

课后答案网 您最真诚的朋友



www.hackshp.cn网团队竭诚为学生服务，免费提供各门课后答案，不用积分，甚至不用注册，旨在为广大学生提供自主学习的平台！

课后答案网：www.hackshp.cn

视频教程网：www.efanjy.com

PPT课件网：www.ppthouse.com

课后答案网
www.hackshp.cn

习题解答

第一章

1. 1mol 理想气体依次经过下列过程: (1)恒容下从 25°C 升温至 100°C, (2)绝热自由膨胀至二倍体积, (3)恒压下冷却至 25°C。试计算整个过程的 Q 、 W 、 ΔU 及 ΔH 。

解: 将三个过程中 Q 、 ΔU 及 W 的变化值列表如下:

过程	Q	ΔU	W
(1)	$C_{V,m}(T_{1末} - T_{1初})$	$C_{V,m}(T_{1末} - T_{1初})$	0
(2)	0	0	0
(3)	$C_{p,m}(T_{3末} - T_{3初})$	$C_{v,m}(T_{3末} - T_{3初})$	$p(V_{3末} - V_{3初})$

则对整个过程:

$$T_{1初} = T_{3末} = 298.15K \quad T_{1末} = T_{3初} = 373.15K$$

$$Q = nC_{v,m}(T_{1末} - T_{1初}) + 0 + nC_{p,m}(T_{3末} - T_{3初})$$

$$= nR(T_{3末} - T_{3初})$$

$$= [1 \times 8.314 \times (-75)]J = -623.55J$$

$$\Delta U = nC_{v,m}(T_{1末} - T_{1初}) + 0 + nC_{v,m}(T_{3末} - T_{3初}) = 0$$

$$W = -p(V_{3末} - V_{3初}) = -nR(T_{3末} - T_{3初})$$

$$= -[1 \times 8.314 \times (-75)]J = 623.55J$$

因为体系的温度没有改变, 所以 $\Delta H = 0$

2. 0.1mol 单原子理想气体, 始态为 400K、101.325kPa, 经下列两途径到达相同的终态:

(1) 恒温可逆膨胀到 10dm³, 再恒容升温至 610K;

(2) 绝热自由膨胀到 6.56dm³, 再恒压加热至 610K。

分别求两途径的 Q 、 W 、 ΔU 及 ΔH 。若只知始态和终态, 能否求出两途径的 ΔU 及 ΔH ?

解: (1) 始态体积 $V_1 = nRT_1 / p_1 = (0.1 \times 8.314 \times 400 / 101325) \text{dm}^3 = 32.8 \text{dm}^3$

$$W = W_{\text{恒温}} + W_{\text{恒容}} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} + 0$$

$$= (0.1 \times 8.314 \times 400 \times \ln \frac{10}{32.8} + 0) \text{J}$$

$$= 370.7 \text{J}$$

$$\Delta U = nC_{V,m}(T_2 - T_1) = [0.1 \times \frac{3}{2} \times 8.314 \times (610 - 400)] \text{J} = 261.9 \text{J}$$

$$Q = \Delta U + W = 632.6 \text{J}$$

$$\Delta H = nC_{p,m}(T_2 - T_1) = [0.1 \times \frac{5}{2} \times 8.314 \times (610 - 400)] \text{J} = 436.4 \text{J}$$

$$(2) \quad Q = Q_{\text{绝热}} + Q_{\text{恒压}} = 0 + nC_{p,m}(T_2 - T_1) = 463.4 \text{J}$$

$$\Delta U = \Delta U_{\text{绝热}} + \Delta U_{\text{恒压}} = 0 + nC_{V,m}(T_2 - T_1) = 261.9 \text{J}$$

$$\Delta H = \Delta H_{\text{绝热}} + \Delta H_{\text{恒压}} = 0 + Q_{\text{绝热}} = 463.4 \text{J}$$

$$W = \Delta U - Q = 174.5 \text{J}$$

若只知始态和终态也可以求出两途径的 ΔU 及 ΔH , 因为 U 和 H 是状态函数, 其值只与体系的始终态有关, 与变化途径无关。

3. 已知 100°C , 101.325kPa 下水的 $\Delta_{\text{vap}} H_m^\theta = 40.67\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 水蒸气与水的摩尔体积分别为

$$V_m(g) = 30.19\text{dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}, V_m(l) = 18.00 \times 10^{-3} \text{dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}, \text{试计算下列两过程的 } Q、W、\Delta U$$

及 ΔH 。

(1) 1mol 水于 100°C , 101.325kPa 下可逆蒸发为水蒸气;

(2) 1mol 水在 100°C 恒温下于真空容器中全部蒸发为蒸气, 而且蒸气的压力恰好为 101.325kPa 。

解: (1) 恒压下的可逆变化 $Q = \Delta H = n\Delta_{\text{vap}} H_m^\theta = 40.67\text{kJ}$

$$W = -p_{\text{外}}\Delta V = -p_{\text{外}}(V_{\text{气}} - V_{\text{液}})$$

$$= -[101325(30.19 - 18.00 \times 10^{-3}) \times 10^{-3}] \text{J}$$

$$= -3.06\text{kJ}$$

$$\Delta U = Q + W = (40.67 - 3.061)\text{kJ} = 37.61\text{kJ}$$

(2) 向真空中蒸发, 所以 $W = 0$

由于两过程的始终态相同故 ΔH 和 ΔU 与 (1) 相同

$$Q = \Delta U - W = 37.61 \text{ kJ}$$

4. 1mol 乙醇在其沸点时蒸发为蒸气, 已知乙醇的蒸发热为 $858 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$, 1g 蒸气的体积为 607 cm^3 , 忽略液体的体积, 试求过程的 Q 、 W 、 ΔU 及 ΔH 。

解: 因为是恒压蒸发

$$Q_p = (46 \times 858) \text{ J} = 17.16 \text{ kJ}$$

$$W = -p_{\text{外}} \times (V_2 - V_1) = (-1.013 \times 10^5 \times 670 \times 10^{-6} \times 46) \text{ J} = -3.122 \text{ kJ}$$

$$\Delta U = Q + W = 14.04 \text{ kJ}$$

$$\text{恒压过程} \quad \Delta H = Q_p = 14.04 \text{ kJ}$$

5. 在 101.325 kPa 下, 把一块极小冰粒投入 100 g 、 -5°C 的过冷水中, 结果有一定数量的水凝结为冰, 体系的温度则变为 0°C 。过程可看作是绝热的。已知冰的熔化热为 $333.5 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$, 在 $-5 \sim 0^\circ\text{C}$ 之间水的比热容为 $4.230 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ 。投入极小冰粒的质量可以忽略不计。

(1) 确定体系的初、终状态, 并求过程的 ΔH 。

(2) 求析出冰的量。

解: (1) 体系初态: 100 g 、 -5°C 、过冷水

终态: 0°C 、冰水混合物

因为是一个恒压绝热过程, 所以 $\Delta H = Q = 0$

(2) 可以把这个过程理解为一部分水凝结成冰放出的热量用以体系升温至 0°C 。

设析出冰的数量为 m , 则:

$$m_{\text{水}} C_p \Delta t = m \Delta_{\text{fus}} H$$

$$100 \times 4.230 \times 5 = m \times 333.5$$

$$\text{得} \quad m = 6.34 \text{ g}$$

6. 0.500 g 正庚烷放在氧弹量热计中, 燃烧后温度升高 3.26°C , 燃烧前后的平均温度为 25°C 。已知量热计的热容量为 $8176 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$, 计算 25°C 时正庚烷的恒压摩尔燃烧热。

解: 反应方程式 $\text{C}_7\text{H}_{16} (\text{l}) + 11\text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow 7\text{CO}_2 (\text{g}) + 8\text{H}_2\text{O} (\text{l})$

反应前后气体化学计量数之差 $\Delta n = -4$

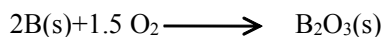
$$Q_V = C_{\text{量热计}} \Delta t = (8176 \times 3.26) \text{ J} = 24.037 \text{ kJ}$$

$$\Delta_r U_m = \frac{Q_V}{n} = \frac{24.037}{\frac{0.500}{100}} \text{ kJ} = 5150.88 \text{ kJ}$$

$$\Delta_r H_m = \Delta_r U_m + \Delta n RT = (5150.88 - 4 \times 8.314 \times 298.15 \times 10^{-3}) \text{kJ} = 5141 \text{ kJ}$$

7. $\text{B}_2\text{H}_6(\text{g})$ 的燃烧反应为: $\text{B}_2\text{H}_6(\text{g}) + 3\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{B}_2\text{O}_3(\text{s}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 。在 298.15K 标准状态下每燃烧 1mol $\text{B}_2\text{H}_6(\text{g})$ 放热 2020kJ, 同样条件下 2mol 元素硼燃烧生成 1mol $\text{B}_2\text{O}_3(\text{s})$ 时放热 1264kJ。求 298.15K 下 $\text{B}_2\text{H}_6(\text{g})$ 的标准摩尔生成焓。已知 25℃ 时 $\Delta_f H_m^\theta(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -285.83 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 水的 $\Delta_{\text{vap}} H_m = 44.01 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

解: 2mol 元素硼燃烧生成 1mol $\text{B}_2\text{O}_3(\text{s})$ 时放热 1264kJ,



$$\Delta_r H_m^\theta = -1264 \text{ kJ}, \text{ 此反应是 } \text{B}_2\text{O}_3(\text{s}) \text{ 的生成反应, 则 } \Delta_f H_m^\theta(\text{B}_2\text{O}_3) = -1264 \text{ kJ}$$

由反应方程式可得:

$$\Delta_r H_m^\theta = \Delta_f H_m^\theta(\text{B}_2\text{O}_3, \text{s}) + 3[\Delta_f H_m^\theta(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) + \Delta_{\text{vap}} H_m] - \Delta_f H_m^\theta(\text{B}_2\text{H}_6, \text{g})$$

$$\Delta_f H_m^\theta(\text{B}_2\text{H}_6, \text{g}) = \Delta_f H_m^\theta(\text{B}_2\text{O}_3) + 3(\Delta_f H_m^\theta(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) + \Delta_{\text{vap}} H_m) - \Delta_r H_m^\theta$$

$$\Delta_f H_m^\theta(\text{B}_2\text{O}_3) = -1264 \text{ kJ}, \Delta_r H_m^\theta = -2020 \text{ kJ}$$

$$\text{可求得 } \Delta_f H_m^\theta(\text{B}_2\text{H}_6, \text{g}) = 30.54 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

8. 试求反应 $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_4(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$ 在 727℃ 的反应焓。已知该反应在 25℃ 时的反应焓为 $-36.12 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。 $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{g})$ 、 $\text{CH}_4(\text{g})$ 与 $\text{CO}_2(\text{g})$ 的平均恒压摩尔热容分别为 52.3、37.7 与 $31.4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

$$\text{解: 反应的 } \Delta_r C_p = 37.7 + 31.4 - 52.3 = 16.8 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

由基尔霍夫方程可得:

$$\Delta_r H_m(1000\text{K}) = \Delta_r H_m(298\text{K}) + \Delta C_p \Delta t$$

$$= (-36.12 + 16.8 \times 702 \times 10^{-3}) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -24.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

9. 反应 $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) = \text{H}_2\text{O}(\text{l})$, 在 298K 时, 反应热为 $-285.84 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。试计算反应在 800K

的热效应 $\Delta_r H_m^\theta(800\text{K})$ 。已知: $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 在 373K、 p^θ 时的蒸发热为 $40.65 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;

$$C_{p,m}(\text{H}_2) = 29.07 - 0.84 \times 10^{-3} \text{ T/K}$$

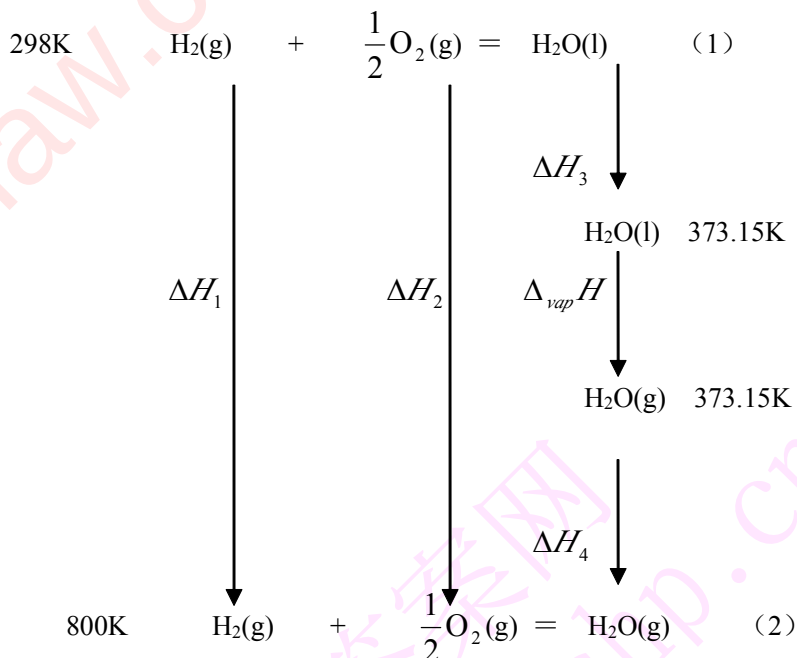
$$C_{p,m}(\text{O}_2) = 36.16 + 0.85 \times 10^{-3} \text{ T/K}$$

$$C_{p,m}(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 75.26$$

$$C_{p,m}(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = 30.0 + 10.71 \times 10^{-3} T/\text{K}$$

$C_{p,m}$ 单位均为 $\text{J} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, 等式左边均除以该量纲。

解: 设计如下的过程:



$$\begin{aligned}
 \Delta_r H_m^\theta(800\text{K}) &= \Delta_r H_m^\theta(298\text{K}) + \Delta H_3 + \Delta_{\text{vap}} H + \Delta H_4 - \Delta H_1 - \Delta H_2 \\
 &= [-285.84 + 75.26 \times (373.15 - 298) \times 10^{-3} + 40.65 \\
 &\quad + \int_{373.15}^{800} (30.0 + 10.71 \times 10^{-3} t) dt - \int_{298}^{800} (29.07 + 0.84 \times 10^{-3} t) dt \\
 &\quad - \frac{1}{2} \int_{298}^{800} (36.16 + 0.85 \times 10^{-3} t) dt] \text{J/mol} \\
 &= -247.4 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

10. 1mol、20℃、101.325kPa 的空气, 分别经恒温可逆和绝热可逆压缩到终态压力 506.625kPa,

求这两过程的功。空气的 $C_{p,m} = 29.1 \text{J} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。空气可假设为理想气体。

解: 恒温可逆过程

$$\begin{aligned}
 W &= nRT \ln(p_1 / p_2) \\
 &= [8.314 \times 293.15 \times \ln(101325/506625)] \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} = 3.922 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

绝热可逆过程, 设终态温度为 T_2

$$\text{则 } \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{p_1}{p_2} \right)^{\frac{1-r}{r}} \quad \text{其中 } r = \frac{C_{p,m}}{C_{v,m}} = \frac{29.1}{29.1 - 8.314} = 1.4$$

可以求得 $T_2 = 464.3\text{K}$

$$\begin{aligned} \text{则 } W &= \Delta U = nC_{V,m}(T_2 - T_1) \\ &= [1 \times (29.1 - 8.314) \times (464.3 - 293.15)] \text{J} \\ &= 3.56 \text{kJ} \end{aligned}$$

11. 在一带理想活塞的绝热气缸中, 放有 2mol、298.15K、1519.00kPa 的理想气体, 分别经(1)绝热可逆膨胀到最终体积为 7.59dm³; (2)将环境压力突降至 506.625kPa 时, 气体作快速膨胀到终态体积为 7.59dm³。求上述两过程的终态 T_2 、 p_2 及过程的 ΔH 、 W 。已知该气体 $C_{p,m} = 35.90 \text{J} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

解: (1) $nRT_1 = p_1 V_1$

$$\text{所以 } V_1 = nRT_1 / p_1 = (2 \times 8.314 \times 298.15 / 1519.00) \text{m}^3 = 3.26 \text{dm}^3$$

$$\text{对绝热可逆过程有 } \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{r-1} \quad r = \frac{35.9}{35.9 - 8.314} = 1.3$$

$$\text{可求得 } T_2 = 231.5 \text{K} \quad p_2 = \frac{nRT_2}{V_2} = \left(\frac{2 \times 8.314 \times 231.5}{7.59 \times 10^{-3}}\right) \text{Pa} = 507.1 \text{kPa}$$

$$W = \Delta U = nC_{V,m}(T_2 - T_1) = n(C_{p,m} - R)(T_2 - T_1) = -3694 \text{J}$$

$$\Delta H = nC_{p,m}(T_2 - T_1) = 2 \times 35.90 \times (231.5 - 298.15) \text{J} = -4808 \text{J}$$

$$(2) W = -p_{\text{外}} \Delta V = [-506.625 \times (7.39 - 3.26)] \text{J} = -2194 \text{J}$$

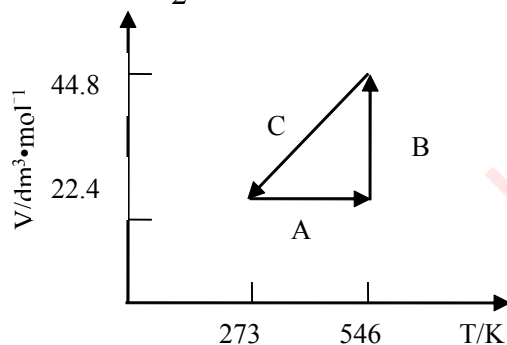
$$\Delta U = W = -2194 \text{J}$$

$$\Delta U = nC_{V,m}(T_2 - T_1) \quad \text{所以 } T_2 = 258.42 \text{K}$$

$$\text{则 } p_2 = \frac{nRT_2}{V_2} = \left(\frac{2 \times 8.314 \times 258.42}{7.59 \times 10^{-3}}\right) \text{Pa} = 566.14 \text{kPa}$$

$$\Delta H = nC_{p,m}(T_2 - T_1) = [2 \times 35.90 \times (258.42 - 298.15)] \text{J} = -2853 \text{J}$$

12. 一摩尔单原子理想气体, 从态 1 经态 2、态 3 又回到态 1, 假设 A、B、C 三过程均为可逆过程。设气体的 $C_{p,m} = \frac{3}{2}R$ 。试计算各个状态的压强 p 并填下表。



步 骤	过程的名称	Q	W	ΔU
A	等容可逆	3405J	0	3405J
B	等温可逆	3146J	-3146J	0
C	等压可逆	-5674J	2269J	-3405J

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_3 V_3}{T_3} \quad \text{且 } 2V_1 = V_3, 2T_1 = T_3 \quad \therefore p_1 = p_3 = 101.325 \text{ kPa}$$

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2} \quad \text{且 } V_1 = V_2, 2T_1 = T_2 \quad \therefore p_2 = 2 p_1$$

13. 一摩尔单原子理想气体，始态为 $2 \times 101.325 \text{ kPa}$ 、 11.2 dm^3 ，经 $pT = \text{常数}$ 的可逆过程(即过

程中 $pT = \text{常数}$)压缩到终态为 $4 \times 101.325 \text{ kPa}$ ，已知 $C_{V,m} = \frac{3}{2} R$ 。求：

- (1) 终态的体积和温度。
- (2) 过程的 ΔU 和 ΔH 。
- (3) 体系所作的功。

解：(1) $T_1 = \frac{p_1 V_1}{nR} = \frac{2 \times 101.325 \times 11.2}{1 \times 8.314} = 273.12 \text{ K}$ 由 $p_1 T_1 = p_2 T_2$ 得，

$$T_2 = \left[\frac{2 \times 101.325}{4 \times 101.325} \times 273.12 \right] \text{ K} = 136.58 \text{ K}$$

$$\text{则 } V_2 = \frac{nRT_2}{p_2} = \left(\frac{1 \times 8.314 \times 136.58}{4 \times 101.325} \right) \text{ m}^3 = 2.8 \text{ dm}^3$$

$$(2) \quad \Delta U = nC_{V,m}(T_2 - T_1) = \left[\frac{3}{2} \times 8.314 \times (136.58 - 273.15) \right] \text{ J} = -1703 \text{ J}$$

$$\Delta H = nC_{p,m}(T_2 - T_1) = \left[\frac{5}{2} \times 8.314 \times (136.58 - 273.15) \right] \text{ J} = -2838.6 \text{ J}$$

$$(3) \quad W = - \int p_{\text{外}} dV = - \int p dV$$

$$pV = nRT, V = \frac{nRT}{p} = \frac{nRT^2}{c}$$

$$\begin{aligned} dV &= \frac{2nRT}{c} dT \\ \therefore W &= -\int p dV = -\int \frac{c}{T} \frac{2nRT}{c} dT = -\int 2nRT dT \\ &= -2nR(T_2 - T_1) = -[2 \times 8.314 \times (136.58 - 273.12)] \text{J} \\ &= 2270 \text{J} \end{aligned}$$

14. 设有压力为 p^θ 、温度为 293K 的理想气体 3dm^3 ，在等压下加热，直到最后的温度为 353K。

计算过程的 W 、 ΔU 、 ΔH 和 Q 。已知该气体的等压摩尔热容为 $C_{p,m} = (27.28 + 3.26 \times 10^{-3}T) \text{J} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

$$\text{解: } n = \frac{pV}{RT} = \left(\frac{101325 \times 3 \times 10^{-3}}{8.314 \times 293} \right) \text{mol} = 0.125 \text{mol}$$

$$\begin{aligned} \text{等压加热, 则 } Q_p &= \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} nC_{p,m} dT \\ &= 0.125 \times \int_{293}^{353} (27.28 + 3.26 \times 10^{-3}T) dT \\ &= 212.5 \text{J} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} W &= -p_{\text{外}} \Delta V = -p^\theta \left(\frac{nRT_2}{p^\theta} - \frac{nRT_1}{p^\theta} \right) \\ &= nR(T_1 - T_2) = [0.125 \times 8.314 \times (293 - 353)] \text{J} = -62.3 \text{J} \end{aligned}$$

$$\Delta U = Q + W = (212.5 - 62.3) \text{J} = 150.2 \text{J}$$

习题解答

1. 如果反应 $2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 中的气体均可看作理想气体, 且在 2000K 时, 已知其 $K^\ominus = 1.55 \times 10^7$ 。计算 H_2 和 O_2 分压各为 $1.00 \times 10^4 \text{ Pa}$, 水蒸气分压为 $1.00 \times 10^5 \text{ Pa}$ 的混合气体中, 进行上述反应的 $\Delta_r G$, 并判断反应自发进行的方向。

解: 反应系统的分压比为

$$Q_p = \frac{(p_{\text{H}_2\text{O}} / p^\ominus)}{(p_{\text{H}_2} / p^\ominus)^2 (p_{\text{O}_2} / p^\ominus)} = 1013.25$$

$$\Delta_r G_m = RT \ln(Q_p / K^\ominus) = -1.60 \times 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m < 0, Q_p < K^\ominus,$$

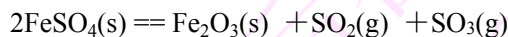
反应正向自发进行

Q_p 至少等于, 反应正向不自发

$$Q_p = K^\ominus = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}^2 p^\ominus}{p_{\text{H}_2}^2 p_{\text{O}_2}}$$

$$p_{\text{H}_2} = 1.24 \times 10^7 \text{ Pa}$$

2. $\text{FeSO}_4(\text{s})$ 在 929 K 下进行以下分解反应:



已知平衡时, 系统的总压力 $p = 91.1925 \text{ Pa}$ 。试求

(1) 在 929 K 下, 上述反应的 $K^\ominus$;

(2) 若在烧瓶预先放入 60.795 Pa 的 $\text{SO}_2(\text{g})$, 再放入过量的 $\text{FeSO}_4(\text{s})$, 在 929 K 下反应达平衡, 计算系统的总压力。($p^\ominus = 100 \text{ kPa}$)

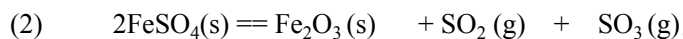
$$\text{解: } (1) K^\ominus = \left[p(\text{SO}_2) / p^\ominus \right] \left[p(\text{SO}_3) / p^\ominus \right]$$

$$\text{而 } p(\text{SO}_2) = p(\text{SO}_3)$$

$$p(\text{总}) = p(\text{SO}_2) + p(\text{SO}_3)$$

$$\text{则 } K^\ominus = \left[\frac{p(\text{总})}{2p^\ominus} \right] \left[\frac{p(\text{总})}{2p^\ominus} \right] = \frac{1}{4} \left[\frac{p(\text{总})}{p^\ominus} \right]^2$$

$$= \frac{1}{4} \left(\frac{91.1925}{100} \right)^2 = 0.2080$$



$$\text{开始时: } p^\ominus(\text{SO}_2) = 60.795 \text{ Pa}$$

平衡时: $p^0(\text{SO}_2) + x \text{ Pa} \quad x \text{ Pa}$

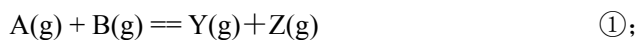
$$\text{则 } K^{\ominus} = \left[\frac{p^0(\text{SO}_2) + x \text{ Pa}}{p^{\ominus}} \right] \left(\frac{x \text{ Pa}}{p^{\ominus}} \right)$$

$$x^2 \text{ Pa}^2 + p^0(\text{SO}_2) x \text{ Pa} - K^{\ominus} (p^{\ominus})^2 = 0$$

$$x = 26.206$$

故 $p(\text{总}) = p^0(\text{SO}_2) + x \text{ Pa} + x \text{ Pa} = 113.207 \text{ Pa}$

3. 已知 A(g) 与 B(g) 可按下列反应同时进行:



在 300 K 时反应①的 $\Delta_r G_m^{\ominus}(1) = 0$ 。若在 100 kPa 总压力下, 取等物质的量的 A(g) 与 B(g) 进行上述反应, 达平衡时测得平衡系统的体积只有起始体积的 80 %。试求

(1) 计算 300 K 时平衡混合物的组成;

(2) 反应②在 300 K 时的 $\Delta_r G_m^{\ominus}(2)$ 。($p^{\ominus} = 100 \text{ kPa}$)

解: (1) $\text{A(g)} + \text{B(g)} = \text{Y(g)} + \text{Z(g)}$

平衡时 $n_{\text{A}} - x - y \quad n_{\text{B}} - x - y \quad x \quad x$



$n_{\text{A}} - x - y \quad n_{\text{B}} - x - y \quad y$

$$\sum n_{\text{B}} = n_{\text{A}} + n_{\text{B}} - y$$

开始时 $p(\text{始}) V(\text{始}) = (n_{\text{A}} + n_{\text{B}}) RT$

平衡时 $p(\text{平}) V(\text{平}) = (n_{\text{A}} + n_{\text{B}} - y) RT$

因恒压下进行 $p(\text{始}) = p(\text{平}) \quad V(\text{平}) = 0.8 V(\text{始})$

故 $\frac{n_{\text{A}} + n_{\text{B}}}{n_{\text{A}} + n_{\text{B}} - y} = 1.25$ 因为 $n_{\text{A}} = n_{\text{B}}$

所以 $y = 0.4 n_{\text{B}}$

$$\text{再由 } K_1^{\ominus} = \left(\frac{x}{n_{\text{A}} + n_{\text{B}} - y} \right) \left(\frac{x}{n_{\text{A}} + n_{\text{B}} - y} \right) \left[\frac{p(\text{总})}{p^{\ominus}} \right]^{-1}$$

$$\left(\frac{n_{\text{A}} - x - y}{n_{\text{A}} + n_{\text{B}} - y} \right) \left(\frac{n_{\text{A}} - x - y}{n_{\text{A}} + n_{\text{B}} - y} \right) \left[\frac{p^{\ominus}}{p(\text{总})} \right]$$

$$= \frac{x^2}{(0.6n_A - x)^2}$$

因为 $K_1^{\ominus} = 1$ 所以 $x^2 = (0.6n_A - x)^2$

$$x^2 = 0.36n_A^2 - 1.2n_Ax + x^2 \quad \text{故 } x = 0.3n_A$$

$$y_Y = y_Z = \frac{x}{\sum n_B} = 0.1875 \quad y_E = \frac{y}{\sum n_B} = 0.25$$

$$y_A = y_B = \frac{n_A - x - y}{\sum n_B} = 0.1875$$

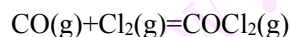
$$(2) K_2^{\ominus} = \frac{y_E}{y_A y_B} \left[\frac{p(\text{总})}{p^{\ominus}} \right]^{-1} = 7.018$$

$$\Delta_r G_m^{\ominus}(2) = -RT \ln K_2^{\ominus} = -4860 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

4. 已知 298K 时 C(石墨), $\text{H}_2(\text{g})$, $\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$ 的 $S_m^{\ominus}$ 分别为 $5.69 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, $130.59 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, $229.49 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$ 的 $\Delta_f H_m^{\ominus} = -84.68 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 试计算反应 $2 \text{C}(\text{石墨}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$ 在 298K 的标准平衡常数。

$$\begin{aligned} \text{解. } K^{\ominus} &= \exp\left(-\frac{\Delta_r G_m^{\ominus}}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{\sum \Delta_f G_m^{\ominus}}{RT}\right) \\ &= 5.8 \times 10^5 \end{aligned}$$

5. 求算反应



在 298K 及标准压力下的 $\Delta_r G_m^{\ominus}$ 及 $K^{\ominus}$ 。所需数据见附表。

解: 查表可得, 298K 时

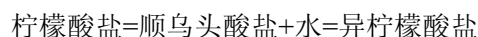
$$\Delta_f G_m^{\ominus}(\text{CO}, \text{g}) = -137.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f G_m^{\ominus}(\text{COCl}_2, \text{g}) = -210.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^{\ominus} = -73.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$K^{\ominus} = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_m^{\ominus}}{RT}\right) = 6.78 \times 10^{12}$$

6. 一种酶在三羧酸循环中催化以下反应



若在 298K、pH=7 时, 平衡混合物中含 90.9%柠檬酸盐、2.9%顺乌头酸盐和 6.2%异柠檬酸

盐, 试计算: 在 pH=7 时, (1) 柠檬酸盐形成顺乌头酸盐的 $\Delta_r G_m^\ominus$ (2) 顺乌头酸盐形成异柠檬酸盐的 $\Delta_r G_m^\ominus$ (3) 柠檬酸盐形成异柠檬酸盐的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 值。

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

$$(1) \Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln \frac{2.9\%}{90.9\%} = 8537 J$$

$$(2) \Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln \frac{6.2\%}{2.9\%} = -1883$$

$$(3) \Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r G_m^\ominus(1) + \Delta_r G_m^\ominus(2) = 6654 J$$

7. 293K 时, 实验测得下列同位素交换反应的标准平衡常数

$$(1) H_2 + D_2 = 2HD \quad K^\ominus(1) = 3.27$$

$$(2) H_2O + D_2O = 2HDO \quad K^\ominus(2) = 3.18$$

$$(3) H_2O + HD = HDO + H_2 \quad K^\ominus(3) = 3.40$$

试求 293K 时反应 $H_2O + D_2 = D_2O + H_2$ 的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 及 $K^\ominus$ 。

解: 所求反应为 (1) - (2) + (3) $\times 2$

$$K^\ominus = K_1^\ominus \times (K_3^\ominus)^2 / K_2^\ominus = 11.9$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus = -6.03 KJ \cdot mol^{-1}$$

8. 反应: 甘油+磷酸=甘油磷酸酯+水, 在 298K 时 $\Delta_r G_m^\ominus$ 为 $11.09 kJ \cdot mol^{-1}$ 。如果开始时用 $1 mol \cdot dm^{-3}$ 的甘油和 $0.5 mol \cdot dm^{-3}$ 的磷酸反应, 试求在平衡时甘油磷酸酯的浓度是多少?

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

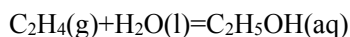
$$K^\ominus = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{RT}\right)$$

设平衡时甘油磷酸酯浓度为 x

$$\frac{x}{(1-x)(0.5-x)} = K^\ominus$$

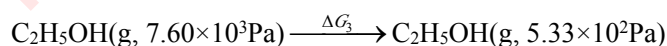
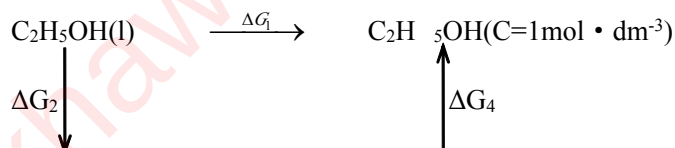
$$x = 0.005612 \quad mol \cdot dm^{-3}$$

9. 已知在催化剂作用下, 乙烯气体与液体水反应生成乙醇水溶液, 其反应为



298K 时纯乙醇的蒸汽压为 $7.60 \times 10^3 \text{Pa}$, 乙醇水溶液在其标准态 (即 $c=1 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$), 乙醇的蒸汽压为 $5.33 \times 10^2 \text{Pa}$; $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})$, $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 和 $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$ 的标准生成吉布斯自由能分别为 -1.748×10^5 、 -2.372×10^5 和 $6.818 \times 10^4 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。试计算此水合反应的标准平衡常数。

解: 设计如下循环



$$\Delta G_1 = \Delta G_2 + \Delta G_3 + \Delta G_4$$

$$= -6.584 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= \Delta_f G_m^\ominus(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, \text{C}=1 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}) - \Delta_f G_m^\ominus(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, \text{l}) - \Delta_f G_m^\ominus(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, \text{C}=1 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}) = 181.4$$

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

$$\text{题中反应 } \Delta_r G_m^\ominus = \Delta_f G_m^\ominus(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, \text{C}=1 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}) - \Delta_f G_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - \Delta_f G_m^\ominus(\text{C}_2\text{H}_4, \text{g})$$

$$= -12.36 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -RT \ln K^\ominus$$

$$K^\ominus = 147$$

10. 有人试图用 CH_4 和 C_6H_6 反应制取 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ 。已知 1000 K 时 CH_4 , C_6H_6 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ 的 $\Delta_f G_m^\ominus$ 分别为 $14.43 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $249.37 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $310.45 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。今使等物质的量的 CH_4 和 C_6H_6 的混合物在 1000 K 时通过适当的催化剂催化该反应, 试问 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ 的最高产率是多少?

解: $\text{CH}_4(\text{g}) + \text{C}_6\text{H}_6(\text{g}) = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$

$$1000 \text{K 时, } \Delta_r G_m^\ominus = [310.45 - (14.43 + 249.37)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= 46.65 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

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

$$= \frac{-46.65 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 1000 \text{ K}}$$

$$= -5.611$$

$$K^\ominus = 3.66 \times 10^{-3}$$

设开始时 CH_4 , C_6H_6 各有 1 mol

达平衡时转化率为 α , 则 CH_4 , C_6H_6 各为 $1 \times (1 - \alpha)$ mol,

$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$, H_2 , 各为 1α mol。

总量 $\sum n_B = 2$ mol

$$K^{\ominus} = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)^2}$$

$$\alpha = 0.057$$

故 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ 的最高产率为 5.7%。

11. 已知 Ag_2O 在 445 °C 时的分解压力为 2.097×10^4 kPa, 试问在该温度下由 Ag 和 O_2 生成 1 mol Ag_2O 的 $\Delta_f G_m^{\ominus}$ (718.15 K)。

解: $K^{\ominus} = [\text{P}(\text{O}_2)/\text{P}^{\ominus}]^{1/2} = 14.4$

$$\Delta_f G_m^{\ominus}(\text{Ag}_2\text{O}, \text{s}) = -\Delta_r G_m^{\ominus} = RT \ln K^{\ominus} = 15.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

12. 在 323 K 时, 下列反应中 $\text{NaHCO}_3(\text{s})$ 和 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 的分解压力分别为 4 000 Pa 和 6 052 Pa:



求: (1) 反应①和反应②的标准平衡常数 $K^{\ominus}$;

(2) 323 K 时, 反应①和反应②中的四种固体物质放入一个真空容器中, 平衡后 CO_2 的分压力为多少? ($\text{P}^{\ominus} = 100 \text{ kPa}$)

$$\text{解: } (1) K_1^{\ominus} = \frac{p(\text{H}_2\text{O}) \times p(\text{CO}_2)}{(p^{\ominus})^2} = \left(\frac{4000}{2 \times 100\,000} \right)^2 = 4 \times 10^{-4}$$

$$K_2^{\ominus} = \left[\frac{p(\text{H}_2\text{O})}{p^{\ominus}} \right]^2 = \frac{6\,052 \text{ Pa}}{100\,000 \text{ Pa}} = 3.66 \times 10^{-3}$$

$$(2) \frac{p(\text{H}_2\text{O}) \times p(\text{CO}_2)}{(p^{\ominus})^2} = 4 \times 10^{-4}$$

$$\text{则} \quad \frac{6\,052 \text{ Pa} \times p(\text{CO}_2) \text{ Pa}}{(100\,000 \text{ Pa})^2} = 4 \times 10^{-4}$$

$$p(\text{CO}_2) = 661 \text{ Pa}$$

13. 已知 298K 时, 磷酸葡萄糖变位酶催化以下反应:



同时, 6-磷酸葡萄糖苷可被磷酸葡萄糖异构化酶催化转变为 6-磷酸果糖, 其反应为:



如果开始用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 1-磷酸葡萄糖, 试求在平衡时混合物的成分各是多少?

解: 设平衡时 6-磷酸葡萄糖苷浓度为 x , 6-磷酸果糖为 y

$$\frac{x}{0.1 - x - y} = K^\ominus = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{RT}\right) = \exp\left(+\frac{7280}{RT}\right)$$

$$\frac{y}{x} = K^\ominus = \exp\left(-\frac{2090}{RT}\right)$$

解之得三种物质浓度 $0.06745 \text{ M} \quad 0.02901 \text{ M} \quad 0.003544 \text{ M}$

14. 三磷酸腺苷 (ATP) 在 310K 及 pH=7 时的水解平衡常数是 1.3×10^5 。如果

$\Delta_r H_m^\ominus = -20.08 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 试计算 298K 和 273K 时水的水解平衡常数。

$$\text{解: } \ln \frac{K^\ominus(T_2)}{K^\ominus(T_1)} = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

代入数据分别得 $K^\ominus(298\text{K}) = 1.78 \times 10^5$

$$K^\ominus(273) = 3.74 \times 10^5$$

15. 一种酯的酶水解平衡常数在 198K 时是 32, 在 310K 是 50, 计算在 310K 时的反应热 $\Delta_r H_m^\ominus$

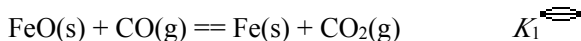
和 $\Delta_r G_m^\ominus$

$$\text{解: 根据公式 } \ln \frac{K^\ominus(T_2)}{K^\ominus(T_1)} = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\text{得} \quad \Delta_r H_m^\ominus = 28.56 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln(K^\ominus(310)) = -10.08 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

16. 已知下列两反应的 $K^\ominus$ 值如下:



$$\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) + \text{CO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{FeO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) \quad K_2$$

T/K	K_1	K_2
873	0.871	1.15
973	0.678	1.77

而且两反应的 $\sum \nu_{\text{B}} C_{p,m} = 0$ 试求:

(1) 在什么温度下 $\text{Fe}(\text{s})$, $\text{FeO}(\text{s})$, $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s})$, $\text{CO}(\text{g})$ 及 $\text{CO}_2(\text{g})$ 可全部存在于平衡系统中?

(2) 此温度下, 反应的 $p(\text{CO}_2)/p(\text{CO}) = ?$

解: (1) $K_1 = p(\text{CO}_2)/p(\text{CO})$

$$K_2 = p(\text{CO}_2)/p(\text{CO})$$

全部物质存在于反应平衡系统中, 由必然有 $K_1 = K_2$, 此时之温度就为所要求的温度。

$$\ln K_1 = -\frac{\Delta_r H_{m,1}^\ominus}{RT} + C_1$$

$$\ln K_2 = -\frac{\Delta_r H_{m,2}^\ominus}{RT} + C_2$$

将数据代入上式, 分别求得:

$$C_1 = -4.29 \quad \Delta_r H_{m,1}^\ominus = -31\,573 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$C_2 = +4.91 \quad \Delta_r H_{m,2}^\ominus = 35\,136 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$-\frac{\Delta_r H_{m,1}^\ominus}{RT} + C_1 = -\frac{\Delta_r H_{m,2}^\ominus}{RT} + C_2$$

$$\text{则 } T = \frac{\Delta_r H_{m,2}^\ominus - \Delta_r H_{m,1}^\ominus}{R(C_2 - C_1)} = 872 \text{ K}$$

(2) 在 872 K 时 $p(\text{CO}_2)/p(\text{CO}) = K_1 = K_2$

故算出 K_1 或 K_2 (在 872 K), 得

$$p(\text{CO}_2)/p(\text{CO}) = 1.071$$

17. 钢铁进行热处理时, 应控制处理气氛, 防止铁的氧化。已知 850 °C 时, 反应



试求:

(1) 若反应体系中只有 CO_2 和 CO 两种气体, 二者比例为多少可防止 $\text{Fe}(\text{s})$ 的氧化?

(2) 若反应体系中加入摩尔分数为 0.40 的惰性气体 N_2 , 则 CO 与 CO_2 的比例为多少可防止 $\text{Fe}(\text{s})$ 的氧化?

解: (1) 设 CO 的体积分数为 $\varphi(\text{CO})$, 系统总压力为 p , 则 $p(\text{CO}) = p\varphi$, $p(\text{CO}_2) = p[1 - \varphi(\text{CO})]$

$$J = \frac{\varphi(\text{CO})}{1 - \varphi(\text{CO})} > K^{\ominus}$$

即 $\frac{\varphi(\text{CO})}{1 - \varphi(\text{CO})} > 2.4$

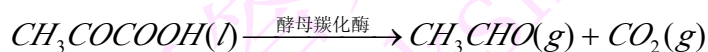
则 $\varphi(\text{CO}) > 0.71$

$$(2) J = \frac{\varphi'(\text{CO})}{0.6 - \varphi'(\text{CO})} > K^{\ominus}$$

$$\frac{\varphi'(\text{CO})}{0.6 - \varphi'(\text{CO})} > 2.4$$

解出 $\varphi'(\text{CO}) > 0.42$

18. 酵母羧化酶促丙酮酸的分解:



已知 298K 时丙酮酸、乙醛和二氧化碳的标准生成 Gibbs 自由能分别为: $-463.48 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $-133.72 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $-394.38 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。(1) 请计算此反应在 298K 时的 $K_p^{\ominus}$; (2) 若此反应的 $\Delta_r H_m^{\ominus}$ 为 $25.01 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 且与温度无关, 此反应在 310K 时的 $K_p^{\ominus}$ 为多少?

解: (1) $K_p^{\ominus} = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_m^{\ominus}}{RT}\right) = 2.174 \times 10^{11}$

(2) 由 14 题公式 $K_p^{\ominus}(310\text{K}) = 3.211 \times 10^{11}$

19、已知 298K 时 L-天冬氨酸在其 $0.0355 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 饱和水溶液中的活度系数 $\gamma_m = 0.45$, L-天冬氨酸(s)的 $\Delta_f G_m^{\ominus} = -721.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。此溶液中 L-天冬氨酸离子的 $\Delta_f G_m^{\ominus} = -699.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 试计算 L-天冬氨酸电离的 $\Delta_r G_m^{\ominus}$

解: L-天冬氨酸记为 L, 相应离子 L^+

①

②

③

设计过程 $\text{L}(\text{s}) \longrightarrow \text{L}(\text{C}=0.0355 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}) \longrightarrow \text{L}(\text{a}=1) \longrightarrow \text{L}^+$



$$\Delta_r G_m(2) = \Delta_r G_m(4) - \Delta_r G_m(1) - \Delta_r G_m(3)$$

$$\Delta_r G_m(1) = 0$$

$$\Delta_r G_m(3) = -RT \ln \frac{1}{0.0355 \times 0.45}$$

$$\therefore \Delta_r G_m(2) = 11.97 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

习题解答

1、解: (1) $\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] - k_4[A]$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B] + k_3[C]$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k_2[B] - k_3[C]$$

$$\frac{d[D]}{dt} = k_4[A]$$

(2) $\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] + k_2[B]$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B] - k_3[B][C]$$

$$\frac{d[C]}{dt} = -k_3[B][C]$$

$$\frac{d[D]}{dt} = k_3[B][C]$$

(3) $\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] + k_2[B]^2$

$$\frac{d[B]}{dt} = 2(k_1[A] - k_2[B])^2$$

(4) $\frac{d[A]}{dt} = -2k_1[A]^2 + 2k_2[B]$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A]^2 - k_2[B] - k_3[B]$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k_3[B]$$

2、解 (1) 以 $\ln c$ 对 t 作图得一直线, 说明该反应是一级反应。斜率为 -0.09629h^{-1} 。

(2) 直线的斜率即为 $-k$ 值, 故 $k=0.09629\text{h}^{-1}$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{\ln 2}{0.09629\text{h}^{-1}} = 7.198\text{h}$$

(3) 以第一组数据求出 c_0 值

$$\ln \frac{c_0}{c} = kt$$

$$\ln \frac{c_0}{0.48} = 0.09629\text{h}^{-1} \times 4\text{h}$$

$$c_0 = 0.705 \text{ mg}/100\text{cm}^3$$

$$t = \frac{1}{k} \ln \frac{c_0}{c} = \frac{1}{0.09629 h^{-1}} \ln \frac{0.705}{0.37}$$

即相隔 6.7H 后该注射第二针。

3、解 该题的关键是要求出旋光度与浓度之间的关系,在一定条件下测定时,应有[旋光度] $\propto$ [物质的浓度]。设蔗糖、果糖、葡萄糖的旋光度与浓度的比例系数分别为 c_1 、 c_2 、 c_3 。设右旋为“+”,左旋位“—”,则

	$C_{12}H_{22}O_{11}(\text{蔗糖}) + H_2O \xrightarrow{H_3O^+} C_6H_{12}O_6(\text{果糖}) + C_6H_{12}O_6(\text{葡萄糖})$		
$t=0$	α	0	0
$t=t$	$\alpha - x$	x	x
$t=\infty$	0	α	α

$$\alpha_0 = c_1 \alpha$$

$$\alpha_\infty = c_3 \alpha - c_2 \alpha = (c_3 - c_2) \alpha$$

$$\alpha = c_1(\alpha - x) - c_2 x + c_3 x = c_1 \alpha + (c_3 - c_1 - c_2)x$$

所以

$$\alpha_0 - \alpha_\infty = (c_1 + c_2 - c_3) \alpha$$

$$\alpha - \alpha_\infty = (c_1 + c_2 - c_3)(\alpha - x)$$

故

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{\alpha}{\alpha - x} = \frac{1}{t} \ln \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha - \alpha_\infty}$$

4、解 (1) 若该反应是二级反应,以 $\frac{1}{a-x}$ 对 t 作图应为一直线,

$\frac{t}{\text{min}}$	3	5	7	10	15	21	25
$\frac{1}{(a-x) \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}}$	135.1	157.7	181.8	215.5	275.5	347.2	393.2

作图得一直线(图略),证明该反应为二级反应,斜率为 k。

$$k = \frac{(334.0 - 215.5) \text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3}{(20 - 10) \text{min}}$$

$$= 11.85 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$$

(2) 已知 $\frac{y}{1-y} = kat$

$$t = \frac{1}{ka} \times \frac{y}{1-y}$$

$$= \frac{1}{(11.85 \times 0.002) \text{ min}^{-1}} \times \frac{0.95}{1-0.95}$$

$$= 801.7 \text{ min}$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{ka} = \frac{1}{(11.85 \times 0.002) \text{ min}^{-1}}$$

$$= 42.2 \text{ min}$$

5、解: $-\frac{dc}{dt} = (k_1 + k_2)c^2$, $-\frac{dc}{c^2} = (k_1 + k_2)dt$, $\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} = (k_1 + k_2)t$

$$t = 30 \text{ min} , \quad c = (1 - 0.15 - 0.25)c_0 = 0.60c_0$$

则 $(k_1 + k_2) = \frac{1}{tc_0} \cdot \frac{c_0 - c}{c} = \left(\frac{1}{30 \times 0.5} \cdot \frac{0.40c_0}{0.60c_0} \right) = 0.0444 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{0.15}{0.25}$$

故 $k_1 = 0.0167 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$

$$k_2 = 0.0278 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

6、解: $n = 1 + \frac{\lg\left(\frac{T'_{1/2}}{T''_{1/2}}\right)}{\lg\left(\frac{c'_{A,0}}{c''_{A,0}}\right)}$, $n = 1 + \frac{\lg\left(\frac{4280}{880}\right)}{\lg\left(\frac{1.10}{0.50}\right)} = 3$, $n = 1 + \frac{\lg\left(\frac{4280}{174}\right)}{\lg\left(\frac{2.48}{0.50}\right)} = 3$

即为三级反应

$$k_A = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)T_{1/2}c_0^{n-1}} = \frac{3}{2T_{1/2}c_0^2} = \frac{3}{2 \times 4280s \times (0.50 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3})^2}$$

$$= 0.00140 \text{ dm}^6 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$$

7、解: (1) $\text{CH}_3\text{CHO} \xrightarrow{\text{CH}_4} \text{CH}_4 + \text{CO}$

$$t=0 \quad p_{A,0} \quad 0 \quad 0$$

$$t=t \quad p_{A,0}-x \quad p_{A,x} \quad p_{A,x}$$

$$p_{A,0}=53.3 \text{ kPa} \text{ 时, } p_{A,x}=p-p_{A,0}=13.4 \text{ kPa,}$$

$$c_{A,0}=p_0/RT=8.10 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$p_{A,0}=26.7 \text{ kPa} \text{ 时, } p_{A,x}=3.8 \text{ kPa, } c_{A,0}=4.06 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$k_A = \frac{1}{tc_{A,0}} \cdot \frac{c_{A,0} - c_A}{c_A} = \frac{1}{tc_{A,0}} \cdot \frac{p_{A,x}}{p_{A,0} - p_{A,x}}$$

$$= \left[\frac{1}{100 \text{ s} \times (8.10 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3})} \times \frac{13.4 \text{ kPa}}{(53.3 - 13.4) \text{ kPa}} \right]$$

$$= 0.415 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$k_A = \left[\frac{1}{100 \text{ s} \times (4.06 \times 10^{-3}) \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}} \times \frac{3.8 \text{ kPa}}{(26.7 - 3.8) \text{ kPa}} \right]$$

$$= 0.409 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

则 $\langle k_A \rangle = 0.412 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

8、解: (1) $A \longrightarrow Y + Z$

$$t=0 \quad p_{A,0} \quad 0 \quad 0$$

$$t=t \quad p_{A,0} - p_{A,x} \quad p_{A,x} \quad p_{A,x}$$

$$p = p_{A,0} + p_{A,x}, \text{ 即 } 24.58 \text{ kPa} = p_{A,0} + p_{A,x}$$

$$p_A = p_{Y,A} = p_{A,0} - p_{A,x}, \text{ 即 } 24.58 \text{ kPa} \times 0.1085 = 2.67 \text{ kPa} = p_{A,0} - p_{A,x},$$

则 $p_{A,x} = 10.96 \text{ kPa}, \quad p_{A,0} = 13.63 \text{ kPa},$

$$x_A = p_{A,x} / p_{A,0} = 10.96 \text{ kPa} / 13.63 \text{ kPa} = 0.804 = 80.4\%;$$

$$(2) \quad c_{A,0} = p_{A,0} / RT = \left[\frac{13.63 \times 10^3 \text{ kPa}}{8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}} \times 10^{-3} \right] = 4.39 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$\text{则 } k_A = \frac{1}{tc_{A,0}} \cdot \frac{c_{A,0} - c_A}{c_A} = \frac{1}{tc_{A,0}} \cdot \frac{p_{A,x}}{p_A}$$

$$= \frac{1}{10 \text{ min} \times 4.39 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}} \times \frac{10.96 \text{ kPa}}{2.67 \text{ kPa}}$$

$$= 93.5 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

9、解: (1) $-dc_A/dt = (k_1 + k_2)c_A$

$$t_1 = 120 \text{ s}, \quad n_{A,1} = n_{A,0} - n_{Y,1} - n_{Z,1} = 4 \text{ mol}$$

$$c_{A,0} / c_{A,1} = n_{A,0} / n_{A,1} = 10/4 = 5/2$$

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{c_{A,0}}{c_{A,1}} = 7.636 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

$$k_1 / k_2 = c_{Y,1} / c_{Z,1} = n_{Y,1} / n_{Z,1} = 4 \text{ mol} / 2 \text{ mol} = 2/1$$

则 $k_1 = 5.09 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1},$

$$k_2 = 2.545 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1};$$

(2) $t_2, \quad n_{Y,2} = 5 \text{ mol}$

$$n_Y/n_Z = 2, \quad n_{Z,2} = 2.5 \text{ mol}$$

$$t_2 = \frac{1}{k_1 + k_2} \ln \left(\frac{10 \text{ mol}}{2.5 \text{ mol}} \right) = 182 \text{ s}$$

10、解 (1) $t_{B,\max} = \frac{\ln(k_1/k_2)}{k_1 - k_2} = \left(\frac{\ln(0.1/0.2)}{0.1 - 0.2} \right) \text{min} = 6.93 \text{ min}$

(2) 将 $t_{B,\max} = 6.93 \text{ min}$ 代入下列公式:

$$[A] = [A]_0 e^{-k_1 t} = 0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$[B] = \frac{[A]_0 k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) = 0.25 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$[C] = [A]_0 - [A] - [B] = 0.25 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

11、解 在连续反应中, 反应的总速率与决速步骤以后的快速步骤无关, 形成双螺旋的速率方程为

$$r = \frac{d[P]}{dt} = k_2[H^*]$$

因为不稳定双螺旋体 H^* 为高活性中间物, 可用稳态假定, 则

$$\frac{d[H^*]}{dt} = k_1[A][B] - (k_{-1} + k_2)[H^*] = 0$$

$$[H^*] = \frac{k_1}{k_{-1} + k_2} [A][B]$$

$$r = k_2 \cdot \frac{k_1}{k_{-1} + k_2} [A][B]$$

因为 $k_{-1} \gg k_2$, 则

$$r = k_2 \cdot \frac{k_1}{k_{-1}} [A][B] = k_2 K [A][B] = k_{\text{实}} [A][B]$$

由此看出, 虽然决速步骤的基元反应是一级反应, 但总反应表现为二级反应。

$$k_{\text{实}} = k_2 K$$

$$k_2 = \frac{k_{\text{实}}}{K} = \frac{10^6 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}}{0.1 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3} = 10^7 \text{ s}^{-1}$$

12、解 动力学方程的导出一般按如下步骤:

- a. 选用一种物质, 写出速率表达式, 如果题目对选出哪种物质无要求, 则一般以主要产物表示。
- b. 为杰出上面速率表达式中的中间产物浓度, 一般用稳态法或平衡假设法列出相关方程求解。稳态法一般用于处理中间产物非常活泼并因而以极小浓度存在时的情况。平衡假设法一般用于处理反应过程中存在速率控制步骤的复杂反应并且控速步骤之前的各步反应均容快速达到平衡。

(1) 用稳态法处理

$$r_1 = \frac{d[O_2]}{dt} = k_2[NO_2][NO_3] \quad (1)$$

用稳态法求出 $[NO_3]$:

$$\begin{aligned} \frac{d[NO_3]}{dt} &= k_1[N_2O_5] - k_{-1}[NO_2][NO_3] \\ &\quad - k_2[NO_2][NO_3] - k_3[NO][NO_3] = 0 \end{aligned} \quad (2)$$

$$\frac{d[NO]}{dt} = k_2[NO_2][NO_3] - k_3[NO][NO_3] = 0 \quad (3)$$

由③式得: $k_3[NO][NO_3] = k_2[NO_2][NO_3]$, 代入②式有:

$$k_1[N_2O_5] - k_{-1}[NO_2][NO_3] - k_2[NO_2][NO_3] - k_2[NO_2][NO_3] = 0$$

整理得:

$$[NO_3] = \frac{k_1[N_2O_5]}{(k_{-1} + 2k_2)[NO_2]}$$

代入①有

$$r_1 = \frac{d[O_2]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [N_2O_5]}{k_{-1} + 2k_2}$$

(2) 用平衡假设法处理

$$r_2 = \frac{d[O_2]}{dt} = k_2[NO_2][NO_3] \quad (4)$$

因第二步为反应决速步骤, 第一步反应为快速平衡, 则用平衡假设法求 $[NO_3]$ 。

因

$$K = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[NO_2][NO_3]}{[N_2O_5]}$$

则
$$[\text{NO}_3] = \frac{k_1}{k_{-1}} \frac{[\text{N}_2\text{O}_5]}{[\text{NO}_2]}$$

代入④式, 有:

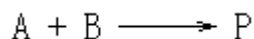
$$r_2 = \frac{d[\text{O}_2]}{dt} = k_2[\text{NO}_2] \cdot \frac{k_1}{k_{-1}} \frac{[\text{N}_2\text{O}_5]}{[\text{NO}_2]} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [\text{N}_2\text{O}_5]$$

(3) 要使 $r_1 = r_2$, 则应有:

$$\frac{k_1 k_2}{k_{-1} + 2k_2} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}}$$

故应是 $k_2 \ll k_{-1}$, 才有 $r_1 = r_2$ 。要满足这一要求, 反应中第②步反应速率应很小, 即很慢。第①是快速平衡, 才能满足 $k_2 \ll k_{-1}$ 的要求。

13、解 本题综合性较强。解题的关键是理解题给浓度与时间的关系式与速率方程之间的关系。反应:



设速率方程为:

$$\frac{d[\text{P}]}{dt} = k[\text{A}]^m[\text{B}]^n$$

在一定时间范围内:

$$\Delta[\text{P}] = k[\text{A}]^m[\text{B}]^n \Delta t$$

整理为:

$$[\text{P}]/[\text{A}] = k[\text{A}]^{m-1}[\text{B}]^n \Delta t$$

这就是题给的反应速率表示式。

实验表明: $[\text{P}]/[\text{A}]$ 与 $[\text{A}]$ 无关, 故 $m-1=0$, $m=1$ 。

$$[\text{P}] = k[\text{A}][\text{B}]^n \Delta t$$

整理为:

$$[\text{P}]/[\text{B}] = k[\text{A}][\text{B}]^{n-1} \Delta t$$

实验表明, $[\text{P}]/[\text{B}]$ 与 $[\text{B}]$ 有关, 所以 $n-1 \neq 0$, 将题给两组实验数据代入上式, 并相除得:

$$\frac{([\text{P}]/[\text{B}])_2}{([\text{P}]/[\text{B}])_1} = \left(\frac{[\text{B}]_2}{[\text{B}]_1} \right)^{n-1}, \text{ 即 } \frac{0.05}{0.01} = \left(\frac{0.4}{0.2} \right)^{n-1}$$

$$n = 1 + \frac{\ln 5}{\ln 2} = 3.3 \approx 3$$

因此, 反应对 CH_3CHCH_2 为一级反应, 对 HCl 为三级反应。其表观速率方程为:

$$\frac{d[P]}{dt} = k[A][B]^n$$

(2) 由假设的反应机理, 第三步为速控步, 前二步骤可用平衡浓度法近似处理:

$$\frac{d[P]}{dt} = k_3[AB][B_2]$$

$$K_1 = \frac{[B_2]}{[B]^2}, \quad K_2 = \frac{[AB]}{[A][B]}$$

则

$$[B_2] = K_1[B]^2, \quad [AB] = K_2[A][B]$$

$$\frac{d[P]}{dt} = k_3 K_1 K_2 [A][B]^3 = k[A][B]^3$$

其中 $k = k_3 K_1 K_2$ 。由假设的反应机理导出的速率方程与实验确定的表观速率方程一致, 说明所推断的反应机理有可能是正确的, 有待进一步实验证实。

14、解: 一级反应 $k(653\text{K}) = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = 1.91 \times 10^{-3} \text{min}^{-1}$, 由: $\ln \frac{k(T_2)}{k(T_1)} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right)$ 得

$$\ln[k(723\text{K})/\text{min}^{-1}] = \frac{217.57 \times 10^3 \times 70}{8.314 \times 653 \times 723} + \ln 1.91 \times 10^{-3}$$

$$k(723\text{K}) = 9.25 \times 10^{-2} \text{min}^{-1}$$

$$t_{3/4} = 2t_{1/2} = \left(\frac{2 \ln 2}{9.25 \times 10^{-2}} \right) \text{min} = 15.0 \text{min}$$

15、解 (1) 法一 对峙反应: $K_c = \frac{k_+}{k_-}$ 取对数: $\ln K_c = \ln(k_+/\text{s}^{-1}) - \ln(k_-/\text{s}^{-1})$

将题给公式代入上式得:

$$\begin{aligned} \ln(k_+/\text{s}^{-1}) &= \ln(k_-/\text{s}^{-1}) - \ln K_c \\ &= -\frac{4606}{T} + 9.212 - \frac{4606}{T} + 9.212 \\ &= -\frac{9212}{T} + 18.424 \end{aligned}$$

根据阿累尼乌斯公式:

$$\ln(k_+/\text{s}^{-1}) = -\frac{E_+}{RT} + B$$

所以

$$E_+ = 9212 \times R = 7.659 \times 10^4 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

法二 根据 $\ln K_c = -\frac{\Delta_r U_m^\theta}{RT} + B$ 和 $\ln(k_+/s^{-1}) = -\frac{E_+}{RT} + B$

$$\Delta_r U_m^\theta = -4606 \times R = -3.829 \times 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

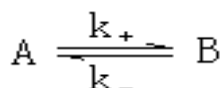
(2) 当 $T=400\text{K}$ 时:

$$\ln(k_+/s^{-1}) = -\frac{4606}{400} + 9.212 = -2.303, \quad k_+ = 0.100 \text{ s}^{-1}$$

$$\ln K_c = \frac{4606}{400} - 9.212 = 2.303, \quad K_c = 10.0$$

$$K_c = \frac{k_+}{k_-}, \quad k_- = 0.010 \text{ s}^{-1}$$

解法一 首先要导出 A、B 的浓度与时间的关系。



$t=0$

a

b

$t=t$

$a-x$

$b+x$

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= k_+(a-x) - k_-(b+x) \\ &= (k_+a - k_-b) - (k_+ + k_-)x \end{aligned}$$

$$\int_0^x \frac{dx}{(k_+a - k_-b) - (k_+ + k_-)x} = \int_0^t dt$$

$$\ln \frac{k_+a - k_-b}{(k_+a - k_-b) - (k_+ + k_-)x} = (k_+ + k_-)t \quad \text{①}$$

代入 $k_+ = 0.100 \text{ s}^{-1}$, $k_- = 0.010 \text{ s}^{-1}$, $a = 0.50 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $b = 0.050 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。

$$\ln \frac{0.0495}{0.0495 - 0.110x / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}} = 0.110t$$

当 $t = 10 \text{ s}$ 时, $x = 0.30 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。所以剩余的 $[A] = 0.20 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $[B] = 0.35 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。

解法二 若先求出平衡时的 x , 也可用 (10-3) 求 t 时刻的浓度。因为 $\frac{b+x_e}{a-x_e} = K_c = \frac{k_+}{k_-}$, 即:

$$x_e = \frac{k_+a - k_-b}{k_+ + k_-}$$

代入①式得:

$$\ln \frac{k_+ a - k_- b}{(k_+ a - k_- b) - (k_+ + k_-) x} = \ln \frac{x_e}{x_e - x} = (k_+ + k_-) t$$

即 (10-3) 式:

$$x_e - x = x_e e^{-(k_+ + k_-)t}$$

无论 b 是否为 0, 上式都是适用的。t=10s 时:

$$[A] = a - x = a - x_e [1 - e^{-(k_+ + k_-)t}] = 0.20 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$[B] = b + x = b + x_e [1 - e^{-(k_+ + k_-)t}] = 0.35 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$(3) \text{ 平衡时, } K_c = \frac{[B]_e}{[A]_e} = \frac{b + x_e}{a - x_e} = 10.0$$

此时 $[A]_e = 0.050 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $[B]_e = 0.050 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

16、解 因 $E_3 > E_1 > E_2$, 故要使 Q 成为主要产物, 必须控制一个适中的温度。设三个反应均为一级, 则其速率可分别表示为:

$$r_1 = k_1[A] = A_1 e^{-E_1/RT} [A]$$

$$r_2 = k_2[A] = A_2 e^{-E_2/RT} [A]$$

$$r_3 = k_3[A] = A_3 e^{-E_3/RT} [A]$$

令 $k = \frac{r_2 + r_3}{r_1}$, 代表主副反应速率之比, 则:

$$k = \frac{A_2 e^{-E_2/RT} + A_3 e^{-E_3/RT}}{A_1 e^{-E_1/RT}}$$

$$= \frac{A_2}{A_1} e^{(E_1 - E_2)/RT} + \frac{A_3}{A_1} e^{(E_1 - E_3)/RT}$$

k 值越小, 表示副反应越少。将上式对温度求导:

$$\frac{dk}{dT} = -\frac{A_2}{A_1} \left(\frac{E_1 - E_2}{RT^2} \right) e^{(E_1 - E_2)/RT}$$

$$- \frac{A_3}{A_1} \left(\frac{E_1 - E_3}{RT^2} \right) e^{(E_1 - E_3)/RT}$$

当 $\frac{dk}{dT} = 0$ 时, k 有极小值, 此时 T 为最适宜温度。

$$T = \frac{E_3 - E_2}{R} \ln \frac{(E_1 - E_2)A_2}{(E_3 - E_1)A_3}$$

17、解 因 H^+ 为催化剂，反应过程中浓度保持不变，可将其并入 k 项，则速率方程为

$$r = k'[A]^\alpha。$$

(1) 从第 1、第 2 组数据看，298K 时，虽浓度不同，但 $t_{1/2} : t_{1/4} = 1 : 2$ ，这是一级反应的特点，所以 $\alpha = 1$ 。 $r = k'[A]$ 。

$$k'_1 = k(0.01)^\beta, \quad k'_2 = k(0.02)^\beta$$

$$\frac{(t_{1/2})_1}{(t_{1/2})_2} = \frac{k'_2}{k'_1} = \frac{k(0.02)^\beta}{k(0.01)^\beta} = 2^\beta$$

$$\frac{(t_{1/2})_1}{(t_{1/2})_2} = \frac{3600}{1800} = 2$$

两式相比得 $\beta = 1$ 。速率公式为 $r = k[A][H^+]$ ，二级反应。

(2) 一级反应的半衰期：

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k'} = \frac{\ln 2}{k[H^+]}$$

$$k(298K) = \frac{\ln 2}{t_{1/2}[H^+]} = \left(\frac{\ln 2}{0.01 \times 3600} \right) \text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$$

$$= 1.9 \times 10^{-2} \text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$$

$$k(308K) = \left(\frac{\ln 2}{0.01 \times 1800} \right)$$

$$= 3.8 \times 10^{-2} \text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$$

$$(3) \quad E_a = R \frac{T_1 T_2}{(T_2 - T_1)} \ln \frac{k(T_2)}{k(T_1)}$$

$$= R \left(\frac{298 \times 308}{10} \right) \ln 2 = 52.9 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

18、解 酶催化反应速率公式为：

$$r = \frac{k_2[E_i][S]}{K_M + [S]} = \frac{r_m[S]}{K_M + [S]}$$

经重排，上式变为：

$$r = r_m - K_M \frac{r}{[S]}$$

以 r 对 $r/[S]$ 作图, 所需数据如下:

$r/10^{-6} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	1.17	0.99	0.79	0.62	0.50
$(r/[S])/10^{-3} \text{ s}^{-1}$	0.117	0.495	0.79	1.24	1.52

得一直线, 相关系数为 0.9956。

$$K_M = -\text{斜率} = 4.80 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$r_m = \text{截距} = 1.21 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$$

19、解 从公式 $\lg \frac{k}{k_0} = 2z_A z_B A \sqrt{I}$ 可知, 速率系数 k 值受 I 值的影响是增加还是减小,

决定于 $z_A z_B$ 之积; (1) 中, $z_A z_B < 0$, 所以 k 随 I 的增加反而下降, 比 k_0 小; 同理 (2) 中 $z_A z_B = 0$, k 不受 I 的影响; (3) 中 $z_A z_B > 0$, k 随 I 增大而变大。

20、解 因 $\Phi = \frac{\text{发生反应的分子数}}{\text{吸收的光量子数}}$, 而发生反应的分子数为 $1.30 \times 10^{-3} \times 6.023 \times 10^{23}$, 要

计算吸收的光量子数, 必须向求出每个光子所具有的能量:

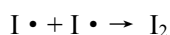
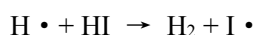
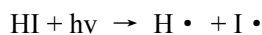
$$\varepsilon = h\nu = h \frac{c}{\lambda}$$

$$\varepsilon = 6.626 \times 10^{-34} \times \frac{3.00 \times 10^8}{253.7 \times 10^{-9}} \text{ J} = 7.835 \times 10^{-19} \text{ J}$$

所以吸收的光量子数为 $307/7.835 \times 10^{-19}$ 。

$$\Phi = \frac{1.30 \times 10^{-3} \times 6.023 \times 10^{23}}{307/7.835 \times 10^{-19}} = 2$$

(2) 从 $\Phi=2$ 知, 一个光子可使两个 HI 分子分解, 可能机理为:



21、解
$$k = 2\pi d_{AA}^2 L \sqrt{\frac{RT}{\pi M_A}} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

$$= 2 \times 3.14 \times (0.35 \times 10^{-9} \text{m})^2 \times 6.023 \times 10^{23} \text{mol}^{-1} \times \sqrt{\frac{(8.314 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) \times 300 \text{K}}{3.14 \times 60 \times 10^{-3} \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}}} \times$$

$$\exp\left(-\frac{1 \times 10^5}{8.314 \times 300}\right)$$

$$= 2.063 \times 10^{-10} (\text{mol} \cdot \text{m}^{-3})^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

22、解 根据阿伦尼乌斯公式

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

代入各组实验数据求 A 和 E_a 得值然后取平均值, 或以 $\ln k$ 对 $\frac{1}{T}$ 作图, 从截距 $\ln A$ 中求得 A

值, 从斜率 $-\frac{E_a}{R}$ 中求得 E_a 值, 可得相同的结果, 即 $A = 4.17 \times 10^{13} \text{s}^{-1}$, $E_a = 103 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\Delta_r H_m^\theta = E_a - (1 - \sum \nu_i^\theta) RT = E_a - RT$$

$$= 103 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - (8.314 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) \times 273 \text{K}$$

$$= 100700 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= 100.7 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{在 } 273 \text{K 时, } k = 4.7 \times 10^{-5} \text{min}^{-1} \times \frac{\text{min}}{60 \text{s}}$$

$$= 7.83 \times 10^{-7} \text{s}^{-1}$$

$$k = \frac{k_B T}{h} (c^\theta)^{1-n} \exp\left(\frac{\Delta_r S_m^\theta}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta_r H_m^\theta}{RT}\right)$$

$$7.83 \times 10^{-7} \text{s}^{-1} = \frac{1.38 \times 10^{-23} \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \times 273 \text{K}}{6.63 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s}} \times$$

$$\exp\left(\frac{\Delta_r S_m^\theta}{8.314 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}}\right) \times$$

$$\exp\left(\frac{-100700 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.314 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 273 \text{K}}\right)$$

解得

$$\Delta_r S_m^\theta = 7.8 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

23、解 (1) $\Delta_r G_m^\theta(198 \text{K}) = 2 \Delta_f G_m^\theta(\text{NO}_2) - \Delta_f G_m^\theta(\text{N}_2\text{O}_4)$

$$= (2 \times 51.3 - 97.8) \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$K^\theta = \exp\left(\frac{-\Delta_r G_M^\theta}{RT}\right)$$

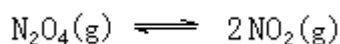
$$= \exp\left[\frac{-4800 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}}{(8.314 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) \times 298 \text{K}}\right]$$

$$= 0.144$$

$$K^\theta = \frac{(p_{\text{NO}_2} / p^\theta)^2}{p_{\text{N}_2\text{O}_4} / p^\theta}; \quad K_p = \frac{p_{\text{NO}_2}^2}{p_{\text{N}_2\text{O}_4}} = 0.144 \times p^\theta$$

$$k_{-2} = \frac{k_1}{K_p} = \frac{4.80 \times 10^4 \text{s}^{-1}}{0.144 \times 101.325 \text{kPa}}$$

$$= 3287.7 (\text{kPa})^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$



$$t=0 \quad p^\theta \quad 0$$

$$t=t_e \quad p^\theta - \frac{1}{2}p \quad p$$

$$K_p = \frac{p^2}{p^\theta - \frac{1}{2}p} = 0.144 \times p^\theta$$

$$p = 34.96 \text{kPa} \text{ 即 } p_{\text{NO}_2} = 34.96 \text{kPa}$$

$$\tau = \frac{1}{k_1 + 4k_{-2}p_{\text{NO}_2}}$$

$$= \frac{1}{4.80 \times 10^4 \text{s}^{-1} + 4 \times 3287.7 (\text{kPa})^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \times 34.96 \text{kPa}}$$

$$= 1.97 \times 10^{-6} \text{s}$$

24、解 (1) 设反应 $\text{c}(\text{O}_2^-)$ 为 n 级, 因 $\text{c}(\text{H}^+) = \text{常数}$, 则意即求 n 及 $k(\text{O}_2)$ 的值。用微分法, 即

$$n = \frac{\ln(v_{A,1} / v_{A,2})}{\ln(c_{A,1} / c_{A,2})}$$

将实验数据按 1, 2; 1, 3 及 2, 3 的组合, 分别代入上式, 得

$$n_{1,2} = \frac{\ln[3.85 \times 10^{-3} / (1.67 \times 10^{-2})]}{\ln[7.69 \times 10^{-6} / (3.33 \times 10^{-5})]} = 1$$

同理, $n_{1,3} = 1$, $n_{2,3} = 1$, 故反应的动力学方程为

$$v(\text{O}_2) = k(\text{O}_2) c(\text{O}_2^-)$$

$$\text{而 } k(\text{O}_2)_1 = \frac{v(\text{O}_2)_1}{c(\text{O}_2^-)} = \frac{3.85 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}}{7.69 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}} = 500 \text{ s}^{-1}$$

同理 $k(\text{O}_2)_2 = k(\text{O}_2)_3 = 500 \text{ s}^{-1}$, 即 $k(\text{O}_2) = 500 \text{ s}^{-1}$ 。

(2) 求 k_1 及 k_2

需先推导出机理速率方程, 找出 $k(\text{O}_2)$ 与 k_1 、 k_2 的关系, 方可求得 k_1 、 k_2 。

根据所给机理, 由反应(a)

$$\frac{dc(\text{O}_2)}{dt} = k_1 c(\text{E}) c(\text{O}_2^-)$$

因为 $c(\text{E}) = c(\text{E})_0 - c(\text{E}^-)$

$$\text{所以 } \frac{dc(\text{O}_2)}{dt} = k_1 [c(\text{E})_0 - c(\text{E}^-)]$$

应用稳态法, 根据已知机理

$$\frac{dc(\text{E}^-)}{dt} = k_1 c(\text{E}) c(\text{O}_2^-) - k_2 c(\text{E}^-) c(\text{O}_2^-)$$

$$= k_1 [c(\text{E})_0 - c(\text{E}^-)] c(\text{O}_2^-) - k_2 c(\text{E}^-) c(\text{O}_2^-) = 0$$

$$\text{所以 } c(\text{E}^-) = \frac{k_1 c(\text{E})_0 c(\text{O}_2^-)}{(k_1 + k_2) c(\text{O}_2^-)} = \frac{c(\text{E})_0}{3}$$

$$\text{所以 } \frac{dc(\text{O}_2)}{dt} = k_1 [c(\text{E})_0 - \frac{c(\text{E})_0}{3}] c(\text{O}_2^-) = \frac{2}{3} k_1 c(\text{E})_0 c(\text{O}_2^-)$$

对比由实验得到的动力学方程, 得

$$k(\text{O}_2) = \frac{2k_1 c(\text{E})_0}{3}$$

$$\text{所以 } k_1 = \frac{2k(\text{O}_2)}{3c(\text{E})_0} = \frac{3 \times 500 \text{ s}^{-1}}{2 \times 4 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}} = 1.875 \times 10^9 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\text{又 } k_2 = 2k_1 = 2 \times 1.875 \times 10^9 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$=3.75 \times 10^9 \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

6 习题参考答案

1. 用两个铜片电解 CuSO_4 溶液, 以 0.25A 的电流通电 1 小时, 问阴极增重多少? 已知铜的相对原子量为 63.54 , 并设副反应可以忽略。

解 由公式 $n = \frac{Q}{zF}$; $n = \frac{W}{M}$; $I = \frac{Q}{t}$ 得

$$W = \frac{ItM}{zF} = \left(\frac{0.25 \times 1 \times 3600 \times 63.54}{2 \times 96500} \right) \text{g} = 0.296\text{g}$$

2. 在 18°C 时用一电导池测得 $0.01\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ KCl 和 $0.001\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 K_2SO_4 溶液的电阻分别为 145.00Ω 和 712.2Ω 。试求 (1) 电导池常数 l/A (2) $0.001\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 K_2SO_4 溶液的电导率 κ 。

解: (1) 电导池常数 $K_{\text{cell}} = \frac{l}{A} = \kappa(\text{KCl}) \cdot R(\text{KCl}) = (0.12205 \times 145.00) \text{m}^{-1} = 17.70\text{m}^{-1}$

$0.01\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 HCl 溶液的电导率

$$(2) \kappa = G \cdot \frac{l}{A} = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{A} = \frac{K_{\text{cell}}}{R} = \left(\frac{17.70}{712.2} \right) \text{S} \cdot \text{m}^{-1} = 0.02485\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$$

3. 在 25°C 时, 将某电导池装入 $0.1\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ KCl , 测的电阻为 23.78Ω ; 若换以 $0.002414\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 HAc 溶液, 则电阻 3942Ω 。求 HAc 溶液电离度和其电离常数。

$$\begin{aligned} \Lambda_m^\infty(\text{HAc}) &= \lambda_m^\infty(\text{H}^+) + \lambda_m^\infty(\text{Ac}^-) \\ &= (349.82 + 40.9 \times 10^{-4}) \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} = 0.03907 \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\frac{\kappa(\text{HAc})}{\kappa(\text{KCl})} = \frac{K_{\text{cell}} / R(\text{HAc})}{K_{\text{cell}} / R(\text{KCl})} = \frac{R(\text{KCl})}{R(\text{HAc})}, \text{得}$$

$$\kappa(\text{HAc}) = \frac{R(\text{KCl})}{R(\text{HAc})} \cdot \kappa(\text{KCl}) = \frac{23.78\Omega}{3942\Omega} \times 1.29\text{S} \cdot \text{m}^{-1} = 7.778 \times 10^{-3} \text{S} \cdot \text{m}^{-1}$$

$$\times 10^{-3} \Lambda_m(\text{HAc}) = \frac{\kappa(\text{HAc})}{c(\text{HAc})} = \frac{7.778 \times 10^{-3} \text{S} \cdot \text{m}^{-1}}{0.002414 \times 10^3 \text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \Omega} = 3.222 \times 10^{-3} \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\alpha = \frac{\Lambda_m(\text{HAc})}{\Lambda_m^\infty(\text{HAc})} = \frac{3.222 \times 10^{-3} \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}}{0.03907 \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}} = 8.247 \times 10^{-2}$$

$$K_{c/c^\theta} = \frac{\frac{c}{c^\theta} \alpha^2}{1 - \alpha} = \frac{0.002414 \times (8.247 \times 10^{-2})^2}{1 - 8.247 \times 10^{-2}} = 1.789 \times 10^{-5}$$

4. 在 25℃ 时, 由等量的 $0.05\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的 LaCl_3 水溶液及 $0.05\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的 NaCl 水溶液混

合后, 计算溶液的离子强度 I ?

解:

$$m_{\text{La}^+} = 0.025\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1} \quad z_{\text{La}^+} = 3$$

$$m_{\text{Cl}^-} = (0.025 \times 3 + 0.025)\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1} = 0.10\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1} \quad z_{\text{Cl}^-} = -1$$

$$m_{\text{Na}^+} = 0.025\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1} \quad z_{\text{Na}^+} = 1$$

$$I = \frac{1}{2} \sum m_B z_B^2 = \frac{1}{2} [0.025 \times 3^2 + 0.10 \times (-1)^2 + 0.025 \times 1^2] \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$$

$$= 0.175 \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$$

5. 在 25℃ 时, 某溶液含 CaCl_2 的浓度为 $0.002\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$, 含 ZnSO_4 的浓度为

$0.002\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$, 应用 Debye—Hückel 极限公式, 计算 25℃ 时, ZnSO_4 的离子平均活度系

数 (提示: 在计算离子强度时要把所有的离子都考虑进去)。

解

$$I = \frac{1}{2} \sum m_B z_B^2 = \frac{1}{2} [2 \times 0.002 \times (-1)^2 + 0.002 \times 2^2 + 0.002 \times 2^2 + 0.002 \times (-2)^2] \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$$

$$= 0.014 \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$$

$$\lg \gamma_{\pm} = -A |Z_+ Z_-| \sqrt{I} = -0.509 (\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})^{\frac{1}{2}} \times |2 \times (-2)| \cdot \sqrt{0.014 \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}} = -0.2409$$

$$\gamma_{\pm} = 0.574$$

6. 分别计算下列两种溶液的离子平均质量摩尔浓度、离子平均活度和电解质的活度 $a_{\pm}$ 。

(1) $0.001\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ ($\gamma_{\pm} = 0.808$)

(2) $0.1\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的 MgCl_2 ($\gamma_{\pm} = 0.528$)

解: (1)

$$m_{\pm} = (v_+^{v_+} \cdot v_-^{v_-})^{1/(v_+ + v_-)} \cdot m = (3^3 \times 1^1)^{1/(3+1)} \cdot 0.001\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1} = 0.00228\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$$

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} \frac{m_{\pm}}{m^{\ominus}} = 0.808 \times \frac{0.00228\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}}{1\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}} = 0.00184$$

$$a = (a_{\pm})^{\nu} = (0.00184)^4 = 1.15 \times 10^{-11}$$

(1)

$$m_{\pm} = (v_{+}^{v_{+}} \cdot v_{-}^{v_{-}})^{1/(v_{+}+v_{-})} \cdot m = (1^1 \times 2^2)^{1/(2+1)} \times 0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} = 0.159 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} =$$

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} \frac{m_{\pm}}{m^{\theta}} = 0.528 \times \frac{0.159 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}}{1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}} = 0.08395$$

$$a = (a_{\pm})^{\nu} = (0.08395)^3 = 5.92 \times 10^{-4}$$

7. 在 18℃ 时, 测得 CaF_2 饱和水溶液及配制该溶液的纯水的电导率分别为

$3.86 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ 和 $1.5 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$, 已知在 18℃ 时,

$$\Lambda_m^{\infty}(\text{CaCl}_2) = 0.02334 \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}, \Lambda_m^{\infty}(\text{NaCl}) = 0.01089 \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Lambda_m^{\infty}(\text{NaF}) = 0.00902 \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

求 18℃ 时 CaF_2 的溶解度和溶度积。

$$\text{解: } \Lambda_m^{\infty}(\text{CaF}_2) = \Lambda_m^{\infty}(\text{CaCl}_2) + 2\Lambda_m^{\infty}(\text{NaF}) - 2\Lambda_m^{\infty}(\text{NaCl})$$

$$= (0.02334 + 2 \times 0.00902 - 2 \times 0.01089) \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= 0.0196 \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

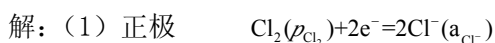
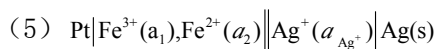
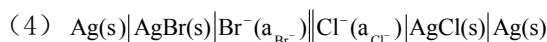
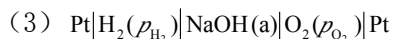
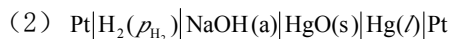
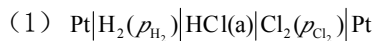
$$\kappa(\text{CaCl}_2) = \kappa(\text{CaCl}_2 \text{ 溶液}) - \kappa(\text{H}_2\text{O})$$

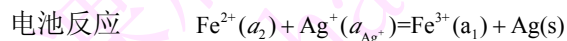
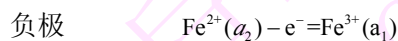
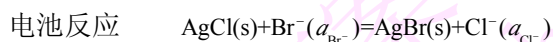
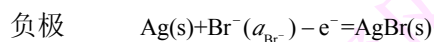
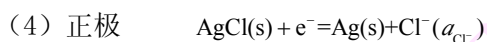
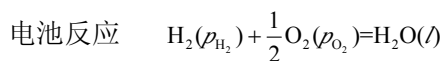
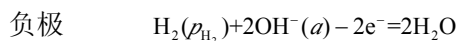
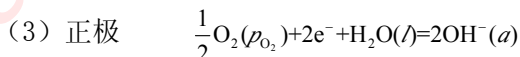
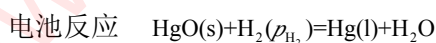
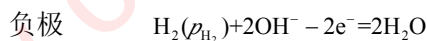
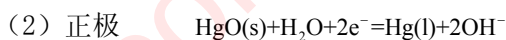
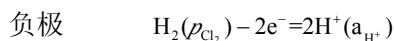
$$= (3.86 \times 10^{-3} - 1.5 \times 10^{-4}) \text{ S} \cdot \text{m}^{-1} = 3.71 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$$

$$\text{溶解度 } c = \frac{\kappa(\text{CaF}_2)}{\Lambda_m^{\infty}(\text{CaF}_2)} = \frac{3.71 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}}{0.0196 \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.189 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} = 1.89 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

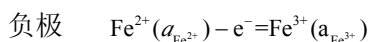
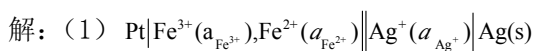
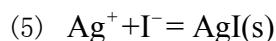
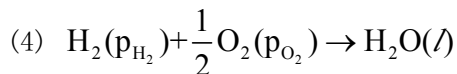
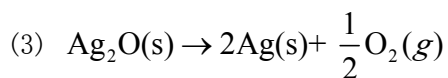
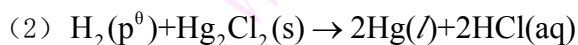
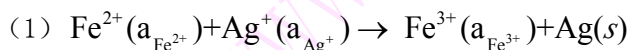
$$\text{溶度积 } K_{sp}^{\theta} = \frac{c(\text{Ca}^{2+})}{c^{\theta}} \cdot \left[\frac{c(\text{F}^{-})}{c^{\theta}} \right]^2 = 4 \left[\frac{c(\text{CaF}_2)}{c^{\theta}} \right]^3 = 2.71 \times 10^{-11}$$

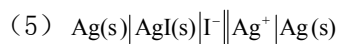
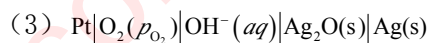
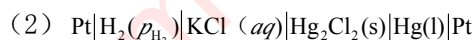
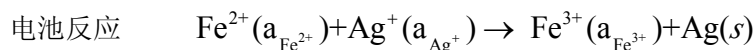
8. 写出下列电池的电极反应和电池反应



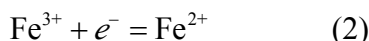
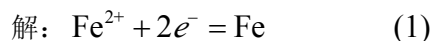


9. 将下列化学反应设计成电池, 并以电池图式表示:





10. 已知 25℃ 时, $\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}$, $\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}$ 的标准电极电势分别为 -0.4402V 和 0.77V, 求 $\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}$ 的标准电极电势。



(1)+(2) 得:

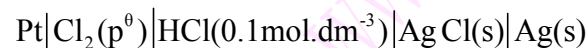
$$\Delta G_{\text{m}_1}^0 + \Delta G_{\text{m}_2}^0 = \Delta G_{\text{m}_3}^0$$

$$z_1 E_1 + z_2 E_2 = z_3 E_3$$

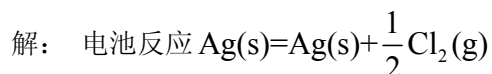
$$2 \times (-0.4402) + 1 \times 0.77 = 3 E_3 \quad E_3 = -0.038\text{V}$$

11. 已知 25℃ 时, AgCl 的标准摩尔生成焓是 $-127.04\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, Ag 、 AgCl 和 $\text{Cl}_2(\text{g})$

的标准摩尔熵分别是 42.702、96.11 和 $222.95\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。试计算 25℃ 时电池:



(1) 电池的电动势; (2) 电池可逆放电时的热效应; (3) 电池电动势的温度系数。



$$\Delta_r H_{\text{m}}^0 = -\Delta_f H_{\text{m}}^0(\text{AgCl}) = 127.04\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_{\text{m}}^0 = \frac{1}{2} S_{\text{m}}^0(\text{Cl}_2) + S_{\text{m}}^0(\text{Ag}) - S_{\text{m}}^0(\text{AgCl}) = 58.067\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

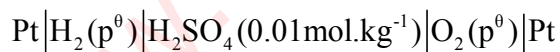
$$\Delta_r G_{\text{m}}^0 = \Delta_r H_{\text{m}}^0 - T \Delta_r S_{\text{m}}^0 = 109.74\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$(1) \quad E = E^0 = -\frac{\Delta_r G_{\text{m}}^0}{F} = -1.137\text{V} \quad (n=1)$$

$$(2) \quad Q_r = T\Delta_r S_m^\theta = (298 \times 58.067) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 17.304 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$(3) \quad \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta_r S_m^\theta}{F} = 6.02 \times 10^{-4} \text{ V} \cdot \text{K}^{-1}$$

12. 25°C时, 下面电池的电动势 E 为 1.228V。



已知 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 的生成焓 $\Delta_f H_m^\theta$ 为 $-286.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。试求:

(1) 该电池的温度系数;

(2) 该电池在 0°C 时电动势 (设反应焓在 0°C ~ 25°C 为常数)。

解: 电池反应 $2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ (n=4)

$$\Delta_r H_m = \Delta_r H_m^\theta = 2\Delta_f H_m^\theta(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 572.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m = \Delta_r H_m - T\Delta_r S_m$$

$$-zEF = \Delta_r H_m - zFT \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$$

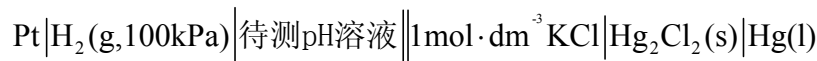
$$(1) \quad \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{T} \left(\frac{\Delta_r H_m}{zF} + E \right) = -8.54 \times 10^{-4} \text{ V} \cdot \text{K}^{-1}$$

(2) 反应焓在 0°C ~ 25°C 为常数, 即 $\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$ 为常数, 所以

$$E(298\text{K}) - E(273\text{K}) = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p (298\text{K} - 273\text{K})$$

$$(3) \quad E(273\text{K}) = 1.25\text{V}$$

13. 下述电池在 25°C 时测得电动势为 $E = 0.664\text{V}$, 试计算待测溶液的 pH 值。



解: $E = \varphi_{\text{甘汞}} - \varphi(\text{H}^+ | \text{H}_2)$

$$\begin{aligned} \varphi(\text{H}^+ | \text{H}_2) &= \varphi^\theta(\text{H}^+ | \text{H}_2) - \frac{RT}{F} \ln \frac{(p_{\text{H}_2} / p^\theta)^{\frac{1}{2}}}{a(\text{H}^+)} \\ &= -\frac{RT}{F} \ln \frac{1}{a(\text{H}^+)} \end{aligned}$$

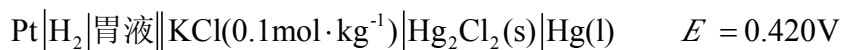
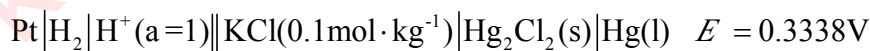
$$E = \varphi_{\text{甘汞}} - \varphi(\text{H}^+ | \text{H}_2) = \varphi_{\text{甘汞}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{a(\text{H}^+)} = \varphi_{\text{甘汞}} + \frac{2.303RT}{F} (\lg 1 - \lg a(\text{H}^+))$$

$$= \varphi_{\text{甘汞}} + 0.05916 \text{pH}$$

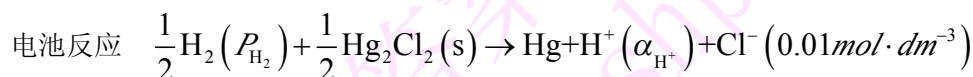
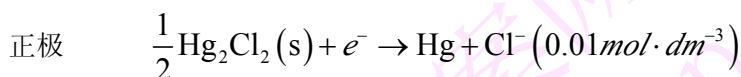
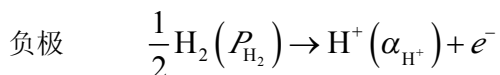
$$\text{pH} = \frac{E - \varphi_{\text{甘汞}}}{0.05916} = \frac{0.664 - 0.2801}{0.05916} = 6.49$$

注: $1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{KCl} \approx 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{KCl}$, 查表 $\varphi_{\text{甘汞}} = 0.2801 \text{V}$

14. 试从下述两个电池, 求胃液的 pH 值, 25°C 时



解答: 对两个电池而言, 均有



$$\begin{aligned} E &= E^\theta - \frac{RT}{F} \ln \frac{\alpha_{\text{H}^+} \alpha_{\text{Cl}^-}}{(p_{\text{H}_2} / p^\theta)^{\frac{1}{2}}} \\ &= E^\theta - \frac{RT}{F} \ln \frac{\alpha_{\text{Cl}^-}}{(p_{\text{H}_2} / p^\theta)^{\frac{1}{2}}} - \frac{RT}{F} \ln \alpha_{\text{H}^+} \\ &= E^\theta - \frac{RT}{F} \ln \frac{\alpha_{\text{Cl}^-}}{(p_{\text{H}_2} / p^\theta)^{\frac{1}{2}}} + 0.0592 \text{pH} \end{aligned}$$

$$\text{对电池 1} \quad 0.420 \text{V} = E^\theta - \frac{RT}{F} \ln \frac{\alpha_{\text{Cl}^-}}{(p_{\text{H}_2} / p^\theta)^{\frac{1}{2}}} + 0.0592 \text{pH} \quad (1)$$

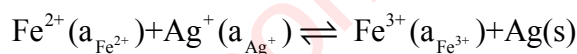
$$\text{对电池 2} \quad 0.3338 \text{V} = E^\theta - \frac{RT}{F} \ln \frac{\alpha_{\text{Cl}^-}}{(p_{\text{H}_2} / p^\theta)^{\frac{1}{2}}} + 0 \quad (2)$$

式 (2) 代入式 (1) 得

$$0.420 \text{V} = 0.3338 \text{V} + 0.0592 \text{pH}$$

$$\text{pH(胃液)} = \frac{(0.420 - 0.3338)V}{0.0592} = 1.456$$

15. 设计一个电池, 使其进行如下反应:



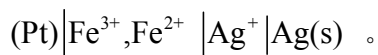
(1) 写出电池图式。

(2) 计算上述电池在 25℃ 时, 反应进度 $\xi = 1\text{mol}$ 时的平衡常数 K_a^0 。

(3) 若将过量磨细的银粉加到浓度为 $0.05\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{Fe(NO}_3)_3$ 溶液中, 求当反应达到平衡后 Ag^+ 的浓度为多少? (设活度系数均等于 1)。

[答案: (1) $(\text{Pt})|\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}|\text{Ag}^+|\text{Ag(s)}$; (2) $K_a^0 = 2.988$; (3) $[\text{Ag}^+] = 0.0442\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$]

解: (1) 反应式中 Fe^{2+} 被氧化成 Fe^{3+} , Ag^+ 被还原成 Ag(s) , 故设计的电池为



(2) 根据 $\Delta G_m^0 = -RT \ln K^0 = -nFE^0 = -nF(\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 - \varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0)$

$$K^0 = \exp\left(\frac{nFE^0}{RT}\right) = \exp\left(\frac{96500 \times (0.7991 - 0.771)}{8.314 \times 298}\right) = 2.988$$

(3) 设平衡时 Ag^+ 的浓度为 $x \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ (活度系数等于 1)



平衡时 $x \quad x \quad 0.05 - x$ (银粉过量)

$$K^0 = \frac{(0.05 - x)/m^0}{(x/m^0)^2} = 2.988$$

解得 $x = 0.0442$

16. 25℃ 时 $\varphi^0(\text{Ag}^+|\text{Ag}) = 0.7994\text{V}$, $\varphi^0\{\text{Br}_2(\text{l})|\text{Br}^-\} = 1.065\text{V}$, 银-溴化银电极的标准

电极电势 $\varphi^0(\text{Br}^-|\text{AgBr(s)}|\text{Ag}) = 0.0710\text{V}$, 求 25℃ 时

(1) AgBr 的溶度积 K_{sp}

(2) AgBr(s) 的标准生成吉布斯自由能

[答案: (1) $K_{sp} = 4.87 \times 10^{-13}$; (2) $-95.91 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$]

解: (1) $\text{Ag}^+ + e^- \rightarrow \text{Ag(s)} \quad \Delta G_1^\theta = -F \cdot \varphi^\theta(\text{Ag}^+|\text{Ag})$



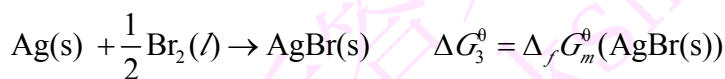
$$\text{所以 } \Delta G_3^\theta = \Delta G_1^\theta + \Delta G_2^\theta$$

$$\varphi^\theta(\text{Br}^-|\text{AgBr(s)}|\text{Ag}) = \text{Ag}^+ + e^- \rightarrow \varphi^\theta(\text{Ag}^+|\text{Ag}) + \frac{RT}{F} \ln K_{sp}$$

$$0.071 = 0.7994 + \frac{8.314 \times 298.15}{96500} \ln K_{sp}$$

$$K_{sp} = 4.84 \times 10^{-13}$$

(2) $\frac{1}{2} \text{Br}_2(\text{l}) + e^- \rightarrow \text{Br}^- \quad \Delta G_1^\theta = -F \cdot \varphi^\theta(\text{Br}^-|\text{Br}_2)$



$$\begin{aligned} \Delta G_3^\theta &= \Delta G_1^\theta - \Delta G_2^\theta = -F \cdot \varphi^\theta(\text{Br}^-|\text{Br}_2) + \varphi^\theta(\text{Br}^-|\text{AgBr(s)}|\text{Ag}) \\ &= -96500(1.056 - 0.0710) \times 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -95.92 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

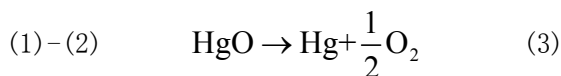
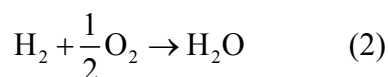
17. 25℃时, $\text{Pt}|\text{H}_2(\text{g}, p^\theta)|\text{NaOH(aq)}|\text{HgO(s)}|\text{Hg(l)}$ 的 $E = 0.9265 \text{ V}$

$\text{H}_2\text{O(l)}$ 的标准摩尔生成焓为 $-285.830 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\text{H}_2(\text{g})$ 、 $\text{O}_2(\text{g})$ 、 $\text{H}_2\text{O(l)}$ 、 Hg(l) 、 HgO(s)

的标准摩尔熵分别为 103.684、205.138、69.91、76.02、70.29 $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$; 则 HgO(s)

的分解压是多少?

解: 电池反应: $\text{H}_2 + \text{HgO} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{Hg} \quad (1)$



$$\Delta_r G_m^\theta(1) = \Delta_r G_m^\theta(3) = -ZFE$$

$$= (-2 \times 96485 \times 0.9265) \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= -178.79 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^\theta(2) = \Delta_r H_m^\theta(2) - T \Delta_r S_m^\theta(2)$$

$$= \left[-285.830 \times 10^3 - 298.15 \times (69.91 - 130.684 - \frac{1}{2} \times 205.138) \right] \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= -237.13 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^\theta(3) = \Delta_r G_m^\theta(1) - \Delta_r G_m^\theta(2)$$

$$= (-178.79 + 237.13) \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= 58.34 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\ln K^\theta = -\frac{\Delta_r G_m^\theta(3)}{RT} = \frac{58.34 \times 10^3}{8.3145 \times 298.15} = -23.53$$

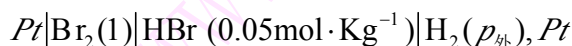
$$K^\theta = 6.0 \times 10^{-11}$$

$$\therefore K^\theta = \left(\frac{p_{\text{O}_2}}{p^\theta} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$\therefore p_{\text{O}_2} = K^{\theta^2} p^\theta = \left[(6.0 \times 10^{-11})^2 \times 100 \right] \text{kPa} = 3.6 \times 10^{-19} \text{kPa}$$

18. 25℃时, 电解池由两个铂片插入 HBr 水溶液中构成, HBr 的浓度为 $0.05 \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, 离子平均活度系数为 0.86, 求此电解池的分解电压。

解: 电解时, 两电极间构成如下电池



该电池电动势的负值即为理论分解电压, 设 $p_{\text{外}} = 101.325 \text{kPa}$

电池反应为: $2\text{H}^+ + 2\text{Br}^- = \text{H}_2 + \text{Br}_2(1)$

根据能斯特方程

$$E = E^\theta + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}^2 \cdot a_{\text{Br}^-}^2}{p_{\text{H}_2} / 100 \text{kPa}}$$

$$= -E_+^\theta - E_-^\theta + \frac{8.31 \times 298.15}{2 \times 96500} \ln \frac{a_{\pm}^4}{1.01325}$$

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} \cdot b_{\pm} = \gamma_{\pm} \cdot b = 0.86 \times 0.05 = 0.043$$

$$\text{故 } E = 0 - 1.066 + 0.01284 \ln \frac{0.043^4}{1.01325} = -1.30\text{V}$$

上述电池电动势为 -1.30V , 故理论分解电压为 1.30V 。

答 此电解的理论分解电压为 1.30V 。

19. 25°C 时以镍为阴极、金为阳极来电解浓度为 $1.0\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的硫酸溶液, 已知氢在镍上的超电势为 0.14V , 氧在金上的超电势为 0.53V . 问电解时的分解电压是多少?

解: 先计算平衡电势, 并设 r_+ 、 r_- 均为 1, 环境压力为 1atm 。

阳极: $2\text{H}_2\text{O} - 4e = 4\text{H}^+ + \text{O}_2$

$$E_{\text{阳}} = E_{\text{阳}}^\theta + \frac{RT}{4F} \ln a^4\text{H}^+ p_{\text{O}_2} / 100\text{KPa}$$

$$\begin{aligned} &= 1.229 + \frac{8.31 \times 298.15}{4 \times 96500} \ln 2^4 \times 1.01325 \\ &= 1.247\text{V} \end{aligned}$$

阴极: $2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2 \uparrow$

$$\begin{aligned} E_{\text{阴}} &= E_{\text{阴}}^\theta + \frac{RT}{4F} \ln \frac{a^2\text{H}^+}{p_{\text{H}_2} / 100\text{KPa}} \\ &= 0 + \frac{8.31 \times 298.15}{2 \times 96500} \ln \frac{2^2}{1.01325} = 0.0176\text{V} \end{aligned}$$

则电解时阳极电势为阳极平衡电势加阳极超电势: $1.247 + 0.53 = 1.777\text{V}$

阴极电势为阴极平衡电势减阴极超电势: $0.0176 - 0.14 = -0.1224\text{V}$

分解电压为阳极电势减阴极电势: $1.777 + 0.1224 = 1.90\text{V}$

答 电解时分解电压是 1.90V 。

习 题

1. 在 293K 时, 把半径为 1mm 的水滴分散成半径为 $1\mu\text{m}$ 的小水滴, 问比表面增加了多少倍? 表面吉布斯自由能增加了多少? 完成该变化时, 环境至少需做功若干? 已知 293K 时水的表面张力为 $0.0727\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$ 。

解: 半径为 $1.0\times 10^{-3}\text{m}$ 水滴的表面积为 A , 体积为 V_1 , 半径为 R_1 ; 半径为 $1\times 10^{-6}\text{m}$ 的水滴的表面积为 A_2 , 体积为 V_2 , 半径为 R_2 , 因为 $V_1=NV_2$, 所以 $\frac{4}{3}\pi R_1^3 = N\cdot\frac{4}{3}\pi R_2^3$, 式中 N 为小水滴的个数。

$$N = \left(\frac{R_1}{R_2}\right)^3 = \left(\frac{1.0\times 10^{-3}}{1.0\times 10^{-6}}\right)^3 = 10^9$$

$$\frac{A_2}{A_1} = \frac{N\cdot 4\pi R_2^2}{4\pi R_1^2} = 10^9 \times \left(\frac{1.0\times 10^{-6}}{1.0\times 10^{-3}}\right)^2 = 1000$$

$$\begin{aligned}\Delta G_A &= \gamma \Delta A = \gamma 4\pi (NR_2^2 - R_1^2) \\ &= \{0.0727 \times 4 \times 3.14 \times [10^9 \times (1.0\times 10^{-6})^2 - (1.0\times 10^{-3})^2]\} \text{J} \\ &= 9.13 \times 10^{-4} \text{J}\end{aligned}$$

$$W_f = -\Delta G_A = -9.13 \times 10^{-4} \text{J}$$

2. 293K 时, 根据下列表面张力的数据:

界 面	苯-水	苯-气	水-气	汞-气	汞-水	汞-苯
$\gamma/(\text{N}\cdot\text{m}^{-1})$	35	28.9	72.7	485	375	357

试计算下列情况的铺展系数及判断能否铺展: (1) 苯在水面上 (未互溶前); (2) 水在汞面上; (3) 苯在汞面上。

解: (1) $\gamma(\text{水-气}) - [\gamma(\text{苯-气}) + \gamma(\text{苯-水})]$

$$= [(72.7 - 28.9 - 35) \times 10^{-3}] \text{N}\cdot\text{m}^{-1}$$

$$= 8.8 \times 10^{-3} \text{N}\cdot\text{m}^{-1} > 0$$

所以在苯与水未互溶前, 苯可在水面上铺展。当苯部分溶于水后, 水的表面张力下降, 则当苯与水互溶到一定程度后, 苯在水面上的铺展将会停止。

(2) $\gamma(\text{汞-气}) - [\gamma(\text{水-气}) + \gamma(\text{汞-水})]$

$$= [(485 - 72.7 - 375) \times 10^{-3}] \text{N}\cdot\text{m}^{-1}$$

$$= 38.3 \times 10^{-3} \text{N}\cdot\text{m}^{-1} > 0$$

水在汞面上能铺展。

$$(3) \gamma(\text{汞-气}) - [\gamma(\text{苯-气}) + \gamma(\text{汞-苯})]$$

$$= [(486 - 28.9 - 357) \times 10^{-3}] \text{N} \cdot \text{m}^{-1}$$

$$= 100.1 \times 10^{-3} \text{N} \cdot \text{m}^{-1} > 0$$

苯在汞面上能铺展

3. 氧化铝瓷件上需要涂银，当加热至 1273K 时，试用计算接触角的方法判断液态银能否润湿氧化铝瓷件表面？已知该温度下固体 Al_2O_3 的表面张力 $\gamma_{s-g} = 1.0 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ ，液态银表面张力 $\gamma_{l-g} = 0.88 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ ，液态银与固体 Al_2O_3 的界面张力 $\gamma_{s-l} = 1.77 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ 。

$$\text{解: } \cos \theta = \frac{\gamma_{s-g} - \gamma_{s-l}}{\gamma_{l-g}} = \frac{1.0 - 1.77}{0.88} = -0.875$$

$$\theta = 151^\circ$$

液态银不能润湿氧化铝瓷件表面。

4. 在 298K、101.325kPa 下，将直径为 $1\mu\text{m}$ 的毛细管插入水中，问需在管内加多大压力才能防止水面上升？若不加额外的压力，让水面上升，达平衡后管内液面上升多高？已知该温度下水的表面张力为 $0.072 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ ，水的密度为 $1000 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ，设接触角为 0° ，重力加速度为 $g = 9.8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$ 。

$$\text{解: } \cos \theta = \cos 0^\circ = 1, \quad R = R'$$

$$p_s = \frac{2\gamma}{R'} = \left[\frac{2 \times 0.072}{0.5 \times 1.0 \times 10^{-6}} \right] P_a$$

$$= 2.88 \times 10^5 \text{ Pa}$$

$$h = \frac{p_s}{\rho g} = \left[\frac{2.9 \times 10^5}{1000 \times 9.8} \right] \text{ m} = 29.38 \text{ m}$$

5. 将内径为 $1.0 \times 10^{-4} \text{ m}$ 的毛细管插入水银中，问管内液面将下降多少？已知在该温度下水银的表面张力为 $0.48 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ ，水银的密度为 $13.5 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ，重力加速度 $g = 9.8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$ ，设接触角近似等于 180° 。

$$\begin{aligned} \text{解: } h &= \frac{2\gamma \cos\theta}{\Delta\rho g R} \\ &= \left[\frac{2 \times 0.48 \times (-1)}{13.5 \times 10^3 \times 9.8 \times \frac{1}{2} \times 10^{-4}} \right] m \\ &= -0.145 m \end{aligned}$$

水银面下降 0.145m

6. 在 298K 时, 平面上水的饱和蒸气压为 3168Pa, 求在相同温度下, 半径为 3nm 的小水滴上水的饱和蒸汽压。已知此时水的表面张力为 $0.072 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$, 水的密度设为 $1000 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。

$$\text{解: } \ln \frac{p}{p_0} = \frac{2\gamma M}{RT\rho R} = \frac{2 \times 0.072 \times 18 \times 10^{-3}}{8.314 \times 298 \times 1000 \times 3 \times 10^{-9}} = 0.3487$$

$$\frac{p}{p_0} = 1.417$$

$$p = 4489.8 \text{ Pa}$$

7. 将一直径为 1mm 的毛细管插入水溶液中, 管端深入液面 10cm, 为使管口吹出气泡, 所需气泡最大压力为 11.6cm 水柱, 试求此溶液的表面张力, 设溶液的密度与纯水密度相同。

解: 在管口吹出气泡所需压力为克服液体静压力和附加压力之和, 即

$$p_{\text{气}} = p_0 + p_{\text{液柱}} + p_s$$

$$p_s = (p_{\text{气}} - p_0) - p_{\text{液柱}}$$

$$= [11.6 - 10] \text{ cm 水柱} = 1.6 \text{ cm 水柱}$$

$$\text{设 } \theta = 0^\circ, \quad R' = R$$

$$p_s = \frac{2\gamma}{R'}$$

$$\gamma = \frac{p_s R'}{2} = \frac{R}{2} \rho_{\text{水}} g h$$

$$= \left[\frac{1}{2} \times \frac{1}{2} \times 10^{-3} \times 10^3 \times 9.8 \times 1.6 \times 10^{-2} \right] N \cdot m^{-1}$$

$$= 3.92 \times 10^{-2} N \cdot m^{-1}$$

8. 假定在正常沸点时, 水中只有直径为 $10^{-6}m$ 的空气泡。问这样的水需要过热多少度才能开始沸腾? 已知水的表面张力在 373K 时为 $\gamma=5.89 \times 10^{-2} N \cdot m^{-1}$, 蒸发热为 $4.07 \times 10^4 J \cdot mol^{-1}$ 。

解: 假定空气泡外的压力为 $p_{外}=101325Pa$, 空气泡内的压力为 $p_{内}$, 忽略水的静压力,

则
$$p_s = p_{内} - p_{外} = \frac{2\gamma}{R}$$

得
$$p_{内} = \left[101325 + \frac{2 \times 5.89 \times 10^{-2}}{\frac{1}{2} \times 10^{-6}} \right] Pa$$

$$= 336925 Pa$$

蒸气压为 $p_{内}$ 时的温度 T_1 (即在 $p_{内}$ 压力下液体的沸腾温度) 可由克-克方程求得

$$\ln \frac{p_{内}}{p_{外}} = \frac{\Delta H_{v,m}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\ln \frac{336925}{101325} = \frac{4.07 \times 10^4}{8.314} \times \left(\frac{1}{373.2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

解得 $T_1=411.2K$, 过热温度 $\Delta T = 38^\circ C$

9. 298K 时水的表面张力为 $7.20 \times 10^{-2} N \cdot m^{-1}$, 密度为 $1.0 \times 10^3 kg \cdot m^{-3}$, 蒸气压为 3167Pa。

求 298K 时半径为 $10^{-7}m$ 的球形凹面上的水蒸气压为多少?

解: 根据开尔文公式

$$\ln \frac{p_{凹}}{p_{平}} = \frac{2\gamma M}{RT\rho} \cdot \frac{1}{R}$$

$$\ln \frac{p_{凹}}{3167} = \frac{2 \times 7.20 \times 10^{-2} \times 1.8 \times 10^{-2}}{8.314 \times 298 \times 1.0 \times 10^3} \times \frac{1}{(-1.0 \times 10^{-7})}$$

$$p_{凹}=3134Pa$$

10. 373K 时, 水的表面张力为 $0.0589\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$, 密度为 $958.4\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$, 问直径为 $1\times 10^{-7}\text{m}$ 的气泡内 (即球形凹面上), 在 373K 时的水蒸气压力为多少? 在 101.325kPa 外压下, 能否从 373K 的水中蒸气发出直径为 $1.0\times 10^{-7}\text{m}$ 的蒸气泡?

解:
$$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{2\gamma M}{RT\rho R'}$$

$$= \frac{2 \times 0.0589 \times 18 \times 10^{-3}}{8.314 \times 373 \times 958.4 \times \left(-\frac{1}{2} \times 1.0 \times 10^{-7}\right)}$$

$$= -0.01427$$

$$\frac{P}{P_0} = 0.9858$$

$$P = 99.89\text{kPa}$$

气泡内蒸气压小于外压, 这么小的气泡蒸发不出来。

11. 水蒸气骤冷会发生过饱和现象。在夏天的乌云中, 用飞机撒干冰微粒, 使气温骤降至 293K, 水气的过饱和度(p/p_s)达 4。已知在 293K 时, 水的表面张力为 $0.0727\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$, 密度为 $997\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$, 试计算:

- (1) 在此时开始形成雨滴的半径。
- (2) 每一雨滴中所含水分子数。

解: (1) 根据 Kelvin 公式, 有

$$R' = \frac{2\gamma M}{RT\rho \ln\left(\frac{p}{p_s}\right)}$$

$$= \left[\frac{2 \times 0.0727 \times 18 \times 10^{-3}}{8.314 \times 293 \times 997 \times \ln 4} \right] \text{m}$$

$$= 7.78 \times 10^{-10} \text{m}$$

$$(2) \quad N = \frac{\frac{4}{3}\pi(R')^3 \rho}{M} \times L$$

$$= \left[\frac{\frac{4}{3} \times 3.14 \times (7.77 \times 10^{-10})^3 \times 997}{18 \times 10^{-3}} \times 6.022 \times 10^{23} \right] \text{个}$$

$$= 66 \text{ 个}$$

12. 在 298K 时, 1,2- 二硝基苯 (NB) 在水中所形成的饱和溶液的浓度为 $5.9 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 计算直径为 $0.01 \mu\text{m}$ 的 NB 微球在水中的溶解度? 已知在该温度下, NB 与水的 γ_{1-s} 为 $0.0257 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$, NB 的密度为 $1566 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, NB 的 $M_r=168$ 。

解: $RT \ln \frac{c}{c_0} = \frac{2\gamma_{1-s}M}{\rho R^2}$

$$\ln \frac{c}{[5.9 \times 10^{-3}] \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}} = \frac{2 \times 0.0257 \times 0.168}{8.314 \times 298 \times 1566 \times \frac{1}{2} \times 1.0 \times 10^{-8}}$$

$$= 1.56$$

$$c = 9.2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$S = \left[\frac{9.2 \times 10^{-3}}{1.0} \times 0.168 \right]$$

$$= 1.55 \times 10^{-3}$$

13. 298K 时, 乙醇的表面张力满足公式

$$\gamma = \gamma_0 - ac + bc^2$$

式中 c 是乙醇的浓度, γ_0 , a , b 为常数。(γ 的单位为 $\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$, c 的单位为 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)。

(1) 求该溶液中乙醇的表面超量 Γ 和浓度 c 的关系。

(2) 当 $a=0.5$, $b=0.2$ 时, 计算 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 乙醇溶液的表面超量 Γ 。

解: (1) 由 $\gamma = \gamma_0 - ac + bc^2$, 得

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial c} \right)_T = -a + 2bc$$

代入 Gibbs 吸附公式, 得

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial c} \right)_T = \frac{ac - 2bc^2}{RT}$$

(2) 当 $a=0.5$, $b=0.2$, $c=0.5$ 时,

$$\Gamma = \left[\frac{0.5 \times 0.5 - 2 \times 0.2 \times 0.5^2}{8.314 \times 298 \times 10^3} \right] \text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$$

$$= 6.05 \times 10^{-8} \text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$$

14. 在 292K 时, 丁酸水溶液的表面张力可以表示为: $\gamma = \gamma_0 - a \ln \left(1 + b \frac{c}{c^\theta} \right)$, 式中 γ_0 为纯水的表面张力, a , b 为常数。

- (1) 试求该溶液中丁酸的表面超额 Γ_2 和其浓度 c 之间的关系式 (设活度系数均为 1)。
- (2) 若已知 $a=0.0131 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$, $b=19.62$, 试计算当 $c=0.20 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时 Γ_2 值为多少?
- (3) 如果当浓度增加到 $b \frac{c}{c^\theta} \gg 1$ 时, 再求 Γ_2 的值为多少? 设此时表面上丁酸成单分子紧密排列层, 试计算在液面上丁酸分子的截面积为若干?

解: (1)
$$\left[\frac{\partial \gamma}{\partial \left(\frac{c}{c^\theta} \right)} \right]_T = - \frac{ab}{1 + b \frac{c}{c^\theta}}$$

$$\Gamma_2 = - \frac{c/c^\theta}{RT} \left[\frac{\partial \gamma}{\partial \left(\frac{c}{c^\theta} \right)} \right]_T = \frac{ab \frac{c}{c^\theta}}{RT \left(1 + b \frac{c}{c^\theta} \right)}$$

$$(2) \Gamma_2 = \left[\frac{0.0131 \times 19.62 \times 0.20}{8.314 \times 292 \times (1 + 19.62 \times 0.20)} \right] \text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$$

$$= 4.30 \times 10^{-6} \text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$$

$$(3) \text{ 当 } b \frac{c}{c^\theta} \gg 1 \text{ 时, } \Gamma_2 = \frac{a}{RT} = \left[\frac{0.0131}{8.314 \times 292} \right] \text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$$

$$= 5.4 \times 10^{-6} \text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$$

$$A = \frac{1}{L \cdot \Gamma_2} = \left[\frac{1}{6.022 \times 10^{23} \times 5.4 \times 10^{-6}} \right] \text{m}^2$$

$$= 3.08 \times 10^{-19} \text{m}^2$$

15. 在 298K 时有一月桂酸的水溶液, 当表面压 π 为 $1.0 \times 10^{-4} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ 时, 每个月桂酸分子的

截面积为 $3.1 \times 10^{-17} \text{m}^2$, 假定表面膜可看作是二度空间的理想气体, 试计算二度空间的摩尔气体常数, 将此结果与三度空间的摩尔气体常数($R=8.314 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)比较。

解: $\pi A = n^\sigma RT$, 设 $n^\sigma = 1 \text{mol}$

$$R = \frac{\pi A}{n^\sigma T} = \left[\frac{1.0 \times 10^{-4} \times 3.1 \times 10^{-17} \times 6.022 \times 10^{23}}{1 \times 298} \right] \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= 6.26 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

这数值比三维空间的摩尔气体常数值小。

16. 在 473K 时, 测定氧在某催化剂上的吸附作用, 当平衡压力为 101.325kPa 和 1013.25kPa 时, 每千克催化剂吸附氧气的量 (已换算成标准状况) 分别为 2.5 及 4.2dm³, 设该吸附作用服从兰格缪尔公式, 计算当氧的吸附量为饱和值的一半时, 平衡压力应为若干?

解: 根据 Langmuir 吸附公式

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

将 $p_1 = 101.325 \text{KPa}$, $V_1 = 2.5 \text{dm}^3$; $p_2 = 1013.25 \text{KPa}$, $V_2 = 4.2 \text{dm}^3$ 代入上式

有

$$\frac{2.5}{V_m} = \frac{a \times 101.325}{1 + a \times 101.325} \quad (1)$$

$$\frac{4.2}{V_m} = \frac{a \times 1013.25}{1 + a \times 1013.25} \quad (2)$$

联立 (1)、(2) 式得

$$a = 1.2 \times 10^{-2} (\text{kPa})^{-1}$$

当 $\frac{V}{V_m} = \frac{1}{2}$ 时, 有

$$\frac{1.2 \times 10^{-2} p}{1 + 1.2 \times 10^{-2} p} = \frac{1}{2}$$

平衡压力 $p = 83.09 \text{kPa}$

17. 在 291K 时, 用木炭吸附丙酮水溶液中的丙酮, 实验数据如下:

吸附量 $x/(\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$	0.21	0.62	1.08	1.50	2.08	2.88
浓度 $c/(10^{-3} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$	2.34	14.65	41.03	88.62	177.69	268.97

试用弗伦德利希公式计算公式中的常数 k 和 n 。

解: 弗伦德利希公式可用于溶液吸附, 其表示式为

$$\lg a = \lg k + \frac{1}{n} \lg c$$

式中 $a = \frac{x}{m}$, x 为吸附量, m 为吸附剂的质量, 设吸附剂的量为 1g. 以 $\lg a$ 对 $\lg c$ 作图, 得一直线 (图略), 直线的斜率为 0.56, 截距为 -0.86, 则常数 k 和 n 分别为

$$k = 0.14, \quad n = 1.79$$

$\lg a$	-0.682	-0.209	0.031	0.176	0.318	0.459
$\lg c$	0.369	1.17	1.61	1.95	2.25	2.43

18. 在某一温度下, 铜粉对氢气的吸附是单分子层吸附, 服从兰格缪尔(Langmuir)吸附等温

式, 其具体形式为 $V = \frac{1.36p}{0.5 + p}$, 式中 V 是铜粉对氢气的吸附量 (标准状况下 cm^3/g),

p 是氢气的压力。

(1) 求该温度下表面上吸满单分子层时, 1 g 铜粉吸附氢气分子的个数。

(2) 被铜粉吸附的氢气密度可视作与液态氢的密度相同, 为 $0.07 \text{g}/\text{cm}^3$ 。氢分子的横截面积 = (氢分子体积) $^{2/3}$ 。求铜粉的比表面。

解: (1) $V = \frac{1.36p}{0.5 + p} = \frac{2.72p}{1 + 2p}$, 与 Langmuir 等温式比较 $V = \frac{V_m a p}{1 + a p}$

得 $V_m a = 2.72$, $a = 2$

$\therefore V_m = \frac{2.72}{2} = 1.36 \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$

1 g 铜粉吸附氢分子的个数为 (标准状况下)

$$N = n \cdot L = \frac{V_m P}{RT} \cdot L$$

$$= \left(\frac{1.36 \times 10^{-6} \times 101325}{8.314 \times 273.2} \times 6.022 \times 10^{23} \right) \text{个} \cdot g^{-1}$$

$$= 3.65 \times 10^{19} \text{个} \cdot g^{-1}$$

(2) 1 g 铜粉所吸附氢气的最大质量即最大吸附量为:

$$\Gamma_{\infty} = q_{\infty} = \frac{x}{m} = n \cdot M = \frac{V_m P}{RT} \cdot M$$

$$= \left(\frac{1.36 \times 10^{-6} \times 101325}{8.314 \times 273.2} \times 2 \right) g_{H_2} / g_{Cu}$$

$$= 1.21 \times 10^{-4} g_{H_2} / g_{Cu}$$

$$V_{\infty} = \frac{1.21 \times 10^{-4}}{7.0 \times 10^{-2}} = 1.73 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \cdot g_{Cu}^{-1}$$

$$\text{每个氢分子的体积} = \frac{1.73 \times 10^{-3}}{3.65 \times 10^{19}} = 4.74 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$$

$$\text{氢分子的横截面积} = \left(4.74 \times 10^{-23} \right)^{2/3} \text{ cm}^2$$

$$= 1.31 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$$

1 g 铜粉的表面积为

$$S_0 = A_m \cdot N = [1.31 \times 10^{-15} \times 3.65 \times 10^{19}] \text{ cm}^2 \cdot g_{Cu}^{-1}$$

$$= 4.79 \times 10^4 \text{ cm}^2 \cdot g_{Cu}^{-1}$$

习 题

1. 290K 时, 在超显微镜下测得藤黄水溶胶中粒子每 10 秒钟在 x 轴上的平均位移为 $6.0\mu\text{m}$, 水的黏度为 $0.0011\text{Pa}\cdot\text{s}$, 求藤黄胶粒的半径。

解: 根据公式

$$\begin{aligned}\gamma &= \frac{RT}{L} \cdot \frac{t}{3\pi\eta\bar{x}^2} \\ &= \left[\frac{8.314 \times 290}{6.022 \times 10^{23}} \times \frac{10}{3 \times 3.14 \times 1.1 \times 10^{-3} \times (6.0 \times 10^{-6})^2} \right] m \\ &= 1.07 \times 10^{-7} m\end{aligned}$$

2. 某溶液中粒子的平均直径为 4.2nm , 设其黏度和纯水相同, $\eta = 1.0 \times 10^{-3} \text{kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, 试计算:

(1) 298K 时, 胶体的扩散系数 D 。

(2) 在一秒钟里, 由于布朗运动粒子沿 x 轴方向的平均位移 $\bar{x}$ 。

$$\begin{aligned}\text{解: (1)} \quad D &= \frac{RT}{L} \cdot \frac{1}{6\pi\eta r} \\ &= \left[\frac{8.314 \times 298}{6.022 \times 10^{23}} \times \frac{1}{6 \times 3.14 \times 1.0 \times 10^{-3} \times 2.1 \times 10^{-9}} \right] m^2 \cdot s^{-1} \\ &= 1.04 \times 10^{-10} m^2 \cdot s^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{(2)} \quad \text{根据 } D &= \frac{\bar{x}^2}{2t} \\ \bar{x} &= \sqrt{2tD} = \left[\sqrt{2 \times 1.0 \times 1.04 \times 10^{-10}} \right] m \\ &= 1.44 \times 10^{-5} m\end{aligned}$$

3. 293K 时, 砂糖(设为球形粒子)的密度为 $1.59 \times 10^3 \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ 、摩尔质量为 $3.42 \times 10^{-1} \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$, 在水中的扩散系数为 $4.17 \times 10^{-10} \text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$, 水的黏度为 $1.01 \times 10^{-3} \text{N}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-2}$ 。求砂糖分子的半径及 Avogadro 常数。

解: 分子的摩尔质量为

$$M = \frac{4}{3} \pi r^3 L \rho$$

得
$$L = \frac{M}{4 \pi r^3 \rho}$$

代入 Einstein 公式

$$D = \frac{RT}{L} \cdot \frac{1}{6 \pi \eta r} = \frac{2}{9} \cdot \frac{r^2 \rho RT}{M \eta}$$

得

$$\begin{aligned} r &= \sqrt{\frac{9 M \eta D}{2 \rho RT}} \\ &= \left[\sqrt{\frac{9 \times 3.42 \times 10^{-1} \times 1.01 \times 10^{-3} \times 4.17 \times 10^{-10}}{2 \times 1.59 \times 10^3 \times 8.314 \times 293}} \right] m \\ &= 4.09 \times 10^{-10} m \end{aligned}$$

将 r 代入 Einstein 公式得

$$\begin{aligned} L &= \frac{RT}{D} \cdot \frac{1}{6 \pi \eta r} \\ &= \left[\frac{8.314 \times 293}{4.17 \times 10^{-10} \times 6 \times 3.14 \times 1.01 \times 10^{-3} \times 4.09 \times 10^{-10}} \right] mol^{-1} \\ &= 7.51 \times 10^{23} mol^{-1} \end{aligned}$$

4. 在 298K 时, 某粒子半径为 $3.0 \times 10^{-8} m$ 的金溶胶, 在地心力场中达沉降平衡后, 在高度相距 $1.0 \times 10^{-4} m$ 的某指定体积内粒子数分别为 277 和 166。已知金的密度为 $1.93 \times 10^4 kg \cdot m^{-3}$, 分散介质的密度为 $1.0 \times 10^3 kg \cdot m^{-3}$, 试计算阿伏加德罗常数 L 的值为多少?

解: 根据公式

$$RT \ln \frac{N_2}{N_1} = -\frac{4}{3} \pi r^3 (\rho_{\text{粒子}} - \rho_{\text{介质}}) \cdot g \cdot L \cdot (x_2 - x_1)$$

得

$$L = \frac{3RT \ln \frac{N_1}{N_2}}{4 \pi r^3 (\rho_{\text{粒子}} - \rho_{\text{介质}}) \cdot g \cdot (x_2 - x_1)}$$

$$= \left[\frac{3 \times 8.314 \times 298 \times \ln \frac{277}{166}}{4 \times 3.14 \times (3.0 \times 10^{-8})^3 \times (1.93 \times 10^4 - 1.0 \times 10^3) \times 9.8 \times 1.0 \times 10^{-4}} \right] \text{mol}^{-1}$$

$$= 6.25 \times 10^{23} \text{mol}^{-1}$$

5. 在某内径为 0.02m 的管中盛油, 使直径为 $1.588 \times 10^{-3}\text{m}$ 的钢球从其中落下, 下降 0.15m 需时 16.7s。已知油和钢球的密度分别为 960 和 $7650\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ 。试计算在实验温度时油的黏度为若干?

解: 钢球沉降时所受的重力为

$$F_{\text{重力}} = \frac{4}{3} \pi r^3 (\rho_{\text{粒子}} - \rho_{\text{介质}}) g$$

沉降时所受的阻力为

$$F_{\text{阻力}} = 6\pi\eta r \frac{dx}{dt}$$

平衡时 $F_{\text{重力}} = F_{\text{阻力}}$, 则有

$$\eta = \frac{2r^2(\rho_{\text{粒子}} - \rho_{\text{介质}})g}{9 \frac{dx}{dt}}$$

$$= \left[\frac{2 \times \left(1.588 \times 10^{-3} \times \frac{1}{2}\right)^2 \times (7650 - 960) \times 9.8}{9 \times \frac{0.15}{16.7}} \right] \text{Pa}\cdot\text{s}$$

$$= 1.023 \text{Pa}\cdot\text{s}$$

6. 某金溶胶在 298K 时达沉降平衡, 在某一高度粒子的数密度为 $8.89 \times 10^8 \text{m}^{-3}$, 再上升 0.001m 粒子数密度为 $1.08 \times 10^8 \text{m}^{-3}$ 。设粒子为球形, 金的密度为 $1.93 \times 10^4 \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$, 水的密度为 $1.0 \times 10^3 \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$, 试求:

- (1) 胶粒的平均半径及平均摩尔质量;
- (2) 使粒子的密度下降一半, 需上升多少高度。

解: (1) 根据公式

$$RT \ln \frac{N_2}{N_1} = -\frac{4}{3} \pi r^3 (\rho_{\text{粒子}} - \rho_{\text{介质}}) \cdot g \cdot L (x_2 - x_1)$$

$$\begin{aligned} \text{得 } r &= \sqrt[3]{\frac{3RT \ln \frac{N_1}{N_2}}{4\pi(\rho_{\text{粒子}} - \rho_{\text{介质}}) \cdot g \cdot L \cdot (x_2 - x_1)}} \\ &= \sqrt[3]{\frac{3 \times 8.314 \times 298 \times \ln \frac{8.89 \times 10^8}{1.08 \times 10^8}}{4 \times 3.14 \times (1.93 \times 10^4 - 1.0 \times 10^3) \times 9.8 \times 6.022 \times 10^{23} \times 1.0 \times 10^{-3}}} m \\ &= 2.26 \times 10^{-8} m \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \overline{M} &= \frac{4}{3} \pi r^3 \cdot L \cdot \rho_{\text{粒子}} \\ &= \left[\frac{4}{3} \times 3.14 \times (2.26 \times 10^{-8})^3 \times 1.93 \times 10^4 \times 6.022 \times 10^{23} \right] kg \cdot mol^{-1} \\ &= 5.62 \times 10^5 kg \cdot mol^{-1} \end{aligned}$$

(2) 将公式改写为

$$\ln \frac{N_2}{N_1} = -A(x_2 - x_1)$$

$$\text{式中 } A = \frac{1}{RT} \cdot \frac{4}{3} \pi r^3 (\rho_{\text{粒子}} - \rho_{\text{介质}}) \cdot g \cdot L$$

由已知条件, 得

$$\begin{aligned} \ln \frac{1.08}{8.89} &= -A(1.0 \times 10^{-3} m - 0) \\ \frac{1}{2} \times 8.89 &= -A(x - 0) \end{aligned}$$

$$\text{解得 } x = 3.29 \times 10^{-4} m$$

7. 把每 m^3 含 $Fe(OH)_3$ 1.5kg 的溶胶先稀释 10,000 倍, 再放在超显微镜下观察, 在直径和深度各为 0.04mm 的视野内数得粒子的数目平均为 4.1 个, 设粒子为球形, 其密度为 $5.2 \times 10^3 kg \cdot m^{-3}$, 试求粒子的直径。

解: 根据下式

$$\begin{aligned}\frac{4}{3}\pi r^3 \cdot N \cdot \rho &= cV'' = c\pi R^2 h \\ r &= \sqrt[3]{\frac{3cR^2 h}{4N\rho}} \\ &= \left[\sqrt[3]{\frac{3 \times 1.5 \times 10^{-4} \times (2.0 \times 10^{-5})^2 \times 4.0 \times 10^{-5}}{4 \times 4.1 \times 5.2 \times 10^3}} \right] m \\ &= 4.387 \times 10^{-8} m \\ d &= 2r = 8.774 \times 10^{-8} m\end{aligned}$$

8. 在 298K 时, 测量出某聚合物溶液的相对黏度如下:

浓度 g/100cm ³	0.152	0.271	0.541
η_r	1.226	1.425	1.983

求此聚合物的特性黏度 $[\eta]$?

解: 根据公式

$$\begin{aligned}\frac{\eta_{sp}}{c} &= [\eta] + k'[\eta]^2 c \\ \frac{\ln \eta_r}{c} &= [\eta] - \beta[\eta]^2 c\end{aligned}$$

$c(g \cdot dm^{-3})$	1.52	2.71	5.41
$\frac{\eta_{sp}}{c} = \frac{\eta_r - 1}{c} (dm^3 \cdot g^{-1})$	0.149	0.157	0.182
$\frac{\ln \eta_r}{c} (dm^3 \cdot g^{-1})$	0.134	0.131	0.127

分别以 $\frac{\eta_{sp}}{c}$ 和 $\frac{\ln \eta_r}{c}$ 对 c 作图 (图略), 得两条直线, 外推至 $c=0$ 处相交, 截距即为 $[\eta]$,

$$\text{得 } [\eta] = 0.136 dm^3 \cdot g^{-1}$$

9. 298K 时, 将半径为 $0.3\mu\text{m}$ 的球形粒子分散在 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 KCl 水溶液中, 在微电泳容器中进行实验, 电位梯度为 $6.0\text{V}\cdot\text{cm}^{-1}$, 粒子移动 $96\mu\text{m}$ 需时间 8.0s 。且该温度下水的黏度为 $0.001\text{N}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-2}$, 水的相对介电常数为 81.1 。求:

- (1) 粒子的电泳淌度。
- (2) 在测量中, 由于粒子 Brown 运动所引起的误差。
- (3) 粒子 ξ 电位的近似值。

解: (1) $\therefore$ 速度 (v) = 淌度 (u) $\times$ 电位梯度 (E)

$$\begin{aligned}\therefore u &= \frac{v}{E} = \left[\frac{96 \times 10^{-6}}{8.0 \times 6.0 \times 10^2} \right] \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1} \\ &= 2.0 \times 10^{-8} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}\end{aligned}$$

(2) Brown 运动在 8.0s 内引起的位移可由 Einstein 公式求出

$$\begin{aligned}x &= \sqrt{\frac{RTt}{3L\pi\eta r}} \\ &= \left(\sqrt{\frac{8.314 \times 298 \times 8.0}{3 \times 6.022 \times 10^{23} \times 3.14 \times 1.0 \times 10^{-3} \times 3.0 \times 10^{-7}}} \right) \text{m} \\ &= 3.4 \times 10^{-6} \text{m}\end{aligned}$$

所以由于 Brown 运动, 测得的粒子移动的相对误差为:

$$\frac{3.4 \times 10^{-6}}{96 \times 10^{-6}} \times 100\% = 3.5\%$$

$$(3) \quad \xi = \frac{3\eta u}{2\epsilon_0 \epsilon_r E}$$

$$\begin{aligned}&= \left[\frac{3 \times 1.0 \times 10^{-3} \times \frac{9.6 \times 10^{-6}}{8.0}}{2 \times 8.85 \times 10^{-12} \times 81.1 \times 6.0 \times 10^2} \right] \text{V} \\ &= 4.2 \times 10^{-2} \text{V} = 42 \text{mV}\end{aligned}$$

10. 水中直径为 $1\mu\text{m}$ 的石英粒子在电场强度 E 为 $100\text{V}\cdot\text{m}^{-1}$ 的电场中运动速度为 $3.0 \times 10^{-5}\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, 试计算石英-水界面上 ξ 电位的数值。设溶液黏度 $\eta=0.001\text{kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, 相对介电常数

$\epsilon_r=81.1$ 。

解: 根据公式

$$\begin{aligned}\xi &= \frac{3\eta u}{2\epsilon_0\epsilon_r E} \\ &= \left[\frac{3 \times 1.0 \times 10^{-3} \times 3.0 \times 10^{-5}}{2 \times 8.85 \times 10^{-12} \times 81.1 \times 100} \right] V \\ &= 0.627 V\end{aligned}$$

11. 已知水和玻璃界面的 ξ 电位为 $-0.050V$, 试问在 $298K$ 时, 在直径为 $1.0 \times 10^{-3}m$ 、长为 $1.0m$ 的毛细管两端加 $40V$ 的电压, 则介质水通过该毛细管的电渗速度为若干? 设水的黏度为 $0.001kg \cdot m^{-1} \cdot s^{-1}$, 相对介电常数 $\epsilon_r=80$ 。

解: 根据公式

$$\begin{aligned}\xi &= \frac{\eta u}{\epsilon_0\epsilon_r E} \\ u &= \frac{\xi\epsilon_0\epsilon_r E}{\eta} \\ &= \left[\frac{0.050 \times 8.85 \times 10^{-12} \times 80 \times \frac{40}{1.0}}{1.0 \times 10^{-3}} \right] m \cdot s^{-1} \\ &= 1.42 \times 10^{-6} m \cdot s^{-1}\end{aligned}$$

12. 在碱性溶液中用 $HCHO$ 还原 $HAuCl_4$ 以制备金溶液, 反应可表示为



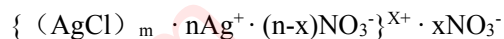
此处 $NaAuO_2$ 是稳定剂, 试写出胶团结构式。

解: 胶团结构式为: $\{(Au)_m \cdot nAuO_2 \cdot (n-x)Na^+\}^{x-} \cdot xNa^+$

13. 将 $12mL 0.02mol \cdot L^{-1}$ 的 KCl 溶液和 $100mL 0.005mol \cdot L^{-1}$ 的 $AgNO_3$ 溶液相混合以制备 $AgCl$ 溶胶, 试写出该溶胶的胶团结构式。

解: $KCl + AgNO_3 \rightarrow AgCl \downarrow + KNO_3$

由于 AgNO_3 过量, 所以 AgNO_3 为稳定剂, 则该溶胶的胶团结构式为



14. 在三个烧瓶中分别盛 0.02dm^3 的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶, 分别加入 NaCl 、 Na_2SO_4 和 Na_3PO_4 溶液使其聚沉, 至少需加电解质的数量为 (1) $1.0\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 的 NaCl 0.021dm^3 , (2) $0.005\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 的 Na_2SO_4 0.125dm^3 , (3) $0.0033\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 的 Na_3PO_4 $7.4\times 10^{-3}\text{dm}^3$, 试计算各电解质的聚沉值和它们的聚沉能力之比, 从而可判断胶粒带什么电荷。

解: 聚沉值是使一定量的溶胶在一定时间内完全聚沉所需电解质的最小浓度。

$$\begin{aligned} c(\text{NaCl}) &= \left[\frac{1.0 \times 0.021}{(0.020 + 0.021)} \right] \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3} \\ &= 0.512 \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3} \\ c(\text{Na}_2\text{SO}_4) &= \left[\frac{5.0 \times 10^{-3} \times 0.125}{(0.020 + 0.125)} \right] \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3} \\ &= 4.31 \times 10^{-3} \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3} \\ c(\text{Na}_3\text{PO}_4) &= \left[\frac{3.3 \times 10^{-3} \times 7.4 \times 10^{-3}}{(0.020 + 7.4 \times 10^{-3})} \right] \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3} \\ &= 8.91 \times 10^{-4} \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3} \end{aligned}$$

因为聚沉能力与聚沉值成反比, 所以上述三种钠盐对 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶的聚沉能力之比为

$$\frac{1}{0.512} : \frac{1}{4.31 \times 10^{-3}} : \frac{1}{8.91 \times 10^{-4}} = 1 : 119 : 575$$

所以, 由上述结果可判断胶粒带正电荷。

15. 在 298K 时, 半透膜的一边放浓度为 $0.10\text{mol}\cdot\text{dm}^{-1}$ 的大分子有机物 RCl , RCl 能全部电离, 但 R^+ 不能透过半透膜; 膜的另一边放浓度为 $0.50\text{mol}\cdot\text{dm}^{-1}$ 的 NaCl , 计算达唐南平衡后, 膜两边各种离子的浓度和渗透压。

解: 设达唐南平衡时膜两边的离子浓度分别为 (浓度单位为 $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$)

半透膜

$$[R^+]_{\text{左}} = 0.10$$

$$[Cl^-]_{\text{左}} = 0.10 + x$$

$$[Na^+]_{\text{左}} = x$$

$$[Cl^-]_{\text{右}} = 0.50 - x$$

$$[Na^+]_{\text{右}} = 0.50 - x$$

则有 $(0.10 + x) \cdot x = (0.50 - x)^2$

解得 $x = 0.227 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

所以平衡时膜左边

$$[Cl^-]_{\text{左}} = 0.327 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}, \quad [Na^+]_{\text{左}} = 0.227 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

膜右边

$$[Cl^-]_{\text{右}} = [Na^+]_{\text{右}} = 0.273 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$\pi = (c_{\text{左}} - c_{\text{右}}) RT$$

$$= [(0.10 + 0.10 + x + x) - 2(0.50 - x)] \times 10^3 RT \text{ Pa}$$

$$= [0.108 \times 10^3 \times 8.314 \times 298] \text{ Pa}$$

$$= 2.68 \times 10^5 \text{ Pa}$$