

## 内 容 简 介

本书对由高等教育出版社出版的,天津大学物理化学教研室编,王正烈、周亚平修订的《物理化学·第四版》的全部习题做了解答。此外每一章都列有基本公式,还选编了五套近年的研究生入学试题,并附有解答。

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

# 前 言

---

物理化学是化学化工及其相关专业的重要理论基础课,也是众多专业招收研究生的必考课目。学好物理化学的一个重要途径就是要演算大量的习题,通过演算习题,可以加深对物理化学基本概念的理解和对公式的灵活运用,培养独立分析问题,解决问题的能力。

为了帮助同学们学习物理化学课程及备考研究生入学考试,我们编写了这本题解。本书对由高等教育出版社出版的,天津大学物理化学教研室编,王正烈、周亚平修订的《物理化学·第四版》的全部习题做了解答。此外每一章都列有基本公式,还选编了五套近年的研究生入学试题,并附有解答。

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

编 者

2005 年 1 月于武汉

# 目 录

---

第一章 气体的 $pVT$ 关系 .....	(1)
基本公式 .....	(1)
习题解答 .....	(2)
第二章 热力学第一定律 .....	(16)
基本公式 .....	(16)
习题解答 .....	(18)
第三章 热力学第二定律 .....	(56)
基本公式 .....	(56)
习题解答 .....	(58)
第四章 多组分系统热力学 .....	(112)
基本公式 .....	(112)
习题解答 .....	(114)
第五章 化学平衡 .....	(139)
基本公式 .....	(139)
习题解答 .....	(140)
第六章 相平衡 .....	(175)
基本公式 .....	(175)
习题解答 .....	(176)
第七章 电化学 .....	(202)
基本公式 .....	(202)
习题解答 .....	(204)
第八章 量子力学基础 .....	(240)
基本公式 .....	(240)
习题解答 .....	(243)

第九章 统计热力学初步.....	(249)
基本公式.....	(249)
习题解答.....	(252)
第十章 界面现象.....	(272)
基本公式.....	(272)
习题解答.....	(273)
第十一章 化学动力学.....	(290)
基本公式.....	(290)
习题解答.....	(291)
第十二章 胶体化学.....	(352)
基本公式.....	(352)
习题解答.....	(352)
附录 研究生入学考试物理化学试题.....	(362)

# 第一章 气体的 $pVT$ 关系

---

## 基本公式

### 1. 理想气体状态方程

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

### 2. 气体混合物

摩尔分数  $y_B = n_B / \sum_A n_A$

质量分数  $w_B = m_B / \sum_A m_A$

体积分数  $\varphi_B = y_B V_{m,B}^* / \left( \sum_A y_A V_{m,A}^* \right)$

平均摩尔质量  $M_{\text{mix}} = y_B M_B = \sum_B m_B / \sum_B n_B$

### 3. 道尔顿分压定律

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

### 4. 阿马加分体积定律

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

### 5. 范德华方程

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

### 6. 维里方程

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

## 7. 压缩因子

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

## 习 题 解 答

【1.1】 物质的体膨胀系数  $\alpha_V$  与等温压缩率  $\kappa_T$  的定义如下:

$$\alpha_V = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p, \quad \kappa_T = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$$

试导出理想气体的  $\alpha_V$ 、 $\kappa_T$  与压力、温度的关系。

解 理想气体状态方程为

$$pV = nRT \quad (1)$$

在等压条件下对式①两边微分,得

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

在等温条件下对式①两边微分,得

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

所以

$$\alpha_V = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{V} \cdot \frac{nR}{p} = \frac{1}{T}$$

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

【1.2】 气柜内贮有 121.6 kPa、27 °C 的氯乙烯( $C_2H_3Cl$ )气体 300 m<sup>3</sup>,若以每小时 90 kg 的流量输往使用车间,试问贮存的气体能用多少小时?

解 压力不高,设气体为理想气体。气柜内氯乙烯气体物质的量为

$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{121.6 \times 10^3 \times 300}{8.3145 \times (273.15 + 27)} \text{ mol} = 14617.74 \text{ mol}$$

氯乙烯的摩尔质量为

$$M = [(2 \times 12.01 + 3 \times 1.008 + 35.45) \times 10^{-3}] \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} \\ = 62.494 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

贮存的气体能用的时间为

$$t = \frac{14617.74 \times 62.494 \times 10^{-3}}{90} \text{ h} = 10.15 \text{ h}$$

**【1.3】**  $0^\circ\text{C}$ 、 $101.325 \text{ kPa}$  的条件常称为气体的标准状况,试求甲烷在标准状况下的密度。

解 压力不高,可设甲烷为理想气体。甲烷的摩尔质量为  $16.042 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,由理想气体状态方程

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

得 
$$\rho = \frac{pM}{RT} = \frac{101325 \times 16.042 \times 10^{-3}}{8.3145 \times 273.15} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \\ = 0.716 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

**【1.4】** 一抽成真空的球形容器,质量为  $25.0000 \text{ g}$ 。充以  $4^\circ\text{C}$  水之后,总质量为  $125.0000 \text{ g}$ 。若改充以  $25^\circ\text{C}$ 、 $13.33 \text{ kPa}$  的某碳氢化合物气体,则总质量为  $25.0163 \text{ g}$ 。试估算该气体的摩尔质量。水的密度按  $1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  计算。

解 球形容器的体积

$$V = \frac{125.0000 - 25.0000}{1} \text{ cm}^3 = 100 \text{ cm}^3 = 10^{-4} \text{ m}^3$$

碳氢化合物气体物质的量

$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{13.33 \times 10^3 \times 10^{-4}}{8.3145 \times 298.15} \text{ mol} = 0.000538 \text{ mol}$$

气体的摩尔质量

$$M = \frac{m}{n} = \frac{(25.0163 - 25.0000) \times 10^{-3}}{0.000538} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} \\ = 30.30 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

**【1.5】** 两个容积均为  $V$  的玻璃球泡之间用细管连接,泡内密封着标准状况下的空气。若将其中一个球加热到  $100^\circ\text{C}$ ,另一个球

维持 0 °C, 忽略连接细管中气体体积, 试求该容器内空气的压力。

解 设加热前气体压力为  $p$ , 温度为  $T$ 。加热后两球的压力仍是相等的, 为  $p_1$ , 温度分别为  $T_1$  和  $T_2$ 。两个玻璃球泡内空气总的物质的量在加热前后不改变, 所以

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

由此解得

$$\begin{aligned} p_1 &= \frac{2pT_1T_2}{T(T_1 + T_2)} = \frac{2 \times 101.325 \times 273.15 \times 373.15}{273.15 \times (273.15 + 373.15)} \text{ kPa} \\ &= 117.0 \text{ kPa} \end{aligned}$$

【1.6】 0 °C 时氯甲烷 ( $\text{CH}_3\text{Cl}$ ) 气体的密度  $\rho$  随压力的变化如表 1.1 所示。试作  $\frac{\rho}{p}$ - $p$  图, 用外推法求氯甲烷气体的相对分子量。

表 1.1

$p/\text{kPa}$	101.325	67.550	50.663	33.775	25.331
$\rho/(\text{g} \cdot \text{dm}^{-3})$	2.3074	1.5263	1.1401	0.75713	0.56660

解 由理想气体状态方程可得

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

实际气体只有当压力趋于零时, 上式才成立, 所以

$$M = \lim_{p \rightarrow 0} \frac{\rho RT}{p}$$

作  $\frac{\rho}{p}$ - $p$  图。利用  $p \rightarrow 0$  时的  $\rho/p$  值就可计算出  $M$ 。由题给数据计算  $\rho/p$  值如表 1.2 所示。

表 1.2

$p/\text{kPa}$	101.325	67.550	50.663	33.775	25.331
$\frac{\rho}{p} / \left( \frac{\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}}{\text{kPa}} \right)$	0.022772	0.022595	0.022504	0.022417	0.022368



用表 1.2 数据作  $\frac{\rho}{p}$ - $p$  图(图 1.1), 将直线外推到  $p=0$ , 得

$$\rho/p = 0.02224 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}/\text{kPa}$$

更好的作法是对数据采用最小二乘法求出回归直线方程:

$$\begin{aligned} \frac{\rho/(\text{g} \cdot \text{dm}^{-3})}{p/(\text{kPa})} \\ = 5.2979 \times 10^{-6} p/(\text{kPa}) + 0.022236 \end{aligned}$$

由上式求出  $p \rightarrow 0$  时

$$\rho/p = 0.022236 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}/\text{kPa}$$

$$\begin{aligned} \text{所以 } M &= \lim_{p \rightarrow 0} \left( \frac{\rho RT}{p} \right) \\ &= (0.022236 \times 8.3145 \times 273.15) \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 50.50 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

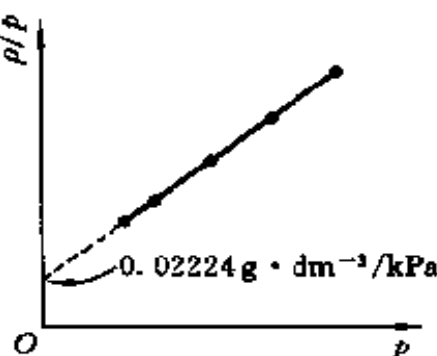


图 1.1

【1.7】 今有  $20^\circ\text{C}$  的乙烷-丁烷混合气体, 充入一抽成真空的  $200 \text{ cm}^3$  容器中, 直至压力达  $101.325 \text{ kPa}$ , 测得容器中混合气体的质量为  $0.3897 \text{ g}$ 。试求该混合气体中两种组分的摩尔分数及分压力。

解 设乙烷和丁烷气体均为理想气体, 两种气体总的物质的量为

$$\begin{aligned} n &= \frac{pV}{RT} = \frac{101.325 \times 10^3 \times 200 \times 10^{-6}}{8.3145 \times 293.15} \text{ mol} \\ &= 0.0083145 \text{ mol} \end{aligned}$$

乙烷的摩尔质量为  $30.07 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 丁烷的摩尔质量为  $58.12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 则

$$\begin{cases} n(\text{乙烷}) + n(\text{丁烷}) = 0.0083145 \text{ mol} \\ n(\text{乙烷}) \times 30.07 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} + n(\text{丁烷}) \times 58.12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0.3897 \text{ g} \end{cases}$$

解以上方程得

$$n(\text{乙烷}) = 0.003335 \text{ mol}, \quad n(\text{丁烷}) = 0.004980 \text{ mol}$$

所以

$$y(\text{乙烷}) = \frac{n(\text{乙烷})}{n(\text{乙烷}) + n(\text{丁烷})} = \frac{0.003335}{0.0083145} = 0.4011$$

$$y(\text{丁烷}) = \frac{n(\text{丁烷})}{n(\text{乙烷}) + n(\text{丁烷})} = \frac{0.004980}{0.0083145} = 0.5989$$

$$p(\text{乙烷}) = y(\text{乙烷})p = (0.4011 \times 101.325) \text{ kPa} = 40.64 \text{ kPa}$$

$$p(\text{丁烷}) = y(\text{丁烷})p = (0.5989 \times 101.325) \text{ kPa} = 60.68 \text{ kPa}$$

**【1.8】** 试证明理想混合气体中任一组分B的分压力 $p_B$ 与该组分单独存在于混合气体的温度、体积条件下的压力相等。

证 理想气体的混合物压力

$$p = \sum_B n_B RT/V$$

摩尔分数定义:  $y_B = n_B / \sum_B n_B$

分压的定义:  $p_B = y_B p$

所以 
$$p_B = \frac{n_B}{\sum_B n_B} \frac{\sum_B n_B RT}{V} = \frac{n_B RT}{V}$$

上式即表示B的分压力 $p_B$ 等于组分B在温度 $T$ 时单独占有体积 $V$ 时的压力。

**【1.9】** 如图1.2所示一带隔板的容器中,两侧分别有同温同压的氢气与氮气,二者均可视为理想气体。

$\text{H}_2$	$3 \text{ dm}^3$	$\text{N}_2$	$1 \text{ dm}^3$
$p$	$T$	$p$	$T$

图 1.2

(1) 保持容器内温度恒定时抽去隔板,且隔板本身的体积可忽略不计,试求两种气体混合后的压力;

(2) 隔板抽去前后, $\text{H}_2$ 及 $\text{N}_2$ 的摩尔体积是否相同?

(3) 隔板抽去后,混合气体中 $\text{H}_2$ 及 $\text{N}_2$ 的分压力之比以及它们

的分体积各为若干?

解 (1) 由题给条件可知 
$$\frac{n(\text{H}_2)}{n(\text{N}_2)} = \frac{V(\text{H}_2)}{V(\text{N}_2)} = \frac{3}{1}$$

混合前, 气体压力为

$$p_1 = \frac{n(\text{N}_2)RT}{1 \text{ dm}^3} = \frac{n(\text{H}_2)RT}{3 \text{ dm}^3}$$

混合后, 气体总压力为

$$p_2 = [n(\text{H}_2) + n(\text{N}_2)] \times \frac{RT}{V} = \frac{4n(\text{N}_2)RT}{4 \text{ dm}^3} = \frac{n(\text{N}_2)RT}{1 \text{ dm}^3}$$

所以, 两种气体混合后压力保持不变。

(2) 隔板抽去前后,  $\text{H}_2$  及  $\text{N}_2$  的摩尔体积保持不变。

(3) 混合气体中  $\text{H}_2$  与  $\text{N}_2$  的摩尔分数:

$$y(\text{H}_2) = 3/4, \quad y(\text{N}_2) = 1/4.$$

$\text{H}_2$  与  $\text{N}_2$  的分压力之比

$$\frac{p(\text{H}_2)}{p(\text{N}_2)} = \frac{y(\text{H}_2)p}{y(\text{N}_2)p} = \frac{3}{1}$$

$\text{H}_2$  分体积

$$V(\text{H}_2) = y(\text{H}_2)V = \left( \frac{3}{4} \times 4 \right) \text{ dm}^3 = 3 \text{ dm}^3$$

$\text{N}_2$  分体积

$$V(\text{N}_2) = y(\text{N}_2)V = \left( \frac{1}{4} \times 4 \right) \text{ dm}^3 = 1 \text{ dm}^3$$

**【1. 10】** 氯乙烯、氯化氢及乙烯构成的混合气体中, 各组分的摩尔分数分别为 0.89、0.09 及 0.02。于恒定压力 101.325 kPa 下, 用水吸收其中的氯化氢, 所得混合气体中增加了分压力为 2.670 kPa 的水蒸气。试求洗涤后的混合气体中  $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$  及  $\text{C}_2\text{H}_4$  的分压力。

解 洗涤后的混合气体的总压力为 101.325 kPa,  $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$  及  $\text{C}_2\text{H}_4$  的分压力之和为

$$\begin{aligned} p &= p(\text{总}) - p(\text{H}_2\text{O}) = (101.325 - 2.670) \text{ kPa} \\ &= 98.655 \text{ kPa} \end{aligned}$$

$$p(\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}) = y(\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl})p = \left( \frac{0.89}{0.89 + 0.02} \times 98.655 \right) \text{ kPa} \\ = 96.487 \text{ kPa}$$

$$p(\text{C}_2\text{H}_4) = y(\text{C}_2\text{H}_4)p = \left( \frac{0.02}{0.89 + 0.02} \times 98.655 \right) \text{ kPa} \\ = 2.168 \text{ kPa}$$

【1.11】 室温下一高压釜内有常压的空气。为确保实验安全，采用同样温度的纯氮进行置换，步骤如下：向釜内通氮气直到4倍于空气的压力，尔后将釜内混合气体排出直至恢复常压。重复三次。求釜内最后排气至恢复常压时其中气体含氧的摩尔分数。设空气中氧、氮摩尔分数之比为1:4。

解 温度一定时，每次充氮气前后，氧的分压保持不变。每次排气前后，氧的摩尔分数保持不变。置换前氧的摩尔分数 $y_0=0.2$ 。第一次充气后氧的摩尔分数

$$y_1 = \frac{y_0 p_0}{4p_0} = y_0 \left( \frac{p_0}{4p_0} \right)$$

第一次放气后氧的分压

$$p_1 = y_1 p_0 = y_0 \left( \frac{p_0}{4p_0} \right) p_0$$

第二次充气后氧的摩尔分数

$$y_2 = \frac{p_1}{4p_0} = y_0 \left( \frac{p_0}{4p_0} \right)^2$$

第二次放气后氧的分压

$$p_2 = y_2 p_0 = y_0 \left( \frac{p_0}{4p_0} \right)^2 p_0$$

第三次充气后氧的摩尔分数

$$y_3 = \frac{p_2}{4p_0} = y_0 \left( \frac{p_0}{4p_0} \right)^3$$

由以上推导可知，经 $n$ 次置换后，氧的摩尔分数

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

所以重复三次后氧的摩尔分数为

$$y_3 = 0.2 \times \left(\frac{1}{4}\right)^3 = 0.003125 \approx 0.313\%$$

**【1.12】**  $\text{CO}_2$  气体在  $40^\circ\text{C}$  时的摩尔体积为  $0.381 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。设  $\text{CO}_2$  为范德华气体, 试求其压力, 并比较与实验值  $5066.3 \text{ kPa}$  的相对误差。

解  $\text{CO}_2(\text{g})$  的范德华常数

$$a = 0.364 \text{ Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$$

$$b = 4.267 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

由范德华方程

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

$$\begin{aligned} \text{得 } p &= \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} \\ &= \left[ \frac{8.3145 \times 313.15}{0.381 \times 10^{-3} - 4.267 \times 10^{-5}} - \frac{0.364}{(0.381 \times 10^{-3})^2} \right] \text{ Pa} \\ &= 5188.14 \text{ kPa} \end{aligned}$$

与实验值的相对误差为

$$\frac{5188.14 - 5066.3}{5066.3} \times 100\% = 2.4\%$$

**【1.13】** 今有  $0^\circ\text{C}$ 、 $40530 \text{ kPa}$  的  $\text{N}_2$  气体, 分别用理想气体状态方程及范德华方程计算其摩尔体积。实验值为  $70.3 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

解 用理想气体状态方程计算:

$$\begin{aligned} V_m &= \frac{RT}{p} = \frac{8.3145 \times 273.15}{40530 \times 10^3} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 5.603 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = 56.03 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

用范德华方程计算: 先将范德华方程改写为

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

将  $\text{N}_2(\text{g})$  的范德华常数  $a = 0.1408 \text{ Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$ ,  $b = 3.913 \times$

$10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  及  $T = 273.15 \text{ K}$ ,  $p = 40530 \times 10^3 \text{ Pa}$  代入上式, 利用一些数学软件(如 Matlab)就可求出上述三次方程的解为

$$V_m = 73.08 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = 73.08 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

也可将范德华方程改写为

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

用迭代法计算。先将理想气体状态方程的计算值  $V_m = 56.03 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  作初值, 代入上式右边计算得  $V_m^1 = 55.73 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ , 再将此值代入上式右边计算, 又得  $V_m^2 = 70.19 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ , 反复迭代, 经过 9 次迭代计算得  $V_m^9 = 73.08 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

·【1.14】 函数  $1/(1-x)$  在  $-1 < x < 1$  区间内可用下述幂级数表示:

$$1/(1-x) = 1 + x + x^2 + x^3 + \dots$$

将范德华方程整理成

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

试用上述幂级数展开式求证范德华气体的第二、第三维里系数分别为

$$B(T) = b - a/(RT), \quad C(T) = b^2$$

解  $b$  与  $V_m$  都是正数, 且  $b \ll V_m$ ,  $0 < b/V_m < 1$ , 所以

$$\frac{1}{1 - b/V_m} = 1 + \frac{b}{V_m} + \left( \frac{b}{V_m} \right)^2 + \left( \frac{b}{V_m} \right)^3 + \dots$$

代入范德华方程, 得

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

整理上式, 得

$$pV_m = RT \left[ 1 + \frac{b - a/(RT)}{V_m} + \left( \frac{b}{V_m} \right)^2 + \left( \frac{b}{V_m} \right)^3 + \dots \right]$$

与维里方程

$$pV_m = RT \left[ 1 + \frac{B(T)}{V_m} + \frac{C(T)}{V_m^2} + \frac{D(T)}{V_m^3} + \dots \right]$$

比较可得

$$B(T) = b - a/(RT), \quad C(T) = b^2$$

【1.15】 试由波义尔温度  $T_B$  的定义式, 证明范德华气体的  $T_B$  可表示为

$$T_B = a/(bR)$$

式中,  $a, b$  为范德华常数。

解 波义尔温度  $T_B$  的定义式为

$$\lim_{p \rightarrow 0} \left[ \frac{\partial(pV_m)}{\partial p} \right]_{T_B} = 0$$

先将范德华方程改写成

$$pV_m = RT \left( \frac{1}{1 - b/V_m} \right) - \frac{a}{V_m^2}$$

根据复合函数微分法则对上式求微分, 得

$$\lim_{p \rightarrow 0} \left[ \frac{\partial(pV_m)}{\partial p} \right]_{T_B} = \lim_{p \rightarrow 0} \left[ - \frac{RT_B b/V_m^2}{(1 - b/V_m)^2} + \frac{a}{V_m^2} \right] \left( \frac{\partial V_m}{\partial p} \right)_{T_B} = 0$$

在波义尔温度下, 气体在几百千帕的压力范围内可较好地符合理想气体状态方程, 因此,  $(\partial V_m / \partial p)_{T_B} \neq 0$ , 所以只有

$$- \frac{RT_B b/V_m^2}{(1 - b/V_m)^2} + \frac{a}{V_m^2} = 0$$

由上式解出

$$T_B = \frac{a}{bR} \left( 1 - \frac{b}{V_m} \right)^2$$

因为  $b \ll V_m$ ,  $b/V_m \ll 1$ ,  $1 - b/V_m \approx 1$

所以  $T_B = \frac{a}{bR}$

【1.16】 25 °C 时饱和了水蒸气的湿乙炔气体 (即该混合气体中水蒸气分压力为同温度下水的饱和蒸气压) 总压力为 138.7 kPa, 于恒定总压下冷却到 10 °C, 使部分水蒸气凝结为水。试求每

摩尔干乙炔气在该冷却过程中凝结出水的物质的量。已知 25 °C 及 10 °C 时水的饱和蒸气压分别为 3.17 kPa 及 1.23 kPa。

解 冷却前水的分压

$$p(25\text{ °C}) = 3.17\text{ kPa}$$

冷却前水的摩尔分数

$$y(25\text{ °C}) = \frac{p(25\text{ °C})}{p} = \frac{3.17}{138.7} = 0.02286$$

冷却后水的分压

$$p(10\text{ °C}) = 1.23\text{ kPa}$$

冷却后水的摩尔分数

$$y(10\text{ °C}) = \frac{p(10\text{ °C})}{p} = \frac{1.23}{138.7} = 0.008868$$

乙炔气物质的量为 1 mol, 所以

$$y(25\text{ °C}) = \frac{n(\text{H}_2\text{O}, 25\text{ °C})}{1\text{ mol} + n(\text{H}_2\text{O}, 25\text{ °C})} = 0.02286$$

$$\begin{aligned} n(\text{H}_2\text{O}, 25\text{ °C}) &= \frac{y(25\text{ °C})}{1 - y(25\text{ °C})} \text{ mol} = \frac{0.02286}{1 - 0.02286} \text{ mol} \\ &= 0.02339 \text{ mol} \end{aligned}$$

$$\text{又 } y(10\text{ °C}) = \frac{n(\text{H}_2\text{O}, 10\text{ °C})}{1\text{ mol} + n(\text{H}_2\text{O}, 10\text{ °C})} = 0.008868$$

所以

$$\begin{aligned} n(\text{H}_2\text{O}, 10\text{ °C}) &= \frac{y(10\text{ °C})}{1 - y(10\text{ °C})} \text{ mol} = \frac{0.008868}{1 - 0.008868} \text{ mol} \\ &= 0.008947 \text{ mol} \end{aligned}$$

凝结出水的物质的量为

$$\begin{aligned} n(\text{H}_2\text{O}, 25\text{ °C}) - n(\text{H}_2\text{O}, 10\text{ °C}) &= (0.02339 - 0.008947) \text{ mol} \\ &= 0.01444 \text{ mol} \end{aligned}$$

**【1.17】** 一密闭刚性容器中充满了空气, 并有少量的水, 当容器于 300 K 条件下达平衡时, 容器内压力为 101.325 kPa。若把该容器移至 373.15 K 的沸水中, 试求容器中到达新的平衡时应有的压



力。设容器中始终有水存在,且可忽略水的任何体积变化。300 K 时水的饱和蒸气压为 3.567 kPa。

解 在 300 K 条件下达平衡时,容器中空气的分压为

$$p(\text{空气}, 300 \text{ K}) = (101.325 - 3.567) \text{ kPa} = 97.758 \text{ kPa}$$

因为容器体积不改变,所以 373.15 K 时空气的分压为

$$\begin{aligned} p(\text{空气}, 373.15 \text{ K}) &= \frac{p(\text{空气}, 300 \text{ K}) \times 373.15}{300} \\ &= \frac{97.758 \times 373.15}{300} \text{ kPa} = 121.595 \text{ kPa} \end{aligned}$$

在 373.15 K 时水的蒸气压为 101.325 kPa,所以平衡时容器总压力为

$$p = (101.325 + 121.595) \text{ kPa} = 222.920 \text{ kPa}$$

**【1.18】** 把 25 °C 的氧气充入 40 dm<sup>3</sup> 的氧气钢瓶中,压力达 202.7 × 10<sup>2</sup> kPa。试用普遍化压缩因子图求钢瓶中氧气的质量。

解 氧气的临界温度  $t_c = -118.57$  °C,临界压力  $p_c = 5043$  kPa。对比温度

$$T_r = \frac{T}{T_c} = \frac{298.15}{-118.57 + 273.15} = 1.9288$$

对比压力

$$p_r = \frac{p}{p_c} = \frac{202.7 \times 10^2}{5043} = 4.0194$$

在压缩因子图  $p_r = 4.2$  处作一垂线与  $T_r = 1.9$  线相交,可得出  $Z = 0.9$ ,于是有

$$n = \frac{pV}{ZRT} = \frac{202.7 \times 10^2 \times 10^3 \times 40 \times 10^{-3}}{0.9 \times 8.3145 \times 298.15} \text{ mol}$$

$$= 363.41 \text{ mol}$$

$$m = nM = (363.41 \times 32 \times 10^{-3}) \text{ kg} = 11.63 \text{ kg}$$

**【1.19】** 在 300 K 时 40 dm<sup>3</sup> 钢瓶中贮存的乙烯的压力为 146.9 × 10<sup>2</sup> kPa。欲从中提用 300 K、101.325 kPa 的乙烯气体 12 m<sup>3</sup>,试用压缩因子图求钢瓶中剩余乙烯气体的压力。

解 乙烯的临界温度  $t_c = 9.19\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 临界压力  $p_c = 5039\text{ kPa}$ 。

$$\text{对比温度} \quad T_r = \frac{T}{T_c} = \frac{300}{9.19 + 273.15} = 1.0625$$

$$\text{对比压力} \quad p_r = \frac{p}{p_c} = \frac{146.9 \times 10^2}{5039} = 2.915$$

在压缩因子图(图 1.3)  $p_r = 2.92$  处作一直线与  $T_r = 1.06$  线相交, 可得出

$$Z = 0.45$$

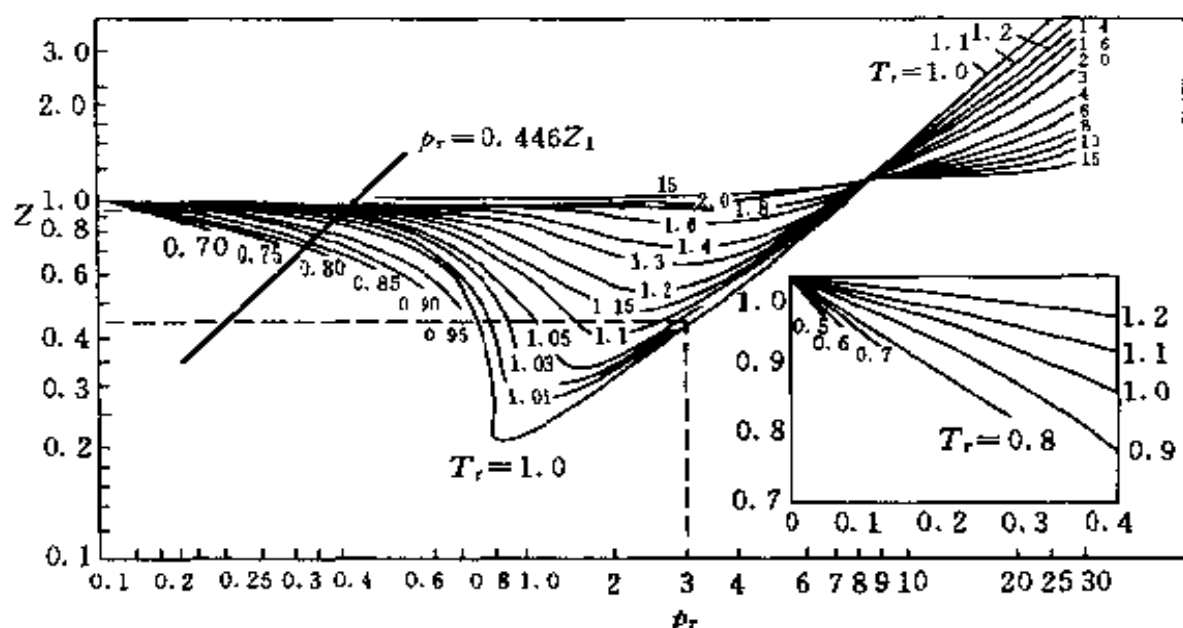


图 1.3

钢瓶中乙烯物质的量

$$\begin{aligned} n(\text{总}) &= \frac{pV}{ZRT} = \frac{146.9 \times 10^2 \times 10^3 \times 40 \times 10^{-3}}{0.45 \times 8.3145 \times 300} \text{ mol} \\ &= 523.49 \text{ mol} \end{aligned}$$

提用的乙烯气体为 300 K、101.325 kPa, 可用理想气体状态方程计算:

$$n(\text{提用}) = \frac{pV}{RT} = \frac{101.325 \times 10^3 \times 12}{8.3145 \times 300} \text{ mol} = 487.46 \text{ mol}$$

钢瓶中剩余乙烯气体的物质的量

$n = n(\text{总}) - n(\text{提用}) = (523.49 - 487.46) \text{ mol} = 36.03 \text{ mol}$   
钢瓶中剩余乙烯气体的压力

$$p = \frac{Z_1 n R T}{V} = Z_1 \left( \frac{36.03 \times 8.3145 \times 300}{40 \times 10^{-3}} \right) \text{ Pa} \\ = 2.247 \times 10^6 Z_1 \text{ Pa}$$

剩余乙烯气体的对比压力

$$p_r = \frac{p}{p_c} = \frac{2.247 \times 10^6 Z_1}{5039 \times 10^3} = 0.446 Z_1$$

上式表明剩余气体的对比压力与压缩因子成直线关系。在压缩因子图(图 1.3)上作直线  $p_r = 0.446 Z_1$ , 与  $T_r = 1.06$  相交, 得到  $Z_2 = 0.88$ 。所以

$$p = (2.247 \times 10^6 \times 0.88) \text{ Pa} = 1977.36 \text{ kPa}$$

钢瓶中剩余乙烯气体的压力为 1977.36 kPa。

## 第二章 热力学第一定律

---

### 基本公式

#### 1. 体积功

$$\delta W = -p_{\text{amb}} dV \quad (p_{\text{amb}} \text{ 为环境压力})$$

#### 2. 热力学第一定律

$$\Delta U = Q + W$$

微小过程变化  $dU = \delta Q + \delta W$

只作体积功  $dU = \delta Q - p_{\text{amb}} dV$

理想气体的内能只是温度的函数

$$U = f(T)$$

#### 3. 焓的定义

$$H = U + pV$$

理想气体的焓只是温度的函数

$$H = f(T)$$

#### 4. 热容

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

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

摩尔定压热容与温度的关系

$$C_{p,m} = a + bT + cT^2 + dT^3$$

混合物的摩尔定压热容

$$C_{p,m}(\text{mix}) = \sum_B y_B C_{p,m}(B)$$

定压热容与定容热容关系

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

理想气体摩尔定压热容与摩尔定容热容的关系

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

5. 理想气体的绝热可逆过程方程式

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

$$TV^{\gamma-1} = \text{常数}, \quad p^{1-\gamma} T^\gamma = \text{常数}$$

理想气体绝热过程功

$$W = -\Delta U = C_v(T_1 - T_2)$$

理想气体绝热可逆过程功

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

6. 反应进度

$$\xi = \Delta n_B / \nu_B$$

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

7. 热效应的计算

不做非体积功的恒压过程

$$Q_p = \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} n C_{p,m} dT$$

不做非体积功的恒容过程

$$Q_v = \Delta U = \int_{T_1}^{T_2} n C_{v,m} dT$$

化学反应恒压热效应与恒容热效应关系

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

由标准摩尔生成焓求标准摩尔反应焓变

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

由标准摩尔燃烧焓求标准摩尔反应焓变

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

8.  $\Delta_r H_m$  与温度的关系

基尔霍夫方程的积分形式

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

基尔霍夫方程的微分形式

$$\left( \frac{\partial \Delta_r H_m}{\partial T} \right)_p = \sum_B \nu_B C_{p,m}(B)$$

## 9. 焦耳-汤姆逊系数

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

## 习 题 解 答

【2.1】 1 mol 理想气体在恒定压力下温度升高 1 °C, 求过程中系统与环境交换的功。

解 这是一个恒外压过程

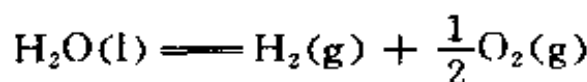
$$\begin{aligned} W &= - p(V_2 - V_1) = - nR(T_2 - T_1) \\ &= - (1 \times 8.3145 \times 1) \text{ J} = - 8.3145 \text{ J} \end{aligned}$$

【2.2】 1 mol 水蒸气( $\text{H}_2\text{O}, \text{g}$ )在 100 °C、101.325 kPa 下全部凝结成液态水, 求过程的功。假设相对于水蒸气的体积, 液态水的体积可以忽略不计。

解 这是一个恒外压过程

$$\begin{aligned} W &= - p(V_l - V_g) \approx pV_g = nRT \\ &= (1 \times 8.3145 \times 373.15) \text{ J} \\ &= 3102.55 \text{ J} = 3.103 \text{ kJ} \end{aligned}$$

【2.3】 在 25 °C 及恒定压力下, 电解 1 mol 水( $\text{H}_2\text{O}, \text{l}$ ), 求该过程的体积功。



解 这是一个恒压过程

$$\begin{aligned}
 W &= -p[V(\text{H}_2, \text{g}) + V(\text{O}_2, \text{g}) - V(\text{H}_2\text{O}, \text{l})] \\
 &\approx -p[V(\text{H}_2, \text{g}) + V(\text{O}_2, \text{g})] = -[n(\text{H}_2, \text{g}) + n(\text{O}_2, \text{g})]RT \\
 &= -[(1 + 0.5) \times 8.3145 \times 298.15] \text{ J} \\
 &= -3718.45 \text{ J} = -3.718 \text{ kJ}
 \end{aligned}$$

【2.4】系统由相同的始态经过不同途径达到相同的末态。若途径a的 $Q_a = 2.078 \text{ kJ}$ 、 $W_a = -4.157 \text{ kJ}$ ；而途径b的 $Q_b = -0.692 \text{ kJ}$ ，求 $W_b$ 。

解 热力学能 $U$ 是状态函数，

$$\Delta U_a = \Delta U_b$$

$$Q_a + W_a = Q_b + W_b$$

$$\begin{aligned}
 W_b &= Q_a + W_a - Q_b \\
 &= [2.078 + (-4.157) - (-0.692)] \text{ kJ} = -1.387 \text{ kJ}
 \end{aligned}$$

【2.5】始态为 $25^\circ\text{C}$ 、 $200 \text{ kPa}$ 的 $5 \text{ mol}$ 某理想气体经a、b两种不同途径到达相同的末态。途径a先经绝热膨胀到 $-28.57^\circ\text{C}$ 、 $100 \text{ kPa}$ ，步骤的功 $W_a = -5.57 \text{ kJ}$ ；再恒容加热到压力 $200 \text{ kPa}$ 的末态，步骤的热 $Q_a = 25.42 \text{ kJ}$ 。途径b为恒压加热过程。求途径b的 $W_b$ 及 $Q_b$ 。

解 两种途径可由图2.1表示。

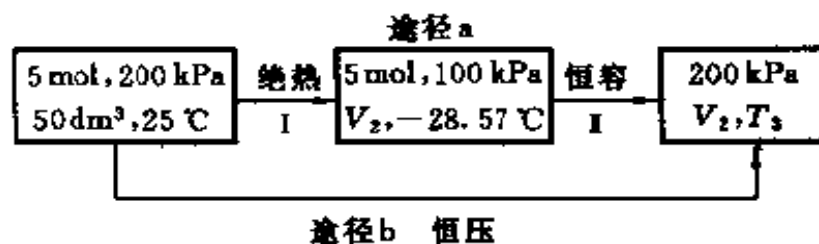


图 2.1

途径a的热

$$Q = 0 + Q_a = 25.42 \text{ kJ}$$

途径a的功

$$W = W_a + p\Delta V = W_a + 0 = -5.57 \text{ kJ}$$

热力学能的改变

$$\Delta U = Q_s + W_s = (25.42 - 5.57) \text{ kJ} = 19.85 \text{ kJ}$$

终态的体积

$$\begin{aligned} V_2 &= \frac{nRT}{p} = \frac{5 \times 8.3145 \times (273.15 - 28.57)}{100 \times 10^3} \text{ m}^3 \\ &= 0.10168 \text{ m}^3 \end{aligned}$$

终态的温度

$$T_2 = \frac{pV_2}{nR} = \frac{200 \times 10^3 \times 0.10168}{5 \times 8.3145} \text{ K} = 489.17 \text{ K}$$

途径b 是恒压过程, 途径b 的功

$$\begin{aligned} W_b &= -p\Delta V = -nR(T_2 - T_1) \\ &= -[5 \times 8.3145 \times (489.17 - 298.15)] \text{ J} = -7.94 \text{ kJ} \end{aligned}$$

途径b 的热

$$Q_b = \Delta U - W_b = (19.85 + 7.94) \text{ kJ} = 27.79 \text{ kJ}$$

**【2.6】** 4 mol 某理想气体, 温度升高 20 °C, 求  $\Delta H - \Delta U$  的值。

$$\begin{aligned} \text{解 } \Delta H &= \Delta(U + pV) = \Delta U + (p_2V_2 - p_1V_1) \\ &= \Delta U + nR(T_2 - T_1) \end{aligned}$$

$$\Delta H - \Delta U = nR(T_2 - T_1) = (4 \times 8.3145 \times 20) \text{ J} = 665.16 \text{ J}$$

**【2.7】** 已知水在 25 °C 时的密度  $\rho = 997.04 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。求 1 mol 水( $\text{H}_2\text{O}, \text{l}$ ) 在 25 °C 下:

(1) 压力从 100 kPa 增加至 200 kPa 时的  $\Delta H$ ;

(2) 压力从 100 kPa 增加至 1 MPa 时的  $\Delta H$ 。

假设水的密度不随压力改变, 在此压力范围内水的摩尔热力学能近似认为与压力无关。

**解** 因为题设水的密度不随压力改变, 所以在不同压力下, 1 mol 水的体积均为

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{18.02 \times 10^{-3}}{997.04} \text{ m}^3 = 18.07 \times 10^{-6} \text{ m}^3$$

又因为题设在此压力范围内水的摩尔热力学能近似认为与压力无



关,所以

$$\begin{aligned}\Delta H &= H(p_2) - H(p_1) \\ &= [U(p_2) + p_2 V_2] - [U(p_1) + p_1 V_1] \\ &= V(p_2 - p_1)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}(1) \Delta H &= V(p_2 - p_1) = [18.07 \times 10^{-6} \times (200 - 100) \times 10^3] \text{ J} \\ &= 1.81 \text{ J}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}(2) \Delta H &= V(p_2 - p_1) = [18.07 \times 10^{-6} \times (10^6 - 10^5)] \text{ J} \\ &= 16.26 \text{ J}\end{aligned}$$

**【2.8】** 某理想气体的  $C_{V,m} = \frac{3R}{2}$ 。今有该气体 5 mol, 在恒容下温度升高 50 °C。求过程的  $W, Q, \Delta U$  和  $\Delta H$ 。

解 恒容过程  $W = 0$

$$\begin{aligned}Q &= nC_{V,m}(T_2 - T_1) = (5 \times 1.5 \times 8.3145 \times 50) \text{ J} \\ &= 3117.94 \text{ J} = 3.118 \text{ kJ}\end{aligned}$$

$$\Delta U = Q = 3.118 \text{ kJ}$$

$$C_{p,m} = C_{V,m} + R = 5R/2$$

由于理想气体焓只与温度有关,所以

$$\begin{aligned}\Delta H &= nC_{p,m}(T_2 - T_1) = (5 \times 2.5 \times 8.3145 \times 50) \text{ J} \\ &= 5196.56 \text{ J} = 5.197 \text{ kJ}\end{aligned}$$

**【2.9】** 某理想气体的  $C_{V,m} = \frac{5R}{2}$ 。今有该气体 5 mol, 在恒压下温度降低 50 °C。求过程的  $W, Q, \Delta U$  和  $\Delta H$ 。

解 恒压过程

$$\begin{aligned}W &= -p(V_2 - V_1) = -nR(T_2 - T_1) \\ &= -[5 \times 8.3145 \times (-50)] \text{ J} = 2.079 \text{ kJ}\end{aligned}$$

由于理想气体热力学能只与温度有关,所以

$$\begin{aligned}\Delta U &= nC_{V,m}(T_2 - T_1) \\ &= [5 \times 2.5 \times 8.3145 \times (-50)] \text{ J} = -5.196 \text{ kJ}\end{aligned}$$

$$Q = \Delta U - W = (-5.196 - 2.079) \text{ kJ} = -7.275 \text{ kJ}$$

$$\Delta H = Q_p = Q = -7.275 \text{ kJ}$$

【2. 10】 2 mol 某理想气体,  $C_{p,m} = \frac{7R}{2}$ , 由始态 100 kPa、50 dm<sup>3</sup>, 先恒容加热使压力升高至 200 kPa, 再恒压冷却使体积缩小至 25 dm<sup>3</sup>。求整个过程的  $W$ ,  $Q$ ,  $\Delta U$  和  $\Delta H$ 。

解 题设过程可由图 2.2 表示。

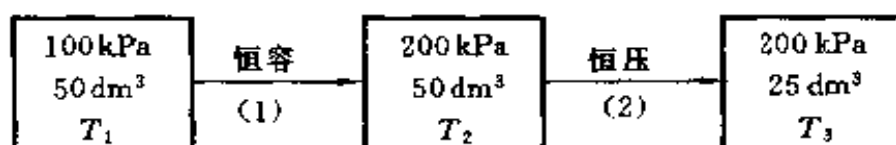


图 2.2

$$T_1 = \frac{p_1 V_1}{nR} = \frac{100 \times 10^3 \times 50 \times 10^{-3}}{2 \times 8.3145} \text{ K} = 300.68 \text{ K}$$

$$T_2 = \frac{p_2 V_2}{nR} = \frac{200 \times 10^3 \times 50 \times 10^{-3}}{2 \times 8.3145} \text{ K} = 601.36 \text{ K}$$

$$T_3 = \frac{p_3 V_3}{nR} = \frac{200 \times 10^3 \times 25 \times 10^{-3}}{2 \times 8.3145} \text{ K} = 300.68 \text{ K}$$

该过程始态温度等于终态温度。因理想气体的热力学能与焓只是温度的函数, 因此

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

过程(1)是恒容过程  $W(1) = 0$

过程(2)是恒压过程

$$\begin{aligned} W(2) &= -p(V_3 - V_2) \\ &= -[200 \times 10^3 \times (25 - 50) \times 10^{-3}] \text{ J} \\ &= 5000 \text{ J} = 5.000 \text{ kJ} \end{aligned}$$

全过程的功  $W = W(1) + W(2) = 5.000 \text{ kJ}$

$$Q = -W = -5.000 \text{ kJ}$$

【2. 11】 4 mol 某理想气体,  $C_{p,m} = \frac{5R}{2}$ 。由始态 100 kPa、100 dm<sup>3</sup>, 先恒压加热使体积增大到 150 dm<sup>3</sup>, 再恒容加热使压力增大到 150 kPa。求过程的  $W$ ,  $Q$ ,  $\Delta U$  和  $\Delta H$ 。

解 题设过程可由图 2.3 表示。

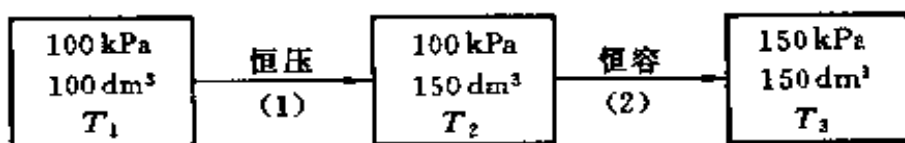


图 2.3

$$T_1 = \frac{p_1 V_1}{nR} = \frac{100 \times 10^3 \times 100 \times 10^{-3}}{4 \times 8.3145} \text{ K} = 300.68 \text{ K}$$

$$T_3 = \frac{p_3 V_3}{nR} = \frac{150 \times 10^3 \times 150 \times 10^{-3}}{4 \times 8.3145} \text{ K} = 676.53 \text{ K}$$

理想气体的焓只是温度的函数, 不论是否恒压过程, 都有

$$\begin{aligned} \Delta H &= nC_{p,m}(T_3 - T_1) \\ &= [4 \times 2.5 \times 8.3145 \times (676.53 - 300.68)] \text{ J} \\ &= 31.25 \text{ kJ} \end{aligned}$$

理想气体的热力学能只是温度的函数, 不论是否恒容过程, 都有

$$\begin{aligned} \Delta U &= nC_{V,m}(T_3 - T_1) = n(C_{p,m} - R)(T_3 - T_1) \\ &= [4 \times 1.5 \times 8.3145 \times (676.57 - 300.70)] \text{ J} \\ &= 18.75 \text{ kJ} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} W &= W(1) + W(2) = -p(V_2 - V_1) + 0 \\ &= -[100 \times 10^3 \times (150 - 100) \times 10^{-3}] \text{ J} \\ &= -5000 \text{ J} = -5.00 \text{ kJ} \end{aligned}$$

$$Q = \Delta U - W = (18.75 + 5.00) \text{ kJ} = 23.75 \text{ kJ}$$

**【2.12】** 已知  $\text{CO}_2(\text{g})$  的

$$\begin{aligned} C_{p,m} &= [26.75 + 42.258 \times 10^{-3}(T/\text{K}) \\ &\quad - 14.25 \times 10^{-6}(T/\text{K})^2] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

求: (1) 300 K 至 800 K 间  $\text{CO}_2(\text{g})$  的  $\bar{C}_{p,m}$ ;

(2) 1 kg 常压下的  $\text{CO}_2(\text{g})$  从 300 K 恒压加热到 800 K 时所需的  $Q$ 。

解 (1) 1 mol  $\text{CO}_2(\text{g})$  从 300 K 恒压加热到 800 K 时所需的热

$$\begin{aligned}
 Q_1 &= \int_{T_1}^{T_2} C_{p,m} dT \\
 &= \left\{ \int_{300\text{ K}}^{800\text{ K}} [26.75 + 42.258 \times 10^{-3}(T/\text{K}) \right. \\
 &\quad \left. - 14.25 \times 10^{-5}(T/\text{K})^2] dT \right\} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \\
 &= \left[ 26.75 \times (800 - 300) \right. \\
 &\quad \left. + \frac{1}{2} \times 42.258 \times 10^{-3} \times (800^2 - 300^2) \right. \\
 &\quad \left. - \frac{1}{3} \times 14.25 \times 10^{-5} \times (800^3 - 300^3) \right] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \\
 &= 22692.2 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \\
 \bar{C}_{p,m} &= \frac{Q_1}{\Delta T} = \frac{22692.2}{800 - 300} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\
 &= 45.38 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}
 \end{aligned}$$

(2) 1 kg  $\text{CO}_2(\text{g})$  从 300 K 恒压加热到 800 K 时所需的  $Q$

$$\begin{aligned}
 Q &= nQ_1 = \frac{mQ_1}{M} = \frac{1 \times 22692.2}{44.01 \times 10^{-3}} \text{ J} \\
 &= 515614.6 \text{ J} = 515.6 \text{ kJ}
 \end{aligned}$$

【2.13】 已知 20 °C 液态乙醇( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, \text{l}$ )的体膨胀系数  $\alpha_v = 1.12 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ , 等温压缩率  $\kappa_T = 1.11 \times 10^{-5} \text{ Pa}^{-1}$ , 密度  $\rho = 0.7893 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , 摩尔定压热容  $C_{p,m} = 114.30 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。求 20 °C 时液态乙醇的  $C_{v,m}$ 。

解 物质的摩尔定压、定容热容的关系为

$$C_{p,m} - C_{v,m} = \frac{TV_m \alpha_v^2}{\kappa_T}$$

乙醇的摩尔质量为

$$M = 46.069 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

乙醇的摩尔体积为

$$V_m = \frac{M}{\rho} = \frac{46.069 \times 10^{-3}}{0.7893 \times 10^3} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= 5.8367 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned} C_{V,m} &= C_{p,m} - \frac{TV_m \alpha_V^2}{\kappa_T} \\ &= \left[ 114.30 - \frac{293.15 \times 5.8367 \times 10^{-5} \times (1.12 \times 10^{-3})^2}{1.11 \times 10^{-9}} \right] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 94.96 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

【2.14】 容积为  $27 \text{ m}^3$  的绝热容器中有一小加热器件，器壁上有一小孔与  $100 \text{ kPa}$  的大气相通，以维持容器内空气的压力恒定。今利用加热器件使容器内的空气由  $0^\circ\text{C}$  加热至  $20^\circ\text{C}$ ，问需供给容器内的空气多少热量。已知空气的  $C_{V,m} = 20.4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

假设空气为理想气体，加热过程中容器内空气的温度均匀。

解 加热过程中维持压力恒定，是恒压过程。在加热升温的过程中，容器的体积不变，但容器内空气的物质的量随温度升高而减少。

容器内空气的物质的量

$$n = \frac{pV}{RT}$$

升温过程所需热量

$$\begin{aligned} Q_p &= \int_{T_1}^{T_2} n C_{p,m} dT = \int_{T_1}^{T_2} \frac{pV}{RT} C_{p,m} dT = \frac{pV(C_{V,m} + R)}{R} \ln \frac{T_2}{T_1} \\ &= \left[ \frac{100 \times 10^3 \times 27 \times (20.4 + 8.3145)}{8.3145} \ln \frac{293.15}{273.15} \right] \text{ J} \\ &= 658.9 \text{ kJ} \end{aligned}$$

【2.15】 容积为  $0.1 \text{ m}^3$  的恒容密闭容器中有一绝热隔板，其两侧分别为  $0^\circ\text{C}$ 、 $4 \text{ mol}$  的  $\text{Ar(g)}$  及  $150^\circ\text{C}$ 、 $2 \text{ mol}$  的  $\text{Cu(s)}$ 。现将隔板撤掉，整个系统达到热平衡。求末态温度  $t$  及过程的  $\Delta H$ 。

已知： $\text{Ar(g)}$  和  $\text{Cu(s)}$  的摩尔定压热容  $C_{p,m}$  分别为  $20.786 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  及  $24.435 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ，且假设均不随温度而变。

解 恒容， $W=0$ ，绝热， $Q=0$ ，故题设过程的  $\Delta U=0$ 。设热平

衡时温度为  $T$ , 则

$$\begin{aligned}\Delta U &= n(\text{Ar})C_{V,m}(\text{Ar})[T(\text{Ar}) - T] \\ &\quad + n(\text{Cu})C_{V,m}(\text{Cu})[T(\text{Cu}) - T] \\ &= 0\end{aligned}$$

所以

$$\begin{aligned}n(\text{Ar})C_{V,m}(\text{Ar})[T - T(\text{Ar})] &= n(\text{Cu})C_{V,m}(\text{Cu})[T(\text{Cu}) - T] \\ T &= \frac{n(\text{Ar})C_{V,m}(\text{Ar})T(\text{Ar}) + n(\text{Cu})C_{V,m}(\text{Cu})T(\text{Cu})}{n(\text{Ar})C_{V,m}(\text{Ar}) + n(\text{Cu})C_{V,m}(\text{Cu})}\end{aligned}$$

设  $\text{Ar}(\text{g})$  为理想气体, 则

$$\begin{aligned}C_{V,m}(\text{Ar}) &= C_{p,m}(\text{Ar}) - R \\ &= (20.786 - 8.3145) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 12.472 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}\end{aligned}$$

假定固态物质  $\text{Cu}$  的摩尔定容热容与摩尔定压热容近似相等, 则

$$\begin{aligned}C_{V,m}(\text{Cu}) &\approx C_{p,m}(\text{Cu}) = 24.435 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ T &= \frac{4 \times 12.472 \times 273.15 + 2 \times 24.435 \times 423.15}{4 \times 12.472 + 2 \times 24.435} \text{ K} \\ &= 347.38 \text{ K}\end{aligned}$$

末态温度  $t = (347.38 - 273.15) ^\circ\text{C} = 74.23 ^\circ\text{C}$

$$\begin{aligned}\Delta H &= n(\text{Ar}) \int_{273.15 \text{ K}}^{347.38 \text{ K}} C_{p,m}(\text{Ar}) dT + n(\text{Cu}) \int_{423.15 \text{ K}}^{347.38 \text{ K}} C_{p,m}(\text{Cu}) dT \\ &= [4 \times 20.786 \times (347.38 - 273.15) \\ &\quad + 2 \times 24.435 \times (347.38 - 423.15)] \text{ J} \\ &= 2.47 \text{ kJ}\end{aligned}$$

**【2.16】** 水煤气发生炉出口的水煤气的温度是  $1100 ^\circ\text{C}$ , 其中  $\text{CO}(\text{g})$  和  $\text{H}_2(\text{g})$  的摩尔分数均为 0.5。若每小时有 300 kg 的水煤气由  $1100 ^\circ\text{C}$  冷却到  $100 ^\circ\text{C}$ , 并用所回收的热来加热水, 使水温由  $25 ^\circ\text{C}$  升高到  $75 ^\circ\text{C}$ 。求每小时生产热水的质量。

$\text{CO}(\text{g})$  和  $\text{H}_2(\text{g})$  的摩尔定压热容  $C_{p,m}$  与温度的函数关系查教材附录, 水 ( $\text{H}_2\text{O}, \text{l}$ ) 的比定压热容  $c_p = 4.184 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

解 由题意知

$$\begin{cases} n(\text{CO})M(\text{CO}) + n(\text{H}_2)M(\text{H}_2) = 300 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} \\ n(\text{CO}) = n(\text{H}_2) = n \end{cases}$$

将  $M(\text{CO}) = 28.01 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $M(\text{H}_2) = 2.02 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$  代入上式, 可解得

$$n = n(\text{CO}) = n(\text{H}_2) = 9990.01 \text{ mol}$$

由天津大学《物理化学》附录查得

$$C_{p,m}(\text{CO}, g) = [26.537 + 7.6831 \times 10^{-3}(T/K) - 1.172 \times 10^{-6}(T/K)^2] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$C_{p,m}(\text{H}_2, g) = [26.88 + 4.347 \times 10^{-3}(T/K) - 0.3265 \times 10^{-6}(T/K)^2] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

水煤气由 1100 °C 冷却到 100 °C 放出的热

$$Q_p = \Delta H$$

$$\begin{aligned} &= n(\text{CO}) \int_{1373.15 \text{ K}}^{373.15 \text{ K}} C_{p,m}(\text{CO}) dT + n(\text{H}_2) \int_{1373.15 \text{ K}}^{373.15 \text{ K}} C_{p,m}(\text{H}_2) dT \\ &= n \int_{1373.15 \text{ K}}^{373.15 \text{ K}} [C_{p,m}(\text{CO}) + C_{p,m}(\text{H}_2)] dT \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{又 } C_{p,m}(\text{CO}) + C_{p,m}(\text{H}_2) \\ = 53.417 + 12.0301 \times 10^{-3}(T/K) - 1.4985 \times 10^{-6}(T/K)^2 \end{aligned}$$

所以

$$\begin{aligned} Q_p &= \left\{ 9990.01 \times \int_{1373.15 \text{ K}}^{373.15 \text{ K}} [53.417 + 12.0301 \times 10^{-3}(T/K) - 1.4985 \times 10^{-6}(T/K)^2] dT \right\} \text{ J} \\ &= \left\{ 9990.01 \times \left[ 53.417 \times (373.15 - 1373.15) \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \frac{1}{2} \times 12.0301 \times 10^{-3} \times (373.15^2 - 1373.15^2) \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - \frac{1}{3} \times 1.4985 \times 10^{-6} \times (373.15^3 - 1373.15^3) \right] \right\} \text{ J} \\ &= -6.26 \times 10^5 \text{ kJ} \end{aligned}$$

$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  的比定压热容

$$c_p = 4.184 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 4.184 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

每小时生产热水的质量

$$m = \frac{-Q_p}{c_p \Delta t} = \frac{6.26 \times 10^5}{4.184 \times (75 - 25)} \text{ kg} = 2.99 \times 10^3 \text{ kg}$$

**【2.17】** 今有温度分别为 80 °C、40 °C 和 10 °C 的三种不同的固体物质 A、B 和 C。若在与环境绝热的条件下，等质量的 A 与 B 接触，热平衡后系统的温度为 57 °C；等质量的 A 与 C 接触，热平衡后系统的温度为 36 °C。问将等质量的 B 与 C 接触，达平衡后系统的温度应为多少？假设各物质的比定压热容均不随温度变化。

解 A 与 B 达热平衡

$$m(A)c_p(A) \times (80 - 57) = m(B)c_p(B) \times (57 - 40)$$

A 与 C 达热平衡

$$m(A)c_p(A) \times (80 - 36) = m(C)c_p(C) \times (36 - 10)$$

B 与 C 达热平衡

$$m(B)c_p(B) \times [40 - (t/^\circ\text{C})] = m(C)c_p(C) \times [(t/^\circ\text{C}) - 10]$$

$$\text{因为 } m(A) = m(B) = m(C)$$

以上各式联合可解出 B 与 C 接触达平衡后系统的温度为

$$t = 23.33 \text{ }^\circ\text{C}.$$

**【2.18】** 单原子理想气体 A 与双原子理想气体 B 的混合物共 5 mol，摩尔分数  $y_B = 0.4$ ，始态温度  $T_1 = 400 \text{ K}$ ，压力  $p_1 = 200 \text{ kPa}$ 。今该混合气体绝热反抗恒外压  $p = 100 \text{ kPa}$  膨胀到平衡态。求末态温度  $T_2$  及过程的  $W, \Delta U, \Delta H$ 。

解 单原子理想气体的  $C_{V,m}(A) = \frac{3R}{2}$ ,  $C_{p,m}(A) = \frac{5R}{2}$ ，双原子理想气体的  $C_{V,m}(B) = \frac{5R}{2}$ ,  $C_{p,m}(B) = \frac{7R}{2}$ ，则混合理想气体的平均摩尔热容

$$\bar{C}_{V,m} = y_A C_{V,m}(A) + y_B C_{V,m}(B) = \frac{3R}{2} \times 0.6 + \frac{5R}{2} \times 0.4 = 1.9 R$$

$$\bar{C}_{p,m} = y_A C_{p,m}(A) + y_B C_{p,m}(B) = \frac{5R}{2} \times 0.6 + \frac{7R}{2} \times 0.4 = 2.9 R$$



$$\Delta U = n \bar{C}_{V,m}(T_2 - T_1) = n \times 1.9R(T_2 - T_1)$$

恒外压膨胀

$$W = -p(V_2 - V_1) = -p \left( \frac{nRT_2}{p} - \frac{nRT_1}{p_1} \right) = nR \left( \frac{pT_1}{p_1} - T_2 \right)$$

绝热膨胀

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

所以 
$$n \bar{C}_{V,m}(T_2 - T_1) = nR \left( \frac{pT_1}{p_1} - T_2 \right)$$

代入数据

$$1.9 \times (T_2 - 400 \text{ K}) = \frac{100}{200} \times 400 \text{ K} - T_2$$

解出终态温度

$$T_2 = 331.03 \text{ K}$$

$$\begin{aligned} \Delta U &= n \bar{C}_{V,m}(T_2 - T_1) = [5 \times 1.9 \times 8.3145 \times (331.03 - 400)] \text{ J} \\ &= -5.448 \text{ kJ} \end{aligned}$$

$$W = \Delta U = -5.448 \text{ kJ}$$

$$\begin{aligned} \Delta H &= n \bar{C}_{p,m}(T_2 - T_1) = [5 \times 2.9 \times 8.3145 \times (331.03 - 400)] \text{ J} \\ &= -8.315 \text{ kJ} \end{aligned}$$

**【2.19】** 在一带活塞的绝热容器中有一绝热隔板, 隔板的两侧分别为 2 mol、0 °C 的单原子理想气体 A 及 5 mol、100 °C 的双原子理想气体 B, 两气体的压力均为 100 kPa。活塞外的压力维持 100 kPa 不变。

今将容器内的绝热隔板撤去, 使两种气体混合达到平衡态。求末态的温度  $T$  及过程的  $W, \Delta U$ 。

解 这是一个理想气体绝热恒压混合过程。

$$\text{单原子理想气体} \quad C_{p,m}(A) = \frac{5R}{2}$$

$$\text{双原子理想气体} \quad C_{p,m}(B) = \frac{7R}{2}$$

$$\Delta H = n_A C_{p,m}(A)(T - T_A) + n_B C_{p,m}(B)(T - T_B) = 0$$

终态温度

$$T = \frac{n_A C_{p,m}(A) T_A + n_B C_{p,m}(B) T_B}{n_A C_{p,m}(A) + n_B C_{p,m}(B)}$$

$$= \frac{2 \times 2.5R \times 273.15 + 5 \times 3.5R \times 373.15}{2 \times 2.5R + 5 \times 3.5R} = 350.93 \text{ K}$$

单原子理想气体  $C_{V,m}(A) = \frac{3R}{2}$ , 双原子理想气体  $C_{V,m}(B) = \frac{5R}{2}$ ,

$$\begin{aligned} \Delta U &= n_A C_{V,m}(A)(T - T_A) + n_B C_{V,m}(B)(T - T_B) \\ &= [2 \times 1.5 \times 8.3145 \times (350.93 - 273.15) \\ &\quad + 5 \times 2.5 \times 8.3145 \times (350.93 - 373.15)] \text{ J} \\ &= -369.25 \text{ J} \end{aligned}$$

$$W = \Delta U = -369.25 \text{ J}$$

【2.20】 在一带活塞的绝热容器中有一固定的绝热隔板。隔板靠活塞一侧为 2 mol、0 °C 的单原子理想气体 A, 压力与恒定的环境压力相等; 隔板的另一侧为 6 mol、100 °C 的双原子理想气体 B, 其体积恒定。今将绝热隔板的绝热层去掉使之变成导热隔板, 求系统达平衡时的  $T$  及过程的  $W, \Delta U, \Delta H$ 。

解 绝热层去掉后, 高温的气体 B 将向低温的气体 A 传热。气体 B 放热是恒容过程, 气体 A 得到热是一个恒压过程。所以

$$n_A C_{p,m}(A)(T - T_A) = n_B C_{V,m}(B)(T_B - T)$$

因气体皆为理想气体, 故

$$C_{V,m}(A) = 1.5R, \quad C_{p,m}(A) = 2.5R$$

$$C_{V,m}(B) = 2.5R, \quad C_{p,m}(B) = 3.5R$$

代入上式得

$$2 \times 2.5R \times (T - 273.15 \text{ K}) = 6 \times 2.5R \times (373.15 \text{ K} - T)$$

得平衡时的温度  $T = 348.15 \text{ K}$

过程的功

$$\begin{aligned} W &= W_A + W_B = -p(V_2 - V_1) + 0 = nR(T_1 - T_2) \\ &= [2 \times 8.3145 \times (273.15 - 348.15)] \text{ J} = -1.247 \text{ kJ} \end{aligned}$$

气体 A、气体 B 与环境间是绝热的,  $Q=0$ , 所以

$$\Delta U = W = -1.247 \text{ kJ}$$

$$\begin{aligned} \Delta H &= n_A C_{p,m}(A)(T - T_A) + n_B C_{p,m}(B)(T - T_B) \\ &= [2 \times 2.5R \times (348.15 - 273.15) \end{aligned}$$

$$+ 6 \times 3.5R \times (348.15 - 373.15)] \text{ J} \\ = -1.247 \text{ kJ}$$

【2. 21】 求1 mol  $\text{N}_2(\text{g})$  在300 K 恒温下从2 dm<sup>3</sup> 可逆膨胀到40 dm<sup>3</sup> 时的体积功 $W_r$ 。

- (1) 假设 $\text{N}_2(\text{g})$ 为理想气体;  
(2) 假设 $\text{N}_2(\text{g})$ 为范德华气体,其范德华常数见教材附录。

解 (1)  $W = - \int_{V_1}^{V_2} p dV = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$   
 $= - \left( 1 \times 8.3145 \times 300 \times \ln \frac{40}{2} \right) \text{ J} = -7.472 \text{ kJ}$

(2)  $\text{N}_2(\text{g})$ 的范德华常数:

$$a = 0.1408 \text{ Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2} \\ b = 3.913 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

将范德华方程  $\left( p + \frac{a}{V_m^2} \right) (V_m - b) = RT$

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

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} p dV = - \int_{V_1}^{V_2} \left( \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} \right) dV \\ = - RT \ln \frac{V_{m,2} - b}{V_{m,1} - b} - a \left( \frac{1}{V_{m,2}} - \frac{1}{V_{m,1}} \right) \\ = \left[ - 8.3145 \times 300 \times \ln \frac{40 \times 10^{-3} - 3.913 \times 10^{-5}}{2 \times 10^{-3} - 3.913 \times 10^{-5}} \right. \\ \left. - 0.1408 \times \left( \frac{1}{40 \times 10^{-3}} - \frac{1}{2 \times 10^{-3}} \right) \right] \text{ J} \\ = -7.452 \text{ kJ}$$

【2. 22】 某双原子理想气体1 mol,从始态350 K、200 kPa 经过如下四个不同过程达到各自的平衡态,求各过程的功 $W$ 。

- (1) 恒温可逆膨胀到50 kPa;  
(2) 恒温反抗50 kPa 恒外压不可逆膨胀;  
(3) 绝热可逆膨胀到50 kPa;

(4) 绝热反抗 50 kPa 恒外压不可逆膨胀。

$$\begin{aligned}\text{解 (1) } W &= - \int_{V_1}^{V_2} p dV = - nRT \ln \frac{p_1}{p_2} \\ &= - \left( 1 \times 8.3145 \times 350 \times \ln \frac{200}{50} \right) \text{ J} = -4.034 \text{ kJ}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}(2) \quad W &= - p(V_2 - V_1) = - p \left( \frac{nRT}{p} - \frac{nRT}{p_1} \right) \\ &= - nRT \left( 1 - \frac{p}{p_1} \right) \\ &= - \left[ 1 \times 8.3145 \times 350 \times \left( 1 - \frac{50}{200} \right) \right] \text{ J} = -2.183 \text{ kJ}\end{aligned}$$

(3) 双原子理想气体热容比

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

由理想气体绝热可逆过程方程式

$$T_1^\gamma p_1^{1-\gamma} = T_2^\gamma p_2^{1-\gamma}$$

得系统末态的温度

$$T_2 = T_1 \left( \frac{p_1}{p_2} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = 350 \times \left( \frac{200}{50} \right)^{-\frac{2}{7}} \text{ K} = 235.53 \text{ K}$$

绝热膨胀

$$\begin{aligned}W &= \Delta U = nC_{v,m}(T_2 - T_1) \\ &= \left[ 1 \times \frac{5}{2} \times 8.3145 \times (235.53 - 350) \right] \text{ J} \\ &= -2.379 \text{ kJ}\end{aligned}$$

(4) 恒外压膨胀

$$W = - p(V_2 - V_1) = - p \left( \frac{nRT_2}{p} - \frac{nRT_1}{p_1} \right) = nR \left( \frac{pT_1}{p_1} - T_2 \right)$$

绝热膨胀

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

$$\text{所以} \quad nC_{v,m}(T_2 - T_1) = nR \left( \frac{pT_1}{p_1} - T_2 \right)$$

代入数据得

$$2.5R \times (T_2 - 350 \text{ K}) = R \left( \frac{50}{200} \times 350 \text{ K} - T_2 \right)$$

终态温度  $T_2 = 275 \text{ K}$

$$\begin{aligned} W &= nC_{V,m}(T_2 - T_1) \\ &= \left[ 1 \times \frac{5}{2} \times 8.3145 \times (275 - 350) \right] \text{ J} = -1.559 \text{ kJ} \end{aligned}$$

**【2.23】** 5 mol 双原子理想气体从始态 300 K、200 kPa，先恒温可逆膨胀到压力为 50 kPa 再绝热可逆压缩到末态压力 200 kPa。求末态温度  $T$  及整个过程的  $Q, W, \Delta U$  及  $\Delta H$ 。

解 题设过程可由图 2.4 表示。

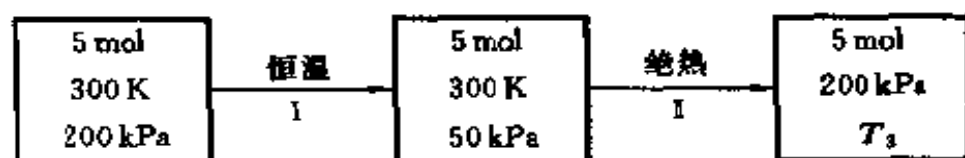


图 2.4

双原子理想气体热容比

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

由理想气体绝热可逆过程方程式

$$T_2^\gamma p_2^{1-\gamma} = T_3^\gamma p_3^{1-\gamma}$$

得系统末态的温度

$$T_3 = T_2 \left( \frac{p_2}{p_3} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = 300 \times \left( \frac{50}{200} \right)^{-\frac{2}{7}} \text{ K} = 445.80 \text{ K}$$

因为  $\Delta U(\text{I}) = 0$ ，所以

$$\begin{aligned} Q(\text{I}) &= -W(\text{I}) = nRT \ln \frac{p_1}{p_2} \\ &= \left( 5 \times 8.3145 \times 300 \times \ln \frac{200}{50} \right) \text{ J} = 17.29 \text{ kJ} \end{aligned}$$

$$Q(\text{II}) = 0$$

整个过程的热

$$Q = Q(\text{I}) + Q(\text{II}) = 17.29 \text{ kJ}$$

$$W(\text{I}) = -17.29 \text{ kJ}$$

$$\begin{aligned} W(\text{II}) &= \Delta U(\text{II}) = nC_{V,m}(T_3 - T_2) \\ &= \left[ 5 \times \frac{5}{2} \times 8.3145 \times (445.8 - 300) \right] \text{ J} \\ &= 15.15 \text{ kJ} \end{aligned}$$

整个过程的功

$$W = W(\text{I}) + W(\text{II}) = (-17.29 + 15.15) \text{ kJ} = 2.14 \text{ kJ}$$

整个过程的  $\Delta U$

$$\begin{aligned} \Delta U &= nC_{V,m}(T_3 - T_1) = \left[ 5 \times \frac{5}{2} \times 8.3145 \times (445.8 - 300) \right] \text{ J} \\ &= 15.15 \text{ kJ} \end{aligned}$$

整个过程的  $\Delta H$

$$\begin{aligned} \Delta H &= nC_{p,m}(T_3 - T_1) = \left[ 5 \times \frac{7}{2} \times 8.3145 \times (445.8 - 300) \right] \text{ J} \\ &= 21.21 \text{ kJ} \end{aligned}$$

**【2.24】** 求证在理想气体  $p$ - $V$  图上任一点处, 绝热可逆线的斜率的绝对值大于恒温可逆线的斜率的绝对值。

解  $p$ - $V$  图上曲线的斜率为  $\frac{dp}{dV}$ 。

理想气体绝热可逆过程:

$$pV^\gamma = \text{常数}, \quad \left( \frac{dp}{dV} \right)_{\text{绝热}} = -\gamma \frac{p}{V}$$

理想气体恒温可逆过程:

$$pV = \text{常数}, \quad \left( \frac{dp}{dV} \right)_{\text{可逆}} = -\frac{p}{V}$$

因为

$$\gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{V,m}} = \frac{C_{V,m} + R}{C_{V,m}} > 1$$

所以

$$\left| \left( \frac{dp}{dV} \right)_{\text{绝热}} \right| > \left| \left( \frac{dp}{dV} \right)_{\text{可逆}} \right|$$

图 2.5 表明了绝热可逆与恒温可逆过程  $p$ 、 $V$  关系的不同。如

果某气体从同一始态出发,分别经过绝热可逆过程与恒温可逆过程到达相同的压力,由于绝热可逆过程系统的温度降低,恒温可逆过程系统的温度不变,故绝热可逆过程终态时的体积小于恒温可逆过程终态时的体积。图上绝热可逆线比恒温可逆线更陡些。

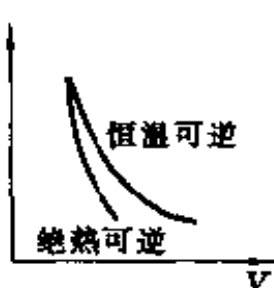


图 2.5

【2.25】一水平放置的绝热恒容的圆筒中装有无摩擦的绝热理想活塞,活塞左、右两侧分别为  $50 \text{ dm}^3$  的单原子理想气体 A 和  $50 \text{ dm}^3$  的双原子理想气体 B。两气体均为  $0^\circ\text{C}$ 、 $100 \text{ kPa}$ 。A 气体内部有一体积和热容均可忽略的电热丝。

现在经过通电缓慢加热左侧气体 A,使推动活塞压缩右侧气体 B 到最终压力增至  $200 \text{ kPa}$ 。求:

- (1) 气体 B 的末态温度  $T_B$ ;
- (2) 气体 B 得到的功  $W_B$ ;
- (3) 气体 A 的末态温度  $T_A$ ;
- (4) 气体 A 从电热丝得到的热  $Q_A$ 。

解 题设过程可由图 2.6 表示。

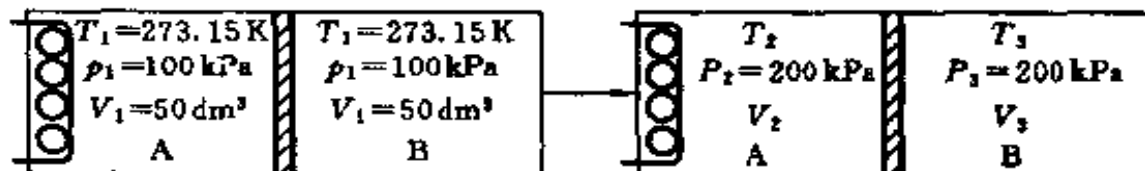


图 2.6

(1) 右侧理想气体 B 可视为绝热可逆压缩过程。

双原子理想气体热容比

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

由绝热可逆过程方程式

$$T_1 p_1^{1-\gamma} = T_2 p_2^{1-\gamma}$$

得气体 B 的末态温度

$$T_3 = \left( \frac{p_1}{p_3} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} T_1 = \left( \frac{100}{200} \right)^{\frac{1-1.4}{1.4}} \times 273.15 \text{ K} = 332.97 \text{ K}$$

(2) 气体 B 的物质的量

$$n_B = \frac{p_1 V_1}{RT} = \frac{100 \times 10^3 \times 50 \times 10^{-3}}{8.3145 \times 273.15} \text{ mol} = 2.20157 \text{ mol}$$

气体 B 为绝热可逆压缩过程, B 得到的功

$$\begin{aligned} W_B &= \Delta U = n_B C_{V,m} (T_3 - T_1) \\ &= \left[ 2.20157 \times \frac{5}{2} \times 8.3145 \times (332.97 - 273.15) \right] \text{ J} \\ &= 2.738 \text{ kJ} \end{aligned}$$

(3) 气体 A 的物质的量

$$n_A = n_B = 2.20157 \text{ mol}$$

气体 B 的末态体积

$$V_3 = \frac{n_B RT}{p_3} = \frac{2.20157 \times 8.3145 \times 332.97}{200 \times 10^3} \text{ m}^3 = 0.030475 \text{ m}^3$$

气体 A 的末态体积

$$V_2 = V_A - V_3 = (100 \times 10^{-3} - 0.030475) \text{ m}^3 = 0.069525 \text{ m}^3$$

气体 A 的末态温度

$$T_2 = \frac{p_2 V_2}{n_A R} = \frac{200 \times 10^3 \times 0.069525}{2.20157 \times 8.3145} \text{ K} = 759.63 \text{ K}$$

$$(4) \Delta U_A = n_A C_{V,m} (T_2 - T_1)$$

$$\begin{aligned} &= \left[ 2.20157 \times \frac{3}{2} \times 8.3145 \times (759.63 - 273.15) \right] \text{ J} \\ &= 13.357 \text{ kJ} \end{aligned}$$

$$W_A = -W_B = -2.738 \text{ kJ}$$

$$Q_A = \Delta U_A - W_A = [13.357 - (-2.738)] \text{ kJ} = 16.095 \text{ kJ}$$

【2.26】 在带活塞的绝热容器中有 4.25 mol 的某固态物质 A 及 5 mol 某单原子理想气体 B, 物质 A 的  $C_{p,m} = 24.454 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。始态温度  $T_1 = 400 \text{ K}$ , 压力  $p = 200 \text{ kPa}$ 。

今以气体 B 为系统, 求经可逆膨胀到  $p_2 = 50 \text{ kPa}$  时, 系统的  $T_2$



及过程的  $Q, W, \Delta U, \Delta H$ 。

解 因为是绝热容器,  $Q = Q_A + Q_B = 0$

或  $\delta Q = \delta Q_A + \delta Q_B = 0$

虽不是恒压过程, 但固态物质热容受压力影响不大, 所以

$$\delta Q_A = n_A C_{p,m}(A) dT$$

B 是理想气体

$$\delta Q_B = dU_B - \delta W_B = n_B C_{V,m}(B) dT + p dV$$

所以  $n_A C_{p,m}(A) dT + n_B C_{V,m}(B) dT + p dV = 0$  ①

移项得  $\frac{n_A C_{p,m}(A) + n_B C_{V,m}(B)}{n_B R} \cdot \frac{dT}{T} = - \frac{dV}{V}$  ②

$$\begin{aligned} \text{令 } k &= \frac{n_A C_{p,m}(A) + n_B C_{V,m}(B)}{n_B R} \\ &= \frac{4.25 \times 24.454 + 5 \times 1.5 \times 8.3145}{5 \times 8.3145} = 4.000 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{对式 ② 积分得 } \ln \left( \frac{T_2}{T_1} \right)^k &= \ln \frac{V_1}{V_2} \\ \left( \frac{T_2}{T_1} \right)^k &= \frac{V_1}{V_2} = \frac{p_2 T_1}{p_1 T_2}, \quad \left( \frac{T_2}{T_1} \right)^{k+1} = \frac{p_2}{p_1} \end{aligned}$$

系统终态温度

$$T_2 = \left( \frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{1}{k+1}} T_1 = \left( \frac{50}{200} \right)^{\frac{1}{4+1}} \times 400 \text{ K} = 303.14 \text{ K}$$

由式①可得

$$\begin{aligned} \delta W_B &= -p dV = n_A C_{p,m}(A) dT + n_B C_{V,m}(B) dT \\ W_B &= n_A C_{p,m}(A) (T_2 - T_1) + n_B C_{V,m}(B) (T_2 - T_1) \\ &= [n_A C_{p,m}(A) + n_B C_{V,m}(B)] (T_2 - T_1) \\ &= [4.25 \times 24.454 + 5 \times 8.3145 \times (303.14 - 400)] \text{ J} \\ &= -16.11 \text{ kJ} \\ \Delta U_B &= n_B C_{V,m}(B) (T_2 - T_1) \\ &= \left[ 5 \times \frac{3}{2} \times 8.3145 \times (303.14 - 400) \right] \text{ J} = -6.04 \text{ kJ} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 Q_B &= \Delta U_B - W_B = [-6.04 - (-16.11)] \text{ kJ} = 10.07 \text{ kJ} \\
 \Delta H_B &= \Delta(U_B + pV) = \Delta U_B + (p_2 V_2 - p_1 V_1) \\
 &= \Delta U_B + n_B R(T_2 - T_1) \\
 &= [-6040 + 5 \times 8.3145 \times (303.14 - 400)] \text{ J} \\
 &= -10.07 \text{ kJ}
 \end{aligned}$$

**【2. 27】** 已知水( $\text{H}_2\text{O}, \text{l}$ )在100 °C时的饱和蒸气压  $p^s = 101.325 \text{ kPa}$ , 在此温度、压力下水的摩尔蒸发焓  $\Delta_{\text{vap}} H_m = 40.668 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。求在100 °C、101.325 kPa 下使1 kg 水蒸气全部凝结成液体水时的  $Q, W, \Delta U, \Delta H$ 。设水蒸气适用理想气体状态方程式。

解  $M(\text{H}_2\text{O}) = 18.02 \times 10^{-3} \text{ kg}$

$$n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m}{M(\text{H}_2\text{O})} = \frac{1}{18.02 \times 10^{-3}} \text{ mol} = 55.49 \text{ mol}$$

题设过程为恒压过程,

$$\begin{aligned}
 Q &= \Delta H = -n(\text{H}_2\text{O})\Delta_{\text{vap}} H_m \\
 &= -(55.49 \times 40.668) \text{ kJ} = -2256.67 \text{ kJ} \\
 W &= -p(V_{\text{终}} - V_{\text{初}}) \approx pV_{\text{初}} = n(\text{H}_2\text{O})RT \\
 &= (55.49 \times 8.3145 \times 373.15) \text{ J} = 172.16 \text{ kJ} \\
 \Delta U &= Q + W = (-2256.67 + 172.16) \text{ kJ} \\
 &= -2084.51 \text{ kJ}
 \end{aligned}$$

**【2. 28】** 已知100 kPa 下冰的熔点为0 °C, 此时冰的比熔化焓  $\Delta_{\text{fus}} h = 333.3 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ 。水的平均比定压热容  $\bar{c}_p = 4.184 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。求在绝热容器内向1 kg 50 °C的水中投入0.1 kg、0 °C的冰后, 系统末态的温度。计算时不考虑容器的热容。

解 这是一个绝热恒压过程。50 °C的水降温放出的热量使冰熔化并升温到终态温度。

$$\begin{aligned}
 \Delta H &= m(\text{冰})\Delta_{\text{fus}} h + m(\text{冰})\bar{c}_p(\text{水})(t/^\circ\text{C} - 0) \\
 &\quad + m(\text{水})\bar{c}_p(\text{水})(t/^\circ\text{C} - 50) \\
 &= 0
 \end{aligned}$$

所以

$$\begin{aligned}
 t &= \frac{50m(\text{水})\bar{c}_p(\text{水}) - m(\text{冰})\Delta_{\text{fus}}h}{[m(\text{冰}) + m(\text{水})]\bar{c}_p(\text{水})} \\
 &= \frac{50 \times 1000 \times 4.184 - 100 \times 333.3}{(100 + 1000) \times 4.184} \text{ } ^\circ\text{C} = 38.21 \text{ } ^\circ\text{C}
 \end{aligned}$$

**【2.29】** 已知100 kPa 下冰的熔点为0 °C,此时冰的比熔化焓  $\Delta_{\text{fus}}h = 333.3 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ 。水和冰的平均比定压热容  $\bar{c}_p$  分别为  $4.184 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  及  $2.000 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。今在绝热容器内向1 kg、50 °C 的水中投入0.8 kg 温度-20 °C 的冰。求:

- (1) 末态的温度;
- (2) 末态水和冰的质量。

解 (1) 这是一个绝热恒压过程。

50 °C 的水降温到0 °C,放出的热量为

$$\begin{aligned}
 Q(\text{水}) &= m(\text{水})\bar{c}_p(\text{水})(50 \text{ } ^\circ\text{C} - 0 \text{ } ^\circ\text{C}) \\
 &= (1000 \times 4.184 \times 50) \text{ J} = 209.2 \text{ kJ}
 \end{aligned}$$

-20 °C 的冰升温到0 °C,所需热量为

$$\begin{aligned}
 Q(\text{冰}) &= m(\text{冰})\bar{c}_p(\text{冰})[0 \text{ } ^\circ\text{C} - (-20 \text{ } ^\circ\text{C})] \\
 &= (800 \times 2.000 \times 20) \text{ J} = 32.00 \text{ kJ}
 \end{aligned}$$

若冰全部熔化,所需热量为

$$Q_{\text{fus}}(\text{冰}) = m(\text{冰})\Delta_{\text{fus}}h = (800 \times 333.3) \text{ J} = 266.64 \text{ kJ}$$

因为  $Q(\text{冰}) < Q(\text{水}) < Q(\text{冰}) + Q_{\text{fus}}(\text{冰})$ , 即1 kg 50 °C 的水降温到0 °C,放出的热量足以使0.8 kg、-20 °C 的冰升温到0 °C,但不可能将0.8 kg 冰全部熔化。所以终态时是冰水混合物,温度为0 °C。

(2) 设有  $x$  冰熔化,则

$$\begin{aligned}
 &m(\text{水})\bar{c}_p(\text{水})[50 \text{ } ^\circ\text{C} - 0 \text{ } ^\circ\text{C}] \\
 &= m(\text{冰})\bar{c}_p(\text{冰})[0 \text{ } ^\circ\text{C} - (-20 \text{ } ^\circ\text{C})] + x\Delta_{\text{fus}}h \\
 &(1000 \times 4.184 \times 50) \text{ J} \\
 &= (800 \times 2.000 \times 20) \text{ J} + (x \times 333.3 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1})
 \end{aligned}$$

熔化冰的质量

$$x = 531.65 \text{ g}$$

末态冰的质量

$$m(\text{冰, 末态}) = (800 - 531.65) \text{ g} = 268.35 \text{ g}$$

末态水的质量

$$m(\text{水, 末态}) = (1000 + 531.65) \text{ g} = 1531.65 \text{ g}$$

**【2.30】** 蒸气锅炉中连续不断地注入  $20^\circ\text{C}$  的水, 将其加热并蒸发成  $180^\circ\text{C}$ 、饱和蒸气压为  $1.003 \text{ MPa}$  的水蒸气。求每生产  $1 \text{ kg}$  水蒸气所需要的热量。已知: 水 ( $\text{H}_2\text{O}, \text{l}$ ) 在  $100^\circ\text{C}$  的摩尔蒸发焓  $\Delta_{\text{vap}} H_{\text{m}} = 40.668 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 水的平均摩尔定压热容  $\bar{C}_{p, \text{m}} = 75.32 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ , 水蒸气 ( $\text{H}_2\text{O}, \text{g}$ ) 的摩尔定压热容与温度的函数关系见教材附录。

解 题设过程可由图 2.7 所设步骤完成。

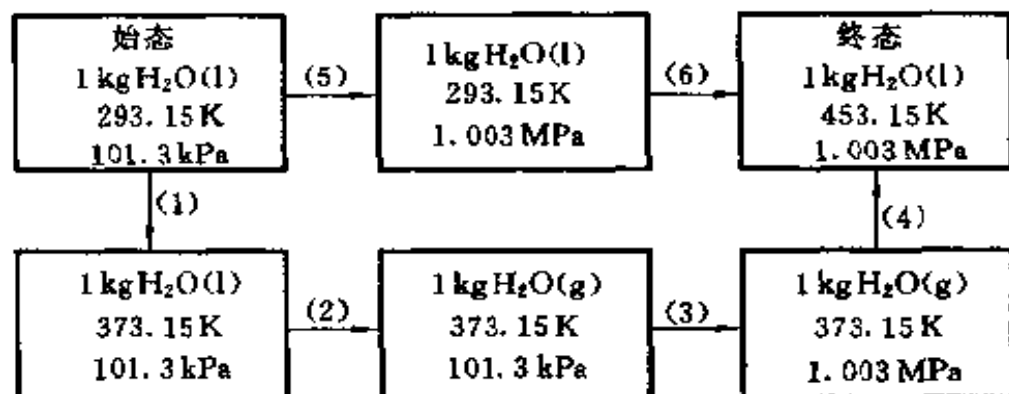


图 2.7

$$1 \text{ kg 水物质的量} \quad n = \frac{1000}{18.02} \text{ mol} = 55.49 \text{ mol}$$

过程(1)是液态水的恒压升温过程, 则

$$\begin{aligned} \Delta H_1 &= n \int_{T_1}^{T_2} \bar{C}_{p, \text{m}} dT = [55.49 \times 75.32 \times (373.15 - 293.15)] \text{ J} \\ &= 334.48 \text{ kJ} \end{aligned}$$

过程(2)是水在恒温恒压条件下的可逆相变, 则

$$\begin{aligned} \Delta H_2 &= n \Delta_{\text{vap}} H_{\text{m}} = (55.49 \times 40.668) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 2256.83 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

过程(3)是水蒸气恒温升压过程,假定水蒸气是理想气体,则

$$\Delta H_3 = 0$$

过程(4)是水蒸气恒压升温过程,则

$$C_{p,m}(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = [29.16 + 1.449 \times 10^{-2}(T/\text{K}) - 2.022 \times 10^{-6}(T/\text{K})^2] \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \Delta H_4 &= n \int_{T_2}^{T_3} C_{p,m}(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) dT \\ &= 55.49 \times \left[ 29.16 \times (453.15 - 373.15) \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{2} \times 1.449 \times 10^{-2} \times (453.15^2 - 373.15^2) \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{3} \times 2.022 \times 10^{-6} (453.15^3 - 373.15^3) \right] \text{J} \\ &= 154.49 \text{ kJ} \end{aligned}$$

过程(5)是液态水的恒温升压过程,可以忽略压力变化对液态物质的焓变影响,过程(6)是恒压过程。所以生产1 kg 水蒸气所需要的热量为

$$\begin{aligned} Q &\approx \Delta H_5 + \Delta H_6 = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 \\ &= (334.48 + 2256.83 + 0 + 154.49) \text{ kJ} = 2745.8 \text{ kJ} \end{aligned}$$

**【2.31】** 在101.325 kPa下,冰( $\text{H}_2\text{O}, \text{s}$ )的熔点为0℃,在此条件下冰的摩尔熔化焓  $\Delta_{\text{fus}} H_{\text{m}} = 6.012 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。已知在-10~0℃范围内过冷水( $\text{H}_2\text{O}, \text{l}$ )和冰的摩尔定压热容分别为  $C_{p,m}(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 76.28 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  和  $C_{p,m}(\text{H}_2\text{O}, \text{s}) = 37.20 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。求在常压及-10℃下过冷水结冰的摩尔凝固焓。

**解** 在101.325 kPa下水的凝固点是0℃,因此-10℃的过冷水结冰是一个不可逆过程,设计如图2.8所示的可逆途径来计算-10℃时冰的摩尔凝固焓。

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{m},1} &= \int_{T_1}^{T_2} C_{p,m}(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) dT \\ &= [76.28 \times (273.15 - 263.15)] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

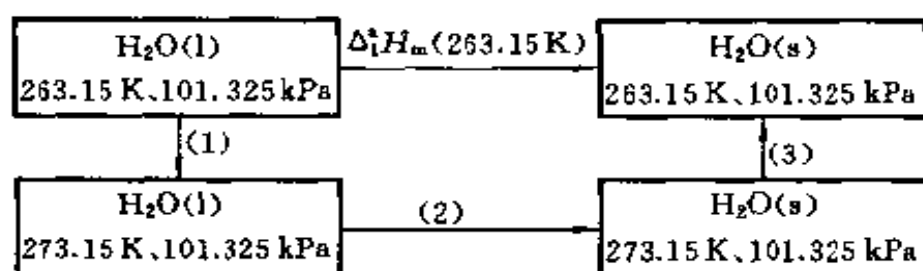


图 2.8

$$= 762.8 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{m,2} = -\Delta_{\text{fus}}H_m = -6012 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{m,3} = \int_{T_1}^{T_2} C_{p,m}(\text{H}_2\text{O}, \text{s}) dT$$

$$= [37.20 \times (263.15 - 273.15)] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= -372.0 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

在 101.325 kPa 及  $-10^\circ\text{C}$  下过冷水结冰的摩尔凝固焓为

$$\begin{aligned} \Delta_1 H_m(263.15 \text{ K}) &= \Delta H_{m,1} + \Delta H_{m,2} + \Delta H_{m,3} \\ &= (762.8 - 6012 - 372.0) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -5.621 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

**【2.32】** 已知水( $\text{H}_2\text{O}, \text{l}$ )在  $100^\circ\text{C}$  的摩尔蒸发焓  $\Delta_{\text{vap}}H_m = 40.668 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。水和水蒸气在  $25 \sim 100^\circ\text{C}$  间的平均摩尔定压热容分别为  $\bar{C}_{p,m}(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 75.75 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  和  $\bar{C}_{p,m}(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = 33.76 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。求在  $25^\circ\text{C}$  时水的摩尔蒸发焓。

**解** 在 101.325 kPa 下水的沸点是  $100^\circ\text{C}$ 。在  $25^\circ\text{C}$  下水的蒸发是一个不可逆过程,设计如图 2.9 所示的可逆途径来计算  $25^\circ\text{C}$  时水的摩尔蒸发焓。

$$\begin{aligned} \Delta H_{m,1} &= \int_{T_1}^{T_2} \bar{C}_{p,m}(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) dT \\ &= [75.75 \times (373.15 - 298.15)] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 5.681 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\Delta H_{m,2} = \Delta_{\text{vap}}H_m = 40.668 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned}
 \Delta H_{m,3} &= \int_{T_1}^{T_2} \bar{C}_{p,m}(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) dT \\
 &= [33.76 \times (298.15 - 373.15)] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \\
 &= -2.532 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

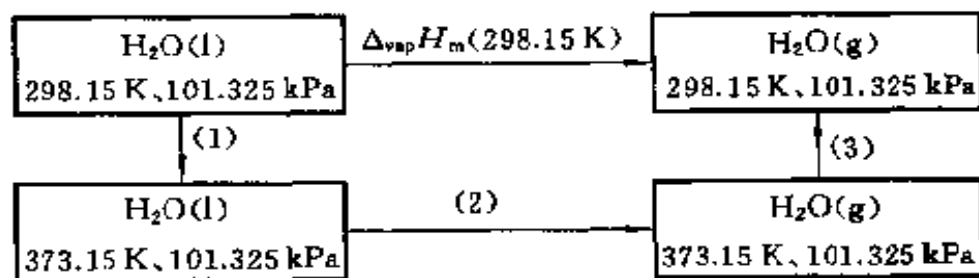


图 2.9

在 101.325 kPa 及 25 °C 时水的摩尔蒸发焓为

$$\begin{aligned}
 \Delta_{\text{vap}}H_m(298.15 \text{ K}) &= \Delta H_{m,1} + \Delta H_{m,2} + \Delta H_{m,3} \\
 &= (5.681 + 40.668 - 2.532) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \\
 &= 43.817 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

**【2.33】** 在 25 °C 下, 密闭恒容的容器中有 10 g 固体萘  $\text{C}_{10}\text{H}_8(\text{s})$  在过量的  $\text{O}_2(\text{g})$  中完全燃烧成  $\text{CO}_2(\text{g})$  和  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 。过程放热 401.727 kJ。求:

(1)  $\text{C}_{10}\text{H}_8(\text{s}) + 12\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 10\text{CO}_2(\text{g}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  的反应进度;

(2)  $\text{C}_{10}\text{H}_8(\text{s})$  的  $\Delta_c U_m^\ominus$ ;

(3)  $\text{C}_{10}\text{H}_8(\text{s})$  的  $\Delta_c H_m^\ominus$ ;

**解** (1) 萘在过量的氧中完全燃烧, 萘的物质的量为

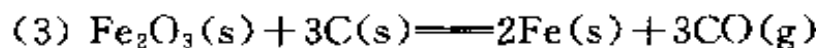
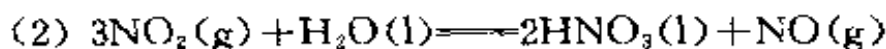
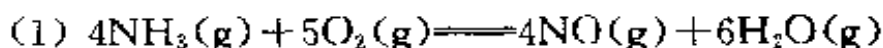
$$n(\text{C}_{10}\text{H}_8) = \frac{m}{M(\text{C}_{10}\text{H}_8)} = \frac{10}{128.17} \text{ mol} = 0.078019 \text{ mol}$$

$$\xi = \frac{\Delta n(\text{C}_{10}\text{H}_8)}{\nu(\text{C}_{10}\text{H}_8)} = \frac{-0.078019}{-1} \text{ mol} = 0.078019 \text{ mol}$$

$$\begin{aligned}
 (2) \Delta_c U_m^\ominus &= \frac{\Delta U^\ominus}{\xi} = \frac{Q_v}{\xi} = \frac{-401.727}{0.078019} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\
 &= -5149.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 (3) \Delta_c H_m^\ominus &= \Delta_c U_m^\ominus + \sum_{B(g)} \nu_{B(g)} RT \\
 &= [-5149.1 \times 10^3 + (10 - 12) \times 8.3145 \\
 &\quad \times 298.15] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \\
 &= -5154.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

【2.34】 应用教材附录中有关物质在 25 °C 的标准摩尔生成焓的数据, 计算下列反应在 25 °C 时的  $\Delta_r H_m^\ominus$  及  $\Delta_r U_m^\ominus$ 。



解 (1) 由教材附录查出各物质标准摩尔生成焓数据:

$$\Delta_f H_m^\ominus(\text{NH}_3, \text{g}) = -46.11 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H_m^\ominus(\text{O}_2, \text{g}) = 0$$

$$\Delta_f H_m^\ominus(\text{NO}, \text{g}) = 90.25 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = -241.818 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned}
 \text{则 } \Delta_r H_m^\ominus &= [4\Delta_f H_m^\ominus(\text{NO}, \text{g}) + 6\Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{g})] \\
 &\quad - [4\Delta_f H_m^\ominus(\text{NH}_3, \text{g}) + 5\Delta_f H_m^\ominus(\text{O}_2, \text{g})] \\
 &= [4 \times 90.25 + 6 \times (-241.818) \\
 &\quad - 4 \times (-46.11)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\
 &= -905.47 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \Delta_r U_m^\ominus &= \Delta_r H_m^\ominus - \sum_{B(g)} \nu_{B(g)} RT \\
 &= [-905.47 \times 10^3 - (4 + 6 - 4 - 5) \\
 &\quad \times 8.3145 \times 298.15] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \\
 &= -907.95 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

(2) 由教材附录查出各物质标准摩尔生成焓数据:

$$\Delta_f H_m^\ominus(\text{NO}_2, \text{g}) = 33.18 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -285.83 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$\Delta_f H_m^\ominus(\text{HNO}_3, \text{l}) = -174.10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H_m^\ominus(\text{NO}, \text{g}) = 90.25 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

则

$$\begin{aligned} \Delta_r H_m^\ominus &= [2\Delta_f H_m^\ominus(\text{HNO}_3, \text{l}) + \Delta_f H_m^\ominus(\text{NO}, \text{g})] \\ &\quad - [3\Delta_f H_m^\ominus(\text{NO}_2, \text{g}) + \Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l})] \\ &= \{[2 \times (-174.10) + 90.25] \\ &\quad - [3 \times 33.18 + (-285.83)]\} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -71.66 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r U_m^\ominus &= \Delta_r H_m^\ominus - \sum_{\text{B(g)}} \nu_{\text{B(g)}} RT \\ &= [-71.66 \times 10^3 - (1-3) \times 8.3145 \times 298.15] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -66.70 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

(3) 由教材附录查出各物质标准摩尔生成焓数据:

$$\Delta_f H_m^\ominus(\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{s}) = -824.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

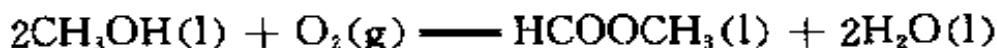
$$\Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}, \text{g}) = -110.525 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

则

$$\begin{aligned} \Delta_r H_m^\ominus &= 3\Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}, \text{g}) - \Delta_f H_m^\ominus(\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{s}) \\ &= [3 \times (-110.525) - (-824.2)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 492.63 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r U_m^\ominus &= \Delta_r H_m^\ominus - \sum_{\text{B(g)}} \nu_{\text{B(g)}} RT \\ &= (492.63 \times 10^3 - 3 \times 8.3145 \times 298.15) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 485.19 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

**【2.35】** 应用教材附录中有关物质的热化学数据, 计算 25 °C 时反应



的标准摩尔反应焓, 要求:

(1) 应用 25 °C 的标准摩尔生成焓数据;  $\Delta_f H_m^\ominus(\text{HCOOCH}_3, \text{l}) = -379.07 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(2) 应用 25 °C 的标准摩尔燃烧焓数据。

**解** (1) 由教材附录查出各物质标准摩尔生成焓数据:

$$\Delta_f H_m^\ominus(\text{CH}_3\text{OH}, \text{l}) = -238.66 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1},$$

$$\Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -285.830 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H_m^\ominus(\text{HCOOCH}_3, \text{l}) = -379.07 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

则 
$$\begin{aligned} \Delta_r H_m^\ominus &= \Delta_f H_m^\ominus(\text{HCOOCH}_3, \text{l}) \\ &\quad + 2\Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - 2\Delta_f H_m^\ominus(\text{CH}_3\text{OH}, \text{l}) \\ &= [(-379.07) + 2 \times (-285.83) \\ &\quad - 2 \times (-238.66)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -473.41 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

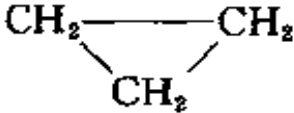
(2) 由教材附录查出各物质标准摩尔燃烧焓数据:

$$\Delta_c H_m^\ominus(\text{CH}_3\text{OH}, \text{l}) = -726.51 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_c H_m^\ominus(\text{HCOOCH}_3, \text{l}) = -979.54 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

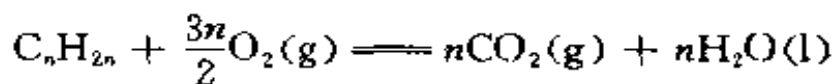
则 
$$\begin{aligned} \Delta_r H_m^\ominus &= 2\Delta_c H_m^\ominus(\text{CH}_3\text{OH}, \text{l}) - \Delta_c H_m^\ominus(\text{HCOOCH}_3, \text{l}) \\ &= [2 \times (-726.51) - (-979.5)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -473.52 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

**【2.36】** (1) 写出同一温度下, 一定聚集状态分子式为  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$  的物质的  $\Delta_f H_m^\ominus$  与其  $\Delta_c H_m^\ominus$  之间的关系式;

(2) 若 25 °C 下, 环丙烷  (g) 的  $\Delta_c H_m^\ominus =$

$-2091.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。求该温度下气态环丙烷的  $\Delta_f H_m^\ominus$ 。

解 (1)  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$  的燃烧反应为



反应焓用生成焓表示为

$$\Delta_r H_m^\ominus = n\Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}_2, \text{g}) + n\Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - \Delta_f H_m^\ominus(\text{C}_n\text{H}_{2n})$$

反应焓用燃烧焓表示为

$$\Delta_r H_m^\ominus = \Delta_c H_m^\ominus(\text{C}_n\text{H}_{2n})$$

所以 
$$\Delta_f H_m^\ominus(\text{C}_n\text{H}_{2n}) + \Delta_c H_m^\ominus(\text{C}_n\text{H}_{2n})$$

$$= n[\Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}_2, \text{g}) + \Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l})]$$

(2) 由教材附录查出:

$$\Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -285.830 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}_2, \text{g}) = -393.509 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

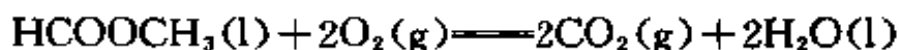
则

$$\begin{aligned} & \Delta_f H_m^\ominus(\text{C}_3\text{H}_6) \\ &= n[\Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}_2, \text{g}) + \Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l})] - \Delta_c H_m^\ominus(\text{C}_3\text{H}_6) \\ &= [3 \times (-393.509 - 285.83) - (-2091.5)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 53.48 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

【2.37】 已知 25 °C 甲酸甲酯( $\text{HCOOCH}_3, \text{l}$ )的标准摩尔燃烧焓  $\Delta_c H_m^\ominus$  为  $-979.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 甲酸( $\text{HCOOH}, \text{l}$ )、甲醇( $\text{CH}_3\text{OH}, \text{l}$ )、水( $\text{H}_2\text{O}, \text{l}$ )及二氧化碳( $\text{CO}_2, \text{g}$ )的标准摩尔生成焓  $\Delta_f H_m^\ominus$  分别为  $-424.72 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $-238.66 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $-285.83 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  及  $-393.509 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。应用这些数据求 25 °C 时下列反应的标准摩尔反应焓。



解 甲酸甲酯的燃烧反应为



由燃烧焓求反应焓:

$$\Delta_r H_m^\ominus = \Delta_c H_m^\ominus(\text{HCOOCH}_3, \text{l})$$

由生成焓求反应焓:

$$\Delta_r H_m^\ominus = 2\Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}_2, \text{g}) + 2\Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - \Delta_f H_m^\ominus(\text{HCOOCH}_3)$$

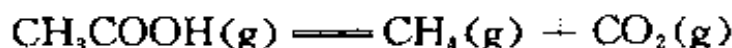
所以甲酸甲酯( $\text{HCOOCH}_3, \text{l}$ )的标准摩尔生成焓为

$$\begin{aligned} & \Delta_f H_m^\ominus(\text{HCOOCH}_3) \\ &= 2\Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}_2, \text{g}) + 2\Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - \Delta_c H_m^\ominus(\text{HCOOCH}_3, \text{l}) \\ &= [2 \times (-393.509) + 2 \times (-285.83) - (-979.5)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -379.178 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

题设反应的反应焓为

$$\begin{aligned}\Delta_r H_m^\ominus &= \Delta_f H_m^\ominus(\text{HCOOCH}_3) + \Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) \\ &\quad - \Delta_f H_m^\ominus(\text{HCOOH}, \text{l}) - \Delta_f H_m^\ominus(\text{CH}_3\text{OH}, \text{l}) \\ &= [-379.178 - 285.83 - (-424.72) \\ &\quad - (-238.66)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -1.628 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

**【2. 38】** 已知  $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{g})$ ,  $\text{CH}_4(\text{g})$  和  $\text{CO}_2(\text{g})$  的平均摩尔定压热容  $\bar{C}_{p,m}$  分别为  $52.3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ,  $37.7 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  和  $31.4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。试由教材附录中各化合物的标准摩尔生成焓计算 1000 K 时下列反应的  $\Delta_r H_m^\ominus$ 。



解 由教材附录查出 298.15 K 时  $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{g})$ ,  $\text{CH}_4(\text{g})$  和  $\text{CO}_2(\text{g})$  的标准摩尔生成焓分别为  $-432.25 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $-74.81 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  及  $-393.509 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

298.15 K 时反应焓

$$\begin{aligned}\Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K}) &= \Delta_f H_m^\ominus(\text{CH}_4, \text{g}) + \Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}_2, \text{g}) - \Delta_f H_m^\ominus(\text{CH}_3\text{COOH}, \text{g}) \\ &= [-74.81 - 393.509 - (-432.25)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -36.069 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

生成物与反应物的热容差:

$$\begin{aligned}\Delta \bar{C}_{p,m} &= \bar{C}_{p,m}(\text{CH}_4, \text{g}) + \bar{C}_{p,m}(\text{CO}_2, \text{g}) - \bar{C}_{p,m}(\text{CH}_3\text{COOH}, \text{g}) \\ &= (37.7 + 31.4 - 52.3) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 16.8 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r H_m^\ominus(1000 \text{ K}) &= \Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K}) + \Delta \bar{C}_{p,m}(1000 \text{ K} - 298.15 \text{ K}) \\ &= [-36.069 \times 10^3 + 16.8 \times (1000 - 298.15)] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -24.28 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

**【2. 39】** 对于化学反应



应用教材附录中各种物质在 25 °C 时标准摩尔生成焓数据及摩尔定压热容与温度的函数关系式,

(1) 将  $\Delta_r H_m^\ominus(T)$  表示成温度的函数关系式;

(2) 求该反应在 1000 K 时的  $\Delta_r H_m^\ominus$ 。

解 (1) 由教材附录中查出各种物质在 25 °C 时标准摩尔生成焓及摩尔定压热容  $C_{p,m} = a + bT + cT^2$  的系数如表 2.1 所示。

表 2.1

	$\frac{\Delta_f H_m^\ominus}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{a}{\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}$	$\frac{b \times 10^3}{\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}}$	$\frac{c \times 10^6}{\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-3}}$
CH <sub>4</sub> (g)	-74.81	14.15	75.496	-17.99
H <sub>2</sub> O(g)	-241.818	29.16	14.49	-2.022
CO(g)	-110.525	26.537	7.6831	-1.172
H <sub>2</sub> (g)	0	26.88	4.347	-0.3265

基尔霍夫方程不定积分形式:

$$\Delta_r H_m^\ominus(T) = \int \Delta C_{p,m} dT + H_0 = \Delta a T + \frac{1}{2} \Delta b T^2 + \frac{1}{3} \Delta c T^3 + H_0$$

式中  $\Delta C_{p,m} = \sum_B \nu_B C_{p,m}(B), \quad \Delta a = \sum_B \nu_B a(B)$

$$\Delta b = \sum_B \nu_B b(B), \quad \Delta c = \sum_B \nu_B c(B)$$

计算  $\Delta a, \Delta b, \Delta c$ :

$$\begin{aligned} \Delta a &= (26.537 + 3 \times 26.88 - 14.15 - 29.16) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 63.867 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta b &= (7.6831 + 3 \times 4.347 - 75.496 - 14.49) \\ &\quad \times 10^{-3} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-2} \end{aligned}$$

$$= -69.262 \times 10^{-3} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$$

$$\begin{aligned} \Delta c &= (-1.172 - 3 \times 0.3265 + 17.99 + 2.022) \\ &\quad \times 10^{-6} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-3} \end{aligned}$$

$$= 17.8605 \times 10^{-6} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-3}$$

题设反应在 298.15 K 时反应焓:

$$\begin{aligned}\Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K}) &= \Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}, \text{g}) + \Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2, \text{g}) \\ &\quad - \Delta_f H_m^\ominus(\text{CH}_4, \text{g}) - \Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) \\ &= [-110.525 + 0 - (-74.81) \\ &\quad - (-241.818)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 206.103 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

将  $\Delta a$ 、 $\Delta b$ 、 $\Delta c$ 、 $T = 298.15 \text{ K}$  及  $\Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K}) = 206.103 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  代入基尔霍夫方程, 即可求出积分常数  $H_0 = 189982 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 于是得到反应焓与温度的函数关系式:

$$\begin{aligned}\Delta_r H_m^\ominus(T) &= [189982 + 63.867(T/\text{K}) - 34.631 \times 10^{-3}(T/\text{K})^2 \\ &\quad + 5.9535 \times 10^{-6}(T/\text{K})^3] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

(2) 1000 K 时的反应焓

$$\begin{aligned}\Delta_r H_m^\ominus(1000 \text{ K}) &= (189982 + 63.867 \times 1000 \\ &\quad - 34.631 \times 10^{-3} \times 1000^2 \\ &\quad + 5.9535 \times 10^{-6} \times 1000^3) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 225.17 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

**【2.40】** 甲烷与过量 50% 的空气混合, 为使恒压燃烧的最高温度能达到 2000 °C, 求燃烧前混合气体应预热到多少摄氏度。物质的标准摩尔生成焓数据见教材附录。空气组成按  $y(\text{O}_2, \text{g}) = 0.21$ ,  $y(\text{N}_2, \text{g}) = 0.79$  计算。各物质的平均摩尔定压热容  $\bar{C}_{p,m}/\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  分别为:  $\text{CH}_4(\text{g})$ , 75.31;  $\text{O}_2(\text{g})$ , 33.47;  $\text{N}_2(\text{g})$ , 33.47;  $\text{CO}_2(\text{g})$ , 54.39;  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ , 41.84。

解  $\text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$

按计量方程 1 mol  $\text{CH}_4$  燃烧需 2 mol 氧, 即需要  $(2/0.21) \text{ mol}$  空气。题设与过量 50% 的空气混合, 则  $n(\text{空气}) = \left( \frac{2}{0.21} \times 1.5 \right) \text{ mol}$ 。燃烧 1 mol  $\text{CH}_4$  的反应系统中各物质的量为

$$n(\text{O}_2) = \left( \frac{2}{0.21} \times 1.5 \times 0.21 \right) \text{ mol} = 3 \text{ mol}$$

$$n(\text{N}_2) = \left( \frac{2}{0.21} \times 1.5 \times 0.79 \right) \text{ mol} = 11.2857 \text{ mol}$$

设计如图 2.10 所示的途径来计算混合气体应预热的温度。

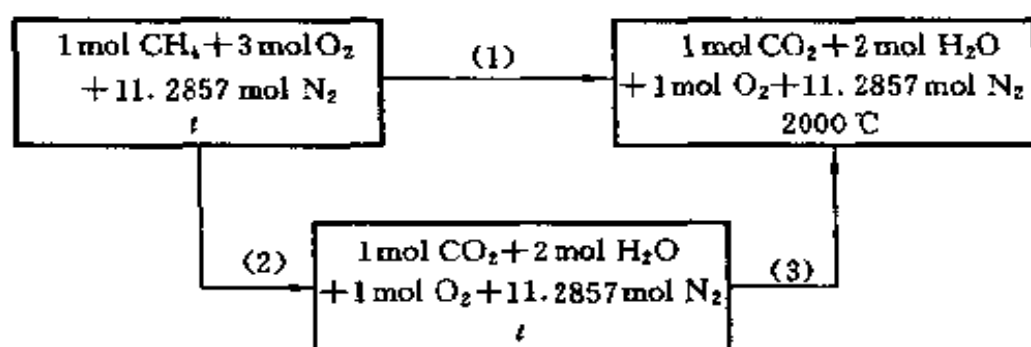


图 2.10

假定气体均为理想气体,压力对焓没有影响。

过程(1)是 1 mol 甲烷与过量 50% 的空气混合,在温度  $t$  绝热恒压燃烧,最高温度达到 2000 °C,  $\Delta_r H_1 = 0$ 。

过程(2)是 1 mol 甲烷与过量 50% 的空气混合,在温度  $t$  恒压恒温燃烧,反应焓为  $\Delta_r H_m^\ominus(t)$ 。查数据表:  $\text{CH}_4(\text{g})$ 、 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  和  $\text{CO}_2(\text{g})$  的  $\Delta_f H_m^\ominus(25\text{ °C})$  分别为 -74.81、-241.818 和 -393.509  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

$$\begin{aligned} \Delta_r H_m^\ominus(25\text{ °C}) &= \Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}_2, \text{g}) + 2\Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) \\ &\quad - \Delta_f H_m^\ominus(\text{CH}_4, \text{g}) - 2\Delta_f H_m^\ominus(\text{O}_2, \text{g}) \\ &= [-393.509 + 2 \times (-241.818) \\ &\quad - (-74.81)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -802.335 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta \bar{C}_{p,m} &= \bar{C}_{p,m}(\text{CO}_2, \text{g}) + 2\bar{C}_{p,m}(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) - \bar{C}_{p,m}(\text{CH}_4, \text{g}) \\ &\quad - 2\bar{C}_{p,m}(\text{O}_2, \text{g}) \\ &= (54.39 + 2 \times 41.84 - 75.31 - 2 \times 33.47) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= -4.18 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r H_m^\ominus(t) &= \Delta_r H_m^\ominus(25\text{ °C}) + \Delta \bar{C}_{p,m}(t - 25\text{ °C}) \\ &= [-802335 - 4.18 \times (t - 25\text{ °C})] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

过程(3)是反应产物及未参与反应的 1 mol 氧、11.2857 mol  $N_2$  由温度  $t$  升温至 2000 °C。

$$\begin{aligned}\Delta_r H_3 &= [\bar{C}_{p,m}(\text{CO}_2, \text{g}) + 2\bar{C}_{p,m}(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) + \bar{C}_{p,m}(\text{O}_2, \text{g}) \\ &\quad + 11.2857\bar{C}_{p,m}(\text{N}_2, \text{g})](2000\text{ °C} - t) \\ &= [(54.39 + 2 \times 41.84 + 33.47 + 11.2857 \\ &\quad \times 33.47) \times (2000\text{ °C} - t)] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= [549.272 \times (2000\text{ °C} - t)] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}\end{aligned}$$

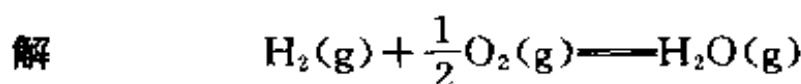
因为  $\Delta_r H_1 = \Delta_r H_m^\ominus(t) + \Delta_r H_3 = 0$

所以  $\Delta_r H_m^\ominus(t) = -\Delta_r H_3$

即  $-802335 - 4.18 \times (t - 25\text{ °C}) = -549.272 \times (2000\text{ °C} - t)$   
 $t = 535.39\text{ °C}$

燃烧前混合气体预热到 535.39 °C 时,反应放出的热量足以使系统温度升高到 2000 °C。

【2.41】 氢气与过量 50% 的空气混合物置于密闭恒容的容器中,始态温度 25 °C,压力 100 kPa。将氢气点燃,反应瞬间完成后,求系统所能达到的最高温度和最大压力。空气组成按  $y(\text{O}_2, \text{g}) = 0.21$ ,  $y(\text{N}_2, \text{g}) = 0.79$  计算。水蒸气的标准摩尔生成焓见教材附录。各气体的平均摩尔定容热容  $\bar{C}_{v,m}/\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  分别为:  $\text{O}_2(\text{g})$ , 25.1;  $\text{N}_2(\text{g})$ , 25.1;  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ , 37.66。假设气体适用理想气体状态方程。



按计量方程 1 mol  $\text{H}_2$  燃烧需 0.5 mol 氧,即需要  $(0.5/0.21)$  mol 空气。题设与过量 50% 的空气混合,则

$$n(\text{空气}) = \frac{0.5}{0.21} \times 1.5 \text{ mol}$$

燃烧 1 mol  $\text{H}_2$  的反应系统中各物质的量为

$$n(\text{O}_2) = \frac{0.5}{0.21} \times 1.5 \times 0.21 \text{ mol} = 0.75 \text{ mol}$$



$$n(\text{N}_2) = \frac{0.5}{0.21} \times 1.5 \times 0.79 \text{ mol} = 2.8214 \text{ mol}$$

设计如图 2.11 所示的途径来计算系统所能达到的最高温度。

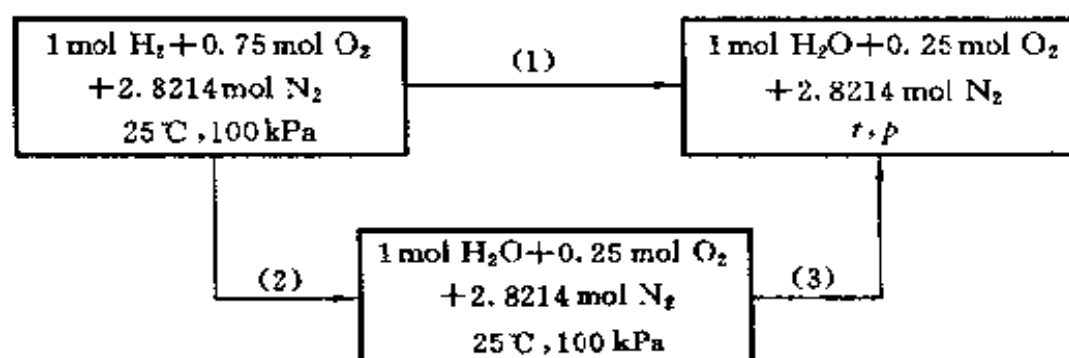


图 2.11

(1) 求系统所能达到的最高温度。

假定气体均为理想气体,压力对热力学能及焓没有影响。

过程(1)是 1 mol  $\text{H}_2$  与过量 50% 的空气混合,在 25 °C 绝热恒容燃烧,使压力升高到  $p$ ,温度升高到  $t$ 。没有非体积功,所以

$$\Delta U_1 = Q + W = 0$$

过程(2)是 1 mol  $\text{H}_2$  与过量 50% 的空气混合,在 25 °C 恒压恒温燃烧,反应焓变为  $\Delta_r H_2$ ,反应热力学能变为  $\Delta_r U_2$ 。查教材附录得

$$\Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, 298.15 \text{ K}) = -241.818 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H_2 = \Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = -241.818 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r U_2 &= \Delta_r H_2 - \sum_B \nu_{B(g)} RT \\ &= [-241.818 \times 10^3 - (1 - 1 - 0.5) \times 8.3145 \\ &\quad \times 298.15] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -240578.59 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

过程(3)是反应产物及未参与反应的 0.25 mol  $\text{O}_2$ 、2.8214 mol  $\text{N}_2$  由 25 °C 升温至  $t$ 。

$$\begin{aligned} \Delta U_3 &= [\bar{C}_{V,m}(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) + 0.25 \bar{C}_{V,m}(\text{O}_2, \text{g}) \\ &\quad + 2.8214 \bar{C}_{V,m}(\text{N}_2, \text{g})](t - 25 \text{ } ^\circ\text{C}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &= [(37.66 + 0.25 \times 25.1 + 2.8214 \times 25.1) \\
 &\quad \times (t - 25\text{ }^{\circ}\text{C})] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\
 &= [114.752 \times (t - 25\text{ }^{\circ}\text{C})] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}
 \end{aligned}$$

因为  $\Delta_r U_1 = \Delta_r U_2 + \Delta_r U_3 = 0$

所以  $\Delta_r U_2 = -\Delta_r U_3$

即  $240578.59 = 114.752 \times (t - 25\text{ }^{\circ}\text{C})$

得最高温度  $t = 2121.51\text{ }^{\circ}\text{C}$

(2) 系统所能达到的最大压力。

因是恒容反应, 反应体积不变, 所以

$$\frac{\sum_B n_B(\text{反应物})RT_1}{p_1} = \frac{\sum_B n_B(\text{产物})RT_2}{p_2}$$

$$\begin{aligned}
 \sum_B n_B(\text{反应物}) &= n(\text{H}_2) + n(\text{O}_2) + n(\text{N}_2) \\
 &= (1 + 0.75 + 2.8214) \text{ mol} = 4.5714 \text{ mol}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \sum_B n_B(\text{产物}) &= n(\text{H}_2\text{O}) + n(\text{O}_2) + n(\text{N}_2) \\
 &= (1 + 0.25 + 2.8214) \text{ mol} = 4.0714 \text{ mol}
 \end{aligned}$$

最大压力

$$\begin{aligned}
 p_2 &= \frac{\sum_B n_B(\text{产物})T_2}{\sum_B n_B(\text{反应物})T_1} p_1 \\
 &= \frac{4.0714 \times (2121.51 + 273.15)}{4.5714 \times 298.15} \times 100 \text{ kPa} \\
 &= 715.32 \text{ kPa}
 \end{aligned}$$

•【2.42】 容积恒定的带有二通活塞的真空容器置于压力恒定、温度 $T_0$ 的大气中。现将二通活塞打开, 使大气迅速进入并充满容器, 达到容器内外压力相等。求证进入容器后大气的温度 $T = \gamma T_0$ 。 $\gamma$ 为大气的热容比。推导时不考虑容器的热容, 大气按一种气体对待。

提示：全部进入容器的气体为系统，系统得到流动功。

解 假设温度为  $T_0$ ，体积为  $V_0$  的气体在大气压力  $p$  的作用下迅速进入真空容器并达到内外压力相等，此时真空容器的温度为  $T$ 。此过程如图 2.12 所示。

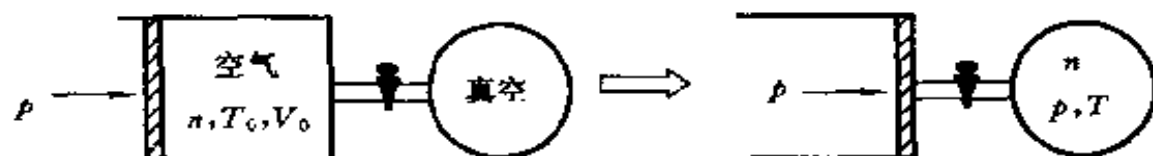


图 2.12

大气迅速进入真空容器，过程进行得很快，可视为绝热过程：  
 $Q=0, \Delta U=W$ 。

$$nC_{V,m}(T - T_0) = -p(0 - V_0)$$

将空气视为理想气体

$$pV_0 = nRT_0$$

$$nC_{V,m}(T - T_0) = nRT_0$$

$$T = \frac{T_0(C_{V,m} + R)}{C_{V,m}} = \frac{T_0 C_{p,m}}{C_{V,m}}$$

大气的热容比

$$\gamma = C_{p,m}/C_{V,m}$$

所以

$$T = \gamma T_0$$

## 第三章 热力学第二定律

---

### 基本公式

#### 1. 热机效率

$$\eta = -W/Q_1$$

式中,  $Q_1$  为从高温热源吸收的热量,  $-W$  为热机对环境所作的功。

可逆热机效率

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

式中,  $T_1$  为高温热源温度,  $T_2$  为低温热源温度。

卡诺定理

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

#### 2. 熵

$$dS = \delta Q_r/T$$

#### 3. 克劳修斯不等式

$$\Delta S \geq \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \quad \left( \begin{array}{l} > \text{不可逆} \\ = \text{可逆} \end{array} \right)$$

#### 4. 计算熵变的基本公式

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q_r}{T} = \int_1^2 \frac{dU + p dV}{T} = \int_1^2 \frac{dH - V dp}{T}$$

#### 5. 热力学第三定律

$$\lim_{T \rightarrow 0 \text{ K}} S_m^* = 0$$

#### 6. 标准摩尔反应熵

$$\Delta_r S_m^\ominus = \sum_B \nu_B S_m^\ominus(B)$$

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

## 7. 亥姆霍兹自由能

$$A = U - TS, \quad \Delta A_T = W_r, \quad \Delta A_{T,V} = W'_r$$

## 吉布斯自由能

$$G = H - TS, \quad \Delta G_{T,p} = W'_r$$

## 8. 热力学判据

$$(\Delta S)_{\text{总}} \begin{cases} > 0 & \text{不可逆} \\ = 0 & \text{可逆} \end{cases}$$

$$(\Delta A)_{T,V,W'=0} \begin{cases} < 0 & \text{自发} \\ = 0 & \text{平衡} \end{cases}$$

$$(\Delta G)_{T,p,W'=0} \begin{cases} < 0 & \text{自发} \\ = 0 & \text{平衡} \end{cases}$$

## 9. 热力学基本关系式

$$dU = TdS - pdV, \quad dH = TdS + Vdp$$

$$dA = -SdT - pdV, \quad dG = -SdT + Vdp$$

## 10. 克拉佩龙方程

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_v^s H_m}{T \Delta_v^s V_m}$$

## 克劳修斯-克拉佩龙方程

$$\frac{d \ln(p/[p])}{dT} = \frac{\Delta_v^s H_m}{RT^2}$$

式中,  $[p]$  是压力的单位。

## 11. 麦克斯韦关系式

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

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

## 12. 吉布斯自由能与温度的关系(吉布斯-亥姆霍兹方程)

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

## 习 题 解 答

【3.1】 卡诺热机在  $T_1=600\text{ K}$  的高温热源和  $T_2=300\text{ K}$  的低温热源间工作。求：

(1) 热机效率  $\eta$ ；

(2) 当向环境做功  $-W=100\text{ kJ}$  时，系统从高温热源吸收的热  $Q_1$  及向低温热源放出的热  $-Q_2$ 。

$$\text{解 (1)} \quad \eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \frac{600 - 300}{600} = 0.5$$

$$(2) \quad \eta = -\frac{W_1}{Q_1} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1}$$

$$Q_1 = -\frac{W_1}{\eta} = \frac{100}{0.5} \text{ kJ} = 200 \text{ kJ}$$

$$-Q_2 = -(\eta - 1)Q_1 = [- (0.5 - 1) \times 200] \text{ kJ} = 100 \text{ kJ}$$

系统从高温热源吸热  $200\text{ kJ}$ ，向低温热源放热  $100\text{ kJ}$ 。

【3.2】 卡诺热机在  $T_1=750\text{ K}$  的高温热源和  $T_2=300\text{ K}$  的低温热源间工作。求：

(1) 热机效率  $\eta$ ；

(2) 当从高温热源吸热  $Q_1=250\text{ kJ}$  时，系统对环境作的功  $-W$  及向低温热源放出的热  $-Q_2$ 。

$$\text{解 (1)} \quad \eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \frac{750 - 300}{750} = 0.6$$

$$(2) \quad -W_1 = \eta Q_1 = (0.6 \times 2500) \text{ kJ} = 150 \text{ kJ}$$

$$-Q_2 = -(\eta - 1)Q_1 = [- (0.6 - 1) \times 250] \text{ kJ} = 100 \text{ kJ}$$

系统对环境做功  $150\text{ kJ}$ ，向低温热源放热  $100\text{ kJ}$ 。

【3.3】 卡诺热机在  $T_1=900\text{ K}$  的高温热源和  $T_2=300\text{ K}$  的低温热源间工作。求：

(1) 热机效率  $\eta$ ；

(2) 当向低温热源放热  $-Q_2=100\text{ kJ}$  时，系统从高温热源吸

热  $Q_1$  及对环境所作的功  $-W$ 。

$$\text{解 (1)} \quad \eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \frac{900 - 300}{900} = 0.6667$$

$$(2) \quad Q_1 = \frac{Q_2}{\eta - 1} = \frac{-100}{0.6667 - 1} \text{ kJ} = 300 \text{ kJ}$$

$$-W_1 = \eta Q_1 = (0.6667 \times 300) \text{ kJ} = 200 \text{ kJ}$$

系统从高温热源吸热 300 kJ, 对环境做功 200 kJ。

**\*【3.4】** 试证明: 在高温热源和低温热源间工作的不可逆热机与卡诺热机(可逆热机)联合操作时, 若令卡诺热机得到的功  $W_r$  等于不可逆热机作出的功  $-W$ , 假设不可逆热机的热机效率  $\eta$  大于卡诺热机的热机效率  $\eta_r$ 。其结果必然是有热量从低温热源流向高温热源, 而违反热力学第二定律的克劳修斯说法。

**证** 设在高温热源  $T_1$  和低温热源  $T_2$  间有可逆热机  $r$  与不可逆热机  $ir$ 。调节两个热机, 使它们对外做功相等。

可逆热机  $r$  从高温热源吸热  $|Q_{r,1}|$ , 对外做功  $|W|$ , 效率为  $\eta_r = \frac{|W|}{|Q_{r,1}|}$ , 向低温热源放热  $|Q_{r,2}| = |Q_{r,1}| - |W|$ 。不可逆热机  $ir$  从高温热源吸热  $|Q_{ir,1}|$ , 对外做功也是  $|W|$ , 效率为  $\eta_{ir} = \frac{|W|}{|Q_{ir,1}|}$ , 向低温热源放热  $|Q_{ir,2}| = |Q_{ir,1}| - |W|$ 。

现在使不可逆热机带动可逆热机逆向操作(图 3.1)。不可逆热机  $ir$  从高温热源吸热  $|Q_{ir,1}|$ , 对可逆热机做功  $|W|$ , 向低温热源放热  $|Q_{ir,2}|$ ; 可逆热机得到功  $|W|$ , 从低温热源吸热  $|Q_{r,2}|$ , 传送到高温热源热  $|Q_{r,1}|$ 。两机组成的复合机循环工作一周后, 两机中的工作物质均恢复原状。此时,

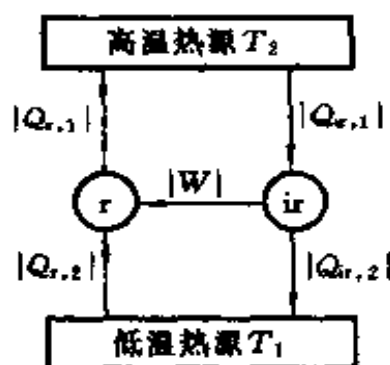


图 3.1

低温热源失去热量:

$$|Q_{r,2}| - |Q_{ir,2}| = (|Q_{r,1}| - |W|) - (|Q_{ir,1}| - |W|)$$

$$= |Q_{r,1}| - |Q_{ir,1}|$$

高温热源得到热量:

$$|Q_{r,1}| - |Q_{i,1}|$$

若不可逆热机的热机效率  $\eta_r$  大于可逆热机的热机效率  $\eta_r$ , 即  $\frac{|W|}{|Q_{r,1}|} > \frac{|W|}{|Q_{i,1}|}$ , 则  $|Q_{r,1}| > |Q_{i,1}|$  (即作同样的功, 可逆热机从高温热源吸的热大于不可逆热机从高温热源吸的热)。所以循环一周后, 系统的净变化是: 有  $|Q_{r,1}| - |Q_{i,1}|$  的热量由低温热源流到高温热源而没有发生其他变化, 因此违背克劳修斯说法。

**【3.5】** 高温热源温度  $T_1 = 600 \text{ K}$ , 低温热源温度  $T_2 = 300 \text{ K}$ , 今有  $120 \text{ kJ}$  的热直接从高温热源传给低温热源, 求此过程的  $\Delta S$ 。

**解** 高温热源直接向低温热源传热是一个不可逆过程, 可设想在高温热源  $T_1$  和低温热源  $T_2$  之间有无数个热源, 每个热源的溫度仅相差  $dT$ , 将系统逐个与每个热源接触并达到热平衡, 最终的结果是热从高温热源可逆地传到了低温热源。

$$\text{高温热源: } \Delta S_1 = \frac{-120 \times 10^3}{600} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = -200 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\text{低温热源: } \Delta S_2 = \frac{120 \times 10^3}{300} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = 400 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

整个过程的熵变:

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = (-200 + 400) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = 200 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

**【3.6】** 不同的热机工作于  $T_1 = 600 \text{ K}$  的高温热源及  $T_2 = 300 \text{ K}$  的低温热源之间。求下列三种情况下, 当热机从高温热源吸热  $Q_1 = 300 \text{ kJ}$  时, 两热源的总熵变  $\Delta S$ 。

- (1) 可逆热机效率  $\eta = 0.5$ ;
- (2) 不可逆热机效率  $\eta = 0.45$ ;
- (3) 不可逆热机效率  $\eta = 0.4$ 。

**解** 由热机效率  $\eta = 1 + \frac{Q_2}{Q_1}$ , 可得低温热源热量计算公式

$$Q_2 = (\eta - 1)Q_1$$

$$(1) \quad Q_2 = (\eta - 1)Q_1 = [(0.5 - 1) \times 300] \text{ kJ} = -150 \text{ kJ}$$



高温热源失去热  $Q_1 = -300 \text{ kJ}$ , 低温热源得到热  $Q_2 = 150 \text{ kJ}$ , 两热源的总熵变

$$\Delta S = \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = \left( -\frac{300 \times 10^3}{600} + \frac{150 \times 10^3}{300} \right) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = 0$$

$$(2) \quad Q_2 = (\eta - 1)Q_1 = [(0.45 - 1) \times 300] \text{ kJ} = -165 \text{ kJ}$$

高温热源失去热  $Q_1 = -300 \text{ kJ}$ , 低温热源得到热  $Q_2 = 165 \text{ kJ}$ , 两热源的总熵变

$$\begin{aligned} \Delta S &= \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = \left( -\frac{300 \times 10^3}{600} + \frac{165 \times 10^3}{300} \right) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 50 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

$$(3) \quad Q_2 = (\eta - 1)Q_1 = [(0.4 - 1) \times 300] \text{ kJ} = -180 \text{ kJ}$$

高温热源失去热  $Q_1 = -300 \text{ kJ}$ , 低温热源得到热  $Q_2 = 180 \text{ kJ}$ , 两热源的总熵变

$$\begin{aligned} \Delta S &= \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = \left( -\frac{300 \times 10^3}{600} + \frac{180 \times 10^3}{300} \right) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 100 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

【3.7】 已知水的比定压热容  $c_p = 4.184 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。今有  $1 \text{ kg}$ 、 $10^\circ\text{C}$  的水, 经下述三种不同过程加热成  $100^\circ\text{C}$  的水。求各过程的  $\Delta S_{\text{sys}}$ 、 $\Delta S_{\text{amb}}$  及  $\Delta S_{\text{iso}}$ 。

(1) 系统与  $100^\circ\text{C}$  热源接触;

(2) 系统先与  $55^\circ\text{C}$  热源接触至热平衡, 再与  $100^\circ\text{C}$  热源接触;

(3) 系统先后与  $40^\circ\text{C}$ 、 $70^\circ\text{C}$  的热源接触至热平衡, 再与  $100^\circ\text{C}$  热源接触。

$$\begin{aligned} \text{解} \quad (1) \quad \Delta S_{\text{sys}} &= \int_{T_1}^{T_2} \frac{mc_p}{T} dT = mc_p \ln \frac{T_2}{T_1} \\ &= \left( 1000 \times 4.184 \times \ln \frac{373.15}{283.15} \right) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 1154.8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

$$\Delta S_{\text{amb}} = \frac{Q_{\text{amb}}}{T_{\text{amb}}} = \frac{-mc_p(T_{\text{amb}} - T_1)}{T_{\text{amb}}}$$

$$= - \frac{1000 \times 4.184 \times (373.15 - 283.15)}{373.15} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$= -1009.1 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{iso}} = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{amb}} = (1154.8 - 1009.1) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$= 145.7 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

(2) 系统先与  $T_{\text{amb},1} = 55^\circ\text{C}$  热源接触至热平衡

$$\Delta S_{\text{sys},1} = \int_{T_1}^{T_{\text{amb},1}} \frac{mc_p}{T} dT = mc_p \ln \frac{T_{\text{amb},1}}{T_1}$$

$$= \left( 1000 \times 4.184 \times \ln \frac{328.15}{283.15} \right) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$= 617.1 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{amb},1} = \frac{Q_{\text{amb},1}}{T_{\text{amb},1}} = \frac{-mc_p(T_{\text{amb},1} - T_1)}{T_{\text{amb},1}}$$

$$= - \frac{1000 \times 4.184 \times (328.15 - 283.15)}{328.15} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$= -573.8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

再与  $T_{\text{amb},2} = 100^\circ\text{C}$  热源接触至热平衡

$$\Delta S_{\text{sys},2} = \int_{T_{\text{amb},1}}^{T_{\text{amb},2}} \frac{mc_p}{T} dT = mc_p \ln \frac{T_{\text{amb},2}}{T_{\text{amb},1}}$$

$$= \left( 1000 \times 4.184 \times \ln \frac{373.15}{328.15} \right) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$= 537.7 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{amb},2} = \frac{Q_{\text{amb},2}}{T_{\text{amb},2}} = \frac{-mc_p(T_{\text{amb},2} - T_{\text{amb},1})}{T_{\text{amb},2}}$$

$$= - \frac{1000 \times 4.184 \times (373.15 - 328.15)}{373.15} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$= -504.6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{sys}} = \Delta S_{\text{sys},1} + \Delta S_{\text{sys},2} = (617.1 + 537.7) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$= 1154.8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

因为系统的始、终态与(1)相同,所以熵变也相同。

$$\begin{aligned}\Delta S_{\text{amb}} &= \Delta S_{\text{amb},1} + \Delta S_{\text{amb},2} \\ &= [(-573.8) + (-504.6)] \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= -1078.4 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta S_{\text{iso}} &= \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{amb}} = (1154.8 - 1078.4) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 76.43 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}\end{aligned}$$

(3) 系统的始终态与(1)、(2)相同,所以熵变与(1)、(2)相同。

$$\Delta S_{\text{sys}} = 1154.8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\begin{aligned}\Delta S_{\text{amb},1} &= \frac{Q_{\text{amb},1}}{T_{\text{amb},1}} = \frac{-mc_p(T_{\text{amb},1} - T_1)}{T_{\text{amb},1}} \\ &= -\frac{1000 \times 4.184 \times (313.15 - 283.15)}{313.15} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= -400.8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta S_{\text{amb},2} &= \frac{Q_{\text{amb},2}}{T_{\text{amb},2}} = \frac{-mc_p(T_{\text{amb},2} - T_2)}{T_{\text{amb},2}} \\ &= -\frac{1000 \times 4.184 \times (343.15 - 313.15)}{343.15} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= -365.8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta S_{\text{amb},3} &= \frac{Q_{\text{amb},3}}{T_{\text{amb},3}} = \frac{-mc_p(T_{\text{amb},3} - T_3)}{T_{\text{amb},3}} \\ &= -\frac{1000 \times 4.184 \times (373.15 - 343.15)}{373.15} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= -336.4 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta S_{\text{amb}} &= \Delta S_{\text{amb},1} + \Delta S_{\text{amb},2} + \Delta S_{\text{amb},3} \\ &= -(400.8 + 365.8 + 336.4) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= -1103.0 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta S_{\text{iso}} &= \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{amb}} = (1154.8 - 1103.0) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 51.8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}\end{aligned}$$

**【3.8】** 已知氮( $\text{N}_2, \text{g}$ )的摩尔定压热容与温度的函数关系为

$$\begin{aligned}C_{p,m} &= [27.32 + 6.226 \times 10^{-3}(T/\text{K}) \\ &\quad - 0.9502 \times 10^{-6}(T/\text{K}^2)] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}\end{aligned}$$

将始态为 300 K、100 kPa 下 1 mol 的  $\text{N}_2(\text{g})$  置于 1000 K 的热源中，求下列两过程 (1) 经恒压过程；(2) 经恒容过程达到平衡态时的  $Q$ 、 $\Delta S$  及  $\Delta S_{\text{iso}}$ 。

解 (1) 恒压过程：

$$\begin{aligned} C_{p,m}(\text{N}_2) &= a + bT + cT^2 \\ &= [27.32 + 6.226 \times 10^{-3}(T/\text{K}) \\ &\quad - 0.9502 \times 10^{-6}(T/\text{K})^2] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} Q_p &= \int_{T_1}^{T_2} nC_{p,m} dT = n \int_{T_1}^{T_2} (a + bT + cT^2) dT \\ &= n \left[ a(T_2 - T_1) + \frac{b}{2}(T_2^2 - T_1^2) + \frac{c}{3}(T_2^3 - T_1^3) \right] \text{ J} \\ &= 1 \times \left[ 27.32 \times (1000 - 300) \right. \\ &\quad \left. + \frac{6.226 \times 10^{-3}}{2} \times (1000^2 - 300^2) \right. \\ &\quad \left. - \frac{0.9502 \times 10^{-6}}{3} \times (1000^3 - 300^3) \right] \text{ J} \\ &= 21648 \text{ J} = 21.648 \text{ kJ} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{sys}} &= \int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_{p,m}}{T} dT = n \int_{T_1}^{T_2} \frac{(a + bT + cT^2)}{T} dT \\ &= n \left[ a \ln \frac{T_2}{T_1} + b(T_2 - T_1) + \frac{c}{2}(T_2^2 - T_1^2) \right] \\ &= 1 \times \left[ 27.32 \times \ln \frac{1000}{300} + 6.226 \times 10^{-3} \times (1000 - 300) \right. \\ &\quad \left. - \frac{0.9502 \times 10^{-6}}{2} \times (1000^2 - 300^2) \right] \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 36.82 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

$$\Delta S_{\text{amb}} = \frac{Q_{\text{amb}}}{T} = \frac{-Q_p}{T} = \frac{-21648}{1000} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = -21.65 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{iso}} &= \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{amb}} = (36.82 - 21.65) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 15.17 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

(2) 设氮气为理想气体，则

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

$$= [27.32 + 6.226 \times 10^{-3}(T/K) - 0.9502 \times 10^{-6}(T/K)^2 - 8.3145] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$= [19.0055 + 6.226 \times 10^{-3}(T/K) - 0.9502 \times 10^{-6}(T/K)^2] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$= a + bT + cT^2$$

$$Q_V = \int_{T_1}^{T_2} n C_{V,m} dT = n \int_{T_1}^{T_2} (a + bT + cT^2) dT$$

$$= n \left[ a(T_2 - T_1) + \frac{b}{2}(T_2^2 - T_1^2) + \frac{c}{3}(T_2^3 - T_1^3) \right] \text{ J}$$

$$= 1 \times \left[ 19.0055 \times (1000 - 300) + \frac{6.226 \times 10^{-3}}{2} \times (1000^2 - 300^2) - \frac{0.9502 \times 10^{-6}}{3} \times (1000^3 - 300^3) \right] \text{ J}$$

$$= 15831 \text{ J} = 15.83 \text{ kJ}$$

$$\Delta S_{\text{sys}} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{n C_{V,m}}{T} dT = n \int_{T_1}^{T_2} \frac{(a + bT + cT^2)}{T} dT$$

$$= n \left[ a \ln \frac{T_2}{T_1} + b(T_2 - T_1) + \frac{c}{2}(T_2^2 - T_1^2) \right]$$

$$= 1 \times \left[ 19.0055 \times \ln \frac{1000}{300} + 6.226 \times 10^{-3} \times (1000 - 300) - \frac{0.9502 \times 10^{-6}}{2} \times (1000^2 - 300^2) \right] \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$= 26.81 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{amb}} = \frac{Q_{\text{amb}}}{T} = \frac{-Q_V}{T} = \frac{-15813}{1000} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = -15.83 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{iso}} = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{amb}} = (26.81 - 15.83) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$= 10.98 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

**【3.9】** 始态为  $T_1 = 300 \text{ K}$ 、 $p_1 = 200 \text{ kPa}$  的某双原子理想气体  $1 \text{ mol}$ ，经下列不同途径变化到  $T_2 = 300 \text{ K}$ 、 $p_2 = 100 \text{ kPa}$  的末态，求各步骤及途径的  $Q$ 、 $\Delta S$ 。

- (1) 恒温可逆膨胀;  
 (2) 先恒容冷却至使压力降至 100 kPa, 再恒压加热至  $T_2$ ;  
 (3) 先绝热可逆膨胀到使压力降至 100 kPa, 再恒压加热至  $T_2$ 。

解 (1) 理想气体恒温可逆膨胀,  $\Delta U=0, Q=-W$ 。

$$Q = \int_{V_1}^{V_2} p dV = nRT_1 \ln \frac{p_1}{p_2}$$

$$= \left( 1 \times 8.3145 \times 300 \times \ln \frac{200}{100} \right) \text{ J} = 1.729 \text{ kJ}$$

$$\Delta S = \frac{Q}{T_1} = \frac{1729}{300} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = 5.76 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

(2) 恒容冷却至使压力降至 100 kPa, 此时温度  $T$  为

$$T = \frac{p_2 T_1}{p_1} = \frac{100 \times 300}{200} \text{ K} = 150 \text{ K}$$

双原子理想气体的摩尔定容热容  $C_{V,m} = \frac{5}{2}R$ , 摩尔定压热容  $C_{p,m} = \frac{7}{2}R$ , 于是

$$Q_1 = nC_{V,m}(150 \text{ K} - 300 \text{ K})$$

$$= \left[ 1 \times \frac{5}{2} \times 8.3145 \times (150 - 300) \right] \text{ J} = -3.118 \text{ kJ}$$

$$Q_2 = nC_{p,m}(300 \text{ K} - 150 \text{ K})$$

$$= \left[ 1 \times \frac{7}{2} \times 8.3145 \times (300 - 150) \right] \text{ J} = 4.365 \text{ kJ}$$

$$Q = Q_1 + Q_2 = (-3.118 + 4.365) \text{ kJ} = 1.247 \text{ kJ}$$

$$\Delta S_1 = nC_{V,m} \ln \frac{T}{T_1} = \left( 1 \times \frac{5}{2} \times 8.3145 \times \ln \frac{150}{300} \right) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$= -14.41 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_2 = nC_{p,m} \ln \frac{T_2}{T} = \left( 1 \times \frac{7}{2} \times 8.3145 \times \ln \frac{300}{150} \right) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$= 20.17 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = (-14.41 + 20.17) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = 5.76 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

## (3) 双原子理想气体热容比

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

绝热可逆膨胀到压力为 100 kPa, 此时的温度  $T$  可由理想气体绝热可逆过程方程求出:

$$T = T_1 \left( \frac{p_1}{p_2} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = 300 \times \left( \frac{200}{100} \right)^{\frac{1-1.4}{1.4}} \text{ K} = 246.1 \text{ K}$$

$$Q_1 = 0$$

$$Q_2 = nC_{p,m}(300 \text{ K} - 246.1 \text{ K})$$

$$= \left[ 1 \times \frac{7}{2} \times 8.3145 \times (300 - 246.1) \right] \text{ J} \\ = 1.568 \text{ kJ}$$

$$Q = Q_1 + Q_2 = 1.568 \text{ kJ}$$

$$\Delta S_1 = 0 \text{ (绝热可逆膨胀)}$$

$$\Delta S_2 = nC_{p,m} \ln \frac{T_2}{T} = \left( 1 \times \frac{7}{2} \times 8.3145 \times \ln \frac{300}{246.1} \right) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \\ = 5.76 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = (0 + 5.76) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = 5.76 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

(1)、(2)、(3) 小题的始、终态都相同, 所以  $\Delta S$  也都相同。

**【3.10】** 1 mol 理想气体在  $T=300 \text{ K}$  下, 从始态 100 kPa 经下列各过程, 求  $Q$ 、 $\Delta S$  及  $\Delta S_{\text{iso}}$ 。

(1) 可逆膨胀到末态压力 50 kPa;

(2) 反抗恒定外压 50 kPa 不可逆膨胀至平衡态;

(3) 向真空自由膨胀至原体积的 2 倍。

解 (1) 理想气体恒温可逆膨胀,  $\Delta U=0$ ,  $Q=-W$ 。

$$Q = \int_{V_1}^{V_2} p dV = nRT \ln \frac{p_1}{p_2} \\ = \left( 1 \times 8.3145 \times 300 \times \ln \frac{100}{50} \right) \text{ J} \\ = 1.729 \text{ kJ}$$

$$\Delta S = \frac{Q}{T} = \frac{1729 \text{ J}}{300 \text{ K}} = 5.76 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{amb}} = \frac{Q_{\text{amb}}}{T_{\text{amb}}} = \frac{-Q}{T_{\text{amb}}} = -\frac{1729}{300} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = -5.76 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{iso}} = \Delta S + \Delta S_{\text{amb}} = (5.76 - 5.76) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = 0$$

(2) 理想气体恒温恒外压膨胀,  $\Delta U=0$ , 所以

$$\begin{aligned} Q = -W &= p_{\#}(V_2 - V_1) = p_{\#} \left( \frac{nRT}{p_2} - \frac{nRT}{p_1} \right) \\ &= \left[ 50 \times 1 \times 8.3145 \times 300 \times \left( \frac{1}{50} - \frac{1}{100} \right) \right] \text{ kJ} \\ &= 1.247 \text{ kJ} \end{aligned}$$

始态、终态与(1)相同, 所以两过程的熵变相同, 即

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

$$\Delta S_{\text{amb}} = \frac{Q_{\text{amb}}}{T_{\text{amb}}} = \frac{-Q}{T_{\text{amb}}} = -\frac{1247}{300} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = -4.16 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{iso}} = \Delta S + \Delta S_{\text{amb}} = (5.76 - 4.16) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = 1.60 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

(3) 理想气体恒温膨胀,  $\Delta U=0$ , 向真空自由膨胀,  $W=0$ , 所以  $Q=0$ 。

始态、终态与(1)相同, 两过程的熵变相同, 即

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

$$\Delta S_{\text{amb}} = \frac{Q_{\text{amb}}}{T_{\text{amb}}} = \frac{-Q}{T_{\text{amb}}} = -\frac{0}{300} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = 0$$

$$\Delta S_{\text{iso}} = \Delta S + \Delta S_{\text{amb}} = (5.76 + 0) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = 5.76 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

**【3.11】** 某双原子理想气体从  $T_1=300 \text{ K}$ 、 $p_1=100 \text{ kPa}$ 、 $V_1=100 \text{ dm}^3$  的始态, 经不同过程变化到下述状态, 求各过程的  $\Delta S$ 。

(1)  $T_2=600 \text{ K}$ ,  $V_2=50 \text{ dm}^3$

(2)  $T_2=600 \text{ K}$ ,  $p_2=50 \text{ kPa}$

(3)  $p_2=150 \text{ kPa}$ ,  $V_2=200 \text{ dm}^3$

**解** 双原子理想气体

$$C_{V,m} = \frac{5R}{2}, \quad C_{p,m} = \frac{7R}{2}$$



理想气体物质的量

$$n = \frac{p_1 V_1}{RT_1} = \frac{100 \times 10^3 \times 100 \times 10^{-3}}{8.3145 \times 300} \text{ mol} = 4.0091 \text{ mol}$$

$$\begin{aligned} (1) \Delta S &= nC_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1} \\ &= \left[ 4.0091 \times 8.3145 \times \left( \frac{5}{2} \times \ln \frac{600}{300} + \ln \frac{50}{100} \right) \right] \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 34.66 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (2) \Delta S &= nC_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1} - nR \ln \frac{p_2}{p_1} \\ &= \left[ 4.0091 \times 8.3145 \times \left( \frac{7}{2} \times \ln \frac{600}{300} - \ln \frac{50}{100} \right) \right] \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 103.97 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (3) \Delta S &= nC_{V,m} \ln \frac{p_2}{p_1} + nC_{p,m} \ln \frac{V_2}{V_1} \\ &= \left[ 4.0091 \times 8.3145 \times \left( \frac{5}{2} \times \ln \frac{150}{100} + \frac{7}{2} \ln \frac{200}{100} \right) \right] \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 114.66 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

【3.12】 2 mol 双原子理想气体从始态 300 K、50 dm<sup>3</sup>，先恒容加热至 400 K，再恒压加热至体积增大到 100 dm<sup>3</sup>。求整个过程的 Q、W、ΔU、ΔH 及 ΔS。

解 题设过程可用图 3.2 表示。

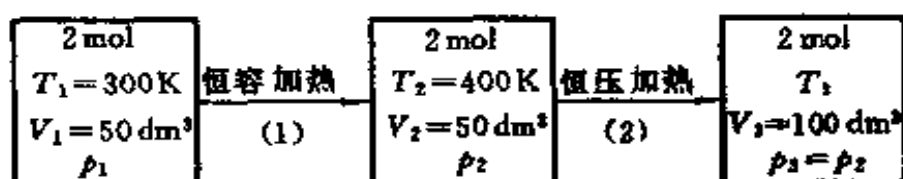


图 3.2

系统终态压力

$$p_3 = p_2 = \frac{nRT_2}{V_2} = \frac{2 \times 8.3145 \times 400}{50 \times 10^{-3}} \text{ Pa} = 133032 \text{ Pa}$$

系统终态温度

$$T_3 = \frac{p_3 V_3}{nR} = \frac{133032 \times 100 \times 10^{-3}}{2 \times 8.3145} \text{ K} = 800 \text{ K}$$

双原子理想气体

$$C_{V,m} = \frac{5R}{2}, \quad C_{p,m} = \frac{7R}{2}$$

$$\begin{aligned} Q &= \int_{T_1}^{T_2} nC_{V,m} dT + \int_{T_2}^{T_3} nC_{p,m} dT \\ &= \left\{ 2 \times 8.3145 \times \left[ \frac{5}{2} \times (400 - 300) + \frac{7}{2} \times (800 - 400) \right] \right\} \text{ J} \\ &= 27.44 \text{ kJ} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} W &= W_1 + W_2 = 0 - p_3(V_3 - V_2) \\ &= -[133032 \times (100 - 50) \times 10^{-3}] \text{ J} = -6.65 \text{ kJ} \end{aligned}$$

$$\Delta U = Q + W = (27.44 - 6.65) \text{ kJ} = 20.79 \text{ kJ}$$

$$\begin{aligned} \Delta H &= \Delta U + \Delta(pV) = \Delta U + nR\Delta T \\ &= [20790 + 2 \times 8.3145 \times (800 - 300)] \text{ J} = 29.10 \text{ kJ} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta S &= nC_{V,m} \ln \frac{T_3}{T_1} + nR \ln \frac{V_3}{V_1} \\ &= \left[ 2 \times 8.3145 \times \left( \frac{5}{2} \times \ln \frac{800}{300} + \ln \frac{100}{50} \right) \right] \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 52.30 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

**【3.13】** 4 mol 单原子理想气体从始态 750 K、150 kPa，先恒容冷却使压力降至 50 kPa，再恒温可逆压缩至 100 kPa。求整个过程的  $Q$ 、 $W$ 、 $\Delta U$ 、 $\Delta H$ 、 $\Delta S$ 。

**解** 题设过程可用图 3.3 表示。

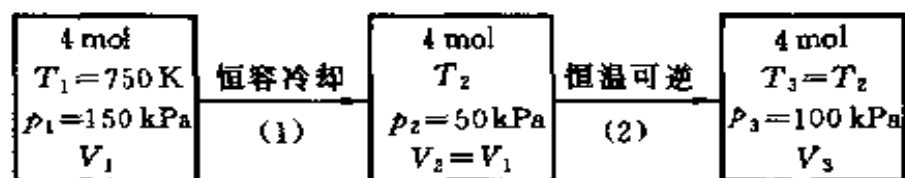


图 3.3

过程(1)是恒容过程，

$$\frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2}$$

系统终态温度

$$T_3 = T_2 = \frac{T_1 p_2}{p_1} = \frac{750 \times 50 \times 10^3}{150 \times 10^3} \text{ K} = 250 \text{ K}$$

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

$$\begin{aligned} Q_1 &= \int_{T_1}^{T_2} n C_{V,m} dT = \left[ 4 \times \frac{3}{2} \times 8.3145 \times (250 - 750) \right] \text{ J} \\ &= -24.94 \text{ kJ} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} Q_2 &= \int_{V_2}^{V_3} p dV = nRT_2 \ln \frac{p_2}{p_3} = \left( 4 \times 8.3145 \times 250 \times \ln \frac{50}{100} \right) \text{ J} \\ &= -5.76 \text{ kJ} \end{aligned}$$

$$Q = Q_1 + Q_2 = (-24.94 - 5.76) \text{ kJ} = -30.70 \text{ kJ}$$

$$\begin{aligned} W &= W_1 + W_2 = 0 - \int_{V_2}^{V_3} p dV = -nRT_2 \ln \frac{p_2}{p_3} \\ &= - \left( 4 \times 8.3145 \times 250 \times \ln \frac{50}{100} \right) \text{ J} = 5.76 \text{ kJ} \end{aligned}$$

$$\Delta U = Q + W = (-30.70 + 5.76) \text{ kJ} = -24.94 \text{ kJ}$$

$$\begin{aligned} \Delta H &= \Delta U + \Delta(pV) = \Delta U + nR\Delta T \\ &= [-24940 + 4 \times 8.3145 \times (250 - 750)] \text{ J} \\ &= -41.57 \text{ kJ} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta S &= nC_{p,m} \ln \frac{T_3}{T_1} - nR \ln \frac{p_3}{p_1} \\ &= \left[ 4 \times 8.3145 \times \left( \frac{5}{2} \times \ln \frac{250}{750} - \ln \frac{100}{150} \right) \right] \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= -77.85 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

**【3.14】** 3 mol 双原子理想气体从始态 100 kPa、75 dm<sup>3</sup>，先恒温可逆压缩使体积缩小至 50 dm<sup>3</sup>，再恒压加热至 100 dm<sup>3</sup>。求整个过程的  $Q$ 、 $W$ 、 $\Delta U$ 、 $\Delta H$ 、 $\Delta S$ 。

解 题设过程可用图 3.4 表示。

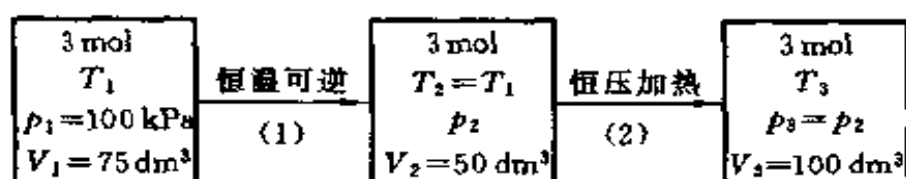


图 3.4

系统始态温度

$$T_1 = \frac{p_1 V_1}{nR} = \frac{100 \times 10^3 \times 75 \times 10^{-3}}{3 \times 8.3145} \text{ K} = 300.7 \text{ K}$$

系统终态压力

$$p_3 = p_2 = \frac{nRT_2}{V_2} = \frac{3 \times 8.3145 \times 300.7}{50 \times 10^{-3}} \text{ Pa} = 150.01 \text{ kPa}$$

系统终态温度

$$T_3 = \frac{p_3 V_3}{nR} = \frac{1.5001 \times 10^5 \times 100 \times 10^{-3}}{3 \times 8.3145} \text{ K} = 601.4 \text{ K}$$

双原子理想气体  $C_{V,m} = \frac{5R}{2}$ ,  $C_{p,m} = \frac{7R}{2}$ 

$$\begin{aligned} Q_1 &= \int_{V_1}^{V_2} p dV = nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} \\ &= \left( 3 \times 8.3145 \times 300.7 \times \ln \frac{50}{75} \right) \text{ J} = -3.04 \text{ kJ} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} Q_2 &= \int_{T_2}^{T_3} nC_{p,m} dT \\ &= \left[ 3 \times \frac{7}{2} \times 8.3145 \times (601.4 - 300.7) \right] \text{ J} = 26.25 \text{ kJ} \end{aligned}$$

$$Q = Q_1 + Q_2 = (26.25 - 3.04) \text{ kJ} = 23.21 \text{ kJ}$$

$$\begin{aligned} W_1 &= - \int_{V_1}^{V_2} p dV = - nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} \\ &= - \left( 3 \times 8.3145 \times 300.7 \times \ln \frac{50}{75} \right) \text{ J} = 3.04 \text{ kJ} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} W_2 &= - p_3 \Delta V = - p_3 (V_3 - V_2) \\ &= - [150.01 \times 10^3 \times (100 - 50) \times 10^{-3}] \text{ J} = -7.5 \text{ kJ} \end{aligned}$$

$$W = W_1 + W_2 = (3.04 - 7.5) \text{ kJ} = -4.46 \text{ kJ}$$

$$\Delta U = Q + W = (23.21 - 4.46) \text{ kJ} = 18.75 \text{ kJ}$$

$$\begin{aligned}\Delta H &= \Delta U + \Delta(pV) = \Delta U + nR\Delta T \\ &= [18750 + 3 \times 8.3145 \times (601.4 - 300.7)] \text{ J} \\ &= 26.25 \text{ kJ}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta S &= nC_{p,m} \ln \frac{T_3}{T_1} - nR \ln \frac{p_3}{p_1} \\ &= \left[ 3 \times 8.3145 \times \left( \frac{7}{2} \times \ln \frac{601.4}{300.7} - \ln \frac{150}{100} \right) \right] \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 50.40 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}\end{aligned}$$

**【3.15】** 5 mol 单原子理想气体从始态 300 K、50 kPa, 先绝热可逆压缩至 100 kPa, 再恒压冷却使体积缩小至 85 dm<sup>3</sup>, 求整个过程的  $Q$ 、 $W$ 、 $\Delta U$ 、 $\Delta H$ 、 $\Delta S$ 。

解 题设过程可用图 3.5 表示。

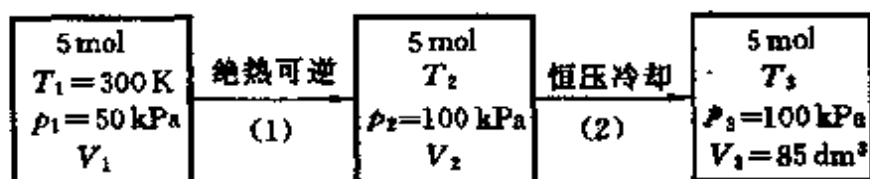


图 3.5

单原子理想气体

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

绝热可逆压缩到压力为 100 kPa 时的温度  $T_2$  可由理想气体绝热可逆过程方程求出:

$$T_2 = T_1 \left( \frac{p_1}{p_2} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = 300 \times \left( \frac{50}{100} \right)^{\frac{1-5/3}{5/3}} \text{ K} = 395.9 \text{ K}$$

$$V_2 = \frac{nRT_2}{p_2} = \frac{5 \times 8.3145 \times 395.9}{100 \times 10^3} \text{ m}^3 = 0.1646 \text{ m}^3$$

系统终态温度

$$T_3 = \frac{p_3 V_3}{nR} = \frac{100 \times 10^3 \times 85 \times 10^{-3}}{5 \times 8.3145} \text{ K} = 204.5 \text{ K}$$

$$Q_1 = 0$$

$$\begin{aligned} Q_2 &= \int_{T_2}^{T_3} nC_{p,m}dT \\ &= \left[ 5 \times \frac{5}{2} \times 8.3145 \times (204.5 - 395.9) \right] \text{ J} \\ &= -19.89 \text{ kJ} \end{aligned}$$

$$Q = Q_1 + Q_2 = (0 - 19.89) \text{ kJ} = -19.89 \text{ kJ}$$

$$\begin{aligned} W_1 &= \Delta U_1 = \int_{T_1}^{T_2} nC_{v,m}dT \\ &= \left[ 5 \times \frac{3}{2} \times 8.3145 \times (395.9 - 300) \right] \text{ J} \\ &= 5.98 \text{ kJ} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} W_2 &= -p_3\Delta V = -p_3(V_3 - V_2) \\ &= -[100 \times 10^3 \times (85 - 164.6) \times 10^{-3}] \text{ J} \\ &= 7.96 \text{ kJ} \end{aligned}$$

$$W = W_1 + W_2 = (5.98 + 7.96) \text{ kJ} = 13.94 \text{ kJ}$$

$$\Delta U = Q + W = (-19.89 + 13.94) \text{ kJ} = -5.95 \text{ kJ}$$

$$\begin{aligned} \Delta H &= \Delta U + \Delta(pV) = \Delta U + nR\Delta T \\ &= [-5950 + 5 \times 8.3145 \times (204.5 - 300)] \text{ J} \\ &= -9.92 \text{ kJ} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta S &= nC_{p,m} \ln \frac{T_3}{T_1} - nR \ln \frac{p_3}{p_1} \\ &= \left[ 5 \times 8.3145 \times \left( \frac{5}{2} \times \ln \frac{204.5}{300} - \ln \frac{100}{50} \right) \right] \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= -68.64 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

**【3.16】** 始态 300 K、1 MPa 的单原子理想气体 2 mol，反抗 0.2 MPa 的恒定外压绝热不可逆膨胀至平衡态。求过程的  $W$ 、 $\Delta U$ 、 $\Delta H$ 、 $\Delta S$ 。

$$\begin{aligned} \text{解 } W &= \Delta U = nC_{v,m}(T_2 - T_1) = 2 \text{ mol} \times \frac{3R}{2} \times (T_2 - 300 \text{ K}) \\ &= [24.9435 \times (T_2/\text{K}) - 7483.05] \text{ J} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{又 } W &= -p_{\text{外}} \Delta V = -p_{\text{外}} \left( \frac{nRT_2}{p_2} - \frac{nRT_1}{p_1} \right) \\
 &= \left[ -2 \times 8.3145 \times 0.2 \times 10^6 \times \left( \frac{T_2/\text{K}}{0.2 \times 10^6} - \frac{300}{1 \times 10^5} \right) \right] \text{ J} \\
 &= [-16.6290 \times (T_2/\text{K}) + 997.74] \text{ J}
 \end{aligned}$$

所以

$$24.9435 \times (T_2/\text{K}) - 7483.05 = -16.6290 \times (T_2/\text{K}) + 997.74$$

$$T_2 = 204.0 \text{ K}$$

$$W = (24.9435 \times 204.0 - 7483.05) \text{ J} = -2.395 \text{ kJ}$$

$$\Delta U = W = -2.395 \text{ kJ}$$

$$\begin{aligned}
 \Delta H &= nC_{p,m}(T_2 - T_1) = \left[ 2 \times \frac{5}{2} \times 8.3145 \times (204.0 - 300) \right] \text{ J} \\
 &= -3.991 \text{ kJ}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \Delta S &= nC_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1} - nR \ln \frac{p_2}{p_1} \\
 &= \left[ 2 \times 8.3145 \times \left( \frac{5}{2} \times \ln \frac{204.0}{300} - \ln \frac{0.2}{1} \right) \right] \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \\
 &= 10.73 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}
 \end{aligned}$$

•【3.17】 组成为  $y(\text{B})=0.6$  的单原子气体 A 与双原子气体 B 的理想气体混合物共 10 mol, 从始态  $T_1=300 \text{ K}$ 、 $p_1=50 \text{ kPa}$ , 绝热可逆压缩至  $p_2=200 \text{ kPa}$  的平衡态。求过程的  $W$ 、 $\Delta U$ 、 $\Delta H$ 、 $\Delta S(\text{A})$ 、 $\Delta S(\text{B})$ 。

解 单原子理想气体  $C_{v,m}(\text{A})=\frac{3R}{2}$ ,  $C_{p,m}(\text{A})=\frac{5R}{2}$ ; 双原子理想气体  $C_{v,m}(\text{B})=\frac{5R}{2}$ ,  $C_{p,m}(\text{B})=\frac{7R}{2}$ 。该混合物的平均热容为

$$\begin{aligned}
 \bar{C}_{v,m} &= C_{v,m}(\text{A})y(\text{A}) + C_{v,m}(\text{B})y(\text{B}) \\
 &= \frac{3R}{2} \times 0.4 + \frac{5R}{2} \times 0.6 = 2.1R
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \bar{C}_{p,m} &= C_{p,m}(\text{A})y(\text{A}) + C_{p,m}(\text{B})y(\text{B}) \\
 &= \frac{5R}{2} \times 0.4 + \frac{7R}{2} \times 0.6 = 3.1R
 \end{aligned}$$

$$\gamma = \frac{\bar{C}_{p,m}}{\bar{C}_{v,m}} = \frac{3.1R}{2.1R} = 1.4762$$

终态时的温度

$$T_2 = T_1 \left( \frac{p_1}{p_2} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = 300 \times \left( \frac{50}{200} \right)^{\frac{1-1.4762}{1.4762}} \text{ K} = 469.18 \text{ K}$$

$$W = \Delta U = n \bar{C}_{v,m} (T_2 - T_1)$$

$$= [10 \times 2.1 \times 8.3145 \times (469.18 - 300)] \text{ J} = 29.54 \text{ kJ}$$

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

$$= [10 \times 3.1 \times 8.3145 \times (469.18 - 300)] \text{ J} = 43.60 \text{ kJ}$$

单原子气体 A 物质的量  $n_A = 4 \text{ mol}$ , 双原子气体 B 物质的量  $n_B = 6 \text{ mol}$ 。

$$\Delta S(A) = n_A C_{p,m}(A) \ln \frac{T_2}{T_1} - n_A R \ln \frac{p_2}{p_1}$$

$$= \left[ 4 \times 8.3145 \times \left( \frac{5}{2} \times \ln \frac{469.18}{300} - \ln \frac{200}{50} \right) \right] \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$= -8.92 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S(B) = n_B C_{p,m}(B) \ln \frac{T_2}{T_1} - n_B R \ln \frac{p_2}{p_1}$$

$$= \left[ 6 \times 8.3145 \times \left( \frac{7}{2} \times \ln \frac{469.18}{300} - \ln \frac{200}{50} \right) \right] \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$= 8.92 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

**\*【3.18】** 单原子气体 A 与双原子气体 B 的理想气体混合物共 8 mol, 组成为  $y(B) = 0.25$ , 始态  $T_1 = 400 \text{ K}$ ,  $V_1 = 50 \text{ dm}^3$ 。今绝热反抗某恒定外压不可逆膨胀至末态体积  $V_2 = 250 \text{ dm}^3$  的平衡态。求过程的  $W$ 、 $\Delta U$ 、 $\Delta H$ 、 $\Delta S$ 。

**解** 单原子理想气体  $C_{v,m}(A) = \frac{3R}{2}$ ,  $C_{p,m}(A) = \frac{5R}{2}$ ; 双原子理想气体  $C_{v,m}(B) = \frac{5R}{2}$ ,  $C_{p,m}(B) = \frac{7R}{2}$ 。该混合物的平均热容为

$$\bar{C}_{v,m} = C_{v,m}(A)y(A) + C_{v,m}(B)y(B)$$



$$= \frac{3R}{2} \times 0.75 + \frac{5R}{2} \times 0.25 = 1.75R$$

$$\begin{aligned}\bar{C}_{p,m} &= C_{p,m}(A)y(A) + C_{p,m}(B)y(B) \\ &= \frac{5R}{2} \times 0.75 + \frac{7R}{2} \times 0.25 = 2.75R\end{aligned}$$

绝热过程

$$W = \Delta U = n \bar{C}_{v,m}(T_2 - T_1) = n \times 1.75R(T_2 - T_1)$$

$$\begin{aligned}\text{又 } W &= -p_{\text{外}} \Delta V = -\frac{nRT_2}{V_2}(V_2 - V_1) = -nRT_2\left(1 - \frac{V_1}{V_2}\right) \\ &= -nRT_2\left(1 - \frac{50}{250}\right) = -0.8nRT_2\end{aligned}$$

$$\text{所以 } n \times 1.75R(T_2 - T_1) = -0.8nRT_2$$

终态温度为

$$T_2 = \frac{1.75T_1}{1.75 + 0.8} = \frac{1.75 \times 400}{2.55} \text{ K} = 274.51 \text{ K}$$

$$\begin{aligned}W &= -0.8nRT_2 = -(0.8 \times 8 \times 8.3145 \times 274.51) \text{ J} \\ &= -14.61 \text{ kJ}\end{aligned}$$

$$\Delta U = W = -14.61 \text{ kJ}$$

$$\begin{aligned}\Delta H &= n \bar{C}_{p,m}(T_2 - T_1) \\ &= [8 \times 2.75 \times 8.3145 \times (274.51 - 400)] \text{ J} = -22.95 \text{ kJ}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta S &= n \bar{C}_{v,m} \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1} \\ &= \left[ 8 \times 8.3145 \times \left( 1.75 \times \ln \frac{274.51}{400} + \ln \frac{250}{50} \right) \right] \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 63.23 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}\end{aligned}$$

**【3.19】** 常压下将 100 g、27 °C 的水与 200 g、72 °C 的水在绝热容器中混合, 求最终水温  $t$  及过程的熵变  $\Delta S$ 。已知水的比定压热  $c_p = 4.184 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

**解** 设温度  $t_1$  的水质量为  $m_1$ , 温度  $t_2$  的水质量为  $m_2$ 。

这是一个绝热恒压过程

$$\Delta H = m_1 c_p (t - t_1) + m_2 c_p (t - t_2) = 0$$

由上式解得

$$t = \frac{m_1 t_1 + m_2 t_2}{m_1 + m_2} = \frac{100 \times 27 + 200 \times 72}{100 + 200} \text{ } ^\circ\text{C} = 57 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$\begin{aligned} \Delta S &= \int_{300.15 \text{ K}}^{330.15 \text{ K}} \frac{m_1 c_p}{T} dT + \int_{345.15 \text{ K}}^{330.15 \text{ K}} \frac{m_2 c_p}{T} dT \\ &= \left( 100 \times 4.184 \times \ln \frac{330.15}{300.15} \right. \\ &\quad \left. + 200 \times 4.184 \times \ln \frac{330.15}{345.15} \right) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 2.68 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

**【3. 20】** 将温度均为 300 K, 压力均为 100 kPa 的 100 dm<sup>3</sup> 的 H<sub>2</sub>(g) 与 50 dm<sup>3</sup> 的 CH<sub>4</sub>(g) 恒温恒压混合, 求过程的  $\Delta S$ 。假设 H<sub>2</sub>(g) 与 CH<sub>4</sub>(g) 均可认为是理想气体。

$$\begin{aligned} \text{解 } n(\text{H}_2) &= \frac{pV(\text{H}_2)}{RT} = \frac{100 \times 10^3 \times 100 \times 10^{-3}}{8.3145 \times 300} \text{ mol} \\ &= 4.0091 \text{ mol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} n(\text{CH}_4) &= \frac{pV(\text{CH}_4)}{RT} = \frac{100 \times 10^3 \times 50 \times 10^{-3}}{8.3145 \times 300} \text{ mol} \\ &= 2.0045 \text{ mol} \end{aligned}$$

理想气体恒温恒压混合, 终态体积

$$V = (100 + 50) \text{ dm}^3 = 150 \text{ dm}^3$$

理想气体恒温混合

$$\Delta U = 0, \quad Q_{\text{可逆}} = -W_{\text{可逆}} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\begin{aligned} \Delta S(\text{H}_2) &= \frac{Q_{\text{可逆}}}{T} = n(\text{H}_2) R \ln \frac{V}{V(\text{H}_2)} \\ &= \left( 4.0091 \times 8.3145 \times \ln \frac{150}{100} \right) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 13.516 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta S(\text{CH}_4) &= \frac{Q_{\text{可逆}}}{T} = n(\text{CH}_4) R \ln \frac{V}{V(\text{CH}_4)} \\ &= \left( 2.0045 \times 8.3145 \times \ln \frac{150}{50} \right) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

$$= 18.310 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S = \Delta S(\text{H}_2) + \Delta S(\text{CH}_4) = (13.516 + 18.310) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$= 31.826 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

因为理想气体的体积分数即摩尔分数,  $\frac{V(\text{H}_2)}{V} = y(\text{H}_2)$ ,  $\frac{V(\text{CH}_4)}{V} = y(\text{CH}_4)$ , 所以由以上计算可以看出, 理想气体恒温混合过程的熵变计算公式为  $\Delta S = -R \sum_i n_i \ln y_i$ 。

**【3.21】** 绝热恒容容器中有一绝热耐压隔板, 隔板一侧为 2 mol 的 200 K、50 dm<sup>3</sup> 的单原子理想气体 A, 另一侧为 3 mol 的 400 K、100 dm<sup>3</sup> 的双原子理想气体 B。今将容器中的绝热隔板撤去, 气体 A 与气体 B 混合达到平衡态。求过程的  $\Delta S$ 。

**解** 设系统达到平衡时温度为  $T$ 。将容器中的气体作为系统, 因为绝热,  $Q=0$ , 环境不对系统做功,  $W=0$ , 所以  $\Delta U=0$ 。

$$\Delta U = \Delta U(\text{A}) + \Delta U(\text{B})$$

$$= n_A C_{V,m}(\text{A})(T - T_A) + n_B C_{V,m}(\text{B})(T - T_B) = 0$$

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

$$\begin{aligned} T &= \frac{n_A C_{V,m}(\text{A}) T_A + n_B C_{V,m}(\text{B}) T_B}{n_A C_{V,m}(\text{A}) + n_B C_{V,m}(\text{B})} \\ &= \frac{2 \times 1.5R \times 200 + 3 \times 2.5R \times 400}{2 \times 1.5R + 3 \times 2.5R} \text{ K} \\ &= 342.86 \text{ K} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta S(\text{A}) &= n_A C_{V,m}(\text{A}) \ln \frac{T}{T_A} + n_A R \ln \frac{V_A + V_B}{V_A} \\ &= \left[ 2R \left( 1.5 \times \ln \frac{342.86}{200} + \ln \frac{150}{50} \right) \right] \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 31.71 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

$$\Delta S(\text{B}) = n_B C_{V,m}(\text{B}) \ln \frac{T}{T_B} + n_B R \ln \frac{V_A + V_B}{V_B}$$

$$= \left[ 3R \left( 2.5 \times \ln \frac{342.86}{400} + \ln \frac{150}{100} \right) \right] \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$= 0.50 \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S = \Delta S(\text{A}) + \Delta S(\text{B}) = (31.71 + 0.50) \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$= 32.21 \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

【3.22】 绝热恒容容器中有一绝热耐压隔板,隔板两侧均为  $\text{N}_2(\text{g})$ 。一侧容积为  $50 \text{ dm}^3$ ,内有  $200 \text{ K}$  的  $\text{N}_2(\text{g})$   $2 \text{ mol}$ ;另一侧容积为  $75 \text{ dm}^3$ ,内有  $500 \text{ K}$  的  $\text{N}_2(\text{g})$   $4 \text{ mol}$ 。 $\text{N}_2(\text{g})$  可认为是理想气体。今将容器中绝热隔板撤去,使系统达到平衡。求过程的  $\Delta S$ 。

解 设系统达到平衡时温度为  $T$ 。 $\text{N}_2(\text{g})$  的  $C_{p,m} = 7R/2$ 。将容器中的气体作为系统,因为绝热,  $Q = 0$ ,环境不对系统做功,  $W = 0$ ,所以  $\Delta U = 0$ 。

$$\Delta U = \Delta U_{\text{左}} + \Delta U_{\text{右}}$$

$$= n_{\text{左}} C_{V,m}(T - T_{\text{左}}) + n_{\text{右}} C_{V,m}(T - T_{\text{右}}) = 0$$

由上式解出平衡时温度

$$T = \frac{n_{\text{左}} T_{\text{左}} + n_{\text{右}} T_{\text{右}}}{n_{\text{左}} + n_{\text{右}}} = \frac{2 \times 200 + 4 \times 500}{2 + 4} \text{K} = 400 \text{K}$$

系统初始时的压力

$$p_{\text{左}} = \frac{n_{\text{左}} RT_{\text{左}}}{V_{\text{左}}} = \frac{2 \times 8.3145 \times 200}{50 \times 10^{-3}} \text{Pa} = 6.6516 \times 10^4 \text{Pa}$$

$$p_{\text{右}} = \frac{n_{\text{右}} RT_{\text{右}}}{V_{\text{右}}} = \frac{4 \times 8.3145 \times 500}{75 \times 10^{-3}} \text{Pa} = 2.2172 \times 10^5 \text{Pa}$$

平衡时系统的压力

$$p = \frac{(n_{\text{左}} + n_{\text{右}})RT}{V} = \frac{(4 + 2) \times 8.3145 \times 400}{(50 + 75) \times 10^{-3}} \text{Pa}$$

$$= 1.5964 \times 10^5 \text{Pa}$$

$$\Delta S_{\text{左}} = n_{\text{左}} C_{p,m} \ln \frac{T}{T_{\text{左}}} - n_{\text{左}} R \ln \frac{p}{p_{\text{左}}}$$

$$= \left[ 2 \times 8.3145 \times \left( \frac{7}{2} \times \ln \frac{400}{200} - \ln \frac{1.5964 \times 10^5}{6.6516 \times 10^4} \right) \right] \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$= 25.78 \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\begin{aligned}\Delta S_{\text{右}} &= n_{\text{右}} C_{p,m} \ln \frac{T}{T_{\text{右}}} - n_{\text{右}} R \ln \frac{p}{p_{\text{右}}} \\ &= \left[ 4 \times 8.3145 \times \left( \frac{7}{2} \times \ln \frac{400}{500} - \ln \frac{1.5964 \times 10^5}{2.2172 \times 10^5} \right) \right] \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= -15.05 \text{J} \cdot \text{K}^{-1}\end{aligned}$$

$$\Delta S = \Delta S_{\text{左}} + \Delta S_{\text{右}} = (25.78 - 15.05) \text{J} \cdot \text{K}^{-1} = 10.73 \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

**【3.23】** 甲醇( $\text{CH}_3\text{OH}$ )在101.325 kPa下的沸点(正常沸点)为64.65 °C,在此条件下的摩尔蒸发焓  $\Delta_{\text{vap}} H_m^\ominus = 35.32 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。求在上述温度、压力条件下,1 kg 液态甲醇全部成为甲醇蒸气时的 $Q$ 、 $W$ 、 $\Delta U$ 、 $\Delta H$ 及 $\Delta S$ 。

解 甲醇的摩尔质量

$$M = 32.042 \times 10^{-3} \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

1 kg 甲醇物质的量

$$n = \frac{m}{M} = \frac{1}{32.042 \times 10^{-3}} \text{mol} = 31.2090 \text{mol}$$

$$Q = \Delta H = n \Delta_{\text{vap}} H_m^\ominus = (31.2090 \times 35.32) \text{kJ} = 1102.30 \text{kJ}$$

$$\begin{aligned}W &= -p(V_g - V_l) \approx -pV_g = nRT \\ &= [31.2090 \times 8.3145 \times (273.15 + 64.65)] \text{J} = -87.65 \text{kJ}\end{aligned}$$

$$\Delta U = Q + W = (1102.30 - 87.65) \text{kJ} = 1014.65 \text{kJ}$$

正常沸点下的相变为可逆相变:

$$\Delta S = \frac{Q}{T} = \frac{1102.30}{273.15 + 64.65} \text{kJ} \cdot \text{K}^{-1} = 3.263 \text{kJ} \cdot \text{K}^{-1}$$

**【3.24】** 常压下冰的熔点为0 °C,比熔化焓  $\Delta_{\text{fus}} h = 333.3 \text{J} \cdot \text{g}^{-1}$ ,水的比定压热容  $c_p = 4.184 \text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。在一绝热容器中有1 kg 25 °C的水,现向容器中加入0.5 kg 0 °C的冰,这是系统的始态。求系统达到平衡态后过程的 $\Delta S$ 。

解 这是一个绝热恒压过程。若25 °C的水降温到0 °C,放出的热量为

$$\begin{aligned}Q(\text{水}) &= m(\text{水})c_p(\text{水})(25^\circ\text{C} - 0^\circ\text{C}) \\ &= (1000 \times 4.184 \times 25) \text{J} = 104.6 \text{kJ}\end{aligned}$$

0.5 kg 0 °C 的冰全部熔化所需热

$$Q_{\text{fus}}(\text{冰}) = m(\text{冰})\Delta_{\text{fus}}h = (500 \times 333.3) \text{ J} = 166.65 \text{ kJ}$$

因为  $Q(\text{水}) < Q_{\text{fus}}(\text{冰})$ , 即 1 kg 25 °C 的水降温到 0 °C, 放出的热量不可能将 0.5 kg 冰全部熔化。所以终态时是冰水混合物, 终态温度  $T = 0 \text{ °C} = 273.15 \text{ K}$ 。设有  $x$  冰熔化, 则

$$m(\text{水})c_p(\text{水})[25 \text{ °C} - 0 \text{ °C}] = x\Delta_{\text{fus}}h$$

$$(1000 \times 4.184 \times 25) \text{ J} = x \times 333.3 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$$

熔化冰的质量  $x = 313.83 \text{ g}$

$$\Delta S = \Delta S(\text{水}) + \Delta S(\text{冰})$$

$$= m(\text{水})c_p(\text{水})\ln \frac{T}{(273.15 + 25) \text{ K}} + \frac{x\Delta_{\text{fus}}h}{273.15 \text{ K}}$$

$$= \left( 1000 \times 4.184 \times \ln \frac{273.15}{298.15} + \frac{313.83 \times 333.3}{273.15} \right) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$= 16.52 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

**【3. 25】** 常压下冰的熔点为 0 °C, 比熔化焓  $\Delta_{\text{fus}}h = 333.3 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ , 水的比定压热容  $c_p = 4.184 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。系统的始态为一绝热容器中有 1 kg、80 °C 的水及 0.5 kg、0 °C 的冰, 求系统达到平衡后过程的  $\Delta S$ 。

**解** 这是一个绝热等压过程。设冰全部熔化, 系统达平衡时温度为  $t$ , 则

$$m(\text{水})c_p(\text{水})(80 \text{ °C} - t) = m(\text{冰})\Delta_{\text{fus}}h + m(\text{冰})c_p(\text{水})(t - 0 \text{ °C})$$

$$\text{即} \quad 1000 \times 4.184 \times (80 \text{ °C} - t)$$

$$= (500 \times 333.3) + 500 \times 4.184 \times (t - 0 \text{ °C})$$

$$\text{解之} \quad t = 26.78 \text{ °C}, \quad T = (273.15 + 26.78) \text{ K} = 299.93 \text{ K}$$

$t > 0 \text{ °C}$ , 表明假定冰全部熔化是正确的。

$$\Delta S = \Delta S(\text{水}) + \Delta S(\text{冰熔化}) + \Delta S(\text{冰})$$

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

$$+ m(\text{冰})c_p(\text{水})\ln \frac{T}{T(\text{冰})}$$

$$\begin{aligned}
 &= \left( 1000 \times 4.184 \times \ln \frac{299.93}{273.15 + 80} + \frac{500 \times 333.3}{273.15} \right. \\
 &\quad \left. + 500 \times 4.184 \times \ln \frac{299.93}{273.15} \right) \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \\
 &= 122.33 \text{J} \cdot \text{K}^{-1}
 \end{aligned}$$

**【3.26】** 常压下冰的熔点为  $0^\circ\text{C}$ , 比熔化焓  $\Delta_{\text{fus}}h = 333.3 \text{J} \cdot \text{g}^{-1}$ , 水和冰的比定压热容分别为  $c_p(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 4.184 \text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  及  $c_p(\text{H}_2\text{O}, \text{s}) = 2.000 \text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。系统的始态为一绝热容器中有  $1 \text{kg}$ 、 $25^\circ\text{C}$  的水及  $0.5 \text{kg}$ 、 $-10^\circ\text{C}$  的冰, 求系统达到平衡态后过程的  $\Delta S$ 。

**解** 这是一个绝热恒压过程。

$1 \text{kg}$ 、 $25^\circ\text{C}$  的水降温到  $0^\circ\text{C}$ , 放出的热量为

$$\begin{aligned}
 Q(\text{水}) &= m(\text{水})c_p(\text{水})(25^\circ\text{C} - 0^\circ\text{C}) \\
 &= (1000 \times 4.184 \times 25) \text{J} = 104.6 \text{kJ}
 \end{aligned}$$

$-10^\circ\text{C}$  的冰升温到  $0^\circ\text{C}$ , 吸收的热量为

$$\begin{aligned}
 Q(\text{冰}) &= m(\text{冰})c_p(\text{冰})[0^\circ\text{C} - (-10^\circ\text{C})] \\
 &= (500 \times 2.000 \times 10) \text{J} = 10.00 \text{kJ}
 \end{aligned}$$

若冰全部熔化所需热:

$$Q_{\text{fus}}(\text{冰}) = m(\text{冰})\Delta_{\text{fus}}h = (500 \times 333.3) \text{J} = 166.65 \text{kJ}$$

因为  $Q(\text{冰}) < Q(\text{水}) < Q(\text{冰}) + Q_{\text{fus}}(\text{冰})$ , 即  $1 \text{kg}$ 、 $25^\circ\text{C}$  的水降温到  $0^\circ\text{C}$ , 放出的热量足以使  $0.5 \text{kg}$ 、 $-10^\circ\text{C}$  的冰升温到  $0^\circ\text{C}$ , 但不可能将  $0.5 \text{kg}$  冰全部熔化。所以终态时是冰水混合物, 终态温度  $T = 0^\circ\text{C}$  ( $273.15 \text{K}$ )。

设有  $x$  冰熔化, 则

$$\begin{aligned}
 &m(\text{水})c_p(\text{水})[25^\circ\text{C} - 0^\circ\text{C}] \\
 &= m(\text{冰})c_p(\text{冰})[0^\circ\text{C} - (-10^\circ\text{C})] + x\Delta_{\text{fus}}h \\
 &(1000 \times 4.184 \times 25) \text{J} \\
 &= (500 \times 2.000 \times 10) \text{J} + (x \times 333.3 \text{J} \cdot \text{g}^{-1})
 \end{aligned}$$

熔化冰的质量  $x = 283.83 \text{g}$

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

$$\begin{aligned}
&= m(\text{水})c_p(\text{水})\ln \frac{T}{T(\text{水})} + m(\text{水})c_p(\text{水})\ln \frac{T}{T(\text{水})} + \frac{x\Delta_{\text{fus}}h}{T_f(\text{冰})} \\
&= \left( 1000 \times 4.184 \times \ln \frac{273.15}{298.15} + 500 \times 2.000 \times \ln \frac{273.15}{263.15} \right. \\
&\quad \left. + \frac{283.83 \times 333.3}{273.15 \text{ K}} \right) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \\
&= 17.21 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}
\end{aligned}$$

【3. 27】 已知常压下冰的熔点为  $0^\circ\text{C}$ ，摩尔熔化焓  $\Delta_{\text{fus}}H_m(\text{H}_2\text{O}) = 6.004 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，苯的熔点为  $5.51^\circ\text{C}$ ，摩尔熔化焓  $\Delta_{\text{fus}}H_m(\text{C}_6\text{H}_6) = 9.832 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。液态水和固态苯的摩尔定压热容分别为  $C_{p,m}(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 75.37 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  及  $C_{p,m}(\text{C}_6\text{H}_6, \text{s}) = 122.59 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。今有两个用绝热层包围的容器，一容器中为  $0^\circ\text{C}$  的  $8 \text{ mol H}_2\text{O}(\text{s})$  与  $2 \text{ mol H}_2\text{O}(\text{l})$  成平衡，另一容器中为  $5.51^\circ\text{C}$  的  $5 \text{ mol C}_6\text{H}_6(\text{l})$  与  $5 \text{ mol C}_6\text{H}_6(\text{s})$  成平衡。现将两容器接触，去掉两容器间的绝热层，使两容器达到新的平衡态。求过程的  $\Delta S$ 。

解 题设过程为绝热恒压过程

$$\Delta H = \Delta H(\text{H}_2\text{O}) + \Delta H(\text{C}_6\text{H}_6) = 0$$

两容器接触达到平衡时，假设冰全部融化，苯全部凝固，平衡时系统温度为  $t$ ，则

$$\begin{aligned}
\Delta H(\text{H}_2\text{O}) &= 8 \text{ mol} \times \Delta_{\text{fus}}H_m(\text{H}_2\text{O}) \\
&\quad + 10 \text{ mol} \times C_{p,m}(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) \times (t - 0^\circ\text{C}) \\
\Delta H(\text{C}_6\text{H}_6) &= 5 \text{ mol} \times [-\Delta_{\text{fus}}H_m(\text{C}_6\text{H}_6)] \\
&\quad + 10 \text{ mol} \times C_{p,m}(\text{C}_6\text{H}_6, \text{s}) \times (t - 5.51^\circ\text{C})
\end{aligned}$$

平衡时温度

$$\begin{aligned}
t &= \frac{10 \text{ mol} \times C_{p,m}(\text{C}_6\text{H}_6, \text{s}) \times 5.51^\circ\text{C} + 5 \text{ mol} \times \Delta_{\text{fus}}H_m(\text{C}_6\text{H}_6) - 8 \text{ mol} \times \Delta_{\text{fus}}H_m(\text{H}_2\text{O})}{10 \text{ mol} \times C_{p,m}(\text{C}_6\text{H}_6, \text{s}) + 10 \text{ mol} \times C_{p,m}(\text{H}_2\text{O}, \text{l})} \\
&= \frac{10 \times 122.59 \times 5.51 + 5 \times 9832 - 8 \times 6004}{10 \times 122.59 + 10 \times 75.37}^\circ\text{C} \\
&= 3.982^\circ\text{C} = 277.13 \text{ K}
\end{aligned}$$

平衡时温度  $3.982^\circ\text{C}$  高于冰的熔点  $0^\circ\text{C}$ ，低于苯的凝固点  $5.51^\circ\text{C}$ ，说明冰全部融化，苯全部凝固的假设是正确的。



过程的熵变:  $\Delta S = \Delta S(\text{H}_2\text{O}) + \Delta S(\text{C}_6\text{H}_6)$

$$\begin{aligned}\Delta S(\text{H}_2\text{O}) &= \frac{8 \text{ mol} \times \Delta_{\text{fus}} H_{\text{m}}(\text{H}_2\text{O})}{T_{\text{f}}(\text{H}_2\text{O})} \\ &\quad - 10 \text{ mol} \times C_{p,\text{m}}(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) \times \ln \frac{T}{T_{\text{f}}(\text{H}_2\text{O})} \\ &= \left( \frac{8 \times 6004}{273.15} + 10 \times 75.37 \times \ln \frac{277.13}{273.15} \right) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 186.75 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \\ \Delta S(\text{C}_6\text{H}_6) &= \frac{5 \text{ mol} \times [-\Delta_{\text{fus}} H_{\text{m}}(\text{C}_6\text{H}_6)]}{T_{\text{f}}(\text{C}_6\text{H}_6)} \\ &\quad + 10 \text{ mol} \times C_{p,\text{m}}(\text{C}_6\text{H}_6, \text{l}) \times \ln \frac{T}{T_{\text{f}}(\text{C}_6\text{H}_6)} \\ &= \left( -\frac{5 \times 9832}{278.66} + 10 \times 122.59 \times \ln \frac{277.13}{278.66} \right) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= -183.16 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta S &= \Delta S(\text{H}_2\text{O}) + \Delta S(\text{C}_6\text{H}_6) = (186.75 - 183.16) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 3.59 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}\end{aligned}$$

**【3.28】** 将装有 0.1 mol 乙醚  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}(\text{l})$  的小玻璃瓶放入容积为  $10 \text{ dm}^3$  的恒容密闭的真空容器中, 并在  $35.51^\circ\text{C}$  的恒温槽中恒温。 $35.51^\circ\text{C}$  为在  $101.325 \text{ kPa}$  下乙醚的沸点。已知在此条件下乙醚的摩尔蒸发焓  $\Delta_{\text{vap}} H_{\text{m}} = 25.104 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。今将小玻璃瓶打破, 乙醚蒸发至平衡态。求:

- (1) 乙醚蒸气的压力;
- (2) 过程的  $Q$ 、 $\Delta U$ 、 $\Delta H$  及  $\Delta S$ 。

解 (1) 假定 0.1 mol 乙醚全部蒸发成蒸气, 则乙醚蒸气压

$$\begin{aligned}p &= \frac{nRT}{V} = \frac{0.1 \times 8.3145 \times (273.15 + 35.51)}{10 \times 10^{-3}} \text{ Pa} \\ &= 25.664 \text{ kPa}\end{aligned}$$

$p = 25.664 \text{ kPa}$  小于  $35.51^\circ\text{C}$  时乙醚的饱和蒸气压  $101.325 \text{ kPa}$ , 表明假定正确。

$$(2) \Delta H = n\Delta_{\text{vap}} H_{\text{m}} = (0.1 \times 25.104) \text{ kJ} = 2.5104 \text{ kJ}$$

题设过程是一个恒容蒸发过程

$$\begin{aligned} Q &= \Delta U = \Delta H - p(V_g - V_l) \approx \Delta H - pV_g = \Delta H - nRT \\ &= [2510.4 - 0.1 \times 8.3145 \times (273.15 + 35.51)] \text{ J} \\ &= 2.254 \text{ kJ} \end{aligned}$$

题设过程是向真空容器的不可逆蒸发过程,可通过如图 3.6 所示的途径求过程的熵变。

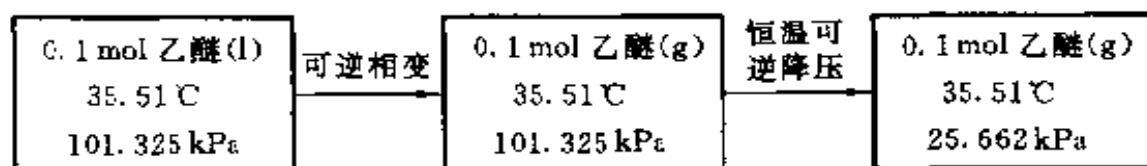


图 3.6

$$\begin{aligned} \Delta S &= \frac{\Delta H}{T} - nR \ln \frac{p_2}{p_1} \\ &= \left( \frac{2510.4}{273.15 + 35.51} - 0.1 \times 8.3145 \times \ln \frac{25.662}{101.325} \right) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 9.275 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

**【3.29】** 已知苯( $\text{C}_6\text{H}_6$ )在 101.325 kPa 下于 80.1 °C 沸腾,  $\Delta_{\text{vap}}H_m = 30.878 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。液体苯的摩尔定压热容  $C_{p,m} = 142.7 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。今将 40.53 kPa、80.1 °C 的苯蒸气 1 mol, 先恒温可逆压缩至 101.325 kPa, 并凝结成液态苯, 再在恒压下将其冷却至 60 °C。求整个过程的  $Q$ 、 $W$ 、 $\Delta U$ 、 $\Delta H$  及  $\Delta S$ 。

**解** 题设过程由图 3.7 表示。

(1) 恒温可逆压缩过程

假设苯蒸气为理想气体, 则  $\Delta U_1 = 0$ ,  $\Delta H_1 = 0$ ,

$$T_1 = (273.15 + 80.1) \text{ K} = 353.25 \text{ K}$$

$$T_2 = (273.15 + 60) \text{ K} = 333.15 \text{ K}$$

$$\begin{aligned} Q_1 &= -W_1 = nRT_1 \ln \frac{p_1}{p_2} \\ &= \left( 1 \times 8.3145 \times 353.25 \times \ln \frac{40.53}{101.325} \right) \text{ J} = -2.691 \text{ kJ} \end{aligned}$$

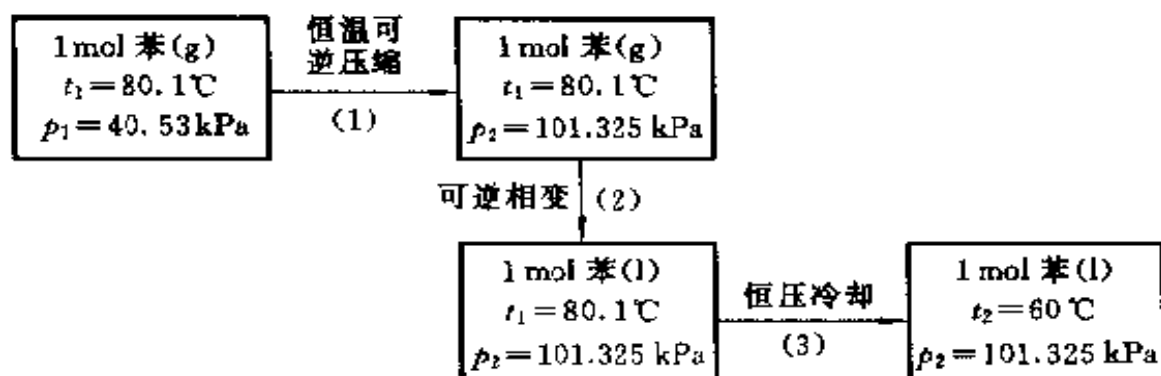


图 3.7

$$\Delta S_1 = \frac{Q_1}{T_1} = \frac{-2691}{353.25} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = -7.62 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

(2) 恒温恒压可逆相变过程

$$Q_2 = \Delta H_2 = n(-\Delta_{\text{vap}}H_m)$$

$$= -(1 \times 30.878) \text{ kJ} = -30.878 \text{ kJ}$$

$$W_2 = -p(V_1 - V_g) \approx pV_g = nRT_1$$

$$= (1 \times 8.3145 \times 353.25) \text{ J} = 2.937 \text{ kJ}$$

$$\Delta U_2 = Q_2 + W_2 = (-30.878 + 2.937) \text{ kJ} = -27.941 \text{ kJ}$$

$$\Delta S_2 = \frac{\Delta H_2}{T_1} = \frac{-30878}{353.25} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = -87.41 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

(3) 恒压冷却

$$Q_3 = \Delta H_3 = nC_{p,m}(T_2 - T_1)$$

$$= [1 \times 142.7 \times (333.15 - 353.25)] \text{ J} = -2.868 \text{ kJ}$$

$$W_3 = -p(V_{1,333.15} - V_{1,353.25}) \approx 0$$

$$\Delta U_3 = Q_3 + W_3 = -2.868 \text{ kJ}$$

$$\begin{aligned} \Delta S_3 &= n \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_{p,m}}{T} dT = \left[ 1 \times 142.7 \times \ln \frac{333.15}{353.2} \right] \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= -8.36 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

整个过程:

$$\begin{aligned} Q &= Q_1 + Q_2 + Q_3 = (-2.691 - 30.878 - 2.868) \text{ kJ} \\ &= -36.437 \text{ kJ} \end{aligned}$$

$$W = W_1 + W_2 + W_3 = (2.691 + 2.937 + 0) \text{ kJ}$$

$$= 5.628 \text{ kJ}$$

$$\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2 + \Delta U_3 = (0 - 27.941 - 2.868) \text{ kJ}$$

$$= -30.809 \text{ kJ}$$

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 = (0 - 30.878 - 2.868) \text{ kJ}$$

$$= -33.746 \text{ kJ}$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = (-7.62 - 87.41 - 8.36) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$= -103.39 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

【3.30】 容积为  $20 \text{ dm}^3$  的密闭容器中共有  $2 \text{ mol H}_2\text{O}$  成气液两相平衡。已知  $80^\circ\text{C}$ 、 $100^\circ\text{C}$  下水的饱和蒸气压分别为  $p_1 = 47.343 \text{ kPa}$  及  $p_2 = 101.325 \text{ kPa}$ ， $25^\circ\text{C}$  水的摩尔蒸发焓  $\Delta_{\text{vap}} H_m = 44.016 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ；水和水蒸气在  $25 \sim 100^\circ\text{C}$  间的平均摩尔定压热容分别为  $\bar{C}_{p,m}(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 75.75 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  和  $\bar{C}_{p,m}(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = 33.76 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。今将系统从  $80^\circ\text{C}$  的平衡态恒容加热到  $100^\circ\text{C}$  的平衡态。求过程的  $Q$ 、 $\Delta U$ 、 $\Delta H$  及  $\Delta S$ 。

解  $80^\circ\text{C}$  气液两相平衡时(忽略液态水的体积)：

气态水物质的量

$$n_1(\text{g}) = \frac{p_1 V}{RT_1} = \frac{47343 \times 20 \times 10^{-3}}{8.3145 \times 353.15} \text{ mol} = 0.3225 \text{ mol}$$

液态水物质的量

$$n_1(\text{l}) = 2 \text{ mol} - n_1(\text{g}) = (2 - 0.3225) \text{ mol} = 1.6775 \text{ mol}$$

$100^\circ\text{C}$  气液两相平衡时(忽略液态水的体积)：

气态水物质的量

$$n_2(\text{g}) = \frac{p_2 V}{RT_2} = \frac{101325 \times 20 \times 10^{-3}}{8.3145 \times 373.15} \text{ mol} = 0.6532 \text{ mol}$$

液态水物质的量

$$n_2(\text{l}) = 2 \text{ mol} - n_2(\text{g}) = (2 - 0.6532) \text{ mol} = 1.3468 \text{ mol}$$

发生相变的水的物质的量

$$\Delta n(\text{g}) = n_2(\text{g}) - n_1(\text{g}) = (0.6532 - 0.3225) \text{ mol} = 0.3307 \text{ mol}$$

题设过程由图 3.8 表示。

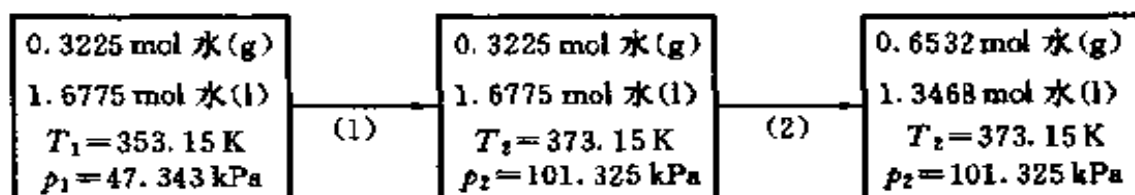


图 3.8

过程(1)是1.6775 mol 水(l)和0.32251 mol 水(g)的恒容升温加压过程,若将水蒸气视为理想气体,且忽略压力变化对液态水焓的影响,则

$$\begin{aligned}\Delta H_1 &= n_1(l) \int_{T_1}^{T_2} \bar{C}_{p,m}(\text{H}_2\text{O}, l) dT + n_1(g) \int_{T_1}^{T_2} \bar{C}_{p,m}(\text{H}_2\text{O}, g) dT \\ &= [1.6775 \times 75.75 \times (373.15 - 353.15) \\ &\quad + 0.3225 \times 33.76 \times (373.15 - 353.15)] \text{ J} \\ &= 2.759 \text{ kJ}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta S_1 &= n_1(l) \bar{C}_{p,m}(\text{H}_2\text{O}, l) \ln \frac{T_2}{T_1} + n_1(g) \bar{C}_{p,m}(g) \ln \frac{T_2}{T_1} - n_1(g) R \ln \frac{p_2}{p_1} \\ &= \left( 1.6775 \times 75.75 \times \ln \frac{373.15}{353.15} + 0.3225 \times 33.76 \times \ln \frac{373.15}{353.15} \right. \\ &\quad \left. - 0.3225 \times 8.3145 \times \ln \frac{101.325}{47.343} \right) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 5.56 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}\end{aligned}$$

过程(2)是0.3307 mol 水在373.15 K 及101.325 kPa 下的可逆相变过程:

$$\begin{aligned}\Delta_{\text{vap}} H_m(373.15 \text{ K}) \\ &= \Delta_{\text{vap}} H_m(298.15 \text{ K}) + \Delta_f C_{p,m} \times (373.15 \text{ K} - 298.15 \text{ K}) \\ &= [44.016 \times 10^3 + (33.76 - 75.75) \times (373.15 - 298.15)] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 40.867 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta H_2 &= \Delta n(g) \Delta_{\text{vap}} H_m(373.15 \text{ K}) \\ &= (0.3307 \times 40.867) \text{ kJ} = 13.515 \text{ kJ}\end{aligned}$$

$$\Delta S_2 = \frac{\Delta H_2}{T_2} = \frac{13515}{373.15} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = 36.22 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

整个过程:

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = (2.759 + 13.515) \text{ kJ} = 16.274 \text{ kJ}$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = (5.56 + 36.22) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = 41.78 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \Delta U &= \Delta H - \Delta(pV) = \Delta H - (p_2 - p_1)V \\ &= [16274 - (101325 - 47343) \times 20 \times 10^{-3}] \text{ J} \\ &= 15.194 \text{ kJ} \end{aligned}$$

因为是恒容过程,又不存在非体积功,所以

$$Q = \Delta U = 15.194 \text{ kJ}$$

**【3.31】**  $\text{O}_2(\text{g})$  的摩尔定压热容与温度的函数关系为

$$\begin{aligned} C_{p,m} &= [28.17 + 6.297 \times 10^{-3}(T/\text{K}) \\ &\quad - 0.7494 \times 10^{-6}(T/\text{K})^2] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

已知 25 °C 下  $\text{O}_2(\text{g})$  的标准摩尔熵  $S_m^\ominus = 205.138 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。  
求  $\text{O}_2(\text{g})$  在 100 °C、50 kPa 下的摩尔规定熵  $S_m$ 。

解  $\text{O}_2(\text{g})$  在 100 °C 下的标准摩尔熵

$$\begin{aligned} S_m^\ominus(373.15 \text{ K}) &= S_m^\ominus(298.15 \text{ K}) + \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_{p,m}}{T} dT \\ &= S_m^\ominus(298.15 \text{ K}) \\ &\quad + \left\{ \int_{T_1}^{T_2} \frac{[28.17 + 6.297 \times 10^{-3}(T/\text{K}) - 0.7494 \times 10^{-6}(T/\text{K})^2]}{T} dT \right\} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= S_m^\ominus(298.15 \text{ K}) \\ &\quad + \left\{ 28.17 \ln \frac{T_2}{T_1} + 6.297 \times 10^{-3} [(T_2/\text{K}) - (T_1/\text{K})] \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{2} \times 0.7494 \times 10^{-6} [(T_2/\text{K})^2 - (T_1/\text{K})^2] \right\} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= \left[ 205.138 + 28.17 \ln \frac{373.15}{298.15} + 6.297 \times 10^{-3} \right. \\ &\quad \times (373.15 - 298.15) - \frac{1}{2} \times 0.7494 \times 10^{-6} \\ &\quad \left. \times (373.15^2 - 298.15^2) \right] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 211.91 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

$\text{O}_2(\text{g})$  在 100 °C 下由 100 kPa 变至 50 kPa 时的熵变

$$\Delta S = -nR \ln \frac{p_2}{p_1} = \left( -1 \times 8.3145 \times \ln \frac{50}{100} \right) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$= 5.76 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$\text{O}_2(\text{g})$  在  $100^\circ\text{C}$ 、 $50 \text{ kPa}$  下的摩尔规定熵  $S_m$

$$S_m(373.15 \text{ K}, 50 \text{ kPa}) = S_m^\ominus(373.15 \text{ K}) + \Delta S$$

$$= (211.91 + 5.76) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$= 217.67 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

【3.32】 若参加化学反应的各物质的摩尔定压热容可表示成

$$C_{p,m} = a + bT + cT^2$$

试推导化学反应式  $0 = \sum_B \nu_B B$  的标准摩尔反应熵  $\Delta_r S_m^\ominus(T)$  与温度  $T$  的函数关系式, 并说明积分常数  $\Delta_r S_{m,0}^\ominus$  如何确定。

解 化学反应  $0 = \sum_B \nu_B B$  的标准摩尔反应熵  $\Delta_r S_m^\ominus(T)$  为

$$\Delta_r S_m^\ominus(T) = \sum_B \nu_B S_m^\ominus(B, T) \quad (1)$$

温度  $T$  时  $B$  物质的标准摩尔熵可表示为

$$S_m^\ominus(B, T) = \int \frac{C_{p,m}(B)}{T} dT = \int \frac{a(B) + b(B)T + c(B)T^2}{T} dT$$

$$= a(B) \ln \frac{T}{K} + b(B)T + \frac{1}{2}c(B)T^2 + S_{m,0}^\ominus(B) \quad (2)$$

将式②代入式①, 即得到  $\Delta_r S_m^\ominus(T)$  与温度  $T$  的函数关系式:

$$\Delta_r S_m^\ominus(T) = \sum_B \nu_B \left[ a(B) \ln \frac{T}{K} + b(B)T + \frac{1}{2}c(B)T^2 + S_{m,0}^\ominus(B) \right]$$

若令  $\Delta a = \sum_B \nu_B a(B)$ ,  $\Delta b = \sum_B \nu_B b(B)$ ,

$$\Delta c = \sum_B \nu_B c(B), \quad \Delta_r S_{m,0}^\ominus = \sum_B \nu_B S_{m,0}^\ominus(B)$$

则  $\Delta_r S_m^\ominus(T)$  与温度  $T$  的函数关系式也可表示为

$$\Delta_r S_m^\ominus(T) = \Delta a \ln \frac{T}{K} + \Delta b T + \frac{1}{2} \Delta c T^2 + \Delta_r S_{m,0}^\ominus$$

积分常数

$$\Delta_r S_{m,0}^\ominus = \Delta_r S_m^\ominus(T) - \Delta a \ln \frac{T}{K} - \Delta b T - \frac{1}{2} \Delta c T^2$$

只要将参与化学反应的各物质的摩尔定压热容  $C_{p,m}(B)$  与温度的关系系数  $a, b, c$ , 标准摩尔规定熵  $S_m^\ominus(B, 298.15 \text{ K})$  及  $T = 298.15 \text{ K}$  代入上式, 就可确定积分常数  $\Delta_r S_{m,0}^\ominus$ 。

【3.33】 已知  $25^\circ\text{C}$  时液态水的标准摩尔生成吉布斯函数  $\Delta_f G_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -237.129 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ , 水在  $25^\circ\text{C}$  时的饱和蒸气压  $p^s = 3.1663 \text{ kPa}$ 。求  $25^\circ\text{C}$  时水蒸气的标准摩尔生成吉布斯函数。

解 由标准摩尔生成吉布斯函数的定义及题设过程可作出如图 3.9 所示的框图。

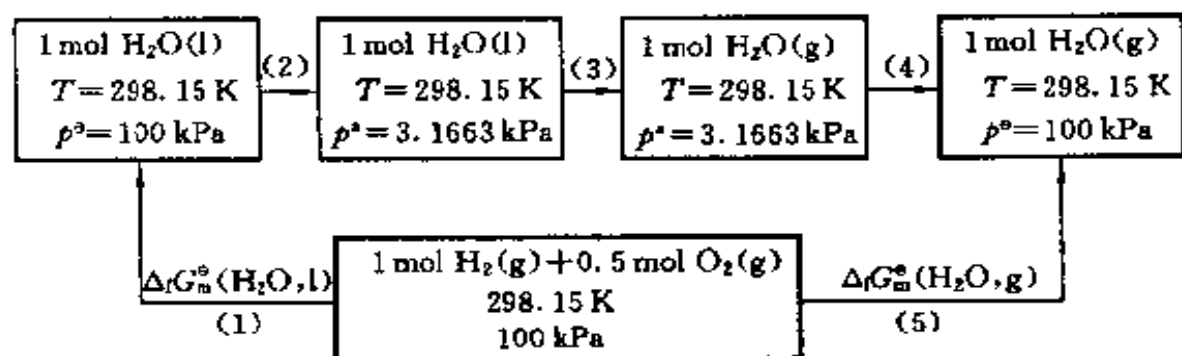


图 3.9

过程(1)是在标准压力下由稳定单质生成  $1 \text{ mol H}_2\text{O}(\text{l})$ , 其  $\Delta G_1$  即是  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  的标准摩尔生成吉布斯函数:

$$\Delta G_1 = \Delta_f G_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -237.129 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

过程(2)是  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  恒温降压过程,  $\Delta G_2 \approx 0$ 。

过程(3)是  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  在  $298.15 \text{ K}$ 、 $3.1663 \text{ kPa}$  下的可逆相变,  $\Delta G_3 = 0$ 。

过程(4)是  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  恒温升压过程, 设水蒸气为理想气体, 则

$$\Delta G_4 = \int_{p^s}^{p^\ominus} V dp = RT \ln \frac{p^\ominus}{p^s}$$



$$= \left( 8.3145 \times 298.15 \times \ln \frac{100}{3.1663} \right) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= 8.559 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

过程(5)是在标准压力下由稳定单质生成 1 mol  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ , 其  $\Delta G_5$  即是  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  的标准摩尔生成吉布斯函数:

$$\Delta G_5 = \Delta_f G_m^\ominus (\text{H}_2\text{O}, \text{g})$$

$$\begin{aligned} \text{又 } \Delta G_5 &= \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3 + \Delta G_4 \\ &= (-237.129 + 0 + 0 + 8.559) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -228.570 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

故 25 °C 时水蒸气的标准摩尔生成吉布斯函数:

$$\Delta_f G_m^\ominus (\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = -228.570 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

**【3.34】** 100 °C 的恒温槽中有一带活塞的导热圆筒, 筒中为 2 mol  $\text{N}_2(\text{g})$  及装于小玻璃瓶中的 3 mol  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ , 环境的压力即系统的压力维持 120 kPa 不变。今将小玻璃瓶打碎, 液态水蒸发至平衡态。求过程的  $Q$ 、 $W$ 、 $\Delta U$ 、 $\Delta H$ 、 $\Delta S$ 、 $\Delta A$  及  $\Delta G$ 。

已知: 水在 100 °C 时的饱和蒸气压  $p^* = 101.325 \text{ kPa}$ , 在此条件下水的摩尔蒸发焓  $\Delta_{\text{vap}} H_m = 40.668 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

**解** 假定小玻璃瓶打碎后, 水全部蒸发成水蒸气, 则

$$y(\text{H}_2\text{O}) = \frac{3}{2+3} = 0.6, \quad y(\text{N}_2) = \frac{2}{2+3} = 0.4$$

$$p(\text{H}_2\text{O}) = y(\text{H}_2\text{O})p = 0.6 \times 120 \text{ kPa} = 72 \text{ kPa}$$

$$p(\text{N}_2) = y(\text{N}_2)p = 0.4 \times 120 \text{ kPa} = 48 \text{ kPa}$$

因为  $p(\text{H}_2\text{O}) < 101.325 \text{ kPa}$ , 表明小玻璃瓶打碎后, 水全部蒸发的假设是正确的。

恒外压过程:

$$\begin{aligned} W &= -p(V_2 - V_1) \\ &= -120 \times 10^3 \times \left( \frac{5 \times 8.3145 \times 373.15}{120 \times 10^3} - \frac{2 \times 8.3145 \times 373.15}{120 \times 10^3} \right) \text{ kJ} \\ &= -9.308 \text{ kJ} \end{aligned}$$

恒压恒温且无非体积功存在,所以

$$Q = \Delta H(\text{H}_2\text{O}) + \Delta H(\text{N}_2) = n(\text{H}_2\text{O})\Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}} + 0$$

$$= 3 \times 40.668 \text{ kJ} = 122.004 \text{ kJ}$$

$$\Delta U = Q + W = (122.004 - 9.308) \text{ kJ} = 112.696 \text{ kJ}$$

水的熵变由两部分组成,一是 3 mol  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  的可逆相变熵,二是 3 mol 水蒸气压力由 101.325 kPa 变成 72 kPa 时的熵变。

$$\begin{aligned}\Delta S(\text{H}_2\text{O}) &= \frac{Q}{T} + n(\text{H}_2\text{O})R \ln \frac{p^*(\text{H}_2\text{O})}{p(\text{H}_2\text{O})} \\ &= \left( \frac{122004}{373.15} + 3 \times 8.3145 \times \ln \frac{101.325}{72} \right) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 335.48 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta S(\text{N}_2) &= n(\text{N}_2)R \ln \frac{p^*(\text{N}_2)}{p(\text{N}_2)} \\ &= \left( 2 \times 8.3145 \times \ln \frac{120}{48} \right) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = 15.24 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}\end{aligned}$$

$$\Delta S = \Delta S(\text{H}_2\text{O}) + \Delta S(\text{N}_2) = 350.72 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\begin{aligned}\Delta G &= \Delta H - T\Delta S = (122004 - 373.15 \times 350.72) \text{ J} \\ &= -8.867 \text{ kJ}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta A &= \Delta U - T\Delta S = (112696 - 373.15 \times 350.72) \text{ J} \\ &= -18.175 \text{ kJ}\end{aligned}$$

**【3.35】** 已知 100 °C 水的饱和蒸气压为 101.325 kPa,此条件下水的摩尔蒸发焓  $\Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}} = 40.668 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。在置于 100 °C 恒温槽中的容积为 100 dm<sup>3</sup> 的密闭恒容容器中,有压力 120 kPa 的过饱和蒸气。此状态为亚稳态。今过饱和蒸气失稳,部分凝结成液态水达到热力学稳定的平衡态。求过程的  $Q$ 、 $\Delta U$ 、 $\Delta H$ 、 $\Delta S$ 、 $\Delta A$  及  $\Delta G$ 。

**解** 将水蒸气视为理想气体。始态时水蒸气物质的量

$$n = \frac{p_1 V}{RT} = \frac{120 \times 10^3 \times 100 \times 10^{-3}}{8.3145 \times 373.15} \text{ mol} = 3.8678 \text{ mol}$$

平衡态时水蒸气物质的量

$$n(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = \frac{p_2 V}{RT} = \frac{101.325 \times 10^3 \times 100 \times 10^{-3}}{8.3145 \times 373.15} \text{ mol}$$

$$= 3.2659 \text{ mol}$$

凝结成液态水的物质的量

$$n(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = (3.8678 - 3.2659) \text{ mol} = 0.6019 \text{ mol}$$

0.6019 mol 水蒸气凝结成液态水过程的焓变即是整个过程的焓变,

$$\begin{aligned}\Delta H &= n(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) \times (-\Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}}) = -(0.6019 \times 40.668) \text{ kJ} \\ &= -24.478 \text{ kJ}\end{aligned}$$

恒容不做非体积功过程,

$$\begin{aligned}Q &= \Delta U = \Delta H - \Delta(pV) = \Delta H - (p_2 - p_1)V \\ &= [-24478 - (101.325 - 120) \times 10^3 \times 100 \times 10^{-3}] \text{ J} \\ &= -22.611 \text{ kJ}\end{aligned}$$

过程的熵变由两部分组成,一是3.8678 mol 水蒸气在373.15 K 恒温下由120 kPa 变为101.325 kPa 的熵变,二是0.6019 mol 水蒸气在373.15 K、101.325 kPa 下凝结成水的熵变:

$$\begin{aligned}\Delta S_1 &= nR \ln \frac{p_1}{p_2} = \left( 3.8678 \times 8.3145 \times \ln \frac{120}{101.325} \right) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 5.44 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta S_2 &= \frac{n(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) \times (-\Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}})}{T} \\ &= \frac{0.6019 \times (-40.668 \times 10^3)}{373.15} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= -65.60 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta S &= \Delta S_1 + \Delta S_2 = (5.44 - 65.60) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= -60.16 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta G &= \Delta H - T\Delta S = (-24478 + 373.15 \times 60.16) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= -2.029 \text{ kJ}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta A &= \Delta U - T\Delta S = (-22611 + 373.15 \times 60.16) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= -0.162 \text{ kJ}\end{aligned}$$

**【3.36】** 已知在101.325 kPa 下,水的沸点为100 °C,其比蒸发焓 $\Delta_{\text{vap}}h = 2257.4 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。已知液态水和水蒸气在100~120 °C

范围内的平均比定压热容分别为  $\bar{c}_p(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 4.224 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  和  $\bar{c}_p(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = 2.033 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。今有 101.325 kPa 下 120 °C 的 1 kg 过热水变成同样温度、压力下的水蒸气。设计可逆途径,并按可逆途径分别求过程的  $\Delta S$  及  $\Delta G$ 。

**解** 题设过程是不可逆相变过程,可由图 3.10 所示的途径求算过程状态函数的改变。

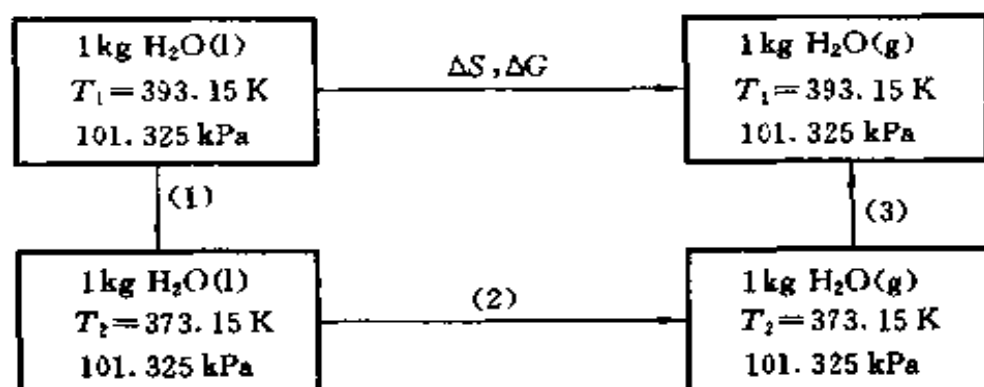


图 3.10

过程(1)是  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  恒压降温过程:

$$\Delta S_1 = m\bar{c}_p(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) \ln \frac{T_2}{T_1} = \left( 1 \times 4.224 \times \ln \frac{373.15}{393.15} \right) \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$= -0.221 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta H_1 = m\bar{c}_p(\text{H}_2\text{O}, \text{l})(T_2 - T_1)$$

$$= [1 \times 4.224 \times (373.15 - 393.15)] \text{ kJ}$$

$$= -84.480 \text{ kJ}$$

过程(2)是恒压恒温可逆相变过程:

$$\Delta S_2 = \frac{m\Delta_{\text{vap}}h}{T_2} = \frac{1 \times 2257.4}{373.15} \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} = 6.050 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta H_2 = m\Delta_{\text{vap}}h = (1 \times 2257.4) \text{ kJ} = 2257.4 \text{ kJ}$$

过程(3)是  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  恒压升温过程:

$$\Delta S_3 = m\bar{c}_p(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) \ln \frac{T_1}{T_2} = \left( 1 \times 2.033 \times \ln \frac{393.15}{373.15} \right) \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$= 0.106 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta H_3 = m \bar{c}_p(\text{H}_2\text{O}, \text{g})(T_1 - T_2)$$

$$= [1 \times 2.033 \times (393.15 - 373.15)] \text{ kJ} = 40.660 \text{ kJ}$$

整个过程状态函数的改变为

$$\begin{aligned} \Delta S &= \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = (-0.221 + 6.050 + 0.106) \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 5.935 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta H &= \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 = (-84.480 + 2257.4 + 40.660) \text{ kJ} \\ &= 2213.58 \text{ kJ} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta G &= \Delta H - T_1 \Delta S = (2213.58 - 393.15 \times 5.935) \text{ kJ} \\ &= -119.77 \text{ kJ} \end{aligned}$$

【3.37】 已知在100 kPa下水的凝固点为0℃,在-5℃过冷水的比凝固焓  $\Delta_f h = -322.4 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ 。过冷水和冰的饱和蒸气压分别为  $p^*(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 0.422 \text{ kPa}$  和  $p^*(\text{H}_2\text{O}, \text{s}) = 0.414 \text{ kPa}$ 。今在100 kPa下有一-5℃、1 kg的过冷水变为同样温度、压力下的冰,设计可逆途径,分别按可逆途径计算过程的  $\Delta S$  及  $\Delta G$ 。

解 题设过程是不可逆相变过程,可由图3.11所示的途径求算过程状态函数的改变。

过程(1)、(5)分别是  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 、 $\text{H}_2\text{O}(\text{s})$  恒温变压过程,忽略压力

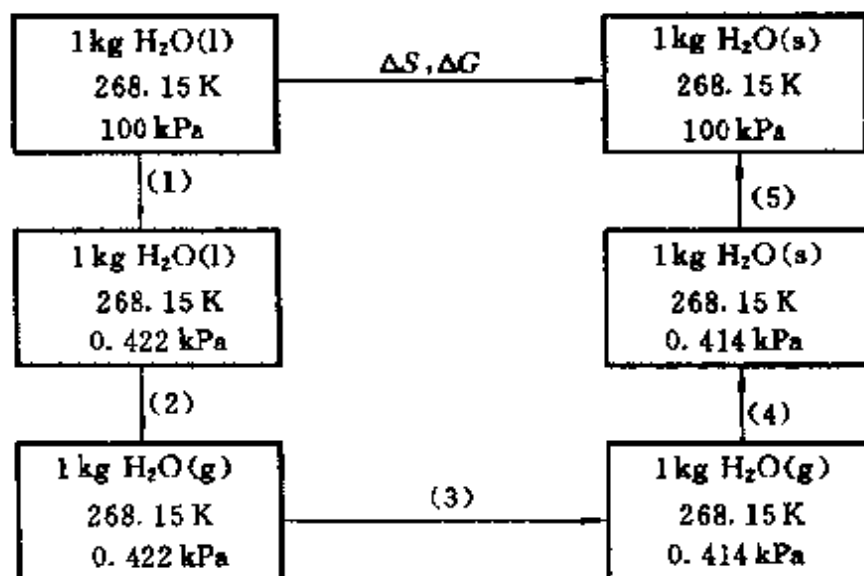


图 3.11

对凝聚态  $\Delta G$  的影响, 则

$$\Delta G_1 = \Delta G_5 = 0$$

过程(2)、(4)分别是 268.15 K 时水的蒸发及凝华, 均是可逆相变, 则

$$\Delta G_2 = \Delta G_4 = 0$$

过程(3)是水蒸气恒温变压过程

$$\begin{aligned}\Delta G_3 &= \int_{p^*(\text{H}_2\text{O}, \text{l})}^{p^*(\text{H}_2\text{O}, \text{s})} V \mathrm{d}p = nRT \ln \frac{p^*(\text{H}_2\text{O}, \text{s})}{p^*(\text{H}_2\text{O}, \text{l})} \\ &= \left( \frac{1000}{18.02} \times 8.3145 \times 268.15 \times \ln \frac{0.414}{0.422} \right) \text{ J} \\ &= -2.369 \text{ kJ}\end{aligned}$$

$$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3 + \Delta G_4 + \Delta G_5 = -2.369 \text{ kJ}$$

1 kg  $-5^\circ\text{C}$  水的凝固焓

$$\Delta H = m\Delta_f h = [1000 \times (-322.4)] \text{ J} = -322.4 \text{ kJ}$$

$$\begin{aligned}\Delta S &= \frac{\Delta H - \Delta G}{T} = \frac{-322.4 + 2.369}{268.15} \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= -1.193 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1}\end{aligned}$$

**【3.38】** 已知在  $-5^\circ\text{C}$ , 水和冰的密度分别是  $\rho(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 999.2 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$  和  $\rho(\text{H}_2\text{O}, \text{s}) = 916.7 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。在  $-5^\circ\text{C}$ , 水和冰的相平衡压力为 59.8 MPa。今有  $-5^\circ\text{C}$  的 1 kg 水在 100 kPa 下凝固成同样温度压力下的冰, 求过程的  $\Delta G$ 。假设水和冰的密度不随压力改变。

**解** 题设过程是不可逆相变过程, 可由图 3.12 所示的途径求算过程状态函数的改变。

$$1 \text{ kg 水的体积 } V(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = \frac{1}{999.2} \text{ m}^3 = 1.0008 \times 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$1 \text{ kg 冰的体积 } V(\text{H}_2\text{O}, \text{s}) = \frac{1}{916.7} \text{ m}^3 = 1.0909 \times 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$\Delta G_1 = \int_{p_1}^{p_2} V(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) \mathrm{d}p = V(\text{H}_2\text{O}, \text{l})(p_2 - p_1)$$

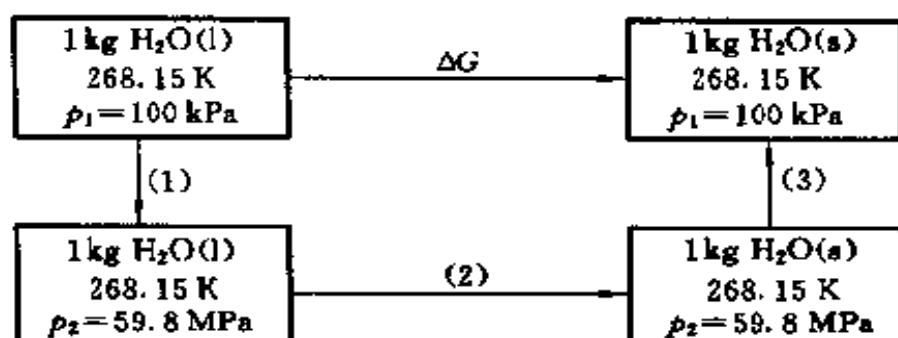


图 3.12

$$= [1.0008 \times 10^{-3} \times (59.8 \times 10^6 - 100 \times 10^3)] \text{ J}$$

$$= 59.748 \text{ kJ}$$

$$\Delta G_2 = 0$$

$$\Delta G_3 = \int_{p_2}^{p_1} V(\text{H}_2\text{O}, \text{s}) dp = V(\text{H}_2\text{O}, \text{s})(p_1 - p_2)$$

$$= [1.0909 \times 10^{-3} \times (100 \times 10^3 - 59.8 \times 10^6)] \text{ J}$$

$$= -65.125 \text{ kJ}$$

$$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3 = (59.748 - 65.125) \text{ kJ}$$

$$= -5.377 \text{ kJ}$$

【3.39】 若在某温度范围内,一液体及其蒸气的摩尔定压热容均可表示成  $C_{p,m} = a + bT + cT^2$  的形式,则液体的摩尔蒸发焓为

$$\Delta_{\text{vap}} H_m = \Delta H_0 + \Delta aT + \frac{1}{2} \Delta bT^2 + \frac{1}{3} \Delta cT^3$$

其中  $\Delta a = a(\text{g}) - a(\text{l})$ ,  $\Delta b = b(\text{g}) - b(\text{l})$ ,  $\Delta c = c(\text{g}) - c(\text{l})$ ,  $\Delta H_0$  为积分常数。

试应用克劳修斯-克拉佩龙方程的微分式,推导出该温度范围内液体饱和蒸气压  $p$  的对数  $\ln p$  与热力学温度  $T$  的函数关系式,积分常数为  $I$ 。

解 克劳修斯-克拉佩龙方程的微分式为

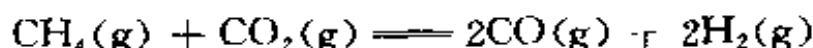
$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{RT^2}$$

将  $\Delta_{\text{vap}}H_m = \Delta H_0 + \Delta aT + \frac{1}{2}\Delta bT^2 + \frac{1}{3}\Delta cT^3$  代入上式, 移项作不定积分, 有

$$\begin{aligned}\ln p &= \int \frac{\Delta H_0 + \Delta aT + \frac{1}{2}\Delta bT^2 + \frac{1}{3}\Delta cT^3}{RT^2} dT \\ &= -\frac{\Delta H_0}{RT} + \frac{\Delta a}{R} \ln T + \frac{1}{2R} \Delta bT + \frac{1}{6R} \Delta cT^2 + I\end{aligned}$$

式中,  $I$  为积分常数。

**【3.40】** 化学反应如下:



(1) 利用教材附录中各物质的  $S_m^\ominus$ 、 $\Delta_f H_m^\ominus$  数据, 求上述反应在 25 °C 时的  $\Delta_r S_m^\ominus$ 、 $\Delta_r G_m^\ominus$ ;

(2) 利用教材附录中各物质的  $\Delta_f G_m^\ominus$  数据, 计算上反应在 25 °C 时的  $\Delta_r G_m^\ominus$ ;

(3) 25 °C 时, 若始态  $\text{CH}_4(\text{g})$  和  $\text{CO}_2(\text{g})$  的分压均为 150 kPa, 末态  $\text{CO}(\text{g})$  和  $\text{H}_2(\text{g})$  的分压均为 50 kPa, 求反应的  $\Delta_r S_m$ 、 $\Delta_r G_m$ 。

**解** 由教材附录查出各种物质在 25 °C 时的  $S_m^\ominus$ 、 $\Delta_f H_m^\ominus$ 、 $\Delta_f G_m^\ominus$  如表 3.1 所示。

表 3.1

	$\frac{S_m^\ominus}{\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}$	$\frac{\Delta_f H_m^\ominus}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_f G_m^\ominus}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$
$\text{CH}_4(\text{g})$	186.264	-74.81	-50.72
$\text{CO}_2(\text{g})$	213.74	-393.509	-394.359
$\text{CO}(\text{g})$	197.674	-110.525	-137.168
$\text{H}_2(\text{g})$	130.684	0	0



(1) 利用规定熵和标准摩尔生成焓计算

$$\begin{aligned}
 \Delta_r S_m^\ominus &= 2S_m^\ominus(\text{CO}) + 2S_m^\ominus(\text{H}_2) - S_m^\ominus(\text{CH}_4) - S_m^\ominus(\text{CO}_2) \\
 &= (2 \times 197.674 + 2 \times 130.684 - 186.264 \\
 &\quad - 213.74) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\
 &= 256.712 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\
 \Delta_r H_m^\ominus &= 2\Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}) + 2\Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2) \\
 &\quad - \Delta_f H_m^\ominus(\text{CH}_4) - \Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}_2) \\
 &= (-2 \times 110.525 + 2 \times 0 + 74.81 + 393.509) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\
 &= 247.269 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\
 \Delta_r G_m^\ominus &= \Delta_r H_m^\ominus - T\Delta_r S_m^\ominus \\
 &= (247.269 \times 10^3 - 298.15 \times 256.712) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \\
 &= 170.73 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

(2) 利用标准摩尔生成吉布斯函数计算

$$\begin{aligned}
 \Delta_r G_m^\ominus &= 2\Delta_f G_m^\ominus(\text{CO}) + 2\Delta_f G_m^\ominus(\text{H}_2) - \Delta_f G_m^\ominus(\text{CH}_4) - \Delta_f G_m^\ominus(\text{CO}_2) \\
 &= (-2 \times 137.168 + 2 \times 0 + 50.72 + 394.359) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\
 &= 170.74 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

(3) 压力为  $p$  时, 气态 B 物质的规定熵为

$$\begin{aligned}
 S_m(\text{B}) &= S_m^\ominus(\text{B}) - R \ln \frac{p(\text{B})}{p^\ominus} \\
 \Delta_r S_m &= 2\Delta_f S_m(\text{CO}) + 2\Delta_f S_m(\text{H}_2) - \Delta_f S_m(\text{CH}_4) - \Delta_f S_m(\text{CO}_2) \\
 &= [2S_m^\ominus(\text{CO}) + 2S_m^\ominus(\text{H}_2) - S_m^\ominus(\text{CH}_4) - S_m^\ominus(\text{CO}_2)] \\
 &\quad - \left[ 2R \ln \frac{p(\text{CO})}{p^\ominus} + 2R \ln \frac{p(\text{H}_2)}{p^\ominus} \right. \\
 &\quad \left. - R \ln \frac{p(\text{CH}_4)}{p^\ominus} - R \ln \frac{p(\text{CO}_2)}{p^\ominus} \right] \\
 &= \Delta_r S_m^\ominus - R \ln \left[ \frac{[p(\text{CO})]^2 [p(\text{H}_2)]^2}{p(\text{CH}_4) p(\text{CO}_2)} \cdot \frac{1}{(p^\ominus)^2} \right] \\
 &= \left\{ 256.712 - 8.3145 \times \ln \left[ \frac{(50 \times 10^3)^2 \times (50 \times 10^3)^2}{(150 \times 10^3) \times (150 \times 10^3)} \right. \right. \\
 &\quad \left. \left. \times \frac{1}{(100 \times 10^3)^2} \right] \right\} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}
 \end{aligned}$$

$$= 286.51 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

压力为  $p$  时, 气态 B 物质的摩尔生成吉布斯函数为

$$\begin{aligned} \Delta_f G_m(B) &= \Delta_f G_m^\ominus(B) + \int_{p^\ominus}^p V(B) dp = \Delta_f G_m^\ominus(B) + RT \ln \frac{p(B)}{p^\ominus} \\ \Delta_r G_m &= 2\Delta_f G_m(\text{CO}) + 2\Delta_f G_m(\text{H}_2) - \Delta_f G_m(\text{CH}_4) - \Delta_f G_m(\text{CO}_2) \\ &= [2\Delta_f G_m^\ominus(\text{CO}) + 2\Delta_f G_m^\ominus(\text{H}_2) \\ &\quad - \Delta_f G_m^\ominus(\text{CH}_4) - \Delta_f G_m^\ominus(\text{CO}_2)] \\ &\quad + \left[ 2RT \ln \frac{p(\text{CO})}{p^\ominus} + 2RT \ln \frac{p(\text{H}_2)}{p^\ominus} \right. \\ &\quad \left. - RT \ln \frac{p(\text{CH}_4)}{p^\ominus} - RT \ln \frac{p(\text{CO}_2)}{p^\ominus} \right] \\ &= \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln \left[ \frac{[p(\text{CO})]^2 [p(\text{H}_2)]^2}{p(\text{CH}_4) p(\text{CO}_2)} \cdot \frac{1}{(p^\ominus)^2} \right] \\ &= \left\{ 170.74 \times 10^3 + 8.3145 \times 298.15 \right. \\ &\quad \times \ln \left[ \frac{(50 \times 10^3)^2 \times (50 \times 10^3)^2}{(150 \times 10^3) \times (150 \times 10^3)} \right. \\ &\quad \left. \left. \times \frac{1}{(100 \times 10^3)^2} \right] \right\} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 161.86 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

【3.41】 已知化学反应  $0 = \sum_B \nu_B B$  中各物质的摩尔定压热容与温度间的函数关系为  $C_{p,m} = a + bT + cT^2$ , 则该反应的标准摩尔反应熵与温度的关系为

$$\Delta_r S_m^\ominus(T) = \Delta a \ln \frac{T}{K} + \Delta b T + \frac{1}{2} \Delta c T^2 + \Delta_r S_{m,0}^\ominus$$

(见习题 3.32)。试用热力学基本方程  $dG = -SdT + Vdp$  推导出该化学反应的标准摩尔反应吉布斯函数  $\Delta_r G_m^\ominus(T)$  与温度  $T$  的函数关系式。说明积分常数  $\Delta_r G_{m,0}^\ominus$  如何确定。

解 压力一定时, 对 B 物质有  $dG(B) = -S(B)dT$ , 对化学反应  $0 = \sum_B \nu_B B$ , 则有

$$\sum_B \nu_B dG(B) = - \sum_B \nu_B S(B) dT$$

或 
$$d\Delta_r G_m = - \Delta_r S_m dT$$

若反应各物质均处于标准态,则

$$d\Delta_r G_m^\ominus = - \Delta_r S_m^\ominus dT$$

将标准摩尔反应熵与温度的关系代入上式,有

$$d\Delta_r G_m^\ominus = - \left( \Delta a \ln \frac{T}{K} + \Delta b T + \frac{1}{2} \Delta c T^2 + \Delta_r S_{m,0}^\ominus \right) dT$$

对上式作不定积分,有

$$\begin{aligned} \Delta_r G_m^\ominus(T) &= - \left[ \Delta a \left( T \ln \frac{T}{K} - T \right) + \frac{1}{2} \Delta b T^2 + \frac{1}{6} \Delta c T^3 + \Delta_r S_{m,0}^\ominus T \right] \\ &\quad + \Delta_r G_{m,0}^\ominus \\ &= \Delta_r G_{m,0}^\ominus - \Delta a T \ln \frac{T}{K} - \frac{1}{2} \Delta b T^2 - \frac{1}{6} \Delta c T^3 \\ &\quad - (\Delta_r S_{m,0}^\ominus - \Delta a) T \end{aligned}$$

积分常数

$$\begin{aligned} \Delta_r G_{m,0}^\ominus &= \Delta_r G_m^\ominus(T) + \Delta a T \ln \frac{T}{K} + \frac{1}{2} \Delta b T^2 + \frac{1}{6} \Delta c T^3 \\ &\quad + (\Delta_r S_{m,0}^\ominus - \Delta a) T \end{aligned}$$

只要将参与化学反应的各物质的摩尔定压热容  $C_{p,m}(B)$  与温度的关系系数  $a, b, c$ ,  $\Delta_r S_{m,0}^\ominus$  ( $\Delta_r S_{m,0}^\ominus$  的确定见习题 3.32), 标准摩尔反应吉布斯函数  $\Delta_r G_m^\ominus(B, 298.15 \text{ K})$ ,  $T = 298.15 \text{ K}$ , 代入上式, 就可确定积分常数  $\Delta_r G_{m,0}^\ominus$ 。

**【3.42】** 汞 Hg 在 100 kPa 下的熔点为  $-38.87^\circ\text{C}$ , 此时比熔化焓  $\Delta_{\text{fus}} h = 9.75 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ 。液态汞和固态汞的密度分别为  $\rho(\text{Hg}, \text{l}) = 13.690 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  和  $\rho(\text{Hg}, \text{s}) = 14.193 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。求:

- (1) 压力为 10 MPa 下的汞的熔点;
- (2) 若要汞的熔点为  $-35^\circ\text{C}$ , 压力需增大至多少。

解 (1) 克拉佩龙方程为

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{fus}} h}{T \Delta_{\text{fus}} V}$$

对上式积分有  $\int_{p_1}^{p_2} dp = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_{\text{fus}} h}{T \Delta_{\text{fus}} V} dT$

$$\ln \frac{T_2}{T_1} = \frac{\Delta_{\text{fus}} V}{\Delta_{\text{fus}} h} \cdot (p_2 - p_1) + \ln \frac{T_1}{T_2}$$

$$\begin{aligned} \ln \frac{T_2}{T_1} &= (9.75)^{-1} \times \left( \frac{1}{13.690 \times 10^6} - \frac{1}{14.193 \times 10^6} \right) \\ &\quad \times (10 \times 10^6 - 100 \times 10^3) + \ln (273.15 - 38.87) \\ &= 5.4591 \end{aligned}$$

解出  $T_2 = 234.90 \text{ K} = -38.25 \text{ } ^\circ\text{C}$

压力变化不大时, 克拉佩龙方程也可写为

$$\frac{\Delta p}{\Delta T} = \frac{\Delta_{\text{fus}} h}{T \Delta_{\text{fus}} V}$$

$$\begin{aligned} \Delta T &= \frac{T \Delta_{\text{fus}} V}{\Delta_{\text{fus}} h} \Delta p = \frac{T}{\Delta_{\text{fus}} h} \times \left( \frac{1}{\rho(\text{Hg}, l)} - \frac{1}{\rho(\text{Hg}, s)} \right) (p_2 - p_1) \\ &= \left[ \frac{273.15 - 38.87}{9.75} \times \left( \frac{1}{13.690 \times 10^6} - \frac{1}{14.193 \times 10^6} \right) \right. \\ &\quad \left. \times (10 \times 10^6 - 100 \times 10^3) \right] \text{ K} \\ &= 0.616 \text{ K} \end{aligned}$$

$$t_2 = t_1 + \Delta T = (-38.87 + 0.616) \text{ } ^\circ\text{C} = -38.25 \text{ } ^\circ\text{C}$$

两种方法计算结果一致。

(2) 将克拉佩龙方程的积分式写为

$$p_2 = \frac{\Delta_{\text{fus}} h}{\Delta_{\text{fus}} V} \ln \frac{T_2}{T_1} + p_1$$

$$\begin{aligned} \text{即 } p_2 &= \Delta_{\text{fus}} h \times \left( \frac{1}{\rho(\text{Hg}, l)} - \frac{1}{\rho(\text{Hg}, s)} \right)^{-1} \times \ln \frac{T_2}{T_1} + p_1 \\ &= \left[ 9.75 \times \left( \frac{1}{13.690 \times 10^6} - \frac{1}{14.193 \times 10^6} \right)^{-1} \right. \\ &\quad \left. \times \ln \frac{273.15 - 35}{273.15 - 38.87} + 100 \times 10^3 \right] \text{ Pa} \\ &= 61.81 \text{ MPa} \end{aligned}$$

**【3.43】** 已知水在  $77 \text{ } ^\circ\text{C}$  时的饱和蒸气压为  $41.891 \text{ kPa}$ 。水在  $101.325 \text{ kPa}$  下的正常沸点为  $100 \text{ } ^\circ\text{C}$ 。求:

(1) 下面表示水的蒸气压与温度关系的方程式中的  $A$  和  $B$  值;

$$\lg(p/\text{Pa}) = -A/T + B$$

(2) 在此温度范围内水的摩尔蒸发焓;

(3) 在多大压力下水的沸点为  $105^\circ\text{C}$ 。

解 (1) 将  $77^\circ\text{C}$  及  $100^\circ\text{C}$  时的饱和蒸气压分别代入  $\lg(p/\text{Pa}) = -A/T + B$ , 得

$$\begin{cases} \lg 41891 = -\frac{A}{350.15\text{ K}} + B \\ \lg 101325 = -\frac{A}{373.15\text{ K}} + B \end{cases}$$

由以上两式解出  $A = 2179.133\text{ K}$ ,  $B = 10.84555$

(2) 克劳修斯-克拉佩龙方程不定积分形式为

$$\ln(p/\text{Pa}) = -\frac{\Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}}}{RT} + C$$

写成以 10 为底的对数

$$\lg(p/\text{Pa}) = -\frac{\Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}}}{(\ln 10) \times RT} + C'$$

将上式与  $\lg(p/\text{Pa}) = -\frac{A}{T} + B$  比较, 得

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}} &= -(\ln 10) \times R \times A \\ &= -[(\ln 10) \times 8.3145 \times 2179.133] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 41.719 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (3) \lg(p/\text{Pa}) &= -\frac{2179.133\text{ K}}{T} + 10.84555 \\ &= -\frac{2179.133}{378.15} + 10.84555 = 5.08293 \end{aligned}$$

解出

$$p = 121.042 \text{ kPa}$$

在  $121.042 \text{ kPa}$  压力下水的沸点为  $105^\circ\text{C}$ 。

【3.44】 水( $\text{H}_2\text{O}$ )和氯仿( $\text{CHCl}_3$ )在  $101.325 \text{ kPa}$  下的正常沸点分别为  $100^\circ\text{C}$  和  $61.5^\circ\text{C}$ , 摩尔蒸发焓分别为  $\Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}}(\text{H}_2\text{O}) =$

40.668 kJ · mol<sup>-1</sup>和  $\Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}}(\text{CHCl}_3) = 29.50 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。求两液体具有相同饱和蒸气压时的温度。

解 两液体在各自沸点时的饱和蒸气压  $p(\text{H}_2\text{O}, \text{b}) = p(\text{CHCl}_3, \text{b}) = 101.325 \text{ kPa}$ , 设具有相同饱和蒸气压  $p$  时的温度为  $T$ 。由克劳修斯-克拉佩龙方程

$$\ln \frac{p}{p(\text{H}_2\text{O}, \text{b})} = -\frac{\Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}}(\text{H}_2\text{O})}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{b}}(\text{H}_2\text{O})} \right)$$

$$\ln \frac{p}{p(\text{CHCl}_3, \text{b})} = -\frac{\Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}}(\text{CHCl}_3)}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{b}}(\text{CHCl}_3)} \right)$$

$$\begin{aligned} \text{得} \quad & \Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}}(\text{H}_2\text{O}) \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{b}}(\text{H}_2\text{O})} \right) \\ & = \Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}}(\text{CHCl}_3) \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{b}}(\text{CHCl}_3)} \right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{即} \quad & 40.668 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{373.15 \text{ K}} \right) \\ & = 29.50 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{334.65 \text{ K}} \right) \end{aligned}$$

$$\text{解出} \quad T = 536.05 \text{ K} = 262.90 \text{ } ^\circ\text{C}$$

**【3.45】** 因同一温度下液体及其饱和蒸气压的摩尔定压热容  $C_{p,m}(\text{l}), C_{p,m}(\text{g})$  不同, 故液体的摩尔蒸发焓是温度的函数:

$$\Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}} = \Delta H_0 + [C_{p,m}(\text{g}) - C_{p,m}(\text{l})]T$$

试推导液体饱和蒸气压与温度关系的克劳修斯-克拉佩龙方程的不定积分式。

解 克劳修斯-克拉佩龙方程为

$$\frac{\text{d} \ln(p/[p])}{\text{d}T} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}}^\ominus}{RT^2}$$

$$\text{d} \ln(p/[p]) = \frac{\Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}}^\ominus}{RT^2} \text{d}T = \frac{\Delta H_0 + [C_{p,m}(\text{g}) - C_{p,m}(\text{l})]T}{RT^2} \text{d}T$$

对上式积分, 有

$$\ln(p/[p]) = -\frac{\Delta H_0}{RT} + \frac{C_{p,m}(\text{g}) - C_{p,m}(\text{l})}{R} \ln T + C$$

以上各式中 $[p]$ 为压力的单位。

【3.46】 求证：

$$(1) dH = C_p dT + \left[ V - T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] dp$$

$$(2) \text{对理想气体} \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = 0$$

证 (1) 对于一定量的物质,  $H$  可写成  $T$ 、 $p$  的函数, 即  $H = H(T, p)$ , 所以

$$dH = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT + \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp = C_p dT + \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp \quad (1)$$

由热力学基本方程

$$dH = TdS + Vdp \quad (2)$$

温度一定时, 方程②两边同时除以  $dp$  得

$$\left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = T \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T + V \quad (3)$$

将麦克斯韦关系式  $\left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = - \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$  代入式③得

$$\left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = - T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + V \quad (4)$$

将式④代入式①有

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

(2) 由(1)已知

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

理想气体

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

所以

$$\left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = - T \cdot \frac{V}{T} + V = 0$$

【3.47】 求证:

$$(1) \left( \frac{\partial U}{\partial p} \right)_T = (\kappa_T p - \alpha_V T) V$$

$$(2) \text{ 对理想气体 } \left( \frac{\partial U}{\partial p} \right)_T = 0$$

式中,  $\alpha_V = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$  为体膨胀系数,  $\kappa_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$  为恒温压缩率。

提示: 从  $U = H - pV$  出发, 可应用习题 3.46 中(1)的结果。

证 (1)  $U = H - pV$

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

由习题 3.46(1)知

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

故

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial U}{\partial p} \right)_T &= -T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + V - p \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T - V = -T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - p \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \\ &= -TV \cdot \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - pV \cdot \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -TV \alpha_V + pV \kappa_T \end{aligned}$$

即

$$\left( \frac{\partial U}{\partial p} \right)_T = (\kappa_T p - \alpha_V T) V$$

(2) 理想气体  $pV = nRT$

$$\alpha_V = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{V} \cdot \frac{nR}{p} = \frac{1}{T}$$

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

所以  $\left( \frac{\partial U}{\partial p} \right)_T = (\kappa_T p - \alpha_V T) V = \left( \frac{1}{p} \cdot p - \frac{1}{T} \cdot T \right) V = 0$

【3.48】 证明:

$$(1) dS = \frac{C_V}{T} \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_V dp + \frac{C_p}{T} \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dV$$

$$(2) \text{ 对理想气体 } dS = C_V d \ln p + C_p d \ln V$$



证 (1) 对于一定量的物质,  $S$  可写成  $p, V$  的函数, 即

$$S = S(p, V)$$

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_V dp + \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_p dV = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_V dp + \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dV$$

$$\text{由 } dS = \frac{C_V}{T} dT \text{ 知} \quad \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{C_V}{T}$$

$$\text{由 } dS = \frac{C_p}{T} dT \text{ 知} \quad \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = \frac{C_p}{T}$$

$$\text{所以} \quad dS = \frac{C_V}{T} \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_V dp + \frac{C_p}{T} \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dV$$

(2) 理想气体  $pV = nRT$

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

$$\begin{aligned} \text{故} \quad dS &= \frac{C_V}{T} \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_V dp + \frac{C_p}{T} \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dV = \frac{C_V}{T} \frac{T}{p} dp + \frac{C_p}{T} \frac{T}{V} dV \\ &= \frac{C_V}{p} dp + \frac{C_p}{V} dV = C_V d \ln p + C_p d \ln V \end{aligned}$$

【3.49】 求证:

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

(2) 对范德华气体, 且  $C_{V,m}$  为定值时, 绝热可逆过程方程式为

$$\textcircled{1} \quad T^{C_{V,m}} (V_m - b)^R = \text{定值}$$

$$\textcircled{2} \quad \left( p + \frac{a}{V_m^2} \right)^{C_{V,m}} (V_m - b)^{C_{V,m} + R} = \text{定值}$$

提示: 绝热可逆过程  $\Delta S = 0$ 。

证 (1) 对于一定量的物质,  $S$  可写成  $T, V$  的函数, 即

$$S = S(T, V)$$

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

$$\text{由 } dS = \frac{C_V}{T} dT \text{ 得} \quad \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{C_V}{T}$$

$$\text{及麦克斯韦关系式} \quad \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$$

所以 
$$dS = \frac{C_V}{T} dT + \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV$$

(2) ① 范德华方程

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}, \quad \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{R}{V_m - b}$$

由(1)知, 绝热可逆过程

$$dS_m = \frac{C_{V,m}}{T} dT + \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV = 0$$

所以 
$$\frac{C_{V,m}}{T} dT + \frac{R}{V_m - b} dV = 0$$

即 
$$C_{V,m} d \ln T + R d \ln (V_m - b) = 0$$

上式整理为 
$$d[\ln T^{C_{V,m}} (V_m - b)^R] = 0$$

即 
$$\ln T^{C_{V,m}} (V_m - b)^R = \text{定值}$$

$$T^{C_{V,m}} (V_m - b)^R = \text{定值}$$

② 将范德华方程

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

改写为 
$$T = \left( p + \frac{a}{V_m^2} \right) \cdot \frac{V_m - b}{R}$$

由题①知 
$$T^{C_{V,m}} (V_m - b)^R = \text{定值}$$

所以 
$$\left[ \left( p + \frac{a}{V_m^2} \right) \cdot \frac{V_m - b}{R} \right]^{C_{V,m}} (V_m - b)^R = \text{定值}$$

即 
$$\left( p + \frac{a}{V_m^2} \right)^{C_{V,m}} (V_m - b)^{C_{V,m} + R} = R^{C_{V,m}} \times \text{定值}$$

因为  $R^{C_{V,m}}$  是一常数, 所以

$$\left( p + \frac{a}{V_m^2} \right)^{C_{V,m}} (V_m - b)^{C_{V,m} + R} = \text{定值}$$

【3. 50】 证明:

(1) 焦耳-汤姆逊系数 
$$\mu_{J,T} = \frac{1}{C_{p,m}} \left[ T \left( \frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p - V_m \right]$$

(2) 对理想气体 
$$\mu_{J,T} = 0$$

证 (1) 焦耳-汤姆逊系数的定义:

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

对于一定量的气体,  $H_m$  可写成  $T$ 、 $p$  的函数, 即

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

所以 
$$dH_m = \left( \frac{\partial H_m}{\partial T} \right)_p dT + \left( \frac{\partial H_m}{\partial p} \right)_T dp$$

节流膨胀(焦耳-汤姆逊实验)是等焓过程, 即  $dH_m = 0$ , 所以上式可写成

$$\left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = - \left( \frac{\partial H_m}{\partial p} \right)_T / \left( \frac{\partial H_m}{\partial T} \right)_p$$

即 
$$\mu_{J-T} = - \frac{1}{C_{p,m}} \left( \frac{\partial H_m}{\partial p} \right)_T$$

由习题 3.46(1)知

$$\left( \frac{\partial H_m}{\partial p} \right)_T = -T \left( \frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p + V_m$$

故 
$$\mu_{J-T} = \frac{1}{C_{p,m}} \left[ T \left( \frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p - V_m \right]$$

(2) 理想气体  $pV_m = RT$

$$\left( \frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p = \frac{R}{p} = \frac{V_m}{T}$$

所以 
$$\mu_{J-T} = \frac{1}{C_{p,m}} \left[ T \cdot \frac{V_m}{T} - V_m \right] = 0$$

## 第四章 多组分系统热力学

### 基本公式

#### 1. 溶液组成的表示方法

物质的量分数(摩尔分数):  $x_B = n_B/n$

质量摩尔浓度:  $b_B = n_B/m_A$

物质的量浓度:  $c_B = n_B/V$

质量分数:  $w_B = m_B / \sum_B m_B$

#### 2. 偏摩尔量

$$X_B = (\partial X / \partial n_B)_{T, p, n_{C \neq B}}$$

偏摩尔量集合公式

$$X = \sum_B n_B X_B \quad (\text{温度压力恒定})$$

吉布斯-杜亥姆公式

$$0 = \sum_B n_B dX_B, \quad 0 = \sum_B x_B dX_B \quad (\text{温度压力恒定})$$

#### 3. 化学势定义

$$\mu_B = (\partial G / \partial n_B)_{T, p, n_{C \neq B}}$$

化学势判据  $\left[ \sum_{\alpha} \sum_B \mu_B(\alpha) dn_B(\alpha) \right]_{T, p, W'=0} \leq 0 \quad \left( \begin{array}{l} < \text{自发} \\ = \text{平衡} \end{array} \right)$

式中,  $\mu_B(\alpha)$  指  $\alpha$  相中 B 物质的化学势,  $\sum_{\alpha}$  指对各相求和。

吉布斯-杜亥姆公式  $\sum_B x_B dX_B = 0$  (等温等压下)

杜亥姆-马居尔公式  $\sum_B x_B d \ln(p_B/[p]) = 0$

式中,  $[p]$  为压力单位, 以下同。

$$\text{两组分体系} \quad \left( \frac{\partial \ln(p_A/[p])}{\partial \ln x_A} \right)_T = \left( \frac{\partial \ln(p_B/[p])}{\partial \ln x_B} \right)_T$$

#### 4. 非电解质稀溶液的两个经验定律

$$\text{拉乌尔定律} \quad p_A = p_A^* x_A$$

$$\text{亨利定律} \quad p_B = k_x x_B = k_b b_B = k_c c_B$$

#### 5. 化学势表达式

$$\text{理想气体} \quad \mu_B(T, p) = \mu_B^\ominus(T) + RT \ln(p_B/p^\ominus)$$

$$\text{实际气体} \quad \mu_B(T, p) = \mu_B^\ominus(T) + RT \ln(\tilde{p}_B/p^\ominus)$$

式中,  $\tilde{p}_B$  是气体的逸度,  $\tilde{p}_B = \varphi_B p_B$ ,  $\varphi_B$  为逸度系数。

$$\text{理想溶液} \quad \mu_B(T, p) = \mu_B^\ominus(T) + RT \ln x_B$$

理想稀溶液( $p$  与  $p^\ominus$  相差不大时):

$$\text{溶剂} \quad \mu_A(T, p) = \mu_A^\ominus(T) + RT \ln x_A$$

$$\mu_A(T, p) = \mu_A^\ominus(T) - RT M_A \sum_B b_B$$

$$\text{溶质} \quad \mu_B(T, p) = \mu_B^\ominus(T) + RT \ln x_B$$

$$\mu_B(T, p) = \mu_B^\ominus(T) + RT \ln(b_B/b^\ominus)$$

$$\mu_B(T, p) = \mu_B^\ominus(T) + RT \ln(c_B/c^\ominus)$$

非理想溶液( $p$  与  $p^\ominus$  相差不大时):

$$\text{溶剂} \quad \mu_A(T, p) = \mu_A^\ominus(T) + RT \ln a_A, \quad a_A = f_A \cdot x_A$$

$$\text{溶质} \quad \mu_B(T, p) = \mu_B^\ominus(T) + RT \ln a_{B,x}, \quad a_{B,x} = \gamma_{B,x} \cdot x_B$$

$$\mu_B(T, p) = \mu_B^\ominus(T) + RT \ln a_{B,b}, \quad a_{B,b} = \gamma_{B,b} \cdot m_B/m^\ominus$$

$$\mu_B(T, p) = \mu_B^\ominus(T) + RT \ln a_{B,c}, \quad a_{B,c} = \gamma_{B,c} \cdot c_B/c^\ominus$$

#### 6. 理想液态混合物的混合性质

$$\Delta_{\text{mix}} V = 0$$

$$\Delta_{\text{mix}} H = 0$$

$$\Delta_{\text{mix}} S = -R \sum_B n_B \ln x_B, \quad \Delta_{\text{mix}} S_m = -R \sum_B x_B \ln x_B$$

$$\Delta_{\text{mix}}G = RT \sum_B n_B \ln x_B, \quad \Delta_{\text{mix}}G_m = RT \sum_B x_B \ln x_B$$

## 7. 稀溶液的依数性

蒸气压下降  $\Delta p_A = p_A^* x_B$

凝固点降低  $\Delta T_f = K_f m_B, \quad K_f = \frac{R(T_f^*)^2}{\Delta_{\text{fus}}H_m(A)} M_A$

沸点升高  $\Delta T_b = K_b m_B, \quad K_b = \frac{R(T_b^*)^2}{\Delta_{\text{vap}}H_m(A)} M_A$

渗透压  $\Pi V = n_B RT$

## 习 题 解 答

【4.1】由溶剂A与溶质B形成一定组成的溶液。此溶液中B的浓度为 $c_B$ ，质量摩尔浓度为 $b_B$ ，此溶液的密度为 $\rho$ 。以 $M_A, M_B$ 分别代表溶剂和溶质的摩尔质量，若溶液的组成用B的摩尔分数 $x_B$ 表示时，试导出 $x_B$ 与 $c_B, x_B$ 与 $b_B$ 之间的关系式。

解 (1) 设溶液体积为 $V$ ，由物质的量浓度定义 $c_B = \frac{n_B}{V}$ 得

$$n_B = c_B V$$

因为

$$\rho V = n_A M_A + n_B M_B$$

$$n_A = \frac{\rho V - n_B M_B}{M_A} = \frac{\rho V - c_B M_B V}{M_A}$$

所以

$$x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} = \frac{c_B V}{\frac{\rho V - c_B M_B V}{M_A} + c_B V} = \frac{c_B M_A}{\rho + c_B (M_A - M_B)}$$

当溶液很稀时， $c_B \rightarrow 0, c_B (M_A - M_B) \ll \rho$ ，上式可简化为

$$x_B \approx \frac{c_B M_A}{\rho}$$

由质量摩尔浓度定义 $b_B = \frac{n_B}{m_A} = \frac{n_B}{n_A M_A}$ 得

$$n_B = b_B n_A M_A$$

$$x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} = \frac{b_B n_A M_A}{n_A + b_B n_A M_A} = \frac{b_B M_A}{1 + b_B M_A}$$

当溶液很稀时,  $b_B \rightarrow 0$ ,  $b_B M_A \ll 1$ , 上式可简化为

$$x_B \approx b_B M_A$$

**【4.2】** D-果糖  $C_6H_{12}O_6$  (B) 溶于水 (A) 中形成的某溶液, 质量分数  $w_B = 0.095$ , 此溶液在  $20^\circ\text{C}$  时的密度  $\rho = 1.0365 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。求此溶液中 D-果糖的 (1) 摩尔分数; (2) 浓度; (3) 质量摩尔浓度。

解 (1) 设有  $1 \text{ kg}$  溶液, 质量分数  $w_B = 0.095$ , 则  $m_A = 0.905 \text{ kg}$ ,  $m_B = 0.095 \text{ kg}$ 。

水的摩尔质量:

$$M_A = 18.02 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

D-果糖的摩尔质量:

$$M_B = 180.16 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$n_A = \frac{m_A}{M_A} = \frac{0.905}{18.02 \times 10^{-3}} \text{ mol} = 50.2220 \text{ mol}$$

$$n_B = \frac{m_B}{M_B} = \frac{0.095}{180.16 \times 10^{-3}} \text{ mol} = 0.5273 \text{ mol}$$

$$x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} = \frac{0.5273}{50.2220 + 0.5273} = 0.0104$$

(2)  $1 \text{ kg}$  溶液体积

$$V = \frac{1}{\rho} = \frac{1000}{1.0365 \times 10^6} \text{ m}^3 = 0.965 \text{ dm}^3$$

$$c_B = \frac{n_B}{V} = \frac{0.5273}{0.965} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} = 0.546 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$(3) b_B = \frac{n_B}{m_A} = \frac{0.5273}{0.905} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} = 0.583 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

**【4.3】** 在  $25^\circ\text{C}$ ,  $1 \text{ kg}$  水 (A) 中溶解有醋酸 (B), 当醋酸的质量摩尔浓度  $b_B$  介于  $0.16 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  和  $2.5 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  之间时, 溶液的总容积

$$V/\text{cm}^3 = 1002.935 + 51.832[b_B/(\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})]$$

$$+ 0.1394 [b_B / (\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})]^2$$

求: (1) 把水(A)和醋酸(B)的偏摩尔体积分别表示成  $b_B$  的函数关系式; (2)  $b_B = 1.5 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  时水和醋酸的偏摩尔体积。

解 (1) 题设 1 kg 水(A)中溶有醋酸(B), 所以

$$b_B = \frac{n_B}{m_A} = \frac{n_B}{1 \text{ kg}}$$

溶液的总体积表达式改写为

$$V = \left[ 1002.935 + 51.832 \left( \frac{n_B / 1 \text{ kg}}{\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}} \right) + 0.1394 \left( \frac{n_B / 1 \text{ kg}}{\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}} \right)^2 \right] \text{cm}^3$$

$$\begin{aligned} V_B &= \left( \frac{\partial V}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_A} \\ &= \left\{ \frac{\partial}{\partial n_B} \left[ 1002.935 + 51.832 \left( \frac{n_B / 1 \text{ kg}}{\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}} \right) + 0.1394 \left( \frac{n_B / 1 \text{ kg}}{\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}} \right)^2 \right] \right\}_{T, p, n_A} \text{cm}^3 \\ &= \left[ \frac{51.832}{\text{mol}} + 2 \times 0.1394 n_B \left( \frac{1}{\text{mol}} \right)^2 \right] \text{cm}^3 \\ &= \left[ 51.832 + 0.2788 \left( \frac{n_B}{1 \text{ kg} \cdot \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}} \right) \right] \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= \left[ 51.832 + 0.2788 \left( \frac{b_B}{\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}} \right) \right] \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

因为  $V = n_A V_A + n_B V_B$ , 所以

$$\begin{aligned} V_A &= \frac{V - n_B V_B}{n_A} \\ &= \frac{V - (b_B \times 1 \text{ kg}) V_B}{1 \text{ kg} / (18.02 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1})} \\ &= \frac{\{1002.935 + 51.832 [b_B / (\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})] + 0.1394 [b_B / (\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})]^2\} \text{cm}^3}{1 \text{ kg} / (18.02 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1})} \\ &\quad - \frac{(b_B \times 1 \text{ kg}) \left[ 51.832 + 2 \times 0.1394 \left( \frac{b_B}{\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}} \right) \right] \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}}{1 \text{ kg} / (18.02 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1})} \end{aligned}$$



$$= \left[ 18.073 - 0.00251 \left( \frac{b_B}{\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}} \right) \right] \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

(2)  $b_B = 1.5 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  时,

$$\begin{aligned} V_A &= (18.073 - 0.00251 \times 1.5) \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 18.0692 \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} V_B &= (51.832 + 0.2788 \times 1.5) \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 52.2502 \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

**【4.4】** 60 °C 时甲醇的饱和蒸气压是 83.4 kPa, 乙醇的饱和蒸气压是 47.0 kPa。二者可形成理想液态混合物。若混合物的组成为二者的质量分数各 50%, 求 60 °C 时此混合物的平衡蒸气组成, 以摩尔分数表示。

$$\text{解 } M(\text{CH}_3\text{OH}) = 32.042 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$M(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 46.069 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

设有 1 kg 液态混合物, 则其组成为

$$x(\text{CH}_3\text{OH}) = \frac{500/32.042}{500/32.042 + 500/46.069} = 0.5898$$

$$x(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 1 - x(\text{CH}_3\text{OH}) = 1 - 0.5898 = 0.4102$$

蒸气总压为

$$\begin{aligned} p &= p(\text{CH}_3\text{OH}) + p(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) \\ &= x(\text{CH}_3\text{OH})p^*(\text{CH}_3\text{OH}) + x(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})p^*(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) \\ &= (0.5898 \times 83.4 + 0.4102 \times 47.0) \text{kPa} \\ &= 68.4687 \text{kPa} \end{aligned}$$

其气相组成为

$$\begin{aligned} y(\text{CH}_3\text{OH}) &= \frac{p(\text{CH}_3\text{OH})}{p} = \frac{x(\text{CH}_3\text{OH})p^*(\text{CH}_3\text{OH})}{p} \\ &= \frac{0.5898 \times 83.4}{68.4687} = 0.7184 \end{aligned}$$

$$y(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 1 - x(\text{CH}_3\text{OH}) = 1 - 0.7184 = 0.2816$$

**【4.5】** 80 °C 时纯苯的蒸气压为 100 kPa, 纯甲苯的蒸气压为 38.7 kPa。两液体可形成理想液态混合物。若有苯-甲苯的气-液平

衡混合物, 80 °C 时气相中苯的摩尔分数  $y(\text{苯}) = 0.30$ , 求液相的组成。

解 苯-甲苯形成理想液态混合物, 故有

$$y(\text{苯}) = \frac{p(\text{苯})}{p} = \frac{x(\text{苯})p^*(\text{苯})}{x(\text{苯})p^*(\text{苯}) + [1 - x(\text{苯})]p^*(\text{甲苯})}$$

$$0.3 = \frac{x(\text{苯}) \times 100}{x(\text{苯}) \times 100 + [1 - x(\text{苯})] \times 38.7}$$

由上式解出  $x(\text{苯}) = 0.1423$

$$x(\text{甲苯}) = 1 - x(\text{苯}) = 1 - 0.1423 = 0.8577$$

【4.6】 在 18 °C、气体压力 101.325 kPa 下, 1 dm<sup>3</sup> 的水中能溶解 O<sub>2</sub> 0.045 g, 能溶解 N<sub>2</sub> 0.02 g。现将 1 dm<sup>3</sup> 被 202.65 kPa 空气所饱和了的水溶液加热至沸腾, 赶出所溶解的 O<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub>, 并干燥之, 求此干燥气体在 101.325 kPa、18 °C 下的体积及其组成。设空气为理想气体混合物, 其组成体积分数为:  $\varphi(\text{O}_2) = 21\%$ ,  $\varphi(\text{N}_2) = 79\%$ 。

解 101.325 kPa 下 1 dm<sup>3</sup> 溶液中 O<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub> 的浓度为

$$c(\text{O}_2) = \frac{m(\text{O}_2)/M(\text{O}_2)}{V} = \frac{0.045/31.998}{1} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$= 1.4064 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$c(\text{N}_2) = \frac{m(\text{N}_2)/M(\text{N}_2)}{V} = \frac{0.02/28.014}{1} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$= 7.1393 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

溶解了空气的水可视为稀溶液, 遵守亨利定律  $p_B = k_{\text{BCB}}$ , 于是有

$$k(\text{O}_2) = \frac{p(\text{O}_2)}{c(\text{O}_2)} = \frac{101.325}{1.4064 \times 10^{-3}} \text{ kPa} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3$$

$$= 7.2046 \times 10^4 \text{ kPa} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3$$

$$k(\text{N}_2) = \frac{p(\text{N}_2)}{c(\text{N}_2)} = \frac{101.325}{7.1393 \times 10^{-4}} \text{ kPa} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3$$

$$= 1.4193 \times 10^5 \text{ kPa} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3$$

理想气体的体积分数即摩尔分数, 在 202.65 kPa 空气中氧的分压

$p(\text{O}_2) = p\varphi(\text{O}_2) = (202.65 \times 0.21) \text{ kPa} = 42.5565 \text{ kPa}$   
氮的分压

$p(\text{N}_2) = p\varphi(\text{N}_2) = (202.65 \times 0.79) \text{ kPa} = 160.0935 \text{ kPa}$   
设 202.65 kPa 空气所饱和的  $1 \text{ dm}^3$  的水中溶解  $\text{O}_2$ 、 $\text{N}_2$  的浓度分别为  $c'(\text{O}_2)$ 、 $c'(\text{N}_2)$ , 则

$$\begin{aligned} c'(\text{O}_2) &= \frac{p(\text{O}_2)}{k(\text{O}_2)} = \frac{42.5565}{7.2046 \times 10^4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \\ &= 5.9068 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} c'(\text{N}_2) &= \frac{p(\text{N}_2)}{k(\text{N}_2)} = \frac{160.0935}{1.4193 \times 10^5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \\ &= 1.1280 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \end{aligned}$$

$1 \text{ dm}^3$  的水溶解  $\text{O}_2$ 、 $\text{N}_2$  的物质的量分别为

$$n(\text{O}_2) = 5.9068 \times 10^{-4} \text{ mol}, \quad n(\text{N}_2) = 1.1280 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

干燥气体的体积

$$\begin{aligned} V &= \frac{nRT}{p} = \left[ \frac{(5.9068 + 11.280) \times 10^{-4} \times 8.3145 \times 291.15}{101325} \right] \text{ m}^3 \\ &= 4.1061 \times 10^{-5} \text{ m}^3 = 41.1 \text{ cm}^3 \end{aligned}$$

干燥气体的组成

$$y(\text{O}_2) = \frac{5.9068 \times 10^{-4}}{(5.9068 + 11.280) \times 10^{-4}} = 0.3437$$

$$y(\text{N}_2) = \frac{11.280 \times 10^{-4}}{(5.9068 + 11.280) \times 10^{-4}} = 0.6563$$

**【4.7】** 20 °C 下 HCl 溶于苯中达到平衡, 气相中 HCl 的分压为 101.325 kPa 时, 溶液中 HCl 的摩尔分数为 0.0425。已知 20 °C 时苯的饱和蒸气压为 10.0 kPa, 若 20 °C 时 HCl 和苯蒸气总压为 101.325 kPa, 求 100 g 苯中溶解多少克 HCl。

**解** 将溶液视为稀溶液, 遵守拉乌尔定律。

$$p^*(\text{HCl}) = \frac{p(\text{HCl})}{x(\text{HCl})} = \frac{101.325}{0.0425} \text{ kPa} = 2384.118 \text{ kPa}$$

已知 20 °C 时 HCl 和苯蒸气总压为 101.325 kPa, 所以

$$p(\text{总}) = p^*(\text{HCl})x(\text{HCl}) + p^*(\text{苯})[1 - x(\text{HCl})]$$

$$\begin{aligned} x(\text{HCl}) &= \frac{p(\text{总}) - p^*(\text{苯})}{p^*(\text{HCl}) - p^*(\text{苯})} \\ &= \frac{101.325 - 10.0}{2384.118 - 10.0} = 0.03847 \end{aligned}$$

$$\text{又} \quad x(\text{HCl}) = \frac{n(\text{HCl})}{n(\text{苯}) + n(\text{HCl})} = \frac{n(\text{HCl})}{\frac{m(\text{苯})}{M(\text{苯})} + n(\text{HCl})}$$

$$0.03847 = \frac{n(\text{HCl})}{\frac{100 \text{ g}}{78.114 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} + n(\text{HCl})}$$

$$\text{所以} \quad n(\text{HCl}) = 0.05122 \text{ mol}$$

100 g 苯中溶解 HCl 的量为

$$m(\text{HCl}) = n(\text{HCl})M(\text{HCl}) = (0.05122 \times 36.458) \text{ g} = 1.867 \text{ g}$$

**【4.8】**  $\text{H}_2$ 、 $\text{N}_2$  与 100 g 水在 40 °C 时处于平衡, 平衡总压为 105.4 kPa。平衡气体经干燥后的组成为体积分数  $\varphi(\text{H}_2) = 40\%$ 。假设可以认为溶液的水蒸气压等于纯水的蒸气压, 即 40 °C 时的 7.33 kPa。已知 40 °C 时  $\text{H}_2$ 、 $\text{N}_2$  在水中的亨利系数分别为 7.61 GPa 及 10.5 GPa。求 40 °C 时水中溶解  $\text{H}_2$ 、 $\text{N}_2$  的质量。

**解**  $\text{H}_2$ 、 $\text{N}_2$  与 100 g 水在 40 °C 时处于平衡,  $\text{H}_2$ 、 $\text{N}_2$  的分压之和为

$$\begin{aligned} p &= p(\text{H}_2) + p(\text{N}_2) = p(\text{总}) - p(\text{H}_2\text{O}) \\ &= (105.4 - 7.33) \text{ kPa} = 98.07 \text{ kPa} \end{aligned}$$

干燥后的气体体积分数即摩尔分数

$$y(\text{H}_2) = 0.4, \quad y(\text{N}_2) = 0.6$$

所以平衡时  $\text{H}_2$ 、 $\text{N}_2$  的分压分别为

$$p(\text{H}_2) = y(\text{H}_2)p = (0.4 \times 98.07) \text{ kPa} = 39.228 \text{ kPa}$$

$$p(\text{N}_2) = y(\text{N}_2)p = (0.6 \times 98.07) \text{ kPa} = 58.842 \text{ kPa}$$

由亨利定律计算出溶于水的  $\text{H}_2$ 、 $\text{N}_2$  的摩尔分数:

$$x(\text{H}_2) = \frac{p(\text{H}_2)}{k(\text{H}_2)} = \frac{39.228 \times 10^3 \text{ Pa}}{7.61 \times 10^9 \text{ Pa}} = 5.155 \times 10^{-6}$$

$$x(\text{N}_2) = \frac{p(\text{N}_2)}{k(\text{N}_2)} = \frac{58.842 \times 10^3 \text{ Pa}}{10.5 \times 10^9 \text{ Pa}} = 5.604 \times 10^{-6}$$

$$\begin{aligned} \text{因为 } x(\text{H}_2) &= \frac{n(\text{H}_2)}{n(\text{H}_2\text{O}) + n(\text{H}_2) + n(\text{N}_2)} \approx \frac{n(\text{H}_2)}{n(\text{H}_2\text{O})} \\ &= \frac{m(\text{H}_2)/M(\text{H}_2)}{m(\text{H}_2\text{O})/M(\text{H}_2\text{O})} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{所以 } m(\text{H}_2) &= \frac{x(\text{H}_2)M(\text{H}_2)m(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{H}_2\text{O})} \\ &= \frac{5.155 \times 10^{-6} \times 2.016 \times 100}{18.02} \text{ g} \\ &= 5.767 \times 10^{-5} \text{ g} = 57.67 \mu\text{g} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{同理 } m(\text{N}_2) &= \frac{x(\text{N}_2)M(\text{N}_2)m(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{H}_2\text{O})} \\ &= \frac{5.604 \times 10^{-6} \times 28.014 \times 100}{18.016} \text{ g} \\ &= 8.714 \times 10^{-4} \text{ g} = 871.4 \mu\text{g} \end{aligned}$$

【4.9】 试用吉布斯-杜亥姆方程证明在稀溶液中若溶质服从亨利定律,则溶剂必然服从拉乌尔定律。

解 对于二组分溶液,吉布斯-杜亥姆方程为

$$x_A d\mu_A + x_B d\mu_B = 0 \quad (1)$$

$$\text{因为 } \mu_A = \mu_A^\ominus + RT \ln \frac{p_A}{p^\ominus}, \quad \mu_B = \mu_B^\ominus + RT \ln \frac{p_B}{p^\ominus}$$

$$\text{所以 } d\mu_A = RT d \ln(p_A/p^\ominus), \quad d\mu_B = RT d \ln(p_B/p^\ominus)$$

将以上两式代入式①得

$$x_A d \ln(p_A/p^\ominus) = -x_B d \ln(p_B/p^\ominus) \quad (2)$$

温度一定时,分压仅与组成有关,所以

$$d \ln(p_A/p^\ominus) = \left[ \frac{\partial \ln(p_A/p^\ominus)}{\partial x_A} \right]_T dx_A \quad (3)$$

$$d \ln(p_B/p^\ominus) = \left[ \frac{\partial \ln(p_B/p^\ominus)}{\partial x_B} \right]_T dx_B \quad (4)$$

将式③、④代入式②得

$$x_A \left[ \frac{\partial \ln(p_A/Pa)}{\partial x_A} \right]_T dx_A = - x_B \left[ \frac{\partial \ln(p_B/Pa)}{\partial x_B} \right]_T dx_B \quad (5)$$

又因为  $x_A + x_B = 1$ ,  $dx_A = -dx_B$

所以式⑤变为

$$x_A \left[ \frac{\partial \ln(p_A/Pa)}{\partial x_A} \right]_T = x_B \left[ \frac{\partial \ln(p_B/Pa)}{\partial x_B} \right]_T$$

$$\text{即} \quad \left[ \frac{\partial \ln(p_A/Pa)}{\partial \ln x_A} \right]_T = \left[ \frac{\partial \ln(p_B/Pa)}{\partial \ln x_B} \right]_T \quad (6)$$

设溶质符合亨利定律  $p_B = kx_B$ 。两边取对数,有

$$\ln(p_B/Pa) = \ln(k/Pa) + \ln x_B \quad (7)$$

将式⑦代入式⑥,有

$$\begin{aligned} \left[ \frac{\partial \ln(p_A/Pa)}{\partial \ln x_A} \right]_T &= \left\{ \frac{\partial}{\partial \ln x_B} [\ln(k/Pa) + \ln x_B] \right\}_T \\ &= \left( \frac{\partial \ln x_B}{\partial \ln x_B} \right)_T = 1 \end{aligned} \quad (8)$$

对式⑧移项积分:  $\int_{p_A^*}^{p_A} d\ln(p_A/Pa) = \int_1^{x_A} d\ln x_A$

$$\ln \frac{p_A}{p_A^*} = \ln x_A$$

即  $p_A = p_A^* x_A$

所以,稀溶液中若溶质服从亨利定律,溶剂必然服从拉乌尔定律。

**【4.10】** A、B 两液体能形成理想液态混合物。已知在温度  $t$  时,纯 A 的饱和蒸气压  $p_A^* = 40 \text{ kPa}$ , 纯 B 的饱和蒸气压  $p_B^* = 120 \text{ kPa}$ 。

(1) 在温度  $t$  下,于气缸中将组成为  $y_A = 0.4$  的 A、B 混合气体恒温缓慢压缩,求凝结出第一滴微细液滴时系统的总压及该液滴的组成(以摩尔分数表示)为多少?

(2) 若将 A、B 两液体混合,并使此混合物在  $100 \text{ kPa}$ , 温度  $t$  下开始沸腾,求该液态混合物的组成及沸腾时饱和蒸气的组成(摩尔分数)。

解 (1) 设当液体开始凝聚时,液相中 A 的摩尔分数为  $x_A$ , 则

气相总压力为

$$\begin{aligned} p &= p_A + p_B = p_A^* x_A + p_B^* x_B \\ &= [40 \times x_A + 120 \times (1 - x_A)] \text{ kPa} \\ &= (120 - 80x_A) \text{ kPa} \end{aligned}$$

又 
$$y_A = \frac{p_A^* x_A}{p}$$

刚开始凝聚,可认为气相组成仍是  $y_A = 0.4$ , 所以

$$0.4 = \frac{40x_A}{120 - 80x_A}$$

解出  $x_A = 0.667$ ,  $x_B = 1 - x_A = 0.333$

将  $x_A$  代入总压力表达式得

$$p = (120 - 80 \times 0.667) \text{ kPa} = 66.67 \text{ kPa}$$

(2) 设在 100 kPa、温度  $t$  下开始沸腾的液体混合物的组成为  $x_A, x_B$ , 由(1)知

$$100 \text{ kPa} = (120 - 80x_A) \text{ kPa}$$

解出  $x_A = 0.25$ ,  $x_B = 1 - x_A = 0.75$

液体刚开始沸腾时,可认为液相组成与原始组成一致,  $x_A = 0.25$ , 所以气相组成为

$$y_A = \frac{p_A^* x_A}{p} = \frac{40 \times 0.25}{100} = 0.1$$

$$y_B = \frac{p_B^* x_B}{p} = \frac{120 \times 0.75}{100} = 0.9$$

【4.11】 25 °C 下,由各为 0.5 mol 的 A 和 B 混合形成理想液态混合物,试求混合过程的  $\Delta V$ 、 $\Delta H$ 、 $\Delta S$  及  $\Delta G$ 。

解 对理想液态混合物:

$$\Delta_{\text{mix}} V = 0$$

$$\Delta_{\text{mix}} H = 0$$

$$\Delta_{\text{mix}} S = -R(n_A \ln x_A + n_B \ln x_B)$$

$$= [-8.3145 \times (0.5 \times \ln 0.5 + 0.5 \times \ln 0.5)] \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$= 5.76 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\begin{aligned}
 \Delta_{\text{mix}}G &= RT(n_A \ln x_A + n_B \ln x_B) \\
 &= [8.3145 \times 298.15 \times (0.5 \times \ln 0.5 + 0.5 \times \ln 0.5)] \text{ kJ} \\
 &= -1.718 \text{ kJ}
 \end{aligned}$$

【4.12】 苯与甲苯的混合液可视为理想液态混合物。今有一混合物组成为  $x(\text{苯})=0.3$ ,  $x(\text{甲苯})=0.7$ , 求在  $25^\circ\text{C}$ 、 $100 \text{ kPa}$  下  $1 \text{ mol}$  该混合物的标准熵、标准生成焓与标准生成吉布斯函数。所需  $25^\circ\text{C}$  的热力学数据如表 4.1 所示。

表 4.1

物质	$\frac{\Delta_f H_m^\ominus}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_f G_m^\ominus}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{S_m^\ominus}{\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}$
$\text{C}_6\text{H}_6(\text{l})$	48.66	123.0	172.80
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3(\text{l})$	12	114.15	219.58

解 理想溶液  $S_B = S_{m,B}^\ominus - R \ln x_B$

$$\begin{aligned}
 S_m^\ominus &= \sum_B x_B S_B \\
 &= x(\text{苯}) S_m^\ominus(\text{苯}) + x(\text{甲苯}) S_m^\ominus(\text{甲苯}) \\
 &\quad - R[x(\text{苯}) \ln x(\text{苯}) + x(\text{甲苯}) \ln x(\text{甲苯})] \\
 &= [(0.3 \times 172.8 + 0.7 \times 219.58) \\
 &\quad - 8.3145 \times (0.3 \times \ln 0.3 + 0.7 \times \ln 0.7)] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\
 &= 210.63 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}
 \end{aligned}$$

理想溶液  $H_B = H_{m,B}^\ominus$

$$\begin{aligned}
 \Delta_f H_m^\ominus &= \sum_B x_B \Delta_f H_{m,B}^\ominus \\
 &= x(\text{苯}) \Delta_f H_m^\ominus(\text{苯}) + x(\text{甲苯}) \Delta_f H_m^\ominus(\text{甲苯}) \\
 &= (0.3 \times 48.66 + 0.7 \times 12) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\
 &= 23.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \Delta_f G_m^\ominus &= x(\text{苯}) \mu_m(\text{苯}) + x(\text{甲苯}) \mu_m(\text{甲苯}) \\
 &= x(\text{苯}) [\mu_m^\ominus(\text{苯}) + RT \ln x(\text{苯})] \\
 &\quad + x(\text{甲苯}) [\mu_m^\ominus(\text{甲苯}) + RT \ln x(\text{甲苯})]
 \end{aligned}$$



$$\begin{aligned}
&= [x(\text{苯})\mu_m^\ominus(\text{苯}) - x(\text{甲苯})\mu_m^\ominus(\text{甲苯})] \\
&\quad + RT[x(\text{苯})\ln x(\text{苯}) + x(\text{甲苯})\ln x(\text{甲苯})] \\
&= [(0.3 \times 123.0 - 0.7 \times 114.15) \times 10^3 + 8.3145 \\
&\quad \times 298.15 \times (0.3 \times \ln 0.3 + 0.7 \times \ln 0.7)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\
&= 115.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}
\end{aligned}$$

**【4.13】** 液体B与液体C可以形成理想液态混合物。在常压及25℃下,向总量 $n=10 \text{ mol}$ 、组成 $x_C=0.4$ 的B、C液态混合物中加入14 mol的纯液体C,形成新的混合物。求过程的 $\Delta G, \Delta S$ 。

解 题设过程可由图4.1表示。

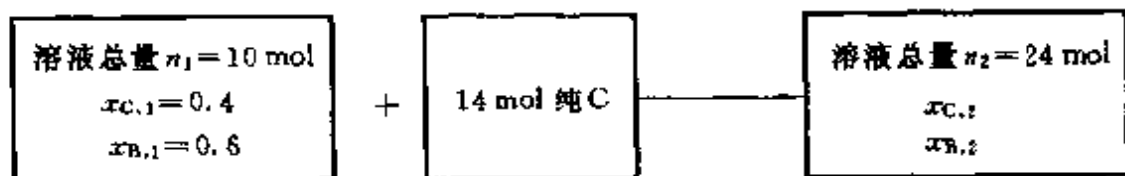


图4.1

原液体混合物中:

$$n_{C,1} = n_1 x_{C,1} = (10 \times 0.4) \text{ mol} = 4 \text{ mol}$$

$$n_{B,1} = n_1 - n_{C,1} = (10 - 4) \text{ mol} = 6 \text{ mol}$$

加入14 mol的纯液体C后液体混合物中物质的量为 $n_2 = 10 \text{ mol} + 14 \text{ mol} = 24 \text{ mol}$ ,组成为

$$x_{C,2} = (4 + 14)/24 = 0.75$$

$$x_{B,2} = 6/24 = 0.25$$

$$n_{C,2} = n_2 x_{C,2} = (24 \times 0.75) \text{ mol} = 18 \text{ mol}$$

$$n_{B,2} = n_{B,1} = 6 \text{ mol}$$

混合物形成前

$$G_1 = n_{B,1}\mu_{B,1} + n_{C,1}\mu_{C,1} + 14 \text{ mol}\mu_C^\ominus$$

$$= n_{B,1}(\mu_B^\ominus + RT\ln x_{B,1}) + n_{C,1}(\mu_C^\ominus + RT\ln x_{C,1}) + 14 \text{ mol}\mu_C^\ominus$$

混合物形成后

$$G_2 = n_{B,2}\mu_{B,2} + n_{C,2}\mu_{C,2}$$

$$= n_{B,2}(\mu_B^\ominus + RT \ln x_{B,2}) + n_{C,2}(\mu_C^\ominus + RT \ln x_{C,2})$$

因为  $n_{C,2} = n_{C,1} + 14 \text{ mol}$ , 所以, 过程的  $\Delta G$  为

$$\begin{aligned} \Delta G &= G_2 - G_1 \\ &= n_{B,2}(\mu_B^\ominus + RT \ln x_{B,2}) + n_{C,2}(\mu_C^\ominus + RT \ln x_{C,2}) \\ &\quad - [n_{B,1}(\mu_B^\ominus + RT \ln x_{B,1}) + n_{C,1}(\mu_C^\ominus + RT \ln x_{C,1}) + 14 \text{ mol } \mu_C^\ominus] \\ &= RT(n_{B,2} \ln x_{B,2} + n_{C,2} \ln x_{C,2}) - RT(n_{B,1} \ln x_{B,1} + n_{C,1} \ln x_{C,1}) \\ &= \{8.3145 \times 298.15 \times [(6 \ln 0.25 + 18 \ln 0.75) \\ &\quad - (6 \ln 0.6 + 4 \ln 0.4)]\} \text{ J} \\ &= -16.77 \text{ kJ} \end{aligned}$$

同理, 过程的  $\Delta S$  为

$$\begin{aligned} \Delta S &= -R(n_{B,2} \ln x_{B,2} + n_{C,2} \ln x_{C,2}) + R(n_{B,1} \ln x_{B,1} + n_{C,1} \ln x_{C,1}) \\ &= \{8.3145 \times [(6 \ln 0.6 + 4 \ln 0.4) - (6 \ln 0.25 + 18 \ln 0.75)]\} \text{ J} \\ &= 56.25 \text{ J} \end{aligned}$$

**【4.14】** 液体B和液体C可形成理想液态混合物。在25℃下, 同组成  $x_C = 0.4$  的无限大量混合物中加入5 mol的纯液体C。

(1) 求过程的  $\Delta G, \Delta S$ ;

(2) 求原混合物中组分B和组分C的  $\Delta G_B, \Delta G_C$ 。

**解** (1) 向无限大量的液态混合物中加入5 mol的纯液体C, 溶液组成可认为保持不变, 所以此过程仅是5 mol的纯液体C变成  $x_C = 0.4$  的液态混合物的过程:

$$\Delta G = RT n_C \ln x_C = (8.3145 \times 298.15 \times 5 \ln 0.4) \text{ J} = -11.36 \text{ kJ}$$

$$\Delta S = -R n_C \ln x_C = -(8.3145 \times 5 \ln 0.4) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = 38.09 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

(2) 设混合前溶液物质的量为  $n$ ,  $x_{C,1} = 0.4$ ,  $n_C = 0.4n$ ;  $x_{B,1} = 0.6$ ,  $n_B = 0.6n$ 。

混合后溶液物质的量为  $n + 5 \text{ mol}$ ,

$$x_{C,2} = \frac{0.4n + 5 \text{ mol}}{n + 5 \text{ mol}}, \quad x_{B,2} = \frac{0.6n}{n + 5 \text{ mol}}$$

混合后溶液组成保持不变, 即

$$n_C = 0.4n, \quad n_B = 0.6n$$

则混合前

$$G_{B,1} = n_B(\mu_B^\ominus + RT \ln x_{B,1}) = 0.6n(\mu_B^\ominus + RT \ln 0.6)$$

混合后

$$G_{B,2} = n_B(\mu_B^\ominus + RT \ln x_{B,2}) = 0.6n \left( \mu_B^\ominus + RT \ln \frac{0.6n}{n+5 \text{ mol}} \right)$$

$$\Delta G_B = G_{B,2} - G_{B,1}$$

$$= 0.6n \left( \mu_B^\ominus + RT \ln \frac{0.6n}{n+5 \text{ mol}} \right) - 0.6n(\mu_B^\ominus + RT \ln 0.6)$$

$$= 0.6RT \left( n \ln \frac{0.6n}{0.6n+3 \text{ mol}} \right)$$

将式子  $n \ln \frac{0.6n}{0.6n+3 \text{ mol}}$  改写为  $\frac{\ln \frac{0.6n}{0.6n+3 \text{ mol}}}{\frac{1}{n}}$ , 当  $n \rightarrow \infty$  时是未定

式  $\frac{0}{0}$  型, 可用罗必塔法则求其极限。即  $\lim_{x \rightarrow \infty} f(x) = 0, \lim_{x \rightarrow \infty} F(x) = 0$ 。

则  $\lim_{x \rightarrow \infty} \frac{f(x)}{F(x)} = \frac{f'(x)}{F'(x)}$ 。罗必塔法则可以多次使用。

连续使用两次罗必塔法则得  $\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\ln \frac{0.6n}{0.6n+3 \text{ mol}}}{\frac{1}{n}} = -5$ 。所以

$$\Delta G_B = 0.6RT \times (-5) = -3RT$$

$$= -(3 \times 8.3145 \times 298.15) \text{ J} = -7.437 \text{ kJ}$$

组分 C 混合前

$$G_{C,1} = n_C(\mu_C^\ominus + RT \ln x_{C,1}) = 0.4n(\mu_C^\ominus + RT \ln 0.4)$$

组分 C 混合后

$$G_{C,2} = n_C(\mu_C^\ominus + RT \ln x_{C,2}) = 0.4n \left( \mu_C^\ominus + RT \ln \frac{0.4n+5 \text{ mol}}{n+5 \text{ mol}} \right)$$

$$\Delta G_C = G_{C,2} - G_{C,1}$$

$$= 0.4n \left( \mu_C^\ominus + RT \ln \frac{0.4n+5 \text{ mol}}{n+5 \text{ mol}} \right) - 0.4n(\mu_C^\ominus + RT \ln 0.4)$$

$$= 0.4RT \left( n \ln \frac{0.4n+5 \text{ mol}}{0.4n+2 \text{ mol}} \right)$$

连续使用两次罗必塔法则得

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \left[ \frac{\ln \frac{0.4n+5 \text{ mol}}{0.4n-2 \text{ mol}}}{\frac{1}{n}} \right] = \frac{3}{0.4}$$

$$\begin{aligned} \Delta G_c &= 0.4RT \times \frac{3}{0.4} = 3RT \\ &= (3 \times 8.3145 \times 298.15) \text{ J} = 7.437 \text{ kJ} \end{aligned}$$

**【4.15】** 在 25 °C 时向 1 kg 溶剂 A(H<sub>2</sub>O) 和 0.4 mol 溶质 B 形成的稀溶液中又加入 1 kg 的纯溶剂, 若溶液可视为理想稀溶液, 求过程的  $\Delta G$ 。

解 稀溶液中溶剂化学势

$$\mu_A = \mu_A^\ominus - RTM_A \sum_B b_B = \mu_A^\ominus - RTM_A b_B$$

溶质化学势  $\mu_B = \mu_B^\ominus + RT \ln \left( \frac{b_B}{b^\ominus} \right)$

加入 1 kg 纯溶剂前

$$n_{A,1} = \frac{1 \text{ kg}}{M_A}, \quad b_{B,1} = 0.4 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

加入 1 kg 纯溶剂后

$$n_{A,2} = \frac{2 \text{ kg}}{M_A}, \quad b_{B,2} = 0.2 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

加入 1 kg 溶剂前系统(稀溶液及 1 kg 纯溶剂)的吉布斯函数

$$\begin{aligned} G_1 &= n_{A,1} \mu_{A,1} + \left( \frac{1 \text{ kg}}{M_A} \right) \mu_A^\ominus + n_{B,1} \mu_{B,1} \\ &= \left( \frac{1 \text{ kg}}{M_A} \right) (\mu_A^\ominus - RTM_A b_{B,1}) + \left( \frac{1 \text{ kg}}{M_A} \right) \mu_A^\ominus \\ &\quad + 0.4 \times \left[ \mu_B^\ominus + RT \ln \left( \frac{b_{B,1}}{b^\ominus} \right) \right] \end{aligned}$$

加入 1 kg 溶剂后系统的吉布斯函数:

$$G_2 = n_{A,2} \mu_{A,2} + n_{B,2} \mu_{B,2}$$

$$\begin{aligned}
&= \left( \frac{2 \text{ kg}}{M_A} \right) (\mu_A^\ominus - RTM_A b_{B,2}) + 0.4 \times \left[ \mu_B^\ominus + RT \ln \left( \frac{b_{B,2}}{b^\ominus} \right) \right] \\
\Delta G &= G_2 - G_1 \\
&= \left\{ \left( \frac{2 \text{ kg}}{M_A} \right) (\mu_A^\ominus - RTM_A b_{B,2}) + 0.4 \times \left[ \mu_B^\ominus + RT \ln \left( \frac{b_{B,2}}{b^\ominus} \right) \right] \right\} \\
&\quad - \left\{ \left( \frac{1 \text{ kg}}{M_A} \right) (\mu_A^\ominus - RTM_A b_{B,1}) + \left( \frac{1 \text{ kg}}{M_A} \right) \mu_A^\ominus \right. \\
&\quad \left. + 0.4 \times \left[ \mu_B^\ominus + RT \ln \left( \frac{b_{B,1}}{b^\ominus} \right) \right] \right\} \\
&= -RT(2 \text{ kg} \cdot b_{B,2} - 1 \text{ kg} \cdot b_{B,1}) + 0.4RT \ln \left( \frac{b_{B,2}}{b_{B,1}} \right) \\
&= \left[ -8.3145 \times 298.15 \times (2 \times 0.2 - 1 \times 0.4) \right. \\
&\quad \left. + 0.4 \times 8.3145 \times 298.15 \times \ln \frac{0.2}{0.4} \right] \text{ J} \\
&= -687.32 \text{ J}
\end{aligned}$$

**【4.16】** (1) 25 °C 时将 0.568 g 碘溶于 50 cm<sup>3</sup> CCl<sub>4</sub> 中, 所形成的溶液与 500 cm<sup>3</sup> 水一起摇动, 平衡后测得水层中含有 0.233 mmol 的碘。计算碘在两溶剂中的分配系数  $K$ ,  $K = c(\text{I}_2, \text{H}_2\text{O 相}) / c(\text{I}_2, \text{CCl}_4 \text{ 相})$ 。设碘在两种溶剂中均以 I<sub>2</sub> 分子形式存在。

(2) 若 25 °C 碘 I<sub>2</sub> 在水中的浓度是 1.33 mmol · dm<sup>-3</sup>, 求碘在 CCl<sub>4</sub> 中的浓度。

解 (1)  $M(\text{I}_2) = 253.8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

平衡时 CCl<sub>4</sub> 层中 I<sub>2</sub> 的物质的量

$$n(\text{I}_2, \text{CCl}_4 \text{ 相}) = \left( \frac{0.568}{253.8} \times 10^3 - 0.233 \right) \text{ mmol} = 2.005 \text{ mmol}$$

平衡时两相的浓度

$$\begin{aligned}
c(\text{I}_2, \text{CCl}_4 \text{ 相}) &= \frac{n(\text{I}_2, \text{CCl}_4 \text{ 相})}{V} = \frac{2.005}{50} \text{ mmol} \cdot \text{cm}^{-3} \\
&= 0.0401 \text{ mmol} \cdot \text{cm}^{-3}
\end{aligned}$$

$$c(\text{I}_2, \text{H}_2\text{O 相}) = \frac{n(\text{I}_2, \text{H}_2\text{O 相})}{V} = \frac{0.233}{500} \text{ mmol} \cdot \text{cm}^{-3}$$

$$= 4.66 \times 10^{-4} \text{ mmol} \cdot \text{cm}^{-3}$$

$$\text{分配系数} \quad K = \frac{c(\text{I}_2, \text{H}_2\text{O} \text{ 相})}{c(\text{I}_2, \text{CCl}_4 \text{ 相})} = \frac{4.66 \times 10^{-4}}{0.0401} = 0.01162$$

$$\begin{aligned} (2) \quad c(\text{I}_2, \text{CCl}_4 \text{ 相}) &= \frac{c(\text{I}_2, \text{H}_2\text{O} \text{ 相})}{K} = \frac{1.33 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}}{0.01162} \\ &= 114.46 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3} \end{aligned}$$

【4.17】 25 °C 时 0.1 mol  $\text{NH}_3$  溶于 1  $\text{dm}^3$  三氯甲烷中, 此溶液  $\text{NH}_3$  的蒸气分压为 4.433 kPa, 同温度时 0.1 mol  $\text{NH}_3$  溶于 1  $\text{dm}^3$  水中,  $\text{NH}_3$  的蒸气分压为 0.887 kPa。求  $\text{NH}_3$  在水与三氯甲烷中的分配系数  $K$ ,  $K = c(\text{NH}_3, \text{H}_2\text{O} \text{ 相}) / c(\text{NH}_3, \text{CHCl}_3 \text{ 相})$ 。

解 设  $\text{NH}_3$  分别溶于三氯甲烷和水中时, 均符合亨利定律  $p_B = k_B c_B$ , 所以

$$\begin{aligned} k(\text{H}_2\text{O}) &= \frac{p(\text{NH}_3, \text{H}_2\text{O} \text{ 相})}{c(\text{NH}_3, \text{H}_2\text{O} \text{ 相})} = \frac{0.887}{0.1} \text{ kPa} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \\ &= 8.87 \text{ kPa} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} k(\text{CHCl}_3) &= \frac{p(\text{NH}_3, \text{CHCl}_3 \text{ 相})}{c(\text{NH}_3, \text{CHCl}_3 \text{ 相})} = \frac{4.433}{0.1} \text{ kPa} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \\ &= 44.33 \text{ kPa} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \end{aligned}$$

当  $\text{NH}_3$  在三氯甲烷和水中分配平衡时

$$p(\text{NH}_3, \text{H}_2\text{O} \text{ 相}) = p(\text{NH}_3, \text{CHCl}_3 \text{ 相})$$

$$k(\text{H}_2\text{O})c(\text{NH}_3, \text{H}_2\text{O} \text{ 相}) = k(\text{CHCl}_3)c(\text{NH}_3, \text{CHCl}_3 \text{ 相})$$

$$K = \frac{c(\text{NH}_3, \text{H}_2\text{O} \text{ 相})}{c(\text{NH}_3, \text{CHCl}_3 \text{ 相})} = \frac{k(\text{CHCl}_3)}{k(\text{H}_2\text{O})} = \frac{44.33}{8.87} = 4.998$$

【4.18】 20 °C 某有机酸在水和乙醚中的分配系数为 0.4。今有该有机酸 5 g 溶于 100  $\text{cm}^3$  水中形成的溶液。

(1) 若用 40  $\text{cm}^3$  乙醚一次萃取(所用乙醚已事先被水饱和, 因此萃取时不会有水溶于乙醚), 求水中还剩下多少有机酸?

(2) 将 40  $\text{cm}^3$  乙醚分为两份, 每次用 20  $\text{cm}^3$  乙醚萃取, 连续萃取两次, 问水中还剩下多少有机酸?

解 设在体积  $V_0$  的溶液中含有溶质  $m_0(\text{g})$ , 用  $V_1$  的溶剂来萃

取, 经过一次萃取, 溶液中所剩的溶质为  $m_1(\text{g})$ , 浓度为  $c_1$ , 萃取剂中浓度为  $c_2$ , 则

$$c_1 = \frac{m_1}{V_0}, \quad c_2 = \frac{m_0 - m_1}{V_1}$$

$$K = \frac{c_1}{c_2} = \frac{m_1 V_1}{V_0 (m_0 - m_1)}$$

由上式可得到一次萃取后溶液中所剩的溶质  $m_1(\text{g})$  为

$$m_1 = m_0 \frac{KV_0}{KV_0 + V_1}$$

题设萃取时水、乙醚不相互溶解, 即水相体积不会改变, 始终为  $V_0$ 。若再用  $V_1$  的溶剂萃取一次, 溶液中所剩的溶质为  $m_2(\text{g})$ , 则

$$m_2 = m_1 \frac{KV_0}{KV_0 + V_1} = m_0 \frac{KV_0}{KV_0 + V_1} \cdot \frac{KV_0}{KV_0 + V_1}$$

显然, 如果用相同体积  $V_1$  的溶剂萃取  $n$  次, 溶液中所剩的溶质为

$$m_n = m_0 \left( \frac{KV_0}{KV_0 + V_1} \right)^n$$

(1) 用  $40 \text{ cm}^3$  乙醚一次萃取, 水中剩下的有机酸的量为

$$m_1 = \left( 5 \times \frac{0.4 \times 100}{0.4 \times 100 + 40} \right) \text{ g} = 2.5 \text{ g}$$

(2) 每次用  $20 \text{ cm}^3$  乙醚萃取, 连续萃取两次, 水中剩下的有机酸的量为

$$m_2 = \left[ 5 \times \left( \frac{0.4 \times 10}{0.4 \times 100 + 20} \right)^2 \right] \text{ g} = 2.22 \text{ g}$$

**【4. 19】**  $25 \text{ g}$  的  $\text{CCl}_4$  中溶有  $0.5455 \text{ g}$  某溶质, 与此溶液成平衡的  $\text{CCl}_4$  的蒸气分压为  $11.1888 \text{ kPa}$ , 而在同一温度时纯  $\text{CCl}_4$  的饱和蒸气压为  $11.4008 \text{ kPa}$ 。

(1) 求此溶质的相对分子质量;

(2) 根据元素分析结果, 溶质中含 C 为  $94.34\%$ , 含 H 为  $5.66\%$  (质量分数), 确定溶质的化学式。

解 (1) 以 A 代表  $\text{CCl}_4$ ,  $M_A = 153.823 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 以 B 代表溶

质,溶质的摩尔质量为  $M_B$ 。

设溶液遵守拉乌尔定律,则

$$x_A = \frac{p_A}{p_A^*} = \frac{11.1888}{11.4008} = 0.9814$$

$$x_B = 1 - x_A = 1 - 0.9814 = 0.0186$$

因为 
$$\frac{x_A}{x_B} = \frac{n_A}{n_B} = \frac{m_A M_B}{m_B M_A}$$

所以

$$\begin{aligned} M_B &= \frac{m_B M_A}{m_A} \cdot \frac{x_A}{x_B} = \left( \frac{0.5455 \times 153.823}{25} \times \frac{0.9814}{0.0186} \right) \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 177.10 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

溶质的相对分子质量为 177.10。

(2) 分子中 C、H 原子数之比为

$$\frac{177.10 \times 0.9434}{12.011} : \frac{177.10 \times 0.566}{1.008} = 13.92 : 9.94 \approx 14 : 10$$

由 C、H 原子数之比计算的相对分子质量为  $14 \times 12.011 + 10 \times 1.008 = 178.23$ , 此值与实验值 177.10 基本吻合, 所以溶质的分子式为  $C_{14}H_{10}$ 。

**【4.20】** 10 g 葡萄糖( $C_6H_{12}O_6$ )溶于 400 g 乙醇中, 溶液的沸点较纯乙醇的上升  $0.1428^\circ\text{C}$ 。另外有 2 g 有机物质溶于 100 g 乙醇中, 此溶液的沸点则上升  $0.1250^\circ\text{C}$ 。求此有机物质的相对分子质量。

解 以 A 代表乙醇, B 代表葡萄糖, C 代表有机物质。

$$M_B = 180.156 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

葡萄糖的质量摩尔浓度

$$\begin{aligned} b_B &= \frac{n_B}{m_A} = \frac{m_B/M_B}{m_A} = \frac{10/180.156}{400} \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1} \\ &= 1.3877 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1} \end{aligned}$$

乙醇的沸点升高系数



$$K_B = \frac{\Delta T}{b_B} = \frac{0.1428}{1.3877 \times 10^{-4}} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{g} \cdot \text{K}$$

$$= 1.0290 \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{g} \cdot \text{K}$$

有机物的质量摩尔浓度

$$b_C = \frac{\Delta T}{K_B} = \frac{0.1250}{1.0290 \times 10^3} \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1} = 1.2148 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1}$$

$$\text{又} \quad b_C = \frac{n_C}{m_A} = \frac{m_C/M_C}{m_A} = \frac{2 \text{ g}/M_C}{100 \text{ g}} = \frac{1}{50M_C}$$

$$\text{所以} \quad \frac{1}{50M_C} = 1.2148 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1}$$

$$M_C = 164.64 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

该有机物的相对分子质量为 164.64。

**【4.21】** 在 100 g 苯中加入 13.76 g 联苯( $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_5$ ), 所形成溶液的沸点为  $82.4^\circ\text{C}$ 。已知纯苯的沸点为  $80.1^\circ\text{C}$ 。求: (1) 苯的沸点升高系数; (2) 苯的摩尔蒸发焓。

$$\text{解} \quad (1) \quad M(\text{苯}) = 78.114 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1},$$

$$M(\text{联苯}) = 154.212 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$b(\text{联苯}) = \frac{n(\text{联苯})}{m(\text{苯})} = \frac{m(\text{联苯})}{M(\text{联苯}) \cdot m(\text{苯})}$$

$$= \frac{13.76}{154.212 \times 10^{-3} \times 100} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$= 0.8923 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

苯的沸点升高系数

$$K_b = \frac{\Delta T_b}{b(\text{联苯})} = \frac{82.4 - 80.1}{0.8923} \text{ K} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{kg}$$

$$= 2.578 \text{ K} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{kg}$$

$$(2) \quad \text{因为} \quad K_b = \frac{R[T_b^*(\text{苯})]^2 M(\text{苯})}{\Delta_{\text{vap}} H_m^\ominus(\text{苯})}$$

所以苯的摩尔蒸发焓:

$$\Delta_{\text{vap}} H_m^\ominus(\text{苯}) = \frac{R[T_b^*(\text{苯})]^2 M(\text{苯})}{K_b}$$

$$= \frac{8.3145 \times (273.15 + 80.1)^2 \times 78.114 \times 10^{-3}}{2.578} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= 31.44 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

【4.22】 已知  $0^\circ\text{C}$ 、 $101.325 \text{ kPa}$  时,  $\text{O}_2$  在水中的溶解度为  $4.49 \text{ cm}^3/100 \text{ g}$ ;  $\text{N}_2$  在水中的溶解度为  $2.35 \text{ cm}^3/100 \text{ g}$ 。试计算被  $101.325 \text{ kPa}$ 、体积分数  $\varphi(\text{N}_2)=0.79$ ,  $\varphi(\text{O}_2)=0.21$  的空气所饱和了的水的凝固点较纯水的降低了多少?

解  $\text{O}_2$ 、 $\text{N}_2$  的压力分别为  $101.325 \text{ kPa}$  时,  $\text{O}_2$ 、 $\text{N}_2$  在水中的溶解度分别为  $44.9 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$  和  $23.5 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ 。将各气体都视为理想气体, 则  $1 \text{ kg}$  水中  $\text{O}_2$ 、 $\text{N}_2$  物质的量  $n(\text{O}_2)$ 、 $n(\text{N}_2)$  分别为

$$n(\text{O}_2) = \frac{101325 \times 44.9 \times 10^{-6}}{8.3145 \times 273.15} \text{ mol} = 2.003 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n(\text{N}_2) = \frac{101325 \times 23.5 \times 10^{-6}}{8.3145 \times 293.15} \text{ mol} = 1.049 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

设被空气饱和了的水中溶解  $\text{O}_2$ 、 $\text{N}_2$  的物质的量分别为  $n'(\text{O}_2)$ 、 $n'(\text{N}_2)$ , 根据亨利定律  $p_B = k m_B$  可得

$$101.325 \text{ kPa} = k(\text{O}_2) \times n(\text{O}_2)$$

$$0.21 \times 101.325 \text{ kPa} = k(\text{O}_2) \times n'(\text{O}_2)$$

以上两式相比, 得

$$n'(\text{O}_2) = 0.21 \times n(\text{O}_2) = 4.207 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

同理

$$101.325 \text{ kPa} = k(\text{N}_2) \times n(\text{N}_2)$$

$$0.79 \times 101.325 \text{ kPa} = k(\text{N}_2) \times n'(\text{N}_2)$$

$$n'(\text{N}_2) = 0.79 \times n(\text{N}_2) = 8.283 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

质量摩尔浓度为

$$b(\text{O}_2 + \text{N}_2) = (4.206 + 8.283) \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$= 1.249 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

水的凝固点降低系数为

$$K_f = 1.86 \text{ K} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{kg}$$

饱和了空气的水凝固点降低为

$$\begin{aligned}\Delta T_f &= K_f b(\text{O}_2 + \text{N}_2) = (1.86 \times 1.249 \times 10^{-3}) \text{ K} \\ &= 2.32 \times 10^{-3} \text{ K}\end{aligned}$$

**【4.23】** 已知樟脑 ( $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ ) 的凝固点降低系数为  $40 \text{ K} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{kg}$ 。

(1) 某一溶质相对分子质量为 210, 溶于樟脑形成质量分数 5% 的溶液, 求凝固点降低多少?

(2) 另一溶质相对分子质量为 9000, 溶于樟脑形成质量分数 5% 的溶液, 求凝固点降低多少?

解 (1) 设有 1 kg 樟脑, 溶质的质量为  $m_B$ 。因为

$$\frac{m_B}{m_B + 1 \text{ kg}} = 0.05$$

所以

$$m_B = 0.0526 \text{ kg}$$

$$\begin{aligned}b_B &= \frac{n_B}{m_A} = \frac{m_B}{M_B m_A} = \frac{0.0526}{210 \times 10^{-3} \times 1} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \\ &= 0.2505 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}\end{aligned}$$

$$\Delta T_f = K_f b_B = (40 \times 0.2505) \text{ K} = 10.02 \text{ K}$$

(2) 设有 1 kg 樟脑, 由(1)知溶质的质量  $m_B = 0.0526 \text{ kg}$ , 故

$$\begin{aligned}b_B &= \frac{n_B}{m_A} = \frac{m_B}{M_B m_A} = \frac{0.0526}{9000 \times 10^{-3} \times 1} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \\ &= 5.844 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}\end{aligned}$$

$$\Delta T_f = K_f b_B = (40 \times 5.844 \times 10^{-3}) \text{ K} = 0.234 \text{ K}$$

**【4.24】** 现有蔗糖 ( $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ ) 溶于水形成某一浓度的稀溶液, 其凝固点为  $-0.200^\circ\text{C}$ , 计算此溶液在  $25^\circ\text{C}$  时的蒸气压。已知水的  $K_f = 1.86 \text{ K} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{kg}$ , 纯水在  $25^\circ\text{C}$  时的蒸气压为  $p^* = 3.167 \text{ kPa}$ 。

$$\begin{aligned}\text{解 } b(\text{蔗糖}) &= \frac{\Delta T_f}{K_f} = \frac{0.200}{1.86} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \\ &= 0.1075 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}\end{aligned}$$

由题 4.1 知

$$x_B = \frac{b_B M_A}{1 + b_B M_A}$$

又

$$M(\text{水}) = 18.016 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{所以 } x(\text{蔗糖}) = \frac{0.1075 \times 18.016 \times 10^{-3}}{1 + 0.1075 \times 18.016 \times 10^{-3}} = 1.933 \times 10^{-3}$$

该溶液在 25 °C 时的蒸气压

$$\begin{aligned} p(\text{水}) &= p^*(\text{水})x(\text{水}) = p^*(\text{水})[1 - x(\text{蔗糖})] \\ &= [3.167 \times (1 - 1.933 \times 10^{-3})] \text{ kPa} = 3.161 \text{ kPa} \end{aligned}$$

【4.25】 在 25 °C 时, 10 g 某溶质溶于 1 dm<sup>3</sup> 溶剂中, 测出该溶液的渗透压为  $\Pi = 0.4000 \text{ kPa}$ , 确定该溶质的相对分子质量。

$$\text{解 } \Pi = cRT = \frac{n_B RT}{V} = \frac{m_B}{M_B} \cdot \frac{RT}{V}$$

$$\begin{aligned} M_B &= \frac{m_B RT}{\Pi V} = \frac{10 \times 10^{-3} \times 8.3145 \times 298.15}{0.4 \times 10^3 \times 1 \times 10^{-3}} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 6.197 \times 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

该溶质的相对分子质量为  $6.197 \times 10^4$ 。

【4.26】 在 20 °C 下将 68.4 g 蔗糖 ( $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ ) 溶于 1 kg 的水中。求: (1) 此溶液的蒸气压; (2) 此溶液的渗透压。已知 20 °C 下此溶液的密度为  $1.024 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。纯水的饱和蒸气压  $p^* = 2.339 \text{ kPa}$ 。

$$\text{解 (1) } M(\text{水}) = 18.016 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$M(\text{蔗糖}) = 342.297 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$n(\text{水}) = \frac{m(\text{水})}{M(\text{水})} = \frac{1}{18.016 \times 10^{-3}} \text{ mol} = 55.506 \text{ mol}$$

$$n(\text{蔗糖}) = \frac{m(\text{蔗糖})}{M(\text{蔗糖})} = \frac{68.4 \times 10^{-3}}{342.297 \times 10^{-3}} \text{ mol} = 0.1998 \text{ mol}$$

$$x(\text{水}) = \frac{n(\text{水})}{n(\text{水}) + n(\text{蔗糖})} = \frac{55.506}{55.506 + 0.1998} = 0.9964$$

溶液的蒸气压

$$p(\text{水}) = p^*(\text{水})x(\text{水}) = (2.339 \times 0.9964) \text{ kPa} = 2.331 \text{ kPa}$$

(2) 溶液的体积

$$V = \frac{m(\text{水}) + m(\text{蔗糖})}{\rho} = \frac{1000 + 68.4}{1.024} \text{ cm}^3$$

$$= 1.0434 \times 10^3 \text{ cm}^3 = 1.0434 \times 10^{-3} \text{ m}^3$$

溶液的渗透压

$$\Pi = cRT = \frac{n(\text{蔗糖})RT}{V} = \frac{0.1998 \times 8.3145 \times 293.15}{1.0434 \times 10^{-3}} \text{ Pa}$$

$$= 466.71 \text{ kPa}$$

【4.27】 人的血液(可视为水溶液)在 101.325 kPa 下于  $-0.56^\circ\text{C}$  凝固。已知水的  $K_f = 1.86 \text{ K} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{kg}$ 。求:

(1) 血液在  $37^\circ\text{C}$  时的渗透压;

(2) 在同温度下,  $1 \text{ dm}^3$  蔗糖( $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ )水溶液中需含有多少克蔗糖时才能与血液有相同的渗透压。

解 (1) 设血液的质量摩尔浓度为  $b_B$ , 则

$$b_B = \frac{\Delta T_f}{K_f} = \frac{0.56}{1.86} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} = 0.3011 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

1 kg 血液中含溶质的物质的量

$$n_B = 0.3011 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

设血液的密度为  $1.000 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , 1 kg 血液的体积为  $V = 1.000 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ , 则

$$\Pi = cRT = \frac{n_B RT}{V} = \frac{0.3011 \times 8.3145 \times 310.15}{1.000 \times 10^{-3}} \text{ Pa}$$

$$= 776.41 \text{ kPa}$$

$$(2) \text{ 因为 } \Pi = cRT = \frac{m(\text{蔗糖})}{M(\text{蔗糖})V} \cdot RT$$

所以

$$m(\text{蔗糖}) = \frac{\Pi M(\text{蔗糖})V}{RT}$$

$$= \frac{776.41 \times 10^3 \times 342.297 \times 10^{-3} \times 1 \times 10^{-3}}{8.3145 \times 310.15} \text{ kg}$$

$$= 103.07 \text{ g}$$

$1 \text{ dm}^3$  蔗糖水溶液中需含 103.07 g 蔗糖时才能与血液有相同的渗透压

透压。

【4.28】 在某一温度下,将碘溶解于  $\text{CCl}_4$  中。当碘的摩尔分数  $x(\text{I}_2)$  在 0.01~0.04 范围内时,此溶液符合稀溶液规律。今测得平衡时气相中碘的蒸气压与液相中碘的摩尔分数之间的两组数据如表 4.2 所示。求  $x(\text{I}_2)=0.5$  时溶液中碘的活度及活度系数。

表 4.2

$p(\text{I}_2, \text{g})/\text{kPa}$	1.638	16.72
$x(\text{I}_2)$	0.03	0.5

解 题设  $x(\text{I}_2)$  在 0.01~0.04 范围内时,溶液符合稀溶液规律。第一组数据符合亨利定律,即

$$p(\text{I}_2, \text{g}) = kx(\text{I}_2)$$

$$k = \frac{p(\text{I}_2, \text{g})}{x(\text{I}_2)} = \frac{1.638}{0.03} \text{ kPa} = 54.60 \text{ kPa}$$

由第二组数据计算活度:  $p(\text{I}_2, \text{g}) = ka(\text{I}_2)$

$$a(\text{I}_2) = \frac{p(\text{I}_2, \text{g})}{k} = \frac{16.72}{54.60} = 0.3062$$

$$\gamma(\text{I}_2) = \frac{a(\text{I}_2)}{x(\text{I}_2)} = \frac{0.3062}{0.5} = 0.6125$$

# 第五章 化学平衡

---

## 基本公式

### 1. 摩尔反应吉布斯函数

$$\Delta_r G_m = \left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T, p} = \sum_B \nu_B \mu_B$$

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

### 2. 等温等压条件下化学反应的方向和平衡判据

$$\Delta_r G_m = \sum_B \nu_B \mu_B < 0 \quad \text{化学反应自发地自左向右进行}$$

$$\Delta_r G_m = \sum_B \nu_B \mu_B = 0 \quad \text{化学反应达到平衡}$$

$$\Delta_r G_m = \sum_B \nu_B \mu_B > 0 \quad \text{化学反应自发地自右向左进行}$$

### 3. 化学反应等温方程

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln J_p$$

$$J_p = \prod_B (p_B / p^\ominus)^{\nu_B}$$

### 4. 标准平衡常数

$$\ln K^\ominus = -\Delta_r G_m^\ominus / (RT), \quad K^\ominus = \exp[-\Delta_r G_m^\ominus / (RT)]$$

理想气体 
$$K^\ominus = \prod_B (p_B^\ominus / p^\ominus)^{\nu_B}$$

真实气体 
$$K^\ominus = \prod_B (\varphi_B^\ominus)^{\nu_B} \cdot \prod_B (p_B^\ominus / p^\ominus)^{\nu_B}$$

### 5. 化学反应等压方程——范特霍夫方程

$$\left( \frac{d \ln K^\ominus}{dT} \right)_p = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT^2}$$

若  $\Delta_r H_m^\ominus$  与温度无关, 则

$$\ln K^\ominus = - \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT} + C$$

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

## 习 题 解 答

【5.1】 在某恒定的温度和压力下, 取  $n_0 = 1 \text{ mol}$  的  $A(g)$  进行如下化学反应



若  $\mu_B^\ominus = \mu_A^\ominus$ , 试证明, 当反应进度  $\xi = 0.5 \text{ mol}$  时, 系统的吉布斯函数  $G$  值为最小, 这时  $A, B$  间达到化学平衡。

证 反应开始时, 系统中只有  $1 \text{ mol } A$ , 反应进行到  $\xi$  时,  $A$  的物质的量为  $1 \text{ mol} - \xi$ ,  $y_A = 1 - \xi/\text{mol}$ ;  $B$  的物质的量为  $\xi$ ,  $y_B = \xi/\text{mol}$ 。系统的吉布斯函数值为

$$G = (1 \text{ mol} - \xi) \mu_A + \xi \mu_B$$

$$\text{因为 } \mu_A = \mu_A^\ominus + RT \ln \frac{p_A}{p^\ominus} = \mu_A^\ominus + RT \ln \frac{p}{p^\ominus} + RT \ln y_A$$

$$= \mu_A^\ominus + RT \ln \frac{p}{p^\ominus} + RT \ln \left( 1 - \frac{\xi}{\text{mol}} \right)$$

$$\mu_B = \mu_B^\ominus + RT \ln \frac{p_B}{p^\ominus} = \mu_B^\ominus + RT \ln \frac{p}{p^\ominus} + RT \ln y_B$$

$$= \mu_B^\ominus + RT \ln \frac{p}{p^\ominus} + RT \ln \left( \frac{\xi}{\text{mol}} \right)$$

$$\text{所以 } G = (1 \text{ mol} - \xi) \left[ \mu_A^\ominus + RT \ln \frac{p}{p^\ominus} + RT \ln \left( 1 - \frac{\xi}{\text{mol}} \right) \right]$$



$$\begin{aligned}
& + \xi \left[ \mu_B^\ominus + RT \ln \frac{p}{p^\ominus} + RT \ln \frac{\xi}{\text{mol}} \right] \\
& = 1 \text{ mol} \cdot \mu_A^\ominus + \xi (\mu_B^\ominus - \mu_A^\ominus) + 1 \text{ mol} \cdot RT \ln \frac{p}{p^\ominus} \\
& \quad + RT \left[ (1 \text{ mol} - \xi) \ln \left( 1 - \frac{\xi}{\text{mol}} \right) + \xi \ln \frac{\xi}{\text{mol}} \right] \\
& = 1 \text{ mol} \cdot \mu_A^\ominus + 1 \text{ mol} \cdot RT \ln \frac{p}{p^\ominus} \\
& \quad + RT \left[ (1 \text{ mol} - \xi) \ln \left( 1 - \frac{\xi}{\text{mol}} \right) + \xi \ln \frac{\xi}{\text{mol}} \right]
\end{aligned}$$

$G$  值为最小, 则

$$\left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T, p} = RT \left[ -\ln \left( 1 - \frac{\xi}{\text{mol}} \right) - 1 \text{ mol} + \ln \frac{\xi}{\text{mol}} + 1 \text{ mol} \right] = 0$$

即  $1 - \frac{\xi}{\text{mol}} = \frac{\xi}{\text{mol}}, \quad \xi = 0.5 \text{ mol}$

$\left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T, p} = \Delta_r G_m = 0$ , A、B 间达到化学平衡, 此时系统的吉布斯函数  $G$  值为最小, 反应进度  $\xi = 0.5 \text{ mol}$ 。

**【5.2】** 已知四氧化二氮的分解反应



在 298.15 K 时,  $\Delta_r G_m^\ominus = 4.75 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。试判断在此温度及下列条件下, 反应进行的方向。

- (1)  $\text{N}_2\text{O}_4(100 \text{ kPa}), \text{NO}_2(1000 \text{ kPa})$ ;
- (2)  $\text{N}_2\text{O}_4(1000 \text{ kPa}), \text{NO}_2(100 \text{ kPa})$ ;
- (3)  $\text{N}_2\text{O}_4(300 \text{ kPa}), \text{NO}_2(200 \text{ kPa})$ 。

解 (1)  $RT \ln J_p = RT \ln \frac{[p(\text{NO}_2)/p^\ominus]^2}{p(\text{N}_2\text{O}_4)/p^\ominus}$

$$\begin{aligned}
& = \left[ 8.3145 \times 298.15 \times \ln \left( \frac{1000^2}{100} \cdot \frac{1}{100} \right) \right] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \\
& = 11.415 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\Delta_r G_m & = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln J_p = (4.75 + 11.415) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\
& = 16.165 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} > 0
\end{aligned}$$

反应向左进行。

$$\begin{aligned}(2) RT \ln J_p &= RT \ln \frac{[p(\text{NO}_2)/p^\ominus]^2}{p(\text{N}_2\text{O}_4)/p^\ominus} \\&= \left[ 8.3145 \times 298.15 \times \ln \left( \frac{100^2}{1000} \cdot \frac{1}{100} \right) \right] \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \\&= -5.708 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m &= \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln J_p = (4.75 - 5.708) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\&= -0.958 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} < 0\end{aligned}$$

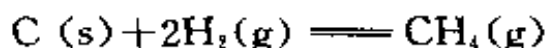
反应向右进行。

$$\begin{aligned}(3) RT \ln J_p &= RT \ln \frac{[p(\text{NO}_2)/p^\ominus]^2}{p(\text{N}_2\text{O}_4)/p^\ominus} \\&= \left[ 8.3145 \times 298.15 \times \ln \left( \frac{200^2}{300} \cdot \frac{1}{100} \right) \right] \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \\&= 0.713 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m &= \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln J_p = (4.75 + 0.713) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\&= 5.463 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} > 0\end{aligned}$$

反应向左进行。

【5.3】 1000 K 时, 反应



的  $\Delta_r G_m^\ominus = 19.397 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。现有与碳反应的气体混合物, 其组成为体积分数  $\varphi(\text{CH}_4) = 0.10$ ,  $\varphi(\text{H}_2) = 0.80$ ,  $\varphi(\text{N}_2) = 0.10$ 。试问:

(1)  $T = 1000 \text{ K}$ ,  $p = 100 \text{ kPa}$  时,  $\Delta_r G_m$  等于多少, 甲烷能否形成?

(2) 在  $T = 1000 \text{ K}$  下, 压力须增加到若干, 上述合成甲烷的反应才可能进行?

解 (1) 将各气体视为理想气体, 体积分数即摩尔分数。

$$p(\text{CH}_4) = p \cdot \varphi(\text{CH}_4) = (100 \times 0.10) \text{ kPa} = 10 \text{ kPa}$$

$$p(\text{H}_2) = p \cdot \varphi(\text{H}_2) = (100 \times 0.80) \text{ kPa} = 80 \text{ kPa}$$

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln \frac{p(\text{CH}_4)/p^\ominus}{[p(\text{H}_2)/p^\ominus]^2}$$

$$= \left[ 19.397 \times 10^3 + 8.3145 \times 1000 \times \ln \left( \frac{10}{80^2} \times 100 \right) \right] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= 3.964 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

在此条件下甲烷不能生成。

(2) 当  $\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln \frac{p(\text{CH}_4)/p^\ominus}{[p(\text{H}_2)/p^\ominus]^2} < 0$  时甲烷才能生成, 所以

$$RT \ln \frac{p\varphi(\text{CH}_4)/p^\ominus}{[p\varphi(\text{H}_2)/p^\ominus]^2} < -\Delta_r G_m^\ominus$$

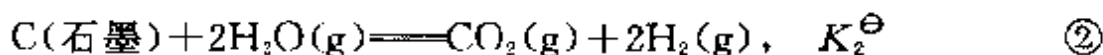
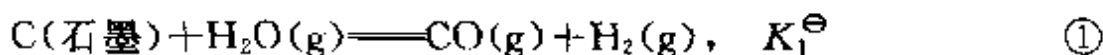
$$\frac{\varphi(\text{CH}_4) \cdot p^\ominus}{[\varphi(\text{H}_2)]^2 \cdot p} < \exp \left( -\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{RT} \right)$$

$$\frac{0.1 \times 100 \text{ kPa}}{0.8^2 p} < \exp \left( -\frac{19397}{8.3145 \times 1000} \right)$$

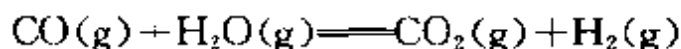
由上式解出  $p > 161.08 \text{ kPa}$

压力须大于 161.08 kPa 时, 上述合成甲烷的反应才可能进行。

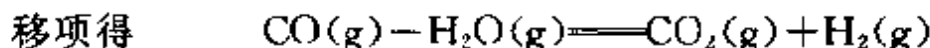
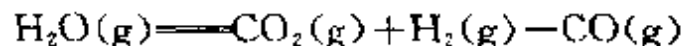
**【5.4】** 已知同一温度, 两反应方程及其标准平衡常数如下:



求下列反应的  $K^\ominus$ 。

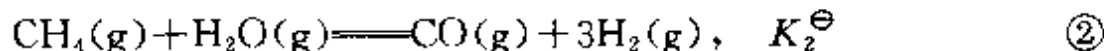
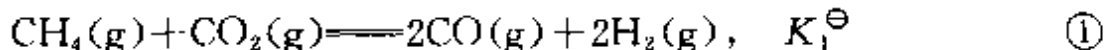


解 反应②减去反应①得

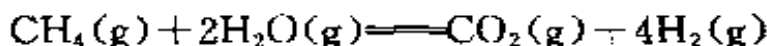


所以 
$$K^\ominus = \frac{K_2^\ominus}{K_1^\ominus}$$

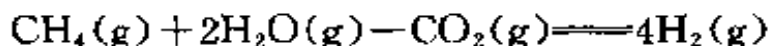
**【5.5】** 已知同一温度, 两反应方程及其标准平衡常数如下:



求下列反应的  $K^\ominus$ 。



解 反应②两边同乘以 2 再减去反应①得



移项得  $\text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + 4\text{H}_2(\text{g})$

所以 
$$K^\ominus = \frac{(K_2^\ominus)^2}{K_1^\ominus}$$

【5.6】 在一个抽空的恒容容器中引入氯和二氧化硫,若它们之间没有发生反应,则在 375.3 K 时的分压应分别为 47.836 kPa 和 44.786 kPa。将容器保持在 375.3 K,经一定时间后,总压力减少至 86.096 kPa,且维持不变。求下列反应的  $K^\ominus$ 。



解 
$$\text{SO}_2\text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{SO}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$$

反应前分压 44.786 kPa 47.836 kPa

平衡时分压  $p$  44.786 kPa -  $p$  47.836 kPa -  $p$

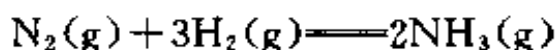
平衡时总压为 86.096 kPa,所以

$$p + (44.786 \text{ kPa} - p) + (47.836 \text{ kPa} - p) = 86.096 \text{ kPa}$$

解出  $p = 6.526 \text{ kPa}$

$$\begin{aligned} K^\ominus &= \frac{[p(\text{SO}_2)/p^\ominus][p(\text{Cl}_2)/p^\ominus]}{[p(\text{SO}_2\text{Cl}_2)/p^\ominus]} \\ &= \frac{(44.786 - 6.526) \times (47.836 - 6.526)}{6.526} \times \frac{1}{100} = 2.422 \end{aligned}$$

【5.7】 使一定量摩尔比为 1 : 3 的氮、氢混合气体在 1174 K、3 MPa 下通过铁催化剂以合成氨。设反应达到平衡。出来的气体混合物缓缓地通入 20 cm<sup>3</sup> 盐酸吸收氨。用气量计测得剩余气体的体积相当于 273.15 K、101.325 kPa 的干燥气体(不含水蒸气) 2.02 dm<sup>3</sup>。原盐酸溶液 20 cm<sup>3</sup> 需用浓度为 52.3 mmol · dm<sup>-3</sup> 的氢氧化钾溶液 18.72 cm<sup>3</sup> 滴定至终点。气体通过后则只需用同样浓度的氢氧化钾溶液 15.17 cm<sup>3</sup>。求 1174 K 时,下列反应的  $K^\ominus$ 。



解	$\text{N}_2(\text{g})$	+	$3\text{H}_2(\text{g})$	$\rightleftharpoons$	$2\text{NH}_3(\text{g})$
反应前物质的量	$n$		$3n$		0
平衡时物质的量	$n - 0.5n(\text{NH}_3)$		$3n - 1.5n(\text{NH}_3)$		$n(\text{NH}_3)$
盐酸溶液吸收氨(即反应生成的氨)的物质的量					

$$\begin{aligned} n(\text{NH}_3) &= [(18.72 - 15.17) \times 10^{-3} \times 52.3] \text{ mmol} \\ &= 0.1857 \text{ mmol} = 0.1857 \times 10^{-3} \text{ mol} \end{aligned}$$

273.15 K、101.325 kPa 的干燥气体(即未参与反应的  $\text{N}_2$  和  $\text{H}_2$ ) 物质的量

$$n_1 = \frac{pV}{RT} = \frac{101325 \times 2.02 \times 10^{-3}}{8.3145 \times 273.15} \text{ mol} = 0.09012 \text{ mol}$$

$$\text{又 } n_1 = [n - 0.5n(\text{NH}_3)] + [3n - 1.5n(\text{NH}_3)] = 4n - 2n(\text{NH}_3)$$

$$\begin{aligned} \text{所以 } n &= [n_1 + 2n(\text{NH}_3)]/4 \\ &= [(0.09012 + 2 \times 0.1857 \times 10^{-3})/4] \text{ mol} \\ &= 0.02262 \text{ mol} \end{aligned}$$

平衡时

$$n(\text{NH}_3) = 0.1857 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\begin{aligned} n(\text{N}_2) &= n - 0.5n(\text{NH}_3) \\ &= (0.02262 - 0.5 \times 0.1857 \times 10^{-3}) \text{ mol} \\ &= 0.02253 \text{ mol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} n(\text{H}_2) &= 3n - 1.5n(\text{NH}_3) \\ &= (0.02262 \times 3 - 1.5 \times 0.1857 \times 10^{-3}) \text{ mol} \\ &= 0.06760 \text{ mol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \sum n &= n(\text{N}_2) + n(\text{H}_2) + n(\text{NH}_3) \\ &= (0.02253 + 0.06760 + 0.1857 \times 10^{-3}) \text{ mol} \\ &= 0.09032 \text{ mol} \end{aligned}$$

$$y(\text{N}_2) = \frac{n(\text{N}_2)}{\sum n} = \frac{0.02253}{0.09032} = 0.2495$$

$$y(\text{H}_2) = \frac{n(\text{H}_2)}{\sum n} = \frac{0.06760}{0.09032} = 0.7485$$

$$y(\text{NH}_3) = \frac{n(\text{NH}_3)}{\sum n} = \frac{0.1857 \times 10^{-3}}{0.09032} = 0.0020$$

$$\begin{aligned} K^\ominus &= \frac{[p(\text{NH}_3)/p^\ominus]^2}{[p(\text{N}_2)/p^\ominus][p(\text{H}_2)/p^\ominus]^3} \\ &= \frac{[p \cdot y(\text{NH}_3)/p^\ominus]^2}{[p \cdot y(\text{N}_2)/p^\ominus][p \cdot y(\text{H}_2)/p^\ominus]^3} \\ &= \frac{[y(\text{NH}_3)]^2}{[y(\text{N}_2)][y(\text{H}_2)]^3} \left( \frac{p^\ominus}{p} \right)^2 \\ &= \frac{0.0020^2}{0.2495 \times 0.7485^3} \times \left( \frac{1 \times 10^5}{3 \times 10^6} \right)^2 = 4.49 \times 10^{-8} \end{aligned}$$

### 【5.8】五氯化磷分解反应



在 200 °C 时的  $K^\ominus = 0.312$ , 计算:

- (1) 200 °C、200 kPa 下  $\text{PCl}_5$  的解离度;
- (2) 摩尔比为 1 : 5 的  $\text{PCl}_5$  与  $\text{Cl}_2$  的混合物, 在 200 °C、101.325 kPa 下, 求达到化学平衡时  $\text{PCl}_5$  的解离度。

解 (1) 设  $\text{PCl}_5$  的解离度为  $\alpha$ 。



反应前物质的量	$n$	0	0	
平衡时物质的量	$n(1-\alpha)$	$n\alpha$	$n\alpha$	$\sum n = n(1+\alpha)$
平衡时摩尔分数	$\frac{1-\alpha}{1+\alpha}$	$\frac{\alpha}{1+\alpha}$	$\frac{\alpha}{1+\alpha}$	

$$\begin{aligned} K^\ominus &= \frac{[p(\text{Cl}_2)/p^\ominus][p(\text{PCl}_3)/p^\ominus]}{[p(\text{PCl}_5)/p^\ominus]} \\ &= \frac{[p \cdot y(\text{Cl}_2)/p^\ominus][p \cdot y(\text{PCl}_3)/p^\ominus]}{[p \cdot y(\text{PCl}_5)/p^\ominus]} \\ &= \frac{[y(\text{Cl}_2)][y(\text{PCl}_3)]}{y(\text{PCl}_5)} \cdot \frac{p}{p^\ominus} \end{aligned}$$

$$\text{即} \quad 0.312 = \frac{\frac{\alpha}{1+\alpha} \cdot \frac{\alpha}{1+\alpha}}{\frac{1-\alpha}{1+\alpha}} \times \frac{200}{100}$$

由上式解出  $\alpha = 0.3674$

200 °C、200 kPa 下  $\text{PCl}_5$  的解离度为 36.74%。

(2) 设  $\text{PCl}_5$  的解离度为  $\alpha$ 。



反应前物质的量	$n$	0	$5n$	
平衡时物质的量	$n(1-\alpha)$	$n\alpha$	$5n+n\alpha$	$\sum n = n(6+\alpha)$
平衡时摩尔分数	$\frac{1-\alpha}{6+\alpha}$	$\frac{\alpha}{6+\alpha}$	$\frac{5+\alpha}{6+\alpha}$	

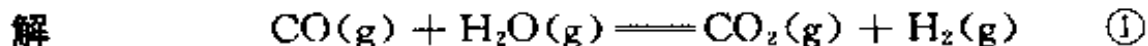
$$K^\ominus = \frac{[y(\text{PCl}_3)][y(\text{Cl}_2)]}{y(\text{PCl}_5)} \cdot \frac{p}{p^\ominus}$$

$$\text{即} \quad 0.312 = \frac{\frac{\alpha}{6+\alpha} \cdot \frac{5+\alpha}{6+\alpha}}{\frac{1-\alpha}{6+\alpha}} \times \frac{101.325}{100}$$

由上式解出  $\alpha = 0.2681$

200 °C、101.325 kPa 下  $\text{PCl}_5$  的解离度为 26.81%。

**【5.9】** 在 994 K, 使纯氢气慢慢地通过过量的  $\text{CoO}(\text{s})$ , 则氧化物部分地被还原为  $\text{Co}(\text{s})$ 。出来的平衡气体中氢的体积分数  $\varphi(\text{H}_2) = 2.50\%$ 。在同一温度, 若用  $\text{CO}$  还原  $\text{CoO}(\text{s})$ , 平衡后气体中一氧化碳的体积分数  $\varphi(\text{CO}) = 1.92\%$ 。求等物质的量的一氧化碳和水蒸气的混合物在 994 K 下, 通过适当催化剂进行反应, 其平衡转化率为多少?

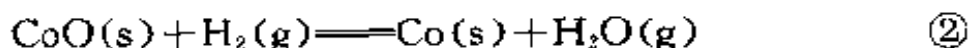


反应前物质的量	$n$	$n$	0	0
平衡时物质的量	$n(1-\alpha)$	$n(1-\alpha)$	$n\alpha$	$n\alpha$
			$\sum n = 2n$	
平衡时摩尔分数	$\frac{1-\alpha}{2}$	$\frac{1-\alpha}{2}$	$\frac{\alpha}{2}$	$\frac{\alpha}{2}$

反应的平衡常数

$$\begin{aligned}
 K_1^\ominus &= \frac{[p(\text{CO}_2)/p^\ominus][p(\text{H}_2)/p^\ominus]}{[p(\text{CO})/p^\ominus][p(\text{H}_2\text{O})/p^\ominus]} \\
 &= \frac{[p \cdot y(\text{CO}_2)/p^\ominus][p \cdot y(\text{H}_2)/p^\ominus]}{[p \cdot y(\text{CO})/p^\ominus][p \cdot y(\text{H}_2\text{O})/p^\ominus]} \\
 &= \frac{y(\text{CO}_2)y(\text{H}_2)}{y(\text{CO})y(\text{H}_2\text{O})} = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)^2}
 \end{aligned}$$

由题设条件知



$$K_2^\ominus = \frac{p(\text{H}_2\text{O})/p^\ominus}{p(\text{H}_2)/p^\ominus} = \frac{p \cdot y(\text{H}_2\text{O})/p^\ominus}{p \cdot y(\text{H}_2)/p^\ominus} = \frac{1-0.025}{0.025} = 39$$



$$K_3^\ominus = \frac{p(\text{CO}_2)/p^\ominus}{p(\text{CO})/p^\ominus} = \frac{p \cdot y(\text{CO}_2)/p^\ominus}{p \cdot y(\text{CO})/p^\ominus} = \frac{1-0.0192}{0.0192} = 51.083$$

反应③减反应②,移项整理后即是反应①。所以

$$K_1^\ominus = \frac{K_3^\ominus}{K_2^\ominus} = \frac{51.083}{39} = 1.31$$

将  $K_1^\ominus$  表达式代入上式,得

$$\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)^2} = 1.31$$

由上式解出  $\alpha = 0.5337 = 53.37\%$

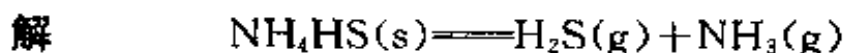
等物质的量的一氧化碳和水蒸气的混合物在 994 K 下,其平衡转化率为 53.37%。

**【5.10】** 在真空的容器中放入固态的  $\text{NH}_4\text{HS}$ , 于 25 °C 下分解为  $\text{NH}_3(\text{g})$  与  $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ , 平衡时容器内的压力为 66.66 kPa。

(1) 当放入  $\text{NH}_4\text{HS}$  时容器中已有 39.99 kPa 的  $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ , 求平衡时容器中的压力;

(2) 容器中原有 6.666 kPa 的  $\text{NH}_3(\text{g})$ , 问需加多大压力的  $\text{H}_2\text{S}$ , 才能形成  $\text{NH}_4\text{HS}$  固体?





25 °C 下反应平衡时

$$p(\text{H}_2\text{S}) = p(\text{NH}_3) = \frac{66.66}{2} \text{ kPa} = 33.33 \text{ kPa}$$

平衡常数

$$K_1^\ominus = [p(\text{H}_2\text{S})/p^\ominus][p(\text{NH}_3)/p^\ominus] = (33.33/100)^2 = 0.1111$$



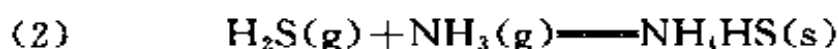
反应前各组分分压 39.99 kPa 0

平衡时各组分分压 39.99 kPa +  $p(\text{NH}_3)$   $p(\text{NH}_3)$

$$K_1^\ominus = \left[ \frac{39.99 + p(\text{NH}_3)}{100} \right] \left[ \frac{p(\text{NH}_3)}{100} \right] = 0.1111$$

解出  $p(\text{NH}_3) = 18.874 \text{ kPa}$

容器压力  $p = p(\text{H}_2\text{S}) + p(\text{NH}_3) = (39.99 + 2 \times 18.874) \text{ kPa}$   
 $= 77.738 \text{ kPa}$



平衡常数  $K_2^\ominus = 1/K_1^\ominus$

当  $J_p < K_2^\ominus$  时反应向右进行, 生成  $\text{NH}_4\text{HS}$  固体, 即

$$\frac{1}{\left[ \frac{6.666}{100} \right] \left[ \frac{p(\text{H}_2\text{S})}{100} \right]} < \frac{1}{0.1111}$$

解出  $p(\text{H}_2\text{S}) > 166.67 \text{ kPa}$

$\text{H}_2\text{S}$  的压力大于 166.67 kPa 才能形成  $\text{NH}_4\text{HS}$  固体。

【5.11】 现有理想气体间反应



开始时, A 与 B 均为 1 mol, 25 °C 下, 反应达到平衡时 A 与 B 的物质  
 的量各为  $\frac{1}{3} \text{ mol}$ 。

(1) 求此反应的  $K^\ominus$ ;

(2) 开始时, A 为 1 mol, B 为 2 mol;

(3) 开始时, A 为 1 mol, B 为 1 mol, C 为 0.5 mol;

(4) 开始时, C 为 1 mol, D 为 2 mol;

分别求反应达平衡时C的物质的量。

解 (1) 反应



平衡时  $\frac{1}{3} \text{ mol} \quad \frac{1}{3} \text{ mol} \quad \left(1 - \frac{1}{3}\right) \text{ mol} \quad \left(1 - \frac{1}{3}\right) \text{ mol}$

$$K^\ominus = \frac{[p(\text{C})/p^\ominus][p(\text{D})/p^\ominus]}{[p(\text{A})/p^\ominus][p(\text{B})/p^\ominus]} = \frac{[p \cdot y(\text{C})/p^\ominus][p \cdot y(\text{D})/p^\ominus]}{[p \cdot y(\text{A})/p^\ominus][p \cdot y(\text{B})/p^\ominus]} \\ = \frac{y(\text{C})y(\text{D})}{y(\text{A})y(\text{B})} = \frac{n(\text{C})n(\text{D})}{n(\text{A})n(\text{B})} = \frac{(2/3)^2}{(1/3)^2} = 4$$

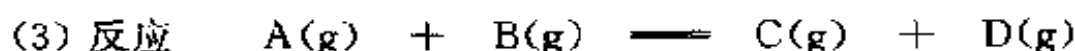


平衡时  $1 \text{ mol} - x \quad 2 \text{ mol} - x \quad x \quad x$

$$K^\ominus = \frac{n(\text{C})n(\text{D})}{n(\text{A})n(\text{B})} = \frac{x^2}{(1 \text{ mol} - x)(2 \text{ mol} - x)} = 4$$

解出  $x = 0.845 \text{ mol}$

平衡时C的物质的量为  $0.845 \text{ mol}$ 。

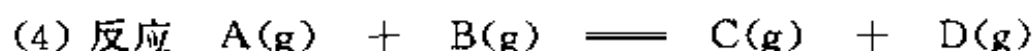


平衡时  $1 \text{ mol} - x \quad 1 \text{ mol} - x \quad 0.5 \text{ mol} + x \quad x$

$$K^\ominus = \frac{n(\text{C})n(\text{D})}{n(\text{A})n(\text{B})} = \frac{(0.5 \text{ mol} + x)x}{(1 \text{ mol} - x)(1 \text{ mol} - x)} = 4$$

解出  $x = 0.5959 \text{ mol}$

平衡时C的物质的量为  $(0.5959 + 0.5) \text{ mol} = 1.0959 \text{ mol}$ 。



平衡时  $x \quad x \quad 1 \text{ mol} - x \quad 2 \text{ mol} - x$

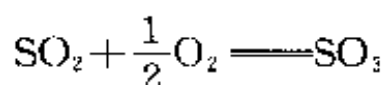
$$K^\ominus = \frac{n(\text{C})n(\text{D})}{n(\text{A})n(\text{B})} = \frac{(1 \text{ mol} - x)(2 \text{ mol} - x)}{x^2} = 4$$

解出  $x = 0.4575 \text{ mol}$

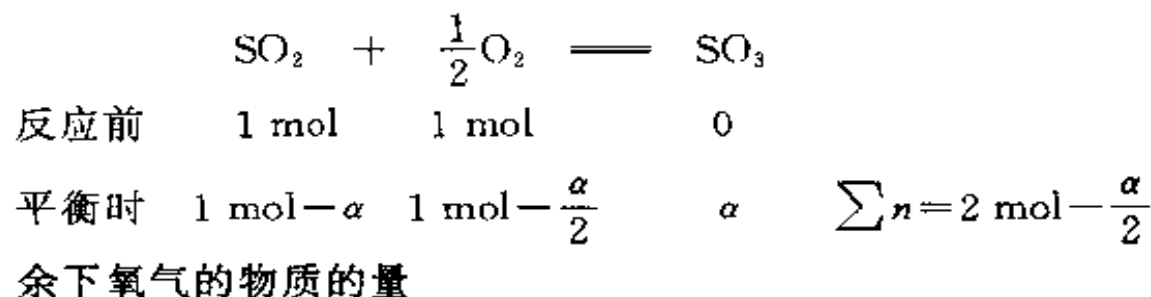
平衡时C的物质的量为  $(1 - 0.4575) \text{ mol} = 0.5425 \text{ mol}$ 。

**【5.12】** 将  $1 \text{ mol}$  的  $\text{SO}_2$  与  $1 \text{ mol}$   $\text{O}_2$  的混合气体, 在  $101.325 \text{ kPa}$  及  $903 \text{ K}$  下通过盛有铂丝的玻璃管, 控制气流速度, 使反应达到平衡, 把产生的气体急剧冷却, 并用  $\text{KOH}$  吸收  $\text{SO}_2$  及  $\text{SO}_3$ 。最后量得余下的氧气在  $101.325 \text{ kPa}$ 、 $273.15 \text{ K}$  下体积为  $13.78 \text{ dm}^3$ ,

试计算下列反应在 903 K 时的  $\Delta_r G_m^\ominus$  及  $K^\ominus$ 。



解 设反应平衡时, 生成  $\text{SO}_3$  的物质的量为  $\alpha$ , 则各组分的浓度为



$$n(\text{O}_2) = \frac{pV}{RT} = \frac{101325 \times 13.78 \times 10^{-3}}{8.3145 \times 273.15} \text{ mol} = 0.6149 \text{ mol}$$

余下氧气的量即平衡时氧气的量

$$1 \text{ mol} - \frac{\alpha}{2} = 0.6149 \text{ mol}$$

解之

$$\alpha = 0.7702 \text{ mol}$$

$$n(\text{SO}_2) = 1 \text{ mol} - \alpha = (1 - 0.7702) \text{ mol} = 0.2298 \text{ mol}$$

$$n(\text{SO}_3) = \alpha = 0.7702 \text{ mol}$$

$$\sum n = 2 \text{ mol} - \frac{\alpha}{2} = (2 - 0.5 \times 0.7702) \text{ mol} = 1.6149 \text{ mol}$$

$$\begin{aligned} K^\ominus &= \frac{[p(\text{SO}_3)/p^\ominus]}{[p(\text{SO}_2)/p^\ominus][p(\text{O}_2)/p^\ominus]^{1/2}} \\ &= \frac{[p \cdot y(\text{SO}_3)/p^\ominus]}{[p \cdot y(\text{SO}_2)/p^\ominus][p \cdot y(\text{O}_2)/p^\ominus]^{1/2}} \\ &= \frac{n(\text{SO}_3)}{n(\text{SO}_2) \cdot [n(\text{O}_2)]^{1/2}} \cdot \frac{(\sum n)^{1/2}}{[p/p^\ominus]^{1/2}} \\ &= \frac{0.7702}{0.2298 \times (0.6149)^{1/2}} \times \frac{(1.6149)^{1/2}}{(101.325/100)^{1/2}} = 5.40 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r G_m^\ominus &= -RT \ln K^\ominus = (-8.3145 \times 903 \times \ln 5.40) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -12.66 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

**【5.13】** 383.3 K、60.483 kPa 时,从测定醋酸蒸气的密度所得到的平均摩尔质量是醋酸单分子摩尔质量的 1.520 倍。假定气体分子中只含有单分子及双分子。求下列反应的  $\Delta_r G_m^\ominus$ 。



解 以  $n(\text{A})$  表示  $\text{CH}_3\text{COOH}$  物质的量,以  $n(\text{B})$  表示  $(\text{CH}_3\text{COOH})_2$  的物质的量。平均摩尔质量

$$\bar{M} = \frac{n(\text{A})M(\text{A}) + n(\text{B})M(\text{B})}{n(\text{A}) + n(\text{B})} = y(\text{A})M(\text{A}) + y(\text{B})M(\text{B})$$

由题设知  $\bar{M} = 1.520M(\text{A})$

又  $M(\text{B}) = 2M(\text{A})$

所以  $1.520M(\text{A}) = y(\text{A})M(\text{A}) + 2y(\text{B})M(\text{A})$

$$1.520 = y(\text{A}) + 2y(\text{B})$$

$$1.520 = y(\text{A}) + 2 \times [1 - y(\text{A})]$$

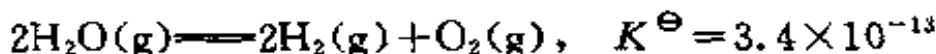
由上式解出平衡时气相组成为

$$y(\text{A}) = 0.48, \quad y(\text{B}) = 0.52$$

$$\begin{aligned} K^\ominus &= \frac{[p(\text{B})/p^\ominus]}{[p(\text{A})/p^\ominus]^2} = \frac{[p \cdot y(\text{B})/p^\ominus]}{[p \cdot y(\text{A})/p^\ominus]^2} = \frac{y(\text{B})}{[y(\text{A})]^2} \cdot \frac{p^\ominus}{p} \\ &= \frac{0.52}{0.48^2} \times \frac{100}{60.483} = 3.7315 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r G_m^\ominus &= -RT \ln K^\ominus = (-8.3145 \times 903 \times \ln 3.7315) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -4.20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

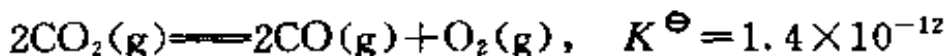
**【5.14】** (1) 在 1120 °C 下用  $\text{H}_2$  还原  $\text{FeO}(\text{s})$ , 平衡时混合气体中  $\text{H}_2$  的摩尔分数为 0.54。求  $\text{FeO}(\text{s})$  的分解压。已知同温度下,



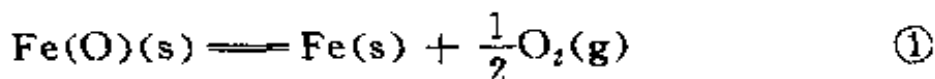
(2) 在炼铁炉中,氧化铁按如下反应还原:



求 1120 °C 下,还原 1 mol  $\text{FeO}$  需要  $\text{CO}$  若干摩尔? 已知同温度下,



解 (1)  $\text{FeO}(\text{s})$  的分解反应:



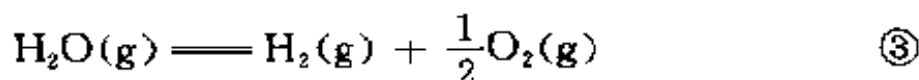
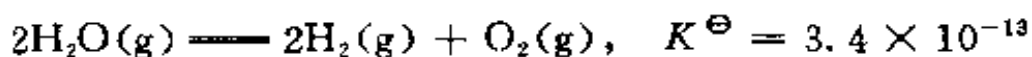
$$K_1^\ominus = [p(\text{O}_2)/p^\ominus]^{1/2}$$

反应的  $K_1^\ominus$  可由下述  $\text{FeO}$  的还原反应②和水的分解反应③得到。

$\text{FeO}$  的还原反应  $\text{FeO}(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$  ②  
平衡时气体摩尔分数 0.54 1-0.54

$$\begin{aligned} K_2^\ominus &= \frac{[p(\text{H}_2\text{O})/p^\ominus]}{[p(\text{H}_2)/p^\ominus]} = \frac{[p \cdot y(\text{H}_2\text{O})/p^\ominus]}{[p \cdot y(\text{H}_2)/p^\ominus]} \\ &= \frac{y(\text{H}_2\text{O})}{y(\text{H}_2)} = \frac{1-0.54}{0.54} = 0.8519 \end{aligned}$$

水的分解反应



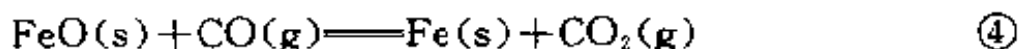
$$K_3^\ominus = [K^\ominus]^{1/2} = (3.4 \times 10^{-13})^{1/2} = 5.831 \times 10^{-7}$$

反应②加反应③得  $\text{FeO}(\text{s})$  的分解反应①, 所以

$$\begin{aligned} K_1^\ominus &= K_2^\ominus K_3^\ominus = 0.8519 \times 5.831 \times 10^{-7} = 4.967 \times 10^{-7} \\ p(\text{O}_2) &= (K_1^\ominus)^2 p^\ominus = (4.967 \times 10^{-7})^2 \times 100 \text{ kPa} \\ &= 2.467 \times 10^{-11} \text{ kPa} \end{aligned}$$

$\text{FeO}(\text{s})$  的分解压为  $2.467 \times 10^{-11} \text{ kPa}$ 。

(2) 设还原 1 mol  $\text{FeO}$  需要  $\text{CO}$  物质的量为  $x$ 。

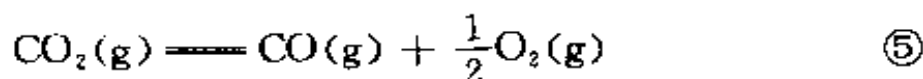
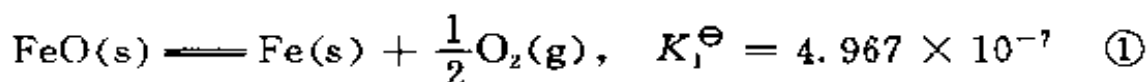


反应前 1 mol  $x$  0 0

平衡时  $x-1 \text{ mol}$  1 mol 1 mol

$$K_4^\ominus = \frac{[p(\text{CO}_2)/p^\ominus]}{[p(\text{CO})/p^\ominus]} = \frac{[p \cdot y(\text{CO}_2)/p^\ominus]}{[p \cdot y(\text{CO})/p^\ominus]} = \frac{n(\text{CO}_2)}{n(\text{CO})} = \frac{1 \text{ mol}}{x-1 \text{ mol}}$$

反应④可由以下两个反应相减得到



所以  $K_4^\ominus = K_1^\ominus / K_5^\ominus$

又因为  $2\text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{CO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ ,  $K^\ominus = 1.4 \times 10^{-12}$

所以  $K_5^\ominus = (K^\ominus)^{1/2} = (1.4 \times 10^{-12})^{1/2}$

于是  $K_4^\ominus = K_1^\ominus / K_5^\ominus = \frac{4.967 \times 10^{-7}}{(1.4 \times 10^{-12})^{1/2}} = 0.4198$

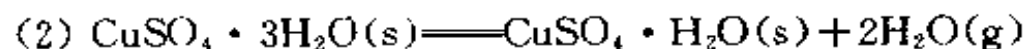
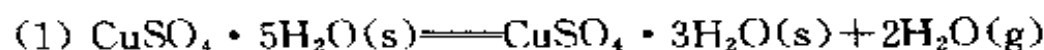
将  $K_4^\ominus$  表达式代入上式, 得

$$\frac{1 \text{ mol}}{x - 1 \text{ mol}} = 0.4198$$

解出  $x = 3.3821 \text{ mol}$

还原 1 mol FeO 需要 3.3821 mol CO。

【5.15】 求下列反应在 298.15 K 下平衡的蒸气压。



已知 298.15 K 下各物质的标准摩尔生成吉布斯函数  $\Delta_f G_m^\ominus$  如表 5.1 所示。

表 5.1

物质	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{s})$	$\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{s})$	$\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s})$	$\text{CuSO}_4$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$
$\frac{\Delta_f G_m^\ominus}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	-1879.6	-1399.8	-917.0	-661.8	-228.6

$$\begin{aligned} \text{解 (1)} \quad \Delta_r G_m^\ominus &= \Delta_f G_m^\ominus(\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}) + 2\Delta_f G_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}) \\ &\quad - \Delta_f G_m^\ominus(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) \\ &= (-1399.8 - 2 \times 228.6 + 1879.6) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 22.600 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$K^\ominus = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{22600}{8.3145 \times 298.15}\right) = 1.098 \times 10^{-4}$$

$$K^\ominus = \left[\frac{p(\text{H}_2\text{O})}{p^\ominus}\right]^2$$

$$p(\text{H}_2\text{O}) = (K^\ominus)^{1/2} p^\ominus = (1.098 \times 10^{-4})^{1/2} \times 100 \text{ kPa} = 1.05 \text{ kPa}$$

$$\begin{aligned}
 (2) \Delta_r G_m^\ominus &= \Delta_f G_m^\ominus (\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) + 2\Delta_f G_m^\ominus (\text{H}_2\text{O}) \\
 &\quad - \Delta_f G_m^\ominus (\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}) \\
 &= (-917.0 - 2 \times 228.6 + 1399.8) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\
 &= 25.600 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 p(\text{H}_2\text{O}) &= \left[ \exp \left( -\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{RT} \right) \right]^{1/2} p^\ominus \\
 &= \left[ \exp \left( -\frac{25600}{8.3145 \times 298.15} \right) \right]^{1/2} \times 100 \text{ kPa} \\
 &= 0.57 \text{ kPa}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 (3) \Delta_r G_m^\ominus &= \Delta_f G_m^\ominus (\text{CuSO}_4) + \Delta_f G_m^\ominus (\text{H}_2\text{O}) \\
 &\quad - \Delta_f G_m^\ominus (\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) \\
 &= (-661.8 - 228.6 + 917.0) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\
 &= 26.600 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 p(\text{H}_2\text{O}) &= \exp \left( -\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{RT} \right) p^\ominus \\
 &= \exp \left( -\frac{26600}{8.3145 \times 298.15} \right) \times 100 \text{ kPa} \\
 &= 2.19 \times 10^{-3} \text{ kPa}
 \end{aligned}$$

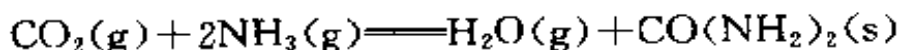
【5.16】 已知如表 5.2、表 5.3 所示数据 (298.15 K)，求  
表 5.2

物质	C(石墨)	H <sub>2</sub> (g)	N <sub>2</sub> (g)	O <sub>2</sub> (g)	CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (s)
$\frac{S_m^\ominus}{\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}$	5.740	130.68	191.6	205.14	104.6
$\frac{\Delta_f H_m^\ominus}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	-393.51	-285.83	0	0	-631.66

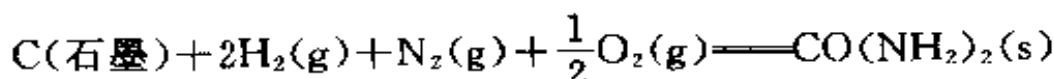
表 5.3

物质	NH <sub>3</sub> (g)	CO <sub>2</sub> (g)	H <sub>2</sub> O(g)
$\Delta_f G_m^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-16.5	-394.36	-228.57

298.15 K 下  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2(\text{s})$  的标准摩尔生成吉布斯函数  $\Delta_f G_m^\ominus$  以及下列反应的  $K^\ominus$ 。



解 (1)  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2(\text{s})$  的生成反应



$$\begin{aligned}\Delta_r S_m^\ominus &= [104.6 - (5.74 + 2 \times 130.68 + 191.6 \\ &\quad + 0.5 \times 205.14)] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= -456.67 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r H_m^\ominus &= [(-393.51 - 2 \times 285.83 + 0 + 0) \\ &\quad - (-631.66)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -333.51 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_f G_m^\ominus &= \Delta_r H_m^\ominus - T \Delta_r S_m^\ominus \\ &= (-333.51 \times 10^3 + 298.15 \times 456.67) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -197.35 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$\text{CO}(\text{NH}_2)_2(\text{s})$  的标准摩尔生成吉布斯函数

$$\Delta_f G_m^\ominus [\text{CO}(\text{NH}_2)_2(\text{s})] = -197.35 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

反应  $\text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{NH}_3(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{CO}(\text{NH}_2)_2(\text{s})$  的吉布斯函数变:

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m^\ominus &= \Delta_f G_m^\ominus [\text{CO}(\text{NH}_2)_2(\text{s})] + \Delta_f G_m^\ominus (\text{H}_2\text{O}) \\ &\quad - 2\Delta_f G_m^\ominus (\text{NH}_3) - \Delta_f G_m^\ominus (\text{CO}_2) \\ &= (-197.35 - 228.57 + 2 \times 16.5 + 394.36) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 1.440 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

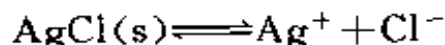
$$K^\ominus = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{1400}{8.3145 \times 298.15}\right) = 0.568$$

**【5.17】** 已知 25 °C 时  $\text{AgCl}(\text{s})$ , 水溶液中的  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  的  $\Delta_f G_m^\ominus$  分别为  $-109.789 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $77.107 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $-131.22 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。求 25 °C 下  $\text{AgCl}(\text{s})$  在水溶液中的标准溶度积  $K^\ominus$  及溶



解度  $s$ 。

解  $\text{AgCl(s)}$  在水溶液中的离解反应



$$\begin{aligned}\Delta_r G_m^\ominus &= \Delta_f G_m^\ominus(\text{Ag}^+) + \Delta_f G_m^\ominus(\text{Cl}^-) - \Delta_f G_m^\ominus(\text{AgCl}) \\ &= (77.107 - 131.22 + 109.789) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 55.676 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$K^\ominus = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{55676}{8.3145 \times 298.15}\right) = 1.762 \times 10^{-10}$$

$\text{AgCl(s)}$  在水溶液中的标准溶度积

$$K^\ominus = 1.762 \times 10^{-10}$$

$\text{AgCl}$  水溶液近似为理想稀溶液, 则

$$K^\ominus = \left[\frac{b(\text{Ag}^+)}{b^\ominus}\right] \left[\frac{b(\text{Cl}^-)}{b^\ominus}\right] = \left[\frac{b(\text{Ag}^+)}{b^\ominus}\right]^2 = 1.762 \times 10^{-10}$$

$$b(\text{Ag}^+) = 1.33 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

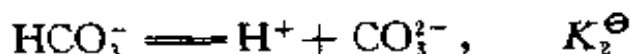
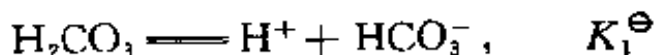
即  $25^\circ\text{C}$  下  $\text{AgCl(s)}$  在水溶液中的溶解度为  $1.33 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

换算成每 100 克水中溶解  $\text{AgCl(s)}$  的量:

$$M(\text{AgCl}) = 143.323 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned}s(\text{AgCl}) &= 1.33 \times 10^{-6} (\text{mol}/100 \text{ g}) \times 143.323 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 0.191 \text{ mg}/100 \text{ g}\end{aligned}$$

【5.18】 利用教材附录十、附录十一的数据计算  $25^\circ\text{C}$  水溶液中碳酸解离反应的  $K_1^\ominus$ 、 $K_2^\ominus$ 。



解 由教材附录十、附录十一查得如下数据:

$$\Delta_f G_m^\ominus(\text{H}^+) = 0$$

$$\Delta_f G_m^\ominus(\text{HCO}_3^-) = -586.77 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f G_m^\ominus(\text{CO}_3^{2-}) = -527.81 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f G_m^\ominus(\text{H}_2\text{CO}_3) = -623.08 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

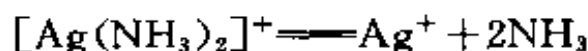
$$\begin{aligned}\Delta_r G_{m,1}^\ominus &= \Delta_f G_m^\ominus(\text{HCO}_3^-) + \Delta_f G_m^\ominus(\text{H}^+) - \Delta_f G_m^\ominus(\text{H}_2\text{CO}_3) \\ &= (-586.77 + 0 + 623.08) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 36.31 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}K_1^\ominus &= \exp\left(-\frac{\Delta_r G_{m,1}^\ominus}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{36310}{8.3145 \times 298.15}\right) \\ &= 4.35 \times 10^{-7}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r G_{m,2}^\ominus &= \Delta_f G_m^\ominus(\text{CO}_3^{2-}) + \Delta_f G_m^\ominus(\text{H}^+) - \Delta_f G_m^\ominus(\text{HCO}_3^-) \\ &= (-527.81 + 0 + 586.77) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 58.96 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}K_2^\ominus &= \exp\left(-\frac{\Delta_r G_{m,2}^\ominus}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{58960}{8.3145 \times 298.15}\right) \\ &= 4.68 \times 10^{-11}\end{aligned}$$

**【5.19】** 利用教材附录十、附录十一的数据计算 25 °C 水溶液中配离子  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  如下解离反应的不稳定常数  $K^\ominus$ 。



解 由教材附录十、附录十一查得如下数据：

$$\Delta_f G_m^\ominus(\text{Ag}^+) = 77.107 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f G_m^\ominus(\text{NH}_3) = -26.50 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

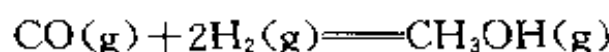
$$\Delta_f G_m^\ominus\{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+\} = -17.12 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m^\ominus &= \Delta_f G_m^\ominus(\text{Ag}^+) + 2\Delta_f G_m^\ominus(\text{NH}_3) - \Delta_f G_m^\ominus\{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+\} \\ &= (77.107 - 2 \times 26.50 + 17.12) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 41.227 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$K^\ominus = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{41227}{8.3145 \times 298.15}\right) = 5.99 \times 10^{-8}$$

**【5.20】** 已知 298.15 K,  $\text{CO}(\text{g})$  和  $\text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$  的  $\Delta_f H_m^\ominus$  分别为  $-110.52 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  及  $-200.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\text{CO}(\text{g})$ ,  $\text{H}_2(\text{g})$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}(\text{l})$  的  $S_m^\ominus$  分别为  $197.67 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ,  $130.68 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  及  $127 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。又知 298.15 K 甲醇的饱和蒸气压为 16.59 kPa,  $\Delta_{\text{vap}} H_m = 38.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 蒸气可视为理想气

体。求 298.15 K 时, 下列反应的  $\Delta_r G_m^\ominus$  及  $K^\ominus$ 。



解 通过如图 5.1 所示途径求出  $\text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$  的  $S_m^\ominus$ 。

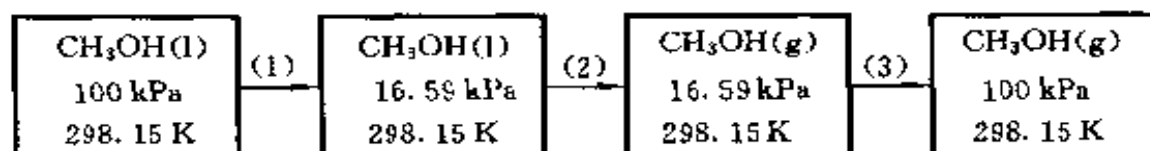


图 5.1

过程(1)是液态恒温降压过程

$$\Delta S_1 \approx 0$$

过程(2)是可逆相变过程

$$\begin{aligned} \Delta S_2 &= \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{T} = \frac{38.0 \times 10^3}{298.15} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 127.45 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

过程(3)是气态恒温升压过程

$$\begin{aligned} \Delta S_3 &= R \ln \frac{p_1}{p_2} = \left( 8.3145 \times \ln \frac{16.59}{100} \right) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= -14.935 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} S_m^\ominus(\text{CH}_3\text{OH}, \text{g}) &= S_m^\ominus(\text{CH}_3\text{OH}, \text{l}) + \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 \\ &= (127 + 0 + 127.45 - 14.935) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 239.515 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r S_m^\ominus &= S_m^\ominus(\text{CH}_3\text{OH}, \text{g}) - S_m^\ominus(\text{CO}, \text{g}) - 2S_m^\ominus(\text{H}_2, \text{g}) \\ &= (239.515 - 197.67 - 2 \times 130.68) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= -219.535 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

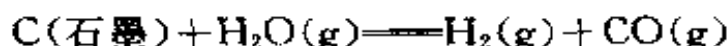
$$\begin{aligned} \Delta_r H_m^\ominus &= \Delta_f H_m^\ominus(\text{CH}_3\text{OH}, \text{g}) - \Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}, \text{g}) - 2\Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2, \text{g}) \\ &= (-200.7 + 110.52 - 2 \times 0) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -90.18 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r G_m^\ominus &= \Delta_r H_m^\ominus - T \Delta_r S_m^\ominus \\ &= (-90180 + 298.15 \times 219.535) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$= -24.726 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$K^{\ominus} = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_m^{\ominus}}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{-24726}{8.3145 \times 298.15}\right) = 2.15 \times 10^4$$

【5.21】 在高温下水蒸气通过灼热的煤层,按下式生成水蒸气:



若在 1000 K 及 1200 K 时,  $K^{\ominus}$  分别为 2.505 及 38.08, 试计算此温度范围内的平均摩尔反应焓  $\Delta_r H_m$  及在 1100 K 时反应的标准平衡常数  $K^{\ominus}$ 。

解 令  $T_1 = 1000 \text{ K}$ ,  $T_2 = 1200 \text{ K}$ ,  $K_1^{\ominus} = 2.505$ ,  $K_2^{\ominus} = 38.08$ 。  
由范特霍夫方程积分式

$$\ln \frac{K_2^{\ominus}}{K_1^{\ominus}} = -\frac{\Delta_r H_m}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\begin{aligned} \text{得 } \Delta_r H_m &= -R \left( \frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2} \right) \ln \frac{K_2^{\ominus}}{K_1^{\ominus}} \\ &= \left[ -8.3145 \times \left( \frac{1000 \times 1200}{1000 - 1200} \right) \times \ln \left( \frac{38.08}{2.505} \right) \right] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 136 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \ln K^{\ominus} &= -\frac{\Delta_r H_m^{\ominus}}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_1} \right) + \ln K_1^{\ominus} \\ &= -\frac{1.36 \times 10^5}{8.3145} \times \left( \frac{1}{1100} - \frac{1}{1000} \right) + \ln 2.505 = 2.40 \end{aligned}$$

1100 K 时反应的标准平衡常数

$$K^{\ominus} = \exp(2.40) = 11.05$$

【5.22】 设在 100 °C 下, 下列反应的  $K^{\ominus} = 8.1 \times 10^{-9}$ ,  $\Delta_r S_m^{\ominus} = 125.6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。计算:



(1) 100 °C, 总压为 200 kPa 时  $\text{COCl}_2$  的解离度;

(2) 100 °C 下上述反应的  $\Delta_r H_m^{\ominus}$ ;

(3) 总压为 200 kPa,  $\text{COCl}_2$  的解离度为 0.1% 时的温度。设

$$\Delta_r C_{p,m} = 0。$$

解 (1) 设反应前  $\text{COCl}_2$  物质的量为  $n_0$ , 解离度为  $\alpha$ 。



$$\begin{array}{ccc} \text{平衡时各物质的量} & (1-\alpha)n_0 & \alpha n_0 \quad \alpha n_0 \\ & & \sum n = (1+\alpha)n_0 \end{array}$$

$$\text{平衡时各物质分压} \quad \frac{(1-\alpha)p}{1+\alpha} \quad \frac{\alpha p}{1+\alpha} \quad \frac{\alpha p}{1+\alpha}$$

$$\begin{aligned} K^\ominus &= \frac{[p(\text{CO})/p^\ominus][p(\text{Cl}_2)/p^\ominus]}{[p(\text{COCl}_2)/p^\ominus]} \\ &= \frac{\frac{\alpha p}{(1+\alpha)p^\ominus} \cdot \frac{\alpha p}{(1+\alpha)p^\ominus}}{\frac{(1-\alpha)p}{(1+\alpha)p^\ominus}} = \frac{\alpha^2 p}{(1-\alpha^2)p^\ominus} \end{aligned}$$

$$\text{代入数据有} \quad 8.1 \times 10^{-9} = \frac{\alpha^2 \times 200}{(1-\alpha^2) \times 100}$$

$$\text{解出} \quad \alpha = 6.364 \times 10^{-5}$$

$$\begin{aligned} (2) \Delta_r G_m^\ominus &= -RT \ln K^\ominus \\ &= [-8.3145 \times 373.15 \times \ln(8.1 \times 10^{-9})] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 5.78 \times 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r H_m^\ominus &= \Delta_r G_m^\ominus + T \Delta_r S_m^\ominus \\ &= (5.78 \times 10^4 + 373.15 \times 125.6) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 104.67 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

(3)  $\alpha = 0.1\%$  时的平衡常数  $K_2^\ominus$  为

$$K_2^\ominus = \frac{\alpha^2 p}{(1-\alpha^2)p^\ominus} = \frac{0.001^2 \times 200}{(1-0.001)^2 \times 100} = 2.0 \times 10^{-6}$$

题设  $\Delta_r C_{p,m} = 0$ , 即  $\Delta_r H_m^\ominus$  与温度无关, 所以由

$$\ln \frac{K_2^\ominus}{K_1^\ominus} = - \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\text{得} \quad \frac{1}{T_2} = - \frac{R}{\Delta_r H_m^\ominus} \ln \frac{K_2^\ominus}{K_1^\ominus} + \frac{1}{T_1}$$

$$= \left( -\frac{8.3145}{104670} \times \ln \frac{2.0 \times 10^{-6}}{8.1 \times 10^{-9}} + \frac{1}{373.15} \right) \text{K}^{-1}$$

$$= 2.242 \times 10^{-3} \text{K}^{-1}$$

即

$$T_2 = 446.0 \text{K}$$

$\text{COCl}_2$  的解离度为 0.1% 时的温度为 446.0 K。

## 【5.23】 反应



在不同温度时的平衡总压如表 5.4 所示。设反应的  $\Delta_r H_m^\ominus$  与温度无关,求:

- (1) 上述反应的  $\Delta_r H_m^\ominus$ ;
- (2)  $\lg(p/\text{kPa})$  与  $T$  的函数关系式;
- (3)  $\text{NaHCO}_3$  的分解温度。

表 5.4

$t/^\circ\text{C}$	30	50	70	90	100	110
$p/\text{kPa}$	0.827	3.999	15.90	55.23	97.47	167.0

解 (1) 设平衡总压为  $p$ , 平衡时

$$p(\text{H}_2\text{O}) = p(\text{CO}_2) = p/2$$

反应的平衡常数

$$K^\ominus = \left[ \frac{p(\text{H}_2\text{O})}{p^\ominus} \right] \left[ \frac{p(\text{CO}_2)}{p^\ominus} \right] = \left[ \frac{p}{2p^\ominus} \right]^2$$

$$\ln K^\ominus = 2\ln(p/\text{Pa}) - 2\ln(2p^\ominus/\text{Pa})$$

$\Delta_r H_m^\ominus$  与温度无关时, 范特霍夫方程不定积分式:

$$\ln K^\ominus = -\frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT} + C$$

所以  $2\ln(p/\text{Pa}) - 2\ln(2p^\ominus/\text{Pa}) = -\frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT} + C$

上式左边第二项是常数, 可并入常数  $C$  中, 得

$$\ln \left( \frac{p}{\text{Pa}} \right) = -\frac{\Delta_r H_m^\ominus}{2R} \cdot \frac{1}{T} + C'$$

由题设数据得到表 5.5, 以  $\frac{1}{T} \times 10^3 \text{ K}$  为横坐标,  $\ln(p/\text{Pa})$  为纵坐标, 作图, 如图 5.2 所示。

表 5.5

$\frac{1}{T} \times 10^3 \text{ K}$	3.299	3.095	2.914	2.754	2.680	2.610
$\ln(p/\text{Pa})$	6.718	8.294	9.674	10.919	11.487	12.026

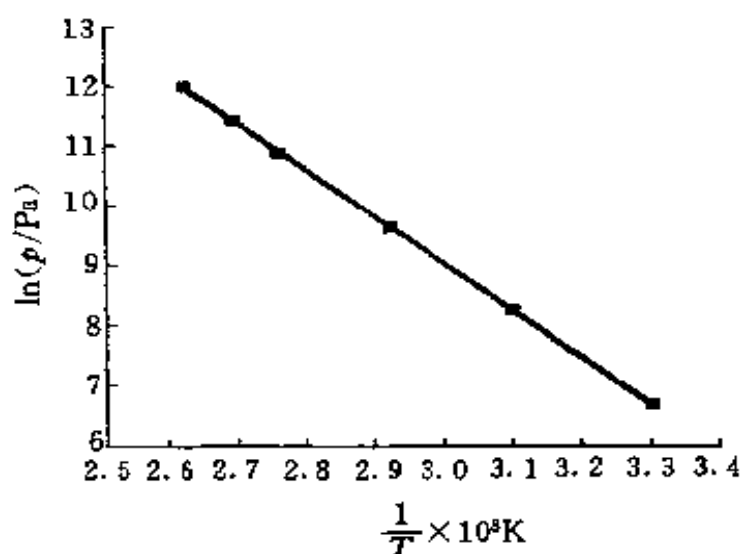


图 5.2

$$\begin{aligned} \text{斜率} &= -\frac{\Delta_r H_m^\ominus}{2R} = \frac{12.026 - 6.718}{(2.610 - 3.299) \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}} \\ &= -7703.92 \text{ K} \end{aligned}$$

$$\Delta_r H_m^\ominus = -2R \times (-7703.92 \text{ K}) = 128.10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$(2) \ln\left(\frac{p}{\text{Pa}}\right) = -\frac{7703.92 \text{ K}}{T} + C'$$

将题设数据  $t, p$  代入, 就可计算出  $C'$ 。

$$C' = \ln\left(\frac{p}{\text{Pa}}\right) + \frac{7703.92 \text{ K}}{T} = \ln 827 + \frac{7703.92}{303.15} = 32.13$$

$$\ln\left(\frac{p}{\text{Pa}}\right) = -\frac{7703.92 \text{ K}}{T} + 32.13$$

$$\begin{aligned}\ln\left(\frac{p}{\text{kPa}}\right) &= -\frac{7703.92 \text{ K}}{T} + 32.13 - \ln 1000 \\ &= -\frac{7703.92 \text{ K}}{T} + 25.22\end{aligned}$$

$$\lg\left(\frac{p}{\text{kPa}}\right) = -\frac{7703.92 \text{ K}}{2.303T} + \frac{25.22}{2.303} = -\frac{3345}{T/\text{K}} + 10.952$$

注:将  $1/T$  及  $\ln(p/\text{Pa})$  的数据用最小二乘法直线拟合可得回归方程

$$\ln\left(\frac{p}{\text{Pa}}\right) = -\frac{7703.10}{T/\text{K}} + 32.13$$

与作图法一致。

(3) 平衡总压  $p = 100 \text{ kPa}$  时的温度即是  $\text{NaHCO}_3$  的分解温度。

$$\lg\left(\frac{100 \text{ kPa}}{\text{kPa}}\right) = -\frac{3345}{T/\text{K}} + 10.952$$

解之得  $\text{NaHCO}_3$  的分解温度

$$T = 373.66 \text{ K}$$

**【5.24】** 在  $454 \sim 475 \text{ K}$  温度范围内,反应



的标准平衡常数  $K^\ominus$  与  $T$  的关系式如下:

$$\lg K^\ominus = -\frac{2100}{T/\text{K}} + 4.67$$

已知  $473 \text{ K}$  时,乙醇的  $\Delta_f H_m^\ominus = -235.34 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。求该温度时乙酸乙酯的  $\Delta_f H_m^\ominus$ 。

解 将题设关系式  $\lg K^\ominus = -\frac{2100}{T/\text{K}} + 4.67$

与范特霍夫方程  $\lg K^\ominus = -\frac{\Delta_r H_m^\ominus}{2.303RT} + C$

比较,得

$$\Delta_r H_m^\ominus = 2100 \text{ K} \times 2.303R = 40.21 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

由化学计量方程得



$$\Delta_r H_m^\ominus = \Delta_f H_m^\ominus (\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5) + 2\Delta_f H_m^\ominus (\text{H}_2) \\ - 2\Delta_f H_m^\ominus (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$$

乙酸乙酯的标准摩尔生成焓

$$\begin{aligned} \Delta_f H_m^\ominus (\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5) &= \Delta_r H_m^\ominus + 2\Delta_f H_m^\ominus (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) \\ &\quad - 2\Delta_f H_m^\ominus (\text{H}_2) \\ &= [40.21 + 2 \times (-235.34) - 0] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -430.47 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

【5.25】 已知表 5.6 所示数据, 求以下反应的  $\lg K^\ominus$  与  $T$  的函数关系式及 300 °C 时的  $K^\ominus$ 。

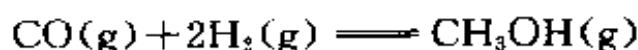


表 5.6

物 质	$\frac{\Delta_f H_m^\ominus (25^\circ\text{C})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{S_m^\ominus (25^\circ\text{C})}{\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}$	$C_{p,m} = a + bT + cT^2$		
			$\frac{a}{\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}$	$\frac{b \times 10^3}{\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}$	$\frac{c \times 10^8}{\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}$
CO(g)	-110.52	197.67	26.537	7.6831	-1.172
H <sub>2</sub> (g)	0	130.68	26.88	4.347	-0.3265
CH <sub>3</sub> OH(g)	-200.7	239.8	18.40	101.56	-28.68

$$\begin{aligned} \text{解 } \Delta_r H_m^\ominus (298.15 \text{ K}) &= \sum_B \nu_B \Delta_f H_m^\ominus (298.15 \text{ K}) \\ &= [-200.7 - (-110.52) - 0] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -90.18 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r S_m^\ominus (298.15 \text{ K}) &= \sum_B \nu_B S_m^\ominus (298.15 \text{ K}) \\ &= (239.8 - 197.67 - 2 \times 130.68) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= -219.23 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r G_m^\ominus (298.15 \text{ K}) &= \Delta_r H_m^\ominus (298.15 \text{ K}) - T \Delta_r S_m^\ominus (298.15 \text{ K}) \\ &= [-90180 - 298.15 \times (-219.23)] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -24.817 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\Delta a = \sum_B \nu_B a_B$$

$$\begin{aligned}
&= (18.40 - 26.537 - 2 \times 26.88) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\
&= -61.897 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\
\Delta b &= \sum_B \nu_B b_B \\
&= (101.56 - 7.6831 - 2 \times 4.347) \times 10^{-3} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-2} \\
&= 85.1829 \times 10^{-3} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-2} \\
\Delta c &= \sum_B \nu_B c_B \\
&= [-28.68 - (-1.172) - 2 \times (-0.3265)] \\
&\quad \times 10^{-6} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-3} \\
&= -26.855 \times 10^{-6} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-3}
\end{aligned}$$

标准摩尔反应焓与温度的关系为

$$\Delta_r H_m^\ominus(T) = \Delta H_0 + \Delta a T + \frac{1}{2} \Delta b T^2 + \frac{1}{3} \Delta c T^3$$

将  $\Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K})$  及  $\Delta a$ 、 $\Delta b$ 、 $\Delta c$  数据代入上式, 求出积分常数  $\Delta H_0$

$$\begin{aligned}
\Delta H_0 &= \Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K}) - \Delta a T - \frac{1}{2} \Delta b T^2 - \frac{1}{3} \Delta c T^3 \\
&= [-90.18 \times 10^3 - (-61.897) \times 298.15 \\
&\quad - \frac{1}{2} \times 85.1829 \times 10^{-3} \times (298.15)^2 \\
&\quad - \frac{1}{3} \times (-26.855 \times 10^{-6}) \times (298.15)^3] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \\
&= -7.5274 \times 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}
\end{aligned}$$

标准摩尔反应吉布斯函数与温度的关系为

$$\Delta_r G_m^\ominus(T) = \Delta H_0 - IRT - \Delta a T \ln T - \frac{1}{2} \Delta b T^2 - \frac{1}{6} \Delta c T^3$$

将  $\Delta_r G_m^\ominus(298.15 \text{ K})$  及  $\Delta a$ 、 $\Delta b$ 、 $\Delta c$ 、 $\Delta H_0$  数据代入上式, 求出积分常数  $I$

$$\begin{aligned}
I &= \left[ -\Delta_r G_m^\ominus(T) + \Delta H_0 - \Delta a T \ln T - \frac{1}{2} \Delta b T^2 - \frac{1}{6} \Delta c T^3 \right] / (RT) \\
&= \left[ -(-24.817 \times 10^3) + (-7.5274 \times 10^4) \right]
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& -(-61.897) \times 298.15 \times \ln 298.15 \\
& -\frac{1}{2} \times 85.1829 \times 10^{-3} \times (298.15)^2 \\
& -\frac{1}{6} \times (-26.855 \times 10^{-6}) \times (298.15)^3 \Big] / (8.3145 \times 298.15) \\
& = 20.5821
\end{aligned}$$

所以

$$\begin{aligned}
\ln K^\ominus &= -\frac{\Delta H_0}{RT} + \frac{\Delta a}{R} \ln T + \frac{1}{2R} \Delta b T + \frac{1}{6R} \Delta c T^2 + I \\
&= -\frac{-7.5274 \times 10^4}{8.3145(T/K)} + \frac{-61.897}{8.3145} \times \ln(T/K) \\
&\quad + \frac{1}{2 \times 8.3145} \times 85.1829 \times 10^{-3} (T/K) \\
&\quad + \frac{1}{6 \times 8.3145} \times (-26.855 \times 10^{-6}) (T/K)^2 + 20.5821 \\
&= \frac{9.05 \times 10^3}{T/K} - 7.44 \times \ln(T/K) + 5.123 \times 10^{-3} (T/K) \\
&\quad - 0.538 \times 10^{-6} (T/K)^2 + 20.5821 \\
\lg K^\ominus &= \frac{\ln K^\ominus}{\ln 10} = \frac{3932.1}{T/K} - 7.44 \times \lg(T/K) + 2.225 \times 10^{-3} (T/K) \\
&\quad - 0.2337 \times 10^{-6} (T/K)^2 + 8.9387
\end{aligned}$$

300 °C 时

$$\begin{aligned}
\lg K^\ominus &= \frac{3932.1}{573.15} - 7.44 \times \lg 573.15 + 2.225 \times 10^{-3} \times 573.15 \\
&\quad - 0.2337 \times 10^{-6} \times (573.15)^2 + 8.9387 \\
&= -3.5238
\end{aligned}$$

300 °C 时平衡常数

$$K^\ominus = 2.99 \times 10^{-4}$$

**【5.26】** 反应  $3\text{CuCl}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Cu}_3\text{Cl}_3(\text{g})$  的  $\Delta_r G_m^\ominus$  与  $T$  的关系如下:

$$\begin{aligned}
\Delta_r G_m^\ominus / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) &= -528858 - 52.34(T/K) \lg(T/K) \\
&\quad + 438.2(T/K)
\end{aligned}$$

求: (1) 2000 K 时, 此反应的  $\Delta_r H_m^\ominus$ ,  $\Delta_r S_m^\ominus$ ; (2) 此反应在 2000 K、

100 kPa 下平衡混合物中  $\text{Cu}_3\text{Cl}_3$  的摩尔分数。

解 (1) 因为  $-S = \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p$ , 所以

$$\begin{aligned} -\Delta_r S_m^\ominus &= \left( \frac{\partial \Delta_r G_m^\ominus}{\partial T} \right)_p \\ &= \left\{ \frac{\partial}{\partial T} \left[ -528858 - 52.34(T/\text{K}) \lg(T/\text{K}) \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + 438.2(T/\text{K}) \right] \right\} \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= \left[ -52.34 \lg(T/\text{K}) - \frac{52.34}{\ln 10} + 438.2 \right] \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= [-52.34 \lg(T/\text{K}) + 415.47] \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r S_m^\ominus(2000 \text{ K}) &= -[-52.34 \lg(2000) + 415.47] \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= -242.69 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r G_m^\ominus(2000 \text{ K}) &= (-528858 - 52.34 \times 2000 \times \lg 2000 \\ &\quad + 438.2 \times 2000) \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 1990.18 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r H_m^\ominus(2000 \text{ K}) &= \Delta_r G_m^\ominus(2000 \text{ K}) + T \Delta_r S_m^\ominus(2000 \text{ K}) \\ &= [1990.18 + 2000 \times (-242.69)] \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -483.39 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (2) \ln K^\ominus(2000 \text{ K}) &= -\frac{\Delta_r G_m^\ominus(2000 \text{ K})}{RT} = -\frac{1990.18}{8.3145 \times 2000} \\ &= -0.1197 \end{aligned}$$

$$K^\ominus(2000 \text{ K}) = \exp(-0.1197) = 0.8872$$

设平衡混合物中  $\text{Cu}_3\text{Cl}_3$  的摩尔分数为  $y$ , 则  $\text{CuCl}$  的摩尔分数为  $1-y$ 。

$$K^\ominus = \frac{y \cdot \frac{p}{p^\ominus}}{\left[ (1-y) \cdot \frac{p}{p^\ominus} \right]^3} = \frac{y}{(1-y)^3} \left( \frac{p}{p^\ominus} \right)^{-2}$$

即 
$$0.8872 = \frac{y}{(1-y)^3} \left( \frac{100}{100} \right)^{-2}$$

从上式可解出  $y=0.30187$

【5.27】 工业上用乙苯脱氢制苯乙烯



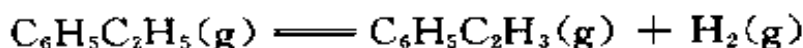
如反应在900 K 下进行,其 $K^\ominus=1.51$ 。试分别计算在下述情况下,乙苯的平衡转化率。

(1) 反应压力为100 kPa;

(2) 反应压力为10 kPa;

(3) 反应压力为100 kPa,且加入水蒸气使原料气中水与乙苯蒸气的物质的量之比为1:10。

解 设乙苯的转化率为 $\alpha$ ,则



反应开始前  $n_0$  0 0

反应平衡时  $n_0(1-\alpha)$   $n_0\alpha$   $n_0\alpha$

$$\sum n = n_0(1+\alpha)$$

摩尔分数  $\frac{1-\alpha}{1+\alpha}$   $\frac{\alpha}{1+\alpha}$   $\frac{\alpha}{1+\alpha}$

$$K^\ominus = \frac{\left( \frac{\alpha}{1+\alpha} \cdot \frac{p}{p^\ominus} \right)^2}{\frac{1-\alpha}{1+\alpha} \cdot \frac{p}{p^\ominus}} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} \cdot \frac{p}{p^\ominus} = 1.51$$

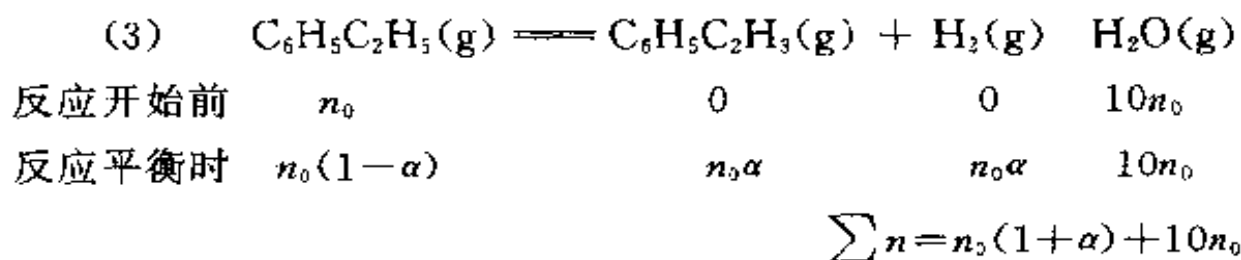
$$\alpha = \sqrt{\frac{K^\ominus}{K^\ominus + p/p^\ominus}}$$

(1) 反应压力  $p=100$  kPa,

$$\alpha = \sqrt{\frac{1.51}{1.51 + (100/100)}} = 0.7756$$

(2) 反应压力  $p=10$  kPa,

$$\alpha = \sqrt{\frac{1.51}{1.51 + (10/100)}} = 0.9684$$



摩尔分数	$\frac{1-\alpha}{11+\alpha}$	$\frac{\alpha}{11+\alpha}$	$\frac{\alpha}{11+\alpha}$
------	------------------------------	----------------------------	----------------------------

$$K^\ominus = \frac{\left(\frac{\alpha}{11+\alpha} \cdot \frac{p}{p^\ominus}\right)^2}{\frac{1-\alpha}{11+\alpha} \cdot \frac{p}{p^\ominus}} = \frac{\alpha^2}{11-10\alpha-\alpha^2} \cdot \frac{p}{p^\ominus}$$

$$\alpha^2 \left( K^\ominus + \frac{p}{p^\ominus} \right) + (10\alpha - 11)K^\ominus = 0$$

$$\alpha^2 \left( 1.51 + \frac{100}{100} \right) + (10\alpha - 11) \times 1.51 = 0$$

$$2.51\alpha^2 + 15.1\alpha - 16.61 = 0$$

$$\alpha = 0.950$$

**【5.28】** 在一个抽空的烧瓶中放很多的  $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$ , 当加热到  $340^\circ\text{C}$  时, 固态  $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$  仍然存在, 此时系统的平衡压力为  $104.67 \text{ kPa}$ ; 在同样的情况下, 若放入  $\text{NH}_4\text{I}(\text{s})$  则量得的平衡压力为  $18.846 \text{ kPa}$ , 试求固态  $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$  和固态  $\text{NH}_4\text{I}(\text{s})$  的混合物在  $340^\circ\text{C}$  时的平衡压力。假设  $\text{HI}$  不分解, 且此二盐类不形成固溶体。

**解**  $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$  单独存在时,



$$p(\text{NH}_3) = p(\text{HCl}) = p_1/2$$

$$K_1^\ominus = \left[ \frac{p(\text{NH}_3)}{p^\ominus} \right] \left[ \frac{p(\text{HCl})}{p^\ominus} \right] = \left( \frac{p_1}{2p^\ominus} \right)^2 = \left( \frac{104.67}{2 \times 100} \right)^2 = 0.2739$$

$\text{NH}_4\text{I}(\text{s})$  单独存在时,



$$p(\text{NH}_3) = p(\text{HI}) = p_2/2$$

$$K_2^\ominus = \left[ \frac{p(\text{NH}_3)}{p^\ominus} \right] \left[ \frac{p(\text{HI})}{p^\ominus} \right] = \left( \frac{p_2}{2p^\ominus} \right)^2 = \left( \frac{18.846}{2 \times 100} \right)^2 = 0.008879$$

$\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$  和  $\text{NH}_4\text{I}(\text{s})$  同时存在时, 两个反应皆有  $\text{NH}_3(\text{g})$  产生,  $\text{NH}_3(\text{g})$  的平衡压力必须同时满足两个反应。所以

$$\frac{K_1^\ominus}{K_2^\ominus} = \frac{p(\text{HCl})}{p(\text{HI})} = \frac{0.2739}{0.008879} = 30.848$$

则  $p(\text{HCl}) = 30.848p(\text{HI})$

两反应同时存在且达到平衡时, 又有

$$\begin{aligned} p(\text{NH}_3) &= p(\text{HCl}) + p(\text{HI}) = 30.848p(\text{HI}) + p(\text{HI}) \\ &= 31.848p(\text{HI}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} K_2^\ominus &= \left[ \frac{p(\text{NH}_3)}{p^\ominus} \right] \left[ \frac{p(\text{HI})}{p^\ominus} \right] = \left[ \frac{31.848p(\text{HI})}{p^\ominus} \right] \left[ \frac{p(\text{HI})}{p^\ominus} \right] \\ &= 0.008879 \end{aligned}$$

$$p(\text{HI}) = \sqrt{\frac{0.008879}{31.848}} p^\ominus = 1.670 \text{ kPa}$$

平衡时的总压力

$$\begin{aligned} p &= p(\text{NH}_3) + p(\text{HCl}) + p(\text{HI}) \\ &= 31.848p(\text{HI}) + 30.848p(\text{HI}) + p(\text{HI}) \\ &= 106.37 \text{ kPa} \end{aligned}$$

【5.29】 已知 25 °C 水溶液中甲酸  $\text{HCOOH}$  和乙酸  $\text{HOAc}$  的标准解离常数  $K^\ominus$  分别为  $1.82 \times 10^{-4}$  和  $1.74 \times 10^{-5}$ 。求下列溶液中氢离子的质量摩尔浓度  $b(\text{H}^+)$ 。

(1)  $b = 1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  的甲酸水溶液;

(2)  $b = 1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  的乙酸水溶液;

(3) 质量摩尔浓度均为  $b = 1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  的甲酸和乙酸的混合溶液。计算结果说明什么。

解 (1)  $\text{HCOOH} \rightleftharpoons \text{HCOO}^- + \text{H}^+$

设  $\text{HCOOH}$  的解离度为  $\alpha$ , 则

$$K_1^\ominus = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} = 1.82 \times 10^{-4}$$

$$\alpha = 1.34 \times 10^{-2}$$

$$\begin{aligned} b(\text{H}^+) &= \alpha b = (1.34 \times 10^{-2} \times 1) \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \\ &= 1.34 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \end{aligned}$$



设HOAc的解离度为 $\alpha$ ,则

$$K_2^\ominus = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} = 1.74 \times 10^{-5}$$

$$\alpha = 4.16 \times 10^{-3}$$

$$\begin{aligned} b(\text{H}^+) &= \alpha b = (4.16 \times 10^{-3} \times 1) \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \\ &= 4.16 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \end{aligned}$$

(3) 甲酸和乙酸同时存在时,两个反应皆有 $\text{H}^+$ 产生, $\text{H}^+$ 的浓度必须同时满足两个反应。

$$K_1^\ominus = \frac{\alpha(\text{H}^+) \alpha(\text{HCOO}^-)}{1 - \alpha(\text{HCOO}^-)} = 1.82 \times 10^{-4}$$

$$K_2^\ominus = \frac{\alpha(\text{H}^+) \alpha(\text{OAc}^-)}{1 - \alpha(\text{OAc}^-)} = 1.74 \times 10^{-5}$$

两个反应的平衡常数均很小,  $1 - \alpha(\text{HCOO}^-) \approx 1$ ,  $1 - \alpha(\text{OAc}^-) \approx 1$ , 所以

$$\frac{\alpha(\text{HCOO}^-)}{\alpha(\text{OAc}^-)} = \frac{K_1^\ominus}{K_2^\ominus} = \frac{1.82 \times 10^{-4}}{1.74 \times 10^{-5}} = 10.46$$

$$\begin{aligned} \text{又} \quad \alpha(\text{H}^+) &= \alpha(\text{HCOO}^-) + \alpha(\text{OAc}^-) \\ &= 10.46 \alpha(\text{OAc}^-) + \alpha(\text{OAc}^-) \\ &= 11.46 \alpha(\text{OAc}^-) \end{aligned}$$

所以

$$K_2^\ominus = \frac{\alpha(\text{H}^+) \alpha(\text{OAc}^-)}{1 - \alpha(\text{OAc}^-)} = \frac{11.46 [\alpha(\text{OAc}^-)]^2}{1 - \alpha(\text{OAc}^-)} = 1.74 \times 10^{-5}$$

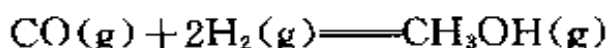
$$\text{解出} \quad \alpha(\text{OAc}^-) = 1.231 \times 10^{-3}$$

$$\alpha(\text{H}^+) = 11.46 \times 1.231 \times 10^{-3} = 1.41 \times 10^{-2}$$

$$\begin{aligned} b(\text{H}^+) &= \alpha b = (1.41 \times 10^{-2} \times 1) \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \\ &= 1.41 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \end{aligned}$$



【5.30】 (1) 用路易斯-兰德尔规则及逸度因子图, 求250 °C、20.265 MPa 下, 合成甲醇反应的  $K_\varphi$ 。



(2) 已知250 °C时上述反应的  $\Delta_r G_m^\ominus = 25.899 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 求此反应的  $K^\ominus$ ;

(3) 化学计量比的原料气, 在上述条件下达平衡时, 求混合物中甲醇的摩尔分数。

解 (1) CO 的临界温度及临界压力分别是

$$T_c = 132.92 \text{ K}, \quad p_c = 3.499 \text{ MPa}$$

$$\text{对比温度} \quad T_r = \frac{T}{T_c} = \frac{523.15}{132.92} = 3.94$$

$$\text{对比压力} \quad p_r = \frac{p}{p_c} = \frac{20.265}{3.499} = 5.79$$

$$\text{查逸度因子图得} \quad \varphi(\text{CO}) = 1.10$$

$\text{H}_2$  的临界温度及临界压力分别是

$$T_c = 33.25 \text{ K}, \quad p_c = 1.297 \text{ MPa}$$

$$\text{对比温度} \quad T_r = \frac{T}{T_c + 8 \text{ K}} = \frac{523.15}{33.25 + 8} = 12.7$$

$$\text{对比压力} \quad p_r = \frac{p}{p_c + 800 \text{ kPa}} = \frac{20.265}{1.297 + 800 \times 10^{-3}} = 9.66$$

$$\text{查逸度因子图得} \quad \varphi(\text{H}_2) = 1.08$$

$\text{CH}_3\text{OH}$  的临界温度及临界压力分别是

$$T_c = 512.58 \text{ K}, \quad p_c = 8.10 \text{ MPa}$$

$$\text{对比温度} \quad T_r = \frac{T}{T_c} = \frac{523.15}{512.58} = 1.02$$

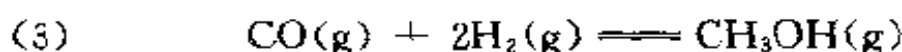
$$\text{对比压力} \quad p_r = \frac{p}{p_c} = \frac{20.265}{8.10} = 2.50$$

$$\text{查逸度因子图得} \quad \varphi(\text{CH}_3\text{OH}) = 0.38$$

$$K_\varphi = \frac{\varphi(\text{CH}_3\text{OH})}{\varphi(\text{CO})[\varphi(\text{H}_2)]^2} = \frac{0.38}{1.10 \times 1.08^2} = 0.296$$

$$(2) \ln K^\ominus = -\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{RT} = -\frac{25.899 \times 10^3}{8.3145 \times 523.15} = -5.955$$

$$K^{\ominus} = \exp(-5.955) = 2.59 \times 10^{-3}$$



反应开始前          1 mol          2 mol

反应平衡时          1 mol - x    2 mol - 2x          x

$$\sum n = 3 \text{ mol} - 2x$$

因为

$$K^{\ominus} = K_p \prod_{\text{B}} \left( \frac{p_{\text{B}}}{p^{\ominus}} \right)^{\nu_{\text{B}}}$$

$$K_p = \frac{\varphi(\text{CH}_3\text{OH})}{\varphi(\text{CO})[\varphi(\text{H}_2)]^2} = 0.296$$

$$\begin{aligned} \prod_{\text{B}} \left( \frac{p_{\text{B}}}{p^{\ominus}} \right)^{\nu_{\text{B}}} &= \frac{\frac{y(\text{CH}_3\text{OH})p}{p^{\ominus}}}{\frac{y(\text{CO})p}{p^{\ominus}} \cdot \left[ \frac{y(\text{H}_2)p}{p^{\ominus}} \right]^2} \\ &= \frac{\frac{x}{3 \text{ mol} - 2x}}{\frac{1 \text{ mol} - x}{3 \text{ mol} - 2x} \cdot \left[ \frac{2(1 \text{ mol} - x)}{3 \text{ mol} - 2x} \right]^2 \left( \frac{p}{p^{\ominus}} \right)^2} \\ &= \frac{x(3 \text{ mol} - 2x)^2}{4(1 \text{ mol} - x)^3} \cdot \left( \frac{p}{p^{\ominus}} \right)^{-2} \end{aligned}$$

$$\text{所以} \quad K^{\ominus} = 0.296 \times \frac{x(3 \text{ mol} - 2x)^2}{4(1 \text{ mol} - x)^3} \cdot \left( \frac{p}{p^{\ominus}} \right)^{-2}$$

将  $K^{\ominus} = 2.59 \times 10^{-3}$ 、 $p^{\ominus} = 100 \text{ kPa}$ 、 $p = 20.265 \text{ MPa}$  代入上式，整理得

$$\frac{x(3 \text{ mol} - 2x)^2}{(1 \text{ mol} - x)^3} = 1440.68$$

$$\text{解出} \quad x = 0.9037 \text{ mol}$$

混合物中甲醇的摩尔分数

$$y(\text{CH}_3\text{OH}) = \frac{x}{3 \text{ mol} - 2x} = \frac{0.9037}{3 - 2 \times 0.9037} = 0.7578$$

# 第六章 相 平 衡

## 基本公式

### 1. 相律

$$F = C - P + 2$$

式中，“2”是假定外界条件只有温度、压力两个因素可以影响系统的平衡状态，如果考虑到其他因素（如磁场、电场、重力场等），相律为

$$F = C - P + n$$

凝聚系统，压力对平衡系统影响不大，如果又没有其他因素，则条件自由度  $F'$  为

$$F' = C - P + 1$$

独立组分数

$C = \text{物种数 } S - \text{独立化学平衡关系数 } R - \text{浓度限制关系数 } R'$

### 2. 杠杆规则(图 6.1)

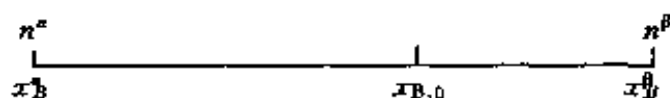


图 6.1

$$\frac{n^\alpha}{n^\beta} = \frac{x_B^\beta - x_{B,0}}{x_{B,0} - x_B^\alpha}$$

或 
$$\frac{n^\alpha}{n^\alpha + n^\beta} = \frac{x_B^\beta - x_{B,0}}{x_B^\beta - x_B^\alpha}, \quad \frac{n^\beta}{n^\alpha + n^\beta} = \frac{x_{B,0} - x_B^\alpha}{x_B^\beta - x_B^\alpha}$$

式中， $x_{B,0}$  为系统点组成， $x_B^\alpha, x_B^\beta$  分别为  $\alpha, \beta$  两相组成， $n^\alpha, n^\beta$  分别为  $\alpha, \beta$  两相物质的量。

若系统组成由质量分数表示,则杠杆规则为

$$\frac{m^a}{m^b} = \frac{w_{B,0}^b - w_{B,0}^a}{w_{B,0}^a - w_B^a}$$

## 习 题 解 答

【6.1】 指出下列平衡系统中的组分数  $C$ , 相数  $P$  及自由度  $F$ 。

- (1)  $I_2(s)$  与其蒸气成平衡;
- (2)  $CaCO_3(s)$  与其分解产物  $CaO(s)$  和  $CO_2(g)$  成平衡;
- (3)  $NH_4HS(s)$  放入一抽空的容器中, 并与其分解产物  $NH_3(g)$  和  $H_2S(g)$  成平衡;
- (4) 取任意量的  $NH_3(g)$  和  $H_2S(g)$  与  $NH_4HS(s)$  成平衡;
- (5)  $I_2$  作为溶质在两不互溶液体  $H_2O$  和  $CCl_4$  中达到分配平衡 (凝聚系统)。

解 (1)  $C=1$ 。  $P=2$  (一个固相, 一个气相)。  $F=C-P+2=1-2+2=1$ 。

(2) 物种数  $S=3$ , 有一个化学平衡存在, 所以  $C=2$ 。  $P=3$  (二个固相, 一个气相)。  $F=C-P+2=2-3+2=1$ 。

(3) 物种数  $S=3$ , 有一个化学平衡存在, 还有一个浓度限制关系式  $p(NH_3)=p(H_2S)$ , 所以  $C=3-1-1=1$ 。  $P=2$  (一个固相, 一个气相)。  $F=C-P+2=1-2+2=1$ 。

(4) 物种数  $S=3$ , 有一个化学平衡存在, 没有浓度限制关系式, 所以  $C=3-1-0=2$ 。  $P=2$  (一个固相, 一个气相)。  $F=C-P+2=2-2+2=2$ 。

(5)  $C=3$ 。  $P=2$  (二个液相)。  $F=C-P+2=3-2+2=3$ 。  
(若不考虑压力的影响, 则条件自由度  $F'=C-P+1=3-2+1=2$ 。

【6.2】 已知液体甲苯(A)和液体苯(B)在 90 °C 时的饱和蒸

气压分别为  $p_A^* = 54.22 \text{ kPa}$  和  $p_B^* = 136.12 \text{ kPa}$ 。两者可形成理想液态混合物。今有系统组成为  $x_{B,0} = 0.3$  的甲苯-苯混合物  $5 \text{ mol}$ ，在  $90^\circ\text{C}$  下成气-液两相平衡，若气相组成为  $y_B = 0.4556$ ，求：

(1) 平衡时液相组成  $x_B$  及系统的压力  $p$ ；

(2) 平衡时气、液两相物质的量  $n(g)$ 、 $n(l)$ 。

解 (1) 设平衡时液相组成为  $x_B$ ，气相组成为  $y_B$ ，则

$$y_B = \frac{p_B}{p} = \frac{x_B p_B^*}{p}$$

$$\begin{aligned} p &= p_A + p_B = x_A p_A^* + x_B p_B^* \\ &= (1 - x_B) p_A^* + x_B p_B^* = p_A^* + x_B (p_B^* - p_A^*) \end{aligned}$$

$$y_B = \frac{x_B p_B^*}{p_A^* + x_B (p_B^* - p_A^*)}$$

$$0.4556 = \frac{136.12 x_B}{54.22 + (136.12 - 54.22) x_B}$$

平衡时液相组成  $x_B = 0.2500$

平衡时系统压力

$$\begin{aligned} p &= p_A^* + x_B (p_B^* - p_A^*) \\ &= [54.22 + 0.2500 \times (136.12 - 54.22)] \text{ kPa} \\ &= 76.695 \text{ kPa} \end{aligned}$$

(2) 设系统物质的量为  $n$ ，气相和液相物质的量分别为  $n(g)$  和  $n(l)$ ，则

$$n = n(g) + n(l)$$

系统中 B 组分物质的量为

$$x_{B,0} n = y_B n(g) + x_B n(l)$$

所以  $x_{B,0} [n(g) + n(l)] = y_B n(g) + x_B n(l)$

移项整理得  $\frac{n(g)}{n(l)} = \frac{x_{B,0} - x_B}{y_B - x_{B,0}}$

上式即杠杆规则，可用图 6.2 表示。

$$\frac{n(g)}{n(l)} = \frac{0.3 - 0.2500}{0.4556 - 0.3} = 0.3213$$

$$n(l) \quad \overbrace{\quad \quad \quad}^{n(l)(x_{B,0}-x_B)=n(g)(y_B-x_{B,0})} \quad n(g)$$

$x_B \quad \quad \quad x_{B,0} \quad \quad \quad y_B$

图 6.2

因为

$$n = n(g) + n(l)$$

所以

$$5 \text{ mol} = 0.3213n(l) + n(l)$$

$$n(l) = 3.784 \text{ mol}$$

$$n(g) = 5 \text{ mol} - 3.784 \text{ mol} = 1.216 \text{ mol}$$

【6.3】单组分系统硫的相图示意如图 6.3 所示。

试用相律分析图中各点、线、面的相平衡关系及自由度。

解 硫有四种不同的形态,单斜硫、正交硫、液态硫和气态硫,前两种形态虽然都是固体,但因晶型不同,故是两种不同的相。

四个单相区(正交硫、液体硫、单斜硫和硫蒸气)已在图中标明,每个相区的自由度数为 2,在单相区内,温度、压力皆可独立改变。

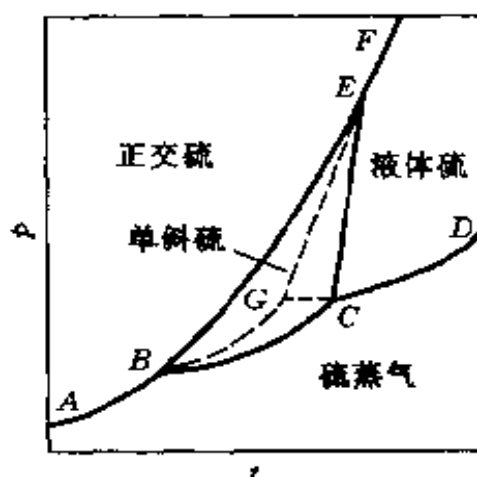


图 6.3

图中的实线是两相平衡线,自由度数为 1。

AB 实线:  $S(\text{正交}) \rightleftharpoons S(\text{气态})$ , 正交硫的升华曲线。

BC 实线:  $S(\text{单斜}) \rightleftharpoons S(\text{气态})$ , 单斜硫的升华曲线。

CD 实线:  $S(\text{液态}) \rightleftharpoons S(\text{气态})$ , 液态硫的饱和蒸气压曲线。

EC 实线:  $S(\text{单斜}) \rightleftharpoons S(\text{液态})$ , 单斜硫的熔点随压力变化曲线。

EF 实线:  $S(\text{正交}) \rightleftharpoons S(\text{液态})$ , 正交硫的熔点随压力变化曲线。

EB 实线:  $S(\text{单斜}) \rightleftharpoons S(\text{正交})$ , 单斜、正交两种晶型转变温度随压力变化曲线。

图中的虚线是亚稳平衡线,自由度数皆为1。

CG 虚线:  $S(\text{液态}) \rightleftharpoons S(\text{气态})$ , 亚稳平衡, 过冷液态硫的蒸气压曲线。

BG 虚线:  $S(\text{正交}) \rightleftharpoons S(\text{气态})$ , 亚稳平衡, 过热正交硫的蒸气压曲线。

GE 虚线:  $S(\text{正交}) \rightleftharpoons S(\text{液态})$ , 亚稳平衡, 过热正交硫的熔点随压力变化曲线。

图中有四个三相点, 自由度数皆为0。

B 点:  $S(\text{正交}) \rightleftharpoons S(\text{单斜}) \rightleftharpoons S(\text{气态})$ , 正交、单斜、气态硫三相平衡。

C 点:  $S(\text{液态}) \rightleftharpoons S(\text{单斜}) \rightleftharpoons S(\text{气态})$ , 单斜、液态、气态硫三相平衡。

E 点:  $S(\text{液态}) \rightleftharpoons S(\text{单斜}) \rightleftharpoons S(\text{正交})$ , 单斜、正交、液态硫三相平衡。

G 点:  $S(\text{正交}) \rightleftharpoons S(\text{液态}) \rightleftharpoons S(\text{气态})$ , 三相亚稳定平衡。

D 点为临界点 ( $T_c = 1314 \text{ K}$ ,  $p_c = 11.75 \times 10^6 \text{ Pa}$ ), 温度在 D 点以上只有气相存在。

**【6.4】** 已知甲苯、苯在  $90^\circ\text{C}$  下纯液体的饱和蒸气压分别为  $54.22 \text{ kPa}$  和  $136.12 \text{ kPa}$ 。两者可形成理想液态混合物。

取  $200.0 \text{ g}$  甲苯和  $200.0 \text{ g}$  苯置于带活塞的导热容器中, 始态为一定压力下  $90^\circ\text{C}$  的液态混合物。在恒温  $90^\circ\text{C}$  下逐渐降低压力, 问:

(1) 压力降到多少时, 开始产生气相, 此气相的组成如何?

(2) 压力降到多少时, 液相开始消失, 最后一滴液相的组成如何?

(3) 压力为  $92.00 \text{ kPa}$  时, 系统内气-液两相平衡, 两相的组成如何? 两相的物质的量各为多少?

**解** (1) 设 A、B 分别代表甲苯和苯,  $x_{A,0}$ 、 $x_{B,0}$  分别为系统总组成中甲苯与苯的摩尔分数。

$$M(A)=92.141 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}, \quad M(B)=78.114 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned} x_{A,0} &= \frac{m(A)/M(A)}{m(A)/M(A) + m(B)/M(B)} \\ &= \frac{200.0/92.141}{200.0/92.141 + 200.0/78.114} = 0.4588 \\ x_{B,0} &= 1 - x_{A,0} = 1 - 0.4588 = 0.5412 \end{aligned}$$

刚开始产生气相时,可认为液相的组成与原始溶液的组成相同,所以气相压力为

$$\begin{aligned} p &= p_A + p_B = x_{A,0} p_A^* + x_{B,0} p_B^* \\ &= 0.4588 \times 54.22 + 0.5412 \times 136.12 = 98.54 \text{ kPa} \end{aligned}$$

(2) 气相中苯的摩尔分数为

$$y_B = \frac{x_B p_B^*}{p} = \frac{x_B p_B^*}{p_A^* + x_B (p_B^* - p_A^*)}$$

只剩最后一滴液相时,可认为气相的组成与原始液相组成相同,即  $y_B = x_{B,0} = 0.5412$ 。

$$\begin{aligned} 0.5412 &= \frac{136.12 x_B}{54.22 + x_B (136.12 - 54.22)} \\ x_B &= 0.3197 \end{aligned}$$

最后一滴液相中苯的摩尔分数为 0.3197。

(3) 系统压力  $p=92.00 \text{ kPa}$  时

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

$$\text{液相组成} \quad x_B = \frac{p - p_A^*}{p_B^* - p_A^*} = \frac{92.00 - 54.22}{136.12 - 54.22} = 0.4613$$

$$\text{气相组成} \quad y_B = \frac{x_B p_B^*}{p} = \frac{0.4613 \times 136.12}{92.00} = 0.6825$$

$$\text{杠杆规则} \quad \frac{n(g)}{n(l)} = \frac{x_{B,0} - x_B}{y_B - x_{B,0}}$$

$$\frac{n(g)}{n(l)} = \frac{0.5412 - 0.4613}{0.6825 - 0.5412} = 0.5647$$

$$\begin{aligned} \text{又} \quad n(g) + n(l) &= \frac{m(A)}{M(A)} + \frac{m(B)}{M(B)} = \left( \frac{200.0}{92.141} + \frac{200.0}{78.114} \right) \text{ mol} \\ &= 4.7309 \text{ mol} \end{aligned}$$



由以上两式解出  $n(l)=3.024 \text{ mol}$ ,  $n(g)=1.707 \text{ mol}$

**【6.5】** 25 °C 丙醇(A)-水(B)系统气-液两相平衡时两组分蒸气分压与液相组成的关系如表 6.1 所示。

表 6.1

$x_B$	0	0.1	0.2	0.4	0.6	0.8	0.95	0.98	1.0
$p_A/\text{kPa}$	2.90	2.59	2.37	2.07	1.89	1.81	1.44	0.67	0
$p_B/\text{kPa}$	0	1.08	1.79	2.65	2.89	2.91	3.09	3.13	3.17

(1) 画出完整的压力-组成图(包括蒸气分压及总压,液相线及气相线);

(2) 组成为  $x_{B,0}=0.3$  的系统在平衡压力  $p=4.16 \text{ kPa}$  下,气-液两相平衡,求平衡时气相组成  $y_B$  及液相组成  $x_B$ ;

(3) 上述系统 5 mol,在  $p=4.16 \text{ kPa}$  下达到平衡时,气相、液相的物质的量各为多少?气相中含丙酮和水的物质的量各为多少?

(4) 上述系统 10 kg,在  $p=4.16 \text{ kPa}$  下达到平衡时,气相、液相的质量各为多少?

解 (1) 由题设数据计算系统的压力,  $p=p_A+p_B$  和气相的组成  $y_B=p_B/p$  如表 6.2 所示。

表 6.2

$x_B$	0	0.1	0.2	0.4	0.6	0.8	0.95	0.98	1.0
$p/\text{kPa}$	2.90	3.67	4.16	4.72	4.78	4.72	4.53	3.8	3.17
$y_B$	0	0.2943	0.4303	0.5614	0.6046	0.6165	0.6821	0.8237	1

图 6.4 是根据表 6.1、表 6.2 作出的压力-组成图。

$p-x_B$  作图得液相线,液相线上方为液相;

$p-y_B$  作图得气相线,气相线下方为气相;

液相线与气相线之间区域为气液两相共存。

$p_A-x_B$  作图得 A 的分压与液相组成关系线;

$p_B-x_B$  作图得 B 的分压与液相组成关系线;

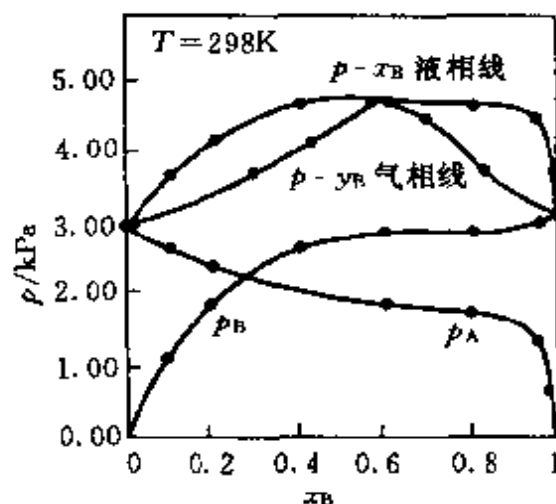


图 6.4

(2)  $p = 4.16 \text{ kPa}$  时, 由表 6.2 或从图 6.4 中查出

$$x_B = 0.2, \quad y_B = 0.4303$$

(3) 系统点与物系点如图 6.5 所示。

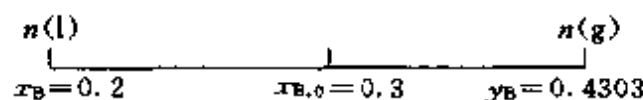


图 6.5

杠杆规则

$$\frac{n(g)}{n(l)} = \frac{x_{B,0} - x_B}{y_B - x_{B,0}}$$

$$\frac{n(g)}{n(l)} = \frac{0.3 - 0.2}{0.4303 - 0.3} = 0.7675$$

又

$$n(g) + n(l) = 5 \text{ mol}$$

所以

$$n(l) = 2.829 \text{ mol}, \quad n(g) = 2.171 \text{ mol}$$

气相中水的物质的量

$$n_B(g) = y_B n(g) = (0.4303 \times 2.171) \text{ mol} = 0.9342 \text{ mol}$$

气相中丙酮的物质的量

$$n_A(g) = n(g) - n_B(g) = 1.2368 \text{ mol}$$

(4) 丙醇的摩尔质量为  $M_A = 60.096 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 水的摩尔质量为  $M_B = 18.015 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。平衡时  $x_B = 0.2$ , 液相

平均摩尔质量为

$$\begin{aligned}\bar{M}(l) &= x_A(l)M_A + x_B(l)M_B \\ &= (0.8 \times 60.096 \times 10^{-3} + 0.2 \times 18.015 \times 10^{-3}) \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 51.68 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

平衡时  $y_B = 0.4303$ , 气相平均摩尔质量为

$$\begin{aligned}\bar{M}(g) &= y_A(g)M_A + y_B(g)M_B \\ &= (0.5697 \times 60.096 \times 10^{-3} + 0.4303 \times 18.015 \\ &\quad \times 10^{-3}) \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 41.99 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

由杠杆规则知  $\frac{m(g)/\bar{M}(g)}{m(l)/\bar{M}(l)} = \frac{x_{B,0} - x_B}{y_B - x_{B,0}}$

$$\frac{m(g)}{m(l)} = \frac{\bar{M}(g)}{\bar{M}(l)} \cdot \frac{x_{B,0} - x_B}{y_B - x_{B,0}} = \frac{41.99}{51.68} \times \frac{0.3 - 0.2}{0.4303 - 0.3} = 0.6236$$

又  $m(g) + m(l) = 10 \text{ kg}$

所以  $m(l) = 6.159 \text{ kg}$ ,  $m(g) = 3.841 \text{ kg}$

**【6.6】** 101.325 kPa 下水(A)-醋酸(B)系统的气-液平衡数据如表 6.3 所示。

表 6.3

$t/^\circ\text{C}$	100.0	102.1	104.4	107.5	113.8	118.3
$x_B$	0	0.300	0.500	0.700	0.900	1.000
$y_B$	0	0.185	0.374	0.575	0.833	1.000

- (1) 画出气-液平衡的温度-组成图;
- (2) 从图上找出组成为  $x_B = 0.800$  液相的泡点;
- (3) 从图上找出组成为  $y_B = 0.800$  气相的露点;
- (4) 在 105.0  $^\circ\text{C}$  时气-液平衡两相的组成是多少?
- (5) 9 kg 水与 30 kg 醋酸组成的系统在 105.0  $^\circ\text{C}$  达到平衡时, 气、液两相的质量各为多少?

解 (1) 气-液平衡的温度-组成图如图 6.6 所示。

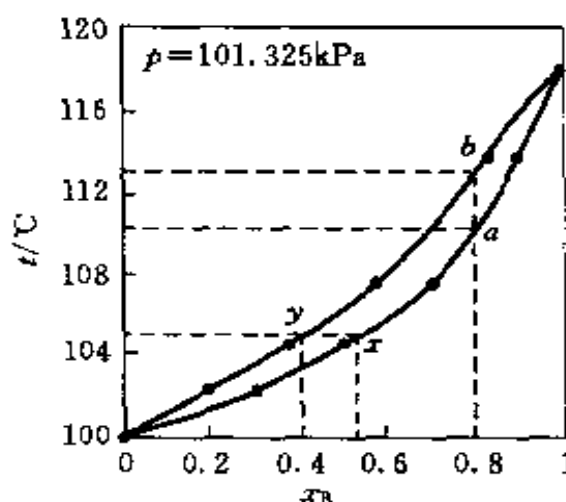


图 6.6

(2) 在  $x_B = 0.800$  处作直线与液相线相交于  $a$  点, 此时对应的温度  $110.0\text{ }^{\circ}\text{C}$  即是液相的泡点。

(3) 在  $x_B = 0.800$  处作直线与气相线相交于  $b$  点, 此时对应的温度  $113.0\text{ }^{\circ}\text{C}$  即是气相的露点。

(4) 在  $105.0\text{ }^{\circ}\text{C}$  作水平线与气相线、液相线分别相交于  $y$ 、 $x$  两点, 气相组成  $y_B = 0.40$ , 液相组成  $x_B = 0.55$ 。

(5) 水的摩尔质量为  $M_A = 18.015 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 醋酸的摩尔质量为  $M_B = 60.052 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

$$n_A = \frac{m_A}{M_A} = \frac{9}{18.015 \times 10^{-3}} \text{ mol} = 499.58 \text{ mol}$$

$$n_B = \frac{m_B}{M_B} = \frac{30}{60.052 \times 10^{-3}} \text{ mol} = 499.57 \text{ mol}$$

$$n = n_A + n_B = 999.15 \text{ mol}$$

系统原始组成 
$$x_{B,0} = \frac{n_B}{n_A + n_B} = 0.500$$

$105.0\text{ }^{\circ}\text{C}$  气、液平衡时, 气相组成  $y_B = 0.40$ , 液相组成  $x_B = 0.55$ 。由杠杆规则知

$$\frac{n(g)}{n(l)} = \frac{x_{B,0} - x_B}{y_B - x_{B,0}} = \frac{0.500 - 0.55}{0.40 - 0.500} = 0.5$$

又 
$$n(g) + n(l) = 999.15 \text{ mol}$$

从以上两式解出

$$n(g) = 333.05 \text{ mol}, \quad n(l) = 666.10 \text{ mol}$$

平衡时液相组成  $x_B = 0.55$ ,  $x_A = 1 - x_B = 0.45$ ,  $n_A(l)$ ,  $n_B(l)$  分别为液相中 A 与 B 的物质的量。液相质量

$$\begin{aligned} m(l) &= n_A(l)M_A + n_B(l)M_B = x_A n(l)M_A + x_B n(l)M_B \\ &= [(0.45 \times 18.015 \times 10^{-3} + 0.55 \times 60.052 \times 10^{-3}) \\ &\quad \times 666.10] \text{ kg} \\ &= 27.40 \text{ kg} \end{aligned}$$

气相质量

$$m(g) = m - m(l) = [(9 + 30) - 27.40] \text{ kg} = 11.60 \text{ kg}$$

【6.7】 已知水-苯酚系统在  $30^\circ\text{C}$  液-液平衡时共轭溶液的组成  $w(\text{苯酚})$  为:  $L_1$  (苯酚溶于水),  $8.75\%$ ;  $L_2$  (水溶于苯酚),  $69.9\%$ 。

(1) 在  $30^\circ\text{C}$ ,  $100 \text{ g}$  苯酚和  $200 \text{ g}$  水形成的系统达液-液平衡时, 两液相的质量各为多少?

(2) 在上述系统中若再加入  $100 \text{ g}$  苯酚又达到相平衡时, 两液相的质量各变到多少?

解 系统点 S 组成为:  $w(S) = \frac{100}{100 + 200} = 33.3\%$ , 系统点与物系点的组成如图 6.7 所示。

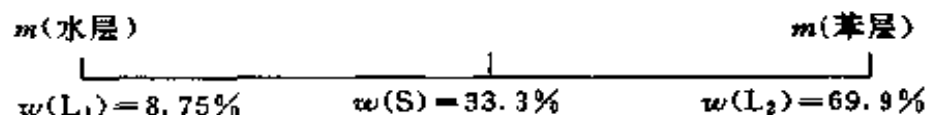


图 6.7

根据杠杆规则有

$$\frac{m(\text{水层})}{m(\text{总})} = \frac{w(L_2) - w(S)}{w(L_2) - w(L_1)} = \frac{0.699 - 0.333}{0.699 - 0.0875} = 0.5985$$

$$m(\text{水层}) = 0.5985 m(\text{总}) = (0.5985 \times 300) \text{ g} = 179.6 \text{ g}$$

$$m(\text{苯层}) = m - m(\text{水层}) = 120.4 \text{ g}$$

(2) 系统中再加入 100 g 苯酚时, 系统点 S 组成  $w(S) = \frac{200}{200+200} = 50.0\%$ 。由于温度不变, 所以共轭点组成保持不变(图 6.8)。

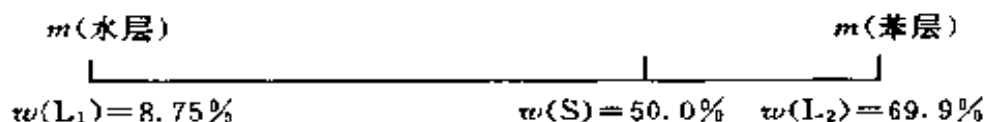


图 6.8

根据杠杆规则有

$$\frac{m(\text{水层})}{m(\text{总})} = \frac{w(L_2) - w(S)}{w(L_2) - w(L_1)} = \frac{0.699 - 0.500}{0.699 - 0.0875} = 0.3254$$

$$m(\text{水层}) = 0.3254m(\text{总}) = (0.3254 \times 400) \text{ g} = 130.2 \text{ g}$$

$$m(\text{苯层}) = m - m(\text{水层}) = 269.8 \text{ g}$$

**【6.8】** 水-异丁醇系统液相部分互溶。在 101.325 kPa 下, 系统的共沸点为 89.7 °C。气(G)、液(L<sub>1</sub>)、液(L<sub>2</sub>)三相平衡时的组成  $w(\text{异丁醇})$  依次为 70.0%、8.7%、85.0%。今由 350 g 水和 150 g 异丁醇形成的系统在 101.325 kPa 压力下由室温加热, 问:

(1) 温度刚要达到共沸点时, 系统处于相平衡时存在哪些相? 其质量各是多少?

(2) 当温度由共沸点刚有上升趋势时, 系统处于相平衡时存在哪些相? 其质量各为多少?

**解** (1) 水-异丁醇系统相图示意图如图 6.9 所示。

温度刚要达到共沸点(还未达到共沸点)时, 系统处于相平衡时只有两个液相: 水层(L<sub>1</sub>)和异丁醇层(L<sub>2</sub>)。因为系统非常接近共沸点, 所以水层组成为  $w(L_1) = 8.7\%$ , 异丁醇层组成为

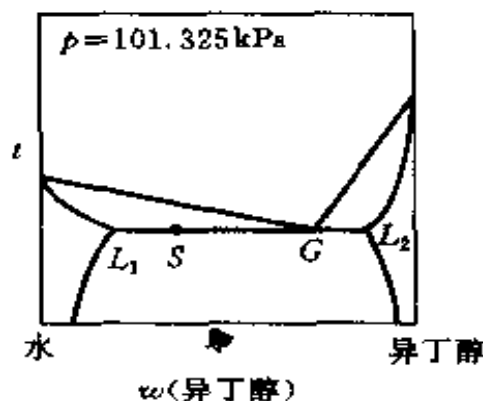


图 6.9

$$w(L_2) = 85.0\%$$

350 g 水和 150 g 异丁醇形成的系统,其系统点  $S$  的组成为

$$w(S) = \frac{150}{150 + 350} = 30\%$$

杠杆规则:

$$\frac{m(\text{水层})}{m(\text{总})} = \frac{w(L_2) - w(S)}{w(L_2) - w(L_1)} = \frac{85.0 - 30.0}{85.0 - 8.7} = 0.7208$$

$$m(\text{水层}) = 0.7208m(\text{总}) = (0.7208 \times 500) \text{ g} = 360.42 \text{ g}$$

$$m(\text{异丁醇层}) = 139.58 \text{ g}$$

(2) 当系统温度由共沸点刚有上升趋势时系统处于气、液两相平衡。液相含异丁醇  $w(L_1) = 8.7\%$ , 气相含异丁醇  $w(G) = 70\%$ 。

$$\frac{m(\text{水层})}{m(\text{总})} = \frac{w(G) - w(S)}{w(G) - w(L_1)} = \frac{70.0 - 30.0}{70.0 - 8.7} = 0.6525$$

$$m(\text{水层}) = 0.6525m(\text{总}) = (0.6525 \times 500) \text{ g} = 326.25 \text{ g}$$

$$m(\text{气相}) = 173.75 \text{ g}$$

**【6.9】** 恒压下二组分液态部分互溶系统气-液平衡的温度-组成图如图 6.10 所示,指出四个区域内平衡的相。

解 I 区为液(B溶于A)-液(A溶于B)两相平衡区;

II 区为单相区,液相;

III 区为气-液平衡区;

IV 区为单相区,气相。

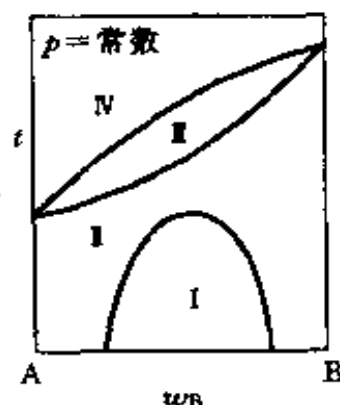


图 6.10

**【6.10】** 为了将含非挥发性杂质的甲苯提纯,在 86.0 kPa 压力下用水蒸气蒸馏。已知在此压力下该系统的共沸点为 80 °C, 80 °C 时水的饱和蒸气压为 47.3 kPa,试求:

(1) 气相的组成(含甲苯的摩尔分数);

(2) 欲蒸出 100 kg 纯甲苯,需要消耗水蒸气多少千克?

解 (1)  $p(\text{总}) = p(\text{H}_2\text{O}) + p(\text{甲苯})$

$$p(\text{甲苯}) = p(\text{总}) - p(\text{H}_2\text{O}) = (86.0 - 47.3) \text{ kPa} \\ = 38.7 \text{ kPa}$$

$$y(\text{甲苯}) = \frac{p(\text{甲苯})}{p(\text{总})} = \frac{38.7}{86.0} = 0.45$$

(2)  $M(\text{甲苯}) = 92.141 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$M(\text{H}_2\text{O}) = 18.015 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$n(\text{甲苯}) = \frac{m(\text{甲苯})}{M(\text{甲苯})} = \frac{100}{92.141 \times 10^{-3}} \text{ mol} = 1085.29 \text{ mol}$$

因为  $y(\text{甲苯}) = \frac{n(\text{甲苯})}{n(\text{甲苯}) + n(\text{H}_2\text{O})}$

$$\text{所以 } n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{[1 - y(\text{甲苯})]n(\text{甲苯})}{y(\text{甲苯})} \\ = \frac{(1 - 0.45) \times 1085.29}{0.45} \text{ mol} = 1326.47 \text{ mol}$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = n(\text{H}_2\text{O})M(\text{H}_2\text{O}) = (1326.47 \times 18.015 \times 10^{-3}) \text{ kg} \\ = 23.90 \text{ kg}$$

【6.11】 液体  $\text{H}_2\text{O}$  (A),  $\text{CCl}_4$  (B) 的饱和蒸气压与温度的关系如表 6.4 所示。

表 6.4

$t/^\circ\text{C}$	40	50	60	70	80	90
$p_A/\text{kPa}$	7.38	12.33	19.92	31.16	47.34	70.10
$p_B/\text{kPa}$	28.8	42.3	60.1	82.9	112.4	149.6

两液体形成完全不互溶系统。

(1) 绘出  $\text{H}_2\text{O}-\text{CCl}_4$  系统气、液、液三相平衡时气相中  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CCl}_4$  的蒸气分压及总压对温度的关系曲线；

(2) 从图中找出系统在外压 101.325 kPa 下的共沸点；

(3) 某组成为  $y_B$  (含  $\text{CCl}_4$  的摩尔分数) 的  $\text{H}_2\text{O}-\text{CCl}_4$  气体混合物在 101.325 kPa 下恒压冷却到 80  $^\circ\text{C}$  时, 开始凝结出液体水, 求此混合气体的组成；



(4) 上述气体混合物继续冷却至 70 °C 时, 气相组成如何?

(5) 上述气体混合物冷却到多少度时,  $\text{CCl}_4$  也凝结成液体, 此时气相组成如何?

解 由题给数据计算系统总压如表 6.5 所示。

表 6.5

$t/^\circ\text{C}$	40	50	60	70	80	90
$p_A/\text{kPa}$	7.38	12.33	19.92	31.16	47.34	70.10
$p_B/\text{kPa}$	28.8	42.3	60.1	82.9	112.4	149.6
$p/\text{kPa}$	36.18	54.63	80.02	114.06	159.74	219.7

(1)  $\text{H}_2\text{O}-\text{CCl}_4$  系统气、液、液三相平衡时气相中  $\text{H}_2\text{O}$  (A)、 $\text{CCl}_4$  (B) 的蒸气分压及总压对温度的关系曲线如图 6.11 所示。

(2) 系统在外压 101.325 kPa 下的共沸点温度为 66.5 °C。

(3) 混合物在 101.325 kPa 下恒压冷却到 80 °C 时才开始凝结出液体水, 表示此温度下系统中水蒸气已达饱和, 由题给数据(也可由图 6.11 中  $p_A$  线)知 80 °C 时水的分压为

$$p(\text{H}_2\text{O}) = 47.34 \text{ kPa}$$

$$p(\text{CCl}_4) = (101.325 - 47.34) \text{ kPa} = 53.985 \text{ kPa}$$

$$y(\text{CCl}_4) = \frac{53.985}{101.325} = 0.533$$

(4) 由题给数据知 70 °C 时

$$p(\text{H}_2\text{O}) = 31.16 \text{ kPa}$$

70 °C 时气相组成

$$y(\text{CCl}_4) = \frac{101.325 - 31.16}{101.325} = 0.692$$

(5) 66.5 °C 是共沸点温度, 此时  $\text{CCl}_4$  也凝结成液体。由图 6.11 可读出 66.5 °C 时  $p(\text{CCl}_4) = 74.46 \text{ kPa}$  (利用一些作图软件绘图, 可准确读出图中  $x, y$  坐标值, 如 Origin 软件)。

$$y(\text{CCl}_4) = \frac{74.46}{101.325} = 0.735, \quad y(\text{H}_2\text{O}) = 0.265$$

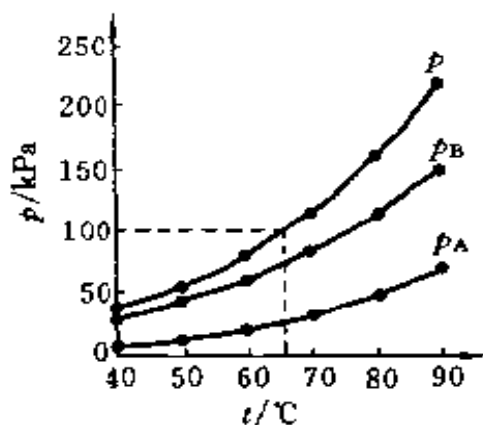


图 6.11

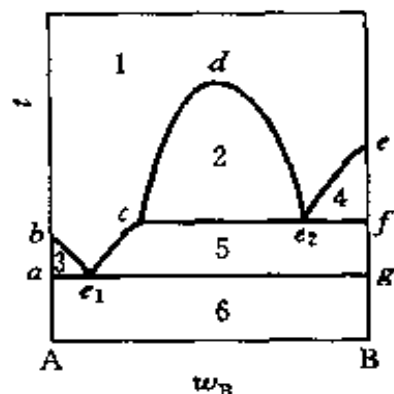


图 6.12

【6.12】 A-B 二组分液态部分互溶系统的液-固平衡相图如图 6.12 所示, 试指出各个相区的相平衡关系, 各条线所代表的意义, 以及三相线所代表的相平衡关系。

解 各相区的平衡相如下。

相区 1: 溶液, 单相区,  $F=2$ ;

相区 2: 溶液  $L_1$ 、溶液  $L_2$  两相平衡区,  $F=1$ ;

相区 3: 溶液  $L_1$ 、 $A(s)$  两相平衡区,  $F=1$ ;

相区 4: 溶液  $L_2$ 、 $B(s)$  两相平衡区,  $F=1$ ;

相区 5: 溶液  $L_1$ 、 $B(s)$  两相平衡区,  $F=1$ ;

相区 6:  $A(s)$ 、 $B(s)$  两相平衡区,  $F=1$ ;

$be_1$  线是  $A(s)$  的饱和溶解度曲线, 也是  $A$  的凝固点降低曲线;

$ee_2$  线是  $B(s)$  的饱和溶解度曲线, 也是  $B$  的凝固点降低曲线;

$ce_1$  线是  $B(s)$  的饱和溶解度曲线;

$cd$  线是  $B(l)$  溶于  $A(l)$  中的溶解度曲线;

$de_2$  线是  $A(l)$  溶于  $B(l)$  中的溶解度曲线;

水平线  $ce_2f$  为三相平衡,  $L_1(\text{组成为 } w_c) + B(s) \rightleftharpoons L_2(\text{组成为 } w_{e_2})$ ,  $F=0$ 。

水平线  $ae_1g$  为三相平衡,  $A(s) + L_1(\text{组成为 } w_{e_1}) \rightleftharpoons B(s)$ ,  $F=0$ 。

**【6.13】** 固态完全互溶、具有最高熔点的 A-B 二组分凝聚系统相图如图 6.13 所示。指出各相区的相平衡关系、各条线的意义并绘出状态点为  $a, b$  的样品的冷却曲线。

解 1 区为液态溶液, 单相区;

2 区为固态溶液(固溶体), 单相区;

3 区和 4 区是液态溶液与固态溶液两相平衡区。

系统从  $a$  点降温至与液相线相交于  $c$  点时, 开始有固溶体析出, 二相平衡, 自由度为 1, 继续降温, 至与固相线相交于  $d$  点时, 液体全部凝固, 进入单相区。

系统从  $b$  点降温至  $e$  点时, 固、液二相平衡, 液相与固相组成相同, 自由度数为 0, 当液相全部消失后, 温度才会继续下降。

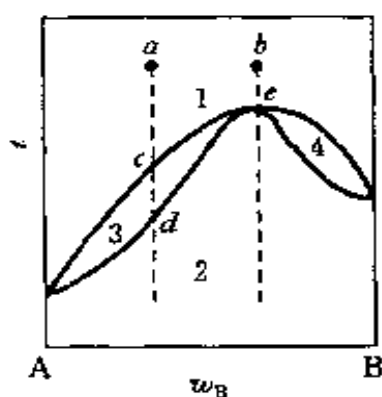


图 6.13

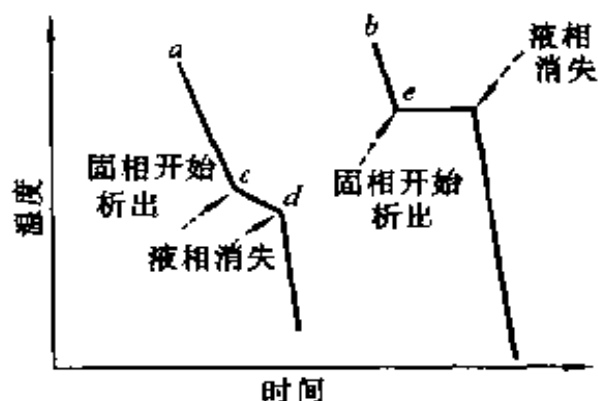


图 6.14

状态点为  $a, b$  的样品的冷却曲线如图 6.14 所示。

**【6.14】** 低温时固态部分互溶、高温时固态完全互溶且具有最低熔点的 A-B 二组分凝聚系统相图如图 6.15 所示。指出各相区的相平衡关系及各条线所代表的意义。

解 1 区为液态溶液, 单相区;

2 区为固态溶液(固溶体), 此区域内 A、B 可相互溶解成一相;

3 区是液态溶液与固溶体  $\alpha$  两相平衡区;

4 区是液态溶液与固溶体  $\beta$  两相平衡区;

5 区为固溶体  $\alpha$  与固溶体  $\beta$  两相平衡区。



各阶段时的相变化。

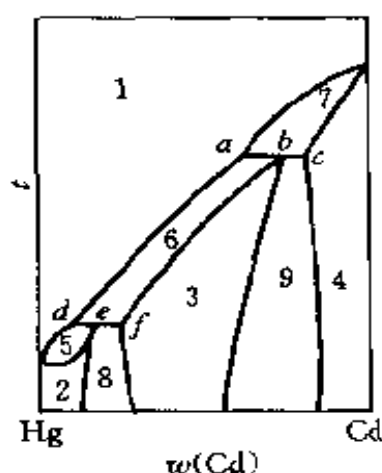


图 6.16

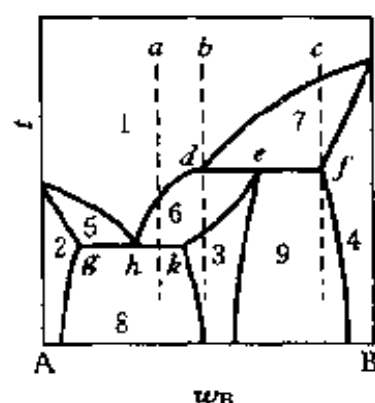


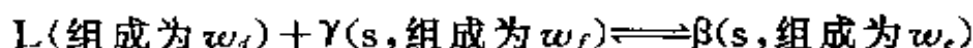
图 6.17

解 (1) 各相区相态如表 6.7 所示。

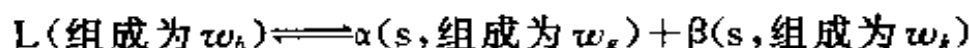
表 6.7

相区	相 态	相区	相 态
1	溶液 L	6	溶液 L + 固溶体 $\beta$
2	固溶体 $\alpha$	7	溶液 L + 固溶体 $\gamma$
3	固溶体 $\beta$	8	固溶体 $\alpha$ + 固溶体 $\beta$
4	固溶体 $\gamma$	9	固溶体 $\beta$ + 固溶体 $\gamma$
5	溶液 L + 固溶体 $\alpha$		

(2) 水平线  $def$  为溶液 L、固溶体  $\beta$ 、固溶体  $\gamma$  三相平衡, 自由度数为 0。在此线上有下述平衡存在:



水平线  $ghk$  为三相平衡, 溶液 L、固溶体  $\alpha$ 、固溶体  $\beta$  三相平衡, 自由度数为 0。在此线上有下述平衡存在:



(3) 状态点为  $a, b, c$  的三个样品的步冷曲线如图 6.18 所示。

【6.17】 某 A-B 二组分凝聚系统相图如图 6.19 所示。指出各相区的稳定相, 三相线上的相平衡关系。

解 各相区相态如表 6.8 所示。

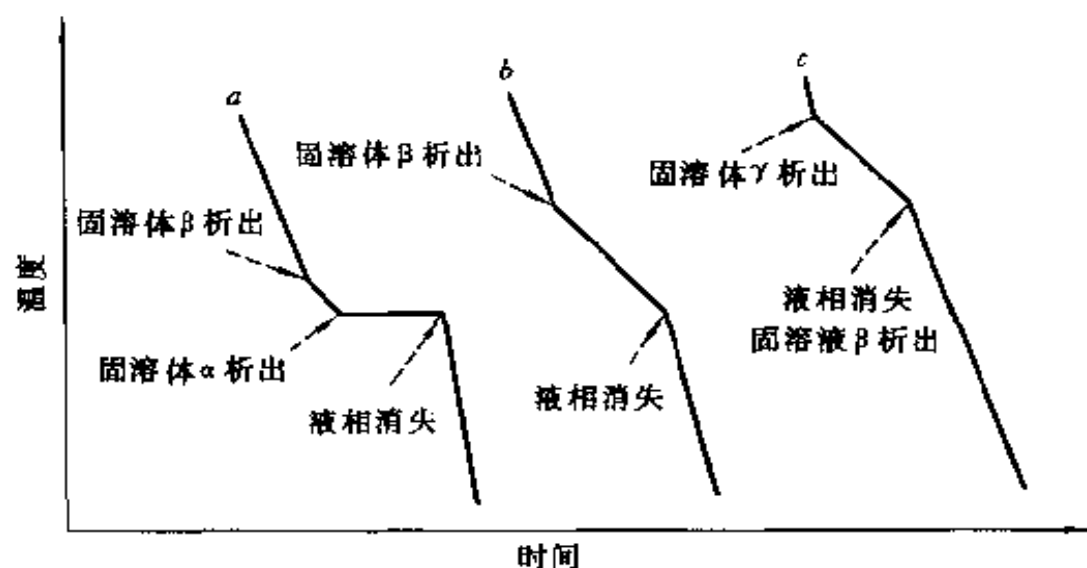
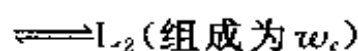
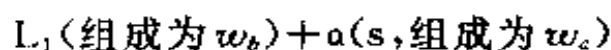


图 6.18

水平线  $abc$  为溶液  $L_1$ 、溶液  $L_2$ 、固溶体  $\alpha$  三相平衡, 自由度数为 0。在此线上有下述平衡存在:



水平线  $def$  为溶液  $L_2$ 、固溶体  $\alpha$ 、固溶体  $\beta$  三相平衡, 自由度数为 0。在此线上有下述平衡存在:

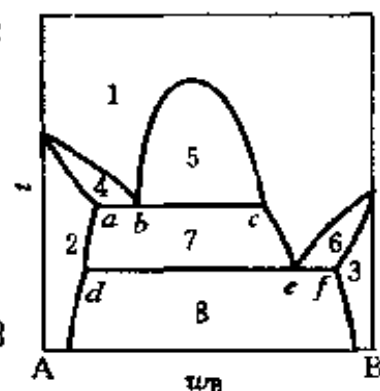
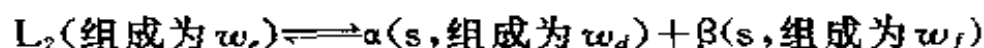


图 6.19

表 6.8

相区	相 态	相区	相 态
1	溶液 $L$	5	溶液 $L_1$ + 溶液 $L_2$
2	固溶体 $\alpha$	6	溶液 $L_2$ + 固溶体 $\beta$
3	固溶体 $\beta$	7	固溶体 $L_2$ + 固溶体 $\alpha$
4	溶液 $L_1$ + 固溶体 $\alpha$	8	固溶体 $\alpha$ + 固溶体 $\beta$

**【6.18】** 利用下列数据, 粗略地描绘出 Mg-Cu 二组分凝聚系统相图, 并标出各区的稳定相。

Mg 与 Cu 的熔点分别为  $648\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $1085\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。两者可形成两种稳

定化合物  $\text{Mg}_2\text{Cu}$ 、 $\text{MgCu}_2$ ，其熔点依次为  $580^\circ\text{C}$ 、 $800^\circ\text{C}$ 。两种金属与两种化合物四者之间形成三种低共熔混合物。低共熔混合物的组成  $w(\text{Cu})$  及低共熔点对应为  $35\%$ 、 $380^\circ\text{C}$ ； $66\%$ 、 $560^\circ\text{C}$ ； $90.6\%$ 、 $680^\circ\text{C}$ 。

解 相对原子质量  $A_r(\text{Cu})=63.546$ ， $A_r(\text{Mg})=24.305$ 。

$$\text{Mg}_2\text{Cu} \text{ 的组成 } w(\text{Cu}) = \frac{63.546}{63.546 + 24.305 \times 2} = 56.66\%$$

$$\text{MgCu}_2 \text{ 的组成 } w(\text{Cu}) = \frac{63.546 \times 2}{63.546 \times 2 + 24.305} = 83.95\%$$

根据题设数据绘制相图如图 6.20 所示。

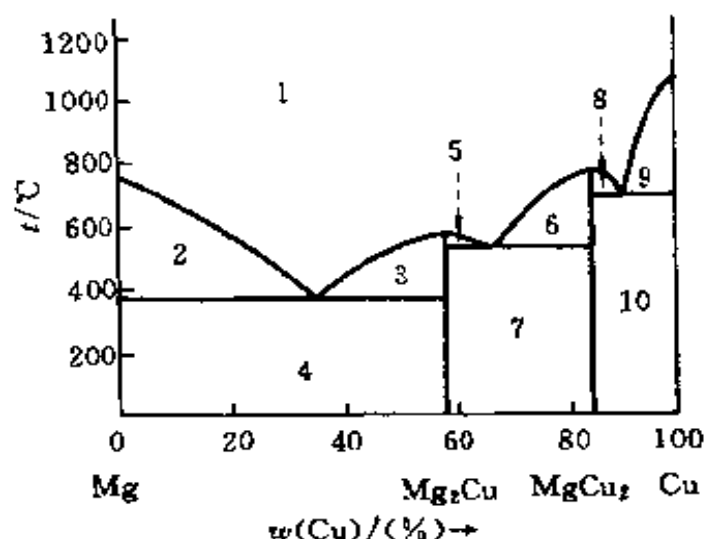


图 6.20

各相区相态如表 6.9 所示。

表 6.9

相区	相 态	相区	相 态
1	溶液 L	6	溶液 L + $\text{MgCu}_2(\text{s})$
2	溶液 L + $\text{Mg}(\text{s})$	7	$\text{Mg}_2\text{Cu}(\text{s}) + \text{MgCu}_2(\text{s})$
3	溶液 L + $\text{Mg}_2\text{Cu}(\text{s})$	8	溶液 L + $\text{MgCu}_2(\text{s})$
4	$\text{Mg}(\text{s}) + \text{Mg}_2\text{Cu}(\text{s})$	9	溶液 L + $\text{Cu}(\text{s})$
5	溶液 L + $\text{Mg}_2\text{Cu}(\text{s})$	10	$\text{MgCu}_2(\text{s}) + \text{Cu}(\text{s})$

**【6.19】** 绘出生成不稳定化合物系统液-固平衡相图(图6.21)中状态点为  $a$ 、 $b$ 、 $c$ 、 $d$ 、 $e$ 、 $f$ 、 $g$  的样品的冷却曲线。

**解** 由任一状态点冷却,在单相区时,冷却速度是均匀的,当与液相线相交时,固态物质开始析出,有相变热放出,故冷却速度变慢,步冷曲线斜率改变,曲线出现折点。当温度到达三相线温度时,系统三相平衡,自由度数  $F=0$ ,温度保持不变,步冷曲线出现平台,直至有一个相消失后,温度才可继续下降。

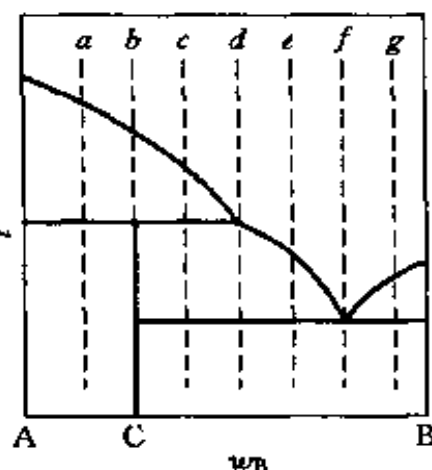


图 6.21

状态点  $a$ 、 $b$ 、 $c$ 、 $d$ 、 $e$ 、 $f$ 、 $g$  的步冷曲线如图 6.22 所示。

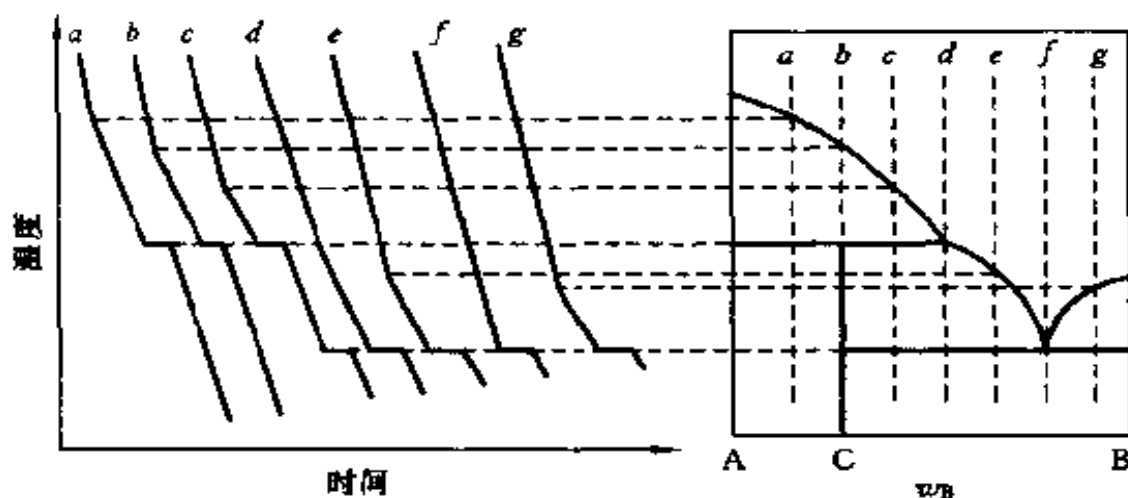
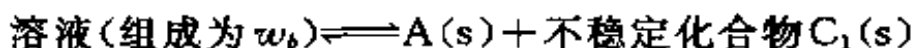


图 6.22

**【6.20】** A-B 二组分凝聚系统相图如图 6.23 所示。指出各相区的稳定相,三相线上的相平衡关系。

**解** 各相区相态如表 6.10 所示。

三相线  $abc$  上的三相平衡:



三相线  $def$  上的三相平衡:





表 6.10

相区	相 态	相区	相 态
1	溶液	5	溶液 + B(s)
2	溶液 + A(s)	6	A(s) + 不稳定化合物 $C_1(s)$
3	溶液 + 不稳定化合物 $C_1(s)$	7	不稳定化合物 $C_1(s)$ + 不稳定化合物 $C_2(s)$
4	溶液 + 不稳定化合物 $C_2(s)$	8	不稳定化合物 $C_2(s)$ + B(s)

三相线  $ghk$  上的三相平衡:

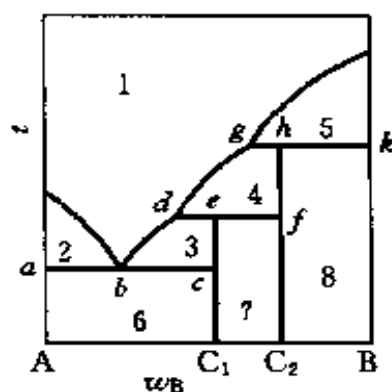
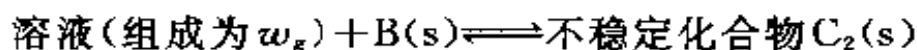


图 6.23

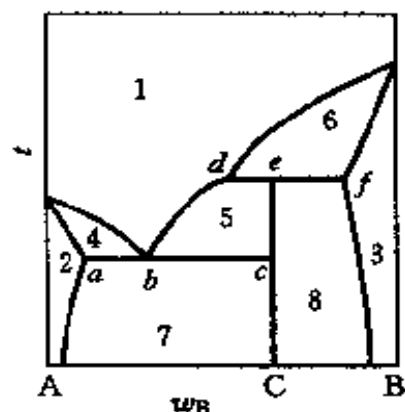


图 6.24

【6.21】 某A-B二元凝聚系统相图如图6.24所示。标出图中各相区的稳定相,并指出图中的三相线及三相平衡关系。

解 各相区相态如表6.11所示。

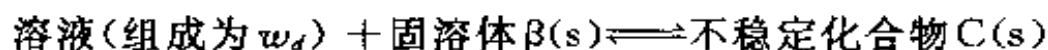
表 6.11

相区	相 态	相区	相 态
1	溶液	5	溶液 + 不稳定化合物 C(s)
2	固溶体 $\alpha(s)$	6	溶液 + 固溶体 $\beta(s)$
3	固溶体 $\beta(s)$	7	固溶体 $\alpha(s)$ + 不稳定化合物 C(s)
4	溶液 + 固溶体 $\alpha(s)$	8	固溶体 $\beta(s)$ + 不稳定化合物 C(s)

三相线  $abc$  上的三相平衡:



三相线  $def$  上的三相平衡:



【6.22】 指出图 6.25 中二组分凝聚系统相图内各相区的稳定相, 指出三相线的相平衡关系。

解 各相区相态如表 6.12 所示。

表 6.12

相区	相 态	相区	相 态
1	溶液	6	溶液 + 不稳定化合物 $C_2(s)$
2	固溶体 $\alpha(s)$	7	溶液 + $B(s)$
3	溶液 + 固溶体 $\alpha(s)$	8	固溶体 $\alpha(s)$ + 化合物 $C_1(s)$
4	溶液 + 化合物 $C_1(s)$	9	化合物 $C_1(s)$ + 不稳定化合物 $C_2(s)$
5	溶液 + 化合物 $C_1(s)$	10	$B(s)$ + 不稳定化合物 $C_2(s)$

三相线  $abc$  上的三相平衡:



三相线  $def$  上的三相平衡:



三相线  $ghk$  上的三相平衡:

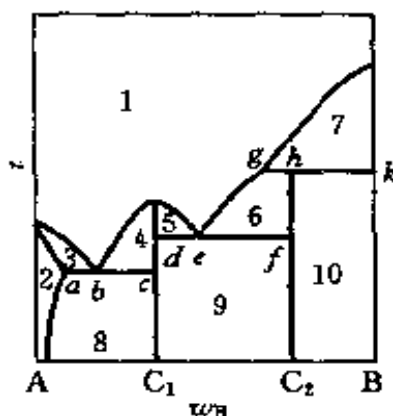
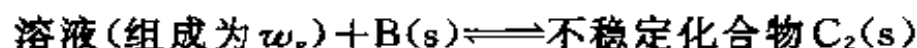


图 6.25

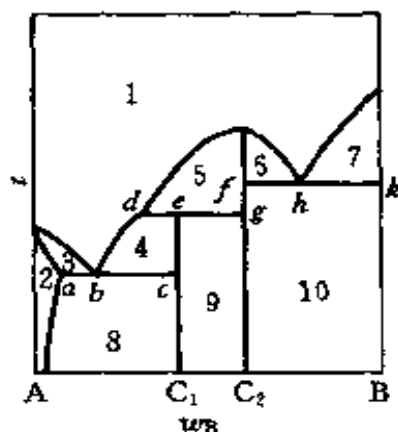


图 6.26

【6.23】 指出图 6.26 中二组分凝聚系统相图内各相区的平衡相,指出三相线的相平衡关系。

解 各相区相态如表 6.13 所示。

表 6.13

相区	相 态	相区	相 态
1	溶液	6	溶液+化合物 $C_2(s)$
2	固溶体 $\alpha(s)$	7	溶液+B(s)
3	溶液+固溶体 $\alpha(s)$	8	固溶体 $\alpha(s)$ +不稳定化合物 $C_1(s)$
4	溶液+不稳定化合物 $C_1(s)$	9	不稳定化合物 $C_1(s)$ +化合物 $C_2(s)$
5	溶液+化合物 $C_2(s)$	10	B(s)+化合物 $C_2(s)$

三相线  $abc$  上的三相平衡:

溶液(组成为  $w_b$ )  $\rightleftharpoons$  固溶体  $\alpha(s)$  + 不稳定化合物  $C_1(s)$

三相线  $def$  上的三相平衡:

溶液(组成为  $w_d$ ) + 化合物  $C_2(s)$   $\rightleftharpoons$  不稳定化合物  $C_1(s)$

三相线  $ghk$  上的三相平衡:

溶液(组成为  $w_h$ )  $\rightleftharpoons$  B(s) + 化合物  $C_2(s)$

【6.24】 25 °C 时苯-水-乙醇系统的相互溶解度数据  $w\%$  如表 6.14 所示。

表 6.14

苯	0.1	0.4	1.3	4.4	9.2	12.8	17.5	20.0	30.0
水	80.0	70.0	60.0	50.0	40.0	35.0	30.0	27.7	20.5
乙醇	19.9	29.6	38.7	45.6	50.8	52.2	52.5	52.3	49.5
苯	40.0	50.0	53.0	60.0	70.0	80.0	90.0	95.0	
水	15.2	11.0	9.8	7.5	4.6	2.3	0.80	0.2	
乙醇	44.8	39.0	37.2	32.5	25.4	17.7	9.2	4.8	

(1) 绘出三组分液-液平衡相图。

(2) 在 1 kg 质量比为 42 : 58 的苯与水的混合液(两相)中, 加入多少克的纯乙醇才能使系统成为单一液相, 此时溶液的组成如何?

(3) 为了萃取乙醇, 往 1 kg  $w(\text{苯})=60\%$ ,  $w(\text{乙醇})=40\%$  的溶液中加入 1 kg 水, 此时系统分成两层。苯层的组成为  $w(\text{苯})=95.7\%$ ,  $w(\text{水})=0.2\%$ ,  $w(\text{乙醇})=4.1\%$ 。问水层中能萃取出乙醇多少克? 萃取效率(已萃取出乙醇占乙醇总量的分数)多大?

解 (1) 三组分系统相图如图 6.27(a) 所示。

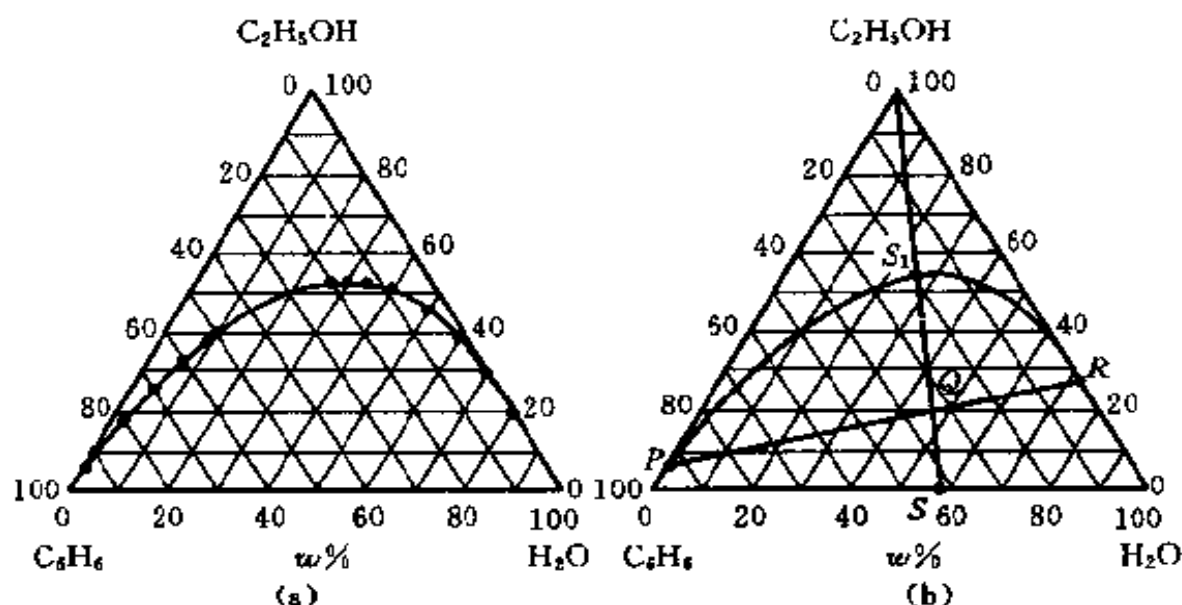


图 6.27

(2) 质量比为 42 : 58 的苯与水的混合液, 系统点为图 6.27 (b) 中  $S$  点。若加入纯乙醇, 则系统点沿  $SS_1$  线向乙醇顶点方向移动, 超过  $S_1$  点即进入单相区。 $S_1$  点组成为,  $w(\text{苯})=20\%$ ,  $w(\text{乙醇})=52\%$ ,  $w(\text{水})=28\%$ 。

(3) 往 1 kg  $w(\text{苯})=60\%$ ,  $w(\text{乙醇})=40\%$  的溶液中加入 1 kg 水, 此时系统点为图 6.27(b) 中  $Q$  点, 其组成为

$$w(\text{苯}) = \frac{1 \text{ kg} \times 0.6}{2 \text{ kg}} = 30\%$$

$$w(\text{乙醇}) = \frac{1 \text{ kg} \times 0.4}{2 \text{ kg}} = 20\%$$

$$w(\text{水}) = \frac{1 \text{ kg}}{2 \text{ kg}} = 50\%$$

此时平衡苯层为图 6.27(b) 中  $P$  点, 其组成由题设知

$$w(\text{苯}) = 95.7\%, \quad w(\text{水}) = 0.2\%, \quad w(\text{乙醇}) = 4.1\%$$

$PQ$  连线与液相线相交于  $R$  点, 此即为与苯层平衡的水层的组成。

$R$  点的组成由图中读出, 约为

$$w(\text{苯}) = 0.1\%, \quad w(\text{乙醇}) = 27\%, \quad w(\text{水}) = 72.9\%$$

根据杠杆规则有  $\frac{m(\text{水层})}{m(\text{总})} = \frac{\overline{PQ}}{\overline{PR}}$

$$m(\text{水层}) = m(\text{总}) \frac{\overline{PQ}}{\overline{PR}} = \left( 2 \times \frac{50.0 - 0.2}{72.9 - 0.2} \right) \text{ kg} = 1.370 \text{ kg}$$

$$m(\text{乙醇}) = m(\text{水层}) w(\text{乙醇}) = (1.370 \times 0.27) \text{ kg} = 0.3699 \text{ kg}$$

$$\text{萃取效率} = \frac{0.3699}{1 \times 0.4} = 92.5\%$$

# 第七章 电 化 学

---

## 基本公式

### 1. 法拉第定律

$$Q = zF\xi$$

### 2. 离子B的迁移数

$$t_B = \frac{I_B}{I} = \frac{Q_B}{\sum_B Q_B}, \quad \sum_B t_B = 1$$

### 3. 电导、电导率、摩尔电导率

电导  $G = \frac{1}{R}$

电导率  $\kappa = K_{\text{cell}}G = \frac{K_{\text{cell}}}{R}$

电导池常数  $K_{\text{cell}} = \frac{l}{A_s} = \kappa R$

摩尔电导率  $\Lambda_m = \frac{\kappa}{c}$

### 4. 柯尔劳施经验式

$$\Lambda_m = \Lambda_m^\infty (1 - A \sqrt{c})$$

### 5. 柯尔劳施离子独立运动定律

$$\Lambda_m^\infty = \nu_+ \Lambda_{m,+}^\infty + \nu_- \Lambda_{m,-}^\infty$$

### 6. 无限稀释时离子的摩尔电导率

$$t_+^\infty = \frac{\nu_+ \Lambda_{m,+}^\infty}{\Lambda_m^\infty}, \quad t_-^\infty = \frac{\nu_- \Lambda_{m,-}^\infty}{\Lambda_m^\infty}$$

### 7. 弱电解质的解离度

$$\alpha = \frac{\Lambda_m}{\Lambda_m^\infty}$$

8. 电解质离子的平均活度、平均活度因子、平均质量摩尔浓度

电解质的离子平均活度

$$a_{\pm} = (a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-})^{1/\nu} = \gamma_{\pm} \frac{b_{\pm}}{b^{\ominus}}, \quad \nu = \nu_+ + \nu_-$$

离子平均活度因子

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+^{\nu_+} \gamma_-^{\nu_-})^{1/\nu}$$

离子平均质量摩尔浓度

$$b_{\pm} = (b_+^{\nu_+} b_-^{\nu_-})^{1/\nu}$$

电解质 B 的活度

$$a_B = a_{\pm}^{\nu} = \left( \gamma_{\pm} \frac{b_{\pm}}{b^{\ominus}} \right)^{\nu}$$

9. 离子强度及德拜-休克尔极限公式

离子强度 
$$I = \frac{1}{2} \sum b_B z_B^2$$

德拜-休克尔极限公式 
$$\lg \gamma_{\pm} = -A |z_+ z_-| \sqrt{I}$$

10.  $\Delta_r G_m$ 、 $\Delta_r S_m$ 、 $\Delta_r H_m$  及  $Q_{r,m}$  与  $E$  的关系

$$\Delta_r G_m = W_r' = -zFE$$

$$\Delta_r S_m = zF \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$$

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

$$Q_{r,m} = T \Delta_r S_m = zFT \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$$

11. 能斯特方程

若电池反应为 
$$0 = \sum_B \nu_B B$$

则 
$$E = E^{\ominus} - \frac{RT}{zF} \ln \prod_B a_B^{\nu_B} = E(\text{阴}) - E(\text{阳})$$

$$= E^{\ominus}(\text{阴}) - E^{\ominus}(\text{阳}) - \frac{RT}{zF} \ln \prod_B a_B^{\nu_B}$$

式中,  $\nu_B$  对反应物取负值, 对生成物取正值。

12.  $E^{\ominus}$  与  $K^{\ominus}$  的关系

$$E^{\ominus} = \frac{RT}{zF} \ln K^{\ominus}$$

13. 还原电极电势计算公式

若电极反应为 氧化态 +  $ze^{-}$   $\longrightarrow$  还原态

则 
$$E(\text{电极}) = E^{\ominus}(\text{电极}) - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a(\text{还原态})}{a(\text{氧化态})}$$

14. 阳极超电势

$$\eta(\text{阳}) = E(\text{阳}) - E(\text{阳}, \text{平})$$

15. 阴极超电势

$$\eta(\text{阴}) = E(\text{阴}, \text{平}) - E(\text{阴})$$

16. 实际分解电压

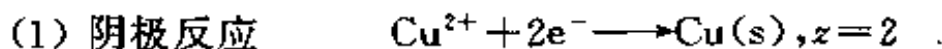
$$E(\text{实际分解电压}) = E(\text{理论分解电压}) + IR + \eta(\text{阳}) + \eta(\text{阴})$$

## 习题解答

**【7.1】** 用铂电极电解  $\text{CuCl}_2$  溶液。通过的电流为 20 A, 经过 15 min 后, 问: (1) 在阴极上能析出多少质量的 Cu? (2) 在阳极上能析出多少体积的 27 °C、100 kPa 下的  $\text{Cl}_2(\text{g})$ ?

解 通过电解池的电量为

$$Q = It = (20 \times 15 \times 60) \text{ C} = 18000 \text{ C}$$



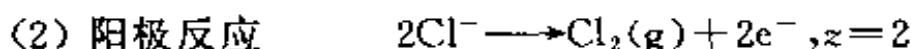
由法拉第定律  $Q = zF\xi$ , 得

$$\xi = \frac{\Delta n(\text{Cu})}{\nu(\text{Cu})} = \frac{m(\text{Cu})}{M(\text{Cu})\nu(\text{Cu})} = \frac{Q}{zF}$$

所以在阴极上析出 Cu 的质量为



$$m(\text{Cu}) = \frac{QM(\text{Cu})\nu(\text{Cu})}{zF} = \frac{18000 \times 63.546 \times 1}{2 \times 96485} \text{ g} = 5.927 \text{ g}$$



设  $\text{Cl}_2(\text{g})$  为理想气体, 则

$$\xi = \frac{\Delta n(\text{Cl}_2)}{\nu(\text{Cl}_2)} = \frac{pV(\text{Cl}_2)}{\nu(\text{Cl}_2)RT} = \frac{Q}{2F}$$

所以在阳极上析出  $\text{Cl}_2(\text{g})$  的体积为

$$V(\text{Cl}_2) = \frac{\nu(\text{Cl}_2)RTQ}{zFp} = \frac{1 \times 8.3145 \times 300.15 \times 18000}{2 \times 96485 \times 100000} \text{ m}^3 \\ = 2.328 \text{ dm}^3$$

**【7.2】** 在电路中串联着两个电量计, 一为氢电量计, 另一为银电量计。当电路中通电 1 h 后, 在氢电量计中收集到 19 °C、99.19 kPa 的  $\text{H}_2(\text{g})$  95 cm<sup>3</sup>; 在银电量计中沉积 Ag 0.8368 g。用两个电量计的数据计算电路中通过的电流为多少?

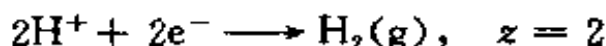
解 设  $\text{H}_2(\text{g})$  为理想气体, 则氢电量计中析出  $\text{H}_2(\text{g})$  的物质的量为

$$\Delta n(\text{H}_2) = \frac{pV(\text{H}_2)}{RT}$$

由法拉第定律  $Q = zF\xi$  及  $Q = It$  得

$$I_1 = \frac{zF\xi}{t} = \frac{\Delta n(\text{H}_2)zF}{\nu(\text{H}_2)t} = \frac{zFpV(\text{H}_2)}{\nu(\text{H}_2)RTt}$$

氢电量计中发生的电极反应为



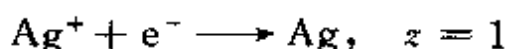
$$\text{所以} \quad I_1 = \frac{zFpV(\text{H}_2)}{\nu(\text{H}_2)RTt} = \frac{2 \times 96485 \times 99190 \times 95 \times 10^{-6}}{1 \times 8.3145 \times 292.15 \times 3600} \text{ A} \\ = 0.2079 \text{ A}$$

在银电量计中析出 Ag 的物质的量为

$$\Delta n(\text{Ag}) = \frac{m(\text{Ag})}{M(\text{Ag})}$$

$$\text{则} \quad I_2 = \frac{zF\xi}{t} = \frac{\Delta n(\text{Ag})zF}{\nu(\text{Ag})t} = \frac{m(\text{Ag})zF}{\nu(\text{Ag})M(\text{Ag})t}$$

银电量计中发生的电极反应为



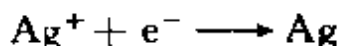
$$\text{所以 } I_2 = \frac{m(\text{Ag})zF}{\nu(\text{Ag})M(\text{Ag})t} = \frac{0.8368 \times 10^{-3} \times 1 \times 96485}{1 \times 107.868 \times 10^{-3} \times 3600} \text{ A} \\ = 0.2079 \text{ A}$$

取  $I_1$  和  $I_2$  平均值, 得

$$I = \frac{I_1 + I_2}{2} = \frac{0.2079 + 0.2079}{2} \text{ A} = 0.2079 \text{ A}$$

【7.3】用银电极电解  $\text{AgNO}_3$  溶液。通电一定时间后, 测知在阴极上析出 1.15 g 的 Ag, 并知阴极区溶液中  $\text{Ag}^+$  的总量减少了 0.605 g。求  $\text{AgNO}_3$  溶液中的  $t(\text{Ag}^+)$  和  $t(\text{NO}_3^-)$ 。

解 用银电极电解溶液, 阴极发生如下电极反应:



由题意可知, 发生电极反应的物质的量  $n(\text{电})$  为

$$n(\text{电}) = \frac{m(\text{析, Ag})}{M(\text{Ag})}$$

又因阴极区溶液中  $\text{Ag}^+$  的总量减少了 0.605 g, 为保持电中性, 必有等物质的量的  $\text{NO}_3^-$  离子迁出阴极区, 所以,  $\text{NO}_3^-$  离子迁出阴极区的物质的量  $n(\text{迁})$  为

$$n(\text{迁}) = \frac{m(\text{Ag}^+)}{M(\text{Ag})}$$

$$\text{所以 } t(\text{NO}_3^-) = \frac{n(\text{迁})}{n(\text{电})} = \frac{m(\text{Ag}^+)}{m(\text{析, Ag})} = \frac{0.605}{1.15} = 0.526$$

$$t(\text{Ag}^+) = 1 - 0.526 = 0.474$$

【7.4】用银电极电解 KCl 水溶液。电解前每 100 g 溶液中含 KCl 0.7422 g。阳极溶解下来的银与溶液中的  $\text{Cl}^-$  反应生成  $\text{AgCl}(\text{s})$ , 其反应可表示为  $\text{Ag} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{e}^-$ ,  $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{AgCl}(\text{s})$ , 总反应为  $\text{Ag} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{AgCl}(\text{s}) + \text{e}^-$ 。通电一定时间后, 测得银电量计中沉积了 0.6136 g Ag, 并测知阳极区溶液重 117.5 g, 其中含 KCl 0.6659 g。试计算 KCl 溶液中的  $t(\text{K}^+)$  和  $t(\text{Cl}^-)$ 。

解 通电前后,阳极区水的量不变,则通电前,阳极区含 KCl 的质量为

$$\begin{aligned} m(\text{始}, \text{KCl}) &= \frac{m(\text{H}_2\text{O})w(\text{KCl})}{w(\text{H}_2\text{O})} \\ &= \frac{(117.51 - 0.6659) \times 0.7422}{100 - 0.7422} \text{ g} = 0.8737 \text{ g} \end{aligned}$$

故通电前,阳极区含  $\text{K}^+$  的物质的量为

$$n(\text{始}) = \frac{m(\text{始}, \text{KCl})}{M(\text{KCl})}$$

通电后,阳极区含  $\text{K}^+$  的物质的量为

$$n(\text{终}) = \frac{m(\text{终}, \text{KCl})}{M(\text{KCl})}$$

通电前后,阳极区  $\text{K}^+$  物质的量的变化仅是由  $\text{K}^+$  的迁出所引起的,故

$$\begin{aligned} n(\text{迁}) &= n(\text{始}) - n(\text{终}) = \frac{m(\text{始}, \text{KCl}) - m(\text{终}, \text{KCl})}{M(\text{KCl})} \\ &= \frac{0.8737 - 0.6659}{74.551} \text{ mol} = 2.787 \times 10^{-3} \text{ mol} \end{aligned}$$

由电量计可得电极反应的物质的量为

$$n(\text{电}) = \frac{m(\text{Ag})}{M(\text{Ag})}$$

所以  $\text{K}^+$  和  $\text{Cl}^-$  的迁移数分别为

$$\begin{aligned} t(\text{K}^+) &= \frac{n(\text{迁})}{n(\text{电})} = \frac{n(\text{迁})M(\text{Ag})}{m(\text{Ag})} = \frac{2.787 \times 10^{-3} \times 107.868}{0.6136} = 0.49 \\ t(\text{Cl}^-) &= 1 - t(\text{K}^+) = 0.51 \end{aligned}$$

**【7.5】** 用铜电极电解  $\text{CuSO}_4$  水溶液。电解前每 100 g 溶液中含 10.06 g  $\text{CuSO}_4$ 。通电一定时间后,测得银电量计中析出 0.5008 g Ag,并测知阳极区溶液重 54.565 g,其中含  $\text{CuSO}_4$  5.726 g。试计算  $\text{CuSO}_4$  溶液中的  $t(\text{Cu}^{2+})$  和  $t(\text{SO}_4^{2-})$ 。

解 通电前后,阳极区水的量不变,则通电前,阳极区含  $\text{CuSO}_4$  的质量为

$$\begin{aligned}
 m(\text{始}, \text{CuSO}_4) &= \frac{m(\text{H}_2\text{O})w(\text{CuSO}_4)}{w(\text{H}_2\text{O})} \\
 &= \frac{(54.565 - 5.726) \times 10.06}{100 - 10.06} \text{ g} = 5.463 \text{ g}
 \end{aligned}$$

故通电前, 阳极区含  $\text{Cu}^{2+}$  的物质的量为

$$n(\text{始}) = \frac{m(\text{始}, \text{CuSO}_4)}{M(\text{CuSO}_4)}$$

通电后, 阳极区含  $\text{Cu}^{2+}$  的物质的量为

$$n(\text{终}) = \frac{m(\text{终}, \text{CuSO}_4)}{M(\text{CuSO}_4)}$$

由电量计可得电极反应的物质的量为

$$n(\text{电}) = \frac{1}{2} \frac{m(\text{Ag})}{M(\text{Ag})}$$

通电前后, 阳极区  $\text{Cu}^{2+}$  物质的量的变化是由  $\text{Cu}^{2+}$  的迁出和  $\text{Cu}$  的电解所引起的, 故

$$\begin{aligned}
 n(\text{迁}) &= n(\text{始}) - n(\text{终}) + n(\text{电}) \\
 &= \frac{m(\text{始}, \text{CuSO}_4) - m(\text{终}, \text{CuSO}_4)}{M(\text{CuSO}_4)} + \frac{1}{2} \frac{m(\text{Ag})}{M(\text{Ag})} \\
 &= \left( \frac{5.463 - 5.726}{159.6096} + \frac{1}{2} \times \frac{0.5008}{107.868} \right) \text{ mol} \\
 &= 6.673 \times 10^{-4} \text{ mol}
 \end{aligned}$$

所以  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  的迁移数分别为

$$\begin{aligned}
 t(\text{Cu}^{2+}) &= \frac{n(\text{迁})}{n(\text{电})} = \frac{2n(\text{迁})M(\text{Ag})}{m(\text{Ag})} \\
 &= \frac{2 \times 6.673 \times 10^{-4} \times 107.868}{0.5008} = 0.287 \\
 t(\text{SO}_4^{2-}) &= 1 - t(\text{Cu}^{2+}) = 0.713
 \end{aligned}$$

•【7.6】 在一个细管中, 于  $0.03327 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的  $\text{CdCl}_2$  溶液的上面放入  $0.073 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的  $\text{LiCl}$  溶液, 使它们之间有一个明显的界面。令  $5.594 \text{ mA}$  的电流自上而下通过该管, 界面不断向下移动, 并且一直是很清晰的。3976 s 以后, 界面在管内向下移动的

距离相当于  $1.002 \text{ cm}^3$  的溶液在管中所占的长度。计算在实验温度  $25^\circ\text{C}$  下,  $\text{CdCl}_2$  溶液中的  $t(\text{Cd}^{3+})$  和  $t(\text{Cl}^-)$ 。

解  $1.002 \times 10^{-3} \text{ dm}^3$  溶液中所含  $\text{Cd}^{3+}$  的物质的量为

$$n(\text{Cd}^{3+}) = cV = (0.03327 \times 1.002 \times 10^{-3}) \text{ mol}$$

所以  $\text{Cd}^{3+}$  和  $\text{Cl}^-$  的迁移数分别为

$$\begin{aligned} t(\text{Cd}^{3+}) &= \frac{Q(\text{Cd}^{3+})}{Q} = \frac{n(\text{Cd}^{3+})zF}{It} = \frac{cVzF}{It} \\ &= \frac{0.03327 \times 1.002 \times 10^{-3} \times 3 \times 96485}{5.594 \times 10^{-3} \times 3976} = 0.434 \end{aligned}$$

$$t(\text{Cl}^-) = 1 - t(\text{Cd}^{3+}) = 0.566$$

【7.7】 已知  $25^\circ\text{C}$  时  $0.02 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   $\text{KCl}$  溶液的电导率为  $0.2768 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ 。一电导池中充以此溶液, 在  $25^\circ\text{C}$  时测知其电阻为  $453 \Omega$ 。在同一电导池中装入同样体积的质量浓度为  $0.555 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$  的  $\text{CaCl}_2$  溶液, 测得电阻为  $1050 \Omega$ 。计算: (1) 电导池系数; (2)  $\text{CaCl}_2$  溶液的电导率; (3)  $\text{CaCl}_2$  溶液的摩尔电导率。

解 (1) 电导池系数为

$$\begin{aligned} K_{\text{cell}} &= l/A_s = \kappa(\text{KCl}) \times R(\text{KCl}) \\ &= (0.2768 \times 453) \text{ m}^{-1} = 125.4 \text{ m}^{-1} \end{aligned}$$

(2)  $\text{CaCl}_2$  溶液的电导率为

$$\begin{aligned} \kappa(\text{CaCl}_2) &= \frac{K_{\text{cell}}}{R(\text{CaCl}_2)} = \frac{\kappa(\text{KCl}) \times R(\text{KCl})}{R(\text{CaCl}_2)} \\ &= \frac{0.2768 \times 453}{1050} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1} = 0.1194 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1} \end{aligned}$$

(3)  $\text{CaCl}_2$  溶液的摩尔电导率为

$$\begin{aligned} \Lambda_{\text{m}}(\text{CaCl}_2) &= \frac{\kappa(\text{CaCl}_2)}{c(\text{CaCl}_2)} = \frac{\kappa(\text{KCl}) \times R(\text{KCl})}{c(\text{CaCl}_2) \times R(\text{CaCl}_2)} \\ &= \frac{0.2768 \times 453}{(0.555/110.9834) \times 10^3 \times 1050} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 0.02388 \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

【7.8】 已知  $25^\circ\text{C}$  时  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   $\text{KCl}$  溶液的电导率为

$0.141 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ 。一电导池中充以此溶液,在  $25^\circ \text{C}$  时测知其电阻为  $484 \Omega$ 。在同一电导池中装入同样体积的浓度分别为  $0.0005 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 、 $0.0010 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 、 $0.0020 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  和  $0.0050 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的  $\text{NaCl}$  溶液,测出其电阻分别为  $10910 \Omega$ 、 $5494 \Omega$ 、 $2772 \Omega$  和  $1128.9 \Omega$ 。试用外推法求无限稀释时  $\text{NaCl}$  的摩尔电导率。

解 设浓度分别为  $0.0005 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 、 $0.0010 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 、 $0.0020 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  和  $0.0050 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的  $\text{NaCl}$  溶液的摩尔电导率分别为  $\Lambda_{\text{m},1}$ 、 $\Lambda_{\text{m},2}$ 、 $\Lambda_{\text{m},3}$ 、 $\Lambda_{\text{m},4}$ , 则

$$\begin{aligned}\Lambda_{\text{m},1} &= \frac{\kappa(\text{NaCl})}{c(\text{NaCl})} = \frac{\kappa(\text{KCl}) \times R(\text{KCl})}{c(\text{NaCl}) \times R(\text{CaCl})} \\ &= \frac{0.141 \times 484}{0.0005 \times 10^3 \times 10910} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 0.01251 \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

同理 
$$\begin{aligned}\Lambda_{\text{m},2} &= \frac{0.141 \times 484}{0.0010 \times 10^3 \times 5494} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 0.01242 \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Lambda_{\text{m},3} &= \frac{0.141 \times 484}{0.0020 \times 10^3 \times 2772} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 0.01231 \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Lambda_{\text{m},4} &= \frac{0.141 \times 484}{0.0050 \times 10^3 \times 1128.9} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 0.01209 \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

在很稀的溶液中,对强电解质有

$$\Lambda_{\text{m}} = \Lambda_{\text{m}}^{\infty} - A \sqrt{c}$$

将所得的各摩尔电导率和各浓度的平方根按上式进行线性拟合,得

$$\Lambda_{\text{m}} = 0.01270 - 0.0086195 \sqrt{c}$$

所以  $\Lambda_{\text{m}}^{\infty}(\text{NaCl}) = 0.01270 \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$

**【7.9】** 已知  $25^\circ \text{C}$  时  $\Lambda_{\text{m}}^{\infty}(\text{NH}_4\text{Cl}) = 0.012625 \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $t^{\infty}(\text{NH}_4^+) = 0.4907$ 。试计算  $\Lambda_{\text{m}}^{\infty}(\text{NH}_4^+)$  及  $\Lambda_{\text{m}}^{\infty}(\text{Cl}^-)$ 。

解 根据公式  $\Lambda_{m,+}^{\infty} = t_+^{\infty} \Lambda_m^{\infty}$ , 得

$$\begin{aligned}\Lambda_m^{\infty}(\text{NH}_4^+) &= t_+^{\infty}(\text{NH}_4^+) \Lambda_m^{\infty}(\text{NH}_4\text{Cl}) \\ &= (0.4907 \times 0.012625) \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 6.195 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

再由离子独立移动定律  $\Lambda_m^{\infty}(\text{NH}_4\text{Cl}) = \Lambda_m^{\infty}(\text{NH}_4^+) + \Lambda_m^{\infty}(\text{Cl}^-)$ , 得

$$\begin{aligned}\Lambda_m^{\infty}(\text{Cl}^-) &= \Lambda_m^{\infty}(\text{NH}_4\text{Cl}) - \Lambda_m^{\infty}(\text{NH}_4^+) \\ &= (0.012625 - 6.195 \times 10^{-3}) \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 6.43 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

【7.10】 已知 25 °C 时  $0.05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{CH}_3\text{COOH}$  溶液的电导率为  $3.68 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ 。计算  $\text{CH}_3\text{COOH}$  的解离度  $\alpha$  及解离常数  $K^{\ominus}$ 。所需离子摩尔电导率的数据见表 7.3.2 (原教材)。

解 查表得  $\Lambda_m^{\infty}(\text{H}^+) = 349.82 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\Lambda_m^{\infty}(\text{CH}_3\text{COO}^-) = 40.9 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ , 则

$$\begin{aligned}\Lambda_m^{\infty}(\text{CH}_3\text{COOH}) &= \Lambda_m^{\infty}(\text{H}^+) + \Lambda_m^{\infty}(\text{CH}_3\text{COO}^-) \\ &= (349.82 + 40.9) \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 390.72 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{而 } \Lambda_m(\text{CH}_3\text{COOH}) &= \frac{\kappa(\text{CH}_3\text{COOH})}{c(\text{CH}_3\text{COOH})} \\ &= \frac{3.68 \times 10^{-2}}{0.05 \times 10^3} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 7.36 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\text{所以 } \alpha = \frac{\Lambda_m(\text{CH}_3\text{COOH})}{\Lambda_m^{\infty}(\text{CH}_3\text{COOH})} = \frac{7.36 \times 10^{-4}}{390.72 \times 10^{-4}} = 0.01884$$

$$K^{\ominus} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} \times \frac{c}{c^{\ominus}} = \frac{0.01884^2}{1-0.01884} \times \frac{0.05}{1} = 1.809 \times 10^{-5}$$

【7.11】 25 °C 时将电导率为  $0.141 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$  的  $\text{KCl}$  溶液装入一电导池中, 测得其电阻为  $525 \Omega$ 。在同一电导池中装入  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的  $\text{NH}_4\text{OH}$  溶液, 测得电阻为  $2030 \Omega$ 。利用表 7.3.2 (原教材) 中的数据计算  $\text{NH}_4\text{OH}$  的解离度  $\alpha$  和解离常数  $K^{\ominus}$ 。

解  $\text{NH}_4\text{OH}$  溶液摩尔电导率为

$$\begin{aligned}\Lambda_m(\text{NH}_4\text{OH}) &= \frac{\kappa(\text{NH}_4\text{OH})}{c(\text{NH}_4\text{OH})} = \frac{\kappa(\text{KCl}) \times R(\text{KCl})}{c(\text{NH}_4\text{OH}) \times R(\text{NH}_4\text{OH})} \\ &= \frac{0.141 \times 525}{0.1 \times 10^3 \times 2030} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 3.647 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

查表得  $\Lambda_m^\infty(\text{NH}_4^+) = 73.4 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\Lambda_m^\infty(\text{OH}^-) = 198.0 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ , 则

$$\begin{aligned}\Lambda_m^\infty(\text{NH}_4\text{OH}) &= \Lambda_m^\infty(\text{NH}_4^+) + \Lambda_m^\infty(\text{OH}^-) \\ &= (73.4 + 198.0) \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 271.4 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

所以 
$$\alpha = \frac{\Lambda_m(\text{NH}_4\text{OH})}{\Lambda_m^\infty(\text{NH}_4\text{OH})} = \frac{3.647 \times 10^{-4}}{271.4 \times 10^{-4}} = 0.01344$$

$$K^\ominus = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} \times \frac{c}{c^\ominus} = \frac{0.01344^2}{1-0.01344} \times \frac{0.1}{1} = 1.831 \times 10^{-5}$$

**【7.12】** 已知25℃时水的离子积  $K_w = 1.008 \times 10^{-14}$ , NaOH、HCl 和 NaCl 的  $\Lambda_m^\infty$  分别等于  $0.024811 \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $0.042616 \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$  和  $0.012645 \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。求25℃时纯水的电导率。

解 根据离子独立移动定律, 得

$$\begin{aligned}\Lambda_m^\infty(\text{H}_2\text{O}) &= \Lambda_m^\infty(\text{H}^+) + \Lambda_m^\infty(\text{OH}^-) \\ &= [\Lambda_m^\infty(\text{H}^+) + \Lambda_m^\infty(\text{Cl}^-)] + [\Lambda_m^\infty(\text{Na}^+) + \Lambda_m^\infty(\text{OH}^-)] \\ &\quad - [\Lambda_m^\infty(\text{Na}^+) + \Lambda_m^\infty(\text{Cl}^-)] \\ &= \Lambda_m^\infty(\text{HCl}) + \Lambda_m^\infty(\text{NaOH}) - \Lambda_m^\infty(\text{NaCl}) \\ &= (0.042616 + 0.024811 - 0.012645) \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 0.054782 \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

将水视为一元弱酸, 设水的初始浓度为  $c(\text{H}_2\text{O})$ , 其电离度为  $\alpha$ , 则

$$\alpha = \frac{\Lambda_m(\text{H}_2\text{O})}{\Lambda_m^\infty(\text{H}_2\text{O})} = \frac{\kappa(\text{H}_2\text{O})/c(\text{H}_2\text{O})}{\Lambda_m^\infty(\text{H}_2\text{O})}$$

而  $\alpha c(\text{H}_2\text{O}) = c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) = K_w^{1/2} c^\ominus$

式中,  $c^\ominus = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} = 1000 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ 。所以



$$\begin{aligned}
 \kappa(\text{H}_2\text{O}) &= \alpha c(\text{H}_2\text{O}) \Lambda_{\text{m}}^{\infty}(\text{H}_2\text{O}) = K_{\text{w}}^{1/2} c^{\ominus} \Lambda_{\text{m}}^{\infty}(\text{H}_2\text{O}) \\
 &= [(1.008 \times 10^{-14})^{1/2} \times 10^3 \times 0.054782] \text{ S} \cdot \text{m}^{-1} \\
 &= 5.500 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}
 \end{aligned}$$

【7.13】 已知 25 °C 时  $\text{AgBr}(\text{s})$  的溶度积  $K_{\text{sp}} = 6.3 \times 10^{-13}$ 。利用表 7.3.2 中的数据计算 25 °C 时用绝对纯的水配制的  $\text{AgBr}$  饱和水溶液的电导率, 计算时要考虑水的电导率(参见题 7.12)。

解 查表得  $\Lambda_{\text{m}}^{\infty}(\text{Ag}^+) = 61.92 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\Lambda_{\text{m}}^{\infty}(\text{Br}^-) = 78.4 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ , 则

$$\begin{aligned}
 \Lambda_{\text{m}}^{\infty}(\text{AgBr}) &= \Lambda_{\text{m}}^{\infty}(\text{Ag}^+) + \Lambda_{\text{m}}^{\infty}(\text{Br}^-) \\
 &= (61.92 + 78.4) \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \\
 &= 140.32 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

设解离为  $\text{Ag}^+$  和  $\text{Br}^-$  的那部分  $\text{AgBr}$  的浓度为  $c(\text{AgBr})$ , 则

$$c(\text{AgBr}) = c(\text{Ag}^+) = c(\text{Br}^-) = K_{\text{sp}}^{1/2} c^{\ominus}$$

因  $c(\text{AgBr})$  极小, 故有  $\Lambda_{\text{m}}(\text{AgBr}) \approx \Lambda_{\text{m}}^{\infty}(\text{AgBr})$ , 则

$$\begin{aligned}
 \kappa(\text{AgBr}) &= c(\text{AgBr}) \Lambda_{\text{m}}(\text{AgBr}) \approx c(\text{AgBr}) \Lambda_{\text{m}}^{\infty}(\text{AgBr}) \\
 &= K_{\text{sp}}^{1/2} c^{\ominus} \Lambda_{\text{m}}^{\infty}(\text{AgBr}) \\
 &= [(6.3 \times 10^{-13})^{1/2} \times 10^3 \times 140.32 \times 10^{-4}] \text{ S} \cdot \text{m}^{-1} \\
 &= 1.114 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}
 \end{aligned}$$

因  $\text{AgBr}$  的电导率很小, 则  $\text{AgBr}$  饱和水溶液的电导率必须考虑水的电导率的贡献, 所以

$$\begin{aligned}
 \kappa(\text{AgBr 溶液}) &= \kappa(\text{AgBr}) + \kappa(\text{H}_2\text{O}) \\
 &= (1.114 \times 10^{-5} + 5.500 \times 10^{-6}) \text{ S} \cdot \text{m}^{-1} \\
 &= 1.664 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}
 \end{aligned}$$

【7.14】 已知 25 °C 时某碳酸水溶液的电导率为  $1.87 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ , 配制此溶液的水的电导率为  $6 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ 。假定只需考虑  $\text{H}_2\text{CO}_3$  的一级解离, 且已知其解离常数  $K^{\ominus} = 4.31 \times 10^{-7}$ , 又 25 °C 无限稀释时离子的摩尔电导率为  $\Lambda_{\text{m}}^{\infty}(\text{H}^+) = 349.82 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\Lambda_{\text{m}}^{\infty}(\text{HCO}_3^-) = 44.5 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。计算此

碳酸溶液的浓度。

解 由题意可知,将  $\text{H}_2\text{CO}_3$  视为一元弱酸,设碳酸溶液的初始浓度为  $c$ ,则有

$$K^\ominus = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} \times \frac{c}{c^\ominus}$$

而 
$$\alpha = \frac{\Lambda_m}{\Lambda_m^\infty}, \quad \Lambda_m = \frac{\kappa(\text{H}_2\text{CO}_3)}{c}$$

则 
$$\alpha = \frac{\kappa(\text{H}_2\text{CO}_3)}{c\Lambda_m^\infty}$$

将上式代入解离常数表达式中,得

$$K^\ominus = \frac{\left(\frac{\kappa(\text{H}_2\text{CO}_3)}{c\Lambda_m^\infty}\right)^2}{1 - \frac{\kappa(\text{H}_2\text{CO}_3)}{c\Lambda_m^\infty}} \times \frac{c}{c^\ominus} = \frac{\kappa^2(\text{H}_2\text{CO}_3)}{c(\Lambda_m^\infty)^2 - \kappa(\text{H}_2\text{CO}_3)\Lambda_m^\infty} \times \frac{1}{c^\ominus}$$

即 
$$c = \frac{\kappa(\text{H}_2\text{CO}_3)}{\Lambda_m^\infty} + \frac{\kappa^2(\text{H}_2\text{CO}_3)}{(\Lambda_m^\infty)^2 K^\ominus c^\ominus} = \frac{\kappa(\text{H}_2\text{CO}_3)}{\Lambda_m^\infty} \left( 1 + \frac{\kappa(\text{H}_2\text{CO}_3)}{\Lambda_m^\infty K^\ominus c^\ominus} \right)$$

由题意可得

$$\begin{aligned} \kappa(\text{H}_2\text{CO}_3) &= \kappa(\text{H}_2\text{CO}_3 \text{ 溶液}) - \kappa(\text{H}_2\text{O}) \\ &= (1.87 \times 10^{-4} - 6 \times 10^{-6}) \text{ S} \cdot \text{m}^{-1} \\ &= 1.81 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Lambda_m^\infty &= \Lambda_m^\infty(\text{H}^+) + \Lambda_m^\infty(\text{HCO}_3^-) \\ &= (349.82 + 44.5) \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 394.32 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

所以

$$\begin{aligned} c &= \frac{1.81 \times 10^{-4}}{394.32 \times 10^{-4}} \\ &\quad \times \left( 1 + \frac{1.81 \times 10^{-4}}{394.32 \times 10^{-4} \times 4.31 \times 10^{-7} \times 1000} \right) \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \\ &= 5.348 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \end{aligned}$$

**【7.15】** 试计算下列各溶液的离子强度:(1)  $0.025 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{NaCl}$ ; (2)  $0.025 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{CuSO}_4$ ; (3)  $0.025$

$\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{LaCl}_3$ 。

解 (1) 对于  $\text{NaCl}$ ,  $b_+ = b_- = b$ ,  $z_+ = 1$ ,  $z_- = -1$ 。

$$I = \frac{1}{2} \sum b_{\text{B}} z_{\text{B}}^2 = \frac{1}{2} [0.025 \times 1^2 + 0.025 \times (-1)^2] \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \\ = 0.025 \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

(2) 对于  $\text{CuSO}_4$ ,  $b_+ = b_- = b$ ,  $z_+ = 2$ ,  $z_- = -2$ 。

$$I = \frac{1}{2} [0.025 \times 2^2 + 0.025 \times (-2)^2] \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} = 0.1 \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

(3) 对于  $\text{LaCl}_3$ ,  $b_+ = b$ ,  $b_- = 3b$ ,  $z_+ = 3$ ,  $z_- = -1$ 。

$$I = \frac{1}{2} [0.025 \times 3^2 + 0.075 \times (-1)^2] \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} = 0.15 \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

**【7.16】** 应用德拜-休克尔极限公式计算  $25^\circ\text{C}$  时  $0.002 \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{CaCl}_2$  溶液中  $\gamma(\text{Ca}^{2+})$ 、 $\gamma(\text{Cl}^-)$  和  $\gamma_{\pm}$ 。

解 溶液的离子强度为

$$I = \frac{1}{2} \sum b_{\text{B}} z_{\text{B}}^2 = \frac{1}{2} [0.002 \times 2^2 + 0.004 \times (-1)^2] \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \\ = 0.004 \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

对于单个离子来说,德拜-休克尔极限公式为

$$\lg \gamma_i = -A z_i^2 \sqrt{I}$$

所以

$$\lg \gamma(\text{Ca}^{2+}) = -A z^2(\text{Ca}^{2+}) \sqrt{I} = -0.509 \times 2^2 \times 0.004^{1/2} \\ = -0.1366$$

$$\gamma(\text{Ca}^{2+}) = 0.7301$$

$$\lg \gamma(\text{Cl}^-) = -A z^2(\text{Cl}^-) \sqrt{I} = -0.509 \times (-1)^2 \times 0.004^{1/2} \\ = -0.03414$$

$$\gamma(\text{Cl}^-) = 0.9244$$

而平均离子活度因子为

$$\lg \gamma_{\pm} = -A |z_+ z_-| \sqrt{I} = -0.509 \times |2 \times (-1)| \times 0.004^{1/2} \\ = -0.06829$$

$$\gamma_{\pm} = 0.8545$$

【7.17】应用德拜-休克尔极限公式计算 25 °C 时下列各溶液中的  $\gamma_{\pm}$ : (1)  $0.005 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{NaBr}$ ; (2)  $0.001 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ZnSO}_4$ 。

解 (1) 溶液的离子强度为

$$\begin{aligned} I &= \frac{1}{2} \sum b_{\text{B}} z_{\text{B}}^2 = \frac{1}{2} [0.005 \times 1^2 + 0.005 \times (-1)^2] \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \\ &= 0.005 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \end{aligned}$$

平均离子活度因子为

$$\begin{aligned} \lg \gamma_{\pm} &= -A |z_+ z_-| \sqrt{I} = -0.509 \times |1 \times (-1)| \times 0.005^{1/2} \\ &= -0.03599 \end{aligned}$$

$$\gamma_{\pm} = 0.9205$$

(2) 溶液的离子强度为

$$\begin{aligned} I &= \frac{1}{2} \sum b_{\text{B}} z_{\text{B}}^2 = \frac{1}{2} [0.001 \times 2^2 + 0.001 \times (-2)^2] \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \\ &= 0.004 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \end{aligned}$$

平均离子活度因子为

$$\begin{aligned} \lg \gamma_{\pm} &= -A |z_+ z_-| \sqrt{I} = -0.509 \times |2 \times (-2)| \times 0.004^{1/2} \\ &= -0.1288 \end{aligned}$$

$$\gamma_{\pm} = 0.7434$$

【7.18】25 °C 时碘酸钡  $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$  在纯水中的溶解度为  $5.46 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。假定可以应用德拜-休克尔极限公式, 试计算该盐在  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{CaCl}_2$  溶液中的溶解度。

解 设  $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$  在纯水中的溶解度为  $c_0$ , 在  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{CaCl}_2$  溶液中的溶解度为  $c_1$ , 因是稀溶液, 所以设  $c \approx b$ 。则  $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$  在纯水中的离子强度  $I_0$  为

$$\begin{aligned} I_0 &= \frac{1}{2} \sum b_{\text{B}} z_{\text{B}}^2 \\ &= \frac{1}{2} [5.46 \times 10^{-4} \times 2^2 + 2 \times 5.46 \times 10^{-4} \times (-1)^2] \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \\ &= 1.638 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \end{aligned}$$

其平均离子活度因子  $\gamma_{\pm,0}$  为

$$\begin{aligned}\lg \gamma_{\pm,0} &= -A |z_+ z_-| \sqrt{I_0} \\ &= -0.509 \times |2 \times (-1)| \times (1.638 \times 10^{-3})^{1/2} \\ &= -0.04120\end{aligned}$$

$$\gamma_{\pm,0} = 0.9095$$

所以其溶度积  $K_{sp}$  为

$$\begin{aligned}K_{sp} &= \frac{\gamma(\text{Ba}^{2+})c(\text{Ba}^{2+})}{c^{\ominus}} \times \frac{\gamma^2(\text{IO}_3^-)c^2(\text{IO}_3^-)}{(c^{\ominus})^2} = \gamma_{\pm,0}^3 \frac{4c_0^3}{(c^{\ominus})^3} \\ &= 0.9095^3 \times \frac{4 \times (5.46 \times 10^{-4})^3}{1^3} = 4.898 \times 10^{-10}\end{aligned}$$

在  $\text{CaCl}_2$  溶液中,忽略  $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$  对离子强度的贡献,则其离子强度  $I_1$  为

$$\begin{aligned}I_1 &= \frac{1}{2} \sum b_B z_B^2 = \frac{1}{2} [0.01 \times 2^2 + 0.02 \times (-1)^2] \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \\ &= 0.03 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}\end{aligned}$$

$\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$  在  $\text{CaCl}_2$  溶液中的平均离子活度因子  $\gamma_{\pm,1}$  为

$$\begin{aligned}\lg \gamma_{\pm,1} &= -A |z_+ z_-| \sqrt{I_1} = -0.509 \times |2 \times (-1)| \times 0.03^{1/2} \\ &= -0.1763\end{aligned}$$

$$\gamma_{\pm,1} = 0.6663$$

$\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$  在  $\text{CaCl}_2$  溶液中的溶度积  $K_{sp}$  为

$$K_{sp} = \frac{\gamma(\text{Ba}^{2+})c(\text{Ba}^{2+})}{c^{\ominus}} \times \frac{\gamma^2(\text{IO}_3^-)c^2(\text{IO}_3^-)}{(c^{\ominus})^2} = \gamma_{\pm,1}^3 \frac{4c_1^3}{(c^{\ominus})^3}$$

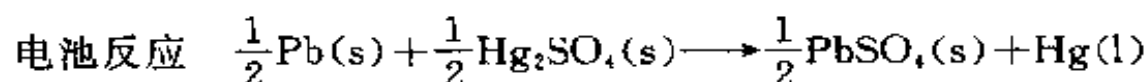
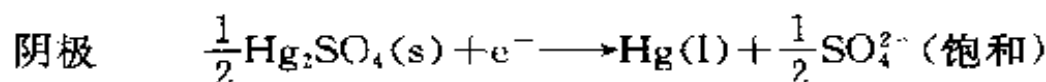
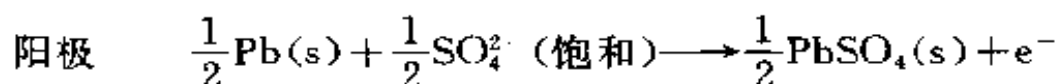
无论是在纯水中还是在  $\text{CaCl}_2$  溶液中,  $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$  的  $K_{sp}$  的值不变, 所以  $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$  在  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{CaCl}_2$  溶液中的溶解度为

$$\begin{aligned}c_1 &= \left[ \frac{(c^{\ominus})^3 K_{sp}}{4\gamma_{\pm,1}^3} \right]^{1/3} = \left( \frac{1^3 \times 4.898 \times 10^{-10}}{4 \times 0.6663^3} \right)^{1/3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \\ &= 7.453 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}\end{aligned}$$

**【7. 19】** 电池  $\text{Pb} | \text{PbSO}_4(\text{s}) | \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  饱和溶液  $| \text{Hg}_2\text{SO}_4(\text{s}) | \text{Hg}$  在  $25^\circ\text{C}$  时电动势为  $0.9647 \text{ V}$ , 电动势的温度系数

为  $1.74 \times 10^{-4} \text{ V} \cdot \text{K}^{-1}$ 。(1) 写出电池反应;(2) 计算  $25^\circ \text{C}$  时该反应的  $\Delta_r G_m$ 、 $\Delta_r S_m$ 、 $\Delta_r H_m$ , 以及电池恒温可逆放电时该反应过程的  $Q_{r,m}$ 。

解 (1) 电池的电极反应为



(2) 电子转移数  $z=1$ , 所以

$$\begin{aligned} \Delta_r G_m &= -zFE = -(1 \times 96485 \times 0.9647) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -93.08 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r S_m &= zF(\partial E / \partial T)_p \\ &= (1 \times 96485 \times 1.74 \times 10^{-4}) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 16.79 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r H_m &= -zFE + zFT(\partial E / \partial T)_p \\ &= (-1 \times 96485 \times 0.9647 + 1 \times 96485 \times 298.15 \\ &\quad \times 1.74 \times 10^{-4}) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -88.30 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

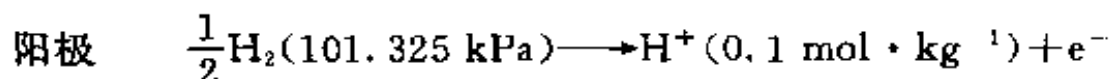
$$\begin{aligned} Q_{r,m} &= zFT(\partial E / \partial T)_p \\ &= (1 \times 96485 \times 298.15 \times 1.74 \times 10^{-4}) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 5.005 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

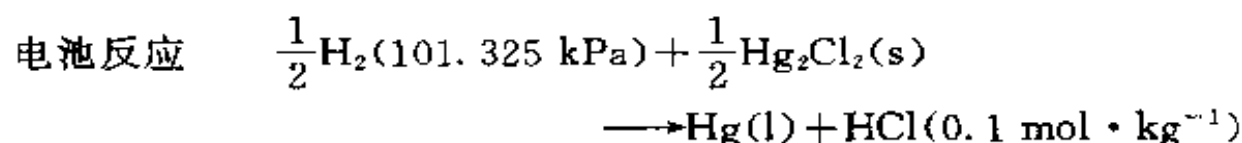
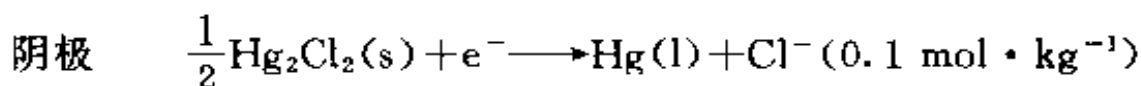
**【7.20】** 电池  $\text{Pt} | \text{H}_2(101.325 \text{ kPa}) | \text{HCl}(0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}) | \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) | \text{Hg}$  的电动势  $E$  与温度  $T$  的关系为

$$E/\text{V} = 0.0694 + 1.881 \times 10^{-3} T/\text{K} - 2.9 \times 10^{-6} (T/\text{K})^2$$

(1) 写出电池反应;(2) 计算  $25^\circ \text{C}$  该反应的  $\Delta_r G_m$ 、 $\Delta_r S_m$ 、 $\Delta_r H_m$ , 以及电池恒温可逆放电时该反应过程的  $Q_{r,m}$ 。

解 (1) 电池的电极反应为





(2) 当温度为 25℃ 时, 由题给关系式得

$$E = (0.0694 + 1.881 \times 10^{-3} \times 298.15 - 2.9 \times 10^{-6} \times 298.15^2) \text{ V}$$

$$= 0.3724 \text{ V}$$

而  $(\partial E / \partial T)_p = (1.881 \times 10^{-3} - 5.8 \times 10^{-6} T) \text{ V} \cdot \text{K}^{-1}$

代入温度数据, 得

$$(\partial E / \partial T)_p = (1.881 \times 10^{-3} - 5.8 \times 10^{-6} \times 298.15) \text{ V} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$= 1.5173 \times 10^{-4} \text{ V} \cdot \text{K}^{-1}$$

因电子转移数  $z=1$ , 所以

$$\Delta_r G_m = -zFE = -(1 \times 96485 \times 0.3724) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= -35.93 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_m = zF(\partial E / \partial T)_p$$

$$= (1 \times 96485 \times 1.5173 \times 10^{-4}) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= 14.64 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H_m = -zFE + zFT(\partial E / \partial T)_p$$

$$= (-1 \times 96485 \times 0.3724 + 1 \times 96485 \times 298.15$$

$$\times 1.5173 \times 10^{-4}) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

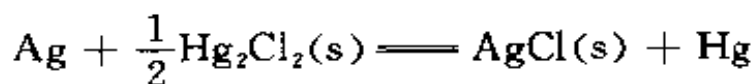
$$= -31.57 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$Q_{r,m} = zFT(\partial E / \partial T)_p$$

$$= (1 \times 96485 \times 298.15 \times 1.5173 \times 10^{-4}) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= 4.365 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

【7.21】 电池  $\text{Ag} | \text{AgCl}(\text{s}) | \text{KCl 溶液} | \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) | \text{Hg}$  的电池反应为



已知 25℃ 时, 此电池反应的  $\Delta_r H_m = 5435 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 各物质的规定

熵  $S_m/\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  分别为:  $\text{Ag}(\text{s})$ , 42.55;  $\text{AgCl}(\text{s})$ , 96.2;  $\text{Hg}(\text{l})$ , 77.4;  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})$ , 195.8。试计算 25 °C 时电池的电动势及电动势的温度系数。

解 由题给数据可得此电池反应的  $\Delta_r S_m$  为

$$\begin{aligned}\Delta_r S_m &= \left( 96.2 + 77.4 - \frac{1}{2} \times 195.8 - 42.55 \right) \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 33.15 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

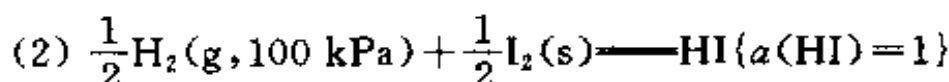
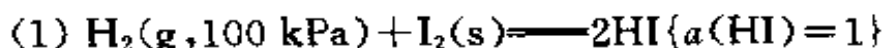
则电池反应的  $\Delta_r G_m$  为

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m &= \Delta_r H_m - T \Delta_r S_m = (5435 - 298.15 \times 33.15) \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -4449 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

所以 
$$E = -\frac{\Delta_r G_m}{zF} = \frac{4449}{1 \times 96485} \text{V} = 0.04611 \text{V}$$

$$\left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta_r S_m}{zF} = \frac{33.15}{1 \times 96485} \text{V} \cdot \text{K}^{-1} = 3.436 \times 10^{-4} \text{V} \cdot \text{K}^{-1}$$

**【7.22】** 在电池  $\text{Pt} | \text{H}_2(\text{g}, 100 \text{kPa}) | \text{HI 溶液} \{a(\text{HI})=1\} | \text{I}_2(\text{s}) | \text{Pt}$  中, 进行如下两个电池反应:



应用表 7.7.1(原教材)的数据计算两个电池反应的  $E^\ominus$ 、 $\Delta_r G_m^\ominus$  和  $K^\ominus$ 。

解 (1) 根据题给电池查表得  $E^\ominus[\text{I}^- | \text{I}_2(\text{s}) | \text{Pt}] = 0.535 \text{V}$ ,  $E^\ominus[\text{H}^+ | \text{H}_2(\text{g}) | \text{Pt}] = 0.000 \text{V}$ , 则电池的标准电动势为

$$E^\ominus = E^\ominus[\text{I}^- | \text{I}_2(\text{s}) | \text{Pt}] - E^\ominus[\text{H}^+ | \text{H}_2(\text{g}) | \text{Pt}] = 0.535 \text{V}$$

由于此电池反应的电子转移数为  $z=2$ , 故

$$\begin{aligned}\Delta_r G_{m,1}^\ominus &= -zFE^\ominus = -(2 \times 96485 \times 0.535) \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -103.2 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\ln K_1^\ominus = \frac{-\Delta_r G_{m,1}^\ominus}{RT} = \frac{zFE^\ominus}{RT} = \frac{2 \times 96485 \times 0.535}{8.3145 \times 298.15} = 41.65$$



$$K_1^\ominus = 1.226 \times 10^{18}$$

(2) 因电池的电动势与电池反应的写法无关,故

$$E^\ominus = 0.535 \text{ V}$$

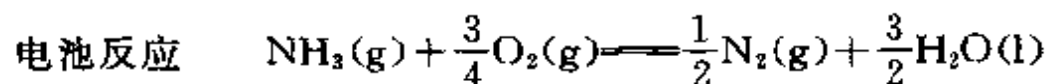
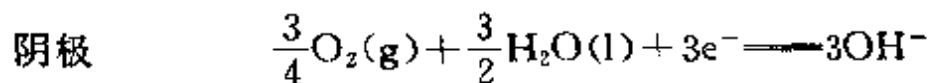
但此电池反应的电子转移数为  $z=1$ , 所以

$$\begin{aligned} \Delta_r G_{m,2}^\ominus &= -zFE^\ominus = -(1 \times 96485 \times 0.535) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -51.62 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\ln K_2^\ominus = \frac{-\Delta_r G_{m,2}^\ominus}{RT} = \frac{zFE^\ominus}{RT} = \frac{1 \times 96485 \times 0.535}{8.3145 \times 298.15} = 20.82$$

$$K_2^\ominus = 1.102 \times 10^9$$

【7.23】 氨可作为燃料电池的燃料,其电极反应及电池反应分别为



试利用物质的标准摩尔生成吉布斯函数,计算该电池在  $25^\circ\text{C}$  时的标准电动势。

解 查表得各物质的标准摩尔生成吉布斯函数  $\Delta_f G_m^\ominus$  ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) 分别为:  $\text{N}_2(\text{g})$ , 0;  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ ,  $-237.129$ ;  $\text{NH}_3(\text{g})$ ,  $-16.45$ ;  $\text{O}_2(\text{g})$ , 0; 所以,此电池反应的标准摩尔反应吉布斯函数变为

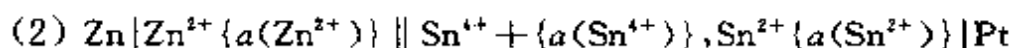
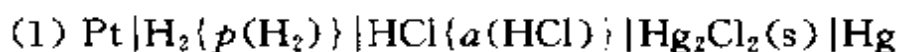
$$\begin{aligned} \Delta_r G_m^\ominus &= \left[ \frac{3}{2} \times (-237.129) - (-16.45) \right] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -339.2435 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

电池反应的电子转移数  $z=3$ , 所以电池的标准电动势为

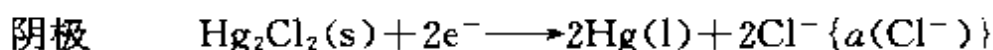
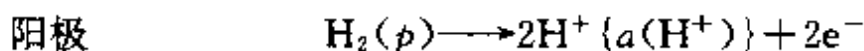
$$E^\ominus = -\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{zF} = \frac{339243.5}{3 \times 96485} \text{ V} = 1.172 \text{ V}$$

【7.24】 写出下列各电池的电池反应,并写出以活度表示的

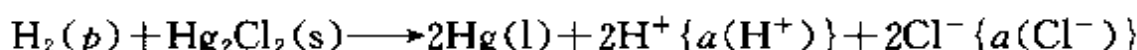
电动势公式。



解 (1) 电极反应为



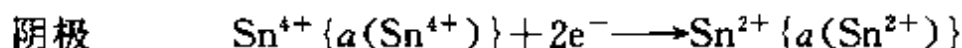
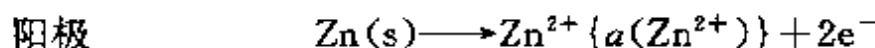
电池反应



将氢气视为理想气体, 则电池电动势为

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a^2(\text{H}^+)a^2(\text{Cl}^-)}{p(\text{H}_2)/p^\ominus} = E^\ominus - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a^2(\text{HCl})}{p(\text{H}_2)/p^\ominus}$$

(2) 电极反应为



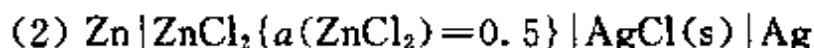
电池反应



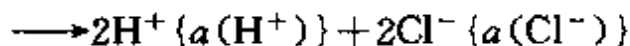
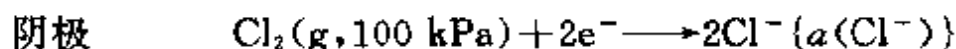
则电池电动势为

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a(\text{Sn}^{2+})a(\text{Zn}^{2+})}{a(\text{Sn}^{4+})}$$

**【7.25】** 写出下列各电池的电池反应, 应用表 7.7.1 (原教材) 的数据计算 25 °C 时各电池的电动势及各电池反应的摩尔吉布斯函数变, 并指明各电池反应能否自发进行。



解 (1) 电极反应为



将氢气与氯气视为理想气体,则电池电动势为

$$\begin{aligned} E &= E^{\ominus} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a^2(\text{H}^+)a^2(\text{Cl}^-)}{[p(\text{H}_2)/p^{\ominus}][p(\text{Cl}_2)/p^{\ominus}]} \\ &= E^{\ominus} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a^2(\text{HCl})}{[p(\text{H}_2)/p^{\ominus}][p(\text{Cl}_2)/p^{\ominus}]} \end{aligned}$$

将题给数据代入上式,得

$$E = E^{\ominus}$$

查表得  $E^{\ominus}[\text{Cl}^-|\text{Cl}_2(\text{g})|\text{Pt}] = 1.3580 \text{ V}$ ,  $E^{\ominus}[\text{H}^+|\text{H}_2(\text{g})|\text{Pt}] = 0.000 \text{ V}$ , 所以

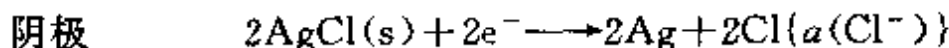
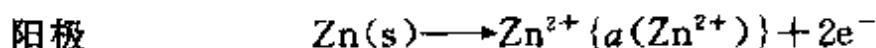
$$\begin{aligned} E &= E^{\ominus} = E^{\ominus}[\text{Cl}^-|\text{Cl}_2(\text{g})|\text{Pt}] - E^{\ominus}[\text{H}^+|\text{H}_2(\text{g})|\text{Pt}] \\ &= 1.3580 \text{ V} \end{aligned}$$

电池反应的电子转移数  $z=2$ , 所以

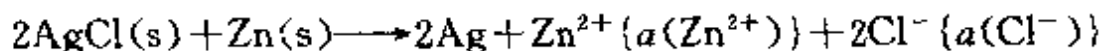
$$\begin{aligned} \Delta_r G_m &= -zFE = -(2 \times 96485 \times 1.3580) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -262.05 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$\Delta_r G_m < 0$ , 电池反应能自发进行。

(2) 电极反应为



电池反应



$$E = E^{\ominus} - \frac{RT}{2F} \ln[a(\text{Zn}^{2+})a^2(\text{Cl}^-)] = E^{\ominus} - \frac{RT}{2F} \ln a(\text{ZnCl}_2)$$

查表得  $E^{\ominus}[\text{Cl}^-|(\text{AgCl}(\text{s})|\text{Ag})] = 0.2221 \text{ V}$ ,  $E^{\ominus}(\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}) = -0.7630 \text{ V}$ , 所以

$$\begin{aligned} E &= E^{\ominus}[\text{Cl}^-|\text{AgCl}(\text{s})|\text{Ag}] - E^{\ominus}(\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}) - \frac{RT}{2F} \ln a(\text{ZnCl}_2) \\ &= \left[ 0.2221 - (-0.7630) - \frac{8.3145 \times 298.15}{2 \times 96485} \times \ln 0.5 \right] \text{ V} \\ &= 0.9940 \text{ V} \end{aligned}$$

电池反应的电子转移数  $z=2$ , 所以

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m &= -zFE = -(2 \times 96485 \times 0.9940) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -191.81 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$\Delta_r G_m < 0$ , 电池反应能自发进行。

**【7.26】** 写出下列各电池的电池反应。应用表 7.7.1 (原教材) 的数据计算 25 °C 时各电池的电动势、各电池反应的摩尔吉布斯函数变及标准平衡常数, 并指明各电池反应能否自发进行。

(1)  $\text{Cd} | \text{Cd}^{2+} \{a(\text{Cd}^{2+}) = 0.01\} || \text{Cl}^- \{a(\text{Cl}^-) = 0.5\} | \text{Cl}_2(\text{g}, 100 \text{ kPa}) | \text{Pt}$

(2)  $\text{Pb} | \text{Pb}^{2+} \{a(\text{Pb}^{2+}) = 1\} || \text{Ag}^+ \{a(\text{Ag}^+) = 1\} | \text{Ag}$

(3)  $\text{Zn} | \text{Zn}^{2+} \{a(\text{Zn}^{2+}) = 0.0004\} || \text{Cd}^{2+} \{a(\text{Cd}^{2+}) = 0.2\} | \text{Cd}$

**解** (1) 电极反应为

阳极  $\text{Cd}(\text{s}) \longrightarrow \text{Cd}^{2+} \{a(\text{Cd}^{2+}) = 0.01\} + 2\text{e}^-$

阴极  $\text{Cl}_2(\text{g}, 100 \text{ kPa}) + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{Cl}^- \{a(\text{Cl}^-) = 0.5\}$

电池反应  $\text{Cl}_2(\text{g}, 100 \text{ kPa}) + \text{Cd}(\text{s})$

$\longrightarrow \text{Cd}^{2+} \{a(\text{Cd}^{2+}) = 0.01\} + 2\text{Cl}^- \{a(\text{Cl}^-) = 0.5\}$

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{2F} \ln [a(\text{Cd}^{2+}) a^2(\text{Cl}^-)]$$

查表得  $E^\ominus [\text{Cl}^- | \text{Cl}_2(\text{g}) | \text{Pt}] = 1.3580 \text{ V}$ ,  $E^\ominus (\text{Cd}^{2+} | \text{Cd}) = -0.4028 \text{ V}$ , 则

$$\begin{aligned}E^\ominus &= E^\ominus [\text{Cl}^- | \text{Cl}_2(\text{g}) | \text{Pt}] - E^\ominus (\text{Cd}^{2+} | \text{Cd}) \\ &= [1.3580 - (-0.4028)] \text{ V} = 1.7608 \text{ V}\end{aligned}$$

所以

$$E = \left[ 1.7608 - \frac{8.3145 \times 298.15}{2 \times 96485} \times \ln(0.01 \times 0.5^2) \right] \text{ V} = 1.838 \text{ V}$$

电池反应的电子转移数  $z=2$ , 所以

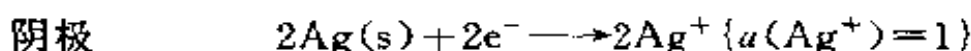
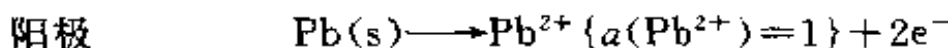
$$\begin{aligned}\Delta_r G_m &= -zFE = -(2 \times 96485 \times 1.838) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -354.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$\Delta_r G_m < 0$ , 电池反应能自发进行。

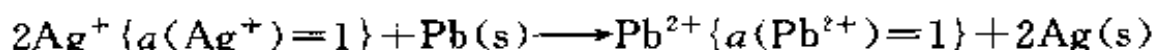
$$\text{又 } \ln K^{\ominus} = \frac{zFE^{\ominus}}{RT} = \frac{2 \times 96485 \times 1.7608}{8.3145 \times 298.15} = 137.07$$

$$K^{\ominus} = 3.38 \times 10^{59}$$

(2) 电极反应为



电池反应



$$E = E^{\ominus} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a(\text{Pb}^{2+})}{a^2(\text{Ag}^{+})}$$

查表得  $E^{\ominus}(\text{Ag}^{+}|\text{Ag}) = 0.7994 \text{ V}$ ,  $E^{\ominus}(\text{Pb}^{2+}|\text{Pb}) = -0.1265 \text{ V}$ , 则

$$\begin{aligned} E^{\ominus} &= E^{\ominus}(\text{Ag}^{+}|\text{Ag}) - E^{\ominus}(\text{Pb}^{2+}|\text{Pb}) \\ &= [0.7994 - (-0.1265)] \text{ V} = 0.9259 \text{ V} \end{aligned}$$

所以

$$E = \left( 0.9259 - \frac{8.3145 \times 298.15}{2 \times 96485} \times \ln \frac{1}{1} \right) \text{ V} = 0.9259 \text{ V}$$

电池反应的电子转移数  $z=2$ , 所以

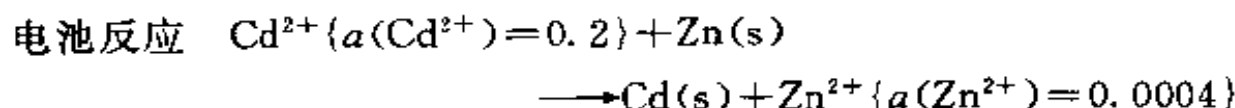
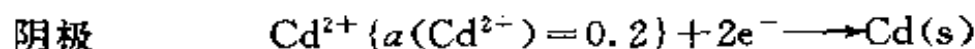
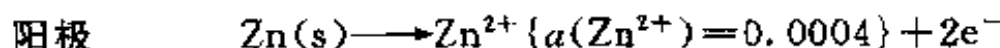
$$\begin{aligned} \Delta_r G_m &= -zFE = -(2 \times 96485 \times 0.9259) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -178.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$\Delta_r G_m < 0$ , 电池反应能自发进行。

$$\text{又 } \ln K^{\ominus} = \frac{zFE^{\ominus}}{RT} = \frac{2 \times 96485 \times 0.9259}{8.3145 \times 298.15} = 72.08$$

$$K^{\ominus} = 2.01 \times 10^{31}$$

(3) 电极反应为



$$E = E^{\ominus} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a(\text{Zn}^{2+})}{a(\text{Cd}^{2+})}$$

查表得  $E^{\ominus}(\text{Cd}^{2+}|\text{Cd}) = -0.4028 \text{ V}$ ,  $E^{\ominus}(\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}) = -0.7630 \text{ V}$ , 则

$$\begin{aligned} E^{\ominus} &= E^{\ominus}(\text{Cd}^{2+}|\text{Cd}) - E^{\ominus}(\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}) \\ &= [-0.4028 - (-0.7630)] \text{ V} = 0.3602 \text{ V} \end{aligned}$$

所以

$$E = \left( 0.3602 - \frac{8.3145 \times 298.15}{2 \times 96485} \times \ln \frac{0.0004}{0.2} \right) \text{ V} = 0.4400 \text{ V}$$

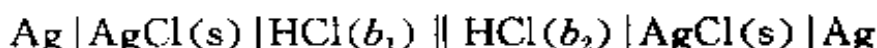
电池反应的电子转移数  $z=2$ , 所以

$$\begin{aligned} \Delta_r G_m &= -zFE = -(2 \times 96485 \times 0.4400) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -84.91 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

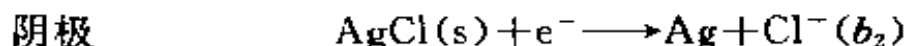
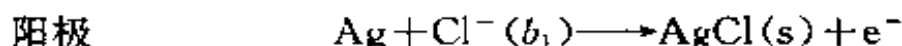
$\Delta_r G_m < 0$ , 电池反应能自发进行。

$$\begin{aligned} \text{又 } \ln K^{\ominus} &= \frac{zFE^{\ominus}}{RT} = \frac{2 \times 96485 \times 0.3602}{8.3145 \times 298.15} = 28.04 \\ K^{\ominus} &= 1.51 \times 10^{12} \end{aligned}$$

**【7.27】** 写出下列电池的电池反应和电动势的计算式。



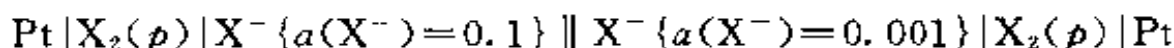
解 此电池为浓差电池, 其电极反应为



电子转移数为  $z=1$ , 故电动势为

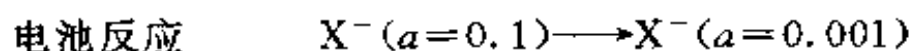
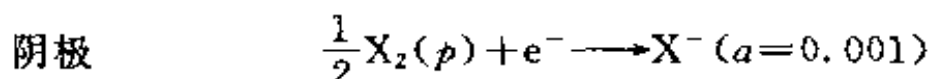
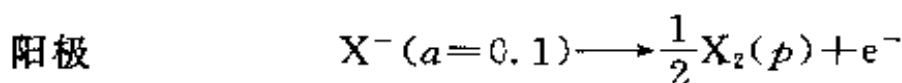
$$E = -\frac{RT}{F} \ln \frac{a_2(\text{Cl}^-)}{a_1(\text{Cl}^-)}$$

**【7.28】** 写出下列电池的电池反应。计算  $25^\circ\text{C}$  时的电动势, 并指明反应能否自发进行。



(X 表示卤素)

解 此电池为浓差电池,其电极反应为

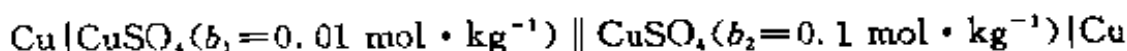


电子转移数为  $z=1$ ,故电动势为

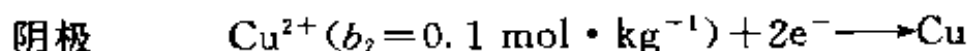
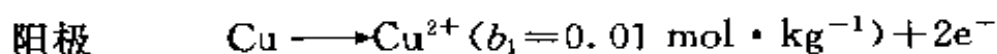
$$E = - \left( \frac{8.3145 \times 298.15}{96485} \times \ln \frac{0.001}{0.1} \right) \text{ V} = 0.1183 \text{ V}$$

$E > 0$ ,反应能自发进行。

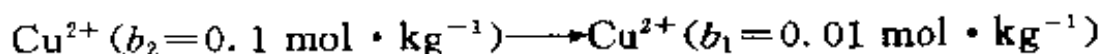
【7.29】 应用表 7.4.1(原教材)的数据计算下列电池在 25 °C 时的电动势。



解 此电池为浓差电池,其电极反应为



电池反应



电子转移数为  $z=2$ ,故电动势为

$$E = - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_1(\text{Cu}^{2+})}{a_2(\text{Cu}^{2+})}$$

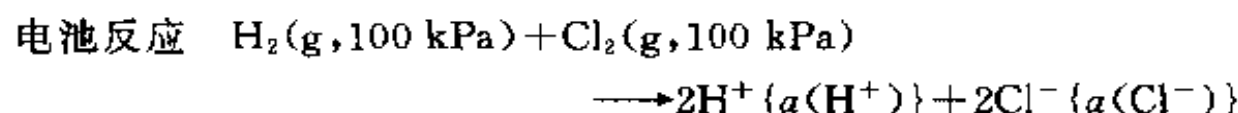
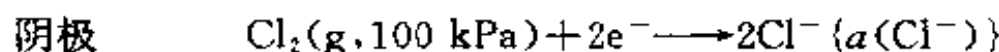
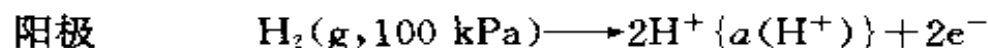
查表得,当  $\text{CuSO}_4$  的浓度为  $b_1=0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  时,  $\gamma_{\pm,1}=0.41$ ; 当  $\text{CuSO}_4$  的浓度为  $b_2=0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  时,  $\gamma_{\pm,2}=0.16$ 。所以

$$\begin{aligned} E &= - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_1(\text{Cu}^{2+})}{a_2(\text{Cu}^{2+})} = - \frac{RT}{2F} \ln \frac{\gamma_{\pm,1} b_1(\text{Cu}^{2+})/b^\ominus}{\gamma_{\pm,2} b_2(\text{Cu}^{2+})/b^\ominus} \\ &= - \left( \frac{8.3145 \times 298.15}{2 \times 96485} \times \ln \frac{0.41 \times 0.01}{0.16 \times 0.1} \right) \text{ V} \\ &= 0.01749 \text{ V} \end{aligned}$$

【7.30】 电池  $\text{Pt} | \text{H}_2(\text{g}, 100 \text{ kPa}) | \text{HCl}(b=0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}) | \text{Cl}_2(\text{g}, 100 \text{ kPa}) | \text{Pt}$  在 25 °C 时电动势为 1.4881 V,试计算 HCl 溶

液中 HCl 的平均离子活度因子。

解 电极反应为



将氢气与氯气视为理想气体, 则电池电动势为

$$\begin{aligned} E &= E^\ominus - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a^2(\text{H}^+)a^2(\text{Cl}^-)}{[p(\text{H}_2)/p^\ominus][p(\text{Cl}_2)/p^\ominus]} \\ &= E^\ominus - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a^2(\text{HCl})}{[p(\text{H}_2)/p^\ominus][p(\text{Cl}_2)/p^\ominus]} \end{aligned}$$

因  $p(\text{H}_2) = p(\text{Cl}_2) = p^\ominus$ , 则上式变为

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{F} \ln a(\text{HCl})$$

而  $a(\text{HCl}) = a_{\pm}^2 = (\gamma_{\pm} b_{\pm} / b^\ominus)^2 = (\gamma_{\pm} b / b^\ominus)^2$

$$\begin{aligned} E^\ominus &= E^\ominus [\text{Cl}^- | \text{Cl}_2(\text{g}) | \text{Pt}] - E^\ominus [\text{H}^+ | \text{H}_2(\text{g}) | \text{Pt}] \\ &= E^\ominus [\text{Cl}^- | \text{Cl}_2(\text{g}) | \text{Pt}] \end{aligned}$$

故  $E = E^\ominus [\text{Cl}^- | \text{Cl}_2(\text{g}) | \text{Pt}] - \frac{2RT}{F} \ln \frac{\gamma_{\pm} b}{b^\ominus}$

即  $\ln \gamma_{\pm} = \frac{F \{E^\ominus [\text{Cl}^- | \text{Cl}_2(\text{g}) | \text{Pt}] - E\}}{2RT} - \ln \frac{b}{b^\ominus}$

查表得  $E^\ominus [\text{Cl}^- | \text{Cl}_2(\text{g}) | \text{Pt}] = 1.3580 \text{ V}$ , 所以

$$\begin{aligned} \ln \gamma_{\pm} &= \frac{96485 \times (1.3580 - 1.4881)}{2 \times 8.3145 \times 298.15} - \ln \frac{0.1}{1} = -0.2293 \\ \gamma_{\pm} &= 0.795 \end{aligned}$$

### 【7.31】 浓差电池



其中  $b_1 = 0.2 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,  $\gamma_{\pm,1} = 0.1$ ;  $b_2 = 0.02 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,  $\gamma_{\pm,2} = 0.32$ 。已知在两液体接界处  $\text{Cd}^{2+}$  离子的迁移数的平均值为  $t(\text{Cd}^{2+})$

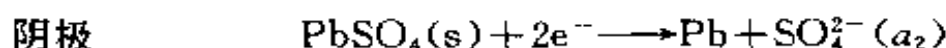
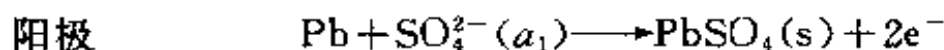


$=0.37$ 。

(1) 写出电池反应；

(2) 计算 25 °C 时液体接界电势  $E(\text{液界})$  及电池电动势  $E$ 。

解 (1) 电极反应为



(2) 在电解质相同但浓度不同的两溶液的接界处会形成液体接界电势  $E(\text{液界})$ ，其计算公式为

$$E(\text{液面}) = \left( \frac{t_+}{z_+} - \frac{t_-}{|z_-|} \right) \frac{RT}{F} \ln \frac{a_1}{a_2}$$

由题给数据得

$$t_+ = t(\text{Cd}^{2+}) = 0.37, \quad t_- = t(\text{SO}_4^{2-}) = 0.63, \quad z_+ = |z_-| = 2$$

$$a_1 = \frac{\gamma_{\pm,1} b_1}{b^\ominus} = 0.1 \times 0.2 = 0.02,$$

$$a_2 = \frac{\gamma_{\pm,2} b_2}{b^\ominus} = 0.32 \times 0.02 = 0.0064$$

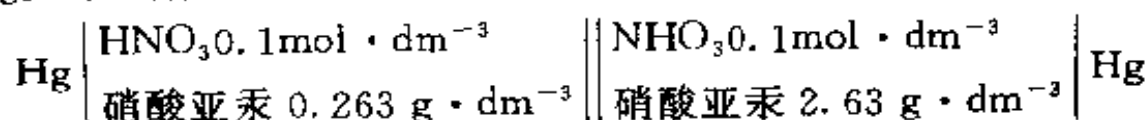
所以

$$\begin{aligned} E(\text{液界}) &= \left[ \left( \frac{0.37}{2} - \frac{0.63}{2} \right) \times \frac{8.3145 \times 298.15}{96485} \times \ln \frac{0.02}{0.0064} \right] \text{V} \\ &= -0.003806 \text{ V} \end{aligned}$$

因为有液体接界电势存在，故此浓差电池的电动势为

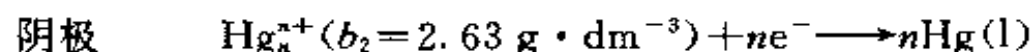
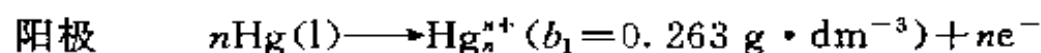
$$\begin{aligned} E &= \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_1}{a_2} + E(\text{液界}) \\ &= \left( \frac{8.3145 \times 298.15}{2 \times 96485} \times \ln \frac{0.02}{0.0064} - 0.003806 \right) \text{V} \\ &= 0.01083 \text{ V} \end{aligned}$$

**【7.32】** 为了确定亚汞离子在水溶液中是以  $\text{Hg}^+$  还是以  $\text{Hg}_2^{2+}$  形式存在，设计了如下电池：

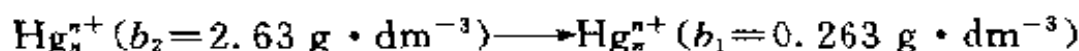


测得在 18 °C 时的  $E=29 \text{ mV}$ , 求亚汞离子的形式。

解 此电池为浓差电池, 设亚汞离子的形式为  $\text{Hg}_x^{n+}$ , 则其电极反应为



电池反应



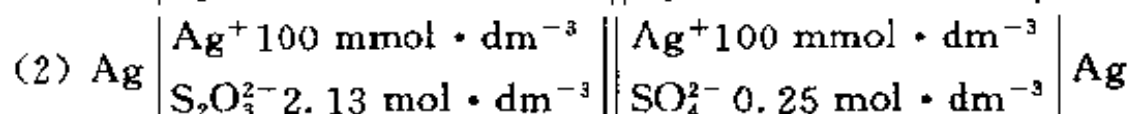
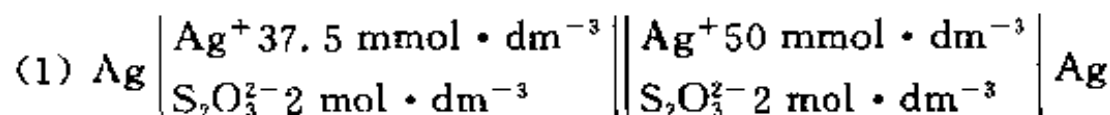
因为是稀溶液, 设硝酸亚汞的平均活度因子均为 1, 则

$$E = -\frac{RT}{zF} \ln \frac{b_1}{b_2}$$

$$n = z = \frac{RT}{EF} \ln \frac{b_2}{b_1} = \frac{8.3145 \times 291.15}{0.029 \times 96485} \times \ln \frac{2.63}{0.263} = 1.99 \approx 2$$

所以, 溶液中存在的是  $\text{Hg}_2^{2+}$  离子。

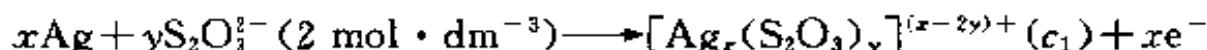
【7.33】  $\text{Ag}^+$  与  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  生成配离子, 其通式可表示为  $[\text{Ag}_x(\text{S}_2\text{O}_3)_y]^{(x-2y)+}$ , 其中  $x, y$  为正整数。为了研究在约  $2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的硫代硫酸盐溶液中配离子的形式, 在 16 °C 时对如下两电池测得  $E_1=7.8 \text{ mV}$ ,  $E_2=10.3 \text{ mV}$ 。



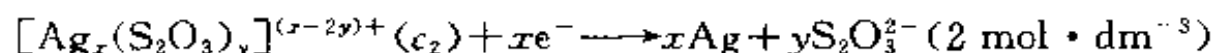
求配离子的形式, 设溶液中主要形成一种配离子。

解 题给电池 (1) 为浓差电池, 设配离子的形式为  $[\text{Ag}_x(\text{S}_2\text{O}_3)_y]^{(x-2y)+}$ , 则其电极反应为

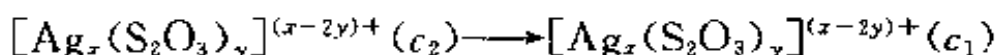
阳极



阴极



电池反应



设配离子平均活度因子为1, 则电池(1)的电动势为

$$E_1 = -\frac{RT}{xF} \ln \frac{c_1}{c_2}$$

因  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  的浓度远大于  $\text{Ag}^+$  的浓度, 故  $\text{Ag}^+$  几乎都生成了配离子, 即

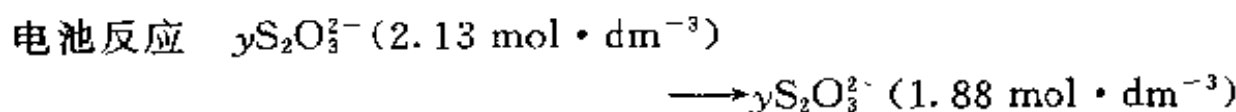
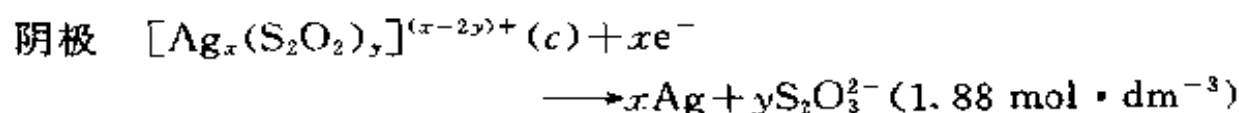
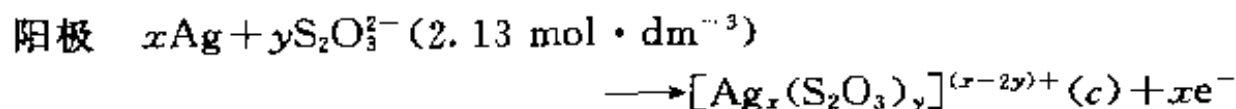
$$c_1 \approx \frac{37.5 \times 10^{-3}}{x} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}, \quad c_2 \approx \frac{50 \times 10^{-3}}{x} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

则 
$$E_1 = -\frac{RT}{xF} \ln \frac{37.5}{50}$$

所以 
$$x = -\frac{RT}{E_1 F} \ln \frac{37.5}{50}$$

$$= \frac{8.3145 \times 289.15}{7.8 \times 10^{-3} \times 96485} \times \ln \frac{37.5}{50} = 0.92 \approx 1$$

题给电池(2)也为浓差电池, 但阳极  $\text{Ag}^+$  的浓度与阴极  $\text{Ag}^+$  的浓度相等, 且远小于  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  的浓度, 因此两极的配离子浓度也应相等。所以其电极反应为



电池(2)的电动势为

$$E_2 = -\frac{RT}{xF} \ln \left( \frac{1.88}{2.13} \right)^y = -\frac{yRT}{F} \ln \frac{1.88}{2.13}$$

所以 
$$y = -\frac{E_2 F}{RT \ln(1.88/2.13)}$$

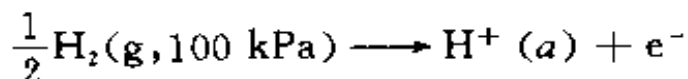
$$= \frac{10.3 \times 10^{-3} \times 96485}{8.3145 \times 289.15 \times \ln(1.88/2.13)}$$

$$= 3.31 \approx 3$$

配离子的形式为  $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{3-}$ 。

**【7.34】** 电池  $\text{Pt} | \text{H}_2(\text{g}, 100 \text{ kPa}) | \text{待测 pH 的溶液} || 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ KCl} | \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) | \text{Hg}$  在  $25^\circ\text{C}$  时测得电池电动势  $E = 0.664 \text{ V}$ , 试计算待测溶液的 pH。

**解** 对于题给电池的阳极, 其电极反应为



其电极电势为

$$E(\text{阳}) = E^\ominus[\text{H}^+ | \text{H}_2(\text{g}) | \text{Pt}] + \frac{RT}{F} \ln a(\text{H}^+) = -0.05916 \text{ pH}$$

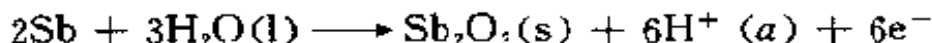
而阴极是摩尔甘汞电极, 其在  $25^\circ\text{C}$  时的电极电势为  $E(\text{阴}) = 0.2799 \text{ V}$ , 故电池电动势为

$$E = E(\text{阴}) - E(\text{阳}) = 0.2799 + 0.05916 \text{ pH}$$

$$\text{所以 } \text{pH} = \frac{E - 0.2799}{0.05916} = \frac{0.664 - 0.2799}{0.05916} = 6.49$$

**【7.35】** 电池  $\text{Sb} | \text{Sb}_2\text{O}_3(\text{s}) | \text{某溶液} || \text{饱和 KCl} | \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) | \text{Hg}$  在  $25^\circ\text{C}$ , 当某溶液为  $\text{pH} = 3.98$  的缓冲溶液时, 测得电池的电动势  $E_1 = 0.228 \text{ V}$ ; 当某溶液换成待测 pH 的溶液时, 测得电池的电动势  $E_2 = 0.3451 \text{ V}$ 。试计算待测溶液的 pH。

**解** 题给电池的阳极反应为



其电极电势为

$$E(\text{阳}) = E^\ominus[\text{H}^+ | \text{Sb}_2\text{O}_3(\text{s}) | \text{Sb}] + \frac{RT}{F} \ln a(\text{H}^+)$$

$$= E^\ominus[\text{H}^+ | \text{Sb}_2\text{O}_3(\text{s}) | \text{Sb}] - 0.05916 \text{ pH}$$

而阴极是饱和甘汞电极, 其在  $25^\circ\text{C}$  时的电极电势为确定值, 故电池电动势为

$$E = E(\text{阴}) - E(\text{阳})$$

$$= E(\text{阴}) - E^\ominus[\text{H}^+ | \text{Sb}_2\text{O}_3(\text{s}) | \text{Sb}] + 0.05916 \text{ pH}$$

若某溶液为缓冲溶液时, 其电动势为

$$E_1 = E(\text{阴}) - E^\ominus[\text{H}^+ | \text{Sb}_2\text{O}_3(\text{s}) | \text{Sb}] + 0.05916 \text{ pH}_1 \quad (1)$$

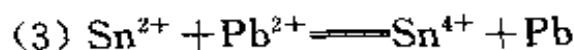
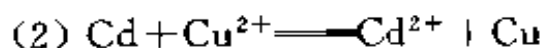
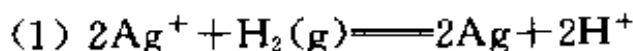
若某溶液为待测溶液时,其电动势为

$$E_2 = E(\text{阴}) - E^\ominus[\text{H}^+ | \text{Sb}_2\text{O}_3(\text{s}) | \text{Sb}] + 0.05916 \text{ pH}_2 \quad (2)$$

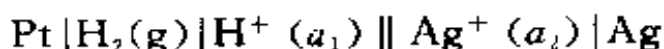
式②减式①,得

$$\text{pH}_2 = \text{pH}_1 + \frac{E_2 - E_1}{0.05916} = 3.98 + \frac{0.3451 - 0.228}{0.05916} = 5.96$$

【7.36】 将下列反应设计成原电池,并应用表7.7.1(原教材)的数据计算 25 °C 时电池反应的  $\Delta_r G_m^\ominus$  及  $K^\ominus$ 。



解 (1) 设计原电池如下



查表得  $E^\ominus(\text{Ag}^+ | \text{Ag}) = 0.7994 \text{ V}$ ,  $E^\ominus[\text{H}^+ | \text{H}_2(\text{g}) | \text{Pt}] = 0.000 \text{ V}$ , 则

$$E^\ominus = E^\ominus(\text{Ag}^+ | \text{Ag}) - E^\ominus[\text{H}^+ | \text{H}_2(\text{g}) | \text{Pt}] = 0.7994 \text{ V}$$

由于此电池反应的电子转移数为  $z=2$ , 故

$$\begin{aligned} \Delta_r G_m^\ominus &= -zFE^\ominus = -(2 \times 96485 \times 0.7994) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -154.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\ln K^\ominus = \frac{-\Delta_r G_m^\ominus}{RT} = \frac{zFE^\ominus}{RT} = \frac{2 \times 96485 \times 0.7994}{8.3145 \times 298.15} = 62.23$$

$$K^\ominus = 1.06 \times 10^{27}$$

(2) 设计原电池如下



查表得  $E^\ominus(\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}) = 0.3400 \text{ V}$ ,  $E^\ominus(\text{Cd}^{2+} | \text{Cd}) = -0.4028 \text{ V}$ , 则

$$\begin{aligned} E^\ominus &= E^\ominus(\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}) - E^\ominus(\text{Cd}^{2+} | \text{Cd}) \\ &= [0.3400 - (-0.4028)] \text{ V} = 0.7428 \text{ V} \end{aligned}$$

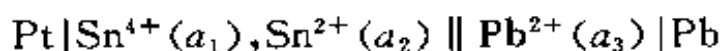
由于此电池反应的电子转移数为  $z=2$ , 故

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m^\ominus &= -zFE^\ominus = -(2 \times 96485 \times 0.7428) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -143.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\ln K^\ominus = \frac{-\Delta_r G_m^\ominus}{RT} = \frac{zFE^\ominus}{RT} = \frac{2 \times 96485 \times 0.7428}{8.3145 \times 298.15} = 57.83$$

$$K^\ominus = 1.30 \times 10^{25}$$

(3) 设计原电池如下



查表得  $E^\ominus(\text{Pb}^{2+} | \text{Pb}) = -0.1265 \text{ V}$ ,  $E^\ominus[\text{Sn}^{4+} | \text{Sn}^{2+} | \text{Pt}] = 0.15 \text{ V}$ , 则

$$\begin{aligned}E^\ominus &= E^\ominus(\text{Pb}^{2+} | \text{Pb}) - E^\ominus(\text{Sn}^{4+} | \text{Sn}^{2+} | \text{Pt}) \\ &= (-0.1265 - 0.15) \text{ V} = -0.2765 \text{ V}\end{aligned}$$

由于此电池反应的电子转移数为  $z=2$ , 故

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m^\ominus &= -zFE^\ominus = [-2 \times 96485 \times (-0.2765)] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 53.36 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

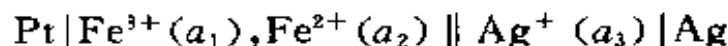
$$\ln K^\ominus = \frac{-\Delta_r G_m^\ominus}{RT} = \frac{zFE^\ominus}{RT} = \frac{2 \times 96485 \times (-0.2765)}{8.3145 \times 298.15} = -21.52$$

$$K^\ominus = 4.51 \times 10^{-10}$$

**【7.37】** (1) 应用表 7.7.1 (原教材) 的数据计算反应  $\text{Fe}^{2+} + \text{Ag}^+ \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{Ag}$  在  $25^\circ\text{C}$  时的平衡常数  $K^\ominus$ 。

(2) 将适量的银粉加到浓度为  $0.05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  溶液中, 计算平衡时  $\text{Ag}^+$  的浓度 (假设各离子的活度因子均等于 1)。

**解** (1) 对于题给反应, 设计如下原电池



查表得  $E^\ominus(\text{Ag}^+ | \text{Ag}) = 0.7994 \text{ V}$ ,  $E^\ominus(\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+} | \text{Pt}) = 0.770 \text{ V}$ , 则

$$E^\ominus = E^\ominus(\text{Ag}^+ | \text{Ag}) - E^\ominus(\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+} | \text{Pt})$$

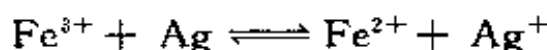
$$= (0.7994 - 0.770) \text{ V} = 0.0294 \text{ V}$$

由于此电池反应的电子转移数为  $z=1$ , 故

$$\ln K^\ominus = \frac{zFE^\ominus}{RT} = \frac{2 \times 96485 \times 0.0294}{8.3145 \times 298.15} = 1.1443$$

$$K^\ominus = 3.140$$

(2) 将银粉加到浓度为  $0.05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  溶液中, 会发生如下反应



$$\text{初始时/mol} \cdot \text{dm}^{-3} \quad 0.05 \quad 0 \quad 0$$

$$\text{平衡时/mol} \cdot \text{dm}^{-3} \quad 0.05 - c \quad c \quad c$$

$$K_1^\ominus = \frac{(c/c^\ominus)(c/c^\ominus)}{(0.05 - c)/c^\ominus} = \frac{c^2}{(0.05 - c)c^\ominus}$$

$$\text{而} \quad K_1^\ominus = 1/K^\ominus$$

$$\text{所以} \quad \frac{1}{K^\ominus} = \frac{(c/c^\ominus)(c/c^\ominus)}{(0.05 - c)/c^\ominus} = \frac{c^2}{(0.05 - c)c^\ominus}$$

$$\text{即} \quad K^\ominus c^2 + c^\ominus c - 0.05c^\ominus = 0$$

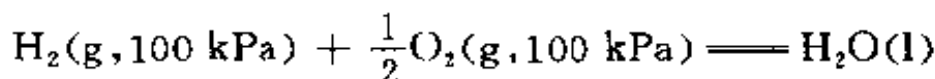
$$3.140c^2 + c - 0.05 = 0$$

解上述一元二次方程并舍去不合理的根, 得

$$c = \left( \frac{-1 + \sqrt{1^2 + 4 \times 3.140 \times 0.05}}{2 \times 3.140} \right) \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$= 0.04394 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

**【7.38】** (1) 试利用水的标准摩尔生成吉布斯函数值计算在  $25^\circ\text{C}$  于氢-氧燃料电池中进行下列反应时电池的电动势。



(2) 应用表 7.7.1(原教材)的数据计算上述电池的电动势。

(3) 已知  $\Delta_f H_m^\ominus \{\text{H}_2\text{O}(\text{l})\} = -285.83 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 计算  $25^\circ\text{C}$  时上述电池电动势的温度系数。

**解** (1) 查表得水的标准摩尔生成吉布斯函数为

$$\Delta_f G_m^\ominus \{H_2O(l)\} = -237.129 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

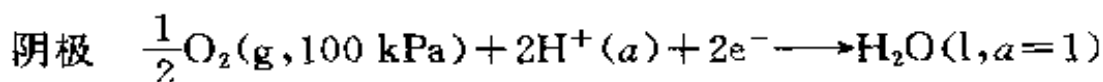
而题给电池反应正是在标准状态下进行的水的生成反应,故反应的标准摩尔反应吉布斯函数

$$\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_f G_m^\ominus \{H_2O(l)\} = -237.129 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

因各物质均处于标准态,电池反应的电子转移数  $z=2$ ,所以

$$E = E^\ominus = \frac{-\Delta_r G_m^\ominus}{zF} = \left( \frac{237.129 \times 10^3}{2 \times 96485} \right) \text{ V} = 1.229 \text{ V}$$

(2) 电池的电极反应为



查表得  $E^\ominus [H_2O, H^+ | O_2(g) | Pt] = 1.229 \text{ V}$ ,  $E^\ominus [H^+ | H_2(g) | Pt] = 0.000 \text{ V}$ , 所以

$$\begin{aligned} E = E^\ominus &= E^\ominus [H_2O, H^+ | O_2(g) | Pt] - E^\ominus [H^+ | H_2(g) | Pt] \\ &= 1.229 \text{ V} \end{aligned}$$

(3) 由热力学原理可知

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

则题给电池反应的标准摩尔反应熵为

$$\Delta_r S_m^\ominus = \frac{\Delta_r H_m^\ominus - \Delta_r G_m^\ominus}{T}$$

其中  $\Delta_r H_m^\ominus = \Delta_f H_m^\ominus \{H_2O(l)\} = -285.83 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

又  $\Delta_r S_m^\ominus = zF(\partial E^\ominus / \partial T)_p$

$$\begin{aligned} \text{所以 } \left( \frac{\partial E^\ominus}{\partial T} \right)_p &= \frac{\Delta_r H_m^\ominus - \Delta_r G_m^\ominus}{zFT} \\ &= \left[ \frac{-285.83 \times 10^3 - (-237.129 \times 10^3)}{2 \times 96485 \times 298.15} \right] \text{ V} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= -8.46 \times 10^{-4} \text{ V} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

**【7.39】** 已知 25 °C 时  $E^\ominus (Fe^{3+} | Fe) = -0.036 \text{ V}$ ,  $E^\ominus (Fe^{3+} | Fe^{2+}) = 0.770 \text{ V}$ 。试计算 25 °C 时电极  $Fe^{2+} | Fe$  的标准电极电势



$E^{\ominus}(\text{Fe}^{2+}|\text{Fe})$ 。

解 电极  $\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}$  的电极反应为



则  $\Delta_r G_{\text{m},1}^{\ominus} = -3FE^{\ominus}(\text{Fe}^{3+}|\text{Fe})$

电极  $\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}$  的电极反应为



则  $\Delta_r G_{\text{m},2}^{\ominus} = -FE^{\ominus}(\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+})$

电极  $\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}$  的电极反应为



则  $\Delta_r G_{\text{m},3}^{\ominus} = -2FE^{\ominus}(\text{Fe}^{2+}|\text{Fe})$

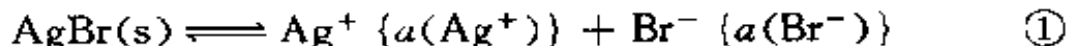
因反应  $(3) = (1) - (2)$ , 则

$$\begin{aligned} \Delta_r G_{\text{m},3}^{\ominus} &= \Delta_r G_{\text{m},1}^{\ominus} - \Delta_r G_{\text{m},2}^{\ominus} \\ -2FE^{\ominus}(\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}) &= -3FE^{\ominus}(\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}) - [-FE^{\ominus}(\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+})] \end{aligned}$$

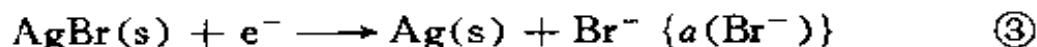
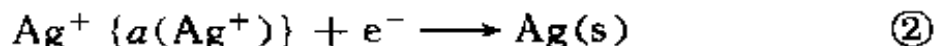
$$\begin{aligned} \text{故 } E^{\ominus}(\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}) &= \frac{3}{2}E^{\ominus}(\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}) - \frac{1}{2}E^{\ominus}(\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}) \\ &= \left[ \frac{3}{2} \times (-0.036) - \frac{1}{2} \times 0.770 \right] \text{ V} \\ &= -0.439 \text{ V} \end{aligned}$$

**【7.40】** 已知 25 °C 时  $\text{AgBr}$  的溶度积  $K_{\text{sp}} = 4.88 \times 10^{-13}$ ,  $E^{\ominus}(\text{Ag}^{+}|\text{Ag}) = 0.7994 \text{ V}$ ,  $E^{\ominus}(\text{Br}_2(\text{l})|\text{Br}^{-}) = 1.065 \text{ V}$ 。试计算 25 °C 时 (1) 银-溴化银电极的标准电极电势  $E^{\ominus}\{\text{AgBr}(\text{s})|\text{Ag}\}$ ; (2)  $\text{AgBr}(\text{s})$  的标准生成吉布斯函数。

解 (1) 已知  $\text{AgBr}$  的沉淀溶解平衡如下



考虑下列两个电极反应



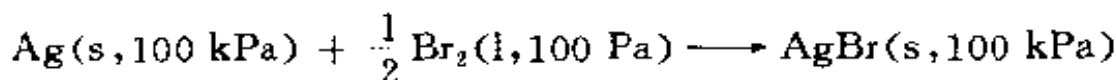
因反应  $(3) = (1) + (2)$ , 故

$$\Delta_r G_{\text{m},3}^{\ominus} = \Delta_r G_{\text{m},1}^{\ominus} + \Delta_r G_{\text{m},2}^{\ominus}$$

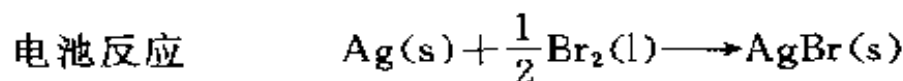
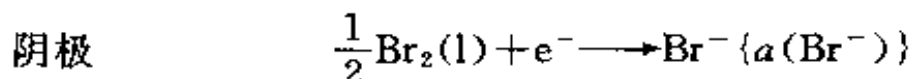
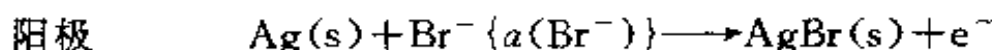
式中,  $\Delta_r G_{m,3}^\ominus = -FE^\ominus\{\text{Br}^-|\text{AgBr(s)}|\text{Ag}\}$ ,  $\Delta_r G_{m,1}^\ominus = -RT\ln K_{sp}$ ,  $\Delta_r G_{m,2}^\ominus = -FE^\ominus(\text{Ag}^+|\text{Ag})$ , 所以

$$\begin{aligned} E^\ominus\{\text{Br}^-|\text{AgBr(s)}|\text{Ag}\} &= \frac{RT}{F}\ln K_{sp} + E^\ominus(\text{Ag}^+|\text{Ag}) \\ &= \left[ \frac{8.3145 \times 298.15}{96485} \times \ln(4.88 \times 10^{-13}) + 0.7994 \right] \text{V} \\ &= 0.07105 \text{ V} \end{aligned}$$

(2) 在标准态下,  $\text{AgBr(s)}$  的生成反应为



设计一个原电池如下



在标准态下, 此电池的电池反应即为  $\text{AgBr(s)}$  的生成反应, 其电动势为

$$\begin{aligned} E &= E^\ominus = E^\ominus\{\text{Br}_2(\text{l})|\text{Br}^-\} - E^\ominus\{\text{Br}^-|\text{AgBr(s)}|\text{Ag}\} \\ &= (1.065 - 0.07105) \text{ V} = 0.99395 \text{ V} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{所以 } \Delta_r G_m^\ominus(\text{AgBr, s}) &= -FE^\ominus \\ &= -(96485 \times 0.99395) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -95.90 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

**【7.41】** 25 °C 时用铂电极电解  $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 。

(1) 计算理论分解电压;

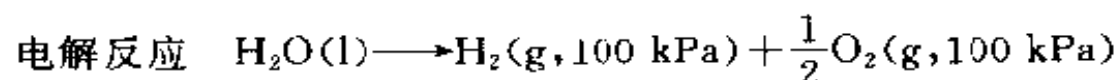
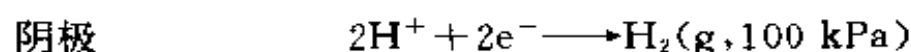
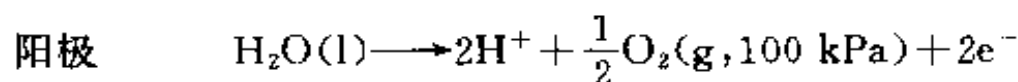
(2) 若两电极面积均为  $1 \text{ cm}^2$ , 电解液电阻为  $100 \Omega$ ,  $\text{H}_2(\text{g})$  和  $\text{O}_2(\text{g})$  的超电势  $\eta$  与电流密度  $J$  的关系分别为

$$\eta\{\text{H}_2(\text{g})\}/\text{V} = 0.472 + 0.118 \lg(J/\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$$

$$\eta\{\text{O}_2(\text{g})\}/\text{V} = 1.062 + 0.118 \lg(J/\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$$

问当通过的电流为  $1 \text{ mA}$  时, 外加电压为多少?

解 (1) 用铂电解  $\text{H}_2\text{SO}_4$  水溶液, 实际上是电解水, 设电解是在标准态下进行的, 则其电极反应为



电解产物  $\text{H}_2(\text{g})$  和  $\text{O}_2(\text{g})$  便构成以下原电池



此原电池的电动势就等于其标准电动势。查表得

$$E^\ominus[\text{H}_2\text{O}, \text{H}^+ | \text{O}_2(\text{g}) | \text{Pt}] = 1.229 \text{ V}$$

则

$$\begin{aligned} E &= E^\ominus = E^\ominus[\text{H}_2\text{O}, \text{H}^+ | \text{O}_2(\text{g}) | \text{Pt}] - E^\ominus[\text{H}^+ | \text{H}_2(\text{g}) | \text{Pt}] \\ &= (1.229 - 0) \text{ V} = 1.229 \text{ V} \end{aligned}$$

而电解时理论分解电压等于此原电池的电动势, 即

$$E(\text{理论分解电压}) = E = E^\ominus = 1.229 \text{ V}$$

(2) 由题意可知, 电解时的电流密度为

$$J = \frac{1}{A_s} = \frac{1 \times 10^{-3}}{1} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2} = 0.001 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$$

代入  $\eta(\text{H}_2)$  和  $\eta(\text{O}_2)$  的表达式中, 得

$$\eta\{\text{H}_2(\text{g})\} = (0.472 + 0.118 \times \lg 0.001) \text{ V} = 0.118 \text{ V}$$

$$\eta\{\text{O}_2(\text{g})\} = (1.062 + 0.118 \times \lg 0.001) \text{ V} = 0.708 \text{ V}$$

则外加电压为

$$\begin{aligned} E(\text{外加电压}) &= E(\text{理论分解电压}) + IR + \eta\{\text{H}_2(\text{g})\} \\ &\quad + \eta\{\text{O}_2(\text{g})\} \\ &= (1.229 + 0.001 \times 100 + 0.118 + 0.708) \text{ V} \\ &= 2.155 \text{ V} \end{aligned}$$

## 第八章 量子力学基础

---

### 基本公式

#### 1. 波函数

在时刻  $t$ , 空间  $(x, y, z)$  处, 在体积元  $d\tau$  内发现粒子的几率  $d\rho$  与波函数的平方  $|\psi(x, y, z, t)|^2$  成正比, 即  $d\rho = |\psi(x, y, z, t)|^2 d\tau$ ,  $|\psi(x, y, z, t)|^2$  称为几率密度。

品优波函数(合格波函数)应满足单值、连续、平方可积(归一)。

若  $\int_V |\psi(x, y, z)|^2 d\tau = N$ , 则  $\psi(x, y, z)$  的归一化系数为  $1/\sqrt{N}$ 。

#### 2. 算符

系统所有可观测物理量都对应着一个量子力学算符。

力学量与算符的对应关系是: 将力学量表示成时间( $t$ )、空间( $q$ )和动量( $p$ )的函数, 然后将动量坐标以  $\hat{p}_q = -i\hbar \frac{\partial}{\partial q}$  代之, 时间坐标( $t$ )和空间坐标( $q$ )保持不变。

哈密顿算符  $\hat{H}$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V$$

#### 3. 测量原理

如果一个算符  $\hat{G}$  作用到某一波函数  $\psi$  上, 等于一常数乘以该波函数  $\psi$ , 即  $\hat{G}\psi = g\psi$ , 则称常数  $g$  是算符  $\hat{G}$  的本征值, 波函数  $\psi$  是算符  $\hat{G}$  的本征波函数或本征态, 在本征态  $\psi$  测量物理量  $G$  时有确定值  $g$ 。

如果  $\psi$  不是  $\hat{G}$  的本征态, 则只能得到物理量  $G$  的平均值  $\bar{G} =$

$$\frac{\int_r \psi^* \hat{G} \psi d\tau}{\int_r \psi^* \psi d\tau}。$$

#### 4. 一维势箱中粒子的薛定谔方程

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi}{dx^2} = E\psi$$

波函数  $\psi(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right) \quad (n=1, 2, 3, \dots)$

能级公式  $E = \frac{n^2 \hbar^2}{8ma^2} \quad (n=1, 2, 3, \dots)$

#### 5. 类氢离子薛定谔方程

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \psi = E\psi$$

#### 类氢离子波函数

$$\psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r) \Theta_{l,|m|}(\theta) \Phi_m(\varphi) = R_{n,l}(r) Y_{l,m}(\theta, \varphi)$$

式中,  $\psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi)$  称为原子轨道,  $|\psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi)|^2$  称为电子云,  $R_{n,l}(r)$  称为原子轨道的径向部分,  $Y_{l,m}(\theta, \varphi) = \Theta_{l,|m|}(\theta) \Phi_m(\varphi)$  称为原子轨道的角度部分。

#### 类氢原子能量

$$E_n = -\frac{Z^2}{n^2} \frac{me^4}{8\epsilon_0^2 \hbar^2} = -\frac{Z^2}{n^2} \times R$$

式中,  $Z$  为核电荷数,  $n$  为主量子数,  $m$  为电子质量 ( $m = 9.1 \times 10^{-31} \text{ kg}$ ),  $e$  为电子电荷 ( $e = 1.6 \times 10^{-19} \text{ J}$ ),  $\epsilon_0$  为真空介电常数 ( $\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ ),  $\hbar$  为普朗克常数 ( $\hbar = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ ),  $R$  为里德堡常数 ( $R = \frac{me^4}{8\epsilon_0^2 \hbar^2} = 2.18 \times 10^{-18} \text{ J} = 13.6 \text{ eV}$ )。所以, 类氢离子能量公式为

$$E_n = -\frac{Z^2}{n^2} \times 13.6 \text{ eV}$$

主量子数  $n$ , 角量子数  $J$ , 磁量子数  $m$  之间的关系:

$$n = 1, 2, 3, \dots$$

$$J = 0, 1, 2, 3, \dots, n-1$$

$$m = -J, -J+1, \dots, 0, \dots, J-1, J$$

类氢离子能量简并度

$$g = \sum_{J=0}^{n-1} (2J+1) = n^2$$

## 6. 多电子原子的薛定谔方程

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right) \psi = E\psi$$

中心力场法用单电子坐标的函数  $\psi_i(x, y, z)$  来描述多电子原子中单电子的运动状态。描述单电子运动状态的函数  $\psi_i(x, y, z)$  称单电子波函数, 也称为原子轨道。

由单电子薛定谔方程可解出单电子的波函数和能量。单电子的波函数的角度部分与类氢离子完全一样, 径向部分略有差别。

单电子能量

$$E_i = -\frac{(Z-\sigma_i)^2}{n^2} \times 13.6 \text{ eV} = -\frac{Z'^2}{n^2} \times 13.6 \text{ eV} \quad (n=1, 2, 3, \dots)$$

式中,  $\sigma_i$  为屏蔽系数,  $Z'$  为有效核电荷。

原子的能量是各电子能量之和:

$$E = E_1 + E_2 + \dots + E_n$$

多电子原子中电子的能量不仅与主量子数  $n$  有关, 而且也与角量子数  $J$  有关。

## 7. 泡利原理

一个多电子系统的完全波函数, 对于交换其中任意两个电子的坐标, 必须是反对称的。泡利原理也可表述为, 原子中不可能有四个量子数完全相同的电子。

含  $N$  个电子的原子的完全波函数可用斯莱特行列式表示:

$$\Psi_{n,J,m,m_s} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Phi_1(1)X_1(1) & \Phi_1(2)X_1(2) & \cdots & \Phi_1(N)X_1(N) \\ \Phi_2(1)X_2(1) & \Phi_2(2)X_2(2) & \cdots & \Phi_2(N)X_2(N) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \Phi_N(1)X_N(1) & \Phi_N(2)X_N(2) & \cdots & \Phi_N(N)X_N(N) \end{vmatrix}$$

式中,  $\Phi_i(j)$  是第  $j$  个电子的空间波函数,  $X_i(j)$  是第  $j$  个电子的自旋波函数  $X_i(\alpha$  或  $\beta)$ 。

### 8. 分子轨道

将分子中的每一个电子都看成是独立地在核和其他电子组成的平均势场中运动, 电子的运动状态可用单电子波函数  $\psi$  来描述。单电子波函数  $\psi$  称作分子轨道。分子轨道可以用原子轨道的线性组合得到,  $n$  个原子轨道的线性组合可得到  $n$  个分子轨道。分子中的电子按照泡利原理和能量最低原则排布在诸分子轨道上。

分子轨道按其对称性可分为  $\sigma$  轨道、 $\pi$  轨道及  $\delta$  轨道, 前两种较多见。

$\sigma$  轨道: 电子云关于键轴圆柱形对称。

$\pi$  轨道: 电子云关于键轴平面反对称。

## 习题解答

**【8.1】** 在一维势箱问题求解中, 假定在箱内  $V(x)=0$ 。如果  $V(x)=C \neq 0$  ( $C$  为常数), 是否会对其解产生影响? 怎样影响?

解  $V(x)=C$  的一维势箱中运动的粒子的薛定谔方程为

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + C \right) \psi = E\psi$$

上式改写为 
$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (E - C) \psi = 0$$

其通解为

$$\psi = A \cos \left[ \sqrt{2m(E-C)/\hbar^2} x \right] + B \sin \left[ \sqrt{2m(E-C)/\hbar^2} x \right] \quad (1)$$

边界条件:  $x=0$  时,  $\psi(0)=0$ , 得  $A=0, B \neq 0$

式①变为  $\psi = B \sin \left[ \sqrt{2m(E-C)/\hbar^2} x \right]$  ②

边界条件:  $x=a$  时,  $\psi(a)=0$

得  $\sqrt{2m(E-C)/\hbar^2} a = n\pi \quad (n=1, 2, 3, \dots)$

由上式解出能量

$$E = \frac{n^2 \hbar^2}{8ma^2} + C \quad (n=1, 2, 3, \dots)$$

将能量表达式代入式②得

$$\psi = B \sin \frac{n\pi x}{a} \quad (n=1, 2, 3, \dots) \quad ③$$

求归一化系数  $B$ : 由

$$\int_0^a |\psi|^2 dx = \int_0^a \left( B \sin \frac{n\pi x}{a} \right)^2 dx = 1$$

得  $B = \sqrt{2/a}$

将  $B$  代入式③得波函数

$$\psi = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi x}{a} \quad (n=1, 2, 3, \dots)$$

所以, 在  $V(x)=C \neq 0$  的势箱中运动的粒子, 其波函数与  $V(x)=0$  的势箱中运动的粒子相同, 但能量值相差常数  $C$ 。

**【8.2】** 一质量为  $m$ , 在一维势箱  $0 < x < a$  中运动的粒子, 其量子态为

$$\psi(x) = \left( \frac{2}{a} \right)^{1/2} \left[ 0.5 \sin \left( \frac{\pi}{a} x \right) + 0.866 \sin \left( \frac{3\pi}{a} x \right) \right]$$

(1) 该量子态是否为能量算符  $\hat{H}$  的本征态?

(2) 对该系统进行能量测量, 其可能的结果及其所对应的概率为何?

(3) 处于该量子态粒子能量的平均值是多少?

解 (1) 一维势箱中运动的粒子的能量算符

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}$$



$$\begin{aligned}
 -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) &= -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \left\{ \left( \frac{2}{a} \right)^{1/2} \left[ 0.5 \sin \left( \frac{\pi}{a} x \right) + 0.866 \sin \left( \frac{3\pi}{a} x \right) \right] \right\} \\
 &= \left( \frac{2}{a} \right)^{1/2} \left[ 0.5 \left( \frac{\pi}{a} \right)^2 \sin \left( \frac{\pi}{a} x \right) + 0.866 \left( \frac{3\pi}{a} \right)^2 \sin \left( \frac{3\pi}{a} x \right) \right] \\
 &\neq \text{常数} \times \left\{ \left( \frac{2}{a} \right)^{1/2} \left[ 0.5 \sin \left( \frac{\pi}{a} x \right) + 0.866 \sin \left( \frac{3\pi}{a} x \right) \right] \right\}
 \end{aligned}$$

所以  $\psi(x) = \left( \frac{2}{a} \right)^{1/2} \left[ 0.5 \sin \left( \frac{\pi}{a} x \right) + 0.866 \sin \left( \frac{3\pi}{a} x \right) \right]$  不是能量算符  $\hat{H}$  的本征态。

(2) 一维势箱中运动的粒子的波函数为

$$\psi = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi x}{a} \quad (n = 1, 2, 3, \dots)$$

所以, 题设量子态是  $\psi_1(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{\pi x}{a}$  和  $\psi_3(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{3\pi x}{a}$  的叠加, 即

$$\psi(x) = 0.5\psi_1(x) + 0.866\psi_3(x)$$

由状态叠加原理可知, 对该系统进行能量测量, 得到  $E_1 = \frac{\hbar^2}{8ma^2}$  的

概率为  $0.5^2 = 0.25$ , 得到  $E_3 = \frac{9\hbar^2}{8ma^2}$  的概率为  $0.866^2 = 0.75$ 。

(3) 能量平均值

$$\bar{E} = \frac{\int_0^a \psi \hat{H} \psi dx}{\int_0^a |\psi|^2 dx} = \frac{\frac{\hbar^2}{2m} \left[ 0.5^2 \left( \frac{\pi}{a} \right)^2 + 0.866^2 \left( \frac{3\pi}{a} \right)^2 \right]}{0.5^2 + 0.866^2} = \frac{7\hbar^2}{8ma^2}$$

或

$$\bar{E} = 0.5^2 E_1 + 0.866^2 E_3 = 0.25 \times \frac{\hbar^2}{8ma^2} + 0.75 \times \frac{9\hbar^2}{8ma^2} = \frac{7\hbar^2}{8ma^2}$$

**【8.3】** 1 g 重的小球在 1 cm 长的盒内, 试计算当它的能量等于在 300 K 下的  $kT$  时其量子数  $n$ 。这一结果说明了什么?  $k$  和  $T$  分别为玻耳兹曼常数和热力学温度。

解  $T = 300 \text{ K}$

$$kT = (1.38 \times 10^{-23} \times 300) \text{ J} = 4.14 \times 10^{-21} \text{ J}$$

题设

$$kT = \frac{n^2 h^2}{8ma^2}$$

解得

$$\begin{aligned} n &= \sqrt{\frac{8kTma^2}{h^2}} = \frac{2a}{h} \sqrt{2kTm} \\ &= \frac{2 \times 1 \times 10^{-2}}{6.626 \times 10^{-34}} \sqrt{2 \times 4.14 \times 10^{-21} \times 1 \times 10^{-3}} \\ &= 8.685 \times 10^{19} \end{aligned}$$

以上计算结果表明,宏观物体在一宏观箱中运动,能量处于大量子数状态,此时能级 $n$ 和能级 $n+1$ 的间隔与物体本身能量相比,完全可以忽略,即能量量子化效应不显示,也就是说在大量子数的情况下,量子力学过渡到经典力学,这也称为玻尔对应原理。

**【8.4】** 在质量为 $m$ 的单原子组成的晶体中,每个原子可被看作在所有其他原子组成的球对称势场 $V(r) = \frac{1}{2}fr^2$ 中振动,式中, $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$ 。该模型称为三维各向同性谐振子模型,请给出其能级的表达式。

解 系统的哈密顿算符为

$$\begin{aligned} \hat{H} &= -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V(r) \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + \frac{1}{2}f(x^2 + y^2 + z^2) \\ &= \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{2}fx^2 \right) + \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{1}{2}fy^2 \right) \\ &\quad + \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial z^2} + \frac{1}{2}fz^2 \right) \\ &= \hat{H}_x + \hat{H}_y + \hat{H}_z \end{aligned}$$

很明显, $\hat{H}_x$ 、 $\hat{H}_y$ 、 $\hat{H}_z$ 分别是三个一维谐振子的哈密顿算符。

设系统的波函数  $\Psi(x, y, z) = \phi(x)\phi(y)\phi(z)$

设系统的能量  $E = E_x + E_y + E_z$

薛定谔方程  $\hat{H}\Psi(x, y, z) = E\Psi(x, y, z)$

$$(\hat{H}_x + \hat{H}_y + \hat{H}_z)\psi(x)\psi(y)\psi(z) = (E_x + E_y + E_z)\psi(x)\psi(y)\psi(z)$$

由变量分离法得

$$\hat{H}_x\psi(x) = E_x\psi(x), \quad \hat{H}_y\psi(y) = E_y\psi(y), \quad \hat{H}_z\psi(z) = E_z\psi(z)$$

这三个方程都是一维谐振子的薛定谔方程, 它们的能量分别是

$$E_x = \left( \frac{1}{2} + v_x \right) h\nu_0, \quad E_y = \left( \frac{1}{2} + v_y \right) h\nu_0, \quad E_z = \left( \frac{1}{2} + v_z \right) h\nu_0$$

式中,  $\nu_0$  为原子振动频率,  $v_x, v_y, v_z$  分别是振动量子数。

系统能量

$$E = E_x + E_y + E_z = \left( \frac{3}{2} + v_x + v_y + v_z \right) h\nu_0$$

( $v_x, v_y, v_z = 1, 2, 3, \dots$ )

**【8.5】** 在忽略电子间相互作用的情况下, He 原子电子运动的哈密顿算符可近似表示为

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{2e^2}{r_1} - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 - \frac{2e^2}{r_2}$$

式中,  $m$  为电子质量,  $r_1$  和  $r_2$  分别为电子 1 和电子 2 与核之间的距离。

(1) 在上述近似下, 写出 He 原子基态的能量表达式。

(2) 如果  $1s$  为  $\text{He}^+$  的基态波函数(空间轨道), 则 He 原子基态波函数表示为  $\psi(1, 2) = 1s(1)\alpha(1)1s(2)\beta(2)$ , 这种说法正确吗? 为什么? 请给出正确的基态波函数的表达式。

**解** (1) 忽略电子间相互作用的情况下, He 原子电子运动的哈密顿算符可写为

$$\hat{H} = \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{2e^2}{r_1} \right) + \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 - \frac{2e^2}{r_2} \right) = \hat{H}_1 + \hat{H}_2$$

He 原子波函数

$$\psi(1, 2) = \psi(1)\psi(2)$$

He 原子薛定谔方程

$$\hat{H}\psi(1, 2) = E\psi(1, 2)$$

变量分离法得

$$\hat{H}_1\psi(1)=E_1\psi(1), \quad \hat{H}_2\psi(2)=E_2\psi(2)$$

以上单电子薛定谔方程就是类氢离子薛定谔方程, 所以

$$E_n = -\frac{Z^2}{n^2} \frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^2} = -\frac{Z^2}{n^2} \times 13.6 \text{ eV}$$

He 原子基态两个电子都处于 1 s 轨道, 原子能量为

$$E=2E_1=\left(-2\times\frac{2^2}{1^2}\times 13.6\right) \text{ eV}=-108.8 \text{ eV}$$

(2) 泡利原理要求电子的完全波函数对于两电子交换应是反对称的, 而题设 He 原子基态波函数  $\psi(1,2)=1s(1)\alpha(1)1s(2)\beta(2)$  是非对称的, 所以不正确。He 原子基态完全波函数应用斯莱特行列式表示为

$$\begin{aligned}\psi &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1s(1)\alpha(1) & 1s(1)\beta(1) \\ 1s(2)\alpha(2) & 1s(2)\beta(2) \end{vmatrix} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \{1s(1)1s(2)\alpha(1)\beta(2) - 1s(1)1s(2)\alpha(2)\beta(1)\}\end{aligned}$$

**【8.6】** 在金属有机化合物的合成中,  $N_2$  常被用作保护气体, 写出  $N_2$ 、 $N_2^+$  和  $N_2^-$  基态的电子组态, 并依此解释  $N_2$  的特殊稳定性。

$$\text{解 } N_2: KK(\sigma_g 2s)^2(\sigma_g^* 2s)^2(\pi_u 2p)^4(\sigma_g 2p)^2$$

$$\text{两个 } \pi \text{ 键和一个 } \sigma \text{ 键, 键级} = \frac{6}{2} = 3$$

$$N_2^+: KK(\sigma_g 2s)^2(\sigma_g^* 2s)^2(\pi_u 2p)^4(\sigma_g 2p)^1$$

$$\text{两个 } \pi \text{ 键和一个单电子 } \sigma \text{ 键, 键级} = \frac{5}{2} = 2.5$$

$$N_2^-: KK(\sigma_g 2s)^2(\sigma_g^* 2s)^2(\pi_u 2p)^4(\sigma_g 2p)^2(\sigma_u 2p)^1$$

$$\text{两个 } \pi \text{ 键和一个三电子 } \sigma \text{ 键, 键级} = \frac{5}{2} = 2.5$$

$N_2$  中有两个  $\pi$  键和一个  $\sigma$  键, 键级为 3, 无论其失去电子(氧化)还是得到电子(还原), 键级都减小, 产物的稳定性都小于  $N_2$ , 所以,  $N_2$  有很好的稳定性。

## 第九章 统计热力学初步

### 基本公式

#### 1. 能级公式

##### 三维平动子

$$\epsilon_i = \frac{h^2}{8m} \left( \frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right) \quad (n_x, n_y, n_z = 0, 1, 2, \dots)$$

当  $a=b=c$  时有简并,  $(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$  相等的能级为简并的。

##### 刚性转子(双原子分子)

$$\epsilon_r = J(J+1) \frac{h^2}{8\pi^2 I} \quad (J = 0, 1, 2, \dots)$$

式中,  $I = \mu R_0^2$ ,  $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ 。简并度为  $g_{r,J} = 2J + 1$ 。

##### 一维谐振子

$$\epsilon_v = \left( v + \frac{1}{2} \right) h\nu \quad (v = 0, 1, 2, \dots)$$

式中,  $\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$ ,  $k$  为常数,  $\mu$  为折合质量。能级为非简并的, 即  $g_{v,v} = 1$ 。

##### 电子及原子核

系统中全部粒子的电子运动及核运动均处于基态。电子运动及核运动基态的简并度为常数。

分子能级为各种独立运动能级之和

$$\epsilon = \epsilon_t + \epsilon_r + \epsilon_v + \epsilon_e + \epsilon_n$$

#### 2. 能级分布微态数

定域子系统 
$$W_D = N! \prod_i \frac{g_i^{n_i}}{n_i!}$$

离域子系统 
$$W_D = \prod_i \frac{g_i^{n_i}}{n_i!} \quad (\text{温度不太低时, 即 } g_i \gg n_i \text{ 时})$$

系统总微观状态数 
$$\Omega = \sum_D W_D$$

### 3. 斯特林近似公式

$$\ln N! = N \ln N - N$$

### 4. 玻尔兹曼分布

$$n_i = \frac{N g_i e^{-\epsilon_i/(kT)}}{\sum_i g_i e^{-\epsilon_i/(kT)}}$$

### 能级的有效容量

$$g_i e^{-\epsilon_i/(kT)}$$

### 在 $i, k$ 两个能级上分布数之比

$$\frac{n_i}{n_k} = \frac{g_i e^{-\epsilon_i/(kT)}}{g_k e^{-\epsilon_k/(kT)}}$$

### 5. 配分函数

$$q = \sum g_i e^{-\epsilon_i/(kT)}$$

### 配分函数的析因子性质

$$q = q_1 q_2 q_3 q_4 q_5$$

### 平动配分函数

$$q_1 = \left( \frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} V$$

### 转动配分函数(线型刚性转子)

$$q_r = \frac{8\pi^2 I k T}{h^2 \sigma} = \frac{T}{\Theta_r \sigma}$$

同核双原子分子  $\sigma=2$ , 异核双原子分子  $\sigma=1$ 。  $\Theta_r = \frac{h^2}{8\pi^2 I k}$  为转动特征温度。

### 双原子振动配分函数

$$q_v = \frac{e^{-h\nu/(2kT)}}{1 - e^{-h\nu/(kT)}} = \frac{e^{-\Theta_v/(2T)}}{1 - e^{-\Theta_v/T}}$$

式中,  $\Theta_v = h\nu/k$  为振动特征温度。

电子配分函数

$$q_e = g_{e,0} e^{-\epsilon_{e,0}/(kT)} = g_{e,0} = \text{常数}$$

只考虑基态, 且将电子基态能量规定为零。

核配分函数

$$q_n = g_{n,0} e^{-\epsilon_{n,0}/(kT)} = g_{n,0} = \text{常数}$$

只考虑基态, 且将核基态能量规定为零。

6. 基态能量规定为零时的热力学函数与配分函数的关系(表 9.1)

表 9.1

	定域子系统	离域子系统
热力学能	$U^0 = NkT^2 \left( \frac{\partial \ln q^0}{\partial T} \right)_v$	$U^0 = NkT^2 \left( \frac{\partial \ln q^0}{\partial T} \right)_v$
熵	$S = Nk \ln q + \frac{U}{T}$	$S = Nk \ln \frac{q}{N} + \frac{U}{T} + Nk$
亥姆霍兹函数	$A = -kT \ln q^N$	$A = -kT \ln \frac{q^N}{N!}$
吉布斯函数	$G = -kT \ln q^N + NkTV \left( \frac{\partial \ln q}{\partial V} \right)_T$	$G = -kT \ln \frac{q^N}{N!} + NkTV \left( \frac{\partial \ln q}{\partial V} \right)_T$
焓	$H = NkT^2 \left( \frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_v + NkTV \left( \frac{\partial \ln q}{\partial V} \right)_T$	$H = NkT^2 \left( \frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_v + NkTV \left( \frac{\partial \ln q}{\partial V} \right)_T$
压力	$p = NkT \left( \frac{\partial \ln q}{\partial V} \right)_T$	$p = NkT \left( \frac{\partial \ln q}{\partial V} \right)_T$
摩尔定容热容	$C_{V,m} = \frac{\partial}{\partial T} \left[ RT^2 \left( \frac{\partial \ln q^0}{\partial T} \right)_v \right]_v$	$C_{V,m} = \frac{\partial}{\partial T} \left[ RT^2 \left( \frac{\partial \ln q^0}{\partial T} \right)_v \right]_v$

## 7. 理想气体的统计热力学性质

### 单原子理想气体的热容

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

双原子气体的热容

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

单原子理想气体的热力学能

$$U_m = \frac{3}{2}RT + U_{m,0}$$

双原子理想气体的热力学能

$$U_m = \frac{5}{2}RT + U_{m,0} (U_{m,0}^0 \approx 0)$$

平动熵(萨克尔-泰特洛德公式)

$$S_{m,t} = R \ln \left[ \frac{(2\pi mkT)^{3/2} V}{L h^3} \right] + \frac{5}{2}R \quad (L \text{ 为阿伏加德罗常数})$$

转动熵

$$S_{m,r} = R \ln \frac{T}{\Theta_r \sigma} + R$$

振动熵  $S_{m,v} = R \ln (1 - e^{-\Theta_v/T})^{-1} + \frac{R\Theta_v}{T(e^{\Theta_v/T} - 1)}$

标准摩尔吉布斯函数

$$G_{m,T}^\ominus = -RT \ln \frac{q}{N} = -RT \ln \frac{q^0}{N} + U_{0,m}$$

标准摩尔吉布斯自由能函数

$$\frac{G_{m,T}^\ominus - U_{0,m}}{T} = -R \ln \frac{q^0}{N}$$

标准摩尔焓函数

$$\frac{H_{m,T}^\ominus - U_{m,0}}{T} = RT \left( \frac{\partial \ln q^0}{\partial T} \right)_v + R$$

## 习 题 解 答

**【9.1】** 按照能量均分定律,每摩尔气体分子在各平动自由度上的平动能为  $RT/2$ 。现有 1 mol CO 气体于 0 °C、101.325 kPa 条件下置于立方容器中,试求:



- (1) 每个CO分子的平均动能 $\bar{\epsilon}$ ;  
 (2) 能量与此 $\bar{\epsilon}$ 相当的CO分子的平动量子数平方和( $n_x^2 + n_y^2 + n_z^2$ )。

解 (1) 根据能量均分定律知, 每个CO分子的平均动能 $\bar{\epsilon}$ 为

$$\bar{\epsilon} = \frac{3RT}{2} \times \frac{1}{L} = \frac{3}{2}kT$$

$$= \left( \frac{3}{2} \times 1.3807 \times 10^{-23} \times 273.15 \right) \text{ J} = 5.657 \times 10^{-21} \text{ J}$$

(2) 在立方容器中, 三维平动子的平动能为

$$\bar{\epsilon} = \frac{h^2(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)}{8mV^{2/3}}$$

则能量与此 $\bar{\epsilon}$ 相当的CO分子的平动量子数平方和为

$$(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) = \frac{\bar{\epsilon} 8mV^{2/3}}{h^2}$$

CO分子的质量为

$$m = \frac{M}{L} = \frac{28.01 \times 10^{-3}}{6.022 \times 10^{23}} \text{ kg} = 4.6513 \times 10^{-26} \text{ kg}$$

设CO气体为理想气体, 则1 mol CO气体于0 °C、101.325 kPa时的体积为

$$V = \frac{RT}{p} = \frac{8.3145 \times 273.15}{101325} \text{ m}^3 = 22.414 \times 10^{-3} \text{ m}^3$$

所以

$$(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) = \frac{8 \times 4.6513 \times 10^{-26} \times (22.414 \times 10^{-3})^{2/3} \times 5.657 \times 10^{-21}}{(6.626 \times 10^{-34})^2}$$

$$= 3.811 \times 10^{20}$$

**【9.2】** 某平动能级的 $(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) = 45$ , 试求该能级的统计权重。

解 因平动量子数 $n_x, n_y, n_z$ 只能为1, 2, 3, …等正整数, 故当 $(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) = 45$ 时,  $n_x, n_y, n_z$ 只能分别为2, 4, 5。即

$n_x$	$n_y$	$n_z$	$n_x$	$n_y$	$n_z$	$n_x$	$n_y$	$n_z$
2	4	5	4	2	5	5	2	4
2	5	4	4	5	2	5	4	2

则该能级的统计权重,即简并度为

$$g = 3! = 3 \times 2 \times 1 = 6$$

**【9.3】** 气体 CO 分子的转动惯量  $I = 1.45 \times 10^{-46} \text{ kg} \cdot \text{m}^2$ , 试求转动量子数  $J$  为 4 与 3 的两能级的能量差  $\Delta\epsilon$ , 并求  $T = 300 \text{ K}$  时的  $\Delta\epsilon/(kT)$ 。

解 CO 分子为双原子分子, 根据双原子分子的转动能级公式

$$\epsilon_r = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1)$$

则转动量子数  $J$  为 4 与 3 的两能级的能量差  $\Delta\epsilon$  为

$$\begin{aligned} \Delta\epsilon &= \frac{h^2}{8\pi^2 I} [4 \times (4+1) - 3 \times (3+1)] = \frac{h^2}{\pi^2 I} \\ &= \frac{(6.626 \times 10^{-34})^2}{3.1416^2 \times 1.45 \times 10^{-46}} \text{ J} = 3.068 \times 10^{-22} \text{ J} \end{aligned}$$

故 
$$\frac{\Delta\epsilon}{kT} = \frac{3.068 \times 10^{-22}}{1.3807 \times 10^{-23} \times 300} = 7.407 \times 10^{-2}$$

**【9.4】** 三维简谐振子的能级公式为

$$\epsilon(s) = \left(s + \frac{3}{2}\right) h\nu$$

式中,  $s$  为振动量子数, 即

$$s = v_x + v_y + v_z = 0, 1, 2, 3, \dots$$

试证明能级  $\epsilon(s)$  的统计权重  $g(s)$  为

$$g(s) = \frac{1}{2}(s+2)(s+1)$$

提示: 此题中  $g(s)$  相当于  $s$  个无区别的球放在  $x, y, z$  三个不同的盒子中, 每个盒子容纳的球数不受限制的放置方式数。

解 根据提示可得能级  $\epsilon(s)$  的统计权重  $g(s)$  为

$$g(s) = \frac{(s+3-1)!}{s! \times (3-1)!} = \frac{(s+2)(s+1)s!}{s! \times 2 \times 1} = \frac{1}{2}(s+2)(s+1)$$

【9.5】 某系统由三个一维谐振子组成, 分别围绕着  $A, B, C$  三个定点作振动, 总能量为  $11h\nu/2$ 。试列出该系统各种可能的能级分布方式。

解 根据题意, 有

$$N = \sum_i n_i = 3, \quad U = \sum_i n_i \epsilon_i = \frac{11}{2} h\nu$$

由一维谐振子的能级公式

$$\epsilon_v = \left( v + \frac{1}{2} \right) h\nu$$

得 
$$\epsilon_0 = \frac{1}{2} h\nu, \quad \epsilon_1 = \frac{3}{2} h\nu$$

$$\epsilon_2 = \frac{5}{2} h\nu, \quad \epsilon_3 = \frac{7}{2} h\nu, \quad \epsilon_4 = \frac{9}{2} h\nu$$

系统内不会有任何粒子处于能量大于  $\epsilon_4$  以上的能级, 否则, 三个粒子能量之和将超过  $11h\nu/2$ 。故此系统各种可能的能级分布方式如表 9.2 所示。

表 9.2

分布方式	各能级上的分布数					$\sum_i n_i$	$\sum_i n_i \epsilon_i$
	$v=0$	$v=1$	$v=2$	$v=3$	$v=4$		
I	2	0	0	0	1	3	$11h\nu/2$
II	1	0	2	0	0	3	$11h\nu/2$
III	1	1	0	1	0	3	$11h\nu/2$
IV	0	2	1	0	0	3	$11h\nu/2$

【9.6】 计算上题中各种能级分布方式拥有的微态数及系统的总微态数。

解 一维谐振子定点振动是定域子系统, 振动能级是非简并

的,所以各种能级分布方式拥有的微态数为

$$W_1 = \frac{N!}{\prod_i n_i!} = \frac{3!}{2! \times 0! \times 0! \times 0! \times 1!}$$

$$= \frac{3 \times 2 \times 1}{2 \times 1 \times 1 \times 1 \times 1 \times 1} = 3$$

$$W_2 = \frac{N!}{\prod_i n_i!} = \frac{3!}{1! \times 0! \times 2! \times 0! \times 0!} = 3$$

$$W_3 = \frac{N!}{\prod_i n_i!} = \frac{3!}{1! \times 1! \times 0! \times 1! \times 0!} = 6$$

$$W_4 = \frac{N!}{\prod_i n_i!} = \frac{3!}{0! \times 2! \times 1! \times 0! \times 0!} = 3$$

系统总的微态数为

$$\Omega = \sum_D W_D = W_1 + W_2 + W_3 + W_4 = 3 + 3 + 6 + 3 = 15$$

**【9.7】** 设有三个穿绿色、二个穿灰色和一个穿蓝色制服的军人一起列队,试求:

(1) 有多少种队形?

(2) 若穿绿色制服者可有三种肩章,穿灰色制服者可有两种肩章,穿蓝色制服者可有四种肩章,均可任取一种配带,求队形数。

解 (1) 由题意可知

$$n_1 = 3, \quad n_2 = 2, \quad n_3 = 1$$

故

$$N = 3 + 2 + 1 = 6$$

因同种颜色制服的人是不可区分的,故队形数为

$$W = \frac{N!}{\prod_i n_i!} = \frac{6!}{3! \times 2! \times 1!} = \frac{6 \times 5 \times 4}{2} = 60$$

(2) 考虑肩章类型产生的变化,则

$$n_1 = 3, \quad n_2 = 2, \quad n_3 = 1$$

$$g_1 = 3, \quad g_2 = 2, \quad g_3 = 4$$

所以队形数为

$$W = N! \prod_i \frac{g_i^{n_i}}{n_i!} = 6! \times \frac{3^3}{3!} \times \frac{2^2}{2!} \times \frac{4^1}{1!} = 25920$$

**【9.8】** 在一个猴舍中有三只金丝猴和二只长臂猿。金丝猴有红、绿两种帽子可任戴一种，长臂猿有黄、灰和黑三种帽子可任戴一种。试问陈列于该猴舍中的猴子能出现几种不同的陈列情况？

**解** 由于金丝猴和长臂猿不列队，故该猴舍中的猴子能出现不同的陈列情况数相当于等同粒子的分布数，根据题意有

$$n_1 = 3, \quad n_2 = 2$$

$$g_1 = 2, \quad g_2 = 3$$

所以不同的陈列情况数为

$$\begin{aligned} W &= \prod_i \frac{(n_i + g_i - 1)!}{n_i! \times (g_i - 1)!} \\ &= \frac{(3 + 2 - 1)!}{3! \times (2 - 1)!} \times \frac{(2 + 3 - 1)!}{2! \times (3 - 1)!} = 24 \end{aligned}$$

**【9.9】** 两种颜色不同的八个球分别放在两个不同的盒子中，每个盒子各放四个球，颜色不限。现有四个白球与四个红球，试求有几种不同的放置方式。

**解** 若先将红球放置在两个盒子中，则白球的放置方式也就确定了，故题所求可简化为求四个相同颜色的球放置在两个不同盒子中的方式数，即相当于4个粒子，简并度为2的离域子系统分布数

$$W = \frac{(4 + 2 - 1)!}{4! \times (2 - 1)!} = 5$$

**【9.10】** 在体积为 $V$ 的立方容器中有极大数目的三维平动子，其 $h^2/(8mV^{2/3}) = 0.1kT$ 。试计算该系统在平衡情况下， $(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) = 14$ 的平动能级上粒子的分布数 $n$ 与基态能级的分布数 $n_0$ 之比。

**解** 由题意可得 $(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) = 14$ 的平动能级的能量为

$$\varepsilon = \frac{h^2}{8mV^{2/3}}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) = 0.1kT \times 14 = 1.4kT$$

其对应量子态有  $\psi_{1,2,3}$ 、 $\psi_{1,3,2}$ 、 $\psi_{2,1,3}$ 、 $\psi_{2,3,1}$ 、 $\psi_{3,1,2}$ 、 $\psi_{3,2,1}$ ，即此能级的简并度为

$$g = 6$$

而基态能级的能量为

$$\varepsilon_0 = \frac{h^2}{8mV^{2/3}}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) = 0.1kT \times 3 = 0.3kT$$

其对应的简并度为

$$g_0 = 1$$

所以，两个能级上的分布数之比为

$$\frac{n}{n_0} = \frac{ge^{-\varepsilon/(kT)}}{g_0e^{-\varepsilon_0/(kT)}} = 6e^{(\varepsilon_0 - \varepsilon)/(kT)} = 6e^{-1.1} = 1.997$$

**【9.11】** 若将双原子分子看作一维谐振子，则气体 HCl 分子与  $I_2$  分子的振动能级间隔分别是  $5.94 \times 10^{-20} \text{ J}$  和  $0.426 \times 10^{-20} \text{ J}$ 。在  $25^\circ \text{C}$  时，试分别计算上述两种分子在相邻两振动能级上分布数之比。

**解** 一维谐振子的能级是非简并的，故对于 HCl 分子，有

$$\begin{aligned} \frac{n_{i+1}}{n_i} &= \frac{e^{-\varepsilon_{i+1}/(kT)}}{e^{-\varepsilon_i/(kT)}} = e^{-(\varepsilon_{i+1} - \varepsilon_i)/(kT)} = e^{-\Delta\varepsilon/(kT)} \\ &= \exp\left(\frac{-5.94 \times 10^{-20}}{1.3807 \times 10^{-23} \times 298.15}\right) = 5.412 \times 10^{-7} \approx 0 \end{aligned}$$

对于  $I_2$  分子，有

$$\begin{aligned} \frac{n_{i+1}}{n_i} &= \frac{e^{-\varepsilon_{i+1}/(kT)}}{e^{-\varepsilon_i/(kT)}} = e^{-(\varepsilon_{i+1} - \varepsilon_i)/(kT)} = e^{-\Delta\varepsilon/(kT)} \\ &= \exp\left(\frac{-0.426 \times 10^{-20}}{1.3807 \times 10^{-23} \times 298.15}\right) = 0.3553 \end{aligned}$$

**【9.12】** 试证明离域子系统的平衡分布与定域子系统同样符合玻耳兹曼分布，即

$$n_i = \frac{N}{q} g_i e^{-\varepsilon_i/(kT)}$$

证 在两条件方程  $\varphi_1 = \sum_i n_i - N = 0$  及  $\varphi_2 = \sum_i n_i \epsilon_i - U = 0$  的限制情况下, 求出分布的微态数  $W_D$  的极大值, 则应为系统的平衡分布的一套微态数。因  $\ln W_D$  是  $W_D$  的单值函数, 故  $W_D$  为极值时  $\ln W_D$  也是极值。对于离域子系统, 有

$$W_D = \prod_i \frac{g_i^{n_i}}{n_i!}$$

取对数可得

$$\ln W_D = \sum_i (n_i \ln g_i - \ln n_i!)$$

根据斯特林近似公式  $\ln N! = N \ln N - N$  得

$$\ln W_D = \sum_i (n_i \ln g_i - n_i \ln n_i + n_i) \quad (1)$$

设两待定乘数  $\alpha$  及  $\beta$  分别乘以两条件方程后, 可得

$$\alpha \varphi_1 = \alpha \left( \sum_i n_i - N \right) = 0 \quad (2)$$

$$\beta \varphi_2 = \beta \left( \sum_i n_i \epsilon_i - U \right) = 0 \quad (3)$$

将式①、式②、式③相加, 得函数  $Z$ :

$$\begin{aligned} Z &= \ln W_D + \alpha \varphi_1 + \beta \varphi_2 \\ &= \sum_i (n_i \ln g_i - n_i \ln n_i + n_i) + \alpha \left( \sum_i n_i - N \right) + \beta \left( \sum_i n_i \epsilon_i - U \right) \end{aligned}$$

在  $dZ=0$  时可得一组  $(\partial Z / \partial n_i) = 0$  的方程, 其中任意一个为

$$\ln g_i - \ln n_i + \alpha + \beta \epsilon_i = 0$$

消去对数, 可得

$$n_i = e^\alpha g_i e^{\beta \epsilon_i}$$

此式与定域子系统完全相同。由式(9.4.5)、式(9.4.6)(原教材)知

$$\beta = -\frac{1}{kT}, \quad e^\alpha = \frac{N}{q}$$

故

$$n_i = \frac{N}{q} g_i e^{-\epsilon_i / (kT)}$$

所以离域子系统的平衡分布与定域子系统同样符合玻耳兹曼分布。

**【9.13】** 温度为  $T$  的某理想气体, 分子质量为  $m$ 。按下列情况分别写出分子的平动配分函数的计算式:

- (1)  $1 \text{ cm}^3$  气体;
- (2)  $101.325 \text{ kPa}$  下  $1 \text{ mol}$  气体;
- (3) 压力为  $p$ 、分子数为  $N$  的气体。

解 (1) 分子的平动配分函数为

$$q_t = \left( \frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} V$$

当系统体积为  $1 \text{ cm}^3 = 10^{-6} \text{ m}^3$  时, 分子的平动配分函数为

$$\begin{aligned} q_t &= \left[ \frac{2 \times 3.1416 \times 1.3807 \times 10^{-23}}{(6.626 \times 10^{-34})^2} \right]^{3/2} \times 10^{-6} (m/\text{kg})^{3/2} (T/\text{K})^{3/2} \\ &= 2.778 \times 10^{60} (m/\text{kg})^{3/2} (T/\text{K})^{3/2} \end{aligned}$$

(2) 因是理想气体, 故  $V = RT/p$ , 所以

$$\begin{aligned} q_t &= \left[ \frac{2 \times 3.1416 \times 1.3807 \times 10^{-23}}{(6.626 \times 10^{-34})^2} \right]^{3/2} \\ &\quad \times \frac{8.3145}{101325} \times (m/\text{kg})^{3/2} (T/\text{K})^{5/2} \\ &= 2.279 \times 10^{62} (m/\text{kg})^{3/2} (T/\text{K})^{5/2} \end{aligned}$$

(3) 根据题意, 有

$$\begin{aligned} V &= \frac{nRT}{p} = \frac{NRT}{Lp} = \frac{NkT}{p} \\ q_t &= \left[ \frac{2 \times 3.1416 \times 1.3807 \times 10^{-23}}{(6.626 \times 10^{-34})^2} \right]^{3/2} \times 1.3807 \\ &\quad \times 10^{-23} N (m/\text{kg})^{3/2} (T/\text{K})^{5/2} (p/\text{Pa})^{-1} \\ &= 3.835 \times 10^{43} N (m/\text{kg})^{3/2} (T/\text{K})^{5/2} (p/\text{Pa})^{-1} \end{aligned}$$

**【9.14】**  $2 \text{ mol N}_2$  置于一容器中,  $T = 400 \text{ K}$ ,  $p = 50 \text{ kPa}$ , 试求容器中  $\text{N}_2$  分子的平动配分函数。

解 由上题结果可得

$$\begin{aligned} q_t &= 3.835 \times 10^{43} N (m/\text{kg})^{3/2} (T/\text{K})^{5/2} (p/\text{Pa})^{-1} \\ &= 3.835 \times 10^{43} n L^{-1/2} (M/\text{kg})^{3/2} (T/\text{K})^{5/2} (p/\text{Pa})^{-1} \\ &= 3.835 \times 10^{43} \times 2 \times (6.022 \times 10^{23})^{-1/2} \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} & \times 0.02801^{3/2} \times 400^{5/2} \times 50000^{-1} \\ & = 2.965 \times 10^{31} \end{aligned}$$

【9.15】 试分别计算 300 K、101.325 kPa 下气体氩与氢分子平动运动的  $e^a$  值,以说明离域子系统通常能够符合  $n_i \ll g_i$ 。(  $e^a$  的含义见式(9.4.6)(原教材)。)

解 设气体均为理想气体,其平动运动的配分函数为

$$\begin{aligned} q_t &= \left( \frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} V = \left( \frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} \frac{N k T}{p} \\ &= \frac{m^{3/2} T^{5/2}}{p} \frac{(2\pi)^{3/2} k^{5/2} N}{h^3} \end{aligned}$$

式中,

$$m = M/L$$

故

$$q_t = \frac{M^{3/2} T^{5/2}}{p} \frac{(2\pi)^{3/2} k^{5/2} N}{h^3 L^{3/2}}$$

而对于平动运动

$$\begin{aligned} e^a &= \frac{N}{q_t} = \frac{p}{M^{3/2} T^{5/2}} \frac{h^3 L^{3/2}}{(2\pi)^{3/2} k^{5/2}} \\ &= \frac{p}{M^{3/2} T^{5/2}} \frac{(6.626 \times 10^{-34})^3 \times (6.022 \times 10^{23})^{3/2}}{(2 \times 3.1416)^{3/2} \times (1.3807 \times 10^{-23})^{5/2}} \\ &= 1.2186 \times 10^{-8} \frac{p}{M^{3/2} T^{5/2}} \end{aligned}$$

对于氩气,  $M=0.039948 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 所以

$$\begin{aligned} e^a &= 1.2186 \times 10^{-8} \times \frac{101325}{0.039948^{3/2} \times 300^{5/2}} \\ &= 9.920 \times 10^{-8} \ll 1 \end{aligned}$$

对于氢气,  $M=0.0020158 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 所以

$$\begin{aligned} e^a &= 1.2186 \times 10^{-8} \times \frac{101325}{0.0020158^{3/2} \times 300^{5/2}} \\ &= 8.752 \times 10^{-6} \ll 1 \end{aligned}$$

又

$$n_i = N \frac{g_i e^{-\epsilon_i/(kT)}}{q}$$

所以 
$$\frac{n_i}{g_i} = \frac{N}{q} e^{-\epsilon_i/(kT)} = e^a e^{-\epsilon_i/(kT)}$$

而 
$$\epsilon_i > 0$$

即 
$$e^{-\epsilon_i/(kT)} < 1$$

所以 
$$\frac{n_i}{g_i} = e^a e^{-\epsilon_i/(kT)} \ll 1$$

即 
$$n_i \ll g_i$$

【9.16】 能否断言：粒子按能级分布时，能级愈高，则分布数愈小。试计算300 K 时HF 分子按转动能级分布时各能级的有效状态数，以验证上述结论之正误。已知HF 的转动特征温度 $\Theta_r = 30.3$  K。

解 对于转动，有效状态数为

$$\begin{aligned} g_i e^{-\epsilon_i/(kT)} &= (2J+1) \exp\left(-\frac{J(J+1)h^2}{8\pi^2 I k T}\right) \\ &= (2J+1) \exp\left(-\frac{J(J+1)\Theta_r}{T}\right) \end{aligned}$$

将 300 K 时 HF 分子按转动能级分布时各能级的有效状态数的计算结果列于表 9.3。

表 9.3

$J$	0	1	2	3	4	5
$g_i e^{-\epsilon_i/(kT)}$	1	2.4513	2.7276	2.0832	1.1939	0.5315
$J$	6	7	8	9	10	11
$g_i e^{-\epsilon_i/(kT)}$	0.1869	0.0524	0.0118	0.0021	0.0003	0.00004

由表中数据可知，当  $J$  分别为 0、1、2 时，有效状态数是增加的，故不能断言：粒子按能级分布时，能级愈高，则分布数越小。

【9.17】 试用各转动能级有效状态数直接求和法计算上题中 HF 于 300 K 时的转动配分函数，并与积分法求得的转动配分函数进行对比。

解 由上题结果可知,在  $J=10$  以后的有效状态数极小,可忽略不计。由直接求和法可得

$$q_r = \sum_J (2J+1) \exp\left(-\frac{J(J+1)\Theta_r}{T}\right) = 10.24$$

若采用积分法,则

$$q_r = \int_0^\infty (2J+1) \exp\left(-\frac{J(J+1)\Theta_r}{T}\right) dJ$$

令  $x=J(J+1)$ , 则  $dx=(2J+1)dJ$ ; 且  $J=0$  时,  $x=0$ ;  $J=\infty$  时,  $x=\infty$ 。所以

$$q_r = \int_0^\infty \exp\left(-\frac{x\Theta_r}{T}\right) dx = \frac{T}{\Theta_r} = \frac{300}{30.3} = 9.901$$

两种方法所得结果相差不大。

**【9.18】** 已知气体  $I_2$  相邻振动能级的能量差  $\Delta\varepsilon=0.426\times 10^{-20}$  J, 试求 300 K 时  $I_2$  分子的  $\Theta_v$ 、 $q_v$ 、 $q_v^0$  及  $f_v^0$ 。

解 双原子分子的振动,可当作一维谐振子。则

$$\varepsilon_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) h\nu$$

式中,  $v$  为振动量子数。故

$$\Delta\varepsilon = h\nu$$

$$\text{所以 } \Theta_v = \frac{h\nu}{k} = \frac{\Delta\varepsilon}{k} = \frac{0.426 \times 10^{-20}}{1.3807 \times 10^{-23}} \text{ K} = 308.5 \text{ K}$$

$$\begin{aligned} q_v &= \frac{1}{e^{\Theta_v/(2T)} - e^{-\Theta_v/(2T)}} \\ &= \left[ \exp\left(\frac{308.5}{2 \times 300}\right) - \exp\left(-\frac{308.5}{2 \times 300}\right) \right]^{-1} = 0.9309 \end{aligned}$$

一维谐振子的振动自由度为 1, 故

$$q_v^0 = f_v^0 = \frac{1}{1 - e^{-\Theta_v/T}} = \left[ 1 - \exp\left(-\frac{308.5}{300}\right) \right]^{-1} = 1.557$$

**【9.19】** 设有  $N$  个振动频率为  $\nu$  的一维谐振子组成的系统, 试证明其中能量不低于  $\varepsilon(v)$  的粒子总数为  $Ne^{-\varepsilon(v)/(kT)}$ , 其中  $v$  为振动量子数。

证 一维谐振子的能级是非简并的,故

$$n(v) = \frac{N \exp[-(v + 1/2)h\nu]}{\sum_{v=0}^{\infty} \exp[-(v + 1/2)h\nu]}$$

能量不低于  $\epsilon(v)$  的粒子总数为

$$\begin{aligned} \sum_{v=0}^{\infty} n(v) &= \frac{N \sum_{v=0}^{\infty} \exp[-(v + 1/2)h\nu]}{\sum_{v=0}^{\infty} \exp[-(v + 1/2)h\nu]} \\ &= \frac{N \exp[-vh\nu/(kT)] \sum_{v=0}^{\infty} \exp[-(v + 1/2)h\nu]}{\sum_{v=0}^{\infty} \exp[-(v + 1/2)h\nu]} \\ &= N \exp[-vh\nu/(kT)] \end{aligned}$$

【9. 20】  $\text{Cl}_2$  及  $\text{CO}$  分子的振动特征温度分别为 810 K 及 3070 K, 试分别计算 300 K 时两种气体分子的振动对摩尔定容热容的贡献, 并求该温度下  $\text{Cl}_2$  的  $C_{m,v}$  值。

解 振动对摩尔定容热容的贡献为

$$C_{v,v} = R \left( \frac{\Theta_v}{T} \right)^2 e^{\Theta_v/T} (e^{\Theta_v/T} - 1)^{-2}$$

对于  $\text{Cl}_2$  分子:  $\frac{\Theta_v}{T} = \frac{810}{300} = 2.7$

所以

$$\begin{aligned} C_{v,v}(\text{Cl}_2) &= [8.3145 \times 2.7^2 \times e^{2.7} (e^{2.7} - 1)^{-2}] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 4.68 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

对于  $\text{CO}$  分子:  $\frac{\Theta_v}{T} = \frac{3070}{300} = 10.23$

$$\begin{aligned} \text{所以 } C_{v,v}(\text{CO}) &= [8.3145 \times 10.23^2 \times e^{10.23} \\ &\quad \times (e^{10.23} - 2)^{-2}] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 0.0314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \approx 0 \end{aligned}$$

因  $\text{Cl}_2$  分子为双原子线型分子, 故

$$C_{V,t}(\text{Cl}_2) = \frac{3}{2}R, \quad C_{V,r}(\text{Cl}_2) = R$$

所以该温度下  $\text{Cl}_2$  的  $C_{V,m}$  值为

$$\begin{aligned} C_{V,m}(\text{Cl}_2) &= C_{V,t}(\text{Cl}_2) + C_{V,r}(\text{Cl}_2) + C_{V,v}(\text{Cl}_2) \\ &= \left( \frac{3}{2} \times 8.3145 + 8.3145 + 4.68 \right) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 25.47 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

**【9.21】** 试求 25 °C 时氩气的标准摩尔熵  $S_m^\ominus(298.15 \text{ K})$ 。

**解** 氩气为单原子气体, 其摩尔平动熵即其摩尔熵。故将氩的摩尔质量  $M = 39.948 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 温度  $T = 298.15 \text{ K}$  及标准压力  $p = 1 \times 10^5 \text{ Pa}$  代入萨克尔-泰特洛德方程, 得

$$\begin{aligned} S_m^\ominus(298.15 \text{ K}) &= R \left\{ \frac{3}{2} \ln(M/\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}) + \frac{5}{2} \ln(T/\text{K}) \right. \\ &\quad \left. - \ln(p/\text{Pa}) + 20.723 \right\} \\ &= 8.3145 \times \left\{ \frac{3}{2} \ln(39.948 \times 10^{-3}) + \frac{5}{2} \ln 298.15 \right. \\ &\quad \left. - \ln(1 \times 10^5) + 20.723 \right\} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 154.8 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

**【9.22】**  $\text{CO}$  的转动惯量  $I = 1.45 \times 10^{-46} \text{ kg} \cdot \text{m}^2$ , 振动特征温度  $\theta_v = 3084 \text{ K}$ , 试求 25 °C 时  $\text{CO}$  的标准摩尔熵  $S_m^\ominus(298.15 \text{ K})$ 。

**解**  $\text{CO}$  为双原子分子, 其摩尔熵应为

$$S_m = S_{m,t} + S_{m,r} + S_{m,v}$$

将  $\text{CO}$  的摩尔质量  $M = 28.0101 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 温度  $T = 298.15 \text{ K}$  及标准压力  $p = 1 \times 10^5 \text{ Pa}$  代入萨克尔-泰特洛德方程, 得摩尔平动熵为

$$\begin{aligned} S_{m,t}^\ominus &= R \left\{ \frac{3}{2} \ln(M/(\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1})) + \frac{5}{2} \ln(T/\text{K}) \right. \\ &\quad \left. - \ln(p/\text{Pa}) + 20.723 \right\} \\ &= 8.3145 \times \left\{ \frac{3}{2} \ln(28.0101 \times 10^{-3}) + \frac{5}{2} \ln 298.15 \right. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & -\ln(1 \times 10^5) + 20.723 \} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ & = 150.42 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

CO 为异核双原子, 对称数  $\sigma=1$ , 则摩尔转动熵为

$$\begin{aligned} \Theta_r &= \frac{h^2}{8\pi^2 I k} \\ &= \frac{6.626 \times 10^{-34}}{8 \times 3.1416^2 \times 1.45 \times 10^{-46} \times 1.3807 \times 10^{-23}} \text{ K} \\ &= 2.7778 \text{ K} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} S_{m,r} &= R \ln \frac{T}{\Theta_r \sigma} + R \\ &= \left( 8.3145 \times \ln \frac{298.15}{2.7778} + 8.3145 \right) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 47.193 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

振动摩尔熵为

$$\begin{aligned} S_{m,v} &= R \ln(1 - e^{-\Theta_v/T})^{-1} + R \Theta_v T^{-1} (e^{\Theta_v/T} - 1)^{-1} \\ &= \left\{ 8.3145 \ln(1 - e^{-3084/298.15})^{-1} \right. \\ &\quad \left. + \frac{8.3145 \times 3084}{298.15 \times (e^{3084/298.15} - 1)} \right\} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 3.071 \times 10^{-3} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

故 25 °C 时 CO 的标准摩尔熵  $S_m^\ominus(298.15 \text{ K})$  为

$$\begin{aligned} S_m^\ominus(298.15 \text{ K}) &= S_{m,t}^\ominus + S_{m,r} + S_{m,v} \\ &= (150.42 + 47.193 \\ &\quad + 3.071 \times 10^{-3}) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 197.616 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

**【9.23】**  $\text{N}_2$  与 CO 的相对分子质量非常相近, 转动惯量的差别也极小, 在 25 °C 时振动与电子运动均处于基态。但是  $\text{N}_2$  的标准摩尔熵为  $191.6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ , 而 CO 的为  $197.6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ , 试分析其原因。

解 因  $\text{N}_2$  与 CO 的相对分子质量非常相近, 故二者的平动熵

相近;因振动与电子运动均处于基态,故二者的振动熵相近;又  $N_2$  为同核双原子,对称数  $\sigma=2$ ,若按上题的数据计算,则其摩尔转动熵为

$$\begin{aligned} S_{m,r} &= R \ln \frac{T}{\Theta_r \sigma} + R \\ &= \left( 8.3145 \times \ln \frac{298.15}{2.7778 \times 2} + 8.3145 \right) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 41.429 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

与上题 CO 的转动熵比较,二者相差为

$$\begin{aligned} &(47.193 - 41.429) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 5.764 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \approx 6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

故  $N_2$  的标准摩尔熵为  $191.6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ,而 CO 的为  $197.6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

**【9.24】** 试证明:含有  $N$  个粒子的离域子系统于平衡时,

$$(1) A = -kT \ln \frac{q^N}{N!}$$

$$(2) G = -kT \ln \frac{q^N}{N!} + NkTV \left( \frac{\partial \ln q}{\partial V} \right)_T$$

解 (1) 独立子系统(定域子系统或离域子系统)的热力学能  $U$  与配分函数的关系为

$$U = NkT^2 \left( \frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_V \quad (1)$$

对于离域子系统,熵与配分函数的关系为

$$S = Nk \ln \frac{q}{N} + \frac{U}{T} + Nk \quad (2)$$

将式①与式②代入  $A$  的定义式  $A=U-TS$  中,得

$$\begin{aligned} A &= NkT^2 \left( \frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_V - NkT \ln \frac{q}{N} - NkT^2 \left( \frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_V + NkT \\ &= -kT \left( N \ln \frac{q}{N} + N \right) = -kT (\ln q^N - N \ln N + N) \\ &= -kT [\ln q^N - (N \ln N - N)] \end{aligned}$$

由斯特林的近似公式  $\ln N! = N \ln N - N$  可得

$$\begin{aligned} A &= -kT[\ln q^N - (N \ln N - N)] = -kT(\ln q^N - \ln N!) \\ &= -kT \ln \frac{q^N}{N!} \end{aligned}$$

(2) 由热力学基本微分方程  $dA = -SdT - pdV$  及  $A$  与配分函数的关系式可得

$$p = - \left( \frac{\partial A}{\partial V} \right)_T = NkT \left( \frac{\partial \ln q}{\partial V} \right)_T$$

而吉布斯函数的定义式为

$$G = A + pV$$

所以 
$$G = -kT \ln \frac{q^N}{N!} + NkTV \left( \frac{\partial \ln q}{\partial V} \right)_T$$

**【9.25】** 试由  $\left( \frac{\partial A}{\partial V} \right)_T = -p$  导出理想气体服从  $pV = NkT$ 。

解 由前题可知

$$p = - \left( \frac{\partial A}{\partial V} \right)_T = NkT \left( \frac{\partial \ln q}{\partial V} \right)_T \quad (1)$$

根据配分函数的析因子性质, 粒子的全配分函数可用各独立运动的配分函数表示, 即

$$q = q_1 q_r q_v q_e q_n \quad (2)$$

而其中只有平动配分函数  $q_1$  与体积有关

$$q_1 = \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} V$$

则 
$$\left( \frac{\partial \ln q_1}{\partial V} \right)_T = \frac{1}{V} \quad (3)$$

将式(2)及式(3)代入式(1), 得

$$p = NkT \left( \frac{\partial \ln(q_1 q_r q_v q_e q_n)}{\partial V} \right)_T = NkT \left( \frac{\partial \ln q_1}{\partial V} \right)_T = \frac{NkT}{V}$$

所以 
$$pV = NkT$$

**【9.26】** 用标准摩尔吉布斯自由能函数及标准摩尔焓函数计算下列合成氨反应在 1000 K 时的标准平衡常数。





已知数据如表 9.4 所示。

表 9.4

物 质	$-\left(\frac{G_{\text{m},T}^{\ominus}-U_{0,\text{m}}}{T}\right)_{1000\text{ K}}/\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	$(H_{\text{m},298\text{ K}}^{\ominus}-U_{0,\text{m}})/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\text{N}_2(\text{g})$	198.054	8.669
$\text{H}_2(\text{g})$	137.093	8.468
$\text{NH}_3(\text{g})$	203.577	9.916

$$\Delta_f H_{\text{m}}^{\ominus}(\text{NH}_3, 298.15\text{ K}) = -46.11\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

解 由题给数据可得题给反应在 1000 K 时的标准摩尔吉布斯自由能函数变为

$$\begin{aligned} \Delta_r \left( \frac{G_{\text{m},T}^{\ominus} - U_{0,\text{m}}}{T} \right)_{1000\text{ K}} &= [2 \times (-203.577) - (-198.054 \\ &\quad - 3 \times 137.093)] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 202.179 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

反应的标准摩尔反应焓变为

$$\begin{aligned} \Delta_r H_{\text{m},298\text{ K}}^{\ominus} &= 2\Delta_f H_{\text{m}}^{\ominus}(\text{NH}_3, 298.15\text{ K}) \\ &= -(2 \times 46.11) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -92.22 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

反应的标准摩尔焓函数变为

$$\begin{aligned} \Delta_r (H_{\text{m},298\text{ K}}^{\ominus} - U_{0,\text{m}}) &= (2 \times 9.916 - 8.669 - 3 \times 8.468) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -14.241 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{故} \quad \Delta_r U_{0,\text{m}} &= \Delta_r H_{\text{m},298\text{ K}}^{\ominus} - \Delta_r (H_{\text{m},298\text{ K}}^{\ominus} - U_{0,\text{m}}) \\ &= [-92.22 - (-14.241)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -77.979 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

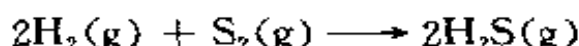
则题给反应的标准平衡常数为

$$\ln K^{\ominus} = -\frac{1}{R} \left[ \Delta_r \left( \frac{G_{\text{m},T}^{\ominus} - U_{0,\text{m}}}{T} \right)_{1000\text{ K}} + \frac{\Delta_r U_{0,\text{m}}}{T} \right]$$

$$= -\frac{1}{8.3145} \left( 202.179 - \frac{77.979 \times 10^3}{1000} \right) = -14.937$$

$$K^{\ominus} = 3.258 \times 10^{-7}$$

【9. 27】 已知下列化学反应于 25 °C 时的  $\Delta_r G_{m,T}^{\ominus}/T = -493.017 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。



有关物质的标准摩尔吉布斯自由能函数如表 9.5 所示。

表 9.5

T/K	$-\frac{G_{m,T}^{\ominus} - U_{0,m}}{T} / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$		
	$\text{H}_2(\text{g})$	$\text{S}_2(\text{g})$	$\text{H}_2\text{S}(\text{g})$
298.15	102.349	197.770	172.381
1000	137.143	236.421	214.497

试求：

(1)  $\Delta U_{0,m}$ ；

(2) 1000 K 时上述反应的标准平衡常数  $K^{\ominus}$ 。

解 (1) 题给反应的标准摩尔吉布斯自由能函数变为

$$\begin{aligned} \Delta_r \left( \frac{G_{m,T}^{\ominus} - U_{0,m}}{T} \right)_{298\text{K}} &= [2 \times (-172.381) - (-197.770 \\ &\quad - 2 \times 102.349)] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 57.706 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

则反应的  $\Delta U_{0,m}$  为

$$\begin{aligned} \Delta U_{0,m} &= T \left[ \frac{\Delta_r G_{m,T}^{\ominus}}{T} - \Delta_r \left( \frac{G_{m,T}^{\ominus} - U_{0,m}}{T} \right) \right] \\ &= [298.15 \times (-493.017 - 57.706)] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -164.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

(2) 1000 K 时题给反应的标准摩尔吉布斯自由能函数变为

$$\begin{aligned}\Delta_r \left( \frac{G_{m,T}^\ominus - U_{0,m}}{T} \right)_{1000\text{K}} &= [2 \times (-214.497) - (-236.421 \\ &\quad - 2 \times 137.143)] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 81.713 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}\end{aligned}$$

而 1000 K 时的  $\Delta_r G_{m,T}^\ominus/T$  可由下式算得

$$\begin{aligned}\frac{\Delta_r G_{m,T}^\ominus}{T} &= \Delta_r \left( \frac{G_{m,T}^\ominus - U_{0,m}}{T} \right) + \frac{\Delta U_{0,m}}{T} \\ &= \left( 81.713 - \frac{164.2 \times 10^3}{1000} \right) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= -82.487 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}\end{aligned}$$

故 1000 K 时题给反应的标准平衡常数为

$$\begin{aligned}\ln K^\ominus &= -\frac{\Delta_r G_{m,T}^\ominus}{RT} = \frac{82.487}{8.3145} = 9.9209 \\ K^\ominus &= 2.035 \times 10^4\end{aligned}$$

## 第十章 界面现象

---

### 基本公式

#### 1. 比表面吉布斯函数

$$\gamma = \left( \frac{\partial G}{\partial A_s} \right)_{T, p, n_B(a)}$$

#### 2. 拉普拉斯公式

$$\Delta p = \frac{2\gamma}{r}$$

$$\Delta p = \frac{4\gamma}{r} (\text{液膜})$$

#### 3. 液体在毛细管中上升的高度 $h$ 与液体表面张力 $\gamma$ 间的关系

$$h = \frac{2\gamma \cos \theta}{r \rho g}$$

#### 4. 开尔文公式

$$RT \ln \frac{p_r}{p} = \frac{2\gamma M}{\rho r}$$

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

#### 5. 吉布斯吸附等温式

$$\Gamma = - \frac{c}{RT} \frac{d\gamma}{dc}$$

#### 6. 杨氏方程

$$\cos \theta = \frac{\gamma^s - \gamma^{ls}}{\gamma^l}$$

#### 7. 铺展系数

$$S = -\Delta G_s = \gamma^s - \gamma^{ls} - \gamma^l$$

## 8. 朗缪尔吸附等温式

$$\theta = \frac{bp}{1 + bp}$$

$$V^s = V_m^s \frac{bp}{1 + bp}$$

## 9. BET 吸附等温式(二常数)

$$\frac{p}{V^s(p^* - p)} = \frac{1}{cV_m^s} + \frac{c-1}{cV_m^s} \cdot \frac{p}{p^*}$$

## 习 题 解 答

## 【10.1】 请回答下列问题：

(1) 常见的亚稳状态有哪些？为什么会产生亚稳状态？如何防止亚稳状态的产生？

(2) 在一个封闭的钟罩内，有大小不等的两个球形液滴，问长时间恒温放置后，会出现什么现象？

(3) 下雨时，雨滴落在水面上形成一个大气泡，试说明气泡的形状及理由。

(4) 物理吸附与化学吸附最本质的区别是什么？

(5) 在一定温度、压力下，为什么物理吸附都是放热过程？

解 (1) 常见的亚稳状态有过饱和蒸气、过冷及过热液体、过饱和溶液等。产生亚稳状态的原因是新相种子难以生成。如在蒸气冷凝、液体凝固和沸腾以及溶液结晶等过程中，由于要从无到有生成新相，故而最初生成的新相的颗粒是极其微小的，其比表面积和表面吉布斯函数都很大，因此在系统中要产生新相极为困难，进而会产生过饱和蒸气、过冷及过热液体、过饱和溶液等这些亚稳状态。为了防止亚稳状态的产生，可预先在系统中加入少量将要产生的新相的种子。

(2) 若钟罩内还有该液体的蒸气存在，则长时间恒温放置，会

出现大液滴越来越大,小液滴越来越小的过程,最终,小液滴消失,而大液滴与其蒸气成平衡,并不再变化。其原因在于,一定温度下,液滴的半径不同,其相应的饱和蒸气压不同,液滴越小,其相应的饱和蒸气压越大。当钟罩内液体蒸气的蒸气压达到大液滴的饱和蒸气压时,该蒸气压对小液滴尚未达到饱和,小液滴会继续蒸发,则蒸气就会在大液滴上凝结,因而出现了上述现象。

(3) 气泡的形状近似于半球状,如不考虑重力影响,则应为半球状。雨滴落在水面上形成气泡的过程基本上是恒温恒压生成内外表面的过程,当气泡达到稳定状态时,要力求其表面吉布斯函数处于最低,而相同体积的气泡则以球状表面积最小,这就是气泡为半球状的原因。

(4) 物理吸附与化学吸附最本质的区别是固体与气体之间的吸附作用力不同。物理吸附是固体表面上的分子与气体分子间的作用力为范德华力,化学吸附则是固体表面上的分子与气体分子间的作用力为化学键力。

(5) 在一定温度、压力下,物理吸附过程是一个自发过程,由热力学原理可知,此过程系统的  $\Delta G < 0$ 。同时,气体分子吸附在固体表面,由三维运动变为二维运动,系统的混乱度减小,故此过程系统的  $\Delta S < 0$ 。根据  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  可得,物理吸附过程的  $\Delta H < 0$ 。在一定的压力下,吸附焓就是吸附热,故物理吸附过程都是放热过程。

**【10.2】** 在 293.15 K 及 101.325 kPa 下,把半径为  $1 \times 10^{-3}$  m 的汞滴分散成半径为  $1 \times 10^{-9}$  m 的小汞滴,试求此过程系统的表面吉布斯函数变为多少? 已知 293.15 K 汞的表面张力为  $0.470 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ 。

**解** 设大汞滴的半径为  $r_1$ ,小汞滴的半径为  $r_2$ ,小汞滴的数目为  $N$ ,因分散前后体积不变,故

$$\frac{4}{3}\pi r_1^3 = N \frac{4}{3}\pi r_2^3, \quad N = \left(\frac{r_1}{r_2}\right)^3$$

$$\begin{aligned}
 \Delta G &= \int_{A_1}^{A_2} \gamma dA_s = \gamma(A_2 - A_1) = \gamma(N4\pi r_2^2 - 4\pi r_1^2) \\
 &= 4\pi\gamma(Nr_2^2 - r_1^2) = 4\pi\gamma(r_1^3/r_2 - r_1^2) = 4\pi\gamma r_1^2(r_1/r_2 - 1) \\
 &= [4 \times 3.1416 \times 0.470 \times (10^{-3})^2 \times (10^{-3}/10^{-9} - 1)] \text{ J} \\
 &= 5.906 \text{ J}
 \end{aligned}$$

即此过程的表面吉布斯函数变为 5.906 J。

**【10.3】** 293.15 K 时,乙醚-水、乙醚-汞及水-汞的界面张力分别为  $0.0107 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ 、 $0.379 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$  及  $0.375 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ ,若在乙醚与汞的界面上滴一滴水,试求其润湿角。

**解** 乙醚与汞不互溶,在其界面上滴一滴水,则润湿角如图 10.1 所示。图中,  $\gamma_1$  为乙醚-汞的界面张力,  $\gamma_2$  为乙醚-水的界面张力,  $\gamma_3$  为水-汞的界面张力,  $\theta$  为润湿角。由杨氏方程得

$$\cos\theta = \frac{\gamma_1 - \gamma_3}{\gamma_2} = \frac{0.379 - 0.375}{0.0107} = 0.3738$$

所以

$$\theta = 68.05^\circ$$

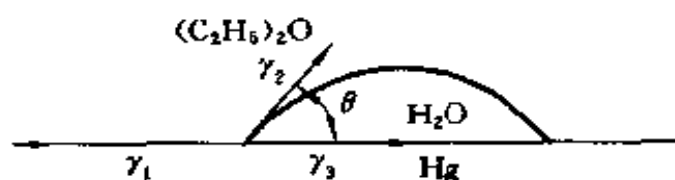


图 10.1

**【10.4】** 293.15 K 时,水的饱和蒸气压为  $2.337 \text{ kPa}$ ,密度为  $998.3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ,表面张力为  $72.75 \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ ,试求半径为  $10^{-9} \text{ m}$  的小水滴在 293.15 K 时的饱和蒸气压为多少?

**解** 设平面水面的蒸气压为  $p$ ,小水滴的蒸气压为  $p_r$ ,根据开尔文公式  $RT \ln \frac{p_r}{p} = \frac{2\gamma M}{\rho r}$  得

$$\ln \frac{p_r}{p} = \frac{2\gamma M}{RT \rho r} = \frac{2 \times 72.75 \times 10^{-3} \times 18.02 \times 10^{-3}}{8.3145 \times 293.15 \times 998.3 \times 10^{-9}} = 1.078$$

$$\frac{p_r}{p} = 2.939$$

所以  $p_r = 2.934p = (2.939 \times 2.337) \text{ kPa} = 6.868 \text{ kPa}$

**【10.5】** 已知  $\text{CaCO}_3$  在 773.15 K 时的密度为  $3900 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ , 表面张力为  $1210 \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ , 分解压力为 101.325 Pa。若将  $\text{CaCO}_3$  研磨成半径为 30 nm ( $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$ ) 的粉末, 求其在 773.15 K 时的分解压力。

解 设普通  $\text{CaCO}_3$  固体的分解压力为  $p$ , 粉末  $\text{CaCO}_3$  固体的分解压力为  $p_r$ , 根据开尔文公式  $RT \ln \frac{p_r}{p} = \frac{2\gamma M}{\rho r}$  得

$$\ln \frac{p_r}{p} = \frac{2\gamma M}{RT\rho r} = \frac{2 \times 1210 \times 10^{-3} \times 100.09 \times 10^{-3}}{8.3145 \times 773.15 \times 3900 \times 30 \times 10^{-9}} \\ = 0.3220$$

$$\frac{p_r}{p} = 1.380$$

所以  $p_r = 1.380p = (1.380 \times 101.325) \text{ Pa} = 139.8 \text{ Pa}$

**【10.6】** 已知 100 °C 时水的表面张力为  $58.85 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ 。假设在 100 °C 的水中存在一个半径为  $0.1 \mu\text{m}$  的小气泡和在 100 °C 的空气中存在一个半径为  $0.1 \mu\text{m}$  的小液滴。试求它们所承受的附加压力各为多少?

解 将题给小气泡的数据代入拉普拉斯方程, 得小气泡所承受的附加压力为

$$\Delta p = \frac{2\gamma}{r} = \frac{2 \times 58.85 \times 10^{-3}}{0.1 \times 10^{-6}} \text{ Pa} = 1.177 \times 10^3 \text{ kPa}$$

其方向指向空气。

因液滴的半径与气泡的半径相同, 故小液滴所承受的附加压力也为  $1.177 \times 10^3 \text{ kPa}$ , 但其方向指向液体内部。

**【10.7】** 在一定温度下, 容器中加入适量的、完全不互溶的某油类和水, 将一支半径为  $r$  的毛细管垂直地固定在油-水界面之间, 如图 10.2(a) 所示, 已知水能润湿毛细管壁, 油则不能, 在与毛细管同样性质的玻璃板上, 滴上一小滴水, 再在水上覆盖上油, 这时水对玻璃的润湿角为  $\theta$ , 如图 10.2(b) 所示。油和水的密度分别用



$\rho_{\text{油}}$  和  $\rho_{\text{水}}$  表示,  $AA$  为油-水界面, 油层的深度为  $h'$ 。请导出水在毛细管中上升的高度  $h$  与油-水界面张力  $\gamma^{\text{ow}}$  之间的定量关系。

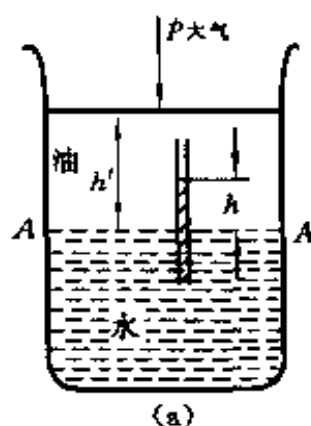
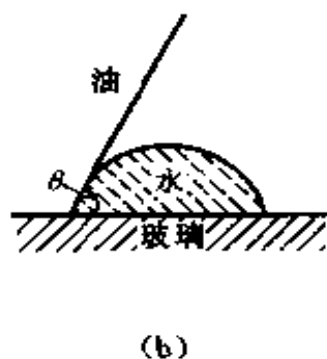


图 10.2



(b)

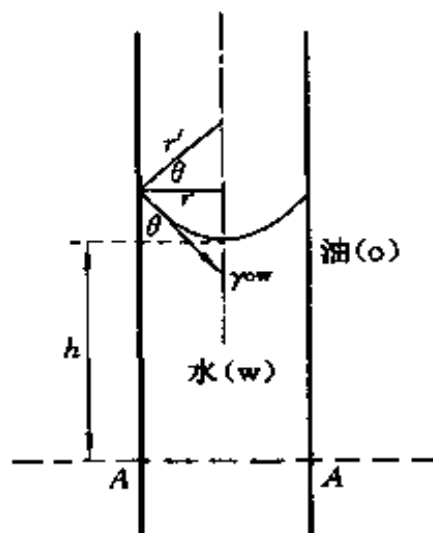


图 10.3

**解** 将图 10.2(a) 中的毛细管局部放大如图 10.3 所示, 其中毛细管的半径为  $r$ , 弯曲液面的曲率半径为  $r'$ 。由力的分析可知, 水在毛细管中的上升是由于附加压力  $\Delta p = 2\gamma/r'$  和管外油柱产生的压力  $\rho_{\text{油}}gh$  所致, 因而, 达到力的平衡状态时, 毛细管内液柱所产生的静压力  $\rho_{\text{水}}gh$  应与  $(\Delta p + \rho_{\text{油}}gh)$  在数值上相等, 即

$$\frac{2\gamma^{\text{ow}}}{r'} + \rho_{\text{油}}gh = \rho_{\text{水}}gh$$

则 
$$h = \frac{2\gamma^{\text{ow}}}{(\rho_{\text{水}} - \rho_{\text{油}})gr'} \quad (1)$$

由图 10.3 中可见, 润湿角与毛细管半径  $r$  及弯曲液面的曲率半径  $r'$  之间的关系为

$$\cos\theta = \frac{r}{r'}, \quad r' = \frac{r}{\cos\theta}$$

将上式代入式①得

$$h = \frac{2\gamma^{\text{ow}}\cos\theta}{(\rho_{\text{水}} - \rho_{\text{油}})gr}$$

**【10.8】** 在液体  $\alpha$  的表面上滴一滴密度较小的与其不互溶的

另一种液体 $\beta$ 。若用 $\gamma^\alpha$ 、 $\gamma^\beta$ 分别代表液体 $\alpha$ 、液体 $\beta$ 的表面张力,用 $\gamma^{\alpha\beta}$ 代表两液体间的界面张力,请导出 $\beta$ 在 $\alpha$ 表面上铺展时 $\gamma^\alpha$ 、 $\gamma^\beta$ 、 $\gamma^{\alpha\beta}$ 之间的数学关系。

解 根据铺展系数的定义知,液体 $\beta$ 在另一不互溶的液体 $\alpha$ 表面上铺展时应有

$$S_{\beta/\alpha} = \gamma^\alpha - \gamma^\beta - \gamma^{\alpha\beta} > 0$$

所以, $\beta$ 在 $\alpha$ 表面上铺展时 $\gamma^\alpha$ 、 $\gamma^\beta$ 、 $\gamma^{\alpha\beta}$ 之间的数学关系为

$$\gamma^\alpha > \gamma^\beta + \gamma^{\alpha\beta}$$

**【10.9】** 用毛细上升法测定某液体的表面张力。此液体的密度为 $0.790 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,在半径为 $0.235 \text{ mm}$ 的玻璃毛细管中上升的高度为 $2.56 \times 10^{-2} \text{ m}$ 。设此液体能很好地润湿玻璃,试求此液体的表面张力。

解 液体在毛细管中上升的高度 $h$ 与液体表面张力 $\gamma$ 间的关系为

$$h = \frac{2\gamma \cos \theta}{r \rho g}$$

$$\text{则} \quad \gamma = \frac{hr \rho g}{2 \cos \theta}$$

式中, $r$ 为毛细管半径, $\rho$ 为液体密度, $\theta$ 为润湿角。因为题给液体能很好地润湿玻璃,故润湿角 $\theta$ 可视为零。所以,此液体的表面张力为

$$\begin{aligned} \gamma &= \frac{hr \rho g}{2 \cos \theta} \\ &= \frac{2.56 \times 10^{-2} \times 0.235 \times 10^{-3} \times 0.790 \times 10^3 \times 9.8}{2} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1} \\ &= 2.33 \times 10^{-2} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1} \end{aligned}$$

**【10.10】**  $20^\circ \text{C}$ 时,水的表面张力为 $72.8 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ ,汞的表面张力为 $483 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ ,而汞和水的界面张力为 $375 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ ,请判断:

(1) 水能否在汞的表面上铺展开?

(2) 汞能否在水的表面上铺展开?

解 根据铺展系数 $S$ 的定义知,液体A在另一不互溶的液体B表面上铺展时应为

$$S_{B/A} = \gamma_A - \gamma_B - \gamma_{AB}$$

(1) 水在汞表面上,则

$$\begin{aligned} S_{\text{H}_2\text{O}/\text{Hg}} &= \gamma_{\text{Hg}} - \gamma_{\text{H}_2\text{O}} - \gamma_{\text{Hg-H}_2\text{O}} = (483 - 72.8 - 375) \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1} \\ &= 35.2 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1} \end{aligned}$$

$S > 0$ , 水能在汞的表面上铺展开。

(2) 汞在水表面上,则

$$\begin{aligned} S_{\text{Hg}/\text{H}_2\text{O}} &= \gamma_{\text{H}_2\text{O}} - \gamma_{\text{Hg}} - \gamma_{\text{Hg-H}_2\text{O}} = (72.8 - 483 - 375) \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1} \\ &= -785.2 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1} \end{aligned}$$

$S < 0$ , 汞不能在水的表面上铺展开。

【10.11】 在 351.45 K 时,用焦炭吸附  $\text{NH}_3$  气测得如下(表 10.1) 数据,试用图解法求方程式  $V^* = kp^n$  中的常数项  $k$  及  $n$  的数值。

表 10.1

$p/\text{kPa}$	0.7224	1.307	1.723	2.898	3.931	7.528	10.102
$V^*/(\text{dm}^3 \cdot \text{kg}^{-1})$	10.2	14.7	17.3	23.7	28.4	41.9	50.1

解 将题给方程两边取自然对数,得

$$\ln \frac{V^*}{\text{dm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}} = n \ln \frac{p}{\text{kPa}} + \ln \frac{k}{\text{dm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}} \quad (1)$$

$\ln [V^*/(\text{dm}^3 \cdot \text{kg}^{-1})]$  与  $\ln (p/\text{kPa})$  是线性关系。将题给数据(表 10.1)取自然对数并列表 10.2 如下。将表 10.2 中数据按式①进行线性拟合并作图(图 10.4),得

$$\ln \frac{V^*}{\text{dm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}} = 0.6019 \ln \frac{p}{\text{kPa}} + 2.5226 \quad (2)$$

表 10.2

$\ln(p/\text{kPa})$	-0.3252	0.2677	0.5441	1.0640	1.3689	2.0186	2.3127
$\ln[V^s/(\text{dm}^3 \cdot \text{kg}^{-1})]$	2.3223	2.6878	2.8507	3.1655	3.3464	3.7353	3.9140

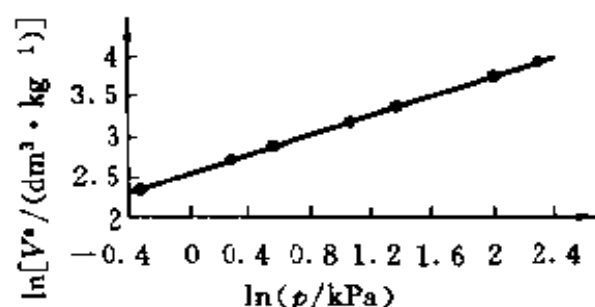


图 10.4

将式②与式①对比,得

$$n = 0.6019$$

$$\ln \frac{k}{\text{dm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}} = 2.5226$$

$$k = 12.46 \text{ dm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$$

【10.12】 在 291.15 K 时,用血炭从含苯甲酸的苯溶液中吸附苯甲酸,实验测得每千克血炭对苯甲酸的吸附量  $n^s$  与苯甲酸的平衡浓度  $c$  的数据如表 10.3 所示。试用图解法求  $n^s = kc^n$  吸附等温式中常数项  $n$  及  $k$  各为多少?

表 10.3

$\frac{c}{\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}}$	$2.82 \times 10^{-3}$	$6.17 \times 10^{-3}$	$2.57 \times 10^{-2}$	$5.01 \times 10^{-2}$	0.121	0.282	0.742
$\frac{n^s}{\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}}$	0.259	0.355	0.631	0.776	1.21	1.55	2.19

解 将题给方程两边取自然对数,得

$$\ln \frac{n^s}{\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}} = n \ln \frac{c}{\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}} + \ln \frac{k}{\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}} \quad (1)$$

$\ln[n^s/(\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})]$  与  $\ln[c/(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})]$  是线性关系。将题给数据(表 10.3)取自然对数并列表 10.4 如下。将表 10.4 中数据按式①

进行线性拟合并作图(图 10.5),得

$$\ln \frac{n^s}{\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}} = 0.3819 \ln \frac{c}{\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}} + 0.9260 \quad (2)$$

表 10.4

$\ln \frac{c}{\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}}$	-5.8710	-5.0881	-3.6613	-2.9937	-2.1120	-1.2658	-0.2984
$\ln \frac{n^s}{\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}}$	1.3130	1.0356	-0.4604	-0.2536	0.1906	0.4383	0.7839

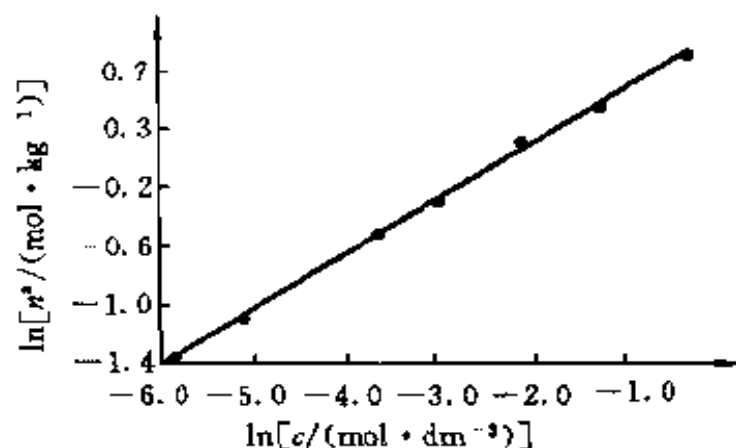


图 10.5

式②与式①对比,得

$$n = 0.3819$$

$$\ln \frac{k}{\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}} = 0.9260$$

$$k = 2.524 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

**【10.13】** 已知在 273.15 K 时,用活性炭吸附  $\text{CHCl}_3$ ,其饱和吸附量为  $93.8 \text{ dm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ ,若  $\text{CHCl}_3$  的分压力为 13.375 kPa,其平衡吸附量为  $82.5 \text{ dm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ 。试求:

- (1) 朗缪尔吸附等温式中的  $b$  值;
- (2)  $\text{CHCl}_3$  的分压为 6.6672 kPa 时,平衡吸附量为若干?

解 (1) 朗缪尔吸附等温式为

$$V^s = V_m^s = \frac{bp}{1 + bp}$$

将其变形并代入题给数据,得  $b$  值为

$$\begin{aligned} b &= \frac{V^s}{p(V_m^s - V^s)} = \frac{82.5}{13.375 \times (93.8 - 82.5)} \text{ kPa}^{-1} \\ &= 0.5459 \text{ kPa}^{-1} \end{aligned}$$

(2) 将  $b$  值与  $\text{CHCl}_3$  的分压 6.6672 kPa 代入朗缪尔吸附等温式,得平衡吸附量

$$\begin{aligned} V^s &= V_m^s \frac{bp}{1 + bp} = \left( 93.8 \times \frac{0.5459 \times 6.6672}{1 + 0.5459 \times 6.6672} \right) \text{ dm}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \\ &= 73.58 \text{ dm}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \end{aligned}$$

**【10.14】** 473.15 K 时,测定氧在某催化剂表面上的吸附作用。当平衡压力分别为 101.325 kPa 及 1013.25 kPa 时,每千克催化剂的表面吸附氧的体积分别为  $2.5 \times 10^{-3} \text{ m}^3$  及  $4.2 \times 10^{-3} \text{ m}^3$  (已换算为标准状态下的体积),假设该吸附作用服从朗缪尔吸附等温公式,试计算当氧的吸附量为饱和吸附量的一半时,氧的平衡压力为若干?

解 朗缪尔吸附等温式为

$$V^s = V_m^s \frac{bp}{1 + bp}$$

重排上式可得 
$$\frac{1}{V^s} = \frac{1}{V_m^s} bp + \frac{1}{V_m^s}$$

依题意可列联立方程

$$\begin{cases} \frac{1}{2.5 \times 10^{-3}} = \frac{1}{101.325 V_m^s b} + \frac{1}{V_m^s} \\ \frac{1}{4.2 \times 10^{-3}} = \frac{1}{1013.25 V_m^s b} + \frac{1}{V_m^s} \end{cases}$$

解得 
$$\frac{1}{V_m^s} = 0.22 \text{ dm}^{-3}, \quad \frac{1}{b} = 82.9 \text{ kPa}$$

当  $V^s = V_m^s/2$  时,有

$$\frac{2}{V_m^a} = \frac{1}{V_m^a b p} + \frac{1}{V_m^a}$$

所以 
$$p = \frac{1}{b} = 82.9 \text{ kPa}$$

【10.15】 在 273.15 K 及  $\text{N}_2$  的不同平衡压力下, 实验测得 1 kg 活性炭吸附  $\text{N}_2(\text{g})$  的体积  $V^a$  数据(已换算成标准状态)如表 10.5 所示, 试用作图法求朗缪尔吸附等温式中的常数  $b$  及  $V_m^a$ 。

表 10.5

$p/\text{kPa}$	0.5240	1.7305	3.0584	4.5343	7.4967
$V^a/(\text{dm}^3 \cdot \text{kg}^{-1})$	0.987	3.043	5.082	7.047	13.310

解 由朗缪尔吸附等温式变形得

$$\frac{p}{V^a} = \frac{p}{V_m^a} + \frac{1}{V_m^a b} \quad (1)$$

即  $p/V^a$  与  $p$  是线性关系。故将题给数据(表 10.5)进行  $p/V^a$  的计算并列表 10.6 如下。将表 10.6 中数据按式①进行线性拟合并作图(图 10.6), 得

$$\frac{p}{V^a} = 0.02781p + 0.05192 \quad (2)$$

表 10.6

$p/\text{kPa}$	0.5240	1.7305	3.0584	4.5343	7.4967
$\frac{p}{V^a}$ $\text{kPa} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{kg}$	0.5309	0.5687	0.6082	0.6434	0.7271

式②与式①对比, 得

$$\frac{1}{V_m^a} = 0.02781 \text{ dm}^{-3} \cdot \text{kg}$$

$$\frac{1}{V_m^a b} = 0.5192 \text{ kPa} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{kg}$$

所以 
$$V_m^a = 35.96 \text{ dm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$$

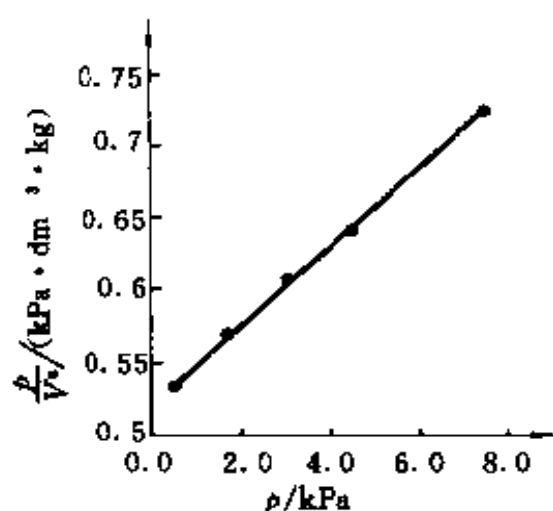


图 10.6

$$b = \frac{1}{0.5192V_m^*} = \frac{0.02781}{0.5192} \text{ kPa}^{-1} = 0.05356 \text{ kPa}^{-1}$$

**【10.16】** 在 291.15 K 的恒温条件下,用骨炭从醋酸的水溶液中吸附醋酸,在不同的平衡浓度下,每千克骨炭吸附醋酸的物质的量如表 10.7 所示。将上述数据关系用朗缪尔吸附等温式表示,并求出式中常数  $n_m^*$  及  $b$ 。

表 10.7

$c/(10^{-3}\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$	2.02	2.46	3.05	4.10	5.81	12.8	100	200	500
$n^*/(\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$	0.202	0.244	0.299	0.394	0.541	1.05	3.38	4.03	4.57

**解** 朗缪尔吸附等温式可用于固体对溶液中溶质的吸附,其表示式为

$$\frac{c}{n^*} = \frac{c}{n_m^*} + \frac{1}{n_m^* b} \quad (1)$$

即  $c/n^*$  与  $c$  是线性关系。故将题给数据(表 10.7)进行  $c/n^*$  的计算并列表 10.8 如下。

将表 10.8 中数据按式①进行线性拟合,得

$$\frac{c}{n^*} = 0.199c + 0.00963 \quad (2)$$



表 10.8

$\frac{c}{10^{-3}\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}}$	2.02	2.46	3.05	4.10	5.81	12.8	100	200	500
$\frac{c/n^a}{\text{dm}^{-3} \cdot \text{kg}}$	0.0100	0.0101	0.0102	0.0104	0.0107	0.0122	0.0296	0.0496	0.109

式②与式①对比,得

$$\frac{1}{n_m^a} = 0.199 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\frac{1}{n_m^a b} = 0.00963 \text{ dm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$$

所以  $n_m^a = 5.03 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$

$$b = \frac{1}{0.00963 n_m^a} = \frac{0.199}{0.00963} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \\ = 20.7 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3$$

【10.17】 在 77.2 K 时,用微球型硅酸铝催化剂吸附  $\text{N}_2$  气,在不同的平衡压力下,测得每千克催化剂吸附的  $\text{N}_2$  气在标准状况下的体积数据如表 10.9 所示。已知 77.2 K 时  $\text{N}_2$  的饱和蒸气压为 99.125 kPa,每个  $\text{N}_2$  分子的截面积  $a_m = 16.2 \times 10^{-20} \text{ m}^2$ 。试用 BET 公式计算该催化剂的比表面积。

表 10.9

$p/\text{kPa}$	8.6993	13.639	22.112	29.924	38.910
$V^*/(\text{dm}^3 \cdot \text{kg}^{-1})$	115.58	126.3	150.69	166.38	184.42

解 由 BET 吸附等温式

$$\frac{p}{V^*(p^* - p)} = \frac{1}{cV_m^a} + \frac{c-1}{cV_m^a} \cdot \frac{p}{p^*} \quad \text{①}$$

可知,  $\frac{p}{V^*(p^* - p)}$  与  $\frac{p}{p^*}$  是线性关系,故将题给数据(表 10.9)计算如下(表 10.10)。将表 10.10 中数据按式①进行线性拟合,得

$$\frac{p}{V^s(p^* - p)} = 4.302 \times 10^{-5} + 0.008652 \frac{p}{p^*} \quad (2)$$

表 10.10

$p/p^*$	0.08776	0.1376	0.2231	0.3019	0.3925
$\frac{p/[V^s(p^* - p)]}{\text{kg} \cdot \text{dm}^{-3}}$	0.0008324	0.001263	0.001905	0.002599	0.003504

式②与式①对比,得

$$\frac{1}{cV_m^s} = 4.302 \times 10^{-5} \text{ kg} \cdot \text{dm}^{-3} \quad (3)$$

$$\frac{c-1}{cV_m^s} = 0.008652 \text{ kg} \cdot \text{dm}^{-3} \quad (4)$$

式③加式④,得

$$\begin{aligned} \frac{1}{V_m^s} &= \frac{1}{cV_m^s} + \frac{c-1}{cV_m^s} = (4.302 \times 10^{-5} + 0.008652) \text{ kg} \cdot \text{dm}^{-3} \\ &= 0.008695 \text{ kg} \cdot \text{dm}^{-3} \end{aligned}$$

所以  $V_m^s = 115.0 \text{ dm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$

设催化剂的比表面积为  $A_w$ , 则

$$\begin{aligned} A_w &= nLa_m = \frac{pV_m^s}{RT} La_m \\ &= \left( \frac{101325 \times 115.0 \times 10^{-3}}{8.3145 \times 273.15} \times 6.022 \times 10^{23} \right. \\ &\quad \left. \times 16.2 \times 10^{-20} \right) \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1} \\ &= 5.01 \times 10^5 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1} \end{aligned}$$

·【10.18】 假设某气体在固体表面上吸附平衡时的压力  $p$ , 远小于该吸附质在相同温度下的饱和蒸气压  $p^*$ 。试由 BET 吸附等温式

$$\frac{p}{V^s(p^* - p)} = \frac{1}{cV_m^s} + \frac{c-1}{cV_m^s} \cdot \frac{p}{p^*}$$

导出朗缪尔吸附等温式  $V^s = V_m^s \frac{bp}{1+bp}$

解 因为  $p \ll p^*$ , 则  $p^* - p \approx p^*$ , 故题给 BET 吸附等温式变为

$$\frac{p}{V^* p^*} = \frac{1}{c V_m^*} + \frac{c-1}{c V_m^*} \cdot \frac{p}{p^*}$$

两边同乘以  $p^*/p$ , 得

$$\frac{1}{V^*} = \frac{p^*}{c V_m^* p} + \frac{c-1}{c V_m^*}$$

等式右边通分, 得

$$\frac{1}{V^*} = \frac{p^* + (c-1)p}{c V_m^* p}$$

所以 
$$V^* = V_m^* \frac{c p}{p^* + (c-1)p}$$

设  $c \gg 1$ , 并将上式右边的分子和分母同除以  $p^*$ , 则上式变为

$$V^* = V_m^* \frac{(c/p^*)p}{1 + (c/p^*)p}$$

因  $(c/p^*)$  为一常数, 设为  $b$ , 故

$$V^* = V_m^* \frac{b p}{1 + b p}$$

上式即为朗缪尔吸附等温式。

**【10.19】** 298.15 K 时, 将少量的某表面活性物质溶解在水中, 当溶液的表面吸附达到平衡后, 实验测得该溶液的浓度为  $0.20 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ 。用一很薄的刀片快速地刮去已知面积的该溶液的表面薄层, 测得在表面薄层中活性物质的吸附量为  $3 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2}$ 。已知 298.15 K 时纯水的表面张力为  $72 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ 。假设在很稀的浓度范围内, 溶液的表面张力与溶液的浓度呈线性关系, 试计算上述溶液的表面张力。

解 吉布斯吸附等温式为

$$\Gamma = - \frac{c}{RT} \frac{d\gamma}{dc}$$

则

$$\begin{aligned}
 \frac{d\gamma}{dc} &= - \frac{RT\Gamma}{c} \\
 &= - \frac{8.3145 \times 298.15 \times 3 \times 10^{-6}}{0.20} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{m} \\
 &= - 0.03718 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^3
 \end{aligned}$$

因为在稀浓度范围内,溶液表面张力是随表面活性物质的浓度的降低而减小的,又由题意可知溶液的表面张力与溶液的浓度呈线性关系,故可得

$$\gamma = \gamma_0 - bc$$

式中,  $\gamma_0$  为纯水的表面张力,  $b$  为一常数。上式对浓度  $c$  微分得

$$\frac{d\gamma}{dc} = -b$$

即  $b = 0.03718 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^3$

所以,当浓度为  $0.20 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$  时,溶液的表面张力为

$$\begin{aligned}
 \gamma &= \gamma_0 - bc = (72 \times 10^{-3} - 0.03718 \times 0.2) \text{ N} \cdot \text{m}^{-1} \\
 &= 0.06456 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}
 \end{aligned}$$

**【10.20】** 292.15 K 时,丁酸水溶液的表面张力可以表示为

$$\gamma = \gamma_0 - a \ln(1 + bc)$$

式中,  $\gamma_0$  为纯水的表面张力,  $a$  和  $b$  皆为常数。

(1) 试求该溶液中丁酸的表面吸附量  $\Gamma$  和浓度  $c$  的关系。

(2) 若已知  $a = 13.1 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ ,  $b = 19.62 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ , 试计算当  $c = 0.200 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  时的  $\Gamma$  为若干?

(3) 当丁酸的浓度足够大,达到  $bc \gg 1$  时,饱和吸附量  $\Gamma_m$  为若干?设此时表面上丁酸成单分子层吸附,试计算在液面上每个丁酸分子所占的截面积为若干?

解 (1) 将题给关系式  $\gamma = \gamma_0 - a \ln(1 + bc)$  对浓度  $c$  微分,得

$$\frac{d\gamma}{dc} = - \frac{ab}{1 + bc}$$

将上式代入吉布斯吸附等温式,得表面吸附量  $\Gamma$  和浓度  $c$  的关系

$$\Gamma = - \frac{c}{RT} \frac{d\gamma}{dc} = \frac{c}{RT} \frac{ab}{1+bc} \quad (1)$$

(2) 当  $c = 0.200 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  时, 将题给数据代入式①, 得

$$\begin{aligned} \Gamma &= \left\{ \frac{0.200 \times 10^3}{8.3145 \times 292.15} \right. \\ &\quad \times \left. \frac{0.0131 \times 19.62 \times 10^{-3}}{1 + 19.62 \times 10^{-3} \times 0.200 \times 10^3} \right\} \text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \\ &= 4.298 \times 10^{-6} \text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \end{aligned}$$

(3) 当  $bc \gg 1$  时, 由式①得

$$\Gamma = \frac{a}{RT}$$

此时, 表面吸附量与浓度无关, 表明溶质在表面的吸附已达到饱和吸附, 故

$$\begin{aligned} \Gamma &= \Gamma_{\infty} = \frac{a}{RT} = \frac{0.0131}{8.3145 \times 292.15} \text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \\ &= 5.393 \times 10^{-6} \text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \end{aligned}$$

此时, 丁酸在表面层的浓度远比没有吸附时大, 已非常接近单位表面上丁酸的总物质的量。所以每个丁酸分子的截面积为

$$\begin{aligned} a_m &= \frac{1}{L\Gamma_{\infty}} = \frac{1}{6.022 \times 10^{23} \times 5.393 \times 10^{-6}} \text{m}^2 \\ &= 3.08 \times 10^{-19} \text{m}^2 \end{aligned}$$

# 第十一章 化学动力学

## 基本公式

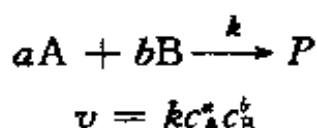
### 1. 反应速率

对于任一反应：
$$0 = \sum_B \nu_B B$$

有 
$$v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_B} \frac{dc_B}{dt}$$

式中,  $\nu_B$  对反应物取负值, 对生成物取正值。

### 2. 质量作用定律(只适用于基元反应)



3. 符合通式  $-dc_A/dt = kc_A^n$  的各级反应的速率方程及特点  
(表 11.1)

表 11.1

级数	微分式	积分式	半衰期	$k$ 的量纲
零级	$-\frac{dc_A}{dt} = k$	$c_{A,0} - c_A = kt$	$\frac{c_{A,0}}{2k}$	浓度 · 时间 <sup>-1</sup>
一级	$-\frac{dc_A}{dt} = kc_A$	$\ln \frac{c_{A,0}}{c_A} = kt$	$\frac{\ln 2}{k}$	时间 <sup>-1</sup>
二级	$-\frac{dc_A}{dt} = kc_A^2$	$\frac{1}{c_A} - \frac{1}{c_{A,0}} = kt$	$\frac{1}{kc_{A,0}}$	浓度 <sup>-1</sup> · 时间 <sup>-1</sup>
三级	$-\frac{dc_A}{dt} = kc_A^3$	$\frac{1}{2} \left( \frac{1}{c_A^2} - \frac{1}{c_{A,0}^2} \right) = kt$	$\frac{3}{2kc_{A,0}^2}$	浓度 <sup>-2</sup> · 时间 <sup>-1</sup>
$n$ 级 ( $n \neq 1$ )	$-\frac{dc_A}{dt} = kc_A^n$	$\frac{1}{n-1} \left( \frac{1}{c_A^{n-1}} - \frac{1}{c_{A,0}^{n-1}} \right) = kt$	$\frac{2^{n-1}-1}{(n-1)kc_{A,0}^{n-1}}$	浓度 <sup>1-n</sup> · 时间 <sup>-1</sup>

## 4. 阿伦尼乌斯公式

$$E_a = RT^2 \frac{d \ln k}{dT}$$

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

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

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

## 5. 双分子碰撞数

$$Z_{AB} = (r_A + r_B)^2 \sqrt{\frac{8\pi k_B T}{\mu}} C_A C_B$$

## 6. 活化碰撞分数

$$q = \exp\left(-\frac{E_c}{RT}\right)$$

## 7. 简单碰撞理论计算双分子反应速率常数

$$k = (r_A + r_B)^2 L \sqrt{\frac{8\pi k_B T}{\mu}} \exp\left(-\frac{E_c}{RT}\right)$$

$$E_a = E_c + \frac{1}{2} RT$$

## 8. 过渡态理论计算速率常数(热力学方法)

$$k = \frac{k_B T}{hc} \frac{\exp\left(-\frac{\Delta_r^\ddagger G_m^\ominus}{RT}\right)}{\exp\left(-\frac{\Delta_r^\ddagger H_m^\ominus}{RT}\right)} = \frac{k_B T}{hc} \frac{\exp\left(\frac{\Delta_r^\ddagger S_m^\ominus}{R}\right)}{\exp\left(-\frac{\Delta_r^\ddagger H_m^\ominus}{RT}\right)}$$

## 9. 量子效率

$$\varphi = \frac{\text{发生反应的物质的量}}{\text{被吸收光子的物质的量}}$$

## 习题解答

【11.1】 反应  $\text{SO}_2\text{Cl}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{SO}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$  为一级气相反

应, 320 °C 时  $k = 2.2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ 。问在 320 °C 加热 90 min  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  的分解分数为若干?

解 设  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  的分解分数为  $x$ , 由  $k$  的单位可知, 反应为一级反应, 则

$$\ln \frac{1}{1-x} = kt = 2.2 \times 10^{-5} \times 90 \times 60 = 0.1188$$

$$\frac{1}{1-x} = 1.126$$

所以  $x = 0.1119 = 11.19\%$

**【11.2】** 某一级反应  $\text{A} \rightarrow \text{B}$  的半衰期为 10 min。求 1 h 后剩余 A 的分数。

解 设 1 h 后 A 的分解分数为  $x$ 。一级反应的半衰期与速率常数的关系为

$$k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}}$$

$$\text{则} \quad \ln \frac{1}{1-x} = kt = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} t = \frac{\ln 2}{10} \times 60 = 4.159$$

$$\frac{1}{1-x} = 64.01$$

所以 1 h 后剩余 A 的分数  $(1-x)$  为

$$1-x = \frac{1}{64.01} = 0.0156 = 1.56\%$$

**【11.3】** 某一级反应, 反应进行 10 min 后, 反应物反应掉 30%。问反应掉 50% 需多少时间?

解 设反应掉 50% 需时间为  $t$ , 因

$$\ln \frac{1}{1-x} = kt$$

由题给条件得

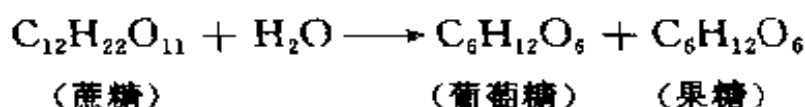
$$\ln \frac{1}{1-0.30} = 10k, \quad k = \left( \frac{1}{10} \ln \frac{1}{1-0.30} \right) \text{ min}^{-1}$$



$$\text{则} \quad \ln \frac{1}{1-0.50} = \left( \frac{1}{10} \ln \frac{1}{1-0.30} \right) t$$

$$\text{所以} \quad t = 19.4 \text{ min}$$

【11.4】 25 °C 时, 酸催化蔗糖转化反应



的动力学数据如表 11.2 所示(蔗糖初始浓度  $c_0$  为  $1.0023 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 时刻  $t$  的浓度为  $c$ )。

表 11.2

$t/\text{min}$	0	30	60	90	130	180
$(c_0 - c)/(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$	0	0.1001	0.1946	0.2770	0.3726	0.4676

试用作图法证明此反应为一级反应。求算速率常数及半衰期; 问蔗糖转化 95% 需时若干?

解 根据一级反应速率方程的积分式

$$\ln\{c_A/[c]\} = -kt + \ln\{c_{A,0}/[c]\} \quad (1)$$

知  $\ln\{c/[c]\}$  与  $t$  应为线性关系 ( $[c]$  表示  $c$  的单位)。故将题给数据 (表 11.2) 作如表 11.3 所示的处理。以  $\ln[c/(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})]$  对  $t$  作图 (图 11.1), 结果为一条直线, 证明此反应确为一级反应。

表 11.3

$t/\text{min}$	0	30	60	90	130	180
$c/(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$	1.0023	0.9022	0.8077	0.7253	0.6297	0.5347
$\ln[c/(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})]$	0.00297	-0.1029	-0.2136	-0.3212	-0.4625	-0.6260

将  $\ln[c/(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})]$  的数据与  $t$  的数据进行线性拟合, 得

$$\ln \frac{c}{\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}} = -\frac{3.51 \times 10^{-3}}{\text{min}} t - 2.75 \times 10^{-4} \quad (2)$$

将式②与式①对比可得

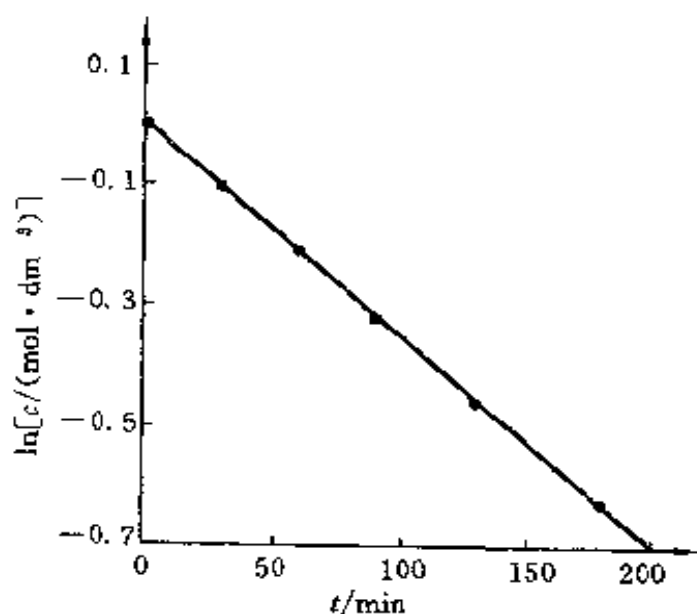


图 11.1

$$k = 3.51 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

所以,反应的半衰期为

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{\ln 2}{3.51 \times 10^{-3}} \text{ min} = 198 \text{ min}$$

蔗糖转化 95% (即  $c = 0.05c_0$ ), 则所需时间为

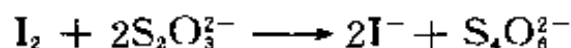
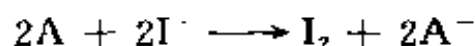
$$\begin{aligned} t &= \frac{1}{k} \ln \frac{c_0}{c} = \frac{1}{k} \ln \frac{c_0}{0.05c_0} \\ &= \left( \frac{1}{3.51 \times 10^{-3}} \times \ln \frac{1}{0.05} \right) \text{ min} = 853 \text{ min} \end{aligned}$$

**【11.5】** *N*-氯代乙酰苯胺  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{Cl})\text{COCH}_3$  (A) 异构化为乙酰对氯苯胺  $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{NHCOCH}_3$  (B) 是一级反应。反应进程由加 KI 溶液, 并用标准硫代硫酸钠溶液滴定游离碘来测定。KI 只与 A 反应。数据如表 11.4 所示。计算速率常数, 以  $\text{s}^{-1}$  表示之。  $c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。

表 11.4

$t/\text{h}$	0	1	2	3	4	6	8
$V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3, \text{aq})/\text{cm}^3$	49.3	35.6	25.75	18.5	14.0	7.3	4.6

解 根据题意可知



故滴定所耗的硫代硫酸钠的物质的量即为 A 的物质的量。则由一级反应的速率方程得

$$\ln \frac{c_{\text{A},0}}{c_{\text{A}}} = \ln \frac{n_{\text{A},0}}{n_{\text{A}}} = \ln [V(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}, 0)/V(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})] = kt \quad (1)$$

根据题给数据(表 11.4)计算出  $\ln(c_{\text{A},0}/c_{\text{A}})$  并列于表 11.5 中。将表 11.5 中数据按式①进行线性拟合并作图(图 11.2),得

$$\ln \frac{c_{\text{A},0}}{c_{\text{A}}} = \frac{0.3080}{h} \times t \quad (2)$$

表 11.5

$t/h$	0	1	2	3	4	6	8
$\ln(c_{\text{A},0}/c_{\text{A}})$	0	0.3256	0.6495	0.9802	1.259	1.910	2.372

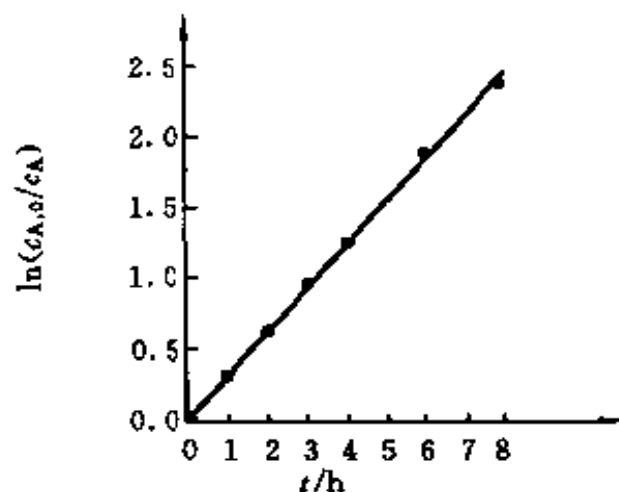


图 11.2

将式②与式①对比可得

$$k = 0.3080 \text{ h}^{-1} = 8.6 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

【11.6】 对于一级反应,试证明转化率达到 87.5% 所需时间为转化率达到 50% 所需时间的 3 倍。对于二级反应又应为若干倍?

解 转化率为 50% 所需时间即为半衰期  $t_{1/2}$ , 对于一级反应

$$kt_{1/2} = \ln 2 \quad (1)$$

设转化率为 87.5% 所需时间为  $t_1$ , 则

$$kt_1 = \ln \frac{c_0}{c} = \ln \frac{c_0}{0.125c_0} = \ln 8 \quad (2)$$

式②除以式①, 得

$$\frac{t_1}{t_{1/2}} = \frac{\ln 8}{\ln 2} = 3$$

即一级反应转化率达到 87.5% 所需时间为转化率达到 50% 所需时间的 3 倍。

对于二级反应, 有

$$t_{1/2} = \frac{1}{kc_0}, \quad kt = \frac{1}{c} - \frac{1}{c_0}$$

故

$$kt_{1/2}c_0 = 1 \quad (3)$$

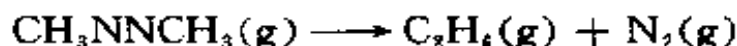
$$kt_1c_0 = \frac{1}{0.125} - 1 = 7 \quad (4)$$

式④除以式③, 得

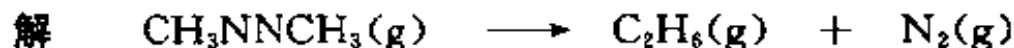
$$\frac{t_1}{t_{1/2}} = 7$$

即二级反应转化率达到 87.5% 所需时间为转化率达到 50% 所需时间的 7 倍。

### 【11.7】 偶氮甲烷分解反应



为一级反应。287 °C 时, 一密闭恒容容器中  $\text{CH}_3\text{NNCH}_3$  初始压力为 21.332 kPa, 1000 s 后总压为 22.732 kPa, 求  $k$  及  $t_{1/2}$ 。



$$t=0 \quad p_0 \quad 0 \quad 0$$

$$t=t \quad p \quad p_0-p \quad p_0-p$$

$$\text{则} \quad p(\text{总}) = p + p_0 - p + p_0 - p = 2p_0 - p$$

$$p = 2p_0 - p(\text{总})$$

设参与反应的各物质均是理想气体, 因是恒温恒容反应, 故有

$$p = nRT/V = cRT$$

$$c = \frac{p}{RT}$$

则一级反应的积分式为

$$\ln \frac{c_0}{c} = \ln \frac{p_0/RT}{p/RT} = \ln \frac{p_0}{p} = kt$$

即 
$$\ln \frac{2p_0 - p(\text{总})}{p_0} = \ln \left( 2 - \frac{p(\text{总})}{p_0} \right) = -kt$$

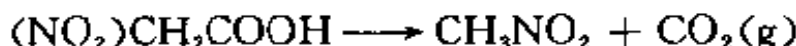
所以

$$k = -\frac{1}{t} \ln \left( 2 - \frac{p(\text{总})}{p_0} \right) = \left[ -\frac{1}{1000} \times \ln \left( 2 - \frac{22.732}{21.332} \right) \right] \text{s}^{-1}$$

$$= 6.79 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{\ln 2}{6.79 \times 10^{-5} \text{s}} = 1.02 \times 10^4 \text{s}$$

### 【11.8】 硝基乙酸在酸性溶液中的分解反应

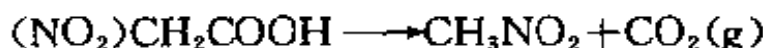


为一级反应。25 °C、101.3 kPa 下,于不同时间测定放出的 $\text{CO}_2(\text{g})$ 体积如表 11.6 所示。反应不是从 $t=0$ 开始的。求速率常数。

表 11.6

$t/\text{min}$	2.28	3.92	5.92	8.42	11.92	17.47	$\infty$
$V/\text{cm}^3$	4.09	8.05	12.02	16.01	20.02	24.02	28.94

解 设开始计时 $t=0$ ,此时 $(\text{NO}_2)\text{CH}_2\text{COOH}$ 的浓度为 $c_0$ , $\text{CO}_2(\text{g})$ 的体积为 $V_0$ ,根据题意,有



$$t=0 \quad c_0 \quad V_0$$

$$t=t \quad c \quad V_t$$

$$t=\infty \quad 0 \quad V_\infty$$

由上述关系可知, $c_0$ 正比于 $(V_\infty - V_0)$ , $c$ 正比于 $(V_\infty - V_t)$ ,代入一级反应积分式,得

$$kt = \ln \frac{c_0}{c} = \ln \frac{V_\infty - V_0}{V_\infty - V_t} = \ln(V_\infty - V_0) - \ln(V_\infty - V_t)$$

$$\ln\left(\frac{V_{\infty} - V_t}{[V]}\right) = \ln\left(\frac{V_{\infty} - V_0}{[V]}\right) - kt$$

( $[V]$  为体积的单位) ①

即  $\ln(V_{\infty} - V_t)$  与  $t$  为线性关系, 故将题给数据(表 11.6)作如表 11.7 所示的计算。将  $\ln\{(V_{\infty} - V_t)/\text{cm}^3\}$  的数据对  $t$  作线性拟合得如下方程, 并作图(图 11.3)。

$$\ln\left(\frac{V_{\infty} - V_t}{\text{cm}^3}\right) = 3.46 - 0.107 t/\text{min} \quad \text{②}$$

表 11.7

$t/\text{min}$	2.28	3.92	5.92	8.42	11.92	17.47
$(V_{\infty} - V_t)/\text{cm}^3$	24.85	20.89	16.92	12.93	8.92	4.92
$\ln[(V_{\infty} - V_t)/\text{cm}^3]$	3.213	3.039	2.828	2.560	2.188	1.593

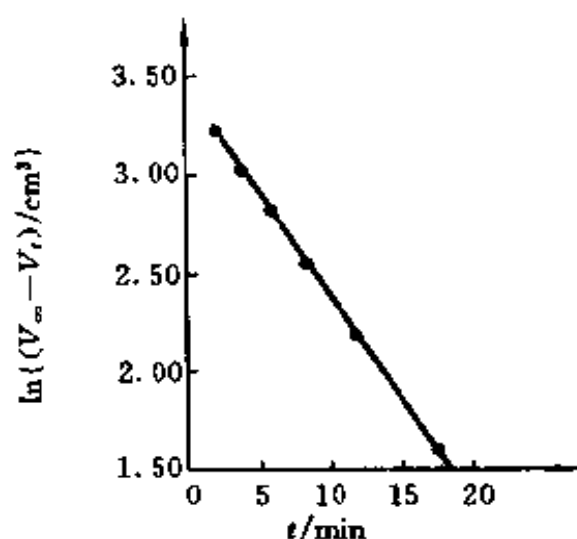


图 11.3

将式②与式①对比可得

$$k = 0.107 \text{ min}^{-1}$$

**【11.9】** 某一级反应  $A \longrightarrow \text{产物}$ , 初始速率为  $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$ , 1 h 后速率为  $0.25 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$ 。求  $k$ ,  $t_{1/2}$  和初始浓度  $c_{A,0}$ 。

解 此一级反应的速率方程应为

$$-dc_A/dt = kc_A$$

由题给条件得

$$-dc_{A,0}/dt = kc_{A,0} = 1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{min}^{-1} \quad (1)$$

$$-dc_A/dt = kc_A = 0.25 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{min}^{-1} \quad (2)$$

式①除以式②,得

$$\frac{c_{A,0}}{c_A} = 4$$

由一级反应的积分式得

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{c_{A,0}}{c_A} = \left( \frac{1}{60} \times \ln 4 \right) \text{ min}^{-1} = 0.0231 \text{ min}^{-1}$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{\ln 2}{(\ln 4)/60} \text{ min} = \frac{60}{2} \text{ min} = 30 \text{ min}$$

将  $k$  值代入式①,得

$$c_{A,0} = \frac{1 \times 10^{-3}}{(\ln 4)/60} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} = 0.0433 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

**【11.10】** 现在的天然铀矿中  $^{238}\text{U} : ^{235}\text{U} = 139.0 : 1$ 。已知  $^{238}\text{U}$  的蜕变反应的速率常数为  $1.520 \times 10^{-10} \text{ a}^{-1}$ ,  $^{235}\text{U}$  的蜕变反应的速率常数为  $9.72 \times 10^{-10} \text{ a}^{-1}$ 。问在 20 亿年 ( $2 \times 10^9 \text{ a}$ ) 前,  $^{238}\text{U} : ^{235}\text{U}$  等于多少? (a 是时间单位年的符号。)

解 由题给速率常数的量纲可知,蜕变反应为一级反应。设 20 亿年前,天然铀矿中含  $^{238}\text{U}$  和  $^{235}\text{U}$  的浓度分别为  $c_0$  和  $c_{0,1}$ , 现在天然铀矿中含  $^{238}\text{U}$  和  $^{235}\text{U}$  的浓度分别为  $c$  和  $c_1$ , 则

$$c = c_0 \exp(-kt) \quad (1)$$

$$c_1 = c_{0,1} \exp(-k_1 t) \quad (2)$$

两式相除,得

$$\frac{c}{c_1} = \frac{c_0}{c_{0,1}} \exp[-(k - k_1)t]$$

所以

$$\begin{aligned}\frac{c_0}{c_{0.1}} &= \frac{c}{c_1} \exp[(k - k_1)t] \\ &= 139.0 \times \exp[(1.520 \times 10^{-10} - 9.72 \times 10^{-10}) \times 2 \times 10^9] \\ &= 27\end{aligned}$$

即在 20 亿年前,  $^{238}\text{U} : ^{235}\text{U} = 27 : 1$ 。

【11.11】 某二级反应  $\text{A} + \text{B} \longrightarrow \text{C}$ , 初始速率为  $5 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ , 反应物的初始浓度皆为  $0.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 求  $k$ 。

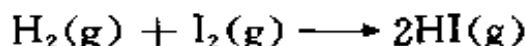
解 二级反应的速率方程为

$$-dc_{\text{A}}/dt = kc_{\text{A}}c_{\text{B}}$$

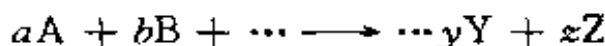
所以

$$\begin{aligned}k &= \frac{-dc_{\text{A}}/dt}{c_{\text{A}}c_{\text{B}}} = \frac{-dc_{\text{A},0}/dt}{c_{\text{A},0}c_{\text{B},0}} = \frac{5 \times 10^{-2}}{0.2 \times 0.2} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \\ &= 1.25 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}\end{aligned}$$

【11.12】 781 K 时, 下列反应的速率常数  $k(\text{HI}) = 80.2 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ , 求  $k(\text{H}_2)$ 。



解 对于任一反应



$$\text{有} \quad \frac{k_{\text{A}}}{-\nu_{\text{A}}} = \frac{k_{\text{B}}}{-\nu_{\text{B}}} = \dots = \frac{k_{\text{Y}}}{\nu_{\text{Y}}} = \frac{k_{\text{Z}}}{\nu_{\text{Z}}}$$

$$\text{所以} \quad \frac{k(\text{H}_2)}{-(-1)} = \frac{k(\text{HI})}{2}$$

$$\begin{aligned}k(\text{H}_2) &= \frac{k(\text{HI})}{2} = \frac{80.2}{2} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} \\ &= 40.1 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}\end{aligned}$$

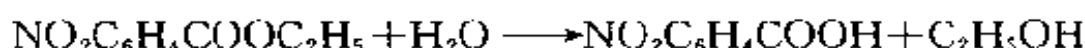
【11.13】 某二级反应  $\text{A} + \text{B} \longrightarrow \text{C}$ , 两种反应物的初始浓度皆为  $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 经 10 min 后反应掉 25%, 求  $k$ 。

解 题给反应为初始浓度相等的二级反应, 设转化率为  $x$ , 则

$$\begin{aligned}k &= \frac{1}{tc_{\text{A},0}} \times \frac{x}{1-x} = \left( \frac{1}{10 \times 1} \times \frac{0.25}{1-0.25} \right) \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} \\ &= 0.0333 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}\end{aligned}$$



**【11.14】** 在  $\text{OH}^-$  的作用下, 硝基苯甲酸乙酯的水解反应



在  $15^\circ\text{C}$  时的动力学数据如表 11.8 所示, 两反应物的初始浓度皆为  $0.05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 计算此二级反应的速率常数。

表 11.8

$t/\text{s}$	120	180	240	330	530	600
酯水解的转化率/(%)	32.95	41.75	48.8	58.05	69.0	70.35

解 设酯的初始浓度为  $c_0$ , 任意时刻浓度为  $c$ , 则转化率  $x$  为

$$x = \frac{c_0 - c}{c_0}$$

故

$$c = c_0(1 - x)$$

将上式代入二级反应积分式

$$\frac{1}{c} = kt + \frac{1}{c_0}$$

得

$$\frac{1}{1-x} = c_0 kt + 1 \quad (1)$$

即  $1/(1-x)$  与  $t$  为线性关系, 故将题给数据(表 11.8)作如表 11.9 所示的计算。将  $1/(1-x)$  的数据对  $t$  作线性拟合得如下方程, 并作图(图 11.4)。

表 11.9

$t/\text{s}$	120	180	240	330	530	600
$x$	0.3295	0.4175	0.488	0.5805	0.690	0.7035
$\frac{1}{1-x}$	1.491	1.717	1.953	2.384	3.226	3.373

$$\frac{1}{1-x} = 0.004065t + 1.002 \quad (2)$$

将式②与式①对比可得

$$c_0 k = 0.004065$$

所以  $k = \frac{0.004065}{c_0} = \frac{0.004065}{0.05} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

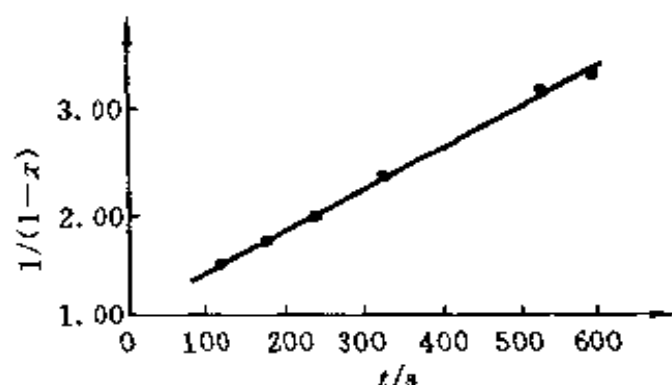


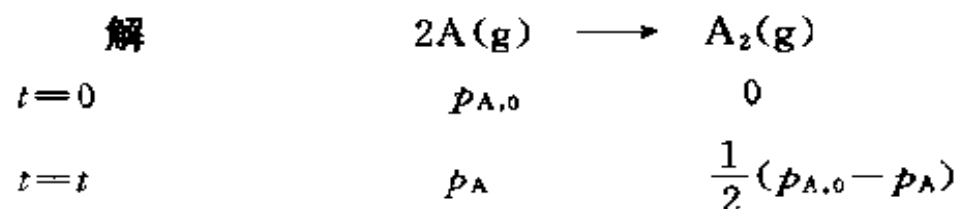
图 11.4

$$= 0.0813 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

【11.15】某气相反应  $2\text{A}(\text{g}) \longrightarrow \text{A}_2(\text{g})$  为二级反应, 在恒温恒容下的总压  $p$  数据如表 11.10 所示。求  $k_{\text{A}}$ 。

表 11.10

$t/\text{s}$	0	100	200	400	$\infty$
$p/\text{kPa}$	41.330	34.397	31.197	27.331	20.665



则 
$$p = p_{\text{A}} + \frac{1}{2}(p_{\text{A},0} - p_{\text{A}})$$

$$p_{\text{A}} = 2p - p_{\text{A},0}$$

将上式代入二级反应积分式

$$\frac{1}{p_{\text{A}}} = kt + \frac{1}{p_{\text{A},0}}$$

得 
$$\frac{1}{2p - p_{\text{A},0}} = kt + \frac{1}{p_{\text{A},0}} \quad \text{①}$$

即  $1/(2p - p_{\text{A},0})$  与  $t$  为线性关系, 故将题给数据(表 11.10)作如表 11.11 所示的计算。将  $1/(2p - p_{\text{A},0})$  的数据对  $t$  作线性拟合得如下方程, 并作图(图 11.5)。

表 11.11

$t/s$	0	100	200	400	$\infty$
$p/\text{kPa}$	41.330	34.397	31.197	27.331	20.665
$[1/(2p - p_{A,0})]/\text{kPa}^{-1}$	0.02420	0.03641	0.04747	0.07501	—

$$\frac{1}{2p - p_{A,0}} = 1.268 \times 10^{-4} t/s + 0.02358/\text{kPa}^{-1} \quad (2)$$

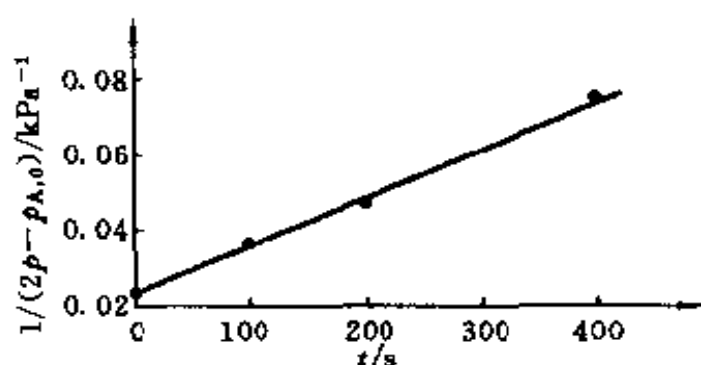


图 11.5

将式②与式①对比可得

$$k = 1.268 \times 10^{-4} \text{ kPa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

又因为反应速率为

$$v = -\frac{1}{2} \frac{dp_A}{dt} = \frac{dp_{A_2}}{dt} = k p_A^2$$

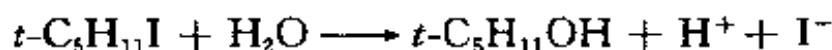
则

$$-\frac{dp_A}{dt} = 2k p_A^2 = k_A p_A^2$$

所以

$$\begin{aligned} k_A &= 2k = (2 \times 1.268 \times 10^{-4}) \text{ kPa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \\ &= 2.536 \times 10^{-4} \text{ kPa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \end{aligned}$$

•【11.16】稀溶液的电导比例于离子浓度,因而产生离子的反应可通过电导测定来确定反应的进程。叔戊基碘在乙醇水溶液中的水解反应



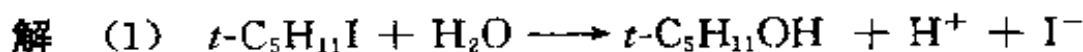
为一级反应。现此反应在电导池中进行,由于反应不断产生 $\text{H}^+$ 和

$I^-$ , 因而溶液电导  $G$  不断地随时间  $t$  而增大。

若  $G_0$ 、 $G$  和  $G_\infty$  分别为  $t=0$ 、 $t$  和  $\infty$  时的电导,  $c_0$  和  $c$  分别为  $t=0$  和  $t$  时  $t\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{I}$  的浓度。试证:

$$(1) c_0 \propto (G_\infty - G_0), (c_0 - c) \propto (G - G_0)$$

$$(2) \ln \frac{G_\infty - G_0}{G_\infty - G} = kt$$



$t=0$	$c_0$	0	0	0
$t=t$	$c$	$c_0 - c$	$c_0 - c$	$c_0 - c$
$t=\infty$	0	$c_0$	$c_0$	$c_0$

系统在  $t=0$  时的电导  $G_0$  是水所产生的, 因而在  $t=t$  时的电导  $G$  则应是水与 HI 共同产生的, 即

$$G = G(\text{HI}) + G_0 \quad (1)$$

由电导和摩尔电导率的定义知

$$G = \frac{\kappa}{K_{\text{cell}}}, \quad \Lambda_m = \frac{\kappa}{c}$$

故 
$$G = \frac{c\Lambda_m}{K_{\text{cell}}}$$

因此 
$$G(\text{HI}) = \frac{c(\text{HI})\Lambda_m(\text{HI})}{K_{\text{cell}}} \quad (2)$$

而 
$$c(\text{HI}) = c_0 - c \quad (3)$$

将式③代入式②后, 再代入式①, 得

$$G = \frac{(c_0 - c)\Lambda_m(\text{HI})}{K_{\text{cell}}} + G_0$$

所以 
$$c_0 - c = \frac{K_{\text{cell}}}{\Lambda_m(\text{HI})}(G - G_0) \quad (4)$$

因溶液很稀,  $\Lambda_m(\text{HI}) \approx \Lambda_m^\infty(\text{HI})$ , 为一常数, 故  $(c_0 - c) \propto (G - G_0)$ 。

当  $t=\infty$  时,  $c=0$ , 则

$$c_0 = \frac{K_{\text{cell}}}{\Lambda_m(\text{HI})}(G_\infty - G_0) \quad (5)$$

所以  $c_0 \propto (G_\infty - G_0)$

(2) 式⑤减式④, 得

$$c = \frac{K_{\text{cell}}}{\Lambda_m(\text{HI})} (G_\infty - G) \quad (6)$$

将式⑤和式⑥代入一级反应积分式, 得

$$kt = \ln \frac{c_0}{c} = \ln \frac{G_\infty - G_0}{G_\infty - G}$$

所以  $\ln \frac{G_\infty - G_0}{G_\infty - G} = kt$

【11.17】 25 °C 时, 上述反应在 80% 乙醇水溶液中进行,  $t\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{I}$  的初始质量摩尔浓度约为  $0.02 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 各不同时间的电导数据如表 11.12 所示。求速率常数  $k$ 。

表 11.12

$t/\text{min}$	0	1.5	4.5	9.0	16.0	22.0	$\infty$
$G/\text{S}$	0.39	1.78	4.09	6.32	8.36	9.34	10.50

解 根据上题结果

$$\ln \frac{G_\infty - G_0}{G_\infty - G} = kt \quad (1)$$

知  $\ln \frac{G_\infty - G_0}{G_\infty - G}$  与  $t$  为线性关系, 将题给数据(表 11.12)作如表 11.13 所示的计算。将表 11.13 中数据按式①拟合并作图(图 11.6), 得

$$\ln \frac{G_\infty - G_0}{G_\infty - G} = 0.0979t/\text{min} \quad (2)$$

表 11.13

$t/\text{min}$	0	1.5	4.5	9.0	16.0	22.0
$\ln \frac{G_\infty - G_0}{G_\infty - G}$	0	0.148	0.456	0.883	1.553	2.165

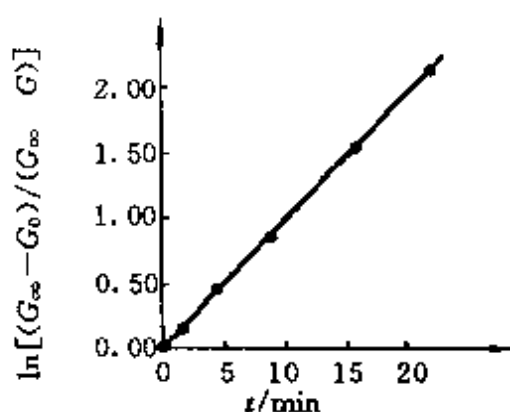
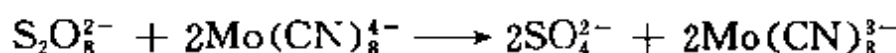


图 11.6

将式②与式①对比,得

$$k = 0.0979 \text{ min}^{-1}$$

**【11.18】 溶液反应**



的速率方程为

$$-\frac{d[\text{Mo}(\text{CN})_8^{4-}]}{dt} = k[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}][\text{Mo}(\text{CN})_8^{4-}]$$

20 °C, 反应开始时只有两反应物, 其初始浓度依次为  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  $0.02 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 反应 26 h 后, 测得  $[\text{Mo}(\text{CN})_8^{4-}] = 0.01562 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 求  $k$ 。

解 设  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  为 A,  $\text{Mo}(\text{CN})_8^{4-}$  为 B。因为

$$c_{A,0} = \frac{1}{2}c_{B,0}$$

则按反应方程式, 反应的任意时刻都有

$$c_A = \frac{1}{2}c_B$$

题给速率方程变为

$$-\frac{dc_B}{dt} = kc_Ac_B = \frac{k}{2}c_B^2$$

积分上式, 得

$$\frac{1}{c_B} = \frac{kt}{2} + \frac{1}{c_{B,0}}$$

所以

$$\begin{aligned}
 k &= \frac{2}{t} \left( \frac{1}{c_B} - \frac{1}{c_{B,0}} \right) \\
 &= \left[ \frac{2}{26} \times \left( \frac{1}{0.01562} - \frac{1}{0.02} \right) \right] \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \\
 &= 1.078 \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}
 \end{aligned}$$

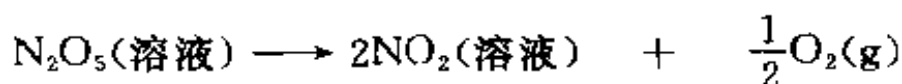
【11.19】  $\text{N}_2\text{O}_5$  在  $\text{CCl}_4$  溶液中分解放出氧气  $\text{O}_2$ , 反应方程见例11.2.1(原教材)。40℃时, 不同时间测得氧气体积如表11.14所示。试用微分法(等面积法)验证此反应为一级反应, 并计算速率常数。

表11.14

$t/\text{s}$	600	1200	1800	2400	3000	$\infty$
$V/\text{cm}^3$	6.30	11.40	15.53	18.90	21.70	34.75

解 以A代表 $\text{N}_2\text{O}_5$ , B代表 $\text{O}_2(\text{g})$ , 且设 $\text{O}_2(\text{g})$ 为理想气体。则不同 $t$ 时,  $\text{N}_2\text{O}_5$ 、 $\text{O}_2(\text{g})$ 的物质的量及 $\text{O}_2(\text{g})$ 的体积如下。

$\text{N}_2\text{O}_5(\text{溶液})$



$$t=0 \quad n_{A,0} \quad n_{B,0} \quad V_0 = n_{B,0}RT/p$$

$$t=t \quad n_A \quad n_{B,0} + \frac{1}{2}(n_{A,0} - n_A) \quad V_t = \{n_{B,0} + \frac{1}{2}(n_{A,0} - n_A)\}RT/p$$

$$t=\infty \quad 0 \quad n_{B,0} + \frac{1}{2}n_{A,0} \quad V_\infty = \{n_{B,0} + \frac{1}{2}n_{A,0}\}RT/p$$

因而, 可得下列关系式:

$$V_\infty - V_0 = \frac{1}{2}n_{A,0} \frac{RT}{p} \quad (1)$$

$$V_\infty - V_t = \frac{1}{2}n_A \frac{RT}{p} \quad (2)$$

将式①和式②除以系统的体积并整理, 得

$$c_{A,0} = \frac{2p}{VRT}(V_{\infty} - V_0) \quad (3)$$

$$c_A = \frac{2p}{VRT}(V_{\infty} - V_t) \quad (4)$$

将式④代入  $-dc_A/dt = kc_A^a$  中,得

$$-\frac{d(V_{\infty} - V_t)}{dt} = k \left( \frac{2p}{VRT} \right)^{a-1} (V_{\infty} - V_t)^a$$

$V_{\infty}$  为一定值。令

$$k' = k \left( \frac{2p}{VRT} \right)^{a-1}$$

则

$$\frac{dV_t}{dt} = k' (V_{\infty} - V_t)^a$$

将上式取对数,得

$$\ln \frac{dV_t/dt}{[V \cdot t^{-1}]} = a \ln \frac{V_{\infty} - V_t}{[V]} + \ln \frac{k'}{[k']} \quad (5)$$

将题给不同时刻的体积  $V_t$  对时间  $t$  按三阶多项式进行一元非线性拟合并作图(图 11.7),得

$$V_t = \{3.60 \times 10^{-2} + 1.152 \times 10^{-2}(t/s) - 1.897 \times 10^{-6}(t/s)^2 + 1.543 \times 10^{-10}(t/s)^3\} \text{ cm}^3 \quad (6)$$

将式⑥对  $t$  微分,得

$$\frac{dV_t}{dt} = [1.152 \times 10^{-2} - 3.794 \times 10^{-6}(t/s)]$$

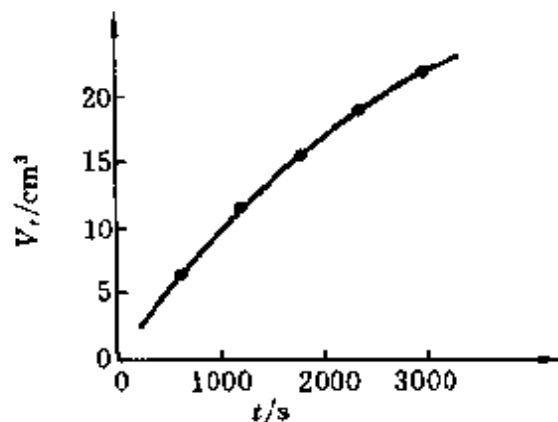


图 11.7



$$+ 4.629 \times 10^{-10}(t/s)^2] \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \quad (7)$$

将不同时刻  $t$  的数据代入式(7),算得不同时刻的  $dV_t/dt$  的值,同时,计算出  $\ln[(V_\infty - V_t)/\text{cm}^3]$  和  $\ln[(dV_t/dt)/(\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1})]$  的数值,均列于表 11.15 中。

表 11.15

$t/s$	600	1200	1800	2400	3000	$\infty$
$V_t/\text{cm}^3$	6.30	11.40	15.53	18.90	21.70	34.75
$\frac{dV_t/dt}{\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}} 10^3$	9.410	7.634	6.211	5.081	4.304	
$\ln \frac{V_\infty - V_t}{\text{cm}^3}$	3.348	3.151	2.956	2.763	2.569	
$\ln \frac{dV_t/dt}{\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}}$	-4.666	-4.875	-5.081	-5.282	-5.448	

根据式(5)进行线性拟合,得

$$\ln \frac{dV_t/dt}{\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}} = 1.013 \times \ln \frac{V_\infty - V_t}{\text{cm}^3} - 8.066 \quad (8)$$

将式(8)与式(5)对比可得

$$a = 1$$

即题给反应的级数为 1。则反应的速率方程积分式为

$$\ln \frac{c_A}{c_{A,0}} = -kt$$

将式(3)和式(4)代入上式中,得

$$\ln \frac{V_\infty - V_t}{\text{cm}^3} = -kt + \ln \frac{V_\infty - V_0}{\text{cm}^3} \quad (9)$$

再将  $\ln[(V_\infty - V_t)/\text{cm}^3]$  对  $t$  进行线性拟合,得

$$\ln \frac{V_\infty - V_t}{\text{cm}^3} = -\frac{3.285 \times 10^{-4}t}{s} - 4.479 \quad (10)$$

将式(10)与式(9)比较,得题给反应的速率常数

$$k = 3.285 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

【11.20】 双光气分解反应  $\text{ClCOOCCl}_3(\text{g}) \longrightarrow 2\text{COCl}_2(\text{g})$  可以进行完全, 将反应物置于密闭恒容的容器中, 保持  $280^\circ\text{C}$ , 于不同时间测得总压  $p$  如表 11.16 所示。求反应级数和双光气 A 的消耗速率常数。

表 11.16

$t/\text{s}$	0	500	800	1300	1800
$p/\text{kPa}$	2.000	2.520	2.760	3.066	3.306

解  $\text{ClCOOCCl}_3(\text{g}) \longrightarrow 2\text{COCl}_2(\text{g})$

$$\begin{array}{lcl}
 t=0 & p_{\text{A},0} & 0 \\
 t=t & p_{\text{A}} & 2(p_{\text{A},0} - p_{\text{A}}) \\
 \text{则} & p = p_{\text{A}} + 2(p_{\text{A},0} - p_{\text{A}}) = 2p_{\text{A},0} - p_{\text{A}} \\
 & p_{\text{A}} = 2p_{\text{A},0} - p
 \end{array}$$

采用尝试代入法, 将题给数据(表 11.16)按上式计算出各时刻的  $p_{\text{A}}$  值, 并按一、二、三级反应积分式

$$\begin{aligned}
 k_1 &= \frac{1}{t} \ln \frac{p_{\text{A},0}}{p_{\text{A}}}, \quad k_2 = \frac{1}{t} \left( \frac{1}{p_{\text{A}}} - \frac{1}{p_{\text{A},0}} \right), \\
 k_3 &= \frac{1}{2t} \left( \frac{1}{p_{\text{A}}^2} - \frac{1}{p_{\text{A},0}^2} \right)
 \end{aligned}$$

计算出  $k_1$ 、 $k_2$ 、 $k_3$ , 列于表 11.17 中。从表 11.17 中可以看出,  $k_2$ 、 $k_3$  逐渐增大, 只有  $k_1$  基本不变, 故题给反应的反应级数  $n$  及双光气 A 的消耗速率常数  $k_{\text{A}}$  为

$$\begin{aligned}
 n &= 1 \\
 \bar{k}_1 = k_{\text{A}} &= \left( \frac{6.02 + 5.98 + 5.86 + 5.88}{4} \times 10^{-4} \right) \text{ s}^{-1} \\
 &= 5.93 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}
 \end{aligned}$$

表11.17

$t/s$	0	500	800	1300	1800
$p_A/\text{kPa}$	2.000	1.480	1.240	0.934	0.694
$k_1/(10^{-4}\text{s}^{-1})$		6.02	5.98	5.86	5.88
$k_2/(10^{-4}\text{kPa}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$		3.51	3.83	4.39	5.23
$k_3/(10^{-4}\text{kPa}^{-2}\cdot\text{s}^{-1})$		2.07	2.50	3.45	5.07

【11.21】 反应  $2\text{NOCl}(\text{g}) \longrightarrow 2\text{NO}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$  在  $200^\circ\text{C}$  下的动力学数据如表11.18所示。反应开始只含有  $\text{NOCl}$ , 并认为反应能进行到底, 求反应级数和速率常数。

表11.18

$t/s$	0	200	300	500
$[\text{NOCl}]/(\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3})$	0.0200	0.0159	0.0144	0.0121

解 设  $\text{NOCl}(\text{g})$  为 A, 采用尝试代入法, 将题给数据(表11.18)按一、二、三级反应积分式

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{c_{A,0}}{c_A}, \quad k_2 = \frac{1}{t} \left( \frac{1}{c_A} - \frac{1}{c_{A,0}} \right), \quad k_3 = \frac{1}{2t} \left( \frac{1}{c_A^2} - \frac{1}{c_{A,0}^2} \right)$$

计算出  $k_1, k_2, k_3$ , 列于表11.19中。从表11.19中可以看出,  $k_1, k_2$  基本不变,  $k_3$  变化较大, 题给反应能进行到底, 而一级反应是不能进行到底的, 故反应级数  $n$  及速率常数  $k$  为

表11.19

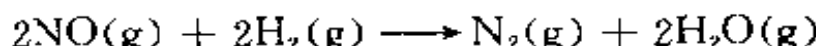
$t/s$	0	200	300	500
$c_A/(\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3})$	0.0200	0.0159	0.0144	0.0121
$k_1/(10^{-3}\text{s}^{-1})$		1.15	1.10	1.01
$k_2/(10^{-2}\text{dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$		6.45	6.48	6.53
$k_3/(\text{dm}^6\cdot\text{mol}^{-2}\cdot\text{s}^{-1})$		3.64	3.87	4.33

$$n=2$$

$$k = \bar{k}_2 = \left( \frac{6.45 + 6.48 + 6.53}{3} \times 10^{-2} \right) \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$= 0.0649 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

【11.22】 NO 和 H<sub>2</sub> 进行如下反应：



在一定温度下,某密闭器中等摩尔比的 NO 与 H<sub>2</sub> 混合物在不同初压下的半衰期如表 11.20 所示。求反应的总级数  $n$ 。

表 11.20

$p_0/\text{kPa}$	50.0	45.4	38.4	32.4	26.9
$t_{1/2}/\text{min}$	95	102	140	176	224

解 半衰期与初始浓度的关系为

$$t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)kc_{A,0}^{n-1}}$$

$$\text{则 } \ln\{t_{1/2}/[t]\} = (1-n)\ln\{c_{A,0}/[c]\} + \ln \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)k/[k]}$$

上式右边第二项为常数,且对于恒容反应有  $p_{A,0} \propto c_{A,0}$ ,故上式亦为

$$\ln\{t_{1/2}/[t]\} = (1-n)\ln\{p_{A,0}/[p]\} + \ln C$$

式中,  $C$  为常数。由题给反应式可知,  $p_{A,0} = p_0/2$ , 将其代入上式中, 得

$$\ln\{t_{1/2}/[t]\} = (1-n)\ln\{p_0/[p]\} + \ln C' \quad \text{①}$$

计算相应数据如表 11.21 所示。将  $\ln(t_{1/2}/\text{min})$  对  $\ln(p_0/\text{kPa})$  作线性拟合得如下方程,并作图(图 11.8)。

表 11.21

$p_0/\text{kPa}$	50.0	45.4	38.4	32.4	26.9
$t_{1/2}/\text{min}$	95	102	140	176	224
$\ln(p_0/\text{kPa})$	3.912	3.816	3.648	3.478	3.292
$\ln(t_{1/2}/\text{min})$	4.554	4.625	4.942	5.170	5.412

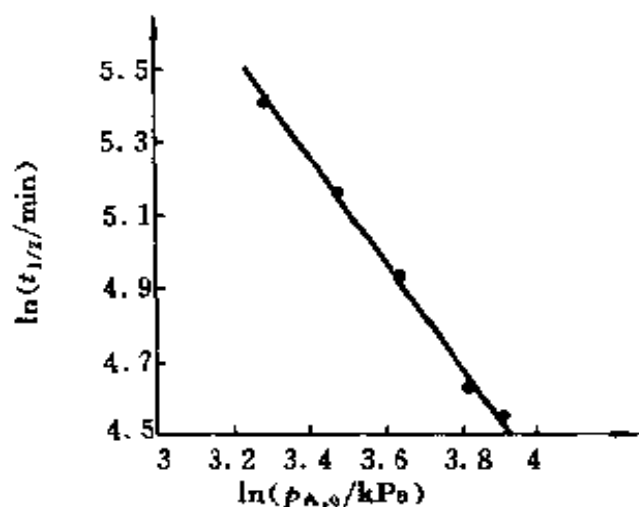


图 11.8

$$\ln\{t_{1/2}/[t]\} = -1.437\ln\{p_0/[p]\} + 10.157 \quad (2)$$

将式②与式①对比得

$$1 - n = -1.437$$

所以

$$n = 2.437 \approx 2.5$$

即题给反应的总级数为2.5级。

**【11.23】** 在500℃及初压为101.325 kPa时,某碳氢化合物的气相热分解反应的半衰期为2 s。若初压降为10.133 kPa,则半衰期增为20 s。求速率常数。

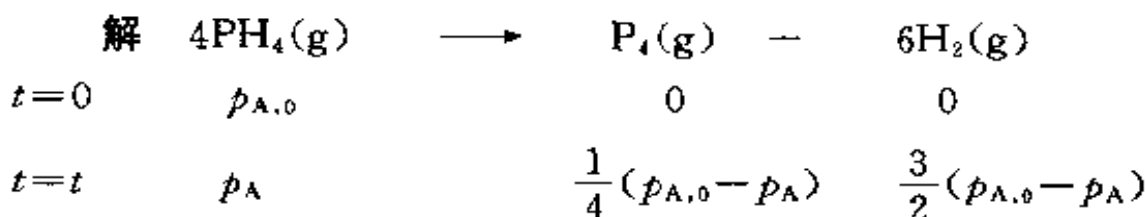
**解** 由题给条件可知,反应的半衰期与初压的一次方成反比,这正是二级反应的特征,故

$$t_{1/2} = \frac{1}{k p_{A,0}}$$

所以

$$\begin{aligned} k &= \frac{1}{t_{1/2} p_{A,0}} = \frac{1}{2 \times 101325} \text{ Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \\ &= 4.93 \times 10^{-6} \text{ Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = 4.93 \text{ MPa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \end{aligned}$$

**【11.24】** 950 K时,反应 $4\text{PH}_3(\text{g}) \longrightarrow \text{P}_4(\text{g}) + 6\text{H}_2(\text{g})$ 的动力学数据如表11.22所示( $p$ 为总压)。反应开始时只有 $\text{PH}_3$ 。求反应级数和速率常数。



$$\begin{aligned}
 \text{则} \quad p &= p_{\text{A}} + \frac{1}{4}(p_{\text{A},0} - p_{\text{A}}) + \frac{3}{2}(p_{\text{A},0} - p_{\text{A}}) \\
 &= \frac{7}{4}p_{\text{A},0} - \frac{3}{4}p_{\text{A}}
 \end{aligned}$$

$$\text{所以} \quad p_{\text{A}} = \frac{7}{3}p_{\text{A},0} - \frac{4}{3}p$$

表 11.22

$t/\text{min}$	0	40	80
$p/\text{kPa}$	13.33	20.00	22.22

表 11.23

$t/\text{min}$	0	40	80
$p_{\text{A}}/\text{kPa}$	13.33	4.437	1.477

将题给数据(表11.22)按上式计算出各时刻的 $p_{\text{A}}$ 值(表11.23)。采用尝试代入法,设题给反应为一级反应,则其积分式为

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{p_{\text{A},0}}{p_{\text{A}}}$$

将 $t=40 \text{ min}$ 时的数据代入上式,得

$$k_1 = \left( \frac{1}{40} \times \ln \frac{13.33}{4.437} \right) \text{min}^{-1} = 0.02750 \text{ min}^{-1}$$

将 $t=80 \text{ min}$ 时的数据代入上式,得

$$k_2 = \left( \frac{1}{80} \times \ln \frac{13.33}{1.477} \right) \text{min}^{-1} = 0.02750 \text{ min}^{-1}$$

二者相等,故题给反应为一级反应。速率常数 $k=0.02750 \text{ min}^{-1}$ 。

【11.25】在一定条件下,反应 $\text{H}_2(\text{g}) + \text{Br}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{HBr}(\text{g})$ 符合速率方程的一般形式,即

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = k[\text{H}_2]^{n_1}[\text{Br}_2]^{n_2}[\text{HBr}]^{n_3}$$

在某温度下,当 $[\text{H}_2] = [\text{Br}_2] = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 及 $[\text{HBr}] = 2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时,反应速率为 $v$ ,其他不同浓度时的速率如表11.24所示,求反应分级数 $n_1, n_2, n_3$ 。

表 11.24

$[\text{H}_2]/(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$	$[\text{Br}_2]/(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$	$[\text{HBr}]/(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$	反应速率
0.1	0.1	2	$v$
0.1	0.4	2	$8v$
0.2	0.4	2	$16v$
0.1	0.2	3	$1.88v$

解 设  $\text{H}_2$ 、 $\text{Br}_2$ 、 $\text{HBr}$  的第一组浓度数据分别为  $x_1$ 、 $x_2$ 、 $x_3$ ，则根据题给条件可得如下速率方程

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = kx_1^{n_1}x_2^{n_2}x_3^{n_3} = v \quad (1)$$

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = kx_1^{n_1}(4x_2)^{n_2}x_3^{n_3} = 8v \quad (2)$$

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = k(2x_1)^{n_1}(4x_2)^{n_2}x_3^{n_3} = 16v \quad (3)$$

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = kx_1^{n_1}(2x_2)^{n_2}\left(\frac{3}{2}x_3\right)^{n_3} = 1.88v \quad (4)$$

式③除以式②，得  $2^{n_1} = 2$

所以  $n_1 = 1$

式②除以式①，得  $4^{n_2} = 8$

所以  $n_2 = \frac{\ln 8}{\ln 4} = \frac{3 \times \ln 2}{2 \times \ln 2} = 1.5$

式④除以式①，得  $2^{n_2} \times \left(\frac{3}{2}\right)^{n_3} = 1.88$

将  $n_2$  代入上式，得

$$\left(\frac{3}{2}\right)^{n_3} = \frac{1.88}{2^{1.5}}$$

所以  $n_3 = \frac{\ln(1.88/2^{1.5})}{\ln 1.5} = -1.007 \approx -1$

【11.26】 对于  $\frac{1}{2}$  级反应  $\text{A} \longrightarrow \text{产物}$ ，试证明：

$$(1) c_{\text{A},0}^{1/2} - c_{\text{A}}^{1/2} = \frac{k}{2}t$$

$$(2) t_{1/2} = \frac{\sqrt{2}}{k} (\sqrt{2} - 1) c_{A,0}^{1/2}$$

解 (1) 由题给条件可知本题的速率方程为

$$-\frac{dc_A}{dt} = k c_A^{1/2}$$

即

$$-\frac{dc_A}{c_A^{1/2}} = k dt$$

积分

$$\int_{c_{A,0}}^{c_A} \frac{dc_A}{c_A^{1/2}} = -k \int_0^t dt$$

$$2(c_A^{1/2} - c_{A,0}^{1/2}) = -kt$$

所以

$$c_A^{1/2} - c_{A,0}^{1/2} = -\frac{k}{2}t$$

(2) 当  $t=t_{1/2}$  时,  $c_A = \frac{1}{2}c_{A,0}$ , 代入上式中, 得

$$c_{A,0}^{1/2} - \left(\frac{1}{2}c_{A,0}\right)^{1/2} = \frac{k}{2}t_{1/2}$$

$$\text{所以 } t_{1/2} = \frac{2}{k} c_{A,0}^{1/2} \left(1 - \frac{1}{2^{1/2}}\right) = \frac{\sqrt{2}}{k} (\sqrt{2} - 1) c_{A,0}^{1/2}$$

**【11.27】** 某溶液中反应  $A+B \longrightarrow C$ , 开始时反应物 A 与 B 的物质的量相等, 没有产物 C。1 h 后 A 的转化率为 75%, 问 2 h 后 A 尚有多少未反应? 假设:

(1) 对 A 为 1 级, 对 B 为 0 级;

(2) 对 A、B 皆为 1 级。

解 (1) 设 A 的起始浓度为  $c_0$ , 1 h 后 A 的浓度为  $c_1$ , 则  $c_1 = 0.25c_0$ , 因对 A 为一级反应, 所以

$$k = \frac{1}{t_1} \ln \frac{c_0}{c_1} = \left( \ln \frac{1}{0.25} \right) \text{h}^{-1} = (\ln 4) \text{h}^{-1}$$

$$2 \text{ h 后 } \frac{c_2}{c_0} = e^{-kt_2} = e^{-2\ln 4} = 0.0625 = 6.25\%$$

即 2 h 后, A 还剩余 6.25% 没有作用。

(2) 因对 A、B 皆为一级, 且 A 与 B 的物质的量相等, 即反应为



等浓度二级反应,则1 h后有

$$k = \frac{1}{t_1} \left( \frac{1}{c_1} - \frac{1}{c_0} \right) = \frac{1}{0.25c_0} - \frac{1}{c_0} = \frac{3}{c_0}$$

2 h 后

$$t_2 = \frac{1}{k} \left( \frac{1}{c_2} - \frac{1}{c_0} \right) = \frac{c_0}{3} \left( \frac{1}{c_2} - \frac{1}{c_0} \right) = \frac{1}{3} \left( \frac{c_0}{c_2} - 1 \right)$$

$$\frac{c_0}{c_2} = 3t_2 + 1 = 3 \times 2 + 1 = 7$$

故  $\frac{c_2}{c_0} = \frac{1}{7} = 14.3\%$

即2 h 后,A 还剩余14.3%没有作用。

【11.28】 反应  $A + 2B \longrightarrow D$  的速率方程为  $-\frac{dc_A}{dt} = kc_Ac_B$ ,  
25 °C 时  $k = 2 \times 10^{-4} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

(1) 若初始浓度  $c_{A,0} = 0.02 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  $c_{B,0} = 0.04 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 求  $t_{1/2}$ ;

(2) 若将反应物 A 与 B 的挥发性固体装入  $5 \text{ dm}^3$  的密闭容器中, 已知 25 °C 时 A 和 B 的饱和蒸气压分别为 10 kPa 和 2 kPa, 问 25 °C 时 0.5 mol A 转化为产物需多少时间?

解 (1) 由题给反应可知, 若反应掉 1 mol A 则同时反应掉 2 mol B, 而且  $c_{A,0} = 0.5c_{B,0}$ , 因此反应进行到任何时刻均有  $c_A = 0.5c_B$ , 则题给速率方程变为

$$-\frac{dc_A}{dt} = kc_Ac_B = 2kc_A^2$$

积分上式, 得

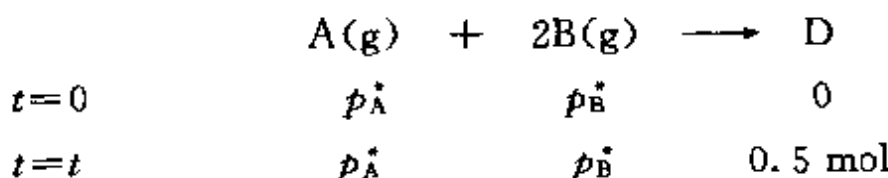
$$\frac{1}{c_A} - \frac{1}{c_{A,0}} = 2kt$$

当  $t = t_{1/2}$  时,  $c_A = 0.5c_{A,0}$ , 代入上式, 得

$$t_{1/2} = \frac{1}{2k} \left( \frac{1}{c_A} - \frac{1}{c_{A,0}} \right) = \frac{1}{2k} \left( \frac{1}{0.5c_{A,0}} - \frac{1}{c_{A,0}} \right) = \frac{1}{2kc_{A,0}}$$

$$= \frac{1}{2 \times 2 \times 10^{-4} \times 0.02} \text{ s} = 1.25 \times 10^5 \text{ s}$$

(2) 虽然容器中放入的是固体反应物, 因它们易挥发, 所以可设想反应在气相中进行, 又虽然气体反应物不断消耗, 但因固体反应物的存在, 故可维持气体反应物的分压不变, 即



设气体为理想气体, 则

$$c_A = \frac{n_A}{V} = \frac{p_A^*}{RT}, \quad c_B = \frac{n_B}{V} = \frac{p_B^*}{RT}, \quad \frac{dc_A}{dt} = \frac{dn_A}{Vdt}$$

代入题给速率方程中, 得

$$-\frac{dc_A}{dt} = -\frac{dn_A}{Vdt} = kc_A c_B = k \frac{p_A^* p_B^*}{(RT)^2} = k'$$

积分上式, 得

$$-\frac{n_A - n_{A,0}}{V} = -\frac{\Delta n_A}{V} = k't$$

由反应式可知, 生成  $0.5 \text{ mol}$  的  $\text{D}$  就要消耗  $0.5 \text{ mol}$  的  $\text{A}$ , 则  $\Delta n_A = -0.5 \text{ mol}$ , 所以

$$\begin{aligned} t &= -\frac{\Delta n_A}{V k'} = -\frac{\Delta n_A (RT)^2}{V k p_A^* p_B^*} \\ &= -\frac{-0.5 \times (8.3145 \times 298.15)^2}{0.005 \times 2 \times 10^{-4} \times 10^{-3} \times 10000 \times 2000} \text{ s} \\ &= 1.54 \times 10^8 \text{ s} \end{aligned}$$

**【11.29】** 反应  $\text{C}_2\text{H}_6(\text{g}) \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$  在开始阶段约为  $3/2$  级反应。910 K 时速率常数为  $1.13 \text{ dm}^{3/2} \cdot \text{mol}^{-1/2} \cdot \text{s}^{-2}$ 。若乙烷初始压力为 (1)  $13.332 \text{ kPa}$ , (2)  $39.996 \text{ kPa}$ , 求初始速率

$$v_0 = -\frac{d[\text{C}_2\text{H}_6]}{dt}。$$

解 (1) 由题意可知

$$-\frac{d[\text{C}_2\text{H}_6]}{dt} = k[\text{C}_2\text{H}_6]^{3/2}$$

设气体为理想气体,则在等容条件下有

$$p = \frac{nRT}{V} = cRT, c = \frac{p}{RT}$$

式中,浓度的单位为  $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ;若浓度的单位采用  $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,则

$$c = \frac{(10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{dm}^{-3}) p}{RT}$$

所以

$$-\frac{d[\text{C}_2\text{H}_6]}{dt} = k[\text{C}_2\text{H}_6]^{3/2} = k \left[ \frac{(10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{dm}^{-3}) p_{\text{C}_2\text{H}_6}}{RT} \right]^{3/2}$$

将初始压力为 13.332 kPa 代入上式,得

$$\begin{aligned} v_0 &= -\frac{d[\text{C}_2\text{H}_6]_0}{dt} = k \left[ \frac{(10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{dm}^{-3}) p_{0,\text{C}_2\text{H}_6}}{RT} \right]^{3/2} \\ &= \left[ 1.13 \times \left( \frac{10^{-3} \times 13332}{8.3145 \times 910} \right)^{3/2} \right] \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1} \\ &= 8.36 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1} \end{aligned}$$

(2) 同理,当初始压力为 39.996 kPa 时

$$\begin{aligned} v_0 &= -\frac{d[\text{C}_2\text{H}_6]_0}{dt} = k \left[ \frac{(10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{dm}^{-3}) p_{0,\text{C}_2\text{H}_6}}{RT} \right]^{3/2} \\ &= \left[ 1.13 \times \left( \frac{10^{-3} \times 39993}{8.3145 \times 910} \right)^{3/2} \right] \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1} \\ &= 4.34 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1} \end{aligned}$$

**【11.30】** 65 °C 时  $\text{N}_2\text{O}_5$  气相分解的速率常数为  $0.292 \text{ min}^{-1}$ , 活化能为  $103.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 求 80 °C 时的  $k$  及  $t_{1/2}$ 。

**解** 根据阿伦尼乌斯方程

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = \frac{E_a(T_2 - T_1)}{RT_1 T_2}$$

得

$$\frac{k_2}{k_1} = \exp \left[ \frac{E_a(T_2 - T_1)}{RT_1 T_2} \right]$$

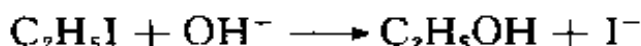
所以

$$\begin{aligned}
 k_2 &= k_1 \exp \left[ \frac{E_a(T_2 - T_1)}{RT_1 T_2} \right] \\
 &= 0.292 \exp \left[ \frac{103300 \times (353.15 - 338.15)}{8.3145 \times 338.15 \times 353.15} \right] \text{ min}^{-1} \\
 &= 1.39 \text{ min}^{-1}
 \end{aligned}$$

又根据速率常数的量纲可知,反应为一级反应,所以

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_2} = \frac{\ln 2}{1.39} \text{ min} = 0.499 \text{ min}$$

【11.31】 在乙醇溶液中进行如下反应:



实验测得不同温度下的  $k$  如表 11.25 所示。求该反应的活化能。

表 11.25

$t / ^\circ\text{C}$	15.83	32.02	59.75	90.61
$k / (10^{-3} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	0.0503	0.368	6.71	119

解 由阿伦尼乌斯方程的不定积分式

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \quad (1)$$

可知  $\ln k$  与  $1/T$  成线性关系,故将题给数据(表 11.25)作如表 11.26 所示的计算,将  $\ln(k/[k])$  对  $(1/T)10^3/\text{K}^{-1}$  作线性拟合得如下方程,并作图(图 11.9)。

表 11.26

$(1/T)10^3/\text{K}^{-1}$	3.460	3.277	3.004	2.749
$\ln[k/(\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})]$	-2.990	-0.1000	1.904	4.779

$$\ln \frac{k}{\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}} = \frac{-1.042 \times 10^4}{T/\text{K}} + 33.43 \quad (2)$$

将式②与式①对比可得

$$\frac{E_a}{R} = 1.042 \times 10^4 \text{ K}$$

所以

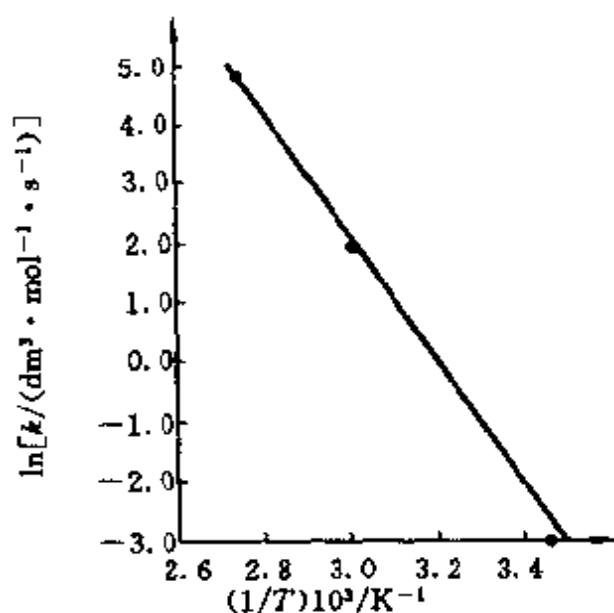
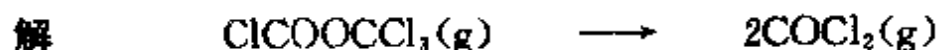


图 11.9

$$E_a = (8.3145 \times 1.042 \times 10^4) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 86.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

【11.32】 双光气分解反应  $\text{ClCOOCCl}_3(\text{g}) \longrightarrow 2\text{COCl}_2(\text{g})$  为一级反应。将一定量双光气迅速引入一个  $280^\circ\text{C}$  的容器中,  $751 \text{ s}$  后测得系统压力为  $2.710 \text{ kPa}$ , 经很长时间反应完了后系统压力为  $4.008 \text{ kPa}$ ,  $305^\circ\text{C}$  时重复实验, 经  $320 \text{ s}$  系统压力为  $2.838 \text{ kPa}$ , 反应完了后系统压力为  $3.554 \text{ kPa}$ 。求活化能。



$t=0$	$p_0$	0
$t=t$	$p$	$2(p_0 - p)$
$t=\infty$	0	$p_\infty = 2p_0$

则  $p(\text{总}) = p + 2(p_0 - p) = 2p_0 - p$   
 $p = 2p_0 - p(\text{总}) = p_\infty - p(\text{总})$

在  $280^\circ\text{C}$  时, 由一级反应积分式, 得

$$\begin{aligned} k_1 &= \frac{1}{t} \ln \frac{p_0}{p} = \frac{1}{t} \ln \frac{p_\infty/2}{p_\infty - p(\text{总})} \\ &= \left( \frac{1}{751} \times \ln \frac{4.008/2}{4.008 - 2.710} \right) \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

$$= 5.78 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

在 305 °C 时, 得

$$\begin{aligned} k_2 &= \frac{1}{t} \ln \frac{p_0}{p} = \frac{1}{t} \ln \frac{p_\infty/2}{p_\infty - p(\text{总})} \\ &= \left( \frac{1}{320} \times \ln \frac{3.554/2}{3.554 - 2.838} \right) \text{ s}^{-1} = 2.84 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

因

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

所以

$$\begin{aligned} E_a &= \frac{RT_1T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_2}{k_1} \\ &= \left( \frac{8.3145 \times 553.15 \times 578.15}{578.15 - 553.15} \times \ln \frac{2.84 \times 10^{-3}}{5.78 \times 10^{-4}} \right) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 169 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

【11.33】 乙醛(A)蒸气的热分解反应如下:



518 °C 下在一定容积中的压力变化有如表 11.27 所示的两组数据。

表 11.27

纯乙醛的初压 $p_{A,0}/\text{kPa}$	100 s 后系统总压 $p/\text{kPa}$
53.329	66.661
26.664	30.531

(1) 求反应级数, 速率常数;

(2) 若活化能为  $190.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 问在什么温度下其速率常数为 518 °C 时的 2 倍?

解 (1)  $\text{CH}_3\text{CHO}(\text{g}) \longrightarrow \text{CH}_4(\text{g}) + \text{CO}(\text{g})$

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

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

$$\text{则 } p(\text{总}) = p_A + p_{A,0} - p_A + p_{A,0} - p_A = 2p_{A,0} - p_A$$

$$p_A = 2p_{A,0} - p(\text{总})$$

由题给数据(表 11.27)可知, 100 s 后

$$p_{A,0} = 53.329 \text{ kPa},$$

$$p_A = (2 \times 53.329 - 66.661) \text{ kPa} = 39.997 \text{ kPa}$$

$$p'_{A,0} = 26.664 \text{ kPa},$$

$$p'_A = (2 \times 26.664 - 30.531) \text{ kPa} = 22.797 \text{ kPa}$$

因  $p_A/p_{A,0} \approx 0.75$ , 而  $p'_A/p'_{A,0} \approx 0.855$ , 可见此反应初始压力越大, 反应速率越快, 故不是零级反应; 且在同一时间段内反应速率不同, 也不是一级反应。为此, 将数据代入二级反应积分式中尝试计算速率常数。因

$$\frac{1}{p_A} = kt + \frac{1}{p_{A,0}}$$

所以

$$\begin{aligned} k &= \frac{1}{t} \left( \frac{1}{p_A} - \frac{1}{p_{A,0}} \right) = \frac{1}{100} \times \left( \frac{1}{39.997} - \frac{1}{53.329} \right) \text{ kPa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \\ &= 6.25 \times 10^{-5} \text{ kPa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} k' &= \frac{1}{t} \left( \frac{1}{p'_A} - \frac{1}{p'_{A,0}} \right) = \frac{1}{100} \times \left( \frac{1}{22.797} - \frac{1}{26.664} \right) \text{ kPa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \\ &= 6.36 \times 10^{-5} \text{ kPa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \end{aligned}$$

二者基本相同, 故此反应的反应级数  $n=2$ 。速率常数为

$$\begin{aligned} \bar{k} &= \frac{k + k'}{2} = \frac{(6.25 + 6.36) \times 10^{-5}}{2} \text{ kPa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \\ &= 6.31 \times 10^{-5} \text{ kPa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \end{aligned}$$

(2) 将阿伦尼乌斯方程变形, 得

$$\begin{aligned} \frac{1}{T_2} &= \frac{1}{T_1} - \frac{R}{E_a} \ln \frac{k_2}{k_1} = \left( \frac{1}{791.15} - \frac{8.3145}{190400} \times \ln 2 \right) \text{ K}^{-1} \\ &= 1.234 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1} \end{aligned}$$

所以

$$T_2 = 810.4 \text{ K}$$

【11.34】 反应  $A(g) \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} B(g) + C(g)$  中,  $k_1$  和  $k_{-1}$  在 25 °C 时分别为  $0.20 \text{ s}^{-1}$  和  $3.9477 \times 10^{-3} \text{ MPa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , 在 35 °C 时二者皆增

为2倍。试求：

(1) 25 °C时的平衡常数；

(2) 正、逆反应的活化能；

(3) 反应热。

解 (1) 由题给正、逆反应的速率常数的单位可知，正反应为一级反应，逆反应为二级反应，当对行反应达到平衡时，有

$$k_1 p_A = k_{-1} p_B p_C$$

$$\begin{aligned} \text{故 } K_p^\ominus &= \frac{(p_B/p^\ominus)(p_C/p^\ominus)}{p_A/p^\ominus} = \frac{k_1}{p^\ominus k_{-1}} \\ &= \frac{0.20}{0.1 \times 3.9477 \times 10^{-3}} = 507 \end{aligned}$$

(2) 由阿伦尼乌斯方程得正、逆反应的活化能分别为

$$\begin{aligned} E_+ &= \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_2}{k_1} \\ &= \left( \frac{8.3145 \times 298.15 \times 308.15}{308.15 - 298.15} \times \ln 2 \right) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 53 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} E_- &= \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_{-2}}{k_{-1}} \\ &= \left( \frac{8.3145 \times 298.15 \times 308.15}{308.15 - 298.15} \times \ln 2 \right) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 53 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$(3) Q = E_+ - E_- = 0$$

【11.35】 在80%的乙醇溶液中， $(\text{CH}_3)_2\text{C} \begin{array}{l} \text{Cl} \\ \text{CH}_3 \end{array}$  的水解为一

级反应。测得不同温度 $t$ 下的 $k$ 列于表11.28中，求活化能 $E_a$ 和指前因子 $A$ 。



表 11.28

$t/^\circ\text{C}$	0	25	35	45
$k/\text{s}^{-1}$	$1.06 \times 10^{-5}$	$3.19 \times 10^{-4}$	$9.86 \times 10^{-4}$	$2.92 \times 10^{-3}$

解 由阿伦尼乌斯方程的不定积分式

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \quad (1)$$

可知  $\ln k$  与  $1/T$  成线性关系, 故将题给数据(表 11.28)作如表 11.29 所示的计算, 将  $\ln(k/\text{s}^{-1})$  对  $(1/T)10^3/\text{K}^{-1}$  作线性拟合得如下方程, 并作图(图 11.10)。

$$\ln \frac{k}{\text{s}^{-1}} = \frac{-1.085 \times 10^4}{T/\text{K}} + 28.29 \quad (2)$$

表 11.29

$(1/T)10^3/\text{K}^{-1}$	3.661	3.354	3.245	3.143
$\ln(k/\text{s}^{-1})$	-11.45	-8.050	-6.922	-5.836

将式②与式①对比可得

$$\frac{E_a}{R} = 1.085 \times 10^4 \text{ K}, \quad \ln \frac{A}{\text{s}^{-1}} = 28.29$$

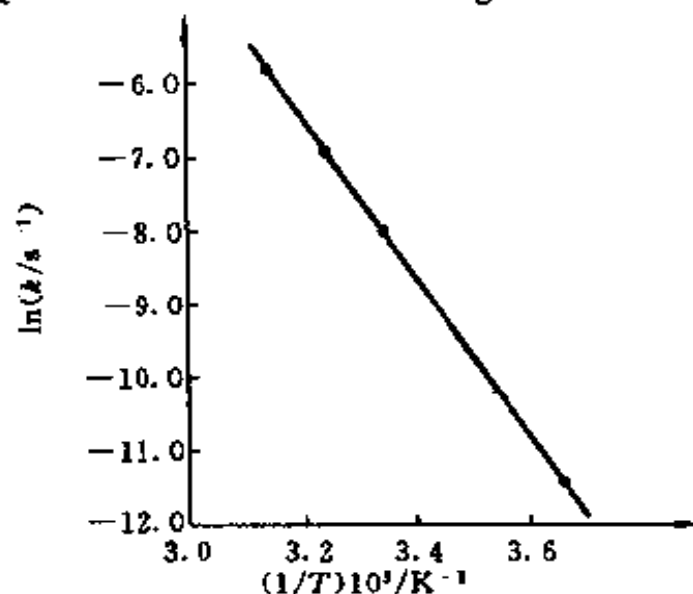


图 11.10

$$\begin{aligned}
 \text{所以} \quad E_a &= (8.3145 \times 1.085 \times 10^4) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \\
 &= 90.21 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\
 A &= 1.933 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}
 \end{aligned}$$

**【11.36】** 在气相中, 异丙烯基烯丙基醚(A)异构化为烯丙基丙酮(B)是一级反应。其速率常数  $k$  与热力学温度  $T$  的关系为

$$k = 5.4 \times 10^{11} \text{ s}^{-1} \exp(122500 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} / (RT))$$

150 °C 时, 由 101.325 kPa 的 A 开始, 到 B 的分压达到 40.023 kPa, 需多长时间?

$$\begin{array}{ccc}
 \text{解} & \text{A(g)} & \longrightarrow \text{B(g)} \\
 t=0 & p_{A,0} & 0 \\
 t=t & p_A & p_B \\
 & p_{A,0} = 101.325 \text{ kPa}, &
 \end{array}$$

$$p_A = p_{A,0} - p_B = (101.325 - 40.023) \text{ kPa} = 61.302 \text{ kPa}$$

将题给关系式代入一级反应积分式中, 得

$$\begin{aligned}
 t &= \frac{1}{k} \ln \frac{p_{A,0}}{p_A} \\
 &= \left[ \frac{1}{5.4 \times 10^{11} \exp\left(\frac{122500}{8.3145 \times 423.15}\right)} \times \ln \frac{101.325}{61.302} \right] \text{ s}^{-1} \\
 &= 1231 \text{ s}^{-1}
 \end{aligned}$$

**【11.37】** 某反应由相同初始浓度开始到转化率达 20% 所需时间, 在 40 °C 时为 15 min, 60 °C 时为 3 min。试计算此反应的活化能。

**解** 设反应在 40 °C 时的速率常数为  $k$ , 在 60 °C 时的速率常数为  $k'$ ; 对级数为  $n$  ( $n \neq 1$ ) 的反应, 因在两个温度下反应的初始浓度及转化率均相等, 故

$$kt = \frac{1}{n-1} \left( \frac{1}{c^{n-1}} - \frac{1}{c_0^{n-1}} \right), \quad k't' = \frac{1}{n-1} \left( \frac{1}{c^{n-1}} - \frac{1}{c_0^{n-1}} \right)$$

$$\text{即} \quad kt = k't'$$

若反应为一级反应, 则

$$kt = \ln \frac{1}{1-x_A}, \quad k't' = \ln \frac{1}{1-x_A}$$

反应在两个温度下的转化率相同,故仍为 1

$$kt = k't'$$

即

$$\frac{k'}{k} = \frac{t}{t'}$$

则

$$\ln \frac{k'}{k} = \ln \frac{t}{t'} = \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T'} \right)$$

所以

$$\begin{aligned} E_a &= \frac{RTT'}{T'-T} \ln \frac{t}{t'} \\ &= \left( \frac{8.3145 \times 313.15 \times 333.15}{333.15 - 313.15} \times \ln \frac{15}{3} \right) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 69.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

【11.38】 反应  $A + 2B \longrightarrow D$  的速率方程为

$$-dc_A/dt = kc_A^{0.5}c_B^{1.5}$$

(1)  $c_{A,0} = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  $c_{B,0} = 0.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ; 300 K 下反应 20 s 后  $c_A = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 问继续反应 20 s 后  $c_A = ?$

(2) 初始浓度同上, 恒温 400 K 下反应 20 s 后,  $c_A = 0.003918 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 求活化能  $E_a$ 。

解 (1) 由题给反应可知, 若反应掉 1 mol A 则同时反应掉 2 mol B, 而且  $c_{A,0} = 0.5c_{B,0}$ , 因此反应进行到任何时刻均有  $c_A = 0.5c_B$ , 则题给速率方程变为

$$-\frac{dc_A}{dt} = kc_A^{0.5}c_B^{1.5} = kc_A^{0.5}(2c_A)^{1.5} = 2^{1.5}kc_A^2 = k'c_A^2$$

式中,  $k' = 2^{1.5}k$ 。积分上式, 得

$$\frac{1}{c_A} - \frac{1}{c_{A,0}} = k't$$

所以 300 K 时, 此反应的  $k'_1$  为

$$\begin{aligned} k'_1 &= \frac{1}{t} \left( \frac{1}{c_A} - \frac{1}{c_{A,0}} \right) = \left[ \frac{1}{20} \times \left( \frac{1}{0.01} - \frac{1}{0.1} \right) \right] \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \\ &= 4.50 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \end{aligned}$$

在 300 K 下,继续反应 20 s 后,有

$$\begin{aligned}\frac{1}{c_A} &= k'_1 t + \frac{1}{c_{A,0}} = \left( 4.50 \times 40 + \frac{1}{0.1} \right) \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 190 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

所以  $c_A = 5.26 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

(2) 同理,在 400 K 时,此反应的  $k'_2$  为

$$\begin{aligned}k'_2 &= \frac{1}{t} \left( \frac{1}{c_A} - \frac{1}{c_{A,0}} \right) \\ &= \left[ \frac{1}{20} \times \left( \frac{1}{0.003918} - \frac{1}{0.1} \right) \right] \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \\ &= 12.26 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}\end{aligned}$$

所以

$$\begin{aligned}E_a &= \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k'_2}{k'_1} \\ &= \left( \frac{8.3145 \times 300 \times 400}{400 - 300} \times \ln \frac{12.26}{4.50} \right) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 10.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

**【11.39】** 溶液中某光学活性卤化物的消旋作用如下:



在正、逆方向上皆为一级反应,且两速率常数相等。若原始反应物为纯的右旋物质,速率常数为  $1.9 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ ,试求:(1) 转化 10% 所需时间;(2) 24 h 后的转化率。

解 (1) 设  $R_1 R_2 R_3 CX$  (右旋) 为 A,  $R_1 R_2 R_3 CX$  (左旋) 为 B, 反应初始时 A 的物质的量为  $n_{A,0}$ , 任一时刻 A 的物质的量为  $n_A$ 。根据反应式可知,任一时刻 B 的物质的量为  $n_B = n_{A,0} - n_A$ 。若反应在恒容条件下进行,则

$$-\frac{dn_A}{dt} = k_1 n_A - k_{-1} (n_{A,0} - n_A)$$

因  $k_1 = k_{-1}$ , 故

$$-\frac{dn_A}{dt} = k_1 (2n_A - n_{A,0}) \quad \text{①}$$

设转化率为

$$x_A = \frac{n_{A,0} - n_A}{n_{A,0}}$$

则

$$n_A = n_{A,0}(1 - x_A) \quad (2)$$

$$-\frac{dn_A}{dt} = n_{A,0} \frac{dx_A}{dt} \quad (3)$$

将式②和式③代入式①并整理,得

$$\frac{dx_A}{dt} = k_1(1 - 2x_A)$$

故

$$\int_0^x \frac{dx}{1 - 2x_A} = \int_0^t k_1 dt \quad (4)$$

因

$$\int \frac{dx}{ax + b} = \frac{\ln(ax + b)}{a} + C$$

故式④积分得

$$t = -\frac{1}{2k_1} \ln(1 - 2x_A) \quad (5)$$

所以转化率为10%所需时间

$$t = -\left[ \frac{1}{2 \times 1.9 \times 10^{-6}} \times \ln(1 - 2 \times 0.1) \right] \text{ s} = 979 \text{ min}$$

(2) 将式⑤变形为

$$x_A = \frac{1 - \exp(-2k_1 t)}{2}$$

当反应24 h后,转化率为

$$x_A = \frac{1 - \exp(-2 \times 1.9 \times 10^{-6} \times 24 \times 3600)}{2} = 0.140 = 14\%$$

【11.40】 若  $A \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} B$  为对行一级反应, A 的初始浓度为  $c_{A,0}$ ;

时间为  $t$  时, A 和 B 的浓度分别为  $c_{A,0} - c_B$  和  $c_B$ 。

$$(1) \text{ 试证: } \ln \frac{c_{A,0}}{c_{A,0} - \frac{k_1}{k_1 + k_{-1}} c_B} = (k_1 + k_{-1})t$$

(2) 已知  $k_1$  为  $0.2 \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{-1}$  为  $0.01 \text{ s}^{-1}$ ,  $c_{A,0} = 0.4 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 求 100 s 后 A 的转化率。

解 (1) 由题给条件可得此反应的反应速率为

$$\begin{aligned}\frac{dc_B}{dt} &= k_1 c_A - k_{-1} c_B = k_1 (c_{A,0} - c_B) - k_{-1} c_B \\ &= k_1 c_{A,0} - (k_1 + k_{-1}) c_B\end{aligned}$$

则 
$$\frac{dc_B}{k_1 c_{A,0} - (k_1 + k_{-1}) c_B} = dt \quad (1)$$

因 
$$\int \frac{dx}{ax+b} = \frac{\ln(ax+b)}{a} + C$$

故式①积分

$$\int_0^{c_B} \frac{dc_B}{k_1 c_{A,0} - (k_1 + k_{-1}) c_B} = \int_0^t dt$$

得

$$-\frac{1}{k_1 + k_{-1}} \ln \{k_1 c_{A,0} - (k_1 + k_{-1}) c_B\} + \frac{1}{k_1 + k_{-1}} \ln(k_1 c_{A,0}) = t$$

$$\ln(k_1 c_{A,0}) - \ln \{k_1 c_{A,0} - (k_1 + k_{-1}) c_B\} = (k_1 + k_{-1}) t$$

即 
$$\ln \frac{k_1 c_{A,0}}{k_1 c_{A,0} - (k_1 + k_{-1}) c_B} = (k_1 + k_{-1}) t$$

所以 
$$\ln \frac{c_{A,0}}{c_{A,0} - \frac{k_1 + k_{-1}}{k_1} c_B} = (k_1 + k_{-1}) t \quad (2)$$

(2) 设转化率为

$$x_A = \frac{c_{A,0} - c_A}{c_{A,0}}$$

则 
$$c_A = c_{A,0} (1 - x_A)$$

$$c_B = c_{A,0} - c_A = c_{A,0} - c_{A,0} (1 - x_A) = c_{A,0} x_A$$

将  $c_B$  的表达式代入式②中, 得

$$\ln \frac{1}{1 - \frac{k_1 + k_{-1}}{k_1} x_A} = (k_1 + k_{-1}) t$$

$$\ln 1 - \ln \left( 1 - \frac{k_1 + k_{-1}}{k_1} x_A \right) = (k_1 + k_{-1}) t$$

$$\ln\left(1 - \frac{k_1 + k_{-1}}{k_1} x_A\right) = -(k_1 + k_{-1})t$$

$$1 - \frac{k_1 + k_{-1}}{k_1} x_A = \exp[-(k_1 + k_{-1})t]$$

所以  $x_A = \frac{k_1}{k_1 + k_{-1}} \{1 - \exp[-(k_1 + k_{-1})t]\}$

$$= \frac{0.2}{0.2 + 0.01} \times \{1 - \exp[-(0.2 + 0.01) \times 100]\}$$

$$= 0.95 = 95\%$$

【11.41】 对行一级反应为  $A \rightleftharpoons B$ 。

(1) 达到  $c_A = \frac{c_{A,0} + c_{A,e}}{2}$  所需时间为半衰期  $t_{1/2}$ , 试证:  $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1 + k_{-1}}$ ;

(2) 若初始速率为每分钟消耗A 0.2%, 平衡时有80% A 转化为B, 求  $t_{1/2}$ 。

解 (1)	A	$\xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1}$	B
$t=0$	$c_{A,0}$		0
$t=t$	$c_A$		$c_{A,0} - c_A$
$t=\infty$	$c_{A,e}$		$c_{A,0} - c_{A,e}$

则反应速率为

$$-\frac{dc_A}{dt} = k_1 c_A - k_{-1} c_B = k_1 c_A - k_{-1} (c_{A,0} - c_A)$$

$$= (k_1 + k_{-1}) c_A - k_{-1} c_{A,0} \quad \text{①}$$

整理式①, 得

$$-\frac{dc_A}{(k_1 + k_{-1}) c_A - k_{-1} c_{A,0}} = dt$$

将上式两边同乘  $(k_1 + k_{-1})$  并整理, 得

$$-\frac{d[(k_1 + k_{-1}) c_A - k_{-1} c_{A,0}]}{(k_1 + k_{-1}) c_A - k_{-1} c_{A,0}} = (k_1 + k_{-1}) dt$$

积分

$$-\int_{c_{A,0}}^{c_A} \frac{d[(k_1 + k_{-1})c_A - k_{-1}c_{A,0}]}{(k_1 + k_{-1})c_A - k_{-1}c_{A,0}} = (k_1 + k_{-1}) \int_0^t dt$$

得  $\ln(k_1 c_{A,0}) - \ln[(k_1 + k_{-1})c_A - k_{-1}c_{A,0}] = (k_1 + k_{-1})t$

即  $\ln \frac{k_1 c_{A,0}}{(k_1 + k_{-1})c_A - k_{-1}c_{A,0}} = (k_1 + k_{-1})t$  ②

当  $t = \infty$  时, 反应达到平衡, 反应速率为零, 由式①得

$$-\frac{dc_{A,e}}{dt} = (k_1 + k_{-1})c_{A,e} - k_{-1}c_{A,0} = 0$$

$$c_{A,e} = \frac{k_{-1}}{k_1 + k_{-1}} c_{A,0}$$

则  $c_A = \frac{c_{A,0} + c_{A,e}}{2} = \frac{c_{A,0}}{2} + \frac{k_{-1}c_{A,0}}{2(k_1 + k_{-1})} = \frac{c_{A,0}}{2} \frac{k_1 + 2k_{-1}}{k_1 + k_{-1}}$

此时,  $t = t_{1/2}$ , 将上式代入式②中, 得

$$\ln \frac{k_1 c_{A,0}}{(k_1 + k_{-1}) \frac{c_{A,0}}{2} \frac{k_1 + 2k_{-1}}{k_1 + k_{-1}} - k_{-1}c_{A,0}} = (k_1 + k_{-1})t_{1/2}$$

即  $\ln 2 = (k_1 + k_{-1})t_{1/2}$

所以  $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1 + k_{-1}}$

(2) 反应初始时刻,  $c_{B,0} = 0$ , 则

$$-\frac{dc_{A,0}}{dt} = k_1 c_{A,0} - k_{-1} c_{B,0} = k_1 c_{A,0} = \frac{0.002 c_{A,0}}{\text{min}}$$

所以  $k_1 = 0.002 \text{ min}^{-1}$

当平衡时, 由题意可知

$$c_{A,e} = 0.2 c_{A,0}$$

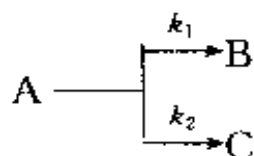
因  $c_{A,e} = \frac{k_{-1}}{k_1 + k_{-1}} c_{A,0}$

则  $k_{-1} = \frac{c_{A,e} k_1}{c_{A,0} - c_{A,e}} = \frac{0.2 c_{A,0} k_1}{c_{A,0} - 0.2 c_{A,0}} = \frac{0.2 \times 0.002}{1 - 0.2} \text{ min}^{-1}$   
 $= 0.0005 \text{ min}^{-1}$



所以  $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1 + k_{-1}} = \frac{\ln 2}{0.002 + 0.0005} \text{ min} = 277 \text{ min}$

【11.42】 对于两平行反应：



若总反应的活化能为  $E_s$ ，试证明：

$$E_s = \frac{k_1 E_{s,1} + k_2 E_{s,2}}{k_1 + k_2}$$

解 对于平行反应，有

$$-\frac{dc_A}{dt} = k_1 c_A + k_2 c_A = (k_1 + k_2) c_A = k c_A$$

$$k = k_1 + k_2$$

故

$$\frac{dk}{dT} = \frac{dk_1}{dT} + \frac{dk_2}{dT}$$

将阿伦尼乌斯方程

$$\frac{d \ln k}{dT} = -\frac{E_s}{RT}$$

变形为

$$\frac{dk}{k dT} = -\frac{E_s}{RT}$$

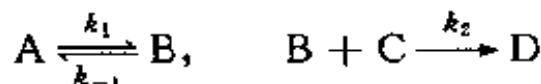
则

$$-\frac{k E_s}{RT} = -\frac{k_1 E_{s,1}}{RT} - \frac{k_2 E_{s,2}}{RT}$$

所以

$$E_s = \frac{k_1 E_{s,1} + k_2 E_{s,2}}{k} = \frac{k_1 E_{s,1} + k_2 E_{s,2}}{k_1 + k_2}$$

【11.43】 求具有下列机理的某气相反应的速率方程：



B 为活泼物质，可运用稳态近似法。证明此反应在高压下为一级，低压下为二级。

解 此反应是复合反应，若用产物的生成速率表示其反应速率，则应为

$$\frac{dc_D}{dt} = k_2 c_B c_C$$

对中间物 B 运用稳态近似法

$$\frac{dc_B}{dt} = k_1 c_A - k_{-1} c_B - k_2 c_B c_C = 0$$

则

$$c_B = \frac{k_1 c_A}{k_{-1} + k_2 c_C}$$

代入速率表达式中,得

$$\frac{dc_D}{dt} = \frac{k_1 k_2 c_A c_C}{k_{-1} + k_2 c_C}$$

恒容条件下,系统处于高压时,即  $c_C, c_A$  很大时,使得  $k_2 c_C \gg k_{-1}$ ,故

$$\frac{dc_D}{dt} = \frac{k_1 k_2 c_A c_C}{k_{-1} + k_2 c_C} = \frac{k_1 k_2 c_A c_C}{k_2 c_C} = k_1 c_A$$

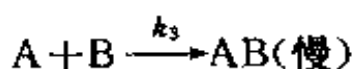
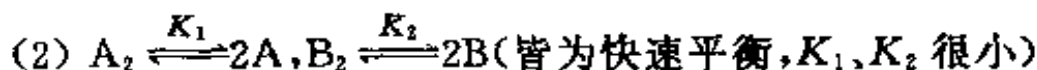
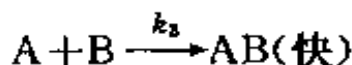
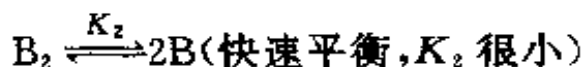
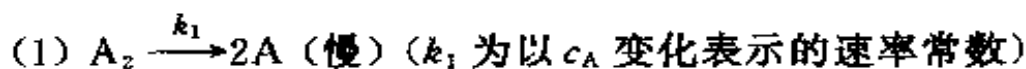
即反应为一级反应。

恒容条件下,系统处于低压时,即  $k_2 c_C \ll k_{-1}$ ,故

$$\frac{dc_D}{dt} = \frac{k_1 k_2 c_A c_C}{k_{-1} + k_2 c_C} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} c_A c_C = k c_A c_C$$

即反应为二级反应。

【11.44】若反应  $A_2 + B_2 \longrightarrow 2AB$  有如下机理,求各机理以  $v_{AB}$  表示的速率方程:



解 (1) 因第三步生成产物 AB, 故

$$v_{AB} = \frac{dc_{AB}}{dt} = k_3 c_A c_B \quad \text{①}$$

由机理可知, A、B 为中间产物。其中 A 生成慢, 而消耗快, 故可认为是活泼中间物, 用稳态近似法进行处理。

$$\frac{dc_A}{dt} = k_1 c_{A_2} - k_3 c_A c_B = 0$$

则 
$$c_A = \frac{k_1 c_{A_2}}{k_3 c_B}$$

将上式代入式①, 得

$$v_{AB} = \frac{dc_{AB}}{dt} = k_3 \frac{k_1 c_{A_2}}{k_3 c_B} c_B = k_1 c_{A_2}$$

(2) 因第三步生成产物 AB, 故

$$v_{AB} = \frac{dc_{AB}}{dt} = k_3 c_A c_B \quad (2)$$

由机理可知, A、B 仍为中间产物。第一、第二步是快速平衡, 第三步为慢反应, 故可用平衡近似法处理。

$$K_1 = \frac{c_A^2}{c_{A_2}}, \quad c_A = K_1^{1/2} c_{A_2}^{1/2}$$

$$K_2 = \frac{c_B^2}{c_{B_2}}, \quad c_B = K_2^{1/2} c_{B_2}^{1/2}$$

将上述  $c_A$ 、 $c_B$  的表达式代入式②, 得

$$v_{AB} = \frac{dc_{AB}}{dt} = k_3 K_1^{1/2} K_2^{1/2} c_{A_2}^{1/2} c_{B_2}^{1/2} = k c_{A_2}^{1/2} c_{B_2}^{1/2} \quad (k = k_3 K_1^{1/2} K_2^{1/2})$$

(3) 因第二步生成产物 AB, 故

$$v_{AB} = \frac{dc_{AB}}{dt} = k_2 c_{A_2 B_2} \quad (3)$$

由机理可知,  $A_2 B_2$  为中间产物, 其生成慢, 而消耗快, 故可认为是活泼中间物, 用稳态近似法进行处理。

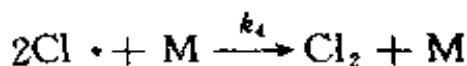
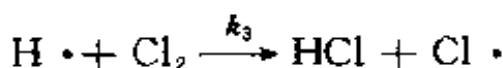
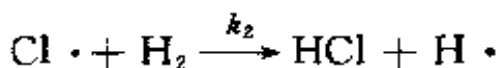
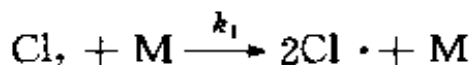
$$\frac{dc_{A_2 B_2}}{dt} = k_1 c_{A_2} c_{B_2} - \frac{1}{2} k_2 c_{A_2 B_2} = 0$$

则 
$$c_{A_2 B_2} = \frac{2k_1}{k_2} c_{A_2} c_{B_2}$$

将上式代入式③,得

$$v_{AB} = \frac{dc_{AB}}{dt} = k_2 \frac{2k_1}{k_2} c_{A_2} c_{B_2} = 2k_1 c_{A_2} c_{B_2}$$

【11.45】 气相反应  $H_2 + Cl_2 \longrightarrow 2HCl$  的机理为



试证:  $\frac{dc_{HCl}}{dt} = 2k_2 \left( \frac{k_1}{k_4} \right)^{1/2} c_{H_2} c_{Cl_2}^{1/2}$

解 由题给机理可得 HCl 的生成速率为

$$\frac{dc_{HCl}}{dt} = k_2 c_{Cl \cdot} c_{H_2} + k_3 c_{H \cdot} c_{Cl_2} \quad (1)$$

因  $Cl \cdot$  与  $H \cdot$  自由基是活泼中间物,故对它们进行稳态近似法处理

$$\frac{dc_{Cl \cdot}}{dt} = 2k_1 c_{Cl_2} c_M - k_2 c_{Cl \cdot} c_{H_2} + k_3 c_{H \cdot} c_{Cl_2} - 2k_4 c_{Cl \cdot}^2 c_M = 0 \quad (2)$$

$$\frac{dc_{H \cdot}}{dt} = k_2 c_{Cl \cdot} c_{H_2} - k_3 c_{H \cdot} c_{Cl_2} = 0 \quad (3)$$

由式③得

$$k_2 c_{Cl \cdot} c_{H_2} = k_3 c_{H \cdot} c_{Cl_2} \quad (4)$$

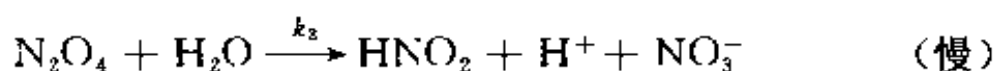
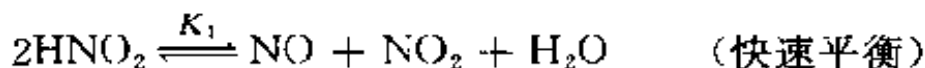
将式④代入式②,得

$$\begin{aligned} k_1 c_{Cl_2} &= k_4 c_{Cl \cdot}^2 \\ c_{Cl \cdot} &= \left( \frac{k_1}{k_4} \right)^{1/2} c_{Cl_2}^{1/2} \end{aligned} \quad (5)$$

将式④、式⑤都代入式①,得

$$\frac{dc_{HCl}}{dt} = 2k_2 \left( \frac{k_1}{k_4} \right)^{1/2} c_{H_2} c_{Cl_2}^{1/2}$$

【11.46】 若反应  $3\text{HNO}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + 2\text{NO} + \text{H}^+ + \text{NO}_3^-$  的机理如下, 求以  $v[\text{NO}_3^-]$  表示的速率方程。



解 由题给机理可知

$$v[\text{NO}_3^-] = \frac{dc_{\text{NO}_3^-}}{dt} = k_3 c_{\text{N}_2\text{O}_4} c_{\text{H}_2\text{O}} \quad (1)$$

因为机理中的前两步是快速平衡, 故可用平衡近似法处理中间物  $\text{N}_2\text{O}_4$ 。

$$K_2 = \frac{c_{\text{N}_2\text{O}_4}}{c_{\text{NO}_2}^2} \quad (2)$$

$$K_1 = \frac{c_{\text{NO}} c_{\text{NO}_2} c_{\text{H}_2\text{O}}}{c_{\text{HNO}_2}^2} \quad (3)$$

由式③得

$$c_{\text{NO}_2} = \frac{K_1 c_{\text{HNO}_2}^2}{c_{\text{NO}} c_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (4)$$

将式④代入式②中, 得

$$c_{\text{N}_2\text{O}_4} = K_2 \left( \frac{K_1 c_{\text{HNO}_2}^2}{c_{\text{NO}} c_{\text{H}_2\text{O}}} \right)^2 \quad (5)$$

将式⑤代入式①中, 得

$$v[\text{NO}_3^-] = \frac{dc_{\text{NO}_3^-}}{dt} = k_3 K_2 K_1^2 \frac{c_{\text{HNO}_2}^4}{c_{\text{NO}}^2 c_{\text{H}_2\text{O}}}$$

\*【11.47】 已知质量为  $m$  的气体分子的平均速率为

$$\bar{v} = \left( \frac{8k_B T}{\pi m} \right)^{1/2}$$

求证同类分子间 A 对于 A 的平均相对速率  $\bar{u}_{AA} = \sqrt{2} \bar{v}$ 。

(提示:对于同类分子A,先证  $\mu_{AA} = m/2$ 。)

解 A、B 两个分子的折合质量定义为

$$\mu_{AB} = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$$

若A与B是两个相同的分子,质量为 $m$ ,则

$$\mu_{AA} = \frac{m_A m_A}{m_A + m_A} = \frac{m_A}{2} = \frac{m}{2}$$

又由分子运动论可知,气体分子A与B的平均相对速率为

$$\bar{u}_{AB} = \left( \frac{8k_B T}{\pi \mu_{AB}} \right)^{1/2}$$

故同类分子间A对于A的平均相对速率为

$$\bar{u}_{AA} = \left( \frac{8k_B T}{\pi \mu_{AA}} \right)^{1/2} = \left( \frac{8k_B T}{\pi m/2} \right)^{1/2} = \sqrt{2} \left( \frac{8k_B T}{\pi m} \right)^{1/2} = \sqrt{2} \bar{v}$$

•【11.48】 利用上题结果试证同类分子A与A间的碰撞数为

$$Z_{AA} = 8r_A^2 \left( \frac{\pi k_B T}{m_A} \right)^{1/2} C_A^2$$

(提示:对于异类分子是先求 $Z_{A-B}$ ,再求 $Z_{AB}$ ,若按此法求 $Z_{AA}$ ,则在每两个A分子之间,甲碰乙与乙碰甲,计算中作为两次碰撞,实际为一次碰撞。)

解 在碰撞理论中,单位时间、单位体积内A分子与B分子的碰撞总数为

$$Z_{AB} = \pi(r_A + r_B)^2 \bar{u}_{AB} C_A C_B \quad (1)$$

当是同种分子时,由上题结果得

$$\bar{u}_{AA} = \bar{u}_{AA} = \sqrt{2} \left( \frac{8k_B T}{\pi m_A} \right)^{1/2} = 4 \left( \frac{k_B T}{\pi m_A} \right)^{1/2} \quad (2)$$

若用式①计算单位时间、单位体积内两个同类A分子的碰撞总数,则在每两个A分子之间,甲碰乙与乙碰甲是作为两次碰撞计算的,而实际为一次碰撞,故对同类分子A,其碰撞总数 $Z_{AA}$ 为按式①计算结果的一半,所以

$$\begin{aligned}
 Z_{AA} &= \frac{1}{2} \pi (r_A + r_A)^2 u_{AA} C_A C_A = \frac{\pi}{2} (2r_A)^2 4 \left( \frac{k_B T}{\pi m_A} \right)^{1/2} C_A^2 \\
 &= 8\pi r_A^2 \left( \frac{k_B T}{\pi m_A} \right)^{1/2} C_A^2 = 8r_A^2 \left( \frac{\pi k_B T}{m_A} \right)^{1/2} C_A^2
 \end{aligned}$$

【11.49】 利用上题结果试证：气体双分子反应  $2A \rightarrow B$  的速率方程(设概率因子为  $P=1$ )为

$$-\frac{dC_A}{dt} = 16r_A^2 \left( \frac{\pi k_B T}{m_A} \right)^{1/2} C_A^2 e^{-E_c/(RT)}$$

解 对于题给反应,其反应速率为

$$v = -\frac{1}{2} \frac{dC_A}{dt}$$

$$\text{故} \quad -\frac{dC_A}{dt} = 2v \quad (1)$$

又由碰撞理论可知

$$v = Z_{AA} q = Z_{AA} e^{-E_c/(RT)} \quad (2)$$

将式②代入式①,并利用上题的结果,得

$$\begin{aligned}
 -\frac{dC_A}{dt} &= 2 \times 8r_A^2 \left( \frac{\pi k_B T}{m_A} \right)^{1/2} C_A^2 e^{-E_c/(RT)} \\
 &= 16r_A^2 \left( \frac{\pi k_B T}{m_A} \right)^{1/2} C_A^2 e^{-E_c/(RT)}
 \end{aligned}$$

【11.50】 乙醛气相热分解为二级反应。活化能为  $190.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 乙醛分子直径为  $5 \times 10^{-10} \text{ m}$ 。

(1) 试计算  $101.325 \text{ kPa}$ 、 $800 \text{ K}$  下的分子碰撞数;

(2) 计算  $800 \text{ K}$  时以乙醛浓度变化表示的速率常数  $k$ 。

解 (1) 设乙醛为 A, 由题意可知是同类分子间的碰撞, 故

$$Z_{AA} = 8r_A^2 \left( \frac{\pi k_B T}{m_A} \right)^{1/2} C_A^2 = 2d_A^2 \left( \frac{\pi k_B T}{m_A} \right)^{1/2} C_A^2 \quad (1)$$

设乙醛为理想气体, 则

$$p = \frac{n_A}{V} RT = c_A RT$$

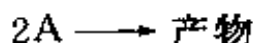
$$\text{而} \quad C_A = I c_A = \frac{Lp}{RT} \quad (2)$$

$$m_A = \frac{M_A}{L} \quad (3)$$

将式②和式③代入式①,并查表得  $M_A = 44.053 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 所以

$$\begin{aligned} Z_{AA} &= 2d_A^2 \left( \frac{\pi I k_B T}{M_A} \right)^{1/2} \left( \frac{Lp}{RT} \right)^2 = 2d_A^2 \left( \frac{\pi RT}{M_A} \right)^{1/2} \left( \frac{Lp}{RT} \right)^2 \\ &= \left\{ 2 \times (5 \times 10^{-10})^2 \left( \frac{3.1416 \times 8.3145 \times 800}{0.044053} \right)^{1/2} \right. \\ &\quad \times \left. \left( \frac{6.022 \times 10^{23} \times 101325}{8.3145 \times 800} \right)^2 \right\} \text{ m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1} \\ &= 2.898 \times 10^{34} \text{ m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1} \end{aligned}$$

(2) 由题意可知,乙醛气相热分解反应为同类双分子反应,即



其速率方程可用下式表达

$$-\frac{dC_A}{dt} = 16r_A^2 \left( \frac{\pi k_B T}{m_A} \right)^{1/2} C_A^2 e^{-E_c/(RT)}$$

将上式两边同除以  $L$ , 得

$$-\frac{dc_A}{dt} = 16r_A^2 \left( \frac{\pi k_B T}{m_A} \right)^{1/2} c_A^2 L e^{-E_c/(RT)} = k c_A^2$$

因概率因子为1, 设  $E_c \approx E_a$ , 所以以乙醛浓度变化表示的速率常数  $k$  为

$$\begin{aligned} k &= 16r_A^2 \left( \frac{\pi k_B T}{m_A} \right)^{1/2} L e^{-E_c/(RT)} = 4d_A^2 \left( \frac{\pi RT}{M_A} \right)^{1/2} L e^{-E_c/(RT)} \\ &= \left\{ 4 \times (5 \times 10^{-10})^2 \left( \frac{3.1416 \times 8.3145 \times 800}{0.044053} \right)^{1/2} \right. \\ &\quad \times \left. 6.022 \times 10^{23} e^{-\frac{190400}{8.3145 \times 800}} \right\} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \\ &= 1.535 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = 0.1535 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \end{aligned}$$

【11.51】 若气体分子的平均速率为  $\bar{v}$ , 则一个  $A$  分子在单位时间内碰撞其他  $A$  分子的次数为



$$Z_{AA} = \pi(2r_A)^2 \sqrt{2} \bar{v} C_A$$

试证每一个分子在两次碰撞之间所走过的平均距离为

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} \pi d^2 C_A}$$

式中,  $d=2r_A$ ,  $\lambda$  称为平均自由程。

**解**  $\bar{v}$  为单位时间内气体分子平均走过的距离,  $Z_{AA}$  为一个 A 分子在单位时间内碰撞其他 A 分子的次数, 则平均自由程为

$$\lambda = \frac{\bar{v}}{Z_{AA}}$$

将  $Z_{AA} = \pi(2r_A)^2 \sqrt{2} \bar{v} C_A$  代入上式, 得

$$\lambda = \frac{\bar{v}}{\pi(2r_A)^2 \sqrt{2} \bar{v} C_A} = \frac{1}{\pi(2r_A)^2 \sqrt{2} C_A} = \frac{1}{\sqrt{2} \pi d^2 C_A}$$

【11. 52】 试由  $k = (k_B T/h) K_c^\ddagger$  及范特霍夫方程证明:

$$(1) E_a = \Delta_r^\ddagger U_m^\ominus + RT$$

$$(2) \text{对双分子气相反应 } E_a = \Delta_r^\ddagger H_m^\ominus + 2RT$$

**解** (1) 因为  $K_c^\ddagger = K_c^{\ddagger \ominus} / c^\ominus$ , 故

$$k = (k_B T/h) K_c^\ddagger = (k_B T/h) K_c^{\ddagger \ominus} / c^\ominus$$

将上式两边取对数, 得

$$\ln k = \ln K_c^{\ddagger \ominus} + \ln T + \ln \frac{k_B}{hc} \frac{1}{c^\ominus}$$

等容下, 上式两边对温度微分, 得

$$\frac{d \ln k}{dT} = \left( \frac{\partial \ln K_c^{\ddagger \ominus}}{\partial T} \right)_V + \frac{1}{T} \quad (1)$$

阿伦尼乌斯方程微分式为

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} \quad (2)$$

范特霍夫方程为

$$\left( \frac{\partial \ln K_c^{\ddagger \ominus}}{\partial T} \right)_V = \frac{\Delta_r^\ddagger U_m^\ominus}{RT^2} \quad (3)$$

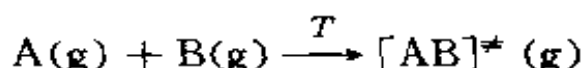
将式②和式③代入式①,得

$$\frac{E_a}{RT^2} = \frac{\Delta_r^\ddagger U_m^\ominus}{RT^2} + \frac{1}{T}$$

上式两边同乘以  $RT^2$ , 得

$$E_a = \Delta_r^\ddagger U_m^\ominus + RT \quad (4)$$

(2) 对于双分子气相反应, 如



由热力学原理可知

$$\Delta_r^\ddagger U_m^\ominus = \Delta_r^\ddagger H_m^\ominus - \Delta(pV)$$

设气体为理想气体, 则

$$\begin{aligned} \Delta_r^\ddagger U_m^\ominus &= \Delta_r^\ddagger H_m^\ominus - \Delta(pV) = \Delta_r^\ddagger H_m^\ominus - \sum \nu_B^\ddagger(g)RT \\ &= \Delta_r^\ddagger H_m^\ominus - (1 - 2)RT = \Delta_r^\ddagger H_m^\ominus + RT \end{aligned}$$

将上式代入式④中, 得

$$E_a = \Delta_r^\ddagger H_m^\ominus + 2RT$$

【11.53】 试由式(11.9.10)(原教材)及上题结论证明双分子气相反应

$$k = \frac{k_B T}{hc} e^2 e^{\Delta_r^\ddagger S_m^\ominus / R} e^{-E_a / (RT)} \quad \text{即} \quad A = e^2 \frac{k_B T}{hc} e^{\Delta_r^\ddagger S_m^\ominus / R}$$

解 式(11.9.10)为

$$k = (k_B T / h) K_c^\ddagger = (k_B T / h) K_c^{\ddagger \ominus} / c^\ominus \quad (1)$$

而根据热力学原理, 有

$$-RT \ln K_c^{\ddagger \ominus} = \Delta_r^\ddagger G_m^\ominus = \Delta_r^\ddagger H_m^\ominus - T \Delta_r^\ddagger S_m^\ominus$$

$$\text{故} \quad K_c^{\ddagger \ominus} = e^{-[\Delta_r^\ddagger H_m^\ominus / (RT)]} e^{\Delta_r^\ddagger S_m^\ominus / R} \quad (2)$$

将上题结论  $E_a = \Delta_r^\ddagger H_m^\ominus + 2RT$  代入式②中, 得

$$K_c^{\ddagger \ominus} = e^{-[(E_a - 2RT) / (RT)]} e^{\Delta_r^\ddagger S_m^\ominus / R} = e^2 e^{\Delta_r^\ddagger S_m^\ominus / R} e^{-E_a / (RT)} \quad (3)$$

将式③代入式①, 得

$$k = \frac{k_B T}{hc} e^2 e^{\Delta_r^\ddagger S_m^\ominus / R} e^{-E_a / (RT)}$$

将上式与阿伦尼乌斯方程  $k = Ae^{-E_a/(RT)}$  对比,得

$$A = e^2 \frac{k_B T}{hc} e^{\Delta_r^\ddagger S_m^\ominus / R}$$

【11.54】 在 500 K 附近,反应  $H \cdot + CH_4 \longrightarrow H_2 + \cdot CH_3$  的指前因子  $A = 10^{13} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。求该反应的活化熵  $\Delta_r^\ddagger S_m^\ominus$ 。

解 因为 
$$A = e^2 \frac{k_B T}{hc} e^{\Delta_r^\ddagger S_m^\ominus / R}$$

则 
$$\ln A = \ln \frac{k_B T}{hc} + 2 + \frac{\Delta_r^\ddagger S_m^\ominus}{R}$$

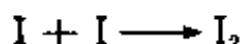
所以 
$$\Delta_r^\ddagger S_m^\ominus = R \left( \ln \frac{A hc}{k_B T} - 2 \right)$$

将题给数据代入上式,并注意  $c^\ominus = 1000 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ,得

$$\begin{aligned} \Delta_r^\ddagger S_m^\ominus &= 8.3145 \times \left( \ln \frac{10^7 \times 6.6261 \times 10^{-34} \times 10^3}{1.3807 \times 10^{-23} \times 500} - 2 \right) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -74.40 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

【11.55】 试估算室温下,碘原子在己烷中进行原子复合反应的速率常数。已知 298 K 时己烷的粘度为  $3.26 \times 10^{-4} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

解 碘原子的原子复合反应为



溶剂对反应物应无明显的作用。又碘原子较为活泼,复合反应的活化能应较小,故在溶剂中进行的此复合反应为扩散控制的二级反应,所以

$$\begin{aligned} k &= \frac{8RT}{3\eta} = \frac{8 \times 8.3145 \times 298}{3 \times 3.26 \times 10^{-4}} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \\ &= 2.03 \times 10^7 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \\ &= 2.03 \times 10^{16} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \end{aligned}$$

【11.56】 计算每摩尔波长为 85 nm 的光子所具有的能量。

解 一摩尔的光子所具有的能量为

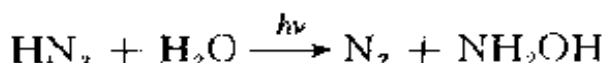
$$E = Lhc/\lambda$$

式中,  $c$  为光速。所以当  $\lambda = 85 \text{ nm}$  时, 得

$$E = \frac{6.022 \times 10^{23} \times 6.6261 \times 10^{-34} \times 3.0 \times 10^8}{85 \times 10^{-9}} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= 1.408 \times 10^6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

【11.57】 在波长为  $214 \text{ nm}$  的光照射下, 发生下列反应:



当吸收光的强度  $I_a = 0.0559 \text{ J} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$  时, 照射  $39.38 \text{ min}$  后, 测得  $[\text{N}_2] = [\text{NH}_2\text{OH}] = 24.1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。试求量子效率。

解 设系统的体积为  $1 \text{ dm}^3$ , 则根据题意可知

发生反应的物质的量  $= 24.1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

$$\text{吸收光子的物质的量} = \frac{I_a t}{Lhc/\lambda}$$

$$= \frac{0.0559 \times 10^3 \times 39.38 \times 60 \times 214 \times 10^{-9}}{6.022 \times 10^{23} \times 6.6261 \times 10^{-34} \times 3.0 \times 10^8} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$$

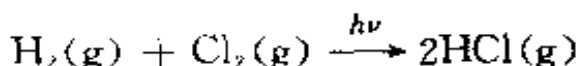
$$= 23.61 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

所以量子效率为

$$\varphi = \frac{\text{发生反应的物质的量}}{\text{吸收光子的物质的量}} = \frac{24.1 \times 10^{-5}}{23.61 \times 10^{-5}} = 1.02$$

【11.58】 在  $\text{H}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$  的光化反应中, 用  $480 \text{ nm}$  的光照射, 量子效率约为  $1 \times 10^6$ , 试估算每吸收  $1 \text{ J}$  辐射能将产生  $\text{HCl}(\text{g})$  若干摩尔?

解 题给反应为



每吸收  $1 \text{ J}$  辐射能所吸收的光子的物质的量为

$$n(\text{光}) = \frac{1}{Lhc/\lambda}$$

$$= \frac{480 \times 10^{-9}}{6.022 \times 10^{23} \times 6.6261 \times 10^{-34} \times 3.0 \times 10^8} \text{ mol}$$

$$= 4.01 \times 10^{-6} \text{ mol}$$

故发生反应的物质的量为

$$n = n(\text{光})\varphi = (4.01 \times 10^{-6} \times 1 \times 10^6) \text{ mol} = 4.01 \text{ mol}$$

由反应方程式可得生成  $\text{HCl}(\text{g})$  的物质的量为

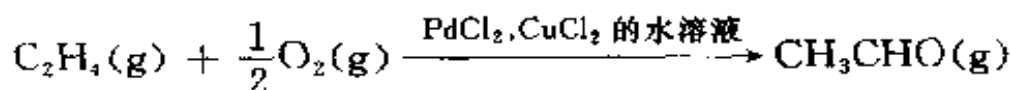
$$n_1 = 2n = (2 \times 4.01) \text{ mol} = 8.02 \text{ mol}$$

·【11.59】以  $\text{PdCl}_2$  为催化剂,将乙烯氧化制乙醛的反应机理如 § 11.14(原教材)中络合催化部分所述。试由此机理推导该反应的速率方程:

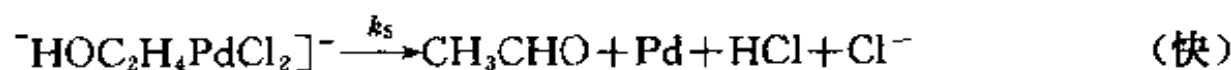
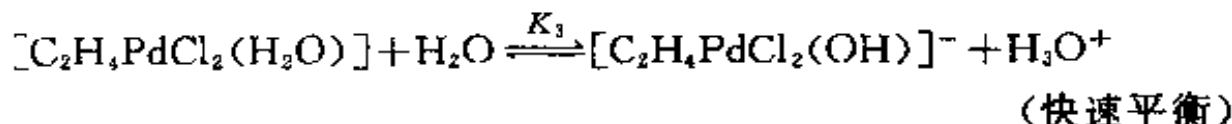
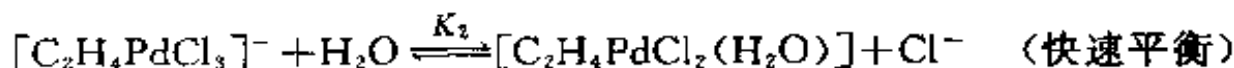
$$-\frac{dc_{\text{C}_2\text{H}_4}}{dt} = k \frac{c_{\text{PdCl}_4^{2-}} c_{\text{C}_2\text{H}_4}}{c_{\text{Cl}^-}^2 c_{\text{H}^+}}$$

推导中可假定前三步为快速平衡,第四步为慢步骤。

解 乙烯氧化制乙醛的反应为



其催化反应机理为



由反应机理可知,这是一个很复杂的连串反应。其中第四步为慢反应,其余四个步骤均为快步骤,因而采用选取控制步骤法进行近似处理,即连串反应的总速率等于最慢一步的速率,故

$$-\frac{dc_{\text{C}_2\text{H}_4}}{dt} = k_4 c_{[\text{C}_2\text{H}_4\text{PdCl}_2(\text{OH})]^-} \quad (1)$$

$[\text{C}_2\text{H}_4\text{PdCl}_2(\text{OH})]^-$  为中间物,其浓度可用平衡态近似法处理得到。将反应机理的前三个反应式相加,得



式中,平衡常数  $K = K_1 K_2 K_3$ 。由平衡原理知

$$K = \frac{c[\text{C}_2\text{H}_4\text{PdCl}_2(\text{OH})^-] \cdot c_{\text{Cl}^-}^2 \cdot c_{\text{H}_3\text{O}^+}}{c_{\text{C}_2\text{H}_4} \cdot c[\text{PdCl}_4]^{2-} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}}^2}$$

其中,因为水是大量存在的,故其浓度可视为常数,  $\text{H}_3\text{O}^+$  的浓度即为  $\text{H}^+$  的浓度,则上式变为

$$c[\text{C}_2\text{H}_4\text{PdCl}_2(\text{OH})^-] = \frac{K' c_{\text{C}_2\text{H}_4} c[\text{PdCl}_4]^{2-}}{c_{\text{Cl}^-}^2 \cdot c_{\text{H}^+}} \quad (2)$$

式中,  $K' = K c_{\text{H}_2\text{O}}^2$ 。将式(2)代入式(1),得

$$-\frac{dc_{\text{C}_2\text{H}_4}}{dt} = k_4 \frac{K' c_{\text{C}_2\text{H}_4} c[\text{PdCl}_4]^{2-}}{c_{\text{Cl}^-}^2 \cdot c_{\text{H}^+}}$$

即

$$-\frac{dc_{\text{C}_2\text{H}_4}}{dt} = k \frac{c_{\text{C}_2\text{H}_4} c[\text{PdCl}_4]^{2-}}{c_{\text{Cl}^-}^2 \cdot c_{\text{H}^+}}$$

式中,  $k = k_4 K'$ 。

**【11.60】** 计算  $900^\circ\text{C}$  时,在 Au 表面的催化下分解经 2.5 h 后  $\text{N}_2\text{O}$  的压力,已知  $\text{N}_2\text{O}$  的初压为 46.66 kPa。计算转化率达 95% 所需时间。已知该温度下  $k = 2.16 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 。

**解** 由题给速率常数的单位可知,此催化分解反应为一级反应,故

$$kt = \ln \frac{p_0}{p}$$

$$p = p_0 \exp(-kt)$$

所以,2.5 h 后  $\text{N}_2\text{O}$  的压力为

$$\begin{aligned} p &= [46.66 \exp(-2.16 \times 10^{-4} \times 2.5 \times 3600)] \text{ kPa} \\ &= 6.678 \text{ kPa} \end{aligned}$$

转化率达 95% 所需时间为

$$t = \frac{1}{k} \ln \frac{1}{1-x} = \left( \frac{1}{2.16 \times 10^{-4}} \times \ln \frac{1}{1-0.95} \right) \text{ s} = 231 \text{ min}$$

**【11.61】**  $25^\circ\text{C}$  时,  $\text{SbH}_3(\text{g})$  在 Sb 上分解的数据如表 11.30 所示。试证明此数据符合速率方程  $-dp/dt = kp^{0.6}$ , 计算  $k$ 。

表 11.30

$t/s$	0	5	10	15	20	25
$p(\text{SbH}_3)/\text{kPa}$	101.33	74.07	51.57	33.13	14.15	9.42

解 将题给速率方程变形为

$$\frac{dp}{p^{0.6}} = -kdt$$

对上式作不定积分,得

$$\frac{1}{1-0.6}p^{1-0.6} = -kt + C$$

或  $p^{0.4} = -0.4kt + C'$  ①

式中,  $C, C'$  均为积分常数。因  $p^{0.4}$  与  $t$  为线性关系, 故对题给数据 (表 11.30) 作如表 11.31 所示的计算, 将  $p^{0.4}$  对  $t$  作线性拟合得下列方程, 并作图 (图 11.11)。

$$p^{0.4} = -\frac{0.162}{\text{kPa}^{0.4} \cdot \text{s}^{-1}} \times \frac{t}{\text{s}} + \frac{6.389}{\text{kPa}^{0.4}} \quad \text{②}$$

表 11.31

$t/s$	0	5	10	15	20	25
$p^{0.4}(\text{SbH}_3)/\text{kPa}^{0.4}$	6.343	5.596	4.841	4.056	2.886	2.453

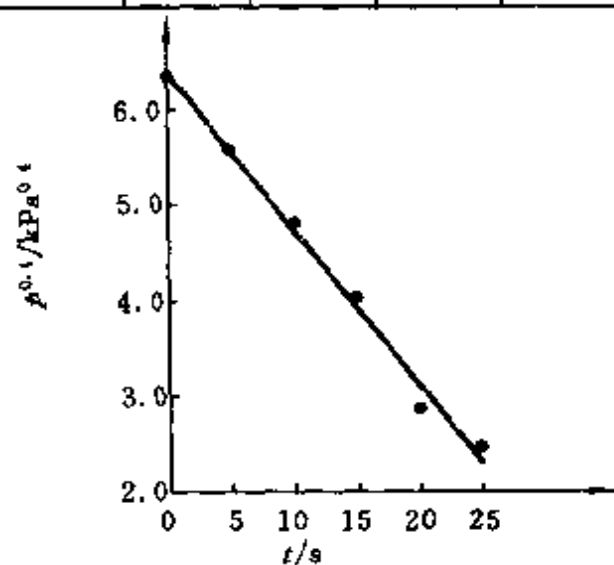


图 11.11

由图 11.11 可见,线性关系较好,故题给数据符合题给速率方程。  
将式②与式①对比,得

$$k = \frac{0.162}{0.4} \text{ kPa}^{0.4} \cdot \text{s}^{-1} = 0.405 \text{ kPa}^{0.4} \cdot \text{s}^{-1}$$

【11.62】 1100 K 时  $\text{NH}_3(\text{g})$  在 W 上的分解数据如表 11.32 所示。试证此反应约为零级反应,求平均  $k$ 。

表 11.32

$\text{NH}_3$ 的初压 $p_0/\text{kPa}$	35.33	17.33	7.73
半衰期 $t_{1/2}/\text{min}$	7.6	3.7	1.7

解 零级反应的半衰期与初始压力的关系式为

$$t_{1/2} = \frac{p_0}{2k_0}$$

将题给数据(表 11.32)代入上式中计算,得表 11.33。

表 11.33

$\text{NH}_3$ 的初压 $p_0/\text{kPa}$	35.33	17.33	7.73
半衰期 $t_{1/2}/\text{min}$	7.6	3.7	1.7
$k_0/\text{kPa} \cdot \text{s}^{-1}$	2.32	2.34	2.27

由表 11.33 中数据可见,  $k_0$  基本不变,故题给反应为零级反应。其速率常数的平均值为

$$k = \frac{2.32 + 2.34 + 2.27}{3} \text{ kPa} \cdot \text{s}^{-1} = 2.31 \text{ kPa} \cdot \text{s}^{-1}$$

【11.63】 若气体 A 与 B 同时在某固体表面上进行朗缪尔吸附,平衡时解吸速率与吸附速率相等,即

$$k_A \theta_A = k'_A p_A (1 - \theta_A - \theta_B), \quad k_B \theta_B = k'_B p_B (1 - \theta_A - \theta_B)$$

若以  $k'_A/k_A = b_A$ ,  $k'_B/k_B = b_B$  代入上二式,则

$$\theta_A = b_A p_A (1 - \theta_A - \theta_B), \quad \theta_B = b_B p_B (1 - \theta_A - \theta_B)$$

试证明:



$$\theta_A = \frac{b_A p_A}{1 + b_A p_A + b_B p_B}, \quad \theta_B = \frac{b_B p_B}{1 + b_A p_A + b_B p_B}$$

解 由  $\theta_A = b_A p_A (1 - \theta_A - \theta_B)$  得

$$\frac{\theta_A}{1 - \theta_A - \theta_B} = b_A p_A \quad (1)$$

由  $\theta_B = b_B p_B (1 - \theta_A - \theta_B)$  得

$$\frac{\theta_B}{1 - \theta_A - \theta_B} = b_B p_B \quad (2)$$

式①除以式②,得

$$\frac{\theta_A}{\theta_B} = \frac{b_A p_A}{b_B p_B}$$

即

$$\theta_A = \frac{b_A p_A}{b_B p_B} \theta_B \quad (3)$$

将式③代入  $\theta_B = b_B p_B (1 - \theta_A - \theta_B)$ , 得

$$\theta_B = b_B p_B \left( 1 - \frac{b_A p_A}{b_B p_B} \theta_B - \theta_B \right) = b_B p_B - b_A p_A \theta_B - b_B p_B \theta_B$$

移项并整理,得

$$\theta_B (1 + b_A p_A + b_B p_B) = b_B p_B$$

所以

$$\theta_B = \frac{b_B p_B}{1 + b_A p_A + b_B p_B}$$

将上式代入式③中,得

$$\theta_A = \frac{b_A p_A}{b_B p_B} \times \frac{b_B p_B}{1 + b_A p_A + b_B p_B} = \frac{b_A p_A}{1 + b_A p_A + b_B p_B}$$

【11.64】 由上题可知,若有几种气体同时吸附在某固体表面上,当吸附平衡时,对第  $i$  种气体:

$$\theta_i = b_i p_i \left( 1 - \sum_{i=1}^n \theta_i \right)$$

$$\sum_{i=1}^n \theta_i = \sum_{i=1}^n b_i p_i - \sum_{i=1}^n b_i p_i \sum_{i=1}^n \theta_i$$

移项整理后得 
$$\sum_{i=1}^n \theta_i \left( 1 + \sum_{i=1}^n b_i p_i \right) = \sum_{i=1}^n b_i p_i$$

或

$$\sum_{i=1}^n \theta_i = \frac{\sum_{i=1}^n b_i p_i}{1 + \sum_{i=1}^n b_i p_i}$$

试证明:

$$(1) \theta_i = b_i p_i \left( 1 - \sum_{i=1}^n \theta_i \right) = \frac{b_i p_i}{1 + \sum_{i=1}^n b_i p_i}$$

(2) 若第  $i$  种气体的吸附很弱, 即  $\theta_i = 0$ , 则  $b_i p_i$  在  $\sum b_i p_i$  中可忽略不计;

(3) 对反应  $A + B \longrightarrow R$ , 若 A、B 和 R 的吸附皆不能忽略, 则按  $-dp_A/dt = k_A \theta_A \theta_B$ , 试证:

$$-\frac{dp_A}{dt} = \frac{k p_A p_B}{(1 + b_A p_A + b_B p_B + b_R p_R)^2}$$

(4) 若 A 为强吸附, B 和 R 为弱吸附, 则

$$-\frac{dp_A}{dt} = k \frac{p_B}{p_A}$$

解 (1) 将题给的  $\sum_{i=1}^n \theta_i = \sum_{i=1}^n b_i p_i / (1 + \sum_{i=1}^n b_i p_i)$  代入题给的  $\theta_i = b_i p_i (1 - \sum_{i=1}^n \theta_i)$  中, 得

$$\begin{aligned} \theta_i &= b_i p_i \left( 1 - \sum_{i=1}^n \theta_i \right) = b_i p_i \left[ 1 - \frac{\sum_{i=1}^n b_i p_i}{1 + \sum_{i=1}^n b_i p_i} \right] \\ &= b_i p_i \frac{1 + \sum_{i=1}^n b_i p_i - \sum_{i=1}^n b_i p_i}{1 + \sum_{i=1}^n b_i p_i} = \frac{b_i p_i}{1 + \sum_{i=1}^n b_i p_i} \quad (1) \end{aligned}$$

(2) 若第  $i$  种气体的吸附很弱, 则意味  $b_i$  的值很小, 第  $i$  种气体在固体表面的吸附量也很小, 即  $\theta_i \approx 0$ , 由式①可知, 此时必有  $b_i p_i$

$\ll 1 + \sum_{i=1}^n b_i p_i$ , 故  $b_i p_i$  在  $\sum b_i p_i$  中可忽略不计。

(3) 当A、B和R的吸附皆不能忽略时,由式①可知,A、B在固体表面上的覆盖率分别为

$$\theta_A = \frac{b_A p_A}{1 + b_A p_A + b_B p_B + b_R p_R}$$

$$\theta_B = \frac{b_B p_B}{1 + b_A p_A + b_B p_B + b_R p_R}$$

将上面两式代入题给的  $-dp_A/dt = k_s \theta_A \theta_B$  中,得

$$\begin{aligned} -\frac{dp_A}{dt} &= \frac{k_s b_A p_A b_B p_B}{(1 + b_A p_A + b_B p_B + b_R p_R)^2} \\ &= \frac{k p_A p_B}{(1 + b_A p_A + b_B p_B + b_R p_R)^2} \end{aligned} \quad (2)$$

式中,  $k = k_s b_A b_B$ 。

(4) 当A为强吸附,B和R为弱吸附时,吸附主要是A,而B与R吸附量很小,即

$$b_A p_A \gg 1 + b_B p_B + b_R p_R$$

故式②可简化为

$$-\frac{dp_A}{dt} = \frac{k_s b_A p_A b_B p_B}{(b_A p_A)^2} = \frac{k_s b_B p_B}{b_A p_A} = k \frac{p_B}{p_A}$$

式中,  $k = k_s p_B / p_A$ 。

## 第十二章 胶体化学

### 基本公式

1. 爱因斯坦-布朗位移公式

$$\bar{x} = \sqrt{\frac{RT}{L}} \times \frac{t}{3\pi\eta r}$$

2. 沉降平衡时粒子的数密度  $C$  与高度  $h$  的关系

$$\ln \frac{C_2}{C_1} = - \frac{Mg}{RT} \left( 1 - \frac{\rho_0}{\rho} \right) (h_2 - h_1)$$

3. 瑞利公式

$$I = \frac{9\pi^2 V^2 C}{2\lambda^4 l^2} \left( \frac{n^2 - n_0^2}{n^2 + 2n_0^2} \right) (1 + \cos^2 \alpha) I_0$$

4.  $\zeta$  电势的计算公式

$$\zeta = \frac{\eta v}{eE}$$

### 习题解答

【12.1】 如何定义胶体系统？胶体系统的主要特征是什么？

解 分散相粒子在某方向上的线度在  $1 \sim 100 \text{ nm}$  范围内的高分散系统称为胶体系统。胶体系统的主要特征是高分散性、多相性和热力学不稳定性。

【12.2】 影响胶粒电泳速度的主要因素有哪些？电泳现象说明什么问题？

解 在单位电场强度下,影响胶粒电泳速度的主要因素有,胶体粒子的 $\zeta$ 电势、分散介质的介电常数及分散介质的粘度。因为中性粒子在外电场中是不会发生定向移动的,故电泳现象说明了胶体粒子带有相当数量的电荷。

【12.3】 溶胶为热力学非平衡系统,但它在相当长的时间范围内可以稳定存在,其主要原因是什么?

解 分散相粒子的带电、溶剂化作用及布朗运动是溶胶系统在相当长的时间范围内可以稳定存在的主要原因。

【12.4】 什么是 $\zeta$ 电势?如何确定 $\zeta$ 电势的正、负号? $\zeta$ 电势在数值上一定要少于热力学电势吗?请说明原因。

解 当分散相(胶粒)与分散介质发生相对运动时,胶粒的滑动面与溶液本体之间的电势差称为 $\zeta$ 电势。 $\zeta$ 电势的正、负号与胶粒所带的电性有关,若胶粒带正电,则 $\zeta$ 电势为正;若胶粒带负电,则 $\zeta$ 电势为负,而胶粒的电性可由电泳实验来确定。按斯特恩双电层模型,热力学电势是固体表面与溶液本体之间的电势差,而 $\zeta$ 电势则是当分散相(胶粒)与分散介质发生相对运动时,胶粒的滑动面与溶液本体之间的电势差,因为斯特恩层中的反号离子抵消了一部分固体表面所带的电荷,故 $\zeta$ 电势在数值上一定要少于热力学电势。

【12.5】 破坏溶胶最有效的方法是什么?试说明原因。

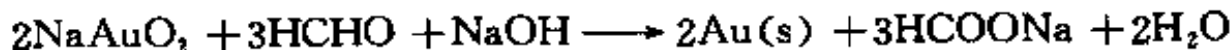
解 破坏溶胶最有效的方法是在溶胶系统中加入过量的含有高价反号离子的电解质。这主要是因为电解质的浓度或价数增加时,都会压缩扩散层,使扩散层变薄, $\zeta$ 电势降低,斥力势能降低,当电解质的浓度足够大时就会使溶胶发生聚沉;若加入的反号离子发生特性吸附,斯特恩层内的反号离子数量增加,使胶体粒子的带电量降低,而导致碰撞聚沉。过量的电解质加入,还将使胶体粒子脱水,失去水化外壳而聚沉。

【12.6】 K、Na 等碱金属的皂类作为乳化剂时,易形成O/W型的乳状液;Zn、Mg 等高价金属的皂类作为乳化剂时,则有利于

形成W/O型乳状液。试说明原因。

解 乳化剂分子具有一端亲水而另一端亲油的特性,其两端的横截面常大小不等。当它吸附在乳状液的界面层时,常呈现“大头”朝外,“小头”向里的几何构型,就如同一个个的楔子密集地钉在圆球上。采取这样的几何构型,可使分散相液滴的表面积最小,界面吉布斯函数最低,而且可以使界面膜更牢固。当K、Na等碱金属的皂类作为乳化剂时,含金属离子的一端是亲水的“大头”,非极性的一端是亲油的“小头”,故易形成油在里的O/W型乳状液;而当Zn、Mg等高价金属的皂类作为乳化剂时,非极性的一端是亲油的“大头”,含金属离子的一端是亲水的“小头”,故有利于形成水在里的W/O型乳状液。

【12.7】在NaOH溶液中用HCHO还原HAuCl<sub>4</sub>可制得金溶胶:

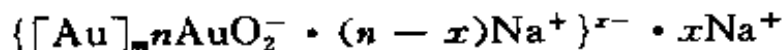


(1) NaAuO<sub>2</sub>是上述方法制得金溶胶的稳定剂,试写出该金溶胶胶团结构的表示式。

(2) 已知该金溶胶中含Au(s)微粒的质量浓度 $\rho(\text{Au}) = 1.00 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ,金原子的半径 $r_1 = 1.46 \times 10^{-10} \text{ m}$ ,纯金的密度 $\rho = 19.3 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。假设每个金的微粒皆为球形,其半径 $r_2 = 1.00 \times 10^{-8} \text{ m}$ 。试求:

- (a) 每立方厘米溶胶中含有多少金胶粒?
- (b) 每立方厘米溶胶中,胶粒的总表面积为多少?
- (c) 每个胶粒含有多少金原子?

解 (1) 由题意可知,该金溶胶的胶核为(Au)<sub>n</sub>。因稳定剂是NaAuO<sub>2</sub>,所以胶核应优先吸附AuO<sub>2</sub><sup>-</sup>离子,从而形成双电层中的紧密层。故金溶胶的胶团结构如下:



(2) (a) 设每立方厘米溶胶中所含胶粒的质量为 $m(\text{总})$ ,每个

胶粒的质量为  $m$ , 由题给条件得

$$\begin{aligned} m(\text{总}) &= \rho(\text{Au}) \times 10^{-6} = 1.00 \times 10^{-6} \text{ kg} \\ m &= \frac{4}{3} \pi r_1^3 \rho \\ &= \left[ \frac{4}{3} \times 3.1416 \times (1.00 \times 10^{-8})^3 \times 19.3 \times 10^3 \right] \text{ kg} \\ &= 8.084 \times 10^{-20} \text{ kg} \end{aligned}$$

则每立方厘米溶胶中含有金胶粒数  $n$  为

$$n = \frac{m(\text{总})}{m} = \frac{1.00 \times 10^{-6}}{8.084 \times 10^{-20}} = 1.237 \times 10^{13}$$

(b) 设每个胶粒的表面积为  $A_s$ , 则每立方厘米溶胶中胶粒的总表面积  $A_s(\text{总})$  为

$$\begin{aligned} A_s(\text{总}) &= A_s n = 4\pi r_1^2 n \\ &= [4 \times 3.1416 \times (1.00 \times 10^{-8})^2 \times 1.237 \times 10^{13}] \text{ m}^2 \\ &= 0.01554 \text{ m}^2 \end{aligned}$$

(c) 设每个金原子的质量为  $m(\text{原})$ , 则

$$m(\text{原}) = \frac{M(\text{Au})}{L}$$

故每个胶粒含金原子数  $n(\text{原})$  为

$$\begin{aligned} n(\text{原}) &= \frac{m}{m(\text{原})} = \frac{mL}{M(\text{Au})} = \frac{8.084 \times 10^{-20} \times 6.022 \times 10^{23}}{196.9665 \times 10^{-3}} \\ &= 2.472 \times 10^5 \end{aligned}$$

**【12.8】** 某粒子半径为  $30 \times 10^{-9} \text{ cm}$  的金溶胶,  $25^\circ \text{C}$  时, 在重力场中达到沉降平衡后, 在高度相距  $0.1 \text{ mm}$  的某指定体积内粒子数分别为 277 个和 166 个, 已知金与分散介质的密度分别为  $19.3 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$  及  $1.00 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。试计算阿伏加德罗常数。

解 由胶粒在达到沉降平衡时的分布定律

$$\ln \frac{C_2}{C_1} = - \frac{Mg}{RT} \left( 1 - \frac{\rho_0}{\rho} \right) (h_2 - h_1)$$

得

$$M = \frac{RT \ln(C_2/C_1)}{g(\rho_0/\rho - 1)(h_2 - h_1)} \quad (1)$$

式①中,  $M$  为胶粒在  $h_2 \sim h_1$  范围内的平均摩尔质量, 其又可由下式算得

$$M = V(\text{粒})\rho L = \frac{4}{3}\pi r^3 \rho L \quad (2)$$

结合式①与式②, 得

$$\begin{aligned} L &= \frac{RT \ln(C_2/C_1)}{(4/3)\pi r^3 g(\rho_0 - \rho)(h_2 - h_1)} \\ &= \frac{8.3145 \times 298.15 \times \ln \frac{166}{277}}{\frac{4}{3} \times 3.1416 \times (3.0 \times 10^{-8})^3 \times 9.8 \times (1.00 \times 10^3 - 19.3 \times 10^3) \times 1.0 \times 10^{-4}} \text{ mol}^{-1} \\ &= 6.258 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \end{aligned}$$

【12.9】由电泳实验测定  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  溶胶(设为球形粒子), 在电压 210 V 下(两极相距 38.5 cm), 通过电流的时间为 36 min 12 s, 引起溶液界面向正极移动 3.20 cm, 该溶胶分散介质的相对介电常数  $\epsilon_r = 81.1$ , 粘度  $\eta = 1.03 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ , 试求该溶胶的  $\zeta$  电势。已知相对介电常数  $\epsilon_r$ 、介电常数  $\epsilon$  及真空介电常数  $\epsilon_0$  间有如下关系:

$$\epsilon_r = \epsilon/\epsilon_0, \quad \epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}, \quad 1 \text{ F} = 1 \text{ C} \cdot \text{V}^{-1}$$

解 因为 
$$\zeta = \frac{\eta v}{\epsilon E}$$

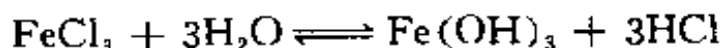
设两电极间的距离为  $l$ , 溶液界面移动的距离为  $l_1$ , 由题给条件可得

$$\epsilon = \epsilon_r \epsilon_0, \quad v = l_1/t, \quad E = V/l$$

$$\begin{aligned} \text{所以 } \zeta &= \frac{\eta v}{\epsilon E} = \frac{\eta(l_1/t)}{\epsilon_r \epsilon_0 (V/l)} = \frac{\eta l_1 l}{\epsilon_r \epsilon_0 V t} \\ &= \frac{1.03 \times 10^{-3} \times 3.20 \times 10^{-2} \times 38.5 \times 10^{-2}}{81.1 \times 8.854 \times 10^{-12} \times 210 \times 2178} \text{ V} \\ &= 0.0386 \text{ V} \end{aligned}$$

【12.10】写出由  $\text{FeCl}_3$  水解制得  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  溶胶的胶团结构。已知稳定剂为  $\text{FeCl}_3$ 。

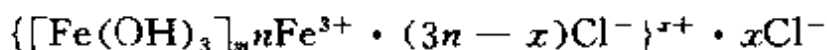
解  $\text{FeCl}_3$  的水解反应为



胶核为  $[\text{Fe}(\text{OH})_3]_m$ 。因稳定剂是  $\text{FeCl}_3$ , 所以胶核应优先吸附  $\text{Fe}^{3+}$



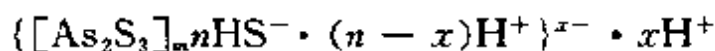
离子,从而形成双电层中的紧密层。故  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  溶胶的胶团结构为



或  $\{[\text{Fe}(\text{OH})_3]_m n\text{Fe}^{3+} \cdot 3(n - x)\text{Cl}^-\}^{3x+} \cdot 3x\text{Cl}^-$

【12.11】在  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  的稀溶液中通入  $\text{H}_2\text{S}$  气体,生成  $\text{As}_2\text{S}_3$  溶胶。已知  $\text{H}_2\text{S}$  能电离成  $\text{H}^+$  和  $\text{HS}^-$ 。试写出  $\text{As}_2\text{S}_3$  胶团的结构。

解 由题意可知,  $\text{H}_2\text{S}$  为  $\text{As}_2\text{S}_3$  溶胶稳定剂。而已知  $\text{H}_2\text{S}$  能电离成  $\text{H}^+$  和  $\text{HS}^-$ , 故胶核  $(\text{As}_2\text{S}_3)_m$  应优先吸附  $\text{HS}^-$  离子而带电, 所以  $\text{As}_2\text{S}_3$  溶胶的胶团结构为



【12.12】欲制备  $\text{AgI}$  的正溶胶。在浓度为  $0.016 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 体积为  $0.025 \text{ dm}^3$  的  $\text{AgNO}_3$  溶液中最多只能加入  $0.005 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的  $\text{KI}$  溶液多少立方厘米? 试写出该溶胶胶团结构的表示式。对相同浓度的  $\text{MgSO}_4$  及  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  两种溶液, 哪一种更容易使上述溶胶聚沉?

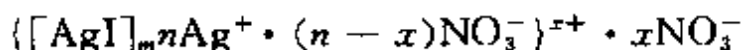
解 根据  $\text{AgI}$  溶胶的制备反应



可知, 在浓度为  $0.016 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 体积为  $0.025 \text{ dm}^3$  的  $\text{AgNO}_3$  溶液中最多只能加入  $0.005 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的  $\text{KI}$  溶液的体积  $V$  为

$$V = \frac{0.016 \times 0.025}{0.005} \text{ dm}^3 = 0.008 \text{ dm}^3$$

在滴加  $\text{KI}$  溶液过程中,  $\text{AgNO}_3$  是过量的, 故  $\text{AgNO}_3$  是稳定剂, 胶核  $(\text{AgI})_m$  应优先吸附  $\text{Ag}^+$  离子而带电, 所以  $\text{AgI}$  正溶胶胶团结构的表示式为



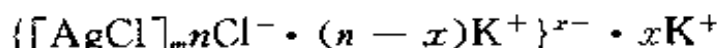
因为胶粒带正电荷, 故外加电解质的负离子是聚沉离子。当电解质浓度相同时, 聚沉离子的价数越高, 越易使溶胶聚沉。所以, 对相同浓度的  $\text{MgSO}_4$  及  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  两种溶液,  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  溶液更容易使  $\text{AgI}$  的正溶胶聚沉。

**【12.13】** 将  $0.010 \text{ dm}^3$ 、 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ AgNO}_3$  溶液, 缓慢地滴加在  $0.100 \text{ dm}^3$ 、 $0.005 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ KCl}$  溶液中, 可得到  $\text{AgCl}$  溶胶, 试写出其胶团结构的表示式, 指出胶体粒子电泳的方向。

解 根据  $\text{AgCl}$  溶胶的制备反应



由题给条件可知,  $\text{KCl}$  是过量的, 故稳定剂是  $\text{KCl}$ 。胶核  $(\text{AgCl})_m$  应优先吸附  $\text{Cl}^-$  离子而带电, 所以  $\text{AgCl}$  溶胶的胶团结构为



由上述胶团结构可知, 胶粒带负电荷, 故在电场中胶粒朝正极方向移动。

**【12.14】** 在三个烧瓶中分别盛有  $0.020 \text{ dm}^3$  的  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  溶胶, 分别加入  $\text{NaCl}$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  及  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  溶液使溶胶发生聚沉, 最少需要加入:  $1.00 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的  $\text{NaCl}$   $0.021 \text{ dm}^3$ ;  $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0.125 \text{ dm}^3$  及  $3.333 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的  $\text{Na}_3\text{PO}_4$   $0.0074 \text{ dm}^3$ 。试计算各电解质的聚沉值、聚沉能力之比, 并指出胶体粒子的带电符号。

解 聚沉值  $c$  的计算公式为

$$c = \frac{n(\text{电解质})}{V(\text{溶胶}) + V(\text{电解质})}$$

所以, 题给各电解质的聚沉值如下:

$$\begin{aligned} c(\text{NaCl}) &= \frac{1 \times 0.021}{0.02 + 0.021} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \\ &= 0.512 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} c(\text{Na}_2\text{SO}_4) &= \frac{0.005 \times 0.125}{0.02 + 0.125} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \\ &= 4.31 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} c(\text{Na}_3\text{PO}_4) &= \frac{0.003333 \times 7.4 \times 10^{-3}}{0.02 + 7.4 \times 10^{-3}} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \\ &= 9.00 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \end{aligned}$$

聚沉能力为聚沉值的倒数, 故三种电解质的聚沉能力之比为

$$\frac{1}{0.512} : \frac{1}{4.31 \times 10^{-3}} : \frac{1}{9.00 \times 10^{-4}} = 1 : 119 : 570$$

三种电解质的负离子价态不同,聚沉值差别很大。故对  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  溶胶聚沉起主要作用的是负离子,因而胶粒带正电。

**【12.15】** 直径为  $1 \mu\text{m}$  的石英微尘,从高度为  $1.7 \text{ m}$  处(人的呼吸带附近)降落到地面需要多少时间?已知石英的密度为  $2.63 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。

**解** 根据斯托克斯方程,并忽略空气的密度  $\rho_0$ ,石英微尘沉降的速度为

$$v \approx \frac{2r^2}{9\eta} \rho g$$

查得静止空气的粘度  $\eta = 1.81 \times 10^{-5} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ ,则石英微尘降落到地面所需的时间  $t$  为

$$t = \frac{h}{v} = \frac{9\eta h}{2r^2 \rho g} = \frac{9 \times 1.81 \times 10^{-5} \times 1.7}{2 \times (0.5 \times 10^{-6})^2 \times 2.63 \times 10^3 \times 9.8} \text{ s} \\ \approx 6 \text{ h}$$

**【12.16】** 如图12.1所示,在  $27^\circ\text{C}$  时,膜内某高分子水溶液的浓度为  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,膜外  $\text{NaCl}$  浓度为  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  $\text{R}^+$  代表不能透过膜的高分子正离子,试求平衡后溶液的渗透压为多少?



图 12.1

**解** 设达到膜平衡时,膜两边各离子浓度 ( $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) 为  $[\text{R}^+] = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  $[\text{Na}^+]_{\text{内}} = x$ ,  $[\text{Cl}^-]_{\text{内}} = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} + x$ ,  $[\text{Na}^+]_{\text{外}} = [\text{Cl}^-]_{\text{外}} = 0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} - x$ ,则由膜平衡条件

$$[\text{Cl}^-]_{\text{内}} [\text{Na}^+]_{\text{内}} = [\text{Cl}^-]_{\text{外}} [\text{Na}^+]_{\text{外}}$$

即  $(0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} + x)x = (0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} - x)^2$

得  $x = 0.2273 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

所以平衡时

$$[\text{Cl}^-]_{\text{内}} = 0.3273 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} = 327.3 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$$

$$[\text{Na}^+]_{\text{内}} = 0.2273 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} = 227.3 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$$

$$[\text{Cl}^-]_{\text{外}} = [\text{Na}^+]_{\text{外}} = 0.2727 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} = 272.7 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$$

又因渗透压是因膜两边粒子数不同(即浓度不同)而引起的,所以

$$\begin{aligned} \Pi &= \Delta c \cdot RT \\ &= \{([\text{R}^+] + [\text{Cl}^-]_{\text{内}} + [\text{Na}^+]_{\text{内}}) \\ &\quad - ([\text{Cl}^-]_{\text{外}} + [\text{Na}^+]_{\text{外}})\} RT \\ &= \{[(100 + 327.3 + 227.3) - (272.7 + 272.7)] \\ &\quad \times 8.3145 \times 300.15\} \text{Pa} \\ &= 272.5 \text{ kPa} \end{aligned}$$

**【12.17】** 实验测得聚苯乙烯-苯溶液的比浓粘度  $\eta_{sp}/\rho_B$  与溶质的质量浓度  $\rho_B$  的关系有如表12.1所示数据,且已知经验方程式  $[\eta] = KM_r^\alpha$  中的常数项  $K = 1.03 \times 10^{-7} \text{ g}^{-1} \cdot \text{dm}^3$ ,  $\alpha = 0.74$ , 试计算聚苯乙烯的相对分子质量。

表 12.1

$\rho_B / (\text{g} \cdot \text{dm}^{-3})$	0.780	1.12	1.50	2.00
$(\eta_{sp}/\rho_B) (10^{-3} \text{ g}^{-1} \cdot \text{dm}^3)$	2.65	2.74	2.82	2.96

解 因为特性粘度  $[\eta]$  与比浓粘度  $\eta_{sp}/\rho_B$  的关系为

$$[\eta] = \lim_{\rho_B \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{\rho_B}$$

将  $\eta_{sp}/\rho_B$  对  $\rho_B$  进行线性拟合(图12.2),得一直线方程

$$\frac{\eta_{sp}}{\rho_B} = 2.51 \times 10^{-4} \rho_B + 2.45 \times 10^{-3}$$

则截距为  $[\eta]$  的值,即

$$[\eta] = 2.45 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$\text{所以 } M_r = \left( \frac{[\eta]}{K} \right)^{1/\alpha} = \left( \frac{2.45 \times 10^{-3}}{1.03 \times 10^{-7}} \right)^{1/0.74} = 8.20 \times 10^5$$

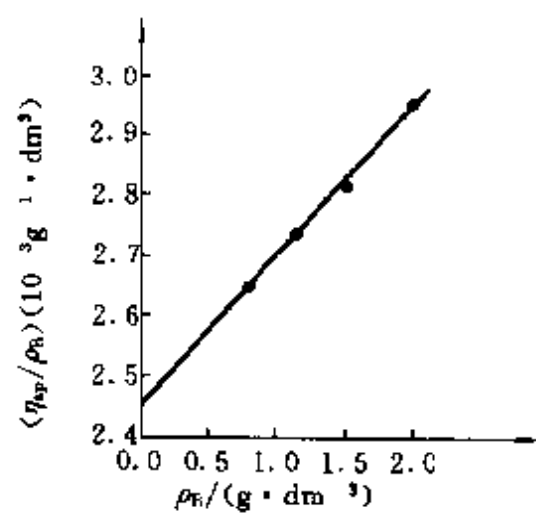


图 12.2

# 附录 研究生入学考试 物理化学试题

---

## 研究生入学考试物理化学试题(一) (满分 150 分)

### 一、选择题(共 5 题, 10 分)

1. 理想气体在恒定外压  $p^\ominus$  下, 从  $10 \text{ dm}^3$  膨胀到  $16 \text{ dm}^3$ , 同时吸热  $126 \text{ J}$ , 计算此气体的  $\Delta U$ 。 ( )

A.  $-284 \text{ J}$     B.  $842 \text{ J}$     C.  $-482 \text{ J}$     D.  $482 \text{ J}$

2. 下列宏观过程:

(1)  $p^\ominus$ 、 $273 \text{ K}$  下冰融化为水;

(2) 电流通过金属发热;

(3) 往车胎内打气;

(4) 水在  $101325 \text{ Pa}$ 、 $373 \text{ K}$  下蒸发;

可看作可逆过程的是 ( )

A. (1), (4)    B. (2), (3)    C. (1), (3)    D. (2), (4)

3.  $298 \text{ K}$  时两个级数相同的反应 I、II, 活化能  $E_1 = E_2$ , 若速率常数  $k_1 = 10k_2$ , 则两反应之活化熵相差: ( )

A.  $0.6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$     B.  $10 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

C.  $19 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$     D.  $190 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

4. 有人在不同 pH 的条件下, 测定出牛的血清蛋白在水溶液中的电泳速率, 结果如附表 1。由此实验数据可知: ( )

A. 该蛋白的等电点  $\text{pH} > 7.00$

B. 该蛋白的等电点  $\text{pH} < 4.20$

附表 1

pH	4.20	4.56	5.20	5.65	6.30	7.00
泳速/ $(\mu\text{m}^2/(\text{s} \cdot \text{V}))$	0.50	0.18	-0.25	-0.65	-0.90	-1.25

C. 该蛋白的等电点  $\text{pH} < 7.00$

D. 从上述实验数据不能确定等电点范围

5. 吸附理论主要用来描述: ( )

A. 均相催化

B. 多相催化

C. 酸碱催化

D. 酶催化

## 二、填空题(共 13 题 30 分)

1. 理想气体等温( $T = 300 \text{ K}$ )膨胀过程中从热源吸热  $600 \text{ J}$ , 所作的功仅是变到相同终态时最大功的  $1/10$ , 则体系的熵变  $\Delta S =$   $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

2. 在  $300 \text{ K}$  时,  $48.98 \text{ dm}^3$  的理想气体从  $100 \text{ kPa}$  变到  $500 \text{ kPa}$ , 体系的吉布斯自由能变化为  $\text{kJ}$ 。

3. 从微观角度而言, 熵具有统计意义, 它是体系  $\text{}$  的一种度量。熵值小的状态对应于  $\text{}$  的状态。在隔离体系中, 自  $\text{}$  的状态向  $\text{}$  的状态变化, 是自发变化的方向, 这就是热力学第二定律的本质。

4. A, B 二组分形成下列各体系时, B 物质的亨利常数  $k_{x,B}$  与其饱和蒸气压  $p_B^*$  相比, 应该是

(1) 当 A, B 形成理想液态混合物时,  $k_{x,B}$   $\text{}$   $p_B^*$ ;

(2) 当 A, B 形成一般正偏差体系时,  $k_{x,B}$   $\text{}$   $p_B^*$ ;

(3) 当 A, B 形成一般负偏差体系时,  $k_{x,B}$   $\text{}$   $p_B^*$ 。

(填  $>$ ,  $=$ ,  $<$ )

5. 水的三相点和冰点的区别在于:

三相点是指  $\text{}$ 。

冰点是指  $\text{}$ 。

6. 由等体积的  $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{KI}$  和  $0.8 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{AgNO}_3$  溶液

制备的AgI溶胶,分别加入 $K_3[Fe(CN)_6]$ 、 $NaNO_3$ 、 $MgSO_4$ 和 $FeCl_3$ 时,其聚沉值最小者是\_\_\_\_\_。

7. 超电势测量采用的是三电极体系,即研究电极、辅助电极和参比电极,其中辅助电极的作用是\_\_\_\_\_,参比电极的作用是\_\_\_\_\_。

8. 将反应  $Hg(l) + 2KOH(aq) \longrightarrow HgO(s) + H_2O + 2K(Hg)(a_{sm})$  设计成电池的表示式为\_\_\_\_\_。

9. 德拜-休克尔极限公式为\_\_\_\_\_,适用条件是\_\_\_\_\_。

10. 用 $NH_4VO_3$ 和浓HCl作用,可制得稳定的 $V_2O_5$ 溶胶,其胶团结构是\_\_\_\_\_。

11.  $CH_3CO$ 在光照射下分解为 $C_2H_4$ 及 $CO$ ,当吸收光强 $I_a = 4.8 \times 10^{-9} mol \cdot s^{-1}$ ,且 $\Phi(C_2H_4) = 1$ , $\Phi(CO) = 2$ 时,15.2 min内产产品的物质的量 $n(CO) =$ \_\_\_\_\_, $n(C_2H_4) =$ \_\_\_\_\_。

12. 在298 K时,正丁醇水溶液表面张力对正丁醇浓度作图,其斜率为 $-0.103 N \cdot m^{-1} \cdot mol^{-1} \cdot kg$ ,正丁醇在浓度为 $0.1 mol \cdot kg^{-1}$ 时的表面超额 $\Gamma$ 为\_\_\_\_\_。

13. 25 °C时,水的表面张力为 $0.07197 N \cdot m^{-1}$ ,将一玻璃管插入水中,水面上升5 cm,此毛细管半径为\_\_\_\_\_。(水的密度为 $1000 kg \cdot m^{-3}$ ,重力加速度为 $9.8 m \cdot s^{-2}$ ,接触角为 $0^\circ$ )

### 三、计算题(共10题 100分)

1. 已知甲醇在 $-10^\circ C \sim 80^\circ C$ 范围内蒸气压与温度的关系为

$$\lg(p/\text{mmHg}) = 8.802 - 2001 K/T$$

根据我国法定计量单位的要求,毫米汞柱已被废除。

(1) 请将该式中压力单位改用Pa表示,并将常用对数改用自然对数表示,正确写出甲醇的蒸气压与温度关系的表达式。

(2) 试计算在此温度区间甲醇的蒸发热。

2.  $p^\ominus$ 、298 K时,乙醇(l)的 $\Delta_f H_m^\ominus = -1366.9 kJ \cdot mol^{-1}$ , $CO_2(g)$ 和 $H_2O(l)$ 的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 分别为 $-393.5 kJ \cdot mol^{-1}$ 和 $-285.9$



$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(1) 写出乙醇燃烧反应以及  $\text{CO}_2(\text{g})$ 、 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  的生成反应的热化学方程式。

(2) 计算  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})$  的标准摩尔生成热。

(3) 若  $2.0 \text{ mol } \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})$  在氧弹中燃烧, 其热效应  $Q_V$  为多少?

3. 汞在熔点 ( $234.28 \text{ K}$ ) 时的熔化热为  $2.367 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 若液体汞和过冷液体汞的摩尔定压热容均等于  $28.28 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ , 计算  $1 \text{ mol } 223.15 \text{ K}$  的液体汞在恒压绝热情况下析出固体汞时体系的熵变为若干?

4.  $\text{O}_2$  的  $\Theta_V = 2239 \text{ K}$ ,  $\text{I}_2$  的  $\Theta_V = 307 \text{ K}$ , 问什么温度时两者有相同的热容(不考虑电子的贡献)?

5. 在  $333.15 \text{ K}$  时, 水(A)和有机物(B)混合形成两个液层。A层中, 含有机物质的质量分数  $w_B = 0.17$ 。B层中含水的质量分数  $w_A = 0.045$ 。视两层均为理想溶液。求此混合体系的气相总压及气相组成。已知  $333.15 \text{ K}$  时,  $p_A^* = 19.97 \text{ kPa}$ ,  $p_B^* = 40.00 \text{ kPa}$ , 有机物的摩尔质量为  $M_B = 80 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 水的摩尔质量为  $M_A = 18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

6.  $298 \text{ K}$  时, 用铂电极电解  $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (不考虑活度系数),

(1) 计算理论分解电压;

(2) 若两电极面积均为  $1 \text{ cm}^2$ , 电解液电阻为  $100 \Omega$ ,  $\text{H}_2$  和  $\text{O}_2$  的超电势  $\eta(\text{V})$  与电流密度  $j(\text{A} \cdot \text{cm}^2)$  的关系分别为

$$\eta_{\text{H}_2} = 0.472 + 0.118 \lg j$$

$$\eta_{\text{O}_2} = 1.062 + 0.118 \lg j$$

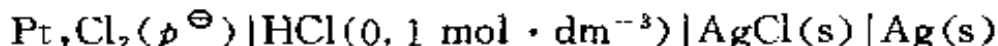
问当通过的电流为  $1 \text{ mA}$  时, 外加电压为若干? 已知: 电极电势

$$E^\ominus(\text{O}_2|\text{H}_2\text{O}, \text{H}^+) = 1.229 \text{ V}。$$

7. 某一气相热分解反应  $\text{A}(\text{g}) \longrightarrow \text{B}(\text{g}) + \text{C}(\text{g})$ , 其反应的半

衰期与起始压力成反比,且测有如下数据:967 K 时,  $k_1 = 0.135 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ , 起始压力为 39.2 kPa, 求反应的  $t_{1/2}$ 。若 1030 K 时,其  $k_2 = 0.842 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ , 求反应活化能及指前因子。

8. 298 K 时,有下列电池:



试求:(1) 电池的电动势;

(2) 电动势温度系数和有 1 mol 电子电量可逆输出时的热效应;

(3)  $\text{AgCl(s)}$  的分解压。

已知  $\Delta_f H_m^\ominus(\text{AgCl}) = -1.2703 \times 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\text{Ag(s)}$ 、 $\text{AgCl(s)}$  和  $\text{Cl}_2(\text{g})$  的规定熵值分别为 42.70、96.11 和  $243.87 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

9.  $\text{CHCl}_3(\text{g})$  在活性炭上的吸附服从 Langmuir 吸附等温式,在 298 K 时当  $\text{CHCl}_3(\text{g})$  的压力为 5.2 kPa 及 13.5 kPa 时,平衡吸附量分别为  $0.0692 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$  及  $0.0826 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$  (已换算成标准状态),求:

(1)  $\text{CHCl}_3$  在活性炭上的吸附系数  $b$ ;

(2) 活性炭的饱和吸附量  $V_m^*$ ;

(3) 若  $\text{CHCl}_3$  分子的截面积  $A_0 = 30 \times 10^{-20} \text{ m}^2$ , 求活性炭的比表面积。

10. 某一球形胶体粒子, 20 °C 时扩散系数为  $7 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , 求胶粒的半径及摩尔胶团质量。已知胶粒密度为  $1334 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ , 水粘度系数为  $0.0011 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 。

#### 四、问答题(共 1 题 10 分)

一个平衡体系如附图 1 所示,其中半透膜  $aa'$  只能允许  $\text{O}_2(\text{g})$  通过,  $bb'$  既不允许  $\text{O}_2(\text{g})$ 、 $\text{N}_2(\text{g})$  通过,也不允许  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  通过。

(1) 体系的组分数为几?

(2) 体系有几相? 并指出相态;

(3) 写出所有平衡条件;

	b	a
H <sub>2</sub> O(g)	O <sub>2</sub> (g)	O <sub>2</sub> (g)
N <sub>2</sub> (g)	Ca(s)	
H <sub>2</sub> O(l)	CaO(s)	HCl(g)
	b'	a'

附图 1

(4) 求体系的自由度数。

## 研究生入学考试物理化学试题(一)

### 参 考 解 答

#### 一、选择题

1. C。  $\Delta U = Q + W = Q - p_{\text{外}} \Delta V = \{126 - 101325 \times (16 - 10) \times 10^{-3}\} \text{ J} = -482 \text{ J}$ 。

2. A。 正常相变视为可逆相变。

3. C。

4. C。

5. B。

#### 二、填空题

1. 20。  $\Delta S = Q_{\text{rev}}/T = 10Q/T = 20 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

2. 7.88。  $\Delta G = nPT \ln(p_2/p_1) = p_1 V_1 \ln(p_2/p_1) = 7.88 \text{ kJ}$

3. 微观状态数；比较有序；比较有序；比较无序。

4. (1) =。因为对于理想液态混合物，亨利定律与拉乌尔定律没有区别。

(2) >。所谓一般正偏差体系，是指在相同浓度时， $p_{\text{实测}} > p_{\text{计算}}$ ，则  $k_{x,B} > p_B^*$ 。

(3) <。

5. (1) 纯水的气、液、固三相平衡时的温度和压力。

(2) 通常是指暴露在空气中的水, 在外压为 101325 Pa 时的固液平衡温度。

6.  $\text{FeCl}_3$ 。形成的是负溶胶, 聚沉离子为正离子, 且其价态越高, 聚沉能力越强, 聚沉值越小。

7. 提供电流, 使研究电极极化; 测量研究电极的超电势值。

8.  $\text{Hg(l)} | \text{HgO(s)} | \text{KOH(aq)} | \text{K(Hg)}(a_{\text{am}})$ 。

9.  $\lg \gamma_i = -Az_i^2 I^{1/2}$ ; 极稀溶液。

10.  $[(\text{V}_2\text{O}_5)_m \cdot n\text{VO}_3^- \cdot (n-x)\text{NH}_4^+]^{x-} \cdot x\text{NH}_4^+$ 。

11.  $8.8 \times 10^{-6} \text{ mol}$ ;  $4.4 \times 10^{-6} \text{ mol}$ 。

$$\begin{aligned} n(\text{CO}) &= \Phi(\text{CO}) I_{\text{at}} = (2 \times 4.8 \times 10^{-9} \times 15.2 \times 60) \text{ mol} \\ &= 8.8 \times 10^{-6} \text{ mol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} n(\text{C}_2\text{H}_4) &= \Phi(\text{C}_2\text{H}_4) I_{\text{at}} = (1 \times 4.8 \times 10^{-9} \times 15.2 \times 60) \text{ mol} \\ &= 4.4 \times 10^{-6} \text{ mol}。 \end{aligned}$$

12.  $4.16 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2}$ 。

$$\begin{aligned} \Gamma &= -\frac{c}{RT} \frac{d\gamma}{dc} = -\left[ \frac{0.1}{8.314 \times 298} \times (-0.103) \right] \text{ mol} \cdot \text{m}^2 \\ &= 4.16 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{m}^2。 \end{aligned}$$

13. 0.03 cm。

$$\begin{aligned} h &= \frac{2\gamma \cos \theta}{\rho g r} = \frac{2\gamma}{\rho g r} \\ r &= \frac{2\gamma}{\rho g h} = \frac{2 \times 0.07197}{1000 \times 9.8 \times 0.05} \text{ m} = 0.03 \text{ cm}。 \end{aligned}$$

### 三、计算题

1. (1) 因为  $1 \text{ mmHg} = 101325 \text{ Pa}/760$ , 所以将题给公式改为

$$\lg \frac{p}{101325 \text{ Pa}/760} = 8.802 - 2001 \text{ K}/T$$

$$\begin{aligned} \text{故 } \lg(p/\text{Pa}) &= 8.802 + \lg(101325/760) - 2001 \text{ K}/T \\ &= 10.927 - 2001 \text{ K}/T \end{aligned}$$

将上式两边同乘以 2.303, 则常用对数改为自然对数, 即

$$\ln(p/\text{Pa}) = 2.303 \times (10.927 - 2001 \text{ K}/T)$$

$$= 25.165 - 4608 \text{ K}/T \quad (1)$$

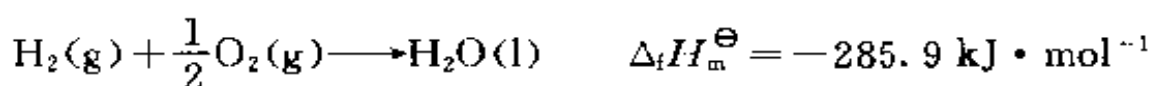
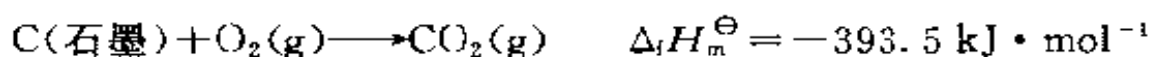
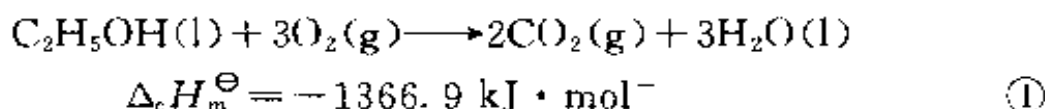
(2) 克劳修斯-克拉佩龙方程的不定积分式为

$$\ln(p/\text{Pa}) = -\frac{\Delta_{\text{vap}}H_m}{RT} + B \quad (2)$$

将式①与式②比较,可得题给温度区间甲醇的蒸发热为

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{vap}}H_m &= (4608 \text{ K})R = (4608 \times 8.314) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 38.31 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

2. (1) 乙醇燃烧反应以及 $\text{CO}_2(\text{g})$ 、 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 的生成反应的热化学方程式分别为



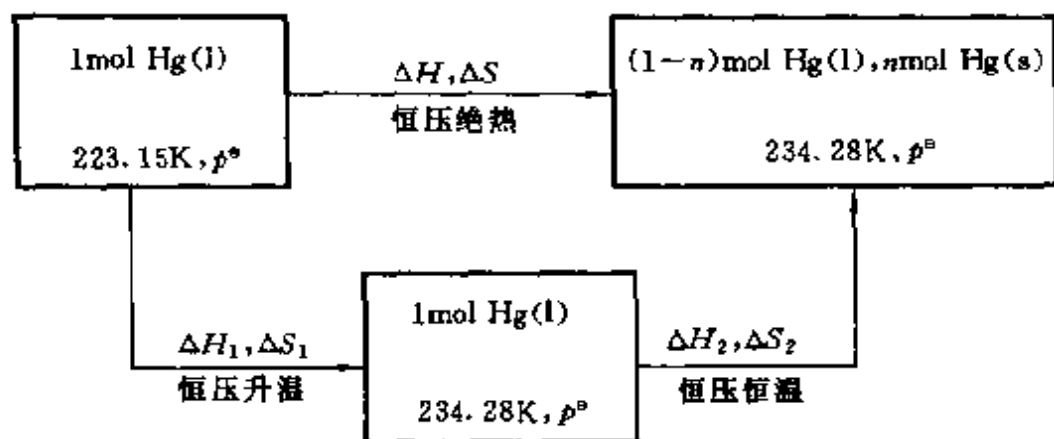
(2) 由式①可得

$$\begin{aligned} \Delta_c H_m^\ominus(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) &= 2\Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}_2) + 3\Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}) \\ &\quad - \Delta_f H_m^\ominus(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) \\ \Delta_f H_m^\ominus(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) &= 2\Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}_2) + 3\Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}) \\ &\quad - \Delta_c H_m^\ominus(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) \\ &= [2 \times (-393.5) + 3 \times (-285.9) \\ &\quad - (-1366.9)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -277.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

(3) 因是 $2.0 \text{ mol C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})$ 在氧弹中燃烧,故

$$\begin{aligned} Q_V &= Q_p - \Delta n(\text{g})RT = 2\Delta_c H_m^\ominus(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) - 2 \times (2 - 3)RT \\ &= [2 \times (-1366.9 \times 10^3) + 2 \times 8.314 \times 298] \text{ J} \\ &= -2728.8 \text{ kJ} \end{aligned}$$

3. 设 $223.15 \text{ K}$ 的液体汞在恒压绝热情况下析出固体汞的物质的量为 $n$ ,因终态是固液平衡,则终态系统的温度为 $234.28 \text{ K}$ ,设计过程如附图2所示。则



附图 2

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

恒压绝热过程有  $\Delta H = 0$ , 故

$$\Delta H_2 = -\Delta H_1 = -C_p(l)\Delta T$$

所以, 系统的熵变为

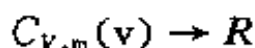
$$\begin{aligned} \Delta S &= \Delta S_1 + \Delta S_2 = C_p(l) \ln \frac{T_2}{T_1} + \frac{\Delta H_2}{T_2} \\ &= C_p(l) \ln \frac{T_2}{T_1} - \frac{C_p(l)\Delta T}{T_2} = C_p(l) \left( \ln \frac{T_2}{T_1} - \frac{T_2 - T_1}{T_2} \right) \\ &= \left[ 1 \times 28.28 \times \left( \ln \frac{234.28}{223.15} - \frac{234.28 - 223.15}{234.23} \right) \right] \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 3.30 \times 10^{-2} \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

4. 因为  $\text{O}_2$  和  $\text{I}_2$  都是同核双原子分子, 故平动、转动对热容的贡献是相同的, 若不考虑电子运动的贡献, 则二者  $C_V$  的不同只是振动所引起的。当选振动基态为能量零点时, 有

$$\begin{aligned} U_{m,v}^0 &= \frac{Lk\Theta_v}{\exp(\Theta_v/T) - 1} = \frac{R\Theta_v}{\exp(\Theta_v/T) - 1} \\ C_{v,m}(v) &= \left( \frac{\partial U_{m,v}^0}{\partial T} \right)_{v,N} = R \left( \frac{\Theta_v}{T} \right)^2 \frac{\exp(\Theta_v/T)}{[\exp(\Theta_v/T) - 1]^2} \quad (1) \end{aligned}$$

因二者的  $\Theta_v$  不同, 故不可能在某一个  $T$  有相同的  $C_{v,m}(v)$ 。

从式①可看出, 当  $T \rightarrow \infty$ ,  $\exp(\Theta_v/T) \rightarrow 1 + \frac{\Theta_v}{T}$  时, 有



故当温度极高时,二者有相同的  $C_{V,m}(v)$ 。

5. 设A层溶液和B层溶液的质量均为1 kg,根据题意,A与B在A层中的质量分别为

$$m_A(A) = (1 - 0.17) \text{ kg} = 0.83 \text{ kg}, \quad m_B(A) = 0.17 \text{ kg}$$

A与B在B层中的质量分别为

$$m_A(B) = 0.045 \text{ kg}, \quad m_B(B) = (1 - 0.045) \text{ kg} = 0.955 \text{ kg}$$

则A在A层中的摩尔分数及B在B层中的摩尔分数分别为

$$\begin{aligned} x_A(A) &= \frac{n_A(A)}{n(A)} = \frac{m_A(A)/M_A}{m_A(A)/M_A + m_B(A)/M_B} \\ &= \frac{830/18}{830/18 + 170/80} = 0.956 \\ x_B(B) &= \frac{n_B(B)}{n(B)} = \frac{m_B(B)/M_B}{m_A(B)/M_A + m_B(B)/M_B} \\ &= \frac{955/80}{45/18 + 955/80} = 0.827 \end{aligned}$$

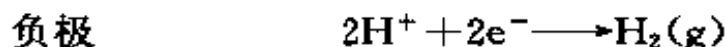
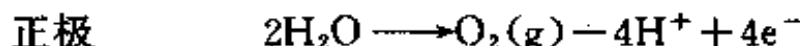
因为两层溶液均为理想溶液,根据拉乌尔定律及分压定律得气相总压为

$$\begin{aligned} p_{\text{总}} &= p_A + p_B = p_A^* x_A(A) + p_B^* x_B(B) \\ &= (19.97 \times 0.956 + 40.00 \times 0.827) \text{ kPa} = 52.17 \text{ kPa} \end{aligned}$$

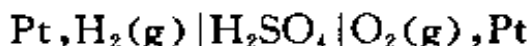
故气相组成为

$$\begin{aligned} y_A &= \frac{p_A^* x_A(A)}{p_{\text{总}}} = \frac{19.97 \times 0.956}{52.17} = 0.366 \\ y_B &= 1 - y_A = 1 - 0.366 = 0.634 \end{aligned}$$

6. (1) 用铂电极电解  $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  水溶液实际是电解水,故两极上发生的反应为



因而可构成电池



理论分解电压即为上述电池的电动势。因为不考虑活度系数,故

$$\begin{aligned} E_{\text{理论}} &= E = E_+ - E_- = E_+^{\ominus} - E_-^{\ominus} = E^{\ominus}(\text{O}_2|\text{H}_2\text{O}, \text{H}^+) \\ &= 1.229 \text{ V} \end{aligned}$$

(2) 当有电流通过电解池时,有

$$\begin{aligned} \eta_{\text{H}_2} &= 0.472 + 0.118 \lg j = \left( 0.472 + 0.118 \lg \frac{0.001}{\text{A} \cdot \text{cm}^2} \right) \text{ V} \\ &= 0.118 \text{ V} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \eta_{\text{O}_2} &= 1.062 + 0.118 \lg j = \left( 1.062 + 0.118 \lg \frac{0.001}{\text{A} \cdot \text{cm}^2} \right) \text{ V} \\ &= 0.708 \text{ V} \end{aligned}$$

所以

$$\begin{aligned} E_{\text{外加}} &= E_{\text{理论}} + IR + \eta_{\text{H}_2} + \eta_{\text{O}_2} \\ &= (1.229 + 0.001 \times 100 + 0.118 + 0.708) \text{ V} \\ &= 2.155 \text{ V} \end{aligned}$$

7. 因题给反应的半衰期与反应物的起始压力成反比,故是二级反应,所以

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_1 c_0}$$

设气体均为理想气体,则

$$c_0 = \frac{p_0}{RT}$$

所以

$$t_{1/2} = \frac{RT}{k_1 p_0} = \frac{8.314 \times 967}{0.135 \times 10^{-3} \times 39.2 \times 10^3} \text{ s} = 1519 \text{ s}$$

根据阿伦尼乌斯公式

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

得

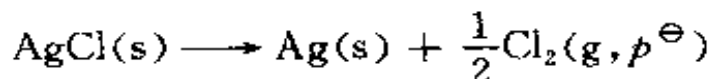
$$\begin{aligned} E_a &= \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_2}{k_1} = \left( \frac{8.314 \times 967 \times 1030}{1030 - 967} \ln \frac{0.842}{0.135} \right) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 240.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$



$$A = k_2 \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) = \left[0.842 \exp\left(\frac{240.6 \times 10^3}{8.314 \times 1030}\right)\right] \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$= 1.34 \times 10^{12} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$$

8. (1) 题给电池的电池反应为



则 
$$E = E^\ominus = -\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{zF} = -\frac{\Delta_r H_m^\ominus - T\Delta_r S_m^\ominus}{zF}$$

而 
$$\Delta_r H_m^\ominus = -\Delta_f H_m^\ominus(\text{AgCl}) = 1.2703 \times 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r S_m^\ominus &= S_m^\ominus(\text{Ag}) + \frac{1}{2} S_m^\ominus(\text{Cl}_2) - S_m^\ominus(\text{AgCl}) \\ &= \left(42.70 + \frac{1}{2} \times 243.87 - 96.11\right) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 68.525 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

所以

$$E = -\frac{1.2703 \times 10^5 - 298 \times 68.525}{1 \times 96485} \text{ V} = -1.105 \text{ V}$$

$$\begin{aligned} (2) \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p &= \frac{\Delta_r S_m^\ominus}{zF} = \frac{68.525}{1 \times 96485} \text{ V} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 7.102 \times 10^{-4} \text{ V} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} Q_{r,m} &= T\Delta_r S_m^\ominus = (298 \times 68.525) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 2.042 \times 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$(3) \ln K_p^\ominus = \frac{zFE^\ominus}{RT} = \frac{1 \times 96485 \times (-1.105)}{8.314 \times 298} = -43.03$$

$$K_p^\ominus = 2.05 \times 10^{-19}$$

而 
$$K_p^\ominus = \left(\frac{p_{\text{Cl}_2}}{p^\ominus}\right)^{1/2}$$

所以  $\text{AgCl(s)}$  的分解压为

$$p_{\text{Cl}_2} = (K_p^\ominus)^2 p^\ominus = 4.26 \times 10^{-33} \text{ Pa}$$

9. 根据 Langmuir 吸附等温式

$$V^s = V_m^s \frac{bp}{1 + bp}$$

$$\text{得} \quad 0.0692 = V_m^s \frac{5200b}{1 + 5200b} \quad (1)$$

$$0.0826 = V_m^s \frac{13500b}{1 + 13500b} \quad (2)$$

联立式②、式①,解得

$$(1) b = 5.36 \times 10^{-4} \text{ Pa}^{-1}$$

$$(2) V_m^s = 0.0940 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$$

(3) 活性炭的比表面积为

$$\begin{aligned} A_m &= nLA_0 = \frac{V_m^s}{V(\text{STP})} LA_0 \\ &= \left( \frac{0.0940}{0.0224} \times 6.02 \times 10^{23} \times 30 \times 10^{-20} \right) \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1} \\ &= 7.58 \times 10^5 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1} \end{aligned}$$

10. (1) 根据公式

$$D = \frac{RT}{6L\pi r\eta}$$

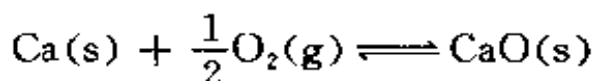
$$\text{得} \quad r = \frac{RT}{6LD\pi\eta}$$

$$\begin{aligned} &= \frac{8.314 \times 293}{6 \times 6.02 \times 10^{23} \times 7 \times 10^{-11} \times 3.14 \times 0.0011} \text{ m} \\ &= 2.8 \times 10^{-9} \text{ m} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (2) M &= \frac{4}{3} \pi r^3 \rho L \\ &= \left[ \frac{4}{3} \times 3.14 \times (2.8 \times 10^{-9})^3 \times 1334 \times 6.02 \times 10^{23} \right] \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 73.8 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

#### 四、问答题

(1) 系统内共有六种物质:  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{Ca}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{HCl}$ , 故物种数  $S=6$ , 又系统内还存在一个化学反应



即独立化学反应数  $R=1$ , 所以系统的组分数  $C$  为

$$C = S - R = 6 - 1 = 5$$

(2) 因半透膜的存在, 系统共有六个相:  $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{N}_2(\text{g})$  混合气体、 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 、 $\text{O}_2(\text{g})$ 、 $\text{Ca(s)}$ 、 $\text{CaO(s)}$ 、 $\text{O}_2(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g})$  混合气体。

(3) 根据题意可知系统的平衡条件为

热平衡:  $T_1 = T_2 = T_3 = T$

浓度平衡: 对于半透膜  $aa'$ , 应有  $p(\text{O}_2)_{\text{左}} = p(\text{O}_2)_{\text{右}}$

相平衡:  $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{g})$

化学平衡:  $\text{Ca(s)} + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CaO(s)}$

(4) 若半透膜为刚性的, 则系统的自由度数为

$$F = C - P + 4 = 5 - 6 + 4 = 3$$

## 研究生入学考试物理化学试题(二)

(满分 100 分)

### 一、判断题(每小题 1 分, 共 10 分)

1. 一定量理想气体, 从相同的始态出发, 分别经(i)绝热可逆膨胀; (ii)绝热不可逆膨胀到的终态体积相同。则(i)的终态温度比(ii)的终态温度低。 ( )

2. 催化剂既能加速反应, 又能改变反应的  $\Delta_r G_m^\ominus$ 。 ( )

3. 在一定温度下, 电解质溶液的电导率  $\kappa$  与摩尔电导率  $\Lambda_m$  均随其浓度的增大而增大。 ( )

4. 使用可充电的化学电池播放录音机时, 电池对外输出的电压小于电池的电动势; 而对电池充电时, 外加电压要大于其电动势。 ( )

5. 100 °C、101325 Pa 的  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  向真空膨胀为同温同压的水蒸气为不可逆过程, 所以  $\Delta G < 0$ 。 ( )

6. 反应系统  $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) = \text{H}_2\text{O}(\text{g})$  在温度为  $T$ 、压力为  $p^\ominus$  时, 定温定压反应的摩尔焓(变)  $\Delta_r H_m$  为  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  的标准摩尔生成焓(变)  $\Delta_f H_m^\ominus$ 。( )

7. 由于化学反应的标准平衡常数只是温度的函数, 所以只要温度不变, 已达成的化学平衡不可能移动。( )

8. 由于大分子溶液是真溶液, 是均相的热力学稳定系统, 所以无丁达尔效应。( )

9. 稀溶液的依数性是指稀溶液的凝固点降低、沸点升高和渗透压的量值与溶液中所含的分子(或离子)的数目(浓度)成正比, 而与溶质分子(或离子)的性质无关。( )

10. 鞍点是反应的最低能量途径上的最高点, 但它不是势能面上的最高点, 也不是势能面上的最低点。( )

## 二、选择题(每小题 2 分, 共 16 分)

1. 定温定压下, 一定量纯物质由气态变成液态, 则系统和环境的熵变为 ( )

- A.  $\Delta S_{\text{系}} > 0, \Delta S_{\text{环}} < 0$       B.  $\Delta S_{\text{系}} < 0, \Delta S_{\text{环}} > 0$   
C.  $\Delta S_{\text{系}} < 0, \Delta S_{\text{环}} = 0$       D.  $\Delta S_{\text{系}} > 0, \Delta S_{\text{环}} = 0$

2. 一定量组成一定的均相系统, 无非体积功且定温时, 其吉布斯函数随压力的增大而 ( )

- A. 增大      B. 减小      C. 不变      D. 无法确定

3. 20 °C 时, 相同浓度(均为  $0.005 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) 的  $\text{LaCl}_3$ 、 $\text{CaCl}_2$  和  $\text{KCl}$  三种电解质水溶液, 离子平均活度因子由大到小的顺序是 ( )

- A.  $\text{LaCl}_3 > \text{CaCl}_2 > \text{KCl}$       B.  $\text{LaCl}_3 > \text{KCl} > \text{CaCl}_2$   
C.  $\text{CaCl}_2 > \text{LaCl}_3 > \text{KCl}$       D.  $\text{KCl} > \text{CaCl}_2 > \text{LaCl}_3$

4.  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  和  $\text{NaNO}_3$  对  $\text{AgI}$  水溶胶的聚沉值分别为  $0.067 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 、 $2.60 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  和  $140 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 则该  $\text{AgI}$  溶胶是 ( )

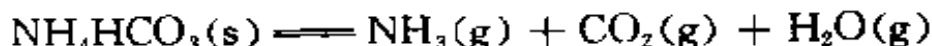


6. 439,  $\text{Cd(l)}$  的蒸气压与温度的关系为  $\lg(p/\text{Pa}) = -5218\text{K}/T + 5.772$ 。则  $\text{Cd}$  的三相点温度为 \_\_\_\_\_  $\text{K}$ ,  $\text{Cd(s)}$  的摩尔升华焓为 \_\_\_\_\_  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\text{Cd(s)}$  的摩尔熔化焓为 \_\_\_\_\_  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

4. 已知 A、B 两种液体完全互溶, 在常压下具有的最低恒沸混合物组成为 D。若有一组介于 B 与 D 之间的 A、B 二组分溶液, 在常压下经精馏后, 在塔顶得产物 \_\_\_\_\_, 在塔底得产物 \_\_\_\_\_。

5. 对于反应  $\text{A} \rightarrow \text{Y}$ , 测得反应物 A 的浓度  $c_A$  与反应时间  $t$  成线性关系。则该反应对于反应物 A 的级数是 \_\_\_\_\_。

6. 在抽空的容器中放入  $\text{NH}_4\text{HCO}_3(\text{s})$ , 发生反应



且达到平衡, 则这个系统的自由度数  $f =$  \_\_\_\_\_。

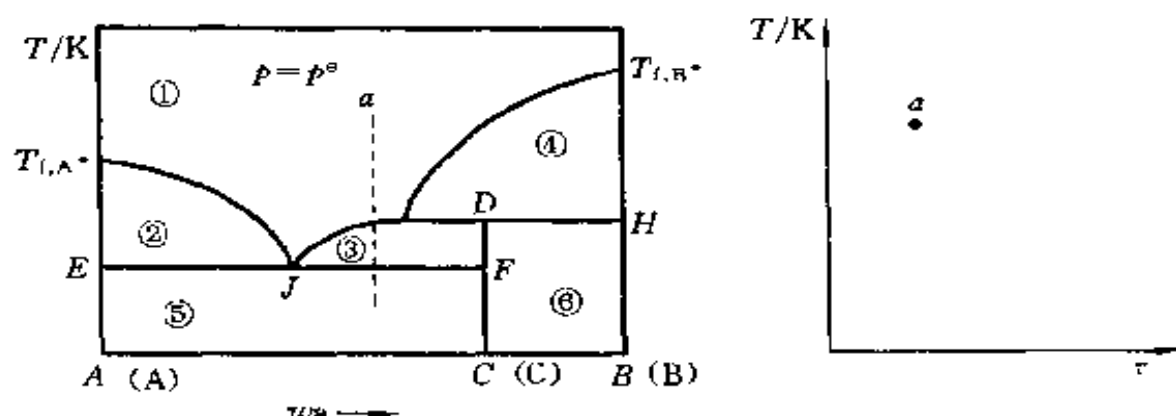
7. 纯  $\text{CCl}_4(\text{A})$  及纯  $\text{SnCl}_4(\text{B})$  液体可组成理想液态混合物。在  $100^\circ\text{C}$  时, 纯  $\text{CCl}_4(\text{A})$  的饱和蒸气压为  $1.933 \times 10^5 \text{ Pa}$ 。已知该二组分形成的液态混合物中,  $\text{SnCl}_4(\text{B})$  的摩尔分数 ( $x_B$ ) 为 0.726, 在外压为  $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$  的条件下, 加热到  $100^\circ\text{C}$  时液态混合物开始沸腾。则开始沸腾时的第一个气泡的组成  $y_A =$  \_\_\_\_\_,  $y_B =$  \_\_\_\_\_。

8. 在一定  $T, p$  下, B 组分在  $\alpha$  相中的化学势低于在  $\beta$  相中的化学势, 而其在  $\alpha$  相中的浓度高于在  $\beta$  相中的浓度。则 B 组分有自发从 \_\_\_\_\_ 相向另一相转移的趋势。

9. 氧化铝瓷件上需要镀银, 需要判断某温度下液态银在氧化铝表面的润湿情况。已知  $\gamma[\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})/\text{g}] = 1 \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ ,  $\gamma[\text{Ag(l)}/\text{g}] = 0.92 \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ ,  $\gamma[\text{Ag(l)}/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})] = 1.77 \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ 。则液态银与氧化铝瓷件表面的接触角为 \_\_\_\_\_ 度, 由此判断该温度下液态银在氧化铝表面 \_\_\_\_\_ 润湿 (选填“能”或“不能”)。

#### 四、读图与画图题 (共 12 分)

A、B 二组分系统在  $p^\ominus$  下相图 ( $T-w$ ) 如附图 3 所示。



附图 3

(1) (3 分) 将各①~⑥区相的相态及成分填入附表 2。

附表 2

相区	相态及成分
①	
②	
③	
④	
⑤	
⑥	

(2) (3 分) 水平线  $\overline{EF}$ 、 $\overline{DH}$  及垂直线  $\overline{DC}$  上系统的条件自由度分别为 \_\_\_\_\_、\_\_\_\_\_ 和 \_\_\_\_\_。

(3) (3 分) 在附图 3 中画出  $a$  点冷却的步冷曲线, 并在转折点处标出相应的相变化。

(4) (3 分) 已知最低共熔点  $J(w_B=0.5)$  和不相合熔点化合物  $C(w_B=0.67)$ , 求系统点为  $a$  的某溶液 (含 A 4.0 g, B 6.0 g) 降温时, 在固体 A 析出之前, 最多可得到 \_\_\_\_\_ 克固体 C。

五、计算填空题 (共 35 分) (只要求将结果填在空格处, 不要求推导及计算过程)

1. (4 分) 已知  $N_2(g)$  的振动频率  $\nu=7.075 \times 10^{13} s^{-1}$ , 转动惯

量  $I = 1.394 \times 10^{-46} \text{ kg} \cdot \text{m}^2$ , 则  $\text{N}_2(\text{g})$  的振动特征温度  $\Theta_v$  \_\_\_\_\_ K, 转动特征温度  $\Theta_r$  \_\_\_\_\_ K。(已知普朗克常量  $h = 6.6262 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}^{-1}$ , 玻尔兹曼常量  $k = 1.3807 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ 。)

2. (6分) 1 mol 单原子理想气体从 300 K、1000 kPa 对抗 200 kPa 的恒外压、绝热膨胀达到平衡。计算终态温度  $T_2 =$  \_\_\_\_\_ K, 此过程  $\Delta H =$  \_\_\_\_\_,  $\Delta S =$  \_\_\_\_\_。(已知该气体  $C_{v,m} = \frac{3}{2}R$ 。)

3. (7分) 电池  $\text{Hg}(\text{l}) | \text{Hg}_2\text{Br}_2(\text{s}) | \text{Br}^-(\text{aq}) | \text{AgBr}(\text{s}) | \text{Ag}(\text{s})$  的电动势与温度的关系为  $E/\text{mV} = 68.04 + 0.312(T/\text{K} - 298.15)$ 。写出  $p^\ominus$ 、298.15 K 下, 电池通过  $2F$  电量时电池的正极反应、负极反应及电池反应;

正极反应 \_\_\_\_\_ ;

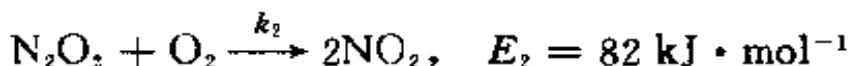
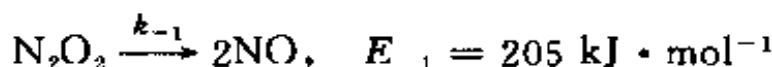
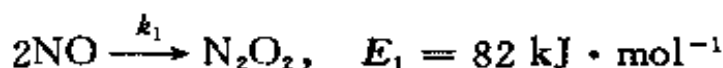
负极反应 \_\_\_\_\_ ;

电池反应 \_\_\_\_\_ ;

计算该过程电池反应的  $\Delta_r G_m =$  \_\_\_\_\_,  $\Delta_r S_m =$  \_\_\_\_\_。

(已知法拉第常量  $F = 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。)

4. (6分) 反应  $2\text{NO} + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{NO}_2$  的反应机理及各元反应的活化能如下:



设前两个元反应达到平衡, 试用平衡态处理法建立总反应的动力学方程  $\frac{dc(\text{NO}_2)}{dt} =$  \_\_\_\_\_, 该反应表观活化能  $E_a =$  \_\_\_\_\_。

5. (6分) 某药物 A 在一定温度下每小时的分解率与物质的量浓度无关, 其分解反应的速率系数与温度的关系为  $\ln(k_A/\text{h}^{-1}) = -\frac{8938}{T/\text{K}} + 20.40$ , 则此药物分解所需的活化能  $E_a =$  \_\_\_\_\_。



药物分解达 30% 即为失效, 欲使此药物有效期延长到 2 年以上, 其保存温度不能超过 \_\_\_\_\_ K (1 年以 365 天计算)。

6. (6 分) 丁烯脱氢制取丁二烯的反应为



已知 298.15 K 下,  $\text{C}_4\text{H}_8(\text{g})$ 、 $\text{C}_4\text{H}_6(\text{g})$  的标准摩尔生成焓(变)分别为  $-0.125 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  和  $110.06 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $\text{C}_4\text{H}_8(\text{g})$ 、 $\text{C}_4\text{H}_6(\text{g})$  和  $\text{H}_2(\text{g})$  的标准摩尔熵分别为  $303.5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 、 $278.5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  和  $130.6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

(1) 计算: 298.15 K、100 kPa 下反应的标准摩尔焓(变)  $\Delta_r H_m^\ominus =$  \_\_\_\_\_, 标准摩尔吉布斯函数(变)  $\Delta_r G_m^\ominus =$  \_\_\_\_\_。

(2) 假定反应的标准摩尔焓(变)  $\Delta_r H_m^\ominus$  不随温度改变, 反应在 830.15 K 下的标准平衡常数  $K^\ominus(830.15 \text{ K}) =$  \_\_\_\_\_。

#### 六、证明题(5 分)

请按朗缪尔吸附模型证明纯气体  $\text{A}_2$  解离吸附  $\text{A}_2 + 2^* (* \text{ 为固体表面上的吸附位}) \rightarrow 2(\text{A}-^*)$ , 在一定温度下达平衡时, 固体表面覆盖度  $\theta$  与  $\text{A}_2$  的压力  $p$  的关系式为  $\theta = \frac{\sqrt{bp}}{1 + \sqrt{bp}}$  ( $b$  为吸附平衡常数)。

#### 七、问答题(8 分)

试用附加压力解释为什么液滴或气泡在不受外加力场的影响下, 通常都成球形。

### 研究生入学考试物理化学试题(二)

#### 参 考 解 答

##### 一、判断题

1.  $\checkmark$ 。
2.  $\times$ 。 催化剂只能改变反应的速率。
3.  $\times$ 。 电导率随浓度增大先增大后减小, 摩尔电导率随浓

度增大而减小。

4. ✓。

5. ×。 此过程系统的  $\Delta G=0$ , 但不能用其判断过程是否可逆, 因为此过程不是等压过程。

6. ✓。

7. ×。 温度一定, 改变系统的压力、浓度等仍可能使平衡移动, 从而改变平衡转化率。

8. ×。 大分子溶液仍有丁达尔效应, 只是很弱。

9. ✓。

10. ✓。

## 二、选择题

1. B。 系统混乱度减小, 系统的熵减小; 系统放热, 环境吸热, 环境的熵增大。

2. A。  $(\partial G/\partial p)_T = V > 0$ 。

3. D。 因为  $\lg \gamma_{\pm} = -Az_{+}|z_{-}|\sqrt{I}$ 。

4. C。 反离子的价数越高, 其聚沉能力越强, 聚沉值越小。

5. A。 升高温度对活化能大的反应有利。

6. B。 温度升高, 液体汞表面张力减小, 毛细管半径增大, 则  $\Delta p = 2\gamma/r$  减小。

7. C。

8. D。  $a_A = y_A p / p_A^* = 0.182 \times 29398 / 29571 = 0.181$

## 三、填空题

1. 0.095。  $t(K^+) = 1 - t(Li^+) - t(Cl^-)$ 。

2.  $p_2 > p_0 > p_1$ 。 水能润湿毛细管, 则其在毛细管中为凹液面。

3. 712.14; 109.0; 9.10。 三相点, 题给关系式相等, 解出三相点的温度; 与克拉佩龙-克劳修斯方程对比, 可分别得升华焓及熔化焓。

4. D; B。 低沸点的 D 由塔顶得到, 高沸点的 B 留在塔底。

5. 0。

6. 1。  $C = S - R - R' = 4 - 1 - 2 = 1$

7. 0.523; 0.477。

8.  $\beta$ 。

9. 146.82; 不能。  $\cos\theta = \frac{\gamma_{s-s} - \gamma_{l-s}}{\gamma_{l-g}}$ ,  $\theta > 90^\circ$  时, 液体不能润湿固体。

#### 四、读图与画图题

(1) 各区相的相态及成分见附表 3。

附表 3

相区	相态及成分
①	l(A+B)
②	l(A+B)+s(A)
③	l(A+B)+s(C)
④	l(A+B)+s(B)
⑤	s(A)+s(C)
⑥	s(B)+s(C)

(2) 条件自由度分别为 0、0、1。  $\overline{EF}$ 、 $\overline{DH}$  为三相平衡线, 而  $\overline{DC}$  上只有一个固相 C。

(3) 步冷曲线及转折点相应相变如附图 4 所示。

(4) 最多可得固体 C 5.9 g。由杠杆规则得

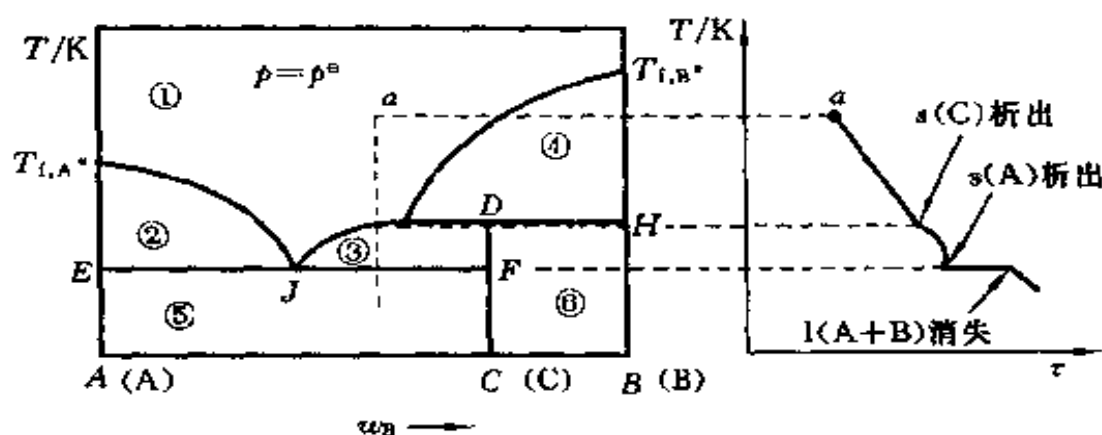
$$[m(\text{总}) - m(s)][w_B(a) - w_B(j)] = m(s)[w_B(c) - w_B(a)]$$

即

$$0.1[10 - m(s)] = 0.07m(s)$$

故

$$m(s) = 5.9 \text{ g}$$



附图 4

## 五、计算填空题

$$1. \Theta_v = \frac{h\nu}{k} = \frac{6.6262 \times 10^{-34} \times 7.075 \times 10^{13}}{1.3807 \times 10^{-23}} \text{ K} = 3395 \text{ K}$$

$$\begin{aligned} \Theta_r &= \frac{h^2}{8\pi^2 I k} \\ &= \frac{(6.6262 \times 10^{-34})^2}{8 \times 3.1416^2 \times 1.394 \times 10^{-46} \times 1.3807 \times 10^{-23}} \text{ K} \\ &= 2.889 \text{ K} \end{aligned}$$

2. 因为题给过程为绝热恒外压过程,故

$$\Delta U = W$$

而

$$\Delta U = nC_{V,m}(T_2 - T_1)$$

$$\begin{aligned} W &= -p_{\text{外}}(V_2 - V_1) = -p_2 \left( \frac{nRT_2}{p_2} - \frac{nRT_1}{p_1} \right) \\ &= -nR \left( T_2 - \frac{p_2}{p_1} T_1 \right) \end{aligned}$$

$$\text{故} \quad C_{V,m}(T_2 - T_1) = -R \left( T_2 - \frac{p_2}{p_1} T_1 \right)$$

$$\text{即} \quad 1.5(T_2 - T_1) = 0.2T_1 - T_2$$

$$\text{所以} \quad T_2 = \frac{1.7}{2.5} T_1 = \frac{1.7 \times 300}{2.5} \text{ K} = 204 \text{ K}$$

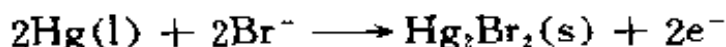
$$\begin{aligned} \Delta H &= nC_{p,m}(T_2 - T_1) = [1 \times 2.5 \times 8.314 \times (204 - 300)] \text{ J} \\ &= -1195 \text{ J} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \Delta S &= n \left( C_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{p_1}{p_2} \right) \\
 &= 1 \times \left( 2.5 \times 8.314 \times \ln \frac{204}{300} + 8.314 \times \ln \frac{1000}{200} \right) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \\
 &= 5.365 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}
 \end{aligned}$$

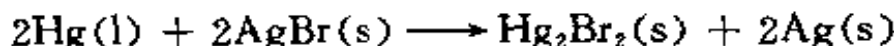
3. 正极反应为



负极反应为



电池反应为



由题给关系式可得, 298.15 K 时电池的电动势为

$$E = [68.04 + 0.312(298.15 - 298.15)] \text{ mV} = 68.04 \text{ mV}$$

$$\begin{aligned}
 \text{故 } \Delta_r G_m &= -zFE = -(2 \times 96486 \times 0.06804) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \\
 &= -13.13 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

将题给关系式对温度微分, 得

$$\left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = 0.312 \times 10^{-3} \text{ V} \cdot \text{K}^{-1}$$

所以

$$\begin{aligned}
 \Delta_r S_m &= zF \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = (2 \times 96485 \times 0.312 \times 10^{-3}) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\
 &= 60.21 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}
 \end{aligned}$$

4. 根据题给反应机理, 得

$$\frac{dc(\text{NO}_2)}{dt} = 2k_2c(\text{N}_2\text{O}_2)c(\text{O}_2) \quad \text{①}$$

对于中间物  $\text{N}_2\text{O}_2$  按平衡态法处理, 则有

$$k_1[c(\text{NO})]^2 = k_{-1}c(\text{N}_2\text{O}_2)$$

故

$$c(\text{N}_2\text{O}_2) = \frac{k_1}{k_{-1}}[c(\text{NO})]^2$$

将上式代入式①中, 得总反应的速率方程

$$\frac{dc(\text{NO}_2)}{dt} = 2k_2 \frac{k_1}{k_{-1}} [c(\text{NO})]^2 c(\text{O}_2) = k [c(\text{NO})]^2 c(\text{O}_2)$$

其中  $k = 2k_2 \frac{k_1}{k_{-1}}$  ②

将式②两边取对数并对温度微分,得

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{d \ln k_2}{dT} + \frac{d \ln k_1}{dT} - \frac{d \ln k_{-1}}{dT}$$

即  $\frac{E_a}{RT^2} = \frac{E_2}{RT^2} + \frac{E_1}{RT^2} - \frac{E_{-1}}{RT^2}$

所以

$$\begin{aligned} E_a &= E_2 + E_1 - E_{-1} = (82 + 82 - 205) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -41 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

### 5. 将阿伦尼乌斯方程

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

与题给关系式对比可得

$$E_a = 8938R = (8938 \times 8.314) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 74.31 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

由题给速率常数的单位可知,该反应为一级反应,设转化率为  $x_A$ , 则其动力学方程为

$$k_A = \frac{1}{t} \ln \frac{1}{1 - x_A}$$

将  $t = (365 \times 2 \times 24) \text{ h} = 17520 \text{ h}$ ,  $x_A = 30\%$  代入上式,得

$$k_A = \left( \frac{1}{17520} \ln \frac{1}{1 - 0.3} \right) \text{ h}^{-1} = 2.036 \times 10^{-5} \text{ h}^{-1}$$

再将  $k_A$  代入题给关系式中,得

$$\ln(2.036 \times 10^{-5}) = -\frac{8938}{T/\text{K}} + 20.40$$

所以  $T = 286.5 \text{ K}$

即欲使此药物有效期延长到 2 年以上,其保存温度不能超过 286.5 K。

### 6. (1) 题给反应的标准摩尔反应焓(变)为

$$\begin{aligned}
 \Delta_r H_m^\ominus(298.15\text{ K}) &= \sum_B \nu_B \Delta_f H_m^\ominus(B, 298.15\text{ K}) \\
 &= [110.06 + 0 - (-0.125)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\
 &= 110.185 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

而

$$\begin{aligned}
 \Delta_r S_m^\ominus(298.15\text{ K}) &= \sum_B \nu_B S_m^\ominus(B, 298.15\text{ K}) \\
 &= (278.5 + 130.6 - 305.3) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\
 &= 103.8 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}
 \end{aligned}$$

故题给反应的标准摩尔反应吉布斯函数(变)为

$$\begin{aligned}
 \Delta_r G_m^\ominus(298.15\text{ K}) &= \Delta_r H_m^\ominus(298.15\text{ K}) - T \Delta_r S_m^\ominus(298.15\text{ K}) \\
 &= (110.185 \times 10^3 - 298.15 \times 103.8) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \\
 &= 79.24 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

$$(2) \Delta_r G_m^\ominus(298.15\text{ K}) = -RT \ln K^\ominus(298.15\text{ K})$$

$$\begin{aligned}
 \ln K^\ominus(298.15\text{ K}) &= -\frac{\Delta_r G_m^\ominus(298.15\text{ K})}{RT} \\
 &= -\frac{79.24 \times 10^3}{8.314 \times 298.15} = -31.97
 \end{aligned}$$

$$K^\ominus(298.15\text{ K}) = 1.305 \times 10^{-14}$$

因反应的标准摩尔焓(变)  $\Delta_r H_m^\ominus$  不随温度改变, 则

$$\begin{aligned}
 \ln \frac{K^\ominus(830.15\text{ K})}{K^\ominus(298.15\text{ K})} &= \frac{\Delta_r H_m^\ominus(298.15\text{ K})}{R} \left( \frac{1}{298.15\text{ K}} - \frac{1}{830.15\text{ K}} \right) \\
 &= \frac{110.185 \times 10^3}{8.314} \left( \frac{1}{298.15} - \frac{1}{830.15} \right) \\
 &= 28.49
 \end{aligned}$$

$$\frac{K^\ominus(830.15\text{ K})}{K^\ominus(298.15\text{ K})} = 2.361 \times 10^{12}$$

$$\begin{aligned}
 \text{所以 } K^\ominus(830.15\text{ K}) &= 2.361 \times 10^{12} K^\ominus(298.15\text{ K}) \\
 &= 2.361 \times 10^{12} \times 1.305 \times 10^{-14} \\
 &= 3.081 \times 10^{-2}
 \end{aligned}$$

## 六、证明题

根据题意, 吸附速率为  $v_a = k_a p(1 - \theta)^2$

解吸速率为  $v_d = k_d \theta^2$

吸附达到平衡时, 有

$$v_a = v_d$$

$$k_a p(1 - \theta)^2 = k_d \theta^2$$

令  $b = k_a/k_d$ , 称为吸附平衡常数, 则

$$bp(1 - \theta)^2 = \theta^2$$

所以

$$\theta = \frac{\sqrt{bp}}{1 + \sqrt{bp}}$$

## 七、问答题

若自由液滴或气泡呈现不规则形状, 则在曲面上的不同部位, 曲面的弯曲方向及曲率半径各不相同, 产生的附加压力的方向和大小也不同。在凸面处附加压力指向液滴内部, 而凹面处附加压力指向则相反, 这种不平衡力必迫使液滴自动调整形状, 最终成球形。因为只有成球形, 球面的各点曲率半径才相同, 各处的附加压力也相同, 液滴或气泡才会稳定存在。

## 研究生入学考试物理化学试题(三)

(满分 100 分)

## 一、判断题(每小题 1 分, 共 10 分)

1. 反应  $\text{CO}(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g})$  的标准摩尔焓(变)  $\Delta_r H_m^\ominus(T)$  为  $\text{CO}_2(\text{g})$  的标准摩尔生成焓。 ( )
2. 纯物质两相达平衡时, 两相的吉布斯函数值一定相等。 ( )
3. 只要始、终状态一定, 不管由始态到终态进行的过程是否可逆, 嫡变就一定。 ( )



4. 由理想气体组成的系统是非定域的独立子系统。 ( )
5. 一定温度下,微溶气体在水中的溶解度与其平衡气相分压成正比。 ( )
6. 亲液胶体的丁达尔效应比憎液胶体的强。 ( )
7. 已知反应  $A \longrightarrow Y + Z$  对 A 来说为二级,当反应物 A 转化率是同一个百分数时,若初始浓度愈低,则所需时间愈短。 ( )
8. 随浓度增大电解质溶液的电导率先增大后减小。 ( )
9. 氢电极的标准电极电势在任何温度下都等于零。 ( )
10. 对于理想气体反应,定温定容条件下添加惰性气体时平衡不移动。 ( )

二、选择题(每小题 2 分,共 16 分)

1. 定温定压下的润湿过程是 ( )
  - A. 表面吉布斯自由能降低的过程
  - B. 表面吉布斯自由能增加的过程
  - C. 表面吉布斯自由能不变的过程
  - D. 表面积缩小的过程
2. 下列四种状态,纯  $H_2O$  的化学势最大的是 ( )
  - A. 373.15 K, 101325 Pa  $H_2O(l)$  的化学势  $\mu_1$
  - B. 373.15 K, 101325 Pa  $H_2O(g)$  的化学势  $\mu_2$
  - C. 373.15 K, 202650 Pa  $H_2O(l)$  的化学势  $\mu_3$
  - D. 373.15 K, 202650 Pa  $H_2O(g)$  的化学势  $\mu_4$
3. 用  $0.08 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的 KI 和  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的  $AgNO_3$  溶液以等体积混合制成的水溶胶,电解质  $CaCl_2$ 、 $Na_2SO_4$ 、 $MgSO_4$  对它的聚沉能力由大到小的顺序为 ( )
  - A.  $Na_2SO_4 > CaCl_2 > MgSO_4$
  - B.  $MgSO_4 > Na_2SO_4 > CaCl_2$
  - C.  $Na_2SO_4 > MgSO_4 > CaCl_2$
  - D.  $MgSO_4 > CaCl_2 > Na_2SO_4$
4. 某反应的速率系数与各元反应速率系数的关系为

$k=k_2[k_1/(2k_4)]^{1/2}$ , 则该反应的表观活化能  $E_a$  与各元反应活化能的关系为 ( )

- A.  $E_a=E_2+\frac{1}{2}E_1-E_4$       B.  $E_a=E_2+\frac{1}{2}(E_1-E_4)$   
 C.  $E_a=E_2+(E_1-2E_4)^{1/2}$       D.  $E_a=E_2+(E_1-2E_4)$

5. 硫酸与水可形成  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}(\text{s})$  三种水合物, 问在 101325 Pa 的压力下, 能与硫酸水溶液及冰平衡共存的硫酸水合物最多可有 ( )

- A. 3 种      B. 2 种      C. 1 种      D. 不可能有硫酸水合物与之平衡共存

6. 在温度为  $T$  时, 若电池反应  $\frac{1}{2}\text{Cu}(\text{s}) + \frac{1}{2}\text{Cl}_2(p^\ominus) = \frac{1}{2}\text{Cu}^{2+}(a_1) + \text{Cl}^-(a_2)$  的标准电动势为  $E_1^\ominus$ ,  $\text{Cu}(\text{s}) + \text{Cl}_2(p^\ominus) = \text{Cu}^{2+}(a_1) + 2\text{Cl}^-(a_2)$  的标准电动势为  $E_2^\ominus$ , 则  $E_1^\ominus$  和  $E_2^\ominus$  的关系为 ( )

- A.  $E_1^\ominus/E_2^\ominus=2$       B.  $E_1^\ominus/E_2^\ominus=1/2$   
 C.  $E_1^\ominus/E_2^\ominus=4$       D.  $E_1^\ominus/E_2^\ominus=1$

7. A 和 B 两组分在定温定压下混合形成理想液态混合物时, 则有 ( )

- A.  $\Delta_{\text{mix}}H=0$     B.  $\Delta_{\text{mix}}S=0$     C.  $\Delta_{\text{mix}}A=0$     D.  $\Delta_{\text{mix}}G=0$

8. 通电于含有活度相同的  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  的电解质溶液中, 已知它们的标准电极电势如下:  $E^\ominus(\text{Fe}^{2+}|\text{Fe})=-0.4402\text{ V}$ ,  $E^\ominus(\text{Ca}^{2+}|\text{Ca})=-2.866\text{ V}$ ,  $E^\ominus(\text{Zn}^{2+}|\text{Zn})=-0.7628\text{ V}$ ,  $E^\ominus(\text{Cu}^{2+}|\text{Cu})=0.340\text{ V}$ 。在惰性电极上, 金属析出的顺序为(各种金属的析出超电势忽略不计) ( )

- A.  $\text{Cu} \rightarrow \text{Fe} \rightarrow \text{Zn} \rightarrow \text{Ca}$       B.  $\text{Ca} \rightarrow \text{Zn} \rightarrow \text{Fe} \rightarrow \text{Cu}$   
 C.  $\text{Ca} \rightarrow \text{Fe} \rightarrow \text{Zn} \rightarrow \text{Cu}$       D.  $\text{Ca} \rightarrow \text{Cu} \rightarrow \text{Zn} \rightarrow \text{Fe}$

三、填空题(每空 1 分, 共 13 分)

1. 写出化学势的两个定义式:  $\mu_B = \underline{\hspace{2cm}} = \underline{\hspace{2cm}}$ 。

2. 已知在 25 °C 下  $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$  的  $\Delta_r H_m^\ominus = -285.83 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ; 该反应的  $\Delta_r U_m^\ominus =$  \_\_\_\_\_。

3. 在 25 °C 下  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$  的  $\Delta_c H_m^\ominus = -1410.97 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $\text{CO}_2(\text{g})$  的  $\Delta_f H_m^\ominus = -393.51 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  的  $\Delta_f H_m^\ominus = -285.85 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ; 则  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$  的  $\Delta_f H_m^\ominus =$  \_\_\_\_\_。

4. 氢氧化铁溶胶显红色。由于胶体粒子吸附正电荷, 当把直流电源的两极插入该溶胶时, 在 \_\_\_\_\_ 极附近颜色逐渐变深, 这是 \_\_\_\_\_ 现象的结果。

5. 一个球形液滴在恒温下与其蒸气成平衡时, 液相压力  $p^{(a)}$  \_\_\_\_\_ 气相压力  $p^{(b)}$  (选填  $>$ ,  $=$ ,  $<$  号)。若液体表面张力为  $\gamma$ , 球形液滴半径为  $r$ , 则  $p^{(a)} - p^{(b)} =$  \_\_\_\_\_。

6. 某化合物与水相作用时, 该化合物初浓度为  $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 1 h 后其浓度为  $0.8 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 2 h 后其浓度为  $0.6 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 则此反应的级数为 \_\_\_\_\_, 此反应的反应速率系数  $k =$  \_\_\_\_\_。

7. 今有一稀溶液, 含  $0.002 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  的  $\text{NaCl}$  和  $0.001 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  的  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ , 该溶液的离子强度 \_\_\_\_\_。

8. 两液体 A 与 B 形成理想液态混合物, 在一定温度下液态混合物上的平衡蒸气压为  $53.30 \text{ kPa}$ , 测得蒸气中组分 A 的摩尔分数  $y_A = 0.45$ , 而在液相中组分 A 的摩尔分数  $x_A = 0.65$ , 求在该温度下纯液体 A 的饱和蒸气压  $p_A^* =$  \_\_\_\_\_, 纯液体 B 的饱和蒸气压  $p_B^* =$  \_\_\_\_\_。

#### 四、画图读图题(共 11 分)

A、B 二组分在液态完全互溶, 已知液体 B 在 80 °C 下蒸气压为  $101.325 \text{ kPa}$ , 气化焓为  $30.76 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  (视为常数)。组分 A 的正常沸点比组分 B 的正常沸点高 10 °C。在  $101.325 \text{ kPa}$  下将 8 mol A 和 2 mol B 混合加热到 60 °C 产生第一个气泡, 其组成为  $y_B = 0.4$ , 继续在  $101.325 \text{ kPa}$  下定压封闭加热到 70 °C, 剩下最后一滴

液体,其组成为  $x_B=0.1$ 。将 7 mol B 和 3 mol A 气体混合,在 101.325 kPa 下冷却到 65 °C 产生第一滴液体,其组成为  $x_B=0.9$ ,继续封闭冷却到 55 °C 时剩下最后一个气泡,其组成为  $y_B=0.6$ 。

(1) (6 分) 画出此二组分系统在 101.325 kPa 下的沸点-组成图,并在图中标出各相区的相态及成分(相态用 g、l 或 s 表示气、液或固态;成分用 A、B 或 A+B 表示)。

(2) (5 分) 8 mol B 和 2 mol A 的混合物在 101.325 kPa、65 °C 时(气相视为理想气体混合物),平衡气相的物质的量  $n_B =$  \_\_\_\_\_;平衡液相中组分 B 的活度  $a_B =$  \_\_\_\_\_,活度因子  $f_B =$  \_\_\_\_\_。

若将此混合物用简单精馏的方法分离,分离产物为 \_\_\_\_\_ 和 \_\_\_\_\_。

### 五、计算填空题(共 36 分)

1. (2 分) 若将双原子分子看做是一维谐振子,  $I_2$  分子的振动能级间隔是  $0.414 \times 10^{-20} \text{ J}$ , 计算在 27 °C 时, 粒子在相邻能级上平衡分布的分子数之比 \_\_\_\_\_。(已知玻尔兹曼常量  $k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ 。)

2. (4 分) 潮湿  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  在 100 °C 下用空气流进行干燥, 试计算空气流中  $\text{CO}_2$  的分压最少应为 \_\_\_\_\_ 方能避免  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  分解为  $\text{Ag}_2\text{O}$  和  $\text{CO}_2$ 。已知  $\text{Ag}_2\text{CO}_3(\text{s})$ 、 $\text{Ag}_2\text{O}(\text{s})$ 、 $\text{CO}_2(\text{g})$  在 298.15 K、100 kPa 下的标准摩尔熵分别为 167.36、121.75 和 213.80  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ;  $\Delta_f H_m^\ominus$  (298.15 K) 分别为 -501.7、-29.08 和 -393.46  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ; 在此温度区间内平均定压摩尔热容分别为 108.8、68.6 和 40.2  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。(  $p^\ominus = 100 \text{ kPa}$ 。)

3. (4 分) 定容气相反应  $\text{A} \longrightarrow \text{Y}$  的速率常数与温度具有如下关系式:

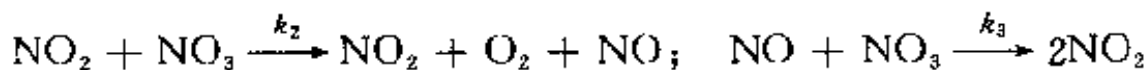
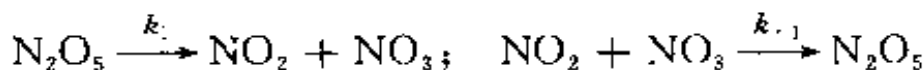
$$\ln(k/\text{s}^{-1}) = 24.00 - \frac{9622}{T/\text{K}}$$

则此反应的活化能  $E_a =$  \_\_\_\_\_; 欲使 A 在内 10 min 转化率达到

90%, 则反应温度  $T =$  \_\_\_\_\_。

4. (6分) 303 kPa、25 °C 的  $\text{H}_2(\text{g})$  1.43 dm<sup>3</sup>, 绝热可逆膨胀到最终体积为 2.86 dm<sup>3</sup>, 试求  $\text{H}_2(\text{g})$  最终压力  $p_2 =$  \_\_\_\_\_, 该过程的  $\Delta U =$  \_\_\_\_\_。(  $\text{H}_2(\text{g})$  按理想气体处理,  $C_{p,m} = 7R/2$ 。)

5. (4分)  $\text{N}_2\text{O}_5$  气相反应  $\text{N}_2\text{O}_5 \longrightarrow 2\text{NO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$  的反应机理如下:



设  $\text{NO}_3$  和  $\text{NO}$  处于稳定态, 则反应物  $\text{N}_2\text{O}_5$  的消耗速率  $-\frac{dc(\text{N}_2\text{O}_5)}{dt} =$  \_\_\_\_\_。

6. (5分) 反应  $2\text{A}(\text{g}) + \text{B}(\text{g}) \longrightarrow \text{Y}(\text{g})$  的动力学方程为  $-\frac{dc_{\text{Y}}}{dt} = k_{\text{B}}c_{\text{A}}^{1.5}c_{\text{B}}^{0.5}$ 。今将 A 与 B 的摩尔比 2:1 的混合气体通入 400 K 定容容器中, 起始总压力为 3.04 kPa, 50 s 后, 总压力变为 2.03 kPa, 则反应速率系数  $k_{\text{B}} =$  \_\_\_\_\_,  $k_{\text{A}} =$  \_\_\_\_\_。

7. (11分) 电池  $\text{Pb} | \text{PbSO}_4(\text{s}) | \text{H}_2\text{SO}_4(1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}) | \text{PbSO}_4(\text{s}) | \text{PbO}_2(\text{s})$  在 298 K 时的标准电动势  $E^\ominus = 2.041 \text{ V}$ , 并已知电池电动势与温度的关系为  $E = (1.902 + 5.61 \times 10^{-5}T/\text{K}) \text{ V}$ , 法拉第常数  $F = 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(1) 写出电极反应和电池反应

正极反应: \_\_\_\_\_

负极反应: \_\_\_\_\_

电池反应: \_\_\_\_\_

(2) 若 1 mol  $\text{PbO}_2$  反应, 则该电池反应在 298 K 时的  $\Delta_r G_{\text{m}} =$  \_\_\_\_\_,  $\Delta_r S_{\text{m}} =$  \_\_\_\_\_,  $\Delta_r H_{\text{m}} =$  \_\_\_\_\_。

(3) 298 K 时,  $b = 1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  水溶液中  $a(\text{H}_2\text{SO}_4) =$  \_\_\_\_\_,  $\gamma_{\pm} =$  \_\_\_\_\_。

## 六、证明题(6分)

试从  $p = -(\partial A / \partial V)_{T, N}$  出发, 用统计热力学的方法证明, 理想气体状态方程为  $pV_m = RT$ 。

## 七、问答题(8分)

试说明物理吸附和化学吸附的主要区别。

## 研究生入学考试物理化学试题(三)

## 参 考 解 答

## 一、判断题

1. ×。 CO 不是稳定单质。
2. ×。 纯物质两相平衡时, 应是两相的摩尔吉布斯函数相等。
3. ✓。 状态函数改变量只与始、终态有关。
4. ✓。 理想气体分子间无相互作用。
5. ✓。 亨利定律。
6. ×。 亲液胶体存在丁达尔效应, 只是很弱。因为分散介质的折光率与分散相的折光率相差很小。
7. ×。 二级反应动力学公式为  $t = \frac{1}{kc_{A,0}} \times \frac{x_A}{1-x_A}$ , 故转化率相同时, 反应物初浓度越低, 时间越长。
8. ✓。
9. ✓。
10. ✓。 由  $K^\ominus = K_n \left( \frac{p}{n p^\ominus} \right)^{\sum \nu_b}$  知, 温度一定  $K^\ominus$  不变, 定容下增加惰性气体,  $n$  增大, 同时总压力  $p$  也等比例增大, 故  $\left( \frac{p}{n p^\ominus} \right)^{\sum \nu_b}$  不变, 则  $K_n$  也不能变化, 即平衡不移动。

## 二、选择题

1. A。 定温定压下的润湿过程是自动过程。

2. D。 373.15 K、202650 Pa 的  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  为不稳定相态。

3. C。 反离子价态越高,聚沉能力越强;同离子价态越低,聚沉能力越强。

4. B。  $\frac{\mathrm{d} \ln k}{\mathrm{d} T} = \frac{\mathrm{d} \ln k_2}{\mathrm{d} T} + \frac{1}{2} \left( \frac{\mathrm{d} \ln k_1}{\mathrm{d} T} - \frac{\mathrm{d} \ln k_4}{\mathrm{d} T} \right)。$

5. C。 对于二组分系统,一定压力下最多只能三相共存。

6. D。 电池的电动势与该电池反应的写法无关。

7. A。

8. A。 在阴极,电极电势越正者,越先在电极上还原析出。

### 三、填空题

1.  $(\partial G / \partial n_{\text{B}})_{T, p, n_{\text{C}} \neq \text{B}}; (\partial A / \partial n_{\text{B}})_{T, V, n_{\text{C}} \neq \text{B}}$  或  $(\partial H / \partial n_{\text{B}})_{S, p, n_{\text{C}} \neq \text{B}}; (\partial U / \partial n_{\text{B}})_{S, V, n_{\text{C}} \neq \text{B}}$  等。

2.  $-282.11 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。 因  $\Delta_r H_{\text{m}} = \Delta_r U_{\text{m}} + \sum_{\text{B}} \nu_{\text{B}(\text{g})} RT$ , 且  $\sum_{\text{B}} \nu_{\text{B}(\text{g})} = -1.5$ 。

3.  $52.25 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。 因  $\Delta_f H_{\text{m}}^{\ominus}(\text{C}_2\text{H}_4) = 2\Delta_f H_{\text{m}}^{\ominus}(\text{CO}_2) - 2\Delta_f H_{\text{m}}^{\ominus}(\text{H}_2\text{O}) - \Delta_c H_{\text{m}}^{\ominus}(\text{C}_2\text{H}_4)$ 。

4. 负;电泳。

5.  $>$ ;  $2\gamma/r$ 。

6. 零级;  $0.02 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$ 。 速率为一定值,故为零级反应。

7.  $0.008 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

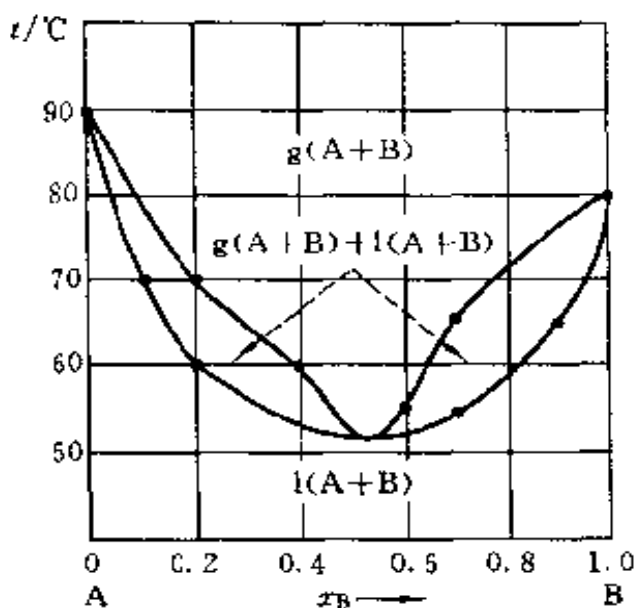
8.  $36.90 \text{ kPa}$ ;  $83.76 \text{ kPa}$ 。 因  $p_{\text{A}}^* = y_{\text{A}} p / x_{\text{A}}$ ,  $p_{\text{B}}^* = (1 - y_{\text{A}}) p / (1 - x_{\text{A}})$ 。

### 四、画图读图题

(1) 此二组分系统在  $101.325 \text{ kPa}$  下的沸点-组成图及各相区的相态及成分如附图 5 所示。

(2) 由杠杆规则知

$$n(\text{g})[x_{\text{B}}(\text{总}) - y_{\text{B}}] = [n(\text{总}) - n(\text{g})][x_{\text{B}} - x_{\text{B}}(\text{总})]$$



附图 5

$$\text{即} \quad n(g)[0.8 - 0.7] = [10 - n(g)][0.9 - 0.8]$$

$$0.1n(g) = 1 - 0.1n(g)$$

$$\text{故} \quad n(g) = 5 \text{ mol}$$

$$\text{所以} \quad n_B(g) = n_B(g)y_B = (5 \times 0.7) \text{ mol} = 3.5 \text{ mol}$$

由克劳修斯-克拉佩龙方程

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = - \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

将题给数据代入,得

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = - \frac{30760}{8.314} \times \left( \frac{1}{338.15} - \frac{1}{353.15} \right) = -0.4647$$

$$\frac{p_2}{p_1} = 0.6283$$

故组分 B 在 65 °C 时的饱和蒸气压为

$$p_B^* = p_2 = (0.6283 \times 101.325) \text{ kPa} = 63.66 \text{ kPa}$$

$$\text{则} \quad f_B = \frac{p y_B}{p_B^* x_B} = \frac{101.325 \times 0.7}{63.66 \times 0.9} = 1.238$$

$$a_B = f_B x_B = 1.238 \times 0.9 = 1.114$$



若将此混合物用简单精馏的方法分离,分离产物为最低恒沸混合物和纯B。

### 五、计算填空题

1. 根据玻尔兹曼分布,粒子在相邻能级上平衡分布的分子数之比为

$$\frac{n_i}{n_j} = \frac{g_i e^{-\epsilon_i/(kT)}}{g_j e^{-\epsilon_j/(kT)}}$$

振动能级为非简并的,所以

$$\frac{n_i}{n_j} = e^{-(\epsilon_i - \epsilon_j)/(kT)} = \exp\left(\frac{-0.414 \times 10^{-20}}{1.38 \times 10^{-23} \times 300}\right) = 0.368$$

2.  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  的分解反应为



其在 298.15 K、100 kPa 下的标准摩尔反应焓(变)及标准摩尔反应熵(变)分别为

$$\begin{aligned}\Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K}) &= \Delta_f H_m^\ominus(\text{Ag}_2\text{O}) + \Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}_2) - \Delta_f H_m^\ominus(\text{Ag}_2\text{CO}_3) \\ &= (-29.08 - 393.46 + 501.7) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 79.16 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r S_m^\ominus(298.15 \text{ K}) &= S_m^\ominus(\text{Ag}_2\text{O}) + S_m^\ominus(\text{CO}_2) - S_m^\ominus(\text{Ag}_2\text{CO}_3) \\ &= (121.75 + 213.80 - 167.36) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 168.19 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{而 } \Delta_r C_{p,m}^\ominus &= C_{p,m}^\ominus(\text{Ag}_2\text{O}) + C_{p,m}^\ominus(\text{CO}_2) - C_{p,m}^\ominus(\text{Ag}_2\text{CO}_3) \\ &= (68.6 + 40.2 - 108.8) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 0\end{aligned}$$

故

$$\begin{aligned}\Delta_r H_m^\ominus(373.15 \text{ K}) &= \Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K}) = 79.16 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ \Delta_r S_m^\ominus(373.15 \text{ K}) &= \Delta_r S_m^\ominus(298.15 \text{ K}) = 168.19 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ \Delta_r G_m^\ominus(373.15 \text{ K}) &= \Delta_r H_m^\ominus(373.15 \text{ K}) - T \Delta_r S_m^\ominus(373.15 \text{ K}) \\ &= (79.16 \times 10^3 - 373.15 \times 168.19) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 16.40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{则 } \ln K^{\ominus}(373.15 \text{ K}) &= -\frac{\Delta_r G_m^{\ominus}(373.15 \text{ K})}{RT} \\ &= -\frac{16.40 \times 10^3}{8.314 \times 373.15} = -5.286\end{aligned}$$

$$K^{\ominus}(373.15 \text{ K}) = 5.062 \times 10^{-3}$$

$$\text{又 } K^{\ominus}(373.15 \text{ K}) = \frac{p_{\text{CO}_2}}{p^{\ominus}}$$

所以

$$\begin{aligned}p_{\text{CO}_2} &= K^{\ominus}(373.15 \text{ K}) p^{\ominus} = (5.062 \times 10^{-3} \times 10^5) \text{ Pa} \\ &= 506.2 \text{ Pa}\end{aligned}$$

3. 将阿仑尼乌斯方程

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

与题给关系式对比可得

$$E_a = 9622R = (9622 \times 8.314) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 80.00 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

由题给速率系数的单位可知,该反应为一级反应。则转化率为90%时,其速率系数为

$$\begin{aligned}k &= \frac{1}{t} \ln \frac{1}{1-x_A} = \left( \frac{1}{10 \times 60} \ln \frac{1}{1-0.9} \right) \text{ s}^{-1} \\ &= 3.838 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}\end{aligned}$$

由题给关系式可得

$$\begin{aligned}T &= \frac{9622}{24.00 - \ln(k/\text{s}^{-1})} \text{ K} = \frac{9622}{24.00 - \ln 3.838 \times 10^{-3}} \text{ K} \\ &= 325.5 \text{ K}\end{aligned}$$

4. 由题意可得  $\text{H}_2(\text{g})$  的热容比为

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

由绝热可逆过程方程得

$$p_2 = p_1 \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma} = \left[ 303 \times \left( \frac{1.43}{2.86} \right)^{1.4} \right] \text{ kPa} = 115 \text{ kPa}$$

$$\text{则 } T_2 = \frac{p_2 V_2}{nR} = \frac{p_2 V_2}{p_1 V_1} T_1 = \left[ \frac{115 \times 2.86}{303 \times 1.43} \times 298 \right] \text{ K} = 226 \text{ K}$$

$$\begin{aligned} \Delta U &= nC_{V,m}(T_2 - T_1) = \frac{5p_1 V_1}{2T_1}(T_2 - T_1) \\ &= \left[ \frac{5}{2} \times \frac{303 \times 1.43}{298} \times (226 - 298) \right] \text{ J} = -262 \text{ J} \end{aligned}$$

5. 根据题给反应机理, 得

$$-\frac{dc(\text{N}_2\text{O}_5)}{dt} = k_1 c(\text{N}_2\text{O}_5) - k_{-1} c(\text{NO}_2) c(\text{NO}_3) \quad (1)$$

对于中间物  $\text{NO}_3$  及  $\text{NO}$  按稳态法处理, 则有

$$\begin{aligned} \frac{dc(\text{NO}_3)}{dt} &= k_1 c(\text{N}_2\text{O}_5) - k_{-1} c(\text{NO}_2) c(\text{NO}_3) - k_2 c(\text{NO}_2) c(\text{NO}_3) \\ &\quad - k_3 c(\text{NO}) c(\text{NO}_3) \\ &= 0 \end{aligned} \quad (2)$$

$$\frac{dc(\text{NO})}{dt} = k_2 c(\text{NO}_2) c(\text{NO}_3) - k_3 c(\text{NO}) c(\text{NO}_3) = 0 \quad (3)$$

由式③得

$$k_2 c(\text{NO}_2) c(\text{NO}_3) = k_3 c(\text{NO}) c(\text{NO}_3)$$

代入式②得

$$\begin{aligned} \frac{dc(\text{NO}_3)}{dt} &= k_1 c(\text{N}_2\text{O}_5) - k_{-1} c(\text{NO}_2) c(\text{NO}_3) - 2k_2 c(\text{NO}_2) c(\text{NO}_3) \\ &= 0 \end{aligned}$$

$$\text{故 } c(\text{NO}_3) = \frac{k_1 c(\text{N}_2\text{O}_5)}{(k_{-1} + 2k_2) c(\text{NO}_2)}$$

将上式代入式①中, 得

$$-\frac{dc(\text{N}_2\text{O}_5)}{dt} = \frac{2k_1 k_2}{k_{-1} + 2k_2} c(\text{N}_2\text{O}_5)$$

6. 由题意可知, 反应初始时刻有  $c_{A,0} = 2c_{B,0}$ , 反应进行到任意时刻有  $c_A = 2c_B$ , 故

$$-\frac{dc_B}{dt} = k_B c_A^{1.5} c_B^{0.5} = 2^{1.5} k_B c_B^2$$

分离变量并积分,得

$$k_B = \frac{1}{2^{1.5}t} \left( \frac{1}{c_B} - \frac{1}{c_{B,0}} \right)$$

设气体均为理想气体。因题给反应是定容反应,故

$$c_B = \frac{p_B}{RT}$$

则

$$k_B = \frac{RT}{2^{1.5}t} \left( \frac{1}{p_B} - \frac{1}{p_{B,0}} \right)$$

由题给反应式得



$$t=0 \quad 2p_{B,0} \quad p_{B,0} \quad 0 \quad 2p_{B,0} + p_{B,0} = p_0$$

$$t=t \quad 2p_B \quad p_B \quad p_{B,0} - p_B \quad p_{B,0} + 2p_B = p$$

故

$$p_{B,0} = \frac{1}{3}p_0$$

$$p_B = \frac{p - p_{B,0}}{2} = \frac{3p - p_0}{6}$$

$$k_B = \frac{RT}{2^{1.5}t} \left( \frac{6}{3p - p_0} - \frac{1}{p_0} \right)$$

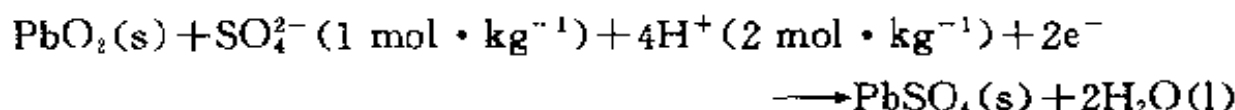
将题给数据代入上式,得

$$k_B = \left\{ \frac{8.314 \times 400}{2^{1.5} \times 50} \left[ \frac{6}{(3 \times 2.03 - 3.04) \times 10^3} - \frac{1}{3.04 \times 10^3} \right] \right\} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

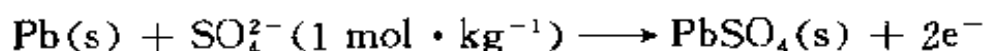
$$= 38.5 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$k_A = 2k_B = 77.0 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

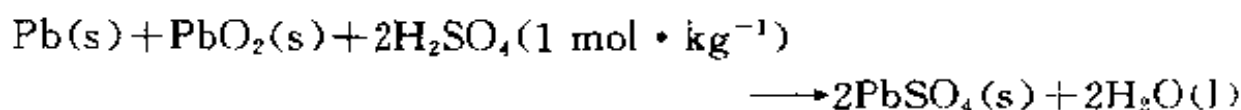
7. (1) 正极反应为



负极反应为



电池反应为



(2) 由题给关系式可得, 298.15 K 时电池的电动势为

$$E = (1.902 + 5.61 \times 10^{-5} \times 298) \text{ V} = 1.9188 \text{ V}$$

将题给关系式对温度微分, 得

$$\left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = 5.61 \times 10^{-5} \text{ V} \cdot \text{K}^{-1}$$

所以

$$\begin{aligned} \Delta_r G_m &= -zFE = -(2 \times 96485 \times 1.9188) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -370.27 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r S_m &= zF \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = (2 \times 96485 \times 5.61 \times 10^{-5}) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 10.83 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r H_m &= \Delta_r G_m + T \Delta_r S_m = (-370.27 \times 10^3 + 298 \times 10.83) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -367.04 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

(3) 题给电池的能斯特方程为

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{a^2(\text{H}_2\text{SO}_4)} = E^\ominus + \frac{RT}{F} \ln a(\text{H}_2\text{SO}_4)$$

$$\begin{aligned} \ln a(\text{H}_2\text{SO}_4) &= \frac{F(E - E^\ominus)}{RT} = \frac{96485 \times (1.9188 - 2.041)}{298 \times 8.314} \\ &= -4.759 \end{aligned}$$

$$a(\text{H}_2\text{SO}_4) = 8.574 \times 10^{-3}$$

$$a_{\pm} = a^{1/3} = (8.574 \times 10^{-3})^{1/3} = 0.205$$

$$\gamma_{\pm} = \frac{a_{\pm} \cdot b^{\ominus}}{b_{\pm}} = \frac{a_{\pm} b^{\ominus}}{4^{1/3} b} = \frac{0.205 \times 1}{4^{1/3} \times 1} = 0.129$$

## 六、证明题

$$p = - \left( \frac{\partial A}{\partial V} \right)_{T, N}$$

理想气体为离域子系统, 则

$$A = -kT \ln \frac{q^N}{N!}$$

$$\text{故 } p = - \left( \frac{\partial A}{\partial V} \right)_{T, N} = NkT \left( \frac{\partial \ln q}{\partial V} \right)_T = NkT \frac{d \ln V}{dV} = \frac{NkT}{V}$$

当  $N = L = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  时

$$Lk = R$$

所以

$$pV_m = RT$$

### 七、问答题

物理吸附和化学吸附的主要区别列于附表 4 中。

附表 4

区别项目	吸附作用力	吸附分子层	吸附选择性	吸附热
物理吸附	分子间力	单或多分子层	无选择性	较小
化学吸附	化学键力	单分子层	有选择性	较大

## 研究生入学考试物理化学试题(四)

(满分 100 分)

### 一、选择题(每小题 2 分,共 12 分)

1. 下列四个偏微商中哪个不是化学势? ( )

- A.  $\left( \frac{\partial U}{\partial n_B} \right)_{S, V, n_{C \neq B}}$       B.  $\left( \frac{\partial H}{\partial n_B} \right)_{S, p, n_{C \neq B}}$   
 C.  $\left( \frac{\partial A}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_{C \neq B}}$       D.  $\left( \frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_{C \neq B}}$

2. 热力学函数与分子配分函数的关系式对于定域子系统和离域子系统都相同的是 ( )

- A.  $G, F, S$       B.  $U, H, S$   
 C.  $U, H, C_V$       D.  $H, G, C_V$

3.  $\text{CaCO}_3(\text{s})$ 、 $\text{CaO}(\text{s})$ 、 $\text{BaCO}_3(\text{s})$ 、 $\text{BaO}(\text{s})$  及  $\text{CO}_2(\text{g})$  构成的一个平衡物系,其组分数为 ( )

- A. 2      B. 3      C. 4      D. 5

4. 理想气体反应平衡常数  $K_x$  与  $K_c$  的关系是 ( )

- A.  $K_x = K_c(RT)^{\sum \nu_B}$       B.  $K_x = K_c p^{\sum \nu_B}$   
 C.  $K_x = K_c(RT)^{-\sum \nu_B}$       D.  $K_x = K_c(V/\sum n_i)^{\sum \nu_B}$

5. 在光的作用下,  $O_2$  可转变为  $O_3$ , 当 1 mol  $O_3$  生成时, 吸收了  $3.01 \times 10^{23}$  个光子, 则反应的量子效率(产率)  $\phi$  为 ( )

- A.  $\phi=1$       B.  $\phi=1.5$       C.  $\phi=2$       D.  $\phi=3$

6. 气体在固体表面上发生等温吸附过程, 熵如何变化? ( )

- A.  $\Delta S > 0$       B.  $\Delta S < 0$       C.  $\Delta S = 0$       D.  $\Delta S \geq 0$

## 二、填空题(每小题 2 分, 共 16 分)

1. 用熵判据来判别变化的方向和平衡条件时, 系统必须是\_\_\_\_\_, 除了考虑\_\_\_\_\_的熵变外, 还要考虑\_\_\_\_\_的熵变。

2. 玻尔兹曼分布定律表达式为\_\_\_\_\_, 其适用条件为\_\_\_\_\_。

3. 分子配分函数的定义为\_\_\_\_\_, 其适用条件为\_\_\_\_\_。

4. 有溶液  $0.001 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{KCl}$ 、 $0.001 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{KOH}$ 、 $0.001 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{HCl}$ 、 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{KCl}$ , 其中摩尔电导率最大的是\_\_\_\_\_, 最小的是\_\_\_\_\_。

5. 将反应  $\text{Sn}^{2+} + \text{Pb}^{2+} \rightleftharpoons \text{Sn}^{4+} + \text{Pb}$  设计成可逆电池, 则电池表示式为\_\_\_\_\_。

6.  $T = 298 \text{ K}$ , 水-空气表面张力  $\gamma = 7.17 \times 10^{-2} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ ,  $(\partial\gamma/\partial T)_{p,A} = -1.57 \times 10^{-4} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ , 在  $T, p^\ominus$  下可逆地增加  $2 \text{ cm}^2$  表面, 对系统所作的功  $W =$ \_\_\_\_\_, 熵变  $\Delta S =$ \_\_\_\_\_。

7. 当一个化学反应的\_\_\_\_\_等于零时, 该反应的热效应不受温度影响。

8. 含有  $\text{KNO}_3$  和  $\text{NaCl}$  的水溶液与纯水达到渗透平衡时, 其组分数为\_\_\_\_\_, 相数为\_\_\_\_\_, 自由度数为\_\_\_\_\_。

## 三、问答题(共14分)

1. (2分) 某地区的大气压为  $6.133 \times 10^4 \text{ Pa}$ , 如将附表5中的四种固态物质在该地区加热, 问哪种物质将发生升华?

附表5

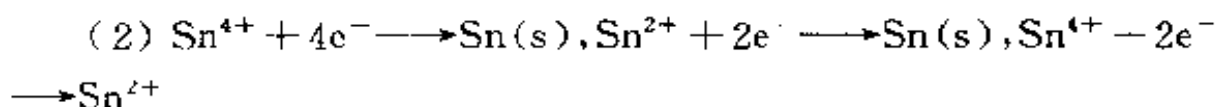
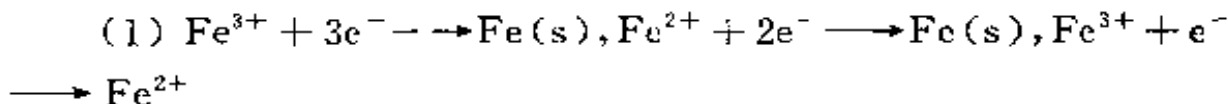
物质	汞	苯	氯化苯	氫
三相点温度 $T/\text{K}$	234.3	278.7	550.2	93
三相点压力 $p/\text{Pa}$	$1.69 \times 10^4$	4813	$5.786 \times 10^4$	$6.866 \times 10^4$

2. (2分) 在基元反应中, 实验活化能  $E_a$  的物理意义是什么?

3. (2分) 分别用反应物的消耗速率和生成物生成速率表示反应  $A + 3B \longrightarrow 2C$  的反应速率, 并写出它们之间的关系。

4. (4分) 以  $\text{KI}$  和  $\text{AgNO}_3$  为原料制备  $\text{AgI}$  溶胶时, 若  $\text{KI}$  过量, 则制得的  $\text{AgI}$  溶胶胶团结构是什么? 若  $\text{AgNO}_3$  过量, 则制得的  $\text{AgI}$  溶胶胶团结构又是什么?

5. (4分) 列式表示下列两组电极中每组标准电极电势  $E^\ominus$  之间的关系:



## 四、计算题(共58分)

1. (4分)  $27^\circ\text{C}$  时, 将  $100 \text{ g Zn}$  溶于过量稀盐酸中, 反应若分别在开口烧杯和密封容器中进行, 哪种情况放热较多? 多出多少? ( $\text{Zn}$  的摩尔质量为  $65.4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。)

2. (4分)  $298 \text{ K}, 101.3 \text{ kPa}$  下,  $\text{Zn}$  和  $\text{CuSO}_4$  溶液的置换反应在可逆电池中进行, 做电功  $200 \text{ kJ}$ , 放热  $6 \text{ kJ}$ , 求反应的  $\Delta U, \Delta H, \Delta A, \Delta S, \Delta G$ 。(设反应前后的体积变化可忽略不计。)

3. (4分)  $298.2 \text{ K}$  时, 物质的量相同的  $A$  和  $B$  形成理想液体混合物, 求  $\Delta_{\text{mix}} V, \Delta_{\text{mix}} H, \Delta_{\text{mix}} G, \Delta_{\text{mix}} S$ 。



4. (6分) 已知反应  $2\text{Cu(s)} + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{Cu}_2\text{O(s)}$  的  $\Delta_r G_m^\ominus / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) = -169 \times 10^3 - 7.12(T/\text{K}) \ln(T/\text{K}) + 123.4(T/\text{K})$ , 求反应在 298 K 时的标准摩尔反应焓(变)和标准摩尔熵(变)。

5. (6分) 二氧化氮热分解反应  $2\text{NO}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{NO(g)} + \text{O}_2(\text{g})$ , 经测定有如附表 6 所示的数据。请据此确定此反应级数。

附表 6

初始浓度	初速率
$0.0225 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$0.0033 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$
$0.0162 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$0.0016 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$

6. (6分) 在 80% 的乙醇中,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{Cl}$  水解是一级反应, 在不同温度下, 测得其  $k$  值如附表 7 所示。求实验活化能及指前因子。

附表 7

$T/\text{K}$	273	298	308	318
$k/\text{s}^{-1}$	$1.06 \times 10^{-5}$	$3.10 \times 10^{-4}$	$9.86 \times 10^{-4}$	$2.92 \times 10^{-3}$

7. (4分) 298 K 时某钢铁容器内盛  $\text{pH}=4.0$  的溶液, 试通过计算说明此时钢铁容器是否会被腐蚀? 假定容器内  $\text{Fe}^{2+}$  浓度超过  $10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  时, 则认为容器已被腐蚀。已知:  $E^\ominus(\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}) = -0.4402 \text{ V}$ ,  $\text{H}_2$  在铁上析出时的超电势为  $0.40 \text{ V}$ 。

8. (4分) 在 298.15 K 及 101325 Pa 下, 1 mol 过冷水蒸气变为同温同压下的水, 求此过程的  $\Delta G$ 。已知 298.15 K 时水的蒸气压为 3167 Pa。

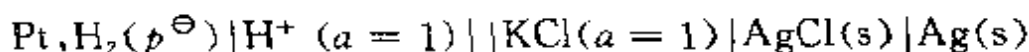
9. (4分) 计算甲醇反应  $\text{CO} + 2\text{H}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH(g)}$  在 1000 K 时平衡常数  $K_p^\ominus$ 。已知数据如附表 8 所示。

附表 8

	$-\{[G_m^\ominus(T) - U_m^\ominus(0K)]/T\}$ $/(J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}) (T=1000 K \text{ 时})$	$\Delta_f U_m^\ominus(0K)$ $/(kJ \cdot mol^{-1})$
CO	204.054	-113.831
H <sub>2</sub>	136.894	0
CH <sub>3</sub> OH(g)	257.651	-190.246

10. (6分) 某一 $n$ 级反应其速率方程为 $dc_B/dt = -kc_B^n$ , 求此反应半衰期表达式。

11. (6分) 已知下列电池的 $E^\ominus(298 K) = 0.223 V$ ,  $(\partial E/\partial T)_p = -0.65 mV \cdot K^{-1}$ 。



(1) 写出电池反应;

(2) 计算与电池反应对应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ ,  $\Delta_r S_m^\ominus$ ,  $\Delta_r H_m^\ominus$ 。

12. (4分) 已知在298 K时, 平液面上的饱和蒸气压为3167 Pa, 请计算在相同温度下半径为2 nm的水滴表面的蒸气压为若干? 设水的摩尔质量为 $18.016 g \cdot mol^{-1}$ , 密度为 $1 \times 10^3 kg \cdot m^{-3}$ , 水的表面张力为 $0.0719 N \cdot m^{-1}$ 。

## 研究生入学考试物理化学试题(四)

### 参 考 解 答

#### 一、选择题

1. C。  $\left(\frac{\partial A}{\partial n_B}\right)_{T, V, n_{C \neq B}}$  才是化学势。

2. C。

3. B。  $C = S - R - R' = 5 - 2 - 0 = 3$ 。

4. D。  $K_x = \prod_B x_B^{v_B} = \prod_B \left(\frac{n_B}{\sum n_B}\right)^{v_B} = \prod_B \left(\frac{c_B V}{\sum n_B}\right)^{v_B}$

$$= \left[ \frac{V}{\sum n_B} \right]^{\sum \nu_B} \prod_B c_B^{\nu_B} = K_c \left[ \frac{V}{\sum n_B} \right]^{\sum \nu_B}$$

5. C.  $\varphi = \frac{\text{生成产物的物质的量}}{\text{被吸收光子的物质的量}} = \frac{1}{0.5} = 2$

6. A. 气体在固体表面上发生吸附的过程是系统由较无序变为较有序的过程。

## 二、填空题

1. 绝热封闭系统；系统；环境。

2.  $n_i = \frac{N g_i e^{-\epsilon_i/(kT)}}{\sum_j g_j e^{-\epsilon_j/(kT)}}$ ；独立子系统，且为处于热力学平衡态的

孤立系统。

3.  $q = \sum_i g_i e^{-\epsilon_i/(kT)}$ ；处于热力学平衡态独立子系统中的一个分子。

4.  $0.001 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{HCl}$ ； $1.0 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{KCl}$ 。强电解质的摩尔电导率随浓度增大而减小，而相同浓度的不同电解质中， $\text{H}^+$ 的导电能力最强。

5.  $\text{Pt} | \text{Sn}^{2+}(a_1), \text{Sn}^{4+}(a_2) || \text{Pb}^{2+}(a_3) | \text{Pb}$ 。

6.  $W = \Delta G = \gamma \Delta A = (7.17 \times 10^{-2} \times 2 \times 10^{-4}) \text{ J}$   
 $= 14.34 \times 10^{-6} \text{ J}$ ；(注：环境对系统做功为正)

$\Delta S = -(\partial \mathcal{H} / \partial T)_{p,A} \Delta A = -(1.57 \times 10^{-4} \times 2 \times 10^{-4}) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$   
 $= -3.14 \times 10^{-8} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

7.  $\Delta_r C_p = \sum_B \nu_B C_{p,m}(B)$ 。

8. 3；2；4。对于渗透平衡系统，相律为  $F = C - P + 3$ 。

## 三、问答题

1. 氩将发生升华。因为只有外压处于三相点的压力以下时，逐步加热才可能从固相直接进入气相。

2. 每摩尔活化分子的平均能量与每摩尔反应物分子平均能量的差值。

$$3. v_A = -\frac{dc_A}{dt}, v_B = -\frac{dc_B}{dt}, v_C = \frac{dc_C}{dt}; v_A = \frac{1}{3}v_B = \frac{1}{2}v_C.$$

$$4. \text{KI 过量: } \{(\text{AgI})_m n \text{I}^- \cdot (n-x) \text{K}^+\}^x \cdot x \text{K}^+;$$

$$\text{AgNO}_3 \text{ 过量: } \{(\text{AgI})_m n \text{Ag}^+ \cdot (n-x) \text{NO}_3^-\}^{x+} \cdot x \text{NO}_3^-.$$

$$5. (1) \textcircled{1} \text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^- \longrightarrow \text{Fe(s)}, \Delta_r G_{m,1}^\ominus = -3FE^\ominus(\text{Fe}^{3+}|\text{Fe})$$

$$\textcircled{2} \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Fe(s)}, \Delta_r G_{m,2}^\ominus = -2FE^\ominus(\text{Fe}^{2+}|\text{Fe})$$

$$\textcircled{3} \text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \longrightarrow \text{Fe}^{2+}, \Delta_r G_{m,3}^\ominus = -FE^\ominus(\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+})$$

因

$$\textcircled{3} = \textcircled{1} - \textcircled{2}$$

则

$$-FE^\ominus(\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}) = -3FE^\ominus(\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}) - \{-2FE^\ominus(\text{Fe}^{2+}|\text{Fe})\}$$

故

$$E^\ominus(\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}) = 3E^\ominus(\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}) - 2E^\ominus(\text{Fe}^{2+}|\text{Fe})$$

$$(2) \textcircled{1} \text{Sn}^{4+} + 4\text{e}^- \longrightarrow \text{Sn(s)}, \Delta_r G_{m,1}^\ominus = -4FE^\ominus(\text{Sn}^{4+}|\text{Sn})$$

$$\textcircled{2} \text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Sn(s)}, \Delta_r G_{m,2}^\ominus = -2FE^\ominus(\text{Sn}^{2+}|\text{Sn})$$

$$\textcircled{3} \text{Sn}^{4+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Sn}^{2+}, \Delta_r G_{m,3}^\ominus = -2FE^\ominus(\text{Sn}^{4+}|\text{Sn}^{2+})$$

因

$$\textcircled{3} = \textcircled{1} - \textcircled{2}$$

则

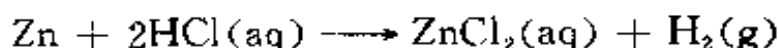
$$-2FE^\ominus(\text{Sn}^{4+}|\text{Sn}^{2+}) = -4FE^\ominus(\text{Sn}^{4+}|\text{Sn}) - \{-2FE^\ominus(\text{Sn}^{2+}|\text{Sn})\}$$

故

$$E^\ominus(\text{Sn}^{4+}|\text{Sn}^{2+}) = 2E^\ominus(\text{Sn}^{4+}|\text{Sn}) - E^\ominus(\text{Sn}^{2+}|\text{Sn})$$

#### 四、计算题

1. 反应在开口烧杯进行时的热效应为  $Q_p$ , 在密封容器中进行时的热效应为  $Q_v$ , 后者不做膨胀功故放热较多。因反应为



$$\text{故 } Q_v - Q_p = \Delta n(\text{g})RT = n(\text{H}_2)RT = n(\text{Zn})RT$$

$$= [(100/65.4) \times 8.314 \times 300] \text{ J} = 3814 \text{ J}$$

2. 系统对环境做功为负, 根据题意可知非体积功  $W'$  及体积功  $W_v$  分别为

$$W' = -200 \text{ kJ}, \quad W_v = 0$$

则总功为

$$W = W' + W_v = -200 \text{ kJ}$$

故

$$\Delta_r U = Q + W = (-6 - 200) \text{ kJ} = -206 \text{ kJ}$$

$$\Delta_r H = \Delta_r U + \Delta(pV) = \Delta_r U + p\Delta V = \Delta_r U = -206 \text{ kJ}$$

$$\Delta_r S = Q/T = (-6000/298) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = -20.1 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta_r A = \Delta_r U - T\Delta_r S = \Delta_r U - Q = W' = -200 \text{ kJ}$$

$$\Delta_r G = W' = -200 \text{ kJ}$$

3. 形成理想液体混合物没有体积的变化, 没有焓的变化, 即

$$\Delta_{\text{mix}} V = 0, \Delta_{\text{mix}} H = 0$$

设  $n_0 = n_A = n_B$ , 则  $x = x_A = x_B = 0.5$ 。所以

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{mix}} G &= RT(n_A \ln x_A + n_B \ln x_B) = 2n_0 RT \ln x \\ &= -3437n_0 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{mix}} S &= -R(n_A \ln x_A + n_B \ln x_B) = -2n_0 R \ln x \\ &= 11.53n_0 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

4. 将题给关系式两边同除以  $T$ , 再对  $T$  微分, 得

$$\left[ \frac{\partial(\Delta_r G_m^\ominus/T)}{\partial T} \right]_p = \left[ \frac{169 \times 10^3}{(T/\text{K})^2} - \frac{7.12}{T/\text{K}} \right] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

而 
$$\left[ \frac{\partial(\Delta_r G_m^\ominus/T)}{\partial T} \right]_p = -\frac{\Delta_r H_m^\ominus}{T^2}$$

故 
$$\begin{aligned} \Delta_r H_m^\ominus &= (-169 \times 10^3 + 7.12T/\text{K}) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= (-169 \times 10^3 + 7.12 \times 298) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -166.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

将题给关系式两边对  $T$  微分, 得

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial \Delta_r G_m^\ominus}{\partial T} \right)_p &= [-7.12 \ln(T/\text{K}) - 7.12 + 123.4] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= [116.28 - 7.12 \ln(T/\text{K})] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

而 
$$\left( \frac{\partial \Delta_r G_m^\ominus}{\partial T} \right)_p = - \Delta_r S_m^\ominus$$

故 
$$\begin{aligned} \Delta_r S_m^\ominus &= [7.12 \ln(T/K) - 116.28] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= (7.12 \times \ln 298 - 116.28) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= -75.7 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

5. 设反应的速率方程为

$$v = - \frac{1}{2} \frac{dc(\text{NO}_2)}{dt} = kc^n(\text{NO}_2)$$

将上式两边取常用对数,得

$$\lg v = n \lg c(\text{NO}_2) + \lg k$$

将题给两组数据代入上式,得

$$\lg 0.0033 = n \lg 0.0225 + \lg k \quad \text{①}$$

$$\lg 0.0016 = n \lg 0.0162 + \lg k \quad \text{②}$$

式①减式②,得

$$\lg \frac{0.0033}{0.0016} = n \lg \frac{0.0225}{0.0162}$$

所以 
$$n = 2.2 \approx 2$$

故可认为题给反应为二级反应。

6. 由阿仑尼乌斯公式

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

得 
$$E_a = \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_2}{k_1}$$

将题给数据代入上式,得

$$\begin{aligned} E_{a,1} &= \left( \frac{8.314 \times 273 \times 298}{298 - 273} \times \ln \frac{3.10 \times 10^{-4}}{1.06 \times 10^{-5}} \right) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 91.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} E_{a,2} &= \left( \frac{8.314 \times 273 \times 308}{308 - 273} \times \ln \frac{9.86 \times 10^{-4}}{1.06 \times 10^{-5}} \right) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 90.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$E_{a,3} = \left( \frac{8.314 \times 273 \times 318}{318 - 273} \times \ln \frac{2.92 \times 10^{-3}}{1.06 \times 10^{-5}} \right) \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= 90.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

同理可得

$$E_{a,4} = 88.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \quad E_{a,5} = 88.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1},$$

$$E_{a,6} = 88.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

故

$$E_a = \frac{91.3 + 90.5 + 90.1 + 88.3 + 88.4 + 88.4}{6} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= 89.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

又

$$k = Ae^{-E_a/(RT)}$$

则

$$A = ke^{E_a/(RT)}$$

将已得的活化能及题给速率系数代入上式,得

$$A_1 = [1.06 \times 10^{-5} \times e^{89500/(8.314 \times 273)}] \text{s}^{-1} = 1.41 \times 10^{12} \text{s}^{-1}$$

同理可得

$$A_2 = 1.51 \times 10^{12} \text{s}^{-1}, \quad A_3 = 1.50 \times 10^{12} \text{s}^{-1},$$

$$A_4 = 1.47 \times 10^{12} \text{s}^{-1}$$

故

$$A = \left( \frac{1.41 + 1.51 + 1.50 + 1.47}{4} \times 10^{12} \right) \text{s}^{-1} = 1.27 \times 10^{12} \text{s}^{-1}$$

7. 298.15 K, 溶液的 pH=4.0 时, 氢的析出电势为

$$E(\text{H}^+ | \text{H}_2) = -0.05916 \text{ pH} - \eta(\text{H}_2)$$

$$= (-0.05916 \times 4 - 0.40) \text{ V}$$

$$= -0.6366 \text{ V}$$

当  $\text{Fe}^{2+}$  浓度达到  $10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  时, 设活度系数为 1, 则 Fe 的析出电势为

$$E(\text{Fe}^{2+} | \text{Fe}) = E^\ominus(\text{Fe}^{2+} | \text{Fe}) + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Fe}^{2+}}$$

$$= \left( -0.4402 + \frac{8.314 \times 298}{2 \times 96485} \times \ln 10^{-6} \right) \text{ V}$$

$$= -0.6176 \text{ V}$$

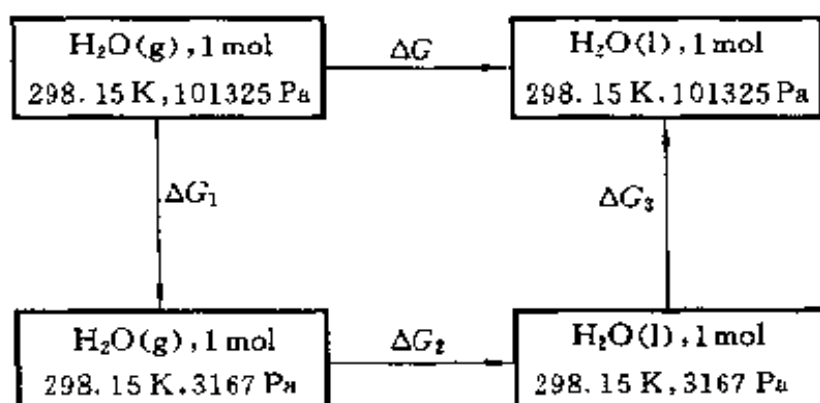
因  $E(\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}) > E(\text{H}^+, \text{H}_2)$ , 则  $\text{Fe}^{2+}$  易被还原为  $\text{Fe}$ ,  $\text{H}_2$  被氧化为  $\text{H}^+$ , 故容器不被腐蚀。

8. 设计如附图 6 所示过程。则

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

而

$$\Delta G_2 = 0$$



附图 6

因压力对液体的吉布斯函数影响不大, 故

$$\Delta G_3 \approx 0$$

设水蒸气为理想气体, 则

$$\begin{aligned} \Delta G \approx \Delta G_1 &= nRT \ln \frac{p_2}{p_1} = \left( 1 \times 8.314 \times 298.15 \times \ln \frac{3167}{101325} \right) \text{ J} \\ &= -8.59 \text{ kJ} \end{aligned}$$

9. 由题给数据可得

$$\begin{aligned} \Delta \left[ \frac{G_m^\ominus(T) - U_m^\ominus(0 \text{ K})}{T} \right] &= \sum_B \nu_B \left[ \frac{G_m^\ominus(T) - U_m^\ominus(0 \text{ K})}{T} \right]_B \\ &= (-257.651 + 204.054 + 2 \times 136.894) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 220.191 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \\ \Delta U_m^\ominus(0 \text{ K}) &= \sum_B \nu_B \Delta_f U_m^\ominus(0 \text{ K}, B) \\ &= (-190.246 + 113.831) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -76.415 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$



$$\begin{aligned}
 \text{故 } -R \ln K_p^\ominus &= \Delta \left[ \frac{G_m^\ominus(T) - U_m^\ominus(0 \text{ K})}{T} \right] + \frac{\Delta U_m^\ominus(0 \text{ K})}{T} \\
 &= \left( 220.191 - \frac{76.415 \times 10^3}{1000} \right) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \\
 &= 143.776 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \\
 \ln K_p^\ominus &= -\frac{143.776}{8.314} = -17.29
 \end{aligned}$$

所以  $K_p^\ominus = 3.098 \times 10^{-8}$

10. 设初始时刻反应物的浓度为  $c_{B,0}$ 。当  $n \neq 1$  时, 积分题给速率方程

$$-\int_{c_{B,0}}^{c_B} \frac{dc_B}{c_B^n} = k \int_0^t dt$$

即 
$$t = \frac{1}{(n-1)k} \left( \frac{1}{c_B^{n-1}} - \frac{1}{c_{B,0}^{n-1}} \right)$$

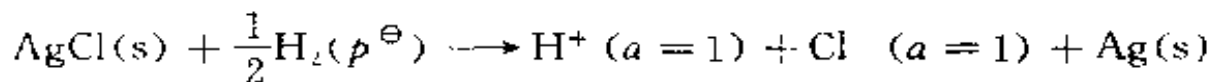
将  $c_B = \frac{1}{2}c_{B,0}$  代入上式, 即得

$$t_{1/2} = \frac{1}{(n-1)k} \left( \frac{2^{n-1}}{c_{B,0}^{n-1}} - \frac{1}{c_{B,0}^{n-1}} \right) = \frac{2^{n-1} - 1}{c_{B,0}^{n-1} k (n-1)}$$

11. (1) 正极反应:  $\text{AgCl(s)} + e^- \longrightarrow \text{Ag(s)} + \text{Cl}^- (a=1)$

负极反应:  $\frac{1}{2}\text{H}_2(p^\ominus) \longrightarrow \text{H}^+(a=1) + e^-$

电池反应:



(2) 因  $z=1$ , 故

$$\begin{aligned}
 \Delta_r G_m^\ominus &= -zFE^\ominus = -(1 \times 96485 \times 0.223) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \\
 &= -21.52 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \Delta_r S_m^\ominus &= zF(\partial E/\partial T)_p = [1 \times 96485 \times (-0.65 \times 10^{-3})] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\
 &= -62.72 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \Delta_r H_m^\ominus &= \Delta_r G_m^\ominus + T\Delta_r S_m^\ominus = (-21.52 \times 10^3 - 298 \times 62.72) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \\
 &= -40.21 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

12. 设298 K 时小水滴的饱和蒸气压为  $p_r$ , 平液面上的饱和蒸气压为  $p$ , 则

$$\ln \frac{p_r}{p} = \frac{2\gamma M}{RT\rho r} = \frac{2 \times 0.0719 \times 18.016 \times 10^{-3}}{8.314 \times 298 \times 1 \times 10^3 \times 2 \times 10^{-9}} = 0.5231$$

$$\frac{p_r}{p} = 1.687$$

故  $p_r = (1.687 \times 3167) \text{ Pa} = 5343 \text{ Pa}$

## 研究生入学考试物理化学试题(五)

### (满分 100 分)

一、问答题(共 30 分, 每小题 5 分)

1. 什么是定域轨道? 什么是离域轨道? 两者的关系如何?
2. 试分别用分子轨道理论和价键理论解释  $\text{B}_2$  的稳定性及其磁性。
3. 写出晶体中可以独立存在的所有宏观对称元素。
4. 什么是 XPS 和 UPS? 简述其原理。
5. 何谓稳态近似, 它适用于什么样的反应条件?
6. 配分函数的值与能量零点的选取有什么关系? 它们对哪些热力学函数计算值有影响, 对哪些没有影响?

二、计算题(共 70 分, 每小题 10 分)

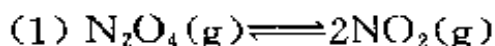
1. 若某气体方程为

$$pV = RT + \alpha p (\alpha > 1, \text{为常数})$$

问其内能是否与气体的体积有关? 焓是否与气体的体积有关? 该气体经节流膨胀后温度是否变化?

2. 在 300 K 下, 两个体积均为  $1 \text{ dm}^3$  的容器通过一活塞相连。抽空容器并关闭活塞。在左容器中放入  $1.3 \text{ g N}_2\text{O}_4$ , 平衡后容器内压力为  $40 \text{ kPa}$ 。在右边容器内放入压力为  $37 \text{ kPa}$  的  $\text{NO}$ 。打开活塞使容器相通, 反应平衡时气体压力为  $39 \text{ kPa}$ 。已知容器中可能的

反应为



求它们的平衡常数。(  $p^\ominus = 101.325 \text{ kPa}$  )

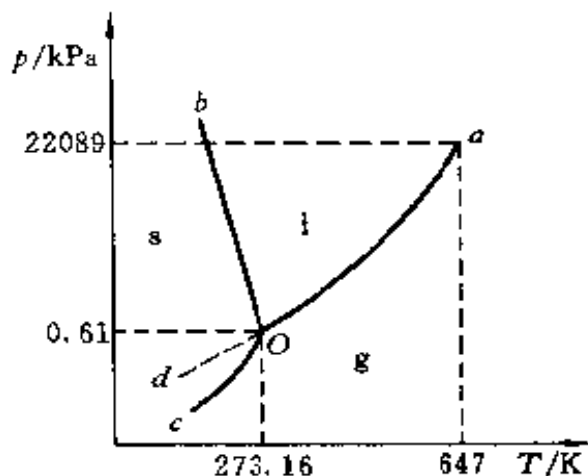
3. 附图 7 为水的相图。请说明：

(1) 三相点的温度比冰点温度略高的原因，并列出相应计算式；

(2) 过冷水出现的原因；

(3) 冰水平衡线斜率为负值的原因，列出计算式(不必计算)；

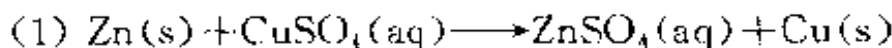
(4) 可否不通过蒸发或沸腾，即不越过液气界面将液体水转换为水蒸气，并在图中标出路线。



附图 7

4. 气体  $\text{AsH}_3$  分解为  $\text{As}(\text{s})$  和  $\text{H}_2$  的速率适合一级反应规律，在一个真空容器中引入  $\text{AsH}_3$ ，当  $t=0$  时，系统的压力  $p_0=760 \text{ mmHg}$ ，在 3 h 后，系统的压力为  $874 \text{ mmHg}$ ，确定在无限长时间的  $p_\infty$  值，压力对时间的变化如何？计算速率常数  $k$  和半衰期  $t_{1/2}$ 。

5. 根据下列反应方程式，设计出相应的原电池电动势的能斯特方程式。





6. 用直径为 57.3 mm 的相机测得铜粉末的衍射数据如下:

$L/\text{mm}$     22.0    25.7    37.7    45.2    47.8    58.7    68.5    72.8

所用 X 射线为 Cu 的  $K_\alpha$  线 ( $\lambda = 154.8 \text{ pm}$ )。铜是立方晶系, 密度为  $8.92 \text{ g} \cdot \text{cm}^3$ 。计算:

(1) 铜的晶胞参数;

(2) 每个晶胞中所含原子的数目。

7. 证明: 当 p 轨道上电子全充满时, 电子云成球对称。

## 研究生入学考试物理化学试题(五)

### 参 考 解 答

#### 一、问答题

1. 定域轨道: 只与键合原子有关的双中心单电子波函数。

离域轨道: 遍及整个分子范围的单电子波函数。

在一定条件下, 离域轨道经过近似可转换成定域轨道。

2. 分子轨道理论:  $\text{B}_2$  的分子轨道是  $\text{KK}(\sigma_g 2s)^2(\sigma_g^* 2s)^2(\pi_u 2p)^2$ ,  $\sigma$  键成键与反键抵消。另两个电子占据一对简并的  $\pi$  成键轨道, 稳定。根据洪特规则, 这两个电子应分别占据两简并轨道且自旋平行, 形成两个单电子  $\pi$  键, 故有未成对电子, 呈顺磁性。

价键理论: B 原子的电子构型是  $1s^2 2s^2 2p^1$ , 有一个未成对 p 电子。两个 B 原子的未成对 p 电子配对, 形成“头对头”的  $\sigma$  共价键, 能稳定存在, 呈逆磁性。

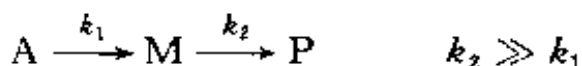
3. 晶体中可以独立存在的所有宏观对称元素有八种, 它们是

$$C_1, C_2, C_3, C_4, C_6, \sigma, i, S_6$$

4. XPS 是 X 射线光电子能谱。UPS 是紫外线光电子能谱。利用紫外线或 X 射线将电子从原子或分子中打出来, 通过测量被打出电子的能量和强度及角度分布来研究物质的结构或物质的成分。UPS 只能打出原子或分子的价电子, 主要研究分子成键情况。

XPS 不仅能打出发电子,还能打出内层电子,可以研究分子成键情况及进行元素分析。

5. 稳态近似是指反应过程中,中间产物M 的消耗速率近似等于其生成速率,该物种的浓度不随时间改变,即 $dc_M/dt=0$ 。它适用的反应条件为,中间物M 的消耗速率常数远大于其生成速率常数,即



一般M 是指反应中的活泼中间体如自由基等,它们反应能力强,浓度很低,符合上述条件。

6. 配分函数的值与能量零点的选取有关,其关系一般为

$$q = e^{-\epsilon_0/(kT)} q_0$$

式中, $q$  为能量零点是 $\epsilon_0$  的配分函数, $q_0$  为能量零点是0 的配分函数。二者具体的关系为

$$\begin{aligned} q &= g_0 e^{-\epsilon_0/(kT)} + g_1 e^{-\epsilon_1/(kT)} + g_2 e^{-\epsilon_2/(kT)} + \dots + g_i e^{-\epsilon_i/(kT)} + \dots \\ &= e^{-\epsilon_0/(kT)} (g_0 + g_1 e^{-(\epsilon_1 - \epsilon_0)/(kT)} + g_2 e^{-(\epsilon_2 - \epsilon_0)/(kT)} + \dots + g_i e^{-(\epsilon_i - \epsilon_0)/(kT)} + \dots) \\ &= e^{-\epsilon_0/(kT)} (g_0 + g_1 e^{-\epsilon_1^0/(kT)} + g_2 e^{-\epsilon_2^0/(kT)} + \dots + g_i e^{-\epsilon_i^0/(kT)} + \dots) \\ &= e^{-\epsilon_0/(kT)} q_0 \end{aligned}$$

它们对 $U$ 、 $H$ 、 $A$ 、 $G$  的计算值有影响,对 $S$ 、 $C_{V,m}$  的计算值没有影响。

## 二、计算题

### 1. 根据基本微分方程

$$dU = TdS - pdV$$

得 
$$\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - p$$

由 Maxwell 关系式知

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

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

由题给气体方程  $pV = RT + \alpha p$  得

$$p = \frac{RT}{V - \alpha}, \quad \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{R}{V - \alpha}$$

所以

$$\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p = T \left( \frac{R}{V - \alpha} \right) - \frac{RT}{V - \alpha} = 0$$

即题给气体的内能与气体的体积无关。

将题给方程代入焓的定义式中,得

$$H = U + pV = U + RT + \alpha p$$

$$\text{则} \quad \left( \frac{\partial H}{\partial V} \right)_T = \alpha \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = - \frac{\alpha RT}{(V - \alpha)^2} = - \frac{\alpha p}{V - \alpha}$$

即题给气体的焓与气体的体积有关。

对于气体节流膨胀,气体的焦耳-汤姆逊系数定义为

$$\mu = \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_H$$

而

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

故

$$\mu = \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = - \frac{(\partial H / \partial p)_T}{(\partial H / \partial T)_p} = - \frac{1}{C_p} \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T$$

由基本微分方程  $dH = TdS + Vdp$  和 Maxwell 关系式  $(\partial S / \partial p)_T = -(\partial V / \partial T)_p$  得

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

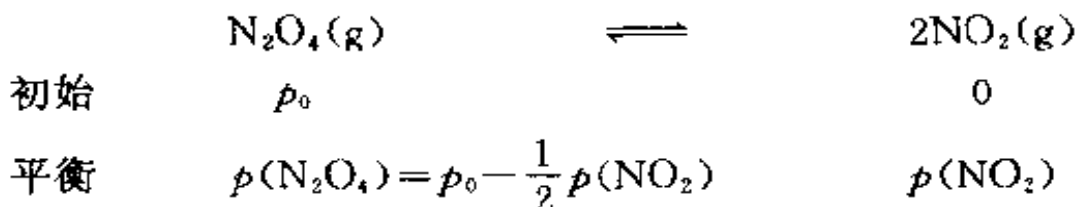
由题给方程得

$$V = \frac{RT}{p} + \alpha, \quad \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{R}{p}$$

$$\begin{aligned} \text{则} \quad \mu &= \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = - \frac{1}{C_p} \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = - \frac{1}{C_p} \left\{ V - T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right\} \\ &= - \frac{1}{C_p} \left\{ \frac{RT}{p} + \alpha - \frac{RT}{p} \right\} = - \frac{\alpha}{C_p} < 0 \end{aligned}$$

所以当题给气体经节流膨胀压力下降后,温度将升高。

2. 在左右容器不连通的条件下, 只有反应(1)存在, 则由题给条件可得



平衡时, 系统的压力  $p$  为

$$\begin{aligned} p &= p(\text{N}_2\text{O}_4) + p(\text{NO}_2) = p_0 - \frac{1}{2}p(\text{NO}_2) + p(\text{NO}_2) \\ &= p_0 + \frac{1}{2}p(\text{NO}_2) \end{aligned}$$

设气体均为理想气体, 则

$$p_0 = \frac{nRT}{V_{\text{左}}} = \frac{1.3 \times 8.314 \times 300}{92 \times 1 \times 10^{-3}} \text{ Pa} = 35.2 \text{ kPa}$$

故

$$p(\text{NO}_2) = 2(p - p_0) = [2 \times (40 - 35.2)] \text{ kPa} = 9.6 \text{ kPa}$$

$$\begin{aligned} p(\text{N}_2\text{O}_4) &= p_0 - \frac{1}{2}p(\text{NO}_2) = \left( 35.2 - \frac{1}{2} \times 9.6 \right) \text{ kPa} \\ &= 30.4 \text{ kPa} \end{aligned}$$

所以, 反应(1)在 300 K 时的标准平衡常数为

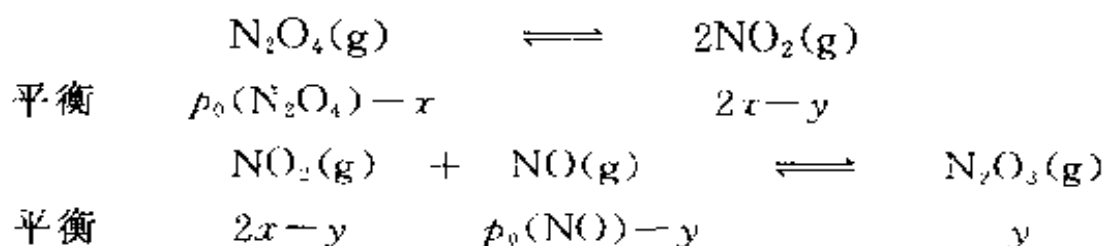
$$\begin{aligned} K_p^\ominus(1) &= \frac{[p(\text{NO}_2)/p^\ominus]^2}{p(\text{N}_2\text{O}_4)/p^\ominus} = \frac{9.6^2}{30.4 \times 101.325} \\ &= 3.0 \times 10^{-2} \end{aligned}$$

在左右容器连通的条件下, 系统的体积为  $V = V_{\text{左}} + V_{\text{右}} = 2 \text{ dm}^3$ , 则由题给条件可得

$$p_0(\text{N}_2\text{O}_4) = \frac{nRT}{V} = \frac{1.3 \times 8.314 \times 300}{92 \times 2 \times 10^{-3}} \text{ Pa} = 17.62 \text{ kPa}$$

$$p_0(\text{NO}) = \frac{37}{2} \text{ kPa} = 18.5 \text{ kPa}$$

此时反应(1)和(2)均存在, 达到同时平衡时, 设  $p(\text{N}_2\text{O}_4) = p_0(\text{N}_2\text{O}_4) - x$ ,  $p(\text{N}_2\text{O}_3) = y$ , 则有



平衡时,系统的压力为

$$\begin{aligned}
 p &= p_0(\text{N}_2\text{O}_4) - x + 2x - y + p_0(\text{NO}) - y + y \\
 &= x - y + p_0(\text{N}_2\text{O}_4) + p_0(\text{NO}) = 39 \text{ kPa}
 \end{aligned}$$

$$x - y = (39 - 17.62 - 18.5) \text{ kPa} = 2.9 \text{ kPa} \quad (1)$$

对于反应(1),其标准反应常数不变,故

$$K_p^\ominus(1) = \frac{[(2x - y)/p^\ominus]^2}{[p_0(\text{N}_2\text{O}_4) - x]/p^\ominus} = 3.0 \times 10^{-2} \quad (2)$$

联立式①与式②,解得

$$x = 3.6 \text{ kPa}, \quad y = 0.70 \text{ kPa}$$

所以,反应(2)在300 K时的标准平衡常数为

$$\begin{aligned}
 K_p^\ominus(2) &= \frac{y/p^\ominus}{[(2x - y)/p^\ominus]\{[p_0(\text{NO}) - y]/p^\ominus\}} \\
 &= \frac{0.70 \times 101.325}{(2 \times 3.6 - 0.70)(18.5 - 0.70)} = 0.61
 \end{aligned}$$

3. (1) 因为水的冰点是指在101.325 kPa压力下水的液固平衡温度,且此时水已为空气所饱和。

根据稀溶液的依数性,因溶解空气而引起的水的凝固点下降为

$$\Delta T_{f,1} = K_f b_{\text{空气}}$$

根据克拉佩龙方程,因压力改变而引起的温度变化为

$$\Delta T_{f,2} = \frac{T \Delta_{\text{fus}} V}{\Delta_{\text{fus}} H} \Delta p$$

对于水,  $\Delta_{\text{fus}} V < 0$ ,  $\Delta_{\text{fus}} H > 0$ ; 故当  $\Delta p > 0$  时,  $\Delta T_{f,2} < 0$ 。所以冰点温度比三相点温度低

$$\Delta T = \Delta T_{f,1} + \Delta T_{f,2}$$



(2) 根据界面现象原理,在一定温度下,微小冰晶的比表面能较普通冰晶的比表面能大,故而导致微小冰晶的饱和蒸气压恒大于普通冰晶的饱和蒸气压,则微小冰晶的熔点恒低于普通冰晶的熔点,当液态水的温度降到普通冰晶的熔点时,对微小冰晶尚未达到其熔点,这就出现了过冷水。

(3) 根据克拉佩龙方程

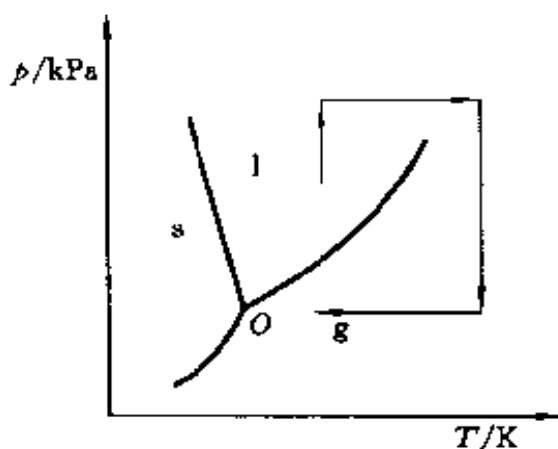
$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{fus}H}{T\Delta_{fus}V}$$

对于水,  $\Delta_{fus}V < 0$ ,  $\Delta_{fus}H > 0$ , 则

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{fus}H}{T\Delta_{fus}V} < 0$$

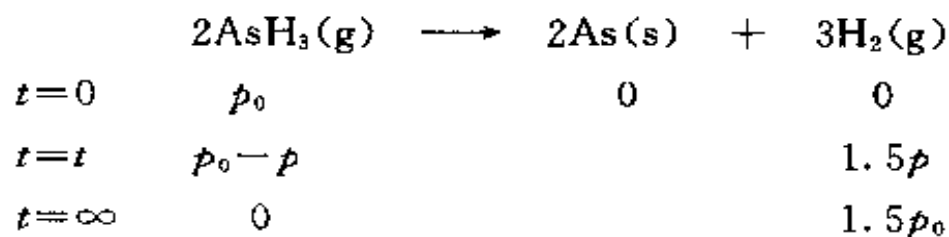
故冰水平衡线斜率为负值。

(4) 采用超临界法就可以不通过蒸发或沸腾,将液体水转换为水蒸气。其路线如附图 8 所示。



附图 8

4. 根据题意有



故无限长时间后

$$p_{\infty} = 1.5p_0 = (1.5 \times 760) \text{ mmHg} = 1140 \text{ mmHg}$$

因是一级反应,故反应的速率方程为

$$r = -\frac{1}{2} \frac{dp(\text{AsH}_3)}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{d(p_0 - p)}{dt} = k_1(p_0 - p)$$

积分上式

$$-\int_0^{p_0-p} \frac{d(p_0 - p)}{p_0 - p} = 2k_1 \int_0^t dt$$

$$\text{得} \quad \ln \frac{p_0}{p_0 - p} = 2k_1 t \quad (1)$$

当反应进行到 3 h 后,有

$$p_0 - p + 1.5p = 874 \text{ mmHg}$$

$$\text{故} \quad p = 228 \text{ mmHg}$$

将  $p$  值代入式①,得

$$\ln \frac{760}{760 - 228} = 2k_1 \times 3$$

$$k_1 = \left( \frac{1}{6} \ln \frac{760}{760 - 228} \right) \text{ h}^{-1} = 0.059 \text{ h}^{-1}$$

$\text{AsH}_3$  分解完一半的时间,即  $t_{1/2}$  为

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{2k_1} = \frac{\ln 2}{2 \times 0.059} \text{ h} = 5.87 \text{ h}$$

5. (1) 题给反应的电子转移数  $z=2$ , 根据能斯特方程得

$$E = E^{\ominus} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Cu}^{2+}} a_{\text{Cu}}}{a_{\text{Zn}^{2+}} a_{\text{Zn}}}$$

设纯固体的活度均为 1, 则

$$E = E^{\ominus} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Zn}^{2+}}}$$

(2) 题给反应的电子转移数  $z=2$ , 根据能斯特方程得

$$E = E^{\ominus} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{HCl}}^2 a_{\text{Ag}}^2}{a_{\text{AgCl}} a_{\text{H}_2}}$$

设纯固体的活度均为 1, 气体为理想气体, 则

$$E = E^{\ominus} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{HCl}}^2}{a_{\text{H}_2}} = E^{\ominus} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{HCl}}^2}{p_{\text{H}_2}/p^{\ominus}}$$

若  $p_{\text{H}_2} = p^{\ominus}$ , 则上式还可化简为

$$E = E^{\ominus} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{HCl}}$$

(3) 题给反应的电子转移数  $z=4$ , 根据能斯特方程得

$$E = E^{\ominus} - \frac{RT}{4F} \ln \frac{a_{\text{H}_2\text{O}}^2}{a_{\text{H}_2}^2 a_{\text{O}_2}}$$

设纯水的活度为 1, 气体均为理想气体, 则

$$\begin{aligned} E &= E^{\ominus} - \frac{RT}{4F} \ln \frac{1}{(p_{\text{H}_2}/p^{\ominus})^2 (p_{\text{O}_2}/p^{\ominus})} \\ &= E^{\ominus} - \frac{RT}{F} \ln \frac{(p^{\ominus})^{3/4}}{p_{\text{H}_2}^{1/2} p_{\text{O}_2}^{1/4}} \end{aligned}$$

若  $p_{\text{H}_2} = p^{\ominus}$ ,  $p_{\text{O}_2} = p^{\ominus}$ , 上式可化简为

$$E = E^{\ominus}$$

6. (1) 根据粉末照相法原理, 有

$$\theta = \left( \frac{L}{2R} \times 57.3 \right) (^{\circ})$$

式中,  $R$  为相机的半径。由题给数据计算出的衍射角  $\theta$ 、 $\sin^2\theta$  列于附表 9。由表中数据可得

$$\begin{aligned} \sin^2\theta_1 : \sin^2\theta_2 : \sin^2\theta_3 : \sin^2\theta_4 : \sin^2\theta_5 : \sin^2\theta_6 : \sin^2\theta_7 : \sin^2\theta_8 \\ = 0.140 : 0.188 : 0.374 : 0.504 : 0.549 : 0.730 \\ : 0.866 : 0.913 \\ = 3 : 4 : 8 : 11 : 12 : 16 : 19 : 20 \end{aligned}$$

由上述比值可知是奇偶混杂消光, 属立方面心。又因为

$$\begin{aligned} \sin^2\theta_1 : \sin^2\theta_2 : \sin^2\theta_3 : \dots \\ = (h_1^2 + k_1^2 + l_1^2) : (h_2^2 + k_2^2 + l_2^2) : (h_3^2 + k_3^2 + l_3^2) : \dots \end{aligned}$$

而晶胞参数为

$$a = \frac{\lambda}{2\sin\theta} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$$

附表 9

$L/\text{mm}$	22.0	25.7	37.7	45.2	47.8	58.7	68.5	72.8
$\theta/(^{\circ})$	22.0	25.7	37.7	45.2	47.8	58.7	68.5	72.8
$\sin^2\theta$	0.140	0.188	0.374	0.504	0.549	0.730	0.866	0.913
$h^2+k^2+l^2$	3	4	8	11	12	16	19	20
$a/\text{pm}$	358	357	358	362	362	362	363	362

故计算出的各 $(h_i^2+k_i^2+l_i^2)$ 和 $a_i$ 也列于附表 9 中,则铜的晶胞参数为

$$\bar{a} = \frac{358 + 357 + 358 + 362 + 362 + 362 + 363 + 362}{8} \text{ pm}$$

$$= 361 \text{ pm}$$

(2) 每个晶胞中所含原子的数目为

$$Z = \frac{\rho V L}{M(\text{Cu})} = \frac{8.92 \times 10^6 \times (361 \times 10^{-12})^3 \times 6.022 \times 10^{23}}{63.54}$$

$$= 3.98 \approx 4$$

7. 原子轨道可表示为

$$p_x = f(r) \cdot x, \quad p_y = f(r) \cdot y, \quad p_z = f(r) \cdot z$$

而 
$$p_r^2 = |f(r)|^2(x^2 + y^2 + z^2) = |f(r)|^2 \cdot r^2$$

与角度无关,故是球形对称的。

