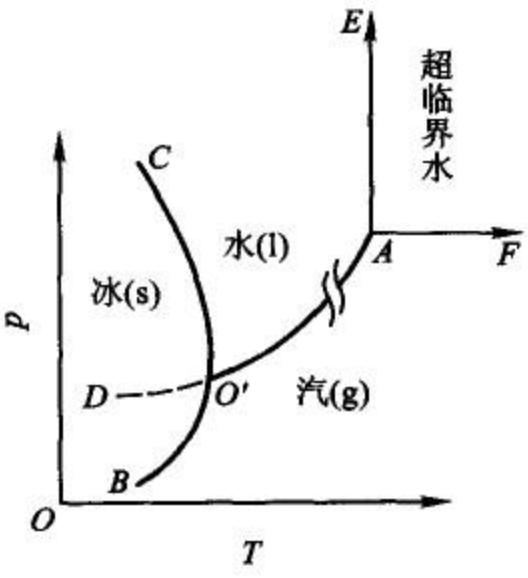


图5-1

二组分系统相图

二组分系统 $C=2$,$f=C+2-\Phi=4-\Phi$,自由度最小为零,相数最多为4。相数最少为1,自由度最大为3。为了在平面上能展示二组分系统的状态,往往固定温度或压力,绘制 $p-x$ 图或 $T-x$ 图。此时条件自由度 $f^*=3-\Phi$,f^* 最小为零,相数最大为3,因此在二组分平面图上最多出现三相并存。

1. 气液相图

(1) 完全互溶双液系的气液平衡的 $T-x$ 图有下列三种类型。

(a) 二组分理想溶液,以及对Raoult定律正偏差不大的二组分非理想溶液,其沸点处于纯A和纯B的沸点之间。如图5-2(a)所示。

(b) 对Raoult定律产生正偏差,在 $p-x$ 图上有最高点,在 $T-x$ 图上有最低恒沸点。如图5-2(b)所示。

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

(c) 对 Raoult 定律产生负偏差,在 $p-x$ 图上有最低点,在 $T-x$ 图上有最高恒沸点。如图 5-2(c)所示。

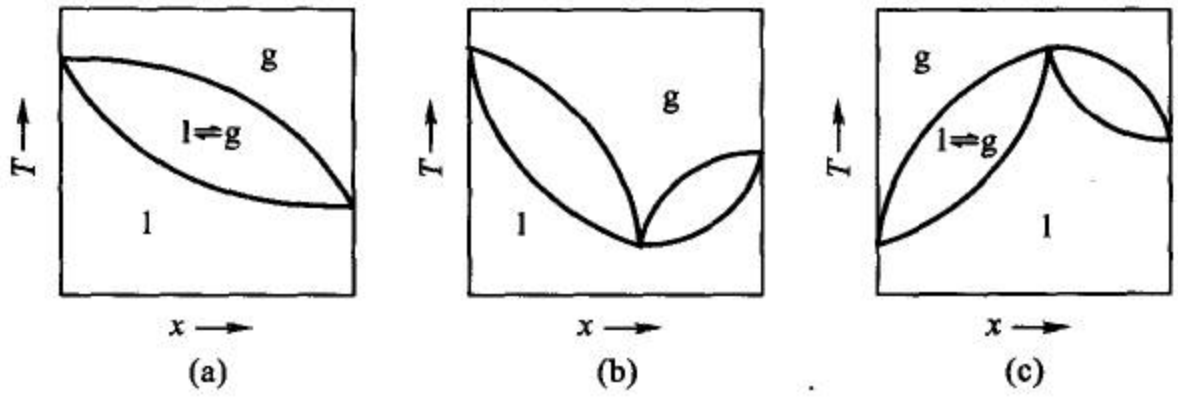


图 5-2

(2) 部分互溶双液系的气液平衡的 $T-x$ 图(图 5-3),最常见的为具有最高会溶温度的类型,图中帽形区为两相区,帽形区外为单相区,ab 为连接线,c 为物系点,a 和 b 为相点,表示一对共轭溶液的组成。

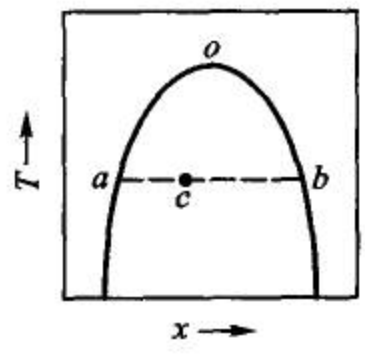


图 5-3

(3) 完全不互溶双液系,其总蒸气压等于两纯组分蒸气压之和。

2. 固液相图

绘制固液相图常用热分析法或溶解度法。前者用于熔点较高的合金系统,后者用于常温下有一组分呈液态的系统,如水盐系统。

(1) 固液完全不互溶的固液平衡 $T-x$ 图有下列几种特征图形。

(a) 有简单低共熔混合物,如图 5-4(a),(b)所示。

(b) 形成稳定化合物(又称具有相合熔点的化合物),如图 5-4(c)所示。

(c) 形成不稳定化合物(又称具有不相合熔点的化合物),如图 5-4(d)所示。

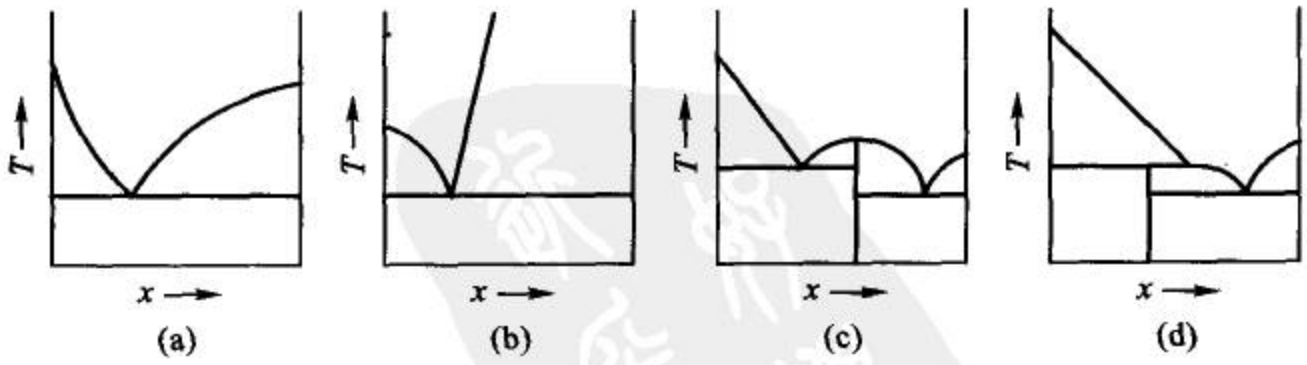


图 5-4

(2) 固相完全不互溶的固液平衡图的形状,如图 5-2(a),(b),(c)所示。

(3) 固相部分互溶的固液平衡图:

(a) 系统具有一个低共熔点,如图 5-5(a)所示。

(b) 系统有一个转熔温度,如图 5-5(b)所示。

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

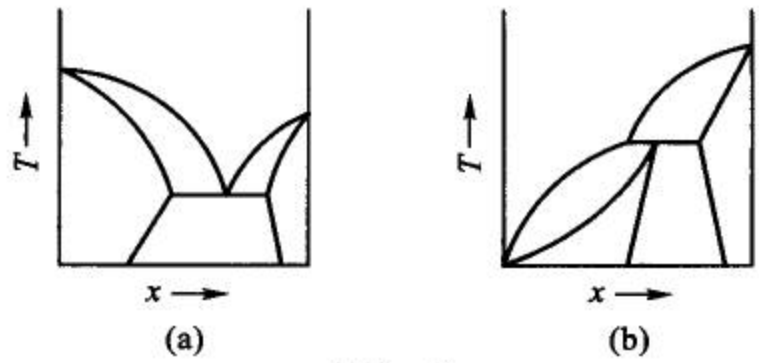


图 5－5

三组分系统相图

三组分系统 $C=3, f=C+2-\Phi=5-\Phi$。自由度最小为零，相数最多为 5；相数最小为 1，自由度最大为 4。为了能在平面上展示三组分系统状态，采用固定温度和压力的方法，绘制三组分浓度关系图，此时条件自由度为 $f^{**}=3-\Phi$，f^{**} 最小为零，Φ 最多为 3，浓度采用等边三角形法表示。相图类型有如下两种。

1. 部分互溶的三液体系统

(1) 有一对部分互溶的三液体系统。帽形区内为两相区，帽形区外为单相区，ab 为连接线，a 和 b 为相点，表示一对共轭溶液的组成。O 点为两相转变为一相的临界点。如图 5－6(a)所示。

(2) 有两对部分互溶的系统。如图 5－6(b)所示。

(3) 有三对部分互溶的系统。如图 5－6(c)所示。

此类相图在萃取分离过程中有重要作用。

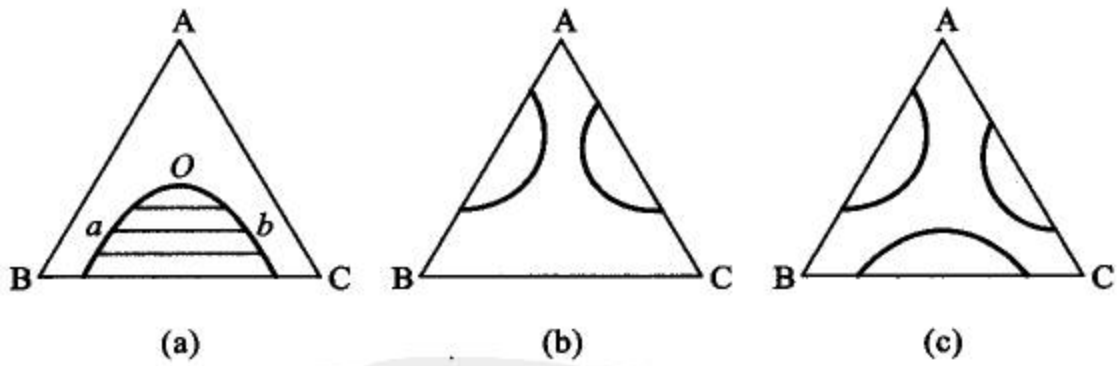


图 5－6

2. 两固一液的水盐系统

(1) 基本图形如图 5－7(a)所示。A 代表水，B 和 C 为两种含有共同离子的固体盐。D 表示纯 B 在水中的溶解度，E 表示纯 C 在水中的溶解度，DF 为 B 在含 C 的水溶液中的溶解度曲线，EF 为 C 在含 B 的水溶液中的溶解度曲线，F 为同时饱和了 B 和 C 的三相点。1 区为液相区。2,3 区为固液平衡两相区，BG 为连接线，H 为物系点，B，G 为相点。4 区为两固一液平衡三相区。

(2) 有复盐生成的系统，见图 5－7(b)。

(3) 有水合物生成的系统，见图 5－7(c)。

此类相图在分离提纯盐类过程中有重要作用。

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

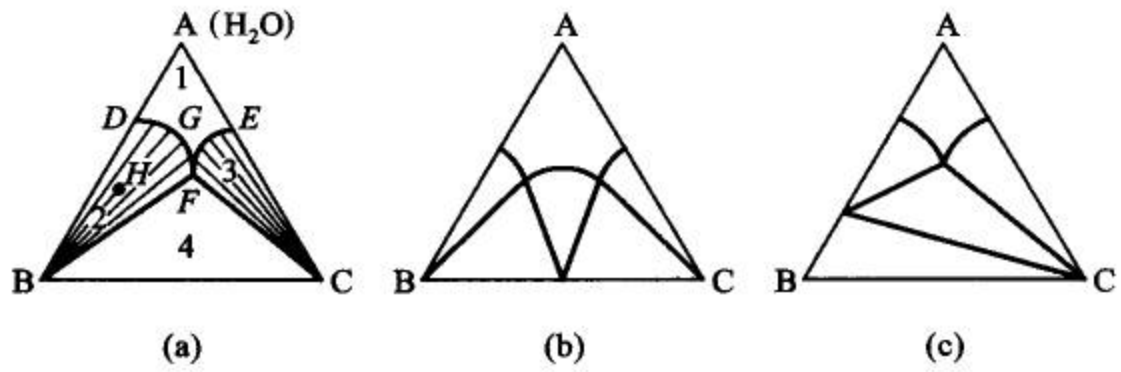


图 5－7

三组分系统相图的共同特征如下：

（1）扇形区为固液平衡两相区。

（2）三角形区为三相区，每相的成分和状态由三角形的顶端描述。

（3）杠杆规则适用于两相区。在三相区中连续使用两次杠杆规则同样能确定各相的量。

二级相变

本章前面所讨论的相变为一级相变，其特征如下：

（1）相变过程中，物质在两相中的化学势相等，$\mu_1 = \mu_2$。

（2）化学势的一级偏微商在两相中不相等：

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{p,1} \neq \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{p,2}$$

即

$$V_1 \neq V_2, \qquad \left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_{T,1} \neq \left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_{T,2}$$

$S_1 \neq S_2$，$\Delta S \neq 0$。所以有相变潜热（因为 $\Delta H = T\Delta S$）。

（3）符合 Clapeyron 方程：$\dfrac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \dfrac{\Delta H}{T\Delta V}$。

自然界中还存在着另一类相变（在低温实验中），称为二级相变。其特征如下：

（1）物质在两相中的化学势相等，$\mu_1 = \mu_2$。

（2）在两相中化学势的一级偏微商相等，$V_1 = V_2$，$S_1 = S_2$，即 $\Delta S = 0$，无相变潜热（因为 $\Delta H = T\Delta S$）。

（3）在两相中，化学势的二级偏微商不等。例如：

$$\left(\frac{\partial^2 \mu_1}{\partial T^2}\right)_p \neq \left(\frac{\partial^2 \mu_2}{\partial T^2}\right)_p, \qquad \left(\frac{\partial^2 \mu_1}{\partial p^2}\right)_T \neq \left(\frac{\partial^2 \mu_2}{\partial p^2}\right)_T$$

$$\left\{\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial p}\right)_T\right\}_p \neq \left\{\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial p}\right)_T\right\}_p$$

从而导致 $C_{p,1} \neq C_{p,2}$，压缩系数 $\kappa_1 \neq \kappa_2$，膨胀系数 $\alpha_1 \neq \alpha_2$。

（4）符合 Ehrenfest 方程：$\dfrac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \dfrac{\Delta \alpha}{\Delta \kappa}$。

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

识别二组分相图的基本原理和规则

1. 相线连续原理

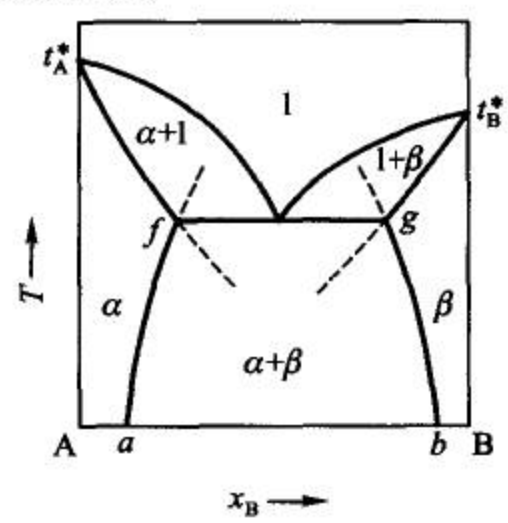
当系统的状态变量(如温度、压力、浓度等)作连续变化时,只要没有新相产生和旧相消失,整个系统的性质改变都是连续的。组成和性质的变化反映在图上是一条光滑的曲线。

2. 相区分布规则

相邻两个相区的相数差为 ±1,即相邻两相不可能都是单相区,也不可能都是两相区。两个单相区所夹的那块面积就是由该两个单相区共存的两相区。

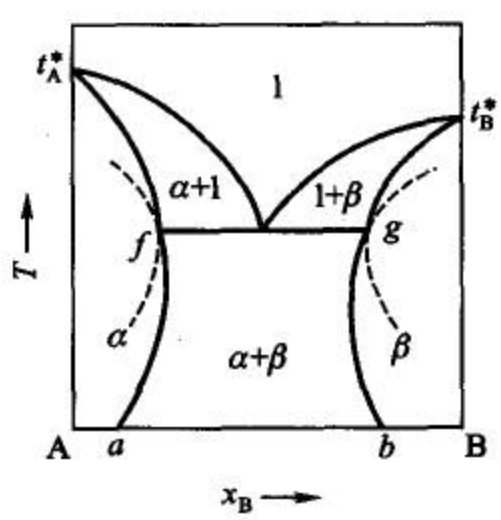
3. 相线交点规则

与三相线相交的平衡相线的延长线一定位于两相区。如图 5 - 8 中,与三相线 fg 相交的平衡相线 $t_A^* f$ 和 af,$t_B^* g$ 和 bg 的延长线(虚线)均位于两相区,所以是正确的。但在图 5 - 9 中,$t_A^* f$ 和 af,$t_B^* g$ 和 bg 的延长线(虚线)均位于单相区,所以是错误的。



(正确的相线交点图)

图 5 - 8



(错误的相线交点图)

图 5 - 9

4. 线段识别规则

(1) 垂直线　即化合物的固相线。

① 稳定化合物:熔化时,固液组成相同,熔点为相合熔点,加入其他物种凝固点下降,在 $T-x$ 图上呈现伞形“⏃”。

② 不稳定化合物:熔化时,固液组成不相同,熔点为不相合熔点,在 $T-x$ 图上呈现 T 形。

(2) 水平线　一定呈三相平衡,因为在恒压下,$T-x$ 图中的水平线上,温度固定了,则 $f^*=0$,又 $f^*=C+1-\Phi$,所以 $\Phi=C+1=2+1=3$。

① 低共熔线:低共熔温度一定低于两个纯物的熔点。在 $T-x$ 图上呈现“⋁”形状,低共熔组成位于中间。两端为两个固相,以 s_1—l—s_2 排序。

② 固相转熔线:转熔温度处于两个纯物的熔点之间。液相位于水平线端点,两个固相紧邻相挨,以 l—s_1—s_2 排序(或以 s_1—s_2—l 排序),如图 5 - 10 所示。

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

③ 固相转晶线：

(a) 三相平衡中有一液两固，如图 5－11 所示，其中液相组成位于三相线一端(如 *O* 点)，两个固相组成分别为不同晶形的 B_1 和 B_2。

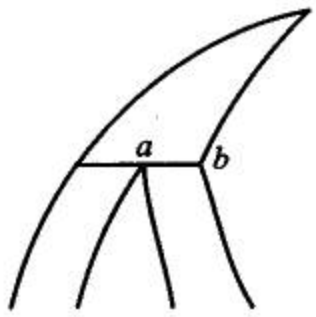


图 5－10

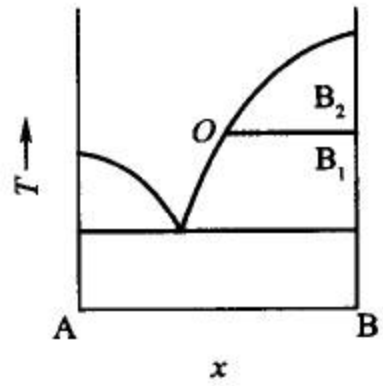


图 5－11

(b) 三相平衡中三个相都是固相，如图 5－12 所示，在 $SiO_2-Al_2O_3$ 相图中的 *AB* 线，三个固相分别为莫莱石、白硅石和鳞石英(后两个是 SiO_2 的两个不同结晶体)。

5. 部分互溶固溶体识别规则

部分互溶固溶体的特点是：围成部分互溶固溶体的线段(包括曲线和直线)一定不包含三相水平线。如图 5－13 所示 Pb－Bi 二组分 *T*－*x* 图所示。图中相区 2,5,9 是部分互溶固溶体，其周边线段均没有出现三相水平线。反观其余相区 3,4,6,7,8，围成这些区域的周边线段中均出现三相水平线。凭这一特征，在复杂图形中很易识别部分互溶固溶体。

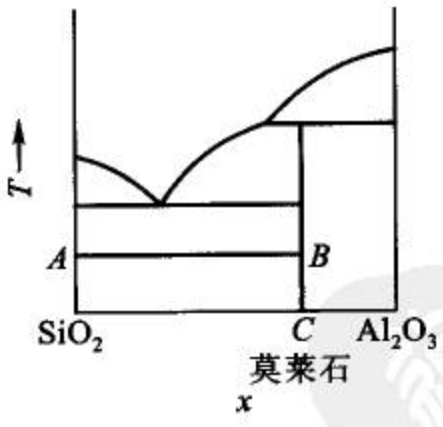


图 5－12

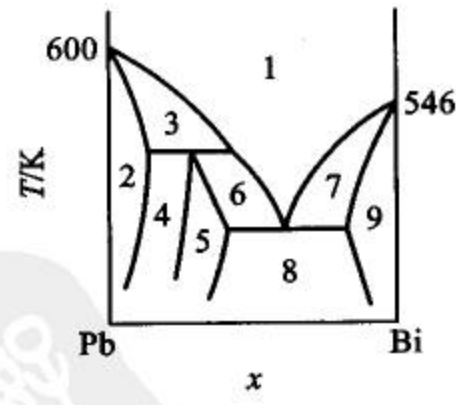


图 5－13

固溶体是单相区，此规则也适用于气液平衡 *T*－*x* 图中部分互溶液相区。凡是围成单相区的周边线段均不包含三相水平线。

6. 复杂二组分相图识别方法

复杂二组分相图识别方法如下：

(1) 首先看图中有没有垂线，如有伞形“⏄”垂线为稳定化合物，如有 T 形垂线为不稳定化合物。

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn　更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

(2) 寻找复杂相图中的单相区——或部分互溶固溶体或部分互溶液相区，其特征就是围成这些单相区的线段不包含三相水平线。

(3) 鉴别出单相区后，剩下的均是由两个单相区所夹的面积，就是该两个单相区所共存的两相区。

(4)图中水平线的识别方法　若有“⋁”形状的水平线为低共熔线；若有T形或“⋀”形状的水平线为转熔线；若是单一水平线为转晶线。

二、思考题和例题

(一) 思考题

1. 指出下列平衡系统中的物种数、组分数、相数和自由度：

(1) $Ca(OH)_2(s)$与$CaO(s)$和$H_2O(g)$呈平衡。

(2) 在A和B形成的二元凝聚系统中，在转熔点发生转熔反应：

$$B(晶) + L(熔液) \rightleftharpoons A_mB_n(晶)$$

(3) $CaSO_4$与其饱和水溶液达平衡。

(4) 5 g氨气通入1 L水中，与蒸气平衡共存。

(5) I_2在液态水和CCl_4中分配达平衡(无固体存在)。

(6) 将固体$NH_4HCO_3(s)$放入真空容器中恒温至400 K，$NH_4HCO_3(s)$按下式分解达平衡：

$$NH_4HCO_3(s) \rightleftharpoons NH_3(g) + H_2O(g) + CO_2(g)$$

(7) NaH_2PO_4溶于水中与蒸气呈平衡，求最大物种数、组分数和自由度。

(8) Na^+，Cl^-，K^+，NO_3^-，$H_2O(l)$达平衡。

(9) $NaCl(s)$，$KCl(s)$，$NaNO_3(s)$与$KNO_3(s)$的混合物与水平衡。

(10) 含有KNO_3和NaCl的水溶液与纯水达渗透平衡。

(11) 含有$CaCO_3(s)$，$CaO(s)$，$CO_2(g)$的系统与$CO_2(g)$和$N_2(g)$的混合物达渗透平衡。

2. 回答下列问题：

(1) 在下列物质共存的平衡系统中，有几个独立反应？请写出反应式。

(a) $C(s)$，$CO(g)$，$CO_2(g)$，$H_2(g)$，$H_2O(l)$，$O_2(g)$。

(b) $C(s)$，$CO(g)$，$CO_2(g)$，$Fe(s)$，$FeO(s)$，$Fe_3O_4(s)$，$Fe_2O_3(s)$。

(2) 判断下列结论是否正确？

(a) 1 mol NaCl溶于1 L水中，在298 K时只有一个平衡蒸气压。

(b) 1 L水中含1 mol NaCl和少量KNO_3，在一定外压下，当气液平衡时，温

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

度必有定值。

(c) 纯水在临界点呈雾状,气液共存,呈两相平衡,根据相律:

$$f = C + 2 - \Phi = 1 + 2 - 2 = 1$$

(3) 硫酸与水可形成三种水合盐:$H_2SO_4 \cdot H_2O(s)$,$H_2SO_4 \cdot 2H_2O$,$H_2SO_4 \cdot 4H_2O(s)$。常压下,将一定量的 H_2SO_4 溶于水中,当达三相平衡时,能与冰,H_2SO_4 水溶液平衡共存的硫酸水合盐的分子中含几个水分子?

(4) 为何 CO_2 钢瓶口总有白色固体存在?

(二) 思考题选解

1—	S	R	R'	C	Φ	f
(1)	3	1	0	2	3	1
(2)	3	1	0	2	3	1
(3)	2	0	0	2	2	2
(4)	3	1	0	2	2	2
(5)	3	0	0	3	2	3
(6)	4	1	2	1	2	$f^* = 0$

(7) $NaH_2PO_4 \rightleftharpoons Na^+ + H_2PO_4^-$

$H_2PO_4^- \rightleftharpoons H^+ + HPO_4^{2-}$

$HPO_4^{2-} \rightleftharpoons H^+ + PO_4^{3-}$

$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$

$S = 8$,　$R = 4$,　$R' = 2$

$C = S - R - R' = 8 - 4 - 2 = 2$

$\Phi = 2$(1 个液相,1 个气相)

$f = C + 2 - \Phi = 4 - 2 = 2$

(8) $S = 5(Na^+, K^+, Cl^-, NO_3^-, H_2O)$

$R = 0$,　$R' = 1$　([正离子] = [负离子])

$C = S - R - R' = 5 - 0 - 1 = 4$

$\Phi = 1$(液相)

$f = C + 2 - \Phi = 4 + 2 - 1 = 5$

(9) 在饱和水溶液中存在下列平衡:

$NaCl(s) \rightleftharpoons Na^+ + Cl^-$　　$K_1 = [Na^+][Cl^-]$

$KCl(s) \rightleftharpoons K^+ + Cl^-$　　$K_2 = [K^+][Cl^-]$

$NaNO_3(s) \rightleftharpoons Na^+ + NO_3^-$　　$K_3 = [Na^+][NO_3^-]$

$KNO_3(s) \rightleftharpoons K^+ + NO_3^-$　　$K_4 = [K^+][NO_3^-] = \dfrac{K_2 K_3}{K_1}$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$H_2O(l) \rightleftharpoons H^+ + OH^-$ $\quad K_5 = [H^+][OH^-]$

$R = 4$(其中 K_4 不独立)

$S = 11$(4 个固态,6 种离子,1 种水分子)

$R' = 2([H^+] = [OH^-], [Na^+] + [K^+] = [Cl^-] + [NO_3^-])$

$C = S - R - R' = 11 - 4 - 2 = 5$

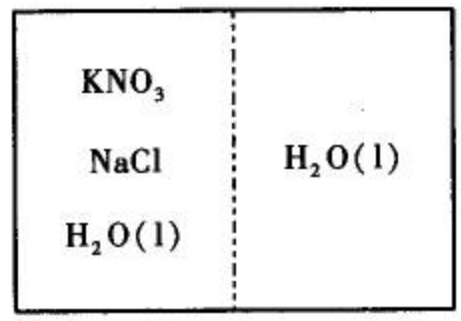
$\Phi = 5$(4 个固相,1 个液相)

$f = C + 2 - \Phi = 5 + 2 - 5 = 2$

(10) $S = 3$, $R = 0$, $R' = 0$

$C = S - R - R' = 3 - 0 - 0 = 3$

$\Phi = 2$



平衡系统总变量数 $T, p_1, p_2, x_{KNO_3}, x_{NaCl}$ 共 5 个

平衡条件数 $\mu_{H_2O}(液) = \mu_{H_2O}(水)$ 共 1 个

f = 平衡系统总变量数 - 平衡条件数

$= 5 - 1 = 4$

注意:在渗透平衡时,原来的相律 $f + \Phi = C + 2$ 不能用了。因为在该相律推导过程中,假设了各相压力均相等。相律公式中的 2 表示温度和压力。在渗透平衡中两相上方压力不等,$p_1 \neq p_2$,原来相律应改为 $f + \Phi = C + 3$。

(11) $S = 4$

$R = 1$ $\quad [CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)]$

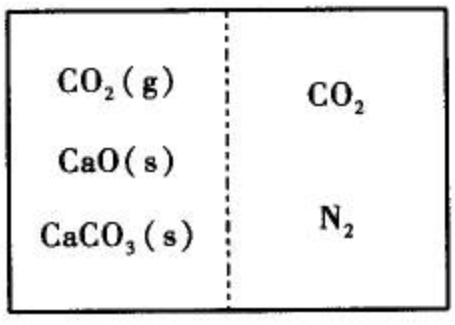
$R' = 0$

$C = S - R - R' = 4 - 1 - 0 = 3$

$\Phi = 4$ (2 个固相,2 个气相)

$f = C + 3 - \Phi$

$= 3 + 3 - 4 = 2$



2—(1) (a) $R = S - N = 6 - 3 = 3$

式中 S 为物种数,N 为元素种类数。

$$C(s) + \frac{1}{2}O_2(g) = CO(g)$$

$$C(s) + O_2(g) = CO_2(g)$$

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

(b) $R = S - N = 7 - 3 = 4$

$$C(s) + CO_2(g) = 2CO(g)$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$Fe(s) + CO_2(g) \rightleftharpoons FeO(s) + CO(g)$$

$$Fe(s) + Fe_2O_3(s) \rightleftharpoons 3FeO(s)$$

$$Fe(s) + Fe_3O_4(s) \rightleftharpoons 4FeO(s)$$

(2) (a) 错。

(b) 错。

(c) 错。纯水的临界点具有恒定的温度与压力,是纯物的一种性质,它在水的 $T-p$ 图中是一个物系点,并不是相点,不存在相平衡。故不能用相律来描述它的性质。

(3) 三相平衡时与冰,H_2SO_4 水溶液平衡共存的水合盐是 $H_2SO_4 \cdot 4H_2O$,如图 5-14 所示。

(4) 白色固体为干冰,这是由于钢瓶启开时瓶内高压气体突然降至标准大气压力,已低于 CO_2 三相点压力。同时,高压气体突然膨胀,可视为绝热膨胀,系统骤然降温,从 CO_2 相图(如图 5-15 所示)中可见,降温后气相直接凝固为固相干冰。

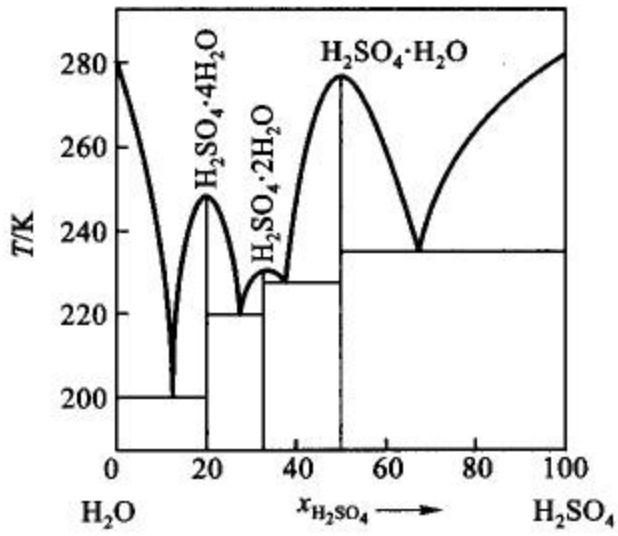


图 5-14

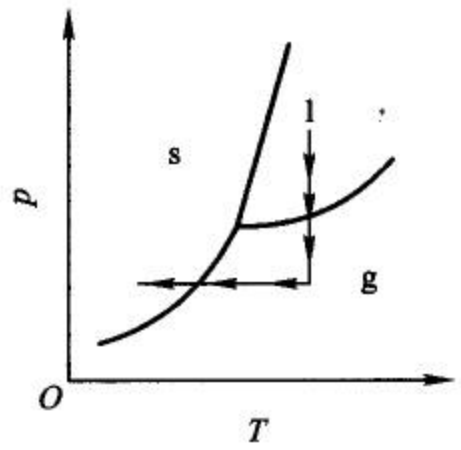


图 5-15

(三) 例题

例 1　冬季某日早晨气温为 -5 ℃,冷而干燥,当大气压中水蒸气分压降至 266.6 Pa 时,霜能否升华变为水汽? 欲使霜稳定存在,大气中水的分压要有多大? 已知水的三相点为 273.16 K,611 Pa,水的 $\Delta_{vap}H_m(273.16\ K) = 45.05\ kJ \cdot mol^{-1}$, $\Delta_{fus}H_m(273.16\ K) = 6.01\ kJ \cdot mol^{-1}$。

解: 在 273.16 K 时,冰的升华焓为

$$\Delta_{sub}H_m = \Delta_{vap}H_m + \Delta_{fus}H_m = 45.05\ kJ \cdot mol^{-1} + 6.01\ kJ \cdot mol^{-1}$$
$$= 51.06\ kJ \cdot mol^{-1}$$

已知 273.16 K 时冰的蒸气压为 611 Pa, -5 ℃ (268.16 K) 时,冰的蒸气压为 p_2,则

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

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$\ln\frac{p_2}{611\ \text{Pa}}=\frac{51\,060\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}}{8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}}\left(\frac{1}{273.16\ \text{K}}-\frac{1}{268.16\ \text{K}}\right)$$

$$p_2=401.7\ \text{Pa}$$

-5 ℃时,与冰平衡共存的水汽压力为401.7 Pa,大于大气中实际存在的水汽压力266.6 Pa,从水的相图(如图5-16所示)中可见,压力为266.6 Pa时为水汽稳定区,此时霜已经升华为水汽了,欲使霜稳定存在,大气中水的分压需大于401.7 Pa。

例2 合成氨反应是在高温、高压下,以1:3的氮氢混合气通过催化床进行的,然后将平衡气体在反应压力下导入冷凝器使NH_3部分液化,剩余气体重复循环。当反应压力为2.53×10^7 Pa,冷凝器温度为303.2 K,平衡气体中NH_3的摩尔分数为0.12。试问有百分之几的NH_3被冷凝成液体?已知$NH_3(l)$的密度为0.595 kg·dm^{-3},303.2 K时的蒸气压为1.165×10^6 Pa。

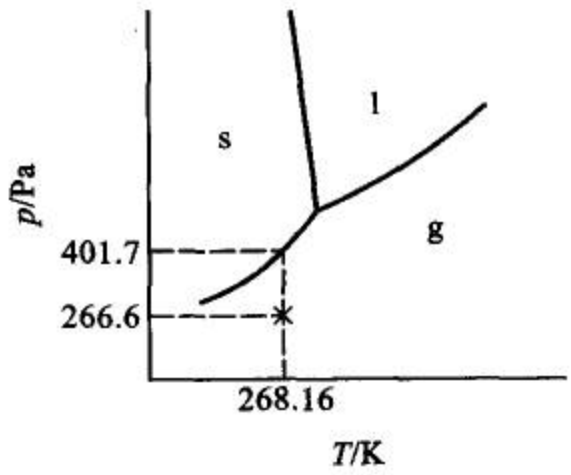


图5-16

解:题意分析,设以100 mol平衡混合气为基准,则$NH_3(g)$为12 mol,$(N_2+H_2)(g)$为88 mol。冷凝的仅是NH_3,若能求得在303.2 K时气液平衡的气相中NH_3的物质的量n_{NH_3},则冷凝为液体的NH_3的百分量即为$(12-n_{NH_3})/12$。欲知平衡气相中NH_3的物质的量,需先求得平衡气相中NH_3的压力,也就是在303.2 K时,外压为2.53×10^7 Pa下$NH_3(l)$的蒸气压。根据如下外压对蒸气压的影响公式即可求得:

$$\ln\frac{p_2}{p_1}=\frac{V_{m,l}}{RT}(p_{e,2}-p_{e,1})$$

已知:303.2 K时,$NH_3(l)$的蒸气压为1.165×10^6 Pa,则$p_{e,1}=p_1=1.165\times10^6$ Pa,外压为2.53×10^7 Pa时,$NH_3(l)$的蒸气压为p_2。又因为$V^l_{m,NH_3}=M_{NH_3}/\rho$,所以

$$\ln\frac{p_2}{1.165\times10^6\ \text{Pa}}=\frac{17.03\times10^{-3}\ \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}/(0.595\times10^3\ \text{kg}\cdot\text{m}^{-3})}{8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times303.2\ \text{K}}\times(25.3-1.165)\times10^6\ \text{Pa}$$

$$=0.2740$$

$$p_2=1.165\times10^6\ \text{Pa}\times1.3153=1.532\times10^6\ \text{Pa}$$

在平衡气相中近似使用理想气体方程:

$$p_{NH_3}V=n_{NH_3}RT \tag{1}$$

$$p_{N_2+H_2}V=n_{N_2+H_2}RT \tag{2}$$

将(1)式比上(2)式得

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$n_{NH_3} = \frac{p_{NH_3}}{p_{N_2+H_2}} n_{N_2+H_2}$$

$$= \frac{1.532 \times 10^6\ Pa}{(25.3 - 1.532) \times 10^6\ Pa} \times 88\ mol$$

$$= 5.672\ mol$$

冷凝液态 $NH_3(l)$ 的物质的量为

$$n_{NH_3,l} = (12 - 5.672)\ mol = 6.328\ mol$$

冷凝液态 NH_3 占产品 NH_3 的百分含量为

$$\frac{6.328\ mol}{12\ mol} \times 100\% = 52.7\%$$

例 3 有某平衡系统如图所示，其中 aa' 为刚性壁，bb' 为半透膜，只能透过 $O_2(g)$。试分析：

(1) 该平衡系统的组分数。

(2) 该平衡系统的相数和相态。

(3) 该平衡系统有哪些平衡条件。

(4) 该平衡系统的相律表示形式和自由度。

解：(1) 物种数为

$$S = 6[N_2(g), H_2O(g,l), O_2(g), Ca(s), CaO(s), HCl(g)]$$

a		b
(1)	(2)	(3)
$N_2(g)$	$O_2(g)$	
$H_2O(g)$	$Ca(s)$	$O_2(g)$
$H_2O(l)$	$CaO(s)$	$HCl(g)$
a'		b'

有一化学平衡：

$$CaO(s) \rightleftharpoons Ca(s) + \frac{1}{2}O_2(g)$$

组分数为

$$C = S - R - R' = 6 - 1 - 0 = 5$$

(2) 相数为

$$\Phi = 6[N_2(g) + H_2O(g), H_2O(l), O_2(g),$$
$$Ca(s), CaO(s), O_2(g) + HCl(g)]$$

(3) 该平衡系统有下述各种平衡：

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

热平衡 $T_1 = T_2 = T_3$

相平衡 $\mu\{H_2O(l)\} = \mu\{H_2O(g)\}$，$H_2O(l) \rightleftharpoons H_2O(g)$

$\mu\{O_2(g)\}_2 = \mu\{O_2(g)\}_3$，$\{p_{O_2}\}_2 = \{p_{O_2}\}_3$

化学平衡：$$CaO(s) \rightleftharpoons Ca(s) + \frac{1}{2}O_2(g)$$

(4) 在该平衡系统中力学不平衡，$p_1 \neq p_2 \neq p_3$。在相律表达式 $f + \Phi = C + 2$ 中数字 2 是表示各相间热平衡温度 T 和力学平衡压力 p 2 个强度性质，在本题中 $p_1 \neq p_2 \neq p_3$，又增加了 2 个压力可变量，因而在该平衡系统中相律表达式为

$$f + \Phi = C + 4$$

则自由度为 $$f = C + 4 - \Phi = 5 + 4 - 6 = 3$$

例 4 请在下列二组分金属等压固液 $T - x$ 图上完成下列各项：

(1) 注明各区相态。

(2) 指出相图中哪些情况下系统的自由度为零，并说明理由。

(3) 绘制指定点的步冷曲线。

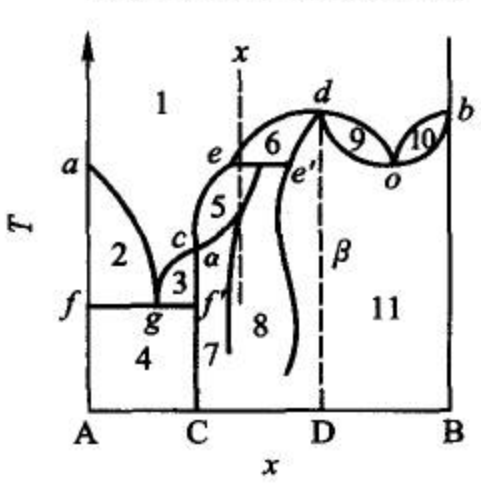


图 5 - 17(a)

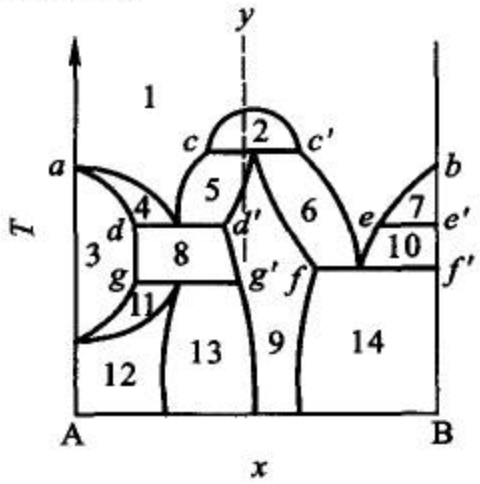


图 5 - 17(b)

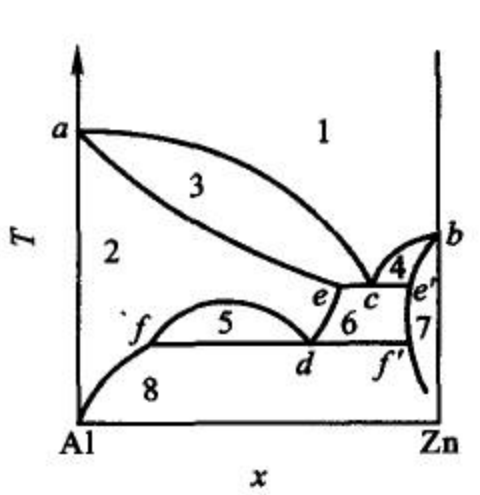


图 5 - 17(c)

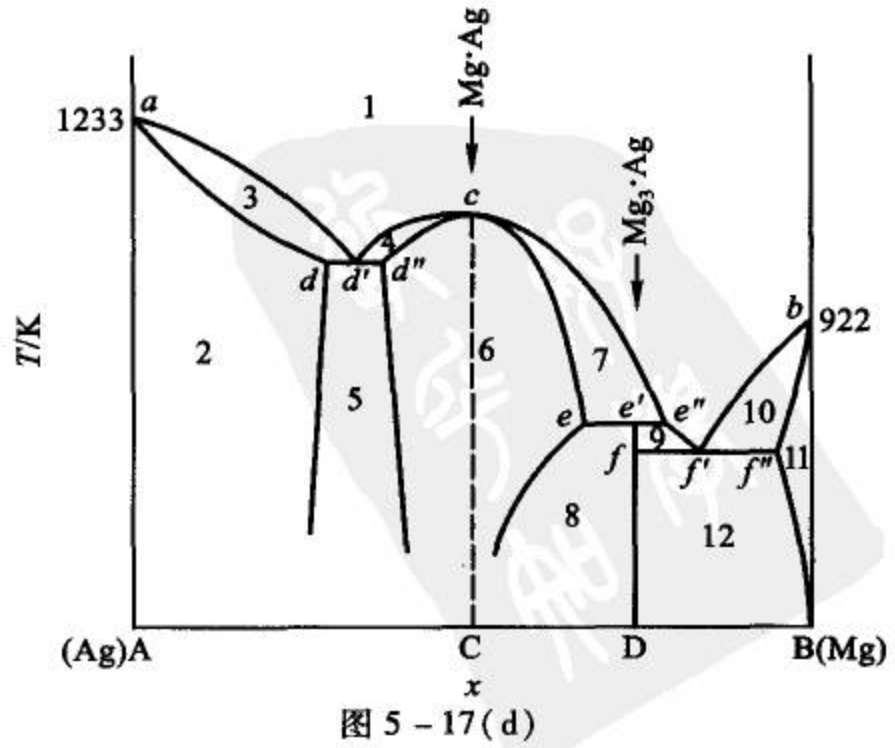


图 5 - 17(d)

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

解：(1),(2)图 5－17(a)

相区	相态	自由度为零的点和线	相态	相律应用
1	l(熔化物)			
2	$l + s_A$			
3	$l + s_C$	点 a(A 的熔点)	$l_A + s_A$	
4	$s_A + s_C$	点 b(B 的熔点)	$l_B + s_B$	
5	$l + \alpha$	点 c(稳定化合物 C 的熔点)	$l_C + s_C$	$f^* = C + 1 - \Phi$
6	$l + \beta$	点 d(稳定化合物 D 的熔点)	$l_D + s_D$	$= 1 + 1 - 2$
7	α(固溶体)	点 o(B 和 D 的最低共熔点)	$l + \beta$	$= 0$
8	$\alpha + \beta$	ee'三相线	$l + \alpha + \beta$	
9	$l + \beta$	ff'三相线	$s_A + l + s_C$	$f^* = C + 1 - \Phi$
10	$l + \beta$			$= 2 + 1 - 3$
11	β(固溶体)			$= 0$

图 5－17(b)

相区	相态	自由度为零的点和线	相态	相律应用
1	l(熔化物)			
2	$l_1 + l_2$			
3	α(固溶体)			
4	$l + \alpha$			
5	$l + \gamma$	点 a(A 的熔点)	$l_A + s_A$	
6	$l + \gamma$	点 b(B 的熔点)	$l_B + s_B$	$f^* = C + 1 - \Phi$
7	$l + s_{B_1}$	cc'三相线	$l_1 + l_2 + \gamma$	$= 1 + 1 - 2$
8	$\alpha + \gamma$	dd'三相线	$l + \alpha + \gamma$	$= 0$
9	γ(固溶体)	ee'三相线	$l + s_{B_1} + s_{B_2}$	
10	$l + s_{B_2}$	ff'三相线	$l + \gamma + s_B$	$f^* = C + 1 - \Phi$
11	$\alpha + \beta$	gg'三相线	$\alpha + \beta + \gamma$	$= 2 + 1 - 3$
12	β(固溶体)			$= 0$
13	$\beta + \gamma$			
14	$\gamma + s_B$			

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

图 5－17(c)

相区	相态	自由度为零的点和线	相态	相律应用
1	l(熔化物)			
2	α(固溶体)	a 点(Al 的熔点)	$l_A + s_A$ $l_B + s_B$	$f^* = C + 1 - \Phi$
3	α + l	b 点(Zn 的熔点)		$= 1 + 1 - 2$
4	$l + s_B$	c 点(Al 和 Zn 的最低共熔点)	α + l + β	$= 0$
5	$\alpha_1 + \alpha_2$	d 点	$\alpha_1 + \alpha_2 + \beta$	$f^* = C + 1 - \Phi$
6	α + β	ee'三相线	α + l + β	$= 2 + 1 - 3$
7	β(固溶体)	ff'三相线	$\alpha_1 + \alpha_2 + \beta$	$= 0$
8	α + β			

图 5－17(d)

相区	相态	自由度为零的点和线	相态	相律应用
1	l			
2	α(固溶体)			
3	α + l	点 a(Ag 的熔点)	$l_{Ag} + s_{Ag}$	
4	l + β	点 b(Mg 的熔点)	$l_{Mg} + s_{Mg}$	$f^* = C + 1 - \Phi$
5	α + β	点 c(化合物 C 的相合熔点)	$l_C + s_C$	$= 1 + 1 - 2$
6	β(固溶体)	$dd'd''$三相线		$= 0$
7	β + l	$ee'e''$三相线	$\alpha + l_{d'} + \beta$	$f^* = C + 1 - \Phi$
8	$\beta + s_D$	$ff'f''$三相线	$\beta + s_D + l_{e'}$	$= 2 + 1 - 3$
9	$s_D + l$		$s_D + l_{f'} + \gamma$	$= 0$
10	$l + \gamma$			
11	γ(固溶体)			
12	$s_D + \gamma$			

(3) 绘制指定点步冷线

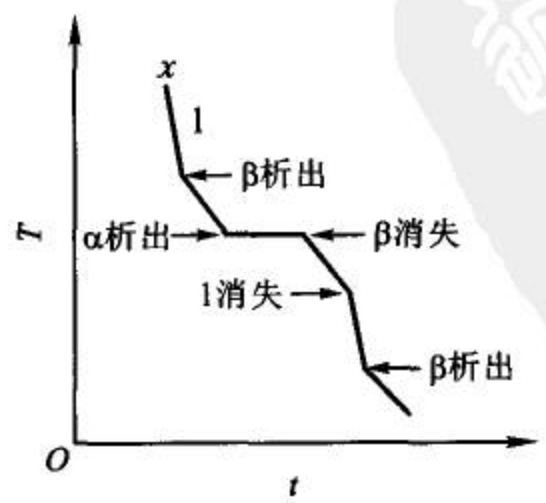


图 5－17(e)

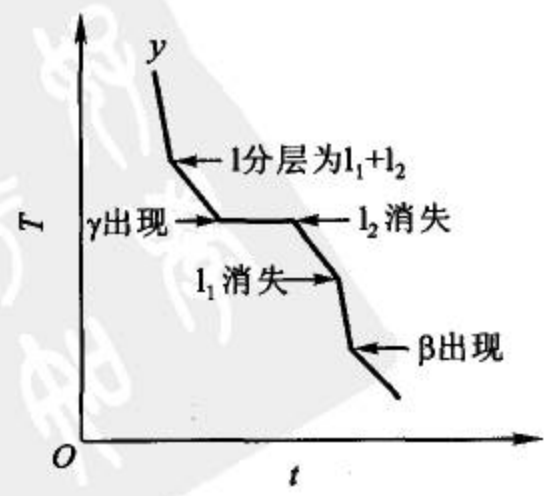


图 5－17(f)

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

例 5 A 和 B 能形成两种化合物 A_2B 和 AB_2，A 的熔点比 B 的低，A_2B 的相合熔点介于 A 和 B 的熔点之间，AB_2 的不相合熔点介于 A 和 A_2B 的熔点之间，请画出 $T-x$ 示意图，并注明各区相态。

解：由题意知 A 的熔点比 B 的低，所以 $T_A^* < T_B^*$，A_2B 具有相合熔点，为稳定化合物，在 A_2B 的熔点两旁为凝固点下降曲线。AB_2 具有不相合熔点，即为不稳定化合物。不稳定化合物在熔点处分解为一液相和另一固相。题中没有给出液相组成，故该相图有两种可能。不稳定化合物分解时液相组成为：(1)在 AB_2 与 B 之间，(2)在 A_2B 与 AB_2 之间。绘制图形如下：

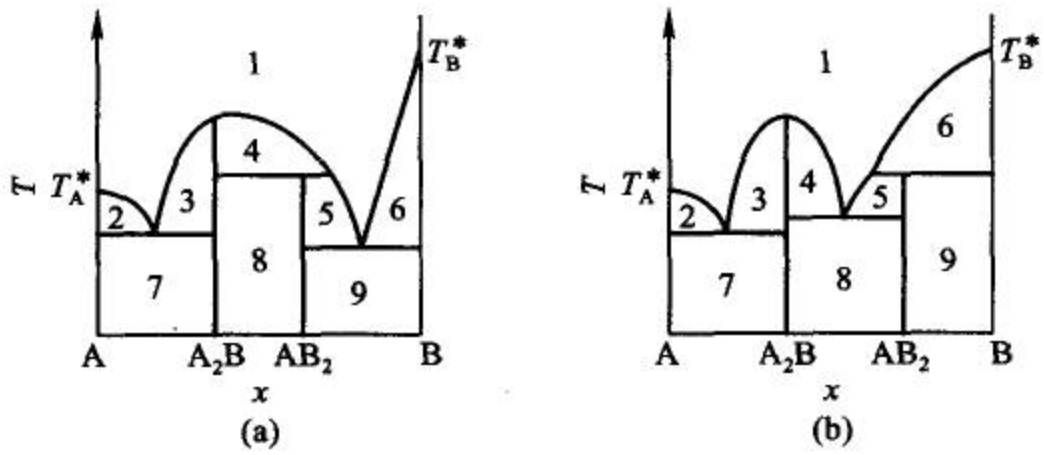


图 5-18

图 5-18(a)中：

相区	相　　态
1	l(熔化物)
2	$s_A + l$
3	$l + s_{A_2B}$
4	$s_{A_2B} + l$
5	$s_{AB_2} + l$
6	$l + s_B$
7	$s_A + s_{A_2B}$
8	$s_{A_2B} + s_{AB_2}$
9	$s_{AB_2} + s_B$

图 5-18(b)中：

相区	相　　态
1	l(熔化物)
2	$s_A + l$
3	$l + s_{A_2B}$
4	$s_{A_2B} + l$
5	$l + s_{AB_2}$
6	$l + s_B$
7	$s_A + s_{A_2B}$
8	$s_{A_2B} + s_{AB_2}$
9	$s_{AB_2} + s_B$

例 6 常压下，Ca 和 Na 在 1 423 K 以上可完全互溶形成溶液，在 1 273 K 时部分互溶，此时两液相的组成为 33%(质量分数，下同)的 Na 与 82% 的Na。983 K 时，含 Na 14% 与 93% 的两液相与固相 Ca 平衡共存。低共熔点为 370.5 K，Ca 和 Na 的熔点分别为 1 083 K 和 371 K，Ca 和 Na 不生成化合物，而且固态也不互

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

溶。请根据以上数据绘出 Ca－Na 系统等压相图，并指明各区相态。

解：根据题意，Ca 和 Na 在 1 423 K 以上完全互溶，在 1 423 K 以下部分互溶。1 423 K 为最高会溶温度。在 1 273 K 时，有一对部分互溶溶液，其相点 *a*，含 Na 33%，相点 *b* 含 Na 82%。在 983 K 时，有一条由一固两液共存的三相线，液相点 *c* 含 Na 14%，液相点 *d* 含 Na 93%，固相点为钙 *e* 点。连 *cabd* 曲线使最高点温度为 1 423 K。钙的熔点为 1 083 K(图中 *A* 点)。连 *Ac* 曲线即为钙的凝固点下降曲线。Ca 和 Na 不生成化合物，有一低共熔点，温度为 370.5 K，在该温度处有一条由两固一液组成的三相平衡线，图中 *FG* 线，延长曲线 *abd* 交 *FG* 线于 *g* 点。Na 的熔点为 371 K(图中 *B* 点)。连 *Bg* 线即为 Na 的凝固点下降曲线。相图全貌见图 5－19。

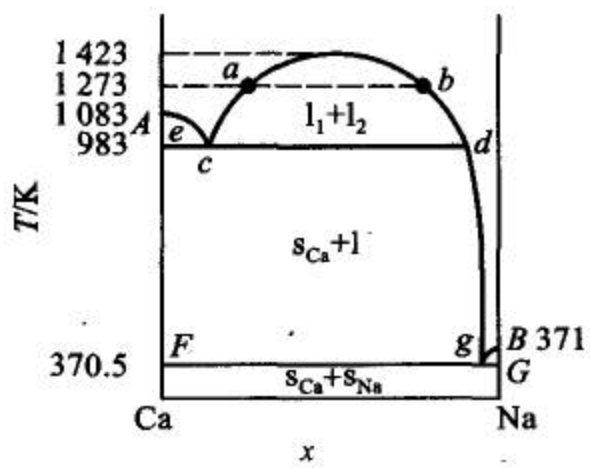


图 5－19

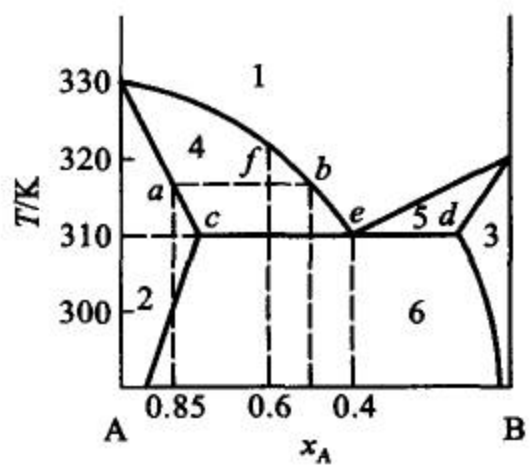


图 5－20

例 7 部分互溶双液系 A 和 B 的沸点组成图如图 5－20 所示。现请：

(1) 标出各区相态。

(2) 有一摩尔分数为 $x_A=0.6$ 的混合物在敞开容器中加热时，其沸点和气相组成各是多少？

(3) 如果将上述混合物 1 mol 在密闭容器中加热到 318 K，问此时存在相的组成以及各相的量为多少？

解：(1) 图中各区相态如下表所示。

相区	相　　态	相区	相　　态
1	g(混合蒸气)	4	l_1+g
2	l_1(部分互溶液相区)	5	l_2+g
3	l_2(部分互溶液相区)	6	l_1+l_2

(2) 图中 *ced* 为三相平衡线，两个液相分别为 *c* 和 *d*，气相为 *e*，温度为310 K，当组成为 $x_A=0.6$ 的 A，B 混合液在敞开容器中加热温度达 310 K 时溶液开始沸腾，其气相组成为 $x_A=0.4$(即 *e* 点的组成)。

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

(3) 如在密闭容器中加热 1 mol 组成为 $x_A = 0.6$ 的 A,B 混合液,当温度达 310 K 时开始出现气相。温度继续升高,气液平衡组成不断变化,温度升至 318 K时,液相组成为 a 点,$x_A = 0.85$,气相组成为 b 点,$x_A = 0.5$。各相的量用杠杆规则求算:

$$\frac{n_l}{n_{总}} = \frac{fb}{ab}$$

$$n_l = \frac{fb}{ab} n_{总} = \frac{0.6 - 0.5}{0.85 - 0.5} \times 1\ \text{mol} = 0.286\ \text{mol}$$

$$n_g = n_{总} - n_l = 0.714\ \text{mol}$$

例 8 金属 Bi – Zn 的 $T - x$ 图如图 5 – 21 所示,由此图说明:

(1) 各相区存在的相态。

(2) 画出从 M 点开始的步冷曲线,并标明各步冷线段的相数和自由度。

(3) 527 K 时,固相 Bi 与 13% Zn 熔液达平衡,若以固相纯 Bi 为基准态,则熔液中 Bi 的活度为多少?

(4) 750 K 时,35% Zn 熔液与 86% Zn 的熔液达平衡,若以纯液 Bi 为基准态,试比较两种熔液中的活度和活度因子的大小关系如何?

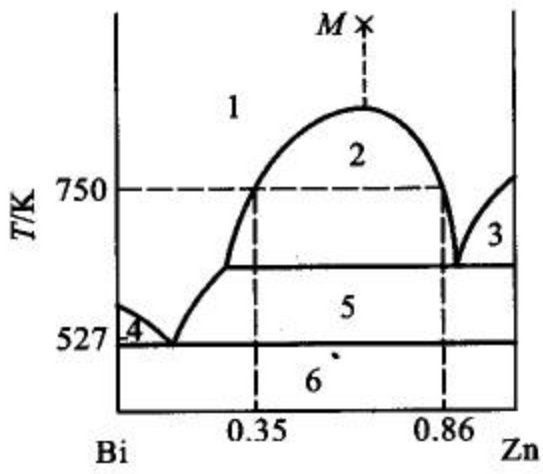


图 5 – 21

解:(1) 各相区相态如下表所示。

相区	相态	相区	相态
1	l	4	$l + s_{Bi}$
2	$l_1 + l_2$	5	$l + s_{Zn}$
3	$l + s_{Zn}$	6	$s_{Bi} + s_{Zn}$

(2) 绘制的步冷曲线如图 5 – 21′所示。

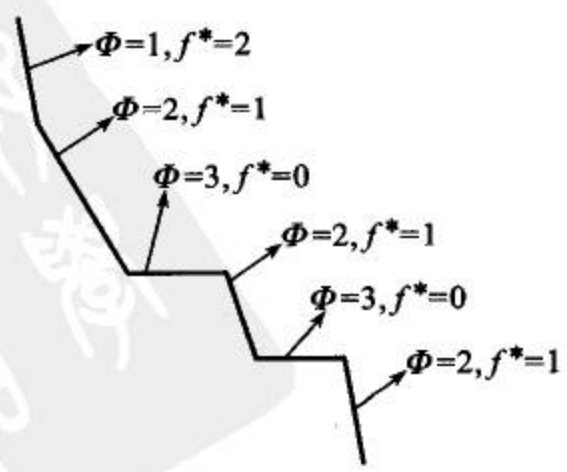


图 5 – 21′

(3) 527 K 时,固相 Bi 与 13% Zn 熔液达平衡时,Bi 在两相中的化学势相等,即

$$\mu_{Bi}^{s} = \mu_{Bi}^{熔液} \quad (1)$$

$$\mu_{Bi}^{s} = \mu_{Bi}^{*} \quad (2)$$

在熔液中,Bi 化学势当以纯液态为标准态时为

$$\mu_{Bi}^{熔液} = \mu_{Bi}^{*} + RT\ln a_{x,Bi} \quad (3)$$

将(1)式和(2)式代入(3)式得

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$a_{x,\mathrm{Bi}} = 1$$

(4) 750 K 时,在两个液相平衡区中(设 l_1 为 35% Zn,l_2 为 86% Zn),Bi 在两相中的化学势相等,即

$$\mu_{\mathrm{Bi}}^{l_1}=\mu_{\mathrm{Bi}}^{l_2}$$

在两相中均以纯 Bi 为基准态时有

$$\mu_{\mathrm{Bi}}^{*} + RT\ln a_{x,\mathrm{Bi}}^{l_1}=\mu_{\mathrm{Bi}}^{*} + RT\ln a_{x,\mathrm{Bi}}^{l_2}$$

则 $$a_{x,\mathrm{Bi}}^{l_1} = a_{x,\mathrm{Bi}}^{l_2}$$

又 $$a_x = x\gamma_x$$

因为 $$x_{\mathrm{Bi}}^{l_1} > x_{\mathrm{Bi}}^{l_2}$$

所以 $$\gamma_{x,\mathrm{Bi}}^{l_1} < \gamma_{x,\mathrm{Bi}}^{l_2}$$

例 9 根据下列事实粗略地绘出 HAc(醋酸)的相图,并指出图中各部分存在的相平衡。

(1) 醋酸在蒸气压等于 1 213 Pa 时的熔点为 289.8 K。

(2) 固态醋酸有两种晶型 Ⅰ,Ⅱ,两者密度均比液态醋酸大,且 Ⅰ 在低压下稳定。

(3) 在 2.03×10^8 Pa,328.4 K 时,Ⅰ,Ⅱ 和液相共存。

(4) Ⅰ 变成 Ⅱ 的转换温度随压力的降低而下降。

(5) 醋酸的正常沸点为 391.2 K。

解:绘制出的相图如图 5-22 所示。

(1) 根据题意,醋酸的三相点为 1 213 Pa,298.8 K,见图中 *A* 点。

(2) 根据题意,醋酸固相 Ⅰ 和固相 Ⅱ 及液相共存的三相点温度和压力分别为 328.4 K 和 2.03×10^8 Pa,见图中 *B* 点。

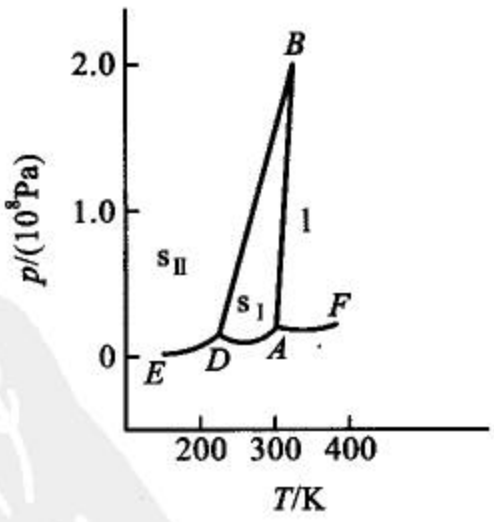


图 5-22

(3) 连 *AB* 线,此线为固相 Ⅰ 与液相 l 的固液平衡线。因为据题意,固相 Ⅰ 在低压下稳定。又因为固相 Ⅰ 和 Ⅱ 两者密度均比液态醋酸大,即密度 $\rho_s > \rho_l$,则 $V_m^s < V_m^l$,由 Clapeyron 方程得 $\dfrac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \dfrac{\Delta_{\mathrm{fus}}H_m}{T(V_m^l - V_m^s)}$ 大于零,$\mathrm{d}p/\mathrm{d}T$ 为正值。过 *B* 点作一斜线 *BD*,此线为固相 Ⅰ 和固相 Ⅱ 的晶型转换线。从题意(4)也推得相同结论。

(4) 根据题意,醋酸正常沸点为 391.2 K,101 325 Pa,见图中 *F* 点,*AF* 为醋酸的气液平衡线。

气固平衡线的 $\mathrm{d}p/\mathrm{d}T$ 均为正值,过 *A* 点作一斜率为正的线与 *BD* 线相交于

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

D 点，AD 线为固相Ⅰ与气相的平衡线。过 D 点作一斜率为正的线 DE，DE 线为固相Ⅱ与气相的平衡线。

例 10 已知二组分系统 A 和 B 的 $T-x$ 图如图 5－23 所示。

（1）标出各区的相态，水平线 EF，GH 及垂线 CD 上的系统的自由度是多少？

（2）已知纯 A 的熔化熵 $\Delta_{fus}S_m = 30\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$，其固体热容较液体热容小 $5\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$，低共熔温度时熔液组成为 $x_A = 0.6$，把 A 作为非理想溶液中的溶剂时，求低共熔点熔化物中 A 的活度系数 γ_A。

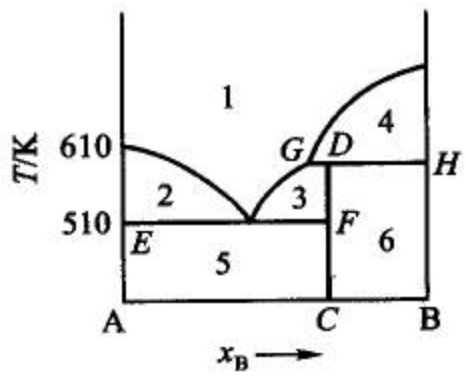


图 5－23

解：（1）各区相态如下表所示。

相区	相态	相区	相态
1	l(熔化物)	4	$l + s_B$
2	$l + s_A$	5	$s_A + s_C$
3	$l + s_C$(C 为不稳定化合物)	6	$s_C + s_B$

EF，GH 线上　　$f^* = C + 1 - \Phi = 2 + 1 - 3 = 0$

CD 线上　　$f^* = C + 1 - \Phi = 1 + 1 - 1 = 1$

（2）在低共熔温度时，呈三相平衡，$s_A \rightleftharpoons s_C \rightleftharpoons l$，物质 A 在液相中的化学势等于固相中的化学势。

$$\mu_A^s(T,p) = \mu_A^l(T,p,a_A)$$

$$d\mu_A^s = d\mu_A^l \qquad (\text{因为 } \mu_B = \mu_B^*(T,p) + RT\ln a_B)$$

$$\left(\frac{\partial \mu_A^s}{\partial T}\right)_{p,a_A} dT = \left(\frac{\partial \mu_A^l}{\partial T}\right)_{p,a_A} dT + \left(\frac{\partial \mu_A^l}{\partial a_A}\right)_{T,p,a_B}$$

恒压下：

$$-S_{m,A}^s dT = -S_{A,m}^l dT + RT d\ln a_A \tag{1}$$

$$S_{A,m}^l - S_{m,A}^s \approx \Delta_{fus}S_m = \frac{\Delta_{fus}H_m}{T} \tag{2}$$

将(2)式代入(1)式得

$$\frac{\Delta_{fus}H_m}{RT^2} = d\ln a_A \tag{3}$$

$$\Delta_{fus}H_m(T) = \Delta_{fus}H_m(T_f^*) + \int_{T_f^*}^{T} \Delta C_p dT$$

$$= T_f^* \Delta_{fus}S_m + \Delta C_p(T - T_f^*)$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$= 610\ \mathrm{K} \times 30\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}} + 5\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}} \times (T - 610\ \mathrm{K})$$

$$= 15\ 250\ \mathrm{J \cdot mol^{-1}} + (5\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}})T \tag{4}$$

将(4)式代入(3)式得

$$\int_{\ln 1}^{\ln a_A} \ln a_A = \int_{T_f^*}^{T} \frac{15\ 250\ \mathrm{J \cdot mol^{-1}} + (5\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}})T}{RT^2}\,\mathrm{d}T$$

$$\ln a_A = \frac{15\ 250\ \mathrm{J \cdot mol^{-1}}}{R}\left(\frac{1}{T_f^*} - \frac{1}{T}\right) + \frac{5\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}}{R}\ln\frac{T}{T_f^*}$$

$$= \frac{15\ 250\ \mathrm{J \cdot mol^{-1}}}{8.314\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}}\left(\frac{1}{610\ \mathrm{K}} - \frac{1}{510\ \mathrm{K}}\right) + \frac{5\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}}{8.314\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}}\ln\frac{510\ \mathrm{K}}{610\ \mathrm{K}}$$

$$= -0.697\ 3$$

$$a_A = 0.497\ 9$$

$$\gamma_A = \frac{a_A}{x_A} = \frac{0.497\ 9}{0.6} = 0.83$$

例 11 已知 101 325 Pa 时,乙醇水溶液的沸点 - 组成图如图 5 - 24 所示,乙醇与水组成的溶液在 348 K 时蒸气压 - 组成如图 5 - 25 所示,根据这两张图回答下列问题:

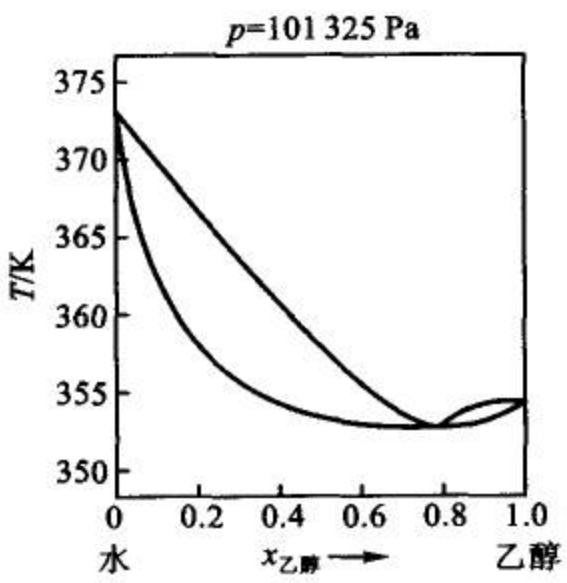


图 5 - 24

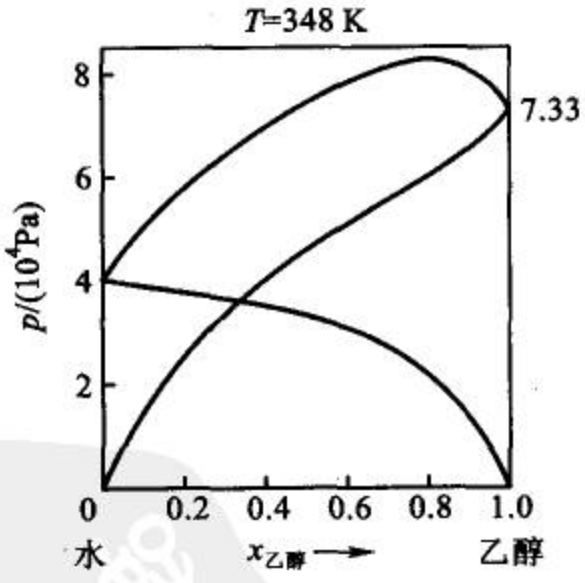


图 5 - 25

(1) 将 348 K 下,$a_{乙醇} = 0.6$(以纯乙醇为标准态)的溶液加热,问此溶液在什么温度下开始沸腾?什么温度下恰能全部汽化?用分馏法能否得到纯乙醇?

(2) 将上述溶液 0.250 kg 加热到 356 K 时,气相中乙醇分压是多少?液相中还剩多少?

(3) 将 348 K 时,$a = 0.4$(以 $x = 1$,仍服从 Henry 定律的状态为标准态)的溶液加热,用分馏法能否得到纯乙醇?

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

(4) 应用相律分析最低恒沸点时的自由度是多少?

解: 将活度换算成浓度,然后在 $T-x$,$p-x$ 图(图 5-24′,图 5-25′)上回答问题。

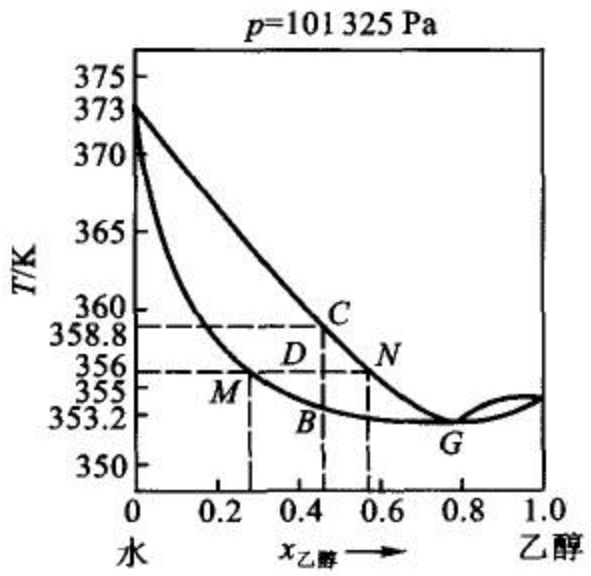


图 5-24′

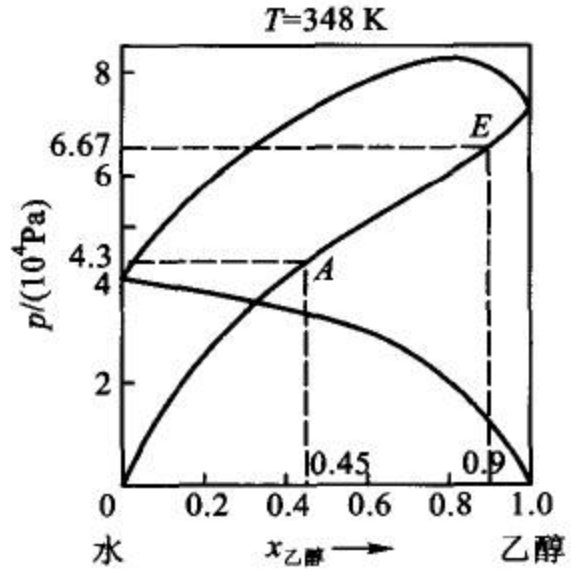


图 5-25′

(1) 以纯乙醇为标准态,则有

$a_{乙醇}=p_{乙醇}/p^{*}_{乙醇}$

$p^{*}_{乙醇}=73\ 327\ \text{Pa}$ (从 $p-x$ 图上查得)

$p_{乙醇}=a_{乙醇}p^{*}_{乙醇}=0.6\times 73\ 327\ \text{Pa}=43\ 996\ \text{Pa}$

从 $p-x$ 图上得到当乙醇的蒸气压为 43 996 Pa 时,其液相组成为

$x_{乙醇}=0.45$

从 $T-x$ 图上查得 $x_{乙醇}=0.45$ 的溶液加热到 B 点时开始沸腾,此时温度为 353.2 K,加热到 C 点完全汽化,温度为 358.8 K。该组成 $x_{乙醇}=0.45$ 落在水和恒沸混合物组成之间,故分馏时得不到纯乙醇。

(2) 将 $x_{乙醇}=0.45$ 的溶液加热到 356 K 时系统处于气液平衡区,物系点为 D,气相点为 N,含乙醇的摩尔分数为 0.575,液相点 M,含乙醇的摩尔分数为 0.275。

气相中乙醇的分压为

$$p^{g}_{乙醇}=py_{乙醇}=101\ 325\ \text{Pa}\times 0.575=58\ 262\ \text{Pa}$$

液相剩余质量为 m_1,利用杠杆规则:

$$\frac{m_1}{m_{总}}=\frac{DN}{MN}$$

$$m_1=\frac{DN}{MN}m_{总}=\frac{0.575-0.45}{0.575-0.275}\times 0.250\ \text{kg}=0.104\ 2\ \text{kg}$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

（3）以 $x=1$，服从 Henry 定律的状态为标准态，则有

$$a_{乙醇}=p_{乙醇}/k$$

从 $p-x$ 图上选取一稀液 $x_{乙醇}=0.1$ 的点来计算 Henry 常数，当

$$x_{乙醇}=0.1,\quad p_{乙醇}=16\ 665\ \text{Pa}$$

$$k=p_{乙醇}/x_{乙醇}=16\ 665\ \text{Pa}/0.1=166\ 650\ \text{Pa}$$

则

$$p_{乙醇}=ka_{乙醇}=166\ 650\ \text{Pa}\times 0.4=66\ 660\ \text{Pa}$$

当 $p_{乙醇}=66\ 660$ Pa 时，从 $p-x$ 图上查得相应的液相组成（E 点）为

$$x_{乙醇}=0.9$$

$x_{乙醇}=0.9$ 的组成落在 $T-x$ 图上的纯乙醇和最低恒沸混合物组成之间，所以分馏时可以得到纯乙醇。

（4）最低恒沸点 G 处 $\Phi=2$，呈气液平衡，且气相组成和液相组成相同，具有纯物质性质，$C=1$，则 $f^*=C+1-\Phi=1+1-2=0$。

例 12 甲醇、乙醚和水形成部分互溶的三元系统，用下法绘制相图。取一组不同配比的乙醚和水，在二组分混合液中，乙醚的摩尔分数为 $x_{乙醚}$。在 293 K 时，在各个混合液中逐步滴加入甲醇，直至系统完全互溶成一相。记下甲醇的摩尔分数 $x_{甲醇}$，实验数据如下：

$x_{乙醚}$（乙醚、水）	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
$x_{甲醇}$（甲醇、乙醚、水）	0.20	0.27	0.30	0.28	0.26	0.22	0.17	0.12	0.07

现有 5 g 甲醇，30 g 乙醚，50 g 水，在 293 K 下混合，问欲改变该系统的相数需除去多少克水或加入多少克水？

解：从 9 组实验数据可以得到 9 个 $x_{甲醇}$ 点，这 9 个点都是从部分互溶的两相区进入完全互溶的单相区的边界点，连接这 9 个点得到一条曲线，形成一对部分互溶帽形区，帽形区以外为单相区，帽形区以内为两相区，绘制图形如图 5－26 所示。

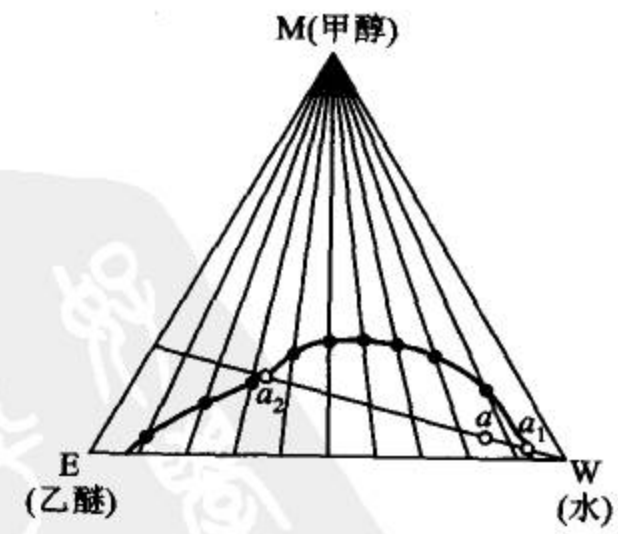


图 5－26

已知一系统含 5 g 甲醇，30 g 乙醚，50 g 水，则

$$n_{甲醇}=\left(\frac{m}{M}\right)_{甲醇}=\frac{5\ \text{g}}{32.04\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}}=0.156\ \text{mol}$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$n_{乙醚}=\left(\frac{m}{M}\right)_{乙醚}=\frac{30\ \text{g}}{74.12\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}}=0.405\ \text{mol}$$

$$n_{水}=\left(\frac{m}{M}\right)_{水}=\frac{50\ \text{g}}{18.02\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}}=2.775\ \text{mol}$$

$$n_{总}=n_{甲醇}+n_{乙醚}+n_{水}=3.336\ \text{mol}$$

$$x=\frac{n}{n_{总}}$$

得　　$x_{甲醇}=0.047,\quad x_{乙醚}=0.121,\quad x_{水}=0.832$

该组成在图中为 a 点,处于两相区,欲使 a 点进入单相区,可采用改变水含量的方法。连接 Wa 线并延长之,交曲线于 a_1 和 a_2 两点。根据定比例规则,在 Wa 线上乙醚和甲醇的比例不变,欲使 a 点进入单相区,可改变系统的水含量,加水或除去水使 a 点移至 a_1 或 a_2 点。加水或除去水的量可用杠杆规则计算如下:

a_1 点的组成从图中可得:

$$x_{甲醇}=0.02,\quad x_{乙醚}=0.05,\quad x_{水}=0.93$$

$$x_{水}=\frac{n_{水}}{n_{水}+n_{甲醇}+n_{乙醚}}$$

$$0.93=\frac{n_{水}}{n_{水}+0.156\ \text{mol}+0.405\ \text{mol}}$$

$$n_{水}=7.45\ \text{mol}$$

使系统从 a 点移至 a_1 点,所需加入的水量为

$$m_{水}=7.45\ \text{mol}\times18.02\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}-50\ \text{g}=84.3\ \text{g}$$

同理 a_2 点的组成从图中可得:

$$x_{甲醇}=0.195,\quad x_{乙醚}=0.515,\quad x_{水}=0.290$$

$$0.290=\frac{n_{水}}{n_{水}+0.156\ \text{mol}+0.405\ \text{mol}}$$

$$n_{水}=0.23\ \text{mol}$$

使系统从 a 点移至 a_2 点所需除去的水量为

$$m_{水}=50\ \text{g}-0.23\ \text{mol}\times18.02\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$=45.86\ \text{g}$$

例 13　将某一工程塑料生产的母液进行初蒸处理后,得到一个质量组成为 10% 氯苯,60% 乙醇,30% 水的三元溶液,经研究得知,它能形成三元恒沸物,而不能使氯苯与乙醇有效分离,但若利用图 5 - 27 两个相图[p = 101 325 Pa,图(a)中 T = 308 K]可使问题圆满解决。

问根据这两个相图,采用什么方法可以从上述三元溶液中回收组成 95% 的

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

乙醇产品和较纯的氯苯产品?

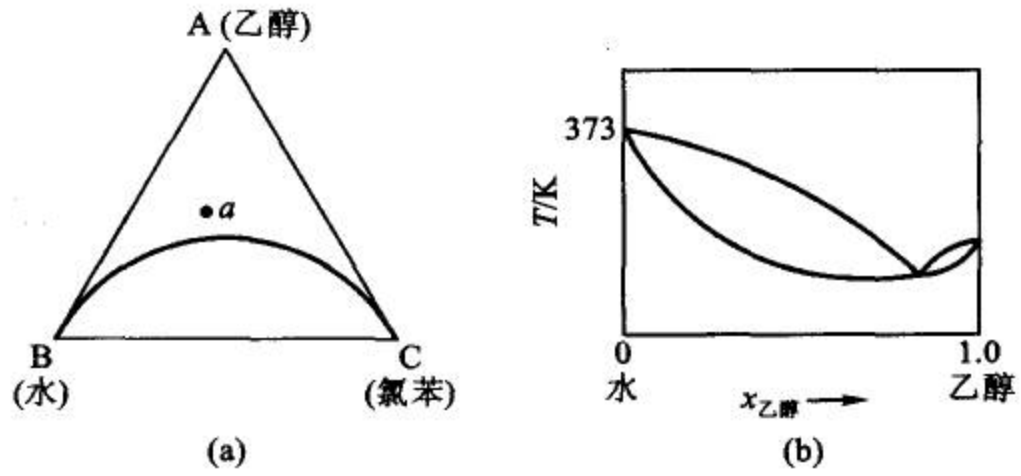


图 5－27

解：首先利用三组分部分互溶图[图 5－28(a)]，将乙醇和氯苯萃取分离，原系统含 10% 氯苯，60% 乙醇，30% 水，该物系点为图中 a 点，在该系统中加入水，物系点将沿 aB 变化，使总组成达 b 点，此时系统分为两相，一相为水相(轻相、萃取相)，组成为 d 点，几乎不含氯苯，含乙醇大约 20% 左右。另一相为氯苯相(重相、萃余相)，含水很少，几乎不含乙醇。

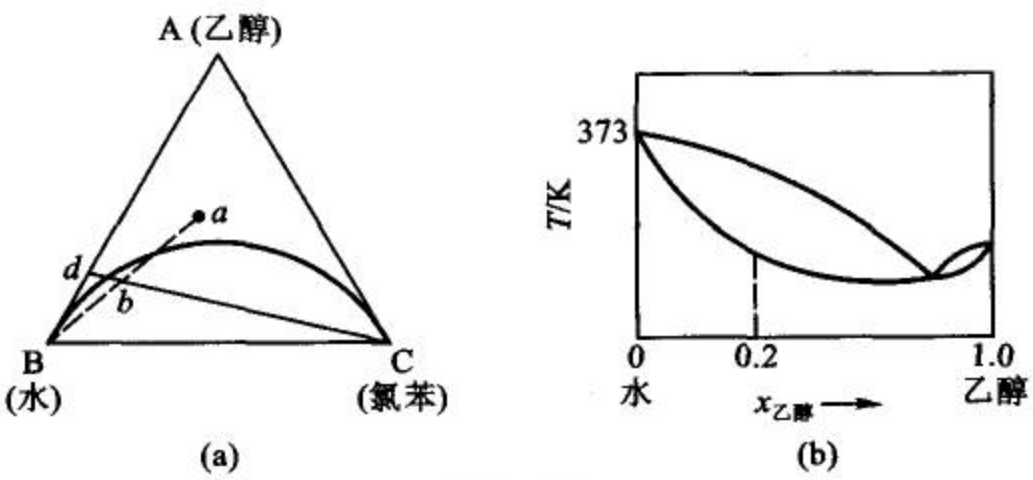


图 5－28

然后将含 20% 左右乙醇的萃取相进行精馏，利用水－乙醇的 $T-x$ 图[图5－28(b)]，该系统位于图形的左半支。精馏后可以得到 95.5% 的乙醇产品。

例 14 三组分系统 H_2O，KI，I_2 在等温、等压下的相图如图 5－29 所示，坐标采用摩尔分数，该三组分系统有一化合物生成，其组成为 $KI \cdot I_2 \cdot H_2O$。

(1) 完成该相图，标明各区的相。

(2) 有一溶液含 75% H_2O，20% KI，5% I_2，在常温、常压下蒸发，指出其蒸发过程的相变情况。

(3) 当蒸发到含 50% H_2O 时，处于什么相态？相对含量为多少？

解：(1) 化合物 $KI \cdot I_2 \cdot H_2O$ 中各物的含量换算成摩尔分数后，从图中可知，其组成即为 D。连 BD，CD 即完成该相图(图 5－29′)。

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

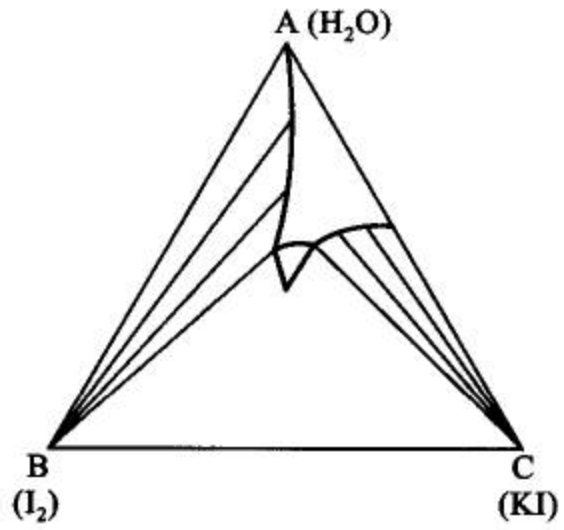


图 5 – 29

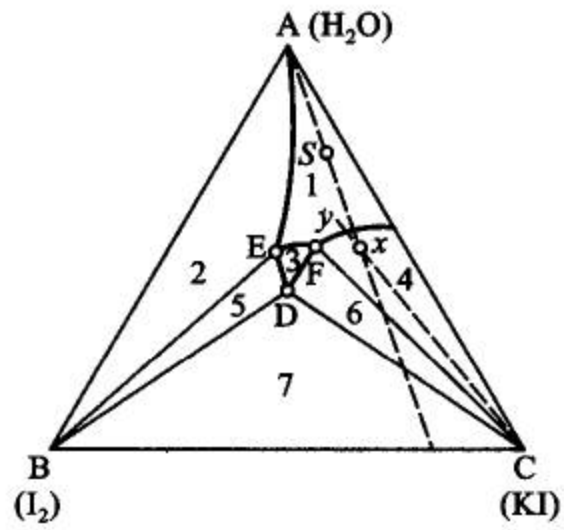


图 5 – 29′

各区域的相态如下表所示：

相 区	相 态
1	l(溶液、单相区)
2	$l + s_{I_2}$
3	l_1(组成为 E) + l_2(组成为 F) + s_D(化合物)
4	$l + s_{KI}$
5	l(组成为 E) + s_{I_2} + s_D
6	l(组成为 F) + s_D + s_{KI}
7	s_{I_2} + s_{KI} + s_D

(2) 含 75% H_2O,20% KI,5% I_2 的物系位于图中 S 点,根据背向性规则,蒸发过程沿 AS 变化,当进入区域 4 时开始析出固态 KI,呈固液两相平衡。继续蒸发水分进入区域 6,开始析出固态化合物 D,呈一液两固平衡。当物系进入区域 7 时,固态 I_2 开始析出。此时物系全部凝固,呈三个固相平衡。

(3) 当上述系统蒸发至 $x_{H_2O} = 50\%$ 时,位于图中 x 点,处于($l + s_{KI}$)两相平衡区,连 Cx 交该区液线为 y,该点组成为 55% H_2O,35% KI,10% I_2。该平衡的固液两相的相对含量可以用杠杆规则求算：

$$\overline{Cx} \cdot m_{KI} = \overline{xy} \cdot m_1$$

$$\frac{m_{KI}}{m_1} = \frac{\overline{xy}}{\overline{Cx}} = \frac{1}{10}$$

即固态 KI 和饱和了 KI 的溶液的相对含量为 1∶10。

例 15 已知 $Na_2CO_3 - Na_2SO_4 - H_2O$ 的三元相图如图 5 – 30 所示。现有含

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

Na_2CO_3 质量分数为 90% 的 Na_2CO_3 和 Na_2SO_4 的机械混合物若干，其物系点为 P，现欲将其分离提纯，试设计工艺操作路线。图中实线为 290 K 时的相图，虚线为 373 K 时的相图。

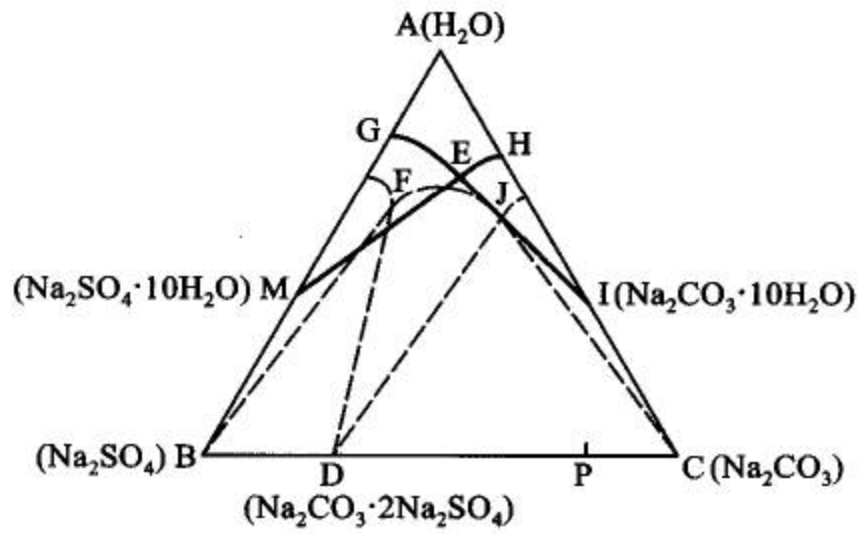


图 5－30

解：（1）在组成为 90% Na_2CO_3 的 P 处加水，使物系点沿 PA 线升至 J 点（稍过 EI 线）。升温至 373 K，使固体全部溶解，滤去杂质后，将滤液冷却至 290 K，进入 EHI 两相区，滤去固相 I(Na_2CO_3 · 10H_2O)，留剩母液组成为 E。

（2）在母液 E 中加水，物系沿 AE 线移至 K（接近 JD 线），升温至 373 K，进入 FDJ 两相区，滤去固相 D(Na_2CO_3 · 2Na_2SO_4)，留剩母液 J，J 成分可重复步骤（1）操作。

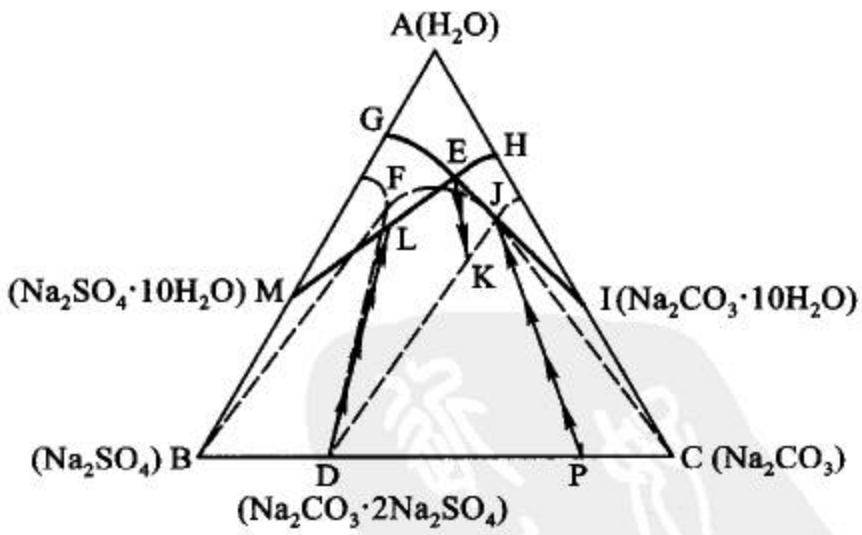


图 5－30′

（3）在固相 D 中加水使物系沿 DA 线移至 L 点（稍过 ME 线），温控至 290 K，进入 GME 两相区，滤去固相 M(Na_2SO_4 · 10H_2O)，留剩母液 E，E 成分可重复步骤（2）处理，经若干次反复操作后弃去母液，即可达到分离提纯的目的。

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

三、习 题 解 答

1. $Ag_2O(s)$分解的反应方程为 $Ag_2O(s)=\!=\!=2Ag(s)+\frac{1}{2}O_2(g)$。当用$Ag_2O(s)$进行分解达平衡时,系统的组分数、自由度和可能平衡共存的最大相数各为多少?

解: $C=S-R-R'=3-1-0=2$

$\Phi=3$(2 个固相,1 个气相)

$f=C+2-\Phi=2+2-3=1$

$f_{min}=0,\quad \Phi_{max}=C+2=4$

2. 指出如下各系统的组分数、相数和自由度各为多少?

(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) $NH_4Cl(s)\rightleftharpoons NH_3(g)+HCl(g)$

$C=S-R-R'=3-1-1=1$

$\Phi=2$(1 个固相,1 个气相)

$f=C+2-\Phi=1$

(2) 在上述系统中加入少量 $NH_3(g)$后,浓度限制条件消失了,即 $R'=0$,则

$C=S-R-R'=3-1-0=2$

$\Phi=2$(1 个固相,1 个气相)

$f=C+2-\Phi=4-2=2$

(3) $NH_4HS(s)\rightleftharpoons NH_3(g)+H_2S(g)$

$C=S-R-R'=3-1-0=2$

$\Phi=2$(1 个固相,1 个气相)

$f=C+2-\Phi=4-2=2$

(4) $C(s)+\frac{1}{2}O_2(g)=\!=\!=CO(g)$

$CO(g)+\frac{1}{2}O_2(g)=\!=\!=CO_2(g)$

$C=S-R-R'=4-2-0=2$

$\Phi=2$(1 个固相,1 个气相)

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$f^* = C + 1 - \Phi = 3 - 2 = 1$$

3. 在制水煤气的过程中，有五种物质：C(s)，CO(g)，CO_2(g)，O_2(g)和H_2O(g)，建立如下三个平衡，试求该系统的独立组分数。

$$C(s) + H_2O(g) \rightleftharpoons H_2(g) + CO(g) \quad (1)$$

$$CO_2(g) + H_2(g) \rightleftharpoons H_2O(g) + CO(g) \quad (2)$$

$$CO_2(g) + C(s) \rightleftharpoons 2CO(g) \quad (3)$$

解：(3)式减去(2)式等于(1)式，独立的化学平衡数 $R=2$，则

$$C = S - R - R' = 5 - 2 - 0 = 3$$

4. 已知 Na_2CO_3(s)和 H_2O(l)可以生成如下三种水合盐：$Na_2CO_3 \cdot H_2O$(s)，$Na_2CO_3 \cdot 7H_2O$(s)和 $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$(s)。试求：

(1) 在标准大气压力下，与 Na_2CO_3 水溶液和冰平衡共存的水合盐最多可有几种？

(2) 在 298 K 时，与水蒸气平衡共存的水合盐最多可有几种？

解：当无水合盐生成时，$S=2$，当有水合盐生成时，每增加一种水合盐就增加一个化学平衡条件，即

$$Na_2CO_3(s) + nH_2O(l) \rightleftharpoons Na_2CO_3 \cdot nH_2O(s)$$

每增加 n 个水合盐就增加 n 个独立的化学平衡条件：

$$C = (S + n) - (R + n) - R'$$
$$= (S + n) - (0 + n) - 0 = S = 2$$

所以该系统中不管有多少种水合盐，独立组分数永远为 2。

(1) 恒压下：

$$f^* = C + 1 - \Phi = 3 - \Phi$$

f^* 最小为零，Φ 最多为 3 相。现已有 Na_2CO_3 水溶液和冰二相共存，则最多还可能出现一种水合盐。

(2) 恒温下：

$$f^* = C + 1 - \Phi = 3 - \Phi$$

f^* 最小为零，Φ 最多为 3 相，则与水蒸气共存时最多还可能出现两种水合盐。

5. 在不同温度下，测得 Ag_2O(s)分解时 O_2(g)的分压如下：

T/K	401	417	443	463	486
p_{O_2}/kPa	10	20	51	101	203

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

试问：

(1) 分别于 413 K 和 423 K 时，在空气中加热银粉，是否有 $Ag_2O(s)$ 生成？

(2) 如何才能使 $Ag_2O(s)$ 加热到 443 K 时而不分解？

解： 绘制 $p-T$ 图，得 $Ag_2O(s)$ 分解平衡时的 $p-T$ 曲线如图 5-31 所示。曲线左上方为 $Ag_2O(s)+O_2(g)$ 的稳定区，因为在该区域中，$O_2(g)$ 的压力大于同温下 $Ag_2O(s)$ 分解平衡时 $O_2(g)$ 的压力，使平衡左移，在 $O_2(g)$ 充足条件下，$Ag(s)$ 全部消耗掉成为 $Ag_2O(s)$ 和剩余的 $O_2(g)$。曲线右下方为 $Ag(s)+\frac{1}{2}O_2(g)$ 的稳定区。因为在此区域中，$O_2(g)$ 的压力小于同温下 $Ag_2O(s)$ 分解平衡时 $O_2(g)$ 的压力，使平衡右移，$Ag_2O(s)$ 全部分解为 $Ag(s)+\frac{1}{2}O_2(g)$。

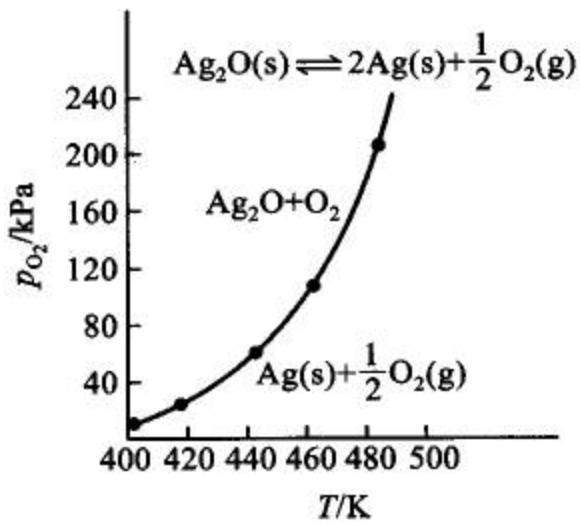


图 5-31

(1) 空气中 $O_2(g)$ 的分压为

$$0.21\times101.325\ \text{kPa}=21.278\ \text{kPa}$$

在 413 K 时，$Ag_2O(s)$ 的平衡分解时 $O_2(g)$ 的分压从曲线上找得为 16.0 kPa，如在空气中加热银粉，由于空气中 $O_2(g)$ 的压力大于同温下 $Ag_2O(s)$ 的平衡分解时 $O_2(g)$ 的分压，所以反应左移，可以制得 $Ag_2O(s)$。在 423 K 时，$Ag_2O(s)$ 的平衡分压 p_{O_2} 约为 25 kPa，大于空气中 $O_2(g)$ 的分压，平衡右移，所以这时 Ag_2O 不可能生成。

(2) 在 443 K 时，$Ag_2O(s)$ 的分解压力为 51 kPa，要在该温度下加热 $Ag_2O(s)$ 而不分解必须使氧的分压大于 51 kPa。

6. 通常在大气压为 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焓为 40.67 $kJ\cdot mol^{-1}$，并设其与温度无关。

解：

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

$$\ln\frac{66.9\ \text{kPa}}{101.3\ \text{kPa}}=\frac{40.67\times10^3\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}}{8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}}\left(\frac{1}{373\ \text{K}}-\frac{1}{T_2}\right)$$

$$T_2=361.6\ \text{K}$$

7. 某种溜冰鞋下面冰刀与冰的接触面为：长 7.62 cm，宽 2.45×10^{-3} cm。若某运动员的体重为 60 kg，试求：

(1) 运动员施加于冰面的总压力；

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

（2）在该压力下冰的熔点。

已知冰的摩尔熔化焓为 6.01 kJ·mol^{-1},冰的正常熔点为 273.16 K,冰和水的密度分别为 920 kg·m^{-3}和 1 000 kg·m^{-3}。

解：（1）一双溜冰鞋下有两把冰刀。冰所受压力为

$$p = \frac{F}{S} = \frac{60\ \text{kg} \times 9.8\ \text{m} \cdot \text{s}^{-2}}{2 \times 7.62 \times 10^{-2}\text{m} \times 2.45 \times 10^{-5}\text{m}}$$

$$= 1.574\ 8 \times 10^{8}\ \text{Pa}$$

（2）Clapeyron 方程：

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta_{\text{fus}}H_{\text{m}}}{T\Delta_{\text{fus}}V_{\text{m}}}$$

$$\Delta_{\text{fus}}V_{\text{m}} = V_{\text{m}}^{\text{l}} - V_{\text{m}}^{\text{s}}$$

$$= 0.018\ \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} \times \left(\frac{1}{1\ 000\ \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}} - \frac{1}{920\ \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}}\right)$$

$$= -1.565 \times 10^{-6}\ \text{m}^{3} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\int_{p_1}^{p_2} \mathrm{d}p = \frac{\Delta_{\text{fus}}H_{\text{m}}}{\Delta_{\text{fus}}V_{\text{m}}} \int_{T_1}^{T_2} \frac{\mathrm{d}T}{T}$$

$$1.574\ 8 \times 10^{8}\ \text{Pa} - 101\ 325\ \text{Pa}$$

$$= \frac{6\ 010\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}}{-1.565 \times 10^{-6}\text{m}^{3} \cdot \text{mol}} \times \ln \frac{T}{273.16\ \text{K}}$$

$$T = 262.2\ \text{K}$$

8. 已知在 101.3 kPa 时,正己烷的正常沸点为 342 K,假定它符合 Trouton 规则,即 $\Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}}/T_{\text{b}} \approx 88\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$,试求 298 K 时正己烷的蒸气压。

解：由 Trouton 规则知

$$\frac{\Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}}}{T_{\text{b}}} = C, \quad C = 88\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}} = CT_{\text{b}} = 88\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 342\ \text{K} = 3.0 \times 10^{4}\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

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

$$\ln \frac{p_2}{101.3\ \text{kPa}} = \frac{3.0 \times 10^{4}\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}} \times \left(\frac{1}{342\ \text{K}} - \frac{1}{298\ \text{K}}\right)$$

$$p_2 = 21.33\ \text{Pa}$$

9. 从实验测得乙烯的蒸气压与温度的关系为

$$\ln \frac{p}{\text{Pa}} = -\frac{1\ 921\ \text{K}}{T} + 1.75 \ln \frac{T}{\text{K}} - 1.928 \times 10^{-2} \frac{T}{\text{K}} + 12.26$$

试求乙烯在正常沸点 169.5 K 时的摩尔蒸发焓变。

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

解：由 Clausius – Clapeyron 方程得

$$\frac{\mathrm{d}\ln p}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta_{\mathrm{vap}}H_{\mathrm{m}}}{RT^2}$$

$$\Delta_{\mathrm{vap}}H_{\mathrm{m}} = RT^2\frac{\mathrm{d}\ln p}{\mathrm{d}T}$$

$$= RT^2\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T}\left(-\frac{1\,921\ \mathrm{K}}{T} + 1.75\ln\frac{T}{\mathrm{K}} - 1.928\times10^{-2}\frac{T}{\mathrm{K}} + 12.26\right)$$

$$= RT^2\left(\frac{1\,921\ \mathrm{K}}{T^2} + 1.75\frac{1}{T} - 1.928\times10^{-2}\frac{1}{\mathrm{K}}\right)$$

$$= R\left(1\,921\ \mathrm{K} + 1.75\ T - 1.928\times10^{-2}T^2\frac{1}{\mathrm{K}}\right)$$

当 $T = 169.5$ K 时，

$$\Delta_{\mathrm{vap}}H_{\mathrm{m}} = 8.314\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}} \times\left[1\,921\ \mathrm{K} + 1.75\times169.5\ \mathrm{K} - 1.928\times10^{-2}\times(169.5\ \mathrm{K})^2\frac{1}{\mathrm{K}}\right]$$

$$= 13\,832\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}$$

10. 已知液态砷 As(l)的蒸气压与温度的关系为

$$\ln\frac{p}{\mathrm{Pa}} = -\frac{5\,665\ \mathrm{K}}{T} + 20.30$$

固态砷 As(s)的蒸气压与温度的关系为

$$\ln\frac{p}{\mathrm{Pa}} = -\frac{15\,999\ \mathrm{K}}{T} + 29.76$$

试求砷的三相点的温度和压力。

解：三相点的温度和压力是气液 $p-T$ 线和气固 $p-T$ 线的交汇点。

气液关系 $$\ln\frac{p}{\mathrm{Pa}} = -\frac{5\,665\ \mathrm{K}}{T} + 20.30 \qquad (1)$$

气固关系 $$\ln\frac{p}{\mathrm{Pa}} = -\frac{15\,999\ \mathrm{K}}{T} + 29.76 \qquad (2)$$

联立(1)式和(2)式：

$$-\frac{5\,665\ \mathrm{K}}{T} + 20.30 = -\frac{15\,999\ \mathrm{K}}{T} + 29.76$$

$$T = 1\,092.4\ \mathrm{K}$$

将 T 代入(1)式得

$$\ln\frac{p}{\mathrm{Pa}} = -\frac{5\,665\ \mathrm{K}}{1\,092.4\ \mathrm{K}} + 20.30 = 15.114$$

$$p = 3.664\times10^6\ \mathrm{Pa}$$

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

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

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：设 p_g^* 为某液体的饱和蒸气压,p_g 为外压为 p_e 时的饱和蒸气压,V_m^l 为液体摩尔体积,则

$$\ln \frac{p_g}{p_g^*} = \frac{V_m^l}{RT}(p_e - p_g^*)$$

$$\ln \frac{p_g}{3\ 167.4\ \text{Pa}} = \frac{18.02 \times 10^{-6}\ \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}}{8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298\ \text{K}} \times (101.3 \times 10^3\ \text{Pa} - 3\ 167.4\ \text{Pa})$$

$$= 7.127 \times 10^{-4}$$

$$p_g = 3\ 169.7\ \text{Pa}$$

即水在 298 K 时,敞开在空气中的饱和蒸气压为 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 常数 $k_{x,B} = 1.58 \times 10^6$ Pa。试计算在与之平衡的气相中,水与异丁醇的分压。已知水的摩尔蒸发焓为 40.66 kJ·mol^{-1},且不随温度而变化。设气体为理想气体。

解：部分互溶液上方水(A)和异丁醇(B)的分压可用任意一层液相的浓度进行计算。溶质异丁醇符合 Henry 定律,溶剂水符合 Raoult 定律。现利用水相进行运算如下。

(1) 异丁醇的分压：

$$p_B = k_{x,B} x_B = 1.58 \times 10^6\ \text{Pa} \times 0.021 = 33\ 180\ \text{Pa}$$

(2) 水的分压：

$$p_A = p_A^* x_A$$

由习题 11 可知,298 K 时水的饱和蒸气压为 3 167.4 Pa。在 360 K 时水的饱和蒸气压可用下式获得：

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

$$\ln \frac{p_2}{3\ 167.4\ \text{Pa}} = \frac{40.66 \times 10^3\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}\left(\frac{1}{298\ \text{K}} - \frac{1}{360\ \text{K}}\right)$$

$$p_2 = 53.48\ \text{kPa}$$

$$p_A = p_A^* x_A = 53.48\ \text{kPa}(1 - 0.021) = 52.36\ \text{kPa}$$

13. 根据图 5－32 所示碳的相图,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,使石墨转变为金刚石是一个放热反应,试从

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

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* 线表示石墨、金刚石晶形转化的两相平衡共存线,*OB* 为石墨和液态碳的固液平衡共存线,*OC* 线为金刚石和液态碳的固液平衡共存线。在这三条线上,$\Phi = 2, f = 1$,温度和压力只有一个是可以独立变动的。

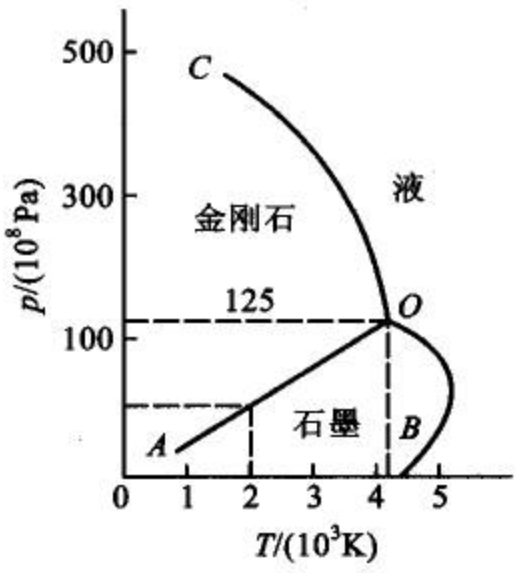


图 5-32

(2) *O* 点是三条曲线的交点,为三相点,即石墨、金刚石、液态碳三相平衡点,$\Phi = 3, f = 0$,该点的温度和压力是恒定的。

(3) 碳在室温及 101.325 kPa 下,此点位于石墨单相区,以石墨形态稳定存在。

(4) 石墨⟹金刚石

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta_{trs}H_m}{T\Delta_{trs}V_m}$$

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} > 0\text{(因为 } OA \text{ 的斜率大于零)}$$

$$\Delta_{trs}H_m < 0\text{(石墨转变为金刚石为放热反应)}$$

则
$$\Delta_{trs}V_m < 0$$

$$\Delta_{trs}V_m = V_{m,\text{金刚石}} - V_{m,\text{石墨}} < 0$$

则
$$V_{m,\text{金刚石}} < V_{m,\text{石墨}}$$

(5) 2 000 K 时,欲使石墨变为金刚石,从图上估计 p 约为 5.2×10^9 Pa。

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。试计算在 371.6 K 时碘的蒸气压。

解:
$$\frac{p_{H_2O}}{p_{I_2}} = \frac{py_{H_2O}}{py_{I_2}} = \frac{n_{H_2O}}{n_{I_2}} = \frac{m_{H_2O}M_{I_2}}{m_{I_2}M_{H_2O}}$$

$$= \frac{100\ \text{g} \times 254\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}}{81.9\ \text{g} \times 18.02\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}} = 17.21$$

$$p_{H_2O} + p_{I_2} = 101.3 \times 10^3\ \text{Pa}$$

$$\frac{101.3 \times 10^3\ \text{Pa} - p_{I_2}}{p_{I_2}} = 17.21$$

$$p_{I_2} = 5\,563\ \text{Pa}$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

15. 水(A)与氯苯(B)互溶度极小,故对氯苯进行蒸气蒸馏。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 $g \cdot mol^{-1}$。

解: (1) $p_B = py_B$

$$y_B = \frac{p_B}{p} = \frac{29\ kPa}{101.3\ kPa} = 0.286\ 3$$

$$(2)\ \frac{p_A}{p_B} = \frac{py_A}{py_B} = \frac{n_A}{n_B} = \frac{m_A/M_A}{m_B/M_B}$$

$$\frac{(101.3 - 29)\ kPa}{29\ kPa} = \frac{m_A/(18.02\ g \cdot mol^{-1})}{1\ 000\ kg/(112.5\ g \cdot mol^{-1})}$$

$$m_A = 399.3\ kg$$

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,液体苯的摩尔蒸发焓为34.17 $kJ \cdot mol^{-1}$。试求:

(1) 303 K时液体苯的蒸气压;

(2) 固体苯的摩尔升华焓;

(3) 固体苯的摩尔熔化焓。

解: (1) $\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta_{vap}H^{\ominus}_{m,苯}}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$

$$\ln \frac{p_2}{10.02\ kPa} = \frac{34\ 170\ J \cdot mol^{-1}}{8.314\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}\left(\frac{1}{293\ K} - \frac{1}{303\ K}\right)$$

$$p_2 = 15.91\ kPa$$

$$(2)\ \ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta_{sub}H^{\ominus}_{m,苯}}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

$$\ln \frac{12.30\ kPa}{3.27\ kPa} = \frac{\Delta_{sub}H^{\ominus}_{m,苯}}{8.314\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}\left(\frac{1}{273\ K} - \frac{1}{293\ K}\right)$$

$$\Delta_{sub}H^{\ominus}_{m,苯} = 44.05\ kJ \cdot mol^{-1}$$

$$(3)\ \Delta_{fus}H^{\ominus}_{m,苯} = \Delta_{sub}H^{\ominus}_{m,苯} - \Delta_{vap}H^{\ominus}_{m,苯}$$

$$= 44.05\ kJ \cdot mol^{-1} - 34.17\ kJ \cdot mol^{-1}$$

$$= 9.88\ kJ \cdot mol^{-1}$$

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 $x_B = 0.40$ 时出现极大值:

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

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 $x_B=0.20$ 的水溶液中,丙醇的相对活度和活度因子。

解: (1) $y_B=p_B/p_{总}$,计算结果列表如下。

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
y_B	0	0.317 7	0.384 2	0.395 5	0.432 6	0.637 7	0.704 5	1

绘 $p-x-y$ 图如图 5-33 所示。

点:A—纯水在 298 K 时蒸气压,$f^*=0$;

B—纯丙醇在 298 K 时蒸气压,$f^*=0$;

C—溶液蒸气压最高点,$f^*=0$。

线:AaC,CbB 为液相线;

AdC,CeB 为气相线。

面:液相线上方为液相区,$f^*=2$;

气相线下方为气相区,$f^*=2$;

梭形区为 g⇌l 平衡两相区,$f^*=1$。

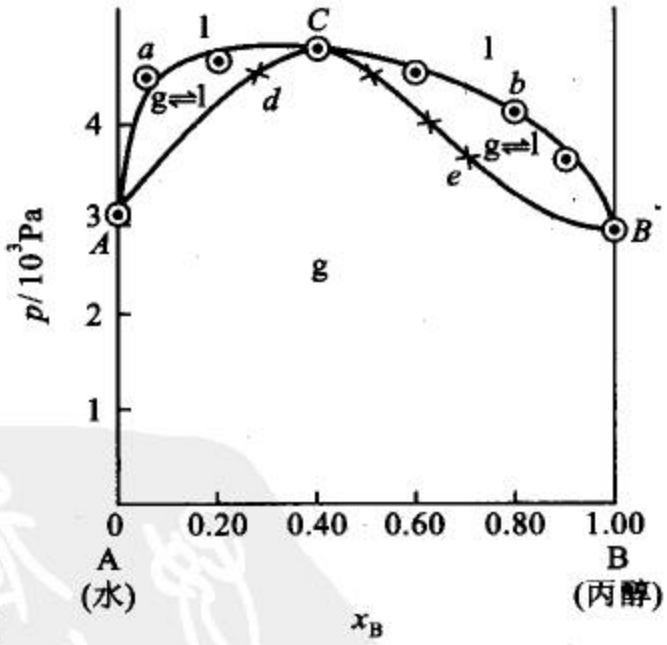


图 5-33

(2) 将 $x_B=0.56$ 的丙醇水溶液进行精馏,精馏塔的底部得到纯丙醇,顶部得到 $x_B=0.4$ 的混合液。

(3) 以纯丙醇为标准态时,$x_B=0.2$,溶液的活度为

$$a_B=p_B/p_B^*=1\ 813\ \text{Pa}/2\ 901\ \text{Pa}=0.625\ 0$$

$$\gamma_x=a_B/x_B=0.625\ 0/0.2=3.125$$

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:

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

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？

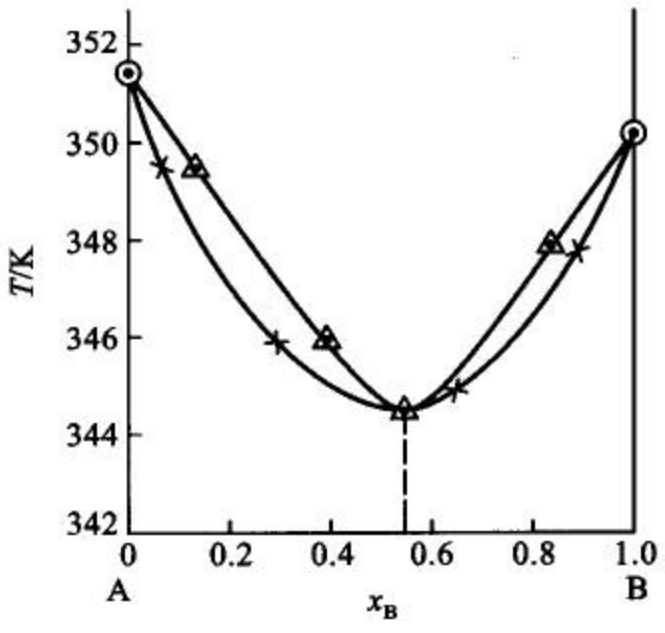


图 5-34

解：(1) 乙醇(A)和乙酸乙酯(B)的二元液相系统的 $T-x-y$ 图如图 5-34 所示。

(2) 最低恒沸点温度为 344.8 K，组成为 $x_B = y_B = 0.538$。

(a) 当原始组成 $x_B < 0.538$ 时，经精馏后，塔顶得到最低恒沸组成的混合物，塔底得到纯乙醇。

(b) 当原始组成 $x_B > 0.538$ 时，塔顶得到最低恒沸组成的混合物，塔底得到纯乙酸乙酯。

19. 在标准大气压力下，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

(1) 画出水与苯酚二元液相系统的 $T-w$ 图；

(2) 从图中指出最高会溶温度和在该温度下苯酚的含量；

(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各含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各含苯酚的质量分数及共轭水层和苯酚层的质量。

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

解：（1）水和苯酚二元液相系统的 $T-w$ 图如图 5－35 所示。

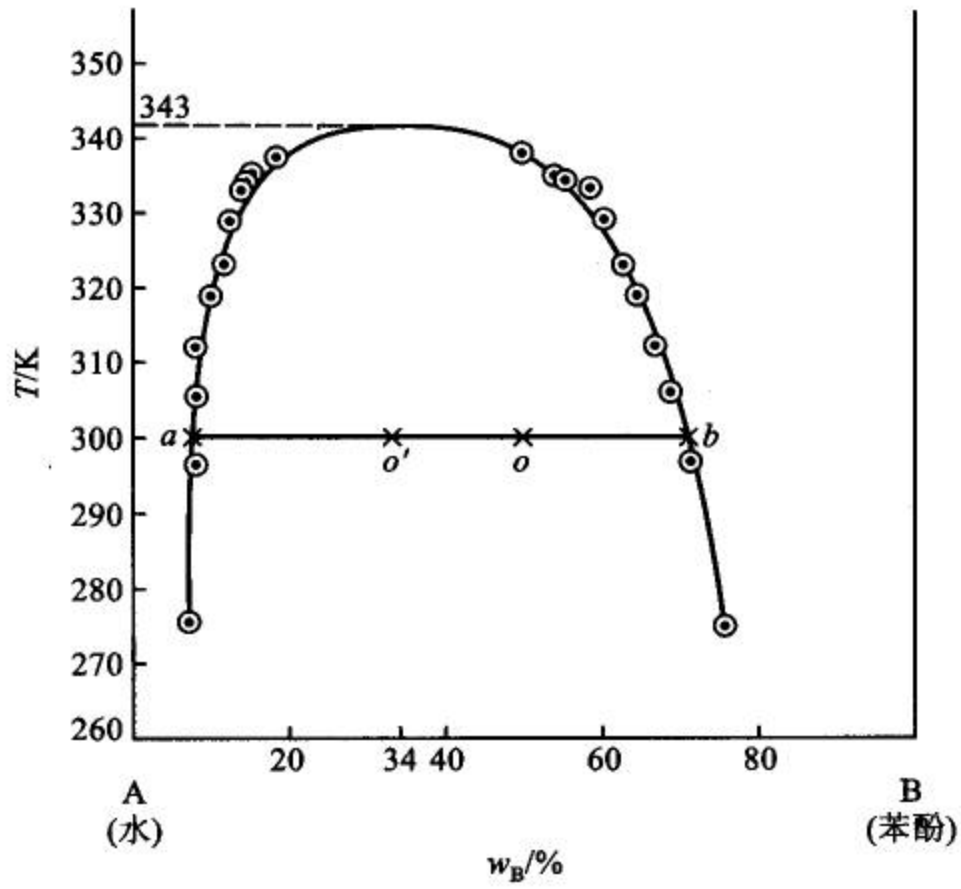


图 5－35

（2）从该图可见该系统的最高会溶温度为 343 K，该温度下苯酚含量为 $w_B=34\%$。

（3）水和苯酚各 1.0 kg 时，质量分数为 $w_B=50\%$，在 300 K 时，水层（a）中的苯酚质量分数为 $w_B=7.5\%$，苯酚层（b）中，苯酚的质量分数为 $w_B=71.2\%$。

设水层中的质量为 m_a，则苯酚层中质量 m_b 为（2 000 g－m_a），依据杠杆规则：

$$m_a \cdot \overline{ao} = m_b \cdot \overline{ob}$$

$$m_a \times 42.5 = (2\,000\ \text{g} - m_a) \times 21.2$$

$$m_a = 665.6\ \text{g}$$

$$m_b = 2\,000\ \text{g} - 665.6\ \text{g} = 1\,334.4\ \text{g}$$

（4）如在溶液（3）中，再加入 1.0 kg 水，则新系统中，含水 2.0 kg，含苯酚 1.0 kg。物系点 o' 中苯酚的质量分数为 $w_B=1/3=33.33\%$，水层和苯酚层中含苯酚的质量分数与（3）中一样，因为温度仍为 300 K，溶解度不变，但两层的质量变化了。

$$m_a \cdot \overline{ao'} = (3\,000\ \text{g} - m_a) \cdot \overline{o'b}$$

$$m_a \times 25.83 = (3\,000\ \text{g} - m_a) \times 37.86$$

水层质量：$m_a = 1\,783.3\ \text{g}$

苯酚层质量：$m_b = 3\,000\ \text{g} - 1\,783.3\ \text{g} = 1\,216.7\ \text{g}$

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

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

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。

解：Na 和 K 的二组分低共熔相图如图 5－36 所示。

		相态	相数 Φ	自由度($f^*=C+1-\Phi$)
点	*a*—Na 的熔点	s_A+l_A	2	0 ($f^*=1+1-2=0$)
	b—K 的熔点	s_B+l_B	2	0 ($f^*=1+1-2=0$)
	c—低共熔点	$s_B+s_C+l_C$	3	0 ($f^*=2+1-3=0$)
线	*fd*—转熔线	s_A+s_C+l	3	0 ($f^*=2+1-3=0$)
	hi—低共熔线	s_C+s_B+l	3	0 ($f^*=2+1-3=0$)
面	1—液相区	l	1	2 ($f^*=2+1-1=2$)
	2—固液平衡区	s_A+l	2	1 ($f^*=2+1-2=1$)
	3—固固平衡区	s_A+s_C	2	1 ($f^*=2+1-2=1$)
	4—固液平衡区	s_C+l	2	1 ($f^*=2+1-2=1$)
	5—固液平衡区	s_B+l	2	1 ($f^*=2+1-2=1$)
	6—固固平衡区	s_C+s_B	2	1 ($f^*=2+1-2=1$)

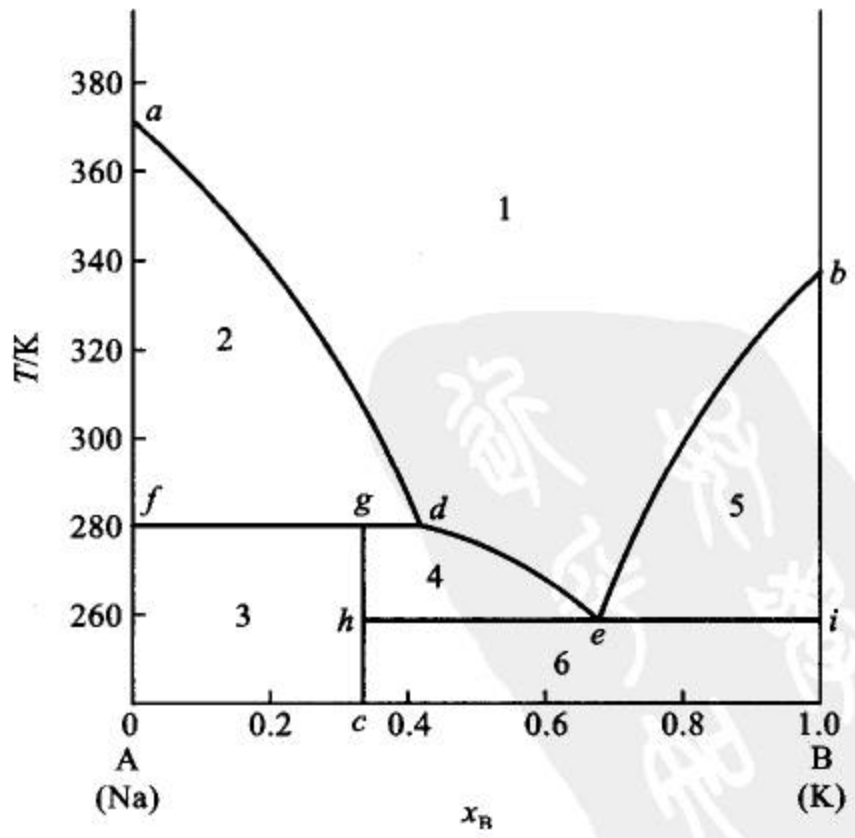


图 5－36

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

21. 在标准大气压力下，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 $H_2O(s)$，$NaCl \cdot 2H_2O(s)$和质量分数为 0.223 的 NaCl 水溶液三相共存。264 K 时，不稳定化合物 $NaCl \cdot 2H_2O(s)$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，温度升高溶解度略有增加。

(1) 试画出 NaCl(s)与水组成的二组分系统的相图，并分析各部分的相态；

(2) 若有 1.0 kg 的质量分数为 0.28 的 NaCl 水溶液，由 433 K 时冷却到 263 K，试计算能分离出纯的 NaCl(s)的质量。

解：(1) 绘制的二组分系统的相图如图 5－37 所示。

(a) 根据题意，不稳定化合物为 $NaCl \cdot 2H_2O$。其组成为 $m_{NaCl}/(m_{NaCl} + m_{H_2O}) = 0.619$。在质量分数为 0.619 处作一垂线 *EF*，该不稳定化合物在 264 K 分解，故垂线顶端 *F* 点至 264 K，该温度下不稳定化合物分解为无水 NaCl 和含 27% NaCl 的水溶液。过 *F* 点的水平线一端与纯 NaCl 垂线相交，另一端达 27% 处。

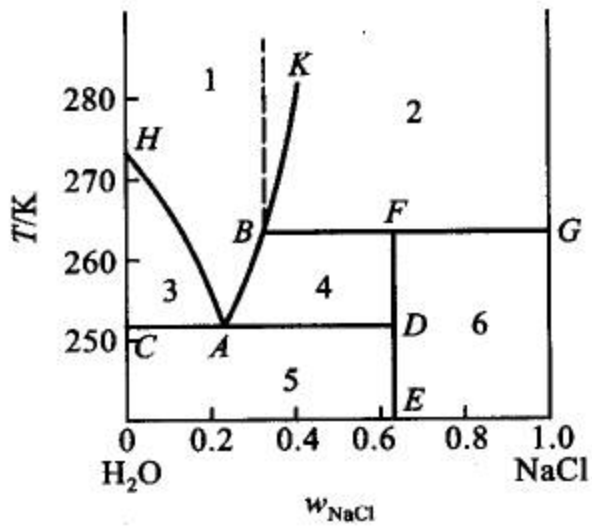


图 5－37

(b) 根据题意，低共熔温度为 252 K，在该温度处有一根三相共存水平线(*CAD*)，一相为冰与纯水垂线交于 *C* 点，一相为不稳定化合物 $NaCl \cdot 2H_2O(s)$(与 *EF* 线交于 *D* 点)，另一相为含 NaCl 22.3% 的水溶液为点 *A*。

(c) 水的冰点 273 K 处为点 *H*，*HA* 线为冰点下降曲线。

(d) *AB* 线为不稳定化合物的溶解度随温度的变化曲线。*BK* 线表示温度升高时 NaCl 溶解度略有增加。

图中各区域的相态如下：

1—l　　2—s_{NaCl} + l

3—l + s_{H_2O}　　4—$s_{NaCl \cdot 2H_2O}$ + l

5—s_{H_2O} + $s_{NaCl \cdot 2H_2O}$　　6—$s_{NaCl \cdot 2H_2O}$ + s_{NaCl}

(2) 当 1.0 kg 含 NaCl 28% 的水溶液从 433 K 冷却到 263 K 时，已开始析出 NaCl(s)，当温度接近 264 K 时，析出的 NaCl 的质量可利用杠杆规则求算：

$$m_1(28 - 27) = m_{NaCl}(100 - 28)$$

$$1.0\ kg \times 1 = m_{NaCl} \times 72$$

$$m_{NaCl} = 0.013\ 9\ kg$$

22. Zn(A)与 Mg(B)形成的二组分低共熔相图具有两个低共熔点，一

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

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)与 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 的熔化物，在从 973 K冷却到 573 K 过程中的相变和自由度的变化；

(3) 分别画出含 Mg 的质量分数为 0.80，0.49 和 0.30 的熔化物，在从973 K 冷却到 573 K 过程中的步冷曲线。

解：(1) Zn(A)与 Mg(B)的二组分低共熔相图绘制如图 5－38(a)所示。

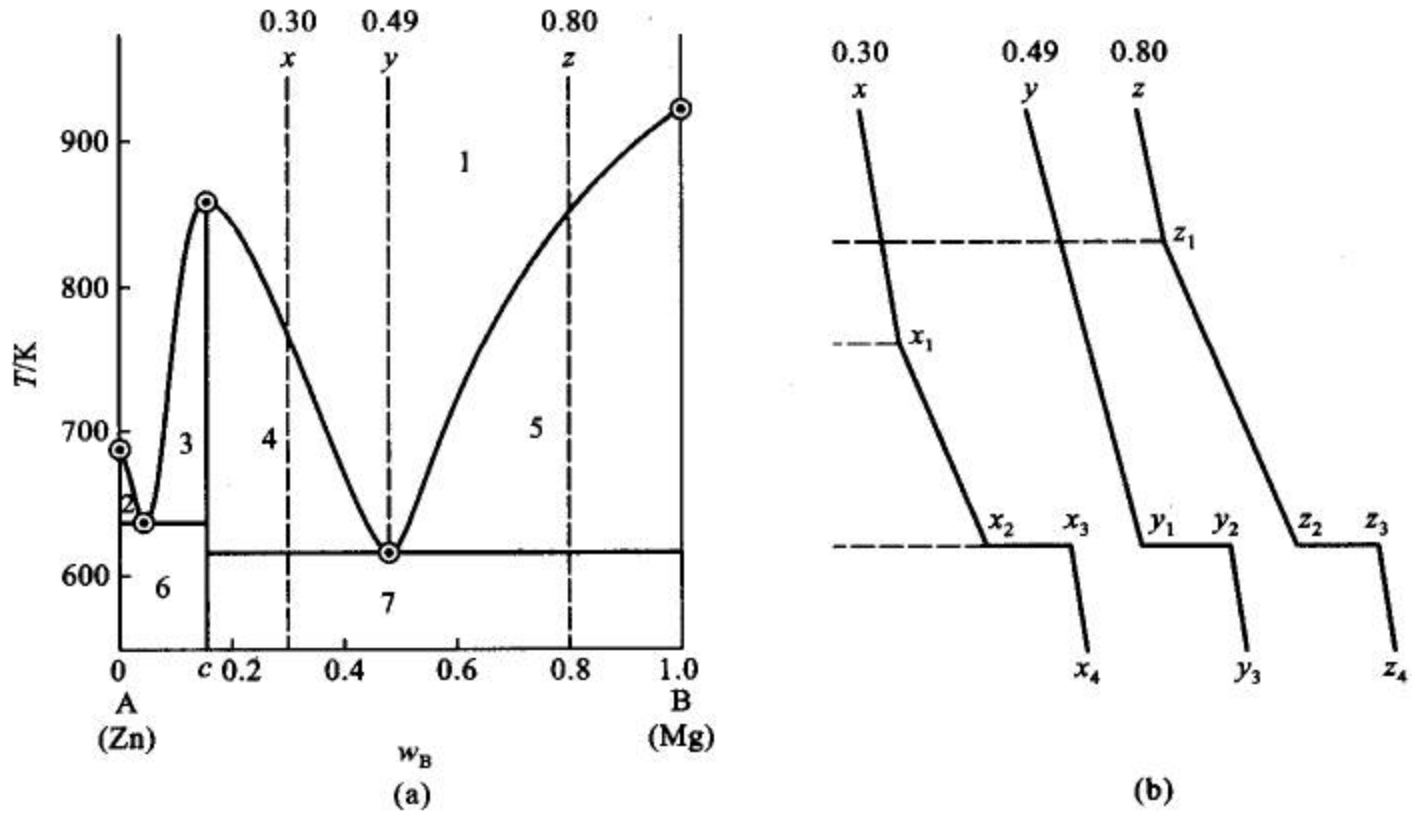


图 5－38

相区	相态	自由度 ($f^* = C + 1 - \Phi$)	相区	相态	自由度 ($f^* = C + 1 - \Phi$)
1	l	2	5	$s_B + l$	1
2	$s_A + l$	1	6	$s_A + s_C$	1
3	$s_C + l$	1	7	$s_C + s_B$	1
4	$s_C + l$	1			

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

(2)

	步冷线	相态	自由度(f^*)
0.30	$x—x_1$	l	2
	$x_1—x_2$	s_C + l	1
	$x_2—x_3$	s_C + l + s_B	0
	$x_3—x_4$	s_C + s_B	1
0.49	$y—y_1$	l	2
	$y_1—y_2$	s_C + l + s_B	0
	$y_2—y_3$	s_C + s_B	1
0.80	$z—z_1$	l	2
	$z_1—z_2$	l + s_B	1
	$z_2—z_3$	s_C + l + s_B	0
	$z_3—z_4$	s_C + s_B	1

(3) 步冷曲线如图 5 - 38(b)所示。

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(图 5 - 39)是 SiO_2 - Al_2O_3 二组分系统在高温区的相图,莫莱石的组成为 $2Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$,在高温下 SiO_2 有白硅石和鳞石英两种变体,*AB* 线是两种变体的转晶线,在 *AB* 线之上是白硅石,在 *AB* 线之下是鳞石英。

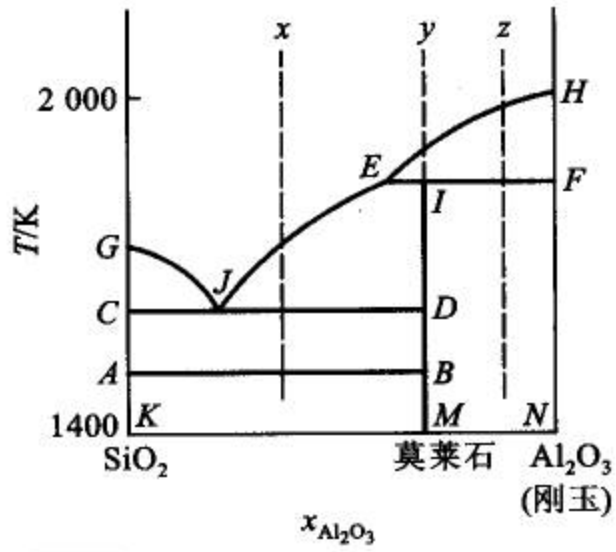


图 5 - 39

(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。

GJEH 线以上—(熔液单相区)l

GCJ—$s_{白硅石}$ + l

EHF—$s_{Al_2O_3}$ + l

JEID—$s_{莫莱石}$ + l

CDBA—$s_{白硅石}$ + $s_{莫莱石}$

ABMK—$s_{鳞石英}$ + $s_{莫莱石}$

IFNM—$s_{莫莱石}$ + $s_{Al_2O_3}$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

(2) 图中三条水平线均为三相线。

EF—l(E) + $s_{莫莱石}$ + $s_{Al_2O_3}$

CD—l(J) + $s_{白硅石}$ + $s_{莫莱石}$

AB—$s_{白硅石}$ + $s_{鳞石英}$ + $s_{莫莱石}$

(3) 从 x,y,z 开始冷却的步冷曲线如图 5－39′所示。

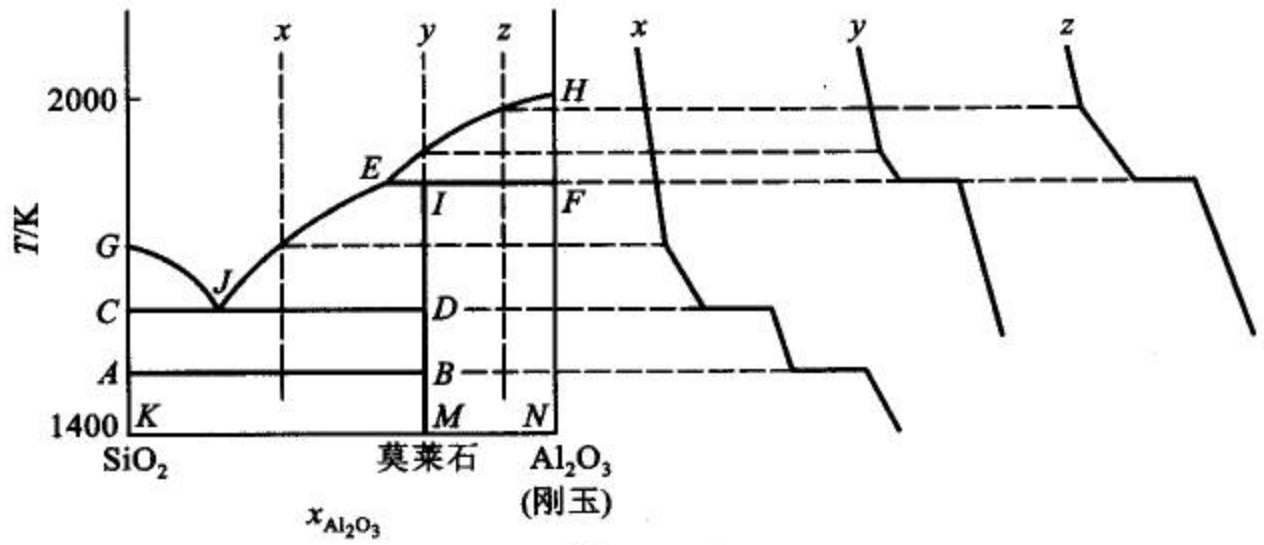


图 5－39′

24. 分别指出下列三个二组分系统相图(图 5－40)中,各区域的平衡共存的相数、相态和自由度。

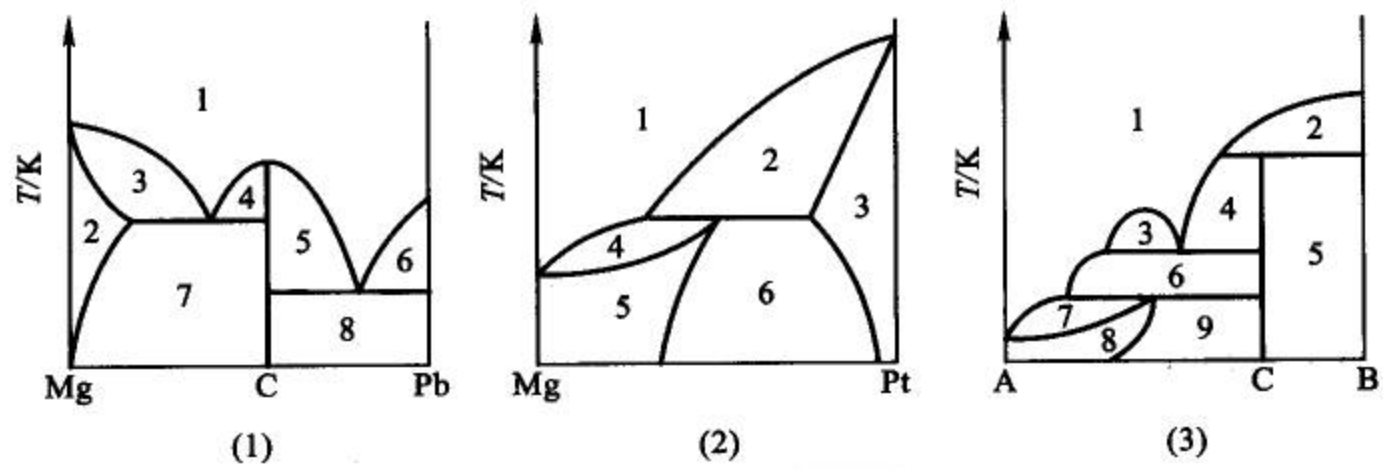


图 5－40

解: (1)

相区	相数 Φ	相　态	自由度 f^*	相区	相数 Φ	相　态	自由度 f^*
1	1	液相 l	2	5	2	s_C + l	1
2	1	固溶体 α	2	6	2	s_{Pb} + l	1
3	2	α + l	1	7	2	α + s_C	1
4	2	s_C(稳定化合物) + l	1	8	2	s_C + s_{Pb}	1

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

(2)

相区	相数 Φ	相 态	自由度 f^*	相区	相数 Φ	相 态	自由度 f^*
1	1	液相 l	2	4	2	β + l	1
2	2	α + l	1	5	1	固溶体 β	2
3	1	固溶体 α	2	6	2	β + α	1

(3)

相区	相数 Φ	相 态	自由度 f^*	相区	相数 Φ	相 态	自由度 f^*
1	1	液相 l	2	6	2	s_C + l	1
2	2	s_B + l	1	7	2	α + l	1
3	2	$l_1 + l_2$(两液层共轭)	1	8	1	固溶体 α	2
4	2	s_C + l	1	9	2	α + s_C	1
5	2	$s_C + s_B$	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：

$$\ln \frac{p^s_{UF_4}}{Pa} = 41.67 - \frac{10\,017\ K}{T}$$

$$\ln \frac{p^l_{UF_4}}{Pa} = 29.43 - \frac{5\,899.5\ K}{T}$$

试计算 $UF_4(s)$,$UF_4(l)$,$UF_4(g)$三相共存时的温度和压力。

解： 三相共存时有

$$\ln \frac{p^s_{UF_4}}{Pa} = \ln \frac{p^l_{UF_4}}{Pa}$$

$$41.67 - \frac{10\,017\ K}{T} = 29.43 - \frac{5\,899.5\ K}{T}$$

$$T = 336.4\ K$$

将 T 代入题中任何一式，即可求得 p：

$$\ln \frac{p^s_{UF_4}}{Pa} = 41.67 - \frac{10\,017\ K}{336.4\ K} = 11.89$$

$$p = 1.462 \times 10^5\ Pa$$

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，问哪种物质会直接升华？为什么？

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

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：升华是指从固态直接转化为气态，在单组分系统相图中从固态加热越过气固平衡线进入气相区，即可达到升华，但压力必须在三相点平衡压力以下。

现已知高原气压为 61.33 kPa，对照四种物质的三相点的压力。汞、苯、氯苯的三相点压力均比 61.33 kPa低，只有氩的三相点平衡压力为68.7 kPa，比高原气压高，将固态氩置于高原区加热时才有可能会直接升华（如图 5－41 所示）。

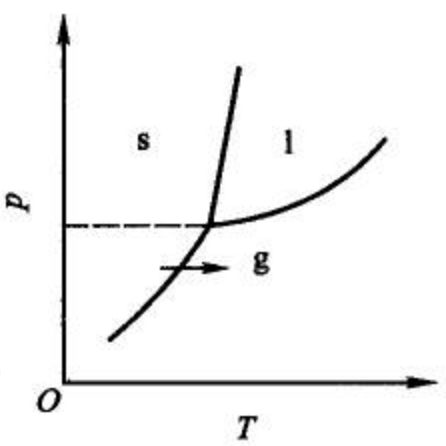


图 5－41

27. 电解熔融的 LiCl(s)制备金属锂 Li(s)时，常常要加一定量的 KCl(s)，这样可节约电能。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，这时含 KCl(B)的质量分数为 $w_B=0.50$。在 723 K时，KCl(B)含量为 $w_B=0.43$ 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)。

（1）绘出 LiCl(A)与 KCl(B)二组分系统的低共熔相图。

（2）简述加一定量 KCl(s)的原因。

（3）电解槽的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？

解：（1）据题意 LiCl 与 KCl 混合物在 629 K，质量分数 w_{KCl} 为 0.50 时，有一低共熔物。通过该点 c 应有一根三相平衡共存线 ab。当 w_{KCl} 为 0.43 时，熔化物从高温冷却到 723 K 析出 LiCl(s)，说明该点 d 一定落在 LiCl 的凝固点下降曲线上。同理 e 点（723 K，w_{KCl} 为 0.63）一定落在 KCl 的凝固点下降曲线上。LiCl(A)与 KCl(B)的凝固点分别为 878 K（f 点）和 1 048 K（g 点），连接 fdc，gec 曲线，即得到完整相图（图 5－42）。

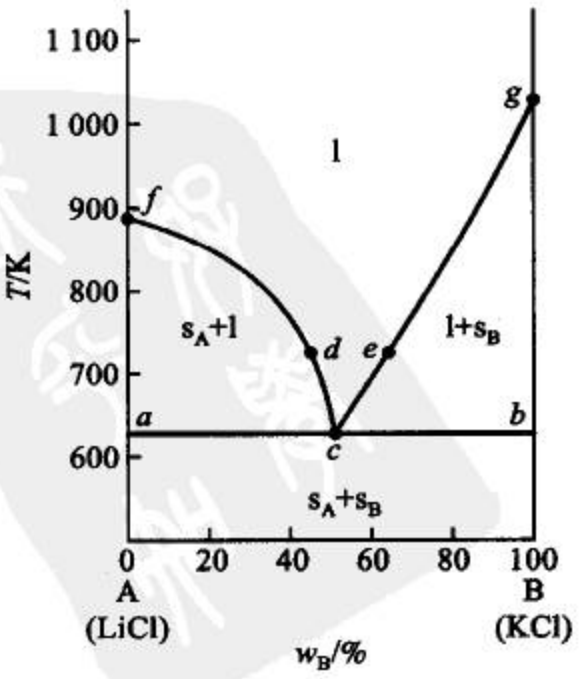


图 5－42

（2）加入 KCl 可与 LiCl 形成低共熔混合物，降低 LiCl 的熔点，节约电能。

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

（3）电解槽操作温度应高于 629 K。如果低于 629 K，电解液全部凝固，Li^+ 无法向阴极移动而析出金属锂。

（4）KCl(s)的质量分数宜控制在 $w_{KCl} > 51\%$ 为好。

28. 金属铅 Pb(s)和 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)熔化时的摩尔熔化焓变为 4 858 J·mol^{-1}，设熔液是理想溶液。试计算低共熔混合物的组成(用摩尔分数表示)。

解： 熔液是理想溶液，则

$$\ln x_A = \frac{\Delta_{fus}H_{m,A}}{R}\left(\frac{1}{T_f^*} - \frac{1}{T_f}\right)$$

$$\ln x_{Pb} = \frac{4\,858\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}}{8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}}\left(\frac{1}{600\ \text{K}} - \frac{1}{578\ \text{K}}\right)$$

$$x_{Pb} = 0.963\,6$$

$$x_{Ag} = 0.036\,4$$

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 2.70×10^3 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，画出磷相图的示意图；

（2）P(s,黑磷)与 P(s,红磷)的熔点随压力如何变化？

解：（1）① 根据题意，在 863 K，4.4×10^6 Pa 时有三相平衡共存，P(s,红磷)⇌P(l)⇌P(g)，此点为三相点，见图 5－43中 *a* 点。

② 据题意，在 923 K 和 1.0×10^7 Pa 时有三相平衡共存 P(l)⇌P(s,黑磷)⇌P(s,红磷)，此点为三相点，见图中 *b* 点。

③ 依据 Clapeyron 方程：

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_m}{T\Delta V_m}$$

气固平衡线和气液平衡线的 dp/dT 一定为正值，如图中 *ca* 线和 *af* 线。

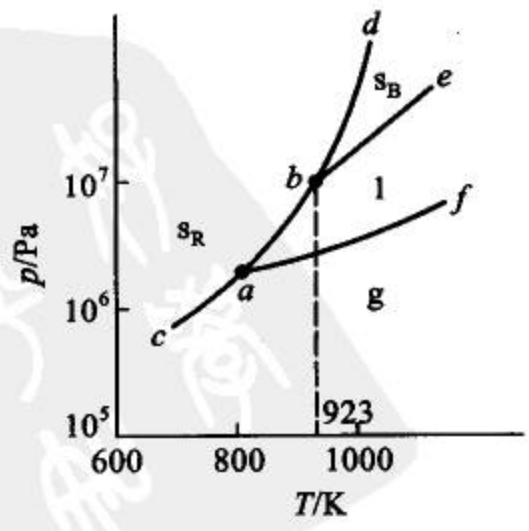


图 5－43

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

④ 固液平衡线和固固平衡线的 dp/dT 值视两者密度大小而定。

(a) 当固相红磷融化为液相达平衡时：

$$P(s,红磷) \rightleftharpoons P(l)$$

已知 $\rho(s,红磷) > \rho_l$，则 $V_m(s,红磷) < V_m(l)$，$\Delta_{fus}V_m = V_m(l) - V_m(s,红磷) > 0$，因为 $\Delta_{fus}H_m > 0$，所以 $\dfrac{dp}{dT} = \dfrac{\Delta H_m}{T\Delta V_m} > 0$，如图中 *ab* 线所示。

(b) 同理，固相黑磷融化时的 $dp/dT > 0$，如图中 *be* 线所示。

(c) 当固相黑磷转化为固相红磷达平衡时：

$$P(s,黑磷) \rightleftharpoons P(s,红磷)$$

已知：该转化过程为吸热反应，$\Delta_{trs}H_m > 0$，$\rho(s,红磷) < \rho(s,黑磷)$，则 $V(s,红磷) > V(s,黑磷)$，所以 $dp/dT > 0$，如图中 *bd* 线所示。

从以上分析绘得磷相图的示意图如图 5－43。

(2) 红磷和黑磷的熔点都随压力增加而升高。

30. 根据所示的 $(NH_4)_2SO_4 - Li_2SO_4 - H_2O$ 三组分系统在 298 K 时的相图(图5－44)：

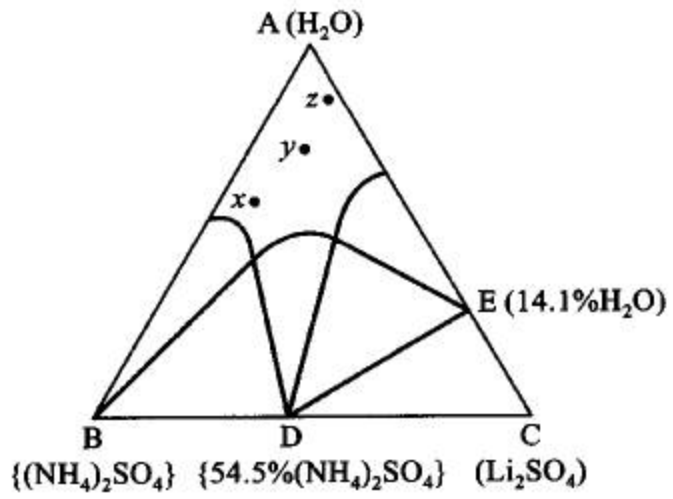


图 5－44

(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* 点所代表的物系，在 298 K 时等温蒸发，最先析出哪种盐的晶体？并写出复盐和水合盐的分子式。

解：(1) 各区域存在的相和条件自由度如下表所列(图 5－44′)。

相区	相　态	自由度 f^{**}	相区	相　态	自由度 f^{**}
A*abcd*	溶液 l	2	*c*ED	$s_D + s_E$ + l(组成为 *c*)	0
*ab*B	s_B + l(B 饱和)	1	*cd*E	s_E + l(E 饱和)	1
B*b*D	$s_B + s_D$ + l(组成为 *b*)	0	DEC	$s_D + s_E + s_C$	0
*bc*D	s_D + l(D 饱和)	1			

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

（2）当将组成相当于 x，y，z 点所代表的系统在 298 K 时分别恒温蒸发，物系点分别沿 Ax，Ay，Az 方向移动，当 Ax 与 ab 相交时，首先析出固体 B{$(NH_4)_2SO_4$}。Ay 与 bc 相交时，首先析出复盐 D（D 中含 $(NH_4)_2SO_4$ 的质量分数为 54.5%），可由此算得该复盐的组成为 $(NH_4)_2SO_4 \cdot Li_2SO_4$。A$z$ 与 cd 相交时，首先析出水合盐 E（E 中含水 14.1%），由此算得其组成为 $H_2SO_4 \cdot H_2O$。如图 5－44′所示。

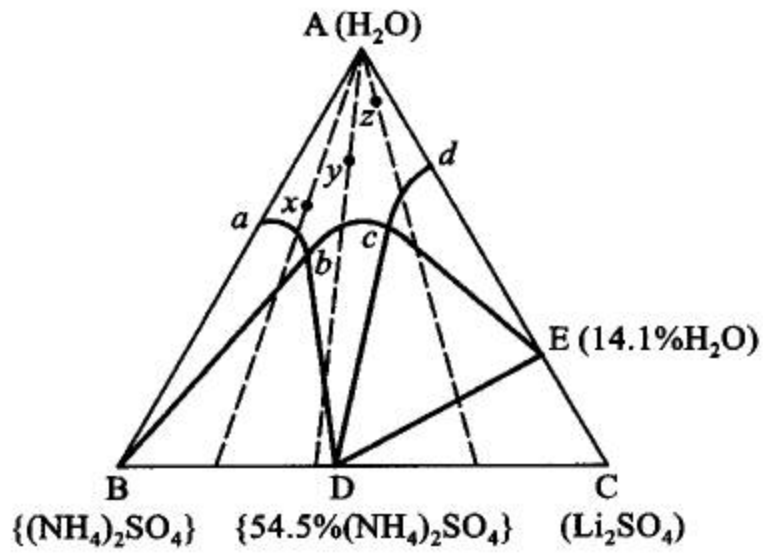


图 5－44′

31. 根据所示的 KNO_3 － $NaNO_3$ － H_2O 三组分系统在定温下的相图（图 5－45），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)，$NaNO_3$(s)混合盐，含 KNO_3(s)的质量分数为 0.70，含 $NaNO_3$(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）如果再对混合盐加 10 kg 水，所得的平衡物系由哪几相组成？

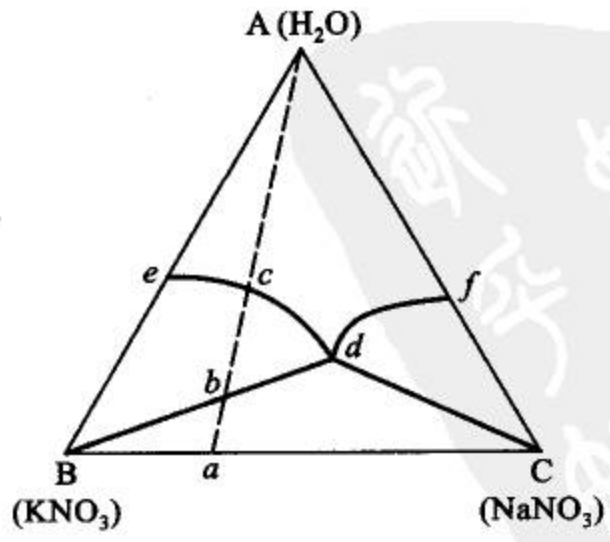


图 5－45

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

解：(1) 各相区的平衡相态和条件自由度如下表所列(图 5－45′)。

(2) $w_B = 0.70, w_C = 0.30$ 的混合盐如图 5－45′中 a 点所示，在 a 点所代表的系统中不断加水，物系点沿 aA 移动，当物系越过 b 点进入相区 2 时，将析出 KNO_3 结晶。当随着加水量越过 c 点后，盐晶体消失，呈溶液单相区。

相区	相态	自由度 ($f^{**} = C + 0 - \Phi$)
1	l	2
2	$s_B + l$	1
3	$s_C + l$	1
4	$s_B + s_C$	1

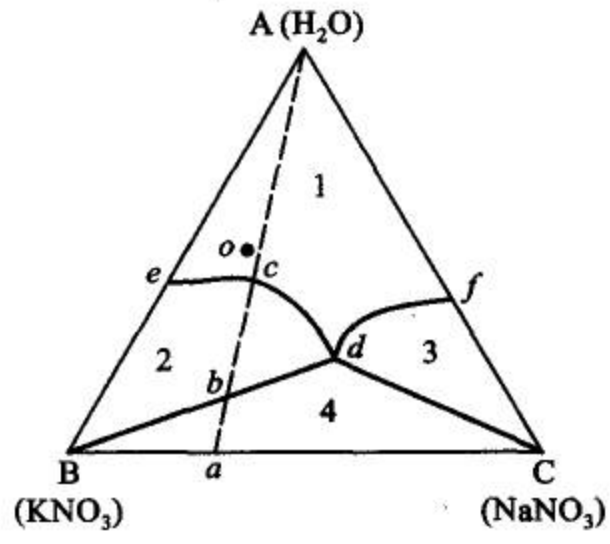


图 5－45′

(3) 在上述 10 kg 混合盐中再加 10 kg 水，该物系点组成为

$$w_{H_2O} = \frac{10\ \text{kg}}{20\ \text{kg}} = 0.5$$

$$w_B = \frac{0.7 \times 10\ \text{kg}}{20\ \text{kg}} = 0.35$$

$$w_C = \frac{0.3 \times 10\ \text{kg}}{20\ \text{kg}} = 0.15$$

则该物系点如图中 o 点所示，处于溶液单相区。

四、自测题和答案

Ⅰ. 选择题

1. 在含有 C(s)，$H_2O(g)$，CO(g)，$CO_2(g)$，$H_2(g)$ 五个物种的平衡系统中，其独立组分数 C 为(　　)。

(a) 3　　(b) 2　　(c) 1　　(d) 4

2. 二元合金处于低共熔温度时系统的自由度 f 为(　　)。

(a) 0　　(b) 1　　(c) 2　　(d) 3

3. 298 K 时，蔗糖水溶液与纯水达渗透平衡时，整个系统的组分数、相数、自由度为(　　)。

(a) $C = 2$　　$\Phi = 2$　　$f^* = 1$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

(b) $C=2$ $\Phi=2$ $f^*=2$

(c) $C=2$ $\Phi=1$ $f^*=2$

(d) $C=2$ $\Phi=1$ $f^*=3$

4. $FeCl_3$ 和 H_2O 能形成 $FeCl_3\cdot 6H_2O$,$2FeCl_3\cdot 7H_2O$,$2FeCl_3\cdot 5H_2O$,$FeCl_3\cdot 2H_2O$ 四种水合物,该系统的独立组分数 C 和在恒压下最多可能的平衡共存相数 Φ 分别为(　　)。

(a) $C=3,\Phi=4$ (b) $C=2,\Phi=4$

(c) $C=2,\Phi=3$ (d) $C=3,\Phi=5$

5. 对于恒沸混合物,下列说法中错误的是(　　)。

(a) 不具有确定组成

(b) 平衡时气相和液相组成相同

(c) 其沸点随外压的改变而改变

(d) 与化合物一样具有确定组成

6. 单组分系统的固液平衡线的斜率 $\mathrm{d}p/\mathrm{d}T$ 的值(　　)。

(a) 大于零 (b) 等于零 (c) 小于零 (d) 不确定

7. A,B 两液体混合物在 $T-x$ 图上出现最高点,则该混合物对 Raoult 定律产生(　　)。

(a) 正偏差 (b) 负偏差 (c) 没偏差 (d) 无规则

8. 下列过程中能适用方程 $\dfrac{\mathrm{d}\ln p}{\mathrm{d}T}=\dfrac{\Delta H}{RT^2}$ 的是(　　)。

(a) $I_2(s)\rightleftharpoons I_2(g)$

(b) C(石墨)$\rightleftharpoons$C(金刚石)

(c) $Hg_2Cl_2(s)\rightleftharpoons 2HgCl(g)$

(d) $N_2(g,T_1,p_1)\rightleftharpoons N_2(g,T_2,p_2)$

9. 某一固体在 25 ℃ 和 101 325 Pa 压力下升华,这意味着(　　)。

(a) 固体比液体密度大

(b) 三相点压力大于 101 325 Pa

(c) 三相点温度小于 25 ℃

(d) 三相点压力小于 101 325 Pa

10. 在低温下液氦(Ⅰ)和液氦(Ⅱ)有一晶相转变,属于二级相变过程,对二级相变的特征描述在下列说法中错误的是(　　)。

(a) 无相变热 (b) 相变时无熵变化

(c) 相变时两相密度相同 (d) 相变时两相的热容相同

Ⅱ. 填空题

1. 下列化学反应,同时共存并到达平衡(温度在 900 ~ 1 200 K 范围内):

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$$

$$CO_2(g) + H_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2O(g)$$

$$H_2O(g) + CO(g) + CaO(s) \rightleftharpoons CaCO_3(s) + H_2(g)$$

该系统的自由度 f 为_____。

2. 在 $N_2(g)$ 和 $O_2(g)$ 共存的系统中加入一种固体催化剂，可生成多种氮的氧化物，则系统的自由度为_____。

3. NaCl(s) 和含有稀盐酸的 NaCl 饱和水溶液的平衡系统，其独立组分数为_____。

4. 图 5－46 为二组分 A 和 B 的 $T-x$ 图，当组成为 M 的溶液缓缓冷却至温度 T_1 时，液体中 A 的活度随标准态的选择而异。当以纯固体 A 为标准态时，a_A _____ 1，当以过冷液体为标准态时，a_A_____ 1（填“＞”，“＝”或“＜”）。

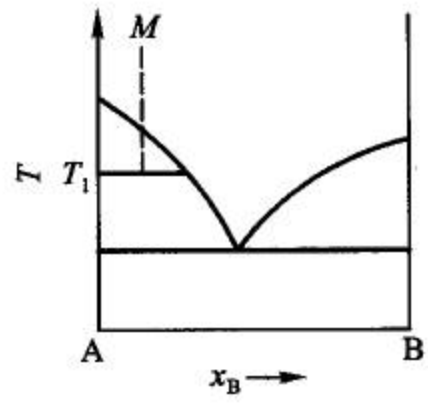


图 5－46

5. $Al_2(SO_4)_3$ 的不饱和溶液，此系统最大物种数为_____，组分数为_____，自由度为_____。

6. $CaCO_3(s)$，$BaCO_3(s)$，$BaO(s)$ 和 $CO_2(g)$ 构成的多相平衡系统的组分数为_____，相数为_____，自由度为_____。

7. 298 K 时，A，B 和 C 彼此不发生化学反应，三者所成的溶液与固相 A 和由 B 和 C 组成的气相同时平衡，则该系统的自由度为_____，平衡共存的最大相数为_____，在恒温条件下若向溶液中加组分 A，则系统的压力将_____，若向溶液中加入组分 B，则系统的压力将_____。

8. 水在三相点附近的蒸发焓和熔化焓分别为 45 $kJ \cdot mol^{-1}$ 和 6 $kJ \cdot mol^{-1}$，则此时冰的升华焓为_____ $kJ \cdot mol^{-1}$。

Ⅲ. 计算题

1. 固态苯和液态苯的蒸气压与热力学温度的函数关系如下：

$$\ln \frac{p_s}{Pa} = 27.569 - \frac{5\,320\ K}{T}$$

$$\ln \frac{p_l}{Pa} = 23.33 - \frac{4\,109\ K}{T}$$

（1）计算苯的三相点的温度和压力。

（2）计算三相点的熔化焓和熔化熵。

2. 某元素 X 在低温下存在三种晶型Ⅰ，Ⅱ，Ⅲ，在三相点 $O(T,p)$ 附近，三种晶型的摩尔熵的关系为 $S_m(Ⅱ) > S_m(Ⅲ) > S_m(Ⅰ)$，摩尔体积的关系为

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$V_m(\text{Ⅲ}) > V_m(\text{Ⅰ}) > V_m(\text{Ⅱ})$。试画出该元素的 $p-T$ 示意图，并标出各晶型稳定存在的区域。

3. 金属 A 和 B 的熔点分别为 623 K 和 553 K，由热分析指出，在 473 K 时有三相共存，其中一相是含 30% B 的熔化物，其余两相分别是含 20% B 和含 25% B 的固溶体。冷却至 423 K 时又呈现三相共存，分别是含 55% B 的熔化物、含 35% B 和 80% B 的两个固溶体。根据以上数据绘出 A－B 二元合金相图，并指出各相区存在的相。

4. $H_2O-FeSO_4-(NH_4)_2SO_4$ 的三组分系统相图如图 5－47 所示，请标出各区相态，x 代表系统状态点。现从 x 点出发制取复盐 E($FeSO_4 \cdot 7H_2O$)，请在相图上表示出采取的步骤，并做简要说明。

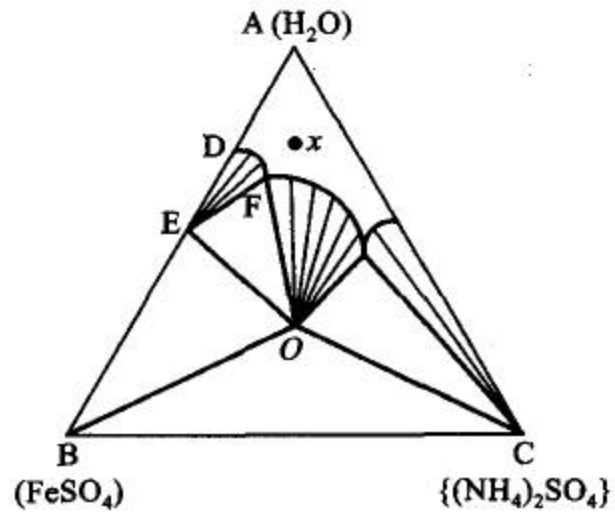


图 5－47

自测题答案

Ⅰ. 1—a； 2—b； 3—b； 4—c； 5—d； 6—d； 7—b； 8—a； 9—b； 10—d

Ⅱ. 1—3； 2—3； 3—3； 4—(=, <)； 5—(6,3,3)； 6—(3,5,0)； 7—(2,5,不变,增大)； 8—51

Ⅲ. 1—(1) $T=279.1$ K，$p=4\ 953$ Pa

(2) $\Delta_{fus}H_m=10\ 068\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$， $\Delta_{fus}S_m=36.07\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

2—见图 5－48

3—见图 5－49

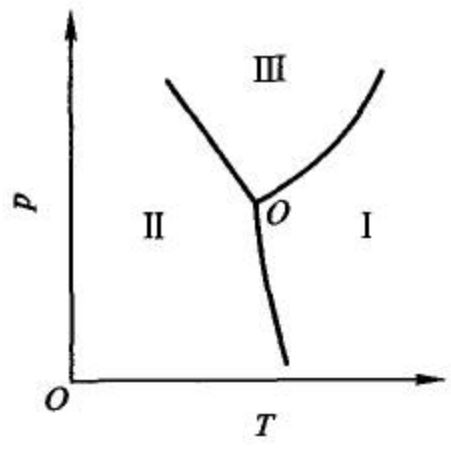


图 5－48

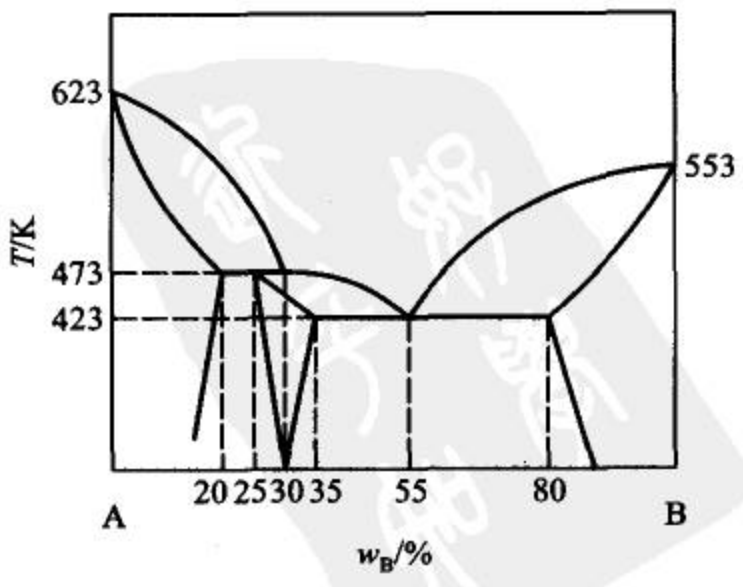


图 5－49

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

4—如图 5－50 所示，在 x 系统中加入 $FeSO_4$ 后，物系沿 xB 线移动，在靠近 EO 线处，取一点 y，向 y 系统中加入水，物系沿 yA 移动，进入 EDF 区，当物系点到达 z 点时就有 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 固体析出，过滤可得复盐 E。

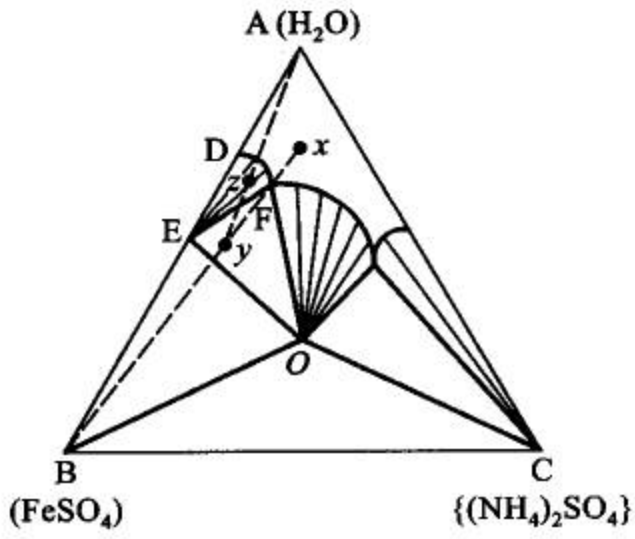


图 5－50

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

第六章　化学平衡

一、基本公式和内容提要

1. 反应进度定义

$$d\xi = \frac{dn_B}{\nu_B} \tag{6-1}$$

2. 等温、等压化学反应方向和平衡判据

$$\sum_B \nu_B \mu_B \leqslant 0 \tag{6-2}$$

3. 化学反应等温式

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln Q \tag{6-3}$$

4. $\Delta_r G_m^\ominus$ 和 $K^\ominus$ 的联系

$$\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus \tag{6-4}$$

5. 平衡常数表达式

$$K^\ominus = \prod_B (a_B)_e^{\nu_B} \tag{6-5-1}$$

对理想气体：

$$K^\ominus = K_f^\ominus = K_p^\ominus \tag{6-5-2}$$

$$K_p^\ominus = K_p (p^\ominus)^{-\sum \nu_B} \tag{6-5-3}$$

$$K_x = K_p^\ominus \left(\frac{p}{p^\ominus}\right)^{-\sum \nu_B} \tag{6-5-4}$$

$$K_c = K_p^\ominus \left(\frac{RT}{p^\ominus}\right)^{-\sum \nu_B} \tag{6-5-5}$$

对非理想气体：

$$K_f^\ominus = K_\gamma \cdot K_p^\ominus \tag{6-5-6}$$

6. 平衡常数与温度的关系

微分式

$$\frac{d \ln K^\ominus}{dT} = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT^2} \tag{6-6-1}$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

若 $\Delta_r H_m^\ominus$ 为常数,则积分式为

$$\ln K^\ominus = -\frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT} + C \tag{6-6-2}$$

$$\ln \frac{K^\ominus(T_2)}{K^\ominus(T_1)} = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \tag{6-6-3}$$

7. 平衡常数与压力的关系

对凝聚相:

$$\left(\frac{\partial \ln K_a}{\partial p}\right)_T = -\frac{\Delta V_m^*(\mathrm{B})}{RT} \tag{6-7-1}$$

对非理想气体:

$$\left(\frac{\partial \ln K_f^\ominus}{\partial p}\right)_T = 0 \tag{6-7-2}$$

对理想气体:

$$\left(\frac{\partial \ln K_p^\ominus}{\partial p}\right)_T = 0 \tag{6-7-3}$$

$$\left(\frac{\partial \ln K_c^\ominus}{\partial p}\right)_T = 0 \tag{6-7-4}$$

$$\left(\frac{\partial \ln K_x}{\partial p}\right)_T = -\frac{\Delta V_m}{RT} \tag{6-7-5}$$

化学反应等温式

在等温、等压条件下,化学反应方向和平衡判据最终由化学反应等温式给出。由(6-4)式代入(6-3)式得 $\Delta_r G_m = -RT\ln K^\ominus + RT\ln Q$,$K^\ominus$ 和 Q 都为实验可测量。比较两者大小,即可判别化学反应方向。若 $Q < K^\ominus$,$\Delta_r G_m < 0$,反应正向进行;若 $Q > K^\ominus$,$\Delta_r G_m > 0$,反应逆向进行;若 $Q = K^\ominus$,$\Delta_r G_m = 0$,反应已达平衡。

标准摩尔生成 Gibbs 自由能

物质的标准摩尔生成 Gibbs 自由能是一个相对值,不同物质(如化合物、电解液中的离子、非电解液中的溶质),各取各的标准态,且令标准态的摩尔生成 Gibbs 自由能为零。

化合物的标准态取稳定单质,其标准摩尔生成 Gibbs 自由能的定义为:在标准压力下,由稳定单质生成单位量化合物时反应的 Gibbs 自由能变化值称为该化合物的标准摩尔生成 Gibbs 自由能,记作 $\Delta_f G_m^\ominus(\mathrm{B})$。

离子的标准态取 $H^+(\mathrm{aq}, m_{H^+} = 1\ \mathrm{mol\cdot kg^{-1}})$,其他离子的标准摩尔生成 Gibbs 自由能都是相对于 $\Delta_f G_m^\ominus(H^+, \mathrm{aq}, m = 1\ \mathrm{mol\cdot kg^{-1}}) = 0$ 而言的。

非电解质溶液中溶质的标准态取 $c_B = 1\ \mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$(或 $m_B = 1\ \mathrm{mol\cdot kg^{-1}}$)且具有理想溶液性质的状态。溶质 B 的标准摩尔生成 Gibbs 自由能 $\Delta_f G_m^\ominus(\mathrm{B,aq})$ 的值需借助于溶质纯态 B 的 $\Delta_f G_m^\ominus(\mathrm{B})$ 和饱和浓度 c_{sat} 的值:

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$\Delta_f G_m^\ominus(\mathrm{B,aq}) = \Delta_f G_m^\ominus(\mathrm{B}) + RT\ln\frac{1}{c_{sat}}$$

反应标准摩尔 Gibbs 自由能变化 $\Delta_r G_m^\ominus$

$\Delta_r G_m^\ominus$ 是反应物和生成物均处于标准态时反应的自由能变化，298 K 时的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 可由反应物和生成物的标准摩尔生成自由能（$\Delta_f G_m^\ominus$）表值求得。

$\Delta_r G_m^\ominus$ 的单位是“$\mathrm{J\cdot mol^{-1}}$”。根据(6－4)式计算标准平衡常数是 $\Delta_r G_m^\ominus$ 的一大用处。此外 $\Delta_r G_m^\ominus$ 也常用来估计化学反应方向。

标准平衡常数 $K^\ominus$

标准平衡常数 $K^\ominus$ 用来计算平衡产量（最大产量），因此是很有用的物理量。$K^\ominus$ 值可由实验测得，也可以由 $\Delta_r G_m^\ominus$ 计算而得。标准平衡常数的定义为(6－5－1)式。应该注意：$K^\ominus$ 为量纲一的量，其值不但同化学计量方程式的书写有关，而且同标准态的选择有关。在不同情况下，标准平衡常数可用逸度（f）、压力（p）和浓度（m,c,x）表示。

用逸度表示：
$$K_f^\ominus = \prod_{\mathrm{B}}\left(\frac{f_\mathrm{B}}{p^\ominus}\right)^{\nu_\mathrm{B}}$$

用压力表示：
$$K_p^\ominus = \prod_{\mathrm{B}}\left(\frac{p_\mathrm{B}}{p^\ominus}\right)^{\nu_\mathrm{B}}$$

用浓度表示：
$$K_c^\ominus = \prod_{\mathrm{B}}\left(\frac{c_\mathrm{B}}{c^\ominus}\right)_e^{\nu_\mathrm{B}}$$

$$K_m^\ominus = \prod_{\mathrm{B}}\left(\frac{m_\mathrm{B}}{m^\ominus}\right)_e^{\nu_\mathrm{B}}$$

$$K_x = \prod_{\mathrm{B}}(x_\mathrm{B})_e^{\nu_\mathrm{B}}$$

在无机化学和分析化学中广泛使用的是另一种称为经验平衡常数的平衡常数，如 K_p,K_c,K_m 等。这类平衡常数在 $\sum_{\mathrm{B}}\nu_\mathrm{B}\neq 0$ 时不是量纲一的量。它和标准平衡常数之间的关系由(6－5－2)式，(6－5－3)式，(6－5－4)式和(6－5－5)式所示。

平衡的移动

当外界条件发生变化时，化学平衡将发生移动，掌握平衡移动的规律能达到增产的目的。

(1) 温度的影响 (6－6－1)式表示温度对 $K^\ominus$ 的影响，可知若化学反应是吸热的（$\Delta_r H_m^\ominus > 0$），升高温度对正反应有利。若反应是放热的（$\Delta_r H_m^\ominus < 0$），则相反。经常使用的是(6－6－2)式和(6－6－3)式。利用这两式，若已知两个温度的 $K^\ominus$，即可求出该反应在此温度范围内的平均 $\Delta_r H_m^\ominus$。若已知 $\Delta_r H_m^\ominus$ 值，又知一个温度的 $K^\ominus$，则可求另一温度的 $K^\ominus$。

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

(2) 压力的影响 对液相反应,K_a 和压力关系式由(6-7-1)式表示。由于凝聚相反应 ΔV_m^* 数值一般很小,因此一般认为压力对 K_a 无多大影响;对非理想气体,$K_f^\ominus$ 同压力无关[(6-7-2)式],但 $K_f^\ominus = K_\gamma K_p^\ominus$[(6-5-6)式],因为压力对 K_γ 有影响,因此压力对 $K_p^\ominus$ 有影响;对理想气体,$K_p^\ominus$ 和 $K_c^\ominus$ 同压力无关,而 K_x 同压力有关,见(6-7-3)式,(6-7-4)式和(6-7-5)式。

(3) 惰性气体的影响 惰性气体的存在与否不能改变反应的 $K_p^\ominus$ 值。但能影响平衡时各物的量。对反应

$$dD + eE + \cdots \longrightarrow gG + hH + \cdots$$

$$K_p^\ominus = K_x\left(\frac{p}{p^\ominus}\right)^{\sum_B \nu_B} = \frac{n_G^g n_H^h \cdots}{n_D^d n_E^e \cdots}\left(\frac{p/p^\ominus}{\sum_B n_B}\right)^{\sum_B \nu_B}$$

惰性气体的加入使 $\sum_B n_B$ 增加,若总压 p 不变,而 $K_p^\ominus$ 不变,则必然影响各物量的比例。

此外,同时平衡的存在、改变反应物进料比例等都将引起平衡的移动。

二、思考题和例题

(一) 思考题

1. 请判断下列说法是否正确,为什么?

(1) 某一反应的平衡常数是一个不变的常数。

(2) $\Delta_r G_m^\ominus$ 是平衡状态时自由能的变化,因为 $\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus$。

(3) 反应 $CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2(g)$,因为反应前后分子数相等,所以无论压力如何变化,对平衡均无影响。

(4) 在一定温度、压力下,某反应的 $\Delta_r G_m > 0$,所以要选用合适的催化剂,使反应得以进行。

2. 选择正确答案:

(1) 合成氨反应 $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$ 达平衡后加入惰性气体,且保持系统温度、总压不变(气体为理想气体),则(　　)。

(a) n_{N_2} 减少,n_{H_2} 减少,n_{NH_3} 增加,$K_p^\ominus$ 不变

(b) n_{N_2} 减少,n_{H_2} 减少,n_{NH_3} 增加,$K_p^\ominus$ 增加

(c) n_{N_2},n_{H_2},n_{NH_3} 不变;$K_p^\ominus$ 不变

(d) n_{N_2} 增加,n_{H_2} 增加,n_{NH_3} 减少,$K_p^\ominus$ 不变

(2) $MgO(s) + Cl_2(g) \rightleftharpoons MgCl_2(s) + \frac{1}{2}O_2(g)$ 达平衡后,增加总压(气体

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

为理想气体),则(答案可能不止 1 个)(　　)。

(a) n_{O_2}增加,n_{Cl_2}减少,$K_p^\ominus$ 增加

(b) p_{O_2}增加,p_{Cl_2}增加,$K_p^\ominus$ 不变

(c) n_{O_2}增加,n_{Cl_2}减少,K_x 增加

(d) n_{O_2}增加,n_{Cl_2}减少,$K_c^\ominus$ 增加

(3) 反应 $2C(s) + O_2(g) \rightleftharpoons 2CO(g)$,$\Delta_r G_m^\ominus/(J \cdot mol^{-1}) = -232\ 600 - 167.8\ T/K$,若温度增加,则(　　)。

(a) $\Delta_r G_m^\ominus$变负,反应更完全

(b) $K_p^\ominus$ 变大,反应更完全

(c) $K_p^\ominus$ 变小,反应更不完全

3. $PCl_5(g)$分解反应,在 473 K 平衡时有 48.5% 分解,在 573 K 平衡时有 97% 分解,此反应的 $\Delta_r H_m^\ominus$ _____ 0(填“ > ”,“ < ”或“ = ”)。

4. 分解反应 $A(s) \rightleftharpoons B(g) + 2C(g)$,反应平衡常数 $K_p^\ominus$ 和解离压 $p_{解离}$的关系式为_____。

5. 298 K 理想气体反应 $H_2O + 3NO_2 \rightleftharpoons 2HNO_3 + NO$,平衡时 $K_p^\ominus$,K_x和 $K_c^\ominus$之间的关系式为_____。

6. 气相反应 $CO + 2H_2 \rightleftharpoons CH_3OH$ 的 $\Delta_r G_m^\ominus = (-90.625 + 0.211\ T/K)\ kJ \cdot mol^{-1}$,若要使平衡常数 $K_p^\ominus > 1$,温度应为_____。

(二) 思考题选解

1—(1) 不正确; (2) 不正确; (3) 不正确,压力太高时气体不是理想气体; (4) 不正确

2—(1) d; (2) b,c; (3) c

3—>

4—$K_p^\ominus = \dfrac{4p_{解离}^3}{27(p^\ominus)^3}$

6—$T < 429.5$ K

(三) 例题

例 1　在 1 500 K,$p^\ominus$ 时,反应(1) $H_2O(g) \rightleftharpoons H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g)$,水蒸气的解离度为 2.21×10^{-4};反应(2) $CO_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + \frac{1}{2}O_2(g)$的解离度为 4.8×10^{-4}。求反应(3) $CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2(g)$在该温度下的平衡常数。

解: 设 α 为解离度,则平衡时各物质的量可表示如下。

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$H_2O(g) \rightleftharpoons H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \quad (1)$$

开始	1	0	0
平衡	$1-\alpha$	α	$\frac{1}{2}\alpha$

设开始时 $H_2O(g)$ 为 1 mol,则平衡时总物质的量为 $\left(1+\frac{1}{2}\alpha\right)$ mol。

$$K_{p_1}^{\ominus} = \left(\frac{p}{p^{\ominus}}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{\left(\frac{1}{2}\alpha\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \alpha}{\left(1+\frac{1}{2}\alpha\right)^{\frac{1}{2}}(1-\alpha)} = \left(\frac{1}{2}\alpha\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \alpha$$

$$= (1.105 \times 10^{-4})^{\frac{1}{2}} \times 2.21 \times 10^{-4}$$

$$= 2.323 \times 10^{-6}$$

同理,反应 $CO_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + \frac{1}{2}O_2(g)$ 的 $K_{p_2}^{\ominus} = 7.436 \times 10^{-6}$。

反应(3)=反应(1)-反应(2),则

$$K_{p_3}^{\ominus} = \frac{K_{p_1}^{\ominus}}{K_{p_2}^{\ominus}} = 0.312$$

例 2 在 288 K 将适量 CO_2 引入某容器,测得 CO_2 压力为 $0.025\ 9 \times p^{\ominus}$,若加入过量 $NH_2COONH_4(s)$,平衡后测得系统总压力为 $0.063\ 9 \times p^{\ominus}$。求 288 K 时反应:

$$NH_2COONH_4(s) \rightleftharpoons 2NH_3(g) + CO_2(g)$$

的 $K_p^{\ominus}$。

解: $NH_2COONH_4(s) \rightleftharpoons 2NH_3(g) + CO_2(g)$

开始		$0.025\ 9 \times p^{\ominus}$
平衡	$2p$	$0.025\ 9 \times p^{\ominus} + p$

平衡时总压力:

$$0.025\ 9 \times p^{\ominus} + 3p = 0.063\ 9 \times p^{\ominus}$$

$$p = 0.012\ 67 \times p^{\ominus}$$

$$K_p^{\ominus} = \frac{p_{CO_2} \cdot p_{NH_3}^2}{(p^{\ominus})^3}$$

$$= (0.025\ 9 + 0.012\ 67)(2 \times 0.012\ 67)^2$$

$$= 2.47 \times 10^{-5}$$

例 1,例 2 是已知平衡时的浓度(分压),求平衡常数,这是从实验中获得平衡常数的方法。由于实验中直接测定的物理量不同,如测定系统的总压(p)、密度(ρ)、平均摩尔质量($\overline{M}$)、解离度(α)等,需从所测定的物理量求算平衡时的浓度

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

(分压),再计算平衡常数,在此过程中,平衡时各物理量的正确表示是个关键。

例 3　将 $N_2(g)$ 和 $H_2(g)$ 按 1:3 混合生成 $NH_3(g)$,证明当 $x \ll 1$ 时,平衡 $NH_3(g)$ 的摩尔分数 x 与总压 p 成正比(设气体为理想气体)。

解: 合成氨反应由于反应前后物质的量不相等,总压对平衡浓度有影响,只要正确写出 $K_p^\ominus$ 和平衡浓度的关系式,在此关系式中必然反映出总压 p 和平衡浓度的关系。

反应平衡时各物浓度表示如下:

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$$

开始	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$	
平衡	$\frac{1-x}{4}$	$\frac{3(1-x)}{4}$	x

x 为平衡时 $NH_3(g)$ 的摩尔分数,设总压为 p。

$$K_p^\ominus = \frac{p_{NH_3}^2 (p^\ominus)^2}{p_{H_2}^3 p_{N_2}} = \frac{p^2 x^2 (p^\ominus)^2}{p^4 \left[\frac{3(1-x)}{4}\right]^3 \left(\frac{1-x}{4}\right)}$$

$$= \frac{256 x^2 (p^\ominus)^2}{27(1-x)^4 p^2}$$

当 $x \ll 1$ 时,$1 - x \approx 1$,则

$$K_p^\ominus = \frac{256 x^2 (p^\ominus)^2}{27 p^2}$$

又理想气体 $K_p^\ominus$ 只是温度的函数,在此为常数,即 x = 常数 $\times p$,x 与 p 成正比。

例 4　反应 $2A(g) \rightleftharpoons 2B(g) + C(g)$,设总压力 p,反应解离度为 α。证明 $\frac{p/p^\ominus}{K_p^\ominus}$ 甚大时,α 与 $\sqrt[3]{p}$ 成反比。

解: 用物质的量表示平衡时各物的量,则有

$$2A(g) \rightleftharpoons 2B(g) + C(g)$$

开始	2	0	0
平衡	$2(1-\alpha)$	2α	α

平衡时总物质的量为 $2 + \alpha$。

$$K_p^\ominus = \frac{p_C p_B^2}{p^\ominus p_A^2} = \frac{p\left(\frac{\alpha}{2+\alpha}\right) \cdot p^2 \left(\frac{2\alpha}{2+\alpha}\right)^2}{p^\ominus \left[\frac{2(1-\alpha)}{2+\alpha}\right]^2 p^2}$$

$$= \frac{p\alpha^3}{p^\ominus (2 - 3\alpha + \alpha^3)}$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

或
$$\frac{p}{p^{\ominus}K_p^{\ominus}}=\frac{2-3\alpha+\alpha^3}{\alpha^3}$$

当$\frac{p}{p^{\ominus}K_p^{\ominus}}$很大时，必然 α 很小，$2-3\alpha+\alpha^3\to 2$，则

$$\alpha^3=\frac{2p^{\ominus}K_p^{\ominus}}{p}$$

因为 $p^{\ominus}$ 和 $K_p^{\ominus}$ 均为常数，故 α 与$\sqrt[3]{p}$成反比。

例 3，例 4 虽是证明题，但实际上还是写出平衡浓度(分压)与平衡常数的关系式，平衡浓度可用摩尔分数、物质的量或分压表示。采用何者表示要根据具体情况而定。例如在例 2 中，恒容气相反应用分压表示比较方便。

例 5 298 K 反应 $N_2O_4(g)\rightleftharpoons 2NO_2(g)$ 的 $K_p^{\ominus}=0.155$。

(1) 求总压为 $p^{\ominus}$ 时 N_2O_4 的解离度。

(2) 求总压为$\frac{1}{2}\times p^{\ominus}$ 时 N_2O_4 的解离度。

(3) 求总压为 $p^{\ominus}$，解离前 N_2O_4 和 N_2(惰性气体)物质的量为 1∶1 时 N_2O_4 的解离度。

解：上述反应由于反应物和生成物物质的量不同，因此改变压力和加入惰性气体均要改变平衡浓度，但对 $K_p^{\ominus}$ 无影响。

(1)
$$N_2O_4(g)\rightleftharpoons 2NO_2(g)$$

开始	1	0
平衡	$1-\alpha$	2α

α 为解离度，平衡时总物质的量为 $1+\alpha$。

$$K_p^{\ominus}=\frac{p_{NO_2}^2}{p^{\ominus}p_{N_2O_4}}=\frac{4\alpha^2 p}{p^{\ominus}(1-\alpha^2)}$$

当 $p=p^{\ominus}$ 时，

$$K_p^{\ominus}=\frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2}=0.155,\quad \alpha=0.193$$

(2) 同理，当 $p=\frac{1}{2}p^{\ominus}$ 时，

$$\frac{2\alpha^2}{1-\alpha^2}=0.155,\quad \alpha=0.268$$

(3) 加入惰性气体 N_2 后，平衡时总物质的量为$(2+\alpha)$。

$$K_p^{\ominus}=\frac{4\alpha^2 p}{p^{\ominus}(1-\alpha)(2+\alpha)}$$

当 $p=p^{\ominus}$ 时，

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$K_p^{\ominus} = \frac{4\alpha^2}{(1-\alpha)(2+\alpha)} = 0.155, \quad \alpha = 0.255$$

例 6　293.2 K 时 O_2 在水中的 Henry 定律常数 $k_m = 3.93 \times 10^6$ kPa · kg · mol^{-1}，求 303.2 K 时空气中 O_2 在水中的溶解度。已知 293.2 ~ 303.2 K 时 O_2 在水中溶解热为 −13.04 kJ · mol^{-1}。

解： Henry 定律常数可看成下列平衡的经验平衡常数。

$$O_2(\text{溶液}) \rightleftharpoons O_2(\text{气体})$$

$$k_m = \frac{p_{O_2}}{m_{O_2}}$$

因此该题实质上是讨论温度对平衡常数的影响，则

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{\Delta H}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

$$\ln \frac{k_{303.2}}{k_{293.2}} = \frac{13\,040\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}} \times \left(\frac{1}{293.2\ \text{K}} - \frac{1}{303.2\ \text{K}}\right)$$

$$= 0.176\,4$$

$$\frac{k_{303.2}}{k_{293.2}} = 1.193$$

$$k_{303.2} = 4.69 \times 10^6\ \text{kPa} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

由 Henry 定律常数可求平衡时溶液中 O_2 的质量摩尔浓度：

$$p_{O_2} = 101.325\ \text{kPa} \times 0.21 = 21.28\ \text{kPa}$$

$$m_{O_2} = \frac{p_{O_2}}{k_{303}} = \frac{21.28\ \text{kPa}}{4.69 \times 10^6\ \text{kPa} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

$$= 4.5 \times 10^{-6}\ \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

由平衡常数计算平衡浓度是平衡常数一大用处。例 5，例 6 中显示了压力、温度、惰性气体对平衡的影响。例 6 可以推广，用来计算温度对固体溶解度、液体蒸气压及固体解离压的影响。

例 7　复相反应 $2CuBr_2(s) \rightleftharpoons 2CuBr(s) + Br_2(g)$，在 487 K 下达平衡时 $p_{Br_2} = 0.046 \times p^{\ominus}$，现有 10 L 容器，其中装有过量 $CuBr_2(s)$，并加入 0.1mol $I_2(g)$。由于发生均相反应 $Br_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2BrI(g)$，使系统在 487 K 平衡时总压 $p = 0.746 \times p^{\ominus}$。求 $Br_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2BrI(g)$ 在 487 K 的平衡常数。

解：解法(一)　在加入 I_2 以前 Br_2 的量可以求得，即

$$n_{Br_2} = \frac{pV}{RT}$$

$$= \frac{0.046 \times 100 \times 10^3\ \text{Pa} \times 10 \times 10^{-3}\ \text{m}^3}{8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 487\ \text{K}}$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$= 0.011\ 36\ \text{mol}$$

$$2CuBr_2(s) \rightleftharpoons 2CuBr(s) + Br_2(g) \qquad (1)$$

$$0.011\ 36$$

$$Br_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2BrI(g) \qquad (2)$$

$$0.011\ 36 \quad 0.1 - x \qquad 2x$$

在加入 I_2 后，反应(1)的 Br_2 为反应(2)所消耗，反应(1)平衡发生移动，但由于过量 $CuBr_2(s)$ 存在，系统中 p_{Br_2} 不会改变，因此平衡时各量表示如上，$2x$ mol 表示 BrI 分子的物质的量，平衡体系总物质的量为 $(0.111\ 36 + x)$ mol，利用理想气体状态方程可求出 x。

$$pV = n_{总} RT$$

$$0.746 \times 100 \times 10^3\ \text{Pa} \times 10 \times 10^{-3}\ \text{m}^3 = (0.111\ 36 + x)\ \text{mol} \times 8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 487\ \text{K}$$

$$x = 0.072\ 9$$

$$K_p^{\ominus} = \frac{4x^2}{(0.1 - x) \times 0.011\ 36} = \frac{4 \times (0.072\ 9)^2}{0.027\ 1 \times 0.011\ 36} = 69.05$$

解法(二) 设 p_{BrI} 为平衡时 BrI 的分压，则

$$Br_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2BrI(g)$$

$$p_{Br_2} \qquad p_{I_2} - \frac{p_{BrI}}{2} \qquad p_{BrI}$$

$$p_{Br_2} = 0.046 \times p^{\ominus} = 0.046 \times 100 \times 10^3\ \text{Pa} = 4\ 600\ \text{Pa}$$

$$p_{I_2} = \frac{0.1\ \text{mol} \times 8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 487\ \text{K}}{10 \times 10^{-3}\ \text{m}^3} = 40\ 489.18\ \text{Pa}$$

$$p_{总} = 0.746 \times p^{\ominus} = 0.746 \times 100 \times 10^3\ \text{Pa} = 74\ 600\ \text{Pa}$$

$$p_{BrI} = 2(p_{总} - p_{Br_2} - p_{I_2}) = 59\ 021.64\ \text{Pa}$$

$$K_p^{\ominus} = \frac{p_{BrI}^2}{p_{Br_2}\left(p_{I_2} - \frac{p_{BrI}}{2}\right)} = \frac{(59\ 021.64\ \text{Pa})^2}{4\ 600\ \text{Pa} \times 10\ 978.36\ \text{Pa}} = 68.98$$

例 8 已知在 298 K 时，下列物质的 $\Delta_f H_m^{\ominus}$ 和 $S_m^{\ominus}$ 如下：

	SO_3	SO_2	O_2
$\Delta_f H_m^{\ominus}(B)/(kJ \cdot mol^{-1})$	-395.76	-296.90	0
$S_m^{\ominus}(B)/(J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1})$	256.6	248.11	205.04

总压力为 $p^{\ominus}$，反应前气体中含 SO_2(摩尔分数)0.06，O_2(摩尔分数)0.12，其余为惰性气体。求反应：

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$SO_2(g)+\frac{1}{2}O_2(g)\rightleftharpoons SO_3(g)$$

(1) 在 298 K 时的平衡常数 $K_p^\ominus$。

(2) 在什么温度反应达平衡时有 80% 的 SO_2 被转化(设反应 $\Delta C_p=0$)?

解: (1) $\Delta_rG_m^\ominus=\Delta_rH_m^\ominus-298\ \mathrm{K}\times\Delta_rS_m^\ominus$

$$\Delta_rH_m^\ominus=\Delta_fH_m^\ominus(SO_3,g)-\Delta_fH_m^\ominus(SO_2,g)=-98.86\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$

$$\Delta_rS_m^\ominus=S_m^\ominus(SO_3,g)-\frac{1}{2}S_m^\ominus(O_2,g)-S_m^\ominus(SO_2,g)$$

$$=-94.03\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$$

$$\Delta_rG_m^\ominus=-70\ 839\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}$$

因为　$\Delta_rG_m^\ominus=-RT\ln K_p^\ominus$

所以　$K_p^\ominus(298\ \mathrm{K})=2.61\times10^{12}$

(2) 设平衡温度为 T,因为题中已假设反应的 $\Delta C_p=0$,故 $\Delta_rH_m^\ominus$ 和 $\Delta_rS_m^\ominus$ 均与温度无关。则

$$\Delta_rG_m^\ominus(T)=\Delta_rH_m^\ominus(298\ \mathrm{K})-T\Delta_rS_m^\ominus(298\ \mathrm{K})=-RT\ln K_p^\ominus$$

在转化率为 80% 时,反应的 $K_p^\ominus$ 求算如下。

$$SO_2(g)\quad+\quad\frac{1}{2}O_2(g)\rightleftharpoons SO_3(g)\quad\text{惰性气体}$$

开始	6	12	0	82
平衡	6(1 − 0.8)	12 − 3 × 0.8	6 × 0.8	82

平衡时总物质的量为 97.6 mol。

$$K_p^\ominus=\frac{p_{SO_3}\cdot(p^\ominus)^{\frac{1}{2}}}{p_{SO_2}\cdot p_{O_2}^{1/2}}$$

$$=\frac{p\dfrac{6\times0.8\ \mathrm{mol}}{97.6\ \mathrm{mol}}(p^\ominus)^{\frac{1}{2}}}{\dfrac{6\times0.2\ \mathrm{mol}}{97.6\ \mathrm{mol}}\left(\dfrac{9.6\ \mathrm{mol}}{97.6\ \mathrm{mol}}\right)^{\frac{1}{2}}p^{\frac{3}{2}}}$$

因为 $p=p^\ominus$,所以 $K_p^\ominus=12.75$。

代入上式得

$$-98.86\times10^3\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}+(94.03\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}})T$$

$$=(-8.314\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}})T\ln12.75$$

$$T=858\ \mathrm{K}$$

例 9　在催化剂作用下,乙烯气体通过水柱生成乙醇水溶液,反应为 $C_2H_4(g)+H_2O\longrightarrow C_2H_5OH(aq)$。已知 298 K 时纯乙醇的饱和蒸气压为 7.6×10^3 Pa,其标准态 $c_{C_2H_5OH}^\ominus=1\ \mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$ 时平衡蒸气压为 5.33×10^2 Pa 。各物的

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$\Delta_f G_m^\ominus$ 数据如下：C_2H_5OH(纯)的 $\Delta_f G_m^\ominus$ 为 $-174.77\ kJ\cdot mol^{-1}$；$H_2O$(纯)的 $\Delta_f G_m^\ominus$ 为 $-237.19\ kJ\cdot mol^{-1}$；$C_2H_4$(g)的 $\Delta_f G_m^\ominus$ 为 $68.18\ kJ\cdot mol^{-1}$。求反应的平衡常数。

解：反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 可由各物的标准摩尔生成 Gibbs 自由能求出。

$$\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_f G_m^\ominus(C_2H_5OH, c=1\ mol\cdot dm^{-3}) - \Delta_f G_m^\ominus(H_2O,纯) - \Delta_f G_m^\ominus(C_2H_4,g)$$

在条件中没有给出 $\Delta_f G_m^\ominus(C_2H_5OH, c=1\ mol\cdot dm^{-3})$ 的数据，但此值可通过如下过程求得。

$$\begin{array}{ccc} C_2H_5OH(纯) & \xrightarrow{\Delta G_1} & C_2H_5OH(c=1\ mol\cdot dm^{-3}) \\ \Delta G_2 \Big\downarrow & & \Big\uparrow \Delta G_4 \\ C_2H_5OH(g, 7.6\times10^3\ Pa) & \xrightarrow{\Delta G_3} & C_2H_5OH(g, 5.33\times10^2\ Pa) \end{array}$$

$$\begin{aligned} \Delta G_1 &= \Delta G_2 + \Delta G_3 + \Delta G_4 \\ &= 0 + RT\ln\frac{5.33\times10^2\ Pa}{7.6\times10^3\ Pa} + 0 \\ &= -6.584\ kJ\cdot mol^{-1} \end{aligned}$$

因为 $\Delta G_1 = \Delta_f G_m^\ominus(C_2H_5OH, c=1\ mol\cdot dm^{-3}) - \Delta_f G_m^\ominus(C_2H_5OH,纯)$

所以 $\Delta_f G_m^\ominus(C_2H_5OH, c=1\ mol\cdot dm^{-3}) = -6.584\ kJ\cdot mol^{-1} + (-174.77\ kJ\cdot mol^{-1})$

$$= -181.35\ kJ\cdot mol^{-1}$$

再代入上式求得

$$\Delta_r G_m^\ominus = -12.34\ kJ\cdot mol^{-1}$$

因为 $$\Delta_r G_m^\ominus = -RT\ln K^\ominus$$

所以 $$-12.34\times10^3\ J\cdot mol^{-1} = -8.314\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}\times298\ K\times\ln K^\ominus$$

$$K^\ominus = 145.6$$

平衡常数 $K^\ominus$ 可由反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 求得，而 $\Delta_r G_m^\ominus$ 值可由标准摩尔生成 Gibbs 自由能表值或由标准摩尔生成热焓和标准规定熵表值计算而得。在计算时，需注意物质在溶液中的标准摩尔生成 Gibbs 自由能值不同于纯态时的值，因此必须进行换算。在换算时需知蒸气压数据或饱和溶解度数据。

例 10 反应 $$C(s) + CO_2(g) \rightleftharpoons 2CO(g)$$

$$\Delta_r G_m^\ominus/(J\cdot mol^{-1}) = 170\,255 - 55.19(T/K)\ln(T/K) + 26.15\times10^{-3}(T/K)^2 - 2.43\times10^{-6}(T/K)^3 - 34.27(T/K)$$

(1) 求 $T=1\,200\ K$ 及总压为 $p^\ominus$ 时，CO_2(g)的转化率。

(2) 另分析 $T=873\ K$ 及总压为 $p^\ominus$ 时，反应开始及反应后析出碳的可能性。已知反应开始时气相中 CO_2(g)及 CO(g)的分压为 $0.048\times p^\ominus$ 及 $0.378\times p^\ominus$，而反应后气体中 CO_2(g)及 CO(g)分压为 $0.228\times p^\ominus$ 及 $0.198\times p^\ominus$。

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

解：(1) $T=1\ 200\ \mathrm{K}$ 时，代入上述方程得

$$\Delta_r G_m^\ominus = -41\ 317\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}$$

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

$$-41\ 317\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}} = -8.314\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}} \times 1\ 200\ \mathrm{K} \times \ln K_p^\ominus$$

$$K_p^\ominus = 62.9$$

设 α 为 $CO_2(g)$ 的转化率，则有

$$C(s) + CO_2(g) \rightleftharpoons 2CO(g)$$

平衡　　$1-\alpha$　　2α

$$K_p^\ominus = \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2} = 62.9, \quad \alpha = 0.97$$

(2) 同理，当 $T=873\ \mathrm{K}$ 时，$\Delta_r G_m^\ominus(873\ \mathrm{K}) = 16\ 962\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}$。反应开始时，

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

$$= 16\ 962\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}} + 8.314\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}} \times 873\ \mathrm{K} \times \ln \frac{(0.378p^\ominus)^2}{(0.048p^\ominus)p^\ominus}$$

$$>0$$

反应后

$$\Delta_r G_m = 16\ 962\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}} + 8.314\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}} \times 873\ \mathrm{K} \times \ln \frac{(0.198p^\ominus)^2}{(0.228p^\ominus)\cdot p^\ominus}$$

$$>0$$

$\Delta_r G_m > 0$ 说明正向反应不能进行，而逆向反应能进行，故两种情况均有碳析出。

例 11　已知反应：　$4Na(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2Na_2O(s)$　(1)

$$\Delta_r G_{m,1}^\ominus/(\mathrm{J\cdot mol^{-1}}) = -1\ 276\ 222 + 890.6(T/\mathrm{K}) - 32.34(T/\mathrm{K})\ln(T/\mathrm{K})$$

而反应：　$4Cr(s) + 3O_2(g) \rightleftharpoons 2Cr_2O_3(s)$　(2)

$$\Delta_r H_m^\ominus(298\ \mathrm{K}) = -2\ 256.85\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$

$$\Delta_r S_m^\ominus(298\ \mathrm{K}) = -547.77\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$$

$$\Delta C_{p,m}^\ominus = 56\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$$

(1) 写出反应(2)的 $\Delta_r G_{m,2}$ 与 T 的关系式。

(2) 证明在 $p^\ominus$ 时温度在 1 062 K 以下 $Cr_2O_3(s)$ 才能被 Na(g) 还原。

解：(1) 对反应(2)，

$$\Delta_r S_m^\ominus(T) = \Delta_r S_m^\ominus(298\ \mathrm{K}) + \int_{298\ \mathrm{K}}^{T} \frac{\Delta C_{p,m}^\ominus}{T}\mathrm{d}T$$

$$= \Delta_r S_m^\ominus(298\ \mathrm{K}) + \Delta C_{p,m}^\ominus \ln \frac{T}{298\ \mathrm{K}}$$

$$= -866.81\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}} + 56\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}} \times \ln(T/\mathrm{K})$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$\Delta_r H_m^\ominus(T) = \Delta_r H_m^\ominus(298\ \mathrm{K}) + \int_{298\ \mathrm{K}}^{T} \Delta C_{p,m}^\ominus \mathrm{d}T$$

$$= -2\ 273\ 538\ \mathrm{J \cdot mol^{-1}} + 56\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}} \times T$$

$$\Delta_r G_{m,2}^\ominus/(\mathrm{J \cdot mol^{-1}}) = \Delta_r H_m^\ominus(T) - T\Delta_r S_m^\ominus(T)$$

$$= -2\ 273\ 538 + 922.81(T/\mathrm{K}) - 56(T/\mathrm{K})\ \ln\ (T/\mathrm{K})$$

(2) $4\mathrm{Na(g)} + \mathrm{O_2(g)} \rightleftharpoons 2\mathrm{Na_2O(s)}$ (1)

$4\mathrm{Cr(s)} + 3\mathrm{O_2(g)} \rightleftharpoons 2\mathrm{Cr_2O_3(s)}$ (2)

3 ×(1) −(2)得

$$2\mathrm{Cr_2O_3(s)} + 12\mathrm{Na(g)} \rightleftharpoons 4\mathrm{Cr(s)} + 6\mathrm{Na_2O(s)} \quad (3)$$

$$\Delta_r G_{m,3}^\ominus = 3\Delta_r G_{m,1}^\ominus - \Delta_r G_{m,2}^\ominus$$

$$= -1\ 555\ 128 + 1\ 748.99(T/\mathrm{K}) - 41.02(T/\mathrm{K})\ \ln\ (T/\mathrm{K})$$

当 $T = 1\ 062.9$ K 时，$\Delta_r G_{m,3}^\ominus = 0$。

$$\left(\frac{\partial \Delta_r G_{m,3}^\ominus}{\partial T}\right)_p = 1\ 707.97 - 41.02\ \ln\ (T/\mathrm{K})$$

若 $T < 1\ 062.9$ K，$\left(\frac{\partial \Delta_r G_{m,3}^\ominus}{\partial T}\right)_p > 0$，即在 1 062.9 K 时，温度下降，$\Delta_r G_{m,3}^\ominus < 0$，反应正向进行，此时 $\mathrm{Cr_2O_3(s)}$ 才能被 Na(g) 还原。而温度上升，则 $\Delta_r G_{m,3}^\ominus > 0$，正反应不能进行。

此例可见，$\Delta_r G_m$ 可由化学反应等温式求得，也可用公式 $\Delta_r G_m = \Delta_r H_m - T\Delta_r S_m$ 求得，可用 $\Delta_r G_m$ 来判别反应方向。在例 11 中之所以用 $\Delta_r G_m^\ominus$ 来判别反应方向是因为反应在 $p^\ominus$ 下进行，各物均处于标准态，此时 $\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus$。

例 12 求下列非均相反应在 298 K 时的平衡常数：

$$2\mathrm{Ag(s)} + \mathrm{Hg_2Cl_2(aq)} = 2\mathrm{AgCl(aq)} + 2\mathrm{Hg(l)}$$

已知 $\mathrm{Hg_2Cl_2(s)}$ 和 AgCl(s) 在水中的饱和浓度分别为 6.5×10^{-7} mol · dm^{-3} 和 1.3×10^{-5} mol · dm^{-3}，其标准摩尔生成 Gibbs 自由能分别为 −210.66 kJ · mol^{-1} 和 −109.72 kJ · mol^{-1}。

解：这是一个非均相化学反应，又称杂平衡。欲求平衡常数，需先求 $\Delta_r G_m^\ominus$；欲求 $\Delta_r G_m^\ominus$，需首先求算每个物相的标准摩尔生成 Gibbs 自由能。由于不同物相所取的标准态不同，所以该反应的平衡常数又称杂平衡常数，稳定单质（包括纯的理想气体、纯的固体或液体）的标准态取标准压力 $p^\ominus$ 下自身状态。溶液中溶质的标准态可以取 $c = 1$ mol · dm^{-3}（或 $m = 1$ mol · kg^{-1}）且具有理想溶液性质的那个状态。上述反应当各物处于标准态时可写成

$$2\mathrm{Ag(s},p^\ominus) + \mathrm{Hg_2Cl_2(aq},c^\ominus) = 2\mathrm{AgCl(aq},c^\ominus) + 2\mathrm{Hg(l},p^\ominus)$$

$$\Delta_f G_m^\ominus(\mathrm{Ag,s}) = 0$$

$$\Delta_f G_m^\ominus(\mathrm{Hg,l}) = 0$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$\Delta_f G_m^\ominus(Hg_2Cl_2,aq,c^\ominus) = \Delta_f G_m^\ominus(Hg_2Cl_2,s) + RT\ln\left(\frac{1}{c_a/c^\ominus}\right)$$
$$= -210.66\times10^3\ J\cdot mol^{-1} + 8.314\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$$
$$\times 298\ K\times\ln\frac{1}{6.5\times10^{-7}}$$
$$= -175\ 364\ J\cdot mol^{-1}$$

同理:

$$\Delta_f G_m^\ominus(AgCl,aq,c^\ominus) = \Delta_f G_m^\ominus(AgCl,s) + RT\ln\left(\frac{1}{c_a/c^\ominus}\right)$$
$$= -109.72\times10^3\ J\cdot mol^{-1} + 8.314\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$$
$$\times 298\ K\times\ln\frac{1}{1.3\times10^{-5}}$$
$$= -81\ 846\ J\cdot mol^{-1}$$

所以

$$\Delta_r G_m^\ominus = 2\Delta_f G_m^\ominus(AgCl,aq,c^\ominus) + 2\Delta_f G_m^\ominus(Hg,l) - 2\Delta_f G_m^\ominus(Ag,s) -$$
$$\Delta_f G_m^\ominus(Hg_2Cl_2,aq,c^\ominus)$$
$$= 2\times(-81\ 846\ J\cdot mol^{-1}) + 0 - 0 - (-175\ 364\ J\cdot mol^{-1})$$
$$= 11\ 672\ J\cdot mol^{-1}$$

因为 $\Delta_r G_m^\ominus = -RT\ln K_a^\ominus$

$$11\ 672\ J\cdot mol^{-1} = -8.314\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}\times 298\ K\times\ln K_a^\ominus$$

故 $K_a^\ominus = 9.0\times10^{-3}$

例 13 蒸馏水放在敞开容器中将导致空气中的 CO_2 溶入水中从而改变水的 pH,使其偏离 7,试计算 298 K 时,当空气中的 CO_2 分压为 $4\times10^{-3}\times101\ 325$ Pa 时,该蒸馏水的 pH。

已知 298 K,CO_2 的压力为 101 325 Pa 时,0.100 dm^{-3} 水中含有 1.45×10^{-3} g 分子状态的 CO_2。溶液中存在下列两个平衡:

$$H_2O(l) \rightleftharpoons H^+(aq) + OH^-(aq)$$
$$CO_2(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H^+(aq) + HCO_3^-(aq)$$

纯水的离子积常数 $K_w = 10^{-14}$。

已知:	$H_2O(l)$	$HCO_3^-(aq)$	$CO_2(aq)$
$\frac{\Delta_f G_m^\ominus(298\ K)}{kJ\cdot mol^{-1}}$	−237.178	−586.848	−386.02

解:

$$H_2O(l) \rightleftharpoons H^+(aq) + OH^-(aq) \qquad (1)$$
$$a_{H_2O} = 1 \qquad x+y \qquad x$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$\underset{c_{CO_2}}{CO_2(aq)} + \underset{a_{H_2O}=1}{H_2O(l)} \rightleftharpoons \underset{x+y}{H^+(aq)} + \underset{y}{HCO_3^-(aq)} \quad (2)$$

在反应(2)中,CO_2 在水中分子状态的浓度与水面上的 CO_2 分压呈平衡状态,只要温度恒定,在水中呈分子状态的 CO_2 的浓度不变,将溶液视为理想稀溶液,则 CO_2 浓度与液面上分压关系应符合 Henry 定律:

$$c_{CO_2} = p_{CO_2}/k = p_{CO_2} \Big/ \left(\frac{101\ 325\ \text{Pa}}{1.45 \times 10^{-3} \times 10\ \text{g} \cdot \text{dm}^{-3}/M_{CO_2}} \right)$$

$$= 4 \times 10^{-3} \times 101\ 325\ \text{Pa} \Big/ \left[\frac{101\ 325\ \text{Pa}}{1.45 \times 10^{-3} \times 10\ \text{g} \cdot \text{dm}^{-3}/(44\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1})} \right]$$

$$= 1.318 \times 10^{-6}\ \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$K_c(1) = 10^{-14}(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})^2$$

$$\Delta_r G_m^\ominus(2) = \Delta_f G_m^\ominus(H^+, c^\ominus) + \Delta_f G_m^\ominus(HCO_3^-, c^\ominus) - \Delta_f G_m^\ominus(CO_2, c^\ominus) - \Delta_f G_m^\ominus(H_2O, l)$$

$$= [0 + (-586.848) - (-386.02) - (-237.178)]\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= 36.35\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$K_c^\ominus(2) = \exp[-\Delta_r G_m^\ominus(2)/RT]$$

$$= \exp[-36\ 350\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}/(8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298\ \text{K})]$$

$$= 4.276 \times 10^{-7}$$

$$K_c(2) = K_c^\ominus(2)(c^\ominus)^{\sum \nu_B} = K_c^\ominus(2)c^\ominus = 4.276 \times 10^{-7}\ \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$K_c(1) = (x+y)x$$

$$K_c(2) = (x+y)y/c_{CO_2}$$

$$\begin{cases} (x+y)x = 10^{-14}(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})^2 \\ (x+y)y/(1.318 \times 10^{-6}\ \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}) = 4.276 \times 10^{-7}\ \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \end{cases}$$

联立两式解得

$$[OH^-] = x = 1.32 \times 10^{-8}\ \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$[H^+] = x + y = K_c(1)/[OH^-] = 7.574 \times 10^{-7}\ \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$\text{pH} = -\lg a_{H^+} = -\lg \frac{\gamma c_{H^+}}{c^\ominus} = -\lg \frac{1 \times 7.574 \times 10^{-7}}{1} = 6.12$$

三、习 题 解 答

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 $\lg K_p^\ominus = 2\ 150\ \text{K}/T - 2.216$,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 时,总压为 100.00 kPa 时,问在什么温度以下

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

(或以上)反应才能向生成产物的方向进行?

解: 要使反应向生成物的方向进行,必须使 $\Delta_r G_m < 0$,即

$$\Delta_r G_m = -RT \ln K_p^\ominus + RT \ln Q_p < 0$$

$$\lg Q_p < \lg K_p^\ominus$$

现已知 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,则相应的摩尔分数分别为 0.25,0.40,0.24 和 0.11。所以

$$\lg\left(\frac{0.24 \times 0.11}{0.25 \times 0.40}\right) < \frac{2\ 150\ \mathrm{K}}{T} - 2.216$$

解得 $T < 1\ 313\ \mathrm{K}$。

2. $PCl_5(g)$的分解反应为 $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$,在 523 K 和 100 kPa 下达成平衡,测得平衡混合物的密度 $\rho = 2.695\ \mathrm{kg \cdot m^{-3}}$。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) $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$

开始	n	0	0
平衡	$n(1-\alpha)$	$n\alpha$	$n\alpha$

设 α 为解离度,平衡时总物质的量为 $n(1+\alpha)$。平衡系统中:

$$pV = n(1+\alpha)RT$$

$$n = \frac{m_{PCl_5}}{M_{PCl_5}} = \frac{m_{混}}{M_{PCl_5}}$$

m_{PCl_5}和 $m_{混}$ 表示开始时 PCl_5 的质量和混合气体的质量。

$$p = \frac{m_{混}}{V} \times \frac{1}{M_{PCl_5}}(1+\alpha)RT$$

$$= \rho \frac{1+\alpha}{M_{PCl_5}}RT$$

$$\alpha = \frac{pM_{PCl_5}}{\rho RT} - 1$$

$$= \frac{100 \times 10^3\ \mathrm{Pa} \times 208.2 \times 10^{-3}\ \mathrm{kg \cdot mol^{-1}}}{2.695\ \mathrm{kg \cdot m^{-3}} \times 8.314\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}} \times 523\ \mathrm{K}} - 1$$

$$= 0.777$$

另解

(1)

$$M_{PCl_5} = 208.2 \times 10^{-3}\ \mathrm{kg \cdot mol^{-1}}$$

$$M_{PCl_3} = 137.13 \times 10^{-3}\ \mathrm{kg \cdot mol^{-1}}$$

$$M_{Cl_2} = 70.9 \times 10^{-3}\ \mathrm{kg \cdot mol^{-1}}$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$\overline{M}=\frac{n(1-\alpha)M_{PCl_5}+n\alpha M_{PCl_3}+n\alpha M_{Cl_2}}{n(1-\alpha)+n\alpha+n\alpha}$$

$$p=\frac{n_{总}}{V}RT=\frac{m_{总}}{\overline{M}}\frac{1}{V}RT=\rho\frac{RT}{\overline{M}}$$

即
$$p\overline{M}=\rho RT$$

代入 $\overline{M}$ 的表示式可求出 $\alpha=0.777$。

(2) 以 1 mol PCl_5 为基准,则

$$K_p^{\ominus}=\frac{p_{PCl_3}\cdot p_{Cl_2}}{p_{PCl_5}p^{\ominus}}=\frac{p\left(\frac{\alpha}{1+\alpha}\right)^2}{p^{\ominus}\left(\frac{1-\alpha}{1+\alpha}\right)}$$

当 $p=p^{\ominus}$,$\alpha=0.777$ 时,有

$$K_p^{\ominus}=1.52$$

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m^{\ominus}&=-RT\ln K_p^{\ominus}\\&=-8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times 523\ \text{K}\times\ln 1.52\\&=-1.82\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

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 $H_2O(g)$,问最少需通入物质的量为多少的 $CO_2(g)$,才能使 $Na_2CO_3(s)$ 全部转变成 $NaHCO_3(s)$?

(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 $NaHCO_3(s)$,问混合气体中 $H_2O(g)$ 的分压应为多少才不致使 $NaHCO_3(s)$ 分解?

解:(1) 欲使 $Na_2CO_3(s)$ 全部转变成 $NaHCO_3(s)$,应满足

$$Q_p>K_p^{\ominus}$$

即
$$\left(\frac{nRT}{V}\right)\times p_{H_2O}>0.231\times(100\ 000\ \text{Pa})^2$$

上式中 p_{H_2O} 为剩余 0.1 mol $H_2O(g)$ 的分压,n 为使 $NaHCO_3(s)$ 不分解需通入 $CO_2(g)$ 的物质的量。解得

$$n>0.24\ \text{mol}$$

故最少需通入 $CO_2(g)$ 的物质的量为

$$(0.1+0.24)\ \text{mol}=0.34\ \text{mol}$$

(2) 设混合气体中 $H_2O(g)$ 的分压为 p_{H_2O} 时才不致使 $NaHCO_3(s)$ 分解,当生成的 $NaHCO_3(s)$ 与 $CO_2(g)$,$H_2O(g)$ 处于平衡时,有

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$Q_p = K_p^\ominus$$

即 $$p_{H_2O} \times p_{CO_2} = p_{H_2O} \times (101\ 325\ \text{Pa} - p_{H_2O}) = 0.231 \times (100\ 000\ \text{Pa})^2$$

解得 $$p_{H_2O} = 34.6\ \text{kPa}$$

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和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) $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$

平衡 $\frac{1}{4}(1-x)$ $\frac{3}{4}(1-x)$ x

设 x 为平衡时混合气体中 NH_3 的摩尔分数。

$$K_p^\ominus = \frac{p_{NH_3}^2 (p^\ominus)^2}{p_{N_2} p_{H_2}^3} = \frac{p^2 (p^\ominus)^2 x^2}{p^4 \frac{1}{4}(1-x)\left[\frac{3}{4}(1-x)\right]^3}$$

$$= \frac{(0.038\ 5)^2}{\frac{3^3}{4^4}(1-0.038\ 5)^4} \times \left(\frac{100\ \text{kPa}}{1\ 000\ \text{kPa}}\right)^2$$

$$= 1.64 \times 10^{-4}$$

(2) 由(1)可得

$$p = \left\{ \frac{(p^\ominus)^2 x^2}{\frac{1}{4}(1-x)\left[\frac{3}{4}(1-x)\right]^3 K_p^\ominus} \right\}^{\frac{1}{2}}$$

当 $x = 0.05$ 时，$p = 1.332 \times 10^6\ \text{Pa}$。

5. 反应 $C(s) + 2H_2(g) \rightleftharpoons CH_4(g)$ 的 $\Delta_r G_m^\ominus(1\ 000\ \text{K}) = 19.29\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$。若参加反应气体的摩尔分数分别为 $x_{CH_4} = 0.10$，$x_{H_2} = 0.80$，$x_{N_2} = 0.10$，试问在1 000 K和100 kPa压力下，能否有 $CH_4(g)$ 生成？

解： $\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln Q_p$

$$Q_p = \frac{p^\ominus p_{CH_4}}{p_{H_2}^2} = \frac{0.1(p^\ominus)^2}{0.64(p^\ominus)^2} = 0.156\ 3$$

$$\Delta_r G_m = 19\ 290\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} + 8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 1\ 000\ \text{K} \times \ln 0.156\ 3$$

$$= 3\ 859.4\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} > 0$$

所以不可能有 $CH_4(g)$ 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：

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$H_2(g) + CO_2(g) \rightleftharpoons H_2O(g) + CO(g) \quad (1)$$

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)和金属钴 Co(s),在容器中又增加了如下两个平衡:

$$CoO(s) + H_2(g) \rightleftharpoons Co(s) + H_2O(g) \quad (2)$$

$$CoO(s) + CO(g) \rightleftharpoons Co(s) + CO_2(g) \quad (3)$$

经分析知容器中的水蒸气的摩尔分数为 0.30。试计算这三个反应用摩尔分数表示的平衡常数。

解: $H_2(g) + CO_2(g) \rightleftharpoons H_2O(g) + CO(g)$

平衡 $0.10-\alpha$ $0.20-\alpha$ α α

α 为平衡时 CO 物质的量,$n_{总}=0.30$ mol。

$$\alpha = n_{总}\, x_{H_2O} = 0.30\ \text{mol} \times 0.1 = 0.03\ \text{mol}$$

$$K_1 = \frac{\left(\frac{\alpha}{0.30}\right)^2}{\frac{0.10-\alpha}{0.30} \times \frac{0.20-\alpha}{0.30}} = 7.563 \times 10^{-2}$$

在反应(1)和反应(2)中,若用去一份 $H_2(g)$就生成一份 $H_2O(g)$。在反应(1)和反应(3)中,一份 CO_2 对应一份 CO。系统中总物质的量不变,$n_{总}=0.30$ mol。

$$\alpha_{H_2O} = 0.30\ \text{mol} \times 0.3 = 0.09\ \text{mol}$$

$$\alpha_{H_2} = 0.10\ \text{mol} - 0.09\ \text{mol} = 0.01\ \text{mol}$$

$$K_2 = \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}} = \frac{\alpha_{H_2O}}{\alpha_{H_2}} = \frac{0.09\ \text{mol}}{0.01\ \text{mol}} = 9$$

因为(3)=(2)-(1),所以

$$K_3 = \frac{K_2}{K_1} = \frac{9}{0.075\ 63} = 119$$

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 时这些物质的标准摩尔 Gibbs 自由能分别为 $\Delta_f G_m^{\ominus}(CH_4,g) = -33.08\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,$\Delta_f G_m^{\ominus}(C_6H_6,g) = 162.0\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,$\Delta_f G_m^{\ominus}(C_6H_5CH_3,g) = 172.4\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,$\Delta_f G_m^{\ominus}(H_2,g) = 0$。

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

解：(1) $CH_4(g) + C_6H_6(g) \rightleftharpoons C_6H_5CH_3(g) + H_2(g)$

开始	1	1	0	0
平衡	$1-\alpha$	$1-\alpha$	α	α

设 α 为解离度，平衡时总物质的量为 2 mol。

$$\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_f G_m^\ominus(C_6H_5CH_3,g) + \Delta_f G_m^\ominus(H_2,g) - \Delta_f G_m^\ominus(CH_4,g) - \Delta_f G_m^\ominus(C_6H_6,g)$$
$$= 43.48\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\ln K_p^\ominus = -\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{RT} = -10.459$$

$$K_p^\ominus = 2.87 \times 10^{-5}$$

$$K_p^\ominus = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)^2} = 2.87 \times 10^{-5}$$

$$\alpha = 5.36 \times 10^{-3}$$

$$x_{\text{甲苯}} = \frac{\alpha}{2} = 0.002\ 7$$

(2) $C_6H_5CH_3(g) + H_2(g) \rightleftharpoons CH_4(g) + C_6H_6(g)$

平衡	$1-y$	$1-y$	y	y

设此逆反应平衡常数为 $K_p^{\ominus'}$，则

$$K_p^{\ominus'} = \frac{1}{K_p^\ominus} = 3.48 \times 10^4$$

$$K_p^{\ominus'} = \frac{y^2}{(1-y)^2} = 3.48 \times 10^4$$

$$y = 0.995$$

即甲苯转化率为 99.5%。

8. 在 298 K 时，$NH_4HS(s)$ 在一真空瓶中的分解为 $NH_4HS(s) \rightleftharpoons NH_3(g) + H_2S(g)$。

(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) $K_p^\ominus = \frac{p_{NH_3}}{p^\ominus} \times \frac{p_{H_2S}}{p^\ominus} = \left(\frac{33.33\ \text{kPa}}{100\ \text{kPa}}\right)^2 = 0.111$

(2) 设平衡时 $H_2S(g)$ 的分压为 x，则

$$K_p^\ominus = \left(\frac{40.00\ \text{kPa} + x}{p^\ominus}\right) \times \frac{x}{p^\ominus} = 0.111$$

解得

$$x = 18.87\ \text{kPa}$$

$$p_{\text{总}} = 40.00\ \text{kPa} + 18.87\ \text{kPa} + 18.87\ \text{kPa} = 77.74\ \text{kPa}$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

9. 在 870 K 和 100 kPa 时，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）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 $\gamma_{CO_2} = 1.09$，$\gamma_{H_2} = 1.10$，$\gamma_{CO} = 1.23$，$\gamma_{H_2O} = 0.77$，则平衡应向何方移动？

解：（1）对理想气体有

$$\left(\frac{\partial \ln K_p^\ominus}{\partial p}\right)_T = 0, \qquad \left(\frac{\partial \ln K_c^\ominus}{\partial p}\right)_T = 0$$

$$\left(\frac{\partial \ln K_x}{\partial p}\right)_T = -\frac{\sum_B \nu_B}{p}$$

因为该反应的 $\sum_B \nu_B = 0$，故 $\left(\frac{\partial \ln K_x}{\partial p}\right)_T = 0$，即增加或降低压力对平衡无影响。

（2）$K_f^\ominus = K_p^\ominus K_\gamma = K_p^\ominus \dfrac{\gamma_{CO_2}\gamma_{H_2}}{\gamma_{CO}\gamma_{H_2O}}$

因为 $\gamma_{CO_2}\gamma_{H_2} > \gamma_{CO}\gamma_{H_2O}$，所以 $K_\gamma > 1$。又因为 $K_f^\ominus$ 只是温度的函数，在一定温度下有定值，而 $K_\gamma > 1$，当压力从 $p^\ominus$ 增加至 500 $p^\ominus$ 时，$K_p^\ominus$ 必然减小，因为 $K_p^\ominus = K_x\left(\frac{p}{p^\ominus}\right)^{\sum_B \nu_B} = K_x$，所以 K_x 下降，平衡向左移动。

10. 298 K 时，已知甲醇蒸气的标准摩尔生成 Gibbs 自由能 $\Delta_f G_m^\ominus(CH_3OH, g)$ 为 $-161.92\ kJ \cdot mol^{-1}$，试求甲醇液体的标准摩尔生成 Gibbs 自由能 $\Delta_f G_m^\ominus(CH_3OH, l)$。已知该温度下甲醇液体的饱和蒸气压为 16.343 kPa。设蒸气为理想气体。

解：

$$\begin{array}{lcl} 298\ K, 100.000\ kPa & CH_3OH(g) & \xrightarrow{\Delta G_m} CH_3OH(l) \\ & \Big\downarrow \Delta G_{m,1} & \Big\uparrow \Delta G_{m,3} \\ 298\ K, 16.343\ kPa & CH_3OH(g) & \xrightarrow{\Delta G_{m,2}} CH_3OH(l) \end{array}$$

$$\Delta G_m = \Delta G_{m,1} + \Delta G_{m,2} + \Delta G_{m,3}$$

$$\approx \int_{100\ kPa}^{16.343\ kPa} V_g dp = \int_{100\ kPa}^{16.343\ kPa} \frac{RT}{p} dp$$

$$= 8.314\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} \times 298\ K \times \ln 0.163\ 43$$

$$= -4.488\ kJ \cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_f G_m^\ominus(l) = \Delta G_m + \Delta_f G_m^\ominus(g) = -166.4\ kJ \cdot mol^{-1}$$

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

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$NO_2(g)$,压力为 30.4 kPa。试求该过程的 Gibbs 自由能变化值 $\Delta_r G$。

解：查附录表可知 $\Delta_f G_m^\ominus(NO_2,g) = 51.31\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，$\Delta_f G_m^\ominus(N_2O_4,g) = 97.89\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$。

$$\begin{array}{ccc} N_2O_4(g) & \xrightarrow{\Delta_r G} & 2NO_2(g) \\ 0.01\ \text{kg},202.6\ \text{kPa},298\ \text{K} & & 0.01\ \text{kg},30.4\ \text{kPa},298\ \text{K} \\ \Delta G_1 \downarrow & & \uparrow \Delta G_3 \\ N_2O_4(g) & \xrightarrow{\Delta G_2} & 2NO_2(g) \\ 0.01\ \text{kg},p^\ominus,298\ \text{K} & & 0.01\ \text{kg},p^\ominus,298\ \text{K} \end{array}$$

$$\Delta_r G = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3$$

$$\Delta G_1 = n_{N_2O_4} RT \ln\left(\frac{100\ \text{kPa}}{202.6\ \text{kPa}}\right)$$

$$= \frac{10\ \text{g}}{92\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}} \times 8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \times 298\ \text{K} \times \ln\left(\frac{100}{202.6}\right)$$

$$= -190.1\ \text{J}$$

$$\Delta G_2 = n_{NO_2}\Delta_f G_m^\ominus(NO_2,g) - n_{N_2O_4}\Delta_f G_m^\ominus(N_2O_4,g)$$

$$= \frac{10\ \text{g}}{46\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}} \times 51.31\times10^3\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1} - \frac{10\ \text{g}}{92\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}} \times 97.89\times10^3\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$= 514.1\ \text{J}$$

$$\Delta G_3 = n_{NO_2} RT \ln\left(\frac{30.4\ \text{kPa}}{100\ \text{kPa}}\right)$$

$$= \frac{10\ \text{g}}{46\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}} \times 8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \times 298\ \text{K} \times \ln\left(\frac{30.4}{100}\right)$$

$$= -641.3\ \text{J}$$

所以 $\Delta_r G = -190.1\ \text{J} + 514.1\ \text{J} - 641.3\ \text{J} = -317.3\ \text{J}$

12. 对某气相反应，证明：

$$\left(\frac{\mathrm{d}\ln K_c^\ominus}{\mathrm{d}T}\right)_p = \frac{\Delta_r U_m^\ominus}{RT^2}$$

解：设气体为理想气体，则

$$K_a^\ominus = K_f^\ominus = K_p^\ominus = K_c^\ominus\left(\frac{c^\ominus RT}{p^\ominus}\right)^{\sum_B \nu_B}$$

$$\left(\frac{\mathrm{d}\ln K_c^\ominus}{\mathrm{d}T}\right)_p = \left(\frac{\mathrm{d}\ln K_p^\ominus}{\mathrm{d}T}\right)_p - \frac{\sum_B \nu_B}{T}$$

$$= \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT^2} - \frac{\Delta(pV)}{RT^2} = \frac{\Delta_r U_m^\ominus}{RT^2}$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

13. 银可能受到 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 $H_2S(g)$ 的标准摩尔生成 Gibbs 自由能 $\Delta_f G_m^\ominus$ 分别为 $-40.26\ kJ \cdot mol^{-1}$ 和 $-33.02\ kJ \cdot mol^{-1}$。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 发生腐蚀？

解： (1) $\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln Q_p$

$$\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_f G_m^\ominus(Ag_2S,s) - \Delta_f G_m^\ominus(H_2S,g)$$
$$= -7.24\ kJ \cdot mol^{-1}$$

$$Q_p = \frac{p_{H_2}}{p_{H_2S}} = 1$$

故 $$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus = -7.24\ kJ \cdot mol^{-1} < 0$$

可能发生腐蚀生成 $Ag_2S(s)$。

(2) 设 $H_2S(g)$ 的摩尔分数为 x，则

$$Q_p = \frac{1-x}{x}$$

$$\Delta_r G_m = -7.24 \times 10^3\ J \cdot mol^{-1} + 8.314\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} \times 298\ K \times \ln\frac{1-x}{x} > 0$$

$$\ln\frac{1-x}{x} > 2.922$$

$$x < 0.051$$

$H_2S(g)$ 的摩尔分数应低于 0.051 才不至于使 Ag 发生腐蚀。

14. 已知在 298 K 和 100 kPa 压力下，反应 $CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2(g)$，将各气体视为理想气体，试计算：

(1) 298 K 下反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$；

(2) 596 K，500 kPa 下反应的 $\Delta_r H_m$，$\Delta_r S_m$；

(3) 596 K 下反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 及 $K_p^\ominus$。

需要的热力学数据如 $\Delta_f H_m^\ominus$，$S_m^\ominus$，$C_{p,m}$ 请从附录的数据表中查阅。

解： (1) $\Delta_r H_m^\ominus = \sum_B \nu_B \Delta_f H_m^\ominus(B,298\ K)$

$$= (-393.509 + 0 + 241.818 + 110.525)\ kJ \cdot mol^{-1}$$
$$= -41.166\ kJ \cdot mol^{-1}$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$\Delta_r S_m^\ominus(298\ \mathrm{K}) = \sum_B \nu_B S_m^\ominus(\mathrm{B},298\ \mathrm{K})$$
$$= (213.74 + 130.684 - 197.674 - 188.825)\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$$
$$= -42.075\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$$

$$\Delta_r C_p = \sum_B \nu_B C_{p,m}(\mathrm{B})$$
$$= (37.11 + 28.824 - 29.142 - 33.577)\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$$
$$= 3.215\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus(298\ \mathrm{K}) = \Delta_r H_m^\ominus(298\ \mathrm{K}) - T\Delta_r S_m^\ominus(298\ \mathrm{K}) = -28.63\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$

(2) 对理想气体,596 K,500 kPa 下反应的 $\Delta_r H_m$ 与 596 K,100 kPa 下反应的 $\Delta_r H_m^\ominus(596\ \mathrm{K})$相同。

$$\Delta_r H_m(596\ \mathrm{K}) = \Delta_r H_m^\ominus(596\ \mathrm{K}) = \Delta_r H_m^\ominus(298\ \mathrm{K}) + \int_{298\ \mathrm{K}}^{596\ \mathrm{K}} \Delta_r C_p \mathrm{d}T$$
$$= -40.21\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$

$$\Delta_r S_m^\ominus(596\ \mathrm{K}) = \Delta_r S_m^\ominus(298\ \mathrm{K}) + \int_{298\ \mathrm{K}}^{596\ \mathrm{K}} \frac{\Delta_r C_p}{T}\mathrm{d}T = -39.85\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$$

因为$\left(\frac{\partial \Delta S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial \Delta V}{\partial T}\right)_p$

现 $\Delta V = 0$,故

$$\Delta_r S_m(596\ \mathrm{K}) = \Delta_r S_m^\ominus(596\ \mathrm{K}) = -39.85\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$$

(3) $\Delta_r G_m^\ominus(596\ \mathrm{K}) = \Delta_r H_m^\ominus(596\ \mathrm{K}) - T\Delta_r S_m^\ominus(596\ \mathrm{K}) = -16.46\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$

$$K_p^\ominus = \exp\left[-\frac{\Delta_r G_m^\ominus(596\ \mathrm{K})}{RT}\right] = 27.71$$

15. 已知反应$(CH_3)_2CHOH(g) \rightleftharpoons (CH_3)_2CO(g) + H_2(g)$的 $\Delta C_{p,m}^\ominus = 16.72\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$。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 $\ln K_p^\ominus - f(T)$的函数关系式;

(2) 计算 500 K 时的 $K_p^\ominus$ 值。

解: (1) $\Delta_r H_m^\ominus(T) = \Delta_r H_m^\ominus(298\ \mathrm{K}) + \int_{298\ \mathrm{K}}^{T} \Delta C_{p,m}^\ominus \mathrm{d}T$
$$= 61\,500\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}} + 16.72\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}} \times (T - 298\ \mathrm{K})$$
$$= 56\,517.44\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}} + 16.72\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}} \times T$$

$$\frac{\mathrm{d}\ln K_p^\ominus}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta_r H_m^\ominus(T)}{RT^2}$$

所以 $\ln \frac{K_p^\ominus(T)}{0.36} = \int_{457\ \mathrm{K}}^{T} \left[\frac{56\,517.44\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}} + 16.72\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}} \times T}{RT^2}\right]\mathrm{d}T$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$\ln K_p^{\ominus}(T) = 1.533 + 2.011 \times \ln (T/\mathrm{K}) - \frac{6\,797.86}{T/\mathrm{K}}$$

(2) $\ln K_p^{\ominus}(500\ \mathrm{K}) = 1.533 + 2.011 \times \ln 500 - \frac{6\,797.86}{500} = 0.435$

$$K_p^{\ominus}(500\ \mathrm{K}) = 1.54$$

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

$$\Delta_f G_m^{\ominus}(\mathrm{MnO}) = (-3\,849 \times 10^2 + 74.48\ T/\mathrm{K})\ \mathrm{J \cdot mol^{-1}}$$

$$\Delta_f G_m^{\ominus}(\mathrm{CO}) = (-1\,163 \times 10^2 - 83.89\ T/\mathrm{K})\ \mathrm{J \cdot mol^{-1}}$$

$$\Delta_f G_m^{\ominus}(\mathrm{CO_2}) = -3\,954 \times 10^2\ \mathrm{J \cdot mol^{-1}}$$

(1) 试用计算说明在 0.133 Pa 的真空条件下,用碳粉还原固态 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:

$$2\mathrm{MnO(s)} + \mathrm{C(s)} = 2\mathrm{Mn(s)} + \mathrm{CO_2(g)}$$

解: (1) 还原反应为

$$\mathrm{MnO(s)} + \mathrm{C(s)} = \mathrm{Mn(s)} + \mathrm{CO(g)}$$

$$\Delta_r G_m^{\ominus} = \Delta_f G_m^{\ominus}(\mathrm{CO,g}) - \Delta_f G_m^{\ominus}(\mathrm{MnO,s})$$

$$= (2\,686 \times 10^2 - 158.37\ T/\mathrm{K})\ \mathrm{J \cdot mol^{-1}}$$

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^{\ominus} + RT \ln Q_p = \Delta_r G_m^{\ominus} + RT \ln \left(\frac{p_{\mathrm{CO}}}{p^{\ominus}}\right)$$

$$= (2\,686 \times 10^2 - 270.86\ T/\mathrm{K})\ \mathrm{J \cdot mol^{-1}}$$

在最低还原温度时,$\Delta_r G_m = 0$,由此可得 $T = 992\ \mathrm{K}$。

(2) $\Delta_r G_m^{\ominus} = \Delta_f G_m^{\ominus}(\mathrm{CO_2,g}) - 2\Delta_f G_m^{\ominus}(\mathrm{MnO,s})$

$$= (3\,744 \times 10^2 - 148.96\ T/\mathrm{K})\ \mathrm{J \cdot mol^{-1}}$$

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^{\ominus} + RT \ln \left(\frac{p_{\mathrm{CO_2}}}{p^{\ominus}}\right)$$

$$= 115.04 \times 10^3\ \mathrm{J \cdot mol^{-1}} > 0$$

故在该条件下,还原反应不可能按(2)式进行。

17. 从 $\mathrm{NH_3(g)}$ 制备 $\mathrm{HNO_3}$ 的一种工业方法,是将 $\mathrm{NH_3(g)}$ 与空气的混合物通过高温下的金属 Pt 催化剂,主要反应为 $4\mathrm{NH_3(g)} + 5\mathrm{O_2(g)} = 4\mathrm{NO(g)} + 6\mathrm{H_2O(g)}$。试计算 1 073 K 时的标准平衡常数。设反应的 $\Delta_r H_m^{\ominus}$ 不随温度而改变,所需热力学数据从附录查阅。

解: 查附录Ⅳ表 16 得如下数据。

	$\mathrm{NH_3(g)}$	$\mathrm{H_2O(g)}$	$\mathrm{NO(g)}$	$\mathrm{O_2(g)}$
$\Delta_f H_m^{\ominus}(298\ \mathrm{K})/(\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}})$	-46.11	-241.818	90.25	0
$\Delta_f G_m^{\ominus}(298\ \mathrm{K})/(\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}})$	-16.45	-228.572	86.55	0

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

由以上数据求得

$\Delta_r H_m^\ominus(298\ \mathrm{K}) = -905.468\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$

$\Delta_r G_m^\ominus(298\ \mathrm{K}) = -959.432\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$

$$\ln K_p^\ominus(298\ \mathrm{K}) = -\frac{\Delta_r G_m^\ominus(298\ \mathrm{K})}{RT} = 387.2$$

$K_p^\ominus(298\ \mathrm{K}) = 1.44 \times 10^{168}$

假定 $\Delta_r H_m^\ominus$ 不随温度而改变,则有

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

$$\ln \frac{K_p^\ominus(1\ 073\ \mathrm{K})}{K_p^\ominus(298\ \mathrm{K})} = \frac{-905.468 \times 10^3\ \mathrm{J \cdot mol^{-1}}}{8.314\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}} \times \left(\frac{1}{298\ \mathrm{K}} - \frac{1}{1\ 073\ \mathrm{K}}\right) = -263.96$$

$\ln K_p^\ominus(1\ 073\ \mathrm{K}) = -263.97 + 387.2 = 123.2$

$K_p^\ominus(1\ 073\ \mathrm{K}) = 3.2 \times 10^{53}$

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。试根据下述数据,说明在 823 K 和气体压力为 100 kPa 的反应条件下,银催化剂是否有可能被氧化为氧化银。已知 $Ag_2O(s)$ 的 $\Delta_f G_m^\ominus = -11.20\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$, $\Delta_f H_m^\ominus = -31.05\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$。$O_2(g)$, $Ag_2O(s)$, $Ag(s)$ 在 298 ~ 823 K 的温度区间内的平均定压摩尔热容分别为 $29.36\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$, $65.86\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$, $25.35\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$。

解: $2Ag(s) + \frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow Ag_2O(s)$

$\Delta_r C_{p,m} = 0.48\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$

$\Delta_r H_m^\ominus(298\ \mathrm{K}) = -31.05\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$

$$\Delta_r H_m^\ominus(T) = \Delta_r H_m^\ominus(298\ \mathrm{K}) + \int_{298\ \mathrm{K}}^{T} \Delta_r C_{p,m}\,\mathrm{d}T$$

$$= -31\ 050\ \mathrm{J \cdot mol^{-1}} + 0.48\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}} \times (T - 298\ \mathrm{K})$$

$\Delta_r G_m^\ominus(298\ \mathrm{K}) = -11.20\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$

$$\frac{\Delta_r G_m^\ominus(823\ \mathrm{K})}{823\ \mathrm{K}} - \frac{\Delta_r G_m^\ominus(298\ \mathrm{K})}{298\ \mathrm{K}} = -\int_{298\ \mathrm{K}}^{823\ \mathrm{K}} \frac{\Delta_r H_m^\ominus(T)}{T^2}\mathrm{d}T$$

$\Delta_r G_m^\ominus(823\ \mathrm{K}) = 23.62\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$

$\Delta_r G_m(823\ \mathrm{K}) = \Delta_r G_m^\ominus(823\ \mathrm{K}) + RT \ln Q_p$

$$Q_p = \left(\frac{p_{O_2}}{p^\ominus}\right)^{-\frac{1}{2}} = (0.21)^{-\frac{1}{2}}$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

所以 $\Delta_r G_m(823\ \mathrm{K}) = 28.96\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}} \gg 0$

故不能生成$Ag_2O(s)$。

19. 已知 $Br_2(g)$的标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus = 30.91\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$,标准摩尔生成 Gibbs 自由能 $\Delta_f G_m^\ominus = 3.11\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$。设 $\Delta_r H_m^\ominus$ 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: $Br_2(l) \rightleftharpoons Br_2(g)$

(1) $\Delta G_m^\ominus(298\ \mathrm{K}) = -RT \ln K_p^\ominus(298\ \mathrm{K}) = -RT \ln \left(\frac{p_{Br_2}}{p^\ominus}\right)$

$$\ln \left(\frac{p_{Br_2}}{p^\ominus}\right) = -\frac{\Delta G_m^\ominus(298\ \mathrm{K})}{RT} = -\frac{\Delta_f G_m^\ominus(Br_2, g, 298\ \mathrm{K})}{RT} = -1.255\ 3$$

$$\frac{p_{Br_2}}{p^\ominus} = 0.285, \quad p_{Br_2} = 28.5\ \mathrm{kPa}$$

(2) $$\ln \frac{K_p^\ominus(323\ \mathrm{K})}{K_p^\ominus(298\ \mathrm{K})} = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{R}\left(\frac{1}{298\ \mathrm{K}} - \frac{1}{323\ \mathrm{K}}\right)$$

$$= \frac{30\ 910\ \mathrm{J \cdot mol^{-1}}}{8.314\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}}\left(\frac{1}{298\ \mathrm{K}} - \frac{1}{323\ \mathrm{K}}\right)$$

$$= 0.965\ 6$$

$$\frac{K_p^\ominus(323\ \mathrm{K})}{K_p^\ominus(298\ \mathrm{K})} = 2.626$$

$$K_p^\ominus(323\ \mathrm{K}) = 0.748\ 5$$

$$p_{Br_2} = 74.85\ \mathrm{kPa}$$

(3) 沸腾时,$p_{Br_2} = p^\ominus$,即 $K_p^\ominus(T) = 1$,则

$$\ln \frac{K_p^\ominus(298\ \mathrm{K})}{K_p^\ominus(T)} = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{R}\left(\frac{1}{T_b} - \frac{1}{298\ \mathrm{K}}\right)$$

$$\ln 0.285 = \frac{30\ 910\ \mathrm{J \cdot mol^{-1}}}{8.314\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}}\left(\frac{1}{T_b} - \frac{1}{298\ \mathrm{K}}\right)$$

$$T_b = 331.3\ \mathrm{K}$$

20. 在 448 ~ 688 K 的温度区间内,用分光光度计研究下面的气相反应:

$$I_2(g) + \text{环戊烯}(g) \rightleftharpoons 2HI(g) + \text{环戊二烯}(g)$$

得到标准平衡常数与温度的关系式为 $\ln K_p^\ominus = 17.39 - \frac{51\ 034\ \mathrm{K}}{4.575\ T}$。试计算:

(1) 在 573 K 时反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$,$\Delta_r H_m^\ominus$ 和 $\Delta_r S_m^\ominus$;

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

(2) 若开始以等物质的量的 $I_2(g)$ 和环戊烯(g)混合,温度为 573 K,起始总压为 100 kPa,求达平衡时 $I_2(g)$ 的分压;

(3) 起始总压为 1 000 kPa,求达平衡时 $I_2(g)$ 的分压。

解: (1) $\Delta_r G_m^\ominus = -RT\ln K_p^\ominus$

$$= -RT\left(17.39 - \frac{51\ 034\ \text{K}}{4.575\ T}\right)$$

$$= 92\ 742.44\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1} - (144.58\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}) \times T$$

当 $T = 573$ K 时,$\Delta_r G_m^\ominus(573\ \text{K}) = 9.90\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$。因为 $\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T\Delta_r S_m^\ominus$,同上式比较可得

$$\Delta_r H_m^\ominus(573\ \text{K}) = 92.74\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_m^\ominus(573\ \text{K}) = 144.58\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

(2) $\ln K_p^\ominus(573\ \text{K}) = -\dfrac{\Delta_r G_m^\ominus}{RT} = -\dfrac{9\ 900\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}}{8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times 573\ \text{K}} = -2.078$

$$K_p^\ominus(573\ \text{K}) = 0.125$$

反应式:$I_2(g) + C_5H_8$(环戊烯,g)$\rightleftharpoons 2HI(g) + C_5H_6$(环戊二烯,g)

平衡时 $\dfrac{p^\ominus}{2} - p_2$ $\qquad$ $\dfrac{p^\ominus}{2} - p_2$ $\qquad$ $2p_2$ $\qquad$ p_2

设平衡时环戊二烯的分压为 p_2,则

$$K_p^\ominus = \frac{p_{HI}^2 p_2}{p_{I_2}\cdot p_{环}\cdot p^\ominus} = \frac{4p_2^3}{p^\ominus\cdot\left(\dfrac{p^\ominus}{2} - p_2\right)^2} = 0.125$$

解得 $$p_2 = 0.155 \times p^\ominus$$

$$p_{I_2} = \frac{p^\ominus}{2} - 0.155\times p^\ominus = 0.345\times p^\ominus = 34.5\ \text{kPa}$$

(3) 起始总压为 $10\times p^\ominus$,则

$$p_{I_2} = p_{环} = 5\times p^\ominus - p_2$$

同理解得 $$p_2 = 0.818\times p^\ominus$$

$$p_{I_2} = 4.182\times p^\ominus = 418.2\ \text{kPa}$$

21. 已知 298 K 时,下列反应:

$CO_2(g) + 2NH_3(g) \rightleftharpoons H_2O(g) + CO(NH_2)_2(s)$ (1)

$\Delta_r G_m^\ominus(1) = 1\ 908\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$

$H_2O(g) \rightleftharpoons H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g)$ (2) $\Delta_r G_m^\ominus(2) = 228\ 597\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$

C(石墨)$ + O_2(g) \rightleftharpoons CO_2(g)$ (3) $\Delta_r G_m^\ominus(3) = -394\ 384\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$

$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$ (4) $\Delta_r G_m^\ominus(4) = -32\ 434\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

试求：

(1) 尿素 $CO(NH_2)_2(s)$ 的标准摩尔生成 Gibbs 自由能 $\Delta_f G_m^\ominus$；

(2) 由稳定单质生成摩尔尿素反应的平衡常数与上述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) 反应(1) + 反应(2) + 反应(3) + 反应(4)得

$$C(石墨) + \frac{1}{2}O_2(g) + N_2(g) + 2H_2(g) \rightleftharpoons CO(NH_2)_2(s) \qquad (5)$$

则 $$\Delta_f G_m^\ominus(尿素,s) = \Delta_r G_m^\ominus(1) + \Delta_r G_m^\ominus(2) + \Delta_r G_m^\ominus(3) + \Delta_r G_m^\ominus(4)$$

$$= -196\ 313\ J \cdot mol^{-1}$$

(2) $K_p^\ominus(5) = K_p^\ominus(1) \cdot K_p^\ominus(2) \cdot K_p^\ominus(3) \cdot K_p^\ominus(4)$

(3) $$K_p^\ominus = \exp\left[-\frac{\Delta_f G_m^\ominus(尿素,s)}{RT}\right] = 2.58 \times 10^{34}$$

22. 800 K,100 kPa 时，$C_6H_5C_2H_5(g) \rightleftharpoons C_6H_5C_2H_3(g) + H_2(g)$ 的 $K_p^\ominus = 0.05$。试计算：

(1) 平衡时乙苯的解离度 α；

(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) $C_6H_5C_2H_5(g) \rightleftharpoons C_6H_5C_2H_3(g) + H_2(g)$

平衡时 $1\ mol \times (1-\alpha)$ $\alpha\ mol$ $\alpha\ mol$

$$n_{总} = (1+\alpha)\ mol$$

$$K_p^\ominus = \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} = 0.05$$

$$\alpha = 0.218$$

(2) $n_{总} = (10+\alpha')\ mol$

$$K_p^\ominus = \frac{\alpha'^2}{(1-\alpha')(10+\alpha')} = 0.05$$

$$\alpha' = 0.508$$

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，而压力仍保持为 100 kPa；

(3) 通入 $N_2(g)$，使压力增加到 200 kPa，而体积仍保持为 1 dm^3；

(4) 通入 $Cl_2(g)$，使压力增加到 200 kPa，而体积仍保持为 1 dm^3。

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

解：

$$PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$$

开始	1	0	0
平衡	$1-x_1$	x_1	x_1

设 x_1 为解离度，由题意得在 $p^\ominus$ 时，$x_1=0.5$，则

$$K_p^\ominus = \frac{p^2\left(\frac{0.5}{1.5}\right)^2}{p^\ominus p\left(\frac{0.5}{1.5}\right)} = \frac{1}{3}$$

(1) 设气体为理想气体，$K_p^\ominus$ 只是温度的函数。

$$K_x = K_p^\ominus\left(\frac{p^\ominus}{p}\right)$$

因为 $K_p^\ominus$ 不变，而 p 降低，故 K_x 上升，x 增加。计算如下：

$$PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$$

平衡 $\quad 1-x_2 \qquad x_2 \qquad x_2$

因为

$$\frac{p_1V_1}{n_1} = \frac{p_2V_2}{n_2}$$

所以

$$\frac{p^\ominus \times 1\times10^{-3}\ \mathrm{m}^3}{1.5\ \mathrm{mol}} = \frac{p_2\times2\times10^{-3}\ \mathrm{m}^3}{(1+x_2)\ \mathrm{mol}}$$

$$p_2 = \frac{1+x_2}{3}p^\ominus$$

$$K_p^\ominus = \frac{\left(\frac{x_2}{1+x_2}\right)^2}{p^\ominus\times\frac{1-x_2}{1+x_2}} \times \frac{1+x_2}{3}\times p^\ominus = \frac{1}{3}$$

解得 $x_2=0.62>0.5$，故解离度增加。

(2) $K_p^\ominus = K_x\left(\frac{p}{p^\ominus}\right) = \frac{n_{Cl_2}\cdot n_{PCl_3}}{n_{PCl_5}}\left(\frac{p/p^\ominus}{\sum_B n_B}\right)$

因为 $K_p^\ominus$ 不变，p 不变，$\sum_B n_B$ 增加必然使 $\frac{n_{Cl_2}\cdot n_{PCl_3}}{n_{PCl_5}}$ 增加，解离度增加。计算如下：

$$PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$$

平衡 $\quad 1-x_3 \qquad x_3 \qquad x_3 \qquad n_{N_2}$

$$n_{总} = (1+x_3)\times1\ \mathrm{mol} + n_{N_2}$$

因为

$$\frac{p_1V_1}{n_1} = \frac{p_3V_3}{n_{总}}$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$\frac{p^{\ominus}\times 0.001\ \mathrm{m}^3}{1.5\ \mathrm{mol}}=\frac{p^{\ominus}\times 0.002\ \mathrm{m}^3}{n_{总}}$$

$$n_{总}=3\ \mathrm{mol}$$

$$K_p^{\ominus}=K_x\left(\frac{p}{p^{\ominus}}\right)=\frac{\left(\frac{x_3}{3}\right)^2}{\frac{1-x_3}{3}}=\frac{1}{3}$$

解得 $x_3=0.62>0.5$,故解离度增加。

(3) $K_p^{\ominus}=\dfrac{n_{PCl_3}\cdot n_{Cl_2}}{n_{PCl_5}}\left(\dfrac{p/p^{\ominus}}{\sum_B n_B}\right)$

因为 $K_p^{\ominus}$ 不变,p 和 $\sum_B n_B$ 均增加一倍,必然 $\dfrac{n_{PCl_3}\cdot n_{Cl_2}}{n_{PCl_5}}$ 不变,即解离度不变。计算如下:

$$PCl_5(g)\rightleftharpoons PCl_3(g)+Cl_2(g)$$

平衡　$1-x_4$　x_4　x_4　n_{N_2}

$$n_{总}=(1+x_4)\times 1\ \mathrm{mol}+n_{N_2}$$

因为

$$\frac{p_1V_1}{n_1}=\frac{p_4V_4}{n_{总}}$$

$$\frac{p^{\ominus}\times 0.001\ \mathrm{m}^3}{1.5\ \mathrm{mol}}=\frac{2p^{\ominus}\times 0.001\ \mathrm{m}^3}{n_{总}}$$

$$n_{总}=3\ \mathrm{mol}$$

$$K_p^{\ominus}=K_x\left(\frac{p}{p^{\ominus}}\right)=\frac{\left(\frac{x_4}{3}\right)^2}{\frac{1-x_4}{3}}\times 2=\frac{1}{3}$$

解得 $x_4=0.5$,故解离度不变。

(4) $K_p^{\ominus}=\dfrac{n_{PCl_3}\cdot n_{Cl_2}}{n_{PCl_5}}\left(\dfrac{p/p^{\ominus}}{\sum_B n_B}\right)$

$K_p^{\ominus}$ 不变,p 和 $\sum_B n_B$ 均增加一倍,故 $\dfrac{n_{PCl_3}\cdot n_{Cl_2}}{n_{PCl_5}}$ 不变,但因 n_{Cl_2} 增加,必然 n_{PCl_5} 增加,即解离度减少。计算如下:

$$PCl_5(g)\rightleftharpoons PCl_3(g)+Cl_2(g)$$

平衡　$1-x_5$　x_5　$y+x_5$

$$n_{总}=(1+y+x_5)\times 1\ \mathrm{mol}$$

$$\frac{p_1V_1}{n_1}=\frac{p_5V_5}{n_{总}},\quad n_{总}=3\ \mathrm{mol}$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$K_p^{\ominus}=\frac{\frac{x_5}{3}\times\frac{y+x_5}{3}}{\frac{1-x_5}{3}}\times 2=\frac{\frac{x_5}{3}\times\frac{2}{3}}{\frac{1-x_5}{3}}\times 2=\frac{1}{3}$$

解得 $x_5=0.2<0.5$,故解离度下降。

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,得其中含 $H_2O(g)$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,得其中含 $H_2O(g)$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) 设反应的标准摩尔焓变 $\Delta_r H_m^{\ominus}$ 不随温度而变,求 $\Delta_r H_m^{\ominus}$。

(4) 在 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,则 COS(g)的产量又有何变化?

解: 初始 $CO_2(g)$物质的量为

$$n_{CO_2}^0=\frac{m}{M}=\frac{4.4\ g}{44\ g\cdot mol^{-1}}=0.1\ mol$$

初始 $H_2S(g)$物质的量为

$$n_{H_2S}^0=\frac{pV}{RT}-n_{CO_2}^0=0.39\ mol$$

(1)	$CO_2(g)+H_2S(g)\rightleftharpoons$	$COS(g)+H_2O(g)$		
初始	0.1	0.39	0	0
平衡	$0.1-\alpha$	$0.39-\alpha$	α	α

$T=610$ K 时,

$$x_{H_2O}=0.02=\frac{\alpha}{0.49\ mol},\quad \alpha=0.009\ 8\ mol$$

$$K_p^{\ominus}(610\ K)=\frac{\alpha^2}{(0.1-\alpha)(0.39-\alpha)}=2.8\times10^{-3}$$

$T=620$ K 时,

$$n_{总}=0.49\ mol\times\frac{610\ K}{620\ K}=0.482\ mol$$

$$x_{H_2O}=0.03=\frac{\alpha}{0.482\ mol},\quad \alpha=0.014\ 5\ mol$$

$$K_p^{\ominus}(620\ K)=\frac{(0.014\ 5\ mol)^2}{(0.1\ mol-0.014\ 5\ mol)(0.382\ mol-0.014\ 5\ mol)}=6.69\times10^{-3}$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

(2) $\Delta_r G_m^\ominus(610\ \mathrm{K}) = -RT\ln K_p^\ominus(610\ \mathrm{K}) = 29.81\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$

(3) $$\ln\frac{K_p^\ominus(620\ \mathrm{K})}{K_p^\ominus(610\ \mathrm{K})} = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{R}\left(\frac{1}{610\ \mathrm{K}} - \frac{1}{620\ \mathrm{K}}\right)$$

$$\Delta_r H_m^\ominus = 273.87\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$

(4) 由于该反应的 $\sum_B \nu_B = 0$，故充入不参与反应的气体均不能影响 COS(g)的产量。

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剂床，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：

$CH_4(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO(g) + 3H_2(g)$ $\quad \Delta_r G_m^\ominus(1) = 4.435\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$

$CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2(g)$ $\quad \Delta_r G_m^\ominus(2) = -6.633\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$

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： 首先求出两反应的 $K_p^\ominus$，有

$$\ln K_{p,1}^\ominus = -\frac{\Delta_r G_{m,1}^\ominus}{RT}, \quad K_{p,1}^\ominus = 0.54$$

$$\ln K_{p,2}^\ominus = -\frac{\Delta_r G_{m,2}^\ominus}{RT}, \quad K_{p,2}^\ominus = 2.49$$

设两反应同时达平衡，则有下列关系：

$$\begin{array}{lccc} CH_4(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons & CO(g) & + & 3H_2(g) \\ 1-x \quad 5-x-y & x-y & & 3x+y \end{array} \qquad (1)$$

$$\begin{array}{lccc} CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons & CO_2(g) & + & H_2(g) \\ x-y \quad 5-x-y & y & & 3x+y \end{array} \qquad (2)$$

$$n_{总} = 6 + 2x$$

$$\begin{cases} K_{p,1}^\ominus = \dfrac{\left(\dfrac{x-y}{6+2x}\right)\left(\dfrac{3x+y}{6+2x}\right)^3}{\left(\dfrac{1-x}{6+2x}\right)\left(\dfrac{5-x-y}{6+2x}\right)} = 0.54 \\ K_{p,2}^\ominus = \dfrac{\left(\dfrac{y}{6+2x}\right)\left(\dfrac{3x+y}{6+2x}\right)}{\left(\dfrac{x-y}{6+2x}\right)\left(\dfrac{5-x-y}{6+2x}\right)} = 2.49 \end{cases}$$

联立两方程求得

$$x = 0.911\ \mathrm{mol}, \quad y = 0.653\ \mathrm{mol}$$

除去 H_2O 后，

$$n_{总}' = [(1-x) + (x-y) + (3x+y) + y]\ \mathrm{mol}$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$= (1 + 3x + y)\,\text{mol} = 4.386\ \text{mol}$$

$$x_{CH_4} = \frac{1 - x}{4.386} = 0.020\ 3$$

$$x_{CO} = \frac{x - y}{4.386} = 0.058\ 8$$

$$x_{H_2} = \frac{3x + y}{4.386} = 0.772\ 0$$

$$x_{CO_2} = \frac{y}{4.386} = 0.148\ 9$$

26. 有如下两个反应在 323 K 时达平衡：

$$2NaHCO_3(s) \rightleftharpoons Na_2CO_3(s) + H_2O(g) + CO_2(g) \quad (1)$$

$$CuSO_4 \cdot 5H_2O(s) \rightleftharpoons CuSO_4 \cdot 3H_2O(s) + 2H_2O(g) \quad (2)$$

已知反应(1)的解离压力为 4.0 kPa,反应(2)的水汽压力为 6.05 kPa。试计算由 $NaHCO_3(s)$,$Na_2CO_3(s)$,$CuSO_4 \cdot 5H_2O(s)$,$CuSO_4 \cdot 3H_2O(s)$所组成的系统,在达到同时平衡时 $CO_2(g)$ 的分压。

解： $2NaHCO_3(s) \rightleftharpoons Na_2CO_3(s) + H_2O(g) + CO_2(g)$

$$x + y \qquad x$$

$$CuSO_4 \cdot 5H_2O(s) \rightleftharpoons CuSO_4 \cdot 3H_2O(s) + 2H_2O(g)$$

$$x + y$$

$$K_{p,1} = p_{H_2O} \cdot p_{CO_2} = (x + y)x = \left(\frac{4.0 \times 10^3\ \text{Pa}}{2}\right)^2$$

$$K_{p,2} = p_{H_2O}^2 = (x + y)^2 = (6.05 \times 10^3\ \text{Pa})^2$$

两反应同时共存时,必须同时满足两方程。联立解出：

$$p_{CO_2} = x = 661.2\ \text{Pa}$$

27. 两种硫化汞晶体转换反应为 HgS(s,红)⇌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 $\Delta_{trs}G_m^\ominus = (4\ 100 - 6.09\ T/\text{K}) \times 4.184\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$。

(1) 问在 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) 当 $T = 373$ K 时,$\Delta_{trs}G_m^\ominus = 7\ 650\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$,即 $\Delta_{trs}G_m = 7\ 650\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} > 0$,反应不能正向进行,故 HgS(s,红)稳定。

(2) $$T_{转} = \frac{\Delta H_m^\ominus}{\Delta S_m^\ominus} = \left(\frac{4\ 100}{6.09}\right)\text{K} = 673.2\ \text{K}$$

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 $\Delta_rG_m^\ominus(973\ \text{K})$和标准平衡常数 $K_p^\ominus(973\ \text{K})$。

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

(2) 电解水是得到纯氢的重要来源之一,问能否用水的热分解反应制备氢气?

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

请估算反应的转折温度。所需数据请查阅附录。

解:(1) 先查附录Ⅳ表 16,得到进行计算所需的数据。

	$CH_3OH(g)$	$HCHO(g)$	$H_2(g)$	$H_2O(g)$	$O_2(g)$
$\Delta_f H_m^\ominus/(kJ \cdot mol^{-1})$	-200.66	-108.57	0	-241.818	0
$S_m^\ominus/(J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1})$	239.81	218.77	130.684	188.825	205.138

$$\Delta_r H_m^\ominus(298\ K) = 92.09\ kJ \cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_r S_m^\ominus(298\ K) = 109.644\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$$

$$T_{转} = \frac{\Delta_r H_m^\ominus(298\ K)}{\Delta_r S_m^\ominus(298\ K)} = 839.9\ K$$

$$\Delta_r G_m^\ominus(973\ K) = \Delta_r H_m^\ominus(298\ K) - T\Delta_r S_m^\ominus(298\ K) = -14.59\ kJ \cdot mol^{-1}$$

$$\ln K_p^\ominus(973\ K) = -\frac{\Delta_r G_m^\ominus(973\ K)}{RT} = 1.804$$

$$K_p^\ominus(973\ K) = 6.07$$

(2) 反应:

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

$$\Delta_r H_m^\ominus(298\ K) = 241.818\ kJ \cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_r S_m^\ominus(298\ K) = 44.428\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$$

$$T_{转} = \frac{\Delta_r H_m^\ominus(298\ K)}{\Delta_r S_m^\ominus(298\ K)} = 5\,442.9\ K$$

29. 反应 $2Ca(l) + ThO_2(s) = 2CaO(s) + Th(s)$,已知 $\Delta_r G_m^\ominus(1\,373\ K) = -10.46\ kJ \cdot mol^{-1}$,$\Delta_r G_m^\ominus(1\,473\ K) = -8.37\ kJ \cdot mol^{-1}$。试估计 $Ca(l)$ 还原 $ThO_2(s)$ 的最高温度。

解:

$$\begin{cases} \Delta_r G_m^\ominus(1\,373\ K) = \Delta_r H_m^\ominus(298\ K) - 1\,373\ K \times \Delta_r S_m^\ominus(298\ K) \\ \Delta_r G_m^\ominus(1\,473\ K) = \Delta_r H_m^\ominus(298\ K) - 1\,473\ K \times \Delta_r S_m^\ominus(298\ K) \end{cases}$$

联立方程解得

$$\Delta_r H_m^\ominus(298\ K) = -39.16\ kJ \cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_r S_m^\ominus(298\ K) = -20.9\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$$

$$T_{转} = \frac{\Delta_r H_m^\ominus(298\ K)}{\Delta_r S_m^\ominus(298\ K)} = 1\,874\ K$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

30. 试估计能否像炼铁那样,直接用碳来还原 $TiO_2(s)$:

$$TiO_2(s) + C(s) \rightleftharpoons Ti(s) + CO_2(g)$$

已知:$\Delta_f G_m^\ominus(CO_2,g) = -394.38\ kJ \cdot mol^{-1}$,$\Delta_f G_m^\ominus(TiO_2,s) = -852.9\ kJ \cdot mol^{-1}$。

解: $\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_f G_m^\ominus(CO_2,g) - \Delta_f G_m^\ominus(TiO_2,s) = 458.5\ kJ \cdot mol^{-1} \gg 0$

反应不能正向进行。

31. $AgNO_3(s)$若分解为 $AgNO_3(s) \rightleftharpoons Ag(s) + NO_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g)$,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: 先查附录Ⅳ表 16,得到进行计算所需的数据。

	$AgNO_3(s)$	$Ag(s)$	$NO_2(g)$	$O_2(g)$
$\Delta_f H_m^\ominus/(kJ \cdot mol^{-1})$	−124.39	0	33.18	0
$S_m^\ominus/(J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1})$	140.92	42.55	240.06	205.138

$$\Delta_r H_m^\ominus(298\ K) = 157.57\ kJ \cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_r S_m^\ominus(298\ K) = 244.259\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$$

$$T = \frac{\Delta_r H_m^\ominus(298\ K)}{\Delta_r S_m^\ominus(298\ K)} = 645\ K$$

四、自测题和答案

Ⅰ. 选择题

1. 在温度 T,压力 p 时,理想气体反应 $C_2H_6(g) \rightleftharpoons H_2(g) + C_2H_4(g)$的平衡常数 K_c/K_x 比值为(　　)。

(a) RT　　(b) $\frac{1}{RT}$　　(c) $\frac{RT}{p}$　　(d) $\frac{p}{RT}$

2. 气相反应 $A + B \rightleftharpoons 2C + D$ 在 298 K,恒定容器内进行,A 和 B 的初始分压分别为 101.325 kPa,当反应达平衡后,A 和 B 的平衡分压均为$\frac{1}{3} \times 101.325$ kPa,起始时容器内不含 C 和 D,则该反应在 298 K 时的 $K_c/(mol \cdot dm^{-3})$为(　　)

(a) 4.31×10^{-3}　(b) 8　　(c) 10.67　　(d) 16

3. 标准态的选择对某些物理量有影响的是下述几组物理量中的(　　)。

(a) $f,\mu,\Delta_r G_m^\ominus$　　(b) $m,\mu^\ominus,\Delta A$

(c) $a,\mu^\ominus,\Delta_r G_m^\ominus$　　(d) $a,\mu,(\partial G/\partial \xi)_{T,p,W_f} = 0$

4. 某实际气体反应的平衡常数用逸度表示为 $K_f^\ominus$,则 $K_f^\ominus$ 与下述物理量中有

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

关的是(　　)。

(a) 系统的总压力　　(b) 催化剂

(c) 温度　　(d) 惰性气体的数量

5. 反应 $CO(g)+H_2O(g)\rightleftharpoons CO_2(g)+H_2(g)$ 在 873 K,100 kPa 下达化学平衡,当压力增至 5 000 kPa 时,各气体的逸度因子为 $\gamma_{CO_2}=1.90$, $\gamma_{H_2}=1.10$, $\gamma_{CO}=1.23$, $\gamma_{H_2O}=0.77$,则平衡点将(　　)。

(a) 向右移动　(b) 不移动　(c) 向左移动　(d) 无法确定

6. 在刚性密闭容器中,有下列理想气体反应达平衡 $A(g)+B(g)\rightleftharpoons C(g)$,若在恒温下加入一定量惰性气体,则平衡将(　　)。

(a) 向右移动　(b) 向左移动　(c) 不移动　(d) 无法确定

7. 在温度为 1 000 K 时的理想气体反应 $2SO_3(g)=\!=\!=2SO_2(g)+O_2(g)$ 的平衡常数 $K_p=29.0$ kPa,则该反应的 $\Delta_rG_m^\ominus$ 为(　　)。

(a) 28 kJ·mol^{-1}　　(b) 10.3 kJ·mol^{-1}

(c) −10.3 kJ·mol^{-1}　　(d) −28 kJ·mol^{-1}

8. 已知 $FeO(s)+C(s)=\!=\!=CO(g)+Fe(s)$,反应的 $\Delta_rH_m^\ominus$ 为正,$\Delta_rS_m^\ominus$ 为正(设 $\Delta_rH_m^\ominus$ 和 $\Delta_rS_m^\ominus$ 不随温度而变化),欲使反应正向进行,则一定(　　)。

(a) 高温有利　(b) 低温有利　(c) 与温度无关　(d) 与压力有关

Ⅱ. 填空题

1. 在 298 K 时,反应 $N_2O_4(g)\rightleftharpoons 2NO_2(g)$ 的 $K_p^\ominus=0.113\,2$,当 $p_{N_2O_4}=p_{NO_2}=1$ kPa,反应将向_____移动。当 $p_{N_2O_4}=10$ kPa, $p_{NO_2}=1$ kPa 时,反应将向_____移动。

2. 实验证明:两块表面无氧化膜的光滑洁净的金属紧靠在一起时会自动粘合在一起,现有两个表面镀铬的宇宙飞船由地面进入外层空间对接时它们将_____(填“会”或“不会”)自动粘在一起。已知 $\Delta_fG_m^\ominus[Cr_2O_3(s),298.15\ K]=-1\,079$ kJ·mol^{-1},设外层空间气压为 1.013×10^{-9} Pa,空气组成与地面相同,不考虑温度影响。

3. 若以 A 代表 Na_2HPO_4,已知 $A\cdot12H_2O(s)=\!=\!=A\cdot7H_2O(s)+5H_2O(g)$, $A\cdot7H_2O(s)=\!=\!=A\cdot2H_2O(s)+5H_2O(g)$, $A\cdot2H_2O(s)=\!=\!=A(s)+2H_2O(g)$。三个反应各自的平衡水汽压力分别为 $0.025\,14p^\ominus$, $0.019\,1p^\ominus$, $0.012\,9p^\ominus$,298 K 时的饱和水汽压为 $0.031\,3p^\ominus$。现于某沙漠地区气温为 298 K,相对湿度稳定在 45%,有一长期在此保存的 $A\cdot7H_2O$(AR)样品,该样品的稳定组成可能性最大的是_____。

4. 25 ℃时,水的饱和蒸气压为 3.168 kPa,此时液态水的标准摩尔生成

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

Gibbs 自由能 $\Delta_f G_m^\ominus$ 为 $-237.19\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，则水蒸气的标准摩尔生成 Gibbs 自由能为_____。

5. 一个抑制剂结合到碳酸酐酶中去时，在 298 K 下反应的平衡常数为 $K_a^\ominus = 4.17\times10^7$，$\Delta_r H_m^\ominus = -45.1\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，则在该温度下反应的 $\Delta_r S_m^\ominus$ = _____ $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$。

6. 已知 298 K 时，固体甘氨酸的标准摩尔生成 Gibbs 自由能 $\Delta_f G_m^\ominus$(甘) = $-370.7\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$。甘氨酸在水中的饱和质量摩尔浓度为 $3.33\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$，又已知 298 K 时甘氨酸水溶液的标准态取 $m = 1\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时其标准摩尔生成 Gibbs 自由能 $\Delta_f G_m^\ominus(\text{aq}) = -372.9\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，则甘氨酸在饱和溶液中的活度 a = _____，活度因子 γ = _____。

7. 在 1 dm^3 的玻璃容器内放入 2.695 g PCl_5，部分发生解离。在 250 ℃达平衡，容器内的压力是 100 kPa，则解离度 α = _____，平衡常数 K_p = _____。

8. 温度从 298 K 升高到 308 K，反应的平衡常数加倍，则该反应的 $\Delta_r H_m^\ominus$ = _____(设其与温度无关)。

Ⅲ. 计算题

1. 已知气相反应 $2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g)$ 的标准平衡常数 $K_c^\ominus$ 与温度 T 的函数关系为

$$\lg K_c^\ominus = 10\ 373\ \text{K}/T + 2.222\ \lg(T/\text{K}) - 14.585$$

上述反应视为理想气体反应。

(1) 求该反应在 1 000 K 时的 $\Delta_r U_m^\ominus$，$\Delta_r H_m^\ominus$，$\Delta_r G_m^\ominus$。

(2) 在 1 000 K，$2\times101\ 325$ Pa 下若有 SO_2，O_2，SO_3 的混合气体，其中 SO_2 占 20%，O_2 占 20%(体积分数)。试判断在此条件下的反应方向。

2. 标准压力下，$N_2O_4(g)$ 的解离度在 60 ℃时为 0.544，在 100 ℃时为 0.892，求反应 $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$ 的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 及 $\Delta_r S_m^\ominus$(均可视为常数)。

3. 理想气体反应 $2A(g) \rightleftharpoons B(g)$，已知 298 K 时有如下数据：

	A	B
$\Delta_f H_m^\ominus/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	35.0	10.0
$S_m^\ominus/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	250	300
$C_{p,m}^\ominus/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	38.0	76.0

(1) 当系统中 $x_A = 0.50$ 时，310 K，$p^\ominus$ 下判断反应进行的方向。

(2) 欲使反应向与(1)相反方向进行，T，x_A 不变，压力应控制在什么范围？

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

若 p,x_A 不变,温度应控制在什么范围？若 T,p 不变,x_A 应控制在什么范围？

4. 已知下述反应：

$$2NaHCO_3(s) \rightleftharpoons Na_2CO_3(s) + H_2O(g) + CO_2(g) \quad (1)$$

$$NH_4HCO_3(s) \rightleftharpoons NH_3(g) + H_2O(g) + CO_2(g) \quad (2)$$

$$\Delta_r G_m^\ominus(1) = (129\ 076 - 334.2T/K)\ J \cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus(2) = (171\ 502 - 476.4T/K)\ J \cdot mol^{-1}$$

（1）计算 298 K 时,当 $NaHCO_3$,Na_2CO_3 和 NH_4HCO_3 平衡共存时氨的分压 p_{NH_3}。

（2）当 p_{NH_3} 为 50 662.6 Pa 时,欲使 NH_4HCO_3,Na_2CO_3 和 $NaHCO_3$ 平衡共存所需的温度为多少？若超过此温度,平衡如何移动？

（3）有人设想在 298 K 时利用 $NaHCO_3$,Na_2CO_3 与 NH_4HCO_3 共同盛放于一密闭容器内,试图使 NH_4HCO_3 避免发生更大程度的分解,该设想能否成立？试以热力学分析之。

自测题答案

Ⅰ. 1—d； 2—a； 3—c； 4—c； 5—c； 6—c； 7—b； 8—a

Ⅱ. 1—右,左

2—不会（提示：因为反应 $Cr_2O_3(s) \longrightarrow 2Cr(s) + \frac{3}{2}O_2(g)$ 的 $\Delta_r G_m$ = 935.2 $kJ \cdot mol^{-1} > 0$）

3—$A \cdot 2H_2O$

4— $-228.63\ kJ \cdot mol^{-1}$

5— −5.53

6—2.43,0.729 8

7—0.728,157.42 kPa

8—52.9 $kJ \cdot mol^{-1}$

Ⅲ. 1—（1）$\Delta_r G_m^\ominus = -10.33\ kJ \cdot mol^{-1}$， $\Delta_r H_m^\ominus = -188.4\ kJ \cdot mol^{-1}$，$\Delta_r U_m^\ominus = -180.14\ kJ \cdot mol^{-1}$

（2）$Q_p > K_p^\ominus$,反应向右进行

2—$\Delta_r H_m^\ominus = 57.5\ kJ \cdot mol^{-1}$， $\Delta_r S_m^\ominus = 176.9\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$

3—（1）向左进行； （2）$p > 4.35p^\ominus$,$T < 291.6$ K,$x_A > 0.74$

4—（1）$p_{NH_3} = 98.0$ kPa

（2）$T = 286.9$ K,温度升高,平衡右移

（3）此设想不成立,加入 $NaHCO_3(s)$ 和 $Na_2CO_3(s)$ 反而会使 $NH_4HCO_3(s)$ 分解更多

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

第七章　统计热力学基础

一、基本公式和内容提要

1. Boltzmann 公式

$$S = k \ln \Omega \tag{7-1}$$

2. 一种分布的微观状态函数

定位系统

$$t = N! \prod_i \frac{g_i^{N_i}}{N_i!} \tag{7-2-1}$$

非定位系统

$$t = \prod_i \frac{g_i^{N_i}}{N_i!} \tag{7-2-2}$$

3. Boltzmann 分布

$$\frac{N_i}{N} = \frac{g_i e^{-\varepsilon_i/kT}}{\sum_i g_i e^{-\varepsilon_i/kT}} \tag{7-3-1}$$

在 A,B 两个能级上粒子数之比：

$$\frac{N_A}{N_B} = \frac{g_A e^{-\varepsilon_A/kT}}{g_B e^{-\varepsilon_B/kT}} \tag{7-3-2}$$

4. Bose – Einstein 统计

$$N_i = \frac{g_i}{e^{-\alpha-\beta\varepsilon_i} - 1} \tag{7-4}$$

5. Fermi – Dirac 统计

$$N_i = \frac{g_i}{e^{-\alpha-\beta\varepsilon_i} + 1} \tag{7-5}$$

6. 分子配分函数定义

$$q = \sum_i g_i e^{-\varepsilon_i/kT} \quad (-\varepsilon_i \text{ 为能级能量}) \tag{7-6-1}$$

$$q = \sum_i e^{-\varepsilon_i/kT} \quad (-\varepsilon_i \text{ 为量子态能量}) \tag{7-6-2}$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

7. 分子配分函数的分离

$$q = q_n q_e q_t q_r q_v \tag{7-7}$$

8. 能级能量公式

平动 $$\varepsilon_t = \frac{h^2}{8m}\left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2}\right) \tag{7-8-1}$$

转动 $$\varepsilon_r = J(J+1)\frac{h^2}{8\pi^2 I} \tag{7-8-2}$$

振动 $$\varepsilon_v = \left(v + \frac{1}{2}\right)h\nu \tag{7-8-3}$$

9. 分子配分函数表达式

平动:当所有的平动能级几乎都可被分子到达时,

一维 $$q_t = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{1/2} L \tag{7-9-1}$$

二维 $$q_t = \frac{2\pi mkT}{h^2} A \tag{7-9-2}$$

三维 $$q_t = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} V \tag{7-9-3}$$

转动:

线型 $$q_r = \frac{8\pi^2 IkT}{\sigma h^2} = \frac{T}{\sigma\Theta_r} \tag{7-9-4}$$

$$\Theta_r = \frac{h^2}{8\pi^2 Ik} \quad (\Theta_r \text{为转动特征温度}) \tag{7-9-5}$$

非线形 $$q_r = \frac{8\pi^2 (2\pi kT)^{3/2}}{\sigma h^3}(I_x I_y I_z)^{1/2} \tag{7-9-6}$$

振动:

双原子分子 $$q_v = \frac{e^{-h\nu/2kT}}{1 - e^{-h\nu/kT}} = \frac{e^{-\Theta_v/2T}}{1 - e^{-\Theta_v/T}} \tag{7-9-7}$$

$$\Theta_v = \frac{h\nu}{k} \quad (\Theta_v \text{为振动特征温度}) \tag{7-9-8}$$

线形多原子分子 $$q_v = \prod_{i=1}^{3n-5} \frac{e^{-h\nu_i/2kT}}{1 - e^{-h\nu_i/kT}} \tag{7-9-9}$$

非线形多原子分子 $$q_v = \prod_{i=1}^{3n-6} \frac{e^{-h\nu_i/2kT}}{1 - e^{-h\nu_i/kT}} \tag{7-9-10}$$

电子运动:

$$q_e = (2j+1)e^{-\varepsilon_{e,0}/kT} \tag{7-9-11}$$

原子核运动:

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$q_n = (2s_n + 1)e^{-\varepsilon_{n,0}/kT} \tag{7-9-12}$$

10. 热力学函数表达式

$$A = -kT \ln q^N \quad \text{（定位系统）} \tag{7-10-1}$$

$$A = -kT \ln \frac{q^N}{N!} \quad \text{（非定位系统）} \tag{7-10-2}$$

$$S = k \ln q^N + NkT\left(\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right)_{V,N} \quad \text{（定位系统）} \tag{7-10-3}$$

$$S = k \ln \frac{q^N}{N!} + NkT\left(\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right)_{V,N} \quad \text{（非定位系统）} \tag{7-10-4}$$

$$G = -kT \ln q^N + NkTV\left(\frac{\partial \ln q}{\partial V}\right)_{T,N} \quad \text{（定位系统）} \tag{7-10-5}$$

$$G = -kT \ln \frac{q^N}{N!} + NkTV\left(\frac{\partial \ln q}{\partial V}\right)_{T,N} \quad \text{（非定位系统）} \tag{7-10-6}$$

$$U = NkT^2\left(\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right)_{V,N} \tag{7-10-7}$$

$$H = NkT^2\left(\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right)_{V,N} + NkTV\left(\frac{\partial \ln q}{\partial V}\right)_{T,N} \tag{7-10-8}$$

$$p = NkT\left(\frac{\partial \ln q}{\partial V}\right)_{T,N} \tag{7-10-9}$$

$$C_V = \frac{\partial}{\partial T}\left[NkT^2\left(\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right)_{V,N}\right]_V \tag{7-10-10}$$

11. 最低能级能量选择对配分函数的影响

$$q' = q\exp\left(-\frac{\varepsilon_0}{kT}\right) \tag{7-11}$$

12. 自由能函数

$$\frac{G_m^\ominus(T) - H_m^\ominus(0)}{T} = -R \ln\left(\frac{q}{L}\right) \tag{7-12}$$

13. 热函函数

$$\frac{H_m^\ominus(T) - U_m^\ominus(0)}{T} = RT\left(\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right)_{V,N} + R \tag{7-13}$$

14. 平衡常数的统计表示(反应 A + B ⟶ C)：

对理想气体

$$K_c^\ominus = \frac{f_C}{f_A f_B}(c^\ominus)\exp\left(-\frac{\Delta_r \varepsilon_0}{kT}\right) \tag{7-14-1}$$

$$K_p^\ominus = \frac{f_C}{f_A f_B}\left(\frac{p^\ominus}{RT}\right)\exp\left(-\frac{\Delta_r \varepsilon_0}{kT}\right) \tag{7-14-2}$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

基本概念

统计系统的分类:按统计单位(粒子)是否可以分辨,可分为定位系统(粒子可分辨,如晶体)和非定位系统(粒子不可分辨,如气体)。按统计单位(粒子)之间是否有作用力,可分为独立子系统(如理想气体)和非独立子系统(如实际气体、液体等)。

微观状态和宏观状态:系统的宏观状态由系统的宏观性质来描述。系统的微观状态是指某一瞬间的状态,在经典力学中系统的微观状态用相空间来描述,在量子力学中用波函数 Ψ 来描述。相应于某一宏观状态的微观状态数(Ω)是个很大的数目。若知系统的 Ω 值,利用(7-1)式可计算系统的熵。

分布(构型、布局):本章是指 N 个粒子在许可能级上的一种分配。每一种分布的微观状态数可用(7-2-1)式,(7-2-2)式计算。微观状态数最多的分布称最概然分布。可以证明,当 N(粒子数)很大时,最概然分布的微观状态数(t_m)几乎等于系统总的微观状态数(Ω)。

热力学概率和数学概率:系统的微观状态数又称热力学概率,它可以是很大的数目。数学概率(P)的原始定义是以事件发生的等可能性为基础的,某种分布出现的数学概率为

$$P = \frac{\text{某种分布的热力学概率}}{\text{系统总的热力学概率}}$$

且有 $0 \leqslant P \leqslant 1$。

统计热力学的基本假定:在 U,V,N 一定的系统中,每一种微观状态出现的概率相等(等概率原理)。系统的宏观量是相应微观量的统计平均值,如 $\overline{A}$ 表示某一宏观量,则

$$\overline{A} = \sum_i P_i A_i$$

P_i 是系统第 i 个微观状态出现的概率,A_i 是相应物理量在第 i 个微观状态中的取值。

Boltzmann 分布

Boltzmann 分布是自然界最重要的规律之一,其形式如(7-3-1)式。Boltzmann 分布是微观状态数最多的一种分布(由求极大值得到)。根据等概率原理,因此是最概然分布。正如摘取最大项原理所说明,在 N 很大时,该分布的微观状态数几乎可以代表系统的全部微观状态数。故 Boltzmann 分布即为宏观平衡分布。

分子配分函数 q

q 的定义为(7-6)式,其物理意义为:一个粒子的有效状态和。q 为量纲一的量。当系统一定时,q 有定值(q 是状态函数)。(7-7)式称为配分函数的分离,这是配分函数的重要性质。在利用粒子的微观性质计算 q 时应注意:

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

(ⅰ) 能级能量的计算[(7-8)式];(ⅱ) 能级简并度 g 的计算;(ⅲ) 加和号的运算。

利用配分函数 q 可直接计算系统的宏观性质[(7-10)式]。从这些公式中可以看出,由热力学第一定律引出的函数 U,H,C_V 在定位和非定位系统中表达式一致。而由热力学第二定律引出的函数 S,A,G 在定位和非定位系统中表达式不一致,但两者仅相差一些常数项。

用配分函数计算热力学函数及平衡常数

人们规定 0 K 时分子所处能级为最低能级,最低能级的能量 ε_0 目前还不能测量,相应选择的配分函数为 q'。若人为规定最低能级能量为零。相应选择的配分函数为 q。它们之间的关系由(7-11)式表示,利用 q 和 q' 计算热力学函数 U,H,G,A 的值不同,两者相差 $U_0 = N\varepsilon_0$ (N 个粒子的最低能量)。而热力学函数 S 和 C_V 值相同。因此,熵和热容同最低能级能量的选择无关。值得注意的是,在统计热力学中,利用物质的微观性质如 m,r,v 等计算的配分函数,实际上是 q,因此所计算的热力学函数实际上是 $U_m^\ominus(T) - U_m^\ominus(0)$, $H_m^\ominus(T) - U_m^\ominus(0)$, $G_m^\ominus(T) - U_m^\ominus(0)$, $A_m^\ominus(T) - U_m^\ominus(0)$, 如(7-12)式,(7-13)式。但熵 S 和热容 C_V 的值确可从统计计算中获得,从而和实验值比较来鉴定统计理论的正确与否。

也可用配分函数直接计算平衡常数,如(7-14)式。

二、思考题和例题

(一) 思考题

1. 在两个不同的盒子中,每盒均放置 4 个球,现有 4 个红球和 4 个白球可供选择,问有多少种放法?

2. 有 50 个定域的全同分子,其总能量为 5ε,可分布在 $0,\varepsilon,2\varepsilon,3\varepsilon,4\varepsilon,5\varepsilon$ 能级上。求:

(1) 所有可能分布的微观状态数 $\Omega_{总}$ 为多少?

(2) 最概然分布为多少?

3. 双原子分子 H_2, HD, D_2 的转动惯量之比 $I_{H_2} : I_{HD} : I_{D_2}$ 为多少?

4. 设某分子有 $0,1\varepsilon,2\varepsilon,3\varepsilon$ 四个能级,系统共有 6 个分子。试问:

(1) 如果能级是非简并的,当总能量为 3ε 时,6 个分子在四个能级上有几种分布方式? 总的微观状态数为多少? 每一种分布的热力学概率是多少?

(2) 如果 $0,1\varepsilon$ 两个能级是非简并的,2ε 能级的简并度为 6,3ε 能级的简并度为 10,则有几种分布方式? 总的微观状态数为多少? 每一种分布的热力学概

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

率是多少?

5. 混合晶体是晶格点阵中随机放置 N_A 个 A 分子和 N_B 个 B 分子组成。

(1) 证明分子能占据格点的花样数为 $W = \dfrac{(N_A + N_B)!}{N_A!N_B!}$, 若 $N_A = N_B = \dfrac{N}{2}$, 利用 Stirling 公式证明 $W = 2^N$。

(2) 若 $N_A = N_B = 2$, 利用上式计算的 $W = 2^4 = 16$ 种,但实际上只能排出 6 种花样。何者正确? 为什么?

6. 请定性说明下列各种气体 $C_{V,m}$ 值随温度的变化规律:

T/K	298	800	2 000
$C_{V,m}(He)/(J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1})$	12.48	12.48	12.48
$C_{V,m}(N_2)/(J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1})$	20.81	23.12	27.68
$C_{V,m}(Cl_2)/(J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1})$	25.53	28.89	29.99
$C_{V,m}(CO_2)/(J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1})$	28.81	43.11	52.02

7. CO_2 的 $\gamma = \dfrac{C_p}{C_V} = 1.15$, CO_2 是否为线形分子(设 CO_2 为理想气体,平动、转动、振动服从能量均分原理)?

8. 四种分子有关参数如下:

分子	M_r	Θ_r/K	Θ_v/K
H_2	2	87.5	5 976
HBr	81	12.2	3 682
N_2	28	2.89	3 353
Cl_2	71	0.35	801

在同温同压下,哪种气体的 $S_{t,m}$ 最大? 哪种气体的 $S_{r,m}$ 最大? 哪种分子的振动频率最小?

9. CO 和 N_2 分子的质量 m 相同, $\Theta_v \gg 298$ K, 电子均处于非简并的最低能级。两种分子的转动惯量相同。但两种分子的理想气体在 298 K, $p^\ominus$ 时的摩尔统计熵不同,原因何在? 哪个熵较大?

10. 理想气体 X 分子包括 n 个原子,已知(1) X 在低温时和 N_2 有相同的 $C_{p,m}$,(2) 在高温时 X 的 $C_{p,m}$ 比 N_2 的 $C_{p,m}$ 高 25.10 $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$, 请说明 X 分子

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

的结构(设高温时振动服从能量均分原理,低温时振动不激发)。

11. 对一维振动子,振动能 $E_v \geqslant E_j$ 的粒子数所占的百分数为多少(j 为振动量子数)?

(二) 思考题选解

1. $\Omega = \dfrac{[n+(g-1)]!}{n!(g-1)!} = \dfrac{[4+(2-1)]!}{4!(2-1)!} = 5$

2. $\Omega_{总} = \dfrac{(49+5)!}{49!5!} = 3\ 162\ 510$

最概然分布：$C_{50}^{5}/\Omega_{总} = 0.67$

3. 3:4:6(提示:H_2,HD,D_2 之间的差别在于中子数不同,核外电子云相同,原子间键合力力相似,所以核间距 r 可视为相同)

4. (1) 3 种分布;$\Omega_{总} = 56$,$\Omega_1 = 6$,$\Omega_2 = 30$,$\Omega_3 = 20$

(2) 3 种分布;$\Omega_{总} = 260$,$\Omega_1 = 60$,$\Omega_2 = 180$,$\Omega_3 = 20$

5. (2) 6 种正确,Stirling 公式只能用于 $N \gg 1$ 时

7. CO_2 为线形分子

8. HBr 的 $S_{t,m}$ 最大,Cl_2 的 $S_{r,m}$ 最大,Cl_2 的振动频率最小

9. 两种分子的对称数不同,CO 的熵大

10. X 为三原子线形分子

11. $\dfrac{N_{E_v \geqslant E_j}}{N} = e^{-jh\nu/kT}$

(三) 例题

例 1 证明定域独立子系统的 Boltzmann 分布的微观状态数 Ω 与粒子配分函数 q 的关系为

$$\Omega = q^N e^{U/kT}$$

式中 $q = \sum_i g_i e^{-\varepsilon_i/kT}$, $U = \sum_i n_i \varepsilon_i$, $N = \sum_i n_i$

解: 能级有简并度的定域子系统所有可能的分配方式为

$$\Omega(U,V,N) = \sum_i N! \prod_i \frac{g_i^{N_i}}{N_i!}$$

采用最概然分配,令

$$\ln \Omega \approx \ln t_m = \ln\left(N! \prod_i \frac{g_i^{N_i^*}}{N_i^*!}\right)$$

用 Stirling 公式展开 $\ln N! = N \ln N - N$, 上式为

$$\ln \Omega = N \ln N - N + \sum N_i^* \ln g_i - \sum N_i^* \ln N_i^* + \sum N_i^*$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$= N \ln N + \sum N_i^* \ln g_i - \sum N_i^* \ln N_i^* \tag{1}$$

依据 Boltzmann 最概然分布公式：

$$N_i^* = N \frac{g_i e^{-\varepsilon_i/kT}}{\sum_i g_i e^{-\varepsilon_i/kT}} = N \frac{g_i e^{-\varepsilon_i/kT}}{q}$$

$$\ln N_i^* = \ln N - \ln q + \ln g_i - \frac{\varepsilon_i}{kT} \tag{2}$$

将(2)式代入(1)式得

$$\ln \Omega = N \ln N + \sum N_i^* \ln g_i - \sum N_i^* \ln N + \sum N_i^* \ln q - \sum N_i^* \ln g_i + \frac{\sum N_i^* \varepsilon_i}{kT}$$

$$= \sum N_i^* \ln q + \frac{\sum N_i^* \varepsilon_i}{kT} = \ln q^N + \frac{U}{kT} = \ln q^N e^{U/kT}$$

$$\Omega = q^N e^{U/kT}$$

例 2 (1) 计算运动于 1 m^3 盒子的 O_2 分子 $n_x = 1, n_y = 1, n_z = 1$ 量子态的平动能。(2) 计算 O_2 分子 $J = 1$ 转动量子态的转动能。已知 O_2 分子的核间距 $r = 1.207\,4 \times 10^{-10}$ m。(3) 计算 O_2 分子 $\nu = 0$ 振动量子态的振动能量。已知 O_2 分子的 $\sigma = 1\,580.246 \times 10^3\ m^{-1}$。

解：(1) $\varepsilon_t = \frac{h^2}{8mV^{2/3}}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$

$$= \frac{(6.626 \times 10^{-34}\ J \cdot s)^2 \times 3}{8 \times 5.31 \times 10^{-26}\ kg \times (1\ m^3)^{2/3}}$$

$$= 3.1 \times 10^{-42}\ J$$

(2) $\varepsilon_r = J(J+1)\frac{h^2}{8\pi^2 I} = J(J+1)\frac{h^2}{8\pi^2 \mu r^2}$

$$= 1 \times 2 \times \frac{(6.626 \times 10^{-34}\ J \cdot s)^2}{8 \times 3.14^2 \times 1.33 \times 10^{-26}\ kg \times (1.207\,4 \times 10^{-10}\ m)^2}$$

$$= 5.74 \times 10^{-23}\ J$$

(3) $\varepsilon_v = \left(\nu + \frac{1}{2}\right)h\nu = \frac{1}{2}hc\sigma$

$$= \frac{1}{2} \times 6.626 \times 10^{-34}\ J \cdot s \times 3 \times 10^8\ m \cdot s^{-1} \times 1\,580\,246\ m^{-1}$$

$$= 1.57 \times 10^{-19}\ J$$

以上计算可见，$\varepsilon_t < \varepsilon_r < \varepsilon_v$，或者说平动的能级间隔 < 转动能级间隔 < 振动能级间隔。在室温 $T = 300$ K 时，$kT = 4 \times 10^{-21}$ J。平动、转动能级间隔同 kT 相比很小，因此室温时平动、转动能可看作连续的(称经典自由度)，在求算配分函数时加和号变为积分号。振动能级间隔比 kT 大，此时振动能不能看作连续的

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

(称激发自由度)。一般电子运动能级间隔和核运动能级间隔比 kT 大得多,此时电子和原子核基本上处于基态(称未激发自由度)。凡经典自由度,服从能量均分原理,凡未激发自由度对热力学函数 C_V 无贡献。

例 3 Cl_2 第一激发态能量等于 kT 时,第一激发态对配分函数的贡献变得很重要。请分别计算转动和振动运动在此时的温度。已知:Cl_2 的核间距为 1.988×10^{-10} m,$\Theta_v=801.3$ K。

解: $$\varepsilon_r = J(J+1)\frac{h^2}{8\pi^2 I}$$

$$= J(J+1)\frac{h^2}{8\pi^2\mu r^2} = kT$$

$$T = \frac{2h^2}{8\pi^2\mu r^2 k} = 2\times(6.626\times10^{-34}\ \mathrm{J\cdot s})^2/\left[8\times3.14^2\times\left(\frac{35\times10^{-3}}{2}\ \mathrm{kg\cdot mol^{-1}}\right)\right.$$

$$\left.\times\frac{(1.988\times10^{-10}\ \mathrm{m})^2}{6.022\times10^{23}\mathrm{mol^{-1}}}\times1.38\times10^{-23}\ \mathrm{J\cdot K^{-1}}\right]$$

$$=0.7\ \mathrm{K}$$

$$\varepsilon_v = \left(v+\frac{1}{2}\right)h\nu = \frac{3}{2}h\nu = kT$$

$$T = \frac{3}{2}\frac{h\nu}{k} = \frac{3}{2}\Theta_v = 1\ 202\ \mathrm{K}$$

此题说明,对转动运动在 0.7 K 时第一激发态对配分函数已变得很重要(即第一激发态不能忽略),而对振动运动在 1 202 K 时第一激发态才变得不能忽略。其根本原因还在于振动运动有较大的能级间隔,只有在较高温度时,粒子才能激发至第一激发态。

例 4 将 N_2 在电弧中加热,从光谱中观察到 $\frac{N_{v=1}}{N_{v=0}}=0.26$,式中 v 为振动量子数。已知 N_2 的振动频率 $\nu=6.99\times10^{13}\ \mathrm{s^{-1}}$。

(1) 计算此时的温度。

(2) 计算振动能在总能量中所占的百分数。

解: (1) 根据 Boltzmann 分布:

$$\frac{N_{v=1}}{N_{v=0}} = \frac{\exp\left(-\frac{3}{2}\frac{h\nu}{kT}\right)}{\exp\left(-\frac{1}{2}\frac{h\nu}{kT}\right)} = \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right) = 0.26$$

$$T = 2\ 490\ \mathrm{K}$$

(2) 因为平动、转动为经典自由度,服从能量均分原理,故 $U_t=\frac{3}{2}RT$,$U_r=RT$。

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$U_v = RT^2\left(\frac{\partial \ln q_v}{\partial T}\right)_{V,N} = RT^2\left\{\frac{\partial \ln\left[\dfrac{\exp\left(-\dfrac{h\nu}{2kT}\right)}{1-\exp\left(-\dfrac{h\nu}{kT}\right)}\right]}{\partial T}\right\}_{V,N}$$

$$= R\frac{h\nu}{k}\frac{\exp\left(-\dfrac{h\nu}{kT}\right)}{1-\exp\left(-\dfrac{h\nu}{kT}\right)} + \frac{1}{2}R\frac{h\nu}{k} = 2\,857\ \mathrm{K}\times R$$

$$\frac{U_v}{U_t + U_r + U_v} = \frac{2\,857\ \mathrm{K}\times R}{\dfrac{3}{2}\times 2\,490\ \mathrm{K}\times R + 2\,490\ \mathrm{K}\times R + 2\,857\ \mathrm{K}\times R}\times 100\%$$

$$= 31.5\%$$

振动是非简并的,$g=1$。在各能级上粒子数之比为

$$N_{v=0} : N_{v=1} : N_{v=2} : \cdots = \left[\exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right)\right]^0 : \left[\exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right)\right]^1 : \left[\exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right)\right]^2 : \cdots$$

若温度升高,高能级上的粒子数相对增加。该题提供一种温度的测量方法:只要从光谱中测得能级上粒子数之比,就能测得温度。

例 5 证明对双原子分子,在 $p^\ominus$ 时:

$$S_{t,m} = R\left(\frac{3}{2}\ln M_r + \frac{5}{2}\ln(T/\mathrm{K}) - 1.153\right)$$

$$S_{r,m} = R\left(\ln\frac{IT}{\sigma} + 105.54\right)$$

$$S_{v,m} = R\left[\frac{n}{e^n-1} - \ln(1-e^{-n})\right] \qquad \left(\text{其中 } n = \frac{h\nu}{kT}\right)$$

$$S_{e,m} = R\ln(2j+1)$$

解: $$S_{t,m} = k\ln\frac{q_t^N}{N!} + NkT\left(\frac{\partial \ln q_t}{\partial T}\right)_{V,N}$$

$$= R\ln\frac{q_t}{L} + R + RT\left(\frac{\partial \ln q_t}{\partial T}\right)_{V,N}$$

$$= R\left[\ln\frac{(2\pi mkT)^{3/2}V}{h^3 L} + 1 + \frac{3}{2}\right]$$

$$= R\left\{\ln\frac{\left[2\times 3.14\times\dfrac{M}{(6.022\times 10^{23}\ \mathrm{mol^{-1}})}\right]^{3/2}}{(6.626\times 10^{-34}\ \mathrm{J\cdot s})^3}\right.$$

$$\left.\times\frac{[(1.38\times 10^{-23}\ \mathrm{J\cdot K^{-1}})T]^{3/2}}{6.022\times 10^{23}\ \mathrm{mol^{-1}}}\times\frac{(8.314\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}})T}{1.00\times 10^5\ \mathrm{Pa}} + \frac{5}{2}\right\}$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$= R\left[\frac{3}{2}\ln M_r + \frac{5}{2}\ln\left(T/\mathrm{K}\right) - 1.153\right]$$

$$S_{r,m} = R\ln q_r + RT\left(\frac{\partial \ln q_r}{\partial T}\right)_{V,N}$$

$$= R\left(\ln\frac{8\pi^2 IkT}{\sigma h^2} + 1\right)$$

$$= R\left[\ln\frac{IT}{\sigma} + \ln\frac{8\times 3.14^2\times 1.38\times 10^{-23}\ \mathrm{J\cdot K^{-1}}}{(6.626\times 10^{-34}\ \mathrm{J\cdot s})^2} + 1\right]$$

$$= R\left[\ln\frac{IT}{\sigma} + 105.54\right]$$

$$S_{v,m} = R\ln q_v + RT\left(\frac{\partial \ln q_v}{\partial T}\right)_{V,N}$$

$$= R\ln\frac{1}{1-\mathrm{e}^{-n}} + RT\left(\frac{\partial \ln\frac{1}{1-\mathrm{e}^{-n}}}{\partial T}\right)_{V,N}$$

$$= R\left[\frac{n}{\mathrm{e}^n - 1} - \ln\left(1-\mathrm{e}^{-n}\right)\right]$$

$$S_{e,m} = R\ln q_e + RT\left(\frac{\partial \ln q_e}{\partial T}\right)_{V,N}$$

$$= R\ln g_{e,0}\mathrm{e}^{-\varepsilon_{e,0}/kT} + RT\frac{g_{e,0}\mathrm{e}^{-\varepsilon_{e,0}/kT}\times\frac{\varepsilon_{e,0}}{kT^2}}{g_{e,0}\mathrm{e}^{-\varepsilon_{e,0}/kT}}$$

$$= R\ln g_{e,0} = R\ln(2j+1)$$

熵的计算在统计热力学中占重要地位,由此题 4 个公式分别计算的 $S_{t,m}$, $S_{r,m}$, $S_{v,m}$, $S_{e,m}$ 相加,即为 1 mol 物质的标准光谱熵,由于规定 0 K 时,$S_0 = 0$,因此规定熵也可以从量热实验中获得,两者可以比较。

例 6 CO 分子,$r = 1.128\ 1\times 10^{-10}$ m, $\sigma = 2\ 169.52\times 10^3\ \mathrm{m^{-1}}$, $M = 28\times 10^{-3}\ \mathrm{kg\cdot mol^{-1}}$, $g_{e,0} = 1$, 求 CO 在 298 K 时的标准摩尔熵。并同量热熵比较,已知量热熵 $S_m^{\ominus}$(量热) $= 193.4\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$。

解: $S_{t,m} = R\left(\frac{3}{2}\ln 28 + \frac{5}{2}\ln 298 - 1.153\right)$

$$= 150.38\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$$

$$I = \mu r^2 = 1.449\times 10^{-46}\mathrm{kg\cdot m^2}$$

$$S_{r,m} = R\left[\ln\left(1.449\times 10^{-46}\right)\times 298 + 105.54\right] = 47.12\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$$

$$\frac{h\nu}{kT} = \frac{hc\sigma}{kT} = 10.49$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$S_{v,m} = R\left[\frac{10.49}{e^{10.49}-1} - \ln\left(1-e^{-10.49}\right)\right]$$

$$= 0.002\ 4\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$S_{e,m} = 0$$

$$S_m^{\ominus}(\text{光谱}) = 197.50\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

同量热熵比较,两者差为 4.1 $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$。这是由于 CO 在 0 K 时有两种不同的取向,由此引起的熵 $S_m = R\ln 2 = 5.76\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$,这部分熵称残余熵,在量热实验中无法测得,因此 $S_m^{\ominus}$(量热)比 $S_m^{\ominus}$(光谱)偏低。

例 7 HCN 气体的转动光谱呈现在远红外区,其中一部分如下:2.96 cm^{-1},5.92 cm^{-1},8.87 cm^{-1},11.83 cm^{-1}。试求:

(1) 300 K 时该分子的转动配分函数。

(2) 转动运动对摩尔定容热容的贡献是多少?

解:(1) 转动配分函数公式为

$$q_r = \frac{8\pi^2 IkT}{\sigma h^2} \tag{1}$$

HCN 的 $\sigma = 1$,公式中 π, k, h 和温度 T 均已知。关键在于如何利用已知条件获得转动惯量 I。

转动能级的能量公式为

$$\varepsilon_r = J(J+1)\frac{h^2}{8\pi^2 I}$$

转动光谱跃迁条件为 $\Delta J = \pm 1$,跃迁时吸收光的波数为

$$\sigma = \frac{\Delta\varepsilon_r}{hc} = \frac{\varepsilon_r(J+1) - \varepsilon_r(J)}{hc}$$

$$= \frac{1}{hc}\left[(J+1)(J+2) - J(J+1)\right]\frac{h^2}{8\pi^2 I}$$

$$= 2(J+1)\frac{h}{8\pi^2 Ic} = 2(J+1)B$$

$$\left\{B = \frac{h}{8\pi^2 Ic}\text{,称为转动常数,它表征了分子的特性}\right\}$$

$$\Delta\sigma = \sigma_2 - \sigma_1 = 2B\{[(J+1)+1] - (J+1)\} = 2B = \frac{h}{4\pi^2 Ic}$$

$$I = \frac{h}{4\pi^2 c\Delta\sigma} \tag{2}$$

根据题意条件,$\Delta\sigma$ 取平均值:

$$\Delta\sigma = \frac{1}{3}(\Delta\sigma_1 + \Delta\sigma_2 + \Delta\sigma_3)$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$= \frac{1}{3}[(5.92 - 2.96) + (8.87 - 5.92) + (11.83 - 8.87)]\ \mathrm{cm^{-1}}$$

$$= 2.96\ \mathrm{cm^{-1}} = 296\ \mathrm{m^{-1}}$$

将(2)式代入(1)式得

$$q_r = \frac{8\pi^2 kT}{h^2} \times \frac{h}{4\pi^2 c\Delta\sigma} = \frac{2kT}{hc\Delta\sigma}$$

$$= \frac{2 \times 1.38 \times 10^{-23}\ \mathrm{J \cdot K^{-1}} \times 300\ \mathrm{K}}{6.626 \times 10^{-34}\ \mathrm{J \cdot s} \times 3 \times 10^{8}\ \mathrm{m \cdot s^{-1}} \times 296\ \mathrm{m^{-1}}} = 140.7$$

(2) 配分函数为 q 时,对热力学能的贡献为

$$U = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right)_{V,N}$$

对于 1 mol 物质，$N = L, Nk = R$。转动配分函数 $q_r = 8\pi^2 IkT/\sigma h^2$，代入上式后，得

$$U_m = RT^2 \left[\frac{\partial \ln\left(\frac{8\pi^2 IkT}{\sigma h^2}\right)}{\partial T}\right]_{V,N} = RT^2 \frac{1}{T} = RT$$

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

例 8 求反应 $Na_2(g) \rightleftharpoons 2Na(g)$ 在 1 000 K 时的平衡常数 $K_p^\ominus$。已知下列光谱数据:Na_2 的振动频率 $\nu = 477.6 \times 10^{10}\ \mathrm{s^{-1}}$，$B = \frac{h}{8\pi^2 Ic} = 15.47\ \mathrm{m^{-1}}$，解离能 $\Delta_r U_m^\ominus = 70.4\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$，Na 原子光谱项为 $^2S_{1/2}$。

解: $K_p^\ominus = \frac{f_{Na}^2}{f_{Na_2}} \left(\frac{kT}{p^\ominus}\right) e^{-\Delta_r U_m^\ominus/RT} = \frac{(f_{e,Na} f_{t,Na})^2}{f_{t,Na_2} f_{r,Na_2} f_{v,Na_2}} \left(\frac{kT}{p^\ominus}\right) e^{-\Delta_r U_m^\ominus/RT}$

$$f_{e,Na} = g_{e,0} = 2j + 1 = 2$$

$$f_{t,Na} = \left(\frac{2\pi m_{Na} kT}{h^2}\right)^{3/2} = 6.551 \times 10^{32}\ \mathrm{m^{-3}}$$

$$f_{t,Na_2} = \left(\frac{2\pi m_{Na_2} kT}{h^2}\right)^{3/2} = 1.853 \times 10^{33}\ \mathrm{m^{-3}}$$

$$f_{r,Na_2} = \frac{8\pi^2 IkT}{\sigma h^2} = \frac{kT}{B\sigma hc} = 2\,246$$

$$f_{v,Na_2} = \frac{1}{1 - e^{-h\nu/kT}} = 4.885$$

$$K_p^\ominus = \frac{[2 \times (6.551 \times 10^{32}\ \mathrm{m^{-3}})]^2}{(1.853 \times 10^{33}\ \mathrm{m^{-3}}) \times 2\,246 \times 4.885} \times \frac{1.38 \times 10^{-23}\ \mathrm{J \cdot K^{-1}} \times 1\,000\ \mathrm{K}}{100 \times 10^3\ \mathrm{Pa}}$$

$$\times \exp\left(-\frac{70.4 \times 10^3\ \mathrm{J \cdot mol^{-1}}}{8.314\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}} \times 1\,000\ \mathrm{K}}\right) = 2.45$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

例 9 列出在 200 ~ 700 K 区间内反应 $H_2(g) + D_2(g) \rightleftharpoons 2HD(g)$ 的 $K_p^\ominus$ 和温度的关系式。已知 $H_2(g)$ 的振动频率为 12.95×10^{13} Hz，H_2，D_2，HD 具有相同的核间距 R_e 和相同的力常数 K，三者的光谱解离能均为 D_e，分子的势能曲线如图 7 - 1 所示。

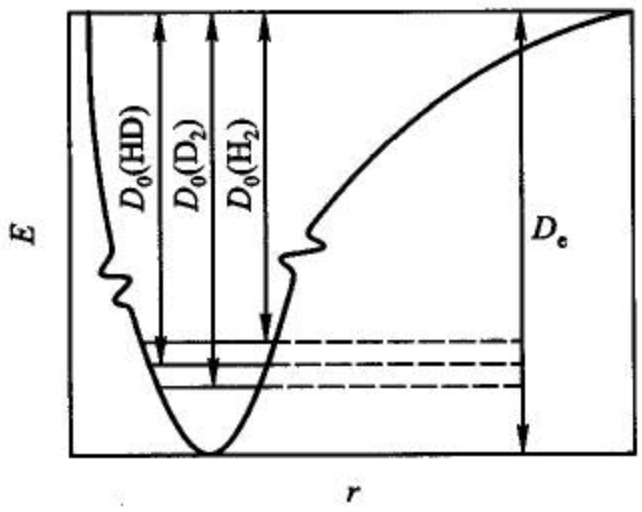


图 7 - 1

解：$H_2(g) + D_2(g) \rightleftharpoons 2HD(g)$

因为 $\sum_B \nu_B = 0$，所以

$$K_p^\ominus = K_p = K_c = \frac{f_{HD}^2}{f_{H_2} f_{D_2}} \exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon_0}{kT}\right)$$

$$q_t = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} \cdot V$$

$$q_r = \frac{T}{\sigma}\frac{8\pi^2 Ik}{h^2}$$

$$q_v = \frac{1}{1 - \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right)}$$

$$K_p^\ominus = \left(\frac{m_{HD}^2}{m_{H_2} m_{D_2}}\right)^{3/2} \left(\frac{I_{HD}^2}{I_{H_2} I_{D_2}} \times \frac{\sigma_{H_2}\sigma_{D_2}}{\sigma_{HD}^2}\right)$$

$$\times \frac{\left[1 - \exp\left(-\frac{h\nu_{H_2}}{kT}\right)\right]\left[1 - \exp\left(-\frac{h\nu_{D_2}}{kT}\right)\right]}{\left[1 - \exp\left(-\frac{h\nu_{HD}}{kT}\right)\right]^2} \exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon_0}{kT}\right) \tag{1}$$

$$\left(\frac{m_{HD}^2}{m_{H_2} m_{D_2}}\right)^{3/2} = \left(\frac{3^2}{2 \times 4}\right)^{3/2} = \left(\frac{9}{8}\right)^{3/2} \tag{2}$$

因为核间距相同，

$$R_{e,H_2} = R_{e,D_2} = R_{e,HD}$$

所以

$$\frac{I_{HD}^2}{I_{H_2} I_{D_2}} = \frac{\mu_{HD}^2}{\mu_{H_2}\mu_{D_2}} = \frac{\left[1/\left(\frac{1}{m_H} + \frac{1}{m_D}\right)\right]^2}{\left[1/\left(\frac{1}{m_H} + \frac{1}{m_H}\right)\right]\left[1/\left(\frac{1}{m_D} + \frac{1}{m_D}\right)\right]}$$

$$= \frac{\left[1/\left(\frac{1}{1} + \frac{1}{2}\right)\right]^2}{\left[1/\left(\frac{1}{1} + \frac{1}{1}\right)\right]\left[1/\left(\frac{1}{2} + \frac{1}{2}\right)\right]} = \frac{(2/3)^2}{\frac{1}{2} \times 1} = \frac{8}{9} \tag{3}$$

$$\frac{\sigma_{H_2}\sigma_{D_2}}{\sigma_{HD}^2} = \frac{2 \times 2}{1} = 4 \tag{4}$$

T 处于 200 ~ 700 K 区间内，设 T 为 200 K 时：

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$1 - \exp\left(-\frac{h\nu_{H_2}}{kT}\right) = 1 - \exp[-6.626 \times 10^{-34}\ \mathrm{J \cdot s} \times 12.95 \times 10^{13}\ \mathrm{Hz}/(1.38 \times 10^{-23}\ \mathrm{J \cdot K^{-1}} \times 200\ \mathrm{K})]$$

$$= 1 - \exp(-31.09) = 1$$

$$\frac{\left[1 - \exp\left(-\frac{h\nu_{H_2}}{kT}\right)\right]\left[1 - \exp\left(-\frac{h\nu_{D_2}}{kT}\right)\right]}{\left[1 - \exp\left(-\frac{h\nu_{HD}}{kT}\right)\right]^2} = 1 \tag{5}$$

振动频率：

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{K}{\mu}}$$

$$\frac{\nu_{HD}}{\nu_{H_2}} = \sqrt{\frac{\mu_{H_2}}{\mu_{HD}}} = \sqrt{\frac{1/2}{2/3}} = \sqrt{\frac{3}{4}}$$

$$\nu_{HD} = \sqrt{\frac{3}{4}}\nu_{H_2}$$

$$\frac{\nu_{D_2}}{\nu_{H_2}} = \sqrt{\frac{\mu_{H_2}}{\mu_{D_2}}} = \sqrt{\frac{1/2}{1}} = \sqrt{\frac{1}{2}}$$

$$\nu_{D_2} = \sqrt{\frac{1}{2}}\nu_{H_2}$$

从图 7－1 可见 H_2，D_2 和 HD 的光谱解离能是相同的，而零点能不一样。

$$\Delta\varepsilon_0 = 2\left(\frac{1}{2}h\nu_{HD}\right) - \frac{1}{2}h\nu_{D_2} - \frac{1}{2}h\nu_{H_2}$$

$$= h\sqrt{\frac{3}{4}}\nu_{H_2} - \frac{1}{2}h\sqrt{\frac{1}{2}}\nu_{H_2} - \frac{1}{2}h\nu_{H_2} = 0.012\ 47h\nu_{H_2}$$

$$\Delta\varepsilon_0/kT = 0.012\ 47h\nu_{H_2}/kT$$

$$= 0.012\ 47 \times 6.626 \times 10^{-34}\ \mathrm{J \cdot s} \times 12.95 \times 10^{13}\ \mathrm{Hz}/(1.38 \times 10^{-23}\ \mathrm{J \cdot K^{-1}} \times T)$$

$$= 77.5\ \mathrm{K}/T \tag{6}$$

将(2)式，(3)式，(4)式，(5)式，(6)式代入(1)式得

$$K_p^{\ominus} = \left(\frac{9}{8}\right)^{3/2} \times \frac{8}{9} \times 4 \times \exp(-77.5\ K/T) = 4.243\exp(-77.5\ \mathrm{K}/T)$$

三、习 题 解 答

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 $\frac{11}{2}h\nu$。试求系统的全部可能的微观状态数。

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

解：对振动 $\varepsilon_v = \left(v + \frac{1}{2}\right)h\nu$，在总能量 $\varepsilon_v = \frac{11}{2}h\nu$ 时，三个单维简谐振子可能有以下四种分布方式。

(1) $\nu_1 = 0, \quad \nu_2 = 2, \quad \nu_3 = 2$

$$\varepsilon_{v,1} = \frac{1}{2}h\nu, \quad \varepsilon_{v,2} = \frac{5}{2}h\nu, \quad \varepsilon_{v,3} = \frac{5}{2}h\nu$$

$$t_1 = \frac{3!}{1!2!} = 3$$

(2) $\nu_1 = 0, \quad \nu_2 = 1, \quad \nu_3 = 3$

$$\varepsilon_{v,1} = \frac{1}{2}h\nu, \quad \varepsilon_{v,2} = \frac{3}{2}h\nu, \quad \varepsilon_{v,3} = \frac{7}{2}h\nu$$

$$t_2 = \frac{3!}{1!1!1!} = 6$$

(3) $\nu_1 = 0, \quad \nu_2 = 0, \quad \nu_3 = 4$

$$\varepsilon_{v,1} = \frac{1}{2}h\nu, \quad \varepsilon_{v,2} = \frac{1}{2}h\nu, \quad \varepsilon_{v,3} = \frac{9}{2}h\nu$$

$$t_3 = \frac{3!}{1!2!} = 3$$

(4) $\nu_1 = 1, \quad \nu_2 = 1, \quad \nu_3 = 2$

$$\varepsilon_{v,1} = \frac{3}{2}h\nu, \quad \varepsilon_{v,2} = \frac{3}{2}h\nu, \quad \varepsilon_{v,3} = \frac{5}{2}h\nu$$

$$t_4 = \frac{3!}{1!2!} = 3$$

$$t = t_1 + t_2 + t_3 + t_4 = 15$$

2. 若有一个热力学系统，当其熵值增加 0.418 $J \cdot K^{-1}$ 时，试求系统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：$S_1 = k \ln \Omega_1, \quad S_2 = k \ln \Omega_2$

$$S_2 - S_1 = k \ln \frac{\Omega_2}{\Omega_1}$$

$$\ln \frac{\Omega_2}{\Omega_1} = \frac{S_2 - S_1}{k} = \frac{0.418\ J \cdot K^{-1}}{1.38 \times 10^{-23}\ J \cdot K^{-1}} = 3 \times 10^{22}$$

$$\frac{\Delta\Omega}{\Omega_1} \approx \frac{\Omega_2}{\Omega_1} = e^{3\times10^{22}}$$

3. 在海平面上大气的组成用体积分数可表示为 $N_2(g)0.78$，$O_2(g)$ 0.21，Ar(g)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

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

分压。已知重力加速度为 $9.8\ \mathrm{m \cdot s^{-2}}$。

解：假定在海平面上大气压力为 100 kPa，则此时各气体的分压分别为

$$p_{N_2} = 78\ \mathrm{kPa},\quad p_{O_2} = 21\ \mathrm{kPa},\quad p_{Ar} = 1\ \mathrm{kPa}$$

由 Boltzmann 公式：

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

当 $h = 10\ \mathrm{km}$ 时：

$$p_{N_2} = 78\ \mathrm{kPa} \times \exp\left(-\frac{28 \times 10^{-3}\ \mathrm{kg \cdot mol^{-1}} \times 9.8\ \mathrm{m \cdot s^{-2}} \times 10 \times 10^{3}\ \mathrm{m}}{8.314\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}} \times 220\ \mathrm{K}}\right)$$

$$= 17.4\ \mathrm{kPa}$$

$$p_{O_2} = 21\ \mathrm{kPa} \times \exp\left(-\frac{32 \times 10^{-3}\ \mathrm{kg \cdot mol^{-1}} \times 9.8\ \mathrm{m \cdot s^{-2}} \times 10 \times 10^{3}\ \mathrm{m}}{8.314\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}} \times 220\ \mathrm{K}}\right)$$

$$= 3.8\ \mathrm{kPa}$$

$$p_{Ar} = 1\ \mathrm{kPa} \times \exp\left(-\frac{40 \times 10^{-3}\ \mathrm{kg \cdot mol^{-1}} \times 9.8\ \mathrm{m \cdot s^{-2}} \times 10 \times 10^{3}\ \mathrm{m}}{8.314\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}} \times 220\ \mathrm{K}}\right)$$

$$= 117.3\ \mathrm{Pa}$$

同理，当 $h = 60\ \mathrm{km}$ 时：

$$p_{N_2} = 9.6\ \mathrm{Pa},\quad p_{O_2} = 0.72\ \mathrm{Pa},\quad p_{Ar} = 2.6 \times 10^{-3}\ \mathrm{Pa}$$

当 $h = 500\ \mathrm{km}$ 时：

$$p_{N_2} = 2.1 \times 10^{-28}\ \mathrm{Pa},\quad p_{O_2} = 1.2 \times 10^{-33}\ \mathrm{Pa},\quad p_{Ar} = 2.9 \times 10^{-44}\ \mathrm{Pa}$$

4. 对于双原子气体分子，设基态振动能为零，$e^x \approx 1 + x$。试证明：

(i) $U_r = NkT$;

(2) $U_v = NkT$。

解：

$$q_r = \frac{8\pi I^2 kT}{\sigma h^2}$$

$$U_r = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q_r}{\partial T}\right)_{V,N}$$

$$= NkT^2 \left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\ln \frac{8\pi I^2 kT}{\sigma h^2}\right)\right]_{V,N} = NkT$$

$$q_v = \frac{1}{1 - \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right)}$$

（取基态振动能级能量为零）

$$U_v = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q_v}{\partial T}\right)_{V,N}$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$= NkT^2 \left\{ \frac{\partial}{\partial T} \left[\ln \frac{1}{1 - \exp\left(-\frac{h\nu}{kT} \right)} \right] \right\}_{V,N}$$

$$= \frac{Nh\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}$$

当温度很高时，$\frac{h\nu}{kT} \ll 1$，则

$$e^{h\nu/kT} \approx 1 + \frac{h\nu}{kT}$$

$$U_v = NkT$$

5. 设某分子的一个能级的能量和简并度分别为 $\varepsilon_1 = 6.1 \times 10^{-21}\ \mathrm{J}, g_1 = 3$，另一个能级的能量和简并度分别为 $\varepsilon_2 = 8.4 \times 10^{-21}\ \mathrm{J}, g_2 = 5$。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：

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{g_1 \exp\left(-\frac{\varepsilon_1}{kT} \right)}{g_2 \exp\left(-\frac{\varepsilon_2}{kT} \right)}$$

当 $T = 300\ \mathrm{K}$ 时：

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{3\exp\left(-\frac{6.1 \times 10^{-21}\ \mathrm{J}}{1.38 \times 10^{-23}\ \mathrm{J \cdot K^{-1}} \times 300\ \mathrm{K}} \right)}{5\exp\left(-\frac{8.4 \times 10^{-21}\ \mathrm{J}}{1.38 \times 10^{-23}\ \mathrm{J \cdot K^{-1}} \times 300\ \mathrm{K}} \right)} = 1.046$$

当 $T = 3\ 000\ \mathrm{K}$ 时：

$$\frac{N_1}{N_2} = 0.634$$

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（$N_1/N_2$）。

解： 由 Boltzmann 分布得

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{g_1 \exp\left(-\frac{\varepsilon_1}{kT} \right)}{g_2 \exp\left(-\frac{\varepsilon_2}{kT} \right)}$$

$$\varepsilon_1 = \frac{18h^2}{8ma^2} = 1.8kT$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$g_1 = 3 \qquad (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 = 18)$$

$$\varepsilon_2 = \frac{27h^2}{8ma^2} = 2.7kT$$

$$g_2 = 4 \qquad (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 = 27)$$

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{3e^{-1.8}}{4e^{-2.7}} = \frac{3}{4}e^{0.9} = 1.84$$

7. 将 N_2(g) 在电弧中加热,从光谱中观察到,处于振动量子数 $\nu = 1$ 的第一激发态上的分子数 $N_{\nu=1}$,与处于振动量子数 $\upsilon = 0$ 的基态上的分子数 $N_{\nu=0}$ 之比为

$$\frac{N_{\nu=1}}{N_{\nu=0}} = 0.26$$

已知 N_2(g) 的振动频率为 $6.99 \times 10^{13}\ s^{-1}$。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) 根据 Boltzmann 分布有

$$\frac{N_{\nu=1}}{N_{\nu=0}} = \frac{\exp\left(-\frac{3}{2}\frac{h\nu}{kT}\right)}{\exp\left(-\frac{1}{2}\frac{h\nu}{kT}\right)}$$

$$= \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right) = 0.26$$

$$T = 2\,490\ K$$

(2) 因为平动、转动为经典自由度,服从能量均分原理,故

$$U_t = \frac{3}{2}RT, \quad U_r = RT$$

而

$$U_v = RT^2\left(\frac{\partial \ln q_v}{\partial T}\right)_{V,N}$$

$$= RT^2\left\{\frac{\partial \ln\left[\dfrac{\exp\left(-\frac{h\nu}{2kT}\right)}{1-\exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right)}\right]}{\partial T}\right\}_{V,N}$$

$$= R\cdot\frac{h\nu}{k}\cdot\frac{\exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right)}{1-\exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right)} + \frac{1}{2}\cdot R\cdot\frac{h\nu}{k}$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$= 2\ 857\ \mathrm{K} \times R$$

$$(3)\ \frac{U_v}{U_t + U_r + U_v} = \frac{2\ 857\ \mathrm{K} \times R}{\frac{3}{2} \times 2\ 490\ \mathrm{K} \times R + 2\ 490\ \mathrm{K} \times R + 2\ 857\ \mathrm{K} \times R} \times 100\%$$

$$= 31.5\%$$

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 的立方容器内,系统的体积、粒子质量和温度的关系为

$$\frac{h^2}{8ma^2} = 0.1k_B T$$

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: 由 Boltzmann 分布得

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{g_1 \exp\left(-\frac{\varepsilon_1}{kT}\right)}{g_2 \exp\left(-\frac{\varepsilon_2}{kT}\right)}$$

由平动能的能量公式:

$$\varepsilon_t = \frac{h^2}{8m}\left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2}\right)$$

$$\varepsilon_1 = \frac{14h^2}{8ma^2} = 1.4k_B T$$

$$g_1 = 6\ [(1,2,3);(1,3,2);(2,3,1);(2,1,3);(3,1,2);(3,2,1)]$$

$$\varepsilon_2 = \frac{3h^2}{8ma^2} = 0.3k_B T$$

$$g_1 = 1\ [(1,1,1)]$$

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{6e^{-1.4}}{1e^{-0.3}} = 6e^{-1.1} = 2.0$$

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) $q = \sum_i g_i e^{-\varepsilon_i/kT}$

$$= g_0 e^{-\varepsilon_0/kT} + g_1 e^{-\varepsilon_1/kT}$$

$$= 1 + 2e^{-\varepsilon/kT}$$

$$(2)\ \frac{N_1}{N_0} = 2e^{-\varepsilon/kT} = 2e^{-1} = 0.736$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$(3)\ U = RT^2\left(\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right)_{V,N} = RT^2 \cdot \frac{2e^{-\varepsilon/kT}}{1+2e^{-\varepsilon/kT}} \cdot \frac{\varepsilon}{kT^2}$$

$$= RT\frac{2e^{-1}}{1+2e^{-1}} = \frac{0.736}{1+0.736}RT$$

$$= 0.424RT = 1\,050.5\ \mathrm{J \cdot mol^{-1}}$$

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 $q = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}V$，试导出压力 p 和热力学能 U 的表示式，以及理想气体的状态方程。

解： (1) $p = NkT\left(\frac{\partial \ln q}{\partial V}\right)_{N,T}$

$$= NkT\frac{1}{Vf(T)} \cdot f(T) = \frac{NkT}{V}$$

对 1 mol 气体，$pV_m = RT$。

(2) $p = NkT\left(\frac{\partial \ln q}{\partial V}\right)_{N,T}$

$$= NkT\left(\frac{h^2}{2\pi mkT}\right)^{3/2} \cdot \frac{1}{V} \cdot \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} = \frac{NkT}{V}$$

$$U = NkT^2\left(\frac{\partial \ln q}{\partial V}\right)_{N,V}$$

$$= NkT^2\left(\frac{h^2}{2\pi mkT}\right)^{3/2}\frac{1}{V} \cdot \frac{3}{2}\left(\frac{2\pi mk}{h^2}\right)^{3/2}VT^{1/2}$$

$$= \frac{3}{2}NkT$$

11. 某气体的第一电子激发态比基态能量高 400 $\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$，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) $\frac{N_1}{N} = \frac{e^{-\varepsilon_1/kT}}{e^{-\varepsilon_0/kT}+e^{-\varepsilon_1/kT}}$

$$= \frac{e^{-(\varepsilon_1-\varepsilon_0)/kT}}{1+e^{-(\varepsilon_1-\varepsilon_0)/kT}}$$

$$= 2.2 \times 10^{-70}$$

(2) $$\frac{N_1}{N} = \frac{\exp\left(-\frac{400\times10^3\ \mathrm{J \cdot mol^{-1}}}{8.314\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}} \times T}\right)}{1+\exp\left(-\frac{400\times10^3\ \mathrm{J \cdot mol^{-1}}}{8.314\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}} \times T}\right)} = 0.1$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

解得 $$T = 2.2 \times 10^4\ \mathrm{K}$$

12. 在 300 K 时,已知 F 原子的电子配分函数 $q_e = 4.288$, 试求:

(1) 标准压力下的总配分函数(忽略核配分函数的贡献)。

(2) 标准压力下的摩尔熵值。已知 F 原子的摩尔质量为 $M = 18.998\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}}$。

解: (1) $q_t = \left(\dfrac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} V$

$$m = \frac{18.998 \times 10^{-3}\ \mathrm{kg \cdot mol^{-1}}}{6.022 \times 10^{23}\ \mathrm{mol^{-1}}} = 3.154\,8 \times 10^{-26}\ \mathrm{kg}$$

$$V_m = \frac{RT}{p^\ominus} = \frac{8.314\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}} \times 300\ \mathrm{K}}{100 \times 10^3\ \mathrm{Pa}} = 2.494\,2 \times 10^{-2}\ \mathrm{m^3 \cdot mol^{-1}}$$

$$q_t = \frac{(2 \times 3.14 \times 3.154\,8 \times 10^{-26}\ \mathrm{kg} \times 1.38 \times 10^{-23}\ \mathrm{J \cdot K^{-1}} \times 300\ \mathrm{K})^{3/2}}{(6.626 \times 10^{-34}\ \mathrm{J \cdot s})^3} \times (2.494\,2 \times 10^{-2}\ \mathrm{m^3})$$

$$= 2.0 \times 10^{30}$$

$$q_{总} = q_e \cdot q_t = 8.576 \times 10^{30}$$

(2) $$S^\ominus_{t,m} = R\left(\ln \frac{q_t}{L} + \frac{5}{2}\right) = R\left\{\ln\left[\frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{Lh^3} \cdot V_m\right] + \frac{5}{2}\right\}$$

$$= 145.63\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$$

(也可用公式 $S^\ominus_{t,m} = R\left[\dfrac{3}{2}\ln M_r + \dfrac{5}{2}\ln(T/\mathrm{K}) - 1.153\right]$ 计算)

$$S^\ominus_{e,m} = R \ln q_e = 12.1\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$$

$$S^\ominus_m = S^\ominus_{t,m} + S^\ominus_{e,m} = 157.7\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$$

13. 零族元素氩(Ar)可看作理想气体,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 分子的总的配分函数表达式。

(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百分数。

(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) $$q = \sum_i g_i e^{-\varepsilon_i/kT}$$

$$= g_0 e^{-\varepsilon_0/kT} + g_1 e^{-\varepsilon_1/kT}$$

$$= 1 + 2e^{-\varepsilon/kT}$$

(2) $$\frac{N_1}{N} = \frac{g_1 e^{-\varepsilon_1/kT}}{q} = \frac{2e^{-\varepsilon/kT}}{1 + 2e^{-\varepsilon/kT}}$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$= \frac{2e^{-5}}{1 + 2e^{-5}} = 0.013\ 3 \quad (\text{即 } 1.33\%)$$

$$(3)\ S_m^{\ominus} = S_{t,m}^{\ominus} = R\left[\frac{3}{2}\ln M_r + \frac{5}{2}\ln(T/\mathrm{K}) - 1.153\right]$$

$$= 8.314\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}} \times \left(\frac{3}{2}\ln 40 + \frac{5}{2}\ln 298 - 1.153\right)$$

$$= 154.8\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$$

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(三维) ⟶ Na(二维)

三维平动配分函数:

$$q_t(3) = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} \cdot V$$

二维平动配分函数:

$$q_t(2) = \frac{2\pi mkT}{h^2} \cdot A$$

三维平动熵:

$$S_{t,m}(3) = R\left[\ln\frac{q_t(3)}{L} + \frac{5}{2}\right]$$

二维平动熵:

$$S_{t,m}(2) = R\left[\ln\frac{q_t(2)}{L} + 2\right]$$

$$\Delta S = S_{t,m}(2) - S_{t,m}(3) = R\left[\ln\frac{q_t(2)}{q_t(3)} - \frac{1}{2}\right]$$

$$= R\left[-\ln\frac{\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} V}{\frac{2\pi mkT}{h^2} A} - \frac{1}{2}\right]$$

$$= -R\left[\ln\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{1/2}\frac{V}{A} + \frac{1}{2}\right]$$

(2) 若 Na 原子在膜内不动,则平动熵为零,即

$$\Delta S = 0 - S_{t,m}(3)$$

$$= -R\left[\ln\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} V - \ln L + \frac{5}{2}\right]$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

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：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： 对转动 $\exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon}{kT}\right) = e^{-0.01} = 0.99$

对振动 $\exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon}{kT}\right) = e^{-10} = 4.54 \times 10^{-5}$

对电子 $\exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon}{kT}\right) = e^{-100} = 3.72 \times 10^{-44}$

16. 设 J 为转动量子数，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) 的转动特征温度为 $\Theta_r = 2.8$ K。

解： 根据 Boltzmann 分布有

$$N_i = N\frac{g_i e^{-\varepsilon_i/kT}}{q} = N\frac{(2J+1)e^{-J(J+1)\Theta_r/T}}{q}$$

当 $\frac{dN_i}{dJ}=0$ 时的 J 值，即为 CO(g) 最可能出现的 J 值。

$$\frac{dN_i}{dJ} = \frac{N}{q}\left[2e^{-J(J+1)\Theta_r/T} - (2J+1)^2 e^{-J(J+1)\Theta_r/T}\cdot\frac{\Theta_r}{T}\right] = 0$$

即

$$2 - (2J+1)^2\frac{\Theta_r}{T} = 0$$

$$J = \left(\sqrt{\frac{2T}{\Theta_r}} - 1\right)\times\frac{1}{2} = 6$$

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 $J=1$ 的能级上的百分数；

(3) 在 298 K 时，HBr 理想气体的摩尔转动熵。

解： (1) HBr 的转动惯量 $I = \mu r^2$，则

$$I = \frac{m_H m_{Br}}{m_H + m_{Br}}\cdot r^2 = \frac{\frac{M_H}{L}\cdot\frac{M_{Br}}{L}}{\frac{M_H}{L}+\frac{M_{Br}}{L}}\cdot r^2$$

$$= \left(\frac{1\times 79.9}{80.9}\times 10^{-3}\times\frac{1}{6.022\times 10^{23}}\ \text{kg}\right)\times(1.414\times 10^{-10}\ \text{m})^2$$

$$= 3.28\times 10^{-47}\ \text{kg}\cdot\text{m}^2$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$\Theta_r = \frac{h^2}{8\pi^2 Ik}$$

$$= (6.626 \times 10^{-34}\ \mathrm{J \cdot s})^2 / [8 \times 3.14^2 \times (3.28 \times 10^{-47}\ \mathrm{kg \cdot m^2} \times 1.38 \times 10^{-23}\ \mathrm{J \cdot K^{-1}})]$$

$$= 12.3\ \mathrm{K}$$

(2) 在 298 K 时,HBr 分子的配分函数 q_r 为

$$q_r = \frac{8\pi^2 IkT}{h^2} = \frac{T}{\Theta_r} = \frac{298\ \mathrm{K}}{12.3\ \mathrm{K}} = 24.23$$

$$\frac{N_1}{N} = \frac{(2J+1)e^{-J(J+1)\Theta_r/T}}{q_r} = \frac{3e^{-2\Theta_r/T}}{q_r}$$

$$= \frac{3e^{-0.08255}}{24.23} = 11.4\%$$

(3) $S_{r,m} = R\left(\ln \frac{IT}{\sigma} + 105.54\right)$

$$= 34.9\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$$

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 分子的平动定容摩尔热容、转动定容摩尔热容和振动定容摩尔热容和总的定容摩尔热容(忽略电子和核运动对热容的贡献)。

解: (1) $U_m = RT^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right)_{V,N}$

$$q_t = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} V$$

$$q_r = \frac{8\pi^2 IkT}{\sigma h^2} = \frac{T}{\sigma \Theta_r}$$

$$q_v = \frac{\exp\left(-\frac{h\nu}{2kT}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right)} = \frac{\exp\left(-\frac{\Theta_v}{2T}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{\Theta_v}{T}\right)}$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

对 H_2:

$$U_{t,m} = RT^2\left(\frac{\partial \ln q_t}{\partial T}\right)_{V,N} = \frac{3}{2}RT = 3\,716.36\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$U_{r,m} = RT^2\left(\frac{\partial \ln q_r}{\partial T}\right)_{V,N} = RT = 2\,477.57\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$U_{v,m} = RT^2\left(\frac{\partial \ln q_v}{\partial T}\right)_{V,N}$$

$$= R\cdot\Theta_v\cdot\frac{\exp\left(-\frac{\Theta_v}{T}\right)}{1-\exp\left(-\frac{\Theta_v}{T}\right)} + \frac{1}{2}R\Theta_v$$

$$= 25\,357.7\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

同理,对 I_2:

$$U_{t,m} = \frac{3}{2}RT = 3\,716.36\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$U_{r,m} = RT = 2\,477.57\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$U_{v,m} = 2\,697.1\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

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

对 H_2:

$$C_{V,t,m} = \frac{3}{2}R = 12.47\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$C_{V,r,m} = R = 8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$C_{V,v,m} = R\cdot\left(\frac{\Theta_v}{T}\right)^2\cdot\frac{e^{\Theta_v/T}}{(e^{\Theta_v/T}-1)^2} = 4.49\times10^{-6}\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$C_{V,m} = C_{V,t,m} + C_{V,r,m} + C_{V,v,m} = 20.8\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

同理,对 I_2:

$$C_{V,t,m} = \frac{3}{2}R = 12.47\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$C_{V,r,m} = R = 8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$C_{V,v,m} = 7.6\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$C_{V,m} = 28.4\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

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。

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

(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) $m = \dfrac{16 \times 2 \times 10^{-3}\ \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}}{6.022 \times 10^{23}\ \text{mol}^{-1}} = 5.314 \times 10^{-26}\ \text{kg}$

$$V_m = \frac{RT}{p^\ominus} = \frac{8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298\ \text{K}}{100 \times 10^3\ \text{Pa}} = 0.02478\ \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$q_t = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} V = 4.33 \times 10^{30}$$

(2) $I = \mu r^2 = \dfrac{m_0}{2} r^2$

$= 1.33 \times 10^{-26}\ \text{kg} \times (1.207 \times 10^{-10}\ \text{m})^2$

$= 1.935 \times 10^{-46}\ \text{kg} \cdot \text{m}^2$

$$q_r = \frac{8\pi^2 IkT}{2h^2} = 71.5$$

(3) $q_e = g_{e,0} = 3$

(4) $S_m^\ominus(O_2,g) = S_{t,m}^\ominus + S_{r,m}^\ominus + S_{e,m}^\ominus$

$$S_{t,m}^\ominus = R\left[\frac{3}{2}\ln M_r + \frac{5}{2}\ln(T/\text{K}) - 1.153\right]$$

$= 152.05\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

$$S_{r,m}^\ominus = R\left(\ln\frac{IT}{\sigma} + 105.54\right)$$

$= 43.94\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

$S_{e,m}^\ominus = R \ln g_{e,0} = 9.13\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

$S_m^\ominus(O_2,g) = 205.12\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

20. 在298 K和100 kPa时,求1 mol NO(g)(设为理想气体)的标准摩尔熵值。已知NO(g)的转动特征温度为2.42 K,振动特征温度为2 690 K,电子基态与第一激发态的简并度均为2,两能级间的能量差为 $\Delta\varepsilon = 2.473 \times 10^{-21}$ J。

解: $S_m^\ominus(NO,g) = S_{t,m}^\ominus + S_{r,m}^\ominus + S_{v,m}^\ominus + S_{e,m}^\ominus$

$$S_{t,m}^\ominus = R\left[\frac{3}{2}\ln M_r + \frac{5}{2}\ln(T/\text{K}) - 1.153\right]$$

$= 151.24\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

$$S_{r,m}^\ominus = R\left(\ln\frac{T}{\sigma\Theta_r} + 1\right) = 48.33\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$S_{v,m}^\ominus = R\left[\frac{\Theta_v/T}{e^{\Theta_v/T} - 1} - \ln(1 - e^{\Theta_v/T})\right]$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$= 0.01\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$$

$$q_e = 2 + 2e^{-\Delta\varepsilon/kT} = 2 + 2e^{-179.2\ \mathrm{K}/T}$$

$$S_{e,m}^{\ominus} = R \ln q_e + RT\left(\frac{\partial \ln q_e}{\partial T}\right)_{V,N}$$

$$= R \ln (2 + 2e^{-179.2\ \mathrm{K}/T}) + R\frac{2e^{-179.2\mathrm{K}/T} \times 179.2\ \mathrm{K}}{2(1 + e^{-179.2\ \mathrm{K}/T})T}$$

$$= R(1.130 + 0.213)$$

$$= 11.166\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$$

$$S_m^{\ominus}(\mathrm{NO,g}) = 210.75\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$$

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 20 题算出的是统计熵值,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: 残余熵为

$$S_m^{\ominus}(\text{残余}) = \frac{1}{2}R \ln 2 = 2.88\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$$

量热熵为

$$S_m^{\ominus}(\text{量热}) = S_m^{\ominus}(\text{统计}) - S_m^{\ominus}(\text{残余})$$

$$= 207.9\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$$

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)的摩尔质量为 $M_{SO_2} = 64.063 \times 10^{-3}\ \mathrm{kg \cdot mol^{-1}}$, $\sigma_1 = 1\,151.4\ \mathrm{cm^{-1}}$, $\sigma_2 = 517.7\ \mathrm{cm^{-1}}$, $\sigma_3 = 1\,361.8\ \mathrm{cm^{-1}}$; 三个转动惯量分别为 $I_x = 1.386 \times 10^{-46}\ \mathrm{kg \cdot m^2}$, $I_y = 8.143 \times 10^{-46}\ \mathrm{kg \cdot m^2}$, $I_z = 9.529 \times 10^{-46}\ \mathrm{kg \cdot m^2}$。$SO_2$(g)分子的对称数为 2,忽略电子和核的贡献。

解:

$$q_t = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} V = 1.214 \times 10^{31}$$

$$A_{t,m} = -kT \ln \frac{q_t^N}{N!} = -44.15\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$$

$$S_{t,m} = k \ln \frac{q_t^N}{N!} + kT\left(\frac{\partial \ln q_t^N}{\partial T}\right)_{V,N} = 160.62\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$$

$$U_{t,m} = A_{t,m} + TS_{t,m} = \frac{3}{2}RT = 3\,716.36\ \mathrm{J \cdot mol^{-1}}$$

$$H_{t,m} = U_{t,m} + RT = 6\,194.2\ \mathrm{J \cdot mol^{-1}}$$

$$C_{V,t,m} = \frac{3}{2}R = 12.47\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$C_{p,t,m} = \frac{5}{2}R = 20.785\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$G_{t,m} = A_{t,m} + RT = -41\ 670\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$A_{r,m} = G_{r,m} = -RT\ln q_r = -21.49\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$S_{r,m} = -\left(\frac{\partial A_{r,m}}{\partial T}\right)_{V,N} = 84.6\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$H_{r,m} = U_{r,m} = A_{r,m} + TS_{r,m} = 3\ 716.36\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$C_{p,r,m} = C_{V,r,m} = \frac{3}{2}R = 12.47\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$q_v = \prod_{i=1}^{3n-6}\frac{1}{1-e^{-h\nu_i/kT}} = 1.095$$

$$A_{v,m} - H_{v,m}(0) = G_{v,m} - H_{v,m}(0) = -224.85\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$S_{v,m} = 2.866\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$H_{v,m} - H_{v,m}(0) = U_{v,m} - H_{v,m}(0) = 629.22\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$C_{p,v,m} = C_{V,v,m} = 6.559\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

不考虑电子运动和核运动后,总的热力学函数:

$$U_m - H_{v,m}(0) = 8\ 061.94\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$H_m - H_{v,m}(0) = 10\ 539.78\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$G_m - H_{v,m}(0) = -63\ 384.85\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$A_m - H_{v,m}(0) = -65\ 864.85\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$S_m = 248.1\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$C_{p,m} = 39.81\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$C_{V,m} = 31.50\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

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,摩尔质量为 $M_{HI} = 127.9\times10^{-3}\ \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$。$I_2$ 在零点时的总配分函数为 $q_0(I_2) = q_{t,0}q_{r,0}q_{v,0} = 4.143\times10^{35}$,$H_2$ 在零点时的总配分函数为 $q_0(H_2) = q_{t,0}q_{r,0}q_{v,0} = 1.185\times10^{29}$。

解: $\dfrac{G_m^\ominus(T) - H_m^\ominus(0)}{T} = -R\ln\dfrac{q}{L}$

对 HI:

$$q_t = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3}V$$

$$= \frac{\left(2\times3.14\times\dfrac{127.9\times10^{-3}\ \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}}{6.022\times10^{23}\ \text{mol}^{-1}}\times1.38\times10^{-23}\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\times298\ \text{K}\right)^{3/2}}{(6.626\times10^{-34}\ \text{J}\cdot\text{s})^3}$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$\times \frac{8.314\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}} \times 298\ \mathrm{K}}{10^5\ \mathrm{Pa}}$$

$$= 3.46 \times 10^{31}$$

$$q_r = \frac{T}{\Theta_r} = 33.11$$

$$q_v = \frac{1}{1 - \exp\left(-\frac{\Theta_v}{T}\right)} \approx 1$$

$$q = q_t \cdot q_r \cdot q_v = 114.56 \times 10^{31}$$

$$\frac{G_m^\ominus(T) - H_m^\ominus(0)}{T} = -R\ln\frac{q}{L} = -8.314\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}} \times \ln\frac{114.56 \times 10^{31}}{6.022 \times 10^{23}}$$

$$= -177.64\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$$

对 I_2:

$$\frac{G_m^\ominus(T) - H_m^\ominus(0)}{T} = -R\ln\frac{q}{L} = -8.314\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}} \times \ln\frac{4.143 \times 10^{35}}{6.022 \times 10^{23}}$$

$$= -226.61\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$$

同理,对 H_2:

$$\frac{G_m^\ominus(T) - H_m^\ominus(0)}{T} = -R\ln\frac{q}{L} = -8.314\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}} \times \ln\frac{1.185 \times 10^{29}}{6.022 \times 10^{23}}$$

$$= -101.35\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$$

24. 计算 298 K 时,HI,H_2,I_2 的标准热函函数。已知 HI,H_2,I_2 的振动转动特征温度分别为 3 200 K,6 100 K 和 610 K。

解: $$\frac{H_m^\ominus(T) - U_m^\ominus(0)}{T} = RT\left(\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right)_{V,N} + R$$

$$q = q_t \cdot q_r \cdot q_v$$

$$\left(\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right)_{V,N} = \left(\frac{\partial \ln q_t}{\partial T}\right)_{V,N} + \left(\frac{\partial \ln q_r}{\partial T}\right)_{V,N} + \left(\frac{\partial \ln q_v}{\partial T}\right)_{V,N}$$

$$q_t = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} V$$

$$\left(\frac{\partial \ln q_t}{\partial T}\right)_{V,N} = \frac{3}{2}\cdot\frac{1}{T}$$

$$q_r = \frac{8\pi^2 IkT}{\sigma h^2}$$

$$\left(\frac{\partial \ln q_r}{\partial T}\right)_{V,N} = \frac{1}{T}$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$q_v = \frac{1}{1 - e^{-\Theta_v/T}}$$

$$\left(\frac{\partial \ln q_v}{\partial T}\right)_{V,N} = \frac{\Theta_v}{T^2} \cdot \frac{1}{e^{\Theta_v/T} - 1}$$

对 HI：

$$\frac{H_m^\ominus(T) - U_m^\ominus(0)}{T} = \frac{3}{2}R + R + R \cdot \frac{\Theta_v}{T} \cdot \frac{1}{e^{\Theta_v/T} - 1} + R$$

$$= 29.101\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

对 H_2：

$$\frac{H_m^\ominus(T) - U_m^\ominus(0)}{T} = 29.099\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

对 I_2：

$$\frac{H_m^\ominus(T) - U_m^\ominus(0)}{T} = 33.825\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

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。

$$H_2(g) + I_2(g) = 2HI(g)$$

已知 298 K 时，HI，H_2，I_2 的有关数据如下：

物质	$\frac{[G_m^\ominus(T) - H_m(0)]/T}{\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}$	$\frac{[H_m^\ominus(T) - H_m(0)]/T}{\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}$	$\frac{\Delta_f H_m^\ominus(T)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$
$H_2(g)$	-101.34	29.099	0
$I_2(g)$	-226.61	33.827	62.438
HI(g)	-177.67	29.101	26.5

解： $\Delta_r H_m^\ominus(T) = \sum_B \nu_B \Delta_f H_m^\ominus(B) = -9.438\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

又 $$\Delta_r H_m^\ominus(T) = T\sum_B \nu_B \left[\frac{H_m^\ominus(T) - H_m^\ominus(0)}{T}\right]_B + \Delta_r H_m^\ominus(0)$$

故 $$\Delta_r H_m^\ominus(0) = \Delta_r H_m^\ominus(T) - T\sum_B \nu_B \left[\frac{H_m^\ominus(T) - H_m^\ominus(0)}{T}\right]_B$$

$$= -9.438\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 298\ \text{K} \times (-4.724\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$$

$$= -8.03\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus(T) = T\sum_B \nu_B \left[\frac{G_m^\ominus(T) - H_m^\ominus(0)}{T}\right]_B + \Delta_r H_m^\ominus(0)$$

$$= 298\ \text{K} \times (-27.39\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) - 8.03\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= -16.192\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$K^{\ominus} = \exp\left[-\frac{\Delta_r G_m^{\ominus}(T)}{RT}\right] = 689.2$$

26. 计算 300 K 时,如下反应的标准平衡常数:

$$H_2(g) + D_2(g) \rightleftharpoons 2HD(g)$$

已知 298 K 时, $\Delta U_m^{\ominus} = 656.9\ J \cdot mol^{-1}$, 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:
$$K_p^{\ominus} = \frac{f_{HD}^2}{f_{H_2}^2 f_{D_2}^2}\exp\left[-\frac{\Delta_r U_m^{\ominus}(0)}{RT}\right]$$

$$= \left(\frac{m_{HD}^2}{m_{H_2} m_{D_2}}\right)^{3/2}\left(\frac{\sigma_{H_2}\sigma_{D_2}}{\sigma_{HD}^2}\right)\left(\frac{I_{HD}^2}{I_{H_2} I_{D_2}}\right) \times \left\{\frac{\left[1 - e^{-h\nu_{H_2}/kT}\right]\left[1 - e^{-h\nu_{D_2}/kT}\right]}{\left[1 - e^{-h\nu_{HD}/kT}\right]^2}\right\}$$

$$\times \exp\left[-\frac{\Delta_r U_m^{\ominus}(T)}{RT}\right]$$

$$= 1.191 \times 4 \times 0.892\ 8 \times 0.943\ 5 \times 0.768\ 5 = 3.08$$

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 时的焓变为

函数	$H_2O(g)$	$CO(g)$	$CO_2(g)$	$CH_4(g)$	$H_2(g)$
$\frac{[G_m^{\ominus}(T) - H_m^{\ominus}(0)]/T}{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$	−155.56	−168.41	−182.26	−152.55	−102.17
$\frac{\Delta_f H_m^{\ominus}(0)}{kJ \cdot mol^{-1}}$	−238.9	−113.81	−393.17	−66.90	0

解: 对于反应(1)有

$$\Delta\left[\frac{G_m^{\ominus}(T) - H_m^{\ominus}(0)}{T}\right] = -166.81\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$$

$$\Delta_r H_m^{\ominus}(0) = 191.99\ kJ \cdot mol^{-1}$$

$$\ln K_{p,1}^{\ominus} = \frac{1}{R}\left\{-\Delta\left[\frac{G_m^{\ominus}(T) - H_m^{\ominus}(0)}{T}\right] - \frac{\Delta_f H_m^{\ominus}(0)}{T}\right\} = -57.39$$

$$K_{p,1}^{\ominus} = 1.2 \times 10^{-25}$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

对于反应(2),同理可得

$$K^{\ominus}_{p,2} = 1.3 \times 10^{-20}$$

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表:

函数	CO(g)	$H_2O(g)$	$CO_2(g)$	$H_2(g)$
$\dfrac{\Delta_f H^{\ominus}_m(0)}{kJ \cdot mol^{-1}}$	-110.52	-241.83	-393.51	0
$\dfrac{[H^{\ominus}_m(T) - U^{\ominus}_m(0)]/T}{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$	29.09	33.20	31.41	28.48
$\dfrac{[G^{\ominus}_m(T) - H^{\ominus}_m(0)]/T}{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$	-168.82	-155.53	-182.23	-102.19

解: $-R \ln K^{\ominus} = \sum_B \nu_B \left[\dfrac{G^{\ominus}_m(T) - H^{\ominus}_m(0)}{T}\right]_B + \dfrac{\Delta_r H^{\ominus}_m(0)}{T}$

$$\sum_B \nu_B \left[\frac{G^{\ominus}_m(T) - H^{\ominus}_m(0)}{T}\right]_B = (-182.23 - 102.19 + 168.82 + 155.53)\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$$

$$= 39.93\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$$

$$\Delta_r H^{\ominus}_m(0) = (-393.51 + 0 + 110.52 + 241.83)\ kJ \cdot mol^{-1}$$

$$= -41.16\ kJ \cdot mol^{-1}$$

$$-R \ln K^{\ominus} = 39.93\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} + \frac{-41.16 \times 10^3\ J \cdot mol^{-1}}{298\ K}$$

$$= -98.19\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$$

$$K^{\ominus} = 1.35 \times 10^5$$

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 $\Delta_r U^{\ominus}_m(0) = -8.03\ kJ \cdot mol^{-1}$,在 298 K 时的参数如表所示,忽略电子和核的贡献。

分子	$M/(kg \cdot mol^{-1})$	Θ_r/K	Θ_v/K
$H_2(g)$	2.0×10^{-3}	85.4	6100
$I_2(g)$	253.8×10^{-3}	0.054	310
HI(g)	127.9×10^{-3}	9.0	3200

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

解：$$K_p^{\ominus}=\frac{f_{HI}^2}{f_{H_2}f_{I_2}}\exp\left[-\frac{\Delta_r U_m^{\ominus}(0)}{RT}\right]=\left(\frac{m_{HI}^2}{m_{H_2}m_{I_2}}\right)^{3/2}\times\frac{\sigma_{H_2}\Theta_{r,H_2}\sigma_{I_2}\Theta_{r,I_2}}{(\sigma_{HI}\Theta_{r,HI})^2}$$

$$\times\frac{\left[1-\exp\left(-\frac{\Theta_{v,H_2}}{T}\right)\right]\left[1-\exp\left(-\frac{\Theta_{v,I_2}}{T}\right)\right]}{\left[1-\exp\left(-\frac{\Theta_{v,HI}}{T}\right)\right]^2}\times\exp\left(-\frac{\Delta_r U_m^{\ominus}(0)}{RT}\right)$$

$$=182.95\times0.227\ 7\times0.646\ 6\times25.561\ 2$$

$$=688.5$$

30. 计算 5 000 K 时，反应 $N_2(g)\rightleftharpoons 2N(g)$ 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 原子的基态是 4 度简并的。

解：$$K_p^{\ominus}=\frac{f_N^2}{f_{N_2}}\cdot\left(\frac{kT}{p^{\ominus}}\right)\cdot\exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon_0}{kT}\right)$$

$$f_N=\left(\frac{2\pi m_N kT}{h^2}\right)^{3/2}\cdot g_{e,0}(N)=1.39\times10^{34}\ m^{-3}$$

$$f_{N_2}=\left(\frac{2\pi m_{N_2}kT}{h^2}\right)^{3/2}\cdot\frac{T}{2\Theta_r}\cdot\frac{1}{(1-e^{-\Theta_v/T})}\cdot g_{e,0}(N_2)$$

$$=9.83\times10^{33}\ m^{-3}\times880.28\times2.048\times1$$

$$=1.77\times10^{37}\ m^{-3}$$

$$K_p^{\ominus}=\frac{(1.39\times10^{34}\ m^{-3})^2}{1.77\times10^{37}\ m^{-3}}\times\frac{1.38\times10^{-23}\ J\cdot K^{-1}\times5\ 000\ K}{10^5\ Pa}$$

$$\times\exp\left(-\frac{708.35\times10^3\ J\cdot mol^{-1}}{8.314\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}\times5\ 000\ K}\right)=0.3$$

四、自测题和答案

Ⅰ. 选择题

1. 下列各系统中属于独立子系统的是(　　)。

(a) 绝对零度的晶体　　(b) 理想液体混合物

(c) 纯气体　　(d) 理想气体混合物

2. 有 6 个独立的定位粒子，分布在 3 个能级能量为 $\varepsilon_0,\varepsilon_1,\varepsilon_2$ 上，能级非简并，各能级上的分布数依次为 $N_0=3,N_1=2,N_2=1$。则此种分布的微观状态数在下列表达式中错误的是(　　)。

(a) $P_6^3P_3^2P_1^1$　　(b) $C_6^3C_3^2C_1^1$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

(c) $\frac{6!}{(3!\ 2!\ 1!)}$ (d) $\frac{6!}{3!\ (6-3)!}\frac{3!}{2!\ (3-2)!}\frac{1!}{1!\ (1-1)!}$

3. 在分子配分函数的表达式中与压力有关的是(　　)。

(a) 电子运动的配分函数 (b) 平动配分函数

(c) 转动配分函数 (d) 振动配分函数

4. 某双原子分子 AB 取振动基态能量为零,在温度 T 时的振动配分函数为 2.0,则粒子分布在基态上的分布分数 N_0/N 应为(　　)。

(a) 2.0 (b) 0 (c) 1 (d) 1/2

5. NH_3 分子的平动、转动、振动自由度分别为(　　)。

(a) 3,2,7 (b) 3,2,6

(c) 3,3,7 (d) 3,3,6

6. 双原子分子在温度很低时且选取振动基态能量为零,则振动配分函数值为(　　)。

(a) 0 (b) 1 (c) <0 (d) >0

7. 忽略 CO 和 N_2 的振动运动对熵的贡献差别。N_2 和 CO 的摩尔熵的大小关系为(　　)。

(a) $S_m(CO) > S_m(N_2)$ (b) $S_m(CO) < S_m(N_2)$

(c) $S_m(CO) = S_m(N_2)$ (d) 不确定

8. 一个体积为 V,粒子质量为 m 的离域子系统,其最低平动能级和其相邻能级间隔为(　　)。

(a) $\frac{h^2}{8mV^{2/3}}$ (b) $\frac{3h^2}{8mV^{2/3}}$

(c) $\frac{4h^2}{8mV^{2/3}}$ (d) $\frac{9h^2}{8mV^{2/3}}$

Ⅱ. 填空题

1. 已知 CO 的转动惯量 $I = 1.45 \times 10^{-26}\ kg \cdot m^2$,$k = 1.38 \times 10^{-23}\ J \cdot K^{-1}$,$h = 6.626 \times 10^{-34}\ J \cdot s$,则 CO 的转动特征温度 Θ_r 为_____。

2. I_2 分子的振动能级间隔为 0.43×10^{-20} J。在 298 K 时某一能级与其次能级上分子数的比值 N_{i+1}/N_i = _____。

3. 1 mol 理想气体,在 298 K 时,已知其分子的配分函数为 1.6,假定 $\varepsilon_0 = 0$,$g_0 = 1$,则处于基态的分子数为_____。

4. 已知 $I_2(g)$ 的基态振动波数 $\sigma = 21\ 420\ m^{-1}$,$k = 1.38 \times 10^{-23}\ J \cdot K^{-1}$,$h = 6.626 \times 10^{-34}\ J \cdot s$,$c = 3 \times 10^8\ m \cdot s^{-1}$,则 I_2 的振动特征温度 Θ_v 为_____。

5. 300 K 时,当分布在 $J=1$ 转动能级上的分子数是 $J=0$ 能级上的 $3e^{-0.1}$ 倍

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

时,其分子的转动特征温度为_____。

6. 某分子转动光谱中相邻两谱线的波数间隔为 20.48 cm^{-1},则该分子的转动惯量为_____。

7. 最低能量零点选择不同,则配分函数的值_____,热力学能值_____,熵值_____,定容热容值_____。(填“相同”或“不同”)

Ⅲ. 计算和问答题

1. (1) 有 1 mol 理想气体 Ar 置于体积为 V、温度为 T 的容器中,试导出该系统的微观状态数 Ω 与分子配分函数、分子热力学能 U 的关系。

(2) 将上述气体储存于气孔直径为 0.1 mm 的泡沫塑料中,试计算温度为 298 K,一维平动能为 kT 时的一维平动量子数 n。

2. 已知 HBr 分子的转动特征温度 $\Theta_r = 12.1$ K,振动特征温度 $\Theta_v = 3\,700$ K,求 1 000 K 时分子在振动量子数 $\nu = 2$,转动量子数 $J = 5$(电子处于基态)的状态上与分子处于 $\nu = 1$,$J = 2$ 状态上的分子数之比为多少?

3. 已知 CO 分子的转动特征温度 $\Theta_r = 2.77$ K,振动特征温度 $\Theta_v = 3\,070$ K,求 CO 气体在 500 K 时的标准摩尔熵 $S_m^\ominus$ 和摩尔恒压热容 $C_{p,m}$。

4. NO 的电子配分函数可简单表示为 $q_e = 2 + 2\exp(-\Delta\varepsilon_0/kT)$,式中 $\Delta\varepsilon_0 = 1.489\,5$ kJ·mol^{-1},是基态电子和第一激发态之间的能量之差。NO 分子核间距 $r_0 = 1.154 \times 10^{-10}$ m,振动波数 $\sigma = 1\,904$ cm^{-1}。

(1) 试导出室温下气态 NO 的定容摩尔热容的表达式。

(2) 当 T 在 20 ~ 300 K 范围内,上述 NO 的 $C_V - T$ 的关系曲线上出现一极值,证明此极值的存在并确定该极值所处的温度。

5. 已知气相反应 A(g) + B(g) ═══ C(g) + D(g) 在 400 K 时的 $\Delta_r G_m^\ominus = 16\,736$ J·mol^{-1},$\Delta_r H_m^\ominus = 41\,840$ J·mol^{-1}。其中 A,C 是双原子分子,B 是线形三原子分子,D 是非线形三原子分子。试计算此反应在 800 K 下进行时的平衡转化率。假设在此温度区间(400 ~ 800 K)各种分子的振动自由度均充分开放。

6. 下列理想气体反应 $A_2(g) + B_2(g) ═══ 2AB(g)$,如果 A 和 B 的摩尔质量近乎相等,$M_A \approx M_B \approx 36$ g·mol^{-1},A_2,B_2 和 AB 分子的原子核间距近乎相等,$r_{AA} \approx r_{BB} \approx r_{AB} \approx 10^{-10}$ m,其振动频率也近乎相等,$\nu_{AA} \approx \nu_{BB} \approx \nu_{AB} \approx 10^{13}\,s^{-1}$,产物分子与反应物分子的基态能量之差 $\Delta_r U_m^\ominus(0) \approx -8.314$ kJ·mol^{-1}。试计算:

(1) 上述反应于 500 K 下的平衡常数 $K_p^\ominus$ 的值。

(2) 设反应的标准焓变与温度无关,且 $\Delta_r H_m^\ominus \approx L\Delta\varepsilon_0 \approx \Delta_r U_m^\ominus(0)$,求反应熵变 $\Delta_r S_m^\ominus$。

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

自测题答案

Ⅰ. 1—d;　2—a;　3—b;　4—d;　5—d;　6—b;　7—a;　8—b

Ⅱ. 1—2.78 K;　2—0.352;　3—3.76×10^{23};　4—308.5 K;　5—15 K;　6—$2.73\times10^{47}\ \mathrm{kg\cdot m^2}$;　7—(不同、不同、相同、相同)

Ⅲ. 1—(1) $\Omega=\left(\dfrac{q^{N_A}}{N_A!}\right)\exp\left(\dfrac{U}{kT}\right)$

(2) $n=7.1\times10^6$

2—0.040 7

3— $S_m^\ominus=212.6\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$,　$C_{p,m}=29.79\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$

4—(1) $C_{V,m}=\dfrac{5}{2}R+\dfrac{Rx^2}{(1+e^x)(1+e^{-x})}$

式中 $x=\dfrac{\Delta\varepsilon_0}{kT}$

(2) $T=74.65$ K

5—$\alpha=0.64$

6—(1) $K_p^\ominus=29.6$

(2) $\Delta_rS_m^\ominus=11.5\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

第八章　电解质溶液

一、基本公式和内容提要

1. Faraday(法拉第)定律

$$n_B = \frac{Q}{z_+ F} \tag{8-1-1}$$

$$m_B = \frac{Q}{z_+ F} M_B \tag{8-1-2}$$

2. 离子电迁移率和迁移数

$$r_+ = u_+ \frac{dE}{dl}, \qquad r_- = u_- \frac{dE}{dl} \tag{8-2-1}$$

$$t_B \overset{def}{=\!=} \frac{I_B}{I} \tag{8-2-2}$$

$$t_+ = \frac{I_+}{I} = \frac{r_+}{r_+ + r_-}, \qquad t_- = \frac{I_-}{I} = \frac{r_-}{r_+ + r_-} \tag{8-2-3}$$

$$t_+ = \frac{u_+}{u_+ + u_-}, \qquad t_- = \frac{u_-}{u_+ + u_-} \tag{8-2-4}$$

$$t_+ + t_- = 1, \qquad \sum t_B = \sum t_+ + \sum t_- = 1 \tag{8-2-5}$$

$$t_+ = \frac{\Lambda_{m,+}^{\infty}}{\Lambda_m^{\infty}}, \qquad t_- = \frac{\Lambda_{m,-}^{\infty}}{\Lambda_m^{\infty}} \tag{8-2-6}$$

$$\Lambda_{m,+}^{\infty} = u_+^{\infty} F, \qquad \Lambda_{m,-}^{\infty} = u_-^{\infty} F \tag{8-2-7}$$

3. 电导、电导率、摩尔电导率

$$G = R^{-1} = \frac{I}{U} \tag{8-3-1}$$

$$\kappa = \frac{1}{\rho}, \qquad G = \kappa \frac{A}{l} \tag{8-3-2}$$

$$\Lambda_m \overset{def}{=\!=} \kappa V_m = \frac{\kappa}{c} \tag{8-3-3}$$

$$K_{cell} = \frac{l}{A} = \frac{1}{\rho} R = \kappa R \tag{8-3-4}$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

4. Kohlrausch(科尔劳奇)经验式

$$\Lambda_m = \Lambda_m^\infty (1 - \beta\sqrt{c}) \tag{8-4}$$

5. 离子独立移动定律

$$\Lambda_m^\infty = \Lambda_{m,+}^\infty + \Lambda_{m,-}^\infty, \qquad \Lambda_m^\infty = \nu_+ \Lambda_{m,+}^\infty + \nu_- \Lambda_{m,-}^\infty \tag{8-5}$$

6. Ostwald(奥斯特瓦尔德)稀释定律

$$\frac{\Lambda_m}{\Lambda_m^\infty} = \alpha \tag{8-6-1}$$

$$K_c^\ominus = \frac{\frac{c}{c^\ominus}\Lambda_m^2}{\Lambda_m^\infty(\Lambda_m^\infty - \Lambda_m)} \tag{8-6-2}$$

7. 离子的平均活度、平均活度因子和电解质的平均质量摩尔浓度

$$a_\pm \overset{\text{def}}{=\!=} (a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu}}, \quad \gamma_\pm \overset{\text{def}}{=\!=} (\gamma_+^{\nu_+} \gamma_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu}}, \quad m_\pm \overset{\text{def}}{=\!=} (m_+^{\nu_+} m_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu}} \tag{8-7-1}$$

$$a_\pm = \gamma_\pm \frac{m_\pm}{m^\ominus}, \qquad a_B = a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-} = a_\pm^\nu \tag{8-7-2}$$

8. 离子强度

$$I \overset{\text{def}}{=\!=} \frac{1}{2}\sum_B m_B z_B^2 \tag{8-8}$$

9. Debye - Hückel(德拜 - 休克尔)的极限定律

$$\lg \gamma_\pm = -A|z_+ z_-|\sqrt{I} \tag{8-9-1}$$

$$\lg \gamma_\pm = \frac{-A|z_+ z_-|\sqrt{I}}{1 + aB\sqrt{I}} \tag{8-9-2}$$

电解质溶液之所以能导电,是由于溶液中含有能导电的正、负离子。若通电于电解质溶液,正、负离子将朝相反方向移动,电极上就有氧化还原反应发生。电极上起作用的物质的质量与通入的电荷量及该物质的摩尔质量成正比,这可利用 Faraday 定律进行计算。

为了描述电解质溶液的导电行为,引入了离子的迁移速率 r_+(r_-)、离子的电迁移率(也称为离子淌度)u_+(u_-)、离子的迁移数 t_+(t_-)、电导 G、电导率 κ 和摩尔电导率 Λ_m 等概念。由于在电解质溶液中正、负离子总是同时存在,单个离子的性质无法用实验测定,为了描述电解质溶液偏离理想的行为,引入了离子平均活度因子 $\gamma_\pm$、离子平均质量摩尔浓度 $m_\pm$ 和离子平均活度 $a_\pm$ 等概念。引入离子强度 I 是为了表示离子浓度和离子价数对平均活度因子的影响。若是强电解质的稀溶液,其离子平均活度因子 $\gamma_\pm$ 的理论值可以用 Debye - Hückel 极限定律计算,实验值可以用电动势法测定(见第九章)。

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

迁移数

迁移数的定义是指某种离子产生的电流与溶液中总电流的比值（I_+/I），后来还扩展为某种离子迁移的电荷量占通过电池总电荷量的分数（Q_+/Q）、某种离子的迁移速率占所有离子速率加和的分数［$r_+/(r_+ + r_-)$］、某种离子的电迁移率占所有离子电迁移率加和的分数［$u_+/(u_+ + u_-)$］、某种离子的摩尔电导率占电解质总摩尔电导率的分数（$\Lambda_{m,+}/\Lambda_m$）等。迁移数总是等于或小于 1 的分数，溶液中所有离子迁移数的加和等于 1。无论是在原电池还是在电解池中，离子在电场的作用下总是做定向移动，阴离子迁向阳极（不一定是正极），阳离子迁向阴极（不一定是负极）。对于只含一种电解质的溶液，若正、负离子的电价相同，则离子迁移的速率越快，迁移的电荷量就越多，迁移数也就越大。但是在混合电解质溶液中，由于离子之间的相互作用，情况就比较复杂。改变外压，可以影响离子的迁移速率，但一般不改变离子的迁移数，因为正、负离子的移动速率成比例地同时改变。

测定迁移数的方法主要有三种：

（1）Hittorf（希托夫）法　由于离子在迁移过程中，中部离子的浓度基本不变，只要分析阴极部（或阳极部）离子浓度的变化，知道离子迁移的方向和电极上发生的反应，就可以计算离子的迁移数。实验比较容易掌握，但计算稍麻烦一点。另外在计算时没有考虑水的迁移，所以用 Hittorf 法测定的迁移数称为表观迁移数。

（2）界面移动法　只要测定在一定时间内界面迁移的距离，就能计算离子的电迁移率和离子的迁移数，但是不容易选到合适的带颜色的跟随离子。有的在可见光区无色而在紫外光区有吸收带的离子也可以作为跟随离子，但要用紫外光谱仪观测界面的移动，测定就比较麻烦。另外，影响离子迁移速率的因素较多，不容易得到清晰的界面。

（3）电动势法　利用电极相同、电解质溶液浓度不同的浓差电池，测定其液接电势，从液接电势的计算公式也可以计算离子的迁移数。但由于影响液接电势的因数很多，液接电势数值的重复性不好，此方法用得较少。

电导、电导率和摩尔电导率

电导是电阻的倒数，电导测定用的就是测量电阻的方法。电解质溶液的导电能力取决于溶液中离子的浓度、离子迁移的速率和离子的荷电量等，溶液的电导是溶液中所有离子电导的总和。

电导率是电阻率的倒数，在数值上相当于单位长度、单位截面积的电解质溶液的电导。未知溶液的电导率的测定一般是在使用的电导池中，先用已知电导率的 KCl 溶液测其电阻，再测未知溶液的电阻，从而获得未知溶液的电导率。强电解质溶液的电导率在浓度不太高时，电导率随着浓度的增加而上升，但浓度太

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

大时，由于电离度的下降，电导率也会下降。

摩尔电导率是指将含有 1 mol 电解质的溶液，置于电极间距为单位距离的电导池中，这时溶液的电导就称为该电解质的摩尔电导率。因为电解质的量已确定，都是 1 mol，所以可利用摩尔电导率来比较电解质导电能力的大小。对于多价态的离子，显然荷电量不同，其摩尔电导率也不同，所以在使用摩尔电导率时最好表明其价态，以免混淆。摩尔电导率随着浓度的降低反而上升，这是由于离子间相互作用力下降所致。对于强电解质，在溶液稀释到一定程度（通常在 $c < 0.001\ \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$），摩尔电导率与 $\sqrt{c}$ 成线性关系，可以用外推法得到无限稀释摩尔电导率 Λ_m^∞，也可以用 Kohlrausch 经验式计算。弱电解质由于在一定温度下存在解离平衡，所以在一定浓度范围内，摩尔电导率随着浓度的下降基本不变。但在溶液很稀时，由于离子间相互作用的减弱，摩尔电导率快速上升，不成线性关系。所以弱电解质的无限稀释摩尔电导率要用离子独立移动定律计算。

电导（率）测定的应用很广，例如，测定水的纯度，计算弱电解质的解离度和解离常数，测定难溶盐的溶解度和进行电导滴定等。

强电解质溶液理论

强电解质溶于水后几乎都解离成离子，由于离子之间有相互作用，一些实验事实已无法用 Arrhenius 部分电离学说来解释。相同浓度的溶液，电解质的依数性要比非电解质的大，电解质的活度、活度因子等与非电解质也不同。因为在电解质溶液中，正、负离子总是同时存在，目前尚无严格的实验方法测定单个离子的活度因子，所以提出了平均活度因子的概念，平均活度因子可以用电动势法测定。由于平均活度因子不但与溶液的浓度有关，还与离子的价数有关，而且价数的影响更大，故 Lewis 提出了离子强度的概念。Debye – Hückel 认为强电解质在稀溶液中完全解离，它与理想溶液的偏差主要是由离子之间的静电引力引起的，于是提出了离子氛的概念，认为每一个离子周围都有一个由反号离子形成的包围圈，在引入若干假定之后，导出了在强电解质稀溶液中单个离子活度因子的计算公式，称为 Debye – Hückel 极限定律，只适用于强电解质的稀溶液。为了要用实验测定的平均活度因子来检验理论计算值的正确性，Debye – Hückel 极限定律的计算式转化为计算平均活度因子的形式。后来又有不少人对 Debye – Hückel 极限定律进行修正，使计算值更好地与实验值相符。

二、思考题和例题

（一）思考题

1. Faraday 电解定律的基本内容是什么？此定律在电化学中有何用处？

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

2. 电池中正极、负极、阴极、阳极的定义分别是什么？为什么在原电池中负极是阳极而正极是阴极？

3. 电解质溶液的电导率和摩尔电导率与电解质溶液浓度的关系有何不同？为什么？

4. 怎样分别求强电解质和弱电解质的无限稀释摩尔电导率？为什么要用不同的方法？

5. 离子的摩尔电导率、离子的迁移速率、离子的电迁移率和离子迁移数之间有哪些定量关系式？

6. 在某电解质溶液中，若有 i 种离子存在，则溶液的总电导应该用下列哪个公式表示？为什么？

(1) $G = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} + \cdots$　　(2) $G = \frac{1}{\sum_i R_i}$

7. 电解质与非电解质的化学势表示形式有何不同？活度因子的表示式有何不同？

8. 为什么要引进离子强度的概念？离子强度对电解质的平均活度因子有什么影响？

9. 用 Debye－Hückel 极限公式计算平均活度因子时有何限制条件？在什么时候要用修正的 Debye－Hückel 公式？

10. 不论是离子的电迁移率还是摩尔电导率，氢离子和氢氧根离子都比其他与之带相同电荷的离子要大得多，试解释这是为什么？

11. 在水溶液中带有相同电荷数的离子，如 Li^+，Na^+，K^+，Rb^+，…，它们的离子半径依次增大，但迁移速率也相应增大，这是为什么？

12. 影响难溶盐的溶解度主要有哪些因素？试讨论 AgCl 在下列电解质溶液中的溶解度大小，按由小到大的次序排列出来（除水外，所有的电解质的浓度都是 0.1 $mol \cdot dm^{-3}$）。

(1) $NaNO_3$　(2) NaCl　(3) H_2O　(4) $CuSO_4$　(5) NaBr

13. 用 Pt 电极电解一定浓度的 $CuSO_4$ 溶液，试分析阴极部、中部和阳极部溶液的颜色在电解过程中有何变化？若都改用 Cu 电极，三部溶液颜色变化又将如何？

14. 什么叫离子氛？Debye－Hückel－Onsager 电导理论说明了什么问题？

（二）思考题选解

1. Faraday 电解定律的文字表述为：（ⅰ）在电极上（即两相界面上）物质发生化学变化的物质的量与通入的电荷量成正比；（ⅱ）若将几个电解池串联，通入一定的电荷量后，在各个电解池的电极上发生化学变化的物质的量都相等。

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

用公式表示为

$$n_B = \frac{Q}{z_+ F}, \qquad m_B = \frac{Q}{z_+ F} M_B$$

Faraday 定律在任何温度和压力下均可适用，没有使用的限制条件。可用来计算在电极上反应的物质的量，可以求出通入的电荷量，可以求电流效率等。

2. 电池中电势高的电极称为正极，电势低的电极称为负极。电流从正极流向负极，电子从负极流向正极。发生还原作用的电极称为阴极，发生氧化作用的电极称为阳极。在原电池中，阳极发生氧化作用，电势低所以是负极，阴极发生还原作用，电势高所以是正极；在电解池中阳极是正极，阴极是负极。

3. 强电解质溶液的电导率随着浓度的增加而升高。当浓度增加到一定程度后，由于正、负离子之间的相互作用力增大，解离度下降，离子运动速率降低，电导率也降低，如 HCl，KOH 溶液。中性盐如 KCl 由于受饱和溶解度的限制，浓度不会太高。弱电解质溶液的电导率随浓度变化不显著，因解离平衡常数在一定温度下有定值，浓度增加，其解离度下降，粒子数目变化不大。

摩尔电导率由于溶液中导电物质的量已给定，都为 1 mol，所以，当浓度降低时，粒子之间相互作用减弱，正、负离子迁移速率加快，溶液的摩尔电导率随之升高。但不同的电解质，摩尔电导率随浓度降低而升高的程度也大不相同。强电解质在溶液浓度较小时，摩尔电导率随浓度降低呈线性增加；而弱电解质在浓度较大时，摩尔电导率随浓度降低的变化不大，当溶液很稀时，摩尔电导率很快增加直至无限稀释摩尔电导率。

4. 对强电解质，当摩尔电导率与浓度呈线性关系时，将直线延长到与纵坐标相交，那交点就是该强电解质的无限稀释摩尔电导率。而弱电解质其摩尔电导率与浓度不呈线性关系，所以只能利用离子独立移动定律，用相应离子的无限稀释摩尔电导率相加而得，或者用已知的若干相关的强电解质的无限稀释摩尔电导率相加减而得。

5. 常用的关系式有

$$t_+ = \frac{r_+}{r_+ + r_-}, \qquad t_- = \frac{r_-}{r_+ + r_-}$$

$$t_+ = \frac{u_+}{u_+ + u_-}, \qquad t_- = \frac{u_-}{u_+ + u_-}$$

$$t_+ = \frac{\Lambda_{m,+}^{\infty}}{\Lambda_m^{\infty}}, \qquad t_- = \frac{\Lambda_{m,-}^{\infty}}{\Lambda_m^{\infty}}$$

$$\Lambda_{m,+}^{\infty} = u_+^{\infty} F, \qquad \Lambda_{m,-}^{\infty} = u_-^{\infty} F$$

对于强电解质，在浓度不太大时，也可以认为它完全电离，可以略去无限稀释的符号。

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

6. 应该用(1)式计算。因为溶液的总电导等于各个离子电导的加和。在溶液中离子是并联形式存在,同时向某一电极迁移,而不是串联形式存在,不能把它们的电阻累加。

7. 对于非电解质的化学势可表示为

$$\mu_B = \mu_B^\ominus(T) + RT\ln\gamma_{m,B}\frac{m_B}{m^\ominus} = \mu_B^\ominus(T) + RT\ln a_{m,B}$$

当溶液是理想的,$\gamma_{m,B} = 1$,活度与质量摩尔浓度的数值相同。而对于电解质的化学势,可表示为

$$\mu_B = (\nu_+\mu_+^\ominus + \nu_-\mu_-^\ominus) + RT\ln(a_+^{\nu_+}a_-^{\nu_-}) = \mu_B^\ominus(T) + RT\ln a_B$$

$$a_B = a_+^{\nu_+}a_-^{\nu_-},\quad a_+ = \gamma_+\frac{m_+}{m^\ominus},\quad a_- = \gamma_-\frac{m_-}{m^\ominus},\quad \gamma_\pm = (\gamma_+^{\nu_+}\gamma_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu}}$$

即使活度因子等于1,电解质的活度与质量摩尔浓度的数值也不可能相同。

8. 影响离子平均活度因子 $\gamma_\pm$ 的主要因素是离子的浓度和价数,而且离子价数比浓度的影响还要大些,且价数愈高,影响也愈大。所以,Lewis 提出了离子强度的概念。根据 Debye – Hückel 极限公式可以看出,离子强度越大,平均活度因子越小。

$$I = \frac{1}{2}\sum_B m_B z_B^2,\qquad \lg\gamma_\pm = -A\,|z_+z_-|\sqrt{I}$$

9. 因为在推导 Debye – Hückel 极限公式时,用的是强电解质的稀溶液,而且假定离子是点电荷,所以该极限公式也只适用于强电解质的稀溶液,且离子可以作为点电荷处理。若溶液浓度较大,或不能把离子看作点电荷,则考虑到离子的直径,可以把极限公式修正为

$$\lg\gamma_\pm = \frac{-A\,|z_+z_-|\sqrt{I}}{1 + aB\sqrt{I}}$$

10. 因为氢离子和氢氧根离子传导电流的方式与其他离子不同,它们是依靠氢键来传递的,所以特别快。它们传导电流时,离子本身并未移动,依靠氢键和水分子的翻转,电荷就传过去了。在非水溶液中,就没有这个优势。

11. 原则上讲,离子半径增大其迁移速率是会下降的。但是对于第ⅠA族碱金属元素来说,随着离子半径的增大,水合程度下降,实际迁移的离子半径反而下降,所以迁移速率随之增大。

12. 影响难溶盐溶解度的主要因素有同离子效应、盐效应和难溶盐的转移等。AgCl 在这些电解质溶液中溶解度大小的次序为

(5) NaBr > (4) $CuSO_4$ > (1) $NaNO_3$ > (3) H_2O > (2) NaCl

由于 AgBr 的溶解度小于 AgCl,所以 AgCl 几乎全部转移为 AgBr,在这个意义上讲 AgCl 全溶解了。在电解质溶液中,离子强度越大,平均活度因子 $\gamma_\pm$ 越小,而

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

解离平衡常数 $K_a^\ominus$ 在定温下有定值，所以难溶盐溶解的量会增加，即 $\frac{m}{m^\ominus}$ 会变大，这通常称为盐效应。

$$AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+(a_{Ag^+}) + Cl^-(a_{Cl^-})$$

$$K_a^\ominus = a_{Ag^+} \cdot a_{Cl^-} = \left(\gamma_\pm \frac{m}{m^\ominus}\right)^2$$

由于同离子效应，所以在 NaCl 溶液中溶解度最小。

13. 用 Pt 电极电解 $CuSO_4$ 溶液，在阳极上放出氧气，Cu^{2+} 向阴极迁移，所以阳极部由于 Cu^{2+} 的减少，溶液颜色变淡。在阴极上，Cu^{2+} 在阴极上还原，而迁移来的 Cu^{2+} 不足以补充，所以阴极部由于 Cu^{2+} 的减少，溶液颜色明显变淡。在通电时间不十分长时，中部溶液的颜色基本不变。

用 Cu 电极电解 $CuSO_4$ 溶液，在阳极上 Cu 电极氧化，阳极部由于 Cu^{2+} 的增加而颜色明显加深。阴极上由于 Cu^{2+} 的还原，溶液颜色明显变淡，而中部溶液的颜色基本不变。

14. 离子氛是指在溶液中每一个离子都被电荷符号相反的离子所包围，由于离子间的相互作用，使得离子的分布不均匀，一个正的中心离子周围包围着较多的负离子，而负的中心离子周围包围着较多的正离子，这种离子的分布形式称为离子氛。

Debye – Hückel – Onsager 电导理论说明了在某一浓度电解质的摩尔电导率 Λ_m 与无限稀释时的摩尔电导率 Λ_m^∞ 之间的差值主要是由弛豫效应和电泳效应引起的，从理论上推算出了差值的定量关系式，即 Debye – Hückel – Onsager 电导公式，对于 1 – 1 型电解质为

$$\Lambda_m = \Lambda_m^\infty - (p + q\Lambda_m^\infty)\sqrt{c}$$

从理论上解释了 Kohlrausch 的 Λ_m 与 $\sqrt{c}$ 的经验公式 $\Lambda_m = \Lambda_m^\infty - A\sqrt{c}$。

（三）例题

例 1 用石墨作电极在 Hittorf 管中电解 HCl 溶液，在阴极上放出 $H_2(g)$，在阳极上放出 $Cl_2(g)$。阴极区一定量的溶液中，在通电前后含 Cl^- 的质量分别为 0.177 g 和 0.163 g。在串联的银库仑计中有 0.250 8 g 银析出，试求 H^+ 和 Cl^- 的迁移数。

解：用 Hittorf 法求离子的迁移数，首先要了解电极上所发生的反应及极区溶液中离子迁移的情况。现在已知阴极区的浓度分析数据，所以只要弄清在阴极上发生的反应及阴极区离子迁移的情况，就可以求出迁移数。至于先计算哪个离子的迁移数都可以，其结果是一样的。

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

如果先计算 t_{H^+}，在阴极上发生的反应是

$$H^+ + e^- \longrightarrow \frac{1}{2}H_2(g)$$

所以在阴极区由于发生电解，H^+ 的浓度是下降的，另外由于通电时离子的定向迁移，H^+ 是迁入阴极区的，所以通电后 H^+ 的物质的量变化为

$$n_{后} = n_{前} - n_{电} + n_{迁}$$

利用分析的 Cl^- 的含量，计算反应前后在阴极区电解质 HCl 的物质的量，H^+ 和 Cl^- 的物质的量是一样的。

$$n_{前} = \frac{0.177\ g}{35.5\ g \cdot mol^{-1}} = 4.986 \times 10^{-3}\ mol$$

$$n_{后} = \frac{0.163\ g}{35.5\ g \cdot mol^{-1}} = 4.592 \times 10^{-3}\ mol$$

$$n_{电} = \frac{0.250\ 8\ g}{108\ g \cdot mol^{-1}} = 2.322 \times 10^{-3}\ mol$$

对于 H^+ 而言

$$n_{迁} = n_{后} - n_{前} + n_{电} = 1.928 \times 10^{-3}\ mol$$

$$t_{H^+} = \frac{n_{迁}}{n_{电}} = \frac{1.928 \times 10^{-3}\ mol}{2.322 \times 10^{-3}\ mol} = 0.83$$

$$t_{Cl^-} = 1 - t_{H^+} = 0.17$$

如果先计算 Cl^- 的迁移数，因为 Cl^- 在阴极上不发生反应，而 Cl^- 是从阴极区迁出的，所以在阴极区 Cl^- 的物质的量变化为

$$n_{后} = n_{前} - n_{迁}$$

$$n_{迁} = n_{前} - n_{后} = 0.394 \times 10^{-3}\ mol$$

$$t_{Cl^-} = \frac{n_{迁}}{n_{电}} = \frac{0.394 \times 10^{-3}\ mol}{2.322 \times 10^{-3}\ mol} = 0.17$$

$$t_{H^+} = 1 - 0.17 = 0.83$$

显然两种计算方法所得结果是一样的。

例 2 298 K 时，在用界面移动法测迁移数的迁移管中，首先注入浓度为 $3.327 \times 10^{-2}\ mol \cdot dm^{-3}$ 的 $GdCl_3$ 溶液，然后在其上面小心地加入浓度为 $7.30 \times 10^{-2}\ mol \cdot dm^{-3}$ 的 LiCl 溶液，形成一清晰的界面。用 5.594 mA 电流通电 3 976 s，界面向下移动了相当于 $1.002 \times 10^{-3} dm^3$ 溶液在管中所占的长度，求 Gd^{3+} 和 Cl^- 的迁移数。

解：与 Hittorf 法测定迁移数不同，在界面移动法中电解质溶液的浓度并未改变，而是根据界面移动的距离来计算迁移数。

在 $1.002 \times 10^{-3}\ dm^3$ 溶液中含 Gd^{3+} 的物质的量为

$$n_{Gd^{3+}} = 1.002 \times 10^{-3} dm^3 \times 3.327 \times 10^{-2}\ mol \cdot dm^{-3} = 3.334 \times 10^{-5}\ mol$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

Gd^{3+} 运送的电荷量 $Q_{Gd^{3+}}$ 为

$$Q_{Gd^{3+}} = zn_{Gd^{3+}}F$$
$$= 3 \times 3.334 \times 10^{-5}\ \text{mol} \times 96\,500\ \text{C} \cdot \text{mol}^{-1} = 9.652\ \text{C}$$
$$t_{Gd^{3+}} = \frac{Q_{Gd^{3+}}}{Q} = \frac{Q_{Gd^{3+}}}{It}$$
$$= \frac{9.652\ \text{C}}{5.594 \times 10^{-3}\ \text{C} \cdot \text{s}^{-1} \times 3\,976\ \text{s}} = 0.434$$
$$t_{Cl^-} = 1 - t_{Gd^{3+}} = 1 - 0.434 = 0.566$$

例 3 有一电导池,其电极的有效面积为 2 cm^2,电极之间的有效距离为 10 cm,在池中充以 1 -1 型的电解质 MX 的溶液,浓度为 0.03 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$,用电位差为 3 V,强度为 0.003 A 的电流通电。已知 M^+ 的迁移数为 0.4,试求:

(1) MX 的摩尔电导率。

(2) M^+ 和 X^- 单个离子的摩尔电导率。

(3) 在这种实验条件下 M^+ 离子的移动速率。

解:(1) 根据电导、电导率和摩尔电导率的定义有

$$G = \frac{1}{R} = \frac{I}{E},\quad G = \kappa\frac{A}{l},\quad \kappa = G\frac{l}{A} = \frac{I}{E}\cdot\frac{l}{A}$$
$$\Lambda_{m,MX} = \frac{\kappa}{c} = \frac{I}{E}\cdot\frac{l}{A}\cdot\frac{1}{c}$$
$$= \frac{0.003\ \text{A}}{3\ \text{V}} \times \frac{10 \times 10^{-2}\ \text{m}}{2 \times 10^{-4}\ \text{m}^2} \times \frac{1}{0.03 \times 10^{3}\ \text{mol} \cdot \text{m}^{-3}}$$
$$= 1.67 \times 10^{-2}\ \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

(2) 根据迁移数定义的扩展 $t_+ = \frac{\Lambda_{m,+}}{\Lambda_m}$,所以

$$\Lambda_{m,M^+} = t_{M^+} \cdot \Lambda_{MX}$$
$$= 0.4 \times 1.67 \times 10^{-2}\ \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$
$$= 6.68 \times 10^{-3}\ \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$
$$\Lambda_{m,X^-} = t_{X^-} \cdot \Lambda_{MX}$$
$$= 0.6 \times 1.67 \times 10^{-2}\ \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$
$$= 1.00 \times 10^{-2}\ \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

(3) $r_+ = u_+\frac{dE}{dl} = \frac{\Lambda_{m,M^+}}{F}\cdot\frac{E}{l}$

$$= \frac{6.68 \times 10^{-3}\ \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}}{96\,500\ \text{C} \cdot \text{mol}^{-1}} \times \frac{3\ \text{V}}{0.1\ \text{m}} = 2.08 \times 10^{-6}\ \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$$

例 4 已知浓度为 0.001 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 Na_2SO_4 溶液的电导率为 0.026 $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$,

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

当该溶液饱和了 $CaSO_4$ 以后，电导率上升为 0.070 $S \cdot m^{-1}$。又知道 Na^+ 和 $\frac{1}{2}Ca^{2+}$ 的摩尔电导率分别为 $\Lambda_{m,Na^+} = 5.0 \times 10^{-3}\ S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$ 和 $\Lambda_{m,\frac{1}{2}Ca^{2+}} = 6.0 \times 10^{-3}\ S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$。求 $CaSO_4$ 的活度积(设活度因子均为 1)。

解：要求 $CaSO_4$ 的活度积，需要知道 $CaSO_4$ 饱和溶液的浓度，这就要知道 $CaSO_4$ 的摩尔电导率。$\frac{1}{2}Ca^{2+}$ 的摩尔电导率是已知的，则要计算 SO_4^{2-} 的摩尔电导率。由于 $CaSO_4$ 的溶解度较小，它的摩尔电导率可以用离子的摩尔电导率加和而得。

$$\kappa_{CaSO_4} = (0.070 - 0.026)\ S \cdot m^{-1} = 0.044\ S \cdot m^{-1}$$

$$= 0.044\ \Omega^{-1} \cdot m^{-1}$$

$$\Lambda_{m,Na_2SO_4} = \frac{\kappa_{Na_2SO_4}}{c_{Na_2SO_4}} = \frac{0.026\ S \cdot m^{-1}}{0.001 \times 10^3\ mol \cdot m^{-3}}$$

$$= 0.026\ S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$$

$$\Lambda_{m,SO_4^{2-}} = \Lambda_{m,Na_2SO_4} - 2\Lambda_{m,Na^+}$$

$$= (0.026 - 2 \times 5.0 \times 10^{-3})\ S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$$

$$= 0.016\ S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$$

$$\Lambda_{m,CaSO_4} = \Lambda_{m,SO_4^{2-}} + \Lambda_{m,Ca^{2+}}$$

$$= (0.016 + 2 \times 6.0 \times 10^{-3})\ S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$$

$$= 0.028\ S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$$

$$c_{CaSO_4} = \frac{\kappa_{CaSO_4}}{\Lambda_{m,CaSO_4}}$$

$$= \frac{0.044\ S \cdot m^{-1}}{0.028\ S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}} = 1.57\ mol \cdot m^{-3}$$

$$= 1.57 \times 10^{-3}\ mol \cdot dm^{-3}$$

$$K_{sp} = a_{Ca^{2+}} \cdot a_{SO_4^{2-}} = \frac{c_{Ca^{2+}}}{c^\ominus} \cdot \frac{c_{SO_4^{2-}}}{c^\ominus}$$

$$= \frac{1.57 \times 10^{-3}\ mol \cdot dm^{-3}}{1.0\ mol \cdot dm^{-3}} \times \frac{(1.57 \times 10^{-3} + 0.001)\ mol \cdot dm^{-3}}{1.0\ mol \cdot dm^{-3}}$$

$$= 4.04 \times 10^{-6}$$

例 5 298 K 时将电导率为 1.289 $S \cdot m^{-1}$ 的 KCl 溶液装入电导池，测得电阻为 23.78 Ω，在该电导池中若装入 $2.414 \times 10^{-3}\ mol \cdot dm^{-3}$ 的 HAc 溶液，测出电阻为 3 942 Ω，计算此 HAc 溶液的解离度及解离平衡常数。

解：查表求 $\Lambda_{m,HAc}^\infty$ 得

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$\Lambda_{m,HAc}^{\infty} = \Lambda_{m,H^+}^{\infty} + \Lambda_{m,Ac^-}^{\infty}$$

$$= (349.8 + 40.9) \times 10^{-4}\ S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$$

$$= 0.039\ 07\ S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$$

$$\frac{\kappa_{HAc}}{\kappa_{KCl}} = \frac{K_{cell}/R_{HAc}}{K_{cell}/R_{KCl}} = \frac{R_{KCl}}{R_{HAc}}$$

$$\kappa_{HAc} = \kappa_{KCl}\frac{R_{KCl}}{R_{HAc}} = 1.289\ S \cdot m^{-1} \times \frac{23.78\ \Omega}{3\ 942\ \Omega} = 7.776 \times 10^{-3}\ S \cdot m^{-1}$$

$$\Lambda_{m,HAc} = \frac{\kappa_{HAc}}{c_{HAc}} = \frac{7.776 \times 10^{-3}\ S \cdot m^{-1}}{2.414 \times 10^{-3}\ mol \cdot dm^{-3}} = 3.221 \times 10^{-3}\ S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$$

$$\alpha = \frac{\Lambda_{m,HAc}}{\Lambda_{m,HAc}^{\infty}} = \frac{3.221 \times 10^{-3}\ S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}}{0.039\ 07\ S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}} = 0.082$$

$$K_c^{\ominus} = \frac{\frac{c}{c^{\ominus}}\Lambda_m^2}{\Lambda_m^{\infty}(\Lambda_m^{\infty} - \Lambda_m)}$$

$$= \frac{2.414 \times 10^{-3} \times (3.221 \times 10^{-3}\ S \cdot m^2 \cdot mol^{-1})^2}{0.039\ 07\ S \cdot m^2 \cdot mol^{-1} \times (39.07 - 3.221) \times 10^{-3}\ S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}}$$

$$= 1.79 \times 10^{-5}$$

或

$$K_a^{\ominus} = \frac{(c/c^{\ominus})\alpha^2}{1-\alpha} = \frac{2.414 \times 10^{-3} \times (0.082)^2}{1 - 0.082} = 1.77 \times 10^{-5}$$

例 6 已知 298 K 时，AgCl 的用质量摩尔浓度表示的解离平衡常数为 1.7×10^{-10}，试计算 AgCl 在下述溶液中的溶解度(s)：

(1) 在纯水中。

(2) 在 0.01 mol · kg^{-1}的 NaCl 溶液中。

(3) 在 0.01 mol · kg^{-1}的 $NaNO_3$ 溶液中。

解：

$$K_{ap}^{\ominus} = a_{Ag^+} \cdot a_{Cl^-} = \gamma_{\pm}^2\left(\frac{m}{m^{\ominus}}\right)^2 = \gamma_{\pm}^2 K_{sp}$$

在一定温度下，活度积 $K_{ap}^{\ominus}$是常数，而溶度积 K_{sp} 随活度因子的增加反而下降。

(1) AgCl 在纯水中溶解度很小，平均活度因子 $\gamma_{\pm} \approx 1$，所以 $K_{ap}^{\ominus} \approx K_{sp}$。

$$\frac{m}{m^{\ominus}} = \sqrt{K_{sp}} = \sqrt{1.7 \times 10^{-10}} = 1.304 \times 10^{-5}$$

$$s = m \times M_{AgCl}$$

$$= 1.304 \times 10^{-5}\ mol \cdot kg^{-1} \times 143.4 \times 10^{-3}\ kg \cdot mol^{-1}$$

$$= 1.87 \times 10^{-6}$$

(2) 在 0.01 mol · kg^{-1}的 NaCl 溶液中，离子强度 $I \approx 0.01\ mol \cdot kg^{-1}$，用

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

Debye－Hückel 极限定律求 $\gamma_\pm$：

$$\lg \gamma_\pm = -A \times 1 \times 1 \times \sqrt{I} = -0.050\ 9$$

$$\gamma_\pm = 0.889\ 4$$

$$K_{sp} = \frac{K^\ominus_{sp}}{\gamma_\pm^2} = \frac{1.7 \times 10^{-10}}{(0.889\ 4)^2} = 2.149 \times 10^{-10}$$

$$\frac{m_{Ag^+}}{m^\ominus} = \frac{K_{sp}}{m_{Cl^-}/m^\ominus} = \frac{2.149 \times 10^{-10}}{0.01} = 2.149 \times 10^{-8}$$

$$m_{Ag^+} = 2.149 \times 10^{-8}\ \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$s = 2.149 \times 10^{-8}\ \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \times 143.4 \times 10^{-3}\ \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= 3.08 \times 10^{-9}$$

可见在 NaCl 溶液中，由于同离子效应，AgCl 的溶解度比在纯水中要小得多。

（3）在 0.01 mol · kg^{-1} 的 $NaNO_3$ 溶液中，离子强度 $I \approx 0.01$ mol · kg^{-1}，$\gamma_\pm = 0.889\ 4$，则

$$\frac{m}{m^\ominus} = \sqrt{K_{sp}} = \frac{\sqrt{K_{sp}}}{\gamma_\pm} = \frac{\sqrt{1.7 \times 10^{-10}}}{0.889\ 4} = 1.466 \times 10^{-5}$$

$$s = 1.466 \times 10^{-5}\ \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \times 143.4 \times 10^{-3}\ \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= 2.10 \times 10^{-6}$$

在 $NaNO_3$ 溶液中，AgCl 的溶解度比在纯水中还略大，可见离子强度增大，$\gamma_\pm$ 变小，溶解度反而增加，这就是所谓的盐效应。

例 7 在 298 K 时，AgCl 饱和水溶液的电导率为 $3.41 \times 10^{-4}\ \text{S} \cdot \text{m}^{-1}$，这时纯水的电导率为 $1.60 \times 10^{-4}\ \text{S} \cdot \text{m}^{-1}$。已知在该温度下 Ag^+ 和 Cl^- 的无限稀释摩尔电导率分别为 $61.92 \times 10^{-4}\ \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $76.34 \times 10^{-4}\ \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$，试求 AgCl 在该温度下饱和溶液的浓度。

解：溶液的电导率是已溶解的溶质的电导率和纯水的电导率之和。纯水的电导率和一定浓度强电解质的电导率相比很小，一般可忽略不计。但因难溶盐的溶解度很小，则溶剂水对溶液电导率的贡献就不能忽略。

$$\kappa_{AgCl} = \kappa_{溶液} - \kappa_{H_2O}$$

$$= (3.41 - 1.60) \times 10^{-4}\ \text{S} \cdot \text{m}^{-1} = 1.81 \times 10^{-4}\ \text{S} \cdot \text{m}^{-1}$$

由于溶液很稀，做如下近似：

$$\Lambda_{m,AgCl} \approx \Lambda^\infty_{m,AgCl} = \Lambda^\infty_{m,Ag^+} + \Lambda^\infty_{m,Cl^-}$$

$$= (61.92 + 76.34) \times 10^{-4}\ \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} = 138.26 \times 10^{-4}\ \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$c_{AgCl} = \frac{\kappa_{AgCl}}{\Lambda_{m,AgCl}}$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$= \frac{1.81 \times 10^{-4}\ \mathrm{S \cdot m^{-1}}}{138.26 \times 10^{-4}\ \mathrm{S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}}} = 1.31 \times 10^{-5}\ \mathrm{mol \cdot dm^{-3}}$$

例 8　试写出(1) NaCl,(2) $CuSO_4$,(3) $MgCl_2$,(4)$FeCl_3$ 和(5)$Al_2(SO_4)_3$ 的平均活度因子 $\gamma_\pm$ 与各离子活度因子的关系;离子平均质量摩尔浓度 $m_\pm$ 与电解质溶液的质量摩尔浓度 m_B 的关系;并用电解质溶液的质量摩尔浓度 m_B 和平均活度因子 $\gamma_\pm$ 表示它们的离子平均活度 $a_\pm$ 和电解质 B 的活度 a_B。从这道例题可以熟练不同类型的电解质的 $\gamma_\pm$，$m_\pm$，$a_\pm$ 及电解质 B 的活度 a_B 的计算方法。

解：(1) $NaCl \longrightarrow Na^+ + Cl^-$　　$(\nu_+ = 1, \nu_- = 1, \nu = \nu_+ + \nu_- = 2)$

$$\gamma_\pm = (\gamma_+^{\nu_+} \cdot \gamma_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu}} = (\gamma_+ \cdot \gamma_-)^{\frac{1}{2}}$$

$$m_\pm = (m_+^{\nu_+} \cdot m_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu}} = (m_B \cdot m_B)^{\frac{1}{2}} = m_B$$

$$a_\pm = (a_+^{\nu_+} \cdot a_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu}} = \gamma_\pm \cdot \frac{m_\pm}{m^\ominus} = \gamma_\pm \frac{m_B}{m^\ominus}$$

$$a_{NaCl} = a_\pm^\nu = \gamma_\pm^2 \left(\frac{m_B}{m^\ominus}\right)^2$$

(2) $CuSO_4 \longrightarrow Cu^{2+} + SO_4^{2-}$　　$(\nu_+ = 1, \nu_- = 1, \nu = 2)$

$$\gamma_\pm = (\gamma_+ \cdot \gamma_-)^{\frac{1}{2}}$$

$$m_\pm = m_B$$

$$a_\pm = \gamma_\pm \frac{m_B}{m^\ominus}$$

$$a_{CuSO_4} = \gamma_\pm^2 \left(\frac{m_B}{m^\ominus}\right)^2$$

(3) $MgCl_2 \longrightarrow Mg^{2+} + 2Cl^-$　　$(\nu_+ = 1, \nu_- = 2, \nu = 3)$

$$\gamma_\pm = (\gamma_+ \cdot \gamma_-^2)^{\frac{1}{3}}$$

$$m_\pm = (m_+ \cdot m_-^2)^{\frac{1}{3}} = [m_B \cdot (2m_B)^2]^{\frac{1}{3}} = \sqrt[3]{4} m_B$$

$$a_\pm = \gamma_\pm \frac{m_\pm}{m^\ominus} = \sqrt[3]{4}\, \gamma_\pm \frac{m_B}{m^\ominus}$$

$$a_{MgCl_2} = a_\pm^3 = 4\gamma_\pm^3 \left(\frac{m_B}{m^\ominus}\right)^3$$

(4) $FeCl_3 \longrightarrow Fe^{3+} + 3Cl^-$　　$(\nu_+ = 1, \nu_- = 3, \nu = 4)$

$$\gamma_\pm = (\gamma_+ \cdot \gamma_-^3)^{\frac{1}{4}}$$

$$m_\pm = (m_+ \cdot m_-^3)^{\frac{1}{4}} = [m_B \cdot (3m_B)^3]^{\frac{1}{4}} = \sqrt[4]{27} m_B$$

$$a_\pm = \gamma_\pm \frac{m_\pm}{m^\ominus} = \sqrt[4]{27}\gamma_\pm \frac{m_B}{m^\ominus}$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$a_{FeCl_3} = a_{\pm}^4 = 27\gamma_{\pm}^4\left(\frac{m_B}{m^{\ominus}}\right)^4$$

(5) $Al_2(SO_4)_3 \longrightarrow 2Al^{3+} + 3SO_4^{2-}$ $(\nu_+ = 2, \nu_- = 3, \nu = 5)$

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+^2 \cdot \gamma_-^3)^{\frac{1}{5}}$$

$$m_{\pm} = (m_+^2 \cdot m_-^3)^{\frac{1}{5}} = [(2m_B)^2 \cdot (3m_B)^3]^{\frac{1}{5}} = \sqrt[5]{108}\, m_B$$

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm}\frac{m_{\pm}}{m^{\ominus}} = \sqrt[5]{108}\,\gamma_{\pm}\frac{m_B}{m^{\ominus}}$$

$$a_{Al_2(SO_4)_3} = a_{\pm}^5 = 108\,\gamma_{\pm}^5\left(\frac{m_B}{m^{\ominus}}\right)^5$$

例 9 试用 Debye – Hückel 两种不同的极限定律公式计算 298 K 时质量摩尔浓度为 0.001 mol · kg^{-1} 的 $K_3[Fe(CN)_6]$ 溶液的平均活度因子,试与实验值比较(已知实验值为 0.808),说明哪种计算式更合适一些。

解: $K_3[Fe(CN)_6]$ 在解离时其络离子很稳定,是不解离的,所以其离子强度为

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

$$= \frac{1}{2}(3 \times 0.001 \times 1^2 + 0.001 \times 3^2)\ \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$= 0.006\ \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

根据 Debye – Hückel 极限定律的一般式有

$$\lg \gamma_{\pm}(1) = -A\,|z_+ z_-|\sqrt{I}$$

$$= -0.509\ (\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})^{-\frac{1}{2}} \times |1 \times (-3)| \times \sqrt{0.006\ \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}}$$

$$= -0.118\ 3$$

$$\gamma_{\pm}(1) = 0.762$$

与实验值的误差为

$$\frac{0.808 - 0.762}{0.808} \times 100\% = 5.69\%$$

若用 Debye – Hückel 极限定律的修正公式计算,则

$$\lg \gamma_{\pm}(2) = -\frac{A\,|z_+ z_-|\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I/m^{\ominus}}}$$

$$= -\frac{0.509\ (\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})^{-\frac{1}{2}} \times |1 \times (-3)| \times \sqrt{0.006\ \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}}}{1 + \sqrt{0.006}}$$

$$= -0.109\ 8$$

$$\gamma_{\pm}(2) = 0.777$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

与实验值的误差为

$$\frac{0.808 - 0.777}{0.808} \times 100\% = 3.84\%$$

显然用 Debye－Hückel 极限定律的修正公式计算的结果误差要小一些。这是由于该络离子较大,不宜作为点电荷处理,所以最好用修正公式计算其平均活度因子。

三、习 题 解 答

1. 在 300 K 和 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^3 $H_2(g)$,需通电多少时间?如欲获得 1 m^3 $O_2(g)$,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:放出气体中饱和了水蒸气,首先要求出在该实验条件下放出气体的分压,然后计算其物质的量,再用 Faraday 定律计算所需的电荷量及通电的时间。由于 $H_2(g)$ 和 $O_2(g)$ 还原时所需电荷量不同,显然两者的通电时间也不同,与所需电荷量成正比。

$$p_{H_2} = p_{O_2} = p^{\ominus} - p_{H_2O}$$
$$= (100 - 3.565)\ \text{kPa} = 96.435\ \text{kPa}$$

在 1 m^3 中所含气体的物质的量:

$$n_{H_2} = n_{O_2} = \frac{pV}{RT}$$
$$= \frac{96.435\ \text{kPa} \times 1\ \text{m}^3}{8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 300\ \text{K}} = 38.66\ \text{mol}$$

$$n_B = \frac{Q}{zF}, \qquad Q = n_B zF = It$$

$$t_{H_2} = \frac{Q}{I} = \frac{n_B zF}{I}$$
$$= \frac{38.66\ \text{mol} \times 2 \times 96\,500\ \text{C} \cdot \text{mol}^{-1}}{5\ \text{C} \cdot \text{s}^{-1}}$$
$$= 1.49 \times 10^6\ \text{s} \approx 414\ \text{h}$$

同理 $$t_{O_2} = \frac{38.66\ \text{mol} \times 4 \times 96\,500\ \text{C} \cdot \text{mol}^{-1}}{5\ \text{C} \cdot \text{s}^{-1}} \approx 829\ \text{h}$$

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)。试计算该电解池的电流效率。

解:根据铜库仑计中析出 Cu(s) 的质量可以计算通过的电荷量。

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$n_{电} = \frac{m_{Cu}}{\frac{1}{2}M_{Cu}} = \frac{30.4\ g}{\frac{1}{2} \times 63.5\ g \cdot mol^{-1}} = 0.957\ mol$$

理论上 NaOH 的产量也应该是 0.957 mol 。而实际所得 NaOH 的产量为

$$1.0\ mol \cdot dm^{-3} \times 0.6\ dm^{3} = 0.6\ mol$$

所以电流效率为实际产量与理论产量之比,即

$$\eta = \frac{0.6\ mol}{0.957\ mol} = 0.63$$

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: 在计算离子迁移数时,首先要了解阳极部该离子浓度的变化情况。以 Ag^+ 为例,在阳极部 Ag^+ 是迁移出去的,但作为阳极的银电极发生氧化反应会使 Ag^+ 的浓度增加,

$$Ag(s) \longrightarrow Ag^+ + e^-$$

根据阳极部 Ag^+ 的物质的量变化情况和通入的电荷量,就能算出 Ag^+ 的迁移数。

从相对原子质量表算得 $AgNO_3$ 的摩尔质量为 169.9 $g \cdot mol^{-1}$, Ag 的摩尔质量为 107.9 $g \cdot mol^{-1}$ 。通入电荷的物质的量为

$$n_{电} = \frac{0.078\ g}{107.9\ g \cdot mol^{-1}} = 7.229 \times 10^{-4}\ mol$$

通电前后在阳极部 Ag^+ 的浓度的变化情况为(假设通电前后在阳极部的水量不变)

$$n_{前} = \frac{0.007\ 39\ g \cdot g^{-1} \times 23.14\ g}{169.9\ g \cdot mol^{-1}} = 1.007 \times 10^{-3}\ mol$$

$$n_{后} = \frac{0.236\ g}{169.9\ g \cdot mol^{-1}} = 1.389 \times 10^{-3}\ mol$$

Ag^+ 迁移的物质的量为

$$\begin{aligned} n_{迁} &= n_{前} - n_{后} + n_{电} \\ &= (1.007 - 1.389 + 0.722\ 9) \times 10^{-3}\ mol \\ &= 3.409 \times 10^{-4}\ mol \end{aligned}$$

$$t_{Ag^+} = \frac{n_{迁}}{n_{电}} = \frac{3.409 \times 10^{-4}\ mol}{7.229 \times 10^{-4}\ mol} = 0.47$$

$$t_{NO_3^-} = 1 - t_{Ag^+} = 1 - 0.47 = 0.53$$

如果要先计算 NO_3^- 的迁移数,则在阳极部 NO_3^- 是迁入的,但在电极上不发

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

生反应,所以通电前后在阳极部 NO_3^- 的浓度的变化情况为

$$\begin{aligned} n_{迁,NO_3^-} &= n_{前} - n_{后} \\ &= (1.007 - 1.389) \times 10^{-3}\ \text{mol} \\ &= -3.82 \times 10^{-4}\ \text{mol} \end{aligned}$$

负值表示阳极部 NO_3^- 的浓度是下降的,是迁出的量,计算时取其绝对值,或将

$$n_{迁,NO_3^-} = n_{后} - n_{前} = 3.82 \times 10^{-4}\ \text{mol}$$

$$t_{NO_3^-} = \frac{n_{迁}}{n_{电}} = \frac{3.82 \times 10^{-4}\ \text{mol}}{7.229 \times 10^{-4}\ \text{mol}} = 0.53$$

显然结果是相同的。

4. 在 298 K 时,以 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 $w_{KCl} = 1.494\,1 \times 10^{-3}$,通电后在质量为 120.99 g 的阴极部溶液中 $w_{KCl} = 1.940\,4 \times 10^{-3}$。串联在电路中的银库仑计有 160.24 mg 的 Ag(s) 沉积出来。试分别求 K^+ 和 Cl^- 的迁移数。

解: 从相对原子质量表算得 Ag 的摩尔质量为 107.9 $g \cdot mol^{-1}$,KCl 的摩尔质量为 74.6 $g \cdot mol^{-1}$。通电后在 120.99 g 的阴极部溶液中,含 KCl 的物质的量为

$$n_{后} = \frac{120.99\ \text{g} \times 1.940\,4 \times 10^{-3}}{74.6\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 3.147 \times 10^{-3}\ \text{mol}$$

通电后在 120.99 g 的阴极部溶液中,含 H_2O 的质量为

$$m_{H_2O} = (120.99 - 120.99 \times 1.940\,4 \times 10^{-3})\ \text{g} = 120.76\ \text{g}$$

通电前在 120.76 g H_2O 中含 KCl 的物质的量为

$$n_{前} = \frac{1.494\,1 \times 10^{-3}}{1 - 1.494\,1 \times 10^{-3}} \times 120.76\ \text{g} \times \frac{1}{74.6\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 2.422 \times 10^{-3}\ \text{mol}$$

通入电荷的物质的量为

$$n_{电} = \frac{160.24 \times 10^{-3}\ \text{g}}{107.9\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 1.485 \times 10^{-3}\ \text{mol}$$

首先计算 K^+ 的迁移数,在阴极部 K^+ 是迁入的,但 K^+ 在阴极上不发生反应,阴极部 K^+ 浓度的变化仅是迁移造成的,所以

$$\begin{aligned} n_{迁,K^+} &= n_{后} - n_{前} \\ &= (3.147 - 2.422) \times 10^{-3}\ \text{mol} = 7.25 \times 10^{-4}\ \text{mol} \end{aligned}$$

$$t_{K^+} = \frac{n_{迁}}{n_{电}} = \frac{7.25 \times 10^{-4}\ \text{mol}}{1.485 \times 10^{-3}\ \text{mol}} = 0.49$$

$$t_{Cl^-} = 1 - t_{K^+} = 1 - 0.49 = 0.51$$

5. 在 298 K 时,用 Pb(s)作电极电解 $Pb(NO_3)_2$ 溶液,该溶液的含量为每

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

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银沉积后就停止通电。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。试计算 Pb^{2+} 的迁移数。

解：查得 Ag 和 $Pb(NO_3)_2$ 的摩尔质量分别为 107.9 g·mol^{-1} 和 331.2 g·mol^{-1}。根据已知条件,阳极部含 H_2O 的质量为

$$m_{H_2O} = (62.50 - 1.151)\ g = 61.349\ g$$

阳极部在通电前后，$Pb(NO_3)_2$ 的物质的量(也就是 Pb^{2+} 的物质的量)为

$$n_{前} = \frac{16.64\ g}{1\ 000\ g} \times 61.349\ g \times \frac{1}{331.2\ g \cdot mol^{-1}} = 3.082 \times 10^{-3}\ mol$$

$$n_{后} = \frac{1.151\ g}{331.2\ g \cdot mol^{-1}} = 3.475 \times 10^{-3}\ mol$$

在阳极部，Pb^{2+} 是迁出的,作为阳极的 Pb(s)要氧化生成 Pb^{2+}，Pb^{2+} 是两价的，所以

$$n_{电} = \frac{0.165\ 8\ g}{2 \times 107.9\ g \cdot mol^{-1}} = 7.683 \times 10^{-4}\ mol$$

Pb^{2+} 迁移的物质的量为

$$\begin{aligned} n_{迁} &= n_{前} - n_{后} + n_{电} \\ &= (3.082 - 3.475 + 0.768) \times 10^{-3}\ mol \\ &= 3.750 \times 10^{-4}\ mol \end{aligned}$$

$$t_{Pb^{2+}} = \frac{n_{迁}}{n_{电}} = \frac{3.750 \times 10^{-4}\ mol}{7.683 \times 10^{-4}\ mol} = 0.49$$

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 0.80 mol 的 CN^-，得到 0.60 mol 的 K^+。试求：

(1) 氰化银钾络合物阴离子的化学表示式 $[Ag_n(CN)_m]^{z-}$ 中 n,m,z 的值；

(2) 氰化银钾络合物中正、负离子的迁移数。

解：(1) 阴极部 Ag^+ 的减少有两种原因,一是 Ag^+ 在阴极上还原,通过1 mol电子的电荷量时,有 1 mol Ag^+ 在阴极上还原;另一种原因是 Ag^+ 生成 $[Ag_n(CN)_m]^{z-}$ 后,向阳极迁移,则 Ag^+ 迁移了 0.40 mol,而 CN^- 迁移了 0.80 mol,所以在 $[Ag_n(CN)_m]^{z-}$ 中：

$$\frac{m}{n} = \frac{0.8\ mol}{0.4\ mol} = \frac{2}{1}, \qquad z = 1$$

则氰化银钾络合物阴离子的化学表示式为 $[Ag(CN)_2]^-$。

(2) K^+ 是迁向阴极的,通过 1 mol 电子的电荷量时，K^+ 迁移了 0.60 mol,所以 K^+ 的迁移数为

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$t_{K^+} = \frac{n_{迁}}{n_{电}} = \frac{0.6\ mol}{1.0\ mol} = 0.6$$

则 $$t_{[Ag(CN)_2]^-} = 1 - t_{K^+} = 1 - 0.6 = 0.4$$

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 的阳极部溶液中含有 $CuSO_4$ 2.091 g, NH_3 1.571 g。试求:

(1) $[Cu(NH_3)_x]^{2+}$ 离子中 x 的值;

(2) 该络合物离子的迁移数。

解:(1) 在阳极部,溶液中 Cu^{2+} 的浓度变化有两种原因:一是作为阳极的铜电极氧化生成 Cu^{2+} ,当有 0.01 mol 电子的电荷量通过以后,阳极部溶液中增加 0.005 mol Cu^{2+} ;二是 Cu^{2+} 向阴极迁移,使阳极部 Cu^{2+} 减少。从相对原子质量表算得 $CuSO_4$ 的摩尔质量为 159.6 g·mol^{-1} 。Cu^{2+} 的物质的量与 $CuSO_4$ 的物质的量是一样的。首先分别计算阳极部在通电前、后 Cu^{2+} (即 $CuSO_4$)的物质的量(通电前 $CuSO_4$ 的量相当于通电后那么多水中含的 $CuSO_4$ 的量):

$$n_{前} = \frac{15.96\ g}{1\ 000\ g} \times (103.66 - 2.091 - 1.571)\ g \times \frac{1}{159.6\ g \cdot mol^{-1}} = 0.010\ mol$$

$$n_{后} = \frac{2.091\ g}{159.6\ g \cdot mol^{-1}} = 0.013\ 1\ mol$$

$$\begin{aligned} n_{迁,Cu^{2+}} &= n_{前} - n_{后} + n_{电} \\ &= \left(0.010 - 0.013\ 1 + \frac{1}{2} \times 0.01\right) mol \\ &= 0.001\ 9\ mol \end{aligned}$$

NH_3 在电极上不发生反应,本身也不迁移,只是与 Cu^{2+} 形成络离子后才向阴极迁移,阳极部 NH_3 减少的物质的量就是形成 $[Cu(NH_3)_x]^{2+}$ 后迁移的量。NH_3 的摩尔质量为 17.01 g·mol^{-1} ,通电前 NH_3 的质量相当于通电后那么多水中含 NH_3 的质量为

$$m_{前,NH_3} = \frac{17.0\ g}{1\ 000\ g} \times (103.66 - 2.091 - 1.571)\ g = 1.70\ g$$

NH_3 减少的物质的量即等于迁移的物质的量,即

$$n_{迁,NH_3} = \frac{(1.70 - 1.571)\ g}{17.01\ g \cdot mol^{-1}} = 0.007\ 58\ mol$$

Cu^{2+} 与 NH_3 迁移的物质的量之比为

$$\frac{n_{迁,NH_3}}{n_{迁,Cu^{2+}}} = \frac{0.007\ 58\ mol}{0.001\ 9\ mol} = \frac{4}{1}$$

所以 $[Cu(NH_3)_x]^{2+}$ 中的 $x = 4$ 。

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

(2) $t_{[Cu(NH_3)_4]^{2+}} = \dfrac{n_{迁}}{n_{电}} = \dfrac{0.001\ 9\ mol}{0.005\ mol} = 0.38$

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 $mol \cdot dm^{-3}$ 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^+ 离子的迁移数。

解:在 22 min 内,HCl 水溶液迁移的体积为 $\pi r^2 l$ (r 是迁移管半径,l 是界面移动的距离),此体积内含 H^+ 的物质的量为 $c\pi r^2 l$,相当于迁移的电荷量为 $c\pi r^2 lF$。通过的总电荷量为 It。H^+ 的迁移数就等于 H^+ 迁移的电荷量与通入的总电荷量之比,所以

$$t_{H^+} = \frac{c\pi r^2 lF}{It}$$

$$= \frac{0.010\ 65\ mol \cdot dm^{-3} \times 3.14 \times (0.005\ m)^2 \times 0.15\ m \times 965\ 00\ C \cdot mol^{-1}}{11.54 \times 10^{-3}\ C \cdot s^{-1} \times (22 \times 60)\ s}$$

$$= 0.794$$

9. 在用界面移动法测定 H^+ 离子的电迁移率(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^+ 离子的电迁移率。

解:H^+ 离子的迁移速率 r_{H^+} 与电迁移率 u_{H^+} 之间的关系为

$$r_{H^+} = u_{H^+} \frac{dE}{dl}$$

因假设电场是均匀的,即 $\dfrac{dE}{dl} = \dfrac{\Delta E}{\Delta l}$,所以

$$u_{H^+} = r_{H^+} \frac{\Delta l}{\Delta E}$$

$$= \frac{0.040\ m}{750\ s} \times \frac{0.096\ m}{16.0\ V} = 3.20 \times 10^{-7}\ m^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$$

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 $mol \cdot dm^{-3}$ 的 $AgNO_3$ 溶液,施以 20 V 电压,则所得电流为 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:根据所要计算物理量的定义式即可以进行计算,但要注意单位,都要严格使用 SI 的基本单位。

$$K_{cell} = \frac{l}{A} = \frac{l}{\pi r^2} = \frac{0.12\ m}{3.14 \times (0.02\ m)^2} = 95.54\ m^{-1}$$

$$G = \frac{1}{R} = \frac{I}{U} = \frac{0.197\ 6\ A}{20\ V} = 9.88 \times 10^{-3}\ \Omega^{-1} = 9.88 \times 10^{-3}\ S$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$\kappa = G\frac{l}{A} = GK_{cell} = 9.88 \times 10^{-3}\ \mathrm{S} \times 95.54\ \mathrm{m^{-1}} = 0.944\ \mathrm{S \cdot m^{-1}}$$

$$\Lambda_m = \frac{\kappa}{c} = \frac{0.944\ \mathrm{S \cdot m^{-1}}}{100\ \mathrm{mol \cdot m^{-3}}} = 9.44 \times 10^{-3}\ \mathrm{S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}}$$

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(a),(b)两个电导池中分别盛以不同液体并测其电阻。当在(a)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 1.0 mm^2,长为 1 062.936 mm 的 Hg(l)柱的电阻)。当(a)和(b)中均盛以浓度约为 3 $mol \cdot dm^{-3}$ 的 H_2SO_4 溶液时,测得(b)的电阻为(a)的 0.107 811 倍。若在(b)中盛以浓度为 1.0 $mol \cdot dm^{-3}$ 的 KCl 溶液时,测得电阻为 17 565 Ω。试求:

(1) 电导池(a)的电导池常数;

(2) 在 273.15 K 时,该 KCl 溶液的电导率。

解: (1) 已知电阻与电阻率的关系和电导池常数的定义为

$$R = \rho\frac{l}{A}, \qquad K_{cell} = \frac{l}{A}$$

则

$$K_{cell} = \frac{R}{\rho}$$

根据 1 Ω 的定义,可计算 Hg(l)的电阻率:

$$\rho = R\frac{A}{l} = 1\ \Omega \times \frac{1.0 \times 10^{-6}\ \mathrm{m^2}}{1\,062.936 \times 10^{-3}\ \mathrm{m}} = 9.408 \times 10^{-7}\ \Omega \cdot \mathrm{m}$$

$$K_{cell}(a) = \frac{R}{\rho} = \frac{0.998\ 95\ \Omega}{9.408 \times 10^{-7}\ \Omega \cdot \mathrm{m}} = 1.061\ 8 \times 10^{6}\ \mathrm{m^{-1}}$$

(2) 先要求出电导池(b)的电导池常数。因为两个电导池中盛相同浓度的 H_2SO_4 溶液,所以电阻率相同,则

$$\frac{K_{cell}(a)}{K_{cell}(b)} = \frac{R_1}{R_2}$$

$$K_{cell}(b) = K_{cell}(a)\frac{R_2}{R_1}$$

$$= 1.061\ 8 \times 10^{6}\ \mathrm{m^{-1}} \times 0.107\ 811 = 1.144\ 74 \times 10^{5}\ \mathrm{m^{-1}}$$

$$\kappa_{KCl} = G\frac{l}{A} = \frac{1}{R}K_{cell}(b)$$

$$= \frac{1}{17\ 565\ \Omega} \times 1.144\ 74 \times 10^{5}\ \mathrm{m^{-1}} = 6.517\ 2\ \mathrm{S \cdot m^{-1}}$$

12. 291 K 时,已知 KCl 和 NaCl 的无限稀释摩尔电导率分别为 $\Lambda_{m,KCl}^{\infty} = 1.296\ 5 \times 10^{-2}\ \mathrm{S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}}$ 和 $\Lambda_{m,NaCl}^{\infty} = 1.086\ 0 \times 10^{-2}\ \mathrm{S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}}$,$K^+$ 和 Na^+ 的迁移数分别为 $t_{K^+} = 0.496$,$t_{Na^+} = 0.397$。试求在 291 K 和无限稀释时:

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

(1) KCl 溶液中 K^+ 和 Cl^- 离子的摩尔电导率。

(2) NaCl 溶液中 Na^+ 和 Cl^- 离子的摩尔电导率。

解:(1) 根据迁移数的扩展定义,

$$t_+ = \frac{\Lambda_{m,+}^{\infty}}{\Lambda_m^{\infty}}$$

所以有 $\Lambda_{m,K^+}^{\infty} = t_{K^+}\Lambda_{m,KCl}^{\infty}$

$$= 1.296\,5 \times 10^{-2}\ S \cdot m^2 \cdot mol^{-1} \times 0.496 = 6.431 \times 10^{-3}\ S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$$

$$\Lambda_{m,Cl^-}^{\infty} = \Lambda_{m,KCl}^{\infty} - \Lambda_{m,K^+}^{\infty}$$

$$= (12.965 - 6.431) \times 10^{-3}\ S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$$

$$= 6.534 \times 10^{-3}\ S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$$

(2) $\Lambda_{m,Na^+}^{\infty} = t_{Na^+}\Lambda_{m,NaCl}^{\infty}$

$$= 1.086\,0 \times 10^{-2}\ S \cdot m^2 \cdot mol^{-1} \times 0.397$$

$$= 4.311 \times 10^{-3}\ S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$$

$$\Lambda_{m,Cl^-}^{\infty} = \Lambda_{m,NaCl}^{\infty} - \Lambda_{m,Na^+}^{\infty}$$

$$= (10.860 - 4.311) \times 10^{-3}\ S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$$

$$= 6.549 \times 10^{-3}\ S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$$

13. 298 K 时,在某电导池中盛以浓度为 0.01 $mol \cdot dm^{-3}$ 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:

$c_{NaCl}/(mol \cdot dm^{-3})$	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 $mol \cdot dm^{-3}$ 的 KCl 水溶液的电导率为 $\kappa_{KCl} = 0.141\,2\ S \cdot m^{-1}$。试求:

(1) NaCl 水溶液在不同浓度时的摩尔电导率 $\Lambda_{m,NaCl}$;

(2) 以 $\Lambda_{m,NaCl}$ 对 $\sqrt{c}$ 作图,求 NaCl 的无限稀释摩尔电导率 $\Lambda_{m,NaCl}^{\infty}$。

解:(1) 在使用电导池之前,先要测定其电导池常数。通常将一定浓度的 KCl 水溶液放入电导池,测定其电阻,然后就可计算电导池常数,因为 KCl 水溶液的电导率可以查表得到。

从已知数据计算电导池常数:

$$K_{cell} = \kappa_{KCl} \cdot R = 0.141\,2\ S \cdot m^{-1} \times 484.0\ \Omega = 68.34\ m^{-1}$$

然后从电导池常数和不同浓度时的电阻计算相应的 NaCl 水溶液的电导率,并从电导率和浓度计算不同浓度时 NaCl 水溶液的摩尔电导率:

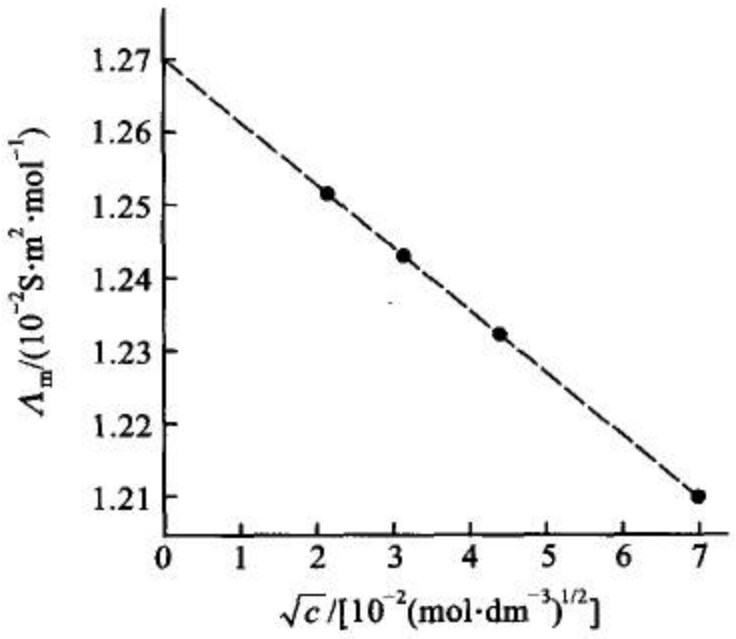
$$\kappa_{NaCl} = \frac{K_{cell}}{R}, \qquad \Lambda_{m,NaCl} = \frac{\kappa_{NaCl}}{c}$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

计算结果列于下表：

$c_{NaCl}/(mol \cdot dm^{-3})$	0.000 5	0.001 0	0.002 0	0.005 0
$\sqrt{c}/(mol \cdot dm^{-3})^{1/2}$	0.022 36	0.031 62	0.044 72	0.070 71
$\kappa/(10^{-2}\ S \cdot m^{-1})$	0.626 4	12.44	2.465	6.054
$\Lambda_m/(10^{-2}\ S \cdot m^2 \cdot mol^{-1})$	1.253	1.244	1.233	1.211

（2）以 $\Lambda_{m,NaCl}$ 对 $\sqrt{c}$ 作图，得一直线。



对照 Kohlrausch 经验式：

$$\Lambda_m = \Lambda_m^\infty (1 - \beta\sqrt{c})$$

将直线外推至 $c \to 0$，得截距就是 $\Lambda_{m,NaCl}^\infty$，其值为 0.012 70 $S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$。

14. 在某电导池中先后充以浓度均为 0.001 $mol \cdot dm^{-3}$ 的 HCl,NaCl 和 $NaNO_3$，分别测得电阻为 468 Ω,1 580 Ω 和 1 650 Ω。已知 $NaNO_3$ 溶液的摩尔电导率为 $\Lambda_{m,NaNO_3} = 1.21 \times 10^{-2}\ S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$。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 $mol \cdot dm^{-3}$ $NaNO_3$ 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 $mol \cdot dm^{-3}$ HNO_3 溶液时的电阻及该 HNO_3 溶液的摩尔电导率。

解：（1）对于浓度为 0.001 $mol \cdot dm^{-3}$ $NaNO_3$ 溶液，已知其摩尔电导率，根据摩尔电导率的定义式，求它的电导率是比较容易的。

$$\begin{aligned}\kappa_{NaNO_3} &= \Lambda_{m,NaNO_3} \times c_{NaNO_3} \\ &= 1.21 \times 10^{-2}\ S \cdot m^2 \cdot mol^{-1} \times 0.001 \times 10^3\ mol \cdot m^{-3} \\ &= 0.012\ 1\ S \cdot m^{-1}\end{aligned}$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

(2) 已求出 $NaNO_3$ 溶液的电导率,又已知该溶液在电导池中的电阻,就可以计算该电导池的常数,相当于用 $NaNO_3$ 溶液来测电导池常数:

$$\begin{aligned} K_{cell} &= \kappa_{NaNO_3} \cdot R_{NaNO_3} \\ &= 1.21 \times 10^{-2}\ S \cdot m^{-1} \times 1\ 650\ \Omega \\ &= 19.97\ m^{-1} \end{aligned}$$

(3) 此题的关键是要求出 HNO_3 的电导率。根据离子独立移动定律,这几种电解质的摩尔电导率之间有如下的关系(假定它们能全部解离):

$$\Lambda_{m,HNO_3} = \Lambda_{m,HCl} + \Lambda_{m,NaNO_3} - \Lambda_{m,NaCl}$$

由于它们的浓度都相同,所以它们的电导率之间有类似的关系,即

$$\kappa_{HNO_3} = \kappa_{HCl} + \kappa_{NaNO_3} - \kappa_{NaCl}$$

根据已求出的电导池常数和相应的电阻,求得

$$\kappa_{HCl} = \frac{K_{cell}}{R} = \frac{19.97\ m^{-1}}{468\ \Omega} = 0.042\ 7\ S \cdot m^{-1}$$

$$\kappa_{NaCl} = \frac{19.97\ m^{-1}}{1\ 580\ \Omega} = 0.012\ 6\ S \cdot m^{-1}$$

$$\kappa_{HNO_3} = (0.042\ 7 + 0.012\ 1 - 0.012\ 6)\ S \cdot m^{-1} = 0.042\ 2\ S \cdot m^{-1}$$

$$R_{HNO_3} = \frac{K_{cell}}{\kappa_{HNO_3}} = \frac{19.97\ m^{-1}}{0.042\ 2\ S \cdot m^{-1}} = 473.2\ \Omega$$

$$\Lambda_{m,HNO_3} = \frac{\kappa_{HNO_3}}{c} = \frac{0.042\ 2\ S \cdot m^{-1}}{0.001 \times 10^{3}\ mol \cdot m^{-3}} = 0.042\ 2\ S \cdot m^{2} \cdot mol^{-1}$$

15. 298 K 时,测得 $SrSO_4$ 饱和水溶液的电导率为 $\kappa_{溶液} = 1.482 \times 10^{-2}\ S \cdot m^{-1}$,该温度时水的电导率为 $\kappa_{H_2O} = 1.496 \times 10^{-4}\ S \cdot m^{-1}$。试计算在该条件下 $SrSO_4$ 在水中的饱和溶液的浓度。

解: 由于 $SrSO_4$ 是难溶盐,饱和溶液的浓度很小,它的摩尔电导率接近于无限稀释的摩尔电导率,可以从查阅离子的无限稀释摩尔电导率来求算。由于离子浓度很小,水解离的离子对电导率的贡献就不能忽略,$SrSO_4$ 的电导率应等于饱和溶液的电导率减去水的电导率。

$$\begin{aligned} \Lambda^{\infty}_{m,SrSO_4} &= \Lambda^{\infty}_{m,Sr^{2+}} + \Lambda^{\infty}_{m,SO_4^{2-}} \\ &= 2\left(\Lambda^{\infty}_{m,\frac{1}{2}Sr^{2+}} + \Lambda^{\infty}_{m,\frac{1}{2}SO_4^{2-}}\right) \\ &= 2 \times (5.946 + 7.98) \times 10^{-3}\ S \cdot m^{2} \cdot mol^{-1} \\ &= 2.785 \times 10^{-2}\ S \cdot m^{2} \cdot mol^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \kappa_{SrSO_4} &= \kappa_{溶液} - \kappa_{H_2O} \\ &= (1.482 \times 10^{-2} - 1.496 \times 10^{-4})\ S \cdot m^{-1} \\ &= 1.467 \times 10^{-2}\ S \cdot m^{-1} \end{aligned}$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$c_{SrSO_4} = \frac{\kappa_{SrSO_4}}{\Lambda_{m,SrSO_4}^{\infty}}$$

$$= \frac{1.467 \times 10^{-2}\ S \cdot m^{-1}}{2.785 \times 10^{-2}\ S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}} = 0.526\ 8\ mol \cdot m^{-3}$$

$$= 5.268 \times 10^{-4}\ mol \cdot dm^{-3}$$

16. 298 K 时,所用纯水的电导率为 $\kappa_{H_2O} = 1.60 \times 10^{-4}\ S \cdot m^{-1}$ 。试计算该温度下 $PbSO_4(s)$ 饱和溶液的电导率。已知 $PbSO_4(s)$ 的溶度积为 $K_{sp}^{\ominus} = 1.60 \times 10^{-8}$, $\Lambda_{m,\frac{1}{2}Pb^{2+}}^{\infty} = 7.0 \times 10^{-3}\ S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$, $\Lambda_{m,\frac{1}{2}SO_4^{2-}}^{\infty} = 7.98 \times 10^{-3}\ S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$ 。

解: $PbSO_4(s)$ 的溶解度很小, $PbSO_4$ 饱和溶液的电导率应该等于溶解了的 $PbSO_4$ 的电导率与水的电导率之和,因为这时水的电导率不能忽略。根据离子的无限稀释摩尔电导率求得 $PbSO_4$ 的无限稀释摩尔电导率,由溶度积求 $PbSO_4$ 的饱和浓度,设平均活度因子近似为 1。

$$\Lambda_{m,PbSO_4}^{\infty} = 2 \times (\Lambda_{m,\frac{1}{2}Pb^{2+}}^{\infty} + \Lambda_{m,\frac{1}{2}SO_4^{2-}}^{\infty})$$

$$= 2 \times (7.0 + 7.98) \times 10^{-3}\ S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$$

$$= 2.996 \times 10^{-2}\ S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$$

$$K_c^{\ominus} = a_+ \cdot a_- = \gamma_+ \frac{c_+}{c^{\ominus}} \cdot \gamma_- \frac{c_-}{c^{\ominus}} = \gamma_{\pm}^2 \left(\frac{c}{c^{\ominus}}\right)^2 \approx \left(\frac{c}{c^{\ominus}}\right)^2$$

$$c_+ = c_- = c = c^{\ominus} \sqrt{K_c^{\ominus}}$$

$$= 1.0\ mol \cdot dm^3 \times \sqrt{1.60 \times 10^{-8}}$$

$$= 1.265 \times 10^{-4}\ mol \cdot dm^{-3}$$

$$\kappa_{PbSO_4} = \Lambda_{m,PbSO_4}^{\infty} \cdot c_{PbSO_4}$$

$$= 2.996 \times 10^{-2}\ S \cdot m^2 \cdot mol^{-1} \times 0.126\ 5\ mol \cdot m^{-3}$$

$$= 3.790 \times 10^{-3}\ S \cdot m^{-1}$$

$$\kappa_{饱和溶液} = \kappa_{PbSO_4} + \kappa_{H_2O}$$

$$= (3.790 + 0.160) \times 10^{-3}\ S \cdot m^{-1}$$

$$= 3.950 \times 10^{-3}\ S \cdot m^{-1}$$

17. 291 K 时,纯水的电导率为 $\kappa_{H_2O} = 3.8 \times 10^{-6}\ S \cdot m^{-1}$ 。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^+ 离子的浓度。已知这时水的密度为 998.6 $kg \cdot m^{-3}$ 。

解: $H_2O(l)$ 的无限稀释摩尔电导率可以查阅离子的无限稀释摩尔电导率来求算, $H_2O(l)$ 的摩尔电导率可以从电导率计算,两者相比就是 $H_2O(l)$ 的解离度。

$$\Lambda_{m,H_2O}^{\infty} = \Lambda_{m,H^+}^{\infty} + \Lambda_{m,OH^-}^{\infty}$$

$$= (3.498\ 2 + 1.980) \times 10^{-2}\ S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$= 5.478\,2 \times 10^{-2}\ \mathrm{S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}}$$

291 K 时，$H_2O(l)$ 的浓度为

$$c_{H_2O} = \frac{\rho_{H_2O}}{M_{H_2O}} = \frac{998.6\ \mathrm{kg \cdot m^{-3}}}{18.02 \times 10^{-3}\ \mathrm{kg \cdot mol^{-1}}} = 5.541\,6 \times 10^4\ \mathrm{mol \cdot m^{-3}}$$

$$\Lambda_{m,H_2O} = \frac{\kappa_{H_2O}}{c_{H_2O}}$$

$$= \frac{3.8 \times 10^{-6}\ \mathrm{S \cdot m^{-1}}}{5.541\,6 \times 10^4\ \mathrm{mol \cdot m^{-3}}} = 6.857 \times 10^{-11}\ \mathrm{S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}}$$

$$\alpha = \frac{\Lambda_{m,H_2O}}{\Lambda^{\infty}_{m,H_2O}} = \frac{6.857 \times 10^{-11}\ \mathrm{S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}}}{5.478\,2 \times 10^{-2}\ \mathrm{S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}}} = 1.252 \times 10^{-9}$$

H^+ 离子的浓度有两种算法：

(a) $c_{H^+} = c_{H_2O} \cdot \alpha$

$$= 5.541\,6 \times 10^4\ \mathrm{mol \cdot m^{-3}} \times 1.252 \times 10^{-9} = 6.938 \times 10^{-5}\ \mathrm{mol \cdot m^{-3}}$$

$$= 6.938 \times 10^{-8}\ \mathrm{mol \cdot dm^{-3}}$$

(b) $c_{H^+} = \frac{\kappa_{H_2O}}{\Lambda^{\infty}_{m,H_2O}}$

$$= \frac{3.8 \times 10^{-6}\ \mathrm{S \cdot m^{-1}}}{5.478\,2 \times 10^{-2}\ \mathrm{S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}}} = 6.937 \times 10^{-5}\ \mathrm{mol \cdot m^{-3}}$$

H^+ 离子的浓度相当于解离了的水的浓度。

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 $K^{\ominus}_w$。已知 298 K 时，纯水的电导率为 $\kappa_{H_2O} = 5.5 \times 10^{-6}\ \mathrm{S \cdot m^{-1}}$，$\Lambda^{\infty}_{m,H^+} = 3.498 \times 10^{-2}\ \mathrm{S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}}$，$\Lambda^{\infty}_{m,OH^-} = 1.98 \times 10^{-2}\ \mathrm{S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}}$，水的密度为 $997.09\ \mathrm{kg \cdot m^{-3}}$。

解： 根据水的密度和水的摩尔质量可以计算水的浓度，与已知的 $\kappa_{H_2O} = 5.5 \times 10^{-6}\ \mathrm{S \cdot m^{-1}}$，计算出水的摩尔电导率。利用两个离子的无限稀释摩尔电导率，计算水的无限稀释摩尔电导率，这样就可以得到水的解离度。再按水的解离平衡计算水的离子积常数。

$$c_{H_2O} = \frac{\rho_{H_2O}}{M_{H_2O}} = \frac{997.09\ \mathrm{kg \cdot m^{-3}}}{18.01 \times 10^{-3}\ \mathrm{kg \cdot mol^{-1}}} = 55.36 \times 10^3\ \mathrm{mol \cdot m^{-3}}$$

$$\Lambda_{m,H_2O} = \frac{\kappa_{H_2O}}{c_{H_2O}} = \frac{5.5 \times 10^{-6}\ \mathrm{S \cdot m^{-1}}}{55.36 \times 10^3\ \mathrm{mol \cdot m^{-3}}} = 9.935 \times 10^{-11}\ \mathrm{S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}}$$

$$\Lambda^{\infty}_{m,H_2O} = \Lambda^{\infty}_{m,H^+} + \Lambda^{\infty}_{m,OH^-}$$

$$= (3.498 + 1.98) \times 10^{-2}\ \mathrm{S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}}$$

$$= 5.478 \times 10^{-2}\ \mathrm{S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}}$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$\alpha = \frac{\Lambda_{m,H_2O}}{\Lambda^{\infty}_{m,H_2O}} = \frac{9.935 \times 10^{-11}\ S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}}{5.478 \times 10^{-2}\ S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}} = 1.814 \times 10^{-9}$$

可见水的解离度是极小的,所以其离子的平均活度因子近似等于1,已知 $c^{\ominus} = 1.0\ mol \cdot dm^{-3}$。设水的解离为

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$

$t = 0$	c	0	0
$t = t_e$	$c(1-\alpha)$	$c\alpha$	$c\alpha$

$$K^{\ominus}_w = a_{H^+} \cdot a_{OH^-} = \left(\gamma_{H^+}\frac{c_{H^+}}{c^{\ominus}}\right)\left(\gamma_{OH^-}\frac{c_{OH^-}}{c^{\ominus}}\right) = \gamma^2_{\pm}\left(\frac{c\alpha}{c^{\ominus}}\right)^2 = \left(\frac{c\alpha}{c^{\ominus}}\right)^2$$

$$= \left(\frac{1.814 \times 10^{-9} \times 55.36 \times 10^3\ mol \cdot m^{-3}}{1.0\ mol \cdot dm^{-3}}\right)^2 = 1.008 \times 10^{-14}$$

19. 在298 K时,浓度为0.01 $mol \cdot dm^{-3}$ 的 CH_3COOH 溶液在某电导池中测得其电阻为2 220 Ω,已知该电导池常数为 $K_{cell} = 36.7\ m^{-1}$。试求在该条件下 CH_3COOH 的解离度和解离平衡常数。

解: CH_3COOH(即HAc)是弱酸,它的无限稀释摩尔电导率可以查阅离子的无限稀释摩尔电导率来求算。

$$\Lambda^{\infty}_{m,HAc} = \Lambda^{\infty}_{m,H^+} + \Lambda^{\infty}_{m,Ac^-}$$

$$= (3.498\ 2 + 0.409) \times 10^{-2}\ S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$$

$$= 3.907\ 2 \times 10^{-2}\ S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$$

$$\Lambda_{m,HAc} = \frac{\kappa_{HAc}}{c_{HAc}} = \frac{1}{c_{HAc}} \times \frac{K_{cell}}{R}$$

$$= \frac{1}{0.01 \times 10^3\ mol \cdot m^{-3}} \times \frac{36.7\ m^{-1}}{2\ 220\ \Omega} = 1.653 \times 10^{-3}\ S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$$

$$\alpha = \frac{\Lambda_{m,HAc}}{\Lambda^{\infty}_{m,HAc}} = \frac{1.653 \times 10^{-3}\ S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}}{3.907\ 2 \times 10^{-2}\ S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}} = 0.042\ 3$$

$$K^{\ominus}_c = \frac{\frac{c}{c^{\ominus}}\Lambda^2_m}{\Lambda^{\infty}_m(\Lambda^{\infty}_m - \Lambda_m)}$$

$$= \frac{0.01 \times (1.653 \times 10^{-3}\ S \cdot m^2 \cdot mol^{-1})^2}{3.907\ 2 \times 10^{-2}\ S \cdot m^2 \cdot mol^{-1} \times (39.072 - 1.653) \times 10^{-3}\ S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}}$$

$$= 1.869 \times 10^{-5}$$

或用化学平衡中的方法:

$$HAc \rightleftharpoons H^+ + Ac^-$$

$t = 0$	c	0	0
$t = t_e$	$c(1-\alpha)$	$c\alpha$	$c\alpha$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$K_c^{\ominus} = \frac{\alpha^2 c/c^{\ominus}}{1-\alpha} = \frac{(0.042\ 3)^2 \times 0.01}{1-0.042\ 3} = 1.87 \times 10^{-5}$$

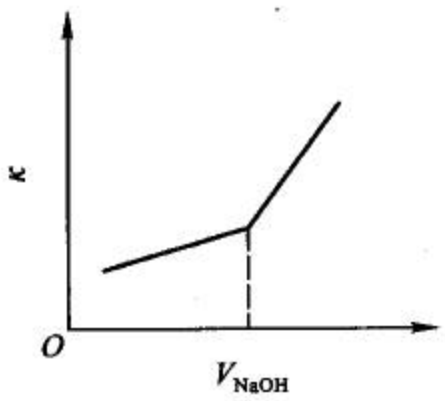
20. 画出下列电导滴定的示意图：

（1）用 NaOH 滴定 C_6H_5OH；　　（2）用 NaOH 滴定 HCl；

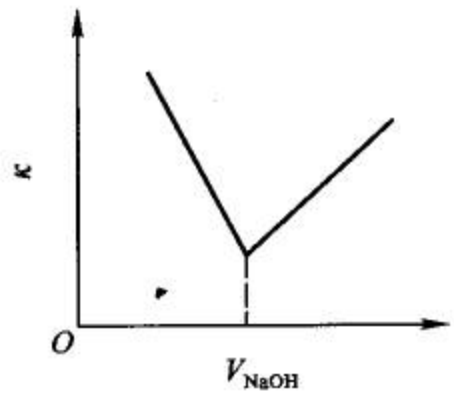
（3）用 $AgNO_3$ 滴定 K_2CrO_4；　　（4）用 $BaCl_2$ 滴定 Tl_2SO_4。

解：以电导或电导率为纵坐标，滴定液体积为横坐标作图。作示意图的一般规律是：若开始的未知液是弱电解质，电导很小，则起点很低。若未知液是强电解质，则起点很高。随着另一作为滴定剂的电解质的加入，根据电导的变化，画出曲线走向。当滴定剂过量，电导会发生突变，此转变点所对应的即为滴定终点。

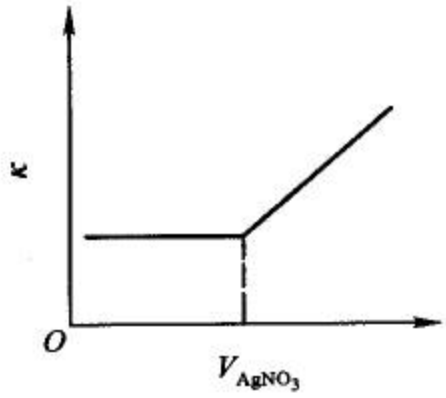
（1）用 NaOH 滴定 C_6H_5OH



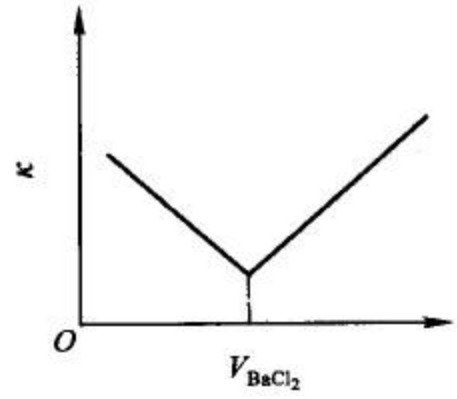
（2）用 NaOH 滴定 HCl



（3）用 $AgNO_3$ 滴定 K_2CrO_4



（4）用 $BaCl_2$ 滴定 Tl_2SO_4



21. 298 K 时，在某一电导池中充以浓度为 0.01 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。若在该电导池内充以 0.10 mol · dm^{-3} 的 $NH_3 \cdot H_2O$ 溶液时，测得电阻为 2 030 Ω，已知此时所用水的电导率为 2.0×10^{-4} S · m^{-1}。试求：

（1）该 $NH_3 \cdot H_2O$ 溶液的解离度；

（2）若该电导池内充以纯水时的电阻值。

解：利用标准 KCl 溶液的电导率计算电导池常数，然后用这个电导池常数计算 $NH_3 \cdot H_2O$ 溶液的电导率、摩尔电导率，以及纯水的电阻值。利用无限稀释的离子摩尔电导率表值计算 $NH_3 \cdot H_2O$ 溶液的无限稀释摩尔电导率，这就可以计算 $NH_3 \cdot H_2O$ 溶液的解离度。

（1）$K_{cell} = \kappa_{KCl} \cdot R = 0.141\ 14\ S \cdot m^{-1} \times 525\ \Omega = 74.099\ m^{-1}$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$\kappa_{NH_3\cdot H_2O} = \frac{K_{cell}}{R} = \frac{74.099\ m^{-1}}{2\ 030\ \Omega} = 3.650 \times 10^{-2}\ S \cdot m^{-1}$$

$$\Lambda_{m,NH_3\cdot H_2O} = \frac{\kappa_{NH_3\cdot H_2O}}{c}$$

$$= \frac{3.650 \times 10^{-2}\ S \cdot m^{-1}}{100\ mol \cdot m^{-3}} = 3.650 \times 10^{-4}\ S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$$

$$\Lambda^{\infty}_{m,NH_3\cdot H_2O} = \Lambda^{\infty}_{m,NH_4^+} + \Lambda^{\infty}_{m,OH^-}$$

$$= (0.734 + 1.980) \times 10^{-2}\ S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$$

$$= 2.714 \times 10^{-2}\ S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$$

$$\alpha = \frac{\Lambda_{m,NH_3\cdot H_2O}}{\Lambda^{\infty}_{m,NH_3\cdot H_2O}} = \frac{3.650 \times 10^{-4}\ S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}}{2.714 \times 10^{-2}\ S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}} = 1.345 \times 10^{-2}$$

(2) $$R_{H_2O} = \frac{K_{cell}}{\kappa_{H_2O}} = \frac{74.099\ m^{-1}}{2.0 \times 10^{-4}\ S \cdot m^{-1}}$$

$$= 3.705 \times 10^{5}\ S^{-1} = 3.705 \times 10^{5}\ \Omega$$

22. 298 K 时，已知 $\Lambda^{\infty}_{m,NaCl} = 1.086 \times 10^{-2}\ S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$，$\Lambda^{\infty}_{m,NaOH} = 2.172 \times 10^{-2}\ S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$ 和 $\Lambda^{\infty}_{m,NH_4Cl} = 1.298 \times 10^{-2}\ S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$；又已知 $NH_3 \cdot H_2O$ 在浓度为 0.1 $mol \cdot dm^{-3}$ 时的摩尔电导率 $\Lambda_m = 3.09 \times 10^{-4}\ S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$，浓度为 0.01 $mol \cdot dm^{-3}$ 时的摩尔电导率为 $\Lambda_m = 9.62 \times 10^{-4}\ S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$。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：$NH_3 \cdot H_2O$ 是弱电解质，它的无限稀释摩尔电导率可以利用离子独立移动定律从离子的无限稀释摩尔电导率计算，也可以用有关强电解质的无限稀释摩尔电导率相加减来求得，本题显然用第二种方法。再利用已知浓度的摩尔电导率，就可以解出要求的值。

$$\Lambda^{\infty}_{m,NH_3\cdot H_2O} = \Lambda^{\infty}_{m,NaOH} + \Lambda^{\infty}_{m,NH_4Cl} - \Lambda^{\infty}_{m,NaCl}$$

$$= (2.172 + 1.298 - 1.086) \times 10^{-2}\ S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$$

$$= 2.384 \times 10^{-2}\ S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$$

对于浓度为 0.1 $mol \cdot dm^{-3}$ 的 $NH_3 \cdot H_2O$ 溶液：

$$\alpha = \frac{\Lambda_{m,NH_3\cdot H_2O}}{\Lambda^{\infty}_{m,NH_3\cdot H_2O}} = \frac{3.09 \times 10^{-4}\ S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}}{2.384 \times 10^{-2}\ S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}} = 1.296 \times 10^{-2}$$

$$K^{\ominus}_c = \frac{\frac{c}{c^{\ominus}}\Lambda^2_m}{\Lambda^{\infty}_m(\Lambda^{\infty}_m - \Lambda_m)}$$

$$= \frac{0.1 \times (3.09 \times 10^{-4}\ S \cdot m^2 \cdot mol^{-1})^2}{2.384 \times 10^{-2}\ S \cdot m^2 \cdot mol^{-1} \times (2.384 - 0.030\ 9)\ 10^{-2}\ S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}}$$

$$= 1.702 \times 10^{-5}$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

或 $$K_c^{\ominus}=\frac{\alpha^2 c/c^{\ominus}}{1-\alpha}=\frac{(0.012\,96)^2\times 0.1}{1-0.012\,96}=1.702\times10^{-5}$$

对于浓度为 0.01 mol · dm^{-3} 的 $NH_3\cdot H_2O$ 溶液：

$$\alpha=\frac{\Lambda_{m,NH_3\cdot H_2O}}{\Lambda^{\infty}_{m,NH_3\cdot H_2O}}=\frac{9.62\times10^{-4}\ S\cdot m^2\cdot mol^{-1}}{2.384\times10^{-2}\ S\cdot m^2\cdot mol^{-1}}=4.035\times10^{-2}$$

$$K_c^{\ominus}=\frac{0.01\times(9.62\times10^{-4}\ S\cdot m^2\cdot mol^{-1})^2}{2.384\times10^{-2}\ S\cdot m^2\cdot mol^{-1}\times(2.384-0.096\,2)\times10^{-2}\ S\cdot m^2\cdot mol^{-1}}$$
$$=1.697\times10^{-5}$$

可见，弱电解质的解离度随着浓度的下降而增加，但在同一温度下，它的解离常数有定值。

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^- 离子的稀溶液，试求各种离子的迁移速率。已知各溶液中离子的摩尔电导率如下：

离子	H^+	K^+	Cl^-
$\Lambda_m/(10^{-3}\ S\cdot m^2\cdot mol^{-1})$	27.8	4.80	4.90

解： 此题需要运用电迁移率与摩尔电导率之间的关系，例如：

$$u_+=\frac{\Lambda_{m,+}}{F}$$

$$r_+=u_+\frac{dE}{dl}=\frac{\Lambda_{m,+}}{F}\frac{dE}{dl}$$

$$r_{H^+}=\frac{\Lambda_{m,H^+}}{F}\frac{dE}{dl}$$
$$=\frac{2.78\times10^{-2}\ S\cdot m^2\cdot mol^{-1}}{96\,500\ C\cdot mol^{-1}}\times1\,000\ V\cdot m^{-1}=2.88\times10^{-4}\ m\cdot s^{-1}$$

$$r_{K^+}=\frac{4.80\times10^{-3}\ S\cdot m^2\cdot mol^{-1}}{96\,500\ C\cdot mol^{-1}}\times1\,000\ V\cdot m^{-1}=4.97\times10^{-5}\ m\cdot s^{-1}$$

$$r_{Cl^-}=\frac{4.90\times10^{-3}\ S\cdot m^2\cdot mol^{-1}}{96\,500\ C\cdot mol^{-1}}\times1\,000\ V\cdot m^{-1}=5.08\times10^{-5}\ m\cdot s^{-1}$$

24. 分别计算下列各溶液的离子强度，设所有电解质的质量摩尔浓度均为 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，质量摩尔浓度各为 0.025 mol · kg^{-1}。

解： 将各离子质量摩尔浓度代入离子强度的定义式计算即可。因为质量摩尔浓度都相同，从计算结果比较哪一种类型的电解质离子强度最大。假定这些电解质完全电离。离子强度的定义式为

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

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

(1) $I_{NaCl} = \frac{1}{2}\sum_{B} m_B z_B^2$

$$= \frac{1}{2}(0.025 \times 1^2 + 0.025 \times 1^2)\ \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} = 0.025\ \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

对于 $A^{+1}B^{-1}$ 价型的强电解质,离子强度与它的质量摩尔浓度相同。

(2) $I_{MgCl_2} = \frac{1}{2}(0.025 \times 2^2 + 2 \times 0.025 \times 1^2)\ \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} = 0.075\ \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$

对于 $A_2^{+1}B^{-2}$,$A^{+2}B_2^{-1}$ 价型的强电解质,离子强度是它的质量摩尔浓度的三倍。

(3) $I_{CuSO_4} = \frac{1}{2}(0.025 \times 2^2 + 0.025 \times 2^2)\ \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} = 0.10\ \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$

对于 $A^{+2}B^{-2}$ 价型的强电解质,离子强度是它的质量摩尔浓度的四倍。

(4) $I_{LaCl_3} = \frac{1}{2}(0.025 \times 3^2 + 3 \times 0.025 \times 1^2)\ \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} = 0.15\ \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$

对于 $A^{+3}B_3^{-1}$,$A_3^{+1}B^{-3}$ 价型的强电解质,离子强度是它的质量摩尔浓度的六倍。

(5) $I = \frac{1}{2}(0.025 \times 1^2 + 0.025 \times 1^2 + 0.025 \times 3^2 + 3 \times 0.025 \times 1^2)\ \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$

$$= (0.025 + 0.15)\ \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} = 0.175\ \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

对于混合强电解质溶液,离子强度等于组成溶液的所有电解质的离子强度的加和。

25. 分别计算下列两种溶液的离子平均质量摩尔浓度 $m_\pm$、离子平均活度 $a_\pm$ 以及电解质的活度 a_B。设质量摩尔浓度均为 $0.01\ \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$。

(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：根据 $m_\pm$ 的定义，$a_\pm$ 与 $m_\pm$ 及 a_B 与 $a_\pm$ 的关系,就可以求得。

(1) $m_\pm = (m_+^{\nu_+} m_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu}} = (\nu_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu}} m_B$

$$m_{\pm,NaCl} = (1^1 \times 1^1)^{\frac{1}{2}} \times 0.01\ \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} = 0.01\ \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

对于 $A^{+1}B^{-1}$ 价型的强电解质,平均质量摩尔浓度 $m_\pm$ 与质量摩尔浓度相同。

$$a_{\pm,NaCl} = \gamma_\pm \frac{m_\pm}{m^\ominus} = 0.904 \times \frac{0.01\ \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}}{1.0\ \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}} = 9.04 \times 10^{-3}$$

$$a_{NaCl} = a_\pm^\nu = a_\pm^2 = (9.04 \times 10^{-3})^2 = 8.17 \times 10^{-5}$$

对于 1 - 1 型的强电解质,其 $m_\pm$ 与它的质量摩尔浓度相同，$\gamma_\pm$ 的数值在相同质量摩尔浓度的电解质中最大。

(2) $m_{\pm,K_2SO_4} = (2^2 \times 1^1)^{\frac{1}{3}} \times 0.01\ \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} = 0.015\,9\ \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$

对于 $A_2^{+1}B^{-2}$,$A^{+2}B_2^{-1}$ 价型的强电解质,平均质量摩尔浓度 $m_\pm = \sqrt[3]{4}\, m_B$。

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$a_{\pm,K_2SO_4} = 0.715 \times 0.015\,9 = 0.011\,4$$

$$a_{K_2SO_4} = (0.011\,4)^3 = 1.48 \times 10^{-6}$$

(3) $m_{\pm,CuSO_4} = (1^1 \times 1^1)^{\frac{1}{2}} \times 0.01\ \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} = 0.01\ \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$

对于 $A^{+2}B^{-2}$ 价型的强电解质,平均质量摩尔浓度 $m_\pm$ 与质量摩尔浓度相同。$\gamma_\pm$ 的数值在相同质量摩尔浓度的电解质中最小。

$$a_{\pm,CuSO_4} = 0.444 \times 0.01 = 4.44 \times 10^{-3}$$

$$a_{CuSO_4} = (4.44 \times 10^{-3})^2 = 1.97 \times 10^{-5}$$

(4) $m_{\pm,K_3[Fe(CN)_6]} = (3^3 \times 1^1)^{\frac{1}{4}} \times 0.01\ \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} = 2.28 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$

$$a_{\pm,K_3[Fe(CN)_6]} = 0.571 \times 2.28 \times 10^{-2} = 0.013\,0$$

$$a_{K_3[Fe(CN)_6]} = (0.013\,0)^4 = 2.90 \times 10^{-8}$$

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,当它们的溶液质量摩尔浓度都是 $0.025\ \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时,试计算各种溶液的:

(1) 离子强度 I ;

(2) 离子平均质量摩尔浓度 $m_\pm$;

(3) 用 Debye – Hückel 极限公式计算离子平均活度因子 $\gamma_\pm$;

(4) 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 24 题的计算结果,利用简便的方法计算。

① $I_{HCl} = \frac{1}{2}\sum_B m_B z_B^2 = m_B = 0.025\ \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$

② $I_{MgCl_2} = 3m_B = 3 \times 0.025\ \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} = 0.075\ \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$

③ $I_{CuSO_4} = 4m_B = 4 \times 0.025\ \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} = 0.10\ \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$

④ $I_{LaCl_3} = 6m_B = 6 \times 0.025\ \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} = 0.15\ \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$

⑤ $I_{Al_2(SO_4)_3} = \frac{1}{2}(2 \times 0.025 \times 3^2 + 3 \times 0.025 \times 2^2)\ \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$

$= 0.375\ \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$

(2) 根据 $m_\pm = (m_+^{\nu_+} m_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu}} = (\nu_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu}} m_B$ 有

① $m_{\pm,HCl} = m_{HCl} = 0.025\ \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$

② $m_{\pm,MgCl_2} = \sqrt[3]{4}m_B = \sqrt[3]{4} \times 0.025\ \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} = 0.039\,7\ \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$

③ $m_{\pm,CuSO_4} = m_{CuSO_4} = 0.025\ \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$

④ $m_{\pm,LaCl_3} = (1^1 \times 3^3)^{1/4} m_B = \sqrt[4]{27} \times 0.025\ \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} = 0.057\,0\ \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$

⑤ $m_{\pm,Al_2(SO_4)_3} = (2^2 \times 3^3)^{1/5} m_B$

$= \sqrt[5]{108} \times 0.025\ \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} = 0.063\,8\ \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

（3）利用 Debye－Hückel 极限公式 $\lg \gamma_{\pm} = -A\,|z_+ z_-|\sqrt{I}$，在室温和水溶液中，取 A 值为 $A = 0.509\ (\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})^{-\frac{1}{2}}$。

① $\lg \gamma_{\pm,\text{HCl}} = -A\,|z_+ z_-|\sqrt{I}$

$= -0.509\ (\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})^{-\frac{1}{2}} \times |1 \times (-1)| \times \sqrt{0.025\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}}$

$= -0.080\ 48$

$\gamma_{\pm,\text{HCl}} = 0.831$

② $\lg \gamma_{\pm,\text{MgCl}_2} = -0.509\ (\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})^{-\frac{1}{2}} \times |2 \times (-1)| \times \sqrt{0.075\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}}$

$= 0.278\ 79$

$\gamma_{\pm,\text{MgCl}_2} = 0.526$

③ $\lg \gamma_{\pm,\text{CuSO}_4} = -0.509\ (\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})^{-\frac{1}{2}} \times |2 \times (-2)| \times \sqrt{0.10\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}}$

$= 0.643\ 84$

$\gamma_{\pm,\text{CuSO}_4} = 0.227$

④ $\lg \gamma_{\pm,\text{LaCl}_3} = -0.509(\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})^{-\frac{1}{2}} \times |3 \times (-1)| \times \sqrt{0.15\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}}$

$= 0.591\ 40$

$\gamma_{\pm,\text{LaCl}_3} = 0.256$

⑤ $\lg \gamma_{\pm,\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} = -0.509(\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})^{-\frac{1}{2}} \times |3 \times (-2)| \times \sqrt{0.375\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}}$

$= 1.870\ 19$

$\gamma_{\pm,\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} = 0.013\ 5$

（4）已知 $a_{\pm} = \gamma_{\pm}\dfrac{m_{\pm}}{m^{\ominus}}$，$a_{\text{B}} = a_{\pm}^{\nu}$，则

① $a_{\pm,\text{HCl}} = 0.831 \times \dfrac{0.025\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}}{1.0\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}} = 2.078 \times 10^{-2}$

$a_{\text{HCl}} = (2.078 \times 10^{-2})^2 = 4.318 \times 10^{-4}$

② $a_{\pm,\text{MgCl}_2} = 0.526 \times 0.039\ 7 = 0.020\ 9$

$a_{\text{MgCl}_2} = (0.020\ 9)^3 = 9.129 \times 10^{-6}$

③ $a_{\pm,\text{CuSO}_4} = 0.227 \times 0.025 = 5.675 \times 10^{-3}$

$a_{\text{CuSO}_4} = (5.675 \times 10^{-3})^2 = 3.221 \times 10^{-5}$

④ $a_{\pm,\text{LaCl}_3} = 0.256 \times 0.057\ 0 = 1.459 \times 10^{-2}$

$a_{\text{LaCl}_3} = (1.459 \times 10^{-2})^4 = 4.531 \times 10^{-8}$

⑤ $a_{\pm,\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} = 0.013\ 5 \times 0.063\ 8 = 8.613 \times 10^{-4}$

$a_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} = (8.613 \times 10^{-4})^5 = 4.740 \times 10^{-16}$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

27. 试用 Debye – Hückel 修正公式计算 298 K 时质量摩尔浓度为 0.001 mol · kg^{-1}的 $K_3[Fe(CN)_6]$溶液的平均活度因子(已知实验值为 0.808)。

解: 见本章例 9。

28. 在 298 K 时,某溶液含 $MgCl_2$ 和 $ZnSO_4$ 的质量摩尔浓度均为 0.002 mol · kg^{-1}。试用 Debye – Hückel 极限公式求 $ZnSO_4$ 的离子平均活度因子。

解: 在计算离子强度时要把溶液中所有电解质都考虑进去,但在计算某电解质的平均活度因子时,只要考虑该电解质的电荷即可。其中有三个都是两价离子,计算时可适当简化。

$$I = \frac{1}{2}\sum_B m_B z_B^2 = \frac{1}{2}(0.002 \times 2^2 \times 3 + 2 \times 0.002 \times 1^2)\ \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$= 0.014\ \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$\lg \gamma_{\pm,ZnSO_4} = -A|z_+ z_-|\sqrt{I}$$

$$= -0.509\ (\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})^{-\frac{1}{2}} \times |2 \times (-2)| \times \sqrt{0.014\ \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}}$$

$$= -0.240\ 9$$

$$\gamma_{\pm,ZnSO_4} = 0.574$$

29. 298 K 时,$CO_2(g)$饱和水溶液的电导率为 1.87×10^{-4} S · m^{-1},已知该温度下纯水的电导率为 6.0×10^{-6} S · m^{-1},假定只考虑碳酸的一级解离,并已知该解离常数 $K_1^\ominus = 4.31 \times 10^{-7}$。试求 $CO_2(g)$饱和水溶液的浓度。已知 $\Lambda_{m,H^+}^\infty = 3.498 \times 10^{-2}$ S · m^2 · mol^{-1},$\Lambda_{m,HCO_3^-}^\infty = 4.45 \times 10^{-3}$ S · m^2 · mol^{-1}。

解: $CO_2(g)$饱和水溶液的浓度应理解为已解离和未解离的 H_2CO_3 的总浓度。因为碳酸是弱酸,所以水对电导率的贡献不能忽略。根据已知的电导率数据和离子的无限稀释摩尔电导率,可以计算出已解离 H_2CO_3 的浓度。H_2CO_3 的总浓度可以从解离平衡常数求得。

$$\kappa_{H_2CO_3} = \kappa_{溶液} - \kappa_{H_2O}$$

$$= (1.87 \times 10^{-4} - 6.0 \times 10^{-6})\ \text{S} \cdot \text{m}^{-1}$$

$$= 1.81 \times 10^{-4}\ \text{S} \cdot \text{m}^{-1}$$

$$\Lambda_{m,H_2CO_3}^\infty = \Lambda_{m,H^+}^\infty + \Lambda_{m,HCO_3^-}^\infty$$

$$= (3.498 \times 10^{-2} + 4.45 \times 10^{-3})\ \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= 3.943 \times 10^{-2}\ \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$c_{H^+} = c_{HCO_3^-} = c(\text{已解离 } H_2CO_3) = \frac{\kappa_{H_2CO_3}}{\Lambda_{m,H_2CO_3}^\infty}$$

$$= \frac{1.81 \times 10^{-4}\ \text{S} \cdot \text{m}^{-1}}{3.943 \times 10^{-2}\ \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}} = 4.590 \times 10^{-3}\ \text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

设活度因子均等于 1，H_2CO_3 的解离平衡为

$$\begin{array}{lccc} & H_2CO_3 \rightleftharpoons & H^+ + & HCO_3^- \\ t=0 & c & 0 & 0 \\ t=t_e & c(1-\alpha) & c\alpha & c\alpha \end{array}$$

$$K_1^\ominus = \frac{(a_{H^+}/c^\ominus)\cdot(a_{HCO_3^-}/c^\ominus)}{a_{H_2CO_3}/c^\ominus}$$

$$= \frac{(4.590\times10^{-6})^2}{c/c^\ominus - 4.590\times10^{-6}} = 4.31\times10^{-7}$$

解得 $$c = 5.359\times10^{-5}\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$

这就是 H_2CO_3 的总浓度。

30. 在 298 K 时，醋酸(HAc)的解离平衡常数为 $K^\ominus = 1.8\times10^{-5}$，试计算在下列不同情况下醋酸在质量摩尔浓度为 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 的活度系数为 1。

解：设已解离的醋酸的活度为 x，由于醋酸的解离度很小，x 与 1.0 相比可以忽略不计，使方程的求解可以简化。

(1) 醋酸的解离平衡为

$$\begin{array}{lccc} & HAc \rightleftharpoons & H^+ + & Ac^- \\ t=0 & m & 0 & 0 \\ t=t_e & m(1-\alpha) & m\alpha & m\alpha \end{array}$$

$$K_a^\ominus = \frac{\alpha^2\dfrac{m}{m^\ominus}}{1-\alpha} \approx \alpha^2\times1.0 = 1.8\times10^{-5}$$

解得 $$\alpha = 4.243\times10^{-3}$$

(2) 当解离了的醋酸质量摩尔浓度也就是 H^+ 和 Ac^- 的质量摩尔浓度为 $4.243\times10^{-3}\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$时，其离子强度就等于它的质量摩尔浓度，即 $I = 4.243\times10^{-3}\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$。根据 Debye－Hückel 极限公式：

$$\lg\gamma_{\pm,HAc} = -A|z_+z_-|\sqrt{I}$$

$$= -0.509\times|1\times(-1)|\times\sqrt{4.243\times10^{-3}} = -3.316\times10^{-2}$$

$$\gamma_{\pm,HAc} = 0.926$$

$$K_m^\ominus = \frac{a_{m,H^+}\cdot a_{m,Ac^-}}{a_{m,HAc}} = \frac{\gamma_+\dfrac{m_{H^+}}{m^\ominus}\cdot\gamma_-\dfrac{m_{Ac^-}}{m^\ominus}}{1.0}$$

设 $$m_{H^+} = m_{Ac^-} = m$$

$$1.8\times10^{-5} = \gamma_\pm^2\left(\frac{m}{m^\ominus}\right)^2 = (0.926)^2\times\left(\frac{m}{m^\ominus}\right)^2$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

解得 $$\left(\frac{m}{m^{\ominus}}\right)=4.582\times10^{-3}$$

因为醋酸的质量摩尔浓度为 $1.0\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$,所以

$$\alpha=\frac{m}{m_{\text{HAc}}}=\frac{4.582\times10^{-3}\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}}{1.0\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}}=4.582\times10^{-3}$$

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 $FeCl_3$ 在质量摩尔浓度分别为 $1.0\times10^{-4}\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$和 $5.0\times10^{-4}\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$时的离子平均活度因子。

解: 这三种电解质,阳离子分别为 +1, +2, +3 价,在浓度相同时它们的离子强度不同,NaCl 的离子强度最小,而 $FeCl_3$ 的离子强度最大。离子强度最小者其平均活度因子最大。

当质量摩尔浓度均为 $1.0\times10^{-4}\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$时:

$$I_{\text{NaCl}}=\frac{1}{2}\sum_{\text{B}}m_{\text{B}}z_{\text{B}}^2=m_{\text{B}}=1.0\times10^{-4}\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$$

$$I_{\text{MgCl}_2}=3m_{\text{B}}=3\times1.0\times10^{-4}\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}=3.0\times10^{-4}\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$$

$$I_{\text{AlCl}_3}=6m_{\text{B}}=6\times1.0\times10^{-4}\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}=6.0\times10^{-4}\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$$

$$\lg\gamma_{\pm,\text{NaCl}}=-A|z_+z_-|\sqrt{I}$$

$$=-0.509\ (\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})^{-\frac{1}{2}}\times|1\times(-1)|\times\sqrt{1.0\times10^{-4}\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}}$$

$$=-5.09\times10^{-3}$$

$$\gamma_{\pm,\text{NaCl}}=0.988\ 3$$

同理: $\gamma_{\pm,\text{MgCl}_2}=0.960\ 2$

$\gamma_{\pm,\text{AlCl}_3}=0.917\ 5$

当质量摩尔浓度均为 $5.0\times10^{-4}\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$时:

$$I_{\text{NaCl}}=m_{\text{B}}=5.0\times10^{-4}\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$$

$$I_{\text{MgCl}_2}=3m_{\text{B}}=15.0\times10^{-4}\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$$

$$I_{\text{AlCl}_3}=6m_{\text{B}}=30.0\times10^{-4}\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$$

$$\lg\gamma_{\pm,\text{NaCl}}=-0.509\ (\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})^{-\frac{1}{2}}\times|1\times(-1)|\times\sqrt{5.0\times10^{-4}\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}}$$

$$=-1.138\times10^{-2}$$

$$\gamma_{\pm,\text{NaCl}}=0.974\ 1$$

同理: $\gamma_{\pm,\text{MgCl}_2}=0.913\ 2$

$\gamma_{\pm,\text{AlCl}_3}=0.824\ 8$

从本题计算可以看出,浓度会影响离子平均活度因子,但离子电荷对平均活度因

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

子的影响比浓度更大。

32. 在 298 K 时，$PbCl_2$ 在纯水中形成的饱和溶液质量摩尔浓度为 0.01 mol·kg^{-1}。试计算 $PbCl_2$ 在 0.1 mol·kg^{-1}的 NaCl 溶液中形成饱和溶液的质量摩尔浓度。

(1) 不考虑活度因子的影响，即设 $\gamma_\pm = 1$。

(2) 用 Debye－Hückel 极限公式计算 $PbCl_2$ 的 $\gamma_\pm$ 后，再求其饱和溶液的质量摩尔浓度(计算中可做合理的近似)。

解：(1) 根据 $PbCl_2$ 在纯水中形成饱和溶液的质量摩尔浓度，设这时 $\gamma_\pm = 1$，计算溶度积 $K^\ominus_{sp}$。

$$K^\ominus_{sp} = a_{Pb^{2+}} \cdot a^2_{Cl^-} = \left(\gamma_+ \frac{m_{Pb^{2+}}}{m^\ominus}\right)\left(\gamma_- \frac{m_{Cl^-}}{m^\ominus}\right)^2 = \gamma^3_\pm \left(\frac{m}{m^\ominus}\right)\left(\frac{2m}{m^\ominus}\right)^2$$

$$= 0.01 \times (2 \times 0.01)^2 = 4 \times 10^{-6}$$

在 0.1 mol·kg^{-1}的 NaCl 溶液中，如不考虑活度因子的影响，设饱和溶液质量摩尔浓度为 m'。

$$K^\ominus_{sp} = \gamma^3_\pm \left(\frac{m}{m^\ominus}\right)\left(\frac{2m}{m^\ominus}\right)^2 = \left(\frac{m'}{m^\ominus}\right)\left(\frac{2m'}{m^\ominus} + 0.1\right)^2 = 4 \times 10^{-6}$$

由于 $m' \ll 0.1$ mol·kg^{-1}，近似解得

$$4 \times 10^{-6} \approx \left(\frac{m'}{m^\ominus}\right)(0.1)^2, \qquad m' = 4 \times 10^{-4}\ \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

由于同离子效应，$PbCl_2$ 的溶解量明显减少。

(2) 若考虑活度因子的影响，由于 $PbCl_2$ 有一定的溶解度，要先计算离子强度和平均活度因子，然后再计算在纯水中的溶度积 $K^\ominus_{sp}$。

$$I = 3m = 3 \times 0.01\ \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} = 0.03\ \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$\lg \gamma_{\pm,PbCl_2} = -0.509\ (\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})^{-\frac{1}{2}} \times |2 \times (-1)| \times \sqrt{0.03\ \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}}$$

$$= -0.176\ 3$$

$$\gamma_{\pm,PbCl_2} = 0.666$$

$$K^\ominus_{sp} = \gamma^3_\pm \left(\frac{m}{m^\ominus}\right)\left(\frac{2m}{m^\ominus}\right)^2 = (0.666)^3 \times 0.01 \times (2 \times 0.01)^2 = 1.182 \times 10^{-6}$$

在 0.1 mol·kg^{-1}的 NaCl 溶液中，离子强度近似为 0.1 mol·kg^{-1}，将 $PbCl_2$ 的贡献忽略。则

$$\lg \gamma_{\pm,PbCl_2} = -0.509(\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})^{-\frac{1}{2}} \times |2 \times (-1)| \times \sqrt{0.1\ \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}}$$

$$= -0.321\ 9$$

$$\gamma_{\pm,PbCl_2} = 0.477$$

$$K^\ominus_{sp} = \gamma^3_\pm \left(\frac{m_{Pb^{2+}}}{m^\ominus}\right)\left(\frac{m_{Cl^-}}{m^\ominus}\right)^2 = (0.477)^3 \times \left(\frac{m''}{m^\ominus}\right)\left(\frac{2m'' + 0.1\ \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}}{m^\ominus}\right)^2$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$\approx (0.477)^3 \times \left(\frac{m''}{m^\ominus}\right)(0.1)^2 = 1.182 \times 10^{-6}$$

解得 $$m'' = 1.089 \times 10^{-3}\ \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

由于同离子效应使 $PbCl_2$ 的溶解量减少，而由于盐效应又使 $PbCl_2$ 的溶解量有所增加。这只是近似的计算，严格讲在 0.1 $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的质量摩尔浓度下，已超出 Debye – Hückel 极限公式的适用范围。

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的质量摩尔浓度。已知在该温度下，$AgBrO_3$ 的溶度积 $K_{ap}^\ominus = a_+ \cdot a_- = 5.77 \times 10^{-5}$（计算中可做合理的近似）。

（1）在纯水中；

（2）在 0.01 $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 $KBrO_3$ 溶液中。

解：（1）$AgBrO_3$ 在纯水中由于溶解度很小，溶液很稀，将平均活度因子近似等于 1 不会引入太大的误差，所以

$$K_{ap}^\ominus = a_{m,+} \cdot a_{m,-} = \left(\gamma_\pm \frac{m_\pm}{m^\ominus}\right)^2 \approx \left(\frac{m_\pm}{m^\ominus}\right)^2$$

$$m_+ = m_- = m_\pm = m^\ominus \sqrt{K_{ap}^\ominus}$$

$$= 1.0\ \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \times \sqrt{5.77 \times 10^{-5}}$$

$$= 7.596 \times 10^{-3}\ \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

（2）在 0.01 $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 $KBrO_3$ 溶液中，设 $AgBrO_3$ 的饱和溶液的质量摩尔浓度仍近似用(1)中的结果表示，则混合溶液的总离子强度为

$$I = I_{AgBrO_3} + I_{KBrO_3}$$

$$= (7.596 \times 10^{-3} + 0.01)\ \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$= 0.017\ 60\ \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$\lg \gamma_{\pm,AgBrO_3} = -0.509\ (\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})^{-\frac{1}{2}} \times |1 \times (-1)| \times \sqrt{0.017\ 60\ \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}}$$

$$= -6.753 \times 10^{-2}$$

$$\gamma_{\pm,AgBrO_3} = 0.856\ 0$$

设 x 为 $AgBrO_3$ 已经溶解了的离子质量摩尔浓度，则

$$K_{ap}^\ominus = a_{m,+} \cdot a_{m,-} = \left(\gamma_+ \frac{m_+}{m^\ominus}\right)\left(\gamma_- \frac{m_-}{m^\ominus}\right) = \gamma_\pm^2 \left(\frac{m_+}{m^\ominus}\right)\left(\frac{m_-}{m^\ominus}\right)$$

$$= (0.856\ 0)^2 \times \left(\frac{x}{1.0\ \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}}\right)\left(\frac{0.01\ \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} + x}{1.0\ \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}}\right)$$

$$= 5.77 \times 10^{-5}$$

解得 $$x = 5.19 \times 10^{-3}\ \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

原则上，由于溶液的离子强度增加，使 $AgBrO_3$ 的平均活度因子变小。在一

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

定温度下，$K_{ap}^{\ominus}$是常数，保持不变，则 $m_{\pm}$ 的值变大，即 $AgBrO_3$ 的溶解度变大，其饱和溶液的浓度应该提高。但此题由于同离子效应，使 $AgBrO_3$ 的溶解量反而下降。

34. 某有机银盐 AgA(s)(A 表示弱有机酸根)在 pH 等于 7.0 的水中，其饱和溶液的质量摩尔浓度为 $1.0\times10^{-4}\ mol\cdot kg^{-1}$。

(1) 计算在质量摩尔浓度为 $0.1\ mol\cdot kg^{-1}$ 的 $NaNO_3$ 溶液中(设 pH 等于 7.0)，AgA(s)的饱和溶液的质量摩尔浓度。在该 pH 下，A^- 离子的水解可以忽略。

(2) 设 AgA(s)在质量摩尔浓度为 $0.001\ mol\cdot kg^{-1}$ 的 HNO_3 溶液中的饱和质量摩尔浓度为 $1.3\times10^{-4}\ mol\cdot kg^{-1}$，计算弱有机酸 HA 的解离平衡常数 $K_a^{\ominus}$。

解： 由于有机银盐 AgA(s)在纯水中溶解得很少，溶液很稀，将平均活度因子近似等于 1 不会引入太大的误差，所以

$$K_{ap}^{\ominus}=a_{m,+}\cdot a_{m,-}=\left(\gamma_{\pm}\frac{m_{\pm}}{m^{\ominus}}\right)^2\approx\left(\frac{m_{\pm}}{m^{\ominus}}\right)^2$$

$$=\left(\frac{1.0\times10^{-4}\ mol\cdot kg^{-1}}{1.0\ mol\cdot kg^{-1}}\right)^2=1.0\times10^{-8}$$

(1) 在质量摩尔浓度为 $0.1\ mol\cdot kg^{-1}$ 的 $NaNO_3$ 溶液中，忽略 AgA(s)溶解出来的离子浓度，则溶液的离子强度近似为

$$I\approx I_{NaNO_3}=0.1\ mol\cdot kg^{-1}$$

$$\lg\gamma_{\pm,AgA}=-0.509\ (mol\cdot kg^{-1})^{-\frac{1}{2}}\times|1\times(-1)|\times\sqrt{0.1\ mol\cdot kg^{-1}}$$

$$=-0.161\ 0$$

$$\gamma_{\pm,AgA}=0.690$$

$$K_{ap}^{\ominus}=a_{m,+}\cdot a_{m,-}=\left(\gamma_{\pm}\frac{m_{\pm}}{m^{\ominus}}\right)^2=\left(0.690\frac{m_{\pm}}{m^{\ominus}}\right)^2=1.0\times10^{-8}$$

解得 $$m_{\pm}=m_{+}=m_{-}=1.449\times10^{-4}\ mol\cdot kg^{-1}$$

从结果看出 AgA(s)在 $0.1\ mol\cdot kg^{-1}$ 的 $NaNO_3$ 溶液中溶解的量比在纯水中大。

(2) 设溶液的总离子强度 $I\approx1.0\times10^{-3}\ mol\cdot kg^{-1}$，因为 AgA(s)溶解出的 A^- 离子会与 HNO_3 中的 H^+ 结合成难解离的弱酸 HA。则

$$\lg\gamma_{\pm,AgA}=-0.509\ (mol\cdot kg^{-1})^{-\frac{1}{2}}\times|1\times(-1)|\times\sqrt{1.0\times10^{-3}\ mol\cdot kg^{-1}}$$

$$=-0.016\ 1$$

$$\gamma_{\pm,AgA}=0.964$$

$$K_{ap}^{\ominus}=a_{m,+}\cdot a_{m,-}=\left(\gamma_{+}\frac{m_{+}}{m^{\ominus}}\right)\left(\gamma_{-}\frac{m_{-}}{m^{\ominus}}\right)=\gamma_{\pm}^2\left(\frac{m_{+}}{m^{\ominus}}\right)\left(\frac{m_{-}}{m^{\ominus}}\right)$$

已知 Ag^+ 的质量摩尔浓度为 $1.3\times10^{-4}\ mol\cdot kg^{-1}$，代入上式，得

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$1.0 \times 10^{-8} = (0.964)^2 \times 1.3 \times 10^{-4} \times \left(\frac{m_-}{m^\ominus}\right)$$

解得 A^- 的质量摩尔浓度为

$$m_- = 8.28 \times 10^{-5}\ \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

设未解离的弱有机酸 HA 的活度因子近似等于 1,其浓度等于 AgA(s)在 HNO_3 溶液中溶解的量减去与 AgA(s)达解离平衡的量,即 A^- 的浓度下降的量。所以 HA 的解离平衡常数为

$$K_a^\ominus = \frac{a_{H^+} \cdot a_{A^-}}{a_{HA}} = \frac{\left(\gamma_+ \frac{m_{H^+}}{m^\ominus}\right)\left(\gamma_- \frac{m_{A^-}}{m^\ominus}\right)}{\left(\gamma \frac{m_{HA}}{m^\ominus}\right)} = \frac{\gamma_\pm^2 \left(\frac{m_{H^+}}{m^\ominus}\right)\left(\frac{m_{A^-}}{m^\ominus}\right)}{\left(\frac{m_{HA}}{m^\ominus}\right)}$$

$$= \frac{(0.964)^2 \times 1.0 \times 10^{-3} \times 8.28 \times 10^{-5}}{1.3 \times 10^{-4} - 8.28 \times 10^{-5}} = 1.63 \times 10^{-3}$$

在计算时还做了一个近似,即忽略了由于形成 HA 而使 H^+ 质量摩尔浓度的减少,近似用了 HNO_3 的质量摩尔浓度。

四、自测题和答案

Ⅰ. 选择题

1. 298 K 时,当 H_2SO_4 溶液的质量摩尔浓度从 0.01 mol·kg^{-1} 增加到 0.1 mol·kg^{-1}时,其电导率 κ 和摩尔电导率 Λ_m 将(　　)。

(a) κ 减小,Λ_m 增加　　(b) κ 增加,Λ_m 增加

(c) κ 减小,Λ_m 减小　　(d) κ 增加,Λ_m 减小

2. 用同一电导池分别测定质量摩尔浓度为 $m_1 = 0.01$ mol·kg^{-1} 和 $m_2 = 0.10$ mol·kg^{-1}的两种电解质溶液,其电阻 $R_1 = 1\,000\ \Omega$,$R_2 = 500\ \Omega$,则它们的摩尔电导率之比 $\Lambda_{m,1} : \Lambda_{m,2}$ 为(　　)。

(a) 1:5　　(b) 5:1　　(c) 10:5　　(d) 5:10

3. 298 K 时,在含下列离子的无限稀释的溶液中,离子摩尔电导率最大的是(　　)。

(a) Al^{3+}　　(b) Mg^{2+}　　(c) H^+　　(d) K^+

4. $CaCl_2$ 的电导率与其离子的摩尔电导率的关系是(　　)。

(a) $\Lambda_{m,CaCl_2}^\infty = \Lambda_{m,Ca^{2+}}^\infty + \Lambda_{m,Cl^-}^\infty$　　(b) $\Lambda_{m,CaCl_2}^\infty = \frac{1}{2}\Lambda_{m,Ca^{2+}}^\infty + \Lambda_{m,Cl^-}^\infty$

(c) $\Lambda_{m,CaCl_2}^\infty = \Lambda_{m,Ca^{2+}}^\infty + 2\Lambda_{m,Cl^-}^\infty$　　(d) $\Lambda_{m,CaCl_2}^\infty = 2(\Lambda_{m,Ca^{2+}}^\infty + \Lambda_{m,Cl^-}^\infty)$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

5. 298 K 时,已知如下物质的摩尔电导率数据:

物　　质	LiI	H^+	LiCl
$\Lambda_m/(10^{-2}\ S\cdot m^2\cdot mol^{-1})$	1.17	3.50	1.15

已知 LiCl 中的 $t_+=0.34$,则 HI 中的 H^+ 的迁移数为(设电解质全部电离)(　　)。

(a) 0.82　　(b) 0.18　　(c) 0.34　　(d) 0.66

6. 298 K 时,有质量摩尔浓度均为 0.001 $mol\cdot kg^{-1}$ 的下列电解质溶液,其离子平均活度因子 $\gamma_\pm$ 最大的是(　　)。

(a) $CuSO_4$　　(b) $CaCl_2$　　(c) $LaCl_3$　　(d) NaCl

7. 质量摩尔浓度为 1.0 $mol\cdot kg^{-1}$ 的 $K_4[Fe(CN)_6]$ 溶液的离子强度为(　　)。

(a) 15 $mol\cdot kg^{-1}$　　(b) 10 $mol\cdot kg^{-1}$

(c) 7 $mol\cdot kg^{-1}$　　(d) 4 $mol\cdot kg^{-1}$

8. 质量摩尔浓度为 m 的 $FeCl_3$ 溶液(设其能完全解离),平均活度因子为 $\gamma_\pm$,则 $FeCl_3$ 的活度 a 为(　　)。

(a) $\gamma_\pm^4\left(\frac{m}{m^\ominus}\right)$　　(b) $4\gamma_\pm^4\left(\frac{m}{m^\ominus}\right)^4$　　(c) $4\gamma_\pm^4\left(\frac{m}{m^\ominus}\right)$　　(d) $27\gamma_\pm^4\left(\frac{m}{m^\ominus}\right)^4$

9. 298 K 时,有相同浓度的 NaOH(1) 和 NaCl(2) 溶液,两种溶液中 Na^+ 的迁移数 t_1 和 t_2 之间的关系为(　　)。

(a) $t_1=t_2$　　(b) $t_1>t_2$　　(c) $t_1<t_2$　　(d) 无法比较

10. NaCl 稀溶液的摩尔电导率 Λ_m 与 Na^+,Cl^- 的电迁移率 u_+,u_- 之间关系为(　　)。

(a) $\Lambda_m=u_++u_-$　　(b) $\Lambda_m=\frac{u_+}{F}+\frac{u_-}{F}$

(c) $\Lambda_m=u_+F+u_-F$　　(d) $\Lambda_m=2(u_++u_-)$

11. $Al_2(SO_4)_3$ 的化学势 μ 与 Al^{3+},SO_4^{2-} 的化学势 μ_+,μ_- 之间的关系为(　　)。

(a) $\mu=\mu_++\mu_-$　　(b) $\mu=2\mu_++3\mu_-$

(c) $\mu=3\mu_++2\mu_-$　　(d) $\mu=\mu_+\cdot\mu_-$

12. 强电解质 $MgCl_2$ 水溶液,其离子平均活度 $a_\pm$ 与电解质活度 a_B 之间的关系为(　　)。

(a) $a_\pm=a_B$　　(b) $a_\pm=a_B^3$　　(c) $a_\pm=a_B^{1/2}$　　(d) $a_\pm=a_B^{1/3}$

13. AgBr(s)在纯 H_2O 和质量摩尔浓度都是 0.1 $mol\cdot kg^{-1}$ 的下列电解质溶

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

液中：

(1) $NaNO_3$ (2) NaI (3) $Cu(NO_3)_2$ (4) NaBr (5) H_2O

按 AgBr(s)的溶解度由小到大排列的次序为(　　)。

(a) (1) < (2) < (3) < (4) < (5)　(b) (4) < (5) < (2) < (1) < (3)

(c) (5) < (2) < (4) < (1) < (3)　(d) (4) < (5) < (1) < (3) < (2)

14. 四种质量摩尔浓度都是 0.01 $mol \cdot kg^{-1}$ 的电解质溶液，其中平均活度因子最小的是(　　)。

(a) NaCl　(b) $MgCl_2$　(c) $AlCl_3$　(d) $CuSO_4$

15. 在一定温度和浓度的水溶液中，一般情况是带相同电荷数的离子的摩尔电导率随离子半径的增大而减小。对于带相同电荷数的 Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, …，它们的离子半径依次增大，但其离子摩尔电导率恰也依次增大，这是由于(　　)。

(a) 离子的电迁移率依次减小　(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

Ⅱ. 计算题

1. 有一半径为 0.01 m 的迁移管，管中充有浓度为 0.10 $mol \cdot dm^{-3}$ 的 NaCl 溶液，用镀有 AgCl 的银电极进行电解。在 291 K 时，当两银电极之间的距离为 0.20 m，电位降为 50.0 V。设电位梯度是均匀的，已知该温度下 Na^+ 和 Cl^- 的电迁移率分别为 $u_{Na^+}=3.73\times10^{-8}\ m^2 \cdot s^{-1} \cdot V^{-1}$, $u_{Cl^-}=5.78\times10^{-8}\ m^2 \cdot s^{-1} \cdot V^{-1}$。试求通电 30.0 *min* 后：

(1) Na^+ 和 Cl^- 离子迁移的距离；

(2) Na^+ 和 Cl^- 离子通过迁移管中某一横截面的物质的量；

(3) Na^+ 和 Cl^- 离子的迁移数。

2. 在 298 K 时，$BaSO_4$ 的饱和水溶液的电导率为 $4.58\times10^{-4}\ S \cdot m^{-1}$，所用水的电导率为 $1.52\times10^{-4}\ S \cdot m^{-1}$。求 $BaSO_4$(s)在水中的解离常数 $K_a^\ominus$。已知 298 K 时，$\frac{1}{2}Ba^{2+}$ 和 $\frac{1}{2}SO_4^{2-}$ 的无限稀释摩尔电导率 Λ_m^∞ 分别为(设溶液是理想的) $\Lambda_{m,\frac{1}{2}Ba^{2+}}^\infty=6.36\times10^{-3}\ S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$, $\Lambda_{m,\frac{1}{2}SO_4^{2-}}^\infty=7.98\times10^{-3}\ S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$。

3. 已知 NaCl, KNO_3 和 $NaNO_3$ 在稀溶液中摩尔电导率如下：

物质	NaCl	KNO_3	$NaNO_3$
$\Lambda_m/(10^{-2}S \cdot m^2 \cdot mol^{-1})$	1.26	1.45	1.21

已知 KCl 溶液中，$t_+ \approx t_-$，设在此浓度范围内，摩尔电导率不随浓度而变化，试

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

计算：

（1）以上各种离子的摩尔电导率。

（2）假定用同一电导池测定，测得 0.1 mol · kg^{-1} HCl 溶液的电阻是 0.01 mol · kg^{-1}的 NaCl 溶液电阻的$\frac{1}{35}$，则 HCl 的摩尔电导率为多少？

4. 在 298 K 时，已知 $PbSO_4(s)$的解离平衡常数为 $K_a^\ominus = 1.60 \times 10^{-8}$，离子的无限稀释摩尔电导率 Λ_m^∞ 分别为（设溶液是理想的）$\Lambda_{m,\frac{1}{2}Pb^{2+}}^\infty = 7.0 \times 10^{-3}\ S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$和 $\Lambda_{m,\frac{1}{2}SO_4^{2-}}^\infty = 7.98 \times 10^{-3}\ S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$。在该温度下，水的电导率为 $1.60 \times 10^{-4}\ S \cdot m^{-1}$。请计算 $PbSO_4(s)$饱和溶液的电导率。

5. 在 298 K 时，已知 AgCl(s)饱和水溶液的质量摩尔浓度为 1.27×10^{-5} mol · kg^{-1}，

$$AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+(a_{Ag^+}) + Cl^-(a_{Cl^-})$$

（1）用 Debye－Hückel 公式计算该饱和溶液的离子平均活度因子 $\gamma_\pm$ 和 AgCl(s)解离反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$。已知常数 $A = 0.509\ (mol \cdot kg^{-1})^{-\frac{1}{2}}$。

（2）若将 AgCl(s)溶在 KNO_3 溶液中，设此时混合溶液的离子强度 $I = 0.010$ mol · kg^{-1}，计算这时 AgCl(s)饱和溶液的质量摩尔浓度。

自测题答案

Ⅰ. 1—d； 2—b； 3—c； 4—c； 5—a； 6—d； 7—b； 8—d； 9—c； 10—c； 11—b； 12—d； 13—d； 14—d； 15—b

Ⅱ. 1—(1) $l_{Na^+} = 1.68 \times 10^{-2}$ m， $l_{Cl^-} = 2.60 \times 10^{-2}$ m

(2) $n_{Na^+} = 5.28 \times 10^{-4}$ mol， $n_{Cl^-} = 8.16 \times 10^{-4}$ mol

(3) $t_{Na^+} = 0.39$， $t_{Cl^-} = 0.61$

2— $K_a^\ominus = 1.14 \times 10^{-10}$

3—(1) $\Lambda_{m,K^+} = \Lambda_{m,Cl^-} = 7.5 \times 10^{-3}\ S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$

$\Lambda_{m,Na^+} = 5.1 \times 10^{-3}\ S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$

$\Lambda_{m,NO_3^-} = 7.0 \times 10^{-3}\ S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$

(2) $\Lambda_{m,HCl} = 4.4 \times 10^{-2}\ S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$

4—$\kappa_{溶液} = \kappa_{PbSO_4} + \kappa_{H_2O} = 3.95 \times 10^{-3}\ S \cdot m^{-1}$

5—(1) $\gamma_\pm \approx 1$， $\Delta_r G_m^\ominus = 55.8\ kJ \cdot mol^{-1}$

(2) $m_{AgCl} = 1.42 \times 10^{-5}$ mol · kg^{-1}

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

第九章　可逆电池的电动势及其应用

一、基本公式和内容提要

1. 电化学与热力学的联系公式

$$(\Delta_r G)_{T,p} = W_{f,max} \tag{9-1-1}$$

$$(\Delta_r G)_{T,p} = -nEF, \quad (\Delta_r G_m)_{T,p} = \frac{-nEF}{\xi} = -zEF \tag{9-1-2}$$

2. 还原电极电势和 Nernst 方程

$$cC + dD \rightleftharpoons gG + hH \qquad E = E^{\ominus} - \frac{RT}{zF}\ln\frac{a_G^g a_H^h}{a_C^c a_D^d}$$

$$0 = \sum_B \nu_B B \qquad E = E^{\ominus} - \frac{RT}{zF}\ln\prod_B a_B^{\nu_B} \tag{9-2-1}$$

$$a_{Ox} + ze^- \longrightarrow a_{Red} \qquad \varphi_{Ox|Red} = \varphi^{\ominus}_{Ox|Red} - \frac{RT}{zF}\ln\frac{a_{Red}}{a_{Ox}} \tag{9-2-2}$$

$$\varphi_{Ox|Red} = \varphi^{\ominus}_{Ox|Red} - \frac{RT}{zF}\ln\prod_B a_B^{\nu_B} \tag{9-2-3}$$

3. 用可逆电池的测定值计算热力学函数变化值

$$\Delta_r G_m^{\ominus} = -zE^{\ominus}F, \quad \Delta_r G_m = -zEF \tag{9-3-1}$$

$$E^{\ominus} = \frac{RT}{zF}\ln K_a^{\ominus} \tag{9-3-2}$$

$$\Delta_r S_m = zF\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p \tag{9-3-3}$$

$$Q_R = T\Delta_r S_m = zFT\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p \tag{9-3-4}$$

$$\Delta_r H_m = \Delta_r G_m + T\Delta_r S_m = -zEF + zFT\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p \tag{9-3-5}$$

4. 液接电势计算公式

$$E_j = (t_+ - t_-)\frac{RT}{F}\ln\frac{m}{m'} = (2t_+ - \hat{1})\frac{RT}{F}\ln\frac{m}{m'} \tag{9-4-1}$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$E_j = \left(\frac{t_+}{z_+} - \frac{t_-}{z_+}\right)\frac{RT}{F}\ln\frac{m_1}{m_2} \tag{9-4-2}$$

5. pH 操作定义

$$\mathrm{pH}_x = \mathrm{pH}_s + \frac{(E_s - E_x)F}{RT\ln 10} \tag{9-5}$$

6. 膜电势计算公式

$$\Delta\varphi(\alpha,\beta) = \varphi(\alpha) - \varphi(\beta) = \frac{RT}{F}\ln\frac{a_{M^+}(\beta)}{a_{M^+}(\alpha)} \tag{9-6}$$

电解池是将电能转化为化学能，原电池是将化学能转化为电能。组成一个完整的电池必须有两个电极、电解质溶液和适当的附属设备使之形成一个回路，在电路的某个部位发生氧化还原反应。可逆电池是一种理想的电池，在相同的条件下，可逆电池的电动势最大，可以做出最大的电功，这是设计实际电池时参照的目标。但可逆电池是一种无用的电池，实际使用的电池都是不可逆的，因为有电流通过，就要克服电阻，就有电能转化为热能，电极上就会发生极化，所以就是不可逆的了。所以可逆电池的两个必要条件：(ⅰ) 电池在充、放电时化学反应互为逆反应；(ⅱ) 充、放电时将放出的电能积聚起来用来充电，使系统和环境完全复原，即能量完全可逆，这是做不到的。所以在测定可逆电池电动势时用的对消法是在几乎无电流通过的情况下进行的。因为只有可逆电池的电动势才能与 Gibbs 自由能的变化挂上钩，才能用电化学的方法计算热力学函数的变化值，所以这里只研究可逆电池。

可逆电极的类型

可逆电池是由可逆电极组成的，必须熟记可逆电极的类型和电极反应的书写方法，这是学好电化学的基础。可逆电极一般分为三类：(ⅰ) 金属与该金属离子组成的电极。该类电极还包括氢电极、氧电极、卤素电极和汞齐电极，因为它们的电极反应的形式基本相似，气体电极必须有惰性电极协助导电。但需要注意，氢电极和氧电极在酸性和碱性溶液中的电极反应是不同的。(ⅱ) 第二类电极，金属和金属的难溶盐插在该难溶盐的负离子溶液中形成的电极，这类电极还包括金属和金属的氧化物插在酸性或碱性溶液中形成的电极，显然在酸性或碱性溶液中的电极反应是不同的。(ⅲ) 氧化还原电极，由惰性金属(如铂片)插入含有某种离子的不同氧化态的溶液中构成电极。这里金属只起导电作用，而氧化还原反应是溶液中不同价态的离子在溶液与金属的界面上进行。

电极电势和电池的电动势

单个电极的电极电势是无法测量的，因为它的表面电势无法测量，而两个电极之间的电势差是可以测量的。于是，把所有电极与标准氢电极组成电池，让标

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

准氢电极作阳极，待测电极作阴极，并规定标准氢电极的电极电势为零，这样测定的电动势就作为待测电极的电极电势，这就称为氢标还原电极电势，现在大部分都采用这种电极电势。虽然这种电极电势是个相对值，但在计算电动势时是没有关系的。由于标准氢电极使用不方便，所以采用甘汞电极作为二级标准电极。

电极电势和电池的电动势都能用 Nernst 方程计算。若用电极电势计算电池的电动势，应该用正极的还原电极电势减去负极的还原电极电势，不管电极实际发生的是什么反应，用的都是它们的还原电极电势。如果两个电极插在同一个电解质的溶液中，这种单液电池的电动势计算比较简单。如果两个电极插在不同的电解质溶液中，两个电解质溶液之间用盐桥构成通路，则电动势的计算也不复杂，因为用了盐桥，两个液体之间的电势差可以忽略不计。若两个电解质溶液相同，但浓度不同，溶液界面用一半透膜分开，这时整个电池的电动势由两部分组成，一部分是用 Nernst 方程计算所得的电动势，另一部分是用液接电势计算公式计算所得的液接电势值 E_j。因为液接电势的数值与离子的迁移数有关，所以测定液接电势可以计算离子的迁移数，这就是迁移数的电动势测定法。

电动势测定的应用

电动势测定的应用很广，择主要的列举如下：

(1) 用实验测定可逆电池的 E，$E^\ominus$，$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$，就可以计算如下的热力学函数的变化值：$\Delta_r G_m$，$\Delta_r G_m^\ominus$，$\Delta_r S_m$，$\Delta_r H_m$ 和可逆电池的热效应 Q_R。

(2) 求化学反应的平衡常数。只要能设计合适的电池，使电池反应就是所要的化学反应，则有了该电池的标准电动势就能计算相应的平衡常数。如氧化还原反应的平衡常数 $K_a^\ominus$，难溶盐的活度积 $K_{ap}^\ominus$，水的解离平衡常数 $K_w^\ominus$，络合物的不稳定常数 $K_{不稳}^\ominus$ 等。

(3) 判断化学反应的方向。只要能设计合适的电池，使电池反应就是所要的化学反应，则根据电动势的正、负，就可以判断化学反应的方向，若 $E>0$，反应能正向进行，反之则逆向反应是自发的。

(4) 求电解质溶液的平均离子活度因子 $\gamma_\pm$。

(5) 求未知电极的标准电极电势 $\varphi^\ominus$。

(6) 从液体接界电势计算离子的迁移数。

(7) 利用醌氢醌电极或玻璃电极测定溶液的 pH。

(8) 进行电势滴定，从滴定终点测定离子的浓度。

(9) 利用电势 - pH 图，指导湿法冶金和金属防腐等。

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

二、思考题和例题

(一) 思考题

1. 可逆电极有哪些主要类型？每种类型试举一例，并写出该电极的还原反应。对于气体电极和氧化还原电极在书写电极表示式时应注意什么问题？

2. 什么叫电池的电动势？用伏特表测得的电池的端电压与电池的电动势是否相同？为何在测电动势时要用对消法？

3. 为什么 Weston 标准电池的负极采用含有 Cd 的质量分数约为 0.04 ~ 0.12 的 Cd - Hg 齐时，标准电池都有稳定的电动势值？试用 Cd - Hg 的二元相图说明。标准电池的电动势会随温度而变化吗？

4. 用书面表示电池时有哪些通用符号？为什么电极电势有正、有负？用实验能测到负的电动势吗？

5. 电极电势是否就是电极表面与电解质溶液之间的电势差？单个电极的电势能否测量？如何用 Nernst 方程计算电极的还原电势？

6. 如果规定标准氢电极的电极电势为 1.0 V，则各电极的还原电极电势将如何变化？电池的电动势将如何变化？

7. 在公式 $\Delta_r G_m^\ominus = -zE^\ominus F$ 中，$\Delta_r G_m^\ominus$ 是否表示该电池各物都处于标准态时，电池反应的 Gibbs 自由能变化值？

8. 有哪些求算标准电动势 $E^\ominus$ 的方法？在公式 $E^\ominus = \dfrac{RT}{zF} \ln K^\ominus$ 中，$E^\ominus$ 是否是电池反应达平衡时的电动势？$K^\ominus$ 是否是电池中各物质都处于标准态时的平衡常数？

9. 联系电化学与热力学的主要公式是什么？电化学中能用实验测定哪些数据？如何用电动势法测定下述各热力学数据？试写出所设计的电池、应测的数据及计算公式。

(1) $H_2O(l)$ 的标准摩尔生成 Gibbs 自由能 $\Delta_f G_m^\ominus(H_2O,l)$。

(2) $H_2O(l)$ 的离子积常数 $K_w^\ominus$。

(3) $Hg_2SO_4(s)$ 的活度积常数 $K_{sp}^\ominus$。

(4) 反应 $Ag(s) + \dfrac{1}{2}Hg_2Cl_2(s) \longrightarrow AgCl(s) + Hg(l)$ 的标准摩尔反应焓变 $\Delta_r H_m^\ominus$。

(5) 稀的 HCl 水溶液中，HCl 的平均活度因子 $\gamma_\pm$。

(6) $Ag_2O(s)$ 的标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus$ 和分解压。

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

(7) 反应 $Hg_2Cl_2(s) + H_2(g) \longrightarrow 2HCl(aq) + 2Hg(l)$ 的标准平衡常数 $K_a^\ominus$。

(8) 醋酸的解离平衡常数。

10. 当组成电极的气体为非理想气体时，公式 $\Delta_r G_m = -zEF$ 是否成立？Nernst 方程能否使用？其电动势 E 应如何计算？

11. 什么叫液接电势？它是怎样产生的？如何从液接电势的测定计算离子的迁移数？如何消除液接电势？用盐桥能否完全消除液接电势？

12. 根据公式 $\Delta_r H_m = -zEF + zFT\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$，如果 $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$ 为负值，则表示化学反应的等压热效应一部分转变成电功($-zEF$)，而余下部分仍以热的形式放出(因为 $zFT\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = T\Delta S = Q_R < 0$)。这就表明在相同的始终态条件下，化学反应的 $\Delta_r H_m$ 比按电池反应进行的焓变值大(指绝对值)，这种说法对不对？为什么？

(二) 思考题选解

3. 在 Cd - Hg 的二元相图上(参见第五章图 5.33)，Cd 的质量分数约为 0.04 ~ 0.12 的 Cd - Hg 齐落在与 Cd - Hg 固溶体的两相平衡区，在一定温度下 Cd - Hg 齐的活度有定值。因为标准电池的电动势在定温下只与 Cd - Hg 齐的活度有关，所以电动势也有定值，但电动势会随温度而改变。

4. 因为规定了用还原电极电势，将待测电极放在阴极位置，令它发生还原反应。但是比氢活泼的金属与氢电极组成电池时，实际的电池反应是金属氧化、氢离子还原，也就是说电池的书面表示式是非自发电池，电池反应是非自发反应，电动势小于零，电极电势为负值。如果是比氢不活泼的金属，则与氢电极组成自发电池，电极电势为正值。实验只能测定自发电池的电动势，非自发电池无法与工作电池对消。

5. 电极与周围电解质溶液之间的真实电势差是无法测量的。现在把各电极与标准氢电极组成电池，待测电极作还原极(即正极)，并规定标准氢电极的电极电势为零，这样测出的电池电动势就作为待测电极的电极电势，称为标准氢标还原电势，简称为标准电极电势。用 Nernst 方程进行计算：

$$\varphi_{\text{Oxl Red}} = \varphi^\ominus_{\text{Oxl Red}} - \frac{RT}{zF}\ln\prod_B a_B^{\nu_B}$$

6. 各电极电势都升高 1 V，但电池的电动势值不变。

7. 是的，$\Delta_r G_m^\ominus = \sum_B \nu_B \mu_B^\ominus$，$\Delta_r G_m^\ominus = -zE^\ominus F$，$E^\ominus$ 也表示该电池各物都处于标准态时的电动势。

8. 求算标准电动势 $E^\ominus$ 的方法较多，常用的有

$$E^\ominus = \varphi_+^\ominus - \varphi_-^\ominus, \quad E^\ominus = -\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{zF}, \quad E^\ominus = \frac{RT}{zF}\ln K^\ominus$$

公式 $E^\ominus = \frac{RT}{zF}\ln K^\ominus$ 是由 $\Delta_r G_m^\ominus$ 联系在一起的，但 $E^\ominus$ 与 $K^\ominus$ 处在不同状态，$E^\ominus$ 处

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

在标准态,不是平衡态(在平衡态时所有的电动势都等于零,因为 $\Delta_r G_m$ 等于零)。$K^\ominus$ 处在平衡态,而不是标准态(在标准态时平衡常数都等于1)。

9. 联系电化学与热力学的主要公式是

$$\Delta_r G_m = -zEF, \qquad \Delta_r G_m^\ominus = -zE^\ominus F$$

电化学中用实验能测定 $E, E^\ominus$ 和 $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$。用电动势法测定热力学数据的关键是能设计合适的电池,使电池反应就是所要求的反应,显然答案不是唯一的。现提供一个电池作参考。

(1) 设计电池为　$\mathrm{Pt|H_2}(p^\ominus)\mathrm{|H_2O}$ 溶液$(\mathrm{pH}=1\sim14)\mathrm{|O_2}(p^\ominus)\mathrm{|Pt}$

净反应　$\mathrm{H_2}(p^\ominus)+\frac{1}{2}\mathrm{O_2}(p^\ominus)\rightleftharpoons\mathrm{H_2O}(\mathrm{l})$

$$\Delta_f G_m^\ominus(\mathrm{H_2O,l}) = -zE^\ominus F$$

(2) 设计电池为　$\mathrm{Pt|H_2}(p^\ominus)\mathrm{|H^+}(a_{\mathrm{H^+}})\,\vdots\,\mathrm{OH^-}(a_{\mathrm{OH^-}})\mathrm{|H_2}(p^\ominus)\mathrm{|Pt}$

净反应　$\mathrm{H_2O(l)}\rightleftharpoons\mathrm{H^+}(a_{\mathrm{H^+}})+\mathrm{OH^-}(a_{\mathrm{OH^-}})$

$$K_w^\ominus = \exp\left(\frac{zE^\ominus F}{RT}\right)$$

(3) 设计电池为　$\mathrm{Hg(l)|Hg_2^{2+}}(a_{\mathrm{Hg_2^{2+}}})\,\vdots\,\mathrm{SO_4^{2-}}(a_{\mathrm{SO_4^{2-}}})\mathrm{|Hg_2SO_4(s)|Hg(l)}$

净反应　$\mathrm{Hg_2SO_4(s)}\rightleftharpoons\mathrm{Hg_2^{2+}}(a_{\mathrm{Hg_2^{2+}}})+\mathrm{SO_4^{2-}}(a_{\mathrm{SO_4^{2-}}})$

$$K_{sp}^\ominus = \exp\left(\frac{zE^\ominus F}{RT}\right)$$

(4) 设计电池为　$\mathrm{Ag(s)|AgCl(s)|Cl^-}(a_{\mathrm{Cl^-}})\mathrm{|Hg_2Cl_2(s)|Hg(l)}$

净反应　$\mathrm{Ag(s)}+\frac{1}{2}\mathrm{Hg_2\,Cl_2(s)}\longrightarrow\mathrm{AgCl(s)+Hg(l)}$

测定电池的 $E^\ominus$ 和 $\left(\frac{\partial E^\ominus}{\partial T}\right)_p$,则

$$\Delta_r H_m^\ominus = -zE^\ominus F + zFT\left(\frac{\partial E^\ominus}{\partial T}\right)_p$$

(5) 设计电池为　$\mathrm{Pt|H_2}(p_{\mathrm{H_2}}^\ominus)\mathrm{|HCl}(m)\mathrm{|AgCl(s)|Ag(s)}$

净反应　$\frac{1}{2}\mathrm{H_2}(p^\ominus)+\mathrm{AgCl(s)}\rightleftharpoons\mathrm{H^+}(a_{\mathrm{H^+}})+\mathrm{Cl^-}(a_{\mathrm{Cl^-}})+\mathrm{Ag}(s)$

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{zF}\ln\left(\frac{a_{\mathrm{H^+}}\cdot a_{\mathrm{Cl^-}}}{a_{\mathrm{H_2}}^{1/2}}\right) = E^\ominus - \frac{RT}{zF}\ln\left(\gamma_\pm\cdot\frac{m}{m^\ominus}\right)^2$$

已知 HCl 的浓度,测定电动势,使 $\gamma_\pm$ 成为唯一的未知数。

(6) 设计电池为　$\mathrm{Pt|O_2}(p^\ominus)\mathrm{|OH^-}(a_{\mathrm{OH^-}})\mathrm{|Ag_2O(s)|Ag(s)}$

净反应　$\mathrm{Ag_2O(s)}\longrightarrow2\mathrm{Ag(s)}+\frac{1}{2}\mathrm{O_2}(p_{\mathrm{O_2}})$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

测定电池的 $E^\ominus$ 和 $\left(\frac{\partial E^\ominus}{\partial T}\right)_p$，则

$$\Delta_r H_m^\ominus = -zE^\ominus F + zFT\left(\frac{\partial E^\ominus}{\partial T}\right)_p$$

$$\Delta_f H_m^\ominus(Ag_2O,s) = -\Delta_r H_m^\ominus$$

$$K_p^\ominus = \left(\frac{p_{O_2}}{p^\ominus}\right)^{1/2} = \exp\left(\frac{zE^\ominus F}{RT}\right)$$

(7) 设计电池为 $Pt|H_2(p_{H_2})|HCl(a_{HCl})|Hg_2Cl_2(s)|Hg(l)$

净反应 $Hg_2Cl_2(s) + H_2(g) \longrightarrow 2HCl(aq) + 2Hg(l)$

从电极电势表查得标准电极电势，计算电池的 $E^\ominus$，则

$$K_a^\ominus = \exp\left(\frac{zE^\ominus F}{RT}\right)$$

(8) 设计电池为

$$Pt|H_2(p^\ominus)|HAc(a_{HAc}),Ac^-(a_{Ac^-}),Cl^-(a_{Cl^-})|AgCl(s)|Ag(s)$$

净反应 $AgCl(s) + \frac{1}{2}H_2(p^\ominus) \rightleftharpoons Ag(s) + H^+(a_{H^+}) + Cl^-(a_{Cl^-})$

测定电池的电动势，从电动势计算 a_{H^+}。写出 HAc 的解离反应和离子活度关系，则解离平衡常数为

$$K_a^\ominus = \frac{a_+ \cdot a_-}{a_{HAc}} = \frac{a_{H^+}(a_{Ac^-} + a_{H^+})}{a_{HAc} - a_{H^+}}$$

10. 因为是非理想气体，所以先计算电池反应的 $\Delta_r G_m$，$\Delta_r G_m = \int_{p_1}^{p_2} V\mathrm{d}p$，公式中代入非理想气体的状态方程。然后根据 $\Delta_r G_m$ 与电动势的关系，计算电动势，$\Delta_r G_m = -zEF$ 公式和 Nernst 方程能使用。

11. 用盐桥只能使液接电势降到可以忽略不计，但不能完全消除。用电池反串联可以消除液接电势，但电池反应就不相同了。

12. 下半段的结论是错的，因为焓是状态函数，只要反应的始终态相同，无论通过化学变化还是电池反应，$\Delta_r H_m$ 的值应该相同。但两种变化的热效应是不一样的。

(三) 例题

例 1 已知 298 K 时，下列反应的 $\Delta_r G_m$ 值：

(1) $H_2(p^\ominus) + \frac{1}{2}O_2(p^\ominus) \rightleftharpoons H_2O(l)$

$$\Delta_r G_{m,1}^\ominus = -237.23\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$$

(2) $H_2O(l) \rightleftharpoons H^+(a_{H^+}=1) + OH^-(a_{OH^-}=1)$

$$\Delta_r G_{m,2}^\ominus = 79.705\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

试计算下列电池的标准电动势 $E^{\ominus}$。

$$\mathrm{Pt} \mid \mathrm{H_2}(p^{\ominus}) \mid \mathrm{H^+}\ (a_{\mathrm{H^+}} = 1) \,\|\, \mathrm{OH^-}\ (a_{\mathrm{OH^-}} = 1) \mid \mathrm{O_2}(p^{\ominus}) \mid \mathrm{Pt}$$

解：解有关可逆电池的习题，一般先写出电极反应和电池反应。

负极 $\quad \mathrm{H_2}(p^{\ominus}) - 2\mathrm{e^-} \longrightarrow 2\mathrm{H^+}\ (a_{\mathrm{H^+}} = 1)$

正极 $\quad \frac{1}{2}\mathrm{O_2}(p^{\ominus}) + \mathrm{H_2O} + 2\mathrm{e^-} \longrightarrow 2\mathrm{OH^-}\ (a_{\mathrm{OH^-}} = 1)$

净反应 $\quad \mathrm{H_2}(p^{\ominus}) + \frac{1}{2}\mathrm{O_2}(p^{\ominus}) + \mathrm{H_2O} \longrightarrow 2\mathrm{H^+}\ (a_{\mathrm{H^+}} = 1) + 2\mathrm{OH^-}\ (a_{\mathrm{OH^-}} = 1)$

可见电池反应与已知反应的关系为(1) +2 ×(2)，所以电池反应的 $\Delta_r G_m$ 值为

$$\Delta_r G_m^{\ominus} = \Delta_r G_{m,1}^{\ominus} + 2\Delta_r G_{m,2}^{\ominus}$$

$$= (-237.23 + 2 \times 79.705)\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}} = -77.82\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$$

$$E^{\ominus} = -\frac{\Delta_r G_m^{\ominus}}{zF} = \frac{77\,820\ \mathrm{J \cdot mol^{-1}}}{2 \times 96\,500\ \mathrm{C \cdot mol^{-1}}} = 0.403\ \mathrm{V}$$

解这类题时要注意，$E^{\ominus}$ 和 E 的值是电池的性质，与电极上发生反应的物质的量无关，不能按方程式相加减也将 $E^{\ominus}$ 和 E 的值相加减来求得。而 $\Delta_r G_m^{\ominus}$ 的值是与电极上发生反应的物质的量有关的，例如，当该电池反应写成

$$\mathrm{O_2}(p^{\ominus}) + 2\mathrm{H_2}(p^{\ominus}) + 2\mathrm{H_2O} \longrightarrow 4\mathrm{H^+}\ (a_{\mathrm{H^+}} = 1) + 4\mathrm{OH^-}\ (a_{\mathrm{OH^-}} = 1)$$

$$\Delta_r G_m^{\ominus} = 2 \times (-77.82\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}) = -155.64\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$$

但电动势值不变，即

$$E^{\ominus} = \frac{155\,640\ \mathrm{J \cdot mol^{-1}}}{4 \times 96\,500\ \mathrm{C \cdot mol^{-1}}} = 0.403\ \mathrm{V}$$

例 2 已知反应 $\mathrm{H_2}(p^{\ominus}) + \mathrm{Ag_2O(s)} = 2\mathrm{Ag(s)} + \mathrm{H_2O(l)}$ 在 298 K 时的恒容热效应 $Q_V = -252.79\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$，将该反应设计成可逆电池，测得其电动势的温度系数为 $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = -5.044 \times 10^{-4}\ \mathrm{V \cdot K^{-1}}$，试根据所给的数据计算电极 $\mathrm{OH^-(aq) \mid Ag_2O(s) \mid Ag(s)}$ 的标准还原电极电势。已知 298 K 时，$K_w^{\ominus} = 1.0 \times 10^{-14}$。

解：在反应中 $\mathrm{H_2(g)}$ 氧化生成了水，显然电解质溶液是碱性的，氢电极是阳极。$\mathrm{Ag_2O(s)}$ 还原生成 $\mathrm{Ag(s)}$，所以 $\mathrm{OH^-(aq) \mid Ag_2O(s) \mid Ag(s)}$ 电极是阴极，所设计的电池为

$$\mathrm{Pt} \mid \mathrm{H_2}(p^{\ominus}) \mid \mathrm{OH^-\ (aq)} \mid \mathrm{Ag_2O(s)} \mid \mathrm{Ag(s)}$$

验证所设计的电池是否正确：

负极 $\quad \mathrm{H_2}(p^{\ominus}) + 2\mathrm{OH^-(aq)} - 2\mathrm{e^-} \longrightarrow 2\mathrm{H_2O(l)}$

正极 $\quad \mathrm{Ag_2O(s)} + \mathrm{H_2O(l)} + 2\mathrm{e^-} \longrightarrow 2\mathrm{Ag(s)} + 2\mathrm{OH^-(aq)}$

净反应 $\quad \mathrm{H_2}(p^{\ominus}) + \mathrm{Ag_2O(s)} = 2\mathrm{Ag(s)} + \mathrm{H_2O(l)}$

所以设计的电池是正确的。要计算电极 $\mathrm{OH^-(aq) \mid Ag_2O(s) \mid Ag(s)}$ 的标准还原

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

电极电势,需要知道该电池的电动势。从所给的已知条件可以计算该电池反应的 $\Delta_r H_m$ 和 $\Delta_r S_m$,从而可得到 $\Delta_r G_m$,也就得到了电池的电动势。因为该电池的电动势就等于标准电动势,但是该电池的两个电极的标准电极电势都不知道(假定不能查表),而已知 $K_w^\ominus = 1.0 \times 10^{-14}$ 的值就是要用它来计算 $\varphi^\ominus_{OH^-|H_2}$ 的。

$$\Delta_r H_m = Q_p = Q_V + \sum \nu_B RT = Q_V - RT$$

$$= -252.79\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - (8.314 \times 298 \times 10^{-3})\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= -255.27\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

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

$$= 2 \times 96\,500\ \text{C} \cdot \text{mol}^{-1} \times (-5.044 \times 10^{-4}\ \text{V} \cdot \text{K}^{-1})$$

$$= -97.35\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m = \Delta_r H_m - T\Delta_r S_m = -226.26\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$E = -\frac{\Delta_r G_m}{zF} = \frac{226\,260\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}}{2 \times 96\,500\ \text{C} \cdot \text{mol}^{-1}} = 1.172\,3\ \text{V}$$

$$E^\ominus = E = \varphi^\ominus_{OH^-|Ag_2O|Ag} - \varphi^\ominus_{OH^-|H_2} = 1.172\,3\ \text{V}$$

为求 $\varphi^\ominus_{OH^-|H_2}$,根据已知的 $K_w^\ominus$ 值设计如下电池:

$$Pt \mid H_2(p^\ominus) \mid H^+(a_{H^+}) \,\|\, OH^-(a_{OH^-}) \mid H_2(p^\ominus) \mid Pt$$

电池反应为 $H_2O \rightleftharpoons H^+(a_{H^+}) + OH^-(a_{OH^-})$

$$E^\ominus = \varphi^\ominus_{OH^-|H_2} - 0 = \frac{RT \ln K_w^\ominus}{F}$$

$$\varphi^\ominus_{OH^-|H_2} = \frac{RT \ln K_w}{F}$$

$$= \frac{8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298\ \text{K} \times \ln(1.0 \times 10^{-14})}{96\,500\ \text{C} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

$$= -0.827\,6\ \text{V}$$

所以 $\varphi^\ominus_{OH^-|Ag_2O|Ag} = 1.172\,3\ \text{V} + \varphi^\ominus_{OH^-|H_2}$

$$= (1.172\,3 - 0.827\,6)\ \text{V} = 0.344\,7\ \text{V}$$

例 3 298 K 和 $p^\ominus$ 压力下,有化学反应:

$$Ag_2SO_4(s) + H_2(p^\ominus) \rightleftharpoons 2Ag(s) + H_2SO_4(0.1\ \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$$

已知 $\varphi^\ominus_{SO_4^{2-}|Ag_2SO_4|Ag} = 0.627\ \text{V}$,$\varphi^\ominus_{Ag^+|Ag} = 0.799\ \text{V}$。

(1) 试为该化学反应设计一可逆电池,并写出其电极和电池反应进行验证。

(2) 试计算该电池的电动势 E,设活度因子都等于 1。

(3) 计算 $Ag_2SO_4(s)$ 的活度积常数 $K^\ominus_{sp}$。

解: (1) 从已知的化学反应式可知,$Ag_2SO_4(s)$ 被还原成 Ag(s),应作阴极(即

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

正极),这是二类电极;H_2 氧化成 H^+ 离子,作阳极(负极),所以设计的电池为

$$Pt \mid H_2(p^\ominus) \mid H_2SO_4(0.1\ mol \cdot kg^{-1}) \mid Ag_2SO_4(s) \mid Ag(s)$$

负极 $H_2(p^\ominus) \longrightarrow 2H^+(a_{H^+}) + 2e^-$

正极 $Ag_2SO_4(s) + 2e^- \longrightarrow 2Ag(s) + SO_4^{2-}(a_{SO_4^{2-}})$

净反应 $H_2(p^\ominus) + Ag_2SO_4(s) \longrightarrow 2Ag(s) + 2H^+(a_{H^+}) + SO_4^{2-}(a_{SO_4^{2-}})$

电池反应和已知的化学反应式相同,说明所设计的电池是正确的。H_2SO_4 写成离子的形式是为了在计算电池电动势时防止把电解质 H_2SO_4 的活度搞错。

$$(2)\ E = E^\ominus - \frac{RT}{2F}\ln(a_{H^+}^2 \cdot a_{SO_4^{2-}}) = \varphi^\ominus_{SO_4^{2-}\mid Ag_2SO_4\mid Ag} - \frac{RT}{2F}\ln(a_{H^+}^2 \cdot a_{SO_4^{2-}})$$

$$= 0.627\ V - \frac{RT}{2F}\ln[(0.2)^2 \cdot (0.1)] = 0.698\ V$$

(3) 为了计算 $K^\ominus_{ap}$,需设计一电池,使电池反应就是 Ag_2SO_4 的解离反应。所设计的电池为

$$Ag(s) \mid Ag^+(a_{Ag^+}) \vdots SO_4^{2-}(a_{SO_4^{2-}}) \mid Ag_2SO_4(s) \mid Ag(s)$$

负极 $2Ag(s) \longrightarrow 2Ag^+(a_{Ag^+}) + 2e^-$

正极 $Ag_2SO_4(s) + 2e^- \longrightarrow 2Ag(s) + SO_4^{2-}(a_{SO_4^{2-}})$

净反应 $Ag_2SO_4(s) \longrightarrow 2Ag^+(a_{Ag^+}) + SO_4^{2-}(a_{SO_4^{2-}})$

$$E^\ominus = \varphi^\ominus_{SO_4^{2-}\mid Ag_2SO_4\mid Ag} - \varphi^\ominus_{Ag^+\mid Ag} = (0.627 - 0.799)\ V = -0.172\ V$$

$$K^\ominus_{ap} = a_{Ag^+}^2 \cdot a_{SO_4^{2-}} = \exp\left(\frac{zE^\ominus F}{RT}\right)$$

$$= \exp\left[\frac{2 \times (-0.172) \times 96\,500}{8.314 \times 298}\right] = 1.52 \times 10^{-6}$$

所设计的电池的 $E^\ominus < 0$,说明是非自发电池,若要使它成为自发电池,只要把正、负极交换一下位置即可,这时电池反应是 Ag_2SO_4 解离反应的逆反应,用 $E^\ominus$ 算出的平衡常数是 $(K^\ominus_{ap})^{-1}$。

例 4 298 K 时,下列电池的电动势为 1.227 V:

$$Zn(s) \mid ZnCl_2(0.005\ mol \cdot kg^{-1}) \mid Hg_2Cl_2(s) + Hg(l)$$

(1) 写出该电池的电极反应和电池反应。

(2) 试求该电池的标准电动势 $E^\ominus$。

解:(1) 负极 $Zn(s) \longrightarrow Zn^{2+}(a_{Zn^{2+}}) + 2e^-$

正极 $Hg_2Cl_2(s) + 2e^- \longrightarrow 2Hg(l) + 2Cl^-(a_{Cl^-})$

净反应 $Zn(s) + Hg_2Cl_2(s) \longrightarrow 2Hg(l) + 2Cl^-(a_{Cl^-}) + Zn^{2+}(a_{Zn^{2+}})$

$$(2)\ E = E^\ominus - \frac{RT}{zF}\ln(a_{Cl^-}^2 \cdot a_{Zn^{2+}})$$

$$E^\ominus = E + \frac{RT}{2F}\ln\left\{\gamma_\pm^3 \cdot \left(\frac{m_-}{m^\ominus}\right)^2\left(\frac{m_+}{m^\ominus}\right)\right\}$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$I = \frac{1}{2}\sum_i m_i z_i^2$$

$$= \frac{1}{2}(0.005 \times 2^2 + 0.01 \times 1^2)\ \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} = 0.015\ \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$\lg\gamma_\pm = -A\,|z_+ z_-|\sqrt{I}$$

$$= -0.509(\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})^{-\frac{1}{2}} \times 2 \times 1 \times \sqrt{0.015\ \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}} = -0.124\ 7$$

$$\gamma_\pm = 0.750$$

$$E^\ominus = 1.227\ \text{V} + \frac{RT}{2F}\ln\{(0.750)^3 \cdot (0.01)^2(0.005)\} = 1.030\ \text{V}$$

例 5 已知 298 K 时下述电池的电动势为 1.362 V:

$$\text{Pt} \mid \text{H}_2(p^\ominus) \mid \text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) \mid \text{Au}_2\text{O}_3(\text{s}) \mid \text{Au(s)}$$

又知 $\text{H}_2\text{O(g)}$ 的 $\Delta_f G_m^\ominus = -228.6\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,该温度下水的饱和蒸气压为 3 167 Pa,求在 298 K 时氧气的逸度等于多少才能使 $\text{Au}_2\text{O}_3\text{(s)}$ 与 Au(s) 呈平衡?

解: $\text{Au}_2\text{O}_3\text{(s)}$ 与 Au(s) 呈平衡就是 $\text{Au}_2\text{O}_3\text{(s)}$ 的解离平衡,即

$$\text{Au}_2\text{O}_3\text{(s)} \rightleftharpoons 2\text{Au(s)} + \frac{3}{2}\text{O}_2\text{(g)}$$

要求氧气的逸度首先要求出该反应的平衡常数或 $\Delta_r G_m^\ominus$,也就是 $-\Delta_f G_m^\ominus(\text{Au}_2\text{O}_3)$,这要从已知的电池反应和 $\text{H}_2\text{O(g)}$ 的 $\Delta_f G_m^\ominus$ 看是否有可能。该电池的反应为

负极 $3\text{H}_2(p^\ominus) \longrightarrow 6\text{H}^+(\text{aq}) + 6\text{e}^-$

正极 $\text{Au}_2\text{O}_3\text{(s)} + 6\text{H}^+(\text{aq}) + 6\text{e}^- \longrightarrow 2\text{Au(s)} + 3\text{H}_2\text{O(l)}$

净反应 $\text{Au}_2\text{O}_3\text{(s)} + 3\text{H}_2(p^\ominus) \longrightarrow 2\text{Au(s)} + 3\text{H}_2\text{O(l)}$ (1)

电池的电动势也就是它的标准电动势,则

$$\Delta_r G_m^\ominus(1) = -zE^\ominus F$$

$$= -6 \times 1.362\ \text{V} \times 96\ 500\ \text{C} \cdot \text{mol}^{-1} = -788.6\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

电池反应中 $\text{H}_2\text{O(l)}$ 的饱和蒸气压为 3 167 Pa,它与标准压力下 $\text{H}_2\text{O(g)}$ 之间的 Gibbs 自由能有差值。

$$\text{H}_2\text{O(l,3 167Pa)} \longrightarrow \text{H}_2\text{O(g,100 kPa)} \quad (2)$$

$$\Delta_r G_m^\ominus(2) = RT\ln\frac{p_2}{p_1} = RT\ln\frac{10^5}{3\ 167} = 8.55\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

将(1) +3 ×(2),得

$$\text{Au}_2\text{O}_3\text{(s)} + 3\text{H}_2(p^\ominus) \rightleftharpoons 3\text{H}_2\text{O(g},p^\ominus) + 2\text{Au(s)} \quad (3)$$

$$\Delta_r G_m^\ominus(3) = \Delta_r G_m^\ominus(1) + 3 \times \Delta_r G_m^\ominus(2)$$

$$= (-788.6 + 3 \times 8.55)\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -762.95\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

利用参与反应物质的标准摩尔生成 Gibbs 自由能,从反应式(3)可得到

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$\Delta_f G_m^\ominus(Au_2O_3) = 3\Delta_f G_m^\ominus\{H_2O(g)\} - \Delta_r G_m(3)$$

$$= [3 \times (-228.6) + 762.95]\ kJ \cdot mol^{-1} = 77.15\ kJ \cdot mol^{-1}$$

则 $Au_2O_3(s)$解离平衡的 $\Delta_r G_m^\ominus = -\Delta_f G_m^\ominus(Au_2O_3) = -77.15\ kJ \cdot mol^{-1}$。对于 $Au_2O_3(s)$的解离平衡,其平衡常数与 $\Delta_r G_m^\ominus$ 及氧气逸度的关系为

$$\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K_f^\ominus = -RT \ln \left(\frac{f_{O_2}}{p^\ominus}\right)^{3/2}$$

$$f_{O_2} = p^\ominus \times \exp\left(-\frac{2}{3} \times \frac{\Delta_r G_m^\ominus}{RT}\right)$$

$$= p^\ominus \times \exp\left(\frac{2}{3} \times \frac{77\ 150\ J \cdot mol^{-1}}{8.314\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} \times 298K}\right)$$

$$= 1.04 \times 10^9 p^\ominus = 1.04 \times 10^{11}\ kPa$$

例 6 有如下三个电池:

(1) $Ag|AgAc(s)|Cu(Ac)_2(0.1\ mol \cdot kg^{-1})|Cu(s)$

已知电池(1)的 $E_1(298\ K) = -0.372\ V$,$E_1(308\ K) = -0.374\ V$,在该温度区间内,电动势 E 随温度 T 的变化是均匀的。

(2) $Ag(s)|AgNO_3(a=1)\ \|\ HCl(a'=1)|H_2(p^\ominus)|Pt$

$E_2(298\ K) = -0.799\ V$

(3) $Pt|H_2(p^\ominus)|HCl(a=1)\ \|\ CuSO_4(a'=1)|Cu(s)$

$E_3(298\ K) = 0.345\ V$

(a) 写出电池(1)的电极反应和电池反应。

(b) 计算电池(1)在 298 K 时的 $\Delta_r G_m$,$\Delta_r S_m$ 和 $\Delta_r H_m$。

(c) 计算 298 K 时难溶盐 AgAc(s)的 $K_{sp}^\ominus$。

解: (a)

负极 $2Ag(s) + 2Ac^-(a_{Ac^-}) \longrightarrow 2AgAc(s) + 2e^-$

正极 $Cu^{2+}(a_{Cu^{2+}}) + 2e^- \longrightarrow Cu(s)$

净反应 $2Ag(s) + 2Ac^-(a_{Ac^-}) + Cu^{2+}(a_{Cu^{2+}}) \longrightarrow Cu(s) + 2AgAc(s)$

(b) $\Delta_r G_m(1) = -zEF$

$$= -2 \times (-0.372\ V) \times 96\ 500\ C \cdot mol^{-1} = 71.80\ kJ \cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_r S_m(1) = zF\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$$

$$= 2 \times 96\ 500\ C \cdot mol^{-1} \times \frac{(-0.374 + 0.372)\ V}{(308 - 298)\ K} = -38.6\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$$

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

$$= 71.80\ kJ \cdot mol^{-1} + 298\ K \times (-38.6\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1})$$

$$= 60.30\ kJ \cdot mol^{-1}$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

(c) 在 298 K 时,电池(1)电动势 E 的计算式为

$$E_1 = \varphi^{\ominus}_{Cu^{2+}|Cu} - \varphi^{\ominus}_{Ac^-|AgAc|Ag} - \frac{RT}{2F}\ln\frac{1}{a^2_{Ac^-}\cdot a_{Cu^{2+}}}$$

在标准状态下,电池(3)的电动势就是 $\varphi^{\ominus}_{Cu^{2+}|Cu}=0.345\ V$。设所有的活度因子均等于 1,则

$$\varphi^{\ominus}_{Ac^-|AgAc|Ag} = \varphi^{\ominus}_{Cu^{2+}|Cu} - E_1 - \frac{RT}{2F}\ln\frac{1}{a^2_{Ac^-}\cdot a_{Cu^{2+}}}$$

$$= 0.345\ V - (-0.372\ V) - \frac{RT}{2F}\ln\frac{1}{(0.2)^2\times 0.1} = 0.646\ V$$

为求 AgAc 的 $K^{\ominus}_{sp}$,介绍如下两种方法。

解法(一) 设计如下电池:

$$Ag(s)\mid Ag^+(a_{Ag^+})\,\|\,Ac^-(a_{Ac^-})\mid AgAc(s)\mid Ag(s)$$

该电池的净反应为

$$AgAc(s) = Ag^+(a_{Ag^+}) + Ac^-(a_{Ac^-})$$

从电池(2)知 $\varphi^{\ominus}_{Ag^+|Ag}=0.799\ V$,该电池的标准电动势为

$$E^{\ominus} = \varphi^{\ominus}_{Ac^-|AgAc|Ag} - \varphi^{\ominus}_{Ag^+|Ag}$$

$$= (0.646 - 0.799)\ V = -0.153\ V$$

$$K^{\ominus}_{sp} = \exp\left(\frac{zE^{\ominus}F}{RT}\right)$$

$$= \exp\left(\frac{-0.153\ V\times 96\,500\ C\cdot mol^{-1}}{8.314\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}\times 298\ K}\right) = 2.58\times 10^{-3}$$

解法(二) 将电池(1)的负极反应写成一类电极的反应,引进 $K^{\ominus}_{sp}$ 这个未知数,则电池(1)的反应为

负极 $2Ag(s)\longrightarrow 2Ag^+(a_{Ag^+})+2e^-$

正极 $Cu^{2+}(a_{Cu^{2+}})+2e^-\longrightarrow Cu(s)$

净反应 $2Ag(s)+Cu^{2+}(a_{Cu^{2+}})\longrightarrow Cu(s)+2Ag^+(a_{Ag^+})$

式中 $a_{Ag^+}=\dfrac{K^{\ominus}_{sp}}{a_{Ac^-}}$,在 298 K 时,电池(1)电动势 E 的计算式为

$$E_1 = \varphi^{\ominus}_{Cu^{2+}|Cu} - \varphi^{\ominus}_{Ag^+|Ag} - \frac{RT}{2F}\ln\frac{a^2_{Ag^+}}{a_{Cu^{2+}}}$$

$$= \varphi^{\ominus}_{Cu^{2+}|Cu} - \varphi^{\ominus}_{Ag^+|Ag} - \frac{RT}{2F}\ln\frac{(K^{\ominus}_{sp})^2}{a^2_{Ac^-}a_{Cu^{2+}}}$$

$$-0.372\ V = 0.345\ V - 0.799\ V - \frac{RT}{2F}\ln\frac{(K^{\ominus}_{sp})^2}{(0.2)^2\times 0.1}$$

解得 $K^{\ominus}_{sp}=2.59\times 10^{-3}$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

例 7 为了精确测定水的解离平衡常数 $K_w^\ominus$ 及其他一些热力学数据，有人设计了如下电池，并在不同的温度下得到一系列实验数据：

$$\mathrm{Pt}\mid \mathrm{H_2}(p^\ominus)\mid \mathrm{NaOH}(m_1),\mathrm{NaCl}(m_2)\mid \mathrm{AgCl}\mid \mathrm{Ag(s)}$$

已知 $m_1=0.010\ \mathrm{mol\cdot kg^{-1}}$，$m_2=0.011\ 25\ \mathrm{mol\cdot kg^{-1}}$，且

T/K	293	298	303
E/V	1.047 74	1.048 64	1.049 42

求各不同温度下的 $pK_w^\ominus$ 值和 $H_2O(l)$ 在 298 K 时解离反应的 Δ_rH_m 和 Δ_rS_m 值。设活度因子均为 1，已知 $\varphi^\ominus_{Cl^-\mid AgCl\mid Ag}=0.222\ 3\ \mathrm{V}$。

解：该电池的电极反应和电池反应如下，在写负极反应时将氢电极的反应写成在酸性溶液中的形式，把 $K_w^\ominus$ 未知数引入，则

负极 $$\frac{1}{2}\mathrm{H_2}(p^\ominus)\longrightarrow \mathrm{H^+}\left(\frac{K_w^\ominus}{a_{OH^-}}\right)+\mathrm{e^-}$$

正极 $$\mathrm{AgCl(s)}+\mathrm{e^-}\rightleftharpoons \mathrm{Ag(s)}+\mathrm{Cl^-}(a_{Cl^-})$$

净反应 $$\frac{1}{2}\mathrm{H_2}(p^\ominus)+\mathrm{AgCl(s)}\longrightarrow \mathrm{Ag(s)}+\mathrm{Cl^-}(a_{Cl^-})+\mathrm{H^+}\left(\frac{K_w^\ominus}{a_{OH^-}}\right)$$

$$E=\varphi^\ominus_{Cl^-\mid AgCl\mid Ag}-\varphi^\ominus_{H^+\mid H_2}-\frac{RT}{zF}\ln(a_{Cl^-}a_{H^+})$$

$$=\varphi^\ominus_{Cl^-\mid AgCl\mid Ag}-\frac{RT}{zF}\ln\left(\frac{a_{Cl^-}}{a_{OH^-}}\right)-\frac{RT}{zF}\ln K_w^\ominus$$

在 298 K 时，代入相应的实验数据

$$1.048\ 64\ \mathrm{V}=0.222\ 3\ \mathrm{V}-\frac{RT}{F}\ln\left(\frac{0.011\ 25}{0.010}\right)+0.059\ 16\ \mathrm{V}\ pK_w^\ominus$$

解得 $$pK_w=14.02,\qquad K_w=9.55\times10^{-15}$$

同理，将 293 K 及 303 K 时的 E 和 T 值代入，分别求得 $pK_w^\ominus(293\ \mathrm{K})=14.23$，$pK^\ominus{}_w(303\ \mathrm{K})=13.79$。假设解离反应的 Δ_rH_m 与温度无关，根据平衡常数与温度的关系式可计算 Δ_rH_m 的值：

$$\ln\frac{K_w^\ominus(T_2)}{K_w^\ominus(T_1)}=\frac{\Delta_rH_m}{R}\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right)$$

$$pK_w^\ominus(293\ \mathrm{K})=14.23=-\lg K_w^\ominus(293\ \mathrm{K}),\qquad K_w^\ominus(293\ \mathrm{K})=5.89\times10^{-15}$$

$$pK_w^\ominus(303\ \mathrm{K})=13.79=-\lg K_w^\ominus(303\ \mathrm{K}),\qquad K_w^\ominus(303\ \mathrm{K})=1.62\times10^{-14}$$

$$\ln\frac{1.62\times10^{-14}}{5.89\times10^{-15}}=\frac{\Delta_rH_m}{R}\left(\frac{1}{293\ \mathrm{K}}-\frac{1}{303\ \mathrm{K}}\right)$$

解得 $$\Delta_rH_m=74.68\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$

$$\Delta_rG_m=-RT\ln K_w^\ominus$$

$$=-8.314\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}\times298\ \mathrm{K}\times\ln(9.55\times10^{-15})$$

$$=80.0\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$\Delta_r S_m = \frac{\Delta_r H_m - \Delta_r G_m}{T}$$

$$= \frac{(74\ 680 - 80\ 000)\ \mathrm{J \cdot mol^{-1}}}{298\ \mathrm{K}} = -17.85\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$$

例 8　298 K 时,有下列电池:

$$\mathrm{Pt} \mid \mathrm{Cl_2}(p^\ominus) \mid \mathrm{NaCl}(m_1) \,\vdots\, \mathrm{NaCl}(m_2) \mid \mathrm{Cl_2}(p^\ominus) \mid \mathrm{Pt}$$

(1) 写出电池反应(不计液接电势),并列出电子得失数为 1 时的电动势 E 的计算式。

(2) 若 $m_1 = 0.10\ \mathrm{mol \cdot kg^{-1}}$, $m_2 = 0.01\ \mathrm{mol \cdot kg^{-1}}$,不考虑液接电势,计算该浓差电池的电动势 E_c。

(3) 考虑液接电势,写出当通过 1 mol 电子电荷量时电池中发生的所有反应,列出 $E_{总}$ 的表示式。

(4) 若实验测得 $E_{总} = 0.046$ V,求 NaCl 的离子迁移数 t_+ 和 t_-。

解: (1) 负极　$\mathrm{Cl^-}(m_1) \longrightarrow \frac{1}{2}\mathrm{Cl_2}(p^\ominus) + \mathrm{e^-}$

正极　$\frac{1}{2}\mathrm{Cl_2}(p^\ominus) + \mathrm{e^-} \longrightarrow \mathrm{Cl^-}(m_2)$

电池反应　$\mathrm{Cl^-}(m_1) \longrightarrow \mathrm{Cl^-}(m_2)$

这是一个对负离子可逆的浓差电池,则

$$E = -\frac{RT}{F}\ln\frac{m_2}{m_1}$$

(2) 设活度因子均为 1,则

$$E_c = -\frac{8.314\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}} \times 298\ \mathrm{K}}{96\ 500\ \mathrm{C \cdot mol^{-1}}} \times \ln\frac{0.01}{0.10} = 0.059\ \mathrm{V}$$

(3) 这时总的电动势由浓差引起的电势差 E_c 和由液接引起的电势差 E_j 两部分组成,电池中总的变化为

$$\begin{cases} \mathrm{Cl^-}(m_1) \longrightarrow \mathrm{Cl^-}(m_2) \\ t_+\ \mathrm{Na^+}(m_1) \longrightarrow t_+\ \mathrm{Na^+}(m_2) \\ t_-\ \mathrm{Cl^-}(m_2) \longrightarrow t_-\ \mathrm{Cl^-}(m_1) \end{cases}$$

总反应为

$$t_+\ \mathrm{NaCl}(m_1) \longrightarrow t_+\ \mathrm{NaCl}(m_2)$$

$$E_{总} = E_c + E_j = -\frac{RT}{F}\ln\frac{m_2}{m_1} + (t_+ - t_-)\frac{RT}{F}\ln\frac{m_1}{m_2}$$

或

$$E_{总} = -\frac{t_+ RT}{F}\ln\frac{(a_+ a_-)_2}{(a_+ a_-)_1}$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

(4) 用第一种 $E_{总}$ 的表示式

$$E_j = E_{总} - E_c = (0.046 - 0.059)\ \mathrm{V} = -0.013\ \mathrm{V}$$

$$E_j = (2t_+ - 1)\frac{RT}{F}\ln\frac{m_1}{m_2}$$

$$-0.013\ \mathrm{V} = (2t_+ - 1)\frac{RT}{F}\ln\frac{0.10}{0.01}$$

解得 $t_+ = 0.39, \quad t_- = 1 - 0.39 = 0.61$

用第二种 $E_{总}$ 的表示式可得相同的结果:

$$0.046\ \mathrm{V} = -\frac{t_+ RT}{F}\ln\frac{(0.01)^2}{(0.10)^2}$$

解得 $t_+ = 0.39, \quad t_- = 0.61$

例 9 298 K 时,电极 $H_2O_2, H^+, H_2O \mid Pt$ 的电极反应为

$$H_2O_2(l) + 2H^+(a_{H^+}) + 2e^- \longrightarrow 2H_2O(l)$$

求该电极的标准电极电势。已知电极 $H^+, H_2O_2 \mid O_2(p^\ominus) \mid Pt$ 的反应为

$$O_2(p^\ominus) + 2H^+(a_{H^+} = 1) + 2e^- \longrightarrow H_2O_2(l)$$

其标准电极电势 $\varphi^\ominus_{H^+,H_2O_2\mid O_2(p^\ominus)\mid Pt} = 0.682\ \mathrm{V}$,水的离子积常数 $K^\ominus_w = 1\times10^{-14}$,$\varphi^\ominus_{OH^-,H_2O\mid O_2} = 0.401\ \mathrm{V}$,氢氧燃料电池的 $E^\ominus = 1.229\ \mathrm{V}$。

解:本题可有如下两种解法。

解法(一) 利用状态函数的性质解题。

根据电极 $H^+, H_2O_2 \mid O_2(p^\ominus) \mid Pt$ 的反应,则

$$O_2(p^\ominus) + 2H^+(a_{H^+} = 1) + 2e^- \longrightarrow H_2O_2(l) \qquad (1)$$

$$\Delta_r G^\ominus_{m,1} = -z\varphi^\ominus_1 F = -2\times0.682\ \mathrm{V}\times96\,500\ \mathrm{C\cdot mol^{-1}}$$

$$= -131.63\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$

根据水的离子积常数,则

$$H_2O(l) \rightleftharpoons H^+ + OH^- \qquad (2)$$

$$\Delta_r G^\ominus_{m,2} = -RT\ln K^\ominus_w$$

$$= -8.314\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}\times298\ \mathrm{K}\times\ln(1\times10^{-14}) = 79.87\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$

根据已知的电极电势 $\varphi^\ominus_{OH^-,H_2O\mid O_2} = 0.401\ \mathrm{V}$,则

$$O_2(p^\ominus) + 2H_2O + 4e^- \longrightarrow 4OH^- \qquad (3)$$

$$\Delta_r G^\ominus_{m,3} = -z\varphi^\ominus_3 F$$

$$= -4\times0.401\ \mathrm{V}\times96\,500\ \mathrm{C\cdot mol^{-1}}$$

$$= -154.79\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$

要求解的电极反应可以由以上 3 个反应组合而成,即(3) - (1) - 4 × (2) = (4),所以

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$H_2O_2(l) + 2H^+(a_{H^+}) + 2e^- \longrightarrow 2H_2O(l) \quad (4)$$

$$\Delta_r G^\ominus_{m,4} = \Delta_r G^\ominus_{m,3} - \Delta_r G^\ominus_{m,1} - 4 \times \Delta_r G^\ominus_{m,2}$$
$$= (-154.79 + 131.63 - 4 \times 79.87)\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$
$$= -342.64\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\varphi^\ominus_4 = -\frac{\Delta_r G^\ominus_{m,4}}{2F} = \frac{342.64\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{2 \times 96\,500\ \text{C} \cdot \text{mol}^{-1}} = 1.775\ \text{V}$$

解法(二) 利用设计电池的方法解题,当然也用到状态函数的性质。

设计电池:

$$\text{Pt} \mid H_2(p^\ominus) \mid OH^-(a_{OH^-}) \mid O_2(p^\ominus) \mid \text{Pt}$$

负极 $H_2(p^\ominus) + 2OH^-(\text{aq}) \longrightarrow 2H_2O + 2e^-$

正极 $\frac{1}{2}O_2(p^\ominus) + H_2O + 2e^- \longrightarrow 2OH^-(\text{aq})$

净反应 $H_2(p^\ominus) + \frac{1}{2}O_2(p^\ominus) \longrightarrow H_2O \quad (1)$

$$E^\ominus_1 = 1.229\ \text{V}$$
$$\Delta_r G^\ominus_{m,1} = -zE^\ominus_1 F$$
$$= -2 \times 1.229\ \text{V} \times 96\,500\ \text{C} \cdot \text{mol}^{-1} = -237.20\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

设计电池:

$$\text{Pt} \mid H_2(p^\ominus) \mid H^+(a_{H^+} = 1), H_2O_2 \mid O_2(p^\ominus) \mid \text{Pt}$$

负极 $H_2(p^\ominus) \longrightarrow 2H^+(a_{H^+} = 1) + 2e^-$

正极 $O_2(p^\ominus) + 2H^+(a_{H^+} = 1) + 2e^- \longrightarrow H_2O_2$

净反应 $H_2(p^\ominus) + O_2(p^\ominus) \longrightarrow H_2O_2 \quad (2)$

$$E^\ominus_2 = \varphi^\ominus_{H^+, H_2O_2 \mid O_2} = 0.682\ \text{V}$$
$$\Delta_r G^\ominus_{m,2} = -zE^\ominus_2 F$$
$$= -2 \times 0.682\ \text{V} \times 96\,500\ \text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$$
$$= -131.63\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

设计电池:

$$\text{Pt} \mid H_2(p^\ominus) \mid H^+, H_2O_2 \mid \text{Pt}$$

负极 $H_2(p^\ominus) \longrightarrow 2H^+ + 2e^-$

正极 $H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow 2H_2O$

净反应 $H_2(p^\ominus) + H_2O_2 \longrightarrow 2H_2O \quad (3)$

$E^\ominus_3 = \varphi^\ominus_{H_2O_2, H^+, H_2O \mid \text{Pt}}$,即为所要求的电极电势,反应(3)=2×(1)-(2),所以

$$\Delta_r G^\ominus_{m,3} = 2 \times \Delta_r G^\ominus_{m,1} - \Delta_r G^\ominus_{m,2}$$
$$= [2 \times (-237.20) + 131.63]\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$
$$= -342.77\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$E_3^\ominus = -\frac{\Delta_r G_{m,3}^\ominus}{2F} = \frac{342.77\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}{2\times 96\,500\ \text{C}\cdot\text{mol}^{-1}} = 1.776\ \text{V}$$

即所求的电极电势为 1.776 V。

例 10 已知 298 K 时，AgBr(s)的 $K_{sp}^\ominus = 4.86\times10^{-13}$，$\varphi_{Ag^+|Ag}^\ominus = 0.799\ 4$ V，$\varphi_{Br^-|Br_2}^\ominus = 1.065$ V，试求该温度下：

(1) $\varphi_{Br^-|AgBr(s)|Ag(s)}^\ominus$ 的值。

(2) AgBr(s)的标准摩尔生成 Gibbs 自由能变化值 $\Delta_f G_m^\ominus(AgBr)$。

解： 已知 $K_{sp}^\ominus$ 的值一般可以计算难溶电解质的离子活度或难溶盐电极的电极电势，一般通过设计电池来完成。

(1) 计算 $\varphi_{Br^-|AgBr(s)|Ag(s)}^\ominus$ 的方法可以不同，但最后的结果是一样的。

解法(一) 设计如下电池：

$$Ag(s)\mid Ag^+(a_{Ag^+})\,\vdots\,Br^-(a_{Br^-})\mid AgBr(s)\mid Ag(s)$$

电池反应为

负极 $\quad Ag(s)\longrightarrow Ag^+(a_{Ag^+})+e^-$

正极 $\quad AgBr(s)+e^-\longrightarrow Ag(s)+Br^-(a_{Br^-})$

净反应 $\quad AgBr(s)\longrightarrow Ag^+(a_{Ag^+})+Br^-(a_{Br^-})$

$$E^\ominus = \varphi_{Br^-|AgBr(s)|Ag(s)}^\ominus - \varphi_{Ag^+|Ag}^\ominus$$

$$E^\ominus = \frac{RT}{zF}\ln K_{sp}^\ominus$$

$$= \frac{8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times 298\ \text{K}}{1\times 96\,500\ \text{C}\cdot\text{mol}^{-1}}\times\ln(4.86\times10^{-13}) = -0.727\ 9\ \text{V}$$

$$\varphi_{Br^-|AgBr(s)|Ag(s)}^\ominus = E^\ominus + \varphi_{Ag^+|Ag}^\ominus$$

$$= (-0.727\ 9 + 0.799\ 4)\ \text{V} = 0.071\ 5\ \text{V}$$

解法(二) 应用状态函数性质计算。

电极反应 $\quad Ag^+ + e^- \longrightarrow Ag(s) \quad \Delta_r G_m^\ominus(1) = -\varphi_1^\ominus F \qquad (1)$

电极反应 $\quad AgBr(s) + e^- \longrightarrow Ag(s) + Br^-(a_{Br^-}) \quad \Delta_r G_m^\ominus(2) = -\varphi_2^\ominus F \qquad (2)$

AgBr(s)的解离反应 $\quad AgBr(s)\longrightarrow Ag^+ + Br^- \quad \Delta_r G_m^\ominus(3) = -RT\ln K_{sp}^\ominus(3)$

(2) = (3) + (1)，即

$$\Delta_r G_m^\ominus(2) = \Delta_r G_m^\ominus(3) + \Delta_r G_m^\ominus(1)$$

$$\varphi_2^\ominus = \varphi_1^\ominus + \frac{RT}{F}\ln K_{sp}^\ominus$$

$$= 0.799\ 4\ \text{V} + \frac{RT}{F}\ln(4.86\times10^{-13})$$

$$= 0.071\ 5\ \text{V}$$

解法(三) 电极 $Br^-\mid AgBr(s)\mid Ag(s)$ 的反应有两种表示法，但电极电势应该相同。

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

表示(1) $\mathrm{AgBr(s) + e^- \longrightarrow Ag(s) + Br^-(a_{Br^-})}$

$$\varphi_1 = \varphi^{\ominus}_{\mathrm{Br^-|AgBr|Ag}} - \frac{RT}{F}\ln a_{\mathrm{Br^-}}$$

表示(2) $\mathrm{Ag^+(K_{sp}/a_{Br^-}) + e^- \longrightarrow Ag(s)}$

$$\varphi_2 = \varphi^{\ominus}_{\mathrm{Ag^+|Ag}} - \frac{RT}{F}\ln(1/a_{\mathrm{Ag^+}})$$

$$= \varphi^{\ominus}_{\mathrm{Ag^+|Ag}} - \frac{RT}{F}\ln(a_{\mathrm{Br^-}}/K^{\ominus}_{sp})$$

$\varphi_1 = \varphi_2$,所以

$$\varphi^{\ominus}_{\mathrm{Br^-|AgBr|Ag}} = \varphi^{\ominus}_{\mathrm{Ag^+|Ag}} + \frac{RT}{F}\ln K^{\ominus}_{sp}$$

$$= 0.799\ 4\ \mathrm{V} + \frac{RT}{F}\ln(4.86 \times 10^{-13}) = 0.071\ 5\ \mathrm{V}$$

(2) 计算 AgBr(s)的 $\Delta_f G^{\ominus}_m$ 也有如下两种方法。

解法(一) 设计电池,使电池反应就是 AgBr 的生成反应。所设计的电池为

$$\mathrm{Ag(s)\ |\ AgBr(s)\ |\ Br^-(a_{Br^-})\ |\ Br_2(l)\ |\ Pt}$$

负极 $\mathrm{Ag(s) + Br^-(a_{Br^-}) \longrightarrow AgBr(s) + e^-}$

正极 $\mathrm{\frac{1}{2}Br_2(l) + e^- \longrightarrow Br^-(a_{Br^-})}$

净反应 $\mathrm{Ag(s) + \frac{1}{2}Br_2(l) \longrightarrow AgBr(s)}$

$$E^{\ominus} = \varphi^{\ominus}_{\mathrm{Br^-|Br_2(l)}} - \varphi^{\ominus}_{\mathrm{Br^-|AgBr|Ag}}$$

$$= (1.065 - 0.071\ 5)\ \mathrm{V} = 0.993\ 5\ \mathrm{V}$$

$$\Delta_f G^{\ominus}_m(\mathrm{AgBr}) = \Delta_r G^{\ominus}_m = -zE^{\ominus}F$$

$$= -1 \times 0.993\ 5\ \mathrm{V} \times 96\ 500\ \mathrm{C \cdot mol^{-1}} = -95.87\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$$

解法(二) 用状态函数性质解题。

$$\mathrm{AgBr(s) \longrightarrow Ag^+ + Br^-} \qquad \Delta_r G^{\ominus}_m(1) = -RT\ln K^{\ominus}_{sp} \qquad (1)$$

$$\mathrm{Ag^+ + e^- \longrightarrow Ag(s)} \qquad \Delta_r G^{\ominus}_m(2) = -\varphi^{\ominus}_2 F \qquad (2)$$

$$\mathrm{\frac{1}{2}Br_2(l) + e^- \longrightarrow Br^-} \qquad \Delta_r G^{\ominus}_m(3) = -\varphi^{\ominus}_3 F \qquad (3)$$

(3) − (2) − (1) = (4):

$$\mathrm{\frac{1}{2}Br_2 + Ag(s) \longrightarrow AgBr(s)} \qquad (4)$$

$$\Delta_r G^{\ominus}_m(4) = \Delta_f G^{\ominus}_m(\mathrm{AgBr}) = \Delta_r G^{\ominus}_m(3) - \Delta_r G^{\ominus}_m(2) - \Delta_r G^{\ominus}_m(1)$$

$$= (-1.065 + 0.799\ 4)\ \mathrm{V} \times 96\ 500\ \mathrm{C \cdot mol^{-1}} + RT\ln(4.86 \times 10^{-13})$$

$$= -95.88\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

三、习 题 解 答

1. 写出下列电池中各电极的反应和电池反应：

(1) $Pt|H_2(p_{H_2})|HCl(a)|Cl_2(p_{Cl_2})|Pt$

(2) $Pt|H_2(p_{H_2})|H^+(a_{H^+})\,\|\,Ag^+(a_{Ag^+})|Ag(s)$

(3) $Ag(s)|AgI(s)|I^-(a_{I^-})\,\|\,Cl^-(a_{Cl^-})|AgCl(s)|Ag(s)$

(4) $Pb(s)|PbSO_4(s)|SO_4^{2-}(a_{SO_4^{2-}})\,\|\,Cu^{2+}(a_{Cu^{2+}})|Cu(s)$

(5) $Pt|H_2(p_{H_2})|NaOH(a)|HgO(s)|Hg(l)$

(6) $Pt|H_2(p_{H_2})|H^+(aq)|Sb_2O_3(s)|Sb(s)$

(7) $Pt|Fe^{3+}(a_1),Fe^{2+}(a_2)\,\|\,Ag^+(a_{Ag^+})|Ag(s)$

(8) $Na(Hg)(a_{am})|Na^+(a_{Na^+})\,\|\,OH^-(a_{OH^-})|HgO(s)|Hg(l)$

解：(1) 负极　$H_2(p_{H_2})\longrightarrow 2H^+(a_{H^+})+2e^-$

正极　$Cl_2(p_{Cl_2})+2e^-\longrightarrow 2Cl^-(a_{Cl^-})$

净反应　$H_2(p_{H_2})+Cl_2(p_{Cl_2})=\!=\!=2H^+(a_{H^+})+2Cl^-(a_{Cl^-})=\!=\!=2HCl(a)$

(2) 负极　$H_2(p_{H_2})\longrightarrow 2H^+(a_{H^+})+2e^-$

正极　$2Ag^+(a_{Ag^+})+2e^-\longrightarrow 2Ag(s)$

净反应　$H_2(p_{H_2})+2\,Ag^+(a_{Ag^+})=\!=\!=2H^+(a_{H^+})+2Ag(s)$

(3) 负极　$Ag(s)+I^-(a_{I^-})\longrightarrow AgI(s)+e^-$

正极　$AgCl(s)+e^-\longrightarrow Ag(s)+Cl^-(a_{Cl^-})$

净反应　$AgCl(s)+I^-(a_{I^-})=\!=\!=AgI(s)+Cl^-(a_{Cl^-})$

(4) 负极　$Pb(s)+SO_4^{2-}(a_{SO_4^{2-}})\longrightarrow PbSO_4(s)+2e^-$

正极　$Cu^{2+}(a_{Cu^{2+}})+2e^-\longrightarrow Cu(s)$

净反应　$Pb(s)+SO_4^{2-}(a_{SO_4^{2-}})+Cu^{2+}(a_{Cu^{2+}})=\!=\!=PbSO_4(s)+Cu(s)$

(5) 负极　$H_2(p_{H_2})+2OH^-(a_{OH^-})\longrightarrow 2H_2O(l)+2e^-$

正极　$HgO(s)+H_2O(l)+2e^-\longrightarrow 2OH^-(a_{OH^-})+Hg(l)$

净反应　$H_2(p_{H_2})+HgO(s)=\!=\!=Hg(l)+H_2O(l)$

(6) 负极　$3H_2(p_{H_2})\longrightarrow 6H^+(aq)+6e^-$

正极　$Sb_2O_3(s)+6H^+(aq)+6e^-\longrightarrow 2Sb(s)+3H_2O(l)$

净反应　$3H_2(p_{H_2})+Sb_2O_3(s)=\!=\!=2Sb(s)+3H_2O(l)$

(7) 负极　$Fe^{2+}(a_2)\longrightarrow Fe^{3+}(a_1)+e^-$

正极　$Ag^+(a_{Ag^+})+e^-\longrightarrow Ag(s)$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

净反应 $Fe^{2+}(a_2)+Ag^{+}(a_{Ag^+})=\!=\!=Fe^{3+}(a_1)+Ag(s)$

(8) 负极 $2Na(Hg)(a_{am})\longrightarrow 2Na^{+}(a_{Na^+})+2Hg(l)+2e^{-}$

正极 $HgO(s)+H_2O(l)+2e^{-}\longrightarrow Hg(l)+2OH^{-}(a_{OH^-})$

净反应 $2Na(Hg)(a_{am})+HgO(s)+H_2O(l)$

$=\!=\!=2Na^{+}(a_{Na^+})+2OH^{-}(a_{OH^-})+3Hg(l)$

2. 试将下述化学反应设计成电池：

(1) $AgCl(s)=\!=\!=Ag^{+}(a_{Ag^+})+Cl^{-}(a_{Cl^-})$

(2) $AgCl(s)+I^{-}(a_{I^-})=\!=\!=AgI(s)+Cl^{-}(a_{Cl^-})$

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

(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^{+}是由 $Ag(s)$氧化而来的，所以电极 $Ag(s)|Ag^{+}(a_{Ag^+})$作阳极，则二类电极 $Cl^{-}(a_{Cl^-})|AgCl(s)|Ag(s)$作阴极，设计的电池为

$$Ag(s)\mid Ag^{+}(a_{Ag^+})\,\|\,Cl^{-}(a_{Cl^-})\mid AgCl(s)\mid Ag(s)$$

然后写出电极反应和电池反应进行证实：

负极 $Ag(s)\longrightarrow Ag^{+}(a_{Ag^+})+e^{-}$

正极 $AgCl(s)+e^{-}\longrightarrow Ag(s)+Cl^{-}(a_{Cl^-})$

净反应 $AgCl(s)=\!=\!=Ag^{+}(a_{Ag^+})+Cl^{-}(a_{Cl^-})$

说明设计的电池是正确的。同理，其余设计的电池为

(2) $Ag(s)|AgI(s)|I^{-}(a_{Ag^+})\,\|\,Cl^{-}(a_{Cl^-})|AgCl(s)|Ag(s)$

(3) $Pt|H_2(p_{H_2})|OH^{-}(aq)|HgO(s)|Hg(l)$

(4) $Pt|Fe^{3+}(a_{Fe^{3+}}),Fe^{2+}(a_{Fe^{2+}})\,\|\,Ag^{+}(a_{Ag^+})|Ag(s)$

(5) $Pt|H_2(p_{H_2})|H^{+}$(或OH^{-})$(aq)|O_2(p_{O_2})|Pt$

(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) $Mg(s)|Mg(OH)_2(s)|OH^{-}(aq)|O_2(p_{O_2})|Pt$

(9) $Pb(s)|PbO(s)|OH^{-}(aq)|HgO(s)|Hg(l)$

(10) $Pt|Sn^{4+}(a_{Sn^{4+}}),Sn^{2+}(a_{Sn^{2+}})\,\|\,Tl^{3+}(a_{Tl^{3+}}),Tl^{+}(a_{Tl^+})|Pt$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

3. 从饱和 Weston 电池的电动势与温度的关系式,试求在 298.15 K,当电池可逆地产生 2 mol 电子的电荷量时,电池反应的 $\Delta_r G_m$,$\Delta_r H_m$ 和 $\Delta_r S_m$。已知该关系式为

$$E/\mathrm{V} = 1.018\ 45 - 4.05 \times 10^{-5}(T/\mathrm{K} - 293.15) - 9.5 \times 10^{-7}(T/\mathrm{K} - 293.15)^2$$

解: 将 $T = 293.15$ K 代入上述关系式,计算该温度下的电动势值。

$$E/\mathrm{V} = 1.018\ 45 - 4.05 \times 10^{-5}(298.15 - 293.15) - 9.5 \times 10^{-7}(298.15 - 293.15)^2$$

解得

$$E = 1.018\ 22\ \mathrm{V}$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = [-4.05 \times 10^{-5} - 2 \times 9.5 \times 10^{-7}(298.15 - 293.15)]\ \mathrm{V \cdot K^{-1}}$$

$$= -5.0 \times 10^{-5}\ \mathrm{V \cdot K^{-1}}$$

$$\Delta_r G_m = -zEF$$

$$= -2 \times 1.018\ 22\ \mathrm{V} \times 96\ 500\ \mathrm{C \cdot mol^{-1}} = -196.52\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$$

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

$$= 2 \times 96\ 500\ \mathrm{C \cdot mol^{-1}} \times (-5.0 \times 10^{-5}\ \mathrm{V \cdot K^{-1}}) = -9.65\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$$

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

$$= -196.52\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}} + 298.15\ \mathrm{K} \times (-9.65\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}})$$

$$= -199.40\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$$

4. 298 K 时,下述电池的电动势为 1.228 V:

$$\mathrm{Pt} \mid \mathrm{H_2}(p^\ominus) \mid \mathrm{H_2SO_4}(0.01\ \mathrm{mol \cdot kg^{-1}}) \mid \mathrm{O_2}(p^\ominus) \mid \mathrm{Pt}$$

已知 $\mathrm{H_2O(l)}$ 的标准摩尔生成焓为 $\Delta_f H_m^\ominus(\mathrm{H_2O,l}) = -285.83\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$。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: 首先写出电池的反应,

负极 $\mathrm{H_2}(p_{\mathrm{H_2}}) \longrightarrow 2\mathrm{H^+}(a_{\mathrm{H^+}}) + 2\mathrm{e^-}$

正极 $\frac{1}{2}\mathrm{O_2(g)} + 2\mathrm{H^+}(a_{\mathrm{H^+}}) + 2\mathrm{e^-} \longrightarrow \mathrm{H_2O(l)}$

净反应 $\mathrm{H_2}(p_{\mathrm{H_2}}) + \frac{1}{2}\mathrm{O_2}(p_{\mathrm{O_2}}) \Longrightarrow \mathrm{H_2O(l)}$

如在标准压力下,这个电池反应的摩尔焓变就等于 $\mathrm{H_2O(l)}$ 的标准摩尔生成焓。

(1) 已知:

$$\Delta_r H_m = \Delta_r G_m + T\Delta_r S_m = -zEF + zFT\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{zFT}(\Delta_r H_m + zEF) = \frac{\Delta_r H_m}{zFT} + \frac{E}{T}$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$= \frac{-285.83\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}{2\times 96\,500\ \text{C}\cdot\text{mol}^{-1}\times 298\ \text{K}} + \frac{1.228\ \text{V}}{298\ \text{K}} = -8.49\times 10^{-4}\ \text{V}\cdot\text{K}^{-1}$$

(2) 电动势与温度的关系实际就是 Gibbs 自由能与温度的关系,根据 Gibbs – Helmholtz 公式:

$$\left[\frac{\partial\left(\frac{\Delta G}{T}\right)}{\partial T}\right]_p = -\frac{\Delta_r H_m}{T^2}, \qquad \Delta G = -zEF$$

$$-zF\left[\frac{\partial\left(\frac{E}{T}\right)}{\partial T}\right]_p = -\frac{\Delta_r H_m}{T^2}$$

双方积分:

$$zF\int_{\frac{E_1}{T_1}}^{\frac{E_2}{T_2}} \mathrm{d}\left(\frac{E}{T}\right) = \Delta_r H_m \int_{T_1}^{T_2} \frac{1}{T^2}\mathrm{d}T$$

$$zF\left(\frac{E_2}{T_2} - \frac{E_1}{T_1}\right) = \Delta_r H_m\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

$$2\times 96\,500\ \text{C}\cdot\text{mol}^{-1}\times\left(\frac{E_2}{273\ \text{K}} - \frac{1.228\ \text{V}}{298\ \text{K}}\right) = -285.83\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\times\left(\frac{1}{298\ \text{K}} - \frac{1}{273\ \text{K}}\right)$$

解得 $$E_2 = 1.249\ \text{V}$$

5. 电池 $\text{Zn(s)}\,|\,\text{ZnCl}_2(0.05\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})\,|\,\text{AgCl(s)}\,|\,\text{Ag(s)}$ 的电动势与温度的关系为

$$E/\text{V} = 1.015 - 4.92\times 10^{-4}(T/\text{K} - 298)$$

试计算在 298 K,当电池有 2 mol 电子的电荷量输出时,电池反应的 $\Delta_r G_m$,$\Delta_r H_m$,$\Delta_r S_m$ 和此过程的可逆热效应 Q_R。

解: 因为已指定电池有 2 mol 电子的电荷量输出时的热力学函数变化值,如没有指定,一定要先写出电池反应,计算与电池反应对应的、当反应进度为 1 mol 时的热力学函数的变化值。在 298 K 时,电池的电动势和它的温度系数为

$$E/\text{V} = 1.015 - 4.92\times 10^{-4}(298 - 298) = 1.015$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = -4.92\times 10^{-4}\ \text{V}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m = -zEF$$

$$= -2\times 1.015\ \text{V}\times 96\,500\ \text{C}\cdot\text{mol}^{-1} = -195.90\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

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

$$= 2\times 96\,500\ \text{C}\cdot\text{mol}^{-1}\times(-4.92\times 10^{-4}\ \text{V}\cdot\text{K}^{-1}) = -94.96\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

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

$$= -195.90\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} + 298\ \text{K}\times(-94.96\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$= -224.20\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$Q_R = T\Delta_r S_m = 298\ \text{K} \times (-94.96\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) = -28.30\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

6. 在 298 K 时,电池 $\text{Hg(l)}\,|\,\text{Hg}_2\text{Cl}_2\text{(s)}\,|\,\text{HCl}(a)\,|\,\text{Cl}_2(p^\ominus)\,|\,\text{Pt(s)}$ 的电动势为 1.092 V,温度系数为 $9.427 \times 10^{-4}\ \text{V} \cdot \text{K}^{-1}$。

(1) 写出有 2 个电子得失的电极反应和电池的净反应。

(2) 计算与该电池反应相应的 $\Delta_r G_m, \Delta_r S_m, \Delta_r H_m$ 及可逆热效应 Q_R。若只有 1 个电子得失,则这些值又等于多少?

(3) 计算在相同的温度和压力下,与 2 个电子得失的电池净反应相同的热化学方程式的热效应。

解: (1) 负极　$2\text{Hg(l)} + 2\text{Cl}^-(a_{\text{Cl}^-}) \longrightarrow \text{Hg}_2\text{Cl}_2\text{(s)} + 2\text{e}^-$

正极　$\text{Cl}_2\text{(g)} + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{Cl}^-(a_{\text{Cl}^-})$

净反应　$2\text{Hg(l)} + \text{Cl}_2\text{(g)} \longrightarrow \text{Hg}_2\text{Cl}_2\text{(s)}$

(2) $\Delta_r G_m = -zEF$

$= -2 \times 1.092\ \text{V} \times 96\,500\ \text{C} \cdot \text{mol}^{-1} = -210.76\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

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

$= 2 \times 96\,500\ \text{C} \cdot \text{mol}^{-1} \times (9.427 \times 10^{-4}\ \text{V} \cdot \text{K}^{-1})$

$= 181.94\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

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

$= -210.76\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 298\ \text{K} \times (181.94\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$

$= -156.54\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$Q_R = T\Delta_r S_m$

$= 298\ \text{K} \times 181.94\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 54.22\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

这是反应进度为 1 mol 时的可逆热效应。

若只有 1 个电子得失,所有热力学函数的变化值和热效应都减半。

(3) 因为焓是状态函数,在电化学反应与热化学反应的始终态相同时,$\Delta_r H_m$ 是一样的,所以与热化学方程式的焓的变化值是相同的。但是热效应不一样,电化学反应中在反应进度为 1 mol 时吸热 54.22 kJ,而在热化学反应中热效应与焓的变化值相同,放热 −156.54 kJ。

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。当此电池短路时(即直接发生化学反应,不做电功),相当于有 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作系统时总的熵变。如果要分别求算恒温槽和电池的熵变,还需何种数据?

解: 如果电池是以 1.07 V 的电动势可逆放出 1 000 C 的电荷量,所做的最大电功为

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$W_{f,max} = EQ = 1.07\ V \times 1\ 000\ C = 1.07\ kJ$$

电池短路即意味着不做电功,只放出热能,俗称电池“烧掉了”,这时 $Q_p = \Delta_r H_m$。恒温槽的热量得失的数值与电池的热效应相同,但符号相反。所以

$$\Delta S_{电池} = \frac{\Delta_r H_m - \Delta_r G_m}{T} = \frac{Q_p - \Delta_r G_m}{T}$$

$$\Delta S_{槽} = -\frac{Q_p}{T}$$

$$\Delta S_{总} = \Delta S_{电池} + \Delta S_{槽} = \frac{Q_p - \Delta_r G_m}{T} - \frac{Q_p}{T} = -\frac{\Delta_r G_m}{T}$$

$$= \frac{nEF}{T} = \frac{1.07 \times 10^3\ J}{293\ K} = 3.65\ J \cdot K^{-1}$$

如果要分别求算恒温槽和电池的熵变,则需要电池反应的焓变值,或与电池反应相同的化学反应的等压热效应。

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。所需的标准电极电势从电极电势表中查阅。

(1) $Pt \mid H_2(p^\ominus) \mid KOH(0.1\ mol \cdot kg^{-1}) \mid O_2(p^\ominus) \mid Pt$

(2) $Pt \mid H_2(p^\ominus) \mid H_2SO_4(0.01\ mol \cdot kg^{-1}) \mid O_2(p^\ominus) \mid Pt$

(3) $Ag(s) \mid AgI(s) \mid I^-(a_{I^-}) \vdots Ag^+(a_{Ag^+}) \mid Ag(s)$

(4) $Pt \mid Sn^{4+}(a_{Sn^{4+}}), Sn^{2+}(a_{Sn^{2+}}) \vdots Tl^{3+}(a_{Tl^{3+}}), Tl^+(a_{Tl^+}) \mid Pt$

(5) $Hg(l) \mid HgO(s) \mid KOH(0.5\ mol \cdot kg^{-1}) \mid K(Hg)(a_{am} = 1)$

解: (1) 负极 $H_2(p_{H_2}) + 2OH^-(a_{OH^-}) \longrightarrow 2H_2O(l) + 2e^-$

正极 $\frac{1}{2}O_2(p_{O_2}) + H_2O(l) + 2e^- \longrightarrow 2OH^-(a_{OH^-})$

净反应 $\frac{1}{2}O_2(p_{O_2}) + H_2(p_{H_2}) \longrightarrow H_2O(l)$

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{zF} \ln \prod_B a_B^{\nu_B}$$

$$= E^\ominus - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{\left(\frac{p_{O_2}}{p^\ominus}\right)^{1/2} \cdot \frac{p_{H_2}}{p^\ominus}}$$

$$E^\ominus = \varphi^\ominus_{OH^-, H_2O \mid O_2} - \varphi^\ominus_{OH^- \mid H_2}$$

$$= [0.401 - (-0.828)]\ V = 1.229\ V$$

(2) 负极 $H_2(p_{H_2}) \longrightarrow 2H^+(a_{H^+}) + 2e^-$

正极 $\frac{1}{2}O_2(p_{O_2}) + 2H^+(a_{H^+}) + 2e^- \longrightarrow H_2O(l)$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

净反应　$\frac{1}{2}O_2(p_{O_2}) + H_2(p_{H_2}) \longrightarrow H_2O(l)$

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{2F}\ln\frac{1}{\left(\frac{p_{O_2}}{p^\ominus}\right)^{1/2}\cdot\frac{p_{H_2}}{p^\ominus}}$$

$$E^\ominus = \varphi^\ominus_{H^+,H_2O\mid O_2} - \varphi^\ominus_{H^+\mid H_2}$$

$$= (1.229 - 0)\ \mathrm{V} = 1.229\ \mathrm{V}$$

(3) 负极　$Ag(s) + I^-(a_{I^-}) \longrightarrow AgI(s) + e^-$

正极　$Ag^+(a_{Ag^+}) + e^- \longrightarrow Ag(s)$

净反应　$Ag^+(a_{Ag^+}) + I^-(a_{I^-}) \longrightarrow AgI(s)$

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{F}\ln\frac{1}{a_{Ag^+}\cdot a_{I^-}}$$

$$E^\ominus = \varphi^\ominus_{Ag^+\mid Ag} - \varphi^\ominus_{I^-\mid AgI\mid Ag}$$

$$= [0.799\ 1 - (-0.152)]\ \mathrm{V} = 0.951\ 1\ \mathrm{V}$$

(4) 负极　$Sn^{2+}(a_{Sn^{2+}}) \longrightarrow Sn^{4+}(a_{Sn^{4+}}) + 2e^-$

正极　$Tl^{3+}(a_{Tl^{3+}}) + 2e^- \longrightarrow Tl^+(a_{Tl^+})$

净反应　$Sn^{2+}(a_{Sn^{2+}}) + Tl^{3+}(a_{Tl^{3+}}) \longrightarrow Sn^{4+}(a_{Sn^{4+}}) + Tl^+(a_{Tl^+})$

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{2F}\ln\frac{a_{Sn^{4+}}\cdot a_{Tl^+}}{a_{Sn^{2+}}\cdot a_{Tl^{3+}}}$$

$$E^\ominus = \varphi^\ominus_{Tl^{3+}\mid Tl^+} - \varphi^\ominus_{Sn^{4+}\mid Sn^{2+}} = (1.25 - 0.15)\ \mathrm{V} = 1.10\ \mathrm{V}$$

(5) 负极　$\frac{1}{2}Hg(l) + OH^-(a_{OH^-}) \longrightarrow \frac{1}{2}HgO(s) + \frac{1}{2}H_2O(l) + e^-$

正极　$K^+(a_{K^+}) + nHg(l) + e^- \longrightarrow K(Hg)(a_{am})$

净反应　$nHg(l) + K^+(a_{K^+}) + OH^-(a_{OH^-})$

$$=\!=\!= \frac{1}{2}HgO(s) + \frac{1}{2}H_2O(l) + K(Hg)(a_{am})$$

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{F}\ln\frac{a_{am}}{a_{OH^-}\cdot a_{K^+}}$$

$$E^\ominus = \varphi^\ominus_{K^+\mid K(Hg)} - \varphi^\ominus_{OH^-\mid HgO\mid Hg}$$

此题中 Hg(l)作为形成钾汞齐的溶剂,其用量不是定值,视钾汞齐的浓度而定。

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 $\Delta_r G_m^\ominus$ 和标准平衡常数 $K_a^\ominus$。如将电池反应写成

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$\frac{1}{2}Cd(s) + \frac{1}{2}I_2(s) = \frac{1}{2}Cd^{2+}(a_{Cd^{2+}}) + I^-(a_{I^-})$$

再计算 $E^\ominus$,$\Delta_r G_m^\ominus$ 和 $K_a^\ominus$,比较两者的结果,并说明为什么。

解：化学反应中 Cd(s)被氧化成 $Cd^{2+}(a_{Cd^{2+}})$,应该作负极(阳极)。而 $I_2(s)$ 被还原成 I^-,应该作正极(阴极),所以设计的电池为

$$Cd(s) \mid Cd^{2+}(a_{Cd^{2+}}) \mid\mid I^-(a_{I^-}) \mid I_2(s) \mid Pt$$

负极　$Cd(s) \longrightarrow Cd^{2+}(a_{Cd^{2+}}) + 2e^-$

正极　$I_2(s) + 2e^- \longrightarrow 2I^-(a_{I^-})$

净反应　$Cd(s) + I_2(s) = Cd^{2+}(a_{Cd^{2+}}) + 2I^-(a_{I^-})$

电池反应与所给的化学反应一致,说明设计的电池是正确的。

$$E^\ominus = \varphi^\ominus_{I^-|I_2|Pt} - \varphi^\ominus_{Cd^{2+}|Cd}$$

$$= [0.54 - (-0.40)]\ V = 0.94\ V$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = -zE^\ominus F$$

$$= -2 \times 0.94\ V \times 96\,500\ C \cdot mol^{-1} = -181.42\ kJ \cdot mol^{-1}$$

$$K_a^\ominus = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{RT}\right) = \exp\left(\frac{181\,420}{8.314 \times 298}\right) = 6.33 \times 10^{31}$$

电池反应的物质的量减半,$E^\ominus$ 不变,$\Delta_r G_m^\ominus$ 减半,$K_{a,2}^\ominus = (K_a^\ominus)^{1/2}$

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),请写出电池的书面表示式;写出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) $AgCl(s) + e^- = Ag(s) + Cl^-(a_{Cl^-})$,　$\varphi^\ominus_{Cl^-|AgCl|Ag} = 0.222\ 3\ V$

(3) $Cl_2(p^\ominus) + 2e^- = 2Cl^-(a_{Cl^-})$,　$\varphi^\ominus_{Cl_2|Cl^-} = 1.358\ 3\ V$

解：要组成自发电池,还原电极电势小的发生氧化作负极,反之作正极。电池的电动势等于正极的还原电极电势减去负极的还原电极电势。将电极(1)与(3)组成的电池为

$$Fe(s) \mid Fe^{2+}(a_{Fe^{2+}}) \mid\mid Cl^-(a_{Cl^-}) \mid Cl_2(p_{Cl_2}) \mid Pt(s)$$

负极　$Fe(s) \longrightarrow Fe^{2+}(a_{Fe^{2+}}) + 2e^-$

正极　$Cl_2(p_{Cl_2}) + 2e^- \longrightarrow 2Cl^-(a_{Cl^-})$

净反应　$Fe(s) + Cl_2(p_{Cl_2}) \longrightarrow Fe^{2+}(a_{Fe^{2+}}) + 2Cl^-(a_{Cl^-})$

$$E^\ominus = \varphi^\ominus_{Cl_2|Cl^-} - \varphi^\ominus_{Fe^{2+}|Fe}$$

$$= [1.358\ 3 - (-0.440)]\ V = 1.798\ 3\ V$$

将电极(2)与(3)组成的电池为

$$Ag(s) \mid AgCl(s) \mid Cl^-(a_{Cl^-}) \mid Cl_2(p_{Cl_2}) \mid Pt(s)$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

负极 $\mathrm{Ag(s)+Cl^-(a_{Cl^-})\longrightarrow AgCl(s)+e^-}$

正极 $\mathrm{\frac{1}{2}Cl_2(p_{Cl_2})+e^-\longrightarrow Cl^-(a_{Cl^-})}$

净反应 $\mathrm{Ag(s)+\frac{1}{2}Cl_2(p_{Cl_2})\longrightarrow AgCl(s)}$

$$E^\ominus=\varphi^\ominus_{\mathrm{Cl_2\mid Cl^-}}-\varphi^\ominus_{\mathrm{Cl^-\mid AgCl\mid Ag}}$$

$$=(1.358\ 3-0.222\ 3)\ \mathrm{V}=1.136\ 0\ \mathrm{V}$$

11. 列式表示下列两组标准电极电势 $\varphi^\ominus$ 之间的关系。

(1) $\mathrm{Fe^{3+}+3e^-=\!=\!=Fe(s)}$，$\mathrm{Fe^{2+}+2e^-=\!=\!=Fe(s)}$，$\mathrm{Fe^{3+}+e^-=\!=\!=Fe^{2+}}$

(2) $\mathrm{Sn^{4+}+4e^-=\!=\!=Sn(s)}$，$\mathrm{Sn^{2+}+2e^-=\!=\!=Sn(s)}$，$\mathrm{Sn^{4+}+2e^-=\!=\!=Sn^{2+}}$

解：电池反应或电极反应相加减，根据 Hess 定律，其对应的 Gibbs 自由能的变化值也是相加减的关系，但是电动势或电极电势是电池自身的性质，不是简单的相加减的关系，要从 Gibbs 自由能的变化值的关系求得。

(1) (a) $\mathrm{Fe^{3+}+3e^-=\!=\!=Fe(s)}$，$\Delta_rG^\ominus_m(a)=-3\varphi^\ominus_aF$

(b) $\mathrm{Fe^{2+}+2e^-=\!=\!=Fe(s)}$，$\Delta_rG^\ominus_m(b)=-2\varphi^\ominus_bF$

(c) $\mathrm{Fe^{3+}+e^-=\!=\!=Fe^{2+}}$，$\Delta_rG^\ominus_m(c)=-\varphi^\ominus_cF$

因为(c)=(a)-(b)，所以

$$\Delta_rG^\ominus_m(c)=\Delta_rG^\ominus_m(a)-\Delta_rG^\ominus_m(b)$$

$$-\varphi^\ominus_cF=-3\varphi^\ominus_aF-(-2\varphi^\ominus_bF),\qquad \varphi^\ominus_c=3\varphi^\ominus_a-2\varphi^\ominus_b$$

即 $\varphi^\ominus_{\mathrm{Fe^{3+}\mid Fe^{2+}}}=3\varphi^\ominus_{\mathrm{Fe^{3+}\mid Fe}}-2\varphi^\ominus_{\mathrm{Fe^{2+}\mid Fe}}$

(2) (a) $\mathrm{Sn^{4+}+4e^-=\!=\!=Sn(s)}$，$\Delta_rG^\ominus_m(a)=-4\varphi^\ominus_aF$

(b) $\mathrm{Sn^{2+}+2e^-=\!=\!=Sn(s)}$，$\Delta_rG^\ominus_m(b)=-2\varphi^\ominus_bF$

(c) $\mathrm{Sn^{4+}+2e^-=\!=\!=Sn^{2+}}$，$\Delta_rG^\ominus_m(c)=-2\varphi^\ominus_cF$

因为(c)=(a)-(b)，所以

$$\Delta_rG^\ominus_m(c)=\Delta_rG^\ominus_m(a)-\Delta_rG^\ominus_m(b)$$

$$-2\varphi^\ominus_cF=-4\varphi^\ominus_aF-(-2\varphi^\ominus_bF),\qquad \varphi^\ominus_c=2\varphi^\ominus_a-\varphi^\ominus_b$$

即 $\varphi^\ominus_{\mathrm{Sn^{4+}\mid Sn^{2+}}}=2\varphi^\ominus_{\mathrm{Sn^{4+}\mid Sn}}-\varphi^\ominus_{\mathrm{Sn^{2+}\mid Sn}}$

12. 298 K 时，已知如下电池的标准电动势 $E^\ominus=0.268\ 0\ \mathrm{V}$：

$$\mathrm{Pt\mid H_2}(p^\ominus)\mid \mathrm{HCl}(0.08\ \mathrm{mol\cdot kg^{-1}},\gamma_\pm=0.809)\mid \mathrm{Hg_2Cl_2(s)}\mid \mathrm{Hg(l)}$$

(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) 负极 $\mathrm{H_2}(p_{\mathrm{H_2}})\longrightarrow 2\mathrm{H^+}(a_{\mathrm{H^+}})+2\mathrm{e^-}$

正极 $\mathrm{Hg_2\ Cl_2(s)+2e^-\longrightarrow 2Hg(l)+2Cl^-}(a_{\mathrm{Cl^-}})$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$\text{净反应}\quad H_2(p_{H_2}) + Hg_2Cl_2(s) = 2H^+(a_{H^+}) + 2Cl^-(a_{Cl^-}) + 2Hg(l)$$

(2) $$E = E^\ominus - \frac{RT}{zF}\ln\prod_B a_B^{\nu_B}$$

$$= E^\ominus - \frac{RT}{zF}\ln\frac{a_{Cl^-}^2 \cdot a_{H^+}^2}{p_{H_2}/p^\ominus} = E^\ominus - \frac{RT}{zF}\ln a_\pm^4$$

$$= 0.268\ 0\ \text{V} - \frac{RT}{F}\ln(0.809 \times 0.08)^2 = 0.408\ 6\ \text{V}$$

(3) $\varphi^\ominus_{Cl^-\mid Hg_2Cl_2(s)\mid Hg(l)} = E^\ominus = 0.268\ 0$ V，因为标准氢电极的电极电势等于零。

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) 写出电池的表示式。

(2) 计算上述电池反应在 298 K，反应进度为 1 mol 时的标准平衡常数 $K_a^\ominus$。

(3) 若将过量磨细的银粉加到质量摩尔浓度为 0.05 mol · kg^{-1} 的 $Fe(NO_3)_3$ 溶液中，求当反应达平衡后，Ag^+ 的质量摩尔浓度为多少(设活度因子均等于 1)？

解：(1) 方程式中 $Fe^{2+}(a_{Fe^{2+}})$ 氧化为 $Fe^{3+}(a_{Fe^{3+}})$，所以这个氧化还原电极作负极。$Ag^+(a_{Ag^+})$ 还原为 Ag(s)，该金属银电极作正极，所设计电池的表示式为

$$Pt(s)\mid Fe^{2+}(a_{Fe^{2+}}), Fe^{3+}(a_{Fe^{3+}}) \,\|\, Ag^+(a_{Ag^+})\mid Ag(s)$$

(2) 因为 $\Delta_r G_m^\ominus = -RT\ln K_a^\ominus = -zE^\ominus F$，所以

$$K_a^\ominus = \exp\left(\frac{zE^\ominus F}{RT}\right)$$

$$E^\ominus = \varphi^\ominus_{Ag^+\mid Ag} - \varphi^\ominus_{Fe^{3+}\mid Fe^{2+}} = (0.799 - 0.771)\ \text{V} = 0.028\ \text{V}$$

$$K_a^\ominus = \exp\left(\frac{1 \times 0.028 \times 96\,500}{8.314 \times 298}\right) = 2.976$$

(3) 设 Ag^+ 的剩余质量摩尔浓度为 x，Fe^{3+} 的起始质量摩尔浓度为 a 则

$$Fe^{2+}(a_{Fe^{2+}}) + Ag^+(a_{Ag^+}) \rightleftharpoons Ag(s) + Fe^{3+}(a_{Fe^{3+}})$$

$t = 0$	0	0	a
$t = t_e$	x	x	$a - x$

$$K_a^\ominus = \frac{(a-x)/m^\ominus}{(x/m^\ominus)^2} = 2.976$$

将 $a = 0.05$ mol · kg^{-1} 代入上式，解得

$$x = 0.044\ 2\ \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

即加入过量磨细的银粉后，Ag^+ 的剩余质量摩尔浓度为 0.044 2 mol · kg^{-1}。

14. 试设计合适的电池，判断在 298 K 时，将金属银插在碱性溶液中，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

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

CN^-,情况又怎样? 已知:$[Ag(CN)_2]^- + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + 2CN^-$,$\varphi^\ominus = -0.31\ V$。

解: 要判断银是否会被氧化,就是以金属银与氧化银组成的二类电极作负极插在碱性溶液中,与作为正极的氧电极组成电池,计算该电池的电动势。若电动势是正值,则银会被氧化,反之,则不会。组成的电池为

$$Ag(s) \mid Ag_2O(s) \mid OH^-(a_{OH^-}) \mid O_2(p_{O_2}) \mid Pt(s)$$

负极 $$2Ag(s) + 2OH^-(a_{OH^-}) \longrightarrow Ag_2O(s) + H_2O(l) + 2e^-$$

正极 $$\frac{1}{2}O_2(p_{O_2}) + H_2O(l) + 2e^- \longrightarrow 2OH^-(a_{OH^-})$$

净反应 $$2Ag(s) + \frac{1}{2}O_2(p_{O_2}) \longrightarrow Ag_2O(s)$$

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{zF}\ln\prod_B a_B^{\nu_B}$$

$$E = (\varphi^\ominus_{OH^-\mid O_2} - \varphi^\ominus_{OH^-\mid Ag_2O\mid Ag}) - \frac{RT}{2F}\ln\frac{1}{(p_{O_2}/p^\ominus)^{1/2}}$$

$$= \left[(0.401 - 0.344) - \frac{8.314 \times 298}{2 \times 96\,500}\ln\frac{1}{(0.21)^{1/2}}\right] V = 0.047\,0\ V$$

电池的电动势是正值,该电池是自发的,说明银会被氧化。但电动势的值很小,说明氧化的趋势不大。当生成的 $Ag_2O(s)$ 覆盖在金属银表面可防止银被进一步氧化。

当加入大量的 CN^- 后,组成的电池为

$$Ag(s) \mid Ag_2O(s) \mid CN^-(a_{CN^-}), OH^-(a_{OH^-}) \mid O_2(p_{O_2}) \mid Pt(s)$$

若负极的反应为

$$2Ag(s) + 4CN^-(a_{CN^-}) \longrightarrow 2[Ag(CN)_2]^- + 2e^-$$

由于该电极的电极电势为 $\varphi^\ominus = -0.31\ V$,代入电动势的计算公式所得的电动势值显然会比原来的大得多,所以反应的趋势也大,这时银主要被氧化生成 $[Ag(CN)_2]^-$。

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: 根据题意,将电池表示成如下形式,

$$Cd(s) \mid Cd^{2+}(a_{Cd^{2+}}), Fe^{2+}(a_{Fe^{2+}}) \mid Fe(s)$$

计算该电池的电动势,若电动势是正值,则 Cd(s) 被氧化,$Fe^{2+}(a_{Fe^{2+}})$ 被还原(如两个电极对换,则结论刚好相反)。因为电极相同,则影响电动势的主要因素是离子浓度。当两个标准电极电势相差不大时,改变离子浓度可以改变反应的方向。

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

(1) 负极 $Cd(s) \longrightarrow Cd^{2+}(a_{Cd^{2+}}) + 2e^-$

正极 $Fe^{2+}(a_{Fe^{2+}}) + 2e^- \longrightarrow Fe(s)$

净反应 $Cd(s) + Fe^{2+}(a_{Fe^{2+}}) \longrightarrow Cd^{2+}(a_{Cd^{2+}}) + Fe(s)$

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{zF}\ln\prod_B a_B^{\nu_B}$$

$$= (\varphi^\ominus_{Fe^{2+}|Fe} - \varphi^\ominus_{Cd^{2+}|Cd}) - \frac{RT}{2F}\ln\frac{a_{Cd^{2+}}}{a_{Fe^{2+}}}$$

$$= (-0.440 + 0.403)\ V = -0.037\ V$$

由于电动势是负值,该电池是非自发的,说明 Cd(s)不会被氧化,而是 Fe(s)被氧化。

(2) 将离子浓度代入电动势的计算公式,则

$$E = (-0.037\ V) - \frac{RT}{2F}\ln\frac{0.003\,6}{0.10} = 0.005\,7\ V$$

电动势是正值,该电池是自发的,说明 Cd(s)会被氧化,而 $Fe^{2+}(a_{Fe^{2+}})$被还原。

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 $\Delta_f G^\ominus_m(AgCl,s) = -109.79\ kJ\cdot mol^{-1}$, $\Delta_f G^\ominus_m(Hg_2Cl_2,s) = -210.75\ kJ\cdot mol^{-1}$。试写出该电池的电极反应和电池反应,并计算电池的电动势。

解: 负极 $Ag(s) + Cl^-(a_{Cl^-}) \longrightarrow AgCl(s) + e^-$

正极 $\frac{1}{2}Hg_2Cl_2(s) + e^- \longrightarrow Hg(l) + Cl^-(a_{Cl^-})$

净反应 $Ag(s) + \frac{1}{2}Hg_2Cl_2(s) \longrightarrow AgCl(s) + Hg(l)$

首先要根据已知数据计算电池反应的标准摩尔 Gibbs 自由能变化值,然后计算电动势。

$$\Delta_r G^\ominus_m = \Delta_f G^\ominus_m(AgCl,s) - \frac{1}{2}\Delta_f G^\ominus_m(Hg_2Cl_2,s)$$

$$= \left[-109.79 - \frac{1}{2}\times(-210.75)\right] kJ\cdot mol^{-1} = -4.415\ kJ\cdot mol^{-1}$$

$$E = E^\ominus = -\frac{\Delta_r G^\ominus_m}{zF} = -\frac{-4.415\ kJ\cdot mol^{-1}}{1\times 96\,500\ C\cdot mol^{-1}} = 0.045\,8\ V$$

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。已知:

(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 $H_2(p_{H_2}) + \frac{1}{2}O_2(g) = H_2O(l)$的 $\Delta_r H^\ominus_m = -285.83\ kJ\cdot mol^{-1}$。

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

(3) 298 K 时,下表为各物质的摩尔熵值:

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: 首先应写出电极反应和电池反应,与已知的水的生成反应用 Hess 定律找出 HgO(s)的解离反应的方程式,然后求出该解离反应的 $\Delta_rG_m^\ominus$ 值,这就可得到反应的平衡常数,也就得到了其解离压力。

负极 $H_2(p_{H_2})+2OH^-(a_{OH^-})\longrightarrow 2H_2O(l)+2e^-$

正极 $HgO(s)+H_2O(l)+2e^-\longrightarrow Hg(l)+2OH^-(a_{OH^-})$

净反应 $H_2(p_{H_2})+HgO(s)\longrightarrow Hg(l)+H_2O(l)$ (a)

已知 $H_2(p_{H_2})+\frac{1}{2}O_2(g)\equiv\equiv H_2O(l)$ (b)

(a) - (b) 得

$$HgO(s)\equiv\equiv Hg(l)+\frac{1}{2}O_2(g) \quad (c)$$

$$\Delta_rG_m^\ominus(c)=\Delta_rG_m^\ominus(a)-\Delta_rG_m^\ominus(b)$$

$$\Delta_rG_m^\ominus(a)=-zE^\ominus F$$

$$=-2\times 0.926\,5\ V\times 96\,500\ C\cdot mol^{-1}=-178.81\ kJ\cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_rG_m^\ominus(b)=\Delta_rH_m^\ominus(b)-T\Delta_rS_m^\ominus(b)$$

$$\Delta_rS_m^\ominus(b)=\sum_B \nu_B S_m^\ominus(B)$$

$$=\left(69.91-130.7-\frac{1}{2}\times 205.1\right)J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$$

$$=-163.34\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$$

$$\Delta_rG_m^\ominus(b)=-285.83\ kJ\cdot mol^{-1}-298\ K\times(-163.34\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1})$$

$$=-237.15\ kJ\cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_rG_m^\ominus(c)=[-178.81-(-237.15)]\ kJ\cdot mol^{-1}=58.34\ kJ\cdot mol^{-1}$$

$$K_a^\ominus(c)=\exp\left[-\frac{\Delta_rG_m^\ominus(c)}{RT}\right]=\exp\left(-\frac{58\,340}{8.314\times 298}\right)=5.94\times 10^{-11}$$

$$K_a^\ominus(c)=\left(\frac{p_{O_2}}{p^\ominus}\right)^{1/2}=5.94\times 10^{-11}$$

$$p_{O_2}=(5.94\times 10^{-11})^2\times 100\ kPa=3.53\times 10^{-16}\ Pa$$

可见,在常温下,HgO(s)的解离压很小,是十分稳定的。

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:

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

(1) $Cu(s) \mid Cu_2O(s) \mid NaOH(aq) \mid HgO(s) \mid Hg(l)$

$$E/mV = 461.7 - 0.144(T/K - 298) + 1.4 \times 10^{-4}(T/K - 298)^2$$

(2) $Pt(s) \mid H_2(p^\ominus) \mid NaOH(aq) \mid HgO(s) \mid Hg(l)$

$$E/mV = 925.65 - 0.294\,8(T/K - 298) + 4.9 \times 10^{-4}(T/K - 298)^2$$

已知 $\Delta_f H_m^\ominus(H_2O,l) = -285.83\ kJ \cdot mol^{-1}$，$\Delta_f G_m^\ominus(H_2O,l) = -237.13\ kJ \cdot mol^{-1}$，试分别计算 HgO(s)和$Cu_2O(s)$在 298 K 时的 $\Delta_f G_m^\ominus$ 和 $\Delta_f H_m^\ominus$ 的值。

解：首先应写出电池的电极反应和电池反应，根据电动势与温度的关系式计算 298 K 时的电动势值及相应的热力学函数的变化值。再与已知的水的生成反应的热力学数据用 Hess 定律找出 HgO(s)和$Cu_2O(s)$的生成反应的 $\Delta_f G_m^\ominus$ 和 $\Delta_f H_m^\ominus$ 的值。对电池(1)：

负极 $2Cu(s) + 2OH^-(a_{OH^-}) \longrightarrow Cu_2O(s) + H_2O(l) + 2e^-$

正极 $HgO(s) + H_2O(l) + 2e^- \longrightarrow Hg(l) + 2OH^-(a_{OH^-})$

净反应 $2Cu(s) + HgO(s) \longrightarrow Cu_2O(s) + Hg(l)$ (a)

$$E_a(298\ K) = E_a^\ominus(298\ K) = 0.461\ 7\ V$$

$$\Delta_r G_m^\ominus(a) = -zE_a^\ominus F$$

$$= -2 \times 0.461\ 7\ V \times 96\ 500\ C \cdot mol^{-1}$$

$$= -89.11\ kJ \cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_r S_m^\ominus(a) = zF\left(\frac{\partial E_a}{\partial T}\right)_p$$

$$= 2 \times 96\ 500\ C \cdot mol^{-1} \times (-0.144 \times 10^{-3}\ V \cdot K^{-1})$$

$$= -27.79\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$$

$$\Delta_r H_m^\ominus(a) = \Delta_r G_m^\ominus(a) + T\Delta_r S_m^\ominus(a)$$

$$= -89.11\ kJ \cdot mol^{-1} + 298\ K \times (-27.79\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1})$$

$$= -97.39\ kJ \cdot mol^{-1}$$

对电池(2)：

负极 $H_2(p^\ominus) + 2OH^-(a_{OH^-}) \longrightarrow 2H_2O(l) + 2e^-$

正极 $HgO(s) + H_2O(l) + 2e^- \longrightarrow Hg(l) + 2OH^-(a_{OH^-})$

净反应 $H_2(p^\ominus) + HgO(s) \longrightarrow Hg(l) + H_2O(l)$ (b)

$$E_b(298\ K) = E_b^\ominus(298\ K) = 0.925\ 7\ V$$

$$\Delta_r G_m^\ominus(b) = -zE_b^\ominus F$$

$$= -2 \times 0.925\ 7\ V \times 96\ 500\ C \cdot mol^{-1} = -178.66\ kJ \cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_r S_m^\ominus(b) = zF\left(\frac{\partial E_b}{\partial T}\right)_p$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$= 2 \times 96\,500\ \mathrm{C \cdot mol^{-1}} \times (-2.948 \times 10^{-4}\ \mathrm{V \cdot K^{-1}})$$

$$= -56.90\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$$

$$\Delta_r H_m^\ominus(\mathrm{b}) = -178.66\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}} + 298\ \mathrm{K} \times (-56.90\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}})$$

$$= -195.62\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$$

已知　$$\mathrm{H_2}(p^\ominus) + \frac{1}{2}\mathrm{O_2}(p^\ominus) = \mathrm{H_2O}(\mathrm{l}, p^\ominus) \qquad (\mathrm{c})$$

$$\Delta_r G_m^\ominus(\mathrm{c}) = \Delta_f G_m^\ominus(\mathrm{H_2O,l}) = -237.13\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$$

$$\Delta_r H_m^\ominus(\mathrm{c}) = \Delta_f H_m^\ominus(\mathrm{H_2O,l}) = -285.83\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$$

(c) - (b)得

$$\mathrm{Hg(l)} + \frac{1}{2}\mathrm{O_2}(p^\ominus) = \mathrm{HgO(s)} \qquad (\mathrm{d})$$

$$\Delta_f G_m^\ominus(\mathrm{HgO,s}) = \Delta_r G_m^\ominus(\mathrm{d}) = \Delta_r G_m^\ominus(\mathrm{c}) - \Delta_r G_m^\ominus(\mathrm{b})$$

$$= [-237.13 - (-178.66)]\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}} = -58.47\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$$

$$\Delta_f H_m^\ominus(\mathrm{HgO,s}) = \Delta_r H_m^\ominus(\mathrm{c}) - \Delta_r H_m^\ominus(\mathrm{b})$$

$$= [-285.83 - (-195.62)]\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}} = -90.21\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$$

(a) + (d) 得

$$2\mathrm{Cu(s)} + \frac{1}{2}\mathrm{O_2}(p^\ominus) \longrightarrow \mathrm{Cu_2O(s)} \qquad (\mathrm{e})$$

$$\Delta_f G_m^\ominus(\mathrm{Cu_2O,s}) = \Delta_r G_m^\ominus(\mathrm{e}) = \Delta_r G_m^\ominus(\mathrm{a}) + \Delta_r G_m^\ominus(\mathrm{d})$$

$$= (-89.11 - 58.47)\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}} = -147.58\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$$

$$\Delta_f H_m^\ominus(\mathrm{Cu_2O,s}) = \Delta_r H_m^\ominus(\mathrm{a}) + \Delta_r H_m^\ominus(\mathrm{d})$$

$$= (-97.39 - 90.21)\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}} = -187.60\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$$

19. 有电池 Pt | $\mathrm{H_2}(p^\ominus)$ | $\mathrm{H^+}(a_{\mathrm{H^+}})$ ‖ $\mathrm{OH^-}(a_{\mathrm{OH^-}})$ | $\mathrm{O_2}(p^\ominus)$ | Pt,在 298 K 时,已知该电池的标准电动势 $E^\ominus = 0.40\ \mathrm{V}$,$\Delta_f G_m^\ominus(\mathrm{H_2O,l}) = -237.13\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$。试计算这时 $\mathrm{H_2O(l)} = \mathrm{H^+}(a_{\mathrm{H^+}}) + \mathrm{OH^-}(a_{\mathrm{OH^-}})$ 的离子积常数 $K_w^\ominus$ 的值。

解: 首先写出电极反应和电池反应,根据标准电动势的数值计算电池反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$,然后根据状态函数的性质计算 $K_w^\ominus$ 的值。

负极　$$\frac{1}{2}\mathrm{H_2}(p^\ominus) \longrightarrow \mathrm{H^+}(a_{\mathrm{H^+}}) + \mathrm{e^-}$$

正极　$$\frac{1}{4}\mathrm{O_2}(p^\ominus) + \frac{1}{2}\mathrm{H_2O(l)} + \mathrm{e^-} \longrightarrow \mathrm{OH^-}(a_{\mathrm{OH^-}})$$

净反应　$$\frac{1}{2}\mathrm{H_2}(p^\ominus) + \frac{1}{4}\mathrm{O_2}(p^\ominus) + \frac{1}{2}\mathrm{H_2O(l)} \longrightarrow \mathrm{H^+}(a_{\mathrm{H^+}}) + \mathrm{OH^-}(a_{\mathrm{OH^-}})$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = -zE^\ominus F$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$= -1 \times 0.40\ \text{V} \times 96\,500\ \text{C} \cdot \text{mol}^{-1} = -38.60\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

几个 Gibbs 自由能之间有如下关系：

$$\begin{array}{ccc} \frac{1}{2}H_2(p^\ominus)+\frac{1}{4}O_2(p^\ominus)+\frac{1}{2}H_2O(l) & \xrightarrow{\Delta_r G_m^\ominus} & H^+(a_{H^+})+OH^-(a_{OH^-}) \\ \Big\downarrow \Delta G_1 & \nearrow \Delta G_2 & \\ H_2O(l) & & \end{array}$$

$$\Delta G_2 = \Delta G_m^\ominus(\text{解离}) = \Delta_r G_m^\ominus - \Delta G_1 = \Delta_r G_m^\ominus - \frac{1}{2}\Delta_f G_m^\ominus(H_2O,l)$$

$$= \left[-38.60 - \frac{1}{2} \times (-237.13)\right] \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 80.0\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$K_w^\ominus = \exp\left(-\frac{\Delta G_m^\ominus(\text{解离})}{RT}\right)$$

$$= \exp\left(-\frac{80.0 \times 10^3}{8.314 \times 298}\right) = 9.48 \times 10^{-15}$$

20. 有电池 $Zn(s)|ZnCl_2(m = 0.005\ \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})|Hg_2Cl_2(s)|Hg(l)$，已知在 298 K 时的电动势 $E = 1.227$ V，Debye－Hückel 极限公式中的常数 $A = 0.509\ (\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})^{-\frac{1}{2}}$。试求：

（1）电极反应和电池的净反应。

（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）负极　$Zn(s) \longrightarrow Zn^{2+}(a_{Zn^{2+}}) + 2e^-$

正极　$Hg_2Cl_2(s) + 2e^- \longrightarrow 2Hg(l) + 2Cl^-(a_{Cl^-})$

净反应　$Zn(s) + Hg_2Cl_2(s) \longrightarrow 2Hg(l) + 2Cl^-(a_{Cl^-}) + Zn^{2+}(a_{Zn^{2+}})$

（2）设 $ZnCl_2$ 为强电解质，溶液的离子强度主要由它产生，忽略 $Hg_2Cl_2(s)$ 的贡献，则

$$I = \frac{1}{2}\sum_B m_B z_B^2 = 3m_B = 3 \times 0.005\ \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} = 0.015\ \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$\lg\gamma_\pm = -A\,|z_+ z_-|\sqrt{I}$$

$$= -0.509(\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})^{-\frac{1}{2}} \times |2 \times (-1)| \times \sqrt{0.015\ \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}} = -0.124\,7$$

$$\gamma_\pm = 0.750$$

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{zF}\ln\prod_B a_B^{\nu_B}$$

$$E^\ominus = E + \frac{RT}{zF}\ln a_{Zn^{2+}}a_{Cl^-}^2 = E + \frac{RT}{zF}\ln\left(\gamma_+\frac{a_{Zn^{2+}}}{m^\ominus}\right)\left(\gamma_-\frac{a_{Cl^-}}{m^\ominus}\right)^2$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$= 1.227\ \text{V} + \frac{RT}{2F}\ln\left[4(0.750 \times 0.005)^3\right] = 1.029\ 7\ \text{V}$$

(3) $\Delta_r G_m^\ominus = -zE^\ominus F$

$$= -2 \times 1.029\ 7\ \text{V} \times 96\ 500\ \text{C}\cdot\text{mol}^{-1} = -198.73\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

21. 写出下列浓差电池的电池反应,并计算在 298 K 时的电动势:

(1) $\text{Pt}|\text{H}_2(\text{g},\ 200\ \text{kPa})|\text{H}^+(a_{\text{H}^+})|\text{H}_2(\text{g},\ 100\ \text{kPa})|\text{Pt}$

(2) $\text{Pt}|\text{H}_2(p^\ominus)|\text{H}^+(a_{\text{H}^+,1}=0.01)\,\vdots\,\text{H}^+(a_{\text{H}^+,2}=0.1)|\text{H}_2(p^\ominus)|\text{Pt}$

(3) $\text{Pt}|\text{Cl}_2(\text{g},\ 100\ \text{kPa})|\text{Cl}^-(a_{\text{Cl}^-})|\text{Cl}_2(\text{g},\ 200\ \text{kPa})|\text{Pt}$

(4) $\text{Pt}|\text{Cl}_2(p^\ominus)|\text{Cl}^-(a_{\text{Cl}^-,1}=0.01)\,\vdots\,\text{Cl}^-(a_{\text{Cl}^-,2}=0.01)|\text{Cl}_2(p^\ominus)|\text{Pt}$

(5) $\text{Zn(s)}|\text{Zn}^{2+}(a_{\text{Zn}^{2+},1}=0.004)\,\vdots\,\text{Zn}^{2+}(a_{\text{Zn}^{2+},2}=0.02)|\text{Zn(s)}$

(6) $\text{Pb(s)}|\text{PbSO}_4\text{(s)}|\text{SO}_4^{2-}(a_{\text{SO}_4^{2-},1}=0.01)\,\vdots\,\text{SO}_4^{2-}(a_{\text{SO}_4^{2-},2}=0.001)|\text{PbSO}_4\text{(s)}|\text{Pb(s)}$

解: 浓差电池的正、负电极是相同的,所以电池的标准电动势等于零。

(1) 负极 $\text{H}_2(200\ \text{kPa}) \longrightarrow 2\text{H}^+(a_{\text{H}^+}) + 2\text{e}^-$

正极 $2\text{H}^+(a_{\text{H}^+}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2(100\ \text{kPa})$

净反应 $\text{H}_2(200\ \text{kPa}) \longrightarrow \text{H}_2(100\ \text{kPa})$

$$E_1 = E^\ominus - \frac{RT}{zF}\ln\prod_{\text{B}} a_{\text{B}}^{\nu_{\text{B}}}$$

$$= -\frac{RT}{2F}\ln\frac{100\ \text{kPa}/p^\ominus}{200\ \text{kPa}/p^\ominus} = 8.90 \times 10^{-3}\ \text{V}$$

(2) 负极 $\frac{1}{2}\text{H}_2(p^\ominus) \longrightarrow \text{H}^+(a_{\text{H}^+,1}=0.01) + \text{e}^-$

正极 $\text{H}^+(a_{\text{H}^+,2}=0.1) + \text{e}^- \longrightarrow \frac{1}{2}\text{H}_2(p^\ominus)$

净反应 $\text{H}^+(a_{\text{H}^+,2}=0.1) \longrightarrow \text{H}^+(a_{\text{H}^+,1}=0.01)$

$$E_2 = -\frac{RT}{F}\ln\frac{0.01}{0.1} = 0.059\ 1\ \text{V}$$

(3) 负极 $\text{Cl}^-(a_{\text{Cl}^-}) \longrightarrow \frac{1}{2}\text{Cl}_2(100\ \text{kPa}) + \text{e}^-$

正极 $\frac{1}{2}\text{Cl}_2(200\ \text{kPa}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Cl}^-(a_{\text{Cl}^-})$

净反应 $\frac{1}{2}\text{Cl}_2(200\ \text{kPa}) \longrightarrow \frac{1}{2}\text{Cl}_2(100\ \text{kPa})$

$$E_3 = -\frac{1}{2}\frac{RT}{F}\ln\frac{100}{200} = 8.90 \times 10^{-3}\ \text{V}$$

(4) 负极 $\text{Cl}^-(a_{\text{Cl}^-,1}=0.1) \longrightarrow \frac{1}{2}\text{Cl}_2(p^\ominus) + \text{e}^-$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

正极 $\frac{1}{2}Cl_2(p^\ominus) + e^- \longrightarrow Cl^-(a_{Cl^-,2} = 0.01)$

净反应 $Cl^-(a_{Cl^-,1} = 0.1) \longrightarrow Cl^-(a_{Cl^-,2} = 0.01)$

$$E_4 = -\frac{RT}{F}\ln\frac{0.01}{0.1} = 0.059\ 1\ V$$

(5) 负极 $Zn(s) \longrightarrow Zn^{2+}(a_{Zn^{2+},1} = 0.004) + 2e^-$

正极 $Zn^{2+}(a_{Zn^{2+},2} = 0.02) + 2e^- \longrightarrow Zn(s)$

净反应 $Zn^{2+}(a_{Zn^{2+},2} = 0.02) \longrightarrow Zn^{2+}(a_{Zn^{2+},1} = 0.004)$

$$E_5 = -\frac{RT}{2F}\ln\frac{0.004}{0.02} = 0.020\ 7\ V$$

(6) 负极 $Pb(s) + SO_4^{2-}(a_{SO_4^{2-},1} = 0.01) \longrightarrow PbSO_4(s) + 2e^-$

正极 $PbSO_4(s) + 2e^- \longrightarrow Pb(s) + SO_4^{2-}(a_{SO_4^{2-},2} = 0.001)$

净反应 $SO_4^{2-}(a_{SO_4^{2-},1} = 0.01) \longrightarrow SO_4^{2-}(a_{SO_4^{2-},2} = 0.001)$

$$E_6 = -\frac{RT}{2F}\ln\frac{0.001}{0.01} = 0.029\ 6V$$

22. 298 K 时,有下述电池:

$Ag(s)|AgCl(s)|KCl(0.5\ mol\cdot kg^{-1})\vdots KCl(0.05\ mol\cdot kg^{-1})|AgCl(s)|Ag(s)$

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^- 离子的迁移数。

解:这是一个电解质相同(都是 1 - 1 型)而浓度不同的浓差电池,它的实测电动势由两部分构成,一是离子浓差的贡献,二是浓度不同的液接界面上的电势差的贡献。液接电势与离子的迁移数有关,这是用电动势法测定离子迁移数的一种方法。该电池的反应为

负极 $Ag(s) + Cl^-(m_{Cl^-,1} = 0.5\ mol\cdot kg^{-1}) \longrightarrow AgCl(s) + e^-$

正极 $AgCl(s) + e^- \longrightarrow Ag(s) + Cl^-(m_{Cl^-,2} = 0.05\ mol\cdot kg^{-1})$

净反应 $Cl^-(m_{Cl^-,1} = 0.5\ mol\cdot kg^{-1}) \longrightarrow Cl^-(m_{Cl^-,2} = 0.05\ mol\cdot kg^{-1})$

$$E = E_c + E_j$$

$$E_c = -\frac{RT}{F}\ln\frac{a_{Cl^-,2}}{a_{Cl^-,1}} = -\frac{RT}{F}\ln\frac{0.05\times0.812}{0.5\times0.649} = 0.053\ 4\ V$$

$$E_j = E - E_c = (0.053\ 6 - 0.053\ 4)V = 2.0\times10^{-4}\ V$$

根据 1 - 1 型电解质的迁移数与液接电势的关系式:

$$E_j = (t_+ - t_-)\frac{RT}{F}\ln\frac{a_{Cl^-,1}}{a_{Cl^-,2}} = (2t_+ - 1)\frac{RT}{F}\ln\frac{0.5\times0.649}{0.05\times0.812} = 2.0\times10^{-4}\ V$$

解得 $t_{K^+} = 0.502,\quad t_{Cl^-} = 1 - t_{K^+} = 0.498$

23. 常用的铅蓄电池可表示为

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$Pb(s) \mid PbSO_4(s) \mid H_2SO_4(m = 1.0\ mol \cdot kg^{-1}) \mid PbSO_4(s) \mid PbO_2(s)$$

已知在 0 ~ 60 ℃的温度区间内,电动势 E 与温度的关系式为

$$E/V = 1.917\ 37 + 56.1 \times 10^{-6}(t/℃) + 1.08 \times 10^{-8}(t/℃)^2$$

在 25 ℃时,电池的 $E^\ominus = 2.041$ V,试计算这时电解质溶液 $H_2SO_4(m = 1.0\ mol \cdot kg^{-1})$ 的平均活度因子 $\gamma_\pm$。

解:已知 $E^\ominus$ 和计算出 25 ℃时的电动势,在 Nernst 方程中,使活度因子成为唯一的未知数,就能计算了。首先写出电极反应和电池的净反应:

负极 $Pb(s) + H_2SO_4(m) \longrightarrow PbSO_4(s) + 2H^+(a_{H^+}) + 2e^-$

正极 $PbO_2(s) + H_2SO_4(m) + 2H^+(a_{H^+}) + 2e^- \longrightarrow PbSO_4(s) + 2H_2O(l)$

净反应 $Pb(s) + PbO_2(s) + 2H_2SO_4(m) \longrightarrow 2PbSO_4(s) + 2H_2O(l)$

在 25 ℃时,电池的电动势为

$$E/V = 1.917\ 37 + 56.1 \times 10^{-6} \times 25 + 1.08 \times 10^{-8} \times 25^2$$

$$E = 1.918\ 8\ V$$

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{zF} \ln \prod_B a_B^{\nu_B}$$

$$= E^\ominus + \frac{RT}{2F} \ln a_{H_2SO_4}^2 = E^\ominus + \frac{RT}{F} \ln a_\pm^3$$

$$a_\pm^3 = 4\left(\gamma_\pm \frac{m}{m^\ominus}\right)^3 = \gamma_\pm^3 \times 4 \times (1.0)^3 = 4\gamma_\pm^3$$

$$1.918\ 8\ V = 2.041\ V + \frac{RT}{F} \ln(4\gamma_\pm^3)$$

解得 $$\gamma_\pm = 0.129$$

***24.** 在 298 K 和 100 kPa 时,试求电极 $Pt \mid S_2O_3^{2-}, S_4O_6^{2-}$ 的标准电极电势。已知:

(1) 1 mol $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O(s)$溶于大量水中,$\Delta_r H_{m,1}^\ominus = 46.735\ kJ \cdot mol^{-1}$。

(2) 1 mol $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O(s)$溶于过量的 I_3^- 离子溶液中,$\Delta_r H_{m,2}^\ominus = 28.786\ kJ \cdot mol^{-1}$。

(3) 1 mol $I_2(s)$溶于过量的 I^- 离子溶液中,$\Delta_r H_{m,3}^\ominus = 3.431\ kJ \cdot mol^{-1}$。

(4) $Pt \mid I_2(s) \mid I^-$, $\varphi_4^\ominus = 0.535$ V。

(5) 各物质在 298 K 时的标准摩尔熵如下表:

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:首先写出该电极的电极反应,要计算其电极电势,就是用已知的热力学

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

数据计算该电极反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 的值。此题较麻烦的是如何从这 5 个已知条件计算出 $\Delta_r G_m^\ominus$，这需要用到 Hess 定律的方法。

$Pt|S_2O_3^{2-}, S_4O_6^{2-}$ 的电极还原反应为

$$S_4O_6^{2-}(aq) + 2e^- \longrightarrow 2S_2O_3^{2-}(aq)$$

根据(1)的条件，得到

$$2Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O(s) \xrightarrow{H_2O} 2S_2O_3^{2-}(aq) + 4Na^+(aq) + 10H_2O(l) \quad (a)$$

$$\Delta_r H_m^\ominus(a) = 2 \times 46.735\ kJ \cdot mol^{-1}$$

根据(2)的条件，得到(这是一个氧化还原反应)

$$2Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O(s) + I_3^-(aq) \xrightarrow{H_2O} S_4O_6^{2-}(aq) + 4Na^+(aq) + 3I^-(aq) + 10H_2O(l) \quad (b)$$

$$\Delta_r H_m^\ominus(b) = 2 \times 28.786\ kJ \cdot mol^{-1}$$

根据(3)的条件，得到

$$I_2(s) + I^-(aq) \longrightarrow I_3^-(aq) \quad (c)$$

$$\Delta_r H_m^\ominus(c) = 3.431\ kJ \cdot mol^{-1}$$

根据(4)的条件，得到

$$I_2(s) + 2e^- \longrightarrow 2I^-(aq) \quad (d)$$

$$\Delta_r G_m^\ominus(d) = -zE^\ominus F = -2 \times 0.535\ V \times 96\,500\ C \cdot mol^{-1} = -103.26\ kJ \cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_r S_m^\ominus(d) = \sum_B \nu_B S_{m,B}^\ominus = (2 \times 105.9 - 116.7)\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} = 95.1\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$$

$$\Delta_r H_m^\ominus(d) = \Delta_r G_m^\ominus(d) + T\Delta_r S_m^\ominus(d)$$

$$= -103.26\ kJ \cdot mol^{-1} + 298\ K \times 95.1\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} = -74.92\ kJ \cdot mol^{-1}$$

(a) − (b)得到

$$S_4O_6^{2-}(aq) + 3I^-(aq) \longrightarrow 2S_2O_3^{2-}(aq) + I_3^-(aq) \quad (e)$$

$$\Delta_r H_m^\ominus(e) = \Delta_r H_m^\ominus(a) - \Delta_r H_m^\ominus(b)$$

$$= 2 \times (46.735 - 28.786)\ kJ \cdot mol^{-1} = 35.898\ kJ \cdot mol^{-1}$$

(c) − (d)得到

$$3I^-(aq) \longrightarrow I_3^-(aq) + 2e^- \quad (f)$$

$$\Delta_r H_m^\ominus(f) = \Delta_r H_m^\ominus(c) - \Delta_r H_m^\ominus(d)$$

$$= (3.431 + 74.92)\ kJ \cdot mol^{-1} = 78.351\ kJ \cdot mol$$

(e) − (f)得到

$$S_4O_6^{2-}(aq) + 2e^- \longrightarrow 2S_2O_3^{2-} \quad (g)$$

(g)式即为要求的反应，则

$$\Delta_r H_m^\ominus(g) = \Delta_r H_m^\ominus(e) - \Delta_r H_m^\ominus(f)$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$= (35.898 - 78.351)\ \text{kJ} \cdot \text{mol} = -42.453\ \text{kJ} \cdot \text{mol}$$

$$\Delta_r S_m^\ominus(g) = \sum_B \nu_B S_{m,B}^\ominus = (2 \times 33.47 - 146.0)\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$= -79.06\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus(g) = \Delta_r H_m^\ominus(g) - T\Delta_r S_m^\ominus(g)$$

$$= -42.453\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 298\ \text{K} \times (-79.06\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$$

$$= -18.893\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

所以 $Pt|S_2O_3^{2-}, S_4O_6^{2-}$ 的标准电极电势 $\varphi^\ominus$ 为

$$\varphi^\ominus = -\frac{\Delta_r G_m^\ominus(g)}{zF} = -\frac{(-18.893\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})}{2 \times 96\,500\ \text{C} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.097\,9\ \text{V}$$

25. 已知 298 K 时，反应 $2H_2O(g) \rightleftharpoons 2H_2(g) + O_2(g)$ 的平衡常数为 9.7×10^{-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：

$$Pt|H_2(p^\ominus)|H_2SO_4(0.01\ \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})|O_2(p^\ominus)|Pt$$

(298 K 时的平衡常数是根据高温下的数据间接求出的。由于氧电极上的电极反应不易达到平衡，不能测出电动势 E 的精确值，所以可通过上法来计算 E 值。)

解： 这是一个氢氧燃料电池，电池反应刚好与已知平衡常数的反应相反。要计算电池的电动势，需要知道电池反应的 $\Delta_r G_m$。由于电池反应生成的是 $H_2O(l)$，而分解反应中是 $H_2O(g)$，这就需要用热力学方法进行适当的换算。

负极　　$2H_2(p^\ominus) \longrightarrow 4H^+(a_{H^+}) + 4e^-$

正极　　$O_2(p^\ominus) + 4H^+(a_{H^+}) + 4e^- \longrightarrow 2H_2O(l)$

净反应　　$2H_2(p^\ominus) + O_2(p^\ominus) \longrightarrow 2H_2O(l)$

在生成的 $H_2O(l)$ 中，它的饱和蒸气压为 3 200 Pa，利用热力学状态函数的性质计算该电池反应的 $\Delta_r G_m$。

$$\begin{array}{ccc} 2H_2(p^\ominus) + O_2(p^\ominus) & \xrightarrow{\Delta_r G_m} & 2H_2O(l, p_s = 3.2\ \text{kPa}) \\ \Big\downarrow \Delta_r G_{m,1} & & \Big\uparrow \Delta_r G_{m,3} \\ 2H_2O(g, p^\ominus) & \xrightarrow{\Delta_r G_{m,2}} & 2H_2O(g, 3.2\ \text{kPa}) \end{array}$$

$\Delta_r G_{m,1}$ 就是水汽分解反应的逆反应的摩尔 Gibbs 自由能的变化值，其值为

$$\Delta_r G_{m,1} = RT \ln K^\ominus = RT \ln (9.7 \times 10^{-81}) = -456.46\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_{m,2} = 2RT \ln \frac{p_2}{p_1} = 2RT \ln \frac{3.2\ \text{kPa}}{100\ \text{kPa}} = -17.06\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$\Delta_r G_{m,3}$ 是饱和蒸气压下的气 - 液两相平衡时的 Gibbs 自由能的变化值，则 $\Delta_r G_{m,3} = 0$。

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_{m,1} + \Delta_r G_{m,2} + \Delta_r G_{m,3}$$

$$= (-456.46 - 17.06)\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -473.52\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$E = -\frac{\Delta_r G_m}{zF} = \frac{473.52\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{4 \times 96\,500\ \text{C} \cdot \text{mol}^{-1}} = 1.227\ \text{V}$$

26. 计算 298 K 时,下述电池的电动势 E:

$$\text{Pb(s)} \mid \text{PbCl}_2\text{(s)} \mid \text{HCl}(0.01\ \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}) \vdots \text{H}_2(10\ \text{kPa}) \mid \text{Pt(s)}$$

已知 $\varphi^{\ominus}_{\text{Pb}^{2+}\mid\text{Pb}} = -0.126$ V,该温度下,PbCl_2(s)在水中饱和溶液的质量摩尔浓度为 $0.039\ \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$,用 Debye - Hückel 极限公式求活度因子。

解: 要计算电池的电动势,必须知道电极的标准电极电势。这里负极的标准电极电势不知道,需要用 $\varphi^{\ominus}_{\text{Pb}^{2+}\mid\text{Pb}}$和 PbCl_2(s)饱和溶液的质量摩尔浓度来计算,这需要设计一个电池反应刚好是 PbCl_2(s)解离反应的电池。

负极　　$\text{Pb(s)} + 2\text{Cl}^-(a_{\text{Cl}^-}) \longrightarrow \text{PbCl}_2\text{(s)} + 2\text{e}^-$

正极　　$2\text{H}^+(a_{\text{H}^+}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2(10\ \text{kPa})$

净反应　　$\text{Pb(s)} + 2\text{H}^+(a_{\text{H}^+}) + 2\text{Cl}^-(a_{\text{Cl}^-}) \longrightarrow \text{PbCl}_2\text{(s)} + \text{H}_2(10\ \text{kPa})$

$$E = E^{\ominus} - \frac{RT}{zF}\ln\prod_{\text{B}} a_{\text{B}}^{\nu_{\text{B}}} = (\varphi^{\ominus}_{\text{H}^+\mid\text{H}_2} - \varphi^{\ominus}_{\text{Cl}^-\mid\text{PbCl}_2\mid\text{Pb}}) - \frac{RT}{zF}\ln\frac{a_{\text{H}_2}}{a^2_{\text{H}^+} \cdot a^2_{\text{Cl}^-}}$$

为了得到 $\varphi^{\ominus}_{\text{Cl}^-\mid\text{PbCl}_2\mid\text{Pb}}$,设计如下电池:

$$\text{Pb(s)} \mid \text{Pb}^{2+}(a_{\text{Pb}^{2+}}) \vdots \text{Cl}^-(a_{\text{Cl}^-}) \mid \text{PbCl}_2\text{(s)} \mid \text{Pb(s)}$$

负极　　$\text{Pb(s)} \longrightarrow \text{Pb}^{2+}(a_{\text{Pb}^{2+}}) + 2\text{e}^-$

正极　　$\text{PbCl}_2\text{(s)} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Pb(s)} + 2\text{Cl}^-(a_{\text{Cl}^-})$

净反应　　$\text{PbCl}_2\text{(s)} \longrightarrow \text{Pb}^{2+}(a_{\text{Pb}^{2+}}) + 2\text{Cl}^-(a_{\text{Cl}^-})$

说明所设计的电池是符合要求的。从该电池的标准电动势与平衡常数的关系,可求得 $\varphi^{\ominus}_{\text{Cl}^-\mid\text{PbCl}_2\mid\text{Pb}}$的值。

$$E_2^{\ominus} = \varphi^{\ominus}_{\text{Cl}^-\mid\text{PbCl}_2\mid\text{Pb}} - \varphi^{\ominus}_{\text{Pb}^{2+}\mid\text{Pb}} = \frac{RT}{zF}\ln K^{\ominus}_{\text{sp}}$$

$$\varphi^{\ominus}_{\text{Cl}^-\mid\text{PbCl}_2\mid\text{Pb}} = \varphi^{\ominus}_{\text{Pb}^{2+}\mid\text{Pb}} + \frac{RT}{zF}\ln K^{\ominus}_{\text{sp}} = \varphi^{\ominus}_{\text{Pb}^{2+}\mid\text{Pb}} + \frac{RT}{zF}\ln(a_{\text{Pb}^{2+}} \cdot a^2_{\text{Cl}^-})$$

$$K^{\ominus}_{\text{sp}} = a_{\text{Pb}^{2+}} \cdot a^2_{\text{Cl}^-} = \left(\gamma_+ \frac{m_{\text{Pb}^{2+}}}{m^{\ominus}}\right)\left(\gamma_- \frac{m_{\text{Cl}^-}}{m^{\ominus}}\right)^2 = 4\gamma_{\pm}^3\left(\frac{m}{m^{\ominus}}\right)^3$$

PbCl_2(s)饱和水溶液的离子强度为

$$I = 3m = 3 \times 0.039\ \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} = 0.117\ \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$\lg\gamma_{\pm} = -0.509(\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})^{-\frac{1}{2}} \times |2 \times (-1)| \times \sqrt{0.117\ \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}}$$

$$= -0.348\ 2$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$\gamma_{\pm} = 0.449$$

$$K_{sp}^{\ominus} = 4 \times (0.449 \times 0.039)^3 = 2.148 \times 10^{-5}$$

$$\varphi_{Cl^-|PbCl_2|Pb}^{\ominus} = -0.126\ V + \frac{RT}{2F} \ln (2.148 \times 10^{-5}) = -0.264\ V$$

代入要求电池的电动势计算公式：

$$E = (\varphi_{H^+|H_2}^{\ominus} - \varphi_{Cl^-|PbCl_2|Pb}^{\ominus}) - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{H_2}}{a_{H^+}^2 \cdot a_{Cl^-}^2}$$

$$= -\varphi_{Cl^-|PbCl_2|Pb}^{\ominus} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{p_{H_2}/p^{\ominus}}{\left(\gamma_{\pm} \frac{m_{HCl}}{m^{\ominus}}\right)^4}$$

HCl 溶液的离子平均活度因子计算如下：

$$\lg \gamma_{\pm} = -0.509 (mol \cdot kg^{-1})^{-\frac{1}{2}} \times |1 \times (-1)| \times \sqrt{0.1\ mol \cdot kg^{-1}} = -0.161\ 0$$

$$\gamma_{\pm} = 0.690$$

$$E = 0.264\ V - \frac{RT}{2F} \ln \frac{10/100}{(0.690 \times 0.1)^4} = 0.156\ V$$

由于 HCl 溶液的浓度较大，已超出 Debye－Hückel 极限公式的适用范围，这种计算仅作练习而已。

27. 有如下电池：

$$Cu(s) \mid Cu(Ac)_2 (0.1\ mol \cdot kg^{-1}) \mid AgAc(s) \mid Ag(s)$$

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 E 随温度的变化是均匀的。又知 298 K 时，$\varphi_{Ag^+|Ag}^{\ominus} = 0.799\ V$，$\varphi_{Cu^{2+}|Cu}^{\ominus} = 0.337\ V$。

（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 $\Delta_r G_m$，$\Delta_r H_m$ 和 $\Delta_r S_m$。

（3）求醋酸银 AgAc(s)的活度积 $K_{ap}^{\ominus}$（设活度因子均为 1）。

解：（1）

负极 $Cu(s) \longrightarrow Cu^{2+}(a_{Cu^{2+}}) + 2e^-$

正极 $2AgAc(s) + 2e^- \longrightarrow 2Ag(s) + 2Ac^-(a_{Ac^-})$

净反应 $Cu(s) + 2AgAc(s) \longrightarrow 2Ag(s) + Cu^{2+}(a_{Cu^{2+}}) + 2Ac^-(a_{Ac^-})$

（2）因为电动势 E 随 T 的变化是均匀的，所以

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\Delta E}{\Delta T}\right)_p = \frac{(0.374 - 0.372)\ V}{(308 - 298)\ K} = 2.0 \times 10^{-4}\ V \cdot K^{-1}$$

$$\Delta_r G_m = -zEF = -2 \times 0.372\ V \times 96\ 500\ C \cdot mol^{-1} = -71.80\ kJ \cdot mol^{-1}$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

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

$$= 2 \times 96\,500\ \text{C} \cdot \text{mol}^{-1} \times 2.0 \times 10^{-4}\ \text{V} \cdot \text{K}^{-1} = 38.6\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

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

$$= (-71.80 + 298 \times 38.6 \times 10^{-3})\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -60.30\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(3) 要计算 AgAc(s)的活度积,首先要设计一个电池,使电池反应就是AgAc(s)的解离反应,这样可从所设计电池的标准电动势,计算该电池的平衡常数,也就是 AgAc(s)的活度积。所设计的电池为

$$\text{Ag(s)} \mid \text{Ag}^+(a_{\text{Ag}^+}) \,\|\, \text{Ac}^-(a_{\text{Ac}^-}) \mid \text{AgAc(s)} \mid \text{Ag(s)}$$

电池反应为 $\text{AgAc(s)} \rightleftharpoons \text{Ag}^+(a_{\text{Ag}^+}) + \text{Ac}^-(a_{\text{Ac}^-})$

现在要从已知电池的电动势,求出 $\varphi^{\ominus}_{\text{Ac}^-\mid\text{AgAc}\mid\text{Ag}}$。已知电池电动势的计算式为

$$E = \varphi^{\ominus}_{\text{Ac}^-\mid\text{AgAc}\mid\text{Ag}} - \varphi^{\ominus}_{\text{Cu}^{2+}\mid\text{Cu}} - \frac{RT}{2F}\ln(a_{\text{Cu}^{2+}} \cdot a^2_{\text{Ac}^-})$$

$$0.372\ \text{V} = \varphi^{\ominus}_{\text{Ac}^-\mid\text{AgAc}\mid\text{Ag}} - 0.337\ \text{V} - \frac{RT}{2F}\ln[0.1 \times (0.2)^2]$$

解得 $$\varphi^{\ominus}_{\text{Ac}^-\mid\text{AgAc}\mid\text{Ag}} = 0.638\ \text{V}$$

则所设计电池的标准电动势为

$$E^{\ominus} = \varphi^{\ominus}_{\text{Ac}^-\mid\text{AgAc}\mid\text{Ag}} - \varphi^{\ominus}_{\text{Ag}^+\mid\text{Ag}} = (0.638 - 0.799)\ \text{V} = -0.161\ \text{V}$$

AgAc(s)的活度积为

$$K^{\ominus}_{\text{ap}} = \exp\left(\frac{zE^{\ominus}F}{RT}\right) = \exp\left[\frac{1 \times (-0.161) \times 96\,500}{8.314 \times 298}\right] = 1.89 \times 10^{-3}$$

28. 已知 298 K 时,电极 $\text{Hg}_2^{2+}(a_{\text{Hg}_2^{2+}})\mid\text{Hg(l)}$的标准还原电极电势为 0.789 V,$\text{Hg}_2\text{SO}_4\text{(s)}$的活度积 $K^{\ominus}_{\text{ap}} = 8.2 \times 10^{-7}$,试求电极 $\text{SO}_4^{2-}(a_{\text{SO}_4^{2-}})\mid\text{Hg}_2\text{SO}_4\text{(s)}\mid\text{Hg(l)}$的标准电极电势。

解: 已知 $\text{Hg}_2\text{SO}_4\text{(s)}$的活度积,就可以用该活度积计算电池反应刚好是 $\text{Hg}_2\text{SO}_4\text{(s)}$解离平衡反应的电池的标准电动势。这两个电极组成电池的电池反应恰好就是 $\text{Hg}_2\text{SO}_4\text{(s)}$的解离反应,电池的表示式如下:

$$\text{Hg(l)} \mid \text{Hg}_2^{2+}(a_{\text{Hg}_2^{2+}}) \,\|\, \text{SO}_4^{2-}(a_{\text{SO}_4^{2-}}) \mid \text{Hg}_2\text{SO}_4\text{(s)} \mid \text{Hg(l)}$$

负极 $$2\text{Hg(l)} \longrightarrow \text{Hg}_2^{2+}(a_{\text{Hg}_2^{2+}}) + 2\text{e}^-$$

正极 $$\text{Hg}_2\text{SO}_4\text{(s)} + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{Hg(l)} + \text{SO}_4^{2-}(a_{\text{SO}_4^{2-}})$$

净反应 $$\text{Hg}_2\text{SO}_4\text{(s)} \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+}(a_{\text{Hg}_2^{2+}}) + \text{SO}_4^{2-}(a_{\text{SO}_4^{2-}})$$

说明电池反应的离子活度积就等于 $K^{\ominus}_{\text{ap}} = 8.2 \times 10^{-7}$,则

$$E^{\ominus} = \varphi^{\ominus}_{\text{SO}_4^{2-}\mid\text{Hg}_2\text{SO}_4\mid\text{Hg}} - \varphi^{\ominus}_{\text{Hg}_2^{2+}\mid\text{Hg}} = \frac{RT}{zF}\ln K^{\ominus}_{\text{ap}}$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$\varphi^{\ominus}_{SO_4^{2-}|Hg_2SO_4|Hg} = \frac{RT}{zF}\ln K^{\ominus}_{ap} + \varphi^{\ominus}_{Hg_2^{2+}|Hg}$$

$$= \left[\frac{8.314 \times 298}{2 \times 96\,500} \times \ln\left(8.2 \times 10^{-7}\right) + 0.789\right] \text{V} = 0.609 \text{ V}$$

29. 298 K 时,试设计合适的电池,用电动势法测定下列各热力学函数值。要求写出电池的表示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 $K^{\ominus}_{ap}$。

(3) $HBr(0.01\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$ 溶液的离子平均活度因子 $\gamma_{\pm}$。

(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)氧化为 Ag^{+},将这一类电极作阳(负)极,Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+},将这个氧化还原电极作阴(正)极,所设计的电池为

$$Ag(s) \mid Ag^{+}(a_{Ag^{+}}) \,\|\, Fe^{3+}(a_{Fe^{3+}}), Fe^{2+}(a_{Fe^{2+}}) \mid Pt$$

$$K^{\ominus}_{a} = \exp\left(\frac{zE^{\ominus}F}{RT}\right), \qquad E^{\ominus} = \varphi^{\ominus}_{Fe^{3+}|Fe^{2+}} - \varphi^{\ominus}_{Ag^{+}|Ag}$$

(2) 所设计的电池为

$$Hg(l) \mid Hg_2^{2+}(a_{Hg_2^{2+}}) \,\|\, Cl^{-}(a_{Cl^{-}}) \mid Hg_2Cl_2(s) \mid Hg(l)$$

$$K^{\ominus}_{ap} = \exp\left(\frac{zE^{\ominus}F}{RT}\right), \qquad E^{\ominus} = \varphi^{\ominus}_{Cl^{-}|Hg_2Cl_2|Hg} - \varphi^{\ominus}_{Hg_2^{2+}|Hg}$$

(3) 所设计的电池为

$$Pt|H_2(p_{H_2})|HBr(m)|AgBr(s)|Ag(s)$$

电池反应为

$$\frac{1}{2}H_2(p^{\ominus}) + AgBr(s) = H^{+}(a_{H^{+}}) + Br^{-}(a_{Br^{-}}) + Ag(s)$$

$$E = E^{\ominus} - \frac{RT}{zF}\ln\left(\frac{a_{H^{+}} \cdot a_{Br^{-}}}{a^{1/2}_{H_2}}\right) = E^{\ominus} - \frac{RT}{zF}\ln\left(\gamma_{\pm}\cdot\frac{m}{m^{\ominus}}\right)^{2}$$

已知 HBr 的浓度,测定电动势,使 $\gamma_{\pm}$ 成为唯一的未知数。

(4) 所设计的电池为

$$Pt \mid O_2(p^{\ominus}) \mid OH^{-}(a_{OH^{-}}) \mid Ag_2O(s) \mid Ag(s)$$

验证设计的电池是否正确:

负极 $\quad 2OH^{-}(a_{OH^{-}}) \longrightarrow H_2O(l) + \frac{1}{2}O_2(p_{O_2}) + 2e^{-}$

正极 $\quad Ag_2O(s) + H_2O(l) + 2e^{-} \longrightarrow 2Ag(s) + 2\,OH^{-}(a_{OH^{-}})$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

净反应 $\mathrm{Ag_2O(s)\longrightarrow 2Ag(s)+\frac{1}{2}O_2(}p_{\mathrm{O_2}}\mathrm{)}$

说明设计的电池是正确的。查出电极的标准电极电势，测定电池的温度系数 $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$，就可以计算 298 K 时的热力学函数变化值。

$$E^\ominus=\varphi^\ominus_{\mathrm{OH^-|Ag_2O|Ag}}-\varphi^\ominus_{\mathrm{OH^-|O_2}},\qquad \Delta_rG^\ominus_m=-zE^\ominus F$$

$$\Delta_rS^\ominus_m=zF\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p,\qquad \Delta_rH^\ominus_m=\Delta_rG^\ominus_m+zFT\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$$

设 $\Delta_rS^\ominus_m$ 和 $\Delta_rH^\ominus_m$ 为与温度无关的常数，利用化学平衡中计算分解温度的近似公式：

$$\begin{aligned}\Delta_rG^\ominus_m(T)&=\Delta_rH^\ominus_m(298\ \mathrm{K})-T\Delta_rS^\ominus_m(298\ \mathrm{K})\\&=-RT\ln K^\ominus_p=-RT\ln\left(\frac{p_{\mathrm{O_2}}}{p^\ominus}\right)^{1/2}\end{aligned}$$

测定分解平衡时氧气的分压，就可以近似计算 $\mathrm{Ag_2O(s)}$ 的分解温度。

(5) 所设计的电池就是氢氧燃料电池，中间介质是水溶液，pH 在 1 ~ 14 的范围内均可。

$$\mathrm{Pt|H_2}(p^\ominus)\mathrm{|OH^-}(\text{或 }\mathrm{H^+})\mathrm{|O_2}(p^\ominus)\mathrm{|Pt}$$

电池反应为

$$\mathrm{H_2}(p^\ominus)+\frac{1}{2}\mathrm{O_2}(p^\ominus)\longrightarrow\mathrm{H_2O(l)}$$

$$\Delta_fG^\ominus_m(\mathrm{H_2O,l})=\Delta_rG^\ominus_m(298\ \mathrm{K})=-zE^\ominus F$$

查出电极的标准电极电势，就能计算 $\mathrm{H_2O(l)}$ 的标准摩尔生成 Gibbs 自由能。

(6) 由于不能将弱酸作为电解质，所以设计电池时要借助强电解质，利用测定的电动势计算出溶液中当弱酸达成解离平衡时的氢离子的活度。由于离子浓度不大，设活度因子均等于 1。设计的电池不是唯一的，现以下述电池为例：

$$\mathrm{Pt|H_2}(p^\ominus)\mathrm{|HA}(m_{\mathrm{HA}}),\mathrm{H^+}(a_{\mathrm{H^+}}),\mathrm{A^-}(a_{\mathrm{A^-}}),\mathrm{Cl^-}(a_{\mathrm{Cl^-}})\mathrm{|AgCl(s)|Ag(s)}$$

电池反应为

负极 $\mathrm{\frac{1}{2}H_2}(p^\ominus)\longrightarrow\mathrm{H^+}(a_{\mathrm{H^+}})+\mathrm{e^-}$

正极 $\mathrm{AgCl(s)+e^-\longrightarrow Ag(s)+Cl^-}(a_{\mathrm{Cl^-}})$

净反应 $\mathrm{\frac{1}{2}H_2}(p^\ominus)+\mathrm{AgCl(s)\longrightarrow Ag(s)+H^+}(a_{\mathrm{H^+}})+\mathrm{Cl^-}(a_{\mathrm{Cl^-}})$

电池的电动势为

$$E=E^\ominus-\frac{RT}{F}\ln\left(\frac{a_{\mathrm{H^+}}\cdot a_{\mathrm{Cl^-}}}{a^{1/2}_{\mathrm{H_2}}}\right)$$

测定电池的电动势，就能计算 $a_{\mathrm{H^+}}$，因为 $a_{\mathrm{Cl^-}}$ 和标准电极电势都是已知的。

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

设弱酸 HA 的解离平衡为

$$\begin{array}{lccc} & \mathrm{HA} \rightleftharpoons & \mathrm{H^+} + & \mathrm{A^-} \\ t=0 & a_{\mathrm{HA}} & 0 & a_{\mathrm{A^-}} \\ t=t_e & a_{\mathrm{HA}}-a_{\mathrm{H^+}} & a_{\mathrm{H^+}} & a_{\mathrm{A^-}}+a_{\mathrm{H^+}} \end{array}$$

根据解离常数的定义

$$K_a^{\ominus}(\mathrm{HA}) = \frac{a_{\mathrm{H^+}} \cdot (a_{\mathrm{A^-}} + a_{\mathrm{H^+}})}{a_{\mathrm{HA}} - a_{\mathrm{H^+}}}$$

$a_{\mathrm{HA}}\left(=\dfrac{m_{\mathrm{HA}}}{m^{\ominus}}\right)$,$a_{\mathrm{A^-}}$ 都是已知的,有了 $a_{\mathrm{H^+}}$ 就能计算解离平衡常数。

30. 298 K 时,测得如下电池的电动势 E 与 HBr 的质量摩尔浓度的关系如表所示:

$$\mathrm{Pt} \mid \mathrm{H_2}(p^{\ominus}) \mid \mathrm{HBr}(m) \mid \mathrm{AgBr(s)} \mid \mathrm{Ag(s)}$$

$m/(\mathrm{mol \cdot kg^{-1}})$	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 $\mathrm{Br^-}(a_{\mathrm{Br^-}}) \mid \mathrm{AgBr(s)} \mid \mathrm{Ag(s)}$ 的标准电极电势 $\varphi^{\ominus}$。

(2) 0.1 $\mathrm{mol \cdot kg^{-1}}$ 的 HBr 溶液的离子平均活度系数 $\gamma_{\pm}$。

解:这是电动势测定法的一个应用,用来求未知电极的标准电极电势。首先写出电池反应:

负极 $\quad \dfrac{1}{2}\mathrm{H_2}(p^{\ominus}) \longrightarrow \mathrm{H^+}(a_{\mathrm{H^+}}) + \mathrm{e^-}$

正极 $\quad \mathrm{AgBr(s)} + \mathrm{e^-} \longrightarrow \mathrm{Ag(s)} + \mathrm{Br^-}(a_{\mathrm{Br^-}})$

净反应 $\quad \dfrac{1}{2}\mathrm{H_2}(p^{\ominus}) + \mathrm{AgBr(s)} \longrightarrow \mathrm{Ag(s)} + \mathrm{H^+}(a_{\mathrm{H^+}}) + \mathrm{Br^-}(a_{\mathrm{Br^-}})$

$$E = E^{\ominus} - \frac{RT}{F}\ln\left(\frac{a_{\mathrm{H^+}} \cdot a_{\mathrm{Br^-}}}{a_{\mathrm{H_2}}^{1/2}}\right) = \varphi^{\ominus}_{\mathrm{Br^-\mid AgBr\mid Ag}} - \frac{RT}{F}\ln\left[\gamma_{\pm}^2 \cdot \left(\frac{m}{m^{\ominus}}\right)^2\right]$$

$$= \varphi^{\ominus}_{\mathrm{Br^-\mid AgBr\mid Ag}} - \frac{RT}{F}\ln\gamma_{\pm}^2 - \frac{RT}{F}\ln\left(\frac{m}{m^{\ominus}}\right)^2$$

(1) 对于 1-1 型电解质,$I=m$,代入 Debye-Hückel 极限公式,得

$$\lg\gamma_{\pm} = -A \mid z_+ z_- \mid \sqrt{I} = -A\sqrt{m}$$

当温度取 298 K 时,代入电动势计算公式,得

$$E = \varphi^{\ominus}_{\mathrm{Br^-\mid AgBr\mid Ag}} + 0.118\ 3\ \mathrm{V} \times A\sqrt{m} - 0.118\ 3\ \mathrm{V} \times \lg\left(\frac{m}{m^{\ominus}}\right)$$

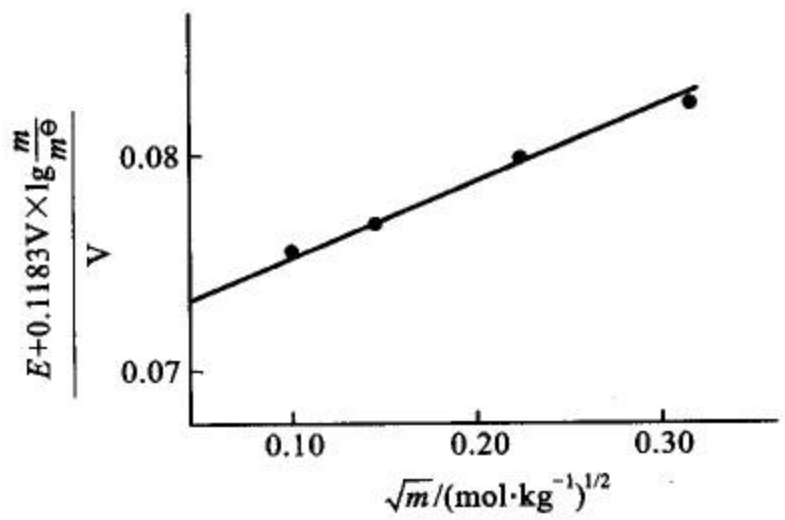
上式重排后得

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$E + 0.118\ 3\ \text{V} \times \lg\left(\frac{m}{m^{\ominus}}\right) = \varphi^{\ominus}_{\text{Br}^-\mid\text{AgBr}\mid\text{Ag}} + 0.118\ 3\ \text{V} \times A\sqrt{m}$$

显然 $E + 0.118\ 3\ \text{V} \times \lg\left(\frac{m}{m^{\ominus}}\right)$ 与 $\sqrt{m}$ 成线性关系。根据已知的不同质量摩尔浓度下的电动势数值，代入进行作图，作图数据如下表所示：

$m/(\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$	0.01	0.02	0.05	0.10
$\sqrt{m}/(\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})^{1/2}$	0.10	0.141	0.224	0.316
$\left(E + 0.118\ 3\ \text{V} \times \lg\frac{m}{m^{\ominus}}\right)\Big/\text{V}$	0.076 1	0.077 6	0.080 1	0.082 2



从图中可知，当 $\sqrt{m}\to 0$ 时，即 $m\to 0$，这时截距的电动势值即等于电极 $\text{Br}^-(a_{\text{Br}^-})\mid\text{AgBr(s)}\mid\text{Ag(s)}$ 的标准电极电势，所以 $\varphi^{\ominus}_{\text{Br}^-\mid\text{AgBr}\mid\text{Ag}} = 0.073\ \text{V}$。

(2) 当 HBr 溶液的质量摩尔浓度为 0.1 $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时，代入如下公式：

$$E = \varphi^{\ominus}_{\text{Br}^-\mid\text{AgBr}\mid\text{Ag}} - \frac{RT}{F}\ln\gamma_{\pm}^2 - \frac{RT}{F}\ln\left(\frac{m}{m^{\ominus}}\right)^2$$

$$0.200\ 5\ \text{V} = 0.073\ \text{V} - \frac{RT}{F}\ln\gamma_{\pm}^2 - \frac{RT}{F}\ln(0.1)^2$$

计算得 $\gamma_{\pm} = 0.835$

***31.** 电池 $\text{Pt}\mid\text{H}_2(p_1)\mid\text{HCl}(m)\mid\text{H}_2(p_2)\mid\text{Pt}$ 中，设氢气遵从的状态方程为 $pV_{\text{m}} = RT + \alpha p$，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) 负极 $\text{H}_2(p_1)\longrightarrow 2\text{H}^+(a_{\text{H}^+}) + 2\text{e}^-$

正极 $2\text{H}^+(a_{\text{H}^+}) + 2\text{e}^-\longrightarrow\text{H}_2(p_2)$

净反应 $\text{H}_2(p_1)\longrightarrow\text{H}_2(p_2)$

(2) 因为是非理想气体，所以先计算电池反应的 $\Delta_{\text{r}}G_{\text{m}}$，再根据 $\Delta_{\text{r}}G_{\text{m}}$ 与电动

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

势的关系,再计算电动势。

$$\Delta_r G_m = \int_{p_1}^{p_2} V_m \mathrm{d}p = \int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{RT}{p} + \alpha\right) \mathrm{d}p$$

$$= RT \ln \frac{p_2}{p_1} + \alpha(p_2 - p_1)$$

$$= 8.314\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}} \times 298\ \mathrm{K} \times \ln \frac{100}{2\,000} + 1.48 \times 10^{-5}\ \mathrm{m^3 \cdot mol^{-1}} \times (100 - 2\,000)\ \mathrm{kPa}$$

$$= -7.45\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$$

$$E = -\frac{\Delta_r G_m}{zF} = \frac{7.45\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}}{2 \times 96\,500\ \mathrm{C \cdot mol^{-1}}} = 0.038\,6\ \mathrm{V}$$

(3) 电池放电时是吸热还是放热,取决于电池的温度系数,利用 $\Delta_r G_m = -zEF$ 的关系,求温度系数的表示式:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = \left[\frac{\partial\left(-\frac{\Delta_r G_m}{zF}\right)}{\partial T}\right]_p$$

将 $\Delta_r G_m = RT \ln \frac{p_2}{p_1} + \alpha(p_2 - p_1)$ 代入,求偏微分,得

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{zF} \ln \frac{p_1}{p_2} = \frac{8.314\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}}{2 \times 96\,500\ \mathrm{C \cdot mol^{-1}}} \ln \frac{2\,000}{100}$$

$$= 1.29 \times 10^{-4}\ \mathrm{V \cdot K^{-1}} > 0$$

所以,电池放电时是吸热的,当反应进度为 1 mol 时,所吸热量为

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

$$= 2 \times 298\ \mathrm{K} \times 96\,500\ \mathrm{C \cdot mol^{-1}} \times 1.29 \times 10^{-4}\ \mathrm{V \cdot K^{-1}} \times 1\ \mathrm{mol}$$

$$= 7.42\ \mathrm{kJ}$$

32. 在 298 K 时,有电池 $\mathrm{Pt(s)|H_2}(p^\ominus)\mathrm{|HI}(m)\mathrm{|AuI(s)|Au(s)}$,已知当 HI 质量摩尔浓度 $m = 1.0 \times 10^{-4}\ \mathrm{mol \cdot kg^{-1}}$ 时,$E = 0.97$ V;$m = 3.0\ \mathrm{mol \cdot kg^{-1}}$ 时,$E = 0.41$ V;电极 $\mathrm{Au^+|\ Au(s)}$ 的标准电极电势为 $\varphi^\ominus_{\mathrm{Au^+|Au}} = 1.68$ V。试求:

(1) HI 溶液质量摩尔浓度为 $3.0\ \mathrm{mol \cdot kg^{-1}}$ 时的平均离子活度因子 $\gamma_\pm$。

(2) AuI(s)的活度积常数 $K^\ominus_{sp}$。

解: (1) 如果知道电极电势 $\varphi^\ominus_{\mathrm{I^-|AuI|Au}}$ 的值,代入电动势的计算公式,就能计算各种浓度下的 $\gamma_\pm$。现在因为此值不知道,所以根据题目条件,在 $m = 1.0 \times 10^{-4}\ \mathrm{mol \cdot kg^{-1}}$ 时,$\gamma_\pm \approx 1$,从而算出标准电动势 $E^\ominus$,也就是 $\varphi^\ominus_{\mathrm{I^-|AuI|Au}}$,再计算 $m = 3.0\ \mathrm{mol \cdot kg^{-1}}$ 时的 $\gamma_\pm$。

电池反应为

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

负极 $\frac{1}{2}H_2(p^\ominus) \longrightarrow H^+(a_{H^+}) + e^-$

正极 $AuI(s) + e^- \longrightarrow Au(s) + I^-(a_{I^-})$

净反应 $\frac{1}{2}H_2(p^\ominus) + AuI(s) \longrightarrow Au(s) + H^+(a_{H^+}) + I^-(a_{I^-})$

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{zF}\ln(a_{H^+}\cdot a_{I^-}) = \varphi^\ominus_{I^-|AuI|Au} - \frac{RT}{zF}\ln\left(\gamma_\pm \frac{m}{m^\ominus}\right)^2$$

$$\varphi^\ominus_{I^-|AuI|Au} = E + \frac{RT}{F}\ln\left(\gamma_\pm \frac{m}{m^\ominus}\right)^2$$

当 $m = 1.0\times10^{-4}\ mol\cdot kg^{-1}$ 时，$\gamma_\pm \approx 1$，代入解得

$$\varphi^\ominus_{I^-|AuI|Au} = 0.97\ V + \frac{RT}{F}\ln(1\times10^{-4})^2 = 0.497\ V$$

当 $m = 3.0\ mol\cdot kg^{-1}$ 时，代入电动势的计算式，计算得

$$0.41\ V = 0.497\ V - \frac{RT}{F}\ln(\gamma_\pm \times 3.0)^2$$

解得 $\gamma_\pm = 1.81$

由于电解质浓度太大，使活度因子出现反常的值。

(2) 为了计算 AuI(s) 的 $K^\ominus_{sp}$，设计如下电池，使电池反应就是 AuI(s) 的解离反应：

$Au(s)\mid Au^+(a_{Au^+}) \mid\mid I^-(a_{I^-}) \mid AuI(s)\mid Au(s)$

负极 $Au(s) \longrightarrow Au^+(a_{Au^+}) + e^-$

正极 $AuI(s) + e^- \longrightarrow Au(s) + I^-(a_{I^-})$

净反应 $AuI(s) \rightleftharpoons Au^+(a_{Au^+}) + I^-(a_{I^-})$

$$E^\ominus = \varphi^\ominus_{I^-|AuI|Au} - \varphi^\ominus_{Au^+|Au} = (0.497 - 1.68)\ V = -1.183\ V$$

$$K^\ominus_{sp} = \exp\left(\frac{zE^\ominus F}{RT}\right) = \exp\left[\frac{1\times(-1.183)\times96\,500}{8.314\times298}\right] = 9.75\times10^{-21}$$

这说明 AuI(s) 的溶解度极小。

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 的质量摩尔浓度均为 $m = 0.1\ mol\cdot kg^{-1}$。在 291 K 时，维持 $m_2/m_1 = 10$ 的情况下，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：这是一个浓差电池，设亚汞离子在溶液中是以 Hg_2^{2+} 存在的，根据此假设写出电池反应为

负极 $zHg(l) \longrightarrow Hg_z^{z+}(m_1) + ze^-$

正极 $Hg_z^{z+}(m_2) + ze^- \longrightarrow zHg(l)$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

净反应 $Hg_z^{z+}(m_2) \longrightarrow Hg_z^{z+}(m_1)$

$$E = -\frac{RT}{zF}\ln\frac{m_1}{m_2}$$

$$z = \frac{RT}{EF}\ln\frac{m_2}{m_1} = -\frac{8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times 298\ \text{K}}{0.029\ \text{V}\times 96\,500\ \text{C}\cdot\text{mol}^{-1}}\ln 10 = 2$$

所以亚汞离子在溶液中是以 Hg_2^{2+} 存在的。若以 Hg^+ 的形式存在,则最简化的电极反应式中,电子前的系数只能等于 1。

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。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: 已知玻璃电极的电极电势表示式为

$$\varphi_{玻} = \varphi_{玻}^{\ominus} - 0.059\ 16\ \text{V}\times\text{pH}$$

两个电池的电动势分别为

$$E_1 = \varphi_{甘汞} - \varphi_{玻} = \varphi_{甘汞} - \varphi_{玻}^{\ominus} + 0.059\ 16\ \text{V}\times\text{pH}_1$$

$$E_2 = \varphi_{甘汞} - \varphi_{玻}^{\ominus} + 0.059\ 16\ \text{V}\times\text{pH}_2$$

$$E_2 - E_1 = 0.059\ 16\ \text{V}\times(\text{pH}_2 - \text{pH}_1)$$

$$\text{pH}_2 = \frac{E_2 - E_1}{0.059\ 16\ \text{V}} + \text{pH}_1 = \frac{(0.386\ 5 - 0.112\ 0)\text{V}}{0.059\ 16\ \text{V}} + 4.00 = 8.64$$

当 pH = 2.50 时,设电动势为 E_3,则

$$E_3 = E_1 + 0.059\ 16\ \text{V}\times(\text{pH}_3 - \text{pH}_1)$$

$$= 0.112\ 0\ \text{V} + 0.059\ 16\ \text{V}\times(2.50 - 4.00) = 0.023\ 26\ \text{V}$$

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:

$$\text{Pt}\mid \text{H}_2(p^{\ominus})\mid \text{HA}(m_1),\text{NaA}(m_2),\text{NaCl}(m_3)\mid \text{AgCl(s)}\mid \text{Ag(s)}$$

其中 HA 代表丁酸,NaA 为丁酸钠。实验数据如下:

$m_1/(\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$	$m_2/(\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$	$m_3/(\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$	E/V
0.007 17	0.006 87	0.007 06	0.634
0.012 73	0.012 20	0.012 54	0.619
0.015 15	0.014 53	0.014 93	0.615

试求反应 $\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$ 的解离平衡常数 $K_a^{\ominus}$。设活度因子均为 1。

解: 设丁酸 HA 的解离平衡为

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$\begin{array}{lccc} & HA & \rightleftharpoons & H^+ + A^- \\ t=0 & a_{HA} & & 0 \quad a_{A^-} \\ t=t_e & a_{HA}-a_{H^+} & & a_{H^+} \quad a_{A^-}+a_{H^+} \end{array}$$

根据解离常数的定义

$$K_a^\ominus(HA) = \frac{a_{H^+}\cdot(a_{A^-}+a_{H^+})}{a_{HA}-a_{H^+}}$$

$a_{HA}\left(=\frac{m_{HA}}{m^\ominus}\right)$，$a_{A^-}$都是已知的，测定所给电池的电动势，就能计算$a_{H^+}$的值，就能得到解离平衡常数的值。该电池的反应为

负极 $\frac{1}{2}H_2(p^\ominus)\longrightarrow H^+(a_{H^+})+e^-$

正极 $AgCl(s)+e^-\longrightarrow Ag(s)+Cl^-(a_{Cl^-})$

净反应 $\frac{1}{2}H_2(p^\ominus)+AgCl(s)\longrightarrow Ag(s)+H^+(a_{H^+})+Cl^-(a_{Cl^-})$

电池的电动势为

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{F}\ln\left(\frac{a_{H^+}\cdot a_{Cl^-}}{a_{H_2}^{1/2}}\right) = \varphi^\ominus_{Cl^-|AgCl|Ag} - \frac{RT}{F}\ln(a_{H^+}\cdot a_{Cl^-})$$

查得$\varphi^\ominus_{Cl^-|AgCl|Ag}=0.222\ V$，代入第一组实验数据，则

$$0.634\ V = 0.222\ V - \frac{RT}{F}\ln(a_{H^+}\times 0.007\ 06),\qquad a_{H^+}=1.52\times10^{-5}$$

$$0.619\ V = 0.222\ V - \frac{RT}{F}\ln(a_{H^+}\times 0.012\ 54),\qquad a_{H^+}=1.53\times10^{-5}$$

$$0.615\ V = 0.222\ V - \frac{RT}{F}\ln(a_{H^+}\times 0.014\ 93),\qquad a_{H^+}=1.51\times10^{-5}$$

将a_{H^+}的值代入相应的解离平衡常数的计算式，就能得到解离平衡常数，

$$K^\ominus_{a,1}(HA) = \frac{1.52\times10^{-5}\times(0.006\ 87+1.52\times10^{-5})}{0.007\ 17-1.52\times10^{-5}} = 1.46\times10^{-5}$$

$$K^\ominus_{a,2}(HA) = \frac{1.53\times10^{-5}\times(0.012\ 20+1.53\times10^{-5})}{0.012\ 73-1.53\times10^{-5}} = 1.47\times10^{-5}$$

$$K^\ominus_{a,3}(HA) = \frac{1.51\times10^{-5}\times(0.014\ 53+1.51\times10^{-5})}{0.015\ 15-1.51\times10^{-5}} = 1.46\times10^{-5}$$

得解离平衡常数的平均值为$\overline{K_a^\ominus}(HA)=1.46\times10^{-5}$。

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

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

试求 298 K 时水的离子积常数 $K_w^\ominus$。设活度因子均为 1。

解：这是用电动势法测定水的离子积常数的一种方法，首先写出电池反应，

负极 $\frac{1}{2}H_2(p^\ominus)\longrightarrow H^+(a_{H^+})+e^-$

正极 $AgCl(s)+e^-\longrightarrow Ag(s)+Cl^-(a_{Cl^-})$

净反应 $\frac{1}{2}H_2(p^\ominus)+AgCl(s)\longrightarrow Ag(s)+H^+(a_{H^+})+Cl^-(a_{Cl^-})$

$$E=E^\ominus-\frac{RT}{F}\ln\left(\frac{a_{H^+}\cdot a_{Cl^-}}{a_{H_2}^{1/2}}\right)=\varphi^\ominus_{Cl^-|AgCl|Ag}-\frac{RT}{F}\ln(a_{H^+}\cdot a_{Cl^-})$$

因为 $K_w^\ominus=a_{H^+}\cdot a_{OH^-}$，所以 $a_{H^+}=\frac{K_w^\ominus}{a_{OH^-}}$，代入电动势计算公式，并重排后，得

$$K_w^\ominus=\exp\left[\frac{(\varphi^\ominus_{Cl^-|AgCl|Ag}-E)F}{RT}-\ln\frac{a_{Cl^-}}{a_{OH^-}}\right]$$

查得 $\varphi^\ominus_{Cl^-|AgCl|Ag}=0.222\ V$，代入相应的实验数据，计算如下：

$$K^\ominus_{w,1}=\exp\left[\frac{(0.222-1.049\,83)\times 96\,500}{8.314\times 298}-\ln\frac{2\times 0.005\,00}{2\times 0.005}\right]=9.93\times10^{-15}$$

$$K^\ominus_{w,2}=\exp\left[\frac{(0.222-1.027\,83)\times 96\,500}{8.314\times 298}-\ln\frac{2\times 0.011\,66}{2\times 0.005}\right]=1.00\times10^{-14}$$

$$K^\ominus_{w,3}=\exp\left[\frac{(0.222-1.015\,97)\times 96\,500}{8.314\times 298}-\ln\frac{2\times 0.018\,33}{2\times 0.005}\right]=1.01\times10^{-14}$$

$$K^\ominus_{w,4}=\exp\left[\frac{(0.222-1.004\,44)\times 96\,500}{8.314\times 298}-\ln\frac{2\times 0.028\,33}{2\times 0.005}\right]=1.03\times10^{-14}$$

得 $\overline{K_w^\ominus}(H_2O,298\ K)=1.01\times10^{-14}$

37. 在 298 K 时，有下列两个电池：

① $Ag(s)|AgCl(s)|HCl$ 乙醇溶液$(m_1)|H_2(p^\ominus)|Pt-Pt|H_2(p^\ominus)|HCl$ 乙醇溶液$(m_2)|AgCl(s)|Ag(s)$

② $Ag(s)|AgCl(s)|HCl$ 乙醇溶液$(m_1)|HCl$ 乙醇溶液$(m_2)|AgCl(s)|Ag(s)$

已知 HCl 乙醇溶液的质量摩尔浓度分别为 $m_1=8.238\times10^{-2}\ mol\cdot kg^{-1}$，$m_2=8.224\times10^{-3}\ mol\cdot kg^{-1}$，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 的乙醇溶液中离子平均活度因子的比值 $\gamma_{\pm,1}/\gamma_{\pm,2}$。

(2) H^+ 离子在 HCl 乙醇溶液中的迁移数 t_{H^+}。

(3) H^+ 和 Cl^- 离子的无限稀释摩尔电导率 Λ^∞_{m,H^+} 和 Λ^∞_{m,Cl^-} 的值。已知 $\Lambda^\infty_{m,HCl}=8.38\times10^{-3}\ S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$。

解：第一个电池是避免溶液接界的反串联浓差电池，第二个是对阴离子可逆的浓差电池，其中有液接电势存在，可以通过测定液接电势来计算离子的迁移

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

数。由于液接电势很难重复,一般用盐桥使之降到可以忽略不计,或用电池反串联的方法使液接电势不存在。

(1) 写出第一个电池的电池反应:

负极 $\mathrm{Ag(s) + Cl^-\ (a_{Cl^-,1}) \longrightarrow AgCl(s) + e^-}$

正极 $\mathrm{H^+\ (a_{H^+,1}) + e^- \longrightarrow \frac{1}{2}H_2\ (p^\ominus)}$

左电池反应 $\mathrm{Ag(s) + H^+\ (a_{H^+,1}) + Cl^-\ (a_{Cl^-,1}) \longrightarrow \frac{1}{2}H_2\ (p^\ominus) + AgCl(s)}$

负极 $\mathrm{\frac{1}{2}H_2\ (p^\ominus) \longrightarrow H^+\ (a_{H^+,2}) + e^-}$

正极 $\mathrm{AgCl(s) + e^- \longrightarrow Ag(s) + Cl^-\ (a_{Cl^-,2})}$

右电池反应 $\mathrm{\frac{1}{2}H_2\ (p^\ominus) + AgCl(s) \longrightarrow Ag(s) + H^+\ (a_{H^+,2}) + Cl^-\ (a_{Cl^-,2})}$

整个反串联电池的净反应是两个电池反应的加和,即

净反应 $\mathrm{H^+\ (a_{H^+,1}) + Cl^-\ (a_{Cl^-,1}) \longrightarrow H^+\ (a_{H^+,2}) + Cl^-\ (a_{Cl^-,2})}$

$$E = -\frac{RT}{F}\ln\left(\frac{a_{H^+,2}\cdot a_{Cl^-,2}}{a_{H^+,1}\cdot a_{Cl^-,1}}\right) = -\frac{RT}{F}\ln\left(\frac{\gamma_{\pm,2}\dfrac{m_2}{m^\ominus}}{\gamma_{\pm,1}\dfrac{m_1}{m^\ominus}}\right)^2$$

代入实验数据,得

$$0.082\ 2\ \mathrm{V} = -\frac{2RT}{F}\ln\left(\frac{\gamma_{\pm,2}\times 8.224\times 10^{-3}}{\gamma_{\pm,1}\times 8.238\times 10^{-2}}\right)$$

解得

$$\frac{\gamma_{\pm,2}}{\gamma_{\pm,1}} = 2.02$$

(2) 电池②的反应为

负极 $\mathrm{Ag(s) + Cl^-\ (a_{Cl^-,1}) \longrightarrow AgCl(s) + e^-}$

正极 $\mathrm{AgCl(s) + e^- \longrightarrow Ag(s) + Cl^-\ (a_{Cl^-,2})}$

净反应 $\mathrm{Cl^-\ (a_{Cl^-,1}) \longrightarrow Cl^-\ (a_{Cl^-,2})}$

对于 1 - 1 型电解质,液接电势的计算公式为

$$E_j = (t_+ - t_-)\frac{RT}{F}\ln\left(\frac{a_{Cl^-,1}}{a_{Cl^-,2}}\right) = (2t_+ - 1)\frac{RT}{F}\ln\left(\frac{a_{Cl^-,1}}{a_{Cl^-,2}}\right)$$

$$E_{实测} = E_c + E_j = -\frac{RT}{F}\ln\left(\frac{a_{Cl^-,2}}{a_{Cl^-,1}}\right) + \left[(2t_+ - 1)\frac{RT}{F}\ln\left(\frac{a_{Cl^-,1}}{a_{Cl^-,2}}\right)\right]$$

$$= 2t_+ \times \frac{RT}{F}\ln\left(\frac{a_{Cl^-,1}}{a_{Cl^-,2}}\right)$$

$$0.057\ 7\ \mathrm{V} = 2t_+ \times \frac{RT}{F}\ln\left(\frac{\gamma_{\pm,1}\cdot m_1}{\gamma_{\pm,2}\cdot m_2}\right) = 2t_+ \times \frac{RT}{F}\ln\left(\frac{0.082\ 38}{2.02\times 8.244\times 10^{-3}}\right)$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

解得 $t_+ = t_{H^+} = 0.703$

(3) $\Lambda_{m,H^+}^{\infty} = t_{H^+}\Lambda_{m,HCl}^{\infty} = 0.703 \times 8.38 \times 10^{-3}\,S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$

$= 5.89 \times 10^{-3}\,S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$

$\Lambda_{m,Cl^-}^{\infty} = \Lambda_{m,HCl}^{\infty} - \Lambda_{m,H^+}^{\infty} = (8.38 - 5.89) \times 10^{-3}\,S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$

$= 2.49 \times 10^{-3}\,S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$

或 $\Lambda_{m,Cl^-}^{\infty} = (1 - t_{H^+})\Lambda_{m,HCl}^{\infty} = 0.297 \times 8.38 \times 10^{-3}\,S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$

$= 2.49 \times 10^{-3}\,S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$

38. 已知 298 K,100 kPa 时,C(石墨)的标准摩尔燃烧焓为 $\Delta_c H_m^{\ominus} = -393.5\ kJ \cdot mol^{-1}$。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该燃料电池的电动势。已知这些物质的标准摩尔熵为

物质	C(石墨,s)	$CO_2(g)$	$O_2(g)$
$S_m^{\ominus}/(J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1})$	5.74	213.74	205.14

解: 首先写出燃料电池的电极反应和电池反应,从已知的热力学数据可以计算出该反应的摩尔焓变和摩尔熵变,从而可计算其摩尔 Gibbs 自由能的变化,也就可以计算燃料电池的电动势。

负极 $C(石墨,s) + 2O^{2-} \longrightarrow CO_2(g) + 4e^-$

正极 $O_2(g) + 4e^- \longrightarrow 2O^{2-}$

净反应 $C(石墨,s) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g)$

反应的摩尔焓变就等于 C(石墨,s) 的摩尔燃烧焓,即

$\Delta_r H_m^{\ominus} = \Delta_c H_m^{\ominus}(C,石墨) = -393.5\ kJ \cdot mol^{-1}$

$\Delta_r S_m^{\ominus} = \sum_B \nu_B S_{m,B}^{\ominus}$

$= (213.74 - 205.14 - 5.74)\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} = 2.86\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$

$\Delta_r G_m^{\ominus} = \Delta_r H_m^{\ominus} - T\Delta_r S_m^{\ominus}$

$= -393.5\ kJ \cdot mol^{-1} - 298\ K \times 2.86\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} = -394.35\ kJ \cdot mol^{-1}$

$$E^{\ominus} = -\frac{\Delta_r G_m^{\ominus}}{zF} = -\frac{(-394.35\ kJ \cdot mol^{-1})}{4 \times 96\,500\ C \cdot mol^{-1}} = 1.021\,6\ V$$

39. 在 298 K 时,下述电池的电动势 $E = 0.151\,9$ V,

$Ag(s) \mid AgI(s) \mid HI(a = 1) \mid H_2(p^{\ominus}) \mid Pt$

并已知下列物质的标准摩尔生成焓:

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

物质	AgI(s)	Ag^+	I^-
$\Delta_f H_m^\ominus/(kJ \cdot mol^{-1})$	-61.84	105.58	-55.94

试求：

(1) 当电池可逆输出 1 mol 电子的电荷量时，电池反应的 Q，W_e(膨胀功)，W_f(电功)，$\Delta_r U_m$，$\Delta_r H_m$，$\Delta_r S_m$，$\Delta_r A_m$ 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：首先写出电池反应，电子的计量数为 1，这样该电池反应的反应进度为1 mol时，就相当于输出 1 mol 电子的电荷量。从已知的电动势可以计算 W_f(电功) 和 $\Delta_r G_m$，从物质的标准摩尔生成焓可以计算电池反应的摩尔反应焓变，从而可计算 $\Delta_r S_m$ 和电池的可逆热效应。从气态物质的变化可以计算 W_e(膨胀功)，然后再计算 $\Delta_r U_m$ 和 $\Delta_r A_m$。根据状态函数的性质，第(2)问是很容易回答的。

(1) 负极 $\quad Ag(s) + I^-(a_{I^-}) \longrightarrow AgI(s) + e^-$

正极 $\quad H^+(a_{H^+}) + e^- \longrightarrow \frac{1}{2}H_2(p^\ominus)$

净反应 $\quad Ag(s) + H^+(a_{H^+}) + I^-(a_{I^-}) \longrightarrow \frac{1}{2}H_2(p^\ominus) + AgI(s)$

$$\Delta_r G_m = -zEF = -1 \times 0.151\,9\ V \times 96\,500\ C \cdot mol^{-1} = -14.66\ kJ \cdot mol^{-1}$$

$$W_f(\text{电功}) = \Delta_r G_m = -14.66\ kJ \cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_r H_m = \sum_B \nu_B \Delta_f H_m^\ominus$$

$$= (-61.84 + 55.94)\ kJ \cdot mol^{-1} = -5.90\ kJ \cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_r S_m = \frac{\Delta_r H_m - \Delta_r G_m}{T}$$

$$= \frac{(-5.90 + 14.66)\ kJ \cdot mol^{-1}}{298\ K} = 29.40\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$$

$$Q_R = T\Delta_r S_m = \Delta_r H_m - \Delta_r G_m$$

$$= (-5.90 + 14.66)\ kJ \cdot mol^{-1} = 8.76\ kJ \cdot mol^{-1}$$

$$W_e = -p\Delta V = -\sum_B \nu_B RT$$

$$= -\frac{1}{2} \times 8.314\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} \times 298\ K = -1.24\ kJ \cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_r U_m = \Delta_r H_m - (p\Delta V)$$

$$= (-5.90 - 1.24)\ kJ \cdot mol^{-1} = -7.14\ kJ \cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_r A_m = \Delta_r U_m - T\Delta_r S_m$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$= (-7.14 - 8.76)\,\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}} = -15.90\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$$

或 $$\Delta_r A_m = W_{max} = W_e + W_f$$

$$= (-1.24 - 14.66)\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}} = -15.90\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$$

(2) 当电池短路、不做电功时,由于反应的始终态相同,所以所有状态函数的变量都与(1)相同。但功和热不同,虽然膨胀功是一样的,但

$$W_f(\text{电功}) = 0$$

$$Q_p = \Delta_r H_m = -5.90\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$$

因为电池短路,是不可逆过程,这时 $\Delta_r A_m = W_{max} \neq W_e$。

40. 已知水的离子积常数 $K_w^\ominus$ 在 293 K 和 303 K 时分别为 $K_w^\ominus(293\ \mathrm{K}) = 0.67 \times 10^{-14}$, $K_w^\ominus(303\ \mathrm{K}) = 1.45 \times 10^{-14}$。试求:

(1) 在 298 K 和标准压力时,中和反应 $H^+(aq) + OH^-(aq) \xlongequal{} H_2O(l)$ 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^- 离子的标准摩尔生成 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:

$$\mathrm{Pt} \mid H_2(p^\ominus) \mid \mathrm{KOH(aq)} \mid \mathrm{HgO(s)} \mid \mathrm{Hg(l)}$$

并已知反应 $\mathrm{Hg(l)} + \frac{1}{2}\mathrm{O_2(g,}p^\ominus) \xlongequal{} \mathrm{HgO(s)}$ 的 $\Delta_r G_m^\ominus(298\ \mathrm{K}) = -58.5\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$。

解: (1) 水的离子积常数 $K_w^\ominus$ 指的是反应为 $H_2O(l) \xlongequal{} H^+(a_{H^+}) + OH^-(a_{OH^-})$ 的平衡常数,利用平衡常数与温度的关系式,可以计算该解离反应在此温度区间中的焓变,它的负值就是中和反应的焓变。利用不同温度下的 $K_w^\ominus$ 和 $\Delta_r H_m^\ominus$,计算 298 K 时的 $K_w^\ominus$ 以及 $\Delta_r G_m^\ominus(298\ \mathrm{K})$。根据热力学函数之间的关系计算 298 K 时的 $\Delta_r S_m^\ominus$ 值。

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

$$\ln \frac{1.45 \times 10^{-14}}{0.67 \times 10^{-14}} = \frac{\Delta_r H_m^\ominus(\text{解离})}{8.314\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}}\left(\frac{1}{293\ \mathrm{K}} - \frac{1}{303\ \mathrm{K}}\right)$$

计算得 $$\Delta_r H_m^\ominus(\text{解离}) = 56.99\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$$

计算 298 K 时的 $K_w^\ominus$:

$$\ln \frac{K_w^\ominus(298\ \mathrm{K})}{0.67 \times 10^{-14}} = \frac{56.99\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}}{8.314\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}}\left(\frac{1}{293\ \mathrm{K}} - \frac{1}{298\ \mathrm{K}}\right)$$

解得 $$K_w^\ominus(298\ \mathrm{K}) = 0.99 \times 10^{-14}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus(\text{解离}) = -RT \ln K_w^\ominus(298\ \mathrm{K})$$

$$= -8.314\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}} \times 298\ \mathrm{K} \times \ln(0.99 \times 10^{-14})$$

$$= 79.89\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$\Delta_r H_m^\ominus(\text{中和}) = -\Delta_r H_m^\ominus(\text{解离}) = -56.99\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus(\text{中和}) = -\Delta_r G_m^\ominus(\text{解离}) = -79.89\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_m^\ominus(298\ \text{K}) = \frac{\Delta_r H_m^\ominus(298\ \text{K}) - \Delta_r G_m^\ominus(298\ \text{K})}{298\ \text{K}}$$

$$= \frac{(-56.99 + 79.89)\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}{298\ \text{K}} = 76.85\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

(2) 首先写出所给电池的电池反应,根据已知条件和(1)的结果,利用Hess定律找出 $\Delta_r G_m^\ominus(OH^-)$ 与其他反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 之间的关系。$\Delta_f G_m^\ominus(OH^-)$ 与 $\Delta_f G_m^\ominus(H^+)$ 共存,因为已规定 $\Delta_f G_m^\ominus(H^+)=0$,所以就可以计算 $\Delta_f G_m^\ominus(OH^-)$。

负极 $H_2(p^\ominus) + 2OH^-(a_{OH^-}) \longrightarrow 2H_2O(l) + 2e^-$

正极 $HgO(s) + H_2O(l) + 2e^- \longrightarrow Hg(l) + 2OH^-(a_{OH^-})$

净反应 $H_2(p^\ominus) + HgO(s) \longrightarrow Hg(l) + H_2O(l)$ (a)

$$\Delta_r G_{m,a}^\ominus(298\ \text{K}) = -zEF$$

$$= -2 \times 0.927\ \text{V} \times 96\,500\ \text{C}\cdot\text{mol}^{-1} = -178.91\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

已知 $Hg(l) + \frac{1}{2}O_2(g,p^\ominus) = HgO(s)$ (b)

$$\Delta_r G_{m,b}^\ominus(298\ \text{K}) = -58.5\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

从(1)得 $H_2O(l) = H^+(a_{H^+}) + OH^-(a_{OH^-})$ (c)

$$\Delta_r G_{m,c}^\ominus(\text{解离},298\ \text{K}) = 79.89\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

反应(a) + (b) + (c) = (d)

$$H_2(p^\ominus) + \frac{1}{2}O_2(p^\ominus) = H^+(a_{H^+}) + OH^-(a_{OH^-}) \quad \text{(d)}$$

反应(d)的Gibbs自由能的变化值 $\Delta_r G_{m,d}^\ominus(298\ \text{K})$ 就是 OH^- 离子的标准摩尔生成Gibbs自由能,即

$$\Delta_f G_{m,d}^\ominus(OH^-,\text{aq},298\ \text{K}) = \Delta_r G_{m,d}^\ominus(298\ \text{K})$$

$$= \Delta_r G_{m,a}^\ominus(298\ \text{K}) + \Delta_r G_{m,b}^\ominus(298\ \text{K}) + \Delta_r G_{m,c}^\ominus(298\ \text{K})$$

$$= (-178.91 - 58.5 + 79.89)\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$= -157.52\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

四、自测题和答案

Ⅰ. 选择题

1. 下列两反应所对应电池的标准电动势分别为 $E_1^\ominus$ 和 $E_2^\ominus$:

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

(1) $\frac{1}{2}H_2(p^\ominus)+\frac{1}{2}Cl_2(p^\ominus)=\!=\!=HCl(a=1)$

(2) $2HCl(a=1)=\!=\!=H_2(p^\ominus)+Cl_2(p^\ominus)$

则两个 $E^\ominus$ 的关系为(　　)。

(a) $E_2^\ominus=2E_1^\ominus$　　(b) $E_2^\ominus=-E_1^\ominus$

(c) $E_2^\ominus=-2E_1^\ominus$　　(d) $E_2^\ominus=E_1^\ominus$

2. 298 K 时,要使下列电池成为自发电池,

$$Na(Hg)(a_1)\mid Na^+(aq)\mid Na(Hg)(a_2)$$

则必须使两个活度的关系为(　　)。

(a) $a_1<a_2$　　(b) $a_1=a_2$

(c) $a_1>a_2$　　(d) a_1 和 a_2 可取任意值

3. 298 K 时,已知 $\varphi^\ominus_{Fe^{3+}|Fe^{2+}}=0.771\ V$,$\varphi^\ominus_{Sn^{4+}|Sn^{2+}}=0.150\ V$,则反应 $2\ Fe^{3+}+Sn^{2+}=\!=\!=2\ Fe^{2+}+Sn^{4+}$ 的 $\Delta_rG_m^\ominus$ 为(设活度因子均为 1)(　　)。

(a) $-268.7\ kJ\cdot mol^{-1}$　　(b) $-177.8\ kJ\cdot mol^{-1}$

(c) $-119.9\ kJ\cdot mol^{-1}$　　(d) $119.9\ kJ\cdot mol^{-1}$

4. 某电池在 298 K 和 $p^\ominus$ 压力下,可逆放电的热效应为 $Q_R=-100\ J$,则该电池反应的 Δ_rH_m 值应为(　　)。

(a) 100 J　　(b) −100 J

(c) > 100 J　　(d) < −100 J

5. 已知 $Tl^{3+},Tl^+\mid Pt$ 的电极电势 $\varphi_1^\ominus=1.250\ V$,$Tl^+\mid Tl$ 的电极电势 $\varphi_2^\ominus=-0.336\ V$,则电极 $Tl^{3+}\mid Tl$ 的电极电势 $\varphi_3^\ominus$ 为(　　)。

(a) 0.305 V　　(b) 0.721 V

(c) 0.914 V　　(d) 1.586 V

6. 298 K 时有如下两个电池:

(1) $Cu(s)\mid Cu^+(a_1)\,\|\,Cu^+(a_1),Cu^{2+}(a_2)\mid Pt$

(2) $Cu(s)\mid Cu^{2+}(a_2)\,\|\,Cu^+(a_1),Cu^{2+}(a_2)\mid Pt$

两个电池的电池反应都可写成

$$Cu(s)+Cu^{2+}(a_2)=\!=\!=2\ Cu^+(a_1)$$

则两个电池的 $E^\ominus$ 和 $\Delta_rG_m^\ominus$ 之间的关系为(　　)。

(a) $\Delta_rG_m^\ominus$ 和 $E^\ominus$ 都相同　　(b) $\Delta_rG_m^\ominus$ 相同,$E^\ominus$ 不同

(c) $\Delta_rG_m^\ominus$ 和 $E^\ominus$ 都不同　　(d) $\Delta_rG_m^\ominus$ 不同,$E^\ominus$ 相同

7. 反应 $H_2(p^\ominus)+\frac{1}{2}O_2(p^\ominus)=\!=\!=H_2O(l)$ 可通过(1)爆鸣反应完成,也可通过(2)氢氧可逆电池完成,设两者的焓变分别为 $\Delta_rH_m(1)$ 和 $\Delta_rH_m(2)$。若反应物和生成物的 T,p 均相同,则两个焓变的关系为(　　)。

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

(a) $\Delta_r H_m(1) = \Delta_r H_m(2)$ (b) $\Delta_r H_m(1) > \Delta_r H_m(2)$

(c) $\Delta_r H_m(1) < \Delta_r H_m(2)$ (d) 无法确定

8. 在 298 K 时,质量摩尔浓度为 0.10 mol·kg^{-1}与 0.01 mol·kg^{-1}的 HCl 溶液的液接电势为 $E_j(1)$,保持质量摩尔浓度相同而换用 KCl 溶液,则其液接电势为 $E_j(2)$,两者关系为(　　)。

(a) $E_j(1) > E_j(2)$ (b) $E_j(1) < E_j(2)$

(c) $E_j(1) = E_j(2)$ (d) 无法确定

9. 如果规定标准氢电极的电极电势为 1 V,则可逆电极的电极电势 $\varphi^\ominus$ 值和电池的电动势 $E^\ominus$ 值将发生的变化为(　　)。

(a) $E^\ominus$ 和 $\varphi^\ominus$ 各增加 1 V (b) $E^\ominus$ 和 $\varphi^\ominus$ 各减小 1 V

(c) $E^\ominus$ 不变,$\varphi^\ominus$ 增加 1 V (d) $E^\ominus$ 不变,$\varphi^\ominus$ 减小 1 V

10. 下列电池中,电动势与 Cl^- 的活度无关的是(　　)。

(a) $Zn(s) \mid ZnCl_2(a) \mid Cl_2(p^\ominus) \mid Pt$

(b) $Zn(s) \mid ZnCl_2(a_1) \,\|\, KCl(a_2) \mid AgCl(s) \mid Ag(s)$

(c) $Ag(s) \mid AgCl(s) \mid KCl(a) \mid Cl_2(p^\ominus) \mid Pt$

(d) $Pt \mid H_2(p^\ominus) \mid HCl(a) \mid Cl_2(p^\ominus) \mid Pt$

11. 反应为 $AgCl(s) + I^- \longrightarrow AgI(s) + Cl^-$ 的电池表达式为(　　)。

(a) $AgI(s) \mid I^-(a_{I^-}) \mid Cl^-(a_{Cl^-}) \mid AgCl(s)$

(b) $AgI(s) \mid I^-(a_{I^-}) \,\|\, Cl^-(a_{Cl^-}) \mid AgCl(s)$

(c) $Ag(s) \mid AgCl(s) \mid Cl^-(a_{Cl^-}) \,\|\, I^-(a_{I^-}) \mid AgI(s) \mid Ag(s)$

(d) $Ag(s) \mid AgI(s) \mid I^-(a_{I^-}) \,\|\, Cl^-(a_{Cl^-}) \mid AgCl(s) \mid Ag(s)$

12. 在等温、等压条件下原电池可逆放电,电池反应的焓变 $\Delta_r H_m$ 与等压可逆热效应 Q_p 的关系为(　　)。

(a) $\Delta_r H_m > Q_p$ (b) $\Delta_r H_m < Q_p$

(c) $\Delta_r H_m = Q_p$ (d) 不能确定

13. 某电池反应为 $2Hg(l) + O_2(p_{O_2}) + 2H_2O \rightleftharpoons 2Hg^{2+} + 4OH^-(a_{OH^-})$,当电池反应达平衡时,电池的 E 值必然(　　)。

(a) $E > 0$ (b) $E = E^\ominus$

(c) $E < 0$ (d) $E = 0$

14. 一个充满电的蓄电池以 1.7 V 的输出电压放电,然后用 2.3 V 的外电压充电使其恢复原来状态,则在充放电全过程中,若以电池为系统,功和热的符号为($\Delta U = Q + W$)(　　)。

(a) $W = 0$, $Q = 0$ (b) $W > 0$, $Q > 0$

(c) $W < 0$, $Q > 0$ (d) $W > 0$, $Q < 0$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

15. 金属与溶液间电势差的大小和符号主要取决于(　　)。

(a) 金属的表面性质

(b) 溶液中金属离子的浓度

(c) 金属与溶液的接触面积

(d) 金属的本性和溶液中原有的金属离子浓度

16. 用对消法测定由电极 $Ag(s)\mid AgNO_3(aq)$ 和电极 $Ag\mid AgCl(s)\mid KCl(aq)$ 组成的电池的电动势,下列项中不能采用的是(　　)。

(a) 标准电池　　(b) 电位计

(c) 直流检流计　　(d) 饱和 KCl 盐桥

17. 有下列两个浓差电池 ($a_1 < a_2$):

(1) $Cu(s)\mid Cu^{2+}(a_1) \vdots\vdots Cu^{2+}(a_2)\mid Cu(s)$

(2) $Pt\mid Cu^{2+}(a_1),Cu^{+}(a') \vdots\vdots Cu^{2+}(a_2),Cu^{+}(a')\mid Pt$

它们的电池反应与电动势 E_1 和 E_2 之间的关系为(　　)。

(a) 电池反应相同, $E_1 = E_2$　　(b) 电池反应不同, $E_1 = E_2$

(c) 电池反应相同, $E_1 = 2E_2$　　(d) 电池反应相同, $E_1 = \frac{1}{2}E_2$

18. 已知 $\varphi^{\ominus}_{Sn^{2+}\mid Sn} = -0.136\ V$, $\varphi^{\ominus}_{Pb^{2+}\mid Pb} = -0.126\ V$,将含不同浓度的 Sn^{2+}, Pb^{2+} 组成下列 4 组混合溶液,当将 Pb(s) 分别插入各组溶液时,金属 Sn 有可能被置换出来的是(　　)。

(a) $a_{Sn^{2+}} = 1.0, a_{Pb^{2+}} = 1.0$

(b) $a_{Sn^{2+}} = 0.1, a_{Pb^{2+}} = 1.0$

(c) $a_{Sn^{2+}} = 1.0, a_{Pb^{2+}} = 0.1$

(d) $a_{Sn^{2+}} = 0.5, a_{Pb^{2+}} = 0.5$

Ⅱ. 计算题

1. 下列电池在 298 K 时的电动势 $E = 0.165\ V$:

$$Pt\mid H_2(1.0\ kPa)\mid HBr(0.1\ mol\cdot kg^{-1})\mid AgBr(s)\mid Ag(s)$$

有 1 个电子得失的电池反应的 $\Delta_r H_m = 50\ kJ\cdot mol^{-1}$,已知 AgBr(s) 的 $K^{\ominus}_a = 1.0\times10^{-12}$, $\varphi^{\ominus}_{Ag^{+}\mid Ag} = 0.799\ V$。

(1) 写出电极反应和电池反应。

(2) 计算电池的 $E^{\ominus}$ 值。

(3) 计算可逆电池有 1 个电子得失的反应进度为 1 mol 时的热效应。

(4) 求 0.1 mol HBr 溶液的平均活度因子(用电动势法)。

2. 有人利用电极 $Zn^{2+}\mid Zn(s)$ 和 $H^{+},H_2O\mid O_2\mid Pt$,将其埋入人体内,构成一个“生物化学电池”,作为某种心脏病患者的心脏起搏器的能源,它依靠人体体

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

液中一定浓度的溶解氧进行工作，在低功率下，人体能适应电池工作时 Zn^{2+} 的增加和 H^+ 的迁出。

(1) 试写出该电池的表示式、电池反应和求出标准状态下的可逆电动势。

(2) 若该电池在人体内以 0.8 V 和 4.0×10^{-5} W 放电，试问：若用 5 g Zn(s)，该电池能在体内工作多长时间？已知：$\varphi^{\ominus}_{Zn^{2+}|Zn} = -0.762$ V，$M_{Zn} = 65.39\ g\cdot mol^{-1}$。

3. 在 298 K 时，反应 $H_2(p^{\ominus}) + Ag_2O(s) = 2Ag(s) + H_2O(1)$ 的恒容热效应 $Q_V = -252.79\ kJ\cdot mol^{-1}$，若将反应设计成电池，测得该可逆电池的温度系数为 $-5.044\times10^{-4}\ V\cdot K^{-1}$，求电极 $OH^-(a_{OH^-})|Ag_2O(s)|Ag(s)$ 的标准电极电势。已知 298 K 时 H_2O 的 $K^{\ominus}_w$ 近似为 1.0×10^{-14}。

4. 298 K 时有下述可逆电池：$Pt|H_2(p^{\ominus})|H_2SO_4(aq)|O_2(p^{\ominus})|Pt$，其 $E^{\ominus} = 1.23$ V，并已知 $H_2O(1)$ 的标准摩尔生成焓 $\Delta_fH^{\ominus}_m(H_2O,1) = -285.90\ kJ\cdot mol^{-1}$，当反应 $2H_2(g,p^{\ominus}) + O_2(g,p^{\ominus}) \longrightarrow 2H_2O(1)$ 的反应进度为 1 mol 时，分别按下列两条途径计算反应的 Δ_rU_m，Δ_rH_m，Δ_rS_m，Δ_rG_m 和 Δ_rA_m，并判断反应方向。

(1) 将氢和氧直接进行化学反应生成 $H_2O(1)$。

(2) 设计成可逆的燃料电池，在做电功的同时生成 $H_2O(1)$。

5. 已知如下三个电池的电动势：

(a) $Ag(s)|AgAc(s)|Cu(Ac)_2(0.1\ mol\cdot kg^{-1})|Cu(s)$

$E(298\ K) = -0.372$ V，　　$E(308\ K) = -0.374$ V

设在该温度区间内，E 随 T 的变化是均匀的。

(b) $Ag(s)|AgNO_3(a_1=1)\ \|\ HCl(a_2=1)|H_2(p^{\ominus})|Pt$，$E(298\ K) = -0.799$ V

(c) $Pt|H_2(p^{\ominus})|HCl(a_1=1)\ \|\ CuSO_4(a_{\pm}=1)|Cu(s)$，$E(298\ K) = 0.345$ V

(1) 写出电池(a)的净反应。

(2) 计算电池(a)在 298 K 时的 Δ_rG_m，Δ_rS_m 和 Δ_rH_m。

(3) 计算 298 K 时，难溶盐 AgAc(s) 的解离平衡常数 $K^{\ominus}_a$。

6. 298 K 时，有一燃料电池：$Pt|H_2(p^{\ominus})|H_2SO_4(aq)|O_2(p^{\ominus})|Pt$，已知 298 K 时，$H_2O(1)$ 的标准摩尔生成焓 $\Delta_fH^{\ominus}_m(H_2O,1) = -285.90\ kJ\cdot mol^{-1}$，标准摩尔生成 Gibbs 自由能为 $\Delta_fG^{\ominus}_m(H_2O,1) = -237.14\ kJ\cdot mol^{-1}$。

(1) 写出电池的电极反应和电池的净反应。

(2) 计算 298 K 时电池的电动势和电动势的温度系数。

(3) 若设电动势的温度系数可看作与温度无关，计算该电池在 273 K 时的电动势。

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

自测题答案

Ⅰ. 1—b; 2—c; 3—c; 4—d; 5—b; 6—b; 7—a; 8—a; 9—c; 10—c; 11—d; 12—b; 13—d; 14—d; 15—d; 16—d; 17—d; 18—c

Ⅱ. 1—(1) $AgBr(s)+\frac{1}{2}H_2(1.0\ kPa)\longrightarrow Ag(s)+H^+(a_{H^+})+Br^-(a_{Br^-})$

(2) $E^\ominus = 0.089\ 6\ V$

(3) $Q_R = 65.92\ kJ$

(4) $\gamma_\pm = 0.73$

2—(1) $Zn(s)\,|\,Zn^{2+}(a_1),H^+(a_2)\,|\,O_2(p)\,|\,Pt$

$$Zn(s)+\frac{1}{2}O_2(p)+2H^+\longrightarrow Zn^{2+}(a_1)+H_2O(l),\qquad E^\ominus = 1.991\ V$$

(2) 3 417 d 或 9.362 a

3— 设计电池 $Pt(s)\,|\,H_2(p_{H_2})\,|\,H^+(a_{H^+})\,\|\,OH^-(a_{OH^-})\,|\,H_2(p_{H_2})\,|\,Pt$，该电池反应正好是 H_2O 的解离反应，从 $K_w^\ominus$ 的值求得 $\varphi^\ominus_{OH^-,H_2O|H_2} = -0.827\ 6\ V$。将已知反应设计成电池 $Pt(s)\,|\,H_2(p^\ominus)\,|\,OH^-(a_{OH^-})\,|\,Ag_2O(s)\,|\,Ag(s)$，从已知条件计算该电池的电动势，就得到 $\varphi^\ominus_{OH^-(a_{OH^-})|Ag_2O(s)|Ag(s)} = 0.344\ 6\ V$。

4—(1) $\Delta_rH_m = -571.8\ kJ\cdot mol^{-1}$，$\Delta_rU_m = -564.4\ kJ\cdot mol^{-1}$，$\Delta_rG_m = -474.8\ kJ\cdot mol^{-1}$，$\Delta_rS_m = -325.5\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$，$\Delta_rA_m = -482.2\ kJ\cdot mol^{-1}$

(2) 所有状态函数变量同(1)，反应正向进行

5—(1) $Ag(s)+Ac^-+\frac{1}{2}Cu^{2+}\longrightarrow\frac{1}{2}Cu(s)+AgAc(s)$

(2) $\Delta_rG_m = 35.90\ kJ\cdot mol^{-1}$，$\Delta_rS_m = -19.3\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$，$\Delta_rH_m = 30.15\ kJ\cdot mol^{-1}$

(3) $K_a = 2.58\times10^{-3}$

6—(1) $H_2(g,p^\ominus)+\frac{1}{2}O_2(g,p^\ominus)\longrightarrow H_2O(l)$

(2) $E = 1.229\ V$，$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = -8.5\times10^{-4}\ V\cdot K^{-1}$

(3) $E(273\ K) = 1.250\ V$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

第十章　电解与极化作用

一、基本公式和内容提要

1. 实际分解电压计算公式

$$E_{分解} = E_{可逆} + \Delta E_{不可逆} + IR \qquad (10-1)$$

$$\Delta E_{不可逆} = \eta_{阴} + \eta_{阳}$$

2. 超电势

$$\eta_{阴} = (\varphi_{可逆} - \varphi_{不可逆})_{阴}, \qquad \eta_{阳} = (\varphi_{不可逆} - \varphi_{可逆})_{阳} \qquad (10-2)$$

3. 电极析出电势

$$\varphi_{阳,析出} = \varphi_{阳,可逆} + \eta_{阳}, \qquad \varphi_{阴,析出} = \varphi_{阴,可逆} - \eta_{阴} \qquad (10-3-1)$$

$$E_{分解} = \varphi_{阳,析出} - \varphi_{阴,析出} = E_{可逆} + \eta_{阳} + \eta_{阴} \qquad (10-3-2)$$

4. 氢超电势——Tafel(塔费尔)公式

$$\eta = a + b\ln(j/[j]) \qquad (10-4)$$

5. 金属的腐蚀电势

(1) 析氢腐蚀:

$$2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2(g), \qquad \varphi_1 = -\frac{RT}{2F}\ln\frac{a_{H_2}}{a_{H^+}^2}$$

(2) 吸氧腐蚀:

$$O_2(g) + 4H^+ + 4e^- \longrightarrow 2H_2O \qquad \varphi_2 = \varphi^{\ominus}_{O_2|H^+,H_2O} - \frac{RT}{4F}\ln\frac{1}{a_{O_2}\cdot a_{H^+}^4}$$

电解是把电能转化为化学能的过程。在电解过程中,对电解池所加的实际分解电压总是要大于把电解池作为原电池时所具有的可逆电动势,这增加的电压一部分用来克服电路中的电阻,另一部分用来克服由于通电所引起的各种极化,电流密度越大,这种极化也就越大。极化主要有浓差极化和电化学极化等。电极电势偏离可逆电极电势数值的现象称为极化,偏离的数值称为超电势。在阴极上由于超电势的存在,使实际析出电势小于可逆电极电势,在阳极上由于超电势的存在,使实际析出电势大于可逆电极电势,这种偏离值随着电流密度的增

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn　更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

加而变大。对于电解池,由于超电势的存在,使实际分解电压变大,增加了电能的消耗。但也可以利用氢气析出时有较大的超电势,使比氢活泼的金属如 Zn,Sn,Ni 等先在阴极析出,使电镀能顺利进行,还可以利用极化现象进行极谱分析。对于原电池,由于超电势的存在,使电池的电动势变小,降低了对外做功的能力。但也可以利用这种极化以降低金属电化腐蚀的速度。

氢气在阴极上的超电势可以用 Tafel 公式计算,这样根据计算结果选择合适的 pH 范围以防止在电镀时有氢气析出而使镀层疏松。但在氯碱工业上,利用氧气在石墨上有很大的超电势,就用石墨作阳极,使氧气不能产生,而在石墨电极上放出超电势很小的氯气作为化工原料。

电解方法可用于溶液中离子的分离,当离子的析出电势相差 0.2 V 左右时,可以基本上将它们分离。在阴极上主要是阳离子发生还原,离子实际析出电势(包括超电势)最大者首先在阴极反应,在阳极上主要是阴离子发生氧化,离子实际析出电势(包括超电势)最小者首先在阳极发生反应。

电解方法在金属精炼、电镀修饰、电化学分析、电有机合成等方面也有很广泛的实际应用。另外,金属的防腐、化学电源等也是电化学中很有实际意义的研究课题。

二、思考题和例题

(一)思考题

1. 什么叫分解电压?它在数值上与理论分解电压(即原电池的可逆电动势)有何不同?实际操作时用的分解电压要克服哪几种阻力?

2. 产生极化作用的原因主要有哪几种?原电池和电解池的极化现象有何不同?

3. 什么叫超电势?它是怎样产生的?如何降低超电势的数值?

4. 析出电势与电极的平衡电势有何不同?由于超电势的存在,使电解池阴、阳极的析出电势如何变化?使原电池正、负极的电极电势如何变化?超电势的存在有何不利和有利之处?

5. 什么叫氢超电势?氢超电势与哪些因素有关?如何计算氢超电势?氢超电势的存在对电解过程有何利弊?

6. 在电解时,阴、阳离子分别在阳、阴极上放电,其放电先后次序有何规律?欲使不同的金属离子用电解方法分离,需控制什么条件?

7. 金属电化学腐蚀的机理是什么?为什么铁的耗氧腐蚀比析氢腐蚀要严重得多?为什么粗锌(杂质主要是 Cu,Fe 等)比纯锌在稀 H_2SO_4 溶液中反应得

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

更快?

8. 在铁锅里放一点水,哪一个部位最先出现铁锈? 为什么? 为什么海轮要比江轮采取更有效的防腐措施?

9. 比较镀锌铁与镀锡铁的防腐效果,一旦镀层有损坏,对铁的防腐效果有何不同?

10. 金属防腐主要有哪些方法? 这些防腐方法的原理有何不同?

11. 化学电源主要有哪几类? 常用的蓄电池有哪几种? 各有何优缺点? 氢氧燃料电池有何优缺点?

12. 试述电解方法在工业上有哪些应用,并举例说明之。

(二) 思考题选解

1. 使某电解质溶液能连续不断发生电解时所必需的最小外加电压,称为该电解质溶液的分解电压。它的数值比理论分解电压高,实际分解电压要克服三种阻力:

(1) 原电池的可逆电动势,即理论分解电压;

(2) 由于两个电极上发生极化而产生的超电势,通常称为不可逆电动势;

(3) 克服电池内阻必须付出的电位降,即

$$E_{分解} = E_{理论} + \eta_{阳} + \eta_{阴} + IR$$

2. 主要有浓差极化和电化学极化。无论是原电池还是电解池,阳极的极化曲线随着电流密度的增加向电势增大的方向移动,阴极的极化曲线向电势减小的方向移动。

所不同的是,电解池中由于超电势的存在使分解电压变大,而原电池中由于超电势的存在使电池的不可逆电动势下降,做电功能力也下降。

5. 氢气在阴极上的析出电势小于它的可逆电极电势,这个差值称为氢超电势。影响氢超电势的原因很多,所以氢超电势的测定较难重复,主要与阴极材料和电流密度有很大关系。用 Tafel 公式计算氢超电势:

$$\eta = a + b \ln (j/[j])$$

氢超电势的存在客观上会多消耗电能,但可利用氢超电势使比它活泼的金属如 Zn,Sn,Ni,Cr 等先在阴极析出,这在电镀工业上很重要。

6. 在阴极上,析出电势越大越先还原,在阳极上,析出电势越小越先氧化。当离子的浓度已降低到原来的 $1/10^7$,可以认为离子基本分离干净。则对于一价金属离子如 Ag^+,$\Delta\varphi_{阴}$ 约为 0.4 V,对二价金属离子如 Cu^{2+},$\Delta\varphi_{阴}$ 约为 0.2 V,其余依此类推。

7. 金属电化学腐蚀时,金属为阳极,阴极上可能发生两种反应,一种是析出氢气(即析氢腐蚀),另一种是在氧气参与下析出的氢气氧化为水(即耗氧腐

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn　更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

蚀)。耗氧腐蚀与铁阳极组成原电池的电动势大,所以腐蚀严重。粗锌(杂质主要是 Cu,Fe 等)在稀 H_2SO_4 溶液中既有化学腐蚀(置换反应),又有电化学腐蚀(锌为阳极),所以腐蚀得快。

8. 在靠近水面的部分腐蚀最严重,最先出现铁锈。因为水下部分虽然有 CO_2 等酸性氧化物溶于水中,但 H^+ 离子浓度还是很低的,发生析氢腐蚀的趋势不大;在空气中的部分,虽然与氧气接触,但无电解质溶液,构成微电池的机会较小;而在靠近水面的部分,既有氧气,又有微酸性的电解质溶液,所以很容易构成微电池,发生耗氧腐蚀,因而这部分腐蚀最严重。海里有大量的电解质存在,容易发生电化学腐蚀。

9. 在镀层没有被破坏之前,两种防腐的效果是一样的。但是镀层一旦有破损,则防腐效果就大不相同。

镀锡铁俗称马口铁,锡没有铁活泼,组成原电池,锡作阴极,称为阴极保护层,而铁作阳极,这样腐蚀得更快。

镀锌铁俗称白铁,锌比铁活泼,组成原电池时锌作阳极,称为阳极保护层,锌氧化,铁作阴极,仍不易被腐蚀。

(三) 例题

例 1　在 298 K 时,有一含 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 的质量摩尔浓度均为 0.1 $mol \cdot kg^{-1}$ 的溶液,用电解沉积的方法把它们分离,试问:

(1) 哪种金属首先在阴极析出?用未镀铂黑的铂作阴极,H_2 在铂上的超电势为 0.6 V,在 Cd 上的超电势为 0.8 V。

(2) 第二种金属开始析出时,前一种金属剩下的浓度为多少?设活度因子均为 1。

解:(1) 先计算有可能在阴极放电的所有阳离子的析出电势,可能还原的阳离子有 Zn^{2+}, Cd^{2+} 和 H^+,它们的析出电势分别为

$$\varphi_{Zn^{2+}|Zn} = \varphi^{\ominus}_{Zn^{2+}|Zn} - \frac{RT}{2F}\ln\frac{1}{a_{Zn^{2+}}}$$

$$= -0.763\ \text{V} - \frac{RT}{2F}\ln\frac{1}{0.1} = -0.793\ \text{V}$$

$$\varphi_{Cd^{2+}|Cd} = \varphi^{\ominus}_{Cd^{2+}|Cd} - \frac{RT}{2F}\ln\frac{1}{a_{Cd^{2+}}}$$

$$= -0.403\ \text{V} - \frac{RT}{2F}\ln\frac{1}{0.1} = -0.433\ \text{V}$$

$$\varphi_{H^+|H_2} = \frac{RT}{2F}\ln a^2_{H^+} - \eta_{H_2}$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$= \frac{RT}{F}\ln 10^{-7} - 0.6\ \text{V} = -1.014\ \text{V}$$

在阴极上,析出电势最大的首先还原析出,所以金属 Cd 首先在阴极析出,其次是金属 Zn,H_2 因在 Pt(s)和 Cd(s)上都有超电势,因而无法析出。

(2) 当 Zn(s)开始析出时,Cd(s)和 Zn(s)的析出电势相等,即

$$\varphi_{Cd^{2+}|Cd} = \varphi_{Zn^{2+}|Zn} = -0.793\ \text{V}$$

$$-0.403\ \text{V} - \frac{RT}{2F}\ln\frac{1}{a_{Cd^{2+}}} = -0.793\ \text{V}$$

解得

$$a_{Cd^{2+}} = 6.4\times10^{-14}$$

即

$$[Cd^{2+}] = 6.4\times10^{-14}\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$$

例 2 用 Pt 作电极电解 $SnCl_2$ 水溶液,在阴极上因 H_2 有超电势,故先析出 Sn(s)。在阳极上析出 O_2。已知 $a_{Sn^{2+}}=0.10$,$a_{H^+}=0.01$,O_2 在阳极上析出的超电势为 0.5 V,已知 $\varphi^{\ominus}_{Sn^{2+}|Sn} = -0.140$ V,$\varphi^{\ominus}_{O_2|H^+,H_2O}=1.23$ V。

(1) 写出电极反应,计算实际分解电压。

(2) 若 H_2 在阴极上析出时的超电势为 0.5 V,试问要使 $a_{Sn^{2+}}$ 降至何值时,才开始析出氢气?

解:(1) 阴极反应为

$$Sn^{2+}(a_{Sn^{2+}}) + 2e^- \longrightarrow Sn(s)$$

$$\varphi_{阴,析出} = \varphi^{\ominus}_{Sn^{2+}|Sn} - \frac{RT}{2F}\ln\frac{1}{a_{Sn^{2+}}}$$

$$= -0.140\ \text{V} - \frac{RT}{2F}\ln\frac{1}{0.10} = -0.170\ \text{V}$$

阳极反应为

$$H_2O \longrightarrow \frac{1}{2}O_2(g) + 2H^+(a_{H^+}) + 2e^-$$

$$\varphi_{阳,析出} = \varphi^{\ominus}_{O_2|H^+,H_2O} - \frac{RT}{2F}\ln\frac{1}{a^2_{H^+}} + \eta_{O_2}$$

$$= 1.23\ \text{V} - \frac{RT}{F}\ln\frac{1}{0.01} + 0.5\ \text{V} = 1.612\ \text{V}$$

$$E_{分解} = \varphi_{阳,析出} - \varphi_{阴,析出} = (1.612 + 0.170)\ \text{V} = 1.782\ \text{V}$$

(2) 由于阳极上有 $O_2(g)$ 析出,溶液中 H^+ 浓度会增加。当 Sn^{2+} 基本析出时,溶液中 H^+ 的总活度为 $a_{H^+}=0.10\times2+0.01=0.21$。当 $H_2(g)$ 开始析出时,其电极电势与 Sn^{2+} 的析出电势相等。即

$$\varphi_{Sn^{2+}|Sn} = \varphi_{H^+|H_2} - \eta_{H_2}$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$-0.140\ \text{V}-\frac{RT}{2F}\ln\frac{1}{a_{\text{Sn}^{2+}}}=\frac{RT}{F}\ln 0.21-0.5\ \text{V}$$

解得 $$a_{\text{Sn}^{2+}}=2.92\times10^{-14}$$

可见，当 $H_2(g)$ 开始析出时，Sn^{2+} 已基本析出完毕了。

例 3 在 298 K 时，某溶液含 Zn^{2+} 和 H^+，设两者活度因子均等于 1。现用 Zn(s) 作为阴极进行电解，要求让 Zn^{2+} 的质量摩尔浓度降到 $10^{-7}\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时才允许 $H_2(g)$ 开始析出，问需如何控制溶液的 pH？已知 $\varphi^{\ominus}_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}$ 为 −0.763 V，$H_2(g)$ 在 Zn(s) 上的超电势为 0.7 V。

解： 计算 Zn^{2+} 的质量摩尔浓度为 $10^{-7}\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时的电极电势，应该与 $H_2(g)$ 在 Zn(s) 上的析出电势相等，让溶液的 pH 大于这个数值，$H_2(g)$ 就不会提前析出。

$$\varphi_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}=\varphi^{\ominus}_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}-\frac{RT}{2F}\ln\frac{1}{a_{\text{zn}^{2+}}}$$

$$=-0.763\ \text{V}-\frac{RT}{2F}\ln\frac{1}{10^{-7}}=-0.970\ \text{V}$$

$$\varphi_{\text{H}^+|\text{H}_2}=-\frac{RT}{F}\ln\frac{1}{a_{\text{H}^+}}-\eta_{\text{H}_2}$$

$$=(-0.059\ 16\ \text{pH}-0.7)\text{V}$$

当 $\varphi_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}=\varphi_{\text{H}^+|\text{H}_2}$ 时，

$$-0.970\ \text{V}=(-0.059\ 16\ \text{pH}-0.7)\text{V}$$

解得 $$\text{pH}=4.56$$

即溶液的 pH 要控制在大于 4.56，$H_2(g)$ 才不会提前析出。由于题目未给出溶液中 Zn^{2+} 的起始浓度，所以在计算时并没有考虑由于 Zn(s) 的析出所引起溶液 pH 的改变。

例 4 以金属镍为电极电解 $NiSO_4(1.10\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$ 水溶液，已知 $\varphi^{\ominus}_{\text{Ni}^{2+}|\text{Ni}}=-0.25\ \text{V}$，$\varphi^{\ominus}_{\text{O}_2|\text{H}^+,\text{H}_2\text{O}}=1.23\ \text{V}$ 氢在 Ni(s) 上的超电势为 0.14 V，氧在 Ni(s) 上的超电势为 0.36 V。问在阴、阳极上首先析出哪种物质？设溶液呈中性，各活度因子均为 1。

解： 在阴极上可能发生反应的离子有 Ni^{2+} 和 H^+，它们的析出电势分别为

$$\varphi_{\text{Ni}^{2+}|\text{Ni}}=\varphi^{\ominus}_{\text{Ni}^{2+}|\text{Ni}}-\frac{RT}{2F}\ln\frac{1}{a_{\text{Ni}^{2+}}}$$

$$=-0.25\ \text{V}-\frac{RT}{2F}\ln\frac{1}{1.10}=-0.249\ \text{V}$$

$$\varphi_{\text{H}^+|\text{H}_2}=\frac{RT}{F}\ln a_{\text{H}^+}-\eta_{\text{H}_2}$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$= \frac{RT}{F}\ln 10^{-7} - 0.14\ \text{V} = -0.554\ \text{V}$$

阴极上由还原电极电势较大的 Ni 首先析出。

阳极上可能发生氧化的有 $H_2O(OH^-)$,SO_4^{2-} 和 Ni 电极本身,由于 SO_4^{2-} 的还原电极电势太高,不容易氧化,所以可能氧化的反应有

$$H_2O \longrightarrow \frac{1}{2}O_2(g) + 2H^+(a_{H^+}) + 2e^-$$

$$\varphi_{O_2|H^+,H_2O} = \varphi^{\ominus}_{O_2|H^+,H_2O} - \frac{RT}{2F}\ln\frac{1}{a_{H^+}^2 a_{O_2}^{1/2}} + \eta_{O_2}$$

$$= 1.23\ \text{V} - \frac{RT}{F}\ln\frac{1}{10^{-7}} + 0.36\ \text{V} = 1.176\ \text{V}$$

$$Ni(s) \longrightarrow Ni^{2+}(a_{Ni^{2+}}) + 2e^-$$

$$\varphi_{Ni^{2+}|Ni} = \varphi^{\ominus}_{Ni^{2+}|Ni} - \frac{RT}{2F}\ln\frac{1}{a_{Ni^{2+}}} = -0.249\ \text{V}$$

阳极上由还原电极电势相对较小的 Ni(s)首先氧化成 Ni^{2+}。

例 5 298 K 时,以石墨为阳极,以 Fe 为阴极电解质量摩尔浓度为 1.0 mol · kg^{-1}的 NaCl 水溶液(设其活度因子为 1)。设电极表面有 $H_2(g)$不断逸出时的电流密度 $j = 0.10\ \text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$,$Cl_2(g)$在石墨上的超电势近似为零,而 $O_2(g)$在石墨上的超电势太大而无法析出。已知 Tafel 公式为 $\eta_{H_2} = a + b\ln\frac{j}{[j]}$,若 Tafel 常数 $a = 0.73\ \text{V}$,$b = 0.05\ \text{V}$,$\varphi^{\ominus}_{Cl_2|Cl^-} = 1.36\ \text{V}$。试写出电极反应和电池反应,并求算实际的分解电压。

解: 阳极反应为 Cl^- 氧化析出 $Cl_2(g)$,阴极上 H^+ 还原析出 $H_2(g)$,

阳极　　$2Cl^- \longrightarrow Cl_2(g) + 2e^-$

阴极　　$2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2(g)$

电解池反应　　$2Cl^- + 2H^+ \longrightarrow Cl_2(g) + H_2(g)$

阳极析出电势为

$$\varphi_{阳,析出} = \varphi^{\ominus}_{Cl_2|Cl^-} = 1.36\ \text{V}$$

阴极析出电势为

$$\varphi_{阴,析出} = \varphi^{\ominus}_{H^+|H_2} - \frac{RT}{F}\ln\frac{1}{a_{H^+}} - \eta_{H_2}$$

$$\eta_{H_2} = a + b\ln\frac{j}{[j]}$$

$$= 0.73\ \text{V} + 0.05\ \text{V} \times \ln 0.10 = 0.61\ \text{V}$$

$$E_{分解} = \varphi_{阳,析出} - \varphi_{阴,析出}$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn　更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$= 1.36\ \text{V} + \frac{RT}{F}\ln\frac{1}{10^{-7}} + 0.61\ \text{V} = 2.38\ \text{V}$$

因为在电解池中阳极是正极，电势总是高于阴极（即负极），所以分解电压用阳极析出电势减去阴极析出电势；在 Tafel 公式中 b 的值与后面的对数符号要相应，若用自然对数，则 b 值为 0.05 V 左右；若用以 10 为底的对数，b 值为 0.116 V；公式中电流密度 j 是物理量，单位为 $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 或 $\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$，而对数符号后面是纯数，所以要消去单位，就用物理量 j 除以该物理量的单位 $[j]$ 以得到纯数。

例 6　298 K 时，用 Pb 为电极电解 0.10 $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的 H_2SO_4 水溶液（设 $\gamma_\pm = 0.265$，只考虑一级电离）。在电解过程中，把 Pb 阴极与另一摩尔甘汞电极相连接，当 Pb 阴极上氢开始析出时，测得分解电压为 1.068 5 V，试求 $H_2(g)$ 在 Pb 电极上的超电势。已知摩尔甘汞电极的氢标电极电势为 0.280 0 V。

解：当 Pb 阴极与摩尔甘汞电极相接时，摩尔甘汞电极为阳极，所测分解电压为

$$E_{\text{分解}} = \varphi_{\text{阳,析出}} - \varphi_{\text{阴,析出}}$$

$$\varphi_{\text{阴,析出}} = \varphi_{\text{阳,析出}} - E_{\text{分解}}$$

$$= 0.280\ 0\ \text{V} - 1.068\ 5\ \text{V} = -0.788\ 5\ \text{V}$$

$$\eta_{H_2} = \varphi_{\text{阴,可逆}} - \varphi_{\text{阴,析出}}$$

$$= -\frac{RT}{F}\ln\frac{1}{a_{H^+}} - \varphi_{\text{阴,析出}}$$

$$= \frac{RT}{F}\ln(0.10\times 0.265) + 0.788\ 5\ \text{V} = 0.695\ \text{V}$$

$H_2(g)$ 在 Pb 电极上的超电势为 0.695 V。

例 7　在某铁桶内盛 pH = 3.0 的溶液，试讨论铁桶在隔绝氧气和有氧气存在时的被腐蚀的情况。

解：一般以 $a_{Fe^{2+}} > 10^{-6}$ 作为被腐蚀的标准，在这种情况下，作为阳极的铁电极的电势为

$$\varphi_{Fe^{2+}|Fe} = \varphi^{\ominus}_{Fe^{2+}|Fe} - \frac{RT}{2F}\ln\frac{1}{a_{Fe^{2+}}}$$

$$= -0.440\ \text{V} - \frac{RT}{2F}\ln\frac{1}{10^{-6}} = -0.617\ \text{V}$$

在 pH = 3.0 时，

$$\varphi_{H^+|H_2} = -\frac{RT}{F}\ln\frac{1}{a_{H^+}} = (-0.059\ \text{pH})\ \text{V}$$

$$= (-0.059\times 3.0)\ \text{V} = -0.177\ \text{V}$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$\varphi_{Fe^{2+}|Fe}$比 $\varphi_{H^+|H_2}$小,形成原电池时 Fe 作为阳极而氧化成 Fe^{2+},组成原电池的电动势为

$$E_1 = \varphi_+ - \varphi_- = -0.177\ V - (-0.617\ V) = 0.44\ V$$

原电池的电动势大于零,电池是自发的,铁是会被腐蚀的,在阴极上将有 H_2 析出。

若有氧气存在,会发生如下反应,即称为耗氧腐蚀,阴极反应为

$$O_2(g) + 4H^+(a_{H^+}) + 4e^- \longrightarrow 2H_2O$$

已知 $\varphi^{\ominus}_{O_2|H^+,H_2O} = 1.229\ V$, $a_{O_2} \approx 0.21$,则

$$\varphi_{O_2|H^+,H_2O} = \varphi^{\ominus}_{O_2|H^+,H_2O} - \frac{RT}{4F}\ln\frac{1}{a_{O_2}a^4_{H^+}}$$

$$= 1.229\ V - \frac{RT}{4F}\ln\frac{1}{0.21\times(0.001)^4} = 1.042\ V$$

显然 $\varphi_{O_2|H^+,H_2O}$比 $\varphi_{H^+|H_2}$大,与 $\varphi_{Fe^{2+}|Fe}$组成电池的电动势也大,组成原电池的电动势为

$$E_2 = \varphi_+ - \varphi_- = 1.042\ V - (-0.617\ V) = 1.66\ V$$

所以这时铁桶被腐蚀得更快,耗氧腐蚀比析氢腐蚀严重得多。

例 8 298 K 时,用面积为 2 cm^2 的 Fe(s)作为阴极电解质量摩尔浓度为 1 $mol \cdot kg^{-1}$的 KOH 溶液,每小时析出 $H_2$100 mg,试求这时氢在铁阴极上的析出电势为多少?已知 Tafel 公式$\left(\eta = a + b\ln\frac{j}{[j]}\right)$中的常数 $a = 0.76\ V$, $b = 0.05\ V$。

解:先求出 Fe(s)电极上的电流密度,即

$$j = \frac{I}{A} = \frac{Q}{t}\times\frac{1}{A}$$

$$= \frac{100\times10^{-3}\ g}{2.0\ g\cdot mol^{-1}}\times 2\times 96\,500\ C\cdot mol^{-1}\times\frac{1}{3\,600\ s}\times\frac{1}{2\ cm^2}$$

$$= 1.34\ A\cdot cm^{-2}$$

$$\eta_{H_2} = a + b\ln\frac{j}{[j]}$$

$$= 0.76\ V + 0.05\ V\times\ln\frac{1.34\ A\cdot cm^{-2}}{1\ A\cdot cm^{-2}} = 0.77\ V$$

$$\varphi_{H^+|H_2,析出} = \varphi^{\ominus}_{H^+|H_2} - \frac{RT}{F}\ln\frac{1}{a_{H^+}} - \eta_{H_2}$$

$$= \frac{RT}{F}\ln 10^{-14} - 0.77\ V = -1.598\ V$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

三、习 题 解 答

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: 达到要求时所需金属镍的物质的量为

$$n=\frac{m}{M}=\frac{V\rho}{M}=\frac{2\times 100\ cm^2\times 0.005\ cm\times 8.9\ g\cdot cm^{-3}}{58.7\ g\cdot mol^{-1}}=0.151\ 6\ mol$$

根据 Faraday 定律:

$$n=\frac{Q}{zF}=\frac{It}{zF}\times 96\%$$

$$t=\frac{zFn}{I\times 96\%}=\frac{2\times 96\ 500\ C\cdot mol^{-1}\times 0.151\ 6\ mol}{2.0\ A\times 96\%}=15\ 238\ s=4.23\ h$$

2. 在 298 K 和标准压力下,试写出下列电解池在两电极上所发生的反应,并计算其理论分解电压:

(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) 阴极　　$2H_2O(l)+2e^-\longrightarrow H_2(p^\ominus)+2OH^-(a_{OH^-})$

阳极　　$2OH^-(a_{OH^-})\longrightarrow \frac{1}{2}O_2(p^\ominus)+H_2O(l)+2e^-$

理论分解电压就相当于该电池的电解产物 $H_2(p^\ominus)$ 和 $O_2(p^\ominus)$ 组成原电池时的可逆电动势,其电池形式为

$$Pt(s)\,|\,H_2(p^\ominus)\,|\,NaOH(1.0\ mol\cdot kg^{-1},\gamma_{\pm}=0.68)\,|\,O_2(p^\ominus)\,|\,Pt(s)$$

原电池反应为

$$H_2(p^\ominus)+\frac{1}{2}O_2(p^\ominus)\longrightarrow H_2O(l)$$

$$E_{可逆}=\varphi^\ominus_{O_2|OH^-,H_2O}-\varphi^\ominus_{H_2O,OH^-|H_2}=0.401\ V-(-0.828\ V)=1.229\ V$$

这就是电解池的理论分解电压。或分解电压用两个电极电势相减,计算更简单:

$$E_{理论分解}=\varphi_{阳,可逆}-\varphi_{阴,可逆}$$

$$=\left(\varphi^\ominus_{O_2|OH^-,H_2O}-\frac{RT}{F}\ln a_{OH^-}\right)-\left(\varphi^\ominus_{H^+|H_2}-\frac{RT}{F}\ln\frac{1}{a_{H^+}}\right)$$

$$=(\varphi^\ominus_{O_2|OH^-,H_2O}-\varphi^\ominus_{H^+|H_2})-\frac{RT}{F}\ln(a_{H^+}a_{OH^-})=1.229\ V$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

(2) 阴极 $\mathrm{H^+}(a_{\mathrm{H^+}}) + \mathrm{e^-} \longrightarrow \frac{1}{2}\mathrm{H_2}(p^\ominus)$

阳极 $\mathrm{Br^-}(a_{\mathrm{Br^-}}) \longrightarrow \frac{1}{2}\mathrm{Br_2}(\mathrm{l}) + \mathrm{e^-}$

$$E_{\text{理论分解}} = \varphi_{\text{阳,可逆}} - \varphi_{\text{阴,可逆}}$$

$$= \left(\varphi^\ominus_{\mathrm{Br_2|Br^-}} - \frac{RT}{F}\ln a_{\mathrm{Br^-}}\right) - \left(\varphi^\ominus_{\mathrm{H^+|H_2}} - \frac{RT}{F}\ln\frac{1}{a_{\mathrm{H^+}}}\right)$$

$$= (\varphi^\ominus_{\mathrm{Br_2|Br^-}} - \varphi^\ominus_{\mathrm{H^+|H_2}}) - \frac{RT}{F}\ln(a_{\mathrm{H^+}}a_{\mathrm{Br^-}}) = \varphi^\ominus_{\mathrm{Br_2|Br^-}} - \frac{RT}{F}\ln\left(\gamma_\pm\frac{m}{m^\ominus}\right)^2$$

$$= 1.09\ \mathrm{V} - \frac{RT}{F}\ln(0.860\times 0.05)^2 = 1.25\ \mathrm{V}$$

(3) 阴极 $\mathrm{Ag^+}(a_{\mathrm{Ag^+,左}}) + \mathrm{e^-} \longrightarrow \mathrm{Ag(s)}$

阳极 $\mathrm{Ag(s)} \longrightarrow \mathrm{Ag^+}(a_{\mathrm{Ag^+,右}}) + \mathrm{e^-}$

$$E_{\text{理论分解}} = \varphi_{\text{阳,可逆}} - \varphi_{\text{阴,可逆}}$$

$$= \left(\varphi^\ominus_{\mathrm{Ag^+|Ag}} - \frac{RT}{F}\ln\frac{1}{a_{\mathrm{Ag^+,右}}}\right) - \left(\varphi^\ominus_{\mathrm{Ag^+|Ag}} - \frac{RT}{F}\ln\frac{1}{a_{\mathrm{Ag^+,左}}}\right)$$

$$= \frac{RT}{F}\ln\frac{a_{\mathrm{Ag^+,右}}}{a_{\mathrm{Ag^+,左}}} = \frac{RT}{F}\ln\frac{0.01\times 0.902}{0.50\times 0.526} = -0.087\ \mathrm{V}$$

结果是负值,说明原来电池为非自发电池,但分解电压总是正的,只是在实际操作中如何连接电极的问题。所以该电池的分解电压为 0.087 V。

3. 在 298 K 和标准压力下,用镀铂黑的铂电极电解 $a_{\mathrm{H^+}} = 1.0$ 的水溶液,当所用电流密度为 $j = 5\times10^{-3}\ \mathrm{A\cdot cm^{-2}}$ 时,计算使电解能顺利进行的最小分解电压。已知 $\eta_{O_2} = 0.487\ \mathrm{V}$,$\eta_{\mathrm{H_2}} \approx 0$,忽略电阻引起的电位降,$\mathrm{H_2O(l)}$ 的标准摩尔生成 Gibbs 自由能为 $\Delta_f G^\ominus_m = -237.129\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$。

解: 电解水的反应就是水生成反应的逆反应,所以该电池的可逆电动势可以从 $\mathrm{H_2O(l)}$ 的标准摩尔生成 Gibbs 自由能求得。忽略电阻引起的电位降,最小分解电压就等于可逆的电动势值加两个电极上的超电势。

$$E_{\text{可逆}} = -\frac{\Delta_f G^\ominus_m}{zF} = \frac{237.129\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}}{2\times 96\,500\ \mathrm{C\cdot mol^{-1}}} = 1.229\ \mathrm{V}$$

$$E_{\text{分解}} = E_{\text{可逆}} + \eta_{\text{阳}} + \eta_{\text{阴}} = (1.229 + 0.487 + 0)\ \mathrm{V} = 1.716\ \mathrm{V}$$

4. 在 298 K 时,使下述电解池发生电解作用:

$$\mathrm{Pt(s)\ |\ CdCl_2(1.0\ mol\cdot kg^{-1}),NiSO_4(1.0\ mol\cdot kg^{-1})\ |\ Pt(s)}$$

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: 首先分别写出在阴极和阳极可能发生反应离子的电极反应式,并计算相应的电极电势。在阴极,电极电势最大的首先还原;在阳极,电极电势最小的

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

首先氧化(有时不能忽略电极本身可能发生的反应),两者的电势差就是必须外加的最小电压。

在阴极上可能发生还原的有

$$Ni^{2+}(a_{Ni^{2+}} = 1.0) + 2e^- \longrightarrow Ni(s)$$

$$\varphi_{Ni^{2+}|Ni} = \varphi^{\ominus}_{Ni^{2+}|Ni} = -0.250\ V$$

$$Cd^{2+}(a_{Cd^{2+}} = 1.0) + 2e^- \longrightarrow Cd(s)$$

$$\varphi_{Cd^{2+}|Cd} = \varphi^{\ominus}_{Cd^{2+}|Cd} = -0.402\ V$$

$$2H^+(a_{H^+} = 10^{-7}) + 2e^- \longrightarrow H_2(p^{\ominus})$$

$$\varphi_{H^+|H_2} = \varphi^{\ominus}_{H^+|H_2} - \frac{RT}{F}\ln\frac{1}{a_{H^+}} = \frac{RT}{F}\ln 10^{-7} = -0.414\ V$$

在阴极上最先发生还原的是 Ni^{2+} 还原成 Ni(s)。

在阳极上可能发生氧化的有

$$2Cl^-(a_{Cl^-} = 2.0) \longrightarrow Cl_2(p^{\ominus}) + 2e^-$$

$$\varphi_{Cl_2|Cl^-} = \varphi^{\ominus}_{Cl_2|Cl^-} - \frac{RT}{F}\ln a_{Cl^-}$$

$$= 1.358\ V - \frac{RT}{F}\ln 2.0 = 1.340\ V$$

$$2OH^-(a_{OH^-} = 10^{-7}) \longrightarrow \frac{1}{2}O_2(p^{\ominus}) + H_2O(l) + 2e^-$$

$$\varphi_{O_2|OH^-,H_2O} = \varphi^{\ominus}_{O_2|OH^-,H_2O} - \frac{RT}{F}\ln a_{OH^-}$$

$$= 0.401\ V - \frac{RT}{F}\ln 10^{-7} = 0.815\ V$$

$$2SO_4^{2-}(a_{SO_4^{2-}} = 1.0) \longrightarrow S_2O_8^{2-} + 2e^-$$

$$\varphi_{S_2O_8^{2-}|SO_4^{2-}} = \varphi^{\ominus}_{S_2O_8^{2-}|SO_4^{2-}} = 2.05\ V$$

在阳极上首先发生氧化的是 OH^- 氧化成 $O_2(p^{\ominus})$,SO_4^{2-} 一般情况下不会氧化,因为其电极电势太大了,所以使电解池发生反应的最小外加电压为

$$E_{分解} = \varphi_{阳} - \varphi_{阴} = 0.815\ V - (-0.250\ V) = 1.065\ V$$

5. 298 K 时,用 Pb(s)电极来电解 H_2SO_4 溶液,已知其质量摩尔浓度为 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 的一级电离)。已知所用甘汞电极的电极电势 $\varphi_{甘汞} = 0.280\ 2$ V。

解: H_2SO_4 通常作为强酸,可按二级电离处理,但由于二级电离常数远小于一级电离常数,所以按一级电离处理也是合理的。

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

测定的电动势 $E = 1.068\ 5\ \text{V}$ 是甘汞电极与 Pb 阴极组成原电池的电动势，这时的 Pb 阴极上有 $H_2(g)$ 析出，由于气体析出一般有超电势存在，所以该电极电势会偏离可逆电势值，计算出这个偏离值就是 $H_2(g)$ 在 Pb 阴极上的超电势。

$$E = \varphi_{\text{甘汞}} - \varphi_{\text{阴,析出}}$$

$$\varphi_{\text{阴,析出}} = \varphi_{\text{甘汞}} - E = (0.280\ 2 - 1.068\ 5)\ \text{V} = -0.788\ 3\ \text{V}$$

$$\eta_{H_2} = \varphi_{\text{可逆}} - \varphi_{\text{阴,析出}}$$

$$= \left[\frac{RT}{F}\ln(0.10 \times 0.265)\right] - (-0.788\ 3\ \text{V}) = 0.695\ \text{V}$$

6. 在锌电极上析出氢气的 Tafel 公式为

$$\eta/\text{V} = 0.72 + 0.116\ \lg[j/(\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})]$$

在 298 K 时，用 Zn(s) 作阴极，惰性物质作阳极，电解质量摩尔浓度为 $0.1\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的 $ZnSO_4$ 溶液，设溶液 pH 为 7.0。若要使 $H_2(g)$ 不和锌同时析出，应控制什么条件？

解： 要使 $H_2(g)$ 不和锌同时析出，必须使 $H_2(g)$ 的还原电极电势小于 Zn(s) 的析出电势。控制 $H_2(g)$ 的析出电势有两种途径，一是控制溶液的 pH，二是控制电流密度。现在溶液的 pH 为定值，则只有控制电流密度。

$$\varphi_{Zn^{2+}|Zn} = \varphi^{\ominus}_{Zn^{2+}|Zn} - \frac{RT}{zF}\ln\frac{1}{a_{Zn^{2+}}}$$

$$= -0.763\ \text{V} - \frac{RT}{2F}\ln\frac{1}{0.1} = -0.793\ \text{V}$$

$$\varphi_{H^+|H_2,\text{析出}} = \varphi^{\ominus}_{H^+|H_2} - \frac{RT}{F}\ln\frac{1}{a_{H^+}} - \eta_{H_2}$$

$$= \frac{RT}{F}\ln 10^{-7} - \{0.72 + 0.116\ \lg[j/(\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})]\}\ \text{V}$$

$$= \{-1.134 - 0.116\ \lg[j/(\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})]\}\ \text{V}$$

要使 $H_2(g)$ 不析出，必须

$$\{-1.134 - 0.116\ \lg[j/(\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})]\}\text{V} < -0.793\ \text{V}$$

解得

$$j > 1.15 \times 10^{-3}\ \text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$$

控制电流密度大于 $1.15 \times 10^{-3}\ \text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$，可以防止 $H_2(g)$ 与锌同时析出。

7. 在 298 K 和标准压力下，当电流密度 $j = 0.1\ \text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 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) 电极电解质量摩尔浓度为 $0.01\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 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？已知 $\varphi^{\ominus}_{OH^-|Ag_2O|Ag} = 0.344\ \text{V}$，设活度因子为 1。

解： 在阴极上有可能发生还原反应的离子为

$$Na^+\ (a_{Na^+} = 0.01) + e^- \longrightarrow Na(s)$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$\varphi_{Na^+|Na} = \varphi^{\ominus}_{Na^+|Na} - \frac{RT}{F}\ln\frac{1}{a_{Na^+}}$$

$$= -2.71\ V - \frac{RT}{F}\ln\frac{1}{0.01} = -2.83\ V$$

$$2H^+\ (a_{H^+} = 10^{-12}) + 2e^- \longrightarrow H_2(p^{\ominus})$$

$$\varphi_{H^+|H_2} = \varphi^{\ominus}_{H^+|H_2} - \frac{RT}{F}\ln\frac{1}{a_{H^+}} - \eta_{H_2}$$

$$= \frac{RT}{F}\ln 10^{-12} - 0.87\ V = -1.58V$$

在阴极上,还原电极电势大的 $H_2(g)$ 先还原析出。

阳极上可能发生的反应除阴离子外,还要考虑银电极也可能发生氧化:

$$2OH^-\ (a_{OH^-} = 0.01) \longrightarrow \frac{1}{2}O_2(p^{\ominus}) + H_2O(l) + 2e^-$$

$$\varphi_{O_2|OH^-,H_2O} = \varphi^{\ominus}_{O_2|OH^-,H_2O} - \frac{RT}{F}\ln a_{OH^-} + \eta_{阳}$$

$$= 0.401\ V - \frac{RT}{F}\ln 0.01 + 0.98\ V = 1.50\ V$$

$$2Ag(s) + 2OH^-\ (a_{OH^-} = 0.01) \longrightarrow Ag_2O(s) + H_2O(l) + 2e^-$$

$$\varphi_{OH^-|Ag_2O|Ag} = \varphi^{\ominus}_{OH^-|Ag_2O|Ag} - \frac{RT}{zF}\ln a^2_{OH^-}$$

$$= 0.344\ V - \frac{RT}{F}\ln 0.01 = 0.46\ V$$

在阳极上发生的反应是还原电极电势较小的银电极先氧化成 $Ag_2O(s)$,外加的电压最少是

$$E_{分解} = \varphi_{阳} - \varphi_{阴} = 0.46\ V - (-1.58\ V) = 2.04\ V$$

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 $\varphi^{\ominus}_{Pb^{2+}|Pb} = -0.13$ V,$\varphi^{\ominus}_{Sn^{2+}|Sn} = -0.14$ V。

解: 要使 Pb 与 Sn 同时析出形成合金,必须调配溶液中两种金属离子的浓度,使它们的析出电势相等。根据两个相等的电极电势的表示式,可以得到两种离子的活度比。它们的析出电势表示式为

$$\varphi_{Pb^{2+}|Pb} = \varphi^{\ominus}_{Pb^{2+}|Pb} - \frac{RT}{2F}\ln\frac{1}{a_{Pb^{2+}}}$$

$$\varphi_{Sn^{2+}|Sn} = \varphi^{\ominus}_{Sn^{2+}|Sn} - \frac{RT}{2F}\ln\frac{1}{a_{Sn^{2+}}}$$

当两个电极电势相等时,

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$\ln \frac{a_{Sn^{2+}}}{a_{Pb^{2+}}} = \frac{2F}{RT}(\varphi^{\ominus}_{Pb^{2+}|Pb} - \varphi^{\ominus}_{Sn^{2+}|Sn})$$

$$= \frac{2F}{RT}(-0.13 + 0.14)\ \mathrm{V} = 0.779$$

$$\frac{a_{Sn^{2+}}}{a_{Pb^{2+}}} = 2.18$$

Sn^{2+}的离子浓度近似为Pb^{2+}的两倍,才有可能镀 Pb－Sn 合金。

9. 在 298 K 和标准压力时,某混合溶液中,$CuSO_4$ 质量摩尔浓度为 0.50 mol·kg^{-1},H_2SO_4 质量摩尔浓度为 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+} 的质量摩尔浓度为多少?(设活度因子均为 1 ,H_2SO_4 做一级电离处理。)

解: 在电解进行的过程中,Cu^{2+} 在阴极上还原的同时,有相当数量的 OH^- 在阳极上氧化,溶液中就增加相同数量的 H^+。设 0.50 mol·kg^{-1}的 Cu^{2+} 在阴极上几乎全部还原时,溶液中增加了 2×0.50 mol·kg^{-1}的 H^+,其中有一半与 SO_4^{2-} 结合为 HSO_4^-,则溶液中净增加了 0.50 mol·kg^{-1}的 H^+,则那时溶液中 H^+的总质量摩尔浓度为(0.50 +0.01) mol·kg^{-1},其还原电极电势为

$$\varphi_{H^+|H_2} = \varphi^{\ominus}_{H^+|H_2} - \frac{RT}{F}\ln\frac{1}{a_{H^+}} - \eta_{H_2}$$

$$= \frac{RT}{F}\ln 0.51 - 0.23\ \mathrm{V} = -0.247\ \mathrm{V}$$

当 H_2(g)在电极上开始析出时,$\varphi_{H^+|H_2} = \varphi_{Cu^{2+}|Cu}$,则

$$\varphi_{Cu^{2+}|Cu} = \varphi^{\ominus}_{Cu^{2+}|Cu} - \frac{RT}{2F}\ln\frac{1}{a_{Cu^{2+}}}$$

$$-0.247\ \mathrm{V} = 0.337\ \mathrm{V} - \frac{RT}{2F}\ln\frac{1}{a_{Cu^{2+}}}$$

计算得

$$a_{Cu^{2+}} = 1.75 \times 10^{-20}$$

即

$$m_{Cu^{2+}} = 1.75 \times 10^{-20}\ \mathrm{mol \cdot kg^{-1}}$$

说明溶液中余下的 Cu^{2+} 浓度已经很低了。

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,至少需加多少电压?

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn　更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

(3) 当第二种金属析出时,计算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) 在阴极上可能发生还原反应的离子有 Cd^{2+},Cu^{2+},H^+,它们的析出电势分别为

$$\varphi_{Cd^{2+}|Cd} = \varphi^{\ominus}_{Cd^{2+}|Cd} - \frac{RT}{2F}\ln\frac{1}{a_{Cd^{2+}}}$$

$$= -0.402\ \text{V} - \frac{RT}{2F}\ln\frac{1}{0.01} = -0.461\ \text{V}$$

$$\varphi_{Cu^{2+}|Cu} = \varphi^{\ominus}_{Cu^{2+}|Cu} - \frac{RT}{2F}\ln\frac{1}{a_{Cu^{2+}}}$$

$$= 0.337\ \text{V} - \frac{RT}{2F}\ln\frac{1}{0.02} = 0.287\ \text{V}$$

$$\varphi_{H^+|H_2} = \varphi^{\ominus}_{H^+|H_2} - \frac{RT}{F}\ln\frac{1}{a_{H^+}}$$

$$= \frac{RT}{F}\ln 10^{-7} = -0.414\ \text{V}$$

所以,首先是还原电势最大的 Cu^{2+} 还原成 Cu(s) 在阴极析出。

(2) 当 Cd(s) 开始析出时(由于氢有超电势而不能析出),要计算分解电压还需计算阳极的析出电势。在阳极可能发生氧化的离子有 Cl^-,OH^-。它们的析出电势分别为

$$\varphi_{O_2|H^+,H_2O} = \varphi^{\ominus}_{O_2|H^+,H_2O} - \frac{RT}{F}\ln\frac{1}{a_{H^+}}$$

$$= 1.229\ \text{V} - \frac{RT}{F}\ln\frac{1}{10^{-7}} = 0.815\ \text{V}$$

$$\varphi_{Cl_2|Cl^-} = \varphi^{\ominus}_{Cl_2|Cl^-} - \frac{RT}{F}\ln a_{Cl^-}$$

$$= 1.360\ \text{V} - \frac{RT}{F}\ln 0.06 = 1.432\ \text{V}$$

在阳极上首先是还原电势小的 OH^- 先氧化放出氧气。由于 OH^- 的氧化,在 Cu^{2+} 基本还原完成时,溶液中的 H^+ 质量摩尔浓度会增加,约等于 0.04 $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$,这时阳极的实际电势为

$$\varphi_{O_2|H^+,H_2O,\text{析出}} = 1.229\ \text{V} - \frac{RT}{F}\ln\frac{1}{0.04} = 1.146\ \text{V}$$

在 Cd(s) 开始析出时,外加的电压最小为

$$E_{\text{分解}} = \varphi_{\text{阳}} - \varphi_{\text{阴}} = 1.146\ \text{V} - (-0.461\ \text{V}) = 1.607\ \text{V}$$

(3) 当 Cd(s) 开始析出时,两种金属离子的析出电势相等,$\varphi_{Cu^{2+}|Cu}$ =

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$\varphi_{Cd^{2+}|Cd}$，则

$$\varphi_{Cu^{2+}|Cu} = 0.337\ V - \frac{RT}{2F}\ln\frac{1}{a_{Cu^{2+}}} = -0.461\ V$$

解得 $$a_{Cu^{2+}} = 1.01 \times 10^{-27}$$

即

$$m_{Cu^{2+}} = 1.01 \times 10^{-27}\ mol \cdot kg^{-1}$$

(4) 考虑氧气的超电势，其析出电势为

$$\varphi_{O_2|H^+,H_2O} = \varphi^{\ominus}_{O_2|H^+,H_2O} - \frac{RT}{F}\ln\frac{1}{a_{H^+}} + \eta_{O_2}$$

$$= 1.229\ V - \frac{RT}{F}\ln\frac{1}{10^{-7}} + 0.85\ V = 1.665\ V$$

这时在阳极上首先是还原电势小的 Cl^- 先氧化放出氯气。氯碱工业就是利用氧气在石墨阳极上有很大的超电势而获得氯气的。

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 $mol \cdot kg^{-1}$ 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： 由于 Na^+ 还原成 Na(s) 的析出电势很小，而且在水溶液中不可能有 Na(s) 析出，所以在铁阴极上析出 $H_2(g)$，析出电势为

$$\varphi_{H^+|H_2} = \varphi^{\ominus}_{H^+|H_2} - \frac{RT}{F}\ln\frac{1}{a_{H^+}} - \eta_{H_2}$$

$$= \frac{RT}{F}\ln 10^{-7} - 0.20\ V = -0.614\ V$$

阳极上可能发生氧化的离子有 Cl^-，OH^-。它们的析出电势分别为

$$\varphi_{O_2|OH^-,H_2O} = \varphi^{\ominus}_{O_2|OH^-,H_2O} - \frac{RT}{F}\ln a_{OH^-} + \eta_{O_2}$$

$$= 0.401\ V - \frac{RT}{F}\ln 10^{-7} + 0.60\ V = 1.415\ V$$

$$\varphi_{Cl_2|Cl^-} = \varphi^{\ominus}_{Cl_2|Cl^-} - \frac{RT}{F}\ln a_{Cl^-}$$

$$= 1.360\ V - \frac{RT}{F}\ln 6.0 = 1.314\ V$$

所以阳极上发生的反应是 Cl^- 氧化为 $Cl_2(g)$。最小的外加分解电压为

$$E_{分解} = \varphi_{阳} - \varphi_{阴} = 1.314\ V - (-0.614\ V) = 1.928\ V$$

12. 在 298 K 和标准压力时，电解一含 Zn^{2+} 溶液，希望当 Zn^{2+} 质量摩尔浓

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

度降至 $1\times10^{-4}\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$,仍不会有 $H_2(g)$ 析出,试问溶液的 pH 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,并设此值与浓度无关。

解: 要使 $H_2(g)$ 不析出,$H_2(g)$ 的实际析出电势应小于 Zn^{2+} 的析出电势。首先分别列出两个电极电势的计算式:

$$\varphi_{Zn^{2+}|Zn}=\varphi^{\ominus}_{Zn^{2+}|Zn}-\frac{RT}{2F}\ln\frac{1}{a_{Zn^{2+}}}$$

$$=-0.763\ \text{V}-\frac{RT}{2F}\ln\frac{1}{1\times10^{-4}}=-0.881\ \text{V}$$

$$\varphi_{H^+|H_2}=\varphi^{\ominus}_{H^+|H_2}-\frac{RT}{F}\ln\frac{1}{a_{H^+}}-\eta_{H_2}$$

$$=(-0.059\ 16\times\text{pH}-0.72)\text{V}$$

$$(-0.059\ 16\times\text{pH}-0.72)\ \text{V}<-0.881\ \text{V}$$

解得

$$\text{pH}>2.72$$

在 pH > 2.72 的溶液中,$H_2(g)$ 不会与 Zn(s) 同时析出。

13. 在 298 K 和标准压力时,用电解沉积法分离 Cd^{2+},Zn^{2+} 混合溶液。已知 Cd^{2+} 和 Zn^{2+} 的质量摩尔浓度均为 $0.10\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$(设活度因子均为 1),$H_2(g)$ 在 Cd 和 Zn 上超电势分别为 0.48 V 和 0.70 V,设电解液的 pH 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质量摩尔浓度为多少?

(3) $H_2(g)$ 是否有可能析出而影响分离效果?

解: (1) 阴极上 Cd^{2+},Zn^{2+} 的析出电势分别为

$$\varphi_{Zn^{2+}|Zn}=\varphi^{\ominus}_{Zn^{2+}|Zn}-\frac{RT}{2F}\ln\frac{1}{a_{Zn^{2+}}}$$

$$=-0.763\ \text{V}-\frac{RT}{2F}\ln\frac{1}{0.10}=-0.793\ \text{V}$$

$$\varphi_{Cd^{2+}|Cd}=\varphi^{\ominus}_{Cd^{2+}|Cd}-\frac{RT}{2F}\ln\frac{1}{a_{Cd^{2+}}}$$

$$=-0.402\ \text{V}-\frac{RT}{2F}\ln\frac{1}{0.10}=-0.432\ \text{V}$$

阴极上首先析出电极电势较大的金属 Cd(s)。

(2) 当 Zn(s) 析出时,两者的电极电势相等,即

$$\varphi_{Zn^{2+}|Zn}=\varphi_{Cd^{2+}|Cd}$$

$$-0.793\ \text{V}=-0.402\ \text{V}-\frac{RT}{2F}\ln\frac{1}{a_{Cd^{2+}}}$$

解得

$$a_{Cd^{2+}}=5.92\times10^{-14}$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

即 Cd^{2+} 的残留质量摩尔浓度为 $a_{Cd^{2+}}=5.92\times10^{-14}\ mol\cdot kg^{-1}$。

(3) $$\varphi_{H^+|H_2}=\varphi^{\ominus}_{H^+|H_2}-\frac{RT}{F}\ln\frac{1}{a_{H^+}}-\eta_{H_2}$$

在金属 Cd(s)上

$$\varphi_{H^+|H_2}(\text{Cd 上})=-\frac{RT}{F}\ln\frac{1}{10^{-7}}-0.48\ V=-0.89\ V$$

在金属 Zn(s)上

$$\varphi_{H^+|H_2}(\text{Zn 上})=-\frac{RT}{F}\ln\frac{1}{10^{-7}}-0.70\ V=-1.11\ V$$

这两个电极电势都比金属析出的小,所以不可能有 $H_2(g)$ 析出而影响分离效果。

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(s),Ni(s),Fe(s)和 Cd(s)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: 分别计算各电极电势,它们大小的次序就是在阴极还原的次序,则

$$\varphi_{Ag^+|Ag}=\varphi^{\ominus}_{Ag^+|Ag}-\frac{RT}{F}\ln\frac{1}{a_{Ag^+}}$$

$$=0.799\ V-\frac{RT}{F}\ln\frac{1}{0.05}=0.722\ V$$

$$\varphi_{Fe^{2+}|Fe}=\varphi^{\ominus}_{Fe^{2+}|Fe}-\frac{RT}{2F}\ln\frac{1}{a_{Fe^{2+}}}$$

$$=-0.440\ V-\frac{RT}{2F}\ln\frac{1}{0.01}=-0.499\ V$$

$$\varphi_{Cd^{2+}|Cd}=\varphi^{\ominus}_{Cd^{2+}|Cd}-\frac{RT}{2F}\ln\frac{1}{a_{Cd^{2+}}}$$

$$=-0.402\ V-\frac{RT}{2F}\ln\frac{1}{0.001}=-0.491\ V$$

$$\varphi_{Ni^{2+}|Ni}=\varphi^{\ominus}_{Ni^{2+}|Ni}-\frac{RT}{2F}\ln\frac{1}{a_{Ni^{2+}}}$$

$$=-0.250\ V-\frac{RT}{2F}\ln\frac{1}{0.1}=-0.280\ V$$

$$\varphi_{H^+|H_2}=\varphi^{\ominus}_{H^+|H_2}-\frac{RT}{F}\ln\frac{1}{a_{H^+}}-\eta_{H_2}$$

$$=-\frac{RT}{F}\ln\frac{1}{0.001}-\eta_{H_2}=-0.177\ V-\eta_{H_2}$$

$$\varphi_{H^+|H_2}(\text{Ag})=-0.177\ V-0.20\ V=-0.377\ V$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$\varphi_{H^+|H_2}(Ni) = -0.177\ V - 0.24\ V = -0.417\ V$$

$$\varphi_{H^+|H_2}(Fe) = -0.177\ V - 0.18\ V = -0.357\ V$$

$$\varphi_{H^+|H_2}(Cd) = -0.177\ V - 0.30\ V = -0.477\ V$$

根据电极电势由大到小的顺序,从理论上讲,离子在阴极的析出次序是

$$Ag^+, Ni^{2+}, H^+, Cd^{2+}, Fe^{2+}$$

事实上,一旦有 $H_2(g)$ 析出,其他金属离子就很难有机会再反应了。

15. 在 298 K 时,溶液中含 Ag^+ 和 CN^- 的原始质量摩尔浓度分别为 $Ag^+(m_{Ag^+}=0.10\ mol\cdot kg^{-1})$,$CN^-(m_{CN^-}=0.25\ mol\cdot kg^{-1})$,当形成配离子 $[Ag(CN)_2]^-$ 后,其解离常数 $K_a^\ominus=3.8\times10^{-19}$。试计算在该溶液中 Ag^+ 的剩余质量摩尔浓度和 Ag(s) 的析出电势(设活度因子均为 1)。

解: 通过配离子的解离平衡常数,计算平衡时 Ag^+ 的剩余质量摩尔浓度就能计算其电极电势。设 x 为 Ag^+ 的剩余活度,则

	$Ag^+ + 2CN^- \longrightarrow [Ag(CN)_2]^-$		
配位前	0.1	0.25	0
配位后	≈ 0	0.05	0.1
解离平衡时	x	$0.05+2x$	$0.1-x$

$$K_a^\ominus = \frac{a_{Ag^+}a_{CN^-}^2}{a_{[Ag(CN)_2]^-}} = \frac{x\cdot(0.05+2x)^2}{0.1-x} = 3.8\times10^{-19}$$

因为解离平衡常数很小,所以 Ag^+ 的剩余活度也很小,与 0.05 和 0.1 相比可忽略不计,上式可简化为

$$\frac{x\cdot(0.05)^2}{0.1} = 3.8\times10^{-19}$$

解得　　$x = 1.52\times10^{-17}$

即

$$m_{Ag^+} = 1.52\times10^{-17}\ mol\cdot kg^{-1}$$

$$\varphi_{Ag^+|Ag} = \varphi_{Ag^+|Ag}^\ominus - \frac{RT}{F}\ln\frac{1}{a_{Ag^+}}$$

$$= 0.799\ V + \frac{RT}{F}\ln(1.52\times10^{-17}) = -0.195\ V$$

16. 欲从镀银废液中回收金属银,废液中 $AgNO_3$ 的质量摩尔浓度为 $1\times10^{-6}\ mol\cdot kg^{-1}$,还含有少量的 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%。试问阴极电势应控制在什么范围之内?Cu^{2+} 离子的质量摩尔浓度应低于多少才不致使 Cu(s) 和 Ag(s) 同时析出(设所有的活度因子均为 1)?

解: 首先计算达到银的回收率时 Ag^+ 的剩余活度,计算这时银的电极电势。

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

要使 Cu^{2+} 不析出,铜的电极电势必须低于这个值,即 Cu^{2+} 离子的浓度应低于这个电极电势下的数值。

Ag^+ 的剩余活度为

$$a_{Ag^+} = 1 \times 10^{-6} \times (1 - 99\%) = 1 \times 10^{-8}$$

$$\varphi_{Ag^+|Ag} = \varphi^{\ominus}_{Ag^+|Ag} - \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{a_{Ag^+}}$$

$$= 0.799\ V + \frac{RT}{F} \ln (1 \times 10^{-8}) = 0.326\ V$$

$$\varphi_{Cu^{2+}|Cu} < \varphi_{Ag^+|Ag}$$

$$\varphi_{Cu^{2+}|Cu} = \varphi^{\ominus}_{Cu^{2+}|Cu} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{a_{Cu^{2+}}}$$

$$= 0.337\ V - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{a_{Cu^{2+}}} < 0.326\ V$$

解得 $a_{Cu^{2+}} < 0.424$

即 Cu^{2+} 离子的质量摩尔浓度应低于 0.424 $mol \cdot kg^{-1}$,才不致使 Cu(s)和 Ag(s)同时析出。

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,空气中 O_2 的摩尔分数为 0.21。

(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) 电解池①的电极反应为

阴极 $2H_2O(l) + 2e^- \longrightarrow H_2(g) + 2OH^-(a_{OH^-})$

阳极 $2Cl^-(a_{Cl^-}) \longrightarrow Cl_2(g) + 2e^-$

电解池②的电极反应为

阴极 $\frac{1}{2}O_2(g,空气) + H_2O + 2e^- \longrightarrow 2\ OH^-(a_{OH^-})$

阳极 $2Cl^-(a_{Cl^-}) \longrightarrow Cl_2(g) + 2e^-$

(2) 对于电解池①:

$$\varphi_{阳} = \varphi_{Cl_2|Cl^-} \approx \varphi^{\ominus}_{Cl_2|Cl^-} = 1.36\ V$$

$$\varphi_{阴} = \varphi_{OH^-|H_2} = \varphi^{\ominus}_{OH^-|H_2} - \frac{RT}{F} \ln a_{OH^-}$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$= -0.828\ \text{V} - \frac{RT}{F}\ln 1.0 = -0.828\ \text{V}$$

$$E_{分解,①} = \varphi_{阳} - \varphi_{阴} = 1.36\ \text{V} - (-0.828\ \text{V}) = 2.19\ \text{V}$$

对于电解池②：

$$\varphi_{阳} = \varphi_{Cl_2|Cl^-} \approx \varphi^{\ominus}_{Cl_2|Cl^-} = 1.36\ \text{V}$$

$$\varphi_{阴} = \varphi_{O_2|OH^-,H_2O} = \varphi^{\ominus}_{O_2|OH^-,H_2O} - \frac{RT}{2F}\ln\frac{a^2_{OH^-}}{a^{1/2}_{O_2}}$$

$$= -0.401\ \text{V} - \frac{RT}{2F}\ln\frac{1}{\sqrt{0.21}} = 0.39\ \text{V}$$

$$E_{分解,②} = \varphi_{阳} - \varphi_{阴} = 1.36\ \text{V} - 0.39\ \text{V} = 0.97\ \text{V}$$

（3）节约电能的百分数相当于降低分解电压的百分数：

$$\frac{(2.19 - 0.97)\ \text{V}}{2.19\ \text{V}} \times 100\% = 56\%$$

电解池②可以明显降低电耗。

18. 某一溶液中含 KCl,KBr 和 KI 的质量摩尔浓度均为 0.10 $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$。今将该溶液放入带有 Pt 电极的素烧瓷杯内,再将杯放在一带有 Zn(s)电极和大量 0.10 $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$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 时下列各情况所需施加的外加电压最少为多少？设活度因子均为 1 。

（1）析出 99% 的碘。

（2）析出 Br_2,至 Br^-的质量摩尔浓度为 $1\times10^{-4}\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$。

（3）析出 Cl_2,至 Cl^-的质量摩尔浓度为 $1\times10^{-4}\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$。

解： 电解池的阴极放出 $H_2(g)$,阴极的电极电势为

$$\varphi_{H^+|H_2} = \varphi^{\ominus}_{H^+|H_2} - \frac{RT}{F}\ln\frac{1}{a_{H^+}}$$

$$= -\frac{RT}{F}\ln\frac{1}{10^{-7}} = -0.414\ \text{V}$$

（1）阳极上有 99% 的碘析出时,I^-的剩余质量摩尔浓度和电极电势分别为

$$0.10\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1} \times (1 - 99\%) = 1.0\times10^{-3}\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$$

$$\varphi_{I_2|I^-} = \varphi^{\ominus}_{I_2|I^-} - \frac{RT}{F}\ln a_{I^-}$$

$$= 0.535\ \text{V} - \frac{RT}{F}\ln(1.0\times10^{-3}) = 0.712\ \text{V}$$

$$E_{分解}(1) = \varphi_{阳} - \varphi_{阴} = 0.712\ \text{V} - (-0.414\ \text{V}) = 1.13\ \text{V}$$

（2）$\varphi_{Br_2|Br^-} = \varphi^{\ominus}_{Br_2|Br^-} - \frac{RT}{F}\ln a_{Br^-}$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$= 1.065\ \text{V} - \frac{RT}{F}\ln\left(1.0\times10^{-4}\right) = 1.301\ \text{V}$$

$$E_{分解}(2) = \varphi_{阳} - \varphi_{阴} = 1.301\ \text{V} - (-0.414\ \text{V}) = 1.72\ \text{V}$$

(3) $\varphi_{Cl_2|Cl^-} = \varphi^{\ominus}_{Cl_2|Cl^-} - \frac{RT}{F}\ln a_{Cl^-}$

$$= 1.360\ \text{V} - \frac{RT}{F}\ln\left(1.0\times10^{-4}\right) = 1.596\ \text{V}$$

$$E_{分解}(3) = \varphi_{阳} - \varphi_{阴} = 1.596\ \text{V} - (-0.414\ \text{V}) = 2.01\ \text{V}$$

19. 氯碱工业用铁网为阴极,石墨棒为阳极,电解含 NaCl 的质量分数为 $w_{NaCl}=0.25$ 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:

$$\text{Pt(s)} \mid \text{H}_2(p^{\ominus}) \mid \text{NaOH}(w=0.10),\text{NaCl}(w=0.13) \,\|\, \text{NaCl}(w=0.25) \mid \text{Cl}_2(p^{\ominus}) \mid \text{Pt(s)}$$

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位降各为多少?

解:(1) 电流效率通常是指实际产量与理论产量之比。现在根据每小时从阴极区流出的溶液,计算每小时生成 NaOH 的物质的量,计算理论上所需的电流强度,与实验值相比,也能得到电流效率 η。已知 NaOH 的摩尔质量为 $40\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$。

$$n_{NaOH} = \frac{27.46\ \text{kg}\cdot\text{h}^{-1}\times0.10}{40\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}} = 68.65\ \text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$$

$$I_{理论} = \frac{68.65\ \text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\times96\,500\ \text{C}\cdot\text{mol}^{-1}}{3\,600\ \text{s}\cdot\text{h}^{-1}} = 1\,840\ \text{A}$$

$$\eta = \frac{I_{理论}}{I_{实际}} = \frac{1\,840\ \text{A}}{2\,000\ \text{A}} = 0.92$$

(2) 能量效率是指理论上所需的电能与实际消耗的电能之比,也等于电流效率与电压效率的乘积,即

$$\text{能量效率} = \eta\times\frac{U_{理论}}{U_{实际}} = 0.92\times\frac{2.3\ \text{V}}{4.5\ \text{V}} = 0.47$$

(3) 外加的分解电压中需克服三种阻力,即作为可逆电池的反电动势、内阻和电极上极化产生的超电势,即

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$E_{分解} = E_{可逆} + IR + \eta_{超}$$

克服内阻的电势降为

$$IR = 2\,000\ \text{A} \times 8 \times 10^{-4}\ \Omega = 1.6\ \text{V}$$

克服超电势的电势降为

$$\eta_{超} = E_{分解} - E_{可逆} - IR$$
$$= (4.5 - 2.3 - 1.6)\text{V} = 0.6\ \text{V}$$

20. 以 Ni(s)为电极,KOH 水溶液为电解质的可逆氢、氧燃料电池,在 298 K 和标准压力下稳定地连续工作,试回答下述问题:

(1) 写出该电池的表示式、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 $\Delta_r G_m^\ominus = -237.1\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$。

(3) 该电池的电动势为多少?

解: (1) 该电池的表示式为

$$\text{Ni(s)} \mid \text{H}_2(p^\ominus) \mid \text{KOH(aq)} \mid \text{O}_2(p^\ominus) \mid \text{Ni(s)}$$

负极 $\text{H}_2(p^\ominus) + 2\text{OH}^-(\text{aq}) \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O(l)} + 2\text{e}^-$

正极 $\frac{1}{2}\text{O}_2(p^\ominus) + \text{H}_2\text{O(l)} + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{OH}^-(\text{aq})$

净反应 $\text{H}_2(p^\ominus) + \frac{1}{2}\text{O}_2(p^\ominus) \longrightarrow \text{H}_2\text{O(l)}$

(2) 因为 $\Delta_r G_m^\ominus = W_{f,max}$,即消耗 1 mol $H_2(g)$时所提供的能量为 237.1 kJ · mol^{-1}。根据电池的功率,就可以计算每分钟所产生 $H_2(g)$的物质的量,假设 $H_2(g)$是理想气体,根据状态方程可以计算 $H_2(g)$的体积:

$$n_{H_2} = \frac{100 \times 3.6\ \text{kJ} \cdot \text{h}^{-1}}{237.1\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}} = 1.518\ \text{mol} \cdot \text{h}^{-1} = 0.025\ 3\ \text{mol} \cdot \text{min}^{-1}$$

$$V_{H_2} = \frac{n_{H_2}RT}{p} = \frac{0.025\ 3\ \text{mol} \cdot \text{min}^{-1} \times 8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298\ \text{K}}{100\ \text{kPa}}$$
$$= 6.27 \times 10^{-4}\ \text{m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$$

(3) 该电池的可逆电动势为

$$E^\ominus = -\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{zF} = \frac{237.1\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{2 \times 96\,500\ \text{C} \cdot \text{mol}^{-1}} = 1.228\ \text{V}$$

21. 金属的电化学腐蚀是金属作原电池的阳极而被氧化,在不同的 pH 条件下,原电池中的还原作用可能有下列几种:

酸性条件 $2\text{H}_3\text{O}^+(\text{l}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O(l)} + \text{H}_2(p^\ominus)$

$\text{O}_2(p^\ominus) + 4\text{H}^+(a_{\text{H}^+}) + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O(l)}$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

碱性条件 $O_2(p^\ominus) + 2H_2O(l) + 4e^- \rightleftharpoons 4OH^-(a_{OH^-})$

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 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,设所有的活度因子均为 1。

解:金属能被腐蚀是指金属作为阳极(负极)与对应的阴极所形成的原电池的电动势大于零。只要计算出作为阴极的电极电势和作为阳极的各金属在离子活度等于 10^{-6}时的电极电势,一比较,凡电动势大于零者即认为可能被腐蚀。由于空气中有氧气存在,所以只考虑阴极发生如下两种反应,并计算对应的电极电势。

在酸性溶液中发生耗氧腐蚀:

$$O_2(p^\ominus) + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O(l)$$

$$\varphi_{O_2|H^+,H_2O} = \varphi^\ominus_{O_2|H^+,H_2O} - \frac{RT}{F}\ln\frac{1}{a_{H^+}} = (1.23 - 0.059\ 16\ pH)\ V$$

在碱性溶液中:

$$O_2(p^\ominus) + 2H_2O(l) + 4e^- \rightleftharpoons 4OH^-$$

$$\varphi_{O_2|OH^-,H_2O} = \varphi^\ominus_{O_2|OH^-,H_2O} - \frac{RT}{F}\ln a_{OH^-} = 0.401\ V - \frac{RT}{F}\ln\frac{K_w^\ominus}{a_{H^+}}$$

$$= (1.23 - 0.059\ 16\ pH)\ V$$

金属腐蚀的通式为

$$M(s) \longrightarrow M^{z+}(a_{M^{z+}}) + ze^-$$

$$\varphi_{M^{z+}|M} = \varphi^\ominus_{M^{z+}|M} - \frac{RT}{zF}\ln\frac{1}{a_{M^{z+}}}$$

$$= \varphi^\ominus_{M^{z+}|M} - \frac{RT}{zF}\ln\frac{1}{10^{-6}} = \varphi^\ominus_{M^{z+}|M} - \frac{0.355\ V}{z}$$

$$\varphi_{Au^{3+}|Au} = \varphi^\ominus_{Au^{3+}|Au} - \frac{0.355\ V}{z} = 1.40\ V - \frac{0.355\ V}{3} = 1.28\ V$$

$$\varphi_{Ag^+|Ag} = 0.80\ V - \frac{0.355\ V}{1} = 0.45\ V$$

$$\varphi_{Cu^{2+}|Cu} = 0.34\ V - \frac{0.355\ V}{2} = 0.16\ V$$

$$\varphi_{Pb^{2+}|Pb} = -0.13\ V - \frac{0.355\ V}{2} = -0.31\ V$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$\varphi_{Fe^{2+}|Fe} = -0.44\ V - \frac{0.355\ V}{2} = -0.62\ V$$

$$\varphi_{Al^{3+}|Al} = -1.66\ V - \frac{0.355\ V}{3} = -1.78\ V$$

(1) 在 pH = 1 的强酸性溶液中:

$$\varphi_{O_2|H^+,H_2O} = (1.23 - 0.059\ 16\ pH)V = (1.23 - 0.059\ 16 \times 1)V = 1.17\ V$$

$$E = \varphi_{O_2|H^+,H_2O} - \varphi_{M^{z+}|M}$$

除 Au 外,所有金属都可能被腐蚀。

(2) 在 pH = 14 的强碱性溶液中:

$$\varphi_{O_2|OH^-,H_2O} = (1.23 - 0.059\ 16\ pH)V = (1.23 - 0.059\ 16 \times 14)V = 0.402\ V$$

除 Au,Ag 外,其他金属都可能被腐蚀。

(3) 在 pH = 6 的弱酸性溶液中:

$$\varphi_{O_2|OH^-,H_2O} = (1.23 - 0.059\ 16 \times 6)V = 0.88\ V$$

除 Au 外,其他金属都可能被腐蚀。

(4) 在 pH = 8 的弱碱性溶液中:

$$\varphi_{O_2|OH^-,H_2O} = (1.23 - 0.059\ 16 \times 8)V = 0.76\ V$$

除 Au 外,其他金属都可能被腐蚀。

若在酸性溶液中,无氧气存在的情况下,

$$2H_3O^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2H_2O(l) + H_2(p^\ominus)$$

$$\varphi_{H^+|H_2} = \varphi^\ominus_{H^+|H_2} - \frac{RT}{F}\ln\frac{1}{a_{H^+}} = (-0.059\ 16\ pH)V$$

在 pH = 1 的强酸性溶液中,$\varphi_{H^+|H_2} = -0.059\ 16\ V$,Al,Fe,Pb 会被腐蚀。在 pH = 6的弱酸性溶液中,$\varphi_{H^+|H_2} = (-0.059\ 16 \times 6)V = -0.35\ V$,Al,Fe 会被腐蚀。显然耗氧腐蚀要比析氢腐蚀严重得多。

22. 在 298 K 和标准压力时,将反应 $CO(p^\ominus) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightleftharpoons CO_2(p^\ominus)$ 安排成燃料电池,计算该电池的热效率($\Delta_r G^\ominus_m/\Delta_r H^\ominus_m$)。已知该反应的 $\Delta_r G^\ominus_m = -257.11\ kJ \cdot mol^{-1}$,$\Delta_r H^\ominus_m = -283.0\ kJ \cdot mol^{-1}$。

若将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: 电池的热效率为

$$\eta_{电池} = \frac{W_f}{Q} = \frac{\Delta_r G^\ominus_m}{\Delta_r H^\ominus_m} = \frac{-257.11\ kJ \cdot mol^{-1}}{-283.0\ kJ \cdot mol^{-1}} = 0.91$$

Carnot 机的效率为

$$\eta_{热机} = \frac{W}{Q_h} = \frac{T_h - T_c}{T_h} = \frac{(1\ 000 - 300)K}{1\ 000\ K} = 0.7$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$W = \eta_{热机} \cdot Q_h = 0.7 \times (-283.0\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = 198.1\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\frac{W}{W_f} = \frac{198.1\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{257.11\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.77$$

23. 电容量、比能量和活性物质的利用率是衡量化学电源优劣的指标。请计算常用铅蓄电池(其电动势为 2.04 V)的理论电容量和理论比能量。制作一个 54 A·h 的铅蓄电池,若用了 230 g Pb(s),问铅的利用率是多少?

解: 电容量是指在指定温度和放电电流下,从放电开始直到终止电压为止,电池所输出的电荷量称为该电池的电容量。比能量是单位质量(1 kg)的反应物所产生的能量,称为质量比能量,简称比能量。

铅蓄电池的电池反应为

$$Pb(s) + PbO_2(s) + 2H_2SO_4(aq) \rightleftharpoons 2PbSO_4(s) + 2H_2O(l)$$

反应物的总质量为

$$m = (M_{Pb} + M_{PbO_2} + 2M_{H_2SO_4}) \times \xi$$

$$= (207.2 + 239.2 + 2 \times 98.09)\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1} \times 1\ \text{mol} = 642.6\ \text{g}$$

根据 Faraday 定律,1 mol Pb(s)发生反应所能产生的电荷量为

$$Q = n_{Pb} zF = 1\ \text{mol} \times 2 \times 96\,500\ \text{C} \cdot \text{mol}^{-1} = 193\,000\ \text{C} = 53.6\ \text{A} \cdot \text{h}$$

$$\text{理论比能量} = \frac{\text{理论电能量}}{\text{电池质量}} = \frac{QE}{m}$$

$$= \frac{53.6\ \text{A} \cdot \text{h} \times 2.04\ \text{V}}{642.6 \times 10^{-3}\ \text{kg}} = 170.2\ \text{A} \cdot \text{V} \cdot \text{h} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$= 170.2\ \text{W} \cdot \text{h} \cdot \text{kg}^{-1}$$

做一个能产生 53.6 A·h 的电池,理论上需纯铅质量为

$$m_{Pb} = \frac{QM_{Pb}}{zF} = \frac{53.6\ \text{A} \cdot \text{h} \times 207.2\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}}{2 \times 26.8\ \text{A} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}^{-1}} = 207.2\ \text{g}$$

即 1 mol 纯 Pb(s)。活性物质 Pb(s)的利用率为

$$\text{Pb(s) 的利用率} = \frac{207.2\ \text{g}}{230\ \text{g}} = 0.90$$

实际使用的铅蓄电池的质量比能量只有 10 ~ 50 W·h·kg^{-1},与理论值相距甚远,还是有较多改进余地的。

四、自测题和答案

Ⅰ. 选择题

1. 当发生极化作用时,两电极的电极电势的变化为(　　)。

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

(a) $\varphi_{阳}$ 变大,$\varphi_{阴}$ 变小　　(b) $\varphi_{阳}$ 变小,$\varphi_{阴}$ 变大

(c) 两者都变大　　(d) 两者都变小

2. 用铜电极电解 $CuCl_2$ 的水溶液,不考虑超电势,在阳极上将会发生的反应为(已知 $\varphi^{\ominus}_{Cu^{2+}|Cu}=0.337\ V$,$\varphi^{\ominus}_{O_2|H_2O}=1.23\ V$,$\varphi^{\ominus}_{Cl_2|Cl^-}=1.360\ V$)(　　)。

(a) 析出氧气　　(b) 析出氯气

(c) 析出铜　　(d) 铜电极氧化

3. 已知 $\varphi^{\ominus}_{Fe^{2+}|Fe}=-0.440\ V$,$\varphi^{\ominus}_{Cd^{2+}|Cd}=-0.402\ V$,将 Fe(s)和 Cd(s)的粉末投入含 Fe^{2+}(0.10 mol·kg^{-1})和含 Cd^{2+}(0.001 mol·kg^{-1})的溶液中,Fe(s)和 Cd(s)粉将(　　)。

(a) 都溶解　　(b) Fe(s)不溶,Cd(s)溶解

(c) 都不溶解　　(d) Fe(s)溶解,Cd(s)不溶

4. 298 K 时,在 0.10 mol·kg^{-1} 的 HCl 溶液中,氢电极的可逆电势约为 −0.06 V,当用 Cu 电极电解此溶液,氢在 Cu 电极上的析出电势应(　　)。

(a) 大于 −0.06 V　　(b) 等于 −0.06 V

(c) 小于 −0.06 V　　(d) 无法判定

5. 极谱分析仪所用的测量阴极为(　　)。

(a) 电化学极化电极　　(b) 浓差极化电极

(c) 理想可逆电极　　(d) 难极化电极

6. 以石墨为阴极,电解 0.01 mol·kg^{-1} NaCl 溶液,已知 $\varphi^{\ominus}_{Cl_2|Cl^-}=1.36\ V$,$\eta_{Cl_2}=0$,$\varphi^{\ominus}_{O_2|H^+,H_2O}=1.229\ V$,$\eta_{O_2}=0.8\ V$,则在阳极上首先析出的是(　　)。

(a) Cl_2(g)　　(b) O_2(g)

(c) Cl_2 与 O_2 混合气　　(d) 无气体析出

7. 298 K 时,以 1 A 电流电解 $CuSO_4$ 溶液,析出 0.1 mol Cu(s)所需时间约为(　　)。

(a) 20.2 h　　(b) 5.4 h

(c) 2.7 h　　(d) 1.5 h

8. 电解时,在电极上首先发生氧化反应的是(　　)。

(a) 标准还原电极电势最大者

(b) 标准还原电极电势最小者

(c) 考虑极化后实际析出电极电势最大者

(d) 考虑极化后实际析出电极电势最小者

9. 通电于含有相同浓度的 Fe^{2+},Ca^{2+},Zn^{2+} 和 Cu^{2+} 的电解质溶液,已知 $\varphi^{\ominus}_{Fe^{2+}|Fe}=-0.440\ V$,$\varphi^{\ominus}_{Ca^{2+}|Ca}=-2.866\ V$,$\varphi^{\ominus}_{Zn^{2+}|Zn}=-0.763\ V$,$\varphi^{\ominus}_{Cu^{2+}|Cu}=0.337\ V$ 设 H_2 因有超电势而不析出,则这些金属在阴极析出的次序为(　　)。

(a) Ca→Zn→Fe→Cu　　(b) Ca→Fe→Zn→Cu

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

(c) Cu→Fe→Zn→Ca (d) Ca→Cu→Zn→Fe

10. 下列对铁表面防腐方法中属于“电化学保护”的是(　　)。

(a) 表面喷漆 (b) 电镀

(c) Fe 件上嵌 Zn 块 (d) 加缓蚀剂

11. 可充电电池在充电和放电时的电极反应刚好相反,则充电与放电时电极的极性——正极、负极、阴极和阳极——的关系为(　　)。

(a) 正极、负极相同,阴极和阳极也相同

(b) 正极、负极相同,阴极和阳极刚好相反

(c) 正极、负极改变,阴极和阳极相同

(d) 正极、负极改变,阴极和阳极刚好相反

12. 298 K 时,$H_2(g)$在 Zn(s)上的超电势为 0.70 V,已知 $\varphi^{\ominus}_{Zn^{2+}|Zn} = -0.763$ V。现在电解一含有 Zn^{2+} ($a_{Zn^{2+}} = 0.01$)的溶液,为了使 $H_2(g)$不与 Zn(s)同时析出,溶液的 pH 应至少控制在(　　)。

(a) pH > 2.06 (b) pH > 2.72

(c) pH > 7.10 (d) pH > 8.02

Ⅱ. 计算题

1. 将 Ag 电极插入稀 NaOH 溶液电解,阴、阳极上分别有 $H_2(g)$和 $O_2(g)$析出,当电流密度为 0.1 A · cm^{-2}时,$H_2(g)$和 $O_2(g)$在 Ag(s)上的超电势分别为 0.3 V 和 0.98 V,试求在该电流密度下使电解池正常工作,至少需加多大外电压? 忽略由于内阻引起的电势降,已知 $H_2(g)$和 $O_2(g)$燃料电池的标准电动势为 $E^{\ominus} = 1.229$ V。

2. 298 K 时,用铂电极电解 1.0 mol · kg^{-1}的 H_2SO_4 溶液(设活度因子均为 1):

(1) 计算理论分解电压。

(2) 若两电极面积均为 1 cm^2,电解液电阻为 100 Ω,H_2 和 O_2 的超电势与电流密度 j 的关系为

$$\eta_{H_2} = 0.472 + 0.118\ \lg(j/[j]),\quad \eta_{O_2} = 1.062 + 0.118\ \lg(j/[j])$$

问当通过的电流为 1.0 mA 时外加电压为多少已知 $\varphi^{\ominus}_{O_2|H^+,H_2O} = 1.229$ V?

3. 在 298 K 和标准压力时,用 Pt 电极电解含有 0.50 mol · kg^{-1}的 $CuSO_4$ 和 0.01 mol · kg^{-1} H_2SO_4 的混合溶液,开始阴极上有 Cu(s)析出,当外加电压增加到阴极有 $H_2(g)$开始析出时,溶液中剩余的 Cu^{2+} 质量摩尔浓度为多少? 已知 $H_2(g)$在 Cu(s)上的超电势为 0.23 V,$\varphi^{\ominus}_{Cu^{2+}|Cu} = 0.337$ V。设活度因子均为 1。

4. 氢在铁电极上超电势为 0.35 V,阴极区电解液中 Fe^{2+} 的活度为 0.8,电

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

解时不希望 H_2 在电极上析出，问溶液中 pH 最低需要保持多少？已知 $\varphi^{\ominus}_{Fe^{2+}|Fe} = -0.440\ V$。

5. 298 K 时，某水溶液中含有 Cd^{2+} 和 Zn^{2+} 离子，两者质量摩尔浓度都是 $0.5\ mol \cdot kg^{-1}$，此溶液的 pH = 5。现在用 Ni(s)作阴极来电解，已知 $\varphi^{\ominus}_{Cd^{2+}|Cd} = -0.402\ V$，$\varphi^{\ominus}_{Zn^{2+}|Zn} = -0.763\ V$，$H_2$ 在 Ni 上，Cd 上和 Zn 上的超电势分别为 0.14 V，0.48 V 和 0.70 V。试计算：

(1) 在 Ni(s)阴极上首先析出什么物质？

(2) 当第二种物质析出时，第一种物质的离子的剩余质量摩尔浓度为多少？设溶液的 pH 在电解过程中并不因第一种离子在阴极析出而改变。

自测题答案

Ⅰ. 1—a; 2—d; 3—b; 4—c; 5—b; 6—a; 7—b; 8—d; 9—c; 10—c; 11—b; 12—a

Ⅱ. 1—$E_{分解} = 2.509\ V$

2—(1) 1.229 V(设 H_2SO_4 为一级电离)

(2) 2.155V

3—$1.75 \times 10^{-20}\ mol \cdot kg^{-1}$($H_2SO_4$ 做一级电离处理，考虑电解过程中 H^+ 浓度的变化)

4—pH > 1.56

5—(1) 在 Ni(s)阴极上先析出 Cd(s)

(2) 第二种析出的是 Zn(s)，这时 Cd^{2+} 的剩余质量摩尔浓度为 $3.5 \times 10^{-13}\ mol \cdot kg^{-1}$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

第十一章　化学动力学基础(一)

一、基本公式和内容提要

1. 转化速率和反应速率的定义式

$$\frac{\mathrm{d}\xi}{\mathrm{d}t} = \dot{\xi} = \frac{1}{\nu_{\mathrm{B}}}\frac{\mathrm{d}n_{\mathrm{B}}}{\mathrm{d}t} \qquad (11-1-1)$$

$$r \overset{\text{def}}{=\!=} \frac{1}{V}\frac{\mathrm{d}\xi}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{V}\dot{\xi} = \frac{1}{\nu_{\mathrm{B}}}\frac{\mathrm{d}c_{\mathrm{B}}}{\mathrm{d}t} \qquad (11-1-2)$$

2. 一级反应的主要公式

$$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = k_1(a-x) \qquad (11-2-1)$$

$$\ln(a-x) = -k_1 t + \text{常数} \quad \{\ln(a-x) - t \text{ 成线性关系}\} \qquad (11-2-2)$$

$$\ln\frac{a}{a-x} = k_1 t \quad \{k_1 \text{ 的单位:} \mathrm{s}^{-1}\} \qquad (11-2-3)$$

$$\ln\frac{1}{1-y} = k_1 t \qquad (11-2-4)$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1} \qquad (11-2-5)$$

3. 二级($a=b$)反应的主要公式

$$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = k_2(a-x)^2 \qquad (11-3-1)$$

$$\frac{1}{a-x} = k_2 t + \text{常数} \quad \left(\frac{1}{a-x} - t \text{ 成线性关系}\right) \qquad (11-3-2)$$

$$\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} = k_2 t \quad \{k_2 \text{ 的单位:} (\mathrm{mol}\cdot\mathrm{dm}^{-3})^{-1}\cdot\mathrm{s}^{-1}\} \qquad (11-3-3)$$

$$\frac{y}{1-y} = k_2 t a \qquad (11-3-4)$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_2 a} \qquad (11-3-5)$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

4. 二级($a \neq b$)反应的主要公式

$$\frac{dx}{dt} = k_2(a-x)(b-x)$$

$$\frac{1}{a-b}\ln\frac{a-x}{b-x} = k_2 t + 常数 \quad \left(\frac{1}{a-b}\ln\frac{a-x}{b-x} - t 成线性关系\right) \tag{11-4-1}$$

$$\frac{1}{a-b}\ln\left[\frac{b(a-x)}{a(b-x)}\right] = k_2 t \quad \{k_2 的单位:(mol\cdot dm^{-3})^{-1}\cdot s^{-1}\} \tag{11-4-2}$$

$t_{1/2}$ 无统一公式

5. 三级($a=b=c$)反应的主要公式

$$\frac{dx}{dt} = k_3(a-x)^3$$

$$\frac{1}{2(a-x)^2} = k_3 t + 常数 \quad \left\{\frac{1}{(a-x)^2} - t 成线性关系\right\}$$

$$\frac{1}{2}\left[\frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2}\right] = k_3 t \quad \{k_3 的单位:(mol\cdot dm^{-3})^{-2}\cdot s^{-1}\} \tag{11-5-1}$$

$$t_{1/2} = \frac{3}{2k_3 a^2} \tag{11-5-2}$$

6. 零级反应的主要公式

$$r = \frac{dx}{dt} = k_0 \tag{11-6-1}$$

$$x = k_0 t \quad (x - t 成线性关系) \tag{11-6-2}$$

$$t_{1/2} = \frac{a}{2k_0} \quad (k_0 的单位:mol\cdot dm^{-3}\cdot s^{-1}) \tag{11-6-3}$$

7. 用半衰期法确定反应级数

$$t_{1/2} = A\frac{1}{a^{n-1}} \tag{11-7-1}$$

$$n = 1 + \frac{\lg(t_{1/2}/t'_{1/2})}{\lg(a'/a)}, \qquad n = 1 + \frac{\ln(t_{1/2}/t'_{1/2})}{\ln(a'/a)} \tag{11-7-2}$$

8. 典型复杂反应的一些公式

(1) 对峙反应:

$$k_{-1} = k_1\frac{a-x_e}{x_e} \tag{11-8-1}$$

$$k_1 = \frac{x_e}{ta}\ln\frac{x_e}{x_e - x} \tag{11-8-2}$$

$$\frac{x_e^2}{(a-x_e)^2} = \frac{k_2}{k_{-2}} = K \tag{11-8-3}$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$k_2 t = \frac{\sqrt{K}}{2a} \ln \left\{ \frac{a + (\beta - 1)x}{a - (\beta + 1)x} \right\}, \qquad \beta^2 = \frac{1}{K} \tag{11-8-4}$$

(2) 平行反应：

$$\ln \frac{a}{a - x} = (k_1 + k_2)t \tag{11-8-5}$$

$$\frac{1}{a - b} \ln \frac{b(a - x)}{a(b - x)} = (k_1 + k_2)t \tag{11-8-6}$$

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{x_1}{x_2} \tag{11-8-7}$$

(3) 连续反应：

$$t_m = \frac{\ln k_2 - \ln k_1}{k_2 - k_1}, \qquad y_m = a\left(\frac{k_1}{k_2}\right)^{\frac{k_2}{k_2 - k_1}} \tag{11-8-8}$$

9. Arrhenius 经验式

(1) 指数式：

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \tag{11-9-1}$$

(2) 对数式：

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \tag{11-9-2}$$

(3) 微分式：

$$\frac{\mathrm{d}\ln k}{\mathrm{d}T} = \frac{E_a}{RT^2} \tag{11-9-3}$$

(4) 定积分式：

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \tag{11-9-4}$$

根据速率的定义，对于一个化学反应计量式，无论用参与反应的哪个物质来表示反应的速率，都能得到相同的数值，而且是正值。并且都能得到相同的速率常数值，防止了以前的速率表示方法中由于选择的物质不同，造成有不同的速率常数值，容易引起混淆。

如果一个化学反应经一次碰撞后，在一次化学行为中就能完成从反应物到生成物的转变，这种反应称为基元反应。若要经过若干步骤才能从反应物转变为生成物，则称为非基元反应。基元反应的速率与反应物浓度（含有相应的指数）的乘积成正比，其中各浓度的指数就是反应式中各反应物质的计量系数，这就是质量作用定律，质量作用定律只适用于基元反应。非基元反应的速率方程只有通过实验进行确定。

在化学反应的速率方程中，各物浓度项指数的代数和就称为该反应的级数，

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

用 n 表示。反应级数可以是整数、分数、零或负数等各种不同的形式，有时甚至无法用简单数字来表示。反应分子数是对微观的基元反应而言的，它的值只能是不大于 3 的正整数。尽管在通常情况下，反应级数和反应分子数具有相同的数值，但其意义是有区别的。对于一个指定的基元反应而言，反应分子数有定值，但其反应的级数由于反应的条件不同而有可能不同。

在速率方程中有一个比例系数 k，这是一个与浓度无关的量，称为速率常数，也称为速率系数。由于在数值上它相当于参加反应的物质都处于单位浓度时的反应速率，故又称为反应的比速率。不同级数反应的速率常数的单位是不同的，速率常数与反应温度、反应介质(溶剂)、催化剂等有关，甚至会随反应器的形状、性质而异。

具有简单级数的反应并不一定就是基元反应，但只要该反应具有简单的级数，它就具有该级数的所有特征。最常见的具有简单级数的反应是一级反应和二级反应，三级反应较少。凡是反应速率只与物质浓度的一次方呈正比者称为一级反应，常见的一级反应有放射性元素的蜕变及五氧化二氮的分解反应等。一级反应的主要特点有：

(1) 速率常数的单位是 $(\text{时间})^{-1}$，时间的表示可以用秒、分、小时、天或年等；

(2) 浓度的对数与时间成线性关系，即以 $\ln x - t$ 作图可得一直线，从直线的斜率可以得到速率常数值；

(3) 一级反应的半衰期是常数，与反应物的起始浓度无关，即 $t_{1/2} = \dfrac{\ln 2}{k_1}$，其他分数衰期也一样。

反应速率与物质浓度的二次方成正比者，称为二级反应。最常见的二级反应有：乙烯、丙烯和异丁烯的二聚作用，乙酸乙酯的皂化，碘化氢和甲醛的热分解等。反应物起始浓度相等的二级反应的特点有：

(1) 速率常数的单位是 $(\text{浓度})^{-1} \cdot (\text{时间})^{-1}$；

(2) 浓度的倒数与时间成线性关系，即以 $\dfrac{1}{a-x} - t$ 作图可得一直线，从直线的斜率可以得到速率常数值；

(3) 半衰期与反应物起始浓度成反比，即 $t_{1/2} = \dfrac{1}{k_2 a}$。

对于反应物起始浓度不等的二级反应，半衰期就没有统一的计算公式，定积分式也比较复杂。

反应速率与物质浓度的三次方成正比者称为三级反应。对于反应物起始浓度都相等的三级反应的特点有：

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

（1）速率常数的单位是(浓度)$^{-2}$·(时间)$^{-1}$；

（2）浓度平方的倒数与时间成线性关系，即以 $\frac{1}{(a-x)^2}-t$ 作图可得一直线；

（3）半衰期与反应物起始浓度的平方成反比，即 $t_{1/2}=\frac{3}{2k_3a^2}$。

反应速率与物质的浓度无关者称为零级反应。已知的零级反应中最多的是表面催化反应和酶催化反应。零级反应的特点有：

（1）速率常数的单位就是速率的单位，等于(浓度)·(时间)$^{-1}$；

（2）产物的浓度与时间成线性关系，即以 $x-t$ 作图可得一直线，从直线的斜率可以得到速率常数值；

（3）半衰期与反应物起始浓度成正比，即 $t_{1/2}=\frac{a}{2k_0}$。

确定反应级数的方法主要有：(ⅰ) 积分法，又称为尝试法，适用于具有整级数的反应；(ⅱ) 微分法，适用于任何级数的反应，但作图误差较大；(ⅲ) 半衰期法，适用范围也较广，但对于一级反应不适用；(ⅳ) 改变反应物物质数量比例的方法，对于多种反应物参与的反应可以把问题简化，先求出对于一个反应物的反应级数，然后用类似的处理方法求出对另一个反应物的级数。

对于对峙、平行、连续和链反应等几种典型的复杂反应，必须抓住其特点，找出速率常数之间的关系，才能分别解得各个速率常数。

对峙反应的特点是：总速率是正、逆反应速率的代数和；达到平衡时正、逆反应速率相等，净速率为零；正、逆反应速率常数之比等于平衡常数。这样根据定积分式和两个速率常数之间的关系式，可从联立方程分别求出正、逆反应的速率常数。

级数相同的平行反应的特点是：总速率等于各平行反应的速率之和；速率方程的微分式和积分式与同级的具有简单级数反应的速率方程相似，只是速率常数等于各个平行反应速率常数的加和；当产物的起始浓度都为零时，在任一瞬间，各产物的浓度之比等于速率常数之比；用合适的催化剂可以改变主反应的速率，从而提高主产物的产量，减少副产物；用温度调节法可以改变产物的相对含量，若主反应活化能高，则提高温度对主反应有利，反之亦然。

连续反应的特点是前一反应的生成物就是后一反应的反应物；中间产物的浓度在某时刻会出现极大值，用求极值的方法可以求出极大值出现的时间和中间产物的最大浓度；通常用决速步的方法来近似处理连续反应，用稳态近似法求出中间产物浓度的表示式。

直链反应一般由链引发、链传递和链终止等几步构成，反应的速率表示式不

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

能从化学的计量方程得到,而要用实验测定或从反应的机理推导;在处理过程中可能要用到反应的决速步、稳态近似和平衡假设等几种近似方法。平衡假设的近似法只适用于快平衡之后是决速步的反应类型,决速步后面的快反应一般可不予考虑。

反应速率总是随温度的升高而增大,van't Hoff 的近似规律指出,温度上升 10 K,速率增长 2 ~ 4 倍。Arrhenius 的经验公式总结了反应速率常数、温度和活化能之间的定量关系。Arrehnius 的经验公式有微分式、不定积分式、定积分式和对数式等不同的表示形式,可以适用于不同的场合。Arrehnius 假定活化能和指前因子都是与温度无关的常数,显然在温度区间很大时,这个假定不适用,后来人们加以适当的改进。对于基元反应,活化能是指活化分子的平均能量与反应物分子平均能量之间的差值。但对于复杂反应,活化能就没有明确的物理意义,仅是基元反应活化能的代数组合,其间的组合关系由表观速率常数决定。活化能可以根据不同温度下的速率常数的实验数据用 Arrehnius 的经验公式计算或作图求算,用键能估算活化能是十分粗略的。

二、思考题和例题

(一) 思考题

1. 请根据质量作用定律写出下列基元反应的反应速率表示式(试用各种物质分别表示)。

(1) $A + B \xlongequal{} 2P$

(2) $2A + B \xlongequal{} 2P$

(3) $A + 2B \xlongequal{} P + 2S$

(4) $2Cl + M \xlongequal{} Cl_2 + M$

2. 零级反应是否是基元反应? 具有简单级数的反应是否一定是基元反应? 反应 $Pb(C_2H_5)_4 \xlongequal{} Pb + 4C_2H_5$ 是否可能为基元反应?

3. 在气相反应动力学中,往往可以用压力来代替浓度,若反应 $aA \longrightarrow P$ 为 n 级反应,式中 k_p 是以压力表示的反应速率常数,p_A 是 A 的分压。所有气体可看作理想气体时,请证明:$k_p = k_c (RT)^{1-n}$。

4. 对于一级反应,列式表示当反应物反应掉 $\frac{1}{n}$ 所需要的时间 t 是多少? 试证明一级反应的转化率分别达到 50%,75%,87.5% 所需的时间分别为 $t_{1/2}$,$2t_{1/2}$,$3t_{1/2}$。

5. 对反应 $A \longrightarrow P$,当 A 反应掉 $\frac{3}{4}$ 所需时间为 A 反应掉 $\frac{1}{2}$ 所需时间的 3

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

倍,该反应是几级反应？若当 A 反应掉 $\frac{3}{4}$ 所需时间为 A 反应掉 $\frac{1}{2}$ 所需时间的 5 倍,该反应又是几级反应？请用计算式说明。

6. 某一反应进行完全所需时间是有限的,且等于 $\frac{c_0}{k}$(c_0 为反应物起始浓度),则该反应是几级反应？

7. 请总结零级反应、一级反应和二级反应各有哪些特征？平行反应、对峙反应和连续反应又有哪些特征？

8. 某总包反应速率常数 k 与各基元反应速率常数的关系为 $k = k_2\left(\frac{k_1}{2k_4}\right)^{\frac{1}{2}}$,则该反应的表观活化能 E_a 和指前因子与各基元反应活化能和指前因子的关系如何？

9. 某定容基元反应的热效应为 100 kJ·mol^{-1},则该正反应的实验活化能 E_a 的数值将大于、等于还是小于 100 kJ·mol^{-1},或是不能确定？如果反应热效应为 −100 kJ·mol^{-1},则 E_a 的数值又将如何？

10. 某反应的 E_a 值为 190 kJ·mol^{-1},加入催化剂后活化能降为 136 kJ·mol^{-1}。设加入催化剂前后指前因子 A 值保持不变,则在 773 K 时,加入催化剂后的反应速率常数是原来的多少倍？

11. 根据 van't Hoff 经验规则:“温度每增加 10 K,反应速率增加 2 ~ 4 倍”。在 298 ~ 308 K 的温度区间内,服从此规则的化学反应之活化能值 E_a 的范围为多少？为什么有的反应温度升高,速率反而下降？

12. 某温度时,有一气相一级反应 A(g)⟶2B(g) + C(g),在恒温、恒容条件下进行。设反应开始时,各物质的浓度分别为 a,b,c,气体总压力为 p_0,经 t 时间及当 A 完全分解时的总压力分别为 p_t 和 p_∞,试推证该分解反应的速率常数为

$$k = \frac{1}{t}\ln\frac{p_\infty - p_0}{p_\infty - p_t}$$

13. 已知平行反应 $A \xrightarrow{E_{a,1}} B$ 和 $A \xrightarrow{E_{a,2}} C$,且 $E_{a,1} > E_{a,2}$,为提高 B 的产量,应采取什么措施？

14. 从反应机理推导速率方程时通常有哪几种近似方法？各有什么适用条件？

(二) 思考题选解

1. (1) $r_1 = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{2}\frac{d[P]}{dt} = k_2[A][B]$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$(2)\ r_2 = -\frac{1}{2}\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{2}\frac{d[P]}{dt} = k_3[A]^2[B]$$

$$(3)\ r_3 = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{2}\frac{d[B]}{dt} = \frac{d[P]}{dt} = \frac{1}{2}\frac{d[S]}{dt} = k_3[A][B]^2$$

$$(4)\ r_4 = -\frac{1}{2}\frac{d[Cl]}{dt} = -\frac{d[M]}{dt} = \frac{d[Cl_2]}{dt} = \frac{d[M]}{dt} = k_3[Cl]^2[M]$$

2. 零级反应不可能是基元反应,因为没有零分子反应。一般是由于总反应机理中的决速步与反应物的浓度无关,所以对反应物呈现零级反应的特点。零级反应一般出现在表面催化反应中,决速步是被吸附分子在表面上发生反应,与反应物的浓度无关,反应物通常总是过量的。

基元反应一定具有简单反应级数,但具有简单级数的反应不一定是基元反应,如 $H_2(g) + I_2(g) \xlongequal{} 2HI(g)$ 是二级反应,但是一个复杂反应。

$Pb(C_2H_5)_4 \xlongequal{} Pb + 4C_2H_5$ 不可能是基元反应。根据微观可逆性原理,正、逆反应必须遵循相同的途径。基元反应最多只有三分子反应,现在逆反应有五个分子,所以逆反应不可能是基元反应,则正反应也不可能是基元反应。

3. 设反应为

$$aA \longrightarrow P$$

$$r_c = -\frac{1}{a}\frac{d[A]}{dt} = k_c[A]^n \tag{1}$$

$$r_p = -\frac{1}{a}\frac{dp_A}{dt} = k_p p_A^n \tag{2}$$

式中[A]代表 A 的浓度。若 A 是理想气体,则有

$$[A] = \frac{p_A}{RT}, \qquad \frac{d[A]}{dt} = \frac{1}{RT}\frac{dp_A}{dt}$$

式中 p_A 是 A 的分压,代入速率方程(1),得

$$-\frac{1}{a}\frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{a}\frac{1}{RT}\frac{dp_A}{dt} = k_c\left(\frac{p_A}{RT}\right)^n$$

与(2)式对比,

$$-\frac{1}{a}\frac{dp_A}{dt} = k_c\left(\frac{p_A}{RT}\right)^n RT = k_p p_A^n$$

所以

$$k_p = k_c(RT)^{1-n}$$

4. 对于一级反应,其定积分的一种形式为

$$t = \frac{1}{k_1}\ln\frac{1}{1-y}$$

现在 $y = \frac{1}{n}$,则需要时间的表示式为

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$t_{\frac{n-1}{n}} = \frac{1}{k_1}\ln\frac{1}{1-\frac{1}{n}} = \frac{1}{k_1}\ln\frac{n}{n-1}$$

当 $y = 0.5$ 时，

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

当 $y = 0.75$ 时，

$$t_{3/4} = \frac{1}{k_1}\ln\frac{1}{1-\frac{3}{4}} = \frac{\ln 4}{k_1} = 2\times\frac{\ln 2}{k_1}$$

当 $y = 0.875$ 时，

$$t_{7/8} = \frac{1}{k_1}\ln\frac{1}{1-\frac{7}{8}} = \frac{\ln 8}{k_1} = 3\times\frac{\ln 2}{k_1}$$

5. 前者是二级($a=b$)反应,后者是三级($a=b=c$)反应。

在推导 n 级反应时间与浓度的关系式时,得到一个一般式为

$$t = \frac{(a-x)^{1-n} - a^{1-n}}{k(n-1)}$$

对 $a = b$ 的二级反应,当 $x = \frac{1}{2}a$ 时,时间为 $t_{1/2}$,当 $x = \frac{3}{4}a$ 时,时间为 $t_{3/4}$,分别代入上式,得

$$t_{1/2} = \frac{\left(a-\frac{1}{2}a\right)^{1-2} - a^{1-2}}{k(2-1)} = \frac{1}{ka}$$

$$t_{3/4} = \frac{\left(a-\frac{3}{4}a\right)^{1-2} - a^{1-2}}{k(2-1)} = \frac{3}{ka}$$

所以,对 $a=b$ 的二级反应,$t_{3/4}=3t_{1/2}$。同理,对 $a=b=c$ 的三级反应,$t_{3/4}=5t_{1/2}$。

6. 零级,这是零级反应的特征。

8. $E_a = E_{a,2} + \frac{1}{2}(E_{a,1} - E_{a,4})$; $A = A_2\left(\frac{A_1}{2A_4}\right)^{\frac{1}{2}}$。

9. 对于吸热反应，$E_a \geqslant 100\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$;对于放热反应，E_a 值无法确定。

10. 根据 Arrhenius 经验式 $k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$,设加了催化剂的速率常数为 k_2 ,未加催化剂的速率常数为 k_1 ,代入相应的数据后相比,得

$$\ln\frac{k_2}{k_1} = -\frac{(E_{a,2}-E_{a,1})}{RT} = -\frac{(136-190)\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}{8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times 773\ \text{K}} = 8.40$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$\frac{k_2}{k_1} = 4\ 458$$

可见,加入催化剂可以明显地提高反应速率。

11. 因为活化能的定义可表示为

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

当取温度的平均值为 303 K, $\frac{\mathrm{d}\ln k}{\mathrm{d}T} = 0.2$ 时, $E_a = 152.7\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$ 。同理,当 $\frac{\mathrm{d}\ln k}{\mathrm{d}T} = 0.4$ 时, $E_a = 305.3\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$ 。活化能大约处于这范围之内。

对于复杂反应,如果有一步放出很多热,大于决速步的活化能,或激发态分子发生反应,生成处于基态的生成物,表观上活化能是负值,所以有负温度系数效应,反应温度升高,速率反而下降。这种反应不多,一般与 NO 氧化反应有关。

12. 首先写出不同时刻各物质的压力:

$$\mathrm{A(g)} \longrightarrow 2\mathrm{B(g)} + \mathrm{C(g)}$$

$t = 0$	p_0	0	0	$p^0_{总} = p_0$
$t = t$	$p_A = p_0 - p$	$2p$	p	$p_t = p_0 + 2p$
$t = \infty$	0	$2p_0$	p_0	$p_\infty = 3p_0$

$$r = -\frac{\mathrm{d}p_A}{\mathrm{d}t} = k_p p_A$$

$$p_A = p_0 - p = \frac{1}{3}p_\infty - \frac{1}{2}(p_t - p_0) = \frac{1}{3}p_\infty - \frac{1}{2}\left(p_t - \frac{1}{3}p_\infty\right)$$

$$= \frac{1}{2}(p_\infty - p_t)$$

代入速率方程,进行定积分:

$$\int_{p_\infty - p_0}^{p_\infty - p_t} -\frac{\mathrm{d}p_A}{p_A} = \frac{1}{2}k_p \int_0^t \mathrm{d}t$$

$$k = \frac{1}{t}\ln\frac{p_\infty - p_0}{p_\infty - p_t}$$

式中 $k = \frac{1}{2}k_p$,是表观速率常数。

13. 措施之一:选择合适的催化剂,减小活化能 $E_{a,1}$,加快生成 B 的反应;

措施之二:提高反应温度,使 k_1 的增加量大于 k_2 的增加量,使 B 的含量提高。

(三) 例题

例 1 用积分法求反应级数。

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

已知乙胺加热分解成氨和乙烯,化学计量方程为

$$C_2H_5NH_2(g) \rightleftharpoons NH_3(g) + C_2H_4(g)$$

在 773 K 及恒容条件下,在不同时刻测得的总压力的变化值 Δp 列于下表,Δp 指在 t 时刻系统压力的增加值。反应开始时只含有乙胺,压力 $p_0 = 7.33$ kPa。求该反应的级数和速率常数 k 值。

t/min	Δp/kPa	t/min	Δp/kPa
1	0.67	10	4.53
2	1.20	20	6.27
4	2.27	30	6.93
8	3.87	40	7.18

解: 由于一个气相分子变为两个气相分子,所以压力增加,设增加的压力为 Δp,则在不同时刻反应系统压力的变化如下。

$$C_2H_5NH_2(g) \rightleftharpoons NH_3(g) + C_2H_4(g)$$

	A	B	C
$t = 0$	p_0	0	0
$t = t$	$p_0 - \Delta p$	Δp	Δp

因为是气体反应,用压力表示比较方便,其动力学方程为

$$\frac{-\mathrm{d}p_A}{\mathrm{d}t} = kp_A^n$$

n 为反应级数,设 n 分别为 1,2,3,代入微分式后分别做定积分,得

$$n = 1, \quad \ln\frac{p_0}{p_0 - \Delta p} = k_1 t \tag{1}$$

$$n = 2, \quad \frac{\Delta p}{p_0(p_0 - \Delta p)} = k_2 t \tag{2}$$

$$n = 3, \quad \frac{1}{(p_0 - \Delta p)^2} - \frac{1}{p_0^2} = 2k_3 t \tag{3}$$

分别用各组实验数据代入(1)式,(2)式,(3)式,计算对应的 k 值。结果表明只有 k_1 基本为一常数,而 k_2,k_3 均不是常数,所以该反应为一级反应,$\bar{k}_1 = 9.38 \times 10^{-2}\ \mathrm{min}^{-1}$。

本题也可用 $\ln\frac{p_0}{p_0 - \Delta p}$,$\frac{\Delta p}{p_0 - \Delta p}$ 和 $\frac{1}{(p_0 - \Delta p)^2}$ 对 t 作图,若得一直线说明对应的 n 值就是反应的级数,k 值可从直线的斜率求得。

积分法又称尝试法,计算比较麻烦,只适用于具有简单级数的反应。若反应

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

不是具有简单级数,用这种方法确定反应级数就很困难。

当然,该题还可以从已知的实验数据中看出具有明显的一级反应的特点,从而用该特点来确定它是一级反应。例如,该反应从 10 ~ 40 min 的实验时间间隔都相同,间隔 10 min,则根据一级反应的定积分式,前后两个反应物浓度(或压力)之比应基本为一定值,即

$$\ln \frac{p_0}{p_0 - \Delta p} = k_1 t, \qquad \frac{p_0}{p_0 - \Delta p} = e^{k_1 t}$$

因为时间间隔 t 都等于 10 min,所以前后的 $\frac{p_0}{p_0 - \Delta p}$ 有定值。计算从 10 ~ 40 min 的 $p_0 - \Delta p$ 的值列于下表:

t/min	Δp/kPa	$(p_0 - \Delta p)$/kPa
10	4.53	2.80
20	6.27	1.06
30	6.93	0.40
40	7.18	0.15

$$\frac{2.80}{1.06} \approx \frac{1.06}{0.40} \approx \frac{0.40}{0.15} \approx 2.65$$

所以可确定该反应为一级反应。

例 2 用微分法求反应级数。

已知一氧化氮和氢气发生反应的化学计量方程为

$$2NO(g) + 2H_2(g) \longrightarrow N_2(g) + 2H_2O$$

反应在恒容的条件下进行,测定两组实验数据。第一组保持 $H_2(g)$ 的初压力一定,改变 NO(g) 的初压力,然后测定以总压随时间的变化所表示的反应初速率;第二组保持 NO(g) 的初压力不变,改变 $H_2(g)$ 的初压力,同样记录反应的初速率。实验数据如下表所示,求反应分别对 NO(g) 和 $H_2(g)$ 的级数。

$p^0_{H_2} = 53.33$ kPa			$p^0_{NO} = 53.33$ kPa		
实验	p^0_{NO}/kPa	$-\left(\frac{dp}{dt}\right)_0$/(kPa · min^{-1})	实验	$p^0_{H_2}$/kPa	$-\left(\frac{dp}{dt}\right)_0$/(kPa · min^{-1})
1	47.86	20.00	1	38.53	21.33
2	40.00	13.73	2	27.33	14.67
3	20.27	3.33	3	19.60	10.53

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

解：

$$\underset{A}{2NO(g)} + \underset{B}{2H_2(g)} \rightleftharpoons \underset{C}{N_2(g)} + \underset{D}{2H_2O}$$

用压力表示的动力学方程为

$$-\left(\frac{dp}{dt}\right)_0 = k_p(p_A^0)^a(p_B^0)^b \tag{1}$$

等式两边取对数

$$\ln\left(-\frac{dp}{dt}\right)_0 = \ln k_p + a\ln p_A^0 + b\ln p_B^0 \tag{2}$$

以 $\ln\left(-\frac{dp}{dt}\right)_0$ 分别对 $\ln p_A^0$，$\ln p_B^0$ 作图，可得两条直线，从直线斜率可分别求得 $a\approx2$，$b\approx1$。

也可用实验数据代入(1)式，分别计算 a，b 值。例如将第一组实验 1 和 2 的数据代入(1)式得

$$20.00\ \text{kPa}\cdot\text{min}^{-1} = k_p(47.86\ \text{kPa})^a(53.33\ \text{kPa})^b$$

$$13.73\ \text{kPa}\cdot\text{min}^{-1} = k_p(40.00\ \text{kPa})^a(53.33\ \text{kPa})^b$$

解得 $a\approx2$，同理可求出另外两组数据的 a 值，再取平均值。同法可求得 $\bar{b} = 1$。

微分法求反应级数作图比较麻烦，引入误差也比较大，但对具有非简单级数的反应比较适用。

例 3 用半衰期法求反应级数和速率常数。

在 780 K 及 $p_0 = 100$ kPa 时，某碳氢化合物的气相热分解反应的半衰期为 2 s。若 p_0降为 10 kPa 时，半衰期为 20 s。求该反应的级数和速率常数。

解： 代入用半衰期法确定反应级数的公式得

$$n = 1 + \frac{\lg\left(\frac{t_{1/2}}{t'_{1/2}}\right)}{\lg\left(\frac{p'_0}{p_0}\right)} = 1 + \frac{\lg\frac{2}{20}}{\lg\frac{10}{100}} = 2$$

该反应为二级反应，应用二级反应的积分式求 k_p 值：

$$k_p = \frac{1}{p_0 t_{1/2}} = \frac{1}{100\ \text{kPa}\times 2\ \text{s}} = 5.0\times10^{-3}(\text{kPa}\cdot\text{s})^{-1}$$

例 4 在定温下，有一个气相反应 $A(g) + B(g) \longrightarrow P(g) + F(g)$，它的速率方程可表示为 $r = k_p p_A^\alpha p_B^\beta$，根据如下实验数据，确定反应级数 α，β 的值。

实验一，$p_A^0 = p_B^0$，在不同的起始总压下，测定半衰期：

$p_{总}^0$ /kPa	47.4	32.4
$t_{1/2}$/s	84	176

实验二，$p_B^0 \gg p_A^0$，在不同的 p_A^0 起始压力下，测定初速率：

p_A^0/kPa	40	20.3

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$r_0/(\text{kPa}\cdot\text{s}^{-1})$	0.137	0.034

解：从反应方程式是无法确定反应级数的，因为这不是基元反应。必须根据实验数据来推测反应级数。利用实验一的数据可以确定反应的总级数 n，因为 $p_A^0 = p_B^0$，所以速率方程可改写为

$$r = k_p p_A^{\alpha} p_B^{\beta} = k_p p_A^{\alpha+\beta}$$

$$p_{A,1}^{\alpha} = \frac{1}{2} p_{总,1} = \frac{1}{2} \times 47.4\ \text{kPa} = 23.7\ \text{kPa}$$

$$p_{A,2}^{\alpha} = \frac{1}{2} p_{总,2} = \frac{1}{2} \times 32.4\ \text{kPa} = 16.2\ \text{kPa}$$

利用半衰期法确定反应的总级数：

$$n = 1 + \frac{\ln\left(\frac{t_{1/2}}{t'_{1/2}}\right)}{\ln\left(\frac{p'_{A,0}}{p_{A,0}}\right)} = 1 + \frac{\ln\frac{84}{176}}{\ln\frac{16.2}{23.7}} \approx 3$$

反应总级数 $n = \alpha + \beta = 3$。

在实验二中，因为 $p_B^0 \gg p_A^0$，方程可写为准级数反应 $r = k_p p_A^{\alpha} p_B^{\beta} = k'_p p_A^{\alpha}$，式中 $k'_p = k_p p_B^{\beta}$，利用初速率与 p_A^0 的关系，求出 α 的值。

$$r_{0,1} = k'_p p_{A,1}^{\alpha}, \qquad r_{0,2} = k'_p p_{A,2}^{\alpha}$$

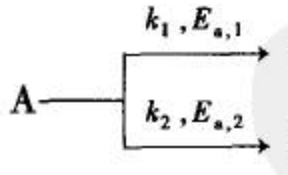
将两式相除，消去速率常数值，得

$$\frac{r_{0,1}}{r_{0,2}} = \frac{k'_p p_{A,1}^{\alpha}}{k'_p p_{A,2}^{\alpha}}, \qquad \frac{0.137}{0.034} = \left(\frac{40}{20.3}\right)^{\alpha}$$

解得 $\alpha \approx 2$，则 $\beta = 3 - 2 = 1$。所以速率方程为

$$r = k_p p_A^2 p_B$$

例 5 在 800 K 时，有两个都是一级反应组成的某平行反应，设反应一为主反应，反应二为副反应：



(1) 当反应物 A 消耗一半所需时间为 138.6 s，求反应物 A 消耗 99% 所需的时间。设可以忽略副反应。

(2) 若不忽略副反应，当反应物 A 消耗 99% 所需的时间为 837 s，计算 $k_1 + k_2$ 的值。

(3) 若在该温度下，$k_1 = 4.7 \times 10^{-3}\ \text{s}^{-1}$，计算 k_2 和产物的浓度比 $\frac{[\text{P}]}{[\text{S}]}$。

(4) 设两个反应的指前因子相等，已知 $E_{a,1} = 80\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，求 $E_{a,2}$。

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

（5）在同一坐标上绘制两个平行反应的 $\ln\frac{k}{[k]}-\frac{1}{T}$ 的示意图。若要提高主产物的比例，应如何调节反应温度？

（6）导出表观活化能与基元反应活化能之间的关系，并计算表观活化能。

解：（1）忽略副反应，按简单一级反应处理，从 A 的半衰期求速率常数有

$$k_1=\frac{\ln 2}{t_{1/2}}=\frac{\ln 2}{138.6\ \mathrm{s}}=0.005\ \mathrm{s}^{-1}$$

$$t=\frac{1}{k_1}\ln\frac{1}{1-y}=\frac{1}{0.005\ \mathrm{s}^{-1}}\ln\frac{1}{1-0.99}=921\ \mathrm{s}$$

（2）根据两个都是一级的平行反应，定积分式为

$$\ln\frac{a}{a-x}=(k_1+k_2)t=\ln\frac{1}{1-y}$$

$$k_1+k_2=\frac{1}{t}\ln\frac{1}{1-y}=\frac{1}{837\ \mathrm{s}}\times\ln\frac{1}{1-0.99}=5.5\times10^{-3}\mathrm{s}^{-1}$$

（3）
$$k_2=(k_1+k_2)-k_1=(5.5\times10^{-3}-4.7\times10^{-3})\ \mathrm{s}^{-1}$$
$$=8.0\times10^{-4}\ \mathrm{s}^{-1}$$

在开始无生成物存在时，产物的浓度之比等于速率常数之比，所以

$$\frac{[\mathrm{P}]}{[\mathrm{S}]}=\frac{k_1}{k_2}=\frac{4.7\times10^{-3}\ \mathrm{s}^{-1}}{8.0\times10^{-4}\ \mathrm{s}^{-1}}=5.88$$

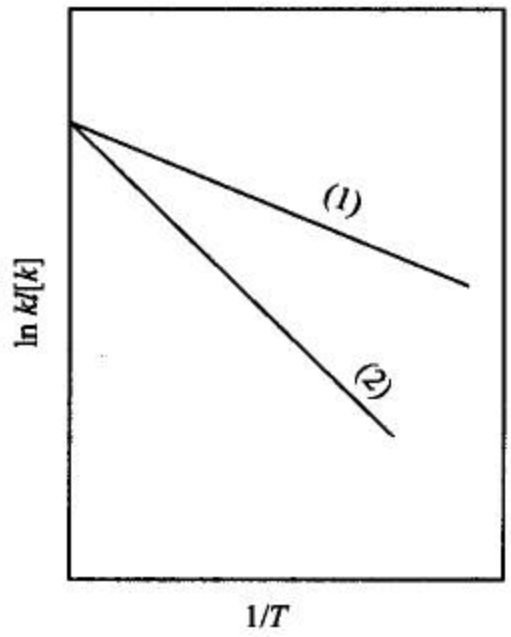
（4）根据 Arrhenius 经验式的指数形式，$k=A\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$，将两个表示式相除，得

$$\frac{k_1}{k_2}=\frac{A_1\exp\left(-\frac{E_{a,1}}{RT}\right)}{A_2\exp\left(-\frac{E_{a,2}}{RT}\right)}=\exp\left(\frac{E_{a,2}-E_{a,1}}{RT}\right)$$

$$E_{a,2}=RT\ln\frac{k_1}{k_2}+E_{a,1}$$
$$=8.314\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}\times800\ \mathrm{K}\times\ln5.88+80\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$
$$=91.8\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$

（5）根据 Arrhenius 经验式的对数式 $\ln\frac{k}{[k]}=\ln A-\frac{E_a}{RT}$，以 $\ln\frac{k}{[k]}-\frac{1}{T}$ 作图，得一直线，由于指前因子相同，所以直线的截距相同。斜率是 $-E_a/R$，为负值，活化能大的斜率的绝对值也大，所以作的示意图如图所示

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn



因为

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

在改变相同温度时,活化能大的反应的速率常数增加得多,由于 $E_{a,1} < E_{a,2}$,所以,适当降低温度反而能提高主产物的比例。

(6) 级数相同的平行反应的微分式为

$$r = -\frac{\mathrm{d}c_A}{\mathrm{d}t} = k_1 c_A + k_2 c_A = (k_1 + k_2) c_A = k c_A$$

表观速率常数为 $k = k_1 + k_2$

根据 Arrhenius 经验式的微分式 $\frac{\mathrm{d}\ln k}{\mathrm{d}T} = \frac{E_a}{RT^2}$,将表观速率常数代入,并进行数学处理:

$$\frac{\mathrm{d}\ln k}{\mathrm{d}T} = \frac{\mathrm{d}\ln(k_1 + k_2)}{\mathrm{d}T} = \frac{\mathrm{d}(k_1 + k_2)}{(k_1 + k_2)\mathrm{d}T} = \frac{1}{k_1 + k_2}\left(\frac{\mathrm{d}k_1}{\mathrm{d}T} + \frac{\mathrm{d}k_2}{\mathrm{d}T}\right)$$

$$= \frac{1}{k_1 + k_2}\left(k_1 \frac{\mathrm{d}\ln k_1}{\mathrm{d}T} + k_2 \frac{\mathrm{d}\ln k_2}{\mathrm{d}T}\right) = \frac{1}{k_1 + k_2}\left(\frac{k_1 E_{a,1}}{RT^2} + \frac{k_2 E_{a,2}}{RT^2}\right)$$

$$= \frac{1}{k_1 + k_2}\left(\frac{k_1 E_{a,1} + k_2 E_{a,2}}{RT^2}\right)$$

$$\frac{\mathrm{d}\ln(k_1 + k_2)}{\mathrm{d}T} = \frac{E_a}{RT^2}$$

两式相比,得

$$E_a = \frac{k_1 E_{a,1} + k_2 E_{a,2}}{k_1 + k_2}$$

$$= \frac{(4.7 \times 10^{-3} \times 80 + 0.8 \times 10^{-3} \times 91.8)\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}}}{(4.7 + 0.8) \times 10^{-3}\ \mathrm{s^{-1}}}$$

$$= 81.7\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

例 6 在 298 K 时,某有机羧酸在 0.2 mol · dm^{-3} 的 HCl 溶液中异构化为内酯的反应是 1 -1 级对峙反应。当羧酸的起始浓度为 18.23(单位可任意选定)时,内酯的含量随时间的变化如下:

t/min	0	21	36	50	65	80	100	∞
内酯含量	0	2.41	3.73	4.96	6.10	7.08	8.11	13.28

试计算反应的平衡常数和正、逆反应的速率常数。

解: 因为是 1 -1 级对峙反应,动力学方程可写作

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a - x) - k_{-1}x$$

达平衡时,

$$\frac{dx}{dt} = 0, \quad k_1(a - x_0) = k_{-1}x_e$$

$$K = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{x_e}{a - x_e} = \frac{13.28}{18.23 - 13.28} = 2.68$$

从平衡条件得

$$k_{-1} = \frac{k_1(a - x_e)}{x_e}$$

代入动力学微分式得

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a - x) - \frac{k_1(a - x_e)}{x_e}x = \frac{k_1 a}{x_e}(x_e - x)$$

对上式做定积分,得

$$\ln \frac{x_e}{x_e - x} = \frac{k_1 a}{x_e}t$$

则

$$k_1 = \frac{x_e}{ta} \ln \frac{x_e}{x_e - x}$$

而

$$k_{-1} = k_1 \frac{(a - x_e)}{x_e}$$

$$k_1 + k_{-1} = \frac{1}{t} \ln \frac{x_e}{x_e - x}$$

所以

$$\ln \frac{x_e}{x_e - x} = (k_1 + k_{-1})t$$

以实验值代入上式可得一系列 $(k_1 + k_{-1})$ 值,取平均值为 $k_1 + k_{-1} = 9.48 \times 10^{-3}\ min^{-1}$,解联立方程:

$$\begin{cases} k_1 + k_{-1} = 9.48 \times 10^{-3}\ min^{-1} \\ k_1/k_{-1} = K = 2.68 \end{cases}$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

得 $k_1 = 6.90 \times 10^{-3}\ \text{min}^{-1}$，$k_{-1} = 2.58 \times 10^{-3}\ \text{min}^{-1}$。

例 7 在一恒容均相反应系统中，某化合物分解 50% 所经过的时间与起始压力成反比。在不同起始压力和温度下，测得分解反应的半衰期如下：

T/K	967	1 030
p_0/kPa	39.20	48.00
$t_{1/2}$/s	1 520	212

(1) 试推断其反应级数，并计算两种温度时的 k 值，用 $(\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3})^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ 表示。

(2) 求反应的实验活化能。

(3) 求 967 K 时 Arrhenius 经验式中的指前因子。

解：(1) 已知半衰期与起始压力成反比，这是二级反应的特点，所以该反应为二级反应。用二级反应的半衰期公式计算速率常数：

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_p p_0}, \qquad k_p = \frac{1}{t_{1/2} p_0}$$

$$k_p(967\ \text{K}) = \frac{1}{1\,520\ \text{s} \times 39.20\ \text{kPa}} = 1.68 \times 10^{-5}\ \text{kPa}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$$

$$k_p(1\,030\ \text{K}) = \frac{1}{212\ \text{s} \times 48.00\ \text{kPa}} = 9.83 \times 10^{-5}\ \text{kPa}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$$

现在要求速率常数的单位用 $(\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3})^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ 表示，对于二级反应，设反应物为 A，化学反应为 2 A ⟶ P，用浓度或压力表示的速率方程分别为

$$r = -\frac{1}{2}\frac{\text{d}[\text{A}]}{\text{d}t} = k_c[\text{A}]^2 \tag{1}$$

$$r = -\frac{1}{2}\frac{\text{d}p_\text{A}}{\text{d}t} = k_p p_\text{A}^2 \tag{2}$$

设气体是理想气体，$p_\text{A} = [\text{A}]RT$，$[\text{A}] = \frac{p_\text{A}}{RT}$，$\text{d}[\text{A}] = \frac{1}{RT}\text{d}p_\text{A}$，代入(1)式，得

$$r = -\frac{1}{2}\times\frac{1}{RT}\frac{\text{d}p_\text{A}}{\text{d}t} = k_c\left(\frac{p_\text{A}}{RT}\right)^2 \tag{3}$$

将(3)式与(2)式相比，得 $k_c = k_p RT$，所以

$$k_c(967\ \text{K}) = k_p(967\ \text{K}) \times RT$$
$$= 1.68 \times 10^{-5}\ (\text{kPa})^{-1}\cdot\text{s}^{-1} \times 8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \times 967\ \text{K}$$
$$= 0.135\ (\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3})^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$$

同理 $k_c(1\,030\ \text{K}) = 0.842\ (\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3})^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$

(2) 计算反应的实验活化能无论用 k_c 或 k_p，显然能得到类同的结果。

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

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

$$\ln\frac{k(1\ 030\ \mathrm{K})}{k(967\ \mathrm{K})}=\frac{E_a}{8.314\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}}\left(\frac{1}{967\ \mathrm{K}}-\frac{1}{1\ 030\ \mathrm{K}}\right)$$

解得

$$E_a=240.60\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$

(3) $A=k\exp\left(\frac{E_a}{RT}\right)$

$$=0.135\ (\mathrm{mol\cdot dm^{-3}})^{-1}\cdot\mathrm{s^{-1}}\times\exp\left(\frac{240\ 600\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}}{8.314\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}\times 967\ \mathrm{K}}\right)$$

$$=1.34\times10^{12}\ (\mathrm{mol\cdot dm^{-3}})^{-1}\cdot\mathrm{s^{-1}}$$

例 8 N_2O_5 分解反应的历程如下：

(ⅰ) $N_2O_5\underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}}NO_2+NO_3$

(ⅱ) $NO_2+NO_3\xrightarrow{k_2}NO+O_2+NO_2$

(ⅲ) $NO+NO_3\xrightarrow{k_3}2NO_2$

(1) 当用 O_2 的生成速率表示反应的速率时，试用稳态近似法证明：

$$r_1=\frac{k_1k_2}{k_{-1}+2k_2}[N_2O_5]$$

(2) 设反应(ⅱ)为决速步，反应(ⅰ)为快平衡，用平衡假设写出反应的速率表示式 r_2。

(3) 在什么情况下，$r_1=r_2$？

解：(1) 用 O_2 的生成速率所表示的反应速率为

$$r_2=\frac{\mathrm{d}[O_2]}{\mathrm{d}t}=k_2[NO_2][NO_3]\tag{1}$$

其中 NO_3 是中间产物，这个速率方程是没有意义的。由于 NO_3 和 NO 是活泼中间产物，可以对它们进行稳态近似，即

$$\frac{\mathrm{d}[NO_3]}{\mathrm{d}t}=k_1[N_2O_5]-k_{-1}[NO_2][NO_3]-k_2[NO_2][NO_3]-k_3[NO][NO_3]=0\tag{2}$$

$$\frac{\mathrm{d}[NO]}{\mathrm{d}t}=k_2[NO_2][NO_3]-k_3[NO][NO_3]=0\tag{3}$$

将(3)式代入(2)式，整理得

$$[NO_3]=\frac{k_1[N_2O_5]}{(2k_2+k_{-1})[NO_2]}\tag{4}$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

以(4)式代入(1)式,整理得

$$r_1 = \frac{k_1 k_2}{2k_2 + k_{-1}}[N_2O_5]$$

即得到了所要的证明式。

(2) 因为第二步为决速步,第一步是快平衡,所以

$$r_2 = \frac{d[O_2]}{dt} = k_2[NO_2][NO_3] \tag{5}$$

中间产物 NO_3 的浓度用平衡假设求:

$$K = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[NO_2][NO_3]}{[N_2O_5]}$$

$$[NO_3] = \frac{k_1[N_2O_5]}{k_{-1}[NO_2]} \tag{6}$$

以(6)式代入(5)式,整理得

$$r_2 = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}}[N_2O_5]$$

(3) 要使 $r_1 = r_2$,则必须有

$$\frac{k_1 k_2}{2k_2 + k_{-1}} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}}$$

当反应的第二步为慢步骤,k_2 很小,第一步为快平衡,$k_{-1} \gg 2k_2$,$2k_2$ 与 k_{-1} 相比可忽略不计,这时两种处理方法可得相同结果。

例 9　298 K 时,在恒容密闭容器中盛有 A(g),其起始压力为 101.325 kPa,在该温度下 A(g)按下式分解,接着生成物之一 B(g)又很快生成 D(g),并建立平衡:

$$A(g) \longrightarrow \frac{1}{2}B(g) + C(g)$$

$$B(g) \rightleftharpoons D(g)$$

已知 A(g)分解为一级反应,$k_1 = 0.1\ min^{-1}$,对峙反应的平衡常数 $K = 10$,求 10 min后在该密闭容器中 A,B,C,D 各物的分压。

解: 首先写出在不同时刻各物量的关系,

	$A(g) \longrightarrow \frac{1}{2}B(g)$	+	$C(g)$
$t = 0$	p_A^0	0	0
$t = 10$ min	p_A	$\frac{1}{2}(p_A^0 - p_A)$	$p_A^0 - p_A$

因为是一级反应,所以可直接用一级反应的积分式:

$$\ln\left(\frac{p_A^0}{p_A}\right) = k_1 t$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$\ln\left(\frac{101.325\ \text{kPa}}{p_A}\right) = 0.1\ \text{min}^{-1} \times 10\ \text{min} = 1.0$$

解得

$$p_A = 37.28\ \text{kPa}$$

$$p_C = p_A^0 - p_A = (101.325 - 37.28)\ \text{kPa} = 64.05\ \text{kPa}$$

因为 B(g)很快与 D(g)达成平衡,所以 $\frac{1}{2}(p_A^0 - p_A) = p_B + p_D$。另外,已知 $p_D/p_B = K = 10$,所以,解如下联立方程:

$$p_B + p_D = \frac{1}{2}(p_A^0 - p_A) = 32.02\ \text{kPa}$$

$$p_D/p_B = 10$$

解得 $p_B = 2.91\ \text{kPa}$,$p_D = 29.1\ \text{kPa}$。

例 10 某个 1 -2 级对峙反应:

$$A \underset{k_{-2}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} 2B$$

在300 K 时,平衡常数 $K_c = 100\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$,恒容反应热 $\Delta_r U_m = -25.0\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,在反应的温度区间内可视为常数。已知正反应 $k_1 = \left\{10^9 \times \exp\left(-\frac{1\,000\ \text{K}}{T}\right)\right\}\text{s}^{-1}$。若反应从纯物质 A 开始,在 A 转化率为 50% 时,物料总浓度为 $0.3\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$,求在这样的组成时使反应速率达到最大的最佳温度为多少?

解:首先写出在不同时刻物料量之间的关系,

$$A \underset{k_{-2}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} 2B$$

$t=0$	a	0	
$t=t_{1/2}$	$a-x$	$2x$	$n_{总}=a+x$

当 A 的转化率为 50% 时,所需时间就是半衰期,即 $t = t_{1/2}$,$x = \frac{1}{2}a$,$a = 2x$。

$$n_{总} = a + x = 3x = 0.3\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$

所以 $$x = 0.1\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$

则在反应时间为半衰期时,A,B 的浓度分别为

$$[A] = (a - x) = x = 0.1\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$

$$[B] = 2x = 0.2\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$

对峙反应的净速率表示式为

$$r = k_1[A] - k_{-2}[B]^2 \qquad (1)$$

求反应速率最大时的最佳温度即是求上述速率方程的极值,即 $dr/dT = 0$ 时的 T 值,这就需要知道 $k_1 - T$,$k_{-2} - T$ 的关系式,前者为已知条件,而后者应从题中所

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

给条件求出。根据平衡常数与温度的关系式:

$$\frac{\mathrm{d}\ln K_c}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta_r U_m}{RT^2}$$

对上式进行不定积分,得

$$\ln K_c = -\frac{\Delta_r U_m}{RT} + A$$

代入已知条件求出积分常数 A 值。已知在 $T = 300\ \mathrm{K}$, $K_c = 100\ \mathrm{mol \cdot dm^{-3}}$, $\Delta_r U_m = -25.0\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$,代入上式,解得 $A = -5.418$,所以可得

$$\ln K_c = \frac{3\,007\ \mathrm{K}}{T} - 5.418$$

因为 $K_c = k_1/k_{-2}$,即 $k_{-2} = k_1/K_c$,双方取对数得

$$\ln k_{-2} = \ln k_1 - \ln K_c \tag{2}$$

已知 $k_1 = \left[10^9 \times \exp\left(-\frac{1\,000\ \mathrm{K}}{T}\right)\right]\mathrm{s^{-1}}$,所以

$$\ln\left(k_1/\mathrm{s^{-1}}\right) = 20.723 - \frac{1\,000\ \mathrm{K}}{T}$$

代入(2)式,得

$$\ln\frac{k_{-2}}{[k_{-2}]} = 20.723 - \frac{1\,000\ \mathrm{K}}{T} - \frac{3\,007\ \mathrm{K}}{T} + 5.418$$

$$= -\frac{4\,007\ \mathrm{K}}{T} + 26.14$$

$$k_{-2} = \left[2.25 \times 10^{11} \times \exp\left(-\frac{4\,007\ \mathrm{K}}{T}\right)\right]\left(\mathrm{mol \cdot dm^{-3}}\right)^{-1} \cdot \mathrm{s^{-1}}$$

这时,将速率常数和反应物浓度代入(1)式,可得

$$r = k_1[\mathrm{A}] - k_{-2}[\mathrm{B}]^2$$

$$= \left[10^9 \times \exp\left(-\frac{1\,000\ \mathrm{K}}{T}\right)\right]\mathrm{s^{-1}} \times 0.1\ \mathrm{mol \cdot dm^{-3}}$$

$$- \left[2.25 \times 10^{11} \times \exp\left(-\frac{4\,007\ \mathrm{K}}{T}\right)\right]\left(\mathrm{mol \cdot dm^{-3}}\right)^{-1} \cdot \mathrm{s^{-1}}$$

$$\times \left(0.2\ \mathrm{mol \cdot dm^{-3}}\right)^2$$

$$\frac{\mathrm{d}r}{\mathrm{d}T} = \left[10^8 \times \exp\left(-\frac{1\,000\ \mathrm{K}}{T}\right) \times \frac{1\,000}{(T/\mathrm{K})^2}\right]\mathrm{mol \cdot dm^{-3} \cdot s^{-1}}$$

$$- \left[9.0 \times 10^9 \times \exp\left(-\frac{4\,007\ \mathrm{K}}{T}\right) \times \frac{4\,007}{(T/\mathrm{K})^2}\right]\mathrm{mol \cdot dm^{-3} \cdot s^{-1}}$$

$$= 0$$

解得 $T = 511\ \mathrm{K}$,这就是使反应速率达到最大值的最佳温度。

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

三、习 题 解 答

1. 298 K 时，$N_2O_5(g) \longrightarrow N_2O_4(g) + \frac{1}{2}O_2(g)$，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： 分解反应的半衰期与 $N_2O_5(g)$ 的起始浓度无关，说明是一级反应。已知反应的半衰期，根据一级反应的半衰期与速率常数的关系，即可计算速率常数。利用一级反应的定积分式，就可计算当 $y = 0.90$ 时所需的时间。

$$(1)\ k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \frac{0.693}{5.7\ \text{h}} = 0.12\ \text{h}^{-1}$$

$$(2)\ t = \frac{1}{k}\ln\frac{1}{1-y}$$

$$= \frac{1}{0.12\ \text{h}^{-1}}\ln\frac{1}{1-0.90} = 19.2\ \text{h}$$

2. 某物质 A 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： 这是起始物浓度相等的二级反应，其半衰期与转化掉 $\frac{3}{4}$ 所需时间之比的特点是 $t_{1/2} : t_{3/4} = 1:3$，这同样适用于其他转化分数的关系，即 $t_{1/3} : t_{2/3} = 1:3$，所以

$$t_{2/3} = t_{1/3} \times 3 = 2\ \text{min} \times 3 = 6\ \text{min}$$

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： 这是已知反应级数，要求其定积分式和半衰期的表示式。这就要用动力学处理的一般方法，首先写出不同时刻反应物和生成物的浓度变化情况，写出速率方程的微分式，然后进行定积分。再在定积分的基础上列出反应物转化掉一半所需时间的计算公式。

(1) 写出不同时刻反应物和生成物的浓度变化：

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$\begin{array}{lll} & \mathrm{A} \xrightarrow{k} \mathrm{P} & \\ t=0 & [\mathrm{A}]_0 & 0 \\ t=t & [\mathrm{A}] & x \end{array}$$

速率方程的微分式为　$r = -\dfrac{\mathrm{d}c_\mathrm{A}}{\mathrm{d}t} = -\dfrac{\mathrm{d}[\mathrm{A}]}{\mathrm{d}t} = k[\mathrm{A}]^{1/2}$

进行定积分　$\displaystyle\int_{[\mathrm{A}]_0}^{[\mathrm{A}]} -\frac{\mathrm{d}[\mathrm{A}]}{[\mathrm{A}]^{1/2}} = \int_0^t k\mathrm{d}t$

积分得　$2([\mathrm{A}]_0^{1/2} - [\mathrm{A}]^{1/2}) = kt$

即　$[\mathrm{A}]_0^{1/2} - [\mathrm{A}]^{1/2} = \dfrac{1}{2}kt$

(2) 当$[\mathrm{A}] = \dfrac{1}{2}[\mathrm{A}]_0$时，$t = t_{1/2}$。代入上述积分式得

$$t_{1/2} = \frac{2}{k}([\mathrm{A}]_0^{1/2} - [\mathrm{A}]^{1/2})$$

$$= \frac{2}{k}\left\{[\mathrm{A}]_0^{1/2} - \left(\frac{1}{2}[\mathrm{A}]_0\right)^{1/2}\right\} = \frac{2}{k}[\mathrm{A}]_0^{1/2}\left\{1 - \left(\frac{1}{2}\right)^{1/2}\right\}$$

$$= \frac{2}{k}[\mathrm{A}]_0^{1/2}\left(\frac{\sqrt{2}-1}{\sqrt{2}}\right) = \frac{\sqrt{2}}{k}(\sqrt{2}-1)[\mathrm{A}']_0^{1/2}$$

4. 在 298 K 时，用旋光仪测定蔗糖的转化速率，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： 由于蔗糖的转化产物果糖和葡萄糖的旋光度不同，使得蔗糖在水解时总的旋光度一直在改变，旋光度的变化与蔗糖浓度的变化成一定的比例。假设蔗糖在水中的转化反应是一级反应，用 $\alpha_0 - \alpha_\infty$ 代表蔗糖的起始浓度，$\alpha_t - \alpha_\infty$ 代表任一时刻 t 时蔗糖的浓度，代入一级反应的定积分式。如果代入不同时刻的实验数据，所得的速率常数基本为一常数，则可以断定该反应为一级反应，所得速率常数的平均值就是要求的值。

$$k = \frac{1}{t}\ln\frac{a}{a-x} = \frac{1}{t}\ln\frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty}$$

$$k_1 = \frac{1}{10\ \mathrm{min}}\ln\frac{6.60 - (-1.98)}{6.17 - (-1.98)} = 0.005\ 1\ \mathrm{min}^{-1}$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$k_2 = \frac{1}{20\ \text{min}} \ln \frac{6.60 - (-1.98)}{5.79 - (-1.98)} = 0.005\ 0\ \text{min}^{-1}$$

$$k_3 = \frac{1}{40\ \text{min}} \ln \frac{6.60 - (-1.98)}{5.00 - (-1.98)} = 0.005\ 2\ \text{min}^{-1}$$

同理,可以求出其他速率常数值,得平均值为 $\bar{k} = 0.005\ 1\ \text{min}^{-1}$ 。该题同样可以用作图法,以 $\ln \frac{1}{\alpha_t - \alpha_\infty} - t$ 作图,会得到一条直线,线的斜率就是要求的速率常数的平均值。

5. 在 298 K 时,测定乙酸乙酯皂化反应速率。反应开始时,溶液中乙酸乙酯与碱的浓度都为 0.01 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$,每隔一定时间,用标准酸溶液滴定其中的碱含量,实验所得结果如下:

t/min	3	5	7	10	15	21	25
$[OH^-]/(10^{-3}\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$	7.40	6.34	5.50	4.64	3.63	2.88	2.54

(1) 证明该反应为二级反应,并求出速率常数 k 值。

(2) 若乙酸乙酯与碱的浓度都为 0.002 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$,试计算该反应完成 95% 时所需的时间及该反应的半衰期。

解: 已知的是剩余碱的浓度,即 $(a - x)$ 的数值。可以用 $\ln \frac{1}{a - x} - t$ 或 $\frac{1}{a - x} - t$ 作图,看哪一个成线性关系。若 $\ln \frac{1}{a - x} - t$ 的图成一直线,则为一级,若 $\frac{1}{a - x} - t$ 的图成一直线,则为二级。也可以将实验数据代入一级或二级反应的定积分式,看哪一个的速率常数值基本为一常数,速率常数值为常数的那个反应级数是正确的。三级反应较少,先可以不试。

(1) 假设反应是二级反应,代入二级反应($a = b$)的定积分式:

$$k = \frac{1}{t} \frac{x}{a(a - x)}$$

计算速率常数值。

$$k_1 = \frac{1}{3\ \text{min}} \times \frac{(0.01 - 7.40 \times 10^{-3})\ \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}}{0.01\ \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \times 7.40 \times 10^{-3}\ \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}}$$

$$= 11.71\ (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

$$k_2 = \frac{1}{5\ \text{min}} \times \frac{(0.01 - 6.34 \times 10^{-3})\ \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}}{0.01\ \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \times 6.34 \times 10^{-3}\ \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}}$$

$$= 11.55\ (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$k_3 = \frac{1}{7\ \text{min}} \times \frac{(0.01 - 5.50 \times 10^{-3})\ \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}}{0.01\ \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \times 5.50 \times 10^{-3}\ \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}}$$

$$= 11.69\ (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

同理,可以求出其他的速率常数值为

$k_4 = 11.55\ (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$, $k_5 = 11.70\ (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$

$k_6 = 11.77\ (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$, $k_7 = 11.75\ (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$

速率常数基本为一常数,说明该反应为二级反应,其平均值为 $\bar{k} = 11.67\ (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$。

(2) 因为已经证明该反应为二级反应,代入二级反应的以转化分数表示的定积分式,就可以计算出转化95%所需的时间,利用 $a = b$ 的二级反应的半衰期公式计算半衰期。

$$t = \frac{1}{ka} \frac{y}{1 - y}$$

$$= \frac{1}{11.67\ (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})^{-1} \cdot \text{min}^{-1} \times 0.002\ \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}} \times \frac{0.95}{1 - 0.95}$$

$$= 814.1\ \text{min}$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{ka}$$

$$= \frac{1}{11.67\ (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})^{-1} \cdot \text{min}^{-1} \times 0.002\ \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}} = 42.8\ \text{min}$$

6. 含有相同物质量的A,B溶液,等体积相混合,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,A还有多少未反应?

(1) 当该反应对A为一级,对B为零级;

(2) 当对A,B均为一级;

(3) 当对A,B均为零级。

解: 这题需要熟练利用具有不同简单级数反应的定积分式,求出反应物A的剩余分数。

(1) 对A为一级,利用一级反应的定积分式求A的剩余分数,即 $1 - y$ 的数值。首先要根据已知数据求出速率常数:

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{1}{1 - y}$$

$$= \frac{1}{1.0\ \text{h}} \ln \frac{1}{1 - 0.75} = 1.39\ \text{h}^{-1}$$

当 $t = 2.0$ h时,

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$1.39\ \mathrm{h^{-1}} = \frac{1}{2.0\ \mathrm{h}} \ln \frac{1}{1-y}, \qquad 1-y = 0.062$$

即 A 的剩余分数为 0.062。

（2）利用 $a = b$ 的二级反应的定积分式：

$$k_2 = \frac{1}{ta} \frac{y}{1-y} = \frac{1}{1.0\ \mathrm{h} \times a} \times \frac{0.75}{1-0.75} = \frac{3}{a}\ \mathrm{h^{-1}}$$

当 $t = 2.0$ h 时，

$$\frac{3}{a}\ \mathrm{h^{-1}} = \frac{1}{2.0\ \mathrm{h} \times a} \frac{y}{1-y}, \qquad y = \frac{6}{7} = 0.857$$

$$1-y = 0.143$$

即 A 的剩余分数为 0.143。

（3）利用零级反应的定积分式：

$$x = k_0 t$$

$$k_0 = \frac{x}{t} = \frac{ay}{t} = \frac{a \times 0.75}{1.0\ \mathrm{h}} = (0.75a)\ \mathrm{h^{-1}}$$

当 $t = 2.0$ h 时，

$$(0.75a)\ \mathrm{h^{-1}} = \frac{ay}{t} = \frac{ay}{2.0\ \mathrm{h}}, \qquad y = 1.5$$

$$1-y = 1-1.5 = -0.5$$

表示 A 早已作用完毕。按零级反应计算，A 作用完毕所需时间为

$$(0.75a)\ \mathrm{h^{-1}} = \frac{ay}{t} = \frac{a \times 1.0}{t}, \qquad t = 1.33\ \mathrm{h}$$

7. 298 K 时，NaOH 和 CH_3COOCH_3 皂化反应的速率常数 k_2 与 NaOH 和 $CH_3COOC_2H_5$ 皂化反应的速率常数 k'_2 的关系为 $k_2 = 2.8\ k'_2$。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： 前已证明酯的皂化反应是二级反应，现在实验条件相同，即反应时间、反应物起始浓度都相同，则两种酯分解不同全是由于两个反应的速率常数不同造成的。将两个 $a = b$ 的二级反应的定积分式相比，就能求得 $CH_3COOC_2H_5$ 的分解分数。

已知

$$k_2 = \frac{1}{ta} \frac{y}{1-y}$$

$$\frac{k_2}{k'_2} = \frac{\dfrac{y}{1-y}}{\dfrac{y'}{1-y'}} = \frac{\dfrac{0.90}{1-0.90}}{\dfrac{y'}{1-y'}} = 2.8$$

解得

$$y' = 0.76$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

即 $CH_3COOC_2H_5$ 的分解分数为 0.76。

8. 设有一 n 级反应($n \neq 1$),若反应物的起始浓度为 a ,证明其半衰期表示式为(式中 k 为速率常数):

$$t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)a^{n-1}k}$$

解: 在证明半衰期一般式前,首先写出参与反应物质的浓度变化情况,写出速率的微分表示式,然后进行定积分。从定积分的一般式,就能得到转化一半时的时间即半衰期的一般表达式。设 n 级反应为

$$nA \xrightarrow{k} P$$

$t=0$	a	0
$t=t$	$a-x$	x

速率的微分表示式为

$$r = \frac{dx}{dt} = k(a-x)^n$$

进行定积分:

$$\int_0^x \frac{dx}{(a-x)^n} = \int_0^t k dt$$

积分得

$$\frac{1}{n-1}\left[\frac{1}{(a-x)^{n-1}} - \frac{1}{a^{n-1}}\right] = kt$$

这是 n 级反应定积分的一般式。从这里可以看出为什么一般式中 $n \neq 1$,因为当 $n=1$ 时会导致数学上不合理的结果。当 $x = \frac{1}{2}a$ 时, $t = t_{1/2}$,代入一般式,得

$$t_{1/2} = \frac{1}{k(n-1)}\left[\frac{1}{\left(a - \frac{1}{2}a\right)^{n-1}} - \frac{1}{a^{n-1}}\right] = \frac{1}{k(n-1)a^{n-1}}\left[\frac{1}{\left(\frac{1}{2}\right)^{n-1}} - 1\right]$$

$$= \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)a^{n-1}k}$$

对于同一个反应, n,k 均为常数,所以可以将半衰期一般式写成

$$t_{1/2} = A\frac{1}{a^{n-1}}$$

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,相应的有不同的半衰期。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

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

试求该反应的级数。

解：已知不同起始压力下的半衰期，要求反应级数，显然要用半衰期法来确定反应级数。在起始压力不同时，半衰期也不同，就排除了是一级反应。用半衰期法也有两种方法，一是作图法，将上题的一般式取对数，用 $\ln t_{1/2} - \ln p_0$ 作图，得一直线，斜率就是$(1-n)$。也可以代入如下公式：

$$n = 1 + \frac{\ln (t_{1/2}/t'_{1/2})}{\ln (a'/a)}$$

计算每两组的级数，然后取平均值。

$$n_1 = 1 + \frac{\ln (81/102)}{\ln (45.40/50.90)} = 3.02, \quad n_2 = 1 + \frac{\ln (102/140)}{\ln (38.40/45.40)} = 2.89$$

$$n_3 = 1 + \frac{\ln (140/180)}{\ln (33.46/38.40)} = 2.82, \quad n_4 = 1 + \frac{\ln (180/224)}{\ln (26.93/33.46)} = 2.01$$

显然，n_4 是例外。动力学实验误差较大，对于这种特殊情况或者重做实验，或者舍弃。在作图时也可以不连在直线上。所以这个反应的级数取前面三组的平均值，为 $n = 2.94 \approx 3$ 。

10. 已知某反应的速率方程可表示为 $r = k[\mathrm{A}]^{\alpha}[\mathrm{B}]^{\beta}[\mathrm{C}]^{\gamma}$，请根据下列实验数据，分别确定该反应对各反应物的级数 α,β,γ 的值和计算速率常数 k 。

$r/(10^{-5}\mathrm{mol}\cdot\mathrm{dm}^{-3}\cdot\mathrm{s}^{-1})$	5.0	5.0	2.5	14.1
$[\mathrm{A}]_0/(\mathrm{mol}\cdot\mathrm{dm}^{-3})$	0.010	0.010	0.010	0.020
$[\mathrm{B}]_0/(\mathrm{mol}\cdot\mathrm{dm}^{-3})$	0.005	0.005	0.010	0.005
$[\mathrm{C}]_0/(\mathrm{mol}\cdot\mathrm{dm}^{-3})$	0.010	0.015	0.010	0.010

解：该题的反应物起始浓度有不少是相同的，将其代入速率方程，消去相同项，从速率之比可以分别求出各反应级数。按表中列的次序相比，将第一列与第四列数据代入速率方程并相比得

$$\frac{r_1}{r_4} = \frac{k[\mathrm{A}]_1^{\alpha}[\mathrm{B}]_1^{\beta}[\mathrm{C}]_1^{\gamma}}{k[\mathrm{A}]_4^{\alpha}[\mathrm{B}]_4^{\beta}[\mathrm{C}]_4^{\gamma}}$$

$$\frac{5.0}{14.1} = \frac{k(0.010)^{\alpha}(0.005)^{\beta}(0.010)^{\gamma}}{k(0.020)^{\alpha}(0.005)^{\beta}(0.010)^{\gamma}} = \left(\frac{1}{2}\right)^{\alpha}$$

解得

$$\alpha = 1.5$$

同理，将第一列与第三列数据代入速率方程并相比得

$$\frac{5.0}{2.5} = \frac{k(0.010)^{\alpha}(0.005)^{\beta}(0.010)^{\gamma}}{k(0.010)^{\alpha}(0.010)^{\beta}(0.010)^{\gamma}} = \left(\frac{5}{10}\right)^{\beta}$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

解得 $$\beta = -1$$

将第一列与第二列数据代入速率方程并相比得

$$\frac{5.0}{5.0} = \frac{k(0.010)^{\alpha}(0.005)^{\beta}(0.010)^{\gamma}}{k(0.010)^{\alpha}(0.005)^{\beta}(0.015)^{\gamma}} = \left(\frac{10}{15}\right)^{\gamma}$$

解得 $$\gamma = 0$$

将各组实验数据代入速率方程,计算速率常数。以第一组数据为例有

$$k = \frac{r}{[\mathrm{A}]^{\alpha}[\mathrm{B}]^{\beta}[\mathrm{C}]^{\gamma}} = \frac{5.0 \times 10^{-5}\ \mathrm{mol \cdot dm^{-3} \cdot s^{-1}}}{(0.010\ \mathrm{mol \cdot dm^{-3}})^{1.5} \times (0.005\ \mathrm{mol \cdot dm^{-3}})^{-1}}$$

$$= 2.5 \times 10^{-4}\ (\mathrm{mol \cdot dm^{-3}})^{1/2} \cdot \mathrm{s^{-1}}$$

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$1.10 \times 10^{-13}\%$。某考古队在一山洞中发现一些古代木头燃烧的灰烬,经分析^{14}C的含量为总碳量的$9.87 \times 10^{-14}\%$。已知^{14}C的半衰期为5 700 a,试计算这灰烬距今约有多少年?

解: 放射性同位素的蜕变是一级反应。设燃烧时树木刚枯死,它含有^{14}C约为$1.10 \times 10^{-13}\%$。先从已知的半衰期值求出反应的速率常数,然后用一级反应的定积分式计算灰烬距今的时间。

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

$$= \frac{\ln 2}{5\ 700\ \mathrm{a}} = 1.22 \times 10^{-4}\mathrm{a^{-1}}$$

$$t = \frac{1}{k_1}\ln\frac{a}{a-x}$$

$$t = \frac{1}{1.22 \times 10^{-4}\mathrm{a^{-1}}}\ln\frac{1.10 \times 10^{-13}}{9.87 \times 10^{-14}} = 888.5\ \mathrm{a}$$

这灰烬距今约有888年。

12. 某抗菌素在人体血液中分解呈现简单级数的反应,如果给患者在上午8点注射一针抗菌素,然后在不同时刻t测定抗菌素在血液中的质量浓度ρ[质量浓度单位以$\mathrm{mg \cdot (100\ cm^3)^{-1}}$表示],得到如下数据:

t/h	4	8	12	16
$\rho/[\mathrm{mg \cdot (100\ cm^3)^{-1}}]$	0.480	0.326	0.222	0.151

试计算:

(1) 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) 若抗菌素在血液中质量浓度不低于$0.370\ \mathrm{mg \cdot (100\ cm^3)^{-1}}$才为有效,

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

求应该注射第二针的时间。

解：确定该反应级数有多种方法，可以用 $\ln\frac{1}{a-x}-t$ 或 $\frac{1}{a-x}-t$ 作图，看哪一个成线性关系；也可以代入一级或二级反应的定积分式，看哪一个速率常数基本为定值。

（1）这题还有一个特点是实验间隔时间相同，若是一级反应，则 $a/(a-x)$ 值必为一定值。因为一级反应的定积分式为 $\ln\frac{a}{a-x}=k_1t$，则 $\frac{a}{a-x}=e^{k_1t}$，当实验间隔时间相同时，等式右边是常数，则等式左边也应是一常数，将实验数据代入 $\frac{a}{a-x}$，得

$$\frac{0.480}{0.326}=\frac{0.326}{0.222}=\frac{0.222}{0.151}\approx 1.470$$

等式左边也基本是一常数，所以该反应为一级。

（2）代入一级反应的定积分式，求速率常数的平均值：

$$k_1=\frac{1}{t}\ln\frac{a}{a-x}$$

$$\bar{k}_1=\frac{1}{4\ \mathrm{h}}\ln 1.470=0.096\ \mathrm{h}^{-1}$$

$$t_{1/2}=\frac{\ln 2}{\bar{k}_1}=\frac{\ln 2}{0.096\ \mathrm{h}^{-1}}=7.22\ \mathrm{h}$$

（3）利用一级反应的积分式，

$$t=\frac{1}{k}\ln\frac{a}{a-x}=\frac{1}{0.096\ \mathrm{h}^{-1}}\times\ln\frac{0.480}{0.370},\qquad t=2.71\ \mathrm{h}$$

注射第二针的时间约是

$$t=2.7\ \mathrm{h}+4.0\ \mathrm{h}=6.7\ \mathrm{h}$$

该题也可以先计算抗菌素的初始浓度：

$$\ln\frac{a}{a-x}=k_1t$$

$$\ln\frac{a}{0.480\ \mathrm{mg}\cdot(100\ \mathrm{cm}^3)^{-1}}=0.096\ \mathrm{h}^{-1}\times 4.0\ \mathrm{h}$$

解得抗菌素的初始浓度 $a=0.705\ \mathrm{mg}\cdot(100\ \mathrm{cm}^3)^{-1}$。

$$t=\frac{1}{k_1}\ln\frac{a}{a-x}=\frac{1}{0.096\ \mathrm{h}^{-1}}\ln\frac{0.705}{0.370}=6.72\ \mathrm{h}$$

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：

$$\mathrm{A(g)}\longrightarrow\mathrm{B(g)}+2\mathrm{C(g)}$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

设反应能进行完全,在 323 K 恒温一定时间后开始计时,测定系统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: 该反应为气相反应,显然用压力表示比浓度表示更方便。由于测定的是总压力,而且计时开始时已有生成物存在,所以要先写出各物质在不同时刻的压力和彼此之间的关系。

$$\mathrm{A(g)} \xrightarrow{k} \mathrm{B(g)} + 2\mathrm{C(g)}$$

$t=0$	p_A^0	p_B^0	$2p_B^0$	(1) $p_{总}^0 = p_A^0 + 3p_B^0 = 53.33\ \mathrm{kPa}$
$t=t$	$p_A^0 - p$	$p_B^0 + p$	$2(p_B^0 + p)$	(2) $p_{总}^t = p_A^0 + 3p_B^0 + 2p$
$t=\infty$	0	$p_B^0 + p_A^0$	$2(p_B^0 + p_A^0)$	(3) $p_{总}^\infty = 3(p_A^0 + p_B^0) = 106.66\ \mathrm{kPa}$

从(3)-(1),解得

$$p_A^0 = 26.66\ \mathrm{kPa}, \quad p_B^0 = 8.89\ \mathrm{kPa}$$

代入(2)式,当 $p_{总}^t = 73.33\ \mathrm{kPa}$ 时,$p = 10.00\ \mathrm{kPa}$;当 $p_{总}^t = 80.00\ \mathrm{kPa}$ 时,$p = 13.34\ \mathrm{kPa}$。

假设反应为二级反应,将不同时刻的实验值代入二级反应的定积分式,所得速率常数值应基本为一常数:

$$\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} = k_2 t$$

$$k_1 = \frac{1}{t}\left(\frac{1}{p_A^0 - p} - \frac{1}{p_A^0}\right)$$

$$= \frac{1}{30\ \mathrm{min}}\left[\frac{1}{(26.66 - 10.00)\ \mathrm{kPa}} - \frac{1}{26.66\ \mathrm{kPa}}\right] = 7.5 \times 10^{-4}\ \mathrm{kPa^{-1} \cdot min^{-1}}$$

$$k_2 = \frac{1}{50\ \mathrm{min}}\left[\frac{1}{(26.66 - 13.34)\ \mathrm{kPa}} - \frac{1}{26.66\ \mathrm{kPa}}\right] = 7.5 \times 10^{-4}\ \mathrm{kPa^{-1} \cdot min^{-1}}$$

速率常数值为一常数,所以该反应为二级反应,$k = 7.5 \times 10^{-4}\ \mathrm{kPa^{-1} \cdot min^{-1}}$。

14. 反应 $[\mathrm{Co(NH_3)_3F}]^{2+} + \mathrm{H_2O} \xrightarrow{\mathrm{H^+}} [\mathrm{Co(NH_3)_3(H_2O)}]^{3+} + \mathrm{F^-}$ 是一个酸催化反应,若反应的速率方程为 $r = k[\mathrm{Co(NH_3)_3F^{2+}}]^\alpha[\mathrm{H^+}]^\beta$,在指定温度和起始浓度条件下,络合物反应掉$\frac{1}{2}$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:

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

实验编号	$\frac{[Co(NH_3)_3F^{2+}]_0}{mol \cdot dm^{-3}}$	$\frac{[H^+]_0}{mol \cdot dm^{-3}}$	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：因为酸是催化剂，虽参与反应，但并不消耗，所以保持浓度不变，可以并入速率常数项，使速率方程可简化为

$$r = k'[Co(NH_3)_3F^{2+}]^{\alpha}, \qquad k' = k[H^+]^{\beta}$$

（1）首先确定级数 α 的数值。根据第 1 组（或第 2 组）实验数据，在 298 K 温度下，$t_{1/2}:t_{3/4}=1:2$，这是一级反应的特征，所以 $\alpha=1$。

$$k_1' = k[H^+]_1^{\beta} = k(0.01\ mol \cdot dm^{-3})^{\beta}, \quad k_2' = k[H^+]_2^{\beta} = k(0.02\ mol \cdot dm^{-3})^{\beta}$$

对于一级反应，$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$，所以

$$\frac{(t_{1/2})_1}{(t_{1/2})_2} = \frac{k_2'}{k_1'} = \frac{k(0.02\ mol \cdot dm^{-3})^{\beta}}{k(0.01\ mol \cdot dm^{-3})^{\beta}} = \left(\frac{2}{1}\right)^{\beta}$$

$$\frac{(t_{1/2})_1}{(t_{1/2})_2} = \frac{1.0\ h}{0.5\ h} = \frac{2}{1}$$

所以，$\beta=1$。速率方程为 $r=k[Co(NH_3)_3F^{2+}][H^+]$。

（2）因为速率方程实际为 $r=k'[Co(NH_3)_3F^{2+}]$，$k'=k[H^+]=\frac{\ln 2}{t_{1/2}}$，所以，$k=\frac{\ln 2}{[H^+]t_{1/2}}$。利用 298 K 时的第一组数据（第二组数据应得相同结果）得

$$k(298\ K) = \frac{\ln 2}{[H^+]t_{1/2}}$$

$$= \frac{\ln 2}{0.01\ mol \cdot dm^{-3} \times 1.0\ h} = 69.3\ (mol \cdot dm^{-3})^{-1} \cdot h^{-1}$$

$$k(308\ K) = \frac{\ln 2}{0.01\ mol \cdot dm^{-3} \times 0.5\ h} = 138.6\ (mol \cdot dm^{-3})^{-1} \cdot h^{-1}$$

（3）利用 Arrhenius 的定积分公式计算实验活化能：

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

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$\ln\frac{k(308\ \mathrm{K})}{k(298\ \mathrm{K})}=\frac{E_a}{8.314\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}}\left(\frac{1}{298\ \mathrm{K}}-\frac{1}{308\ \mathrm{K}}\right)$$

$$=\ln\frac{138.6}{69.3}$$

解得　　$E_a=52.89\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$

15. 当有 I_2 存在作为催化剂时，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)：

$$C_6H_5Cl+Cl_2\xrightarrow[k_2]{k_1}\begin{matrix}o-C_6H_4Cl_2+HCl\\ p-C_6H_4Cl_2+HCl\end{matrix}$$

设在温度和 I_2 的浓度一定时，C_6H_5Cl 与 Cl_2 在 $CS_2(l)$溶液中的起始浓度均为 $0.5\ \mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$，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： 平行反应有两个速率常数，必须抓住平行反应的特点，找出两个速率常数之间的关系，才能分别求解。该反应开始时生成物的浓度为零，设 30 min 后，$o-C_6H_4Cl_2$ 的浓度为 x_1，$p-C_6H_4Cl_2$ 的浓度为 x_2，则

$$x_1=0.5\ \mathrm{mol\cdot dm^{-3}}\times 15\%=0.075\ \mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$$

$$x_2=0.5\ \mathrm{mol\cdot dm^{-3}}\times 25\%=0.125\ \mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$$

$$x=x_1+x_2=0.20\ \mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$$

总反应速率是两个平行反应的速率之和，即

$$r=\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}=\frac{\mathrm{d}x_1}{\mathrm{d}t}+\frac{\mathrm{d}x_2}{\mathrm{d}t}=k_1(a-x)^2+k_2(a-x)^2=(k_1+k_2)(a-x)^2$$

$$\int_0^x\frac{\mathrm{d}x}{(a-x)^2}=(k_1+k_2)\int_0^t\mathrm{d}t$$

积分得　　$$\frac{1}{a-x}-\frac{1}{a}=(k_1+k_2)t$$

$$k_1+k_2=\frac{1}{t}\left(\frac{1}{a-x}-\frac{1}{a}\right)$$

$$=\frac{1}{30\ \mathrm{min}}\times\left(\frac{1}{0.5\ \mathrm{mol\cdot dm^{-3}}-0.2\ \mathrm{mol\cdot dm^{-3}}}-\frac{1}{0.5\ \mathrm{mol\cdot dm^{-3}}}\right)$$

$$=0.044\ (\mathrm{mol\cdot dm^{-3}})^{-1}\cdot\mathrm{min^{-1}}$$

$$\frac{k_1}{k_2}=\frac{x_1}{x_2}=\frac{0.075}{0.125}=0.6$$

解得　　$k_1=1.65\times10^{-2}\ (\mathrm{mol\cdot dm^{-3}})^{-1}\cdot\mathrm{min^{-1}}$

$k_2=2.75\times10^{-2}\ (\mathrm{mol\cdot dm^{-3}})^{-1}\cdot\mathrm{min^{-1}}$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

16. 有正、逆反应均为一级的对峙反应 $D-R_1R_2R_3CBr \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} L-R_1R_2R_3CBr$，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 1.0 mol，试计算在 10 min 后，生成 $L-R_1R_2R_3CBr$ 的量。

解： 因为正、逆反应均为一级，而且正、逆反应的半衰期相等，说明 $k_1=k_{-1}=k$，这样使得问题变得简单得多。

$$D-R_1R_2R_3CBr \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} L-R_1R_2R_3CBr$$

$t=0$	a	0
$t=t$	$a-x$	x

$$r=\frac{dx}{dt}=r_{正}-r_{逆}=k_1(a-x)-k_{-1}x=k(a-2x)$$

$$\int_0^x \frac{dx}{a-2x}=k\int_0^t dt$$

积分得

$$\frac{1}{2}\ln\frac{a}{a-2x}=kt$$

$$k=\frac{\ln 2}{t_{1/2}}=\frac{\ln 2}{10\ \text{min}}=0.069\ \text{min}^{-1}$$

将 $a=1.0$ mol，$t=10$ min，$k=0.069$ min^{-1}代入上述定积分式，解得

$$x=0.37\ \text{mol}$$

即生成 $L-R_1R_2R_3CBr$ 的量为 $x=0.37$ mol。

17. 某反应在 300 K 时进行，完成 40% 需时 24 min。如果保持其他条件不变，在 340 K 时进行，同样完成 40%，需时 6.4 min，求该反应的实验活化能。

解： 对于同一个反应，当初始浓度和反应程度都相同时，则速率常数之比就等于所用时间的反比，即

$$\frac{k_1}{k_2}=\frac{t_2}{t_1}$$

利用 Arrhenius 经验式的定积分式，就可得到实验活化能：

$$\ln\frac{k_2}{k_1}=\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right)=\ln\frac{t_1}{t_2}$$

$$\ln\frac{6.4\ \text{min}}{24\ \text{min}}=\frac{E_a}{8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}}\left(\frac{1}{340\ \text{K}}-\frac{1}{300\ \text{K}}\right)$$

解得

$$E_a=28.02\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

18. $N_2O(g)$ 的热分解反应为 $2N_2O(g)=\!=\!=2N_2(g)+O_2(g)$，在一定温度下，反应的半衰期与初始压力成反比。在 970 K 时，$N_2O(g)$ 的初始压力为

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

39.2 kPa,测得半衰期为 1 529 s;在 1 030 K 时,$N_2O(g)$的初始压力为 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,当 $N_2O(g)$的初始压力为 53.3 kPa 时,计算总压达到 64.0 kPa 所需的时间。

解:(1) 因为反应的半衰期与初始压力成反比,这是二级反应的特征,即该反应为二级反应。

$$(2)\ k_p(970\ \mathrm{K}) = \frac{1}{t_{1/2} \cdot p_{A,0}}$$

$$= \frac{1}{1\ 529\ \mathrm{s} \times 39.2 \times 10^3\ \mathrm{Pa}} = 1.7 \times 10^{-8}\ \mathrm{Pa^{-1} \cdot s^{-1}}$$

$$k_p(1\ 030\ \mathrm{K}) = \frac{1}{212\ \mathrm{s} \times 48.0 \times 10^3\ \mathrm{Pa}} = 9.8 \times 10^{-8}\ \mathrm{Pa^{-1} \cdot s^{-1}}$$

$$(3)\ \ln\frac{k_p(1\ 030\ \mathrm{K})}{k_p(970\ \mathrm{K})} = \frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{970\ \mathrm{K}} - \frac{1}{1\ 030\ \mathrm{K}}\right)$$

$$\ln\frac{9.8 \times 10^{-8}\ \mathrm{Pa^{-1} \cdot s^{-1}}}{1.7 \times 10^{-8}\ \mathrm{Pa^{-1} \cdot s^{-1}}} = \frac{E_a}{8.314\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}}\left(\frac{1}{970\ \mathrm{K}} - \frac{1}{1\ 030\ \mathrm{K}}\right)$$

解得 $$E_a = 242.5\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$$

$$2N_2O(g) \longrightarrow 2N_2(g) + O_2(g)$$

(4)	$t=0$	$p_{A,0}$	0	0
	$t=t$	p_A	$p_{A,0}-p_A$	$\frac{1}{2}(p_{A,0}-p_A)$

$$p_{总} = p_A + (p_{A,0} - p_A) + \frac{1}{2}(p_{A,0} - p_A) = \frac{3}{2}p_{A,0} - \frac{1}{2}p_A$$

$$p_A = 3p_{A,0} - 2p_{总} = (3 \times 53.3 - 2 \times 64.0)\ \mathrm{kPa} = 31.9\ \mathrm{kPa}$$

根据二级反应的定积分式得

$$t = \frac{1}{k}\left(\frac{1}{p_A} - \frac{1}{p_{A,0}}\right)$$

$$= \frac{1}{9.8 \times 10^{-8}\ \mathrm{Pa^{-1} \cdot s^{-1}}}\left(\frac{1}{31.9 \times 10^3\ \mathrm{Pa}} - \frac{1}{53.3 \times 10^3\ \mathrm{Pa}}\right) = 128\ \mathrm{s}$$

19. 某一气相反应 $A(g) \underset{k_{-2}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} B(g) + C(g)$,已知在 298 K 时,$k_1 = 0.21\ \mathrm{s^{-1}}$,$k_{-2} = 5 \times 10^{-9}\ \mathrm{Pa^{-1} \cdot s^{-1}}$,当温度由 298 K 升到 310 K 时,其 k_1 和 k_{-2} 的值均增加 1 倍,试求:

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

(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) 反应的 $\Delta_r H_m$ 和 $\Delta_r U_m$。

(4) 在 298 K 时,A 的起始压力为 100 kPa,若使总压力达到 152 kPa 时,所需的时间。

解:对峙反应的平衡常数 K_p(经验平衡常数)就等于正、逆反应速率常数之比。在相同的升温区间内,正、逆反应速率常数的变化值相同,说明正、逆反应的活化能相同。这是一个反应前后气体分子数不同的反应,所以焓的变化值与热力学能的变化值不相等。

(1) $$K_p = \frac{k_1}{k_{-2}} = \frac{0.21\ \mathrm{s^{-1}}}{5\times10^{-9}\ \mathrm{Pa^{-1}\cdot s^{-1}}} = 4.2\times10^{7}\ \mathrm{Pa}$$

(2) $E_{a,正} = E_{a,逆} = E_a$

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

$$\ln 2 = \frac{E_a}{8.314\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}}\left(\frac{1}{298\ \mathrm{K}} - \frac{1}{310\ \mathrm{K}}\right)$$

解得 $$E_a = 44.36\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$

(3) 根据平衡常数与温度的关系式,因在相同的升温区间内正、逆反应速率常数的变化值相同,所以

$$\frac{\mathrm{d}\ln K_p}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta_r H_m}{RT^2} = 0, \qquad \Delta_r H_m = 0$$

$$\Delta_r U_m = \Delta_r H_m - \Delta(pV) = -\sum_B \nu_B RT$$

设温度为 298 K 时,

$$\Delta_r U_m = -1\times8.314\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}\times298\ \mathrm{K} = -2.48\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$

(4) 这需要写出参与反应的物质在不同时刻的压力变化,写出速率方程的微分式,进行定积分,才能计算所需的时间。

$$\mathrm{A(g)} \underset{k_{-2}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \mathrm{B(g)} + \mathrm{C(g)}$$

$t=0$	$p_{A,0}$	0	0
$t=t$	$p_{A,0}-p$	p	p

$$p_{总} = p_{A,0} + p = 152\ \mathrm{kPa}, \qquad p = 52\ \mathrm{kPa}$$

$$r = \frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}t} = r_{正} - r_{逆} = k_1(p_{A,0}-p) - k_{-2}p^2 \approx k_1(p_{A,0}-p)$$

因为 $k_1 \gg k_{-2}$,这样近似是合理的。

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$\int_0^p \frac{\mathrm{d}p}{p_{A,0}-p} = k_1 \int_0^t \mathrm{d}t$$

$$\ln \frac{p_{A,0}}{p_{A,0}-p} = k_1 t$$

$$t = \frac{1}{k_1} \ln \frac{p_{A,0}}{p_{A,0}-p} = \frac{1}{0.21\ \mathrm{s}^{-1}} \ln \frac{100\ \mathrm{kPa}}{(100-52)\ \mathrm{kPa}} = 3.5\ \mathrm{s}$$

20. 某溶液中含有 NaOH 及 $CH_3COOC_2H_5$，浓度均为 0.01 mol·dm^{-3}。在 298 K时，反应经 10 min 有 39% 的 $CH_3COOC_2H_5$ 分解，而在 308 K 时，反应10 min 有 55% 的 $CH_3COOC_2H_5$ 分解。该反应速率方程为 $r = k[\mathrm{NaOH}][CH_3COOC_2H_5]$。试计算：

(1) 298 K 和 308 K 时反应的速率常数。

(2) 288 K 时，反应 10 min，$CH_3COOC_2H_5$ 分解的分数。

(3) 293 K 时，若有 50% 的 $CH_3COOC_2H_5$ 分解，所需的时间。

解：这是一个 $a=b$ 的二级反应，根据已知条件要反复使用 Arrhenius 经验式的定积分式。

(1) 利用 $a=b$ 的二级反应的定积分式，计算不同温度时的速率常数：

$$k = \frac{1}{ta} \frac{y}{1-y}$$

$$k(298\ \mathrm{K}) = \frac{1}{10\ \mathrm{min} \times 0.01\ \mathrm{mol \cdot dm^{-3}}} \times \frac{0.39}{1-0.39}$$

$$= 6.39\ (\mathrm{mol \cdot dm^{-3}})^{-1} \cdot \mathrm{min}^{-1}$$

$$k(308\ \mathrm{K}) = \frac{1}{10\ \mathrm{min} \times 0.01\ \mathrm{mol \cdot dm^{-3}}} \times \frac{0.55}{1-0.55}$$

$$= 12.22\ (\mathrm{mol \cdot dm^{-3}})^{-1} \cdot \mathrm{min}^{-1}$$

(2) 先求反应的活化能：

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

$$\ln \frac{k(308\ \mathrm{K})}{k(298\ \mathrm{K})} = \frac{E_a}{8.314\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}}\left(\frac{1}{298\ \mathrm{K}} - \frac{1}{308\ \mathrm{K}}\right) = \ln \frac{12.22}{6.39}$$

解得　　$E_a = 49.47\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$

再求 288 K 时的速率常数：

$$\ln \frac{k(308\ \mathrm{K})}{k(288\ \mathrm{K})} = \frac{49.47\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}}{8.314\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}}\left(\frac{1}{288\ \mathrm{K}} - \frac{1}{308\ \mathrm{K}}\right)$$

$$= \ln \frac{12.22\ (\mathrm{mol \cdot dm^{-3}})^{-1} \cdot \mathrm{min}^{-1}}{k(288\ \mathrm{K})}$$

解得　　$k(288\ \mathrm{K}) = 3.19\ (\mathrm{mol \cdot dm^{-3}})^{-1} \cdot \mathrm{min}^{-1}$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

代入 $$k=\frac{1}{ta}\frac{y}{1-y}$$

$$3.19\ (\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3})^{-1}\cdot\text{min}^{-1}=\frac{1}{10\ \text{min}\times 0.01\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}}\times\frac{y}{1-y}$$

解得 $$y=0.24$$

即在 288 K 时,反应 10 min,$CH_3COOC_2H_5$ 分解的分数为 0.24。这题也可以粗略地进行估算,设在实验温度区间内,$CH_3COOC_2H_5$ 分解的分数随温度的变化是均匀的,即从 298 K 升至 308 K 时,增加 10 K,$CH_3COOC_2H_5$ 的分解的分数增加了 (55 - 39)% = 16%,则从 298 K 降到 288 K 时,分解的分数应下降 16%,为 (39 - 16)% = 23%,这与计算值比较接近。

(3) 先求 293 K 时的速率常数:

$$\ln\frac{k(308\ \text{K})}{k(293\ \text{K})}=\frac{49.47\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}{8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}}\left(\frac{1}{293\ \text{K}}-\frac{1}{308\ \text{K}}\right)$$

$$=\ln\frac{12.22\ (\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3})^{-1}\cdot\text{min}^{-1}}{k(293\ \text{K})}$$

$$k(293\ \text{K})=4.55\ (\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3})^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$$

分解 50% 所需的时间就是半衰期,利用 $a=b$ 的二级反应的半衰期公式求半衰期的值:

$$t_{1/2}=\frac{1}{ak(293\ \text{K})}=\frac{1}{0.01\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\times 4.55\ (\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3})^{-1}\cdot\text{min}^{-1}}$$

$$=22.0\ \text{min}$$

即 $CH_3COOC_2H_5$ 分解 50% 所需的时间为 22.0 min。

21. 在 673 K 时,设反应 $NO_2(g)\xlongequal{}NO(g)+\frac{1}{2}O_2(g)$ 可以进行完全,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 与反应温度 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,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: 已知的速率常数 k 与反应温度 T 之间的关系式是 Arrhenius 经验式的对数形式,与对数式相比,就可以得到指前因子 A 及实验活化能 E_a 的值。

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

(1) Arrhenius 经验式为

$$k = A\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

其对数式为　　$\ln(k/[k]) = -\frac{E_a}{RT} + \ln(A/[A])$

与已知条件相比,得 $\ln(A/[A]) = 20.27$,对于二级反应,指前因子的单位为

$$[A] = (\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3})^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$$

所以　　$A = e^{20.27}(\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3})^{-1}\cdot\text{s}^{-1} = 6.36\times10^{8}(\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3})^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$

$$\frac{E_a}{R} = 12\,886.7\ \text{K}$$

$$E_a = 12\,886.7\ \text{K}\times 8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} = 107.1\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

(2)

$$NO_2(g)\xrightarrow{k}NO(g) + \frac{1}{2}O_2(g)$$

$t=0$	p_0	0	0
$t=t$	p_0-p	p	$\frac{1}{2}p$

$$p_{总} = p_0 + \frac{1}{2}p = 32.0\ \text{kPa}$$

$$p = 2\times(32.0 - 26.66)\ \text{kPa} = 10.68\ \text{kPa}$$

在 673 K 时:

$$\ln\frac{k}{(\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3})^{-1}\cdot\text{s}^{-1}} = -\frac{12\,886.7}{673} + 20.27 = 1.122$$

$$k = 3.07(\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3})^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$$

$$k_p = \frac{k_c}{RT} = \frac{3.07(\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3})^{-1}\cdot\text{s}^{-1}}{8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times 673\ \text{K}} = 5.49\times10^{-7}\ \text{Pa}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$$

二级反应的积分式为

$$\frac{1}{p_0 - p} - \frac{1}{p_0} = k_p t$$

当 $p = 10.68$ kPa 时,所需时间为

$$t = \frac{1}{k_p}\left(\frac{1}{p_0 - p} - \frac{1}{p_0}\right)$$

$$= \frac{1}{5.49\times10^{-7}\ \text{Pa}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}}\left[\frac{1}{(26.66 - 10.68)\ \text{kPa}} - \frac{1}{26.66\ \text{kPa}}\right] = 45.7\ \text{s}$$

22. $N_2O(g)$的热分解反应为 $2N_2O(g)\xrightarrow{k}2N_2(g) + O_2(g)$,从实验测出不同反应温度时,各个起始压力 p_0 与半衰期 $t_{1/2}$的值如下:

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

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；

（3）若 1 030 K 时，$N_2O(g)$ 的起始压力为 54.00 kPa，当压力达到 64.00 kPa 时所需的时间。

解：（1）反应的半衰期与起始压力成反比，很有可能是二级反应，用半衰期法计算级数。

在 967 K 时：

$$n = 1 + \frac{\ln (t_{1/2}/t'_{1/2})}{\ln (a'/a)} = 1 + \frac{\ln (380/1\ 520)}{\ln (39.20/156.80)} = 2$$

在 1 030 K 时：

$$n = 1 + \frac{\ln (t_{1/2}/t'_{1/2})}{\ln (a'/a)} = 1 + \frac{\ln (1\ 440/212)}{\ln (48.00/7.07)} = 2$$

所以，反应为二级反应。要计算速率常数，必须得到该反应的定积分式：

$$2N_2O(g) \xrightarrow{k} 2N_2(g) + O_2(g)$$

$t = 0$	p_0	0	0
$t = t$	p	$p_0 - p$	$\frac{1}{2}(p_0 - p)$

$$r = -\frac{1}{2}\frac{dp}{dt} = kp^2$$

$$\int_{p_0}^{p} -\frac{1}{2}\frac{dp}{p^2} = \int_0^t k dt$$

积分得

$$\frac{1}{p} - \frac{1}{p_0} = 2kt = k't$$

实验测定的总是表观速率常数，所以 $k' = 2k$。根据二级反应的半衰期与速率常数的关系式：

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_2 a}$$

$$k'(967\ \text{K}) = \frac{1}{t_{1/2} \cdot p_0} = \frac{1}{380\ \text{s} \times 156.80\ \text{kPa}} = 1.68 \times 10^{-5}\ \text{kPa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

或 $$k'(967\ \mathrm{K}) = \frac{1}{1\ 520\ \mathrm{s} \times 39.20\ \mathrm{kPa}} = 1.68 \times 10^{-5}\ \mathrm{kPa^{-1} \cdot s^{-1}}$$

同理 $$k'(1\ 030\ \mathrm{K}) = \frac{1}{t_{1/2} \cdot p_0} = \frac{1}{1\ 440\ \mathrm{s} \times 7.07\ \mathrm{kPa}} = 9.82 \times 10^{-5}\ \mathrm{kPa^{-1} \cdot s^{-1}}$$

或 $$k'(1\ 030\ \mathrm{K}) = \frac{1}{212\ \mathrm{s} \times 48.00\ \mathrm{kPa}} = 9.83 \times 10^{-5}\ \mathrm{kPa^{-1} \cdot s^{-1}}$$

(2) 运用 Arrhenius 经验式的定积分式:

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

代入实验数据:

$$\ln \frac{k(1\ 030\ \mathrm{K})}{k(967\ \mathrm{K})} = \frac{E_a}{8.314\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}}\left(\frac{1}{967\ \mathrm{K}} - \frac{1}{1\ 030\ \mathrm{K}}\right)$$

$$= \ln \frac{9.82 \times 10^{-5}\ \mathrm{kPa^{-1} \cdot s^{-1}}}{1.68 \times 10^{-5}\ \mathrm{kPa^{-1} \cdot s^{-1}}}$$

解得 $$E_a = 232.08\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$$

(3) 在 1 030 K,当压力达到 64.00 kPa 时,

$$p_{总} = \frac{3}{2}p_0 - \frac{1}{2}p = 64.00\ \mathrm{kPa}$$

$$p = 2 \times \left(\frac{3}{2}p_0 - 64.00\ \mathrm{kPa}\right) = 2 \times \left(\frac{3}{2} \times 54.00 - 64.00\right)\ \mathrm{kPa} = 34.00\ \mathrm{kPa}$$

$$t = \frac{1}{k'}\left(\frac{1}{p} - \frac{1}{p_0}\right) = \frac{1}{9.82 \times 10^{-5}\ \mathrm{kPa^{-1} \cdot s^{-1}}}\left(\frac{1}{34.00\ \mathrm{kPa}} - \frac{1}{54.00\ \mathrm{kPa}}\right)$$

$$= 110.93\ \mathrm{s}$$

23. 某溶液中的反应 A + B ⟶ P,当 A 和 B 的起始浓度为 $[\mathrm{A}]_0 = 1 \times 10^{-4}\ \mathrm{mol \cdot dm^{-3}}$,$[\mathrm{B}]_0 = 0.01\ \mathrm{mol \cdot dm^{-3}}$ 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	1.390	1.030	0.706	0.100
308 K 时 A 的吸光度	1.460	0.542	0.210	0.110

当固定 $[\mathrm{A}]_0 = 1 \times 10^{-4}\ \mathrm{mol \cdot dm^{-3}}$,改变 $[\mathrm{B}]_0$ 时,实验测得在 298 K 时,$t_{1/2}$ 随 $[\mathrm{B}]_0$ 的变化如下:

$[\mathrm{B}]_0$/(mol · dm^{-3})	0.01	0.02
$t_{1/2}$/min	120	30

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

设速率方程为 $r=k[\mathrm{A}]^{\alpha}[\mathrm{B}]^{\beta}$，试计算 α,β，速率常数 k 和实验活化能 E_a。

解：吸光度与浓度呈线性关系，所以吸光度的变化与浓度变化一致，吸光度的比值等于浓度的比值。根据题目的条件，确定反应级数拟用准级数方法把问题简化，如根据 A 和 B 的起始浓度看，显然 B 是大大过量的，可以将速率方程简化为

$$r = k[\mathrm{A}]^{\alpha}[\mathrm{B}]^{\beta} = k'[\mathrm{A}]^{\alpha}$$

假设对反应物 A 呈一级，则根据一级反应的定积分式，计算出的速率常数应有定值。分别用 298 K 和 308 K 时的实验数据计算 k' 的值。

$$k' = \frac{1}{t}\ln\frac{[A]_0 - [A]_\infty}{[A]_t - [A]_\infty}$$

$$k_1'(298\ \mathrm{K}) = \frac{1}{57\ \mathrm{min}}\ln\frac{1.390 - 0.100}{1.030 - 0.100} = 5.74\times10^{-3}\ \mathrm{min}^{-1}$$

$$k_2'(298\ \mathrm{K}) = \frac{1}{130\ \mathrm{min}}\ln\frac{1.390 - 0.100}{0.706 - 0.100} = 5.81\times10^{-3}\ \mathrm{min}^{-1}$$

$$\overline{k'}(298\ \mathrm{K}) = 5.78\times10^{-3}\ \mathrm{min}^{-1}$$

同理

$$k_1'(308\ \mathrm{K}) = \frac{1}{57\ \mathrm{min}}\ln\frac{1.460 - 0.110}{0.542 - 0.110} = 0.020\ \mathrm{min}^{-1}$$

$$k_2'(308\ \mathrm{K}) = \frac{1}{130\ \mathrm{min}}\ln\frac{1.460 - 0.110}{0.210 - 0.110} = 0.020\ \mathrm{min}^{-1}$$

$$\overline{k'}(308\ \mathrm{K}) = 0.020\ \mathrm{min}^{-1}$$

计算所得的速率常数基本为一常数，所以假设是正确的，$\alpha=1$。

当保持 A 的起始浓度不变，改变 B 的浓度时，对于一级反应，两个半衰期之间的关系为

$$r = k[\mathrm{A}]^{\alpha}[\mathrm{B}]^{\beta} = k'[\mathrm{A}]^{\alpha},\qquad k' = k[\mathrm{B}]^{\beta}$$

$$\frac{t_{1/2}(1)}{t_{1/2}(2)} = \frac{\ln 2/k_1'}{\ln 2/k_2'} = \left(\frac{[\mathrm{B}]_0(2)}{[\mathrm{B}]_0(1)}\right)^{\beta}$$

$$\frac{120\ \mathrm{min}}{30\ \mathrm{min}} = \left(\frac{0.02}{0.01}\right)^{\beta}$$

解得 $$\beta = 2$$

因为 $$r = k[\mathrm{A}]^{\alpha}[\mathrm{B}]^{\beta} = k'[\mathrm{A}]^{\alpha},\qquad k = \frac{k'}{[\mathrm{B}]_0^2}$$

$$k(298\ \mathrm{K}) = \frac{\overline{k'}(298\ \mathrm{K})}{[\mathrm{B}]_0^2} = \frac{5.78\times10^{-3}\ \mathrm{min}^{-1}}{(0.01\ \mathrm{mol}\cdot\mathrm{dm}^{-3})^2}$$

$$= 57.80\ (\mathrm{mol}\cdot\mathrm{dm}^{-3})^{-2}\cdot\mathrm{min}^{-1}$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$k(308\ \mathrm{K}) = \frac{\overline{k'}(308\ \mathrm{K})}{[\mathrm{B}]_0^2} = \frac{0.020\ \mathrm{min}^{-1}}{(0.01\ \mathrm{mol \cdot dm^{-3}})^2}$$

$$= 200.0\ (\mathrm{mol \cdot dm^{-3}})^{-2} \cdot \mathrm{min}^{-1}$$

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

$$\ln \frac{k(308\ \mathrm{K})}{k(298\ \mathrm{K})} = \frac{E_a}{8.314\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}}\left(\frac{1}{298\ \mathrm{K}} - \frac{1}{308\ \mathrm{K}}\right) = \ln \frac{200.0}{57.80}$$

解得　　$E_a = 94.72\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$

24. 通过测量系统的电导率可以跟踪如下反应：

$$CH_3CONH_2 + HCl + H_2O \xlongequal{} CH_3COOH + NH_4Cl$$

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
$\kappa/(\mathrm{S \cdot m^{-1}})$	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：强电解质的电导率在一定浓度范围内与浓度成正比关系，在强、弱电解质共存时弱电解质对电导率的贡献通常可忽略不计。这里电导率下降的原因是由于 NH_4^+ 的摩尔电导率比 H^+ 的电导率小引起的，因为 Cl^- 在反应前后没有发生变化。根据电导率的变化可知 H^+ 浓度的变化，CH_3CONH_2 和 HCl 等浓度、等体积混合，说明它们的起始浓度都相等，都为 1.0 $\mathrm{mol \cdot dm^{-3}}$。设反应中各物质的浓度变化情况如下：

$$CH_3CONH_2 + HCl + H_2O \xlongequal{} CH_3COOH + NH_4Cl$$

$t = 0$	a	a	0	0	κ_0
$t = t$	$a - x$	$a - x$	x	x	κ_t
$t = \infty$	0	0	a	a	κ_∞

$$\kappa_0 = \kappa_{H^+,0} + \kappa_{Cl^-,0} = 40.9\ \mathrm{S \cdot m^{-1}}$$

$$\kappa_\infty = \kappa_{NH_4^+,\infty} + \kappa_{Cl^-,\infty}$$

根据已知的摩尔电导率数值，电导率之比就等于摩尔电导率之比，所以

$$\frac{\kappa_{Cl^-}}{\kappa_{H^+}} = \frac{\Lambda_m(Cl^-)}{\Lambda_m(H^+)} = \frac{0.013\ 3\ \mathrm{S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}}}{0.051\ 5\ \mathrm{S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}}} = 0.258, \quad \kappa_{Cl^-} = 0.258\ \kappa_{H^+}$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$\frac{\kappa_{NH_4^+}}{\kappa_{H^+}} = \frac{\Lambda_m(NH_4^+)}{\Lambda_m(H^+)} = \frac{0.013\ 7\ S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}}{0.051\ 5\ S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}} = 0.266, \quad \kappa_{NH_4^+} = 0.266\ \kappa_{H^+}$$

$$\kappa_0 = \kappa_{H^+,0} + \kappa_{Cl^-,0} = (1 + 0.258)\kappa_{H^+,0} = 40.9\ S \cdot m^{-1}, \quad \kappa_{H^+,0} = 32.5\ S \cdot m^{-1}$$

$$\kappa_{Cl^-,0} = 0.258\ \kappa_{H^+,0} = 0.258 \times 32.5\ S \cdot m^{-1} = 8.39\ S \cdot m^{-1}$$

在反应过程中 κ_{Cl^-} 是不变的,到反应时间足够长时,H^+ 全部变成了 NH_4^+,所以

$$\kappa_\infty = \kappa_{NH_4^+,\infty} + \kappa_{Cl^-,\infty} = 0.266\ \kappa_{H^+,0} + \kappa_{Cl^-,0}$$

$$= (0.266 \times 32.5 + 8.39)\ S \cdot m^{-1} = 17.0\ S \cdot m^{-1}$$

假设反应为二级,代入反应物起始浓度相同的二级反应的定积分式,计算速率常数。第二项的浓度比用电导率之比代替:

$$k = \frac{1}{ta} \cdot \frac{x}{a - x} = \frac{1}{ta} \cdot \frac{\kappa_0 - \kappa_t}{\kappa_t - \kappa_\infty}$$

$$k_1 = \frac{1}{13\ min \times 1.0\ mol \cdot dm^{-3}} \times \frac{(40.9 - 37.4)\ S \cdot m^{-1}}{(37.4 - 17.0)\ S \cdot m^{-1}}$$

$$= 0.013(mol \cdot dm^{-3})^{-1} \cdot min^{-1}$$

同理,在 $t = 34$ min 和 $t = 50$ min 时:

$$k_2 = \frac{1}{34\ min \times 1.0\ mol \cdot dm^{-3}} \times \frac{(40.9 - 33.3)S \cdot m^{-1}}{(33.3 - 17.0)S \cdot m^{-1}}$$

$$= 0.014(mol \cdot dm^{-3})^{-1} \cdot min^{-1}$$

$$k_3 = \frac{1}{50\ min \times 1.0\ mol \cdot dm^{-3}} \times \frac{(40.9 - 31.0)S \cdot m^{-1}}{(31.0 - 17.0)S \cdot m^{-1}}$$

$$= 0.014(mol \cdot dm^{-3})^{-1} \cdot min^{-1}$$

计算所得的速率常数基本为一定值,所以假设准确,该反应为二级反应,速率常数的平均值为

$$\bar{k} = 0.014(mol \cdot dm^{-3})^{-1} \cdot min^{-1}$$

25. 设有一反应 $2A(g) + B(g) \longrightarrow G(g) + H(s)$ 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,起始总压力为 3.0 kPa,在 400 K 时,60 s 后容器中的总压力为 2.0 kPa,设该反应的速率方程为 $-\frac{dp_B}{dt} = k_p p_A^{3/2} p_B^{1/2}$,实验活化能 $E_a = 100\ kJ \cdot mol^{-1}$。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,求 50 s 后 B 的分压。

解:此题的关键是已知开始时 A 和 B 的物质的量之比为 2:1,由于温度和体积相同,所以物质的量之比就等于 A 和 B 的分压之比,这样才可以使微分式简化,积分就方便得多。

首先要写出在不同时刻各物质的压力变化(设固体的分压为零),代入微分

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

式,然后进行定积分,有了定积分式计算就方便了。

$$2A(g) + B(g) \longrightarrow G(g) + H(s)$$

$t = 0$	$p_A^0 = 2p_B^0$	p_B^0	0	0	$p_{总}^0 = 3p_B^0$
$t = t$	$2p_B$	p_B	$p_B^0 - p_B$	0	$p_{总} = p_B^0 + 2p_B$

$$p_B^0 = \frac{1}{3} p_{总}^0 = \frac{1}{3} \times 3.0\ \text{kPa} = 1.0\ \text{kPa}$$

$$p_{总} = p_B^0 + 2p_B$$

在 400 K 时,60 s 后容器中的总压力为 2.0 kPa,则

$$p_B = \frac{1}{2}(p_{总} - p_B^0) = \frac{1}{2}(2.0 - 1.0)\ \text{kPa} = 0.5\ \text{kPa}$$

已知速率方程微分式为

$$-\frac{dp_B}{dt} = k_p p_A^{3/2} p_B^{1/2}$$

$$= k_p (2p_B)^{3/2} p_B^{1/2} = 2^{3/2} k_p p_B^2 = k' p_B^2, \quad k' = 2^{3/2} k_p$$

k'是表观速率常数。进行定积分:

$$\int_{p_B^0}^{p_B} -\frac{dp_B}{p_B^2} = \int_0^t k' dt$$

积分得

$$\frac{1}{p_B} - \frac{1}{p_B^0} = k't$$

(1) 根据在 400 K 时,60 s 后容器中的总压力为 2.0 kPa,计算表观速率常数 k':

$$k' = \frac{1}{t}\left(\frac{1}{p_B} - \frac{1}{p_B^0}\right) = \frac{1}{60\ \text{s}}\left(\frac{1}{0.5\ \text{kPa}} - \frac{1}{1.0\ \text{kPa}}\right) = 0.017\ (\text{kPa} \cdot \text{s})^{-1}$$

在 400 K,t = 150 s 时,代入定积分式,计算 p_B 值:

$$\frac{1}{p_B} - \frac{1}{1.0\ \text{kPa}} = 0.017\ (\text{kPa} \cdot \text{s})^{-1} \times 150\ \text{s}$$

计算得

$$p_B = 0.28\ \text{kPa}$$

(2) 利用已知的活化能数值计算 500 K 时的表观速率常数值:

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

$$\ln \frac{k'(500\ \text{K})}{k'(400\ \text{K})} = \frac{100\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}\left(\frac{1}{400\ \text{K}} - \frac{1}{500\ \text{K}}\right) = \ln \frac{k'(500\ \text{K})}{0.017\ (\text{kPa} \cdot \text{s})^{-1}}$$

解得

$$k'(500\ \text{K}) = 6.95\ (\text{kPa} \cdot \text{s})^{-1}$$

代入定积分式,计算 500 K 时,50 s 后的 p_B 值:

$$\frac{1}{p_B} - \frac{1}{1.0\ \text{kPa}} = 6.95\ (\text{kPa} \cdot \text{s})^{-1} \times 50\ \text{s}$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

计算得 $$p_B = 0.002\ 9\ \text{kPa} = 2.9\ \text{Pa}$$

26. 气相反应合成 HBr，$H_2(g) + Br_2(g) \rightleftharpoons 2\ HBr(g)$，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，估算各基元反应之活化能：

化学键	Br—Br	H—Br	H—H
$\varepsilon/(100\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	192	364	435

解：（1）首先写出用生成物 HBr 表示的速率方程，

$$\frac{d[HBr]}{dt} = k_2[Br\cdot][H_2] + k_3[H\cdot][Br_2] - k_4[H\cdot][HBr] \qquad (a)$$

由于速率方程中有中间产物的浓度项，而这些活泼的自由原子的浓度很低，寿命很短，它们的浓度是无法测定的，所以这个速率方程也就没有意义，要用稳态近似法将中间产物的浓度用反应物浓度或生成物浓度代替。分别对[Br·]，[H·]做稳态近似：

$$\frac{d[Br\cdot]}{dt} = 2k_1[Br_2][M] - k_2[Br\cdot][H_2] + k_3[H\cdot][Br_2] + k_4[H\cdot][HBr] - 2k_5[Br\cdot]^2[M] = 0 \qquad (b)$$

$$\frac{d[H\cdot]}{dt} = k_2[Br\cdot][H_2] - k_3[H\cdot][Br_2] - k_4[H\cdot][HBr] = 0 \qquad (c)$$

(a)式 −(c)式得

$$\frac{d[HBr]}{dt} = 2k_3[H\cdot][Br_2] \qquad (d)$$

(b)式 +(c)式得

$$2k_1[Br_2][M] - 2k_5[Br\cdot]^2[M] = 0$$

$$[Br\cdot] = \left(\frac{k_1}{k_5}[Br_2]\right)^{1/2} \qquad (e)$$

用(e)式代入(c)式，整理得

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$[\mathrm{H}\cdot] = \frac{k_2[\mathrm{H_2}]\left(\frac{k_1}{k_5}\right)^{1/2}[\mathrm{Br_2}]^{1/2}}{k_3[\mathrm{Br_2}] + k_4[\mathrm{HBr}]} \tag{f}$$

将(f)式代入(d)式,整理得

$$\frac{\mathrm{d}[\mathrm{HBr}]}{\mathrm{d}t} = \frac{2k_2k_3[\mathrm{H_2}]\left(\frac{k_1}{k_5}\right)^{1/2}[\mathrm{Br_2}]^{3/2}}{k_3[\mathrm{Br_2}] + k_4[\mathrm{HBr}]} \tag{g}$$

将(g)式的分子、分母同除以 $k_3[\mathrm{Br_2}]$,得

$$\frac{\mathrm{d}[\mathrm{HBr}]}{\mathrm{d}t} = \frac{2k_2\left(\frac{k_1}{k_5}\right)^{1/2}[\mathrm{H_2}][\mathrm{Br_2}]^{1/2}}{1 + \frac{k_4[\mathrm{HBr}]}{k_3[\mathrm{Br_2}]}} = \frac{k[\mathrm{H_2}][\mathrm{Br_2}]^{1/2}}{1 + k'\frac{[\mathrm{HBr}]}{[\mathrm{Br_2}]}} \tag{h}$$

式中 $k = 2k_2\left(\frac{k_1}{k_5}\right)^{1/2}$,$k' = \frac{k_4}{k_3}$。(h)式就是用生成物 HBr 表示的速率方程,显然它是一个不具有简单级数的反应,且方程中还出现了生成物的浓度。

(2) 根据基元反应活化能的估算规则:

$E_{a.1} = E_{\mathrm{Br-Br}} = 192\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$

$E_{a.2} = E_{\mathrm{H-H}} \times 5.5\% = 435\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}} \times 5.5\% = 24\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$

$E_{a.3} = E_{\mathrm{Br-Br}} \times 5.5\% = 192\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}} \times 5.5\% = 11\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$

$E_{a.4} = E_{\mathrm{H-Br}} \times 5.5\% = 364\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}} \times 5.5\% = 20\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$

$E_{a.5} = 0$

27. 反应 $\mathrm{OCl^- + I^- \rightleftharpoons OI^- + Cl^-}$ 的可能机理如下:

(1) $\mathrm{OCl^- + H_2O \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} HOCl + OH^-}$ 快平衡($K = k_1/k_{-1}$)

(2) $\mathrm{HOCl + I^- \xrightarrow{k_2} HOI + Cl^-}$ 决速步

(3) $\mathrm{OH^- + HOI \xrightarrow{k_3} H_2O + OI^-}$ 快反应

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:因为(2)是决速步,(3)是决速步后的快反应,一般可不考虑。根据决速步(2),反应的速率可表示为

$$\frac{\mathrm{d}[\mathrm{Cl^-}]}{\mathrm{d}t} = k_2[\mathrm{HOCl}][\mathrm{I^-}]$$

HOCl 是中间产物,其浓度不知道,要用反应物(或生成物)的浓度代替。该题是快平衡后面有一个慢反应,符合用平衡态假设的条件,所以用平衡态假设近似法

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

求出中间产物的浓度与反应物浓度之间的关系。设快反应达平衡时有

$$k_1[OCl^-][H_2O] = k_{-1}[HOCl][OH^-]$$

$$[HOCl] = \frac{k_1}{k_{-1}}\frac{[OCl^-][H_2O]}{[OH^-]}$$

代入速率方程,得

$$\frac{d[Cl^-]}{dt} = k_2[HOCl][I^-] = \frac{k_1k_2}{k_{-1}}\frac{[H_2O]}{[OH^-]}[OCl^-][I^-]$$

$$= k[OCl^-][I^-]$$

$$k = \frac{k_1k_2}{k_{-1}}\frac{[H_2O]}{[OH^-]}$$

反应中 H_2O,OH^- 的浓度基本不变。根据速率常数与活化能的关系,得

$$E_a = E_{a,1} + E_{a,2} - E_{a,-1}$$

28. 反应 $A(g) + 2B(g) \longrightarrow \frac{1}{2}C(g) + D(g)$ 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:(ⅰ)当反应物的起始分压为 $p_A^0 = 26.664$ kPa,$p_B^0 = 106.66$ kPa 时,反应中 $\ln p_A$ 随时间变化率与 p_A 无关。(ⅱ)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 1.974×10^{-3} $(kPa \cdot min)^{-1}$ 和 3.948×10^{-3} $(kPa \cdot min)^{-1}$。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:首先要写出在不同时刻各物质的压力变化,代入速率方程的微分式,然后根据已知条件确定反应级数。

	$A(g) + 2B(g) \longrightarrow \frac{1}{2}C(g) + D(g)$			
$t = 0$	p_A^0	p_B^0	0	0
$t = t$	$p_A^0 - p$	$p_B^0 - 2p$	$\frac{1}{2}p$	p

已知:

$$r = -\frac{dp_A}{dt} = k_p p_A^\alpha p_B^\beta$$

$$r = -\frac{d\ln p_A}{dt} = k_p p_A^{\alpha-1} p_B^\beta$$

(1) 当 $p_A^0 = 26.664$ kPa,$p_B^0 = 106.66$ kPa 时,$\ln p_A$ 随时间变化率与 p_A 无关,即表示 $\alpha - 1 = 0$,所以 $\alpha = 1$。

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

当 $p_A^0 = 53.328\ \text{kPa}$，$p_B^0 = 106.66\ \text{kPa}$ 时，即 $p_B^0 = 2p_A^0$，$p_B = 2p_A$，代入速率方程的微分式，得

$$-\frac{dp_A}{dt} = k_p p_A^\alpha p_B^\beta = k_p p_A^\alpha (2p_A)^\beta = 2^\beta k_p p_A^{1+\beta}$$

$$-\frac{dp_A}{dt}/p_A^2 = r/p_A^2 = 2^\beta k_p p_A^{\beta-1}$$

因为反应的 r/p_A^2 为常数，说明 $\beta - 1 = 0$，所以 $\beta = 1$。则速率方程为 $r = k_p p_A p_B$。

(2) 反应在 500 K 时，表观速率常数 $k(500\ \text{K}) = 2\ k_p$，即

$$r/p_A^2 = 2k_p p_A^{1-1} = 2k_p = k(500\ \text{K}) = 1.974 \times 10^{-3}\ (\text{kPa} \cdot \text{min})^{-1}$$

则
$$k_p = k(500\ \text{K})/2 = 9.87 \times 10^{-4}\ (\text{kPa} \cdot \text{min})^{-1}$$

(3) 反应的活化能为

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

$$\ln \frac{3.948 \times 10^{-3}(\text{kPa} \cdot \text{min})^{-1}}{1.974 \times 10^{-3}(\text{kPa} \cdot \text{min})^{-1}} = \frac{E_a}{8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}\left(\frac{1}{500\ \text{K}} - \frac{1}{510\ \text{K}}\right)$$

解得
$$E_a = 147.0\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

29. 反应 $2NO(g) + H_2(g) \longrightarrow N_2O(g) + H_2O(g)$ 的速率方程为

$$\frac{dp_{N_2O}}{dt} = k_p p_{NO}^2 p_{H_2}$$

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) 求所缺半衰期数据；

(2) 求 1 093 K 时的速率常数 k；

(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) 实验 1，2 中，NO(g) 是大大过量的，所以速率方程可以简化为如下准级数反应，

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$\frac{dp_{N_2O}}{dt} = k_p p_{NO}^2 p_{H_2} \approx k'_p p_{H_2}, \qquad k'_p = k_p p_{NO}^2$$

对于准一级反应,其性质与一级反应相同,半衰期与 $H_2(g)$ 的起始压力无关,所以实验 2 的半衰期与实验 1 的相同,也等于 19.2 s,这当然是 $H_2(g)$ 的半衰期。

在实验 3,4 中,$H_2(g)$ 是大大过量的,所以速率方程可以简化为如下准级数反应:

$$\frac{dp_{N_2O}}{dt} = k_p p_{NO}^2 p_{H_2} \approx k''_p p_{NO}^2, \qquad k''_p = k_p p_{H_2}$$

对于准二级反应,其性质与二级反应相同,半衰期与 NO(g) 的起始压力成反比关系,所以实验 4 的半衰期为

$$t_{1/2}(4) = \frac{1}{ka} = \frac{1}{kp_{NO}}$$

由于实验条件相同,所以速率常数相同:

$$\frac{t_{1/2}(3)}{t_{1/2}(4)} = \frac{p^0_{NO}(4)}{p^0_{NO}(3)}, \qquad \frac{830\ s}{t_{1/2}(4)} = \frac{2.66\ kPa}{1.33\ kPa}$$

解得 $t_{1/2}(4) = 415$ s,这当然是 NO(g) 的半衰期。

(2) 在 1 093 K 时,按实验 1,2 的数据计算,因为是准一级反应,所以

$$k'_p = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \frac{\ln 2}{19.2\ s} = 0.036\ s^{-1}$$

$$k'_p = k_p p_{NO}^2, \quad k_p = \frac{k'_p}{p_{NO}^2} = \frac{0.036\ s^{-1}}{(80.0\ kPa)^2} = 5.63 \times 10^{-6}\ kPa^{-2} \cdot s^{-1}$$

按实验 3,4 的数据计算,因为是准二级反应,所以

$$k''_p = \frac{1}{t_{1/2}(3)p_{NO}} = \frac{1}{830\ s \times 1.33\ kPa} = 9.06 \times 10^{-4}\ kPa^{-1} \cdot s^{-1}$$

$$k''_p = \frac{1}{t_{1/2}(4)p_{NO}} = \frac{1}{415\ s \times 2.66\ kPa} = 9.06 \times 10^{-4}\ kPa^{-1} \cdot s^{-1}$$

$$k''_p = k_p p_{H_2}$$

$$k_p = \frac{k''_p}{p_{H_2}} = \frac{9.06 \times 10^{-4}\ kPa^{-1} \cdot s^{-1}}{80.0\ kPa} = 1.13 \times 10^{-5}\ kPa^{-2} \cdot s^{-1}$$

用实验 3,4 的数据计算所得的 k_p 值是用实验 1,2 的数据计算所得的两倍,原因是两分子 NO(g) 与一分子 $H_2(g)$ 反应,按比例算,NO(g) 的实际半衰期应是现有数据的两倍。

(3) 用实验 1,5 的数据,根据 Arrhenius 经验式的定积分式:

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

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

因为除温度外其他实验条件相同,所以

$$\frac{k_2}{k_1}=\frac{t_1}{t_2},\qquad \frac{k(1\ 113\ \mathrm{K})}{k(1\ 093\ \mathrm{K})}=\frac{t_{1/2}(1\ 093\ \mathrm{K})}{t_{1/2}(1\ 113\ \mathrm{K})}$$

$$\ln\frac{19.2\ \mathrm{s}}{10\ \mathrm{s}}=\frac{E_a}{8.314\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}}\left(\frac{1}{1\ 093\ \mathrm{K}}-\frac{1}{1\ 113\ \mathrm{K}}\right)$$

解得　　$E_a=329.9\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$

(4) $2NO(g)\underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}}N_2O_2(g)$　　(快平衡)

$N_2O_2(g)+H_2(g)\xrightarrow{k_2}N_2O(g)+H_2O(g)$　　(慢反应)

(5) $t_{1/2}=\frac{3}{2}\frac{1}{k_pp_0^2}=\frac{3}{2}\times\frac{1}{5.63\times10^{-6}\ \mathrm{kPa^{-2}\cdot s^{-1}}\times(1.33\ \mathrm{kPa})^2}$

$=1.51\times10^5\ \mathrm{s}$

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 $CO_2(g)$,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: 这是一个平行反应,由于无水乙醇是溶剂,大大过量,所以两个反应都近似可作一级反应处理。首先写出各物质的量之间的关系。

$$\underset{t=0}{A(g)}\xrightarrow{k_1}\underset{0}{B}+\underset{0}{CO_2(g)}$$

$$\underset{t=t}{a-x-y}\qquad\qquad\underset{x}{\qquad}\qquad\underset{x}{\qquad}$$

$$\underset{t=0}{A(g)}+\underset{\text{过量}}{C_2H_5OH}\xrightarrow{k_2}\underset{0}{C}+\underset{0}{H_2O}$$

$$\underset{t=t}{a-x-y}\qquad\qquad\underset{y}{\qquad}\qquad\underset{y}{\qquad}$$

速率方程的微分式为

$$r=-\frac{\mathrm{d}[A]}{\mathrm{d}t}=k_1(a-x-y)+k_2(a-x-y)=(k_1+k_2)(a-x-y)$$

得相应的定积分式为

$$\ln\frac{a}{a-x-y}=(k_1+k_2)t$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

因为是级数相同的平行反应,所以有

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{x}{y}$$

两个方程联立,可以分别求得 k_1,k_2 的值。现以 10 min 时的一组数据为例:

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a - x - y}$$

$$= \frac{1}{10\ \text{min}} \times \ln \frac{0.100\ \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}}{0.081\ 3\ \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}} = 2.07 \times 10^{-2}\ \text{min}^{-1}$$

$$x = [\text{CO}_2] = \frac{0.084\ 1\ \text{g}}{44.01\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}} \times \frac{1}{0.2\ \text{dm}^3} = 9.55 \times 10^{-3}\ \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$[\text{A}] = a - x - y$$

$$y = a - x - [\text{A}] = (0.100 - 0.009\ 55 - 0.081\ 3)\ \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$= 9.15 \times 10^{-3}\ \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{x}{y} = \frac{9.55 \times 10^{-3}\ \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}}{9.15 \times 10^{-3}\ \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}} = 1.044$$

解得 $k_1 = 1.06 \times 10^{-2}\ \text{min}^{-1}$, $k_2 = 1.01 \times 10^{-2}\ \text{min}^{-1}$

用相同的方法可以算出其他时刻的 k_1,k_2 的值,列表如下:

t/min	0	10	20	30	40	50	60
$k_1/(10^{-2}\ \text{min}^{-1})$	1.06	1.06	1.07	1.07	1.04	1.00	1.02
$k_2/(10^{-2}\ \text{min}^{-1})$	1.01	1.01	0.99	1.02	1.03	1.04	1.00

得

$$\overline{k_1} = 1.05 \times 10^{-2}\ \text{min}^{-1}, \quad \overline{k_2} = 1.01 \times 10^{-2}\ \text{min}^{-1}$$

31. 在 473 K 时,有反应 $\text{A} + 2\text{B} \longrightarrow 2\text{C} + \text{D}$,其速率方程可写成

$$r = k[\text{A}]^x[\text{B}]^y$$

实验(1):当 A,B 的起始浓度分别为 $[\text{A}]_0 = 0.010\ \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 和 $[\text{B}]_0 = 0.020\ \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 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

实验(2):当 A,B 的起始浓度相等,$[\text{A}]_0 = [\text{B}]_0 = 0.020\ \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 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 $x + y$;

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

(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: 首先写出各物质在不同时刻的浓度,

$$\begin{array}{cccccccc} & & \mathrm{A} & + & 2\mathrm{B} & \xrightarrow{k} & 2\mathrm{C} & + & \mathrm{D} \\ t=0 & & a & & b=2a & & 0 & & 0 \\ t=t & & a-z & & 2(a-z) & & 2z & & z \end{array}$$

速率方程为

$$r = k[\mathrm{A}]^x[\mathrm{B}]^y = k(a-z)^x[2(a-z)]^y = 2^y k(a-z)^{x+y}$$

(1) 已知实验数据实际是给出了两个半衰期,当 $[\mathrm{B}]_0 = 0.020\ \mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$, $t_{1/2} = 90\ \mathrm{h}$;当 $[\mathrm{B}]_0' = 0.010\ \mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$, $t_{1/2} = (217-90)\ \mathrm{h} = 127\ \mathrm{h}$。用半衰期法确定反应的总级数:

$$n = 1 + \frac{\ln(t_{1/2}/t'_{1/2})}{\ln(a'/a)}$$

$$x + y = 1 + \frac{\ln(90\ \mathrm{h}/127\ \mathrm{h})}{\ln(0.010/0.020)} = 1.5$$

总反应为 1.5 级。

(2) 根据两个初速率之比,分别求出 x,y 值:

$$\frac{r_{0,1}}{r_{0,2}} = \frac{k[\mathrm{A}]_{0,1}^x[\mathrm{B}]_{0,1}^y}{k[\mathrm{A}]_{0,2}^x[\mathrm{B}]_{0,2}^y} = \frac{(0.010)^x(0.020)^y}{(0.020)^x(0.020)^y} = (0.5)^x$$

已知 $\dfrac{r_{0,1}}{r_{0,2}} = \dfrac{1}{1.4}$

解得 $x=0.5$,所以 $y=1.0$。

(3) $r = \dfrac{\mathrm{d}z}{\mathrm{d}t} = 2^y k(a-z)^{x+y} = 2k(a-z)^{1.5}$

$$\int_0^z \frac{\mathrm{d}z}{(a-z)^{1.5}} = 2k\int_0^t \mathrm{d}t$$

$$2\left[\frac{1}{(a-z)^{1/2}} - \frac{1}{a^{1/2}}\right] = 2kt$$

$$k = \frac{1}{t}\left[\frac{1}{(a-z)^{1/2}} - \frac{1}{a^{1/2}}\right]$$

$$= \frac{1}{90\ \mathrm{h}}\left\{\frac{1}{[(0.010-0.005)\ \mathrm{mol\cdot dm^{-3}}]^{1/2}} - \frac{1}{(0.010\ \mathrm{mol\cdot dm^{-3}})^{1/2}}\right\}$$

$$= 0.046\ (\mathrm{mol\cdot dm^{-3}})^{-1/2}\cdot \mathrm{h}^{-1}$$

32. 实验测得气相反应 $\mathrm{I_2(g)} + \mathrm{H_2(g)} \xrightarrow{k} 2\mathrm{HI(g)}$ 是二级反应,在 673.2 K 时,其反应的速率常数为 $k = 9.869\times10^{-9}\ (\mathrm{kPa\cdot s})^{-1}$。现在一反应器中加入

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

50.663 kPa 的 $H_2(g)$,反应器中已含有过量的固体碘,固体碘在 673.2 K 时的蒸气压为 121.59 kPa(假定固体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: 因为反应器中含有过量的固体碘,所以可认为碘的蒸气压是一个常数,已知速率方程为

$$r = kp_{I_2}p_{H_2} = k'p_{H_2}, \qquad k' = kp_{I_2}$$

使二级反应变成对 $H_2(g)$的准一级反应,这样计算 $H_2(g)$的半衰期就很方便。

(1) $r = kp_{I_2}p_{H_2}$

$$= 9.869 \times 10^{-9}\ (\text{kPa} \cdot \text{s})^{-1} \times 121.59\ \text{kPa} \times p_{H_2} = 1.20 \times 10^{-6}\ \text{s}^{-1} \times p_{H_2}$$

对 $H_2(g)$为一级反应:

$$t_{1/2}(H_2) = \frac{\ln 2}{k'} = \frac{\ln 2}{1.20 \times 10^{-6}\ \text{s}^{-1}} = 5.78 \times 10^5\ \text{s}$$

(2) 根据反应机理,这是一个快速平衡后面有一个慢反应,符合平衡假设的近似处理条件,所以可以用平衡假设法将中间产物的浓度转换成反应物的浓度。用第二步决速步表示反应的总速率:

$$r = \frac{1}{2}\frac{\mathrm{d}[HI]}{\mathrm{d}t} = k_2 p_{H_2} p_I^2$$

根据第一步快平衡,当达到平衡时,则有

$$k_1 p_{I_2} = k_{-1} p_I^2, \qquad p_I^2 = \frac{k_1}{k_{-1}} p_{I_2} = K p_{I_2}$$

$$r = \frac{1}{2}\frac{\mathrm{d}[HI]}{\mathrm{d}t} = k_2 p_{H_2} p_I^2 = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} p_{H_2} p_{I_2} = k p_{H_2} p_{I_2}, \quad k = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}}$$

式中 k 为表观速率常数。所得速率方程是二级反应,说明该反应机理是基本合理的。

33. 在 298 K 时,下列反应可进行到底:$N_2O_5(g) + NO(g) \xrightarrow{k} 3NO_2(g)$。在 $N_2O_5(g)$和 $NO(g)$的起始压力分别为 $p^0_{N_2O_5} = 133.32$ 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 $NO(g)$的起始压力均为 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	∞

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

(1) 若反应的速率方程可表示为 $r = kp_{N_2O_5}^{x}p_{NO}^{y}$,从上面给出的数据求速率常数 k 和反应级数 x,y 的值。

(2) 如果 $N_2O_5(g)$ 和 NO(g) 的起始压力分别为 $p_{N_2O_5}^{0} = 13\ 332$ Pa, $p_{NO}^{0} = 133.32$ Pa 时,求半衰期 $t_{1/2}$ 的值。

解: 此题的特点是反应物的起始浓度在第一种情况时相差悬殊,这就可以用准级数的方法使问题简化,求出一个对浓度低的反应物的级数后,求另一个级数就容易了。

(1) 已知速率方程为

$$r = kp_{N_2O_5}^{x}p_{NO}^{y} = k'p_{N_2O_5}^{x}, \qquad k' = kp_{NO}^{y}$$

因为 $\ln p_{N_2O_5}$ 对时间 t 作图,得一直线,相应的半衰期为 2.0 h,说明对 $N_2O_5(g)$ 是呈一级反应,即 $x = 1$。根据一级反应的特点,有

$$k' = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \frac{\ln 2}{2.0\ \text{h}} = 0.35\ \text{h}^{-1}$$

当 $N_2O_5(g)$ 和 NO(g) 的起始压力均为 6 666 Pa 时,它们的消耗量也相同,则

$$p_{N_2O_5} = p_{NO}$$

$$r = k\,p_{N_2O_5}^{x}p_{NO}^{y} = kp_{N_2O_5}^{x+y}$$

根据实验数据用尝试法判断总级数 $x + y$ 的值。设 $x + y = 1$,代入一级反应的定积分式,看速率常数是否基本为一常数。因为已知的是 $t = 0, t = t, t = \infty$ 等不同时刻的总压力变化,所以用 $p_\infty - p_0$ 代表反应物的起始压力,用 $p_\infty - p_t$ 代表反应物在某时刻的压力,分别代入一级反应的定积分式:

$$k_1 = \frac{1}{t}\ln\frac{p_\infty - p_0}{p_\infty - p_t} = \frac{1}{1\ \text{h}}\ln\frac{19\ 998 - 13\ 332}{19\ 998 - 15\ 332} = 0.357\ \text{h}^{-1}$$

$$k_2 = \frac{1}{2\ \text{h}}\ln\frac{19\ 998 - 13\ 332}{19\ 998 - 16\ 665} = 0.347\ \text{h}^{-1}$$

速率常数基本为一常数,$\bar{k} = 0.35\ \text{h}^{-1}$,所以假设正确,$x + y = 1$。已知 $x = 1$,所以 $y = 0$,反应的速率方程为

$$r = kp_{N_2O_5}$$

(2) 当 $N_2O_5(g)$ 的起始压力是 NO(g) 的 100 倍时,计算的半衰期是 NO(g) 消耗一半时所需的时间。根据上面推导出的速率方程:

$$r = -\frac{\mathrm{d}p_{N_2O_5}}{\mathrm{d}t} = -\frac{\mathrm{d}p_{NO}}{\mathrm{d}t} = kp_{N_2O_5}$$

$$= 0.35\ \text{h}^{-1} \times 13\ 332\ \text{Pa} = 4\ 666\ \text{Pa}\cdot\text{h}^{-1}$$

即每小时 $N_2O_5(g)$ 和 NO(g) 各消耗 4 666 Pa。现在 NO(g) 只有 $p_{NO}^{0} = 133.32$ Pa,消耗一半所需的时间是

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$\frac{4\ 666\ \text{Pa}}{1.0\ \text{h}} = \frac{133.32\ \text{Pa}/2}{t_{1/2}}, \qquad t_{1/2} = 0.014\ \text{h}$$

NO(g)消耗一半所需的时间为 $t_{1/2}=0.014$ h。

34. 有正、逆反应均为一级的对峙反应 $A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} B$，已知其速率常数和平衡常数与温度的关系式分别为

$$\lg(k_1/\text{s}^{-1}) = -\frac{2\ 000}{T/\text{K}} + 4.0$$

$$\lg K = \frac{2\ 000}{T/\text{K}} - 4.0, \qquad K = k_1/k_{-1}$$

反应开始时，$[\text{A}]_0=0.5\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$，$[\text{B}]_0=0.05\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$。试计算：

(1) 逆反应的活化能；

(2) 400 K 时，反应 10 s 后，A 和 B 的浓度；

(3) 400 K 时，反应达平衡时，A 和 B 的浓度；

解： 此题要抓住 $K=k_1/k_{-1}$ 这个关系和 Arrhenius 经验式的微分式，从已知条件求出未知的值。

(1) 已知 $K=k_1/k_{-1}$，等式两边取对数，并考虑速率常数的单位，整理得

$$\lg(k_{-1}/\text{s}^{-1}) = \lg(k_1/\text{s}^{-1}) - \lg K$$

$$= -\frac{2\ 000}{T/\text{K}} + 4.0 - \left(\frac{2\ 000}{T/\text{K}} - 4.0\right) = -\frac{4\ 000\ \text{K}}{T} - 8.0$$

$$\frac{\text{d}\ln(k_{-1}/\text{s}^{-1})}{\text{d}T} = 2.303\frac{\text{d}\lg(k_{-1}/\text{s}^{-1})}{\text{d}T} = 2.303\times\frac{4\ 000\ \text{K}}{T^2}$$

根据 Arrhenius 经验式的微分式：

$$\frac{\text{d}\ln(k_{-1}/\text{s}^{-1})}{\text{d}T} = \frac{E_{a,-1}}{RT^2}$$

所以 $E_{a,-1} = RT^2\frac{\text{d}\ln(k_{-1}/\text{s}^{-1})}{\text{d}T} = RT^2\times 2.303\times\frac{4\ 000\ \text{K}}{T^2} = 76.59\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

(2) 当 $T=400$ K 时，

$$\lg(k_1/\text{s}^{-1}) = -\frac{2\ 000}{T/\text{K}} + 4.0 = -\frac{2\ 000}{400} + 4.0 = -1.0, \qquad k_1 = 0.1\ \text{s}^{-1}$$

$$\lg K = \frac{2\ 000}{T/\text{K}} - 4.0 = \frac{2\ 000}{400} - 4.0 = 1.0, \qquad K = 10$$

$$k_{-1} = \frac{k_1}{K} = \frac{0.1\ \text{s}^{-1}}{10} = 0.01\ \text{s}^{-1}$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} B$$

$t = 0 \quad a \quad b$

$t = t \quad a - x \quad b + x$

$$r = \frac{dx}{dt} = k_1(a - x) - k_{-1}(b + x)$$

代入已知数据，

$$\frac{dx}{dt} = [0.1 \times (0.5\ \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} - x) - 0.01 \times (0.05\ \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} + x)]\text{s}^{-1}$$

$$= (0.049\ 5\ \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} - 0.11x)\ \text{s}^{-1}$$

$$\int_0^x \frac{dx}{(0.049\ 5\ \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} - 0.11x)\ \text{s}^{-1}} = \int_0^t dt$$

积分得

$$\ln \frac{0.049\ 5\ \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}}{0.049\ 5\ \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} - 0.11x} = (0.11\ \text{s}^{-1})t = 0.11\ \text{s}^{-1} \times 10\ \text{s} = 1.1$$

解得 $x = 0.30\ \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

剩余 A 和 B 的浓度为

$$a - x = (0.50 - 0.30)\ \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} = 0.20\ \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$b + x = (0.05 + 0.30)\ \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} = 0.35\ \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

(3) 达平衡时：

$$\frac{dx}{dt} = 0, \qquad k_1(a - x_e) = k_{-1}(b + x_e)$$

$$0.1\ \text{s}^{-1} \times (0.5\ \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} - x_e) = 0.01\ \text{s}^{-1} \times (0.05\ \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} + x_e)$$

解得 $x_e = 0.45\ \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

剩余 A 和 B 的浓度为

$$a - x = (0.50 - 0.45)\ \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} = 0.05\ \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$b + x = (0.05 + 0.45)\ \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} = 0.50\ \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

35. 已知组成蛋白质的卵白朊的热变作用为一级反应，其活化能约为 $E_a = 85\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$。在与海平面同高度处的沸水中，“煮熟”一个蛋需要 10 min，试求在海拔 2 213 m 高的山顶上的沸水中，“煮熟”一个蛋需要多长时间？设空气组成的体积分数 $N_2(g)$ 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 293.2 K，已知水的正常汽化热为 $2.278\ \text{kJ} \cdot \text{g}^{-1}$。

解： 首先根据空气按高度分布公式，计算出 2 213 m 高山顶上空气的压力，然后用 Clausius - Clapeyron 方程计算那里水的沸点，再用 Arrhenius 公式计算在此沸点时的速率常数，速率常数之比就等于所需时间的反比，这样才能估计出高

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

山上“煮熟”一个蛋所需的时间。

根据空气组成的体积分数计算空气的平均摩尔质量：

$$M_{空气} = M_{N_2} \times 0.80 + M_{O_2} \times 0.20$$

$$= (28 \times 0.80 + 32 \times 0.20)\ \mathrm{g \cdot mol} = 28.8\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}}$$

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

$$= 101.325\ \mathrm{kPa} \times \exp\left(-\frac{28.8 \times 10^{-3}\ \mathrm{kg \cdot mol^{-1}} \times 9.8\ \mathrm{m \cdot s^{-2}} \times 2\,213\ \mathrm{m}}{8.314\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}} \times 293.2\ \mathrm{K}}\right)$$

$$= 78.42\ \mathrm{kPa}$$

$$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{\Delta_r H_m}{R}\left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right)$$

$$\ln \frac{78.42}{101.325} = \frac{2\,278\ \mathrm{kJ \cdot g^{-1}} \times 18.0\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}}}{8.314\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}}\left(\frac{1}{373.2\ \mathrm{K}} - \frac{1}{T}\right)$$

解得 $$T = 366.1\ \mathrm{K}$$

运用 Arrhenius 定积分式：

$$\ln \frac{k}{k_0} = \frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right)$$

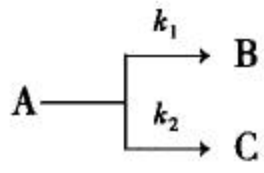
$$\ln \frac{k}{k_0} = \frac{85\,000\ \mathrm{J \cdot mol^{-1}}}{8.314\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}}\left(\frac{1}{373.2\ \mathrm{K}} - \frac{1}{366.4\ \mathrm{K}}\right), \qquad \frac{k}{k_0} = 0.601$$

$$\frac{k}{k_0} = \frac{t_0}{t} = 0.601$$

$$t = \frac{t_0}{0.601} = \frac{10\ \mathrm{min}}{0.601} = 16.6\ \mathrm{min}$$

在海拔 2 213 m 高山上，“煮熟”一个蛋需要 16.6 min。

36. 反应物 A 同时生成主产物 B 及副产物 C，反应均为一级：



已知 $k_1 = 1.2 \times 10^3 \exp\left(-\frac{90\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}}{RT}\right)$，$k_2 = 8.9 \exp\left(-\frac{80\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}}{RT}\right)$。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 B 含量为 99.5% 的产品？

解：（1）将两个速率常数的表示式相除，因为对于开始无产物存在的平行反应有

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{x_1}{x_2}$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

所以有

$$\frac{k_1}{k_2}=\frac{x_1}{x_2}=\frac{1.2\times10^3}{8.9}\exp\left[-\frac{(90-80)\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}{RT_1}\right]$$

等式两边取对数,并代入相应数据,得

$$\ln\frac{0.9}{0.1}=\ln\frac{1.2\times10^3}{8.9}-\frac{10\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}{8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times T_1}$$

解得 $$T_1=444\ \text{K}$$

即温度需大于 444 K,才能使 B 含量大于 90%。同理,

$$\ln\frac{0.95}{0.05}=\ln\frac{1.2\times10^3}{8.9}-\frac{10\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}{8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times T_2}$$

解得 $$T_2=614\ \text{K}$$

即温度需大于 614 K,才能使 B 含量大于 95%。

(2) 若要得到 B 含量为 99.5% 的产品,则

$$\ln\frac{0.995}{0.005}=\ln\frac{1.2\times10^3}{8.9}-\frac{10\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}{8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times T_3}$$

所得温度为不合理数值,意味着不可能得到 B 含量为 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 $C_2H_4(g)+\frac{1}{2}O_2(g)\xrightarrow{k_1}C_2H_4O(g)$

② $C_2H_4(g)+3O_2(g)\xrightarrow{k_2}2CO_2(g)+2H_2O(g)$

在 298 K 时物质的标准摩尔生成 Gibbs 自由能数据如下:

物质	$C_2H_4O(g)$	$C_2H_4(g)$	$CO_2(g)$	$H_2O(g)$
$\Delta_fG_m^\ominus/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	−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,$E_{a,1}=63.6\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,$E_{a,2}=82.8\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,而且可以控制 $C_2H_4O(g)$ 的进一步氧化的速率极低。

(1) 请从热力学观点,讨论乙烯氧化生产环氧乙烷之可能性。

(2) 求 $T_1=298\ \text{K}$,$T_2=503\ \text{K}$ 时,两反应的速率之比值 r_1/r_2。

(3) 从动力学观点,讨论乙烯氧化生产环氧乙烷是否可行? 并据计算结果讨论应如何选择反应温度?

解: (1) $\Delta_rG_m^\ominus(①)=\sum_B\nu_B\Delta_fG_m^\ominus(B)$

$$=(-13.1-68.1)\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}=-81.2\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_rG_m^\ominus(②)=[2\times(-394.4-228.6)-68.1]\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$= -1\ 314.1\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

从热力学观点看，由于 $\Delta_r G_m^\ominus$(②)≪$\Delta_r G_m^\ominus$(①)，所以反应主要按②式进行，直接生成 $C_2H_4O(g)$ 的可能性极小。

(2) 因为两个平行反应的条件和级数相同，可视为指前因子相同，运用Arrhenius指数式，得

$$\frac{r_1}{r_2} = \frac{k_1}{k_2} = \exp\left(-\frac{E_{a,1} - E_{a,2}}{RT}\right)$$

当 $T_1 = 298$ K 时：

$$\frac{r_1}{r_2} = \exp\left[-\frac{(63.6 - 82.8) \times 10^3}{8.314 \times 298}\right] = 2\ 320$$

当 $T_2 = 503$ K 时：

$$\frac{r_1}{r_2} = \exp\left[-\frac{(63.6 - 82.8) \times 10^3}{8.314 \times 503}\right] = 98.6$$

(3) 从动力学的角度看，$\frac{r_1}{r_2}$的数值很大，生成 $C_2H_4O(g)$ 还是有可能的。因为 $E_{a,2} > E_{a,1}$，降低温度对生成 $C_2H_4O(g)$ 有利。

四、自测题和答案

Ⅰ. 选择题

1. 某化学反应的方程式为 $2A \longrightarrow P$，则在动力学研究中表明该反应为(　　)。

(a) 二级反应　　(b) 基元反应

(c) 双分子反应　　(d) 以上都无法确定

2. 某化学反应为 $2A + B \xrightarrow{k} P$，实验测定其速率常数为 $k = 0.25\ (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$，则该反应的级数为(　　)。

(a) 零级反应　　(b) 一级反应

(c) 二级反应　　(d) 三级反应

3. 某一基元反应为 $mA \longrightarrow P$，动力学方程为 $r = k[A]^m$，[A]的单位是 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$，时间的单位是 s，则 k 的单位是(　　)。

(a) $\text{mol}^{(1-m)} \cdot \text{dm}^{3(m-1)} \cdot \text{s}^{-1}$　　(b) $\text{mol}^{-m} \cdot \text{dm}^{3m} \cdot \text{s}^{-1}$

(c) $\text{mol}^{(m-1)} \cdot \text{dm}^{3(1-m)} \cdot \text{s}^{-1}$　　(d) $\text{mol}^{m} \cdot \text{dm}^{-3m} \cdot \text{s}^{-1}$

4. 某气相反应在 400 K 时的 $k_p = 10^{-3}\ \text{kPa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$，若用 k_c 表示应等于(　　)。

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

(a) $3\ 326(\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3})^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ (b) $3.326(\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3})^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$

(c) $3.01\times10^{-4}(\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3})^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ (d) $3.01\times10^{-7}(\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3})^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$

5. 某反应,当反应物反应掉$\frac{5}{9}$所需时间是它反应掉$\frac{1}{3}$所需时间的 2 倍,则该反应是(　　)。

(a) $\frac{3}{2}$级反应 (b) 二级反应

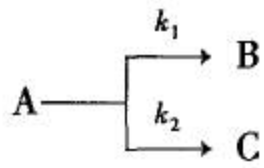
(c) 一级反应 (d) 零级反应

6. 半衰期为 10 天的某放射性元素净重 8 g,40 天后其净重为(　　)。

(a) 4 g (b) 2 g

(c) 1 g (d) 0.5 g

7. 有两个都是一级反应的平行反应:



下列说法错误的是(　　)。

(a) $k_{总}=k_1+k_2$ (b) $E_{总}=E_1+E_2$

(c) $k_1/k_2=[\text{B}]/[\text{C}]$ (d) $t_{1/2}=\frac{\ln 2}{k_1+k_2}$

8. 两个活化能不相同的反应,如 $E_1<E_2$,且都在相同的升温区内升温,则(　　)。

(a) $\frac{\text{d}\ln k_2}{\text{d}T}>\frac{\text{d}\ln k_1}{\text{d}T}$ (b) $\frac{\text{d}\ln k_2}{\text{d}T}<\frac{\text{d}\ln k_1}{\text{d}T}$

(c) $\frac{\text{d}\ln k_2}{\text{d}T}=\frac{\text{d}\ln k_1}{\text{d}T}$ (d) 不能确定

9. 某反应的活化能为 $E_a=83.63\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,在 300 K 时,每增加 1.0 K ,反应速率常数增加的百分数为(　　)。

(a) 5% (b) 50%

(c) 11.2% (d) 20%

10. 有一个 1 -1 级对峙反应 $\text{A}\underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}}\text{B}$,由纯 A 开始,当进行到 A 和 B 的浓度相等时,时间与速率常数的关系式为(　　)。

(a) $t=\ln\frac{k_{-1}}{k_1}$ (b) $t=\frac{1}{k_1-k_{-1}}\ln\frac{k_1}{k_{-1}}$

(c) $t=\frac{1}{k_1+k_{-1}}\ln\frac{k_1}{k_1-k_{-1}}$ (d) $t=\frac{1}{k_1+k_{-1}}\ln\frac{2k_1}{k_1-k_{-1}}$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

11. 某复杂反应的表现速率常数 k 与各基元反应速率常数之间的关系为 $k=k_2\left(\frac{k_1}{2k_4}\right)^{1/2}$，则表观活化能 E_a 与各基元反应活化能之间的关系为(　　)。

(a) $E_a=E_2+\frac{1}{2}(E_1-2E_4)$　　(b) $E_a=E_2+(E_1-E_4)^{1/2}$

(c) $E_a=E_2+\frac{1}{2}(E_1-E_4)$　　(d) $E_a=E_2\left(\frac{E_1}{2E_4}\right)^{1/2}$

12. 某等容反应的热效应为 $Q_V=50\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，则反应的实验活化能 E_a 值为(　　)。

(a) $E_a\geqslant 50\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$　　(b) $E_a<50\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

(c) $E_a=-50\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$　　(d) 无法确定

13. 反应 A + B ⟶ C 的起始浓度和初速如下：

$[A]_0/(\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3})$	$[B]_0/(\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3})$	$r_0/(\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3})$
1.0	1.0	0.15
2.0	1.0	0.30
3.0	1.0	0.45
1.0	2.0	0.15
1.0	3.0	0.15

则此反应的速率方程为(　　)。

(a) $r=k[B]$　　(b) $r=k[A][B]$

(c) $r=k[A][B]^2$　　(d) $r=k[A]$

14. 某二级反应，反应消耗 1/3 需时间 10 min，若再消耗 1/3 还需时间为(　　)。

(a) 10 min　　(b) 20 min

(c) 30 min　　(d) 40 min

15. 某具有简单级数的反应，$k=0.1\ (\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3})^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$，反应物起始浓度为 0.1 $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$，当反应速率降至起始速率的 1/4 时，所需时间为(　　)。

(a) 0.1 s　　(b) 333 s　　(c) 30 s　　(d) 100 s

16. 已知某总包反应 2A + B ⟶ D + E 的反应机理为

(1) $2A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} G$

(2) $G+B \xrightarrow{k_2} D+E$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

用稳态近似法用产物 E 表示的反应速率表示式 $r=\frac{\mathrm{d}[\mathrm{E}]}{\mathrm{d}t}$ 为(　　)。

(a) $k_2[\mathrm{G}][\mathrm{B}]$　　(b) $\frac{k_1k_2}{k_{-1}}[\mathrm{A}]^2[\mathrm{B}]$

(c) $\frac{k_1k_2[\mathrm{A}]^2[\mathrm{B}]}{k_{-1}+k_2[\mathrm{B}]}$　　(d) $\frac{k_1k_2[\mathrm{A}]^2[\mathrm{B}]}{k_2[\mathrm{B}]}$

Ⅱ. 计算题

1. 某药物的有效成分若分解掉 30% 即为失效。若在 276 K 时,保存期为 2 年。如果将该药物在 298 K 时放置 14 天,试通过计算说明此药物是否已失效。已知分解活化能 $E_a=130\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$,并设该药物分解百分数与浓度无关。

2. 将纯的 $\mathrm{BHF_2(g)}$ 引入恒温在 292 K 的密闭真空容器中,发生如下反应:

$$6\mathrm{BHF_2(g)}\longrightarrow\mathrm{B_2H_6(g)}+4\mathrm{BF_3(g)}$$

不论起始压力如何,发现 1 h 后反应物的分解分数都是 8%。试求:

(1) 反应级数;

(2) 速率常数;

(3) 当起始压力为 101.325 kPa 时,求 2 h 后容器中的总压力。

3. 已知反应 $\mathrm{A_2+B_2}\longrightarrow 2\mathrm{AB}$,设其速率方程可表示为 $r=k[\mathrm{A_2}]^{\alpha}[\mathrm{B_2}]^{\beta}\cdot[\mathrm{AB}]^{\gamma}$。在 300 K 时测定如下数据,试根据实验结果确定反应级数 α,β,γ 的值。

实验编号	$[\mathrm{A_2}]_0$ /(mol · dm^{-3})	$[\mathrm{B_2}]_0$ /(mol · dm^{-3})	$[\mathrm{AB}]_0$ /(mol · dm^{-3})	初速率 r_0
1	0.1	0.1	2	r_0
2	0.1	0.4	2	$8\ r_0$
3	0.2	0.4	2	$16\ r_0$
4	0.1	0.2	3	$1.88\ r_0$

4. 已知 $\mathrm{N_2O_5}$ 的分解反应机理为

$$\mathrm{N_2O_5}\underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}}\mathrm{NO_2}+\mathrm{NO_3}$$

$$\mathrm{NO_2}+\mathrm{NO_3}\xrightarrow{k_2}\mathrm{NO_2}+\mathrm{O_2}+\mathrm{NO}$$

$$\mathrm{NO}+\mathrm{NO_3}\xrightarrow{k_3}2\mathrm{NO_2}$$

(1) 用稳态近似法证明它在表观上为一级反应。

(2) 在 298 K 时,$\mathrm{N_2O_5}$ 分解的半衰期为 342 min,求表观速率常数和分解完

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

成 80% 所需的时间。

5. 有反应 $A(g) \underset{k_{-2}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} B(g) + C(g)$，在不同温度时测得其正、逆反应的速率常数如下：

T/K	300	310
k_1/s^{-1}	3.50×10^{-3}	7.00×10^{-3}
$k_{-2}/[(100\ kPa)^{-1} \cdot s^{-1}]$	7.00×10^{-7}	1.40×10^{-6}

试计算：

（1）在 300 K 时的经验平衡常数 K_p 和标准平衡常数 $K_p^{\ominus}$；

（2）正、逆反应的活化能 $E_{a,1}$ 和 $E_{a,-2}$；

（3）该反应的摩尔反应焓的变化值 $\Delta_r H_m$；

（4）设反应开始时只有 A(g)，且 $p_A^0 = 100$ kPa，当系统总压达到 $p_{总} = 150$ kPa 时所需的时间(可适当近似)。

自测题答案

Ⅰ. 1—d； 2—c； 3—a； 4—b； 5—c； 6—d； 7—b； 8—a；
9—c； 10—d； 11—c； 12—a； 13—d； 14—c； 15—d； 16—c

Ⅱ. 1—已失效。在 298 K 时只能保存 11.1 天

2—(1) 一级； (2) $k = 0.083\ h^{-1}$； (3) $p_{总} = 98.7$ kPa

3—$\alpha = 1, \beta = 1.5, \gamma = 1$

4—(1) $[NO_3] = \dfrac{k_1[N_2O_5]}{(2k_2 + k_{-1})[NO_2]}$

$$r = k_2[NO_2][NO_3] = k[N_2O_5], \quad k = \frac{k_1 k_2}{2k_2 + k_{-1}}$$

(2) $k = 2.03 \times 10^{-3}\ min^{-1}$， $t = 793$ min

5—(1) $K_p = 5.0 \times 10^5$ kPa，$K_p^{\ominus} = 5.0 \times 10^3$

(2) $E_{a,1} = 52.75\ kJ \cdot mol^{-1}$， $E_{a,-2} = 52.75\ kJ \cdot mol^{-1}$

(3) $\Delta_r H_m = 0$

(4) $t = 198$ s(忽略逆反应)

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

第十二章　化学动力学基础(二)

一、基本公式和内容提要

1. 分子互碰频率

(1) 不同分子互碰频率

$$Z_{AB} = \pi d_{AB}^2 \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}} n_A n_B \qquad (12-1-1)$$

$$Z_{AB} = \pi d_{AB}^2 L^2 \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}} c_A c_B \qquad (12-1-2)$$

(2) 相同分子互碰频率

$$Z_{AA} = 2\pi d_{AA}^2 \sqrt{\frac{RT}{\pi M_A}} n_A^2 \qquad (12-1-3)$$

$$Z_{AA} = 2\pi d_{AA}^2 L^2 \sqrt{\frac{RT}{\pi M_A}} c_A^2 \qquad (12-1-4)$$

2. 有效碰撞分数

$$q = e^{-\frac{E_c}{RT}}, \qquad E_c = E_a - \frac{1}{2}RT$$

$$k = \pi d_{AB}^2 L \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}} e^{-\frac{E}{RT}} = A e^{-\frac{E}{RT}}, \qquad A = \pi d_{AB}^2 L \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}} \qquad (12-2)$$

3. 碰撞参数与碰撞截面

$$b = d_{AB} \sin\theta$$

$$\sigma_c = \int_0^{b_{max}} 2\pi b db = \pi b_{max}^2 = \pi d_{AB}^2 \qquad (12-3)$$

4. 简单碰撞理论计算速率常数公式

(1) 对不同分子反应

$$k_{SCT}(T) = \pi d_{AB}^2 L \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi\mu}} \exp\left(-\frac{\varepsilon_c}{k_B T}\right)$$

或

$$k_{SCT}(T) = \pi d_{AB}^2 L \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}} \exp\left(-\frac{E_c}{RT}\right) \qquad (12-4-1)$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

（2）对相同分子反应

$$k_{SCT}(T) = \frac{\sqrt{2}}{2}\pi d_{AA}^2 L\sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m_A}}\exp\left(-\frac{\varepsilon_c}{k_B T}\right) \tag{12-4-2}$$

或

$$k_{SCT}(T) = \frac{\sqrt{2}}{2}\pi d_{AA}^2 L\sqrt{\frac{8RT}{\pi M_A}}\exp\left(-\frac{E_c}{RT}\right)$$

5. 过渡态理论

（1）平衡假设

$$A + B{-}C \longrightarrow A{-}B + C$$

$$A + B{-}C \overset{K_c^{\neq}}{\rightleftharpoons} [A\cdots B\cdots C]^{\neq} \longrightarrow A{-}B + C$$

$$K_c^{\neq} = \frac{[A\cdots B\cdots C]^{\neq}}{[A][B{-}C]} \tag{12-5-1}$$

（2）用统计热力学方法计算平衡常数和速率常数

$$K_c^{\neq} = \frac{[A\cdots B\cdots C]^{\neq}}{[A][B{-}C]} = \frac{q^{\neq}}{q_A q_B} = \frac{f^{\neq}}{f_A f_B}\exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right) \tag{12-5-2}$$

$$k = \frac{k_B T}{h}\frac{f^{\neq\prime}}{f_A f_{BC}}\exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right) \tag{12-5-3}$$

$$k = \frac{k_B T}{h}\frac{f^{\neq\prime}}{\prod f_B}\exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right) \tag{12-5-4}$$

$$k = \frac{k_B T}{h}\frac{(f_t^3 f_r^3 f_v^{3(N_A+N_B)-7})^{\neq}}{(f_t^3 f_r^3 f_v^{3N_A-6})_A (f_t^3 f_r^3 f_v^{3N_B-6})_B}\exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right) \tag{12-5-5}$$

（3）用热力学方法计算速率常数

$$k = \frac{k_B T}{h}(c^{\ominus})^{1-n}\exp\left[-\frac{\Delta_r^{\neq} G_m^{\ominus}(c^{\ominus})}{RT}\right] \tag{12-5-6}$$

$$k = \frac{k_B T}{h}(c^{\ominus})^{1-n}\exp\left[\frac{\Delta_r^{\neq} S_m^{\ominus}(c^{\ominus})}{R}\right]\exp\left[-\frac{\Delta_r^{\neq} H_m^{\ominus}(c^{\ominus})}{RT}\right] \tag{12-5-7}$$

（4）诸能量之间的关系

凝聚相反应：

$$E_a = \Delta_r^{\neq} H_m^{\ominus} + RT \tag{12-5-8}$$

有理想气体参与的反应（$\sum_B \nu_B^{\neq}$是气相反应物形成活化络合物时气体物质系数的代数和，$n = 1 - \sum_B \nu_B^{\neq}$）：

$$E_a = \Delta_r^{\neq} H_m^{\ominus} + \left(1 - \sum_B \nu_B^{\neq}\right)RT = \Delta_r^{\neq} H_m^{\ominus} + nRT \tag{12-5-9}$$

（5）过渡态理论计算指前因子的公式

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$A = \frac{k_B T}{h} e^n (c^\ominus)^{1-n} \exp\left[\frac{\Delta_r^{\neq} S_m^\ominus (c^\ominus)}{R}\right] \qquad (12-5-10)$$

6. 原盐效应

$$\lg \frac{k}{k_0} = 2 z_A z_B A \sqrt{I} \qquad (12-6)$$

7. 弛豫时间与速率常数的关系

(1) 1-1 级对峙反应

$$\tau = \frac{1}{k_1 + k_{-1}} \qquad (12-7-1)$$

(2) 1-2 级对峙反应

$$\tau = \frac{1}{k_1 + 2k_{-2} x_e} \qquad (12-7-2)$$

8. 光化学反应

(1) 量子效率

$$\phi = \frac{\text{反应物分子消失数目}}{\text{吸收光子数目}} = \frac{\text{反应物消失的物质的量}}{\text{吸收光子物质的量}} \qquad (12-8-1)$$

(2) 量子产率

$$\phi' = \frac{\text{产物分子生成数目}}{\text{吸收光子数目}} = \frac{\text{产物生成的物质的量}}{\text{吸收光子物质的量}} \qquad (12-8-2)$$

$$\phi = \frac{r}{I_a} \qquad (12-8-3)$$

9. 酶催化反应

$$K_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1} = \frac{[E][S]}{[ES]}$$

$$\frac{1}{r} = \frac{K_M}{r_m} \cdot \frac{1}{[S]} + \frac{1}{r_m} \qquad (12-9)$$

在动力学的发展过程中先后形成了碰撞理论、过渡态理论和单分子反应理论等动力学基本理论，每种理论都有自己的模型、引入的一些假设和计算宏观反应速率常数的公式。由于实际反应的复杂性，所假想的模型和引入的假设与实际分子的反应系统不完全相同，所以使计算的结果与实验测定值不完全相符，有时相差很大，所以又引入一些校正因子。动力学理论确实能反映一些实验事实，对 Arrhenius 经验公式中的常数做了理论说明，但由于所选模型不能完全代表结构复杂的实际分子，有的计算太复杂，使理论的应用受到一定的限制，有待于进一步完善。

简单碰撞理论以硬球为模型，借助气体分子动理论，把气相反应看作是两个球形分子激烈碰撞的结果，根据碰撞频率和引入的碰撞截面、碰撞参数、反应截

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

面、反应阈能和有效碰撞分数等基本概念，导出了计算宏观反应速率常数的公式，计算值与球形分子反应的实验测定值基本相符。碰撞理论描绘了一幅虽然粗糙但十分明确的反应图像，能对 Arrhenius 经验公式中的指前因子和活化能做理论的说明，这是碰撞理论的成功之处。但由于模型过于简单，对于复杂分子反应，计算值与理论计算值相差甚远，于是不得不引入概率因子 P 进行校正。由于概率因子的变化范围太大，阈能的数值还要依赖实验测定的活化能计算，所以使碰撞理论的应用受到一定的限制。

过渡态理论所选的模型是势能面，根据反应过程中分子之间的核间距不同因而势能也不同的原理，画出一个三维的势能面。引入反应物与活化络合物之间能较快地达成平衡，活化络合物的分解是反应的决速步等假定，导出了用统计热力学的方法和化学热力学的方法计算速率常数的公式。过渡态理论原则上可以根据分子的结构数据计算速率常数，所以又称为绝对反应速率理论，因理论认为从反应物到生成物必须经过一个活化络合物的过渡状态，所以又称为活化络合物理论。但是对于多原子分子的反应系统，量子力学的计算尚有困难，活化络合物的构型也不容易确定，使过渡态理论的应用受到一定的限制。

单分子反应理论接受了碰撞理论和过渡态理论的一些观点，对单分子反应中出现的时滞现象和为什么会出现不同级数的反应等做了合理的解释。

在溶液中进行的反应由于溶剂的干扰，要比气相反应复杂。笼效应是由于溶剂分子的物理阻隔引起的，原盐效应是由于溶液中的离子强度造成的。另外，溶剂的介电常数、溶剂的极性和溶剂化效应等都可能影响化学反应的速率。

对于常规方法无法测量的快速反应要用特殊的方法，用得较多的是弛豫法。对于一个平衡系统，用快速扰动（突然改变温度、压力、浓度等）使之偏离平衡，测量在新条件下趋于平衡的弛豫时间，然后计算正、逆反应的速率常数，显然正、逆反应的速率常数相差极大。闪光光解法的主要优点是可利用闪烁时间要比检测的物种的寿命短得多的强闪光灯，因而曾发现了许多反应的中间产物（自由基），并能有效地研究反应极快的原子复合反应动力学。

光化学反应的特点是：（ⅰ）光化学反应的初级过程一般对反应物呈零级，反应速率等于吸收光子的速率；（ⅱ）在等温、等压的条件下，可以进行 $\Delta_r G_m > 0$ 的反应；（ⅲ）光化学反应的平衡常数与吸收光的强度有关，不能用热力学中的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 计算；（ⅳ）光化学反应的速率受温度的影响不大，有时会出现负温度系数现象。在光化学反应中，激发态分子跃迁到基态所放出的辐射称为化学发光，由于这种辐射的温度较低，故称为化学冷光，荧光和磷光都是化学冷光。在光化学反应中，发生反应的分子数与吸收的光子数之比称为量子效率，这个数值可能小于 1，等于 1，有时可能因引发了一个链反应而远远大于 1。

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

有些物质能吸收一定波长的辐射,然后把光能传递给反应物,使反应物发生作用,而本身在反应的前后并不发生变化,则这样的外加物质就叫做感光剂。汞蒸气是氢分解的感光剂,叶绿素是使植物发生光合作用的感光剂。

催化剂改变反应速率的本质是改变了反应的历程,大大降低了反应的表观活化能,所以催化反应一定是复杂反应。催化剂不改变反应的平衡常数,它只是同时加快正、逆反应的速率,使平衡提早到达。

二、思考题和例题

(一) 思考题

1. 简述碰撞理论和过渡态理论所用的模型、基本假设和优缺点。

2. 碰撞理论中的阈能 E_c 的物理意义是什么? 与 Arrhenius 活化能 E_a 在数值上有何关系?

3. 碰撞理论中为什么要引入概率因子 P ,P 小于 1 的主要原因是什么?

4. 有一双分子气相反应 $A(g) + B(g) \longrightarrow P(g)$,如用简单碰撞理论计算其指前因子,所得的数量级约为多少?

5. 过渡态理论中的活化焓 $\Delta_r^{\neq} H_m^{\ominus}$ 与 Arrhenius 活化能 E_a 在物理意义和数值上各有何不同? 如有一气相反应 $A(g) + BC(g) \longrightarrow AB(g) + C(g)$,试导出 $\Delta_r^{\neq} H_m^{\ominus}$ 与 E_a 之间的关系。若反应为 $A(g) + B(l) \longrightarrow P(g)$,则 $\Delta_r^{\neq} H_m^{\ominus}$ 与 E_a 之间的关系又将如何?

6. 在常温下,过渡态理论中的普适因子 $\frac{k_B T}{h}$ 的单位是什么? 数量级约为多少?

7. 试证明气相基元反应 $A(g) + B(g) \longrightarrow 2C(g)$ 的指前因子为

$$A = \frac{k_B T}{h} e^2 (c^{\ominus})^{-1} \exp\left(\frac{\Delta_r^{\neq} S_m^{\ominus}}{R}\right)$$

若气相基元反应为 $2A(g) \longrightarrow C(g)$ 或 $A(g) + 2B(g) \longrightarrow C(g)$,$A$ 的表示式又将如何?

8. 溶剂对化学反应的速率有哪些影响(包括物理方面和化学方面)? 所谓“笼效应”和“遭遇”其含义是什么? 原盐效应与离子所带电荷及离子强度有何关系? 对下述几个反应,若增加溶液中的离子强度,则其反应速率常数是增大、减小还是不变?

(1) $NH_4^+ + CNO^- \rightleftharpoons CO(NH_2)_2$

(2) $CH_3COOC_2H_5 + OH^- \longrightarrow P$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

(3) $S_2O_3^{2-} + I^- \longrightarrow P$

9. 常用的测试快速反应的方法有哪些？用弛豫法测定快速反应的速率常数，实验中主要是测定什么数据？弛豫时间的含义是什么？请推导对峙反应 $A(g) + B(g) \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} G(g) + H(g)$ 的弛豫时间 τ 与 k_2, k_{-2} 之间的关系。

10. 化学反应动力学分为总包反应、基元反应和态－态反应三个层次，何谓态－态反应？它与宏观反应动力学的主要区别是什么？当前研究分子反应动态学的主要实验方法有哪几种？

11. 何谓通－速－角等高图？在质心坐标系中，相对于入射分子束的方向，产物分子散射的角度分布有哪几种基本类型？从产物的角度分布可获得哪些关于微观反应的信息。

12. 通过交叉分子束实验可研究态－态反应，其装置主要由哪几部分组成？何谓红外化学发光和激光诱导荧光？它们在化学反应动力学的研究中有何作用？

13. 何谓受激单重态和三重态？荧光与磷光有何异同？电子激发态和能量衰减通常有多少种方式？

14. 何谓量子产率？光化学反应与热反应相比有哪些不同之处？有一光化学初级反应为 $A + h\nu \longrightarrow P$，设单位时间、单位体积吸光的强度为 I_a，试写出该初级反应的速率表示式。若 A 的浓度增加一倍，速率表示式有何变化？

15. 催化反应与非催化反应相比，有哪些特点？某一反应在一定条件下的平衡转化率为 25.3%，当有某催化剂存在时，反应速率增加了 20 倍。若保持其他条件不变，问转化率为多少？催化剂能加速反应的本质是什么？

16. 溴和丙酮在水溶液中发生如下反应：

$$CH_3COCH_3(aq) + Br_2(aq) \longrightarrow CH_3COCH_2Br(aq) + HBr(aq)$$

实验得出的动力学方程对 Br_2 为零级，所以说反应中 Br_2 起了催化剂作用。这种说法对不对？为什么？如何解释这样的实验事实。

17. 简述酶催化反应的一般历程、动力学处理方法和特点。

18. 何谓自催化反应和化学振荡？化学振荡反应的发生有哪几个必要条件？振荡反应有何特点？

(二) 思考题选解

2. 碰撞理论中的阈能 E_c 是指碰撞粒子的相对平动能在连心线上的分量必须大于这个 E_c 的值，碰撞才是有效的，所以 E_c 也称为临界能。

$$E_c = E_a - \frac{1}{2}RT$$

3. 由于碰撞理论所用的模型过于简单，硬球不能代表反应的实际分子，由

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

于分子的结构复杂或位阻效应,传能过程需要时间等因素,使理论计算值大于实验值,有时这种偏离很大,所以引入概率因子 P 这个校正项,该校正项通常都小于 1。

4. 约为 $10^{35}\,m^{-3}\cdot s^{-1}$,其实很多碰撞是无效的。

5. 过渡态理论中的活化焓 $\Delta_r^{\neq}H_m^{\ominus}$ 与 Arrhenius 活化能 E_a 主要不同如下:

(1) 物理意义不同,$\Delta_r^{\neq}H_m^{\ominus}$ 是指反应物生成活化络合物时的焓变,E_a 是指活化分子的平均能量与反应物分子平均能量的差值。

(2) 在数值上也不完全相等,对凝聚相反应,两者差 RT;对气相反应,两者差 nRT,n 是气相反应物的化学计量数和。

$E_a=\Delta_r^{\neq}H_m^{\ominus}+RT$ (凝聚相反应)

$E_a=\Delta_r^{\neq}H_m^{\ominus}+nRT$ (有气相参与的反应)

对于反应:

$A(g)+BC(g)\longrightarrow AB(g)+C(g)$ $\qquad E_a=\Delta_r^{\neq}H_m^{\ominus}+2RT$

$A(g)+B(l)\longrightarrow P(g)$ $\qquad E_a=\Delta_r^{\neq}H_m^{\ominus}+RT$

6. 普适因子的单位是 s^{-1},在常温下 $\dfrac{k_BT}{h}=10^{13}\,s^{-1}$。

8. (1) $NH_4^+ + CNO^- \rightleftharpoons CO(NH_2)_2$ 离子强度增大,速率常数减小

(2) $CH_3COOC_2H_5+OH^-\longrightarrow P$ 速率常数不随离子强度而变

(3) $S_2O_3^{2-}+I^-\longrightarrow P$ 离子强度增大,速率常数增大

13. 受激单重态保持电子自旋反平行,电子的总自旋量子数等于零,电子的总自旋角动量在 z 轴方向只有一种分量,仍属于 S 态。受激三重态是电子自旋平行,电子的总自旋量子数等于 1,电子的总自旋角动量在 z 轴方向有三种不同的分量,属于 T 态。

从 S 激发态回到 S 基态所放出的辐射称为荧光;从 T 激发态回到 S 基态所放出的辐射称为磷光。荧光的强度比磷光大,但寿命比磷光短。

14. $A+h\nu\longrightarrow P$,$\dfrac{d[P]}{dt}=I_a$,若 A 的浓度增加一倍,速率表示式不变。因为在光化学初级反应中,一个光子活化一个反应物分子,而反应物一般是过量的,所以吸收光子的强度(即单位时间、单位体积中吸收光子的物质的量)就等于初级反应的速率。初级反应速率对反应物浓度呈零级反应。

15. 催化剂不能改变平衡常数的值,也不能改变平衡转化率。催化剂加速反应的本质是降低反应的活化能,既加速正反应,也加速逆反应,缩短到达平衡的时间。

16. 不对。该反应是个复杂反应,反应物 Br_2 出现在决速步后面的快反应中,所以客观上看对 Br_2 呈零级反应。

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

（三）例题

例 1 甲醛在 840 K 时的热分解反应是一个二级反应，反应的实验活化能 E_a 为 186.2 kJ·mol^{-1}，设甲醛分子的碰撞直径为 0.50 nm，试计算当甲醛浓度为 0.014 5 mol·dm^{-3}时的反应速率。

解：从该反应的实验活化能计算有效碰撞的阈能 E_c。

$$E_c = E_a - \frac{1}{2}RT$$

$$= \left(186.2 - \frac{1}{2} \times 8.314 \times 840 \times 10^{-3}\right) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 182.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

对于相同分子的反应，用简单碰撞理论计算速率常数的公式为

$$k(T) = 2\pi d_{AA}^2 L \sqrt{\frac{RT}{\pi M_A}} \exp\left(-\frac{E_c}{RT}\right)$$

$$= 2 \times 3.14 \times (0.50 \times 10^{-9} \text{ m})^2 \times 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

$$\times \sqrt{\frac{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 840 \text{ K}}{3.14 \times 30 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}}} \times \exp\left(-\frac{182\,700}{8.314 \times 840}\right)$$

$$= 1.12 \times 10^{-3} \text{ (mol} \cdot \text{m}^{-3})^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = 1.12 \text{(mol} \cdot \text{dm}^{-3})^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$r = kc^2 = 1.12 \text{ (mol} \cdot \text{dm}^{-3})^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \times (0.014\,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3})^2$$

$$= 2.35 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$$

例 2 基元反应 Cl(g) + H_2(g)⟶HCl(g) + H(g)，已知 Cl 和 H_2 的摩尔质量分别为 M_{Cl} = 0.035 5 kg·mol^{-1}，M_{H_2} = 0.002 02 kg·mol^{-1}，其原子和分子直径分别为 d_{Cl} = 0.20 nm，d_{H_2} = 0.15 nm。

（1）请根据硬球碰撞理论计算在 350 K 时的反应指前因子 A。

（2）在 250 ~ 450 K 范围内，求概率因子 P 的值。实验测得

$$\lg[A/(\text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1})] = 10.08$$

解：（1）将用概率因子 P 修正的碰撞理论计算 k 值的公式写成与 Arrhenius 公式相应的形式，即

$$k(T) = P \cdot A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

根据简单碰撞理论和实验活化能与阈能的关系可知，式中：

$$A = \pi d_{AB}^2 L \sqrt{\frac{8RTe}{\pi\mu}}$$

$$d_{AB} = \frac{1}{2}(0.20 + 0.15) \times 10^{-9} \text{ m} = 1.75 \times 10^{-10} \text{ m}$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$\mu = \frac{M_A M_B}{M_A + M_B} = \left(\frac{0.035\ 5 \times 0.002\ 02}{0.035\ 5 + 0.002\ 02}\right) \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} = 1.911 \times 10^{-3}\ \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

所以

$$A = 3.14 \times (1.75 \times 10^{-10}\text{m})^2 \times 6.022 \times 10^{23}\text{mol}^{-1} \times \sqrt{\frac{8 \times 8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 350\ \text{K} \times 2.718}{3.14 \times 1.911 \times 10^{-3}\ \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}}}$$

$$= 1.88 \times 10^{8}\ (\text{mol} \cdot \text{m}^{-3})^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = 1.88 \times 10^{11}\ (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

(2) 实验值 $A_{exp} = 1.202 \times 10^{10}\ (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

因为 $$P \times A = A_{exp}$$

所以 $$P = \frac{A_{exp}}{A} = \frac{1.202 \times 10^{10}}{1.88 \times 10^{11}} = 0.064$$

例 3 已知单分子反应 A(g)⟶A$^{\neq}$(g)⟶B(g),反应物基本振动频率 $\nu = 1.0 \times 10^{11}\ \text{s}^{-1}$,A$^{\neq}$(g)与 A(g)的基态能量之差 $E_0 = 166.3\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$。试求 1 000 K 时反应的速率常数 k 值。设 $h\nu \ll k_B T$。

解:根据过渡态理论用统计的方法计算 k 值的公式为(设 A 与 A$^{\neq}$均为含 n 个原子的非线性分子)

$$k = \frac{k_B T}{h} \frac{f^{\neq}}{\prod f_B} \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right)$$

$$= \frac{k_B T}{h} \frac{(f_t^3 \cdot f_r^3 \cdot f_v^{3n-7})_{A^{\neq}}}{(f_t^3 \cdot f_r^3 \cdot f_v^{3n-6})_A} \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right)$$

$$= \frac{k_B T}{h} \frac{1}{f_v} \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right) = \frac{k_B T}{h} \times \left[1 - \exp\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right)\right] \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right)$$

$$= \frac{k_B T}{h} \times \frac{h\nu}{k_B T} \times \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right) = \nu \times \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right)$$

$$= 1.0 \times 10^{11}\ \text{s}^{-1} \times \exp\left(-\frac{166\ 300}{8.314 \times 1\ 000}\right) = 200.0\ \text{s}^{-1}$$

例 4 在不同温度下测定 N_2O_5(g)分解的速率常数,得到如下数据:

T/K	273	298	318	338
k/s^{-1}	7.83×10^{-7}	3.33×10^{-5}	5.0×10^{-4}	5.0×10^{-3}

利用这些实验数据,尽可能多地求出动力学中的有用的物理量。

解:利用 Arrhenius 经验式根据不同温度下的速率常数计算实验活化能 E_a,可以计算指前因子 A,从经验活化能可计算各种温度下的阈能 E_c,计算活化焓

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$\Delta_r^{\neq} H_m$ 值,计算活化熵 $\Delta_r^{\neq} S_m$ 值和 $\Delta_r^{\neq} G_m$ 等。

因为 Arrhenius 经验式的对数形式为

$$\ln\left(k/\mathrm{s}^{-1}\right) = \ln\left(A/\mathrm{s}^{-1}\right) - \frac{E_a}{RT}$$

用 $\ln\left(k/\mathrm{s}^{-1}\right)$ 对 $\frac{1}{T}$ 作图(图略),得一直线,从截距求得 $A = 4.17 \times 10^{13}\ \mathrm{s}^{-1}$,从斜率求得 $E_a = 103\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$。也可代入下列公式求出若干个 E_a 值,再取平均值,然后求 A 值,再取平均值,两种方法所得结果是一致的。

$$\ln\frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R}\left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1}\right), \qquad k = A\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

现以 $T = 273\ \mathrm{K}$ 为例,从 E_a 值求 E_c 值和 $\Delta_r^{\neq} H_m$ 值:

$$E_c = E_a - \frac{1}{2}RT$$

$$= \left(103 - \frac{1}{2} \times 8.314 \times 273 \times 10^{-3}\right)\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}} = 101.9\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$$

$$\Delta_r^{\neq} H_m = E_a - (1 - \sum \nu_B^{\neq})RT = E_a - RT$$

$$= (103 - 8.314 \times 273 \times 10^{-3})\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}} = 100.7\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$$

$$k = \frac{k_B T}{h}(c^{\ominus})^{1-n}\exp\left(\frac{\Delta_r^{\neq} S_m}{R}\right)\exp\left(-\frac{\Delta_r^{\neq} H_m}{RT}\right)$$

从 k 的单位知道这是一级反应,所以 $n = 1$,代入已知的数据求得 $\Delta_r^{\neq} S_m = 7.8\ \mathrm{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}$。

$$\Delta_r^{\neq} G_m = \Delta_r^{\neq} H_m - T\Delta_r^{\neq} S_m$$

$$= 100.7\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}} - 273\ \mathrm{K} \times 7.8\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}} = 98.6\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$$

例 5 已知某理想气体的双分子反应 $\mathrm{A(g) + B(g) \rightleftharpoons [A \cdots B]^{\neq}(g) \longrightarrow P(g)}$,速率常数与温度的关系式为

$$\frac{k}{(\mathrm{mol \cdot dm^{-3} \cdot s})^{-1}} = \frac{2.28 \times 10^8}{(\mathrm{mol \cdot dm^{-3} \cdot s})^{-1}} \times \exp\left(-\frac{116.65\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}}{RT}\right)$$

试计算:

(1) 600 K 时,以 $c_1^{\ominus} = 1.0\ \mathrm{mol \cdot dm^{-3}}$ 为标准态时的 $\Delta_r^{\neq} H_m(1)$ 和 $\Delta_r^{\neq} S_m(1)$ 的值。

(2) 600 K 时,以 $c_2^{\ominus} = 1.0\ \mathrm{mol \cdot cm^{-3}}$ 为标准态时的 $\Delta_r^{\neq} H_m(2)$ 和 $\Delta_r^{\neq} S_m(2)$ 的值。

(3) 600 K 时,以 $p^{\ominus} = 100\ \mathrm{kPa}$ 为标准态时的 $\Delta_r^{\neq} H_m(3)$ 和 $\Delta_r^{\neq} S_m(3)$ 的值。

(4) 通过如下循环:

$$\begin{array}{ccc}
(c_2^{\ominus} \text{ 或 } p^{\ominus})\mathrm{A(g)} + \mathrm{B(g)} & \rightleftharpoons & [\mathrm{A \cdots B}]^{\neq}(\mathrm{g})(c_2^{\ominus} \text{ 或 } p^{\ominus}) \\
\Delta S_1 \downarrow & & \uparrow \Delta S_2 \\
(c_1^{\ominus})\mathrm{A(g)} + \mathrm{B(g)} & \overset{\Delta_r^{\neq} S_m(1)}{\rightleftharpoons} & [\mathrm{A \cdots B}]^{\neq}(\mathrm{g})(c_1^{\ominus})
\end{array}$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

由 $\Delta_r^{\neq} S_m(1)$ 计算 $\Delta_r^{\neq} S_m(2)$ 和 $\Delta_r^{\neq} S_m(3)$，并与(2)，(3)的结果比较，讨论标准态的选择对 $\Delta_r^{\neq} H_m$ 和 $\Delta_r^{\neq} S_m$ 值的影响。

解：(1) 根据过渡态理论计算速率常数的公式

$$k = \frac{k_B T}{h}(c^{\ominus})^{1-n}\exp\left(\frac{\Delta_r^{\neq} S_m}{R}\right)\exp\left(-\frac{\Delta_r^{\neq} H_m}{RT}\right)$$

$$k = \frac{k_B T}{h}(c^{\ominus})^{1-n}e^{n}\cdot\exp\left(\frac{\Delta_r^{\neq} S_m}{R}\right)\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

$$\Delta_r^{\neq} H_m(1) = E_a - 2RT$$

$$= (116.65 - 2\times 8.314\times 600\times 10^{-3})\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = 106.67\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$A = \frac{k_B T}{h}(c^{\ominus})^{1-2}e^{2}\cdot\exp\left(\frac{\Delta_r^{\neq} S_m(1)}{R}\right)$$

$$2.28\times 10^{8}(\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{s})^{-1} = \frac{1.38\times 10^{-23}\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\times 600\ \text{K}}{6.626\times 10^{-34}\ \text{J}\cdot\text{s}}\times 1.0\ (\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3})^{-1}$$

$$\times (2.718)^{2}\times\exp\left(\frac{\Delta_r^{\neq} S_m(1)}{R}\right)$$

解得 $\Delta_r^{\neq} S_m(1) = -107.3\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

(2) 对于理想气体，$\Delta_r^{\neq} H_m = E_a - nRT$，这与标准态的选择无关，所以

$$\Delta_r^{\neq} H_m(2) = \Delta_r^{\neq} H_m(1) = 106.67\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$2.28\times 10^{8}(\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{s})^{-1} = \frac{1.38\times 10^{-23}\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\times 600\ \text{K}}{6.626\times 10^{-34}\ \text{J}\cdot\text{s}}\times 1.0\ (\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3})^{-1}$$

$$\times (2.718)^{2}\times\exp\left(\frac{\Delta_r^{\neq} S_m(2)}{R}\right)$$

解得 $\Delta_r^{\neq} S_m(2) = -49.9\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

(3) 同理 $\Delta_r^{\neq} H_m(3) = \Delta_r^{\neq} H_m(1) = 106.67\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

$$A = \frac{k_B T}{h}\left(\frac{p^{\ominus}}{RT}\right)^{1-2}e^{2}\cdot\exp\left(\frac{\Delta_r^{\neq} S_m(3)}{R}\right)$$

$$2.28\times 10^{8}\ (\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{s})^{-1} = \frac{1.38\times 10^{-23}\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\times 600\ \text{K}}{6.626\times 10^{-34}\ \text{J}\cdot\text{s}}$$

$$\times\left(\frac{100\times 10^{3}\ \text{Pa}}{8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times 600\ \text{K}}\right)^{-1}$$

$$\times (2.718)^{2}\times\exp\left(\frac{\Delta_r^{\neq} S_m(3)}{R}\right)$$

解得 $\Delta_r^{\neq} S_m(3) = -132.3\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

(4) 根据所要求的循环：

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$(c_2^\ominus)\mathrm{A(g)} + \mathrm{B(g)} \overset{\Delta_r^{\neq} S_m(2)}{\rightleftharpoons} [\mathrm{A}\cdots\mathrm{B}]^{\neq}(\mathrm{g})(c_2^\ominus)$$
$$\Delta S_1 \downarrow \qquad\qquad \uparrow \Delta S_2$$
$$(c_1^\ominus)\mathrm{A(g)} + \mathrm{B(g)} \overset{\Delta_r^{\neq} S_m(1)}{\rightleftharpoons} [\mathrm{A}\cdots\mathrm{B}]^{\neq}(\mathrm{g})(c_1^\ominus)$$

$$\Delta_r^{\neq} S_m(2) = \Delta S_1 + \Delta_r^{\neq} S_m(1) + \Delta S_2$$
$$= 2R \ln \frac{p_2}{p_1} + \Delta_r^{\neq} S_m(1) + R \ln \frac{p_1}{p_2} = R \ln \frac{c_2^\ominus}{c_1^\ominus} + \Delta_r^{\neq} S_m(1)$$
$$= 8.314\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}} \times \ln 1\,000 - 107.3\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$$
$$= -49.9\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$$

$$(p^\ominus)\mathrm{A(g)} + \mathrm{B(g)} \overset{\Delta_r^{\neq} S_m(3)}{\rightleftharpoons} [\mathrm{A}\cdots\mathrm{B}]^{\neq}(\mathrm{g})(p^\ominus)$$
$$\Delta S_1 \downarrow \qquad\qquad \uparrow \Delta S_2$$
$$(c_1^\ominus)\mathrm{A(g)} + \mathrm{B(g)} \overset{\Delta_r^{\neq} S_m(1)}{\rightleftharpoons} [\mathrm{A}\cdots\mathrm{B}]^{\neq}(\mathrm{g})(c_1^\ominus)$$

同理可解得 $\Delta_r^{\neq} S_m(3) = -132.3\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$。

可见 $\Delta_r^{\neq} H_m$ 的值与标准态的选择无关，而 $\Delta_r^{\neq} S_m$ 的值与标准态的选择有关，当然 $\Delta_r^{\neq} G_m$ 的值与标准态的选择也有关系。

例 6 对下述几个反应，若增加溶液中的离子强度，则其反应速率常数有何变化？

(1) $2O_2^- + 2H^+ \longrightarrow O_2 + H_2O_2$

(2) 蔗糖 $+ H_2O \xrightarrow{H^+}$ 果糖 + 葡萄糖

(3) $[Co(NH_3)_5\,Br]^{2+} + Hg^{2+} + H_2O \longrightarrow [Co(NH_3)_5H_2O]^{3+} + (HgBr)^+$

解： 从原盐效应的公式 $\lg \frac{k}{k_0} = 2z_A z_B A\sqrt{I}$ 可知，速率常数 k 值受 I 值的影响是增加还是减少，取决于 $z_A z_B$ 之积。

(1) 中 $z_A z_B < 0$，所以 k 随 I 的增加反而下降，k 值比 k_0 小。

(2) 中 $z_A z_B = 0$，k 值不受离子强度 I 的影响。

(3) 中 $z_A z_B > 0$，k 值随离子强度 I 的增加而变大。

例 7 醋酸的电离反应为 1－2 级对峙反应：

$$CH_3COOH \underset{k_{-2}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} CH_3COO^- + H^+$$

(1) 试推导该反应的弛豫时间(τ)与 k_1 和 k_{-2} 之间的关系式。

(2) 若醋酸浓度为 0.1 $\mathrm{mol \cdot dm^{-3}}$，$k_1 = 7.8 \times 10^5\ \mathrm{s^{-1}}$，$k_{-2} = 4.5 \times 10^{10}\ (\mathrm{mol \cdot dm^{-3}})^{-1} \cdot \mathrm{s^{-1}}$，试求弛豫时间。

解： (1) 设不同的反应时刻反应系统中各物的量为

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$CH_3COOH \underset{k_{-2}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} CH_3COO^- + H^+$$

$t = 0$	a	0	0
$t = t$	$a - x$	x	x
$t = t_e$	$a - x_e$	x_e	x_e

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a - x) - k_{-2}x^2$$

达平衡时：$\frac{dx}{dt} = 0, \quad k_1(a - x_e) = k_{-2}x_e^2$

快速微扰平衡,设反应偏离平衡为 Δx,即 $\Delta x = x - x_e$,$x = x_e + \Delta x$,则

$$\frac{d(\Delta x)}{dt} = \frac{dx}{dt} = k_1(a - x_e - \Delta x) - k_{-2}(x_e + \Delta x)^2$$

因 Δx 较小,故$(\Delta x)^2$ 可忽略,将 $k_1(a - x_e) = k_{-2}x_e^2$关系式代入,整理得

$$\frac{d(\Delta x)}{dt} = -(k_1 + 2k_{-2}x_e)\Delta x$$

移项做定积分得

$$\int_{(\Delta x)_0}^{\Delta x} \frac{d(\Delta x)}{\Delta x} = -(k_1 + 2k_{-2}x_e)\int_0^t dt$$

$$\ln \frac{(\Delta x)_0}{\Delta x} = (k_1 + 2k_{-2}x_e)t$$

定义弛豫时间 τ 为$\frac{(\Delta x)_0}{\Delta x} = e$ 所需时间,则

$$\tau = \frac{1}{k_1 + 2k_{-2}x_e}$$

(2) $K = \frac{k_1}{k_{-2}} = \frac{7.8 \times 10^5\ s^{-1}}{4.5 \times 10^{10}\ (mol \cdot dm^{-3})^{-1} \cdot s^{-1}} = 1.73 \times 10^{-5}\ mol \cdot dm^{-3}$

因为达平衡时 $k_1(a - x_e) = k_{-2}x_e^2$

$$K = \frac{k_1}{k_{-2}} = \frac{x_e^2}{a - x_e}$$

$$1.73 \times 10^{-5}\ mol \cdot dm^{-3} = \frac{x_e^2}{0.1\ mol \cdot dm^{-3} - x_e}$$

解得 $x_e = 1.31 \times 10^{-3}\ mol \cdot dm^{-3}$

$$\tau = \frac{1}{k_1 + 2k_{-2}x_e}$$

$$= \frac{1}{7.8 \times 10^5\ s^{-1} + (2 \times 4.5 \times 10^{10} \times 1.31 \times 10^{-3})\ s^{-1}} = 8.43 \times 10^{-9}\ s$$

例 8 某均相酶催化反应的机理可表示为

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$E + S \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} X \xrightarrow{k_2} E + P$$

式中 E 为酶催化剂,S 为底物,已知$[S]_0 \gg [E]_0$。

(1) 试导出用$[E]_0$和$[S]_0$表示的反应起始速率表达式:

$$r = \frac{d[P]}{dt}$$

(2) 令$r_m = k_2[E]_0$,Michaelis 常数$K_M = \frac{k_2 + k_{-1}}{k_1}$,根据下列实验数据求$r_m$和$K_M$的值。

$[S]_0/(10^{-3}\ mol \cdot dm^{-3})$	10	2	1	0.5	0.33
$r/(10^{-6}\ mol \cdot dm^{-3} \cdot s^{-1})$	1.17	0.99	0.79	0.62	0.5

解:(1)

$$r = \frac{d[P]}{dt} = k_2[X]$$

X 是中间产物,它的浓度无法测定,要利用稳态近似法将它的浓度用反应物的浓度代替:

$$\frac{d[X]}{dt} = k_1[E][S] - k_{-1}[X] - k_2[X] = 0$$

因为$[E] \approx [E]_0 - [X]$,代入上式得

$$\frac{d[X]}{dt} = k_1([E]_0 - [X])[S] - k_{-1}[X] - k_2[X] = 0$$

$$[X] = \frac{k_1[E]_0[S]}{k_{-1} + k_2 + k_1[S]}$$

$$r = \frac{d[P]}{dt} = \frac{k_1k_2[E]_0[S]}{k_{-1} + k_2 + k_1[S]}$$

因为底物浓度一般都远远大于酶的浓度,即$[S]_0 \gg [E]_0$,所以$[S] \approx [S]_0$,则

$$r = \frac{d[P]}{dt} = \frac{k_1k_2[E]_0[S]_0}{k_{-1} + k_2 + k_1[S]_0} \tag{1}$$

当$[S]_0$很大时,分母上忽略$k_{-1} + k_2$,得$r_m = k_2[E]_0$。

(2) 将(1)式的分子、分母同除以k_1,得

$$r = \frac{k_2[E]_0[S]_0}{\frac{k_{-1} + k_2}{k_1} + [S]_0} = \frac{r_m[S]_0}{K_M + [S]_0}$$

重排后得

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$\frac{1}{r}=\frac{K_M}{r_m}\cdot\frac{1}{[S]_0}+\frac{1}{r_m}$$

根据实验数据,以$\frac{1}{r}$对$\frac{1}{[S]_0}$作图,得一直线,从直线的斜率和截距可解得 r_m 和 K_M 的值:

$$\text{斜率}=\frac{K_M}{r_m}=40\ \text{s}$$

$$\text{截距}=\frac{1}{r_m}=0.82\times10^6(\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3})^{-1}\cdot\text{s}$$

解联立方程得

$$r_m=1.22\times10^{-6}\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$$

$$K_M=4.88\times10^{-5}\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$

三、习题解答

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: $d_{AB}=\frac{1}{2}(d_{O_2}+d_{H_2})=\frac{1}{2}(0.339+0.247)\,\text{nm}=2.93\times10^{-10}\ \text{m}$

$$\mu=\frac{M_{O_2}\cdot M_{H_2}}{M_{O_2}+M_{H_2}}=\left(\frac{32.0\times2.016}{32.0+2.016}\right)\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}=1.90\times10^{-3}\ \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\frac{N_{O_2}}{V}=\frac{1.0\ \text{g}}{32.0\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}}\times\frac{6.022\times10^{23}\ \text{mol}^{-1}}{1\times10^{-3}\ \text{m}^3}=1.88\times10^{25}\ \text{m}^{-3}$$

$$\frac{N_{H_2}}{V}=\frac{0.1\ \text{g}}{2.016\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}}\times\frac{6.022\times10^{23}\ \text{mol}^{-1}}{1\times10^{-3}\ \text{m}^3}=2.99\times10^{25}\ \text{m}^{-3}$$

$$Z_{AB}=\pi d_{AB}^2\frac{N_{O_2}}{V}\frac{N_{H_2}}{V}\sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}}$$

$$=3.14\times(2.93\times10^{-10}\ \text{m})^2\times1.88\times10^{25}\ \text{m}^{-3}\times2.99\times10^{25}\ \text{m}^{-3}$$

$$\times\sqrt{\frac{8\times8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times300\ \text{K}}{3.14\times1.90\times10^{-3}\ \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}}}$$

$$=2.77\times10^{35}\ \text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$$

2. 请计算恒容下,温度为 300 K 时每增加 10 K:

(1) 碰撞频率增加的分数。

(2) 碰撞时在分子连心线上的相对平动能超过 $E_c=80\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 的活化分

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

子对的增加分数。

(3) 由上述计算结果可得出什么结论?

解:(1) 对于不同分子的碰撞频率与温度的关系可表示为

$$Z_{AB} = \pi d_{AB}^2 L \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}} = B\sqrt{T}$$

等式两边取对数得

$$\ln Z_{AB} = \ln B + \frac{1}{2}\ln T$$

每增加 10 K,碰撞频率增加的分数为

$$\frac{dZ_{AB}}{Z_{AB}} = \frac{1}{2}\frac{dT}{T} \approx \frac{1}{2} \times \frac{10\ \text{K}}{300\ \text{K}} = 0.017$$

即碰撞频率在原有的基础上增加的分数仅为 0.017。

(2)
$$q = \exp\left(-\frac{E_c}{RT}\right)$$

$$\frac{dq}{q} = \left(\frac{E_c}{RT^2}\right)dT$$

$$\approx \frac{80 \times 10^3\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}}{8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \times (300\ \text{K})^2} \times 10\ \text{K} = 1.07$$

活化分子对的增加分数为 1.07。

(3) 计算结果说明,升高温度使反应速率加快的主要原因是活化分子对的增加,碰撞频率的增加是很有限的。

3. 300 K 时,A 和 B 反应的速率常数为 $k = 1.18 \times 10^5 (\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3})^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$,反应活化能 $E_a = 40\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$。

(1) 用简单碰撞理论估算,具有足够能量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 分子的直径分别为 0.3 nm 和 0.4 nm,假定 A 和 B 的相对分子质量都为 50。

解:(1) 从反应活化能求出阈能,即

$$E_c = E_a - \frac{1}{2}RT$$

$$= 40\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} - \frac{1}{2} \times 8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \times 300\ \text{K} = 38.75\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$q = \exp\left(-\frac{E_c}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{38\,750}{8.314 \times 300}\right) = 1.8 \times 10^{-7}$$

(2) 根据简单碰撞理论,速率常数的计算式为

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$k = \pi d_{AB}^2 L \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}} \cdot \exp\left(-\frac{E_c}{RT}\right)$$

$$d_{AB} = \frac{1}{2}(0.30 + 0.40)\ \text{nm} = 0.35\ \text{nm}$$

$$\mu = \frac{M_A \cdot M_B}{M_A + M_B} = \frac{50\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1} \times 50\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}}{(50 + 50)\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 25\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$k_{理论} = 3.14 \times (0.35 \times 10^{-9}\ \text{m})^2 \times 6.022 \times 10^{23}\ \text{mol}^{-1} \times \sqrt{\frac{8 \times 8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 300\ \text{K}}{3.14 \times 25 \times 10^{-3}\ \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}}} \times 1.8 \times 10^{-7}$$

$$= 21.0\ (\text{mol} \cdot \text{m}^{-3})^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = 2.1 \times 10^{7}\ (\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3})^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$P = \frac{k_{实验}}{k_{理论}} = \frac{1.18 \times 10^{5}\ (\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3})^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{2.1 \times 10^{7}\ (\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3})^{-1} \cdot \text{s}^{-1}} = 5.6 \times 10^{-3}$$

4. 已知乙炔气体的热分解是二级反应,其能发生反应的临界能 $E_c = 190.4\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,分子直径为 0.5 nm。试计算:

(1) 800 K,100 kPa 时,单位时间、单位体积内的碰撞数;

(2) 求上述反应条件下的速率常数;

(3) 求上述反应条件下的初始反应速率。

解:(1) 设气体为理想气体,则

$$[\text{A}] = \frac{p}{RT} = \frac{100 \times 10^{3}\ \text{Pa}}{8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 800\ \text{K}} = 15.03\ \text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$$

$$Z_{AA} = 2\pi d_{AA}^2 L^2 \sqrt{\frac{RT}{\pi M_A}}[\text{A}]^2$$

$$= 2 \times 3.14 \times (0.5 \times 10^{-9}\text{m})^2 \times (6.022 \times 10^{23}\ \text{mol}^{-1})^2 \times (15.03\ \text{mol} \cdot \text{m}^{-3})^2 \times \sqrt{\frac{8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 800\ \text{K}}{3.14 \times 26 \times 10^{-3}\ \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}}}$$

$$= 3.67 \times 10^{34}\ \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$$

(2) $$k = 2\pi d_{AA}^2 L \sqrt{\frac{RT}{\pi M_A}} \exp\left(-\frac{E_c}{RT}\right)$$

$$= 2 \times 3.14 \times (0.5 \times 10^{-9}\text{m})^2 \times 6.022 \times 10^{23}\ \text{mol}^{-1} \times \sqrt{\frac{8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 800\ \text{K}}{3.14 \times 26 \times 10^{-3}\ \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}}} \times \exp\left(-\frac{190\,400}{8.314 \times 800}\right)$$

$$= 9.97 \times 10^{-5}\ (\text{mol} \cdot \text{m}^{-3})^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

(3) $$r = k[\text{A}]^2 = 9.97 \times 10^{-5}\ (\text{mol} \cdot \text{m}^{-3})^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \times (15.03\ \text{mol} \cdot \text{m}^{-3})^2$$

$$= 0.023\ \text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

5. 有基元反应 $Cl(g) + H_2(g) \longrightarrow HCl(g) + H(g)$，已知它们的摩尔质量和直径分别为

$M_{Cl} = 35.45\ g \cdot mol^{-1}$，$M_{H_2} = 2.016\ g \cdot mol^{-1}$，$d_{Cl} = 0.20\ nm$，$d_{H_2} = 0.15\ nm$。

（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 的温度范围内，实验测得 $\lg[A/(mol^{-1} \cdot dm^3 \cdot s^{-1})] = 10.08$，求概率因子 P。

解：（1）根据简单碰撞理论，指前因子 A 的计算式为

$$A = \pi d_{AB}^2 L \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}}$$

根据已知条件：

$$d_{AB} = \frac{1}{2}(0.20 + 0.15)\ nm = 0.175\ nm$$

$$\mu = \frac{M_{Cl} \cdot M_{H_2}}{M_{Cl} + M_{H_2}} = \frac{35.45\ g \cdot mol^{-1} \times 2.016\ g \cdot mol^{-1}}{(35.45 + 2.016)\ g \cdot mol^{-1}} = 1.91\ g \cdot mol^{-1}$$

$$A_{理论} = 3.14 \times (0.175 \times 10^{-9}\ m)^2 \times 6.022 \times 10^{23}\ mol^{-1} \times \sqrt{\frac{8 \times 8.314\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} \times 350\ K}{3.14 \times 1.91 \times 10^{-3}\ kg \cdot mol^{-1}}}$$

$$= 1.14 \times 10^8\ (mol \cdot m^{-3})^{-1} \cdot s^{-1} = 1.14 \times 10^{11} (mol \cdot dm^{-3})^{-1} \cdot s^{-1}$$

若与 Arrhenius 经验式比较，考虑 E_c 与 E_a 的差值，则

$$A_{理论,2} = \pi d_{AB}^2 L \sqrt{\frac{8RTe}{\pi\mu}} = 1.88 \times 10^{11}\ (mol \cdot dm^{-3})^{-1} \cdot s^{-1}$$

（2）概率因子的实验值为

$$\lg[A/(mol^{-1} \cdot dm^3 \cdot s^{-1})] = 10.08$$

$$A_{实验} = 1.202 \times 10^{10} (mol \cdot dm^{-3})^{-1} \cdot s^{-1}$$

$$P = \frac{A_{实验}}{A_{理论}} = \frac{1.202 \times 10^{10} (mol \cdot dm^{-3})^{-1} \cdot s^{-1}}{1.14 \times 10^{11} (mol \cdot dm^{-3})^{-1} \cdot s^{-1}} = 0.105$$

或

$$P = \frac{A_{实验}}{A_{理论,2}} = \frac{1.202 \times 10^{10} (mol \cdot dm^{-3})^{-1} \cdot s^{-1}}{1.88 \times 10^{11} (mol \cdot dm^{-3})^{-1} \cdot s^{-1}} = 0.064$$

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 时的速率常数分别为 $k(458\ K) = 2.2 \times 10^{-5}\ min^{-1}$ 和 $k(510\ K) = 3.07 \times 10^{-3}\ min^{-1}$。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： 根据 Arrhenius 经验式的定积分式有

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

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$\ln\frac{k(510\ \mathrm{K})}{k(458\ \mathrm{K})}=\frac{E_a}{8.314\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}}\left(\frac{1}{458\ \mathrm{K}}-\frac{1}{510\ \mathrm{K}}\right)=\ln\frac{3.07\times10^{-3}}{2.2\times10^{-5}}$$

解得　　$E_a=184.4\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$

$$\overline{T}=\frac{(458+510)\ \mathrm{K}}{2}=484\ \mathrm{K}$$

$$\ln\frac{k(484\ \mathrm{K})}{k(458\ \mathrm{K})}=\frac{184.4\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}}{8.314\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}}\left(\frac{1}{458\ \mathrm{K}}-\frac{1}{484\ \mathrm{K}}\right)=\ln\frac{k(484\ \mathrm{K})}{2.2\times10^{-5}\ \mathrm{min^{-1}}}$$

解得　$k(484\ \mathrm{K})=2.97\times10^{-4}\ \mathrm{min^{-1}}=4.95\times10^{-6}\mathrm{s^{-1}}$

已求出反应的实验活化能,对于液相反应:

$$\begin{aligned}\Delta_r^{\neq}H_m&=E_a-RT\\&=184.4\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}-8.314\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}\times484\ \mathrm{K}\\&=180.4\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}\end{aligned}$$

$$k=\frac{k_BT}{h}(c^{\ominus})^{1-n}\exp\left(\frac{\Delta_r^{\neq}S_m^{\ominus}}{R}\right)\exp\left(-\frac{\Delta_r^{\neq}H_m^{\ominus}}{RT}\right)$$

$$4.95\times10^{-6}\mathrm{s^{-1}}=\frac{1.38\times10^{-23}\ \mathrm{J\cdot K^{-1}}\times484\ \mathrm{K}}{6.626\times10^{-34}\ \mathrm{J\cdot s}}\times\exp\left(\frac{\Delta_r^{\neq}S_m}{R}\right)\times\exp\left(-\frac{180.4\times10^3}{8.314\times484}\right)$$

解得　$\Delta_r^{\neq}S_m=22.2\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$

$$\begin{aligned}\Delta_r^{\neq}G_m&=\Delta_r^{\neq}H_m-T\Delta_r^{\neq}S_m\\&=180.4\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}-484\ \mathrm{K}\times22.2\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}=169.7\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}\end{aligned}$$

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: 设不加催化剂的速率常数为 k_1,加了催化剂的为 k_2。利用过渡态理论的热力学法计算速率常数的公式:

$$k=\frac{k_BT}{h}(c^{\ominus})^{1-n}\exp\left(\frac{\Delta_r^{\neq}S_m^{\ominus}}{R}\right)\exp\left(-\frac{\Delta_r^{\neq}H_m^{\ominus}}{RT}\right)$$

将等式两边取对数,然后分别代入两组数据,将两个对数式相减,消去相同项,得

$$\begin{aligned}\ln\frac{k_1}{k_2}&=\frac{\Delta_r^{\neq}S_{m,1}^{\ominus}-\Delta_r^{\neq}S_{m,2}^{\ominus}}{R}-\frac{\Delta_r^{\neq}H_{m,1}^{\ominus}-\Delta_r^{\neq}H_{m,2}^{\ominus}}{RT}\\&=\frac{10}{8.314}-\frac{10\ 000}{8.314\times298}=-2.833\end{aligned}$$

解得　$\dfrac{k_1}{k_2}=0.059$　或　$\dfrac{k_2}{k_1}=16.9$

可见,加了催化剂后,速率常数值明显增加。

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

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

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:利用过渡态理论的热力学法计算速率常数的公式

$$k = \frac{k_B T}{h}(c^\ominus)^{1-n}\exp\left(\frac{\Delta_r^{\neq} S_m^\ominus}{R}\right)\exp\left(-\frac{\Delta_r^{\neq} H_m^\ominus}{RT}\right)$$

将等式两边取对数,然后分别代入速率常数值,将两个对数式相减,消去相同项,得

$$\ln\frac{k_A}{k_B} = \frac{\Delta_r^{\neq} S_{m,A}^\ominus - \Delta_r^{\neq} S_{m,B}^\ominus}{R}$$

$$\ln 10 = \frac{\Delta_r^{\neq} S_{m,A}^\ominus - \Delta_r^{\neq} S_{m,B}^\ominus}{8.314\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}}$$

解得 $$\Delta_r^{\neq} S_{m,A}^\ominus - \Delta_r^{\neq} S_{m,B}^\ominus = 19.14\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$$

此题说明活化熵的大小同样能影响速率常数值。

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) 根据 Arrhenius 经验式

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

$$\ln\frac{1.86\times10^{-2}\mathrm{s^{-1}}}{2.05\times10^{-4}\mathrm{s^{-1}}} = \frac{E_a}{8.314\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}}\left(\frac{1}{483\ \mathrm{K}} - \frac{1}{545\ \mathrm{K}}\right)$$

解得 $$E_a = 159.12\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$

(2) $\Delta_r^{\neq} H_m = E_a - RT$

$= 159.12\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}} - 8.314\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}\times 500\ \mathrm{K}$

$= 154.96\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$

根据 Arrhenius 公式,

$$k = A\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right),\qquad A = k\exp\left(\frac{E_a}{RT}\right)$$

$$\ln\frac{k(500\ \mathrm{K})}{2.05\times10^{-4}\ \mathrm{s^{-1}}} = \frac{159.12\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}}{8.314\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}}\left(\frac{1}{483\ \mathrm{K}} - \frac{1}{500\ \mathrm{K}}\right)$$

$$k(500\ \mathrm{K}) = 7.89\times10^{-4}\ \mathrm{s^{-1}}$$

$$A(500\ \mathrm{K}) = 7.89\times10^{-4}\ \mathrm{s^{-1}}\exp\left(\frac{159.12\times10^{3}\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}}{8.314\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}\times 500\ \mathrm{K}}\right) = 3.32\times10^{13}\mathrm{s^{-1}}$$

对照过渡态理论计算速率常数的公式

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$k = \frac{k_B T}{h}(c^\ominus)^{1-n}\exp\left(\frac{\Delta_r^{\neq} S_m^\ominus}{R}\right)\exp\left(-\frac{\Delta_r^{\neq} H_m^\ominus}{RT}\right)$$

$$A = \frac{k_B T}{h}\cdot e \times \exp\left(\frac{\Delta_r^{\neq} S_m^\ominus}{R}\right)$$

$$3.32 \times 10^{13}\ s^{-1} = \frac{1.38 \times 10^{-23}\ J\cdot K^{-1} \times 500\ K}{6.626 \times 10^{-34}\ J\cdot s} \times 2.718 \times \exp\left(\frac{\Delta_r^{\neq} S_m^\ominus}{R}\right)$$

解得 $\Delta_r^{\neq} S_m = 1.33\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$

10. 在 1 000 K 时,实验测得气相反应 $C_2H_6(g) \longrightarrow 2CH_3\cdot$ 的速率常数的表示式为 $k/s^{-1} = 2.0 \times 10^{17}\exp\left(-\frac{363\ 800\ J\cdot mol^{-1}}{RT}\right)$,设此时 $\frac{k_B T}{h} = 2.0 \times 10^{13} s^{-1}$。试计算:

(1) 反应的半衰期 $t_{1/2}$;

(2) $C_2H_6(g)$ 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 $\Delta_r^{\neq} S_m^\ominus = 74.1\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$,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络合物的性质。

解:从已知的速率常数表示式中 k 的单位就能判断该反应为一级反应,只要求出 1 000 K 时的速率常数值,就能计算在该温度下反应的半衰期。

(1) 在 1 000 K 时:

$$k/s^{-1} = 2.0 \times 10^{17}\exp\left(-\frac{363\ 800\ J\cdot mol^{-1}}{8.314\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1} \times 1\ 000\ K}\right)$$

$$k = 1.98 \times 10^{-2}\ s^{-1}$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{\ln 2}{1.98 \times 10^{-2}\ s^{-1}} = 35.0\ s$$

(2) 根据过渡态理论的热力学法计算速率常数的公式和 Arrhenius 经验式的指数形式,两式一比较,就能得到 Arrhenius 经验式中的指前因子表示式。再对照已知的速率常数表示式,就能得到指前因子 A 的数值,指前因子 A 与活化熵有关,就可计算活化熵值。

$$k = \frac{k_B T}{h}(c^\ominus)^{1-n}\exp\left(\frac{\Delta_r^{\neq} S_m^\ominus}{R}\right)\exp\left(-\frac{\Delta_r^{\neq} H_m^\ominus}{RT}\right)$$

$$k = A\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

对于单分子气相反应,$\Delta_r^{\neq} H_m^\ominus = E_a - RT$,于是得

$$k = \frac{k_B T}{h}(c^\ominus)^{1-n}e^n\exp\left(\frac{\Delta_r^{\neq} S_m^\ominus}{R}\right)\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

因为是一级反应,$n = 1$,所以

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$A = \frac{k_B T}{h} e \times \exp\left(\frac{\Delta_r^{\neq} S_m^{\ominus}}{R}\right)$$

$$2.0 \times 10^{17}\ s^{-1} = 2.0 \times 10^{13} s^{-1} \times 2.718 \times \exp\left(\frac{\Delta_r^{\neq} S_m^{\ominus}}{R}\right)$$

解得 $$\Delta_r^{\neq} S_m = 68.3\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$$

(3) 因为 $\Delta_r^{\neq} S_m = 68.3\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} > 0$,说明从反应物变成活化络合物时是熵增加过程,因为温度未变,说明这个熵增加是由于活化络合物的构型比反应物复杂造成的。

该反应的标准熵变 $\Delta_r^{\neq} S_m^{\ominus} = 74.1\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$,与 $\Delta_r^{\neq} S_m$ 的值接近,说明活化络合物的构型与生成物近似,活化络合物中有的键已相当微弱。

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。一系列不同温度下测定的 k 值如下表所示:

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: 已知若干温度下的速率常数值,要求实验活化能,可以用 Arrhenius 经验式的对数式进行作图,从斜率计算活化能,即

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

以 $\ln k - \frac{1}{T}$ 作图,斜率为 $-\frac{E_a}{R}$。也可以用 Arrhenius 经验式的定积分式,分别代入两组实验数据,求活化能,然后取平均值。有了活化能的值和取某一温度(如 248 K)下的速率常数值,可以计算 298 K 时的速率常数,再利用过渡态理论的热力学法计算速率常数的公式计算 $\Delta_r^{\neq} H_m$,$\Delta_r^{\neq} S_m$ 和 $\Delta_r^{\neq} G_m$。

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

$$\ln \frac{2.31}{1.22} = \frac{E_{a,1}}{R}\left(\frac{1}{248\ K} - \frac{1}{252\ K}\right), \quad E_{a,1} = 82.9\ kJ \cdot mol^{-1}$$

$$\ln \frac{4.39}{2.31} = \frac{E_{a,2}}{R}\left(\frac{1}{252\ K} - \frac{1}{256\ K}\right), \quad E_{a,2} = 86.1\ kJ \cdot mol^{-1}$$

$$\ln \frac{8.50}{4.39} = \frac{E_{a,3}}{R}\left(\frac{1}{256\ K} - \frac{1}{260\ K}\right), \quad E_{a,3} = 91.4\ kJ \cdot mol^{-1}$$

$$\ln \frac{14.3}{8.50} = \frac{E_{a,4}}{R}\left(\frac{1}{260\ K} - \frac{1}{264\ K}\right), \quad E_{a,4} = 74.2\ kJ \cdot mol^{-1}$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

活化能的平均值为$\overline{E_a}=83.7\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$。动力学的实验数据重复性不是太好，如果用作图法，则在画直线时就是一个取平均值的过程。因为这是一个液相反应，所以

$$\Delta_r^{\neq}H_m = E_a - RT$$

$$= 83.7\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} - 8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times 298\ \text{K} = 81.2\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

计算 298 K 时的速率常数：

$$\ln\frac{k(298\ \text{K})}{1.22\times10^{-4}\ \text{s}^{-1}} = \frac{83.7\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}{8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}}\left(\frac{1}{248\ \text{K}}-\frac{1}{298\ \text{K}}\right)$$

解得　$k(298\ \text{K}) = 0.11\ \text{s}^{-1}$

$$k = \frac{k_B T}{h}(c^{\ominus})^{1-n}\exp\left(-\frac{\Delta_r^{\neq}G_m}{RT}\right)$$

$$0.11\ \text{s}^{-1} = \frac{1.38\times10^{-23}\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\times 298\ \text{K}}{6.626\times10^{-34}\ \text{J}\cdot\text{s}}\exp\left(-\frac{\Delta_r^{\neq}G_m}{R\times 298\ \text{K}}\right)$$

解得　$\Delta_r^{\neq}G_m = 78.45\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

$$\Delta_r^{\neq}S_m = \frac{\Delta_r^{\neq}H_m - \Delta_r^{\neq}G_m}{T}$$

$$= \frac{(81.2-78.45)\times10^3\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}}{298\ \text{K}} = 9.2\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

12. 某基元反应 A(g) + B(g)⟶P(g)，设在 298 K 时的速率常数 $k_p(298\ \text{K}) = 2.777\times10^{-5}\ \text{Pa}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$；308 K 时，$k_p(308\ \text{K}) = 5.55\times10^{-5}\ \text{Pa}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$。若 A(g)和 B(g)的原子半径和摩尔质量分别为 $r_A = 0.36\ \text{nm}$，$r_B = 0.41\ \text{nm}$，$M_A = 28\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$，$M_B = 71\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$。试求在 298 K 时：

(1) 该反应的概率因子 P。

(2) 反应的活化焓 $\Delta_r^{\neq}H_m$、活化熵 $\Delta_r^{\neq}S_m$ 和活化 Gibbs 自由能 $\Delta_r^{\neq}G_m$。

解：(1) 根据速率常数的单位可判断该反应为二级反应，已知的是不同温度下的 k_p 值，可以直接用它来计算活化能。但是碰撞理论计算的速率常数是等容下的值，所以还是把 k_p 化为 k_c 的值。$k_c = k_p(RT)^{n-1} = k_pRT$，所以

$$k_c(298\ \text{K}) = 2.777\times10^{-5}\ \text{Pa}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\times 8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times 298\ \text{K}$$

$$= 68.8\ (\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3})^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$$

同理　$k_c(308\ \text{K}) = 142.1\ (\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3})^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$

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

$$\ln\frac{142.1}{68.8} = \frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{298\ \text{K}}-\frac{1}{308\ \text{K}}\right),\qquad E_a = 55.35\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

从实验活化能计算碰撞理论的阈能：

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$E_c = E_a - \frac{1}{2}RT = 55.35\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} - \frac{1}{2}RT = 54.11\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$d_{AB} = r_A + r_B = (0.36 + 0.41)\,\text{nm} = 0.77\ \text{nm}$$

$$\mu = \frac{M_A \cdot M_B}{M_A + M_B} = \frac{28 \times 10^{-3}\ \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1} \times 71 \times 10^{-3}\ \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}}{(28 + 71) \times 10^{-3}\ \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}}$$

$$= 20 \times 10^{-3}\ \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$k_{SCT}(298\ \text{K}) = \pi d_{AB}^2 L \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}} \exp\left(-\frac{E_c}{RT}\right)$$

$$= 3.14 \times (0.77 \times 10^{-9}\ \text{m})^2 \times 6.022 \times 10^{23}\ \text{mol}^{-1}$$

$$\times \sqrt{\frac{8 \times 8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \times 298\ \text{K}}{3.14 \times 20 \times 10^{-3}\ \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}}}$$

$$\times \exp\left(-\frac{54\,110\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}}{8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \times 298\ \text{K}}\right)$$

$$= 205.9\ (\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3})^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$$

$$P = \frac{k_{实验}}{k_{理论}} = \frac{68.8\ (\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3})^{-1}\cdot\text{s}^{-1}}{205.9\ (\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3})^{-1}\cdot\text{s}^{-1}} = 0.334$$

(2) $\Delta_r^{\neq} H_m = E_a - 2RT$

$$= [55.35 - (2 \times 8.314 \times 298) \times 10^{-3}]\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = 50.39\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$k = \frac{k_B T}{h}(c^{\ominus})^{1-n} \exp\left(\frac{\Delta_r^{\neq} S_m^{\ominus}}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta_r^{\neq} H_m^{\ominus}}{RT}\right)$$

代入 $\Delta_r^{\neq} H_m^{\ominus}$ 和 $k(298\ \text{K})$的值,解得

$$\Delta_r^{\neq} S_m^{\ominus} = -44.6\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$\Delta_r^{\neq} G_m^{\ominus} = \Delta_r^{\neq} H_m^{\ominus} - T\Delta_r^{\neq} S_m^{\ominus}$$

$$= 50.39\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} - 298\ \text{K} \times (-44.6\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$$

$$= 63.68\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

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 $A \approx 10^{11}\ (\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3})^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$。设每个运动自由度的配分函数的近似值分别为 $q_t \approx 10^{10}$, $q_r \approx 10$, $q_v \approx 1$。请通过计算判断该反应的过渡态构型是线形还是非线形?

解: 根据指前因子的实验值和概率因子,可以计算指前因子的理论值,

$$A_{理论} = \frac{A_{实验}}{P} = \frac{10^{11}\ (\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3})^{-1}\cdot\text{s}^{-1}}{0.11} = 9 \times 10^{11}\ (\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3})^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$$

因为 $Cl(g)$是单原子分子,$H_2(g)$是双原子分子,则过渡态是三原子分子。如果过渡态是线形分子,则根据过渡态理论,用统计热力学计算速率常数的公

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

式为

$$k = \frac{k_B T}{h} \frac{(f_t^3 f_r^2 f_v^{9-6})^{\neq}}{(f_t^3)_{Cl}(f_t^3 f_r^2 f_v)_{H_2}} \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right)$$

将指数前的因子作为 A,理论计算中体积用的单位是 m^3,以分子为计量单位,现在要与实验值相比,要乘以 $10^3 \cdot L$,在室温下,$\frac{k_B T}{h} \approx 10^3\ (mol \cdot dm^{-3})^{-1} \cdot s^{-1}$。则过渡态是线形分子,$A$ 的数量级为

$$A_{线形} = 10^{13} \times \frac{1.0^3}{10^{30}} \times 10^3 \times 6.022 \times 10^{23} = 6.022 \times 10^9$$

若过渡态是非线形分子,A 的数量级为

$$A_{非线形} = 10^{13} \times \frac{10 \times 1.0^3}{10^{30}} \times 10^3 \times 6.022 \times 10^{23} = 6.022 \times 10^{10}$$

相应的实验值应为

$$A_{线形,实验} = P \cdot A_{线形} = 0.11 \times 6.022 \times 10^9 = 6.6 \times 10^8$$

$$A_{非线形,实验} = P \cdot A_{非线形} = 0.11 \times 6.022 \times 10^{10} = 6.6 \times 10^9$$

后一个数据与实验值比较接近,所以过渡态是非线形分子。

14. 已知两个非线形分子 A 和 B 反应,生成非线形活化络合物 $AB^{\neq}$,设形成活化络合物后全部转变成生成物,$\frac{k_B T}{h} = 1.0 \times 10^{13}\ s^{-1}$,每个运动自由度的配分函数的近似值分别为 $f_t = 10^8\ cm^{-1}$,$f_r = 10$,$f_v = 1.1$,不考虑电子配分函数的贡献,求证该反应的速率常数为 $k/(cm^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}) = 9.7 \times 10^9 \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right)$。

解: 根据过渡态理论中用统计热力学的方法计算速率常数的公式为

$$k = \frac{k_B T}{h} \frac{(f_t^3 f_r^3 f_v^{[3(N_A+N_B)-7]})^{\neq}}{(f_t^3 f_r^3 f_v^{3N_A-6})_A (f_t^3 f_r^3 f_v^{3N_B-6})_B} \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right)$$

因为反应物和生成物都是非线形分子,所以平动和转动自由度都等于 3,代入上述公式,整理得

$$k = \frac{k_B T}{h} \frac{f_v^5}{f_t^3 f_r^3} \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right)$$

$$= 10^{13}\ s^{-1} \times \frac{(1.1)^5}{[(10^8\ cm^{-1})^3 \cdot (10)^3]} \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right)$$

$$= 1.61 \times 10^{-14}\ cm^3 \cdot s^{-1} \times \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right)$$

$$= 9.7 \times 10^9\ cm^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1} \times \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right)$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

15. 丁二烯气相二聚反应,反应速率常数 k 为

$$k/(\mathrm{dm^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}}) = 9.2 \times 10^9 \exp\left(-\frac{199\ 200\ \mathrm{J \cdot mol^{-1}}}{RT}\right)$$

(1) 用过渡态理论计算该反应在 600 K 时的指前因子,已知 $\Delta_r^{\neq} S_m = -60.8\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$;

(2) 若有效碰撞直径 $d = 0.5$ nm,用简单碰撞理论计算该反应的指前因子;

(3) 讨论上述结果,通过计算讨论概率因子 P 与活化熵 $\Delta_r^{\neq} S_m$ 的关系。

解: 从已知条件看出,反应为二级反应,实验活化能 $E_a = 199.2\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$。

(1) $\Delta_r^{\neq} H_m = E_a - 2RT$

$$k_{TST} = \frac{k_B T}{h}(c^{\ominus})^{1-n} \exp\left(\frac{\Delta_r^{\neq} S_m^{\ominus}}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta_r^{\neq} H_m^{\ominus}}{RT}\right)$$

$$k_{TST} = \frac{k_B T}{h}(c^{\ominus})^{1-n} \times e^2 \times \exp\left(\frac{\Delta_r^{\neq} S_m^{\ominus}}{R}\right) \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

$$A_{TST} = \frac{k_B T}{h}(c^{\ominus})^{-1} \times e^2 \times \exp\left(\frac{\Delta_r^{\neq} S_m^{\ominus}}{R}\right)$$

$$= \frac{1.38 \times 10^{-23}\ \mathrm{J \cdot K^{-1}} \times 600\ \mathrm{K}}{6.626 \times 10^{-34}\ \mathrm{J \cdot s}} \times (1.0\ \mathrm{mol \cdot dm^{-3}})^{-1} \times (2.718)^2 \times \exp\left(\frac{-60.8\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}}{8.314\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}}\right)$$

$$= 6.15 \times 10^{10}\ (\mathrm{mol \cdot dm^{-3}})^{-1} \cdot \mathrm{s^{-1}}$$

(2) $$E_c = E_a - \frac{1}{2}RT$$

对于相同分子的互碰频率、指前因子的计算式如下

$$Z_{AA} = 2\pi d_{AA}^2 L \sqrt{\frac{RT}{\pi M_A}} \exp\left(-\frac{E_c}{RT}\right)$$

$$Z_{AA} = 2\pi d_{AA}^2 L \sqrt{\frac{RTe}{\pi M_A}} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

$$A_{SCT} = 2\pi d_{AA}^2 L \sqrt{\frac{RTe}{\pi M_A}}$$

$$= 2 \times 3.14 \times (0.5 \times 10^{-9}\ \mathrm{m})^2 \times 6.022 \times 10^{23}\ \mathrm{mol^{-1}} \times \sqrt{\frac{8.314\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}} \times 600\ \mathrm{K} \times 2.718}{3.14 \times 54 \times 10^{-3}\ \mathrm{kg \cdot mol^{-1}}}}$$

$$= 2.67 \times 10^{11}\ (\mathrm{mol \cdot dm^{-3}})^{-1} \cdot \mathrm{s^{-1}}$$

(3) 过渡态理论的计算值与实验值比较接近,可见活化熵值与概率因子有很大的关系,活化熵考虑到了分子的结构变化,而碰撞理论没有考虑这一点。

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

16. 基元反应 $O_3(g) + NO(g) \longrightarrow NO_2(g) + O_2(g)$，在 220 ~ 320 K 温度区间内实验测得 $E_a = 20.8\ kJ \cdot mol^{-1}$，$A = 6.0 \times 10^8\ dm^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$。

(1) 以 $c^\ominus = 1.0\ mol \cdot dm^{-3}$ 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) 因为是双分子气相反应，所以

$$\Delta_r^{\neq} H_m = E_a - 2RT$$

$$= 20.8\ kJ \cdot mol^{-1} - 2 \times 8.314\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} \times 270\ K = 16.3\ kJ \cdot mol^{-1}$$

$$A = \frac{k_B T}{h}(c^\ominus)^{-1} \times e^2 \times \exp\left(\frac{\Delta_r^{\neq} S_m^\ominus}{R}\right)$$

$$6.0 \times 10^8\ dm^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1} = \frac{1.38 \times 10^{-23}\ J \cdot K^{-1} \times 270\ K}{6.626 \times 10^{-34}\ J \cdot s} \times (2.718)^2 \times \exp\left(\frac{\Delta_r^{\neq} S_m^\ominus}{R}\right)$$

解得 $\Delta_r^{\neq} S_m = -92.66\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$

$$\Delta_r^{\neq} G_m = \Delta_r^{\neq} H_m - T\Delta_r^{\neq} S_m$$

$$= 16.3\ kJ \cdot mol^{-1} - 270\ K \times (-92.66\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1})$$

$$= 41.3\ kJ \cdot mol^{-1}$$

(2) 由于标准态改变，压力也发生变化，由 $p = c^\ominus RT$ 变到 $p^\ominus$，这时的熵变计算式为

$$\Delta_r^{\neq} S_m^\ominus(p^\ominus) = \Delta_r^{\neq} S_m^\ominus(c^\ominus) + R \ln\left(\frac{p^\ominus}{p}\right) = \Delta_r^{\neq} S_m^\ominus(c^\ominus) + R \ln\left(\frac{p^\ominus}{c^\ominus RT}\right)$$

$$= -92.66\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} + R \ln\left(\frac{10^5\ Pa}{1.0\ mol \cdot dm^{-3} \times 8.314\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} \times 270\ K}\right)$$

$$= (-92.66 - 25.87)\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} = -118.5\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$$

$\Delta_r^{\neq} H_m$ 的值与(1)中相同，则

$$\Delta_r^{\neq} G_m = \Delta_r^{\neq} H_m - T\Delta_r^{\neq} S_m$$

$$= 16.3\ kJ \cdot mol^{-1} - 270\ K \times (-118.5\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}) = 48.3\ kJ \cdot mol^{-1}$$

17. 对于双原子气体反应 $A(g) + B(g) \longrightarrow AB(g)$，请分别用碰撞理论和过渡态理论的统计方法写出速率常数的计算式。在什么条件下两者完全相等？是否合理？

解：

$$k_{SCT} = \pi d_{AB}^2 L \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}} \cdot \exp\left(-\frac{E_c}{RT}\right)$$

$$k_{TST} = \frac{k_B T}{h} \frac{f^{\neq}}{f_A \cdot f_B} \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right)$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

A(g)和 B(g)都是原子,只有三个平动自由度,而活化络合物是双原子分子,有三个平动自由度、两个转动自由度(一个振动自由度用于络合物分解),它们相应的配分函数的表示式分别为

$$f_A = \left(\frac{2\pi m_A k_B T}{h^2}\right)^{3/2}, \qquad f_B = \left(\frac{2\pi m_B k_B T}{h^2}\right)^{3/2}$$

$$f^{\ddagger} = \left[\frac{2\pi(m_A + m_B)k_B T}{h^2}\right]^{3/2} \cdot \frac{8\pi^2 I k_B T}{h^2}$$

已知转动惯量和折合质量分别为

$$I = \left(\frac{m_A m_B}{m_A + m_B}\right) r^2 = \left(\frac{m_A m_B}{m_A + m_B}\right) d_{AB}^2$$

$$\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$$

代入过渡态理论的速率常数计算式,整理得(对于 1 mol 物质,要乘以 L,k_B 为 R,μ 为摩尔折合质量)

$$k_{TST} = \pi d_{AB}^2 L \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}} \cdot \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right)$$

当 $E_c = E_0$ 时,$k_{SCT} = k_{TST}$。

18. Lindemann 单分子反应理论认为,单分子反应的历程如下:

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

$$r = \frac{k_1 k_3 [A][M]}{k_2[M] + k_3}$$

(2) 请应用简单碰撞理论计算 469 ℃时的 k_1,已知丁二烯的 $d = 0.5$ nm,$E_a = 263\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$。

(3) 若反应速率方程写成 $r = k_u[A]$,且 k_∞ 为高压极限时的表观速率常数,请计算 $k_u = \frac{k_\infty}{2}$时的压力 $p_{1/2}$,已知 $k_\infty = 1.9 \times 10^{-5}\ \text{s}^{-1}$。

(4) 实验测得丁二烯异构化在 469 ℃时的 $p_{1/2} = 0.532$ 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) 反应速率方程为

$$r = \frac{d[P]}{dt} = k_3[A^*]$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

用稳态近似法将中间产物浓度用反应物浓度代替：

$$\frac{\mathrm{d}[\mathrm{A}^*]}{\mathrm{d}t} = k_1[\mathrm{A}][\mathrm{M}] - k_2[\mathrm{A}^*][\mathrm{M}] - k_3[\mathrm{A}^*] = 0$$

$$[\mathrm{A}^*] = \frac{k_1[\mathrm{A}][\mathrm{M}]}{k_2[\mathrm{M}] + k_3}$$

$$r = \frac{\mathrm{d}[\mathrm{P}]}{\mathrm{d}t} = \frac{k_1 k_3[\mathrm{A}][\mathrm{M}]}{k_2[\mathrm{M}] + k_3}$$

(2) $E_c = E_a - \frac{1}{2}RT$

$$= 263\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}} - \frac{1}{2} \times 8.314\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}} \times 742\ \mathrm{K} = 259.9\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$$

$$k_1 = 2\pi d_{AA}^2 L \sqrt{\frac{RT}{\pi M_A}} \exp\left(-\frac{E_c}{RT}\right)$$

$$= 2 \times 3.14 \times (0.5 \times 10^{-9}\ \mathrm{m})^2 \times 6.022 \times 10^{23}\ \mathrm{mol^{-1}}$$

$$\times \sqrt{\frac{8.314\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}} \times 742\ \mathrm{K}}{3.14 \times 54 \times 10^{-3}\ \mathrm{kg \cdot mol^{-1}}}} \times \exp\left(-\frac{259\,900}{8.314 \times 742}\right)$$

$$= 9.10 \times 10^{-11}(\mathrm{mol \cdot m^{-3}})^{-1} \cdot \mathrm{s^{-1}}$$

(3) 高压时，速率方程可以简化为

$$r = \frac{k_1 k_3[\mathrm{A}][\mathrm{M}]}{k_2[\mathrm{M}] + k_3} \xrightarrow{k_2[\mathrm{M}] \gg k_3} \frac{k_1 k_3[\mathrm{A}][\mathrm{M}]}{k_2[\mathrm{M}]} = \frac{k_1 k_3}{k_2}[\mathrm{A}] = k_\infty[\mathrm{A}]$$

已知 $r = k_u[\mathrm{A}]$，$k_\infty = \frac{k_1 k_3}{k_2}$，则

$$k_u = \frac{r}{[\mathrm{A}]} = \frac{k_1 k_3[\mathrm{M}]}{k_2[\mathrm{M}] + k_3} = \frac{k_1 k_3 / k_2}{1 + \frac{k_3}{k_2[\mathrm{M}]}} = \frac{k_\infty}{1 + \frac{k_3}{k_2[\mathrm{M}]}}$$

当 $k_u = \frac{1}{2}k_\infty$ 时：

$$\frac{1}{2}k_\infty = \frac{k_\infty}{1 + \frac{k_3}{k_2[\mathrm{M}]}}$$

$$[\mathrm{M}] = \frac{k_3}{k_2} = \frac{k_\infty}{k_1} = \frac{1.9 \times 10^{-5}\ \mathrm{s^{-1}}}{9.10 \times 10^{-11}\ (\mathrm{mol \cdot m^{-3}})^{-1} \cdot \mathrm{s^{-1}}} = 0.209 \times 10^6\ \mathrm{mol \cdot m^{-3}}$$

$$p_{1/2} = cRT = 0.209 \times 10^6\ \mathrm{mol \cdot m^{-3}} \times 8.314\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}} \times 742\ \mathrm{K}$$

$$= 1.29 \times 10^9\ \mathrm{Pa}$$

(4) 用简单碰撞理论计算的 $p_{1/2}$ 值大于实验值，说明反应机理不一定完全符合实际情况。

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

19. 298 K时，反应 $N_2O_4(g) \underset{k_{-2}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} 2NO_2(g)$ 的速率常数 $k_1 = 4.80 \times 10^4\ s^{-1}$，已知 $N_2O_4(g)$，$2NO_2(g)$ 的标准摩尔生成 Gibbs 自由能分别为 $\Delta_f G_m^\ominus(N_2O_4, g) = 97.73\ kJ \cdot mol^{-1}$，$\Delta_f G_m^\ominus(NO_2, g) = 51.25\ kJ \cdot mol^{-1}$。请计算：

（1）在 298 K，$N_2O_4(g)$ 的起始压力为 100 kPa 时，$NO_2(g)$ 的平衡分压；

（2）该反应的弛豫时间 τ。

解： 根据已知的参与反应物质的标准摩尔生成 Gibbs 自由能计算反应的标准摩尔 Gibbs 自由能，从而计算反应的标准平衡常数和反应的经验平衡常数。已知 $k_1 = 4.80 \times 10^4\ s^{-1}$，可求出 k_{-2} 的值，根据速率常数与弛豫时间的关系，可计算弛豫时间的值。

（1）
$$\Delta_r G_m^\ominus = 2\Delta_f G_m^\ominus(NO_2, g) - \Delta_f G_m^\ominus(N_2O_4, g)$$
$$= (2 \times 51.25 - 97.73)\ kJ \cdot mol^{-1} = 4.77\ kJ \cdot mol^{-1}$$
$$K^\ominus = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{4.77 \times 10^3}{8.314 \times 298}\right) = 0.146$$
$$K_p^\ominus = \frac{(p_{NO_2}/p^\ominus)^2}{p_{N_2O_4}/p^\ominus} = \frac{p_{NO_2}^2}{p_{N_2O_4}} \frac{1}{p^\ominus} = K_p \cdot \frac{1}{p^\ominus}$$
$$K_p = K_p^\ominus \cdot p^\ominus = 0.146 \times 100\ kPa = 14.6\ kPa$$
$$k_{-2} = \frac{k_1}{K_p} = \frac{4.80 \times 10^4\ s^{-1}}{14.6\ kPa} = 3\,287.7\ (kPa \cdot s)^{-1}$$

$$N_2O_4(g) \underset{k_{-2}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} 2NO_2(g)$$

$t = 0$	$p^\ominus$	0
$t = t$	$p^\ominus - \frac{1}{2}p$	p

$$K_p = \frac{p^2}{p^\ominus - \frac{1}{2}p} = \frac{p^2}{100\ kPa - \frac{1}{2}p} = 14.6\ kPa$$

解得
$$p = p_{NO_2} = 34.8\ kPa$$

（2）
$$\tau = \frac{1}{k_1 + 4k_{-2}p_{NO_2}}$$
$$= \frac{1}{4.80 \times 10^4\ s^{-1} + 4 \times 3\,287.7\ (kPa \cdot s)^{-1} \times 34.8\ kPa}$$
$$= 1.98 \times 10^{-6}\ s$$

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。

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

(2) 当$[A]_1=[B]_1=1.0\ mol\cdot dm^{-3}$时,$\tau_1=2.0\ \mu s$;当$[A]_2=[B]_2=0.5\ mol\cdot dm^{-3}$时,$\tau_2=3.3\ \mu s$,求$k_2$, k_{-1}及平衡常数K。

$$A + B \underset{k_{-1}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} C$$

解: (1)

$t=0$	a	b	0
$t=t$	$a-x$	$b-x$	x
$t=t_e$	$a-x_e$	$b-x_e$	x_e

$$\frac{dx}{dt}=k_2(a-x)(b-x)-k_{-1}x$$

平衡时 $\frac{dx}{dt}=0$, $k_2(a-x_e)(b-x_e)=k_{-1}x_e$

给系统一个快速微扰Δx,$\Delta x=x-x_e$,$x=\Delta x+x_e$,则

$$\frac{d(\Delta x)}{dt}=\frac{dx}{dt}=k_2(a-x_e-\Delta x)(b-x_e-\Delta x)-k_{-1}(x_e+\Delta x)$$

展开公式,代入$k_2(a-x_e)(b-x_e)=k_{-1}x_e$的关系式,忽略$(\Delta x)^2$项,得

$$\frac{d(\Delta x)}{dt}=-[k_2(a+b)+k_{-1}]\Delta x$$

积分上式,则

$$\int_{(\Delta x)_0}^{\Delta x}\frac{d(\Delta x)}{\Delta x}=-[k_2(a+b)+k_{-1}]\int_0^t dt$$

$$\ln\frac{(\Delta x)_0}{\Delta x}=[k_2(a+b)+k_{-1}]t$$

$\frac{(\Delta x)_0}{\Delta x}=e$时,$t=\tau$,所以

$$\tau=\frac{1}{k_2(a+b)+k_{-1}}=\frac{1}{k_2([A]_0+[B]_0)+k_{-1}}$$

(2) 将已知的浓度和弛豫时间代入上式,解联立方程,就可以求得所要的值:

$$2.0\times10^{-6}\ s=\frac{1}{k_2(1.0+1.0)\ mol\cdot dm^{-3}+k_{-1}}$$

$$3.3\times10^{-6}\ s=\frac{1}{k_2(0.5+0.5)\ mol\cdot dm^{-3}+k_{-1}}$$

解得 $k_2=2.0\times10^5\ (mol\cdot dm^{-3})^{-1}\cdot s^{-1}$, $k_{-1}=1.0\times10^5\ s^{-1}$

$$K=\frac{k_2}{k_{-1}}=\frac{2.0\times10^5\ (mol\cdot dm^{-3})^{-1}\cdot s^{-1}}{1.0\times10^5\ s^{-1}}=2.0\ (mol\cdot dm^{-3})^{-1}$$

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,热分解反应的温度系数是2.8,当达到光化学平衡时,温度每升高 10 K,二

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

蒽的产量是原来的多少倍?

解：设蒽聚合为二蒽的反应为

$$2C_{14}H_{10} \underset{k_{-1}}{\overset{h\nu, k_1}{\rightleftharpoons}} C_{28}H_{20}$$

方程式中 k_1 是光化学反应的速率常数，k_{-1} 是热分解反应的速率常数。整个反应的平衡常数称为光化学平衡常数 K，$K = k_1/k_{-1}$。增加 10 K 后，这几个常数分别用 k'_1，k'_{-1} 和 K' 表示。

已知 $$\frac{k'_1}{k_1} = \frac{1.0 + 1.1}{1.0} = 2.1, \qquad \frac{k'_{-1}}{k_{-1}} = \frac{1.0 + 2.8}{1.0} = 3.8$$

则 $$\frac{K'}{K} = \frac{k'_1/k'_{-1}}{k_1/k_{-1}} = \frac{2.1\ k_1/3.8\ k_{-1}}{k_1/k_{-1}} = \frac{2.1}{3.8} = 0.553$$

设 x，x' 分别为二蒽在原来温度和升高 10 K 后的产量，则

$$\frac{x'}{x} = \frac{K'}{K} = 0.553$$

温度每升高 10 K，二蒽的产量是原来的 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	$48.1 \times 10^{-4}\ J \cdot s^{-1}$；
终了压力	104.42 kPa		

计算此反应的量子效率。

解：在一定的反应时间内，量子效率的定义为

$$\Phi = \frac{\text{反应物消失的物质的量}}{\text{吸收光子的物质的量}}$$

这需要分别计算出发生反应的丙酮的物质的量和吸收光子的物质的量。丙酮分解成两个分子，物质的量会增加一倍。在相同的温度和容器中，根据压力的变化可以计算发生反应的丙酮的物质的量 n 为

$$n = n_{终} - n_{始} = \frac{(p_{终} - p_{始})V}{RT}$$

$$= \frac{(104.42 - 102.16)\ kPa \times 5.9 \times 10^{-5}\ m^3}{8.314\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} \times 840\ K} = 1.91 \times 10^{-5}\ mol$$

要计算吸收光子的物质的量，首先计算 1 mol 光子的能量。1 mol 光子的能量用“u”表示(称为 1“爱因斯坦”)，有

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$u = Lh\nu = L\frac{hc}{\lambda}$$

$$= 6.022 \times 10^{23}\ \text{mol}^{-1} \times \frac{6.626 \times 10^{-34}\ \text{J} \cdot \text{s} \times 2.998 \times 10^{8}\ \text{m} \cdot \text{s}^{-1}}{3.13 \times 10^{-7}\ \text{m}}$$

$$= 3.822 \times 10^{5}\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

吸收光子的物质的量为

$$n' = \frac{48.1 \times 10^{-4}\ \text{J} \cdot \text{s}^{-1} \times (7.0 \times 3\,600)\ \text{s} \times 0.915}{3.822 \times 10^{5}\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}} = 2.90 \times 10^{-4}\ \text{mol}$$

$$\Phi = \frac{n}{n'} = \frac{1.91 \times 10^{-5}\ \text{mol}}{2.90 \times 10^{-4}\ \text{mol}} = 0.066$$

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 $\Phi = 0.5$)? 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: 功率为 100 W,即 100 $\text{J} \cdot \text{s}^{-1}$,一个光子的能量为

$$\varepsilon = h\nu = h\frac{c}{\lambda}$$

该汞蒸气灯每秒能产生的光子数 N 为

$$N = \frac{100\ \text{J} \cdot \text{s}^{-1} \times 0.9}{h\dfrac{c}{\lambda}} = \frac{100\ \text{J} \cdot \text{s}^{-1} \times 0.9 \times 253.7 \times 10^{-9}\ \text{m}}{6.626 \times 10^{-34}\ \text{J} \cdot \text{s} \times 2.998 \times 10^{8}\ \text{m} \cdot \text{s}^{-1}} = 1.15 \times 10^{20}\ \text{s}^{-1}$$

$$\Phi = \frac{0.01\ \text{mol}}{N \cdot t/L} = 0.5$$

使 0.01 mol 反应物分解所需的时间为

$$t = \frac{0.01\ \text{mol} \times L}{N \times 0.5} = \frac{0.01\ \text{mol} \times 6.022 \times 10^{23}\ \text{mol}^{-1}}{1.15 \times 10^{20}\ \text{s}^{-1} \times 0.5} = 104.7\ \text{s}$$

每小时能产生乙炔的量为

$$n_{\text{乙炔}} = \frac{0.01\ \text{mol}}{104.7\ \text{s}} \times 3\,600\ \text{s} = 0.344\ \text{mol}$$

24. 乙醛的光解机理拟定如下:

(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。

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

解：
$$\frac{d[CO]}{dt} = k_3[CH_3CO\cdot]$$

由于 $CH_3CO\cdot$ 是中间产物，该速率方程是无效的，要用稳态近似法将中间产物的浓度用反应物浓度代替。到达稳态时，活泼自由基的浓度随时间变化率等于零，则

$$\frac{d[CH_3CO\cdot]}{dt} = k_2[CH_3\cdot][CH_3CHO] - k_3[CH_3CO\cdot] = 0 \qquad (a)$$

$$k_2[CH_3\cdot][CH_3CHO] = k_3[CH_3CO\cdot]$$

$$\frac{d[CH_3\cdot]}{dt} = I_a - k_2[CH_3\cdot][CH_3CHO] + k_3[CH_3CO\cdot] - 2k_4[CH_3\cdot]^2 = 0 \qquad (b)$$

反应(1)是光化学的初级反应，反应物一般是过量的，反应速率只与吸收光强度有关，反应速率就等于吸收光速率 I_a。将(a)式与(b)式相加，得

$$[CH_3\cdot] = \left(\frac{I_a}{2k_4}\right)^{1/2}$$

$$\frac{d[CO]}{dt} = k_3[CH_3CO\cdot] = k_2[CH_3\cdot][CH_3CHO]$$

$$= k_2\left(\frac{I_a}{2k_4}\right)^{1/2}[CH_3CHO]$$

$$\Phi_{CO} = \frac{d[CO]/dt}{I_a} = k_2\left(\frac{1}{2k_4I_a}\right)^{1/2}[CH_3CHO]$$

25. O_3 的光化学分解反应历程如下：

① $O_3 + h\nu \xrightarrow{I_a} O_2 + O^*$

② $O^* + O_3 \xrightarrow{k_2} 2O_2$

③ $O^* \xrightarrow{k_3} O + h\nu$

④ $O + O_2 + M \xrightarrow{k_4} O_3 + M$

设单位时间、单位体积中吸收光为 I_a，φ 为过程①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 φ 及 $\frac{k_2}{k_3}$ 的值。

解：首先写出生成物 $O_2(g)$ 的生成速率方程，其中活泼中间产物用稳态近

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

似处理,将中间产物的浓度表示式代入 $O_2(g)$ 的生成速率方程,再用量子产率 $\Phi = \dfrac{d[O_2]/dt}{I_a}$ 的公式,就能证明(1)中的公式。用该公式与(2)中的公式对比,就能得到要计算的值。

(1) $O_2(g)$ 的生成速率方程为

$$\frac{d[O_2]}{dt} = \varphi I_a + 2k_2[O^*][O_3] - k_4[O][O_2][M] \qquad (a)$$

过程①是光化学反应的初级过程,原则上反应速率等于吸收光速率 I_a,与反应物的浓度无关。由于吸收的光子并未完全用于反应,所以要用吸收光速率 I_a 乘以量子产率 φ。O^* 和 O 分别为富能氧原子和普通氧原子,都可以用稳态近似处理:

$$\frac{d[O^*]}{dt} = \varphi I_a - k_2[O^*][O_3] - k_3[O^*] = 0$$

$$[O^*] = \frac{\varphi I_a}{k_2[O_3] + k_3} \qquad (b)$$

$$\frac{d[O]}{dt} = k_3[O^*] - k_4[O][O_2][M] = 0$$

$$k_3[O^*] = k_4[O][O_2][M] \qquad (c)$$

将(b)式和(c)式代入(a)式,整理得

$$\frac{d[O_2]}{dt} = \varphi I_a + 2k_2[O^*][O_3] - k_3[O^*]$$

$$= \varphi I_a + (2k_2[O_3] - k_3)\frac{\varphi I_a}{k_2[O_3] + k_3}$$

$$= \varphi I_a \frac{3k_2[O_3]}{k_2[O_3] + k_3}$$

则

$$\Phi = \frac{d[O_2]/dt}{I_a} = \varphi \frac{3k_2[O_3]}{k_2[O_3] + k_3}$$

等式两边都取倒数,整理后就能得到要证明的结果:

$$\frac{1}{\Phi} = \frac{1}{3\varphi}\left(\frac{k_2[O_3] + k_3}{k_2[O_3]}\right) = \frac{1}{3\varphi}\left(1 + \frac{k_3}{k_2[O_3]}\right)$$

(2) 已知:

$$\frac{1}{\Phi} = 0.588 + 0.81\frac{1}{[O_3]}$$

与(1)中证明的结果对照,得

$$\frac{1}{3\varphi} = 0.588$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$\frac{1}{3\varphi}\frac{k_3}{k_2} = 0.81$$

解得

$$\varphi = 0.567$$

$$\frac{k_3}{k_2} = 1.378, \quad \frac{k_2}{k_3} = 0.726$$

26. 有一酸催化反应 $A + B \xrightarrow{H^+} C + D$,已知该反应的速率方程为

$$\frac{d[C]}{dt} = k[H^+][A][B]$$

当$[A]_0 = [B]_0 = 0.01\ mol \cdot dm^{-3}$,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 值。

(2) 反应的活化 Gibbs 自由能、活化焓和活化熵(设$\frac{k_B T}{h} = 10^{13}\ s^{-1}$)。

解: (1)因为 H^+ 是催化剂,反应过程中浓度不变,可以并入速率常数项,使速率方程变成准二级反应。而已知反应物的起始浓度又相等,就可以用 $a = b$ 的二级反应的半衰期与反应物起始浓度成反比的关系求出 298 K 时的速率常数。

在除温度外的其他反应条件均不变和反应程度都相同的情况下,速率常数之比就等于反应时间的反比,当然也等于半衰期的反比,这样就可以计算实验活化能的值。

有了实验活化能的值,就可以计算反应的活化焓。有了 298 K 时的速率常数,就可以利用过渡态理论计算速率常数的公式计算反应的活化 Gibbs 自由能,从而从热力学函数之间的关系,求出反应的活化熵。

过渡态理论一般只能计算基元反应的动力学数据,而这个酸催化反应显然不是基元反应,这里仅是做一练习而已。另外还要注意 $k' = k[H^+]$,两个速率常数的值不同,单位也不同。这实际是一个三级反应,在用过渡态理论的公式计算时,应该用 k 值。

在 298 K 时:

$$\frac{d[C]}{dt} = k[H^+][A][B] = k'[A][B]$$

$$k'(298\ K) = \frac{1}{at_{1/2}} = \frac{1}{0.01\ mol \cdot dm^{-3} \times 1.0\ h} = 100\ (mol \cdot dm^{-3})^{-1} \cdot h^{-1}$$

$$k(298\ K) = \frac{k'(298\ K)}{[H^+]} = \frac{100\ (mol \cdot dm^{-3})^{-1} \cdot h^{-1}}{0.01\ mol \cdot dm^{-3}}$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$= 1.0 \times 10^4 (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})^{-2} \cdot \text{h}^{-1} = 2.778\ (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$$

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

$$\ln \frac{k(288\ \text{K})}{k(298\ \text{K})} = \ln \frac{t_{1/2}(298\ \text{K})}{t_{1/2}(288\ \text{K})} = \frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{298\ \text{K}} - \frac{1}{288\ \text{K}}\right)$$

$$\ln \frac{1.0\ \text{h}}{2.0\ \text{h}} = \frac{E_a}{8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}\left(\frac{1}{298\ \text{K}} - \frac{1}{288\ \text{K}}\right)$$

解得 $$E_a = 49.46\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

对于液相反应：

$$\Delta_r^{\neq} H_m = E_a - RT$$

$$= 49.46\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298\ \text{K} = 46.98\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$k = \frac{k_B T}{h}(c^{\ominus})^{1-n} \exp\left(-\frac{\Delta_r^{\neq} G_m}{RT}\right)$$

$$2.778\ (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})^{-2} \cdot \text{s}^{-1} = 1 \times 10^{13}\ \text{s}^{-1} \times 1\ (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})^{-2} \times \exp\left(-\frac{\Delta_r^{\neq} G_m}{RT}\right)$$

$$\Delta_r^{\neq} G_m = -8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298\ \text{K} \times \ln \frac{2.778}{1 \times 10^{13}} = 71.63\ \text{mol} \cdot \text{kJ}^{-1}$$

$$\Delta_r^{\neq} S_m = \frac{\Delta_r^{\neq} H_m - \Delta_r^{\neq} G_m}{T}$$

$$= \frac{(46.98 - 71.63)\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{298\ \text{K}} = -82.7\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

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 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 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) 这是一个酸催化反应,所以可以将酸的浓度并入速率常数项,使速率方程变成准级反应,即

$$-\frac{\text{d}[\text{A}]}{\text{d}t} = k[\text{A}]^{\alpha}[\text{H}^+]^{\beta} = k'[\text{A}]^{\alpha}$$

因为 $t_{1/2}$均与 A 的初始浓度无关,这是一级反应的特征,所以

$$\alpha = 1$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

因为 $$k_1 = k[H^+]^{\beta}, \quad k'_1 = \frac{\ln 2}{t_{1/2}}$$

$$\frac{k'_1}{k'_2} = \frac{k[H^+]_1^{\beta}}{k[H^+]_2^{\beta}} = \frac{(10^{-5})^{\beta}}{(10^{-4})^{\beta}} = 0.1^{\beta}, \frac{k'_1}{k'_2} = \frac{t_{1/2}(2)}{t_{1/2}(1)} = \frac{6.93}{69.3} = 0.1$$

两式相比,得 $\beta = 1$。

(2) 在 323 K 时,

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k'} = \frac{\ln 2}{k[H^+]}$$

$$k(323\ K) = \frac{\ln 2}{t_{1/2}[H^+]}$$

$$= \frac{\ln 2}{69.3\ min \times 10^{-5}\ mol \cdot dm^{-3}} = 1\ 000\ (mol \cdot dm^{-3})^{-1} \cdot min^{-1}$$

或 $$k(323\ K) = \frac{\ln 2}{6.93\ min \times 10^{-4}\ mol \cdot dm^{-3}} = 1\ 000\ (mol \cdot dm^{-3})^{-1} \cdot min^{-1}$$

(3) 运用一级反应的定积分式,求 A 水解 80% 所需的时间:

$$t = \frac{1}{k'} \ln \frac{1}{1-y} = \frac{1}{k[H^+]} \ln \frac{1}{1-y}$$

$$= \frac{1}{1\ 000(mol \cdot dm^{-3})^{-1} \cdot min^{-1} \times 10^{-3} mol \cdot dm^{-3}} \ln \frac{1}{1-0.80} = 1.61\ min$$

28. 在 298 K,pH = 7.0 时,测得肌球蛋白 - ATP 催化水解的反应速率数据,今取其中两组数据:

[ATP]/(mol · dm^{-3})	r/(mol · dm^{-3} · 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($= k_2[E]_0$)。

解:酶催化反应的速率方程可表示为

$$\frac{1}{r} = \frac{K_M}{r_m} \cdot \frac{1}{[S]_0} + \frac{1}{r_m}$$

分别将两组数据代入上式,两个方程可以解出两个未知数。计算如下:

$$\frac{1}{0.067 \times 10^{-6}\ mol \cdot dm^{-3} \cdot s^{-1}} = \frac{K_M}{r_m} \cdot \frac{1}{7.5 \times 10^{-6}\ mol \cdot dm^{-3}} + \frac{1}{r_m} \quad (1)$$

$$\frac{1}{0.195 \times 10^{-6}\ mol \cdot dm^{-3} \cdot s^{-1}} = \frac{K_M}{r_m} \cdot \frac{1}{320.0 \times 10^{-6}\ mol \cdot dm^{-3}} + \frac{1}{r_m} \quad (2)$$

将(1)式 - (2)式得

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$\frac{K_M}{r_m}=\frac{\dfrac{1}{0.067\times10^{-6}\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}}-\dfrac{1}{0.195\times10^{-6}\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}}}{\dfrac{1}{7.5\times10^{-6}\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}}-\dfrac{1}{320.0\times10^{-6}\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}}}=75.2\ \text{s}$$

代入(1)式,得

$$\frac{1}{0.067\times10^{-6}\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}}=75.2\ \text{s}\times\frac{1}{7.5\times10^{-6}\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}}+\frac{1}{r_m}$$

解得 $r_m=2.04\times10^{-7}\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$

$$K_M=75.2\ \text{s}\times2.04\times10^{-7}\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}=1.53\times10^{-5}\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$

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:

$$2O_2^- + 2H^+ \xrightarrow{E} O_2 + H_2O_2$$

今用 pH=9.1,酶的初始浓度 $[E]_0=4\times10^{-7}\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$,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 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) $E^- + O_2^- \xrightarrow[k_2]{2H^+} E + H_2O_2$

式中 E^- 为中间物,可看作自由基,已知 $k_2=2k_1$,计算 k_1 和 k_2。

解: 首先写出以产物 O_2 表示的反应速率方程,E^- 为中间物,可以用稳态近似法。酶是催化剂,酶的浓度可以并入速率常数项,使反应可按准级数处理。根据反应机理有

$$r=\frac{d[O_2]}{dt}=k_1[E][O_2^-]=k[O_2^-]^n$$

因为在反应机理的第二个方程中也消耗 O_2^-,要证实一下反应对 O_2^- 究竟呈几级。证实的方法有两种,一是将速率方程的两边取对数,即

$$\ln r=\ln k+n\ln[O_2^-]$$

以 $\ln r-\ln[O_2^-]$ 作图,得一直线,从直线的斜率可计算反应级数 n,从截距求 k 值。第二种方法是用实验值代入速率方程,求 k 值。假设 $n=1$,则

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$k = \frac{r}{[O_2^-]} = \frac{3.85 \times 10^{-3}\ \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}}{7.69 \times 10^{-6}\ \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}} = 501\ \text{s}^{-1}$$

$$k = \frac{1.67 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}}{3.33 \times 10^{-5}\ \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}} = 502\ \text{s}^{-1}$$

$$k = \frac{0.1\ \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}}{2.00 \times 10^{-4}\ \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}} = 500\ \text{s}^{-1}$$

所以 $n = 1, \bar{k} = 501\ \text{s}^{-1}$。

因为$[E] = [E]_0 - [E^-]$,代入速率方程得

$$r = \frac{d[O_2]}{dt} = k_1[E][O_2^-] = k_1([E]_0 - [E^-])[O_2^-]$$

$$\frac{d[E^-]}{dt} = k_1([E]_0 - [E^-])[O_2^-] - k_2[E^-][O_2^-] = 0$$

已知 $k_2 = 2k_1$,代入上式,整理得

$$[E^-] = \frac{k_1[E]_0[O_2^-]}{3k_1[O_2^-]} = \frac{1}{3}[E]_0$$

$$[E] = [E]_0 - [E^-] = [E]_0 - \frac{1}{3}[E]_0 = \frac{2}{3}[E]_0$$

代入速率方程,得

$$r = \frac{d[O_2]}{dt} = k_1[E][O_2^-] = \frac{2}{3}k_1[E]_0[O_2^-]$$

$$k = k_1[E] = \frac{2}{3}k_1[E]_0 = 501\ \text{s}^{-1}$$

$$k_1 = \frac{3}{2[E]_0}k = \frac{3 \times 501\ \text{s}^{-1}}{2 \times 4 \times 10^{-7}\ \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}} = 1.88 \times 10^9\ (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$k_2 = 2k_1 = 2 \times 1.88 \times 10^9\ (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = 3.76 \times 10^9\ (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

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$[E]_0 = 2.8 \times 10^{-9}\ \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$。实验测得反应初速率 r_0 随$CO_2(g)$的初始浓度$[CO_2]_0$ 的变化如下表所示:

$[CO_2]_0/(\text{mmol} \cdot \text{dm}^{-3})$	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) 中间络合物生成产物的速率常数 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 的一半时的底

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn　更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

物浓度,即 $r=\frac{1}{2}r_m$ 时,$K_M=[S]$。

解:(1) 由于 H_2O 是大大过量的,所以可以按只有一种底物{$CO_2(g)$}的反应进行处理,

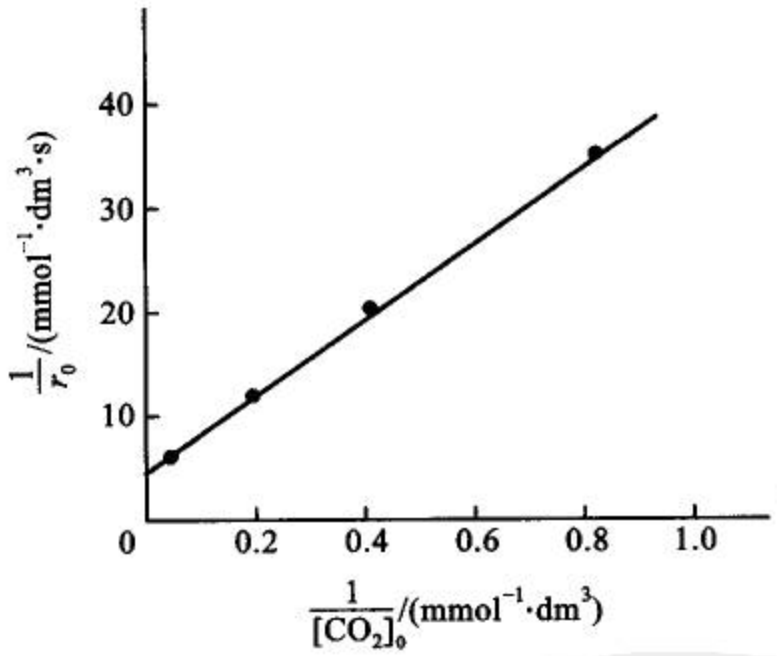
$$S + E \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} ES \xrightarrow{k_2} E + P$$

取其初速率,速率方程可改写为线性的形式:

$$\frac{1}{r_0}=\frac{K_M}{r_m}\cdot\frac{1}{[S]_0}+\frac{1}{r_m}$$

以$\frac{1}{r_0}$对$\frac{1}{[S]_0}$作图,从直线的截距和斜率可以计算 K_M 和 r_m。作图数据如下表所示。

$\frac{1}{[CO_2]_0}$/(mmol^{-1} · dm^3)	0.80	0.40	0.20	0.05
$\frac{1}{r_0}$/(mmol^{-1} · dm^3 · s)	35.7	20.8	12.5	6.45



从图上得到截距为　　$\frac{1}{r_0}=5.0\ \text{mmol}^{-1}\cdot\text{dm}^3\cdot\text{s}$

所以　　$r_m=r_0=0.2\ \text{mmol}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$

斜率为$\frac{K_M}{r_m}$,等于 39 s,所以 $K_M=7.8\ \text{mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$。

(2) 当底物浓度很大时,$r_m=k_2[E]_0$,则

$$k_2=\frac{r_m}{[E]_0}=\frac{0.2\ \text{mmol}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}}{2.8\times10^{-9}\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}}=7.1\times10^4\ \text{s}^{-1}$$

(3) 因为　　$r=\frac{r_m\cdot[S]}{K_M+[S]}$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

当 $r=\frac{1}{2}r_m$ 时，将 $K_M=[S]$ 代入上式验证：

$$\frac{1}{2}r_m=\frac{r_m\cdot[S]}{[S]+[S]}=\frac{1}{2}r_m$$

即 $r=\frac{1}{2}r_m$ 时，$K_M=[S]$。

四、自测题和答案

Ⅰ．选择题

1. 在简单硬球碰撞理论中，有效碰撞的定义是(　　)。

(a) 互撞分子的总动能超过 E_c

(b) 互撞分子的相对动能超过 E_c

(c) 互撞分子的相对平动能在连心线上的分量超过 E_c

(d) 互撞分子的内部动能超过 E_c

2. 某双原子分子分解反应的阈能 $E_c=83.68\ kJ\cdot mol^{-1}$，则在 300 K 时活化分子所占的分数是(　　)。

(a) 3.719×10^{-14}　　(b) 6.17×10^{-15}

(c) 2.69×10^{-11}　　(d) 2.69×10^{-15}

3. 有一稀溶液反应 $CH_3COOCH_3+OH^-\longrightarrow P$，根据原盐效应，当溶液总的离子强度增加时，反应速率常数 k 值将(　　)。

(a) 变大　　(b) 变小　　(c) 不变　　(d) 无确定关系

4. 已知 HI 的光分解反应机理如下：

$$HI+h\nu\longrightarrow H\cdot+I\cdot$$

$$H\cdot+HI\longrightarrow H_2+I\cdot$$

$$I\cdot+I\cdot+M\longrightarrow I_2+M$$

则该反应的反应物消耗的量子效率为(　　)。

(a) 1　　(b) 2　　(c) 4　　(d) 10^6

5. 某一反应在一定条件下的平衡转化率为 25%，当加入合适的催化剂后，反应速率提高 10 倍，其平衡转化率将(　　)。

(a) 大于 25%　(b) 小于 25%　(c) 不变　　(d) 不确定

6. 设某基元反应在 500 K 时的实验活化能为 $83.14\ kJ\cdot mol^{-1}$，则此反应的阈能 E_c 为(　　)。

(a) $2.145\ kJ\cdot mol^{-1}$　　(b) $162.1\ kJ\cdot mol^{-1}$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

(c) 83.14 kJ · mol^{-1} (d) 81.06 kJ · mol^{-1}

7. 根据过渡态理论,液相双分子反应的实验活化能 E_a 与活化焓 $\Delta_r^{\neq}H_m$ 之间的关系为(　　)。

(a) $E_a = \Delta_r^{\neq}H_m$ (b) $E_a = \Delta_r^{\neq}H_m + RT$

(c) $E_a = \Delta_r^{\neq}H_m - RT$ (d) $E_a = \Delta_r^{\neq}H_m + 2RT$

8. 设两个单原子气体 A 和 B 发生化合反应,即 A(g) + B(g)═══C(g),设一维平动配分函数 $f_t = 10^8$,一维转动配分函数 $f_r = 10$,按过渡态理论,在温度 T 时,反应的概率因子为(　　)。

(a) $10^{-22}k_BT/h$ (b) $10^{-21}k_BT/h$

(c) $10^{-23}k_BT/h$ (d) $10^{-13}k_BT/h$

9. 实验活化能(E_a)、阈能(E_c)、势垒(E_b)和 0 K 时的能量差(E_0),它们的物理意义不同,数值也不完全相等,但在一定条件下,四者数值近似相等,其条件是(　　)。

(a) E_c 很小 (b) E_b 很小

(c) 温度很低 (d) 基态振动频率很高

10. 能引起化学反应的光谱,其波长一般落在的范围是(　　)。

(a) 150 ~ 800 nm (b) 远红外区

(c) X 射线 5 ~ 10^{-4} nm (d) 微波及无线电波区

11. 破坏臭氧的反应机理如下:

$$NO + O_3 \longrightarrow NO_2 + O_2$$

$$NO_2 + O \longrightarrow NO + O_2$$

在该机理中,NO 是(　　)。

(a) 总反应的产物 (b) 催化剂

(c) 总反应的反应物 (d) 上述都不是

12. 催化剂能极大地改变反应速率,以下说法错误的是(　　)。

(a) 催化剂改变了反应历程

(b) 催化剂降低了反应活化能

(c) 催化剂改变了反应的平衡,使转化率提高

(d) 催化剂同时加快正向与逆向反应

Ⅱ. 计算题

1. 在恒容条件下,某基元反应的温度自 298 K 增加至 308 K。

(1) 计算碰撞频率增加的百分数。

(2) 在 298 K 时,$E_c = 80$ kJ · mol^{-1},计算在 308 K 时有效碰撞的分数增加多少?

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

（3）由上述计算结果可得出什么结论？

2. 甲醛在 840 K 时的热分解是二级反应，反应的实验活化能为 E_a = 186.2 kJ · mol^{-1}。设甲醛分子的碰撞直径为 0.5 nm，试计算当甲醛的浓度为 1.45 × 10^{-2} mol · dm^{-3}时的反应速率。

3. NH_2SO_2OH 在363 K时的水解反应速率常数 $k = 1.16 \times 10^{-3}(\text{mol} \cdot \text{m}^{-3})^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$，活化能 $E_a = 127.6\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$，试由过渡态理论计算该水解反应的 $\Delta_r^{\neq} G_m$，$\Delta_r^{\neq} H_m$ 和 $\Delta_r^{\neq} S_m$ 值。已知 Boltzmann 常数 $k_B = 1.380\ 6 \times 10^{-23}\ \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$，Planck 常数 h = 6.626 2 × 10^{-34} J · s。

4. 有一酸催化反应 $A + B \xrightarrow{H^+} C + D$，已知该反应的速率方程为 $r = [H^+][A][B]$，当 $[A]_0 = [B]_0 = 0.01\ \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$时，在 pH = 2 的条件下，298 K 时的反应半衰期为 1 h，保持其他条件均不变，在 298 K 时的半衰期为 2 h。试计算：

（1）在 298 K 时，反应的速率常数 k 值。

（2）在 298 K 时，反应的 $\Delta_r^{\neq} H_m$，$\Delta_r^{\neq} G_m$ 和 $\Delta_r^{\neq} S_m$ 值。

5. 基元反应 $A + B \longrightarrow AB^{\neq} \longrightarrow P$，A 为单原子分子，B 为双原子分子，$AB^{\neq}$ 为线性过渡态。若每个自由度的摩尔熵分别为 $S_t^{\ominus} = 50\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$，$S_r^{\ominus} = 30\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$，$S_v^{\ominus} = 1\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$，试求该反应的标准摩尔活化熵变 $\Delta_r^{\neq} S_m^{\ominus}$。

6. 有一酶催化反应：

$$E + S \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} ES \xrightarrow{k_2} E + P$$

它符合 Michaelis 历程。当 $[E]_0 = 2.0\ \text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$时，测得两组底物浓度不同时的实验数据：

$[S]/(10^{-3}\ \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$	$r/(10^{-5}\ \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1})$
2.0	13
20.0	38

试计算反应的最大速率 r_m，Michaelis 常数 K_M 和速率常数 k。已知酶的摩尔质量为 $M = 5 \times 10^4\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$。

自测题答案

Ⅰ. 1—c； 2—d； 3—c； 4—b； 5—c； 6—d； 7—b； 8—a； 9—c； 10—a； 11—b； 12—c

Ⅱ. 1—（1）$\Delta Z/Z = 1.7\%$ （2）$q = \exp\left(-\frac{E_c}{RT}\right)$，$dq/q = 108\%$ （3）升高温度使有效碰撞分数大大增加，从而加快反应速率

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

2—$E_c = 182.7\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $k = 1.12 \times 10^{-3}\ (\text{mol} \cdot \text{m}^{-3})^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$,

$r = k\,[\text{HCHO}]^2 = 2.35 \times 10^{-4}\ \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$

3—$\Delta_r^{\ddagger} H_m = 124.6\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta_r^{\ddagger} G_m = 89.05\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,

$\Delta_r^{\ddagger} S_m = 97.8\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$(注意 $c^{\ominus} = 1.0\ \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)

4—(1) $k(298\ \text{K}) = 1 \times 10^4\ (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$

(2) $\Delta_r^{\ddagger} G_m = 71.63\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $E_a = 49.46\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta_r^{\ddagger} H_m = 46.98\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta_r^{\ddagger} S_m = -82.7\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

5—$\Delta_r^{\ddagger} S_m = -148\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

6—$r_m = 4.8 \times 10^{-4}\ \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$, $K_M = 5.35 \times 10^{-3}\ \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $k = 12.0\ \text{s}^{-1}$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

第十三章　表面物理化学

一、基本公式和内容提要

1. 表面自由能的广义定义

$$\gamma = \left(\frac{\partial U}{\partial A_s}\right)_{S,V,n_B} = \left(\frac{\partial H}{\partial A_s}\right)_{S,p,n_B} = \left(\frac{\partial A}{\partial A_s}\right)_{T,V,n_B} = \left(\frac{\partial G}{\partial A_s}\right)_{T,p,n_B} \tag{13-1}$$

2. 弯曲表面上的附加压力——Young－Laplace(杨－拉普拉斯)公式的特殊形式

$$p_s = \frac{2\gamma}{R'} = \Delta\rho g h \tag{13-2}$$

式中 $\Delta\rho$ 为弯曲表面两边物质的密度差,若一边为气体,则气体密度与液体相比一般可忽略不计,则 $\Delta\rho \approx \rho_l$。式中 R'为球面的曲率半径。

3. 弯曲表面上的蒸气压——Kelvin(开尔文)公式

$$RT \ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{2\gamma M}{\rho}\left(\frac{1}{R'_2} - \frac{1}{R'_1}\right) \tag{13-3}$$

对于凸面,如液滴(或固体微粒),R'取正值,所以液滴(或微粒)越小,其饱和蒸气压(或溶解度)越大;对于凹面,如毛细管中的弯月面或溶液中的小蒸气泡,其曲率半径 R'取负值,所以 R'越小,其饱和蒸气压就越低。

4. Gibbs 吸附公式

$$\Gamma_2 = -\frac{a_2}{RT}\frac{\mathrm{d}\gamma}{\mathrm{d}a_2} \tag{13-4}$$

5. 粘湿功、浸湿功和铺展系数

$$W_a = \gamma_{l-s} - \gamma_{g-s} - \gamma_{g-l} \tag{13-5-1}$$

$$W_i = \gamma_{l-s} - \gamma_{g-s} \tag{13-5-2}$$

$$S = \gamma_{g-s} - \gamma_{g-l} - \gamma_{l-s} \tag{13-5-3}$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

6. 接触角的计算公式(杨氏润湿方程)

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{s-g} - \gamma_{l-s}}{\gamma_{l-g}} \tag{13-6}$$

7. Langmuir(朗缪尔)吸附等温式(非解离)

$$\theta = \frac{ap}{1+ap} \quad 或 \quad \frac{p}{V} = \frac{1}{V_m a} + \frac{p}{V_m} \tag{13-7}$$

8. Freundlich(弗伦德利希)等温式

$$q = kp^{\frac{1}{n}} \tag{13-8}$$

9. BET 多层吸附公式(二常数公式)

$$\frac{p}{V(p_s - p)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C}\frac{p}{p_s} \tag{13-9}$$

10. тёмкин(乔姆金)方程

$$\theta = \frac{RT}{\alpha}\ln(A_0 p) \tag{13-10}$$

表面自由能和表面张力

由于分子在界面上与在体相内部所处环境不同,因此表面组成、结构、能量和受力情况与体相都不相同。表面自由能的广义定义[(13-1)式]可理解为在相应的特征变量和组成不变的情况下,每增加单位表面积时其热力学函数的增值;狭义的定义是指在等温、等压和组成不变时,每增加单位表面积时系统 Gibbs 自由能的增值。由于表面分子受力不均,表面上存在一种力图使表面积缩小的力,这种力始终作用于液体表面上任一条线的两侧,垂直于该线并沿液面的切面指向两侧。表面张力是指作用于单位长度上的这种力。表面张力和表面自由能虽物理意义不同、单位不同,但具有相同的数值和符号。表面张力随着温度的升高而降低。

在弯曲表面上由于表面张力的存在,使弯曲表面下液体受到一个附加压力 p_s,p_s 作用的方向总是指向曲面的圆心,所以在毛细管中形成凹面的液体将在管内上升,而形成凸面的液体在管内将下降,即毛细管现象,上升或下降的高度可用(13-2)式计算。弯曲表面下液体所受到的附加压力还使得小液滴的蒸气压比平面上大,小颗粒的溶解度比大颗粒的大,凹面上的蒸气压比平面上低,大小数值可用 Kelvin 公式[(13-3)式]计算,从而可解释为什么新相难成的所有过饱和现象。

Gibbs 吸附公式

(13-4) 式中的 Γ_2 称为溶质(2)的表面过剩,它是相对于溶剂(1)的表面过剩为零的相对值,是指单位面积的表面层中所含溶质的物质的量与具有相同质量溶剂的本体溶液中所含溶质的物质的量之差值。当 $\frac{d\gamma}{da_2} < 0$,溶液中溶质活

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

度增加，表面张力反而下降，则 $\Gamma_2>0$，发生正吸附，这种溶质为表面活性剂；反之，$\frac{d\gamma}{da_2}>0$，表面张力随溶质活度增加而增加，$\Gamma_2<0$，发生负吸附，这种溶质为非表面活性物质。原则上 Gibbs 吸附公式可用于任意两相界面，但由于液－固、气－固的界面张力不易直接测定，故通常只用于气－液和液－液界面。

液－液界面的性质

一种液体占领另一种不互溶液体表面的过程，称为铺展。能否铺展取决于两种液体本身的表面张力和两者之间的界面张力的大小。若铺展前后，表面自由能是下降的，则能铺展；反之，则不能。

难溶的两亲活性剂分子，在溶液表面紧密排列，亲水基团向下，疏水基团向上，表面层中的疏水基团几乎与液态烃类似，这种膜就是不溶性单分子膜。

铺展的膜在表面上作用于单位长度边界上的力称为表面压。表面压的数值等于纯水的表面张力与膜表面张力之差，即 $\pi=\gamma_0-\gamma$。从 $\pi-a$ 曲线上，可对表面膜的结构有进一步的了解。二维理想气态膜的状态方程为 $\pi A_\infty=n^\sigma RT$，据此可求得蛋白质的摩尔质量。

将单分子膜从溶液表面转移到固体基质表面，并进行不同类型的叠加，形成各种多分子层的膜，称为 L－B 膜。由于这种膜排列规整，具有各向异性的层状结构，有可能被制备成纳米级有实用功能的分子电子器件。

生物膜是由含双亲基团的类脂分子定向排列形成的双分子层膜，它的主要功能有能量传递、物质传递、信息识别与传递。研究生物膜的结构与功能不仅对生命科学有重要意义，而且对具有各种功能的人工膜的合成有指导作用。

接触角

在气、液、固三相交界处，气－液界面和固－液界面张力之间的夹角称为接触角，它的大小决定于三种界面张力的相对值，见(13－6)式。当 $\theta>90°$，则固体不为液体所润湿，称为憎液性固体；当 $0°<\theta<90°$，固体能被液体润湿，称为亲液性固体。接触角的大小可用多种实验方法进行测定。

表面活性剂

表面活性剂分子在溶液与气相的界面上，以亲水基团插入溶液，亲油基团朝向空气的形式定向排列，这时表面过剩为正值。到一定浓度时，表面层吸附达到饱和，成为紧密的单分子层，饱和吸附量 Γ_∞ 不再随浓度改变。利用 Γ_∞ 值可以计算表面活性剂分子的截面积。继续增加浓度，多余的表面活性剂分子在溶液中将疏水基团靠在一起，亲水基团向外，形成胶束。开始出现胶束的表面活性剂浓度称为临界胶束浓度(CMC)。一般所给的 CMC 值是一个临界胶束浓度的范围。胶束的形状多种多样，胶束的形状与表面活性剂分子的结构有关，胶束的大小与加入的活性剂量有关。

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

表面活性剂的重要作用有润湿、起泡、增溶、乳化和洗涤，HLB(亲水亲油平衡)值可用来作为选择表面活性剂时的参考。此外，Kraff 点和浊点也可分别用来衡量离子型和非离子型表面活性剂的亲水、亲油性。

固体表面吸附

固体表面分子由于受力不平衡，有剩余力场，可以吸附气体或液体分子。在描述吸附行为时有三个变量：T，p，q。一般固定一个变量，求出其他两个变量之间的关系，因而有吸附等温式、等压式和等量式，用得最多的是吸附等温式。Langmuir 吸附等温式[(13 -7)式]假定分子是非解离吸附，固体表面是均匀的，吸附分子之间无相互作用，吸附是单分子层的，吸附作用是吸附和解吸达到平衡的结果。它很好地解释了为什么在压力很低时，表面覆盖率 θ 与压力 p 成正比关系，在压力足够大时，θ 与 p 无关。该等温式能与一些吸附实验事实相符，能用于物理和化学吸附。当发生解离吸附或混合吸附时，Langmuir 吸附等温式在(13 -7)式的基础上做一些修正。

BET 多层吸附公式接受了 Langmuir 关于表面是均匀的，吸附作用是吸附和解吸达成平衡的结果等观点，但 BET 多层吸附公式认为吸附是多分子层的，当吸附分子层数不受限制时，导得了二常数公式[式(13 -9)]，该低温物理吸附公式常用来测定固体的比表面。当吸附层数受限制时又有 BET 三常数吸附公式。

固体表面的吸附分为物理吸附和化学吸附，物理吸附的作用力是 van der Waals 力，吸附热类似于气体液化热，吸附无选择性且不稳定，吸附既可以是单分子层又可以是多分子层，吸附速度较快，低温下就可完成；而化学吸附的作用力接近于化学键力，吸附热接近于反应热，有选择性，吸附很稳定，是单分子层吸附，随着温度的升高，吸附速度加快。但物理吸附与化学吸附无明确的界限。

吸附过程一般是放热过程(有的解离吸附是吸热过程)，吸附热的大小常用来衡量吸附的强弱程度。由于固体表面的不均匀性，吸附热是覆盖率 θ 的函数。吸附热可以用热量计直接测定，也可用 Clausius - Clapeyron 方程从吸附等量线求得：

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial T}\right)_q = \frac{Q}{RT^2}$$

求出的是等量吸附热，近似作为微分吸附热，吸附热的取号是吸热为“ -”，放热为“ +”。

气 - 固相表面催化反应

气 - 固相表面催化反应首先需反应物分子在催化剂表面吸附，吸附最好是中等强度的，既可达到活化的目的，又便于脱附。多相催化过程一般可分为五个步骤：(ⅰ) 反应物气体向固体催化剂表面扩散；(ⅱ) 反应物被吸附；(ⅲ) 反应物被吸附后继而发生化学反应；(ⅳ) 产物脱附；(ⅴ) 产物从催化剂表面脱附后

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

扩散到气相。每一步都有自身的动力学特点，每一步都有可能成为整个反应的决速步，显然，决速步不同，反应的动力学方程亦不同。确定反应的决速步后，假设一个历程再推导动力学方程，最后由实验验证其是否正确。气－固相表面催化反应是比较复杂的，往往同一反应在不同的条件下具有不同形式的动力学方程，而具有相同的动力学方程也可能具有不同的反应历程。

二、思考题和例题

（一）思考题

1. 纯液体、溶液和固体，它们各采用什么方法来降低表面能以达到稳定状态？这种现象在日常生活中有何应用？

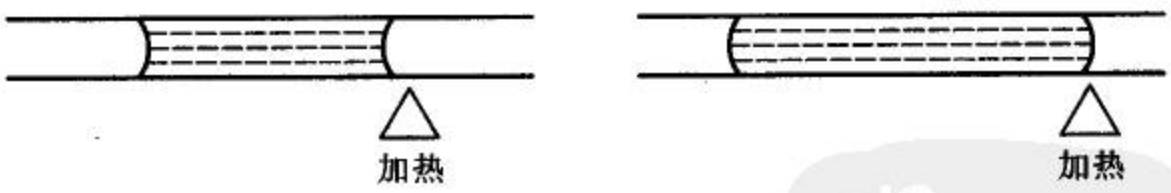
2. 把大小不等的液滴封在一玻璃罩内，隔相当长时间后，估计会出现什么现象？

3. 人工降雨的原理是什么？为什么会发生毛细凝聚现象？为什么有机蒸馏时要加沸石？定量分析中的“陈化”过程的目的是什么？

4. 用大小不同的 $CaCO_3(s)$ 颗粒做热分解实验，在相同温度下，哪些晶粒的分解压大？为什么？

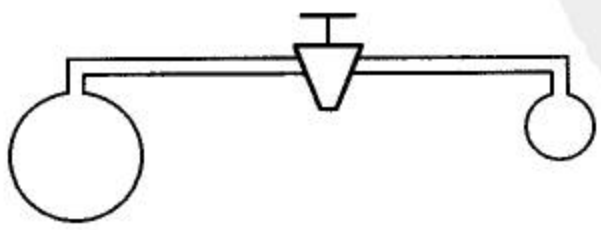
5. 为什么泉水、井水都有比较大的表面张力？将泉水小心注入干燥的杯子，泉水会高出杯面，这时加一滴肥皂液将会发生什么现象？

6. 在毛细管中分别装有两种不同液体，一种能润湿管壁，另一种不能润湿。当在毛细管一端加热时，液体应向何方移动？为什么？



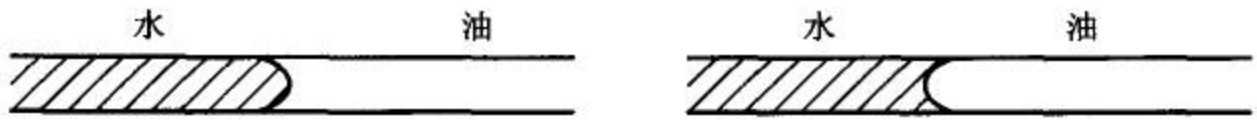
(a) (b)

7. 玻璃管两端各有一大一小肥皂泡，若将中间的旋塞打开使两气泡相通，将发生什么变化？到何时小肥皂泡不再变化？



8. 两个细管(a)，(b)中都装有油和水，其润湿情况如图所示，若在左端对水施加压力，能否分别将管内油全都赶出去？

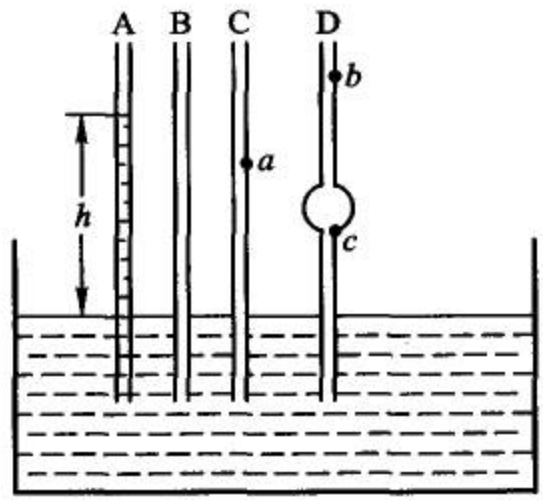
更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn



(a)　　(b)

9. 纯水在某毛细管中上升的高度为 h，当把毛细管折断一半，水能否从管顶冒出？若把 $\frac{1}{2}h$ 长的毛细管头部弯曲向下，水能否从管口滴下？为什么？

10. 如图所示，水在清洁玻璃毛细管 A 中上升高度为 h，在毛细管 B 内涂以石蜡，毛细管 C 中 a 以上涂以石蜡，毛细管 D 中部扩大，其他内径均与 A 相同，问水在毛细管 B，C，D 中情况如何？若将水抽到 h 以上的 b 处，再让其在 D 管中自动下降，结果又如何？为什么？



11. 为什么吸附法测固体比表面的实验一般在比压 0.05 ~ 0.35 进行？

12. 为什么多相催化反应在不同的压力下有不同的反应级数？

(二) 思考题选解

1—液体尽可能缩小表面积，液滴、气泡都呈球状；溶液除收缩表面积外，还调节表面浓度(表面吸附)以降低表面能，固体主要靠吸附来降低表面能。

2—小液滴消失，大液滴变大。

3—都可用 Kelvin 公式进行解释。因小液滴的蒸气压比大液滴大，凹面上的蒸气压比平面上小(因曲率半径为负值)，小颗粒的溶解度比大颗粒的大等。

4—小晶粒的分解压大。因为

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

(p_{CO_2} 正比于 $K_p^\ominus$)

$$\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_f G_m^\ominus(CaO) + \Delta_f G_m^\ominus(CO_2) - \Delta_f G_m^\ominus(CaCO_3)$$

热力学数据表上的 $\Delta_f G_m^\ominus$ 一般指大颗粒而言的，极微小的 $CaCO_3(s)$ 粒子有比较大的表面能，因而使 $\Delta_r G_m^\ominus$ 变小，$K_p^\ominus$ 变大，故 p_{CO_2} 也变大。

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

5—泉水、井水中含有较多的非表面活性物质无机盐离子,使表面张力增大。

6—(a)左移;(b)右移。

7—大泡变大,小泡变小,因小泡附加压力大,最后小泡变成一个与大泡曲率半径相同的弧。

8—(a)不能;(b)能。

9—水既不能冒出也不会滴下。

10—水在 B 管中将下降并呈凸面;水在 C 管中上升,但到 a 处为止;水在 D 管中将升到 c 处后不再上升,因 D 中扩大部分无附加压力;水下降稳定时,高度仍为 h。

11—比压太低,不容易获得铺满单分子层的体积 V_m,比压太高又可能出现毛细凝聚现象使结果偏高。

12—以表面反应为决速步的多相催化反应的速率正比于表面覆盖率,在压力不太高时,覆盖率与压力成正比关系,则反应呈一级;当压力很高时,表面完全被覆盖,$\theta=1$,这时反应速率与反应物的压力无关,呈零级反应。

(三) 例题

例 1 在绝热可逆条件下,若干直径为10^{-7} m 的小水滴形成一个物质的量为 1 mol 的球形大水滴,求大水滴的温度为多少。已知水的表面张力 $\gamma=0.073\ \mathrm{N\cdot m^{-1}}$,定容摩尔热容 $C_{V,m}=75.37\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$,密度 $\rho=0.958\times10^{3}\ \mathrm{kg\cdot m^{-3}}$,并设 γ,$C_{V,m}$和 ρ 均与温度无关,初始温度为 308 K。

解:先求出大水滴的半径 R_2,

$$\frac{4}{3}\pi R_2^3\times\rho=1\ \mathrm{mol}\times0.018\ \mathrm{kg\cdot mol^{-1}}$$

$$R_2=1.65\times10^{-2}\ \mathrm{m}$$

再求出所需小水滴的个数 N,

$$\frac{4}{3}\pi R_1^3\times N=\frac{4}{3}\pi R_2^3$$

$$N=\left(\frac{R_2}{R_1}\right)^3=\left(\frac{1.65\times10^{-2}\ \mathrm{m}}{0.5\times10^{-7}\ \mathrm{m}}\right)^3=3.59\times10^{16}$$

绝热可逆,故 $\Delta S=0$。由公式 $\mathrm{d}U=T\mathrm{d}S-p\mathrm{d}V+\gamma\mathrm{d}A_s$ 可知:

$$\begin{aligned}\Delta U&=\gamma\cdot\Delta A_s\\&=\gamma\times(N\times4\pi R_1^2-4\pi R_2^2)\\&=0.073\ \mathrm{N\cdot m^{-1}}\times(3.59\times10^{16}\times4\times3.14\times0.25\times10^{-14}\ \mathrm{m^2}\\&\quad-4\times3.14\times1.65^2\times10^{-4}\ \mathrm{m^2})\\&=82.3\ \mathrm{J}\end{aligned}$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

由公式 $\Delta U = nC_{V,m} \cdot \Delta T$ 可知：

$$\Delta T = \frac{\Delta U}{nC_{V,m}} = \frac{82.3\ \text{J}}{1\ \text{mol} \times 75.37\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}$$

$$= 1.09\ \text{K}$$

$$T_2 = T_1 + \Delta T = 309.09\ \text{K}$$

例 2 设与半径为 R'液滴的蒸气压相平衡的温度为 T，与平面液体的蒸气压相平衡的温度为 T_0，试证明下述关系式成立：

$$\ln \frac{T}{T_0} = \frac{2\gamma V_m(l)}{\Delta_{vap}H_m R'}$$

证明：设半径为 R'液滴所受压力为 $p' = p_0 + p_s$，平面液体所受压力为 p_0，则液滴所受附加压力与液体表面张力之间的关系为

$$p_s = \frac{2\gamma}{R'}$$

当蒸气与液体达成平衡时，$G_m(l) = G_m(g)$，随着压力的改变达成新的平衡时，下式也必然成立：

$$\left[\frac{\partial G_m(l)}{\partial p(l)}\right]_T \mathrm{d}p(l) = \left[\frac{\partial G_m(g)}{\partial p(g)}\right]_T \mathrm{d}p(g)$$

所以

$$V_m(l)\,\mathrm{d}p(l) = V_m(g)\,\mathrm{d}p(g) = \frac{RT}{p(g)}\mathrm{d}p(g)$$

重排后得

$$\frac{\mathrm{d}\ln p(g)}{\mathrm{d}p(l)} = \frac{V_m(l)}{RT} \tag{1}$$

设压力随温度的变化可用下式表示：

$$\frac{\mathrm{d}\ln p(g)}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta_{vap}H_m}{RT^2}$$

或

$$\frac{\mathrm{d}\ln p(g)}{\mathrm{d}\ln T} = \frac{\Delta_{vap}H_m}{RT} \tag{2}$$

用(1)÷(2)得

$$\mathrm{d}\ln T = \frac{V_m(l)}{\Delta_{vap}H_m}\mathrm{d}p(l)$$

对上式积分得

$$\int_{T_0}^{T} \mathrm{d}\ln T = \frac{V_m(l)}{\Delta_{vap}H_m}\int_{p_0}^{p'} \mathrm{d}p(l)$$

$$\ln \frac{T}{T_0} = \frac{V_m(l)}{\Delta_{vap}H_m}(p' - p_0) = \frac{V_m(l)}{\Delta_{vap}H_m} \cdot \frac{2\gamma}{R'}$$

例 3 已知 100 ℃时水的表面张力 $\gamma = 0.058\ 85\ \text{N} \cdot \text{m}^{-1}$，密度 $\rho =$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

950 kg · m^{-3}。

(1) 100 ℃时,若水中有一半径为 1 × 10^{-6} m 的气泡,求气泡内水的蒸气压。

(2) 气泡内的气体受到的附加压力为多大? 气泡能否稳定存在?

解: (1) 根据 Kelvin 公式,

$$\ln\frac{p_r}{p_0}=\frac{2\gamma M}{RT\rho R'}$$

$$=\frac{2\times 0.058\ 85\ \text{N}\cdot\text{m}^{-1}\times 18.02\times 10^{-3}\ \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}}{8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times 373.15\ \text{K}\times 950\ \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}\times(-1\times 10^{-6}\ \text{m})}$$

$$=-0.000\ 719\ 6$$

$$p_r=101.25\ \text{kPa}$$

(2) $p_s=\dfrac{4\gamma}{R'}=\dfrac{4\times 0.058\ 85\ \text{N}\cdot\text{m}^{-1}}{1\times 10^{-6}\ \text{m}}=235.4\ \text{kPa}$

蒸气受的附加压力大于蒸气的压力,故气泡不能稳定存在。

例 4 298 K 时某溶质吸附在汞 - 水界面上,服从 Langmuir 吸附公式:

$$\theta=\frac{x}{x_m}=\frac{ba}{1+ba}$$

式中 x 为吸附量(近似看作表面过剩),x_m 为最大吸附量,b 为吸附常数,a 为溶质活度。当 $a=0.2$ 时,$\dfrac{x}{x_m}=0.5$。试估计当 $a=0.1$ 时,汞 - 水的界面张力。已知汞 - 纯水界面张力在该温度时为 $\gamma_0=0.416\ \text{J}\cdot\text{m}^{-2}$,溶质分子截面积为 $2.0\times 10^{-19}\ \text{m}^2$。

解: 将已知条件代入求 b 值,

$$0.5=\frac{b\times 0.2}{1+b\times 0.2},\qquad b=5$$

利用分子截面积求 x_m,

$$\frac{1}{x_m L}=2.0\times 10^{-19}\ \text{m}^2$$

$$x_m=8.30\times 10^{-6}\ \text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$$

因此吸附量即表面过剩 x 为

$$x=x_m\times\frac{ba}{1+ba}=8.30\times 10^{-6}\ \text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\times\frac{5a}{1+5a}$$

根据 Gibbs 吸附公式:

$$x=-\frac{a}{RT}\left(\frac{\partial\gamma}{\partial a}\right)_T=8.30\times 10^{-6}\ \text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\times\frac{5a}{1+5a}$$

移项积分得

$$-\frac{1}{RT}\int_{\gamma_0}^{\gamma}\mathrm{d}\gamma=8.30\times 10^{-6}\ \text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\times\int_0^a\frac{5}{1+5a}\mathrm{d}a$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$\gamma_0 - \gamma = (8.30 \times 10^{-6}\ \text{mol} \cdot \text{m}^{-2}) RT \ln (1 + 5a)$$

$$\gamma = 0.416\ \text{J} \cdot \text{m}^{-2} - 8.30 \times 10^{-6}\ \text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \times 8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298\ \text{K} \times \ln (1 + 0.5)$$

$$= 0.408\ \text{J} \cdot \text{m}^{-2}$$

例 5 已知27 ℃及100 ℃时,水的饱和蒸气压分别为3.565 kPa及101.325 kPa,密度分别为997 $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$及958 $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$,表面张力分别为0.071 8 $\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$及0.058 9 $\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$。

(1) 若27 ℃时,水在半径为 $R_1 = 5.0 \times 10^{-4}$ m 的毛细管内上升0.028 m,求水与毛细管壁的接触角。

(2) 27 ℃时,水蒸气在半径为 $R_2 = 2 \times 10^{-9}$ m 的毛细管内凝聚的最低蒸气压为多少?

(3) 如以 $R_3 = 2 \times 10^{-6}$ m 的毛细管作为水的助沸物,则使水沸腾需过热多少度(设水的沸点及水与毛细管壁的接触角与27 ℃时近似相等)? 欲提高助沸效果,毛细管半径应加大还是减小?

解: (1) $p_s = \dfrac{2\gamma}{R'} = \rho g h$, $\quad R' = \dfrac{R_1}{\cos\theta}$

$$\cos\theta = \frac{\rho g h R_1}{2\gamma} = \frac{997\ \text{kg} \cdot \text{m}^{-3} \times 9.8\ \text{m} \cdot \text{s}^{-2} \times 0.028\ \text{m} \times 5 \times 10^{-4}\ \text{m}}{2 \times 0.071\ 8\ \text{N} \cdot \text{m}^{-1}}$$

$$= 0.952\ 6$$

$$\theta = 17.7°$$

(2) 由 Kelvin 公式:

$$RT \ln \frac{p_r}{p_0} = \frac{2\gamma M}{R'\rho}, \qquad R' = \frac{R_2}{\cos\theta}$$

$$\ln \frac{p_r}{p_0} = \frac{2\gamma M \cos\theta}{RTR_2\rho}$$

$$= \frac{2 \times 0.071\ 8\ \text{N} \cdot \text{m}^{-1} \times 0.018\ \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} \times \cos 17.7°}{8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 300.15\ \text{K} \times (-2 \times 10^{-9}\ \text{m}) \times 997\ \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}}$$

$$= -0.494\ 8$$

(液面是凹面,此时曲率半径为负值)

$$p_r = 2.17\ \text{kPa}$$

(3) 助沸毛细管中空气泡的曲率半径为

$$R' = \frac{R_3}{\cos\theta} = 2.1 \times 10^{-6}\ \text{m}$$

$$p_r = p_0 + p_s = \left(101.325 + \frac{2 \times 0.058\ 9}{2.1 \times 10^{-6}} \times 10^{-3}\right)\ \text{kPa}$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$= 157.42\ \text{kPa}$$

根据 Clausius – Clapeyron 方程：

$$\ln \frac{p_r}{p_0} = \frac{\Delta_{vap}H_m}{R}\left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right)$$

上式中 $\Delta_{vap}H_m$ 可从题给两个不同温度下水的蒸气压数据中求得，即

$$\ln \frac{101.325}{3.565} = \frac{\Delta_{vap}H_m}{R}\left(\frac{1}{300.15\ \text{K}} - \frac{1}{373.15\ \text{K}}\right)$$

$$\Delta_{vap}H_m = 42.696\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T_0} - \frac{R}{\Delta_{vap}H_m} \times \ln \frac{p_r}{p_0} = 0.002\ 594\ \text{K}^{-1}$$

$$T = 385.5\ \text{K}(\text{即过热 } 12.4\ ℃)$$

欲提高助沸效果，应加大毛细管半径。

例 6 用一玻璃管吹肥皂泡，在玻璃管中间下接一 U 形压力计，压力计中放入适量水，U 形压力计一端与玻璃管相接，一端通向大气。当吹出的肥皂泡直径为 5×10^{-3} m 时，U 形压力计中两臂水柱差为 2×10^{-3} m。若将直径为 1×10^{-4} m 的玻璃毛细管插入该肥皂液中，试计算肥皂液将会升高多少？设肥皂液可完全润湿毛细管，且密度与纯水近似相等，为 $1 \times 10^{3}\ \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$。

解：这种题一开始可能不知从何下手，我们不妨从最后的要求往前推，求肥皂液在毛细管中上升的高度，就会用到如下公式：

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

式中，肥皂液可完全润湿毛细管，意味着 $\theta = 0$，$\cos \theta = 1$，R 即为毛细管半径，只要知道 γ 值，即可求出 h。

在吹肥皂泡装置中，U 形压力计中所示的压差实际就是肥皂泡内外的压差，即肥皂泡上所承受的附加压力，则

$$p_s = 2 \times \frac{2\gamma}{R'} = \rho g h$$

$$\gamma = \frac{\rho g h R'}{4}$$

$$= \frac{1 \times 10^{3}\ \text{kg} \cdot \text{m}^{-3} \times 9.8\ \text{m} \cdot \text{s}^{-2} \times 2 \times 10^{-3}\ \text{m} \times 2.5 \times 10^{-3}\ \text{m}}{4}$$

$$= 0.012\ 25\ \text{N} \cdot \text{m}^{-1}$$

代入上面的计算式就可求出 h：

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

$$= \frac{2 \times 0.012\ 25\ \text{N} \cdot \text{m}^{-1} \times 1}{1 \times 10^{3}\ \text{kg} \cdot \text{m}^{-3} \times 9.8\ \text{m} \cdot \text{s}^{-2} \times 0.5 \times 10^{-4}\ \text{m}}$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$=0.05\ \mathrm{m}$$

如直接将 $\gamma=\rho g h R'/4$ 代入计算则更方便。这类题易犯的错误是将直径当半径计算;肥皂泡由两层膜组成,故附加压力应乘 2。

例 7 $N_2(g)$在一催化剂上发生解离吸附,测得单层吸附量 $V_m=3\ \mathrm{cm^3}$(标准状态),吸附系数 $a=4/p$。已知吸附速率常数 $k_a=(0.04p^{-1})\ \mathrm{min^{-1}}$,开始吸附时催化剂表面是清洁的,假设催化剂表面是均匀的。

(1) 写出吸附量($V/\mathrm{cm^3}$)与吸附时间(t/min)的函数关系;

(2) 求 5 min 后的吸附量和速率。

解: (1) $\gamma=\dfrac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}t}=\gamma_a-\gamma_d=k_a p(1-\theta)^2-k_d\theta^2$

$$\theta=\frac{V}{V_m},\qquad \mathrm{d}V=V_m\mathrm{d}\theta$$

$$a=\frac{k_a}{k_d},\qquad k_d=\frac{k_a}{a}$$

$$\frac{1}{V_m}\cdot\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}t}=k_a p\left(1-\frac{V}{V_m}\right)^2-k_d\left(\frac{V}{V_m}\right)^2$$

$$=0.04\ \mathrm{min^{-1}}\times\left(1-\frac{V}{V_m}\right)^2-0.01\ \mathrm{min^{-1}}\times\left(\frac{V}{V_m}\right)^2$$

$$\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}t}=0.04\ \mathrm{min^{-1}}\times 3\ \mathrm{cm^3}\times\left(1-\frac{V}{3\ \mathrm{cm^3}}\right)^2$$

$$-0.01\ \mathrm{min^{-1}}\times 3\ \mathrm{cm^3}\times\left(\frac{V}{3\ \mathrm{cm^3}}\right)^2$$

$$=0.01\ \mathrm{min^{-1}\cdot cm^{-3}}(V-6\ \mathrm{cm^3})(V-2\ \mathrm{cm^3})$$

$$\int_0^V\frac{\mathrm{d}V}{(V-6\ \mathrm{cm^3})(V-2\ \mathrm{cm^3})}=\int_0^t 0.01\ \mathrm{min^{-1}\cdot cm^{-3}}\mathrm{d}t$$

积分可得

$$t=\left\{25\ \ln\left[\frac{V-6\ \mathrm{cm^3}}{3(V-2\ \mathrm{cm^3})}\right]\right\}\ \mathrm{min}$$

或

$$V=\frac{6(\mathrm{e}^{0.04\ \mathrm{min^{-1}}\times t}-1)}{3\mathrm{e}^{0.04\ \mathrm{min^{-1}}\times t}-1}\mathrm{cm^3}$$

(2) 将 $t=5$ min 代入上式可得

$$V=\frac{6(\mathrm{e}^{0.04\times 5}-1)}{3\mathrm{e}^{0.04\times 5}-1}\ \mathrm{cm^3}=0.5\mathrm{cm^3}$$

此时

$$\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}t}=0.01\ \mathrm{min^{-1}\cdot cm^{-3}}(V-6\ \mathrm{cm^3})(V-2\ \mathrm{cm^3})$$

$$=[0.01\times(0.5-6)\times(0.5-2)]\ \mathrm{cm^3\cdot min^{-1}}$$

$$=0.082\ 5\ \mathrm{cm^3\cdot min^{-1}}$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

三、习 题 解 答

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 $J \cdot m^{-2}$):

(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) 设半径为 1.0 mm 水滴的表面积为 $A_{s,1}$,体积为 V_1,半径为 R_1;半径为 1.0 μm 水滴的表面积为 $A_{s,2}$,体积为 V_2,半径为 R_2。因为 $V_1 = NV_2$,所以

$$\frac{4}{3}\pi R_1^3 = N \cdot \frac{4}{3}\pi R_2^3$$

式中 N 为小水滴个数。

$$N = \left(\frac{R_1}{R_2}\right)^3 = \left(\frac{1.0\ \text{mm}}{1.0\ \mu\text{m}}\right)^3 = 10^9$$

$$\frac{A_{s,2}}{A_{s,1}} = \frac{N \times 4\pi R_2^2}{4\pi R_1^2} = 10^9 \times \left(\frac{1.0\ \mu\text{m}}{1.0\ \text{mm}}\right)^2 = 1\ 000$$

(2) $\Delta G_A = \gamma \cdot \Delta A_s = 0.072\ 88\ \text{J} \cdot \text{m}^{-2} \times 4\pi(NR_2^2 - R_1^2)$

$= 9.145 \times 10^{-4}\ \text{J}$

(3) $W_f = \Delta G_A = 9.145 \times 10^{-4}\ \text{J}$

2. 已知汞溶胶中胶粒(设为球形)的直径为 22 nm,在 1.0 dm^3 的溶胶中含 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时,表面 Gibbs 自由能增加多少? 已知汞的密度为 13.6 $kg \cdot dm^{-3}$,汞 - 水界面张力为 $\gamma_{Hg-H_2O} = 0.375\ N \cdot m^{-1}$。

解: (1) 直径为 22 nm 的汞的粒子体积为

$$V = \frac{4}{3}\pi R^3 = \frac{4}{3}\pi \times \left(\frac{22}{2} \times 10^{-9}\ \text{m}\right)^3$$

$$= 5.572 \times 10^{-24}\ \text{m}^3$$

在 1.0 cm^3 的溶胶中的胶粒数 N 为

$$N = \frac{8 \times 10^{-5}\ \text{kg} \cdot \text{dm}^{-3} \times 1 \times 10^{-3}\ \text{dm}^3}{13.6\ \text{kg} \cdot \text{dm}^{-3}} \times \frac{1}{5.572 \times 10^{-24}\ \text{m}^3}$$

$$= 1.056 \times 10^{12}$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

(2) $A_{总}=N\times 4\pi R^2$

$$=1.056\times 10^{12}\times 4\pi\times\left(\frac{22}{2}\times 10^{-9}\ \mathrm{m}\right)^2$$

$$=1.605\times 10^{-3}\ \mathrm{m}^2$$

(3) $\Delta G_A=\gamma\times\Delta A_s$

$$=0.375\ \mathrm{N\cdot m^{-1}}\times(1.605\times 10^{-3}\ \mathrm{m}^2-4\pi R_0^2)$$

$$=5.96\times 10^{-4}\ \mathrm{J}$$

(式中 R_0 为 8×10^{-5} kg 汞成一个汞滴时的半径,等于 1.12×10^{-3} m)

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) $\left(\frac{\partial H}{\partial A_s}\right)_{T,p}=\gamma-T\left(\frac{\partial\gamma}{\partial T}\right)_{p,A_s}$

证明: (1) $\mathrm{d}U=T\mathrm{d}S-p\mathrm{d}V+\gamma\mathrm{d}A_s$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial A_s}\right)_{T,p}=T\left(\frac{\partial S}{\partial A_s}\right)_{T,p}-p\left(\frac{\partial V}{\partial A_s}\right)+\gamma$$

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

应用全微分的性质可得

$$\left(\frac{\partial S}{\partial A_s}\right)_{T,p}=-\left(\frac{\partial\gamma}{\partial T}\right)_{p,A_s}$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial A_s}\right)_{T,p}=\left(\frac{\partial\gamma}{\partial p}\right)_{T,A_s}$$

所以 $$\left(\frac{\partial U}{\partial A_s}\right)_{T,p}=\gamma-T\left(\frac{\partial\gamma}{\partial T}\right)_{p,A_s}-p\left(\frac{\partial\gamma}{\partial p}\right)_{T,A_s}$$

(2) $\mathrm{d}H=T\mathrm{d}S+V\mathrm{d}p+\gamma\mathrm{d}A_s$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial A_s}\right)_{T,p}=T\left(\frac{\partial S}{\partial A_s}\right)_{T,p}+\gamma=\gamma-T\left(\frac{\partial\gamma}{\partial T}\right)_{p,A_s}$$

4. 已知水的表面张力与温度的关系式为

$$\gamma=(75.64-0.00495\ T/\mathrm{K})\times 10^{-3}\ \mathrm{N\cdot m^{-1}}$$

在 283 K 时,可逆地使一定量的纯水的表面积增加 0.01 m^2(设体积不变),求系统的如下各量:$\Delta U,\Delta H,\Delta S,\Delta A,\Delta G,Q$ 和 W。

解: $$\gamma=(75.64-0.00495\times 283)\times 10^{-3}\ \mathrm{N\cdot m^{-1}}$$

$$=0.07424\ \mathrm{N\cdot m^{-1}}$$

$$W_f=\gamma\cdot\Delta A_s=0.07424\ \mathrm{N\cdot m^{-1}}\times 0.01\ \mathrm{m}^2=7.424\times 10^{-4}\ \mathrm{J}$$

$$\Delta G_A=W_f=7.424\times 10^{-4}\ \mathrm{J}$$

因为 $$\left(\frac{\partial S}{\partial A_s}\right)_{T,p}=-\left(\frac{\partial\gamma}{\partial T}\right)_{p,A_s}$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

所以

$$\Delta S = -\left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_{p,A_s} \times \Delta A_s$$

$$= 4.95 \times 10^{-6}\ \mathrm{N \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}} \times 0.01\ \mathrm{m^2}$$

$$= 4.95 \times 10^{-8}\ \mathrm{J \cdot K^{-1}}$$

$$Q = T\Delta S = 283\ \mathrm{K} \times 4.95 \times 10^{-8}\ \mathrm{J \cdot K^{-1}} = 1.4 \times 10^{-5}\ \mathrm{J}$$

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S = 7.564 \times 10^{-4}\ \mathrm{J}$$

$$\Delta U = \Delta H = 7.564 \times 10^{-4}\ \mathrm{J}$$

$$\Delta A = \Delta G = 7.424 \times 10^{-4}\ \mathrm{J}$$

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地表示为

$$\gamma = \frac{gh\rho R}{2\cos\theta}$$

式中:g 为重力加速度,ρ 为液体的密度。

证明:

$$R/R' = \cos\theta, \qquad R' = \frac{R}{\cos\theta}$$

$$p_s = \frac{2\gamma}{R'} = (\rho - \rho_g)gh \approx \rho gh$$

$$\gamma = \frac{1}{2}R'\rho gh = \frac{\rho ghR}{2\cos\theta}$$

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 $\mathrm{N \cdot m^{-1}}$,水的密度为 1 000 $\mathrm{kg \cdot m^{-3}}$,设接触角为 0°,重力加速度 g 为 9.8 $\mathrm{m \cdot s^{-2}}$。

解:

$$\cos\theta = \cos 0° = 1, \qquad R = R'$$

$$p_s = \frac{2\gamma}{R'} \approx \frac{2 \times 0.072\ \mathrm{N \cdot m^{-1}}}{\frac{1}{2} \times 1 \times 10^{-6}\ \mathrm{m}} = 288\ \mathrm{kPa}$$

$$h = \frac{p_s}{\rho h} = \frac{288 \times 10^3\ \mathrm{N \cdot m^{-2}}}{1\ 000\ \mathrm{kg \cdot m^{-3}} \times 9.8\ \mathrm{m \cdot s^{-2}}} = 29.39\ \mathrm{m}$$

$$(1\ \mathrm{N} = 1\ \mathrm{kg \cdot m \cdot s^{-2}})$$

7. 将内径为 0.1 mm 的毛细管插入水银中,问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 $\mathrm{N \cdot m^{-1}}$,水银的密度为 $1.36 \times 10^4\ \mathrm{kg \cdot m^{-3}}$,重力加速度 g 为 9.8 $\mathrm{m \cdot s^{-2}}$,设接触角近似等于 180°。

解:

$$h = \frac{2\gamma\cos\theta}{\rho gR}$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$= \frac{2 \times 0.47\ \text{N} \cdot \text{m}^{-1} \times \cos 180^\circ}{1.36 \times 10^4\ \text{kg} \cdot \text{m}^{-3} \times 9.8\ \text{m} \cdot \text{s}^{-2} \times 0.5 \times 10^{-4}\ \text{m}}$$

$$= -0.141\ \text{m}$$

水银面下降 0.141 m。

8. 已知在 298 K 时,平面水面上水的饱和蒸气压力 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},水的密度设为 1 000 kg · m^{-3},水的摩尔质量为 18.0 g · mol^{-1}。

解: $\ln \dfrac{p_r}{p_0} = \dfrac{2\gamma M}{RT\rho R'}$

$$= \frac{2 \times 0.072\ \text{N} \cdot \text{m}^{-1} \times 18.0 \times 10^{-3}\ \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298\ \text{K} \times 1\,000\ \text{kg} \cdot \text{m}^{-3} \times 3 \times 10^{-9}\ \text{m}}$$

$$= 0.348\ 7$$

$$\frac{p_r}{p_0} = 1.417\ 2$$

$$p_r = 1.417\ 2 \times 3\ 168\ \text{Pa} = 4\ 489.7\ \text{Pa}$$

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},问直径为 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: $\ln \dfrac{p_r}{p_0} = \dfrac{2\gamma M}{RT\rho R'}$

$$= \frac{2 \times 0.058\ 9\ \text{J} \cdot \text{m}^{-2} \times 18.0 \times 10^{-3}\ \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 373\ \text{K} \times 958.4\ \text{kg} \cdot \text{m}^{-3} \times (-0.5 \times 10^{-7}\ \text{m})}$$

$$= -0.014\ 27$$

$$\frac{p_r}{p_0} = 0.985\ 8$$

$$p_r = 99.89\ \text{kPa}$$

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

$$R' = \frac{2\gamma M}{RT\rho \ln (p/p_s)}$$

$$= \frac{2 \times 0.072\ 88\ \text{N} \cdot \text{m}^{-1} \times 18.0 \times 10^{-3}\ \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 293\ \text{K} \times 997\ \text{kg} \cdot \text{m}^{-3} \times \ln 4}$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$=7.79\times10^{-10}\ \mathrm{m}$$

$$(2)\ N=\frac{\frac{4}{3}\pi(R')^3\rho}{M}\times L$$

$$=\frac{\frac{4}{3}\times3.14\times(7.79\times10^{-10}\ \mathrm{m})^3\times997\ \mathrm{kg\cdot m^{-3}}}{18.0\times10^{-3}\ \mathrm{kg\cdot mol^{-1}}}\times6.022\times10^{23}\ \mathrm{mol^{-1}}$$

$$=66$$

11. 在 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 $5.9\times10^{-3}\ \mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$,计算直径为 0.01 μm 的 1,2 – 二硝基苯微球在水中的溶解度。已知在该温度下,1,2 – 二硝基苯与水的界面张力 $\gamma_{\mathrm{NB-H_2O}}=0.025\ 7\ \mathrm{N\cdot m^{-1}}$,1,2 – 二硝基苯的密度为 1 566 $\mathrm{kg\cdot m^{-3}}$,摩尔质量为 168 $\mathrm{g\cdot mol^{-1}}$。

解: $RT\ln\dfrac{c}{c_0}=\dfrac{2\gamma_{l-s}M}{\rho R'}$

$$\ln\frac{c}{5.9\times10^{-3}\ \mathrm{mol\cdot dm^{-3}}}$$

$$=\frac{2\times0.025\ 7\ \mathrm{N\cdot m^{-1}}\times0.168\ \mathrm{kg\cdot mol^{-1}}}{8.314\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}\times298\ \mathrm{K}\times1\ 566\ \mathrm{kg\cdot m^{-3}}\times0.005\times10^{-6}\ \mathrm{m}}$$

$$c=9.2\times10^{-3}\ \mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$$

$$s=9.2\times10^{-3}\ \mathrm{mol\cdot dm^{-3}}\times0.168\ \mathrm{kg\cdot mol^{-1}}$$

$$=1.55\times10^{-3}\ \mathrm{kg\cdot dm^{-3}}$$

12. 在 293 K 时,酪酸水溶液的表面张力与浓度的关系为

$$\gamma=\gamma_0-12.94\times10^{-3}\ \mathrm{N\cdot m^{-1}}\ln(1+19.64c/c^{\ominus})$$

(1) 导出溶液的表面过剩 Γ 与浓度 c 的关系式;

(2) 求 $c=0.01\ \mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$ 时,溶液的表面过剩值;

(3) 求 Γ_∞ 的值;

(4) 求酪酸分子的截面积。

解: (1) $\dfrac{\mathrm{d}\gamma}{\mathrm{d}(c/c^{\ominus})}=-\dfrac{12.94\times10^{-3}\times19.64}{1+19.64\ c/c^{\ominus}}$

$$\Gamma=-\frac{c/c^{\ominus}}{RT}\cdot\frac{\mathrm{d}\gamma}{\mathrm{d}(c/c^{\ominus})}=\frac{c/c^{\ominus}}{RT}\cdot\frac{0.254\ 1}{1+19.64\ c/c^{\ominus}}$$

$$(2)\ \Gamma=\frac{0.01}{8.314\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}\times293\ \mathrm{K}}\times\frac{0.254\ 1\ \mathrm{N\cdot m^{-1}}}{1+19.64\times0.01}$$

$$=8.72\times10^{-7}\ \mathrm{mol\cdot m^{-2}}$$

$$(3)\ \Gamma_\infty=\frac{12.94\times10^{-3}\ \mathrm{N\cdot m^{-1}}}{RT}=5.31\times10^{-6}\ \mathrm{mol\cdot m^{-2}}$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

(4) $A_m = \dfrac{1}{\Gamma_\infty L} = \dfrac{1}{5.31\times10^{-6}\ \text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\times6.022\times10^{23}\ \text{mol}^{-1}}$

$= 3.1\times10^{-19}\ \text{m}^2$

13. 在 298 K 时有一月桂酸的水溶液，当表面压 $\pi = 1.0\times10^{-4}\ \text{N}\cdot\text{m}^{-1}$ 时，每个月桂酸分子的截面积为 41 nm^2，假定月桂酸能在水面上形成理想的二维表面膜，试计算该二度空间的摩尔气体常数。

解：$\pi A_s = n^\sigma RT$，设 $n^\sigma = 1$ mol，则

$$R = \frac{\pi A_s}{n^\sigma T}$$

$$= \frac{1.0\times10^{-4}\ \text{N}\cdot\text{m}^{-1}\times41\times10^{-18}\ \text{m}^2\times6.022\times10^{23}}{1\ \text{mol}\times298\ \text{K}}$$

$$= 8.29\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

14. 在 298 K 时，将含 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 m^2 时，测得其表面压 $\pi = 6.0\times10^{-4}\ \text{N}\cdot\text{m}^{-1}$。试计算该蛋白质的摩尔质量。

解：$\pi A_s = n^\sigma RT = \dfrac{m}{M}RT$

$$M = \frac{mRT}{\pi A_s}$$

$$= \frac{1\times10^{-3}\ \text{g}\times8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times298\ \text{K}}{6.0\times10^{-4}\ \text{N}\cdot\text{m}^{-1}\times0.1\ \text{m}^2}$$

$$= 41.29\ \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$$

15. 在 298 K 时，用刀片刮下稀肥皂水的极薄表面吸附层 0.03 m^2，得到 0.002 dm^3 溶液，测得其中含肥皂量为 4.013×10^{-5} mol，而同体积的本体溶液中含肥皂量为 4.000×10^{-5} mol。设稀肥皂水溶液的表面张力与肥皂的活度呈线性关系，即 $\gamma = \gamma_0 - Aa$，活度因子为 1。试计算在 298 K 时该溶液的表面张力。已知 298 K 时，纯水的表面张力为 0.072 $\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$。

解：$\Gamma_2 = \dfrac{n_2 - n_1}{A_s} = \dfrac{(4.013-4.000)\times10^{-5}\ \text{mol}}{0.03\ \text{m}^2}$

$$= 4.33\times10^{-6}\ \text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$$

$$\Gamma_2 = -\frac{a\,\mathrm{d}\gamma}{RT\mathrm{d}a} = -\frac{a}{RT}\times(-A) = \frac{Aa}{RT}$$

$$= \frac{\gamma_0 - \gamma}{RT}$$

$$\gamma = \gamma_0 - \Gamma_2 RT = 0.072\ \text{N}\cdot\text{m}^{-1} - (4.33\times10^{-6}\times8.314\times298)\ \text{N}\cdot\text{m}^{-1}$$

$$= 0.061\ 3\ \text{N}\cdot\text{m}^{-1}$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

16. 293 K,根据下列界面张力的数据:

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) $\gamma_{水-气}-(\gamma_{苯-气}+\gamma_{苯-水})$

$=(72.7-28.9-35.0)\times10^{-3}\ \mathrm{N\cdot m^{-1}}$

$=8.8\times10^{-3}\ \mathrm{N\cdot m^{-1}}>0$

所以在苯与水未互溶前,苯可在水面上铺展。当苯部分溶入水中后,水的表面张力下降,则当苯与水互溶到一定程度后,苯在水面上的铺展将会停止。

(2) $\gamma_{汞-气}-(\gamma_{水-气}+\gamma_{汞-水})$

$=(483-72.7-375)\times10^{-3}\ \mathrm{N\cdot m^{-1}}$

$=35.3\times10^{-3}\ \mathrm{N\cdot m^{-1}}>0$

水在汞面上能铺展。

(3) $\gamma_{汞-气}-(\gamma_{苯-气}+\gamma_{汞-苯})$

$=(483-28.9-357)\times10^{-3}\ \mathrm{N\cdot m^{-1}}$

$=97.1\times10^{-3}\ \mathrm{N\cdot m^{-1}}>0$

苯在汞面上能铺展。

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表面。已知该温度下固体 $Al_2O_3(s)$ 的表面张力 $\gamma_{s-g}=1.0\ \mathrm{N\cdot m^{-1}}$,液态银表面张力 $\gamma_{l-g}=0.88\ \mathrm{N\cdot m^{-1}}$,液态银与固体 $Al_2O_3(s)$ 的界面张力 $\gamma_{s-l}=1.77\ \mathrm{N\cdot m^{-1}}$。

解: $\cos\theta=\dfrac{\gamma_{s-g}-\gamma_{s-l}}{\gamma_{l-g}}$

$=\dfrac{1.0-1.77}{0.88}=-0.875$

$\theta=151°$

所以液态银不能润湿 Al_2O_3 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 $\gamma_{l-g}=0.072\ \mathrm{N\cdot m^{-1}}$,水与石墨的接触角测得为 90°,求水与石墨的粘附功、浸湿功和铺展系数。

解: $W_a=-\gamma_{g-l}(1+\cos\theta)$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$= -0.072\ \text{N}\cdot\text{m}^{-1}\times(1+\cos 90°)$$

$$= -0.072\ \text{N}\cdot\text{m}^{-1}$$

$$W_i = -\gamma_{g-l}\cos\theta = 0$$

$$S = \gamma_{g-l}(\cos\theta - 1) = -0.072\ \text{N}\cdot\text{m}^{-1}$$

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 及 13.5 kPa 时，平衡吸附量分别为 0.069 2 $m^3\cdot kg^{-1}$ 和 0.082 6 $m^3\cdot kg^{-1}$（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 nm^2，求活性炭的比表面积。

解：（1），（2）由 Langmuir 吸附等温式：

$$\frac{V}{V_m} = \frac{ap}{1+ap}$$

$$\frac{0.069\ 2\ \text{m}^3\cdot\text{kg}^{-1}}{V_m} = \frac{5\ 200\ \text{Pa}\times a}{1+5\ 200\ \text{Pa}\times a}$$

$$\frac{0.082\ 6\text{m}^3\cdot\text{kg}^{-1}}{V_m} = \frac{13\ 500\ \text{Pa}\times a}{1+13\ 500\ \text{Pa}\times a}$$

以上两式联立可解得

$$a = 5.36\times10^{-4}\ \text{Pa}^{-1}$$

$$V_m = 0.094\ 0\ \text{m}^3\cdot\text{kg}^{-1}$$

（3）$A_0 = \dfrac{V_m}{V_{STP}}\times L\times A_m$

$$= \frac{0.094\ 0\ \text{m}^3\cdot\text{kg}^{-1}}{0.022\ 4\ \text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}}\times 6.022\times10^{23}\cdot\text{mol}^{-1}\times 32\times10^{-20}\ \text{m}^2$$

$$= 8.09\times10^5\ \text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$$

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况），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
$V/(10^{-3}\ \text{dm}^3)$	8.16	8.96	11.04	12.16	13.09	13.73	15.10	18.02	20.32

试计算：

（1）形成单分子层所需 $N_2(g)$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 nm^2。

解：（1）BET 吸附等温式为

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$\frac{p}{V(p_s - p)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C}\frac{p}{p_s}$$

式中 V 表示平衡压力 p 时的吸附量，V_m 为在固体表面上铺满单分子层时所需气体的体积，p_s 为实验温度下气体的饱和蒸气压。如以 $\frac{p}{V(p_s-p)}/\mathrm{dm}^{-3}$ 对 p/p_s 作图，应得一直线，作图数据如下：

$\frac{p}{V(p_s-p)}/(10^{-2}\mathrm{dm}^{-3})$	0.16	0.31	1.01	1.42	2.00	2.43	3.36
p/p_s	0.013 6	0.027 3	0.100	0.147	0.207	0.250	0.337

作图得一直线(图略)。

$$\text{斜率} = \frac{C-1}{V_m C} = 93\ \mathrm{dm}^{-3}$$

$$\text{截距} = \frac{1}{V_m C} = 1.0\ \mathrm{dm}^{-3}$$

$$V_m = \frac{1}{\text{斜率} + \text{截距}} = \frac{1}{(93+1.0)\ \mathrm{dm}^{-3}} = 1.06 \times 10^{-2}\ \mathrm{dm}^3$$

$$(2)\ A_s = \frac{1.06 \times 10^{-2}\ \mathrm{dm}^3}{22.4\ \mathrm{dm}^3 \cdot \mathrm{mol}^{-1}} \times 6.022 \times 10^{23}\ \mathrm{mol}^{-1} \times 1.62 \times 10^{-19}\ \mathrm{m}^2$$

$$= 46.17\ \mathrm{m}^2$$

每克催化剂的表面积为

$$A_0 = \frac{A_s}{m} = \frac{46.17\ \mathrm{m}^2}{17.52\ \mathrm{g}} = 2.64\ \mathrm{m}^2 \cdot \mathrm{g}^{-1}$$

21. 已知在某活性炭样品上吸附 $8.95 \times 10^{-4}\ \mathrm{dm}^3$ 的 $N_2(g)$(在标准状况下)，吸附的平衡压力与温度之间的关系为

T/K	194	225	273
p/Pa	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：由 Clausius – Clapeyron 方程，

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial T}\right)_q = \frac{Q}{RT^2}$$

做不定积分得

$$\ln p = -\frac{Q}{R}\frac{1}{T} + C$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

以 $\ln p$ 对 $\frac{1}{T}$ 作图得一直线(图略),斜率为 -1.320×10^{3} K。

$$Q = 8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times1.320\times10^{3}\ \text{K}$$
$$= 10.97\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

22. 某多相催化反应 $C_2H_6(g)+H_2(g)\overset{Ni/SiO_2}{\rightleftharpoons}2CH_4(g)$,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 α 和 β 的值。

(2) 证明反应历程可表示为

$$C_2H_6(g)+[K]\underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}}[C_2K]+3H_2(g)\qquad\text{快平衡}$$

$$[C_2K]+H_2(g)\xrightarrow{k_2}2CH(g)+[K]\qquad\text{决速步}$$

$$CH(g)+\frac{3}{2}H_2(g)\xrightarrow{k_3}CH_4(g)\qquad\text{快反应}$$

式中[K]为催化剂的活性中心。

解: (1) 用前三组数据,保持 $p_{C_2H_6}$ 不变,得

$$\frac{r_1}{r_3}=\frac{3.10}{0.20}=\left(\frac{10}{40}\right)^{\alpha},\qquad \alpha=-2$$

用后三组数据,保持 p_{H_2} 不变,得

$$\frac{r_4}{r_6}=\frac{0.29}{2.84}=\left(\frac{1.0}{10}\right)^{\beta},\qquad \beta=1$$

(2) 假设题中给出的历程可行,则第二步为决速步,则

$$r=k_2p_{H_2}[(C_2)_{\text{吸附}}]$$

并设第一步是快平衡,可利用平衡假设求出吸附态的浓度:

$$[(C_2)_{\text{吸附}}]=\frac{k_1}{k_{-1}}\frac{p_{C_2H_6}}{p_{H_2}^{3}}$$

则

$$r=k_2\frac{k_1}{k_{-1}}\frac{p_{C_2H_6}}{p_{H_2}^{2}}=kp_{C_2H_6}p_{H_2}^{-2}$$

设第三步是快反应,不影响速率方程,这样导出的速率表示式与(1)中所计算的

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

结果一致。

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 436 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，氢的平衡分压为 p，试写出 Langmuir 吸附等温式。

解：(1) 若 $H_2(g)$在金属钨表面上的吸附是解离吸附，则吸附热应为

$$Q = (293 \times 2 - 436)\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$
$$= 150\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

与实测结果吻合，故为原子吸附。

(2) $$\theta = \frac{V}{V_m} = \frac{a^{\frac{1}{2}}p^{\frac{1}{2}}}{1 + a^{\frac{1}{2}}p^{\frac{1}{2}}}$$

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 273 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) $r = k_2\theta_A$，　　$\theta_A = \frac{a_A p_A}{1 + a_A p_A}$

$$r = \frac{k_2 a_A p_A}{1 + a_A p_A}$$

(2) 高压下　　$r = k_2 = 500\ \text{kPa} \cdot \text{s}^{-1}$

低压下　　$r = k_2 a_A p_A$，　　$k_2 a_A = 10\ \text{s}^{-1}$

$$a_A = 0.02\ \text{kPa}^{-1}$$

$$r = -\frac{dp}{dt} = \frac{k_2 a_A p_A}{1 + a_A p_A} = 250\ \text{kPa} \cdot \text{s}^{-1}$$

解得　　$p_A = 50\ \text{kPa}$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

四、自测题和答案

Ⅰ. 选择题

1. 在相同的温度及压力下,把一定体积的水分散成许多小水滴,经这一变化过程,以下性质保持不变的是(　　)。

(a) 总表面能　　(b) 比表面

(c) 液面下的附加压力　　(d) 表面张力

2. 直径为 1×10^{-2} m 的球形肥皂泡所受的附加压力为(已知表面张力为 0.025 $N\cdot m^{-1}$)(　　)。

(a) 5 Pa　　(b) 10 Pa　　(c) 15 Pa　　(d) 20 Pa

3. 已知水溶解某物质以后,其表面张力 γ 与溶质的活度 a 呈如下关系:

$$\gamma = \gamma_0 - A\ln(1+Ba)$$

式中 γ_0 为纯水的表面张力,A,B 为常数,则溶液表面过剩 Γ_2 为(　　)。

(a) $\Gamma_2 = -\dfrac{Aa}{RT(1+Ba)}$　　(b) $\Gamma_2 = -\dfrac{ABa}{RT(1+Ba)}$

(c) $\Gamma_2 = \dfrac{ABa}{RT(1+Ba)}$　　(d) $\Gamma_2 = -\dfrac{Ba}{RT(1+Ba)}$

4. 298 K 时,苯蒸气在石墨上的吸附符合 Langmuir 吸附等温式,在苯蒸气压力为 40 Pa 时,覆盖率 $\theta=0.05$,当 $\theta=0.5$ 时,苯蒸气的平衡压力为(　　)。

(a) 400 Pa　　(b) 760 Pa　　(c) 1 000 Pa　　(d) 200 Pa

5. 在 298 K 时,已知 A 液的表面张力是 B 液的一半,其密度是 B 液的两倍。如果 A,B 液分别用相同的毛细管产生大小相同的气泡时,A 液的最大气泡压力差等于 B 液的(　　)。

(a) $\frac{1}{2}$倍　　(b) 1 倍　　(c) 2 倍　　(d) 4 倍

6. 将一毛细管插入水中,毛细管中水面上升 5 cm,在 3 cm 处将毛细管折断,这时毛细管上端(　　)。

(a) 水从上端溢出　　(b) 水面呈凸面

(c) 水面呈凹形弯月面　　(d) 水面呈水平面

7. 用同一滴管分别滴下 1 cm^3 的 NaOH 水溶液、水、乙醇水溶液,各自的滴数多少的次序为(　　)。

(a) 三者一样多

(b) 水 > 乙醇水溶液 > NaOH 水溶液

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

(c) 乙醇水溶液 > 水 > NaOH 水溶液

(d) NaOH 水溶液 > 水 > 乙醇水溶液

8. 当水中加入表面活性剂后,将发生(　　)。

(a) $d\gamma/da<0$　正吸附　　(b) $d\gamma/da<0$　负吸附

(c) $d\gamma/da>0$　正吸附　　(d) $d\gamma/da>0$　负吸附

9. 把细长不渗水的两张纸条平行地放在纯水面上,中间留少许距离,小心地在中间滴一滴肥皂水,则两纸条间距离将(　　)。

(a) 增大　　(b) 缩小　　(c) 不变　　(d) 以上三种都有可能

10. 水不能润湿荷叶表面,接触角大于 90°,当水中加入皂素以后,接触角将(　　)。

(a) 变大　　(b) 变小　　(c) 不变　　(d) 无法判断

11. 多孔硅胶有强烈的吸水性能,硅胶吸水后其表面 Gibbs 自由能将(　　)。

(a) 升高　　(b) 降低　　(c) 不变　　(d) 无法比较

12. 某气体 A_2 在表面均匀的催化剂(K)表面发生解离反应,生成产物 B + C,其反应机理为

$$A_2(g) + 2K \rightleftharpoons 2AK \longrightarrow B + C + 2K$$

已知第二步为决速步,当 $A_2(g)$ 压力较高时,反应表现的级数为(　　)。

(a) 一级　　(b) 二级　　(c) $\frac{1}{2}$级　　(d) 零级

13. 恒温恒压下,将一液体分散成小颗粒液滴,该过程液体的熵值将(　　)。

(a) 增大　　(b) 减小　　(c) 不变　　(d) 无法判定

14. 微小晶体与普通晶体相比较,性质不正确的是(　　)。

(a) 微小晶体的饱和蒸气压大　(b) 微小晶体的溶解度大

(c) 微小晶体的熔点较低　　(d) 微小晶体的溶解度较小

15. 气相中的大小相邻液泡相碰,两泡将发生的变化是(　　)。

(a) 大泡变大,小泡变小　　(b) 大泡变小,小泡变大

(c) 大泡、小泡均不变　　(d) 两泡将分离开

16. 表面活性剂具有增溶作用,对增溶作用说法不正确的是(　　)。

(a) 增溶作用可以使被溶物的化学势大大降低

(b) 增溶作用是一个可逆的平衡过程

(c) 增溶作用也就是溶解作用

(d) 增溶作用与乳化作用不同

17. Langmuir 吸附等温式满足的条件下,下列不恰当的是(　　)。

(a) 固体表面是均匀的　　(b) 吸附质分子之间相互作用可忽略不计

(c) 吸附是多分子层的　　(d) 吸附热不随吸附量改变

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

18. 对于物理吸附的描述中,不正确的是(　　)。

(a) 吸附力来源于 van der Waals 力,其吸附一般不具有选择性

(b) 吸附层可以是单分子层或多分子层

(c) 吸附热较小

(d) 吸附速率较小

19. 已知 H_2 的解离能为 436 kJ·mol^{-1},用气态 H 原子在清洁的 W 表面上进行化学吸附时放热 293 kJ·mol^{-1}。若用 1 mol H_2 在 W 表面上全部进行解离吸附,估计其吸附热约为(　　)。

(a) −150 kJ·mol^{-1}　　(b) 586 kJ·mol^{-1}

(c) 150 kJ·mol^{-1}　　(d) −143 kJ·mol^{-1}

20. 称为催化剂毒物的主要行为是(　　)。

(a) 和反应物之一发生化学反应　　(b) 增加逆反应的速率

(c) 使产物变得不活泼　　(d) 占据催化剂的活性中心

Ⅱ. 填空题

1. 20 ℃,101.325 kPa 下,把一半径 $R_1 = 5$ mm 的水珠分散成 $R_2 = 10^{-3}$ mm 的小水滴,则小水滴的数目为_____个,此过程系统 ΔG = _____ J。已知 20 ℃时,水的表面张力 $\gamma = 7.275 \times 10^{-2}$ N·m^{-1}。

2. 20 ℃,101.325 kPa 的标准大气压力下,在液体水中距液面 0.01 m 处形成半径为 1 mm 的小气泡时,气泡内气体的压力 p = _____。

3. 同种液体,在一定温度下形成液滴、气泡和平面液体,对应的饱和蒸气压分别为 $p_{滴}$,$p_{泡}$ 和 $p_{平}$,若将三者按大小顺序排列应为_____。

4. 液态汞的表面张力 $\gamma = [0.4636 + 8.32 \times 10^{-3} T/\mathrm{K} - 3.13 \times 10^{-7} (T/\mathrm{K})^2]$ N·m^{-1},在 400 K 时,汞的 $\left(\frac{\partial U}{\partial A_s}\right)_{T,V}$ = _____。

5. $T = 298$ K 时,水 − 空气表面张力 $\gamma = 7.17 \times 10^{-2}$ N·m^{-1},$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_{p,A_s} = -1.57 \times 10^{-4}$ N·m^{-1}·K^{-1}。在 $T, p^{\ominus}$ 时,可逆地增加 2×10^{-4} m^2 表面,对系统所做的功 W = _____,熵变 ΔS = _____。

6. 300 K 时,水的表面张力 $\gamma = 0.0728$ N·m^{-1},密度 $\rho = 0.9965 \times 10^3$ kg·m^{-3}。在该温度下,一个球形水滴的饱和蒸气压是相同温度平面水饱和蒸气压的 2 倍,这个小水滴的半径是_____。

7. 从吸附的角度考虑,催化剂的活性取决于_____,一个良好的催化剂应是_____。

8. 一般来说,物理吸附的吸附量随温度增高而_____,化学吸附的吸附

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

量随温度增高而_____。

Ⅲ. 计算题

1. 在一封闭容器底部钻一个小孔,将容器浸入水中至深度 0.40 m 处,恰可使水不浸入孔中。已知 298 K 时水的表面张力为 $7.2\times10^{-2}\ \mathrm{N\cdot m^{-1}}$,密度为 $1.0\times10^{3}\ \mathrm{kg\cdot m^{-3}}$,求孔的半径。

2. 室温时,将半径为 1×10^{-4} m 的毛细管插入水与苯的两层液体之间,水在毛细管内上升的高度为 0.04 m,玻璃 - 水 - 苯的接触角为 40°,已知水和苯的密度分别为 $1\times10^{3}\ \mathrm{kg\cdot m^{-3}}$和 $8\times10^{2}\ \mathrm{kg\cdot m^{-3}}$,求水与苯间的界面张力。

3. 已知水在 293 K 时的表面张力为 $0.072\ \mathrm{N\cdot m^{-1}}$,摩尔质量为 $0.018\ \mathrm{kg\cdot mol^{-1}}$,密度为 $1\times10^{3}\ \mathrm{kg\cdot m^{-3}}$,273 K 时水的饱和蒸气压为610.5 Pa,在 273 ~ 293 K 温度区间内水的摩尔汽化热为 $40.67\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$,求在 293 K 时,半径为$10^{-9}$ m 水滴的饱和蒸气压。

4. 291 K 时,各种饱和脂肪酸水溶液的表面张力 γ 与其活度 a 的关系式可表示为

$$\gamma/\gamma_0 = 1 - b\lg(a/A + 1)$$

γ_0 是纯水的表面张力,该温度下为 $0.072\ 86\ \mathrm{N\cdot m^{-1}}$,常数 A 因酸不同而异,b = 0.411。试求:

(1) 该脂肪酸的 Gibbs 吸附等温式。

(2) 当 $a \gg A$ 时,在表面的紧密层中,每个脂肪酸分子的截面积。

5. 用活性炭吸附 $CHCl_3$,符合 Langmuir 吸附等温式,在 273 K 时饱和吸附量为 $0.093\ 8\ \mathrm{m^3\cdot kg^{-1}}$。已知 $CHCl_3$ 的分压为 13.4 kPa 时的平衡吸附量为 $0.082\ 5\ \mathrm{m^3\cdot kg^{-1}}$。试求:

(1) Langmuir 吸附等温式中的常数 a。

(2) 当 $CHCl_3$ 的分压为 6.67 kPa 时的平衡吸附量。

6. 在正常沸点时,如果水中仅含有直径为 10^{-6} m 的空气泡,问这样的水开始沸腾,需过热多少度? 已知水在 373 K 时的表面张力 $\gamma = 0.058\ 90\ \mathrm{N\cdot m^{-1}}$,摩尔蒸发焓 $\Delta_{vap}H_m = 40\ 656\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}$。

自测题答案

Ⅰ. 1—d; 2—d; 3—c; 4—b; 5—a; 6—c; 7—c; 8—a; 9—a; 10—b; 11—b; 12—d; 13—a; 14—d; 15—a; 16—c; 17—c; 18—d; 19—c; 20—d

Ⅱ. 1—1.25×10^{11},0.114

2—101 568.5 Pa

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

3—$p_{凸} > p_{平} > p_{凹}$

4—0.514 $J \cdot m^{-2}$

5—14.34×10^{-6} J, 3.14×10^{-3} $J \cdot K^{-1}$

6—1.52×10^{-9} m

7—化学吸附的强度，中等强度的化学吸附

8—降低；先增加，后降低

Ⅲ. 1—$R' = 3.67 \times 10^{-5}$ m

2—$\gamma_{水-苯} = \Delta\rho ghR'/(2\cos\theta) = 5.16 \times 10^{-3}$ $N \cdot m^{-1}$

3—先用 Clausius - Clapeyron 方程求 293 K 水平面上的饱和蒸气压，再用 Kelvin 公式求出小水滴上的饱和蒸气压为 6 010 Pa

4—(1) $\Gamma = -\dfrac{a}{RT}\left(\dfrac{\partial\gamma}{\partial a}\right) = \dfrac{\gamma_0 b}{2.303RT} \times \dfrac{a}{(a+A)}$

(2) $\Gamma_\infty = 5.37 \times 10^{-6}$ $mol \cdot m^{-2}$

$A_m = 3.09 \times 10^{-19}$ m^2

5—(1) $a = 5.45 \times 10^{-4}$ Pa^{-1}

(2) $V = 0.073\ 6$ $m^3 \cdot kg^{-1}$

6—$T = 410.6$ K，过热 37.6 K

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

第十四章　胶体分散系统和大分子溶液

一、基本公式和内容提要

1. Einstein－Brown 运动公式

$$\bar{x} = \sqrt{\frac{RT}{L}\frac{t}{3\pi\eta r}} \tag{14-1}$$

2. Einstein－Brown 位移方程

$$D = \frac{\bar{x}^2}{2t} \tag{14-2}$$

3. 球形粒子的扩散系数

$$D = \frac{RT}{L}\frac{1}{6\pi\eta r} \tag{14-3}$$

4. 沉降平衡时粒子随高度分布公式

$$RT\ln\frac{N_2}{N_1} = -\frac{4}{3}\pi r^3(\rho_{粒子} - \rho_{介质})gL(x_2 - x_1) \tag{14-4}$$

5. 沉降速度公式

$$r = \sqrt{\frac{9}{2}\frac{\eta\frac{dx}{dt}}{(\rho_{粒子} - \rho_{介质})g}} \tag{14-5}$$

6. 超离心力场中的沉降平衡公式

$$2RT\ln\frac{c_2}{c_1} = M\left(1 - \frac{\rho_{介质}}{\rho_{粒子}}\right)\omega^2(x_2^2 - x_1^2) \tag{14-6}$$

7. Rayleigh(瑞利)公式

$$I = \frac{24\pi^2A^2\nu V^2}{\lambda^4}\left(\frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2 + 2n_2^2}\right)^2 \tag{14-7}$$

8. 电泳速度

$$u = \frac{\zeta\varepsilon E}{k\pi\eta} \tag{14-8}$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

9. 大分子稀溶液渗透压公式

$$\frac{\Pi}{c} = \frac{RT}{\overline{M}_n} + A_2 c \qquad (14-9)$$

胶体的分类

胶体是物质以一定分散程度存在的一种状态，当物质分散至粒子半径在 $10^{-9} \sim 10^{-7}$ m 范围内时，就形成胶体系统。若按分散相和分散介质的聚集状态分则如下表所示。

分散相	分散介质	溶胶名称
气、液、固	液	液溶胶
气、液、固	固	固溶胶
液、固	气	气溶胶

液溶胶按其性质可分为憎液溶胶和亲液溶胶。憎液溶胶（简称溶胶）其粒子由很大数目的分子构成，具有很大的相界面，在热力学上是不稳定、不可逆系统；亲液溶胶（大分子溶液）实际上是以分子分散在介质中的真溶液，只是大分子的分子大小已达胶粒范围，因此具有胶体的一些特性，在热力学上亲液溶胶是稳定、可逆系统。

溶胶的特性

1. 特有的分散程度

溶胶粒子的半径在 $10^{-9} \sim 10^{-7}$ m，因此溶胶具有扩散慢、不能透过半透膜的特点，粒子的浓度比较低，故渗透压也低。Brown 运动使溶胶在重力场中达到“沉降平衡”，使溶胶具有一定的动力稳定性。当溶胶粒子的半径小于入射光的波长时，由于溶胶粒子对可见光产生散射而使溶胶具有特有的“Tyndall（丁铎尔）效应”。从 Rayleigh 公式可知，散射光的强度与入射光波长的 4 次方成反比。

2. 不均匀多相性

溶胶是非均相系统，由于溶胶粒子很小，表面积很大，所以表面能很高，胶粒处于不稳定状态，它有聚集成大粒子以降低表面能的趋势，此过程是不可逆的，故胶粒具有聚结不稳定性。

3. 结构复杂性

溶胶是电中性的，但胶粒是由胶核和所吸附的离子组成，是带电的，所带电性由被吸附的离子决定，分散介质所带电荷与胶粒相反。在外电场中，胶粒可做定向移动，这就是电泳；在外电场作用下带电的介质也可做定向移动，这就是电渗。而沉降电势和流动电势则分别是电泳和电渗作用的伴随现象。电泳、电渗、

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

沉降电势和流动电势均属于电动现象。双电层理论解释了产生电动现象的原因。胶粒吸附的离子一般都是溶剂化的，胶粒移动时带着溶剂化的离子一起移动，滑移界面与液相中反号离子之间的电势差称为电动电势（即 ζ 电势），它使得胶粒不易聚结。外加电解质可使 ζ 电势下降，从而使胶粒迅速聚沉。与胶粒带相反电荷的离子的价数越高，聚沉能力就越强[Schulze - Hardy（舒尔茨 - 哈代）规则]。高分子化合物对溶胶有絮凝（敏化或桥联）和稳定（保护）作用。

乳状液

乳状液是一种液体以极小的液滴形式分散在另一种与其不相混溶的液体中所构成的分散系统。乳状液中分散相粒子的大小约在 100 nm 以上，属于粗分散系统。通常其中一种液体是水或水溶液，另一种则是与水不相混溶的有机液体，一般统称为“油”。可以形成“油”分散在水中即水包油（O/W）型乳状液，也可以形成水分散在“油”中即油包水（W/O）型乳状液。形成乳状液时被分散的相称为内相，而作为分散介质的相称为外相。显然内相是不连续的，而外相则是连续的。一般可用稀释法、染色法和电导法来确定乳状液的类型（O/W 型或 W/O 型）。乳状液是热力学不稳定系统，主要表现为分层、变形和破乳。

凝胶

凝胶是固 - 液或固 - 气所形成的一种分散系统，其中分散相粒子相互连接成网状结构，分散介质填充于其间。凝胶的性质介于固体和液体之间。根据分散质点的性质是柔性的还是刚性的，以及形成凝胶结构时质点间连接的结构强度，把凝胶分为弹性凝胶（又称为可逆凝胶）和刚性凝胶（又称为不可逆凝胶）。凝胶的主要性质有膨胀作用、离浆现象、触变现象、吸附作用、扩散作用及化学反应。凝胶色谱法已成为目前最快速、最方便的摩尔质量分布的测定方法。

大分子溶液

大分子溶液由于分子大小已进入胶体分散范围，所以具有扩散慢、不能透过半透膜等胶体溶液的性质，但它是单分子分散系统，对电解质的加入并不敏感，是热力学上的稳定系统，聚沉后加入分散介质又会可逆复原，这些性质又与憎液胶体溶液有区别。

大分子的摩尔质量都是指的平均值，平均的方法不同，则摩尔质量亦不同。常用的有：数均摩尔质量、质均摩尔质量、z 均摩尔质量和黏均摩尔质量四种。数均摩尔质量通常用依数性的方法求得；质均摩尔质量用光散射方法求得；z 均摩尔质量可从超离心沉降平衡求得；黏均摩尔质量可用黏度法测定。

大分子或大离子不能通过半透膜，而小分子、小离子能自由通过半透膜，为了保持电中性，达渗透平衡时膜两边的电解质浓度不等，这样的平衡称为 Donnan（唐南）平衡。在不含大离子的一边加入较多量的中性盐，用测渗透压的方法可以比较正确地测定大分子的摩尔质量。

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

二、思考题和例题

(一) 思考题

1. 用 As_2O_3 与略过量的 H_2S 制成的硫化砷(As_2S_3)溶胶,试写出其胶团的表达式。用 $FeCl_3$ 在热水中水解来制备 $Fe(OH)_3$ 溶胶,试写出胶团的结构式。

2. 以 KI 和 $AgNO_3$ 为原料制备 AgI 溶胶时,当稳定剂是 KI 或 $AgNO_3$ 时,胶核所吸附的离子有何不同? 胶核吸附稳定离子有何规律?

3. 等体积的 0.08 mol · dm^{-3} NaBr 溶液和 0.10 mol · dm^{-3} $AgNO_3$ 溶液混合制 AgBr 溶胶,分别加入相同浓度的下述电解质溶液,其聚沉能力的大小次序如何?

(1) KCl (2) Na_2SO_4 (3) $MgSO_4$ (4) Na_3PO_4

4. 在两个充有 0.001 mol · dm^{-3} KCl 溶液的容器之间放一个由 AgCl 晶体组成的多孔塞,其细孔道中也充满了 KCl 溶液。在多孔塞两侧放两个接直流电源的电极,问通电时介质将向哪一极方向移动? 若改用 0.1 mol · dm^{-3} KCl 溶液,在相同外加电场中,介质流动速度是变快还是变慢? 若用 $AgNO_3$ 溶液代替原来用的 KCl 溶液,情形又将如何?

5. Tyndall 效应是由光的什么作用引起的? 其强度与入射光波长有什么关系? 粒子大小范围落在什么区间内可观察到 Tyndall 效应?

6. 试解释:

(1) 江河入海处,为什么常形成三角洲?

(2) 明矾为何能使混浊的水澄清?

(3) 做豆腐时“点浆”的原理是什么? 哪几种盐溶液可用来点浆? 哪种盐溶液聚沉能力最强?

(4) 蒸鸡蛋时忘了加盐或蒸的时间太长,将会出现什么现象? 为什么?

(5) 常用的微球形硅胶粒子是怎么制成的? 用了哪些胶体与表面化学中的原理?

7. 溶胶是热力学不稳定系统,但它能在相当长的时间内稳定存在,试解释原因。

(二) 思考题选解

1—H_2S 是弱酸,考虑它做一级电离:

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$[(As_2S_3)_m \cdot nHS^- \cdot (n-x)H^+]^{x-} \cdot xH^+$

$\{[Fe(OH)_3]_m \cdot nFeO^+ \cdot (n-x)Cl^-\}^{x+} \cdot xCl^-$

2—$(AgI)_m$ 胶核在 KI 过量作稳定剂时吸附 I^- 离子，在 $AgNO_3$ 过量时则吸附 Ag^+ 离子。胶核吸附离子的规律是首先吸附使胶核不易溶解的离子及水化作用较弱的负离子。

3—(4) > (2) > (3) > (1)。

4—充以 KCl 溶液，AgCl 晶体吸附 Cl^- 离子，介质带正电，介质向负极移动。KCl 浓度增加，ζ 电势下降，介质移动速度变慢。改用 $AgNO_3$ 溶液，移动方向相反，但增加 $AgNO_3$ 溶液浓度也使运动速度变慢。

5—Tyndall 效应是由光的散射作用引起的，其强度与入射光波长的 4 次方成反比。粒子的半径小于入射光波长时可观察到 Tyndall 效应。

7—Brown 运动、ζ 电势和离子化膜等主要因素。

(三) 例题

例 1 290 K 时在超显微镜下测得藤黄水溶胶中的胶粒每 10 s 沿 x 轴的平均位移为 6×10^{-6} m，溶胶的黏度为 1.1×10^{-3} Pa · s，求胶粒的半径。

解：根据(14 - 1)式

$$r = \frac{RT}{L} \cdot \frac{t}{3\pi\eta\bar{x}^2}$$

$$= \frac{8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 290\ \text{K}}{6.022 \times 10^{23}\ \text{mol}^{-1}} \times \frac{10\ \text{s}}{3 \times 3.14 \times 1.1 \times 10^{-3}\ \text{Pa} \cdot \text{s} \times (6 \times 10^{-6}\ \text{m})^2}$$

$$= 1.07 \times 10^{-7}\ \text{m}$$

例 2 在 290 K 时，通过藤黄混悬液的 Brown 运动实验，测得半径 $r = 2.12 \times 10^{-7}$ m 的藤黄粒子经 30 s 时间在 x 轴方向的平均位移 $\bar{x} = 7.3 \times 10^{-6}$ m。已知该混悬液的黏度为 $1.10 \times 10^{-3}\ \text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$，试计算扩散系数 D 和 Avogadro 常数 L。

解：根据 Einstein - Brown 位移方程，

$$D = \frac{\bar{x}^2}{2t}$$

$$= \frac{(7.3 \times 10^{-6}\ \text{m})^2}{2 \times 30\ \text{s}}$$

$$= 8.88 \times 10^{-13}\ \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

已知球形粒子的扩散系数

$$D = \frac{RT}{L} \frac{1}{6\pi\eta r}$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$L=\frac{RT}{6\pi D\eta r}$$

$$=\frac{8.314\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}\times 290\ \mathrm{K}}{6\times 3.14\times 8.88\times 10^{-13}\ \mathrm{m^2\cdot s^{-1}}\times 1.10\times 10^{-3}\ \mathrm{kg\cdot m^{-1}\cdot s^{-1}}\times 2.12\times 10^{-7}\ \mathrm{m}}$$

$$=6.18\times 10^{23}\ \mathrm{mol^{-1}}$$

例 3　已知水晶密度为 $2.6\times10^3\ \mathrm{kg\cdot m^{-3}}$,20 ℃时蒸馏水的黏度为 $1.01\times10^{-3}\ \mathrm{Pa\cdot s}$,试求 20 ℃时直径为 10 μm 的水晶粒子在蒸馏水中下降 50 cm 所需时间。已知蒸馏水的密度为 $1\times10^3\ \mathrm{kg\cdot m^{-3}}$。

解：根据沉降速度公式

$$r=\sqrt{\frac{9}{2}\frac{\eta\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}}{(\rho_{粒子}-\rho_{介质})g}}$$

$$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}=\frac{2r^2(\rho_{粒子}-\rho_{介质})g}{9\eta}$$

$$=\frac{2\times(5\times10^{-6}\ \mathrm{m})^2\times(2.6-1)\times10^3\ \mathrm{kg\cdot m^{-3}}\times9.8\ \mathrm{m\cdot s^{-2}}}{9\times1.01\times10^{-3}\ \mathrm{Pa\cdot s}}$$

$$=8.62\times10^{-5}\ \mathrm{m\cdot s^{-1}}$$

沉降 50 cm 所需时间为

$$t=\frac{x}{\mathrm{d}x/\mathrm{d}t}=\frac{50\times10^{-2}\ \mathrm{m}}{8.62\times10^{-5}\ \mathrm{m\cdot s^{-1}}}=5.8\times10^3\ \mathrm{s}$$

例 4　由于胶粒很小,有的在重力场中很难达到沉降平衡,所以有的采用在离心力场中达平衡。以下是一个测粒子平均摩尔质量的例子。设某溶胶在超离心机中达沉降平衡时,离轴中心距离为 $x_1=0.045\ 6\ \mathrm{m}$ 时,100 $\mathrm{cm^3}$ 中含溶质为 1.061 g,在距离为 $x_2=0.046\ 1\ \mathrm{m}$ 时,含溶质 1.220 g。已知离心机转速为 $145\ \mathrm{r\cdot s^{-1}}$,在温度为 298 K 时,介质的密度为 $998.8\ \mathrm{kg\cdot m^{-3}}$,粒子的密度为 $1.335\times10^3\ \mathrm{kg\cdot m^{-3}}$,试计算胶粒的平均摩尔质量。

解：应用在超离心力场中沉降平衡求摩尔质量的公式有

$$\bar{M}=\frac{2RT\ln(c_2/c_1)}{(1-\rho_{介质}/\rho_{粒子})\omega^2(x_2^2-x_1^2)}$$

$$\omega=2\pi n=2\times3.14\times145\ \mathrm{s^{-1}}=911\ \mathrm{s^{-1}}$$

$$\bar{M}=\frac{2\times8.314\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}\times298\ \mathrm{K}\times\ln\frac{1.220}{1.061}}{\left(1-\frac{0.9988}{1.335}\right)\times(911\ \mathrm{s^{-1}})^2\times(0.046\ 1^2-0.045\ 6^2)\ \mathrm{m^2}}$$

$$=72.0\ \mathrm{kg\cdot mol^{-1}}$$

例 5　已测得所制取的 Sb_2O_3 溶胶(设为棒形粒子)的电动电势 $\zeta=0.040\ 5\ \mathrm{V}$,

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

用此溶胶做实验,两电极间距离为0.385 m,为了在通电40 min后能使溶胶界面向正极移动0.032 m,问在两极间应加多大的电压? 已知该溶胶的黏度为0.001 03 Pa·s,介电常数 $\varepsilon = 9.02 \times 10^{-9}\ C \cdot V^{-1} \cdot m^{-1}$。

解: $E = \dfrac{uk\pi\eta}{\zeta\varepsilon}$

$$u = \frac{0.032\ m}{40\ min \times 60\ s \cdot min^{-1}} = 1.333 \times 10^{-5}\ m \cdot s^{-1}$$

$$E = \frac{1.333 \times 10^{-5}\ m \cdot s^{-1} \times 4 \times 3.14 \times 0.001\ 03\ Pa \cdot s}{0.040\ 5\ V \times 9.02 \times 10^{-9}\ C \cdot V^{-1} \cdot m^{-1}} = 472.06\ V \cdot m^{-1}$$

$$U = E \cdot l = 472.06\ V \cdot m^{-1} \times 0.385\ m = 182\ V$$

例6 将0.20 mol·dm^{-3}的NaCl水溶液中间用半透膜等体积隔开,将摩尔质量为55.0 kg·mol^{-1}的大分子化合物 Na_6R 置于膜的左边,其质量浓度为0.05 kg·dm^{-3},试求达渗透平衡时两边 Na^+ 和 Cl^- 的浓度各为多少?

解: 0.05 kg·dm^{-3}的溶液以物质的量浓度表示为

$$\frac{0.05\ kg \cdot dm^{-3}}{55.0\ kg \cdot mol^{-1}} = 9.091 \times 10^{-4}\ mol \cdot dm^{-3}$$

达平衡时(浓度表示式中单位是 mol·dm^{-3})

$$[R^{6-}] = 9.091 \times 10^{-4}\ mol \cdot dm^{-3}$$

$$[Na^+]_{左} = (0.20 + 6 \times 9.091 \times 10^{-4} - x)\ mol \cdot dm^{-3}$$

$$[Cl^-]_{左} = (0.20 - x)\ mol \cdot dm^{-3}$$

$$[Na^+]_{右} \approx [Cl^-]_{右} = (0.2 + x)\ mol \cdot dm^{-3}$$

$$[Na^+]_{左}[Cl^-]_{左} = [Na^+]_{右}[Cl^-]_{右}$$

解得

$$x = 1.353 \times 10^{-3}\ mol \cdot dm^{-3}$$

$$[Na^+]_{左} = 0.204\ mol \cdot dm^{-3}$$

$$[Cl^-]_{左} = 0.198\ 6\ mol \cdot dm^{-3}$$

$$[Na^+]_{右} = [Cl^-]_{右} = 0.201\ 4\ mol \cdot dm^{-3}$$

三、习 题 解 答

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: 由于 $NaAuO_2$ 是稳定剂,所以将是 AuO_2^- 离子被吸附在胶核上,则胶团的结构式为

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$\underbrace{\underbrace{\left[\underbrace{(Au)_m}_{\text{胶核}} \cdot nAuO_2^- \cdot (n-x)Na^+\right]^{x-}}_{\text{胶粒}} \cdot xNa^+}_{\text{胶束}}$$

2. 某溶胶中粒子的平均直径为 4.2 nm,设其黏度和纯水相同,$\eta = 0.001\ \text{Pa} \cdot \text{s}$。试计算:

(1) 298 K 时,胶体的扩散系数 D。

(2) 在 1 s 的时间内,由于 Brown 运动,粒子沿 x 轴方向的平均位移 $\bar{x}$。

解: (1) $D = \dfrac{RT}{L} \cdot \dfrac{1}{6\pi\eta r}$

$$= \frac{8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298\ \text{K}}{6.022 \times 10^{23}\ \text{mol}^{-1} \times 6 \times 3.14 \times 1 \times 10^{-3}\ \text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \times 2.1 \times 10^{-9}\ \text{m}}$$

$$= 1.04 \times 10^{-10}\ \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

(2) $D = \dfrac{\bar{x}^2}{2t}$

$$\bar{x} = \sqrt{2tD} = \sqrt{2 \times 1\ \text{s} \times 1.04 \times 10^{-10}\ \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}}$$

$$= 1.44 \times 10^{-5}\ \text{m}$$

3. 已知某溶胶的黏度 $\eta = 0.001\ \text{Pa} \cdot \text{s}$,其粒子的密度近似为 $\rho = 1 \times 10^3\ \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$,在 1 s 时间内粒子在 x 轴方向的平均位移 $\bar{x} = 1.4 \times 10^{-5}\ \text{m}$。试计算:

(1) 298 K 时,胶体的扩散系数 D。

(2) 胶粒的平均直径 d。

(3) 胶团的摩尔质量 M。

解: (1) $D = \dfrac{\bar{x}^2}{2t} = \dfrac{(1.4 \times 10^{-5}\ \text{m})^2}{2 \times 1\ \text{s}} = 9.8 \times 10^{-11}\ \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

(2) $D = \dfrac{RT}{L} \cdot \dfrac{1}{6\pi\eta r}$

$$r = \frac{RT}{6\pi\eta DL}$$

$$d = 2r = \frac{2RT}{6\pi\eta DL}$$

$$= \frac{2 \times 8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298\ \text{K}}{6 \times 3.14 \times 0.001\ \text{Pa} \cdot \text{s} \times 9.8 \times 10^{-11}\ \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \times 6.022 \times 10^{23}\ \text{mol}^{-1}}$$

$$= 4.45 \times 10^{-9}\ \text{m}$$

(3) $M = \dfrac{4}{3}\pi r^3 \rho L$

$$= \frac{4}{3} \times 3.14 \times \left(\frac{4.45 \times 10^{-9}\ \text{m}}{2}\right)^3 \times 1 \times 10^3\ \text{kg} \cdot \text{m}^{-3} \times 6.022 \times 10^{23}\ \text{mol}^{-1}$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$=27.8\ \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$$

4. 设某溶胶中的胶粒是大小均一的球形粒子,已知在 298 K 时胶体的扩散系数 $D=1.04\times10^{-10}\ \text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$,其黏度 $\eta=0.001\ \text{Pa}\cdot\text{s}$。试计算:

(1) 该胶粒的半径 r。

(2) 由于 Brown 运动,粒子沿 x 轴方向的平均位移 $\bar{x}=1.44\times10^{-5}\ \text{m}$ 时所需要的时间。

(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) $D=\dfrac{RT}{L}\cdot\dfrac{1}{6\pi\eta r}$

$$r=\frac{RT}{6\pi\eta DL}$$

$$=\frac{8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times298\ \text{K}}{6\times3.14\times0.001\ \text{Pa}\cdot\text{s}\times1.04\times10^{-10}\ \text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}\times6.022\times10^{23}\ \text{mol}^{-1}}$$

$$=2.1\times10^{-9}\ \text{m}$$

(2) $D=\dfrac{\bar{x}^2}{2t}$

$$t=\frac{\bar{x}^2}{2D}=\frac{(1.44\times10^{-5}\ \text{m})^2}{2\times1.04\times10^{-10}\ \text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}}$$

$$=1.0\ \text{s}$$

(3) $D'=\dfrac{RT'}{L}\cdot\dfrac{1}{6\pi\eta r}$

$$=\frac{8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times318\ \text{K}}{6.022\times10^{23}\ \text{mol}^{-1}\times6\times3.14\times0.001\ \text{Pa}\cdot\text{s}\times2.1\times10^{-9}\ \text{m}}$$

$$=1.11\times10^{-10}\ \text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$$

或
$$D'=D\cdot\frac{T'}{T}=1.04\times10^{-10}\ \text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}\times\frac{318\ \text{K}}{298\ \text{K}}$$

$$=1.11\times10^{-10}\ \text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$$

5. 在 298 K 时,某粒子半径 $r=30\ \text{nm}$ 的金溶胶,在地心引力场中达沉降平衡后,在高度相距 $1.0\times10^{-4}\ \text{m}$ 的某指定区间内两边粒子数分别为 277 和 166。已知金的密度为 $\rho_{\text{Au}}=1.93\times10^{4}\ \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$,分散介质的密度为 $\rho_{\text{介质}}=1\times10^{3}\ \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$。试计算 Avogadro 常数 L 的值。

解: 根据粒子的高度分布公式有

$$RT\ln\frac{N_2}{N_1}=-\frac{4}{3}\pi r^3(\rho_{\text{粒子}}-\rho_{\text{介质}})gL(x_2-x_1)$$

$$8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times298\ \text{K}\times\ln\frac{166}{277}$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$= -\frac{4}{3} \times 3.14 \times (3 \times 10^{-8}\ \mathrm{m})^3 \times (19.3 - 1) \times 10^3\ \mathrm{kg \cdot m^{-3}}$$

$$\times 9.8\ \mathrm{m \cdot s^{-2}} \times 1.0 \times 10^{-4}\ \mathrm{m} \times L$$

$$L = 6.253\ 7 \times 10^{23}\ \mathrm{mol^{-1}}$$

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 $8.89 \times 10^8\ \mathrm{m^{-3}}$，再上升 0.001 m 粒子的密度为 $1.08 \times 10^8\ \mathrm{m^{-3}}$。设粒子为球形，已知金的密度为 $\rho_{Au} = 1.93 \times 10^4\ \mathrm{kg \cdot m^{-3}}$，分散介质水的密度为 $\rho_{水} = 1 \times 10^3\ \mathrm{kg \cdot m^{-3}}$。试求：

（1）胶粒的平均半径 r 及平均摩尔质量 $\bar{M}$。

（2）使粒子的密度下降一半，需上升的高度。

解：（1）根据粒子的高度分布公式有

$$RT \ln \frac{N_2}{N_1} = -\frac{4}{3}\pi r^3 (\rho_{粒子} - \rho_{介质}) gL(x_2 - x_1)$$

$$8.314\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}} \times 298\ \mathrm{K} \times \ln \frac{1.08}{8.89}$$

$$= -\frac{4}{3} \times 3.14 \times r^3 (19.3 - 1.0) \times 10^3\ \mathrm{kg \cdot m^{-3}} \times 9.8\ \mathrm{m \cdot s^{-2}}$$

$$\times 6.022 \times 10^{23}\ \mathrm{mol^{-1}} \times 0.001\ \mathrm{m}$$

$$r^3 = 1.155 \times 10^{-23}\ \mathrm{m^3}$$

$$r = 2.26 \times 10^{-8}\ \mathrm{m}$$

$$\bar{M} = V\rho_{粒} L = \frac{4}{3}\pi r^3 \rho_{粒} L$$

$$= \frac{4}{3} \times 3.14 \times 1.155 \times 10^{-23}\ \mathrm{m^3} \times 1.93 \times 10^4\ \mathrm{kg \cdot m^{-3}} \times 6.022 \times 10^{23}\ \mathrm{mol^{-1}}$$

$$= 5.62 \times 10^5\ \mathrm{kg \cdot mol^{-1}}$$

（2） $\ln \frac{N_2}{N_1} = -A(x_2 - x_1)$

式中 $$A = \frac{1}{RT} \times \frac{4}{3}\pi r^3 (\rho_{粒子} - \rho_{介质}) gL$$

由已知条件得

$$\ln \frac{1.08}{8.89} = -A(0.001\ \mathrm{m} - 0)$$

$$\ln \frac{\frac{1}{2} \times 8.89}{8.89} = -A(x - 0)$$

解得 $$x = 3.29 \times 10^{-4}\ \mathrm{m}$$

7. 在 298 K 时，血红朊的超离心沉降平衡实验中，离转轴距离 $x_1 = 5.5\mathrm{cm}$ 处的浓度为 c_1，$x_2 = 6.5\ \mathrm{cm}$ 处的浓度为 c_2，且 $c_2/c_1 = 9.40$，转速 $\omega = 120\ \mathrm{r \cdot s^{-1}}$。已

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

知血红朊的密度 $\rho_{血红朊}=1.335\times10^{3}\ \mathrm{kg\cdot m^{-3}}$，分散介质的密度 $\rho_{介质}=0.998\ 2\times10^{3}\ \mathrm{kg\cdot m^{-3}}$。试计算血红朊的平均摩尔质量 M。

解：根据在超离心力场中的沉降平衡公式，

$$M=\frac{2RT\ln\dfrac{c_2}{c_1}}{\left(1-\dfrac{\rho_{介质}}{\rho_{血红朊}}\right)\omega^2(x_2^2-x_1^2)}$$

$$=\frac{2\times8.314\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}\times298\ \mathrm{K}\times\ln9.40}{\left[\left(1-\dfrac{0.998\ 2}{1.335}\right)\times120^2\times(6.5^2\times10^{-4}-5.5^2\times10^{-4})\right]\mathrm{m^2\cdot s^{-2}}}$$

$$=64.56\ \mathrm{kg\cdot mol^{-1}}$$

8. 在内径为 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：沉降时所受的重力 $=\dfrac{4}{3}\pi r^3(\rho_{粒}-\rho_{介})g$，沉降时所受的阻力为 $6\pi\eta r\dfrac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}$，平衡时两种力相等，则

$$\eta=\frac{\dfrac{4}{3}r^2(\rho_{粒}-\rho_{介})g}{6\dfrac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}}$$

$$=\frac{\dfrac{4}{3}\left[\left(1.588\times10^{-3}\ \mathrm{m}\times\dfrac{1}{2}\right)^2\times(7\ 650-960)\ \mathrm{kg\cdot m^{-3}}\times9.8\ \mathrm{m\cdot s^{-2}}\right]}{6\times\dfrac{0.15\ \mathrm{m}}{16.7\ \mathrm{s}}}$$

$$=1.023\ \mathrm{kg\cdot m^{-1}\cdot s^{-1}}=1.023\ \mathrm{Pa\cdot s}$$

9. 试计算 293 K 时，在地心力场中使粒子半径分别为 $r_1=10\ \mu\mathrm{m}$，$r_2=100$ nm，$r_3=1.5$ nm 的金溶胶粒子下降 0.01 m，分别所需的时间。已知分散介质的密度为 $1\ 000\ \mathrm{kg\cdot m^{-3}}$，金的密度为 $1.93\times10^{4}\ \mathrm{kg\cdot m^{-3}}$，溶液的黏度近似等于水的黏度，为 0.001 Pa·s。

解：
$$r^2=\frac{9}{2}\frac{\eta\mathrm{d}x/\mathrm{d}t}{(\rho_{粒子}-\rho_{介质})g}$$

$$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}=\frac{2}{9}\frac{r^2(\rho_{粒子}-\rho_{介质})g}{\eta}$$

$$=r^2\frac{2}{9}\frac{(1.93-0.1)\times10^{4}\ \mathrm{kg\cdot m^{-3}}\times9.8\ \mathrm{m\cdot s^{-2}}}{0.001\ \mathrm{kg\cdot m^{-1}\cdot s^{-1}}}$$

$$=r^2\times3.985\times10^{7}\ \mathrm{m^{-1}\cdot s^{-1}}$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$t = \frac{x}{r^2 \times 3.985 \times 10^7\ \mathrm{m^{-1} \cdot s^{-1}}}$$

$$= \frac{0.01\ \mathrm{m}}{r^2 \times 3.985 \times 10^7\ \mathrm{m^{-1} \cdot s^{-1}}}$$

$$r_1 = 1.0 \times 10^{-5}\ \mathrm{m}, \qquad t_1 = 2.5\ \mathrm{s}$$

$$r_2 = 100\ \mathrm{nm}, \qquad t_2 = 2.5 \times 10^4\ \mathrm{s}$$

$$r_3 = 1.5\ \mathrm{nm}, \qquad t_3 = 1.12 \times 10^8\ \mathrm{s}$$

10. 密度为 $\rho_{粒子} = 2.152 \times 10^3\ \mathrm{kg \cdot m^{-3}}$ 的球形 $CaCl_2(s)$ 粒子，在密度为 $\rho_{介质} = 1.595 \times 10^3\ \mathrm{kg \cdot m^{-3}}$，黏度为 $\eta = 9.75 \times 10^{-4}\ \mathrm{Pa \cdot s}$ 的 $CCl_4(l)$ 中沉降，在 100 s 的时间内下降了 0.049 8 m，计算此球形 $CaCl_2(s)$ 粒子的半径。

解： 由沉降速度公式得

$$r = \sqrt{\frac{9}{2} \frac{\eta \dfrac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}}{(\rho_{粒子} - \rho_{介质})g}}$$

$$= \sqrt{\frac{9 \times 9.75 \times 10^{-4}\ \mathrm{Pa \cdot s} \times \dfrac{0.049\ 8\ \mathrm{m}}{100\ \mathrm{s}}}{2 \times (2.152 - 1.595) \times 10^3\ \mathrm{kg \cdot m^{-3}} \times 9.8\ \mathrm{m \cdot s^{-2}}}}$$

$$= 2 \times 10^{-5}\ \mathrm{m}$$

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，其密度为 $5.2 \times 10^3\ \mathrm{kg \cdot m^{-3}}$，试求粒子的直径。

解： 根据下式，

$$r^3 = \frac{3}{4} \cdot \frac{\rho_B V'}{N\pi\rho}$$

$$\rho_B = 1.5 \times 10^{-4}\ \mathrm{kg \cdot m^{-3}}$$

$$V' = \pi r^2 h = 3.14 \times (0.02 \times 10^{-3}\ \mathrm{m})^2 \times 0.04 \times 10^{-3}\ \mathrm{m}$$

$$= 5.024 \times 10^{-14}\ \mathrm{m^3}$$

$$r^3 = \frac{3}{4} \times \frac{1.5 \times 10^{-4}\ \mathrm{kg \cdot m^{-3}} \times 5.024 \times 10^{-14}\ \mathrm{m^3}}{4.1 \times 3.14 \times 5.2 \times 10^3\ \mathrm{kg \cdot m^{-3}}}$$

$$= 8.443 \times 10^{-23}\ \mathrm{m^3}$$

$$r = 4.387 \times 10^{-8}\ \mathrm{m}$$

$$d = 2r = 8.774 \times 10^{-8}\ \mathrm{m}$$

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 $c_1 = 0.10\ \mathrm{mol \cdot}$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

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: 由 Rayleigh 公式得

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{c_1}{c_2}$$

$$c_2 = c_1 \times \frac{I_2}{I_1}$$

$$= 0.10\ \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \times \frac{1}{10}$$

$$= 0.01\ \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

13. 在水中,当所用的电场强度 $E = 100\ \text{V} \cdot \text{m}^{-1}$时,直径为 $d = 1.0\ \mu\text{m}$ 的石英粒子的运动速度为 $u = 30\ \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$。试计算在石英 - 水界面上 ζ 电势的数值。设溶液的黏度 $\eta = 0.001\ \text{Pa} \cdot \text{s}$,介电常数 $\varepsilon = 8.89 \times 10^{-9}\ \text{C} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$。

解:
$$\zeta = \frac{6\pi\eta u}{\varepsilon E}$$

$$= \frac{6 \times 3.14 \times 0.001\ \text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \times 3.0 \times 10^{-5}\ \text{m} \cdot \text{s}^{-1}}{8.89 \times 10^{-9}\ \text{C} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{m}^{-1} \times 100\ \text{V} \cdot \text{m}^{-1}}$$

$$= 0.636\ \text{V}$$

(单位换算 $\text{J} = \text{kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2}$, $\text{V} = \text{J} \cdot \text{C}^{-1}$)

14. 已知水与玻璃界面的 ζ 电势为 -0.050 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。设水的黏度为 $\eta = 0.001\ \text{Pa} \cdot \text{s}$,介电常数 $\varepsilon = 8.89 \times 10^{-9}\ \text{C} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$。

解:
$$u = \frac{\zeta\varepsilon E}{4\pi\eta}$$

$$= \frac{0.050\ \text{V} \times 8.89 \times 10^{-9}\ \text{C} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{m}^{-1} \times 40\ \text{V} \cdot \text{m}^{-1}}{4 \times 3.14 \times 0.001\ \text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}$$

$$= 1.416 \times 10^{-6}\ \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$$

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 $1.0\ \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$的 NaCl 0.021 dm^3;

(2) 浓度为 $0.005\ \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$的 Na_2SO_4 0.125 dm^{-3};

(3) 浓度为 $0.003\ 3\ \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$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: 聚沉值是使一定量的溶胶在一定时间内完全聚沉所需电解质的最小浓度,则

$$c_{\text{NaCl}} = \frac{1.0\ \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \times 0.021\ \text{dm}^3}{(0.02 + 0.021)\ \text{dm}^3}$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$= 0.512\ \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$c_{Na_2SO_4} = \frac{0.005\ \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \times 0.125\ \text{dm}^3}{(0.02 + 0.125)\ \text{dm}^3}$$

$$= 4.31 \times 10^{-3}\ \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$c_{Na_3PO_4} = \frac{0.003\ 3\ \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \times 7.4 \times 10^{-3}\ \text{dm}^3}{(0.02 + 7.4 \times 10^{-3})\ \text{dm}^3}$$

$$= 8.91 \times 10^{-4}\ \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

因聚沉能力与聚沉值成反比,所以聚沉能力之比为

$$\frac{1}{0.512} : \frac{1}{4.31 \times 10^{-3}} : \frac{1}{8.91 \times 10^{-4}} = 1 : 119 : 575$$

所以可判断胶粒带正电。

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) 试写出胶团的结构式,并注明胶核、胶粒和胶团。

(2) 指明二氧化硅胶粒电泳的方向。

(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)

$$\underbrace{\underbrace{\left[\underbrace{(SiO_2)_m}_{\text{胶核}} \cdot nSiO_3^{2-} \cdot 2(n-x)H^+\right]^{2x-}}_{\text{胶粒}} \cdot 2xH^+}_{\text{胶束}}$$

(2) 胶粒带负电,电泳向正极。

(3) 根据 Schulze - Hardy 规则,$MgCl_2$ 的聚沉值最小。

17. 设有一聚合物样品,其中摩尔质量为 $10.0\ \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 的分子有 10 mol,摩尔质量为 $100\ \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 的分子有 5 mol,试分别计算各种平均摩尔质量 $\bar{M}_n$,$\bar{M}_m$,$\bar{M}_z$ 和 $\bar{M}_v$ 的值(设 $\alpha = 0.6$)。

解: $\bar{M}_n = \dfrac{\sum N_i M_i}{\sum N_i}$

$$= \frac{10\ \text{mol} \times 10.0\ \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} + 5\ \text{mol} \times 100\ \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}}{(10 + 5)\ \text{mol}}$$

$$= 40\ \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\bar{M}_m = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i}$$

$$= \frac{10\ \text{mol} \times (10.0\ \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1})^2 + 5\ \text{mol} \times (100\ \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1})^2}{10\ \text{mol} \times 10.0\ \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} + 5\ \text{mol} \times 100\ \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

$$= 85\ \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$\bar{M}_z = \frac{\sum N_i M_i^3}{\sum N_i M_i^2}$$

$$= \frac{10\ \text{mol} \times (10.0\ \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1})^3 + 5\ \text{mol} \times (100\ \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1})^3}{10\ \text{mol} \times (10.0\ \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1})^2 + 5\ \text{mol} \times (100\ \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1})^2}$$

$$= 98.2\ \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\bar{M}_v = \left[\frac{\sum N_i M_i^{(\alpha+1)}}{\sum N_i M_i}\right]^{\frac{1}{\alpha}}$$

$$= \left[\frac{10\ \text{mol} \times (10.0\ \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1})^{1.6} + 5\ \text{mol} \times (100\ \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1})^{1.6}}{10\ \text{mol} \times 10.0\ \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} + 5\ \text{mol} \times 100\ \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}}\right]^{\frac{1}{0.6}}$$

$$= 80\ \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

18. 把 1.0 g 的聚苯乙烯(已知其 $\bar{M}_n = 200\ \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$)溶在 0.1 dm^3 苯中，试计算所成溶液在 293 K 时的渗透压。

解： 所形成溶液的浓度为

$$c = \frac{1.0 \times 10^{-3}\ \text{kg}}{200\ \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}} \times \frac{1}{0.1\ \text{dm}^3} = 0.05\ \text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$$

$$\Pi = cRT = 0.05\ \text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \times 8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 293\ \text{K} = 121.8\ \text{Pa}$$

19. 已知某蛋白质的数均摩尔质量约为 40 $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$，试分别求在 298 K 时，含量为 0.01 $\text{kg} \cdot \text{dm}^{-3}$ 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 $p_s = 3.168\ \text{kPa}$，凝固点降低常数 $k_f = 1.86\ \text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$，水的密度(近似等于溶液的密度 $1.0 \times 10^3\ \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)。

解： 设溶液的密度等于纯水的密度，约为 1.0 $\text{kg} \cdot \text{dm}^{-3}$，则该溶液的质量摩尔浓度为

$$m = \frac{0.01\ \text{kg} \cdot \text{dm}^{-3}}{40\ \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}} \times \frac{1}{1.0\ \text{kg} \cdot \text{dm}^{-3}}$$

$$= 2.5 \times 10^{-4}\ \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$\Delta T_f = k_f m$$

$$= 1.86\ \text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} \times 2.5 \times 10^{-4}\ \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$= 4.65 \times 10^{-4}\text{K}$$

$$\Delta p = p_A^0 - p_A = p_A^0 - p_A^0 x_A = p_A^0 x_B$$

$$x_B = \frac{0.01/40}{0.01/40 + 0.99/(18 \times 10^{-3})} = 4.545 \times 10^{-6}$$

$$\Delta p = 3\ 168\ \text{Pa} \times 4.545 \times 10^{-6} = 0.014\ 4\ \text{Pa}$$

$$\Pi = cRT = \frac{0.01\ \text{kg} \cdot \text{dm}^{-3}}{40\ \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}} \times 8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298\ \text{K}$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$= 619.4\ \text{Pa}$$

20. 假定聚丁二烯分子为线形,其横截面积为 0.2 nm^2,摩尔质量为 $M = 100\ kg \cdot mol^{-1}$,密度为 $\rho = 920\ kg \cdot m^{-3}$。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: 设分子的截面积为 A,长度为 l。聚丁二烯的摩尔质量为 $100\ kg \cdot mol^{-1}$,则摩尔体积为

$$V_m = AlL = \frac{M}{\rho}$$

$$l = \frac{M}{AL\rho}$$

$$= \frac{100\ kg \cdot mol^{-1}}{20 \times 10^{-20}\ m^2 \times 6.022 \times 10^{23}\ mol^{-1} \times 920\ kg \cdot m^{-3}}$$

$$= 9.02 \times 10^{-7}\ m$$

21. 在 293 K 时,有某聚合物溶解在 $CCl_4(l)$ 中,得到聚合物不同质量浓度 ρ_B 时的渗透压[以 $CCl_4(l)$ 液柱上升的高度表示]数据如下:

$\rho_B/(g \cdot dm^{-3})$	2.0	4.0	6.0	8.0
$\Delta h/cm$	0.40	1.00	1.80	2.80

已知 293 K 时,聚合物的密度 $\rho = 1\ 594\ kg \cdot m^{-3}$,计算聚合物的数均摩尔质量 $\bar{M}_n$。

解:

$$\frac{\Pi}{\rho_B} = \frac{RT}{\bar{M}_n} + A_2\rho_B$$

$\Pi = \Delta h\rho g$,以 $\frac{\Pi}{\rho_B} - \rho_B$ 作图,得一直线,从截距可求得 $\bar{M}_n$ 值。作图数据如下(图略),截距为 $23.0\ m^2 \cdot s^{-2}$。

质量浓度 $\rho_B/(kg \cdot m^{-3})$	2.0	4.0	6.0	8.0
$\frac{\Pi}{\rho_B} = \frac{\Delta h\rho g}{\rho_B}/(m^2 \cdot s^{-2})$	31.2	39.0	45.5	54.7

$$\bar{M}_n = \frac{8.314\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} \times 293\ K}{23.0\ m^2 \cdot s^{-2}}$$

$$= 106\ kg \cdot mol^{-1}$$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

22. 在 298 K 时,测量得某聚合物溶液在不同质量浓度时相对黏度如下:

$\rho_B/[g\cdot(100\ dm^3)^{-1}]$	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: 根据以下两个公式,

$$\frac{\eta_{sp}}{\rho_B}=[\eta]+k'[\eta]^2\rho_B$$

$$\frac{\ln\eta_r}{\rho_B}=[\eta]-\beta[\eta]^2\rho_B$$

分别以$\frac{\eta_{sp}}{\rho_B}$和$\frac{\ln\eta_r}{\rho_B}$对ρ_B作图,得两条直线,外推至$\rho_B=0$处相交,截距即为$[\eta]$。作图数据如下(图略),得$[\eta]=0.136\ dm^3\cdot g^{-1}$。

$\rho_B/(g\cdot dm^{-3})$	1.52	2.71	5.41
$\frac{\eta_{sp}}{\rho_B}=\frac{\eta_r-1}{\rho_B}/(dm^3\cdot g^{-1})$	0.149	0.157	0.182
$\frac{\ln\eta_r}{\rho_B}/(dm^3\cdot g^{-1})$	0.134	0.131	0.127

23. 在 298 K 时,具有不同相对分子质量 M_r 的同一聚合物,溶解在相同有机溶剂中所得的特性黏度如表所示:

M_r	3.4×10^4	6.1×10^4	1.3×10^5
$[\eta]/(dm^3\cdot g^{-1})$	1.02	1.60	2.75

求该系统的 α 和 K 的值。

解:

$$[\eta]=KM_r^{\alpha}$$

$$\ln[\eta]=\ln K+\alpha\ln M_r$$

以 $\ln[\eta]$ 对 $\ln M_r$ 作图,得一直线,截距为 $\ln K$,斜率为 α。也可以将已知数据代入,求出三个 α 值及三个 K 值,然后取平均值。所得结果为 $\alpha=0.74$,$K=4.50\times10^{-4}\ dm^3\cdot g^{-1}$。

24. 在 25 ℃ 下,有一聚苯乙烯的甲苯溶液,测得其特性黏度为$[\eta]=0.052\ 3\ m^3\cdot kg^{-1}$。已知该系统的 K 和 α 的值分别为 $K=2.72\times10^{-3}\ m^3\cdot kg^{-1}$ 和 $\alpha=0.62$,求该聚苯乙烯的摩尔质量。

解: 根据公式,

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$$[\eta] = KM_r^{\alpha}$$

$$0.052\ 3\ m^3 \cdot kg^{-1} = 2.72 \times 10^{-3}\ m^3 \cdot kg^{-1} \times M_r^{\alpha}$$

$$M_r = 118$$

$$M = 118\ kg \cdot mol^{-1}$$

25. 298 K 时,在某半透膜的两边分别放浓度为 0.1 $mol \cdot dm^{-3}$ 的大分子有机物 RCl 和浓度为 0.50 $mol \cdot dm^{-3}$ 的 NaCl 溶液,设有机物 RCl 能全部电离,但 R^+ 离子不能透过半透膜。计算达平衡后,膜两边各种离子的浓度和渗透压。

解: 设达平衡时膜两边的离子浓度为 $x\ mol \cdot dm^{-3}$,则

$[R^+] = 0.1\ mol \cdot dm^{-3}$	
$[Cl^-]_{左} = 0.1\ mol \cdot dm^{-3} + x\ mol \cdot dm^{-3}$	$[Na^+]_{右} = 0.50\ mol \cdot dm^{-3} - x\ mol \cdot dm^{-3}$
$[Na^+]_{左} = x\ mol \cdot dm^{-3}$	$[Cl^-]_{右} = 0.50\ mol \cdot dm^{-3} - x\ mol \cdot dm^{-3}$

则 $$(0.1 + x)x = (0.5 - x)^2$$

解得 $$x = 0.227$$

所以平衡时膜左边:

$$[Cl^-] = 0.327\ mol \cdot dm^{-3}, \quad [Na^+] = 0.227\ mol \cdot dm^{-3}$$

膜右边:

$$[Cl^-] = [Na^+] = 0.273\ mol \cdot dm^{-3}$$

$$\Pi = [(0.1 + 0.1 + x + x) - 2(0.5 - x)]\ mol \cdot dm^{-3} \times RT$$

$$= 0.108 \times 10^3\ mol \cdot m^{-3} \times 8.314\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} \times 298\ K$$

$$= 2.676 \times 10^5\ Pa$$

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 HR1.3 g,设该有机酸在水中能完全电离。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 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。

(2) 该有机酸的平均摩尔质量。

解: (1) 设达渗透平衡时,各物的浓度表示如下:

$[R^-] = x\ mol \cdot dm^{-3}$	$[H^+]_{外} = z\ mol \cdot dm^{-3}$
$[H^+]_{内} = (x + y - z)\ mol \cdot dm^{-3}$	$[Cl^-]_{外} = z\ mol \cdot dm^{-3}$
$[Cl^-]_{内} = (y - z)\ mol \cdot dm^{-3}$	

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

已知 $$-\lg [H^+]_{外} = 3.26$$

$$[H^+]_{外} = z \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} = 5.50 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$E_m = 34.9 \times 10^{-3} \text{ V}$$

$$= 2.303 \frac{RT}{F} \lg \frac{[H^+]_{内}}{[H^+]_{外}}$$

$$= 0.059\ 16 \text{ V}[(\text{pH})_{外} - (\text{pH})_{内}]$$

$$= 0.059\ 16 \text{ V}[3.26 - (\text{pH})_{内}]$$

解得 $$(\text{pH})_{内} = 2.67$$

(2) 已知达渗透平衡时,

$$(x + y - z)(y - z) = z^2$$

等式两边取负对数得

$$-\lg (x + y - z) - \lg (y - z) = -2\lg z$$

$$-\lg (x + y - z) = -\lg [H^+]_{内} = (\text{pH})_{内} = 2.67$$

$$(x + y - z) \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} = 2.138 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$-\lg z = -\lg [H^+]_{外} = (\text{pH})_{外} = 3.26$$

$$2.67 - \lg (y - z) = 2 \times 3.26$$

$$\begin{cases} y - z = 1.414 \times 10^{-4} \\ x + y - z = 2.138 \times 10^{-3} \end{cases}$$

解得 $$x = 1.997 \times 10^{-3}$$

开始溶入 HR 的质量浓度为

$$1.3 \times 10^{-3} \text{ kg}/0.1 \text{ dm}^3 = 13 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{dm}^{-3}$$

所以 $$M_{HR} = \frac{13 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{dm}^{-3}}{1.997 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}} = 6.510 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

四、自测题和答案

Ⅰ. 选择题

1. 憎液溶胶在热力学上是(　　)。

(a) 不稳定、可逆系统　　(b) 不稳定、不可逆系统

(c) 稳定、可逆系统　　(d) 稳定、不可逆系统

2. 在分析化学上有两种利用光学性质测定胶体溶液浓度的仪器,一种是比色计,另一种是比浊计,分别观察的是胶体溶液的(　　)。

(a) 透射光、折射光　　(b) 散射光、透射光

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

(c) 透射光、反射光 (d) 透射光、散射光

3. 在晴朗的白昼,天空呈蔚蓝色的原因是(　　)。

(a) 蓝光波长短,透射作用显著

(b) 蓝光波长短,散射作用显著

(c) 红光波长长,透射作用显著

(d) 红光波长长,散射作用显著

4. 外加直流电场于胶体溶液,向某一电极做定向移动的是(　　)。

(a) 胶核 (b) 胶粒 (c) 胶团 (d) 紧密层

5. 将 0.012 dm^3 浓度为 0.02 $mol \cdot dm^{-3}$ 的 KCl 溶液和 100 dm^3 浓度为 0.005 $mol \cdot dm^{-3}$ 的 $AgNO_3$ 溶液混合制备的溶胶,其胶粒在外电场的作用下电泳的方向是(　　)。

(a) 向正极移动 (b) 向负极移动

(c) 不规则运动 (d) 静止不动

6. 下述对电动电势的描述错误的是(　　)。

(a) 表示胶粒溶剂化层界面至均匀相内的电势差

(b) 电动电势值随少量外加电解质而变化

(c) 其值总是大于热力学电势值

(d) 当双电层被压缩到溶剂化层相合时,电动电势值变为零

7. 下列各电解质对某溶胶的聚沉值分别为

电解质	KNO_3	KAc	$MgSO_4$	$Al(NO_3)_3$
聚沉值/($mol \cdot dm^{-3}$)	50	110	0.81	0.095

该胶粒的带电情况为(　　)。

(a) 带负电 (b) 带正电 (c) 不带电 (d) 不能确定

8. 在一定量的以 KCl 为稳定剂的 AgCl 溶胶中加入电解质使其聚沉,下列电解质的用量由小到大的顺序正确的是(　　)。

(a) $AlCl_3 < ZnSO_4 < KCl$ (b) $KCl < ZnSO_4 < AlCl_3$

(c) $ZnSO_4 < KCl < AlCl_3$ (d) $KCl < AlCl_3 < ZnSO_4$

9. 由等体积的 1 $mol \cdot dm^{-3}$ KI 溶液与 0.8 $mol \cdot dm^{-3}$ $AgNO_3$ 溶液制备的 AgI 溶胶,分别加入下列电解质时,其聚沉能力最强的是(　　)。

(a) $K_3[Fe(CN)_6]$ (b) $NaNO_3$

(c) $MgSO_4$ (d) $FeCl_3$

10. 明矾净水的主要原理是(　　)。

(a) 电解质对溶胶的稳定作用 (b) 溶胶的相互聚沉作用

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

(c) 对电解质的敏化作用 (d) 电解质的对抗作用

11. 溶胶有三个最基本的特性,下列不属于其中的是(　　)。

(a) 特有的分散程度 (b) 不均匀(多相)性

(c) 动力稳定性 (d) 聚结不稳定性

12. 只有典型的憎液溶胶才能全面地表现出胶体的三个基本特性,但有时把大分子溶液也作为胶体化学研究的内容,一般来说是因为它们(　　)。

(a) 具有胶体所特有的分散性、不均匀(多相)性和聚结不稳定性

(b) 具有胶体所特有的分散性

(c) 具有胶体的不均匀(多相)性

(d) 具有胶体的聚结不稳定性

13. 在新生成的 $Fe(OH)_3$ 沉淀中,加入少量的稀 $FeCl_3$ 溶液,可使沉淀溶解,这种现象是(　　)。

(a) 敏化作用 (b) 乳化作用

(c) 加溶作用 (d) 胶溶作用

14. 溶胶的动力性质是由于粒子的不规则运动而产生的,在下列各种现象中,不属于溶胶动力性质的是(　　)。

(a) 渗透法 (b) 扩散

(c) 沉降平衡 (d) 电泳

15. 为直接获得个别的胶体粒子的大小和形状,必须借助于(　　)。

(a) 普通显微镜 (b) Tyndall 效应

(c) 电子显微镜 (d) 超显微镜

16. 溶胶的聚沉速度与电动电势有关,即(　　)。

(a) 电动电势愈大,聚沉愈快

(b) 电动电势愈小,聚沉愈快

(c) 电动电势为零,聚沉最快

(d) 电动电势愈负,聚沉愈快

17. 溶胶的电学性质由于胶粒表面带电而产生,下列不属于电学性质的是(　　)。

(a) Brown 运动 (b) 电泳

(c) 电渗 (d) 沉降电势

18. 对于 Gouy - Chapman(古埃 - 查普曼)提出的双电层模型,下列描述不正确的是(　　)。

(a) 由于静电吸引作用和热运动两种效应的综合,双电层由紧密层和扩散层组成

(b) 扩散层中离子的分布符合 Boltzmann 分布

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

(c) $|\zeta| \leqslant |\Phi_0|$

(d) ζ 电势的数值可以大于 Φ_0

19. 对于带正电的 $Fe(OH)_3$ 和带负电的 Sb_2S_3 溶胶系统的相互作用，下列说法正确的是(　　)。

(a) 混合后一定发生聚沉

(b) 混合后不可能聚沉

(c) 聚沉与否取决于 Fe 和 Sb 结构是否相似

(d) 聚沉与否取决于正、负电荷量是否接近或相等

20. 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(　　)。

(a) 大于 7　　(b) 小于 7

(c) 等于 7　　(d) 不能确定

Ⅱ. 填空题

1. 用 NH_4VO_3 和浓 HCl 作用，可制得稳定的 V_2O_5 溶胶，其胶团结构是：_____。

2. 溶胶是热力学_____系统，动力学_____系统；而大分子溶液是热力学_____系统，动力学_____系统。

3. 在 $Al(OH)_3$ 溶胶中加入 KCl，其最终浓度为 0.080 mol · dm^{-3} 时恰能聚沉。若加入 $K_2C_2O_4$，其最终浓度为 0.004 mol · dm^{-3} 时也恰能聚沉，$Al(OH)_3$ 溶胶所带电荷为_____。

4. 对带正电的溶胶，NaCl 比 $AlCl_3$ 的聚沉能力_____。对带负电的溶胶，Na_2SO_4 比 NaCl 的聚沉能力_____。

5. 墨汁是一种胶体分散系统，在制作时，往往要加入一定量的阿拉伯胶(一种大分子化合物)作稳定剂，这主要是因为_____。

6. 乳状液有 O/W 型和 W/O 型，牛奶是一种乳状液，它能被水稀释，所以它属于_____型。

7. 用渗透压法测大分子化合物的摩尔质量属于_____摩尔质量；用光散射法得到的摩尔质量属于_____摩尔质量；沉降速度法得到的摩尔质量属于_____摩尔质量；黏度法测得的摩尔质量属于_____摩尔质量。[请填：(A) 质均，(B) 数均，(C) z 均，(D) 黏均。]

8. 质均摩尔质量 $\bar{M}_m$ 和数均摩尔质量 $\bar{M}_n$ 的关系一般为 $\bar{M}_m$ _____ $\bar{M}_n$。(注：填“ > ”，“ < ”，“ = ”或“ ≠ ”符号。)

9. 起始时，高分子化合物电解质 NaR 的浓度为 c_1，KCl 溶液浓度为 c_2，将它

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

们用半透膜隔开,其膜平衡条件为_____。

Ⅲ. 计算题

1. 在 287 K 时,进行胶体微粒的 Brown 运动实验,在 30 s 内测得微粒的平均位移 6.83×10^{-4} cm,试以此结果求 Avogadro 常数。假设微粒半径为 2.12×10^{-5} cm,分散介质水的黏度为 1.2×10^{-3} Pa·s。

2. 某一球形胶体粒子,20 ℃时扩散系数为 7×10^{-11} $m^2\cdot s^{-1}$,求胶粒的半径及摩尔胶团质量。已知胶粒密度为 1 334 $kg\cdot m^{-3}$,水黏度系数为 0.001 1 Pa·s。

3. 半径为 1 μm,密度为 2.6×10^3 $kg\cdot m^{-3}$ 的玻璃小微球,20 ℃时,因热运动在水中平均移动 0.01 m 需多少时间? 设水的黏度系数为 8.9×10^{-4} $kg\cdot m^{-1}\cdot s^{-1}$,若在重力场作用下在水中沉降相同的距离需时又为多少?

4. 阿拉伯树胶最简式为 $C_6H_{10}O_5$,其中 3% 的水溶液在 298 K 时渗透压为 2 756 Pa,试求溶质的平均摩尔质量及其聚合度。已知单体的摩尔质量为 0.162 $kg\cdot mol^{-1}$。

5. 由电泳实验测得 Sb_2S_3 溶胶在电压为 210 V,两极间距离为 38.5 cm 时,通电 36.03 min,引起溶胶界面向正极移动 3.2 cm,已知介质的介电常数为 8.89×10^{-9} $F\cdot m^{-1}$,黏度 $\eta=0.001$ Pa·s,计算此溶胶的电动电势。

6. 有一可通过 Na^+ 和 Cl^- 但不能通过 $CH_3CH_2COO^-$ 的膜,开始时,膜的右边[Na^+],[Cl^-]均为 0.001 $mol\cdot kg^{-1}$,左边[Na^+],[$CH_3CH_2COO^-$]均为 0.000 4 $mol\cdot kg^{-1}$。试求:

(1) 膜平衡时两边 Na^+ 和 Cl^- 的浓度。

(2) 310 K 时,由于 Na^+ 的浓度不等引起的膜电势值。

自测题答案

Ⅰ. 1—b; 2—d; 3—b; 4—b; 5—b; 6—c; 7—a; 8—a; 9—d; 10—b; 11—c; 12—b; 13—d; 14—d; 15—c; 16—c; 17—a; 18—d; 19—d; 20—a

Ⅱ. 1—$[(V_2O_5)_m\cdot nVO_3^-\cdot(n-x)NH_4^+]^{x-}\cdot xNH_4^+$

2—不稳定,稳定;稳定,稳定

3—正

4—大,小

5—加适量的大分子化合物对溶胶起保护作用

6—O/W

7—B,A,C,D

8— >

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

9—$[K^+]_{内}[Cl^-]_{内}=[K^+]_{外}[Cl^-]_{外}$，$[Na^+]_{内}[Cl^-]_{内}=[Na^+]_{外}[Cl^-]_{外}$

Ⅲ. 1—$L=6.399\times10^{23}\ mol^{-1}$

2—$r=2.8\times10^{-9}m$，$M=73.8\ kg\cdot mol^{-1}$

3—$2.07\times10^{8}\ s$，2 554 s

4—$\bar{M}=26.97\ kg\cdot mol^{-1}$，聚合度 = 166

5—$\zeta=0.057\ V$

6—(1) $[Na^+]_{内}=8.17\times10^{-4}\ mol\cdot kg^{-1}$，$[Cl^-]_{内}=4.17\times10^{-4}\ mol\cdot kg^{-1}$

$[Na^+]_{外}=[Cl^-]_{外}=5.83\times10^{-4}\ mol\cdot kg^{-1}$

(2) $E=-0.009\ V$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

附录(一)

南京大学硕士学位研究生入学考试试题

试卷一（1996 年）

一、选择题(12 分)

1. $\Delta H = Q_p$ 一式适用的过程是(　　)。

(A) 理想气体从 10 个大气压反抗恒外压 1 个大气压膨胀到终点

(B) 273 K,1 个大气压下冰融化成水

(C) 等温、等压下电解 $CuSO_4$ 水溶液

(D) 气体从 T_1, p_1 可逆变化到 T_2, p_2

2. 298 K, Hg_2Cl_2 在水中的饱和溶解度为 $6.5 \times 10^{-7}\ mol \cdot dm^{-3}$,且已知 $\Delta_f G_m^{\ominus}[Hg_2Cl_2(s), 298\ K] = -210.66\ kJ \cdot mol^{-1}$,则从稳定单质形成浓度为 $c = c^{\ominus} = 1\ mol \cdot dm^{-3}$ 的 Hg_2Cl_2 水溶液时,该过程的 $\Delta_r G_m$ 应为(　　)。

(A) $-246\ kJ \cdot mol^{-1}$　　(B) $-210.7\ kJ \cdot mol^{-1}$

(C) 0　　(D) $-175.4\ kJ \cdot mol^{-1}$

3. 下列化学反应同时共存并达平衡(温度在 900 ~ 1 200 K)

$$CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$$

$$CO_2(g) + H_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2O(g)$$

$$H_2O(g) + CO(g) + CaO(s) \rightleftharpoons CaCO_3(s) + H_2(g)$$

该平衡系统的自由度为(　　)。

(A) 1　　(B) 2　　(C) 3　　(D) 4

4. 298 K,当 H_2SO_4 溶液的质量摩尔浓度从 0.01 $mol \cdot kg^{-1}$ 增加到 0.1 $mol \cdot kg^{-1}$ 时,其电导率 κ 和摩尔电导率 Λ_m 的变化将(　　)。

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

(A) κ 减小,Λ_m 增加　　(B) κ 增加,Λ_m 增加

(C) κ 减小,Λ_m 减小　　(D) κ 增加,Λ_m 减小

5. 298 K,H_2 在锌上的超电势为 0.7 V,$\varphi^{\ominus}_{Zn^{2+}|Zn} = -0.763$ V,电解一含有 Zn^{2+}($a=0.01$)的溶液,为了不使 H_2 析出,溶液的 pH 至少应控制在(　　)。

(A) pH > 2.06　(B) pH > 2.72　(C) pH > 7.10　(D) pH > 8.02

6. 若两个反应级数相同,且活化能相等,其活化熵相差 50 J · mol^{-1} · K^{-1},则在 300 K 时两个反应的速率常数之比 k_1/k_2 的值为(　　)。

(A) 409　　(B) 500　　(C) 1.02　　(D) 1/1.02

7. 在空间轨道上运行的宇宙飞船中,漂浮着一个足够大的水滴,当用一根内壁干净、外壁油污的玻璃毛细管接触水滴时,将会出现(　　)。

(A) 水并不进入毛细管

(B) 水进入毛细管并达到管内一定高度

(C) 水进入毛细管并达到管的另一端

(D) 水进入毛细管并从另一端滴出

8. 在 $Al(OH)_3$ 溶胶中加入 KCl,当其最终浓度为 0.080 mol · dm^{-3}时,溶胶恰好聚沉。若加入 $K_2C_2O_4$,最终浓度为 0.040 mol · dm^{-3}时,溶胶恰好聚沉,则该 $Al(OH)_3$ 溶胶所带的电荷为(　　)。

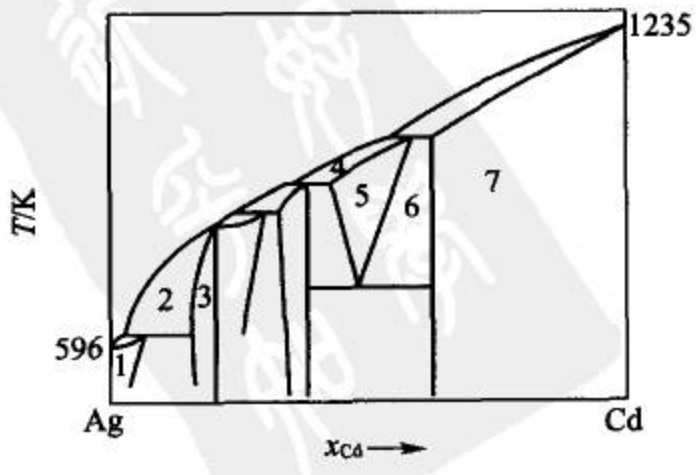
(A) 正电　　(B) 负电　　(C) 中性　　(D) 两性

二、问答题(14 分)

1. 某气体的状态方程为 $pV_m = RT + ap$,式中 a 是常数,写出等温可逆膨胀过程中 $W, Q, \Delta H, \Delta G$ 的表达式。

2. 为了使用方便,IUPAC 极力推荐标准态的压力从 101 325 Pa 改为 10^5 Pa,即 1 bar,则原来的标准热力学数据需要修正。请问 1 mol 理想气体的标准摩尔熵 $S^{\ominus}_m$ 和标准摩尔生成焓 $\Delta_f H^{\ominus}_m$ 如何修正? 修正值为多少?

3. 请写出下列 Ag - Cd 固、液平衡相图中,相区 1 ~ 7 的相态。



图研 - 1

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

三、计算题(44 分)

1. (1) 300 K 时,分布在 $J=1$ 转动能级上的分子数是 $J=0$ 能级上的 3exp (−0.1)倍,求该分子的转动特征温度。

(2) 已知 CO 分子在 500 K 和 $p^{\ominus}$ 时的平动配分函数 $q_t=1.276\times10^{31}$, CO 分子的转动特征温度 $\Theta_R=2.77$ K,计算 CO 在 500 K,$p^{\ominus}$ 时的统计摩尔熵(忽略电子运动、振动运动对熵的贡献)。

2. 333 K 时,苯胺(A)和水(B)的蒸气压为 0.760 kPa 和 19.9 kPa,在该温度下苯胺和水部分互溶形成两相,两相中苯胺的摩尔分数分别是 0.732 和 0.088:

(1) 假设每相中溶剂遵守 Raoult 定律,溶质遵守 Henry 定律,计算两个 Henry 常数 k_A 和 k_B。

(2) 试求水层中每个组分的活度系数。标准态的选择分别先以 Raoult 定律为基准,后以 Henry 定律为基准。

3. 298 K 时,下述电池反应:

$$Zn,ZnO(s)\,|\,NaOH(0.02\ mol\cdot kg^{-1})\,|\,H_2(p^{\ominus}),Pt$$

的电动势 $E=0.420$ V,电池的温度系数为 3.28×10^{-4} V · K^{-1},已知 298 K 时,液体水的标准生成焓为 −285.8 kJ · mol^{-1},水的标准生成 Gibbs 自由能为 −237.2 kJ · mol^{-1}。试求:

(1) 写出该电池反应;

(2) 计算该电池反应的 Δ_rG_m, Δ_rS_m, Δ_rH_m;

(3) 计算 ZnO(s)的标准生成 Gibbs 自由能 $\Delta_fG_m^{\ominus}(ZnO,s)$ 和标准生成焓 $\Delta_fH_m^{\ominus}(ZnO,s)$;

(4) 估算 ZnO(s)的分解温度(分解反应的热容差忽略不计)。

4. 实验测得反应 $H_2(g)+Cl(g)\xrightarrow{k_+}HCl(g)+H(g)$ 的指前因子 $\lg[A_+/(dm^3\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1})]=10.9$,活化能 $E_{a,+}$ 为 23.0 kJ · mol^{-1},已知 500 K 时各物的热力学函数如下:

	Cl(g)	H(g)	HCl(g)	H_2(g)
$\Delta_fH_m^{\ominus}$/(kJ · mol^{-1})	122.272	219.254	−92.913	0
$S_m^{\ominus}$/(J · mol^{-1} · K^{-1})	176.752	125.463	201.990	145.737

试求:

(1) 该反应的平衡常数和 Δ_rU_m;

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

(2) 该反应的逆反应 $HCl(g) + H(g) \xrightarrow{k_-} H_2(g) + Cl(g)$ 的指前因子 A_- 和活化能 $E_{a,-}$;

(3) 该逆反应在 500 K 时的速率常数 k_-。

试卷二 (1999 年)

一、填空题(22 分)(答案直接填入空行,必要时可列出演算过程)

1. 理想气体经 Joule - Thomson 节流过程其 ΔG _____ 0, ΔS _____ 0。(填“ > ”,“ = ”,或“ < ”。)

2. 真实气体从始态 T_1, p_1,经任意过程到达终态 T_2, p_2,写出计算该过程 ΔH 的普遍表达式:_____。

3. 在 $N_2(g)$ 和 $O_2(g)$ 共存的系统中加入一种固体催化剂,可生成多种氮的气态氧化物,该平衡系统的自由度为 _____。

4. 298 K 时,纯碘 $I_2(s)$ 在水中的溶解度为 0.001 32 mol · dm^{-3},今以 1 mol · dm^{-3} 浓度的 I_2 水溶液为标准态,并设该溶液中 I_2 遵守 Henry 定律,则在此标准态时 $I_2(c^\ominus)$ 的摩尔生成 Gibbs 自由能 $\Delta_f G_m^\ominus(I_2, c^\ominus, aq)$ = _____。

5. 在下列物理量中:$f, a, \mu, \mu^\ominus, \Delta_r G_m, \Delta_r G_m^\ominus, K_a, K_a^\ominus, E, E^\ominus$,选出与标准态选择有关的量:_____。

6. 298 K 时, $\Lambda_m(LiI), \lambda_m(H^+)$ 和 $\Lambda_m(LiCl)$ 的值分别为 1.17×10^{-2} S · m^2 · mol^{-1}, 3.50×10^{-2} S · m^2 · mol^{-1} 和 1.15×10^{-2} S · m^2 · mol^{-1}, LiCl 中 t_+ 为 0.34,设溶液中电解质完全电离,则 HI 溶液中 H^+ 的迁移数 t_+ 为 _____。

7. 某溶液含 Cd^{2+} 和 Zn^{2+} 离子,浓度均为 0.1 mol · dm^{-3},现忽略金属的超电势,且无合金形成。在 298 K 时电解此溶液,在 Zn^{2+} 开始沉积之前 Cd^{2+} 离子在溶液中的留剩分数 $[Cd^{2+}]/[Zn^{2+}]$ 为_____。

已知 $\varphi^\ominus_{Zn^{2+}|Zn} = -0.763$ V, $\varphi^\ominus_{Cd^{2+}|Cd} = -0.403$ V。

8. 298 K 时,有两个级数相同的基元反应 A 和 B,两者活化焓相同,速率常数 $k_A = 10\, k_B$,则两个反应的活化熵之差为_____。

9. 300 K 时,水的表面张力 $\gamma = 0.072\,8$ N · m^{-1},密度 $\rho = 0.996\,5 \times 10^3$ kg · m^{-3},在该温度下,一个球形微小水滴的饱和蒸气压是相同温度下平面水饱和蒸气压的 2 倍。该微小液滴的半径为_____。

10. 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,该胶团的结构式为_____,当加入外界电解质 NaCl, $MgSO_4$, $MgCl_2$ 时,对该溶胶聚

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

沉能力最强的是_____。

二、计算题(共 48 分)

1. 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 $p/V = a$(常数)压缩,使终态压力增加一倍,试计算 $V_1, V_2, T_2, \Delta U, \Delta H, Q, W, \Delta S$。

2. 在 298 K,101 325 Pa 下,有下述溶液反应:

$$Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \rightleftharpoons Zn^{2+}(aq) + Cu(s)$$

已知有关热力学数据如下:

	$\Delta_f G_m^\ominus/(kJ \cdot mol^{-1})$	$S_m^\ominus/(J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1})$
$Zn^{2+}(aq)$	-147.19	-106.48
$Cu^{2+}(aq)$	64.98	-98.70

试求:

(1) 298 K 时的标准平衡常数。

(2) 298 K 时该反应的 $\Delta_r H_m^\ominus$。

(3) 该反应平衡常数的温度系数 $\left(\frac{\partial K_a}{\partial T}\right)_p$。

3. (1) 400 K,101 325 Pa 时, Ar(g)可视为理想气体,其平动配分函数表达式为 $q_t^\ominus = 0.025\ 59(L/mol^{-1}) M_r^{3/2} (T/K)^{5/2}$。试计算 1 mol Ar(g)的平动能和熵。假定电子及核处于基态。[已知 $M_r(Ar) = 39.95$, $L = 6.022 \times 10^{23} mol^{-1}$。]

(2) 300 K 时,某分子分布在 $J = 1$ 转动能级上的分子数 N_1 是分布在 $J = 0$ 转动能级上的分子数 N_0 的 3exp(-0.1)倍,试求该分子的转动特征温度为多少?

4. (1) 试将反应:

$H_2(g, 101\ 325\ Pa) + 2AgCl(s) \rightleftharpoons 2Ag(s) + 2HCl(m = 0.1\ mol \cdot kg^{-1}, \gamma_\pm = 0.798)$

设计成可逆电池。

(2) 已知上述反应的原电池在 298 K 时的电动势为 $E = 0.352\ 2$ V,求 $\varphi^\ominus_{Ag|AgCl,Cl^-}$ 的值。

(3) 已知 $\varphi^\ominus_{Ag^+|Ag} = 0.799\ 1$ V,求 AgCl(s)的溶度积 K_{sp}。

(4) 求上述反应在 298 K 时的平衡常数。

(5) 若上述反应达平衡时,HCl 溶液的质量摩尔浓度为 1 $mol \cdot kg^{-1}$, $\gamma_\pm = 0.809$,试求 H_2 的平衡压力(设 H_2 为理想气体)。

5. 某溶液两个反应物 A 和 B 发生反应,经实测对 B 为一级反应,在 300 K 时,B 的起始浓度 $[B_0] = 1.0\ mol \cdot dm^{-3}$, $[A_0] = 0.001\ mol \cdot dm^{-3}$,实验测得 A 的浓度随时间的变化数据如下:

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

$[A]/(mmol \cdot dm^{-3})$	1.000	0.692	0.478	0.158	0.110
t / s	0	20	40	100	120

试求：

(1) 对反应物 A 的反应级数,A 的半衰期和该反应的速率常数。

(2) 如果 B 的初始浓度$[B_0]=0.5\ mol \cdot dm^{-3}$,A 的半衰期为多少?

(3) 当 A 和 B 的初始浓度均为 $0.1\ mol \cdot dm^{-3}$时,已知该反应的活化能为 $83.6\ kJ \cdot mol^{-1}$,求 323 K 时,该反应的速率常数和初始速率。

试卷三（2003 年）

一、选择题(每题 2 分,14 题 1 分,共 27 分)

1. 苯在一个刚性的绝热容器中燃烧:

$$C_6H_6(l)+\frac{15}{2}O_2(g)\rightleftharpoons 6CO_2+3H_2O(g)$$

则(　　)。

(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) $\Delta U\neq 0,\Delta H\neq 0,Q=0$

2. 从多孔硅胶的强烈吸水性能说明在多孔硅胶吸水过程中,自由水分子与吸附在硅胶表面的水分子比较,化学势高低为(　　)。

(A) 前者高　　(B) 前者低

(C) 相等　　(D) 不可比较

3. 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

4. 在 298.15 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

5. 某一水溶液中有 n 种溶质,其摩尔分数分别是 $x_1,x_2,\cdots,x_n$,若使用只允许水出入的半透膜将此溶液与纯水分开,当达到渗透平衡时,水面上的外压为 p_0,溶液面上外压为 p_s,则该系统的自由度为(　　)。

(A) $f=n$　　(B) $f=n+1$

(C) $f=n+2$　　(D) $f=n+3$

6. 某一物质 X,三相点时的温度是 293 K,压力是 200 kPa。下列说法不正确的是(　　)。

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

(A) 在 293 K 以上,X 能以液体存在

(B) 在 293 K 以下,X 能以固体存在

(C) 在 293 K,100 kPa 下,液体 X 是稳定的

(D) 在 293 K 时,液体 X 和固体 X 具有相同的蒸气压

7. 298 K 时,$\Lambda_m(LiI)$,$\Lambda_m(H^+)$,$\Lambda_m(LiCl)$ 的值分别为 $1.17\times10^{-2}S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$,$3.50\times10^{-2}\ S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$和 $1.15\times10^{-2}\ S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$。LiCl 中正离子的迁移数 t_+为 0.34,当假设其中的电解质完全电离时,HI 中正离子的 t_+为(　　)。

(A) 0.18　　(B) 0.82

(C) 0.34　　(D) 0.66

8. 在饱和 AgCl 溶液中加入 $NaNO_3$,AgCl 的饱和溶液浓度将(　　)。

(A) 变大　　(B) 变小

(C) 不变　　(D) 无法判定

9. 某具有简单级数的反应,速率常数 $k=0.1\ dm^3\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}$,起始浓度为 $0.1\ mol\cdot dm^{-3}$,当反应速率降至起始速率的 1/4 时,所需时间为(　　)。

(A) 0.1 s　　(B) 333 s

(C) 30 s　　(D) 100 s

10. 两个各一级的平行反应 $A\xrightarrow{k_1}B$,$A\xrightarrow{k_2}C$,下列结论不正确的是(　　)。

(A) $k_{总}=k_1+k_2$　　(B) $k_1/k_2=[B]/[C]$

(C) $E_{总}=E_1+E_2$　　(D) $t_{\frac{1}{2}}=0.693/(k_1+k_2)$

11. 有一内外都是空气的球形液膜,若其直径为 2×10^{-3} m,表面张力为 $0.07\ N\cdot m^{-1}$,则该液膜表面所受的附加压力为(　　)。

(A) 0.14 kPa　　(B) 0.28 kPa

(C) 0.56 kPa　　(D) 0.84 kPa

12. 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) $\gamma_{汞-气}+\gamma_{汞-水泥地面}<\gamma_{水泥地面-气}$　　(B) $\gamma_{汞-气}>\gamma_{水泥地面-气}$

(C) $\gamma_{汞-气}<\gamma_{水泥地面-气}$　　(D) $\gamma_{汞-气}+\gamma_{汞-水泥地面}>\gamma_{水泥地面-气}$

13. 混合等体积的 $0.08\ mol\cdot dm^{-3}$ KI 和 $0.1\ mol\cdot dm^{-3}\ AgNO_3$ 溶液,得到一溶胶系统,分别加入(1) $MgSO_4$,(2) $CaCl_2$,(3) Na_2SO_4,则其聚沉能力大小次序是(　　)。

(A) (1) > (2) > (3)　　(B) (2) > (1) > (3)

(C) (3) > (1) > (2)　　(D) (3) > (2) > (1)

14. 对 ζ 电势(电动电势)的描述错误的是(　　)。

(A) ζ 电势表示了胶粒溶剂化层界面到均匀相间的电势差

(B) ζ 电势的值易随少量外加电解质而变化

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

(C) ζ 电势的绝对值总是大于热力学电势

(D) ζ 电势一般不等于扩散电势

二、计算题(每题 12 分,共 48 分)

1. 在水的标准沸点 100 kPa 和 373 K 下,把 1 mol 水蒸气可逆压缩为液体,请计算:

(1) 该过程的 $Q, W, \Delta U, \Delta H, \Delta A, \Delta G$ 和 ΔS。已知在 373 K 和 100 kPa 下,水的摩尔汽化热为 40.69 kJ · mol^{-1}。

(2) 在 130 kPa 和 373 K 时,把 1 mol 水蒸发为蒸汽的 ΔG 是多少? 并说明该过程是否自发及理由(可做合理近似)?

2. 已知 100 kPa 下,苯和甲苯的沸腾温度和摩尔汽化焓分别为 353 K, 30.72 kJ · mol^{-1}和 383 K,32.00 kJ · mol^{-1}(汽化焓可视为与温度无关)。今以苯和甲苯组成溶液。试问,若使该溶液在 100 kPa,373 K 沸腾,其液相组成应为多少? 设所指条件下溶液和气体均视为理想的。

3. 电池 Zn(s) | $ZnCl_2$(0.555 mol · kg^{-1}) | AgCl(s) | Ag(s)在 298 K 时, $E = 1.015$ V。已知 $(\partial E/\partial T)_p = -4.02 \times 10^{-4}$ V · K^{-1}, $\varphi^{\ominus}_{Zn^{2+}|Zn} = -0.763$ V, $\varphi^{\ominus}_{AgCl|Ag,Cl^-} = 0.222$ V。

(1) 写出电极反应和电池反应(2 个电子得失)。

(2) 求反应的平衡常数。

(3) 求 $ZnCl_2$ 的 $\gamma_{\pm}$。

(4) 若该反应在恒压反应釜中进行,不做其他功,求反应的热效应。

(5) 若反应在可逆电池中进行,热效应为多少?

4. 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,反应物都分解 8%。求:

(1) 反应级数;

(2) 反应的速率常数;

(3) 当起始压力是 100 kPa 时,求 2 h 后容器中的总压力 。

试卷四(2004 年)

一、选择题(30 分)

1. 1 mol 单原子理想气体,从始态 $p_1 = 202\,650$ Pa, $T_1 = 273$ K 沿着 $p/V =$ 常数的途径可逆变化到终态为 $p_2 = 405\,300$ Pa,则 ΔH 为(　　)。

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

(A) 17.02 kJ (B) −10.21 kJ (C) −17.02 kJ (D) 10.21 kJ

2. 对于不做非体积功的封闭系统,下列关系中不正确的是(　　)。

(A) $\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p = T$ (B) $\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = -S$

(C) $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S = V$ (D) $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = p$

3. 在分子运动的各配分函数中与压力有关的是(　　)。

(A) 电子运动的配分函数 (B) 平动配分函数

(C) 转动配分函数 (D) 振动配分函数

4. 将固体$NH_4HCO_3(s)$放入真空容器中,恒温到 400 K,$NH_4HCO_3(s)$按下式分解并达到平衡:$NH_4HCO_3(s) \rightleftharpoons NH_3(g) + H_2O(g) + CO_2(g)$,系统的独立组分数和自由度为(　　)。

(A) $C=2, f=1$ (B) $C=2, f=2$ (C) $C=1, f^*=0$ (D) $C=3, f=2$

5. 已知 445 ℃时,$Ag_2O(s)$的分解压力为 20 974 kPa,则此时分解反应 $Ag_2O(s) \rightleftharpoons 2Ag(s) + 0.5O_2(g)$ 的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 为(　　)。

(A) 9.8 kJ·mol^{-1} (B) 15.92 kJ·mol^{-1}

(C) −15.92 kJ·mol^{-1} (D) −31.83 kJ·mol^{-1}

6. $CaCl_2$ 的摩尔电导率与其离子的摩尔电导率的关系是(　　)。

(A) $\Lambda_m^\infty(CaCl_2) = \Lambda_m^\infty(Ca^{2+}) + \Lambda_m^\infty(Cl^-)$

(B) $\Lambda_m^\infty(CaCl_2) = 0.5\Lambda_m^\infty(Ca^{2+}) + \Lambda_m^\infty(Cl^-)$

(C) $\Lambda_m^\infty(CaCl_2) = \Lambda_m^\infty(Ca^{2+}) + 0.5\Lambda_m^\infty(Cl^-)$

(D) $\Lambda_m^\infty(CaCl_2) = \Lambda_m^\infty(Ca^{2+}) + 2\Lambda_m^\infty(Cl^-)$

7. 298 K 时,已知 $\varphi^\ominus_{Fe^{3+}|Fe^{2+}} = 0.771$ V,$\varphi^\ominus_{Sn^{4+}|Sn^{2+}} = 0.150$ V,则反应 $2Fe^{3+} + Sn^{2+} \rightleftharpoons 2Fe^{2+} + Sn^{4+}$(所有活度均为 1)的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 为(　　) kJ·mol^{-1}。

(A) −268.7 (B) −177.8 (C) −119.9 (D) 119.9

8. 当发生极化现象时,两电极的电极电势将发生如下变化(　　)。

(A) $\varphi_{阳}$ 变大,$\varphi_{阴}$ 变小 (B) $\varphi_{阳}$ 变小,$\varphi_{阴}$ 变大

(C) 两者都变大 (D) 两者都变小

9. 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,则该反应是(　　)。

(A) 1.5 级反应 (B) 二级反应 (C) 一级反应 (D) 零级反应

10. 在简单硬球碰撞理论中,有效碰撞的定义是(　　)。

(A) 互撞分子的总动能超过 E_c

(B) 互撞分子的相对动能超过 E_c

(C) 互撞分子的内部动能超过 E_c

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

(D) 互撞分子的相对平动能在连心线上的分量超过 E_c。

11. 已知水溶解某物质以后,其表面张力 γ 与溶质的活度 a 呈如下关系:$\gamma=\gamma_0-A\ln(1+Ba)$,式中 γ_0 为纯水的表面张力,A,B 为常数,则溶液表面过剩 Γ_2 为(　　)。

(A) $\Gamma_2=-Aa/[RT(1+Ba)]$　　(B) $\Gamma_2=-ABa/[RT(1+Ba)]$

(C) $\Gamma_2=ABa/[RT(1+Ba)]$　　(D) $\Gamma_2=-Ba/[RT(1+Ba)]$

12. 298 K 时,苯蒸气在石墨上的吸附符合 Langmuir 吸附等温式,在苯蒸气压力为 40 Pa 时,覆盖度 $\theta=0.05$,当 $\theta=0.5$ 时,苯蒸气的平衡压力为(　　)。

(A) 400 Pa　　(B) 760 Pa　　(C) 1 000 Pa　　(D) 2 000 Pa

13. 憎液溶胶在热力学上是(　　)。

(A) 不稳定、不可逆系统　　(B) 不稳定、可逆系统

(C) 稳定、可逆系统　　(D) 稳定、不可逆系统

14. 明矾净水的主要原理是(　　)。

(A) 电解质对溶胶的稳定作用　(B) 溶胶的相互聚沉作用

(C) 对电解质的敏化作用　　(D) 电解质的对抗作用

15. 下列各电解质对某溶胶的聚沉值(单位:$mol\cdot dm^{-3}$)分别为:50(KNO_3),110(KAc),0.81($MgSO_4$),0.095{$Al(NO)_3$},该胶粒的带电情况为(　　)

(A) 带负电　　(B) 带正电　　(C) 不带电　　(D) 不能确定

二、计算题(40 分)

1. 一直到 1 000 $p^\ominus$,氮气仍然服从下列状态方程 $pV_m=RT+bp$,式中 $b=3.9\times10^{-2}dm^3\cdot mol^{-1}$。在 500 K,1 mol N_2(g)从 1 000 $p^\ominus$ 等温膨胀到 $p^\ominus$,计算 ΔU,ΔH,ΔG,ΔA,ΔS。

2. 求合成氨反应 $N_2(g)+3H_2(g)\rightleftharpoons 2NH_3(g)$ 的 $\Delta_rH_m^\ominus$,$\Delta_rG_m^\ominus$ 以及 $\Delta_rS_m^\ominus$ 与温度 T 的关系式。已知 298 K 时 $\Delta_fH_m^\ominus(NH_3,g)=-46.19\ kJ\cdot mol^{-1}$,$S_m^\ominus(N_2,g)=191.49\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$,$S_m^\ominus(H_2,g)=130.59\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$,$S_m^\ominus(NH_3,g)=192.51\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$,$C_{p,m}^\ominus(N_2,g)=29.12\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$,$C_{p,m}^\ominus(H_2,g)=28.84\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$,$C_{p,m}^\ominus(NH_3,g)=35.06\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$。

3. 某一气相反应 $A(g)\underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}}B(g)+C(g)$,已知 298 K 时,$k_1=0.21\ s^{-1}$,$k_2=5\times10^{-9}Pa^{-1}\cdot s^{-1}$,当温度升至 310 K 时,$k_1$ 和 k_2 值均增加 1 倍。试求:

(1) 298 K 时平衡常数 K_p;

(2) 正、逆反应的实验活化能;

(3) 反应的 Δ_rH_m;

(4) 在 298 K 时,A 的起始压力为 101.315 kPa,若使总压力达到 151.99 kPa

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

时,问需时多少(可做适当近似处理)?

4. 已知水在 293 K 时的表面张力为 0.072 $N \cdot m^{-1}$,摩尔质量为 0.018 $kg \cdot mol^{-1}$,密度为 1×10^3 $kg \cdot m^{-3}$,273 K 时水的饱和蒸气压为 610.5 Pa,在 273 ~ 293 K 温度区间的水的摩尔汽化热为 40.67 $kJ \cdot mol^{-1}$,求在 293 K 时,半径为 10^{-9}m 水滴的饱和蒸气压。

试卷五(2005 年)

一、选择题(每题 2 分,共 24 分)

1. 已知 298 K 和 100 kPa 时,$H_2O(g)$ 的标准摩尔生成焓为 -241.82 $kJ \cdot mol^{-1}$,$H_2(g)$的标准摩尔燃烧焓为 -285.83 $kJ \cdot mol^{-1}$。则在同温度下,$H_2O(l, 298\ K, 100\ kPa) \rightleftharpoons H_2O(g, 298\ K, 100\ kPa)$的标准摩尔相变焓为(　　)。

(A) -44.01 $kJ \cdot mol^{-1}$　　(B) 44.01 $kJ \cdot mol^{-1}$

(C) 241.82 $kJ \cdot mol^{-1}$　　(D) 285.83 $kJ \cdot mol^{-1}$

2. 根据以下数据判断,用白锡制成的纽扣在 273 K 和 101.3 kPa 的条件下存放,是否会变成灰锡的粉末?[已知:Sn(白)(s,273 K,101.3 kPa)⟶Sn(灰)(s,273 K,101.3 kPa) 的摩尔反应焓变和熵变分别为 -2.18 $kJ \cdot mol^{-1}$和 -6.61 $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$](　　)。

(A) 会变　　(B) 不会变　　(C) 升高温度才会变　　(D) 不能确定

3. 将 1.5 g 某化合物溶于 1 kg 纯水中,形成非电解质溶液,冰点下降了 0.015 K,已知水的凝固点下降常数 $K_f = 1.86\ K \cdot mol^{-1} \cdot kg^{-1}$,则该化合物的摩尔质量约为(　　)。

(A) 100 $g \cdot mol^{-1}$　　(B) 200 $g \cdot mol^{-1}$

(C) 186 $g \cdot mol^{-1}$　　(D) 150 $g \cdot mol^{-1}$

4. 反应 $Ni(s) + H_2O(g) \rightleftharpoons NiO(s) + H_2(g)$ 在 1 000 K 时的标准平衡常数 $K_p^{\ominus} = 0.005\ 9$。设气体都可视为理想气体,当 $H_2O(g)$,$H_2(g)$的分压相等时,该反应在 1 000 K 时进行的方向为(　　)。

(A) 正向自发进行　　(B) 逆向自发进行

(C) 处于平衡状态　　(D) 不能确定

5. 乙醚在外压 101.325 kPa 时的正常沸点为 307.5 K,此时的摩尔汽化焓为 27.4 $kJ \cdot mol^{-1}$,则在正常沸点附近,其$\frac{dp}{dT}$的值为(忽略液体体积,气体可视为理想气体)(　　)。

(A) 3.531 $kPa \cdot K^{-1}$　　(B) 2 685 $kPa \cdot K^{-1}$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

(C) 1.086 kPa · K^{-1} (D) 353.1 kPa · K^{-1}

6. 在 298 K,以下电解质溶液的物质的量浓度相同时,电解质的离子平均活度系数最大的是(　　)。

(A) $MgSO_4$ (B) $MgCl_2$ (C) Na_3PO_4 (D) NaCl

7. 设 Ni－Cd 可充电电池的工作电压为 1.2 V,若在其放电完毕后,用 1.5 V 的外直流电源对其充电,使电池恢复原状。试判断在一个充放电的循环中,Q,W,ΔG 的变化情况为(　　)。

(A) $Q<0, W<0, \Delta G<0$ (B) $Q>0, W>0, \Delta G>0$

(C) $Q>0, W>0, \Delta G=0$ (D) $Q<0, W<0, \Delta G=0$

8. 理想气体的平动配分函数 $q_t=\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}\cdot V$,下列说法正确的是(　　)。

(A) q_t 与压力无关

(B) q_t 的单位不等于 1

(C) q_t 的计算式可适用于任意原子组成的理想气体分子

(D) 通过 q_t 可以计算双原子理想气体分子的热力学函数

9. 碳的放射性同位素 ^{14}C 在自然界中正常含量约为总碳量的 $1.10\times10^{-13}\%$,某考古学家测定一古墓中发现的木炭中的 ^{14}C 含量为 $9.86\times10^{-14}\%$,已知 ^{14}C 的半衰期为 5 700 年,则这古墓的大约年代为(　　)。

(A) 约 500 年前 (B) 约 900 年前

(C) 约 1 100 年前 (D) 约 1 500 年前

10. 在一定压力和温度下进行如下反应:$CO(g)+2H_2(g)\rightleftharpoons CH_3OH(g)$。加入某催化剂后,反应速率增加了 50 倍。设未加催化剂时的平衡常数和活化能分别为 K_1,$E_{a,1}$,加催化剂后的平衡常数和活化能分别为 K_2,$E_{a,2}$。则两者的关系为(　　)。

(A) $K_1>K_2, E_{a,1}>E_{a,2}$ (B) $K_1<K_2, E_{a,1}<E_{a,2}$

(C) $K_1=K_2, E_{a,1}>E_{a,2}$ (D) $K_1<K_2, E_{a,1}>E_{a,2}$

11. 298 K 和 100 kPa 时,将半径为 1.0×10^{-5} m 的毛细管垂直插入纯水中,已知这时纯水的表面张力为 0.072 75 N · m^{-1},设接触角为零度。为阻止毛细管内液面的上升需外加的压力为(　　)。

(A) 14.55 kPa (B) 29.10 kPa (C) 114.5 kPa (D) 129.1 kPa

12. 在 H_3AsO_3 的稀溶液中,通入过量的 H_2S 气体,生成 As_2S_3 溶胶。用下列物质聚沉,其聚沉值大小顺序是(　　)。

(A) $Al(NO_3)_3>MgSO_4>K_3Fe(CN)_6$

(B) $MgSO_4>K_3Fe(CN)_6>Al(NO_3)_3$

(C) $MgSO_4>Al(NO_3)_3>K_3Fe(CN)_6$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

(D) $K_3Fe(CN)_6 > MgSO_4 > Al(NO_3)_3$

二、计算题(共 46 分)

1. (12 分)有 1 mol 单原子分子理想气体,从始态 300 K,1 000 kPa,依次经历如下三个过程:

(1) 在 300 K 下等温可逆膨胀至 200 kPa;

(2) 接着在 300 K 下,等温、等外压 100 kPa 膨胀至系统压力也等于 100 kPa;

(3) 在等压下,系统温度由 300 K 升至 500 K。

试计算以上三个过程的 $Q, W, \Delta U, \Delta H, \Delta S, \Delta F, \Delta G$。

已知 $S_m^\ominus(300\ K) = 154.8\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$。

2. (10 分)在 298 K 和标准压力(100 kPa)下,有如下反应:

$$CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2(g)$$

(设气体都是理想气体,$C_{p,m}$与温度无关。)

根据如下所列的各物质的热力学数据,请计算:

热力学数据	CO(g)	$H_2O(g)$	$CO_2(g)$	$H_2(g)$
$\Delta_f H_m^\ominus/(kJ \cdot mol^{-1})$	-110.5	-241.8	-393.5	0
$S_m^\ominus/(J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1})$	197.7	188.8	213.7	130.7
$C_{p,m}/(J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1})$	29.1	33.6	37.2	28.8

(1) 298 K 时反应的标准平衡常数 $K_p^\ominus(298\ K)$;

(2) 596 K 时反应的 $\Delta_r H_m^\ominus(596\ K)$, $\Delta_r S_m^\ominus(596\ K)$;

(3) 596 K 时反应的标准平衡常数 $K_p^\ominus(596\ K)$;

(4) 比较 298 K 和 596 K 时的 $K_p^\ominus$ 值,说明了什么问题?

3. (12 分)(1) 在 298 K 时,已知 AgCl(s)饱和水溶液的质量摩尔浓度为 $1.27 \times 10^{-5}\ mol \cdot kg^{-1}$,

$$AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+(a_{Ag^+}) + Cl^-(a_{Cl^-})$$

用 Debye - Hückle 公式计算离子平均活度系数 $\gamma_\pm$ 和 AgCl(s)解离反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$。已知常数 $A = 0.509(mol \cdot kg^{-1})^{-\frac{1}{2}}$。

(2) 在 298 K 时,测得如下电池的电动势为 1.136 V,

$$Ag(s) \mid AgCl(s) \mid HCl(aq) \mid Cl_2(g, p^\ominus) \mid Pt$$

已知这时的标准还原电极电势 $E_{Cl_2|Cl^-}^\ominus = 1.358\ V$, $E_{Ag^+|Ag}^\ominus = 0.799\ V$。

(a) 准确写出电极反应和电池反应(1 个电子得失)。

(b) 计算在 298 K 时该电池反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$。

(c) 当该电池的电动势为 1.2 V 时,氯气的压力为多大? 电池有没有实用价值?

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

(d) 求 AgCl(s)的活度积 $K_{ap}^{\ominus}$(298 K)。

4. (12 分)$N_2O(g)$的热分解反应为$2N_2O(g)=\!=\!=2N_2(g)+O_2(g)$,在一定温度下,反应的半衰期与初始压力成反比。在 970 K 时,$N_2O(g)$的初始压力为 39.2 kPa,测得半衰期为 1 529 s;在 1 030 K 时,$N_2O(g)$的初始压力为 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,当 $N_2O(g)$的初始压力为 53.3 kPa 时,计算总压达到 64.0 kPa 所需的时间。

试卷六(2006 年)

一、选择题(每题 2 分,共 40 分)

1. 戊烷的标准摩尔燃烧焓是 $-3\ 520\ kJ\cdot mol^{-1}$,$CO_2(g)$和 $H_2O(l)$的标准摩尔生成焓分别是 $-395\ kJ\cdot mol^{-1}$和 $-286\ kJ\cdot mol^{-1}$,则戊烷的标准摩尔生成焓为(　　)。

(A) $2\ 839\ kJ\cdot mol^{-1}$　　(B) $-2\ 839\ kJ\cdot mol^{-1}$

(C) $171\ kJ\cdot mol^{-1}$　　(D) $-171\ kJ\cdot mol^{-1}$

2. 某实际气体的状态方程 $pV_m=RT+ap$,式中 a 为大于零的常数,当该气体经绝热向真空膨胀后,气体的温度将(　　)。

(A) 上升　　(B) 下降　　(C) 不变　　(D) 无法确定

3. 恒压下纯物质当温度升高时其 Gibbs 自由能将(　　)。

(A) 上升　　(B) 下降　　(C) 不变　　(D) 无法确定

4. 273 K,2×101.3 kPa 时,水的化学势比冰的化学势(　　)。

(A) 高　　(B) 低　　(C) 相等　　(D) 不可比较

5. 对于理想液体混合物,则(　　)。

(A) $\Delta_{mix}H=0,\Delta_{mix}S=0$　　(B) $\Delta_{mix}H=0,\Delta_{mix}G=0$

(C) $\Delta_{mix}V=0,\Delta_{mix}H=0$　　(D) $\Delta_{mix}V=0,\Delta_{mix}S=0$

6. 2 mol A 物质和 3 mol B 物质在等温、等压下混合形成理想液体混合物,该系统中 A 和 B 的偏摩尔体积分别为 $1.79\times10^{-5}\ m^3\cdot mol^{-1}$,$2.15\times10^{-5}\ m^3\cdot mol^{-1}$,则混合物的总体积为(　　)。

(A) $9.67\times10^{-5}\ m^3$　　(B) $9.85\times10^{-5}\ m^3$

(C) $1.003\times10^{-4}\ m^3$　　(D) $8.95\times10^{-5}\ m^3$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

7. 某温度时，$NH_4Cl(s)$分解压力是$p^{\ominus}$，则分解反应的平衡常数$K^{\ominus}$为(　　)。

(A) 1　　(B) 1/2　　(C) 1/4　　(D) 1/8

8. 水溶液中氢和氢氧根离子的电淌度特别大，究其原因，下述分析正确的是(　　)。

(A) 发生电子传导　　(B) 发生质子传导

(C) 离子荷质比大　　(D) 离子水化半径小

9. $Al_2(SO_4)_3$的化学势μ与Al^{3+}和SO_4^{2-}离子的化学势μ_+，μ_-的关系为(　　)。

(A) $\mu=\mu_+ +\mu_-$　　(B) $\mu=3\mu_+ +2\mu_-$

(C) $\mu=2\mu_+ +3\mu_-$　　(D) $\mu=\mu_+ \cdot \mu_-$

10. 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，则该反应是(　　)。

(A) 一级反应　　(B) 零级反应

(C) 二级反应　　(D) 3/2级反应

11. 在简单碰撞理论中，有效碰撞的定义是(　　)。

(A) 互撞分子的总动能超过E_c

(B) 互撞分子的相对总动能超过E_c

(C) 互撞分子连心线上的相对平动能超过E_c

(D) 互撞分子的内部动能超过E_c

12. 单原子分子A与双原子分子B生成非线性过渡态时，据$A(TST)=(k_BT/h)[q^{\neq}/(q_Aq_B)]$计算$A$时，$q^{\neq}$为(　　)。

(A) $f_t^3f_r^2f_v^3$　　(B) $f_t^3f_r^2f_v^4$　　(C) $f_t^3f_r^3f_v^3$　　(D) $f_t^3f_r^3f_v^2$

13. 对于水溶液中的反应：

$$[Co(NH_3)_5Br]^{2+} + OH^- \longrightarrow [Co(NH_3)_5OH]^{2+} + Br^-$$

如果增加离子强度，此反应的速率将(　　)。

(A) 不变　　(B) 降低

(C) 达到爆炸极限　　(D) 增大

14. 关于光化学反应的特点，以下说法不正确的是(　　)。

(A) 无需活化能　　(B) 具有良好的选择性

(C) $\Delta_rG_m>0$的反应也能发生　　(D) 温度系数小

15. 在图(图研-2)中的毛细管内装入普通不润湿性液体，当将毛细管右端用冰块冷却时，管内液体将(　　)。

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

图研 -2

(A) 向左移动　　(B) 向右移动

(C) 不移动　　(D) 左右来回移动

16. 描述固体对气体吸附的 BET 公式是在 Langmuir 理论的基础上发展而得的,它与 Langmuir 理论的最主要区别是认为(　　)。

(A) 吸附是多分子层的　　(B) 吸附是单分子层的

(C) 吸附作用是动态平衡　　(D) 固体的表面是均匀的

17. 已知 H_2 的解离能为 436 kJ·mol^{-1},用气态 H 原子在清洁的 W 表面上进行化学吸附时放热 293 kJ·mol^{-1},若用 1 mol H_2 在 W 表面上全部进行解离吸附,估计其吸附热约为(　　)。

(A) -150 kJ·mol^{-1}　　(B) 586 kJ·mol^{-1}

(C) 150 kJ·mol^{-1}　　(D) -143 kJ·mol^{-1}

18. 溶胶(憎液溶胶)在热力学上是(　　)。

(A) 不稳定、可逆系统　　(B) 不稳定、不可逆系统

(C) 稳定、可逆系统　　(D) 稳定、不可逆系统

19. 只有典型的憎液溶胶才能全面地表现出胶体的三个基本特性,但有时把大分子溶液也作为胶体化学研究的内容,一般的说是因为它们(　　)。

(A) 具有胶体所特有的分散性、不均匀(多相)性和聚结不稳定性

(B) 具有胶体所特有的分散性

(C) 具有胶体的不均匀(多相)性

(D) 具有胶体的聚结不稳定性

20. 对于带正电的 $Fe(OH)_3$ 和带负电的 Sb_2S_3 溶胶系统的相互作用,下列说法正确的是(　　)。

(A) 混合后一定发生聚沉

(B) 混合后不可能聚沉

(C) 聚沉与否取决于 Fe 和 Sb 结构是否相似

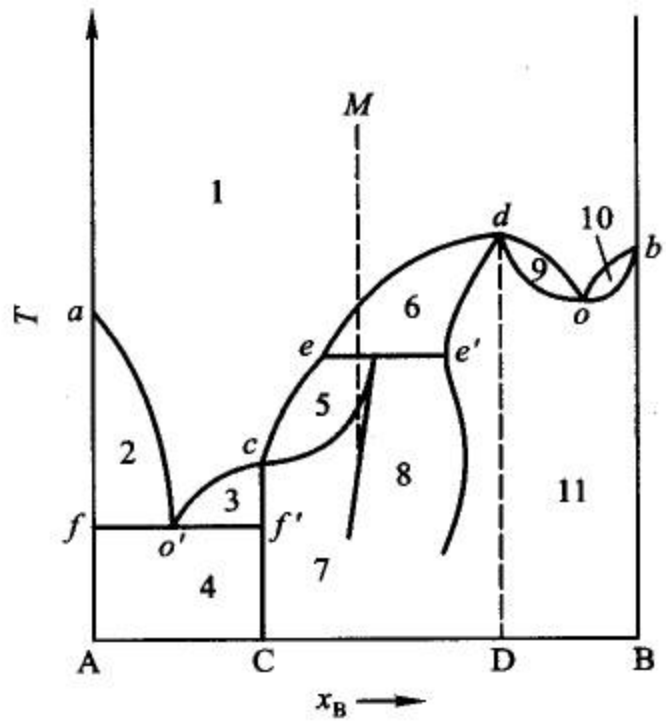
(D) 聚沉与否取决于正、负电荷量是否接近或相等

二、计算题(每题 10 分,共 30 分)

1. 已知 N_2 分子的转动特征温度 $\Theta_r = 2.86$ K,振动特征温度 $\Theta_v = 3\ 340$ K,相对分子质量 $M_r = 28$,试求在 298.15 K 时 N_2 的标准摩尔平动熵、转动熵、振动熵及摩尔总熵。

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

2. 请在下述二组分等压固液 $T-x$ 图上：



图研 -3

(1) 注明各区相态。

(2) 指出相图中哪些状态自由度为零。

(3) 绘制从 M 点开始冷却的步冷曲线。

3. 电池

$Cd(s)|Cd(OH)_2(s)|NaOH(0.01\ mol\cdot kg^{-1})|H_2(p^{\ominus})|Pt(s)$，298 K 时电动势为 $E=0.000\ V$，$(\partial E/\partial T)_p=0.002\ V\cdot K^{-1}$，$E^{\ominus}_{Cd^{2+}|Cd}=-0.403\ V$。

(1) 写出两电极反应和电池反应；

(2) 求电池反应的 $\Delta_r G_m$，$\Delta_r H_m$，$\Delta_r S_m$；

(3) 求 $Cd(OH)_2(s)$ 的溶度积常数 K_{sp}。

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

南京大学硕士学位研究生入学考试试题答案

试卷一（1996 年）答案

一、选择题

1—B； 2—D； 3—C； 4—D； 5—A； 6—A； 7—C； 8—A

二、问答题

1—$\Delta G = RT \ln \dfrac{p_2}{p_1} + a(p_2 - p_1)$

2—$\Delta H_{混} = 0$

3—1—α(固溶体)， 2—$L+\beta$， 3—β(固溶体)， 4—$L+\gamma$， 5—γ(固溶体)，
6—$\gamma+\delta$， 7—δ(固溶体)

三、计算题

1—(1) $\Theta_R = 15\ \mathrm{K}$， (2) $S_m = 212.54\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$

2—(1) 在苯胺层中：$k_B = 67.7\ \mathrm{kPa}$

(2) 在水层中：a. 以 Raoult 定律为基准，$\gamma'_A = 8.32$，$\gamma'_B = 1$；b. 以 Henry 定律为基准，$\gamma'_A = 1$，$\gamma'_B = 0.294$

3—(1) $\mathrm{Zn(s) + H_2O(l) \rightleftharpoons ZnO(s) + H_2(10^5 Pa)}$

(2) $\Delta_r G_m(1) = -81\ 060\ \mathrm{J \cdot mol^{-1}}$， $\Delta_r S_m(1) = 63.30\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$，
$\Delta_r H_m(1) = -62\ 197\ \mathrm{J \cdot mol^{-1}}$

(3) $\Delta_f G_m^{\ominus}(\mathrm{ZnO,s}) = -318\ 260\ \mathrm{J \cdot mol^{-1}}$， $\Delta_f H_m^{\ominus}(\mathrm{ZnO,s}) = -347\ 997\ \mathrm{J \cdot mol^{-1}}$

(4) $T \geqslant 3\ 487\ \mathrm{K}$

4—(1) $K_p^{\ominus} = 0.682\ 5$， $\Delta_r U_m = 4\ 096\ \mathrm{J \cdot mol^{-1}}$

(2) $A_- = 4.373 \times 10^{10}\ \mathrm{dm^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}}$， $E_{a,-} = 18\ 931\ \mathrm{J \cdot mol^{-1}}$

(3) $k_- = 4.6 \times 10^8\ \mathrm{dm^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}}$

试卷二（1999 年）答案

一、填空题

1—<，>

2—$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p \mathrm{d}T + \int_{p_1}^{p_2} \left[V - T\left(\dfrac{\partial V}{\partial T}\right)_p \right] \mathrm{d}p$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

3—$f=3$

4—16 427 $J\cdot mol^{-1}$

5—$a,\mu^{\ominus},\Delta_rG_m^{\ominus},K_a^{\ominus}$

6—0.82

7—6.7×10^{-13}

8—19 $J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$

9—1.52×10^{-9} m

10—$[(As_2S_3)_m\cdot nHS^{-1}\cdot(n-x)H^+]^{x-}\cdot xH^+$, $MgCl_2$

二、计算题

1—$V_1=0.011\ 20\ m^3$, $V_2=0.022\ 40\ m^3$, $T_2=1\ 092$ K, $\Delta U=10\ 214$ J, $\Delta H=17\ 023$ J, $W=-3\ 404.5$ J, $Q=13\ 619$ J, $\Delta S=23.05\ J\cdot K^{-1}$

2—(1) $K_a^{\ominus}=1.56\times10^{37}$

(2) $\Delta_rH_m^{\ominus}=-2.145\times10^5\ J\cdot mol^{-1}$

(3) $\left(\frac{\partial K_a}{\partial T}\right)_p=-4.53\times10^{36}$

3—(1) $U_{t,m}=4\ 988.4\ J\cdot mol^{-1}$

$S_{t,m}=160.8\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$

(2) $\Theta_r=15$ K

4—(1) $Pt,H_2(101\ 325\ Pa)|HCl(0.1\ mol\cdot kg^{-1},\gamma_{\pm}=0.798)|AgCl(s)+Ag(s)$

(2) $\varphi^{\ominus}_{Ag+AgCl|Cl^-}=0.222\ 3$ V

(3) $K_{sp}=1.77\times10^{-10}$

(4) $K_a^{\ominus}=3.278\times10^7$

(5) $p_{H_2}=1.324\times10^{-3}$ Pa

5—(1) 一级, $t_{1/2}=37.67$ s, $k=0.018\ 4(mol\cdot L^{-1})^{-1}\cdot s^{-1}$

(2) $t_{1/2}=75.34$ s

(3) $k(323\ K)=0.200\ 0(mol\cdot L^{-1})^{-1}\cdot s^{-1}$, $\gamma_0=0.002(mol\cdot L^{-1})\cdot s^{-1}$

试卷三（2003 年）答案

一、选择题

1—B; 2—A; 3—A; 4—D; 5—C; 6—C; 7—B; 8—A; 9—D; 10—C; 11—B; 12—D; 13—C; 14—C

二、计算题

1—(1) $W=-3.101\ kJ\cdot mol^{-1}$, $Q_p=-40.691\ kJ\cdot mol^{-1}$, $\Delta U_m=-37.588\ kJ\cdot mol^{-1}$, $\Delta G_m=0$, $\Delta A_m=3.103\ kJ\cdot mol^{-1}$, $\Delta S_m=-109.0\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$

(2) $\Delta G=813$ J, 不自发

2—$\ln(p_2/p_1)=(\Delta_{vap}H_m/R)(1/T_1-1/T_2)$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

对苯：$p_{2,苯} = 176.492$ kPa

对甲苯：$p_{2,甲苯} = 76.206$ kPa

在 373 K 时：$x_{苯} = 0.25$，$x_{甲苯} = 0.75$

3—(1) $Zn(s) + 2AgCl(s) \longrightarrow Zn^{2+}(a_+) + 2Cl^-(a_-) + 2Ag(s)$

(2) $K_a = 2.1 \times 10^{33}$

(3) $\gamma_\pm = 0.520$

(4) $Q_p = -219.0\ kJ \cdot mol^{-1}$

(5) $Q_R = -23.12\ kJ \cdot mol^{-1}$

4—(1) 反应为一级

(2) $k = 0.083\ 4\ h^{-1}$

(3) $p = 84.64$ kPa，$p_{总} = 97.44$ kPa

试卷四（2004 年）答案

一、选择题

1—A；2—D；3—B；4—C；5—C；6—D；7—C；8—A；9—C；10—D；11—C；12—B；13—A；14—B；15—A

二、计算题

1—$\Delta U = 0$；$\Delta H = 3.896$ kJ；$\Delta G = 32.61$ kJ；$\Delta A = 28.73$ kJ；$\Delta S = -57.43\ J \cdot K^{-1}$

2—$\Delta_r H_m^\ominus(T) = [-79\ 172.64 - 44.32\ (T/K)]\ J \cdot mol^{-1}$

$\Delta_r G_m^\ominus(T) = [-79\ 172.64 - 98.575(T/K) + 44.32(T/K)\ \ln\ (T/K)]\ J \cdot mol^{-1}$

$\Delta_r S_m^\ominus(T) = [54.255 - 44.32\ \ln\ (T/K)]\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$

3—$K_p = 4.2 \times 10^7$ Pa；$E_a(正) \approx E_a(负) = 44.36\ kJ \cdot mol^{-1}$；$\Delta_r H_m = 0$；$t = 3.3$ s

4—6 010.6 Pa

试卷五（2005 年）答案

一、选择题

1—B；2—A；3—C；4—B；5—A；6—D；7—D；8—C；9—B；10—C；11—A；12—D

二、计算题

1—(1) $\Delta U = 0$，$\Delta H = 0$，$Q = W = 4.014$ kJ，$\Delta S = 13.38\ J \cdot K^{-1}$，$\Delta F = \Delta G = -4.014$ kJ

(2) $\Delta U = 0$，$\Delta H = 0$，$Q = W = 1.247$ kJ，$\Delta S = 5.76\ J \cdot K^{-1}$，$\Delta F = \Delta G = -1.729$ kJ

(3) $\Delta U = 2.494$ kJ，$\Delta H = 4.157$ kJ，$Q_p = \Delta H = 4.157$ kJ，$W = 1.663$ kJ，

$\Delta S = 10.62\ J \cdot K^{-1}$，$\Delta F = -33.78$ kJ，$\Delta G = -32.11$ kJ

2—(1) $K_p^\ominus(298\ K) = 1.05 \times 10^5$

(2) $\Delta_r H_m^\ominus(596\ K) = -40.22\ kJ \cdot mol^{-1}$，$\Delta_r S_m^\ominus(596\ K) = -39.8\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

(3) $K_p^{\ominus}(596\ \mathrm{K}) = 27.9$

(4) 放热反应,升高温度对反应不利

3—(1) $\gamma_{\pm} = 0.996$, $\Delta G_m^{\ominus} = 55.88\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$

(2) (a) $(-)\ \mathrm{Ag(s) + Cl^- \longrightarrow AgCl(s) + e^-}$

$$(+)\ \frac{1}{2}\mathrm{Cl_2(g) + e^- \longrightarrow Cl^-}$$

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

(b) $\Delta_r G_m^{\ominus} = -109.6\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$

(c) $p(\mathrm{Cl_2}) = 146.3 \times 10^5\ \mathrm{Pa}$; 无实际应用价值

(d) $K_{sp}^{\ominus}(\mathrm{AgCl}) = 1.74 \times 10^{-10}$

4—(1) 二级反应

(2) $k_p(970\ \mathrm{K}) = 1.7 \times 10^{-8}\ \mathrm{Pa^{-1} \cdot s^{-1}}$, $k_p(1\ 030\ \mathrm{K}) = 9.8 \times 10^{-8}\ \mathrm{Pa^{-1} \cdot s^{-1}}$

(3) $E_a = 242.5\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$

(4) $t = 128\ \mathrm{s}$

试卷六（2006 年）答案

一、选择题

1—D; 2—C; 3—B; 4—B; 5—C; 6—C; 7—C; 8—B; 9—C; 10—A;
11—C; 12—D; 13—B; 14—A; 15—A; 16—A; 17—C; 18—B; 19—B; 20—D

二、计算题

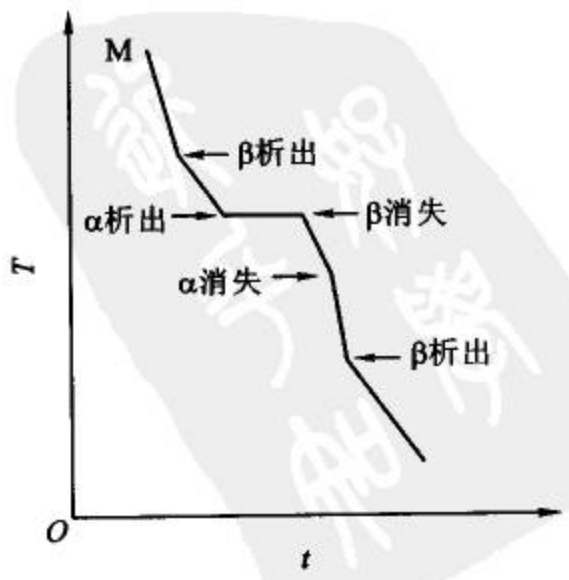
1—$S_{t,m}^{\ominus}(298.15\ \mathrm{K}) = 150.30\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$;

$S_{r,m}^{\ominus}(298.15\ \mathrm{K}) = 41.18\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$;

$S_{v,m}^{\ominus}(298.15\ \mathrm{K}) = 0.001\ 4\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$;

$S_m^{\ominus}(298.15\ \mathrm{K}) = S_{t,m}^{\ominus} + S_{r,m}^{\ominus} + S_{v,m}^{\ominus} = 191.48\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$

2—



图研 - 4

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

相区	相态	自由度为零的点和线	相态	相律应用
1	l(熔液)			
2	$l + s_A$	点 a(A 的熔点)		
3	$l + s_C$	点 b(B 的熔点)	$l_A + s_A$ $l_B + s_B$ $l_C + s_C$ $l_D + s_D$	$f^* = C + 1 - \Phi$ $= 1 + 1 - 2$ $= 0$
4	$s_A + s_C$	点 c(稳定化合物 C 的熔点)		
5	$l + \alpha$	点 d(稳定化合物 D 的熔点)		
6	$l + \beta$			$f^* = C + 1 - \Phi$ $= 1 + 1 - 2$ $= 0$
7	α(固溶体)	点 o(B 和 D 的最低恒熔点)	$l + \beta$	
8	$\alpha + \beta$			$f^* = C + 1 - \Phi$ $= 2 + 1 - 3$ $= 0$
9	$l + \beta$	ee'三相线	$l + \alpha + \beta$ $s_A + l(g) + s_C$	
10	$l + \beta$	ff'三相线		
11	β(固溶体)			

3—(1) $(-)Cd(s) + 2OH^- \longrightarrow Cd(OH)_2(s) + 2e^-$

$(+)2H_2O + 2e^- \longrightarrow 2OH^- + H_2(p^\ominus)$

电池反应 $Cd(s) + 2H_2O \longrightarrow Cd(OH)_2(s) + H_2(p^\ominus)$

(2) $\Delta_r G_m = 0$

$\Delta_r H_m = 115.11\ kJ \cdot mol^{-1}$

$\Delta_r S_m = 386\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$

(3) $K_{sp} = \exp\dfrac{2E_2^\ominus F}{RT} = 4.29 \times 10^{-14}$

更多教材下载:http://xuexi.hagongda.com.cn 更多考研资料下载：http://kaoyan.hagongda.com.cn

附录(二)

基本常数表

量的名称	符号	数值及单位
自由落体加速度或重力加速度	g	9.806 65 $m \cdot s^{-2}$(准确值)
真空介电常数(真空电容率)	ε_0	8.854 188 $\times 10^{-12}$ $F \cdot m^{-1}$
电磁波在真空中的传播速度	c, c_0	299 792 458 $m \cdot s^{-1}$
Avogadro 常数	L, N_A	(6.022 136 7 $\pm$ 0.000 003 6) $\times 10^{23}$ mol^{-1}
摩尔气体常数	R	(8.314 510 $\pm$ 0.000 070) $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
Boltzmann 常数	k, k_B	(1.380 658 $\pm$ 0.000 012) $\times 10^{-23}$ $J \cdot K^{-1}$
元电荷	e	(1.602 177 33 $\pm$ 0.000 000 49) $\times 10^{-19}$ C
Faraday 常数	F	(9.648 530 9 $\pm$ 0.000 002 9) $\times 10^4$ $C \cdot mol^{-1}$
Planck 常量	h	(6.626 075 5 $\pm$ 0.000 004 0) $\times 10^{-34}$ $J \cdot s$