

葛华才等编

《物理化学》(多媒体版)教材的计算题解

2009年7月6日最新版

若有错误, 欢迎告知编者(电邮: ge1963@126.com, 葛华才老师), 谢谢!

第一章 热力学第一定律

第二章 热力学第二定律

第三章 多组分系统

第四章 化学平衡

第五章 相平衡

第六章 化学动力学

第七章 电化学

第八章 界面现象

第九章 胶体化学

第十章 统计热力学

第一章 热力学第一定律

计算题

1. 两个体积均为 V 的密封烧瓶之间有细管相连, 管内放有氮气。将两烧瓶均放入 100°C 的沸水时, 管内压力为 50kPa 。若一只烧瓶仍浸在 100°C 的沸水中, 将另一只放在 0°C 的冰水中, 试求瓶内气体的压力。

解: 设瓶内压力为 p' , 根据物质的量守恒建立如下关系:

$$(p'V/373.15) + (p'V/273.15) = 2(pV/373.15)$$

即 $p' = 2 \times 50 \text{ kPa} / (1 + 373.15/273.15) = 42.26 \text{ kPa}$

2. 两个容器 A 和 B 用旋塞连接, 体积分别为 1dm^3 和 3dm^3 , 各自盛有 N_2 和 O_2 (二者可视为理想气体), 温度均为 25°C , 压力分别为 100kPa 和 50kPa 。打开旋塞后, 两气体混合后的温度不变, 试求混合后气体总压及 N_2 和 O_2 的分压与分体积。

解: 根据物质的量守恒建立关系式

$$p_{\text{总}}(V_A + V_B)/298.15 = (p_A V_A / 298.15) + (p_B V_B / 298.15)$$

得 $p_{\text{总}} = (p_A V_A + p_B V_B) / (V_A + V_B) = (100 \times 1 + 50 \times 3) \text{ kPa} / (1 + 3) = 62.5 \text{ kPa}$

$$n(\text{N}_2) = p_A V_A / RT_A = \{100000 \times 0.001 / (8.315 \times 298.15)\} \text{ mol} = 0.04034 \text{ mol}$$

$$n(\text{O}_2) = p_B V_B / RT_B = \{50000 \times 0.003 / (8.315 \times 298.15)\} \text{ mol} = 0.06051 \text{ mol}$$

$$y(\text{N}_2) = n(\text{N}_2) / \{ n(\text{N}_2) + n(\text{O}_2) \} = 0.04034 / (0.04034 + 0.06051) = 0.4$$

$$y(\text{O}_2) = 1 - y(\text{N}_2) = 1 - 0.4 = 0.6$$

分压 $p(\text{N}_2) = y(\text{N}_2) p_{\text{总}} = 0.4 \times 62.5 \text{ kPa} = 25 \text{ kPa}$

$$p(\text{O}_2) = y(\text{O}_2) p_{\text{总}} = 0.6 \times 62.5 \text{ kPa} = 37.5 \text{ kPa}$$

分体积 $V(\text{N}_2) = y(\text{N}_2) V_{\text{总}} = 0.4 \times 4 \text{ dm}^3 = 1.6 \text{ dm}^3$

$$V(\text{O}_2) = y(\text{O}_2) V_{\text{总}} = 0.6 \times 4 \text{ dm}^3 = 2.4 \text{ dm}^3$$

3. 在 25°C , 101325Pa 下, 采用排水集气法收集氧气, 得到 1dm^3 气体。已知该温度下水的饱和蒸气压为 3173Pa , 试求氧气的分压及其在标准状况下的体积。

解: $p(\text{O}_2) = p_{\text{总}} - p(\text{H}_2\text{O}) = 101325\text{Pa} - 3173\text{Pa} = 98152 \text{ Pa}$

$$V(\text{O}_2, \text{STP}) = (T_{\text{STP}} / T)(p / p_{\text{STP}})V = (273.15 / 298.15) \times (98152 / 101325) \times 1\text{dm}^3 = 0.8875 \text{ dm}^3$$

STP 表示标准状况。

4. 在 25°C 时把乙烷和丁烷的混合气体充入一个 0.5dm^3 的真空容器中, 当容器中压力为 101325Pa 时, 气体的质量为 0.8509g 。求该混合气体的平均摩尔质量和混合气体中两种气体的摩尔分数。

解: $n = pV / RT = \{ 101325 \times 0.5 \times 10^{-3} / (8.315 \times 298.15) \} \text{ mol} = 0.02044 \text{ mol}$

$$M_{\text{mix}} = m / n = 0.8509\text{g} / 0.02044 \text{ mol} = 41.63 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

又 $M_{\text{mix}} = M(\text{乙烷})y(\text{乙烷}) + M(\text{丁烷})y(\text{丁烷}) = 30.07 \times y(\text{乙烷}) + 58.12 \times (1 - y(\text{乙烷})) = 41.63$

得 $y(\text{乙烷}) = 0.5879$, $y(\text{丁烷}) = 1 - y(\text{乙烷}) = 0.4121$

5. $2 \text{ mol O}_2(\text{g})$ 在 10^5Pa 恒压下从 25°C 加热到 45°C , 计算该过程的功。

解: 据题意知系统压力 p 等于环境压力 p_e , 即 $p_1 = p_2 = p_e$

$$\therefore W = -p_e(V_2 - V_1) = -p_2[(nRT_2/p_2) - (nRT_1/p_1)] = -nR(T_2 - T_1)$$

$$= -2.0\text{mol} \times 8.315 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times (318.15 \text{ K} - 298.15 \text{ K}) = -333 \text{ J}$$

6. 1mol N_2 的压力为 10^5Pa , 0°C 时反抗恒定外压 $0.5 \times 10^5\text{Pa}$ 做恒温膨胀到压力为 $0.5 \times 10^5\text{Pa}$ 。计算该过程的功。

解: $W = -p_e(V_2 - V_1) = -p_e(nRT/p_2 - nRT/p_1) = -nRTp_2(1/p_2 - 1/p_1)$

$$= -1\text{mol} \times 0.5 \times 10^5\text{Pa} \times 8.315 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 273.15\text{K} \times [(1/0.5 \times 10^5\text{Pa}) - (1/10^5\text{Pa})] = -1136 \text{ J}$$

7. 1mol 理想气体由 100kPa 、 5dm^3 恒压压缩到 1dm^3 , 再恒容升到 500kPa 。试计算整个过程的 W 、 Q 、 ΔU 、 ΔH 。

解: 1mol 气体状态变化: $(p_1=100\text{kPa}, V_1=5\text{dm}^3) \rightarrow (p_2=p_1, V_2=1\text{dm}^3) \rightarrow (p_3=500\text{kPa}, V_3=V_2)$

利用理想气体状态方程 $p_1 V_1 / T_1 = p_3 V_3 / T_3$

得 $T_3 = T_1$, 即始终态温度不变, 故有 $\Delta U = \Delta H = 0$

$$W = W_p + W_V = -p_1(V_2 - V_1) + 0 = \{-100000 \times (1 - 5) \times 10^{-3} + 0\} \text{ J} = 400 \text{ J}$$

$$Q = \Delta U - W = -400\text{J}$$

8. 已知 CO_2 的 $C_{p,m} = [26.75 + 42.258 \times 10^{-3}(\text{TK}) - 14.25 \times 10^{-6}(\text{TK})^2] \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, 计算 $27^\circ\text{C} - 527^\circ\text{C}$ 温度范围内 CO_2 的平均定压摩尔热容 $\bar{C}_{p,m}$ 。

解: CO_2 的平均定压摩尔热容:

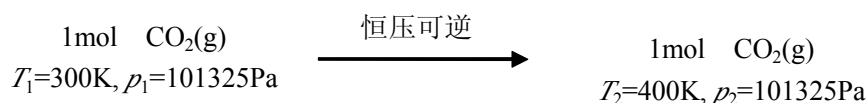
$$\begin{aligned}\bar{C}_{p,m} &= \int_{T_1}^{T_2} C_{p,m} dT / (T_2 - T_1) = \int_{T_1}^{T_2} (a + bT + cT^2) dT / (T_2 - T_1) \\ &= [a(T_2 - T_1) + 0.5b(T_2^2 - T_1^2) - (c/3)(T_2^3 - T_1^3)] / (T_2 - T_1) \\ &= \{26.75 \times (800.15 - 300.15) + 21.129 \times 10^{-3} \times [(800.15)^2 - (300.15)^2] - 4.75 \times 10^{-6} \\ &\quad \times [(800.15)^3 - (300.15)^3]\} \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} / (800.15 - 300.15) \text{K} \\ &= 22694 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} / 500 \text{K} = 45.39 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

9. 在 101325Pa 下把 $1 \text{mol CO}_2(\text{g})$ 由 300K 加热到 400K 。分别通过两个过程: (1) 恒压可逆过程; (2) 恒容可逆过程。计算上述两个过程的 W 、 Q 、 ΔU 和 ΔH 。已知在 $300 - 1500 \text{K}$ 范围 CO_2 的 $C_{p,m}$ 与 T 的关系式为

$$C_{p,m} / (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) = 26.75 + 42.258 \times 10^{-3}(\text{TK}) - 14.25 \times 10^{-6}(\text{TK})^2$$

并设 CO_2 为理想气体。

解: (1) 恒压可逆过程



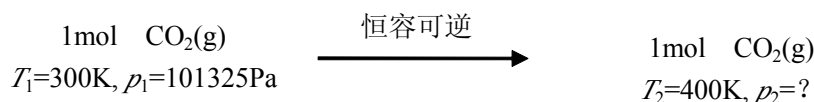
$$W_1 = - \int_{V_1}^{V_2} p_e dV = - \int_{V_1}^{V_2} p dV = -p(V_2 - V_1) = -nR(T_2 - T_1) = -[1 \times 8.315 \times (400 - 300)] \text{J} = -831.5 \text{J}$$

$\therefore$ 恒压, $W=0$

$$\begin{aligned}\therefore Q_1 = \Delta H_1 &= \int_{T_1}^{T_2} n C_{p,m} dT = n \int_{T_1}^{T_2} [26.75 + 42.258 \times 10^{-3}(\text{TK}) - 14.25 \times 10^{-6}(\text{TK})^2] dT \\ &= [26.75 \times (400 - 300) + 0.5 \times 42.258 \times 10^{-3} \times (400^2 - 300^2) - (1/3) \times 14.25 \times 10^{-6} \times (400^3 - 300^3)] \text{J} \\ &= 3978 \text{J}\end{aligned}$$

$$\Delta U_1 = Q_1 + W_1 = (3978 - 831.5) \text{J} = 3147 \text{J}$$

(2) 恒容可逆过程



$W_2 = 0, W = 0,$

$$\begin{aligned}Q_2 = \Delta U_2 &= \int_{T_1}^{T_2} n(C_{p,m} - R) dT = n \int_{T_1}^{T_2} [(26.75 - 8.315) + 42.258 \times 10^{-3}(\text{TK}) - 14.25 \times 10^{-6}(\text{TK})^2] dT \\ &= [18.435 \times (400 - 300) + 0.5 \times 42.258 \times 10^{-3} \times (400^2 - 300^2) - (1/3) \times 14.25 \times 10^{-6} \times (400^3 - 300^3)] \text{J} = 3147 \text{J}\end{aligned}$$

$$\Delta H_2 = \Delta H_1$$

热力学能、焓是状态函数,且理想气体的热力学能和焓只是温度的函数,现两过程始态温度相同,终态温度相同,所以 $\Delta U_2=\Delta U_1$, $\Delta H_2=\Delta H_1$ 。

10. 设某房间面积 15m^2 , 高 3m 。夏天时如果室温为 32°C , 压力为 101325Pa , 若维持压力不变时欲使房间温度降至 25°C , 问需抽出多少热量。冬天时如果室温为 10°C , 压力为 101325Pa , 若维持压力不变下使房间升至 25°C , 则又需提供多少热量? 假设空气为理想气体, 其 $C_{p,m}=29.29\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。注意恒压降温时房间需补充一定量室外空气, 恒压升温时有一部分室内空气排到室外。

解: (1) 25°C 时室内空气量 $n_2=pV/(R\times 298.15\text{K})$, 这些气体均需要降温, 总热量为

$$Q_p = \int_{305.15\text{K}}^{298.15\text{K}} n_2 C_{p,m} dT = [(101325 \times 15 \times 3) / (8.315 \times 298.15)] \times 29.29 \text{J} \times (-7) = -377.09 \text{kJ}$$

(2) 恒压恒容升温过程中室内空气的物质的量 n 可表示为温度的函数, $n=pV/RT$, 故所需热量可通过下式进行计算:

$$Q_p = \int_{T_1}^{T_2} n C_{p,m} dT = \int_{T_1}^{T_2} (pV/RT) C_{p,m} dT = (pV/R) C_{p,m} \ln(T_2/T_1) \\ = [(101325\text{Pa} \times 15\text{m}^2 \times 3\text{m}) / (8.315 \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})] \times 29.29 \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} \times \ln(298.15\text{K}/283.15\text{K}) = 829.09 \text{kJ}$$

11. 一个绝热圆筒用一铜质隔板分成 A、B 两室。两室中各装有温度为 400K , 压力为 500kPa 的 1mol 单原子理想气体。现将 A 室气体在恒定外压 $p_e=100\text{kPa}$ 下绝热膨胀至压力为 100kPa , 系统中 A、B 两室气体达到热平衡, 求最终温度 T_2 。

解: B 室气体为恒容过程, $T_1=400\text{K}, p_1=5 \times 10^5 \text{Pa} \xrightarrow{dV=0} T_2, p_2$

所以 $W_B=0, Q_B=\Delta U_B=nC_{V,m}(T_2-T_1)=n3R/2(T_2-T_1)$

A 室为恒外压膨胀过程, $T_1=400\text{K}, p_1=5 \times 10^5 \text{Pa} \xrightarrow{p_e} T_2, p_2=10^5 \text{Pa}$

$$W_A = -p_e(V_2-V_1) = -p_2(V_2-V_1) = -nR(T_2-T_1 p_2/p_1)$$

铜板在 A、B 两室间传热 $Q_A = -Q_B = -n(3R/2)(T_2-T_1)$

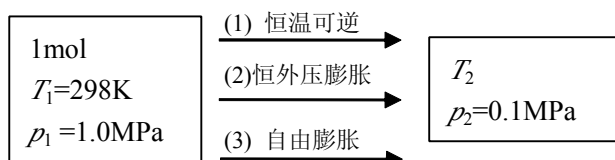
$$\Delta U_A = Q_A + W_A$$

即有 $n(3R/2)(T_2-T_1) = -n(3R/2)(T_2-T_1) - nR(T_2-T_1 p_2/p_1)$

$$T_2 = (3 + p_2/p_1) T_1 / 4 = (3 + 10^5 \text{Pa} / 5 \times 10^5 \text{Pa}) \times 400 \text{K} / 4 = 320 \text{K}$$

12. 1mol 理想气体由 298K 、 1.0MPa 分别经 (1) 恒温可逆膨胀, (2) 反抗 0.1MPa 外压快速膨胀, (3) 自由膨胀, 三个过程的终压为 0.1MPa 。分别计算各过程的 W 、 Q 、 ΔU 和 ΔH 。已知理想气体的 $C_{p,m}=29.10\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

解: 据题意系统的状态变化可用如下框图表示:



(1) 为恒温可逆过程, $T_2 = T_1$

$$W = -nRT \ln(V_2/V_1) = nRT \ln(p_2/p_1) = 1 \text{ mol} \times 8.315 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 298 \text{ K} \times \ln(0.1 \text{ MPa}/1.0 \text{ MPa}) = -5706 \text{ J}$$

理想气体恒温 $\Delta U = 0$, $\Delta H = 0$ 所以 $Q = -W = 5706 \text{ J}$

(2) 恒外压快速膨胀过程可看作一个绝热过程, $Q = 0$, $\Delta U = W$ 。即

$$nC_{V,m}(T_2 - T_1) = -p_2(V_2 - V_1) = -p_2(nRT_2/p_2 - nRT_1/p_1)$$

对 1 mol 理想气体有 $C_{p,m} - C_{V,m} = R$, 由此可得

$$T_2 = \{(C_{p,m} - R) + R p_2/p_1\} T_1 / C_{p,m} = [(29.10 - 8.315) + 8.315 \times 0.1/1] \times 298 \text{ K} / 29.10 = 221.4 \text{ K}$$

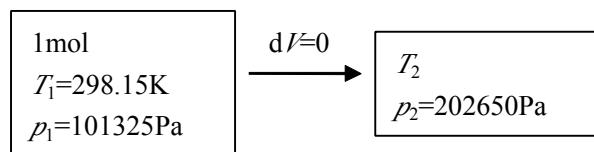
$$\Delta U = W = nC_{V,m}(T_2 - T_1) = 1 \text{ mol} \times 20.786 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times (221.4 \text{ K} - 298 \text{ K}) = -1592 \text{ J}$$

$$\Delta H = nC_{p,m}(T_2 - T_1) = 1 \text{ mol} \times 29.10 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times (221.4 \text{ K} - 298 \text{ K}) = -2229 \text{ J}$$

(3) 自由膨胀即向真空膨胀过程, $p_e = 0$, 故 $W = 0$, 理想气体恒温 $\Delta H = 0$ 且 $\Delta U = 0$, 则 $Q = 0$

13. 1 mol 双原子分子理想气体从 298.15 K 及 101325 Pa 的始态恒容加热到压力为 202650 Pa 的终态, 求过程的 Q 、 W 、 ΔU 和 ΔH 。

解: 利用双原子分子理想气体的 $C_{p,m}$ 计算。据题意理想气体的状态变化框图如下



因为是恒容过程, 故 $dV = 0$, 由此 $W = 0$, 且 $p/T = \text{常数}$

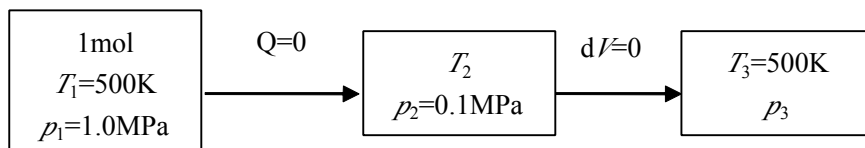
所以 $T_2 = p_2 T_1 / p_1 = (202650 \text{ Pa} / 101325 \text{ Pa}) \times 298.15 \text{ K} = 596.30 \text{ K}$

$$Q_V = \Delta U = \int_{T_1}^{T_2} nC_{V,m} dT = nC_{V,m}(T_2 - T_1) = (5/2)Rn(T_2 - T_1) = [5/2 \times 8.315 \times 1 \times (596.30 - 298.15)] \text{ J} = 6197.79 \text{ J}$$

$$\Delta H = nC_{p,m}(T_2 - T_1) = 7/2Rn(T_2 - T_1) = 3.5 \times 8.315 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 1 \text{ mol} \times (596.30 \text{ K} - 298.15 \text{ K}) = 8676.91 \text{ J}$$

14. 1 mol 理想气体由 500 K、1.0 MPa 反抗恒外压绝热膨胀到 0.1 MPa, 然后恒容升温至 500 K, 求整个过程的 W 、 Q 、 ΔU 和 ΔH 。已知理想气体的 $C_{V,m} = 20.786 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

解: 据题意, 1 mol 理想气体的状态变化框图如下:



因为 $T_3 = T_1$, 理想气体的始终态的内能和焓相同,

故 $\Delta U = 0$, $\Delta H = 0$ 又 $Q_1 = 0$, $\Delta U_1 = W_1$ 即有

$$nC_{V,m}(T_2 - T_1) = -p_2(V_2 - V_1) = -(nRT_2 - nRT_1 p_2/p_1)$$

$$T_2 = T_1 (C_{V,m} + R p_2 / p_1) / (C_{V,m} + R) = \{500 \times (20.786 + 8.315 \times 0.1 / 1.0)\} \text{K} / (20.786 + 8.315) = 371.4 \text{K}$$

$$W = \Delta U_1 = n C_{V,m} (T_2 - T_1) = 1 \text{mol} \times 20.786 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times (371.4 \text{K} - 500 \text{K}) = -2673 \text{J}$$

因为恒容, 所以 $W_2 = 0$ 。

整个过程: $W = W_1 = -2673 \text{J}$, $Q = -W = 2673 \text{J}$

15. 试推导理想气体绝热可逆过程的体积功可表示为

$$W_r = \frac{p_1 V_1^\gamma}{\gamma - 1} \left(\frac{1}{V_2^{\gamma-1}} - \frac{1}{V_1^{\gamma-1}} \right) = \frac{p_2 V_2 - p_1 V_1}{\gamma - 1} = n C_{V,m} (T_2 - T_1)$$

解: 理想气体绝热可逆过程的体积功可表示为

$$W_r = - \int_{V_1}^{V_2} p \, dV = - \int_{V_1}^{V_2} p \, dV \quad (1)$$

由理想气体绝热可逆方程 $p V^\gamma = \text{常数}$, 可得 $p_1 V_1^\gamma = p V^\gamma$ (其中 p_1 , V_1 为任一状态下的压力和体积)

即有 $p = p_1 V_1^\gamma / V^\gamma$ (2)

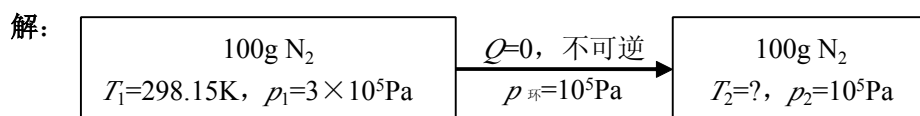
将(2)式代入(1)式中可得: $W_r = - p_1 V_1^\gamma \int_{V_1}^{V_2} dV / V^\gamma$

$$\text{积分可得: } W_r = \frac{p_1 V_1^\gamma}{\gamma - 1} \left(\frac{1}{V_2^{\gamma-1}} - \frac{1}{V_1^{\gamma-1}} \right)$$

将理想气体绝热可逆方程 $p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma$ 及热容比 $\gamma = C_{p,m} / C_{V,m}$ 代入上式简化整理可得:

$$W_r = \frac{p_2 V_2 - p_1 V_1}{\gamma - 1} = n C_{V,m} (T_2 - T_1)$$

16. 25℃时活塞桶中放 100g $\text{N}_2(\text{g})$, 当外压为 $3 \times 10^5 \text{Pa}$ 时处于平衡, 若压力骤减到 10^5Pa 时, 气体绝热膨胀, 计算系统的终温 T_2 、 ΔU 和 ΔH 。已知 N_2 的摩尔质量为 $28 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $C_{V,m} = 20.71 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, 设 N_2 为理想气体。



$$\Delta U = Q + W = W = -p_2 (V_2 - V_1)$$

$$\text{又 } \Delta U = \int_{T_1}^{T_2} n C_{V,m} dT = n C_{V,m} (T_2 - T_1)$$

$$\therefore n C_{V,m} (T_2 - T_1) = -p_2 [n R T_2 / p_2 - n R T_1 / p_1] = -n R (T_2 - T_1 p_2 / p_1)$$

$$T_2 = (C_{V,m} + R p_2 / p_1) T_1 / (C_{V,m} + R)$$

$$= \{[(20.71 + 8.315 \times 10^5 / 3 \times 10^5) \times 298.15] / (20.71 + 8.315)\} \text{K} = 241.21 \text{K}$$

$$\Delta U = n C_{V,m} (T_2 - T_1) = (100 / 28) \text{mol} \times 20.71 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times (241.21 \text{K} - 298.15 \text{K}) = -4212 \text{J}$$

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

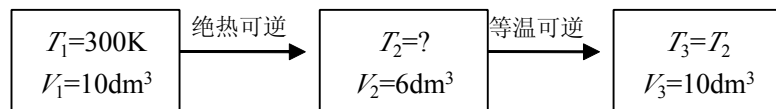
$$= (100 / 28) \text{mol} \times (20.71 + 8.315) \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times (241.21 \text{K} - 298.15 \text{K})$$

$$= -5902 \text{ J}$$

注意: 由于是绝热不可逆过程, 不能用理想气体的可逆绝热方程 $Tp^{1-\gamma} = \text{常数}$ 来计算 T_2 。

17. 300K、16g 的氧气经绝热可逆过程从 10dm^3 压缩到 6dm^3 , 然后再经等温可逆膨胀使体积复原, 求该过程的 W 、 Q 、 ΔU 和 ΔH 。已知 $C_{p,m} = 7R/2$, O_2 视为理想气体。

解: 据题意, 氧气的状态变化框图如下:



$$\gamma = C_{p,m}/C_{V,m} = (7R/2)/(5R/2) = 1.40$$

对绝热可逆过程有 $T_2 V_2^{\gamma-1} = T_1 V_1^{\gamma-1}$

$$T_2 = T_1 (V_1/V_2)^{\gamma-1} = 300\text{K} \times (10/6)^{1.4-1} = 368.0\text{K}$$

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_3} n C_{V,m} dT = n C_{V,m} (T_3 - T_1) = (16/32)\text{mol} \times 5/2 \times 8.315 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times (368.0\text{K} - 300\text{K}) = 706.7\text{J}$$

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_3} n C_{p,m} dT = n C_{p,m} (T_3 - T_1) = (16/32)\text{mol} \times 7/2 \times 8.315 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times (368.0\text{K} - 300\text{K}) = 989.4\text{J}$$

因为 $Q_1 = 0$, $W_1 = \Delta U_1 - Q_1 = \Delta U_1 = \Delta U = 706.7\text{J}$

故 $\Delta U_2 = 0$

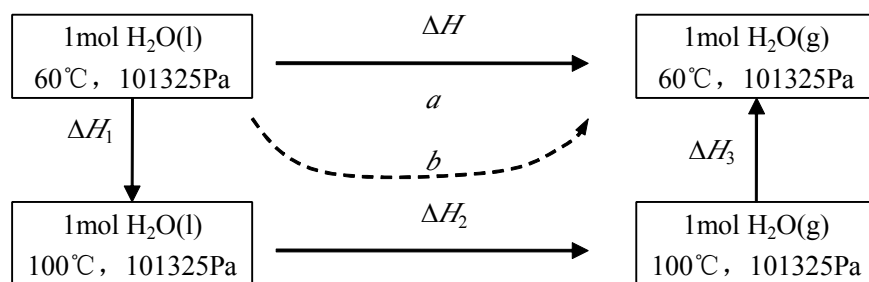
$$W_2 = -Q_2 = -nRT_2 \ln(V_3/V_2) = -0.5\text{mol} \times 8.315 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 368\text{K} \times \ln(10\text{dm}^3/6\text{dm}^3) = -781.5\text{J}$$

$$Q = Q_2 = 781.5\text{J}$$

$$W = 706.7\text{J} - 781.5\text{J} = -74.8\text{J}$$

18. 已知水和水蒸气的定压摩尔热容分别为 $C_{p,m(l)} = 75.29 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, $C_{p,m(g)} = 33.58 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, 100°C 时水的气化焓 $\Delta_{\text{vap}}H_m = 40.637 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。求 1mol 60°C 的液体水于恒定 101325Pa 压力下气化为 60°C 的水蒸气这一过程系统的 ΔH 和 ΔU 。

解: 由于水在 100°C (记为 T_1), 101325Pa 变为水蒸气为平衡相变, 现在是 60°C (记为 T_2), 偏离了平



衡条件。因而该过程为不可逆相变, 为求 ΔH 需假设一可逆途径(用虚线表示)分步计算求和。

$$\Delta H_1 = \int_{T_2}^{T_1} n C_{p,m(l)} dT = n C_{p,m(l)} (T_1 - T_2)$$

$$= [1 \times 75.29 \times (373.15 - 333.15)] \text{ J} = 3012 \text{ J}$$

$$\Delta H_2 = n \Delta_{\text{vap}} H_m = 1 \text{ mol} \times 40637 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 40637 \text{ J}$$

$$\Delta H_3 = n C_{p,m(g)} (T_2 - T_1) = [1 \times 33.58 \times (333.15 - 373.15)] \text{ J} = -1343 \text{ J}$$

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 = (3012 + 40637 - 1343) \text{ J} = 42306 \text{ J}$$

或直接用基希霍夫公式: $d\Delta H/dT = \Delta C_p$ 。 $\because \Delta C_p$ 为常数, 积分得

$$\Delta H(T_2) = \Delta H(T_1) + \Delta C_p (T_2 - T_1) = n \Delta_{\text{vap}} H_m + n (C_{p,m(g)} - C_{p,m(l)}) \times (T_2 - T_1)$$

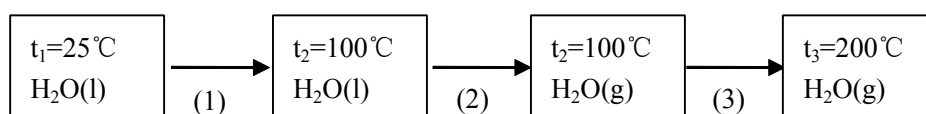
$$= (1 \times 40637) \text{ J} + [1 \times (33.58 - 75.29) \times (333.15 - 373.15)] \text{ J}$$

$$= 42305 \text{ J}$$

$$\Delta U(T_2) = \Delta H(T_2) - RT \Delta n(g) = \{42305 \text{ J} - 8.315 \times 333.15 \times (1-0)\} \text{ J} = 39535 \text{ J}$$

19. 1mol 25℃的水在 101325Pa 下变为 200℃的水蒸气, 求过程的 W 、 Q 、 ΔU 和 ΔH 。已知: 水的 $C_{p,m(l)} = 75.29 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, 水蒸气的 $C_{p,m(g)} = 33.58 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta_{\text{vap}} H_m^\ominus(100^\circ\text{C}) = 40.637 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 水蒸气可看作理想气体。

解: 据题意, 在 101325Pa 下 1mol 水的状态变化框图如下:



(1) 为液态水的恒压升温过程

$$Q_1 = \Delta H_1 = n C_{p,m(l)} (T_2 - T_1) = 1 \text{ mol} \times 75.29 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times (373 \text{ K} - 298 \text{ K}) = 5.647 \text{ kJ}$$

由于液体水在升温过程中体积变化不大, 故 $W_1 = 0$ 。

对由固态或液态物质组成的凝聚系统, $(\partial V_m / \partial T)_p \approx 0$, 所以

$$C_{p,m} - C_{V,m} \approx 0 \quad \text{即} \quad C_{p,m} \approx C_{V,m}, \quad \text{故} \quad \Delta U_1 = n C_{V,m} (T_2 - T_1) \approx 5.647 \text{ kJ}$$

(2) 为水的平衡相变过程: $Q_2 = \Delta H_2 = n \Delta_{\text{vap}} H_m^\ominus = 40.637 \text{ kJ}$

$$W_2 = -p_e (V_g - V_l) \approx -p V_g = -nRT = -1 \text{ mol} \times 8.315 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 373 \text{ K} = -3.101 \text{ kJ}$$

$$\Delta U_2 = Q_2 + W_2 = 40.637 \text{ kJ} - 3.101 \text{ kJ} = 37.54 \text{ kJ}$$

(2) 为水蒸气的恒压升温过程:

$$Q_3 = \Delta H_3 = n C_{p,m(g)} (T_3 - T_2) = 1 \text{ mol} \times 33.58 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times (473 \text{ K} - 373 \text{ K}) = 3358 \text{ J}$$

$$W_3 = -p_e (V_3 - V_2) = -nR(T_3 - T_2) = -1 \text{ mol} \times 8.315 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times (473 \text{ K} - 373 \text{ K}) = -831 \text{ J}$$

$$\Delta U_3 = Q_3 + W_3 = 3358 \text{ J} - 831 \text{ J} = 2527 \text{ J}$$

对于整个过程而言: $W=W_1+W_2+W_3=0\text{ kJ}-3.101\text{ kJ}-0.831\text{ kJ}=-3.932\text{ kJ}$

$$Q=Q_1+Q_2+Q_3=5.647\text{ kJ}+40.637\text{ kJ}+3.358\text{ kJ}=49.642\text{ kJ}$$

$$\Delta H=Q_p=49.642\text{ kJ}$$

$$\Delta U=Q+W=49.642\text{ kJ}-3.932\text{ kJ}=45.710\text{ kJ}$$

20. 始态为 25℃ 的 1.1g 固体苯甲酸($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$)置于含过量氧的弹式量热计中燃烧, 最终产物为 25℃ 的 $\text{CO}_2(\text{g})$ 及 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$, 过程放热 29.078kJ。试求燃烧反应的进度及苯甲酸的 $\Delta_c U_m$ 和 $\Delta_c H_m$ 。

解: 燃烧反应: $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}(\text{s})+(15/2)\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 7\text{CO}_2(\text{g})+3\text{H}_2\text{O}(\text{l})$

$$\Delta \xi = 1.1\text{ g}/122\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} = 0.009016\text{ mol}$$

该燃烧过程是恒容过程, 故 $\Delta U=Q_V$

$$\Delta_c U_m = \Delta U/\Delta \xi = -29.078\text{ kJ}/(1.1/122)\text{ mol} = -3225.015\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_c H_m = \Delta_c U_m + \sum \nu_B(\text{g})RT = (-3225.015 + (-1/2) \times 8.315 \times 298.15 \times 10^{-3})\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = -3226.255\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

21. 在 298.15K 时, 使 4.6 克的乙醇(摩尔质量为 46g/mol) 在弹式量热计中恒容燃烧, 放出 136.68kJ 的热量。忽略压力对焓的影响。

(1) 计算乙醇的标准摩尔燃烧焓 $\Delta_c H_m^\ominus$ 。

(2) 乙醇恒压下燃烧的反应热。

(3) 已知 298.15K 时 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 和 $\text{CO}_2(\text{g})$ 的标准摩尔生成焓分别为 $-285.83\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 、 $-393.51\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,

计算 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})$ 的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 。

解: (1) 乙醇燃烧反应: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}(\text{l}) + 3\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{CO}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{l})$

$$\Delta_c U_m^\ominus = -136.68\text{ kJ}/(4.6/46)\text{ mol} = -1366.8\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_c H_m^\ominus = \Delta_c U_m^\ominus + \sum \nu_B(\text{g})RT = (-1366.8 + (-1) \times 8.315 \times 298.15 \times 10^{-3})\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = -1369.28\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$(2) Q_p = Q_V + p\Delta_p V$$

$$p\Delta_p V \approx p(V_{\text{产物}} - V_{\text{反应物}})_{\text{g}} = (\Delta n_{\text{g}})RT = \{\Delta \xi \sum \nu_{B(\text{g})}\}RT$$

$$\Delta \xi = \Delta n_{\text{乙醇}}/\nu_{\text{乙醇}} = [(0-4.6)/46]\text{ mol}/(-1) = 0.1\text{ mol}$$

$$\sum \nu_{B(\text{g})} = 2-3 = -1$$

$$Q_p - Q_V = \Delta \xi \Delta \nu_{B(\text{g})}RT = 0.1 \times (-1) \times 8.315 \times 298.15\text{ J} = -247.91\text{ J}$$

即有 $Q_p = Q_V - 247.91\text{ J} = -136.68\text{ kJ} - 247.91\text{ J} = -136.93\text{ kJ}$

$$(3) \Delta_c H_m^\ominus = 2\Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}_2) + 3\Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}) - \Delta_f H_m^\ominus[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}(\text{l})]$$

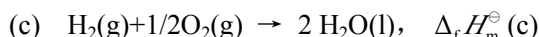
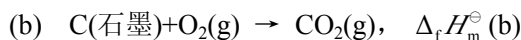
$$\Delta_f H_m^\ominus[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}(\text{l})] = 2\Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}_2) + 3\Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}) - \Delta_c H_m^\ominus$$

$$= [2 \times (-393.51) + 3 \times (-285.83) - (-1369.28)]\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$= -275.23 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

22. 25℃时 $\text{C}_6\text{H}_6(\text{l})$ 的 $\Delta_{\text{c}}H_{\text{m}}^{\ominus} = -3267 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\text{CO}_2(\text{g})$ 及 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 的 $\Delta_{\text{f}}H_{\text{m}}^{\ominus}$ 分别为 $-393.51 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $-285.83 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\text{C}_6\text{H}_6(\text{l})$ 、 $\text{C}(\text{石墨})$ 和 $\text{H}_2(\text{g})$ 的 $C_{p,m}$ 分别为 $135.77 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $8.527 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $28.82 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, 求 25℃ 和 60℃ 时 $\text{C}_6\text{H}_6(\text{l})$ 的标准摩尔生成焓。

解: 已知下面三个反应 (a) $\text{C}_6\text{H}_6(\text{l}) + 7.5\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 6\text{CO}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{l})$, $\Delta_{\text{c}}H_{\text{m}}^{\ominus}(\text{a})$



$\text{C}_6\text{H}_6(\text{l})$ 的生成反应为: $3\text{H}_2(\text{g}) + 6\text{C}(\text{g}) \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6(\text{l})$, $\Delta_{\text{f}}H_{\text{m}}^{\ominus}$

即为: 反应(b) $\times 6$ + 反应(c) $\times 3$ - 反应(a), 所以

$$\Delta_{\text{f}}H_{\text{m}}^{\ominus} = 6\Delta_{\text{f}}H_{\text{m}}^{\ominus}(\text{b}) + 3\Delta_{\text{f}}H_{\text{m}}^{\ominus}(\text{c}) - \Delta_{\text{c}}H_{\text{m}}^{\ominus}(\text{a})$$

$$= 6 \times (-393.51 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) + 3 \times (-285.83 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) - (-3267.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = 48.95 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \text{在 } 60^\circ\text{C} \text{ 时 } \Delta_{\text{f}}H_{\text{m}}^{\ominus}(333\text{K}) &= \Delta_{\text{f}}H_{\text{m}}^{\ominus}(298\text{K}) + \int_{298\text{K}}^{333\text{K}} \Delta_{\text{r}}C_{p,m} dT \\ &= 48.95 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + (135.77 - 3 \times 28.82 - 6 \times 8.527) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times (333\text{K} - 298\text{K}) \\ &= 48.89 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

23. 求反应 $\text{H}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{HCl}(\text{g})$ 在 598K, 10^5 Pa 时的反应焓 $\Delta_{\text{r}}H_{\text{m}}^{\ominus}(598\text{K})$ 。已知 298K 时 $\text{HCl}(\text{g})$ 的 $\Delta_{\text{f}}H_{\text{m}}^{\ominus} = -92.307 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $C_{p,m} = 29.1 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\text{Cl}_2(\text{g})$ 的 $C_{p,m} = 33.91 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\text{H}_2(\text{g})$ 的 $C_{p,m} = 28.82 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

解: 已知 T_1 时 ΔH_1 求 T_2 时 ΔH_2 , 且 $\Delta_{\text{r}}C_{p,m}$ 为常数, 可利用基希霍夫公式

$$\Delta_{\text{r}}H_{\text{m}}^{\ominus}(T_2) = \Delta_{\text{r}}H_{\text{m}}^{\ominus}(T_1) + \Delta_{\text{r}}C_{p,m}(T_2 - T_1)$$

其中

$$\Delta_{\text{r}}H_{\text{m}}^{\ominus}(298\text{K}) = 2\Delta_{\text{f}}H_{\text{m}}^{\ominus}[\text{HCl}(\text{g})] - \Delta_{\text{f}}H_{\text{m}}^{\ominus}[\text{H}_2(\text{g})] - \Delta_{\text{f}}H_{\text{m}}^{\ominus}[\text{Cl}_2(\text{g})]$$

$$= [2 \times (-92.307) - 0 - 0] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -184.614 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

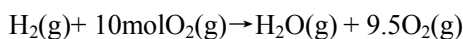
$$\Delta_{\text{r}}C_{p,m} = 2C_{p,m}[\text{HCl}(\text{g})] - C_{p,m}[\text{H}_2(\text{g})] - C_{p,m}[\text{Cl}_2(\text{g})]$$

$$= (2 \times 29.1 - 33.91 - 28.82) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = -4.53 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

所以

$$\Delta_{\text{r}}H_{\text{m}}^{\ominus}(598\text{K}) = [-184614 + (-4.53) \times (598 - 298)] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = -185973 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

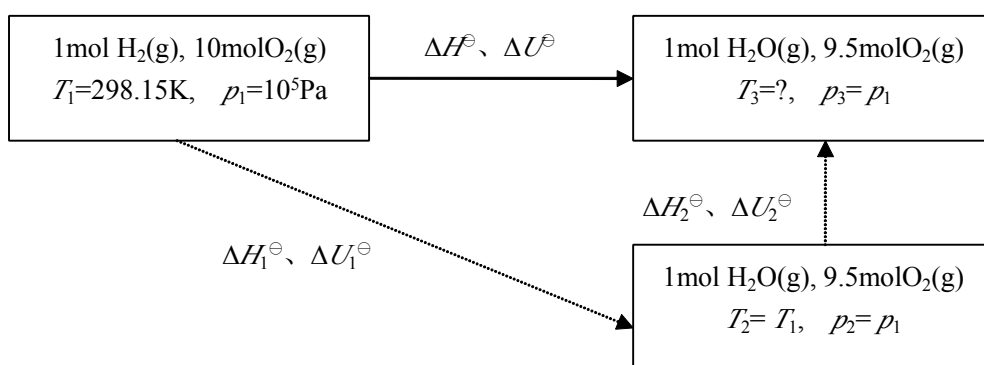
24. 100kPa 和 25℃ 时 1mol 氢气在 10mol 的氧气中燃烧



已知水蒸汽的标准摩尔生成焓为 $\Delta_f H_m^\ominus(298\text{K}) = -241.82\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $C_{p,m}[\text{O}_2(\text{g})] = 29.35\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, $C_{p,m}[\text{H}_2\text{O}(\text{g})] = 33.58\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

- (1) 求 25°C 时上述燃烧反应的 $\Delta_r H^\ominus$ 。
- (2) 求 25°C 时上述燃烧反应的 $\Delta_r U^\ominus$ 。
- (3) 若上述反应物起始温度为 25°C , 求燃烧产物能达到的最高温度。
- (4) 若上述反应起始温度为 25°C , 求在一个密封氧弹中绝热爆炸的最高温度。

解:



- (1) 求 25°C 时上述反应的 $\Delta_r H^\ominus$, 即求 $\Delta H_1^\ominus$

$$\Delta_r H^\ominus = \Delta H_1^\ominus = \Delta_f H_m^\ominus[\text{H}_2\text{O}(\text{g})] = -241.82\text{kJ}$$

$$\begin{aligned} (2) \quad \Delta_r U_1^\ominus &= \Delta H_1^\ominus - \sum \nu_B(\text{g})RT = -241820\text{J} - (10.5 - 11)\text{mol} \times 8.315\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 298.15\text{K} \\ &= -240581\text{J} \end{aligned}$$

- (3) 该过程可视为恒压绝热过程: $\Delta H^\ominus = \Delta H_1^\ominus + \Delta H_2^\ominus = 0$

$$\begin{aligned} \Delta H_2^\ominus &= \int_{T_2}^{T_3} (C_{p,m}[\text{H}_2\text{O}(\text{g})] + 9.5 C_{p,m}[\text{O}_2(\text{g})]) dT \\ &= \int_{T_2}^{T_3} (33.58 + 9.5 \times 29.35)\text{J} \cdot \text{K}^{-1} dT = 312.41(T_3 - T_2)\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

$$\text{即} \quad -241820\text{J} + 312.41(T_3 - T_2)\text{J} \cdot \text{K}^{-1} = 0$$

$$T_3 = T_2 + 774.05\text{K} = 298.15\text{K} + 774.05\text{K} = 1072.2\text{K}$$

- (4) 该过程可视为恒容绝热过程: $\Delta U = \Delta U_1^\ominus + \Delta U_2^\ominus = 0$

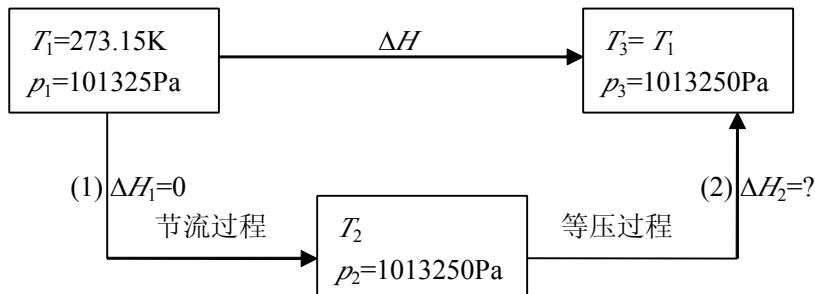
$$\begin{aligned} \Delta U_2^\ominus &= \int_{T_2}^{T_3} (C_{V,m}[\text{H}_2\text{O}(\text{g})] + 9.5 C_{V,m}[\text{O}_2(\text{g})]) dT \\ &= \int_{T_2}^{T_3} [(33.58 - 8.315) + 9.5 \times (29.35 - 8.315)]\text{J} \cdot \text{K}^{-1} dT = 225.1 \times (T_3 - T_2)\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

$$\Delta U = 225.1 \times (T_3 - T_2)\text{J} \cdot \text{K}^{-1} + (-240581\text{J}) = 0$$

$$T_3 = 1366.9\text{K}$$

25. 已知 0°C 时 $\text{CO}_2(\text{g})$ 的焦耳-汤姆逊系数 $\mu_{J-T} = 1.290 \times 10^{-5} \text{K} \cdot \text{Pa}^{-1}$, 求在 0°C 时, 将 $100\text{g CO}_2(\text{g})$ 由 101325Pa 等温压缩至 1013250Pa 时的 ΔH 。已知 $\text{CO}_2(\text{g})$ 的 $C_{p,m}(\text{g}) = 33.6 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

解: $\mu_{J-T} \neq 0$, 故 CO_2 不能看作理想气体。原过程可设想为以下两步:



(1) 该过程为节流压缩过程, 故 $\Delta H_1 = 0$

$$\mu_{J-T} = (\partial T / \partial p)_H \approx \Delta T / \Delta p$$

则 $T_2 - T_1 = 1.290 \times 10^{-5} \text{K} \cdot \text{Pa}^{-1} \times (p_2 - p_1)$

$$T_2 = 273.15\text{K} + 1.290 \times 10^{-5} \text{K} \cdot \text{Pa}^{-1} \times (1013250 - 101325) \text{Pa} = 284.91\text{K}$$

(2) 该过程为等压过程

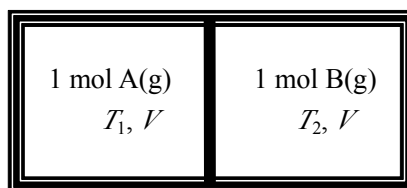
$$\begin{aligned} \Delta H_2 &= \int_{T_2}^{T_3} n C_{p,m} dT = n C_{p,m} (T_3 - T_2) = (100/44 \text{mol}) \times 33.6 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times (273.15\text{K} - 284.91\text{K}) \\ &= -898.04\text{J} \end{aligned}$$

总的焓变: $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = -898.04\text{J}$

第二章 热力学第二定律

计算题

1. 有一绝热、具有固定体积的容器, 中间用导热隔板分为体积相同的两部分, 分别充以 1mol A(g) 和 1mol B(g) , 两种气体可近似为理想气体且热容均为 $C_{V,m}$, 如下图。求



- (1) 若 $T_1 = T_2$, 抽去隔板, 系统的 $\Delta_{\text{mix}} S$ 。
- (2) 若 $T_1 = T_2$, 两边为相同气体 A, 抽去隔板, 系统的 $\Delta_{\text{mix}} S$ 。
- (3) 若 $T_1 \neq T_2$, 系统达到热平衡时的 ΔS 。
- (4) 若 $T_1 \neq T_2$, 抽去隔板达热平衡, 系统的 $\Delta_{\text{mix}} S$ 。
- (5) 若 $T_1 \neq T_2$, 两边为相同气体 A, 抽去隔板达热平衡, 系统的 $\Delta_{\text{mix}} S$ 。

1. 解: (1) 恒 T 过程, $\Delta_{\text{mix}} S = \Delta S_A + \Delta S_B = n(A)R \ln(V_2/V_1) + n(B)R \ln(V_2/V_1) = 2 n(A)R \ln 2$

(2) 两边均为 A(g), 混合前后一样, $\Delta_{\text{mix}} S = 0$

(3) 设平衡时温度为 T , 系统的热力学能

$$\Delta U = \Delta U_A + \Delta U_B = n(A)C_{V,m}(T-T_1) + n(B)C_{V,m}(T-T_2) = 0$$

得 $T = (T_1 + T_2)/2$

$$\Delta S = \Delta S_A + \Delta S_B = n(A)C_{V,m} \ln(T/T_1) + n(B)C_{V,m} \ln(T/T_2) = n(A)C_{V,m} \ln(T^2/T_1 T_2)$$

(4) 本过程可认为是(3)再加恒 T 时的混合过程, 故熵变应为(3)和(1)过程之和, 即

$$\Delta_{\text{mix}} S = n(A)C_{V,m} \ln(T^2/T_1 T_2) + 2n(A)R \ln 2$$

(5) 本过程可设计成(3)和(2)过程, 故熵变应为(3)和(2)过程之和, 即

$$\Delta_{\text{mix}} S = n(A)C_{V,m} \ln(T^2/T_1 T_2)$$

2. 1000J 的热由一个温度为 150℃ 的热源传到一个温度为 100℃ 的热源, 求系统熵变。

解:

$$\Delta S_1 = \frac{-Q_r}{T_1} = \frac{-1000\text{J}}{(150 + 273.15)\text{K}} = -2.363 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_2 = \frac{Q_r}{T_2} = \frac{1000\text{J}}{(100 + 273.15)\text{K}} = 2.680 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = (-2.363 + 2.680) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = 0.317 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

3. 在绝热系统中将 273K、1mol 的水和 373K、1mol 的水混合, 试计算此过程的熵变 ΔS 。设在此温度范围水的等压摩尔热容量为 $75 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

3. 解: 整个系统过程为恒压绝热过程, 设终态温度为 T , 则

$$Q_p = \Delta H = 1\text{mol} \times C_{p,m}(T - 273\text{K}) + 1\text{mol} \times C_{p,m}(T - 373\text{K}) = 0$$

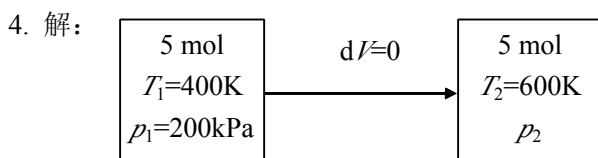
解得 $T = 323\text{K}$

过程熵变

$$\begin{aligned} \Delta S &= \Delta S(\text{冷水}) + \Delta S(\text{热水}) \\ &= 1\text{mol} \times 75 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times \ln(323/273) + 1\text{mol} \times 75 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times \ln(323/373) \\ &= 1.819 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

4. 5mol 某理想气体 ($C_{p,m} = 20.10 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$), 由始态 (400K, 200kPa) 经恒容加热到终态 (600K)。

试计算该过程的 W 、 Q 、 ΔU 、 ΔH 及 ΔS 。



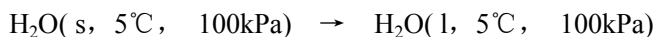
恒容, $W = 0$

$$\begin{aligned} Q_V &= \int_{T_1}^{T_2} nC_{V,m} dT = nC_{V,m} \Delta T = n(C_{p,m} - R) \Delta T \\ &= 5\text{mol} \times (20.10 - 8.315) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 200\text{K} = 20.79\text{kJ} \\ \Delta U &= Q_V = 20.79\text{kJ} \end{aligned}$$

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} nC_{p,m} dT = nC_{p,m} \Delta T = 5 \text{ mol} \times 29.10 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 200 \text{ K} = 29.10 \text{ kJ}$$

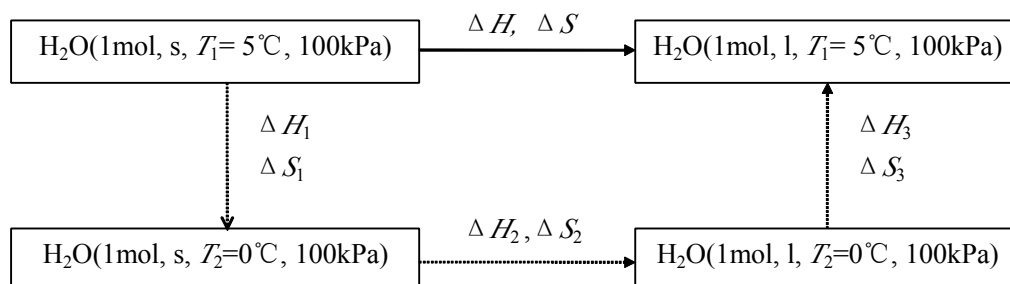
$$\Delta S = nC_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1} = 5 \text{ mol} \times (29.10 - 8.315) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \ln \frac{600}{400} = 42.14 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

5. 已知水在 0°C , 100 kPa 下的熔化焓为 $6.009 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; 冰和水的平均摩尔热容分别为 37.6 和 $75.3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。试计算



的 ΔH 、 ΔS 和 ΔG , 并说明该过程能否自发进行?

5. 解法 1: 设计如下路径(以 1 mol 为基准)



$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 = n[C_{p,m}(\text{s})(T_2 - T_1) + \Delta H_{\text{fus}} + C_{p,m}(\text{l})(T_1 - T_2)]$$

$$= \{1 \times [37.6 \times (-5) + 6009 + 75.3 \times 5]\} \text{ J} = 6198 \text{ J}$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = nC_{p,m}(\text{s}) \ln \frac{T_2}{T_1} + \frac{n\Delta_{\text{fus}}H_m}{T_2} + nC_{p,m}(\text{l}) \ln \frac{T_1}{T_2}$$

$$= 1 \text{ mol} \times \left(37.6 \times \ln \frac{273.15}{278.15} + \frac{6008}{273.15} + 75.3 \times \ln \frac{278.15}{273.15} \right) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 22.68 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta G = \Delta H - T_1 \Delta S = 6198 \text{ J} - 278.15 \times 22.68 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = -110.4 \text{ J} < 0$$

因为过程恒温恒压下进行, 所以能够自发进行。

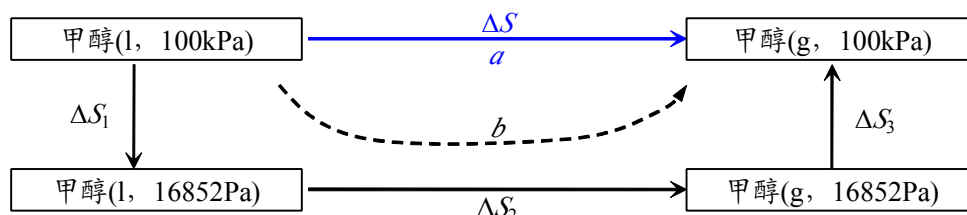
解法 2: 若比较熟悉基尔霍夫公式的使用条件, 可直接利用 $d(\Delta H)/dT = \Delta C_p$ 。当 ΔC_p 为常数时, 积分得

$$\Delta H(T_1) = \Delta H(T_2) + \Delta C_p(T_1 - T_2) = [6009 + (75.3 - 37.6) \times (5)] \text{ J} = 6198 \text{ J}$$

其余步骤同解法 1。

6. 已知甲醇在 25°C 时的饱和蒸气压为 16852 Pa , 若 1 mol 甲醇在 25°C 、 100 kPa 下气化, 其蒸发焓为 $38.00 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 试求该过程的熵变。

解: 气化过程非可逆, 可设计如下框图的恒温(25°C)变压过程



$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = \Delta S_1 + (\Delta H_2/T) + \Delta S_3$$

液相的状态函数受压力的影响很小, $\Delta S_1 \approx 0$; 气相可认为是理想气体, 故 $\Delta H_2 = 38.00 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;

$$\Delta S_3 = R \ln(16852/100000)$$

$$\Delta S = \{0 + (38000/298.15) + 8.315 \times \ln(16852/100000)\} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 112.6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

7. 已知各物质的热力学参数见下表, 计算反应 $\text{CO(g)} + 2\text{H}_2\text{(g)} = \text{CH}_3\text{OH(g)}$ 在 298 K 和 700 K 时的标准熵变。

物 质	$\text{CH}_3\text{OH(g)}$	CO(g)	H_2
$S^\ominus(298\text{K})/(\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	239.81	197.67	130.68
$\Delta_r C_{p,m}^\ominus/(\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) (298 \sim 700\text{K})$	43.89	29.14	28.82

解: (1) 298 K 时 $\Delta_r S^\ominus(298 \text{ K}) = \sum_B \nu_B S_B^\ominus = (239.81 - 197.67 - 2 \times 130.68) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = -219.22 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

(2) 已知 $\Delta_r S^\ominus(298\text{K})$ 求 $\Delta_r S^\ominus(700\text{K})$, 可用反应熵变与 T 关系式。 $\Delta_r C_{p,m}^\ominus$ 与温度无关, 故

$$\begin{aligned} \Delta_r S^\ominus(700\text{K}) &= \Delta_r S^\ominus(298\text{K}) + n \Delta_r C_{p,m}^\ominus \ln(T_2/T_1) \\ &= [-219.22 + (43.89 - 29.14 - 2 \times 28.82) \ln(700/298)] \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = -255.85 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

8. 在一杜瓦瓶(绝热恒压容器)中, 将 5 摩尔 40°C 的水与 5 摩尔 0°C 的冰混合, 求平衡后的温度, 以及此系统的 ΔH 和 ΔS 。已知冰的摩尔熔化焓为 $6024 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$, 水的等压摩尔热容为 $75.29 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

8. 解: 系统恒压绝热且不做非体积功, 过程 $\Delta H = Q_p = 0$

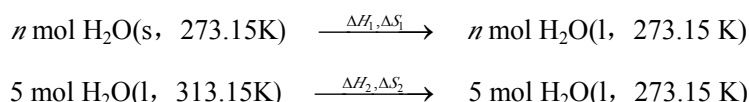
若冰全部熔化 $\Delta H_1 = n \Delta_{\text{熔化}} H_m = 5 \text{ mol} \times 6024 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 30120 \text{ J}$,

水降温到 0°C 时 $\Delta H_2 = n C_{p,m}(T_2 - T_1) = 5 \text{ mol} \times 75.29 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times (-40\text{K}) = -15058 \text{ J}$

因 $\Delta H_1 + \Delta H_2 = 15062 \text{ J} > 0$, 故冰不会全熔化, 系统温度为 0°C 。

(或者假设冰全部熔化并升温至 t 。根据 $\Delta H = 0$, 可算出 $t < 0$, 故合理值应为 0)。

设冰的熔化量为 $n \text{ mol}$, 过程的变化如下:



则 $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = n(6024 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}) - 15058 \text{ J} = 0$, 得 $n = 2.5 \text{ mol}$

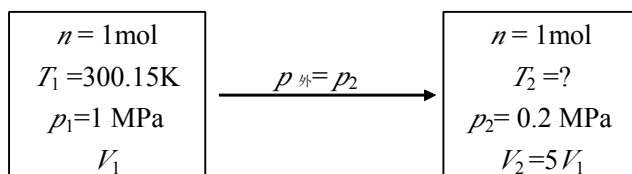
所以冰熔化熵变 $\Delta S_1 = \frac{\Delta H_1}{T} = \frac{(2.5 \times 6024) \text{ J}}{273.2 \text{ K}} = 55.12 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

水冷却过程的熵变

$$\Delta S_2 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{n_{\text{H}_2\text{O}} C_{p,m}}{T} dT = n_{\text{H}_2\text{O}} C_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1} = (5 \times 75.29) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \ln \frac{273.2 \text{ K}}{313.2 \text{ K}} = -51.44 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

所以 $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = 3.68 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

9. 1 mol 理想气体始态为 27°C 、1MPa, 令其反抗恒定的 0.2MPa 外压; 膨胀到体积为原来的 5 倍, 压力与外压相同。计算此过程的 Q 、 W 、 ΔU 、 ΔH 、 ΔS 、 ΔA 及 ΔG 。已知理想气体的定容摩尔热容为 $12.471 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。



9. 解: 系统的变化过程

根据理想气体状态方程

$$p_1 V_1 / T_1 = p_2 V_2 / T_2 \quad \text{可得 } T_1 = T_2 = 300.15 \text{ K}$$

即为等温过程(这是解本题的关键! 若先算出 V_1 , 再算 T_2 值, 因为保留有效位数的不同引起计算误差, 有可能出现 $T_1 \neq T_2$)。根据理想气体恒温时有

$$\Delta H = \Delta U = 0$$

$$\begin{aligned} W &= -p_{\text{外}}(V_2 - V_1) = -(p_1/5)(5V_1 - V_1) = -0.8 p_1 V_1 = -0.8 nRT_1 \\ &= -[0.8 \times 1 \times 8.134 \times 300.15] \text{ J} = -1996 \text{ J} \end{aligned}$$

由第一定律可得 $Q = \Delta U - W = 1996 \text{ J}$

$$\Delta S = nR \ln(V_2/V_1) = (1 \times 8.314) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \times \ln(5/1) = 13.38 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta A = \Delta U - T\Delta S = 0 \text{ J} - 300.15 \text{ K} \times 13.38 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = -4016 \text{ J}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = \Delta A = -4016 \text{ J}$$

注意: 若要计算 ΔA 或 ΔG , 但没有给出绝对熵数值的过程, 必然是等温过程。

10. 已知水在 100°C 、101.325kPa 下的蒸发焓 $\Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}} = 40.64 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。试求 1mol 水在 100°C 、101.325kPa

变为水蒸气过程的 Q 、 W 、 ΔU 、 ΔH 、 ΔS 和 ΔG 各为若干? 水的体积可以忽略。

10. 解: $Q = \Delta H = n\Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}} = 1 \text{ mol} \times 40.64 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 40.64 \text{ kJ}$

$$\Delta S = \Delta H/T = 40.64 \text{ kJ} / 373.15 \text{ K} = 108.9 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta G = 0$$

$$W = -p[V(\text{g}) - V(\text{l})] \approx -pV(\text{g}) = -nRT = -1 \text{ mol} \times 8.315 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 373.15 \text{ K} = -3103 \text{ J}$$

$$\Delta U = Q + W = 40.64 \text{ kJ} - 3103 \text{ J} = 37.54 \text{ kJ}$$

11. 100°C 、101.325kPa 下的 1mol 水蒸气绝热可逆升温至 200°C , 求此过程的 Q 、 W 、 ΔU 、 ΔH 、 ΔS 、 ΔA 、 ΔG 。已知水和水蒸气的定压摩尔热容分别为 $75.29 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $33.58 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 且假设不随温度而变, 25°C 时水的绝对熵 $S_{\text{m}}^\ominus[\text{H}_2\text{O}(\text{l})]$ 为 $69.91 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, 水在 100°C 、101.325kPa 时的蒸发焓 $\Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}} =$

40.64 kJ · mol⁻¹。水蒸气可近似为理想气体。

11. 解: 绝热可逆方程 $pV^\gamma = \text{常数} \rightarrow p^{1-\gamma} T^\gamma = \text{常数}$, 所以

$$\gamma = C_{p,m}/C_{V,m} = 33.58/(33.58-8.315) = 1.329$$

$$p_2 = p_1(T_1/T_2)^{1/(1-\gamma)} = 101325\text{Pa} \times (373.15\text{K}/473.15\text{K})^{1/(1-1.329)} = 264345\text{Pa}$$

$$Q=0$$

$$W = \Delta U = nC_{V,m}(T_2 - T_1) = 1 \times (33.58 - 8.315) \times (473.15 - 373.15)\text{J} = 2527\text{J}$$

$$\Delta H = nC_{p,m}(T_2 - T_1) = 1\text{mol} \times 33.58\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times (473.15\text{K} - 373.15\text{K}) = 3358\text{J}$$

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

$$= [1 \times 33.58 \times \ln(473.15/373.15) + 1 \times 8.315 \times \ln(101325/264345)] \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$= 0 \text{ (绝热可逆亦可直接得到)}$$

100°C, 101.325kPa 下水蒸气的绝对熵计算:

$$(l, 25^\circ\text{C}, 100\text{kPa}) \rightarrow (l, 100^\circ\text{C}, 100\text{kPa}) \rightarrow (l, 100^\circ\text{C}, 101.325\text{kPa}) \rightarrow (g, 100^\circ\text{C}, 101.325\text{kPa})$$

$$S = S^\ominus(l, 25^\circ\text{C}) + nC_{p,m}(l) \ln(373.15/298.15\text{K}) + 0 + \Delta_{\text{vap}}S$$

$$= 69.91\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} + 1\text{mol} \times 75.29\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 75\text{K} + 108.9\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$= 195.7\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 3358\text{J} - 195.7\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \times (473.15\text{K} - 373.15\text{K}) = -16212\text{J}$$

$$\Delta A = \Delta U - T\Delta S = 2527\text{J} - 195.7\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \times (473.15\text{K} - 373.15\text{K}) = -17043\text{J}$$

12. 1mol 水从 25°C、101325Pa 升温至 200°C 成为 300kPa 的蒸气, 计算该过程的 ΔU , ΔS , ΔH , ΔA , ΔG , 有关的量可查表。

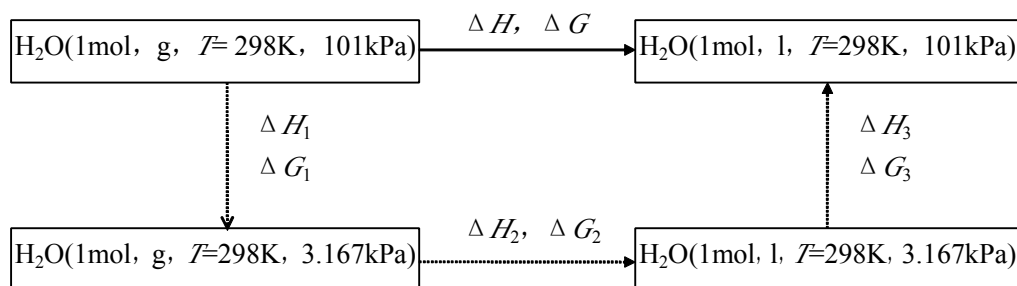
解: 略。

13. 1mol 过冷水蒸气在 298K、101kPa 下变为液态水。已知 298K 下水的饱和蒸气压为 3.167kPa, 汽化焓为 39.95kJ · mol⁻¹, 求

(1) 此过程的 ΔS , ΔH , ΔG 。忽略压力对液态水的状态函数的影响。

(2) 此过程能否自发进行?

13. 解: (1) 过程为不可逆过程, 需设如下的过程进行计算



假设水蒸气为理想气体,忽略压力对液态水的状态函数的影响,则

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 = 0 + 1 \text{ mol} \times (-39.95 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) + 0 = -39.95 \text{ kJ}$$

$$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3 \approx \int_{101 \text{ kPa}}^{3.167 \text{ kPa}} V dp + 0 + 0 = nRT \ln(3.167 \text{ kPa}/101 \text{ kPa})$$

$$= [1 \times 8.315 \times 298 \times \ln(3.167/101)] \text{ J} = -8579 \text{ J}$$

$$\Delta S = (\Delta H - \Delta G)/T = (-39950 \text{ J} + 8579 \text{ J})/298 \text{ K} = -105.3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

(2) 因为过程恒温恒压且 $\Delta G < 0$, 可以自发。

14. 苯的正常沸点为 353K, 摩尔蒸发焓为 $30.77 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 现将 353K, 标准压力下的 1 摩尔液态苯向真空等温蒸发为同温同压的苯蒸汽(设为理想气体)。

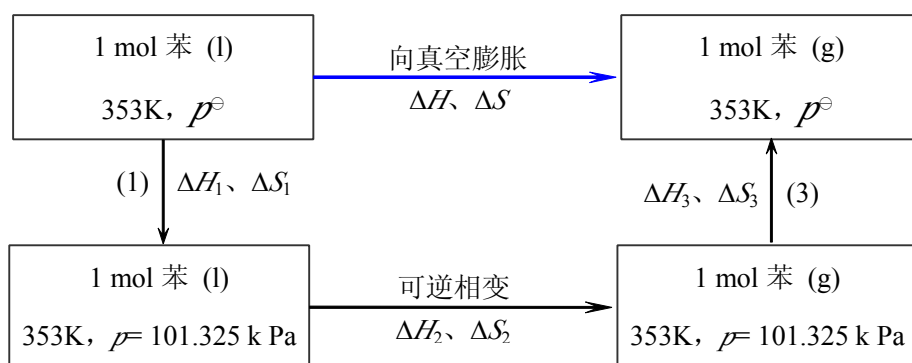
(1) 计算该过程苯吸收的热量和做的功;

(2) 求过程的 ΔG 和 ΔS ;

(3) 求环境的熵变;

(4) 可以使用何种判据判断过程的性质。

14. 解: 设计如下途径计算



(1) 因真空蒸发可理解为 $p_e = 0$ 或恒容过程, $W = 0$

可忽略压力对凝聚系统的焓的影响, $\Delta H_1 = 0$; 理想气体恒温时 $\Delta H_3 = 0$, 故

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 = 0 + \Delta_{\text{vap}} H + 0 = (1 \times 30.77) \text{ kJ} = 30.77 \text{ kJ}$$

$$Q = \Delta U = \Delta H - \Delta(pV) = \Delta_{\text{vap}} H - p^\ominus (V_g - V_l) = n \Delta_{\text{vap}} H_m - p^\ominus V_g = n \Delta_{\text{vap}} H_m - nRT$$

$$= (30770 - 1 \times 8.315 \times 353) \text{ J} = 27835 \text{ J}$$

$$(2) \Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = 0 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = (\Delta H_2/T) + nR \ln(p/p^\ominus)$$

$$= \{(30770/353) + 1 \times 8.315 \times \ln(101.325 \text{ kPa}/100 \text{ kPa})\} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$= 87.28 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S = (30770 - 353 \times 87.28) \text{ J} = -39.84 \text{ J}$$

$$(3) \Delta S_e = -Q/T_e = -27835 \text{ J}/353 \text{ K} = -78.85 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

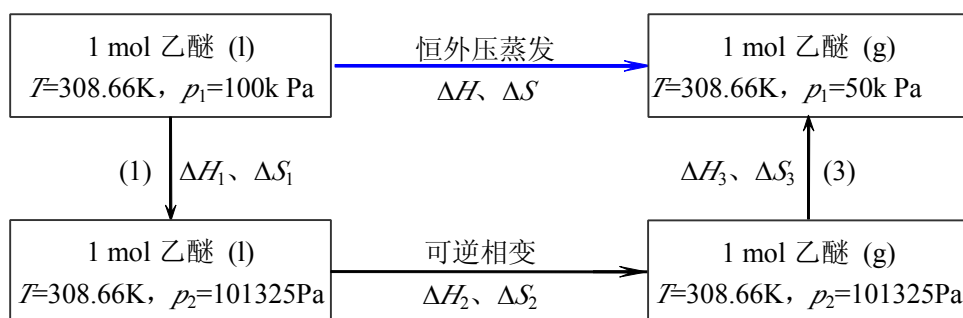
(4) 可用熵判据判断过程的性质, 此过程

$$\Delta S_{\text{iso}} = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{e}} = 87.28 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} + (-78.85 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}) = 8.43 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} > 0$$

故为不可逆过程。

15. 35.51℃的恒温槽中有一带活塞的导热圆筒, 内有 1mol 氧气及装于小玻璃瓶中的 1mol 液态乙醚。在环境压力也即系统压力维持 100kPa 不变下, 将小玻璃瓶打破, 液态乙醚蒸发至平衡态, 试求过程的 Q , W , ΔU , ΔH , ΔS , ΔA 及 ΔG 。已知乙醚在 35.51℃时的饱和蒸气压为 101325Pa, 乙醚的摩尔蒸发焓为 25.104kJ · mol⁻¹。

15. 解: 若乙醚完全挥发, 则终态的乙醚分压 $p = (1/2)p_e = 0.5 \times 100 \text{ kPa} = 50 \text{ kPa}$, 小于饱和蒸气压, 所以应该全部挥发, 水的变化过程可设计如下的可逆途径



$$\Delta H(\text{乙醚}) = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 \approx 0 + 1 \times 25.104 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 0 = 25.104 \text{ kJ}$$

$$\Delta S(\text{乙醚}) = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3$$

$$\approx 0 + 1 \text{ mol} \times 25104 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} / 308.66 \text{ K} + 1 \text{ mol} \times 8.315 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times \ln(101325/50000)$$

$$= 87.21 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

对于 1mol O₂: (g, 308.66K, p₁=100kPa) → (g, 308.66K, p₂=50kPa)

$$\Delta H(\text{O}_2) = 0$$

$$\Delta S(\text{O}_2) = nR \ln(p_1/p_2) = 1 \text{ mol} \times 8.315 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times \ln(100 \text{ kPa} / 50 \text{ kPa}) = 5.764 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

所以

$$\Delta S = \Delta S(\text{乙醚}) + \Delta S(\text{N}_2) = 87.21 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} + 5.764 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 92.97 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H = \Delta H(\text{乙醚}) + \Delta H(\text{N}_2) = 25.104 \text{ kJ} + 0 \text{ kJ} = 25.104 \text{ kJ}$$

系统为恒压过程: $Q_p = \Delta H = 25.104 \text{ kJ}$

$$W = -p_e(V_2 - V_1) = -[n(\text{乙醚}) + n(\text{O}_2)]RT_1 + n(\text{O}_2)RT_1 = -n(\text{乙醚})RT_1$$

$$= -(1 \times 8.315 \times 308.66) \text{ J} = -2567 \text{ J}$$

$$\Delta U = Q + W = 25.104 \text{ kJ} - 2.567 \text{ kJ} = 22.537 \text{ kJ}$$

$$\Delta A = \Delta U - T_1 \Delta S = 22.537 \text{ kJ} - 308.66 \text{ K} \times 0.09297 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = -6.159 \text{ kJ}$$

$$\Delta G = \Delta H - T_1 \Delta S = 25.104 \text{ kJ} - 308.66 \text{ K} \times 0.09297 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = -3.592 \text{ kJ}$$

注意：对于恒温过程，只需算出各步的 ΔS 和 ΔH ，就可算出其他状态函数变，而 Q 和 W 不能按假设的步骤算，而是根据整个过程特征进行计算。

16. 25℃、100 kPa 下，金刚石和石墨的标准熵分别为 $2.38 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $5.74 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，其标准燃烧焓分别为 $-395.407 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $-393.510 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，根据 25℃、100 kPa 下石墨→金刚石的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 值判断何种晶型稳定。

$$16. \text{ 解: } \Delta_r S_m^\ominus = S_m^\ominus(\text{金}) - S_m^\ominus(\text{石}) = (2.38 - 5.74) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = -3.36 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H_m^\ominus = \Delta_f H_m^\ominus(\text{金}) - \Delta_f H_m^\ominus(\text{石}) = (-393.510 + 395.407) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 1.897 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T\Delta_r S_m^\ominus = \{1.897 - 0.29815 \times (-3.36)\} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 2.90 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$\Delta_r G_m^\ominus > 0$ ，石墨稳定。

17. 已知反应 $\text{CaCO}_3(\text{s}) = \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ 在 25℃ 一些物质的热力学数据如下

物质	$\text{CaCO}_3(\text{s})$	$\text{CaO}(\text{s})$	$\text{CO}_2(\text{g})$
$\Delta_f H_m^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-1206.8	-635.09	-393.51
$S_m^\ominus / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	92.9	40	213.7

计算 25℃ 时该反应 $\Delta_r G_m^\ominus$ 。假设反应熵 $\Delta_r S_m^\ominus$ 和 $\Delta_r H_m^\ominus$ 均不随温度而变。当温度升至 1000℃ 的常压时，该反应能否进行？估算反应在常压下能够进行的最低温度(分解温度)。

17. 解：25℃ 时

$$\Delta_r H_m^\ominus = (-635.09 - 393.51 + 1206.8) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 178.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_m^\ominus = (40 + 213.7 - 92.9) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 160.8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T\Delta_r S_m^\ominus = \{178.2 - 0.29815 \times 160.8\} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 130.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

1000℃ 的常压时，

$$\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T\Delta_r S_m^\ominus = \{178.2 - 1.27315 \times 160.8\} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -26.52 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} < 0$$

反应可以进行。实际上，反应的分解温度为

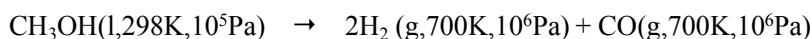
$$\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T\Delta_r S_m^\ominus = 0$$

$$T = \Delta_r H_m^\ominus / \Delta_r S_m^\ominus = (178200 / 160.8) \text{ K} = 1108 \text{ K} = 835^\circ \text{C}$$

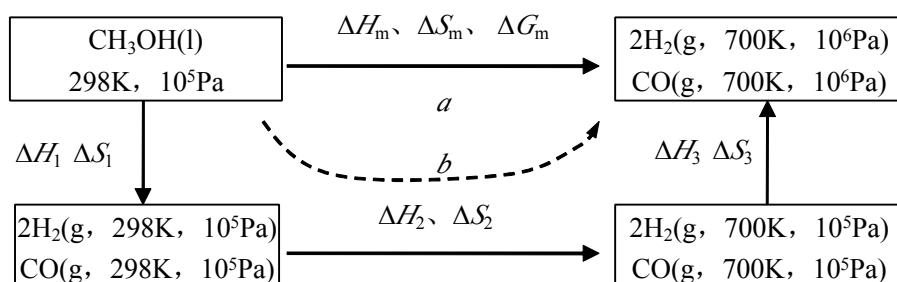
18. 已知 298K 时的数据如下

	$\Delta_f H_m^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$S_m^\ominus / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	$C_{p,m} / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\text{CH}_3\text{OH}(\text{l})$	-238.66	126.8	
$\text{H}_2(\text{g})$		130.68	28.82
$\text{CO}(\text{g})$	-110.53	197.67	29.14

假设热容与温度无关, $\text{H}_2(\text{g})$ 和 $\text{CO}_2(\text{g})$ 为理想气体, 计算下述反应的 ΔG_m , ΔH_m 和 ΔS_m 。



解: 反应始终态的温度和压力均不同, 需拟出计算途径, 设 $T_2 = 700\text{K}$, $T_1 = 298\text{K}$ 。



$$(1) \Delta H_1 = \sum \nu_B \Delta_f H_m^\ominus(B) = (-110.53 + 0 + 238.66) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 128.13 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \Delta H_2 &= [2C_{p,m}(\text{H}_2) + C_{p,m}(\text{CO})](T_2 - T_1) = (2 \times 28.82 + 29.14) \times (700 - 298) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 34.89 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

第 3 步为理想气体恒温过程, $\Delta H_3 = 0$

$$\Delta H_m = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 = (128.13 + 34.89 + 0) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 163.02 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$(2) \Delta S_1 = 2S^\ominus(\text{H}_2, 298\text{K}) + S^\ominus(\text{CO}, 298\text{K}) - S^\ominus(\text{CH}_3\text{OH}, 298\text{K})$$

$$= (2 \times 130.68 + 197.67 - 126.8) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 332.23 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

第 2 步为理想气体恒压过程, 熵变 $\Delta S = nC_{p,m} \ln(T_2/T_1)$

$$\begin{aligned} \Delta S_2 &= [2C_{p,m}(\text{H}_2) + C_{p,m}(\text{CO})] \ln(T_2/T_1) = (2 \times 28.82 + 29.14) \times \ln(700/298) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 74.11 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

第 3 步理想气体恒温变压过程, 熵变 $\Delta S = nR \ln(p_1/p_2)$

$$\begin{aligned} \Delta S_3 &= [n(\text{H}_2) + n(\text{O}_2)] R \ln(p_1/p_2) = (2+1) \times 8.315 \times \ln(10^5/10^6) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -57.44 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\Delta S_m = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = (332.23 + 74.11 - 57.44) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 348.9 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$(3) \Delta G_m = \Delta H_m - T \Delta S_m = \Delta H_m - (T_2 S_2 - T_1 S_1), \text{ 其中}$$

$$T_1 S_1 = T_1 S^\ominus(\text{CH}_3\text{OH}, \text{l}, 298\text{K}) = 298\text{K} \times 126.8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 37.79 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$T_2 S_2 = T_2(S_1 + \Delta S_m) = 700 \times (126.8 + 348.9) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 333.00 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta G_m = \Delta H_m - (T_2 S_2 - T_1 S_1) = [163.02 - (333.00 - 37.79)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -132.19 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

过程非恒温恒压, 不能用 ΔG 判断方向。

19. 已知 298K 时反应 $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}(\text{l}) + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l}) \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5(\text{l}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 的数据如下

	$\Delta_f H_m^\ominus$	$S_m^\ominus$	$C_{p,m} = a + bT + cT^2$		
	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	$a/\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	$b/10^{-3} \text{J} \cdot \text{K}^{-2} \cdot \text{mol}^{-1}$	$c/10^{-6} \text{J} \cdot \text{K}^{-3} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})$	-277.7	160.7	106.5	165.7	575.3
$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}(\text{l})$	-484.5	159.8	54.81	230	
$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5(\text{l})$	-479.03	259.4	169		
$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-285.83	69.91	75.29		

计算在 100kPa 下该反应的 ΔH_m 、 ΔS_m 及 ΔG_m 与温度的关系。

解: $\Delta C_{p,m} = \sum \nu_B C_{p,m}(B)$

$$= \{(169 + 75.29 - 54.81 - 106.5) + (-230 - 165.7) \times 10^{-3} T/K + (-575.3) \times 10^{-6} T^2/K^2\} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= (82.98 - 0.3957 T/K - 575.3 \times 10^{-6} T^2/K^2) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$(1) \quad \Delta H_m(298\text{K}) = \sum \nu_B \Delta_f H_m^\ominus(B) = (-479.03 - 285.83 + 484.5 + 277.7) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 2.66 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_m(T) = \Delta H_m(298\text{K}) + \int_{298\text{K}}^T \Delta C_{p,m} dT$$

$$= \{2660 + 82.98 \times [(T/K) - 298] - (0.3957/2)[(T/K)^2 - 298^2] - (575.3 \times 10^{-6}/3)[(T/K)^3 - 298^3]\} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= \{-34563 + 82.98(T/K) - 0.1979(T/K)^2 - 1.918 \times 10^{-4}(T/K)^3\} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$(2) \quad \Delta S_m(298\text{K}) = (259.4 + 69.91 - 159.8 - 160.7) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 8.81 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta S_m(T) = \Delta S_m(298\text{K}) + \int_{298\text{K}}^T (\Delta C_{p,m}/T) dT$$

$$= \{8.81 + 82.98 \ln(T/298\text{K}) - 0.3957[(T/K) - 298] - (575.3 \times 10^{-6}/2)[(T/K)^2 - 298^2]\} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= \{-371.56 + 82.98 \ln(T/298\text{K}) - 0.3957(T/K) - 2.877 \times 10^{-4}(T/K)^2\} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$(3) \quad \Delta G_m = \Delta H_m - T \Delta S_m$$

$$= \{-34563 + 403.85(T/K) - 82.98(T/K) \ln(T/298\text{K}) + 0.1978(T/K)^2 - 9.59 \times 10^{-5}(T/K)^3\} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$20. \text{ 求证 } dH = C_p dT + \left\{ V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right\} dp$$

20. 证明: H 写成 T 、 p 的函数 $H = H(T, p)$, 微分得

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

根据定义 $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$ 和热力学基本方程 $dH = TdS + Vdp$, 得 $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V + T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T$

由根据热力学基本方程 $dU = TdS - pdV$, 得 Maxwell 关系式 $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$

所以
$$dH = C_p dT + \left\{ V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \right\} dp$$

21. 求证: (1) $dS = \frac{C_V}{T} dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV$

(2) $dS = \frac{C_p}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp$

(3) 对理想气体, $dS = C_V d\ln T + nR d\ln V = C_p d\ln T + nR d\ln p$

21. 证: (1) 将 S 作为 $S = S(T, V)$ 的函数, 微分 $dS = (\partial S / \partial T)_V dT + (\partial S / \partial V)_T dV$

微分式 $(\partial S / \partial T)_V$ 与 C_V / T 的关联需找与 dS, dV 有关的热力学基本方程 $dU = TdS - pdV$, 恒 V 时两边同除以 dT 得

$$(\partial U / \partial T)_V = T(\partial S / \partial T)_V = C_V$$

移项得

$$(\partial S / \partial T)_V = C_V / T$$

微分式 $(\partial S / \partial V)_T$ 变成 $(\partial p / \partial T)_V$ 需找与 dV, dT 有关的热力学基本方程 $dA = -SdT - pdV$, 得麦克斯韦关系式

$$(\partial S / \partial V)_T = (\partial p / \partial T)_V$$

两式代入即得

$$dS = (C_V / T) dT + (\partial p / \partial T)_V dV$$

(2) 将 S 作为 $S = S(T, p)$ 的函数, 微分 $dS = (\partial S / \partial T)_p dT + (\partial S / \partial p)_T dp$

微分式 $(\partial S / \partial T)_p$ 与 C_p / T 的关联需找与 dS, dp 有关的热力学基本方程 $dH = TdS + Vdp$, 恒 p 时两边同除以 dT 得

$$(\partial H / \partial T)_p = T(\partial S / \partial T)_p = C_p$$

移项得

$$(\partial S / \partial T)_p = C_p / T$$

微分式 $(\partial S / \partial p)_T$ 变成 $(\partial V / \partial T)_p$ 需找与 dp, dT 有关的热力学基本方程 $DG = -SdT + Vdp$, 得麦克斯韦关系式

$$(\partial S / \partial p)_T = -(\partial V / \partial T)_p$$

两式代入即得

$$dS = (C_p / T) dT - (\partial V / \partial T)_p dp$$

(3) 对于理想气体 $p = nRT / V$, 利用(1)的结果, $(\partial p / \partial T)_V = nR / V$, 代入, 得

$$dS = (C_V / T) dT + (nR / V) dV = C_V d\ln T + nR d\ln V$$

对于理想气体 $p = nRT / V$, 利用(2)的结果, $(\partial V / \partial T)_p = nR / p$, 代入, 得

$$dS = (C_p / T) dT + (nR / p) dp = C_p d\ln T + nR d\ln p$$

22. 已知冰和水的密度分别为 $916.7 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $999.2 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, 冰在 101325 Pa 下的熔点为 0°C , 摩尔熔

化焓 $\Delta_{\text{fus}}H_{\text{m}}$ 为 $6.004\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。假设冰和水的密度及冰的熔化焓均为常数,试计算压力为 10MPa 和 100MPa 时冰的熔点。

22. 解: 冰的熔点随压力而变, 根据克拉佩龙方程

$$dp/dT = \Delta_{\text{fus}}H_{\text{m}}^* / T\Delta_{\text{fus}}V_{\text{m}}^*$$

$\Delta_{\text{fus}}H_{\text{m}}^*$, $\Delta_{\text{fus}}V_{\text{m}}^*$ 均为常数, 水的摩尔质量为 $18.02 \times 10^{-3} \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, 移项积分得

$$\Delta p = (\Delta_{\text{fus}}H_{\text{m}}^* / \Delta_{\text{fus}}V_{\text{m}}^*) \ln(T_{\text{f}}' / T_{\text{f}})$$

$$\ln(T_{\text{f}}' / T_{\text{f}}) = (\Delta_{\text{fus}}V_{\text{m}}^* / \Delta_{\text{fus}}H_{\text{m}}^*) \Delta p = \{18.02 \times 10^{-3} (1/999.2 - 1/916.7) / 6004\} \Delta p / \text{Pa} = -2.703 \times 10^{-10} \Delta p / \text{Pa}$$

当压力为 10MPa 时, $\ln(T_{\text{f}}' / 273.15\text{K}) = -2.703 \times 10^{-10} \times (10^7 - 101325) = -0.002676$

$$T_{\text{f}}' = 272.42\text{K}$$

当压力为 100MPa 时, $\ln(T_{\text{f}}' / 273.15\text{K}) = -2.703 \times 10^{-10} \times (10^8 - 101325) = -0.02700$

$$T_{\text{f}}' = 265.87\text{K}$$

由此可见, 只有达到上千大气压时压力对熔点的影响才比较明显。

23. 实验测得水在 60°C 时的蒸气压为 19.916kPa, 试计算水的平均摩尔气化焓及多大压力下水的沸点为 104°C 。

23. 解: 已知 $T_1=333.15\text{K}$, $p_1=19.916\text{kPa}$, 利用水 100°C 时的蒸气压为 $p_2=101.325\text{kPa}$, 代入克-克方程得

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}} &= \frac{RT_1T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{8.315\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 333.15\text{K} \times 373.15\text{K}}{373.15\text{K} - 333.15\text{K}} \ln \frac{101.325\text{kPa}}{19.916\text{kPa}} \\ &= 42059 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} = 42.06 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

将 $T_2'=377.15\text{K}$ 代入克-克方程

$$\begin{aligned} p_2' &= p_1 \exp \{ (T_2' - T_1) \Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}} / RT_2' T_1 \} = 19.916\text{kPa} \times \exp \{ 44 \times 42060 / (8.315 \times 377.15 \times 333.15) \} \\ &= 117.08\text{kPa} \end{aligned}$$

24. 水的摩尔蒸发焓为 $41.05\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 试估计在 4000m 的高原上(大气压为 69kPa)水的沸点?

答: 已知水在 100°C 时的饱和蒸气压为 101.325Pa, 根据克-克方程

$$\ln(p'/p) = -(\Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}}/R)(1/T' - 1/T)$$

即

$$\ln(69/101.325) = -(41050/8.315)\text{K} \times (1/T' - 1/373.15\text{K})$$

$$T' = 362.62\text{K}$$

25. 综合设计题: 自己设计一个感兴趣的反应, 计算 ΔS , ΔA , ΔG 之一判断该反应能否在常温常压下进行。若不能, 尝试通过改变压力或温度计算得到何种条件下方能进行。

第三章 多组分系统

三、计算题答案

1. 两种挥发性液体 A 和 B 混合形成理想液态混合物, 某温度时液面的蒸汽总压为 $5.41 \times 10^4 \text{ Pa}$, 气相中 A 物质的量分数为 0.450, 液相中为 0.650。试求此温度时纯 A 和纯 B 的蒸汽压?

解: 由题意得

$$p_B^* = p_{\text{B}} / x_B = 5.41 \times 10^4 \text{ Pa} \times (1 - 0.450) / (1 - 0.650) = 8.50 \times 10^4 \text{ Pa}$$

$$p_A^* = p_{\text{A}} / x_A = 5.41 \times 10^4 \text{ Pa} \times 0.450 / 0.650 = 3.75 \times 10^4 \text{ Pa}$$

2. 总压为 $1.01 \times 10^6 \text{ Pa}$ 的 N_2 、 H_2 、 O_2 的混合气体, 与纯水达到平衡后, 形成稀溶液。溶液中三种气体的浓度相等。已知三种气体的亨利常数: $k_x(\text{N}_2) = 1.199 \text{ Pa}$, $k_x(\text{H}_2) = 1.299 \text{ Pa}$, $k_x(\text{O}_2) = 2.165 \text{ Pa}$ 。问气体混合物的原来组成为多少? (以物质的摩尔分数表示)

解: 由题意得 $c(\text{N}_2) = c(\text{H}_2) = c(\text{O}_2)$ (1)

$$n = cV \quad (2)$$

根据亨利定律得:

$$p(\text{N}_2) = k_x(\text{N}_2) \cdot x(\text{N}_2); \quad p(\text{H}_2) = k_x(\text{H}_2) \cdot x(\text{H}_2); \quad p(\text{O}_2) = k_x(\text{O}_2) \cdot x(\text{O}_2)$$

又因为 $p(\text{N}_2) = p_{\text{N}_2}$; 所以

$$x(\text{N}_2) = p(\text{N}_2) / p = k_x(\text{N}_2) \cdot x(\text{N}_2) / [k_x(\text{N}_2) \cdot x(\text{N}_2) + k_x(\text{H}_2) \cdot x(\text{H}_2) + k_x(\text{O}_2) \cdot x(\text{O}_2)]$$

将(1), (2)代入得

$$x(\text{N}_2) = k_x(\text{N}_2) / [k_x(\text{N}_2) + k_x(\text{H}_2) + k_x(\text{O}_2)] = 1.199 / (1.199 + 1.299 + 2.165) = 0.2571$$

同理得: $x(\text{H}_2) = 0.2786$; $x(\text{O}_2) = 0.4643$

3. CHCl_3 与 $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ 的混合物 $x(\text{CHCl}_3) = 0.4693$, CHCl_3 和 $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ 的偏摩尔体积分别为

$$V_m(\text{CHCl}_3) = 80.235 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}, \quad V_m\{(\text{CH}_3)_2\text{CO}\} = 74.228 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

问 1 kg 该混合物的体积是多少?

已知 CHCl_3 、 $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ 的摩尔体积分别为 $80.665 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $73.933 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, 问由纯物质混合成 1 kg 该混合物时体积变化为多少?

解: 设 CHCl_3 、 $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ 分别记为 A, B; 则 $M_A = 119.38 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M_B = 58.08 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$;

利用 $x_A = n_A / (n_A + n_B)$ 和 $m = n_A M_A + n_B M_B$ 可 1kg 混合物所含 n_A 和 n_B ; 但利用平均摩尔质量更方便, 即

$$M_{\text{mix}} = x_A M_A + x_B M_B = [0.4693 \times 119.38 + (1 - 0.4693) \times 58.08] \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 86.848 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$n_A = x_A m / M_{\text{mix}} = (0.4693 \times 1000 / 86.848) \text{ mol} = 5.404 \text{ mol}$$

$$n_B = x_B m / M_{\text{mix}} = [(1 - 0.4693) \times 1000 / 86.848] \text{ mol} = 6.111 \text{ mol}$$

$$V' = n_A V_A + n_B V_B = (5.404 \times 80.235 + 6.111 \times 74.228) \text{ cm}^3 = 887.20 \text{ cm}^3$$

$$V = n_A V_A^* + n_B V_B^* = (5.404 \times 80.665 + 6.111 \times 73.933) \text{ cm}^3 = 887.72 \text{ cm}^3$$

$$\Delta_{\text{mix}} V = V' - V = (887.20 - 887.72) \text{ cm}^3 = -0.52 \text{ cm}^3$$

4. 由水和乙醇形成的均相混合物, 水的物质的量分数为 0.4, 乙醇的偏摩尔体积为 $57.5 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$,

混合物的密度为 $0.8494 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 试求此混合物中水的偏摩尔体积?

解: 设水和乙分别记为 A, B; $M_A=18.02 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M_B=46.068 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$V=n_A V_A+n_B V_B; \text{ 则 } V_m=x_A V_{m,A}+x_B V_{m,B}$$

又因为 $V_m=M_{\text{mix}}/\rho=(M_A x_A + M_B x_B)/\rho=(18.02 \times 0.4 + 46.068 \times 0.6) \text{ cm}^3/0.8494=41.03 \text{ cm}^3$

$$V_{m,A}=(V_m - x_B V_{m,B})/x_A=[(41.03 - 0.6 \times 57.5)/0.4] \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}=16.33 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

5. 根据实验, 298 K 时在 1000 g 水中溶解 NaBr 的量为 n , 溶液的体积与 n 符合如下公式

$$V/\text{cm}^3 = 1002.93 + 23.189(n/\text{mol}) + 2.197(n/\text{mol})^{3/2} - 0.178(n/\text{mol})^2$$

试求:

(1) 溶液浓度为 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时溶液的体积。

(2) $0.2 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时 NaBr 的偏摩尔体积。

(3) $0.2 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时水的偏摩尔体积。

解: 设水, NaBr 分别记为 A, B, 则

$$V_{B,m}/(\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})=(\partial V/\partial n_B)_{T,p,n_A}/(\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})=23.189+1.5 \times 2.197(n/\text{mol})^{1/2}-2 \times 0.178(n/\text{mol})$$

又因为 $b_B=0.2 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, $n_B=m_A b_B=1 \text{ kg} \times 0.2 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}=0.2 \text{ mol}$

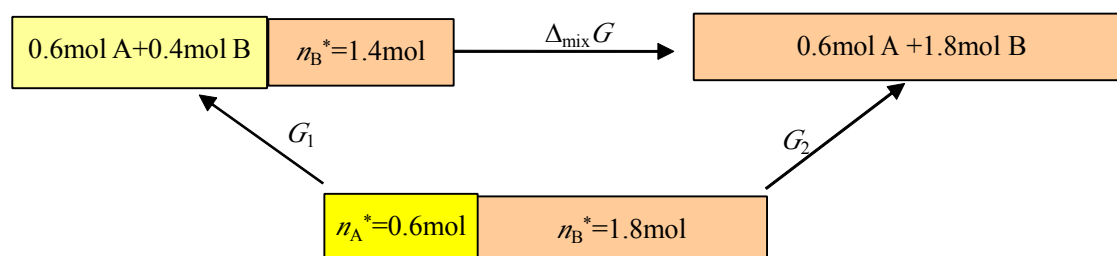
$$(1) V=(1002.93+23.189 \times 0.2+2.197 \times 0.2^{3/2}-0.178 \times 0.2^2) \text{ cm}^3=1007.77 \text{ cm}^3$$

$$(2) V_{B,m}=(\partial V/\partial n_B)_{T,p,n_A} \\ = (23.189+1.5 \times 2.197 \times 0.2^{1/2}-2 \times 0.178 \times 0.2) \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}=24.59 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$(3) V_{A,m}=(V-n_B V_{B,m})/n_A=[(1007.77-0.2 \times 24.59)/(1000/18.02)] \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \\ =18.07 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

*6. 在常压和 30°C 时, 向总量为 1 mol 、组成为 $x_B=0.4$ 的 A、B 液体混合物中加入 1.4 mol 的纯液体 B, 试求过程的 $\Delta_{\text{mix}} V_m$, $\Delta_{\text{mix}} H_m$, $\Delta_{\text{mix}} S_m$, $\Delta_{\text{mix}} G_m$ 。假设 A 和 B 能形成理想液态混合物。

解: 混合过程如下



开始的组成 $n_A=0.6 \text{ mol}$, $n_B=0.4 \text{ mol}$; $x_A=0.6$, $x_B=0.4$;

加入 1.4 mol 后, $n'_A=0.6 \text{ mol}$, $(n_B+n'_B)=1.8 \text{ mol}$; $x'_A=0.6/(1+1.4)=0.25$, $x'_B=1.8/(1+1.4)=0.75$;

理想混合过程, 故 $\Delta_{\text{mix}} V_m=0$, $\Delta_{\text{mix}} H_m=0$;

$$G_1 = n_A \mu_A + n_B \mu_B + n_B' \mu_B^* = n_A(\mu_A^* + RT \ln x_A) + n_B(\mu_B^* + RT \ln x_B) + n_B' \mu_B^*$$

$$G_2 = n_A \mu_A' + (n_B + n_B') \mu_B' = n_A(\mu_A^* + RT \ln x_A') + (n_B + n_B')(\mu_B^* + RT \ln x_B')$$

$$G_2 - G_1 = n_A RT \ln x_A' + (n_B + n_B') RT \ln x_B' - n_A RT \ln x_A - n_B RT \ln x_B$$

$$= RT [n_A \ln x_A' + (n_B + n_B') \ln x_B' - n_A \ln x_A - n_B \ln x_B]$$

$$= 8.315 \times 303.15 \times (0.6 \ln 0.25 + 1.8 \ln 0.75 - 0.6 \ln 0.6 - 0.4 \ln 0.4) \text{ J} = -1705.48 \text{ J}$$

$$\Delta_{\text{mix}} G_m = (G_2 - G_1) / (n_A + n_B + n_B') = -1705.48 \text{ J} / [(0.6 + 0.4 + 1.4) \text{ mol}] = -710.617 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_{\text{mix}} S_m = -\Delta_{\text{mix}} G_m / T = 710.617 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} / 303.15 \text{ K} = 2.344 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

7. 已知苯的沸点为 353.3 K, 摩尔汽化焓为 30.80 kJ · mol⁻¹。试求:

(1) 苯的摩尔沸点升高常数。

(2) 在 100 g 苯中加入 13.76 g 联苯(C₆H₅C₆H₅), 所形成稀溶液的沸点为多少?

解: 设苯, 联苯分别记为 A, B; 则 $M_A = 78.11 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M_B = 154.20 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$;

$$(1) \quad K_b = R(T_b^*)^2 M_A / \Delta_{\text{vap}} H_m^*$$

$$= (8.315 \times 353.3^2 \times 78.11 / 30800) \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= 2.63 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$(2) \quad \Delta T_b = K_b b_B = K_b n_B / m_A = K_b m_B / M_B m_A$$

$$= [2.63 \times 13.76 / (100 \times 154)] \text{ K} = 2.35 \text{ K}$$

$$T = T_b^* + \Delta T_b = 353.3 \text{ K} + 2.35 \text{ K} = 355.65 \text{ K}$$

8. 已知某溶剂的凝固点为 318.2 K, 摩尔质量为 94.10 g · mol⁻¹。在 100 g 该溶剂中加入摩尔质量为 110.1 g · mol⁻¹ 的溶质 0.5550 g, 形成稀溶液后, 测得凝固点为 317.818 K, 试求:

(1) 该溶剂的冰点下降常数 K_f 。

(2) 溶剂的摩尔熔化焓。

解: (1) $\Delta T_f = T_f^* - T_f = 318.2 \text{ K} - 317.818 \text{ K} = 0.382 \text{ K}$

因为 $\Delta T_f = K_f b_B = K_f m_B / M_B m_A$

得 $K_f = \Delta T_f M_B m_A / m_B = (0.382 \times 110.1 \times 0.1 / 0.5550) \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} = 7.58 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$

(2) 由 $K_f = R(T_f^*)^2 M_A / \Delta_{\text{fus}} H_m^*$ 得

$$\Delta_{\text{fus}} H_m^* = R(T_f^*)^2 M_A / K_f = (8.315 \times 318.2^2 \times 94.10 / 7.58) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 1.045 \times 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

9. 两种挥发性液体 A 和 B 混合形成理想液态混合物, 在 298 K 时, 测得溶液上面的蒸汽总压为 5.41 × 10⁴ Pa, 气相中 A 物质的摩尔分数为 0.450, 且已知 $p_A^* = 3.745 \times 10^4 \text{ Pa}$ 。试求在该温度下 (1) 液相组成; (2) 纯 B 的蒸汽压。

说明: 与第 1 题有些类似。

解: 由题意得

$$(1) \quad x_A = p y_A / p_A^* = 5.41 \times 10^4 \text{ Pa} \times 0.450 / (3.745 \times 10^4 \text{ Pa}) = 0.650$$

$$x_B = 1 - x_A = 1 - 0.65 = 0.35$$

$$(2) \quad p_B^* = p y_B / x_B = 5.41 \times 10^4 \text{ Pa} \times (1 - 0.450) / 0.35 = 8.50 \times 10^4 \text{ Pa}$$

10. 苯和甲苯组成的液态混合物可视为理想液态混合物, 在 85 °C、101325 Pa 下, 混合物达到沸腾, 试求刚沸腾时液相及气相组成。已知 85 °C 时, $p_{\text{甲苯}}^* = 46.00 \text{ kPa}$, 苯正常沸点 80.10 °C, 苯的摩尔汽化焓 $\Delta_{\text{vap}} H_m^* = 34.27 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

解: 设苯、甲苯分别记为 A、B, 先求苯在 85 °C 时的饱和蒸气压 p_A^* , 利用克一克方程

$$\ln(p_A^* / 101.325 \text{ kPa}) = -(34270 / 8.315)(1/358.15 - 1/353.25)$$

$$p_A^* = 118.9 \text{ kPa}$$

对于 85 °C 时的混合物, 有

$$p = p_A^* x_A + p_B^* x_B = p_A^* x_A + p_B^* (1 - x_A) = (p_A^* - p_B^*) x_A + p_B^*$$

所以

$$x_A = (p - p_B^*) / (p_A^* - p_B^*) = (101.325 - 46.00) / (118.9 - 46.00) = 0.7589$$

$$y_A = p_A^* x_A / p = 118.9 \times 0.7589 / 101.325 = 0.8905$$

11. 在 293 K 下, 将 6.84 g B 物质溶于 100 g 水中, B 在水中不电离, 测得该稀溶液渗透压为 $4.67 \times 10^5 \text{ Pa}$, 密度为 $1.024 \text{ kg} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。试求 B 物质的摩尔质量 M_B 。

解: 由题意得 $\Pi = CRT = nRT/V = m_B RT / M_B [(m_A + m_B) / \rho]$

$$\begin{aligned} M_B &= \rho m_B RT / [(m_A + m_B) \Pi] = \{1024 \times 6.84 \times 8.315 \times 293 / [(100 + 6.84) \times 4.67 \times 10^5]\} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 342 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

12. 1 kg 纯水中, 溶解不挥发溶质 B 2.22 g, B 在水中不电离, 假设此溶液具有稀溶液性质。已知 B 的摩尔质量为 $111.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, 水的 $K_b = 0.52 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta_{\text{vap}} H_m^* (\text{H}_2\text{O}) = 40.67 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。设 $\Delta_{\text{vap}} H_m^*$ 为常数。试求:

(1) 此溶液 25 °C 的渗透压 Π 。

(2) 此溶液在 25 °C 饱和蒸汽压。

解: $c_B \approx (2.22 / 111) \text{ mol} / \text{dm}^3 = 0.02 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

$$(1) \quad \Pi = c_B RT = (0.02 \times 10^3 \times 8.315 \times 298.15) \text{ Pa} = 49.58 \text{ kPa}$$

(2) 已知水在 100 °C 时的蒸汽压 $p = 101325 \text{ Pa}$, 利用克一克方程可计算 25 °C 时的蒸汽压 p' :

$$\ln(p' / 101325 \text{ Pa}) = -(40670 / 8.315)(1/298.15 - 1/373.15)$$

得 $p' = 3747 \text{ Pa}$

利用拉乌尔定律计算 25℃ 时此水溶液的蒸汽压为

$$p^* = p^*(\text{H}_2\text{O}) = 3747 \text{ Pa} \times (1000/18.02)/(0.02+1000/18.02) = 3746 \text{ Pa}$$

13. 在 101325 Pa 下, 往 1kg 纯水加入 0.2 mol B 和 0.3 mol C 物质, 构成稀溶液, B、C 之间不发生化学反应, 在水中不电离, 且都为非挥发性物质。试求:

(1) 该稀溶液的沸点升高 ΔT_b 。已知水的沸点升高常数 $K_b = 0.52 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(2) 水的摩尔汽化焓 $\Delta_{\text{vap}} H_m^*$ 。

解: (1) $b = (n_B + n_C)/M_A = (0.2 + 0.3) \text{ mol} / 1 \text{ kg} = 0.5 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\Delta T_b = K_b b = (0.5 \times 0.52) \text{ K} = 0.26 \text{ K}$$

(2) 由 $K_b = R(T_b^*)^2 M_A / \Delta_{\text{vap}} H_m^*$ 得

$$\Delta_{\text{vap}} H_m^* = R(T_b^*)^2 M_A / K_b = [8.315 \times (373.15)^2 \times 18.02 \times 10^{-3} / 0.52] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 40.12 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

14. 列出理想气体、理想液态混合物、理想稀溶液、实际溶液各组元化学势表达式。

答:

理想气体: $\mu_B = \mu_B^\ominus + RT \ln(p_B/p^\ominus)$

实际气体: $\mu_B = \mu_B^\ominus + RT \ln(\tilde{p}_B/p^\ominus), \tilde{p}_B = f_B p_B$

理想液态混合物: $\mu_B(l) = \mu_B^\ominus(l) + RT \ln x_B$

理想稀溶液:

(1) 溶剂的化学势 $\mu_A(l) = \mu_A^\ominus(l) + RT \ln x_A$

(2) 溶质的化学势 $\mu_B(l) = \mu_{x,B}^\ominus(l) + RT \ln x_B$

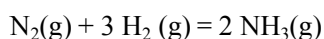
实际溶液: $\mu_B(l) = \mu_B^\ominus(l) + RT \ln a_B$

$$a_B = \gamma_B x_B$$

第四章 化学平衡

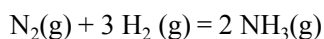
(三) 计算题

1. 利用标准摩尔生成吉布斯函数求合成氨反应



在 298 K 时的 $\Delta_f G_m^\ominus$ 及标准平衡常数 $K^\ominus$ 。已知 $\Delta_f G_m^\ominus \{\text{NH}_3(\text{g}), 298 \text{ K}\} = -16.45 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

解: 在 $p^\ominus$ 时, 稳定单质 N_2 和 H_2 的 $\Delta_f G_m^\ominus$ 为零。



$$\therefore \Delta_r G_m^\ominus = 2 \Delta_f G_m^\ominus \{ \text{NH}_3(\text{g}), 298 \text{ K} \} = -2 \times 16.45 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -32.90 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus$$

$$\therefore \ln K^\ominus = -\Delta_r G_m^\ominus / RT = 32.90 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} / (8.315 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298 \text{ K}) = 13.28$$

$$K^\ominus = 5.854 \times 10^5$$

2. 实验测得反应 $\text{H}_2(\text{g}) + \text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) = \text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$ 在 298 K 时的 $K^\ominus = 5.124 \times 10^{17}$ 。已知 $\Delta_f G_m^\ominus (\text{C}_2\text{H}_4, \text{g}, 298 \text{ K}) = 6.815 \times 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$, 试求 $\Delta_f G_m^\ominus (\text{C}_2\text{H}_6, \text{g}, 298 \text{ K})$ 。

解: $\text{H}_2(\text{g}) + \text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) = \text{C}_2\text{H}_6(\text{g}) \quad K^\ominus = 5.124 \times 10^{17}$

$$\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus = -8.315 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298 \text{ K} \times \ln 5.124 \times 10^{17}$$

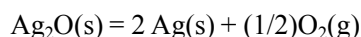
$$= -1.010 \times 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f G_m^\ominus (\text{C}_2\text{H}_6, \text{g}, 298 \text{ K}) = \Delta_r G_m^\ominus + \Delta_f G_m^\ominus (\text{C}_2\text{H}_4, \text{g}, 298 \text{ K}) + \Delta_f G_m^\ominus (\text{H}_2, \text{g}, 298 \text{ K})$$

$$= (-1.010 \times 10^5 + 6.815 \times 10^4 + 0) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = -3.285 \times 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

3. Ag_2O 在 445°C 时的分解压为 $2.097 \times 10^7 \text{ Pa}$, 试求在 445°C 时由 Ag 和 O_2 生成 1 mol Ag_2O 的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 。

解: Ag_2O 在 445°C 时的分解压为 $2.097 \times 10^7 \text{ Pa}$



$$\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus = -8.315 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 718.15 \text{ K} \times \ln (2.097 \times 10^7 / 10^5)^{1/2}$$

$$= -15.96 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

445°C 时反应 $2 \text{Ag}(\text{s}) + (1/2) \text{O}_2(\text{g}) = \text{Ag}_2\text{O}(\text{s})$ 的 $\Delta_r G_m^\ominus = 15.96 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

4. 已知 298 K 时 $\Delta_c H_m^\ominus (\text{C}_2\text{H}_4, \text{g}) = -1411.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta_c H_m^\ominus (\text{C}_2\text{H}_6, \text{g}) = -1559.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,

$\Delta_f H_m^\ominus (\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -285.83 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $S_m^\ominus (\text{C}_2\text{H}_4, \text{g}) = 219.6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, $S_m^\ominus (\text{C}_2\text{H}_6, \text{g}) = 229.6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$,

$S_m^\ominus (\text{H}_2, \text{g}) = 130.68 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

利用上述数据, 求在 1000 K 时反应 $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) = \text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$ 的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 及 $K^\ominus$ 。已知在 298~1000 K 范围内, 反应的平均摩尔热容变 $\Delta_r C_{p,m} = 10.84 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

解: 在 298 K 时



$$\Delta_r H_m^\ominus (298 \text{ K}) = -[\Delta_c H_m^\ominus (\text{C}_2\text{H}_6, \text{g}) - \Delta_c H_m^\ominus (\text{C}_2\text{H}_4, \text{g}) - \Delta_c H_m^\ominus (\text{H}_2, \text{g})]$$

$$= -(-1559.8 + 1411.0 + 285.83) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -137.03 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r S_m^\ominus(298\text{K}) &= S_m^\ominus(\text{C}_2\text{H}_6, \text{g}) - S_m^\ominus(\text{C}_2\text{H}_4, \text{g}) - S_m^\ominus(\text{H}_2, \text{g}) \\ &= (229.6 - 219.6 - 130.68) \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = -120.68 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}1000\text{K 时}, \Delta_r H_m^\ominus(1000\text{K}) &= \Delta_r H_m^\ominus(298\text{K}) + \Delta_r C_{p,m}(T_2 - T_1) \\ &= -137.03 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 10.84 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times (1000\text{K} - 298\text{K}) \\ &= -129.42 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r S_m^\ominus(1000\text{K}) &= \Delta_r S_m^\ominus(298\text{K}) + \Delta_r C_{p,m} \ln(T_2/T_1) \\ &= -120.68 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} + 10.84 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times \ln(1000/298) \\ &= -107.56 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m^\ominus(1000\text{K}) &= \Delta_r H_m^\ominus(1000\text{K}) - T\Delta_r S_m^\ominus(1000\text{K}) \\ &= -129.42 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 1000\text{K} \times 107.56 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -21.86 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\ln K^\ominus = -\Delta_r G_m^\ominus(1000\text{K})/(RT) = -21.86 \times 1000 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} / (8.315 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 1000\text{K}) = 2.629$$

$$K^\ominus = 13.86$$

5. 已知 298 K 时反应 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{g}) = \text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的有关数据如下:

	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{g})$	$\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$
$\Delta_f H_m^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-235.1	52.26	-241.82
$S_m^\ominus / (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	282.7	219.6	188.83

(1) 试求反应在 25°C 时的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 及 $K^\ominus$ 。

(2) 假定 $\Delta_f H_m^\ominus$ 和 $\Delta_f S_m^\ominus$ 不随温度而变, 试估算反应在 300°C 时的 $K^\ominus$ 。

解: (1) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{g}) = \text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$

$$\begin{aligned}\text{在 } 298\text{K 时}, \Delta_r H_m^\ominus(298\text{K}) &= \Delta_f H_m^\ominus(\text{C}_2\text{H}_4, \text{g}) + \Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) - \Delta_f H_m^\ominus(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, \text{g}) \\ &= [52.26 + (-241.82) - (-235.1)] \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 45.54 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r S_m^\ominus(298\text{K}) &= S_m^\ominus(\text{C}_2\text{H}_4, \text{g}) + S_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) - S_m^\ominus(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, \text{g}) \\ &= (219.6 + 188.83 - 282.7) \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 125.73 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m^\ominus(298\text{K}) &= \Delta_r H_m^\ominus(298\text{K}) - T\Delta_r S_m^\ominus(298\text{K}) \\ &= (45.54 \times 1000 - 298\text{K} \times 125.73) \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} = 8.072 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\ln K^\ominus = -\Delta_r G_m^\ominus(298\text{K})/(RT) = -8072 / (8.315 \times 298) = -3.258$$

$$K^\ominus = 0.0385$$

(2) 反应在 300℃ 时, 假定 $\Delta_r H_m^\ominus$ 和 $\Delta_r S_m^\ominus$ 不随温度而变

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m^\ominus(573\text{K}) &= \Delta_r H_m^\ominus(573\text{K}) - T\Delta_r S_m^\ominus(573\text{K}) \\ &= (45.54 - 0.573 \times 125.73) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -26.50 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\ln K^\ominus = -\Delta_r G_m^\ominus(573\text{K})/(RT) = 26500/(573 \times 8.315) = 5.563$$

$$K^\ominus = 260.6$$

6. 对于反应 $\text{CH}_3\text{OH}(\text{g}) = \text{CO}(\text{g}) + 2 \text{H}_2(\text{g})$, 已知数据

物质	$\Delta_f H_m^\ominus(298\text{K})/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$S_m^\ominus(298\text{K})/(\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	$C_{p,m}/(\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$
$\text{CO}(\text{g})$	-110.53	197.67	29.14
$\text{H}_2(\text{g})$	0	130.68	28.82
$\text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$	-200.66	239.81	43.89

试求: (1) 298 K 时反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$, $\Delta_r H_m^\ominus$, $\Delta_r S_m^\ominus$ 值。

(2) 300℃ 时反应的标准平衡常数 $K^\ominus$ 。

解: (1) $\text{CH}_3\text{OH}(\text{g}) = \text{CO}(\text{g}) + 2 \text{H}_2(\text{g})$

在 298K 时,

$$\begin{aligned}\Delta_r H_m^\ominus(298\text{K}) &= \Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}, \text{g}) + 2\Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2, \text{g}) - \Delta_f H_m^\ominus(\text{CH}_3\text{OH}, \text{g}) \\ &= [-110.53 + 0 - (-200.66)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 90.13 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r S_m^\ominus(298\text{K}) &= S_m^\ominus(\text{CO}, \text{g}) + 2S_m^\ominus(\text{H}_2, \text{g}) - S_m^\ominus(\text{CH}_3\text{OH}, \text{g}) \\ &= (197.67 + 2 \times 130.68 - 239.81) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 219.22 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m^\ominus(298\text{K}) &= \Delta_r H_m^\ominus(298\text{K}) - T\Delta_r S_m^\ominus(298\text{K}) \\ &= (90130 - 298 \times 219.22) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 24.80 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ \Delta_r C_{p,m} &= C_{p,m}(\text{CO}, \text{g}) + 2C_{p,m}(\text{H}_2, \text{g}) - C_{p,m}(\text{CH}_3\text{OH}, \text{g}) \\ &= (29.14 + 2 \times 28.82 - 43.89) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 42.89 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

假定 $\Delta_r C_{p,m}$ 在这个温度范围内变化不大

$$\begin{aligned}\Delta_r H_m^\ominus(573\text{K}) &= \Delta_r H_m^\ominus(298\text{K}) + \Delta_r C_{p,m}(T_2 - T_1) = 90.13 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 42.89 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times (573 - 298) \text{ K} \\ &= 101.925 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r S_m^\ominus(573\text{K}) &= \Delta_r S_m^\ominus(298\text{K}) + \Delta_r C_{p,m} \ln(T_2/T_1) \\ &= [219.22 + 42.89 \ln(573/298)] \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 247.26 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus(573\text{K}) = \Delta_r H_m^\ominus(573\text{K}) - T_2 \Delta_r S_m^\ominus(573\text{K})$$

$$= (101925 - 573 \times 247.26) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = -39.75 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

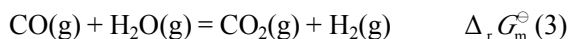
$$\ln K^\ominus = -\Delta_r G_m^\ominus(573\text{K})/(RT) = 39750/(8.315 \times 573) = 8.343$$

$$K^\ominus = 4201$$

7. 已知在某一温度下, 下列反应的



试求在相同温度下反应 $\text{CO(g)} + \text{H}_2\text{O(g)} = \text{CO}_2\text{(g)} + \text{H}_2\text{(g)}$ 的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 。

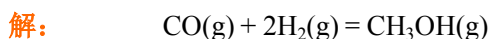


$$\Delta_r G_m^\ominus(3) = (1/2)[\Delta_r G_m^\ominus(1) - \Delta_r G_m^\ominus(2)] = (1/2)(-514.21 + 457.23) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -28.49 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

8. 已知在 25°C 时 CO(g) 和 $\text{CH}_3\text{OH(g)}$ 的标准摩尔生成焓分别为 $-110.53 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 及 $-200.66 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,

CO(g) , $\text{H}_2\text{(g)}$, $\text{CH}_3\text{OH(g)}$ 的标准摩尔熵 $S_m^\ominus(298 \text{ K})$ 分别为 197.67 、 130.68 、 $239.81 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。又知 25°C 甲醇的饱和蒸气压为 $1.658 \times 10^4 \text{ Pa}$, 标准摩尔汽化焓为 $38.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 视蒸气为理想气体(数据用不上!)。

试求 25°C 时反应 $\text{CO(g)} + 2\text{H}_2\text{(g)} = \text{CH}_3\text{OH(g)}$ 的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 及 $K^\ominus$ 。



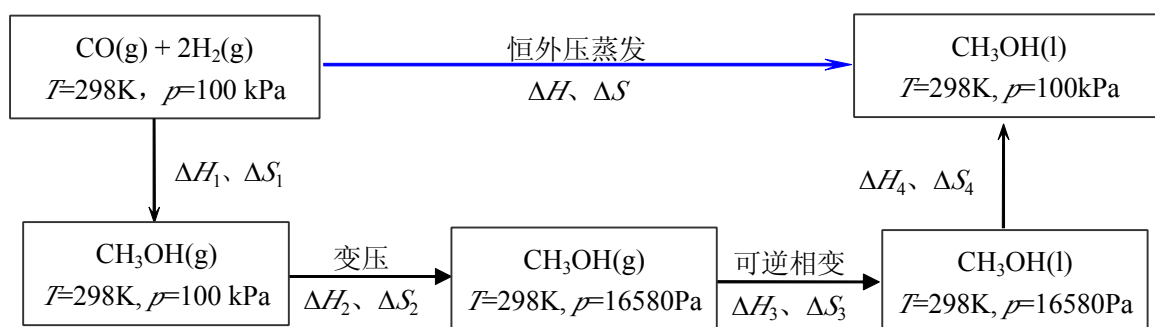
$$\Delta_r H_m^\ominus = (-200.66 + 110.53 - 2 \times 0) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -90.13 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_m^\ominus = (239.81 - 197.67 - 2 \times 130.68) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = -219.22 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T\Delta_r S_m^\ominus = [-90.13 - 298.15 \times (-0.21922)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -24.77 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$K^\ominus = \exp(-\Delta_r G_m^\ominus/RT) = \exp[24770/(8.315 \times 298.15)] = 2.184 \times 10^4$$

注意: 题目改为求 25°C 时反应 $\text{CO(g)} + 2\text{H}_2\text{(g)} = \text{CH}_3\text{OH(l)}$ 的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 及 $K^\ominus$ 时题目后面提供的数据方能用上。这时的计算思路如下:



$$\Delta H_1 = \Delta_r H_m^\ominus = -90.13 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \Delta H_2 = 0, \Delta H_3 = \Delta H_{\text{相变}} = 38.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \Delta H_4 = 0$$

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 = (-90.13 + 0 + 38.0 + 0) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -52.13 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \Delta S &= \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 + \Delta S_4 = (-219.22 + 8.315 \times \ln(100/16.58) + 38000/298.15 + 0) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -76.826 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T \Delta_r S_m^\ominus = [-52.13 - 298.15 \times (-0.076826)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -29.224 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$K^\ominus = \exp(-\Delta_r G_m^\ominus / RT) = \exp[29224 / (8.315 \times 298.15)] = 1.317 \times 10^5$$

9. 设反应 $\text{C}_2\text{H}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) = \text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$ 为理想气体反应, 已知 298 K 时的数据:

物质	$\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})$	$\text{H}_2(\text{g})$	$\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$
$\Delta_f G_m^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	209.2	0	68.15
$\Delta_c H_m^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-1299.6	-285.83	-1411.0

(1) 求 298 K 下该反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 和 $K^\ominus$ 。

(2) 设反应 $\Delta_r C_{p,m} = 0$, 试导出 $\ln K^\ominus$ 与 T 的关系式。

解: (1) $\text{C}_2\text{H}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) = \text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$

$$\begin{aligned} \Delta_r G_m^\ominus (298\text{K}) &= \Delta_f G_m^\ominus (\text{C}_2\text{H}_4, \text{g}) - \Delta_f G_m^\ominus (\text{H}_2, \text{g}) - \Delta_f G_m^\ominus (\text{C}_2\text{H}_2, \text{g}) \\ &= (68.15 - 0 - 209.2) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -141.05 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$K^\ominus = \exp(-\Delta_r G_m^\ominus / RT) = \exp[141050 / (8.315 \times 298)] = 5.269 \times 10^{24}$$

(2) 反应 $\Delta_r C_{p,m} = 0$, 则 $\Delta_r H_m^\ominus$ 不变

$$\begin{aligned} \Delta_r H_m^\ominus &= -[\Delta_c H_m^\ominus (\text{C}_2\text{H}_4, \text{g}) - \Delta_c H_m^\ominus (\text{H}_2, \text{g}) - \Delta_c H_m^\ominus (\text{C}_2\text{H}_2, \text{g})] \\ &= -[(-1411.0) - (-285.83) - (-1299.6)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -174.43 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\ln K^\ominus = -\Delta_r H_m^\ominus / RT + C$$

把 $T=298\text{K}$, $K^\ominus = 5.305 \times 10^{24}$ 代入上式, 得 $C = -13.473$

$$\ln K^\ominus = -(-174.43 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) / (8.315 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times T) - 13.473$$

$$= 2.098 \times 10^4 (\text{K}/T) - 13.473$$

或者根据 $\Delta_r C_{p,m} = 0$, $\Delta_r H_m^\ominus$ 和 $\Delta_r S_m^\ominus$ 与 T 无关, 利用 298K 时的数据得

$$\begin{aligned}\Delta_r S_m^\ominus &= (\Delta_r H_m^\ominus - \Delta_r G_m^\ominus) / T = [(-174.43 + 141.05) \times 1000 / 298] \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -112.01 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

再利用 $\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T \Delta_r S_m^\ominus$, 得

$$\ln K^\ominus = (-\Delta_r H_m^\ominus / RT) + \Delta_r S_m^\ominus / R = (-174430 / 8.315)(\text{K}/T) - 112010 / 8.315 = 2.098 \times 10^4 (\text{K}/T) - 13.471$$

10. 已知反应 $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$ 在 973 K 时 $K^\ominus = 0.71$ 。试判此反应在下列条件下自发进行的方向(视为理想气体反应系统)。

(1) 系统中各组分的分压都为 $1 \times 10^5 \text{ Pa}$ 。

(2) 系统中 $p(\text{CO}) = 1 \times 10^6 \text{ Pa}$, $p(\text{H}_2\text{O}) = 5 \times 10^5 \text{ Pa}$, $p(\text{CO}_2) = p(\text{H}_2) = 1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ 。

解: (1) $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$

$$K^\ominus = K_p = 0.71$$

$$J_p = p(\text{CO}_2) \cdot p(\text{H}_2) / p(\text{CO}) \cdot p(\text{H}_2\text{O}) = 1$$

$J_p > K^\ominus$, 则反应向反应物方向自发进行

(2) $J_p = p(\text{CO}_2) \cdot p(\text{H}_2) / p(\text{CO}) \cdot p(\text{H}_2\text{O}) = 1.0 \times 10^5 \times 1.0 \times 10^5 / (1 \times 10^6 \times 5 \times 10^5) = 0.02$

$J_p < K^\ominus$, 则反应能自发向右进行

11. 已知反应 $\text{Cu}(\text{s}) + (1/2) \text{O}_2(\text{g}) = \text{CuO}(\text{s})$ 在 298 K 时, $\Delta_r G_m^\ominus = 130 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 试判别在 298 K 下, 氧气的压力为 $2 \times 10^5 \text{ Pa}$, 时能否形成 $\text{CuO}(\text{s})$?

解: $\text{Cu}(\text{s}) + (1/2) \text{O}_2(\text{g}) = \text{CuO}(\text{s})$

$$\begin{aligned}\Delta_r G &= \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln J_p = 130 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 8.315 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298 \text{ K} \times \ln(2 \times 10^5 / 10^5)^{-1/2} \\ &= 129.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} > 0\end{aligned}$$

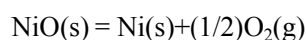
反应不能进行。

12. $\text{NiO}(\text{s})$ 分解反应为 $\text{NiO}(\text{s}) = \text{Ni}(\text{s}) + (1/2) \text{O}_2(\text{g})$, 已知 $\Delta_r G_m^\ominus (\text{NiO}, \text{s}, 298\text{K}) = -216.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(1) 求 25°C 时 $\text{NiO}(\text{s})$ 的分解压力。

(2) 纯 $\text{Ni}(\text{s})$ 在 25°C、100 kPa 的空气中能否被氧化? (空气含氧 21%)

解: (1) 分解压力是 $\Delta_r G_m = 0$ 时的压力



$$\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus = -\Delta_r G_m^\ominus (\text{NiO}, \text{s}, 298\text{K}) = 216.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\ln K^\ominus = -216.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} / (8.315 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298 \text{ K}) = -87.29$$

$$K^\ominus = (p/p^\ominus)_e^{1/2} = 1.232 \times 10^{-38}$$

$$p_e = 1.517 \times 10^{-71} \text{ Pa}$$

$$(2) p(\text{O}_2) = 0.21 \times 10^5 \text{ Pa}$$

$$J_p = (0.21 \times 10^5 / 10^5)^{1/2} = 0.447$$

$J_p \gg K^\ominus$, 逆向反应能进行, 即 Ni(s) 能被空气氧化

13. 反应 $2 \text{CH}_3\text{OH}(\text{g}) = 2 \text{H}_2(\text{g}) + \text{HCOOCH}_3(\text{g})$ 的恒压方程为 $\ln K^\ominus = 7254(\text{K}/T) - 12.50$ 。

试求: (1) 该反应的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 。(2) 该反应在 300 K 时的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 。

解: (1) $2 \text{CH}_3\text{OH}(\text{g}) = 2 \text{H}_2(\text{g}) + \text{HCOOCH}_3(\text{g})$

$$\ln K^\ominus = 7254(\text{K}/T) - 12.50$$

根据 van't Hoff 方程得

$$\Delta_r H_m^\ominus = RT^2 \text{d} \ln K^\ominus / \text{d} T = -7254 \text{ K} \times 8.315 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = -60.32 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$(2) \ln K^\ominus = 7254/300 - 12.50 = 11.68$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus = -8.315 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 300 \text{ K} \times 11.68 = -29.14 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

14. $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$ 加热至 700 K 时, 蒸气总压为 $6.08 \times 10^5 \text{ Pa}$, 加热至 732 K 时, 总压为 $1.115 \times 10^6 \text{ Pa}$ 。假设反应 $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s}) = \text{NH}_3(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g})$ 的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 和 $\Delta_r S_m^\ominus$ 与温度无关, 试求该反应 732 K 时的 $K^\ominus$ 、 $\Delta_r H_m^\ominus$ 、 $\Delta_r S_m^\ominus$ 。

解: $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s}) = \text{NH}_3(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g})$

732 K 时, 总压为 $1.115 \times 10^6 \text{ Pa}$

$$p(\text{NH}_3) = p(\text{HCl}) = 5.575 \times 10^5 \text{ Pa}$$

$$K^\ominus(732 \text{ K}) = 5.575 \times 10^5 \times 5.575 \times 10^5 / (10^5 \times 10^5) = 31.08$$

700 K 时, 蒸气总压为 $6.08 \times 10^5 \text{ Pa}$

$$K^\ominus(700 \text{ K}) = 3.04 \times 10^5 \times 3.04 \times 10^5 / (10^5 \times 10^5) = 9.242$$

$$\ln [K^\ominus(732 \text{ K}) / K^\ominus(700 \text{ K})] = (\Delta_r H_m^\ominus / R) [(1/T_1) - (1/T_2)]$$

$$\Delta_r H_m^\ominus = [700 \times 732 \times 8.315 \times \ln(31.08/9.242) / 32] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 161.48 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus(732 \text{ K}) = -RT \ln K^\ominus(732 \text{ K}) = -8.315 \times 732 \times \ln 31.08 = -20.92 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_m^\ominus = [\Delta_r H_m^\ominus - \Delta_r G_m^\ominus(732 \text{ K})] / T = [(161.48 + 20.92) / 732] \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= 249.2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

15. 反应 $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}(\text{g}) = (\text{CH}_3)_2\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$ 在 457.4 K 时的 $K^\ominus = 0.36$, 在 298 K 时的 $\Delta_r H_m^\ominus = 61.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 反应的 $\Delta_r C_{p,m} = 4.0 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(1) 试导出 $\ln K^\ominus$ 与 T 的关系式。

(2) 500 K 时反应的 $K^\ominus$ 。

解: (1) $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}(\text{g}) = (\text{CH}_3)_2\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$

在 T 时, $\Delta_r H_m^\ominus = 61.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + \Delta_r C_{p,m}(T - 298 \text{ K})$

$$= 61500 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} + 4.0 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}(T - 298 \text{ K})$$

$$\text{d} \ln K^\ominus / \text{d} T = \Delta_r H_m^\ominus / R T^2 = (60308 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} + 4.0 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} T) / R T^2$$

不定积分得 $\ln K^\ominus = -7252.9(\text{K}/T) + 0.48106 \ln(T/\text{K}) + C$

将 457.4 K 时的 $K^\ominus = 0.36$ 代入得 $C = 11.888$

$$\ln K^\ominus = -7252.9(\text{K}/T) + 0.48106 \ln(T/\text{K}) + 11.888$$

(2) 将 $T = 500 \text{ K}$ 代入上式得 $\ln K^\ominus = -7252.9/500 + 0.48106 \ln(500) + 11.888 = 0.3718$

$$K^\ominus = 1.450$$

16. 已知反应 $\text{ZnO}(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g}) = \text{Zn}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的 $\Delta_r G_m^\ominus / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) = 232000 - 160(T/\text{K})$, 液态 Zn 的蒸汽压

方程为 $\lg(p/p^\ominus) = -6164(\text{K}/T) + 5.22$ 。在 800 K 时, 把 $\text{H}_2(\text{g})$ 通入盛有 $\text{ZnO}(\text{s})$ 和 $\text{Zn}(\text{l})$ 的密闭容器中, 试求:

(1) 反应的 $\Delta_r S_m^\ominus$ 。

(2) 反应的转折温度。

(3) 800 K 达成平衡时 $\text{H}_2(\text{g})$ 和 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 两种气体物质的量比 $n(\text{H}_2)/n(\text{H}_2\text{O})$ 。

解: (1) $\text{ZnO}(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g}) = \text{Zn}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$

$$\Delta_r G_m^\ominus / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) = 232000 - 160(T/\text{K})$$

根据热力学基本方程 $\text{d}G = -S\text{d}T + V\text{d}p$, 恒压时 $\text{d}G = -S\text{d}T$, 对恒压恒温的反应过程量有

$$\text{d} \Delta_r G_m^\ominus = -\Delta_r S_m^\ominus \text{d}T$$

故有 $\Delta_r S_m^\ominus = -\left(\frac{\partial \Delta_r G_m^\ominus}{\partial T}\right)_p = 160 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

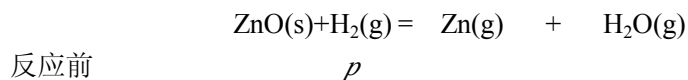
(2) $\Delta_r G_m^\ominus = 0$ 时的 T 为反应的转折温度

$$T = 232000 \text{ K} / 160 = 1450 \text{ K}$$

(3) Zn 的蒸汽压方程为 $\lg(p/p^\ominus) = -6164(\text{K}/T) + 5.22$

800 K 时, $p(\text{Zn}, \text{g}) = 10^{-6164/800 + 5.22} p^\ominus = 327.34 \text{ Pa}$

设反应前压力为 p , $\text{H}_2(\text{g})$ 的转化率为 x , 由于反应存在 $\text{Zn}(\text{l})$, $\text{Zn}(\text{g})$ 的蒸汽压保持不变, 故恒容时有



反应后 $p(1-x)$ 327.34Pa px

$$K^{\ominus} = (327.4/10^5) x/(1-x)$$

$$\Delta_r G_m^{\ominus} / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) = 232000 - 160(T/\text{K}) = 232000 - 160 \times 800 = 104000$$

$$K^{\ominus} = \exp(-\Delta_r G_m^{\ominus} / RT) = \exp[-104000 / (8.315 \times 800)] = 1.622 \times 10^{-7}$$

代入得 $(1-x)/x = 2.018 \times 10^4$

$$n(\text{H}_2)/n(\text{H}_2\text{O}) = (1-x)/x = 2.018 \times 10^4$$

17. 反应 $\text{SO}_2(\text{g}) + (1/2) \text{O}_2(\text{g}) = \text{SO}_3(\text{g})$ 的 $\Delta_r G_m^{\ominus} / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) = -94600 + 89.6(T/\text{K})$ 。若要使最初气相组成为 6% SO_2 及 12% O_2 在标准压力下能转变 90% 的温度应为多少?

解: 在标准压力下, 反应前后的分压如下

	$\text{SO}_2(\text{g}) +$	$(1/2) \text{O}_2(\text{g})$	$=$	$\text{SO}_3(\text{g})$
反应前	6000Pa	12000Pa		
反应后	600Pa	9300Pa		5400Pa

$$K^{\ominus} = \frac{(5400/10^5)}{(600/10^5)(9300/10^5)^{1/2}} = 29.51$$

$$\Delta_r G_m^{\ominus}(T) = -RT \ln K^{\ominus} = -8.315 \times \ln 29.51 \times T = -28.14T$$

代入 $\Delta_r G_m^{\ominus} / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) = -94600 + 89.6(T/\text{K}) = -28.14T$

得出 $T = 803.5\text{K}$

18. 反应 $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g}) = 3\text{FeO}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的恒压方程为 $\lg K^{\ominus} = -3378(\text{K}/T) + 3.648$, 而反应 $\text{FeO}(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g}) = \text{Fe}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的恒压方程为 $\lg K^{\ominus} = -748(\text{K}/T) + 0.578$ 。试求反应 $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) + 4\text{H}_2(\text{g}) = 3\text{Fe}(\text{s}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 在 1073 K 时达到平衡的气相组成。

解: $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g}) = 3\text{FeO}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ (1)

$\text{FeO}(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g}) = \text{Fe}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ (2)

$\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) + 4\text{H}_2(\text{g}) = 3\text{Fe}(\text{s}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ (3)

故有 (3) = (1) + 3 × (2) 即 $K_3^{\ominus} = K_1^{\ominus} (K_2^{\ominus})^3$

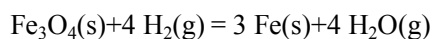
$$\lg K_1^{\ominus} = -3378(\text{K}/T) + 3.648 = -3378/1073 + 3.648 = 0.4998$$

$$\lg K_2^{\ominus} = -748(\text{K}/T) + 0.578 = -748/1073 + 0.578 = -0.1191$$

$$\lg K_3^{\ominus} = \lg K_1^{\ominus} + 3 \lg K_2^{\ominus} = 0.4998 - 3 \times 0.1191 = 0.1425$$

$$K_3^{\ominus} = 1.388$$

设原有 1 mol H_2 , 反应生成 α mol 的 H_2O



$$\begin{array}{lcl}
 \text{反应前} & 1 & \\
 \text{反应后} & 1-\alpha & \alpha \\
 p(\text{H}_2) = (1-\alpha)p, & p(\text{H}_2\text{O}) = \alpha p & \\
 K_3^\ominus = [\alpha p(1-\alpha)p]^4 = [\alpha(1-\alpha)]^4 = 1.388 & & \\
 p(\text{H}_2\text{O})/p(\text{H}_2) = \alpha/(1-\alpha) = 1.085 & & \\
 x(\text{H}_2\text{O}) = 1.085/(1.085+1) = 52.04\% & & \\
 x(\text{H}_2) = 47.96\% & &
 \end{array}$$

19. 在 $1.013 p^\ominus$, 60°C 时 $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ 有 50% 的解离, 100°C 时有 79% 解离, 试求 $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ 解离反应 $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) = 2\text{NO}_2(\text{g})$ 在两种温度下的标准平衡常数以及解离焓 $\Delta_r H_m^\ominus$ 。

解: 设反应有 1mol, 且有 α mol 解离时

$$\begin{array}{lcl}
 & \text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) = 2\text{NO}_2(\text{g}) & \\
 \text{反应前} & 1 & \\
 \text{反应后} & 1-\alpha & 2\alpha \quad \text{总量: } (1+\alpha)\text{mol} \\
 K^\ominus = (2\alpha)^2/(1-\alpha)p/[(1+\alpha)p^\ominus] = 4\alpha^2 p/(1-\alpha^2)p^\ominus & &
 \end{array}$$

在 $1.013 p^\ominus$, 60°C 时 $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ 有 50% 的解离时, 将 $\alpha=0.5$, $p=1.013p^\ominus$ 代入得 $K_1^\ominus = 1.351$

100°C 时有 79% 解离, $\alpha=0.79$, 代入得 $K_2^\ominus = 6.727$

$$\ln(K_2^\ominus/K_1^\ominus) = (\Delta_r H_m^\ominus/R)[(1/T_1) - (1/T_2)]$$

$$\ln(6.727/1.351) = (\Delta_r H_m^\ominus/8.315)[(1/333.15) - (1/373.15)]$$

解得 $\Delta_r H_m^\ominus = 41.48 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

20. 反应 $\text{PCl}_5(\text{g}) = \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$ 在 200°C 时 $K^\ominus = 0.308$ 。试求 200°C 及 10^6 Pa 时 $\text{PCl}_5(\text{g})$ 的解离度?

解: 设反应前有 1mol PCl_5 , 反应的解离度为 α

$$\begin{array}{lcl}
 & \text{PCl}_5(\text{g}) = \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) & \\
 \text{反应前} & 1 & \\
 \text{反应后} & 1-\alpha & \alpha \quad \alpha \quad \text{总量: } (1+\alpha)\text{mol} \\
 K^\ominus = [\alpha^2/(1-\alpha)]\{p/[(1+\alpha)p^\ominus]\} = [\alpha^2/(1-\alpha^2)] \times 10^6/10^5 = 0.308 & &
 \end{array}$$

解得 $\alpha = 0.173$

21. 已知反应 $\text{A}(\text{g}) = 2\text{B}(\text{g})$ 在 298 K 时 $\Delta_r G_m^\ominus = 4.75 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

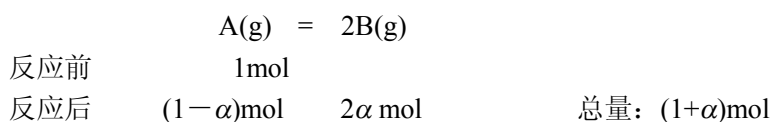
(1) 反应开始时只有 A, 求在 298 K 、 100 kPa 下 A(g) 的解离度?

(2) 当温度不变时, 总压增至 1000 kPa , 求 A(g) 的解离度?

(3) 总压为 100 kPa , 当原料气中 A(g) 与惰性气体的摩尔比为 1:2 开始时, 求 A 的解离度?

(4) 解释(2)、(3)的计算结果。

解: (1) 反应开始时只有 A, 设有 1mol A, 在 298 K 、 100 kPa 下 A(g) 的解离度为 α



$$K^\ominus = [(2\alpha)^2/(1-\alpha)] \{p/[(1+\alpha)p^\ominus]\} = 4\alpha^2/(1-\alpha^2)$$

298 K 时 $\Delta_r G_m^\ominus = 4.75 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$K^\ominus = \exp(-\Delta_r G_m^\ominus / RT) = \exp[-4750/(8.315 \times 298)] = 0.1471$$

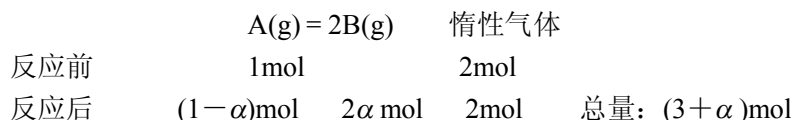
代入得 $\alpha = 0.1883$

(2) 设有 1 mol A, 在 298 K、1000 kPa 下 A(g) 的解离度为 α

$$K^\ominus = [(2\alpha)^2/(1-\alpha)] \{p/[(1+\alpha)p^\ominus]\} = 4\alpha^2/(1-\alpha^2) = 0.1471$$

解得 $\alpha = 0.06053$

(3) 设有 1 mol A, 2 mol 的惰性气体, 在 100 kPa 下 A(g) 的解离度为 α



$$K^\ominus = [(2\alpha)^2/(1-\alpha)] \{p/[(3+\alpha)p^\ominus]\} = 4\alpha^2/[(1-\alpha)(3+\alpha)] = 0.1471$$

$$4.1471\alpha^2 + 0.2942\alpha - 0.4413 = 0$$

解得 $\alpha = 0.2927$

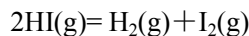
(4) 温度一定时, 对气相分子数增加的恒容反应 $\sum \nu_B(g) > 0$, 总压增大, 解离度减小; 增加惰性气体的量, 相当于降低总压, 解离度增大。

22. 若在抽空的容器中放入足够量的固体碘化铵, 并加热到 402.5°C, 开始仅有等摩尔的 $\text{NH}_3(\text{g})$ 和 $\text{H}_2(\text{g})$ 生成, 并且压力在 $9.40 \times 10^4 \text{ Pa}$ 时停留一定时间保持不变, 但碘化氢会渐渐地解离为 $\text{H}_2(\text{g})$ 和 $\text{I}_2(\text{g})$ 。已知 402.5°C 时纯 $\text{HI}(\text{g})$ 的解离度为 21.5%, 若容器中一直有 $\text{NH}_4\text{I}(\text{s})$ 存在, 试求最后的平衡压力?

解: 反应在压力为 $9.40 \times 10^4 \text{ Pa}$ 时停留一定时间保持不变, 说明达到平衡



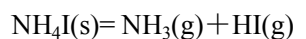
$$K_1^\ominus = [p(\text{NH}_3)/p^\ominus][p(\text{HI})/p^\ominus] = (4.70 \times 10^4)^2 / (10^5)^2 = 0.2209$$



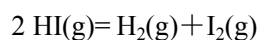
设反应前有 1 mol HI, 则反应后有 0.785 mol HI, 0.1075 mol H_2 , 0.1075 mol I_2 , 总量为 1 mol

$$K_2^\ominus = (0.1075^2 / 0.785^2) = 0.01875$$

设平衡系统 H_2 和 I_2 的分压为 y , NH_3 的为 x , 则 HI 的为 $(x-2y)$, 总压为 $2x$



$$x \quad x-2y$$



$$x-2y \quad y \quad y$$

$$K_1^\ominus = x(x-2y)/p^{\ominus 2} = 0.2209$$

$$K_2^\ominus = y^2/(x-2y)^2 = 0.01875$$

解得 $p=0.1075x$, $x=0.5305 \times 10^5 \text{ Pa}$

最后的平衡压力为 $2x=1.061 \times 10^5 \text{ Pa}$

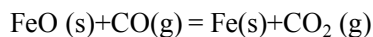
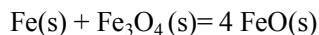
第五章 相平衡

一、选择题

1 (D)

2 (C) 不考虑氮的氧化物时物种数 $S=3$, 因每增加一个氮的氧化物物种, 则多一个化学平衡式而相互抵消, 所以 $C=S-R-R'=3-0-0=3$ 。

3 (D) 5 个物种存在两个独立的化学平衡:



所以 $R=2$, $C=S-R-R'=5-2-0=3$

$P=4$ (3 个固相, 1 个气相)

$F=C-P+2=3-4+2=1$

4(C) 三个平衡只有二个是独立的, 所以 $C=S-R-R'=5-2-0=3$

5 (A) 在单相区, 系统的组成点和相点是一致的。

6 (B) 当温度略高于低共熔温度时, 不会产生固体, 温度又较低, 故应选低共熔点所对应的组成。

7 (A) 从水的 $p-T$ 相图可知, 熔化曲线上 $dp/dT < 0$, 即压力升高, 熔点降低。

8 (B)

9 (A) 按 Raoult 定律计算出水的分压为 $p_A = p_A^* x_A = 3.565 \text{ kPa} \times 0.8 = 2.852 \text{ kPa} < 3 \text{ kPa}$, 所以为正偏差

10 (A) 恒沸混合物不是化合物, 其组成随压力而变, 只有在压力固定时组成才一定, 且沸腾时其气液组成相同。

二、填空题

1. 2, 3

$\because S=6, R=4, R'=0 \therefore C=6-4-0=2$

$\because F=C-P+1=3-P=0 \therefore P=3$

2. 5, 4

三组分系统 $F=C-P+2=5-P$, 最多相数时 $F=0$ 故 $P=5$; 最多自由度时 $P=1$ 故 $F=4$ 。

3. $H=\Delta_3 H - \Delta_2 H = 50.81 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 44.82 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 5.99 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

4. 在室温下空气中存在饱和的水蒸气, 被抽入空调机后因温度下降而处于过饱和, 所以会凝结成水

滴出。

5. 大于, 相同。

说明, 本定律不用死记, 只要知道最大正偏差或最大负偏差的相图的形状便可回答。

6. 最高(低)恒沸点, 恒沸混合物, 压力。一个纯组分, 另一个为恒沸混合物。

7. 低于

8. 低共熔点, 低共熔混合物。

9. 液相线或凝固点曲线; 固相线或熔点曲线。

10. 热分析法, 溶解度法。

三. 计算题:

$$1. (1) S=1, C=1, P=2, F=C+2-P=1+2-2=1$$

$$(2) S=4, R=1, R=2, C=S-R-R=4-1-2=1, P=2, F=C+2-P=1+2-2=1$$

$$(3) S=4, R=1, R=1, C=S-R-R=4-1-1=2, P=3, F=C+2-P=2+2-3=1$$

$$(4) S=4, R=1, R=0, C=S-R-R=4-1-0=3, P=3, F=C+2-P=3+2-3=2$$

$$(5) S=4, R=1, R=2, C=S-R-R=4-1-2=1, P=2, F=C+1-P=2+1-3=0$$

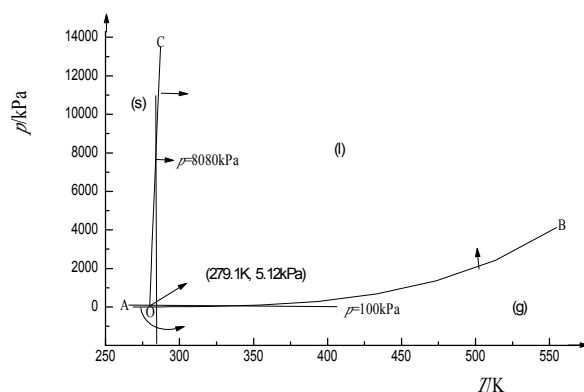
$$(6) S=3, R=0, R=0, C=S-R-R=3-0-0=3, P=2, F=C+1-P=3+1-2=2$$

2. (1) 压力恒定时 $F=C-P+1$ 。系统中除 H_2O 及 Na_2CO_3 外, 尚有三种水合物, 虽然物种数为 5, 但每增加一种水合物相应就相应多了一个化学反应式, 故组分数不变, $C=2$ 。平衡共存的最多相数 $P=C-F+1=2-0+1=3$ 。

(2) 根据水合物相图的特征, 与 $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s})$ 共存的固体只能是 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s})$, 所以这一相是 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 。

(3) 压力和温度恒定时 $F=C-P+0$ 。 $C=2$, 若 $F=0$, $P=2$ 。最多有二相平衡共存, 今已指定水蒸气为其中一相, 故共存的水合物最多只能有一种。

3. (1) 环己烷 $p-T$ 相图如下。各区域和曲线的意义见图。



环己烷的相图

O 点: 环己烷的气、液、固三相平衡点。

(1) 在恒定 $p=100\text{kPa}$ 时, 降温冷却的状态变化如下:

410K(气体) $\xrightarrow{\text{气体}}$ 354K(气液平衡, 露点) $\xrightarrow{\text{液体}}$ 280K(液固平衡, 凝固点)
 $\xrightarrow{\text{固体}}$ 250K(固体)

(2) 在恒定 $T=285\text{K}$ 时, 加压后的状态变化如下

1kPa(气体) $\xrightarrow{\text{气体}}$ 7kPa(气液平衡, 露点) $\xrightarrow{\text{液体}}$ 8080kPa(液固平衡, 凝固点)
 $\xrightarrow{\text{固体}}$ 11000kPa(固体)

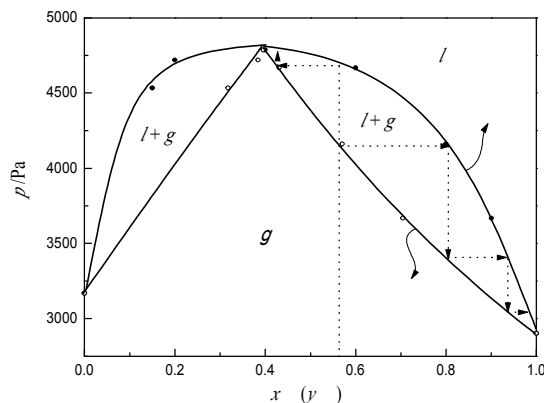
$$4. \quad y_A = p_A/p = p_A^* x_A / (p_A^* x_A + p_B^* x_B) = 30 \times (1-0.70) / [30 \times (1-0.70) + 50 \times 0.70] = 0.205$$

$$5. \quad \alpha = p/p^* = p_{\text{总}}/p_1^* = [50 \text{ kPa} \times (1-0.5)] / 20 \text{ kPa} = 1.25$$

6. (1) 根据题目所给条件, 可计算丙醇在气相中的组成 $y_{\text{丙醇}} = p_{\text{丙醇}}/p_{\text{总}}$, 结果列于下表:

$x_{\text{丙醇}}$	0	0.05	0.20	0.40	0.60	0.80	0.90	1.00
$y_{\text{丙醇}}$	0	0.3176	0.3842	0.3955	0.4314	0.5704	0.7045	1.0000
$p_{\text{总}}/\text{Pa}$	3168	4533	4719	4786	2653	4160	3668	2901

利用表中数据, 可做出 $p_{\text{总}}$ 与液相组成 $x_{\text{丙醇}}$ 关系曲线和 $p_{\text{总}}$ 与气相组成 $y_{\text{丙醇}}$ 关系曲线, 即压力-组成图。



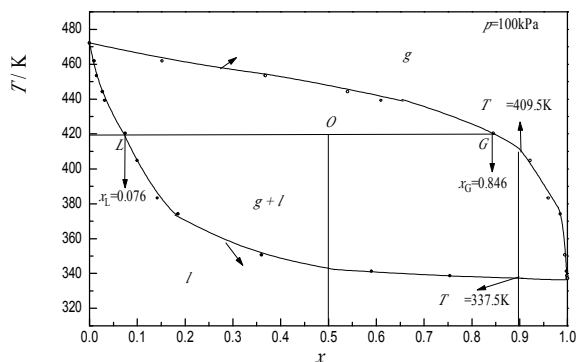
水—丙醇系统的压力—组成相图

(2) 从图中可知道, 精馏时, 气相将得到含丙醇摩尔分数为 0.4 的恒沸混合物, 液相得到丙醇。

$$(3) \quad a = p_{\text{丙醇}} / p_{\text{丙醇}}^* = 1813 \text{ Pa} / 2901 \text{ Pa} = 0.6250$$

$$\gamma = a / x_{\text{丙醇}} = 0.6250 / 0.2 = 3.125$$

7. (1) 相图如下, 各区域和线的意义已表明在图中。

乙烯乙二醇—甲醇系统在 $p=100\text{kPa}$ 下的温度—组成相图

(2) 从图上找出组成为 $x_{\text{甲醇}}=0.9$ 的系统泡点为 337.5K;

(3) 从图上找出组成为 $y_{\text{甲醇}}=0.9$ 的系统露点为 409.5K;

(4) 420K 气—液平衡时甲醇在气相的组成 $y_G=0.846$, 在液相为 $x_L=0.076$ 。

(5) 甲醇(B)的摩尔质量为 32g, 乙烯乙二醇(A)的摩尔质量为 88g, 故系统中

$$n_A = 88000 \text{ g} / (88 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}) = 1000 \text{ mol}$$

$$n_B = 32000 \text{ g} / (32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}) = 1000 \text{ mol}$$

$$x_B = n_B / (n_A + n_B) = 0.5$$

设在液相和气相中的总量分别为 n_L 和 n_G , 根据杠杆原理可得:

$$n_L \overline{OL} = n_G \overline{OG}, \text{ 即 } n_L (0.5 - 0.076) = n_G (0.846 - 0.5)$$

和 $n_L + n_G = 2000 \text{ mol}$

解得: $n_L = 899 \text{ mol}$, $n_G = 1101 \text{ mol}$ 。

因此,在液体中: 甲醇的量 $n_{L, \text{甲醇}} = x_L \times n_L = 0.076 \times 899 \text{ mol} = 68.3 \text{ mol}$,

甲醇的质量 $m_{L, \text{甲醇}} = n_{L, \text{甲醇}} M_{\text{甲醇}} = 68.3 \text{ mol} \times 32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 2.19 \text{ kg}$,

乙烯乙二醇的量 $n_{L, \text{二醇}} = (1 - x_L) \times n_L = (1 - 0.076) \times 899 \text{ mol} = 831 \text{ mol}$,

乙烯乙二醇的质量 $m_{L, \text{二醇}} = n_{L, \text{二醇}} M_{\text{二醇}} = 831 \text{ mol} \times 88 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 73.13 \text{ kg}$,

总质量 $m_L = m_{L, \text{甲醇}} + m_{L, \text{二醇}} = 2.19 \text{ kg} + 73.13 \text{ kg} = 75.32 \text{ kg}$ 。

在气相中各组分的含量可按液相含量类似的计算方法求得,但更快的方法是利用各组分的总量已知来求取,即甲醇的量 $n_{g, \text{甲醇}} = n_{\text{甲醇}} - n_{L, \text{甲醇}} = (1000 - 68.3) \text{ mol} = 931.7 \text{ mol}$,

甲醇的质量 $m_{g, \text{甲醇}} = m_{\text{甲醇}} - m_{L, \text{甲醇}} = (32 - 2.19) \text{ kg} = 29.81 \text{ kg}$,

乙烯乙二醇的量 $n_{g, \text{二醇}} = n_{\text{二醇}} - n_{L, \text{二醇}} = (1000 - 831) \text{ mol} = 169 \text{ mol}$,

乙烯乙二醇的质量 $m_{g, \text{二醇}} = m_{\text{二醇}} - m_{L, \text{二醇}} = (88 - 73.10) \text{ kg} = 14.90 \text{ kg}$ 。

总质量 $m_g = m_{g, \text{甲醇}} + m_{g, \text{二醇}} = 29.81 \text{ kg} + 14.90 \text{ kg} = 44.71 \text{ kg}$ 。

各相中的总质量亦可采用平均分子量计算:

液相: $\overline{M}_L = x_{\text{甲醇}} M_{\text{甲醇}} + (1 - x_{\text{甲醇}}) M_{\text{二醇}} = (0.076 \times 32 + 0.924 \times 88) \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 83.744 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

$m_L = \overline{M}_L \times n_L = 83.744 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times 899 \text{ mol} = 75.29 \text{ kg}$

在气相中的总质量 $m_G = m_{\text{总}} - m_L = (32 + 88) \text{ kg} - 75.29 \text{ kg} = 44.71 \text{ kg}$ 。

8. (1) 根据表中数据,可绘出乙醇—乙酸乙酯的 $t-x(y)$ 相图如下。

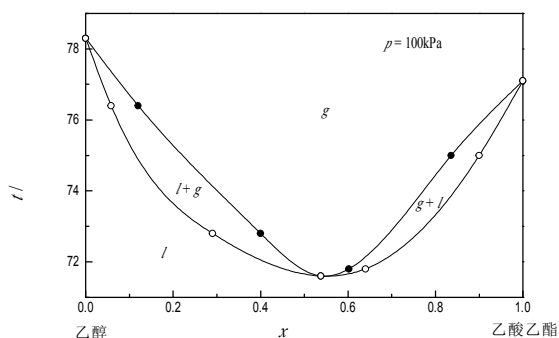


图 5-18 乙醇—乙酸乙酯的 $t-x(y)$ 相图

根据相图特点,纯乙醇和纯乙酸乙酯的混合物在精馏塔中只能得到一个纯组分,另一个为恒沸混合物。

9. (1) 恒压下得温度—溶解度曲线图如下:

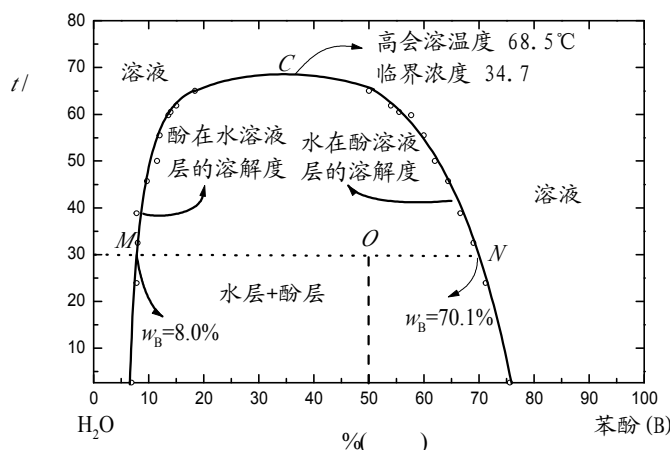


图 5—19 水—苯酚系统的溶解度曲线图

(2) 高会溶温度 68.5°C; 临界浓度 34.7%。

(3) 在室温 30°C 时将 1kg 水和 1kg 苯酚混合, 总质量 $m=2\text{kg}$, 平衡后如图中 O 点, 分为水层 M 点(含酚 8.0%)和苯酚层 N 点(含酚 70.1%)。

$$\text{其中水层的质量} = \frac{NO}{NM} \times m = \frac{70.1-50}{70.1-8.0} \times 2\text{kg} = 0.647\text{kg}$$

$$\text{酚层的质量} = 2\text{kg} - 0.647\text{kg} = 1.353\text{kg}$$

因此, 水层中, 酚的质量 $= 0.647\text{kg} \times 8.0\% = 0.052\text{kg}$

$$\text{水的质量} = 0.647\text{kg} \times 92.0\% = 0.595\text{kg}$$

$$\text{酚层中, 酚的质量} = 1.353\text{kg} \times 70.1\% = 0.948\text{kg}$$

$$\text{水的质量} = 1.353\text{kg} \times 29.9\% = 0.405\text{kg}$$

(4) 达平衡后, 新系统点 O 含酚 33.3%, 总的质量 $m'=3\text{kg}$, 水层和酚层相点不变。

$$\text{其中水层的质量} = \frac{NO'}{NM} \times m' = \frac{70.1-33.3}{70.1-8.0} \times 3\text{kg} = 1.778\text{kg}$$

$$\text{酚层的质量} = 3\text{kg} - 1.778\text{kg} = 1.222\text{kg}$$

因此, 水层中, 酚的质量 $= 1.778\text{kg} \times 8.0\% = 0.142\text{kg}$

$$\text{水的质量} = 1.778\text{kg} \times 92.0\% = 1.636\text{kg}$$

$$\text{酚层中, 酚的质量} = 1.222\text{kg} \times 70.1\% = 0.857\text{kg}$$

$$\text{水的质量} = 1.222\text{kg} \times 29.9\% = 0.365\text{kg}$$

10. (1) $y_{\text{氯苯}} = p_{\text{氯苯}}/p = 29\text{ kPa}/100\text{ kPa} = 0.29$

(2) 氯苯的摩尔质量为 $M=112.5\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, 水的为 $18\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, 因此蒸出 1000 kg 氯苯所需的水量为

$$W_{\text{氯苯}}/M_{\text{氯苯}} : W_{\text{水}}/M_{\text{水}} = y_{\text{氯苯}} : (1 - y_{\text{氯苯}})$$

$$W_{\text{水}} = M_{\text{水}} \times \frac{W_{\text{氯苯}}}{M_{\text{氯苯}}} \times \frac{(1 - y_{\text{氯苯}})}{y_{\text{氯苯}}} = \left[18 \times \frac{1000}{112.5} \times \frac{(1 - 0.29)}{0.29} \right] \text{kg} = 392\text{ kg}$$

11. (1) 根据题目所给数据, 画出 Mg—Si 系统的相图如下。其中, 镁—硅之间形成的化合物含硅 37%, 可算出原子数之比为

$$\text{Mg: Si} = \frac{63}{24.3} : \frac{37}{28.1} = 1.97:1 \approx 2:1$$

故化合物的化学式为 MgSi_2 , 在相图中用 E 表示。

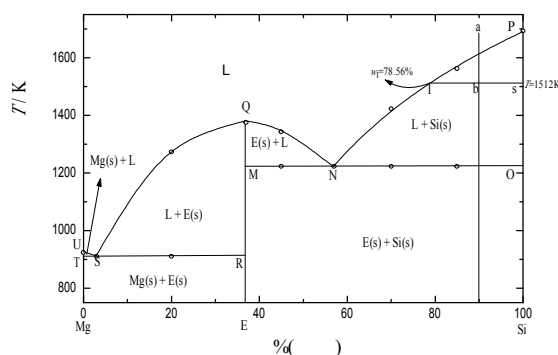


图 5-21 Mg—Si 二组分系统的温度—组成相图

(2) 含有 90% (质量) 硅的溶液冷却到 1512K 时, 液相含硅 78.56%, 固相为纯硅。设液相的质量为 m_L , 固相的质量 m_s , 根据杠杆规则:

$$m_s \times sb = m_L \times bl \quad \text{即} \quad m_s \times sb = (m - m_s) \times bl$$

所以固相的质量为:

$$m_s = m \times (bl/sl) = 5\text{kg} \times [(0.90 - 0.7856) / (1 - 0.7856)] = 2.67 \text{ kg}$$

液相的质量为:

$$m_L = m - m_s = 5\text{kg} - 2.67 \text{ kg} = 2.33 \text{ kg}$$

其中硅的质量为 $m_{\text{Si}, L} = m_L \times 0.7856 = 1.83 \text{ kg}$,

镁的含量为 $m_{\text{Mg}, L} = m_L - m_s = 2.33\text{kg} - 1.83\text{kg} = 0.50 \text{ kg}$ 。

12. 利用凝固点降低公式

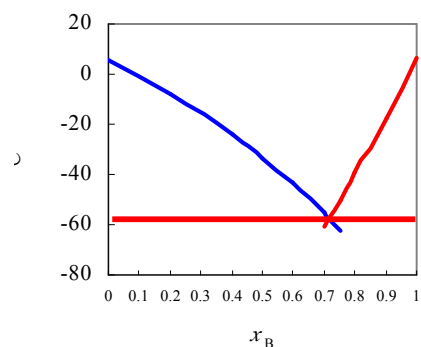
$$\ln x_A = (\Delta_{\text{fus}} H_{\text{m}, A}^* / R)(1/T_f^* - 1/T_f)$$

可计算苯(A)和环己烷(B)的凝固点与环己烷含量 x_B 的关系见下表

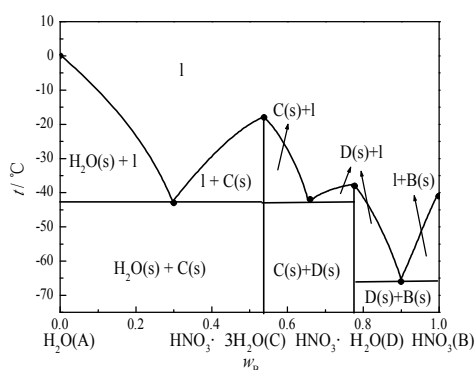
x_B	0	0.2	0.4	0.5	0.6	0.7	0.715	0.75
$t_{f,A}/^\circ\text{C}$	5.50	-8.28	-24.15	-33.26	-43.54	-55.56	-57.58	-62.55
x_B	0.7	0.715	0.75	0.8	0.9	1		
$t_{f,B}/^\circ\text{C}$	-60.49	-57.41	-50.14	-39.51	-17.25	6.60		

利用上述数据可作 $t-x_B$ 相图, 见右。

从图中可知, 两条曲线的交点组成为 0.715, 熔点为 -55.5°C , 与实验值有一定的差别。主要原因是 $\Delta_{\text{fus}}H_m^\circ$ 不完全为常数。



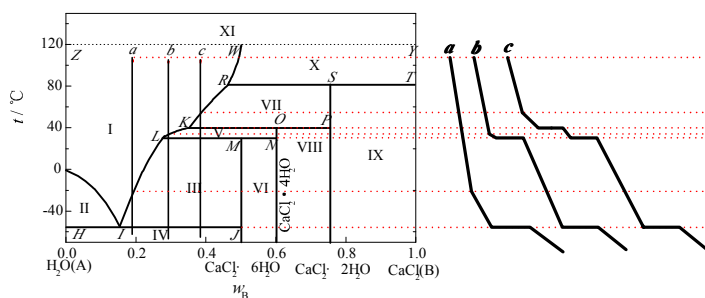
13. 相图草图和各区相态见图。



14. (1) 将溶液加热浓缩到 $w(\text{NaI}) > w_K$ 且温度高于 t_K 时结晶, 可得无水盐。(2) 将溶液加热浓缩到 $w_K > w(\text{NaI}) > w_H$ 时结晶, 可得二水盐。

15. (1) 各相区和三相线的相态列入下表($C=\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $D=\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $E=\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$):

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
l	A(s)+l	l+C(s)	A(s)+C(s)	l+D(s)	C(s)+D(s)	l+E(s)	D(s)+E(s)
IX	X	XI	<i>HIJ</i>	<i>LMN</i>	<i>KOP</i>	<i>RST</i>	<i>ZWY</i>
E(s)+B(s)	l+B(s)	g+B(s)	A(s)+l+C(s)	l+C(s)+D(s)	l+D(s)+E(s)	l+E(s)+B(s)	l+g+B(s)



(2)

(3) 将 CaCl_2 水溶液加热浓缩到即将结晶时冷却且温度保持高于 t_R 即可得到无水 CaCl_2 。

16. 各相区和三相线的相态列入下表($A=\text{MnO}$, $B=\text{磷石英}$, $C=2\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$, $D=\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$, $E=\text{白硅石}$):

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
---	----	-----	----	---	----	-----	------

I	A(s)+I	A(s)+C(s)	C(s)+I	C(s)+D(s)	I+D(s)	D(s)+B(s)	I+B(s)
IX	X	XI	FGH	IJK	LMN	RS	TUV
I+ E(s)	$I_1 + I_2$	I+E(s)	A(s)+C(s)+I	C(s)+I+ D(s)	I+D(s)+B(s)	I+ B(s)+E(s)	$I_1 + I_2 + E(s)$

17. 本相图比较特殊。上部相当于完全互溶的固液系统相图，中部相当于固体部分互溶的液固系统相图，下部形状很怪。各区域的相态和自由度 ($F=C-P+1=3-P$) 如下表:

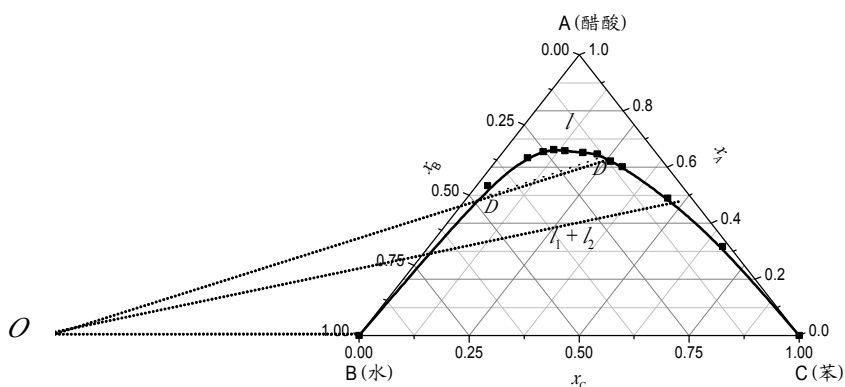
相区	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
相态	L	α	β	$\alpha+L$	$\beta+L$	$\alpha_1+\alpha_2$	$\alpha+\beta$	$\alpha+Zn(s)$
自由度	2	2	2	1	1	1	1	1

表中 α , β 表示不同的固溶体, 而 α_1 , α_2 表示固溶体 α 分成两相。

三相线自由度为 $F=C+1-P=3-P=0$, 对应相态如下表:

三相线	HIJ	DEF	EFG
相态	$\alpha+\beta+L$	$\alpha_1+\alpha_2+\beta$	$\alpha+\beta+Zn(s)$

18. (1) 相图和相态见下图, 单相区 $F=C-P=3-1=2$, 两相区 $F=C-P=3-2=1$ 。



(2) 平衡时两液相的相点连结线如 DD 称为“结线”。对本题两液相中醋酸的相对含量不同, 结线并不与底边 (CB) 平行, 各结线处外延与底边延线相交与一点 O 。

19. 若混合物为固体, 可采用加热熔化, 然后在控温下部分凝固, 固相可能为纯组分或某一成分比例增大, 液相相应另一组分比例增大, 不断重复熔化-凝固过程, 可得到纯物质。若混合物为液体, 采用加热到沸腾进行精馏, 除形成恒沸混合物系统外, 可分离得到纯组分。对于气相混合物, 可采用冷凝的方法分离得到纯物质。

第六章 化学动力学

(三)计算题

1. 293K时, 敌敌畏在酸性介质中水解反应的速率常数为 0.01127d^{-1} 。若敌敌畏水解为一级反应, 试求其水解反应的半衰期。

$$\text{解: } t_{1/2} = \ln 2 / k = 0.6931 / 0.01127\text{d}^{-1} = 61.5\text{d}$$

2. 某人工放射性元素放出 α 粒子的半衰期为15h。求该试样分解速率常数和分解80%所需的时间。

$$\text{解: 放射性元素分解为一级反应, } k = \ln 2 / t_{1/2} = 0.6931 / 15\text{h} = 0.04621\text{h}^{-1}$$

$$t = -\ln(1-x) / k = -\ln(1-0.8) / 0.04621\text{h}^{-1} = 34.83\text{h}$$

二级反应规律

3. 某溶液含有 NaOH 和 $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, 浓度均为 $0.0100\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。在308.2K时, 反应经 600s 后有 55.0% 的分解。已知该皂化反应为二级反应。在该温下, 计算:

(1) 反应速率常数?

(2) 1200s能分解多少?

(3) 分解50.0%的时间?

$$\text{解: (1) 反应为 } \text{NaOH} + \text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$$

该反应为二级且初浓度相同, 故有 $-dc_A/dt = kc_A^2$, $c_A = c_{A0}(1-x)$, 积分后得

$$k = (1/t)(1/c_A - 1/c_{A0}) = x/tc_{A0}(1-x) = 0.550 / [600\text{s} \times 0.0100\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \times (1-0.550)]$$

$$= 0.204\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$(2) \quad x = 1 / (1 + 1/ktc_{A0}) = 1 / [1 + 1 / (0.204\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \times 1200\text{s} \times 0.0100\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})]$$

$$= 0.710 = 71.0\%$$

$$(3) \quad t_{1/2} = 1 / kc_{A0} = 1 / (0.204\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \times 0.0100\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}) = 490\text{s}$$

4. 溶液反应 $\text{A} + 2\text{B} \rightarrow 2\text{C} + 2\text{D}$ 的速率方程为 $-dc_B/dt = kc_A c_B$ 。20℃下, 反应开始时只有两反应物, 其初浓度分别为 $0.01\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 和 $0.02\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 反应26h后, 测定 $c_B = 0.01562\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 试求 k 。

解: 因为 $c_{B,0} = 2c_{A,0}$, 所以 $c_B = 2c_A$, 代入速率方程得

$$-dc_B/dt = (k/2)c_B^2$$

移项积分后得

$$k = 2(1/c_B - 1/c_{B,0})/t = [2(1/0.01562 - 1/0.02)/26]\text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{h}^{-1} = 1.078\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$$

5. 某二级反应 $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C} + \text{D}$ 的初速率为 $0.10\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$, 初浓度均为 $0.1\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 试求 k 。

解: 速率 $v = kc_A c_B = kc_A^2$

$$k = v_0 / c_{A,0}^2 = 0.10\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1} / (0.1\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})^2 = 10\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

6. 某零级反应 $\text{A} \rightarrow \text{C} + \text{D}$ 开始时只有反应物且浓度为 $0.1\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 反应600s后反应物的浓度变为

0.05 mol · dm⁻³, 试求速率常数 k 和反应的完成时间。

解: 零级反应 $c_A = c_{A,0} - kt$

$$k = (c_{A,0} - c_A) / t = (0.10 - 0.05) \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} / 600 \text{ s} = 8.333 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$t = c_{A,0} / k = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} / (8.333 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}) = 1200 \text{ s}$$

7. 一种反应 $A + 2B \rightarrow C$ 的速率方程为 $-dc_A/dt = kc_A c_B^2$ 。在某温度下, 反应按化学计量比进行。试推导出 A 的浓度与时间的关系式并求反应的半衰期。

解: $c_B = 2c_A$, 代入速率方程得

$$-dc_A/dt = kc_A c_B^2 = 4kc_A^3$$

积分得

$$(c_A^{-2} - c_{A,0}^{-2}) / 2 = 4kt$$

即

$$(c_A^{-2} - c_{A,0}^{-2}) = 8kt$$

半衰期

$$t_{1/2} = [(c_{A,0}/2)^{-2} - c_{A,0}^{-2}] / 8k = 3/8kc_{A,0}^2$$

以下求级数: 4 题

8. 硝酰胺 NO_2NH_2 在缓冲溶液中分解的反应 $\text{NO}_2\text{NH}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}$, 实验得到如下规律: (1) 恒温下, 在硝酰胺溶液上方固定体积时, 用测定 N_2O 气体的分压 p 来研究该分解反应, 得到关系式 $\lg [p_\infty / (p_\infty - p)] = k't$, 其中 p_∞ 为硝酰胺分解完全时的分压。(2) 改变缓冲溶液的 pH 进行实验, 得到直线关系 $\lg t_{1/2} = \lg(0.693/k) - \text{pH}$ 。试求该反应速率的微分式。

解: (1) 恒容时, 硝酰胺的分解量与 N_2O 分压成正比。因为开始时没有 N_2O , $p_0 = 0$, 根据实验结果 $\lg [p_\infty / (p_\infty - p)] = k't$, 即有 $\lg [(p_\infty - p_0) / (p_\infty - p)] = k't$, 此式为一级反应式 $\lg (p_{A,0} / p_A) = k't$, 故反应对硝酰胺为 1 级反应;

(2) 根据实验结果: $\lg t_{1/2} = \lg(0.693/k) - \text{pH} = \lg(0.693/k) + \lg \alpha(\text{H}^+)$, 即 $t_{1/2} = 0.693 / [k\alpha(\text{H}^+)]$, 准一级速率常数 $k' = k\alpha(\text{H}^+)$, 可知反应对 $\alpha(\text{H}^+)$ 为负 1 级反应, 故反应速率的微分方程应为

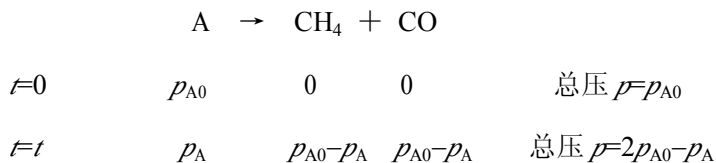
$$v = k\alpha(\text{NO}_2\text{NH}_2)\alpha(\text{H}^+)^{-1}$$

9. 乙醛热分解 $\text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}$ 是不可逆反应, 在 518°C 和恒容下的实验结果见下表

初始压力(纯乙醛)	0.400 kPa	0.200 kPa
100 秒后系统总压	0.500 kPa	0.229 kPa

试求乙醛分解反应的级数和速率常数。

解: 设甲醛为 A, 因为是恒温恒容反应, 可用压力代替浓度进行有关计算。



所以 $p_{\text{A}}=2p_{\text{A}0}-p$

反应级数可用多种方法求解。比较简单的是积分法。假设级数 $n=1$,

则 $k=\ln(p_{\text{A}0}/p_{\text{A}})/t=\ln[p_{\text{A}0}/(2p_{\text{A}0}-p)]/t$

代入数据:

$$k_1=\ln[0.400/(2 \times 0.400-0.500)]/100\text{s}=0.00288\text{s}^{-1}$$

$$k_2=\ln[0.200/(2 \times 0.200-0.229)]/100\text{s}=0.00157\text{s}^{-1}$$

速率常数相差太大, 可否定为一级反应。

假设为二级反应, 则 $k=(p_{\text{A}}^{-1}-p_{\text{A}0}^{-1})/t$

代入数据得:

$$k_1=[(2 \times 0.400-0.500)^{-1}-0.400^{-1}]\text{kPa}^{-1}/100\text{s}=0.00833\text{kPa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$k_2=[(2 \times 0.200-0.229)^{-1}-0.200^{-1}]\text{kPa}^{-1}/100\text{s}=0.00848\text{kPa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

速率常数非常接近, 所以可认为是二级反应。

速率常数取平均值 $k=(k_1+k_2)/2=0.00841\text{kPa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

10. 反应物A在某温度下反应时的浓度与时间关系见下表

t/h	0	4	8	12	16
$c_{\text{A}}/(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$	0.500	0.480	0.326	0.222	0.151

(1) 用微分法和半衰期法分别求反应级数。

(2) 计算反应速率常数。

解: 一级, 0.0963h^{-1}

11. 已知反应 $\text{A} + 2\text{B} \rightarrow \text{C}$ 的速率方程为 $v=k c_{\text{A}}^{\alpha} c_{\text{B}}^{\beta}$ 。在某温度下, 反应速率与浓度的关系见下表:

$c_{\text{A},0}/(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$	$c_{\text{B},0}/(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$	$v_0/(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1})$
0.1	0.1	0.001
0.1	0.2	0.002
0.2	0.1	0.004

试求反应级数和速率常数。

解: 将实验数据代入速率方程可得

$$0.001 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1} = k(0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3})^\alpha (0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3})^\beta$$

$$0.002 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1} = k(0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3})^\alpha (0.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3})^\beta$$

$$0.004 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1} = k(0.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3})^\alpha (0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3})^\beta$$

得

$$\alpha = 2, \beta = 1, k = 1 \text{ dm}^6 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$$

活化能($k \sim T$): 7题

12. 某化合物的分解是一级反应, 其反应活化能 $E_a = 163.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。已知 427K 时该反应速率常数 $k = 4.3 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, 现在要控制此反应在 20 分钟内转化率达到 80%, 试问反应温度应为多少?

解: 已知 $T_1 = 427 \text{ K}$ 时 $k_1 = 4.3 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, $E_a = 163.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。求 T_2 , 需先计算

$$k_2 = -\ln(1-x)/t = -\ln(1-0.80)/1200 \text{ s} = 0.001341 \text{ s}^{-1}$$

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

$$\ln \frac{0.001341 \text{ s}^{-1}}{0.043 \text{ s}^{-1}} = \frac{163.3 \times 1000 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.315 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}} \left(\frac{1}{427 \text{ K}} - \frac{1}{T_2} \right)$$

得 $T_2 = 397 \text{ K}$

13. 在一恒容均相反应系统中, 某化合物 A 分解 50% 所需时间与初始压力成反比。在不同初始压力和温度下, 测得分解反应的半衰期见下表:

T / K	967	1030
$p_{A,0} / \text{kPa}$	39.20	48.00
$t_{1/2} / \text{s}$	1520	212

(1) 求反应的级数和活化能。

(2) 求初压为 60.00 kPa、温度为 1000 K 时反应的半衰期。

解: (1) 反应的半衰期与起始压力(即浓度)成反比, 说明反应为二级反应。对于二级反应, 速率常数与半衰期的关系式为 $k = 1/(t_{1/2} p_{A,0})$

$$T_1 = 967 \text{ K}, k_1 = 1/(1520 \text{ s} \times 39.20 \text{ kPa}) = 1.678 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1} \cdot \text{kPa}^{-1}$$

$$T_2 = 1030 \text{ K}, k_2 = 1/(212 \text{ s} \times 48.00 \text{ kPa}) = 9.827 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1} \cdot \text{kPa}^{-1}$$

反应的活化能为

$$E_a = \frac{RT_1 T_2}{T_1 - T_2} \ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{8.315 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 967 \text{ K} \times 1030 \text{ K}}{967 \text{ K} - 1030 \text{ K}} \ln \frac{1.678 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1} \cdot \text{kPa}^{-1}}{9.827 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1} \cdot \text{kPa}^{-1}} = 232.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

准确的算法: 使用浓度为单位的速率常数计算活化能。

$$k_1 = 1/(t_{1/2} c_{A,0}) = RT_1/(t_{1/2} p_{A,0}) = [8.315 \times 967/(1520 \times 39200)] \text{ s}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$=1.350 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$k_2 = [8.315 \times 1030 / (212 \times 48000)] \text{ s}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = 8.416 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$E_a = \frac{RT_1 T_2}{T_1 - T_2} \ln \frac{k_1}{k_2} = \left(\frac{8.315 \times 967 \times 1030}{967 - 1030} \ln \frac{1.350 \times 10^{-4}}{8.416 \times 10^{-4}} \right) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 240.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(2) 先求 1000K 时的速率常数

$$k = k_1 \exp\left[-\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1}\right)\right] = 1.678 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1} \cdot \text{kPa}^{-1} \times \exp\left[-\frac{232.4 \times 1000 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.315 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}}\left(\frac{1}{1000 \text{ K}} - \frac{1}{967 \text{ K}}\right)\right]$$

$$= 4.355 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1} \cdot \text{kPa}^{-1}$$

$$t_{1/2} = 1/(kp_{A,0}) = 1/(4.354 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1} \cdot \text{kPa}^{-1} \times 60.00 \text{ kPa}) = 382.7 \text{ s}$$

准确的算法:

$$k = k_1 \exp\left[-\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1}\right)\right] = 1.350 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \times \exp\left[-\frac{240.6 \times 1000}{8.315}\left(\frac{1}{1000} - \frac{1}{967}\right)\right]$$

$$= 3.624 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

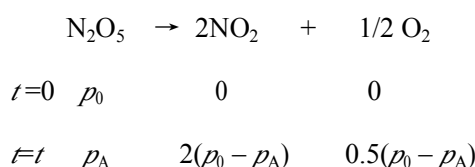
$$t_{1/2} = RT/(kp_{A,0}) = [8.315 \times 1000 / (3.624 \times 10^{-4} \times 60000)] \text{ s} = 382.4 \text{ s}$$

14. 在 433K 时气相反应 $\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 2\text{NO}_2 + (1/2)\text{O}_2$ 是一级反应。

(1) 在恒容容器中最初引入纯的 N_2O_5 , 3 秒钟后容器压力增大一倍, 求此时 N_2O_5 的分解分数和速率常数。

(2) 若在同样容器中改变温度在 T_2 下进行, 3 秒钟后容器的压力增大到最初的 1.5 倍, 已知活化能是 103 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。试求温度 T_2 及反应的半衰期。

解: (1) 设 A 表示 N_2O_5 , 对于恒容反应, 可直接用分压处理



可得: $p_{\text{总}} = 0.5(5p_0 - 3p_A)$

当 $p_{\text{总}} = 2p_0$ 时, $p_A = p_0/3$,

A 的分解率 $x_A = (p_0 - p_A)/p_0 = 66.7\%$

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{p_0}{p_A} = \frac{1}{3 \text{ s}} \ln \frac{p_0}{(p_0/3)} = 0.366 \text{ s}^{-1}$$

(2) 当 $p_{\text{总}} = 1.5p_0$ 时, 可得 $p_A = 2p_0/3$,

$$k_2 = (1/t) \ln(p_0/p_A) = (1/3 \text{ s}) \ln[p_0/(2p_0/3)] = 0.135 \text{ s}^{-1}$$

得 $t_{1/2} = \ln 2 / k_2 = (\ln 2) / 0.135 \text{ s}^{-1} = 5.13 \text{ s}$

$$\text{由 } \ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \text{ 代入数据: } \ln \frac{0.135 \text{ s}^{-1}}{0.366 \text{ s}^{-1}} = -\frac{103000 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.315 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{433 \text{ K}}\right)$$

得 $T_2 = 418.4 \text{ K}$ 。

15. 某药物分解30%即为失效。若放置在3℃的冰箱中保质期为两年,某人购回此新药物,因故在室温(25℃)下搁置了两周,试通过计算说明此药物是否已经失效?已知该药物分解百分数与初始浓度无关,且分解活化能 E_a 为130.0 kJ·mol⁻¹。

解: 由于该药物分解百分数与初浓度无关,故分解反应为一级反应。

$$\text{反应时间 } t = \frac{1}{k} \ln \frac{1}{1-x_A}, \quad \text{现 } x_A \text{ 相同, 故 } \frac{t_1}{t_2} = \frac{k_2}{k_1}$$

$$\text{根据阿累尼乌斯公式有 } \ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\text{有 } \frac{t_1}{t_2} = \frac{k_2}{k_1} = \exp \left[-\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \right]$$

$$t_2 = t_1 \exp \left[\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \right] = 730 \text{天} \times \exp \left[\frac{130 \times 10^3 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.315 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}} \left(\frac{1}{298.2 \text{K}} - \frac{1}{276.2 \text{K}} \right) \right]$$

$$= 11.2 \text{天} < \text{两周}, \quad \text{故药物已失效。}$$

亦可利用速率常数与转化率的公式先计算出

$$k_1 = \frac{1}{t_1} \ln \frac{1}{1-x_A} = \frac{1}{730 \text{天}} \ln \frac{1}{1-0.30} = 4.886 \times 10^{-4} \text{天}^{-1},$$

再用阿氏公式计算出

$$\begin{aligned} k_2 &= k_1 \exp \left[-\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \right] \\ &= 4.886 \times 10^{-4} \text{天}^{-1} \times \exp \left[-\frac{130000 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.315 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}} \left(\frac{1}{298.2 \text{K}} - \frac{1}{276.2 \text{K}} \right) \right] \\ &= 0.03181 \text{天}^{-1}, \end{aligned}$$

$$\text{进而计算出 } t_2 = \frac{1}{k_2} \ln \frac{1}{1-x_A} = \frac{1}{0.03181 \text{天}^{-1}} \ln \frac{1}{1-0.30} = 11.2 \text{天}。$$

16. 反应 $4A(g) \rightarrow C(g) + 6D(g)$ 在不同温度下的总压与时间的关系如下

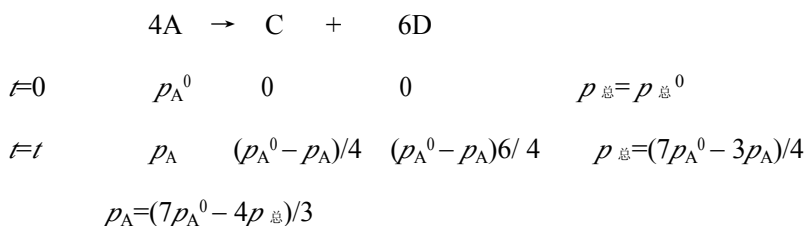
t/min			
$p_{\text{总}}/\text{kPa}$	0	40	80
T/K			
950	13.33	20.00	22.22
1000	13.33	21.47	22.99

反应开始时只有 A。计算:

(1) 反应级数和速率常数。

(2) 反应的活化能及 800K 时的速率常数。

解: (1)



用尝试法, 假设反应为一级时计算的速率常数 $k = \ln(p_A^0/p_A) / t$ 列于下表:

T	k_1 / s^{-1}	k_2 / s^{-1}	$k_{\text{平}} / \text{s}^{-1}$
950K	0.02747	0.02752	0.02749
1000K	0.04209	0.0421	0.04209

由计算结果可知, 同温下的速率常数非常接近, 故可肯定为一级反应, 平均速率常数已列于表中。

$$(2) E_a = [RT'T' / (T' - T)] \ln(k'/k)$$

$$= [8.315 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 950 \text{ K} \times 1000 \text{ K} / (1000 \text{ K} - 950 \text{ K})] \ln(0.04209 \text{ s}^{-1} / 0.02749 \text{ s}^{-1})$$

$$= 67.30 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$T''=800\text{K}$ 时,

$$k'' = k \exp[-E_a(1/T'' - 1/T)/R]$$

$$= 0.02749 \text{ s}^{-1} \times \exp[-67300 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} (1/800 \text{ K} - 1/950 \text{ K}) / 8.315 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}]$$

$$= 5.564 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

17. 在一定温度下, 反应 $2A(g) \rightarrow 2B(g) + C(g)$ 的半衰期 $t_{1/2}$ 与 A 的起始压力 p_0 成反比。已知开始时只有 A, 其它数据如下

$t / ^\circ\text{C}$	p_0 / Pa	$t_{1/2} / \text{s}$
694	3.87×10^4	1520
757	4.74×10^4	212

(1) 求反应级数及 694 $^\circ\text{C}$ 和 757 $^\circ\text{C}$ 时的速率常数。

(2) 求反应的活化能。

(3) 反应在 757 $^\circ\text{C}$, 最初只在 A 压力为 $5.26 \times 10^4 \text{ Pa}$ 进行等容反应, 127s 时系统总压应为多少?

(4) 半衰期时混合物中 B 的摩尔分数为多少?

解: (1) 因半衰期与起始压力成反比, 故为二级反应。

$$967\text{K 时 } k_1 = \frac{1}{t_{1/2} \times p_0} = \frac{1}{1520 \text{ s} \times 3.87 \times 10^4 \text{ Pa}} = 1.70 \times 10^{-8} \text{ Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$1030\text{K 时 } k_2 = \frac{1}{t_{1/2} \times p_0} = \frac{1}{212 \text{ s} \times 4.74 \times 10^4 \text{ Pa}} = 9.95 \times 10^{-8} \text{ Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$(2) \quad E_a = RT_1 T_2 \ln(k_2/k_1)/(T_2 - T_1) = [8.315 \times 967 \times 1030 \times \ln(9.9523 \times 10^{-8}/1.70 \times 10^{-8})/(1030-967)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ = 232.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

准确计算: 使用浓度为单位的速率常数

$$k_1 = 1/k_{A,0} = RT_1/t_{1/2} p_{A,0} = [8.315 \times 967/(1520 \times 38700)] \text{ s}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = 1.367 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$k_2 = 1/k_{A,0} = RT_2/t_{1/2} p_{A,0} = [8.315 \times 1030/(212 \times 47400)] \text{ s}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = 8.523 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$E_a = RT_1 T_2 \ln(k_2/k_1)/(T_2 - T_1) = [8.315 \times 967 \times 1030 \times \ln(8.523 \times 10^{-4}/1.367 \times 10^{-4})/(1030-967)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ = 240.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(3) 从二级反应积分式可求得 t 时 A 的压力, 进一步可求总压。

	2 A	→	2 B	+	C
$t=0$	p_0		0		0
$t=t$	p		(p_0-p)		$0.5(p_0-p)$

$$p_{\text{总}} = p + (p_0 - p) + 0.5(p_0 - p) = 1.5p_0 - 0.5p$$

p_0 已知, 若求出 p 则 $p_{\text{总}}$ 可求。

$$\text{因为 } t = \frac{1}{k} \left(\frac{1}{p} - \frac{1}{p_0} \right)$$

$$\frac{1}{p} = kt + \frac{1}{p_0} = 9.95 \times 10^{-8} \text{ Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \times 127 \text{ s} + \frac{1}{5.26 \times 10^4 \text{ Pa}} = 0.316 \times 10^{-4} \text{ Pa}^{-1}$$

$$p = 3.16 \times 10^4 \text{ Pa}$$

$$p_{\text{总}} = \frac{3}{2} p_0 - \frac{1}{2} p = \frac{3}{2} \times 5.26 \times 10^4 \text{ Pa} - \frac{1}{2} \times 3.16 \times 10^4 \text{ Pa} = 6.31 \times 10^4 \text{ Pa}$$

$$(4) \quad t = t_{1/2} \text{ 时 } p = \frac{1}{2} p_0, \text{ 所以 } p = \frac{5}{4} p_0$$

$$y_B = \frac{p_B}{p} = \frac{(1/2)p_0}{(5/4)p_0} = 0.4$$

18. 已知组成蛋的蛋白质的热变作用为一级反应, 其活化能约为 $85 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 在与海平面高度处的沸水中煮熟一个蛋需要 10min。试求在海拔 4000m 的高原(如拉萨)上的沸水中煮熟一个蛋需要多长时间。假设空气压力 p 随高度 h 的变化服从分布式 $p = p^0 \exp(-Mgh/RT)$, 式中 p^0 为海平面上的大气压, 也即为通常的大气压; 重力加速度 $g = 9.8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$; 空气的平均摩尔质量 $M = 28.8 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$; 气体从海平面到高原都保持 293.2K。水的正常蒸发焓为 $41.05 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

解: 先求 4000m 的高原上 293.2K 时的大气压 p 与海平面大气压 p^0 的比值:

$$\ln \frac{p}{p^0} = -\frac{Mgh}{RT} = -\frac{28.8 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} \times 9.8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2} \times 4000 \text{ m}}{8.315 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 293.2 \text{ K}} = -0.4631$$

由于大气压(外压)的不同, 水的沸点由 1 标准大气压 p^0 时的 373.2K(T^0)变成其它温度 T , 可用克-克方

程求解:

$$\ln \frac{p}{p^0} = -\frac{\Delta_{\text{vap}} H_{\text{m}}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^0} \right) = -\frac{41.05 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.315 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{373.2 \text{ K}} \right) = -0.4631$$

解得 $T = 360.6 \text{ K}$ 。

由于沸点的不同,“煮熟”一个蛋(热变反应)的速率常数不同,360.6K 与 373.2K 的速率常数的比值可由下式计算

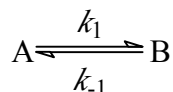
$$\ln \frac{k}{k^0} = -\frac{E_{\text{a}}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^0} \right) = -\frac{85 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.315 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}} \left(\frac{1}{360.6 \text{ K}} - \frac{1}{373.2 \text{ K}} \right) = -0.9571$$

对于一级反应,反应时间与速率常数成反比即 $\frac{t^0}{t} = \frac{k}{k^0} = 0.3840$,

所以高原上“煮熟”蛋的时间为 $t = t^0 / 0.3840 = 10 \text{ min} / 0.3840 = 26.04 \text{ min}$

复合反应: 对行反应: 3 平行反应: 3 连串反应: 1

19. 一级对行反应



25℃ 时半衰期均为 10min。在此温度下,

- (1) k_1 和 k_{-1} 各为多少?
- (2) 完成距平衡浓度一半的时间?
- (3) 若开始时只有 1mol A, 反应 10 min 后 B 应为多少?

解: (1) 一级对行反应, 由于 25℃ 时的半衰期均为 10min, 故

$$k_1 = k_{-1} = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \frac{0.693}{10 \text{ min}} = 0.0693 \text{ min}^{-1}$$

$$(2) \quad t = \frac{\ln 2}{k_1 + k_{-1}} = \frac{0.693}{2 \times 0.0693 \text{ min}^{-1}} = 5 \text{ min}$$

(3) 由于正、逆反应均为一级反应, 故可直接用物质的量表示浓度, 开始时 A 的量为 $a=1 \text{ mol}$,

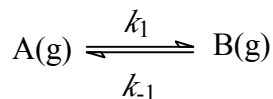
某时刻 t 时为 x , 则

$$\ln \frac{k_1 a}{k_1 a - (k_1 + k_{-1})x} = (k_1 + k_{-1})t$$

$$\ln \frac{k_1 \times 1 \text{ mol}}{k_1 \times 1 \text{ mol} - 2k_1 x} = 2 \times 0.0693 \text{ min}^{-1} \times 10 \text{ min}$$

$$x = 0.375 \text{ mol}$$

20. 在恒容反应器中进行下列反应



300K 时 $k_1=0.2\text{min}^{-1}$, $k_{-1}=0.005\text{min}^{-1}$ 。温度增加 10K, 正逆反应的速率常数 k_1 和 k_{-1} 分别为原来的 2 和 2.8 倍。求

(1) 300K 时的平衡常数。

(2) 正、逆反应的活化能及反应热效应。

(3) 300K 时, 反应系统中开始时只有物质 A, 测得压力 $p_{\text{A},0}=150\text{kPa}$ 。当反应达到平衡时, 系统中 A、B 各占多少?

(4) 若使系统中 $p_{\text{A}}=10\text{kPa}$, 需经过多长时间?

(5) 完成距平衡浓度一半的时间。

解: (1) $K = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{0.2\text{min}^{-1}}{0.005\text{min}^{-1}} = 40$

(2) 利用 $\ln \frac{k'}{k} = \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T'} \right)$, 可算出正反应活化能

$$E_+ = \frac{RTT'}{T'-T} \ln \frac{k'}{k} = \left[\frac{8.315 \times 300 \times 310}{(310-300)} \times \ln 2 \right] \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} = 53.6 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

同理可算出逆反应: $E_- = 79.6 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,

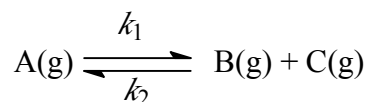
$$Q_{V,m} = \Delta_r U_m = E_+ - E_- = -26.0 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}。$$

(3) 因反应前后总物质的量不变, 故恒容反应时总压不变即 $p_{\text{Ac}}+p_{\text{Be}}=150\text{kPa}$, 又 $K=p_{\text{Be}}/p_{\text{Ac}}=40$, 联合求解可得 $p_{\text{Ac}}=3.7\text{kPa}$, $p_{\text{Be}}=146.3\text{kPa}$ 。

(4) 一级对行反应 $\ln \frac{p_{\text{A},0}-p_{\text{Ac}}}{p_{\text{A}}-p_{\text{Ac}}} = (k_1+k_{-1})t$, 代入数值可得 $t=15.3\text{min}$ 。

(5) $t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k_1+k_{-1}} = \frac{\ln 2}{(0.2+0.005)\text{min}^{-1}} = 3.38\text{min}$ 。

21. 有下对行反应



式中 k_1 和 k_2 分别是正向和逆向基元反应的速率常数, 它们在不同温度时的数值如下:

温度/K	300	310
k_1/s^{-1}	3.50×10^{-3}	7.00×10^{-3}
$k_2/(\text{s} \cdot \text{p}^\ominus)^{-1}$	7.00×10^{-7}	1.40×10^{-6}

(1) 计算上述对行反应在 300K 时的平衡常数 K_p 和 $K^\ominus$ 。

(2) 分别计算正向反应与逆向反应的活化能 E_1 和 E_2 。

(3) 计算对行反应的摩尔热力学能变 $\Delta_r U_m$ 。

(4) 300K 时, 若反应容器中开始时只有 A, 其初始压力 p_0 为 $p^\ominus$, 问系统总压 p 达到 $1.5p^\ominus$ 时所需时间为多少?(可适当近似)。

解: (1) $K_p = k_1/k_2 = 3.50 \times 10^{-3} \text{s}^{-1} / 7.00 \times 10^{-7} (\text{s} \cdot p^\ominus)^{-1} = 2000 p^\ominus$

$$K^\ominus = K_p / p^\ominus = 2000$$

$$(2) E_1 = RTT' \ln(k_1'/k_1) / (T' - T) = [8.315 \times 300 \times 310 \times \ln(7.00/3.50) / (310 - 300)] \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} = 53.6 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

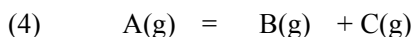
$$E_2 = [8.315 \times 300 \times 310 \times \ln(1.40 \times 10^{-6} / 7.00 \times 10^{-7}) / (310 - 300)] \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} = 53.60 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

若采用浓度为基准的速率常数, 则 $k_{2,c} = RT k_{2,p}$

$$E_2' = RTT' \ln(k_{2,c}'/k_{2,c}) / (T' - T) = RTT' \ln(T' k_{2,p}' / T k_{2,p}) / (T' - T)$$

$$= \{8.315 \times 300 \times 310 \times \ln[310 \times 1.40 \times 10^{-6} / (300 \times 7.00 \times 10^{-7})] / (310 - 300)\} \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} = 56.14 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$(3) \Delta U = E_1 - E_2 = 0 \quad \text{或} \quad \Delta U = E_1 - E_2 = -2.54 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$t=0 \quad p^\ominus \quad p^\ominus$$

$$t=t \quad p_A \quad p^\ominus - p_A \quad p^\ominus - p_A \quad p = 2p^\ominus - p_A \quad \text{即} \quad p_A = 2p^\ominus - p$$

速率方程

$$-dp_A/dt = k_1 p_A - k_2 (p^\ominus - p_A)^2 \approx k_1 p_A \quad (\because p^\ominus k_2 \ll k_1)$$

积分得

$$t = \ln(p_A^0/p_A)/k_1 = \ln[p^\ominus/(2p^\ominus - p)]/k = \ln[p^\ominus/(2p^\ominus - 1.5p^\ominus)]/3.50 \times 10^{-3} \text{s}^{-1} = 198 \text{s}$$

22. 对一级平行反应: $\text{A} \xrightarrow{k_1} \text{B}$ 和 $\text{A} \xrightarrow{k_2} \text{C}$, 若 B 为主产物, 试证明其选择性为

$$S_B = k_1/(k_1 + k_2)$$

若平行反应非一级, 但为同级, 上述选择性公式是否变化?

$$\text{证明: } S_B = d n_B / (d n_B + d n_C) = v_B / (v_B + v_C) = k_1 c_A / (k_1 c_A + k_2 c_A) = k_1 / (k_1 + k_2)$$

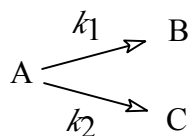
对不是一级但为同级的平行反应, 选择性公式不会变化, 因为浓度项相互抵消。

23. 在简单的一级连串反应的浓度与时间的关系中, 若 $k_1 = k_2$ 时, 试推导 B 和 C 的浓度关系式。(提示: 利用罗比达法则求极限)

解: 当 $k_1 = k_2$ 时, 浓度关系式变成 0/0 不定式, 可用罗比达法则求极限得

$$c_B = c_{A,0} k_1 t \exp(-k_1 t), \quad c_C = c_{A,0} [1 - (k_1 + 1) \exp(-k_1 t)]$$

24. 一级平行反应如下所示, 其中主反应生成 B, 副反应生成 C。



(1) 若副反应可忽略, 800K 时 A 反应掉一半所需时间为 138.6s, 求 A 反应完成 99% 所需的时间。

(2) 若副反应不可忽略(以下同此条件), 800K 时, A 反应掉 99% 所需时间为 837s, 求 (k_1+k_2) 。

(3) 若已知 800K 时 $k_1=4.7\times 10^{-3}\text{s}^{-1}$, 求 k_2 及产物分布 c_B/c_C 。

(4) 若 800K 时两反应的指前因子相同, 活化能 $E_1=80\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 求 E_2 。

(5) 欲提高主反应的产率, 反应温度是降温还是升温好, 为什么?

解: (1) 略去副反应, 即为简单的一级反应, 利用题目给出的半衰期, 可求 800K 时的 k :

$$k = \frac{0.693}{t_{1/2}} = \frac{0.693}{138.6\text{s}} = 0.005\text{s}^{-1}$$

$$t = \frac{1}{k} \ln \frac{1}{1-x_A} = \frac{1}{0.005\text{s}^{-1}} \ln \frac{1}{1-0.99} = 92\text{ls}$$

(2) 一级平行反应

$$t = \frac{1}{(k_1+k_2)} \ln \frac{1}{1-x_A}$$

$$\therefore (k_1+k_2) = \frac{1}{t} \ln \frac{1}{1-x_A} = \frac{1}{837\text{s}} \ln \frac{1}{1-0.99} = 0.0055\text{s}^{-1}$$

(3) 由于 $(k_1+k_2)=0.0055\text{s}^{-1}$, 而 $k_1=0.0047\text{s}^{-1}$,

$$\therefore k_2 = (0.0055-0.0047)\text{s}^{-1} = 0.0008\text{s}^{-1}$$

产物分布

$$c_B/c_C = k_1/k_2 = 0.0047\text{s}^{-1} / 0.0008\text{s}^{-1} = 5.875$$

$$(4) \therefore \frac{k_1}{k_2} = \frac{A_1 \exp(-E_1/RT)}{A_2 \exp(-E_2/RT)} = \exp[(E_2 - E_1)/RT] \quad (\because A_1 = A_2)$$

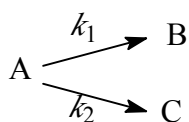
$$\therefore E_2 = RT \ln \frac{k_1}{k_2} + E_1$$

$$= 8.315\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} \times 800\text{K} \ln 5.875 + 80000\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$= 91.78\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

(5) 因为 $\text{dln}k/\text{d}T = E_a/RT^2$, E_a 大, k 随 T 变化大, 主反应 E_1 小, 故降温对反应(1)有利。

25. 有一平行反应



在 500K 时, k_1 、 k_2 分别为 4.65s^{-1} 和 3.74s^{-1} 。试求:

(1) A 转化 90% 所需要的时间。

(2) 已知两平行反应的活化能 $E_{a,1}$ 、 $E_{a,2}$ 分别为 $20\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $26\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。求总反应的表观活化能。

解: 本题需掌握一级平行反应的规律才容易做。若没掌握, 需自己推导。

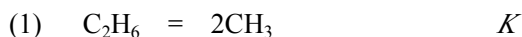
(1) A 的转化率 x 与时间的关系如下:

$$t = -\ln(1-x)/(k_1+k_2) = -\ln(1-0.90)/(4.65\text{s}^{-1}+3.74\text{s}^{-1}) = 0.2744\text{s}$$

$$\begin{aligned} (2) \quad E_a &= (k_1 E_{a,1} + k_2 E_{a,2}) / (k_1 + k_2) = (4.65 \times 20 + 3.74 \times 26) \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} / (4.65 + 3.74) \\ &= 22.67 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

近似法: 稳态与平衡近似法: 3题 链反应机理问题: 1题

26. 对于反应 $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{CH}_4$, 其可能的机理为



设反应(1)为快速对行反应, 对 H 可作稳态近似处理, 试证明

$$d[\text{CH}_4]/dt = 2k_2 K^{1/2} [\text{C}_2\text{H}_6]^{1/2} [\text{H}_2]。$$

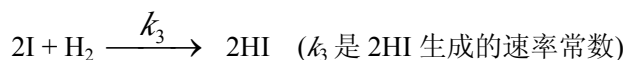
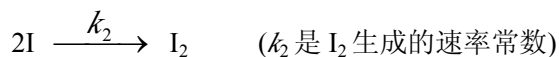
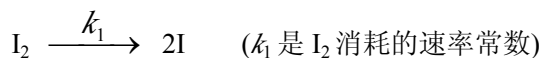
$$\text{证: } d[\text{CH}_4]/dt = k_2 [\text{CH}_3][\text{H}_2] + k_3 [\text{H}][\text{C}_2\text{H}_6]$$

$$\text{由 } d[\text{H}]/dt = k_2 [\text{CH}_3][\text{H}_2] - k_3 [\text{H}][\text{C}_2\text{H}_6] = 0, \text{ 得 } k_3 [\text{H}][\text{C}_2\text{H}_6] = k_2 [\text{CH}_3][\text{H}_2]$$

$$\text{由 } K = [\text{CH}_3]^2 / [\text{C}_2\text{H}_6] \text{ 得 } [\text{CH}_3] = K^{1/2} [\text{C}_2\text{H}_6]^{1/2}$$

$$\text{所以 } d[\text{CH}_4]/dt = 2k_2 [\text{CH}_3][\text{H}_2] = 2k_2 K^{1/2} [\text{C}_2\text{H}_6]^{1/2} [\text{H}_2]。$$

27. 反应 $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{HI}(\text{g})$ 的机理如下:



假定 I 处于稳态, 试分别导出 HI 产生及 I_2 消失的速率方程。在什么条件下它们成为二级反应?

$$\text{解: } \frac{d\alpha(\text{HI})}{dt} = k_3 c(\text{I})^2 c(\text{H}_2) \quad (1)$$

$$\text{而 } \frac{d\alpha(\text{I})}{dt} = 2k_1 c(\text{I}_2) - 2k_2 c(\text{I})^2 - k_3 c(\text{I})^2 c(\text{H}_2) = 0$$

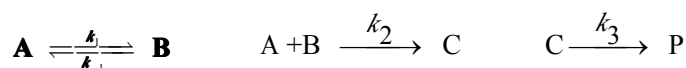
$$\text{可得 } c(\text{I})^2 = \frac{2k_1 c(\text{I}_2)}{2k_2 + k_3 c(\text{H}_2)}, \quad \text{代入(1) 式得}$$

$$\frac{dc(\text{HI})}{dt} = \frac{2k_1k_3c(\text{H}_2)c(\text{I}_2)}{2k_2 + k_3c(\text{H}_2)}$$

$$\text{又} \quad -\frac{dc(\text{I}_2)}{dt} = k_1c(\text{I}_2) - k_2c(\text{I})^2 = \frac{k_1k_3c(\text{H}_2)c(\text{I}_2)}{2k_2 + k_3c(\text{H}_2)}$$

即有 $dc(\text{HI})/dt = -2dc(\text{I}_2)/dt$ 。当 $2k_2 \gg k_3c(\text{H}_2)$ 时, 两者均表现为二级反应。

28. 某反应的机理如下:



其中B、C是活泼中间物, P为最终产物, 请导出P的速率方程并讨论 $k_{-1} \gg k_2c_A$ 时的情况。

解: $dc_P/dt = k_3c_C$

稳态近似可得:

$$dc_B/dt = k_1c_A - k_{-1}c_B - k_2c_Ac_B = 0$$

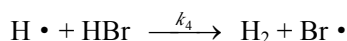
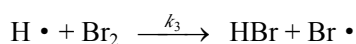
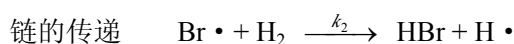
$$dc_C/dt = k_2c_Ac_B - k_3c_C = 0$$

可得 $k_3c_C = k_2c_Ac_B$ 和 $c_B = k_1c_A/(k_{-1} + k_2c_A)$

$$dc_P/dt = k_3c_C = k_2c_Ac_B = k_1k_2c_A^2/(k_{-1} + k_2c_A)$$

当 $k_{-1} \gg k_2c_A$, $dc_P/dt = k_1k_2c_A^2/k_{-1}$, 为2级。

29. 对于反应 $\text{H}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow 2\text{HBr}$, Christianse 提出的链反应机理如下:



试证明速率方程为

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = \frac{k[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}}{1 + k'[\text{HBr}]/[\text{Br}_2]}$$

$$\text{证明:} \quad d[\text{HBr}]/dt = k_2[\text{Br}][\text{H}_2] + k_3[\text{H}][\text{Br}_2] - k_4[\text{H}][\text{HBr}] \quad (1)$$

用稳态近似法求自由原子的浓度

$$d[\text{H}]/dt = k_2[\text{Br}][\text{H}_2] - k_3[\text{H}][\text{Br}_2] - k_4[\text{H}][\text{HBr}] = 0 \quad (2)$$

$$d[\text{Br}]/dt = 2k_1[\text{Br}_2] - k_2[\text{Br}][\text{H}_2] + k_3[\text{H}][\text{Br}_2] + k_4[\text{H}][\text{HBr}] - 2k_5[\text{Br}]^2 = 0 \quad (3)$$

(2)+(3)两式相加得

$$[\text{Br}] = (k_1[\text{Br}_2]/k_5)^{1/2}$$

代入(2)式得

$$[\text{H}] = k_2[\text{Br}][\text{H}_2]/(k_3[\text{Br}_2] + k_4[\text{HBr}]) = k_2(k_1/k_5)^{1/2} [\text{H}_2] [\text{Br}_2]^{1/2}/(k_3[\text{Br}_2] + k_4[\text{HBr}])$$

将(2)式代入(1)式

$$\begin{aligned} d[\text{HBr}]/dt &= k_2[\text{Br}][\text{H}_2] + k_3[\text{H}][\text{Br}_2] - k_4[\text{H}][\text{HBr}] = 2 k_3[\text{H}] \\ &= 2k_2k_3(k_1/k_5)^{1/2} [\text{H}_2] [\text{Br}_2] [\text{Br}_2]^{1/2}/(k_3[\text{Br}_2] + k_4[\text{HBr}]) \\ &= k[\text{H}_2] [\text{Br}_2]^{1/2}/(1 + k' [\text{HBr}]/[\text{Br}_2]) \end{aligned}$$

其中 $k = 2k_2(k_1/k_5)^{1/2}$, $k' = k_4/k_3$

30. 已知某一级反应在 298K 时活化焓和活化熵分别为 $83.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $13.3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，试用过渡状态理论计算该反应在 298K 时的速率常数，实验值为 0.11 s^{-1} 。

$$\begin{aligned} \text{解: } k &= \frac{k_B T}{h} (c^\ominus)^{1-n} \exp\left(\frac{\Delta_r^\ddagger S^\ominus}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta_r^\ddagger H^\ominus}{RT}\right) \\ &= \frac{1.381 \times 10^{-23} \times 298}{6.626 \times 10^{-34}} \text{ s}^{-1} \exp\left(\frac{13.3}{8.315}\right) \exp\left(-\frac{83600}{8.315 \times 298}\right) = 0.0684 \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

与实验值 0.11 s^{-1} 比较接近。

31. 实验测得丁二烯气相二聚反应的速率常数为

$$k/(\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}) = 9.2 \times 10^6 \exp(-12058 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}/RT)$$

(1) 已知反应的活化熵为 $-60.79 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，试用过渡状态理论计算此反应在 500K 时的指前因子 A ，并与实验值比较。

(2) 已知丁二烯的碰撞直径为 0.5 nm ，试用碰撞理论计算此反应在 500K 时 A 值和概率因子 P 。

$$\text{解: (1) } A = \frac{k_B T}{hc^\ominus} e^2 \exp\left(\frac{\Delta_r^\ddagger S^\ominus}{R}\right) = \left[\frac{1.381 \times 10^{-23} \times 500}{6.626 \times 10^{-34}} \exp\left(2 - \frac{60.79}{8.315}\right) \right] \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$= 1.546 \times 10^{10} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$(2) A = L(r_A + r_B)^2 (8\pi RT e / \mu_{AB})^{1/2} = 4L r_{AB}^2 (\pi RT e / M_A)^{1/2}$$

$$= \{4 \times 6.022 \times 10^{23} \times (0.5 \times 10^{-9})^2 \times (3.142 \times 8.315 \times 500 \times 2.718 / 0.054)^{1/2}\} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$= 4.88 \times 10^8 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

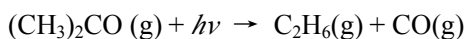
$$= 4.88 \times 10^{11} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

与实验值相比，概率因子

$$P = 9.2 \times 10^6 / 4.88 \times 10^{11} = 1.89 \times 10^{-5}$$

光化学：4 题

32. 用波长为 313 nm 的单色光照射气态丙酮，发生下列分解反应



反应温度 840K, 起始压力 102.16kPa, 照射 7h 后的压力为 104.42kPa。已知反应池的体积为 0.059dm³, 入射能为 $48.1 \times 10^{-4} \text{J} \cdot \text{s}^{-1}$, 丙酮吸收入射光的分数为 0.90, 计算此反应的量子效率。

解: $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ 起反应的量

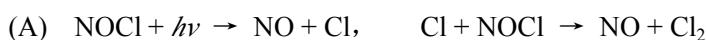
$$\begin{aligned} n &= n_{\text{终}} - n_{\text{始}} = (p_{\text{终}}/RT) - (p_{\text{始}}/RT) \\ &= (104420 - 102160) \text{Pa} \times 5.9 \times 10^{-5} \text{m}^3 / (8.315 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 840 \text{K}) \\ &= 1.909 \times 10^{-5} \text{mol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 1 \text{ 摩尔光子的能量 } E_{\text{m}} &= (0.1196 \text{m}/\lambda) \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} = (0.1196 \text{m}/313 \times 10^{-9} \text{m}) \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 3.821 \times 10^5 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\text{吸收光子的量} = (48.1 \times 10^{-4} \text{J} \cdot \text{s}^{-1}) \times 7 \times 3600 \text{s} \times 0.90 / 3.821 \times 10^5 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} = 2.855 \times 10^{-4} \text{mol}$$

$$\text{量子效率 } \phi = 1.909 \times 10^{-5} \text{mol} / 2.855 \times 10^{-4} \text{mol} = 0.06687$$

33. NOCl 的光化分解机理可能有下面两种情况:



(1) 估计每个机理的量子效率;

(2) 已知下列实验事实: 使分解有效进行的波长范围为 365.0–640.0 nm; NOCl 在 250.0 nm 以上有确定的吸收光谱, 但无连续吸收区域; 分解为 NO 及 Cl 所需的最小离解能为 $394 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。试说明何者是可能的机理?

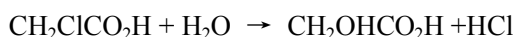
解: (1) 由反应历程可知, 一个光子使 2 个 NOCl 分子分解, 故量子效率为 2。

(2) 根据实验所用光化分解有效的波长范围, 当 $\lambda = 365.0 \text{nm}$ 时对应的能量最大:

$$\begin{aligned} E &= Lhc/\lambda \\ &= 6.022 \times 10^{23} \text{mol}^{-1} \times 6.626 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s} \times 3 \times 10^8 \text{m} \cdot \text{s}^{-1} / (365 \times 10^{-9} \text{m}) \\ &= 328 \times 10^3 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} = 328 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

其对应的能量小于 NOCl 的最小解离能 $394 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$, 所以不足以使 NOCl 解离; NOCl 在 250.0 nm 以上有确定的吸收光谱, 但无连续吸收区域, 亦说明 NOCl 能被光激发; 因此可否定 NOCl 解离机理(A), 而可能的为 NOCl 的激发机理(B)

34. 一氯乙酸在水溶液中发生分解反应



用波长为 253.7nm 的光照射浓度为 $0.5 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的一氯乙酸样品, 照射时间 837min, 样品吸收的能量为 34.36J, 产生氯离子浓度为 $2.325 \times 10^{-5} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。当用同样的样品在暗室中进行实验, 发现每分钟有 $3.5 \times 10^{-10} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的氯离子生成。设反应池溶液体积为 1dm³。

(1) 计算 1mol 光子能量 E_m 。

(2) 求该反应的量子效率 φ 。

解: (1) 1mol 光子能量

$$E_m = Lh\nu = Lhc/\lambda = 6.022 \times 10^{23} \text{mol}^{-1} \times 6.626 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s} \times 3 \times 10^8 \text{m} \cdot \text{s}^{-1} / 253.7 \times 10^{-9} \text{m} \\ = 4.718 \times 10^5 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(2) 光化学反应产生的氯离子的量

$$= 1 \text{dm}^3 (2.325 \times 10^{-5} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} - 3.5 \times 10^{-10} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \times 837) \text{mol} \\ = 2.296 \times 10^{-5} \text{mol}$$

被吸收光子的量 = 总吸收光子的能量 / 每摩尔光子能量 E_m

$$= 34.36 \text{J} / 4.718 \times 10^5 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} = 7.283 \times 10^{-5} \text{mol}$$

所以 $\varphi = 2.296 \times 10^{-5} \text{mol} / 7.283 \times 10^{-5} \text{mol} = 0.315$

35. 用光引发反应 $2\text{HI}(\text{g}) = \text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g})$ 的初级过程为 $\text{HI} + h\nu = \text{H} + \text{I}$, HI 的解离能(键能)为 $299 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 问所需光的波长为多少? 选择光的波长为 $2.510 \times 10^{-7} \text{m}$ 时能否引发初级过程? 若 1 个光量子可以引起 2 个 HI(g) 分子的分解, 试计算量子效率为多少?

解: 光子的摩尔能量

$$E_m = Lhc/\lambda = (0.1197 \text{m}/\lambda) \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

光能 = HI 的解离能时即为所需光的波长:

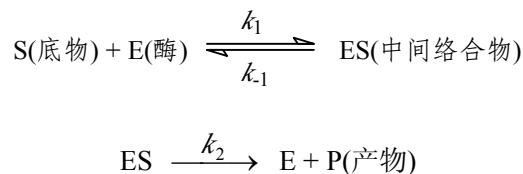
$$\lambda = (0.1197 \text{m}/E_m) \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} = (0.1197 \text{m} / 299 \times 10^3 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} = 4.00 \times 10^{-7} \text{m}$$

实验波长选 $2.510 \times 10^{-7} \text{m}$ 时短于所需波长, 故能引发初级过程。

量子效率 $\varphi = 2$

催化: 2 题

36. 在酶催化反应中, 反应物 S 称为底物。单底物酶催化反应机理为



用稳态近似法可推导出速率方程

$$v = \frac{v_{\max} c_S}{K_M + c_S}$$

上式称为米氏方程。其中, $v_{\max} = k_2 c_{\text{E},0}$ 称为极限速率, $c_{\text{E},0}$ 为酶的初浓度; c_S 为底物的浓度; $K_M = (k_{-1} + k_2) / k_1$ 称为米氏常数。

解: $\text{d}c_P/\text{d}t = k_2 c_{\text{ES}}$, c_{ES} 采用稳态近似法和初酶浓度求取

$$dc_{ES}/dt = k_1 c_S c_E + (k_2 + k_{-1}) c_{ES} = 0$$

$$c_{E,0} = c_{ES} + c_E$$

得

$$c_{ES} = c_{E,0} c_S / (K_M + c_S), \quad K_M = (k_{-1} + k_2) / k_1$$

所以

$$v = k_2 c_{ES} = k_2 c_{E,0} c_S / (K_M + c_S) = v_{\max} c_S / (K_M + c_S)$$

其中

$$v_{\max} = k_2 c_{E,0}$$

37. 在 1100K 的恒容下, 氨在钨丝上发生分解反应的半衰期 $t_{1/2}$ 与初压力 p_0 的数据如下:

$p_0(\text{NH}_3)/\text{Pa}$	35330	17332	7733
$t_{1/2}/\text{min}$	7.6	3.7	1.7

(1) 求反应级数和速率常数。

(2) 当 $p_0(\text{NH}_3)=19998\text{Pa}$ 时, 6 分钟后总压为多少?

(3) 若已知速率方程为 $v = k b p / (1 + b p)$, 如何解释此反应的级数?

解: (1) $t_{1/2} = B p_0^{1-n}$

可得
$$n = 1 - (\ln \frac{t'_{1/2}}{t_{1/2}}) / (\ln \frac{p_0'}{p_0}) = 1 - \left[\ln \left(\frac{3.7}{7.6} \right) / \ln \left(\frac{17332}{35330} \right) \right] \approx 0$$

将另一组数据代入计算结果类似, 即可得 $n = 0$ 。

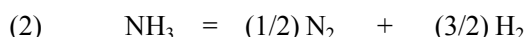
对于 0 级反应: $k = p_0 / 2 t_{1/2}$, 利用 3 组数据

$$k_1 = 35330 \text{ Pa} / (2 \times 7.6 \text{ min}) = 2324 \text{ Pa} \cdot \text{min}^{-1}$$

$$k_2 = 17332 \text{ Pa} / (2 \times 3.7 \text{ min}) = 2342 \text{ Pa} \cdot \text{min}^{-1}$$

$$k_3 = 7733 \text{ Pa} / (2 \times 1.7 \text{ min}) = 2274 \text{ Pa} \cdot \text{min}^{-1}$$

取平均得
$$k = (k_1 + k_2 + k_3) / 3 = 2313 \text{ Pa} \cdot \text{min}^{-1}$$



$$p_A \quad 0.5(p_0 - p_A) \quad 1.5(p_0 - p_A) \quad p_{\text{总}} = 2p_0 - p_A$$

对于 0 级反应 $p_A = p_0 - k t$

所以
$$p_{\text{总}} = p_0 + k t = 19998 \text{ Pa} + (2313 \times 6) \text{ Pa} = 33876 \text{ Pa}$$

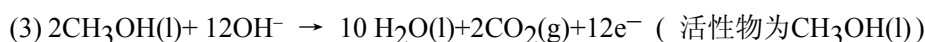
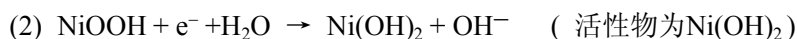
(3) 当压力高时, $b p \gg 1$, $v = k$, 故为 0 级反应。

第七章 电化学

计算题

1. 在电池中, 1g 电极活性物质放出的电量称为电极的比容量, 常用单位为 $\text{mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$, 其中: $1\text{C} = 1\text{A} \cdot \text{s} = 1000\text{mA} \cdot \text{s} = (1/3.6)\text{mA} \cdot \text{h}$ 。试估算下列电极反应的放电比容量。





1. 解: 1g Li^+ 放出的电量为 $Q=(96500/6.941/3.6)\text{mAh}=3862 \text{mAh}$

1g Ni(OH)_2 电量为 $Q=(96500/92.7/3.6)\text{mAh}=289.2\text{mAh}$

$1\text{g CH}_3\text{OH(l)}$ 氧化 $Q=(6\times 96500/32/3.6)\text{mAh}=5026 \text{mAh}$

从中可知Li电池和 $\text{CH}_3\text{OH(l)}$ 燃料电池容量很高, 可以做得较轻。

2. 用铂电极电解 CuSO_4 溶液。通过的电流 10A , 时间为 20min , 试问: (1) 在阴极上析出多少Cu? (2) 在阳极上能析出多少标准状况下的 $\text{O}_2\text{(g)}$ 。

2. 解: (1) $n=10\times 20\times 60/(2\times 96500)=0.06218 \text{mol}$

$m=63.55\times 0.06218\text{g}=3.952 \text{g}$

(2) $V=(0.06218/2)\times 22.414\text{L}=0.6969\text{L}$

3. 25°C 时用 $\text{Ag}+\text{AgCl}$ 电极电解 KCl 水溶液, 通电前溶液中含 KCl 0.1494g , 通电一定时间后在质量为 120.99g 的阴极区溶液中含 KCl 0.2348g , 同时测得 Ag 电量计中沉积了 0.1602g 的 Ag , 求 K^+ 和 Cl^- 的迁移数。

3. 解: 阴极水的量: $120.99\text{g}-0.2348\text{g}=120.76\text{g}$

通电前 KCl 的量: $120.76\times 0.1494/(100-0.1494)=0.1807\text{g}$ (注意: 题目提供的是 100g 溶液含 KCl 量)

$t(\text{K}^+)=[(0.2348-0.1807)/(39.10+35.45)]/(0.1602/107.9)=0.489$

$t(\text{Cl}^-)=1-t(\text{K}^+)=0.511$

4. 25°C 时用一电导池测得 $0.01\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ KCl 溶液的电导为 $1.227\times 10^{-3}\text{S}$, $0.01\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ CuSO_4 溶液的电导为 $7.231\times 10^{-4}\text{S}$ 。已知该温下 $0.01\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ KCl 溶液的电导率 $0.1413\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$, 试求: (1) 电导池常数; (2) CuSO_4 溶液的电导率; (3) CuSO_4 溶液的摩尔电导率。

4. 解: (1) $K_{\text{cell}}=\kappa/L=0.1413\text{S}\cdot\text{m}^{-1}/(1.227\times 10^{-3}\text{S})=115.2 \text{m}^{-1}$

(2) $\kappa(\text{CuSO}_4)=K_{\text{cell}}L=115.2\text{m}^{-1}\times 7.213\times 10^{-4}\text{S}=0.08330 \text{S}\cdot\text{m}^{-1}$

(3) $\Lambda(\text{CuSO}_4)=\kappa(\text{CuSO}_4)/c(\text{CuSO}_4)=0.08330 \text{S}\cdot\text{m}^{-1}/10\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$

$=0.008330 \text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$

5. 已知 25°C 时 $0.09834\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ CH_3COOH 溶液的电导率 $0.05168\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$ 。计算 CH_3COOH 的解离度 α 和解离常数 $K^\ominus$ 。离子摩尔电导率数据可查表。

解: $\Lambda_{\text{m}}^\infty(\text{CH}_3\text{COOH})=(349.82+40.9)\times 10^{-4} \text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}=0.03907\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$

$\alpha=\kappa/c\Lambda_{\text{m}}^\infty=0.05168\text{S}\cdot\text{m}^{-1}/(98.34 \text{mol}\cdot\text{m}^{-3}\times 0.03907 \text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1})=0.1345$

$$K^{\ominus}=(c/c^{\ominus})a^2/(1-a)=1.803\times 10^{-5}$$

6. 25℃时测得 SrSO_4 饱和水溶液的电导率为 $1.482\times 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$, 该温度下水的电导率为 $1.5\times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$, 试计算 SrSO_4 在水中的溶解度。

$$\begin{aligned}\text{解: } \Lambda_{\text{m}}^{\infty}(\text{SrSO}_4) &= \Lambda_{\text{m}}^{\infty}(\text{Sr}^{2+}) + \Lambda_{\text{m}}^{\infty}(\text{SO}_4^{2-}) = (11.892 + 15.96) \times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1} \\ &= 2.786 \times 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\kappa(\text{SrSO}_4) = \kappa(\text{溶液}) - \kappa(\text{水}) = (1.482 \times 10^{-2} - 1.5 \times 10^{-4}) \text{ S}\cdot\text{m}^{-1} = 1.467 \times 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$$

$$\therefore c = \kappa / \Lambda_{\text{m}}^{\infty} = 1.467 \times 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{m}^{-1} / (2.786 \times 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}) = 0.5266 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$$

7. 已知25℃时用纯水配制的 AgBr 饱和水溶液的电导率为 $1.664\times 10^{-5} \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$, 此时纯水的电导率为 $5.5\times 10^{-6} \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$, 有关离子的无限稀释摩尔电导率可查表, 试计算 AgBr(s) 的溶度积。

$$\begin{aligned}\text{解: } \Lambda_{\text{m}}^{\infty}(\text{AgBr}) &= \Lambda_{\text{m}}^{\infty}(\text{Ag}^+) + \Lambda_{\text{m}}^{\infty}(\text{Br}^-) = (61.92 + 78.4) \times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1} \\ &= 1.403 \times 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$c = \kappa / \Lambda_{\text{m}}^{\infty} = (1.664 - 5.5) \times 10^{-6} \text{ S}\cdot\text{m}^{-1} / (1.403 \times 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}) = 7.940 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$$

$$= 7.940 \times 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$

$$K_{\text{sp}} = (c/c^{\ominus})^2 = 6.305 \times 10^{-13}$$

8. 使用德拜-许克尔极限公式计算 25℃ 时 $0.05 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ CaCl}_2$ 溶液中各离子的活度因子和离子平均活度因子, 并将计算的离子平均活度因子与表7.3.1中的数据比较。

$$\text{解: } b_{\pm} = 2b_{+} = 2b_{-} = 0.1 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$$

$$I = (1/2) \sum b_{\text{B}} z_{\text{B}}^2 = (1/2)(b_{+} z_{+}^2 + b_{-} z_{-}^2) = 3b = 0.15 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$$

$$\lg \gamma_{+} = -A z_{+}^2 I^{1/2} = -0.509 \times 4 \times 0.15^{1/2} = -0.7885, \gamma_{+} = 0.1627$$

$$\lg \gamma_{-} = -A z_{-}^2 I^{1/2} = -0.509 \times 1 \times 0.15^{1/2} = -0.1971, \gamma_{-} = 0.6351$$

$$\lg \gamma_{\pm} = -A z_{+} |z_{-}| I^{1/2} = -0.509 \times 2 \times 0.15^{1/2} = -0.3943, \gamma_{\pm} = 0.4034$$

9. 在 298K 时电池 $\text{Ag} | \text{AgCl(s)} | \text{KCl(aq)} | \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) | \text{Hg(l)}$ 的电动势 0.455V, 电动势的温度系数为 $3.38 \times 10^{-4} \text{ V} \cdot \text{K}^{-1}$ 。(1) 写出电池的电极和电池反应; (2) 求出 $\Delta_r G_{\text{m}}$, $\Delta_r H_{\text{m}}$, $\Delta_r S_{\text{m}}$ 及可逆放电时的热效应 $Q_{\text{r, m}}$ 。

9. (1) 正极反应: $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) + 2\text{e}^{-} \longrightarrow 2\text{Hg(l)} + 2\text{Cl}^{-}$

负极反应: $2\text{Ag} + 2\text{Cl}^{-} \longrightarrow 2\text{AgCl(s)} + 2\text{e}^{-}$

电池反应: $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) + 2\text{Ag} \longrightarrow 2\text{AgCl(s)} + 2\text{Hg(l)}$

$$(2) \Delta_r G_m = -zEF = -(2 \times 0.455 \times 96500) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = -87.82 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r H_m &= -zF[E - T(\partial E / \partial T)_p] = -[2 \times 96500 \times (0.455 - 298 \times 3.38 \times 10^{-4})] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -68.38 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\Delta_r S_m = zF(\partial E / \partial T)_p = (2 \times 96500 \times 3.38 \times 10^{-4}) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 65.23 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$Q_{r,m} = T\Delta_r S_m = 298 \text{ K} \times 65.23 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 19.44 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

10. 电池 $\text{Pt} | \text{H}_2(101.325 \text{ kPa}) | \text{HCl}(0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}) | \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) | \text{Hg}$ 电动势与温度的关系为

$$E / \text{V} = 0.0694 + 1.881 \times 10^{-3} (T / \text{K}) - 2.9 \times 10^{-6} (T / \text{K})^2$$

(1) 写出正、负极及电池的反应式; (2) 计算 293K 时该反应的 $\Delta_r G_m$ 、 $\Delta_r S_m$ 、 $\Delta_r H_m$ 以及电池恒温放电时的可逆热 $Q_{r,m}$ 和最大电功 W' 。

10. 解: (1) 正极反应: $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Hg}(\text{s}) + 2\text{Cl}^-$

负极反应: $\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$

电池反应: $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{Hg}(\text{s}) + 2\text{Cl}^- + 2\text{H}^+$

(2) 293K 时电池的电动势

$$E / \text{V} = 0.0694 + 1.881 \times 10^{-3} \times 293 \text{ K} / \text{K} - 2.9 \times 10^{-6} (293 \text{ K} / \text{K})^2 = 0.3716$$

$$\Delta_r G_m = -zFE = -2 \times 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} \times 0.3716 \text{ V} = -71718.8 \text{ J} = -71.72 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r S_m &= -(\partial \Delta_r G_m / \partial T)_p = zF(\partial E / \partial T)_p = zF(1.881 \times 10^{-3} - 5.8 \times 10^{-6} T / \text{K}) \text{ V} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 2 \times 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} \times (1.881 \times 10^{-3} - 5.8 \times 10^{-6} \times 293 \text{ K} / \text{K}) \text{ V} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 35.05 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r H_m &= \Delta_r G_m + T\Delta_r S_m = -71720 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} + 293 \text{ K} \times 35.05 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -61450 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = -61.45 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$Q_{r,m} = T\Delta_r S_m = 293 \text{ K} \times 35.05 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 10270 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 10.27 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

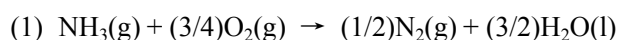
$$W_{\text{电}} = \Delta_r G_m = -71.72 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

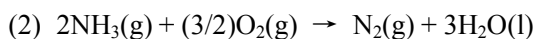
11. 氨的燃烧反应设计成碱性介质的电池, 电极反应如下

负极反应 $\text{NH}_3(\text{g}) + 3\text{OH}^- \rightarrow (1/2)\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 3\text{e}^-$

正极反应 $(3/4)\text{O}_2(\text{g}) + (3/2)\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 3\text{e}^- \rightarrow 3\text{OH}^-$

试用生成焓和熵求下列电池反应 25℃ 时的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 、 $E^\ominus$ 、 $(\partial E / \partial T)_p$ 、 $K^\ominus$ 。





11. 解: (1) $\Delta_r H_m^\ominus = [1.5 \times (-285.830) - (-46.11)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -382.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\Delta_r S_m^\ominus = (1.5 \times 69.91 + 0.5 \times 191.61 - 192.45 - 0.75 \times 205.138) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = -145.6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T\Delta_r S_m^\ominus = (-382.6 - 0.2982 \times (-145.6)) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -339.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$E^\ominus = -\Delta_r G_m^\ominus / zF = (339200 / (3 \times 96500)) \text{ V} = 1.172 \text{ V}$$

$$K^\ominus = \exp(-\Delta_r G_m^\ominus / RT) = \exp(339200 / (8.315 \times 298.2)) = 2.579 \times 10^{59}$$

$$(\partial E / \partial T)_p = \Delta_r S_m^\ominus / zF = -145.6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} / (3 \times 8.315 \text{ C}) = -5.837 \text{ V} \cdot \text{K}^{-1}$$

(2) $z=6$, $E^\ominus$ 和 $(\partial \Delta_r G_m^\ominus / \partial T)_p$ 与 (1) 相同, $\Delta_r G_m^\ominus = 2 \Delta_r G_m^\ominus(1) = -678.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$K^\ominus = (K_1^\ominus)^2 = (2.579 \times 10^{59})^2 = 6.652 \times 10^{118}$$

12. 25℃时电池 $\text{Pt} | \text{H}_2(\text{g}) | \text{HCl}(a) | \text{AgCl}(\text{s}) | \text{Ag}$ 的标准电动势为 0.222V, 实验测得氢气压力为 $p^\ominus$ 时的电动势为 0.385V。(1) 请写出正、负极及电池的反应式;(2) 计算电池中 HCl 溶液的活度;(3) 计算电池反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 。

12. 解: (1) 正极反应: $2\text{AgCl}(\text{s}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Ag} + 2\text{Cl}^-$

负极反应: $\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$

电池反应: $2\text{AgCl}(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{Ag} + 2\text{Cl}^- + 2\text{H}^+$

$$(2) E = E^\ominus - (0.05916 \text{ V} / 2) \lg \{ a_{\text{HCl}}^2 / (p_{\text{H}_2} / p^\ominus) \},$$

$$a_{\text{HCl}} = 0.001756$$

$$(3) \Delta_r G_m^\ominus = -zEF = -2 \times 0.385 \times 96500 = -74.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

13. 25℃时电池 $\text{Pt} | \text{H}_2(p^\ominus) | \text{HBr}(0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}) | \text{AgBr}(\text{s}) | \text{Ag}$ 的电动势为 0.200V。AgBr 电极的标准电极电势为 $E^\ominus(\text{Br}^- | \text{AgBr} | \text{Ag}) = 0.071 \text{ V}$ 。(1) 请写出正、负极及电池的反应式;(2) 计算电池中 HCl 溶液的平均离子活度因子。

13. 解: (1) 正极反应: $2\text{AgBr}(\text{s}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Ag} + 2\text{Br}^-$

负极反应: $\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$

电池反应: $2\text{AgBr}(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{Ag} + 2\text{Br}^- + 2\text{H}^+$

$$(2) E = E^\ominus - (0.05916 \text{ V} / 2) \lg \{ a_{\text{HBr}}^2 / (p_{\text{H}_2} / p^\ominus) \} = 0.071 \text{ V} - 0.05916 \text{ V} \times \lg a_{\text{HBr}} = 0.200 \text{ V}$$

$$a_{\text{HBr}} = 0.006599$$

$$b_{\pm} = b = 0.1 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\gamma_{\pm} = \alpha_{\pm} / (b_{\pm} / b^{\ominus}) = a^{1/2} / (b / b^{\ominus}) = (0.006599)^{1/2} / (0.1) = 0.8123$$

14. 将反应 $2\text{Ag}^+ + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{Ag}_2\text{SO}_4(\text{s})$ 设计成电池, 并求 25°C 时 Ag_2SO_4 的溶度积 K_{sp} 。已知 25°C 时 $E^\ominus(\text{SO}_4^{2-} | \text{Ag}_2\text{SO}_4 | \text{Ag}) = 0.627\text{V}$, $E^\ominus(\text{Ag}^+ | \text{Ag}) = 0.799\text{V}$ 。

解: 负极: $2\text{Ag}(\text{s}) + \text{SO}_4^{2-}(a_{\text{SO}_4^{2-}}) \rightarrow \text{Ag}_2\text{SO}_4(\text{s}) + 2\text{e}^-$

正极: $2\text{Ag}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Ag}(\text{s})$

电池反应: $2\text{Ag}^+(a_{\text{Ag}^+}) + \text{SO}_4^{2-}(a_{\text{SO}_4^{2-}}) \rightarrow \text{Ag}_2\text{SO}_4(\text{s})$

电池为: $\text{Ag}(\text{s}) | \text{Ag}_2\text{SO}_4(\text{s}) | \text{SO}_4^{2-} \quad \text{Ag}^+ | \text{Ag}$

$$E^\ominus = 0.799\text{V} - 0.627\text{V} = 0.172\text{V}$$

$$E^\ominus = (RT/zF) \ln K^\ominus = (RT/zF) \ln(1/K_{\text{sp}})$$

$$\therefore K_{\text{sp}} = \exp(-zFE^\ominus/RT)$$

$$= \exp[-2\text{mol} \times 96500\text{C} \cdot \text{mol}^{-1} \times 0.172\text{V} / (8.315\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 298.15\text{K})]$$

$$= 1.53 \times 10^{-6}$$

15. 列出下列由相同元素的不同价态构成的标准电极电势之间的关系:

(1) $\text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{s})$, $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$, $\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{s})$

(2) $\text{Pb}^{4+} + 4\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}(\text{s})$, $\text{Pb}^{4+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}^{2+}$, $\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}(\text{s})$

解: (1) $E^\ominus(\text{Fe}^{3+} | \text{Fe}) = [E^\ominus(\text{Fe}^{3+} | \text{Fe}^{2+}) + 2E^\ominus(\text{Fe}^{2+} | \text{Fe})] / 3$

(2) $E^\ominus(\text{Pb}^{4+} | \text{Pb}) = [E^\ominus(\text{Pb}^{4+} | \text{Pb}^{2+}) + E^\ominus(\text{Pb}^{2+} | \text{Pb})] / 2$

16. 在 25°C 时将金属银插入碱性溶液中, 设计电池说明在空气环境中(氧气分压为 $0.21p^\ominus$)银是否会被氧化? 若在溶液加入大量 CN^- , 情况又如何? 已知 $E^\ominus\{\text{CN}^- | \text{Ag}(\text{CN})_2^- | \text{Ag}\} = -0.31\text{V}$ 。

解: 在碱性溶液中构成 Ag-空气电池

$\text{Ag} | \text{Ag}_2\text{O} | \text{OH}^- | \text{O}_2(\text{g})$

电池反应: $2\text{Ag}(\text{s}) + (1/2)\text{O}_2(\text{g}) = \text{Ag}_2\text{O}(\text{s})$

$$E^\ominus = -\Delta_r G_m^\ominus / zF = [-(-11200) / (2 \times 96500)] \text{V} = 0.05803\text{V}$$

$$E = E^\ominus - (0.05916\text{V}/2) \lg[p^\ominus / p(\text{O}_2)]^{1/2} = 0.05803\text{V} - (0.05916\text{V}/2) \lg(1/0.21)^{1/2} = 0.04801\text{V} > 0$$

所以 Ag 会被氧化。

若考虑 Ag 氧化形成 Ag^+ , 则电池电动势

$$E = E^\ominus - (0.05916\text{V}/2) \lg [p^\ominus / p(\text{O}_2)]^{1/2} = (0.401 - 0.7994)\text{V} - (0.05916\text{V}/2) \lg (1/0.21)^{1/2} = -0.4084\text{V} < 0$$

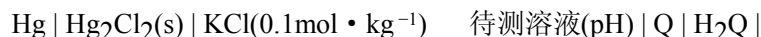
则 Ag 不会被氧化。

溶液中加入大量 CN^- 时, 构成电池 $\text{Ag}|\text{Ag}(\text{CN})_2^-|\text{OH}^-|\text{O}_2(\text{g})$, 电池电动势为

$$E = E^\ominus - (0.05916\text{V}/2) \lg [p^\ominus / p(\text{O}_2)]^{1/2} = (0.401 + 0.31)\text{V} - (0.05916\text{V}/2) \lg (1/0.21)^{1/2} = 0.701\text{V} > 0$$

Ag 会被氧化。

17. 醌氢醌电极与甘汞电极构成电池为



可用于测定溶液的 pH 值。当某溶液 $\text{pH}=3.80$ 时测得电池电动势 $E_1=0.1410\text{V}$; 当溶液换为未知 pH 的溶液时测得电池电动势 $E_2=0.0576\text{V}$, 试计算未知溶液的 pH。

17. 解: 醌氢醌电极反应: $\text{Q} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{Q}$

$$E(\text{Q}|\text{H}_2\text{Q}) = E^\ominus(\text{Q}|\text{H}_2\text{Q}) - (RT/2F) \ln \{a(\text{H}_2\text{Q}) / a(\text{Q}) a(\text{H}^+)^2\}$$

$$= E^\ominus(\text{Q}|\text{H}_2\text{Q}) - 0.05916\text{V} \times \text{pH}$$

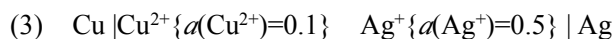
$$E = E(\text{Q}|\text{H}_2\text{Q}) - E(\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) | \text{Hg}) = \{E^\ominus(\text{Q}|\text{H}_2\text{Q}) - E(\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) | \text{Hg})\} - 0.05916\text{V} \times \text{pH}$$

$$\text{即 } E = E_0 - 0.05916\text{V} \times \text{pH}$$

$$\text{当 } \text{pH}=3.80, E=0.1410\text{V}, \text{可得 } E_0 = E + 0.05916\text{pH} = 0.1410\text{V} + 0.05916\text{V} \times 3.80 = 0.3658\text{V}$$

$$\text{当 } E=0.0576\text{V}, \text{pH} = (0.3658 - 0.0576) / 0.05916 = 5.21$$

18. 写出下列电池的电极和电池反应, 利用电极电势数据计算 25°C 时各电池的电动势和各电池反应的摩尔吉布斯函数变, 并说明各电池反应能否自发进行?



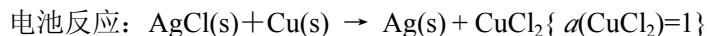
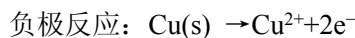
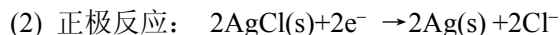
18. 解: (1) 正极反应: $\text{Br}_2(\text{l}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Br}^-$



$$E^\ominus = E^\ominus\{\text{Br}^-|\text{Br}_2(\text{l})|\text{Pt}\} - E^\ominus(\text{H}^+|\text{H}_2|\text{Pt}) = 1.065\text{V}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = -zFE^\ominus = -2 \times 96500 \times 1.065 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = -205.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} < 0$$

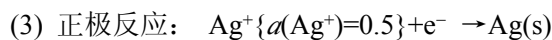
反应自发。



$$E^\ominus = E^\ominus \{\text{Cl}^- | \text{AgCl}_2(\text{s}) | \text{Ag}\} - E^\ominus (\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}) = 0.2221 \text{ V} - 0.3400 \text{ V} = -0.1179 \text{ V}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = -zFE^\ominus = -2 \times 96500 \times (-0.1179) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 22.75 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} > 0$$

反应不能自发。



$$E(\text{Ag}^+ | \text{Ag}) = E^\ominus (\text{Ag}^+ | \text{Ag}) - (RT/F) \ln(1/a(\text{Ag}^+)) = 0.7994 \text{ V} - 0.05916 \text{ V} \times \lg(1/0.5) = 0.7816 \text{ V}$$

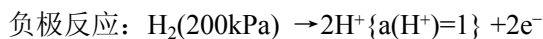
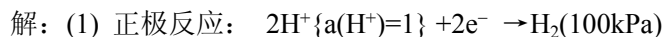
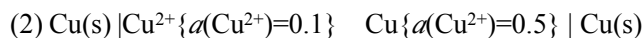
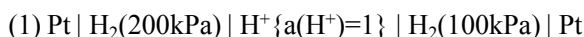
$$E(\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}) = E^\ominus (\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}) - (RT/2F) \times \lg(1/a(\text{Cu}^{2+})) = 0.3400 \text{ V} - 0.02958 \text{ V} \times \lg(1/0.1) = 0.3104 \text{ V}$$

$$E = E(\text{Ag}^+ | \text{Ag}) - E(\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}) = 0.7816 \text{ V} - 0.3104 \text{ V} = 0.4712 \text{ V}$$

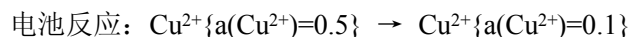
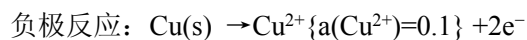
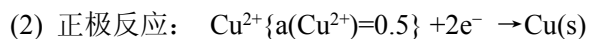
$$\Delta_r G_m^\ominus = -zFE^\ominus = -2 \times 96500 \times 0.4712 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = -90.94 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} < 0$$

反应自发。

19. 写出下列浓差电池的电极和电池反应, 并计算 25℃时的电动势。



$$E = (RT/2F) \ln(200 \text{ kPa}/100 \text{ kPa}) = (0.05916 \text{ V}/2) \times \lg 2 = 0.00890 \text{ V}$$



$$E = (RT/2F) \ln(0.5/0.1) = (0.05916 \text{ V}/2) \times \lg 5 = 0.02068 \text{ V}$$

20. 25℃时浓差电池 $\text{Ag}|\text{AgCl(s)}|\text{KCl}(b_1)|\text{KCl}(b_2)|\text{AgCl(s)}|\text{Ag}$ 的电动势为 0.0536V, 其中 KCl 水溶液的浓度分别 $b_1=0.5\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$, $b_2=0.05\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$, 对应的 $\gamma_{\pm,1}=0.649$ 和 $\gamma_{\pm,2}=0.812$ 。(1) 写出电极和电池反应;(2) 计算液体接界电池 $E(\text{液接})$ 和 Cl^- 的迁移数。

解: (1) 正极反应: $\text{AgCl(s)} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag} + \text{Cl}^-(a_{\pm,2})$

负极反应: $\text{Ag} + \text{Cl}^-(a_{\pm,1}) \rightarrow \text{AgCl(s)} + \text{e}^-$

电池反应: $\text{Cl}^-(a_{\pm,1}) \rightarrow \text{Cl}^-(a_{\pm,2})$

$$\begin{aligned} (2) E(\text{浓差}) &= (RT/F) \ln(a_{\pm,1}/a_{\pm,2}) = (RT/F) \ln(b_1\gamma_{\pm,1}/b_2\gamma_{\pm,2}) \\ &= (0.05916\text{V}) \lg(0.5 \times 0.649 / (0.05 \times 0.812)) = 0.0534\text{V} \end{aligned}$$

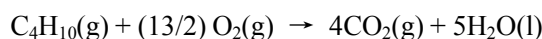
$$E(\text{液接}) = E - E(\text{浓差}) = 0.0536\text{V} - 0.0534\text{V} = 0.0002\text{V}$$

又 $E(\text{液接}) = (t_+ - t_-)(RT/F) \ln(a_{\pm,1}/a_{\pm,2}) = (1 - 2t_-) E(\text{浓差})$

即 $0.0002\text{V} = (1 - 2t_-) \times 0.0534\text{V}$

$$t_- = 0.498$$

21. 正丁烷在 298.15K、100 kPa 时完全氧化反应



的 $\Delta_r H_m^\ominus = -2877 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta_r S_m^\ominus = -432.7 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, 将此反应设计成燃料电池, (1) 计算 298.15K 时最大的电功; (2) 计算 298.15K 时最大的总功; (3) 使用熔融氧化物将反应设计成电池, 写出电极反应并计算电池的标准电动势。

$$\begin{aligned} 21. \text{解: (1)} \quad \Delta_r G_m^\ominus &= \Delta_r H_m^\ominus - T\Delta_r S_m^\ominus = -2877 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 298.15 \text{ K} \times (-432.7 \times 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) \\ &= -2748 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

∴ 最大电功 $W_r' = \Delta G = -2748 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\begin{aligned} (2) \text{总功 } W_r &= (\Delta A)_T = \Delta G - \Delta(pV) = \Delta G - \Delta nRT \\ &= [-2748 - (-3.5) \times 8.314 \times 298.15 \times 10^{-3}] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -2739 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

(3) 反应设计成燃料电池时的电极过程:

负极: $\text{C}_4\text{H}_{10}(\text{g}) + 13 \text{O}^{2-} \rightarrow 4\text{CO}_2(\text{g}) + 5 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 26 \text{e}^-$

正极: $(13/2) \text{O}_2(\text{g}) + 26 \text{e}^- \rightarrow 13 \text{O}^{2-}$

其中电解质由熔融氧化物组成, $z=26$

$$E^\ominus = -\Delta_r G_m^\ominus / zF = 2748 \times 1000 \text{ J} / (26 \times 96500 \text{ C}) = 1.095\text{V}$$

22. 将下列反应设计成合适的电池,并用测定电动势方法求相关热力学函数值,要求写出电池图示式和相关计算式。

(1) $\text{Ag}^+ + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Ag(s)} + \text{Fe}^{3+}$ 的平衡常数 $K^\ominus$ 。

(2) AgBr(s) 的溶度积 K_{sp} 。

(3) HBr(l) 的生成吉布斯函数变。

(4) CuSO_4 溶液的离子平均活度因子。

解: (1) 正极反应: $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag(s)}$

负极反应: $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$

电池: $\text{Pt} | \text{Fe}^{2+} | \text{Fe}^{3+} \quad \text{Ag}^+ | \text{Ag}$

$$K^\ominus = \exp(FE^\ominus/RT)$$

(2) 电池反应: $\text{AgBr(s)} \rightarrow \text{Ag}^+ + \text{Br}^-$

正极反应: $\text{AgBr} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag(s)} + \text{Br}^-$

负极反应: $\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}^+ + \text{e}^-$

电池: $\text{Ag} | \text{Ag}^+ \quad \text{Br}^- | \text{AgBr(s)} | \text{Ag}$

$$K_{\text{sp}} = \exp(FE^\ominus/RT)$$

(3) 生成反应: $(1/2)\text{H}_2(\text{g}) + (1/2)\text{Br}_2(\text{l}) \rightarrow \text{HBr(l)}$

正极反应: $(1/2)\text{Br}_2(\text{l}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Br}^-$

负极反应: $(1/2)\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}^+ + \text{e}^-$

电池: $\text{Pt} | \text{H}_2 | \text{HBr(l)} | \text{Br}_2(\text{l}) | \text{Pt}$

$$\Delta_r G_m^\ominus = -FE^\ominus$$

(4) 电池反应: $\text{CuSO}_4(\text{aq}) + \text{Pb(s)} \rightarrow \text{PbSO}_4(\text{s}) + \text{Cu(s)}$

正极反应: $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu(s)}$

负极反应: $\text{Pb(s)} + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) \rightarrow \text{PbSO}_4(\text{s}) + 2\text{e}^-$

电池: $\text{Pb} | \text{PbSO}_4(\text{s}) | \text{CuSO}_4(\text{aq}) | \text{Cu}$

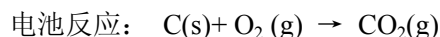
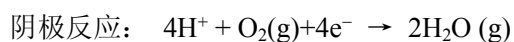
$$E = E^\ominus - (RT/2F) \ln(1/a) = E^\ominus + (RT/F) \ln(b\gamma_\pm)$$

测定 E , 可算 $\gamma_\pm$ 。

23. 以酸为介质将 C 和 CH_4 的燃烧反应设计成电池, 计算相应电池的电动势。

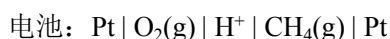
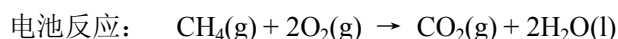
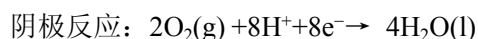
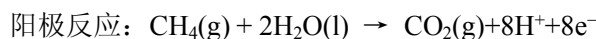
解: C 的燃烧反应, 选酸介质, 则

阳极反应: $\text{C(s)} + 2\text{H}_2\text{O(g)} \rightarrow 4\text{H}^+ + \text{CO}_2(\text{g}) + 4\text{e}^-$



$$\text{电池电动势 } E^\ominus = -\Delta_r G_m^\ominus / zF = 394359 \text{ J} / (4 \times 96500 \text{ C}) = 1.022 \text{ V}$$

CH₄燃烧反应设计电池时



$$\text{电池电动势 } E^\ominus = -\Delta_r G_m^\ominus / zF = 890300 \text{ J} / (8 \times 96500 \text{ C}) = 1.153 \text{ V}$$

24. 25℃、 $p^\ominus$ 时用Pt作阴极, 石墨为阳极, 电解ZnCl₂(0.01 kg·mol⁻¹)和CoCl₂(0.02 kg·mol⁻¹)的混合水溶液, 忽略超电势的影响。已知 $E^\ominus(\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}) = -0.763 \text{ V}$, $E^\ominus(\text{Co}^{2+}|\text{Co}) = -0.28 \text{ V}$, $E^\ominus(\text{Cl}^-|\text{Cl}_2) = 1.36 \text{ V}$, $E^\ominus(\text{OH}^-|\text{H}_2\text{O}|\text{O}_2) = 0.401 \text{ V}$, 并且活度近似等于浓度。(1) 何种金属首先在阴极上析出? (2) 当第二种金属析出时, 至少需加多少电压? (3) 第二种金属开始析出时, 第一种金属离子的浓度为多少? (4) 若考虑到O₂(g)在石墨上的超电势为0.8V, 则阳极上首先发生什么反应?

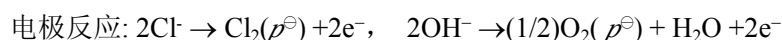
答: (1) 阴极反应: $\text{M}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{M}(\text{s})$

$$E(\text{Co}^{2+}|\text{Co}) = E^\ominus(\text{Co}^{2+}|\text{Co}) - (RT/2F) \ln(1/a_+) = -0.28 \text{ V} + (0.05916 \text{ V}/2) \lg(0.02) = -0.330 \text{ V}$$

$$E(\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}) = E^\ominus(\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}) - (RT/2F) \ln(1/a_+) = -0.763 \text{ V} + (0.05916 \text{ V}/2) \lg(0.01) = -0.822 \text{ V}$$

阴极电势越正, 越易在阴极上析出, 故Co优先析出。

(2) 阳极上有可能析出Cl₂($p^\ominus$)和O₂($p^\ominus$),



$$a(\text{Cl}^-) = 2(b_1 + b_2) / b^\ominus = 0.06, \quad a(\text{OH}^-) = 10^{-7}$$

$$E(\text{Cl}^-|\text{Cl}_2) = E^\ominus(\text{Cl}^-|\text{Cl}_2) - (RT/2F) \ln\{a(\text{Cl}^-)^2\} = 1.36 \text{ V} - (0.05916 \text{ V}) \lg(0.06) = 1.43 \text{ V}$$

$$E(\text{H}_2\text{O}|\text{O}_2) = E^\ominus(\text{H}_2\text{O}|\text{O}_2) - (RT/2F) \ln(a(\text{OH}^-)^2) = 0.401 \text{ V} - (0.05916 \text{ V}) \lg(10^{-7}) = 0.815 \text{ V}$$

阳极电势越小, 越易反应, 故首先逸出氧气, 故分解电压为

$$V_{\text{分解}} = E(\text{H}_2\text{O}|\text{O}_2) - E(\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}) = 0.815 \text{ V} - (-0.822 \text{ V}) = 1.637 \text{ V}$$

(3) Zn开始析出时, 有

$$E(\text{Co}^{2+}|\text{Co}) = -0.28\text{V} + (0.05916\text{V}/2)\lg(b) = -0.822\text{V}$$

$$b(\text{Co}^{2+}) = 4.75 \times 10^{-19} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$(4) E_{\text{析}}(\text{H}_2\text{O}|\text{O}_2) = 0.815\text{V} + 0.8\text{V} = 1.615\text{V} > E(\text{Cl}^-|\text{Cl}_2)$$

所以 $\text{Cl}_2(\text{g})$ 首先析出。

25. 25°C 、 $p^\ominus$ 时用Cu作阴极, 石墨作阳极, 电解 $\text{ZnCl}_2(0.01 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1})$ 溶液, 已知 H_2 在Cu电极上的超电势为 0.614V , O_2 在石墨电极上的超电势为 0.806V , Cl_2 在石墨上的超电势可忽略, 并且浓度近似等于活度, 试问阴极上首先析出什么物质? 在阳极上又析出什么物质?

解: 阴极反应: $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}(\text{s})$, $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$

中性水溶液 $a(\text{H}^+) = 10^{-7}$, $a(\text{Zn}^{2+}) = 0.01$

$$E_{\text{析}}(\text{H}^+|\text{H}_2) = E^\ominus(\text{H}^+|\text{H}_2) - (RT/2F)\ln(1/a_+) - \eta(\text{H}_2) = (0.05916\text{V})\lg(10^{-7}) - 0.614\text{V} = -1.028\text{V}$$

$$E(\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}) = E^\ominus(\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}) - (RT/2F)\ln(1/a_+) = -0.763\text{V} + (0.05916\text{V}/2)\lg(0.01) = -0.822\text{V}$$

阴极析出电势越正, 越易在阴极上析出, 故Zn优先析出。

阳极反应: $2\text{Cl}^- \{a(\text{Cl}^-)\} \rightarrow \text{Cl}_2(p^\ominus) + 2\text{e}^-$, $2\text{OH}^- \rightarrow (1/2)\text{O}_2(p^\ominus) + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$

$$a(\text{Cl}^-) = 2b = 0.02, \quad a(\text{OH}^-) = 10^{-7}$$

$$E(\text{Cl}^-|\text{Cl}_2) = E^\ominus(\text{Cl}^-|\text{Cl}_2) - (RT/2F)\ln\{a(\text{Cl}^-)^2\} = 1.36\text{V} - (0.05916\text{V})\lg(0.02) = 1.46\text{V}$$

$$E(\text{H}_2\text{O}|\text{O}_2) = E^\ominus(\text{H}_2\text{O}|\text{O}_2) - (RT/2F)\ln(a(\text{OH}^-)^2) = 0.401\text{V} - (0.05916\text{V})\lg(10^{-7}) = 0.815\text{V}$$

$$E_{\text{析}}(\text{H}_2\text{O}|\text{O}_2) = E(\text{H}_2\text{O}|\text{O}_2) + \eta(\text{O}_2) = 0.815\text{V} + 0.806\text{V} = 1.621\text{V} > E(\text{Cl}^-|\text{Cl}_2)$$

阳极析出电势越小, 越易反应, 故首先逸出 $\text{Cl}_2(\text{g})$ 。

第八章 界面现象

计算题

1. 将 1kg 金属铜块磨成半径为 $10\mu\text{m}$ 的铜粉, 估算最少需要做多少功? 已知铜的密度为 $8920\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$, 假设铜的表面张力为 $1.670\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$, 铜粉近似看成球型颗粒, 忽略金属铜块的表面积。

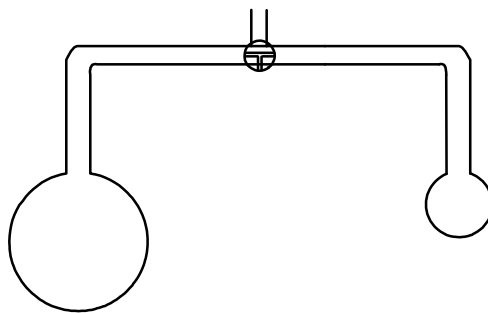
解: 1kg 金属铜磨成粉前后的表面积变化

$$\Delta A_s \approx \{(1\text{kg}/8920\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})/[4 \times 3.142 \times (10^{-5}\text{m})^3/3]\} \times 4 \times 3.142 \times (10^{-5}\text{m})^2 = 33.63\text{m}^2$$

需做的最小功为

$$W_r^\ominus = -\Delta G = \gamma \Delta A_s = 1.670\text{N} \cdot \text{m}^{-1} \times 33.63\text{m}^2 = 56.16\text{J}$$

2. 中间带有三通活塞的玻璃管内两端各吹有大小不同的气泡, 若将中间的活塞打开使两气泡相通, 将发生什么变化? 平衡时两气泡曲率半径的比值如何?



答: 大气泡变大, 小气泡变小。原因是大、小气泡的外压相同, 都为大气压, 小气泡内的压力($p_{\text{外}} + 4\gamma/r$)比大气泡内压力($p_{\text{外}} + 4\gamma/r$)大, 两气泡相通时, 小气泡内气体流向大气泡, 使小气泡变小, 大气泡变大, 小气泡最小变到与毛细管半径相同。

3. 已知甲苯在 293K 时的表面张力为 $0.02852 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$, 密度为 $0.866 \text{ kg} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。在 293K 下, 若要使甲苯在毛细管中上升 2cm, 设接触角为零, 问毛细管的最大半径应为多少?

$$\begin{aligned} \text{解: 毛细管半径 } r' &= \frac{2\gamma \cos \theta}{\rho g h} = \frac{2 \times 0.02852 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1} \times \cos 0}{0.866 \times 1000 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \times 9.80 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2} \times 0.02 \text{ m}} \\ &= 3.36 \times 10^{-4} \text{ m} \end{aligned}$$

4. 室温时, 半径为 $1 \times 10^{-4} \text{ m}$ 的毛细管插入苯—水两层液体间, 水—苯的界面张力为 $35.0 \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$, 玻璃—水—苯的润湿角为 40° , 水和苯的密度分别为 $1000 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $800 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, 试计算毛细管中水柱上升的高度。

解: 在两个液体间毛细管升高公式为

$$\Delta p = 2\gamma/r = 2\gamma \cos \theta / r' = [\rho(\text{H}_2\text{O}) - \rho(\text{C}_6\text{H}_6)]gh$$

所以

$$h = 2\gamma \cos \theta / [\rho(\text{H}_2\text{O}) - \rho(\text{C}_6\text{H}_6)]gr' = \{2 \times 35.0 \times 10^{-3} \times \cos 40^\circ / [(1000 - 800) \times 9.80 \times 1 \times 10^{-4}]\} \text{ m} = 0.274 \text{ m}$$

5. 室温时, 一支半径为 0.5mm 且两端开口的玻璃管垂直放置, 将缓慢加入水时, 问加到多高的水位, 水滴才开始从底部滴下, 已知水的表面张力为 $0.07275 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$, 水的密度为 $1000 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。

解: 只有毛细管中水的静压大于附加压力时水才能从底部滴下, 这时液滴半径等于毛细管半径, 即

$$2\gamma/r = \rho g h$$

$$h = 2\gamma / r\rho g = [2 \times 0.07275 / (5 \times 10^{-4} \times 1000 \times 9.80)] \text{ m} = 0.0297 \text{ m}$$

6. 在 293K 时, 水的饱和蒸气压为 2.33kPa, 密度为 $0.9982 \text{ kg} \cdot \text{dm}^{-3}$, 表面张力为 $0.07275 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ 。试分别计算半径为 10^{-7} m 的水滴和水气泡上的饱和蒸气压。

$$\text{解: } \ln \frac{p_r}{p} = \frac{2\gamma M}{RT\rho r} = \frac{2 \times 0.07275 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1} \times 18.02 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.315 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 298 \text{ K} \times 0.9982 \times 1000 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \times 10^{-7} \text{ m}}$$

$$= \frac{1.060 \times 10^{-9} \text{ m}}{r}$$

水滴 $r = 10^{-7} \text{ m}$, $p_r = 2.33 \text{ kPa} \times \exp(0.0106) = 2.35 \text{ kPa}$

水气泡(凹面) $r = -10^{-7} \text{ m}$, $p_r = 2.33 \text{ kPa} \times \exp(-0.0106) = 2.31 \text{ kPa}$

7. 某液体的表面张力与温度的关系如下:

$$\gamma / (10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}) = 21.50 - 0.086(t / ^\circ\text{C})$$

今将 10 kg 该液体在 80°C 及 101325 Pa 下等温可逆分散成半径为 $1.00 \times 10^{-7} \text{ m}$ 的球形小液滴, 计算:

(1) 过程的吉布斯函数变。

(2) 小液滴的附加压力。

(3) 该小液滴的饱和蒸气压。

(4) 若将半径为 $1.00 \times 10^{-7} \text{ m}$ 的毛细管插入该液体中, 已知润湿角 θ 为 20° , 则管中液面将上升多少?

已知 80°C 及 101325 Pa 时该液体的密度为 $882 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, 摩尔质量为 $74 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, 不考虑分散度对表面张力的影响。

解: 80°C 时溶液的表面张力 $\gamma / (10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}) = 21.50 - 0.086 \times 80 = 14.62$

(1) $\Delta G = \gamma \Delta A_s$

$$= 14.62 \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1} \times \{4 \times 3.142 \times (10^{-7} \text{ m})^2 \times (10 \text{ kg} / 882 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}) / [4 \times 3.142 \times (10^{-7} \text{ m})^3 / 3]\}$$

$$= 4973 \text{ J}$$

(2) $\Delta p = 2\gamma / r = 2 \times 14.62 \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1} / 1.00 \times 10^{-7} \text{ m} = 2.924 \times 10^5 \text{ Pa}$

(3) 由开尔文公式 $RT \ln(p_r / p) = 2\gamma M / \rho r$

$$8.315 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 353.15 \text{ K} \times \ln(p_r / 101325 \text{ Pa}) = 2 \times 14.62 \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1} \times 74 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} / (882 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \times 1.00 \times 10^{-7} \text{ m})$$

$$p_r = 102175 \text{ Pa}$$

(4) $\Delta p = 2\gamma / r = 2\gamma \cos \theta / r' = \rho g h$

$$h = 2\gamma \cos \theta / \rho g r' = 2 \times 14.62 \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1} \times \cos 20^\circ / (882 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \times 9.80 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2} \times 1.00 \times 10^{-7} \text{ m})$$

$$= 31.8 \text{ m}$$

8. 在 101.325 kPa 外压, 100°C 的水中产生一个半径为 10^{-5} m 的小气泡。已知该温度下水的表面张力为 $58.85 \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$, 密度为 $1000 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, 饱和蒸气压为 101.325 kPa , 摩尔质量为 $18.02 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。求:

(1) 小气泡内水的饱和蒸气压。

(2) 小气泡内水的附加压力。

(3) 小气泡内的压力, 并判断气泡能否溢出液面。若不能逸出, 试计算何温度下才能逸出。已知水的蒸发焓为 $40658 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

解: (1)开尔文公式:

$$\ln \frac{p_r}{p} = \frac{2\gamma M}{\rho R T r} = \frac{2 \times 58.85 \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1} \times 18.02 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}}{1000 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \times 8.3145 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 373 \text{ K} \times (-10^{-5} \text{ m})} = -6.839 \times 10^{-5}$$

$$p_r = 0.9999 \times p = 0.9999 \times 101.325 \text{ kPa} = 101.315 \text{ kPa}$$

(2)附加压力由拉普拉斯 (Laplace)方程计算:

$$\Delta p = \frac{2\gamma}{r} = \frac{2 \times 58.85 \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}}{-10^{-5} \text{ m}} = -11770 \text{ Pa}$$

(3) 要使液体内气泡逸出, 必须满足 $p_r > p_{\text{气泡}}$ 。

气泡承受的压力

$$p_{\text{气泡}} = p_{\text{外}} - \Delta p + p_{\text{静压力}} \approx p_{\text{外}} - \Delta p = 101325 \text{ Pa} - (-11770 \text{ Pa}) = 113095 \text{ Pa} > p_r = 101315 \text{ Pa}$$

所以气泡不能溢出液面。若要使气泡逸出, 蒸气压必须等于或大于 113095Pa, 对应的温度可用克-克方程计算

$$\ln(113095/101325) = -(40658/8.315) \text{ K} \times [(1/T) - (1/373.15 \text{ K})]$$

得

$$T = 376.3 \text{ K}$$

即这时水需过热 $376.31 \text{ K} - 373.15 \text{ K} = 3.16 \text{ K}$ 才能沸腾。这里计算忽略弯曲液面对蒸气压的影响。

9. 298K 时, 普通 CaSO_4 颗粒在水中的溶解度为 $15.33 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 试计算 CaSO_4 颗粒半径分别为 10^{-6} m 、 10^{-8} m 时在水中的溶解度。已知 CaSO_4 的密度和摩尔质量分别为 $2960 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $0.136 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, CaSO_4 与 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 的界面张力为 $1.39 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ 。

解: 采用溶解度的开尔文公式

$$\ln \frac{c_r}{c_0} = \frac{2\gamma_{\text{s-l}} M(\text{s})}{RT \rho(\text{s}) r}$$

式中 c_0 为普通颗粒的溶解度, 即 $c_0 = 15.33 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

代入相关量计算

$$\ln \frac{c_r}{c_0} = \frac{2 \times 1.39 \times 0.136}{8.315 \times 298 \times 2960 \times r} = \frac{5.155 \times 10^{-8}}{r}$$

当 $r = 10^{-6} \text{ m}$, 得 $c_r = 1.053 c_0 = 16.14 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

当 $r = 10^{-8} \text{ m}$, 得 $c_r = 173.3 c_0 = 2656 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

由上计算可知, 10nm 级颗粒的溶解度比普通颗粒溶解度增加了 173 倍。

10. 25°C 时乙醇水溶液的表面张力 γ 与乙醇浓度的关系如下

$$\gamma / (10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}) = 72 - 0.5(c/c^\ominus) + 0.2(c/c^\ominus)^2$$

试解决下列问题:

(1) 25℃时将一个半径为 10^{-5}m 的毛细管插入水溶液中, 试计算毛细管中的液面将升高多少? 假设润湿角为 0° , 纯水的密度为 $1.00\text{kg} \cdot \text{dm}^{-3}$, 重力加速度为 $9.80\text{m} \cdot \text{s}^{-2}$ 。

(2) 计算该温下乙醇浓度为 $0.1\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时的表面吸附量。

解: (1) 纯水的表面张力 $\gamma = 72 \times 10^{-3}\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$

升高高度 $h = 2\gamma \cos\theta / \rho g r$

$$= 2 \times 72 \times 10^{-3}\text{N} \cdot \text{m}^{-1} \times \cos 0^\circ / (1000\text{kg} \cdot \text{m}^{-3} \times 9.80\text{m} \cdot \text{s}^{-2} \times 10^{-5}\text{m})$$

$$= 1.47\text{m}$$

(2) $\Gamma = -(c/RT)d\gamma/dc$

$$= -[0.1\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} / (8.315\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 298.2\text{K})](-0.5 + 0.4 \times 0.1) \times 10^{-3}\text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3$$

$$= 1.86 \times 10^{-8}\text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$$

11. 291K 时, 各种脂肪酸水溶液的表面张力 γ 与浓度 c 的关系式为 $\gamma = \gamma_0 - a \ln(bc+1)$, 其中 γ_0 为纯水的表面张力, a 和 b 为常数。

(1) 求出脂肪酸的吸附量和浓度的关系。

(2) 计算脂肪酸的饱和吸附量($bc \gg 1$)和每个酸分子所占的截面积。已知 $a = 0.0130\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$ 。

解: (1) $\Gamma = -(c/RT)d\gamma/dc = -(c/RT)(-ab)/(bc+1) = abc/(bc+1)RT$

(2) $bc \gg 1$ 时, $\Gamma = \Gamma_\infty = a/RT = 0.0130\text{N} \cdot \text{m}^{-1} / (8.315 \times 291)\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} = 5.373 \times 10^{-6}\text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^2$

分子截面积 $A = 1/\Gamma_\infty = [1/(6.022 \times 10^{23} \times 5.373 \times 10^{-6})]\text{m}^2 = 3.09 \times 10^{-19}\text{m}^2$

12. 20℃时, 水和汞的表面张力分别为 $0.0728\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$ 和 $0.483\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$, 汞-水的界面张力为 $0.375\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$ 。试判断: (1) 水能否在汞的表面上铺展? (2) 汞能否在水的表面上铺展?

解: (1) 水在汞的表面上铺展条件为

$$s = \gamma_{\text{汞-气}} - \gamma_{\text{水-气}} - \gamma_{\text{水-汞}} = (0.483 - 0.0728 - 0.375)\text{N} \cdot \text{m}^{-1} = 0.0352\text{N} \cdot \text{m}^{-1} > 0$$

或者

$$\cos\theta = (\gamma_{\text{汞-气}} - \gamma_{\text{水-汞}}) / \gamma_{\text{水-气}} = (0.483 - 0.375) / 0.0728 = 1.484 > 1$$

所以能铺展。

(2) 与(1)类似, 不能铺展。

13. 为了防止池塘水分蒸发, 可放入一些表面活性物质使池塘水面形成一层紧密的保护膜。若表面活性物质分子的截面积为 0.22nm^2 , 摩尔质量为 $0.30\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, 密度为 $900\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$, 试计算将该表面活性物质放入 10000m^2 的池塘中恰好形成一层紧密的单分子膜时所需的体积。

解: 需要该表面活性物的量 $n = (10^4) / (0.22 \times 10^{-18}) / (6.022 \times 10^{23}) = 0.075\text{mol}$

需要的体积 $V = (0.075 \times 0.30 / 900)\text{m}^3 = 0.000025\text{m}^3 = 25\text{cm}^3$

由此可见, 需要量相当少!

14. 在 291.15K 下, 用活性炭吸附苯溶液中的苯甲酸, 当苯甲酸浓度为 $0.0257\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 和 $0.282\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

时,实验测得 1kg 活性炭吸附苯甲酸分别为 0.631mol 和 1.55mol。假设吸附服从弗罗因德利希吸附等温式 $\Gamma = kc^n$, 试计算 k 和 n 。

解: 代入数据 $\Gamma = kc^n$

$$0.631 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} = k \times (0.0257 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3})^n$$

$$1.55 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} = k \times (0.282 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3})^n$$

得

$$n=0.375, k=2.49 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})^{-0.375}$$

15. 273K 时用钨粉吸附正丁烷分子, 压力为 11kPa 和 23kPa 时, 对应的吸附体积(标准体积)分别为 $1.12 \text{ dm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $1.46 \text{ dm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$, 假设吸附服从 Langmuir 吸附等温式。

(1) 计算吸附系数 b 和饱和吸附体积 V_∞^a 。

(2) 若知钨粉的比表面积为 $1.55 \times 10^4 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$, 计算在单分子层覆盖下吸附的正丁烷分子的截面积。

解: (1) Langmuir 吸附等温式: $V_1^a / V_\infty^a = bp_1 / (1 + bp_1)$

$$V_2^a / V_\infty^a = bp_2 / (1 + bp_2)$$

得: $b = [(V_1^a p_2 / V_2^a p_1) - 1] / [p_2(1 - V_1^a / V_2^a)]$

$$= [(1.12 \text{ dm}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \times 23 \text{ kPa}) / (1.46 \text{ dm}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \times 11 \text{ kPa}) - 1] /$$

$$[23 \text{ kPa} \times (1 - 1.12 \text{ dm}^3 \cdot \text{kg}^{-1} / 1.46 \text{ dm}^3 \cdot \text{kg}^{-1})]$$

$$= 0.1128 \text{ kPa}^{-1}$$

$$V_\infty^a = V_1^a (1 + bp_1) / bp_1 = 1.12 \text{ dm}^3 \cdot \text{kg}^{-1} (1 + 0.1128 \text{ kPa}^{-1} \times 11 \text{ kPa}) / 0.1128 \text{ kPa}^{-1} \times 11 \text{ kPa}$$

$$= 2.02 \text{ dm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$$

(2) 1kg 催化剂单分子层吸附的分子数 $= L V_\infty^a / 22.4 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$

$$= 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \times 2.02 \text{ dm}^3 \cdot \text{kg}^{-1} / 22.4 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= 5.43 \times 10^{22} \text{ kg}^{-1}$$

$$\text{正丁烷分子的截面积} = 1.55 \times 10^4 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1} / 5.43 \times 10^{22} \text{ kg}^{-1} = 28.5 \times 10^{-20} \text{ m}^2$$

16. 在 273.15K 下, N_2 压力为 1.731kPa 和 4.534kPa 时, 实验测得 1kg 活性炭吸附 $\text{N}_2(\text{g})$ 的标准体积分别为 3.043 dm^3 和 7.047 dm^3 。已知 N_2 分子的截面积为 $16 \times 10^{-20} \text{ m}^2$, 假设吸附服从 Langmuir 方程。

(1) 计算吸附系数 b 和饱和吸附体积 V_∞^a 。

(2) 计算活性炭的比表面。

解: (1) 将两组实验数据代入 Langmuir 方程: $\frac{V^a}{V_\infty^a} = \frac{bp}{1 + bp}$, 可得

$$b=0.0509\text{kPa}^{-1}, \quad V_{\infty}^a=37.6\text{dm}^3\cdot\text{kg}^{-1}$$

$$(2) \text{ 比表面 } a_s = V_{\infty}^a LA / 0.0224\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$=37.6\times 10^{-3}\text{m}^3\cdot\text{kg}^{-1}\times 6.022\times 10^{23}\text{mol}^{-1}\times 16\times 10^{-20}\text{m}^2/0.0224\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$=1.62\times 10^5\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$$

第九章 胶体化学

计算题

1. 胶体丁达尔效应的本质是什么?

答: 胶体丁达尔效应的本质是光的散射现象。

2. 溶胶的稳定与聚沉有那些影响因素?

答: 参考教材

3. 乳状液如何稳定? 又如何破乳?

答: 加入表明活性剂使乳状液稳定, 原因: 降低表面张力; 形成定向膜; 形成双电层。

破乳方法: 替代法。化学破坏。加入类型相反的乳化剂。高压电法。升温方法。

4. 试说明表面活性剂对泡沫的形成和稳定的作用。

答: 加入表面活性剂, 使界面上发生正吸附, 形成定向排列的吸附膜, 显著降低了界面张力, 同时增加界面膜的机械强度, 使泡沫能够比较稳定存在。

5. 已知298K时某溶胶的扩散系数 $D=1.04\times 10^{-10}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$, 求1秒钟内由于布朗运动引起的粒子平均位移 $\bar{x}$ 。

$$\text{解: } D = \bar{x}^2 / 2t$$

$$\bar{x} = (2tD)^{1/2} = (2 \times 1\text{s} \times 1.04 \times 10^{-10}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1})^{1/2} = 1.44 \times 10^{-5}\text{m}$$

6. 空气的主要成分为 N_2 和 O_2 , 已知在海平面上的比例分别为 0.79 和 0.21, 大气压为 100kPa。试计算在海拔 4000m 的高原上两种气体的含量和大气压。设温度均为 298K。

解: 根据沉降公式, 不同高度差的压力比为 $p_h/p = \exp(-Mgh/RT)$

$$\text{对于 } \text{N}_2: p_h = p \exp(-Mgh/RT) = 100\text{kPa} \times 0.79 \times \exp(-0.028 \times 9.80 \times 4000/8.315/298) = 50.7\text{kPa}$$

$$\text{对于 } \text{O}_2: p_h = p \exp(-Mgh/RT) = 100\text{kPa} \times 0.21 \times \exp(-0.032 \times 9.80 \times 4000/8.315/298) = 12.7\text{kPa}$$

$$\text{大气压} = 50.7\text{kPa} + 12.7\text{kPa} = 63.4\text{kPa}$$

$$\text{N}_2 \text{ 含量} = 50.7/63.4 = 0.80, \quad \text{O}_2 \text{ 含量} = 1 - 0.80 = 0.20$$

可见高空 O_2 含量相对降低, 仅是海平面 O_2 含量的 $12.7/21=60\%$ 。

7. 金溶胶在 298K 时达沉降平衡, 在高度相差为 0.001m 两处的粒子密度分别为 $1.08\times 10^8\text{m}^{-3}$ 和 8.90

$\times 10^8 \text{m}^{-3}$, 设粒子为球形, 金和水的密度分别为 $1.93 \times 10^4 \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 、 $1.0 \times 10^3 \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$, 试求:

- (1) 胶粒的平均半径和摩尔质量。
- (2) 每个胶粒含多少金原子。
- (3) 粒子的密度增大 100 倍的高度差?

解: (1) 根据沉降公式

$$\ln \frac{C_2}{C_1} = -\frac{Mg}{RT} \left(1 - \frac{\rho_0}{\rho}\right) (h_2 - h_1)$$

代入数据

$$\ln \frac{1.08 \times 10^8}{8.90 \times 10^8} = -\frac{M \times 9.80}{8.315 \times 298} \left(1 - \frac{1000}{19300}\right) \times 0.001 / (\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1})$$

得 $M = 5.62 \times 10^5 \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$

利用 $M = (4/3)\pi r^3 \rho L$

得 $r = (3M/4\pi\rho L)^{1/3} = [3 \times 5.62 \times 10^5 / (4 \times 3.142 \times 19.3 \times 10^3 \times 6.022 \times 10^{23})]^{1/3} \text{m}$
 $= 2.26 \times 10^{-8} \text{m}$

(2) 胶粒含金原子数 $= M(\text{Au 胶粒}) / M(\text{Au}) = 5.62 \times 10^5 / (197 \times 10^{-3}) = 2.85 \times 10^6$

(3) 根据沉降公式有

$$\ln \frac{1}{100} = -\frac{5.62 \times 10^5 \times 9.80}{8.315 \times 298} \left(1 - \frac{1000}{19300}\right) \times \Delta h / \text{m}$$

得 $\Delta h = 0.00219 \text{m}$

8. 用 FeCl_3 水解可制得 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶。298K 时, 将该溶胶放入在长为 0.45m 的电泳管中并且两端施加 150V 的电压, 实验测得 30min 内溶胶界面朝负极移动了 1cm。已知水的粘度 η 为 $0.000890 \text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 介电常数 $\epsilon = 6.95 \times 10^{-10} \text{C} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ 。设溶胶为球形, 试计算该溶胶的 ζ 电势, 并指明胶粒所带电荷。

解: $\zeta = u\eta / \epsilon E$

$$= (0.01 \text{m} / 1800 \text{s}) \times 0.000890 \text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} / (6.95 \times 10^{-10} \text{C} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{m}^{-1} \times 150 \text{V} / 0.45 \text{m})$$

$$= 0.0213 \text{V}$$

胶体界面朝负极移动, 胶粒带正电。

9. 等体积的 $0.09 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{NaBr}$ 溶液和 $0.1 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 AgNO_3 溶液混合制备 AgBr 溶胶。

- (1) 写出 AgBr 溶胶的胶团结构;
- (2) 电泳时胶粒移向正极还是负极?
- (3) 比较电解质 KCl , Na_2SO_4 , MgSO_4 , Na_3PO_4 溶液对该溶胶的聚沉能力并说明理由。

解: (1) AgNO_3 过量, 为稳定剂。 $[(\text{AgBr})_m n \text{Ag}^{+} \cdot (n-x) \text{NO}_3^{-}]^{x+} \cdot x \text{NO}_3^{-}$

(2) 移向负极

(3) $\text{Na}_3\text{PO}_4 > \text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{MgSO}_4 > \text{KCl}$

(聚沉能力主要决定于与胶粒带相反电荷的离子的价数, 与胶粒带相反电荷的离子的价数越高, 聚沉能力越强。当与胶粒带相反电荷的离子相同时, 则另一同性离子的价数愈高, 聚沉能力愈低。)

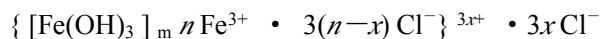
10. 由 FeCl_3 水解制备 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶。已知稳定剂为 FeCl_3 。

(1) 写出胶团结构。

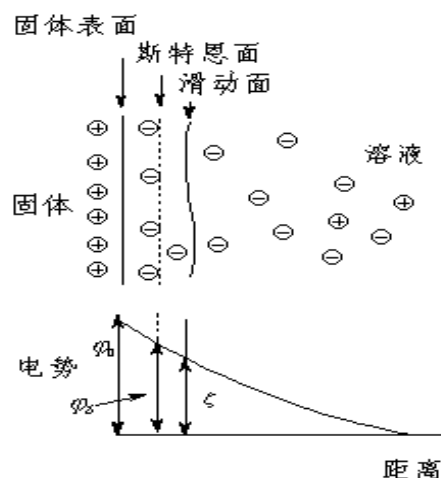
(2) 画出斯特恩双电层模型, 并指出热力学电势 φ_0 , 斯特恩电势 φ_δ 和 ζ 电势。

解: (1) $\text{FeCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{HCl}$

FeCl_3 为稳定剂, 固体表面吸附 Fe^{3+} , Cl^- 为反离子。故胶团结构为



(2) 如右图。固体表面与斯特恩面之间称为紧密层, 斯特恩面之外至溶液本体 (即电势为零处) 称为扩散层, 这两层为斯特恩双电层。



双电层示意图

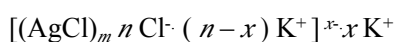
φ_0 : 表示固体表面与溶液本体之间的电势差。

φ_δ : 表示紧密层与扩散层的分界处同液体本体之间的电势差。

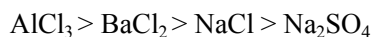
ζ : 表示滑动面与溶液本体之间的电势差。

11. 将 10mL $0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 AgNO_3 溶液和 21ml $0.005 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ KCl 溶液混合制备 AgCl 溶胶。试写出该溶胶的胶团结构, 并指出胶粒的电泳方向。若要使该溶胶聚沉, 比较 AlCl_3 、 BaCl_2 、 NaCl 、 Na_2SO_4 的聚沉能力。

解: KCl 稍过量, 为稳定剂, AgCl 固体优先吸附稳定剂中的成核离子 Cl^- , 所以胶团结构为



胶粒带负电, 电泳朝正极移动。若要使该溶胶聚沉, 起聚沉作用的主要是电解质中的正离子, 价数越高, 聚沉能力越大; 而同样正离子时, 电解质中的负离子起削弱聚沉作用, 且价数越高削弱越大, 所以聚沉能力大小为



12. 反应 $\text{Ba}(\text{SCN})_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{KSCN} + \text{BaSO}_4$, 在 $\text{Ba}(\text{SCN})_2$ 稍过量的情况下生成 BaSO_4 溶胶。

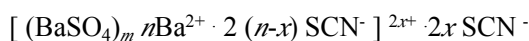
(1) 写出胶团结构。

(2) 简述此溶胶暂时稳定的原因。

(3) 比较 MgSO_4 、 Na_2SO_4 、 CaCl_2 电解质对该溶胶的聚沉能力。

(4) 举出除加电解质外使溶胶聚沉的另外两种方法。

解: (1) $\text{Ba}(\text{SCN})_2$ 为稳定剂, 固体 BaSO_4 优先吸附成核离子 Ba^{2+} , 所以胶团结构为



(2) (a) 由于胶粒带正电, 同种电荷相互排斥。

(b) 胶粒带电, 会溶剂化, 形成保护外壳, 不易碰撞聚沉。

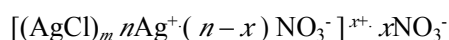
(c) 分散相颗粒越小, 布朗运动强烈, 溶胶动力稳定性强。

(3) 胶粒带正电, 可用 DLVO 理论说明反离子对聚沉起主要作用, 其价态越高, 作用越强。对于与胶粒同号的离子会减弱反离子的聚沉作用, 一般价高的比价低的消弱大。所以溶胶聚沉能力的大小顺序为: $\text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{MgSO}_4 > \text{CaCl}_2$

(4) 加入带负电的溶胶或少量高分子化合物, 都会引起聚沉。

13. 欲制备 AgCl 正溶胶, 在 $10\text{mL } 0.01\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 AgNO_3 溶液中最多加入多少体积的 $0.005\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ KCl 溶液? 试写出该溶胶的胶团结构, 并指出胶粒的电泳方向。若要使该溶胶聚沉, 比较 NaCl 、 BaCl_2 、 Na_2SO_4 、 Na_3PO_4 的聚沉能力。

解: 欲制备正溶胶, 固体 AgCl 优先吸附成核的正离子即 Ag^+ , 所以 AgNO_3 应稍过量, 即 KCl 的体积不能超过 20mL 。因为 AgNO_3 稍过量, 为稳定剂, 所以胶团结构为

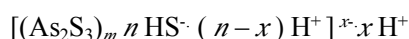


胶粒带正电, 电泳朝负极移动。若要使该溶胶聚沉, 起聚沉作用的主要是电解质中的负离子, 价数越高, 聚沉能力越大; 而同样负离子时, 电解质中的正离子起消弱聚沉作用, 且价数越高消弱越大, 所以聚沉能力大小为



14. As_2S_3 溶胶可在 H_3AsO_3 的稀溶液中通入 H_2S 气体得。已知 H_2S 在水溶液中能电离成 H^+ 和 HS^- 。试写出该溶胶的胶团的结构。

解: H_2S 为稳定剂, 固体优先吸附成核离子 HS^- , 所以胶团结构为



15. 在 50cm^3 的某溶胶溶液中, 最少需加入 $1.0\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaCl 溶液 52cm^3 , $2.0 \times 10^{-2}\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ Na_2SO_4 溶液 33.1cm^3 , $3.5 \times 10^{-3}\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ Na_3PO_4 溶液 12.5cm^3 , 才能使其聚沉, 分别计算 NaCl 、 Na_2SO_4 、 Na_3PO_4 的聚沉值和这三种电解质的聚沉能力之比, 并指出胶粒带电的符号。

解: NaCl 的聚沉值: $1.0\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \times 52\text{cm}^3 / (50+52)\text{cm}^3 = 0.510\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

Na_2SO_4 的聚沉值: $0.02\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \times 33.1\text{cm}^3 / (50+33.1)\text{cm}^3 = 7.97 \times 10^{-3}\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

Na_3PO_4 的聚沉值: $0.0035\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \times 12.5\text{cm}^3 / (50+12.5)\text{cm}^3 = 7.00 \times 10^{-4}\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

聚沉能力之比 $\text{NaCl} : \text{Na}_2\text{SO}_4 : \text{Na}_3\text{PO}_4$

$$= (1/0.510) : (1/7.97 \times 10^{-3}) : (1/7.00 \times 10^{-4}) = 1 : 64 : 729 = 1:2^6:3^6$$

对胶体聚沉起主要影响的是负离子, 说明胶粒带正电。

16. 在 298K 时, 溶解在醋酸水溶液中的壳聚糖的特性粘度如下表所示。

M	69200	43000	34700	28500	20100
$[\eta]/(\text{dm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	0.908	0.597	0.495	0.416	0.305

求该系统的 a 和 K 值。

解：根据 Mark-Houwink 方程

$$[\eta] = K M_r^a$$

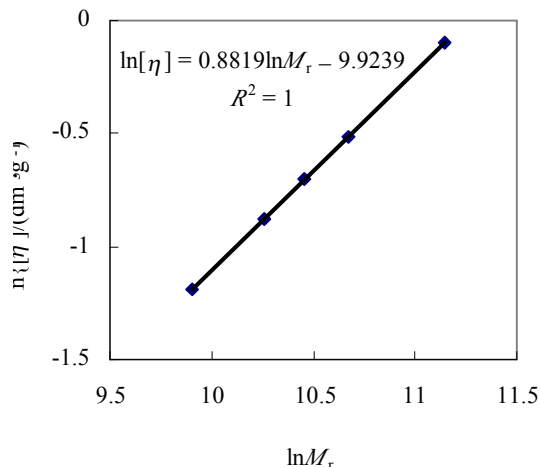
取对数

$$\ln[\eta] = \ln K + a \ln M_r$$

作 $\ln[\eta] \sim \ln M_r$ 图拟合结果：

$$a=0.8819, \quad K=4.899 \times 10^{-5}$$

17. 在 298K 时, 半透膜两边体积相同, 一边放浓度(c_1)为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的高分子水溶液 Na_2P , Na_2P 能完全解离成 P^{2-} 和 Na^+ 离子, 但 P^{2-} 不能通过半透膜。另一边放浓度(c_2)为 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 NaCl 水溶液。假设溶液是理想的, 试计算达到渗透平衡时, 各种离子在膜两边的浓度和渗透压。



解：渗透平衡时, 根据图 9.5.1, $z=2$, 设进入高分子溶液中的 Na^+ 或 Cl^- 的浓度为 x , 则有

$$c(\text{Na}^+)_{\text{L}} \cdot c(\text{Cl}^-)_{\text{L}} = c(\text{Na}^+)_{\text{R}} \cdot c(\text{Cl}^-)_{\text{R}}$$

$$(2c_1+x)x = (c_2-x)^2$$

代入得

$$x = 0.208 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

所以, 平衡时

$$c(\text{Na}^+)_{\text{L}} = 0.408 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$c(\text{Cl}^-)_{\text{L}} = 0.208 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$c(\text{Na}^+)_{\text{R}} = c(\text{Cl}^-)_{\text{R}} = 0.292 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

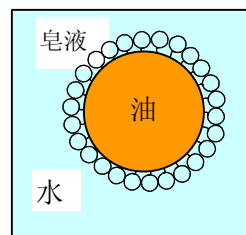
$$\Pi = \Delta cRT = [(0.1+0.408+0.208-2 \times 0.292) \times 10^3 \times 8.315 \times 298] \text{ Pa} = 327 \text{ kPa}$$

18. 油酸、水和少量皂液形成半径为 10^{-7} m 的水包油乳状液, 界面积增加 400 m^2 , 已知油酸与水的界面张力为 $2.29 \times 10^{-2} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$, 加入皂液后界面张力降为 $3.0 \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ 。求界面吉布斯自由能降低了多少? 并解释此乳状液稳定的原因。

解: $(\Delta G)_s = A_s(\gamma_2 - \gamma_1)$

$$= 400 \text{ m}^2 \times (3.0 \times 10^{-3} - 2.29 \times 10^{-2}) \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$$

$$= -7.96 \text{ J}$$



此乳状液稳定原因: (1) 乳化剂降低了界面张力, 使界面吉布斯函数 $(\Delta G)_s$ 降低, 故稳定。(2) 皂液分

子定向排列在油-水界面层中,形成比较牢固的界面膜,使两油滴不易碰撞而聚沉。

第十章 统计热力学

(三) 计算题

1. 已知 N_2 的转动惯量和振动频率分别为 $1.394 \times 10^{-46} \text{ kg} \cdot \text{m}^2$ 、 $7.075 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$, 试计算: (1) 运动在 1 m^3 盒子中的 N_2 分子的平均基态能量。(2) N_2 分子处于第一转动激发态($J=1$)的转动能。(3) N_2 分子处于振动基态的能量。

$$\begin{aligned} \text{解: (1)} \quad \varepsilon_t(N_2) &= \frac{h^2}{8mV^{2/3}}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \\ &= \frac{(6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s})^2}{8 \times [28.01 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} / (6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1})] \times (1 \text{ m}^3)^{2/3}} (1^2 + 1^2 + 1^2) \\ &= 3.540 \times 10^{-42} \text{ J} \end{aligned}$$

$$(2) \quad \varepsilon_r(N_2) = \frac{J(J+1)h^2}{8\pi^2 I} = \frac{1 \times (1+1) \times (6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s})^2}{8 \times 3.142^2 \times 1.394 \times 10^{-46} \text{ kg} \cdot \text{m}^2} = 7.976 \times 10^{-23} \text{ J}$$

$$(3) \quad \varepsilon_v(N_2) = (v + \frac{1}{2})h\nu = (0 + \frac{1}{2}) \times 6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \times 7.075 \times 10^{13} \text{ s}^{-1} = 2.344 \times 10^{-20} \text{ J}$$

2. 已知 HF 的转动特征温度 $\Theta_r = 30.3 \text{ K}$, 试求: (1) HF 在 300 K 时的转动配分函数 q_r ; (2) 300 K 时转动量子数 $J=3$ 和 $J=1$ 对应能级的粒子分布数之比。

$$\text{解: (1)} \quad q_r = \frac{T}{\sigma \Theta_r} = \frac{300 \text{ K}}{1 \times 30.3 \text{ K}} = 9.90$$

$$(2) \quad \frac{n_{J=3}}{n_{J=1}} = \frac{(2J+1) \exp[-J(J+1)\Theta_r/T]}{(2J+1) \exp[-J(J+1)\Theta_r/T]} = \frac{7 \times \exp(-12 \times 30.3/300)}{3 \times \exp(-2 \times 30.3/300)} = 0.850$$

3. 已知 CO 的转动特征温度为 $\Theta_r = 2.77 \text{ K}$, 计算 CO 在 300 K 时粒子分布数最多的转动量子态。

解: 转动能级 J 上的粒子分布数

$$\frac{n_J}{N} = g_J \exp(-\frac{\varepsilon_J}{kT}) / q_r = (2J+1) \exp(-\frac{J(J+1)\Theta_r}{T}) / q_r$$

令 $y = (n_J/N)q_r$, 采用求极值方法:

$$\frac{dy}{dJ} = 2 \exp(-\frac{J(J+1)\Theta_r}{T}) - \frac{(2J+1)^2 \Theta_r}{T} \exp(-\frac{J(J+1)\Theta_r}{T}) = 0$$

$$\text{得} \quad J = \frac{1}{2} \left(\sqrt{\frac{2T}{\Theta_r}} - 1 \right) = \frac{1}{2} \left(\sqrt{\frac{2 \times 300 \text{ K}}{2.77 \text{ K}}} - 1 \right) = 6.859 \approx 7$$

亦可逐项计算, 即 $\Theta_r/T = 2.77 \text{ K}/300 \text{ K} = 0.009233$, 取 $J=0, 1, \dots$ 计算得下表

J	0	1	2	3	4	5	6	7	8
y	1	2.945	4.731	6.266	7.482	8.339	8.821	8.944	8.744

从表中结果可知 $J=7$ 时转动态的分布数最多。

4. HI 的转动惯量 $I=4.28 \times 10^{-47} \text{kg} \cdot \text{m}^2$, 试计算 HI 的转动特征温度 Θ_r 和 298K 时的转动配分函数 q_r 。

$$\text{解: } \Theta_r = \frac{h^2}{8\pi^2 I k} = \frac{(6.626 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s})^2}{8 \times 3.142^2 \times 4.28 \times 10^{-47} \text{kg} \cdot \text{m}^2 \times 1.381 \times 10^{-23} \text{J} \cdot \text{K}^{-1}} = 9.41 \text{K}$$

$$q_r = T / \sigma \Theta_r = 298 \text{K} / (1 \times 9.41 \text{K}) = 31.7$$

5. 某双原子分子的振动频率 $\nu=5.72 \times 10^{13} \text{s}^{-1}$, 求 298K 时该分子的振动特性温度 Θ_v 和振动配分函数 q_v 。

$$\text{解: } \Theta_v = h\nu/k = (6.626 \times 10^{-34} \times 5.72 \times 10^{13} / 1.381 \times 10^{-23}) \text{K} = 2744 \text{K}$$

$$q_v = 1 / [\exp(\Theta_v/2T) - \exp(-\Theta_v/2T)] = 1 / [\exp(2744/2/298) - \exp(-2744/2/298)] = 0.0100$$

6. 将 N_2 在电弧中加热, 从光谱中观察到两个振动能级的分子数之比 $n(\nu=1) / n(\nu=0) = 0.26$, 式中 ν 为振动量子数。已知 N_2 的振动频率 $\nu=7.075 \times 10^{13} \text{s}^{-1}$ 。试求: (1) 此系统的温度; (2) 此系统的振动配分函数 q_v^0 和 q_v 值。

$$\text{解: (1) } \frac{n_1}{n_0} = \frac{g_1 e^{-\varepsilon_1/kT}}{g_0 e^{-\varepsilon_0/kT}} = e^{-h\nu/kT} = 0.26, \text{ 其中 } g_1 = g_0 = 1, \quad \varepsilon_v = (\nu + \frac{1}{2})h\nu, \text{ 故}$$

$$T = -\frac{h\nu}{k \ln 0.26} = -\frac{6.626 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s} \times 7.075 \times 10^{13} \text{s}^{-1}}{1.381 \times 10^{-23} \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \times \ln 0.26} = 2519 \text{K}$$

$$(2) \quad q_v^0 = \frac{1}{1 - \exp(-h\nu/kT)} = \frac{1}{1 - 0.26} = 1.351$$

$$q_v = q_v^0 \exp(-\varepsilon_0/kT) = q_v^0 \exp(-h\nu/2kT) = q_v^0 [\exp(-h\nu/kT)]^{1/2} \\ = 1.351 \times 0.26^{1/2} = 0.689$$

7. 某分子的第一电子激发态比基态高 $4 \times 10^{-19} \text{J}$, 简并度都为 1。忽略其它激发态的影响, 试计算 298K 和 5000K 时以基态能级为能量零点的电子配分函数, 根据结果说明电子运动对内能等状态函数在什么情况下有贡献?

$$\text{答: } q_e^0 = g_0 \exp(-\varepsilon_0/kT) + g_1 \exp(-\varepsilon_1/kT) = 1 + \exp(-\varepsilon_1/kT)$$

$$\varepsilon_1/k = 4 \times 10^{-19} \text{J} / 1.381 \times 10^{-23} \text{J} \cdot \text{K}^{-1} = 28965 \text{K}$$

$$T=298 \text{K}, \quad q_e^0 = 1 + \exp(-28965 \text{K}/298 \text{K}) = 1.000$$

$$T=5000 \text{K}, \quad q_e^0 = 1 + \exp(-28965 \text{K}/5000 \text{K}) = 1.003$$

从计算结果可知, 温度必须很高(如大于 5000K)时电子运动对热力学状态函数才有贡献。

8. 已知 H_2 的物性常数如下表

分子	$M / (\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1})$	$I / (\text{kg} \cdot \text{m}^2)$	ν / s^{-1}
H_2	2.0×10^{-3}	4.715×10^{-48}	1.271×10^{14}

在 298.15K 时试计算:

(1) 运动在 1m^3 盒子里的 H_2 分子在平动基态的能量和平动配分函数 q_t 。

- (2) H_2 分子处于转动第一激发态与基态的粒子数之比。
 (3) H_2 分子的振动特征温度 Θ_v 和振动配分函数 q_v^0 。
 (4) H_2 分子的定容摩尔热容 $C_{V,m}$ (振动、电子贡献可忽略)。

解: (1) $\varepsilon_t(\text{H}_2) = \frac{h^2}{8mV^{2/3}}(x^2 + y^2 + z^2)$

$$= \frac{(6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s})^2}{8 \times [2 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} / (6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1})] \times (1 \text{ m}^3)^{2/3}} (1^2 + 1^2 + 1^2)$$

$$= 4.957 \times 10^{-41} \text{ J}$$

$$q_t(\text{H}_2) = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} V$$

$$= \frac{[2 \times 3.142 \times (2 \times 10^{-3} \text{ kg} / 6.022 \times 10^{23}) \times 1.381 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \times 298.15 \text{ K}]^{3/2}}{(6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s})^3} \times 1 \text{ m}^3$$

$$= 2.738 \times 10^{30}$$

- (2) 转动基态 $J=0$, 第一激发态 $J=1$, 简并度 $g_{t,J}=(2J+1)$

$$\Delta \varepsilon_r(\text{H}_2) = \varepsilon_{r,1} - \varepsilon_{r,0} = \frac{J(J+1)\hbar^2}{8\pi^2 I} - 0 = \frac{1 \times (1+1) \times (6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s})^2}{8 \times 3.142^2 \times 4.715 \times 10^{-48} \text{ kg} \cdot \text{m}^2}$$

$$= 2.358 \times 10^{-21} \text{ J}$$

$$\left(\frac{n_{r,1}}{n_{r,0}}\right)_{\text{H}_2} = \frac{g_{r,1}}{g_{r,0}} \exp\left[-\frac{\Delta \varepsilon_r(\text{H}_2)}{kT}\right] = \frac{3}{1} \exp\left[-\frac{2.358 \times 10^{-21} \text{ J}}{1.381 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \times 298.15 \text{ K}}\right] = 1.692$$

- (3) $\Theta_v = h\nu / k = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \times 1.271 \times 10^{14} \text{ s}^{-1} / 1.381 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$
- $$= 6098 \text{ K}$$

$$q_v^0(\text{H}_2) = \frac{1}{1 - \exp(-\Theta_v / T)} = \frac{1}{1 - \exp(-6098 \text{ K} / 298.15 \text{ K})} = 1.0000$$

- (4) $C_{V,m} = C_{V,m,t} + C_{V,m,r} + C_{V,m,v} = (3/2)R + (2/2)R + 0 = (5/2)R = 2.5 \times 8.315 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
- $$= 20.79 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

9. 在 298.15K 和 100kPa 压力下, 1mol $\text{O}_2(\text{g})$ 放在体积为 V 的容器中, 试计算:

- (1) 氧分子的平动配分函数。
 (2) 氧分子的转动配分函数(已知转动惯量 I 为 $1.935 \times 10^{-46} \text{ kg} \cdot \text{m}^2$)。
 (3) 氧分子的振动配分函数 q_v^0 (已知其振动频率为 $4.648 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$)。
 (4) 氧分子的电子配分函数(已知电子基态的简并度为 3, 电子激发态可忽略)。
 (5) 忽略振动和电子的影响, 估算氧分子的定容摩尔热容。

解: (1) $V = nRT/p = (1 \times 8.315 \times 298.15 / 10^5) \text{ m}^3 = 0.02479 \text{ m}^3$

$$q_t = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} V$$

$$= \left[\frac{2 \times 3.142 \times 32 \times 10^{-3} \text{ kg} / (6.022 \times 10^{23}) \times 1.381 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \times 298.15 \text{ K}}{(6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s})^2} \right]^{3/2} \times 0.02479 \text{ m}^3$$

$$= 4.344 \times 10^{30}$$

$$(2) \quad q_r = \frac{8\pi^2 I k T}{\sigma h^2}$$

$$= \frac{8 \times 3.142^2 \times 1.935 \times 10^{-46} \text{ kg} \cdot \text{m}^2 \times 1.381 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \times 298.15 \text{ K}}{2 \times (6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s})^2} = 71.66$$

(3) 振动特征温度

$$\Theta_v = h\nu / k = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \times 4.648 \times 10^{13} \text{ s}^{-1} / 1.381 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = 2230 \text{ K}$$

$$q_v^0 = [1 - \exp(-\Theta_v / T)]^{-1} = [1 - \exp(-2230 \text{ K} / 298.15 \text{ K})]^{-1} = 1.0006$$

$$(4) \quad q_e = g_e^0 = 3$$

$$(5) \quad C_{V,m} = C_{V,m,t} + C_{V,m,r} + C_{V,m,v} = (3R)/2 + R = 20.79 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

10. 已知 $\text{N}_2(\text{g})$ 的振动频率 $\nu = 7.075 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$, 转动惯量 $I = 1.394 \times 10^{-46} \text{ kg} \cdot \text{m}^2$ 。

(1) 计算 300K 时的转动配分函数 q_r 。

(2) 计算 3000K 时的振动配分函数 q_v^0 。

(3) 若分子能级的能量 $\varepsilon_1 = 6.0 \times 10^{-21} \text{ J}$, $\varepsilon_2 = 8.4 \times 10^{-21} \text{ J}$, 相应的能级简并度 $g_1 = 1$, $g_2 = 3$ 。计算 300K 时在这两能级上分子数之比 n_1/n_2 。

(4) 忽略振动、电子和核运动对热容的贡献, 估算 $\text{N}_2(\text{g})$ 的定容摩尔热容 $C_{V,m}$ 。

解: 先计算振动特征温度和转动特征温度等常数:

$$\Theta_v = \frac{h\nu}{k} = \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \times 7.075 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}}{1.381 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}} = 3395 \text{ K}$$

$$\Theta_r = \frac{h^2}{8\pi^2 I k} = \frac{(6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s})^2}{8 \times 3.142^2 \times 1.394 \times 10^{-46} \text{ kg} \cdot \text{m}^2 \times 1.381 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}} = 2.888 \text{ K}$$

$$(1) \quad q_r = \frac{8\pi^2 I k T}{\sigma h^2} = \frac{T}{\sigma \Theta_r} = \frac{300 \text{ K}}{2 \times 2.888 \text{ K}} = 51.94$$

$$(2) \quad q_v^0 = \frac{1}{1 - \exp(-\Theta_v / T)} = \frac{1}{1 - \exp(-3395 \text{ K} / 3000 \text{ K})} = 1.476$$

$$(3) \quad \frac{n_1}{n_2} = \frac{g_1}{g_2} \exp\left[\frac{(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)}{kT}\right] = \frac{1}{3} \exp\left[\frac{(8.4 - 6.0) \times 10^{-21} \text{ J}}{1.381 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \times 300 \text{ K}}\right] = 0.595$$

(4) 双原子分子有 3 个平动和 2 个转动自由度, $C_{V,m} = 5R/2 = 20.79 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

11. 利用振动配分函数 $q_v^0 = \frac{1}{1 - e^{-\Theta_v / T}}$ 证明:

$$(1) U_v^0 = Nk\Theta_v \frac{1}{e^{\Theta_v/T} - 1} = \begin{cases} 0 & (T \ll \Theta_v) \\ NkT & (T \gg \Theta_v) \end{cases}$$

$$(2) C_{V,m,v} = \left(\frac{\partial U_{m,v}}{\partial T} \right)_v = R \left(\frac{\Theta_v}{T} \right)^2 \exp\left(\frac{\Theta_v}{T}\right) [\exp\left(\frac{\Theta_v}{T}\right) - 1]^{-2} = \begin{cases} 0 & (T \ll \Theta_v) \\ R & (T \gg \Theta_v) \end{cases}$$

证明: (1) $U_v^0 = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q_v^0}{\partial T} \right)_v = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln(1 - e^{-\Theta_v/T})^{-1}}{\partial T} \right)_v = -NkT^2 \frac{(-de^{-\Theta_v/T}/dT)}{1 - e^{-\Theta_v/T}}$

$$= -NkT^2 \frac{(-e^{-\Theta_v/T} \Theta_v / T^2)}{1 - e^{-\Theta_v/T}} = Nk\Theta_v \frac{e^{-\Theta_v/T}}{1 - e^{-\Theta_v/T}} = Nk\Theta_v \frac{1}{e^{\Theta_v/T} - 1}$$

当 $T \ll \Theta_v$ 时, $1/(e^{\Theta_v/T} - 1) \approx 1/e^{\Theta_v/T} \approx 0$, $U_v^0 \approx 0$;

当 $T \gg \Theta_v$ 时, $e^{\Theta_v/T} - 1 = (\Theta_v/T) + (\Theta_v/T)^2 + (\Theta_v/T)^3 + \dots \approx (\Theta_v/T)$, $U_v^0 \approx NkT$ 。

(2) 由于 $U_v = U_v^0 + N\hbar\nu/2$, 所以 $C_{V,m,v} = \left(\frac{\partial U_{m,v}}{\partial T} \right)_v = \left(\frac{\partial U_{m,v}^0}{\partial T} \right)_v$, 利用(1)的结果得

$$C_{V,m,v} = \left(\frac{\partial U_{m,v}^0}{\partial T} \right)_v = \frac{d[Lk\Theta_v/(e^{\Theta_v/T} - 1)]}{dT} = -R\Theta_v(e^{\Theta_v/T} - 1)^{-2} \frac{de^{\Theta_v/T}}{dT}$$

$$= -R\Theta_v(e^{\Theta_v/T} - 1)^{-2} e^{\Theta_v/T} \frac{d(\Theta_v/T)}{dT} = R(\Theta_v/T)^2 e^{\Theta_v/T} (e^{\Theta_v/T} - 1)^{-2}$$

当 $T \ll \Theta_v$ 时, $e^{\Theta_v/T} (e^{\Theta_v/T} - 1)^{-2} \approx e^{\Theta_v/T} (e^{\Theta_v/T})^{-2} = (e^{\Theta_v/T})^{-1} \approx 0$, $C_{V,m,v} \approx 0$;

当 $T \gg \Theta_v$ 时, $e^{\Theta_v/T} - 1 = (\Theta_v/T) + (\Theta_v/T)^2 + (\Theta_v/T)^3 + \dots \approx (\Theta_v/T)$, $e^{\Theta_v/T} \approx 1$,

$$C_{V,m,v} = R(\Theta_v/T)^2 e^{\Theta_v/T} (e^{\Theta_v/T} - 1)^{-2} \approx R(\Theta_v/T)^2 \times 1 \times (\Theta_v/T)^{-2} = R$$

12. 已知反应 $H_2(g) + (1/2)O_2(g) \rightleftharpoons H_2O(g)$ 在 298.15K 时的有关热力学数据如下表:

物质	$H_2(g)$	$O_2(g)$	$H_2O(g)$
$[(G_{m,T}^\ominus - H_{0,m})/T]/(J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1})$	-102.28	-176.09	-155.67
$(H_{m,T}^\ominus - H_{0,m})/(kJ \cdot mol^{-1})$	8.468	8.660	9.910
$\Delta_f H_m^\ominus/(kJ \cdot mol^{-1})$	0	0	-241.83

利用上述数据计算该反应在 298.15K 时的标准吉布斯函数变和标准平衡常数。

解: $\Delta_r H_m^\ominus = \sum_B \nu_B \Delta_f H_m^\ominus(B) = (-241.83 - 0 - 0/2) kJ \cdot mol^{-1} = -241.83 kJ \cdot mol^{-1}$

$$\Delta_r[(H_{m,T}^\ominus - H_{0,m})] = \sum_B \nu_B (H_{m,T}^\ominus - H_{0,m})_B = (9.910 - 8.468 - 8.660/2) kJ \cdot mol^{-1}$$

$$= -2.888 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H_{0,m} = \Delta_r H_m^\ominus - \Delta_r [(H_{m,r}^\ominus - H_{0,m})] = (-241.83 + 2.888) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -238.94 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r G_{m,r}^\ominus &= T \Delta_r [(G_{m,r}^\ominus - H_{0,m}) / T] + \Delta_r H_{0,m} \\ &= \{298.15 \times [(-155.67) - (-102.28) - (-176.09)/2] - 238940\} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -228.61 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$K^\ominus = \exp(-\Delta_r G_{m,r}^\ominus / RT) = \exp[-(-228610) / (8.315 \times 298.15)] = 1.117 \times 10^{40}$$

13. 反应 $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HI}(\text{g})$ 各组分的数据如下表:

分子	$M / (\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1})$	Θ_r / K	Θ_v / K
H_2	2.0×10^{-3}	85.4	6100
I_2	253.8×10^{-3}	0.054	310
HI	127.9×10^{-3}	9.0	3200

忽略电子和核运动的影响, 利用上述有关数据计算该反应在 1000K 时的标准平衡常数。已知反应的 $\Delta_r L\varepsilon_0 = \Delta_r U_{0,m} = -8.03 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

解: 反应设为理想气体间的反应, $\Sigma \nu_B = 0$ 。单位体积的配分函数为

$$q^* = q^0 / V = (q_t^0 / V) q_r^0 q_v^0 = (2\pi m k T / h^2)^{3/2} (T / \sigma \Theta_r) [1 - \exp(-\Theta_v / T)]^{-1}$$

$$\begin{aligned} K^\ominus &= (kT / p^\ominus)^{\Sigma \nu_B} \prod_B (q_B^*)^{\nu_B} e^{-\Delta_r L\varepsilon_0 / kT} = \frac{q_{\text{HI}}^{*2}}{q_{\text{H}_2}^* q_{\text{I}_2}^*} e^{-\Delta_r L\varepsilon_0 / RT} \\ &= \left(\frac{M_{\text{HI}}^2}{M_{\text{H}_2} M_{\text{I}_2}} \right)^{3/2} \left(\frac{\sigma_{\text{H}_2} \sigma_{\text{I}_2} \Theta_{r,\text{H}_2} \Theta_{r,\text{I}_2}}{\sigma_{\text{HI}}^2 \Theta_{r,\text{HI}}^2} \right) \left\{ \frac{[1 - \exp(-\Theta_{v,\text{H}_2} / T)][1 - \exp(-\Theta_{v,\text{I}_2} / T)]}{[1 - \exp(-\Theta_{v,\text{HI}} / T)]^2} \right\} \exp\left(\frac{-\Delta_r L\varepsilon_0}{RT}\right) \\ &= \left(\frac{127.9^2}{2.0 \times 253.8} \right)^{1.5} \left(\frac{2 \times 2 \times 85.4 \times 0.054}{1^2 \times 9.0^2} \right) \left\{ \frac{[1 - \exp(-6100/1000)][1 - \exp(-310/1000)]}{[1 - \exp(-3200/1000)]^2} \right\} \\ &\quad \times \exp\left[\frac{8030}{8.315 \times 1000}\right] \\ &= 31.63 \end{aligned}$$