

# 物理化学学习指导

(含结构化学)

(第二版)

范康年 主编

陆 靖	曹 勇	乐英红	
周鸣飞	唐 颐	乔明华	编
刘智攀	沈 伟	蔡文斌	

复旦大学出版社

# 再版序言

20年前,为了配合国内第一本包括物理化学(宏观)和结构化学(微观)内容的新的《物理化学》教材(邓景发,范康年,高等教育出版社,1996年6月)的使用,为了帮助化学及相关专业的学生学好“物理化学”和“结构化学”这两门理论性较强的基础课,我们编写了一本《物理化学学习指导》.这些年来,它配合《物理化学》教材,使读者在理解教材内容基础上,能多练,多用,加深对基本概念、基本原理和基础知识的理解和掌握.由于当时印数不多,曾长期脱销.

随着教学改革的不断深入和物理化学学科的快速发展,3年前我们在教学实践基础上,对于《物理化学》(第一版)的结构和内容作了全面修订,并于2005年复旦百年校庆期间出版了《物理化学》(第二版)(普通高等教育“十五”国家级规划教材,高等教育出版社,2005年6月).新版教材出版后,学生们更需要有相应的教学指导书,复旦大学出版社的同志又多次与我联系,希望能修订或重印本书.由于当时和我一起写书的同事们,除陆靖外,都因年龄等各种原因离开了教学第一线.目前我和陆靖及教学小组的年轻教授们都忙于教学和科研,在这种情况下是重印还是修订,我一直拿不定注意.经商量后,大家还是一致认为,为了便于读者更好地学习新出版的《物理化学》(第二版)教材,我们再忙也应根据新版教材内容修订本书.

本书修订全部按《物理化学》(第二版)的章节、内容和相应习题编写,原书缺少的章节和新教材增加的章节在这次修订时全部予以补上.全书共25章,每章的基本内容还保持了原《物理化学学习指导》(第一版)的风格,分为基本要点、例题精解、习题选解和习题答案四部分.“基本要点”部分是提纲挈领地概括该章的基本概念、基本原理和学习要点,帮助读者回忆学过的内容;“例题精解”是提供《物理化学》(第二版)书外的若干典型例题,进行详细解答,其中有些题目还举一反三进行了分析和综合归纳,特别是有些题目还对在整个演算过程的单位变化进行了标注;“习题选解”是选择《物理化学》(第二版)书中各类习题的 $1/3 \sim 1/2$ 作示范解答,为读者提供解题思路和要领;余下 $1/2 \sim 2/3$ 习题放在第四部分供读者自行练习,同时给出了参考答案,以供练习后检验.全书提供各类题目约1000道.本书可供理科化学各专业学生学习物理化学和结构化学之用,也可供相关教师备课和报考化学类专业研究生的学生备考复习时参考.

参加修订工作的有刘智攀(第1,2章)、陆靖(第3,7,22章)、周鸣飞(第4,5章)、唐颐(第11章)、曹勇(第12~14章)、沈伟(第15,16章)、乔明华(第17,19,20,25章)、乐英红(第21,23章)、蔡文斌(第24章),其余章节的修订及全部的统稿、复核和审定工作由本人完成.复旦大学化学系庄继华为全书绘图.

全书采用以国际单位制(SI)单位为基础的法定计量单位,并在附录中提供了单位换算、常用物理和化学常数,以及群特征标等工具类表格.

由于修订时间仓促,又限于编者水平,书中漏错之处,敬请读者指正.

范康年

2007年12月31日于复旦园

# 第一版前言

物理化学和结构化学是大学化学(包括与化学有关的)专业的重要基础理论课程,它们分别反映了化学学科在宏观和微观方面的规律性.随着近代化学学科的发展,它们之间的相互联系越来越密切.为此,我们根据理科物理化学教材编审组的安排和高等教育出版社所约编写了包括物理化学和结构化学内容的新的《物理化学》教材(高等教育出版社,1993年6月).为了配合此教材的使用,也是为了帮助化学及有关专业的学生学好“物理化学”及“结构化学”这两门理论性较强的基础课,我们编写了这本学习指导书.

物理化学和结构化学是两门理论性较强的基础课,要学好它们,多练、多用是关键.练就是多做习题,通过演算习题可以加深对基本概念、基本原理和基础知识的理解和掌握.此外,用就是把基本理论应用于解决日常生活、生产实践或科学研究中的问题(本书包括了许多这方面的习题),这样就能提高分析问题和解决问题的能力.

本书包含了综合性大学化学专业中物理化学和结构化学基础课的全部内容,包括热力学第一定律和热化学、热力学第二定律、溶液、化学平衡、相平衡、界面现象和胶体分散体系、量子力学基础、原子结构和原子光谱、共价键理论和双原子分子结构、分子对称性和群论初步、多原子分子结构、晶体结构、微观结构测定方法的原理及应用、统计热力学基础、宏观反应动力学、基元反应的速率理论、光化学、电化学等共18章(《物理化学》一书中第十七章分子反应动力学及表面化学由于习题较少,故本书未安排).每章分基本要点、例题精解、习题选解和习题答案四部分.基本要点是提纲挈领地概括了该章的基本概念、基本原理和学习要点,帮助读者总结学过的内容;例题精解是提供一些《物理化学》一书以外的若干典型例题,并进行详细解答、分析和综合归纳;习题选解是选择《物理化学》一书中的约1/3习题作示范解答,为读者提供解题思路和帮助读者掌握解题要领;另外2/3习题提供读者自行练习,我们在第四部分中除了给出题目外,同时提供参考答案,以便读者练习后检验.全书共提供各类题目约900道.本书可供化学(包括有关的)专业学生学习物理化学和结构化学之用,也可供有关教师备课、报考化学类专业研究生者备考复习时参考.

全书采用以国际单位制(SI)单位为基础的法定计量单位,并有附录提供单位换算、常用物理和化学常数等工具性表格.

本书由范康年、邓景发主编.第一、四、五章胡建华编写;第二、十四、十六、十八章李宏珉编写;第三、六章范嘉范编写;第七、八、九、十、十一章陆靖编写;第十二、十三章严曼明编写;第十五、十九章秦金妹编写.范嘉范、陆靖和李宏珉还协助主编分别负责化学热力学(第一至六章),结构化学(第七至十三章)和动力学及电化学(第十四至十九章)三部分的校核工作,最后全书由范康年、邓景发统稿复核.

限于编者水平、书中缺点和错误之处恐难避免,祈盼读者指正.

范康年、邓景发

1994.3

# 目 录

<b>第一章 量子力学基础</b> .....	<b>1</b>
一、基本要点 .....	1
二、例题精解 .....	2
三、习题选解 .....	9
四、习题答案 .....	12
<b>第二章 原子结构和原子光谱</b> .....	<b>17</b>
一、基本要点 .....	17
二、例题精解 .....	18
三、习题选解 .....	26
四、习题答案 .....	34
<b>第三章 共价键理论和双原子分子结构</b> .....	<b>39</b>
一、基本要点 .....	39
二、例题精解 .....	40
三、习题选解 .....	44
四、习题答案 .....	47
<b>第四章 分子对称性和点群</b> .....	<b>51</b>
一、基本要点 .....	51
二、例题精解 .....	52
三、习题选解 .....	60
四、习题答案 .....	66
<b>第五章 多原子分子结构</b> .....	<b>70</b>
一、基本要点 .....	70
二、例题精解 .....	71
三、习题选解 .....	77
四、习题答案 .....	85
<b>第六章 分子间相互作用</b> .....	<b>90</b>
一、基本要点 .....	90
二、例题精解 .....	92
三、习题选解 .....	93
四、习题答案 .....	94
<b>第七章 固态</b> .....	<b>96</b>
一、基本要点 .....	96
二、例题精解 .....	97
三、习题选解 .....	101
四、习题答案 .....	109
<b>第八章 微观结构测定的基本原理(1)</b> ——分子光谱.....	<b>114</b>
一、基本要点 .....	114
二、例题精解 .....	114
三、习题选解 .....	117
四、习题答案 .....	129
<b>第九章 微观结构测定的基本原理(2)</b> ——核磁共振及其他 .....	<b>133</b>
一、基本要点 .....	133
二、例题精解 .....	133
三、习题选解 .....	135
四、习题答案 .....	143
<b>第十章 统计热力学基础</b> .....	<b>147</b>
一、基本要点 .....	147
二、例题精解 .....	149
三、习题选解 .....	152
四、习题答案 .....	160
<b>第十一章 热力学第一定律和热化学</b> .....	<b>163</b>
一、基本要点 .....	163
二、例题精解 .....	165
三、习题选解 .....	171
四、习题答案 .....	191
<b>第十二章 热力学第二定律和热力学第三定律</b> .....	<b>195</b>
一、基本要点 .....	195
二、例题精解 .....	196
三、习题选解 .....	206
四、习题答案 .....	215
<b>第十三章 溶液体系热力学</b> .....	<b>222</b>
一、基本要点 .....	222
二、例题精解 .....	223



三、习题选解 .....	226	一、基本要点 .....	339
四、习题答案 .....	241	二、例题精解 .....	340
<b>第十四章 化学平衡体系热力学</b>	<b>246</b>	三、习题选解 .....	344
一、基本要点 .....	246	四、习题答案 .....	354
二、例题精解 .....	247	<b>第二十一章 基元反应的速率理论</b>	<b>357</b>
三、习题选解 .....	253	一、基本要点 .....	357
四、习题答案 .....	267	二、例题精解 .....	358
<b>第十五章 相平衡体系热力学</b> .....	<b>273</b>	三、习题选解 .....	360
一、基本要点 .....	273	四、习题答案 .....	367
二、例题精解 .....	273	<b>第二十二章 分子反应动力学</b> .....	<b>370</b>
三、习题选解 .....	276	一、基本要点 .....	370
四、习题答案 .....	285	二、例题精解 .....	370
<b>第十六章 界面现象和胶体分散体系</b>	<b>290</b>	三、习题选解 .....	371
一、基本要点 .....	290	四、习题答案 .....	373
二、例题精解 .....	290	<b>第二十三章 电解质溶液</b> .....	<b>374</b>
三、习题选解 .....	296	一、基本要点 .....	374
四、习题答案 .....	300	二、例题精解 .....	374
<b>第十七章 气体的吸附和表面化学</b>	<b>303</b>	三、习题选解 .....	375
一、基本要点 .....	303	四、习题答案 .....	378
二、例题精解 .....	304	<b>第二十四章 电化学热力学</b> .....	<b>381</b>
三、习题选解 .....	306	一、基本要点 .....	381
四、习题答案 .....	308	二、例题精解 .....	382
<b>第十八章 传递过程和非平衡态热力学</b> .....	<b>310</b>	三、习题选解 .....	386
一、基本要点 .....	310	四、习题答案 .....	399
二、例题精解 .....	312	<b>第二十五章 电化学动力学及其应用</b>	<b>404</b>
三、习题选解 .....	313	一、基本要点 .....	404
四、习题答案 .....	314	二、例题精解 .....	405
<b>第十九章 化学动力学基本规律</b>	<b>316</b>	三、习题选解 .....	407
一、基本要点 .....	316	四、习题答案 .....	410
二、例题精解 .....	318	<b>附 录</b> .....	<b>415</b>
三、习题选解 .....	321	I. 国际单位制(SI) .....	415
四、习题答案 .....	333	II. 一些物理和化学的基本常数 .....	416
<b>第二十章 各种反应体系的动力学</b>	<b>339</b>	III. 常用的换算因数 .....	417
		IV. 化学上重要点群的特征标表 .....	418

# 第一章 量子力学基础

## 一、基本要点

从黑体辐射、光电效应和氢原子光谱等实验中,人们开始认识到在微观世界中,量子化现象的普遍存在.德布罗意(De Broglie)提出的物质波概念及其被电子衍射等实验的证实,表明了一切微观客体本身都具有粒子和波的双重性质.表示微观客体波性的波长 $\lambda$ 和表示粒性的动量 $mv$ 通过普朗克(Planck)常数 $h$ 而定量地联系在一起,这就是德布罗意关系式 $\lambda = h/mv$ .波粒二象性的存在,使得微观粒子的运动没有确定的轨迹,因而任何一个微观粒子,不能同时具有确定的坐标和动量.海森堡(Heisenberg)不确定关系指明了动量和坐标(或能量和时间)的不确定程度之间的依赖关系: $\Delta p \cdot \Delta q \geq h$ (或 $\Delta E \cdot \Delta t \geq h$ ).

微观体系的运动状态可以用一个含时间 $t$ 和粒子坐标 $q$ 的波函数 $\Psi(t, q)$ 来描写.波函数的绝对值平方 $|\Psi|^2$ (物质波的强度)正比于粒子在空间出现的概率密度,于是微观体系的粒性和波性同时由波函数 $\Psi(t, q)$ 表示了出来.波函数 $\Psi(t, q)$ 必须具有连续、单值和有限的性质,并且满足态叠加原理.在经过归一化以后,波函数对于涉及粒子坐标的整个空间的积分等于1,即

$$\int |\Psi|^2 d\tau = 1$$

若 $|\Psi|^2$ 与时间无关,则称 $\Psi$ 所描述的体系状态为定态.当体系处于定态时,可以用不含时间的定态波函数 $\psi(q)$ 来描述. $\psi(q)$ 与含时间的定态波函数 $\Psi(t, q)$ 的关系是 $\Psi(t, q) = \psi(q) \cdot \exp[-i(E/\hbar)t]$ .定态体系中,粒子在空间的概率密度分布和能量不随时间而改变.对一个无相互作用的定态粒子体系,其体系总能量是各个粒子的能量之和,体系波函数是各个粒子波函数的乘积.

微观体系的每一个可测力学量 $F$ 都与一个线性厄米算符 $\hat{F}$ 相对应.先将可测力学量 $F$ 写成坐标 $q$ 和动量 $p$ 的函数 $F(p, q)$ ,然后按照 $\hat{q} \equiv q, \hat{p} \equiv -i\hbar\left(\frac{\partial}{\partial q}\right)$ 的关系就可以将力学量 $F(p, q)$ 转换成它的算符形式 $\hat{F}(\hat{p}, \hat{q})$ .

微观体系力学量 $F$ 在 $\Psi$ 状态下的平均测量值 $\langle F \rangle$ 可以用关系式 $\langle F \rangle = \int \Psi^* \hat{F} \Psi d\tau / \int \Psi^* \Psi d\tau$ 来求得.当体系处于定态时,可用 $\psi(q)$ 取代 $\Psi(t, q)$ .若 $\hat{F}\psi = \lambda\psi$ ,称体系处于力学量 $F$ 的本征态, $\psi$ 是本征函数, $\lambda$ 是算符 $\hat{F}$ 作用于波函数 $\psi$ 所得的本征值.代入 $\langle F \rangle$ 表达式,得到 $\langle F \rangle = \lambda$ ,所以当体系处于力学量 $F$ 的本征态时,其平均测量值 $\langle F \rangle$ 就是本征值 $\lambda$ .若对应于同一能量本征值 $E$ ,有多于一个的状态函数,称该能态是简并的;否则,就是非简并的.

薛定谔(Schrödinger)方程在量子力学中的地位类似于经典力学的牛顿(Newton)第二定律.它决定了微观体系的运动规律,它的解就是该运动规律下的体系状态波函数.根据微观体系处在定态或者非定态的不同情况,可分别求解定态薛定谔方程 $\hat{H}\psi = E\psi$ 或者含时间的薛定谔方程 $\hat{H}\Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}$ .

对一维势箱中的粒子、简谐振子、刚性转子等简单体系应用薛定谔方程求解,得到如下主要结果:(1)微观体系的量子化现象是可以由求解薛定谔方程直接得到的,这一结果不是像旧量子论那样以人为的假设而引入;(2)微观粒子在空间的概率分布以及分布上的节点现象是物质波性的具体表现;(3)零点能的出现是海森堡测不准关系的必然结果,体现了物质运动的永恒性。

## 二、例题精解

**例 1** 太阳光谱中有一叫弗朗霍费(Fraunhofer)B 的谱线,其波长为  $6\,867\text{ Å}$ . 试求该谱线的频率、波数及其光子的能量和动量。

**解** 结构化学计算中,往往会涉及多种能量单位,如 J(焦)、kcal(千卡)、eV(电子伏)、波数等,正确理解每一种单位的物理含义,以及各种能量单位之间的换算关系,是准确进行结构化学计算的前提。

在能量单位换算时,常要用到以下物理常数:

$$\text{光速 } c = 2.997\,9 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\text{普朗克常数 } h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$$

$$\text{电子电量 } e = 1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$$

$$\text{谱线频率 } \nu = c/\lambda = (2.997\,9 \times 10^8)/(6\,867 \times 10^{-10}) = 4.365\,6 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$$

$$\text{谱线波数 } \tilde{\nu} = 1/\lambda = 1/(6\,867 \times 10^{-8}) = 14\,562.4 \text{ cm}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \text{光子能量 } E &= h\nu = 6.626 \times 10^{-34} \times 4.365\,6 \times 10^{14} = 2.893 \times 10^{-19} \text{ J} \\ &= 2.893 \times 10^{-19} / (1.602 \times 10^{-19}) = 1.806 \text{ eV} \end{aligned}$$

$$\text{光子动量 } P = h/\lambda = 6.626 \times 10^{-34} / (6\,867 \times 10^{-10}) = 9.649 \times 10^{-28} \text{ J} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-1}$$

**例 2** 若用波长为  $2\,000\text{ Å}$  的光照在金属银上,使之产生光电效应,测得银放出的光电子动能为  $2.29 \times 10^{-19} \text{ J}$ . 求银的临阈频率是多少? 若改用  $1\,500\text{ Å}$  的光照射,则放出的光电子的动能又是多少?

**解** 根据爱因斯坦(Einstein)对光电效应的解释,电子从辐射中吸收了能量以后,将一部分能量用于克服金属银表面对电子的吸引(即逸出功),另一部分能量则转化为光电子的动能. 能够使金属银产生光电子所需的最小辐射频率称为金属银的临阈频率  $\nu_0$ . 根据能量守恒定律:

$$h\nu = E_k + W_0$$

式中,  $\nu$  是辐射频率;  $E_k$  是光电子动能;  $W_0$  是金属的逸出功.

$$\begin{aligned} W_0 &= h\nu - E_k = hc/\lambda - E_k \\ &= 6.63 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8 / (2\,000 \times 10^{-10}) - 2.29 \times 10^{-19} \\ &= 9.95 \times 10^{-19} - 2.29 \times 10^{-19} = 7.66 \times 10^{-19} \text{ J} \\ \nu_0 &= 7.66 \times 10^{-19} / (6.63 \times 10^{-34}) = 1.15 \times 10^{15} \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

若改用  $1\,500\text{ Å}$  光照射,则

$$\begin{aligned} E_k &= h\nu - W_0 = hc/\lambda - W_0 \\ &= 6.63 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8 / (1\,500 \times 10^{-10}) - 7.66 \times 10^{-19} \\ &= 5.60 \times 10^{-19} \text{ J} \end{aligned}$$

**例 3** 证明类氢原子中玻尔(Bohr)轨道的周长等于在该轨道中运动的电子的德布罗意波波长的整数倍. 若氦原子的玻尔轨道周长等于 3 倍该轨道中电子的德布罗意波波长, 求该电子的能量.

**解** 玻尔原子轨道理论的基本要点如下.

(1) 定态假设: 在原子中存在着某些分立的轨道, 在这些轨道中运动的电子, 其能量状态是稳定的, 称为定态.

(2) 量子化规则: 定态的条件是, 电子轨道运动的角动量  $M$  必须是  $h/2\pi$  的整数倍, 即

$$M = n \frac{h}{2\pi} \quad (n \text{ 是整数})$$

(3) 频率规则: 当电子从一个定态过渡到另一个定态时, 会吸收或发射辐射, 其频率  $\nu$  将取决于两个定态的能量差, 即  $\nu = (E_2 - E_1)/h$ .

设半径为  $r$  的玻尔轨道中有一个电子, 其角动量为  $M = mvr$ ,

按照玻尔量子化规则  $M = n \frac{h}{2\pi}$ , 又根据德布罗意关系式  $\lambda = h/mv$ , 即  $mv = h/\lambda$ ,

有  $\frac{h}{\lambda} r = n \frac{h}{2\pi}$ , 即  $2\pi r = n\lambda$

故电子所在玻尔轨道的周长等于其德布罗意波波长的整数倍.

根据玻尔理论, 电子在定态轨道中运动时, 离心力和静电力达到平衡:

$$\frac{mv^2}{r} = Z \frac{e^2}{r^2}$$

再根据量子化规则  $mvr = n \frac{h}{2\pi}$ , 消去  $v$ , 得

$$r = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m Z e^2} \quad (r \text{ 是定态轨道的半径})$$

$$\text{总能量} \quad E = \frac{1}{2} mv^2 - \frac{Ze^2}{r} = \frac{Ze^2}{2r} - \frac{Ze^2}{r} = -\frac{Ze^2}{2r} = -\frac{2\pi^2 me^4}{h^2} \frac{Z^2}{n^2}$$

式中,  $-2\pi^2 me^4/h^2$  是常数, 它表示氢原子基态的能量. 现对氦原子  $Z=2$ , 又根据题意知  $2\pi r = 3\lambda$ , 所以,  $n=3$ , 则体系能量为

$$E = \frac{4}{9} \left( -\frac{2\pi^2 me^4}{h^2} \right)$$

即氦原子指定轨道中运动的电子的能量是氢原子基态能量的  $4/9$ .

**例 4** 试用不确定关系计算汽车(质量  $1\,000\text{ kg}$ , 速度  $60\text{ km} \cdot \text{h}^{-1}$ )、子弹(质量  $10\text{ g}$ , 速度  $2\,000\text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ )和氢原子(速度  $2\,000\text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ )的  $\Delta x$  值, 并回答这些客体是否具有经典意义上的轨迹? 假设这些客体速度的测量误差均为其速度值的  $10\%$ .

**解** 不确定关系:

$$\Delta p \cdot \Delta x \geq h, \text{ 即 } m\Delta v \cdot \Delta x \geq h$$

不确定关系的重要用途之一就是用于判断一个客体是应该按经典力学处理还是按照量子力学处理, 判断的标准是比较该物体的线度与其线度误差的相对比例. 若线度误差与线度在同一数量级, 或大于线度, 体系必须用量子力学处理, 否则可用经典力学处理.



$$\text{汽车: } \Delta x = \frac{h}{m\Delta v} = \frac{6.63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \times (\text{kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2}/\text{J})}{1000 \text{ kg} \times (60 \times 10^3 \text{ m}/3600 \text{ s}) \times 0.1} \approx 3 \times 10^{-37} \text{ m}$$

$$\text{子弹: } \Delta x = \frac{h}{m\Delta v} = \frac{6.63 \times 10^{-34}}{10 \times 10^{-3} \times 2000 \times 0.1} \approx 3 \times 10^{-34} \text{ m}$$

$$\text{氢原子: } \Delta x = \frac{h}{m\Delta v} = \frac{6.63 \times 10^{-34}}{2 \times 10^{-3} \times 2000 \times 0.1/(6.02 \times 10^{23})} = 1 \times 10^{-9} \text{ m}$$

所以,汽车和子弹的运动有确定的轨迹.而氢原子的位置误差和它的线度相当,因此,它没有经典意义上的轨迹.

**例5** 定义算符  $\hat{T}_n f(x) = f(x+n)$ , 分别计算: (1)  $(\hat{T}_1^2 - 3\hat{T}_2 + 2)x$ ; (2)  $(\hat{T}_1^2 - 3\hat{T}_1 + 2)x^2$ .

**解** 算符是将一种函数演变为另外一种函数的运算符号.

已知  $\hat{T}_n f(x) = f(x+n)$ , 则

$$(1) \quad \hat{T}_1 x = x+1, \hat{T}_1^2 x = \hat{T}_1(x+1) = x+2, \hat{T}_2 x = x+2$$

$$\text{所以} \quad (\hat{T}_1^2 - 3\hat{T}_2 + 2)x = \hat{T}_1^2 x - 3\hat{T}_2 x + 2x = x+2 - 3(x+2) + 2x = -4$$

$$(2) \quad \hat{T}_1 x^2 = (x+1)^2, \hat{T}_1^2 x^2 = \hat{T}_1(x+1)^2 = (x+2)^2$$

$$\text{所以} \quad (\hat{T}_1^2 - 3\hat{T}_1 + 2)x^2 = \hat{T}_1^2 x^2 - 3\hat{T}_1 x^2 + 2x^2 = (x+2)^2 - 3(x+1)^2 + 2x^2 = 1 - 2x$$

**例6**  $\psi = xe^{-ax^2}$  是否为算符  $\left[\frac{d^2}{dx^2} - 4a^2 x^2\right]$  的本征函数? 若是, 本征值是多少?

**解** 若算符  $\hat{F}$  作用于函数  $\psi$ , 所得结果为

$$\hat{F}\psi = \lambda\psi$$

$\lambda$  是一常数, 称  $\psi$  是算符  $\hat{F}$  的本征函数,  $\lambda$  是算符  $\hat{F}$  作用于  $\psi$  所得的本征值. 现在  $\hat{F} = \left[\frac{d^2}{dx^2} - 4a^2 x^2\right]$ , 按照本征函数定义

$$\hat{F}\psi = \left[\frac{d^2}{dx^2} - 4a^2 x^2\right]\psi = \lambda\psi$$

$$\begin{aligned} \hat{F}\psi &= \left[\frac{d^2}{dx^2} - 4a^2 x^2\right]xe^{-ax^2} = \frac{d}{dx}[-2ax^2e^{-ax^2} + e^{-ax^2}] - 4a^2 x^3 e^{-ax^2} \\ &= -6axe^{-ax^2} = -6a\psi = \lambda\psi \end{aligned}$$

所以,  $\psi = xe^{-ax^2}$  是算符  $\left[\frac{d^2}{dx^2} - 4a^2 x^2\right]$  的本征函数, 本征值为  $-6a$ .

**例7** 试证明: 若  $\hat{A}$ ,  $\hat{B}$  都是厄米(Hermite)算符, 且  $c$  是一实常数, 则  $c\hat{A}$  和  $(\hat{A} + \hat{B})$  都是厄米算符.

**解** 厄米算符的定义是: 对任意两个函数  $u$ ,  $v$  成立

$$\int u^* \hat{F}v d\tau = \int (\hat{F}u)^* v d\tau$$

由题意知,  $\hat{A}$ ,  $\hat{B}$  都是厄米算符, 故对任意两个函数  $u$ ,  $v$ , 成立

$$\int u^* \hat{A} v d\tau = \int (\hat{A} u)^* v d\tau; \int u^* \hat{B} v d\tau = \int (\hat{B} u)^* v d\tau$$

所以 
$$\int u^* (c \hat{A}) v d\tau = c \int u^* \hat{A} v d\tau = c \int (\hat{A} u)^* v d\tau$$

因  $c$  是实常数,  $c = c^*$ , 则 
$$c \int (\hat{A} u)^* v d\tau = \int (c \hat{A} u)^* v d\tau$$

所以  $c \hat{A}$  是厄米算符.

$$\begin{aligned} \int u^* (\hat{A} + \hat{B}) v d\tau &= \int u^* \hat{A} v d\tau + \int u^* \hat{B} v d\tau = \int (\hat{A} u)^* v d\tau + \int (\hat{B} u)^* v d\tau \\ &= \int [(\hat{A} + \hat{B}) u]^* v d\tau \end{aligned}$$

所以  $(\hat{A} + \hat{B})$  也是厄米算符.

**例 8** 试证明:两个线性算符的乘积,仍是线性算符.

**解** 线性算符的定义是,对任意两个函数  $u, v$ , 成立

$$\hat{F}(c_1 u + c_2 v) = c_1 \hat{F}u + c_2 \hat{F}v$$

式中  $c_1, c_2$  是常数,称  $\hat{F}$  是线性算符.

若  $\hat{F}, \hat{G}$  都是线性算符,则对任意两个函数  $u, v$ , 成立

$$\hat{F}(c_1 u + c_2 v) = c_1 \hat{F}u + c_2 \hat{F}v$$

$$\hat{G}(c_1 u + c_2 v) = c_1 \hat{G}u + c_2 \hat{G}v$$

于是 
$$\hat{F}\hat{G}(c_1 u + c_2 v) = \hat{F}(c_1 \hat{G}u + c_2 \hat{G}v) = c_1 \hat{F}\hat{G}u + c_2 \hat{F}\hat{G}v$$

所以,  $\hat{F}\hat{G}$  也是线性算符.

**例 9** 设算符  $\hat{A}$  和  $\hat{B}$  定义为  $\hat{A} \equiv x^2, \hat{B} \equiv \frac{d}{dx}$ , 问算符  $\hat{A}\hat{B}$  和算符  $\hat{B}\hat{A}$  相等吗?

**解** 设  $f(x)$  是一任意函数, 则

$$\hat{A}\hat{B}f(x) = x^2 \frac{d}{dx}f(x)$$

而 
$$\hat{B}\hat{A}f(x) = \frac{d}{dx}[x^2 f(x)] = 2xf(x) + x^2 \frac{d}{dx}f(x)$$

所以 
$$\hat{A}\hat{B} \neq \hat{B}\hat{A}$$

由此题中,我们可以看到算符的一条重要性质,即在一般情况下,两个算符是不能任意交换运算次序的,如本题中  $\hat{A}\hat{B} \neq \hat{B}\hat{A}$  的一样,称算符  $\hat{A}$  和  $\hat{B}$  不能对易. 若对任意函数  $u$ , 都成立  $\hat{A}\hat{B}u = \hat{B}\hat{A}u$ , 称算符  $\hat{A}$  和  $\hat{B}$  可对易.

**例 10** 求证:若算符  $\hat{F}, \hat{G}$  有共同的本征函数系,则  $\hat{F}$  和  $\hat{G}$  可以对易,反之,若  $\hat{F}, \hat{G}$  可以对易,在非简并的情况下,它们有共同的本征函数系.

**解** 两个算符  $\hat{F}$  和  $\hat{G}$  的乘积一般不满足交换律,  $\hat{F}$  和  $\hat{G}$  的运算结果和它们的运算次序有关. 若

$\hat{F}$ 和 $\hat{G}$ 的乘积满足交换律,称它们可以对易.本题就是关于两个算符对易的一条定理.

若 $\hat{F}$ 和 $\hat{G}$ 有共同的本征函数系  $u = \{u_1, u_2, u_3, \dots\}$ , 则其中任意一个  $u_i$  必定既是 $\hat{F}$ 的本征函数,同时又是 $\hat{G}$ 的本征函数. 于是

$$\begin{aligned}\hat{F}\hat{G}u_i &= \hat{F}g_i u_i = g_i \hat{F}u_i = g_i f_i u_i \\ \hat{G}\hat{F}u_i &= \hat{G}f_i u_i = f_i \hat{G}u_i = f_i g_i u_i = \hat{F}\hat{G}u_i\end{aligned}$$

这里  $g_i, f_i$  分别是 $\hat{G}$ 和 $\hat{F}$ 作用于 $u_i$ 所得的本征值. 所以, $\hat{F}$ 和 $\hat{G}$ 拥有共同的本征函数系,则 $\hat{F}$ 和 $\hat{G}$ 一定是可对易的.

反之,当 $\hat{F}$ 和 $\hat{G}$ 可对易时,有

$$\hat{F}\hat{G} = \hat{G}\hat{F}$$

设  $u_i$  是 $\hat{F}$ 的本征函数,并且是非简并的,即  $\hat{F}u_i = f_i u_i$ , 则

$$\hat{F}\hat{G}u_i = \hat{G}\hat{F}u_i = \hat{G}f_i u_i = f_i (\hat{G}u_i)$$

式中, $f_i$ 是 $\hat{F}$ 作用于 $u_i$ 的本征值. 从上式可见, $\hat{G}u_i$ 也是 $\hat{F}$ 的本征函数,并且也具有本征值 $f_i$ . 由于 $u_i$ 是非简并的,即对应于同一个 $f_i$ ,只有一个本征状态,所以 $u_i$ 和 $\hat{G}u_i$ 是对应于同一状态的波函数, $\hat{G}u_i$ 和 $u_i$ 之间允许相差一个常数 $g_i$ ,即

$$\hat{G}u_i = g_i u_i$$

所以 $u_i$ 也是 $\hat{G}$ 的本征函数,换句话说, $\hat{F}$ 和 $\hat{G}$ 有共同的本征函数系. 本题的结果同样适用于 $u_i$ 是简并的情况.

**例 11** 若体系的状态波函数为

$$\Psi(x, t) = \psi(x) \left[ \exp\left(-\frac{i}{\hbar}Et\right) + \exp\left(\frac{i}{\hbar}Et\right) \right]$$

求体系的概率密度 $\rho$ ,并问该体系是否处于定态.

**解** 根据波恩(Born)的统计解释,空间某一点实物波的强度(波振幅的绝对值平方)和粒子在该点处出现的概率密度成正比,所以

$$\begin{aligned}\rho &= \Psi^*(x, t) \cdot \Psi(x, t) \\ &= \psi^2(x) \left[ \exp\left(-\frac{i}{\hbar}Et\right) + \exp\left(\frac{i}{\hbar}Et\right) \right] \times \left[ \exp\left(\frac{i}{\hbar}Et\right) + \exp\left(-\frac{i}{\hbar}Et\right) \right] \\ &= \psi^2(x) \left[ 2 + 2\cos\left(\frac{2}{\hbar}Et\right) \right]\end{aligned}$$

若一个体系的波函数满足

$$|\Psi(x, t)|^2 = |\psi(x)|^2$$

说明体系的几率密度与时间无关,称这种波函数所描写的状态叫定态(定态时,体系的能量也与时间无关). 本题中概率密度与时间变化有关,所以该体系没有处在定态.

**例 12** 设波函数

$$\psi_1(x) = N_1(a^2 - x^2) \quad \text{与} \quad \psi_2(x) = N_2(a^2 - x^2)$$

在区间  $x = a$  和  $x = -a$  之间有定义,而在  $x < -a$  和  $x > +a$  处为零,计算其归一化常数  $N_1, N_2$ ,

并证明  $\psi_1(x)$  和  $\psi_2(x)$  相互正交.

**解** 由于波函数的绝对值平方正比于粒子在空间的概率密度, 所以  $\psi$  和  $c\psi$  表示的是同一状态. 故对同一状态可以找到无穷多个波函数. 为了方便起见, 我们一般采用归一化的波函数, 这样, 一个状态只有一个归一化波函数. 波函数的归一化条件是  $\int \psi^* \psi d\tau = 1$ , 对  $\psi_1(x)$ , 有

$$\begin{aligned}\int_{-a}^a \psi_1^2(x) dx &= \int_{-a}^a N_1^2 (a^4 + x^4 - 2a^2 x^2) dx \\ &= N_1^2 \left[ a^4 x - \frac{2}{3} a^2 x^3 + \frac{1}{5} x^5 \right]_{-a}^a = \frac{16}{15} a^5 N_1^2 = 1\end{aligned}$$

得 
$$N_1 = \pm \sqrt{\frac{15}{16a^5}}$$

对于  $\psi_2(x)$ , 有 
$$\begin{aligned}\int_{-a}^a \psi_2^2(x) dx &= \int_{-a}^a N_2^2 x^2 (a^2 - x^2)^2 dx \\ &= N_2^2 \left[ \frac{1}{3} a^4 x^3 + \frac{1}{7} x^7 - \frac{2}{5} a^2 x^5 \right]_{-a}^a = \frac{16a^7}{105} N_2^2 = 1\end{aligned}$$

得 
$$N_2 = \pm \sqrt{\frac{105}{16a^7}}$$

波函数的正交是指  $\psi_1, \psi_2$  满足  $\int \psi_1 \psi_2 d\tau = 0$ , 即

$$\begin{aligned}\int_{-a}^a \psi_1(x) \psi_2(x) dx &= \int_{-a}^a N_1 N_2 x (a^2 - x^2)^2 dx \\ &= \int_{-a}^a N_1 N_2 x (a^4 + x^4 - 2a^2 x^2) dx = N_1 N_2 \left[ \frac{1}{2} a^4 x^2 + \frac{1}{6} x^6 - \frac{2}{2} a^2 x^4 \right]_{-a}^a \\ &= 0\end{aligned}$$

所以  $\psi_1(x)$  和  $\psi_2(x)$  相互正交.

**例 13** 一个直链共轭二烯烃的电子能级可以按照一维势箱内电子的波动力学图像来处理. 按这种方法, 问当丁二烯双聚合成辛四烯时, 激发到第一激发态的光波波长将增加多少倍?

**解** 一维势箱中粒子的能量是

$$E = \frac{n^2 h^2}{8ml^2} \quad (n = 1, 2, 3, \dots)$$

式中,  $l$  是势箱长度. 电子从基态跃迁到第一激发态所需的能量为最高占有能级和最低空能级的能量差. 若电子的最高占有能级为  $n$ , 最低空能级为  $n+1$ , 则

$$\Delta E = \frac{(n+1)^2 h^2}{8ml^2} - \frac{n^2 h^2}{8ml^2} = \frac{(2n+1)h^2}{8ml^2} = h\nu = h \frac{c}{\lambda}$$

所以 
$$\lambda = \frac{8ml^2 c}{(2n+1)h}$$

丁二烯共有 4 个  $\pi$  电子, 按照泡利原理, 每个能级可以容纳 2 个电子, 所以丁二烯中 4 个  $\pi$  电子占据了  $n=1$  和  $n=2$  的 2 个能级, 跃迁发生在  $n=2$  到  $n=3$  能级之间, 故

$$\lambda_1 = \frac{8ml^2 c}{(2 \times 2 + 1)h}$$



当 2 个丁二烯聚合成辛四烯以后,分子的长度增加了 1 倍, $\pi$  电子数增加到了 8 个,跃迁发生在  $n = 4$  到  $n = 5$  能级之间,故

$$\lambda_2 = \frac{8m(2l)^2c}{(2 \times 4 + 1)h}$$

所以 
$$\frac{\lambda_2}{\lambda_1} = \frac{(2 \times 2 + 1) \times 2^2}{(2 \times 4 + 1) \times 1^2} = \frac{5 \times 4}{9 \times 1} = \frac{20}{9}, \text{即 } \lambda_2 = \frac{20}{9}\lambda_1$$

故当丁二烯双聚合成辛四烯时,波长为原来的  $20/9$ 。

**例 14** 若  $\hat{F}$  是力学量算符,证明其力学量期望值  $\langle \hat{F}^2 \rangle \geq 0$ 。

**解** 量子力学的基本假设之一是,每一可测力学量总与一个线性厄米算符相对应,所以  $\hat{F}$  一定是个厄米算符,它满足

$$\int \psi^* \hat{F} \psi d\tau = \int (\hat{F} \psi)^* \psi d\tau$$

又从量子力学另一个基本假定知,力学量  $\hat{F}$  的期望值为

$$\langle \hat{F} \rangle = \frac{\int \psi^* \hat{F} \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau}$$

所以 
$$\langle \hat{F}^2 \rangle = \frac{\int \psi^* \hat{F}^2 \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau} = \frac{\int (\hat{F} \psi)^* \hat{F} \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau} = \frac{\int |\hat{F} \psi|^2 d\tau}{\int \psi^2 d\tau}$$

又因为  $|\hat{F} \psi|^2 \geq 0, \psi^2 > 0$ ,

故 
$$\langle \hat{F}^2 \rangle \geq 0$$

**例 15** 一维势箱中 3 个电子按照泡利(Pauli)原理占据了能量最低的两个轨道,  $n = 1$  轨道中有两个,  $n = 2$  轨道中有一个,问一维势箱中何处电子密度最大? 其值是多少?

**解** 一维势箱中每个电子在其中的密度分布用该电子在势箱中运动的波函数平方来描写

$$\rho = \psi^2 = \frac{2}{l} \sin^2 \frac{n\pi x}{l}$$

一维势箱中整体电子密度是 3 个电子密度的叠加

$$\rho = \rho_1 + \rho_2 + \rho_3$$

3 个电子分占  $n = 1$  和  $n = 2$  轨道,单电子波函数分别是

$$\psi_1 = \psi_2 = \sqrt{\frac{2}{l}} \sin \frac{\pi x}{l}; \quad \psi_3 = \sqrt{\frac{2}{l}} \sin \frac{2\pi x}{l}$$

总电子密度为

$$\begin{aligned} \rho &= \rho_1 + \rho_2 + \rho_3 = \psi_1^2 + \psi_2^2 + \psi_3^2 \\ &= \frac{2}{l} \sin^2 \frac{\pi x}{l} + \frac{2}{l} \sin^2 \frac{\pi x}{l} + \frac{2}{l} \sin^2 \frac{2\pi x}{l} \\ &= \frac{4}{l} \sin^2 \frac{\pi x}{l} + \frac{2}{l} \sin^2 \frac{2\pi x}{l} \end{aligned}$$

总电子密度最大处,  $\frac{\partial \rho}{\partial x} = 0$ , 即

$$\frac{4}{l} \left( 2 \sin \frac{\pi x}{l} \cdot \cos \frac{\pi x}{l} \right) \cdot \frac{\pi}{l} + \frac{2}{l} \left( 2 \sin \frac{2\pi x}{l} \cdot \cos \frac{2\pi x}{l} \right) \cdot \frac{2\pi}{l} = 0$$

$$\sin \frac{2\pi x}{l} + 2 \sin \frac{2\pi x}{l} \cos \frac{2\pi x}{l} = 0$$

$$\sin \frac{2\pi x}{l} \left( 1 + 2 \cos \frac{2\pi x}{l} \right) = 0$$

两个解是

$$\sin \frac{2\pi x}{l} = 0 \text{ 和 } \cos \frac{2\pi x}{l} = -\frac{1}{2}$$

即

$$x = \frac{l}{2} \quad \text{或} \quad x = \frac{l}{3}, x = \frac{2l}{3}$$

将  $x = \frac{l}{2}$  代入  $\rho$ , 得

$$\rho = \frac{4}{l} \sin^2 \left( \frac{\pi}{l} \frac{l}{2} \right) + \frac{2}{l} \sin^2 \left( \frac{2\pi}{l} \frac{l}{2} \right) = \frac{4}{l}$$

将  $x = \frac{l}{3}$  和  $x = \frac{2l}{3}$  代入  $\rho$ , 得

$$\rho = \frac{4}{l} \sin^2 \left( \frac{\pi}{l} \frac{l}{3} \right) + \frac{2}{l} \sin^2 \left( \frac{2\pi}{l} \frac{l}{3} \right) = \frac{9}{2l}$$

和

$$\rho = \frac{4}{l} \sin^2 \left( \frac{\pi}{l} \frac{2l}{3} \right) + \frac{2}{l} \sin^2 \left( \frac{2\pi}{l} \frac{2l}{3} \right) = \frac{9}{2l}$$

故电子密度最大处在  $x = \frac{l}{3}$  和  $\frac{2l}{3}$  处, 其值是  $\frac{9}{2l}$ .

### 三、习题选解

1-3 计算下列粒子的德布罗意波长, 并说明这些粒子是否能被观察到波动性, 为什么?

- (1) 弹丸的质量为 10 g, 直径为 1 cm, 运动速度为  $10^3 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ;
- (2) 电子质量为  $9.1 \times 10^{-28} \text{ g}$ , 直径为  $2.8 \times 10^{-13} \text{ cm}$ , 运动速度为  $10^6 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ;
- (3) 氢原子质量为  $1.6 \times 10^{-24} \text{ g}$ , 直径为  $7 \times 10^{-9} \text{ cm}$ , 运动速度为  $10^3 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ;
- (4) 假如氢原子速度加快到  $10^6 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  结果怎样?

解 (1) 弹丸:

$$\lambda = h/mv = 6.63 \times 10^{-27} / (10 \times 10^3 \times 10^2) = 6.63 \times 10^{-33} \text{ cm}$$

$$\Delta v = \frac{h}{m \Delta x} = \frac{10^{-27}}{10 \times 1} = 10^{-28} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1} < 10^3 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

所以弹丸观察不到波动性.

(2) 电子:

$$\lambda = h/mv = 6.63 \times 10^{-27} / (9.1 \times 10^{-28} \times 10^6 \times 10^2) = 7.286 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

$$\Delta v = \frac{h}{m \Delta x} = \frac{10^{-27}}{10^{-28} \times 10^{-13}} = 10^{14} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1} > 10^6 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

所以电子可以看到波动性.

(3) 氢原子:

$$\lambda = h/mv = 6.63 \times 10^{-27} / (1.6 \times 10^{-24} \times 10^3 \times 10^2) = 4.14 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

$$\Delta v = \frac{h}{m\Delta x} = \frac{10^{-27}}{10^{-24} \times 10^{-5}} = 10^6 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1} > 10^3 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

所以氢原子可以看到波动性.

(4) 氢原子加速到  $10^6 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$  时:

$$\lambda = h/mv = 6.63 \times 10^{-27} / (1.6 \times 10^{-24} \times 10^6 \times 10^2) = 4.14 \times 10^{-11} \text{ cm}$$

$$\Delta v = \frac{h}{m\Delta x} = \frac{10^{-27}}{10^{-24} \times 10^{-5}} = 10^6 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1} < 10^6 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

所以若氢原子加速到  $10^6 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$  时, 无法观察到波动性.

**1-7** 根据不确定关系试说明具有动能为 50 eV 的电子通过周期为  $10^{-6} \text{ m}$  的光栅能否产生衍射现象?

**解** 产生衍射的条件是所用光栅的周期长度必须与物质波的波长具有相同的数量级, 若波长远小于光栅周期, 则无法观测到衍射现象.

$$\text{动能 } 50 \text{ eV 的电子的波数 } \Leftrightarrow 50 \text{ eV} \times 8065.478 \text{ cm}^{-1}/\text{eV} = 403274 \text{ cm}^{-1} = 4 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$$

$$\lambda = 2.5 \times 10^{-8} \text{ m} < 10^{-6} \text{ m}$$

所以无法观测到衍射现象.

**1-9** 下列函数哪些是算符  $\frac{d^2}{dx^2}$  的本征函数? 并求出相应的本征值.

- (1)  $e^{iax}$ ; (2)  $\sin x$ ; (3)  $x^2 + y^2$ ; (4)  $(a-x)e^{-x}$ ;  
 (5)  $\ln(2x)$ ; (6)  $1/x$ ; (7)  $6\cos 5x$ ; (8)  $3e^{-4x}$ .

**解** 函数  $f$ , 若满足  $\hat{F}f = \lambda f$ , 则称  $f$  是算符  $\hat{F}$  的本征函数,  $\lambda$  是算符  $\hat{F}$  作用于函数  $f$  所得的本征值.

$$(1) \frac{d^2 e^{iax}}{dx^2} = -a^2 e^{iax}; e^{iax} \text{ 是 } \frac{d^2}{dx^2} \text{ 的本征函数, 本征值 } -a^2.$$

$$(2) \frac{d^2(\sin x)}{dx^2} = -\sin x; \sin x \text{ 是 } \frac{d^2}{dx^2} \text{ 的本征函数, 本征值 } -1.$$

$$(3) \frac{d^2(x^2 + y^2)}{dx^2} = 2; (x^2 + y^2) \text{ 不是 } \frac{d^2}{dx^2} \text{ 的本征函数.}$$

$$(4) \frac{d^2[(a-x)e^{-x}]}{dx^2} = \frac{d}{dx}[-e^{-x} - (a-x)e^{-x}] = e^{-x} + e^{-x} + (a-x)e^{-x} = 2e^{-x} + (a-x)e^{-x};$$

$(a-x)e^{-x}$  不是  $\frac{d^2}{dx^2}$  的本征函数.

$$(5) \frac{d^2 \ln(2x)}{dx^2} = \frac{d(1/x)}{dx} = -\frac{1}{x^2}; \ln(2x) \text{ 不是 } \frac{d^2}{dx^2} \text{ 的本征函数.}$$

$$(6) \frac{d^2(1/x)}{dx^2} = \frac{d(-1/x^2)}{dx} = 2 \frac{1}{x^3}; \frac{1}{x} \text{ 不是 } \frac{d^2}{dx^2} \text{ 的本征函数.}$$

(7)  $\frac{d^2[6\cos 5x]}{dx^2} = -6 \times 25\cos 5x = -25 \times (6\cos 5x)$ ;  $6\cos 5x$  是  $\frac{d^2}{dx^2}$  的本征函数, 本征值  $-25$ .

(8)  $\frac{d^2(3e^{-4x})}{dx^2} = 16 \times (3e^{-4x})$ ;  $3e^{-4x}$  是  $\frac{d^2}{dx^2}$  的本征函数, 本征值  $16$ .

**1-10** 试求出能使  $e^{ax^2}$  为算符  $\left[\frac{d^2}{dx^2} - Bx^2\right]$  的本征函数的  $a$  值是什么? 此本征函数的本征值是什么?

**解** 要使  $e^{ax^2}$  成为算符  $\left[\frac{d^2}{dx^2} - Bx^2\right]$  的本征函数,  $e^{ax^2}$  必须满足

$$\left[\frac{d^2}{dx^2} - Bx^2\right]e^{ax^2} = \lambda e^{ax^2}$$

$$\begin{aligned}\text{即} \quad \left[\frac{d^2}{dx^2} - Bx^2\right]e^{ax^2} &= \frac{d[ae^{ax^2} \cdot 2x]}{dx} - Bx^2 e^{ax^2} \\ &= a^2 \cdot (4x^2)e^{ax^2} + 2ae^{ax^2} - Bx^2 e^{ax^2} = \lambda e^{ax^2}\end{aligned}$$

由于此式是恒等式, 故  $x$  的零次项和二次项的系数都为零, 则

$$4a^2 = B, \text{ 即 } a = \pm \frac{\sqrt{B}}{2}$$

又因为  $2a = \lambda$ , 则本征值  $\lambda = \pm \sqrt{B}$ .

**1-12** 若  $\hat{F}$  和  $\hat{G}$  为两个厄米算符, 证明: (1)  $[\hat{F} + \hat{G}]$ ; (2)  $[\hat{F}\hat{G} + \hat{G}\hat{F}]$ ; (3)  $i[\hat{F}\hat{G} - \hat{G}\hat{F}]$  都是厄米算符.

**解**  $\hat{F}, \hat{G}$  都是厄米算符, 所以对任意函数  $u, v$  有

$$\int u^* \hat{F} v d\tau = \int (\hat{F} u)^* v d\tau; \int u^* \hat{G} v d\tau = \int (\hat{G} u)^* v d\tau$$

$$\begin{aligned}(1) \int u^* [\hat{F} + \hat{G}] v d\tau &= \int u^* \hat{F} v d\tau + \int u^* \hat{G} v d\tau \\ &= \int (\hat{F} u)^* v d\tau + \int (\hat{G} u)^* v d\tau = \int [(\hat{F} + \hat{G}) u]^* v d\tau\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}(2) \int u^* [\hat{F}\hat{G} + \hat{G}\hat{F}] v d\tau &= \int u^* \hat{F}\hat{G} v d\tau + \int u^* \hat{G}\hat{F} v d\tau \\ &= \int (\hat{F} u)^* \hat{G} v d\tau + \int (\hat{G} u)^* \hat{F} v d\tau \\ &= \int (\hat{G}\hat{F} u)^* v d\tau + \int (\hat{F}\hat{G} u)^* v d\tau = \int [(\hat{F}\hat{G} + \hat{G}\hat{F}) u]^* v d\tau\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}(3) \int u^* i[\hat{F}\hat{G} - \hat{G}\hat{F}] v d\tau &= i \int u^* \hat{F}\hat{G} v d\tau - i \int u^* \hat{G}\hat{F} v d\tau \\ &= i \int (\hat{F} u)^* \hat{G} v d\tau - i \int (\hat{G} u)^* \hat{F} v d\tau \\ &= \int - (i \hat{G}\hat{F} u)^* v d\tau + \int (i \hat{F}\hat{G} u)^* v d\tau = \int [i(\hat{F}\hat{G} - \hat{G}\hat{F}) u]^* v d\tau\end{aligned}$$

证毕.



1-13 若  $\hat{F}$  和  $\hat{G}$  为两个线性算符, 已知  $\hat{F}\hat{G} - \hat{G}\hat{F} = 1$ , 证明:  $\hat{F}\hat{G}^n - \hat{G}^n\hat{F} = n\hat{G}^{n-1}$ .

解 用数学归纳法.

当  $n = 1$  时,  $\hat{F}\hat{G} - \hat{G}\hat{F} = 1$  为已知条件, 当然成立.

假设, 当  $n = k$  时, 成立:  $\hat{F}\hat{G}^k - \hat{G}^k\hat{F} = k\hat{G}^{k-1}$

则当  $n = k + 1$  时,

$$\begin{aligned}\hat{F}\hat{G}^{k+1} - \hat{G}^{k+1}\hat{F} &= \hat{F}\hat{G}^{k+1} - \hat{G}\hat{F}\hat{G}^k + \hat{G}\hat{F}\hat{G}^k - \hat{G}^{k+1}\hat{F} \\ &= (\hat{F}\hat{G} - \hat{G}\hat{F})\hat{G}^k + \hat{G}(\hat{F}\hat{G}^k - \hat{G}^k\hat{F}) \\ &= \hat{G} + \hat{G} \cdot k\hat{G}^{k-1} = \hat{G} + k\hat{G}^k = (k+1)\hat{G}^k\end{aligned}$$

等式依然成立, 所以  $\hat{F}\hat{G}^n - \hat{G}^n\hat{F} = n\hat{G}^{n-1}$

1-21 三维势箱中粒子的薛定谔方程的解具有下列形式:

$$\psi_{n_x n_y n_z}(x, y, z) = \sqrt{\frac{8}{abc}} \cdot \sin\left(\frac{n_x \pi x}{a}\right) \sin\left(\frac{n_y \pi y}{b}\right) \sin\left(\frac{n_z \pi z}{c}\right), \text{ 其中, } 0 < x < a, 0 < y < b,$$

$0 < z < c$ . 试证明此波函数是归一化的. 并求出在  $a = b = c = 100 \text{ pm}$  的情况下, 在中心位置为  $x = 50 \text{ pm}$ ,  $y = 30 \text{ pm}$ ,  $z = 10 \text{ pm}$ , 边长为  $\Delta x = \Delta y = \Delta z = 0.2 \text{ pm}$  的小体积之中, 发现粒子处于  $n_x = 1$ ,  $n_y = 2$ ,  $n_z = 1$  状态的概率.

$$\begin{aligned}\text{解} \quad \int_0^a \int_0^b \int_0^c \psi_{n_x n_y n_z}^*(x, y, z) \psi_{n_x n_y n_z}(x, y, z) dx dy dz \\ &= \int_0^a \int_0^b \int_0^c \psi_{n_x n_y n_z}^2(x, y, z) dx dy dz \\ &= \int_0^a \int_0^b \int_0^c \frac{8}{abc} \sin^2 \frac{n_x \pi x}{a} \sin^2 \frac{n_y \pi y}{b} \sin^2 \frac{n_z \pi z}{c} dx dy dz \\ &= \frac{8}{abc} \int_0^a \sin^2 \frac{n_x \pi x}{a} dx \int_0^b \sin^2 \frac{n_y \pi y}{b} dy \int_0^c \sin^2 \frac{n_z \pi z}{c} dz = 1\end{aligned}$$

即此波函数是归一化的.

概率 =  $\int |\psi|^2 d\tau = \int \psi^* \psi d\tau$ , 当  $d\tau$  的积分区域体积很小时, 则

$$\begin{aligned}\int |\psi|^2 d\tau &= |\psi|^2 \Delta\tau = \frac{8}{abc} \sin^2 \frac{n_x \pi x}{a} \sin^2 \frac{n_y \pi y}{b} \sin^2 \frac{n_z \pi z}{c} \Delta x \Delta y \Delta z \\ &= 8 \sin^2 \frac{\pi}{2} \sin^2 \frac{3\pi}{5} \sin^2 \frac{\pi}{10} \times (0.2 \times 10^{-12})^3 \times \left(\frac{1}{10^{-10}}\right)^3 = 5.52 \times 10^{-9}\end{aligned}$$

## 四、习题答案

1-1 试计算从基态向上跃迁的前 3 条氢原子光谱线的频率和波长, 以及所对应光子的能量和动量.

答案 频率:  $82\,270.45 \text{ cm}^{-1}$ ,  $97\,505.71 \text{ cm}^{-1}$ ,  $102\,838.10 \text{ cm}^{-1}$ ;

波长:  $1.22 \times 10^{-7} \text{ m}$ ,  $1.03 \times 10^{-7} \text{ m}$ ,  $9.74 \times 10^{-8} \text{ m}$ ; 光子能量:  $10.20 \text{ eV}$ ,  $12.09 \text{ eV}$ ,  $12.75 \text{ eV}$ ;

动量:  $5.45 \times 10^{-27} \text{ J} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-1}$ ,  $6.46 \times 10^{-27} \text{ J} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-1}$ ,  $6.81 \times 10^{-27} \text{ J} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-1}$ .

**1-2** 金属钠的逸出功为 2.3 eV, 波长  $\lambda = 589.0 \text{ nm}$  的黄光线能否从金属钠上打出光电子? 在金属钠上发生光电效应的临阈频率是多少? 临阈波长是多少?

**答案** 无法打出电子.  $\nu_{\text{临阈}} = 18\,550.6 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\lambda_{\text{临阈}} = 539.1 \text{ nm}$ .

**1-3** 见习题选解.

**1-4** 某分子在一个确定电子激发态的寿命是  $10^{-10} \text{ s}$ , 问这个状态的能量不确定程度为多少? 答案分别用  $\text{J} \cdot \text{mole}^{-1}$  和  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$  表示.

**答案**  $6.626 \times 10^{-24} \text{ J} \cdot \text{mole}^{-1}$ ;  $3.990 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

**1-5** 欲使电子和中子的德布罗意的波长达到 154 pm, 则它们的动量和动能各应是多少?

**答案**  $P_{\text{中子}} = P_{\text{电子}} = 4.31 \times 10^{-19} \text{ g} \cdot \text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$ ;

$E_{k(\text{电子})} = 1.017 \times 10^{-10} \text{ erg}$ ;  $E_{k(\text{中子})} = 5.549 \times 10^{-14} \text{ erg}$ .

**1-6** 已知金属钾的功函数(即光电子离开金属表面所需能量)是 2.2 eV, 金属 Ni 的功函数是 5.0 eV.

(1) 计算这两种金属的临阈频率和波长;

(2) 波长为 400 nm 的紫外光能否使镍和钾产生光电效应;

(3) 计算(2)中反射电子的最大动能.

**答案** (1)  $\nu_{\text{K}} = 17\,744.1 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{Ni}} = 40\,327.4 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\lambda_{\text{K}} = 563.57 \text{ nm}$ ;  $\lambda_{\text{Ni}} = 247.97 \text{ nm}$ .

(2) Ni 不能; K 可以产生光电效应. (3)  $E_{\text{K}} = 0.9 \text{ eV}$ .

**1-7** 见习题选解.

**1-8** 已知钠黄线 589.6 nm 和 589.0 nm 分别是钠原子最低的两个激发态到基态跃迁时发射的谱线, 该两激发态平均寿命为  $1.5 \times 10^{-8} \text{ s}$ , 求这两个激发态能级的平均宽度. (提示: 利用不确定关系)

**答案**  $\Delta E \geq 4.4 \times 10^{-26} \text{ J}$ .

**1-9** 见习题选解.

**1-10** 见习题选解.

**1-11** 试证明: 函数  $x + iy$ ,  $x - iy$ , 和  $z$  都是算符  $\hat{M}_z$  的本征函数. 计算相应的本征值各是什么?

**答案**  $\hat{M}_z(x + iy) = \hbar(x + iy)$ ; 本征值为  $\hbar$ ;  $\hat{M}_z(x - iy) = -\hbar(x - iy)$ ; 本征值为  $-\hbar$ ;  $\hat{M}_z z = 0$ ; 本征值为 0.

**1-12** 见习题选解.

**1-13** 见习题选解.

**1-14** 试证明下列算符中哪些是厄米算符? 哪些不是?

(1)  $x$ ; (2)  $\frac{d}{dx}$ ; (3)  $-\frac{d^2}{dx^2}$ .

**答案**  $x$ ,  $-\frac{d^2}{dx^2}$  是厄米算符;  $\frac{d}{dx}$  不是厄米算符.

**1-15** 证明: 坐标算符  $\hat{x}$  和动量算符  $\hat{p}_x$  不可对易.

**答案**  $[\hat{x}, \hat{p}_x]f = \hat{x}\hat{p}_x f - \hat{p}_x \hat{x} f = -x\hbar \frac{\partial f}{\partial x} - (-\hbar) \frac{\partial xf}{\partial x} = -i\hbar x \frac{\partial f}{\partial x} + i\hbar f + i\hbar x \frac{\partial f}{\partial x} = i\hbar f$

所以  $[\hat{x}, \hat{p}_x] = i\hbar \neq 0$ .

**1-16** 已知单粒子一维运动的哈密顿(Hamilton)算符为  $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x)$ .

(1) 验证它是线性厄米算符;

(2) 已知  $f(x)$  和  $g(x)$  是属于  $\hat{H}$  算符的同一个简并能级, 即有相同本征值  $E$  的定态波函数, 证明它们的线性组合  $af(x) + bg(x)$  仍是  $\hat{H}$  的本征函数;

(3) 已知  $f(x)$  和  $f'(x)$  是分别属于  $\hat{H}$  算符的不同本征值  $E$  和  $E'$  的本征函数, 那么它们的线性组合  $cf(x) + c'f'(x)$  是否仍是  $\hat{H}$  的本征函数? 为什么?

答案 (1) 略.

(2)  $\hat{H}[af(x) + bg(x)] = a\hat{H}f(x) + b\hat{H}g(x) = aEf(x) + bEg(x) = E[af(x) + bg(x)]$ , 故它仍是  $\hat{H}$  的本征函数.

(3)  $\hat{H}[cf(x) + c'f'(x)] = cEf(x) + c'E'f'(x) \neq E[cf(x) + c'f'(x)]$ , 故不是  $\hat{H}$  的本征函数.

1-17 一维势箱中粒子运动的基态波函数是  $\psi(x) = \sqrt{\frac{2}{l}} \sin\left(\frac{\pi x}{l}\right)$ , 分别计算粒子出现在势箱右边一半 ( $0 < x < l/2$ ) 区域中的概率和出现在中部  $1/3$  ( $l/3 < x < 2l/3$ ) 区域中的概率.

答案 0.500, 0.609.

1-18 在长度为  $a$  的一维势箱中, 试求一个处于定态  $n$  的粒子在  $0 < x \leq \frac{a}{4}$  区域出现的概率, 并计算  $n = 1, 2, 3$  时的概率.

答案 在  $0 < x \leq \frac{a}{4}$  内出现粒子的概率  $P = \frac{1}{4} + \frac{1}{2n\pi} \sin \frac{n\pi}{2}$ ;

$n = 1, P = \frac{1}{4} + \frac{1}{2\pi}$ ;  $n = 2, P = \frac{1}{4}$ ;  $n = 3, P = \frac{1}{4} - \frac{1}{6\pi}$

1-19 对一个特定的一维势箱中的电子, 观察到的最低跃迁频率为  $2.0 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$ , 求箱子的长度.

答案  $a = 1.17 \times 10^{-9} \text{ m}$ .

1-20 对于边长为  $a$  的立方箱子中粒子质量为  $m$ , 在能量由 0 到  $16h^2/8ma^2$  之间有多少个能级? 在这个范围内有多少种状态?

答案 6 个能级; 17 种状态.

1-21 见习题选解.

1-22 在上题给出的条件中的一个电子处于前 10 个能级的能量分别是多少? 每个能级的简并度为多少? 写出每个能级所有可能状态的  $n_x, n_y$  和  $n_z$  值.

答案  $E = \frac{3h^2}{8ma^2} = 18.07 \times 10^{-18} \text{ J}, (1, 1, 1)$ , 简并度为 1;

$E = \frac{3h^2}{4ma^2} = 36.14 \times 10^{-18} \text{ J}, (2, 1, 1); (1, 2, 1); (1, 1, 2)$ , 简并度为 3;

$E = \frac{9h^2}{8ma^2} = 54.21 \times 10^{-18} \text{ J}, (2, 2, 1); (2, 1, 2); (1, 2, 2)$ , 简并度为 3;

$E = \frac{11h^2}{8ma^2} = 66.26 \times 10^{-18} \text{ J}, (3, 1, 1); (1, 3, 1); (1, 1, 3)$ , 简并度为 3.

1-23 假如  $\text{H}^{35}\text{Cl}$  分子是一个刚性转子, 其平衡核间距  $R = 127.5 \text{ pm}$ , 求它处于转动角动量量子数  $J = 1$  时的角动量  $M$ ,  $z$  方向分量  $M_z$  和转动能量  $E$ .

答案  $M = \sqrt{2}\hbar; M_z = 0, \pm \hbar; E = 4.2 \times 10^{-22} \text{ J}$ .

**1-24** 考虑 CO 分子为双粒子刚性转子(粒子质量分别为 C 和 O 的原子质量),粒子间距离固定为 112.9 pm(CO 键长).

- (1) 计算折合质量;
- (2) 计算转动惯量;
- (3) 计算 4 个最低转动能级的能量,并给出每个能级的简并度;
- (4) 计算分子从  $l = 1$  到  $l = 0$  能级跃迁所发射光子的频率.

**答案** (1)  $\mu = 1.14 \times 10^{-23} \text{ g}$ ; (2)  $I = 1.45 \times 10^{-39} \text{ g} \cdot \text{cm}^2$ ; (3)  $E_0 = 0, g = 1; E_1 = 7.67 \times 10^{-23} \text{ J}, g = 3; E_2 = 2.30 \times 10^{-22} \text{ J}, g = 5; E_3 = 4.60 \times 10^{-22} \text{ J}, g = 7$ ; (4)  $1.16 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ .

**1-25** 求线性谐振子  $v = 0$  和  $v = 1$  状态时体系波函数  $\psi_0$  和  $\psi_1$  的归一化系数,并证明这两个波函数是正交的.

**答案** 略.

**1-26** 当一频率为  $5.0 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$  的谐振子,从  $v = 7$  跃迁到  $v = 6$  的能级,计算所发射的辐射频率.

**答案**  $5.0 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ .

**1-27** 下列分子的振动频率分别为:  $\text{H}_2$  分子( $4401 \text{ cm}^{-1}$ )、 $^{35}\text{Cl}_2$  分子( $560 \text{ cm}^{-1}$ )和  $^{39}\text{K}^{35}\text{Cl}$  ( $281 \text{ cm}^{-1}$ ). 如果我们将这些分子视作简谐振子,试求这些分子的力常数. 假设  $^{37}\text{Cl}_2$  分子和  $^{35}\text{Cl}_2$  分子有相同的力常数,求  $^{37}\text{Cl}_2$  分子的基频.

**答案**  $K_{\text{H}_2} = 572 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}; K_{\text{Cl}_2} = 324 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}, K_{\text{KCl}} = 86 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}; 544.65 \text{ cm}^{-1}$ .

**1-28** (1) 试求  $\varphi = (a^2/\pi)^{1/4} e^{-a^2 x^2/2}$  在  $a$  等于什么值时是线性谐振子的本征函数,本征值是多少?

(2) 画出(1)中波函数  $\varphi$  的草图,试求波函数  $\varphi$  在  $x$  取什么值时有最大值? 计算在此时的  $|\varphi|^2$  值.

(3) 按经典振动规律,当位能等于总能量处动能为零,是经典振动的转折点. 求处于(1)情况谐振子转折点的  $x$  值,并求该点的  $|\varphi|^2$  值,以及在该点以外 10% 处(即  $1.1x_{\text{转折}}$ )的  $|\varphi|^2$  值,从所得结果可说明什么问题?

**答案** (1)  $a = \sqrt[4]{\frac{\mu k}{\hbar^2}}, E = \frac{\hbar}{2} \sqrt{\frac{k}{\mu}}; (2) x = 0, |\varphi|^2 = \left(\frac{a^2}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} = \left[\sqrt{\frac{\mu k}{\hbar^2}} \cdot \frac{1}{\pi}\right]^{\frac{1}{2}};$

(3)  $x = \left[\hbar \sqrt{\frac{1}{\mu k}}\right]^{\frac{1}{2}}, |\varphi|^2 = \left[\sqrt{\frac{\mu k}{\hbar}} \cdot \frac{1}{\pi}\right]^{\frac{1}{2}} e^{-1}$ , 在  $1.1x_{\text{转折}}$  处,  $|\varphi|^2 = \left[\sqrt{\frac{\mu k}{\hbar}} \cdot \frac{1}{\pi}\right]^{\frac{1}{2}} e^{-1.21}$ , 说

明在  $1.1x_{\text{转折}}$  处仍有出现的概率,这种现象称为隧道效应,这是经典力学无法解释的,因为经典力学认为谐振子不可能出现  $x > x_{\text{转折}}$  的情况. 而量子力学认为波函数在  $x > x_{\text{转折}}$  处仍有一定的值,说明粒子仍有一定的可能到达  $x > x_{\text{转折}}$  处.

**1-29** 一个三维谐振子有  $V = \frac{1}{2} k_x x^2 + \frac{1}{2} k_y y^2 + \frac{1}{2} k_z z^2$ , 3 个力常数并不都相等.

- (1) 写出该体系的能级公式,并说明每个符号的意义;
- (2) 零点能是多少?
- (3) 若  $k_x = k_y = k_z$ , 写出前 10 个能级的能量并指出每一个能级的简并度.



答案 (1)  $E = \left(\nu_x + \frac{1}{2}\right)h\nu_x + \left(\nu_y + \frac{1}{2}\right)h\nu_y + \left(\nu_z + \frac{1}{2}\right)h\nu_z$ ; (2)  $E_0 = \frac{1}{2}h(\nu_x + \nu_y + \nu_z)$ ,

式中  $\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}}$ ; (3) 略.

**1-30** 定量地证明下列各体系能级变化情况:

- (1) 一维势箱中粒子的箱长增加一倍;
- (2) 线性谐振子的质量增加一倍;
- (3) 双粒子刚性转子的粒子间距离增加一倍.

答案 (1)  $1/4$ ; (2)  $\sqrt{2}/2$ ; (3)  $1/4$ .

## 第二章 原子结构和原子光谱

### 一、基本要点

单电子原子内部电子运动的定态薛定谔方程  $\hat{H}\Psi(x, y, z) = E\Psi(x, y, z)$  化为球极坐标形式  $\hat{H}\Psi(r, \theta, \phi) = E\Psi(r, \theta, \phi)$  以后, 其波函数  $\Psi(r, \theta, \phi)$  可以写成 3 个部分的乘积

$$\Psi(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r)Y_{l,m}(\theta, \phi) = R_{n,l}(r)\Theta_{l,m}(\theta)\Phi_m(\phi)$$

式中,  $R_{n,l}(r)$  叫波函数的径向部分;  $Y_{l,m}(\theta, \phi)$  叫波函数的角向部分, 也称球谐函数. 这样, 单电子原子的薛定谔方程可分离变量成为  $R, \Theta, \Phi$  这 3 个方程, 这 3 个方程都能精确求解, 从中分别可以解出主量子数  $n$ , 角量子数  $l$  和磁量子数  $m$ .  $n, l, m$  的取值范围是  $n = 1, 2, 3, \dots$ ;  $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$ ;  $m = l, l-1, \dots, -l$ . 用字母  $K, L, M, N, \dots$  分别表示  $n = 1, 2, 3, \dots$ ; 用字母  $s, p, d, f, \dots$  分别表示  $l = 0, 1, 2, 3, \dots$ ; 由  $n, l, m$  所确定的原子中一个单电子空间波函数称为一个原子轨道. 在单电子原子空间轨道中运动的电子, 其能量为

$$E_n = -\frac{1}{2} \cdot \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} \cdot \frac{z^2}{n^2}$$

$E_n$  值由主量子数  $n$  决定;

角动量为

$$|M| = \sqrt{l(l+1)}\hbar$$

$|M|$  值由角量子数  $l$  决定;

角动量在磁场方向( $z$  方向)上的分量为

$$M_z = m\hbar$$

$M_z$  值由磁量子数  $m$  决定.

原子轨道的空间分布图像由径向分布和角向分布两部分合成. 径向分布有  $(n-l-1)$  个节面, 角向分布有  $l$  个节面, 并且对应于不同  $l$  值有不同的波瓣, 视  $m$  值不同而指向不同的方向. 根据这些特征可以确定电子云图像所对应状态的  $n, l, m$  值.

除了空间运动以外, 原子中的电子还同时存在着被称为自旋的另外一种运动状态. 自旋运动状态可以用自旋磁量子数  $m_s$  来标记.  $m_s = 1/2$  的自旋状态波函数记作  $\alpha$ ,  $m_s = -1/2$  的自旋状态波函数记作  $\beta$ . 电子自旋运动具有角动量

$$|M_s| = \sqrt{s(s+1)}\hbar$$

$M_s$  在外磁场( $z$  轴)方向上的分量

$$M_{s_z} = m_s\hbar$$

自旋量子数  $s$  和自旋磁量子数  $m_s$  取值范围是  $s = 1/2$ ,  $m_s = \pm s$ .  $s$  和  $m_s$  不能由薛定谔方程解出.

完整地描写原子中一个电子的运动状态需要用 4 个量子数  $n, l, m$  和  $m_s$ . 电子运动的完全波函数是空间波函数  $\psi(q)$  与自旋波函数  $\eta(\mu)$  的乘积,  $\mu$  是自旋坐标.

电子是费米子(fermions), 其体系的完全波函数对于交换体系中任何两个粒子的所有坐标(包括空间坐标和自旋坐标), 必须是反对称的. 所以多电子原子的完全波函数应该用斯莱特(Slater)行列式来表示, 并且由此得出结论: 多电子原子中, 不可能有两个电子处于完全相同的状态, 这就是泡利不相容原理.

多电子原子, 由于其核外电子之间存在着复杂的相互作用, 使它的薛定谔方程无法严格求解. 只有将每一个电子都看作是在原子核和其他电子的统计平均势场中运动, 才能将一个多电子原子的薛定谔方程分离变量成为若干个单电子体系的薛定谔方程, 这时整个体系的波函数是各个单电子波函数的乘积. 这一近似叫做单电子独立近似或轨道近似. 在以后处理多电子体系(包括分子体系)时, 都必须首先采用这一近似.

在采用单电子独立近似后, 作为一种简明的处理方法, 可以继续采用中心力场近似和屏蔽模型, 使多电子原子中的单电子波函数具有和类氢原子中电子波函数相仿的形式, 不同之处在于用有效电荷  $z^*$  取代了类氢轨道中的核电荷  $z$ .  $z^*$  可以由斯莱特方法近似算出. 体系总能量是占据不同轨道的电子能量之和.

更精确的波函数可以由哈特利(Hartree)自洽场方法解出. 其基本思想是, 在单电子独立近似后, 先用一组较粗糙的零级波函数求出势能, 代入薛定谔方程解出比零级波函数更精确的一级波函数, 再用一级波函数求出势能后代入薛定谔方程解得二级波函数……依次循环, 直到代入和解出的波函数的差别符合需要精度为止. 自洽场方法解得的体系总能量不是所有电子的轨道能量之和, 而是轨道能量之和中扣除电子间的平均排斥能.

在量子力学中, 两种被广泛应用的近似方法是微扰法和变分法. 氢原子可以作为分别用两种方法处理的例子. 微扰法应用的条件是微扰量远小于体系原先的力学量, 并且微扰前体系波函数要能够精确求解; 变分法的结果在很大程度上取决于试探函数的选择和变分参数的多少, 但无论如何, 变分法解出的能量总不会低于体系基态时的真实能量.

在  $n, l$  一定的组态中, 电子还可以取不同的  $m, m_s$  值, 从而导致了电子间不同的相互作用, 使得同一组态下的原子有可能出现不止一种的能量状态. 这种能量状态可以用原子光谱项  $^{2S+1}L$  来标记. 这里  $L$  是原子总轨道角动量量子数(具体符号用 S, P, D, ..., 标记对应的  $L=0, 1, 2, \dots$  等状态), 左上角  $S$  是原子总自旋角动量量子数. 更精确的能量差别可以用光谱支项  $^{2S+1}L_J$  表示,  $J$  是原子总角动量量子数. 原子光谱项或光谱支项所标记状态的能量高低可以用洪特(Hund)规则来判断.

原子内部能量状态的量子化, 通过分裂的原子光谱而具体表现出来. 光谱线的频率取决于跃迁所涉及的两个能级的能量差

$$\nu = \frac{E_i - E_j}{h}$$

并不是任何两个能级之间都是可以跃迁产生光谱的, 它将取决于原子光谱的选择定则.

## 二、例题精解

例 1 对于  $\text{Li}^{2+}$  离子,

(1) 分别用国际单位和原子单位写出其薛定谔方程, 并说明每一项的物理意义;

- (2) 写出  $\text{Li}^{2+}$  的 1s 态波函数;
- (3) 1s 电子径向分布函数最大值处离核的距离;
- (4) 1s 电子离核的平均距离;
- (5) 1s 电子概率密度最大处离核的距离;
- (6) 比较  $\text{Li}^{2+}$  的 2s 和 2p 态能量的高低;此结论对 Li 原子如何?
- (7) Li 原子的第一电离能(按斯莱特屏蔽常数计算有效电荷);
- (8) 写出 Li 原子的原子光谱项.

**解** 正确书写体系的薛定谔方程是量子力学处理问题的第一步,必须牢固掌握.

(1)  $\text{Li}^{2+}$  的薛定谔方程用国际单位制书写是

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{3e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right] \psi = E\psi$$

式中,  $\nabla^2$  称为拉普拉斯(Laplace)算符. 而使用原子单位书写,可以使薛定谔方程大大简化. 在原子单位中,  $4\pi\epsilon_0 = 1$ ,  $a_0 = 1$ ,  $\hbar = 1$ ,  $e = 1$ ,  $m_e = 1$ . 用原子单位书写的  $\text{Li}^{2+}$  的薛定谔方程是

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{3}{r} \right] \psi = E\psi$$

式中,第一项是电子动能,第二项是核与电子的吸引能.

(2)  $\text{Li}^{2+}$  的 1s 态波函数

$$\psi_{1s} = \left( \frac{z^3}{\pi a_0^3} \right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{zr}{a_0}\right) = \left( \frac{3^3}{\pi a_0^3} \right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{3r}{a_0}\right)$$

(3) 表示  $\psi$  与  $r$  的关系有 3 种函数形式:径向函数、径向密度函数和径向分布函数,它们各有不同的物理意义. 径向分布函数表示在距离原子核  $r$  处厚度为  $\Delta r$  的壳层中电子出现的概率. 1s 电子的径向分布函数

$$D = 4\pi r^2 \psi_{1s}^2(r) = 4\pi r^2 \frac{3^3}{\pi a_0^3} \exp\left(-\frac{6r}{a_0}\right) = \frac{108r^2}{a_0^3} \exp\left(-\frac{6r}{a_0}\right)$$

径向分布取最大值时,  $\frac{dD}{dr} = 0$ , 即

$$\frac{108}{a_0^3} \left[ 2r - \frac{6}{a_0} r^2 \right] \exp\left(-\frac{6r}{a_0}\right) = 0$$

$$r = \frac{a_0}{3}$$

当  $r = a_0/3$  时,径向分布函数具有极大值.

(4) 由量子力学基本假定可知,物理量的期望值

$$\langle F \rangle = \int \psi^* \hat{F} \psi d\tau / \int \psi^* \psi d\tau$$

1s 电子离核的平均距离为

$$\langle r \rangle = \int_0^\infty \psi_{1s}^* r \psi_{1s} d\tau = \int_0^\infty \psi_{1s}^* r \psi_{1s} \cdot 4\pi r^2 dr = \int_0^\infty \frac{3^3}{\pi a_0^3} \exp\left(-\frac{6r}{a_0}\right) 4\pi r^3 dr = \frac{a_0}{2}$$

(5) 电子的概率密度等于电子运动的归一化波函数的绝对值平方. 1s 电子的概率密度函数为

$$\psi_{1s}^2 = \frac{3^3}{\pi a_0^3} \exp\left(-\frac{6r}{a_0}\right)$$

得

$$\frac{d(\psi_{1s}^2)}{dr} = \frac{3^3}{\pi a_0^3} \left(-\frac{6}{a_0}\right) \exp\left(-\frac{6r}{a_0}\right) \neq 0$$

由于这里函数  $\psi_{1s}^2$  是单调函数, 无极值. 只有当  $r=0$  时, 它有最大值  $3^3/\pi a_0^3$ , 所以电子的概率密度最大值在  $r=0$  处.

(6)  $\text{Li}^{2+}$  离子是类氢离子, 核外只有一个电子, 其能量由下列公式决定

$$E_n = -13.6 \frac{z^2}{n^2}$$

即单电子原子体系的能量仅仅取决于主量子数  $n$  与核电荷  $z$ , 而和角量子数  $l$  的值无关. 对  $\text{Li}^{2+}$  的 2s 态和 2p 态, 其  $n$  和  $z$  值相等, 所以它们的能量相等. 而 Li 原子是多电子原子, 其能量将不仅与  $n$  有关, 而且与  $l$  有关. 所以 2s 态与 2p 态的能量不等.

(7) 按斯莱特方法, Li 原子 2s 轨道的有效电荷为

$$z^* = 3 - 2 \times 0.85 = 1.3$$

故 2s 轨道上电子电离所需要的能量为

$$E = -13.6 \times \frac{z^{*2}}{n^2} = -13.6 \times \frac{1.3^2}{2^2} = -5.75 \text{ eV}$$

即第一电离能为 5.75 eV.

(8) Li 原子电子组态  $1s^2 2s^1$ ,  $L=0$ ,  $S=1/2$ , 原子光谱项为  $^2S$ .

**例 2** 已知 H 原子的某状态波函数

$$\psi = \frac{1}{4\sqrt{2\pi a_0^3}} \left(\frac{r}{a_0}\right) \exp\left(-\frac{r}{2a_0}\right) \cos \theta$$

试求: (1) 该轨道的能量  $E$ ; (2) 轨道角动量  $|M|$ ; (3) 轨道角动量  $M$  和  $z$  轴的夹角; (4) 节面的个数、位置和形状.

**解** (1) 求解  $\psi$  轨道能有两种方法. 一种方法是根据量子力学基本假设求解物理量的平均值的方法:

$$\begin{aligned} E &= \int \psi^* \hat{H} \psi d\tau = \int \psi^* \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r}\right) \psi d\tau \\ &= \int \frac{r}{4\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{r}{2}\right) \cos \theta \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r}\right) \frac{r}{4\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{r}{2}\right) \cos \theta d\tau \end{aligned}$$

式中  $\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta}\right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2}$ , 并且为简便起见上式中  $\hat{H}$  和  $\psi$  都采用了原子单位.

$$\hat{H}\psi = \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r}\right) \psi = -\frac{1}{2} \left[ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta}\right) + \frac{2}{r} \right] \psi$$



因  $\psi$  与  $\phi$  无关, 故  $\nabla^2$  中含  $\frac{\partial^2}{\partial \phi^2}$  项为零.

$$\begin{aligned}
 \hat{H}\psi &= -\frac{1}{2} \left[ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{2}{r} \right] \frac{r}{4\sqrt{2\pi}} e^{-r/2} \cos \theta \\
 &= -\frac{1}{2} \left[ \frac{\cos \theta}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \left( e^{-r/2} - \frac{r}{2} e^{-r/2} \right) + \frac{r e^{-r/2}}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta (-\sin \theta) + 2 e^{-r/2} \cos \theta \right] \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \\
 &= -\frac{1}{2} \left[ \frac{\cos \theta}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 - \frac{r^3}{2} \right) e^{-r/2} - \frac{e^{-r/2}}{r \sin \theta} 2 \sin \theta \cos \theta + 2 e^{-r/2} \cos \theta \right] \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \\
 &= -\frac{1}{2} \left[ \frac{1}{r^2} \left( 2r - \frac{3}{2} r^2 - \frac{r^2}{2} + \frac{r^3}{4} \right) e^{-r/2} - \frac{2 e^{-r/2}}{r} + 2 e^{-r/2} \right] \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \cos \theta \\
 &= -\frac{1}{2} \left( \frac{2}{r} - 2 + \frac{r}{4} - \frac{2}{r} + 2 \right) \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \cos \theta e^{-r/2} = -\frac{1}{8} \frac{r}{4\sqrt{2\pi}} \cos \theta e^{-r/2} = -\frac{1}{8} \psi
 \end{aligned}$$

所以  $E = \int \psi^* \hat{H} \psi d\tau = \int \psi^* \left( -\frac{1}{8} \right) \psi d\tau = -\frac{1}{8} (\text{原子单位}) = -\frac{1}{8} \times 27.2 = -3.4 \text{ eV}$

这种解法当然能求得正确的答案, 但是运算较为繁琐.

另一种方法是从类氢原子波函数的基本性质出发, 充分利用波函数中所隐含的各种条件, 可以迅速简捷地解出结果. 类氢原子波函数角向分布有如下性质:  $s \propto r^0$ ,  $p_x \propto x/r$ ,  $p_y \propto y/r$ ,  $p_z \propto z/r$ , 需要求解状态的波函数是:

$$\psi = \frac{1}{4\sqrt{2\pi a_0^3}} \left( \frac{r}{a_0} \right) \exp\left(-\frac{r}{2a_0}\right) \cos \theta$$

观察其角向部分是  $\cos \theta$ , 它与  $z = r \cos \theta$  相似. 根据类氢原子波函数角向部分的性质可知, 该状态是个  $p_z$  状态,  $l = 1$ . 又整个波函数只有当  $\theta = \pi/2$  时有零解, 即只存在一个节面. 而类氢轨道的总节面数为  $(n-1)$  个, 由  $n-1 = 1$  知  $n = 2$ , 则类氢原子的能量为

$$E = -13.6 \times \frac{z^2}{n^2}$$

在本题中,  $z = 1$  (氢原子),  $n = 2$ , 故  $E = -13.6 \times \frac{1}{4} = -3.4 \text{ eV}$

从此题中可以看到, 掌握波函数及其图像的各种性质并加以融会贯通, 将能使我们迅速而简明地寻求到问题的本质和答案.

(2) 由(1)可知  $\psi$  描写的状态是  $p_z$  状态, 所以  $l = 1$ , 则

$$|M| = \sqrt{l(l+1)}\hbar = \sqrt{2}\hbar$$

当然, 此小题也可以将  $\hat{M}^2$  算符作用于  $\psi$ , 求解

$$\langle M^2 \rangle = \int \psi \hat{M}^2 \psi d\tau$$

然后, 用  $|M| = \langle M^2 \rangle^{1/2}$  而取得答案. 读者如果有兴趣, 可以验算一下, 最后结果自然仍将是  $\sqrt{2}\hbar$ .

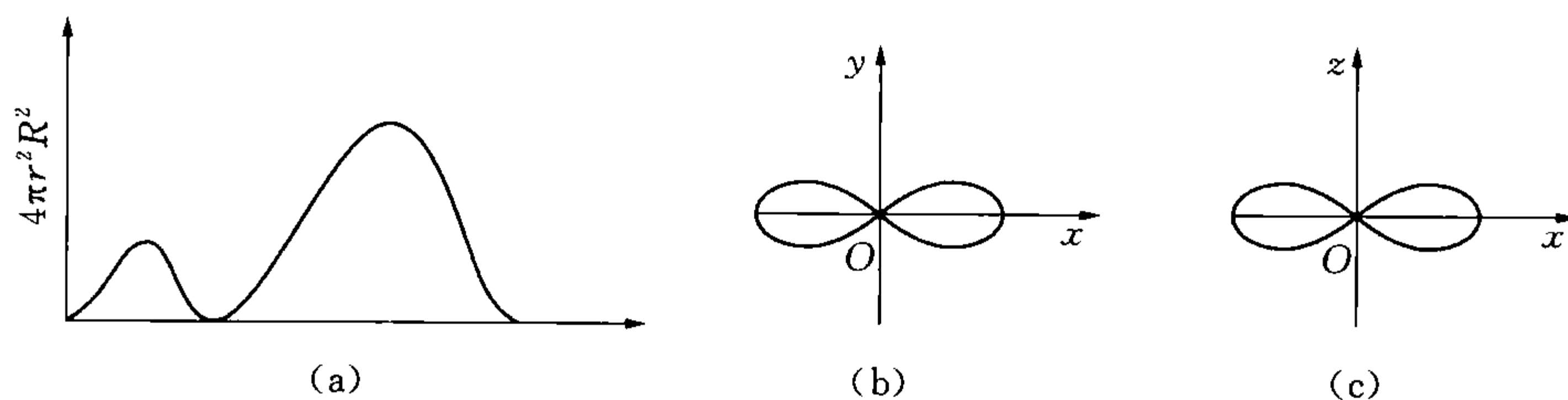
(3) 设轨道角动量  $M$  与  $z$  轴的夹角是  $\theta$ , 则

$$\cos \theta = M_z / |M|$$

由于  $\psi$  描写的状态是  $2p_z$  状态, 所以  $m = 0$ , 即  $M_z = 0$ ; 故  $\cos \theta = 0$ , 则  $\theta = 90^\circ$ .

(4) 角向节面共  $l = 1$  个, 是  $\cos \theta = 0$  (即节面是  $\theta = \frac{\pi}{2}$ ) 的一个平面. 径向节面数为  $n - l - 1 = 0$  个, 无径向节面. 于是总的节面只有一个, 是  $\theta = \frac{\pi}{2}$  的平面.

**例 3** 例 3 图给出了一个类氢轨道的径向分布函数图(a)和轨道函数的平方在  $xy$  和  $xz$  平面上的极坐标图(b)和(c),  $yz$  平面上的电子密度为零, 求轨道的  $n, l$  值.



例 3 图

**解** 轨道函数的图像是氢原子波函数的结果的重要表现方式, 其中包含了波函数的各种信息, 对此应该熟练掌握. 本题的类氢原子轨道从其波函数平方的极坐标图看, 它沿  $x$  轴方向有最大分布, 并在  $x$  轴的正方向和负方向是对称的, 而且  $yz$  平面中电子的密度为零, 所以该类氢轨道是个  $p_x$  轨道,  $l = 1$ . 从径向分布图中可以看出, 径向函数有一个节面, 即  $n - l - 1 = 1$ , 由于  $l = 1$ , 所以  $n = 3$ .

**例 4** 若使用原子单位, 氢原子的哈密顿算符是

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r}$$

试用变分函数  $\psi = \exp[-(1+c)r]$  计算基态能量期望值.

**解** 变分法的基本过程是: 用一个带有变分参数的试探函数计算能量期望值  $\bar{E}$ , 然后用能量期望值  $\bar{E}$  对变分参数求导, 满足导数为零的变分参数值将使试探函数的能量取得极小, 这一试探函数就是我们要寻找的基态近似波函数, 其能量即是基态能量期望值.

$$\begin{aligned} \bar{E} &= \int \psi^* \hat{H} \psi d\tau / \int \psi^* \psi d\tau = \int e^{-(1+c)r} \left( -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r} \right) e^{-(1+c)r} dr / \int e^{-2(1+c)r} dr \\ &= \int_0^\infty e^{-(1+c)r} \left( -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r} \right) e^{-(1+c)r} 4\pi r^2 dr / \int_0^\infty e^{-2(1+c)r} 4\pi r^2 dr \\ &= \int_0^\infty e^{-(1+c)r} r^2 \left( -\frac{1}{2} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} r^2 \frac{d}{dr} - \frac{1}{r} \right) e^{-(1+c)r} dr / \int_0^\infty r^2 e^{-2(1+c)r} dr \\ &= \int_0^\infty e^{-(1+c)r} \left( -\frac{1}{2} \frac{d}{dr} r^2 \frac{d}{dr} - r \right) e^{-(1+c)r} dr / \int_0^\infty r^2 e^{-2(1+c)r} dr \\ &= \int_0^\infty e^{-(1+c)r} \left[ \frac{1}{2} \frac{d}{dr} r^2 (1+c) e^{-(1+c)r} - r e^{-(1+c)r} \right] dr / \int_0^\infty r^2 e^{-2(1+c)r} dr \\ &= \int_0^\infty e^{-2(1+c)r} \left[ r(1+c) - \frac{r^2}{2} (1+c)^2 - r \right] dr / \int_0^\infty r^2 e^{-2(1+c)r} dr \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \int_0^\infty e^{-2(1+c)r} \left( r + cr - \frac{r^2}{2} - \frac{c^2 r^2}{2} - cr^2 - r \right) dr / \int_0^\infty r^2 e^{-2(1+c)r} dr \\
&= \int_0^\infty e^{-2(1+c)r} \left( cr - \frac{r^2}{2} - \frac{c^2 r^2}{2} - cr^2 \right) dr / \int_0^\infty r^2 e^{-2(1+c)r} dr
\end{aligned}$$

令  $\int_0^\infty e^{-2(1+c)r} r dr = f$ , 则由分部积分知

$$\int_0^\infty r^2 e^{-2(1+c)r} dr = \frac{1}{1+c} \int_0^\infty r e^{-2(1+c)r} dr = \frac{1}{1+c} f$$

$$\text{于是 } \bar{E} = \left[ cf - \left( c + \frac{1}{2} + \frac{c^2}{2} \right) f / (1+c) \right] / \frac{1}{1+c} f = c + c^2 - c - \frac{1}{2} - \frac{c^2}{2} = \frac{c^2}{2} - \frac{1}{2}$$

$$\text{则 } \frac{\partial \bar{E}}{\partial c} = 0, c = 0$$

所以, 当  $c = 0$  时, 能量期望值取得极小值  $\bar{E} = -\frac{1}{2}$ .

这时氢原子的波函数为  $\psi = \exp(-r)$ .

**例 5** 有一粒子在一维势箱中运动, 箱内势能为  $u = cx/a$ , 试用微扰理论求出体系的一级近似能.

**解** 微扰法是量子力学处理中常用的近似方法之一. 其基本思想是: 体系原先处于  $\psi_0$  状态, 该状态的薛定谔方程  $\hat{H}_0 \psi_0 = E_0 \psi_0$  是可以精确求解的. 当体系受到一个微扰  $\hat{H}'$  以后, 体系的状态由  $\psi_0$  变成了  $\psi_1$  (当然  $\psi_0$  和  $\psi_1$  之间只有微小的差别), 相应的体系能量  $E_0$  也发生了微小变化, 变成了  $E_1$ , 设  $E_1 - E_0 = E'$ , 称  $E'$  为微扰能量, 则  $E'$  可由下式近似解出:

$$E' = \int \psi_0 \hat{H}' \psi_0 d\tau$$

本题中, 未受微扰的状态是一维势箱中的粒子运动, 其波函数  $\psi_0 = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi x}{a}$ . 微扰算符  $\hat{H}' = \frac{c}{a}x$ , 于是微扰后体系一级近似能量为

$$\begin{aligned}
E_1 &= E_0 + E' = E_0 + \int_0^a \psi_0 \hat{H}' \psi_0 dx \\
&= E_0 + \int_0^a \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi x}{a} \cdot \frac{cx}{a} \cdot \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi x}{a} dx \\
&= E_0 + \frac{c}{a} \cdot \frac{2}{a} \int_0^a \sin^2 \frac{n\pi x}{a} \cdot x dx \\
&= E_0 + \frac{2c}{a^2} \cdot \frac{a^2}{4} = E_0 + \frac{c}{2} = \frac{n^2 h^2}{8ma^2} + \frac{c}{2}
\end{aligned}$$

**例 6** 已知 Li 的价电子的电离势为 5.4 eV, 计算 Li 的价电子的有效核电荷.

**解** 对于多电子原子, 其薛定谔方程一般无法精确求解, 需要采用一定的近似方法. 经过单电子轨道近似后, 多电子原子中的每一个电子都可以看作是在一个带有一定有效电荷的类氢轨道中进行运动, 设有效核电荷是  $z^*$ , 轨道能

$$E = -13.6 \times \frac{z^*{}^2}{n^2}$$

对 Li 原子,  $n = 2$ ,  $E = -5.4 \text{ eV}$ , 所以

$$z^* = (5.4 \times 2^2 / 13.6)^{1/2} = 1.26$$

**例 7** 试证明: p 轨道中电子半充满或全充满时, 电子云是球对称的.

**解** 一定轨道中的电子云伸展方向只和轨道的角向分布有关, 和径向分布无关. 各轨道的角向部分如下(不含规一化常数):

s 轨道:  $Y_{l,m}(\theta, \phi) = 1$  (s 轨道是球对称的)

$p_x$  轨道:  $Y_{l,m}(\theta, \phi) = \frac{x}{r} = \sin \theta \cos \phi$

$p_y$  轨道:  $Y_{l,m}(\theta, \phi) = \frac{y}{r} = \sin \theta \sin \phi$

$p_z$  轨道:  $Y_{l,m}(\theta, \phi) = \frac{z}{r} = \cos \theta$

$d_{z^2}$  轨道:  $Y_{l,m}(\theta, \phi) = \frac{1}{r^2}(3z^2 - r^2) = 3\cos^2 \theta - 1$

$d_{x^2-y^2}$  轨道:  $Y_{l,m}(\theta, \phi) = \frac{1}{r^2}(x^2 - y^2) = \sin^2 \theta \cos 2\phi$

$d_{xy}$  轨道:  $Y_{l,m}(\theta, \phi) = \frac{xy}{r^2} = \sin^2 \theta \sin 2\phi$

$d_{yz}$  轨道:  $Y_{l,m}(\theta, \phi) = \frac{yz}{r^2} = \sin \theta \cos \theta \sin \phi$

$d_{zx}$  轨道:  $Y_{l,m}(\theta, \phi) = \frac{zx}{r^2} = \sin \theta \cos \theta \cos \phi$

电子云是电子密度分布的图形, 根据玻恩的统计解释, 它正比于电子所在轨道波函数的平方. 当 p 轨道中电子半充满时, 每个轨道中的电子数目相等, 所以电子密度等于

$$\psi_{p_x}^2 + \psi_{p_y}^2 + \psi_{p_z}^2 = R^2 Y_{p_x}^2 + R^2 Y_{p_y}^2 + R^2 Y_{p_z}^2 = R^2 (Y_{p_x}^2 + Y_{p_y}^2 + Y_{p_z}^2) = R^2$$

即电子云密度与角度无关, 所以电子云是球对称的.

全充满时,  $\psi^2 = 2(\psi_{p_x}^2 + \psi_{p_y}^2 + \psi_{p_z}^2)$ , 显然也与角度无关.

**例 8** 求  $p^1 d^1$  电子组态的光谱项, 并回答  $p^1 d^1$  组态的两个电子的自旋角动量之间可能的夹角有哪些? 总自旋角动量与  $z$  轴的可能夹角有哪些?

**解**  $p^1 d^1$  组态的两个电子是非同科电子, 这两个电子分别填在 p 轨道和 d 轨道中, 它们无论怎样分布都不会违反泡利原理, 所以写  $p^1 d^1$  组态的光谱项时, 必须将所有可能的组合情况都考虑进去.

p 电子  $l = 1$ , d 电子  $l = 2$ ,  $L = l_1 + l_2, l_1 + l_2 - 1, \dots, |l_1 - l_2|$ , 所以  $L = 3, 2, 1$ . 总自旋量子数  $S = s_1 + s_2, s_1 + s_2 - 1, \dots, |s_1 - s_2|$ , 所以当两个电子自旋平行时,  $S = 1/2 + 1/2 = 1$ , 两个电子自旋反平行时,  $S = 1/2 - 1/2 = 0$ . 于是  $p^1 d^1$  组态的光谱项为

$$L = 3, S = 1, {}^3F$$

$$L = 2, S = 1, {}^3D$$

$$L = 1, S = 1, {}^3P$$

$$L = 3, S = 0, {}^1F$$

$$L = 2, S = 0, {}^1D$$

$$L = 1, S = 0, {}^1P$$

单个电子的自旋角动量是

$$|S| = \sqrt{s(s+1)}\hbar = \sqrt{\frac{1}{2} \times \left(\frac{1}{2} + 1\right)}\hbar = \sqrt{\frac{3}{4}}\hbar$$

$p^1d^1$  组态的自旋角动量是

$$|S| = \sqrt{S(S+1)}\hbar$$

则当  $S = 1$  时,  $|S| = \sqrt{2}\hbar$ ;  $S = 0$  时,  $|S| = 0$

单个电子的自旋角动量的矢量和构成了组态的自旋角动量,所以两者之间存在关系:

$$|S|^2 = |S_1|^2 + |S_2|^2 + 2|S_1||S_2|\cos\theta \quad \theta \text{ 是 } S_1 \text{ 和 } S_2 \text{ 之间的夹角}$$

将  $|S_1| = |S_2| = \sqrt{3/4}\hbar$  代入,得

当  $|S| = 0\hbar$  时,  $\cos\theta = -1$ ,  $\theta = 180^\circ$

当  $|S| = \sqrt{2}\hbar$  时,  $\cos\theta = \frac{1}{3}$ ,  $\theta = 70.5^\circ$

$p^1d^1$  组态的总自旋角动量是  $0\hbar$  和  $\sqrt{2}\hbar$ , 总自旋角动量在  $z$  轴上的分量为

$$M_{S_z} = m_s\hbar \text{ 和 } m_s = \sum_{i=1}^n m_{s_i}$$

当两个电子自旋平行时,  $m_s = 1$  和  $m_s = -1$ , 当两个电子自旋反平行时,  $m_s = 0$ , 则总自旋角动量与  $z$  轴的夹角  $\varphi$  为

$$\cos\varphi = \frac{M_{S_z}}{M_s} = \frac{m_s}{\sqrt{2}}$$

当  $m_s = 1, 0, -1$  分别代入,解得

$$\varphi = 45^\circ, 90^\circ, 135^\circ \quad (M_s = 0\hbar \text{ 时不存在与 } z \text{ 轴的夹角}).$$

**例 9** 对于一个一维势箱中的双电子体系,一个电子在  $n = 1$  和另一个电子在  $n = 2$  时的状态,写出包括自旋的近似波函数(忽略电子间的排斥作用),并指出哪种状态的能量最低.

**解** 包括自旋的体系波函数称为完全波函数,完全波函数相对于交换任何 2 个粒子的所有坐标必须是反对称的,可以用斯莱特行列式来表达.

设一维势箱中单个电子运动的空间波函数是  $\psi_n = \sqrt{\frac{2}{l}} \sin \frac{n\pi x}{l}$ , 则根据题意 2 个电子的空间波函数分别是  $\psi_1, \psi_2$ . 这 2 个电子的自旋状态可能有 4 种:  $\alpha(1)\alpha(2), \beta(1)\beta(2), \alpha(1)\beta(2), \alpha(2)\beta(1)$ , 所以由此可组合出 4 个以斯莱特行列式表示的完全波函数:



$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1)\alpha(1) & \psi_2(1)\alpha(1) \\ \psi_1(2)\alpha(2) & \psi_2(2)\alpha(2) \end{vmatrix}$$

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1)\beta(1) & \psi_2(1)\beta(1) \\ \psi_1(2)\beta(2) & \psi_2(2)\beta(2) \end{vmatrix}$$

$$\psi_3 = \frac{1}{2} \left[ \begin{vmatrix} \psi_1(1)\alpha(1) & \psi_2(1)\beta(1) \\ \psi_1(2)\alpha(2) & \psi_2(2)\beta(2) \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} \psi_1(1)\beta(1) & \psi_2(1)\alpha(1) \\ \psi_1(2)\beta(2) & \psi_2(2)\alpha(2) \end{vmatrix} \right]$$

$$\psi_4 = \frac{1}{2} \left[ \begin{vmatrix} \psi_1(1)\alpha(1) & \psi_2(1)\beta(1) \\ \psi_1(2)\alpha(2) & \psi_2(2)\beta(2) \end{vmatrix} - \begin{vmatrix} \psi_1(1)\beta(1) & \psi_2(1)\alpha(1) \\ \psi_1(2)\beta(2) & \psi_2(2)\alpha(2) \end{vmatrix} \right]$$

由于这 2 个电子是非同科电子, 考虑到电子自旋相关效应, 能量最低的状态是自旋总量子数  $S$  最大的状态, 即 2 个电子自旋平行的状态. 故  $\psi_1$ ,  $\psi_2$  状态和  $\psi_3$  状态的总量子数  $S$  为 1 是能量最低的状态.

### 三、习题选解

**2-3** 假定氢原子某状态波函数具有形式  $\psi = yf(r)$ , 试根据薛定谔方程的球极坐标形式推导其径向方程为

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m} \left[ \frac{d^2 f}{dr^2} + \frac{4df}{rdr} \right] - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} f = Ef(r)$$

**解** 薛定谔方程的球极坐标形式是:

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \left( E + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \psi = 0$$

将  $\psi = yf(r) = r \sin \theta \sin \phi f(r)$  代入

$$\begin{aligned} & \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[ r^2 \frac{\partial}{\partial r} r \sin \theta \sin \phi f(r) \right] + \frac{1}{r^2} \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left[ \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} r \sin \theta \sin \phi f(r) \right] + \\ & \frac{1}{r^2} \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} r \sin \theta \sin \phi f(r) + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \left( E + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) r \sin \theta \sin \phi f(r) = 0 \\ & \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[ r^2 \sin \theta \sin \phi f(r) + r^3 \sin \theta \sin \phi \frac{\partial f(r)}{\partial r} \right] + \frac{1}{r^2} \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} [r \sin \theta \cos \theta \sin \phi f(r)] + \\ & \frac{1}{r^2} \frac{1}{\sin^2 \theta} [-r \sin \theta \sin \phi f(r)] + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \left( E + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) r \sin \theta \sin \phi f(r) = 0 \\ & \frac{1}{r^2} \left[ 2r \sin \theta f(r) + r^2 \sin \theta \frac{\partial f(r)}{\partial r} + 3r^2 \sin \theta \frac{\partial f(r)}{\partial r} + r^3 \sin \theta \frac{\partial^2 f(r)}{\partial r^2} \right] + \\ & \frac{1}{r^2} \frac{f(r)}{\sin \theta} [r \cos^2 \theta - r \sin^2 \theta] - \frac{1}{r} \frac{1}{\sin \theta} f(r) + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \left( E + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) r \sin \theta f(r) = 0 \end{aligned}$$

约去  $r \sin \theta$  得

$$\begin{aligned} & \frac{1}{r^2} \left[ 2f + r \frac{\partial f}{\partial r} + 3r \frac{\partial f}{\partial r} + r^2 \frac{\partial^2 f}{\partial r^2} \right] + \\ & \frac{1}{r^2} \frac{f(r)}{\sin^2 \theta} [\cos^2 \theta - \sin^2 \theta] - \frac{1}{r^2} \frac{f}{\sin^2 \theta} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \left( E + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) f(r) = 0 \end{aligned}$$

其中  $\cos^2\theta = 1 - \sin^2\theta$ , 上式整理得

$$-\frac{h^2}{8\pi^2m}\left[\frac{d^2f}{dr^2} + \frac{4df}{rdr}\right] - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}f = Ef(r) \quad \text{证毕.}$$

**2-5** 假定  $\psi(r) = N(b-r)e^{-ar}$  是氢原子径向薛定谔方程

$$-\frac{h^2}{8\pi^2m}\left[\frac{d^2\psi}{dr^2} + \frac{2d\psi}{rdr}\right] - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}\psi = E\psi$$

的一个解, 试求  $a, b, N$  的值及其对应的能量  $E$ .

**解** 为简便起见, 采用原子单位即  $\frac{h}{2\pi} = 1, 4\pi\epsilon_0 = 1, e = 1, m = 1$  代入氢原子薛定谔方程, 并且氢原子  $Z = 1$ , 故

$$-\frac{1}{2}\left[\frac{d^2\psi}{dr^2} + \frac{2d\psi}{rdr}\right] - \frac{1}{r}\psi = E\psi$$

由于  $\psi(r) = N(b-r)e^{-ar}$  是氢原子径向薛定谔方程的解, 所以它应该满足上述方程:

$$\begin{aligned} & -\frac{1}{2}\left[\frac{d^2}{dr^2}N(b-r)e^{-ar} + \frac{2}{r}\frac{d}{dr}N(b-r)e^{-ar}\right] - \frac{1}{r}N(b-r)e^{-ar} = EN(b-r)e^{-ar} \\ & -\frac{1}{2}\left[\frac{d^2}{dr^2}(b-r)e^{-ar} + \frac{2}{r}\frac{d}{dr}(b-r)e^{-ar}\right] - \frac{1}{r}(b-r)e^{-ar} = E(b-r)e^{-ar} \\ & -\frac{1}{2}\left[\frac{d}{dr}[-e^{-ar} - a(b-r)e^{-ar}] + \frac{2}{r}\frac{d}{dr}(b-r)e^{-ar}\right] - \frac{1}{r}(b-r)e^{-ar} = E(b-r)e^{-ar} \\ & -\frac{1}{2}\left\{[ae^{-ar} + a^2(b-r)e^{-ar} + ae^{-ar}] + \frac{2}{r}[-e^{-ar} - a(b-r)e^{-ar}]\right\} - \frac{1}{r}(b-r)e^{-ar} = E(b-r)e^{-ar} \end{aligned}$$

方程两边消去  $e^{-ar}$  ( $e^{-ar} \neq 0$ ), 得

$$\begin{aligned} & -\frac{1}{2}\left\{[a + a^2(b-r) + a] + \frac{2}{r}[-1 - a(b-r)]\right\} - \frac{1}{r}(b-r) = E(b-r) \\ & -a - \frac{1}{2}a^2b + \frac{1}{2}a^2r + \frac{1}{r} + \frac{ab}{r} - a - \frac{b}{r} + 1 = Eb - Er \end{aligned}$$

由于上式为恒等式, 故对  $r$  的各次系数均为零.

$$0 \text{ 次项: } -a - \frac{1}{2}a^2b - a + 1 = Eb \quad \text{①}$$

$$1 \text{ 次项: } \frac{1}{2}a^2 = -E \quad \text{②}$$

$$-1 \text{ 次项: } ab + 1 - b = 0 \quad \text{③}$$

将式②代入式①得

$$-2a + Eb + 1 = Eb \quad a = 1/2$$

代入式②, 式③得

$$E = -1/8 \quad b = 2$$

将  $\psi(r)$  归一化, 得

$$\int_0^\infty 4\pi r^2 \psi^2(r) dr = 1$$

$$\int_0^\infty 4\pi r^2 N^2 (b-r)^2 e^{-2ar} dr = 1$$

$$4\pi N^2 \int_0^\infty r^2 (4+r^2-4r) e^{-r} dr = 1$$

$$4\pi N^2 \times 8 = 1$$

$$N = \sqrt{\frac{1}{32\pi}}$$

若用 SI 单位, 则  $a = \frac{Z}{2a_0}$ ,  $b = \frac{2a_0}{Z}$ ,  $E = -\frac{1}{2} \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} \right) \left( \frac{Z}{2} \right)^2$ ,  $N = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{5/2}$

**2-6** 用氢原子基态波函数计算电子在半径为 0.1 nm 的球面内区域出现的概率.

**解** 氢原子基态波函数是

$$\psi = \sqrt{\frac{1}{\pi a_0^3}} e^{-r/a_0}$$

将  $r = 0.1 \text{ nm} = 1 \text{ \AA}$ ,  $a_0 = 0.529 \text{ \AA}$ , 代入  $\psi$ , 概率为

$$\begin{aligned} P &= \int_0^1 \psi^2 d\tau = \int_0^1 \frac{1}{\pi a_0^3} e^{-2r/a_0} \cdot 4\pi r^2 dr = \frac{4}{a_0^3} \int_0^1 e^{-2r/a_0} r^2 dr \\ &= -\frac{4}{a_0^3} \left( \frac{a_0}{2} \right) \left[ r^2 e^{-2r/a_0} \Big|_0^1 - \int_0^1 2re^{-2r/a_0} dr \right] \\ &= -\frac{2}{a_0^2} \left[ e^{-2/a_0} + a_0 r e^{-2r/a_0} \Big|_0^1 - a_0 \int_0^1 e^{-2r/a_0} dr \right] \\ &= -\frac{2}{a_0^2} \left[ e^{-2/a_0} + a_0 e^{-2/a_0} + \frac{a_0^2}{2} e^{-2r/a_0} \Big|_0^1 \right] \\ &= -\frac{2}{a_0^2} e^{-2/a_0} - \frac{2}{a_0} e^{-2/a_0} - e^{-2/a_0} + 1 = 0.728 \end{aligned}$$

**2-9** 试由算符  $\hat{M}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi}$ , 证明复函数  $\Phi = e^{\pm im\phi}$  代表  $M_z$  有确定值的状态, 而实函数

$\Phi = \sqrt{\frac{1}{\pi}} \cos m\phi$  或  $\Phi' = \sqrt{\frac{1}{\pi}} \sin m\phi$  代表  $M_z$  无确定值的状态. 并说明  $\Phi_{2p_x}$  态的  $E$ ,  $|M|$ ,  $M_z$  和  $x$  各有无确定值? 若有, 则是多少?

**解**

$$\hat{M}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi}$$

$$\hat{M}_z \Phi = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi} e^{\pm im\phi} = -i\hbar \frac{\partial e^{\pm im\phi}}{\partial \phi} = \pm m\hbar e^{\pm im\phi} = \pm m\hbar \Phi$$

故本征值为  $\pm m\hbar$ .

$$\hat{M}_z \Phi = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi} \cos m\phi \frac{1}{\sqrt{\pi}} = i\hbar \frac{m}{\sqrt{\pi}} \sin m\phi \neq \lambda \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cos m\phi$$

$$\hat{M}_z \Phi' = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi} \sin m\phi \frac{1}{\sqrt{\pi}} = -i\hbar \frac{m}{\sqrt{\pi}} \cos m\phi \neq \lambda \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sin m\phi$$

所以实函数  $\Phi$  和  $\Phi'$  不是  $\hat{M}_z$  的本征函数.

$\Phi_{2p_x}$  态的  $n = 2, l = 1, m$  无确定值, 按下列公式计算:

$$E = -13.6 \frac{1}{n^2} = -13.6 \times \frac{1}{2^2} = -3.4 \text{ eV}$$

$$|M| = \sqrt{l(l+1)}\hbar = \sqrt{1 \times (1+1)}\hbar = \sqrt{2}\hbar$$

$$M_z = m\hbar$$

$\Phi_{2p_x}$  无确定的  $m$ , 所以  $M_z$  无确定值. 同样, 根据测不准原理,  $2p_x$  态中电子无确定  $x$  值.

**2-15** 若氢原子处于基态, 计算发现电子在一球面内的区域中出现概率为 90% 的球面半径.

**解** 氢原子基态波函数用原子单位表示是

$$\psi = \sqrt{\frac{1}{\pi}} e^{-r}$$

$$\begin{aligned} \text{概率} &= \int_0^{r_0} |\psi|^2 d\tau = \int_0^{r_0} 4\pi r^2 \frac{1}{\pi} e^{-2r} dr \\ &= 4 \int_0^{r_0} r^2 e^{-2r} dr = -2r^2 e^{-2r} \Big|_0^{r_0} + 2 \int_0^{r_0} e^{-2r} \cdot 2r dr \\ &= -2r_0^2 e^{-2r_0} - 2r e^{-2r} \Big|_0^{r_0} + 2 \int_0^{r_0} e^{-2r} dr \\ &= -2r_0^2 e^{-2r_0} - 2r_0 e^{-2r_0} - e^{-2r_0} + 1 = 0.90 \end{aligned}$$

整理得

$$(2r_0^2 - 2r_0 + 1)e^{-2r_0} = 0.1$$

令  $x = 2r_0$ , 则

$$\frac{x^2}{2} + x + 1 = 0.1e^x$$

$$x = 0.1e^x - \frac{x^2}{2} - 1$$

用数值法解得

$$x = 4.844$$

$$r_0 = \frac{x}{2} = 2.422(\text{a. u.}) = 2.422 \times 0.529 = 1.3 \text{ \AA}$$

**2-18** 已知类氢离子其一激发态的径向波函数和球谐波函数分别为

$$R_{n,l} = \frac{4}{81\sqrt{6}} \sqrt{\left(\frac{Z}{a_0}\right)^3} \left[ 6 \frac{Zr}{a_0} - \left(\frac{Zr}{a_0}\right)^2 \right] e^{-Zr/3a_0}, Y_{l,m} = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \cos \theta$$

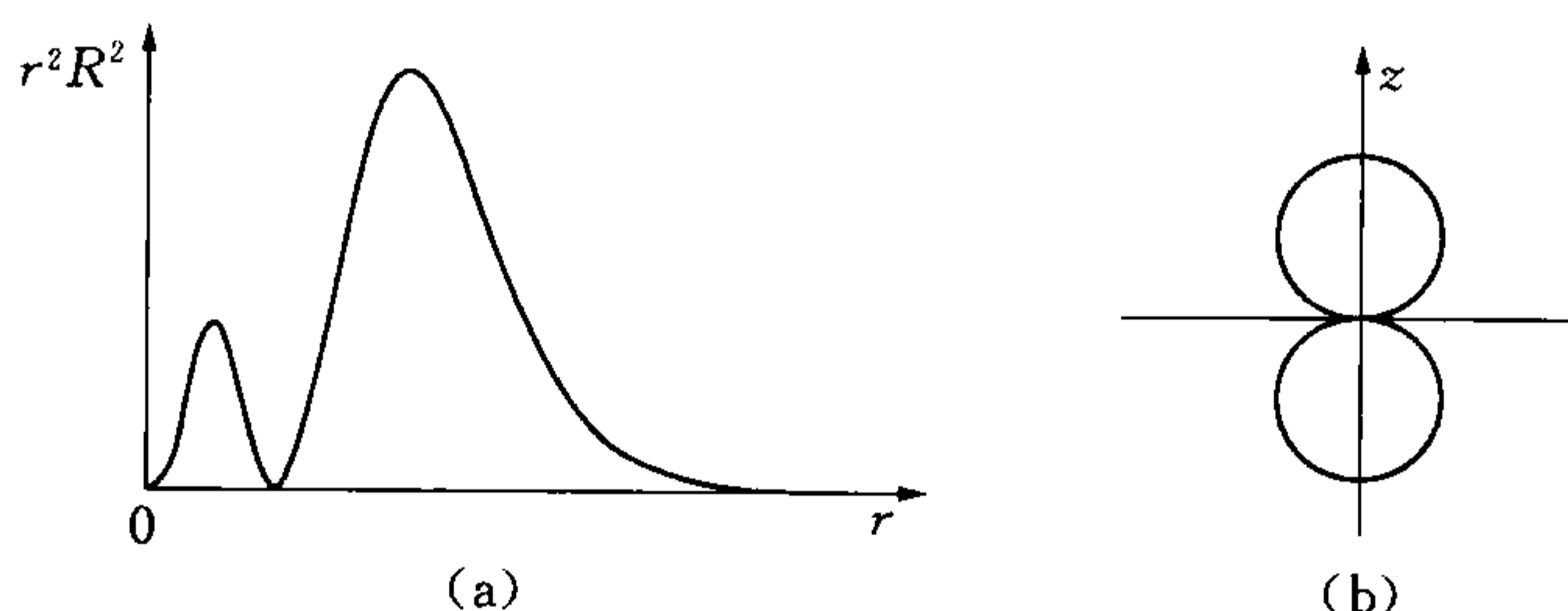
试作该电子云的径向分布及角向分布示意图. 写出量子数  $n, l, m$  值, 并说明理由.

**解** 观察其角向部分

$$Y_{l,m} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta.$$

它与  $Z = r \cos \theta$  相仿. 故  $l = 1, m = 0$  是  $p_z$  电子云的角向分布.

又从径向分布中可以看出,只有  $Zr/a_0 = 6$  时,  $R_{n,l}$  才会为零,即成为节面. 所以,径向分布只有一个节面,即  $n-l-1=1$ ;  $n-1-1=1$ ;  $n=3$ . 习题 2-18 图中(a)为径向分布示意图;(b)为角向分布示意图.



题 2-18 图

**2-20** 氢原子波函数  $\psi = c_1 \phi_{2,1,0} + c_2 \phi_{2,1,1} + c_3 \phi_{3,1,1}$  (波函数  $\psi$  和  $\phi$  都是归一化的) 所描述的状态平均能量是多少原子单位? 能量为  $-\frac{1}{8}$  原子单位状态出现的概率是多少? 角动量平均值是多少? 角动量为  $\sqrt{2}\hbar$  状态出现概率是多少? 角动量在  $z$  轴上分量为  $2\hbar$  状态出现的概率是多少?

解

$$E_n = -\frac{1}{2} \frac{1}{n^2} \text{ a. u. (原子单位)}$$

对于  $\psi = c_1 \phi_{2,1,0} + c_2 \phi_{2,1,1} + c_3 \phi_{3,1,1}$ , 可得

$$E_{2,1,0} = -\frac{1}{8} \text{ a. u.}, \quad E_{2,1,1} = -\frac{1}{8} \text{ a. u.}, \quad E_{3,1,1} = -\frac{1}{18} \text{ a. u.}$$

$$\begin{aligned} \bar{E} &= \int \psi \hat{H} \psi d\tau / \int \psi \psi d\tau = \int \psi \hat{H} \psi d\tau \\ &= \int (c_1 \phi_{2,1,0} + c_2 \phi_{2,1,1} + c_3 \phi_{3,1,1}) \hat{H} (c_1 \phi_{2,1,0} + c_2 \phi_{2,1,1} + c_3 \phi_{3,1,1}) d\tau \\ &= \left( -\frac{1}{8} c_1^2 - \frac{1}{8} c_2^2 - \frac{1}{18} c_3^2 \right) \text{ a. u.} \end{aligned}$$

能量为  $-\frac{1}{8}$  a. u. 的概率是  $c_1^2 + c_2^2$ .

$$\bar{M}^2 = \int \psi \hat{M}^2 \psi d\tau / \int \psi \psi d\tau = \int \psi \hat{M}^2 \psi d\tau$$

$$\hat{M}^2 \phi = l(l+1) \hbar^2 \phi$$

$$\bar{M}^2 = c_1^2 \cdot 2\hbar^2 + c_2^2 \cdot 2\hbar^2 + c_3^2 \cdot 2\hbar^2 = 2\hbar^2$$

$$\bar{M} = \sqrt{2}\hbar$$

具有  $\sqrt{2}\hbar$  角动量的概率为 1.

因为  $M_z \phi = m\hbar \phi$ , 所以  $M_z = 2\hbar$  出现的概率为零.

**2-22** 试证明 5 个 d 轨道全充满或半充满时, 电子云是球对称的. 由此可得出什么结论.

解 电子云是否球对称取决于轨道的角向分布, 所以不必考虑 d 轨道的径向分布, 当 5 个 d 轨道中全充满或半充满时, 每个 d 轨道对电子云的贡献是相等的, 所以



$$\begin{aligned}
& d_{x^2}^2 + d_{xz}^2 + d_{yz}^2 + d_{x^2-y^2}^2 + d_{xy}^2 \\
&= \frac{5}{16\pi} (3\cos^2\theta - 1)^2 + \frac{15}{4\pi} \sin^2\theta \cos^2\theta \cos^2\phi + \frac{15}{4\pi} \sin^2\theta \cos^2\theta \sin^2\phi + \frac{15}{16\pi} \sin^4\theta \cos^2 2\phi + \frac{15}{16\pi} \sin^4\theta \sin^2 2\phi \\
&= \frac{5}{16\pi} [9\cos^4\theta - 6\cos^2\theta + 1] + \frac{15}{4\pi} \sin^2\theta \cos^2\theta + \frac{15}{16\pi} \sin^4\theta \\
&= \frac{45}{16\pi} \cos^4\theta - \frac{30}{16\pi} \cos^2\theta + \frac{5}{16\pi} + \frac{15}{4\pi} \sin^2\theta \cos^2\theta + \frac{15}{16\pi} \sin^4\theta \\
&= \frac{45}{16\pi} \cos^4\theta - \frac{30}{16\pi} \cos^2\theta + \frac{5}{16\pi} + \frac{45}{16\pi} \cos^2\theta \sin^2\theta + \frac{15}{16\pi} \sin^2\theta \\
&= \frac{45}{16\pi} \cos^2\theta - \frac{30}{16\pi} \cos^2\theta + \frac{5}{16\pi} + \frac{15}{16\pi} \sin^2\theta \\
&= \frac{15}{16\pi} \cos^2\theta + \frac{15}{16\pi} \sin^2\theta + \frac{5}{16\pi} = \frac{15}{16\pi} + \frac{5}{16\pi} = \frac{20}{16\pi} = \frac{5}{4\pi}
\end{aligned}$$

它与角度无关,所以电子云是球对称的.

**2-25** 已知氦原子的第一电离能  $I_1 = 24.59 \text{ eV}$ , 试计算(1)第二电离能;(2)1s 轨道上两个电子的互斥能;(3)有效核电荷;(4)屏蔽常数.

**解** (1) 第二电离能是  $\text{He}^+ \rightarrow \text{He}^{2+} + e$  所需能量,  $\text{He}^+$  是类氢离子, 故

$$E_{\text{He}^+} = -13.6 \times \frac{Z^2}{n^2} = -13.6 \times 4 = -54.4 \text{ eV}$$

则第二电离能  $I_2 = 54.4 \text{ eV}$ .

(2) He 原子的 2 个电子的电离能之所以不同, 就是因为 2 个电子之间存在排斥能的缘故, 排斥能

$$E = 54.4 - 24.6 = 29.8 \text{ eV}$$

$$(3) \bar{E} = \frac{1}{2}(E_1 + E_2) = \frac{1}{2} \times (-54.4 - 24.6) = -39.5 \text{ eV}$$

$$\bar{E} = -13.6 \times \frac{z^{*2}}{n^2}$$

所以有效核电荷  $z^* = [-39.5 \div (-13.6)]^{1/2} = 1.7$

$$(4) z^* = z - \sigma, z = 2, z^* = 1.7,$$

所以屏蔽常数  $\sigma = 0.3$ .

**2-32** 由  $\phi_{(1s)} = e^{-pr}$  和  $\phi_{(2s)} = re^{-qr}$  两个轨道建立一个反对称波函数(不包括自旋, 每个轨道含一个电子); 又  $\psi_{(1s)} = e^{-pr}$  和  $\psi_{(2s)} = re^{-qr} - \lambda e^{-pr}$  两个轨道建立一个反对称波函数, 试证明这两个反对称波函数是相等的.

**解** 第一个反对称波函数为

$$\phi_{1s}(1)\phi_{2s}(2) - \phi_{1s}(2)\phi_{2s}(1) = e^{-pr_1}r_2e^{-qr_2} - e^{-pr_2}r_1e^{-qr_1}$$

第二个反对称波函数为

$$\begin{aligned}
\psi_{1s}(1)\psi_{2s}(2) - \psi_{2s}(1)\psi_{1s}(2) &= e^{-pr_1}(r_2e^{-qr_2} - \lambda e^{-pr_2}) - e^{-pr_2}(r_1e^{-qr_1} - \lambda e^{-pr_1}) \\
&= e^{-pr_1}r_2e^{-qr_2} - e^{-pr_2}r_1e^{-qr_1} = \phi_{1s}(1)\phi_{2s}(2) - \phi_{1s}(2)\phi_{2s}(1) \quad \text{证毕.}
\end{aligned}$$

**2-35** 试用斯莱特图解法推导氮原子基组态的光谱项和光谱支项,并按洪特规则画出其能级图.

**解** 氮原子基组态核外电子排布  $2s^2 2p^3$  中 3 个 p 电子所有可能的 20 种排列 ( $C_6^3 = \frac{6 \times 5 \times 4}{3!} = 20$  种) 如下表所示

$n$	-1	0	1	$\sum m_l$	$\sum m_s$
1		↑	↑↓	2	1/2
2		↓	↑↓	2	-1/2
3	↑		↑↓	1	1/2
4		↑↓	↑	1	1/2
5	↓		↑↓	1	-1/2
6		↑↓	↓	1	-1/2
7	↑	↑	↑	0	3/2
8	↓	↑	↑	0	1/2
9	↑	↓	↑	0	1/2
10	↑	↑	↓	0	1/2
11	↓	↓	↑	0	-1/2
12	↓	↑	↓	0	-1/2
13	↑	↓	↓	0	-1/2
14	↓	↓	↓	0	-3/2
15	↑↓		↑	-1	1/2
16	↑	↑↓		-1	1/2
17	↑↓		↓	-1	-1/2
18	↓	↑↓		-1	-1/2
19	↑↓	↑		-2	1/2
20	↑↓	↓		-2	-1/2

由此画得光谱项组态分解图得

$\sum m_l \backslash \sum m_s$	$\frac{3}{2}$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{3}{2}$
2		①	①	
1		②	②	
0	①	③	③	①
-1		②	②	
-2		①	①	

从中分解得,氮原子光谱项和光谱支项

$$L = 0 \quad S = \frac{3}{2} \quad {}^4S \quad {}^4S_{3/2}$$

$$L = 2 \quad S = \frac{1}{2} \quad {}^2D \quad {}^2D_{5/2} \quad {}^2D_{3/2}$$

$$L = 1 \quad S = \frac{1}{2} \quad {}^2P \quad {}^2P_{3/2} \quad {}^2P_{1/2}$$

**2-49** 试按斯莱特行列式表示的氦原子基态波函数作为零级近似函数,按微扰法将电子间的相互作用能  $e^2/4\pi\epsilon_0 r_{12}$  作为微扰,计算一级微扰修正能  $E'$ .

$$\begin{aligned} \text{解} \quad \Phi &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1s(1)\alpha(1) & 1s(2)\alpha(2) \\ 1s(1)\beta(1) & 1s(2)\beta(2) \end{vmatrix} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} [1s(1)\alpha(1)1s(2)\beta(2) - 1s(2)\alpha(2)1s(1)\beta(1)] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} E' &= \int \Phi \hat{H}' \Phi d\tau d\eta = \int \Phi \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \Phi d\tau d\eta \\ &= \frac{1}{2} \int [1s(1)1s(2)\alpha(1)\beta(2) - 1s(2)1s(1)\alpha(2)\beta(1)] \cdot \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} [1s(1)1s(2)\alpha(1)\beta(2) - \\ &\quad 1s(2)1s(1)\alpha(2)\beta(1)] d\tau d\eta \\ &= \frac{1}{2} \int \left[ 1s(1)1s(2) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} 1s(2)1s(1) \right] d\tau \int [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]^2 d\eta \\ &= \frac{1}{2} \int \psi \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \psi d\tau (1 + 1 + 0 + 0) \end{aligned}$$

利用氦原子积分结果

$$\int \psi \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \psi d\tau = \frac{5Z}{8a_0} \cdot \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}$$

$$\text{得} \quad E' = \frac{1}{2} \times \frac{5Z}{8a_0} \cdot \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \times 2 = \frac{5Z}{8a_0} \times \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}$$

将  $Z = 2$  代入,得

$$E' = 34 \text{ eV}$$

**2-50** 假设上题中氦原子处于激发态,(1)一个电子处于  $1s$  轨道  $\alpha$  态,另一个处于  $2s$  轨道  $\alpha$  态;(2)一个电子处于  $1s$  轨道  $\alpha$  态,另一个处于  $2s$  轨道  $\beta$  态.试分别计算两种情况下电子相互作用能,并作比较(不必具体计算,只要将表达式展开,留下空间积分部分进行比较).

**解** (1) 第一种情况.

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{2}} [1s(1)\alpha(1)2s(2)\alpha(2) - 1s(2)\alpha(2)2s(1)\alpha(1)]$$

$$\begin{aligned} \text{作用能 } E_1 &= \int \Phi \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \Phi d\tau d\eta \\ &= \frac{1}{2} \int [1s(1)2s(2) - 1s(2)2s(1)] \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} [1s(1)2s(2) - 1s(2)2s(1)] d\tau \times \\ &\quad \int \alpha^2(1)\alpha^2(2) d\eta \\ &= \frac{1}{2} \int [1s(1)2s(2) - 1s(2)2s(1)] \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} [1s(1)2s(2) - 1s(2)2s(1)] d\tau \end{aligned}$$

(2) 第二种情况.

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{2}} [1s(1)\alpha(1)2s(2)\beta(2) - 1s(2)\alpha(2)2s(1)\beta(1)]$$

$$\begin{aligned} \text{作用能 } E_2 &= \int \Phi \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \Phi d\tau d\eta \\ &= \frac{1}{2} [1s(1)\alpha(1)2s(2)\beta(2) - 1s(2)\alpha(2)2s(1)\beta(1)] \cdot \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} [1s(1)\alpha(1)2s(2)\beta(2) - \\ &\quad 1s(2)\alpha(2)2s(1)\beta(1)] d\tau d\eta \\ &= \frac{1}{2} \int [1s(1)2s(2)] \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} [1s(1)2s(2)] d\tau + \frac{1}{2} \int [1s(2)2s(1)] \cdot \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} [1s(2)2s(1)] d\tau \end{aligned}$$

与第一种情况的作用能相比,少了两项,由于这两项都是负值,所以  $E_2 > E_1$ , 第二种情况的作用能大,所以体系的能量高.

#### 四、习题答案

2-1 试证明实函数  $\Phi_2(\phi) = \sqrt{1/\pi} \cos 2\phi$  和  $\Phi'_2(\phi) = \sqrt{2/\pi} \sin \phi \cos \phi$  都是  $\Phi$  方程  $(\frac{d^2}{d\phi^2} + 4)\Phi(\phi) = 0$  的解.

答案 将  $\Phi_2(\phi)$  和  $\Phi'_2(\phi)$  代入  $\Phi$  方程,得证.

2-2 求从氢原子下列轨道中激发一个电子到无穷远处所需要的能量:

(1) 3d; (2) 4f; (3) 4p; (4) 6s.

答案 (1) 3d, 1.51 eV; (2) 4f, 0.85 eV; (3) 4p, 0.85 eV; (4) 6s, 0.38 eV.

2-3 见习题选解.

2-4 试证明  $\psi = [54 - 36(r/a_0) + 4(r/a_0)^2]e^{-r/3a_0}$  满足氢原子的薛定谔方程,求出相应的能量.

答案 证明从略;  $E = -1/18$  a. u. 或  $E = -1.51$  eV.

2-5 见习题选解.

2-6 见习题选解.

2-7 试在  $xz$  平面上作出氢原子  $2p_z$  轨道的角度分布图.

答案 略.

2-8 试采用计算机编程方法绘制出  $4p_z$  电子云在  $xz$  平面上的截面.

答案 略.

2-9 见习题选解.

2-10 试根据类氢原子的函数表达式,求 2s 和 2p 状态下电子离核的平均距离  $\langle r \rangle$ .

答案 2s, 3.174 Å; 2p, 2.645 Å.

2-11 证明氢原子的 1s 和 2s 波函数是相互正交的.

答案 略.

2-12 氢原子光谱的巴尔末(Balmer)谱系中有一条波长为 654.47 nm 的谱线. 求氦原子光谱中与之相对应的光谱谱线波长.

答案 654.47 nm.

2-13 写出 Li 原子的哈密顿算符,并说明每一项的物理意义.

答案  $\hat{H} = \sum_{i=1}^3 \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{3e^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} \right) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{r_{13}} + \frac{1}{r_{23}} \right).$

2-14 计算一个电子和一个质子相距为 0.0529 nm 时的经典能量,并将该能量和量子力学的计算结果相比较.

答案 -27.21 eV,这里只包含相互吸引能量,而量子力学考虑了动能,平衡时为-13.6 eV.

2-15 见习题选解.

2-16 试用计算机编程方法在  $xz$  平面上分别作出氢原子  $4d_{z^2}$  和  $4d_{xz}$  的电子云分布截面图.

答案 略.

2-17 若氢原子处于  $\psi_{310}$  状态,试计算它的能量  $E$ ,轨道角动量  $|M|$ ,轨道角动量和  $z$  轴的夹角,并指出该状态波函数的节面个数、位置和形状,以及概率密度最大值的位置.

答案 能量  $E = -1.51$  eV; 轨道角动量  $|M| = \sqrt{2}\hbar$ ; 轨道角动量和  $z$  轴的夹角  $\theta = 90^\circ$ ; 节面个数 2 个;位置略;形状一个是  $xy$  平面,另一个是球面;概率密度最大值位于  $\theta = 0^\circ$ ,  $r = 0.93$  Å 处.

2-18 见习题选解.

2-19 根据氢原子  $\phi_{2p}$  态的函数表达式,求该状态电子离核的平均距离  $\langle r \rangle$ ,并画出径向函数分布图.

答案  $\langle r \rangle = 2.645$  Å; 图略.

2-20 见习题选解.

2-21 试由 5 个复数  $d$  轨道  $d_0$ ,  $d_1$ ,  $d_{-1}$ ,  $d_2$ , 和  $d_{-2}$  线性组合成 5 个实型  $d$  轨道  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{zx}$ ,  $d_{x^2-y^2}$ , 和  $d_{z^2}$ .

答案  $d_{xz} = \frac{1}{2}(d_1 + d_{-1}) = \frac{\sqrt{15}}{2\sqrt{\pi}} \sin\theta \cos\theta \cos\phi;$

$d_{yz} = \frac{1}{2i}(d_1 - d_{-1}) = \frac{\sqrt{15}}{2\sqrt{\pi}} \sin\theta \cos\theta \sin\phi;$

$d_{x^2-y^2} = \frac{1}{2}(d_2 + d_{-2}) = \frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{\pi}} \sin^2\theta \cos 2\phi;$

$d_{xy} = \frac{1}{2i}(d_2 - d_{-2}) = \frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{\pi}} \sin^2\theta \sin 2\phi;$

$d_{z^2} = d_0 = \frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{\pi}} (3\cos^2\theta - 1).$

2-22 见习题选解.

2-23 试用计算机编程方法在  $xz$  平面上分别作出氢原子  $4d_{z^2}$  和  $4d_{xz}$  的电子云分布截面图.

答案 略.

2-24 已知锂原子核外 3 个电子分别处于下列两种情况:

(1) 两个处于 1s 轨道,一个处于 2s 轨道;

(2) 一个处于 1s 轨道,两个处于 2s 轨道.

请用斯莱特行列式表示处于上述两种情况的完全波函数.



答案

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{3!}} \begin{vmatrix} 1s(1)\alpha(1) & 1s(2)\alpha(2) & 1s(3)\alpha(3) \\ 1s(1)\beta(1) & 1s(2)\beta(2) & 1s(3)\beta(3) \\ 2s(1)\alpha(1) & 2s(2)\alpha(2) & 2s(3)\alpha(3) \end{vmatrix}$$

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{3!}} \begin{vmatrix} 1s(1)\alpha(1) & 1s(2)\alpha(2) & 1s(3)\alpha(3) \\ 2s(1)\alpha(1) & 2s(2)\alpha(2) & 2s(3)\alpha(3) \\ 2s(1)\beta(1) & 2s(2)\beta(2) & 2s(3)\beta(3) \end{vmatrix}$$

2-25 见习题选解.

2-26 一个两电子原子体系的反对称自旋波函数是

$$N[\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]$$

求归一化常数  $N$  的数值.答案  $1/\sqrt{2}$ .2-27 用斯莱特屏蔽模型方法计算 Be 原子的第一电离能  $I$ , 并估计 Be 原子的 2s 轨道能量.答案  $I = 7.87 \text{ eV}$ ,  $E_{2s} = -12.93 \text{ eV}$ .2-28 用斯莱特屏蔽模型方法计算 B 原子的第一电离能  $I$ , 并估计 B 的 2p 轨道能量.答案  $E_{2p} = -22.98 \text{ eV}$ ,  $I = 9.78 \text{ eV}$ .

2-29 写出下列原子和离子的电子构型:

(1)  $\text{H}^-$ ; (2)  $\text{Li}^+$ ; (3)  $\text{O}^{2-}$ ; (4)  $\text{F}^-$ ; (5)  $\text{Cu}^+$ ; (6)  $\text{Na}^+$ ; (7) Cr; (8) Mo答案 (1)  $\text{H}^-: 1s^2$ ; (2)  $\text{Li}^+: 1s^2$ ; (3)  $\text{O}^{2-}: \text{K}2s^2 2p^6$ ; (4)  $\text{F}^-: \text{K}2s^2 2p^6$ ; (5)  $\text{Cu}^+: \text{KL}3s^2 3p^6 3d^{10}$ ; (6)  $\text{Na}^+: \text{K}2s^2 2p^6$ ; (7) Cr:  $\text{KL}3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$ ; (8) Mo:  $\text{KLM}4s^2 4p^6 4d^5 5s^1$ .

2-30 说明下列函数对交换两个粒子是对称的, 反对称的, 还是不对称的?

(1)  $f(1)g(2)$ ; (2)  $g(1)g(2)$ ; (3)  $f(1)g(2)g(1)f(2)$ ;(4)  $r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2$ ; (5)  $(r_1 - r_2)e^{-br_{12}}$ 式中  $r_{12}$  为两粒子之间距离.

答案 (1) 不对称; (2), (3), (4) 对称; (5) 反对称.

2-31 写出铍原子的激发态  $1s^2 2s^1 2p^1$  可能的斯莱特行列式波函数.

答案

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{4!}} \begin{vmatrix} 1s(1)\alpha(1) & 1s(1)\beta(1) & 2s(1)\alpha(1) & 2p(1)\alpha(1) \\ 1s(2)\alpha(2) & 1s(2)\beta(2) & 2s(2)\alpha(2) & 2p(2)\alpha(2) \\ 1s(3)\alpha(3) & 1s(3)\beta(3) & 2s(3)\alpha(3) & 2p(3)\alpha(3) \\ 1s(4)\alpha(4) & 1s(4)\beta(4) & 2s(4)\alpha(4) & 2p(4)\alpha(4) \end{vmatrix}$$

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{4!}} \begin{vmatrix} 1s(1)\alpha(1) & 1s(1)\beta(1) & 2s(1)\beta(1) & 2p(1)\beta(1) \\ 1s(2)\alpha(2) & 1s(2)\beta(2) & 2s(2)\beta(2) & 2p(2)\beta(2) \\ 1s(3)\alpha(3) & 1s(3)\beta(3) & 2s(3)\beta(3) & 2p(3)\beta(3) \\ 1s(4)\alpha(4) & 1s(4)\beta(4) & 2s(4)\beta(4) & 2p(4)\beta(4) \end{vmatrix}$$

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{4!}} \begin{vmatrix} 1s(1)\alpha(1) & 1s(1)\beta(1) & 2s(1)\beta(1) & 2p(1)\alpha(1) \\ 1s(2)\alpha(2) & 1s(2)\beta(2) & 2s(2)\beta(2) & 2p(2)\alpha(2) \\ 1s(3)\alpha(3) & 1s(3)\beta(3) & 2s(3)\beta(3) & 2p(3)\alpha(3) \\ 1s(4)\alpha(4) & 1s(4)\beta(4) & 2s(4)\beta(4) & 2p(4)\alpha(4) \end{vmatrix}$$

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{4!}} \begin{vmatrix} 1s(1)\alpha(1) & 1s(1)\beta(1) & 2s(1)\alpha(1) & 2p(1)\beta(1) \\ 1s(2)\alpha(2) & 1s(2)\beta(2) & 2s(2)\alpha(2) & 2p(2)\beta(2) \\ 1s(3)\alpha(3) & 1s(3)\beta(3) & 2s(3)\alpha(3) & 2p(3)\beta(3) \\ 1s(4)\alpha(4) & 1s(4)\beta(4) & 2s(4)\alpha(4) & 2p(4)\beta(4) \end{vmatrix}$$

2-32 见习题选解.

2-33 比较氢原子中 2s 电子, 氦离子( $\text{He}^+$ )中 2s 电子和氦原子中 2s 电子的能量大小? 并说明上述 3 种原子内的电子处在 2s 和 2p 状态的能量是否相等?

答案  $E_{2s}(\text{He}^+) < E_{2s}(\text{He}) < E_{2s}(\text{H})$ ; H 和  $\text{He}^+$  中 2s 和 2p 状态能量相同, 而 He 中不等.

2-34 若有效主量子数为  $n^* = n - l$ , 有效核电荷  $z'$  可用斯莱特方法求得, 试写出氧原子 1s, 2s,  $2p_x$ ,  $2p_y$ ,  $2p_z$  的斯莱特型原子轨道(STO).

答案  $\psi_{1s} = N e^{-7.3r} Y_{0,0}(\theta, \phi)$ ;  $\psi_{2s} = N r e^{-4.55r} Y_{0,0}(\theta, \phi)$ ;  $\psi_{2p_x} = N e^{-4.55r} [Y_{1,1}(\theta, \phi) + Y_{1,-1}(\theta, \phi)]$ ;  $\psi_{2p_y} = N e^{-4.55r} [Y_{1,1}(\theta, \phi) - Y_{1,-1}(\theta, \phi)]$ ;  $\psi_{2p_z} = N e^{-4.55r} Y_{1,0}(\theta, \phi)$ .

2-35 见习题选解.

2-36 试用斯莱特图解法推导钛原子基组态的光谱项及相应的光谱支项.

答案 光谱项:  $^1G$ ,  $^3F$ ,  $^1D$ ,  $^3P$ ,  $^1S$ ; 光谱支项:  $^1G_4$ ,  $^3F_4$ ,  $^3F_3$ ,  $^3F_2$ ,  $^1D_2$ ,  $^3P_2$ ,  $^3P_1$ ,  $^3P_0$ ,  $^1S_0$ .

2-37 写出下列原子的光谱基项(即基态光谱支项):

(1) Mg; (2) Cr; (3) Ni; (4) Si; (5) Co.

答案 (1) Mg:  $^1S_0$ ; (2) Cr:  $^7S_3$ ; (3) Ni:  $^3F_4$ ; (4) Si:  $^3P_0$ ; (5) Co:  $^4F_{9/2}$ .

2-38 推导出下列组态对应的光谱项:

(1)  $p^1 d^1$ ; (2)  $d^1 d^1$ ; (3)  $p^1 f^1$ ; (4)  $s^1 p^1 d^1$ ; (5)  $p^1 p^1 p^1$ .

答案 (1)  $p^1 d^1$ :  $^3F$ ,  $^1F$ ,  $^3D$ ,  $^1D$ ,  $^3P$ ,  $^1P$ ;

(2)  $d^1 d^1$ :  $^3G$ ,  $^1G$ ,  $^3F$ ,  $^1F$ ,  $^3D$ ,  $^1D$ ,  $^3P$ ,  $^1P$ ,  $^3S$ ,  $^1S$ ;

(3)  $p^1 f^1$ :  $^3G$ ,  $^1G$ ,  $^3F$ ,  $^1F$ ,  $^3D$ ,  $^1D$ ;

(4)  $s^1 p^1 d^1$ :  $^4F$ ,  $^2F$ ,  $^4D$ ,  $^2D$ ,  $^4P$ ,  $^2P$ ;

(5)  $p^1 p^1 p^1$ :  $^4F$ ,  $^2F$ ,  $^4D$ ,  $^2D$ ,  $^4P$ ,  $^2P$ ,  $^4S$ ,  $^2S$ .

2-39 试写出氦原子激发组态  $1s^1 2p^1$  的各个能级状态和它们的简并度.

答案  $^3P_2$ ,  $^3P_1$ ,  $^3P_0$ ,  $^1P_1$  共 4 个能级, 其中  $^3P$  共有 9 个状态(5, 3, 1),  $^1P$  共有 3 个状态.

2-40 若某原子在不同的轨道中有(1) 1 个; (2) 2 个; (3) 3 个; (4) 4 个电子, 问上述各种情况总自旋量子数  $S$  可取哪些值, 每种情况的多重度各是几?

答案 (1)  $S = \frac{1}{2}$ , 多重度 2; (2)  $S = 1, 0$ , 多重度 3, 1; (3)  $S = \frac{3}{2}, \frac{1}{2}$ ; 多重度 4, 2;

(4)  $S = 2, 1, 0$ , 多重度 5, 3, 1.

2-41 用自由电子分子轨道理论(FEMO)处理直链共轭多烯烃  $\text{H}-(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{H}$  时, 将  $2n$  个  $\pi$  电子视为在长度  $L = 140(2n+1)\text{pm}$  的一维势箱中运动, 并占据能量最低的  $n$  个轨道, 处于能量最高的占据轨道的一个电子跃迁到能量最低的未占据轨道吸收的光的波长记为  $\lambda$ , 导出计算  $\lambda$  的一般公式, 并计算  $n = 1, 2, 3, 4$  的  $\lambda$  值.

答案  $\lambda = 645.6(2n+1)\text{\AA}$ ;  $n = 1$ ,  $\lambda = 1936.9\text{\AA}$ ;  $n = 2$ ,  $\lambda = 3228.2\text{\AA}$ ;  $n = 3$ ,  $\lambda = 4519.5\text{\AA}$ ;  $n = 4$ ,  $\lambda = 5810.8\text{\AA}$ .

**2-42** 已知锂原子的光谱项数值为( $\text{cm}^{-1}$ 为单位)

2s	43 486.3	2p	28 582.5	3s	16 280.5	3p	12 560.4	3d	12 203.1
4s	8 475.2	4p	7 018.2	4d	6 863.5	4f	6 856.1		
5s	5 187.8	5p	4 470.4	5d	4 389.6	5f	4 381.8		

利用公式  $E = -R/(n - \Delta)^2$  来计算对不同谱项的量子数亏损值  $\Delta$  (最后取平均值).

**答案**  $\bar{\Delta}_s = 0.405$ ,  $\bar{\Delta}_p = 0.045$ ,  $\bar{\Delta}_d = 2 \times 10^{-3}$ .

**2-43** 已知碱金属的基谱项数值如下(单位为  $\text{cm}^{-1}$ )

Li(2s)	43 486.3	Na(3s)	41 440.0	K(4s)	35 008.3
Rb(5s)	33 689.1	Cs(6s)	31 404.6		

计算这些原子的第一电离势(单位为 eV).

**答案** Li: 5.39 eV; Na: 5.14 eV; K: 4.34 eV; Rb: 4.18 eV; Cs: 3.89 eV.

**2-44** 按教材中介绍的近似方法及提供的数据计算钠黄线( $3p \rightarrow 3s$ )的波长.

**答案** 5 925 Å.

**2-45** 根据习题 2-42 提供的数据作出锂原子的能级图,并按选择定则计算主系、锐系、漫系、基系可能产生谱线的具体波长.

**答案** 略.

**2-46** 讨论氢原子由  $2p \rightarrow 1s$  跃迁谱线在磁场中的塞曼效应.

**答案** 略.

**2-47** 假定一个质量为  $m$  的粒子在长度为  $a$  的一维势阱中运动,其势能为

$$V(x) = \infty, (x < 0 \text{ 或 } x > a); V(x) = 0, (0 \leq x < 0.5a \text{ 或 } 0.6a < x \leq a);$$

$$V(x) = -E_0, (0.5a \leq x \leq 0.6a)$$

试用微扰理论将该体系一级微扰的能量表示成  $E_0$ ,  $a$ ,  $m$  和  $h$  的函数.

**答案**  $-E_0 \left[ \frac{1}{10} - \frac{1}{2n\pi} \sin\left(\frac{6}{5}n\pi\right) \right]$ .

**2-48** 如果上题的微扰因子  $\hat{H}' = Ax$  ( $0 \leq x \leq a$ ), 则体系在微扰情况下基态的能量应该是多少?

**答案**  $E_0 + \frac{Aa}{2} = \frac{h^2}{8ma^2} + \frac{Aa}{2}$ .

**2-49** 见习题选解.

**2-50** 见习题选解.

## 第三章 共价键理论和双原子分子结构

### 一、基本要点

在用量子力学处理分子体系时,基于原子核质量比电子质量大很多的事实,一般可以认为在考虑电子运动时原子核是固定不动的,这就是玻恩-奥本海默(Born-Oppenheimer)近似.于是核运动方程和电子运动方程就可以分离,然后在固定的原子核势场中求解电子运动的薛定谔方程,由此给出的电子能量和波函数将是核位置的函数.而在求解核运动方程时,电子能量则作为核运动的势能.

在实现了核与电子的运动方程分离以后,对分子体系作进一步定量处理,根据近似模型的不同而分别引出分子轨道理论(MO)和价键理论(VB).

分子轨道理论通过单电子轨道近似,将多电子体系的薛定谔方程分离成单电子薛定谔方程.单电子薛定谔方程的解是分子轨道,分子中每一个电子都在一定的分子轨道中运动.分子轨道由原子轨道按一定的成键规则线性组合而成.成键规则包括对称性匹配规则、能量相近规则和轨道最大重叠规则.原子轨道的组合系数一般可由线性变分法求得.由此解出的分子轨道中电子的运动范围一般涉及整个分子中的每一个原子,因此这样的化学键具有离域键的特征.

在解出分子轨道的能量以后,按照能量最低原理、泡利不相容原理和洪特规则依次将电子填入分子轨道中,由此得到分子的电子组态.

分子轨道按照它们沿键轴平面的对称性而分为 $\sigma$ 、 $\pi$ 和 $\delta$ 这3种,它们分别用角动量量子数 $\lambda = 0, 1, 2$ 来标记,并且每种分子轨道各有 $\lambda$ 个通过键轴的节面.

双原子分子的电子结构可以用电子所在的分子轨道符号表示,同核双原子分子还需用“g”或“u”号标明轨道相对于键对称中心反演是对称的还是反对称的.

和原子结构相仿,分子中的电子组态确定以后,由于电子间存在着复杂的相互作用,同一组态下的分子仍有可能呈现出不同的能量状态,这些能量状态可以用分子光谱项 $^{2S+1}\Lambda$ 标记. $S$ 是分子中电子的总自旋量子数, $\Lambda$ 表示轨道运动总角动量量子数( $\Lambda = 0, 1, 2$ 等状态,分别用符号 $\Sigma$ 、 $\Pi$ 、 $\Delta$ 表示).和原子光谱项不同,分子光谱项中 $\Lambda \neq 0$ 的状态,分子轨道总角动量在轴键上的分量只有 $\Lambda\hbar$ 和 $-\Lambda\hbar$ 两个,所以 $\Lambda \neq 0$ 的状态始终是双重简并的.而原子光谱项中,角量子数为 $L$ 的状态是 $(2L+1)$ 重简并的.分子光谱项的能量高低按照洪特规则排列.同核双原子分子还须在分子光谱项中标明分子状态的对称性.

$\text{H}_2^+$ 离子是分子轨道理论应用的一个例子.将两个H原子1s轨道的线性组合作为试探函数,以组合系数作变分参数,经线性变分法处理后,得到 $\text{H}_2^+$ 的两个分子轨道.其中一个轨道的能量低于H原子1s轨道能量,称成键轨道;另一个轨道的能量高于H原子1s轨道能量,称反键轨道.一个电子从H原子1s轨道进入 $\text{H}_2^+$ 的成键轨道,使体系能量降低.也可认为两个H原子的1s轨道重叠使H核间电子云密度增大,该电子云将两个H核吸引在一起.这就是 $\text{H}_2^+$ 稳定存在的原因. $\text{H}_2^+$ 成键轨道能量曲线的极小值所对应的核间距就是 $\text{H}_2^+$ 的平衡核间距.

价键理论的基本要点是,由于两个原子有效地组成分子体系的总波函数必须是反对称的,而



其空间部分是对称的,所以自旋部分只能是反对称的.于是两个原子要相互结合形成共价键,它们必须各有一个未成对电子,且自旋相反.通过这两个未成对电子的配对,使两个原子结合成分子.分子中电子的运动规律仍相当部分地保留了它在原子轨道中的基本特征,而且生成共价键的配对电子的运动范围仅限于与该共价键有关的两个原子之间,所以价键理论所讨论的共价键具有定域键的特征.价键理论从电子配对角度解释了共价键的方向性和饱和性.

$H_2$  分子是价键理论应用的最简单例子.以两个电子在各自 H 原子 1s 轨道中运动波函数的乘积  $\phi_a(1)\phi_b(2)$  作为  $H_2$  分子波函数的一种情况,以交换这两个电子后的原子轨道波函数乘积  $\phi_b(1)\phi_a(2)$  作为  $H_2$  分子波函数的另一极端状态.将这两种极端状态的线性组合作为试探函数,组合系数为变分参数.经变分法处理后,解得两个  $H_2$  分子波函数,其中一个波函数所对应的势能曲线有极小值, $H_2$  分子体系处于这一势能曲线所对应的状态时,能量比未成共价键的两个独立 H 原子要低,称该状态为基态.另一个状态无能量极小值,对应于两个 H 原子不能有效形成共价键的状态,叫排斥态.

价键理论在引入杂化轨道理论后,可以解释许多分子空间构型和化学键性质等问题.但是在解释  $H_2^+$  的稳定性、 $O_2$  分子的磁性等问题中暴露出这一理论的缺陷,关键在于价键理论过分强调了电子配对.

## 二、例题精解

**例 1** 试分别用价键理论和分子轨道理论证明,基态  $H_2$  分子两核中间的电荷密度大于未成键的 2 个氢原子的电荷密度之和.

**解** 设 2 个氢原子之间的距离为  $r$ , ( $r$  是  $H_2$  分子的平衡核间距). 2 个氢原子的 1s 轨道分别记作  $\phi_a$  和  $\phi_b$ ,若不考虑两个氢原子轨道的成键效应,即电子仍以原子轨道中的状态运动,则空间某点找到一个电子的概率是

$$\rho_{\text{经典}} = \phi_a^2(1) + \phi_b^2(2)$$

在 2 个氢核连线的中点上,  $\phi_a = \phi_b$ , 所以  $\rho_{\text{经典}} = 2\phi_a^2$

若 2 个氢原子组成  $H_2$  分子,按照价键理论, $H_2$  分子的基态波函数是

$$\psi_{\text{VB}}(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2 + 2S_{12}}} [\phi_a(1)\phi_b(2) + \phi_b(1)\phi_a(2)]$$

所以,在空间  $\vec{r}_1$  处找到电子 1,同时在空间  $\vec{r}_2$  处找到电子 2 的概率是

$$|\psi_{\text{VB}}(1, 2)|^2 = \frac{1}{2 + 2S_{12}} [\phi_a^2(1)\phi_b^2(2) + \phi_b^2(1)\phi_a^2(2) + 2\phi_a(1)\phi_b(1)\phi_a(2)\phi_b(2)]$$

若我们只要知道在空间  $\vec{r}_1$  处找到电子 1 的概率是多少,而不管同时电子 2 在何处,则这样的概率是

$$\begin{aligned} \int |\psi_{\text{VB}}(1, 2)|^2 d\tau_2 &= \int \frac{1}{2 + 2S_{12}} [\phi_a^2(1)\phi_b^2(2) + \phi_b^2(1)\phi_a^2(2) + 2\phi_a(1)\phi_b(1)\phi_a(2)\phi_b(2)] d\tau_2 \\ &= \frac{1}{2 + 2S_{12}} [\phi_a^2(1) + \phi_b^2(1) + 2\phi_a(1)\phi_b(1)S_{ab}] \end{aligned}$$

由于电子 1 和电子 2 不可区分,所以在空间某点找到一个电子的概率是



$$2 \int |\psi_{\text{VB}}(1, 2)|^2 d\tau_2 = \frac{1}{1 + S_{12}} [\phi_a^2(1) + \phi_b^2(1) + 2\phi_a(1)\phi_b(1)S_{ab}]$$

在  $\text{H}_2$  分子 2 个氢核连线的中点处,  $\phi_a = \phi_b$ , 所以该处的电荷密度

$$\rho_{\text{VB}} = \frac{1}{1 + S_{12}} (\phi_a^2 + \phi_b^2 + 2\phi_a\phi_b S_{ab}) = \frac{1}{1 + S_{12}} (2\phi_a^2 + 2\phi_a^2 S_{ab})$$

因为

$$S_{12} = \int \phi_a(1)\phi_b(1)\phi_a(2)\phi_b(2)d\tau = S_{ab}^2$$

所以

$$\rho_{\text{VB}} = \frac{2\phi_a^2}{1 + S_{ab}^2} (1 + S_{ab})$$

$$\rho_{\text{VB}} - \rho_{\text{经典}} = \frac{2\phi_a^2}{1 + S_{ab}^2} (1 + S_{ab}) - 2\phi_a^2 = \frac{2\phi_a^2 S_{ab}}{1 + S_{ab}^2} (1 - S_{ab})$$

因为

$$1 > S_{ab} > 0$$

所以

$$\rho_{\text{VB}} - \rho_{\text{经典}} > 0$$

即按照价键理论, 当 2 个氢原子形成氢分子时, 两核间密度大于未成键的 2 个氢原子的电荷密度.

分子轨道理论所解得的  $\text{H}_2$  分子基态波函数是

$$\psi = \frac{1}{2 + 2S_{ab}} [\phi_a(1) + \phi_b(1)][\phi_a(2) + \phi_b(2)]$$

所以, 在空间  $r$  处找到电子的概率为

$$\begin{aligned} \rho_{\text{MO}} &= 2 \int |\psi(1, 2)|^2 d\tau_2 \\ &= \frac{2}{(2 + 2S_{ab})^2} [\phi_a(1) + \phi_b(1)]^2 \int [\phi_a^2(2) + \phi_b^2(2) + 2\phi_a(2)\phi_b(2)] d\tau_2 \\ &= \frac{4}{(2 + 2S_{ab})^2} [\phi_a(1) + \phi_b(1)]^2 (1 + S_{ab}) = \frac{1}{(1 + S_{ab})} [\phi_a(1) + \phi_b(1)]^2 \end{aligned}$$

在  $\text{H}_2$  分子的两个氢核连线中点处,  $\phi_a = \phi_b$ , 所以中点处

$$\rho_{\text{MO}} = \frac{1}{(1 + S_{ab})} [\phi_a(1) + \phi_b(1)]^2 = \frac{4}{(1 + S_{ab})} \phi_a^2$$

所以

$$\rho_{\text{MO}} - \rho_{\text{经典}} = \frac{4}{(1 + S_{ab})} \phi_a^2 - 2\phi_a^2 = \frac{2\phi_a^2}{(1 + S_{ab})} (1 - S_{ab}) > 0$$

两核中的电荷密度较未成键大.

价键理论和分子轨道理论是处理共价键的两个基本理论, 它们的物理模型不同, 对同一问题的处理结果也不同. 以  $\text{H}_2$  分子为例, 首先两种理论所选用的变分函数不同, 价键法以原子轨道乘积(分子状态)的线性组合作为变分函数, 而分子轨道法则以原子轨道的线性组合作为变分函数. 所以价键法中  $\text{H}_2$  分子内的电子仍保留了其原子轨道的运动特征, 而分子轨道法中  $\text{H}_2$  分子内的电子则在由原子轨道重新组合成的分子轨道中运动, 每个分子轨道都涉及分子中的各个原子. 价键法和分子轨道法所解得的  $\text{H}_2$  分子基态波函数不同, 由此得到的电荷密度也不同. 从上面的结果中可以看到, 在  $\text{H}_2$  分子两个氢核连线的中点

$$\rho_{\text{MO}} - \rho_{\text{VB}} = \frac{4\phi_a^2}{1+S_{ab}} - \frac{2\phi_a^2(1+S_{ab})}{1+S_{ab}^2} = \frac{2\phi_a^2(1-S_{ab})^2}{(1+S_{ab})(1+S_{ab}^2)} > 0$$

说明分子轨道法解得的两核间电荷密度大于价键法解得的结果,由于电子云过多集中于核间,使排斥能增大,故分子轨道法解得的  $\text{H}_2$  分子解离能值偏小.

**例 2** 试写出 NO, HCl 和 CH 的基态谱项.

**解** 分子中的电子组态确定以后,分子的能量状态可以用分子光谱项来标记. 分子光谱项的书写方式和原子光谱项类似,用  $\Sigma, \Pi, \Delta \cdots$  来标记体系总轨道角切量  $\Lambda = 0, 1, 2, \cdots$  的状态,用  $S$  表示自旋运动状态. 不同的是,在原子光谱项中,对于一个角量子数  $L$ ,磁量子数  $m_L$  可以取  $L, L-1, \cdots, -L$  共  $2L+1$  个值. 而在分子光谱项中,相对于一个  $\Lambda$  值,  $m_\Lambda$  只能取  $\Lambda$  和  $-\Lambda$  两个数值. 此外在同核双原子分子的光谱项中,一般还标有  $g, u$  或  $+, -$ , 用于表示状态相对于对称中心或键轴平面的对称性.

NO 的电子组态为:  $(1\sigma)^2(2\sigma)^2(3\sigma)^2(4\sigma)^2(1\pi)^4(5\sigma)^2(2\pi)^1$

扣除闭壳层,只考虑开壳层,价层组态为  $(2\pi)^1$ , 所以  $\Lambda = 1, S = 1/2$ , 分子光谱项<sup>2</sup> $\Pi$ .

HCl 的电子组态为:  $KL(3s)_{\text{Cl}}^2(1\sigma)^2(3p_x)_{\text{Cl}}^2(3p_y)_{\text{Cl}}^2$

它是闭壳层结构,所以  $\Lambda = 0, S = 0$ , 光谱项<sup>1</sup> $\Sigma$ .

CH 中 H 的  $1s$  轨道与 C 的  $2p_x$  轨道组成  $\sigma$  键,所以电子组态是:

$$K(2s)_{\text{C}}^2(1\sigma)^2(2p_x)_{\text{C}}^1$$

考虑开壳层情况,和原子光谱项相类似,  $(2p_x)_{\text{C}}$  轨道上的电子的  $\Lambda = 1, S = 1/2$ , 所以光谱项是<sup>2</sup> $\Pi$ .

**例 3** 对应于下列每一个双原子分子光谱项,各有几个独立的电子波函数?

(1) <sup>1</sup> $\Sigma$ ; (2) <sup>3</sup> $\Sigma$ ; (3) <sup>1</sup> $\Phi$ ; (4) <sup>3</sup> $\Phi$ .

**解** 在确定的空间运动状态下,自旋运动的简并度  $2S+1$ , 在确定的自旋运动状态下,对一个  $\Lambda$  值,由于  $m_\Lambda$  只能取  $\pm\Lambda$  两个值,所以一般情况下空间运动的简并度为 2,总简并度为  $2(2S+1)$ . 而对  $\Sigma$  态,由于  $\Lambda = 0$ , 所以  $m_\Lambda$  只能取 0,空间运动的简并度为 1,总简并度为  $2S+1$ .

(1) <sup>1</sup> $\Sigma$ :  $\Sigma$  态的自旋兼并度为  $2S+1=1$ , 空间运动兼并度为 1, 所以总简并度为 1.

(2) <sup>3</sup> $\Sigma$ :  $\Sigma$  态的自旋兼并度为  $2S+1=3$ , 空间运动兼并度为 1, 所以总简并度为 3.

(3) <sup>1</sup> $\Phi$ :  $\Phi$  态的自旋兼并度为  $2S+1=1$ , 空间运动兼并度为 2, 总简并度  $2(2S+1)=2$ .

(4) <sup>3</sup> $\Phi$ :  $\Phi$  态的自旋兼并度为  $2S+1=3$ , 空间运动兼并度为 2, 总简并度  $2(2S+1)=6$ .

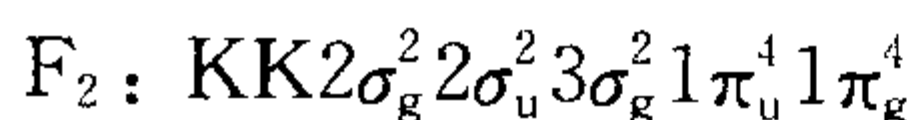
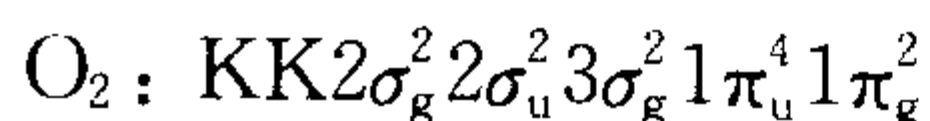
所以,上述 4 个光谱项对应的独立电子波函数分别是 1, 3, 2, 6 个.

**例 4** 试分别用分子轨道理论和价键理论解释  $\text{N}_2, \text{O}_2, \text{F}_2$  的键长顺序、键能顺序和分子磁性.

**解** 分子轨道理论认为:当两个原子轨道线性组合成两个分子轨道时,其中一个成键轨道,另一个是反键轨道. 成键轨道的能量低于原来能量较低的那个原子轨道,反键轨道的能量则高于原来能量较高的那个原子轨道. 当电子由原子轨道转入分子轨道时,若填入成键轨道的电子较多,则整个体系由原子形成分子的过程中有较多的能量剩余而被释放,这就是分子得以稳定存在的原因.

$\text{N}_2, \text{O}_2, \text{F}_2$  这 3 个分子的电子基组态分别是:

$$\text{N}_2: \text{KK}2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 1\pi_u^4 3\sigma_g^2$$



$\text{N}_2$  分子中,净成键电子数为 6,其中 2 个  $\sigma$  电子形成 1 个  $\sigma$  键,另 4 个  $\pi$  电子形成 2 个  $\pi$  键,所以是三重键,其键长特别短,键能特别大.  $\text{O}_2$  分子中净成键电子数是 4,其中 2 个是  $\sigma$  电子,形成 1 个  $\sigma$  键,另有 4 个成键  $\pi$  电子和 2 个反键  $\pi$  电子(净成键  $\pi$  电子为 2 个),形成 2 个三电子  $\pi$  键(总效果相当于一个  $\pi$  键),所以总的看  $\text{O}_2$  是双键.  $\text{F}_2$  分子比  $\text{O}_2$  多了 2 个价电子,正好填入  $\pi$  反键轨道,抵消了  $\pi$  成键电子能量,所以  $\text{F}_2$  是单键,键长比  $\text{O}_2$  分子大. 综上所述,键长次序  $\text{N}_2 < \text{O}_2 < \text{F}_2$ , 键能次序  $\text{N}_2 > \text{O}_2 > \text{F}_2$ .

$\text{N}_2$ ,  $\text{F}_2$  分子中所有电子都已配对,所以它们都呈反磁性.  $\text{O}_2$  分子中最后 2 个  $\pi$  电子分别填入 2 个简并的  $\pi$  反键轨道,是 2 个自旋平行的未成对电子,因此  $\text{O}_2$  分子呈顺磁性.

价键理论认为,当 2 个原子各有 1 个未成对电子,而且自旋方向相反时,它们就可以相互配对而形成共价单键. 按照这一理论, N 原子的基态电子排布是  $\text{K}2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$ , 有 3 个未成对电子,所以 2 个 N 原子靠近时将会有 3 对未成对电子相互配对而形成 3 根共价键,故  $\text{N}_2$  的键能最大,键长最短. O 原子基态电子排布是  $\text{K}2s^2 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1$ , 有两个未成对电子,所以  $\text{O}_2$  分子是双键. F 原子基态电子排布是  $\text{K}2s^2 2p_x^2 2p_y^2 2p_z^1$ , 只有一个未成对电子,所以  $\text{F}_2$  靠单键而结合,键能最小,键长最长.  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{F}_2$  三者的键长次序  $\text{N}_2 < \text{O}_2 < \text{F}_2$ ; 键能次序  $\text{N}_2 > \text{O}_2 > \text{F}_2$ .

在价键理论中, $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{F}_2$  分子中所有的电子都配对,所以 3 个分子都呈反磁性. 这一点与实验结果相矛盾. 实验测得, $\text{O}_2$  是顺磁性. 其原因在于价键理论过分强调电子配对. 而用分子轨道理论则能较好地解释之.

**例 5** 证明  $\frac{1}{\sqrt{2-2s}}(\phi_a - \phi_b)$  和  $\frac{1}{\sqrt{2-2s}}(\phi_b - \phi_a)$  一样都是  $\text{H}_2^+$  的反键轨道.

**解** 由于这 2 个波函数只差 1 个负号,根据波函数的定义,波函数的绝对值平方和粒子在空间出现的概率密度成正比. 因此若两个波函数只差一个常数,它们实际上代表了同一物理真实. 所以上述 2 个波函数实质上描写了体系的同一状态.

反键轨道的基本定义是,在两核之间一定存在着一个垂直于两核连线的节面. 对于上述给定的两个波函数:  $\varphi_1 = \frac{1}{\sqrt{2-2s}}(\phi_a - \phi_b)$  和  $\varphi_2 = \frac{1}{\sqrt{2-2s}}(\phi_b - \phi_a)$ , 当  $r_a = r_b$  处,有  $\phi_a = \phi_b$ , 得  $\varphi_1 = 0$ ;  $\varphi_2 = 0$ ; 它们都有一个垂直于两核连线的节面,所以必定是反键轨道.

**例 6** 试说明价键理论和分子轨道理论讨论  $\text{B}_2$  分子结构和分子磁性时,其结论有什么不同,哪一结论是正确的?

**解** B 的核外电子构型  $1s^2 2s^2 2p^1$ . 价键理论认为  $\text{B}_2$  分子中 2 个 B 原子靠 2p 电子配对而结合,所以  $\text{B}_2$  无未成对电子,呈逆磁性. 分子轨道理论认为  $\text{B}_2$  的分子轨道是  $\text{KK}(2\sigma_{2s})^2 (2\sigma_{2s}^*)^2 (\pi_{2p})^2$ . 由于电子填入成键轨道致使能量下降而使体系稳定. 分子中有未成对电子,呈顺磁性. 两者相比较,对于分子磁性的讨论,后一个结论正确.

**例 7** 试用斯莱特行列式来表示  $\text{H}_2$  分子由两个 1s 轨道参与成键的基态和激发态的所有波函数以及对应的光谱项.

**解**  $\text{H}_2$  分子的分子轨道为:成键轨道  $\sigma_{1s} = \frac{1}{\sqrt{2+2s}}(1s_a + 1s_b)$

$$\text{反键轨道 } \sigma_{1s}^* = \frac{1}{\sqrt{2-2s}}(1s_a - 1s_b)$$

$$\text{基态组态 } (\sigma_{1s})^2, \text{波函数 } \psi_I = \frac{1}{\sqrt{2!}} \begin{vmatrix} \sigma_{1s}(1)\alpha(1) & \sigma_{1s}(1)\beta(1) \\ \sigma_{1s}(2)\alpha(2) & \sigma_{1s}(2)\beta(2) \end{vmatrix}, \text{光谱项}^1 \Sigma_g^+.$$

第一激发组态  $(\sigma_{1s})^1(\sigma_{1s}^*)^1$ , 波函数

$$(\sigma_{1s})^\uparrow(\sigma_{1s}^*)^\uparrow \rightarrow \psi_{II} = \frac{1}{\sqrt{2!}} \begin{vmatrix} \sigma_{1s}(1)\alpha(1) & \sigma_{1s}^*(1)\alpha(1) \\ \sigma_{1s}(2)\alpha(2) & \sigma_{1s}^*(2)\alpha(2) \end{vmatrix}$$

$$(\sigma_{1s})^\downarrow(\sigma_{1s}^*)^\downarrow \rightarrow \psi_{III} = \frac{1}{\sqrt{2!}} \begin{vmatrix} \sigma_{1s}(1)\beta(1) & \sigma_{1s}^*(1)\beta(1) \\ \sigma_{1s}(2)\beta(2) & \sigma_{1s}^*(2)\beta(2) \end{vmatrix}$$

$$(\sigma_{1s})^\uparrow(\sigma_{1s}^*)^\downarrow \rightarrow \psi'_{IV} = \frac{1}{\sqrt{2!}} \begin{vmatrix} \sigma_{1s}(1)\alpha(1) & \sigma_{1s}^*(1)\beta(1) \\ \sigma_{1s}(2)\alpha(2) & \sigma_{1s}^*(2)\beta(2) \end{vmatrix}$$

$$(\sigma_{1s})^\downarrow(\sigma_{1s}^*)^\uparrow \rightarrow \psi'_{V} = \frac{1}{\sqrt{2!}} \begin{vmatrix} \sigma_{1s}(1)\beta(1) & \sigma_{1s}^*(1)\alpha(1) \\ \sigma_{1s}(2)\beta(2) & \sigma_{1s}^*(2)\alpha(2) \end{vmatrix}$$

$\psi'_{IV}$  和  $\psi'_V$  应组成对应的自旋本征函数  $\psi_{IV}$  和  $\psi_V$  :

$$\psi_{IV} = \frac{1}{2!} \left\{ \begin{vmatrix} \sigma_{1s}(1)\alpha(1) & \sigma_{1s}^*(1)\beta(1) \\ \sigma_{1s}(2)\alpha(2) & \sigma_{1s}^*(2)\beta(2) \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} \sigma_{1s}(1)\beta(1) & \sigma_{1s}^*(1)\alpha(1) \\ \sigma_{1s}(2)\beta(2) & \sigma_{1s}^*(2)\alpha(2) \end{vmatrix} \right\}$$

$$\psi_V = \frac{1}{2!} \left\{ \begin{vmatrix} \sigma_{1s}(1)\alpha(1) & \sigma_{1s}^*(1)\beta(1) \\ \sigma_{1s}(2)\alpha(2) & \sigma_{1s}^*(2)\beta(2) \end{vmatrix} - \begin{vmatrix} \sigma_{1s}(1)\beta(1) & \sigma_{1s}^*(1)\alpha(1) \\ \sigma_{1s}(2)\beta(2) & \sigma_{1s}^*(2)\alpha(2) \end{vmatrix} \right\}$$

$\psi_{II}$ ,  $\psi_{III}$  和  $\psi_{IV}$  对应的光谱项<sup>3</sup>  $\Sigma_u^+$ ;  $\psi_V$  对应的光谱项<sup>1</sup>  $\Sigma_u^+$ .

$$\text{第二激发组态 } (\sigma_{1s}^*)^2, \text{波函数 } \psi_{VI} = \frac{1}{\sqrt{2!}} \begin{vmatrix} \sigma_{1s}^*(1)\alpha(1) & \sigma_{1s}^*(1)\beta(1) \\ \sigma_{1s}^*(2)\alpha(2) & \sigma_{1s}^*(2)\beta(2) \end{vmatrix}, \text{光谱项}^1 \Sigma_g^+.$$

### 三、习题选解

3-1 若用  $\psi = \frac{\phi_0 + a\phi_1}{\sqrt{1+a^2}}$  为哈密顿算符的变分试探函数.  $\phi_0$  和  $\phi_1$  分别具有体系最低的能量

$E_0$  和  $E_1$  ( $E_0 < E_1$ ), 用变分法证明  $a = 0$ .

$$\begin{aligned} \text{解 能量 } E &= \frac{\int \psi^* \hat{H} \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau} = \frac{\int (\phi_0^* + a\phi_1^*) \hat{H} (\phi_0 + a\phi_1) d\tau}{\int (\phi_0 + a\phi_1)^2 d\tau} \\ &= \frac{\int (\phi_0^* + a\phi_1^*) (E_0\phi_0 + aE_1\phi_1) d\tau}{\int (\phi_0^2 + a^2\phi_1^2 + a\phi_0^*\phi_1 + a\phi_0\phi_1^*) d\tau} = \frac{E_0 + a^2E_1}{1+a^2} \end{aligned}$$

变分得



$$\frac{\partial E}{\partial a} = \frac{2aE_1}{1+a^2} - \frac{2a(E_0 + a^2E_1)}{(1+a^2)^2} = \frac{2aE_1 + 2a^3E_1 - 2a(E_0 + a^2E_1)}{(1+a^2)^2} = \frac{2aE_0 - 2aE_1}{(1+a^2)^2} = 0$$

即  $2a(E_0 - E_1) = 0$

已知  $E_0 - E_1 \neq 0$ , 所以  $a = 0$ .

**3-16** 试用变分法计算 LiH 基态价键波函数  $\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2$  和相应能量, 其中  $\psi_1, \psi_2$  分别代表  $2s_{\text{Li}}$  和  $1s_{\text{H}}$  及  $2p_{\text{Li}}$  和  $1s_{\text{H}}$  的海特勒-伦敦波函数( $\psi_1, \psi_2$  都未归一化)

$$\psi_1 = [\phi_{2s_{\text{Li}}}(1)\phi_{1s_{\text{H}}}(2) + \phi_{2s_{\text{Li}}}(2)\phi_{1s_{\text{H}}}(1)]$$

$$\psi_2 = [\phi_{2p_{\text{Li}}}(1)\phi_{1s_{\text{H}}}(2) + \phi_{2p_{\text{Li}}}(2)\phi_{1s_{\text{H}}}(1)]$$

已知  $H_{11} = -9.48\text{a.u.}$ ,  $H_{22} = -10.19\text{a.u.}$ ,  $H_{12} = -2.12\text{a.u.}$ ,  $S_{11} = 1.19$ ,  $S_{22} = 1.29$ ,  $S_{12} = 0.26$ .

解

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} \\ H_{12} - ES_{12} & H_{22} - ES_{22} \end{vmatrix} = 0$$

将  $H_{11}, H_{12}, H_{22}, S_{11}, S_{12}, S_{22}$  代入

$$\begin{vmatrix} -9.48 - E \times 1.19 & -2.12 - E \times 0.26 \\ -2.12 - E \times 0.26 & -10.19 - E \times 1.29 \end{vmatrix} = 0$$

得到  $1.4675E^2 + 23.2529E + 92.1068 = 0$

即  $E_1 = -7.98207\text{a.u.}$ ,  $E_2 = -7.86318\text{a.u.}$

将  $E_1$  代入久期方程得  $C_1 = 2.393C_2$

又利用归一化条件

$$C_1^2 S_{11} + C_2^2 S_{22} + 2C_1 C_2 S_{12} = 1$$

得

$$9.3505C_2^2 = 1$$

所以

$$C_1 = 0.783, C_2 = 0.327$$

或

$$\psi_1 = 0.783\psi_1 + 0.327\psi_2$$

同理可得

$$\psi_{\text{II}} = 0.4287\psi_1 - 0.6966\psi_2$$

**3-17** 利用  $\text{H}_2$  分子海特勒-伦敦的基态和排斥态的波函数

$$\Psi_S = \frac{1}{\sqrt{2+2S^2}}[\phi_a(1)\phi_b(2) + \phi_a(2)\phi_b(1)]$$

$$\Psi_A = \frac{1}{\sqrt{2-2S^2}}[\phi_a(1)\phi_b(2) - \phi_a(2)\phi_b(1)]$$

分别推出基态和排斥态的电子云密度  $\rho_S$  和  $\rho_A$  的表达式.

$$\text{解 } |\Psi_S|^2 = \frac{1}{2+2S^2}[\phi_a^2(1)\phi_b^2(2) + \phi_a^2(2)\phi_b^2(1) + 2\phi_a(1)\phi_b(2)\phi_a(2)\phi_b(1)]$$

$|\Psi_S|^2$  的物理意义是电子 1 出现在  $(x_1, y_1, z_1)$ 、同时电子 2 出现在  $(x_2, y_2, z_2)$  处的概率, 如果只需求一个电子的概率密度, 则对另一个电子进行全空间积分:



$$\int |\Psi_S|^2 d\tau_1 = \frac{1}{2+2S^2} [\phi_a^2(2) + \phi_b^2(2) + 2\phi_a(2)\phi_b(2)S]$$

H<sub>2</sub> 分子中共有 2 个电子,而且这 2 个电子是不可区分的,故在空间任何一点电子的总密度为

$$\rho_S = 2 \int |\Psi_S|^2 d\tau_1 = \frac{1}{1+S^2} (\phi_a^2 + \phi_b^2 + 2\phi_a\phi_b S)$$

同理

$$\rho_A = 2 \int |\Psi_A|^2 d\tau_1 = \frac{1}{1-S^2} (\phi_a^2 + \phi_b^2 - 2\phi_a\phi_b S)$$

**3-24** 对 H<sub>2</sub><sup>+</sup> 的两核处在平衡距离(106 pm)时,利用近似波函数  $\Psi_S = \frac{1}{\sqrt{2+2S}}(\phi_a + \phi_b)$ ,

其中  $\phi_a$  和  $\phi_b$  是氢原子 1s 轨道,重叠积分  $S = e^{-R} \left(1 + R + \frac{R^2}{3}\right)$ , 这里  $R$  是用原子单位表示的两个氢核之间的距离. 计算出电子在体积为 1 pm<sup>3</sup> 的小箱中的概率,若小箱处于(1)一个核上;(2)两核轴线的中点上;(3)两核轴线上,由 A 到 B 的  $\frac{1}{3}$  处.

解

$$|\Psi_S|^2 = \frac{1}{2+2S} (\phi_a^2 + \phi_b^2 + 2\phi_a\phi_b)$$

由于  $\phi = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r}$ , 且  $R = 106 \text{ pm} = 2.00 \text{ a. u.}$  所以,

$$S = e^{-R} \left(1 + R + \frac{R^2}{3}\right) = 0.586$$

(1) 在一个核上,即  $r_a = 0$  且  $r_b = R$ , 则

$$\Delta V = 1 \text{ pm}^3 = (0.01/0.529)^3 = 6.76 \times 10^{-6} \text{ a. u.}$$

$$\text{于是 } |\Psi_S|^2 = \frac{1}{2+2S} [\phi_a^2 + \phi_b^2 + 2\phi_a\phi_b] = \frac{1}{2+2 \times 0.586} \times \frac{1}{\pi} (e^0 + e^{-2 \times 2} + 2e^0 e^{-2}) = 0.129$$

概率

$$P = 0.129 \times 6.76 \times 10^{-6} = 8.72 \times 10^{-7}$$

(2) 两轴中心,  $r_a = r_b = R/2 = 1.0 \text{ a. u.}$ , 则

$$|\Psi_S|^2 = \frac{1}{2+2 \times 0.586} \times \frac{1}{\pi} (e^{-2 \times 1} + e^{-2 \times 1} + 2e^{-1} e^{-1}) = 0.054$$

概率

$$P = 0.054 \times 6.76 \times 10^{-6} = 3.66 \times 10^{-7}$$

(3) 当  $r_a = R/3$ ,  $r_b = 2R/3$  时, 则

$$|\Psi_S|^2 = \frac{1}{2+2 \times 0.586} \times \frac{1}{\pi} (e^{-2 \times 1/3} + e^{-2 \times 2/3} + 2e^{-1/3} e^{-2/3}) = 0.0604$$

概率

$$P = 0.0604 \times 6.76 \times 10^{-6} = 4.09 \times 10^{-7}$$

**3-27** H<sub>2</sub> 分子基态的电子组态是  $(\sigma_{1s})^2$ , 其激发态有

(1)  $(\sigma_{1s})^\uparrow (\sigma_{1s}^*)^\downarrow$ ; (2)  $(\sigma_{1s})^\uparrow (\sigma_{1s}^*)^\uparrow$ ; (3)  $(\sigma_{1s})^0 (\sigma_{1s}^*)^2$ .

试比较三者能量高低,并说明理由. 问最低激发态是顺磁性的还是逆磁性的?

解 上述 3 种情况的光谱项分别是:

$$(1) (\sigma_{1s})^{\uparrow} (\sigma_{1s}^*)^{\downarrow} \quad {}^1\Sigma$$

$$(2) (\sigma_{1s})^{\uparrow} (\sigma_{1s}^*)^{\uparrow} \quad {}^3\Sigma$$

$$(3) (\sigma_{1s})^0 (\sigma_{1s}^*)^2 \quad {}^1\Sigma$$

由于(3)中2个电子所在的轨道都是反键轨道,所以能量最高;(1)和(2)两种状态均为一个电子在基态,另一个电子在激发态.由于第(2)中状态中的 $S=1$ ,而第(1)种状态中的 $S=0$ ,根据洪特规则(2)的能量低于(1).因此最低激发态是(2).该激发态有未成对电子,故呈顺磁性.

**3-32** 试推导 $\delta$ 和 $\delta^2$ 组态的电子光谱项.

**解**  $\delta^1$ 组态: $\lambda=2, s=1/2$ , 电子光谱项为 ${}^2\Delta$ .

$\delta^2$ 组态:所有可能的状态数为 $C_4^2 = 4 \times 3/2 = 6$ 种,它们是

$m_\lambda$	2	-2	$\Sigma m_\lambda$	$\Sigma m_s$
	$\uparrow \downarrow$		4	0
		$\uparrow \downarrow$	-4	0
	$\uparrow$	$\uparrow$	0	1
	$\downarrow$	$\downarrow$	0	-1
	$\uparrow \downarrow$	$\uparrow \downarrow$	0	0
	$\downarrow$	$\uparrow$	0	0

由此画出光谱分解图

$\Sigma m_\lambda \backslash \Sigma m_s$	1	0	-1
4		①	
0		①—②—①	
-4		①	

解得 $\Lambda=4, S=0, {}^1\Gamma$ ;

$\Lambda=0, S=1, {}^3\Sigma$ ;

$\Lambda=0, S=0, {}^1\Sigma$ .

$\delta^2$ 组态的电子光谱项为 ${}^1\Gamma, {}^3\Sigma, {}^1\Sigma$ .

## 四、习题答案

**3-1** 见例题选解.

**3-2** 若某波函数的线性组合形式为 $\varphi = C_1 \left( \phi_1 + \frac{C_2}{C_1} \phi_2 \right)$ , 利用归一化条件试求 $C_1 = C_2$ 时, $C_1$ 可表示为 $C_1 = (S_{11} + 2S_{12} + S_{22})^{-1/2}$ .

$$\begin{aligned} \text{答案} \quad \int \varphi^2 d\tau = 1 &= \int (C_1 \phi_1 + C_2 \phi_2)^2 d\tau = \int (C_1^2 \phi_1^2 + C_2^2 \phi_2^2 + 2C_1 C_2 \phi_1 \phi_2) d\tau \\ &= C_1^2 S_{11} + C_2^2 S_{22} + 2C_1 C_2 S_{12} \end{aligned}$$

于是,当  $C_1 = C_2$  时,  $C_1 = (S_{11} + 2S_{12} + S_{22})^{-1/2}$ .

**3-3** 对于氢原子,若选取变分函数为  $\phi = e^{-cr}$ , 其中  $c$  为变分参数,试用变分法求基态能量和归一化波函数.

**答案** 能量  $E = \frac{\int \phi \hat{H} \phi d\tau}{\int \phi \phi d\tau} = \frac{\int e^{-cr} \left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r} \right] e^{-cr} r^2 dr}{\int e^{-2cr} r^2 dr} = \frac{1}{2} c^2 - c$

$\partial E / \partial c = 0$  得到  $c = 1$

代入能量表达式,得  $E = -1/2$

用归一化公式:  $\int N e^{-2cr} 4\pi r^2 dr = 1$ , 得到  $N = \sqrt{1/\pi}$ .

归一化波函数:  $\phi = \sqrt{\frac{1}{\pi}} e^{-r}$ .

**3-4** 对于线性谐振子,若选取变分函数为  $\phi = e^{-cx^2}$ , 其中  $c$  为变分参数,用变分法求其基态能量和其归一化波函数.

**答案**  $E = \frac{\hbar}{2} \sqrt{\frac{k}{m}}$ ,  $\phi = \left( \frac{2c}{\pi} \right)^{1/4} e^{-\frac{\sqrt{mk}}{2\pi} x^2} = \left( \frac{\sqrt{mk}}{\pi^2} \right)^{1/4} e^{-\frac{\sqrt{mk}}{2\pi} x^2}$ .

**3-5** 试用变分法求  $\text{Be}^{2+}$  离子的电子电离能.

**答案**  $I = 5.6 \text{ a. u.}$

**3-6**  $\text{H}_2^+$  的重叠积分  $S = \left( 1 + \frac{R}{a_0} + \frac{R^2}{3a_0^2} \right) e^{-R/a_0}$ . 画出  $S$  对于  $R/a_0$  的形状. 在  $R/a_0$  为何值时,  $S$  有最大值?  $R/a_0$  为何值时,  $S$  有最小值? 在平衡核间距  $R = 106 \text{ pm}$  时,  $S$  值是多少? 这里  $a_0$  是波尔半径.

**答案**  $R/a_0 = 0$  时,  $S = 1$ , 为极大值;  $R/a_0 = \infty$  时,  $S = 0$ , 为极小值.  $R = 106 \text{ pm}$  时,  $S = 0.586$ .

**3-7** 已知  $\varphi_e$  是算符  $\hat{H}_e$  的本征函数, 对应本征值为  $E$ , 问  $\varphi_e$  是否是算符  $(\hat{H}_e + C)$  的本征函数. 若是, 本征值是什么 (这里  $C$  是常数)?

**答案** 是, 本征值为  $(E + C)$ .

**3-8** 何谓分子轨道、成键轨道和反键轨道? 它们和原子轨道有什么关系?

**答案** 分子中单电子空间运动的波函数叫分子轨道. 在形成化学键的两个原子核之间没有垂直于键轴节面的分子轨道是成键轨道, 在形成化学键的两个原子核之间存在垂直于键轴节面的分子轨道是反键轨道. 分子轨道由原子轨道线性组合构成.

**3-9** 分子轨道理论有哪些要点?

**答案** 略.

**3-10** 对极性分子  $\text{AB}$ , 如果分子轨道中一个电子有 90% 概率在 A 原子的  $\phi_a$  轨道上, 10% 概率在 B 原子的  $\phi_b$  轨道上, 求描述该分子轨道的波函数形式 (此处不考虑原子轨道重叠).

**答案**  $\psi = \sqrt{0.9} \phi_a \pm \sqrt{0.1} \phi_b$ .

**3-11** 假如原子 A 以轨道  $d_{yz}$ , 原子 B 以轨道  $p_x$ ,  $p_y$  或  $p_z$  沿着  $z$  轴 (键轴) 相重叠, 试问 B 原子中哪些 p 轨道能与 A 原子的  $d_{yz}$  有效组成分子轨道, 哪些不能? 为什么? 若 A 原子是以  $d_{xy}$  或  $d_{x^2-y^2}$  参加成键呢? 结果又如何?

**答案** 按照对称性匹配的原则, 能够和 A 原子的  $d_{yz}$  轨道形成分子轨道的 B 原子轨道是  $p_y$ ,

而 A 原子的  $d_{xy}$  和  $d_{x^2-y^2}$  轨道不能与 B 原子的 p 轨道有效重叠.

**3-12** 请写出  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{O}_2^+$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{HCl}$  的分子轨道式, 并说明是顺磁性还是逆磁性.

**答案**  $\text{Cl}_2$ :  $\text{KKLL}(\sigma_{3s})^2(\sigma_{3s}^*)^2(\pi_{3p})^4(\pi_{3p}^*)^4$ , 逆磁性;

$\text{O}_2^+$ :  $\text{KK}(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\pi_{2p})^4(\pi_{2p}^*)^1$ , 顺磁性;

$\text{CN}^-$ :  $\text{KK}(3\sigma)^2(4\sigma)^2(1\pi)^4(5\sigma)^2$ , 逆磁性;

$\text{HCl}$ :  $\text{KL}(3s)_{\text{Cl}}^2(1\sigma)^2(3p_x)_{\text{Cl}}^2(3p_y)_{\text{Cl}}^2$ , 逆磁性.

**3-13** 比较  $\text{O}_2$ ,  $\text{O}_2^+$ ,  $\text{O}_2^-$  等分子和离子, 指出其键能大小和键长次序及分子的磁性, 并说明其理由.

**答案** 键能:  $\text{O}_2^+ > \text{O}_2 > \text{O}_2^-$ , 键长:  $\text{O}_2^+ < \text{O}_2 < \text{O}_2^-$ , 分子磁性:  $\text{O}_2 > \text{O}_2^+ = \text{O}_2^-$ . 理由略.

**3-14** 写出  $\text{N}_2$ ,  $\text{N}_2^+$ ,  $\text{N}_2^-$  分子或离子的电子构型, 比较其键能大小和键长次序, 并说明其理由.

**答案** 键能:  $\text{N}_2 > \text{N}_2^- > \text{N}_2^+$ , 键长:  $\text{N}_2 < \text{N}_2^- < \text{N}_2^+$ , 分子磁性:  $\text{N}_2 < \text{N}_2^- = \text{N}_2^+$ . 理由略.

**3-15** 分别用分子轨道法和价键理论简要地讨论  $\text{N}_2$  和  $\text{CO}$  的分子结构, 并比较它们所得结论的异同.

**答案** 讨论略, 这两个是等电子分子.

**3-16** 见习题选解.

**3-17** 见习题选解.

**3-18** 试用斯莱特行列式来表示  $\text{H}_2$  分子基态和激发态的 4 个价键波函数.

**答案** 基态:  $\psi_{\text{I}} = \frac{1}{2!} \left[ \begin{vmatrix} 1s_{\text{a}}(1)\alpha(1) & 1s_{\text{b}}(1)\beta(1) \\ 1s_{\text{a}}(2)\alpha(2) & 1s_{\text{b}}(2)\beta(2) \end{vmatrix} - \begin{vmatrix} 1s_{\text{a}}(1)\beta(1) & 1s_{\text{b}}(1)\alpha(1) \\ 1s_{\text{a}}(2)\beta(2) & 1s_{\text{b}}(2)\alpha(2) \end{vmatrix} \right]$

激发态:  $\psi_{\text{II}} = \frac{1}{\sqrt{2!}} \begin{vmatrix} 1s_{\text{a}}(1)\alpha(1) & 1s_{\text{b}}(1)\alpha(1) \\ 1s_{\text{a}}(2)\alpha(2) & 1s_{\text{b}}(2)\alpha(2) \end{vmatrix}$

$\psi_{\text{III}} = \frac{1}{\sqrt{2!}} \begin{vmatrix} 1s_{\text{a}}(1)\beta(1) & 1s_{\text{b}}(1)\beta(1) \\ 1s_{\text{a}}(2)\beta(2) & 1s_{\text{b}}(2)\beta(2) \end{vmatrix}$

$\psi_{\text{IV}} = \frac{1}{2!} \left[ \begin{vmatrix} 1s_{\text{a}}(1)\alpha(1) & 1s_{\text{b}}(1)\beta(1) \\ 1s_{\text{a}}(2)\alpha(2) & 1s_{\text{b}}(2)\beta(2) \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} 1s_{\text{a}}(1)\beta(1) & 1s_{\text{b}}(1)\alpha(1) \\ 1s_{\text{a}}(2)\beta(2) & 1s_{\text{b}}(2)\alpha(2) \end{vmatrix} \right]$

**3-19** 用两种分子轨道记号写出  $\text{N}_2$  和  $\text{O}_2$  的分子轨道式.

**答案**  $\text{N}_2$ :  $\text{KK}(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\pi_{2p})^4(\sigma_{2p})^2$ ,  $\text{KK}2\sigma_{\text{g}}^22\sigma_{\text{u}}^21\pi_{\text{u}}^43\sigma_{\text{g}}^2$ ;

$\text{O}_2$ :  $\text{KK}(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_{2p})^2(\pi_{2p})^4(\pi_{2p}^*)^2$ ,  $\text{KK}2\sigma_{\text{g}}^22\sigma_{\text{u}}^23\sigma_{\text{g}}^21\pi_{\text{u}}^41\pi_{\text{g}}^2$ .

**3-20** 用分子轨道法具体讨论  $\text{HF}$  的分子结构.

**答案**  $\text{KL}(3s)_{\text{F}}^2(1\sigma)^2(3p_x)_{\text{F}}^2(3p_y)_{\text{F}}^2$ .

**3-21**  $\text{N}_2$  的键能(7.37 eV)比  $\text{N}_2^+$  的键能(6.34 eV)要大, 但  $\text{O}_2$  的键能(5.08 eV)却比  $\text{O}_2^+$  的键能(6.48 eV)小, 这个事实如何用分子轨道理论解释.

**答案**  $\text{N}_2$  的最后一个电子填入成键轨道( $\sigma_{2p}$ )中, 故  $\text{N}_2$  键能大于  $\text{N}_2^+$ .  $\text{O}_2$  的最后一个电子填入反键轨道( $\pi_{2p}^*$ )中, 故  $\text{O}_2$  键能小于  $\text{O}_2^+$ .

**3-22**  $\text{CO}$  键长为 1.129 Å,  $\text{CO}^+$  的键长为 1.115 Å, 试根据  $\text{CO}$  分子轨道特征解释其原因.

**答案**  $\text{CO}$  的最高占有轨道是  $5\sigma$  轨道, 该轨道带有弱反键特征.

**3-23**  $S_2$  分子是否有顺磁性,为什么?

**答案**  $S_2$  的电子构型为  $KKLL(\sigma_{3s})^2(\sigma_{3s}^*)^2(\sigma_{3p})^2(\pi_{3p})^4(\pi_{3p}^*)^2$ , 呈顺磁性.

**3-24** 见习题选解.

**3-25** 双原子分子 AB 的键轴是  $z$  轴,试问 A 的下列原子轨道中哪些轨道分别对 A—B 的  $\sigma$ ,  $\pi$  或  $\delta$  键有贡献:

(1)  $s$ ; (2)  $p_x$ ; (3)  $p_y$ ; (4)  $p_z$ ; (5)  $d_{z^2}$ ; (6)  $d_{x^2-y^2}$ ; (7)  $d_{xy}$ ; (8)  $d_{xz}$ ; (9)  $d_{yz}$ .

**答案**  $s$ ,  $p_z$ ,  $d_{z^2}$  对  $\sigma$  轨道有贡献;  $p_x$ ,  $p_y$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  对  $\pi$  轨道有贡献;  $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{xy}$  对  $\delta$  轨道有贡献.

**3-26** 试比较  $B_2$ ,  $C_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $F_2$  分子的键级,键能和键长大小关系,并简述其理由.

**答案** 键级、键能:  $N_2 > O_2 \approx C_2 > F_2 \approx B_2$ ; 键长:  $N_2 < O_2 \approx C_2 < F_2 \approx B_2$ .

**3-27** 见习题选解.

**3-28** 对于 OH 分子,试讨论下列问题:

(1) 按分子轨道理论写出其电子基组态.

(2) 在哪个轨道上出现不成对电子? 此轨道的特征是什么? (是成键,非键,还是反键).

(3) 已知 OH 的第一电离能为 13.2 eV, HF 为 16.05 eV, 它们差值几乎和 O 原子与 F 原子的第一电离能(15.8 eV 与 18.6 eV)差值相同,试说明理由.

**答案** (1) 电子基组态  $1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi^3$ ;

(2) ( $1\pi$ ) 轨道上出现未成对电子,该轨道的特征是:非键;

(3) 电离的电子是 O 原子和 F 原子提供的非键电子.

**3-29** 试推导  $N_2$  基态和电子第一激发态(即有一电子由  $\pi_u$  进入  $\pi_g^*$  轨道)的分子谱项.

**答案**  $N_2$  基态为  $^1\Sigma_g^+$ ;  $N_2$  第一激发态为  $^3\Delta$ ,  $^3\Sigma(2)$ ,  $^1\Delta$ ,  $^1\Sigma(2)$ .

**3-30** 写出下列双原子分子的基态电子谱项: HF,  $F_2$ ,  $CN^-$ , NO.

**答案** HF 的电子组态是  $K(2s)_F^2(1\sigma)^2(2p_x)^2(2p_y)^2$ , 光谱项为  $^1\Sigma^+$ ;

$F_2$  的电子组态为  $KK(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_{2p})^2(\pi_{2p})^4(\pi_{2p}^*)^4$ , 光谱项为  $^1\Sigma_g^+$ ;

$CN^-$  的电子组态为  $KK3\sigma^2 4\sigma^2 1\pi^4 5\sigma^2$ , 光谱项为  $^1\Sigma^+$ ;

NO 的电子组态为  $KK3\sigma^2 4\sigma^2 5\sigma^2 1\pi^4 2\pi^1$ , 光谱项为  $^2\Pi$ .

**3-31** 写出下列双原子分子基组态的可能电子谱项: BeH, CH, NH, OH, BN, CN.

**答案** BeH 的电子组态是  $K(1\sigma)^2(2\sigma)^1$ , 光谱项为  $^2\Sigma$ ;

CH 的电子组态是  $K(2s)_C^2(1\sigma)^2(2p_x)^1$ , 光谱项为  $^2\Pi$ ;

NH 的电子组态是  $K(2s)_N^2(1\sigma)^2(2p_x)^1(2p_y)^1$ , 光谱项为  $^3\Sigma$ ;

OH 的电子基组态是  $K(2s)_O^2(1\sigma)^2(2p_x)^2(2p_y)^1$ , 光谱项为  $^2\Pi$ ;

BN 的电子组态为  $KK3\sigma^2 1\pi^2$ , 光谱项为  $^3\Sigma$ ;

CN 的电子组态为  $KK3\sigma^2 4\sigma^2 1\pi^4 5\sigma^1$ , 光谱项为  $^2\Sigma$ .

**3-32** 见习题选解.

**3-33**  $B_2$  分子基态的一个可能电子构型是  $(1s\sigma_g)^2(1s\sigma_u)^2(2s\sigma_g)^2(2s\sigma_u)^2(2p_z\sigma_g)^2$ , 求这个组态的光谱项. 但是实验发现,  $B_2$  分子基态的光谱项是  $^3\Sigma_g^-$ , 请分析其中的原因, 并对  $B_2$  分子基态给出一个合理的电子构型.

**答案** 若按照题目所给出的电子组态, 对应的光谱项是  $^1\Sigma_g^+$ . 但是, 由于  $\sigma$ - $\pi$  翻转, 使得实际电子构型为  $(1s\sigma_g)^2(1s\sigma_u)^2(2s\sigma_g)^2(2s\sigma_u)^2(2p_x\pi_u)^1(2p_y\pi_u)^1$ , 对应的光谱项是  $^3\Sigma_g^-$ .



## 第四章 分子对称性和点群

### 一、基本要点

#### 1. 群和分子点群的概念

群是个数学概念. 一组元素的集合, 在规定的运算法则前提下, 满足封闭性、逆元素、恒等元素和结合律 4 个基本条件, 它们的全体即构成群.

群及其理论——群论之所以能用于讨论分子的性质, 是由于一个分子的所有对称操作同样满足群的 4 个基本条件, 所以分子的所有对称操作构成了群. 同时, 分子是一个有限图形, 在它所有对称操作对它进行作用的过程中, 分子中有一点(质心)始终保持不动, 即分子所有对称元素必定交于分子质心这一点, 因此, 这些对称操作所构成的群叫点群.

分子所属的点群总可以通过找出它所有的对称元素来判断. 分子可能具有的对称元素有 5 种: 不动(恒等)、旋转轴、反映面、对称中心和象转轴. 分子所具有对称元素的多少及其结合方式决定了分子对称性的高低. 分子对称性高低可用分子点群符号来表示. 准确地判断分子所属点群是应用群论讨论和处理分子结构及其性质的基础.

#### 2. 群表示理论

分子中原子的位置可以用坐标  $(x, y, z)$  表示. 当对称操作作用于分子以后, 相应于实际中的原子位置的改变, 在数学上则表现为坐标的改变:

$$(x, y, z) \rightarrow (x', y', z')$$

对称操作的表示将通过原子坐标之间的变换从数学上再现对称操作对于分子的作用结果. 这一表示就是矩阵.

$$\begin{array}{ccccc} \text{对称操作} \rightarrow & \text{位置 1} & \leftrightarrow & \text{坐标 1} & \rightarrow \text{对应的坐标变换矩阵表示} \\ & \downarrow & & \downarrow & \\ & \text{位置 2} & \leftrightarrow & \text{坐标 2} & \end{array}$$

**需注意:** (1) 群表示并不是指一个矩阵, 而是指相对于同一坐标系(基)的所有对称操作的表示矩阵的全体; (2) 矩阵表示的具体形式将随坐标系(基)的取法不同而改变; (3) 矩阵表示的特征标和坐标系(基)的具体取法无关, 所以特征标体现了对称操作矩阵表示的本质. 若一个群中所有对称操作的矩阵表示经过同样的相似变换都能变化成具有相同分块结构的准对角矩阵, 则称这一表示为可约表示, 相应的相似变化过程叫约化. 反之, 若一个表示不能再进一步约化, 称之为不可约表示. 任何一个分子点群不可约表示的数目都是有限的.

判断一个表示中所含不可约表示的数目可用下列公式:

$$a_i = \frac{1}{g} \sum_R \chi_i^*(R) \chi(R)$$

式中,  $g$  是群的阶数,  $R$  是点群中的群元素, 即分子的对称操作,  $\chi(R)$  是  $\Gamma$  表示的特征标,  $\chi_i(R)$  是第  $i$  个不可约表示的特征标.

### 3. 群论在化学中的应用

#### (1) 判断分子的旋光性和偶极矩.

分子不能和其镜像完全重叠是呈现旋光性的必要条件. 所以, 凡具有反映面 and 对称中心的分子一定没有旋光性; 否则, 可能有旋光性.

判断分子是否具有偶极矩的依据是分子是否有只相交于一点的对称元素. 有只相交于一点的对称元素, 分子的正负电荷中心必定重合在这一点, 偶极矩为零. 否则, 偶极矩不为零.

#### (2) 判断非零矩阵元.

量子化学计算中, 经常需要计算如下形式的积分

$$(F)_{m,n} = \int \psi_m^* \hat{F} \psi_n d\tau$$

$(F)_{m,n}$  通常叫矩阵元. 事实上, 由于对称性原因, 在许多情况下,  $(F)_{m,n} = 0$ . 群论提供了一种判断  $(F)_{m,n}$  矩阵元是否为零的简明方法. 首先确定分子体系的所属点群, 再找出  $\psi_m^*$  和  $\psi_n$  态和物理量算符  $\hat{F}$  所属的表示并求算它们的直积. 若直积中包含全对称的不可约表示,  $(F)_{m,n}$  可能不为零; 若直积中不含全对称不可约表示, 则  $(F)_{m,n}$  一定为零.

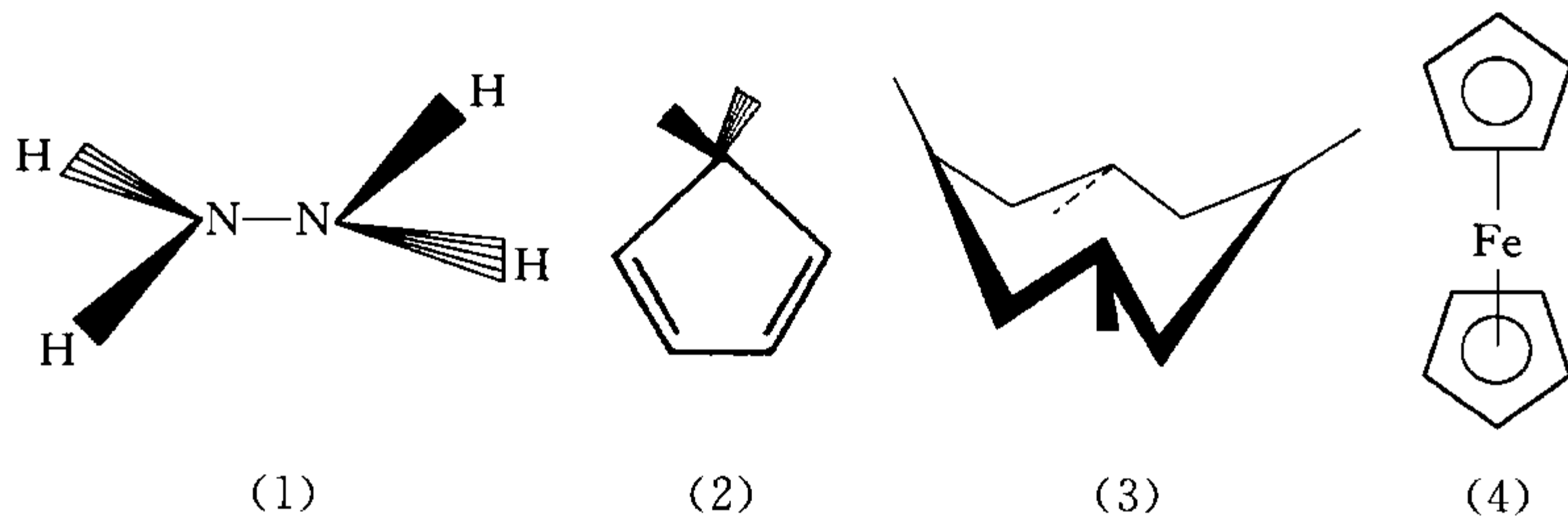
## 二、例题精解

**例 1** 确定以下分子所属点群: (1) 肼 ( $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$ ); (2) 环戊二烯; (3) 1, 3, 5, 7-四甲基环辛四烯; (4) 二茂铁.

**解** 确定分子所属点群的一般步骤如下: (1) 首先判断分子是否属于特殊点群, 如  $C_{\infty v}$ ,  $D_{\infty h}$ ,  $T_d$ ,  $O_h$ ,  $I_h$  群等. 属于这几个点群的分子由于其对称性较高, 所以往往带有比较特殊的外形, 如线性, 正四面体, 正八面体或正二十面体等. (2) 若不属于特殊点群, 先找出分子中的最高轴次的旋转轴 (主轴), 然后观察是否存在垂直于这一最高轴次旋转轴的二次轴. 若存在二次轴, 分子归入  $D$  群 (含  $D_n$ ,  $D_{nd}$ ,  $D_{nh}$ ), 然后再根据分子是否存在  $\sigma$  面, 是  $\sigma_h$  面还是  $\sigma_v$  面或  $\sigma_d$  面加以区别, 否则分子归入  $C_n$  群 (或  $C_{nv}$ ,  $C_{nh}$ ) 及更低对称性的点群. 本题中的 5 个分子都不能归入特殊点群, 需按一般步骤确定.

(1) 肼  $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$ : 此分子中, 通过 N—N 键中点, 垂直于纸面方向有一根  $C_2$  轴, 除此以外无其他对称轴和对称面, 所以  $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$  属  $C_2$  点群 (见例 1 图(1)).

(2) 环戊二烯: 该分子仅存在着一根躺在分子平面上的  $C_2$  轴, 无其他旋转轴. 所以其对称性只能是  $C_2$  (或  $C_{2v}$ ,  $C_{2h}$ ) 点群. 又由于存在两个通过  $C_2$  轴的镜面, 故环戊二烯属  $C_{2v}$  点群 (见例 1 图(2)).



例 1 图

(3) 1, 3, 5, 7-四甲基环辛四烯: 这一分子的 8 个碳原子不在 1 个平面上, 它们分别构成 2 个互相平行的平面. 容易发现, 除了通过分子中心并且垂直于以上 2 个平面的一根旋转轴( $C_2$  轴)以外, 没有其他对称元素. 此外还需要作进一步判断: 该  $C_n$  轴是否可能又是  $S_{2n}$  轴. 对 1, 3, 5, 7-四甲基环辛四烯正是这样,  $C_2$  轴同时又是  $S_4$  轴, 所以该分子属  $S_4$  点群(见例 1 图(3)).

(4) 二茂铁: 显然, 通过两个五边形中心并穿过 Fe 原子的直线是  $C_5$  轴. 通过 Fe 原子平行于纸面且垂直于  $C_5$  轴的方向上存在  $C_2$  轴, 所以二茂铁的对称性至少为  $D_5$  点群, 即一定存在着 5 根  $C_2$  轴, 而且垂直于二茂铁的  $C_5H_5$  平面有 5 个  $\sigma$  面存在, 从例 1 图(4)中可见, 该  $C_2$  轴正好平分两个对称面, 所以每一个平面也正好是两个  $C_2$  轴夹角的角平分面, 故二茂铁属  $D_{5d}$  点群.

**例 2** 按共轭元素和分类定义, 试对  $C_{2h}$ ,  $D_2$  和  $C_{3v}$  群的元素分类.

**解** 若  $A, B, C$  是群中 3 个元素, 它们之间存在关系:  $C^{-1}BC = A$ , 则称元素  $A$  和  $B$  共轭. 群中所有共轭元素的集合称共轭类, 简称类. 对群中元素予以分类的基本方法可依照上述定义进行. 除此以外, 还有一些规律可以帮助我们简化分类过程, 如在任何点群中,  $E$  和  $i$  总是各自成一类的, 实操作和虚操作不会归入同一类, 每个类中群元素的个数必定是群的阶数的整数因子, 两个对称操作能通过第三个对称操作相互转化的话, 这两个对称操作属同一类, 等等.

(1)  $C_{2h}$  点群:

共存在 4 个对称操作:  $E, C_2, i, \sigma_h$ . 根据前面所述,  $E, i$  各自成一类, 余下  $C_2$  和  $\sigma_h$ .  $C_2$  是实操作,  $\sigma_h$  是虚操作, 两者不能归入同一类, 所以也只能各自成一类. 于是  $C_{2h}$  点群分四类:  $(E), (i), (C_2), (\sigma_h)$ .

(2)  $D_2$  点群:

共存在 4 个对称操作:  $E, C_2(x), C_2(y), C_2(z)$ . 按前所述,  $E$  自成一类.

$$C_2^{-1}(y)C_2(x)C_2(y) = C_2(x); C_2^{-1}(z)C_2(x)C_2(z) = C_2(x)$$

所以  $C_2(x)$  自成一类.  $C_2(y)$  和  $C_2(z)$  在群中的地位与  $C_2(x)$  完全相同, 所以  $C_2(y)$  和  $C_2(z)$  各自成一类.  $D_2$  群共分 4 类:  $\{E\}, \{C_2(x)\}, \{C_2(y)\}, \{C_2(z)\}$ .

(3)  $C_{3v}$  点群:

$C_{3v}$  群共有 6 个对称操作:  $E, C_3, C_3^2, \sigma'_v, \sigma''_v, \sigma'''_v$ .  $E$  自成一类, 由于  $C_3$  和  $C_3^2$  经过  $\sigma_v$  的作用能够互换, 所以  $C_3, C_3^2$  属于同一类. 又  $\sigma'_v$  经  $C_3$  作用后可变成  $\sigma''_v$  或  $\sigma'''_v$ , 所以  $\sigma'_v, \sigma''_v, \sigma'''_v$  成一类. 故  $C_{3v}$  点群共分 3 类:  $\{E\}, \{C_3, C_3^2\}, \{\sigma'_v, \sigma''_v, \sigma'''_v\}$ .

**例 3** 对  $C_{2v}$  点群, 求: (1) 有哪几个对称元素? (2) 有哪几个对称操作? (3) 群元素可以分成几类? (4) 有几个不可约表示? (5) 这些不可约表示各是几维的? (6) 属  $C_{2v}$  点群的分子是否具有偶极矩和旋光性? (7) 写出分别以  $x, (x, y), (x^2 - y^2), (xy)$  为基时,  $C_{2v}$  点群各对称操作的矩阵表示和特征标; (8) 这些表示是可约的还是不可约的?

**解** 本题所涉及的几个概念: 对称元素、对称操作、共轭类、可约表示和不可约表示、基函数等, 都是有关分子点群和群表示理论的最基本概念, 必须熟练掌握.

(1) 对称元素是对称操作赖以进行的几何要素.  $C_{2v}$  点群的分子中一定有一根  $C_2$  轴和两个  $\sigma_v$  反映面.

(2) 对称操作是在保持分子中各原子间距离不变的前提下使分子复原的动作,  $C_{2v}$  点群的分子中有 4 个对称操作:  $E, C_2, \sigma'_v, \sigma''_v$ .

(3) 共轭类的定义见前题,  $C_{2v}$  点群共有 4 个元素  $E, C_2, \sigma'_v$  和  $\sigma''_v$ . 其中  $E$  自成一类.  $C_2$  是实



操作,所以也只能自成一类. $\sigma'_v, \sigma''_v$ 不能由 $C_2$ 相互转换,所以它们也各自成一类,故 $C_{2v}$ 点群共分4类.

(4) 群的不可约表示的数目等于群中共轭类数目,所以 $C_{2v}$ 点群共有4个不可约表示.

(5) 群的不可约表示的维数的平方和等于群的阶数 $g$ ,对 $C_{2v}$ 点群, $g=4$ ,并且有4个不可约表示, $l_1^2 + l_2^2 + l_3^2 + l_4^2 = 4$ . 由于 $l_1, l_2, l_3, l_4$ 是正整数,所以 $l_1 = l_2 = l_3 = l_4 = 1$ ,即4个不可约表示都是一维的.

(6)  $C_{2v}$ 点群中 $C_2$ 轴与 $\sigma'_v$ 和 $\sigma''_v$ 共交于一条线即 $C_2$ 轴上,所以 $C_{2v}$ 点群有偶极矩,且偶极矩一定位于 $C_2$ 轴上. $C_{2v}$ 点群有虚操作 $\sigma$ ,故无旋光性.

(7) 以 $x$ 为基: $\chi(E) = 1, \chi(C_2) = -1, \chi(\sigma'_v) = 1, \chi(\sigma''_v) = -1$ ,

$$D(E) = (1), D(C_2) = (-1), D(\sigma'_v) = (1), D(\sigma''_v) = (-1)$$

以 $(x, y)$ 为基: $\chi(E) = 2, \chi(C_2) = -2, \chi(\sigma'_v) = 0, \chi(\sigma''_v) = 0$ ,

$$D(E) = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, D(C_2) = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, D(\sigma'_v) = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, D(\sigma''_v) = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

以 $(x^2 - y^2)$ 为基: $\chi(E) = 1, \chi(C_2) = 1, \chi(\sigma'_v) = 1, \chi(\sigma''_v) = 1$ ,

$$D(E) = (1), D(C_2) = (1), D(\sigma'_v) = (1), D(\sigma''_v) = (1)$$

以 $(xy)$ 为基: $\chi(E) = 1, \chi(C_2) = 1, \chi(\sigma'_v) = -1, \chi(\sigma''_v) = -1$ ,

$$D(E) = (1), D(C_2) = (1), D(\sigma'_v) = (-1), D(\sigma''_v) = (-1)$$

(8) 这些表示中,以 $(x, y)$ 为基的表示是可约表示.

**例4** 从下列点群中增加或者减少指定的对称元素后将得到什么点群?(1) $C_{2v}$ 群加 $\sigma_h$ ;(2) $C_3$ 群加 $S_6$ ;(3) $C_3$ 群加 $i$ ;(4) $D_{3d}$ 群减 $i$ ;(5) $O_h$ 群减 $3C_2$ .

**解** 设某点群原有 $g$ 个元素(对称操作),当增加了一个对称元素 $A$ 以后, $g$ 个对称操作与新增加的对称元素的操作进行组合,将又得到 $g$ 个对称操作,这时可能会出现两种情况:要么这 $g$ 个对称操作就是原来的 $g$ 个对称操作,说明增加了对称元素 $A$ 以后群元素没有变化,点群不变;或者新增加的 $g$ 个对称操作不同于原先的对称操作,这时由原先的 $g$ 个对称操作和新增加的 $g$ 个对称操作共同组成一个阶数为 $2g$ 的新的点群.点群中减去一个对称元素可以看成是增加一个对称元素的逆过程.

(1)  $C_{2v}$ 群加 $\sigma_h$ :  $C_{2v}$ 群的对称操作是 $E, C_2(z), \sigma_v(yz), \sigma_v(xz)$ . 它们与 $\sigma_h$ 作用后得到的4个新的对称操作是: $\sigma_h(x, y), i, C_2(y), C_2(x)$ . 由 $(E, C_2(x), C_2(y), C_2(z), i, \sigma(xy), \sigma(yz), \sigma(xz))$ 组成的点群是 $D_{2h}$ 群.

(2)  $C_3$ 群加 $S_6$ :  $C_3$ 群的对称操作是 $(E, C_3, C_3^2)$ . 这3个对称操作与 $S_6$ 组合的结果是 $(S_6, i, S_6^5)$ ,由 $(E, C_3, C_3^2, S_6, i, S_6^5)$ 组成的点群是 $S_6$ 群.

(3)  $C_3$ 群加 $i$ :  $C_3$ 群的对称操作是 $(E, C_3, C_3^2)$ ,它们与 $i$ 作用后得到 $(i, S_6^5, S_6)$ ,所以, $C_3$ 群加 $i$ 后构成 $S_6$ 群.

从(2)、(3)两题中可以看到,同一点群中增加不同的对称元素,其结果有可能是相同的点群.

(4)  $D_{3d}$ 群减 $i$ :此题可有两种思考方法:

方法之一是考察 $C_{3v}$ 群加 $i$ 的结果, $C_{3v}$ 群的元素是 $(E, C_3, C_3^2, \sigma^{(1)}, \sigma^{(2)}, \sigma^{(3)})$ ,它们与 $i$ 组

合的结果是 $(i, S_6^5, S_6, C_2^{(1)}, C_2^{(2)}, C_2^{(3)})$ . 上述 12 个元素组成  $D_{3d}$  群. 所以  $D_{3d}$  群减  $i$  为  $C_{3v}$  群.

方法之二是从观察具体图形入手, 典型  $D_{3d}$  分子的例子是反式乙烷, 两个碳原子连线中点是对称中心, 现将  $i$  从  $D_{3d}$  点群中减去, 意味着将图形一分为二后取其一半, 余下的图形是个类似于  $NH_3$  分子的形状, 它属于  $C_{3v}$  点群.

(5)  $O_h$  群减  $3C_3$ :  $O_h$  点群分子的典型外观是正八面体, 它共有 4 根  $C_3$  轴, 分别贯穿于相对的两个正三角形的重心. 现在保留其中一根  $C_3$  轴, 而破坏其他 3 根  $C_3$  轴. 它等同于将正八面体沿一根  $C_3$  轴拉长或缩短所造成的效果. 由于正八面体中心是个对称中心, 它正好位于  $C_3$  轴上两个相对正三角形的中点, 所以当两个正三角形相对于  $i$  等距离拉长或缩短时, 图形所属点群是  $D_{3d}$  群, 故  $O_h$  点群减  $3C_3$  后所得结果是  $D_{3d}$ .

**例 5** 哪些点群的分子具有偶极矩? 哪些点群的分子有旋光性?

**解** 若分子中有 2 个或者 2 个以上的对称元素只交于一点, 则分子一定没有偶极矩, 所以属于  $D, T, O, I$  各点群的分子是没有偶极矩的.  $C_{nh}$  点群也没有偶极矩, 余下的点群就只有  $C_n, C_s, C_i, C_{nv}$  和  $S_n$  等有限的几个了. 又若分子中存在着对称中心, 则正负电荷中心一定重合, 偶极矩为零. 故  $C_i$  点群分子无偶极矩.  $S_n$  点群的分子, 因  $n$  一定为偶数, 所以沿  $S_n$  轴线方向的偶极矩分量为零, 同时  $S_n$  点群一定存在  $C_2$  轴(与  $S_n$  重合)或  $i$  对称中心, 所以垂直于  $S_n$  轴方向上的偶极矩分量也必定为零, 故  $S_n$  点群的分子也没有偶极矩. 可能存在偶极矩的分子所属的点群是  $C_n, C_s, C_{nv}$ .

分子存在旋光性的必要条件是其构型上具有手型特征. 反映在对称操作上, 就是分子不能有虚操作. 所以凡是含有反映面、象转轴或对称中心的分子一定没有旋光性. 于是, 具有旋光性的分子所属点群只有  $C_n, D_n, T, O, I$  各群, 其他点群的分子不会有旋光性.

**例 6** 若  $\chi(R)$  是群的一个表示  $\Gamma$  的特征标, 试证明

$$\sum_R \chi^*(R) \chi(R) = Kg$$

式中,  $K$  是正整数,  $K = 1, 2, 3, \dots$ ;  $g$  是群的阶数, 并问什么条件下  $K = 1$ .

**解** 广义正交定理是群表示理论中非常重要的一条基本定理, 它反映了对称操作群的不可约表示矩阵元, 群的阶数和表示的维数之间的相互关系:

$$\sum_R \Gamma_i(R)_{mn}^* \Gamma_j(R)_{m'n'} = \frac{g}{l_j} \delta_{ij} \delta_{mm'} \delta_{nn'}$$

式中,  $\Gamma_i(R)_{mn}$  是分子点群第  $i$  个不可约表示中对称操作  $R$  表示矩阵的第  $m$  行第  $n$  列的矩阵元;  $g$  是群的阶数;  $l_j$  是不可约表示  $j$  的维数;  $R$  是对称操作.

广义正交定理有若干重要推论, 其中一条是关于不可约表示特征标的:

$$\sum_R \chi_i(R)^* \chi_j(R) = g \delta_{ij}$$

式中,  $\chi_i(R), \chi_j(R)$  分别是群第  $i$  个和第  $j$  个不可约表示的特征标. 我们将从这条推论出发, 证明命题.

设表示  $\Gamma$  是由若干个不可约表示  $\Gamma_1, \Gamma_2, \dots, \Gamma_n$  直和而成:

$$\Gamma = a_1 \Gamma_1 \oplus a_2 \Gamma_2 \oplus \dots \oplus a_n \Gamma_n$$



式中,  $a_1, a_2, \dots, a_n$  分别是不可约表示  $\Gamma_1, \Gamma_2, \dots, \Gamma_n$  出现的次数, 则  $\Gamma$  的特征标  $\chi(R)$  和不可约表示  $\chi_1(R), \chi_2(R), \dots, \chi_n(R)$  之间存在如下关系:

$$\chi(R) = a_1\chi_1(R) + a_2\chi_2(R) + \dots + a_n\chi_n(R) = \sum_j a_j\chi_j(R)$$

$$\begin{aligned} \text{于是: } \sum_R \chi^*(R)\chi(R) &= \sum_R \left[ \sum_i a_i\chi_i^*(R) \right] \left[ \sum_j a_j\chi_j(R) \right] = \sum_R \sum_i \sum_j a_i a_j \chi_i^*(R)\chi_j(R) \\ &= \sum_i \sum_j a_i a_j \sum_R \chi_i^*(R)\chi_j(R) \end{aligned}$$

利用广义正交定理的推论:  $\sum_R \chi_i^*(R)\chi_j(R) = g\delta_{ij}$  代入, 得

$$\sum_R \chi^*(R)\chi(R) = \sum_i \sum_j a_i a_j g\delta_{ij} = \sum_i a_i^2 g = Kg$$

当  $\Gamma$  是个不可约表示时,  $K = 1$ .

**例 7**  $T_d$  群的某个可约表示的特征标为

$T_d$	$E$	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$
$\Gamma$	?	1	-1	-3	1

试问: 对缺少的对称操作  $E$  的迹, 其最小值是多少? 并说明这一可约表示是由哪些不可约表示组成的.

**解** 此题的解法是直接使用表示的约化公式:

$$a_i = \frac{1}{g} \sum_R \chi_i(R)\chi(R)$$

将此公式用于  $A_1$  表示, 得

$$\begin{aligned} a_{A_1} &= \frac{1}{24} [\chi(E) \times 1 + 8 \times 1 \times 1 + 3 \times 1 \times (-1) + 6 \times 1 \times (-3) + \\ &\quad 6 \times 1 \times 1] = \frac{1}{24} [\chi(E) - 7] \end{aligned}$$

由于  $a_{A_1}$  和特征标都只能是整数, 所以,  $\chi(E)$  的最小解是  $\chi(E) = 7$ . 同理, 将约化公式用于  $A_2, E, T_1, T_2$  等, 同样会发现  $\chi(E)$  的最小解是  $\chi(E) = 7$ , 相应的  $\Gamma$  的特征标:

$T_d$	$E$	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$
$\Gamma$	7	1	-1	-3	1

约化得

$$\Gamma = A_2 \oplus 2T_2$$

**例 8** 对平面正方形的  $\text{PtCl}_4^{2-}$  分子, 4 个  $\text{Pt}-\text{Cl}$  键可以用  $\text{dsp}^2$  杂化来建立. 试由群论知识指出, 这里涉及  $\text{Pt}$  原子的哪些  $d$  轨道和  $p$  轨道? 试求以这 4 个  $\sigma$  键为基时的可约表示的特征标, 并约化这一表示.  $\text{Pt}-\text{Cl}$  之间还能形成  $\pi$  键, 可能涉及的氯原子以两种方式参与成键, 其中一种垂直分子平面的  $p$  轨道参与成键. 试求以此 4 个  $p$  轨道为基时所得可约表示的特征标, 并约化这一表示, 据此判断  $\text{Pt}$  的哪些轨道可用于形成分子轨道.

**解**  $[\text{PtCl}_4^{2-}]$  分子属  $D_{4h}$  点群. 我们对 4 个  $\sigma$  键进行  $D_{4h}$  点群的各种对称操作作用, 作用前

后,4 个  $\sigma$  键的变化如下:

$E$ :都不变,  $\chi(E) = 4$ ;  $C_4$ :都改变,  $\chi(C_4) = 0$ ;  
 $C_2$ :都改变,  $\chi(C_2) = 0$ ;  $C'_2$ :改变两个,  $\chi(C'_2) = 2$ ;  
 $C''_2$ :都改变,  $\chi(C''_2) = 0$ ;  $i$ :都改变,  $\chi(i) = 0$ ;  
 $S_4$ :都改变,  $\chi(S_4) = 0$ ;  $\sigma_h$ :都不变,  $\chi(\sigma_h) = 4$ ;  
 $\sigma_v$  改变两个,  $\chi(\sigma_v) = 2$ ;  $\sigma_d$ :都改变,  $\chi(\sigma_d) = 0$ .  
 所以得到以 4 个  $\sigma$  键为基时的可约表示的特征标:

$D_{4h}$	$E$	$2C_4$	$C_2$	$2C'_2$	$2C''_2$	$i$	$2S_4$	$\sigma_h$	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
$\Gamma_\sigma$	4	0	0	2	0	0	0	4	2	0

对  $\Gamma$  进行约化,得

$$\Gamma_\sigma = A_{1g} \oplus B_{1g} \oplus E_u$$

特征标表不但为我们提供了点群各种不可约表示的特征标,而且在最后两列中列出了可以作为这些不可约表示的基的代表函数形式. 由于对称操作作用于中央原子波函数只是改变了波函数的角向部分,而角向部分和表中所提供的函数具有相同形式,所以可以直接将这些函数看作相应的原子轨道.

从  $D_{4h}$  点群的特征标表中可以看到,属于  $A_{1g}$  不可约表示特征标的原子轨道是  $s$  轨道,属于  $B_{1g}$  不可约表示的原子轨道是  $d_{x^2-y^2}$ ,属于  $E_u$  不可约表示的原子轨道是  $p_x, p_y$ . 所以参与  $dsp^2$  杂化的轨道是  $d_{x^2-y^2}, s, p_x, p_y$ .

当用 4 个  $p$  轨道为基时,得到可约表示的各个对称操作的特征标如下:

$D_{4h}$	$E$	$2C_4$	$C_2$	$2C'_2$	$2C''_2$	$i$	$2S_4$	$\sigma_h$	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
$\Gamma_\pi$	4	0	0	-2	0	0	0	-4	2	0

约化得

$$\Gamma_\pi = E_g \oplus B_{2u} \oplus A_{2u}$$

查特征标表,属于  $E_g$  不可约表示的原子轨道是  $d_{xz}, d_{yz}$ ;属于  $A_{2u}$  不可约表示的原子轨道是  $p_z$ ,而对于  $B_{2u}$  则没有一个简单的函数形式,由此推断, Pt 的  $p_z, d_{xz}, d_{yz}$  轨道可参与形成  $\pi$  键.

**例 9** 求  $NH_3$  分子中以 3 个氢原子  $1s$  轨道组成的对称性匹配群轨道.

**解** 群论之所以能简化量子化学计算,是由于分子轨道是分子所属点群的不可约表示的基. 按照分子轨道理论,它必定可由某些原子轨道线性组合而得,而这种线性组合必满足分子所属点群不可约表示的对称性要求. 所以也称这种满足分子所属点群不可约表示对称性的线性组合轨道为对称性匹配群轨道(SALC).

求算对称性匹配群轨道可用投影算符法. 第  $j$  个不可约表示的投影算符  $\hat{P}_j$  (不包含系数):

$$\hat{P}_j \sim \sum_R \chi_j(R) \hat{R}$$

式中,  $\hat{R}$  是对称操作;  $\chi_j(R)$  是第  $j$  个不可约表示中操作  $\hat{R}$  所对应的特征标. 投影算符作用于可约表示的一个基,可以将其中所含不可约表示  $\Gamma_j$  的基的分量投影出来. 若  $\Gamma_j$  是一维的,那么用投影算符求得的对称性匹配群轨道就是其哈密顿算符的本征函数. 若  $\Gamma_j$  是二维的,则必须将投影算符分别作用于可约表示的 2 个基,得到 2 个线性独立的对称性匹配群轨道. 这 2 个轨道都是哈密顿算符本征函数,且能量简并.

投影算符法的使用一般分以下 5 步(以本题为例说明).

(1) 判断分子所属点群.

(2) 找出以  $\text{NH}_3$  分子中 3 个氢原子 1s 轨道为基时表示的特征标及  $C_{3v}$  的特征标表如下:

$C_{3v}$	$E$	$2C_3$	$3\sigma_v$		
$A_1$	1	1	1	$z$	$x^2 + y^2 + z^2$
$A_2$	1	1	-1	$R_z$	
$E$	2	-1	0	$(x, y)(R_x, R_y)$	$(x^2 - y^2, xy)(xz, yz)$
$\Gamma$	3	0	1		

(3) 对  $\Gamma$  进行约化:

$$\Gamma = A_1 \oplus E$$

(4) 求对称性匹配群轨道:

$$\hat{P}^{A_1} \phi_1 = \phi_1 + \phi_2 + \phi_3, \text{归一化, 得 } \phi^{A_1} = \frac{1}{\sqrt{3}}(\phi_1 + \phi_2 + \phi_3)$$

$$\hat{P}^E \phi_1 = 2\phi_1 - \phi_2 - \phi_3, \text{归一化, 得 } \phi_1^E = \frac{1}{\sqrt{6}}(2\phi_1 - \phi_2 - \phi_3)$$

由于  $E$  是二维不可约表示, 所以其相应的对称性匹配群轨道是二重简并的.

$$\hat{P}^E \phi_2 = 2\phi_2 - \phi_1 - \phi_3, \text{归一化, 得 } \phi_2^E = \frac{1}{\sqrt{6}}(2\phi_2 - \phi_1 - \phi_3)$$

(5) 正交化:  $\phi_1^E$  与  $\phi_2^E$  并不正交, 可用施密特(Schmidt)正交法使其正交, 即取

$$\phi_2'^E = \phi_2^E + C\phi_1^E \quad \left( \text{其中 } \frac{1}{C} = -\int \phi_1^E \phi_2^E d\tau \right)$$

于是 
$$\frac{1}{C} = -\int \phi_1^E \phi_2^E d\tau = -\frac{1}{6} \int (\phi_3^2 - 2\phi_1^2 - 2\phi_2^2) d\tau = \frac{1}{2}; C = 2$$

$$\phi_2'^E = \frac{1}{\sqrt{6}}(2\phi_1 - \phi_2 - \phi_3) + 2 \times \frac{1}{\sqrt{6}}(2\phi_2 - \phi_1 - \phi_3) = \frac{3}{\sqrt{6}}(\phi_2 - \phi_3)$$

归一化得 
$$\phi_2'^E = \sqrt{\frac{1}{2}}(\phi_2 - \phi_3)$$

最后求得的对称性匹配群轨道是  $\phi^{A_1}$ ,  $\phi_1^E$ ,  $\phi_2'^E$ .

**例 10** 试讨论顺式丁二烯分子中一个电子从 HOMO 跃迁到 LUMO 过程的电子光谱活性. 已知顺式丁二烯分子轨道表达式和能量为

$$\psi_1 = 0.372\phi_1 + 0.602\phi_2 + 0.602\phi_3 + 0.372\phi_4, \alpha + 1.618\beta$$

$$\psi_2 = 0.602\phi_1 + 0.372\phi_2 - 0.372\phi_3 - 0.602\phi_4, \alpha + 0.618\beta$$

$$\psi_3 = 0.602\phi_1 - 0.372\phi_2 - 0.372\phi_3 + 0.602\phi_4, \alpha - 0.618\beta$$

$$\psi_4 = 0.372\phi_1 - 0.602\phi_2 + 0.602\phi_3 - 0.372\phi_4, \alpha - 1.618\beta$$

解 一个电子的跃迁过程是否具有光谱活性,取决于下列 3 个积分:

$$\int \psi_m^* \mu_x \psi_n dx = (\mu_x)_{mn}; \int \psi_m^* \mu_y \psi_n dy = (\mu_y)_{mn}; \int \psi_m^* \mu_z \psi_n dz = (\mu_z)_{mn}$$

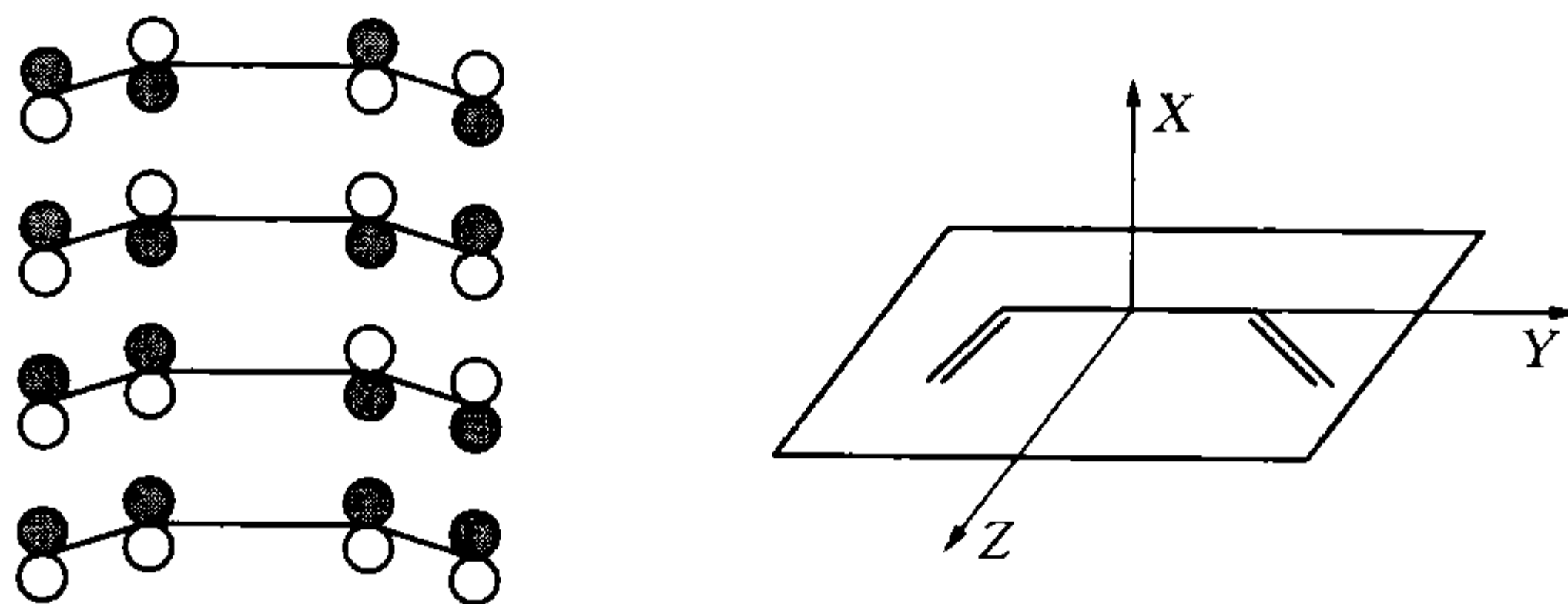
式中,  $\psi_m, \psi_n$  分别是电子激发前后体系的波函数;  $\mu_x, \mu_y, \mu_z$  分别是电偶极矩在  $x, y, z$  轴上的分量. 若上述 3 个积分同时为零, 则没有光谱活性, 否则可能会产生光谱.

判断上述 3 个积分是否为零, 可以利用矩阵直积的性质. 若  $\psi_m, \psi_n, \mu_x$  三者的乘积中包含了分子所属点群的全对称不可约表示的基, 则积分  $\int \psi_m^* \mu_x \psi_n dx$  可能不为零, 反之, 若  $\psi_m, \psi_n, \mu_x$  乘积中不包含分子所属点群的全对称表示的基, 则积分  $\int \psi_m^* \mu_x \psi_n dx$  一定为零. 对积分  $\int \psi_m^* \mu_y \psi_n dy, \int \psi_m^* \mu_z \psi_n dz$  也可作同样判断.

顺式丁二烯分子属  $C_{2v}$  点群, 其特征标表是

$C_{2v}$	$E$	$C_2$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma'_v(yz)$	
$A_1$	1	1	1	1	$z$
$A_2$	1	1	-1	-1	
$B_1$	1	-1	1	-1	$x$
$B_2$	1	-1	-1	1	$y$

将顺式丁二烯的 4 个  $\pi$  电子轨道画成图形如例 10 图所示.



例 10 图

将 4 个  $\pi$  分子轨道放置于如上图所示的坐标系中, 以  $\psi_1$  为基得到  $C_{2v}$  点群 4 个对称操作的特征标为

$C_{2v}$	$E$	$C_2$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma'_v(yz)$
$\Gamma$	1	-1	1	-1

所以,  $\psi_1$  属于  $B_1$  不可约表示, 同理,  $\psi_2$  属于  $A_2$ ,  $\psi_3$  属于  $B_1$ ,  $\psi_4$  属于  $A_2$ .

顺式丁二烯基态电子排布是  $(\psi_1)^2(\psi_2)^2$ , 相应的基态波函数  $\psi_{\text{基}} = \psi_1^2 \psi_2^2$ . 当 1 个电子从 HOMO 跃迁到 LUMO 时, 电子排布为  $(\psi_1)^2(\psi_2)^1(\psi_3)^1$ , 相应的激发态波函数为:  $\psi_{\text{激}} = \psi_1^2 \psi_2^1 \psi_3^1$ .  $\psi_{\text{基}}$  所属的表示为

$$\Gamma_{\text{基}} = B_1 \otimes B_1 \otimes A_2 \otimes A_2 \rightarrow A_1; \Gamma_{\text{激发}} = B_1 \otimes B_1 \otimes A_2 \otimes B_1 \rightarrow B_2$$

根据直积的定义,直积表示的特征标等于参与直积的表示的特征标乘积.所以, $\psi_{\text{基}}$ 属于 $A_1$ .同理, $\psi_{\text{激}}$ 属于 $B_2$ .从特征标表中可以看到, $\mu_x$ 属于 $B_1$ , $\mu_y$ 属于 $B_2$ , $\mu_z$ 属于 $A_1$ ,故积分 $\int \psi_{\text{基}}^* \mu_x \psi_{\text{激}} dx$ 是否为零,只要检验 $\psi_{\text{基}} \otimes \psi_{\text{激}} \otimes \mu_x$ 的直积即可.

$$\Gamma_x = \psi_{\text{基}} \otimes \psi_{\text{激}} \otimes \mu_x = A_1 \otimes B_2 \otimes B_1 = A_2$$

$\Gamma_x$ 中不含全对称不可约表示 $A_1$ ,因此 $(\mu_x)_{mn} = 0$ ,而

$$\Gamma_y = A_1 \otimes B_2 \otimes B_2 = A_1$$

即 $\Gamma_y$ 中含全对称不可约表示 $A_1$ ,所以 $(\mu_y)_{mn} \neq 0$ ,即 $(\mu_x)_{mn}$ ,  $(\mu_y)_{mn}$ ,  $(\mu_z)_{mn}$ 中至少 $(\mu_y)_{mn} \neq 0$ ,跃迁可能有光谱活性.

### 三、习题选解

**4-1** 设某图形具有 $C_2$ 旋转轴和与它垂直的 $\sigma_h$ 镜面,试证明此图形必有对称中心 $i$ ,并在 $C_2$ 轴和 $\sigma_h$ 面的交点.

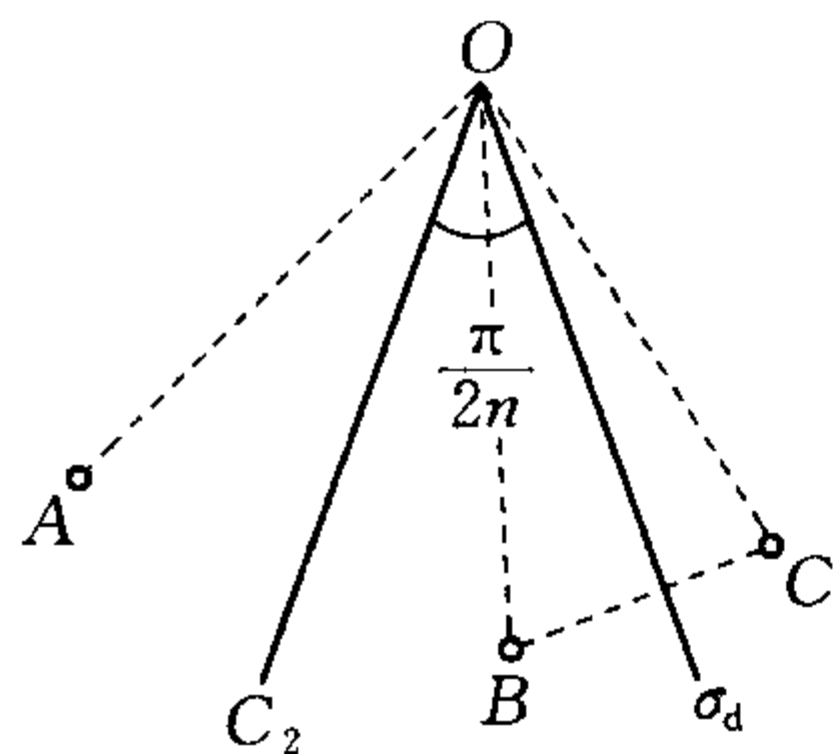
**解** 设在一个直角坐标系中,以 $C_2$ 为 $z$ 轴, $\sigma_h$ 为 $xy$ 平面,它们的交点是原点.图形上任意找一点 $(x, y, z)$ ,由于所给图形具有 $C_2$ 为轴和 $\sigma$ 镜面对称性,所以经过这2个对称操作的作用,图形一定能复原.对 $C_2$ 操作,点 $(x, y, z)$ 移到 $(-x, -y, z)$ ,图形复原.再对 $\sigma$ 操作,点 $(-x, -y, z)$ 移到 $(-x, -y, -z)$ ,图形又复原.所以当图形上任意一点从 $(x, y, z)$ 变成 $(-x, -y, -z)$ 时,图像总能复原,即图形具有对称中心,且对称中心在原点,即在 $C_2$ 与 $\sigma_h$ 的交点.

**4-2** 试说明某图形有 $S_4$ 象转轴,则此轴必是 $C_2$ 轴.

**解** 
$$(S_4)^2 = (C_4\sigma_h) \cdot (C_4\sigma_h) = C_2$$

即连续两次的 $S_4$ 操作的结果等同于 $C_2$ 操作,所以一定有 $C_2$ 轴.

**4-3** 试证明若 $C_2$ 旋转轴和 $\sigma_d$ 面相交其夹角是 $\pi/2n$ ,则必存在 $S_{2n}$ 象转轴,其位置在 $\sigma_d$ 面内,且垂直于 $C_2$ 轴.



习题 4-3 图

**解** 设空间有一点 $A$ (见习题4-3图),其坐标为 $(x, y, z)$ , $C_2$ 轴在 $xy$ 平面中, $\sigma_d$ 垂直于 $xy$ 平面, $C_2$ 轴与 $\sigma_d$ 面相交于 $O$ 点.当 $A$ 经 $C_2$ 轴作用后到 $B$ 点的坐标为 $(x', y', -z)$ ;然后再经 $\sigma_d$ 作用到 $C$ 点, $C$ 点的坐标是 $(x'', y'', -z)$ ,显然

$$\angle AOC_2 = \angle C_2OB, \angle BO\sigma_d = \angle \sigma_d OC$$

因为 $C_2$ 与 $\sigma_d$ 夹角 $\frac{\pi}{2n}$ ,所以

$$\angle AOC = 2\angle C_2O\sigma_d = 2 \times \frac{\pi}{2n} = \frac{\pi}{n}$$

说明 $C_2$ 和 $\sigma_d$ 联合操作的结果相当于经 $O$ 点的一个象转轴操作,象转轴角度为 $\pi/n$ ,即此象转轴是 $S_{2n}$ ,并且 $S_{2n}$ 垂直于 $xy$ 平面,经过 $O$ 点,即垂直于 $C_2$ ,在 $\sigma_d$ 中.

**4-9** 下列哪些集合构成群?

(1) 除零以外的全部有理数,运算法则是乘法;



- (2)  $(1, 0, -1)$ , 运算法则是加法;  
 (3)  $(1, 0, -1)$ , 运算法则是乘法;  
 (4)  $(1, -1, i, -i)$ , 运算法则是乘法.

**解** 群的定义是: 一组元素的集合, 对于所给定的运算法则, 满足封闭性、结合律、恒等元素和逆元素 4 个条件, 则这组元素的集合在所给定的运算法则下构成群.

(1) 除零以外的全部有理数构成的集合: 恒等元素为 1, 相对于乘法, 任何 2 个有理数的乘积总是有理数, 任何有理数(除零外)乘以 1 仍是它自身, 任何一个有理数(除零外)乘以它的倒数总为 1, 所以上述集合满足群的 4 个条件, 构成群.

(2)  $(1, 0, -1)$  由于集合中 2 个数相加不一定在此集合中, 如  $1+1=2$ , 不能满足群封闭性要求, 所以  $(1, 0, -1)$  相对于加法不构成群.

(3)  $(1, 0, -1)$  相对于乘法, 由于不存在恒等元素(零乘以任何数值等于零), 所以不构成群.

(4)  $(1, -1, i, -i)$  相对于乘法, 其中任何 2 个数的乘积仍在此集合中, 结合律显然也是满足的, 逆元素是每个元素的倒数, 恒等元素是 1, 所以这一集合相对于乘法构成群.

#### 4-13 写出下列分子所属点群:

- (1) 乙烯; (2) 反式二氯乙烯; (3) 丙二烯; (4) 氯苯;  
 (5) 五氟合铀酰阴离子  $[\text{UO}_2\text{F}_5]^{3-}$  (五角双锥); (6) 七氟化碘(五角双锥);  
 (7) 1, 3, 5-三溴代苯; (8) HCN; (9)  $\text{CO}_2$ ; (10) 平面型正硼酸单体  $\text{H}_3\text{BO}_3$ .

**解** (1) 乙烯:  $D_{2h}$ ; (2) 反式二氯乙烯:  $C_{2h}$ ; (3) 丙二烯:  $D_{2d}$ ; (4) 氯苯:  $C_{2v}$ ; (5) 五氟合铀酰阴离子  $[\text{UO}_2\text{F}_5]^{3-}$  (五角双锥):  $D_{5h}$ ; (6) 七氟化碘(五角双锥):  $D_{5h}$ ; (7) 1, 3, 5-三溴代苯:  $D_{3h}$ ; (8) HCN:  $C_{\infty v}$ ; (9)  $\text{CO}_2$ :  $D_{\infty h}$ ; (10) 平面型正硼酸单体  $\text{H}_3\text{BO}_3$ :  $C_{3h}$  ( $\angle \text{B}-\text{O}-\text{H} \neq 90^\circ$ ).

#### 4-18 证明 $D_2$ 和 $C_{2h}$ 同构.

**解**  $D_2$  群中各元素是  $E, C_2(z), C_2(y), C_2(x)$ ;  $C_{2h}$  群中各元素是  $E, C_2, \sigma_h, i$ , 它们的乘法表分别是

$D_2$	$E$	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	$C_{2h}$	$E$	$C_2$	$\sigma_h$	$i$
$E$	$E$	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	$E$	$E$	$C_2$	$\sigma_h$	$i$
$C_2(z)$	$C_2(z)$	$E$	$C_2(x)$	$C_2(y)$	$C_2$	$C_2$	$E$	$i$	$\sigma_h$
$C_2(y)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	$E$	$C_2(z)$	$\sigma_h$	$\sigma_h$	$i$	$E$	$C_2$
$C_2(x)$	$C_2(x)$	$C_2(y)$	$C_2(z)$	$E$	$i$	$i$	$\sigma_h$	$C_2$	$E$

从乘法表中可以看到, 两者结构完全相同, 故它们同构.

**4-20** 写出  $O_h$  所有可能的子群, 并指出哪些和上题  $D_{6h}$  群的子群重复, 哪些不重复, 将不重复的子群数和  $D_{6h}$  可能有的子群数相加是否等于 30?

**解**  $O_h$  点群中可以独立存在的对称元素有:  $C_4$  轴,  $C_3$  轴,  $C_2$  轴, 对称中心  $i$ ,  $S_6$  轴,  $S_4$  轴,  $\sigma_h$  面,  $\sigma_d$  面, 其图形是正八面体. 子群就是这些对称元素组合的结果. 将这些对称元素组成只含一个对称元素的群有  $C_1, C_2, C_3, C_4, C_i, C_s, S_4, S_6$  群.

将  $\sigma_h$  面与  $C_n$  轴组合, 可以得到的  $C_{nh}$  群有:  $C_{2h}, C_{4h}$ , ( $O_h$  点群中  $C_3$  轴与  $\sigma_h$  面不垂直).

将  $\sigma_d$  面与  $C_n$  轴组合, 可以得到的  $C_{nv}$  群有:  $C_{2v}, C_{3v}, C_{4v}$ .

将  $C_2$  轴与  $C_n$  轴组合, 可以得到的  $D_n$  群有:  $D_2, D_3, D_4$ .

将  $\sigma_h$  面与  $D_n$  群组合得到的  $D_{nh}$  群有:  $D_{2h}$ ,  $D_{4h}$ , 这里没有  $D_{3h}$  群, 是因为在  $O_h$  点群中,  $\sigma_h$  面与  $C_3$  轴不相垂直.

将  $\sigma_d$  面与  $D_n$  群组合, 得到的  $D_{nd}$  群有:  $D_{2d}$ ,  $D_{3d}$ .

将 4 根 3 次轴组合在一起, 得到  $T$  群,  $T$  群中加入  $C_4$  构成  $O$  群,  $T$  群中加入  $\sigma_h$  构成  $T_h$ ,  $T$  群中加入  $\sigma_d$  构成  $T_d$  群, 所以,  $O_h$  的子群是:

$$C_1, C_2, C_3, C_4, C_i, C_s, S_4, S_6, C_{2h}, C_{4h}, C_{2v}, C_{3v}, C_{4v},$$

$$D_2, D_3, D_4, D_{2h}, D_{4h}, D_{2d}, D_{3d}, T, T_h, T_d, O$$

$D_{6h}$  子群是  $C_1, C_2, C_3, C_6, C_i, C_s, C_{2h}, C_{3h}, C_{6h}, C_{2v}, C_{3v}, C_{6v}, D_2, D_3, D_6, D_{2h}, D_{3h}, D_{3d}$ .

不重复的是  $C_4, S_4, S_6, C_{4h}, C_{4v}, D_4, D_{4h}, D_{2d}, T, T_h, T_d, O$ , 相加等于 30.

**4-24** 试以  $x, y, z$  为基求  $D_{3d}$  群的三维表示特征标, 并说明是否是不可约表示, 若不是, 它是哪几个不可约表示的直和?

**解** 以直角坐标系的体对角线为  $C_3$  轴,  $x, y, z$  轴为基, 则在  $\hat{E}$  作用下,  $x, y, z$  都不动,  $\chi(E)=3$ ;

在  $\hat{C}_3$  的作用下,  $x \xrightarrow{\hat{C}_3} y, y \xrightarrow{\hat{C}_3} z, z \xrightarrow{\hat{C}_3} x$ , 都变动了, 所以  $\chi(C_3)=0$ ;

在  $\hat{C}_2(xy)$  的作用下,  $x \xrightarrow{\hat{C}_2} y, y \xrightarrow{\hat{C}_2} x, z \xrightarrow{\hat{C}_2} -z$ , 所以  $\chi(C_2)=-1$ ;

在  $\hat{i}$  的作用下,  $x \xrightarrow{\hat{i}} -x, y \xrightarrow{\hat{i}} -y, z \xrightarrow{\hat{i}} -z$ , 所以  $\chi(i)=-3$ ;

在  $\hat{S}_6$  的作用下,  $x \xrightarrow{\hat{S}_6} -y, y \xrightarrow{\hat{S}_6} -z, z \xrightarrow{\hat{S}_6} -x$ , 所以  $\chi(S_6)=0$ ;

在  $\hat{\sigma}_d$  的作用下,  $x \xrightarrow{\hat{\sigma}_d} y, y \xrightarrow{\hat{\sigma}_d} x, z \xrightarrow{\hat{\sigma}_d} z$ , 所以  $\chi(\sigma_d)=1$ .

所以, 以  $x, y, z$  轴为基时表示的特征标为

$D_{3d}$	$E$	$2C_3$	$3C_2$	$i$	$2S_6$	$3\sigma_d$
$\Gamma$	3	0	-1	-3	0	1

$\Gamma$  是可约表示:

$$\Gamma \text{ 中含 } A_{2u}: \frac{1}{12} \times [3 \times 1 + 0 + 3 \times (-1) \times (-1) + (-3) \times (-1) + 0 + 3 \times 1 \times 1] = 1$$

$$\Gamma \text{ 中含 } E_u: \frac{1}{12} \times [2 \times 3 + 0 + 0 - 2 \times (-3) + 0 + 0] = 1$$

$$\Gamma = A_{2u} \oplus E_u$$

**4-25** 试以 5 个 d 轨道  $d_{z^2}, d_{x^2-y^2}, d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}$  为基求  $O_h$  群的五维表示特征标, 并约化这个可约表示.

**解** 在一个规定的坐标系中, 点群的对称操作可以用矩阵来表示, 所有对称操作矩阵表示的集合称为点群的一个表示, 而构成坐标系的一组单位矢量叫该表示的基. 坐标系中任一矢量都能用单位矢量的线型组合来表示. 对称操作的矩阵表示的具体形式和坐标系的取法密切相关, 对矩阵表示作相似变换, 矩阵元的值将发生变化. 但是, 对称操作表示矩阵的对角元之和是不随矩阵的相似变换而改变的. 称矩阵表示的对角元之和为表示的特征标. 特征标表示了在对称操作的作

用下,基保持不变的成分的数目.

每个原子轨道的波函数分为径向和角向两个部分. 径向部分是球型全对称的,所以它在对称操作作用下保持不变. 因此,考察原子轨道在对称操作下的变化情况,实质上只要考虑其角向部分的变化情况即可. 5 个 d 轨道在扣除了归一化系数后的角向部分是

$$d_{xy} = xy, d_{yz} = yz, d_{zx} = xz,$$

$$d_{2z^2-x^2-y^2} = 2z^2 - x^2 - y^2, d_{x^2-y^2} = x^2 - y^2$$

$O_h$  点群的对称操作分类是

$$E, 8C_3, 6C_2, 6C_4, 3C_2(=C_4^2), i, 6S_4, 8S_6, 3\sigma_h, 6\sigma_d$$

显然,在  $E$  操作下,5 个 d 轨道都保持不动,所以  $\chi(E) = 5$ . 在  $C_3$  操作下, $x$  轴转到  $y$  轴, $y$  轴转到  $z$  轴, $z$  轴转到  $x$  轴,表示为  $x \xrightarrow{\hat{C}_3} y, y \xrightarrow{\hat{C}_3} z, z \xrightarrow{\hat{C}_3} x$ , 所以角向部分的变化分别为:

$$(xy) \xrightarrow{\hat{C}_3} (yz), (yz) \xrightarrow{\hat{C}_3} (zx), (zx) \xrightarrow{\hat{C}_3} (xy)$$

从上述变化可以看到, $d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}$  经  $C_3$  作用后所得到的是全新的轨道,在它们之中完全没有包含原先轨道的成分,但是  $d_{2z^2-x^2-y^2}$  和  $d_{x^2-y^2}$  则不同:

$$(2z^2 - x^2 - y^2) \xrightarrow{\hat{C}_3} (2x^2 - y^2 - z^2) = -\frac{1}{2}(2z^2 - x^2 - y^2) + \frac{3}{2}(x^2 - y^2)$$

$$(x^2 - y^2) \xrightarrow{\hat{C}_3} (y^2 - z^2) = -\frac{1}{2}(2z^2 - x^2 - y^2) - \frac{1}{2}(x^2 - y^2)$$

从中可见, $d_{2z^2-x^2-y^2}$  轨道经  $C_3$  操作后保留了  $(-\frac{1}{2})$  的原来成分, $d_{x^2-y^2}$  经  $C_3$  操作以后也保留了  $(-\frac{1}{2})$  的原来成分. 所以 5 个 d 轨道经  $C_3$  操作后所保留原先成分共  $(-\frac{1}{2}) + (-\frac{1}{2}) = -1$ ,  $\chi(C_3) = -1$ .

在  $C_4$  作用下(相对于  $z$  轴), $x, y, z$  的变化情况为

$$x \xrightarrow{\hat{C}_4} y, y \xrightarrow{\hat{C}_4} -x, z \xrightarrow{\hat{C}_4} z$$

相应 5 个 d 轨道的变化情况是

$$d_{xy} \xrightarrow{\hat{C}_4} -d_{xy}, d_{yz} \xrightarrow{\hat{C}_4} -d_{yz}, d_{zx} \xrightarrow{\hat{C}_4} d_{yz},$$

$$d_{2z^2-x^2-y^2} \xrightarrow{\hat{C}_4} d_{2z^2-x^2-y^2}, d_{x^2-y^2} \xrightarrow{\hat{C}_4} -d_{x^2-y^2}$$

所以,5 个 d 轨道中  $d_{yz}, d_{zx}$  经  $C_4$  操作后没有留下原有成分, $d_{xy}, d_{x^2-y^2}$  保留的原有成分各为  $-1$ ,  $d_{2z^2-x^2-y^2}$  保留了原来的轨道.  $\chi(C_4) = 2 \times (-1) + 1 = -1$ . 同理可得其他对称操作的特征标如下:

$O_h$	$E$	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2$	$i$	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$
$\Gamma$	5	-1	1	-1	1	5	-1	-1	1	1

用 5 个 d 轨道为基得到的  $O_h$  点群的一个表示  $\Gamma$  是个可约表示, 它所含第  $i$  个不可约表示的数目可由下式确定:

$$a_i = \frac{1}{g} \sum_R \chi_i(R) \chi(R)$$

式中,  $g$  是群的阶数;  $R$  是群的元素;  $\chi(R)$  和  $\chi_i(R)$  分别是  $\Gamma$  表示和  $\Gamma_i$  表示的特征标. 根据  $O_h$  点群的特征标(以  $A_{1g}$  和  $E_g$  为例)

$O_h$	$E$	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2(=C_4^2)$	$i$	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$
$A_{1g}$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
$E_g$	2	-1	0	0	2	2	0	-1	2	0
$\Gamma$	5	-1	1	-1	1	5	-1	-1	1	1

$\Gamma$  中含  $A_{1g}$  的数目:

$$a_{A_{1g}} = \frac{1}{48} \times [1 \times 1 \times 5 + 8 \times 1 \times (-1) + 6 \times 1 \times 1 + 6 \times 1 \times (-1) + 3 \times 1 \times 1 + 1 \times 1 \times 5 + 6 \times 1 \times (-1) + 8 \times 1 \times (-1) + 3 \times 1 \times 1 + 6 \times 1 \times 1] = 0$$

$$a_{E_g} = \frac{1}{48} \times [1 \times 2 \times 5 + 8 \times (-1) \times (-1) + 6 \times 0 \times 1 + 6 \times 0 \times (-1) + 3 \times 2 \times 1 + 1 \times 2 \times 5 + 6 \times 0 \times (-1) + 8 \times (-1) \times (-1) + 3 \times 2 \times 1 + 6 \times 0 \times 1] = 1$$

同理可求得  $\Gamma$  中含其他不可约表示的数目, 将此以直和表示:

$$\Gamma = E_g \oplus T_{2g}$$

**4-27** 对  $C_{4v}$  群写出下列直积表示的特征标, 并将它们分解成不可约表示的直和.

- (1)  $A_1 \otimes A_1$ ; (2)  $B_1 \otimes E$ ; (3)  $A_1 \otimes B_1$ ; (4)  $A_1 \otimes B_2$ ; (5)  $B_1 \otimes B_2$ ;  
(6)  $E \otimes E$ ; (7)  $A_1 \otimes B_2 \otimes E$ ; (8)  $A_1 \otimes B_2 \otimes E \otimes E$ .

**解**  $C_{4v}$  群的特征标表及以上各直积的特征标结果列于下表:

$C_{4v}$	$E$	$2C_4$	$C_2$	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$	分解结果
$A_1$	1	1	1	1	1	
$A_2$	1	1	1	-1	-1	
$B_1$	1	-1	1	1	-1	
$B_2$	1	-1	1	-1	1	
$E$	2	0	-2	0	0	
$A_1 \otimes A_1$	1	1	1	1	1	$A_1$
$B_1 \otimes E$	2	0	-2	0	0	$E$
$A_1 \otimes B_1$	1	-1	1	1	-1	$B_1$
$A_1 \otimes B_2$	1	-1	1	-1	1	$B_2$
$B_1 \otimes B_2$	1	1	1	-1	-1	$A_2$
$E \otimes E$	4	0	4	0	0	$A_1 \oplus A_2 \oplus B_1 \oplus B_2$
$A_1 \otimes B_2 \otimes E$	2	0	-2	0	0	$E$
$A_1 \otimes B_2 \otimes E \otimes E$	4	0	4	0	0	$A_1 \oplus A_2 \oplus B_1 \oplus B_2$

**4-28** 对于甲烷分子  $\text{CH}_4$ , 请用 4 个 H 原子的 1s 轨道组成与中心 C 原子的 2s,  $2p_x$ ,  $2p_y$ ,  $2p_z$  对称性匹配群轨道(SALC).

**解** 将坐标轴原点  $O$  放在立方体中心,  $\text{CH}_4$  中的 C 原子放在原点上, 4 个 H 原子位于立方体的 4 个相互交叉的顶点上(见习题 4-28 图). 将 4 个 H 的 1s 轨道分别记作  $\phi_1, \phi_2, \phi_3, \phi_4$ , 要有效地形成分子轨道, H 的 1s 轨道必须和 C 的轨道对称性匹配. 根据  $2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$  的对称性, 得到各群轨道:

$2s$  轨道全对称,  $\phi_1, \phi_2, \phi_3, \phi_4$  系数全为正, 所以

$$\psi_{2s} = \phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4 \xrightarrow{\text{归一化}} \frac{1}{2}(\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4)$$

$2p_x$  轨道在 1, 4 位为正, 2, 3 位为负, 所以

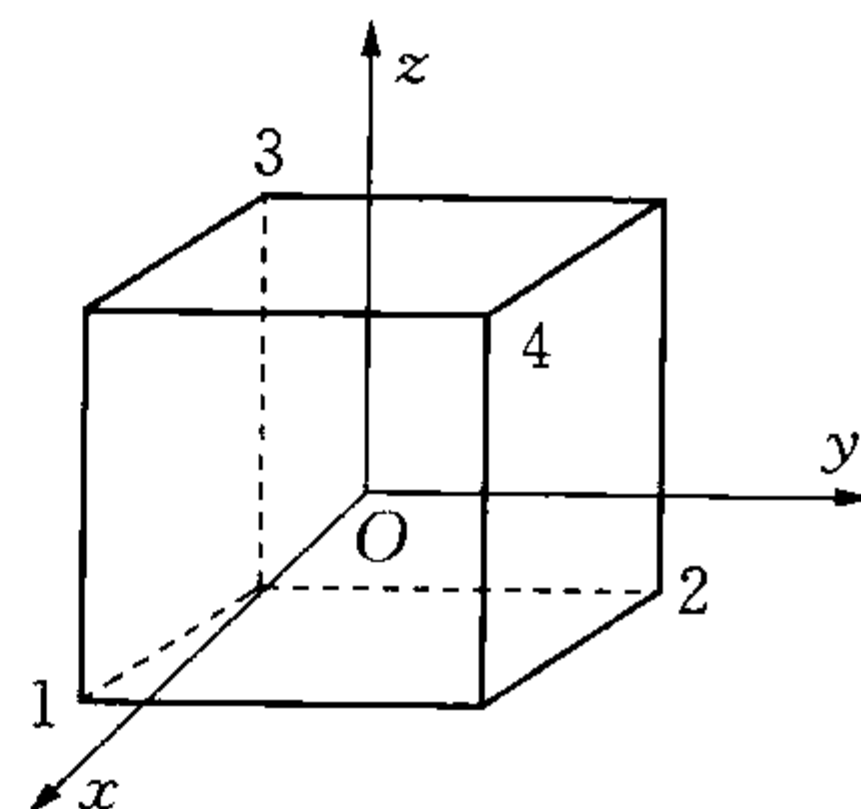
$$\psi_{2p_x} = \phi_1 - \phi_2 - \phi_3 + \phi_4 \xrightarrow{\text{归一化}} \frac{1}{2}(\phi_1 - \phi_2 - \phi_3 + \phi_4)$$

$2p_y$  轨道在 2, 4 位为正, 1, 3 位为负, 所以

$$\psi_{2p_y} = -\phi_1 + \phi_2 - \phi_3 + \phi_4 \xrightarrow{\text{归一化}} \frac{1}{2}(\phi_1 - \phi_2 + \phi_3 - \phi_4)$$

$2p_z$  轨道在 3, 4 位为正, 1, 2 位为负, 所以

$$\psi_{2p_z} = -\phi_1 - \phi_2 + \phi_3 + \phi_4 \xrightarrow{\text{归一化}} \frac{1}{2}(\phi_1 + \phi_2 - \phi_3 - \phi_4)$$



习题 4-28 图

**4-32**  $\text{SF}_6$  是正八面体分子, 将 S 放在坐标原点, 6 个 F 原子分别处于 3 个坐标轴的正负方向到原点相同距离的位置, 此分子对称性属  $O_h$  点群, 试求 6 个 F 的  $\sigma$  轨道组成的对称性匹配群轨道.

**解**  $\text{SF}_6$  分子是正八面体分子, 属  $O_h$  点群. 以 6 个 F 的  $\sigma$  轨道为基, 得到  $O_h$  点群的一个表示为

$O_h$	$E$	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2' = (C_4^2)$	$i$	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$
$\Gamma$	6	0	0	2	2	0	0	0	4	2

对  $\Gamma$  进行约化:

$$\Gamma = A_{1g} \oplus E_g \oplus T_{1u}$$

查  $O_h$  点群的特征标表可见, S 原子中属于  $A_{1g}$  的是 s 轨道. 属于  $E_g$  的是  $d_{2z^2-x^2-y^2}$  和  $d_{x^2-y^2}$  轨道. 属于  $T_{1u}$  的是  $p_x, p_y$  和  $p_z$  轨道. F 原子要与它们有效地组成分子轨道, 必须满足对称性匹配要求. 设 6 个 F 的  $\sigma$  轨道, 从  $x$  轴正负方向,  $y$  轴正负方向和  $z$  轴正负方向靠近中心 S 原子, 依次为  $\sigma_1, \sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, \sigma_4, \sigma_5, \sigma_6$ . s 轨道是全对称的, 所以

$$\psi_{A_{1g}} = \sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4 + \sigma_5 + \sigma_6 \xrightarrow{\text{归一化}} \frac{1}{\sqrt{6}}(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4 + \sigma_5 + \sigma_6)$$

$d_{x^2-y^2}$  伸长方向是  $x$  轴和  $y$  轴, 且  $x$  轴为正,  $y$  轴为负, 所以与  $d_{x^2-y^2}$  对称性匹配的群轨道为

$$\psi'_{E_g} = \sigma_1 + \sigma_2 - \sigma_3 - \sigma_4 \xrightarrow{\text{归一化}} \frac{1}{2}(\sigma_1 + \sigma_2 - \sigma_3 - \sigma_4)$$



$d_{2z^2-x^2-y^2}$  在  $z$  轴上为正,  $x, y$  轴上为负, 且  $z$  轴上轨道系数是  $x$  轴和  $y$  轴上的 2 倍, 所以

$$\psi''_{E_g} = 2\sigma_5 + 2\sigma_6 - \sigma_1 - \sigma_2 - \sigma_3 - \sigma_4 \xrightarrow{\text{归一化}} \frac{1}{\sqrt{12}}(2\sigma_5 + 2\sigma_6 - \sigma_1 - \sigma_2 - \sigma_3 - \sigma_4)$$

同理得与  $p_x, p_y, p_z$  对称性匹配的群轨道为

$$\psi^1_{T_{1u}} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_1 - \sigma_2)$$

$$\psi^2_{T_{1u}} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_3 - \sigma_4)$$

$$\psi^3_{T_{1u}} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_5 - \sigma_6)$$

#### 四、习题答案

4-1 见习题选解.

4-2 见习题选解.

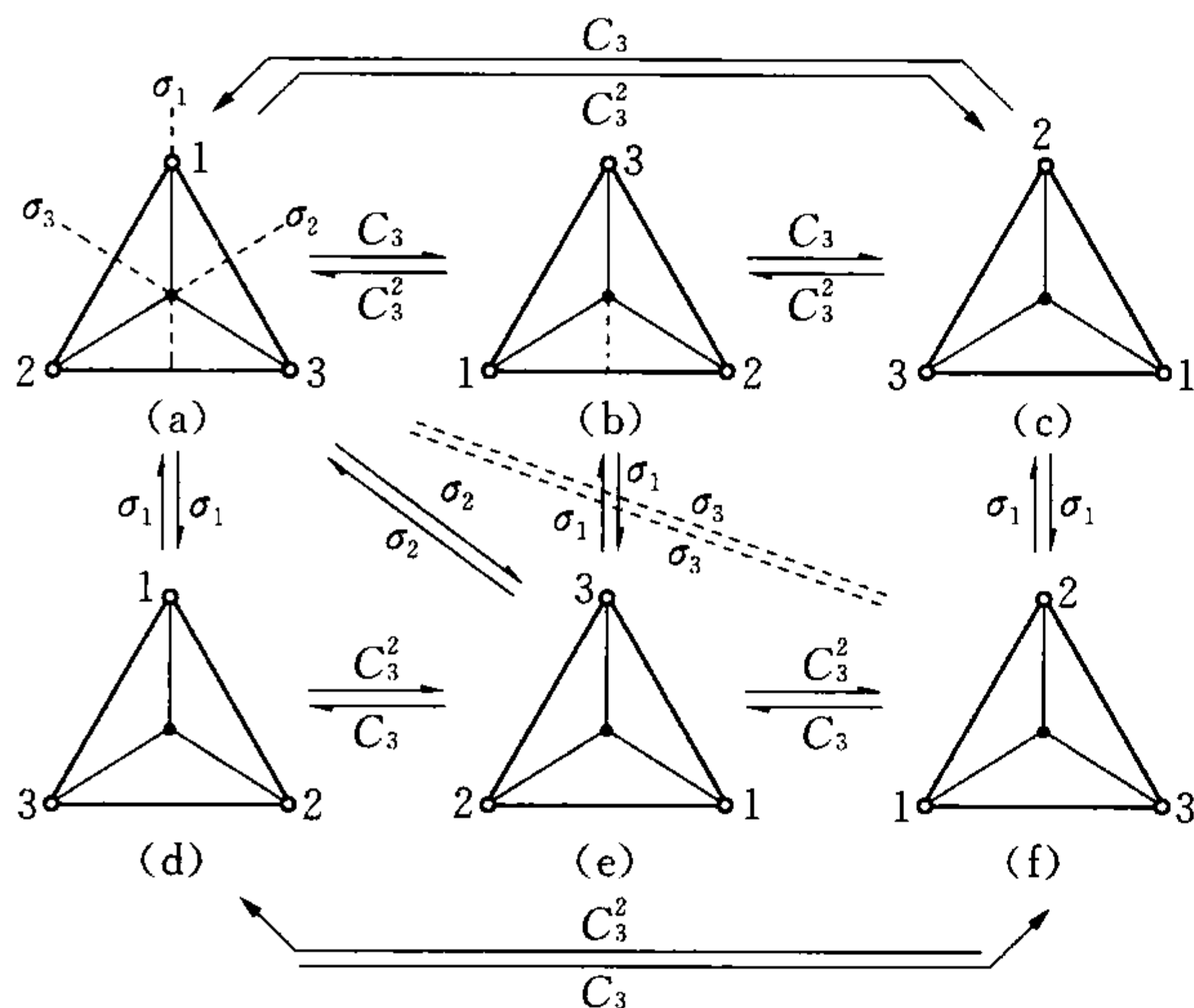
4-3 见习题选解.

4-4 以处于直角坐标系中的  $\text{SF}_6$  分子为例, 判别下列每对操作之间是否能对易(交换).

(1)  $C_4(x)$  和  $C_2(y)$ ; (2)  $C_2(y)$  和  $C_2(z)$ ; (3)  $C_4(z)$  和  $\sigma(xy)$ ;

(4)  $\sigma(xz)$  和  $i$ ; (5)  $\sigma(xz)$  和  $\sigma(xy)$ .

答案 (1)不可对易; (2), (3), (4), (5)可对易.



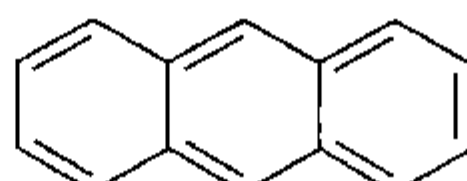
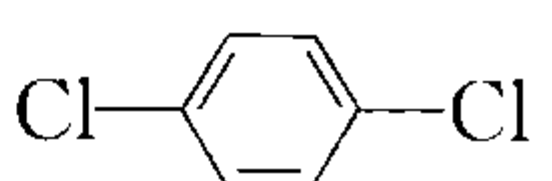
习题 4-5 图

4-5 试以表格形式给出习题 4-5 图中 6 个对称操作之间两两联合进行的结果.

答案

$C_{3v}$	$E$	$C_3$	$C_3^2$	$\sigma_1$	$\sigma_2$	$\sigma_3$
$E$	$E$	$C_3$	$C_3^2$	$\sigma_1$	$\sigma_2$	$\sigma_3$
$C_3$	$C_3$	$C_3^2$	$E$	$\sigma_3$	$\sigma_1$	$\sigma_2$
$C_3^2$	$C_3^2$	$E$	$C_3$	$\sigma_2$	$\sigma_3$	$\sigma_1$
$\sigma_1$	$\sigma_1$	$\sigma_2$	$\sigma_3$	$E$	$C_3$	$C_3^2$
$\sigma_2$	$\sigma_2$	$\sigma_3$	$\sigma_1$	$C_3^2$	$E$	$C_3$
$\sigma_3$	$\sigma_3$	$\sigma_1$	$\sigma_2$	$C_3$	$C_3^2$	$E$

4-6 写出下列分子所属的点群(用熊夫里符号表示):

- (1)  $\text{O}_2$ ; (2)  $\text{CO}$ ; (3) 顺式丁二烯; (4) 蒽 ; (5) 对二氯苯 ;  
 (6)  $\text{CO}_3^{2-}$  (平面型); (7)  $\text{C}_2\text{H}_6$  (交叉式); (8)  $\text{C}_2\text{H}_6$  (重叠式);  
 (9)  $\text{CH}_3\text{CHClBr}$ ; (10) 椅式环己烷.

答案 (1)  $\text{O}_2$ :  $D_{\infty h}$ ; (2)  $\text{CO}$ :  $C_{\infty v}$ ; (3) 顺式丁二烯:  $C_{2v}$ ; (4) 蒽:  $D_{2h}$ ; (5) 对二氯苯:  $D_{2h}$ ;

(6)  $\text{CO}_3^{2-}$ :  $D_{3h}$ ; (7)  $\text{C}_2\text{H}_6$  (交叉式):  $D_{3d}$ ; (8)  $\text{C}_2\text{H}_6$  (重叠式):  $D_{3h}$ ; (9)  $\text{CH}_3\text{CHClBr}$ :  $C_1$ ; (10) 椅式环己烷:  $D_{3d}$ .

4-7 写出  $C_{2v}$  群的所有操作, 并作出乘法表.

答案

$C_{2v}$	$E$	$C_2$	$\sigma'_v$	$\sigma''_v$
$E$	$E$	$C_2$	$\sigma'_v$	$\sigma''_v$
$C_2$	$C_2$	$E$	$\sigma''_v$	$\sigma'_v$
$\sigma'_v$	$\sigma'_v$	$\sigma''_v$	$E$	$C_2$
$\sigma''_v$	$\sigma''_v$	$\sigma'_v$	$C_2$	$E$

4-8 按共轭元素和分类定义, 试对  $C_{2v}$  群和  $D_3$  群分类.

答案  $C_{2v}$ : ( $E$ ); ( $C_2$ ); ( $\sigma'_v$ ); ( $\sigma''_v$ ) 共 4 类;  $D_3$ : ( $E$ ), ( $2C_3$ ), ( $3C_2$ ) 共 3 类.

4-9 见习题选解.

4-10 分别写出下列分子所有对称元素及所属点群:  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CH}_4$

答案  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CH}_4$ :  $T_d$ :  $C_3$  轴  $\times 4$ ,  $S_4$  轴  $\times 3$ ,  $\sigma_d$  面  $\times 6$ ;

$\text{CHCl}_3$ :  $C_{3v}$ :  $C_3$  轴,  $\sigma_v$  面  $\times 3$ ;

$\text{CH}_2\text{Cl}_2$ :  $C_{2v}$ :  $C_2$  轴,  $\sigma_v$  面  $\times 2$ .

4-11 写出  $C_i$ ,  $C_2$ ,  $C_{2h}$ ,  $C_{2v}$ ,  $C_4$ ,  $D_4$ ,  $D_2$ ,  $C_{4v}$ ,  $D_{2d}$ ,  $T_d$ ,  $S_4$ ,  $O$  等点群之间哪些群相互之间有同构关系, 并说明属于哪些点群的分子可能有偶极矩, 哪些不可能有. 哪些会有旋光性, 而哪些又不可能有.

答案 同构:  $C_i$  与  $C_2$ ;  $C_{2v}$ ,  $D_2$  与  $C_{2h}$ ;  $C_{4v}$ ,  $D_4$  与  $D_{2d}$ ;  $T_d$  与  $O$ ;  $C_4$  与  $S_4$ . 可能有偶极矩:  $C_2$ ,  $C_{2v}$ ,  $C_4$ ,  $C_{4v}$ ; 可能有旋光性:  $C_2$ ,  $C_4$ ,  $D_4$ ,  $D_2$ ,  $O$ .

4-12 除了书上介绍的群以外, 再找出 3~5 个属于群的实例.

答案 略.

4-13 见习题选解.

4-14 写出下列分子所属点群及所有对称元素:

(1)  $\text{H}_2\text{S}$ ; (2) 三角锥形分子  $\text{PCl}_3$  (3) 六氯化苯.

答案 (1)  $\text{H}_2\text{S}$ :  $C_{2v}$ ; 对称元素为  $C_2$  轴,  $\sigma_v$  面  $\times 2$ ; (2)  $\text{PCl}_3$ :  $C_{3v}$ ; 对称元素为  $C_3$  轴,  $\sigma_v$  面  $\times 3$ ; (3) 六氯化苯:  $D_{6h}$ ; 对称元素为  $C_6$  轴,  $C_2$  轴  $\times 6$ ,  $i$ ,  $S_6$  轴,  $\sigma_h$  面,  $\sigma_v$  面  $\times 6$ .

4-15 指出上面两题 14 个分子有无偶极矩和有无旋光性.

答案 无偶极矩: 乙烯, 反式二氯乙烯, 丙二烯, 五氟合铀酰阴离子  $[\text{UO}_2\text{F}_5]^{3-}$  (五角双锥), 七氟化碘 (五角双锥), 1, 3, 5-三溴代苯,  $\text{CO}_2$ , 平面型正硼酸单体  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , 六氯化苯.

无旋光性: 乙烯, 反式二氯乙烯, 丙二烯, 氯苯, 五氟合铀酰阴离子  $[\text{UO}_2\text{F}_5]^{3-}$  (五角双锥), 七氟化碘 (五角双锥), 1, 3, 5-三溴代苯,  $\text{HCN}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{PCl}_3$ , 六氯化苯.

4-16 属于哪些点群的分子有偶极矩? 属于哪些点群的分子有旋光性?

答案 有偶极矩:  $C_n$ ,  $C_{nv}$ ,  $C_s$ ; 有旋光性:  $C_n$ ,  $D_n$ ,  $T$ ,  $O$ ,  $I$ .

4-17 下列各个点群中增加或减少某对称元素, 得到的点群是什么群?

(1)  $C_s$  群加  $i$ ; (2)  $C_s$  群加  $\sigma_h$ ; (3)  $C_{3v}$  群加  $\sigma_h$ ; (4)  $C_{\infty v}$  群加  $\sigma_h$ ;

(5)  $T_d$  群加  $i$ ; (6)  $S_4$  群加  $i$ ; (7)  $D_{3h}$  群减  $S_3$ ; (8)  $O_h$  群减  $i$ ;

(9)  $D_{3d}$  群减  $S_6$ ; (10)  $O_h$  群减  $3C_3$ .

答案 (1)  $C_s$  群加  $i \rightarrow C_{2h}$ ; (2)  $C_s$  群加  $\sigma_h \rightarrow C_{2v}$ ; (3)  $C_{3v}$  群加  $\sigma_h \rightarrow D_{3h}$ ; (4)  $C_{\infty v}$  群加  $\sigma_h \rightarrow D_{\infty h}$ ; (5)  $T_d$  群加  $i \rightarrow O_h$ ; (6)  $S_4$  群加  $i \rightarrow C_{4h}$ ; (7)  $D_{3h}$  群减  $S_3 \rightarrow D_3$ ; (8)  $O_h$  群减  $i \rightarrow O, T_d$ ; (9)  $D_{3d}$  群减  $S_6 \rightarrow D_3, C_{3v}$ ; (10)  $O_h$  群减  $3C_3 \rightarrow D_{3d}$ .

4-18 见习题选解.

4-19 写出  $D_{6h}$  群的全部对称元素和对称操作, 将对称操作分类, 指出它所包含的子群.

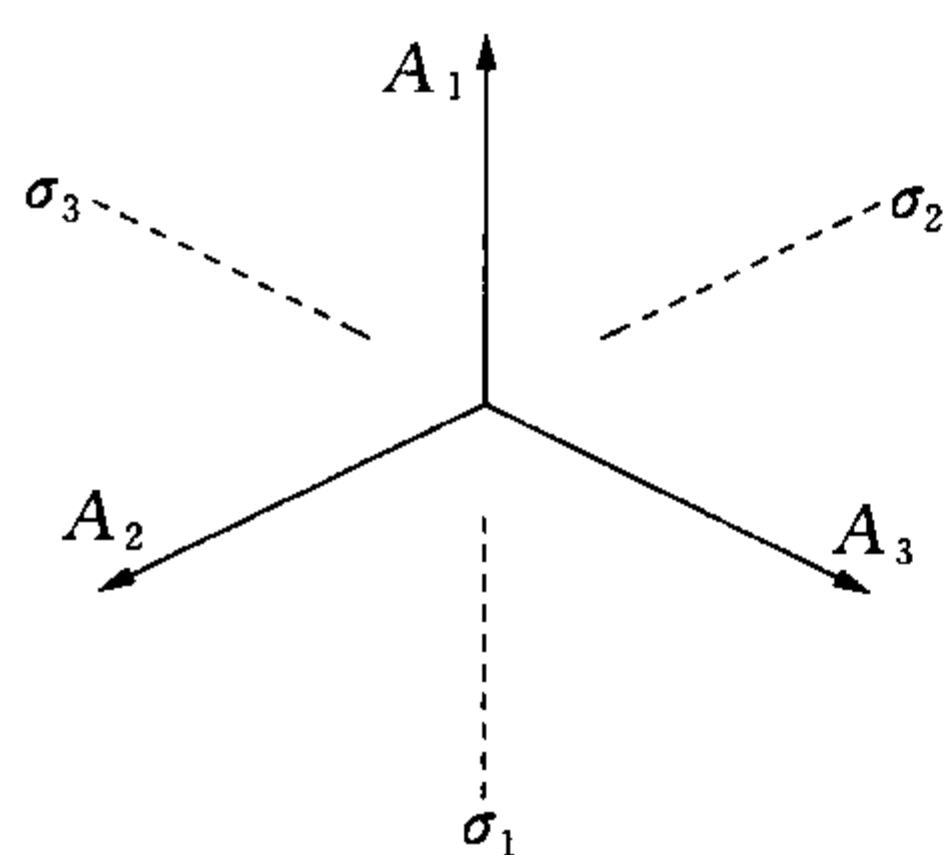
答案 对称元素:  $C_6$  轴,  $C_2$  轴  $\times 6$ ,  $\sigma_v$  面  $\times 3$ ,  $\sigma_h$  面,  $i$ ,  $\sigma_d$  面  $\times 3$ ,  $S_6$  轴.

分类:  $(E), (C_6, C_6^5), (C_3, C_3^2), (C_2), (C_2^{(1)}, C_2^{(2)}, C_2^{(3)}), (C_2^{(4)}, C_2^{(5)}, C_2^{(6)}), (S_3, S_3^5), (S_6, S_6^5), (\sigma_h), (\sigma_d', \sigma_d'', \sigma_d'''), (\sigma_v', \sigma_v'', \sigma_v''')$ .

子群:  $C_1, C_2, C_3, C_6, C_i, C_s, C_{2h}, C_{3h}, C_{6h}, C_{2v}, C_{3v}, C_{6v}, D_2, D_3, D_6, D_{2h}, D_{3h}, D_{3d}$ .

4-20 见习题选解.

4-21 具体推导以习题 4-21 图中 3 个矢量  $A_1, A_2, A_3$  为基, 所得的  $C_{3v}$  群的群表示  $\Gamma_b$  的 6 个表示矩阵.



习题 4-21 图

答案  $E: \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}; C_3: \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}; C_3^2: \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix};$   
 $\sigma_1: \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}; \sigma_2: \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}; \sigma_3: \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$

4-22 取  $z$  轴为  $C_{2v}$  点群的  $C_2$  轴,  $\sigma_1$  是  $xz$  平面,  $\sigma_2$  是  $yz$  平面, 求出以  $x, y, z$  为基的  $C_{2v}$  群的三维表示的 4 个表示矩阵, 并说明它是否是不可约表示, 若不是该如何约化; 又若以  $z$  轴的正方向为矢量  $A_1$ ,  $x$  正方向为矢量  $A_2$ ,  $x$  负方向为矢量  $A_3$ , 取  $A_1, A_2, A_3$  为基, 求  $C_{2v}$  群的相应三维表示, 同法讨论此表示.

答案 以  $x, y, z$  轴为基,  $C_{2v}$  点群的表示矩阵:

$$E: \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}; C_2: \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}; \sigma_1: \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}; \sigma_2: \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

是可约表示, 可约化为 3 个一维表示,  $\Gamma = A_1 \oplus B_1 \oplus B_2$ .

以  $A_1, A_2, A_3$  为基,  $C_{2v}$  点群的表示矩阵:

$$E: \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}; C_2: \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}; \sigma_1: \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}; \sigma_2: \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

同样也是由 3 个一维不可约表示组成的可约表示,  $\Gamma = 2A_1 \oplus B_1$

4-23 试求  $C_{3v}$  群的以函数  $xz, yz$  为基的两维表示的表示矩阵. 并说明是否是不可约表示, 若不是, 请约化.

答案  $E: \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}; C_3: \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}; C_3^2: \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}; \sigma_1: \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix};$

$$\sigma_2: \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}; \sigma_3: \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix} \text{是不可约表示.}$$

4-24 见习题选解.

4-25 见习题选解.

4-26 设有矩阵:

$$A = \begin{pmatrix} 1 & 2 \\ 3 & 4 \end{pmatrix}; B = \begin{pmatrix} 5 & 6 \\ 7 & 8 \end{pmatrix}$$

试求矩阵乘积  $AB$  和直积  $A \otimes B$

$$\text{答案 } AB = \begin{pmatrix} 19 & 22 \\ 43 & 50 \end{pmatrix}; A \otimes B = \begin{pmatrix} 5 & 6 & 10 & 12 \\ 7 & 8 & 14 & 16 \\ 15 & 18 & 20 & 24 \\ 21 & 24 & 28 & 32 \end{pmatrix}$$

4-27 见习题选解.

4-28 见习题选解.

4-29 试求出平面三角形分子中,由 3 个垂直平面的 p 轨道组成的对称性匹配群轨道.

$$\begin{aligned} \text{答案 } \psi_1 &= \frac{1}{\sqrt{3}}(\phi_1 + \phi_2 + \phi_3) \\ \psi_2 &= \frac{1}{\sqrt{6}}(2\phi_1 - \phi_2 - \phi_3) \\ \psi_3 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_2 - \phi_3) \end{aligned}$$

4-30 对下列的点群,试写出下列直积表示的特征标,并把它们约化为不可约表示的直和:

(1) 对  $D_{6h}$ :  $A_{1g} \otimes B_{1g}$ ,  $A_{1u} \otimes A_{1u}$ ,  $E_{1g} \otimes E_{2u}$ ,  $E_{1g} \otimes E_{1u} \otimes B_{2g} \otimes A_{2u}$ ;

(2) 对  $O_h$  群:  $A_{1u} \otimes T_{2g}$ ,  $A_{1g} \otimes E_g$ ,  $A_{1g} \otimes A_{2g} \otimes T_{1u}$ .

答案 (1) 对  $D_{6h}$ :  $A_{1g} \otimes B_{1g} = B_{1g}$ ,  $A_{1u} \otimes A_{1u} = A_{1g}$ ,  $E_{1g} \otimes E_{2u} = E_{1u} \oplus B_{1u} \oplus B_{2u}$ ,  $E_{1g} \otimes E_{1u} \otimes B_{2g} \otimes A_{2u} = E_{1g} \oplus B_{1g} \oplus B_{2g}$ .

(2) 对  $O_h$  群:  $A_{1u} \otimes T_{2g} = T_{2u}$ ,  $A_{1g} \otimes E_g = E_g$ ,  $A_{1g} \otimes A_{2g} \otimes T_{1u} = T_{2u}$ .

4-31 求积分  $\int \psi_i^\dagger \hat{F} \psi_j d\tau$  不为零时,  $\hat{F}$  应属于哪些不可约表示?

(1) 属  $C_{4v}$  群:  $\Gamma_i = E$ ,  $\Gamma_j = B_2$ ;

(2) 属  $T_d$  群:  $\Gamma_i = T_2$ ,  $\Gamma_j = E$ ;

(3) 属  $D_{6h}$  群:  $\Gamma_i = E_{1u}$ ,  $\Gamma_j = E_{2u}$ .

答案 (1)  $\hat{F}$  属于  $E$ ; (2)  $\hat{F}$  属于  $T_1$  或  $T_2$ ; (3)  $\hat{F}$  属于  $E_{1g}$  或  $B_{1g}$  或  $B_{2g}$ .

4-32 见习题选解.

## 第五章 多原子分子结构

### 一、基本要点

多原子分子体系的薛定谔方程非常复杂,难以直接严格求解.为此,人们发展了一些近似方法以简化计算.不同的近似方法发展成了不同的理论模型,如价键理论、分子轨道理论和配位场理论等.因为在模型上采取了不同的近似,分子轨道理论和价键理论在处理多原子体系中会得到不同的物理图像.传统的价键理论在处理饱和多原子分子如  $\text{CH}_4$  时,无法解释分子的几何结构,由此提出了杂化轨道理论:原子在形成化合物时,同一原子中不同能级的原子轨道将经过重新组合形成新的原子轨道—杂化轨道.原子轨道发生杂化的原因是,杂化后的轨道比杂化前的原子轨道具有更强的成键能力,它能更有效地与其他原子形成共价键.杂化轨道按其成分可分为  $sp$ ,  $sp^2$ ,  $sp^3$ ,  $dsp^2$ ,  $d^2sp^3$  等,它们分别具有直线、平面三角形、四面体、平面正方形、八面体等空间几何构型.

价键理论(包括杂化轨道理论)认为:两个原子通过它们各自自旋反平行未成对电子配对而形成共价键,因此这两个电子的活动区域将局限于形成共价键的两个原子之间,即化学键具有定域键的特征.而按照分子轨道理论,分子中的每一个电子都在一定的分子轨道中运动.分子轨道由原子轨道线性组合而成,所以分子中每个电子的运动范围都遍及到了组成分子的各个原子,电子在各个原子轨道中出现的概率取决于该原子轨道在分子轨道中的组合系数.这种共价键具有离域键的特征.定域键和离域键反映了分子内部共价键性质的不同侧面.定域键突出了两个键合原子之间电子的运动状态,离域键则描写了单个电子在整个分子中的运动特征.离域轨道是分子能量算符的本征函数,它可以用于解释分子能量、光谱等方面的性质.而定域轨道在解释分子空间构型和单个化学键的性质等问题时有它的方便之处.

在分子轨道理论基础上建立起来的各种量子化学计算方法,通过求解分子体系的薛定谔方程,从理论上可以得到分子的空间构型、分子轨道的波函数和相应的能量,并进而获得分子的电子结构和总能量等信息.从头计算法是在分子轨道理论的 3 个基本近似基础上,对分子体系进行严格求解的方法.这种方法计算精度最高,计算量也最大.密度泛函方法是近年来迅速发展起来的一种方法,该方法以电子密度为中心变量.密度泛函方法的特点是计算量小,并具有较高的精度.此外,在量子化学发展过程中,也提出了一些半经验方法,这些方法由于计算量较小,同时对某些种类的分子又能给出较好的分子构型等性质的结果而在实际工作中被广泛地应用.

休克尔(Hückel)分子轨道法(HMO)是处理  $\pi$  电子结构的一种简单量子化学方法.共轭分子中,由于离域大  $\pi$  键的存在,使分子获得了额外的稳定化能量. HMO 法在固定共轭分子  $\sigma$  键骨架的基础上,求解  $\pi$  轨道的久期行列式  $|H_{ij} - ES_{ij}| = 0$ . 在求解时,除了分子轨道理论的基本近似外, HMO 法还采用了若干近似:  $H_{ii} = \alpha$ ,  $H_{ij} = \beta$  ( $i, j$  原子相邻);  $H_{ij} = 0$  ( $i, j$  原子不相邻);  $S_{ij} = \delta_{ij}$ . 用 HMO 法可以解得共轭分子中的  $\pi$  分子轨道及其轨道能量,由此算出电荷分布、键级、自由价等分子信息.从  $\pi$  电子的离域能可以解释共轭分子的稳定性.在 HMO 计算中引入群论和图论,将能大大简化计算工作.



配位化合物(又称络合物)的化学键理论主要有晶体场理论(CFT)、分子轨道理论(MOT)和将两者结合起来的配位场理论(LFT). 晶体场理论将中央金属原子和配体之间的相互作用作为静电力来处理. 中央金属原子中能量简并的 d 轨道在配体所构成的晶体场中发生了分裂. 电子在分裂后的 d 轨道中重新排列使中央金属原子能量降低而使络合物趋于稳定. d 电子的重排方式将取决于 d 轨道的分裂能  $\Delta$  和电子成对能  $p$  的相对大小. 姜-泰勒效应会引起配位化合物空间构型的畸变. 配位化合物分子轨道理论将中央金属原子和配体的轨道相互作用看作是它们之间形成稳定共价键的根源. 根据形成共价键的原子轨道的对称性, 可将共价键分为  $\sigma$  键和  $\pi$  键. 配体的原子轨道根据中央金属原子的轨道空间分布状况先线性组合成对称性匹配群轨道, 然后再以群轨道与中央原子的相同对称性轨道组合成分子轨道. 从中央原子和配体的  $\sigma-\pi$  配键作用可以解释晶体场理论无法回答的光谱化学序列问题.

价电子数少于价轨道数的缺电子分子, 由于形成了多中心键而得以稳定存在. 桥式和向心式是两种典型的双电子三中心键.

原子簇化合物的空间构型具有空间多面体或缺顶空间多面体骨架的特征. 金属原子簇化合物价电子符合 18 电子规则. 而硼烷和碳硼烷结构则可以用骨架电子数 CVE 与构型关系的惠特规则  $CVE = 2(N+1)$  加以解释,  $N$  是硼烷在形成完整空间多面体时的顶点数.

## 二、例题精解

**例 1** 试分别写出  $\text{CH}_4$  分子的定域分子轨道和离域分子轨道的波函数形式(待定系数可以保留).

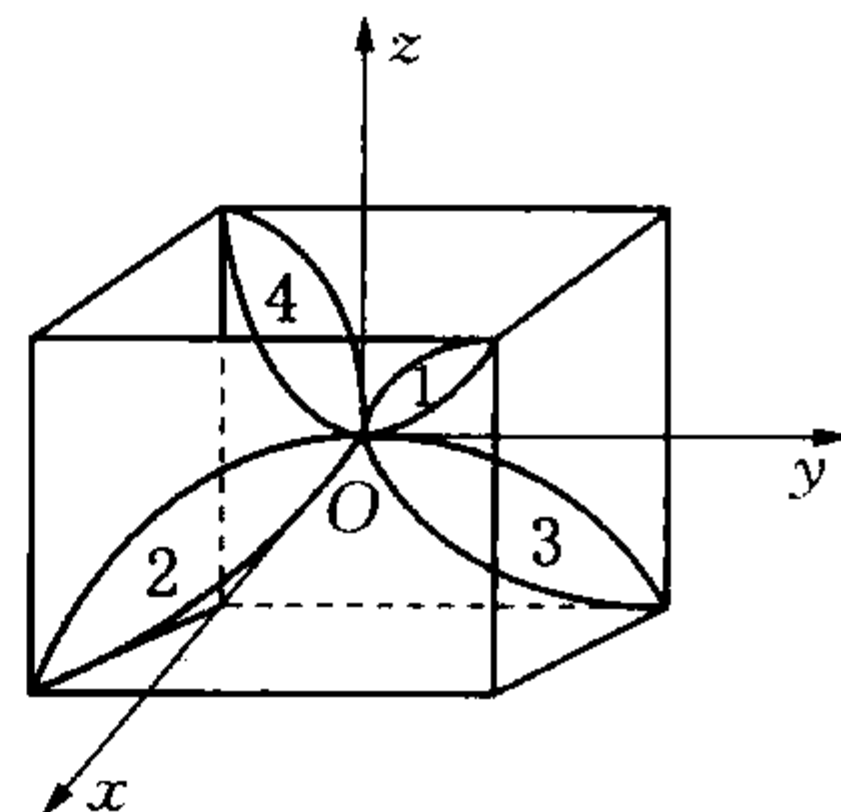
**解** 根据传统的价键理论观点, 两个原子之间之所以能形成化学键是由于这两个原子各有一个未成对电子, 且自旋相反. 这两个未成对电子的配对使两个原子之间得以稳定结合, 所以组成化学键的这对电子的活动范围必定在两个键合原子之间, 它们所在的轨道是定域轨道.  $\text{CH}_4$  中 C 原子的价轨道 2s 和 2p 先重新组合成 4 个  $\text{sp}^3$  杂化轨道, 再以 4 个杂化轨道分别与 4 个 H 原子的 1s 轨道组成定域轨道. 将 C 原子放在立方体中心(如例 1 图所示),  $\text{sp}^3$  杂化轨道具有正四面体空间构型. 4 个  $\text{sp}^3$  杂化轨道分别指向立方体的 4 个顶点. 在这样的坐标系中, C 的  $\text{sp}^3$  杂化轨道波函数为:

$$\phi_1 = \frac{1}{2}(\phi_s + \phi_{p_x} + \phi_{p_y} + \phi_{p_z})$$

$$\phi_2 = \frac{1}{2}(\phi_s + \phi_{p_x} - \phi_{p_y} - \phi_{p_z})$$

$$\phi_3 = \frac{1}{2}(\phi_s - \phi_{p_x} + \phi_{p_y} - \phi_{p_z})$$

$$\phi_4 = \frac{1}{2}(\phi_s - \phi_{p_x} - \phi_{p_y} + \phi_{p_z})$$



例 1 图

将  $\phi_1, \phi_2, \phi_3, \phi_4$  分别与 H 的 4 个 1s 轨道  $\phi_{H_1}, \phi_{H_2}, \phi_{H_3}, \phi_{H_4}$  组成定域轨道:

$$\psi_1 = C_1\phi_1 + C_2\phi_{H_1}, \psi_2 = C_1\phi_2 + C_2\phi_{H_2}, \psi_3 = C_1\phi_3 + C_2\phi_{H_3}, \psi_4 = C_1\phi_4 + C_2\phi_{H_4}$$

按照分子轨道理论, 分子内原子轨道之间只要符合能量相近、对称性匹配和最大重叠三原

则,就能有效组成分子轨道.而在  $\text{CH}_4$  分子中,任何一个单独的 H 原子  $1s$  轨道都不满足与 C 原子的  $2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$  对称性匹配要求,只有将 4 个 H 的  $1s$  轨道重新组合成满足对称性匹配要求的群轨道,才能进一步与 C 原子的相应原子轨道组成分子轨道.在这种分子轨道中运动的电子已不局限于某两个原子之间,而是涉及整个分子中的每一个原子,所以这种分子轨道叫离域轨道.

从上图中可以看到,与碳原子  $2s$  轨道球对称性匹配的群轨道是:

$$\phi_a = \frac{1}{2}(\phi_{H_1} + \phi_{H_2} + \phi_{H_3} + \phi_{H_4})$$

与碳原子  $2p_x, 2p_y, 2p_z$  对称性匹配的群轨道是:

$$\phi_b = \frac{1}{2}(\phi_{H_1} + \phi_{H_2} - \phi_{H_3} - \phi_{H_4})$$

$$\phi_c = \frac{1}{2}(\phi_{H_1} - \phi_{H_2} + \phi_{H_3} - \phi_{H_4})$$

$$\phi_d = \frac{1}{2}(\phi_{H_1} - \phi_{H_2} - \phi_{H_3} + \phi_{H_4})$$

这些群轨道再与中心碳原子的相应对称性轨道组合,得到分子轨道如下:

$$\psi_a = C_a \phi_s + C'_a \phi_a; \psi_b = C_b \phi_{p_x} + C'_b \phi_b; \psi_c = C_c \phi_{p_y} + C'_c \phi_c; \psi_d = C_d \phi_{p_z} + C'_d \phi_d$$

显而易见,  $\psi_b, \psi_c, \psi_d$  是 3 个能量简并轨道,而  $\psi_a$  的能量则与它们不同.

定域轨道和离域轨道描写的是同一个物理客体的不同侧面,分子内电子的运动特征是离域的,所以用离域轨道概念可以很好地解释能量、电荷密度、偶极矩等分子性质.例如,用离域轨道解得甲烷分子中有 2 组价轨道,一组是 1 个( $\psi_a$ ),另一组是 3 个( $\psi_b, \psi_c, \psi_d$ ),这一点由  $\text{CH}_4$  的光电子能谱得到验证,实验测得,  $\text{CH}_4$  有 2 个光电子能谱峰,2 个峰面积之比是 1:3. 定域键是所有价电子在某两个原子之间区域中运动的平均行为,它和传统的化学键概念较为一致,大量的事实表明,分子中的许多性质与定域轨道的模型是相联系的.例如,所有饱和烃中 C—H 键能和键长近似相等,这说明 4 个 C—H 键的成键电子可基本上均匀地定域在碳原子和氢原子之间.又如  $\text{CH}_4$  分子中 4 个 C—H 键是完全等同的,这一实验事实也只有定域轨道才能解释.既然离域轨道和定域轨道描写了同一分子状态的不同侧面,所以在一定的条件下,它们可以相互转换.

**例 2** 试证明  $s, p, d$  原子轨道形成了  $sp, sp^2, sp^3, dsp^2, dsp^3, d^2sp^3$  杂化轨道以后,其成键能力均大于单独的  $s, p, d$  轨道.

**解**  $s, p, d$  轨道角向部分的归一化系数依次为  $\frac{1}{\sqrt{4\pi}}, \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{4\pi}}, \frac{\sqrt{5}}{\sqrt{4\pi}}$ , 定义原子轨道角向部分的最大值为成键能力,由于都有公因子  $\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$ ,并扣除公因子  $\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$ ,则  $s, p, d$  轨道的成键能力分别是  $f_s = 1, f_p = \sqrt{3} = 1.732, f_d = \sqrt{5} = 2.236$ .

若有一个杂化轨道是  $sp^n d^m$ ,则轨道形式是

$$\phi_{sp^n d^m} = \frac{1}{\sqrt{1+n+m}}(\phi_s + \sqrt{n}\phi_p + \sqrt{m}\phi_d)$$

该轨道的成键能力是

$$f = \frac{1}{\sqrt{1+n+m}}(f_s + \sqrt{n}f_p + \sqrt{m}f_d) = \frac{1}{\sqrt{1+n+m}}(f_s + \sqrt{3n} + \sqrt{5m})$$

对  $sp$  杂化:  $n = 1, m = 0, f = 1.93 > f_s, f_p$

对  $sp^2$  杂化:  $n = 2, m = 0, f = 1.99 > f_s, f_p$

对  $sp^3$  杂化:  $n = 3, m = 0, f = 2.00 > f_s, f_p$

对  $dsp^2$  杂化:  $n = 2, m = 1, f = 2.84 > f_s, f_p, f_d$

对  $dsp^3$  杂化:  $n = 3, m = 1, f = 2.79 > f_s, f_p, f_d$

对  $d^2sp^3$  杂化:  $n = 3, m = 2, f = 2.92 > f_s, f_p, f_d$

从以上计算可见,原子轨道经重新组合形成杂化轨道以后,杂化轨道的成键能力大于原来的原子轨道的成键能力,这是原子轨道在成键时产生杂化的重要原因之一。

**例 3** 在  $CH_2F_2$  分子中, C 原子采用不等性  $sp^3$  杂化, 两个 C—H 键等长, 两个 C—F 键也等长, 且  $\angle HCH = 112^\circ$ , 求  $\angle FCF$ 。

**解** 在不等性  $sp^3$  杂化轨道中, 4 个  $sp^3$  杂化轨道的空间伸展方向和每个轨道中所含 s 和 p 轨道的成分有关, 设第  $i$  个杂化轨道中含 s 轨道成分  $\alpha_i$ , 第  $j$  个杂化轨道中含 s 轨道成分  $\alpha_j$ , 则第  $i$  个杂化轨道和第  $j$  个杂化轨道的夹角  $\theta_{ij}$  满足

$$\cos \theta_{ij} = -\frac{\sqrt{\alpha_i \alpha_j}}{\sqrt{1-\alpha_i} \sqrt{1-\alpha_j}}$$

在  $CH_2F_2$  分子中, C 原子的不等性  $sp^3$  杂化轨道分成两组, 两个 C—H 键中  $sp^3$  杂化轨道成分相等, 为一组; 两个 C—F 键中  $sp^3$  杂化轨道成分也相等, 为另一组。设 C—H 键中  $sp^3$  杂化轨道内含 s 轨道成分为  $\alpha_i$ , 由于  $\angle HCH = 112^\circ$ , 则

$$\cos 112^\circ = -\frac{\alpha_i}{1-\alpha_i}, \text{解得 } \alpha_i = 0.2725$$

所以两个 C—H 键中的  $sp^3$  杂化轨道内共有 s 轨道成分

$$2\alpha_i = 0.5450$$

根据杂化轨道具有“单位轨道贡献”的性质, 每个 C—F 键中  $sp^3$  杂化轨道内含 s 轨道成分  $\alpha_j$  为

$$\alpha_j = \frac{1}{2} \times (1 - 0.5450) = 0.2275$$

所以,  $\angle FCF = \theta$  满足

$$\cos \theta = -\frac{\alpha_j}{1-\alpha_j} = -\frac{0.2275}{1-0.2275} = -0.2945, \text{解得 } \theta = 107.1^\circ$$

**例 4** 试用 HMO 法计算回答:

(1) 线型的  $H_3^+$  和三角形的  $H_3^+$  哪种稳定?

(2)  $H_3$  和  $H_3^-$  的稳定性又如何?

**解** 线型的  $H_3^+$  分子( $^1H-^2H-^3H$ )的休克尔行列式为

$$\begin{vmatrix} \chi & 1 & 0 \\ 1 & \chi & 1 \\ 0 & 1 & \chi \end{vmatrix} = 0$$

解得

$$\chi_1 = -\sqrt{2}, \chi_2 = 0, \chi_3 = \sqrt{2}$$

3 个分子轨道的能量为  $E_1 = \alpha + \sqrt{2}\beta, E_2 = \alpha, E_3 = \alpha - \sqrt{2}\beta$

$\text{H}_3^+$  只有两个电子, 所以线型  $\text{H}_3^+$  分子总能量为

$$E = 2(\alpha + \sqrt{2}\beta) = 2\alpha + 2\sqrt{2}\beta$$

三角形  $\text{H}_3^+$  分子的休克尔行列式为

$$\begin{vmatrix} \chi & 1 & 1 \\ 1 & \chi & 1 \\ 1 & 1 & \chi \end{vmatrix} = 0$$

解得

$$\chi_1 = -2, \chi_2 = \chi_3 = 1$$

相应的 3 个分子轨道的能量为

$$E_1 = \alpha + 2\beta, E_2 = E_3 = \alpha - \beta$$

三角形  $\text{H}_3^+$  分子总能量为

$$E = 2(\alpha + 2\beta) = 2\alpha + 4\beta$$

由于  $\beta < 0$ , 所以三角形的  $\text{H}_3^+$  比线形的更稳定.

对  $\text{H}_3^+$  分子, 线型  $\text{H}_3^+$  的总能量  $E = 2(\alpha + \sqrt{2}\beta) + \alpha = 3\alpha + 2\sqrt{2}\beta$ , 三角形  $\text{H}_3^+$  的总能量  $E = 2(\alpha + 2\beta) + \alpha - \beta = 3\alpha + 3\beta$ , 两者近乎相等.

对  $\text{H}_3^-$ , 线型  $\text{H}_3^-$  的总能量  $E = 2(\alpha + \sqrt{2}\beta) + 2\alpha = 4\alpha + 2\sqrt{2}\beta$ , 三角形  $\text{H}_3^-$  的总能量  $E = 2(\alpha + 2\beta) + 2(\alpha - \beta) = 4\alpha + 2\beta$ , 可见线型  $\text{H}_3^-$  比三角形  $\text{H}_3^-$  稳定.

**例 5** 试用 HMO 法处理  $\text{NO}_2$  分子, 并解释其稳定性.

**解** 有些无机分子具有离域大  $\pi$  键, 它们也可以用 HMO 法处理.  $\text{NO}_2$  就是一例. N 原子先形成  $\text{sp}^2$  杂化轨道, 2 个杂化轨道分别与 2 个 O 原子的 2p 轨道形成  $\sigma$  键, 另一个杂化轨道为一对 N 的孤对电子占据. N 和 O 原子的  $2p_z$  轨道相互平行而且各有一个电子占据, 它们可以形成离域大  $\pi$  键.

设  $\alpha_N$  和  $\alpha_O$  分别表示 N 和 O 的 2p 轨道的库仑积分, 则  $\text{NO}_2$  的休克尔行列式是

$$\begin{vmatrix} \alpha_O - E & \beta & 0 \\ \beta & \alpha_N - E & \beta \\ 0 & \beta & \alpha_O - E \end{vmatrix} = 0$$

定义  $\alpha_N = \alpha_O + \beta y$ ,  $(\alpha_O - E)/\beta = \chi$  则

$$\begin{vmatrix} \chi & 1 & 0 \\ 1 & \chi + y & 1 \\ 0 & 1 & \chi \end{vmatrix} = 0, \text{ 展开得 } \chi^2(\chi + y) - 2\chi = 0$$



解得  $\chi_1 = \frac{1}{2}(-y - \sqrt{y^2 + 8})$ ,  $\chi_2 = 0$ ,  $\chi_3 = \frac{1}{2}(-y + \sqrt{y^2 + 8})$

相应地 3 个离域大  $\pi$  键轨道能量

$$E_1 = \frac{1}{2}(\alpha_N + \alpha_O) + \beta\sqrt{\left(\frac{\alpha_N - \alpha_O}{2\beta}\right)^2 + 2}$$

$$E_2 = \alpha_O$$

$$E_3 = \frac{1}{2}(\alpha_N + \alpha_O) - \beta\sqrt{\left(\frac{\alpha_N - \alpha_O}{2\beta}\right)^2 + 2}$$

$\text{NO}_2$  中的离域大  $\pi$  键是  $\Pi_3^3$ , 离域能为

$$DE = 2\alpha_O + \alpha_N - 2E_1 - E_2 = -2\beta\sqrt{\left(\frac{\alpha_N - \alpha_O}{\beta}\right)^2 + 2} > 0$$

可见形成大  $\pi$  键后使  $\text{NO}_2$  稳定.

**例 6** 试说明 d 轨道在正三角形晶体场中的分裂情况.

**解** 根据晶体场理论, 中央金属原子原来简并的 5 个 d 轨道在配位体所构成的非球对称晶体场作用下, 由于各个 d 轨道的空间取向不同, 产生了 d 轨道能级的分裂. 分裂后 d 电子在轨道中重排, 给配位化合物带来了额外的稳定化能, 从而使配位化合物得以稳定存在.

正三角形属  $D_{3h}$  点群, 以 5 个 d 轨道为基, 可以得到一组表示, 其特征标为

$D_{3h}$	$E$	$2C_3$	$3C_2$	$\sigma_h$	$2S_3$	$3\sigma_v$
$\Gamma$	5	-1	1	1	1	1

经约化后得

$$\Gamma = A'_1 \oplus E' \oplus E''$$

查特征标表得: 属于  $A'_1$  不可约表示的 d 轨道是  $d_{z^2}$  轨道; 属于  $E'$  不可约表示的 d 轨道是  $d_{xy}$ ,  $d_{x^2-y^2}$  轨道; 属于  $E''$  不可约表示的 d 轨道是  $d_{yz}$ ,  $d_{zx}$ .

说明在正三角形晶体场中, 原来简并的 d 轨道分裂成为 3 组:  $(d_{x^2-y^2}, d_{xy})$ ,  $(d_{zx}, d_{yz})$ ,  $(d_{z^2})$ .

由于 3 个配体分布于  $xy$  平面上, 所以同样分布在  $xy$  平面的  $(d_{x^2-y^2}, d_{xy})$  受到斥力较大, 能量最高, 在  $xy$  平面中分布最少的  $(d_{zx}, d_{yz})$  能量最低,  $d_{z^2}$  介乎于两者之间.

**例 7** 试用价电子对互斥方法(VSEPR), 预测下列分子的几何形状:

(1)  $\text{ICl}_4^-$ , (2)  $\text{ICl}_2^-$ , (3)  $\text{PCl}_3$ , (4)  $\text{PCl}_5$ .

**解** 价电子对互斥理论的主要内容是: 原子周围的价电子对(包括成键电子对和孤电子对), 在键长一定的条件下, 由于相互排斥作用, 彼此之间距离越远越稳定. 特别是孤电子对, 由于离核较近, 斥力更大. 所以应放在距离价电子对最远的位置上. 于是, 一定数目的价电子对必定与一定的几何构型相联系, 如 3 对价电子对, 是平面三角形, 4 对价电子对是正四面体结构, 等等.

(1)  $\text{ICl}_4^-$ :  $\text{I}^-$  最外层共 8 个电子, 4 个 Cl 又各提供 1 个价电子, 所以  $\text{ICl}_4^-$  中央原子周围共有 12 个价电子, 形成 6 对价电子对. 6 对价电子对指向正八面体 6 个顶点, 其中 2 对孤电子对相对伸展, 4 对价电子对构成平面正方形, 所以  $\text{ICl}_4^-$  的几何构型是平面正方形.



(2)  $\text{ICl}_2^-$ :  $\text{I}^-$  外层共 8 个电子, 以 2 个电子与 Cl 原子形成 2 对共价键, 余下 6 个电子组成 3 对孤对电子, 共 5 对电子, 形成三角双锥. 3 对孤电子对要尽可能彼此远离, 所以取平面三角形分布. 2 个 Cl 分别位于三角形平面的上下方.  $\text{ICl}_2^-$  是直线型构型.

(3)  $\text{PCl}_3$ : P 有 5 个价电子, 3 个与 Cl 形成共价键, 余下 2 个形成一对孤电子对, 所以 P 周围共有 4 对电子, 指向正四面体的 4 个顶角, 其中 3 个顶点放置 Cl 原子, 另一个顶点为孤对电子, 故  $\text{PCl}_3$  的几何形状是三角锥型.

(4)  $\text{PCl}_5$ : P 有 5 个价电子, 它与 5 个 Cl 原子共形成 5 个共价键, 故 P 外共有 5 对价电子对. 这 5 对电子形成三角双锥, 5 个 Cl 原子位于三角双锥的 5 个顶点上, 所以  $\text{PCl}_5$  是三角双锥构型.

价电子对互斥理论用于定性预测许多简单分子结构时取得了很大成功, 但用它判断某些化合物的几何构型却不准确, 例如  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$ ,  $\text{BaF}_2$  都是弯曲形构型而非预计的直线型, 另外对于过渡金属化合物的几何构型判断也有一定的局限.

**例 8** 试证明, 只要分子体系没有净电荷, 则体系的偶极矩与坐标原点的选择无关.

**解** 体系的偶极矩可由下式求得

$$\mu = \sum_i q_i r_i$$

式中,  $q_i$  是第  $i$  个原子所带的电荷;  $r_i$  是第  $i$  个原子所在空间位置的坐标. 若体系的坐标原点移到了  $r$  处, 则在新的坐标系中第  $i$  个原子的坐标变为  $(r_i - r)$ , 于是新坐标系中分子体系的偶极矩  $\mu'$  为

$$\mu' = \sum_i q_i (r_i - r) = \sum_i q_i r_i - \sum_i q_i r = \sum_i q_i r_i - r \sum_i q_i$$

根据题意, 分子体系没有净电荷, 即  $\sum_i q_i = 0$ , 所以

$$\mu' = \sum_i q_i r_i - r \sum_i q_i = \sum_i q_i r_i = \mu$$

说明坐标变换前后体系的偶极矩保持不变, 故体系偶极矩与坐标原点的选择无关.

**例 9** 对共轭分子作 HMO 处理, 试证明:

$$\sum_i q_i = n_\pi$$

式中,  $q_i$  是第  $i$  个原子上的电荷密度,  $n_\pi$  是分子中的  $\pi$  电子总数.

**解** 设用 HMO 解得分子的第  $j$  个分子轨道中第  $i$  个原子轨道的归一化系数是  $C_{ji}$ , 则根据定义, 第  $i$  个原子上的电荷密度为

$$q_i = \sum_j n_j C_{ji}^2$$

式中,  $n_j$  是第  $j$  个分子轨道中的  $\pi$  电子数, 加和是对所有占有  $\pi$  分子轨道进行, 于是

$$\sum_i q_i = \sum_i \sum_j n_j C_{ji}^2 = \sum_j \sum_i n_j C_{ji}^2 = \sum_j n_j \sum_i C_{ji}^2$$

由于分子轨道已归一化, 所以

$$\sum_i C_{ji}^2 = 1, \text{ 于是 } \sum_i q_i = \sum_j n_j = n_\pi$$

所有占有轨道中的  $\pi$  电子数的总和就是分子中的  $\pi$  电子总数.

**例 10** 应用 HMO 方法, 计算  $(\text{CH}_3)_2\text{N}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{N}(\text{CH}_3)_2^+$  离子的电子吸收带的最长波长. 假定 C—C 和 N—C 共轭键长为  $1.40 \text{ \AA}$  (如同苯中), 在离子的两末端各加一额外的键长构成箱长.

**解** HMO 方法是处理共轭分子的最简单半经验方法, 它的处理对象仅仅是  $\pi$  电子. 假定每个  $\pi$  电子在沿分子长度范围内运动是自由的, 但是不能超越分子的两端.  $\pi$  电子的运动就是一维势箱中的粒子运动. 本题给的离子中, 共有两个双键, 每一双键有 2 个  $\pi$  电子, 还有 N 上的孤对电子也参与了共轭大  $\pi$  键, 所以形成了 6 个  $\pi$  电子的大  $\pi$  键. 根据泡利原理, 每个  $\pi$  分子轨道可以容纳自旋相反的两个电子, 所以基态时 6 个  $\pi$  电子填充在箱中粒子的  $n = 1, 2, 3$  三个最低能级. 由于  $\nu = c/\lambda$ , 故最长波长的跃迁是频率最低的跃迁, 又因  $E = h\nu$ , 所以它是能量最低的跃迁. 最低能量的跃迁发生在  $\pi$  电子从最高占有轨道向最低空轨道的激发过程中, 本题中为  $n = 3$  到  $n = 4$  的跃迁. 箱中粒子所处能级的能量为

$$E = \frac{n^2 h^2}{8ml^2}$$

$n = 3$  到  $n = 4$  能级间跃迁的能量差

$$\Delta E = \frac{h^2}{8ml^2}(4^2 - 3^2) = \frac{7h^2}{8ml^2} = h\nu = hc/\lambda, \text{ 所以 } \lambda = \frac{8mcl^2}{7h}$$

在本题所给的离子中共有 4 个共轭键长, 加上两端的附加键长, 箱长为  $6 \times 1.40 = 8.40 \text{ \AA}$ .

$$\lambda = \frac{8}{7} \times 9.11 \times 10^{-31} \times (8.40 \times 10^{-10})^2 \times 3 \times 10^8 \div (6.63 \times 10^{-34}) = 3.32 \times 10^{-7} \text{ m}$$

由此得到结果  $3320 \text{ \AA}$  与实验值  $3125 \text{ \AA}$  较接近, 考虑到模型本身比较粗糙, 这一结果尚能令人满意.

### 三、习题选解

**5-1** 试求等性  $sp$ ,  $sp^2$  杂化轨道的波函数形式.

**解** 若以  $p_x$ ,  $s$  轨道组成  $sp$  杂化轨道, 则由于  $s$  和  $p_x$  的成分各占  $1/2$ , 所以, 它们各自系数都是  $1/\sqrt{2}$ , 同时由于 2 个杂化轨道正交, 所以

$$\phi_1 = \sqrt{\frac{1}{2}}(\phi_s + \phi_{p_x}); \phi_2 = \sqrt{\frac{1}{2}}(\phi_s - \phi_{p_x})$$

若以  $p_x$ ,  $p_y$ ,  $s$  轨道组成  $sp^2$  杂化轨道, 且有一个杂化轨道在  $x$  轴正方向, 另 2 个在  $xy$  平面中. 则第一个杂化轨道中将只含有  $s$  轨道和  $p_x$  轨道,  $p_y$  与该轨道垂直, 没有贡献, 其中  $s$  轨道成分占  $1/3$ ,  $p_x$  轨道成分占  $2/3$ , 所以

$$\phi_1 = \sqrt{\frac{1}{3}}\phi_s + \sqrt{\frac{2}{3}}\phi_{p_x}$$

第二个杂化轨道中必定同时含有  $s$ ,  $p_x$ ,  $p_y$  成分, 其中  $s$  成分为  $1/3$ , 故系数为  $1/\sqrt{3}$ , 利用  $\phi_1\phi_2$  的正交性, 得到  $p_x$  的系数为  $-1/\sqrt{6}$ , 再利用  $\phi_2$  的归一性, 得到  $p_y$  的系数为  $1/\sqrt{2}$ , 所以

$$\phi_2 = \sqrt{\frac{1}{3}}\phi_s - \sqrt{\frac{1}{6}}\phi_{p_x} + \sqrt{\frac{1}{2}}\phi_{p_y}$$

第三个杂化轨道中  $s$  轨道成分仍为  $1/3$ , 利用它与  $\phi_1$  和  $\phi_2$  的正交性, 可得  $p_x$  的系数为  $-1/\sqrt{6}$ ,  $p_y$  的系数为  $-1/\sqrt{2}$ .

$$\phi_3 = \sqrt{\frac{1}{3}}\phi_s - \sqrt{\frac{1}{6}}\phi_{p_x} - \sqrt{\frac{1}{2}}\phi_{p_y}$$

### 5-3 试用群论证明下列几何构型与等性杂化的关系:

(1) 正三角形是  $sp^2$  杂化; (2) 正四面体是  $sp^3$  杂化; (3) 正八面体是  $d^2sp^3$  杂化.

**解** (1) 正三角形属  $D_{3h}$  群, 3 个杂化轨道分别指向正三角形的 3 个顶点, 以 3 个杂化轨道为基, 用  $D_{3h}$  群的各个对称操作作用于杂化轨道, 得到表示的特征标是

$D_{3h}$	$E$	$2C_3$	$3C_2$	$\sigma_h$	$2S_3$	$3\sigma_v$
$\Gamma$	3	0	1	3	0	1

经约化后得

$$\Gamma = A'_1 \oplus E'$$

查特征标表得: 属  $A'_1$  不可约表示的原子轨道是  $s$  轨道, 属  $E'$  不可约表示的原子轨道是  $p_x$ ,  $p_y$  轨道, 所以由  $s$ ,  $p_x$ ,  $p_y$  组成的  $sp^2$  杂化轨道具有正三角形的形状.

(2) 正四面体属  $T_d$  群, 4 个杂化轨道分别指向正四面体的 4 个顶点, 以 4 个杂化轨道为基得到表示的特征标为

$T_d$	$E$	$8C_3$	$3C_2$	$6\sigma_d$	$6S_4$
$\Gamma$	4	1	0	2	0

约化后, 得到

$$\Gamma = A_1 \oplus T_2$$

查特征标表得: 属于  $A_1$  不可约表示的原子轨道是  $s$  轨道, 属于  $T_2$  不可约表示的原子轨道是  $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$  轨道, 所以由  $s$ ,  $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$  组成的  $sp^3$  杂化轨道具有正四面体的形状.

(3) 正八面体属  $O_h$  点群, 6 个杂化轨道分别指向正八面体的 6 个顶点, 以 6 个轨道为基得到特征标如下

$O_h$	$E$	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C'_2 (= C_4^2)$	$i$	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$
$\Gamma$	6	0	0	2	2	0	0	0	4	2

约化后, 得

$$\Gamma = A_{1g} \oplus E_g \oplus T_{1u}$$

查表得: 属于  $A_{1g}$  不可约表示的原子轨道是  $s$  轨道; 属于  $E_g$  不可约表示的原子轨道是  $d_{z^2}$ ,  $d_{x^2-y^2}$

轨道;属于  $T_{1u}$  不可约表示的原子轨道是  $p_x, p_y, p_z$  轨道. 所以由  $s, p_x, p_y, p_z, d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$  组成  $d^2sp^3$  杂化轨道具有正八面体的形状.

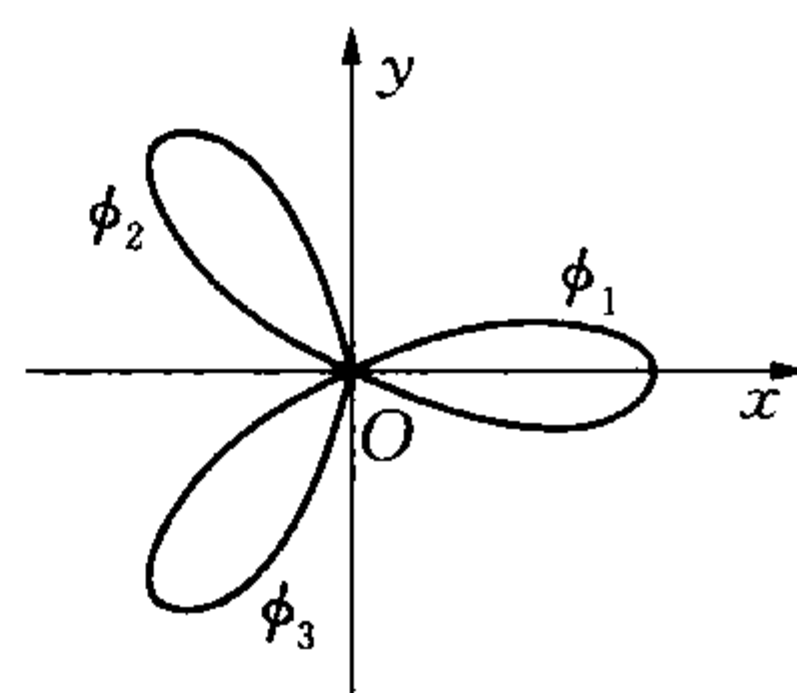
**5-4** 利用分子对称性和群表示理论, 写出  $BH_3$  分子的离域分子轨道和定域分子轨道(不必求解久期方程, 可适当保留少数不为零的未知数).

**解** 定域分子轨道是由每个 H 的  $1s$  轨道与 B 原子的 1 个杂化轨道重叠而形成的. B 原子采用  $sp^2$  杂化形成, 若采用如习题 5-4 图所示的坐标系, 则 B 原子的 3 个杂化轨道为

$$\phi_1 = \sqrt{\frac{1}{3}}\phi_s + \sqrt{\frac{2}{3}}\phi_{p_x}$$

$$\phi_2 = \sqrt{\frac{1}{3}}\phi_s - \sqrt{\frac{1}{6}}\phi_{p_x} + \sqrt{\frac{1}{2}}\phi_{p_y}$$

$$\phi_3 = \sqrt{\frac{1}{3}}\phi_s - \sqrt{\frac{1}{6}}\phi_{p_x} - \sqrt{\frac{1}{2}}\phi_{p_y}$$



习题 5-4 图

3 个 H 原子的  $1s$  轨道分别记作  $\phi_{H_1}, \phi_{H_2}, \phi_{H_3}$  它们分别与上述 3 个杂化轨道组成以下定域轨道:

$$\psi_1 = C_1\phi_1 + C_2\phi_{H_1}, \psi_2 = C_1\phi_2 + C_2\phi_{H_2}, \psi_3 = C_1\phi_3 + C_2\phi_{H_3}$$

离域轨道是由 3 个 H 原子的  $1s$  轨道先组成与 B 的  $s, p_x, p_y$  对称性匹配的群轨道, 再分别与相应的 B 原子轨道线性组合而成.  $BH_3$  属  $D_{3h}$  点群, 以 3 个 H 原子的  $1s$  轨道为基, 得到一组表示的特征标为

$D_{3h}$	$E$	$2C_3$	$3C_2$	$\sigma_h$	$2S_3$	$3\sigma_v$
$\Gamma$	3	0	1	3	0	1

经约化后得

$$\Gamma = A'_1 \oplus E'$$

采用特征标投影算符求得 3 个群轨道分别为

$$\phi_{A'_1} = \sqrt{\frac{1}{3}}(\phi_{H_1} + \phi_{H_2} + \phi_{H_3}), \phi_{E'}^{(1)} = \sqrt{\frac{1}{6}}(2\phi_{H_1} - \phi_{H_2} - \phi_{H_3}), \phi_{E'}^{(2)} = \sqrt{\frac{1}{2}}(\phi_{H_2} - \phi_{H_3})$$

查特征标表得: B 原子的  $2s$  轨道属  $A'_1$  不可约表示;  $p_x, p_y$  轨道属  $E'$  不可约表示. 它们分别与具有相同对称性的群轨道组成离域分子轨道:

$$\psi_1 = C'_1\phi_{B_s} + C''_1\phi_{A'_1}, \psi_2 = C'_2\phi_{B_{p_x}} + C''_2\phi_{E'}^{(1)}, \psi_3 = C'_3\phi_{B_{p_y}} + C''_3\phi_{E'}^{(2)}$$

**5-6** 设  $NH_3$  分子 3 个 N—H 键和孤对电子分别取正四面体顶角方向, 并取 N 为坐标原点, 孤对电子方向为  $z$  方向, 其中一个 H 在  $xz$  平面内, 请利用群表示理论和杂化轨道知识, 写出  $NH_3$  分子定域分子轨道和离域分子轨道的定性表示式(可包含一些待定系数).

**解** 定域轨道是由 N 原子的  $sp^3$  杂化轨道分别与 H 原子的  $1s$  轨道组成的, 在题意所规定的坐标系中, N 原子的 4 个  $sp^3$  等性杂化轨道是

$$\phi_1 = \frac{1}{2}\phi_s + \frac{\sqrt{3}}{2}\phi_{p_z}$$

$$\phi_2 = \frac{1}{2}\phi_s - \frac{1}{2\sqrt{3}}\phi_{p_z} + \sqrt{\frac{2}{3}}\phi_{p_x}$$

$$\phi_3 = \frac{1}{2}\phi_s - \frac{1}{2\sqrt{3}}\phi_{p_z} - \frac{1}{\sqrt{6}}\phi_{p_x} + \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_{p_y}$$

$$\phi_4 = \frac{1}{2}\phi_s - \frac{1}{2\sqrt{3}}\phi_{p_z} - \frac{1}{\sqrt{6}}\phi_{p_x} - \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_{p_y}$$

定域轨道是由它们中的 3 个与另外 3 个 H 原子的 1s 轨道组成的

$$\psi_1 = C_1\phi_2 + C_2\phi_{H_1}, \psi_2 = C_1\phi_3 + C_2\phi_{H_2}, \psi_3 = C_1\phi_4 + C_2\phi_{H_3}$$

离域轨道: 先由 3 个 H 的 1s 轨道组成对称性匹配群轨道, 再与 N 的 3 个 p 轨道和 s 轨道组成相应的分子轨道.  $\text{NH}_3$  属  $C_{3v}$  点群, 以  $\text{NH}_3$  中 3 个 H 的 1s 轨道为基时得到的特征标是

$C_{3v}$	$E$	$2C_3$	$3\sigma_v$
$\Gamma$	3	0	1

约化得

$$\Gamma = A_1 \oplus E$$

用投影算符法解得 3 个对称性匹配群轨道是

$$\phi_{A_1} = \frac{1}{\sqrt{3}}(\phi_{H_1} + \phi_{H_2} + \phi_{H_3}), \quad \text{与 N 的 s 和 } p_z \text{ 轨道对称性匹配;}$$

$$\phi_E^{(1)} = \frac{1}{\sqrt{6}}(2\phi_{H_1} - \phi_{H_2} - \phi_{H_3}), \quad \text{与 } p_x \text{ 轨道对称性匹配;}$$

$$\phi_E^{(2)} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_{H_2} - \phi_{H_3}), \quad \text{与 } p_y \text{ 轨道对称性匹配.}$$

于是离域轨道为

$$\psi_1 = C_1\phi_s + C_2\phi_{p_z} + C_3\phi_{A_1}, \psi_2 = C_4\phi_{p_x} + C_5\phi_E^{(1)}, \psi_3 = C_6\phi_{p_y} + C_7\phi_E^{(2)}$$

**5-13** 试用 HMO 法处理烯丙基  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\cdot$ , 求出能级和分子轨道, 并说明烯丙基自由基、烯丙基阳离子  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2^+$  和烯丙基阴离子  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2^-$  中电子排布和成键情况以及离域能.

解 久期行列式 
$$\begin{vmatrix} \chi & 1 & 0 \\ 1 & \chi & 1 \\ 0 & 1 & \chi \end{vmatrix} = 0$$

解得

$$\chi_1 = -\sqrt{2}, \chi_2 = 0, \chi_3 = \sqrt{2}$$

即

$$E_1 = \alpha + \sqrt{2}\beta, E_2 = \alpha, E_3 = \alpha - \sqrt{2}\beta$$

代入线性方程组并利用归一化关系解得分子轨道

$$\psi_1 = \frac{1}{2}\phi_1 + \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_2 + \frac{1}{2}\phi_3, \psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 - \phi_3), \psi_3 = \frac{1}{2}\phi_1 - \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_2 + \frac{1}{2}\phi_3$$



电子排布情况是:烯丙基自由基 $(\psi_1)^2(\psi_2)^1$ ;烯丙基阳离子 $(\psi_1)^2$ ;烯丙基阴离子 $(\psi_1)^2(\psi_2)^2$ .

离域能:

$$\text{烯丙基自由基: } DE = [2(\alpha + \beta) + \alpha] - [2(\alpha + \sqrt{2}\beta) + \alpha] = (2 - 2\sqrt{2})\beta$$

$$\text{烯丙基阳离子: } DE = 2(\alpha + \beta) - 2(\alpha + \sqrt{2}\beta) = (2 - 2\sqrt{2})\beta$$

$$\text{烯丙基阴离子: } DE = [2(\alpha + \beta) + 2\alpha] - [2(\alpha + \sqrt{2}\beta) + 2\alpha] = (2 - 2\sqrt{2})\beta$$

成键情况:相当于都是有一个键能为  $2\sqrt{2}\beta$  的双键,离域能都相同.

**5-16** 用 HMO 法的计算结果说明为什么环戊二烯  $C_5H_6$  容易生成负离子  $C_5H_5^-$ , 而环庚三烯  $C_7H_8$  容易生成正离子  $C_7H_7^+$ .

解 环戊二烯  $C_5H_6$  形成的离域大  $\pi$  键是  $\Pi_4^4$ , 用 HMO 法解得

$$E_1 = \alpha + 1.618\beta, E_2 = \alpha + 0.618\beta, E_3 = \alpha - 0.618\beta, E_4 = \alpha - 1.618\beta$$

$$\text{总能量: } 2(\alpha + 1.618\beta) + 2(\alpha + 0.618\beta) = 4\alpha + 4.472\beta$$

$$\text{离域能: } DE = 4(\alpha + \beta) - (4\alpha + 4.472\beta) = -0.472\beta$$

$C_5H_5^-$  中的大  $\pi$  键是  $\Pi_5^6$ , 用 HMO 法解得

$$E_1 = \alpha + 2\beta, E_2 = E_3 = \alpha + 0.618\beta, E_4 = E_5 = \alpha - 1.618\beta$$

$$\text{总能量: } 2(\alpha + 2\beta) + 4(\alpha + 0.618\beta) = 6\alpha + 6.472\beta$$

$$\text{离域能: } DE = 4(\alpha + \beta) + 2\alpha - (6\alpha + 6.472\beta) = -2.472\beta$$

若形成  $C_5H_5$  自由基, 则  $DE = -1.854\beta$ . 从上述计算可以看到  $C_5H_5^-$  的离域能较大, 结构更稳定.

环庚三烯形成的大  $\pi$  键是  $\Pi_6^6$ , 用 HMO 法解得

$$E_1 = \alpha + 1.802\beta, E_2 = \alpha + 1.247\beta, E_3 = \alpha + 0.445\beta,$$

$$E_4 = \alpha - 0.445\beta, E_5 = \alpha - 1.247\beta, E_6 = \alpha - 1.802\beta$$

$$\text{总能量: } 2(\alpha + 1.802\beta) + 2(\alpha + 1.247\beta) + 2(\alpha + 0.445\beta) = 6\alpha + 6.988\beta$$

$$\text{离域能: } DE = 6(\alpha + \beta) - (6\alpha + 6.988\beta) = -0.988\beta$$

$C_7H_7^+$  形成的大  $\pi$  键是  $\Pi_7^6$ , 用 HMO 法解得

$$E_1 = \alpha + 2\beta, E_2 = E_3 = \alpha + 1.247\beta,$$

$$E_4 = E_5 = \alpha - 0.445\beta, E_6 = E_7 = \alpha - 1.802\beta$$

$$\text{总能量: } 2(\alpha + 2\beta) + 4(\alpha + 1.247\beta) = 6\alpha + 8.988\beta$$

$$\text{离域能: } DE = 6(\alpha + \beta) - (6\alpha + 8.988\beta) = -2.988\beta$$

若形成  $C_7H_7$  自由基, 则  $DE = -2.543\beta$ .

从计算可见,  $C_7H_7^+$  较稳定.

**5-17** 根据用 HMO 法解得的苯分子的分子轨道参数, 计算苯分子的  $\pi$  电子密度分布、键级和自由价并作出相应分子图.

解 苯分子的休克尔行列式

$$\begin{vmatrix} \chi & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & \chi & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & \chi & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & \chi & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & \chi & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & \chi \end{vmatrix} = 0$$

解此行列式得

$$\chi_1 = -2, \chi_2 = \chi_3 = -1, \chi_4 = \chi_5 = 1, \chi_6 = 2$$

将 6 个  $\chi$  值代入线性方程组, 得到苯分子的 6 个  $\pi$  轨道及其能量:

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{6}}(\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4 + \phi_5 + \phi_6), \quad E = \alpha + 2\beta$$

$$\psi_2 = \frac{1}{2}(\phi_2 + \phi_3 - \phi_5 - \phi_6), \quad E = \alpha + \beta$$

$$\psi_3 = \frac{1}{\sqrt{12}}(2\phi_1 + \phi_2 - \phi_3 - 2\phi_4 - \phi_5 + \phi_6), \quad E = \alpha + \beta$$

$$\psi_4 = \frac{1}{\sqrt{12}}(2\phi_1 - \phi_2 - \phi_3 + 2\phi_4 - \phi_5 - \phi_6), \quad E = \alpha - \beta$$

$$\psi_5 = \frac{1}{2}(\phi_2 - \phi_3 + \phi_5 - \phi_6), \quad E = \alpha - \beta$$

$$\psi_6 = \frac{1}{\sqrt{6}}(\phi_1 - \phi_2 + \phi_3 - \phi_4 + \phi_5 - \phi_6), \quad E = \alpha - 2\beta$$

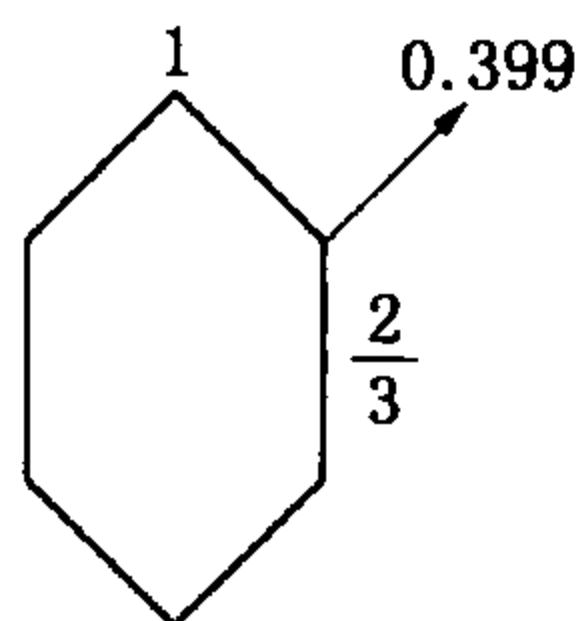
苯分子共有 6 个  $\pi$  电子, 分别填入  $\psi_1, \psi_2, \psi_3$  各个轨道中, 电荷密度为

$$q_1 = 2 \times \left(\sqrt{\frac{1}{6}}\right)^2 + 2 \times (0)^2 + 2 \times \left(\frac{2}{\sqrt{12}}\right)^2 = 1$$

同理

$$q_2 = q_3 = q_4 = q_5 = q_6 = 1$$

$$\text{键级: } P_{12} = 2 \times \frac{1}{\sqrt{6}} \times \frac{1}{\sqrt{6}} + 2 \times 0 + 2 \times \frac{2}{\sqrt{12}} \times \frac{1}{\sqrt{12}} = \frac{2}{3}$$



同理

$$P_{23} = P_{34} = P_{45} = P_{56} = P_{61} = \frac{2}{3}$$

$$\text{自由价: } F_1 = 4.732 - 3 - 2 \times \frac{2}{3} = 0.399$$

同理

$$F_2 = F_3 = F_4 = F_5 = F_6 = 0.399$$

习题 5-17 图

根据以上数据得到分子图如习题 5-17 图所示.

5-19 用 HMO 法处理  $\cdot\text{C}(\text{CH}_2)_3$  分子, 并画出分子图.

解  $\cdot\text{C}(\text{CH}_2)_3$  的休克尔行列式

$$\begin{vmatrix} \chi & 1 & 1 & 1 \\ 1 & \chi & 0 & 0 \\ 1 & 0 & \chi & 0 \\ 1 & 0 & 0 & \chi \end{vmatrix} = 0$$

解得

$$\chi_1 = -\sqrt{3}, \chi_2 = \chi_3 = 0, \chi_4 = \sqrt{3}$$

代入久期行列式得到分子轨道及相应的能量为

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_1 + \frac{1}{\sqrt{6}}\phi_2 + \frac{1}{\sqrt{6}}\phi_3 + \frac{1}{\sqrt{6}}\phi_4, \quad E_1 = \alpha + \sqrt{3}\beta$$

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_3 - \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_4, \quad E_2 = \alpha$$

$$\psi_3 = \sqrt{\frac{2}{3}}\phi_2 - \sqrt{\frac{1}{6}}\phi_3 - \sqrt{\frac{1}{6}}\phi_4, \quad E_3 = \alpha$$

$$\psi_4 = \sqrt{\frac{1}{2}}\phi_1 - \sqrt{\frac{1}{6}}\phi_2 - \sqrt{\frac{1}{6}}\phi_3 - \sqrt{\frac{1}{6}}\phi_4, \quad E_4 = \alpha - \sqrt{3}\beta$$

•  $\text{C}(\text{CH}_2)_3$  共 4 个电子, 分别填入  $\psi_1$  (2 个),  $\psi_2$  (1 个),  $\psi_3$  (1 个), 所以

$$\text{电荷密度: } q_1 = 2 \times \left(\sqrt{\frac{1}{2}}\right)^2 + 1 \times 0 + 1 \times 0 = 1$$

$$q_2 = 2 \times \left(\sqrt{\frac{1}{6}}\right)^2 + 1 \times 0 + 1 \times \left(\sqrt{\frac{2}{3}}\right)^2 = 1$$

$$q_3 = 2 \times \left(\sqrt{\frac{1}{6}}\right)^2 + 1 \times \left(\sqrt{\frac{1}{2}}\right)^2 + 1 \times \left(\sqrt{\frac{1}{6}}\right)^2 = 1$$

$$q_4 = 2 \times \left(\sqrt{\frac{1}{6}}\right)^2 + 1 \times \left(\sqrt{\frac{1}{2}}\right)^2 + 1 \times \left(\sqrt{\frac{1}{6}}\right)^2 = 1$$

$$\text{键级: } P_{12'} = 2 \times \frac{1}{\sqrt{2}} \times \frac{1}{\sqrt{6}} + 1 \times 0 + 1 \times 0 = \frac{1}{\sqrt{3}}$$

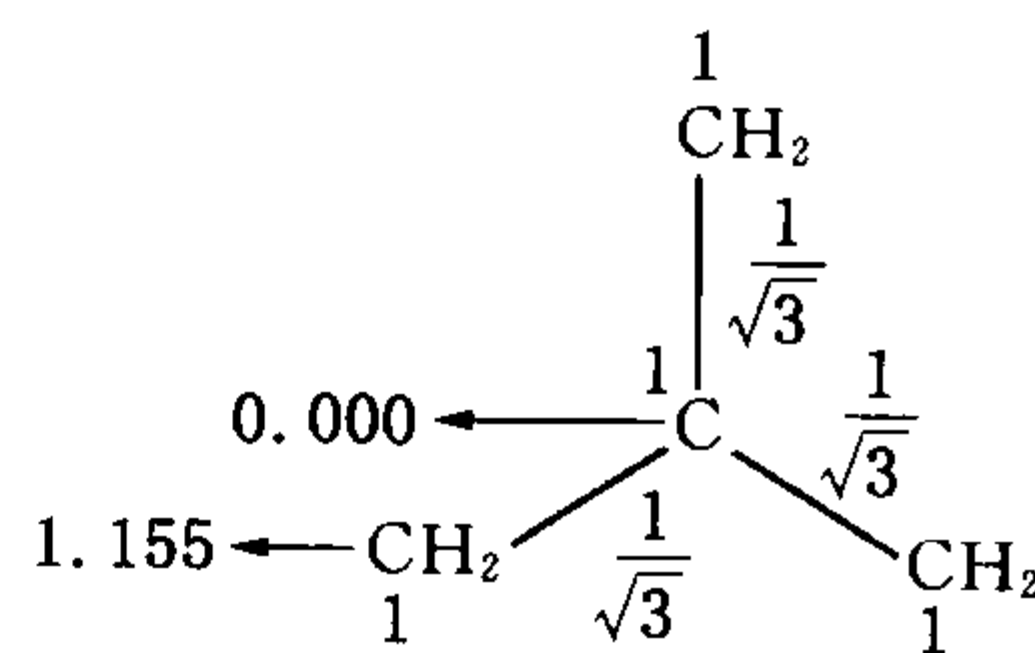
同理

$$P_{13} = P_{14} = \frac{1}{\sqrt{3}}$$

$$\text{自由价: } F_1 = 4.732 - 3 - 3 \times \frac{1}{\sqrt{3}} = 0$$

$$F_2 = 4.732 - 3 - \frac{1}{\sqrt{3}} = 1.155 = F_3 = F_4$$

由以上数据得到的分子图见习题 5-19 图所示。



习题 5-19 图

**5-21** 指出下列硼烷和碳硼烷的可能结构:  $[\text{B}_4\text{H}_9]^-$ ,  $[\text{B}_5\text{H}_{10}]^-$ ,  $\text{B}_6\text{H}_{10}$ ,  $[\text{B}_8\text{H}_{11}]^-$ ,  $[\text{B}_7\text{H}_7]^{2-}$ ,  $\text{B}_8\text{H}_{10}$ ,  $\text{B}_4\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_2\text{B}_7\text{H}_{13}$

解  $[\text{B}_4\text{H}_9]^-$ :  $n = 4$ ,  $\text{CVE} = 4 \times 3 + 9 + 1 - 2 \times 4 = 14 = 2 \times 4 + 6$

蛛网型

$[\text{B}_5\text{H}_{10}]^-$	$n = 5, \text{CVE} = 3 \times 5 + 10 + 1 - 2 \times 5 = 16 = 2 \times 5 + 6$	蛛网型
$\text{B}_6\text{H}_{10}$	$n = 6, \text{CVE} = 3 \times 6 + 10 - 2 \times 6 = 16 = 2 \times 6 + 4$	鸟巢型
$[\text{B}_8\text{H}_{11}]^-$	$n = 6, \text{CVE} = 3 \times 8 + 11 + 1 - 2 \times 8 = 20 = 2 \times 8 + 4$	鸟巢型
$[\text{B}_7\text{H}_7]^{2-}$	$n = 7, \text{CVE} = 7 \times 3 + 7 + 2 - 2 \times 7 = 16 = 2 \times 7 + 2$	封闭型
$\text{B}_8\text{H}_{10}$	$n = 8, \text{CVE} = 3 \times 8 + 10 - 2 \times 8 = 18 = 2 \times 8 + 2$	封闭型
$\text{B}_4\text{C}_2\text{H}_6$	$n = 6, \text{CVE} = 3 \times 4 + 4 \times 2 + 6 - 2 \times 6 = 14 = 2 \times 6 + 2$	封闭型
$\text{C}_2\text{B}_7\text{H}_{13}$	$n = 9, \text{CVE} = 3 \times 7 + 4 \times 2 + 13 - 2 \times 9 = 24 = 2 \times 9 + 6$	蛛网型

**5-33**  $\text{CH}_3\text{F}$  和  $\text{CH}_3\text{I}$  的偶极矩分别是  $6.17 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$  和  $5.4 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$  利用  $\text{C}-\text{H}$  键矩是  $1.3 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$  估计  $\text{C}-\text{F}$  和  $\text{C}-\text{I}$  键矩。

**解**  $\text{CH}_4$  是非极性分子, 整个分子的偶极矩  $\mu = 0$ , 所以,  $\text{H}_3\text{C}$  和  $\text{C}-\text{H}$  的键矩相等, 为  $1.3 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$ , 故  $\text{C}-\text{F}$  键矩为

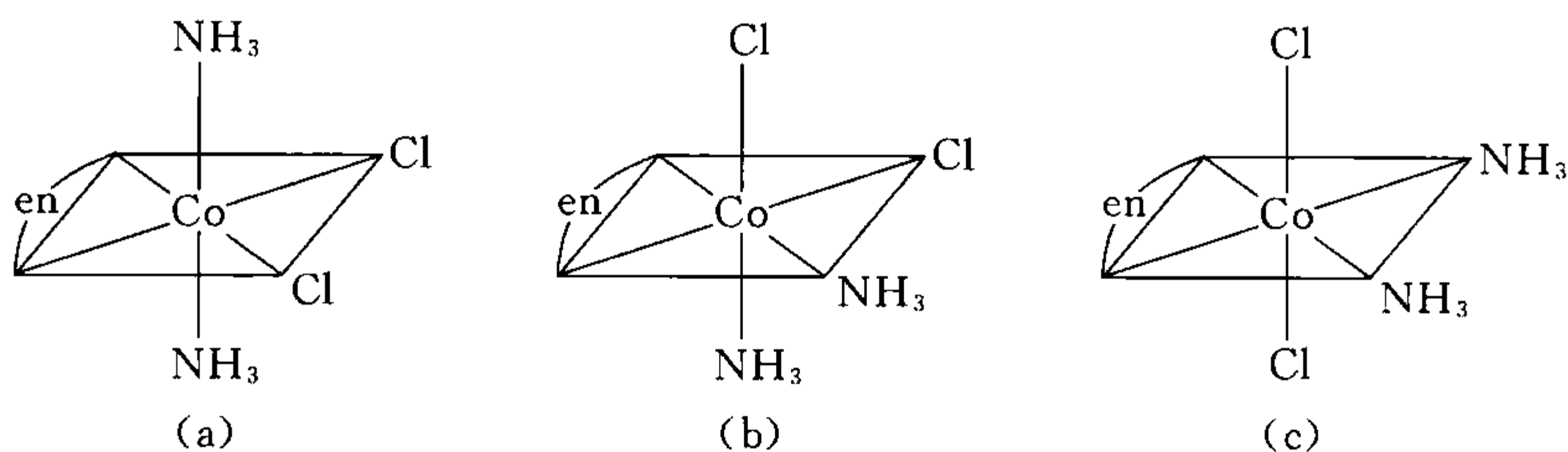
$$6.17 \times 10^{-30} - 1.3 \times 10^{-30} = 4.87 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$$

$\text{C}-\text{I}$  键矩为

$$5.40 \times 10^{-30} - 1.3 \times 10^{-30} = 4.10 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$$

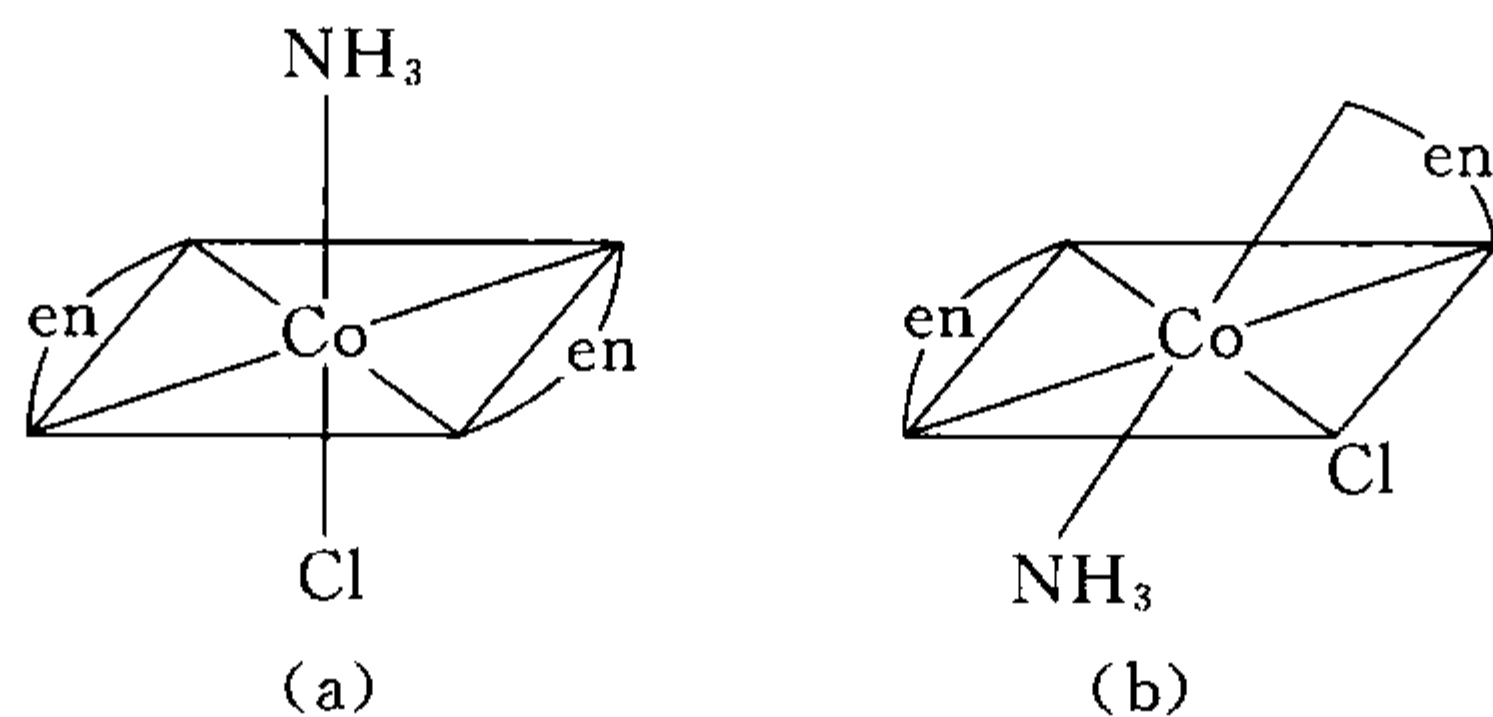
**5-37** 作图给出下列每种配位离子可能出现的异构体。(1)  $[\text{Co}(\text{en})(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]^+$ ; (2)  $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NH}_3)\text{Cl}]^{2+}$ ; (3)  $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$ , 其中 en 代表乙二胺分子。

**解** 各异构体的结构式见习题 5-37 图。(1)  $[\text{Co}(\text{en})(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]^+$



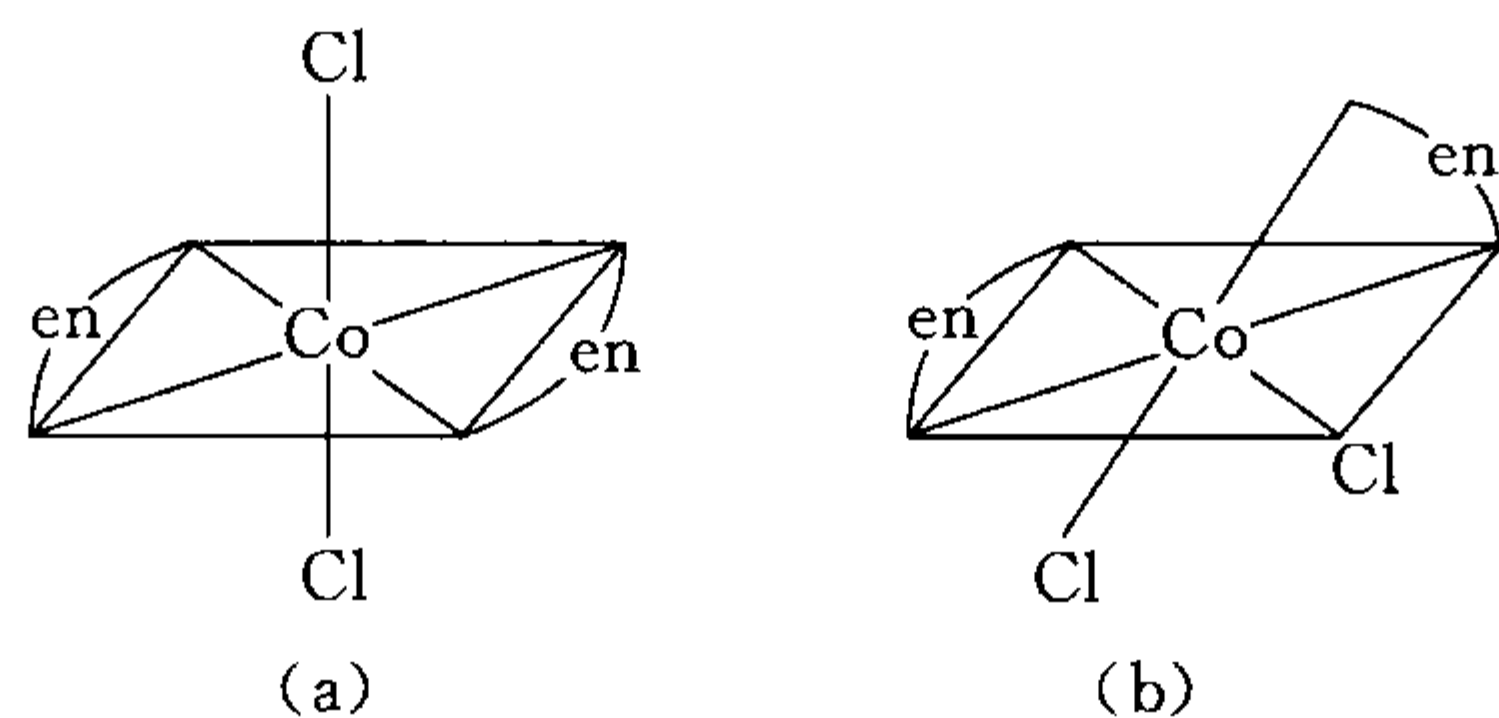
(1)  $[\text{Co}(\text{en})(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]^+$

(2)  $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NH}_3)\text{Cl}]^{2+}$



(2)  $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NH}_3)\text{Cl}]^{2+}$

习题 5-37 图

(3)  $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$ (3)  $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$ 

习题 5-37 图

**5-39** 试用分子轨道理论解释光谱化学序列中 3 类典型配位体所处的位置(卤素—弱场区;  $\text{NH}_3$ —中间区;  $\text{CN}^-$ —强场区).

**解**  $\text{CN}^-$  能与中央金属离子形成  $\sigma-\pi$  反馈键, 并且  $\text{CN}^-$  提供能量较高的空  $\pi^*$  轨道, 它使中央原子的  $T_{2g}$  轨道能量下降, 增加了分裂能  $\Delta$ , 所以形成的络合物较稳定,  $\text{CN}^-$  离子所形成的是强场配位体.

卤素提供的是能量较低的占满电子的 p 轨道, 与中央原子形成  $\sigma-\pi$  反馈键后, 使中心原子的  $T_{2g}$  轨道能量上升, 导致络合物不稳定, 卤素离子是弱场配位体.

$\text{NH}_3$  不能与中央原子形成  $\sigma-\pi$  反馈键, 故分裂能介于上述两种情况之间.

## 四、习题答案

**5-1** 见习题选解.

**5-2** 根据  $\phi_s$  和  $\phi_{p_z}$  原子轨道的正交归一化特性, 证明 sp 不等性杂化轨道  $\phi_1$  和  $\phi_2$  是相互正交的, 其中  $\phi_1 = C_1\phi_s + C_2\phi_{p_z}$ ,  $\phi_2 = C_2\phi_s - C_1\phi_{p_z}$  是归一化的.

**答案**  $\int \phi_1 \phi_2 dz = C_1 C_2 - C_2 C_1 = 0$

**5-3** 见习题选解.

**5-4** 见习题选解.

**5-5** 实验测得甲烷的氟化物的键角为: (1)  $\text{CH}_3\text{F}$  ( $\angle\text{HCH} = 111^\circ$ ); (2)  $\text{CH}_2\text{F}_2$  ( $\angle\text{HCH} = 112^\circ$ ). 试计算上述 2 个分子中碳原子生成 C—H 键和 C—F 键的 sp 杂化轨道中 s 成分各是多少?

**答案** (1) C—H, 0.264; C—F, 0.208; (2) C—H, 0.272; C—F, 0.228.

**5-6** 见习题选解.

**5-7** 如果苯环周长为  $l = 6a$  ( $a$  为 C—C 键长),  $\pi$  电子的轨道能量可近似地表示为  $E_n = \frac{n^2 h^2}{8ml^2}$ , 试按照一维势阱模型计算苯中  $\pi$  电子总能量.

**答案**  $E = \frac{7h^2}{72ma^2}$

**5-8** 试分析下列分子成键情况, 指出 C—Cl 键键长大小次序, 并说明理由.

(1)  $\text{H}_3\text{CCl}$  (2)  $\text{H}_2\text{C}=\text{CCl}_2$  (3)  $\text{HC}\equiv\text{CCl}$ .

**答案** C—Cl 键长:  $\text{CH}_3\text{Cl} > \text{CH}_2=\text{CCl}_2 > \text{CH}\equiv\text{CCl}$ .

**5-9** 试比较  $\text{CO}_2$ , CO 和丙酮中 CO 键键长大小次序, 并说明其理由.

**答案** C—O 键长: 丙酮  $> \text{CO}_2 > \text{CO}$ .



**5-10** 试分析下列分子成键情况,比较 Cl 的活泼性,并说明其理由.

(1)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ ; (2)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$ ; (3)  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHCl}$ ; (4)  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CCl}$ .

**答案** Cl 的活泼性:  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} < \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl} < (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHCl} < (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CCl}$

**5-11** 推测  $\text{BeCl}_2$  分子的几何形状,若 Be 是以 2s, 2p 与两个 Cl 原子的  $3p_z$  轨道形成分子轨道,试定性画出分子轨道能级图,并说明分子能否稳定存在.

**答案**  $\text{BeCl}_2$  直线型,能稳定存在.

**5-12** 试用 HMO 法处理环丁二烯,求基态  $\pi$  电子能量和离域能(设 4 个碳原子处于正方形顶点).

**答案**  $E_\pi = 4\alpha + 4\beta$ ,  $DE = 0$

**5-13** 见习题选解.

**5-14** 写出下列分子的休克尔久期行列式:

(1)  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ ; (2) 己三烯; (3) 环戊二烯基( $\text{C}_5\text{H}_5$ ); (4) 环丙烯基( $\text{C}_3\text{H}_3$ );

(5)  $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{HC}=\text{C} \\ | \quad \diagdown \\ \text{HC}=\text{C} \quad \text{C}=\text{CH}_2 \\ | \quad \diagup \\ \text{H} \end{array}$ ; (6)  $\begin{array}{c} \text{HC}-\text{C}=\text{CH}_2 \\ || \quad | \\ \text{HC}-\text{C}=\text{CH}_2 \end{array}$

**答案** (1) 乙烯:  $\begin{vmatrix} \chi & 1 \\ 1 & \chi \end{vmatrix} = 0$  (2) 己三烯:  $\begin{vmatrix} \chi & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & \chi & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & \chi & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & \chi & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & \chi & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & \chi \end{vmatrix} = 0$

(3) 环戊二烯基( $\text{C}_5\text{H}_5$ ):  $\begin{vmatrix} \chi & 1 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & \chi & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & \chi & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & \chi & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 1 & \chi \end{vmatrix} = 0$  (4) 环丙烯基( $\text{C}_3\text{H}_3$ ):  $\begin{vmatrix} \chi & 1 & 1 \\ 1 & \chi & 1 \\ 1 & 1 & \chi \end{vmatrix} = 0$

(5)  $\begin{vmatrix} \chi & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & \chi & 1 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & \chi & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & \chi & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & \chi & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & \chi \end{vmatrix} = 0$  (6)  $\begin{vmatrix} \chi & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & \chi & 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & \chi & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & \chi & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1 & \chi & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & \chi \end{vmatrix} = 0$

**5-15** 下列分子哪些是共轭分子?若是,写出其大  $\pi$  键符号  $\Pi_n^m$  键.

(1)  $\text{C}_2\text{H}_4$ ; (2)  $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$ ; (3)  $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ ; (4)  $\text{CH}_2=\text{C}=\text{O}$ ;  
(5)  $\text{BF}_3$ ; (6)  $\text{PCl}_3$ ; (7)  $\text{SO}_3^{2-}$ ; (8)  $\text{HgCl}_2$ ; (9)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NNC}_6\text{H}_5$ .

**答案** 共轭分子: (3)  $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ ,  $\Pi_3^4$ ; (4)  $\text{CH}_2=\text{C}=\text{O}$ ,  $\Pi_3^4$ ; (5)  $\text{BF}_3$ ,  $\Pi_4^6$ ; (8)  $\text{HgCl}_2$ ,

2 个  $\Pi_3^4$ ; (9)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NNC}_6\text{H}_5$ ,  $\Pi_{14}^{16}$ .

5-16 见习题选解.

5-17 见习题选解.

5-18 用 HMO 法计算环丙烯基的分子轨道、轨道能和基态  $\pi$  电子总能量、离域能,并推算分子的  $\pi$  电子密度、键级、自由价和作分子图。(提示:若单个电子要填入  $k$  度简并轨道时,每个轨道只能填入  $1/k$  个电子)

$$\text{答案 } \psi_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}(\phi_1 + \phi_2 + \phi_3); \psi_2 = \frac{1}{\sqrt{6}}(2\phi_1 - \phi_2 - \phi_3); \psi_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_2 - \phi_3)$$

$$E_1 = \alpha + 2\beta, E_2 = E_3 = \alpha - \beta,$$

$$E_\pi = 2(\alpha + 2\beta) + (\alpha - \beta) = 3\alpha + 3\beta, DE = -\beta$$

$$\pi \text{ 电子密度 } q_1 = q_2 = q_3 = 1, \text{键级 } P_{12} = P_{23} = P_{31} = \frac{1}{2},$$

$$\text{自由价 } F_1 = F_2 = F_3 = 0.732. (\text{分子图略})$$

5-19 见习题选解.

5-20 在乙硼烷中 B 原子是用  $\text{sp}^3$  不等性杂化轨道与 H 形成桥键,假定桥键之间的夹角  $\angle\text{HBH} = 97^\circ$ , 求形成三中心桥键的 B 的杂化轨道中 s 的成分是多少? 若用分子轨道理论,讨论双电子三中心 B—H—B 键生成的条件?(提示,即讨论  $\beta_{\text{B-H}}$  与  $\alpha_{\text{B}}$  和  $\alpha_{\text{H}}$  的关系)

答案 B 中 s 成分为 0.109. (讨论略).

5-21 见习题选解.

5-22 根据  $(9n-L)$  规则,估计下列金属原子簇化合物的价电子数.

(1) 四面体  $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ ; (2) 四角锥  $\text{Fe}_5(\text{CO})_{15}\text{C}$ ; (3) 三角形  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ ;

(4) 三角双锥  $\text{Os}_5(\text{CO})_{16}$ ; (5) 三角柱体  $[\text{Rh}_6(\text{CO})_{15}\text{C}]^{2-}$ .

答案 (1)60; (2)74; (3)48; (4)72; (5)90.

5-23 试用配位场理论指出哪些因素引起下列配位化合物磁性的差异:

(1)  $[\text{CoF}_6]^{3-}$  高自旋和  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  低自旋;

(2)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  高自旋和  $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{4-}$  低自旋;

(3)  $[\text{PdCl}_6]^{2-}$  高自旋和  $[\text{PtCl}_6]^{4-}$  低自旋.

答案 (1)  $\text{F}^-$  弱场,  $\text{NH}_3$  强场; (2)  $\text{NO}_2^-$  强场,  $\text{NH}_3$  弱场; (3) Pd 周期数小.

5-24 已知  $\text{Co}^{3+}$  的成对能  $P = 21\,000\text{ cm}^{-1}$ , 而  $[\text{CoF}_6]^{3-}$  的  $\Delta_0 = 13\,000\text{ cm}^{-1}$ ,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  的  $\Delta_0 = 23\,000\text{ cm}^{-1}$ , 试用晶体场理论解释此两配位化合物的 d 电子排布方式和分子磁性.

答案  $[\text{CoF}_6]^{3-}$  高自旋, 顺磁性;  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  低自旋, 逆磁性.

5-25 试说明为什么  $[\text{FeF}_6]^{3-}$  和  $[\text{ZnCl}_6]^{4-}$  都是无色的, 并说明此两分子的不成对电子数目.

答案  $\text{Fe}^{3+}$ :  $d^5$ ;  $\text{Zn}^{2+}$ :  $d^{10}$ . 不成对电子数  $\text{Fe}^{3+}$  5 个,  $\text{Zn}^{2+}$  0 个. 没有  $d \sim d$  跃迁, 所以无色.

5-26 试用分子轨道理论说明卤素离子、 $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ , CO 的配位场的强弱次序以及产生的原因.

答案 配位场的强弱次序: 卤素离子  $< \text{H}_2\text{O} \approx \text{NH}_3 < \text{CO}$ . 可以用配位体与中央金属离子形成  $\sigma-\pi$  反馈键的特征来解释该次序.

5-27 对于电子组态为  $d^4$  的八面体配位化合物, 计算其:

(1) 分别处于高低自旋基态的能量(考虑电子成对能  $P$  的影响);

(2) 当高低自旋构型具有相同能量时,成对能  $P$  和晶体场分裂能  $\Delta_0$  的关系如何?

答案 (1)高自旋  $CFSE = 6D_q$ ,低自旋  $CFSE = 16D_q - P$ ; (2) $P = 10D_q$ .

5-28 正方形配位化合物哪个 d 轨道能级最高? 为什么? 若  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  形成正方形配位化合物,试写出它们基态的电子组态.

答案  $d_{x^2-y^2}$  能级最高,  $\text{Cu}^{2+} : (E_g)^4 (A_{1g})^2 (B_{2g})^2 (B_{1g})^1$ ;  $\text{Ni}^{2+} : (E_g)^4 (A_{1g})^2 (B_{2g})^2$ .

5-29 用姜-泰勒(Jahn-Teller)效应说明下列配位离子中哪些会发生畸变.

(1) $[\text{NiCl}_6]^{4-}$ ; (2) $[\text{CuCl}_6]^{4-}$ ; (3) $[\text{MnCl}_6]^{4-}$ ; (4) $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ;

(5) $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ ; (6) $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ ; (7) $[\text{NiCl}_4]^{2-}$  (四面体);

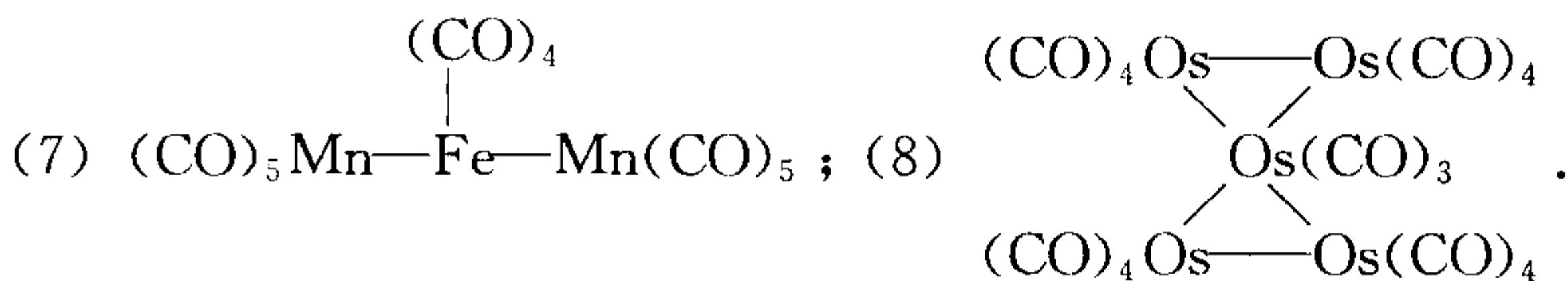
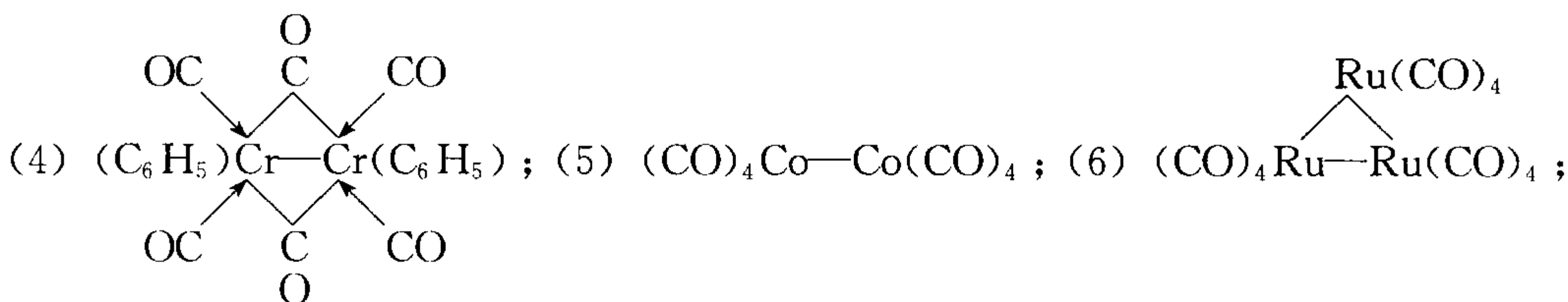
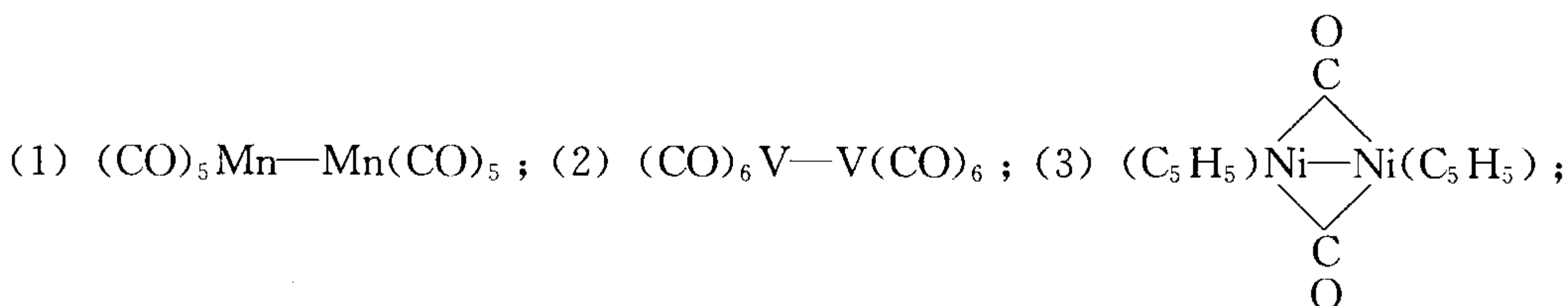
(8) $[\text{FeCl}_4]^-$  (四面体); (9) $\text{TiCl}_4$  (四面体); (10) $\text{ZnCl}_4^{2-}$  (四面体).

答案 (2), (4), (5), (7)有畸变.

5-30 试写出下列分子的结构式,使其符合 18 电子规则.

(1) $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ ; (2) $\text{V}_2(\text{CO})_{12}$ ; (3) $\text{Ni}_2(\text{CO})_2(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  (羰基形成二金属之间的桥基);  
(4) $\text{Cr}_2(\text{CO})_6(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  (同(3)羰基成桥); (5) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ; (6) $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ ; (7) $\text{FeMn}_2(\text{CO})_{14}$ ;  
(8) $\text{Os}_5(\text{CO})_{19}$ .

答案



5-31 利用键能估算气相反应  $\text{CH}_2\text{CH}_2 + \text{H}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{CH}_3$  的反应热(或反应焓变  $\Delta H$ ).

已知键能是:  $E_{\text{C}=\text{C}} = 615 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $E_{\text{H}-\text{H}} = 436 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;

$E_{\text{C}-\text{H}} = 415 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $E_{\text{C}-\text{C}} = 344 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

答案  $\Delta H = 123 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

5-32 利用键能估计气相反应  $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \longrightarrow 2\text{NH}_3$  的反应热(或反应焓变  $\Delta H$ ).

已知键能是:  $E_{\text{H}-\text{H}} = 436 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $E_{\text{N}-\text{N}} = 945 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $E_{\text{N}-\text{H}} = 389 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

答案  $\Delta H(\text{NH}_3) = 40.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

5-33 见习题选解.

5-34 根据 VSEPR 法预测下列物质的几何形状:

(1) $\text{I}_3^-$ ; (2) $\text{SnCl}_2$ ; (3) $\text{H}_3\text{O}^+$ ; (4) $\text{PCl}_3$ ; (5) $\text{BH}_4^-$ ;

(6) $\text{BrF}_4^-$ ; (7) $\text{AsCl}_5$ ; (8) $\text{BrF}_5$ ; (9) $\text{SO}_3$ ; (10) $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ .

**答案** (1)直线型; (2)折线型; (3)三角锥形; (4)三角锥形; (5)正四面体;  
(6)正方形; (7)三角双锥; (8)四方锥; (9)平面三角形; (10)四面体型.

**5-35**  $\text{H}_2\text{O}_2(\text{g})$  的生成热  $\Delta H_f = -133 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\text{O}-\text{H}$  键键能为  $463 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 而  $\text{H}_2$  和  $\text{O}_2$  的解离能分别为  $436$  和  $495 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 试求  $\text{O}-\text{O}$  键的键能.

**答案**  $\text{O}-\text{O}$  键的键能为  $138 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

**5-36** 试给出  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  配位离子的分子轨道能级图, 指出配位离子生成前后电子的排布情况, 在能级图上标明分裂能位置. 并说明这些分子轨道属于哪一类分子轨道.

**答案** 略.

**5-37** 见习题选解.

**5-38** 在硅胶干燥剂中加入  $\text{CoCl}_2$  (蓝色), 吸水后变成  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  呈粉红色, 试用配位场理论解释其原因.

**答案**  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  是络合物, 配位水分子改变  $\text{Co}^{2+}$  的  $d$  轨道分裂情况, 使  $\Delta$  正好在可见光区域中发生变化而呈粉红色.

**5-39** 见习题选解.

**5-40** 利用键矩  $\mu_{\text{HC}} = 1.3 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$  和  $\mu_{\text{CCl}} = 4.87 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$  估计下列分子偶极矩:  
(1)  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ; (2)  $\text{CH}_3\text{CCl}_3$ ; (3)  $\text{CHCl}_3$ ; (4)  $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CH}_2$ ; (5) 顺式  $\text{CHCl}=\text{CHCl}$ .

**答案** (1)  $6.17 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$ ; (2)  $6.17 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$ ; (3)  $6.17 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$ ; (4)  $6.17 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$ ; (5)  $10.70 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$ .

## 第六章 分子间相互作用

### 一、基本要点

在物质的聚集态中,分子与分子之间还存在一种较弱的吸引力,称为分子间作用力.本章主要介绍分子间作用的组成和特点,以及它们在气体和液体中的各种表现(在晶体中的表现将在下一章介绍).这种弱作用不仅能使物质的聚集态稳定存在,而且能产生超分子体系以及分子组装.

#### 1. 分子间作用力

分子间作用力包括静电力、诱导力和色散力.

$$\text{静电力: } E_e = -\frac{2}{3} [\mu_1^2 \mu_2^2 / (4\pi\epsilon_0)^2 kTR^6]$$

$$\text{诱导力: } E_p = -(\alpha_1 \mu_2^2 + \alpha_2 \mu_1^2) / (4\pi\epsilon_0)^2 R^6$$

$$\text{色散力: } E_d = -\frac{3}{2} [I_1 I_2 / (I_1 + I_2)] [\alpha_1 \alpha_2 / (4\pi\epsilon_0)^2 R^6]$$

式中  $\mu_1, \mu_2, \alpha_1, \alpha_2$  和  $I_1, I_2$  分别是分子 1 和分子 2 的永久偶极矩、极化率和电离能;  $R$  是分子 1 和分子 2 中心之间的距离.

由上可得,分子间总作用能  $E$  是

$$E = E_e + E_p + E_d = \left[ -\frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2 R^6} \right] \left[ \frac{2\mu_1^2 \mu_2^2}{3kT} + \alpha_1 \mu_2^2 + \alpha_2 \mu_1^2 + \frac{3\alpha_1 \alpha_2 I_1 I_2}{2(I_1 + I_2)} \right]$$

也称为范德华(van der Waals)力.

当分子靠得很近时,电子云之间会产生很强的斥力,它对分子间相互作用的势能的贡献一般可表达为  $E_{\text{rep}} = \frac{A}{R^n}$ , 式中  $n$  为常数,通常在 8~16 间,一般取为 12.

将吸引力和排斥力的作用统一起来就可完整地表达分子间相互作用的势能  $E$  和分子间距  $r$  的关系,称为势能函数.目前最为常用的分子间势能函数是由勒纳德(Lennard)和琼斯(Jones)提出的,故称为勒纳德-琼斯势能函数,其表达式为

$$E = \epsilon \left[ \left( \frac{R_e}{R} \right)^{12} - 2 \left( \frac{R_e}{R} \right)^6 \right]$$

式中  $R_e$  为能量最低处分子间距,此时能量值为  $-\epsilon$ .

分子之间因有范德华引力相互吸引,当接近到一定程度时,其电子云要相互排斥,当引力和斥力达到平衡时,分子间保持着一定的“接触距离”,此时两个分子相互“接触”的原子所表现的半径称为范德华半径.

#### 2. 气体中的分子间相互作用

$$\text{实际气体的状态方程: } \left( p + \frac{a}{V_m^2} \right) (V_m - b) = RT \quad \text{或} \quad \left( p + \frac{n^2 a}{V^2} \right) (V - nb) = nRT$$

其中  $a$  和  $b$  称为范德华常数.



在气体压缩液化时,当温度超过某一值  $T_c$  时( $T_c$  称为临界温度),即使压强再大,由于气体分子的动能太大,远远超过范德华引力,从而使它无法液化. 在临界温度的等温线上有一个特殊的转折点,称为临界点(critical point),此时的压强  $p_c$  称为临界压强,体积  $V_c$  称为临界体积.

当体系高于临界温度,无论多大压力对体系进行压缩都不会形成液相,体系总是以单一的气体形式存在,但此时的气体是非常稠密的,所以常称它为超临界流体,这种产生超临界流体的现象称为超临界现象.

如果引进约化变量(reduced variables,又称为对比变量),把它们定义为实际状态变量与对应临界常数的比,即

$$p_r = \frac{p}{p_c}, V_r = \frac{V_m}{V_c}, T_r = \frac{T}{T_c}$$

应用约化变量后发现,不同种类气体会具有相同的压缩行为. 因此,这种实际气体在相同约化温度  $T_r$  和约化体积  $V_r$  时有相同的约化压强  $p_r$  的现象称为对比态原理.

### 3. 液体中的分子相互作用

所谓液体结构就是组成液体的分子在空间的排列或分布. 液体的结构明显不同于具有空间完全无序分布的气体,也不同于在空间具有完全有序排列的晶体,而是介于两者之间,即是长程无序、短程有序的结构. 而且这种短程有序结构型式似乎是固定的,但其成员是在不断变化的. 液体中分子空间分布的这种特征可以用一个称为径向分布函数  $J(R)$  (radial distribution function),有时也用对相关函数  $g(R)$  (pair-correlation function)来表征,其关系为

$$J(R) = 4\pi\rho g(R)R^2$$

其中  $\rho = N/V$  为液体的平均粒子密度. 由于  $4\pi\rho$  对指定液体是常数,所以  $J(R)$  和  $g(R)$  有相似的分布规律. 这个函数的物理意义是  $J(R)dR$  代表在距指定分子的中心距离为  $R$ , 厚度为  $dR$  的壳层中找到另外相邻粒子的概率. 如果定义液体中第一最近邻原子数相当于配位数  $Z$ , 则  $Z$  的计算公式为

$$Z = 4\pi\rho \int_0^{R_m} g(R)R^2 dR = \int_0^{R_m} J(R) dR$$

其中  $R_m$  为径向分布函数的第一个极小点的距离.

径向分布函数  $J(R)$  在实验上可用 X 射线衍射和中子衍射方法测定,也可通过分子动力学或蒙特卡罗(Monte Carlo)方法从理论上进行计算.

液体中还存在着一种比较特殊的分子间相互作用,即氢键和疏水作用. 它们都是与液体分子中氢原子的存在有关,它对液体的结构有重要的和特殊的影响.

### 4. 超分子结构化学及分子组装

超分子是指几个组分(一个受体及一个或多个底物)根据分子识别原理,通过分子间缔合而形成的分立的低聚分子物种;超分子聚集体(supermolecular assembly)是由大量不确定数目的组元按其性质自发缔合而成的特殊状态的样品,例如薄膜、囊泡、胶束、微观相、固态结构等.

由分子形成稳定超分子的因素,可以从热力学自由能函数的降低( $\Delta G < 0$ )来理解:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

其中  $\Delta H$  是焓变,代表体系能量降低因素; $\Delta S$  代表体系熵变因素. 前者是依靠分子间的相互作

用使体系的能量降低;后者主要包括螯合效应、大环效应和疏水空腔效应等熵增效应。

形成超分子结构主要途径有:

(1) 分子识别(molecular recognition):可理解为底物与给定受体选择性地键合,并可能具有专一性功能的过程。

(2) 超分子自组装(supermolecular self-assembly):是指一些或者许多的组分依靠分子间相互作用自发结合而形成多分子有序体,例如分子层,薄膜等。

(3) 冠醚和穴状配体的识别和自组装。

(4) 氢键的识别和自组装。

## 二、例题精解

**例 1** 苯基丙氨酸是实际存在的氨基酸,已知肽基的电偶极矩为  $\mu = 4.20 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$ , 而苯基的极化率  $\alpha/4\pi\epsilon_0 = 1.04 \times 10^{-29} \text{ m}^3$ . 假设两个基团的距离为  $1.00 \text{ nm}$ , 试计算肽基的电偶极对苯基的诱导作用能。

**解** 根据诱导作用能的公式  $E_p = -\frac{\alpha\mu^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 R^6}$  代入以上数据得

$$\begin{aligned} E_p &= -\frac{\alpha\mu^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 R^6} = -\frac{1.04 \times 10^{-29} \text{ m}^3 \times (4.20 \times 10^{-30})^2 \text{ C}^2 \cdot \text{m}^2}{4\pi \times 8.854 \times 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1} \times (1.00 \times 10^{-9})^6 \text{ m}^6} \\ &= -\frac{1.04 \times 10^{-29} \text{ m}^3 \times (4.20 \times 10^{-30})^2 \text{ A}^2 \cdot \text{s}^2 \cdot \text{m}^2}{4\pi \times 8.854 \times 10^{-12} \text{ A}^2 \cdot \text{s}^4 \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{m}^{-1} \times (1.00 \times 10^{-9})^6 \text{ m}^6} \\ &= -1.64 \times 10^{-24} \text{ kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2} = 1.64 \times 10^{-24} \text{ J} \cdot \text{分子}^{-1} = 1.00 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

故诱导作用能为  $1.00 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

**例 2** 根据上题条件,考虑两个相邻苯基丙氨酸残基的苯基之间的色散作用,其苯基之间距离为  $1.00 \text{ nm}$ , 电离能  $I = 5.00 \text{ eV}$ , 计算色散作用能。

**解** 根据诱导作用能的公式  $E_d = -\frac{3}{4} \frac{\alpha^2 I}{(4\pi\epsilon_0)^2 R^6}$  代入相关数据得

$$E_d = -\frac{3}{4} \frac{(1.04 \times 10^{-29} \text{ m}^3)^2 \times (5.0 \text{ eV}) \times (1.602 \times 10^{-19} \text{ J} \cdot \text{eV}^{-1})}{(1.00 \times 10^{-9} \text{ m})^6} = 6.50 \times 10^{-23} \text{ J}$$

$$E_d = -6.50 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{分子}^{-1} = -39.1 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

故诱导作用能为  $39.1 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

**例 3** 水分子( $\mu = 6.18 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$ ) 在强度为  $1.0 \text{ kV} \cdot \text{m}^{-1}$  的外电场下排成列, 当 Ar 原子(极化率为  $\alpha/4\pi\epsilon_0 = 1.66 \times 10^{-30} \text{ m}^3$ ) 慢慢从一端接近, 问在与水分子什么适当距离时, 其诱导作用能可以使水分子调头指向接近它的 Ar 原子。

**解** 外场对水分子电偶极的作用能为  $-\mu E$ , 要使水分子调头的诱导作用能应是一  $2\mu E$ , 所以

$$E_p = -\frac{\alpha\mu^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 R^6} = -2\mu E$$

$$R = \left[ \frac{\alpha\mu}{2 \times (4\pi\epsilon_0)^2 E} \right]^{1/6} = \left[ \frac{(1.66 \times 10^{-30} \text{ m}^3) \times (6.18 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m})}{2 \times 4\pi \times (8.854 \times 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}) \times (1.0 \times 10^3 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1})} \right]^{1/6}$$

$$= 1.9 \times 10^{-9} \text{ m}$$

故大约在  $1.9 \times 10^{-9} \text{ m}$  (即  $1.9 \text{ nm}$ ) 处。

### 三、习题选解

**6-1**  $\text{H}_2\text{O}$  的偶极矩  $\mu = 6.18 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$ , 问:  $273 \text{ K}$  温度下, 在什么距离两个  $\text{H}_2\text{O}$  分子之间的平均偶极-偶极相互作用能等于  $-k_B T$ ?

**解** 根据同种分子偶极-偶极相互作用能公式

$$E_e = -\frac{2}{3} \left[ \mu^4 / (4\pi\epsilon_0)^2 k_B T R^6 \right]$$

及题意  $E_e = -k_B T$ , 可得  $R = \left[ \frac{2}{3} \frac{\mu^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 (k_B T)^2} \right]^{1/6} = \left[ \sqrt{\frac{2}{3}} \frac{\mu^2}{(4\pi\epsilon_0) (k_B T)} \right]^{1/3}$

代入具体数据得

$$R = \left[ \sqrt{\frac{2}{3}} \frac{(6.18 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m})^2}{4\pi(8.854 \times 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1})(1.38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1})(273 \text{ K})} \right]^{1/3}$$

$$= \left[ \sqrt{\frac{2}{3}} \frac{(6.18 \times 10^{-30})^2 \text{ A}^2 \cdot \text{s}^2 \cdot \text{m}^2}{4\pi(8.854 \times 10^{-12}) \text{ A}^2 \cdot \text{s}^4 \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{m}^{-1} (1.38 \times 10^{-23}) \text{ kg}^1 \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{K}^{-1} (273) \text{ K}} \right]^{1/3}$$

$$= \left[ 0.8165 \times \frac{38.19 \times 10^{-60} \text{ m}^3}{0.4192 \times 10^{-30}} \right]^{1/3} = 4.206 \times 10^{-10} \text{ m} \approx 4.21 \times 10^{-10} \text{ m}$$

**6-2**  $\text{H}_2\text{O}$  的极化度为  $\alpha/4\pi\epsilon_0 = 1.48 \times 10^{-30} \text{ m}^3$ . 在上题得到的接触距离下, 分别求  $\text{H}_2\text{O}$  分子之间的平均偶极-偶极和偶极-诱导偶极相互作用势能。

**解** 按题意, 在上题得到的接触距离下  $\text{H}_2\text{O}$  分子之间的平均偶极-偶极相互作用势能应该是  $-k_B T$ ;

而偶极-诱导偶极相互作用势能为

$$E_p = -\frac{2\alpha\mu^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 R^6} = -\frac{2 \times 1.48 \times 10^{-30} \text{ m}^3 \times (6.18 \times 10^{-30})^2 \text{ A}^2 \cdot \text{s}^2 \cdot \text{m}^2}{4\pi \times 8.854 \times 10^{-12} \text{ A}^2 \cdot \text{s}^4 \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{m}^{-1} \times (4.206 \times 10^{-10})^6 \text{ m}^6}$$

$$= -\frac{2 \times 1.48 \times 10^{-30} \times (6.18 \times 10^{-30})^2 \text{ kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2}}{4\pi \times 8.854 \times 10^{-12} \times (4.206 \times 10^{-10})^6} = 18.35 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{分子}^{-1}$$

故每摩尔水的偶极-诱导偶极相互作用势能为  $110 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

**6-4** Ar 和 Xe 的升华热焓  $\Delta H_s$ : 分别为  $7.74$  和  $16.02 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 用题 6-3 表中数据计算在什么原子间距色散能等于  $\Delta H_s$ ?

**解** 按题意  $E_d = -\frac{3}{4} \frac{\alpha^2 I}{(4\pi\epsilon_0)^2 R^6} = -\Delta H_s$  则  $R = \left[ \frac{3}{4} \frac{\alpha^2 I}{(4\pi\epsilon_0)^2 \Delta H_s} \right]^{1/6}$

对于 Ar 代入数据得

$$R = \left[ \frac{3}{4} \frac{(1.630 \times 10^{-30} \text{ m}^3)^2 \times 15.96 \text{ eV}}{7.74 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}} \right]^{1/6}$$

$$= \left[ \frac{3}{4} \frac{(1.630 \times 10^{-30})^2 \text{ m}^6 \times 15.96 \times 96.49 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{7.74 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}} \right]^{1/6} = 2.71 \times 10^{-10} \text{ m}$$

对于 Xe 代入数据得

$$R = \left[ \frac{3}{4} \frac{(4.008 \times 10^{-30} \text{ m}^3)^2 \times 12.13 \text{ eV}}{16.02 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}} \right]^{1/6}$$

$$= \left[ \frac{3}{4} \frac{(4.008 \times 10^{-30})^2 \text{ m}^6 \times 12.13 \times 96.49 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{16.02 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}} \right]^{1/6} = 3.10 \times 10^{-10} \text{ m}$$

6-9 甲烷和乙烷气体的临界常数如下表所示(1 atm = 1.01 × 10<sup>5</sup> Pa):

气体	$p_c/\text{atm}$	$V_c/\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$T_c/\text{K}$
甲烷	45.6	98.7	190.6
乙烷	48.2	148	30.4

计算气体的范德华参数和估计气体的分子半径。

解 根据关系式  $V_c = 3b$ ,  $p_c = \frac{a}{27b^2}$ ,  $T_c = \frac{8a}{27Rb}$  可得关系

$$b = V_c/3, a = 3p_c V_c^2$$

又有  $b = L \times \frac{4}{3} \pi r^3$ , 最后求出分子半径  $r$ 。

对于甲烷:  $b = V_c/3 = (98.7/3) \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = 3.29 \times 10^{-2} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$a = 3p_c V_c^2 = 3 \times 45.6 \text{ atm} \times 98.7^2 \text{ cm}^6 \cdot \text{mol}^{-2} = 1.33 \text{ atm} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{mol}^{-2}$$

$$r = \left( \frac{3b}{4\pi L} \right)^{1/3} = \left( \frac{3 \times 32.9 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}}{4\pi \times 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}} \right)^{1/3} = 2.35 \times 10^{-8} \text{ cm} = 2.35 \times 10^{-10} \text{ m}$$

对于乙烷:  $b = V_c/3 = (148/3) \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = 4.93 \times 10^{-2} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$a = 3p_c V_c^2 = 3 \times 48.2 \text{ atm} \times 148^2 \text{ cm}^6 \cdot \text{mol}^{-2} = 3.17 \text{ atm} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{mol}^{-2}$$

$$r = \left( \frac{3b}{4\pi L} \right)^{1/3} = \left( \frac{3 \times 49.3 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}}{4\pi \times 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}} \right)^{1/3} = 2.69 \times 10^{-8} \text{ cm} = 2.69 \times 10^{-10} \text{ m}$$

#### 四、习题答案

6-1 见习题选解.

6-2 见习题选解.

6-3  $\alpha/4\pi\epsilon_0$  和  $I$  的值为:

分子	He	Ne	Ar	Kr	Xe
$(\alpha/4\pi\epsilon_0)/(10^{-30} \cdot \text{m}^3)$	0.204	0.392	1.630	2.465	4.008
$I(\text{eV})$	24.45	21.47	15.96	13.94	12.13

计算 He, Ne, Ar, Kr 和 Xe 任意两原子之间色散相互作用能及 Ar 原子与其他原子之间色散相互作用能,并对  $R$  作图.

**答案** 根据公式  $E_d = -\frac{2}{3} \left( \frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2} \right) \left[ \frac{\alpha_1 \alpha_2}{(4\pi\epsilon_0)^2 R^6} \right]$  代入表中数据计算可得结果,作图略.

**6-4** 见习题选解.

**6-5** 对于 200 K 和 10 MPa 下的 1 mol  $\text{N}_2$ , 计算  $\text{N}_2$  分子的平均距离. 在这个距离下, 每摩尔  $\text{N}_2$  的 Lennard-Jones 分子间作用能为多少?

**答案**  $4.71 \times 10^{-24} \text{ J} \cdot \text{分子}^{-1}$  或  $2.84 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

**6-6** 利用式  $\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT$  和下表的数据, 估计 Ar,  $\text{CO}_2$ , He 和  $\text{N}_2$  在 378 K 和 10 132.5 kPa 时的摩尔体积  $V_m$ .

气体分子	$a/(\text{atm} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{mol}^{-1})$	$b/(10^{-2} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1})$
Ar	1.363	3.219
$\text{CO}_2$	3.640	4.267
He	0.034 57	2.370
$\text{N}_2$	1.408	3.913

**答案** Ar:  $0.288 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $\text{CO}_2$ :  $0.210 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ ; He:  $0.334 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $\text{N}_2$ :  $0.309 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

**6-7** 根据分子中原子的共价半径和范德华半径, 试画出尿素分子和  $\text{H}_2\text{O}$  的形状和大小.

**答案** 略

**6-8** 已知某气体的状态方程是  $p = RT/V_m + (a + bT)/V_m^2$ , 其中  $a$  和  $b$  是常数, 求  $(\partial V/\partial T)_p$ .

**答案**  $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = (nRV + bn^2)/(2pV - nRT) = (RV + bn)/\left[RT + \frac{2(a + bT)n}{V}\right]$

**6-9** 见习题选解.

**6-10** 乙醚、丙酮和水的相对分子质量分别为 74, 58 和 18, 但它们沸点的次序则相反是  $34.6^\circ\text{C}$ ,  $56.5^\circ\text{C}$  和  $100.0^\circ\text{C}$ , 试分别解释其原因.

**答案** 水, 极性大、氢键强, 沸点高; 丙酮, 极性较大、氢键较弱, 沸点中等; 乙醚, 极性小、氢键弱, 沸点低.

**6-11** 下列化合物中有否氢键存在? 如存在, 则说明是分子内氢键还是分子间氢键?

(1)  $\text{NH}_3$ ; (2)  $\text{C}_6\text{H}_6$ ; (3)  $\text{HCN}$ ; (4)  $\text{C}_2\text{H}_6$ ; (5)  $\text{CF}_3\text{H}$ ; (6)  $\text{CH}_3\text{CHO}$ ; (7)  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ; (8)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ; (9)  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  (草酸); (10) 邻羟基苯甲酸.

**答案** (1) 间; (2) 否; (3) 间; (4) 否; (5) 间; (6) 间; (7) 间; (8) 间; (9) 间; (10) 内.

**6-12** 邻位和对位硝基苯酚  $20^\circ\text{C}$  时在水中的溶解度之比是 0.39. 在苯中为 1.93, 请由氢键说明其差异的原因.

**答案** 邻位生成分子内氢键, 易溶于苯; 对位生成分子间氢键, 易溶于水.



## 第七章 固 态

### 一、基本要点

固体是物质的一种重要基本形态. 固体按其结构基元(组成固体的原子或分子)在空间排列是否长程有序, 分成晶体和无定型两类. 长程有序是指组成固体的结构基元在空间按一定方式周期性重复排列, 由此造成了晶体的许多特殊性质——规则的外形、固定的熔点、各向异性的性质等. 晶体和无定型在一定条件下是可相互转化的, 同样的原子或分子在不同条件下可以形成不同的晶体或是无定型.

晶体结构的特征是周期性和对称性. 几何晶体学是研究晶体结构的理论基础, 它由点阵学说和空间群理论两部分组成.

晶体中, 原子或分子在空间作周期性重复排列, 其重复的单元就是结构基元. 为了描述晶体内部原子或分子排列的周期性, 将每一个结构基元抽象成一个几何点, 相应地, 晶体就演化成有无数个呈周期性分布的几何点所构成的图像, 这就是点阵(lattice).

能抽象出点阵的结构称为点阵结构. 空间点阵结构具有对称性. 其宏观对称元素有旋转轴  $n$  ( $n = 1, 2, 3, 4, 6$ ), 反映面  $m$ , 对称中心  $i$  和反轴  $\bar{n}$ ; 微观对称元素有螺旋轴  $n_m$  ( $m = 1, 2, \dots, n-1$ ), 滑移面  $(a, b, c, n, d)$  和点阵  $T$ . 依据上述对称元素所进行的所有对称操作的组合, 给出了点阵结构的空操作群, 共有 230 个. 这就是 230 个空间群. 从晶体外形上看, 由于宏观图形的空间有限性使得平移操作不复存在, 故晶体在宏观上只呈现出点群的对称性. 依据宏观对称元素所进行的所有对称操作组合起来, 最多能给出 32 个点群. 空间点阵中总是可以取出平行六面体单位. 按照对称性尽可能高、包含点阵点数目尽量少的原则所划分出的平行六面体单位, 称为正当格子, 它代表点阵结构的基本重复单位. 三维点阵中符合上述条件的平行六面体格子有 14 种, 称之为 14 种正当格子, 又称为布拉维(Bravais)格子. 点阵结构的对称群可用熊夫里(Schönflies)符号或国际符号表示.

晶体中和正当格子相对应的基本结构单位是晶胞. 晶胞的几何形状可以用晶胞参数表示. 晶胞参数包括 3 条边长  $a, b, c$  和 3 个夹角  $\alpha, \beta, \gamma$ . 晶胞的内容就是晶胞中各个原子的空间位置, 它们可以用分数坐标(原子在 3 个晶轴  $a, b, c$  上的投影)表示. 晶体的空间点阵也可以看成是一簇平行而等间距的平面点阵组成. 这簇平面点阵叫晶面, 其方向可用晶面指标( $h^* k^* l^*$ )标记. 由晶体的晶面指标和晶胞参数可确定平面点阵的面间距和点阵点密度.

实际晶体总是或多或少地偏离理想晶体的严格周期性而存在着晶体缺陷. 根据晶体缺陷在空间延伸的线度分为点、线、面和体等缺陷. 缺陷的存在会对晶体的电、光、磁、力、热和化学性质产生重大影响.

在讨论结晶化合物时, 常以化学键作为晶体分类的依据. 按金属键、离子键、共价键和范德华键等类型可以将晶体分成金属晶体、离子晶体、共价晶体和分子晶体等.

用固体能带理论或分子轨道理论可以解释金属晶体的很多性质. 前者认为金属中电子在一个周期性势场中运动, 一个布里渊(Brillouin)区相当于一个能带; 后者认为金属是个巨大分子,

其原子轨道线性组合成分子轨道并延伸为晶体轨道(能带). 在能带内, 由于能级数目  $N$  很大 ( $10^{23}$ ), 能量接近连续. 能带间的禁带状况决定了晶体是导体、半导体还是绝缘体.

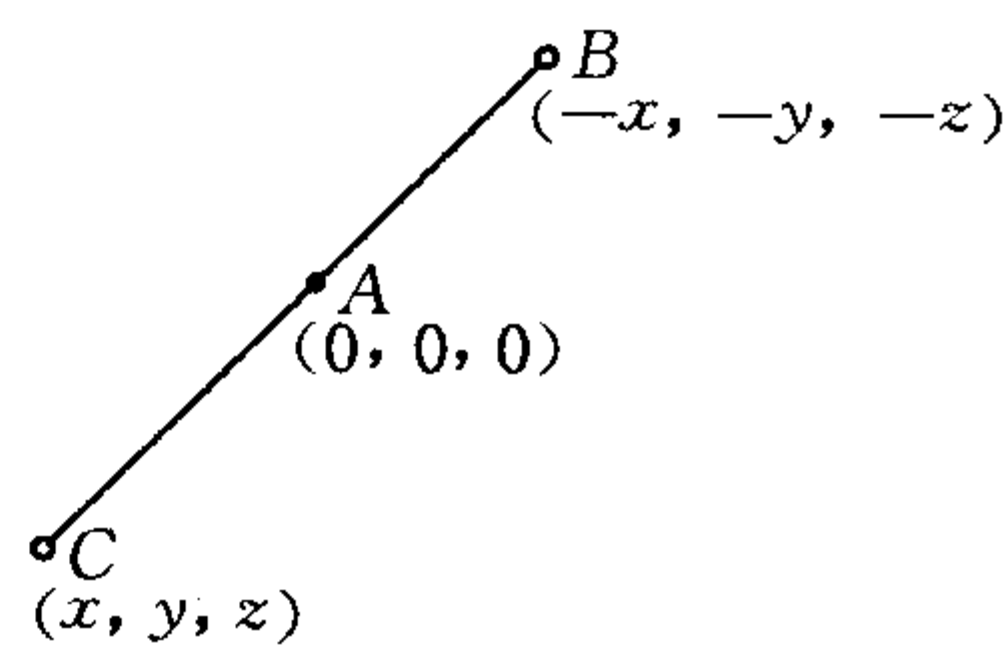
圆球的堆积可以作为描述某些类型晶体结构的简单而有效的模型. 金属晶体可以用等径圆球的密堆积来描述. 根据球的堆积方式, 可以分为 A1 型, A2 型, A3 型等类型. A1, A3 分别是立方和六方最密堆积, 这两类型的圆球之间的空隙类型和数目相同, 均为球数: 四面体空隙数: 八面体空隙数 = 1: 2: 1, 其空间占有率为 74.05%; A2 为立方体心密堆积, 空间占有率为 68.02%. 离子晶体可以用不等径圆球的堆积来描述. 一般把负离子作为等径圆球进行密堆积, 正离子则有序地填入负离子组成的某种空隙中. 鲍林(Pauling)规则是对离子晶体结构规律深刻而全面的总结. 其中电价规则涉及配位多面体的顶点如何公用, 是鲍林规则的核心. 离子键的强弱用点阵能表示. 最典型的 AB 和  $AB_2$  离子化合物有 6 种结构型式, 它们是 NaCl 型、CsCl 型、立方 ZnS 型、六方 ZnS 型、 $CaF_2$  型和  $TiO_2$ (金红石)型.

同一种元素的原子在不同键型的晶体中具有不同的作用力范围, 由此引出了各种物理意义的半径. 金属晶体的原子半径为最邻近原子间距离的一半. 离子晶体中配位多面体的形状取决于正负离子半径之和. 常用哥希密特方法或鲍林方法求算正负离子半径. 原子共价半径是同类原子间共价键长的  $1/2$ , 单键中原子有确定的共价半径. 范德华半径是当分子间以范德华力相结合时, 不同分子相互接触所表现出的原子半径. 范德华力由静电力、诱导力和色散力这 3 部分构成, 永远存在于分子或原子间. 以范德华力结合成的晶体称为分子晶体. 由于氢原子可同时与两个电负性很大而原子半径较小的原子(如 O, F, N 等)结合生成氢键, 也可认为它是有方向性和饱和性的范德华力. 由氢键构成的晶体称为氢键型晶体. 所有这些键型并无严格的界限, 由于键型的混合及变异, 大部分实际晶体为这 4 种极限类型不同成分的混合体.

## 二、例题精解

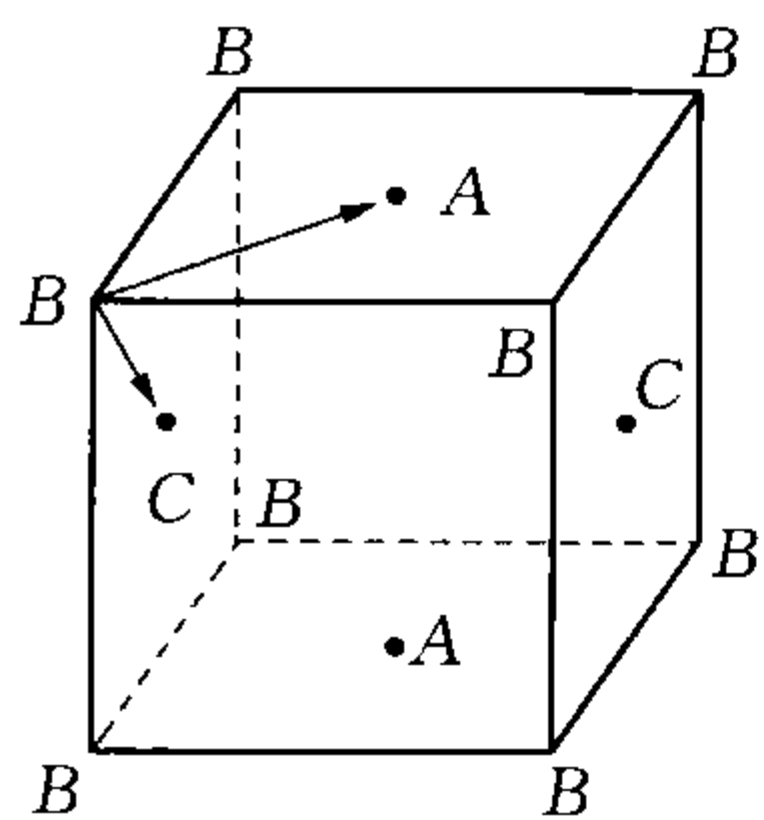
**例 1** 证明点阵一定有对称中心, 并回答晶体是否一定有对称中心.

**解** 设点阵中有一点阵点 A 位于  $(0, 0, 0)$ , 另一点阵点 B 位于  $(x, y, z)$ . 连接这两点得到一个向量  $\overrightarrow{AB}$  或  $\overrightarrow{BA}$  (互为逆向量). 将  $\overrightarrow{BA}$  向量作用于点阵点 A, 使之移到 C 点  $(-x, -y, -z)$  (见例 1 图). 根据点阵定义, 连接点阵中任意两点的向量作用在任何一个点阵点上必然复原. 因此点 C  $(-x, -y, -z)$  一定是个点阵点. 于是点阵一定有对称中心.



例 1 图

晶体的宏观对称性一定属于 32 点群. 但是并不是 32 点群中的任何一个都具有对称中心的(其中只有 11 个点群有对称中心), 所以晶体不一定具有对称中心.



例 2 图

**例 2** 有一组点周期性地分布在空间, 从中可取出立方体的平行六面体单位, 如例 2 图所示. 试问这组点是否构成一点阵结构? 立方体顶点上的 B 点和面心上的 A 点、C 点是否同为点阵点? 如不是, 怎样才能同为点阵点?

**解** 本题中的立方体是从一组周期性分布在空间的点中取出 8 个 B 点组成的. 将立方体向三维空间作平行无间隙上下左右前后的重复堆砌, 就能恢复整个空间所有点的排列, 因此这组点构成点阵结构. 当面心

位置上增加了 A 和 C 点后,连接 B, A 两点作一平移矢量  $\mathbf{BA}$ ,将它作用于 C 点上,由图可见,C 点不能复原.说明 A 点和 C 点的环境不同,因此它们不能同时被取作点阵点.连接 B, C 两点作平移矢量  $\mathbf{BC}$ ,作用于 A 点,不能复原,说明 B 点和 A 点不属于同一环境,它们不能同时取作点阵点.最后,连接 C 点和 A 点,作平移矢量  $\mathbf{CA}$ ,作用于 B 点,B 点也不能复原,说明 C 点和 B 点也不能同时取为点阵点.所以 A, B, C 这 3 点环境互不相同,不能同时为点阵点.

立方体共有 6 个面,如果在剩余的一对对面的面心位置上也放上点,则所有点的环境均相同,构成立方面心点阵.

**例 3** 试问平面点阵有几种对称性? 可以取出多少种格子类型?

**解** 平面点阵中划出的点阵单位是平行四边形.按照对称性高且包含点阵点数目少的划取原则,平面点阵中可以取出的平行四边形共有 4 种形状.它们是:正方形 ( $a = b, \gamma = 90^\circ$ )、菱形 ( $a = b, \gamma = 120^\circ$ )、矩形 ( $a \neq b, \gamma = 90^\circ$ ) 和一般平行四边形 ( $a \neq b, \gamma \neq 90^\circ$ ),它们分别具有四重旋转轴、六重旋转轴、二重旋转轴和一重旋转轴的对称性.

上述 4 种格子中,正方形中心加点后,可以划分出更小的正方形格子;菱形中心加点后,可以划分出更小的菱形;一般的平行四边形在中心加点后可以划分出更小的平行四边形;只有矩形格子可以在中心加点而不降低对称性、同时也无法划分出更小的矩形格子.

因此,平面点阵有 4 种对称性、可取出 5 种类型格子.

**例 4** 单斜为什么没有面心、体心和 B 面侧心?

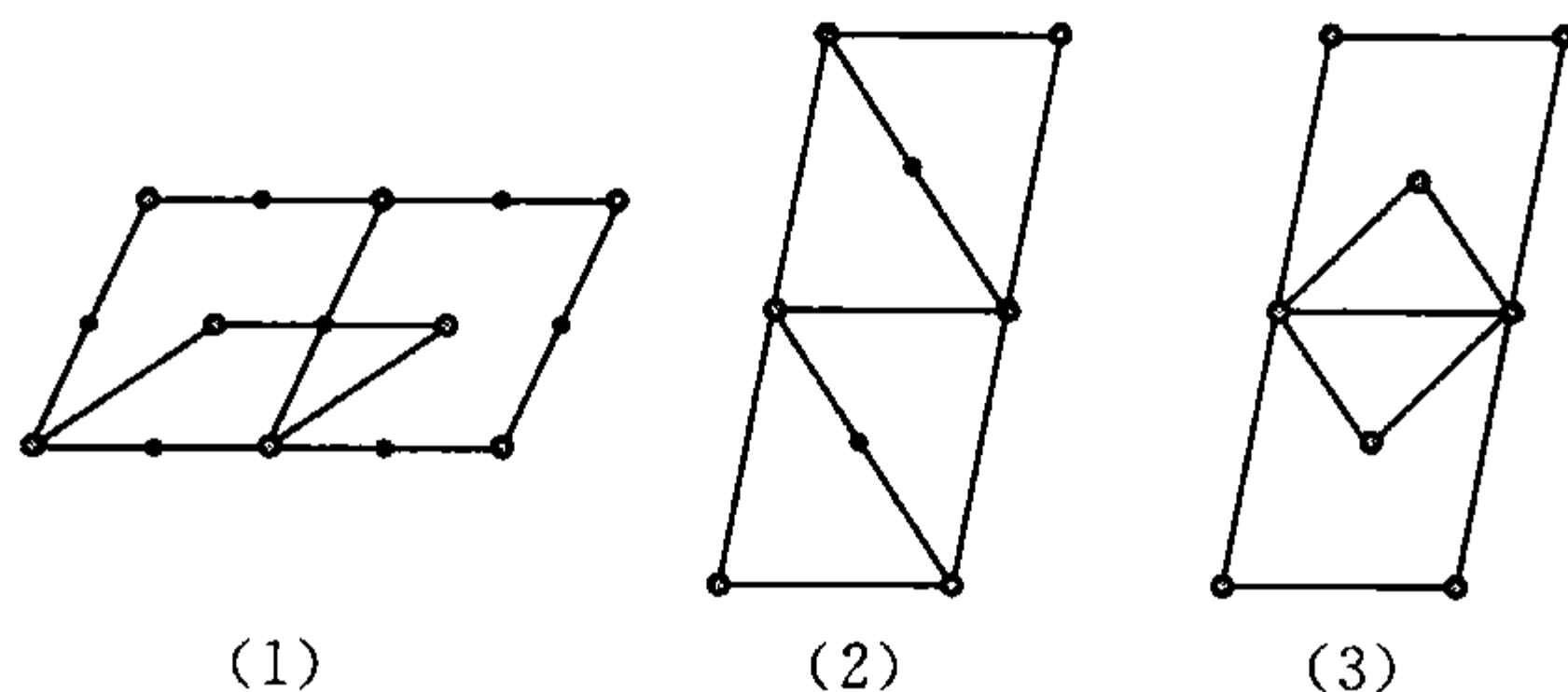
**解** 划分正当格子的原则应是在保持对称性尽可能高的条件下包含的点阵点数目尽可能少.

属于单斜的晶体在自然界中占很大部分,它的对称性较低,在十四个空间格子划分时略为复杂.单斜的特征对称元素仅有 2 或  $m$ ,晶胞形状为  $a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$ . 它的 A 面、C 面均为矩形, B 面为平行四边形.根据上一题的讨论,我们已经知道在矩形面上可以加心,所以 A 面、C 面可以带心.但是, B 面为一般的平行四边形,它若加心将划分出更小的平行四边形.故本题讨论时选择 B 面剖视图.

(1) 若在单斜晶体的 3 个面心位置上加心,其 B 面投影如例 4 图(1),可以重新划分成为 C 面底心晶格,体积为原来的  $1/2$ .

(2) 若在单斜晶体的体心位置上加心,其 B 面投影如例 4 图(2),可以重新划分为单斜 C 面底心晶格,体积与原来体心晶格相同.所以只要用 C 面底心晶格表示即可.

(3) 若在单斜晶体的 B 面侧心位置上加心,其在 B 面投影如例 4 图(3).由于 B 面为平行四边形,所以 B 面带侧心应划分为体积小一半的平行四边形,而成为单斜素单位.



例 4 图

因为单斜的 A 面和 C 面是矩形,所以单斜有 A 面和 C 面的侧心.它们无法在不破坏对称性



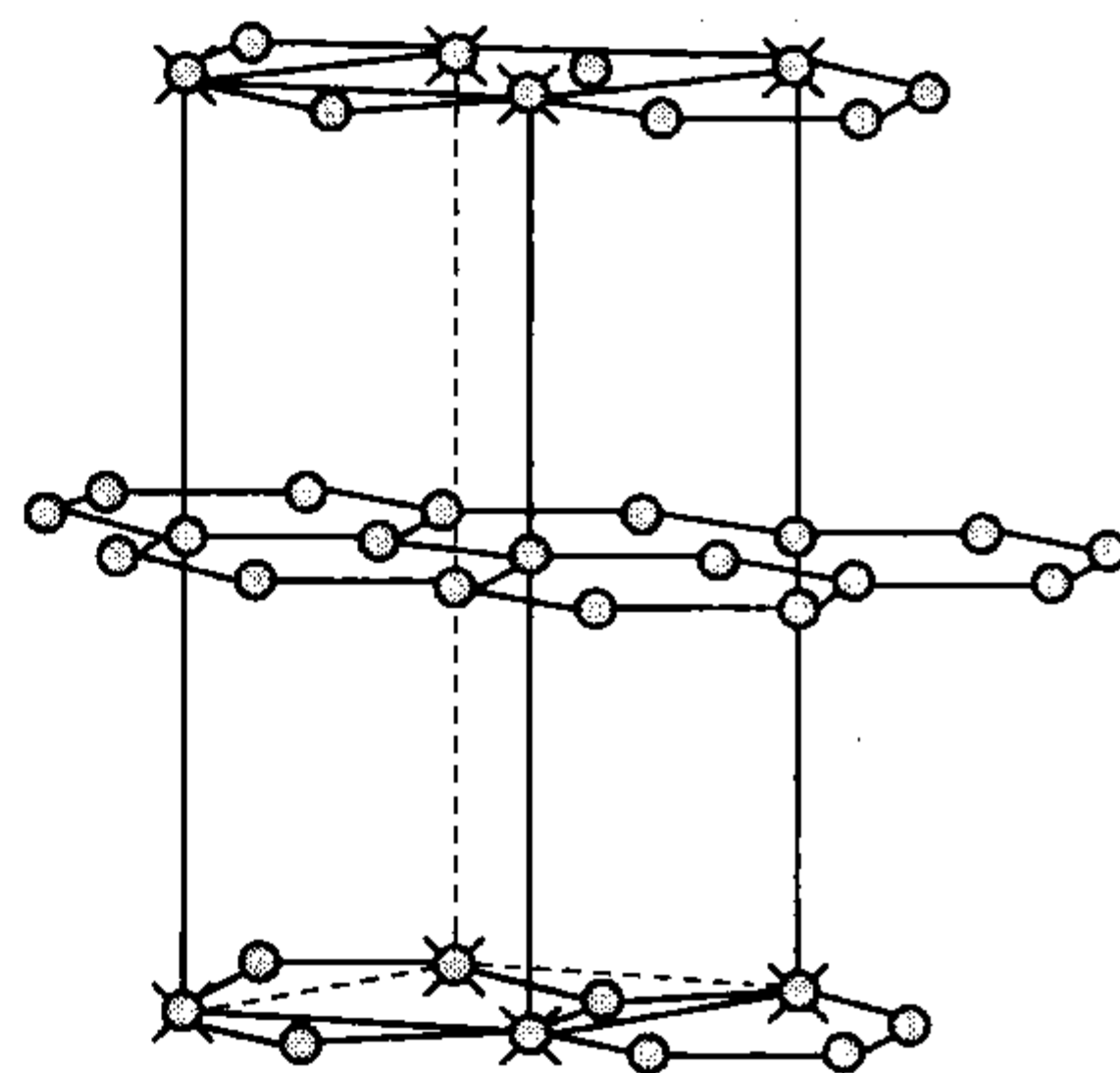
的情况下被划分成更小的矩阵。

综上所述,单斜晶体只能有两种格子:素单位  $P$  和  $A$  面(或  $C$  面)侧心,而没有面心、体心和  $B$  面侧心晶格。

**例 5** 石墨结构如例 5 图所示. 请画出石墨晶胞,并说明晶胞中所包含的碳原子数。

**解** 石墨为层状晶体. 每层为二维点阵结构. 首先在层面上抽提点阵,第一个点阵点可以任意选取,假若以某一个碳原子为点阵点,则以后所有的点阵点都必须与第一个点阵点有完全相同的周围环境(以  $\times$  表示)。

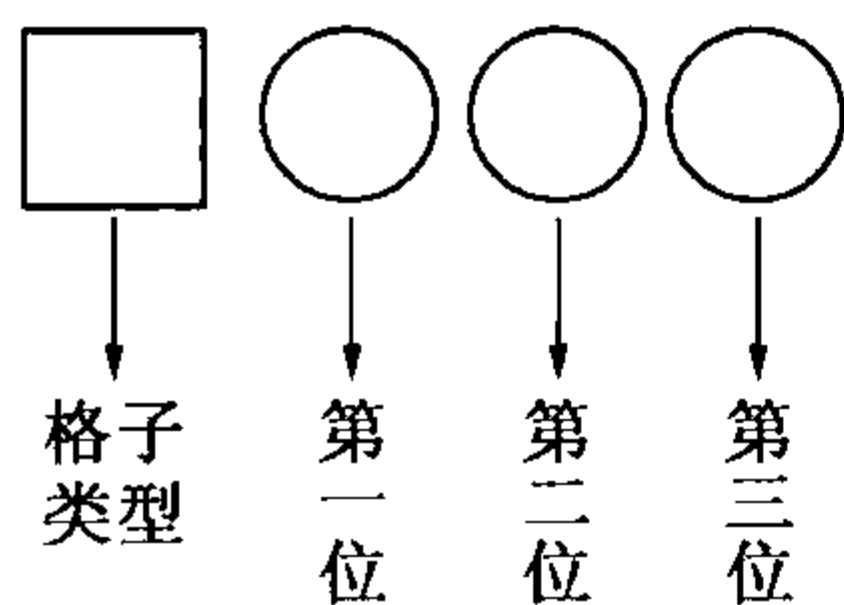
按划分正当单位的原则,从二维点阵结构中取出了六方(菱形)格子( $a=b$ ,  $\gamma=120^\circ$ ),每个格子含 2 个碳原子,3 根化学键. 再考虑立体三维结构. 为了照顾到对称性尽可能高(这里是直角尽量多),必须选取第三层面上的碳原子作为点阵点,得到六方晶胞( $a=b \neq c$ ,  $\alpha=\beta=90^\circ$ ,  $\gamma=120^\circ$ ). 每个晶胞包含 4 个碳原子:其中顶角  $8 \times 1/8 = 1$  个,面心上  $2 \times 1/2 = 1$  个,体心上 1 个,棱心上  $4 \times 1/4 = 1$  个. 由于六方晶格只有素单位,因此其余碳原子不在点阵点上,但是仍然属于晶胞的内容。



例 5 图

**例 6** 说明符号  $D_{2h}^{16}-P \frac{2_1}{n} \frac{2_1}{m} \frac{2_1}{a}$  的意义。

**解** 空间群和点群可用熊夫里 Schönflies 符号表示,也可用国际符号表示,也可同时将两种记号结合使用。



例 6 图

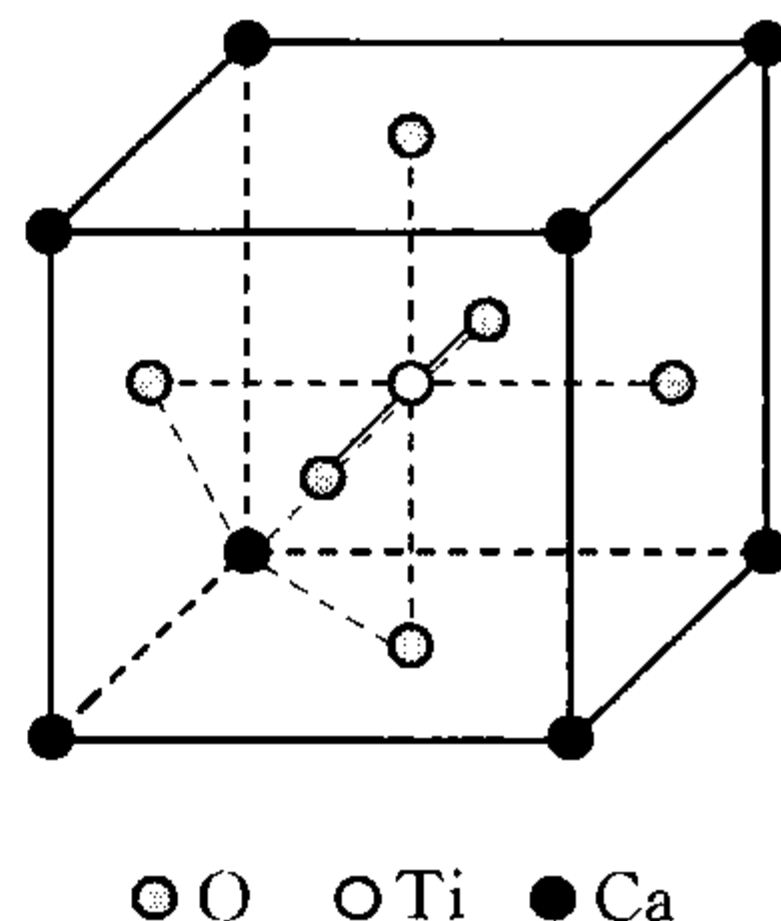
$D_{2h}$  为正交晶系,  $a \neq b \neq c$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ,  $D_{2h}$  是点群的熊夫里符号,  $D_{2h}^{16}$  是空间群的熊夫里符号。“-”后是国际记号(如例 6 图所示). 第一个大写字母  $P$  表示点阵型式为素单位. 其余 3 个位置上的数字和符号与晶轴  $a$ ,  $b$ ,  $c$  有关,具体内容视晶体所属晶系而定,表示晶体在 3 个特指方向上的对称性. 它显示能够完全确定点群所需对称元素的最小数目,每个位置中的对称元素表示该方向的对称元素。

对正交晶系,3 个位置分别表示  $a$ ,  $b$ ,  $c$  方向. 第一个位置上  $2_1/n$  表示平行于  $a$  轴有  $2_1$  螺旋轴,垂直于  $a$  轴有  $n$  滑移面;第二个位置  $2_1/m$  表示平行于  $b$  轴有  $2_1$  螺旋轴,垂直于  $b$  轴有  $m$  反映面;第三位  $2_1/a$  表示平行于  $c$  轴有  $2_1$  螺旋轴,垂直于  $c$  轴有  $a$  滑移面。

**例 7** 钙钛矿具有边长为 384 pm 的立方晶胞,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Ti}$  和  $\text{O}$  原子分别处在它的顶角、体心和面心位置上,如例 7 图所示。

(1) 给出钙钛矿的化学计量式;(2) 计算晶体密度;(3) 验证电价规则,钙钛矿中每个  $\text{O}$  原子同时与几个  $\text{Ca}$  和  $\text{Ti}$  原子相联结?

**解** (1)  $\text{Ca}$  原子占据顶角位置,共有  $8 \times \frac{1}{8} = 1$  个;  $\text{Ti}$  原子在体心位置,共有 1 个;  $\text{O}$  原子占据面心位置,共有  $6 \times \frac{1}{2} = 3$  个. 所以钙钛矿的化学计量式为  $\text{CaTiO}_3$ 。



例 7 图

$$(2) \text{ 晶体密度 } \rho = \frac{W}{V} = \frac{(40.08 + 47.88 + 15.9994 \times 3)}{(3.84 \times 10^{-8})^3 \times 6.02 \times 10^{23}} = 3.99 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$$

(3) Ca 为 +2 价, 每个 Ca 原子周围的 O 原子数为  $(3 \times \frac{1}{2}) \div \frac{1}{8} = 12$  个; Ti 为 +4 价, 每个 Ti 周围的 O 原子数是 6 个.

静电键强度  $S = \frac{\omega_+}{n_+}$ , 所以 Ca 和 O 之间的静电键强度为  $S_{\text{Ca} \rightarrow \text{O}} = \frac{2}{12} = \frac{1}{6}$ , Ti 和 O 之间的静电键强度为  $S_{\text{Ti} \rightarrow \text{O}} = \frac{4}{6} = \frac{2}{3}$ .

每个  $\text{O}^{2-}$  周围有 4 个  $\text{Ca}^{2+}$  和 2 个  $\text{Ti}^{4+}$ , 所以负离子电荷数为

$$Z = \sum_i S_i = \frac{1}{6} \times 4 + \frac{4}{6} \times 2 = 2 = Z_0$$

钙钛矿中每个  $\text{O}^{2-}$  与 2 个  $\text{Ti}^{4+}$  和 4 个  $\text{Ca}^{2+}$  相联结, 正好满足电价规则, 所以这样的结构是稳定的. 由于结构中并无“钛酸根”负离子存在, 把  $\text{CaTiO}_3$  称为钛酸钙并不严格.

**例 8** 已知离子半径  $\text{Ca}^{2+}$  为 99 pm,  $\text{Cs}^+$  为 182 pm,  $\text{S}^{2-}$  184 pm,  $\text{Br}^-$  195 pm,  $\text{Mg}^{2+}$  65 pm,  $\text{Te}^{2-}$  221 pm. 若  $\text{CaS}$ ,  $\text{CsBr}$ ,  $\text{MgTe}$  晶体遵循离子晶体的结构规则, 请判断这 3 种晶体中正负离子的配位数、配位多面体型式、负离子堆积方式和晶体的结构型式.

**解** 按照离子晶体结构规律, 决定晶体构型的主要因素为正负离子半径比. 因此, 可由离子半径之比预测化合物的晶体构型.

$$\text{CaS: } r_{\text{Ca}^{2+}}/r_{\text{S}^{2-}} = 99/184 = 0.538 \quad 0.414 < 0.538 < 0.732$$

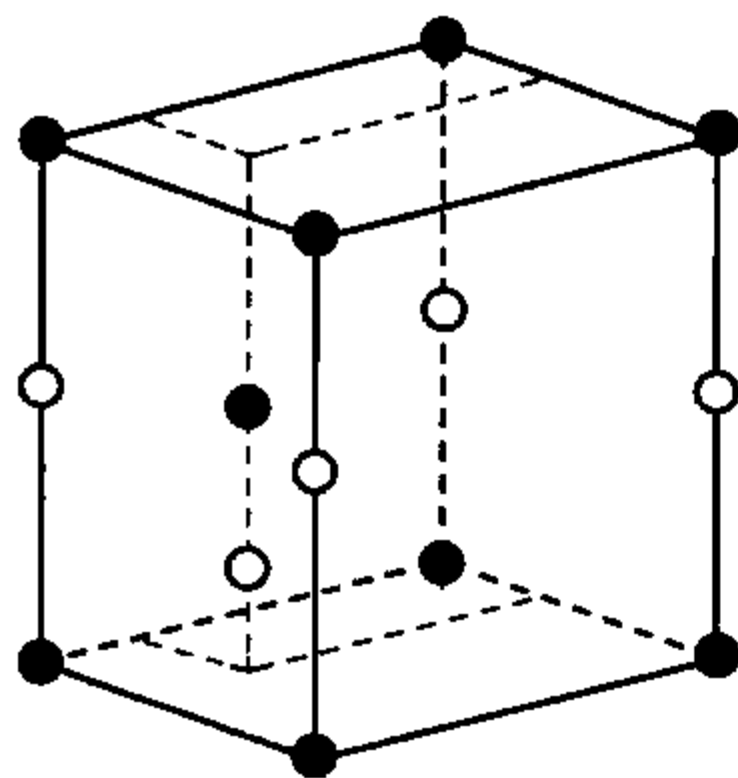
$\text{Ca}^{2+}$  配位数应为 6. 因为其正负离子组成比为 1:1, 所以  $\text{S}^{2-}$  配位数也为 6. 配位多面体为正八面体, 负离子堆积方式为 A1, 即立方面心堆积, 构型为 NaCl 型.

$$\text{CsBr: } r_{\text{Cs}^+}/r_{\text{Br}^-} = 182/195 = 0.933 \quad 0.732 < 0.933 < 1$$

正负离子的组成比为 1:1, 所以正负离子配位数均为 8, 配位多面体为立方体. 负离子成简单立方堆积, 然后正离子填入其立方体空隙中; 构型属 CsCl 型.

$$\text{MgTe: } r_{\text{Mg}^{2+}}/r_{\text{Te}^{2-}} = 65/221 = 0.294$$

组成比 1:1, 所以正负离子配位数均为 4, 配位多面体为正四面体. 负离子可以 A3 或 A1 堆积, 晶体构型可以是立方或六方 ZnS 型(实际情形是 Te 以 A3 方式堆积,  $\text{Mg}^{2+}$  填入其一半的四面体空隙, 为六方 ZnS 型.)



● C ○ Si

例 9 图

**例 9** 具有六方 ZnS 型结构的 SiC 晶体的六方晶胞参数为  $a = 308 \text{ pm}$ ,  $c = 505 \text{ pm}$ , C 原子的分数坐标为  $(0, 0, 0)$ ;  $(2/3, 1/3, 1/2)$ . Si 原子的分数坐标为  $(0, 0, 5/8)$ ;  $(2/3, 1/3, 1/8)$ . 问晶胞中含几个 SiC? 写出点阵型式. 每个点阵点代表什么? Si 原子作什么型式的堆积? C 填在什么空隙中? 计算 Si—C 键长.

**解** 由分数坐标可知 SiC 晶胞含 2 个 SiC. 点阵型式为六方 H, 因为六方 H 为素点阵型式, 故每个点阵点代表 2 个 SiC.

Si 作 A3 六方最密堆积, C 填入其一半的四面体空隙中. Si—C 键长为 Si 原子与 C 原子间的最短距离, 如例 9 图所示.



取  $C(0, 0, 0)$  与  $Si(0, 0, (1-5/8))$ , 则

$$r_{SiC} = \sqrt{[(1-5/8) \times 505]^2} = 189.4 \text{ pm}$$

若  $C(2/3, 1/3, 1/2)$  与  $Si(2/3, 1/3, 1/8)$ , 同样得

$$r_{SiC} = \sqrt{[(2/3-2/3) \times 308]^2 + [(1/3-1/3) \times 308]^2 + [(1/2-1/8) \times 505]^2} = 189.4 \text{ pm}$$

**例 10** NiO 晶体为 NaCl 型结构. 将它在氧气中加热, 部分  $Ni^{2+}$  将被氧化成  $Ni^{3+}$ , 成为  $Ni_xO$  ( $x < 1$ ). 今有一批  $Ni_xO$  测得密度为  $6.47 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , 另由 X 射线衍射法测得  $d_{111}$  为  $240 \text{ pm}$ . 假定 NiO 在氧化过程中 O 的骨架形状不改变 (Ni 原子量为 58.7).

(1) 计算  $Ni_xO$  的立方晶胞参数,  $d_{100}$  和  $d_{110}$ ;

(2) 计算  $x$  值, 写出标明 Ni 的价态的化学式 (如  $Ni_y^{3+}Ni_z^{2+}O$ );

(3) 在  $Ni_xO$  晶体中,  $O^{2-}$  的堆积方式? Ni 在此堆积中占据哪种空隙? 占有率 (占有分数) 是多少?

(4) 在  $Ni_xO$  晶体中 Ni—Ni 之间的最短距离是多少?

**解** 由于 NiO 氧化, 部分  $Ni^{2+}$  变为  $Ni^{3+}$ , 而化合物必为电中性, 所以氧化后成  $Ni_xO$  ( $x < 1$ ), 而  $x$  中有  $Ni^{2+}$  和  $Ni^{3+}$ , 可标为  $Ni_y^{3+}Ni_z^{2+}O$ .

(1) 因为  $Ni_xO$  仍为立方面心, 且  $d_{111} = \frac{a}{\sqrt{1^2+1^2+1^2}}$ , 所以  $a = 240 \times \sqrt{3} = 416 \text{ pm}$ ;

则  $(d_{100})_F = \frac{a}{2} = 208 \text{ pm}$ ,  $(d_{110})_F = \frac{a}{2\sqrt{2}} = 147 \text{ pm}$

(2) 晶胞中含 4 个  $Ni_xO$ , 其分子量  $M = 58.7x + 16$ . 由密度数据, 得关系式

$$\rho = \frac{M}{V} = \frac{4M_{Ni_xO}}{a^3} = \frac{4 \times (58.7x + 16) / 6.02 \times 10^{23}}{(416 \times 10^{-10})^3} = 6.47 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$$

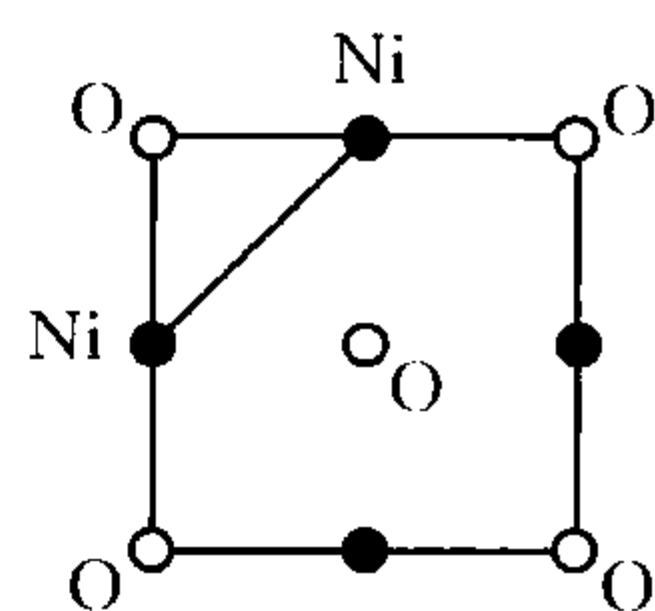
得到  $x = 0.92$ , 即化学计量式为  $Ni_{0.92}O$ . 若将化学计量式表达为  $Ni_y^{3+}Ni_z^{2+}O$ , 则有

$$x + y = 0.92 \text{ 和 } 3y + 2z = 2$$

得  $y = 0.16$ ,  $z = 0.76$ , 故化学计量式为  $Ni_{0.16}^{3+}Ni_{0.76}^{2+}O$ .

(3)  $O^{2-}$  形成立方面心堆积, Ni 占据其八面体空隙. 氧化后与氧化前相比, 占有的八面体空隙率 (占有分数) 为 0.92.

(4) Ni 和 Ni 之间的最短距离为立方面心晶格相交两棱的棱心距离 (见例 10 图),  $R_{Ni-Ni} = \sqrt{2}a/2 = 294 \text{ pm}$ .



例 10 图

### 三、习题选解

**7-3** 3 个晶面与晶轴分别相交于  $(3a, 2b, c)$ ,  $(a, b, c)$ , 及  $(a, 2b, -c)$ , 写出它们各自的晶面指标.

**解** 第一个晶面:  $h:k:l = \frac{1}{3} : \frac{1}{2} : 1 = 2:3:6$ , 晶面指标 (236);

第二个晶面:  $h:k:l = 1:1:1$ , 晶面指标 (111);

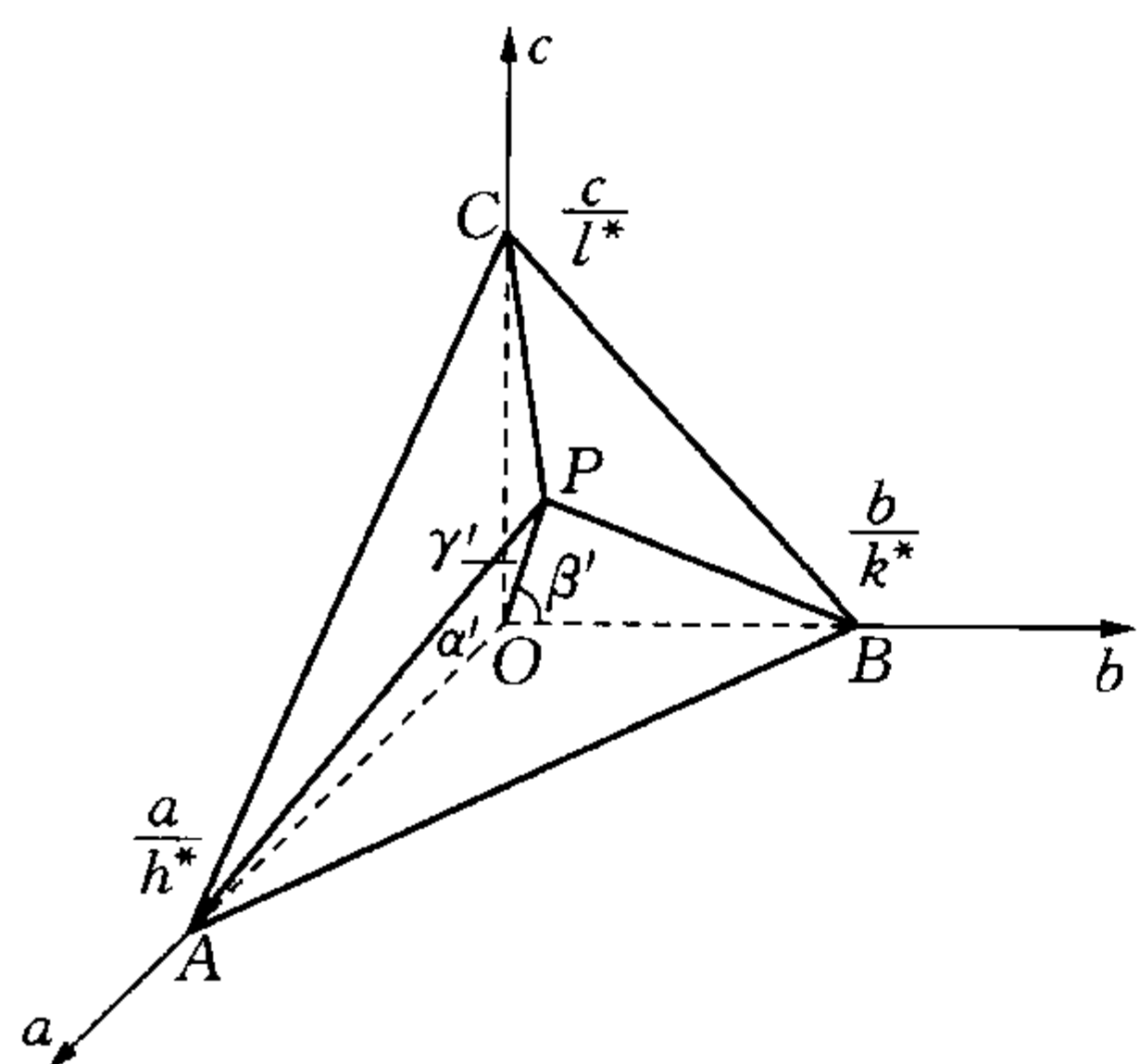
第三个晶面:  $h:k:l = 1:\frac{1}{2}:-1 = 2:1:-2$ , 晶面指标  $(21\bar{2})$  或  $(212)$ .

7-5 应用立体几何知识, 试证明正交格子 (即  $a \neq b \neq c$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ) 的晶面距离为

$$d_{h^*k^*l^*} = \frac{1}{[(h^*/a)^2 + (k^*/b)^2 + (l^*/c)^2]^{1/2}}$$

对于满足 ( $a = b = c$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ) 的立方格子, 上式就简化为

$$d_{h^*k^*l^*} = \frac{a}{(h^{*2} + k^{*2} + l^{*2})^{1/2}}$$



习题 7-5 图

**解** 在正交格子的  $(h^*, k^*, l^*)$  平面点阵中有两个相邻的平行平面, 一个通过原点  $O$ , 另一个在 3 个坐标轴上的截距分别为  $a/h^*$ ,  $b/k^*$ ,  $c/l^*$ . 以原点  $O$  作第二平面的法线  $OP$ , 方向角为  $\alpha'$ ,  $\beta'$ ,  $\gamma'$ .  $OP$  即为此两平面点阵间的距离  $d_{h^*k^*l^*}$ .  $\triangle AOP$ ,  $\triangle BOP$ ,  $\triangle COP$  均为直角三角形, 如习题 7-5 图所示

$$OP = OA \cdot \cos \alpha' = OB \cdot \cos \beta' = OC \cdot \cos \gamma'$$

$$\text{即 } d_{h^*k^*l^*} = \frac{a}{h^*} \cos \alpha' = \frac{b}{k^*} \cos \beta' = \frac{c}{l^*} \cos \gamma'$$

所以  $\cos \alpha' = d_{h^*k^*l^*} \frac{h^*}{a}$ ,  $\cos \beta' = d_{h^*k^*l^*} \frac{k^*}{b}$ ,  $\cos \gamma' = d_{h^*k^*l^*} \frac{l^*}{c}$

又因为正交晶系, 方向满足  $\cos^2 \alpha' + \cos^2 \beta' + \cos^2 \gamma' = 1$ , 故

$$d_{h^*k^*l^*}^2 [(h^*/a)^2 + (k^*/b)^2 + (l^*/c)^2] = 1 \Rightarrow d_{h^*k^*l^*} = \frac{1}{[(h^*/a)^2 + (k^*/b)^2 + (l^*/c)^2]^{1/2}}$$

当  $a = b = c$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$  时, 上式简化为

$$d_{h^*k^*l^*} = \frac{a}{(h^{*2} + k^{*2} + l^{*2})^{1/2}}$$

7-6 根据上题公式, 试证明平面点阵组  $(h^* k^* l^*)$  中, 每个平面点阵上点阵点的密度为  $1/a^2 (h^{*2} + k^{*2} + l^{*2})^{1/2}$ , 并阐明平面点阵指标  $(h^* k^* l^*)$  与面间距  $d_{h^*k^*l^*}$  以及面密度之间关系.

**解** 平面点阵上, 点阵点面积

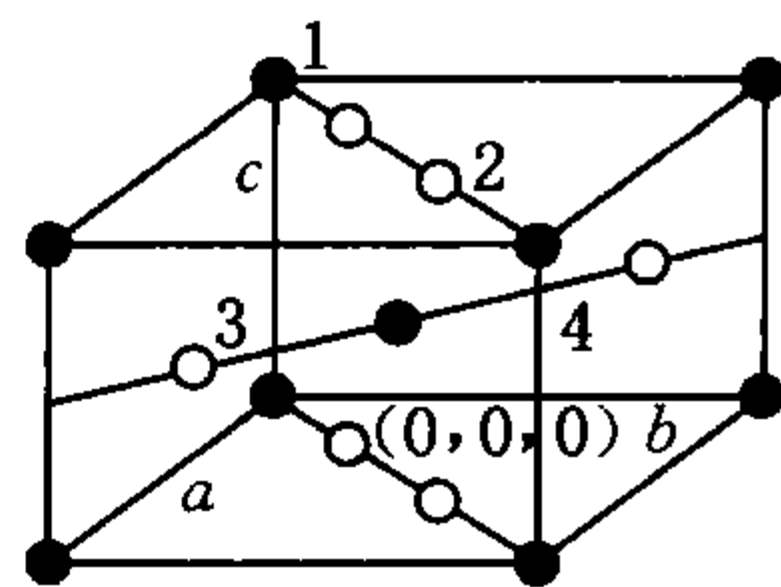
$$A = \frac{V}{d} = \frac{a^3}{a/\sqrt{(h^*)^2 + (k^*)^2 + (l^*)^2}} = a^2 \sqrt{(h^*)^2 + (k^*)^2 + (l^*)^2}$$

于是, 点阵点面密度为

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{a^2 \sqrt{(h^*)^2 + (k^*)^2 + (l^*)^2}}$$

由上式知, 平面点阵指标  $(h^* k^* l^*)$  越简单, 则  $1/A$  越大. 由面间距公式知, 平面点阵指标  $(h^* k^* l^*)$  越简单,  $d_{h^*k^*l^*}$  越大. 形成同样大小单位面积的平面点阵, 点阵点密度越大, 放出的能量越大, 热力学稳定性也越大. 因此生成晶体时, 晶面指标越简单的平面越容易出现.

**7-9** 金红石( $\text{TiO}_2$ )晶体结构中,晶胞参数是  $a = b = 458 \text{ pm}$ ,  $c = 298 \text{ pm}$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ . 其中原子分数坐标为 Ti:  $(0, 0, 0)$ ,  $(0.5, 0.5, 0.5)$ ; O:  $(0.31, 0.31, 0)$ ,  $(0.69, 0.69, 0)$ ,  $(0.81, 0.19, 0.5)$ ,  $(0.19, 0.81, 0.5)$ . 计算在(001)面上相邻 Ti 和 O 原子间的几种 Ti—O 键长.



习题 7-9 图

**解**  $\text{TiO}_2$  晶胞中所含原子为 2 个 Ti(习题 7-9 图中黑圈)、4 个 O(习题 7-9 图中圆圈). 体心的 Ti 与顶角的 Ti 周围环境不同,故晶胞属四方  $P$  点阵型式. 它有两种(001)面. 一种是过顶角的(001)面,在这个(001)面上,

$$(R_{\text{Ti-O}})_1 = 458\sqrt{(0.31-0)^2 + (0.31-0)^2 + (0-0)^2} = 201 \text{ pm}$$

$$(R_{\text{Ti-O}})_2 = 458\sqrt{(1-0.69)^2 + (1-0.69)^2 + (0-0)^2} = 201 \text{ pm}$$

另一个是过体心的(001)面,在这个面上,

$$(R_{\text{Ti-O}})_3 = 458\sqrt{(0.81-0.5)^2 + (0.19-0.5)^2 + (0.5-0.5)^2} = 201 \text{ pm}$$

$$(R_{\text{Ti-O}})_4 = 458\sqrt{(0.5-0.19)^2 + (0.5-0.81)^2 + (0.5-0.5)^2} = 201 \text{ pm}$$

所以在(001)面上, Ti—O 键长均为 201 pm.

**7-10** 已知  $\alpha\text{-Ni}(\text{H}_2\text{O})\text{SO}_4$  晶体属四方晶系. 其晶胞参数  $a = 679 \text{ pm}$ ,  $c = 1831 \text{ pm}$ . 已知 Ni 原子周围被 6 个 O 原子所包围(按对称性 3 个一组分成两组),根据其中一组的原子分数坐标为: Ni,  $(0.2101, 0.2101, 0.0000)$ ; O,  $(0.1714, -0.0489, 0.0518)$ ,  $(0.4720, 0.2449, 0.0564)$  和  $(0.3564, 0.0641, -0.0852)$ . 试计算 Ni—O 键的平均长度.

**解**

原子坐标	$x$	$y$	$z$
Ni	0.2101	0.2101	0.0000
O(1)	0.1714	-0.0489	0.0518
O(2)	0.4720	0.2449	0.0564
O(3)	0.3564	0.0641	-0.0852

根据晶胞参数  $a = 679 \text{ pm}$  和  $c = 1831 \text{ pm}$ , 得到 Ni 原子和 O 原子在各个晶轴上的截长:

原子在各晶轴上截长	$ax(\text{pm})$	$ay(\text{pm})$	$cz(\text{pm})$
Ni	142.66	142.66	0
O(1)	116.38	-33.20	94.82
O(2)	320.49	162.29	103.24
O(3)	242.00	43.52	-155.96

原子间距离:  $r_{\text{Ni-O}} = \sqrt{(x_2 - x_1)^2 a^2 + (y_2 - y_1)^2 a^2 + (z_2 - z_1)^2 c^2}$

$$r_{\text{Ni-O}(1)} = \sqrt{(142.66 - 116.38)^2 + [142.66 - (-33.20)]^2 + (94.82 - 0)^2} = 201.5 \text{ pm}$$

$$r_{\text{Ni-O}(2)} = \sqrt{(320.49 - 142.66)^2 + (162.29 - 142.66)^2 + (103.24 - 0)^2} = 206.6 \text{ pm}$$

$$r_{\text{Ni-O}(3)} = \sqrt{(242.00 - 142.66)^2 + (43.52 - 142.66)^2 + (-155.96 - 0)^2} = 209.8 \text{ pm}$$

$$\bar{r}_{\text{Ni-O}} = (201.5 + 206.6 + 209.8)/3 = 206.0 \text{ pm}$$

**7-15**  $\text{TiO}_2$  (金红石) 是四方格子. 在  $25^\circ\text{C}$  时,  $a = 459.1 \text{ pm}$ ,  $c = 295.9 \text{ pm}$ . 每个结构基元中包含两个化学单位. 计算在此温度下金红石的密度.

**解** 晶胞体积:  $V = a^2 \cdot c = (459.1 \times 10^{-12})^2 \times 295.9 \times 10^{-12} = 6.237 \times 10^{-29} \text{ m}^3$

晶胞重量:  $W = 2M_{\text{Ti}} + 4M_{\text{O}}$

$$= (2 \times 47.88 + 4 \times 16) \times 10^{-3} / (6.022 \times 10^{23}) = 26.525 \times 10^{-26} \text{ kg}$$

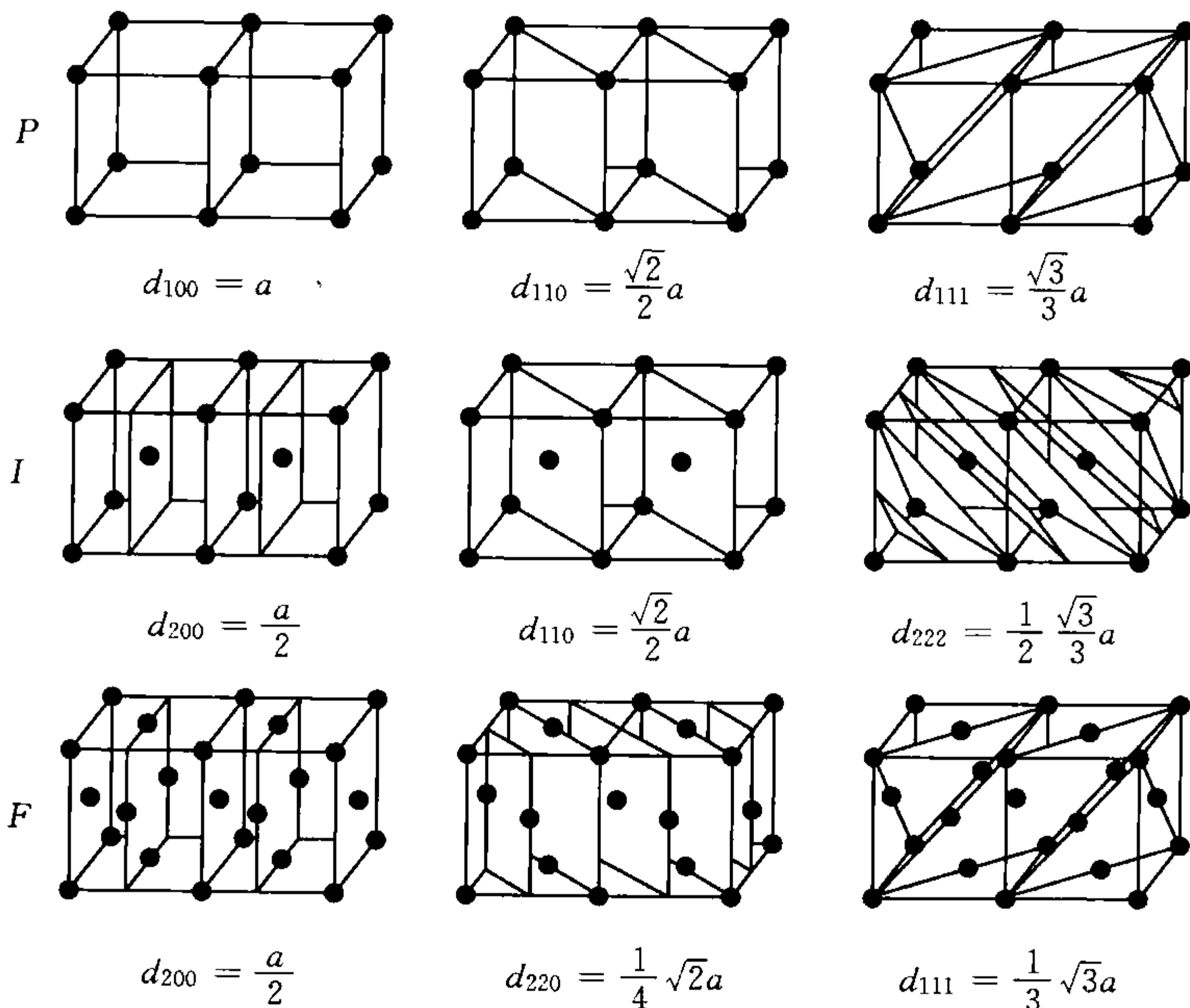
金红石密度:  $D = \frac{W}{V} = 4.253 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$

**7-20** 对立方素格子, 计算晶面距离的公式  $d_{h^*k^*l^*} = a / (h^{*2} + k^{*2} + l^{*2})^{1/2}$  进行修正以适合于体心立方 I 和面心立方格子 F.

**解**  $d_{h^*k^*l^*} = a / (h^{*2} + k^{*2} + l^{*2})^{1/2}$  修正为  $d_{hkl} = a / (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}$ , 其中  $h, k, l$  为晶胞中最靠近原点的各晶面在晶轴上的倒易截数.

	晶面 ( $h^* k^* l^*$ )	$hkl$	$d_{hkl} = a / (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}$
立方 P	(100)	100	$(d_{100})_P = d_{100} = a$
	(110)	110	$(d_{110})_P = d_{110} = a / \sqrt{2}$
	(111)	111	$(d_{111})_P = d_{111} = a / \sqrt{3}$
立方 I	(100)	200	$(d_{100})_I = d_{200} = a / 2$
	(110)	110	$(d_{110})_I = d_{110} = a / \sqrt{2}$
	(111)	222	$(d_{111})_I = d_{222} = a / 2\sqrt{3}$
立方 F	(100)	200	$(d_{100})_F = d_{200} = a / 2$
	(110)	220	$(d_{110})_F = d_{220} = a / 2\sqrt{2}$
	(111)	111	$(d_{111})_F = d_{111} = a / \sqrt{3}$

立方 P, I, F 晶面距离如习题 7-20 图所示.



习题 7-20 图

**7-22** 试问以面心立方格子的对角线上 2 个顶点和 6 个面心点组成平行六面体(见习题 7-22 图)具有什么对称性,它所占的体积与面心立方格子的体积比为多少?

**解** 以面心立方格子的对角线上 2 个顶点和 6 个面心点组成的平行六面体具有 3 旋转轴的对称性,属三方晶系. 其菱面体素单位向量为  $\mathbf{A} = \mathbf{B} = \mathbf{C}$ , 夹角为  $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$ .

$$\text{立方体体积} = \mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{c}) = a^3$$

$$\text{菱面体体积} = \mathbf{A} \cdot (\mathbf{B} \times \mathbf{C}) = \frac{1}{2}(\mathbf{a} + \mathbf{b}) \cdot \left[ \frac{1}{2}(\mathbf{b} + \mathbf{c}) \times \frac{1}{2}(\mathbf{c} + \mathbf{a}) \right]$$

已知  $\mathbf{a} = ai$ ,  $\mathbf{b} = aj$ ,  $\mathbf{c} = ak$ ,  $i \perp j \perp k$ , 且在矢量乘法中有以下规则:

$$\text{点积: } i \cdot i = j \cdot j = k \cdot k = 1, i \cdot j = j \cdot k = k \cdot i = 0$$

$$\text{叉积: } i \times i = j \times j = k \times k = 0, i \times j = k = -j \times i,$$

$$j \times k = i = -k \times j, k \times i = j = -i \times k$$

$$\text{故菱面体体积} = \frac{1}{8}a^3(i+j) \cdot [(j+k) \times (k+i)]$$

$$= \frac{1}{8}a^3(i+j) \cdot (i-k+0+j) = \frac{1}{4}a^3$$

所以内接菱面体体积为原立方体体积的 1/4.

**7-23** 根据群的定义,证明三维点阵的平移向量集合  $T_{mnp} = m\mathbf{a} + n\mathbf{b} + p\mathbf{c}$  是平移群.

**解** 对三维点阵的平移向量集合  $T_{mnp} = m\mathbf{a} + n\mathbf{b} + p\mathbf{c}$ , 两个平移间的运算法则为这两个平移的联合操作. 对构成群所必须满足的 4 个性质进行考察:

(1) 封闭性:任何两个平移操作  $T_{mnp}$  和  $T_{m'n'p'}$  ( $m, m', n, n', p, p'$  均为整数) 的联合操作

$$T_{mnp} + T_{m'n'p'} = (m+m')\mathbf{a} + (n+n')\mathbf{b} + (p+p')\mathbf{c} = T_{(m+m')(n+n')(p+p')}$$

显然是平移向量集合中的一个元素.

(2) 结合律:任何 3 个平移操作  $T_{mnp}$ ,  $T_{rst}$  和  $T_{xyz}$  之间满足下列关系:

$$T_{mnp} + (T_{rst} + T_{xyz}) = T_{(m+r+x)(n+s+y)(p+t+z)} = (T_{mnp} + T_{rst}) + T_{xyz}$$

(3) 单位元素:在平移向量集合中存在单位元素  $T_{000}$ , 它对任何平移操作  $T_{mnp}$  的联合操作满足:

$$T_{mnp} + T_{000} = T_{000} + T_{mnp} = T_{mnp}$$

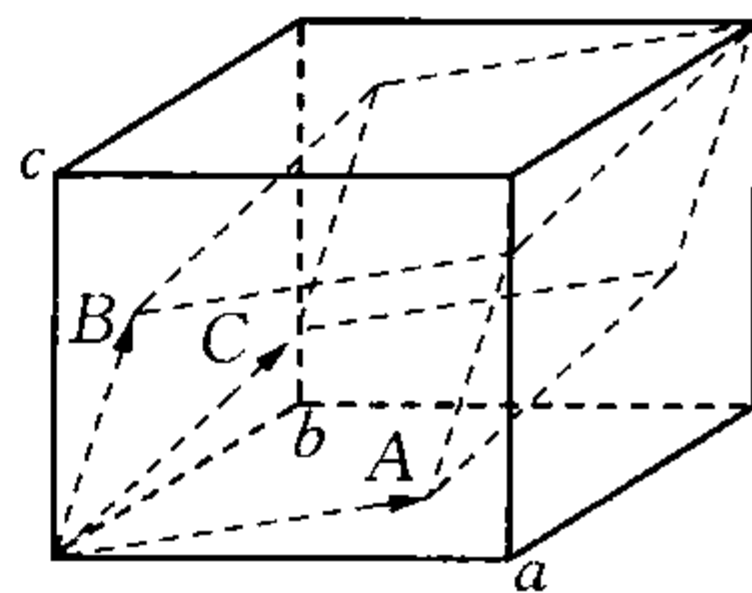
(4) 逆元素:对平移向量集合中的任何一个元素  $T_{mnp}$ , 总存在一个逆元素  $T_{-m, -n, -p}$ , 使得

$$T_{mnp} + T_{-m, -n, -p} = T_{-m, -n, -p} + T_{mnp} = T_{000}$$

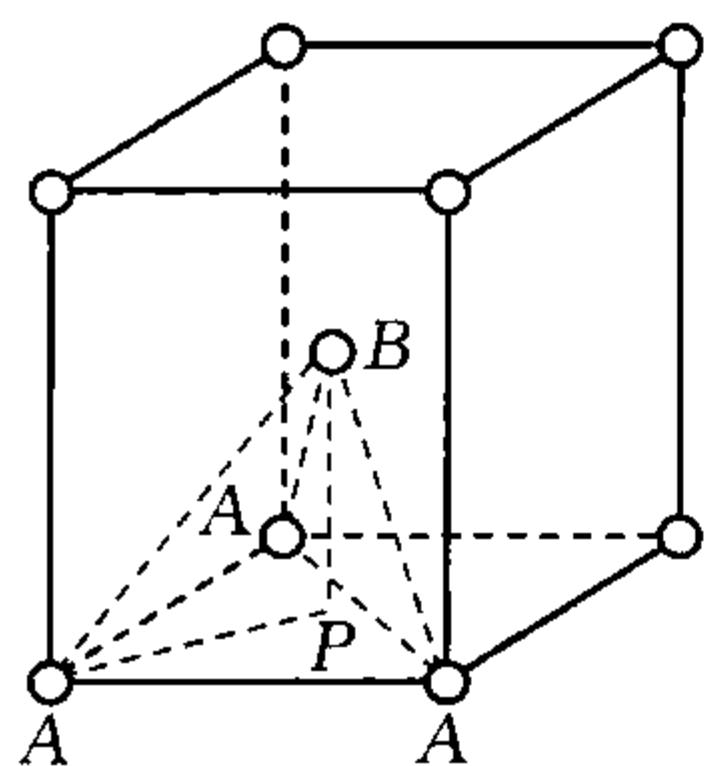
所以, 平移向量集合满足构成群的 4 条性质, 该集合是平移群.

**7-26** 验证 A3 密堆积中, 晶胞参数比为  $c/a = 1.633$ , 并计算这种六方晶胞中的原子与相邻顶点上的原子的距离.

**解** A3 为 ABABAB... 密堆积, 从中可取出六方晶胞, 如习题 7-26 图所示. 每个六方晶胞中包含 3 层原子, 其中中间 B 层有 1 个原子, 它与 A 层上相邻的 3 个原子(这 3 个原子和其他晶胞公用)共同构成正四面体. 设



习题 7-22 图



习题 7-26 图



六方晶胞的边长为  $a$ , 从  $B$  层原子向  $A$  层引垂线, 交  $A$  层于  $P$ ,  $BP$  为正四面体的高, 显然,  $c = 2BP$ . 解直角  $\triangle APB$ , 有

$$c = 2BP = 2\sqrt{AB^2 - AP^2} = 2\sqrt{a^2 - \left(\frac{\sqrt{3}}{2}a \times \frac{2}{3}\right)^2} = 1.633a$$

在密堆积中, 相邻原子间的距离都是  $a$ .

**7-28** 钨具有 A2 型结构, 每个点阵点被一个原子占据, 已知其密度为  $19.3 \text{ kg} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 试计算钨原子的金属半径.

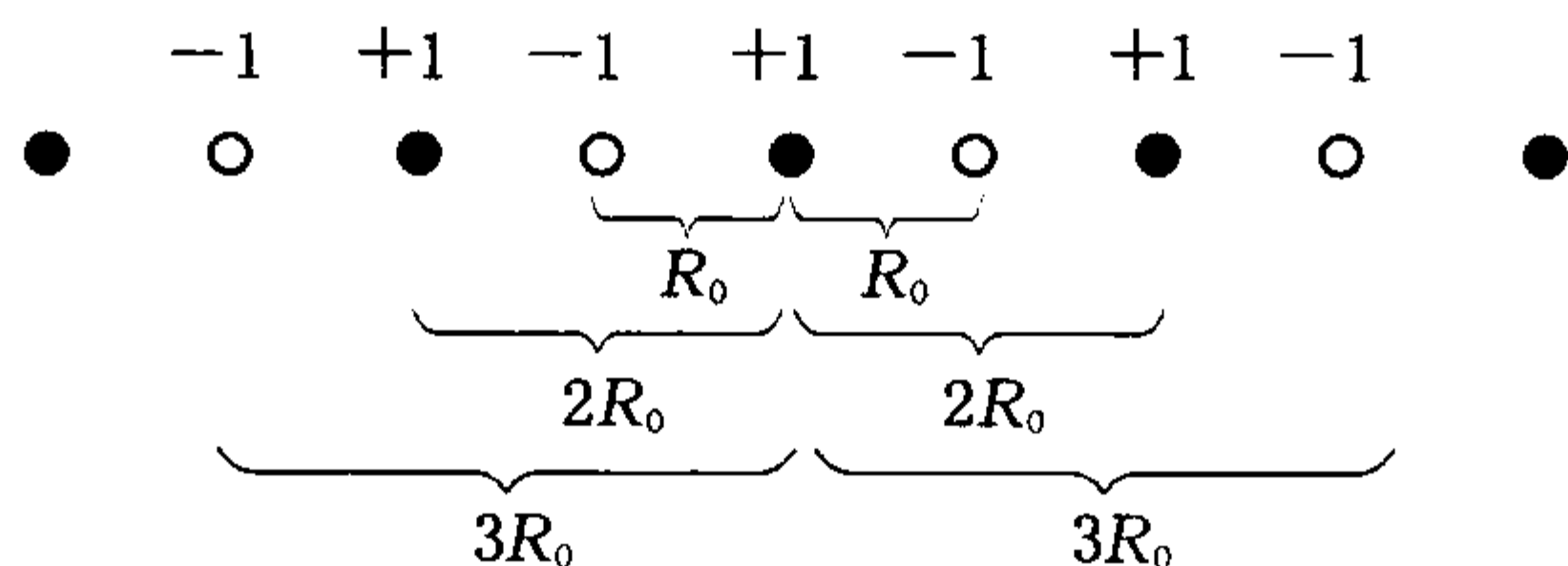
**解** A2 型结构为立方体心堆积, 每个晶胞中含 2 个钨原子. 设立方体心晶胞边长为  $a$ , 则原子半径和晶胞边长之间存在关系:  $\sqrt{3}a = 4R$ , 或  $a = \frac{4}{\sqrt{3}}R$ , 代入密度公式

$$\rho = 19\,300 = \frac{W}{V} = \frac{2 \times 183.9 \times 10^{-3} / 6.022 \times 10^{23}}{a^3}$$

得到钨原子金属半径为  $R = 1.37 \times 10^{-10} \text{ m} = 137 \text{ pm}$ .

**7-32** 对于一维 1—1 价离子晶体导出相应马德隆常数的计算公式, 并求出其相应的值.

**解** 用 +1 价和 -1 价离子, 按照同等间隔正负离子交替排列组成一维晶体 (见习题 7-32 图).



习题 7-32 图

每对正负离子达到平衡时, 静电势能为  $V_0 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R_0} \left(1 - \frac{1}{m}\right)$ . 因为每个 +1 价离子左右是两个距离为  $R_0$  的 -1 价离子, 再下面是两个距离为  $2R_0$  的 +1 价离子, 接着又是两个距离为  $3R_0$  的 -1 价离子, …… , 所以每个 +1 价离子受到的静电势能

$$V_+ = V_0 \left( 2 \times \frac{1}{1} - 2 \times \frac{1}{2} + 2 \times \frac{1}{3} - 2 \times \frac{1}{4} + \dots \right) = V_0 A$$

$A$  就是一维 1—1 价离子的马德隆常数

$$A = 2 \times \left( \frac{1}{1} - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \frac{1}{4} + \dots \right) = 2 \ln 2 = 1.386\,3$$

这里我们用到了公式: 当  $0 < x \leq 2$  时, 有  $\ln x = (x-1) - \frac{(x-1)^2}{2} + \frac{(x-1)^3}{3} - \frac{(x-1)^4}{4} + \dots$

解得  $x = 2$ .

**7-35** 金属铜为 A1 结构, 原子间最近接触距离为  $255.5 \text{ pm}$ , 试计算金属铜晶胞的参数和金属铜的密度, 并求出 (100), (110), (111) 等晶面上距离最近的原子之间距离.

**解** Cu 为 A1 结构, 每个晶胞为立方面心格子. 原子间最近接触方向在面对角线上.

$$4R = 2 \times 255.5 = \sqrt{2}a \quad a = 361.3 \text{ pm}$$

于是,得到晶胞参数为:  $a = b = c = 361.3 \text{ pm}$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

$$\text{铜的密度: } \rho = \frac{W}{V} = \frac{4M/L}{a^3} = \frac{4 \times 63.55 \times 10^{-3}}{(361.3 \times 10^{-12})^3 \times 6.022 \times 10^{23}} = 8950 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}.$$

(100), (110), (111)等晶面上距离最近的原子间距离均为 255.5 pm.

**7-39** 根据鲍林单价离子半径公式  $R_i = C_n / (Z - \sigma)$ , 已知 Ar 型电子结构的原子实对外层电子的屏蔽常数为 10.87 和 KCl 的原子间距为 314 pm, 计算  $\text{K}^+$  和  $\text{Cl}^-$  的离子半径.

**解**  $\text{K}^+$  和  $\text{Cl}^-$  离子同属 Ar 壳层,  $C_{\text{K}^+} = C_{\text{Cl}^-}$ . 又已知  $\sigma = 10.87$ . 核电荷  $Z_{\text{K}} = 19$ ,  $Z_{\text{Cl}} = 17$ . 代入鲍林单价离子半径公式, 得到

$$R_{\text{K}^+} = \frac{C}{19 - 10.87}, \quad R_{\text{Cl}^-} = \frac{C}{17 - 10.87}$$

并且从题目知:  $R_{\text{K}^+} + R_{\text{Cl}^-} = 314 \text{ pm}$ .

解上面方程组, 得  $R_{\text{K}^+} = 135 \text{ pm}$ ;  $R_{\text{Cl}^-} = 179 \text{ pm}$ .

**7-40** 已知 KBr 晶体的结构和 NaCl 相同. 它的晶胞参数  $a$  是 659 pm, 计算它的点阵能.

**解** NaCl 型晶体的点阵能计算公式为:  $U = \frac{AZ_+ Z_- e^2}{4\pi\epsilon_0 R_0} L \left(1 - \frac{1}{m}\right)$ . 由于 KBr 具有 NaCl 型晶体结构, 所以马德隆常数  $A = 1.7476$ .  $\text{K}^+$  和 Ar 有同样核外电子构型,  $m = 9$ .  $\text{Br}^-$  属 Kr 型核外电子构型,  $m = 10$ . 取  $m = (9 + 10)/2 = 9.5$ . 离子电荷  $Z_+ = Z_- = 1$ . 晶胞边长是正负离子半径之和的一倍, 即:  $R_0 = \frac{a}{2} = \frac{659}{2} \text{ pm} = 3.295 \times 10^{-10} \text{ m}$ ,  $4\pi\epsilon_0 = 1.113 \times 10^{-10}$ . 于是, KBr 晶体的点阵能为:

$$U = \frac{1.7476 \times 1 \times 1 \times (1.6 \times 10^{-19})^2 \times 6.02 \times 10^{23}}{1.113 \times 10^{-10} \times 3.295 \times 10^{-10}} \times \left(1 - \frac{1}{9.5}\right) = 659 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

**7-41** 某离子晶体经实验测定属立方晶系, 晶胞参数  $a = 400 \text{ pm}$ , 在晶胞中顶点位置为  $\text{Mg}^{2+}$  占据, 体心位置为  $\text{K}^+$  占据, 所有棱心位置则为  $\text{F}^-$  所占据(见习题 7-41 图);

(1) 用分数坐标表达诸离子在晶胞中的位置;

(2) 写出此晶体的化学组成;

(3) 写出晶体的点阵型式;

(4) 指出  $\text{Mg}^{2+}$  的  $\text{F}^-$  配位数和  $\text{K}^+$  的  $\text{F}^-$  配位数;

(5) 根据离子半径值  $R_{\text{Mg}^{2+}} = 75 \text{ pm}$ ,  $R_{\text{K}^+} = 133 \text{ pm}$  和  $R_{\text{F}^-} = 133 \text{ pm}$ , 说明上述配位数是否合理;

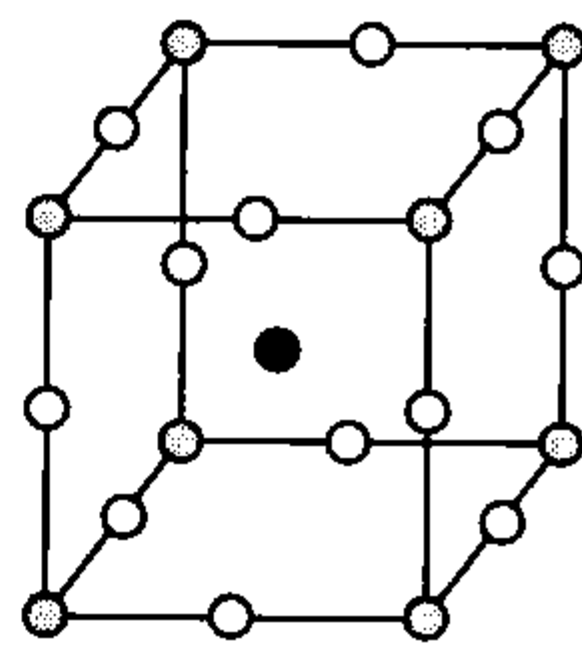
(6) 检查此晶体是否符合电价规则, 并判断晶体中是否存在分立的络离子集团;

(7)  $\text{K}^+$  和  $\text{F}^-$  联合组成了哪种形式的密堆积.

**解** (1) 用分数坐标表示的各离子在晶胞中的位置:

$$\text{Mg}^{2+}: (0, 0, 0); \quad \text{K}^+: \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right);$$

$$\text{F}^-: \left(0, 0, \frac{1}{2}\right), \left(\frac{1}{2}, 0, 0\right), \left(0, \frac{1}{2}, 0\right).$$



● $\text{K}^+$  ○ $\text{F}^-$  ○ $\text{Mg}^{2+}$

习题 7-41 图

(2) 每个顶点上的 Mg 计算  $1/8$  个, 每个体心的 K 计算 1 个, 每条棱心上的 F 计算  $1/4$  个, 晶体的化学组成为  $\text{MgKF}_3$ .

(3) 点阵型式为简单立方.

(4) 如图所示,  $\text{Mg}^{2+}$  的  $\text{F}^-$  配位数为 6;  $\text{K}^+$  的  $\text{F}^-$  配位数为 12.

(5)  $R_{\text{K}^+}/R_{\text{F}^-} = 133/133 = 1$ , 配位数 12, 与实际相符,

$R_{\text{Mg}^{2+}}/R_{\text{F}^-} = 0.75/1.33 = 0.56$ , 因为  $0.414 < 0.56 < 0.732$ , 所以配位数为 6, 也与实际相符, 因此从堆积规则得到的配位数是合理的.

(6)  $\text{Mg}^{2+}-\text{F}^-$ : 静电键强度  $S_{\text{Mg}^{2+}-\text{F}^-} = \frac{Z_+}{n^+} = \frac{2}{6}$ . 又,  $\text{F}^-$  的  $\text{Mg}^{2+}$  配位数  $n^- = 2$ ;

$\text{K}^+-\text{F}^-$ : 静电键强度  $S_{\text{K}^+-\text{F}^-} = \frac{Z_+}{n^+} = \frac{1}{12}$ . 又,  $\text{F}^-$  的  $\text{K}^+$  配位数  $n^- = 4$ .

故总静电键强度  $S = \sum S_i = \frac{2}{6} \times 2 + \frac{1}{12} \times 4 = 1 = Z_{\text{F}^-}$ , 符合电价规则, 晶体中不存在分立的络离子集团.

(7) 因为  $\text{K}^+$  和  $\text{F}^-$  半径相同,  $\text{K}^+$  的  $\text{F}^-$  配位数是 12, 相当于  $\text{K}^+$  与  $\text{F}^-$  联合组成了立方最密堆积  $A_1$ .

**7-43**  $\text{NaOH}$  具有  $\text{NaCl}$  型结构, 立方晶胞参数  $a = 488 \text{ pm}$ . 已知  $\text{Na}^+$  半径为  $102 \text{ pm}$ , 推算  $\text{OH}^-$  离子的半径. 如果除去所有  $\text{OH}^-$ , 剩余  $\text{Na}^+$  是什么结构型式? 沿垂直于三次轴方向隔层除去  $\text{Na}^+$ , 并使层与层仍保留密堆积, 那么余下的  $\text{Na}^+$  是什么结构型式?

**解**  $\text{NaOH}$  属  $\text{NaCl}$  型, 为立方面心结构.

因为  $a = 488 \text{ pm}$ ,  $R_{\text{Na}^+} = 102 \text{ pm}$ ,  $R_{\text{Na}^+} + R_{\text{OH}^-} = \frac{a}{2}$

所以  $R_{\text{OH}^-} = \frac{a}{2} - R_{\text{Na}^+} = 244 - 102 = 142 \text{ pm}$

$\text{Na}^+$  填满  $\text{OH}^-$  形成的八面体空隙中, 所以  $\text{Na}^+$  与  $\text{OH}^-$  为  $1:1$ , 也可看成  $\text{OH}^-$  填入  $\text{Na}^+$  形成的八面体空隙. 所以除去  $\text{OH}^-$ , 剩余的  $\text{Na}^+$  仍然是立方面心结构, 即  $A_1$  堆积形式.

三次轴方向为  $A_1$  密堆积方向. 该方向的堆积顺序为  $ABCABCABC\cdots$  隔层抽去  $\text{Na}^+$ , 相当于  $ABCABCABCABC\cdots$  并使层与层仍保留密堆积, 则余下结构为  $ACBACB\cdots$  所以仍是  $A_1$  型.

**7-44**  $\text{Li}_2\text{O}$  属立方晶系晶体, 原子分数坐标是

O:  $(0, 0, 0)$ ,  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ ,  $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ ,  $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$

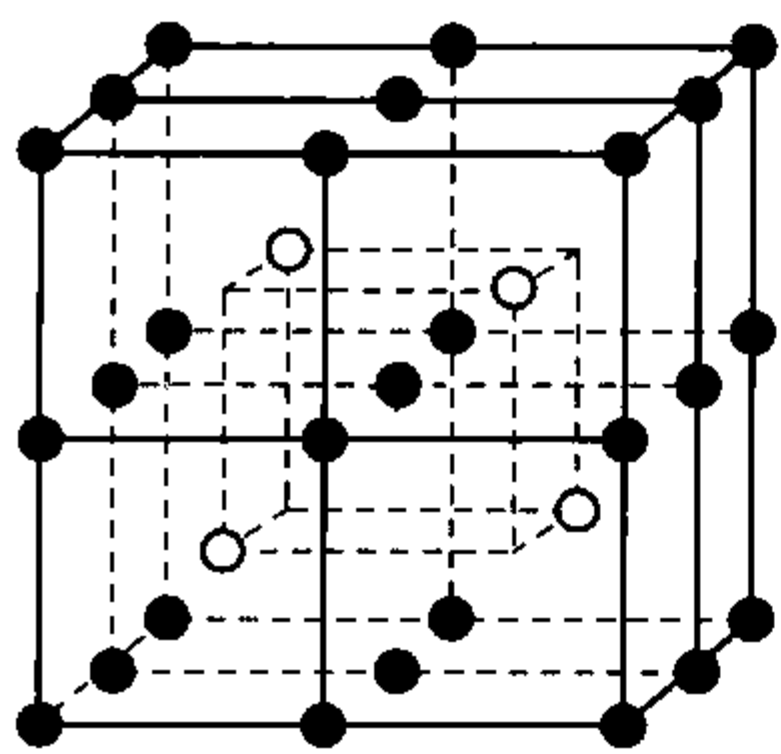
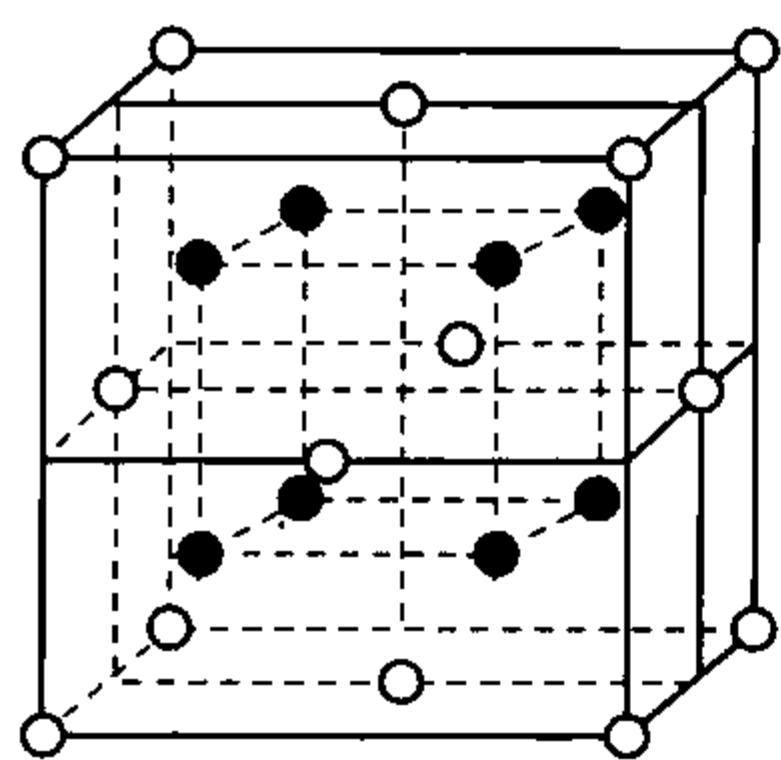
Li:  $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ ,  $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4})$ ,  $(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4})$ ,  $(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ ,  
 $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$ ,  $(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$ ,  $(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4})$ ,  $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4})$ .

(1) 若将 Li 原子放在坐标原点, 请重新写出所有原子的分数坐标;

(2) 分别表明 Li 和 O 的配位数和配位型式;

(3) 写出晶体的点阵型式和所属点群.

**解** (1) 若将原来位于  $(1/4, 1/4, 1/4)$  点的 Li 原子移放到坐标原



● Li ○ O

习题 7-44 图

点,相当于所有原子均沿坐标轴  $a, b, c$  方向滑移了  $1/4$  周期. 在新的坐标系统下,各原子的分数坐标是

$$\text{O: } \left(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}\right), \left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}\right), \left(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}\right), \left(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right); \text{Li: } (0, 0, 0), \left(0, 0, \frac{1}{2}\right), \left(0, \frac{1}{2}, 0\right), \left(\frac{1}{2}, 0, 0\right), \left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right), \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right), \left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}\right), \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$$

(2) Li 的配位数是 4(每个 Li 原子周围有 4 个 O 原子),配位型式为正四面体. O 的配位数是 8(见习题 7-44 图中小立方体中心的氧原子与小立方体顶点的 8 个 Li 原子),配位型式为立方体.

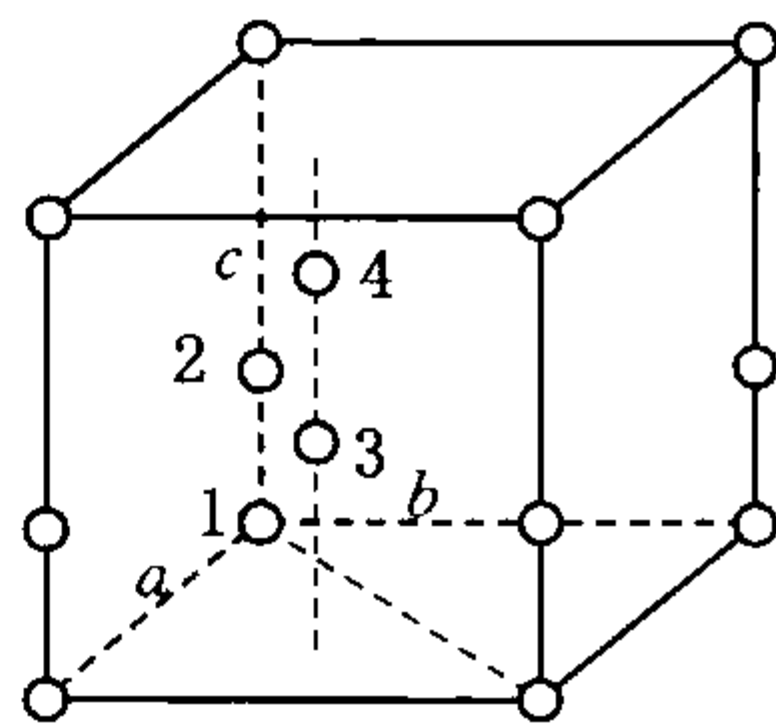
(3) 点阵型式:以 O 原子为点阵点或以其中一半的 Li 原子为点阵点,都能获得立方面心点阵型式,属  $O_h$  点群,国际符号:  $F \frac{4}{m} \bar{3} \frac{2}{m}$  或简写成  $Fm\bar{3}m$ .

**7-48** 根据金刚石的晶体结构,指出它所属的晶系、点阵形式,找出它在国际符号规定的 3 个方向上的微观对称元素,并写出其点群和空间群的国际符号.

**解** 金刚石属立方晶系,立方面心点阵型式. 在国际符号规定的 3 个方向分别是:  $a, a+b+c$  和  $a+b$ . 在这 3 个方向上的微观对称元素分别是:  $a$  方向:  $4_1$  螺旋轴,  $d$  滑移面;  $a+b+c$  方向:  $\bar{3}$  反轴;  $a+b$  方向:  $2$  旋转轴和  $m$  反映面. 所以点群的国际符号为  $\frac{4}{d} \bar{3} \frac{2}{m}$  (简写成  $d\bar{3}m$ ). 空间群国际符号:  $F \frac{4_1}{d} \bar{3} \frac{2}{m}$  (简写成  $Fd\bar{3}m$ ).

**7-49** 冰为六方晶系晶体,晶胞参数  $a = 452 \text{ pm}$ ,  $c = 737 \text{ pm}$ , 晶胞中含 4 个  $\text{H}_2\text{O}$ , O 原子分数坐标是  $(0, 0, 0), (0, 0, 0.375), (2/3, 1/3, 1/2), (2/3, 1/3, 0.875)$ , 试问冰的点阵式是什么? 每个结构基元包含哪些内容? 并计算氢键  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$  的长度和冰的密度.

**解** 冰为六方晶系, H 点阵型式(素点阵). 每个晶胞含 4 个  $\text{H}_2\text{O}$ , 即每个结构基元(点阵点)对应 4 个  $\text{H}_2\text{O}$ (见习题 7-49 图). 氢键  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$  的长度可选择平行于六重轴方向的两氧原子的最短距离, 即  $\text{O}_1\text{O}_2$  或  $\text{O}_3\text{O}_4$  的距离进行计算:



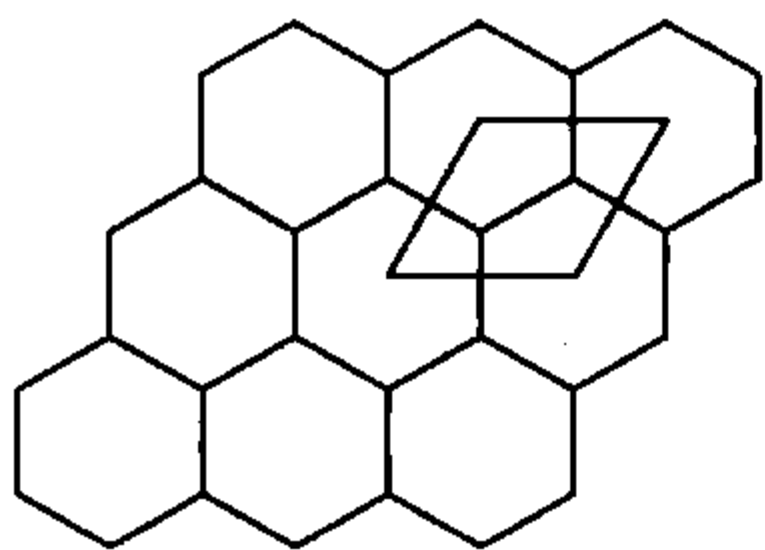
习题 7-49 图

$$(0.375 - 0) \times 737 = 276.4 \text{ pm} \quad \text{或} \quad \left(0.875 - \frac{1}{2}\right) \times 737 = 276.4 \text{ pm}$$

冰的密度

$$\rho = \frac{W}{V} = \frac{M \times 4 \times 10^{-3} / L}{a^2 c (10^{-12})^3 \sin 60^\circ} = \frac{(18 \times 4 / 6.022 \times 10^{23}) \times 10^{-3}}{(452 \times 10^{-12})^2 \times 737 \times 10^{-12} \sin 60^\circ} = 917 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

#### 四、习题答案

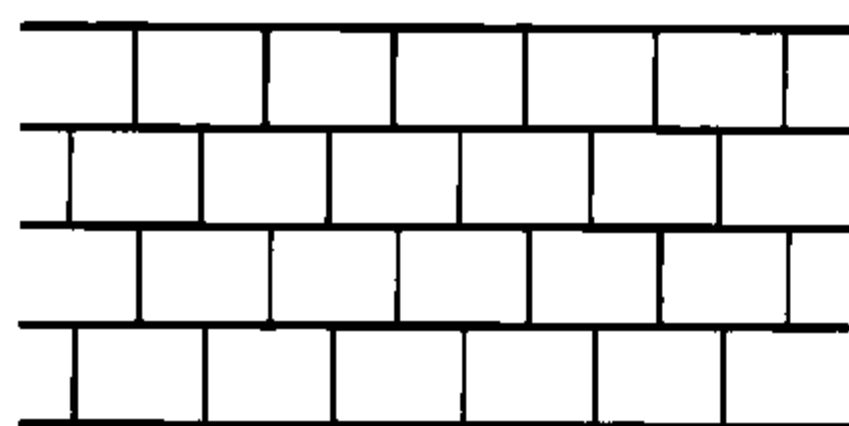


习题 7-1 图

**7-1** 石墨分子为习题 7-1 图所示的无限伸展的层形分子, 请从结构中引出点阵结构单位, 已知分子中相邻 C 原子的键长是  $142 \text{ pm}$ , 请指出正当结构单位中基向量  $a$  和  $b$  的长度和它们之间的夹角. 每个结构单位包括几个碳原子和几个 C—C 化学键?

**答案**  $a = b = 246 \text{ pm}$ , 基向量  $a$  和  $b$  之间的夹角为  $120^\circ$ , 每个结构单位中包括 2 个碳原子, 3 个 C—C 化学键.





习题 7-2 图

**7-2** 平行四边形按习题 7-2 图堆砌是否能成为晶体中晶胞并置排列的结构。

**答案** 不能. 原因在于每个长方形单位的 4 个顶点的周边环境不同。

**7-3** 见习题选解。

**7-4** 已知一组平面点阵上的所有点阵点  $(x, y, z)$  满足方程式  $2x + y + 3z = N (N = 0, \pm 1, \pm 2, \dots)$ . 试求这些平面点阵在  $a, b, c$  三个轴上的截长和它们的晶面指标; 试指出这组平面点阵中不同  $N$  值的平面点阵之间的关系, 并简述理由。

**答案** 平面  $2x + y + 3z = N$  在  $x, y$  和  $z$  轴上的截距分别是  $N/2, N$  和  $N/3$ , 所以晶面指标是  $(213)$ .  $N$  值不同的平面点阵式相互平行关系。

**7-5** 见习题选解。

**7-6** 见习题选解。

**7-7** 若立方素格子边长为 450 pm, 参考上题公式分别计算晶面指标为  $(100), (110), (111)$  和  $(321)$  的晶面簇的晶面距离和点阵点的面密度。

**答案**  $d_{100} = 450 \text{ pm}; d_{110} = 450/\sqrt{2} = 318 \text{ pm}; d_{111} = 450/\sqrt{3} = 263 \text{ pm}; d_{321} = 450/\sqrt{3^2 + 2^2 + 1^2} = 120 \text{ pm}.$

点阵点的面密度为:  $\left(\frac{1}{A}\right)_{100} = 4.94 \text{ nm}^{-2}; \left(\frac{1}{A}\right)_{110} = 3.49 \text{ nm}^{-2}; \left(\frac{1}{A}\right)_{111} = 2.85 \text{ nm}^{-2}; \left(\frac{1}{A}\right)_{321} = 1.32 \text{ nm}^{-2}.$

**7-8** 若正交方素格子边长为  $a = 118 \text{ pm}, b = 220 \text{ pm}, c = 721 \text{ pm}$ , 参考前题公式分别计算晶面指标为  $(100), (110), (111)$  和  $(321)$  的晶面簇的晶面距离和点阵点的面密度。

**答案**  $d_{100} = 118 \text{ pm}; d_{110} = 104 \text{ pm}; d_{111} = 103 \text{ pm}; d_{321} = 37.0 \text{ pm}.$

点阵点面积:  $A = \frac{V}{d} = abc \sqrt{(h^*/a)^2 + (k^*/b)^2 + (l^*/c)^2}$

点阵点面密度:  $\frac{1}{A} = \frac{1}{abc \sqrt{(h^*/a)^2 + (k^*/b)^2 + (l^*/c)^2}}$

$\left(\frac{1}{A}\right)_{100} = 6.30 \text{ nm}^{-2}; \left(\frac{1}{A}\right)_{110} = 5.57 \text{ nm}^{-2}; \left(\frac{1}{A}\right)_{111} = 5.50 \text{ nm}^{-2}; \left(\frac{1}{A}\right)_{321} = 1.98 \text{ nm}^{-2}.$

**7-9** 见习题选解。

**7-10** 见习题选解。

**7-11** 试分析为什么在晶体外形中呈现的晶面其晶面指标总是比较简单(即  $h, k, l$  都较小)。

**答案** 根据点阵点面密度计算公式  $\frac{1}{A} = \frac{1}{abc \sqrt{(h^*/a)^2 + (k^*/b)^2 + (l^*/c)^2}}$ ,  $h, k, l$  较小的面, 面密度较大, 生长较慢, 不容易消失, 所以在晶体中容易保存下来。

**7-12** 试指出金刚石, NaCl, CsCl 晶胞中原子的种类、数目和原子分数坐标以及它们所属的点阵型式。

**答案** 金刚石属于立方面心结构, 晶胞中共有 8 个碳原子, 分两类. 分数坐标是:  $(0, 0, 0), \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right), \left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}\right), \left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right), \left(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}\right), \left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}\right), \left(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}\right),$



$$\left(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right).$$

NaCl 是立方面心结构, 晶胞中有 4 个  $\text{Na}^+$  离子, 4 个  $\text{Cl}^-$  离子. 分数坐标是

$$\text{Na}^+ \text{ 离子 } (0, 0, 0), \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right), \left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}\right), \left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right); \text{Cl}^- \text{ 离子 } \left(\frac{1}{2}, 0, 0\right), \left(0, \frac{1}{2}, 0\right), \left(0, 0, \frac{1}{2}\right), \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right).$$

CsCl 是简单立方结构. 晶胞中有 1 个  $\text{Cs}^+$  离子和 1 个  $\text{Cl}^-$  离子. 分数坐标:  $\text{Cl}^-$  离子  $(0, 0, 0)$ ,  $\text{Cs}^+$  离子  $\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$ .

**7-13** 已知  $25^\circ\text{C}$  下金刚石的密度是  $3510 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ , 计算金刚石中 C—C 的键长.

**答案** C—C 键键长为  $1.545 \times 10^{-10} \text{ m}$ .

**7-14** 已知  $20^\circ\text{C}$  时  $\text{CaF}_2$  的密度是  $3180 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ , 计算此温度下立方面心结构  $\text{CaF}_2$  的晶胞参数  $a$  和 Ca—F 的键长.

**答案**  $\text{CaF}_2$  晶胞参数  $a = 5.462 \times 10^{-10} \text{ m}$ , Ca—F 的键长  $2.365 \times 10^{-10} \text{ m}$ .

**7-15** 见习题选解.

**7-16** 写出螺旋轴  $n_m$  的基本对称操作, 并说明  $n$  的可取值及  $m$  与  $n$  的关系.

**答案**  $L\left(\frac{2\pi}{n}\right)T\left(m\frac{\tau}{n}\right)$ , 其中  $n$  取 1, 2, 3, 4, 6;  $m$  取小于  $n$  的自然数, 即  $2_1, 3_1, 3_2, 4_1, 4_2, 4_3, 6_1, 6_2, 6_3, 6_4, 6_5$ .

**7-17** 写出滑移面  $a, b, c, n, d$  的基本对称操作.

**答案** 滑移面通式为  $M(\sigma)T(t)$ , 即

$$a: M(\sigma)T\left(\frac{1}{2}a\right); b: M(\sigma)T\left(\frac{1}{2}b\right); c: M(\sigma)T\left(\frac{1}{2}c\right)$$

$$n: M(\sigma)T\left[\frac{1}{2}(a+b)\right]; M(\sigma)T\left[\frac{1}{2}(b+c)\right]; M(\sigma)T\left[\frac{1}{2}(c+a)\right]$$

$$d: M(\sigma)T\left[\frac{1}{4}(a \pm b)\right]; M(\sigma)T\left[\frac{1}{4}(b \pm c)\right]; M(\sigma)T\left[\frac{1}{4}(c \pm a)\right].$$

**7-18** 试说明为什么 14 个点阵型式中无立方底心, 四方面心, 四方底心及单斜底心.

**答案** 若在立方晶格底心位置加点, 破坏了立方体的 4 个  $\bar{3}$  的对称性;

若在四方晶格面心位置加点, 可以划分出体积只有原来一半的四方体心;

若在四方晶格底心位置加点, 可以划分出体积为原来一半的四方素晶格;

在单斜晶格底心位置上加点, 可以划分出体积为原来一半的单斜素晶格.

所以, 14 个点阵型式中无立方底心、四方面心、四方底心及单斜底心.

**7-19**  $\text{COCl}_2$  晶体的点阵型式是四方体心, 整个晶胞含 16 个分子, 问每个结构基元由多少个分子组成.

**答案** 8 个.

**7-20** 见习题选解.

**7-21** 试用作图法证明五重轴将会破坏晶体结构的周期性.

**答案** 不能铺满整个平面, 破坏周期性.

**7-22** 见习题选解.

**7-23** 见习题选解.

**7-24** 已知金刚石(C)、Si 单晶、Ge 单晶的禁带宽度(价带与导带之间宽度)分别为 6 eV, 1.10 eV 和 0.7 eV, 试问何者导电率最高, 为什么?

**答案** Ge, 因为禁带宽度最小.

**7-25** 导体、半导体及绝缘体的能带结构有什么区别? 为什么金属的电阻率随温度升高而升高? 而半导体和绝缘体的电阻率随温度升高而降低?

**答案** 导体的禁带宽度最小, 绝缘体的禁带宽度最大. 温度升高, 金属原子振动加剧, 对电子定向流动起到阻碍作用, 金属电阻增加. 但是温度升高, 有利于更多电子克服禁带, 所以半导体电阻下降.

**7-26** 见习题选解.

**7-27** 计算 A2 型密堆积中的圆球空间占有率.

**答案** 空间占有率 68.02%.

**7-28** 见习题选解.

**7-29** 试求 A1 型堆积中(100), (110), (111)面中每个球的最邻近原子数(即配位数).

**答案** 4, 2, 6.

**7-30** 试说明金属化合物与金属固溶体在结构、组成和性能方面有什么区别.

**答案:** 金属化合物中两种金属原子一定采取固定的键合方式, 即两种金属中的一种必定占据某一种位置, 而另一种又必定占据另一种位置. 而固溶体的结构型式与金属单质相似. 它相当于纯金属单质中一部分原子的位置随机地被另一种金属原子取代(置换)以后形成的物相. 其置换几率相当于合金中两种金属所占的比例. 化合物与固溶体的差别在于: 化合物是有序结构, 而固溶体是无序结构.

**7-31** 试说明简单立方晶体(100)表面上, 平台原子、台阶原子、弯折原子、台阶吸附原子和平台吸附原子的配位数各是多少?

**答案** 5, 4, 6, 2, 1.

**7-32** 见习题选解.

**7-33** 为什么离子晶体结构可归纳为不等径圆球的密堆积? 为什么考虑离子堆积时, 一般首先考虑负离子的密堆积, 然后再考虑正离子填在多面体的空隙内? 为什么在正常离子晶体结构中正离子要与尽可能多的负离子相接触?

**答案** 离子最外层电子构型倾向于惰性原子的核外电子结构, 以取得最稳定的效果. 因此可以用圆球来近似描述离子. 不同离子的半径不同, 所以, 离子晶体结构可归纳为不等径圆球的密堆积. 一般负离子因接受电子而半径较大, 正离子因失去电子而半径较小, 所以考虑离子堆积时, 一般首先考虑负离子的密堆积, 然后再考虑正离子填在多面体的空隙内. 正离子与负离子接触越多, 体系能量越低. 所以在正常离子晶体结构中正离子要与尽可能多的负离子相接触.

**7-34** 计算金刚石(A4 型堆积)中原子(圆球)的空间占有率.

**答案** 空间占有率: 34.0%.

**7-35** 见习题选解.

**7-36** 计算 A3 型堆积中圆球的空间占有率.

**答案** A3 密堆积中圆球空间占有率为 74.05%.

**7-37** 计算正四面体和正八面体(配位多面体)中正、负离子半径比的临界值.

**答案** 正四面体中  $r_+/r_- = 0.225$ , 正八面体中  $r_+/r_- = 0.414$ .

**7-38** 二元离子化合物的晶体结构有哪几种基本结构型式? 其中有哪些与金属的密堆积有

联系,并找出其相应对应关系.

**答案** NaCl 型( $\text{Cl}^-$  作 A1 密堆积,  $\text{Na}^+$  填入其八面体空隙); 立方 ZnS 型( $\text{S}^{2-}$  作 A1 密堆积,  $\text{Zn}^{2+}$  填入其一半的四面体空隙); 六方 ZnS 型( $\text{S}^{2-}$  作 A3 密堆积,  $\text{Zn}^{2+}$  填入其一半的四面体空隙); 其余还有 CsCl 型;  $\text{CaF}_2$  型;  $\text{TiO}_2$  型.

7-39 见习题选解.

7-40 见习题选解.

7-41 见习题选解.

7-42 CsCl 晶体的晶胞参数  $a$  是 411 pm, 计算晶体结构中  $\text{Cs}^+$  和  $\text{Cl}^-$  的最短距离  $R$  是多少? 以静电理论得到的点阵能是多少?

**答案** CsCl 中正负离子间的最短距离 356 pm;

从静电理论得到的点阵能为  $622 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

7-43 见习题选解.

7-44 见习题选解.

7-45 试比较金刚石与石墨的键型、晶体结构类型以及性能的差别, 并说明键型对晶体结构类型和晶体性能的影响.

**答案** 金刚石: 共价键, 立方面心; 石墨: 混合键, 六方 H.

7-46 试从能带理论讨论金刚石是非导体的原因.

**答案** 略.

7-47 根据石墨的晶体结构解释石墨能导电和有金属光泽的结构根源.

**答案** 略.

7-48 见习题选解.

7-49 见习题选解.

7-50 一种高温超导体  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  ( $x \approx 0.2$ ) 的晶体属正交晶系, 空间群为  $pmmm$ , 晶胞参数为  $a = 382 \text{ pm}$ ,  $b = 388 \text{ pm}$ ,  $c = 1167 \text{ pm}$ , 晶胞中原子分数坐标是

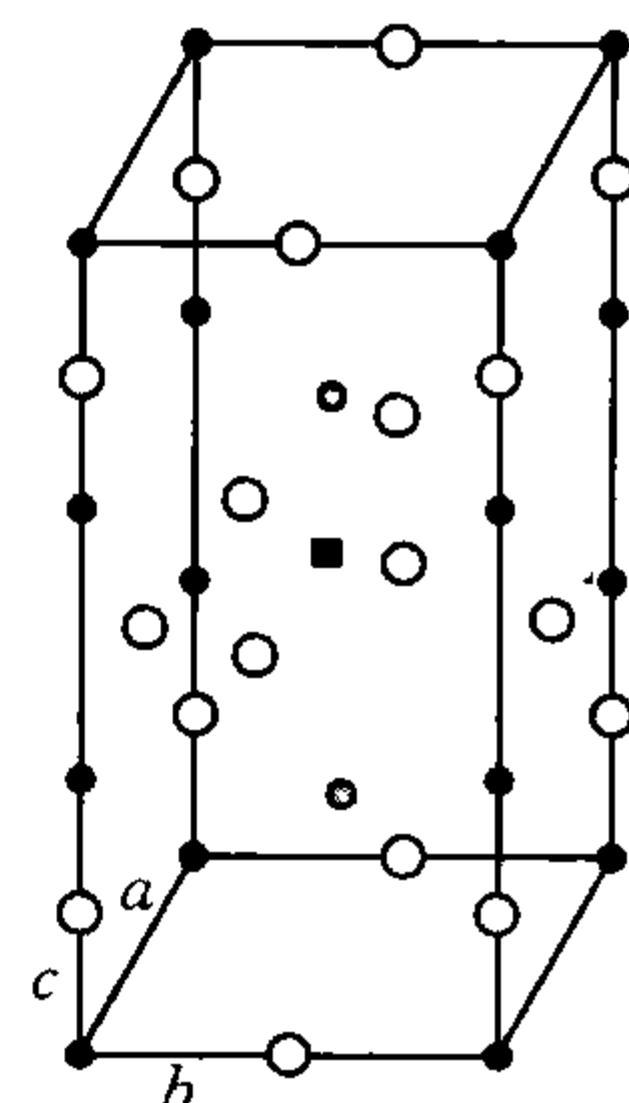
Y:  $(1/2, 1/2, 1/2)$  Ba:  $(1/2, 1/2, 0.184)$   $\text{Cu}_{(1)}$ :  $(0, 0, 0)$   $\text{Cu}_{(2)}$ :  $(0, 0, 0.355)$

$\text{O}_{(1)}$ :  $(0, \frac{1}{2}, 0)$   $\text{O}_{(2)}$ :  $(\frac{1}{2}, 0, 0.379)$   $\text{O}_{(3)}$ :  $(0, \frac{1}{2}, 0.3777)$   $\text{O}_{(4)}$ :  $(0, 0, 0.158)$

按比例画出晶胞的大小及原子的分布, 并和 7-41 题的化合物结构比较说出异同点.

**答案**

原子	$x$	$y$	$z$
Y	191 pm	194 pm	583.5 pm
Ba	191	194	214.7
$\text{Cu}_{(1)}$	0	0	0
$\text{Cu}_{(2)}$	0	0	414.3
$\text{O}_{(1)}$	0	194	0
$\text{O}_{(2)}$	191	0	442.3
$\text{O}_{(3)}$	0	194	440
$\text{O}_{(4)}$	0	0	184.4



■ Y ○ Ba ● Cu ○ O

习题 7-50 图

按以上参数再利用晶胞周期性及 3 个相互垂直的反映面  $m$  (空间群为  $pmmm$ ), 得如习题 7-50 图的晶胞分布图.

## 第八章 微观结构测定的基本原理(1)

### ——分子光谱

#### 一、基本要点

测量物质微观结构的方法有光谱、波谱、能谱、衍射谱等,它们利用光、电、磁等作用于物质,使物质的能量状态发生变化,将变化过程中体系发出的光、电、磁信号记录成图谱,从中可以获得有关微观结构及其变化的信息.本章主要介绍其中分子光谱方面内容.

分子光谱由分子和光子的相互作用而产生,分子的内部运动可分为转动、振动、电子运动和磁运动.其中前3种运动和分子光谱有关,它们的能量都是量子化的,分子在这些能级之间的跃迁所吸收或释放出的光子的能量分别位于微波(或远红外)、红外、紫外和可见光的频率范围.

对双原子分子的转动,可近似用刚性转子模型或非刚性转子模型来模拟,用刚性转子模型得到的相邻谱线的间隔是个常数( $2B$ ),与实际情况略有差距,非刚性转子模型能够更精确地处理双原子分子的转动.分子在转动能级之间的集居数符合玻耳兹曼(Boltzman)分布.通过测量转动光谱的谱线间隔,可以得到分子的平衡核间距.根据多原子分子的3个主转动惯量的相互关系,可以将多原子分子分为球形分子、对称陀螺分子和不对称陀螺分子3种,它们各有不同的转动光谱选律.

双原子分子的振动可以分别用简谐振子模型和非简谐振子模型来描述.其中非简谐振子模型较精确,能够较好地描写分子的振动能级随着振动量子数增加而变化的情况.分子的振动能级差较大,在常温下,绝大部分分子都处于振动基态,主要跃迁发生在振动基态到第一激发态.利用振动光谱可以求出双原子分子的力常数 $k$ 和解离能 $D_0$ ,并决定分子摩尔斯(Morse)函数中的常数.对多原子分子,可以将它分解成 $3N-6$ (线性分子是 $3N-5$ )个简正振动方式,每一种振动方式对应于一个振动频率,这些振动频率是鉴定物质分子功能团的重要依据.

双原子分子中的电子在相对于分子键轴的对称势场中运动,其能级如同原子光谱项一样,可以用分子光谱项来表示.分子在发生电子能级跃迁的同时,必定引起振动和转动能级的跃迁,所以电子光谱具有谱带系的特征.富兰克-康登(Frank-Condon)原理可以解释零谱带系强度分布中所出现的3种典型情况.

拉曼(Raman)光谱是由于光子和物质之间发生非弹性碰撞而产生的,它用入射光和散射光的频率差(拉曼位移)来反映分子在振动和转动能级之间的跃迁.由于拉曼光谱产生机理与红外光谱不同,所以拉曼光谱和红外光谱有互补性,它们共同提供了分子振动的信息.

#### 二、例题精解

**例1** 气相中分子每秒发生 $1.0 \times 10^9$ 次碰撞,假设每次碰撞都能使分子转动有效失活,计算转动跃迁的谱线线宽.如果每10次碰撞中有1次失活,那么转动跃迁的线宽是多少?



解 按微观体系的不确定关系  $\Delta E \Delta t \geq \hbar$ , 其谱线宽度与激发态寿命  $\tau = \Delta t$  有关, 即

$$hc\delta\tilde{\nu} \cdot \tau \approx \hbar$$

$$\text{所以 } \delta\tilde{\nu} \approx 1/(2\pi\tau) = 1/(2\pi\tau \times 2.998 \times 10^{10}) = \frac{5.33}{\tau} \times 10^{-12} \text{ cm}^{-1}$$

$\tau = 1/z$  ( $z$  是使分子转动有效失活的频率)

代入题中数据得

$$z = 1.0 \times 10^9 \text{ s}^{-1} \text{ 时,}$$

$$\delta\tilde{\nu} \approx \frac{5.33}{\tau} \times 10^{-12} = 5.33z \times 10^{-12} = 5.33 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$$

$$\text{或 } \delta\tilde{\nu} \approx 5.33 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1} \times 2.988 \times 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1} = 159 \times 10^6 \text{ s}^{-1} (\text{Hz}) = 159 \text{ MHz}$$

$$z = 1.0 \times 10^9 \times 0.1 \text{ s}^{-1} \text{ 时,}$$

$$\delta\tilde{\nu} \approx \frac{5.33}{\tau} \times 10^{-12} = 5.33z \times 10^{-12} = 5.33 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1} \text{ 或 } \delta\tilde{\nu} = 15.9 \text{ MHz}$$

答: 线宽分别是 159 MHz 和 15.9 MHz.

**例 2** 已知 OCS 分子的不同同位素取代物的转动常数分别为  $B(^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{32}\text{S}) = 6081.5 \text{ Hz}$  和  $B(^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{34}\text{S}) = 5932.5 \text{ Hz}$ , 求 OCS 分子中 OC 和 CS 的键长.

解 设  $R = R_{\text{OC}}$ ,  $R' = R_{\text{CS}}$ ,  $m = m_{\text{O}} + m_{\text{C}} + m_{\text{S}}$  (其中  $m_{\text{S}} = 32 \text{ u}$ ),

$m' = m_{\text{O}} + m_{\text{C}} + m'_{\text{S}}$  (其中  $m'_{\text{S}} = 34 \text{ u}$ )

因为  $B = \frac{h}{8\pi^2 I}$  (单位: Hz), 所以  $I = \frac{h}{8\pi^2 B}$  (单位  $\text{kg} \cdot \text{m}^2$ ), 代入具体分子数据

$$I(\text{OC}^{32}\text{S}) = \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}}{8 \times \pi^2 \times (6.0815 \times 10^9 \text{ s}^{-1})} = 1.3799 \times 10^{-45} \text{ kg} \cdot \text{m}^2 = 8.3101 \times 10^{-19} \text{ u} \cdot \text{m}^2$$

$$I(\text{OC}^{34}\text{S}) = \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}}{8 \times \pi^2 \times (5.9328 \times 10^9 \text{ s}^{-1})} = 1.4145 \times 10^{-45} \text{ kg} \cdot \text{m}^2 = 8.5184 \times 10^{-19} \text{ u} \cdot \text{m}^2$$

根据转动惯量表达式可知

$$\begin{aligned} Im &= [m_{\text{O}}m_{\text{C}}R^2 + m_{\text{C}}m_{\text{S}}R'^2 + m_{\text{O}}m_{\text{S}}(R + R')^2] \\ &= [m_{\text{O}}m_{\text{C}}R^2 + m_{\text{C}}m_{\text{S}}R'^2 + m_{\text{O}}m_{\text{S}}R^2 + m_{\text{O}}m_{\text{S}}R'^2 + 2m_{\text{O}}m_{\text{S}}RR'] \\ &= [m_{\text{O}}(m_{\text{C}} + m_{\text{S}})R^2 + (m_{\text{C}} + m_{\text{O}})m_{\text{S}}R'^2 + 2m_{\text{O}}m_{\text{S}}RR'] \end{aligned}$$

$$\frac{Im}{m_{\text{S}}} = \frac{m_{\text{O}}}{m_{\text{S}}}(m_{\text{C}} + m_{\text{S}})R^2 + (m_{\text{C}} + m_{\text{O}})R'^2 + 2m_{\text{O}}RR' \quad (1)$$

对于  $m'_{\text{S}}$  同样可得

$$\frac{I'm'}{m'_{\text{S}}} = \frac{m_{\text{O}}}{m'_{\text{S}}}(m_{\text{C}} + m'_{\text{S}})R^2 + (m_{\text{C}} + m_{\text{O}})R'^2 + 2m_{\text{O}}RR' \quad (2)$$

式①—式②得

$$\frac{Im}{m_{\text{S}}} - \frac{I'm'}{m'_{\text{S}}} = \left[ \frac{m_{\text{O}}}{m_{\text{S}}}(m_{\text{C}} + m_{\text{S}}) - \frac{m_{\text{O}}}{m'_{\text{S}}}(m_{\text{C}} + m'_{\text{S}}) \right] R^2$$

通分得

$$Imm'_{\text{S}} - I'm'_{\text{S}} = [m'_{\text{S}}m_{\text{O}}(m_{\text{C}} + m_{\text{S}}) - m_{\text{S}}m_{\text{O}}(m_{\text{C}} + m'_{\text{S}})]R^2$$



解得 
$$R^2 = \frac{Imm'_S - I'm'm_S}{m_O m_C (m'_S - m_S)}$$

其中  $m_C = 12.000\ 0\ \text{u}$ ,  $m_O = 15.994\ 9\ \text{u}$ ,  $m_S = 31.972\ 1\ \text{u}$ ,  $m'_S = 33.967\ 9\ \text{u}$ ,  
 $m = 59.967\ 0\ \text{u}$ ,  $m' = 61.962\ 8\ \text{u}$

代入得 
$$R^2 = \frac{8.310\ 1 \times 59.967\ 0 \times 33.967\ 9 - 8.518\ 4 \times 61.962\ 8 \times 31.972\ 1}{12.000\ 0 \times 15.994\ 9 \times (33.967\ 9 - 31.972\ 1)} \times 10^{-19}\ \text{m}^2$$

$$R^2 = 1.348\ 2 \times 10^{-20}\ \text{m}^2$$

$$R = 1.161 \times 10^{-10}\ \text{m} = 116.1\ \text{pm} = R_{\text{OC}}$$

将  $R$  值代入式①或式②就可解得  $R'$  值

$$R' = 1.559 \times 10^{-10}\ \text{m} = 155.9\ \text{pm} = R_{\text{CS}}$$

答: OCS 分子中 OC 和 CS 的键长分别是 116.1 pm 和 155.9 pm.

**例 3** 已知  $^{16}\text{O}_2$  分子从  $v = 0$  到  $v = 1, 2, 3$  跃迁的光谱的波数分别是 1 556.22, 3 088.28 和 4 596.21  $\text{cm}^{-1}$ , 试计算分子的振动频率  $\tilde{\omega}$  和非谐性常数  $\chi_e$  (假设三阶非线性常数  $y_e$  为零).

**解** 对于非谐性振子模型, 如只考虑二阶近似其频率(波数)关系式是:

$$\tilde{\nu}(0 \rightarrow v) = (\tilde{\omega} - \chi_e \tilde{\omega})v - \chi_e \tilde{\omega} v^2$$

代入  $v = 1$  和 2 的数据, 得

$$\tilde{\nu}(0 \rightarrow 1) = \tilde{\omega} - 2\chi_e \tilde{\omega} = 1\ 556.22\ \text{cm}^{-1} \quad \text{①}$$

$$\tilde{\nu}(0 \rightarrow 2) = 2\tilde{\omega} - 6\chi_e \tilde{\omega} = 3\ 088.28\ \text{cm}^{-1} \quad \text{②}$$

式① $\times 3$  - 式②, 得

$$\tilde{\omega} = 3 \times 1\ 556.22 - 3\ 088.28 = 1\ 580.38\ \text{cm}^{-1}$$

结果代入式①, 得

$$\chi_e = (\tilde{\omega} - 1\ 556.22)/2\tilde{\omega} = (1\ 580.38 - 1\ 556.22)/2 \times 1\ 580.38 = 7.644 \times 10^{-3}$$

可应用前两个频率数据理论计算第三个频率

$$\tilde{\nu}(0 \rightarrow 3) = 3\tilde{\omega} - 12\chi_e \tilde{\omega} = 3 \times 1\ 580.38 - 12 \times 7.644 \times 10^{-3} \times 1\ 580.38 = 4\ 596.18\ \text{cm}^{-1}$$

计算结果和实验数据非常接近, 说明所得振动频率  $\tilde{\omega}$  和非谐性常数  $\chi_e$  是准确的.

**例 4** 假设一个共轭分子的  $\pi$  电子的电子态可以近似用一维势箱中粒子的波函数来描写, 其偶极矩  $\mu = -ex$ , 试证明其中  $n = 1 \rightarrow 2$  的跃迁概率不为零, 而  $n = 1 \rightarrow 3$  的跃迁概率为零.

**证** 跃迁概率的大小是由跃迁偶极矩大小所决定, 其跃迁偶极矩为

$$\mu_{fi} = \int \psi_i^* \mu \psi_i d\mu = -e \int \psi_i^* x \psi_i dx \propto \int \psi_i^* x \psi_i dx$$

一维势箱中粒子的波函数为

$$\psi_n = \left(\frac{2}{l}\right)^{1/2} \sin\left(\frac{n\pi x}{l}\right)$$

应用关系  $\sin \alpha \sin \beta = \frac{1}{2} [\cos(\alpha - \beta) - \cos(\alpha + \beta)]$ , 所以

$$\mu_{2 \leftarrow 1} \propto \int \psi_2^* x \psi_1 dx \propto \int \sin\left(\frac{2\pi x}{l}\right) x \sin\left(\frac{\pi x}{l}\right) dx \propto \int x \left[ \cos\left(\frac{\pi x}{l}\right) - \cos\left(\frac{3\pi x}{l}\right) \right] dx$$

$$\mu_{3 \leftarrow 1} \propto \int \psi_3^* x \psi_1 dx \propto \int \sin\left(\frac{3\pi x}{l}\right) x \sin\left(\frac{\pi x}{l}\right) dx \propto \int x \left[ \cos\left(\frac{2\pi x}{l}\right) - \cos\left(\frac{4\pi x}{l}\right) \right] dx$$

因为积分  $\int x \cos(ax) dx = \frac{1}{a^2} \cos(ax) + \frac{x}{a} \sin(ax)$ , 所以

$$\int_0^l x \cos\left(\frac{\pi x}{l}\right) dx = \frac{1}{(\pi/l)^2} \cos\left(\frac{\pi x}{l}\right) \Big|_0^l + \frac{x}{(\pi/l)} \sin\left(\frac{\pi x}{l}\right) \Big|_0^l = -2 \left(\frac{l}{\pi}\right)^2 \neq 0$$

$$\int_0^l x \cos\left(\frac{3\pi x}{l}\right) dx = \frac{1}{(3\pi/l)^2} \cos\left(\frac{3\pi x}{l}\right) \Big|_0^l + \frac{x}{(3\pi/l)} \sin\left(\frac{3\pi x}{l}\right) \Big|_0^l = -2 \left(\frac{l}{3\pi}\right)^2 \neq 0$$

因此  $\mu_{2 \leftarrow 1} \neq 0$

$$\text{同样, } \int_0^l x \cos\left(\frac{2\pi x}{l}\right) dx = \frac{1}{(2\pi/l)^2} \cos\left(\frac{2\pi x}{l}\right) \Big|_0^l + \frac{x}{(2\pi/l)} \sin\left(\frac{2\pi x}{l}\right) \Big|_0^l = 0$$

$$\int_0^l x \cos\left(\frac{4\pi x}{l}\right) dx = \frac{1}{(4\pi/l)^2} \cos\left(\frac{4\pi x}{l}\right) \Big|_0^l + \frac{x}{(4\pi/l)} \sin\left(\frac{4\pi x}{l}\right) \Big|_0^l = 0$$

所以  $\mu_{3 \leftarrow 1} = 0$ , 证毕.

### 三、习题选解

**8-3** 分子的键长数量级 0.1 nm, 折合质量数量级和一般原子质量相近, 键的力常数  $k$  的数量级约为  $10^2 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ . 请按刚性转子能级公式和谐振子能级公式估算转动和振动光谱各在什么光谱区域, 再根据玻耳兹曼分布定律, 分别计算 300 K 时相邻振动转动能级占据的粒子数之比, 并说明室温下分子在振动和转动能级分布的情况, 此结果对转动光谱有什么影响.

**解** 设分子的折合质量数量级为  $10^{-26} \text{ kg}$ .

对刚性转子,  $\tilde{\nu} = 2B(J+1)$ , 若取  $J = 0$

$$\begin{aligned} \tilde{\nu} &= \frac{h}{4\pi^2 \mu R^2 c} = \frac{6.626 \times 10^{-34}}{4\pi^2 \times 10^{-26} \times (10^{-10})^2 \times 3 \times 10^8} \\ &= 560 \text{ m}^{-1} = 5.6 \text{ cm}^{-1} \sim 10 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

转动光谱在远红外和微波区.

$$\text{对谐振子, } \tilde{\nu} = \tilde{\omega} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} = \frac{1}{2\pi \times 3 \times 10^8} \sqrt{\frac{10^2}{10^{-26}}} = 5.3 \times 10^4 \text{ m}^{-1} = 530 \text{ cm}^{-1}$$

在  $10^3 \text{ cm}^{-1}$  数量级, 属中红外区.

$$\begin{aligned} \frac{N'_r}{N''_r} &= e^{-\Delta E/kT} = e^{-hc\tilde{\nu}_r/kT} = e^{-6.626 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8 \times 5.6 \times 100 / (1.38 \times 10^{-23} \times 300)} \\ &= e^{-0.0269} = 0.97, N'_r \sim N''_r \end{aligned}$$

$$\frac{N'_v}{N''_v} = e^{-hc\tilde{\nu}_v/kT} = e^{-6.626 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8 \times 530 \times 100 / (1.38 \times 10^{-23} \times 300)}$$

$$= e^{-2.54} = 0.079, N'_v \ll N''_v$$

说明室温时分子主要分布在转动的各能级和振动的基态,故转动谱线为  $J \rightarrow J+1$  的跃迁,强度相差不大,而振动谱线应为基态  $v=0 \rightarrow v=1$  的跃迁最强.

**8-6**  $^1\text{H}^{81}\text{Br}$  的远红外光谱邻近二线的间距为  $16.9298\text{ cm}^{-1}$ , 计算  $^1\text{H}^{81}\text{Br}$  的转动惯量和核间距, 若  $^1\text{H}^{79}\text{Br}$  与  $^1\text{H}^{81}\text{Br}$  有相同的核间距, 计算  $^1\text{H}^{79}\text{Br}$  在远红外光谱中邻近二线的间距.

解  $^1\text{H}^{81}\text{Br}$ :  $\Delta\tilde{\nu}_1 = 2B_1 = 16.9298\text{ cm}^{-1}$        $B_1 = 8.4649\text{ cm}^{-1} = 846.49\text{ m}^{-1}$

$$I_1 = \frac{h}{8\pi^2 B_1 c} = \frac{6.626 \times 10^{-34}}{8\pi^2 \times 846.49 \times 2.9979 \times 10^8} = 3.307 \times 10^{-47} \text{ kg} \cdot \text{m}^2$$

$$\mu_1 = \frac{1 \times 81}{(1+81)L \times 10^3} = 1.640 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

$$r_1 = \sqrt{\frac{I_1}{\mu_1}} = 1.420 \times 10^{-10} \text{ m} = 142 \text{ pm}$$

$^1\text{H}^{79}\text{Br}$ : 同位素交换不改变键长  $r_2 = r_1 = r_e$

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{\mu_1 r_e^2}{\mu_2 r_e^2} = \frac{\mu_1}{\mu_2} \quad I_2 = \left(\frac{\mu_2}{\mu_1}\right) I_1$$

$$\Delta\tilde{\nu}_2 = 2B_2 = \frac{h}{4\pi^2 I_2 c} = \frac{h}{4\pi^2 I_1 c} \left(\frac{\mu_1}{\mu_2}\right)$$

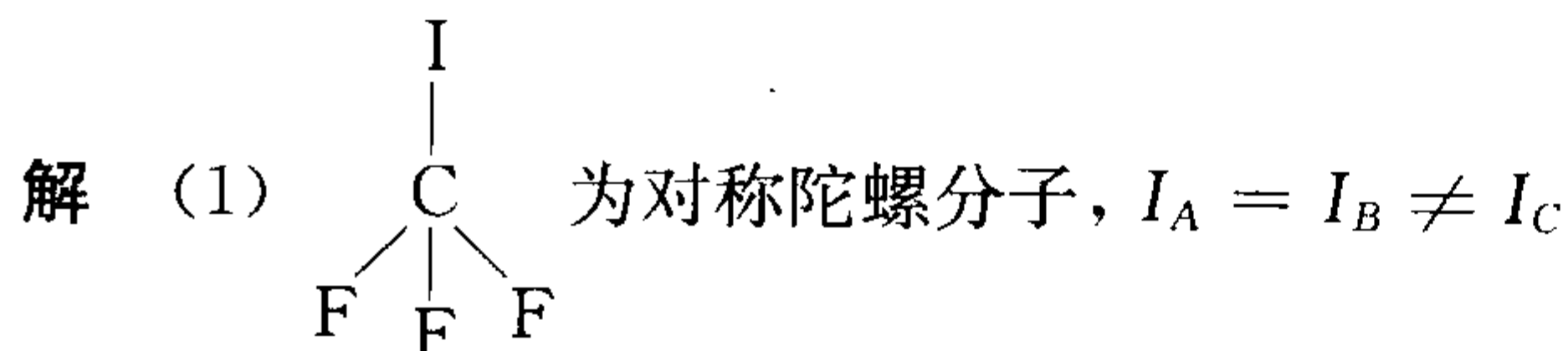
$$= \frac{6.6262 \times 10^{-34}}{4\pi^2 \times 2.9979 \times 10^8 \times 3.307 \times 10^{-47}} \times \frac{1 \times 81 / (1+81)}{1 \times 79 / (1+79)} = 16.9350\text{ cm}^{-1}$$

计算得  $^1\text{H}^{79}\text{Br}$  的远红外光谱中谱线间距与  $^1\text{H}^{81}\text{Br}$  的很接近, 这是由于其折合质量之比十分接近于 1 的缘故.

**8-10**  $\text{CF}_3\text{I}$  是对称陀螺, 其中  $I_A = I_B$ , 已知  $C$  轴转动常数  $C$  是  $0.1910\text{ cm}^{-1}$ ,  $B$  轴的转动常数  $B$  是  $0.05081\text{ cm}^{-1}$ , 试计算:

(1)  $J=0$  和  $J=1$  时转动能级  $E_r/h$  的值;

(2) 计算 4 个最低的微波吸收频率.



转动能级  $E_r(J, K)/h = cBJ(J+1) + c(C-B)K^2$ , 代入具体数据

$$E_r(J, K)/h = 2.9979 \times 10^{10} \times [0.05081J(J+1) + (0.1910 - 0.05081)K^2] (\text{Hz})$$

当  $J=0, K=0, \pm 1, E_r(0, 0)/h = 0$

当  $J=1, K=0, \pm 1$

$$E_r(1, 0)/h = 2Bc = 2 \times 0.05081 \times 2.9979 \times 10^{10} = 3.0456 \times 10^9 \text{ Hz}$$

$$E_r(1, \pm 1)/h = 2Bc + c(C - B) = 3.0465 \times 10^9 + 2.9979 \times 10^{10} \times (0.1910 - 0.05081) \\ = 7.2493 \times 10^9 \text{ Hz}$$

(2) 转动光谱选律为  $\Delta J = \pm 1, \Delta K = 0$ .

4 个最低的微波吸收频率分别对应  $J = 0 \rightarrow 1, 1 \rightarrow 2, 2 \rightarrow 3, 3 \rightarrow 4$  的跃迁,  $\nu(J) = 2Bc(J + 1)$  代入得

$$\nu(0) = 3.0465 \times 10^9 \text{ Hz}; \nu(1) = 6.0930 \times 10^9 \text{ Hz}; \nu(2) = 9.1395 \times 10^9 \text{ Hz}; \\ \nu(3) = 12.1860 \times 10^9 \text{ Hz}$$

**8-11** 测得  $^{18}\text{O}^{12}\text{C}^{32}\text{S}$  的微波谱线的频率是 24 326.92, 36 488.82, 48 651.64, 60 814.08 MHz, 计算此分子的转动惯量  $I_B$ .

解 解法一

$\tilde{\nu}(\text{MHz})$	$\Delta\tilde{\nu}=2B(\text{MHz})$	平均 $\bar{B}(\text{MHz})$
24 326.92		
	12 161.90	
36 488.82		
	12 162.82	6 081.19
48 651.64		
	12 162.44	
60 814.08		

$$I_B = \frac{h}{8\pi^2 \bar{B}} = \frac{6.626 \times 10^{-34}}{8\pi^2 \times 6081.9 \times 10^6} = 1.380 \times 10^{-45} \text{ kg} \cdot \text{m}^2$$

解法二  $O \xrightarrow{r_{12}} C \xrightarrow{r_{23}} S$   
 $m_1 \quad m_2 \quad m_3$

$$m_1 = 16/L; m_2 = 12/L; m_3 = 32/L$$

$$r_{12} = 116.47 \text{ pm}; r_{13} = (116.47 + 155.76) \text{ pm}; r_{23} = 155.76 \text{ pm}$$

$$I_B = \frac{m_1 m_2 r_{12}^2 + m_1 m_3 r_{13}^2 + m_2 m_3 r_{23}^2}{m_1 + m_2 + m_3}$$

$$= \frac{[16 \times 12 \times 116.47^2 + 16 \times 32 \times (116.47 + 155.76)^2 + 12 \times 32 \times 155.76^2] \times 10^{-24}}{(16 + 12 + 32)L \times 10^3}$$

$$= 1.380 \times 10^{-45} \text{ kg} \cdot \text{m}^2$$

线性三原子分子只有一个转动惯量, 若已知转动常数即可直接求得转动惯量. 若  $B$  未知, 但已知各原子量和原子间距, 则也可代入  $I_B$  与  $r$  的关系式求得转动惯量.

**8-13** 随着转动量子数  $J$  的增加, 分子的转动角速度增加, 其离心力使分子键长增加, 对  $\text{H}^{35}\text{Cl}$  分子, 若力常数  $k$  为  $480 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ , 键长为  $0.1279 \text{ nm}$ ,  $B = 10.59 \text{ cm}^{-1}$ , 请估计键长增加

1%时的  $J$  值.

解 因为  $E_J = BhcJ(J+1)$ , 又经典转动能  $E_J = \frac{1}{2}I\omega^2$  ( $I$  为转动惯量,  $\omega$  为角速度)

所以离心力  $F_c = I\omega^2/r = 2E_J/r = 2BhcJ(J+1)/r$

$$= 2 \times 10.59 \times 100 \times 6.626 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8 J \cdot (J+1) / 0.1279 \times 10^{-9}$$

$$= 3.29 \times 10^{-12} J(J+1) \text{ N}$$

平衡时, 转动产生的离心力与胡克力相等,

$$F_c = F_H = k \cdot \Delta r$$

所以

$$3.29 \times 10^{-12} J(J+1) = 480 \times \Delta r$$

即

$$J^2 + J - 145.9 \times 10^{12} \times \Delta r = 0$$

$$J = \frac{-1 \pm \sqrt{1 + 4 \times 145.9 \times 10^{12} \times \Delta r}}{2}$$

若  $r$  增加 1%, 即  $\Delta r = 0.1279 \text{ nm} \times 0.01 = 1.279 \times 10^{-12} \text{ m}$ , 代入得,

$$J = \frac{-1 \pm \sqrt{1 + 4 \times 145.9 \times 10^{12} \times 1.279 \times 10^{-12}}}{2} = \frac{-1 + 27.34}{2} = 13.17$$

所以  $J = 13.17$ , 取整数  $J = 14$ , 得解.

研究分子转动光谱, 可用刚性转子模型或非刚性转子模型. 刚性转子模型忽略了转动过程中原子核间距的变化, 所以由它算出的转动光谱中相邻谱线间隔是常数  $2B$ , 与实际情况有一些差距. 而非刚性转子模型由于考虑了原子间的相互作用力(通过力常数  $k$ ), 所以它的计算结果更精确. 但在本题的例子中可以看到,  $J = 14$  时, 由于转动产生的离心力使键长增加 1% 左右, 影响相当小. 由上面  $J$  的计算式可知, 当  $J < 14$  时, 键长变化将更小. 如  $J = 4$  时, 键长大约只增加 0.1%. 所以我们在一般的转动光谱计算中, 常忽略离心力的影响, 而简单地采用刚性转子模型.

#### 8-14 证明对线性三原子分子, 有转动惯量

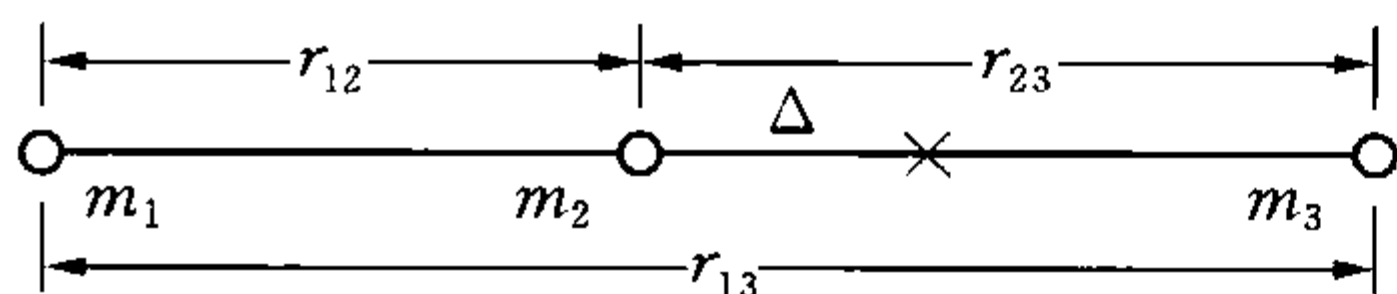
$$I = \frac{m_1 m_2 r_{12}^2 + m_1 m_3 r_{13}^2 + m_2 m_3 r_{23}^2}{m_1 + m_2 + m_3}$$

证明 对一线性三原子分子, 如习题 8-14 图所示(图中标  $\times$  处为质心位置).

若设质心离中心原子距离为  $\Delta$ , 则有

$$m_1(r_{12} + \Delta) + m_2 \Delta = m_3(r_{23} - \Delta)$$

$$\Delta = (m_3 r_{23} - m_1 r_{12}) / (m_1 + m_2 + m_3)$$



习题 8-14 图

而转动惯量

$$I = m_1(r_{12} + \Delta)^2 + m_2 \Delta^2 + m_3(r_{23} - \Delta)^2$$

$$= m_1 r_{12}^2 + m_3 r_{23}^2 + 2(m_1 r_{12} - m_3 r_{23})\Delta + (m_1 + m_2 + m_3)\Delta^2$$

把  $\Delta$  代入上式,



$$\begin{aligned}
I &= m_1 r_{12}^2 + m_3 r_{23}^2 - 2 \times \frac{(m_1 r_{12} - m_3 r_{23})^2}{m_1 + m_2 + m_3} + \frac{(m_3 r_{23} - m_1 r_{12})^2}{m_1 + m_2 + m_3} \\
&= m_1 r_{12}^2 + m_3 r_{23}^2 - \frac{(m_1 r_{12} - m_3 r_{23})^2}{m_1 + m_2 + m_3} \\
&= \frac{m_1^2 r_{12}^2 + m_1 m_2 r_{12}^2 + m_1 m_3 r_{12}^2 + m_3 m_1 r_{23}^2 + m_3 m_2 r_{23}^2 + m_3^2 r_{23}^2 - m_1^2 r_{12}^2 + 2m_1 r_{12} m_3 r_{23} - m_3^2 r_{23}^2}{m_1 + m_2 + m_3} \\
&= \frac{m_1 m_2 r_{12}^2 + m_2 m_3 r_{23}^2 + m_1 m_3 (r_{12}^2 + 2r_{12} r_{23} + r_{23}^2)}{m_1 + m_2 + m_3} = \frac{m_1 m_2 r_{12}^2 + m_3 m_2 r_{23}^2 + m_1 m_3 (r_{12} + r_{23})^2}{m_1 + m_2 + m_3}
\end{aligned}$$

因为  $r_{12} + r_{23} = r_{13}$

所以  $I = \frac{m_1 m_2 r_{12}^2 + m_1 m_3 r_{13}^2 + m_3 m_2 r_{23}^2}{m_1 + m_2 + m_3}$ , 证毕.

多原子分子的转动情况,按照其 3 个主转动惯量  $I_A, I_B, I_C$  的相互关系可以分为球形分子 ( $I_A = I_B = I_C$ )、对称陀螺分子 ( $I_A = I_B \neq I_C$ ) 和非对称陀螺分子 ( $I_A \neq I_B \neq I_C$ ), 它们有各自的转动选律, 球形分子没有转动光谱, 对称陀螺分子的能级由两个量子数  $J, K$  同时决定,

$$E_r(J, K) = BJ(J+1)hc + (C-B)K^2hc$$

选律  $\Delta J = \pm 1, \Delta K = 0$ . 本题所述的是直线形分子, 它是一种特殊的对称陀螺分子 ( $I_A = 0, I_B = I_C$ ), 它的计算公式和双原子分子相同, 为  $E_r(J) = hcBJ(J+1)$ .

**8-16** 在 CO 的振动光谱中观察到  $2169.8 \text{ cm}^{-1}$  的强吸收峰, 若将 CO 的简正振动看作是谐振子, 计算 CO 的简正振动频率、力常数和零点能.

解  $\tilde{\omega} = \tilde{\nu} = 2169.8 \text{ cm}^{-1}$

$$\omega = \tilde{\omega}c = 2169.8 \times 2.9979 \times 10^{10} = 6.505 \times 10^{13} \text{ Hz}$$

$$\begin{aligned}
k &= 4\pi^2 \tilde{\omega}^2 c^2 \mu = 4\pi^2 \times (2169.8)^2 \times (2.9979 \times 10^{10})^2 \times \frac{12 \times 16}{(12+16)L \times 10^3} \\
&= 19.02 \times 10^2 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}
\end{aligned}$$

$$\epsilon_0 = \frac{1}{2}hc\tilde{\omega} = \frac{1}{2} \times 6.6262 \times 10^{-34} \times 2.9979 \times 10^{10} \times 2169.8$$

$$= 2.155 \times 10^{-20} \text{ J/分子}$$

$$E_0 = \epsilon_0 L = 12.98 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

故振动频率、力常数和零点能分别为  $6.505 \times 10^{13} \text{ Hz}$ ,  $19.02 \times 10^2 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ ,  $12.98 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

**8-17** 已知 CO 的非谐性常数  $\chi$  是  $6.13 \times 10^{-3}$ , 试根据非谐振子模型和上题实验数据, 计算 CO 的简正振子频率、力常数、零点能以及非谐振子频率经验公式  $\tilde{\nu} = a\nu - b\nu^2$  中的常数  $a$  和  $b$ .

解 已知  $\chi = 6.13 \times 10^{-3}$ , 由上题 8-16 可知  $\tilde{\nu} = 2169.8 \text{ cm}^{-1}$

用非谐振子模型处理:  $\tilde{\nu} = (1 - 2\chi)\tilde{\omega}$

$$\tilde{\omega} = \frac{\tilde{\nu}}{1 - 2\chi} = \frac{2169.8}{1 - 2 \times 6.13 \times 10^{-3}} = 2196.7 \text{ cm}^{-1}$$

$$\omega = 6.59 \times 10^{13} \text{ Hz}$$

$$k = 4\pi^2 c^2 \tilde{\omega}^2 \mu = 4\pi^2 \times (2.9979 \times 10^{10})^2 \times (2196.7)^2 \times \frac{12 \times 16}{(12+16)L \times 10^3}$$

$$= 19.50 \times 10^2 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$$

$$\epsilon_0 = \frac{1}{2}hc\tilde{\omega} - \frac{1}{4}\chi hc\tilde{\omega}$$

$$= \frac{1}{2} \times 6.626 \times 10^{-34} \times 2.9979 \times 10^{10} \times 2196.7 \times \left(1 - \frac{6.13 \times 10^{-3}}{2}\right)$$

$$= 2.1751 \times 10^{-20} \text{ J/分子}$$

$$E_0 = \epsilon_0 \times L = 13.10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

经验公式:  $\tilde{\nu} = a\nu - b\nu^2$

其中  $a = \tilde{\omega} - \chi\tilde{\omega} = 2196.7 \times (1 - 6.13 \times 10^{-3}) = 2183.2 \text{ cm}^{-1}$

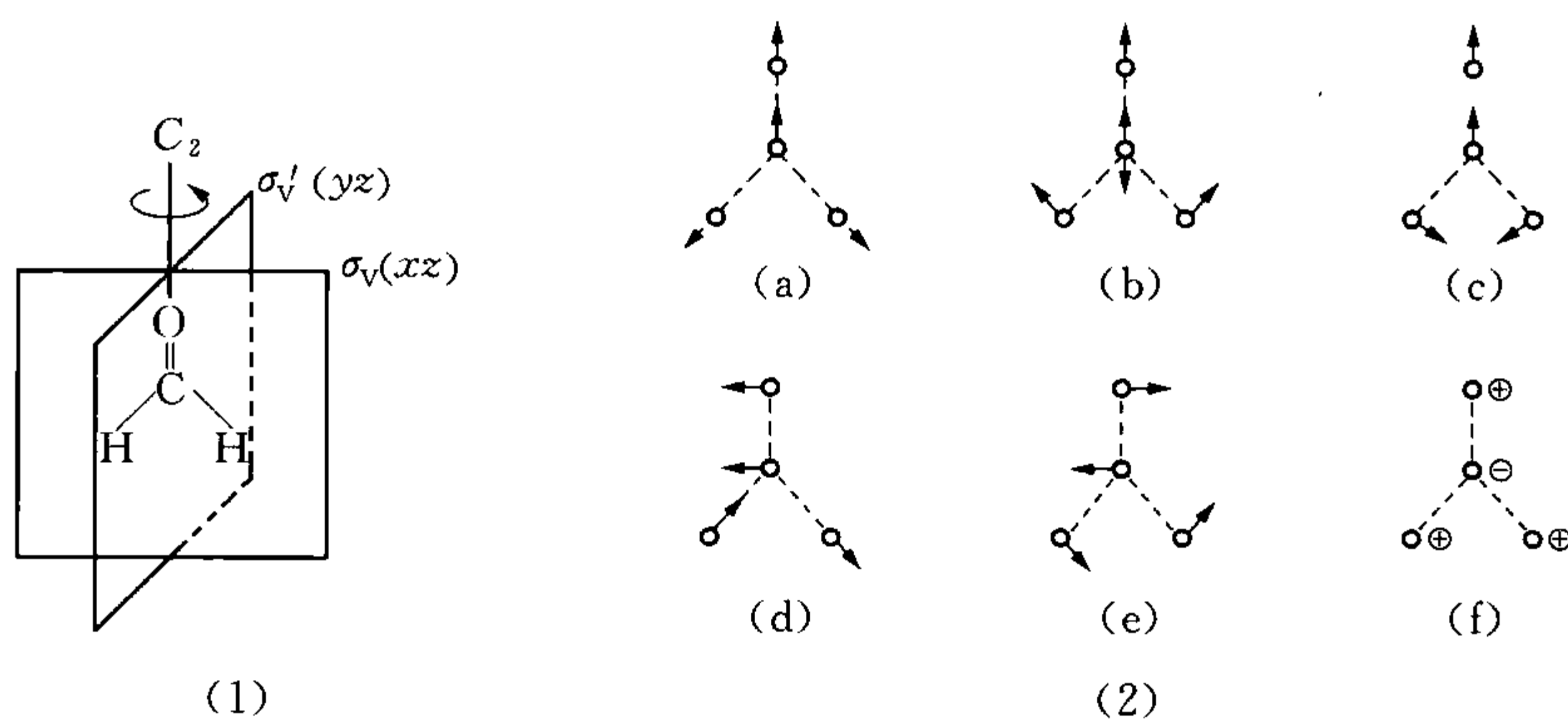
$$b = \chi\tilde{\omega} = 6.13 \times 10^{-3} \times 2196.7 = 13.466 \text{ cm}^{-1}$$

所以  $\tilde{\nu} = 2183.2\nu - 13.466\nu^2 (\text{cm}^{-1})$

本题和上题的答案显示了双原子分子分别用谐振子近似处理和非谐振子严格处理,在计算结果上的区别.但是在不少情况下用谐振子模型来近似处理非谐振子问题结果还是比较接近的,所以这种近似处理是可行的.

**8-20** 利用群论知识指出  $\text{CH}_2\text{O}$ (平面)分子所属的点群,并给出它们的各种简正振动方式的对称性分类符号(即对应的对称群的不可约表示符号).

**解**  $\text{CH}_2\text{O}$  属于  $C_{2v}$  点群,对称元素  $C_2, \sigma_v, \sigma'_v$ (见下图(1)),其简正振动方式如下(见下图(2)).



习题 8-20 图

$C_{2v}$  点群特征标表为

$C_{2v}$	$E$	$C_2$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma'_v(yz)$
$A_1$	1	1	1	1
$A_2$	1	1	-1	-1
$B_1$	1	-1	1	-1
$B_2$	1	-1	-1	1

由上可知,观察各简正振动方式在  $C_2$  和  $\sigma_v(xz)$  操作下的特征标即可区分其 4 个不可约表示符号,对  $C_2$  轴对称的为  $A$ ,反对称的为  $B$ . 对  $\sigma_v$  面对称的下标为 1,反对称的下标为 2.

振动方式(1)对  $C_2$  轴为对称,对  $\sigma_v(xz)$  对称,故为  $A_1$ ;

振动方式(2)对  $C_2$  轴为对称,对  $\sigma_v(xz)$  对称,故为  $A_1$ ;

振动方式(3)对  $C_2$  轴为对称,对  $\sigma_v(xz)$  对称,故为  $A_1$ ;

振动方式(4)对  $C_2$  轴为反对称,对  $\sigma_v(xz)$  对称,故为  $B_1$ ;

振动方式(5)对  $C_2$  轴为反对称,对  $\sigma_v(xz)$  对称,故为  $B_1$ ;

振动方式(6)对  $C_2$  轴为反对称,对  $\sigma_v(xz)$  反对称,故为  $B_2$ .

总结果为  $\Gamma = 3A_1 \oplus 2B_1 \oplus B_2$

**8-22**  $H_2$  基本振动频率  $\tilde{\nu} = 4405 \text{ cm}^{-1}$ , HD 和  $D_2$  的基频  $\tilde{\nu}$  各是多少? 氢中含有 D 时,用什么光谱鉴定 D 的存在? 并大致说明用光谱鉴定 D 的存在并估计其浓度的方法. 又知  $H_2$  的解离能  $D_0$  为  $431.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 求  $D_2$  的解离能  $D_0$ .

**解** 同位素取代不改变电子结构,故  $H_2$ , HD 和  $D_2$  的力常数相同. 存在  $\tilde{\nu}_1/\tilde{\nu}_2 = \sqrt{\mu_2/\mu_1}$

$$\text{而 } \mu_{H_2} = \frac{1}{2L} \text{ g}, \mu_{HD} = \frac{2}{3L} \text{ g}, \mu_{D_2} = \frac{1}{L} \text{ g}$$

$$\text{已知 } \tilde{\nu}_{H_2} = 4405 \text{ cm}^{-1}$$

$$\text{可得 } \tilde{\nu}_{HD} = \tilde{\nu}_{H_2} \sqrt{\mu_{H_2}/\mu_{HD}} = 4405 \sqrt{\frac{1}{2}/\frac{2}{3}} = 3815 \text{ cm}^{-1}$$

$$\tilde{\nu}_{D_2} = \tilde{\nu}_{H_2} \sqrt{\mu_{H_2}/\mu_{D_2}} = 3115 \text{ cm}^{-1}$$

由于  $H_2$ , HD 和  $D_2$  只是中子数不同,电子结构相同,故振动时无偶极距变化,均无红外活动. 必须用 Raman 和电子光谱鉴定.

若  $H_2$  中含有 HD 和  $D_2$ ,则在上面的三个频率处均有吸收线,比较其相对强度即可估计其浓度.

$H_2$  和  $D_2$  化学键相同,故势能曲线相同,  $D_{e_{H_2}} = D_{e_{D_2}}$

$$\text{即 } D_{0_{H_2}} + E_{0_{H_2}} = D_{0_{D_2}} + E_{0_{D_2}}, \text{代入 } E_0 \text{ 值 } D_{0_{H_2}} + \frac{1}{2} h \tilde{\nu}_{0_{H_2}} cL = D_{0_{D_2}} + \frac{1}{2} h \tilde{\nu}_{0_{D_2}} cL$$

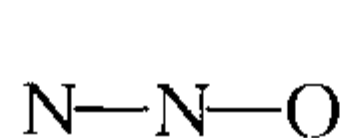
$$D_{0_{D_2}} = D_{0_{H_2}} + \frac{1}{2} h (\tilde{\nu}_{0_{H_2}} - \tilde{\nu}_{0_{D_2}}) cL$$

$$= 431.5 \times 1000 + \frac{1}{2} \times 6.626 \times 10^{-34} \times (4405 - 3115) \times 2.9979 \times 10^{10} \times 6.022 \times 10^{23}$$

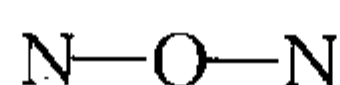
$$= 439.2 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 439.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

**8-25**  $N_2O$  有一组间隔为  $0.838 \text{ cm}^{-1}$  的等距线组成的微波谱,其振动频率为  $2223.7$ ,  $588.78$  及  $1284.91 \text{ cm}^{-1}$ , 且都是红外活性的,试推断  $N_2O$  的结构.

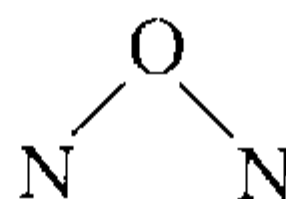
**解**  $N_2O$  分子可能的结构共 4 种(见习题 8-25 图):



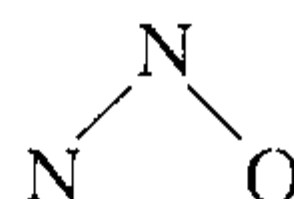
(1)



(2)



(3)



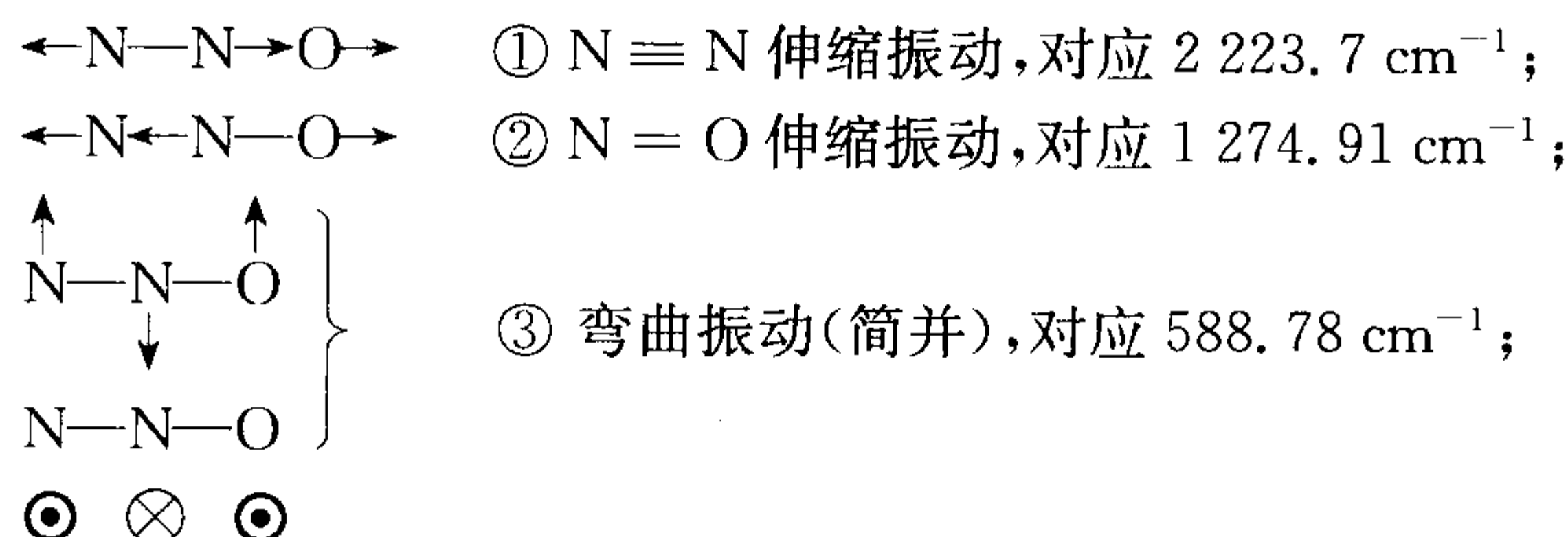
(4)

习题 8-25 图

由于只测得一组微波谱,说明只有一个转动惯量,属  $I_A = I_B$ ,  $I_C = 0$  的情况,应是线性分子,结构是(1)或(2).

又由于其振动频率均有红外活性,所以分子不可能有对称中心,故只能是结构(1).

验证 N—N—O 分子的振动方式:



故证实其结构为 N—N—O.

**8-26** 由双原子分子红外光谱可求得其结构参数. 首先给各实验谱线频率标出相应  $J$  值, 然后按下面方程

$$\begin{cases} \tilde{\nu}_R(J) - \tilde{\nu}_P(J) = 2B_1(2J+1) \\ \tilde{\nu}_R(J) - \tilde{\nu}_P(J+2) = 2B_0(2J+3) \end{cases}$$

作图,由直线斜率就可求出  $B_1$  和  $B_0$ ,请证明这两个方程. 现已知  $\text{H}^{35}\text{Cl}$  分子  $B_1 = 10.137 \text{ cm}^{-1}$ ,  $B_0 = 10.440 \text{ cm}^{-1}$ , 又知基频和第一倍频分别为  $\tilde{\nu}_{0 \rightarrow 1} = 2\,885.9 \text{ cm}^{-1}$  和  $\tilde{\nu}_{0 \rightarrow 2} = 5\,668.0 \text{ cm}^{-1}$ , 求平衡核间距、谐振频率、非谐性常数、力常数和光谱解离能.

**解** 振转能量(忽略非刚性转子影响)为:

$$E(\nu, J) = \left[ \left( \nu + \frac{1}{2} \right) \tilde{\omega} hc - \left( \nu + \frac{1}{2} \right)^2 hc \tilde{\omega} \chi \right] + B_\nu J(J+1) hc$$

振动量子数由  $\nu'' \rightarrow \nu'$ , 转动量子数由  $J'' \rightarrow J'$  跃迁时, 谱线波数为

$$\tilde{\nu} = \frac{E(\nu', J') - E(\nu'', J'')}{hc} = \tilde{\nu}_0 + [B_{\nu'} J'(J'+1) - B_{\nu''} J''(J''+1)]$$

其中,  $\tilde{\nu}_0 = \left[ \left( \nu' + \frac{1}{2} \right) \tilde{\omega} - \left( \nu' + \frac{1}{2} \right)^2 \tilde{\omega} \chi \right] - \left[ \left( \nu'' + \frac{1}{2} \right) \tilde{\omega} - \left( \nu'' + \frac{1}{2} \right)^2 \tilde{\omega} \chi \right]$ , 对基频各谱线, 跃迁为

$$\nu'' = 0 \rightarrow \nu' = 1, J'' \rightarrow J' \quad \begin{pmatrix} J' - J'' = +1 & \text{R 支} \\ J' - J'' = -1 & \text{P 支} \end{pmatrix}$$

$$\nu'' \rightarrow \nu' \quad J'' \rightarrow J' \quad \tilde{\nu}$$

$$0 \rightarrow 1 \begin{cases} J \rightarrow J+1 & \tilde{\nu}_R(J) = \tilde{\nu}_0 + B_1(J+1)(J+2) - B_0 J(J+1) & \textcircled{1} \\ J \rightarrow J-1 & \tilde{\nu}_P(J) = \tilde{\nu}_0 + B_1(J-1)J - B_0 J(J+1) & \textcircled{2} \\ J+2 \rightarrow J+1 & \tilde{\nu}_P(J+2) = \tilde{\nu}_0 + B_1(J+1)(J+2) - B_0(J+2)(J+3) & \textcircled{3} \end{cases}$$

式①—式②, 得  $\tilde{\nu}_R(J) - \tilde{\nu}_P(J) = 2B_1(2J+1)$

式①—式③, 得  $\tilde{\nu}_R(J) - \tilde{\nu}_P(J+2) = 2B_0(2J+3)$  证毕.

(1) 测量双原子分子红外振动转动光谱, 可以得到基态和  $\nu = 1$  态时的转动常数  $B_0$  和  $B_1$ ,

(如上所证),由此获得平衡态转动常数  $B_e$  和振转相互作用常数  $\alpha_e$ ,进而得到转动惯量和核间距.

$$\text{因为 } B_v = B_e - \alpha_e \left( v + \frac{1}{2} \right) + \dots$$

$$\begin{cases} B_0 = B_e - \frac{1}{2} \alpha_e \\ B_1 = B_e - \frac{3}{2} \alpha_e \end{cases}, \text{得} \begin{cases} B_e = 10.592 \text{ cm}^{-1} \\ \alpha_e = 0.3034 \text{ cm}^{-1} \end{cases}$$

$$\text{由 } B_e = \frac{h}{8\pi^2 I_e c}$$

$$\text{得 } I_e = \frac{h}{8\pi^2 B_e c} = \frac{6.626 \times 10^{-27}}{8\pi^2 \times 10.592 \times 2.998 \times 10^{10}} = 2.643 \times 10^{-40} \text{ g} \cdot \text{cm}^2$$

$$\text{因为 } I_e = \mu r_e^2 \quad \text{得 } r_e = 127.5 \text{ pm (平衡态核间距)}$$

$$\text{同样,由 } B_0 \text{ 得 } r_0 = 128.4 \text{ pm (基态平均核间距)}$$

$$\text{由 } B_1, \text{ 得 } r_1 = 130.0 \text{ pm} (v=1 \text{ 时平均核间距})$$

可见由于振转相互作用,平均核间距随振动量子数  $v$  的增加略有增加.但在一般讨论中不加区分,常以  $r_0$  表示核间距.

(2) 测量双原子分子振动光谱(红外光谱),可以获得分子的简谐振动频率、力常数、解离能、零点能及摩尔位能函数中的参数等.由于室温时分子大多处于振动基态,所以测到的振动光谱一般是从振动基态 ( $v=0$ ) 向  $v=1, v=2$  等各振动激发态的跃迁.处理分子振动光谱多用非简谐振子模型.能级  $E_v = \left( v + \frac{1}{2} \right) hc\tilde{\omega} - \left( v + \frac{1}{2} \right)^2 hc\tilde{\omega}\chi$ . 式中  $\tilde{\omega}$  是谐振子的振动频率( $\text{cm}^{-1}$  表示);  $\chi$  是非谐性常数.光谱选律为  $\Delta v = \pm 1, \Delta v = \pm 2, \dots$ , 根据选律和能级计算公式,可以得到从基态  $v=0$  到  $v=1$  和  $v=2$  的跃迁频率是

$$\begin{cases} (1 - 2\chi)\tilde{\omega} = 2885.9 \text{ cm}^{-1} \\ 2(1 - 3\chi)\tilde{\omega} = 5668.0 \text{ cm}^{-1} \end{cases}$$

$$\text{解得} \begin{cases} \chi = 0.01726 \\ \tilde{\omega} = 2988.9 \text{ cm}^{-1} \end{cases}$$

弹力常数

$$k = 4\pi^2 \tilde{\omega}^2 c^2 \mu = 4\pi^2 \times 2988.9^2 \times (2.9979 \times 10^{10})^2 \times \frac{1.008 \times 35}{(1.008 + 35) \times L} = 516 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$$

注:由以上数据我们还可以进一步计算零点振动能

$$\tilde{E}_0 = \frac{1}{2} hc\tilde{\omega}L = \frac{1}{2} \times 6.626 \times 10^{-34} \times 2.9979 \times 10^{10} \times 2988.9 \times 6.023 \times 10^{23}$$

$$= 1.788 \times 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 17.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{光谱离解能 } D_e = \frac{hc\tilde{\omega}L}{4\chi} = \frac{6.626 \times 10^{-34} \times 2.998 \times 10^{10} \times 2988.9 \times 6.023 \times 10^{23}}{4 \times 0.01726}$$

$$= 5.179 \times 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 5.179 \times 10^2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



热力学离解能  $D_0 = \left(\frac{1}{4\chi} - \frac{1}{2}\right)hc\tilde{\omega}L = D_e - E_0 = 517.9 - 17.9 = 500.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

摩尔斯势能函数  $U(r) = D_e\{1 - e^{-\beta(r-r_e)}\}^2$  的常数  $\beta$ ,  $D_e$  为

$$D_e = \frac{hc\tilde{\omega}}{4\chi} = 8.5996 \times 10^{-19} \text{ J} \cdot \text{分子}^{-1}$$

$$\beta = \sqrt{\frac{k}{2D_e}} = 1.732 \times 10^{10} \text{ m}^{-1} = 173.2 \text{ pm}^{-1}$$

得摩尔斯势能函数

$$U(r) = 8.5996 \times 10^{-19} \{1 - e^{-1.732(r-1.275)}\}^2$$

并由此可画出摩尔斯势能曲线.

**8-27** 由  $\text{F}_2\text{O}$  三个简正振动基频数据:  $\tilde{\omega}_1 = 830 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\tilde{\omega}_2 = 490 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\tilde{\omega}_3 = 1110 \text{ cm}^{-1}$ , 计算  $\text{F}_2\text{O}$  的最低 9 个振动态的能级.

**解** 对多原子分子(非线性分子), 有  $3N-6$  种简正振动方式, 其振动能是  $3N-6$  个谐振子能量之和, 故其振动谱项可以用  $\tilde{\nu} = \frac{E_v}{hc} = \sum_{i=1}^{3N-6} \left(v_i + \frac{1}{2}\right)\tilde{\omega}_i$  表示

$\text{F}_2\text{O}$  分子振动的  $\tilde{\nu} = \left(v_1 + \frac{1}{2}\right)\tilde{\omega}_1 + \left(v_2 + \frac{1}{2}\right)\tilde{\omega}_2 + \left(v_3 + \frac{1}{2}\right)\tilde{\omega}_3$  其中  $v_1 = 0, 1, 2, \dots$ ;  $v_2 = 0, 1, 2, \dots$ ;  $v_3 = 0, 1, 2, \dots$ . 因为  $\tilde{\omega}_2 < \tilde{\omega}_1 < \tilde{\omega}_3$ , 代入  $v$  值, 按能级高低次序排列如下:

$$(0, 0, 0) \quad \tilde{\nu} = \frac{1}{2} \times 830 + \frac{1}{2} \times 490 + \frac{1}{2} \times 1110 = 1215 \text{ cm}^{-1}$$

$$(0, 1, 0) \quad \tilde{\nu} = \frac{1}{2} \times 830 + \frac{3}{2} \times 490 + \frac{1}{2} \times 1110 = 1705 \text{ cm}^{-1}$$

$$(1, 0, 0) \quad \tilde{\nu} = \frac{3}{2} \times 830 + \frac{1}{2} \times 490 + \frac{1}{2} \times 1110 = 2045 \text{ cm}^{-1}$$

$$(0, 2, 0) \quad \tilde{\nu} = \frac{1}{2} \times 830 + \frac{5}{2} \times 490 + \frac{1}{2} \times 1110 = 2195 \text{ cm}^{-1}$$

$$(0, 0, 1) \quad \tilde{\nu} = \frac{1}{2} \times 830 + \frac{1}{2} \times 490 + \frac{3}{2} \times 1110 = 2325 \text{ cm}^{-1}$$

$$(1, 1, 0) \quad \tilde{\nu} = \frac{3}{2} \times 830 + \frac{3}{2} \times 490 + \frac{1}{2} \times 1110 = 2535 \text{ cm}^{-1}$$

$$(0, 3, 0) \quad \tilde{\nu} = \frac{1}{2} \times 830 + \frac{7}{2} \times 490 + \frac{1}{2} \times 1110 = 2685 \text{ cm}^{-1}$$

$$(0, 1, 1) \quad \tilde{\nu} = \frac{1}{2} \times 830 + \frac{3}{2} \times 490 + \frac{3}{2} \times 1110 = 2815 \text{ cm}^{-1}$$

$$(2, 0, 0) \quad \tilde{\nu} = \frac{5}{2} \times 830 + \frac{1}{2} \times 490 + \frac{1}{2} \times 1110 = 2875 \text{ cm}^{-1}$$

故最低 9 个振动态的能级是  $(0, 0, 0)$ ,  $(0, 1, 0)$ ,  $(1, 0, 0)$ ,  $(0, 2, 0)$ ,  $(0, 0, 1)$ ,  $(1, 1, 0)$ ,  $(0, 3, 0)$ ,  $(0, 1, 1)$ ,  $(2, 0, 0)$ , 对应能量见上面计算结果.

**8-29** 已知由  $\text{H}_2$  分子基态  $^1\Sigma_g^+$  出发的电子光谱形成里德堡带系, 其谱带组的波数可用公

式  $\tilde{\nu} = A - B/(n-a)^2$  表示,  $n = 1, 2, \dots$ , 若常数  $A$  为  $122\,030\text{ cm}^{-1}$ , 求  $\text{H}_2$  的  $\sigma_{1s}$  电子的电离势.

**解** 电离势定义为把原子或分子中的一个电子, 由它所占据的轨道移到无穷远处所需的能量.

$$\text{现 } \tilde{\nu} = A - B/(n-\alpha)^2 \quad n = 1, 2, \dots$$

上式中, 当  $n \rightarrow \infty$  时, 对应的  $\tilde{\nu}$  即为把  $\text{H}_2$  分子基态  $^1\Sigma_g^+$  的一个电子激发到无穷远处所吸收的光子频率, 化为能量单位即为其电离势.

$$\tilde{\nu} = A - B/(n-\alpha)^2 = A = 122\,030\text{ cm}^{-1} \quad \text{因为 } 1\text{ eV} \equiv 8\,065.5\text{ cm}^{-1}$$

$$\text{所以 } I_{\sigma_{1s}} = 122\,030/8\,065.5 = 15.13\text{ eV}$$

**8-32** 由转动拉曼光谱测得  $\text{N}_2$  和  $\text{O}_2$  的相邻谱线间隔的波数分别是  $7.99$  和  $11.50\text{ cm}^{-1}$ , 已知  $\text{O}_2$  分子的转动拉曼光谱受核自旋影响是交替消失的. 分别求  $\text{N}_2$  和  $\text{O}_2$  的核间距.

**解** 同核双原子分子虽无红外光谱但有拉曼光谱, 可由此计算核间距, 但需注意由于受其对称性和核自旋的影响, 会产生谱线的交替强弱变化或交替消失. 若核自旋量子数  $I = 0$  (如  $\text{O}_2$  分子), 则偶数  $J$  消失, 若  $I \neq 0$  (如  $\text{N}_2$  分子), 则只是产生谱线强弱的交替变化而并不消失. 据此, 计算如下:

氮分子 ( $I = 1$ ): 相邻谱线间距为  $4B = 7.99\text{ cm}^{-1}$

$$\begin{aligned} \text{所以 } I_{\text{氮}} &= \frac{h}{2\pi^2 \times (4B)c} = \frac{6.626\,2 \times 10^{-34}}{2\pi^2 \times 7.99 \times 100 \times 2.997\,9 \times 10^8} \\ &= 1.401\,4 \times 10^{-46}\text{ kg} \cdot \text{m}^2 \end{aligned}$$

$$r_{\text{氮}} = \sqrt{\frac{I_{\text{氮}}}{\mu_{\text{氮}}}} = \sqrt{\frac{1.401\,4 \times 10^{-46} \times L}{7/1\,000}} = 1.098 \times 10^{-10}\text{ m} = 109.8\text{ pm}$$

氧分子 ( $I = 0$ ): 相邻谱线间距为  $8B = 11.50\text{ cm}^{-1}$

$$\text{所以 } I_{\text{氧}} = \frac{h}{\pi^2 (8B)c} = \frac{6.626\,2 \times 10^{-34}}{\pi^2 \times 11.50 \times 100 \times 2.997\,9 \times 10^8} = 1.947\,4 \times 10^{-46}\text{ kg} \cdot \text{m}^2$$

$$r_{\text{氧}} = \sqrt{\frac{I_{\text{氧}}}{\mu_{\text{氧}}}} = 121.7\text{ pm}$$

**8-33** 实测  $\text{H}_2$ ,  $\text{HD}$  和  $\text{D}_2$  在入射光波长为  $488.0\text{ nm}$  的 Ar 激光照射下得到的大拉曼线波长分别是  $612.1\text{ nm}$ ,  $593.1\text{ nm}$  和  $571.4\text{ nm}$ , 若为谐振子, 分别求这些同位素分子的力常数, 并说明力常数为什么变化不大的原因.

**解**  $\lambda_{\lambda} = 488.0\text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{H}_2} = 612.1\text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{HD}} = 593.1\text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{D}_2} = 571.4\text{ nm}$

$$\tilde{\nu}_{\text{H}_2} = \frac{1}{\lambda_{\lambda}} - \frac{1}{\lambda_{\text{H}_2}} = \frac{10^9}{488.0} - \frac{10^9}{612.1} = 0.415\,5 \times 10^6\text{ m}^{-1} = 4\,155\text{ cm}^{-1}$$

$$\tilde{\nu}_{\text{HD}} = \frac{1}{\lambda_{\lambda}} - \frac{1}{\lambda_{\text{HD}}} = \left( \frac{10^9}{488.0} - \frac{10^9}{593.1} \right) / 100 = 3\,631\text{ cm}^{-1}$$

$$\tilde{\nu}_{\text{D}_2} = \frac{1}{\lambda_{\lambda}} - \frac{1}{\lambda_{\text{D}_2}} = \left( \frac{10^9}{488.0} - \frac{10^9}{571.4} \right) / 100 = 2\,991\text{ cm}^{-1}$$

$$k_{\text{H}_2} = 4\pi^2 \tilde{\omega}_{\text{H}_2}^2 c^2 \mu_{\text{H}_2} = 4\pi^2 \times 4\,155^2 \times 2.997\,9^2 \times 10^{20} \times \frac{1}{2L \times 10^3}$$

$$= 5.09 \times 10^2 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$$

$$k_{\text{HD}} = 4\pi^2 \tilde{\omega}_{\text{HD}}^2 c^2 \mu_{\text{HD}} = 4\pi^2 \times 3631^2 \times 2.9979^2 \times 10^{20} \times \frac{2}{3L \times 10^3}$$

$$= 5.18 \times 10^2 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$$

$$k_{\text{D}_2} = 4\pi^2 \tilde{\omega}_{\text{D}_2}^2 c^2 \mu_{\text{D}_2} = 4\pi^2 \times 2991^2 \times 2.9979^2 \times 10^{20} \times \frac{1}{L \times 10^3}$$

$$= 5.27 \times 10^2 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$$

由于同位素只增加中子数,不改变电子结构,组成的化学键相同,故力常数变化不大.

**8-34** 请问在下列分子:  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SF}_6$  中,

- (1) 哪些能出现纯转动微波谱?
- (2) 哪些能出现红外吸收光谱?
- (3) 哪些能出现转动拉曼光谱?
- (4) 哪些能出现振动拉曼光谱?

**解** 出现光谱的条件可用始态和终态之间的跃迁矩阵元是否为零来作判断,对于以上光谱的选择定则应是:

- (1) 有偶极矩的分子才有微波谱.

上述分子中同核双原子分子  $\text{N}_2$ , 非极性的线性分子  $\text{CO}_2$ , 球陀螺分子  $\text{SF}_6$  没有偶极矩, 所以无微波谱. 而异核双原子分子  $\text{CO}$ , 不对称陀螺分子  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  有偶极矩, 所以有微波谱.

- (2) 凡是其简正振动模式中伴有偶极矩改变的分子才有红外吸收光谱.

上述分子中  $\text{N}_2$  在其唯一伸缩振动中无偶极矩及其变化, 故无红外光谱, 其余分子在其  $3N-6$  (线性分子为  $3N-5$ ) 种振动模式中总存在有偶极矩变化的简正振动模式, 所以有红外吸收光谱.

- (3) 凡是转动时有极化率变化的分子才有转动拉曼光谱.

上述分子中仅球陀螺分子在转动时各方向极化率保持不变, 故  $\text{CH}_4$  和  $\text{SF}_6$  无转动拉曼光谱, 而其余分子转动时均伴有极化率改变, 故有转动拉曼光谱.

- (4) 凡是其简正振动模式中伴有极化率改变的分子才有振动拉曼光谱.

上述各分子在其  $3N-6$  (线型分子  $3N-5$ ) 种简正振动模式中都有极化率变化的简正模式, 所以所有分子均有振动拉曼光谱.

**8-35**  $\text{H}^{35}\text{Cl}$  分子的转动常数  $B = 10.5909 \text{ cm}^{-1}$ , 振动频率为  $2885.6 \text{ cm}^{-1}$ , 若用波长为  $488.1 \text{ nm}$  的氢离子激光器照射  $\text{H}^{35}\text{Cl}$ , 在入射光的垂直方向检测散射光.

(1) 记录到一个与入射光频率相同的大峰, 在它两边出现许多小峰, 求出大峰两边第一个小峰的波长和相邻各小峰的间距;

(2) 发现在小于入射激光频率处有一个谱带, 求此谱带的中心线频率, 其两边的小峰间距是多少?

(3) 发现在大于入射激光频率处也有一个谱带, 其中心峰频率为多少? 此谱带强度与(2)中的是否相同?

**解** 拉曼光谱是散射光谱, 它根据入射光和散射光的频率差(拉曼位移)来推算分子的能级

数据. 等于入射光频率的散射线叫瑞利(Rayleigh)线, 小于入射光频率的散射线叫斯托克斯(Stokes)线, 大于入射光频率的散射线叫反斯托克斯(anti Stokes)线. 由转动能级的跃迁所引起的拉曼位移称小拉曼位移, 由分子振动能级的跃迁所引起的拉曼位移称大拉曼位移.

(1) 此区域为纯转动拉曼光谱.

$\Delta\nu = 0$  的大峰为瑞利线, 它与小峰间的距离为小拉曼位移. 计算公式为

$$\Delta\tilde{\nu} = \pm 4B\left(J + \frac{3}{2}\right), \text{选律为 } \Delta J = 0, \pm 2$$

当  $\Delta J = 0$  为  $Q$  支,  $\tilde{\nu}_Q = \tilde{\nu}_0$

$\Delta J = -2$  为  $O$  支,  $\tilde{\nu}_O = \tilde{\nu}_0 + 4B\left(J + \frac{3}{2}\right), J = 0, 1, 2, \dots$

$\Delta J = +2$  为  $S$  支,  $\tilde{\nu}_S = \tilde{\nu}_0 - 4B\left(J + \frac{3}{2}\right), J = 0, 1, 2, \dots$

故入射线大峰两边第一个小峰  $J = 0$  频率( $\text{cm}^{-1}$ ) 为,  $\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_0 + 4B\left(0 + \frac{3}{2}\right) = \tilde{\nu}_0 \pm 6B$

而已知入射线波长  $\lambda_0 = 488.1 \text{ nm}$  对应于  $\tilde{\nu}_0 = 20\,487.605 \text{ cm}^{-1}$

$\tilde{\nu} = 20\,487.605 - 6B = 20\,424.06 \text{ cm}^{-1}$  即  $\lambda_S = 489.6186 \text{ nm}$  (斯托克斯线)

$\tilde{\nu} = 20\,487.605 + 6B = 20\,551.15 \text{ cm}^{-1}$  即  $\lambda_{\text{antis}} = 486.5805 \text{ nm}$  (反斯托克斯线)

相邻各小峰间距为  $4B = 4 \times 10.5909 = 42.3636 \text{ cm}^{-1}$

(2) 小于入射激光频率的谱带中心线为振动拉曼光谱的主拉曼线(斯托克斯线), 入射线与主拉曼线的距离叫大拉曼位移, 如同红外光谱中基频,  $\Delta\tilde{\nu} = (1 - 2\chi)\tilde{\omega} = 2\,885.6 \text{ cm}^{-1}$

大拉曼位移等于入射光和散射光的频率差, 因此散射光的频率为

$$\tilde{\nu} = 20\,487.6 - 2\,885.6 = 17\,602 \text{ cm}^{-1} \text{ 对应于 } \lambda = 567.12 \text{ nm}$$

而其两边的小峰间距同(1)即为  $4B$ .

(3) 大于入射激光频率的谱带中心线为反斯托克斯线

$$\tilde{\nu} = 20\,487.6 + 2\,885.6 = 23\,373.2 \text{ cm}^{-1} \text{ 对应于 } \lambda = 427.84 \text{ nm}$$

其两边小峰间距同样与(1)相同为  $4B$ .

此组谱线频率大于入射光频率, 对应于  $v = 1 \rightarrow v = 0$  的跃迁. 由于通常情况下大部分分子都处于  $v = 0$  的基态, 而  $v = 1$  的能级集居数较低, 所以反斯托克斯线的跃迁强度较(2)中斯托克斯线来得低.

## 四、习题答案

8-1 简述分子内部运动和分子光谱的关系.

答案 略.(参见教材第 291~292 页)

8-2 分子光谱为什么会比原子光谱复杂得多? 简述分子的电子光谱具有谱带系结构的理由.

答案 略.(参见教材第 293 页第二段)

8-3 见习题选解.

8-4 已知分子的转动光谱, 振动光谱和电子光谱的波数分别在  $0.8 \sim 81 \text{ cm}^{-1}$ ,  $400 \sim$



$10\,000\text{ cm}^{-1}$  和  $8\,000\sim 160\,000\text{ cm}^{-1}$  之间,试求每一种光子的能量大小范围,分别以 J 和 eV 作单位表示之.

**答案** 转动:  $2\times 10^{-23}\sim 2\times 10^{-21}\text{ J}$ ,  $1\times 10^{-4}\sim 1\times 10^{-2}\text{ eV}$ ; 振动:  $8\times 10^{-21}\sim 2\times 10^{-19}\text{ J}$ ,  $0.05\sim 1.2\text{ eV}$ ; 电子:  $1.6\times 10^{-19}\sim 3\times 10^{-18}\text{ J}$ ,  $1\sim 20\text{ eV}$ .

**8-5** 试简要比较分子光谱、波谱、能谱和衍射法研究对象和所反映的微观结构的差别.

**答案** 略.(参见教材第 291~294 页)

**8-6** 见习题选解.

**8-7** 对于  $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ ,  $^1\text{H}^{37}\text{Cl}$ ,  $^2\text{H}^{35}\text{Cl}$  和  $^2\text{H}^{37}\text{Cl}$  的核间平衡距离为  $127.5\text{ pm}$ ,试分别计算它们的折合质量,转动惯量和远红外光谱中相邻二线间距离.

**答案**

	$^1\text{H}^{35}\text{Cl}$	$^1\text{H}^{37}\text{Cl}$	$^2\text{H}^{35}\text{Cl}$	$^2\text{H}^{37}\text{Cl}$
$\mu(\text{kg}/\text{分子})$	$1.614\times 10^{-27}$	$1.617\times 10^{-27}$	$3.142\times 10^{-27}$	$3.151\times 10^{-27}$
$I(\text{kg}\cdot\text{m}^2)$	$2.624\times 10^{-47}$	$2.629\times 10^{-47}$	$5.108\times 10^{-47}$	$5.122\times 10^{-47}$
$\Delta\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$	21.34	21.30	10.96	10.93

**8-8**  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$  和  $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$  转动光谱中  $J=0\rightarrow 1$  的跃迁发生在  $3.842\,4\text{ cm}^{-1}$  和  $3.673\,4\text{ cm}^{-1}$  处,计算此两分子的平衡核间距  $R_e$ .

**答案** 均为  $113\text{ pm}$ .

**8-9** 根据分子几何构型的对称性,将下列分子分成球形,对称和不对称的陀螺:

(1) $\text{SF}_6$ ; (2) $\text{IF}_5$ ; (3) $\text{H}_2\text{S}$ ; (4) $\text{PF}_3$ ; (5)苯; (6) $\text{CO}_2$ ; (7) $^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}_3$   
(8) $\text{BF}_3$ ; (9) $\text{H}_2\text{O}$ ; (10) $\text{CH}_4$

**答案** 球形分子:(1),(10);对称陀螺分子:(2),(4),(5),(6),(7),(8);不对称陀螺分子:(3),(9).而(6)是线性分子.

**8-10** 见习题选解.

**8-11** 见习题选解.

**8-12** 已知 HI 的纯转动光谱每二谱线间的间隔为  $13.10\text{ cm}^{-1}$ ,试求 HI 的键长;若为 DI,则转动谱线间的间隔为多少?

**答案**  $161\text{ pm}$ ,  $6.60\text{ cm}^{-1}$ .

**8-13** 见习题选解.

**8-14** 见习题选解.

**8-15** 已知  $^1\text{H}^{81}\text{Br}$  的振动光谱基频是  $2\,649.7\text{ cm}^{-1}$ ,计算 HBr 的红外简正振动的频率,零点能和键的力常数.若是氘的取代物  $^2\text{H}^{81}\text{Br}$  则基频应是多少?而零点能又是多少?

**答案**  $^1\text{H}^{81}\text{Br}$ :  $\omega = 7.944\times 10^{13}\text{ s}^{-1}$ ;  $\epsilon_0 = 2.635\times 10^{-20}\text{ J/分子} = 15.86\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $k = 4.09\times 10^2\text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ ;  $^2\text{H}^{81}\text{Br}$ :  $\omega = 5.651\times 10^{13}\text{ s}^{-1}$ ,  $\epsilon_0 = 1.873\times 10^{-20}\text{ J/分子} = 11.28\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

**8-16** 见习题选解.

**8-17** 见习题选解.

**8-18** 给出下列物质简正振动方式的数目:

(1) $\text{SO}_2$  (2) $\text{C}_2\text{F}_4$  (3) $\text{CCl}_4$  (4) $\text{H}_2\text{O}_2$  (5) $\text{C}_2\text{H}_2$  (6) $\text{SF}_6$  (7) $\text{CHCl}_3$  (8) $\text{NH}_3$

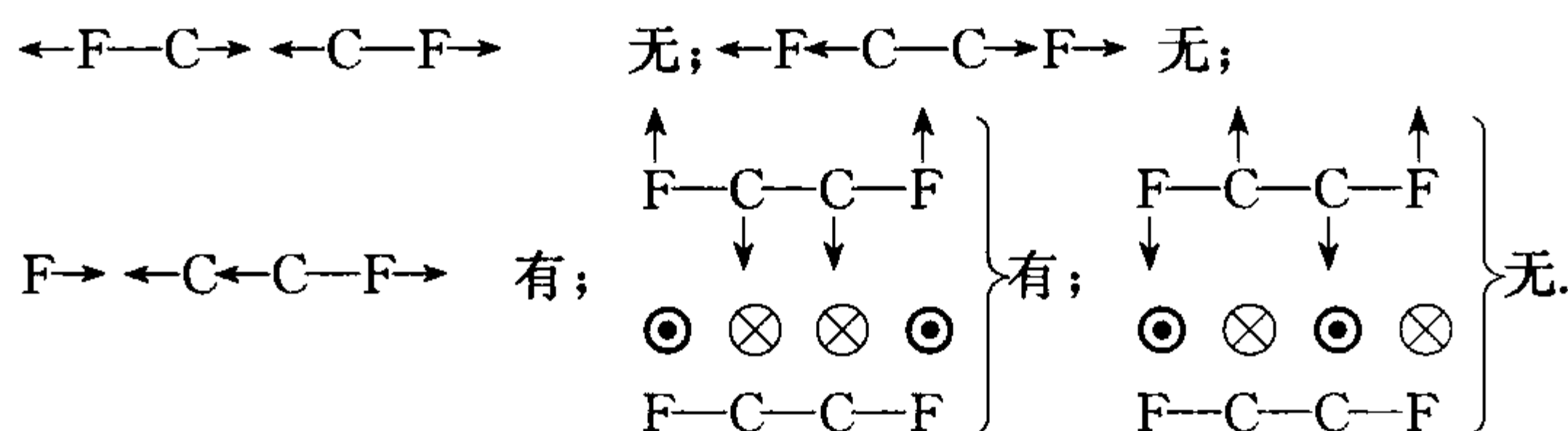
**答案** (1)3; (2)12; (3)9; (4)6; (5)7; (6)15; (7)9; (8)6.

**8-19** 试回答线性分子  $\text{F}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{F}$  的简正振动方式数目是多少?并画出所有可能的简正



振动方式,并表明哪些是红外活性的? 哪些没有?

答案 7; 振动方式见习题 8-19 图.



习题 8-19 图

8-20 见习题选解.

8-21 HI 的近红外基谱带的频率  $\tilde{\nu} = 2230.1 \text{ cm}^{-1}$ , 求它的弹力常数, 若为 DI, 它的红外基谱带频率应是多少?

答案 弹力常数为  $291 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ ; 基谱带频率  $1583.2 \text{ cm}^{-1}$ .

8-22 见习题选解.

8-23 NO 的红外光谱在  $1876 \text{ cm}^{-1}$  处有强谱带, 计算 NO 基谱带的频率  $\tilde{\nu}$ , 振动周期  $T$ , 力常数  $k$  和零点能  $E_0$ .

答案  $\tilde{\nu} = 1876 \text{ cm}^{-1} \equiv 5.624 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ ,  $T = 1.778 \times 10^{-14} \text{ s}$ ,  $k = 15.48 \times 10^2 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ ;  $E_0 = 1.863 \times 10^{-20} \text{ J} \cdot \text{分子}^{-1} \equiv 11.22 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

8-24 已知 HF 的键长为  $91.68 \text{ pm}$ , 力常数为  $965.7 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ ,  $^{19}\text{F} = 18.9984$  (丰度为 100%), 根据玻耳兹曼分布, 试计算在  $300 \text{ K}$  的平衡体系中, HF 在能级  $(v, J)$  ( $v = 0, 1$ ;  $J = 0, 1, 2, 3$ ) 上的相对分布, 说明对光谱的影响(忽略振动的非谐性和转动的非刚性).

答案 对于  $v$ :  $P(v=1) : P(v=0) = 2.3 \times 10^{-9}$ ; 对于  $J$ :  $P(J=0) : P(J=1) : P(J=2) : P(J=3) = 1 : 2.5 : 2.7 : 2.1$ .

8-25 见习题选解.

8-26 见习题选解.

8-27 见习题选解.

8-28 已知下列分子基组态和第一激发态(组态)的相应电子谱项, 试根据选律, 指出它们之间哪些跃迁是允许的, 哪些是禁阻的.

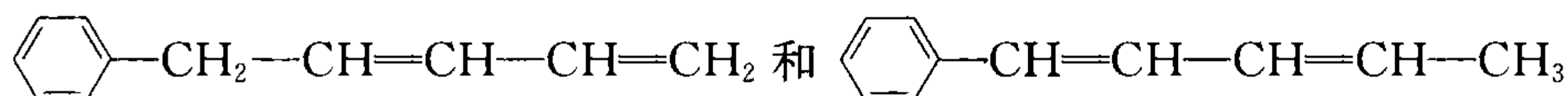
Li: 基态  $^1\Sigma_g^+$ ; 激发态  $^1\Sigma_u^+$ ,  $^3\Sigma_u^+$ .  $\text{N}_2$ : 基态  $^1\Sigma_g^+$ ; 激发态  $^3\Pi_g$ ,  $^1\Pi_g$ .

LiH: 基态  $^1\Sigma^+$ ; 激发态  $^1\Sigma^+$ ,  $^3\Sigma^+$ . CH: 基态  $^2\Pi$ ; 激发态  $^4\Sigma^-$ ,  $^2\Delta$ ,  $^2\Sigma^+$ ,  $^2\Sigma^-$ .

答案 Li:  $^1\Sigma_g^+ \rightarrow ^1\Sigma_u^+$ .  $\text{N}_2$ : 禁阻. LiH:  $^1\Sigma^+ \rightarrow ^1\Sigma^+$ . CH:  $^2\Pi \rightarrow ^2\Delta$ ;  $^2\Pi \rightarrow ^2\Sigma^+$ ;  $^2\Pi \rightarrow ^2\Sigma^-$ .

8-29 见习题选解.

8-30 某一化合物结构式可能为下两者之一, 如何利用紫外可见光谱进行判断?



答案 后者波长比前者长.

8-31 已知气体 HCl 分子, 在 Hg 的  $\lambda = 253.65 \text{ nm}$  线照射下的拉曼光谱的大拉曼位移是  $2885.9 \text{ cm}^{-1}$ , 求其主拉曼线的波长.

答案 主拉曼线的波长为  $273.68 \text{ nm}$ .

8-32 见习题选解.

8-33 见习题选解.

8-34 见习题选解.

8-35 见习题选解.

# 第九章 微观结构测定的基本原理(2)

## ——核磁共振及其他

### 一、基本要点

本章主要介绍核磁共振、顺磁共振、电子能谱和 X 射线衍射等方面内容。

核自旋运动是量子化的,当核受到外部辐射并满足选律时,就会产生核磁共振吸收,从而产生核磁共振谱(NMR).同一原子核的共振吸收频率随核外电子结构环境的不同而改变,从而产生化学位移.根据化学位移可以推测原子核所在的基团.核自旋-自旋耦合是由于相邻核的相互作用产生的,裂分峰的数目和外磁场无关,由此可以推断基团间的相互作用和其相对位置.

电子自旋共振(ESR)的原理与核磁共振谱相似,区别在于电子自旋共振谱是由电子自旋能级之间跃迁产生的,其频率位于较高射频的微波区.电子自旋共振只能用于测量含有未成对电子的物质(顺磁性物质)的结构.顺磁性物质中未成对电子所在的化学环境不同,其特性参数  $g$  因子就不同.未成对电子受其周围磁性核的影响,将使谱线发生分裂,称为谱线的超精细结构,利用超精细结构可以推测未成对电子在分子中所处的位置.

光电子能谱是利用光电效应,探测光子与物质相互作用后击出的光电子能量来研究物质结构的.紫外光电子能谱(UPS)可以用于研究分子价轨道的能量;X 光电子能谱(XPS)能够研究内层轨道能量,由此可以推测物质的化学组成;而俄歇(Auger)电子能谱(AES)则是通过测量二次电子能量来研究内层轨道能量及其变化规律.由于光电子在固体中的自由程很短,所以光电子能谱主要用于分析气体样品或固体表面结构.

X 射线的波长和晶体的点阵间距相当,当 X 射线照射到晶体上时,由于发出相干散射而产生衍射.根据布拉格(Bragg)方程和劳厄(Laue)方程,从衍射线的方向可以测定晶体中晶胞的大小和形状,而通过测定衍射线的强度,可以决定晶胞中原子的种类数目和位置.常用的 X 射线衍射测定方法主要有回转晶体法、粉末法、单晶衍射法等.

用电子束作为光源也能产生类似于 X 射线的衍射现象,从而构成电子衍射谱,散射后电子的穿透能力比 X 射线弱得多,所以常用于研究气体分子结构.低能电子衍射(LEED)是研究固体表面结构的重要工具之一.

### 二、例题精解

**例 1** 已知某分子有两个具有化学位移分别为  $\delta = 4.0$  和  $\delta = 5.2$  的基团,它们会因分子的构象变化而发生变换.在 280 K 温度时 60 MHz 的 NMR 仪器上发生谱峰倒塌变成单峰;而在 300 MHz 的 NMR 仪器上要到 300 K 时才发生谱峰倒塌变成单峰现象.求此构象变化的活化能.

**解** 构象变化的速率  $r$  相当于该构象寿命  $\tau$  的倒数,即  $r = 1/\tau$ ,而寿命  $\tau$  与谱线宽度  $\delta\nu$  之间满足不确定关系  $\Delta E \cdot \Delta t = h\delta\nu \cdot \tau \approx h/2\pi$ ,所以

$$\tau \approx 1/2\pi\delta\nu = 1/[2\pi \times (5.2 - 4.0) \times 10^{-6} \times 60 \times 10^6] = 2.2 \times 10^{-3} \text{ s}$$

$$\text{对应的速率 } r = \frac{1}{\tau} = \frac{1}{2.2 \times 10^{-3}} = 452 \text{ s}^{-1}$$

在 300 MHz 的仪器时

$$\tau' \approx 1/2\pi\delta\nu' = 1/[2\pi \times (5.2 - 4.0) \times 10^{-6} \times 300 \times 10^6] = 4.4 \times 10^{-4} \text{ s}$$

$$\text{对应的速率 } r' = \frac{1}{\tau'} = \frac{1}{4.4 \times 10^{-4}} = 2260 \text{ s}^{-1}$$

反应速率与活化能关系是阿累尼乌斯(Arrhenius)公式  $r \propto e^{-E_a/RT}$ , 即  $\ln r \propto -\frac{E_a}{RT}$

比较两个不同温度的速率可得活化能, 即

$$\ln\left(\frac{r'}{r}\right) = -\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T'} - \frac{1}{T}\right)$$

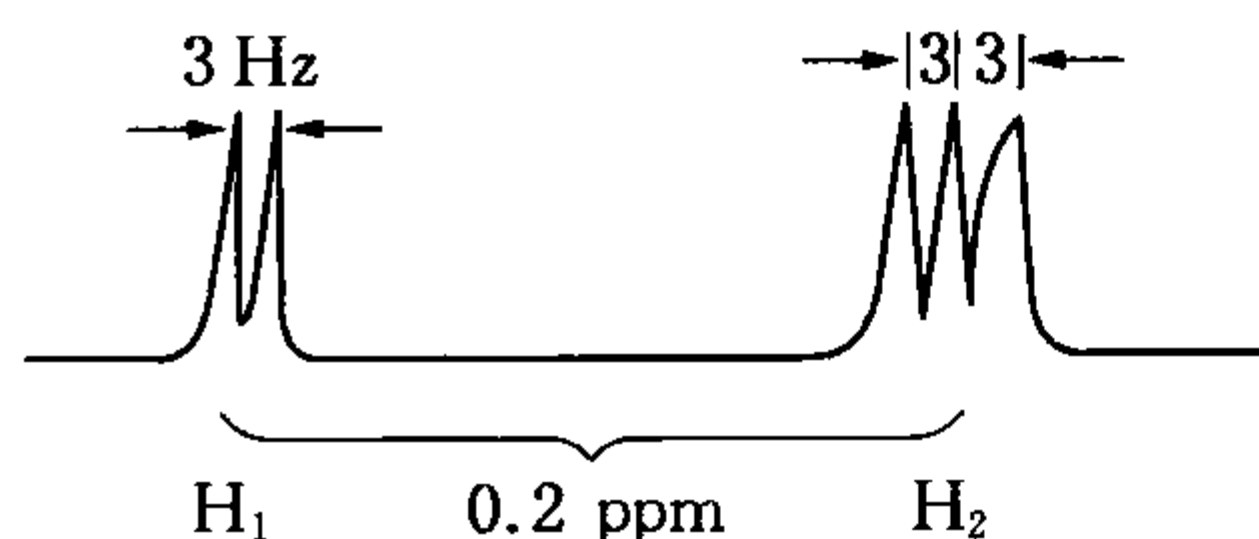
$$\text{所以 } E_a = R \ln\left(\frac{r'}{r}\right) / \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T'}\right) = \frac{8.314 \text{ K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times \ln(2260/452)}{(1/280 - 1/300) \text{ K}^{-1}} = 56.2 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

即构象变化的活化能为  $E_a = 56.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

例 2 由  $\begin{array}{c} \text{H}_1 \quad \text{R}_2 \\ | \quad | \\ \text{R}_1 - \text{C} - \text{C} - \text{R}_3 \\ | \quad | \\ \text{H}_1 \quad \text{H}_2 \end{array}$  的 400 MHz 的  $^1\text{H}$  核磁共振谱中得,  $J_{\text{H}_1-\text{H}_2} = 3 \text{ Hz}$ ,  $\delta_{\text{H}_1} - \delta_{\text{H}_2} =$

0.2 ppm (见例 2 图), 在  $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3$  的影响可以忽略时, 此部分谱图是否可作为一级谱处理?

请画出其  $\text{H}_1, \text{H}_2$  部分谱图的略图. 若应用 60 MHz 的  $^1\text{H}$  核磁共振谱仪操作(不改变其他条件),  $\text{H}_1, \text{H}_2$  部分的谱图是否为一级谱?



例 2 图

解 耦合常数  $J$  不受外磁场  $H_0$  大小的影响, 而化学位移  $\Delta\nu$  随  $H_0$  改变. 所以改变外磁场  $H_0$  有可能识别多重峰是自旋耦合引起, 还是化学位移引起. 当  $\Delta\nu \gg J$  (一般在

$\frac{\Delta\nu}{J} \gg 25$  时) 条件得以满足, 耦合常数比化学位移差距小得多, 两种分裂不会交叉, 且可以识别, 可得一级谱, 但若不能满足, 则难以识别, 为二级谱.

题中  $H_0 = 400 \text{ MHz}$  时,  $J_{\text{H}_1-\text{H}_2} = 3 \text{ Hz}$ ;

$$\delta_{\text{H}_1} - \delta_{\text{H}_2} = 0.2 \text{ ppm} = \frac{\Delta\nu}{400 \times 10^6}, \Delta\nu = 80 \text{ Hz}$$

因为  $\Delta\nu/J > 25$ , 所以应为一级谱, 自旋-自旋耦合和化学位移得以分开.

若  $H_0 = 60 \text{ MHz}$ , 则  $J_{\text{H}_1-\text{H}_2} = 3 \text{ Hz}$  不变,

但  $\Delta\nu = \Delta\delta \cdot \nu = 0.2 \times 10^{-6} \times 60 \times 10^6 = 12 \text{ Hz}$ ,  $\Delta\nu/J < 6$ , 数量级相当, 难以识别, 不再是一级谱, 应为二级谱.

例 3 苯的负离子自由基的  $g$  因子为 2.0025, 问如要在 9.302 GHz 或在 33.88 GHz 波段产生电子自旋共振, 其外磁场强度分别应为多少? 其超精细结构有几条谱线, 其强度比是怎样的?

解 因为  $g = \frac{h\nu}{\mu_B B}$ , 所以

$$B = \frac{h\nu}{\mu_B g} = \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \times \nu}{9.272 \times 10^{-24} \text{ J} \cdot \text{T}^{-1} \times 2.0025} = 35.68 \times 10^{-12} \times \nu \text{ T} \cdot \text{s}$$

代入频率数据得

$$B_1 = 35.68 \times 10^{-12} \times 9.302 \times 10^9 \text{ s}^{-1} \cdot \text{T} \cdot \text{s} = 0.3319 \text{ T} = 331.9 \text{ mT}$$

$$B_2 = 35.68 \times 10^{-12} \times 33.88 \times 10^9 \text{ s}^{-1} \cdot \text{T} \cdot \text{s} = 1.202 \text{ T} = 1.208 \text{ mT}$$

由于苯环有 6 个等同的质子, 其核磁矩量子数  $I = 1/2$ , 所以超精细结构的谱线数为

$$(2 \times 6 \times I + 1) = \left(2 \times 6 \times \frac{1}{2} + 1\right) = 7, \text{ 其强度比是 } (a+b)^6 \text{ 的展开系数, 即}$$

$$C_6^0 : C_6^1 : C_6^2 : C_6^3 : C_6^4 : C_6^5 : C_6^6 = 1 : 6 : 15 : 20 : 15 : 6 : 1$$

外磁场强度分别应为 331.9 mT 和 1.202 T, 超精细结构为 7 条谱线, 强度比是 1 : 6 : 15 : 20 : 15 : 6 : 1.

### 三、习题选解

**9-1** 已知乙醛( $\text{CH}_3\text{CHO}$ )中两种质子的化学位移  $\delta$  分别约为 9.5 和 2.1, 试求它们在 60 MHz 的 NMR 谱中的化学位移差值的频率表示, 若改用 100 MHz 的仪器, 则化学位移差值的频率表示将是多少? 用  $\delta$  或  $\tau$  值表示有无变化? 自旋分裂的间隔有无变化? 若有变化, 请求其相对变化值.

解 对 60 MHz 仪器  $\Delta\nu = (\delta_1 - \delta_2)\nu = (9.5 - 2.1) \times 10^{-6} \times 60 \times 10^6 = 444 \text{ Hz}$

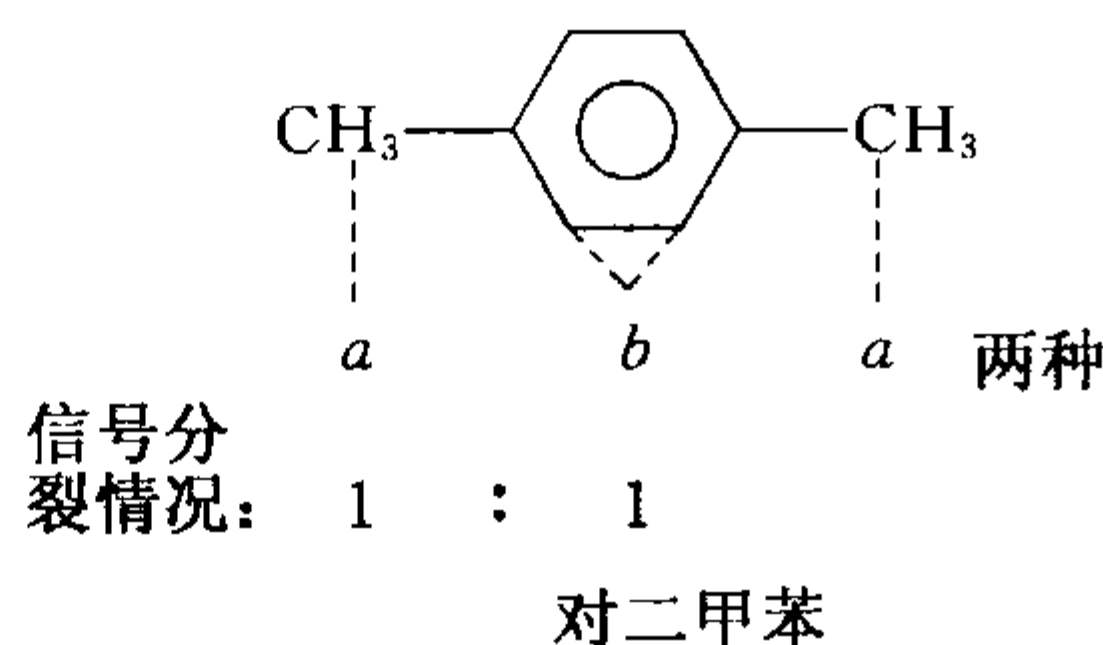
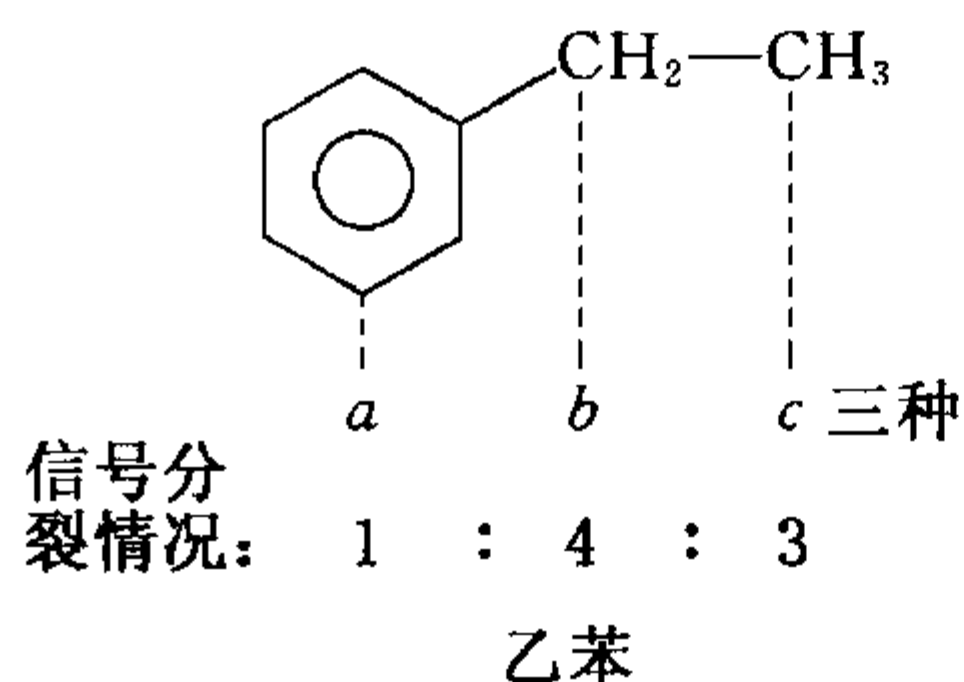
对 100 MHz 仪器  $\Delta\nu = (\delta_1 - \delta_2)\nu = (9.5 - 2.1) \times 10^{-6} \times 100 \times 10^6 = 740 \text{ Hz}$

用  $\delta$  或  $\tau$  值表示的化学位移无变化.

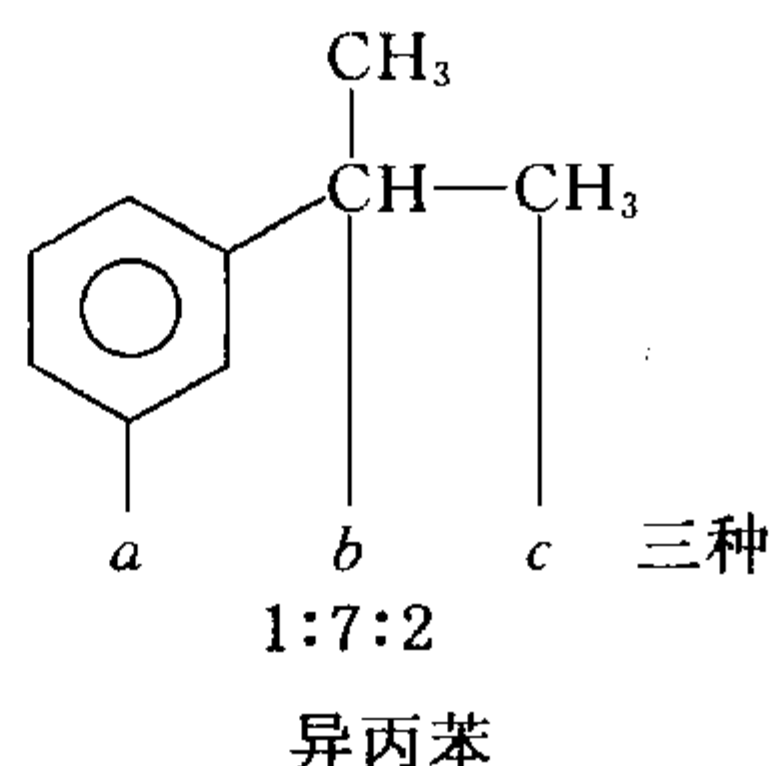
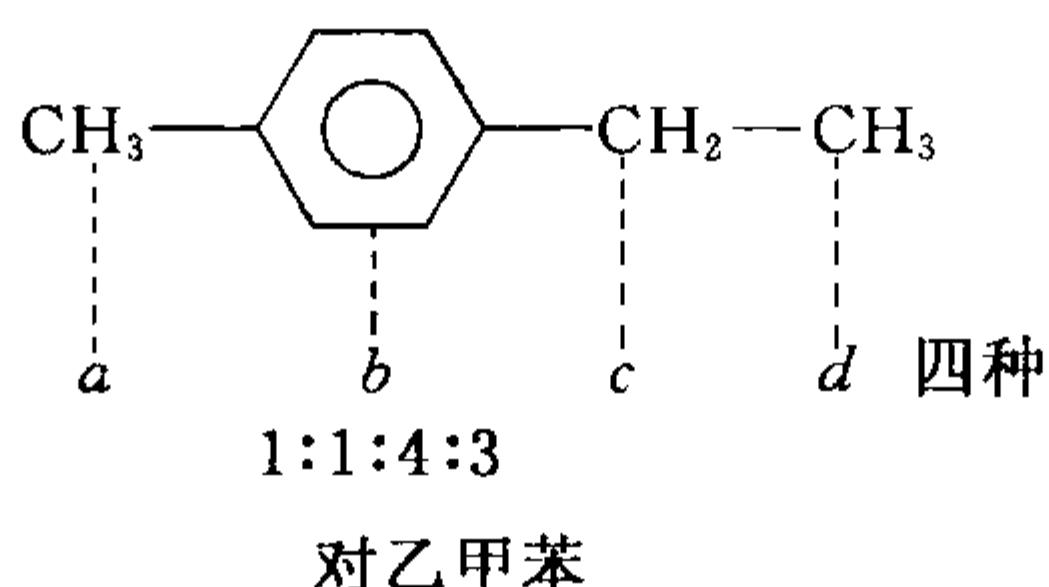
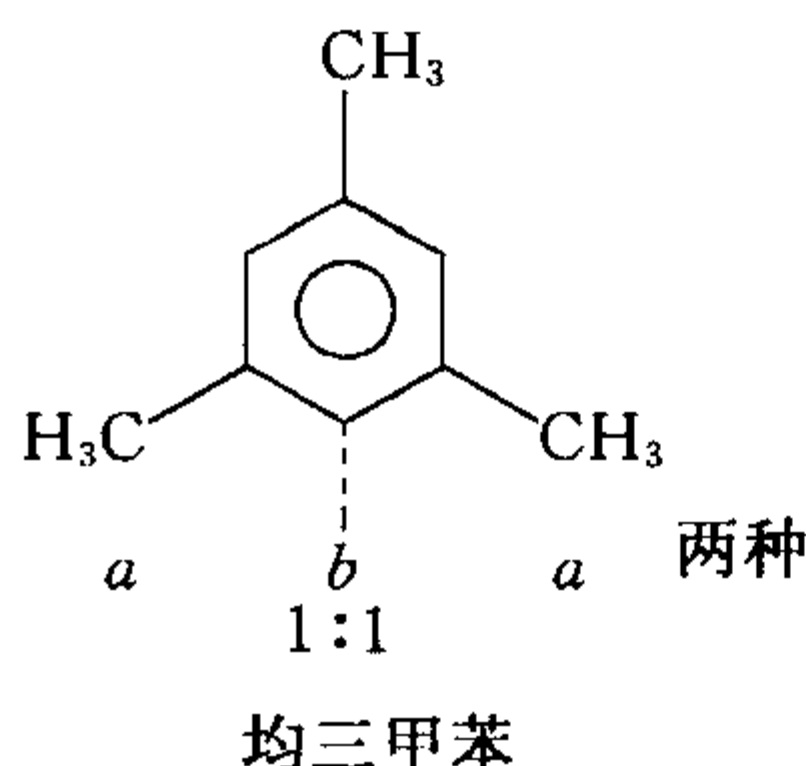
自旋分裂的间隔即耦合常数  $J$  取决于分子结构和几何形状, 不受外磁场影响, 也无变化.

**9-2** 预测下列几组化合物中每个化合物分别有哪几种 NMR 谱信号? 它们自旋分裂情况如何? (1) 乙苯和对二甲苯; (2) 均三甲苯、对乙甲苯和异丙苯.

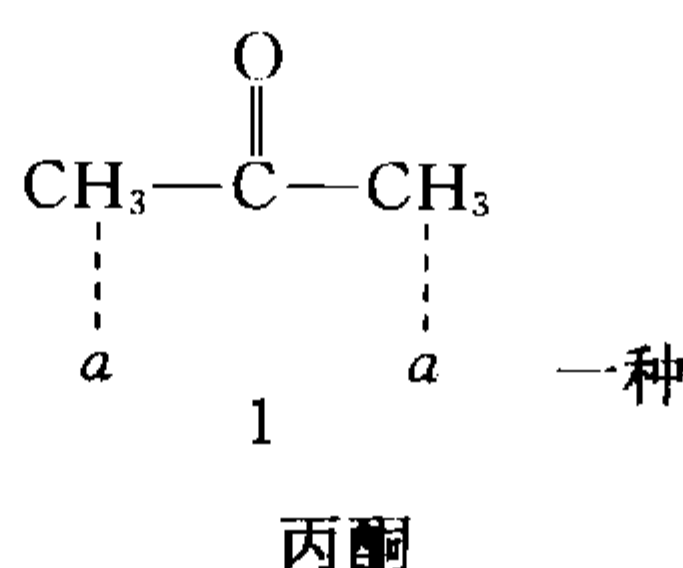
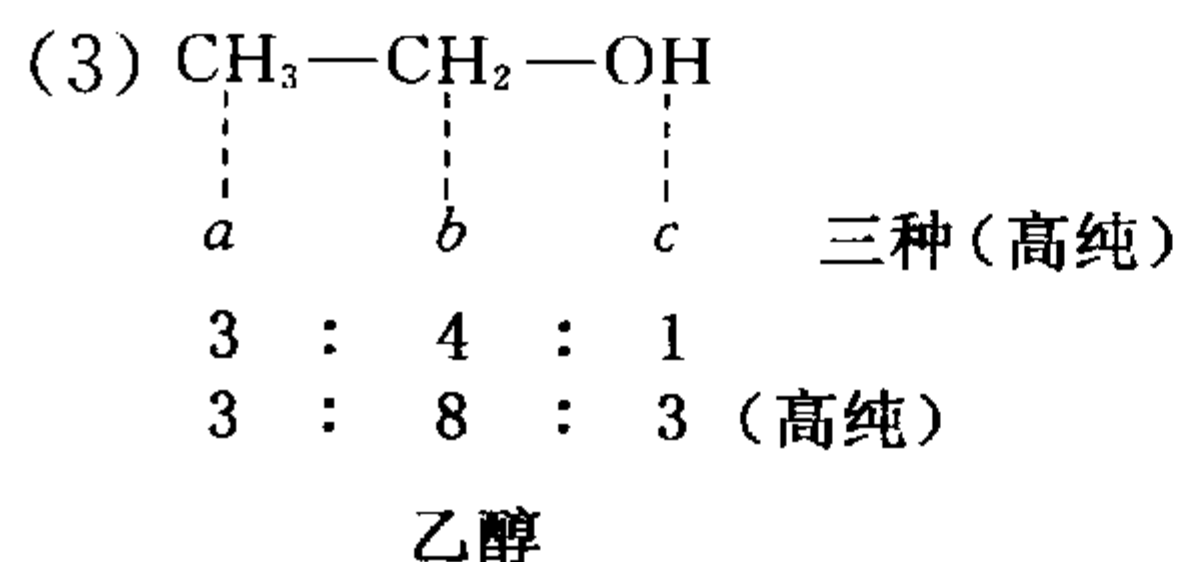
解 (1)



(2)







**9-12** 电子自旋共振仪在 24 000 MHz 的 K-频带工作,问所需磁场强度将是多少? 在 300 K 时检测自由基,问具有自旋量子数分别为  $m_s = \pm(1/2)$  的自由基相对数目是多少? 假如  $10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  自由基就可被检测出,那么  $1 \text{ dm}^3$  中较高和较低状态的自由基分别是多少?

**解** 电子自旋共振条件:  $h\nu = g_e\mu_B B_0$

$$\nu = 24\,000 \text{ MHz}, T = 300 \text{ K}, \text{设 } g_e = 2$$

$$\text{磁场强度 } B = \frac{h\nu}{g_e\mu_B} = \frac{6.626 \times 10^{-34} \times 24\,000 \times 10^6}{2 \times 9.274 \times 10^{-28}} = 8\,574 \text{ G} = 0.8574 \text{ T}$$

$$n_{-1/2}/n_{1/2} = e^{h\nu/kT} = e^{6.626 \times 10^{-34} \times 24\,000 \times 10^6 / (1.3807 \times 10^{-23} \times 300)} = 1.00385$$

处于 ESR 下能级  $m_s = -\frac{1}{2}$  上的自由基数目是处于上能级  $m_s = +\frac{1}{2}$  上的自由基数目的 1.00385 倍。

$$\text{较高状态自由基: } \frac{1}{1.00385 + 1} \times 10^{-11} = 4.99 \times 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$\text{较低状态自由基: } \frac{1.00385}{1.00385 + 1} \times 10^{-11} = 5.01 \times 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

**9-14** 一个基团含有一个  $^{14}\text{N}$  核 ( $I = 1$ ), 其超精细常数为 1.03 mT, 并有两个等效质子 ( $I = 1/2$ ), 其超精细常数皆为 0.35 mT, 试推断 ESR 波谱的形状。

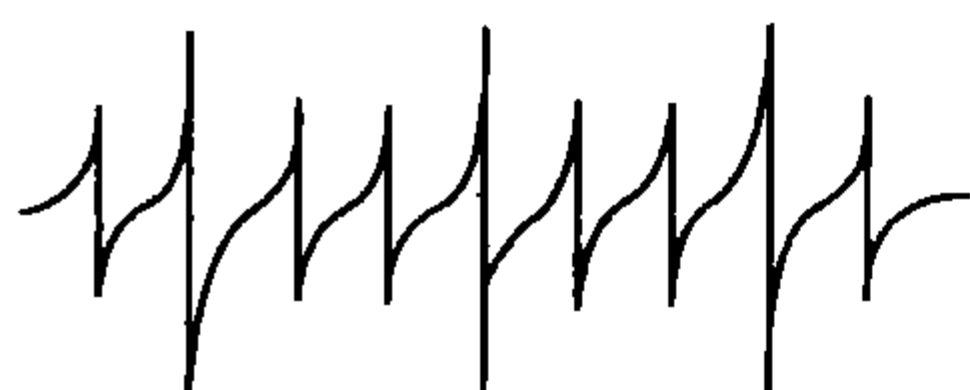
**解** 本题说明 ESR 中未成对电子周围有一个  $^{14}\text{N}$  核和两个  $^1\text{H}$  核, 它们将使图谱产生超精细裂分。

$^{14}\text{N}$  核自旋为 1, 有 3 个可能的取向 ( $m_{I_1} = 1, 0, -1$ ), 其概率各为  $1/3$ , 因而使 ESR 谱分裂成  $2I_1 + 1 = 2 \times 1 + 1 = 3$  条等强度的谱线, 其间距为 1.03 mT。

一个  $^1\text{H}$  核 ( $I_2 = \frac{1}{2}$ ,  $m_{I_2} = \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$ ) 分裂此超精细结构, 使每条分裂成两条 ( $2 \times \frac{1}{2} + 1 = 2$ ) 间隔为 0.35 mT 的双重线。

另一个  $^1\text{H}$  核再把双重线中的每一根分裂成间隔仍为 0.35 mT 的双重线。这样每对双重线的中央将发生重叠, 成为双倍强度的谱线 (这两个等效质子产生的超精细裂分可以  $2nI_2 + 1 = n + 1 = 2 + 1 = 3$  表示)。

因而所得的 ESR 波谱形状应为 3 个等同的强度各为 1:2:1 的三重线, 三重线内部的间距为 0.35 mT, 各三重线之间的间距是 1.03 mT。共得  $(2n_1 I_1 + 1)(2n_2 I_2 + 1) = (2 \times 1 \times 1 + 1)(2 \times 2 \times \frac{1}{2} + 1) = 9$  条线, 见习题 9-14 图。



习题 9-14 图

**9-15** 用 30.4 nm 辐射为激发源产生苯的光电子能谱时,最高能量的光电子的动能是 31.5 eV,找出苯中最高占据轨道的电离能(是  $\pi$  分子轨道),若改用 58.4 nm 辐射为激发源,则苯中发射电子的最高能量是多少?

**解** 波长 30.4 nm 的光子能量相当于  $\frac{1}{30.4 \times 10^{-7} \times 8065.47} = 40.78 \text{ eV}$

所以 电离能  $I_n = h\nu - E_n = 40.78 - 31.5 = 9.28 \text{ eV}$

波长 58.4 nm 的光子能量为  $\frac{1}{58.4 \times 10^{-7} \times 8065.47} = 21.23 \text{ eV}$

动能  $E'_n = h\nu' - I_n = 21.23 - 9.28 = 11.95 \text{ eV}$

答:最高能量是 11.95 eV.

**9-20** 用放电激发的氦跃迁产生的 58.43 nm 光照射  $\text{N}_2$  分子,得到具有动能为 5.63 eV 和 4.53 eV 的电子,这些电子在分子中的结合能是多少?

**解** 58.4 nm 的入射光属于紫外光的范围,打出的价电子能量为:  $E_K = h\nu - E_b$ , 其中  $E_b$  是光电子在物质内的结合能,价电子的结合能即为电离能,其数值等于轨道能. 所以光电子能谱可以直接用于测量物质的轨道能.

$$h\nu = \frac{1}{2}m_e v^2 + I_i$$

$$h\nu = h \frac{c}{\lambda} = 6.626 \times 10^{-34} \times \frac{2.998 \times 10^8}{58.43 \times 10^{-9}} = 3.4 \times 10^{-18} \text{ J}$$

$$= 21.22 \text{ eV}$$

$$(1) 21.22 \text{ eV} = 5.63 \text{ eV} + I_i, I_i = 15.59 \text{ eV}$$

$$(2) 21.22 \text{ eV} = 4.53 \text{ eV} + I_i, I_i = 16.69 \text{ eV}$$

所以结合能为 15.59 eV 和 16.69 eV.

可见较紧密结合的电子射出时所具有的动能(和速度)较低.

**9-21** 对某晶体沿晶轴  $c$  方向摄取一张回转图(见习题 9-21 图),从图中量得第四层与 0 层线的距离为 40 mm,照相机直径为 60 mm.

(1) 若入射 X 光波长为 154 pm,求该晶体  $c$  方向的重复周期  $c$ ;

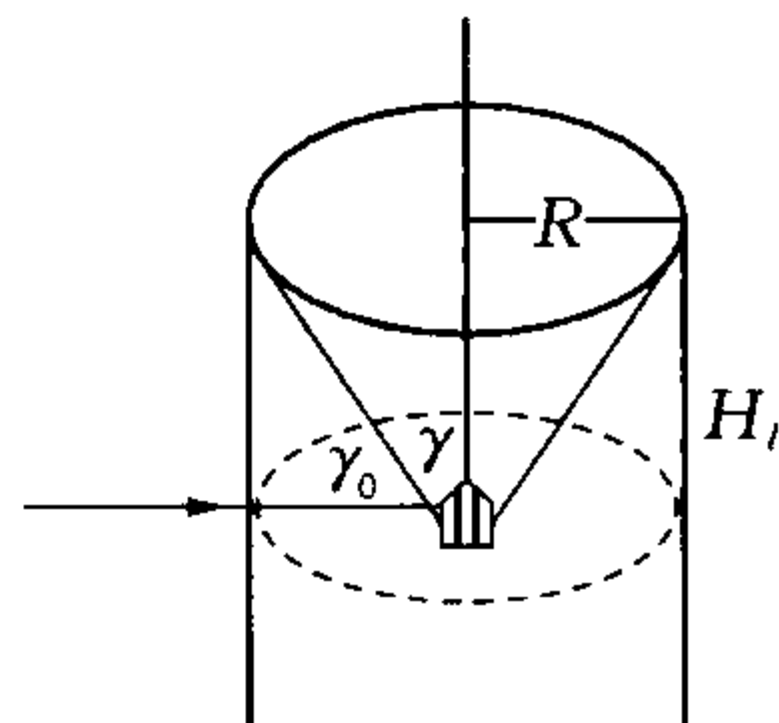
(2) 若改用波长为 200 pm 的 X 光进行实验,那么最多能得几层线?

**解** 晶体回转法所依据的主要公式是劳厄(Laue)方程:

$$a(\cos \alpha - \cos \alpha_0) = h\lambda,$$

$$b(\cos \beta - \cos \beta_0) = k\lambda,$$

$$c(\cos \gamma - \cos \gamma_0) = l\lambda,$$



习题 9-21 图

式中  $a, b, c$  分别是晶胞的 3 条边长,  $h, k, l$  是衍射指标;  $\alpha_0, \beta_0, \gamma_0$  分别是入射线与  $a, b, c$  所成的夹角;  $\alpha, \beta, \gamma$  分别是散射线与  $a, b, c$  所成的夹角.

(1) 在回转图中,

$$\cos \gamma = \frac{H_l}{\sqrt{H_l^2 + R^2}}$$

又由劳厄(Laue)方程,成立  $c(\cos \gamma - \cos \gamma_0) = l\lambda$

因为  $\gamma_0 = 90^\circ$  故  $\cos \gamma = \frac{l\lambda}{c} = \frac{H_l}{\sqrt{H_l^2 + R^2}}$  得  $c = l\lambda \sqrt{1 + \frac{R^2}{H_l^2}}$

以  $l = 4$ ,  $\lambda = 154 \text{ pm}$ ,  $R = 30 \text{ mm}$ ,  $H_l = 40 \text{ mm}$  代入

$$c = 4 \times 154 \times \sqrt{1 + \left(\frac{30}{40}\right)^2} = 770 \text{ pm}$$

(2) 此情况应不考虑对底片高度的限制,  $\gamma = 0$ ,

$$\cos \gamma = 1, \text{ 故 } \cos \gamma = \frac{l\lambda}{c} = 1, l = \frac{c}{\lambda} = \frac{770}{200} = 3.85$$

应取整数  $l = 3$ ,

这样,最多可得  $l = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3$  共 7 根线.

**9-22** 试证:(1) 晶体中若  $a$  方向上有  $2_1$  螺旋轴存在,则  $h$  为奇数时,  $|F_{h00}| = 0$ ;

(2) 晶体中若在  $(a+b)$  方向上有滑移面存在,则当  $(h+k)$  为奇数时,  $|F_{hkl}| = 0$ .

**证明** 结构因子  $F_{hkl} = \sum_{j=1}^q f_j e^{i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)}$

式中  $q$  为晶胞中原子数;  $f_j$  为晶胞中各原子散射因子;  $x_j, y_j, z_j$  为晶胞中各原子的坐标参数.  $|F_{hkl}|$  表示结构振幅,  $|F_{hkl}|^2$  与衍射强度成正比.

(1) 晶体中一点  $(x, y, z)$  经  $a$  方向上  $2_1$  轴作用,到达点  $(x + \frac{1}{2}, \bar{y}, \bar{z})$ , 这两点必同时出现.

所以  $F_{hkl} = \sum_{j=1}^{q/2} f_j \{ e^{i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)} + e^{i2\pi[h(x_j + \frac{1}{2}) + k\bar{y}_j + l\bar{z}_j]} \}$ , 当  $hkl$  为  $h00$  时

$$F_{h00} = \sum_{j=1}^{q/2} f_j [e^{i2\pi hx_j} + e^{i2\pi h(x_j + \frac{1}{2})}] = \sum_{j=1}^{q/2} f_j e^{i2\pi hx_j} (1 + e^{i\pi h})$$

当  $h$  为奇数时,  $e^{i\pi h} = -1$ , 使因子  $(1 + e^{i\pi h})$  项为 0,

所以  $|F_{h00}| = 0$ .

(2) 晶体中一点  $(x, y, z)$  经  $(a+b)$  方向的  $n$  滑移面作用后,到达点  $(x + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, \bar{z})$ , 这两点在晶体中必同时出现.

所以  $F_{hkl} = \sum_{j=1}^{q/2} f_j \{ e^{i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)} + e^{i2\pi[h(x_j + \frac{1}{2}) + k(y_j + \frac{1}{2}) + l\bar{z}_j]} \}$

当  $hkl$  为  $hk0$  时,

$$\begin{aligned} F_{hk0} &= \sum_{j=1}^{q/2} f_j \{ e^{i2\pi(hx_j + ky_j)} + e^{i2\pi[h(x_j + \frac{1}{2}) + k(y_j + \frac{1}{2})]} \} \\ &= \sum_{j=1}^{q/2} f_j \{ e^{i2\pi(hx_j + ky_j)} [1 + e^{i\pi(h+k)}] \} \end{aligned}$$

当  $(h+k)$  为奇数时,  $e^{i\pi(h+k)} = -1$ , 使  $[1 + e^{i\pi(h+k)}]$  项为 0,

所以  $|F_{hk0}| = 0$ . 证毕.

**9-23** 对正交晶系的二水合氯化亚锰六次甲基四胺络合物晶体,沿  $a, b, c$  此 3 个晶轴方向摄取了 3 张回转图,3 张图上分别量得下列层线间距值:  $H_1 = 0.658 \text{ cm}$ ,  $H_2 = 0.708 \text{ cm}$ ,  $H_3 = 1.097 \text{ cm}$  ( $H_1$ :代表第一层线与 0 层线的间距,  $H_2$  代表第二层线与 0 层线的间距),照相机半径为  $5.00 \text{ cm}$ ,计算 3 个晶轴参数  $a, b, c$  (设  $\lambda = 154 \text{ pm}$ ).

**解** 对正交晶系,  $a \neq b \neq c$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

当样品沿  $a$  旋转时,  $a(\cos \alpha - \cos \alpha_0) = h\lambda$

因为 X 射线与  $a$  始终垂直,故  $\cos \alpha_0 = \cos 90^\circ = 0$

于是  $a \cos \alpha = h\lambda$ , 又  $\cos \alpha = \frac{H_h}{\sqrt{H_h^2 + R^2}}$

以  $\lambda = 154 \text{ pm}$ ,  $R = 5 \text{ cm}$ ,  $h = 1$  代入下式

$$\text{故 } a = h\lambda \frac{\sqrt{H_h^2 + R^2}}{H_h} = h\lambda \sqrt{\left(\frac{R}{H_h}\right)^2 + 1} = 1 \times 154 \sqrt{\left(\frac{5.00}{0.658}\right)^2 + 1} = 1180 \text{ pm}$$

同样,沿  $b$  旋转时可得( $k = 2$ )

$$b = k\lambda \sqrt{\left(\frac{R}{H_k}\right)^2 + 1} = 2 \times 154 \sqrt{\left(\frac{5.00}{0.708}\right)^2 + 1} = 2197 \text{ pm}$$

沿  $c$  旋转时可得( $l = 1$ )

$$c = l\lambda \sqrt{\left(\frac{R}{H_l}\right)^2 + 1} = 1 \times 154 \sqrt{\left(\frac{5.00}{1.097}\right)^2 + 1} = 719 \text{ pm}$$

3 个晶轴参数  $a, b, c$  分别为  $1180 \text{ pm}$ ,  $2197 \text{ pm}$  和  $719 \text{ pm}$ .

**9-26** 用直径为  $57.3 \text{ mm}$  的照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

所用的 X 射线为  $\text{CuK}\alpha$  线( $\lambda = 154.18 \text{ pm}$ ),铜是立方晶系,它的密度为  $8.92 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,求:

(1) 铜的点阵型式;(2) 晶胞参数;(3) 每个晶胞中所含原子的数目.

**解** (1) 因为  $\frac{2L}{R} = 4\theta$ , 所以  $\theta = L/2R$  (弧度)  $= \frac{L}{2R} \cdot \frac{180}{\pi}$  (度)

当  $R = \frac{57.3}{2}$  时,  $\theta = L$ , 测得各对衍射线的  $L$  就可得各  $\sin^2 \theta$  值,各  $\sin^2 \theta$  值化成的简单整数比即对应其  $h^2 + k^2 + l^2$  值,这样就得到  $hkl$ .

$\theta(^{\circ}) (= L)$	22.0	25.7	37.7	45.2	47.8	58.7	68.5	72.8
$\sin^2 \theta$	0.1403	0.1881	0.3739	0.5035	0.5488	0.7302	0.8656	0.9126
$h^2 + k^2 + l^2$	3	4	8	11	12	16	19	20
$hkl$	111	200	220	311	222	400	331	420

由此可见,它们是奇偶混杂消光,应属立方面心点阵型式.

$$(2) \frac{\lambda^2}{4a^2} = \left( \frac{\sin^2 \theta}{h^2 + k^2 + l^2} \right)_{\text{平均}} = 0.046077$$

$$\frac{\lambda}{2a} = 0.214\,66, a = \frac{154.18}{2 \times 0.214\,66} = 359\text{ pm}$$

晶胞参数  $a = 359\text{ pm}$ ,

$$(3) n = \frac{VD}{M/L} = \frac{(359 \times 10^{-10})^3 \times 8.92 \times 6.022 \times 10^{23}}{63.54} \approx 4$$

铜应属立方面心点阵型式,晶胞参数为  $359\text{ pm}$ ,每个晶胞中含有 4 个铜原子.

### 9-27 计算 NaCl 晶体的结构因子.

解 NaCl 晶体原子坐标可以是:

$$\text{Na}^+ : (0, 0, 0); \left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right); \left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}\right); \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right)$$

$$\text{Cl}^- : \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right); \left(\frac{1}{2}, 0, 0\right); \left(0, \frac{1}{2}, 0\right); \left(0, 0, \frac{1}{2}\right)$$

$$\begin{aligned} \text{NaCl 晶体结构因子 } F_{hkl} &= \sum_{j=1}^4 f_j e^{i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)} \\ &= f_{\text{Na}^+} [e^{i2\pi(0)} + e^{i2\pi(\frac{k}{2} + \frac{l}{2})} + e^{i2\pi(\frac{h}{2} + \frac{l}{2})} + e^{i2\pi(\frac{h}{2} + \frac{k}{2})}] \\ &\quad + f_{\text{Cl}^-} [e^{i2\pi(\frac{h}{2} + \frac{k}{2} + \frac{l}{2})} + e^{i2\pi \cdot \frac{h}{2}} + e^{i2\pi \cdot \frac{k}{2}} + e^{i2\pi \cdot \frac{l}{2}}] \\ &= f_{\text{Na}^+} [1 + e^{i\pi(k+l)} + e^{i\pi(h+l)} + e^{i\pi(h+k)}] + f_{\text{Cl}^-} [e^{i\pi(h+k+l)} + e^{i\pi h} + e^{i\pi k} + e^{i\pi l}] \end{aligned}$$

讨论:因为  $e^{i2n\pi} = 1$ ,  $e^{i(2n+1)\pi} = -1$ , 所以

(1)  $h, k, l$  全奇时, 应有  $\begin{cases} k+l; h+l; h+k & \text{偶} \\ h+k+l; h, k, l & \text{奇} \end{cases}$

$$F_{hkl} = f_{\text{Na}^+} (1 + 1 + 1 + 1) + f_{\text{Cl}^-} (-1 - 1 - 1 - 1) = 4(f_{\text{Na}^+} - f_{\text{Cl}^-})$$

(2)  $h, k, l$  全偶时, 其任意加和必为偶数,

$$F_{hkl} = f_{\text{Na}^+} (1 + 1 + 1 + 1) + f_{\text{Cl}^-} (1 + 1 + 1 + 1) = 4(f_{\text{Na}^+} + f_{\text{Cl}^-})$$

(3)  $h, k, l$  奇偶混杂时, 有:

①  $(k+l), (h+l), (h+k)$  总是二奇一偶, 故前半部分各项抵消, 总和为零;

②  $h, k, l$  二奇一偶, 则  $h+k+l$  为偶数;

$h, k, l$  二偶一奇, 则  $h+k+l$  为奇数;

均使后半部分各项抵消, 总和为零.

结论:

$$F_{hkl} = \begin{cases} 4(f_{\text{Na}^+} - f_{\text{Cl}^-}) & h, k, l \text{ 全奇} \\ 4(f_{\text{Na}^+} + f_{\text{Cl}^-}) & h, k, l \text{ 全偶} \\ 0 & h, k, l \text{ 奇偶混} \end{cases}$$

9-28 已知 Cu 的  $K\alpha = 154.2\text{ pm}$ , 用它拍摄金属 Ta 的粉末图所得各粉末线的  $\sin^2\theta$  值是

0.112 7; 0.222 4; 0.331 6; 0.440 2; 0.548 3; 0.656 5; 0.763 1; 0.872 5; 0.980 3,

试判断 Ta 所属的晶系、点阵形式, 并对上述粉末线指标化, 求出晶胞参数.



解

序号	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$\sin^2 \theta$	0.112 7	0.222 4	0.331 6	0.440 2	0.548 3	0.656 5	0.763 1	0.872 5	0.980 3
最小整数比	1 :	2 :	3 :	4 :	5 :	6 :	7 :	8 :	9
$h^2 + k^2 + l^2$	2	4	6	8	10	12	14	16	18
指标化	110	200	211	220	310	222	321	400	411
$a$	324.8	327	328	328.7	329.3	329.6	330.2	330.2	330.4

因为上表  $\sin^2 \theta$  的最小整数比中有 7, 所以 Ta 应属立方晶系, 体心点阵型式.

表中  $a$  由  $\left(\frac{\lambda}{2a}\right)^2 = \frac{\sin^2 \theta}{h^2 + k^2 + l^2}$ , 求得  $a = \frac{\lambda}{2\sqrt{\frac{h^2 + k^2 + l^2}{\sin^2 \theta}}}$

答: 晶胞参数平均值为 329 pm.

**9-29** 在 Debye-Scherrer 粉末法照相机中, 以金属铬粉作样品, 并用 Co  $K\alpha$  照射 ( $\lambda = 0.1790 \text{ nm}$ ), 周围围上一直径为 20 cm 的底片, 请预测所得的衍射图, 可用直线表示峰位置 (已知 Cr 为立方体心, 晶胞常数  $a = 0.288 \text{ nm}$ ).

解 粉末法的基础是布拉格 (Bragg) 方程

$$2d_{h^*k^*l^*} \cdot \sin \theta_{hkl} = n\lambda$$

式中,  $(h^*k^*l^*)$  是晶面指标;  $\theta_{hkl}$  代表衍射方向;  $\lambda$  是入射光波长. 在晶胞中由于各原子对 X 射线的相互干涉, 使原来应该出现的部分衍射线成批系统消失, 这种现象称为系统消光, 利用这一现象可以判别晶体的点阵型式. 例如:

立方  $P$ ,  $h^2 + k^2 + l^2$  的比值为  $1:2:3:4:5:6:8:9:10:11:12:13, \dots$  (缺 7, 15, 23 等)

立方  $I$ ,  $h^2 + k^2 + l^2$  的比值为  $1:2:3:4:5:6:7:8:9:10:11:12:13, \dots$  (不缺 7, 15, 23 等)

立方  $F$ ,  $h^2 + k^2 + l^2$  的比值为  $3:4:8:11:12:16:19:20:24, \dots$  (两密一疏, 单双线交替)

本题根据已知的点阵型式和实验条件来预测图谱.

已知  $a = 0.288 \text{ nm}$ ,  $\lambda = 0.1790 \text{ nm}$

因为  $d_{h^*k^*l^*} = \frac{a}{\sqrt{h^{*2} + k^{*2} + l^{*2}}}$ , 又  $n\lambda = 2d_{h^*k^*l^*} \sin \theta_{hkl}$

$$\text{所以 } \sin^2 \theta_{hkl} = \frac{\lambda^2}{4a^2} (h^2 + k^2 + l^2) \quad \text{①}$$

$$2L = 4R\theta (\theta \text{ 为弧度}), L = \frac{2R\theta\pi}{180} (\theta \text{ 为度}), \quad \text{②}$$

又已知晶体为立方体心, 当  $(h+k+l)$  为奇数时应消光. 利用式①和式②代人  $hkl$  具体值, 就可计算得到  $L$  值, 列表如下:

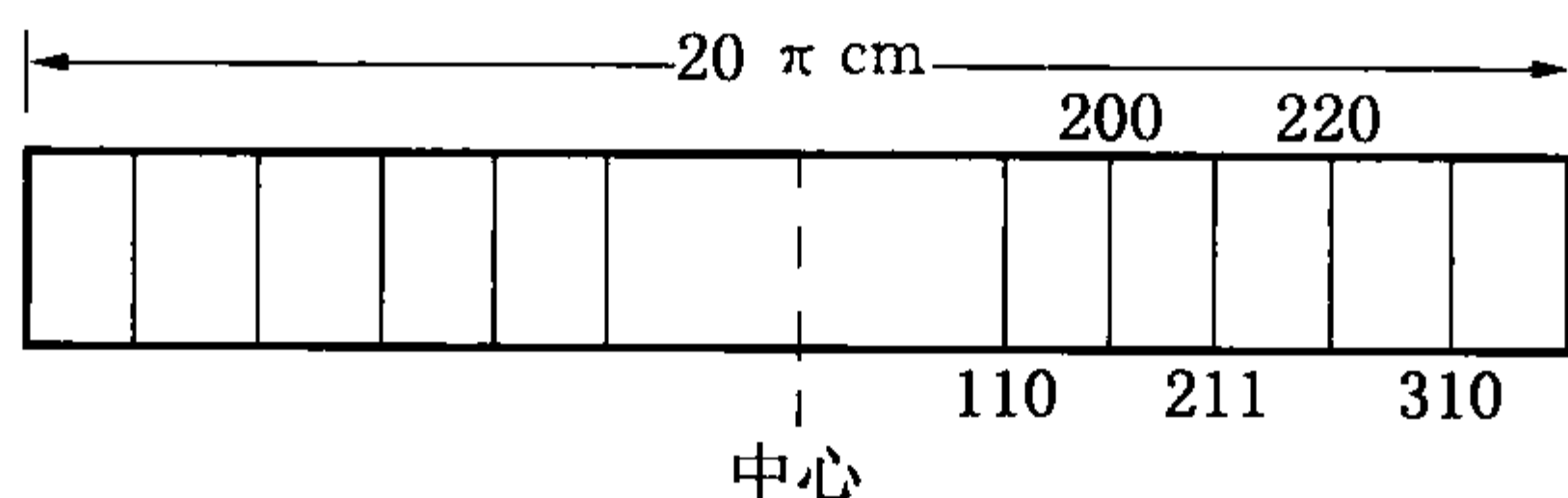
$hkl$	$h^2 + k^2 + l^2$	$\sin^2 \theta$	$\sin \theta$	$\theta(^{\circ})$	距中心线距离 $L/\text{cm}$
100	1	0.096 57	0.310 76	18.105	—
110	2	0.193 15	0.439 48	26.071	9.10
111	3	0.289 72	0.538 26	32.565	—

(续表)

$hkl$	$h^2 + k^2 + l^2$	$\sin^2 \theta$	$\sin \theta$	$\theta(^{\circ})$	距中心线距离 $L/\text{cm}$
200	4	0.386 30	0.621 52	38.427	13.41
210	5	0.482 87	0.694 89	44.018	—
211	6	0.579 44	0.761 21	49.571	17.30
220	8	0.772 59	0.878 97	61.518	21.47
300, 221	9	0.869 16	0.932 29	68.795	—
310	10	0.965 73	0.982 72	79.333	27.69
311	11	$>1$			

注:—为消光.

所以预测的衍射图见习题 9-29 图:



习题 9-29 图

**9-30** 已知  $\text{C}_6\text{H}_6$  分子是平面正六边形构型, C—C 键等长, 试写出  $\text{C}_6\text{H}_6$  的电子衍射强度的计算公式(因 H 的  $Z_{\text{H}}$  很小, 为简化讨论可忽略 H 和 H—H 之间衍射对整个衍射强度的贡献).

解 衍射强度公式为

$$I_a = \sum_{j=1}^n A_j^2 + 2 \sum_{j=1}^n \sum_{k>j}^n A_j A_k \frac{\sin(R_{jk}S)}{R_{jk}S}, \text{ 其中 } S = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\alpha}{2}$$

对苯分子  $\text{C}_6\text{H}_6$  为平面六边形, C—C 键长已知, 因 H 的  $Z_{\text{H}}$  很小, 只考虑 C—C 之间衍射对  $I_a$  的贡献. 各 C—C 之间的距离有如下关系:

$$R = R_{12} = R_{23} = R_{34} = R_{45} = R_{56} = R_{16}; \sqrt{3}R = R_{13} = R_{15} = R_{24} = R_{26} = R_{35} = R_{46};$$

$$2R = R_{14} = R_{25} = R_{36}; Z_j = Z_k = 6$$

$$\begin{aligned} \text{所以 } I_a &= \sum_{j=1}^6 Z_j^2 + 2 \sum_{j=1}^6 \sum_{k>j}^6 Z_j Z_k \frac{\sin(R_{jk}S)}{R_{jk}S} \\ &= 6 \times 36 + 2 \times 6 \times 6 \times \left\{ \left[ \frac{\sin(R_{12}S)}{R_{12}S} + \frac{\sin(R_{13}S)}{R_{13}S} + \frac{\sin(R_{14}S)}{R_{14}S} + \frac{\sin(R_{15}S)}{R_{15}S} \right] \right. \\ &\quad \left. + \frac{\sin(R_{16}S)}{R_{16}S} \right. \\ &\quad + \left[ \frac{\sin(R_{23}S)}{R_{23}S} + \frac{\sin(R_{24}S)}{R_{24}S} + \frac{\sin(R_{25}S)}{R_{25}S} + \frac{\sin(R_{26}S)}{R_{26}S} \right] \\ &\quad + \left[ \frac{\sin(R_{34}S)}{R_{34}S} + \frac{\sin(R_{35}S)}{R_{35}S} + \frac{\sin(R_{36}S)}{R_{36}S} \right] + \left[ \frac{\sin(R_{45}S)}{R_{45}S} + \frac{\sin(R_{46}S)}{R_{46}S} \right] \\ &\quad \left. + \frac{\sin(R_{56}S)}{R_{56}S} \right\} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= 6 \times 36 + 2 \times 36 \times \left\{ \left[ \frac{\sin(RS)}{RS} + \frac{\sin(\sqrt{3}RS)}{\sqrt{3}RS} + \frac{\sin(2RS)}{2RS} + \frac{\sin(\sqrt{3}RS)}{\sqrt{3}RS} \right] \right. \\
&\quad \left. + \left[ \frac{\sin(RS)}{RS} + \frac{\sin(\sqrt{3}RS)}{\sqrt{3}RS} + \frac{\sin(2RS)}{2RS} + \frac{\sin(\sqrt{3}RS)}{\sqrt{3}RS} \right] \right. \\
&\quad \left. + \left[ \frac{\sin(RS)}{RS} + \frac{\sin(\sqrt{3}RS)}{\sqrt{3}RS} + \frac{\sin(2RS)}{2RS} \right] + \left[ \frac{\sin(RS)}{RS} + \frac{\sin(\sqrt{3}RS)}{\sqrt{3}RS} \right] \right. \\
&\quad \left. + \frac{\sin(RS)}{RS} \right\}
\end{aligned}$$

归并同类项

$$\begin{aligned}
I_a &= 216 + 72 \times \left[ 6 \times \frac{\sin(RS)}{RS} + 6 \times \frac{\sin(\sqrt{3}RS)}{\sqrt{3}RS} + 3 \times \frac{\sin(2RS)}{2RS} \right] \\
&= 216 \times \left[ 1 + 2 \times \frac{\sin(RS)}{RS} + 2 \times \frac{\sin(\sqrt{3}RS)}{\sqrt{3}RS} + \frac{\sin(2RS)}{2RS} \right]
\end{aligned}$$

以衍射角  $\alpha$  代入  $S = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\alpha}{2}$  得  $S$ , 再由各衍射峰的  $S$  和对应的电子衍射峰强度  $I_a$  的上面关系式可求得  $R_{C-C}$ .

#### 四、习题答案

9-1 见习题选解.

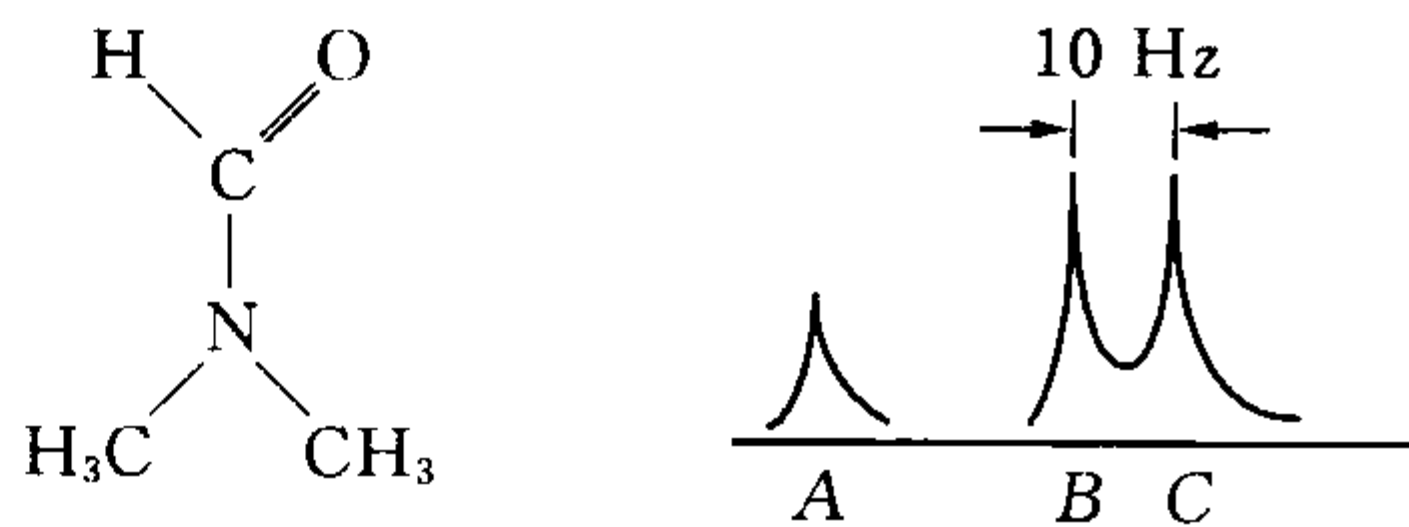
9-2 见习题选解.

9-3 如何用 NMR 谱鉴别二腈基丁烯的下列异构体



答案 前者的 NMR 谱有 3 个单峰, 无自旋裂分现象; 后者的 NMR 谱有 3 个峰, 但大峰裂分为二, 小峰裂分为四.

9-4 在 40 MHz 和室温时二甲基甲酰胺质子 NMR 谱如习题 9-4 图所示的双重线 B, C, 可能是由化学位移不同或自旋-自旋耦合引起的, 问



习题 9-4 图

(1) 用什么方法能确定到底是上述哪种原因?

(2) 分析 A, B, C 三峰的起源;

(3) 如果温度升高时将会对图谱产生什么影响

答案 (1) 加大磁场谱峰间隔变大, 说明由化学位移引起. (2) A 峰对应 CHO 中 H, C; B 峰分别对应左右两个 CH<sub>3</sub> 中的 H. (3) 随着温度升高两甲基围绕 C—N 产生内旋转并逐渐加快,

B, C 谱峰变宽, 渐渐合并为宽的单峰, 再成为尖锐单峰.

**9-5** 假设质子 NMR 峰的强度正比于在磁场中较低能级和较高能级的集居数的相对差值, 在 100 MHz 仪器和 300 K 观察波谱, 以及在相同温度下 400 MHz 仪器重新测量图谱, 问对同样品和相同时间的两种测量中, 典型谱线的强度差别是多少(已知集居数和能级关系满足玻耳兹曼分布  $N'/N'' = e^{-(E'-E'')/kT} = e^{-\Delta E/kT}$ )?

**答案**  $I_2/I_1 = 1.000\ 048$ .

**9-6** 根据玻耳兹曼分布定律计算质子在温度为 300 K 的 1.4 T 磁场中两个相邻核磁能级的数目之比, 这个比值说明了什么问题.

**答案** 0.999 991, 质子在上下能级上的粒子数相差极小, 为  $10^{-6}$  数量级.

**9-7** 说明下列物质在一大磁场中足以产生一级谱时能出现多少个 NMR 峰; 每个峰的相对强度是多少, 每个峰是单峰、双峰还是几峰;

(1) 苯; (2) 乙醛; (3) 乙烷; (4)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ; (5)  $(\text{CH}_3)_2\text{CHBr}$ ; (6)  $\text{CH}_2=\text{CHBr}$ .

**答案** (1) 1 个(6, 单); (2) 2 个(3, 双; 1, 四); (3) 1 个(6, 单); (4) 2 个(4, 四; 6, 三); (5) 2 个(6, 双; 1, 七); (6) 2 个(2, 双; 1, 三).

**9-8** 确定下列分子或离子是否有未成对电子, 并判断它的磁性:

$\text{NO}$ ;  $\text{NO}_2$ ;  $\text{O}_2$ ;  $\text{O}_2^{2-}$ ;  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ ;  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$

**答案** 除  $\text{O}_2^{2-}$  无未成对电子为反磁性外, 其余均有未成对电子为顺磁性.

**9-9** 什么是电子的  $g$  因子, 它在顺磁共振中有什么意义?  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  的  $g = 2.2$ ,  $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  的  $g = 1.98$ , 分别求它们在  $H = 3\ 000\ \text{G}$  (0.300 T) 时的顺磁共振频率, 并求它们在 10 000 MHz 时的共振磁场.

**答案**  $g = \frac{h\nu}{\mu_B B}$ ,  $g_1 = 2.2$ ,  $\nu_1 = 9\ 237\ \text{MHz}$ ,  $B_1 = 0.325\ \text{T}$ ,  $g_2 = 1.98$ ,  $\nu_2 = 8\ 313\ \text{MHz}$ ,  $B_2 = 0.361\ \text{T}$ .

**9-10** 苯基阴离子的  $g = 2.002\ 5$ , 当电子自旋共振仪操作频率分别在 (1) 9 302 MHz 和 (2) 3 367 MHz 时, 各需要多大磁感应强度才能共振?

**答案** 0.332 T, 0.120 T.

**9-11** 氢原子中电子的  $g = 2.003\ 2$ , 在 9 250 MHz 的波谱仪中 H 原子的两条谱线出现在 357.3 和 306.6 mT 处, 计算氢的超精细结构耦合常数.

**答案** 50.7 mT.

**9-12** 见习题选解.

**9-13** 有一台 ESR 仪工作于雷达的 K 波段 ( $\lambda = 8.75\ \text{mm}$ ), 试问其稳定的磁感应强度应为多少特斯拉 (T), 顺磁电子的能级差  $\Delta E$  是多少? 在 300 K 时相邻能级的粒子相对分布是多少?

**答案** 1.227 4 T;  $\Delta E = 2.270\ 2 \times 10^{-23}\ \text{J}$ ; 0.994 53.

**9-14** 见习题选解.

**9-15** 见习题选解.

**9-16**  $\text{N}_2$  电子基态的振动基频  $\tilde{\nu} = 2\ 345\ \text{cm}^{-1}$ ,  $\text{N}_2$  光电子能谱在 16.69 eV 处的谱带相邻线的间隔近似为  $1\ 810\ \text{cm}^{-1}$ , 解释为什么间隔小于  $2\ 345\ \text{cm}^{-1}$ .

**答案** 光电子能谱的谱带结构实际是反映电子电离后粒子的振动情况, 16.69 eV 是  $\text{N}_2$  分子的  $1\pi_u$  成键分子轨道, 电离导致化学键削弱, 力常数  $k$  减少, 从而  $\tilde{\nu}$  减小.

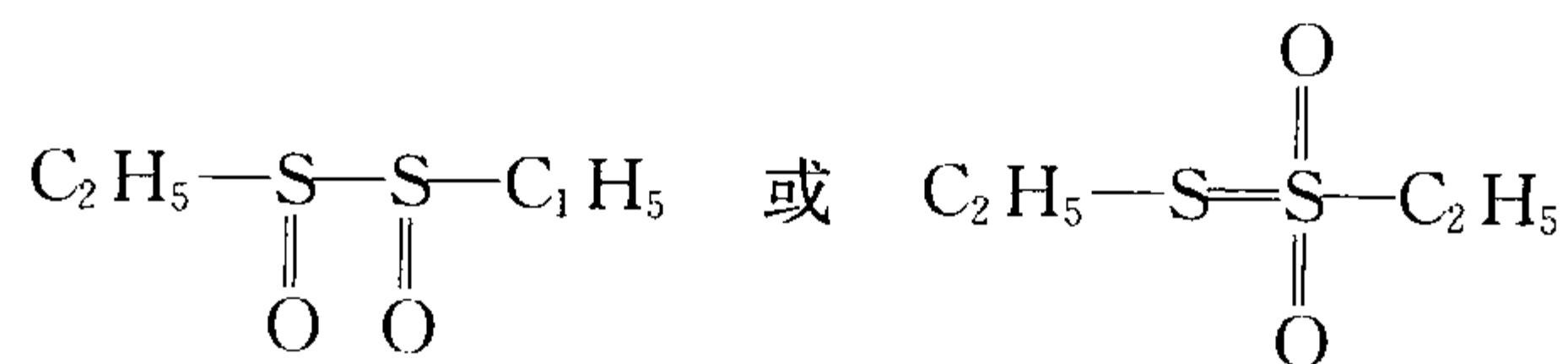
**9-17** 对下列每一种分子,说明 C(1s)的 XPS 峰的数目和相对强度,同样方法说明 O(1s)的 XPS 峰的情况.

(1)  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ; (2)  $\text{CH}_3\text{OCH}_3$ ; (3)  $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$ ; (4)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ (苯酚)

**答案**

	(1)	(2)	(3)	(4)
	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\text{CH}_3\text{OCH}_3$	$\text{CH}_3\text{COOCH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$
C 峰数	2(1 : 1)	1	3(1 : 1 : 1)	4(1 : 2 : 2 : 1)
O 峰数	1	1	2(1 : 1)	1

**9-18** 已知大蒜素的 XPS 谱中 S(2p)有两个峰,峰的位置分别是 1 034 eV 和 1 038 eV,试判断它究竟属于下面哪一个结构式,并分析这两个 S(2p)峰各对应哪一个 S 原子.



**答案** 属后者,其中接两个氧原子的 S 峰位 1 038 eV,未接氧原子的 S 峰位 1 034 eV.

**9-19** 由甲烷的 UPS 谱图给出两个成键分子轨道的电离峰为  $2a_1:23.0 \text{ eV}$ .  $1t_1:12.6 \text{ eV}$  (绝热电离能),  $14.0 \text{ eV}$  (垂直电离能). 若用 He(II)线  $3.233 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$  作激发源,分别求对应上面 3 个峰的光电子动能. 用 He(I)线  $1.711 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$  作激发源结果如何? 并根据上述实验数据说明分子轨道理论描述  $\text{CH}_4$  分子非定域模型的合理性.

**答案** He(II)  $2a_1:17.1 \text{ eV}$ .  $1t_1:27.5 \text{ eV}$ ,  $26.1 \text{ eV}$ .

He(I)  $2a_1$ :无峰.  $1t_1:8.6 \text{ eV}$ ,  $7.2 \text{ eV}$ .

**9-20** 见习题选解.

**9-21** 见习题选解.

**9-22** 见习题选解.

**9-23** 见习题选解.

**9-24** 已知尿素晶体的密度  $d = 1.335 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,在其外形中观察到有一个四重反轴  $\bar{4}$ ,另外有与  $\bar{4}$  垂直的  $\bar{2}$  轴和与  $\bar{4}$  平行的  $m$  ( $\bar{2}$  与  $m$  法线交角为  $45^\circ$ ). 它的点群为  $D_{2d}$ ,在  $\bar{4}$  方向,  $\bar{2}$  方向和  $m$  面的法线方向拍摄了 3 张回转图,计算得相应直线点阵的周期是 473, 567, 802 pm.

(1) 指出尿素的晶系,晶胞参数  $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$  并计算晶胞中分子数.

(2) 计算衍射 112, 121, 211 的布拉格角(所用 X 射线为  $\text{CuK}\alpha$  射线)

(3) 设粉末照相机半径为 5 cm,推算尿素粉末图中上述衍射所对应的粉末弧线的  $2L$  值.

**答案** (1) 四方晶系,  $a = b = 567 \text{ pm}$ ,  $c = 473 \text{ pm}$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ,  $n = 2$ .

(2)  $\theta_{112} = 22^\circ 15'$ ;  $\theta_{121} = 20^\circ 11'$ ;  $\theta_{211} = 20^\circ 11'$ .

(3)  $2L_{112} = 7.764 \text{ cm}$ ,  $2L_{121} = 7.045 \text{ cm}$ ,  $2L_{211} = 7.045 \text{ cm}$ .

**9-25** 利用  $\lambda = 179.0 \text{ pm}$  的 X 光源对某一立方系晶体进行粉末照相,其反射依次发生在下列布拉格角:  $10.6^\circ$ ,  $12.3^\circ$ ,  $17.6^\circ$ ,  $20.8^\circ$ ,  $25.4^\circ$ ,  $27.6^\circ$ ,  $28.4^\circ$ . 试计算该物质的  $a$  值,并确定其点阵类型.

**答案**  $a = 836 \text{ pm}$ , 属立方面心型.



9-26 见习题选解.

9-27 见习题选解.

9-28 见习题选解.

9-29 见习题选解.

9-30 见习题选解.

9-31 用  $V = 40\,000\text{ V}$  的电子射线测得  $\text{CCl}_4$  蒸气的电子衍射图,其中强度最大的衍射角等于  $1^\circ 32'$ ,  $2^\circ 40'$ ,  $3^\circ 54'$ , 已知  $\text{CCl}_4$  是正四面体结构,求 C—Cl 键长.

答案 178 pm.

9-32 电子衍射装置(见教材图 9-5-1)至照相底片的距离  $R = 121.9\text{ mm}$ , 电子射线的德布罗意波长为  $\lambda = 6.06\text{ pm}$ , 测得  $\text{SiCl}_4$  蒸气电子衍射图包含下列半径为  $r$  的明暗相间的同心环;

明( $r/\text{mm}$ )	2.8	5.0*	7.4	9.5	11.6*	14.0	16.3*	18.7
暗( $r/\text{mm}$ )	3.9	6.3	8.5	10.6	12.9	—	17.5	

注:带 \* 是最高强度环

已知  $\text{SiCl}_4$  为正四面体,求 Si—Cl 键长和 Cl—Cl 距离.

答案 Si—Cl, 200 pm; Cl—Cl, 326 pm.

# 第十章 统计热力学基础

## 一、基本要点

统计力学是利用量子力学的结果和统计方法从构成体系的单个粒子的微观性质出发来研究体系的宏观性质. 把统计力学的方法用于处理热力学的平衡态问题就是统计热力学的范畴. 本章由麦克斯韦-玻尔兹曼(Maxwell-Boltzmann)统计得到反映体系统计性质的配分函数, 以及各种运动状态的配分函数计算方法. 在这基础上简单介绍了量子统计的基本要点和系综的基本概念. 关于如何用统计方法计算体系热力学函数、如何通过粒子的微观性质(质量、键距、振动频率等)计算物质的熵、热容和理想气体反应的平衡常数的内容将在后面热力学部分介绍.

### 1. 麦克斯韦-玻尔兹曼统计

这种统计方法适用于独立等同可辨、占有同一量子态的粒子数目不受限制的粒子体系. 它的热力学概率为

$$W = N! \prod_i \left( \frac{g_i^{n_i}}{n_i!} \right)$$

分布定律为

$$\frac{n_i}{N} = \frac{g_i \exp(-\epsilon_i/k_B T)}{q}, \text{表明在能级 } i \text{ 上找到一个粒子的数学概率直接正比于 } \exp(-\epsilon_i/k_B T)$$

或  $\frac{n_i}{n_j} = \frac{g_i}{g_j} \exp[-(\epsilon_i - \epsilon_j)/k_B T]$ , 表明处于两个不同能级上的粒子数之比与  $\exp[-(\epsilon_i - \epsilon_j)/k_B T]$  成正比.

### 2. 配分函数的计算

(1) 平动配分函数.

$$\text{三维: } q_t = \left( \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \cdot V$$

$$\text{二维: } q_t = \left( \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right) \cdot A$$

(2) 转动配分函数.

$$\text{双原子分子或线性多原子分子: } q_r = \frac{8\pi^2 I k_B T}{\sigma h^2} \text{ 或 } q_r = \frac{T}{\sigma \Theta_r}$$

式中,  $\Theta_r = \frac{h^2}{8\pi^2 I k_B}$  称为转动特征温度,  $\sigma$  为对称数.

$$\text{非线性多原子分子: } q_r = \frac{\sqrt{\pi}}{\sigma} \left( \frac{8\pi^2 k_B T}{h^2} \right)^{3/2} (I_x I_y I_z)^{1/2}$$

(3) 振动配分函数.

$$\text{双原子分子: } q_v = \frac{\exp\left(-\frac{1}{2} \frac{h\nu}{k_B T}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{h\nu}{k_B T}\right)} = \frac{\exp\left(-\frac{1}{2} \frac{\Theta_v}{T}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{\Theta_v}{T}\right)}$$

式中,  $\Theta_v = \frac{h\nu}{k_B T}$  称为振动特征温度.

若规定最低振动能级的能量为零, 则

$$q_v = \frac{1}{1 - \exp\left(-\frac{\Theta_v}{T}\right)}$$

$$\text{多原子分子: } q_v = \prod_i \left[ 1 - \exp\left(-\frac{h\nu_i}{k_B T}\right) \right]^{-1}$$

(4) 电子配分函数.

在常温下, 大多数电子处于基态, 作为一级近似, 电子配分函数:  $Q_e = g_e$ . 式中,  $g_e$  为最低能级的简并度.

### 3. 系综的概念

系综(ensemble)的本意是一个集合, 但是在统计力学中, 它有更加精确和具体的含义. 需要强调的是, 系综是一个假想的体系集合, 因此可以使系综中体系的数目随意增长, 甚至无穷大.

(1) 正则系综.

一个具有共同温度的由真实体系的复制样本组成的假想的集合被称作正则系综.

(2) 微正则系综.

微正则系综中, 各体系除了体积和粒子数相同, 还要求每个体系的能量均相等, 即各个体系都是孤立体系, 它们之间不能交换能量.

(3) 巨正则系综.

巨正则系综中, 各体系具有相同的体积和温度, 但是体系是敞开的, 粒子数可以变化, 即物质可以在各体系间传递. 虽然体系的组成发生变化, 但是各体系间的化学势相等.

对于 3 种不同的系综中的体系, 有

正则系综:  $N, V, T$  相同;

微正则系综:  $N, V, E$  相同;

巨正则系综:  $T, V, \mu$  相同.

### 4. 量子统计

(1) 玻色-爱因斯坦统计法.

玻色-爱因斯坦分布定律

$$n_i = \frac{g_i}{e^{\alpha + \beta \epsilon_i} - 1}$$

式中  $n_i$  是最概然分布时能级上的粒子数.

(2) 费米-狄喇克(Fermi-Dirac)统计法.

费米-狄喇克分布定律

$$n_i = \frac{g_i}{e^{\alpha + \beta \epsilon_i} + 1}$$

如果  $e^{\alpha} e^{\beta \epsilon_i} \gg 1$ , 则两式均还原为麦克斯韦-玻耳兹曼分布定律, 换言之, 麦克斯韦-玻耳兹曼分布是玻色-爱因斯坦和费米-狄喇克分布定律的经典极限.

## 二、例题精解

**例 1** 体系 A 包含两个子体系  $A_1$  和  $A_2$ , 其微观状态数分别为  $W_1 = 1 \times 10^{20}$  和  $W_2 = 2 \times 10^{20}$ , 求总体系的微观状态数  $W$ . 并分别计算 3 个体系的统计熵  $S$ ,  $S_1$  和  $S_2$ , 根据计算结构说明其物理意义.

**解** 总体系的微观状态数  $W = W_1 \times W_2 = (1 \times 10^{20}) \times (2 \times 10^{20}) = 2 \times 10^{40}$   
统计熵与微观状态数关系为  $S = k_B \ln W$ , 所以

$$S = k_B \ln W = k_B (\ln 2 + 40 \ln 10) = 92.8 k_B = 92.8 \times 1.381 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \\ = 1.282 \times 10^{-21} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$S_1 = k_B \ln W_1 = k_B (20 \ln 10) = 46.1 k_B = 46.1 \times 1.381 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \\ = 0.637 \times 10^{-21} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$S_2 = k_B \ln W_2 = k_B (\ln 2 + 20 \ln 10) = 46.7 k_B = 46.7 \times 1.381 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \\ = 0.645 \times 10^{-21} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

从以上结果说明统计熵和热力学熵一样具有加和性, 即

$$S = S_1 + S_2 = (6.37 \times 10^{-21} + 6.45 \times 10^{-21}) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = 1.282 \times 10^{-20} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

**例 2** 现有  $1 \text{ m}^3$  的空气在  $1 \text{ atm}$  和  $300 \text{ K}$  条件下保持原有温度膨胀  $0.001\%$  的体积, 计算其微观状态数的变化率  $\Delta W/W$ , 已知熵和体积的关系为

$$S = nR \ln \frac{e^{5/2} V}{N \Lambda^3}$$

其中  $\Lambda = h/(2\pi m k_B T)^{1/2}$ .

**解** 已知  $S = k_B \ln W$ , 即  $W = e^{S/k_B}$ , 所以  $\left(\frac{\partial W}{\partial V}\right)_{N, T} = \frac{W}{k} \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{N, T}$

根据题中所给熵和体积的关系得

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{N, T} = nR \left(\frac{\partial \ln V}{\partial V}\right)_{N, T} = \frac{nR}{V} = \frac{NR}{N_A V}$$

代入前式得

$$\left(\frac{\partial W}{\partial V}\right)_{N, T} = \frac{NRW}{N_A k_B V} = \frac{NW}{V}$$

$$\text{所以 } \frac{\Delta W}{W} \approx N \frac{\Delta V}{V} = \frac{PV}{kT} \frac{\Delta V}{V} = \frac{(1.013 \times 10^5 \text{ Pa}) \times (1 \text{ m}^3) \times (1 \times 10^{-5})}{(1.381 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}) \times (300 \text{ K})} = 2.45 \times 10^{20}$$

实际上变化率  $\Delta W/W$  已经是一个很大的数了, 但是和  $W$  相比并不大. 例如氦气在该温度时的摩尔平动熵是  $126 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ , 总熵值为

$$S = nS_m = \left(\frac{PV}{RT}\right) S_m = \frac{1.013 \times 10^5 \text{ Pa} \times 1 \text{ m}^3 \times 126 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}{8.314 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 300 \text{ K}} = 5.12 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\frac{S}{k_B} = \frac{5.12 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}}{1.381 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}} = 3.71 \times 10^{26}$$

则相似体系的  $W$  值为  $W = e^{S/k_B} = e^{3.71 \times 10^{26}} = 10^{1.61 \times 10^{26}}$

**例 3** 有  $N$  个粒子组成的体系具有能级为  $\epsilon_i = i\epsilon$ , 假如每个分子的平均能量是  $b\epsilon$ , 则体系的温度由下式给出,

$$\beta = \frac{1}{k_B T} = \frac{1}{\epsilon} \ln \left( 1 + \frac{1}{b} \right)$$

推导其分子平均能量为  $\epsilon$  时, 体系所处的温度表示式; 如果  $\epsilon = 50 \text{ cm}^{-1}$ , 体系所处的温度为多少? 计算分子平均能量为  $b\epsilon$  时, 体系的配分函数  $q$ .

**解** 根据内能与配分函数关系  $U = U(0) - N \left( \frac{\partial \ln q}{\partial \beta} \right)$  和由题意得到的配分函数

$$q = \sum_i e^{-\beta \epsilon_i} = \sum_i e^{-i\beta \epsilon} = 1 + e^{-\beta \epsilon} + e^{-2\beta \epsilon} + e^{-3\beta \epsilon} + \dots = \frac{1}{1 - e^{-\beta \epsilon}}$$

其分子平均能量为

$$[U - U(0)]/N = - \left( \frac{\partial \ln q}{\partial \beta} \right) = - \frac{1}{q} \frac{\partial q}{\partial \beta} = - \frac{-\epsilon e^{-\beta \epsilon}}{1 - e^{-\beta \epsilon}} = \frac{\epsilon}{e^{\beta \epsilon} - 1} = b\epsilon$$

即

$$e^{\beta \epsilon} = \frac{1}{b} + 1$$

则  $\beta$  表式为

$$\beta = \frac{1}{\epsilon} \ln \left( 1 + \frac{1}{b} \right)$$

当  $b = 1$ , 则  $\beta = \frac{1}{k_B T} = \frac{1}{\epsilon} \ln 2$ , 于是  $T = \frac{\epsilon}{k_B \ln 2}$

如果  $\epsilon = 50 \text{ cm}^{-1}$ , 则  $T = \frac{\epsilon}{k_B \ln 2} = \frac{50 \text{ cm}^{-1} \times 1.986 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{cm}}{1.38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \ln 2} = 103.8 \text{ K}$

其分子平均能量为  $b\epsilon$  时, 体系的配分函数  $q$  为

$$q = \frac{1}{1 - e^{-\beta \epsilon}} = \frac{1}{1 - e^{-\ln(1 + \frac{1}{b})}} = \frac{1}{1 - \left( \frac{b}{b+1} \right)} = 1 + b$$

**例 4** Ti 原子最低 4 个电子态的光谱项分别是  $^3F_2$ ,  $^3F_3$ ,  $^3F_4$  和  $^5F_1$ , 其能级是 0, 170, 387 和  $6557 \text{ cm}^{-1}$ , 其他电子态在更高的能级. 计算在沸点温度  $3287^\circ\text{C}$  时粒子在各能级分布的分数, 其能级的简并度是  $2J+1$ .

**解** 首先计算电子配分函数

$$q = \sum_i g_i e^{-\beta \epsilon_i} = \sum_i g_i e^{-hc\beta \tilde{\nu}_i}$$

在  $3287^\circ\text{C} = 3560 \text{ K}$  时,

$$hc\beta = \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \times 2.998 \times 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}}{1.381 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \times 3560 \text{ K}} = 4.041 \times 10^{-4} \text{ cm}$$

$$q = 5 + 7e^{-4.041 \times 10^{-4} \times 170} + 9e^{-4.041 \times 10^{-4} \times 387} + 3e^{-4.041 \times 10^{-4} \times 6557}$$

$$= (5) + (7 \times 0.934) + (9 \times 0.855) + (3 \times 0.0707) = 19.445$$



各个态的分布分数为

$$p_i = \frac{g_i e^{-\beta \epsilon_i}}{q} = \frac{g_i e^{-hc\beta \tilde{\nu}_i}}{q}$$

因此  $p(^3F_2) = \frac{5}{19.445} = 0.257$ ;  $p(^3F_3) = \frac{7 \times 0.934}{19.445} = 0.336$

$$p(^3F_4) = \frac{9 \times 0.855}{19.445} = 0.396; p(^4F_1) = \frac{3 \times 0.0707}{19.445} = 0.011$$

由计算可知这 4 个最低电子态分布分数的和已经是 1.000 了, 所以其他更高能级的分布可以忽略了.

**例 5** 用精确加和的方法计算在 (a) 100 K 和 (b) 298 K 时  $I_2$  分子的振动配分函数及它们对摩尔内能的贡献, 其振动的能级在零点能以上分别为 0, 213.30, 425.39, 636.27, 845.93  $\text{cm}^{-1}$ . 在该两个温度下基态和最初的两个激发态  $I_2$  分子分布的比例值是多少? 计算在该两个温度下振动对  $I_2$  分子的摩尔熵的贡献, 已知摩尔熵与配分函数的关系是

$$S_m = \frac{U_m - U_m(0)}{T} + R \ln q$$

**解** 因为振动配分函数是  $q = \sum_i e^{-\beta \epsilon_i} = \sum_i e^{-hc\beta \tilde{\nu}_i}$

(a) 在 100 K,  $hc\beta = \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \times 2.998 \times 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}}{1.381 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \times 100 \text{ K}} = \frac{1}{69.52 \text{ cm}^{-1}}$

$$q = 1 + e^{-213.30/69.52} + e^{-425.39/69.52} + e^{-636.27/69.52} + e^{-845.93/69.52}$$

$$= 1 + 0.0465 + 0.0022 + 0.0001059 + 0.0000051 = 1.049$$

(b) 在 298 K,  $hc\beta = \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \times 2.998 \times 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}}{1.381 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \times 298 \text{ K}} = \frac{1}{207.17 \text{ cm}^{-1}}$

$$q = 1 + e^{-213.30/207.17} + e^{-425.39/207.17} + e^{-636.27/207.17} + e^{-845.93/207.17}$$

$$= 1 + 0.3572 + 0.1283 + 0.04636 + 0.01685 = 1.549$$

每种情况的分布比例是  $p_i = \frac{e^{-hc\beta \tilde{\nu}_i}}{q}$

$$p_0 = \frac{1}{q} = (a) 0.953; \quad (b) 0.646$$

$$p_1 = \frac{e^{-hc\beta \tilde{\nu}_1}}{q} = (a) 0.044; \quad (b) 0.231$$

$$p_2 = \frac{e^{-hc\beta \tilde{\nu}_2}}{q} = (a) 0.002; \quad (b) 0.083$$

要求振动对  $I_2$  分子的摩尔熵的贡献, 先根据振动的总能量与配分函数关系

$$U_m - U_m(0) = \frac{N_A}{q} \sum_i \epsilon_i e^{-\beta \epsilon_i} = \sum_i hc \tilde{\nu}_i e^{-hc\beta \tilde{\nu}_i}$$

将温度和波数代入得  $U_m - U_m(0) = 123 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} (100 \text{ K}); 1348 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} (298 \text{ K})$

再代入摩尔熵与配分函数的关系  $S_m = \frac{U_m - U_m(0)}{T} + R \ln q$

$$S_m = \frac{123 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{100 \text{ K}} + 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \ln 1.049 = 1.628 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} (100 \text{ K})$$

$$S_m = \frac{1348 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{298 \text{ K}} + 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \ln 1.549 = 8.162 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} (298 \text{ K})$$

**例 6** 大气中气体分子(压力)在不同高度的分布满足玻耳兹曼分布规律,其粒子在离地球的表面高度为  $h$  处的势能为  $mgh$ ,试分别计算在 8 km 高处,  $\text{O}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  的密度与地面处的比例.

**解** 按玻耳兹曼分布规律  $\frac{p(h)}{p(h_0)} = \frac{N(h)}{N(h_0)} = e^{-[\epsilon(h) - \epsilon(h_0)]/k_B T} = e^{-mgh/k_B T}$

其中  $p(h_0) = p(0) = p_0$ , 所以  $\frac{p(h)}{p_0} = e^{-mgh/k_B T}$

$$\text{对 } \text{O}_2, \quad \frac{p(8.0 \text{ km})}{p(0)} = \frac{N(8.0 \text{ km})/V}{N(0)/V} = e^{-M(\text{O}_2)gh/k_B T} = e^{-\left(\frac{0.032 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} \times 9.81 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2} \times 8.0 \times 10^3 \text{ m}}{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298 \text{ K}}\right)} = 0.36$$

$$\text{对 } \text{H}_2\text{O}, \quad \frac{p(8.0 \text{ km})}{p(0)} = \frac{N(8.0 \text{ km})/V}{N(0)/V} = e^{-M(\text{H}_2\text{O})gh/k_B T} = e^{-\left(\frac{0.018 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} \times 9.81 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2} \times 8.0 \times 10^3 \text{ m}}{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298 \text{ K}}\right)} = 0.57$$

### 三、习题选解

**10-4**  $N$  个可辨粒子体系被封闭在体积为  $V$  的容器中,假如把容器分隔成体积相等的甲、乙两部分.

(1) 证明有  $\left(\frac{N}{2} \pm n\right)$  个粒子出现在甲部分,而余下的  $\left(\frac{N}{2} \mp n\right)$  个粒子出现在乙部分的概率  $P\left(\frac{N}{2} \pm n\right) = \frac{N!}{\left(\frac{N}{2} \pm n\right)! \left(\frac{N}{2} \mp n\right)!} \left(\frac{1}{2}\right)^N$

(2) 当  $n \ll N$  时,  $P\left(\frac{N}{2} \pm n\right) \approx \sqrt{\frac{2}{\pi N}} \cdot e^{-2n^2/N}$ ,

试计算  $N = 5 \times 10^{23}$  和  $n = 2 \times 10^{12}$  时的几率  $P\left(\frac{N}{2}\right)$  和  $P\left(\frac{N}{2} \pm n\right)$ .

**证明** (1)  $W\left(\frac{N}{2} \pm n\right) = \frac{N!}{\left(\frac{N}{2} \pm n\right)! \left(\frac{N}{2} \mp n\right)!}$

而总的微观状态数  $\Omega = \sum_{m=0}^N C_N^m$

由二项式公式  $(x+y)^N = \sum_{m=0}^N C_N^m \cdot x^m \cdot y^{N-m}$

令  $x = y = 1$ , 则  $(1+1)^N = \sum_{m=0}^N C_N^m = 2^N = \Omega$

所以  $P\left(\frac{N}{2} \pm n\right) = \frac{W\left(\frac{N}{2} \pm n\right)}{\Omega} = \frac{N!}{\left(\frac{N}{2} \pm n\right)! \left(\frac{N}{2} \mp n\right)!} \left(\frac{1}{2}\right)^N$  证毕.

(2) 由  $n \ll N$  时,  $P\left(\frac{N}{2} \pm n\right) \approx \sqrt{\frac{2}{\pi N}} \cdot e^{-2n^2/N}$ , 得

$$n = 0 \text{ 时, } P\left(\frac{N}{2}\right) = \sqrt{\frac{2}{\pi N}} = \sqrt{\frac{2}{\pi \times 5 \times 10^{23}}} = 1.13 \times 10^{-12}$$

$$n = 2 \times 10^{12} \text{ 时, } P\left(\frac{N}{2} \pm n\right) = \sqrt{\frac{2}{\pi \times 5 \times 10^{23}}} \times e^{-\frac{2 \times 4 \times 10^{24}}{5 \times 10^{23}}} = 1.27 \times 10^{-19}$$

由本题  $P\left(\frac{N}{2}\right) = \sqrt{\frac{2}{\pi N}} = 1.13 \times 10^{-12}$  看出, 最可几分布的概率与  $\sqrt{N}$  成反比, 且当  $N$  足够大时, 即使是最可几分布, 其概率也非常小, 既然如此, 那为什么又说在  $N$  足够大时, 最可几分布可以代表体系的一切分布呢? 这是因为:

由误差函数表可知:

$$\sum_{n=-2 \times 10^{12}}^{n=2 \times 10^{12}} P\left(\frac{N}{2} - n\right) \approx \int_{-2 \times 10^{12}}^{2 \times 10^{12}} \sqrt{\frac{2}{\pi N}} \cdot e^{-\frac{2n^2}{N}} dn = 0.99993$$

也就是说处于  $(5 \times 10^{23} - 2 \times 10^{12}) \sim (5 \times 10^{23} + 2 \times 10^{12})$ , 即

$$(4.9999999998 \times 10^{23}) \sim (5.0000000002 \times 10^{23})$$

这样一个极其狭小的区间中, 各种分布的微观态的几率之和已经非常接近于 1, 而这狭区的分布和最可几分布  $(5.0000000000 \times 10^{23})$  实质上并无区别, 所以包括了附近的极微小偏离的最可几分布足以代表体系的一切分布. 这里说的最可几分布可以代表一切分布就是指的这种含义.

从另一个角度看, 由于  $S = k_B \ln \Omega$ , 实际上只需要满足  $\ln W \approx \ln \Omega$  即可

$$W\left(\frac{N}{2}\right) = \frac{N!}{\left(\frac{N}{2}\right)! \left(\frac{N}{2}\right)!} = \frac{\sqrt{2\pi N} \left(\frac{N}{e}\right)^N}{\left[\sqrt{2\pi \frac{N}{2}} \left(\frac{N}{2e}\right)^{\frac{N}{2}}\right]^2} = \sqrt{\frac{2}{\pi N}} 2^N$$

$$\frac{\ln W}{\ln \Omega} = \frac{\frac{1}{2} \ln\left(\frac{2}{\pi N}\right) + N \ln 2}{N \ln 2} = \frac{1}{2N} \frac{\ln\left(\frac{2}{\pi N}\right)}{\ln 2} + 1$$

随着  $N$  增大, 上式将逐渐趋近于 1, 当  $N = 5 \times 10^{23}$  时,

$$\frac{\ln W}{\ln \Omega} \approx 1.000000$$

所以无论从上述哪种角度考虑, 最可几分布在  $N$  足够大时都足以代表一切分布.

**10-6** 有一个三能级体系, 其能级间隔为  $\epsilon$ , 简并度为 1, 若分子以几何级数分布在各个能级上, 如 2000, 200, 20. (1) 问这种分布符合麦克斯韦-玻耳兹曼分布吗? (2) 计算此分布的微观态数  $W$ ; (3) 举一例说明总能量相同的任何其他分布  $W$  都较低. 计算时采用改良的斯特林(Stirling)公式.

**解** (1) 假定符合 M-B 分布, 则应该有

$$\frac{n_2}{n_1} = e^{-(\epsilon_2 - \epsilon_1)/k_B T} = e^{-\epsilon/k_B T}, \quad \frac{n_3}{n_2} = e^{-(\epsilon_3 - \epsilon_2)/k_B T} = e^{-\epsilon/k_B T}$$

即  $\frac{n_3}{n_2} = \frac{n_2}{n_1}$  为几何级数, 所以这种分布符合 M-B 分布.

$$(2) W = \frac{2\,220!}{2\,000!200!20!} = \frac{\left(\frac{2\,220}{e}\right)^{2\,220} \sqrt{2\pi \cdot 2\,220}}{\left(\frac{2\,000}{e}\right)^{2\,000} \left(\frac{200}{e}\right)^{200} \left(\frac{20}{e}\right)^{20} \sqrt{8\pi^3 \times 2\,000 \times 200 \times 20}}$$

$$\lg W = 338, \text{ 即 } W = 1 \times 10^{338}$$

(3) 能量相同的其他分布, 例如 2 005, 190, 25, 有

$$W' = \frac{2\,220!}{2\,005!190!25!}$$

$$\lg W' = 337.6$$

$$W' = 4 \times 10^{337} < \omega^*$$

**10-10** 当  $N$  个单原子理想气体趋于平衡时, 试证明

$$\frac{g_i}{n_i} = \frac{q}{N} e^{\epsilon_i/k_B T} \text{ 和 } \frac{q}{N} = \frac{(k_B T)^{5/2}}{p} \cdot \left(\frac{2\pi m}{h^2}\right)^{3/2}$$

若  $\epsilon_i = (3/2)k_B T$ ,  $T = 300 \text{ K}$ ,  $p = 10^3 \text{ Pa}$  和  $m = 10^{-26} \text{ kg}$ , 已知  $q = \frac{RT}{p} \cdot \frac{(2\pi m k_B T)^{3/2}}{h^3}$ ,

试计算  $g_i/n_i$ .

**解** 由 M-B 分布公式  $\frac{n_i}{N} = \frac{g_i e^{-\epsilon_i/k_B T}}{q}$  得  $\frac{g_i}{n_i} = \frac{q}{N} \cdot e^{\epsilon_i/k_B T}$

$$\text{又 } q = \frac{RT}{p} \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2}\right)^{3/2} \text{ 即 } \frac{q}{N} = \frac{k_B T}{p} \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2}\right)^{3/2} = \frac{(k_B T)^{5/2}}{p} \left(\frac{2\pi m}{h^2}\right)^{3/2}$$

$$\begin{aligned} \text{从而 } \frac{g_i}{n_i} &= \frac{(k_B T)^{5/2}}{p} \left(\frac{2\pi m}{h^2}\right)^{3/2} e^{\epsilon_i/k_B T} \\ &= \frac{(1.38 \times 10^{-23} \times 300)^{5/2}}{10^3} \times \left[\frac{2\pi \times 10^{-26}}{(6.626 \times 10^{-34})^2}\right]^{3/2} \cdot e^{3/2} \\ &= 2.67 \times 10^8 \end{aligned}$$

故  $g_i/n_i$  值为  $2.67 \times 10^8$ .

**10-22**  $\text{I}_2$  分子的振动基态能量选为 0, 在激发态的振动波数为: 213.30, 425.39, 636.27, 845.93 和  $1\,054.38 \text{ cm}^{-1}$ . 试求: (1) 用直接求和的方法计算在 298 K 时的振动配分函数; (2) 在 298 K 时, 基态和第一激发态  $\text{I}_2$  分子占总分子数的比例是多少? (3) 在 298 K 时,  $\text{I}_2$  的平均振动能是多少?

$$\begin{aligned} \text{解 (1) } q_v &= \sum g_i e^{-\epsilon_i/k_B T} \\ &= 1 + e^{-hc\tilde{\omega}_1/k_B T} + e^{-hc\tilde{\omega}_2/k_B T} + e^{-hc\tilde{\omega}_3/k_B T} + e^{-hc\tilde{\omega}_4/k_B T} + e^{-hc\tilde{\omega}_5/k_B T} \\ &= 1 + 0.357 + 0.128 + 0.046 + 0.017 + 0.006 = 1.554 \end{aligned}$$

$$(2) \frac{n_0}{N} = \frac{1}{1.554} = 0.64$$

$$\frac{n_1}{N} = \frac{0.357}{1.554} = 0.23$$

$$(3) U_v = \sum p_i \epsilon_i = 0 + \frac{0.357}{1.554} \times hc\tilde{\omega}_1$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{0.128}{1.554} \times hc\tilde{\omega}_2 + \frac{0.046}{1.554} \times hc\tilde{\omega}_3 + \frac{0.017}{1.554} \times hc\tilde{\omega}_4 + \frac{0.006}{1.554} \times hc\tilde{\omega}_5 \\
& = 2.31 \times 10^{-21} \text{ J} \cdot \text{分子}^{-1} = 1.39 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}
\end{aligned}$$

如同下面的习题选解 10-28 一样, 本题也可以采用  $q_v = (1 - e^{-\Theta_v/T})^{-1}$  进行计算,  $\Theta_v = \frac{hc\tilde{\omega}_1}{k_B}$ ,  $U_v = RT^2 \left( \frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)$ , 请读者自己考虑.

**10-23** 可把  $N$  个三维的谐振子作为  $3N$  个非简并的一维谐振子处理, 而每一个振子的许可能量为  $\epsilon_i = \left(v + \frac{1}{2}\right)h\nu$ . 另一种处理方法是, 一开始就认为是三维的谐振子, 能级的能量为  $\epsilon_i = \left(\frac{3}{2} + n\right)h\nu$ , 能级的简并度  $g_i = \frac{1}{2}(n+1)(n+2)$ . 试导出 1 mol 这种谐振子的能量的表示式. 已知  $1 + 3e^{-x} + 6e^{-2x} + 10e^{-3x} + \dots = (1 - e^{-x})^{-3}$ .

$$\begin{aligned}
\text{解 } q_v &= \sum g_i e^{-\epsilon_i/k_B T} \\
&= \sum_{n=0} \frac{1}{2}(n+1)(n+2) e^{-(n+\frac{3}{2})h\nu/k_B T} \\
&= e^{-\frac{3}{2}h\nu/k_B T} (1 + 3e^{-h\nu/k_B T} + 6e^{-2h\nu/k_B T} + 10e^{-3h\nu/k_B T} + \dots) \\
&= e^{-\frac{3}{2}h\nu/k_B T} (1 - e^{-h\nu/k_B T})^{-3}
\end{aligned}$$

$$\text{故 } \ln q_v = -\frac{3}{2} \frac{h\nu}{k_B T} - 3 \ln(1 - e^{-h\nu/k_B T})$$

$$\left( \frac{\partial \ln q_v}{\partial T} \right)_N = \frac{3}{2} \frac{h\nu}{k_B T^2} - 3 \cdot \frac{-e^{-h\nu/k_B T} \times h\nu/k_B T^2}{1 - e^{-h\nu/k_B T}}$$

$$\text{所以 } U_v = RT^2 \left( \frac{\partial \ln q_v}{\partial T} \right)_N = \frac{3}{2} Lh\nu + \frac{3Lh\nu}{e^{h\nu/k_B T} - 1}$$

**10-24**  $\text{N}_2$  分子在电弧中加热, 光谱观察到了  $\text{N}_2$  分子在振动激发态时对基态的相对分子数为

$v$ (振动量子数)	0	1	2	3
$n_v/n_0$ ( $n_0$ 为基态分子数)	1.00	0.26	0.07	0.018

已知  $\text{N}_2$  的振动波数  $= 2360 \text{ cm}^{-1}$ . (1) 证明气体处于振动能级分布的平衡态; (2) 计算气体的温度; (3) 气体的振动能量占总能量的百分数为多少?

解 (1) 假定处于平衡态, 则应该有

$$\frac{n_i}{N} = \frac{e^{-\epsilon_i/k_B T}}{q}$$

$$\frac{n_1}{n_0} = e^{-(\epsilon_1 - \epsilon_0)/k_B T} = e^{-h\nu/k_B T}$$

$$\frac{n_2}{n_0} = e^{-(\epsilon_2 - \epsilon_0)/k_B T} = e^{-2h\nu/k_B T} = (e^{-h\nu/k_B T})^2$$

$$\frac{n_3}{n_0} = e^{-(\epsilon_3 - \epsilon_0)/k_B T} = e^{-3h\nu/k_B T} = (e^{-h\nu/k_B T})^3$$



实验数据符合上述特点:

$$\frac{n_1}{n_0} = 0.26, \frac{n_2}{n_0} = (0.26)^2 = 0.07, \frac{n_3}{n_0} = (0.26)^3 = 0.018$$

这说明气体确实处于振动能级分布的平衡态.

$$(2) \frac{n_1}{n_0} = e^{-h\nu/k_B T} = e^{-\Theta_v/T}$$

$$\Theta_v = \frac{hc\tilde{\omega}}{k_B} = \frac{6.626 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8 \times 2360 \times 10^2}{1.38 \times 10^{-23}} = 3399.4 \text{ K}$$

$$\frac{n_1}{n_0} = e^{-3399.4/T} = 0.26$$

得  $T = 2524 \text{ K}$

$$\begin{aligned} (3) U_v &= RT^2 \left( \frac{\partial \ln q'}{\partial T} \right)_N + U_0 = \frac{R\Theta_v}{e^{\Theta_v/T} - 1} + \frac{1}{2} R\Theta_v \\ &= \frac{8.314 \times 3399.4}{e^{-3399.4/2524} - 1} + \frac{1}{2} \times 8.314 \times 3399.4 = 2.406 \times 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\text{所以 } U = U_t + U_r + U_v = \frac{3}{2}RT + \frac{2}{2}RT + 2.406 \times 10^4 = 7.652 \times 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\frac{U_v}{U} = \frac{2.406 \times 10^4}{7.652 \times 10^4} \times 100\% = 31.4\%$$

**10-25** 现在研究一个特殊的双能级体系,能级是非简并的.假定靠人为的手段,造成自旋能级上粒子数的反转,那么高能态的电子就多于低能态的电子,这是一种非平衡情况,这种粒子的分布大大偏离了最概然分布,然而我们仍然在形式上可用  $n_i/n_0 = e^{-\epsilon_i/k_B T}$  来表示二能级上粒子数的比值,这里“ $T$ ”可取任意值,但仍称“ $T$ ”为温度.试证明此温度比绝对温度低,并求在什么温度对应于:(1)在 298 K 平衡时粒子数的分配倒转(即下能级和上能级粒子数目对换);(2)10 K 平衡时的粒子数的分配倒转;(3)所有粒子全在上面的能级.已知  $\epsilon_1 > 0$ , 取最低能级的能量为零,  $\epsilon_0 = 0$ .

**证明** M-B 分布  $\frac{n_1}{n_0} = e^{-\epsilon_1/k_B T}$

粒子数反转后  $\frac{n_0}{n_1} = e^{-\epsilon_1/k_B T}$

则有  $T' = -T$ , 所以  $T'$  比绝对温度低.

(1)  $T' = -T = -298 \text{ K}$

(2)  $T' = -T = -10 \text{ K}$

(3)  $\frac{n_0}{n_1} = e^{-\epsilon_1/k_B T} = 0 \quad T' \rightarrow 0 \text{ K (从负方向趋近)}.$

**10-27** 对于不对称的双原子分子,证明分子占据最多的转动能级的  $J_{\max}$  可用下式表示:

$$J_{\max} = \left( \frac{T}{2\Theta_r} \right)^{1/2} - \frac{1}{2}$$

证明  $\frac{n_i}{n_0} = (2J+1)e^{-J(J+1)\frac{\Theta_r}{T}}$

$$\ln \frac{n_i}{n_0} = \ln(2J+1) - J(J+1)\frac{\Theta_r}{T}$$

$$\frac{\partial \ln(n_i/n_0)}{\partial J} = \frac{2}{2J+1} - \frac{\Theta_r}{T}(2J+1)$$

令上式微分为零,  $\frac{2}{2J_{\max}+1} - \frac{\Theta_r}{T}(2J_{\max}+1) = 0$

得  $J_{\max} = \left(\frac{T}{2\Theta_r}\right)^{1/2} - \frac{1}{2}$  (本题的结论同时能回答习题 10-26)

**10-28**  $^{35}\text{Cl}_2$  分子的振动频率是  $1.663 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ . 在  $T = 300 \text{ K}$  时  $v = 0, 1, 2, 3$  的四项相加来估算  $^{35}\text{Cl}_2$  的振动配分函数, 并且和  $q_v = (1 - e^{-\Theta_v/T})^{-1}$  相比较. 计算时假定基态能量为 0.

解  $\Theta_v = \frac{h\nu}{k_B} = \frac{6.626 \times 10^{-34} \times 1.663 \times 10^{13}}{1.38 \times 10^{-23}} = 798.5 \text{ K}$

$$\frac{\Theta_v}{T} = \frac{798.5}{300} = 2.662$$

4 项估算:  $q_v = \sum_{v=0}^3 e^{-v\frac{\Theta_v}{T}} = e^0 + e^{-\Theta_v/T} + e^{-2\frac{\Theta_v}{T}} + e^{-3\frac{\Theta_v}{T}}$   
 $= 1 + e^{-2.662} + e^{-2 \times 2.662} + e^{-3 \times 2.662} = 1.075$

而  $q_v = (1 - e^{-\frac{\Theta_v}{T}})^{-1} = (1 - e^{-2.662})^{-1} = 1.075$

对双原子分子的振动配分函数来说  $q_v = \sum_{v=0}^{\infty} e^{-v\frac{\Theta_v}{T}} = \frac{1}{1 - e^{-\Theta_v/T}}$  是个很恰当的近似, 但是求和取  $v \rightarrow \infty$  却是没有物理意义的, 因为  $v$  在达到这样高的数值之前很远, 振动能量就已经超过了解离能, 所以我们应该对有限的能级求和, 如题中取  $v = 0 \rightarrow 3$ , 此外由于  $h\nu/k_B$  很大, 即振动能级间隔很大, 在  $\sum_{v=0}^{\infty} e^{-v\frac{\Theta_v}{T}}$  中后面多项的贡献都是可以忽略不计的, 即能级上粒子分布已经很少了, 所以  $\sum_{v=0}^P e^{-v\frac{\Theta_v}{T}}$  和  $\sum_{v=0}^{\infty} e^{-v\frac{\Theta_v}{T}} = \frac{1}{1 - e^{-\Theta_v/T}}$  实质上并无区别.

**10-29** 在边长为  $0.01 \text{ m}$  的立方体容器中充有氮气, 已知氮气 ( $m = 4.65 \times 10^{-26} \text{ kg}$ ) 的转动惯量为  $13.9 \times 10^{-47} \text{ kg} \cdot \text{m}^2$ , 振动波数  $\tilde{\omega} = 2360 \text{ cm}^{-1}$ , 分别计算  $T = 300 \text{ K}$  时平动、转动和振动的最低能级和相邻能级的能量差, 并以  $k_B T$  为单位表示.

解 (1) 平动

$$E_t = \frac{h^2}{8m} \left( \frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right)$$

$$a = b = c, E_t = \frac{h^2}{8ma^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

最低能级  $n_x = n_y = n_z = 1, E_t^0 = \frac{3h^2}{8ma^2}$

相邻能级  $n_x = 2, n_y = n_z = 1, E_i^1 = \frac{6h^2}{8ma^2}$

$$\begin{aligned}\text{所以 } \Delta E_i &= \frac{h^2}{8ma^2}(6-3) = \frac{(6.626 \times 10^{-34})^2}{8 \times 4.65 \times 10^{-26} \times (0.01)^2} \times 3 \\ &= 3.541 \times 10^{-38} \text{ J} = 8.55 \times 10^{-18} (k_B T)\end{aligned}$$

(2) 转动

$$E_r = \frac{J(J+1)h^2}{8\pi^2 I}$$

最低能级  $J = 0$ , 相邻能级  $J = 1$

$$\begin{aligned}\text{所以 } \Delta E_r &= \frac{h^2}{8\pi^2 I}(2-0) = \frac{(6.626 \times 10^{-34})^2}{8\pi^2 \times 13.9 \times 10^{-47}} \times 2 \\ &= 8.001 \times 10^{-23} \text{ J} = 0.019 (k_B T)\end{aligned}$$

(3) 振动

$$E_v = \left(\frac{1}{2} + v\right)h\omega$$

最低能级  $v = 0$ , 相邻能级  $v = 1$ ,

$$\begin{aligned}\text{所以 } \Delta E_v &= h\omega \left(\frac{3}{2} - \frac{1}{2}\right) = hc\tilde{\omega} \left(\frac{3}{2} - \frac{1}{2}\right) \\ &= 6.626 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8 \times 2360 \times 10^2 \times \left(\frac{3}{2} - \frac{1}{2}\right) \\ &= 4.691 \times 10^{-20} \text{ J} = 11.33 (k_B T)\end{aligned}$$

能级差值的大小是决定各配分函数能否积分的依据, 对于平动而言, 相邻两项之比  $\approx e^{-\Delta E_t/k_B T} \approx e^{-7.65 \times 10^{-18}} \approx 1$ , 在通常有实际意义的温度下, 积分可以代替求和; 对于转动, 相邻两项之比  $\approx e^{-\Delta E_r/k_B T} \approx e^{-0.019} = 0.98$ , 通常温度下也可以积分; 而对于振动, 相邻两项之比  $\approx e^{-\Delta E_v/k_B T} \approx e^{11.33} = 8.33 \times 10^4$ , 通常温度下, 求和不能用积分代替。

**10-30** 确定下列分子的转动对称数:

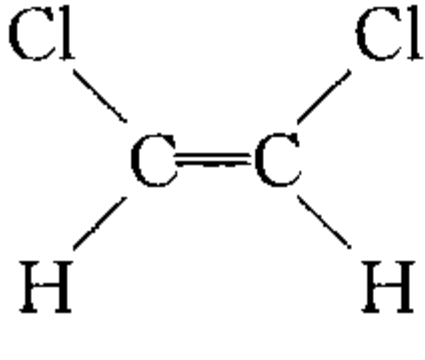
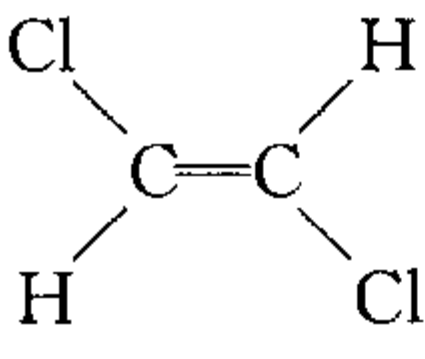
- (1)  $\text{NH}_3$ ; (2)  $\text{BCl}_3$ ; (3)  $\text{C}_6\text{H}_6$ ; (4)  $\text{C}_2\text{H}_4$ ; (5)  $\text{C}_2\text{H}_2$ ; (6) 顺式  $\text{CHCl}=\text{CHCl}$ ;  
(7) 反式  $\text{CHCl}=\text{CHCl}$ ; (8)  $\text{CH}_4$ ; (9)  $\text{C}_6\text{H}_{12}$ (椅式); (10)  $\text{SF}_6$ .

**解** 所谓对称数实际上就是分子在旋转一周的过程中所产生的所有不可分辨的位置的数目之和, 而对于每一种旋转操作而言, 除了新的位置以外, 还有它旋转  $360^\circ$  以后重复的那个老位置, 而所有不同操作, 老位置实际上都只是一个, 所以  $\sigma = \text{老位置的数目}(=1) + \text{新位置的数目}$ .

具体计算则可以通过分子所属点群来进行。

(1)  $\text{NH}_3$  属于  $C_{3v}$  群, 旋转操作为  $1C_3$ , 一个  $C_3$  产生 2 个新位置, 所以  $\sigma = 1 + 2 = 3$ .

(2)  $\text{BCl}_3$  属  $D_{3h}$ , 旋转操作为  $1C_3 + 3C_2$ , 所以  $\sigma = 1 + 2 + 3 \times 1 = 6$ , 同理, 其他分子也可以同样计算, 列表如下:

分子	所属点群	旋转操作	$\sigma$
$C_6H_6$	$D_{6h}$	$1C_6 + 6C_2$	$1 + 5 + 6 \times 1 = 12$
$C_2H_4$	$D_{2h}$	$3C_2$	$1 + 3 \times 1 = 4$
$C_2H_2$	$D_{\infty h}$	$C_{\infty} + \infty C_2$	2(同核双原子分子)
	$C_{2v}$	$1C_2$	$1 + 1 = 2$
	$C_{2h}$	$1C_2$	$1 + 1 = 2$
$CH_4$	$T_d$	$4C_3 + 3C_2$	$1 + 4 \times 2 + 3 \times 1 = 12$
$C_6H_{12}$ (椅式)	$D_{3d}$	$1C_3 + 3C_2$	$1 + 2 + 3 \times 1 = 6$
$SF_6$	$O_h$	$3C_4 + 4C_3 + 6C_2$	$1 + 3 \times 3 + 4 \times 2 + 6 \times 1 = 24$

在求  $\sigma$  时,我们还可以从所属点群的阶数入手.

$\sigma$  = 群元素中所有旋转操作的数目,当没有对称面时,  $\sigma$  = 群阶;而当有对称面时,  $\sigma$  =  $\frac{\text{群阶}}{2}$ . 例如,  $NH_3$  属于  $C_{3v}$ , 群阶  $2n = 2 \times 3 = 6$ , 由于有对称面,  $\sigma = \frac{6}{2} = 3$ ;  $BCl_3$  属  $D_{3h}$ , 群阶  $4n = 4 \times 3 = 12$ , 由于有对称面  $\sigma = \frac{12}{2} = 6$ .

**10-31** 证明对于  $g_i \gg n_i$  的不可辨粒子体系,存在下列关系:

$$W_B \approx \frac{W_M}{N!} \approx W_F$$

证 先证  $\omega_{B-E}^* \approx \frac{\omega_{M-B}^*}{N!}$

因为  $\omega_{B-E}^* = \prod_i \frac{(N_i + g_i - 1)!}{N_i!(g_i - 1)!}$  对其中任一项而言,

$$\begin{aligned} \frac{(N_i + g_i - 1)!}{N_i!(g_i - 1)!} &= \frac{(g_i + N_i - 1) \times (g_i + N_i - 2) \times \cdots \times (g_i + N_i - N_i) \times (g_i - 1)!}{N_i!(g_i - 1)!} \\ &= \frac{(g_i + N_i - 1)(g_i + N_i - 2) \times \cdots \times g_i}{N_i!} = \frac{g_i \left(1 + \frac{N_i - 1}{g_i}\right) \times g_i \left(1 + \frac{N_i - 2}{g_i}\right) \times \cdots \times g_i}{N_i!} \end{aligned}$$

由于  $g_i \gg N_i$ , 上式为  $\frac{(N_i + g_i - 1)!}{N_i!(g_i - 1)!} \approx \frac{g_i^{N_i}}{N_i!}$

所以  $\omega_{B-E}^* = \prod_i \frac{(N_i + g_i - 1)!}{N_i!(g_i - 1)!} \approx \prod_i \left(\frac{g_i^{N_i}}{N_i!}\right) = \frac{\omega_{M-B}^*}{N!}$

至于  $\frac{\omega_{M-B}^*}{N!} \approx \omega_{F-D}^*$  的证明,请读者自己完成.

每一种统计方法都适用于一定的粒子体系. 理想气体体系应该用玻色-爱因斯坦统计,但我们都近似地作出  $\omega_{B-E}^* \approx \frac{\omega_{M-B}^*}{N!}$  这样简单修正,这正由于理想气体体系满足  $g_i \gg N_i$  的条件(见习

题选解 10-10 的结果).

#### 四、习题答案

**10-1** 应用(1)斯特林近似式  $\ln N! = N \ln N - N$ ; (2)改良的近似式  $\ln N! = N \ln N - N + (1/2) \ln 2\pi N$ ; (3)实际计算法, 计算  $10!$  和  $12!$ , 问斯特林近似式和改良的近似式引起的百分误差为多少?

**答案** (1)  $4.540 \times 10^5$ , 87.5%;  $5.478 \times 10^7$ , 88.6%; (2)  $3.599 \times 10^6$ , 0.83%;  $4.757 \times 10^8$ , 0.69%; (3)  $3.629 \times 10^6$ ,  $4.790 \times 10^8$ .

**10-2** 有 12 个分子, 放在等容积容器的两部分, 问有几种宏观态? 每种宏观态具有多少微观态? 每种微观态出现的概率为多少?

**答案** 13 种宏观态; 微观态数目分别为  $C_{12}^m$  ( $m = 0, 1, 2, \dots, 12$ ); 微观态出现的概率为  $2.44 \times 10^{-4}$ .

**10-3** 一体系由 5 个可辨粒子组成, 每个粒子具有的能量为  $\epsilon_0 + j\epsilon$ , 其中  $j = 0, 1, 2, \dots$ , 粒子的平均能量为  $\epsilon_0 + \epsilon$ , 试问: (1) 共有几种分布? (2) 每种分布共有多少种微观态? (3) 每种分布出现的概率为多少? (4) 每种微观态出现的概率为多少? (5) 指出最概然分布.

**答案** (1) 7; (2) 5, 20, 20, 30, 30, 20, 1; (3) 略; (4)  $7.94 \times 10^{-3}$ ; (5) 略.

**10-4** 见习题选解.

**10-5** 在一定温度下, 有  $N$  个可辨粒子在容积为  $V$  的容器中运动 (忽略粒子中的相互作用), 假若把容器隔成两部分, 并且每个粒子在其中任何一半的能量是相等的, 即  $\epsilon_1 = \epsilon_2 = \epsilon_3$  (且令简并度为 1). 证明: (1) 最概然分布是均匀分布; (2) 若有 100 个粒子, 则均匀分布的微观态数的对数与总微观态数的对数比为多少? 此结果说明了什么问题? (计算时采用改良的斯特林公式  $N! = \sqrt{2\pi N}(N/e)^N$ ).

**答案** (1) 略; (2) 0.96.

**10-6** 见习题选解.

**10-7** 用麦克斯韦-玻耳兹曼分布公式计算  $25^\circ\text{C}$  时两能级差分别为  $8.368$  和  $418.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  时, 两能级上的粒子数之比 (假定两能级的简并度相等).

**答案**  $3.41 \times 10^{-2}$ ;  $4.56 \times 10^{-74}$ .

**10-8** 如果电子的第一激发态的能量比基态高出  $418.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  时, 且  $(g_1/g_0) = 6$ , 那么在何温度下有 10% 的分子在电子的第一激发态.

**答案**  $1.26 \times 10^4 \text{ K}$ .

**10-9** 按照两种不同的能量零点标度, 可以给出粒子的两种不同形式的配分函数

$$q = \sum g_i e^{-\epsilon_i/k_B T}, \quad q_0 = \sum g_i e^{-(\epsilon_i - \epsilon_0)/k_B T}$$

式中  $\epsilon_i$  和  $\epsilon_0$  分别为第  $i$  能级和最低能级的能量,  $g_i$  为  $\epsilon_i$  能级的简并度. 试问: (1) 在  $q$  和  $q_0$  中, 已把粒子的最低能级的能量分别定为什么? (2)  $q$  和  $q_0$  之间有什么关系.

**答案** (1)  $\epsilon_0$ , 0; (2)  $q = q_0 \cdot e^{-\epsilon_0/k_B T}$ .

**10-10** 见习题选解.

**10-11** 通过双原子分子的平动和转动配分函数的表示式说明配分函数是无因次量.

**答案** 略.

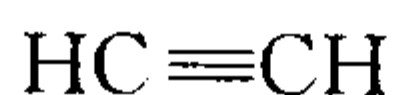
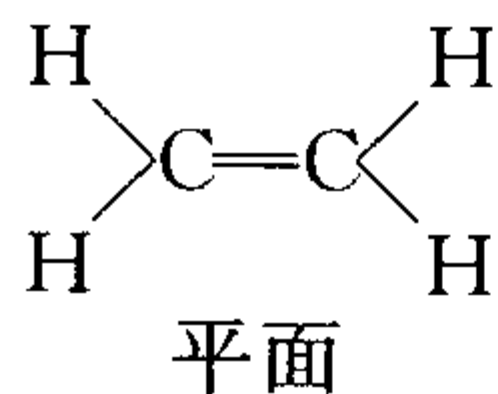


**10-12** (1) 计算  $V = 1 \text{ cm}^3$ ,  $T = 298 \text{ K}$  时氧气分子的平动配分函数;

(2) 计算  $2 \text{ mol}$  氧气在  $202.65 \text{ kPa}$  和  $298 \text{ K}$  时粒子的平动配分函数.

**答案** (1)  $1.75 \times 10^{26}$ ; (2)  $4.275 \times 10^{30}$ .

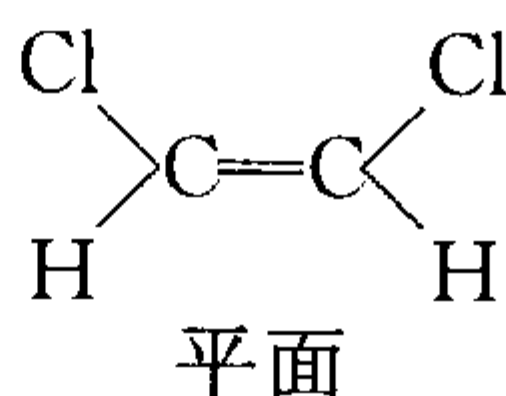
**10-13** 确定下列分子的转动对称数



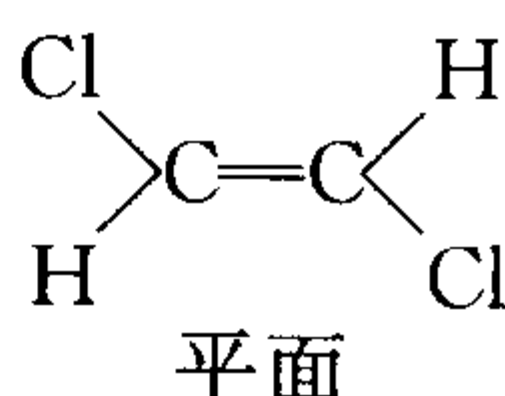
平面



变形四面体



正方棱锥形



**答案** (1) 4; (2) 2; (3) 2; (4) 2; (5) 2; (6) 4.

**10-14** 已知  $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$  分子的核间距是  $0.1095 \text{ nm}$ , 计算在  $298 \text{ K}$  时  $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$  的摩尔转动配分函数.

**答案**  $\exp(2.81 \times 10^{24})$ .

**10-15** 证明  $^{18}\text{O}_2$  和  $^{16}\text{O}_2$  转动配分函数的比值为

$$\frac{q_r(^{18}\text{O}_2)}{q_r(^{16}\text{O}_2)} = \frac{m_{18}}{m_{16}}$$

**答案** 略.

**10-16** 试计算水分子在  $25^\circ\text{C}$  的转动配分函数. 已知水分子的 3 个转动惯量为  $1.02 \times 10^{-47}$ ,  $1.92 \times 10^{-47}$  和  $2.94 \times 10^{-47} \text{ kg} \cdot \text{m}^2$ ,  $\sigma = 2$ .

**答案** 42.84.

**10-17** 导出下式

$$\frac{n_J}{N} = \frac{(2J+1)\exp[-J(J+1)\Theta_r/T]}{(T/\sigma\Theta_r)}$$

已知  $\text{I}_2(\text{g})$  的  $\Theta_v = 0.0538 \text{ K}$ , 作出  $n_J/N$  对  $J$  图. 取  $J = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100$  ( $T = 298 \text{ K}$ ).

**答案** 略.

**10-18** 利用下式

$$\frac{n_v}{N} = \frac{e^{-v\Theta_v/T}}{q_v}$$

作出  $\text{I}_2(\text{g})$  的  $n_v/N$  对  $v$  图, 已知  $\Theta_v = 310 \text{ K}$ ; 并作出在  $200 \sim 1000 \text{ K}$  (每隔  $100 \text{ K}$  为一间隔) 区间处于激发态的分子分数  $f_{ex}$  对  $T$  图.

**答案** 略.

**10-19** 证明一维谐振子的经典振动配分函数可用下式表示:

$$q_v = \frac{T}{\Theta_v} e^{-\Theta_v/2T}$$

**答案** 略.

**10-20** 计算氯分子在  $300 \text{ K}$  的振动配分函数, 假定是谐振子, 已知氯的振动波数为  $556 \text{ cm}^{-1}$ .

**答案** 0.283.

**10-21** 当  $\text{Cl}_2$  的转动、振动第一激发态的能量分别等于  $k_B T$  时, 它们的激发态对各自配分函数变得重要, 试分别计算此时的  $T$  值. 已知  $\text{Cl}_2$  的核间距为  $1.988 \text{ \AA}$ ,  $\Theta_v = 801.3 \text{ K}$ . 计算结果说明什么问题?

**答案**  $0.69 \text{ K}$ ,  $1\,202 \text{ K}$ . 说明转动激发态总是很重要的, 而振动激发态只有在高温时重要的.

**10-22** 见习题选解.

**10-23** 见习题选解.

**10-24** 见习题选解.

**10-25** 见习题选解.

**10-26** 试用转动激发加以说明在平衡条件下处于激发态的分子数会超过处于基态的分子数吗?

**答案** 略(可参考习题选解 10-27).

**10-27** 见习题选解.

**10-28** 见习题选解.

**10-29** 见习题选解.

**10-30** 见习题选解.

**10-31** 见习题选解.

**10-32** 若有两个能级  $\epsilon_1$  和  $\epsilon_2$  它们各具有两个量子态, 分置在能级  $\epsilon_1$  和  $\epsilon_2$  的粒子数都是 2, 试用(1)麦克斯韦-玻耳兹曼; (2)玻色-爱因斯坦, (3)费米-狄喇克这 3 种统计方法计算体系的微观态数, 并将后两种的微观状态描绘出来.

**答案** (1) 96; (2) 9; (3) 1. 微观状态描绘略.

# 第十一章 热力学第一定律和热化学

## 一、基本要点

热力学是一门研究能量相互转化过程中所应遵循的规律的科学. 它的基础主要是热力学第一、第二和第三定律. 把热力学的基本原理用于研究化学现象以及和化学相关的物理现象, 就构成了化学热力学. 本章介绍热力学第一定律及其统计解释, 并将热力学第一定律应用于化学过程来计算化学变化中的热效应, 它包括以下几个方面.

### 1. 热力学的基本概念

体系的状态可用体系的状态性质来描述. 体系的状态就是体系所有状态性质的综合表现, 当体系的各种状态确定以后, 各种状态性质也就有确定的数值. 考虑到状态性质与状态之间的这种单值函数的对应关系, 所以体系的状态性质又叫做状态函数.

一个体系经历某过程后, 体系和环境发生了变化, 如果能使体系和环境都完全复原而不引起其他变化, 则把这种过程叫做可逆过程.

掌握热力学基本概念, 特别是掌握状态函数和可逆过程这两个重要概念是学好热力学的关键.

### 2. 热力学第一定律的表达法

自然界一切物质都具有能量, 能量有各种不同的形式, 且能够以一种形式转化为另一种形式, 而不同形式的能量在相互转化时, 能量的总量是相等的. 这就是能量守恒与能量转化定律. 热力学第一定律表达为体系和环境的总能量守恒. 在化学热力学中, 所研究的体系是不做宏观运动的相对静止体系, 也没有特殊的外力场作用. 因此只考虑体系的内能. 体系的内能用  $U$  表示, 它就是体系内部所包含的一切形式的能量. 对于封闭体系, 当体系由始态变到终态时, 内能的变化为

$$\Delta U = Q + W$$

式中的  $Q$  和  $W$  分别是过程中体系从环境吸收的热量和环境对体系所做的功. 由于过程常在恒压下进行, 为了实用, 热力学第一定律引进了焓  $H$  这一概念, 定义:  $H = U + pV$ . 内能  $U$  和焓  $H$  都是体系的状态函数.

### 3. 热力学第一定律的统计解释

热力学第一定律研究的是大量分子构成的体系, 其宏观性质是构成体系的大量分子的统计平均结果, 可以用统计热力学原理进行解释.

体系内能是体系内部处于各能级粒子的能量之和, 即

$$U = \sum_i n_i \epsilon_i$$

对独立等同可辨粒子体系, 其中

$$n_i = N \frac{g_i e^{-\epsilon_i/k_B T}}{q}, \quad q = \sum_i g_i e^{-\epsilon_i/k_B T}, \quad Q = q^N$$

则

$$U = \frac{N}{q} \sum_i g_i \epsilon_i e^{-\epsilon_i / k_B T} = \frac{N}{q} k_B T^2 \left( \frac{\partial q}{\partial T} \right)_{V, N} = k_B T^2 \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{V, N}$$

当封闭体系发生一个微小的变化时,内能的变化为

$$dU = \sum \epsilon_i dn_i + \sum n_i d\epsilon_i$$

即体系的内能的改变可以通过改变粒子在各能级中的分布( $\epsilon_i dn_i$ )和升降能级的能量( $n_i d\epsilon_i$ )来实现. 与热力学第一定律相对应,

$$\delta W = \sum n_i d\epsilon_i, \delta Q = \sum \epsilon_i dn_i$$

$$\left( \frac{\partial \epsilon_i}{\partial V} \right)_{T, N} = -k_B T \left( \frac{\partial \ln q}{\partial V} \right)_{T, N} = -p_i$$

焓也可由统计热力学计算,即

$$H = U + pV = RT^2 \left( \frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_{V, N} + RTV \left( \frac{\partial \ln q}{\partial V} \right)_{T, N}$$

对独立等同不可辨粒子体系,  $Q = \frac{1}{N!} q^N$ , 例如理想气体  $pV = RT$ , 则

$$H = RT \left[ T \left( \frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_{V, N} + 1 \right]$$

#### 4. 热力学第一定律的应用

热力学第一定律建立在大量实验基础上,其中焦耳(Joule)实验和焦耳-汤姆逊(Joule-Thomson)实验分别测定了 $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U$ 和 $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H$ ,这些偏微商与 $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ 和 $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T$ 有着密切的关系. 通过焦耳实验得知:对于理想气体,体系的内能和焓都只是温度的函数,即 $U = f(T)$ ,  $H = f(T)$ . 这是因为理想气体除弹性碰撞外无分子间的相互作用. 通过焦耳-汤姆逊实验得知:对于实际气体,体系的内能和焓不仅是温度的函数,同时也是压力的函数. 这是因为实际气体分子间存在着相互作用力.

热力学第一定律的计算涉及 $\Delta U$ ,  $\Delta H$ ,  $Q$ ,  $W$ 这几个物理量. 由于 $U$ 和 $H$ 是状态函数,所以只要始态和终态定了, $\Delta U$ 和 $\Delta H$ 就有定值. 在计算状态函数的改变量时,常须设计一些中间过程. 设计的要求之一是始态、终态必须与要求的相同;另一是中间过程状态函数的改变量可以计算,一般设计为可逆过程. 而对 $Q$ 和 $W$ 则必须根据实际过程求算,因为它们不是状态函数.

#### 5. 化学反应的热效应

焓 $H$ 是体系的状态函数,所以反应焓变 $\Delta_r H_m$ 之值只取决于反应的始态和终态,而与反应途径无关,这就是盖斯(Hess)定律.

用物质的燃烧热 $\Delta_c H_m$ 数据计算反应焓变时,根据盖斯定律应有

$$\Delta_r H_m^\ominus = \left( \sum \Delta_c H_m^\ominus \right)_{\text{反应物}} - \left( \sum \Delta_c H_m^\ominus \right)_{\text{产物}}$$

用物质的生成焓 $\Delta_f H_m$ 数据计算反应焓变时,根据盖斯定律应有

$$\Delta_r H_m^\ominus = \left( \sum \Delta_f H_m^\ominus \right)_{\text{产物}} - \left( \sum \Delta_f H_m^\ominus \right)_{\text{反应物}}$$

## 二、例题精解

**例 1** 有  $n$  mol 理想气体以 3 种可逆途径从始态  $1(p_1, V_1, T_1)$  到终态  $2(p_2, V_2, T_2)$ ,  
(1)  $1 \xrightarrow{\text{恒容}} A \xrightarrow{\text{恒压}} 2$ ; (2)  $1 \xrightarrow{\text{恒温}} B \xrightarrow{\text{恒容}} 2$ ; (3)  $1 \xrightarrow{\text{恒熵, 绝热可逆}} C \xrightarrow{\text{恒容}} 2$ . 问从始态 1 变到终态 2 的内能变化是多少? 3 种不同途径体系所做的功和吸收的热是多少? 假定摩尔热容是常数.

**解** 内能变化: 3 种途径均从状态 1 变化到状态 2, 由于内能是状态函数, 所以只要选择其中一条途径进行计算, 则其他两种途径的内能变化相同. 以途径 2, 即  $1 \rightarrow B \rightarrow 2$  为例计算内能变化.

$1 \rightarrow B$  是恒温过程, 理想气体内能只是温度的函数, 所以  $T_1 = T_B$ ,  $\Delta_1^B U = 0$

$B \rightarrow 2$  是恒容过程,  $\Delta_B^2 U = nC_{V,m}(T_2 - T_B) = nC_{V,m}(T_2 - T_1)$

所以整个过程内能变化:  $\Delta U = \Delta_1^B U + \Delta_B^2 U = nC_{V,m}(T_2 - T_1)$

功和热计算: 因为它们不是状态函数, 与具体变化途径有关, 因此需要分别计算.

(1) 途径 1:  $1 \rightarrow A \rightarrow 2$

$1 \rightarrow A$  为恒容过程,  $W_{1-A} = 0$

$A \rightarrow 2$  是恒压过程,  $p_A = p_2$ ,  $V_A = V_1$ , 所以  $W_{A-2} = -p_2(V_2 - V_1)$

所以途径 1

环境对体系作的总功为  $W = W_{1-A} + W_{A-2} = -p_2(V_2 - V_1)$

体系从环境吸热为  $Q = \Delta U - W = nC_{V,m}(T_2 - T_1) + p_2(V_2 - V_1)$

(2) 途径 2:  $1 \rightarrow B \rightarrow 2$

$1 \rightarrow B$  是恒温过程,  $W_{1-B} = -\int_{V_1}^{V_B} p dV = -\int_{V_1}^{V_B} \frac{nRT}{V} dV = -nRT_1 \ln \frac{V_B}{V_1} = -nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$

$B \rightarrow 2$  是恒容过程,  $V_2 = V_B$ ,  $W_{B-2} = 0$

所以途径 2

环境对体系作的总功为  $W = W_{1-B} + W_{B-2} = -nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$

体系从环境吸热为  $Q = \Delta U - W = nC_{V,m}(T_2 - T_1) + nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$

(3) 途径 3:  $1 \rightarrow C \rightarrow 2$

$1 \rightarrow C$  为绝热可逆过程(恒熵过程),  $\frac{T_C}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_C}\right)^{\gamma-1}$ ,  $T_C = T_1 \left(\frac{V_1}{V_C}\right)^{\gamma-1}$ ,  $Q_{1-C} = 0$

$W_{1-C} = \Delta_1^C U = -nC_{V,m}(T_1 - T_C) = -nC_{V,m}T_1 \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_C}\right)^{\gamma-1}\right] = -nC_{V,m}T_1 \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}\right]$

$C \rightarrow 2$ , 恒容过程,  $V_C = V_2$ , 所以  $W_{C-2} = 0$

所以途径 3

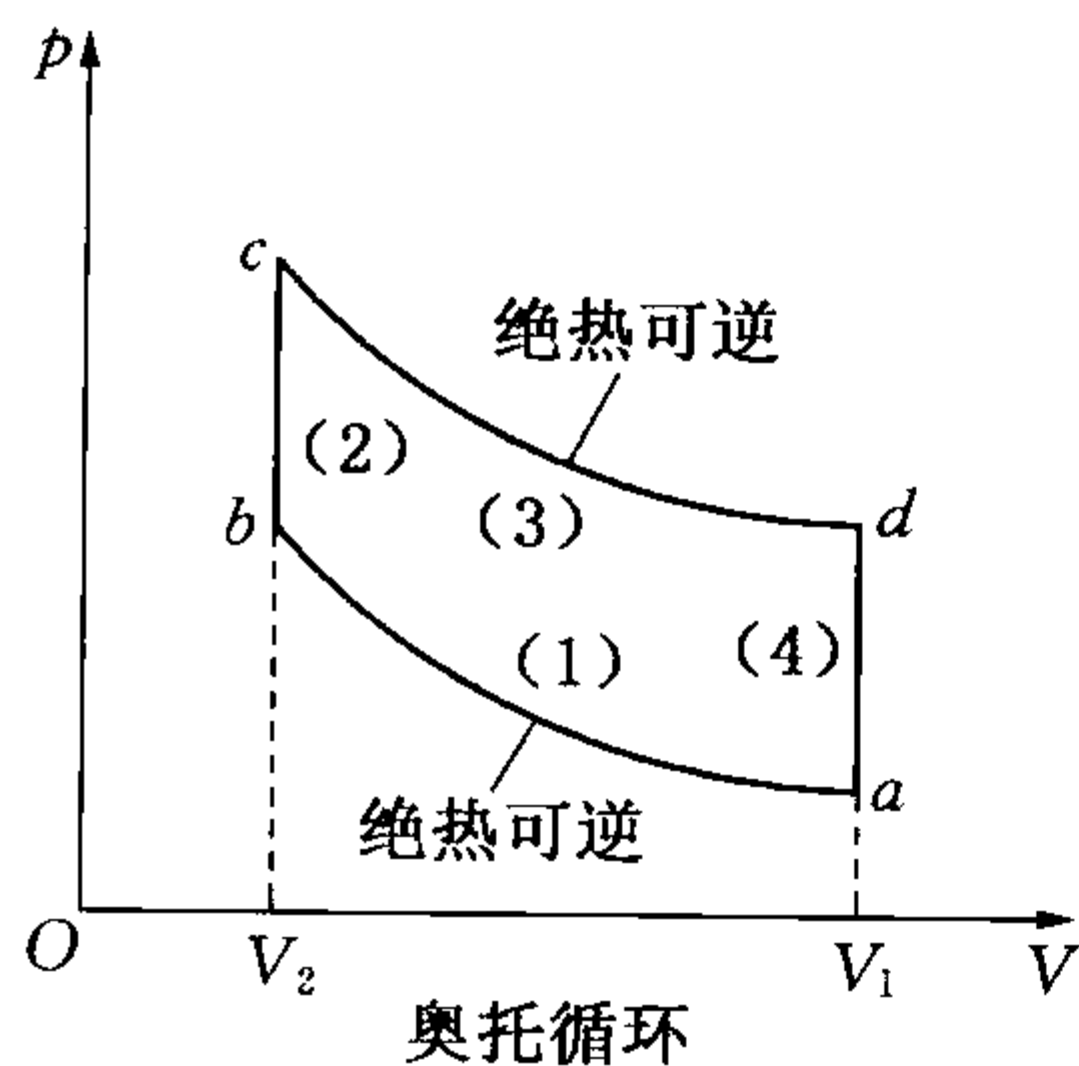
环境对体系作的总功为  $W = W_{1-C} + W_{C-2} = -nC_{V,m}T_1 \left[1 - (V_1/V_2)^{\gamma-1}\right]$

体系从环境吸热为  $Q = \Delta U - W = nC_{V,m}(T_2 - T_1) + nC_{V,m}T_1 \left[1 - (V_1/V_2)^{\gamma-1}\right]$   
 $= nC_{V,m} \left[T_2 - T_1 (V_1/V_2)^{\gamma-1}\right]$

内能和焓是状态函数, 因此只要始态和终态相同, 体系的内能和焓的变化就相同. 所以对若干条变化途径, 只要计算其中某一途径的内能和焓变即可. 同理, 如果某一实际进行的途径的内



能和焓不能计算或很难计算,则可设计能够计算内能和焓变的途径(通常是可逆变化),只要其始态和终态与所需计算的实际情况相同,其内能和焓变就相同.但对功和热,由于不是状态函数,其数值必须根据每一变化途径的实际情况计算.本题分别涉及了恒温、恒压、恒容、与恒熵(绝热可逆)状况.



例 2 图

**例 2** 证明例 2 图中的循环其效率为  $\eta = 1 - (V_2/V_1)^{\gamma-1}$ , 假定工作物质为理想气体,  $C_{p,m}/C_{v,m} = \gamma$

**证明** (1) 是绝热可逆过程  $Q_1 = 0$

$$W_1 = \Delta U_1 = C_V(T_b - T_a)$$

(2) 是恒容过程  $W_2 = -p_{\text{外}}\Delta V = 0$

$$\Delta U_2 = Q_2 = C_V(T_c - T_b)$$

(3) 绝热可逆过程  $Q_3 = 0$

$$W_3 = \Delta U_3 = C_V(T_d - T_c)$$

(4) 恒容过程  $W_4 = 0$

$$\Delta U_4 = Q_4 = C_V(T_a - T_d)$$

$$\eta = -\frac{W}{Q_{\text{吸}}} = \frac{Q_{\text{总}}}{Q_{\text{吸}}} = \frac{C_V(T_a - T_d) + C_V(T_c - T_b)}{C_V(T_c - T_b)} = 1 + \frac{(T_a - T_d)}{(T_c - T_b)}$$

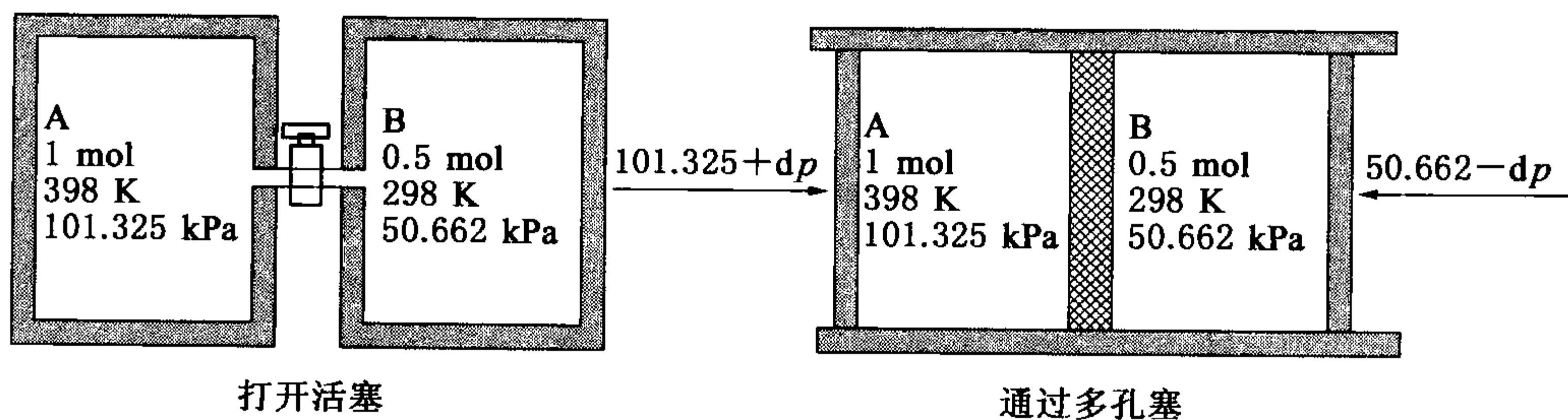
因为是绝热可逆过程,所以  $TV^{\gamma-1} = \text{常数}$

得  $T_d = T_c \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1}$ ,  $T_a = T_b \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1}$ , 代入上式:

$$\eta = 1 + \frac{(T_a - T_d)}{(T_c - T_b)} = 1 - \frac{\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1} (T_c - T_b)}{(T_c - T_b)} = 1 - \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1}. \quad \text{证毕.}$$

本题涉及了理想气体的循环过程,以及所构成的热机的效率.该循环构成是以理想气体为工作物质热机的另一种形式.读者可以参考本题热机和卡诺热机,进一步自行设计其他热机形式进行所涉及的各过程热、功和内能变化,及其热机效率的计算.

**例 3** 焦耳实验和焦耳-汤姆逊实验是历史上研究气体热力学的重要里程碑.设有 Ar(气体 A)、N<sub>2</sub>(气体 B)两种理想气体,其始态如例 3 图(1)所示,容器均为绝热容器.以下列两种方式混合后,求体系的终态  $T$ ,  $p$ ,  $V$  以及混合过程的  $\Delta U$ ,  $\Delta H$ ,  $W$ ,  $Q$ .



例 3 图(1)

解 (1) 打开活塞

根据  $pV = nRT$ ,

$$\text{Ar 的始态体积 } V_{\text{Ar},0} = \frac{1 \times 8.314 \times 398}{101.325} = 32.667 \text{ dm}^3$$

$$\text{N}_2 \text{ 的始态体积 } V_{\text{N}_2,0} = \frac{0.5 \times 8.314 \times 298}{50.662} = 24.452 \text{ dm}^3$$

$$\text{体系总体积为 } V_0 = V_{\text{终态}} = V_{\text{Ar},0} + V_{\text{N}_2,0} = 57.109 \text{ dm}^3$$

整个过程为绝热恒容过程, 因此  $W = 0, Q = 0$

根据热力学第一定律  $\Delta U = W + Q$ , 整个混合过程,  $\Delta U = 0$

两种气体的相互扩散可以看成先热交换达到温度平衡, 然后在各自绝热向真空等温扩散(理想气体除了碰撞没有其他相互作用), 也可以先绝热向真空扩散, 然后进行热交换过程, 以后一种过程为准.

两种气体先各自绝热向真空膨胀, 充满整个体积

$$V_1 = V_0 = V_{\text{Ar},1} = V_{\text{N}_2,1} = 57.109 \text{ dm}^3$$

体系由状态 0 变为状态 1

$$p_{\text{Ar},1} = \frac{1.0 \times 8.314 \times 398}{57.109} = 57.941 \text{ kPa}, T_{\text{Ar},1} = 398 \text{ K}$$

$$p_{\text{N}_2,1} = \frac{0.5 \times 8.314 \times 298}{57.109} = 21.692 \text{ kPa}, T_{\text{N}_2,1} = 298 \text{ K}$$

过程 I 中,

$$\Delta U_{\text{Ar},1} = \Delta U_{\text{N}_2,1} = 0, \Delta U_I = \Delta U_{\text{Ar},1} + \Delta U_{\text{N}_2,1} = 0$$

$$\Delta H_{\text{Ar},1} = \Delta H_{\text{N}_2,1} = 0, \Delta H_I = \Delta H_{\text{Ar},1} + \Delta H_{\text{N}_2,1} = 0$$

然后两种气体发生热交换(过程 II), 体系由状态 1 变为状态 2, 即终态. 过程 II 为恒容过程, 所以  $Q_{V,II} = \Delta U_{II} = 0$ ,

$$\text{即 } Q_{V,\text{Ar},II} = -Q_{V,\text{N}_2,II}, \Delta U_{\text{N}_2,II} = -\Delta U_{\text{Ar},II}$$

$$C_{V,\text{Ar}}(T_2 - T_{\text{Ar},1}) = -0.5 \times C_{V,\text{N}_2}(T_2 - T_{\text{N}_2,1})$$

$$C_{V,\text{Ar}}(T_2 - 398) = -0.5 \times C_{V,\text{N}_2}(T_2 - 298)$$

$$\text{其中, } C_{V,\text{Ar}} = \frac{3}{2}R, C_{V,\text{N}_2} = \frac{5}{2}R$$

$$T_2 = 352.55 \text{ K}$$

则混合, 并且达热平衡后,  $V_2 = V_0 = 57.109 \text{ dm}^3$

$$p_{\text{Ar},2} = \frac{1.0 \times 8.314 \times 352.55}{57.109} = 51.325 \text{ kPa}$$

$$p_{\text{N}_2,2} = \frac{0.5 \times 8.314 \times 352.55}{57.109} = 25.662 \text{ kPa}$$

$$p_2 = p_{\text{N}_2,2} + p_{\text{Ar},2} = 76.987 \text{ kPa}$$

$$\Delta U_{II} = \Delta U_{\text{Ar},II} + \Delta U_{\text{N}_2,II} = 0$$

$$\Delta H_{II} = \Delta H_{\text{Ar},II} + \Delta H_{\text{N}_2,II} = [\Delta U_{\text{Ar},II} + \Delta(pV)_{\text{Ar},II}] + [\Delta U_{\text{N}_2,II} + \Delta(pV)_{\text{N}_2,II}]$$

$$= V(p_{\text{Ar},2} - p_{\text{Ar},1}) + V(p_{\text{N}_2,2} - p_{\text{N}_2,1})$$

$$\begin{aligned}
&= 57.109 \times 10^{-3} \times (51.325 - 57.941) \times 10^3 \\
&\quad + 57.119 \times 10^{-3} \times (25.662 - 21.692) \times 10^3 \\
&= 57.109 \times (-6.616 + 3.970) = -151.11 \text{ J}
\end{aligned}$$

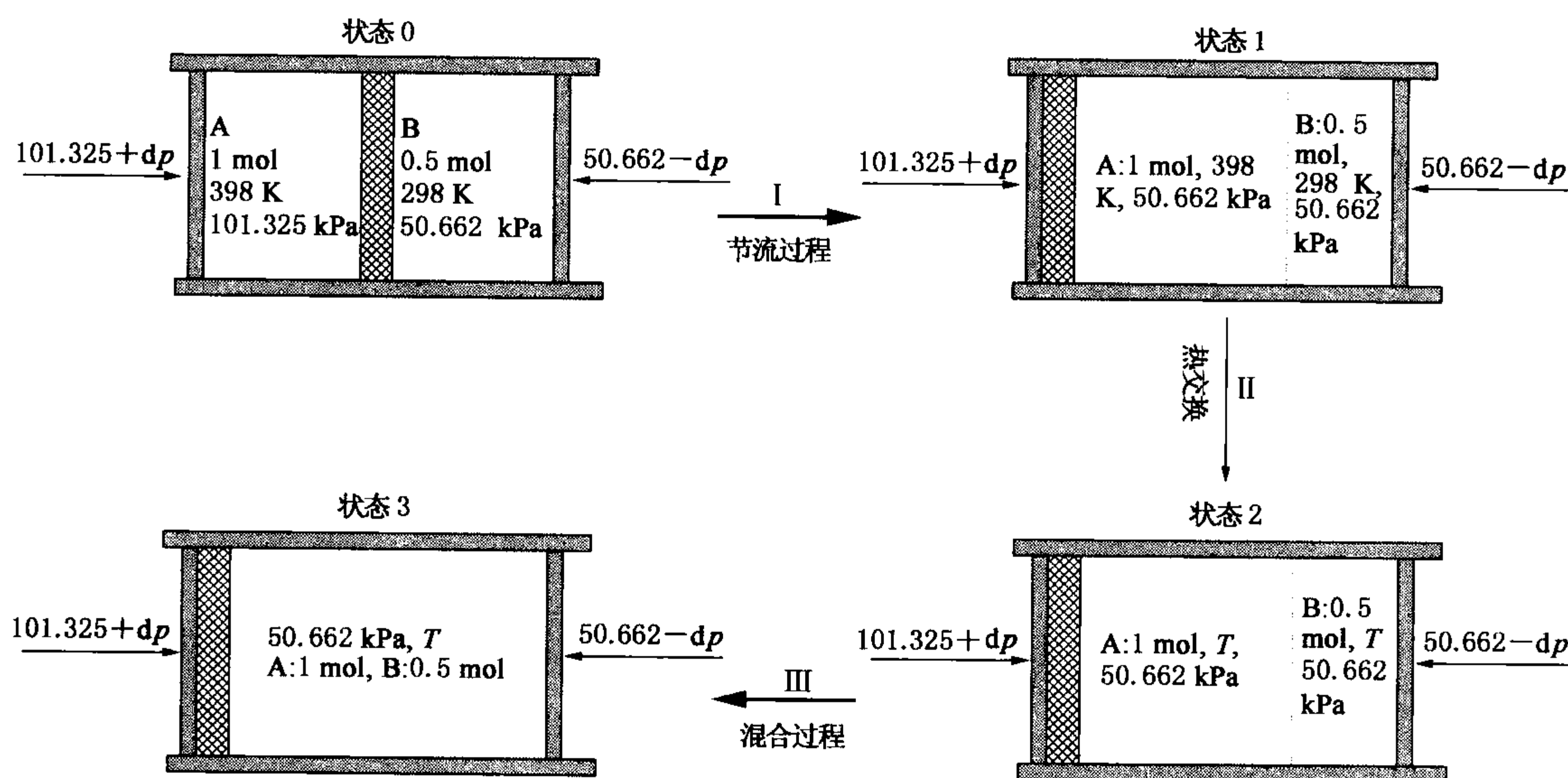
或  $\Delta H_{\text{II}} = C_{p, \text{Ar}}(352.55 - 398) + 0.5 \times C_{p, \text{N}_2}(352.55 - 298)$

$$\begin{aligned}
&= \frac{5}{2}R(352.55 - 398) + 0.5 \times \frac{7}{2}R(352.55 - 298) \\
&= -151.01 \text{ J}
\end{aligned}$$

终态:  $T = 352.55 \text{ K}$ ,  $V = 57.109 \text{ dm}^3$ ,  $p = 76.987 \text{ kPa}$ .

整个过程:  $W = 0$ ,  $Q = 0$ ,  $\Delta U = 0$ ,  $\Delta H = -151.11 \text{ J}$ .

(2) 通过节流过程.



例 3 图(2)

如例 3 图(2)所示,整个过程可以分解为 Ar 气体节流膨胀,Ar 与  $\text{N}_2$  热交换,再 Ar 与  $\text{N}_2$  混合三步(也可以假设其他过程,请读者自行考虑).

整个体系与环境没有热量交换,因此整个过程  $Q = 0$ . 但是对环境做功.

对理想气体 Ar 的节流过程 I,状态 0 变到状态 1,因为是恒焓过程  $\Delta H_{\text{Ar}, \text{I}} = 0$ ,所以温度不变

$$\Delta T_{\text{Ar}, \text{I}} = 0, \text{ 即 } T_{\text{Ar}, 1} = T_{\text{Ar}, 0} = 398 \text{ K}, \Delta U_{\text{Ar}, \text{I}} = 0$$

但由于发生节流膨胀,  $p_{\text{Ar}, 1} = 50.662 \text{ kPa}$ ,所以根据  $pV = nRT$ ,

$$V_{\text{Ar}, 1} = \frac{1.0 \times 8.314 \times 398}{50.662} = 65.315 \text{ dm}^3$$

对  $\text{N}_2$ ,此阶段没有变化,所以  $T_{\text{N}_2, 1} = 298 \text{ K}$ ,  $p_{\text{N}_2, 1} = 50.662 \text{ kPa}$

$$V_{\text{N}_2, 1} = V_{\text{N}_2, 0} = \frac{0.5 \times 8.314 \times 298}{50.662} = 24.452 \text{ dm}^3, \Delta U_{\text{N}_2, \text{I}} = \Delta H_{\text{N}_2, \text{I}} = 0$$

$$V_1 = V_{\text{Ar}, 1} + V_{\text{N}_2, 1} = 89.767 \text{ dm}^3, \Delta U_{\text{I}} = \Delta H_{\text{I}} = 0$$

对气体热交换过程 II, 过程是一个恒压绝热过程, 状态 1 变到状态 2,

$$p_2 = p_1 = 50.662 \text{ kPa},$$

因此

$$Q_{p, \text{II}} = \Delta H_{\text{II}} = 0,$$

即

$$Q_{p, \text{Ar, II}} = -Q_{p, \text{N}_2, \text{II}}$$

$$C_{p, \text{Ar}}(T_2 - T_{\text{Ar, 1}}) = -0.5C_{p, \text{N}_2}(T_2 - T_{\text{N}_2, 1})$$

$$\frac{5}{2}R(T_2 - 398) = 0.5 \times \frac{7}{2}R(298 - T_2)$$

$$T_2 = 356.82 \text{ K}$$

$$V_{\text{II}} = V_{\text{Ar, II}} + V_{\text{N}_2, \text{II}} = \frac{1 \times 8.314 \times 356.82}{50.662} + \frac{0.5 \times 8.314 \times 356.82}{50.662} = 87.835 \text{ dm}^3$$

$$\Delta U_{\text{II}} = W_{\text{II}} = -p_{\text{II}}\Delta V_{\text{II}} = -50.662 \times (87.835 - 89.767) = 97.879 \text{ J}$$

对气体的混合过程 III, 即两种气体的相互扩散可以看成各自恒温向真空膨胀充满整个体积, 由状态 2 变为状态 3, 即终态.

$$T_{\text{Ar, 3}} = 356.82 \text{ K}, V_{\text{Ar, 3}} = 87.835 \text{ dm}^3, p_{\text{Ar, 3}} = \frac{1.0 \times 8.314 \times 356.82}{87.835} = 33.775 \text{ kPa}$$

$$T_{\text{N}_2, 3} = 356.82 \text{ K}, V_{\text{Ar, 3}} = 87.835 \text{ dm}^3, p_{\text{N}_2, 3} = \frac{0.5 \times 8.314 \times 356.82}{87.835} = 16.887 \text{ kPa}$$

$$\Delta U_{\text{Ar, III}} = \Delta U_{\text{N}_2, \text{III}} = 0, \Delta U_{\text{III}} = \Delta U_{\text{Ar, III}} + \Delta U_{\text{N}_2, \text{III}} = 0$$

$$\Delta H_{\text{Ar, III}} = \Delta H_{\text{N}_2, \text{III}} = 0, \Delta H_{\text{III}} = \Delta H_{\text{Ar, III}} + \Delta H_{\text{N}_2, \text{III}} = 0$$

$$p_3 = p_{\text{Ar, 3}} + p_{\text{N}_2, 3} = 50.662 \text{ kPa}$$

对整个过程:

$$\Delta H = \Delta H_{\text{I}} + \Delta H_{\text{II}} + \Delta H_{\text{III}} = 0$$

$$\Delta U = \Delta U_{\text{I}} + \Delta U_{\text{II}} + \Delta U_{\text{III}} = 97.879 \text{ J}$$

$$\Delta Q = 0, W = \Delta U - Q = 97.879 \text{ J}$$

终态:  $p_3 = 50.662 \text{ kPa}$ ,  $V_3 = 87.835 \text{ dm}^3$ ,  $T_3 = 356.82 \text{ K}$ .

本题着重掌握内能、焓是状态函数, 因此只要合理设计过程, 求出每一步相应变化, 整个过程的內能变化和焓变就是这些步骤相应变化的代数和, 而热和功不是状态函数, 不能以每一步代数的方式计算, 需要根据整个实际过程状况计算. 还要掌握如何设计可以计算的过程, 本题给出一种过程设计方式, 还有其他设计方式, 请同学们自行考虑. 同时, 需了解因为理想气体之间没有相互作用(除碰撞外), 因此其空间可以互相穿透, 某种理想气体扩散过程可以相当于其他理想气体不存在. 掌握等温向真空膨胀、绝热向真空膨胀、节流过程、热交换过程计算, 了解恒容绝热过程是等內能过程, 但焓变不为零, 而恒压绝热过程是恒焓过程, 但內能变化不为零.

**例 4** (1) 0.1141 g 蔗糖  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$  (固体) 与过量氧在绝热良好的氧弹热量计中燃烧, 热量计温度从 298.15 K 上升至 300.07 K, 计算环境传给热量计的  $Q$  和  $W$  是多少? 热量计的內能改

变是多少? (2) 0.500 0 A 的电流通入热量计中的电阻丝(电阻为 50.00  $\Omega$ ), 通电时间为 168.9 s, 使热量计的温度从 298.15 K 上升至 300.31 K, 计算  $Q$ ,  $W$  和  $\Delta U$ . (3) 计算蔗糖在 298.15 K 的摩尔恒容燃烧热. (4) 计算蔗糖在 298.15 K 的摩尔恒压燃烧热.

解 (1) 因为绝热环境, 而且体积恒定, 则  $Q = 0$ ,  $W = 0$ ,  $\Delta U = 0$

(2)  $Q = 0$ ,  $W = I^2 R t = 0.5^2 \times 50 \times 168.9 = 2\,111.25 \text{ J}$ ;  $\Delta U = W = 2\,111.25 \text{ J}$

(3)  $C_{\text{H}} = \frac{W}{\Delta T} = \frac{2\,111.25}{300.31 - 298.15} = 977.43 \text{ J/K}$

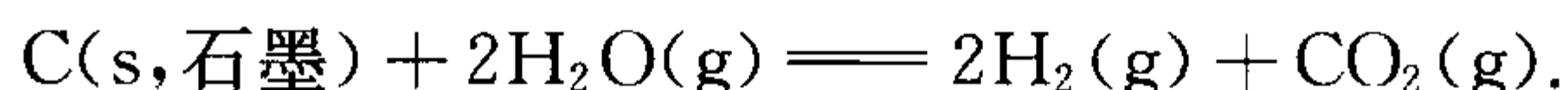
则蔗糖摩尔恒容燃烧热

$$Q_v = -\frac{C_{\text{H}} \times \Delta T}{n} = -\frac{977.43 \times (300.07 - 298.15)}{0.114\,1/342} = -5\,625 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(4)  $Q_p = Q_v = -5\,625 \text{ kJ/mol}$

该题是一种反应热的测定方法, 熟悉热量计测定燃烧热的过程, 熟悉恒压反应热、恒容反应热、摩尔燃烧热及其换算方法.

例 5 石墨和氢气在 298 K 的标准摩尔燃烧热分别为  $-393.51$  和  $-285.84 \text{ kJ/mol}$ ; 水在该温度下汽化热为  $44.0 \text{ kJ/mol}$ , 石墨与水可发生如下反应:



求 298 K 时该反应的标准摩尔反应焓.

解 反应  $\text{H}_2\text{(g)} + \frac{1}{2}\text{O}_2\text{(g)} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O(l)}$ ,

根据标准摩尔生成热定义和标准摩尔燃烧热定义, 该反应的反应热既是  $\text{H}_2\text{O(l)}$  的生成反应, 也是氢气  $\text{H}_2\text{(g)}$  的燃烧反应, 因此有

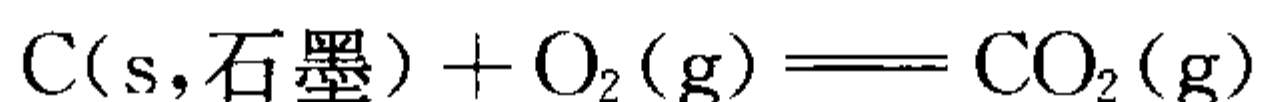
$$\Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}) = \Delta_r H_m^\ominus = \Delta_c H_m^\ominus(\text{H}_2) = -285.84 \text{ kJ/mol}$$

水汽化反应  $\text{H}_2\text{O(l)} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O(g)}$

其反应热为水的汽化热, 即  $\Delta_r H_m^\ominus = \Delta_f^\ominus H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}) = \Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O, g}) - \Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O, l})$

$$\begin{aligned} \text{因此 } \Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O, g}) &= \Delta_f^\ominus H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}) + \Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O, l}) \\ &= 44.0 - 285.84 = -241.84 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

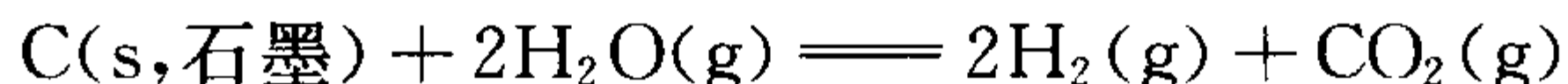
同理, 对于反应



其反应热既是石墨的燃烧热, 也是  $\text{CO}_2$  的生成热, 因此

$$\Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}_2, \text{g}) = \Delta_r H_m^\ominus = \Delta_c H_m^\ominus(\text{石墨, s}) = -393.51 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

对目标反应



$$\begin{aligned} \Delta_r H_m^\ominus(298) &= \sum_i \nu_i \Delta_f H_{m,i}^\ominus(298) \\ &= \Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}_2, \text{g}, 298) - 2\Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O, g}, 298) \\ &= -393.51 - 2(-241.84) = 90.17 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$



本题涉及了标准燃烧热、标准生成热和标准反应热的定义,表明某些反应既符合某个物质的标准生成热定义,也符合另一些物质的标准燃烧热定义,因此同时等于它们的标准生成热或标准燃烧热. 经过设计反应,可以通过部分物质的标准生成热和标准燃烧热数据求出另一些物种的标准燃烧热和生成热,从而求出它们之间反应的反应热. 另外,该题也表明,同一物种的不同状态,例如液体水和气体水,标准生成热不相同. 该题目也可以通过设计一系列反应,通过盖斯定律求得.

### 三、习题选解

11-2 试证明理想气体的体积  $V_m$  的全微分的表达式为

$$dV_m = (R/p)dT - (RT/p^2)dp$$

证明 因为是理想气体,所以

$$pV = nRT \xrightarrow{1 \text{ mol}} RT, V_m = \frac{RT}{p}, \text{全微分得:}$$

$$\begin{aligned} dV &= \left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial V_m}{\partial p}\right)_T dp = \frac{R}{p}dT - RT \frac{1}{p^2}dp \\ &= (R/p)dT - (RT/p^2)dp \quad \text{证毕.} \end{aligned}$$

11-3 试导出等式  $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -1$

$$\text{解 } V = f(p, T), dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp \quad \text{①}$$

$$T = f(V, p), dT = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V dp + \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p dV \quad \text{②}$$

$$p = f(T, V), dp = \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dT \quad \text{③}$$

将式①和式③代入式②,得

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp$$

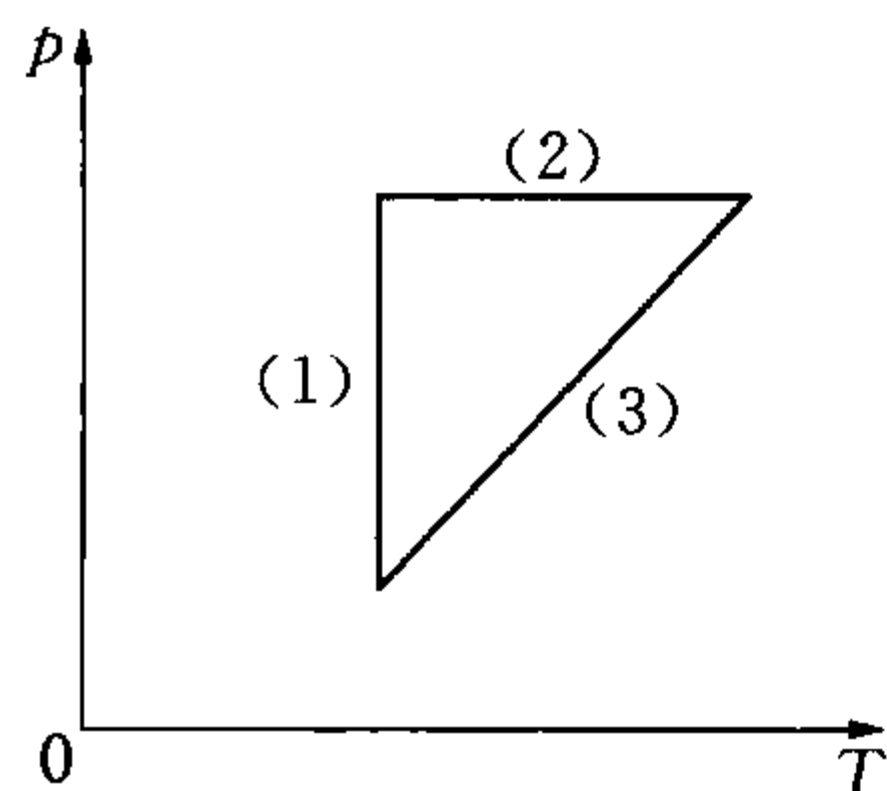
两边乘上  $(1/\partial T)_p$  得

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial T}{\partial T}\right)_p &= \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial T}\right)_p \\ &\quad + \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_p \\ 1 &= \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + 1 + 1 + 0 \end{aligned}$$

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

11-6 2 mol 单原子理想气体,始态为 101.325 kPa 和 300 K,经历下列可逆循环:(1)恒温

压缩到 202.648 kPa; (2) 恒压下温度升到 400 K; (3) 通过  $p = a + bT$  (式中  $a, b$  为不等于零的常数) 的途径返回始态. 请在  $p-T$  图上绘出该循环过程, 并计算每一过程的  $\Delta U$ .



习题 11-6 图

**解** 此循环过程的  $p-T$  图见习题 11-6 图, 因为 (1) 过程是理想气体恒温过程, 所以

$$\Delta U_1 = 0 \text{ J}$$

$$\Delta U_2 = \int_{300}^{400} nC_{V,m} dT = 2 \times \frac{3}{2} R (400 - 300)$$

$$= 3 \times 8.314 \times 100 = 2494.2 \text{ J}$$

因为内能是状态函数  $\Delta U_1 + \Delta U_2 + \Delta U_3 = 0$

$$\Delta U_3 = -\Delta U_2 = -2494.2 \text{ J}$$

此题要求掌握  $U$  是状态函数,  $\oint dU = 0$ , 利用它, 可求得一循环过程中的某一过程的  $\Delta U_i$ , 使运算方便.

**11-8** 根据能量均分定理计算下列物质的  $C_{V,m}$ :

(1)  $\text{O}_3(\text{g})$  (2)  $\text{Xe}(\text{g})$  (3)  $\text{HCl}(\text{g})$  (4)  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$

**解** (1)  $\text{O}_3(\text{g})$  为非线性多原子分子

$$C_{V,m} = [3 + 3 + (3n - 6) \times 2] \times \frac{R}{2} = 6R$$

(2)  $\text{Xe}(\text{g})$  为单原子分子

$$C_{V,m} = \frac{3R}{2}$$

(3)  $\text{HCl}(\text{g})$  为线性双原子分子

$$C_{V,m} = [3 + 2 + (3n - 5) \times 2] \times \frac{R}{2} = \frac{7}{2}R$$

(4)  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$  为非线性多原子分子

$$C_{V,m} = [3 + 3 + (3n - 6) \times 2] \times \frac{R}{2} = 15R$$

**11-9** 将 1 g  $100^\circ\text{C}$ , 101.325 kPa 的水经下列不同过程汽化成 1 g  $100^\circ\text{C}$ , 101.325 kPa 的  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ :

(1) 在 1 g  $100^\circ\text{C}$ , 101.325 kPa 下汽化, 已知水的汽化热为  $2259 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ ;

(2) 在恒外压  $p = 50662.5 \text{ Pa}$  下恒温汽化为  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ , 然后将水蒸气可逆加压变为  $100^\circ\text{C}$ , 101.325 kPa 的水蒸气;

(3) 恒温向真空汽化. 求上述过程的  $Q$ ,  $W$ ,  $\Delta U$ ,  $\Delta H$ .

**解**

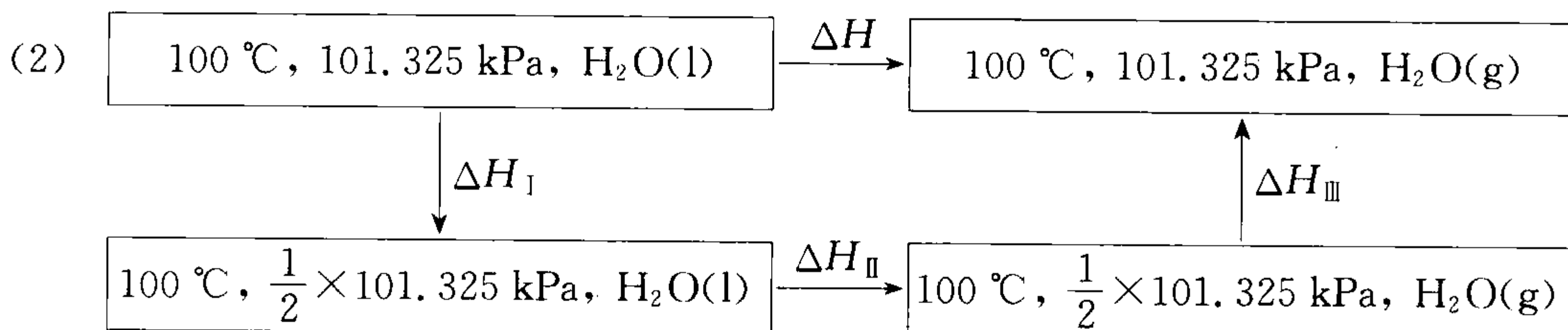
(1)  $100^\circ\text{C}, 101.325 \text{ kPa}, \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow 100^\circ\text{C}, 101.325 \text{ kPa}, \text{H}_2\text{O}(\text{g})$

$$\Delta H = Q_p = 2\,259\text{ J}$$

$$\Delta U = \Delta H - p(V_g - V_l) \approx \Delta H - nRT = 2\,259 - \frac{1}{18} \times 8.314 \times 373.15 = 2\,086.6\text{ J}$$

假定  $V_l$  略而不计, 蒸气为理想气体

$$W = -p(V_g - V_l) \approx -pV_g = -nRT = -\frac{1}{18} \times 8.314 \times 373.15 = -172.4\text{ J}$$



$H$  是状态函数,  $\Delta H = \Delta H_I + \Delta H_{II} + \Delta H_{III} = 2\,259\text{ J}$

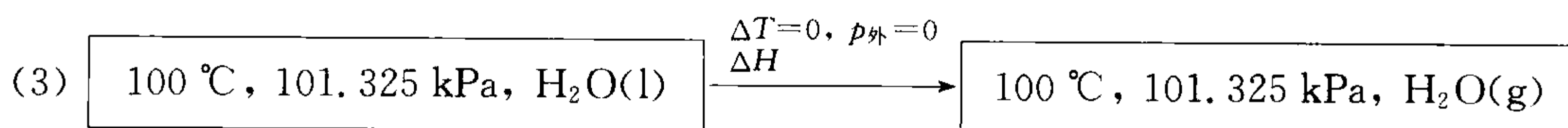
同理  $\Delta U = \Delta U_I + \Delta U_{II} + \Delta U_{III} = 2\,086.6\text{ J}$

$$W \approx W_{II} + W_{III} \approx -nRT - nRT \ln p_1/p_2$$

$$= -\frac{1}{18} \times 8.314 \times 373.15 - \frac{1}{18} \times 8.314 \times 373.15 \ln 0.5 = -52.9\text{ J}$$

根据第一定律:  $\Delta U = Q + W$

$$Q = \Delta U - W = 2\,086.6 + 52.9 = 2\,139.5\text{ J}$$



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

$$\Delta U = 2\,086.6\text{ J}$$

$$W = 0\text{ J}$$

$$Q = \Delta U = 2\,086.6\text{ J}$$

(1) 为可逆过程, (2), (3) 为不可逆过程, 不可逆程度 (3) 最大, 从计算中知道  $|W_1| > |W_2| > |W_3|$  和  $Q_1 > Q_2 > Q_3$ , 说明可逆过程  $|W|$  和  $Q$  较大. 本题要掌握  $U$  和  $H$  是状态函数, 计算其变化也可设计可逆过程, 分步计算, 再相加.

**11-10** 试导出下列等式:

$$(1) C_V = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_U; \quad (2) C_p - C_V = -\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left[\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T - V\right];$$

$$(3) \left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = 0 \text{ 说明该式在什么情况下才成立.}$$

解 (1) 因为  $U = f(V, T)$ , 所以  $dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT$

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V, \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_U = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_U + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial T}\right)_U = 0$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_U + C_V = 0, C_V = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_U$$

$$(2) \text{ 因为 } H = f(p, T), \text{ 所以 } dH = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp + C_p dT$$

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

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_V - \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V,$$

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

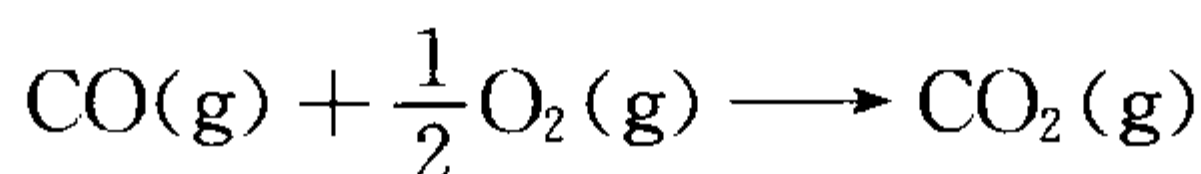
$C_p$  和  $C_V$  两式相减, 得

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

$$(3) C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p, \left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = \left[\frac{\partial \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p}{\partial p}\right]_T = \left(\frac{\partial^2 H}{\partial p \partial T}\right)_{T,p} = \left[\frac{\partial \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T}{\partial T}\right]_p$$

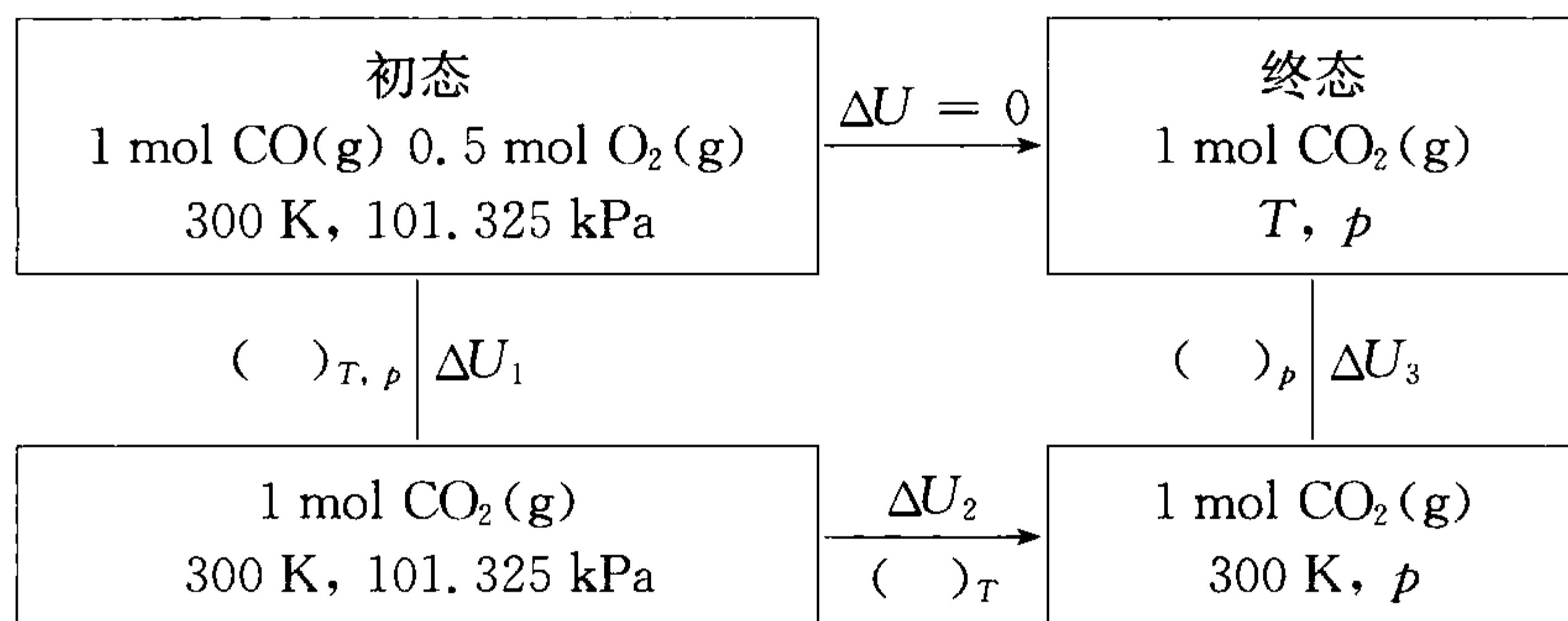
根据焦耳实验可知, 只有当  $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = 0$  时,  $\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = 0$ . 故该式在气体行为符合恒温下焓不变的条件下, 即焓只是温度函数时成立, 例如理想气体.

**11-11** 如果某氧弹盛有 1 mol CO 和 0.5 mol 纯  $O_2$ , 估计完全燃烧的最高温度和压力为多少? 设原始温度为 300 K, 压力为 101.325 kPa. 300 K 时反应



放热  $281.58 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $CO_2$  的  $C_{V,m} = (20.96 + 0.0293T) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ . 已知是恒容反应, 并假定高温气体服从理想气体行为.

**解 解法一** 氧弹内反应是绝热且不做外功, 故  $\Delta U = 0$ , 设计过程见下图. 由于  $\Delta H = \Delta U + \Delta nRT$



$$\text{所以 } \Delta U_1 = \Delta H - \Delta nRT = -281.58 \times 10^3 + 0.5 \times 8.314 \times 300 = -280332.9 \text{ J}$$

气体服从理想气体行为  $U = f(T)$ ,  $\Delta U_2 = 0$

$$\begin{aligned}\Delta U_3 &= \int_{300}^{T_m} C_{V,m} dT = 20.96(T_m - 300) + \frac{0.0293}{2}(T_m^2 - 300^2) \\ &= 0.01465T^2 + 20.96T - 7606.5\end{aligned}$$

$$\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2 + \Delta U_3 = -280332.9 + 0 + 0.01465T^2 + 20.96T - 7606.5 = 0$$

所以  $T = 3775 \text{ K}$ ,

$$p = \frac{nRT}{V} = \frac{nRT}{nRT_1} p_1 = \frac{3775 \times 101.325}{1.5 \times 300} = 850 \text{ kPa}$$

**解法二** 题目要求估计最高温度,可认为燃烧反应所放出的内能  $\Delta U_1$  全部用于升温,因为是绝热和恒容条件.

$$\Delta U_1 = \Delta H_1 - \Delta nRT = -280332.9 \text{ J}$$

$$\begin{aligned}-\Delta U_1 &= \int_{T_1}^{T_2} C_V dT = \int_{300}^{T_2} (20.96 + 0.0293T) dT \\ &= 20.96T_2 - 6288 + 0.01465T_2^2 - 1318.5 \\ &= 0.01465T_2^2 + 20.96T_2 - 7606.5 = 280332.9 \text{ J}\end{aligned}$$

$$T_2 = 3775 \text{ K}, p_2 = 850 \text{ kPa}$$

**11-12** 在焦耳实验中,若放的是实际气体,其状态方程为  $pV = RT + ap$ ,  $a$  为大于零的常数,当此气体经绝热向真空膨胀后,温度是否发生变化? 为什么? (请参照第十二章内容)

解  $U = f(T, V)$ ,  $dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_U = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T / \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = -\frac{1}{C_V} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$$

$$dU = TdS - pdV, \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p$$

因为根据 Maxwell 方程式知  $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$

$$\text{所以 } \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = -\frac{1}{C_V} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{C_V} \left[p - T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\right],$$

$$\text{由于 } p = \frac{RT}{V-a}, \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V-a}$$

$$\text{代入,得 } \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = 0$$

则温度不发生变化.

**11-13**  $10 \text{ dm}^3$  氩气由  $0^\circ\text{C}$ ,  $506.625 \text{ kPa}$ , 经过绝热可逆过程膨胀到  $101.325 \text{ kPa}$ , 试计算



终态的温度, 此过程的  $Q$ ,  $W$ ,  $U$  和  $H$ . 假定过程在恒定外压 101.325 kPa 的绝热环境中进行, 这时终态的温度、 $Q$ ,  $W$ ,  $U$  和  $H$  为多少?

解 绝热可逆过程

$$n = \frac{p_1 V_1}{RT_1} = \frac{506.625 \times 10 \times 10^{-3}}{8.314 \times 273.15} = 2.231 \text{ mol}$$

$$p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma, \gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{v,m}} = \left(\frac{5}{2}R\right) / \left(\frac{3}{2}R\right) = \frac{5}{3}$$

$$V_2 = V_1 \left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{1/\gamma} = 10 \times \left(\frac{506.625}{101.325}\right)^{3/5} = 26.27 \text{ dm}^3$$

$$T_2 = \frac{p_2 V_2}{nR} = \frac{101.325 \times 26.27 \times 10^{-3}}{2.231 \times 8.314} = 143.5 \text{ K}$$

则终态温度为 143.5 K (即  $-129.2^\circ\text{C}$ ).

绝热过程  $Q = 0$

$$\begin{aligned} W = \Delta U &= \int_{T_1}^{T_2} nC_{v,m} dT = 2.231 \times \frac{3}{2} R (T_2 - T_1) \\ &= 2.231 \times \frac{3}{2} \times 8.314 \times (143.5 - 273.15) = -3607 \text{ J} \end{aligned}$$

$$\Delta U = W = -3607 \text{ J}$$

$$\Delta H = nC_{p,m}(T_2 - T_1) = 2.231 \times (5R/2) \times (143.5 - 273.15) = -6012 \text{ J}$$

由于恒压绝热膨胀是不可逆过程

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

$$nC_{v,m}(T_2 - T_1) = -p_2(V_2 - V_1) = -nRT_2 + \frac{p_2 nRT_1}{p_1}$$

$$\begin{aligned} T_2 &= \frac{p_2 V_1 + nC_{v,m} T_1}{n(R + C_{v,m})} = \frac{p_2 V_1 + nC_{v,m} T_1}{nC_{p,m}} \\ &= \frac{101.325 \times 10 \times 10^{-3} + 2.231 \times (3/2) \times 8.314 \times 273.15}{2.231 \times (5/2) \times 8.314} = 185.7 \text{ K (即 } -87.0^\circ\text{C)} \end{aligned}$$

$$W = \Delta U = nC_{v,m}(T_2 - T_1) = 2.231 \times \frac{3}{2} \times 8.314 \times (185.7 - 273.15) = -2433 \text{ J}$$

$$\Delta U = W = -2433 \text{ J}$$

$$\Delta H = nC_{p,m}(T_2 - T_1) = 2.231 \times \frac{5}{2} \times 8.314 \times (185.7 - 273.15) = -4055 \text{ J}$$

从结果可以知道, 从同一始态出发, 经绝热可逆过程与绝热不可逆过程达不到同一终态, 由于绝热可逆过程体系对环境做功 (等于环境对体系做功的负值) 多, 故温度下降得也多。

**11-15** 101.325 kPa 的 1 mol 单原子理想气体, 连续经历以下几步由始态到终态: (a) 恒容下从  $25^\circ\text{C}$  加热到  $100^\circ\text{C}$ ; (b) 向真空绝热膨胀至体积增大一倍; (c) 恒压下冷却到  $25^\circ\text{C}$ . 则

(1) 用  $p$ - $V$  图画始态至终态过程图。

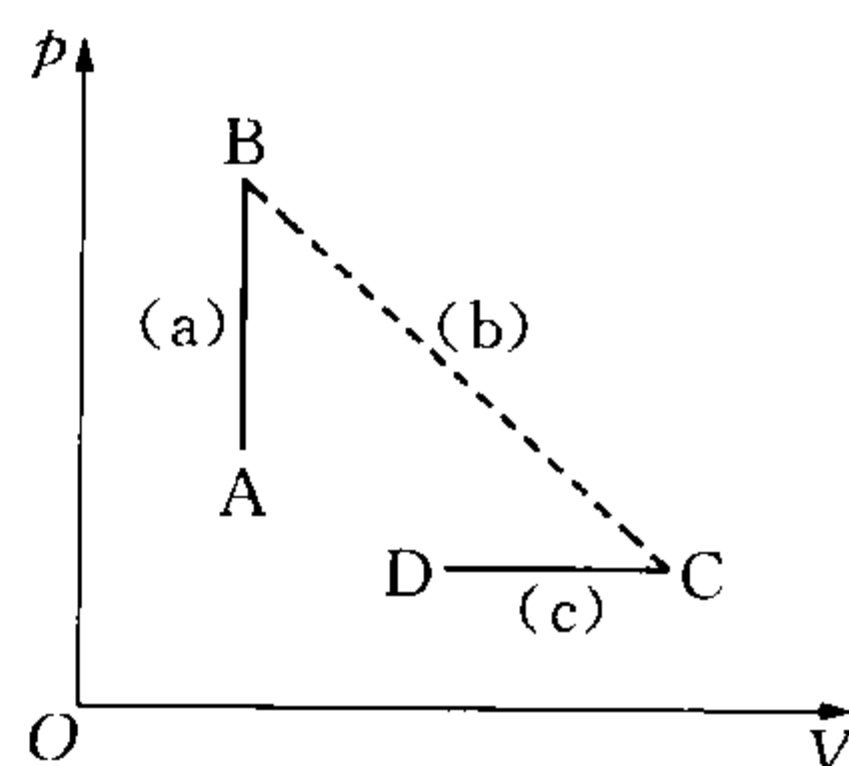
(2) 求始态至终态的  $Q$ ,  $W$ ,  $U$  和  $H$ 。

解 (1) 过程图见习题 11-15 图。A  $\xrightarrow{(a)}$  B 是恒容过程。

B  $\xrightarrow{(b)}$  C 是绝热向真空膨胀过程。

C  $\xrightarrow{(c)}$  D 是恒压冷却过程。

(2)  $T_A = 298.15 \text{ K}$ ,  $p_A = 101.325 \text{ kPa}$ ,



习题 11-15 图

$$V_A = \frac{nRT_A}{p_A} = \frac{1 \times 8.314 \times 298.15}{101.325} = 24.46 \times 10^{-3} \text{ m}^3 = 24.46 \text{ dm}^3$$

$$T_B = 373.15 \text{ K}, V_B = V_A = 24.46 \text{ dm}^3$$

$$p_B = \frac{nRT_B}{V_B} = \frac{8.314 \times 373.15}{24.46 \times 10^{-3}} = 126.834 \text{ kPa}$$

因为 B  $\rightarrow$  C 是绝热向真空膨胀, 所以

$$Q = 0, W = 0, \Delta U_b = 0, \text{ 即为恒温向真空膨胀过程}$$

$$T_C = 373.15 \text{ K}, V_C = 2V_B = 48.92 \text{ dm}^3$$

$$p_C = \frac{nRT_C}{V_C} = \frac{8.314 \times 373.15}{48.92 \times 10^{-3}} = 63.417 \text{ kPa}$$

$$T_D = 298.15 \text{ K}, p_D = 63.417 \text{ kPa}, V_D = \frac{nRT_D}{p_D} = 39.09 \text{ dm}^3$$

$$\begin{aligned} \text{总变化量 } Q &= Q_a + Q_b + Q_c = nC_{V,m}(T_B - T_A) + 0 + nC_{p,m}(T_D - T_C) \\ &= \frac{3}{2} \times 8.314 \times (373.15 - 298.15) + \frac{5}{2} \times 8.314 \times (298.15 - 373.15) \\ &= -8.314 \times 75 = -623.55 \text{ J} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} W &= W_a + W_b + W_c = 0 + 0 - p_D(V_D - V_C) = -R(T_D - T_C) \\ &= -8.314 \times (298.15 - 373.15) = 623.55 \text{ J} \end{aligned}$$

$$\Delta U = nC_{V,m}(298.15 - 298.15) = 0 \text{ J}$$

$$\Delta H = nC_{p,m}(T_D - T_A) = nC_{p,m}(298.15 - 298.15) = 0 \text{ J}$$

解此题关键在于会画出过程状态图, 知道  $U$  和  $H$  对于理想气体只是  $T$  的函数, 同时掌握绝热过程中的不同公式的运用, 在计算不可逆绝热过程的终态温度时不能用绝热可逆过程方程, 但只要是绝热过程,  $\Delta U = W$  则总是成立的。

**11-19** 1 mol 范德华气体  $10 \text{ dm}^3$  在  $27^\circ\text{C}$  下等温可逆膨胀到  $30 \text{ dm}^3$ , 计算所作的功和吸收的热量。已知该气体的  $a = 5.49 \text{ kPa} \cdot \text{dm}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$ ,  $b = 0.084 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{a}{V^2}$ 。

解 因为 1 mol 范德华气体状态方程为  $\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$ ,  $p = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2}$

$$\text{所以 } W = -\int_{V_1}^{V_2} p dV = -\int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2}\right) dV$$

$$\begin{aligned}
 W &= -RT \ln \frac{V_2 - b}{V_1 - b} - a \left( \frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right) \\
 &= -8.314 \times 300 \times \ln \frac{30 - 0.084}{10 - 0.084} - 5.49 \left( \frac{1}{30} - \frac{1}{10} \right) \times 101.325 = -2717.12 \text{ J}
 \end{aligned}$$

由于题给条件不能直接求出  $Q$ , 故先求出  $\Delta U$ :

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

因为过程是等温可逆过程

$$\text{所以 } dU = \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV = \frac{a}{V^2} dV$$

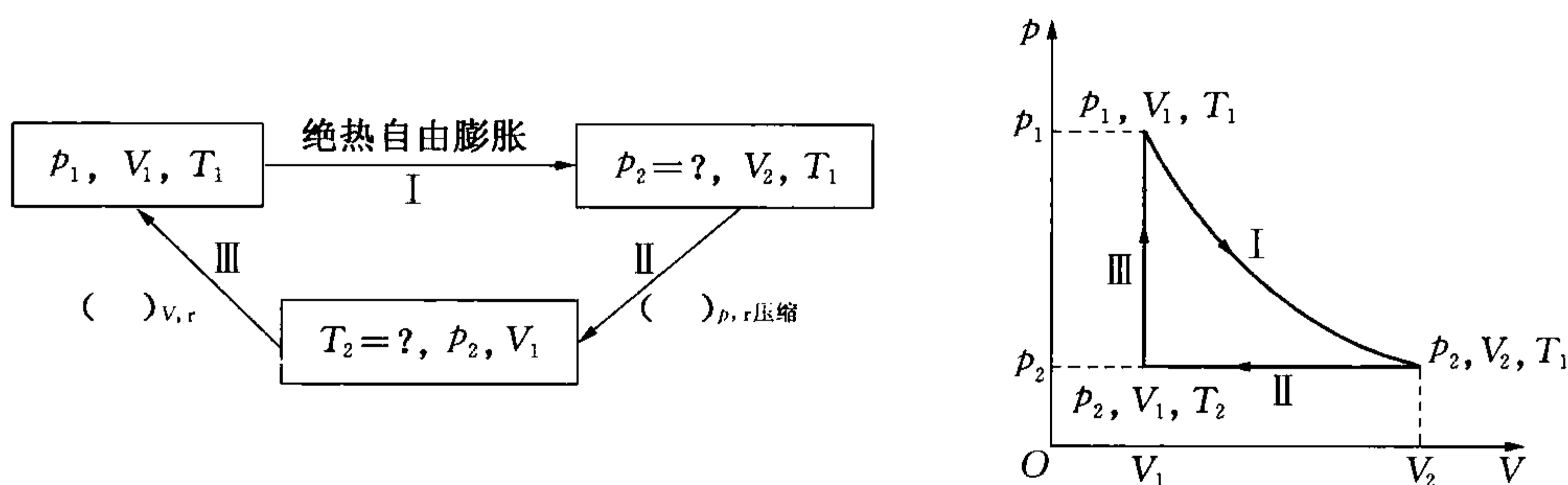
$$\Delta U = \int_{V_1}^{V_2} \frac{a}{V^2} dV = -a \left( \frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right) = -5.49 \left( \frac{1}{30} - \frac{1}{10} \right) \times 101.325 = 37.1 \text{ J}$$

$$Q = \Delta U - W = 37.1 + 2717.12 = 2754.22 \text{ J}$$

本题是实际气体, 故不能应用理想气体的恒温可逆膨胀的计算公式, 此题要求掌握如何从定义出发推导, 求算所需的实际气体的热力学函数。

**11-20** 压力为  $p_1$ , 体积为  $V_1$  的 1 mol 理想气体绝热自由膨胀至  $V_2$ , 然后在恒压  $p_2$  下可逆压缩到原体积  $V_1$ , 最后在恒容  $V_1$  条件下以可逆方式加热, 直到压力回到  $p_1$ . 利用此循环, 证明  $C_{p,m} - C_{v,m} = R$ , 设摩尔热容为常数. 并描出过程示意图。

解



习题 11-20 图

过程示意图见习题 11-20 图。

$$\Delta U = \Delta U_I + \Delta U_{II} + \Delta U_{III} = 0$$

$$\text{绝热自由膨胀 } \Delta U_I = Q + W = 0 + 0 = 0, \Delta T = 0 \text{ K}$$

$$\text{因为是等压可逆过程, } \Delta H_{II} = \Delta U_{II} - W_2$$

$$C_{p,m}(T_2 - T_1) = \Delta U_{II} + p_2(V_1 - V_2)$$

$$\Delta U_{II} = -\Delta U_{III} = -C_{v,m}\Delta T = C_{v,m}(T_2 - T_1)$$

$$C_{p,m}(T_2 - T_1) = C_{v,m}(T_2 - T_1) + (p_2V_1 - p_2V_2)$$

$$C_{p,m} \left( \frac{p_2V_1}{R} - \frac{p_2V_2}{R} \right) = C_{v,m} \left( \frac{p_2V_1}{R} - \frac{p_2V_2}{R} \right) + (p_2V_1 - p_2V_2)$$

两边同乘  $\frac{R}{(p_2 V_1 - p_1 V_2)}$  得  $C_{p,m} - C_{v,m} = R$ . 证毕.

**11-22** 以 1 mol 理想气体( $N_2$ )为介质形成以下循环:  $A \rightarrow B$  等温可逆过程;  $B \rightarrow C$  等容过程;  $C \rightarrow A$  绝热可逆过程. 已知  $T_A = 1\,000\text{ K}$ ,  $V_A = 1\text{ dm}^3$ ,  $V_B = 20\text{ dm}^3$ .

- (1) 画出此循环  $p$ - $V$  图.
- (2) 求 A, B, C 各状态的  $T$ ,  $p$ ,  $V$ .
- (3) 求出各过程的  $U$ ,  $H$ ,  $Q$ ,  $W$ .
- (4) 求此循环的热机效率  $\eta$ , 并求出在相同高低温热源条件下此机  $\eta$  与卡诺循环之  $\eta_c$  的比值  $\eta/\eta_c$ .

解 (1) 如习题 11-2 图所示;

(2)  $T_A = 1\,000\text{ K}$ ,  $V_A = 1\text{ dm}^3$ ,

$$p_A = \frac{nRT_A}{V_A} = \frac{1 \times 8.314 \times 1\,000}{1} = 8\,314\text{ kPa}$$

因为  $A \rightarrow B$  是恒温可逆过程, 所以  $T_B = 1\,000\text{ K}$

$$V_B = 20\text{ dm}^3, p_B = \frac{nRT_B}{V_B} = \frac{1 \times 8.314 \times 1\,000}{20} = 415.7\text{ kPa}$$

因为  $B \rightarrow C$  是恒容过程, 所以  $V_C = 20\text{ dm}^3$ ,  $p_C/T_C = p_B/T_B$

又因为  $C \rightarrow A$  是绝热可逆过程  $pV^\gamma = \text{常数}$

则  $p_C = p_A (V_A/V_C)^\gamma = 8\,314 (1/20)^{7/5} = 125.42\text{ kPa}$

$$\text{于是 } T_C = \frac{T_B p_C}{p_B} = \frac{1\,000 \times 125.42}{415.7} = 301.7\text{ K}$$

(3) 因为  $A \rightarrow B$  是恒温可逆过程, 所以对理想气体:  $\Delta U_{A \rightarrow B} = 0$ ,  $\Delta H_{A \rightarrow B} = 0$

$$Q_{A \rightarrow B} = -W_{A \rightarrow B} = nRT \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right) = 1 \times 8.314 \times 1\,000 \times \ln \frac{20}{1} = 24.91\text{ kJ}$$

又因为  $B \rightarrow C$  是恒容过程, 所以  $W_{B \rightarrow C} = 0$

$$\text{则 } U_{B \rightarrow C} = Q_{B \rightarrow C} = \int_{T_B}^{T_C} nC_{v,m} dT$$

$$= \frac{5}{2} R (T_C - T_B) = \frac{5}{2} \times 8.314 (301.7 - 1\,000) = -14.51\text{ kJ}$$

$$\Delta H_{B \rightarrow C} = \Delta U_{B \rightarrow C} + V_B (p_C - p_B)$$

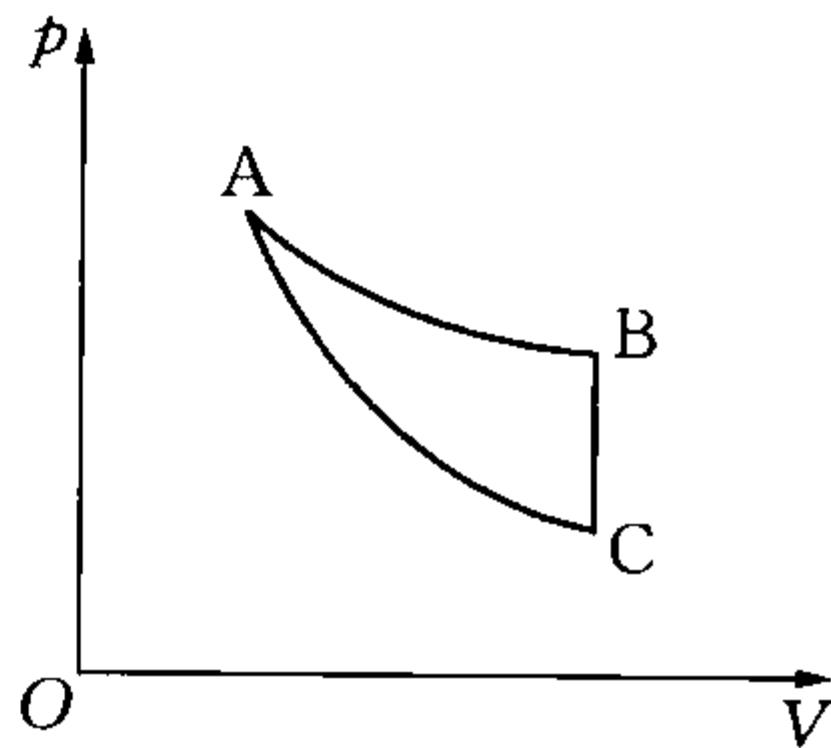
$$= -14.51 \times 10^3 + 20(125.42 - 415.7) = -20.32\text{ kJ}$$

$$\text{或 } \Delta H_{B \rightarrow C} = \int_{T_B}^{T_C} nC_{p,m} dT = \frac{7}{2} \times 8.314 (301.7 - 1\,000) = -20.32\text{ kJ}$$

因为  $C \rightarrow A$  是绝热可逆过程, 所以  $Q_{C \rightarrow A} = 0$

$$\Delta U_{C \rightarrow A} = W_{C \rightarrow A} = \int_{T_C}^{T_A} nC_{v,m} dT = \frac{5}{2} \times 8.314 (1\,000 - 301.7) = 14.51\text{ kJ}$$

$$\Delta H_{C \rightarrow A} = \int_{T_C}^{T_A} nC_{p,m} dT = 20.32\text{ kJ}$$



习题 11-22

或是一循环过程

$$\Delta U = \Delta U_{A \rightarrow B} + \Delta U_{B \rightarrow C} + \Delta U_{C \rightarrow A} = 0, \text{ 且 } \Delta U_{A \rightarrow B} = 0$$

所以  $-\Delta U_{B \rightarrow C} = \Delta U_{C \rightarrow A} = 14.51 \text{ kJ}$

同理  $\Delta H_{C \rightarrow A} = -\Delta H_{B \rightarrow C} = 20.32 \text{ kJ}$

由于是绝热过程,  $\Delta U_{C \rightarrow A} = W_{C \rightarrow A} = 14.51 \text{ kJ}$

(4) 对此循环的

$$\eta = -\frac{W}{Q_{\text{吸}}} \times 100\% = \frac{Q_{\text{总}}}{Q_{\text{吸}}} \times 100\% = \frac{24.91 - 14.51}{24.91} \times 100\% = 41.75\%$$

对同样高低温热源的卡诺循环

$$\eta_c = 1 - \frac{T_2}{T_1} = 1 - \frac{301.7}{1000} = 69.83\%$$

$$\eta/\eta_c = \frac{41.75}{69.83} = 0.598$$

从本题中得知对卡诺循环来说,其热机的效率只与两个热源的温度有关,而与工作物质的本性无关,在同样的两个高低热源之间工作的卡诺热机和任何其他热机比较,以卡诺热机的效率最高.

**11-23** 在  $20^\circ\text{C}$  的房间里有一个冰箱,试问:

(1) 使  $250 \text{ g}$ ,  $0^\circ\text{C}$  的水在冰箱里结冰所需的功为多少? 若电冰箱的功率为  $100 \text{ W}$ , 那么  $250 \text{ g}$  水全部结冰需要多少时间?

(2) 若放入  $250 \text{ g}$ ,  $20^\circ\text{C}$  的水, 那么在冰箱里结冰所需的功为多少?

已知水的凝固热  $\Delta_f H_m = -6010 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 水的平均比热容为  $4.184 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ . 水的摩尔质量为  $18.02 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

**解** 电冰箱的制冰效率为

$$\beta = \frac{Q_{\text{吸}}}{W} = \frac{T_1}{T_h - T_1} \quad (T_h > T_1)$$

$$(1) \beta = \frac{T_1}{T_h - T_1} = \frac{273.15}{293.15 - 273.15} = 13.66$$

$$n = \frac{250}{18.02} = 13.87 \text{ mol}$$

因为  $\Delta_f H_m = -6010 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$

所以  $Q_{\text{吸}} = -Q_{\text{水放}} = -n\Delta_f H_m = 13.87 \times 6010 = 83358.7 \text{ J}$

$$W = \frac{Q_{\text{吸}}}{\beta} = \frac{83358.7}{13.66} = 6102 \text{ J}$$

因此所需的功为  $6102 \text{ J}$ ;

$$\text{所需时间 } t = \frac{6102}{100} = 61 \text{ s.}$$



(2) 要使 20 °C 的水结冰, 那么水先要冷却至 0 °C, 此时体系的温度在变化, 因而制冷机效率也在变化, 为了求出物体降温所需要的功, 可写出

$$\begin{aligned}\delta W(T_1) &= \frac{\delta Q_{\text{吸}}(T_1)}{\beta(T_1)} = \frac{-C_p(T_1)dT_1}{T_1/(T_h - T_1)} \\ W_1 &= - \int_{T_1}^{T_2} C_p(T_1) \frac{T_h - T_1}{T_1} dT_1 = - C_p \int_{T_1}^{T_2} \left( \frac{T_h}{T_1} - 1 \right) dT_1 \\ &= - n C_{p,m} [T_h \ln T_2/T_1 - (T_2 - T_1)] \\ &= - 13.87 \times 4.184 \times 18.02 [293.15 \ln(273.15/293.15) - (273.15 - 293.15)] \\ &= 747.7 \text{ J}\end{aligned}$$

使 20 °C 水全部结冰所需的功为

$$W = W_1 + W_f = 747.7 + \frac{Q_{\text{吸}}}{\beta} = 747.7 + 6102 = 6849.7 \text{ J}$$

卡诺热机的逆转即为致冷机, 可逆冷机的制冷效率可表示为  $\beta = \frac{Q_{\text{吸}}}{W} = \frac{T_1}{T_h - T_1}$ , 其中  $W$  为环境对致冷机所作的功. 本题计算说明 20 °C  $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow 0 \text{ °C } \text{H}_2\text{O}(\text{l})$  时  $\beta$  是变化的.

#### 11-24 已知 $\text{CO}_2$ 的焦耳-汤姆逊系数

$$\mu_{J-T} = \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = 1.07 \times 10^{-2} \text{ K} \cdot \text{kPa}^{-1},$$

求在 25 °C 时将 50 g  $\text{CO}_2$  由 101.325 kPa 等温压缩至 1013.25 kPa 时的  $\Delta H$ . 已知  $\text{CO}_2$  的  $C_{p,m} = 37.13 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

解 由于  $H = f(T, p)$

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

$$\text{即 } \left( \frac{dH}{dp} \right)_H = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_H + \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = 0, \text{ 又 } \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = C_p$$

$$\text{所以 } \mu = \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = \left( -\frac{1}{C_p} \right) \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = 1.07 \times 10^{-2}$$

$$\text{于是 } \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = -1.07 \times 10^{-2} C_p = -1.07 \times 10^{-2} \times \frac{50}{44} \times 37.13 = -0.451 \text{ J} \cdot \text{kPa}^{-1}$$

$$\Delta H = \int_{p_1}^{p_2} \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp = \int_{p_1}^{p_2} -0.451 dp = -0.451 \times (1013.25 - 101.325) = -411.3 \text{ J}$$

#### 11-25 1 mol $\text{CO}_2$ 在焦耳-汤姆逊实验中:

(1) 自 303.975 kPa, 经节流膨胀降为 101.125 kPa 同时温度自 20 °C 降至 17.72 °C, 求  $\text{CO}_2$  在该状态时的平均焦耳-汤姆逊系数;

(2)  $\text{CO}_2$  在 20 °C 附近的平均摩尔热容  $C_{p,m} = 37.07 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 求  $\text{CO}_2$  在 101.325 kPa 下, 自 17.72 °C 至 20 °C 的  $\Delta H$  值;

(3) 求  $\text{CO}_2$  在 20 °C, 自 303.975 kPa 降至 101.325 kPa 时的  $\Delta H$  值;

(4)  $\text{CO}_2$  在  $20^\circ\text{C}$ ,  $303.925\text{ kPa}$  时的摩尔体积为  $7.878\text{ dm}^3$ , 在  $20^\circ\text{C}$ ,  $101.325\text{ kPa}$  时摩尔体积为  $23.92\text{ dm}^3$ , 求  $\text{CO}_2$  在  $20^\circ\text{C}$ , 自  $303.975$  降至  $101.325\text{ kPa}$  时的  $\Delta U$  值;

(5) 估计  $\text{CO}_2$  在  $20^\circ\text{C}$  时的  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$  值.

解 (1)  $\mu = \left(\frac{\Delta T}{\Delta p}\right)_H = \left(\frac{20 - 17.72}{303.975 - 101.325}\right) = 1.125 \times 10^{-2} \text{ K} \cdot \text{kPa}^{-1}$

(2)  $\Delta H = C_{p,m}(T_2 - T_1) = 37.07 \times (20 - 17.72) = 84.52 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$

(3) 由  $\mu = \left(-\frac{1}{C_p}\right)\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = 1.125 \times 10^{-2} \text{ K} \cdot \text{kPa}^{-1}$

得  $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = -0.417 \text{ J} \cdot \text{kPa}^{-1}$

$$\Delta H = -0.417 \times (101.325 - 303.975) = 84.505 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(4)  $\Delta U = \Delta H - (p_2 V_2 - p_1 V_1)$

$$= 84.505 - (101.325 \times 23.92 - 303.975 \times 7.878) = 55.53 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(5)  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \approx \left(\frac{\Delta U}{\Delta V}\right)_T = \frac{55.53}{23.92 - 7.878} = 3.462 \text{ J} \cdot \text{dm}^{-3}$

11-26 (1) 已知  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$ , 导出  $1\text{ mol}$  范德华气体  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{a}{V^2}$ . 若  $1\text{ mol}$   $\text{CO}_2$  服从范德华气体方程从  $5\text{ dm}^3$  膨胀到  $25\text{ dm}^3$ , 计算在焦耳膨胀实验中温度的变化为多少度? 已知  $C_V = 28.1 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $a = 0.346 \text{ Pa} \cdot \text{dm}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$ .

(2) 由于焦耳-汤姆逊系数是  $T, p$  的函数, 证明如果  $C_p$  是常数 (即与  $T, p$  无关), 则焦耳-汤姆逊膨胀的终态温度为  $T_2 = T_1 + \int_{p_1}^{p_2} \mu(T, p) dp$

解 (1) 因为范德华气体状态方程式为  $\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$

即  $p = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2}; \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V - b}$

所以  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p = \frac{RT}{V - b} - \left(\frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2}\right) = \frac{a}{V^2}$

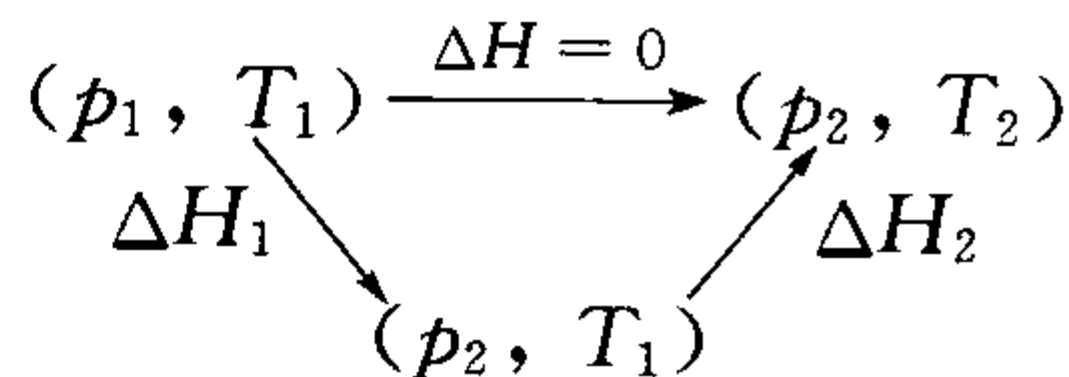
又因为  $\mu_J = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = -\frac{1}{C_V}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$

所以  $\Delta T = \int_{V_1}^{V_2} -\frac{a}{C_V V^2} dV = \frac{0.364}{28.1} \left(\frac{1}{25} - \frac{1}{5}\right) = -2.07 \text{ K}$

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

整个过程可设计如习题 11-26 图所示.

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



习题 11-26 图

所以  $\Delta H_1 = -C_p \int_{p_1}^{p_2} \mu(T, p) dp, \Delta H_2 = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT = C_p(T_2 - T_1)$

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = 0 \quad \text{即} -\Delta H_1 = \Delta H_2$$

所以

$$C_p \int_{p_1}^{p_2} \mu(T, p) dp = C_p (T_2 - T_1)$$

移行得

$$T_2 = T_1 + \int_{p_1}^{p_2} \mu(T, p) dp. \text{证毕.}$$

由于本题的证明,我们可以知道,对于实际气体来说  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \neq 0$ ,  $U$  不仅是温度的函数,也是压力的函数,原因在于分子间存在着的作用.

**11-28** 在一绝热保温瓶中,将 100 g、0 °C 的冰和 100 g、50 °C 水混合在一起,试问最后的平均温度应为多少? 其中水有多少克? (冰的熔化热为  $333.46 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ ; 水的平均比热容为  $4.184 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ )

**解** 设最后的平均温度为  $T$ , 有  $x \text{ g}$  冰变成了水, 由于 100 g 0 °C 的冰融化成水所需热量  $Q_{\text{吸}}$  是 33 346 J, 大于 100 g 50 °C 的水变成 0 °C 水的释放出的热量  $Q_{\text{放}}$  20 920 J ( $4.184 \times 100 \times 50 = 20\,920$ ).

所以  $x < 100 \text{ g}$ , 则最后冰水共存状态, 平均温度为 0 °C, 即  $T = 0 \text{ °C}$

根据能量守恒定律

$$x \times 333.46 = 100 \times 50 \times 4.184$$

$$x = 62.736 \text{ g}$$

最后有水  $W_{\text{H}_2\text{O}} = 100 + 62.736 = 162.736 \text{ g}$

**11-31** 已知一氧化碳和水蒸气的生成焓各为  $-110.46$  和  $-243.01 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 计算:

(1)  $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{C}(\text{石墨}) = \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$  的反应焓变;

(2) 将水蒸气通入 1 000 °C 的焦炭中, 若要维持温度不变, 问进料中水蒸气与空气的体积比为多少?

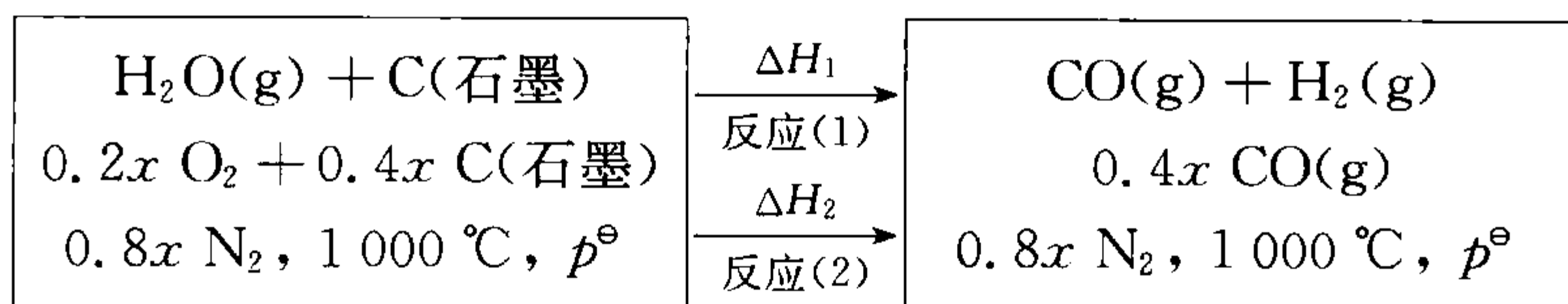
假定 C(石墨)与氧反应产生的热量中有 20% 散失, 按 298 K 计算.

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

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

$$= -110.46 - (-243.01) = 132.55 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(2) 设进料气中水蒸气与空气的体积比为  $1 : x$ , 空气中氧气按 20% 计算, 此状态变化如下:



其中反应(1)为:  $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{C}(\text{石墨}) = \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$

假定  $\Delta H$  随温度变化不大, 按 298 K 计算,  $\Delta_r H_m^\ominus(1) = 132.55 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

反应(2)为:  $\frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) + \text{C}(\text{石墨}) = \text{CO}(\text{g})$

$$\Delta_r H_m^\ominus(2) = \Delta_f H_m^\ominus[\text{CO(g)}] = -110.46 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

要维持温度不变, 则  $\Delta H_1 + \Delta H_2 = 0$

$$\text{即 } \Delta_r H_m^\ominus(1) + 0.4x \times (1 - 20\%) \times \Delta_r H_m^\ominus(2) = 0$$

$$132.55 + 0.4x \times 80\% \times (-110.46) = 0; \quad x = 3.75$$

实际上, 如果考虑温度对  $\Delta H$  的影响的话, 则有:

$$\Delta_r H_m^\ominus(1)(1273 \text{ K}) = \Delta_r H_m^\ominus(1)(298 \text{ K}) + \int_{298}^{1273} \Delta C_p dT = 132.57 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H_m^\ominus(2)(1273 \text{ K}) = \Delta_r H_m^\ominus(2)(298 \text{ K}) + \int_{298}^{1273} \Delta C_p dT = -113.42 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$x = \frac{132.57}{113.42 \times 0.4 \times 0.8} = 3.65$$

数据并没有差别多少, 所以本题可采用  $25^\circ\text{C}$  时的数据进行计算.

**11-33** 在  $25^\circ\text{C}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH(l)}$  的  $\Delta_c H_m^\ominus = -1336.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\text{CO}_2(\text{g})$  和  $\text{H}_2\text{O(l)}$  的  $\Delta_f H_m^\ominus$  分别为  $-393.5$  和  $-285.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

(1) 写出乙醇的燃烧反应以及  $\text{CO}_2(\text{g})$ ,  $\text{H}_2\text{O(l)}$  的生成反应的热化学方程式;

(2) 计算  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH(l)}$  的标准摩尔生成焓;

(3) 若  $2.0 \text{ mol } \text{C}_2\text{H}_5\text{OH(l)}$  在氧弹热量计中燃烧(恒容), 其热效应为多少?

**解** (1)  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH(l)} + 3\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{CO}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2\text{O(l)}$   $\Delta_c H_m^\ominus = -1336.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\text{C(s)} + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CO}_2(\text{g})$   $\Delta_f H_m^\ominus = -393.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

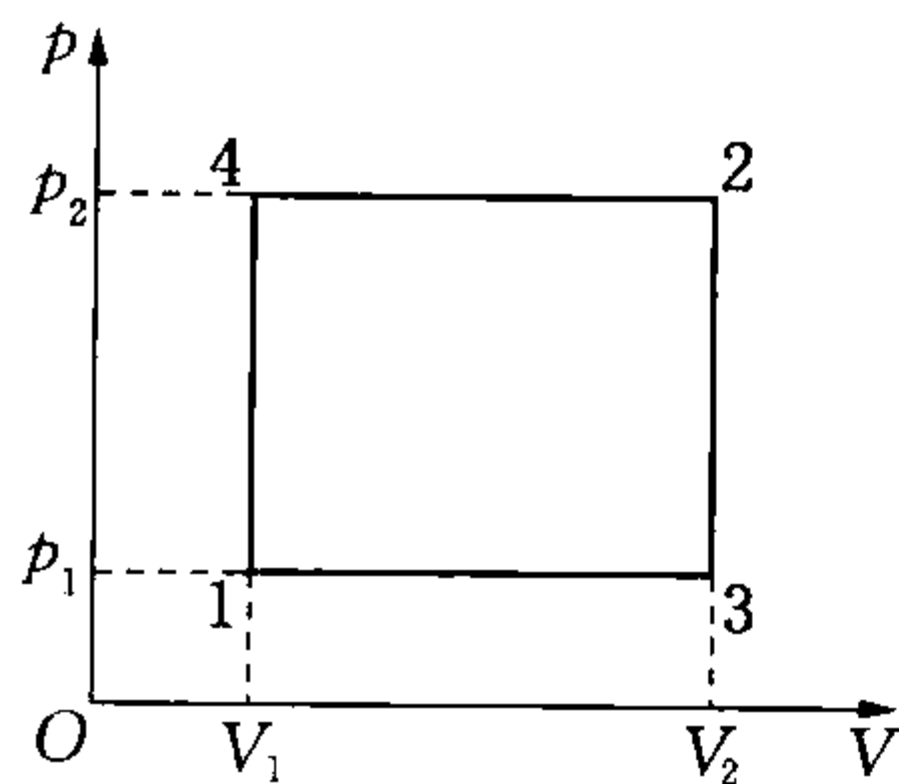
$\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O(l)}$   $\Delta_f H_m^\ominus = -285.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

(2)  $\Delta_c H_m^\ominus = -1336.9 = 2 \times \Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}_2) + 3 \times \Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}) - \Delta_f H_m^\ominus(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$

$$\Delta_f H_m^\ominus(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = -277.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(3)  $Q_v = Q_p - \Delta nRT = 2 \times \Delta_c H_m^\ominus + 2RT = -2728.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

**11-36** 1 摩尔理想气体经右下图所示的两种不同的途径由始态 1 变到终态 2. 已知  $p_1 = 101.325 \text{ kPa}$ ,  $V_1 = 22.4 \text{ dm}^3$ ,  $T_1 = 273 \text{ K}$ ;  $p_2 = 202.63 \text{ kPa}$ ,  $V_2 = 44.8 \text{ dm}^3$ ,  $C_{V,m} = \frac{3}{2}R$ . 计算气体在这两种途径中从环境中吸收的热量.



习题 11-36 图

**解** 见习题 11-36 图.  $1 \xrightarrow{(\quad)_V} 4 \xrightarrow{(\quad)_p} 2$

$$p_4 = p_2 = 202.63 \text{ kPa}, V_4 = V_1 = 22.4 \text{ dm}^3.$$

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_4 V_4}{T_4}; \quad T_4 = \left(\frac{p_4}{p_1}\right) T_1 = 2T_1,$$

$$T_2 = \left(\frac{p_2 V_2}{p_1 V_1}\right) T_1 = 4T_1$$

$$\Delta U_{1 \rightarrow 4} = Q + W = Q_{1 \rightarrow 4} = \frac{3}{2}R(T_4 - T_1) = \frac{3}{2}RT_1$$

$$\Delta U_{4 \rightarrow 2} = \frac{3}{2}R(T_2 - T_4) = Q_{4 \rightarrow 2} + W_{4 \rightarrow 2} = Q_{4 \rightarrow 2} - p_2(V_2 - V_4) = 3RT_1$$

$$Q_{1 \rightarrow 4 \rightarrow 2} = Q_{1 \rightarrow 4} + Q_{4 \rightarrow 2} = \frac{3}{2}RT_1 + 3RT_1 + p_2(V_2 - V_4)$$

$$= \frac{3}{2}RT_1 + 3RT_1 + 4RT_1 - 2RT_1$$

$$= \frac{13}{2}RT_1 = 14\,753\text{ J} = 14.753\text{ kJ}$$

$$1 \xrightarrow{(\quad)_p} 3 \xrightarrow{(\quad)_v} 2, T_3 = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)T_1 = 2T_1$$

$$\Delta U_{1 \rightarrow 3} = \frac{3}{2}R(T_3 - T_1) = Q_{1 \rightarrow 3} - p_1(V_3 - V_1) = Q_{1 \rightarrow 3} - p_1(V_2 - V_1)$$

$$Q_{1 \rightarrow 3} = \frac{3}{2}R(T_3 - T_1) + p_1(V_2 - V_1) = \frac{3}{2}RT_1 + 2RT_1 - RT_1 = \frac{5}{2}RT_1$$

$$Q_{3 \rightarrow 2} = \frac{3}{2}R(T_2 - T_3) = \frac{3}{2}R(4T_1 - 2T_1) = 3RT_1$$

$$\text{所以 } Q_{1 \rightarrow 3 \rightarrow 2} = Q_{1 \rightarrow 3} + Q_{3 \rightarrow 2} = \frac{5}{2}RT_1 + 3RT_1 = \frac{11}{2}RT_1 = 12.483\text{ kJ}$$

**11-37** 设一气体经过如习题 11-37 图中的循环过程,请在图中表示以下的量:

(1) 体系净做的功;

(2) B→C 过程的 Q.

**解** A→B 为恒温可逆过程  $T_A = T_B$

A→C 为绝热可逆过程  $Q_{AC} = 0$

B→C 为恒压过程  $p_B = p_C$

(1) 体系净做的功为  $-S_{\triangle ABC}$ .

$$(2) \Delta U_{A \rightarrow B \rightarrow C} = 0 = \Delta U_{AB} + \Delta U_{BC} + \Delta U_{CA} = 0 + \Delta U_{BC} + C_V(T_A - T_C)$$

$$= Q_{BC} - p_B(V_C - V_B) - C_V(T_C - T_B)$$

$$Q_{BC} = p_B \left( \frac{nRT_C}{p_C} - \frac{nRT_B}{p_B} \right) + C_V(T_C - T_B) = nR(T_C - T_B) + C_V(T_C - T_B)$$

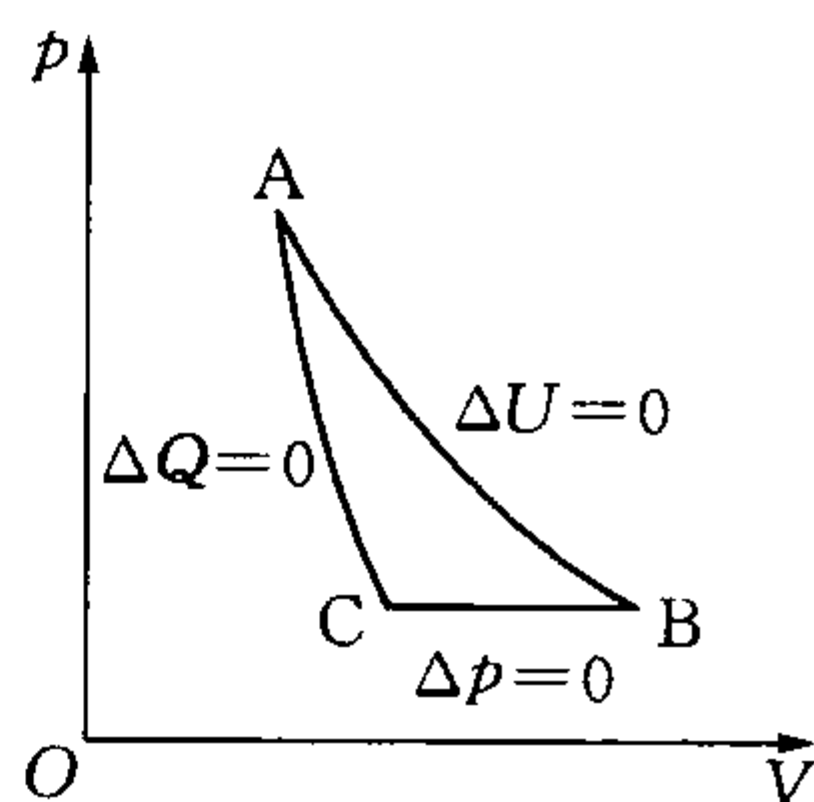
$$= C_p(T_C - T_B) = \Delta H_{BC}$$

**11-38** 工业硫酸的浓度为  $9.7\text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 即  $1\text{ mol H}_2\text{SO}_4$  中含  $0.287\text{ mol}$  水, 如将此酸稀释至  $3\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 所得溶液为  $400\text{ g}$ , 内含  $1\text{ mol H}_2\text{SO}_4$ , 计算  $25\text{ }^\circ\text{C}$  时的稀释热. 已知: 稀硫酸和浓硫酸的生成焓分别为  $-882.8$  和  $-815.9\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  ( $25\text{ }^\circ\text{C}$ ), 假定稀释过程是绝热的, 溶液的温度将从  $25\text{ }^\circ\text{C}$  升至  $t_2$ , 计算此  $t_2$ . 设溶液的比热容为  $4.2\text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ .

**解** 浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $1\text{ mol H}_2\text{SO}_4$  含  $0.287\text{ mol H}_2\text{O}$ ) +  $\text{H}_2\text{O} \longrightarrow$  稀  $\text{H}_2\text{SO}_4 \left( \frac{1\text{ mol H}_2\text{SO}_4}{400\text{ g 溶液}} \right)$

$$\Delta H_{\text{稀}} = -882.8 - (-815.9) = -66.9\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

由于是绝热的, 所以  $q = 0$ . 积分稀释热 ( $-\Delta H_{\text{稀}}$ ) 全用于升高溶液温度



习题 11-37 图



$$66.9 = 4.2 \times 400 \times (t_2 - 25^\circ) \times 10^{-3}$$

即  $t_2 = 64.8^\circ\text{C}$

**11-40** 通过  $\Delta H = \Delta U + \Delta pV$  可求得绝热过程中的  $\Delta H$  值, 如果知道  $V$  与  $p$  的函数关系, 那么也可以通过积分  $dH = Vdp$  而直接求得  $\Delta H$  值, 请应用此法求理想气体绝热可逆过程的  $\Delta H$ .

解  $dH = Vdp$

因为是绝热过程, 所以  $pV^\gamma = \text{常数} = C$ ,  $V = (C/p)^{1/\gamma}$

$$\begin{aligned}\Delta H &= \int_{p_1}^{p_2} V dp = \int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{C}{p}\right)^{1/\gamma} dp = C^{1/\gamma} \int_{p_1}^{p_2} p^{-1/\gamma} dp \\ &= C^{1/\gamma} \frac{1}{-(1/\gamma)+1} p^{-(1/\gamma)+1} \Big|_{p_1}^{p_2} = C^{1/\gamma} \frac{\gamma}{\gamma-1} (p_2^{(\gamma-1)/\gamma} - p_1^{(\gamma-1)/\gamma}) \\ &= C^{1/\gamma} \left( \frac{p_2}{p_2^{1/\gamma}} - \frac{p_1}{p_1^{1/\gamma}} \right) \frac{\gamma}{\gamma-1} = (p_2 V_2 - p_1 V_1) \frac{\gamma}{\gamma-1}\end{aligned}$$

**11-41** (1) 已知  $\mu = \frac{1}{C_p} \left[ T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - V \right]$ , 若氧气服从范德华方程

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

试导出  $\mu$  的表达式;

(2) 导出反转温度  $T_{\text{反}}$  的表示. 若氧气的摩尔体积为  $0.2 \text{ dm}^3$ ,  $a = 137.8 \text{ J} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-2}$ ,  $b = 0.03183 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ , 计算  $T_{\text{反}}$ . 已知实验值为  $764.4 \text{ K}$ .

解 (1)  $T = \frac{1}{R} \left( p + \frac{a}{V^2} \right) (V - b)$

$$\left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_p = \frac{1}{R} \left[ \left( p + \frac{a}{V^2} \right) + (V - b) \left( -\frac{2a}{V^3} \right) \right] = \frac{1}{R} \left( \frac{pV^3 + 2ab - aV}{V^3} \right)$$

$$\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{RV^3}{pV^3 + 2ab - aV}$$

$$\mu_{J-T} = \frac{1}{C_p} \left[ \frac{RTV^3}{pV^3 + 2ab - aV} - V \right]$$

利用范氏方程得  $\mu_{J-T} = \frac{1}{C_p} \left[ \frac{RTV^3(V-b)}{RTV^3 - 2a(V-b)^2} - V \right]$

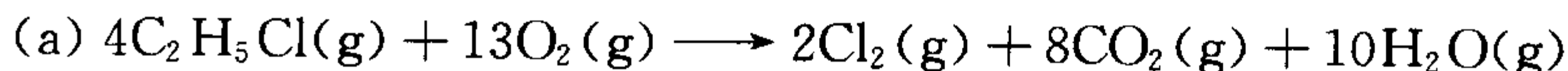
(2) 若  $\mu = 0$ , 则  $\frac{RTV^3(V-b)}{RTV^3 - 2a(V-b)^2} - V = 0$

$$RTV^3(V-b) - V[RTV^3 - 2a(V-b)^2] = 0$$

$$RTV^3b - 2aV(V-b)^2 = 0$$

$$T_{\text{反}} = \frac{2a}{Rb} \left( \frac{V-b}{V} \right)^2 = 736.3 \text{ K}$$

**11-42** 已知  $25^\circ\text{C}$  时下列反应的热效应值如下:



$$\Delta_r H_m = -5144.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(b) 乙烷的标准摩尔燃烧焓为  $-1559.88 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

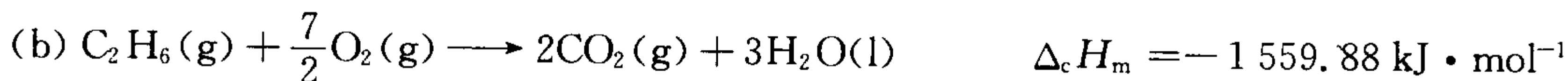
(c)  $H_2O(g)$  和  $HCl(g)$  的标准摩尔生成焓分别为  $-241.8$  和  $-92.31 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

已知水的汽化热为  $44.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  ( $25^\circ\text{C}$ ),

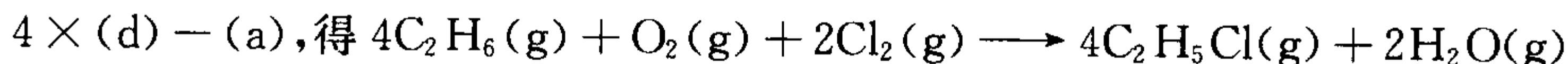
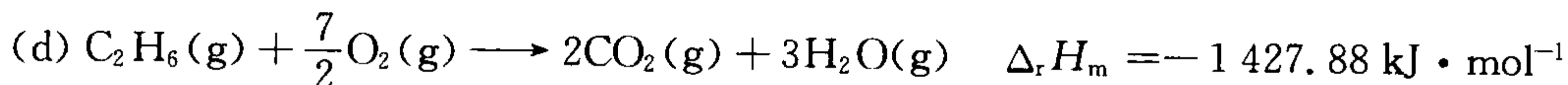
(1) 计算反应:  $C_2H_6(g) + Cl_2(g) \longrightarrow C_2H_5Cl(g) + HCl(g)$  在  $25^\circ\text{C}$  时的反应焓变  $\Delta_r H_m^\ominus$ ;

(2) 若  $\Delta C_p = -41.84 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ , 计算反应(a)在  $125^\circ\text{C}$  时的反应焓变  $\Delta_r H_m^\ominus$ .

解 (a)  $4C_2H_5Cl(g) + 13O_2(g) \longrightarrow 2Cl_2(g) + 8CO_2(g) + 10H_2O(g)$   $\Delta_r H_m = -5144.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$



(1) (b) - (c)  $\times 3$  得

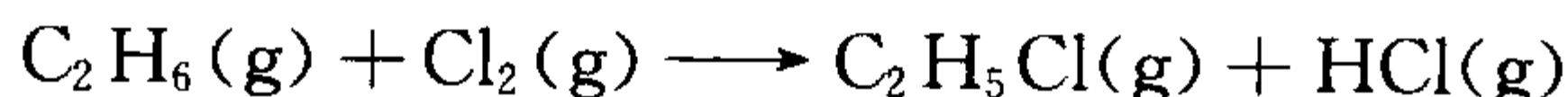


$$\Delta_r H_m = 4 \times (-1427.88) - (-5144.6) = -556.92 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= 2\Delta_f H_m^\ominus[H_2O(g)] + 4\Delta_f H_m^\ominus[C_2H_5Cl] - 4\Delta_f H_m^\ominus[C_2H_6]$$

$$\Delta_f H_m^\ominus[C_2H_5Cl] - \Delta_f H_m^\ominus[C_2H_6] = \frac{1}{4}[-556.92 - 2 \times (-241.8)] = -20.83 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

所以对反应



$$\Delta_r H_m^\ominus = \Delta_f H_m^\ominus(C_2H_5Cl) + \Delta_f H_m^\ominus(HCl) - \Delta_f H_m^\ominus(C_2H_6)$$

$$= -92.31 - 20.83 = -113.14 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(2) 对反应(a)言,  $\Delta_r H_m^\ominus(25^\circ\text{C}) = -5144.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\Delta_r H_m^\ominus(125^\circ\text{C}) = \Delta_r H_m^\ominus(25^\circ\text{C}) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT$$

$$= -5144.6 + (-41.84) \times (125 - 25) \times 10^{-3} = -5148.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

**11-43** 已知下列数据:

(a)  $CO_2(g)$ ,  $C_2H_4O_2(l, \text{醋酸})$  和  $H_2O(g)$  在  $25^\circ\text{C}$  的  $\Delta_f H_m^\ominus$  分别为  $-393.5$ ,  $-487.02$  和  $-241.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

(b) 反应  $CH_4(g) + 2O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2H_2O(g)$ ;  $\Delta_r H_m^\ominus = -806.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

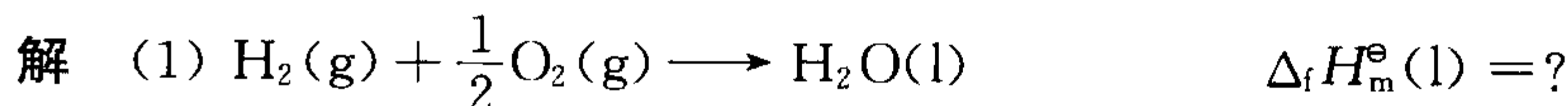
(c) 水在  $100^\circ\text{C}$  的汽化热为  $39.33 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

(d)  $C_2H_4O(g, \text{乙醛})$ ,  $CO(g)$ ,  $H_2O(g)$ ,  $CH_4(g)$ ,  $H_2O(l)$  的  $C_{p,m}$  值分别为  $62.8$ ,  $29.14$ ,  $33.58$ ,  $35.71$ ,  $75.31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ . 用上列数据, 计算:

(1) 液体水  $H_2O(l)$  在  $25^\circ\text{C}$  的标准摩尔生成焓  $\Delta_f H_m^\ominus$ ;

(2) 反应  $C_2H_4O_2(l) \longrightarrow CH_4(g) + CO_2(g)$  在  $25^\circ\text{C}$  的  $\Delta_r H_m^\ominus$ ;

(3) 反应  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}(\text{g}) \longrightarrow \text{CH}_4(\text{g}) + \text{CO}(\text{g})$  的  $\Delta_r H_m^\ominus$  等于零时的温度. 假定该反应在  $25^\circ\text{C}$  的  $\Delta_r H_m^\ominus = -16.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .



$$25^\circ\text{C} \quad \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad \Delta_b H_m^\ominus(100^\circ\text{C}) = \Delta_b H_m^\ominus(25^\circ\text{C}) + \int_{298}^{100+273} \Delta C_p dT$$

$$\Delta_b H_m^\ominus(25^\circ\text{C}) = 39.33 \times 10^3 - (33.58 - 75.31) \times 75 = 42.46 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H_m^\ominus(\text{l}) = \Delta_f H_m^\ominus(\text{g}) - \Delta_b H_m^\ominus(25^\circ\text{C}) = -241.8 - 42.46 = -284.26 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(2) 对反应(b)而言

$$\Delta_r H_m^\ominus = 2\Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}) + \Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}_2) - \Delta_f H_m^\ominus(\text{CH}_4) = -806.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{所以 } \Delta_f H_m^\ominus(\text{CH}_4) = 2 \times (-241.8) + (-393.5) - (-806.3) = -70.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

对反应  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2(\text{l}) \longrightarrow \text{CH}_4(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$

$$\Delta_r H_m^\ominus = \Delta_f H_m^\ominus(\text{CH}_4) + \Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}_2) - \Delta_f H_m^\ominus(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}) = 22.72 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

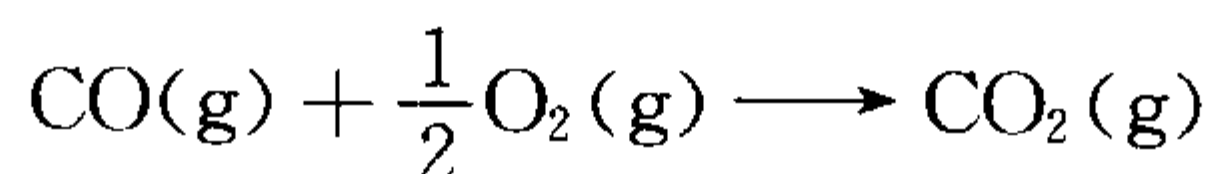
(3)  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}(\text{g}) \longrightarrow \text{CH}_4(\text{g}) + \text{CO}(\text{g})$

$$\Delta_r H_m^\ominus = 0 = \Delta_r H_m^\ominus(25^\circ\text{C}) + \Delta_r C_p(T - 298)$$

$$-16.7 \times 10^3 + (35.71 + 29.14 - 62.8)(T - 298) = 0$$

$$T = 8444 \text{ K} = 8171^\circ\text{C}$$

**11-44** 在一绝热恒容热量计中,一氧化碳按下式反应

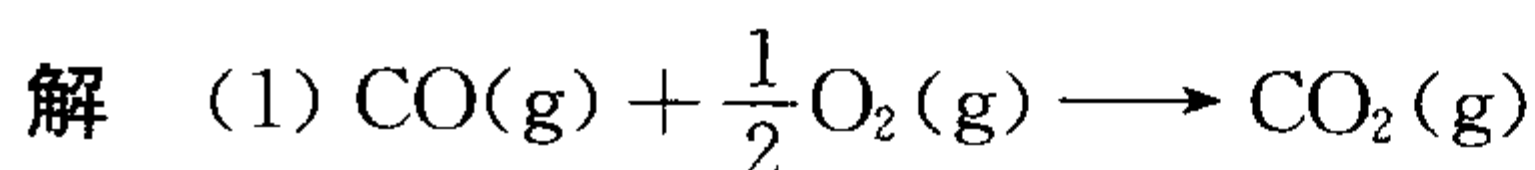


由于氧量不足,一氧化碳不能全部燃烧,设氧量为  $x$  ( $< \frac{1}{2}$ ),混合物( $\text{CO} + \text{O}_2$ )的起始温度为  $25^\circ\text{C}$ ,反应后温度升至  $125^\circ\text{C}$ .

(1) 计算反应  $\text{CO}(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CO}_2(\text{g})$  在  $25^\circ\text{C}$  时的  $\Delta_r H_m^\ominus$ ;

(2) 计算  $x$ , 假定热量计的热容可忽略不计.

已知:  $\text{CO}$  和  $\text{CO}_2$  在  $25^\circ\text{C}$  的标准摩尔生成焓分别为  $-108.8$  和  $-393.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  和  $\text{O}_2$  的恒压热容分别为  $29.14$ ,  $37.13$  和  $28.9 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 并设其值与温度无关,把气体当作理想气体.



$$\Delta_r H_m^\ominus = \Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}_2) - \Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}) = -393.5 - 108.8 = -284.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$(2) \Delta_r H_m^\ominus = -284.7 \times 10^3 - \Delta n RT = -283.26 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

据题意,画出习题 11-44 图. 对  $\Delta U$  而言,因为绝热,所以  $q = 0$ , 又因为恒容,  $W = 0$ , 所以  $\Delta U = 0$ ,

$$\Delta U_1 + \Delta U_2 = 0$$

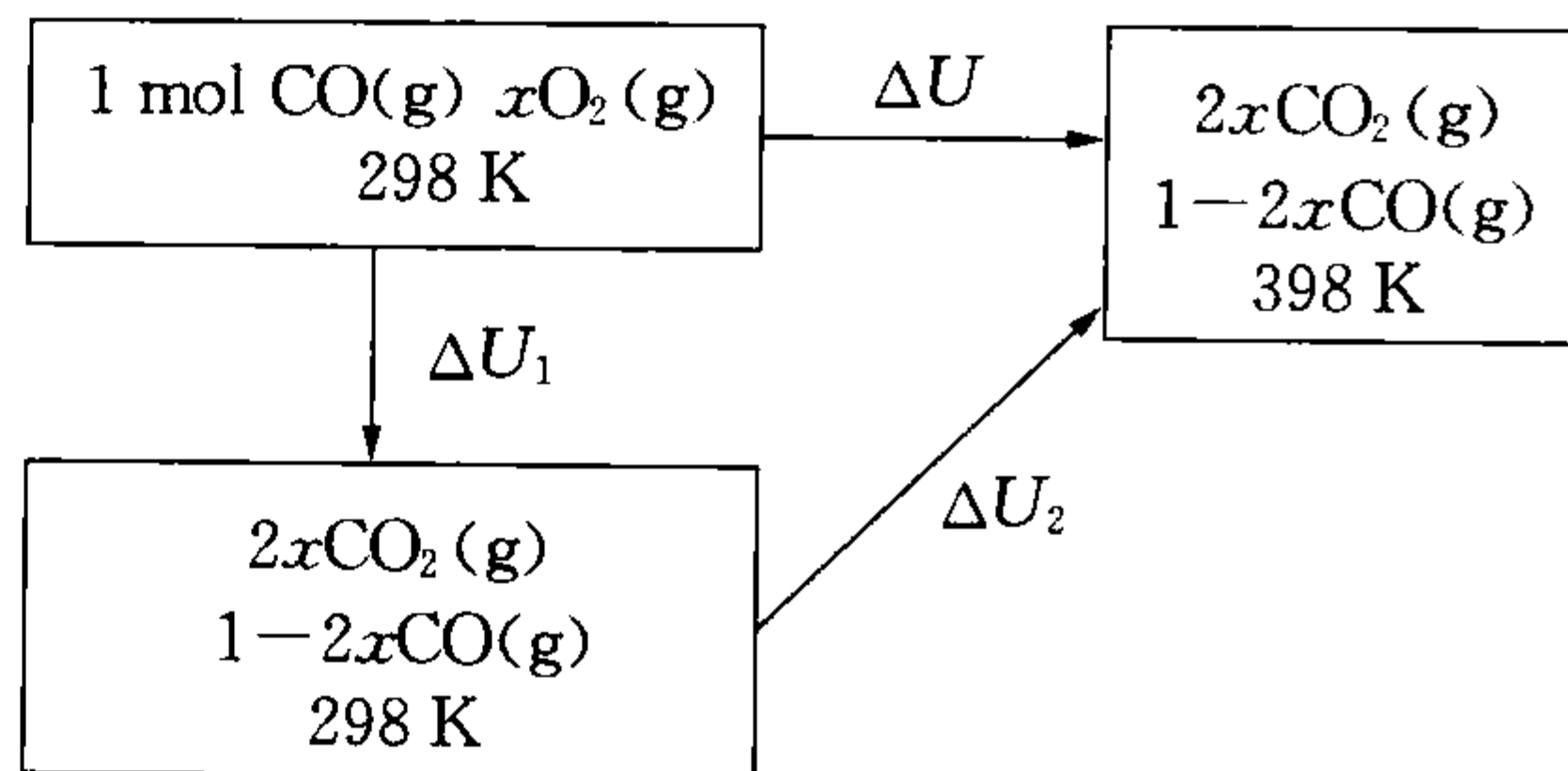
$$\Delta U_1 = 2x \Delta_r U_m^\ominus(298 \text{ K}),$$

$$\Delta U_2 = [2xC_{V, \text{mCO}_2} + (1-2x)C_{V, \text{mCO}}] \Delta T$$

$$\text{所以 } -283.26 \times 10^3 \times 2x + [2xC_{V, \text{mCO}_2} + (1-2x)C_{V, \text{mCO}}](398 - 298) = 0$$

$$-566520x + [2x(37.13 - 8.314) + (1-2x)(29.14 - 8.314)] \times 100 = 0$$

$$x = 3.7 \times 10^3 \text{ mol.}$$



习题 11-44

**11-45** 空气并不直接吸收太阳能而升温,空气的温度是受地面或海平面温度所控制,假定把空气从海平面上升看成一个绝热可逆过程,那么大气每升高 1 km,温度将下降几度? (已知  $C_{p, \text{m}} = \frac{7}{2}R$ ,  $M_{\text{air}} = 28.9$ ,  $g = 9.8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$ )

**解** 因为是绝热可逆过程,所以  $dU = \delta W$ , 即

$$C_{V, \text{m}} dT = -p dV_{\text{m}} \quad (1)$$

$$V = RT/p, dV = \frac{R}{p} dT - \frac{RT}{p^2} dp$$

$$\text{代入式①得 } C_{V, \text{m}} dT = -R dT + \frac{RT}{p} dp$$

$$(C_{V, \text{m}} + R) dT = \frac{RT}{p} dp \quad (2)$$

将  $-dp = \rho g dh = \frac{W}{V} g dh = \frac{Wp}{nRT} g dh = \frac{pM}{RT} g dh$  代入式②,得

$$C_{p, \text{m}} dT = \frac{RT}{p} \left( -\frac{pM}{RT} g dh \right) = -Mg dh$$

$$\begin{aligned} \Delta T &= \int dT = \int_{h_1}^{h_2} \frac{-Mg}{C_{p, \text{m}}} dh = -\frac{Mg}{C_{p, \text{m}}} \Delta h \\ &= \frac{28.9 \times 10^{-3} \times 9.8 \times 10^3}{(7/2) \times 8.314} = -9.73 \text{ K} \end{aligned}$$

**11-46** 工业上的环氧乙烷是在固定床的催化剂( $\text{Al}_2\text{O}_3$  上载银)上用空气直接氧化乙烯制得. 假定进入流动反应器的原料气为  $200^\circ\text{C}$ , 内含物质的量比为 5% 的乙烯和 95% 的空气, 如果控制出口温度不超过  $260^\circ\text{C}$ , 则有 50% 乙烯转化为环氧乙烷, 而 40% 完全燃烧为二氧化碳, 为了维持这个反应温度, 问每摩尔乙烯进料要移走多少反应热? 假定反应过程中, 热量不失散. 已知各物在  $25 \sim 260^\circ\text{C}$  温度间的平均热容  $\bar{C}_{p, \text{m}}$  如下:

物 质	乙烯	环氧乙烷	空气	H <sub>2</sub> O(g)	CO <sub>2</sub> (g)	N <sub>2</sub> (g)	O <sub>2</sub> (g)
$\bar{C}_{p,m}/\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	58.6	64.9	30.7	34.6	43.5	29.6	33.8

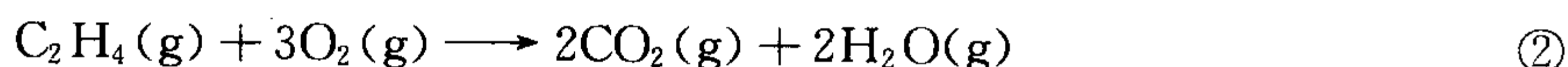
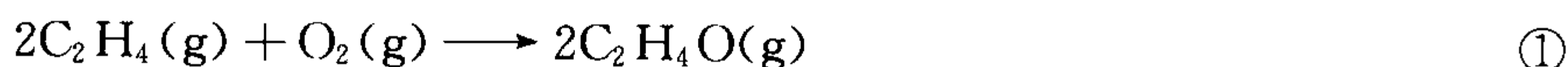
各物在 25 °C 的  $\Delta_f H_m^\ominus$  为:

物 质	乙烯	环氧乙烷	CO <sub>2</sub> (g)	H <sub>2</sub> O(g)
$\Delta_f H_m^\ominus/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	55.292	-51.003	-393.514	-241.827

已知空气含氧量 21% (体积), 氮 79%, 原料中乙烯和空气的摩尔比是 5% : 95% = 1 : 19.

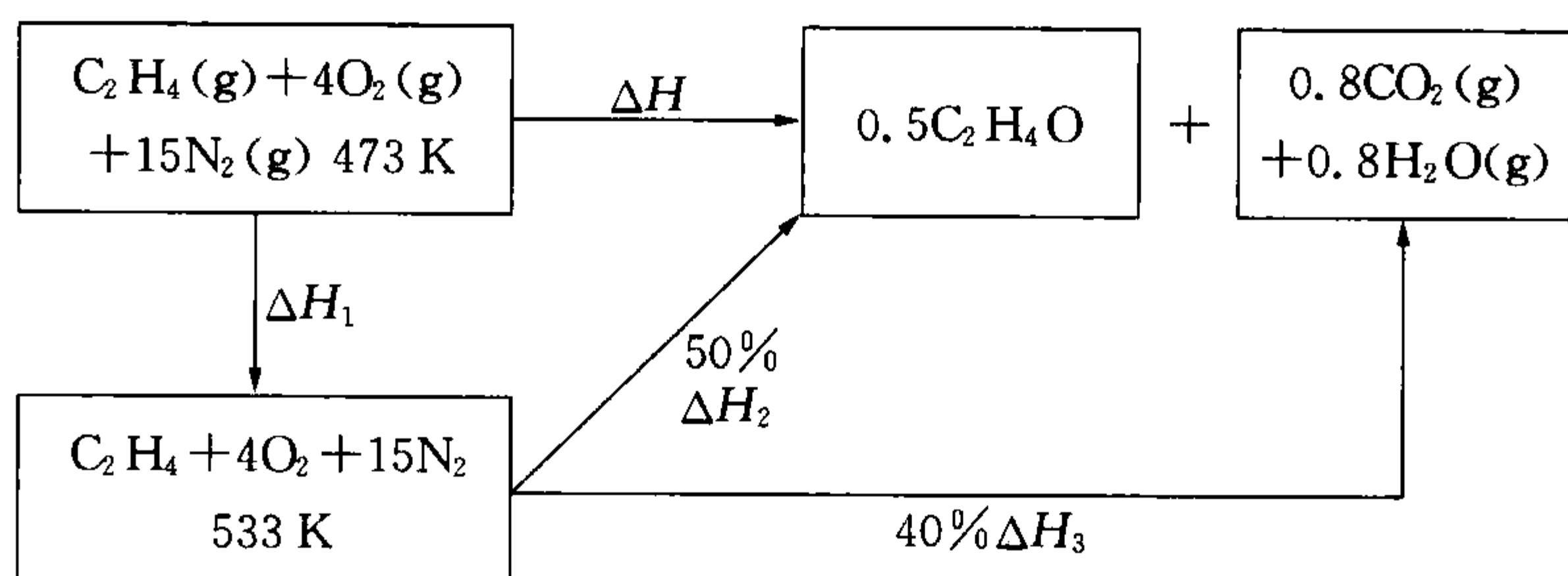
解 原料气中乙烯和空气的摩尔比为 1 : 19

$$\text{则 乙烯 } 1 \text{ mol} \quad \text{空气 } 19 \text{ mol} \quad \begin{cases} \text{O}_2 & 19 \times 0.21 = 3.99 \text{ mol} \approx 4 \text{ mol} \\ \text{N}_2 & 19 \times 0.79 = 15.01 \text{ mol} \approx 15 \text{ mol} \end{cases}$$



$$\text{反应① } \Delta_r H_m^\ominus = (-51.003 - 55.292) \times 2 = -212.59 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{反应② } \Delta_r H_m^\ominus = 2 \times (-241.827) + 2 \times (-393.514) - 55.292 = -1325.974 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



习题 11-46

按题意画出习题 11-46 图, 其中

$$\Delta H_1 = \int \sum C_p dT = (58.6 + 19 \times 30.7)(533 - 473) = 38.514 \text{ kJ}$$

$$\Delta H_2 = 50\% [\Delta_r H_m^\ominus(25^\circ\text{C}) + \Delta C_p \Delta T] \times \frac{1}{2}$$

$$= 0.5 \times [(-212.59) + (-21.2) \times (260 - 25) \times 10^{-3}] \times \frac{1}{2} = -54.393 \text{ kJ}$$

$$\Delta H_3 = 40\% \times [\Delta_r H_m^\ominus(25^\circ\text{C}) + \Delta C_p \Delta T]$$

$$= 0.4 \times [-1325.97 + (-3.8)(260 - 25) \times 10^{-3}] = -530.745 \text{ kJ}$$

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 = 38.514 + (-54.393) + (-530.745) = -546.624 \text{ kJ}$$

每摩尔乙烯进料应移走的热量是 546.624 kJ.



## 四、习题答案

11-1 在 25 °C 时 30.69 g 锌溶于过量的盐酸中, 计算: (1) 在密闭容器中, (2) 在开口容器中氢对大气所做的功为多少?

答案 (1) 在密闭容器中,  $W = 0$ ;  
(2) 在开口容器中,  $W = -11.70 \text{ J}$ .

11-2 见习题选解.

11-3 见习题选解.

11-4 计算满足维理(Virial)状态方程:  $pV_m = RT(1 + B/V_m + \dots)$  的气体在恒温可逆膨胀过程所做的功.

答案  $W = - \left[ RT(\ln V_{m_2} - \ln V_{m_1}) - RTB \left( \frac{1}{V_{m_2}} - \frac{1}{V_{m_1}} \right) + \dots \right]$

11-5 计算 1 mol 理想气体经下列三种途径由始态 (25 dm<sup>3</sup>, 100 °C) 恒温膨胀到终态 (100 dm<sup>3</sup>, 100 °C) 所做之功. (1) 恒温可逆膨胀; (2) 向真空膨胀; (3) 开始膨胀时外压恒定为体积等于 50 dm<sup>3</sup> 时气体的平衡压力; 当膨胀到 50 dm<sup>3</sup> 后, 再将外压减到 100 dm<sup>3</sup> 时的平衡压力下膨胀.

答案 (1)  $-4.299 \text{ kJ}$ ; (2)  $W = 0$ ; (3)  $-3.10 \text{ kJ}$ .

11-6 见习题选解.

11-7 1 mol 单原子理想气体, 从  $p_1 = 202.65 \text{ kPa}$ ,  $T_1 = 273 \text{ K}$ , 在恒定  $p/T = \text{常数}$  的条件下加热, 压力增加到  $p_2 = 405.3 \text{ kPa}$ , 求  $W$ ,  $Q$ ,  $\Delta U$ , 已知  $C_{V,m} = 3/2R$ .

答案  $W = 0$ ;  $\Delta U = Q_V = 3.405 \text{ kJ}$ .

11-8 见习题选解.

11-9 见习题选解.

11-10 见习题选解.

11-11 见习题选解.

11-12 见习题选解.

11-13 见习题选解.

11-14 证明 1 mol 理想气体在绝热不可逆膨胀过程中 (由  $p_1, V_1$  变到  $p_2, V_2$ ) 所做的功:  
 $W = -(p_1 V_1 - p_2 V_2) / (\gamma - 1)$

答案 略.

11-15 见习题选解.

11-16 1 mol CF<sub>4</sub> 绝热可逆膨胀到体积为初始值的 2 倍, 温度从 298.15 K 降到 248.44 K, 试计算  $C_{V,m}$  值.

答案  $C_{V,m} = 31.6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ .

11-17 (1) 0 °C, 101.325 kPa 的 1 mol 单原子气体在恒容下加热至 25 °C, 计算终态压力  $p$ ,  $Q$ ,  $W$ ,  $\Delta U$  和  $\Delta H$ . (2) 若气体在恒压下加热至 25 °C, 计算: 终态压力  $p$ ,  $Q$ ,  $W$ ,  $\Delta U$ ,  $\Delta H$ , 终态的体积  $V_2$ . (3) 若该气体以绝热可逆方式压缩到终态温度为 25 °C, 计算: 终态压力  $p$ ,  $Q$ ,  $W$ ,  $\Delta U$ ,  $\Delta H$ , 终态的体积  $V$ . (4) 根据计算结果, 说明上述三过程的  $\Delta U$  和  $\Delta H$  是否相同? 为什么?

答案

(1)  $p_2 = 110.6 \text{ kPa}$ ;  $W = 0$ ,  $\Delta U = Q_V = 311.8 \text{ J}$ ,  $\Delta H = 519.6 \text{ J}$ .

(2)  $p_2 = 101.325 \text{ kPa}$ ;  $\Delta H = Q_p = 519.6 \text{ J}$ ;  $V_2 = 24.45 \text{ L}$ ;  $W = -207.8 \text{ J}$ ,  $\Delta U = 311.8 \text{ J}$ .

(3)  $Q = 0$ ;  $W = 311.8 \text{ J}$ ;  $\Delta U = 311.8 \text{ J}$ ;  $\Delta H = 519.6 \text{ J}$ ;  $V_2 = 19.64 \text{ dm}^3$ ,  $p_2 = 126.2 \text{ kPa}$ .

(4) 从上面 3 个不同途径的计算可知,只要初终态的温度一样,  $\Delta U$  和  $\Delta H$  的值就相同,通过这些计算证明了理想气体的  $U$ ,  $H$  只是温度的函数.

**11-18** 一气体服从  $pV = nRT$  状态方程式,  $C_{p,m}/\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 29.4 + 8.4 \times 10^{-3}(T/\text{K})$ .

(1) 计算  $C_{v,m}$ ; (2) 已知  $1 \text{ mol}$  气体的  $p_1 = 2026.5 \text{ kPa}$ ,  $V_1 = 2.00 \text{ dm}^3$ ,  $p_2 = 506.625 \text{ kPa}$ ,  $V_2 = 8.00 \text{ dm}^3$ , 请据此设计一绝热过程; (3) 计算(2)过程的  $\Delta U$  和  $\Delta H$ .

**答案** (1)  $C_{v,m} = 21.1 + 8.40 \times 10^{-3}(T/\text{K})(\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$ .

(2) 应设计为绝热自由膨胀过程.

(3)  $\Delta U = \Delta H = 0$ .

**11-19** 见习题选解.

**11-20** 见习题选解.

**11-21** 一卡诺机在  $500^\circ\text{C}$  和  $0^\circ\text{C}$  间操作, 工作物质为  $1 \text{ mol}$  理想气体, 若  $V_1 = 0.0100 \text{ m}^3$ ,  $V_2 = 0.1000 \text{ m}^3$ , 计算: (1)  $V_3$  和  $V_4$ ; (2) 计算每一步(恒温可逆膨胀、绝热可逆膨胀、恒温可逆压缩、绝热可逆压缩)的  $Q$ ,  $W$  和  $\Delta U$  以及经一循环后的  $Q$ ,  $W$  和  $\Delta U$ ; (3) 此热机的效率为多少? 已知:  $C_{v,m} = \frac{3}{2}R$ .

**答案** (1)  $V_3 = 0.4762 \text{ m}^3$ ,  $V_4 = 0.0476 \text{ m}^3$ .

(2) 恒温可逆膨胀:  $\Delta T = 0$ ,  $\Delta U_1 = 0$ ,  $T_1 = T_2$ ,  $W_1 = -Q_1 = -14.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

绝热可逆膨胀过程:  $Q_2 = 0$ ;  $T_2 = T_1 = 500^\circ\text{C}$ ;  $T_3 = 0^\circ\text{C}$ ;

$$\Delta U_2 = W_2 = 6.24 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

恒温可逆压缩过程:  $T_4 = T_3$ ;  $\Delta U_3 = 0$ ,  $W_3 = -Q_3 = 5.23 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

绝热可逆压缩过程:  $Q_4 = 0$ ;  $W_4 = \Delta U = 6.24 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

经一循环后  $Q = 9.57 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $W = -9.57 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta U = 0$ .

热机效率为  $\eta = 64.7\%$ .

**11-22** 见习题选解.

**11-23** 见习题选解.

**11-24** 见习题选解.

**11-25** 见习题选解.

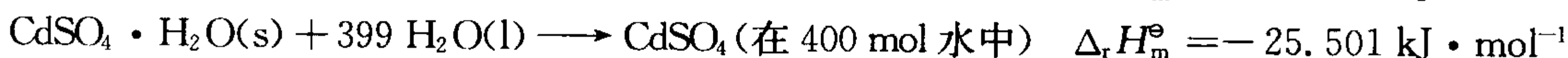
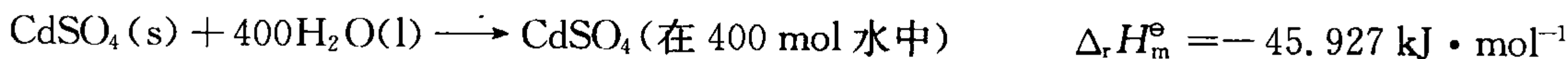
**11-26** 见习题选解.

**11-27** 一氧弹热量计用  $0.325 \text{ g}$  苯甲酸样品测定, 苯甲酸的恒容燃烧热  $Q_v = -26426 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ , 温度改变  $1.48 \text{ K}$ , 问热量计常数为多少? 将  $0.69 \text{ g}$  汽油样品在热量计内燃烧, 导致温度改变  $4.89 \text{ K}$ , 计算  $1 \text{ g}$  汽油的燃烧热为多少?

**答案** (1) 热量计常数  $C_{\text{计}} = 5803.0 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ . (2) 汽油燃烧热  $Q = 41126 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$

**11-28** 见习题选解.

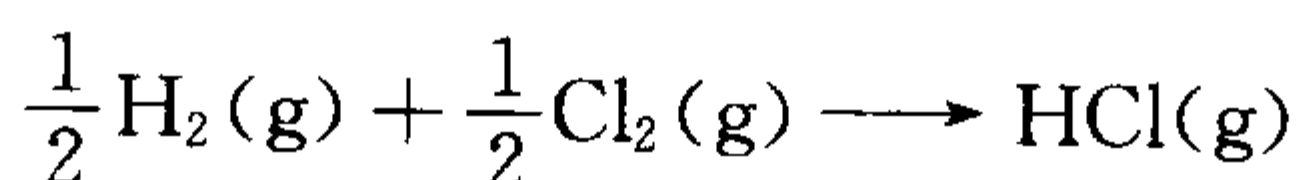
**11-29** 用下列  $25^\circ\text{C}$  时的数据



计算:  $\text{CdSO}_4(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \longrightarrow \text{CdSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s})$  在  $25\text{ }^\circ\text{C}$  时反应的标准摩尔焓变.

答案  $\Delta_r H_m^\ominus = -64.427\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

11-30 利用下列  $25\text{ }^\circ\text{C}$  时的数据计算气态氯化氢在  $25\text{ }^\circ\text{C}$  的标准摩尔生成焓, 反应式为



已知:  $\text{NH}_3(\text{aq}) + \text{HCl}(\text{aq}) \longrightarrow \text{NH}_4\text{Cl}(\text{aq}) \quad \Delta_r H_m^\ominus = -50.21\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

物 质	$\text{NH}_3(\text{g})$	$\text{HCl}(\text{g})$	$\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$
$\Delta_r H_m^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-46.02	$x$	-313.8
$\Delta_{\text{sol}} H_m^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-35.56	-73.22	16.32

答案  $-92.47\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

11-31 见习题选解.

11-32  $25\text{ }^\circ\text{C}$  时,  $m\text{ mol NaCl}$  在  $1000\text{ g}$  水中的积分溶解热可用下式表示:

$$\Delta_{\text{sol}} H_{\text{积}} / \text{kJ} = 3.861m + 1.992m^{3/2} - 3.308m^2 + 1.019m^{5/2}$$

计算: (1) 形成  $1\text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  的质量浓度的溶液时, 每摩尔  $\text{NaCl}$  的积分溶解热;

(2) 形成无限稀的溶液时, 每摩尔  $\text{NaCl}$  的积分溶解热;

(3) 从浓度为  $1\text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  稀释到  $0.1\text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  时, 每摩尔  $\text{NaCl}$  的积分稀释热;

(4) 当浓度为  $1.0\text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  时, 每摩尔  $\text{NaCl}$  的微分稀释热.

答案 (1)  $\Delta_{\text{sol}} H_{\text{积}} = 3.834\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;

(2)  $\Delta_{\text{sol}} H_{\text{积}} = 3.861\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;

(3)  $\Delta_{\text{dil}} H_{\text{积}} = 0.385\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;

(4)  $\Delta_{\text{dil}} H_{\text{微}} = 9.23\text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

11-33 见习题选解.

11-34 从下列数据计算  $\text{H}-\text{O}$  键的键焓 ( $25\text{ }^\circ\text{C}$ )

(1)  $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad \Delta_r H_{m,1} = 44.0\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

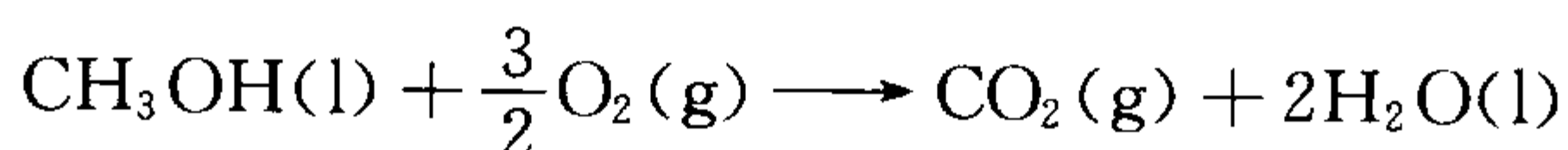
(2)  $2\text{H}(\text{g}) \longrightarrow \text{H}_2(\text{g}) \quad \Delta_r H_{m,2} = -435.9\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

(3)  $\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{O}(\text{g}) \quad \Delta_r H_{m,3} = 495.0\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

(4)  $2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta_r H_{m,4} = -571.60\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

答案  $E_{\text{OH}} = 462.6\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

11-35 根据表 11-6-1 数据计算甲醇(l)氧化反应



的标准摩尔焓变化  $\Delta_r H_m^\ominus (298.15\text{ K})$ . 已知甲醇(l)和水(l)在  $25\text{ }^\circ\text{C}$  的蒸发热分别为  $37.39$  和  $44.011\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

答案  $\Delta_r H_m^\ominus = -584.482\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

11-36 见习题选解.

11-37 见习题选解.

11-38 见习题选解.

11-39 一理想气体通过绝热可逆过程从始态  $p_1, V_1, T_1$  到达终态  $p_2, V_2, T_2$ , 若在恒容条件下将环境得到的热  $Q$  (相当于绝热可逆功) 转移给终态时气体, 证明此气体的温度将回到  $T_1$ .

答案 绝热过程  $W = \Delta U = C_V(T_2 - T_1)$ ; 恒容过程  $Q = C_V(T - T_2)$ .

根据题意  $Q = -W$ , 得  $C_V(T_1 - T_2) = C_V(T - T_2)$ , 证得  $T = T_1$ .

11-40 见习题选解.

11-41 见习题选解.

11-42 见习题选解.

11-43 见习题选解.

11-44 见习题选解.

11-45 见习题选解.

11-46 见习题选解.

# 第十二章 热力学第二定律和热力学第三定律

## 一、基本要点

热力学第一定律是关于各种能量守恒与转化的定律,而热力学第二定律则是专门涉及热能与其他形式的能量转化的一种特殊规律,它的基本内容是:一切与热现象有关的实际宏观过程都是不可逆的,它的实际应用是提出了各类判据解决化学反应的方向和限度问题,在各类判据中,熵判据是最根本的,第三定律则为熵的计算提供了基准.

### 1. 热力学第二定律的几种表述

(1) 克劳修斯(Clausius)说法:

不可能把热量从低温热源传到高温热源,而不引起其他变化.

(2) 开尔文(Kelvin)说法:

不可能从单一热源吸取热量,使之完全转化为功,而不引起其他变化.

(3) 开尔文说法的另一种形式:

第二类永动机造不成.

(4) 熵增加原理:

在孤立(或绝热)体系中,若发生一过程,其熵值永不减小.

### 2. 各类判据

(1)  $\Delta S_{\text{孤}}$  判据:

$$\Delta S_{\text{孤}} = \Delta S_{\text{体}} + \Delta S_{\text{环}} = \Delta S_{\text{体}} - \sum \left( \frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{实}} \geq 0$$

上式也是热力学第二定律的数学表达式,其中计算  $\Delta S_{\text{体}}$  的基本思想是设计可逆路线,因为“S”是状态函数;而  $\Delta S_{\text{环}}$  即  $-\sum \left( \frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{实}}$  的计算则由过程的实际情况决定.

(2)  $\Delta A$  和  $\Delta G$  判据:

由于实际过程多为恒温,为了计算上方便,引入了  $\Delta A$  和  $\Delta G$  判据.

令  $A = U - TS$ ,由第二定律  $dS - \frac{\delta Q}{T} \geq 0$  可以导出  $\Delta A$  作为判据的使用条件为:

(a) 恒温  $-\Delta A \geq -W$ ;

(b) 恒温、恒容  $-\Delta A \geq -W'$ ;

同理,对  $\Delta G$  判据而言,令  $G = H - TS$ ,由第二定律  $dS - \frac{\delta Q}{T} \geq 0$  可以导出  $\Delta G$  作为判据的使用条件为



(a) 恒温、恒压  $-\Delta G \geq -W'$

(b) 恒温、恒压、只做体积功  $\Delta G \leq 0$

### 3. 热力学第三定律的几种表述

(1) 能斯特(Nernst)热定理:

$$\lim_{T \rightarrow 0}(\Delta_r S) = 0 \quad \text{或} \quad \lim_{T \rightarrow 0}(S_1 - S_2) = 0$$

(2) 普朗克(Planck)假定:

0 K 时任何纯物质的完整晶体的熵等于零

(3) 不可能用有限次的操作使一个物体冷到热力学温度为零度.

### 4. 化学势

为了讨论敞开体系或组成发生变化的封闭体系,引入一个物理量化学势  $\mu_i$ ,其定义如下:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S, V, n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S, p, n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i}\right)_{T, V, n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, p, n_{j \neq i}}$$

其中最重要的是  $\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, p, n_{j \neq i}}$ . 化学势可用来判断相变化和化学变化的方向和限度.

## 二、例题精解

**例 1** 25 °C,  $1p^\ominus$  下 2 mol 双原子理想气体,反抗  $0.1p^\ominus$  外压,绝热膨胀到 2 倍的初始体积. 求体系的熵变  $\Delta S$ .

**解** 根据状态函数的定义,体系的状态定了,则该状态函数的数值也就定了,所以进行热力学计算最重要的是确定体系的状态,然后是设计可逆路线,一般的步骤是:

(1) 确定体系的状态.

始态:  $p_1 = 1p^\ominus$ ,  $T_1 = 298.15 \text{ K}$ ,

$$V_1 = \frac{nRT_1}{p_1} = \frac{2 \times 8.314 \times 298.15}{1.013 \times 10^5} = 0.04894 \text{ m}^3$$

终态:  $V_2 = 2V_1 = 0.09788 \text{ m}^3$

因是绝热,  $Q = 0$ ,故  $\Delta U = W$ , 因此有

$$nC_{V, m}(T_2 - T_1) = -p_{\text{外}}(V_2 - V_1)$$

$$2 \times \frac{5}{2} \times 8.314 \times (T_2 - 298.15) = -1.013 \times 10^4 \times (0.04894)$$

$$T_2 = 286.2 \text{ K}$$

$$p_2 = \frac{nRT_2}{V_2} = \frac{2 \times 8.314 \times 286.2}{0.09788} = 4.862 \times 10^4 \text{ Pa} = 0.48p^\ominus$$

故体系的状态变化为

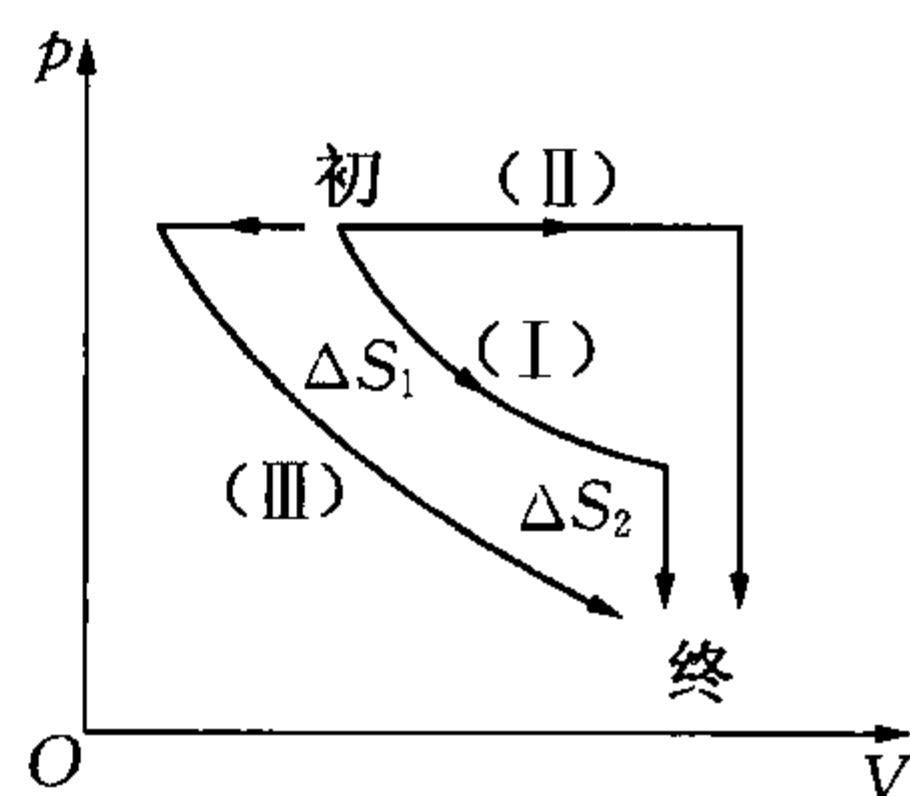
$$(p^\ominus, 0.04894 \text{ m}^3, 298.15 \text{ K}) \rightarrow (0.48p^\ominus, 0.09788 \text{ m}^3, 286.2 \text{ K})$$

(2) 设计可逆路线.

$$(p_1, V_1, T_1) \xrightarrow[1]{( )_r} (p', V_2, T_1) \xrightarrow[2]{( )_r} (p_2, V_2, T_2)$$

如例 1 图中路线 (I) 所示

$$\begin{aligned} \Delta S &= \Delta S_1 + \Delta S_2 \\ &= nR \ln \frac{V_2}{V_1} + nC_{V, m} \ln \frac{T_2}{T_1} \\ &= 2 \times 8.314 \times \ln 2 + 2 \times \frac{5}{2} \times 8.314 \times \ln \frac{286.2}{298.15} \\ &= 9.83 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$



例 1 图

只要体系的状态定了,  $\Delta S$  就是一个定值, 设计的可逆路线可以不止一条, 例如图中的路线 (II) (先恒压膨胀再恒容降温)

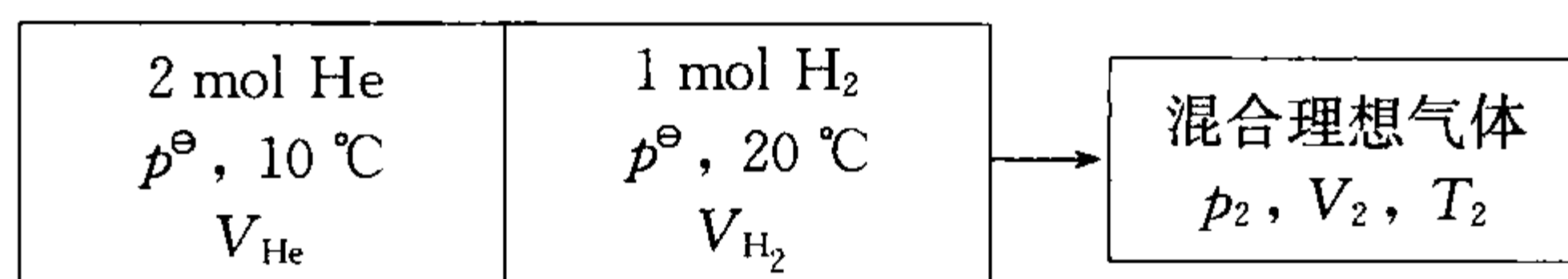
$$\Delta S = nC_{p, m} \ln \frac{V_2}{V_1} + nC_{V, m} \ln \frac{p_2}{p_1}$$

或图中所示路线 (III) (先恒压压缩再恒温膨胀)

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

将已知数据代入后即可得相同结果.

**例 2** 如例 2 图(1)所示的刚性绝热体系, 求抽去隔板达到平衡后体系熵变  $\Delta S$ .



例 2 图(1)

**解** 确定初始和终了的状态

初态:

$$V_{\text{He}} = \frac{nRT_{\text{He}}}{p^{\ominus}} = \frac{2 \times 8.314 \times 283.2}{1.013 \times 10^5} = 0.04649 \text{ m}^3$$

$$V_{\text{H}_2} = \frac{nRT_{\text{H}_2}}{p^{\ominus}} = \frac{1 \times 8.314 \times 293.2}{1.013 \times 10^5} = 0.02406 \text{ m}^3$$

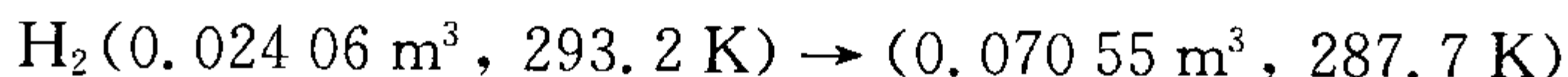
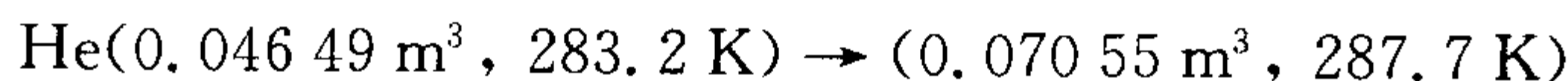
终态: 关键是求终态温度, 绝热, 刚性,  $\Delta U = 0$

$$n_{\text{He}} \times C_{V, m, \text{He}} \times (T_2 - T_{\text{He}}) + n_{\text{H}_2} \times C_{V, m, \text{H}_2} \times (T_2 - T_{\text{H}_2}) = 0$$

$$2 \times \frac{3}{2} R (T_2 - 283.2) = 1 \times \frac{5}{2} R (293.2 - T_2)$$

$$T_2 = 287.7 \text{ K}$$

$$V_2 = V_{\text{He}} + V_{\text{H}_2} = 0.04649 + 0.02406 = 0.07055 \text{ m}^3$$



所以

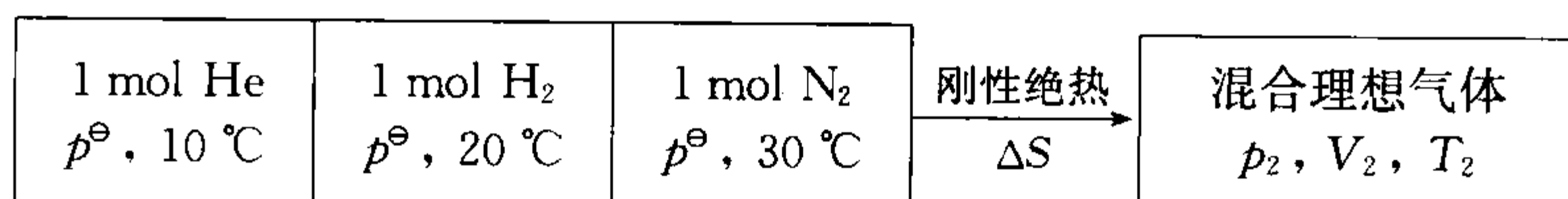
$$\begin{aligned}\Delta S_{\text{He}} &= nC_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1} \\ &= 2 \times \frac{3}{2} \times 8.314 \ln \frac{287.7}{283.2} + 2 \times 8.314 \ln \frac{0.070\,55}{0.046\,49} = 7.328\,\text{J} \cdot \text{K}^{-1}\end{aligned}$$

$$\text{同理 } \Delta S_{\text{H}_2} = 8.550\,\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S = \Delta S_{\text{He}} + \Delta S_{\text{H}_2} = 7.328 + 8.550 = 15.88\,\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

本题的求解利用了熵的广度性质,先求出每个部分的  $\Delta S$  ( $\Delta S_{\text{He}}$  和  $\Delta S_{\text{H}_2}$ ),然后再相加.在例 6 中将再次看到这种算法.

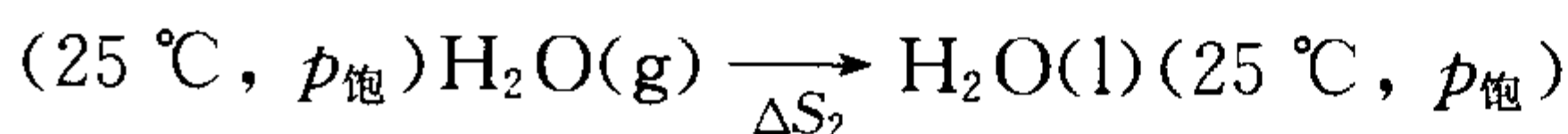
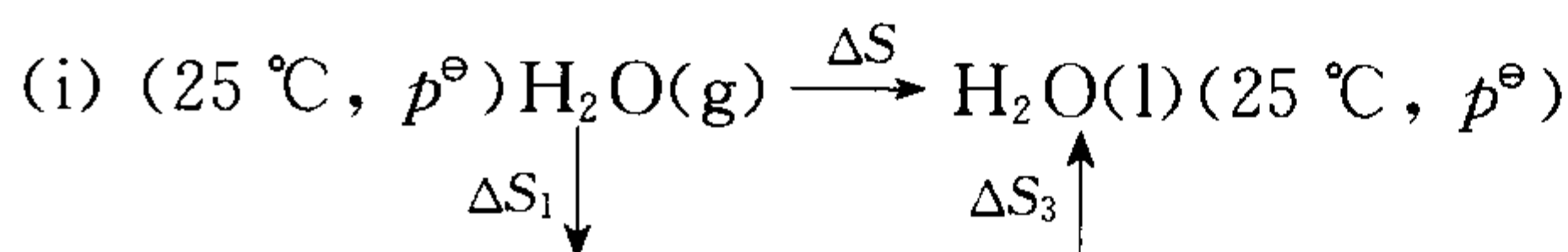
例 2 图(2)中的混合过程请读者自己完成.



例 2 图(2)

**例 3** 在  $25\,^\circ\text{C}$  及  $1p^\ominus$  下, 1 摩尔过冷水蒸气变为同温同压下的水. 求此过程的  $\Delta S$ . 已知  $25\,^\circ\text{C}$  时水的饱和蒸汽压为  $3\,167\,\text{Pa}$ ,  $25\,^\circ\text{C}$  时的可逆蒸发热为  $43.88\,\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $100\,^\circ\text{C}$  时可逆蒸发热为  $40.67\,\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 液体和气体水的恒压热容分别为  $75.30\,\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $33.58\,\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

**解** 本题变化过程的初终态已经确定, 接下来是设计可逆路线, 对于不可逆相变, 一般有如下两种路线



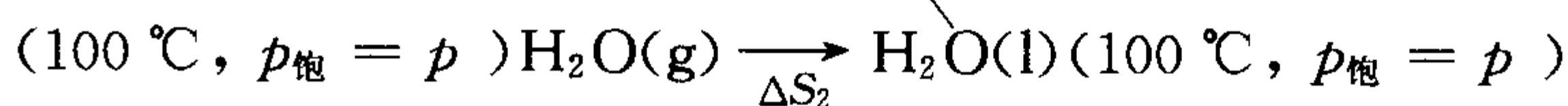
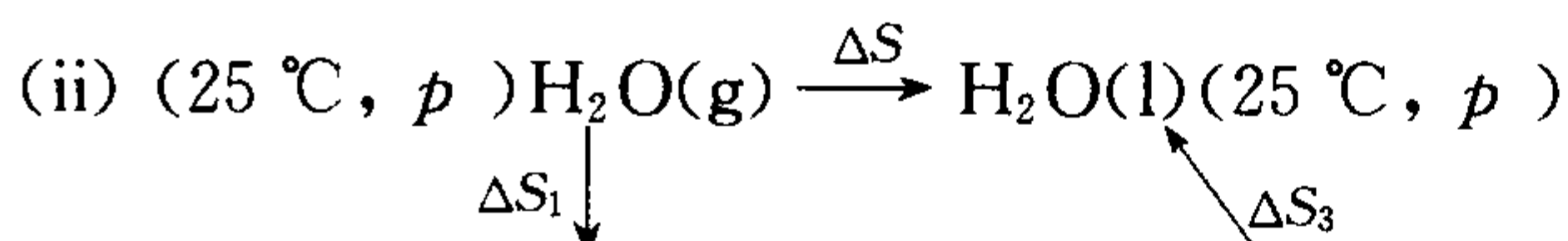
$$\Delta S_1 = \int_{p^\ominus}^{p_{\text{饱}}} \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_{T,g} dp = - \int_{p^\ominus}^{p_{\text{饱}}} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,g} dp = - \int_{p^\ominus}^{p_{\text{饱}}} \frac{R}{p} dp = - R \ln \frac{p_{\text{饱}}}{p^\ominus}$$

$$= -8.314 \ln \frac{3\,167}{1.013 \times 10^5} = 28.81\,\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_2 = \frac{\Delta H}{T_1} = \frac{-43.88 \times 10^3}{298.15} = -147.17\,\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_3 = \int_{p_{\text{饱}}}^{p^\ominus} \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_{T,l} dp = - \int_{p_{\text{饱}}}^{p^\ominus} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,l} dp \approx 0 \text{ (因液体体积受压力影响很小)}$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = 28.81 - 147.17 + 0 = -118.36\,\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$



$$\Delta S_1 = \int_{T_2}^{T_1} C_{p,m,g} dT = C_{p,m,g} \ln \frac{T_2}{T_1} = 33.58 \ln \frac{373.15}{298.15} = 7.53 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

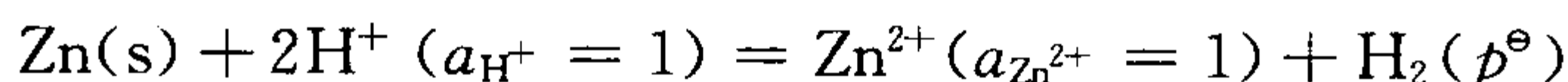
$$\Delta S_2 = \frac{\Delta H}{T_2} = \frac{-40.67 \times 10^3}{373.15} = -108.99 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_3 = C_{p,m,l} \ln \frac{T_1}{T_2} = 75.30 \ln \frac{298.15}{373.15} = -16.90 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = 7.53 - 108.99 - 16.90 = -118.36 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

本题的数据充分,所以能设计两种路线进行计算,有时数据不够充分,比如没有  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  时水的饱和蒸汽压,就不能设计路线(i). 所以设计可逆路线应该根据题目所给的条件,这是设计可逆路线的原则.

#### 例 4 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ , $1p^{\ominus}$ 时化学反应



的热效应  $\Delta_r H_m^{\ominus} = -152.42 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 若通过可逆电池完成, 则电池的可逆电动势  $E^{\ominus} = 0.763 \text{ V}$ . 计算化学过程的熵变.

**解** 本题设计的可逆过程即为可逆电池, 对于恒温、恒压下的可逆过程,  $\Delta_r G_m^{\ominus} = W'$ , 当  $W'$  全部为电功时,  $\Delta_r G_m^{\ominus} = W' = -nE^{\ominus}F$

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

$$-nE^{\ominus}F = \Delta_r H_m^{\ominus} - T\Delta_r S_m^{\ominus}$$

$$\Delta_r S_m^{\ominus} = \frac{\Delta_r H_m^{\ominus} + nE^{\ominus}F}{T} = \frac{-152.42 \times 10^3 + 2 \times 0.763 \times 96500}{298.15} = -17.31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

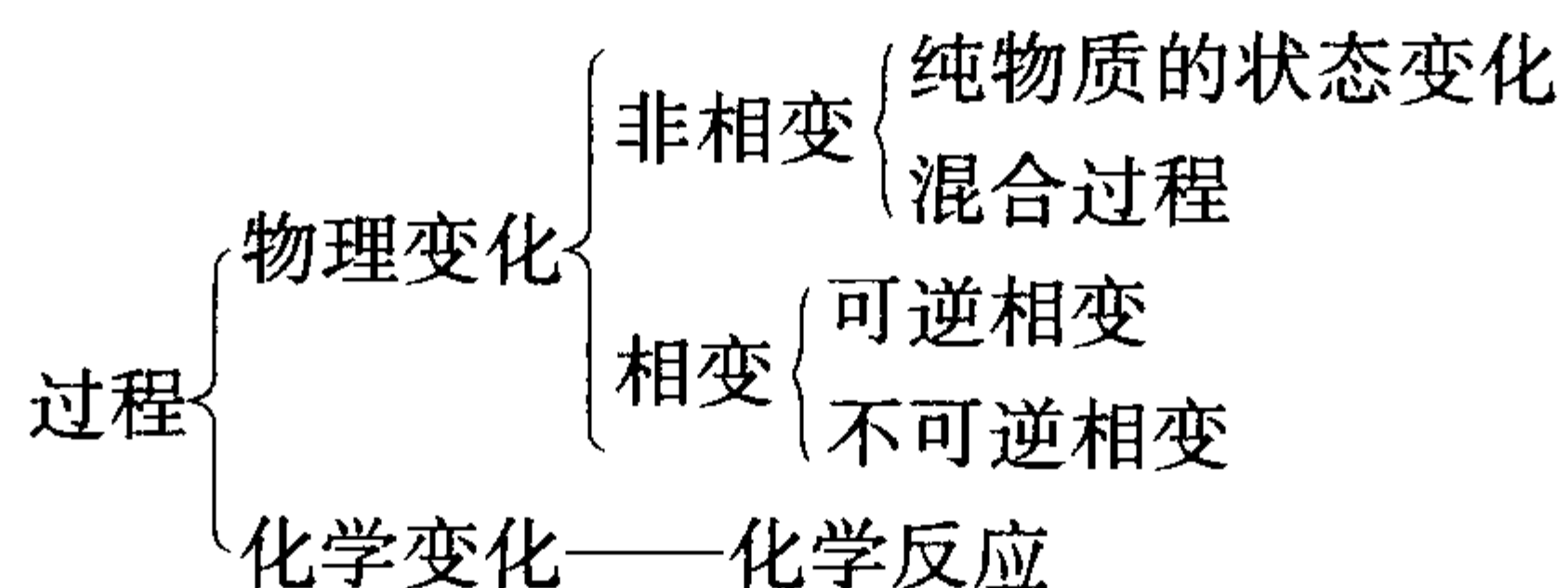
对于化学反应的  $\Delta_r S$ , 除了设计可逆电池进行计算之外, 还可以通过热力学第三定律所得到的标准熵进行计算, 对于反应  $\text{Zn}(\text{s}) + 2\text{H}^+ (a_{\text{H}^+} = 1) = \text{Zn}^{2+} (a_{\text{Zn}^{2+}} = 1) + \text{H}_2(p^{\ominus})$

$$\Delta_r S_m^{\ominus} = S_{\text{Zn}^{2+}}^{\ominus} + S_{\text{H}_2}^{\ominus} - S_{\text{Zn}}^{\ominus} - 2S_{\text{H}^+}^{\ominus}$$

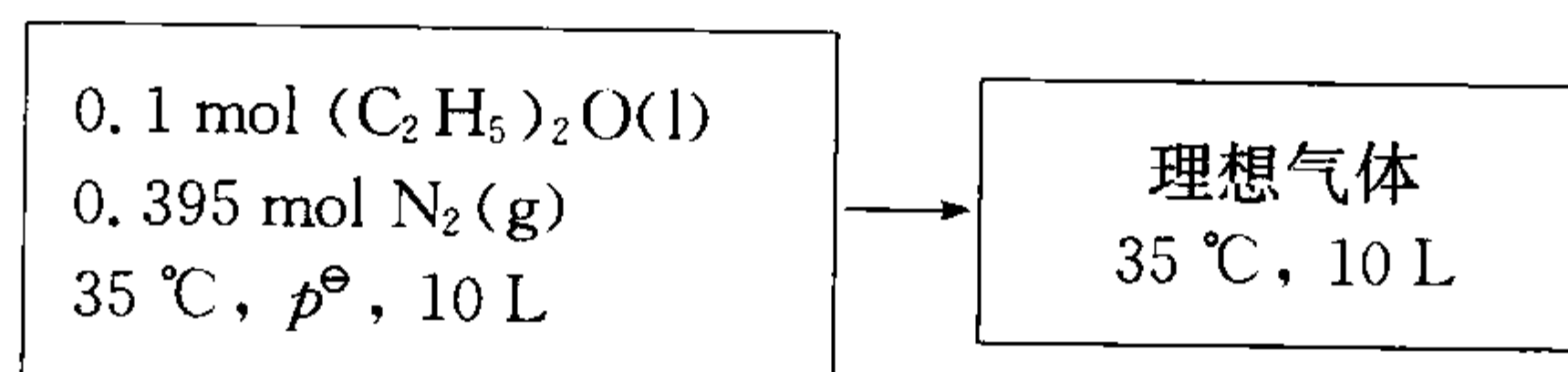
$$= -106.48 + 130.59 - 41.63 - 2 \times 0 = -17.52 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

和用可逆电池方法计算一致.

以上例 1~例 4 实际上讨论了各类过程的  $\Delta S$  的计算. 下面将过程分类整理, 读者可以一一对照, 进行练习.



## 例 5 计算过程



的熵变,并判断过程是否自发.已知 35 °C 时乙醚的蒸发热为 25.104 kJ · mol<sup>-1</sup>,乙醚的正常沸点为 35 °C.

**解** 判断过程是否自发,必须求  $\Delta S_{\text{总}}$ ,一般分两步进行,第一步先求体系的熵变  $\Delta S_{\text{总}}$ ,此时无须考虑实际过程,只须考虑状态的变化,利用熵的广度性质,对乙醚和氮气分别进行讨论.

N<sub>2</sub>, 状态变化为 (p<sup>⊖</sup>, 10 dm<sup>3</sup>, 308.2 K) → (p<sup>⊖</sup>, 10 dm<sup>3</sup>, 308.2 K)

(由于 N<sub>2</sub> 的温度,体积相同,故分压也一定相同)

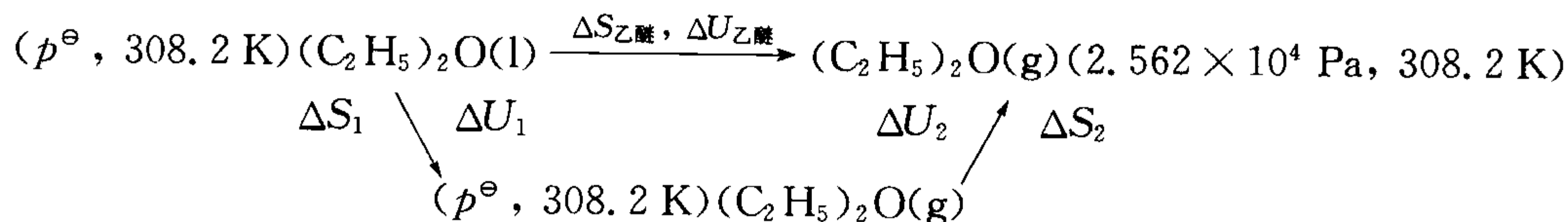
所以  $\Delta S_{\text{N}_2} = 0$

乙醚,初态: (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O(l) (p<sup>⊖</sup>, 308.2 K)

终态:

$$p_{\text{乙醚}} = \frac{nRT}{V} = \frac{0.1 \times 8.314 \times 308.2}{10 \times 10^{-3}} = 2.562 \times 10^4 \text{ Pa}$$

设计可逆路线



$$\begin{aligned}
 \Delta S &= \Delta S_1 + \Delta S_2 = \frac{\Delta H_1}{T} + nR \ln \frac{p_1}{p_2} \\
 &= \frac{0.1 \times 25104}{308.2} + 0.1 \times 8.314 \ln \frac{1.013 \times 10^5}{2.562 \times 10^4} = 9.29 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}
 \end{aligned}$$

所以  $\Delta S_{\text{体}} = \Delta S_{\text{N}_2} + \Delta S_{\text{乙醚}} = 0 + 9.29 = 9.29 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

第二步再求  $\Delta S_{\text{环}}$ ,此时必须考虑实际过程——恒容,即  $W = 0$

$$Q = \Delta U - W = \Delta U$$

由于内能  $U$  也具有广度性质,重复上面的解题步骤

$$\Delta U_{\text{N}_2} = 0$$

$$\begin{aligned}
 \Delta U_{\text{乙醚}} &= \Delta U_1 + \Delta U_2 = \Delta U_1 = \Delta H_1 - (\Delta n)RT \\
 &= 0.1 \times 25104 - 0.1 \times 8.314 \times 308.2 = 2254.2 \text{ J}
 \end{aligned}$$

$$Q = \Delta U = \Delta U_{\text{N}_2} + \Delta U_{\text{乙醚}} = 0 + 2254.2 = 2254.2 \text{ J}$$

$$\text{因为 } \Delta S_{\text{环}} = -\frac{q_{\text{实}}}{T_{\text{环}}} = -\frac{2254.2}{308.2} = -7.31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$



所以  $\Delta S_{\text{总}} = \Delta S_{\text{体}} + \Delta S_{\text{环}} = 9.29 - 7.31 = 1.98 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} > 0$

故过程自发.

讨论: 由于本题过程为恒温, 恒容无  $W'$ , 所以也可以用  $\Delta A$  作判据 ( $\Delta A \leq 0$ ), 具体计算请读者自己完成.

**例 6** 反应  $2\text{SO}_3(\text{g}) \leftrightarrow 2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$

已知  $25^\circ\text{C}$  时的  $\Delta_r G_m^\ominus = 140.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta_r H_m^\ominus = 196.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 且  $\Delta_r H_m^\ominus$  不随温度变化. 求  $600^\circ\text{C}$  时的  $\Delta_r G_m^\ominus$ .

**解** 已知一个温度下的  $\Delta G$ , 要求另一个温度下的  $\Delta G$ , 一般有以下两种解法.

**解法一** 利用 Gibbs-Helmholtz 方程

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

$$\frac{\Delta_r G_{T_2}^\ominus}{T_2} - \frac{\Delta_r G_{T_1}^\ominus}{T_1} = \Delta_r H^\ominus \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\text{代入数据 } \frac{\Delta_r G_{T_2}^\ominus}{873.2} - \frac{140.0 \times 10^3}{298.2} = 196.6 \times 10^3 \left( \frac{1}{873.2} - \frac{1}{298.2} \right)$$

$$\Delta_r G_{T_2}^\ominus = 30.86 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

**解法二** 利用定义  $G = H - TS$

$$\Delta_r G = \Delta_r H - T \Delta_r S$$

由于  $\Delta_r H^\ominus$  不随温度变化,  $\Delta_r H_{T_2}^\ominus = \Delta_r H_{T_1}^\ominus = 196.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

同时由于  $\left( \frac{\partial \Delta_r H}{\partial T} \right)_p = \Delta C_p = 0$ ,  $\left( \frac{\partial \Delta_r S}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta C_p}{T} = 0$ , 所以  $\Delta_r S$  也不随温度变化.

$$\begin{aligned} \Delta_r S_{T_2}^\ominus &= \Delta_r S_{T_1}^\ominus = \frac{\Delta_r H_{T_1}^\ominus - \Delta_r G_{T_1}^\ominus}{T_1} \\ &= \frac{196.6 \times 10^3 - 140.0 \times 10^3}{298.2} = 189.8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\text{所以 } \Delta_r G_{T_2}^\ominus = \Delta_r H_{T_2}^\ominus - T_2 \Delta_r S_{T_2}^\ominus = 196.6 \times 10^3 - 873.2 \times 189.8 = 30.87 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

具备了恒温、恒压的条件才能用  $\Delta G$  作为判据, 由于大多数过程都在恒温、恒压下进行, 所以都可用  $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$  来计算  $\Delta G$ . 如果没有恒温条件, 则

$$\Delta G = \Delta H - \Delta(TS) = \Delta H - (T_2 S_2 - T_1 S_1)$$

某些特殊情况, 例如绝热可逆过程, 由于  $S_1 = S_2$ , 则

$$\Delta G = \Delta H - S \Delta T$$

**例 7** 证明:

$$(1) \frac{C_p}{C_v} = \frac{K}{K_s}, K = - \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T, K_s = - \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_S$$

(2) 对范德华气体  $\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT$ ,

焦耳系数  $\mu_J = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = -\frac{a}{V_m^2 C_V}$ ; 而对理想气体,  $\mu_J = 0$ .

**证明** 证明题一般有两种思路, 一是利用第一、第二定律的联合公式和麦克斯韦关系式把等式两边都化成  $p, V, T, S$  的关系式, 以证明两边相等; 二是利用一些定义或热力学基本关系式找出等式两边的关键差别, 从一边证到另一边.

(1) 利用第一种思路, 把两边都化成  $p, V, T, S$  的关系式.

$$\text{左} = \frac{C_p}{C_V} = \frac{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V} = \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V}$$

利用循环关系式  $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s \left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_T = -1$  及  $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_s \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_T = -1$

$$\text{得: 左} = \frac{-\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_s \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_T}{-\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s \left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_T} = \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_s}$$

$$\text{右} = \frac{K}{K_s} = \frac{-\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T}{-\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_s} = \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_s}$$

所以左 = 右.

$$(2) \text{ 左} = \mu_J = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = -\frac{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T}{\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V} = -\frac{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T}{C_V}$$

对照右 =  $-\frac{a}{V_m^2 C_V}$ , 关键在于证明  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{a}{V^2}$

$$dU = TdS - pdV$$

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

对范德华气体  $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V_m - b}$ , 代入上式, 得

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{RT}{V_m - b} - p = \frac{a}{V_m^2}; \text{ 所以 } \mu_J = -\frac{a}{V_m^2 C_V}$$

对于理想气体  $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V}$ ;  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{RT}{V} - p = 0$

所以  $\mu_J = 0$

**例 8** 从下列数据求算乙烯在 298 K 时的熵. 乙烯只有一种晶体, 正常熔点是 103.9 K, 正常沸点是 169.4 K, 摩尔溶化热和汽化热分别为  $3350.5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$  及  $13544 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 第拜特征温

度  $\Theta_D = 130 \text{ K}$  (考虑气体非理想性的修正).

$T/\text{K}$	$C_{p,m}^\ominus/(\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	$T/\text{K}$	$C_{p,m}^\ominus/(\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$
15	2.851	95	61.571
20	6.349	98.1	67.005
25	10.604	100	71.269
30	14.877	101.4	75.115
35	19.571	102.3	77.706
40	23.680	103.0	82.012
45	27.346	103.6	86.024
50	30.907	105	69.137
55	34.322	130	67.758
60	37.298	160	67.047
65	39.932	179.6	36.725
70	42.552	210.8	37.352
75	45.269	250.1	39.560
80	48.279	272.1	41.424
85	51.623	293.9	43.208
90	55.552	298	43.514

$$\begin{aligned} \text{解} \quad S_m^\ominus(298 \text{ K}) &= \int_{0 \text{ K}}^{15 \text{ K}} \frac{C_{p,m}^\ominus}{T} dT + \int_{15 \text{ K}}^{T_f} \frac{C_{p,m}^\ominus}{T} dT + \frac{\Delta_s^\ominus H_m}{T_f} + \int_{T_f}^{T_b} \frac{C_{p,m}^\ominus}{T} dT + \frac{\Delta_s^\ominus H_m}{T_b} \\ &\quad + \int_{T_b}^{298 \text{ K}} \frac{C_{p,m}^\ominus}{T} dT + \frac{27RT_c^3}{32p_c T^3} \times p^\ominus \end{aligned}$$

其中  $0 \sim 15 \text{ K}$  热容可按第拜(Debye)立方定律求算

$$\int_{0 \text{ K}}^{15 \text{ K}} \frac{C_{p,m}^\ominus}{T} dT = \int_{0 \text{ K}}^{15 \text{ K}} 1943.7 \frac{T^3}{\Theta_D^3} \cdot \frac{dT}{T} = \frac{1943.7}{3} \cdot \frac{T^3}{\Theta_D^3} \Big|_0^{15} = 0.995 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\frac{\Delta_s^\ominus H_m}{T_f} = \frac{3350.5}{103.9} = 32.25 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

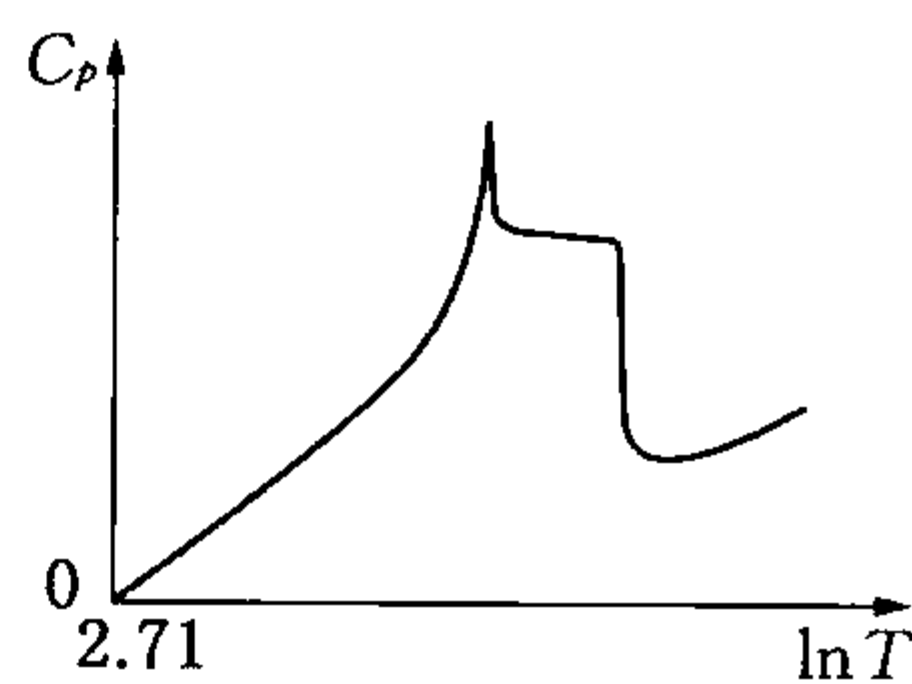
$$\frac{\Delta_l^\ominus H_m}{T_b} = \frac{13544}{169.4} = 79.95 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

而  $\int_{15 \text{ K}}^{T_f} \frac{C_{p,m}^\ominus}{T} dT$ ,  $\int_{T_f}^{T_b} \frac{C_{p,m}^\ominus}{T} dT$  和  $\int_{T_b}^{298 \text{ K}} \frac{C_{p,m}^\ominus}{T} dT$  则由图解积分求算, 作  $C_{p,m}^\ominus - \ln T$  例 7 图, 图解积分得  $105.71 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

综合上述各项, 得  $S_m^\ominus(298 \text{ K}) = 218.9 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

**例 9** 氢醌的蒸气压实验数据如下:

状态	固 $\rightleftharpoons$ 气			液 $\rightleftharpoons$ 气		
温度/ $^\circ\text{C}$	105.4	132.4	163.5	192.0	216.5	243.6
压力/Pa	13.33	133.31	1333.1	5331.4	13331.1	33327.7



例 7 图

求:(1)氢醌的升华热、蒸发热和熔化热(设它们均不随温度而变);(2)三相点的温度和压力.

解 (1) 对克劳修斯-克拉贝龙方程而言,  $\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$

如果  $\Delta H$  与  $T, p$  无关, 则有

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = -\frac{\Delta H}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (1)$$

或 
$$\ln p = -\frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{1}{T} + C \quad (2)$$

分析①式, 方程由 3 组数据组成  $(T_1, p_1), (T_2, p_2), \Delta H$ . 只要知道其中任意两个, 就能求得第三个; 分析②式,  $\ln p - \frac{1}{T}$  作图, 由斜率  $= -\frac{\Delta H}{R}$  可以求出  $\Delta H$ .

作  $\ln p - \frac{1}{T}$  图(图略)对于固 $\rightleftharpoons$ 气的相变,

$$\text{斜率} = -1.3102 \times 10^4 = -\frac{\Delta_s^g H_m}{R}, \text{得 } \Delta_s^g H_m = 1.09 \times 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

对于液 $\rightleftharpoons$ 气的相变,

$$\text{斜率} = -8.537 \times 10^3 = -\frac{\Delta_l^g H_m}{R}, \text{得 } \Delta_l^g H_m = 7.10 \times 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{所以 } \Delta_s^l H_m = \Delta_s^g H_m - \Delta_l^g H_m$$

$$= 1.09 \times 10^5 - 7.10 \times 10^4 = 3.80 \times 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(2) 三相点的温度和压力数据同时满足固 $\rightleftharpoons$ 气, 液 $\rightleftharpoons$ 气的平衡方程, 有:

$$\begin{cases} \ln \frac{p_{\text{三}}}{p_s} = -\frac{\Delta_s^g H}{R} \left( \frac{1}{T_{\text{三}}} - \frac{1}{T_s} \right) \\ \ln \frac{p_{\text{三}}}{p_l} = -\frac{\Delta_l^g H}{R} \left( \frac{1}{T_{\text{三}}} - \frac{1}{T_l} \right) \end{cases}$$

在固 $\rightleftharpoons$ 气和液 $\rightleftharpoons$ 气平衡中分别选择一对数据代入, 有

$$\begin{cases} \ln \frac{p_{\text{三}}}{1333.1} = -\frac{1.09 \times 10^5}{8.314} \left( \frac{1}{T_{\text{三}}} - \frac{1}{436.7} \right) \\ \ln \frac{p_{\text{三}}}{5333.4} = -\frac{7.10 \times 10^4}{8.314} \left( \frac{1}{T_{\text{三}}} - \frac{1}{465.2} \right) \end{cases}$$

解得 
$$p_{\text{三}} = 2.29 \times 10^3 \text{ Pa}, T_{\text{三}} = 444.7 \text{ K}$$

**例 10** 某实际气体符合状态方程  $pV_m = RT + bp$ , 式中  $b$  为常数, 试求其逸度表示式.

解 
$$\mu = \mu^\ominus(T) + RT \ln \frac{f}{p^\ominus}$$

$$d\mu = RT d \ln f; \text{ 又 } d\mu = V_m dp$$

所以 
$$RT d \ln f = V_m dp$$

$$\text{积分 } RT \int_{f^*}^f d \ln f = \int_{p^*}^p V_m dp$$

以  $V_m = \frac{RT}{p} + b$  代入, 得

$$RT \ln \frac{f}{f^*} = RT \ln \frac{p}{p^*} + b(p - p^*)$$

当  $p^* \rightarrow 0$  时,  $f^* = p^*$ , 则  $RT \ln \frac{f}{p} = bp$

所以  $f = p \exp \frac{bp}{RT}$

对于没有具体状态方程式的实际气体而言, 求逸度或逸度系数的方法一般有图解法和对比状态法.

**例 11** 应用统计热力学原理证明理想气体的内能、焓、等容热容、等压热容都只是温度的函数.

**解** 从配分函数看, 平动配分函数  $q_t$  是  $T, V$  的函数, 而转动、振动、电子等仅是温度  $T$  的函数, 即

$$q = q_t q_{\text{int}} = q'_t(T) V q_{\text{int}}(T)$$

由于  $q$  仅是  $V$  的一次函数关系, 故有  $\partial \ln q / \partial \ln V = 1$ .

$$\begin{aligned} U &= N k_B T^2 \left( \frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_V = N k_B T^2 \left[ \left( \frac{\partial \ln q'_t}{\partial T} \right)_V + \left( \frac{\partial \ln V}{\partial T} \right)_V + \left( \frac{\partial \ln q_{\text{int}}}{\partial T} \right)_V \right] \\ &= U(T) \end{aligned}$$

$$H = N k_B T \left[ \left( \frac{\partial \ln q}{\partial \ln T} \right)_V + \left( \frac{\partial \ln q}{\partial \ln V} \right)_T \right] = H(T)$$

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \left[ \frac{\partial U(T)}{\partial T} \right]_V = C_V(T)$$

$$\begin{aligned} C_p &= \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \left[ \frac{\partial (U + pV)}{\partial T} \right]_p = \left[ \frac{\partial U(T)}{\partial T} \right]_p + \left[ \frac{\partial (pV)}{\partial T} \right]_p \\ &= \left[ \frac{\partial U(T)}{\partial T} \right]_p + \left[ \frac{\partial (nRT)}{\partial T} \right]_p = C_p(T) \end{aligned}$$

以上说明宏观热力学规律可以通过统计热力学方法证明, 由于独立等同粒子体系模型与理想气体模型一致, 故宏观与微观规律是相通的.

**例 12** 从光谱数据求得氢分子的转动特征温度  $\Theta_r = 87.493 \text{ K}$ 、振动特征温度  $\Theta_v = 6338.3 \text{ K}$ , 请计算  $298 \text{ K}$  时, 氢气的标准摩尔统计熵, 又从量热实验计算求得标准摩尔量热熵  $S_m^\ominus(\text{H}_2, \text{g}) = 124.0 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ . 比较两者之异同, 并揭示原因.

**解** 据平动熵  $S_{m,t}^\ominus = R \ln \left[ \left( \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} V \frac{e^{5/2}}{L} \right]$ , 可得

$$\begin{aligned} S_{m,t}^\ominus(T = 298 \text{ K}) &= \frac{3}{2} R \ln(M/\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}) + 108.745 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 117.49 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$



$$\text{转动熵 } S_{m,r}^{\ominus}(T = 298 \text{ K}) = R \ln \frac{T}{\sigma \theta_r} + R = 12.745 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{振动熵, 令 } \Theta_v/T = x = 21.3, e^{\Theta_v/T} = e^x = 1.78 \times 10^9, e^{-x} \approx 0$$

$$S_{m,v}^{\ominus}(T = 298 \text{ K}) = R \left[ \frac{x}{e^x - 1} - \ln(1 - e^{-x}) \right] \approx 0$$

$$\text{由此可得, } S_{m,\text{统计}}^{\ominus}(T = 298 \text{ K}, \text{H}_2) = 130.24 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$S_{m,\text{统计}}^{\ominus} - S_{m,\text{量热}}^{\ominus} = 6.24 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

差别的原因: 氢含有两种: 正氢( $o\text{-H}_2$ ), 占 3/4, 基态时量子数  $J = 1, \omega = 3$ ; 而仲氢( $p\text{-H}_2$ ) 占 1/4, 基态时量子数  $J = 1, \omega = 1$ . 当  $T \rightarrow 0$  时, 并没有发生正氢向仲氢转变, 这就构成了残余熵.

$$S_{m,\text{残}}^{\ominus} = \frac{3}{4} R \ln 3 = 6.85 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$S_{m,\text{统计}}^{\ominus} - S_{m,\text{量热}}^{\ominus} \approx S_{m,\text{残}}^{\ominus}$$

### 三、习题选解

**12-7** 将 200 g, 0 °C 的冰加到 200 g, 90 °C 的水中去, 该过程在绝热容器中进行, 计算过程的熵变. 已知冰的熔化热为  $333.5 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ , 水的  $C_p$  为  $4.184 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ .

$$\text{解 } W_{\text{水}} \times C_p \times (T_{\text{水}} - T) = W_{\text{冰}} \times \Delta_s H + W_{\text{冰}} \times C_p \times (T - 273.2)$$

$$200 \times 4.184 \times (363.2 - T) = 200 \times 333.5 + 200 \times 4.184(T - 273.2)$$

$$T = 278.3 \text{ K}$$

状态变化为

$$\text{冰: } 200 \text{ g } 273.2 \text{ K 冰} \rightarrow 273.2 \text{ K 水} \rightarrow 278.3 \text{ K 水}$$

$$\text{水: } 200 \text{ g } 363.2 \text{ K} \rightarrow 278.3 \text{ K}$$

$$\text{所以 } \Delta S = \Delta S_{\text{冰}} + \Delta S_{\text{水}}$$

$$= \left( \frac{200 \times 333.5}{273.2} + 200 \times 4.184 \times \ln \frac{278.3}{273.2} \right) + 200 \times 4.184 \times \ln \frac{278.3}{363.2}$$

$$= 36.8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

**12-14** 298 K, 101.325 kPa 下双原子理想气体的体积  $V_1 = 48.9 \text{ dm}^3$ , 试求下列过程的  $\Delta S$ : (1) 恒温自由膨胀到  $2V_1$ ; (2) 反抗 10.1325 kPa 的外压恒温膨胀到  $2V_1$ ; (3) 恒温可逆膨胀到  $2V_1$ ; (4) 绝热自由膨胀到  $2V_1$ ; (5) 绝热可逆膨胀到  $2V_1$ ; (6) 反抗 10.1325 kPa 外压, 绝热膨胀到  $2V_1$ ; (7) 在 101.325 kPa 下加热到  $2V_1$ .

$$\text{解 } (1) n = \frac{p_1 V_1}{RT_1} = \frac{1.013 \times 10^5 \times 48.9 \times 10^{-3}}{8.314 \times 298} \approx 2 \text{ mol}$$

$$\text{状态变化为: } (p^{\ominus}, V_1, T_1) \rightarrow (p_2, 2V_1, T_1)$$

$$\text{所以 } \Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = 2 \times 8.314 \times \ln 2 = 11.53 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$(2) \text{ 状态变化为: } (p^{\ominus}, V_1, T_1) \rightarrow (p_2, 2V_1, T_1)$$

$$\text{所以 } \Delta S = 11.53 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

(3) 同上  $\Delta S = 11.53 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

(4) 由于绝热,  $Q = 0$ ; 自由膨胀  $W = 0$ ,

所以  $\Delta U = 0$ , 从而  $T_2 = T_1$

状态变化为  $(p^\ominus, V_1, T_1) \rightarrow (p_2, 2V_1, T_1)$

所以  $\Delta S = 11.53 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

(5) 绝热可逆,  $\Delta S = 0$

(6)  $\Delta U = W$

$$2 \times \frac{5}{2} R (T_2 - 298) = -1.013 \times 10^4 \times 48.9 \times 10^{-3}$$

$$T_2 = 286.3 \text{ K}$$

状态变化为:  $(p^\ominus, V_1, T_1) \rightarrow (p_2, 2V_1, 286.3 \text{ K})$

$$\text{所以 } \Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} + nC_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$= 2 \times 8.314 \ln \frac{2V_1}{V_1} + 2 \times \frac{5}{2} \times 8.314 \times \ln \frac{286.3}{298} = 9.83 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

(7) 状态变化为:  $(p^\ominus, V_1, 298 \text{ K}) \rightarrow (p^\ominus, 2V_1, T_2)$

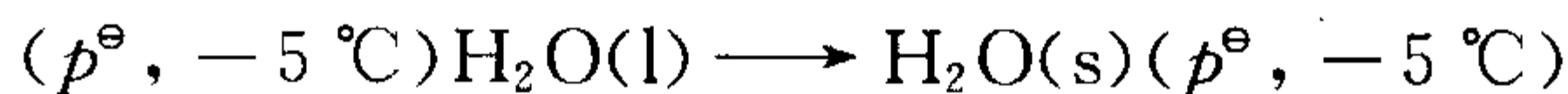
$$\text{所以 } \Delta S = nC_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1} = nC_{p,m} \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$= 2 \times \frac{7}{2} \times 8.314 \times \ln 2 = 40.34 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

**12-19** 引入吉布斯自由能和亥姆霍兹自由能函数的优点之一是可以很方便地计算一个过程的最大有用功和最大功. 试计算压力为 101.325 kPa, 温度为  $-5^\circ\text{C}$  的 1 mol 过冷水凝聚时的最大有用功和最大功.

已知:  $\rho_{\text{H}_2\text{O(s)}} = 0.917 \text{ g} \cdot \text{cm}^3$ ,  $\rho_{\text{H}_2\text{O(l)}} = 0.999 \text{ g} \cdot \text{cm}^3$ ,  $\Delta_f G^\ominus = -115.1 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

解 状态变化为:



体系对环境最大有用功和最大功分别为环境对体系做功的负值, 相当于过程的  $-\Delta G$  和  $-\Delta A$ .

所以体系对环境最大有用功  $W'_{\max} = -\Delta G = 115.1 \text{ J}$

体系对环境最大功  $W_{\max} = -\Delta A = -\Delta G + p\Delta V$

$$= 115.1 + 1.013 \times 10^5 \left( \frac{18}{0.917} \times 10^{-6} - \frac{18}{0.999} \times 10^{-6} \right) = 115.3 \text{ J}$$

**12-22** 在  $25^\circ\text{C}$ , 101.325 kPa 下, 方解石转变成文石的  $\Delta G^\ominus = 795 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 摩尔体积的变化  $\Delta V_m = -2.75 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ .

(1) 问在  $25^\circ\text{C}$ , 101.325 kPa 下哪一种晶体更稳定?

(2) 计算在  $25^\circ\text{C}$  时要使方解石转变为文石, 所需加的压力是多少?

解 (1)  $25^\circ\text{C}$ ,  $p^\ominus$  下  $\Delta_r G^\ominus = 795 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} > 0$ , 说明方解石稳定.

(2) 增加压力使  $\Delta_r G^\ominus(p) = 0$

$$\text{由 } \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V \quad \text{得 } \left( \frac{\partial \Delta G}{\partial p} \right)_T = \Delta V$$

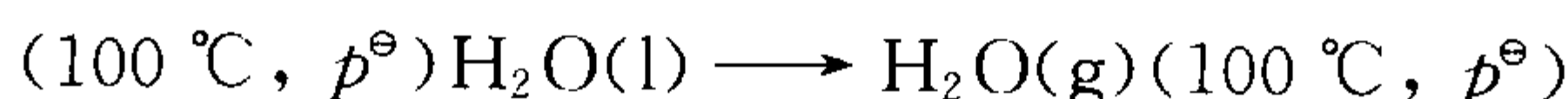
$$\Delta_r G^\ominus(p) - \Delta G^\ominus = \int_{p^\ominus}^p \Delta V dp$$

$$0 - 795 = -2.75 \times 10^{-6} \times (p - 1.013 \times 10^5)$$

$$p = 2.89 \times 10^8 \text{ Pa}$$

**12-27** 将一玻璃球放入真空容器中,球中已封入 1 mol 的水(100 °C, 101.325 kPa),真空容器内部恰好能容纳 1 mol 水蒸气(100 °C, 101.325 kPa).若保持整个体系的温度为 100 °C,小球被击破后,水全部汽化为水蒸气,计算此过程的  $W$ ,  $Q$ ,  $\Delta U$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta A$ ,  $\Delta G$ .这个过程是自发的吗?是用什么作判据的?试说明之.已知水在 100 °C, 101.325 kPa 的蒸发热为  $40.668 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

**解** 状态变化为



要求的量分成两部分,第一部分是状态函数的变化.设计可逆路线,上述变化在 100 °C,  $p^\ominus$  就是一个可逆相变.

所以  $\Delta H = 40.668 \text{ kJ}$

$$\Delta U = \Delta H - p\Delta V = \Delta H - \Delta nRT$$

$$= 40.668 \times 10^3 - 1 \times 8.314 \times 373.2 = 37.57 \times 10^3 \text{ J} = 37.57 \text{ kJ}$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T} = \frac{40.668 \times 10^3}{373.2} = 109.0 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta G = 0$$

$$\Delta A = \Delta U - T\Delta S$$

$$= 37.57 \times 10^3 - 373.2 \times 109.0 = -3.10 \times 10^3 \text{ J} = -3.1 \text{ kJ}$$

第二部分是过程量,考虑实际过程,向真空膨胀,所以

$$W = 0$$

$$Q = \Delta U - W = \Delta U = 3.757 \times 10^4 \text{ J}$$

由于恒温,可用  $\Delta A$  作判据

$\Delta A = -3.10 \times 10^3 \text{ J}$ ,  $W = 0$ ;  $-\Delta A > -W$ , 所以自发.

**12-28** 1 mol 理想气体在 273 K, 从 10132.5 kPa 膨胀到 1013.25 kPa. (1)若是可逆膨胀,计算  $W$ ,  $Q$ ,  $\Delta U$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta A$ ,  $\Delta G$ ; (2)若是可逆膨胀,计算孤立体系(气体+环境)的上述各热力学量; (3)若是自由膨胀,计算上述各热力学量; (4)若是自由膨胀,计算孤立体系的上述各热力学量.

**解** (1) 状态变化为:  $(273 \text{ K}, 100p^\ominus) \rightarrow (273 \text{ K}, 10p^\ominus)$

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

$$\Delta S = nR \ln \frac{p_1}{p_2} = 1 \times 8.314 \times \ln \frac{100p^\ominus}{10p^\ominus} = 19.14 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta A = \Delta U - T\Delta S = 0 - 273 \times 19.14 = -5.23 \times 10^3 \text{ J}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -5.23 \times 10^3 \text{ J}$$

实际过程为恒温可逆,

$$W = \int -p dV = -RT \ln \frac{V_2}{V_1} = RT \ln \frac{p_2}{p_1} = 8.314 \times 273 \times \ln \frac{10 p^\ominus}{100 p^\ominus} = -5.23 \times 10^3 \text{ J}$$

$$Q = -W = 5.23 \times 10^3 \text{ J}$$

(2) 孤立体系, 和环境没有能量的变换, 即

$$\Delta U_{\text{孤}} = 0, Q = 0, W = 0$$

$$\Delta H_{\text{孤}} = 0$$

$$\Delta S_{\text{孤}} = 0$$

$$\Delta A_{\text{孤}} = 0$$

$$\Delta G_{\text{孤}} = 0$$

(3) 状态变化同(1), 因此状态函数的变化同(1)

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

$$\Delta S = 19.14 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta A = -5.23 \times 10^3 \text{ J}$$

$$\Delta G = -5.23 \times 10^3 \text{ J}$$

实际过程为自由膨胀,

$$W = 0$$

$$Q = 0$$

(4) 孤立体系

$$\Delta U_{\text{孤}} = \Delta H_{\text{孤}}$$

$$W = -Q = 0$$

$$\Delta S_{\text{孤}} = \Delta S_{\text{体}} + \Delta S_{\text{环}} = 19.14 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta A_{\text{孤}} = \Delta U_{\text{孤}} - T\Delta S_{\text{孤}} = -5.23 \times 10^3 \text{ J}$$

$$\Delta G_{\text{孤}} = -5.23 \times 10^3 \text{ J}$$

**12-30** 1 mol 某种气体, 服从状态方程  $p(V-b) = RT$ , 式中  $b$  为常数.

(1) 证明  $C_p - C_v = R$ ;

(2) 证明  $\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_s = -\left[C_v\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v\right] / \left[C_p\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p\right]$ ;

(3) 由所给状态方程和(1), (2)结果, 证明  $\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_s = -\frac{C_v}{C_v + R} \cdot \frac{V-b}{p}$ .

**证明** (1) 左 =  $C_p - C_v$

$$= \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v$$

将  $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$  代入上式, 得

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

$$\text{又 } \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p$$

对于状态方程  $p(V-b) = RT$  而言,  $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V-b}$ ,  $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p}$

所以  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{R}{V-b}\right) - p = 0$

即  $\text{左} = C_p - C_v = p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = R = \text{右}$

$$(2) \text{ 右} = \frac{-\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \times \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V}{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \times \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p} = -\frac{T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \times \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V}{T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \times \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p} = -\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V}{\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p} = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S = \text{左}$$

$$(3) \text{ 由(2)的结果 } \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S = -\frac{C_v\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V}{C_p\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p}$$

$$\text{代入(1)的结果, 得 } \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S = -\frac{C_v\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V}{(C_v + R)\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p} = +\frac{C_v}{(C_v + R)} \times \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$$

$$\text{由状态方程 } \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\frac{RT}{p^2} = -\frac{V-b}{p}$$

所以  $\text{左} = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S = -\frac{C_v}{(C_v + R)} \times \frac{V-b}{p} = \text{右}$ . 证毕.

**12-34** 从  $H = G + TS$  出发, 导出压力对  $C_p$  的影响公式为

$$C_p(T, p, \text{实际气体}) - C_p^\ominus(T, p, \text{理想气体}) = -T \int_0^p \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p dp$$

若某实际气体的状态方程  $pV = n(RT + Bp)$ , 证明  $C_p = C_p^\ominus$ .

**证明** 首先  $C_p(T, p, \text{实际}) - C_p(T, p^*, \text{实际}) = \int_{p^*}^p \left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T dp = \int_0^p \left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T dp$

$$\text{又 } \left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = \left[\frac{\partial\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p}{\partial p}\right]_T = \left[\frac{\partial\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T}{\partial T}\right]_p$$

$$\text{又 } \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T + V = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + V$$

$$\left[\frac{\partial\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T}{\partial T}\right]_p = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p$$

$$\text{所以 } C_p(T, p, \text{实际}) - C_p(T, p^*, \text{实际}) = \int_0^p -T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p dp$$

$$\text{对于理想气体而言 } \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{nR}{p}, \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p = 0$$

$$C_p(T, p^*, \text{理想气体}) = C_p(T, p, \text{理想气体})$$

又  $p^* \rightarrow 0$  时的实际气体行为类似于理想气体,

$$C_p(T, p^*, \text{实际气体}) = C_p(T, p^*, \text{理想气体})$$



$$\begin{aligned}
& \text{所以 } C_p(T, p, \text{实际气体}) - C_p(T, p, \text{理想气体}) \\
& = C_p(T, p, \text{实际气体}) - C_p(T, p^*, \text{理想气体}) \\
& = C_p(T, p, \text{实际气体}) - C_p(T, p^*, \text{实际气体}) = -T \int_0^p - \left( \frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_p dp
\end{aligned}$$

对于状态方程  $pV = n(RT + Bp)$

$$\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{nR}{p}, \quad \left( \frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_p = 0$$

所以  $C_p = C_p^\ominus$ . 证毕.

**12-37** 25 °C 时水的体积与压力的关系为:

$V/(\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}) = 18.066 - 7.06 \times 10^{-9} p + 4.48 \times 10^{-18} p^2$  (压力在 0 与  $101.325 \times 10^3 \text{ kPa}$  之间).  $\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p / \text{cm}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 0.0045 + 1.38 \times 10^{-11} p / \text{Pa}$ , 计算在 25 °C 时将 1 mol 水从 101.325 kPa 压缩到  $101.325 \times 10^3 \text{ kPa}$  所需做的功以及内能的改变值  $\Delta U$  (假定是可逆过程).

**解** 状态变化 (25 °C,  $p^\ominus$ )  $\rightarrow$  (25 °C,  $1000 p^\ominus$ )

$$\begin{aligned}
W &= \int_{p^\ominus}^{1000 p^\ominus} -p dV = \int_{p^\ominus}^{1000 p^\ominus} -p (-7.06 \times 10^{-9} + 2 \times 4.48 \times 10^{-18} p) \times 10^{-6} dp \\
&= \frac{7.06 \times 10^{-15}}{2} p^2 \Big|_{p^\ominus}^{1000 p^\ominus} - \frac{8.96 \times 10^{-24}}{3} p^3 \Big|_{p^\ominus}^{1000 p^\ominus} \\
&= \frac{7.06 \times 10^{-15}}{2} [(1.013 \times 10^8)^2 - (1.013 \times 10^5)^2] \\
&\quad - \frac{8.96 \times 10^{-24}}{3} [(1.013 \times 10^8)^3 - (1.013 \times 10^5)^3] \\
&= 33.13 \text{ J}
\end{aligned}$$

可逆过程  $Q = T\Delta S$

$$\begin{aligned}
\Delta S &= \int \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp = - \int \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp \\
&= - \int_{p^\ominus}^{1000 p^\ominus} (0.0045 + 1.38 \times 10^{-11} p) \times 10^{-6} dp = -0.525 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \\
Q &= T\Delta S = 298.2 \times (-0.525) = -156.5 \text{ J} \\
\Delta U &= Q + W = -156.5 + 33.12 = -123.4 \text{ J}
\end{aligned}$$

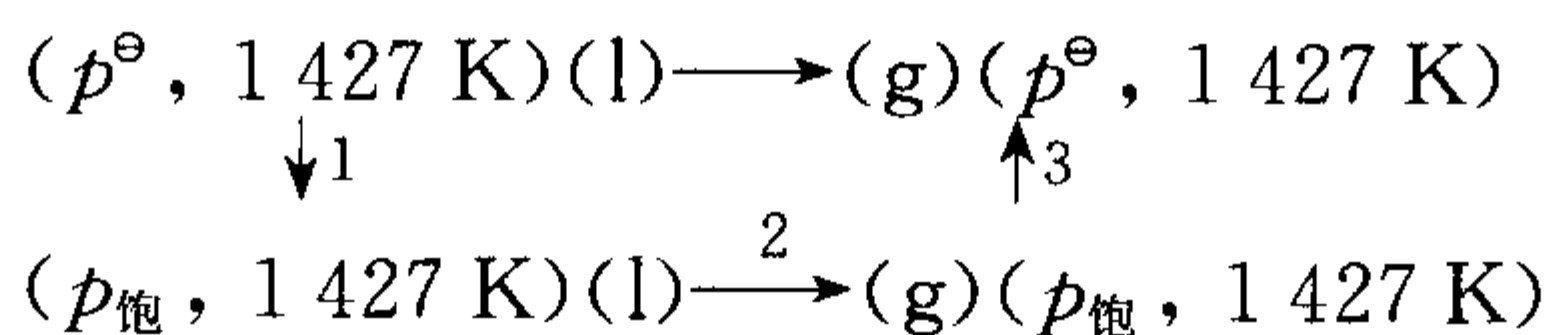
此外, 也可由  $\Delta U = \int \left( \frac{\partial U}{\partial p} \right)_T dp$  直接计算. 读者若有兴趣可自行试算.

**12-43** 液态镓的蒸气压数据如下:

$T/\text{K}$	1 302	1 427	1 623
$p/\text{Pa}$	1.333	13.332	133.32

计算 1 427 K 时 1 mol 液态镓蒸发过程的  $\Delta_f^\ominus H_m^\ominus$ ,  $\Delta_f^\ominus G_m^\ominus$ ,  $\Delta_f^\ominus S_m^\ominus$ .

**解** 状态变化



$$\Delta_{\text{f}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^\ominus = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$$

$$\text{其中 } \Delta H_1 = \int \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp = \int \left[ T \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T + V \right] dp = \int \left[ -T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + V \right] dp$$

因为液体的  $\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$  和  $V$  都很小, 所以这部分可以忽略.

$$\Delta H_3 = 0,$$

$\Delta H_2$  可以由作  $\ln p - \frac{1}{T}$  图而得,

$$-\frac{\Delta H_2}{R} = \text{斜率} = -2.948 \times 10^4$$

$$\text{所以 } \Delta H = \Delta H_2 = 8.314 \times 2.948 \times 10^4 = 2.451 \times 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_{\text{f}}^{\text{g}} G_{\text{m}}^\ominus = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3$$

其中  $\Delta G_1$  可以忽略,  $\Delta G_2 = 0$

$$\Delta G_3 = RT \ln \frac{p^\ominus}{p_{\text{饱}}} = 8.314 \times 1427 \times \ln \frac{1.013 \times 10^5}{13.332} = 1.060 \times 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{所以 } \Delta G = \Delta G_3 = 1.060 \times 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} = \frac{2.451 \times 10^5 - 1.060 \times 10^5}{1427} = 97.47 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

**12-52** 1 mol 某气体在  $p_{\text{外}} = 0$  的条件下, 由  $T_1, V_1$  绝热膨胀至  $V_2$ . 设该气体遵循范德华方程  $\left[ p + \frac{a}{V_{\text{m}}^2} \right] (V_{\text{m}} - b) = RT$ , 恒容热容为  $C_{V, \text{m}}$ , 且不随温度、压力变化, 求终态温度和过程的熵变.

$$\text{解 } \Delta U = \int \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \int \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV$$

$$\text{对范德华气体 } \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = \frac{a}{V_{\text{m}}^2}$$

$$\text{所以 } \Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_{V, \text{m}} dT + \int_{V_1}^{V_2} \frac{a}{V_{\text{m}}^2} dV = C_{V, \text{m}} (T_2 - T_1) - a \left( \frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right)$$

因为  $p_{\text{外}} = 0, W = 0$ , 绝热  $q = 0$

所以  $\Delta U = 0$ , 即

$$C_{V, \text{m}} (T_2 - T_1) - a \left( \frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right) = 0, \text{ 得}$$

$$T_2 = T_1 + \frac{a}{C_{V, \text{m}}} \frac{V_1 - V_2}{V_1 V_2}$$

$$\Delta S = \int_{V_1}^{V_2} \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV + \int_{T_1}^{T_2} \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT = \int_{V_1}^{V_2} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV + \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_{V, \text{m}}}{T} dT$$

$$= \int_{V_1}^{V_2} \frac{R}{V - b} dV + \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_{V, \text{m}}}{T} dT = R \ln \frac{V_2 - b}{V_1 - b} + C_{V, \text{m}} \ln \left( 1 + \frac{a}{C_{V, \text{m}} T_1} \frac{V_1 - V_2}{V_1 V_2} \right)$$

**12-57** 实验测得固体苯和液体苯在熔点附近的蒸气压如下两式所示:

$$\lg(p_s/\text{Pa}) = 11.971 - \frac{2309.7}{T/\text{K}}$$

$$\lg(p_l/\text{Pa}) = 10.087 - \frac{1784.8}{T/\text{K}}$$

计算苯的三相点的温度、压力和熔融熵.

**解** 联立方程

$$\begin{cases} \lg p_s = 11.971 - \frac{2309.7}{T/\text{K}} \\ \lg p_l = 10.087 - \frac{1784.8}{T/\text{K}} \end{cases} \quad \text{可解得三相点温度和压力为}$$

$$\begin{cases} T = 278.6 \text{ K} \\ p = 4.76 \times 10^3 \text{ Pa} \end{cases}$$

$$\text{又 } \left( \frac{\partial \ln p}{\partial T} \right) \times (RT^2) = \Delta H$$

所以  $\Delta_s^g H_m = 4.42 \times 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta_l^g H_m = 3.42 \times 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\text{所以 } \Delta S = \frac{\Delta_s^l H}{T} = \frac{\Delta_s^g H - \Delta_l^g H}{T}$$

$$= \frac{4.42 \times 10^4 - 3.42 \times 10^4}{278.6} = 35.9 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

**12-62**  $5 \text{ dm}^3$  空气在  $25^\circ\text{C}$  和  $98.657 \text{ kPa}$  压力下以气泡形式通过盛有甲醇的烧瓶中,问离开烧瓶后饱和了甲醇的空氣的体积为多少? 空气中吸收了多少质量甲醇? 已知  $25^\circ\text{C}$  的汽化热为  $37.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 正常沸点是  $64.7^\circ\text{C}$ .

**解** 假定  $\Delta_v^g H$  不随温度变化, 则由克劳修斯-克拉贝龙方程

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = -\frac{\Delta H}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\ln \frac{p_2}{p^\ominus} = -\frac{37.4 \times 10^3}{8.314} \left( \frac{1}{298.2} - \frac{1}{337.9} \right)$$

得  $p_2 = 1.721 \times 10^4 \text{ Pa}$

$$p_{\text{空气}} = 98.657 \times 10^3 - 1.721 \times 10^4 = 8.144 \times 10^4 \text{ Pa}$$

$$\text{所以 } \frac{p_{\text{空气}}}{p_{\text{甲醇}}} = \frac{n_{\text{空气}}}{n_{\text{甲醇}}} = \frac{8.144 \times 10^4}{1.721 \times 10^4} = 4.73 : 1$$

$$\text{所以 } V_{\text{总}} = \frac{4.73 + 1}{4.73} \times 5 = 6.06 \text{ dm}^3$$

$$n_{\text{甲醇}} = \frac{1}{4.73} \times n_{\text{空气}} = \frac{1}{4.73} \times \frac{98.657 \times 10^3 \times 5 \times 10^{-3}}{8.314 \times 298.2} = 0.0421 \text{ mol}$$

$$W_{\text{甲醇}} = 0.0421 \times 32 = 1.35 \text{ g}$$

**12-63**  $1 \text{ mol}$  氢气从  $100 \text{ K}$ ,  $4.1 \text{ dm}^3$  加热到  $600 \text{ K}$ ,  $49.2 \text{ dm}^3$ . 若此过程是将气体置于

750 K 炉中让其反抗恒定外压为 101.325 kPa 以不可逆方式进行, 计算孤立体系的熵变. 已知氢气的  $C_{V,m}/(\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) = 20.753 - 0.8368 \times 10^{-3}T/(\text{K}) + 20.117 \times 10^{-7}T^2/(\text{K}^2)$ .

解 状态变化(100 K, 4.1 dm<sup>3</sup>)→(600 K, 49.2 dm<sup>3</sup>)

$$\begin{aligned}\Delta S_{\text{体}} &= R \ln \frac{V_2}{V_1} + \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V}{T} dT \\ &= 8.314 \ln \frac{49.2}{4.1} + \int_{100}^{600} (20.753 - 0.8368 \times 10^{-3}T + 20.117 \times 10^{-7}T^2) \frac{dT}{T} \\ &= 57.78 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta U &= \int C_V dT \\ &= \int_{100}^{600} (20.753 - 0.8368 \times 10^{-3}T + 20.117 \times 10^{-7}T^2) dT = 1.037 \times 10^4 \text{ J}\end{aligned}$$

$$W = -p\Delta V = -1.01325 \times 10^5 (49.2 - 4.1) \times 10^{-3} = -4.568 \times 10^3 \text{ J}$$

$$Q = \Delta U - W = 1.037 \times 10^4 + 4.568 \times 10^3 = 1.494 \times 10^4 \text{ J}$$

$$\Delta S_{\text{环}} = -\frac{q}{T_{\text{环}}} = -\frac{1.494 \times 10^4}{750} = -19.92 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

所以  $\Delta S_{\text{孤}} = \Delta S_{\text{体}} + \Delta S_{\text{环}} = 57.78 - 19.92 = 37.86 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

**12-64** 以原子数比值表示的 Cl 的同位素成分是 <sup>35</sup>Cl 75.4%, <sup>37</sup>Cl 24.6%. 假定在绝对零度, Cl<sub>2</sub> 的晶体是任意的同位素混合物. (1) 试计算每摩尔 Cl<sub>2</sub> 的混合熵; (2) 如果 Cl<sub>2</sub> 完全解离成原子, 那么混合熵又是多少?

解 (1) 混合后各种氯分子的比例为

$$^{35}\text{Cl}-^{35}\text{Cl}: 0.754 \times 0.754 = 0.569$$

$$^{37}\text{Cl}-^{37}\text{Cl}: 0.246 \times 0.246 = 0.0605$$

$$^{35}\text{Cl}-^{37}\text{Cl}: 2 \times 0.754 \times 0.246 = 0.371$$

$$\text{混合后 } \omega^* = \frac{L!}{(0.569L)!(0.0605L)!(0.371L)!}, \text{混合前 } \omega_{^{35}\text{Cl}}^* = \omega_{^{37}\text{Cl}}^* = 1,$$

$$\begin{aligned}\text{所以混合熵 } \Delta S_{\text{混}} &= \Delta S_{\text{后}} - \Delta S_{\text{前}} = k_B \ln \omega^* - (k_B \ln \omega_{^{35}\text{Cl}}^* + k_B \ln \omega_{^{37}\text{Cl}}^*) \\ &= k_B \ln \omega^* = k_B [\ln L! - \ln(0.569L)! - \ln(0.0605L)! - \ln(0.371L)!]\end{aligned}$$

运用 Stirling 近似公式

$$\Delta S_{\text{混}} \approx -k_B L (0.569 \ln 0.569 + 0.0605 \ln 0.0605 + 0.371 \ln 0.371) = 7.13 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(2) 完全解离成原子, 各氯原子所占比例为

$$^{35}\text{Cl}: 0.754, ^{37}\text{Cl}: 0.246$$

$$\text{混合后 } \omega^* = \frac{(2L)!}{(0.754 \times 2L)!(0.246 \times 2L)!}$$

$$\Delta S_{\text{混}} = k_B \ln \omega^* = k_B [\ln(2L)! - \ln(0.754 \times 2L)! - \ln(0.246 \times 2L)!] = 9.28 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

## 四、习题答案

**12-1** 有一块温度为  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  的  $500\text{ g}$  铜与一电炉热接触,电炉的电阻为  $1\text{ }000\text{ }\Omega$ (忽略其质量).问当  $1\text{ A}$  的电流通过电  $15\text{ s}$  后,铜的熵变为多少?假设在整个温度范围内铜的  $C_{p,m} = 24.4\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

**答案**  $45.0\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$ .

**12-2** 在  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $101.325\text{ kPa}$  的  $1\text{ mol}$  理想气体  $\text{O}_2$  在绝热条件下与  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $101.325\text{ kPa}$  的  $3\text{ mol}$   $\text{N}_2$  混合,终态压力为  $101.325\text{ kPa}$ ,求孤立体系的熵变.

**答案**  $19.71\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$ .

**12-3** 计算  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $101.325\text{ kPa}$  时,  $1\text{ mol}$  冰变成  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $101.325\text{ kPa}$  的水蒸气的熵变.假定在此温度区间内水的比热容为  $4.184\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ ,水在  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  的气化热为  $2.26\text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1}$ ,冰在  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  时的熔化热为  $333.5\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ .

**答案**  $154.6\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$ .

**12-4**  $1\text{ mol}$   $\text{NH}_3$ (当作理想气体)在  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  和  $101.325\text{ kPa}$  下恒压加热至体积增大到 3 倍为止.计算  $Q$ ,  $W$ ,  $\Delta U$ ,  $\Delta H$  和  $\Delta S$ .

**答案**  $19.82\text{ kJ}$ ,  $4.96\text{ kJ}$ ,  $14.86\text{ kJ}$ ,  $19.82\text{ kJ}$ ,  $36.54\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$ ;常温下求热容时不考虑振动.

**12-5**  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $2\text{ dm}^3$  的  $1.5\text{ mol}$  单原子理想气体绝热可逆膨胀到  $101.325\text{ kPa}$ ,然后气体被恒温可逆地压缩直到它的体积为  $2\text{ dm}^3$  为止.计算  $Q$ ,  $W$ ,  $\Delta U$ ,  $\Delta H$  和  $\Delta S$ .

**答案**  $-2.03\text{ kJ}$ ,  $1.81\text{ kJ}$ ,  $-3.84\text{ kJ}$ ,  $-6.39\text{ kJ}$ ,  $-21.77\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$ .

**12-6** 利用  $\Delta S = nC_{V,m}\ln\frac{T_2}{T_1} + nR\ln\frac{V_2}{V_1}$  和第一定律以及绝热可逆过程的概念,说明绝热可逆过程的熵变等于零,绝热不可逆过程的熵变不等于零.

**答案** 略.

**12-7** 见习题选解.

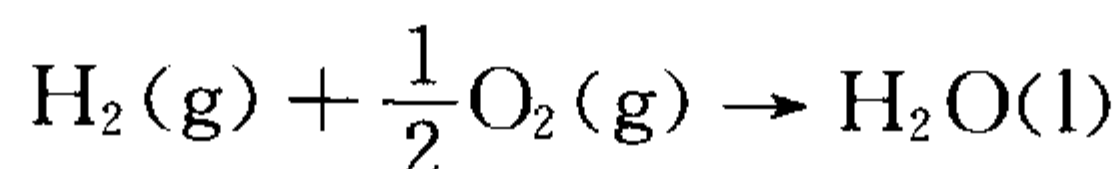
**12-8** 将  $1\text{ mol}$  金属银在恒压下从  $298\text{ K}$  加热到  $1\text{ }000\text{ K}$ ,计算总熵变.(1)若过程是以可逆方式进行;(2)若将银放在  $1\text{ }000\text{ K}$  的炉中以不可逆方式进行.已知银的  $C_{p,m} = 25.9\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

**答案** (1)  $0$ , (2)  $13.2\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$ .

**12-9** 在  $298\text{ K}$  有  $14\text{ g}$  的  $\text{N}_2$  以(1)恒温可逆膨胀;(2)恒温自由膨胀;(3)绝热可逆膨胀,这三种方式膨胀到其初体积的两倍,试求总熵变.

**答案** (1)  $2.88\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$ , (2)  $2.88\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$ , (3)  $0$ .

**12-10** 已知在  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $101.325\text{ kPa}$  时下面反应



的焓变  $\Delta_r H_m = -285.8\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,设计成氢氧电池使上述反应以可逆方式进行,该电池的电动势是  $1.22\text{ V}$ ,计算反应体系的熵变和过程的总熵变.

**答案**  $-168.9\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$ ,  $790.2\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$ .

**12-11** 计算  $95\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $101.325\text{ kPa}$  的水变成  $95\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $101.325\text{ kPa}$  的水蒸气的熵变和孤立体系的熵变.已知:  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $101.325\text{ kPa}$  时水的摩尔汽化热为  $40.7\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $C_p(\text{g}) - C_p(\text{l}) =$



$-41.9 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

**答案**  $109.7 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $-1.5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

**12-12** 1 mol 理想气体在恒压下从  $T_1$  加热到  $T_2$ , 其熵变值为  $(\Delta S)_p$ , 若在恒容下从  $T_1$  加热到  $T_2$ , 其熵变值为  $(\Delta S)_v$ . 证明两者之比为  $r$ , 即

$$(\Delta S)_p/(\Delta S)_v = r \quad (r = C_p/C_v)$$

假定  $C_p$  和  $C_v$  为常数.

**答案** 略.

**12-13** 萘( $\text{C}_{10}\text{H}_8$ )的熔点为  $80^\circ\text{C}$ , 它的熔化热在  $80^\circ\text{C}$  时为  $19.29 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 在  $70^\circ\text{C}$  时为  $19.20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 液态萘的热容为  $223 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 固态萘的热容为  $214 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ . 计算 1 mol  $70^\circ\text{C}$  时的过冷液态萘凝固成  $80^\circ\text{C}$  的固态萘时, (1) 体系的熵变; (2) 环境的熵变; (3) 总熵变.

**答案** (1)  $-48.21 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ , (2)  $48.30 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ , (3)  $0.09 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ .

**12-14** 见习题选解.

**12-15** 在对  $\text{N}_2$  热力学研究中得到下列热容数据;

$$\int_0^{T_{tr}} \frac{C_{p,m}}{T} dT = 27.2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\int_{T_{tr}}^{T_r} \frac{C_{p,m}}{T} dT = 23.4 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\int_{T_r}^{T_b} \frac{C_{p,m}}{T} dT = 11.4 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$T_{tr} = 35.61 \text{ K}$ , 转化焓是  $0.229 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $T_f = 63.14 \text{ K}$ , 熔化焓为  $0.721 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $T_b = 77.32 \text{ K}$ , 蒸发焓为  $5.58 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 试求沸点时气态氮的熵值.

**答案**  $152.0 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

**12-16**  $25^\circ\text{C}$  时, 液体乙醇的标准熵为  $160.7 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 在此温度下, 蒸气压为  $7866 \text{ Pa}$ , 汽化热  $42.635 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 计算  $101.325 \text{ kPa}$  下,  $25^\circ\text{C}$  乙醇蒸气的熵. 假定乙醇蒸气为理想气体.

**答案**  $282.4 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

**12-17** 已知氖在  $298 \text{ K}$  的熵值为  $144.14 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $V_{v,m} = 12.47 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 求氖在  $500 \text{ K}$  的摩尔熵.

**答案**  $157.0 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

**12-18**  $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$  在  $298.15 \text{ K}$  的反应标准焓变为  $-285.83 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\text{H}_2(\text{g})$ ,  $\text{O}_2(\text{g})$  和  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  的热容分别为  $28.8$ ,  $29.4$  和  $75.3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ . 在  $298.15 \text{ K}$  反应的吉布斯自由能变化为  $-237.19 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 求在  $330 \text{ K}$  反应的标准吉布斯自由能变化为多少? 若假设焓变与  $T$  无关, 则  $\Delta_r G_m^\ominus(330 \text{ K})$  为多少?

**答案**  $-232.02 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $-232.00 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

**12-19** 见习题选解.

**12-20** 反应  $\text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  的  $\Delta_r G_m^\ominus(298.15 \text{ K}) = -802.8 \text{ kJ} \cdot$

$\text{mol}^{-1}$ , 试计算这个反应的最大功和最大有用功.

**答案**  $797.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $802.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

**12-21** 石灰石分解为氧化钙的反应为:  $\text{CaCO}_3(\text{s}) \longrightarrow \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$

已知  $25^\circ\text{C}$  时:

物 质	$S_m^\ominus / (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta_f H_m^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
$\text{CaCO}_3(\text{s})$	92.9	-1 205.9
$\text{CaO}(\text{s})$	39.7	-635.5
$\text{CO}_2(\text{g})$	213.64	-393.5

(1) 问在  $25^\circ\text{C}$ , 各物质处于标准态下, 该反应实际上能否发生?

(2) 如果要使该反应实际上能发生, 估计所需的最低温度是多少?

**答案** (1) 反应实际上不能发生; (2)  $1\,123 \text{ K}$ .

**12-22** 见习题选解.

**12-23** 用隔板分开的一容器, 左面放  $4 \text{ mol H}_2$ , 右面放  $1 \text{ mol N}_2$ , 温度为  $25^\circ\text{C}$ , 左、右面的压力均为  $101.325 \text{ kPa}$ , 当把隔板抽掉后, 两种气体混合的吉布斯自由能变化  $\Delta_{\text{mix}} G$  为多少? 如果左、右面放的是同种气体, 则吉布斯自由能变化又为多少? 设  $\text{H}_2$  和  $\text{N}_2$  都是理想气体.

**答案**  $-6.20 \text{ kJ}$ ;  $0$ .

**12-24**  $1 \text{ dm}^3$  理想气体在  $300 \text{ K}$  时的始态压力为  $1\,519.88 \text{ kPa}$ , 恒温可逆膨胀到体积为  $10 \text{ dm}^3$ , 计算  $W$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta G$ ,  $\Delta A$  和  $\Delta S$ .

**答案**  $-3.50 \text{ kJ}$ ;  $0$ ;  $-3.50 \text{ kJ}$ ;  $-3.50 \text{ kJ}$ ;  $11.67 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ .

**12-25** 证明理想气体在恒温下, 亥姆霍兹自由能变化  $\Delta A$  等于吉布斯自由能变化  $\Delta G$ .

**答案** 略.

**12-26** 设计可逆过程, 使  $125^\circ\text{C}$ ,  $101.325 \text{ kPa}$  下的  $1 \text{ mol}$  过热水变为  $125^\circ\text{C}$ ,  $101.325 \text{ kPa}$  下的蒸气, 计算过程的吉布斯自由能变化  $\Delta_r G$ . 已知液体水的摩尔体积为  $0.018 \text{ dm}^3$ , 在  $125^\circ\text{C}$  时水的平衡蒸气压力为  $232.11 \text{ kPa}$ , 计算时假定水蒸气为理想气体. 根据计算结果说明在  $125^\circ\text{C}$ ,  $101.325 \text{ kPa}$  下水和水蒸气两种状态哪一种稳定?

**答案**  $-2.74 \text{ kJ}$ ; 水蒸气稳定.

**12-27** 见习题选解.

**12-28** 见习题选解.

**12-29** 依据下列反应在  $298.15 \text{ K}$  时的标准吉布斯自由能变化数据, 计算  $\text{HCl}(\text{g})$  的标准生成吉布斯自由能  $\Delta_f G_m^\ominus(298.15 \text{ K})$ .

(1)  $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad \Delta_r G_m^\ominus = 8.59 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

(2)  $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta_r G_m^\ominus = -236.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

(3)  $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{HCl} + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \quad \Delta_r G_m^\ominus = 38.16 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

**答案**  $-94.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

**12-30** 见习题选解.

**12-31** 某实际气体的  $p, V, T$  关系为:  $pV = n(RT + Bp)$ , 而  $C_{p,m} = a + bT$ . 式中  $B, a, b$  为常数. 计算  $n \text{ mol}$  气体从状态  $(p_1, T_1)$  变到  $(p_2, T_2)$  时引起的焓变.

答案  $nB(p_2 - p_1) + na(T_2 - T_1) + \frac{nb}{2}(T_2^2 - T_1^2)$ .

12-32 求理想气体  $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T$  等于什么?

答案 0.

12-33 证明: (1)  $\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p$ ; (2)  $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T$ ; (3) 贝特洛方程可写成:  $V = \frac{nRT}{p} + na\left(1 + \frac{b}{T^2}\right)$ , 式中  $a$  和  $b$  是气体的特性常数. 导出  $n$  mol 贝特洛气体从  $p_1, T$  变到  $p_2, T$  时焓变  $\Delta H$  的表示式.

答案 (1) 略; (2) 略; (3)  $na\left(1 + \frac{3b}{T^2}\right)(p_2 - p_1)$ .

12-34 见习题选解.

12-35 证明服从  $p(V-b) = RT$  状态方程的气体的内能只是温度的函数, 而它的焓不仅与温度有关, 而且还与体积或压力有关.

答案 略.

12-36 证明在指定温度下理想气体的恒容热容与体积无关.

答案 略.

12-37 见习题选解.

12-38 一直到 101 325 kPa, 氮气仍服从如下简单的状态方程  $pV = RT + bp$ , 式中常数  $b$  为  $39 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ . 在 500 K, 1 mol  $\text{N}_2$  从  $101.325 \times 10^3 \text{ kPa}$  恒温膨胀到 101.325 kPa, 计算  $\Delta U$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta G$ ,  $\Delta A$  和  $\Delta S$  及所做的可逆功. 在实验中体系输出的最大可逆功是等于  $-\Delta G$  还是  $-\Delta A$ ?

答案 0;  $-3.95 \text{ kJ}$ ;  $-32.67 \text{ kJ}$ ;  $-28.72 \text{ kJ}$ ;  $57.43 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ ;  $28.72 \text{ kJ}$ ; 实验中  $-\Delta A$  等于最大可逆功.

12-39 在 873 K, 101.325 kPa 下用 Ag 催化剂将甲醇与空气混合物转化为甲醛的过程中, 根据下列数据, 说明 Ag 是否会形成  $\text{Ag}_2\text{O}$ . 已知: 298.15 K 时  $\Delta_f G_m^\ominus[\text{Ag}_2\text{O}(\text{s})] = -10 837 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta_f H_m^\ominus[\text{Ag}_2\text{O}(\text{s})] = -30 585 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Ag,  $\text{Ag}_2\text{O}$  和  $\text{O}_2$  的恒压平均热容分别为 26.78, 65.69,  $31.38 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

答案  $\Delta_r G_m^\ominus = 28.56 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ; 反应条件下  $\Delta_r G = 34.22 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} > 0$ ; 不自发.

12-40 今有 1 mol 理想气体 ( $C_{p,m} = 21 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ), 从  $767^\circ\text{C}$ , 101.325 kPa 加热到  $1 027^\circ\text{C}$ , 607.95 kPa, 计算此过程的  $\Delta S_{\text{体}}$ .

答案  $-10.21 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ .

12-41 (1) 推导服从  $p(V-nb) = nRT$  状态方程式的气体的焦耳-汤姆逊系数  $\mu_{J-T}$  的表式; (2) 某实际气体符合贝特洛方程, 试求出  $C_p - C_p^\ominus$  的表式.

答案 (1)  $-\frac{p}{C_{p,m}}$ , (2)  $-\frac{6nab}{T^3} \cdot p$

12-42 在  $0^\circ\text{C}$ , 水的汽化热为  $2.489 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$ , 水的熔化热为  $333.5 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $0^\circ\text{C}$  时水的蒸气压为 610.61 Pa, 计算冰在  $-15^\circ\text{C}$  时的蒸气压, 假定相变热与温度无关.

答案 166.1 Pa.

12-43 见习题选解.

**12-44** 冰在 273.15 K 时的熔融热为  $6.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 相应的体积变化是  $-1.6 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ , 试估计冰在  $101.325 \times 10^3 \text{ kPa}$  时的熔融温度.

**答案** 265.87 K.

**12-45** 固体  $\text{CO}_2$  的蒸气压(单位为 Pa)与温度间的经验式如下所示:

$$\lg(p_s/\text{Pa}) = -\frac{1353}{T/\text{K}} + 11.957$$

已知熔融热为  $9060 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 三相点温度为  $-56.6^\circ\text{C}$ , 试推导出液体  $\text{CO}_2$  的蒸气压与温度的关系式:

$$\lg(p_l/\text{Pa}) = -\frac{879.8}{T/\text{K}} + 9.772$$

**答案:** 略.

**12-46** 白磷的熔化热为  $627.6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 且假定与  $T, p$  无关. 液体磷的蒸气压为

$p_l/\text{Pa}$	133.32	1333.2	13332
$t/^\circ\text{C}$	76.6	128.0	197.3

(1) 计算液体磷的蒸发热; (2) 三相点的温度是  $44.1^\circ\text{C}$ , 计算三相点的蒸气压; (3) 计算  $25^\circ\text{C}$  固态白磷的蒸气压.

**答案** (1)  $5.22 \times 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ , (2) 21.20 Pa, (3) 5.84 Pa.

**12-47** 已知冰的熔化热为  $6.01 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 水的汽化热为  $40.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 试计算冰变水过程的  $\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p(\text{水}) - \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p(\text{冰})$  以及水变气过程的  $\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p(\text{气}) - \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p(\text{水})$ .

**答案**  $-22.0 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $-109.0 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

**12-48**  $-5^\circ\text{C}$  的过冷水比  $-5^\circ\text{C}$  的冰的化学势高多少? 已知  $0^\circ\text{C}$  冰的熔化热为  $6.01 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

**答案**  $110.1 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

**12-49** 根据下列数据计算 1 mol 氧在 101.325 kPa 和 200 K 时的逸度.

$P/\text{kPa}$	101.325	405.3	709.25	1013.25	4053	7092.75	101325
$Z$	0.997	0.988	0.979	0.970	0.873	0.776	0.687

**答案:**  $7.42 \times 10^6 \text{ Pa}$ .

**12-50** 计算范德华气体在 298 K 和  $50 \times 10^5 \text{ Pa}$  时的逸度. 已知  $a = 1.408 \times 10^5 \text{ dm}^6 \cdot \text{Pa} \cdot \text{mol}^{-2}$ ,  $b = 0.0391 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  (提示: 先导出  $Z = 1 + \left[b - \left(\frac{a}{RT}\right)\right] \frac{p}{RT}$ ).

**答案**  $4.82 \times 10^6 \text{ Pa}$ .

**12-51** 汞在熔点  $-38.87^\circ\text{C}$  时的熔融热是  $11.80 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ , 若液体汞和过冷液体汞的热容都等于  $28.28 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 计算 1 mol  $-50^\circ\text{C}$  的液体汞在绝热情况下析出固体汞时体系的熵变是多少?

**答案**  $0.029 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

**12-52** 见习题选解.

**12-53** 简单说明如何用实验研究下列过程的气体膨胀:

(1)恒熵;(2)恒焓;(3)恒内能.

**答案** (1)绝热可逆;(2)节流;(3)绝热向真空膨胀.

**12-54** 固体 Ar 在熔点温度(83.78 K)的摩尔熵比  $T \rightarrow 0$  时大  $38.34 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 固体 Ar 在 83.78 K 熔融时的摩尔熔融热为  $1176 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ . 液体 Ar 的恒压摩尔热容具有恒定值  $42.01 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 液体 Ar 在 87.29 K 沸点温度和 101.325 kPa 的摩尔汽化热为  $6520 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ . 计算在 87.29 K 和 101.325 Pa 时 Ar(g) 的摩尔熵, 此时与 87.29 K 的 Ar(g) 的标准摩尔熵有怎样的差别? 已知 Ar(g) 在 298.15 K 时的标准熵为  $154.732 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 比热容为  $0.519 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ , 摩尔质量为  $39.94 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

**答案**  $S_m(87.29 \text{ K}) = 128.79 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $S_m^\ominus(87.29 \text{ K}) = 129.27 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

**12-55** 计算  $110^\circ\text{C}$ , 101.325 kPa 下 1 mol 过热水变为  $110^\circ\text{C}$ , 101.325 kPa 的水蒸气的孤立体系的熵变, 已知  $110^\circ\text{C}$  水的饱和蒸气压为 143.274 kPa,  $110^\circ\text{C}$  的可逆蒸发热为  $40.15 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $100^\circ\text{C}$  的可逆蒸发热为  $40.67 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $C_{p,m}[\text{H}_2\text{O}(\text{l})] = 75.30 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $C_{p,m}[\text{H}_2\text{O}(\text{g})] = 33.58 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 液体水的  $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -0.15 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

**答案**  $107.9 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ .

**12-56** 计算二甲苯  $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2]$ , 沸点  $140^\circ\text{C}$  在常压下(101.325 kPa)在空气中的爆炸下限(以体积比值或 Pa 表示)及其爆炸温度(即闪点). 根据实验结果, 对于含碳多的碳氢化合物其爆炸下限的压力大约是燃烧反应所需要的碳氢化合物分压的一半, 已知二甲苯在沸点时的汽化热为  $36.61 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

**答案** 1%, 288.4 K.

**12-57** 见习题选解.

**12-58** 甲醇蒸气在  $25^\circ\text{C}$  时的标准摩尔生成自由能  $\Delta_f G_m^\ominus(\text{g}) = -161.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 饱和蒸气压为 16.313 kPa, 计算甲醇液体在  $25^\circ\text{C}$  时的标准摩尔生成自由能  $\Delta_f G_m^\ominus(\text{l})$ . 已知  $25^\circ\text{C}$  时甲醇密度为  $0.79 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , 甲醇的摩尔质量为  $32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 计算时把甲醇蒸气当作理想气体.

**答案**  $-1.662 \times 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

**12-59** 根据下列  $25^\circ\text{C}$  时的数据

热力学数据	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$\text{H}_2(\text{g})$	$\text{O}_2(\text{g})$
$\Delta_f H_m^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-241.8	-285.5	0	0
$S_m^\ominus / (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	188.7	69.91	130.57	205.03

计算在气液平衡时在液面上的蒸气压  $p$  的数值.

**答案** 3.56 kPa.

**12-60** 试证明:

$$(1) C_p - C_v = T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = \frac{a^2 V T}{\beta},$$

$$(2) \frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} = T \frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V}, \frac{\partial^2 H}{\partial T \partial p} = T \frac{\partial^2 S}{\partial T \partial p}; \text{已知 } a = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p, \beta = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_T,$$

$$(3) C_p = -T \left( \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_p.$$



答案 略.

12-61 试证明  $\mu_{J-T}C_p = T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V$ , 此式也可用恒压膨胀系数表示为  $\mu_{J-T}C_p = V(aT - 1)$ .

答案 略.

12-62 见习题选解.

12-63 见习题选解.

12-64 见习题选解.

12-65 若在晶体中,分子可以采用(1)3, (2)5, (3)6个等能量取向,试分别计算 1 mol 晶体在热力学温度为零度时的残余熵.

答案 (1)  $9.13 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ; (2)  $13.4 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ; (3)  $14.9 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

12-66 一热力学体系含有  $N$  个可辨粒子,可以处于两种状态,较低态的能量为 0,简并度为  $g_0$ ;较高态的能量为  $\epsilon$ ,简并度为  $g_1$ ,试(1)写出该体系的配分函数;(2)导出该体系的总能量与  $\epsilon_1$ ,  $T$ ,  $g_0$ ,  $g_1$  和  $N$  的函数关系式;(3)导出体系的熵和  $C_V$  的表示式;(4)假定  $g_0 = g_1 = 1$ ,  $\epsilon = 100 \text{ cm}^{-1}$ ,计算  $T = 0 \text{ K}$ ,  $100 \text{ K}$ ,  $\infty \text{ K}$  时的  $n_1/n_0$  值.

答案 (1)~(3) 略;(4) 0, 0.237, 1.

12-67 (1)石墨在 298 K, 410 K 和 498 K 的标准熵分别为:5.69, 9.03 和  $11.63 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ . 若将 298 K 时 1 mol 石墨很好地绝热起来,另 1 mol 498 K 的石墨也是很好地绝热起来,然后让它们靠在一起.问这样组合起来,但还是各自独立的体系有多少种微观态?(2)如果同样是这两个,但让它们进行热接触,最后达到平衡温度为 410 K,问在这个组合体系中有多少微观态?(3)分别用熵和热力学概率作判据讨论过程(2)能否自发进行.

答案 (1)  $\exp(1.255 \times 10^{24})$ ; (2)  $\exp(1.309 \times 10^{24})$ ; (3) 自发.

12-68 计算 1000 K 时 HI 的振动对熵的贡献,已知  $\Theta_v = 3209 \text{ K}$ .

答案  $1.466 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

12-69 计算氮气在 298 K 的标准熵  $S^\ominus$ ,并与实验值  $192.0 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  作比较.已知分子氮的基态是不分裂的,振动波数为  $2360 \text{ cm}^{-1}$ ,转动惯量为  $13.9 \times 10^{-47} \text{ kg} \cdot \text{m}^2$ .

答案  $191.35 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

12-70 NO(g) 的电子基态是  $^2\Pi$  态,由于自旋-轨道耦合, $^2\Pi$  基态分裂  $^2\Pi_{1/2}(\epsilon = 0)$  和  $^2\Pi_{3/2}(\epsilon = 121.1 \text{ cm}^{-1})$ . (1)证明  $q_e = 2 + 2e^{-174.2/T}$ ; (2)计算  $q_e$ ,  $U_e$ ,  $G_e$  在 298 K 之值;(3)计算 298 K 时的基态和第一电子激发态分子占总分子数的分数.

答案 (1) 略;(2) 3.11,  $518.3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $-2815 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ; (3) 0.643, 0.357.

## 第十三章 溶液体系热力学

### 一、基本要点

本章内容包括偏摩尔量、理想溶液、稀溶液、稀溶液的依数性,以及非理想溶液和活度系数的测定.

偏摩尔量定义为:  $\bar{Z}_i \equiv \left( \frac{\partial Z}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j}$ ,  $Z$  是某一广度性质,其中偏摩尔自由能等于化学势,  $\bar{G}_i \equiv \mu_i$ . 偏摩尔量  $\bar{Z}_i$  遵守的关系式与纯物质的摩尔性质  $Z$  相似,如  $\bar{G}_i = \bar{H}_i - T\bar{S}_i$ . 在恒温、恒压下的吉布斯-杜亥姆(Gibbs-Duhem)方程  $\sum n_i \bar{Z}_i = 0$  使溶液中的偏摩尔量  $\bar{Z}_i$  相关联. 溶液中的热力学广度性质的量可由集合公式  $Z = \sum n_i \bar{Z}_i$  来计算.

拉乌尔(Raoult)定律和亨利(Henry)定律都是经验定律,在这两个定律中,各物种在蒸气相(理想蒸气)中的平衡分压与它在溶液中的物质的量分数成正比. 两者的主要区别在于:在亨利定律中,比例常数为亨利常数  $K_H$  (亨利定律为  $p_2 = K_{H, x} x_2$ ,也可表示为  $p_2 = K_{H, m} m_2 = K_{H, c} c_2$ ),而拉乌尔定律中的比例常数是纯组分的蒸气压  $p_i^\circ$ . 拉乌尔定律为  $p_i = p_i^\circ x_i$ ,只有对理想溶液来说,这两个比例常数才相等,  $K_{H, x}(i) = p_i^\circ$ .

理想溶液的热力学定义为:任一组分在全部浓度范围和一定的  $T$  及  $p$  范围都符合拉乌尔定律,每种组分的化学势是:  $\mu_i = \mu_i^\circ(T, p) + RT \ln x_i$ ,  $\mu_i^\circ(T, p)$  是纯组分  $i$  在溶液中的  $T$  和  $p$  下的化学势. 由于压力对溶液化学势的影响很小,所以  $\mu_i^\circ(T, p)$  等于标准态的化学势  $\mu_i^\circ(T, p)$ ,这是一个很好的近似. 理想溶液的混合性质为  $\Delta_{\text{mix}} H = 0$ ,  $\Delta_{\text{mix}} V = 0$ ,  $\Delta_{\text{mix}} S$  和  $\Delta_{\text{mix}} G$  与理想气体混合物的相同,在恒  $T, p$  时,  $\Delta_{\text{mix}} S = -R \sum_i n_i \ln x_i$ ,  $\Delta_{\text{mix}} G = RT \sum_i n_i \ln x_i$ .

理想化稀溶液的热力学定义为:在溶剂  $x_A \rightarrow 1$  的小浓度范围内,溶剂服从拉乌尔定律,溶质符合亨利定律. 溶剂的化学势是  $\mu_A = \mu_A^\circ(T, p) + RT \ln x_B$ ,取纯溶剂为标准态. 溶质的化学势是  $\mu_B = \mu_{B, x}^\circ(T, p) + RT \ln x_B = \mu_{B, m}^\circ(T, p) + RT \ln m_B/m^\circ = \mu_{B, c}^\circ(T, p) + RT \ln c_B/c^\circ$ ,式中  $m^\circ = 1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,  $c^\circ = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ . 标准态取浓度趋于 1,即  $x_A \rightarrow 1$  或  $m_B \rightarrow 1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  或  $c_B = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  时,但仍能符合亨利定律的那个假想状态为标准态.

稀溶液中溶剂化学势  $\mu_A$  不同于纯 A 中的  $\mu_A^\circ$ ,这就是导致蒸气压下降,沸点升高,冰点下降和渗透压的现象. 这 4 种性质就是依数性(colligative properties),其数值只与溶质的依数质量摩尔浓度有关,而与溶质本性无关. 依数性可用来测定物质的摩尔质量  $M_B$ . 其中冰点下降法比沸点升高法要精确些,而对于大分子的摩尔质量,应采用渗透压法.

在非理想溶液中,  $i$  组分的化学势为:  $\mu_i = \mu_i^\circ(T, p) + RT \ln a_i$ . 活度  $a_i$  和活度系数  $\gamma_i$  的数值因为标准态取法不同而不同. 溶液中溶剂,溶质的标准态都是在溶液的温度和压力下,溶剂取纯溶剂为标准态;溶质的标准态常用两种规定:一种是当溶质为液体时,标准态与理想溶液采用的标准态一样,取纯组分为标准态,即规定 I;规定 II 则与理想化稀溶液溶质采用的标准态一样,规定 I 和规定 II 都是用物质的量分数标度. 测定和计算活度和活度系数的方法有蒸气压、凝固点

降低(或沸点升高)及渗透压法,用吉布斯-杜亥姆积分方程可求非挥发性溶质的活度系数.

非理想溶液的性质对理想溶液性质的偏离程度用超额吉布斯函数来度量. 摩尔超额吉布斯自由能  $G_m^E = G_m^{\text{re}} - G_m^{\text{rd}} = \Delta_{\text{mix}} G_m^{\text{re}} - \Delta_{\text{mix}} G_m^{\text{rd}} = RT \sum x_i \ln r_i$ , 若  $G_m^E > 0$ , 此溶液对理想溶液呈正偏差; 若  $G_m^E < 0$  时, 则溶液对理想性呈负偏差.

## 二、例题精解

**例 1** 有一个不知道分子式的碳氢化合物, 元素分析结果表明, 碳与氢的质量分数依次为 0.943 4 和 0.056 6, 今将该化合物 0.545 5 g 溶解在 25.00 g  $\text{CCl}_4$  内, 未知物不挥发, 测得 292 K 时溶液的蒸气压  $p = 11\,189\text{ Pa}$ , 而  $p_A^*(\text{CCl}_4) = 11\,401\text{ Pa}$ , 请确定该化合物分子式.

**解** 设溶剂 A 和溶质 B 的物质的量、质量、摩尔质量分别为  $n_A, m_A, M_A, n_B, m_B, M_B$ , 根据拉乌尔定律:

$$\frac{p_A^* - p_A}{p_A^*} = x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} = \frac{m_B/M_B}{m_A/M_A + m_B/M_B}$$

当为稀溶液时,  $n_B \ll n_A$ , 则上式可简化为

$$\frac{p_A^* - p_A}{p_A^*} = x_B = \frac{n_B}{n_A} = \frac{m_B M_A}{m_A M_B}$$

则

$$M_B = M_A \frac{m_B}{m_A} \frac{p_A^*}{(p_A^* - p_A)} \quad (1)$$

根据式①不仅可测定溶质的相对分子质量, 也可确定溶质在该溶剂中的存在形态. 代入具体数据计算得

$$M_B = 180.5\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\frac{n_C}{n_H} = \frac{0.943\,4/12}{0.056\,6/1.008} = \frac{7}{5}$$

$$x(7 \times M_C + 5 \times M_H) = x(7 \times 12.00 + 5 \times 1.008) = 180.5, \text{ 得 } x \approx 2$$

故未知化合物之分子式为  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$ .

**例 2** 15 °C 时, 把丙酮、纯水(1)和苯(2)共同振荡, 平衡后, 测得两相中丙酮的浓度为  $c_1 = 22.67\text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  $c_2 = 17.40\text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ . 在另一次实验中, 把丙酮与苯(4)以及 2 mol KCl 水溶液(3)共同振荡, 在平衡时,  $c_3 = 18.17\text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  $c_4 = 22.27\text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ . 若在纯水的溶液里, 丙酮的活度系数是 1, 求 15 °C, 在  $2.0\text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$  KCl 溶液中丙酮的活度系数.

**解** 令丙酮在水(1)和苯(2)中的化学势分别为  $\mu_1, \mu_2$ ;

丙酮在水溶液(3)和苯(4)相中的化学势分别为  $\mu_3, \mu_4$ .

则

$$\mu_1 = \mu_1^0 + RT \ln a_1, \quad \mu_2 = \mu_2^0 + RT \ln a_2$$

$$\mu_3 = \mu_3^0 + RT \ln a_3, \quad \mu_4 = \mu_4^0 + RT \ln a_4$$

平衡时

$$\mu_1 = \mu_2, \quad \mu_3 = \mu_4$$

所以  $\mu_2^0 - \mu_1^0 = RT \ln \frac{a_1}{a_2}$ ,  $\mu_4^0 - \mu_3^0 = RT \ln \frac{a_3}{a_4}$

又因为  $\mu_4^0 = \mu_2^0$ ,  $\mu_3^0 \approx \mu_1^0$ , 则  $\mu_2^0 - \mu_1^0 = \mu_4^0 - \mu_3^0$ ,  $\frac{a_1}{a_2} = \frac{a_3}{a_4}$

即  $\frac{\gamma_1 c_1}{\gamma_2 c_2} = \frac{\gamma_3 c_3}{\gamma_4 c_4}$ ,  $\gamma_3 = \frac{\gamma_1 \gamma_4 c_1 c_4}{\gamma_2 c_2 c_3}$  其中  $\gamma_2 = \gamma_4$ ,  $\gamma_1 = 1$

故  $\gamma_3 = \frac{c_1 c_4}{c_2 c_3} = \frac{22.27 \times 22.67}{18.17 \times 17.40} = 1.60$

**例 3** 当潜水员由深水急速上升到水面, 氮的溶解度降低, 在血液中形成气泡阻塞血液流通, 这就是“沉箱病”. 假设氮在血液中的溶解度与水中相同, 在  $p = 101.3 \text{ kPa}$  时,  $c(\text{N}_2) = 1.39 \times 10^{-5} \text{ kg}(\text{N}_2)/\text{kg}(\text{H}_2\text{O})$ , 一个人身体中有  $3 \text{ kg}$  血. 当潜水员从  $60 \text{ m}$  深水中急速上升, 试求在人的血液中形成的氮气泡的体积为多少? 半径为多少?

**解** 由于呼吸空气中的氧气被人体完全吸收, 故平衡时氮气的压力应为

$$p(\text{N}_2) = 101.3 \text{ kPa} \times 0.8 = 81.0 \text{ kPa}$$

根据  $p(\text{N}_2) = K_{\text{H},c} c(\text{N}_2)$ , 可得亨利常数  $K_{\text{H},c}$ :

$$K_{\text{H},c} = \frac{p(\text{N}_2)}{c(\text{N}_2)} = \frac{1.013 \times 10^5 \text{ Pa} \times 0.8}{1.39 \times 10^{-5} \text{ kg}(\text{N}_2)/\text{kg}(\text{H}_2\text{O})} = 5.81 \times 10^9 \text{ Pa} \cdot \text{kg}(\text{H}_2\text{O})/\text{kg}(\text{N}_2)$$

$60 \text{ m}$  深水中的压力  $p_B$  及血液中溶解氮的浓度  $c_B$  为

$$p_B = \rho gh = 60 \text{ m} \times 998 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \times 9.81 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2} = 5.87 \times 10^5 \text{ Pa}$$

$$\begin{aligned} c_B &= p_B / K_{\text{H},c} = 5.87 \times 10^5 \times 0.8 \text{ Pa} / 5.81 \times 10^9 \text{ Pa} \cdot \text{kg}(\text{H}_2\text{O})/\text{kg}(\text{N}_2) \\ &= 8.1 \times 10^{-5} \text{ kg}(\text{N}_2)/\text{kg}(\text{H}_2\text{O}) \end{aligned}$$

设氮气为理想气体, 溶解的氮气总量为  $3 \times c_B = 24.3 \times 10^{-5} \text{ kg}(\text{N}_2)$ , 其中减压时释放的氮气转化为  $37^\circ\text{C}$  及  $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$  压力下的气泡体积  $V$  为

$$\begin{aligned} V &= \frac{nRT}{p} = \frac{[24.3 \times 10^{-5} \text{ kg}(\text{N}_2) / 28 \times 10^{-3} \text{ kg}(\text{N}_2) \cdot \text{mol}^{-1}] \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 310 \text{ K}}{1.013 \times 10^5 \text{ Pa}} \\ &= 2.17 \times 10^{-4} \text{ m}^3 = \frac{4}{3} \pi r^3; r = 0.037 \text{ m} = 3.7 \text{ cm} \end{aligned}$$

计算结果表明, 如此大的气泡足以阻塞人体血管而阻滞血液流通以致造成死亡. 必须指出, 只有溶质的分子形态在气相和在溶液中相同时, 亨利定律才适用.

**例 4** 氰化物溶液在提炼金矿中广泛使用, 然而氢氰酸蒸气是剧毒的, 如果暴露在大气中的氢氰酸蒸气浓度超过  $100 \times 10^{-4} \%$  (体积分数, 相当于  $100 \text{ ppm}$ ), 经过  $30 \sim 60 \text{ min}$  就可致人死亡. 在一个黄金提炼厂内, 是采用石灰来保证约  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  的氰化钾溶液的  $\text{pH}$  不至于下降到某一临界值而使溶液中氢氰酸过高. 试估算在放有一大桶氰化钾溶液的不通风的房间内, 为保证大气中的氢氰酸蒸气浓度不超过标准时的  $\text{pH}$  值是多少? 已知纯  $\text{HCN}$  (液态) 的正常沸点为  $26^\circ\text{C}$ . 注意: 存在解离反应  $\text{HCN} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CN}^-$ ,  $K_a = 6.03 \times 10^{-10}$ .

**解** 这是利用拉乌尔定律解决生产实际的应用问题, 依据题给条件:



$$T = (273 + 26)K = 299 K, \text{纯 HCN 沸腾, 即 } p^*(\text{HCN}) = p^\ominus$$

稀 HCN 水溶液浓度为  $x(\text{HCN})$  时, 其对应的  $\text{HCN}(\text{g})$  应占大气体积百分数为 100 ppm, 可算得  $p(\text{HCN}) = \frac{10^2}{10^6} p^\ominus = 10^{-4} p^\ominus$

根据拉乌尔定律:  $x(\text{HCN}) = p(\text{HCN})/p^*(\text{HCN}) = 10^{-4}$

换算成摩尔质量浓度  $b(\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$ :

$$x = \frac{n(\text{HCN})}{n(\text{溶剂}) + n(\text{HCN})} = \frac{n(\text{HCN})}{n(\text{H}_2\text{O})} = \frac{b}{1000/18.02} = 10^{-4}$$

$$b = 5.55 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

考虑解离平衡:  $c(\text{HCN}) + c(\text{CN}^-) = 0.1 \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$

$$b(\text{CN}^-) = (0.1 - 5.55 \times 10^{-3}) \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} = 0.0945 \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$K_a = 6.03 \times 10^{-10} = (b(\text{CN}^-)/b^\ominus)(b(\text{H}^+)/b^\ominus)/(b(\text{HCN})/b^\ominus)$$

$$b(\text{H}^+)/b^\ominus = 6.03 \times 10^{-10} \times 5.55 \times 10^{-3} / 0.0945 = 3.54 \times 10^{-11}$$

$$\text{pH} = -\lg[b(\text{H}^+)/b^\ominus] = 10.4$$

**例 5** 某气体在液体中的溶解度与亨利定律相符. 设  $K$  值很大(即在相当大的压力下溶液仍很稀), 证明若以其在平衡压力下的体积计算, 溶解气体体积与压力无关(可设气体为理想气体).

**解** 亨利定律:  $p_i = K_i x_i$

溶液很稀,  $x_i = \frac{n_i}{n_i + n_l} \approx \frac{n_i}{n_l} (n_l \gg n_i)$

以理想气体体积计:  $n_i = \frac{p_i V_i}{RT}$

可得 
$$p_i = K_i \frac{n_i}{n_l} = k_i \frac{1}{n_l} \frac{p_i V_i}{RT}, V_i = \frac{n_l}{k_i} RT$$

故  $V_i$  与  $p_i$  无关.

讨论: 据亨利定律, 气体溶解度与该液面上平衡分压成正比, 乍一看  $V_i$  与  $p_i$  无关, 似乎与亨利定律有矛盾. 其实, 亨利定律指的是溶解度, 而本题结论是释放出的体积, 不仅与溶解度无关, 也与外压无关. 故并不矛盾.

**例 6** 今有溶质 B 与水形成一水溶液, 298 K 时水的密度  $\rho_A = 0.997 \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , 且  $\rho_A \approx \rho_B$ . 已知  $p_B^* = 6.67 \text{kPa}$ , 亨利常数  $K_{H,x} = 20.0 \text{kPa}$ , 对于溶质 B, 可以有 4 种活度定义  $a_B$ ,  $a_{x,B}$ ,  $a_{m,B}$ ,  $a_{c,B}$  及相应的活度系数, 设蒸气可作理想气体处理. (1) 请求 4 种活度间的关系; (2) 求  $x_B = 0$  及  $x_B = 1$  时之活度及活度系数.

**解** (1)  $f_B = p_B = p_B^* a_B = K_{H,x} a_{x,B}$

$$a_B : a_{x,B} = K_{H,x} : p_B^* = 3 : 1$$

根据活度定义  $\frac{a_{m,B}/m^\ominus}{a_{x,B}} = \frac{1}{M_A m_B^\ominus}$  以及  $\frac{a_{c,B}/c_B^\ominus}{a_{x,B}} = \frac{\rho}{M_A c_B^\ominus}$  (稀溶液)



$$(a_{m,B}/m^\ominus)/a_{x,B} = 1/(m_B^\ominus M_A) = 1/(1.00 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \times 18.00 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}) = 55.6$$

$$(a_{c,B}/c_B^\ominus)/a_{x,B} = \rho_A/(c_B^\ominus M_A) \\ = 0.9970 \text{ kg} \cdot \text{dm}^{-3}/(18.00 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} \times 1.00 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}) = 55.4$$

$$\frac{a_B}{a_B^\ominus} : \frac{a_{x,B}}{a_{x,B}^\ominus} : \frac{a_{m,B}}{a_{m,B}^\ominus} : \frac{a_{c,B}}{a_{c,B}^\ominus} = 3 : 1 : 55.6 : 55.4$$

$$(2) x_B = 0 \text{ 时, } a_B = 0, a_{x,B} = 0, a_{m,B}/m_B^\ominus = 0, a_{c,B}/c_B^\ominus = 0$$

$$\gamma_B = \frac{a_B}{x_B} = \frac{f_B/f_B^*}{x_B} = \frac{K_{H,x} x_B}{p_B^* x_B} = \frac{K_{H,x}}{p_B^*} = \frac{20.0}{6.67} = 3$$

由于  $x_B = 0$  为参考态, 故  $\gamma_{x,B} = 1, \gamma_{m,B} = 1, \gamma_{c,B} = 1$ .

当  $x_B = 1$  时,  $a_B = 1$  (参考态),  $\gamma_B = 1$  (参考态与标准态合一)

$$a_{x,B} = f_{x,B}/f_{x,B}^\ominus = p_B^*(x_B = 1)/K_{H,x,B} = 6.67 \text{ kPa}/20.0 \text{ kPa} = 0.333$$

$$\gamma_{x,B} = a_{x,B}/x_B = 0.333/1 = 0.333$$

$$a_{m,B}/m_B^\ominus = a_{x,B}/(M_A m_B^\ominus) = 0.333/(18.0 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} \times 1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}) = 18.5$$

$$\gamma_{m,B} = p_B/(K_{m,B} m_B) = 0 (m_B = x_B/(1-x_B)M_A \rightarrow \infty)$$

$$a_{c,B}/c_B^\ominus = a_{x,B}\rho/(M_A c_B^\ominus) = 18.4$$

$$\gamma_{c,B} = \rho x_B \gamma_{x,B}/(M_A c_B) = x_B \gamma_{x,B} M_B/M_A (M_B \text{ 未知, 不能求})$$

$$(\text{当 } x_B \rightarrow 1 \text{ 时, } c_B = \rho x_B/(M_A - x_B M_A + x_B M_B) = \rho/M_B)$$

由上可知: 活度将随标准态的选择而不同, 活度系数还随参考态的变化而变化, 可以等于、小于或大于 1, 通过蒸气逸度求活度数是常用的方法.

### 三、习题选解

**13-3** 293 K 和 101 325 Pa 下, 乙醇的物质的量分数为 0.2 的水溶液中, 水和乙醇的偏摩尔体积分别为  $17.9$  和  $55.0 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ . 已知 293 K 时乙醇和水的密度分别为  $0.789$  和  $0.998 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , 其摩尔质量分别为  $46.07$  和  $18.02 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 问配制这种溶液  $1000 \text{ cm}^3$ , 需要水和乙醇体积各为多少? 该混合溶液的体积改变多少?

**解** 解本题的关键是掌握偏摩尔体积  $\bar{V}_i$  的定义: 溶液的体积由集合公式  $V = \sum_i n_i \bar{V}_i$  求算; 恒温恒压下由其各组分混合成溶液时, 体积的改变量  $\Delta_{\text{mix}} V = \sum_i n_i (\bar{V}_i - V_i^0)$ .

已知乙醇 B 的物质的量分数  $x_B = 0.2$ , 则水 A 的  $x_A = 0.8$

$$\frac{n_A}{n_B} = \frac{x_A}{x_B} = \frac{0.8}{0.2} = 4, \quad n_A = 4n_B$$

配制溶液的体积  $1000 \text{ cm}^3$ , 则

$$V = n_A \bar{V}_A + n_B \bar{V}_B = 4n_B \bar{V}_A + n_B \bar{V}_B = n_B (4\bar{V}_A + \bar{V}_B)$$

$$n_B = \frac{V}{4\bar{V}_A + \bar{V}_B} = \frac{1000}{4 \times 17.9 + 55.0} = 7.9 \text{ mol}$$

$$n_A = 4n_B = 4 \times 7.9 = 31.6 \text{ mol}$$

需要纯水的体积:  $V_A = \frac{n_A M_A}{\rho_A} = \frac{31.6 \times 18.02}{0.998} = 570.6 \text{ cm}^3$

需要纯乙醇的体积:  $V_B = \frac{n_B M_B}{\rho_B} = \frac{7.9 \times 46.07}{0.789} = 461.3 \text{ cm}^3$

混合溶液的体积改变量为  $\Delta_{\text{mix}} V = \sum_i n_i (\bar{V}_i - V_i^0) = (n_A \bar{V}_A + n_B \bar{V}_B) - (n_A N_A^0 + n_B N_B^0)$   
 $= V - V_0 = 1000 - (570.6 + 461.3)$   
 $= -31.9 \text{ cm}^3$

### 13-6 推导关系式:

(1)  $\left[ \frac{\partial(\bar{A}_i/T)}{\partial T} \right]_{V, x} = -\frac{\bar{U}_i}{T^2};$

(2)  $\left( \frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j} + \bar{V} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V, x} = \bar{S}_i;$

(3)  $\bar{H}_i - \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j} = T \bar{V}_i \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V, x}$

**解** 解本题的关键是掌握热力学的基本方程. 根据偏摩尔量之间的关系式类似于纯物质相应的热力学表示式, 解题可简便得多.

(1)  $\left[ \frac{\partial(\bar{A}_i/T)}{\partial T} \right]_{V, x} = \frac{T(\partial \bar{A}_i/\partial T) - \bar{A}_i}{T^2} = \frac{-T\bar{S}_i - \bar{A}_i}{T^2} = -\frac{\bar{U}_i}{T^2}$

纯物质相应的热力学表示式是:  $U = A + TS$ ,  $(\partial \bar{A}/\partial T)_V = -S$  和  $\left[ \frac{\partial(\bar{A}/T)}{\partial T} \right]_V = -\frac{U}{T^2}$

(2) 从全微分出发

$$()_T, dS = \left( \frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j} dn_i + \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T, x} dV$$

$$()_{T, p, n_j} / dn_i: \left( \frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j} = \left( \frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j} + \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T, x} \left( \frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j} = \left( \frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j} + \bar{V}_i \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T, x}$$

由偏摩尔量定义和麦克斯韦尔关系式  $\left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T, x} = \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V, x}$ , 得到:

$$\left( \frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j} + \bar{V}_i \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V, x} = \bar{S}_i$$

(3) 可以从全微分出发

$$()_T, dU = \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j} dn_i + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T, x} dV$$

$$()_{T, p, n_j} \div dn_i$$

$$\left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j} = \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j} + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T, x} \left( \frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j} \quad (1)$$

$$\text{因为 } dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i, \text{ 所以 } \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T, x} = T \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T, x} - P \quad (2)$$

式②代入式①, 可得  $\bar{U}_i - \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j} = \bar{V}_i \left[ T \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T, x} - P \right]$

$$\bar{U}_i - \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j} = \bar{V}_i \left[ T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V, x} - P \right]$$

因为  $\bar{H}_i = \bar{U}_i + p\bar{V}_i$ , 所以  $\bar{H}_i - \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j} = T\bar{V}_i \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V, x}$

上述结果也可从热力学基本方程  $dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i$  出发推得.

**13-8** 298 K 和 101 325 Pa 下, 测得 1 kg 溶剂中氯化钠水溶液在不同质量摩尔浓度  $m_2$  的溶质偏摩尔体积  $\bar{V}_2$  可用下式表示:

$$\bar{V}_2 = 16.62 + 2.655m_2^{1/2} + 0.24m_2 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

已知水的摩尔质量为  $18.02 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 摩尔体积为  $18.07 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ,

(1) 写出水的偏摩尔体积  $\bar{V}_1$  与  $m_2$  的关系; (2) 求  $m_2 = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  的溶液中的  $\bar{V}_1$  和总体积  $V$ .

**解** 解本题的关键是掌握吉布斯-杜亥姆公式的应用.

(1) 因为溶剂为 1 kg, 所以  $n_2$  在数值上与  $m_2$  相同,

根据  $(\ )_{T, p}$ , 二组分体系的吉布斯-杜亥姆公式:  $n_1 d\bar{V}_1 + n_2 d\bar{V}_2 = 0$

$$\text{定积分} \int_{\bar{V}_1^0}^{\bar{V}_1} d\bar{V}_1 = - \frac{1}{n_1} \int_{\bar{V}_2^0}^{\bar{V}_2} n_2 d\bar{V}_2$$

因为  $n_2 = 0$ ,  $\bar{V}_1^0 = V_1^0$ , 即纯溶剂的偏摩尔体积等于纯溶剂的摩尔体积

$$\bar{V}_1 - V_1^0 = - \frac{1}{n_1} \int_{\bar{V}_2^0}^{\bar{V}_2} n_2 d\bar{V}_2$$

$$d\bar{V}_2 = \left( \frac{2.665}{2} m_2^{-1/2} + 0.24 \right) dm_2$$

$$\bar{V}_1 = V_1^0 - \frac{1}{n_1} \int_0^{m_2} \left( \frac{2.665}{2} m_2^{-1/2} + 0.24 m_2 \right) dm_2 = 18.07 - \frac{18.02}{1000} \left( \frac{2.665}{3} m_2^{3/2} + 0.12 m_2^2 \right)$$

$$\bar{V}_1 = 18.07 - 0.016 m_2^{3/2} - 2.16 \times 10^{-3} m_2^2 (\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$$

(2)  $m_2 = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  时

$$\bar{V}_1 = 18.07 - 0.016 \sqrt{0.1^3} - 2.16 \times 10^{-3} (0.1)^2 = 18.069 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\bar{V}_2 = 16.62 + 2.665 \sqrt{0.1} + 0.24 \times 0.1 = 17.484 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$V = n_1 \bar{V}_1 + n_2 \bar{V}_2 = \frac{1000}{18.02} \times 18.069 + 0.1 \times 17.484 = 1004.47 \text{ cm}^3$$

**13-9** 推导有关偏摩尔性质的如下两方程:

$$\bar{Z}_1 = -x_2^2 \left[ \frac{\partial (Z_m/x_2)}{\partial x_2} \right]_{T, p} \text{ 和 } \bar{Z}_2 = -x_1^2 \left[ \frac{\partial (Z_m/x_1)}{\partial x_1} \right]_{T, p}$$

**解** 由集合公式:  $Z = n_1 \bar{Z}_1 + n_2 \bar{Z}_2$

$$Z_m = x_1 \bar{Z}_1 + x_2 \bar{Z}_2 = (1-x_2) \bar{Z}_1 + x_2 \bar{Z}_2, \text{ 即 } Z_m/x_2 = \bar{Z}_1/x_2 - \bar{Z}_1 + \bar{Z}_2$$

从方程右边开始证明

$$\begin{aligned}
 -x_2^2 \left[ \frac{\partial(Z_m/x_2)}{\partial x_2} \right]_{T,p} &= -x_2^2 \left[ \frac{\partial(\bar{Z}_1/x_2 - \bar{Z}_1 + \bar{Z}_2)}{\partial x_2} \right]_{T,p} \\
 &= -x_2^2 \left\{ \left[ x_2 \left( \frac{\partial \bar{Z}_1}{\partial x_2} \right)_{T,p} - \bar{Z}_1 \right] / x_2^2 - \left( \frac{\partial \bar{Z}_1}{\partial x_2} \right)_{T,p} + \left( \frac{\partial \bar{Z}_2}{\partial x_2} \right)_{T,p} \right\} \\
 &= \bar{Z}_1 - x_2 \left[ \left( \frac{\partial \bar{Z}_1}{\partial x_2} \right)_{T,p} - x_2 \left( \frac{\partial \bar{Z}_1}{\partial x_2} \right)_{T,p} + x_2 \left( \frac{\partial \bar{Z}_2}{\partial x_2} \right)_{T,p} \right] \\
 &= \bar{Z}_1 - x_2 \left[ x_1 \left( \frac{\partial \bar{Z}_1}{\partial x_2} \right)_{T,p} + x_2 \left( \frac{\partial \bar{Z}_2}{\partial x_2} \right)_{T,p} \right] = \bar{Z}_1
 \end{aligned}$$

因为吉布斯-杜亥姆公式  $\left[ x_1 \left( \frac{\partial \bar{Z}_1}{\partial x_2} \right)_{T,p} + x_2 \left( \frac{\partial \bar{Z}_2}{\partial x_2} \right)_{T,p} \right] = 0$

所以  $\bar{Z}_1 = -x_2^2 \left[ \frac{\partial(Z_m/x_2)}{\partial x_2} \right]_{T,p}$ . 得证.

同理可得  $\bar{Z}_2 = -x_1^2 \left[ \frac{\partial(Z_m/x_1)}{\partial x_1} \right]_{T,p}$ .

吉布斯-杜亥姆公式是溶液热力学的基本公式,它指出 $( )_{T,p}$ 下,各组分偏摩尔量的相关性,在证明题中经常用到它.

**13-12** 润滑油用丙烷处理以除去沥青物质,分析结果表明,经处理的润滑油中仍含有质量比值为 0.075% 的丙烷. 试问: 这样低的丙烷含量是否允许存在? 换言之,在储罐中丙烷的蒸气压是否会导致形成爆炸性的丙烷-空气混合物? 已知丙烷在空气中的爆炸极限是 2.4%~9.5% (体积百分比值). 已知丙烷在 24 °C 时的蒸气压为 1 013.25 kPa, 润滑油的摩尔质量近似等于 0.3 kg · mol<sup>-1</sup>, 总压为 101.325 kPa.

**解** 润滑油中丙烷的物质的量分数为  $X_2$ .

$$X_2 = \frac{n_2}{n_2 + n_1} = \frac{0.075/44}{\frac{0.075}{44} + \frac{100 - 0.075}{300}} = 5.091 \times 10^{-3}$$

丙烷的分压  $p_2$  为

$$p_2 = p_2^* x_2 = 1\,013.25 \times 5.091 \times 10^{-3} = 5.158\,5 \text{ kPa}$$

由道尔顿分压定律求得丙烷在空气中的物质的量分数  $y_2$  为

$$y_2 = \frac{n_2}{\sum n_i} = \frac{p_2}{\sum p_i} = \frac{5.158\,5}{101.325} = 5.091 \times 10^{-2}$$

则丙烷在空气中的体积百分数为 5.091%, 而丙烷在空气中的爆炸极限是 2.4%~9.5% (体积百分数), 5.091% 正好落在爆炸极限内, 故不允许在润滑油中含有质量比值为 0.075% 的丙烷.

**13-14** 20 °C 的 1.00 mol 苯 [ $C_{p,m}(B) = 83.7 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ] 绝热地与 40 °C 的 2.00 mol 甲苯 [ $C_{p,m}(T) = 96.2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ] 混合, 计算总熵变 (假定苯和甲苯形成理想溶液).

**解** 恒压绝热:  $\Delta H = 0$

$$\Delta H = n_B C_{p,m}(B)(T_2 - 293.15) + n_T C_{p,m}(T)(T_2 - 313.15) = 0$$

$$T_2 = \frac{1.00 \times 83.7 \times 293.15 + 2.00 \times 96.2 \times 313.15}{1.00 \times 83.7 + 2.00 \times 96.2} = 307.09 \text{ K}$$

由温度变化引起的熵变  $\Delta S_1$ :

$$\begin{aligned} \Delta S_1 &= n_B C_{p,m}(B) \ln \frac{T_2}{T_1} + n_T C_{p,m}(T) \ln \frac{T_2}{T_1} \\ &= 1.00 \times 83.7 \ln \frac{307.09}{293.15} + 2.00 \times 96.2 \ln \frac{307.09}{313.15} = 0.128 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

由混合过程引起的熵变  $\Delta S_2$ :

$$\begin{aligned} \text{始态都是纯态, } \Delta S_2 &= -R \sum_i n_i \ln x_i \\ &= -8.314 \times \left( 1.00 \ln \frac{1.00}{3.00} + 2.00 \ln \frac{2.00}{3.00} \right) = 15.88 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

$$\text{总熵变 } \Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = 0.128 + 15.88 = 16.01 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

**13-16** 298 K 时当 2 mol 的对二甲苯加到大量的对二甲苯和间二甲苯溶液中时,求该过程的  $\Delta_{\text{mix}} H$ ,  $\Delta_{\text{mix}} V$ ,  $\Delta_{\text{mix}} C_p$ ,  $\Delta_{\text{mix}} S$ ,  $\Delta_{\text{mix}} G$ ,  $\Delta_{\text{mix}} U$ , 已知原溶液中间二甲苯的物质的量分数  $x_1 = 2/3$ .

**解** 解本题的关键是掌握理想溶液的定义和混合性质. 因为对二甲苯和间二甲苯的分子彼此极为相似, 所以可假设它们组成的溶液为理想溶液. 理想溶液的混合性质是:

$$(\quad)_{T,p}, \Delta_{\text{mix}} V = 0; \Delta_{\text{mix}} H = 0; \Delta_{\text{mix}} C_p = (\partial \Delta_{\text{mix}} H / \partial T)_p = 0$$

该过程为

$$\{n_2^0 = 2.00 \text{ mol(对)}\} + \begin{Bmatrix} n_2(\text{对}) \\ n_1(\text{间}) \end{Bmatrix} \rightarrow \begin{Bmatrix} n_2' = 2.00 + n_2(\text{对}) \\ n_1' = n_1(\text{间}) \end{Bmatrix}$$

$$\text{溶质 } x_2^0 = 1, \text{ 溶液(大量)} \begin{cases} x_1 = 2/3, \\ x_2 = 1/3, \end{cases} \text{ 加入 2 mol 二甲苯 } \begin{cases} x_1' = 2/3 \\ x_2' = 1/3 \end{cases}$$

因为原溶液是大量的, 所以加入 2 mol 的对二甲苯, 混合溶液中各组分的物质的量分数仍可以看作不变,  $x_1' = x_1 = 2/3$ . 理想溶液中各组分  $i$  化学势为

$$\mu = \mu_i^\ominus(T, p) + RT \ln x_1$$

各组分在始态、终态的标准态相同, 都是取纯组分为标准态.

$$\mu_i^\ominus(T, p) = \mu_i^0(T, p) = \mu_i'^\ominus(T, p)$$

$$\Delta_{\text{mix}} G = \sum_i [n_i' \mu_i' - (n_i \mu_i + n_i^0 \mu_i^0)] = (2.00 \text{ mol} + n_2) RT \ln x_2' - n_2 RT \ln x_2$$

$$= 2.00 \text{ mol} RT \ln(1 - x_1) = 2.00 \times 8.314 \times 298 \ln[1 - (2/3)] = -5.44 \times 10^3 \text{ J}$$

$$\Delta_{\text{mix}} S = (\Delta_{\text{mix}} H - \Delta_{\text{mix}} G) / T = -\Delta_{\text{mix}} G / T = \frac{5.45 \times 10^3}{298} = 18.3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$



$$\text{或} \quad \Delta_{\text{mix}} S = -R \sum_i n_i \ln x_i = -8.314 \times 2.00 \ln \frac{1}{3} = 18.3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta_{\text{mix}} U = \Delta_{\text{mix}} U - p \Delta_{\text{mix}} V = 0$$

理想溶液的混合性质同恒  $T, p$  时理想气体混合物的相同,  $\Delta_{\text{mix}} G = RT \sum_i n_i \ln x_i$ ,  $\Delta_{\text{mix}} S = -R \sum_i n_i \ln x_i$  (运算时, 可把始态的  $n_i$  当作负值, 终态的  $n_i$  为正值).

**13-19** 0.645 g 萘(摩尔质量为  $128 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )溶解在 43.25 g 二氧杂环己烷 $[(\text{CH}_2)_4\text{O}_2]$ , 正常沸点是  $100.8^\circ\text{C}$ , 摩尔质量为  $88 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  时, 沸点升高  $0.364^\circ\text{C}$ , 当 0.784 g 物质 A 溶于 45.75 g 二氧杂环己烷时, 沸点升高  $0.255^\circ\text{C}$ . 计算: (1) 沸点升高常数  $K_b$ ; (2) 二氧杂环己烷的摩尔气化热; (3) 物质 A 的相对分子质量, 若其分子式中  $\text{C}:\text{H}:\text{O} = 7:5:1$ , 并且含有苯环和羰基, 问其分子式.

**解** 由于  $K_b$ ,  $\Delta T_b$  与溶质的物种性质无关,  $K_b$  只与溶剂的性质有关.

(1) 萘的摩尔质量  $M_B = 128 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 二氧杂环己烷的摩尔质量  $M_A = 88 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

0.645 g 萘溶于 43.25 g 二氧杂环己烷时, 萘的质量摩尔浓度为  $m_B$

$$m_B = \frac{w_B/M_B}{w_A} = \frac{0.645}{128 \times 43.25 \times 10^{-3}} = 0.1165 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

由稀溶液的沸点升高公式,  $\Delta T_b = K_b m_B$

得到

$$K_b = \frac{\Delta T_b}{m_B} = \frac{0.364}{0.1165} = 3.124 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$(2) K_b = \frac{R(T_b^*)^2 M_A}{\Delta_{\text{vap}} H_m},$$

$$\Delta_{\text{vap}} H_m = \frac{R(T_b^*)^2 M_A}{K_b} = \frac{8.314(273.15 + 100.8)^2 \times 88 \times 10^{-3}}{3.124} = 32.75 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(3) 物质 A 的质量摩尔浓度为  $m_{A'}$ ,

$$m_{A'} = \frac{W_{A'}/M_{A'}}{W_A} = \frac{\Delta T'_b}{K_b}$$

$$M_{A'} = \frac{K_b W_{A'}}{W_A \Delta T'_b} = \frac{3.124 \times 0.784}{45.75 \times 0.255} = 209.9 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

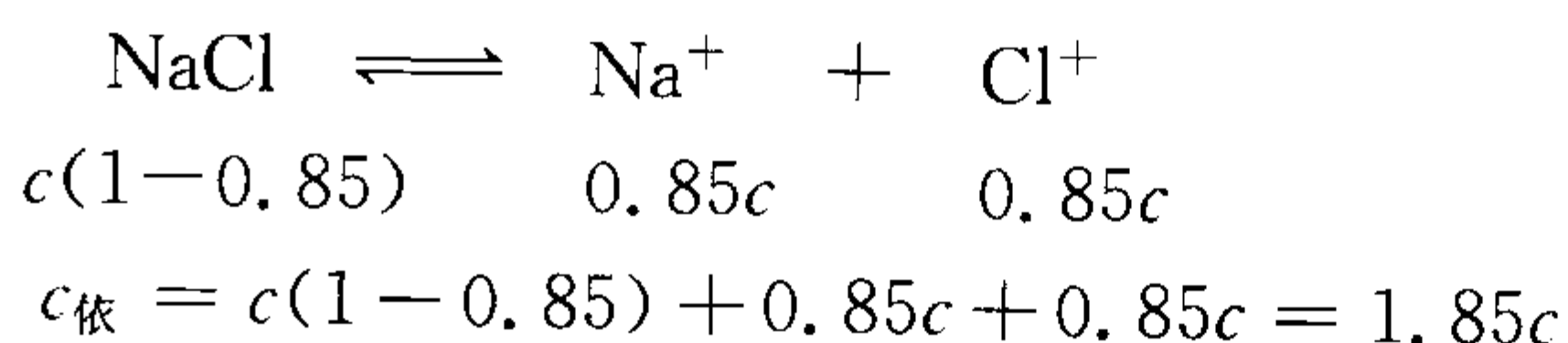
物质 A 的摩尔质量为  $209.9 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 可知它的相对分子质量  $M_{A'}$  为 209.9, 考虑到分子式中  $\text{C}:\text{H}:\text{O} = 7:5:1$ , 且含有苯环和羰基, 该分子应为联苯酰.

**13-20** 人的血液的凝固点降低约  $0.56^\circ\text{C}$  ( $0.54 \sim 0.58^\circ\text{C}$ ), 血液的渗透压是多少? 如果使普通食盐溶液具有与血液(一个生理盐溶液)相同渗透压, 则其浓度为多少? 取稀的食盐溶液的解离度为 0.85, 水的冰点降低常数  $K_f = 1.86 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

**解**  $M_{\text{NaCl}} = 58.44 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 水的密度  $\rho_A = 1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,  $t = 37^\circ\text{C}$

$$\text{稀溶液: } m_B = \Delta T_f / K_f = \frac{0.56}{1.86} = 0.3011 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$\begin{aligned}\Pi &= c_B RT = m_B \rho_A RT = 0.3011 \times 1 \times 10^3 \times 8.314 \times (37 + 273.15) \\ &= 776 \times 10^3 \text{ Pa} = 776 \text{ kPa}\end{aligned}$$



因为渗透压相同,所以  $c_{\text{依}}$  相同,  $c_B = c_{\text{依}} = 0.3011 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

$$1.85c = 0.3011, c = \frac{0.3011}{1.85} = 0.1628 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

NaCl 的质量浓度  $\rho_{\text{NaCl}}$  为  $\rho_{\text{NaCl}} = cM_{\text{NaCl}} = 0.1628 \times 58.44 \times 10^{-3} = 9.51 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{dm}^{-3}$

**13-21** 298 K 时,仅允许水通过的半透膜将  $0.001 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  的蔗糖溶液和  $0.0006 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  的氯化钙溶液隔开,问在哪一种溶液上施加压力可以使体系达成平衡? 已知水的密度为  $1.0 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,假设溶液为理想化稀溶液.

**解** 解本题的关键是掌握渗透压的定义. 渗透压是使半透膜两边的溶剂化学势相等,从而达到膜平衡,而必须在溶液上方,施加的额外压力  $\Pi'$ ,它与溶质的依数质量摩尔浓度有关. 蔗糖水溶液  $m_{\text{依}} = m_1 = 0.001 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ .  $\text{CaCl}_2$  水溶液,  $m'_{\text{依}} = 3m_2 = 3 \times 0.006 = 0.0018 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$

因为是理想化稀溶液,所以  $c_B = m_B \rho_A$ . 范托霍夫(van't Hoff)渗透压公式为:

$$\Pi = c_B RT = m_B \rho_A RT$$

因较浓的溶液有较高的渗透压,故在  $\text{CaCl}_2$  的溶液上面要施加压力  $\Pi'$ ,才能使体系达到平衡.

$$\begin{aligned}\Pi' &= \Pi_2 - \Pi_1 = RT\rho_A(0.00185 - 0.001) \\ &= 8.314 \times 298 \times 1.0 \times 10^3 \times 0.0008 = 1983 \text{ Pa}\end{aligned}$$

如果半透膜只不允许蔗糖通过,那么结果会怎样? 请思考.

由于稀溶液给出很大的  $\Pi$  值,所以渗透压测量在测定大的相对分子质量时很有价值.

**13-22** 自下列数据,用三种不同的方法求二硫化碳的摩尔沸点升高常数  $K_b$ : (1) 3.2 g 萘溶于 50.0 g 二硫化碳中所得的溶液的沸点较纯溶剂高 1.17 K; (2) 根据二硫化碳的蒸气压与温度的关系曲线,知道在沸点 46.25 °C 时二硫化碳的蒸气压随温度的变化率为  $3.293 \text{ kPa} \cdot \text{K}^{-1}$ ; (3) 二硫化碳在沸点 46.25 °C 的汽化热为  $352 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ .

**解** (1) 萘的  $M_{\text{C}_{10}\text{H}_8} = 128 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\begin{aligned}K_b &= \Delta T_b / m_B = \Delta T_b M_B W_A / W_B \\ &= \frac{1.17 \times 128 \times 10^{-3} \times 50.0 \times 10^{-3}}{3.2 \times 10^{-3}} = 2.340 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

(2)  $M_{\text{CS}_2} = 76.1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

根据方程:  $dp/dT = \Delta p/\Delta T = \Delta_f^\circ H_m p / R(T_b^*)^2$

$$R(T_b^*)^2 / \Delta_f^\circ H_m = p dT / dp$$

因为  $K_b = R(T_b^*)^2 M_A / \Delta_f^s H_m$

$$\text{所以 } K_b = \frac{dT}{dp} \cdot p M_A = \frac{101\,325 \times 76.1 \times 10^{-3}}{3\,293} = 2.342 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(3) 已知  $T_b^* = 319.4 \text{ K}$ ,  $\Delta_f^s H_m = 352 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$

$$\begin{aligned} K_b &= R(T_b^*)^2 M_A / \Delta_f^s H_m \\ &= \frac{8.314 \times (319.4)^2 \times 76.1 \times 10^{-3}}{352 \times 10^3 \times 76.1 \times 10^{-3}} = 2.410 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

**13-31** 293 K 时某溶液中 A 和 B 的蒸气压数据如下:

$x_B$	$p_A/\text{kPa}$	$p_B/\text{kPa}$
0	125.0	—
0.4	45.6	20.3
1.0	—	76.0

已知  $\lim_{x_A \rightarrow 0} \frac{dp_A}{dx_A} = 50.7 \text{ kPa}$ . (1) 求  $x_A = 0.6$  时的活度系数  $\gamma_A$ , (a) 取纯 A 为标准态; (b) 取  $x_A = 1$ , 而仍能符合亨利定律的状态为标准态. (2) 问  $x_A = 0.6$  时的溶液对理想溶液是正偏差, 还是负偏差? 依据是什么? (3) 如果溶液具有一极值蒸气压偏差, 画出各组分蒸气压  $p_i$  与  $x_B$  图, 并标出拉乌尔定律和亨利定律线.

**解** (1) (a) 以纯 A 为标准态, 即以拉乌尔定律为基础.  
 $x_A = 0.6$ ,  $x_B = 0.4$

$$\gamma_A = \frac{p_A}{p_A^* x_A} = \frac{45.6}{125.0 \times 0.6} = 0.61$$

(b) 以  $x_A = 1$ , 但仍符合亨利定律的状态为标准态即规定 II. 已知  $\lim_{x_A \rightarrow 0} \frac{dp_A}{dx_A} = 50.7 \text{ kPa}$ . 即  $K_{H,x} = 50.7 \text{ kPa}$

$$\gamma'_A = \frac{p_A}{K_{H,x} x_A} = \frac{45.6}{50.7 \times 0.6} = 1.5$$

由计算可知, 标准态取法不同, 所得的活度系数值就不同.

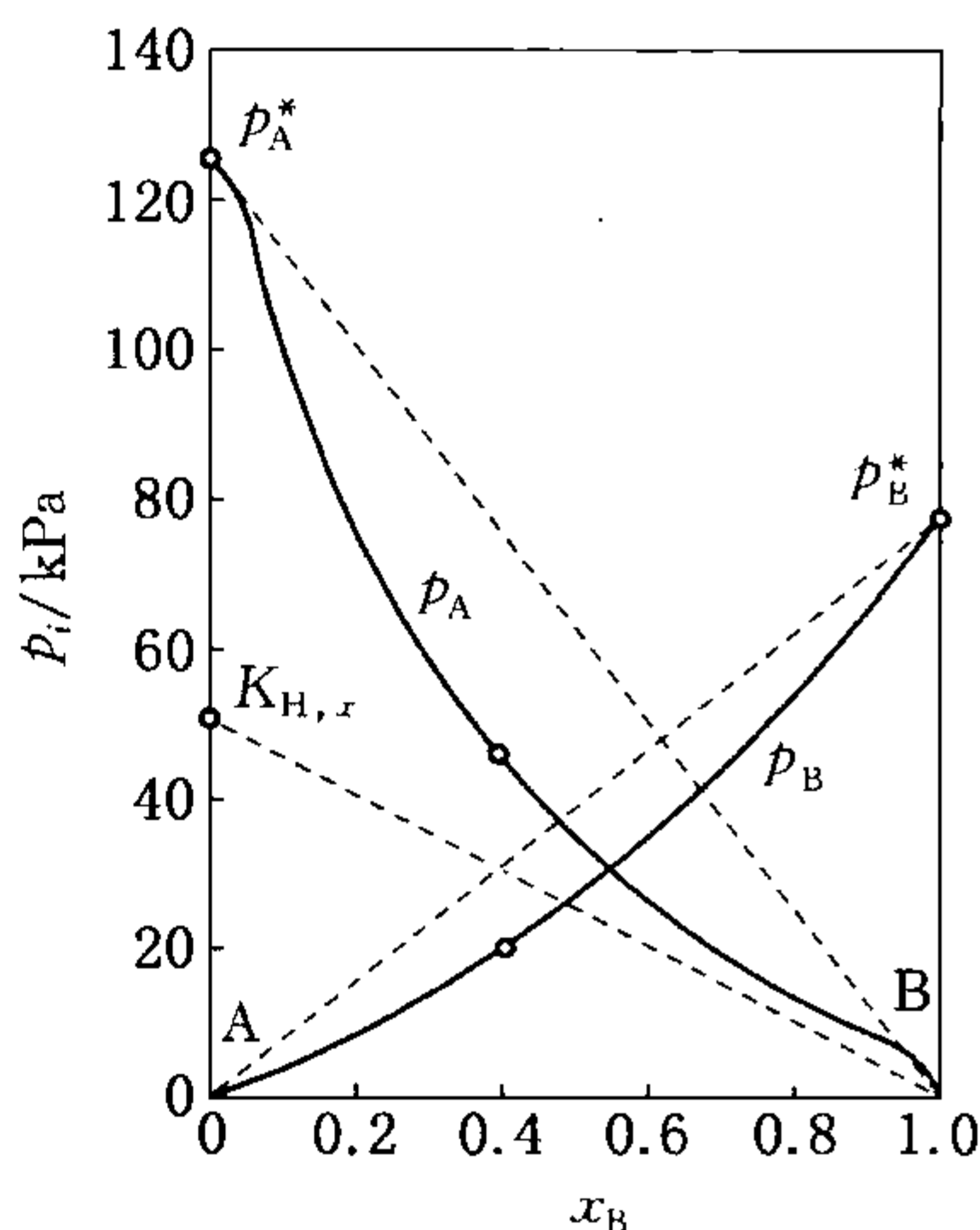
(2) 对理想溶液呈正偏差还是负偏差? 其依据是看取纯物质为标准态的  $\gamma_i$  是大于 1 还是小于 1. (或者根据超额吉布斯自由能  $G_m^E$  是大于零还是小于零.)

由(1)(a)计算知道  $\gamma_A = 0.61 < 1$

$$\gamma_B = \frac{p_B}{p_B^* x_B} = \frac{20.3}{76.0 \times 0.4} = 0.67 < 1$$

所以  $x_A = 0.6$  的溶液对理想溶液呈负偏差.

(3) 因为溶液总蒸气压具有一极值的偏差, 由(2)的结果可知溶液具有最低蒸气压类型的负



习题 13-31 图

偏差. 即两组分的蒸气压曲线在拉乌尔定律线的下面. (又因  $\gamma'_A = 1.50$ , 故  $p_A$  线在亨利定律线的上面.)

先画出拉乌尔定律线(虚线)和亨利定律线(虚线), 再画出  $p_i$  与  $x_B$  的图(见习题 13-31 图).

亨利常数  $K_H$ , 取决于温度、溶质和溶剂的性质, 压力对  $K_H$  的影响微弱, 可忽略.  $K_H$  值可在恒温下由实验测定,  $\lim_{x_i \rightarrow 0} \frac{dp_i}{dx_i} = K_H$  是解本题的关键之一.

**13-32** (1) 证明温度和组成不变时溶液 B 的活度与总压的关系为

$$\left(\frac{\partial \ln a_B}{\partial p}\right)_{T, x} = \frac{\bar{V}_B - V_B^*}{RT}$$

(2) 证明在总压和组成不变时, B 的活度与温度的关系为

$$\left(\frac{\partial \ln a_B}{\partial T}\right)_{p, x} = -\frac{\bar{H}_B - H_B^*}{RT^2}$$

证 (1)  $\mu_B = \mu_B^*(T, p) + RT \ln a_B$

$$\ln a_B = \frac{1}{RT} [\mu_B - \mu_B^*(T, p)]$$

$$\left(\frac{\partial \ln a_B}{\partial p}\right)_{T, x} = \frac{1}{RT} [(\partial \mu_B / \partial p)_{T, x} - (\partial \mu_B^* / \partial p)_{T, x}] = \frac{\bar{V}_B - V_B^*}{RT}$$

(2) 因为  $\ln a_B = \frac{1}{RT} [\mu_B - \mu_B^*(T, p)]$

$$\begin{aligned} \text{所以 } \left(\frac{\partial \ln a_B}{\partial T}\right)_{p, x} &= \frac{1}{R} \left\{ \left[ \frac{\partial (\mu_B / T)}{\partial T} \right]_{p, x} - \left[ \frac{\partial (\mu_B^* / T)}{\partial T} \right]_{p, x} \right\} \\ &= \left[ \left( -\frac{\bar{H}_B}{T^2} \right) - \left( -\frac{H_B^*}{T^2} \right) \right] / R = -\frac{\bar{H}_B - H_B^*}{RT^2} \end{aligned}$$

证毕.

**13-33** 下表列出由乙醚(A)和丙酮(B)形成的溶液在 30 °C 时的组成与蒸气压数据:

$x_B$	$p_A$ /kPa	$p_B$ /kPa
0	86.1	0
0.05	81.9	3.92
0.10	77.5	7.84
0.20	71.3	12.0
0.50	52.1	22.4
0.80	26.9	31.3
1.00	0	37.7

根据表中数据作出蒸气压与浓度图, 然后, (1) 以纯溶剂为标准态, 计算  $x_B = 0.50$  时乙醚和丙酮的活度系数; (2) 以符合亨利定律的纯溶质为标准态, 计算  $x_B = 0.50$  时丙酮的活度系数; (3) 以纯溶剂为标准态, 计算 30 °C 时, 将 1 mol 丙酮(B) 溶于 1 mol 乙醚(A) 的  $\Delta G$ ; (4) 溶剂以纯溶剂为标准态, 溶质以符合亨利定律的纯溶质为标准态, 计算 30 °C 时上述过程的  $\Delta G$ .

解 作蒸气压  $p_i$  与  $x_B$  的图(见习题 13-33 图)。

(1) 已知  $p_A^* = 86.1 \text{ kPa}$ ,  $p_B^* = 37.7 \text{ kPa}$ ,  $x_B = 0.50$ ,  $p_A = 52.1 \text{ kPa}$ ,  $p_B = 22.4 \text{ kPa}$

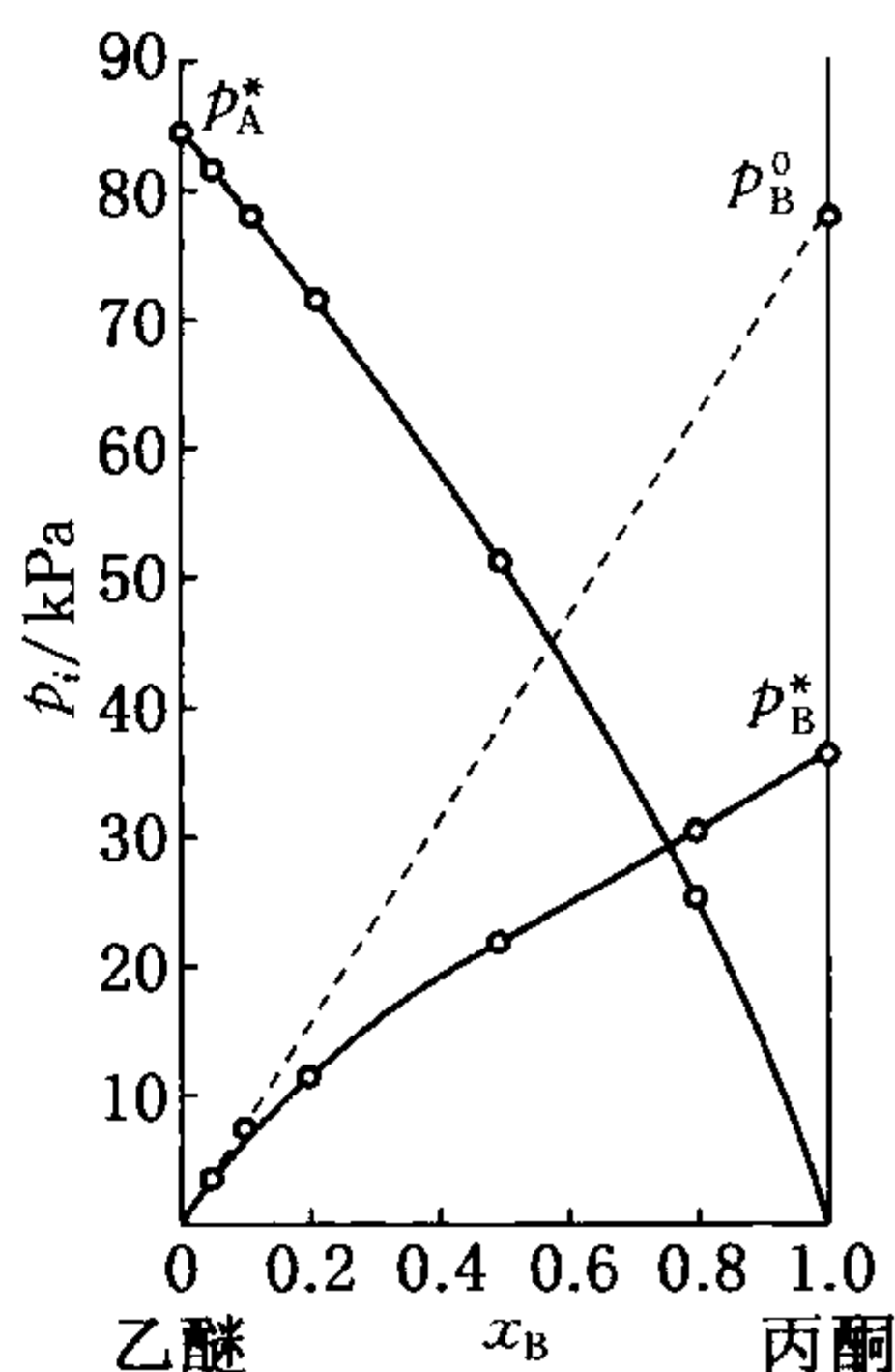
以纯组分为标准态, 故  $p_i = p_i^0 a_i = p_i^0 x_i \gamma_i$

$$\text{乙醚的活度系数 } \gamma_A = \frac{p_A}{p_A^* x_A} = \frac{52.1}{86.1 \times 0.50} = 1.21$$

$$\text{丙酮的活度系数 } \gamma_B = \frac{p_B}{p_B^* x_B} = \frac{22.4}{37.7 \times 0.50} = 1.19$$

(2) 由习题 13-33 图可知,  $K_{H,B} = \lim_{x_B \rightarrow 0} \frac{p_B}{x_B} = p^* = 78.4 \text{ kPa}$

$$\gamma'_B = \frac{p_B}{K_{H,B} x_B} = \frac{22.4}{78.4 \times 0.50} = 0.571$$



习题 13-33 图

(3)  $30^\circ\text{C}$ 、以纯组分为标准态. 该过程为:  $\text{CH}_3\text{COCH}_3(\text{l}) + \text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5(\text{l}) \rightarrow \text{溶液}$

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{mix}} G &= RT \sum_i n_i \ln a_i = RT (\ln x_A \gamma_A + \ln x_B \gamma_B) \\ &= 8.314 \times 303.15 \ln(0.50 \times 1.21 \times 0.50 \times 1.19) = -2575 \text{ J} \end{aligned}$$

(4) 同样的过程, 但溶质以符合亨利定律的纯溶质为标准态.

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{mix}} G &= nRT (\ln a_A + \ln a'_B) = RT (\ln x_A \gamma_A + \ln x_B \gamma'_B) \\ &= 8.314 \times 303.15 \ln(0.50 \times 1.21 \times 0.50 \times 0.571) = -4426 \text{ J} \end{aligned}$$

由本题可知, 讨论混合溶液性质时, 标准态选择是非常重要的.

**13-36** 一溶液中, 溶质 B 的质量摩尔浓度为  $m_B$ , (1) 导出渗透系数  $\phi$  与渗透压  $\Pi$  之间的关系式; (2) 若  $m_B = 0.300 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$   $\text{HCl}(\text{B})$  水溶液的  $\phi$  为 0.952, 已知水的摩尔质量  $M_A$  为  $18.015 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 求水的活度  $a_A$ .

解 解本题主要利用渗透系数的定义和渗透压公式.

$$(1) \text{ 渗透系数 } \phi \equiv -\frac{n_A}{n_B} \ln a_A \equiv -\frac{\ln a_A}{m_{\text{依}} M_A} \quad (1)$$

$$(2) \text{ 实际溶液渗透压公式 } \ln a_A = -\Pi \bar{V}_A / RT \quad (2)$$

将式②代入式①得到

$$\phi = \frac{\Pi \bar{V}_A}{RT m_{\text{依}} M_A}$$

已知  $\phi = 0.952$ ,  $\text{HCl}$  的依数质量摩尔浓度  $m_{\text{依}} = 2m_B$

$$\ln a_A = -m_{\text{依}} \phi M_A = -2m_B \phi M_A = -2 \times 0.300 \times 0.952 \times 18.015 \times 10^{-3} = -0.01029$$

$$a_A = 0.990$$

渗透系数  $\phi$  和溶剂的活度系数  $\gamma_A$  都用来表示溶剂 A 的非理想程度. 若是理想化稀溶液, 则  $\gamma_A = 1$ ,  $\phi = 1$ .



**13-37** 已知溶剂的摩尔质量为  $M_A$ , 溶质  $B$  的质量摩尔浓度为  $m_B$ , 导出(1)亨利常数的比值  $K_{H,m}/K_{H,x}$ ; (2) 分别以  $x_B = 1$  和  $m_B = 1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 仍能符合亨利定律的假想态作标准态而得到的溶质活度系数的比值  $\gamma_{B,x}/\gamma_{B,m}$ .

**解** (1) 实际溶液中, 亨利定律可表示为:  $p_B = K_{H,x}a_{B,x} = K_{H,m}a_{B,m} = K_{H,c}a_{B,c}$

3 个亨利常数的定义和数值虽不相同, 但它们之间存在着一定的关系. 掌握亨利常数的定义是解本题的关键.

因为  $K_{H,x} = \lim_{x_B \rightarrow 0} p_B/x_B$

$$K_{H,m} = \lim_{m_B \rightarrow 0} \frac{p_B}{m_B/m^0}, \quad m^0 = 1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$\frac{K_{H,m}}{K_{H,x}} = \lim_{\substack{m_B \rightarrow 0 \\ x_B \rightarrow 0}} \frac{p_B/(m_B/m^0)}{p_B/x_B} = \lim_{\substack{m_B \rightarrow 0 \\ x_B \rightarrow 0}} x_B/(m_B/m^0)$$

$$\text{因为 } x_B = \frac{m_B}{1/M_A + m_B}$$

①

$$\text{所以 } \frac{K_{H,m}}{K_{H,x}} = \lim_{m_B \rightarrow 0} \frac{m_B}{(1/M_A + m_B)(m_B/m^0)} = m^0 M_A$$

式中,  $m^0 = 1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,  $M_A$  的 SI 单位为  $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$

(2)  $\gamma_{B,x} = p_B/x_B \cdot K_{H,x}$  (蒸气为理想气体)

$$\gamma_{B,m} = \frac{p_B}{K_{H,m} \cdot m_B/m^0}$$

$$\frac{\gamma_{B,x}}{\gamma_{B,m}} = \frac{m_B K_{H,m}}{m^0 x_B K_{H,x}}$$

$$\text{由题(1)可知: } \frac{K_{H,m}}{K_{H,x}} = m^0 M_A, \text{ 则 } \frac{\gamma_{B,x}}{\gamma_{B,m}} = \frac{m_B M_A m^0}{m^0 x_B} = \frac{m_B M_A}{x_B}$$

②

式①代入式②得到:

$$\frac{\gamma_{B,x}}{\gamma_{B,m}} = M_A \left( \frac{1}{M_A} + m_B \right) = 1 + m_B M_A$$

$$\text{故 } \frac{\gamma_{B,x}}{\gamma_{B,m}} = 1 + m_B M_A$$

**13-38**  $\text{CS}_2$  和  $\text{CHCl}_3$  二元液体混合物在 300 K 达平衡时分压与液相中  $\text{CS}_2$  的物质的量分数  $x_B$  之间的数据如下所示:

$x_B$	0	0.25	0.5	0.75	1
$p_{\text{CS}_2}/\text{kPa}$	0	19.589	33.463	45.729	59.061
$p_{\text{CHCl}_3}/\text{kPa}$	33.730	26.064	19.131	11.199	0

(1) 说明上述数据符合正则溶液理论; (2) 计算 1 mol  $\text{CS}_2$  和 1 mol  $\text{CHCl}_3$  在 300 K 时的超

额焓  $H^E$ .

$$\text{解 正则溶液定义} \begin{cases} RT \ln \gamma_A = Bx_B^2 & \text{①} \\ RT \ln \gamma_B = Bx_A^2 & \text{②} \end{cases}$$

$$\text{式①/式②得到} \quad \ln \gamma_A / \ln \gamma_B = (x_B / x_A)^2 \quad \text{③}$$

将不同的  $x_i$ ,  $\gamma_i$  代入③式,若等式成立,此溶液就为正则溶液,数据列表如下:

$p_B^0 = 59.061 \text{ kPa}, p_A^0 = 33.730 \text{ kPa}$					
$x_B$	0	0.25	0.50	0.75	1
$p_{\text{CS}_2} / \text{kPa}$	0	19.589	33.463	45.729	59.061
$p_{\text{CHCl}_3} / \text{kPa}$	33.730	26.064	19.131	11.199	0
$\gamma_{\text{CS}_2} = p_B / p_B^0 x_B$		1.326 7	1.133 2	1.032 4	
$\gamma_{\text{CHCl}_3} = p_A / p_A^0 x_A$		1.030 3	1.134 4	1.328	
$\ln \gamma_B / \ln \gamma_A$		9.471	0.992	0.112	
$(x_A / x_B)^2$		9.000	1.000	0.111	

根据表中最后两行可,见  $\ln \gamma_B / \gamma_A \approx (x_A / x_B)^2$ , 故此溶液为正则溶液,其  $S^E = 0$ .

(2)  $x_A = x_B = 0.5$ ,  $n_A = n_B = 1 \text{ mol}$

该过程:  $\text{CS}_2(l) + \text{CHCl}_3(l) \xrightarrow{(\cdot)_T} \text{溶液}$

正则溶液,  $S^E = 0$ ,  $H^E = G^E$

$x_A = 0.5$  时,  $\gamma_A = 1.133 2$ ,  $\gamma_B = 1.134 4$

$$\begin{aligned} H^E = G^E &= \Delta_{\text{mix}} G^{\text{re}} - \Delta_{\text{mix}} G^{\text{rd}} = RT \sum_i n_i \ln \gamma_i = RT (\ln \gamma_A + \ln \gamma_B) \\ &= 8.314 \times 300 \ln(1.133 2 \times 1.134 4) = 626.4 \text{ J} \end{aligned}$$

**13-39** 标准压力下,二元正则溶液定义为

$$\mu_1 = \mu_1^\ominus(T) + RT \ln x_1 + \omega x_2^2$$

$$\mu_2 = \mu_2^\ominus(T) + RT \ln x_2 + \omega x_1^2$$

设式中系数  $\omega$  与温度和压力无关. 当  $x_1 \text{ mol}$  组分 1 和  $x_2 \text{ mol}$  组分 2 混合时,  $x_1 + x_2 = 1 \text{ mol}$ .

(1) 导出活度系数  $\gamma_1$  和  $\gamma_2$  与  $\omega$  的关系式; (2) 计算  $\Delta_{\text{mix}} G$ ,  $\Delta_{\text{mix}} S$ ,  $\Delta_{\text{mix}} V$ ,  $G^E$  和  $H^E$ .

**解** 解本题的关键是掌握实际溶液的混合性质,以及各组分化学势的表示式:

(1)  $x_1 + x_2 = 1 \text{ mol}$ , 故物质  $i$  的物质的量分数与  $i$  物质的量数值相同.

实际溶液溶剂 1 的化学势

$$\mu_1 = \mu_1^\ominus(T) + RT \ln x_1 \gamma_1 = \mu_1^\ominus(T) + RT \ln x_1 + \omega x_2^2$$

比较,得到 
$$\ln \gamma_1 = \frac{\omega x_2^2}{RT}, \quad \gamma_1 = e^{\omega x_2^2 / RT}$$

溶质 2 的化学势

$$\mu_2 = \mu_2^\ominus(T) + RT \ln x_2 \gamma_2 = \mu_2^\ominus(T) + RT \ln x_2 + \omega x_1^2$$

比较,得到 
$$\gamma_2 = e^{\omega x_1^2 / RT}$$

(2) 各组分在始、终态都取纯组分为标准态. 始态是纯态,  $\mu_i^0 = \mu_i^\ominus(T)$

$$\Delta_{\text{mix}}G = \sum n_i(\mu_i - \mu_i^0) = x_1[\mu_1 - \mu_1^\ominus(T)] + x_2[\mu_2 - \mu_2^\ominus(T)]$$

由已知条件可得

$$\mu_1 - \mu_1^\ominus(T) = RT \ln x_1 + \omega x_2^2, \mu_2 - \mu_2^\ominus(T) = RT \ln x_2 + \omega x_1^2$$

$$\Delta_{\text{mix}}G = x_1 RT \ln x_1 + x_1 \omega x_2^2 + x_2 RT \ln x_2 + x_2 \omega x_1^2 = RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) + \omega x_1 x_2 (x_1 + x_2)$$

所以

$$\Delta_{\text{mix}}G = RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) + \omega x_1 x_2$$

因为  $\omega$  与  $T, p$  无关,

$$\text{所以 } \Delta_{\text{mix}}S = - \left( \frac{\partial \Delta_{\text{mix}}G}{\partial T} \right)_p = -R(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2)$$

$$\Delta_{\text{mix}}V = \left( \frac{\partial \Delta_{\text{mix}}G}{\partial P} \right)_T = 0$$

$$\Delta_{\text{mix}}H = \Delta_{\text{mix}}G + T\Delta_{\text{mix}}S$$

$$= RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) + \omega x_1 x_2 - RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) = \omega x_1 x_2$$

$$G^E = \Delta_{\text{mix}}G - \Delta_{\text{mix}}G^{\text{id}} = RT \sum n_i \ln \gamma_i = RT(x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2)$$

$$= RT \left( x_1 \frac{\omega x_2^2}{RT} + x_2 \frac{\omega x_1^2}{RT} \right) = \omega x_1 x_2 (x_2 + x_1) = \omega x_1 x_2$$

因为  $\Delta_{\text{mix}}H^{\text{id}} = 0$

所以  $H^E = \Delta_{\text{mix}}H = \omega x_1 x_2$

超额函数  $G_m^E$  是度量整个溶液对理想溶液性质的偏离程度. 正则溶液的定义  $S^E = 0$ , 故  $\Delta_{\text{mix}}S = \Delta_{\text{mix}}S^{\text{id}} = -R \sum n_i \ln x_i = -R(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2)$ , 因为  $H^E = G^E + TS^E$  所以正则溶液的  $H^E = G^E$ , 与上面计算结果相符合.

**13-40** 对于偏摩尔体积所对应的吉布斯-杜亥姆方程为  $n_A d\bar{V}_A + n_B d\bar{V}_B = 0$ , 试阐明该方程式意味着二元混合物的两个组分的偏摩尔体积与其浓度  $x_B$  图的斜率在  $x_A = x_B$  时, 数值相等, 符号相反.

**解** 由  $n_A d\bar{V}_A + n_B d\bar{V}_B = 0$

得到:  $\frac{n_A}{n_A + n_B} d\bar{V}_A + \frac{n_B}{n_A + n_B} d\bar{V}_B = 0$ , 即  $x_A d\bar{V}_A + x_B d\bar{V}_B = 0$

$$(\quad)_{T, p} \quad x_A \left( \frac{\partial \bar{V}_A}{\partial x_B} \right)_{T, p} + x_B \left( \frac{\partial \bar{V}_B}{\partial x_B} \right)_{T, p} = 0; \quad \left( \frac{\partial \bar{V}_A}{\partial x_B} \right)_{T, p} / \left( \frac{\partial \bar{V}_B}{\partial x_B} \right)_{T, p} = - \frac{x_B}{x_A}$$

当  $x_A = x_B = 0.5$  时,

$$\left( \frac{\partial \bar{V}_A}{\partial x_B} \right)_{T, p} / \left( \frac{\partial \bar{V}_B}{\partial x_B} \right)_{T, p} = -1$$

即两个组分的偏摩尔体积与  $x_B$  图在  $x_A = x_B$  处的斜率数值相等而符号相反.

**13-41** 分别用下面两种条件推导冰点下降表达式: (1) 相变热  $\Delta H_m^\ominus$  与温度无关; (2)  $\Delta H_m^\ominus$

随温度变化,而溶剂的  $\Delta C_{p,m} = C_{p,m}(l) - C_{p,m}(s) = \text{常数}$ ; (3) 已知  $\Delta_s^l H_m^\ominus = 6010 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta C_{p,m} = 38.07 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 海水的活度系数  $\gamma_A = 0.99$ , 在 101 325 kPa 时海水的凝固点为 269.44 K, 估算在上述两种不同条件下, 海水中水的物质质量分数  $x_A$ .

解 (1)  $\Delta H_m^\ominus$  与温度无关.

在凝固点  $T$ , 压力  $p = 101\,325 \text{ Pa}$  下

$$\begin{aligned}\mu_{A,s}^\ominus &= \mu_{A,l} = \mu_{A,l}^\ominus(T, p^\ominus) + RT \ln a_A \\ -RT \ln a_A &= \mu_{A,l}^\ominus(T, p^\ominus) - \mu_{A,s}^\ominus = \Delta_s^l G_m^\ominus \\ \ln a_A &= -\frac{\Delta_s^l G_m^\ominus}{RT}\end{aligned}\quad (1)$$

( )<sub>p</sub>

式①两边对  $T$  求导

$$\left(\frac{\partial \ln a_A}{\partial T}\right)_p = -\frac{1}{R} \left[ \frac{\partial (\Delta_s^l G_m^\ominus / T)}{\partial T} \right]_p = \frac{\Delta_s^l H_m^\ominus}{RT^2}$$

$$\text{定积分: } \int_1^{a_A} a_A d \ln a_A = \int_{T_f^*}^{T_f} \frac{\Delta_s^l H_m^\ominus}{RT^2} dT$$

(式中  $T_f^*$  为水的正常凝固点,  $T_f^* = 273.15 \text{ K}$ )

$$\text{因为 } \Delta H_m^\ominus \text{ 与 } T \text{ 无关, 所以 } \ln a_A = -\frac{\Delta_s^l H_m^\ominus}{RT} \left( \frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_f^*} \right) \quad (2)$$

(2)  $\Delta H_m^\ominus$  随温度变化,  $\Delta C_{p,m}$  为常数.

$$\ln a_A = \int_{T_f^*}^{T_f} \frac{\Delta_s^l H_m^\ominus(T)}{RT^2} dT$$

$$\text{因为 } \Delta_s^l H_m^\ominus(T) = \Delta_s^l H_m^\ominus(T_f^*) + \int_{T_f^*}^T \Delta C_{p,m} dT = \Delta_s^l H_m^\ominus(T_f^*) + \Delta C_{p,m}(T - T_f^*)$$

$$\text{所以 } \ln a_A = \int_{T_f^*}^{T_f} \frac{\Delta_s^l H_m^\ominus + \Delta C_{p,m}(T - T_f^*)}{RT^2} dT$$

$$\text{故 } \ln a_A = -\frac{\Delta_s^l H_m^\ominus(T_f^*)}{R} \left( \frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_f^*} \right) + \frac{\Delta C_{p,m}}{R} \left( \ln \frac{T_f}{T_f^*} + \frac{T_f^*}{T_f} - 1 \right) \quad (3)$$

(3) 将已知数据代入式②, 计算  $x_A$

$$\ln a_A = -\frac{\Delta_s^l H_m^\ominus}{R} \left( \frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_f^*} \right)$$

$$\ln x_A \gamma_A = \frac{-6010}{8.314} \left( \frac{273.15 - 269.44}{269.44 \times 273.15} \right) = -0.03644$$

$$x_A \gamma_A = 0.96422$$

$$x_A = \frac{0.96422}{\gamma_A} = \frac{0.96422}{0.99} = 0.9740$$

按式③计算  $x_A$

$$\begin{aligned}
\ln a_A &= -\frac{\Delta_s H_m^\ominus(T_f^*)}{R} \left( \frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_f^*} \right) + \frac{\Delta C_{p,m}}{R} \left( \ln \frac{T_f}{T_f^*} + \frac{T_f^*}{T_f} - 1 \right) \\
&= \frac{-6010}{8.314} \left( \frac{273.15 - 269.44}{269.44 \times 273.15} \right) + \frac{38.07}{8.314} \left( \ln \frac{269.44}{273.15} + \frac{273.15}{269.44} - 1 \right) \\
&= -0.03644 + 4.30 \times 10^{-4} = -0.03601 \\
a_A &= x_A \gamma_A = 0.96463
\end{aligned}$$

得 
$$x_A = \frac{a_A}{\gamma_A} = \frac{0.96463}{0.99} = 0.9744$$

两种计算结果很相近,这表明式③中,  $\Delta C_{p,m}$  项比项  $\Delta_s H_m^\ominus(T_f^*)$  小得多. 倘若溶液的凝固点降低不太多,要得到粗略的溶解度估计值,我们就可以忽略  $\Delta C_{p,m}$  项,令  $\gamma_A = 1$ , 根据方程  $\ln x_A = -\frac{\Delta_s H_m^\ominus}{R} \left( \frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_f^*} \right)$  来计算  $x_A$  的值.

**13-42** 将干燥的空气流缓慢地通过两个串联容器,第一个容器内盛每  $\text{dm}^3$  含非挥发性溶质 50 g 的水溶液,第二个容器内盛纯水,通气结束后第一个容器重量减少了 0.4875 g,第二个容器重量减少了 0.0125 g,计算该非挥发性溶质的分子量. 已知溶液的密度为  $1.00 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ .

**解** 如果干燥空气直接通过第二个容器,则带走水分  $W_g$  为:

$$W_g = 0.4875 + 0.0125 = 0.50 \text{ g}$$

第一个容器失水占的比率  $\frac{0.4875}{0.50} = 0.975$

即对应于第一容器的水蒸气压  $p_A(\text{I})$  相对于该温度饱和蒸气压  $P_A^*$  值为

$$\frac{p_A(\text{I})}{P_A^*} = 0.975, \text{ 由拉乌尔定律 } x_A(\text{I}) = \frac{p_A(\text{I})}{P_A^*} = 0.975$$

所以  $x_B(\text{I}) = 0.025$

$$\text{因为 } x_A = \frac{W_A}{M_A} / \left( \frac{W_A}{M_A} + \frac{W_B}{M_B} \right); x_B = \frac{W_B}{M_B} / \left( \frac{W_A}{M_A} + \frac{W_B}{M_B} \right)$$

$$\text{所以 } M_B = \frac{W_B M_A x_A}{W_A x_B} = \frac{50 \times 18.02 \times 0.975}{(1.00 \times 10^3 - 50) \times 0.025} = 36.99 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

**13-43** 在二组分溶液中组分 1 的活度可用下式表示:  $a_1 = x_1 e^{Bx_2^2/RT}$ , 分别导出  $\gamma_2$  和  $a_2$  的表达式.

**解** 
$$\gamma_1 = \frac{a_1}{x_1} = e^{Bx_2^2/RT}$$

$$x_1 \mathrm{d} \ln \gamma_1 + x_2 \mathrm{d} \ln \gamma_2 = 0$$

$$\mathrm{d} \ln \gamma_2 = \frac{-x_1}{x_2} \mathrm{d} \ln e^{Bx_2^2/RT} = \frac{-x_1}{x_2} \cdot \left( \frac{2Bx_2}{RT} \right) \mathrm{d} x_2 = \frac{-2B(1-x_2)}{RT} \mathrm{d} x_2$$

$$\int_1^{\gamma_2} \mathrm{d} \ln \gamma_2 = \int_1^{x_2} \frac{-2B(1-x_2)}{RT} \mathrm{d} x_2$$

$$\ln \gamma_2 = \frac{-2B}{RT} \left( x_2 - \frac{x_2^2}{2} \right) \Big|_1^{x_2} = \frac{B}{RT} (1-x_2)^2 = \frac{Bx_1^2}{RT}$$



$$\gamma_2 = e^{Bx_1^2/RT}$$

$$a_2 = \gamma_2 x_2 = x_2 e^{Bx_1^2/RT}$$

**13-44** 二组分溶液中组分 1 在 25 °C 时的平衡蒸气压(以 Pa 为单位)可用下式表示:

$$p_1 = 66\,650x_1(1+x_2^2)$$

(1) 计算 25 °C 时组分 1 的拉乌尔定律常数( $p_1^*$ )和亨利定律常数( $K_H$ ); (2) 计算 25 °C 时  $x_1 = 0.50$  的溶液中组分 1 的活度, 分别以符合拉乌尔定律的纯溶剂和以符合亨利定律的纯溶质为标准态; (3) 已知纯组分 2 在 25 °C 时的平衡蒸气压为 79.992 kPa, 二组分溶液在  $x_2 = 0.500$  时的总蒸气压为 169.983 kPa, 计算组分 2 的活度.

$$\text{解 (1) } p_1^* = \lim_{\substack{x_1 \rightarrow 1 \\ x_2 \rightarrow 0}} p_1/x_1 = \lim_{\substack{x_1 \rightarrow 1 \\ x_2 \rightarrow 0}} \frac{66\,650x_1(1+x_2^2)}{x_1} = 66\,650 \text{ Pa} = 66.65 \text{ kPa}$$

$$K_{H,1} = \lim_{\substack{x_1 \rightarrow 0 \\ x_2 \rightarrow 1}} p_1/x_1 = \lim_{\substack{x_1 \rightarrow 0 \\ x_2 \rightarrow 1}} 66\,650(1+x_2^2)$$

$$= 66\,650(1+1) = 133\,300 \text{ Pa} = 133.3 \text{ kPa}$$

$$(2) a_1 = p_1/p_1^* = \frac{66\,650x_1(1+x_2^2)}{66\,650} = x_1(1+x_2^2) = 0.50(1+0.50^2) = 0.625$$

$$a_1' = p_1/K_{H,1} = 66\,650x_1(1+x_2^2)/133\,300 = 1 \times 0.50(1+0.50^2)/2 = 0.3125$$

$$(3) a_2 = p_2/p_2^* = (p_{\text{总}} - p_1)/p_2^* = \frac{p_{\text{总}} - 66\,650x_1(1+x_2^2)}{p_2^*}$$

$$= \frac{169\,983 - 66\,650 \times 0.500(1+0.500^2)}{79\,992} = 1.604$$

**13-45** 为了获得最大的混合熵, 试问正己烷和正庚烷应以什么比例混合(按物质的量分数  $x$  计算).

$$\text{解 } \Delta_{\text{mix}} S_m = -R(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$

要使  $\Delta_{\text{mix}} S_m$  最大, 必须  $(\partial \Delta_{\text{mix}} S_m / \partial x_A)_{T, p} = 0$

因为  $x_B = 1 - x_A$ , 所以  $dx_B = -dx_A$

$$\left( \frac{\partial \Delta_{\text{mix}} S_m}{\partial x_A} \right)_{T, p} = -R[\partial(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) / \partial x_A]_{T, p}$$

$$= -R(\ln x_A + 1 - \ln x_B - 1) = -R \ln(x_A/x_B) = 0$$

故当  $x_A = x_B$  时,  $\Delta_{\text{mix}} S_m$  最大.

## 四、习题答案

**13-1** 氯化钠的水溶液, 每 100 g 溶液中含有 8 g 氯化钠. 25 °C 时, 溶液的密度为  $1.054 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , 以 (1) 质量摩尔浓度; (2) 物质的量浓度(体积摩尔浓度); (3) 物质的量分数(摩尔分数)来表示溶液的浓度.

**答案** (1)  $m_B = 1.488 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ; (2)  $c_B = 1.443 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ; (3)  $x_B = 0.0261$ .

**13-2** 证明物质的量分数  $x_B$  与其质量摩尔浓度  $m_B$  和物质的量浓度  $c_B$  之间具有如下关系:

$$x_B = \frac{m_B M_A}{1 + M_A m_B} = \frac{c_B (n_A M_A + n_B M_B)}{\rho (n_A + n_B)}, \text{ 式中 } M_A \text{ 和 } M_B \text{ 分别为溶剂和溶质的摩尔质量, } \rho \text{ 为溶液}$$

的密度. 说明在溶液极稀的情况下, 上式可简化为  $x_B^\infty = m_B^\infty M_A = \frac{c_B^\infty M_A}{\rho_0}$ , 式中  $\rho_0$  代表纯溶剂的密度.

**答案** 略.

**13-3** 见习题选解.

**13-4** 根据  $\phi_2 = \frac{X - n_1 X_1^*}{n_2}$ , 证明:  $X_2 = \phi_2 + n_2 \left( \frac{\partial \phi_2}{\partial n_2} \right)_{T, p, n_1} = \phi_2 + \left( \frac{\partial \phi_2}{\partial \ln n_2} \right)_{T, p, n_1}$

式中  $X$  表示体系的任一广度性质的热力学量,  $X_1^*$  是纯组分 1 的广度性质.

**答案** 略.

**13-5** 推导下列偏摩尔性质的两个方程

$$\bar{X}_1 = \frac{-n_2^2}{n_1} \left[ \frac{\partial (X/n_2)}{\partial n_2} \right]_{T, p} \text{ 和 } \bar{X}_2 = \frac{-n_1^2}{n_2} \left[ \frac{\partial (X/n_1)}{\partial n_1} \right]_{T, p}$$

**答案** 推导除了类似习题选解 13-9 外, 还有更简便的方法.

**13-6** 见习题选解.

**13-7** 证明化学势也可表示为  $\mu_B = -T \left( \frac{\partial S}{\partial n_B} \right)_{U, V, n_C}$ .

**答案** 略.

**13-8** 见习题选解.

**13-9** 见习题选解.

**13-10** 在 101 325 Pa 下, 测出 293 K 时硫酸铜水溶液的密度如下:

质量百分比( $w_2/\%$ )	5	10	15	20
密度( $\rho/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )	1.051	1.107	1.161	1.230

用一次作图法计算硫酸铜在  $w_2 = 15\%$  时, 水和无水硫酸铜的偏摩尔体积.

**答案** 略.

**13-11** 293 K 时, 苯的蒸气压是 13.332 kPa, 辛烷的蒸气压是 2.666 4 kPa, 如果将 1 mol 辛烷溶于 4 mol 苯中, 形成的溶液符合理想溶液行为, 计算: (1) 苯的分压; (2) 溶液上面的蒸气总压; (3) 苯和辛烷在气相中的物质的量分数; (4) 将气相完全冷凝后, 并让其达到气液平衡, 问此时气相组成是多少?

**答案** (1) 10 665.6 Pa; (2) 11 199 Pa; (3) 0.952 4, 0.047 6; (4) 0.990 1, 0.009 9.

**13-12** 见习题选解.

**13-13** (1) 证明用拉乌尔定律和气体分压定律导出组分 B 的液相组成  $x_B$  和气相组成  $y_B$

的计算公式为:  $x_B = \frac{p - p_A^*}{p_B^* - p_A^*}$ ,  $y_B = \frac{p_B^* x_B}{p}$ ,  $p$  代表液面上的总蒸气压,  $p_A^*$  和  $p_B^*$  代表一定温度和压力时纯物质的饱和蒸气压.

(2) 与理想溶液达平衡的蒸气的质量组成可用下式表示(假定蒸气为理想气体):

$$\frac{w'_1}{w'_2} = \frac{p_1^* w_1}{p_2^* w_2}$$

式中  $w_1$  和  $w_2$  是液相中组分 1 和 2 的质量,  $w'_1$  和  $w'_2$  是它们在气相中的质量.

**答案** (1) 略; (2)  $w'_1/w'_2 = y_1 M_1 / y_2 M_2 = p_1^0 x_1 M_1 / p_2^0 x_2 M_2 = p_1^0 w_1 / p_2^0 w_2$ .

**13-14** 见习题选解.

**13-15** 将一含 5.00 mol 苯和 7.00 mol 甲苯的溶液与一含 3.00 mol 苯、2.00 mol 甲苯和 4.00 mol 对二甲苯的溶液混合, 混合前后溶液的温度相同, 计算混合熵变.

**答案**  $35.6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ .

**13-16** 见习题选解.

**13-17** 298 K 海平面上, 氮和氧在空气中物质的量分数为 0.782 和 0.209, 在一敞开储水器中, 有 36.4 kg 的水, 计算 25 °C 时氮气和氧气的质量摩尔浓度以及溶于水中的物质的量是多少? 已知 298 K 氮气和氧气在水中的亨利常数为  $k_{\text{H}, \text{m}}$  为  $8.68 \times 10^9$  和  $4.40 \times 10^9 \text{ Pa} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 空气的压力为 101.325 kPa.

**答案**  $n_{\text{N}_2} = 5.07 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ;  $n_{\text{O}_2} = 2.67 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ .

**13-18** 在 20 °C 时, 当气相中 HCl(g) 的分压为 101.325 kPa 时, 平衡后 HCl 在苯(l)中的物质的量分数为 0.0425, 已知纯苯在 20 °C 时的蒸气压为 9.96 kPa, 若 HCl 和苯蒸气的总压为 101.325 kPa, 问: 在 20 °C 时 100 g 苯中溶解有多少 HCl 的量.

**答案** 1.87 g.

**13-19** 见习题选解.

**13-20** 见习题选解.

**13-21** 见习题选解.

**13-22** 见习题选解.

**13-23** 已知在 0 °C 左右, NaCl 在液体水中的溶解度为  $4.8 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 水的冰点降低常数  $K_f = 1.86 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ . (1) 假定把过量的 NaCl(s) 加到冰-水混合物中并搅拌此混合物, 估计所形成的平衡混合物的温度. 这种冰-盐-水混合物常用作家庭制作冰淇淋的冷却介质. (2) 在严寒的冬天, 常把岩盐(如 NaCl) 撒到街道和人行道上使冰融化. 用化学方程式写出这个融化过程, 并估计用这种方法使冰融化所需的最低温度.

**答案**  $t_f = -17.86 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $t_{\text{min}} = -17.86 \text{ }^\circ\text{C}$ .

**13-24** 一葡萄糖的水溶液在 298 K 时渗透压为 157.054 kPa, (1) 此溶液在 101.325 kPa 下的冰点为多少? 已知水的冰点下降常数为  $1.86 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 水的密度为  $1.0 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ; (2) 298 K 时水的饱和蒸气压为 3.169 kPa, 此溶液的蒸气压降低多少? 设溶液符合稀溶液行为.

**答案** (1)  $T_f' = 0.118 \text{ }^\circ\text{C}$ ; (2)  $\Delta p_A = 3.62 \text{ Pa}$ .

**13-25** 海水含有多种阳离子和阴离子, 主要的离子是  $\text{Cl}^-(\text{aq})$ ,  $\text{Na}^+(\text{aq})$ ,  $\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$  和  $\text{Mg}^{2+}(\text{aq})$ . 作为粗略的近似, 可以把海水看成由  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  NaCl 和  $0.05 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$   $\text{MgSO}_4$  组成的溶液. 估计海水在 15 °C 时的渗透压.

**答案**  $\Pi = 2.6 \times 10^3 \text{ kPa}$ .

**13-26** 一种估计生物细胞的渗透压的方法是将细胞放在一系列不同浓度的盐水溶液中找到使细胞既不膨胀也不收缩的某一浓度. 若某种类型的细胞在 37 °C 盐溶液上平衡水蒸气压为

6. 114 kPa 时细胞体积不变. 计算细胞中的渗透压. 已知纯水在 37 °C 时的蒸气压为 6. 276 kPa.

答案  $\Pi = 3\,744\text{ kPa}$ .

13-27 用渗透压力计于 25 °C 测量聚氯乙烯在环己酮溶液中的渗透压, 溶剂通过半透膜进入溶液而使溶液的高度升高, 结果如下所示:

$\rho/(\text{g} \cdot \text{dm}^{-3})$	2.0	3.0	5.0	7.0	9.0
$h/\text{cm}$	0.922	1.381	2.250	3.002	3.520

已知溶液的平均密度为  $0.98\text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , 计算高聚物的摩尔质量.

答案  $M_2 \approx 56\text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

13-28 当钍汞齐(含 20.06 g 汞, 11.30 g 钍)中的汞与其汞蒸气在 26 °C 成平衡时, 汞的蒸气压为 0.121 Pa. 在此温度纯汞的蒸气压为 0.268 Pa, 取纯汞的活度系数为 1, 计算: (1) 在汞齐中汞的活度和活度系数, 取纯组分为标准态; (2) 汞齐中的汞与纯汞的化学势之差.

答案 (1)  $a_{\text{Hg}} = 0.4515$ ,  $\gamma_{\text{Hg}} = 0.6714$ ; (2)  $\Delta\mu = -1\,978\text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

13-29 测得 25 °C 时乙醇-三氯甲烷溶液的数据如下:  $x_{\text{乙醇}} = 0.2$ ,  $y_{\text{乙醇}} = 0.1382$ ,  $p_{\text{总}} = 40.552\text{ kPa}$ ,  $p_{\text{乙醇}}^* = 13.701\text{ kPa}$ , 其中  $y_{\text{乙醇}}$  表示与溶液呈平衡的气相中乙醇的物质的量分数, 取纯组分为标准态, 计算乙醇的活度系数.

答案  $\gamma_{\text{乙醇}} = 2.045$ .

13-30 已测得质量摩尔浓度为  $1.651\text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  的蔗糖水溶液在 0 °C 时的渗透压为  $4.442 \times 10^6\text{ Pa}$ . 估计该溶液的渗透压. 假定该溶液中水的活度符合拉乌尔定律, 试用渗透压实验值计算水的活度系数.

答案  $\Pi = 3.70 \times 10^6\text{ Pa}$ ;  $\gamma_{\text{水}} = 0.994$ .

13-31 见习题选解.

13-32 见习题选解.

13-33 见习题选解.

13-34 30 °C 时在含丙酮( $x_{\text{B}} = 0.200$ )的乙醚溶液上, 乙醚和丙酮的分压分别为 71.33 和 11.999 kPa, 已知  $p_{\text{B}}^0 = 37.730\text{ kPa}$ ,  $p_{\text{A}}^0 = 86.125\text{ kPa}$ , (1) 以各自的纯态为标准态, 计算活度系数  $\gamma_{\text{A}}$  和  $\gamma_{\text{B}}$ ; (2) 当  $x_{\text{B}} = 0.400$  时  $p_{\text{B}} = 19.731\text{ kPa}$ , 利用这两个数据, 计算亨利常数  $K_{\text{H},x}$  和这两个溶液的  $\gamma'_{\text{B}}$  (以符合亨利定律的纯态为标准态).

答案 (1)  $\gamma_{\text{A}} = 1.035$ ,  $\gamma_{\text{B}} = 1.590$ ; (2)  $K_{\text{H},x} = 70.6\text{ kPa}$ ,  $\gamma'_{\text{B}}$  为 0.85, 0.70.

13-35 300 K 时液态 A 的蒸气压为 37.330 kPa, 液态 B 的蒸气压为 22.664 kPa, 当 2 mol A 和 2 mol B 混合后, 液面上的蒸气压为 50.662 kPa, 在蒸气中 A 的物质的量分数  $y_{\text{A}}$  为 0.60, 假定蒸气为理想气体. (1) 以各自的纯态为标准态, 求溶液中 A 和 B 的活度和活度系数; (2) 混合吉布斯自由能  $\Delta_{\text{mix}}G$ ; (3) 若溶液是理想溶液, 则  $\Delta_{\text{mix}}G'$  为多少?

答案 (1)  $a_{\text{A}} = 0.8143$ ,  $a_{\text{B}} = 0.8941$ ,  $\gamma_{\text{A}} = 1.629$ ,  $\gamma_{\text{B}} = 1.788$ ; (2)  $\Delta_{\text{mix}}G = -1\,583\text{ J}$ ; (3)  $\Delta_{\text{mix}}G' = -6\,915\text{ J}$ .

13-36 见习题选解.

13-37 见习题选解.

13-38 见习题选解.

13-39 见习题选解.

13-40 见习题选解.

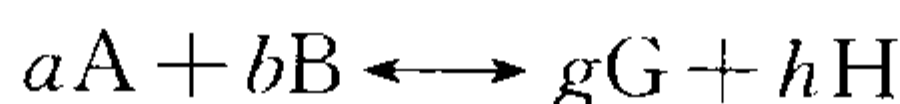
- 13-41 见习题选解.
- 13-42 见习题选解.
- 13-43 见习题选解.
- 13-44 见习题选解.
- 13-45 见习题选解.



## 第十四章 化学平衡体系热力学

### 一、基本要点

化学反应可以同时向正、反两个方向进行. 设在封闭体系中进行下面的化学反应:



当反应进行时, 尽管体系的总质量不发生变化, 但反应物和产物的量却随时间而改变. 于是体系中的每一组分的热力学广度性质以及整个体系的热力学广度性质都随反应的进行而发生变化, 直到正、反两方向的反应速率相等, 体系达到了平衡态, 才不再改变. 因此将热力学关于过程方向和限度的普遍规律应用于化学反应, 可得出有关化学反应平衡状态及其移动的具体规律.

化学平衡是一个动态平衡. 化学反应的平衡状态可以通过平衡常数来描述. 平衡常数可用实验方法来测定, 也可以通过热力学方法计算. 从化合物的标准摩尔生成吉布斯自由能  $\Delta_f G_m^\ominus$  算得反应的标准摩尔吉布斯自由能变化  $\Delta_r G_m^\ominus$ , 然后通过  $\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K_a^\ominus$  算出 25 °C 时的热力学平衡常数.

可用化学反应等温式  $\Delta_r G_m = -RT \ln K_a^\ominus + RT \ln Q_a$  判断在一定条件下化学反应是否能发生以及发生到什么程度为止.

化学平衡状态是暂时的, 一旦外界条件改变, 原先建立的平衡立即遭到破坏而趋于建立新条件下的平衡状态. 外界条件一般是指温度、压力和惰性气体的加入. 温度对平衡常数的影响可通过范托夫方程计算:

$$\left( \frac{\partial \ln K_a^\ominus}{\partial T} \right)_p = - \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT^2}$$

压力对平衡常数的影响可通过下式计算:

$$\left( \frac{\partial \ln K_a^*}{\partial p} \right)_T = - \frac{\Delta V_m^*}{RT}$$

对理想气体反应, 惰性气体的加入对平衡的影响可通过下式加以讨论:

$$K_p^\ominus = \left( \frac{n_G^g n_H^h}{n_A^a n_B^b} \right) \left( \frac{p}{p^\ominus} \right)^{\Delta \nu}$$

另一个简单和直接的计算方法是利用反应物和产物的分子配分函数, 通过统计热力学计算理想气体反应的平衡常数. 对于化学反应  $aA + bB \rightleftharpoons gG + hH$ ,

$$K_N(T, V) = \frac{q_G^g q_H^h}{q_A^a q_B^b} e^{-\Delta \epsilon_0 / k_B T}$$

$$K_c(T) = \frac{q_G'^g q_H'^h}{q_A'^a q_B'^b} e^{-\Delta \epsilon_0 / k_B T} \quad \left( q' = \frac{q}{V} \right)$$

$$K_p^\ominus(T) = \frac{q_G'^g q_H'^h}{q_A'^a q_B'^b} \left( \frac{k_B T}{p^\ominus} \right)^{\Delta v} e^{-\Delta \epsilon_0 / k_B T} \quad \left( e^{-\Delta \epsilon_0 / k_B T} = \exp \left\{ \frac{-\Delta E_m(0 \text{ K})}{RT} \right\} \right)$$

$$K_p^\ominus(T) = K_c(T) \left( \frac{k_B T}{p^\ominus} \right)^{\Delta v} = K_x(T, p) \left( \frac{p}{p^\ominus} \right)^{\Delta v} = K_N(T, V) \left( \frac{k_B T}{p^\ominus V} \right)^{\Delta v}$$

其中公共能量零点定义为:反应中各分子共同解离为相距无限远时的基态原子作为各分子的公共能量零点,若  $D_B$  为 B 分子在 0 K(基态)的解离能,  $\epsilon_B$  为 B 分子在基态的能量,则有  $\epsilon_B = -D_B$ ,  $\Delta \epsilon(0 \text{ K}) = \sum v_B \epsilon_B = -\sum v_B D_B$

有了平衡常数的数值就可以计算化学反应在某种条件下的最大产率或平衡转化率. 平衡常数越大,则反应的平衡转化率越大. 因此,掌握外界条件对化学平衡的影响,即平衡移动的规律,有利于按照生产的需要能动的改变反应条件,控制化学反应向生成物的方向进行.

## 二、例题精解

**例 1** 一理想气体反应  $0 = \sum_B v_B B$ , 讨论化学反应摩尔微分 Gibbs 自由能变化  $\Delta_r G_m$  与化学反应始终态间 Gibbs 自由能变  $\Delta G$  之差别.

**解** 若以反应物混合但  $\xi_0 = 0$  为始态,以某反应进度  $\xi_1$  为终态,

$\Delta G = G_f(\xi_1) - G_i(\xi = 0)$ , 而  $\Delta_r G_m = \sum_B v_B \mu_B = (\partial G / \partial \xi)_{T, p}$ , 可表示如下:

$$G_i = \sum n_{B,0} \mu_{B,\xi=0}, \quad G_f = \sum (n_{B,0} + v_B \xi_1) \mu_{B,\xi_1}$$

$$\begin{aligned} \Delta G = G_f - G_i &= \sum_B n_{B,0} \left( \mu_B^\ominus + RT \ln \frac{p_{B,\xi_1}}{p^\ominus} \right) + \xi_1 \sum v_B \mu_{B,\xi_1} - \sum n_{B,0} \left( \mu_B^\ominus + RT \ln \frac{p_{B,\xi_0}}{p^\ominus} \right) \\ &= \sum n_{B,0} RT \ln \frac{p_{B,\xi_1}}{p_{B,\xi_0}} + \xi_1 \Delta_r G_{m,\xi_1} \end{aligned}$$

$$\Delta G - \xi_1 \Delta_r G_{m,\xi_1} = RT \sum n_{B,0} \ln \frac{p_{B,\xi_1}}{p_{B,\xi_0}}$$

当  $\xi_1 = \xi_0 = 0$  时,  $p_{B,\xi_1} = p_{B,\xi_0}$ ,  $\Delta G = 0$

$$\Delta G - \xi_0 \Delta_r G_{m,\xi_0} = 0, \quad 0 - 0 \times \Delta_r G_{m,\xi_0} = 0$$

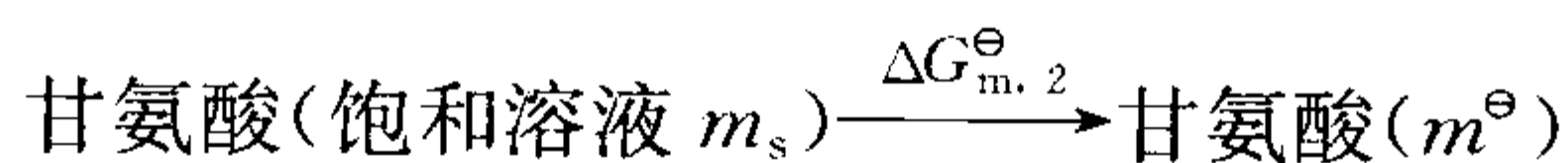
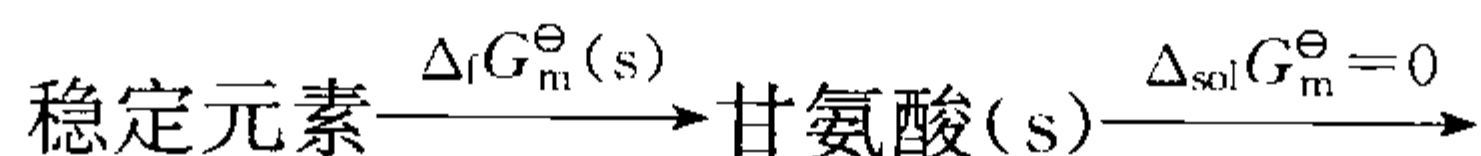
由上可见  $\Delta G$  与  $\Delta_r G_m$  区别可归结为两点:

1.  $\Delta_r G_m$  是  $G-\xi$  曲线在  $\xi$  处之切线斜率,或是  $\xi_1$  与  $\xi_2$  间曲线的割线的斜率,在量纲上  $\Delta G$  是广度量,单位是 J,而  $\Delta_r G_m$  是强度量,单位是  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,对于  $U, H, S, A$  等变量情形类似.

2. 无化学反应的平衡条件是  $(\Delta G)_{T,p} = 0$ , 而有化学反应的平衡条件是  $\Delta_r G_m = \sum v_B \mu_B = (\partial G / \partial \xi)_{T,p} = 0$ .

**例 2** 已知 298 K 时,  $\Delta_f G_m^\ominus(\text{甘氨酸}) = -370.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 在水中的饱和浓度为  $m_s = 3.33 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 且  $\Delta_f G_m^\ominus(\text{aq, 甘氨酸}, m^\ominus) = -372.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 求甘氨酸在饱和溶液中的活度和活度系数.

解 应用平衡数据求活度和活度系数是十分有用的方法,可将溶解过程分解为以下几步:



$$\Delta_f G_m^\ominus(\text{aq}) = \Delta_f G_m^\ominus(s) + \Delta_{\text{sol}} G_m^\ominus + \Delta G_{m,2}^\ominus$$

$$= \Delta_f G_m^\ominus(s) + RT \ln \left[ \left( \frac{a_m^\ominus}{m^\ominus} \right) / \left( \frac{a_{m,s}^\ominus}{m_s} \right) \right]$$

$$= \Delta_f G_m^\ominus(s) + RT \ln(a_m^\ominus / a_{m,s}^\ominus)$$

$$-372.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = [-370.7 + 8.314 \times 10^{-3} \times 298 \times \ln(a_m^\ominus / a_{m,s}^\ominus)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$a_{m,s}^\ominus = 2.43 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$\gamma_s = a_{m,s}^\ominus / (m_s) = 0.730$$

从平衡性质求逸度、活度,在于一切体系的平衡关系式中总是用活度和逸度来表征,本题即是从溶解平衡来求活度的典型。

**例3** 世界卫生组织规定,汞蒸气在  $1 \text{ m}^3$  空气中最高允许含量为  $1 \times 10^{-5} \text{ g}$ 。(1) 303 K, 在空气中的 Hg 与其蒸气呈平衡, 求算空气中 Hg 的含量是否超过所规定的最高允许含量;(2) 学生由于使用汞时违反操作规程, 将汞撒在桌面及地面上, 为此将过量的硫磺粉用来清除残留的 Hg, 设反应为:  $\text{Hg(l)} + \text{S(s)} = \text{HgS(s)}$ 。请从热力学角度论证能否清除尽? 有人怀疑, 在 298 K,  $p^\ominus = 101.325 \text{ kPa}$  时, 单纯利用上述反应不能完全将汞清除掉, 理由是化学反应总归要达到平衡。这种看法对吗? 说明你的答案的热力学依据。

已知:  $M(\text{Hg}) = 0.2006 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta_f^\ominus H_m^\ominus = 60.668 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $p(\text{Hg}, 298 \text{ K}) = 0.160 \text{ Pa}$ , 蒸气中汞为单原子 Hg, 且设  $\text{Hg(g)}$  为理想气体, 298 K 时热力学数据为

物质及相态	$\Delta_f H_m^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$S_m^\ominus / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$
Hg(l)	0	76.02
S(s)	0	31.80
HgS(s)	-58.16	82.40

解 (1) 根据 Clapyron-Clausius 方程, 求 Hg 在 303 K 时蒸气压:

$$\ln \frac{p_2(T_2 = 303 \text{ K})}{p_1(T_1 = 298 \text{ K})} = \frac{\Delta_f^\ominus H_m^\ominus}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

将  $T_1 = 298 \text{ K}$ ,  $p_1 = 0.160 \text{ Pa}$ ,  $\Delta_f^\ominus H_m^\ominus = 60.668 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  代入可得  $T_2 = 303 \text{ K}$  时,  $p_2 = 0.364 \text{ Pa}$ 。

设  $V = 1 \text{ m}^3$ , 含汞量

$$m(\text{Hg}) = nM(\text{Hg}) = \frac{pV}{RT} M = \frac{0.364 \times 1.0}{8.314 \times 303} \times 0.2006 \times 10^3 = 0.0289 \text{ g} \gg 1 \times 10^{-5} \text{ g}, \text{ 超出最大允许含量。}$$



$$\Delta_r H_m^\ominus = \sum \nu_B \Delta_f H_{m,B}^\ominus = -58.16 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_m^\ominus = \sum \nu_B S_{m,B}^\ominus = -25.42 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T \Delta_r S_m^\ominus = -50.46 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

根据  $\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln \Pi (a_B/a_B^\ominus)^{\nu_B}$

纯物质间反应,  $\Pi (a_B/a_B^\ominus)^{\nu_B} = 1$ , 故  $\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus = -50.35 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \neq 0$

化学反应平衡的条件为  $\Delta_r G_m = 0$ , 今  $\Delta_r G_m$  永不为零, 即永远达不到化学平衡, 反应一直进行到反应物之一(硫过量时除汞)被彻底清除.

有人这样计算:  $\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K_a$ ,  $K_a = 4.79 \times 10^8$ ,  $K_a$  很大故可认为汞基本上除尽了. 硫过量汞被彻底清除与汞基本上被清除有原则性区别, 更何况  $\Delta_r G_m \neq 0$  时不能应用  $\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K_a$  来计算  $K_a$ . 总之, 纯物质(包括反应物与产物)间的反应没有化学平衡可言, 因此应消除如下误解: 有化学反应必有化学平衡.

**例 4** 反应:  $\text{C}(\text{石墨}) = \text{C}(\text{金刚石})$ .  $25^\circ\text{C}$  时  $\Delta_r H_m^\ominus = 1880 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta_r S_m^\ominus = -3.31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ , 金刚石和石墨的密度分别为  $3.51 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  和  $2.22 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ .

(1) 导出  $\Delta_r G_m^\ominus = f(T)$  的关系式, 并用此式计算  $500 \text{ K}$  的值, 计算时假定  $\Delta_r H_m^\ominus$ ,  $\Delta_r S_m^\ominus$  是常数.

(2) 计算  $500 \text{ K}$  反应处于平衡时的压力, 问在  $25^\circ\text{C}$ ,  $101.325 \text{ kPa}$  时哪一种形式的碳在热力学上更为稳定, 这种形式的碳在所有的  $T$  和  $101.325 \text{ kPa}$  时都稳定吗?

(3) 你用哪两个反应的  $\Delta_r H_m^\ominus$  (容易测定) 来确定上述反应的  $\Delta_r H_m^\ominus$ , 根据上述计算你认为采取什么实际条件可以从石墨制造金刚石?

**解** (1)  $\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T \Delta_r S_m^\ominus = 1880 + 3.31T = 1880 + 3.31 \times 500 = 3535 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$

(2) 因为

$$\left( \frac{\partial \Delta_r G_m^\ominus}{\partial p} \right)_T = \Delta V$$

$$\text{所以 } \Delta_r G_m^\ominus(p_2) - \Delta_r G_m^\ominus(p_1) = \int_{p_1}^{p_2} \Delta V dp = \int_{p_1}^{p_2} \left( \frac{M_C}{\rho_{\text{金}}} - \frac{M_C}{\rho_{\text{石}}} \right) dp$$

$T = 500 \text{ K}$  时, 又因为平衡

$$\text{所以 } \Delta_r G_m^\ominus(p_2) = 0$$

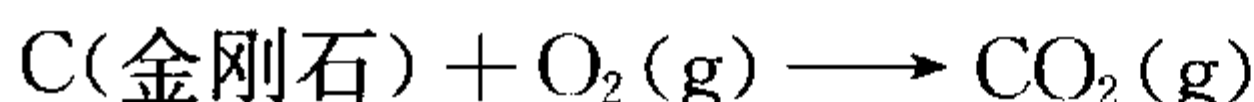
$$\text{则 } 0 - 3535 = 12 \times 10^{-6} \left( \frac{1}{3.51} - \frac{1}{2.22} \right) (p^* - 101325)$$

$$\text{解得 } p^* = 1.7795 \times 10^6 \text{ kPa}$$

当  $T = 298 \text{ K}$ ,  $p = 101.325 \text{ kPa}$  时, 因为  $\Delta_r G_m^\ominus = 3535 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} > 0$

所以在  $298 \text{ K}$ ,  $101.325 \text{ kPa}$  时石墨较金刚石稳定

(3) 可用  $\text{C}(\text{石墨}) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CO}_2(\text{g})$



两式的  $\Delta_r H_m^\ominus$  的差值得到  $\text{C}(\text{石}) \longrightarrow \text{C}(\text{金})$  的  $\Delta_r H_m^\ominus$ . 并根据(2)的计算可得  $\Delta_r G_m^\ominus = 1880 +$

$3.31T + 72.49 \times 10^{-6}(p_0 - p)$ , 为了从石墨制造金刚石, 即希望  $\Delta_r G_m^* < 0$ , 可采取低温和高压 ( $p \gg p_0$ , 这里  $p_0 = 101.325 \text{ kPa}$ ) 的实际条件.

**例 5** 相变过程:  $\text{HgS}(\text{s, 红}) = \text{HgS}(\text{s, 黑})$  的  $\Delta_{\text{相}} G_m^\ominus = 4184 - 5.44T (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$ . 计算: (1)  $\Delta H_m^\ominus$  和  $\Delta S_m^\ominus$ ; (2) 估计  $\Delta C_{p, m}$ ; (3) 在  $25^\circ\text{C}$ ,  $101.325 \text{ kPa}$  时哪一种  $\text{HgS}$  稳定; (4) 计算  $101.325 \text{ kPa}$  时的转变温度; (5) 计算这两种  $\text{HgS}$  在  $525^\circ\text{C}$  处于平衡时的压力 (已知:  $\text{HgS}$  摩尔质量为  $232.7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\rho(\text{红})$  为  $8.1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,  $\rho(\text{黑})$  为  $7.7 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ); (6) 计算在  $500, 520, 540, 560, 580, 600^\circ\text{C}$  时的平衡压力.

**解** (1)  $\Delta_{\text{相}} G_m^\ominus = 4184 - 5.44T$

因为  $\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p = -\Delta S$

所以  $\Delta_{\text{相}} S_m^\ominus = 5.44 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\Delta_{\text{相}} H_m^\ominus = \Delta_{\text{相}} G_m^\ominus + T \Delta_{\text{相}} S_m^\ominus = 4184 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$

(2) 因为  $\Delta C_{p, m} = \left(\frac{\partial \Delta H_m^\ominus}{\partial T}\right)_p$ ,  $\Delta_{\text{相}} H_m^\ominus = \text{常数}$ , 所以  $\Delta C_{p, m} = 0$

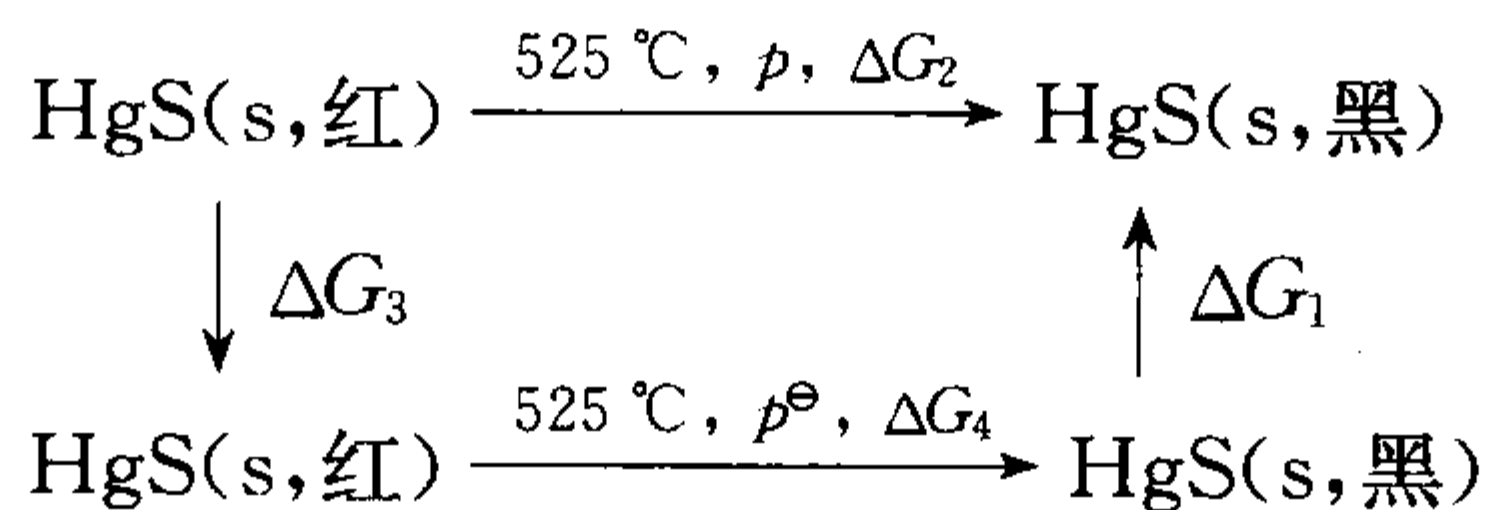
(3) 在  $25^\circ\text{C}$ ,  $101.325 \text{ kPa}$  时

因为  $\Delta_{\text{相}} G_m^\ominus = 4184 - 5.44 \times 298 = 2563 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} > 0$

所以  $\text{HgS}(\text{s, 红})$  稳定

(4) 当  $\Delta_{\text{相}} G_m^\ominus = 0$  时, 反应达到平衡转变温度  $T = \frac{4184}{5.44} = 769 \text{ K}$

(5) 因为  $G$  是状态函数



所以  $\Delta G_2 = \Delta G_3 + \Delta G_4 + \Delta G_1 = 0$  ( $\Delta G_2$  为相变的  $\Delta G$ )

$$\int_{p^\ominus}^p (V_{\text{黑}} - V_{\text{红}}) dp + (4184 - 5.44 \times 798) = 0$$

$$232.7 \left( \frac{1}{7.7} - \frac{1}{8.1} \right) \times 10^{-6} \times (p - 101325) + 157 = 0$$

$$p = 1.06 \times 10^8 \text{ Pa} = 1.06 \times 10^5 \text{ kPa}$$

(6) 根据下面关系计算得到数据见下表.

$$p = 101.325 - 6.71 \times 10^6 \times (4184 - 5.44T) \text{ Pa}$$

$t/^\circ\text{C}$	500	520	540	560	580	600
$T/\text{K}$	773	793	813	833	853	873
$p/10^7 \text{ Pa}$	1.425	8.716	16.01	23.30	30.59	37.88

**例 6** 计算  $1000 \text{ K}$  时同位素交换反应  ${}^7\text{Li}_2 + {}^6\text{Li}_2 \rightleftharpoons 2 {}^6\text{Li} {}^7\text{Li}$  (可简写为  $\text{A} + \text{B} \rightleftharpoons 2\text{C}$ ) 的



平衡常数. 已知  ${}^7\text{Li}_2$  的振动波数  $\omega = 351.4 \text{ cm}^{-1}$ , 所有分子的核间距  $r_e = 2.672 \times 10^{-10} \text{ m}$ , 且振动力常数  $f$  也相同.

解 本题的反应不仅是等分子数反应, 而且各分子的核间距相同, 平衡常数  $K_p^\ominus$  的计算式可大大简化如下:

$$K_p^\ominus = \frac{q_C'^2}{q_A q_B} \exp\left(-\frac{\Delta \epsilon_0}{k_B T}\right)$$

$$= \left(\frac{m_C^3}{m_A^{3/2} m_B^{3/2}}\right) \left(\frac{\sigma_A \sigma_B}{\sigma_C^2}\right) \left(\frac{I_C^2}{I_A I_B}\right) \left\{ \frac{\left[1 - \exp\left(-\frac{h\nu_A}{k_B T}\right)\right] \left[1 - \exp\left(-\frac{h\nu_B}{k_B T}\right)\right]}{\left[1 - \exp\left(-\frac{h\nu_C}{k_B T}\right)\right]^2} \right\} \times$$

$$\exp\left[-h(2\nu_C - \nu_A - \nu_B)/2k_B T\right] \quad (1)$$

根据  $I = \mu r_e^2$  及  $\sigma_A = \sigma_B = 2$ ,  $\sigma_C = 1$ , 得

$$\left(\frac{\sigma_A \sigma_B}{\sigma_C^2}\right) = \left(\frac{2 \times 2}{1^2}\right) = 4 \text{ 和 } \left(\frac{I_C^2}{I_A I_B}\right) = \left\{ \frac{\left[\left(\frac{1}{2} m_A \times \frac{1}{2} m_B\right)/m_C\right]^2}{\frac{1}{4} m_A \times \frac{1}{4} m_B} \right\} = \left(\frac{m_A \times m_B}{m_C^2}\right)$$

式①可简化为

$$K_p^\ominus = \frac{4m_C}{(m_A m_B)^{1/2}} \left\{ \frac{\left[1 - \exp\left(-\frac{h\nu_A}{k_B T}\right)\right] \left[1 - \exp\left(-\frac{h\nu_B}{k_B T}\right)\right]}{\left[1 - \exp\left(-\frac{h\nu_C}{k_B T}\right)\right]^2} \right\} \exp\left[-\frac{h(2\nu_C - \nu_A - \nu_B)}{2k_B T}\right] \quad (2)$$

根据  $\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f}{\mu}}$ , 可得

$$\nu_A : \nu_C : \nu_B = \mu_A^{-1/2} : \mu_C^{-1/2} : \mu_B^{-1/2} = 1 : 1.0409 : 1.0803$$

$$\text{又 } \nu_A = c\omega_A = 2.998 \times 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1} \times 351.4 \text{ cm}^{-1} = 1.0535 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$$

$$\nu_B = 1.0409\nu_A = 1.0966 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$$

$$\nu_C = 1.0803\nu_A = 1.1381 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$$

$$T = 1000 \text{ K 时 } 1 - \exp(-h\nu_A/k_B T) = 0.397$$

$$1 - \exp(-h\nu_B/k_B T) = 0.421$$

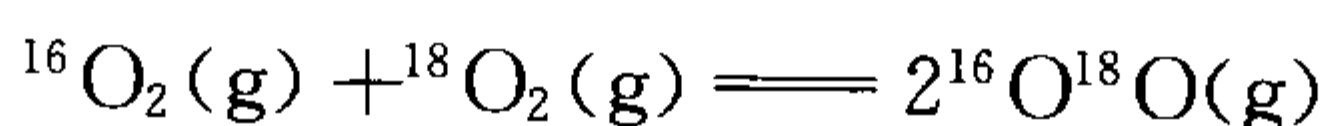
$$1 - \exp(-h\nu_C/k_B T) = 0.409$$

$$\exp[-h(2\nu_C - \nu_B - \nu_A)/2k_B T] = 0.9996$$

代入式②可得

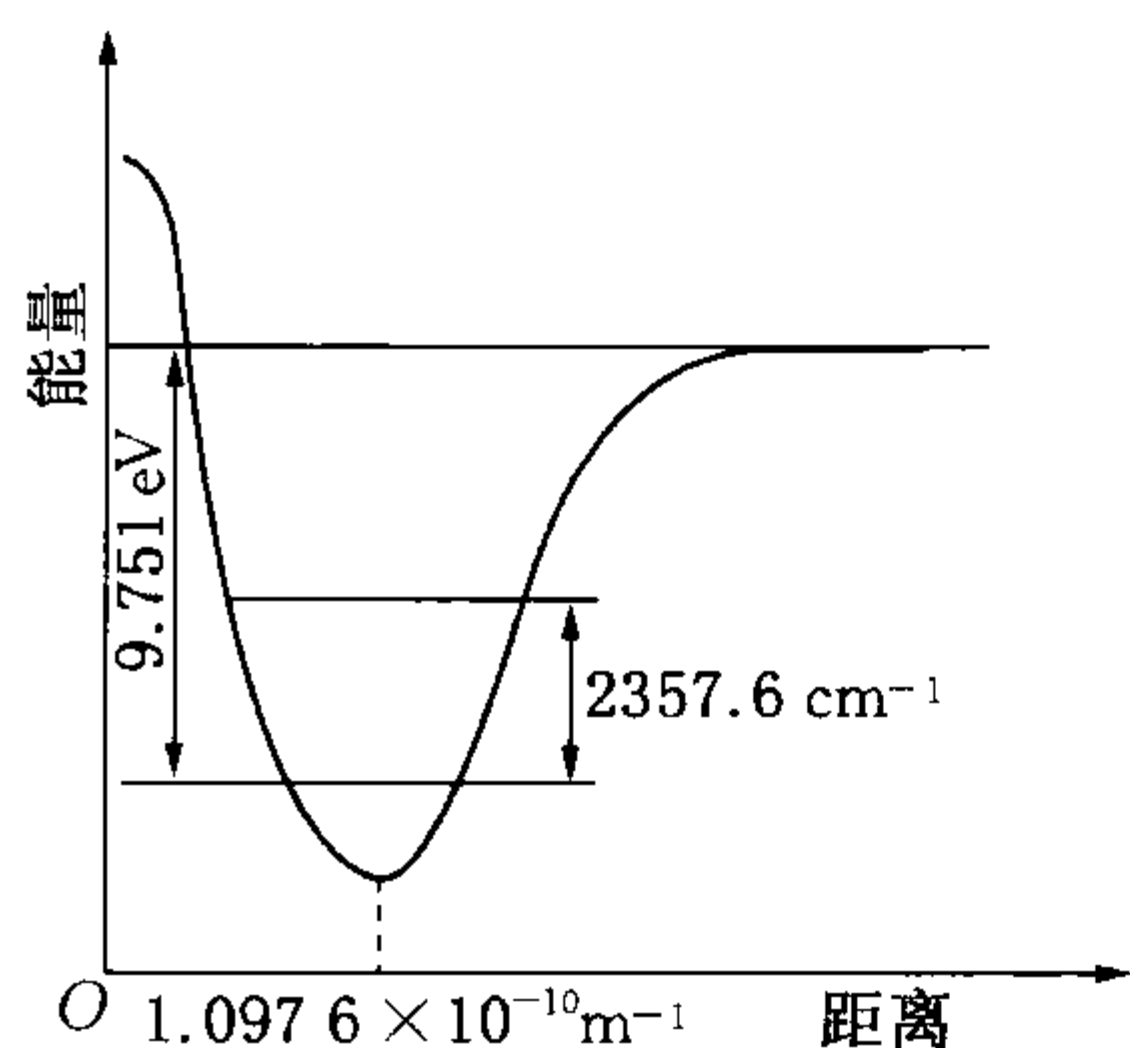
$$K_p^\ominus = 4.012 \times (0.397 \times 0.421 / 0.409^2) \times 0.9996 = 4.007$$

讨论: 对于这类反应切忌具体细算各分子配分函数再计算  $K_p^\ominus$ , 因这样算既浪费时间又易出错. 类似的计算题, 例如:



可导出  $K_p^\ominus$  与  $T$  的关系式, 已知  $\Delta E_m(0 \text{ K}) = 71.9 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 且各分子的核间距相等,  ${}^{16}\text{O}_2$

的基本振动波数为  $1580\text{ cm}^{-1}$ , 各分子中的电子都只处在三重简并的最低能级。



例 7 图

例 7 离解反应  $\text{N}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{N}$  的势能曲线如例 7 图所示, 试用刚性转子和谐振子近似模型求算上述反应在  $5000\text{ K}$  时的平衡常数, 已知  $\text{N}$  和  $\text{N}_2$  的电子基态简并度分别为 4 和 1。

$$\begin{aligned} \text{解 } K_p^\ominus &= \frac{(q^\ominus/L)_{\text{产物}}}{(q^\ominus/L)_{\text{反应物}}} \cdot e^{-\Delta \epsilon_0/k_B T} \\ &= \frac{(q^\ominus/L)_{\text{N(g)}}^2}{(q^\ominus/L)_{\text{N}_2(\text{g})}} \cdot e^{-\Delta \epsilon_0/k_B T} \\ &= K_t \times K_r \times K_v \times K_e \times K_0 \end{aligned}$$

其中

$$\begin{aligned} K_t &= \frac{\left[ \left( \frac{2\pi m_{\text{N}} k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \cdot \frac{V_m}{L} \right]^2}{\left( \frac{2\pi m_{\text{N}_2} k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \cdot \frac{V_m}{L}} = \frac{\left( \frac{2\pi m_{\text{N}} k_B T}{h^2} \right)^{3/2}}{2^{3/2}} \left( \frac{k_B T}{p^\ominus} \right) \\ &= \frac{1}{2}^{3/2} \left[ \frac{2\pi \times \frac{14 \times 10^{-3}}{L} \times 1.38 \times 10^{-23} \times 5000}{(6.626 \times 10^{-34})^2} \right]^{3/2} \times \frac{1.38 \times 10^{-23} \times 5000}{1.013 \times 10^5} \\ &= 8.383 \times 10^8 \end{aligned}$$

$$\text{又 } I = \mu r^2 = \frac{m_{\text{N}}}{2} \times r^2 = \frac{1}{2} \times \frac{14 \times 10^{-3}}{L} \times (1.0976 \times 10^{-10})^2 = 1.4008 \times 10^{-46} \text{ kg} \cdot \text{m}^2$$

$$\Theta_r = \frac{h^2}{8\pi^2 I k_B} = \frac{(6.626 \times 10^{-34})^2}{8\pi^2 \times 1.4008 \times 10^{-46} \times 1.38 \times 10^{-23}} = 2.876 \text{ K}$$

$$K_r = \frac{1}{(q_r)_{\text{N}_2}} = \frac{\sigma \Theta_r}{T} = \frac{2 \times 2.876}{5000} = 1.151 \times 10^{-3}$$

$$\text{又 } \Theta_v = \frac{hc \cdot \bar{\omega}}{k_B} = \frac{6.626 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8 \times 2357.6 \times 10^2}{1.38 \times 10^{-23}} = 3396.0 \text{ K}$$

$$K_v = \frac{1}{(q_v)_{\text{N}_2}} = 1 - e^{-\Theta_v/T} = 1 - e^{-3396.0/5000} = 0.493$$

$$K_e = \frac{(q_e)_{\text{N}}^2}{(q_e)_{\text{N}_2}} = \frac{(g_{e,0})_{\text{N}}^2}{(g_{e,0})_{\text{N}_2}} = \frac{4^2}{1} = 16$$

$$K_0 = e^{-\Delta \epsilon_0/k_B T} = e^{-9.751 \times 1.602 \times 10^{-19} / 1.38 \times 10^{-23} \times 5000} = 1.471 \times 10^{-10}$$

$$\begin{aligned} \text{所以 } K_p^\ominus &= K_t \times K_r \times K_v \times K_e \times K_0 \\ &= (8.383 \times 10^8) \times (1.151 \times 10^{-3}) \times (0.493) \times (16) \times (1.471 \times 10^{-10}) \\ &= 1.12 \times 10^{-3} \end{aligned}$$

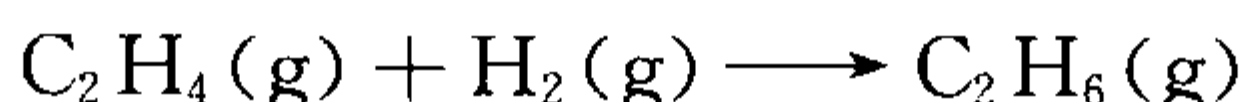
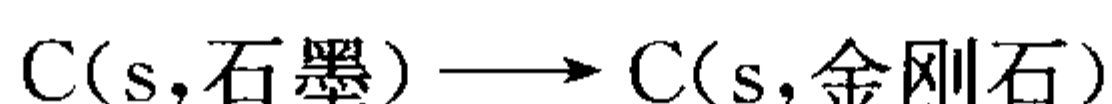
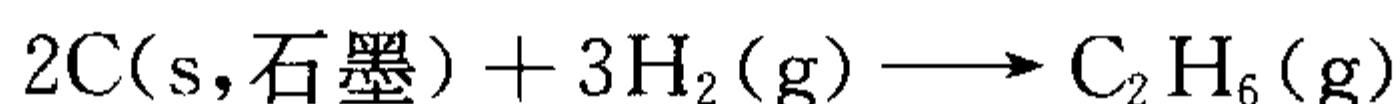
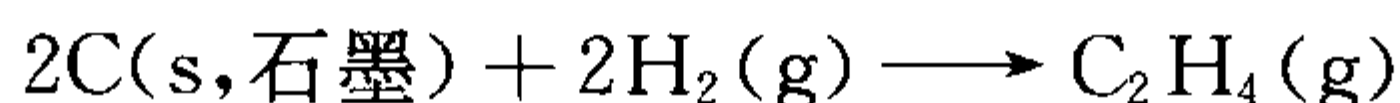
这一类题目的难点主要在于计算上的繁琐, 建议分开计算各种贡献, 这样既可避免错误, 又可从计算结果看出  $K_p^\ominus$  的数值主要取决于  $K_t$  和  $K_0$  这两个竞争项, 计算时请留意。

## 三、习题选解

14-1 已知 298 K 时下列各物质的标准摩尔熵  $S_m^\ominus$  和标准摩尔燃烧热  $\Delta_c H_m^\ominus$  分别为

物 质	$S_m^\ominus / (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta_c H_m^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
C(s, 石墨)	5.69	-394
C(s, 金刚石)	2.44	-392
H <sub>2</sub> (g)	130	-285
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (g)	229	-1 550
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (g)	219	-1 390

写出下列反应的化学反应等温式, 指出哪个反应不能进行完全? 为什么? 并计算它们的平衡常数.



解 (1) 对于反应  $2\text{C}(\text{s, 石墨}) + 2\text{H}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$  来说:

$$\begin{aligned}\Delta_r S_m^\ominus &= S_m^\ominus(\text{C}_2\text{H}_4) - 2[S_m^\ominus(\text{C}) + S_m^\ominus(\text{H}_2)] \\ &= 219 - 2(5.69 + 130) = -52.38 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r H_m^\ominus &= 2\Delta_r H_m^\ominus(\text{C}) + 2\Delta_r H_m^\ominus(\text{H}_2) - \Delta_r H_m^\ominus(\text{C}_2\text{H}_4) \\ &= 2(-394 - 285) - (-1390) = 32 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus(1) = \Delta_r H_m^\ominus - T\Delta_r S_m^\ominus = 32 - 298(52.38) \times 10^{-3} = 47.60 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

因为  $\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K_p^\ominus$ ,

$$\text{所以 } K_p^\ominus(1) = \exp\left[-\frac{\Delta_r G_m^\ominus(1)}{RT}\right] = \exp\left(-\frac{47.60 \times 10^3}{8.31 \times 298}\right) = 8.25 \times 10^{-1}$$

(2) 对于反应  $2\text{C}(\text{s, 石墨}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$  来说:

$$\begin{aligned}\Delta_r S_m^\ominus &= S_m^\ominus(\text{C}_2\text{H}_6) - 2S_m^\ominus(\text{C}) - 3S_m^\ominus(\text{H}_2) \\ &= 229 - 2 \times 5.69 - 3 \times 130 = -172.38 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\Delta_r H_m^\ominus = 2(-394) + 3(-285) - (-1550) = -93 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus(2) = \Delta_r H_m^\ominus - T\Delta_r S_m^\ominus = -93 - 298(-172.38) \times 10^{-3} = -41.63 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$K_p^\ominus(2) = \exp\left[-\frac{\Delta_r G_m^\ominus(2)}{RT}\right] = \exp\left(-\frac{-41.63 \times 10^3}{298 \times 8.314}\right) = 1.98 \times 10^7$$

(3) 对于反应  $\text{C}(\text{s, 石墨}) \longrightarrow \text{C}(\text{s, 金刚石})$  来说:

$$\Delta_r S_m^\ominus = S_m^\ominus(\text{C, 金刚石}) - S_m^\ominus(\text{C, 石墨}) = 2.44 - 5.69 = -3.29 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H_m^\ominus = \Delta_c H_m^\ominus(\text{C, 石墨}) - \Delta_c H_m^\ominus(\text{C, 金刚石}) = -394 + 392 = -2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus(3) = \Delta_r H_m^\ominus - T\Delta_r S_m^\ominus = -2 - 298 \times (-3.29) \times 10^{-3} = -1.02 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

固相反应一般没有平衡常数。

(4) 对于  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$  反应来说:

$$\Delta_r S_m^\ominus = 229 - 130 - 219 = -120 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H_m^\ominus = -1390 - 285 - (-1550) = -125 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus(4) = -125 - 298(-120) \times 10^{-3} = -89.24 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$K_p^\ominus(4) = \exp\left[-\frac{\Delta_r G_m^\ominus(4)}{RT}\right] = \exp\left(-\frac{-89.24 \times 10^3}{8.314 \times 298}\right) = 4.39 \times 10^{15}$$

因为  $K_p^\ominus(4) > K_p^\ominus(2) > K_p^\ominus(1)$ , 和反应 1, 2, 4 相比反应 3 的  $\Delta_r G^\ominus(3)$  负得最小, 所以相对而言, 反应(3)最难进行完全。

**14-3** 反应  $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$ , 在 1173 K 时  $\Delta_r G_m^\ominus = 1674 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(1) 若各种物质均服从理想气体行为, 且均处于标准状态下, 反应将向何处进行, 最终反应体系组成是什么?

(2) 若在总压 101325 Pa 下, 反应体系为反应气体的混合物, 其中各物质体积比为  $\text{CO}(\text{g}) : \text{H}_2\text{O}(\text{g}) : \text{CO}_2(\text{g}) : \text{H}_2(\text{g}) = 30 : 40 : 10 : 20$ , 则反应向何处进行, 最终反应体系组成是什么?

**解** (1) 可以从体系在等温等压过程中  $\Delta G$  的正、负来判断反应进行的方向。

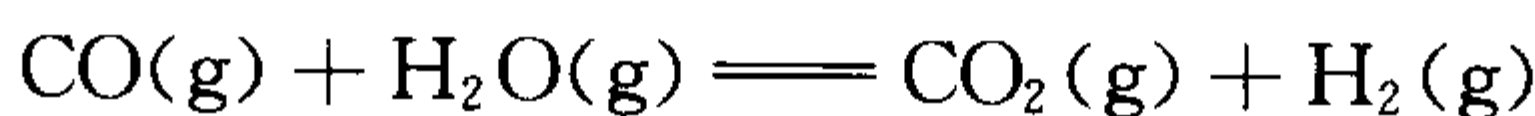
$$\Delta G_m = \Delta G_m^\ominus + RT \ln Q$$

体系各物质都处于标准状态, 所以

$$\Delta G_m = \Delta G_m^\ominus = 1674 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} > 0$$

则反应将向逆向进行,  $\text{CO}$  和  $\text{H}_2\text{O}$  的含量大于  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2$ 。

(2) 按题意写出反应的化学等温方程



因为是理想气体

$$\begin{aligned} \Delta_r G_m &= \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln Q_p = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln \frac{p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2}}{p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2\text{O}}} \\ &= 1674 + 8.314 \times 1173 \ln \frac{0.10 \times 0.20}{0.30 \times 0.40} = -15.8 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

因此反应向正向进行。

因为

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

$$1674 = -8.314 \times 1173 \ln K_p^\ominus$$

所以  $K_p^\ominus = 0.8423$ , 设达平衡后  $\text{CO}_2$  增加  $x$  体积, 则有  $K_p^\ominus = K_p(p^\ominus)^{-\Delta v} = K_p$

$$\frac{(0.10+x)(0.20+x)}{(0.30-x)(0.40-x)} = 0.8423$$

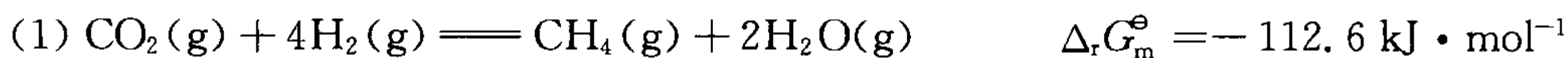
解得

$$x = 0.0897 \approx 0.09$$

所以反应体系的最终组成为  $x_{\text{CO}_2} = 0.19$ ,  $x_{\text{H}_2} = 0.29$ ,  $x_{\text{H}_2\text{O}} = 0.31$ ,  $x_{\text{CO}} = 0.21$

通过本题,要求知道  $\Delta_r G_m^\ominus$  是标准状态下反应的自由能变化,因此  $\Delta_r G_m^\ominus$  只能作为标准状态下反应进行方向的判据,而不能普遍地指出反应进行的方向.在一般情况下,只有  $\Delta G_{p,T}$  才能决定反应能否自发进行.

**14-4** 已知下列各反应在 298 K 时的标准自由能变化  $\Delta_r G_m^\ominus$  为



计算反应  $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{CO}(\text{g})$  在该温度下的平衡常数.

**解** 根据盖斯定律将上述各反应组合,总反应为  $(1) + \frac{1}{2}(3) - \frac{1}{2}(2) - (4)$ , 可知所求反应的  $\Delta_r G_m^\ominus$  为

$$\begin{aligned} \Delta_r G_m^\ominus &= \Delta_r G_m^\ominus(1) + \frac{1}{2}\Delta_r G_m^\ominus(3) - \frac{1}{2}\Delta_r G_m^\ominus(2) - \Delta_r G_m^\ominus(4) \\ &= -112.600 + \frac{1}{2}(-273.0) - \frac{1}{2}(-456.1) - (-51.1) \\ &= 30.006 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

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

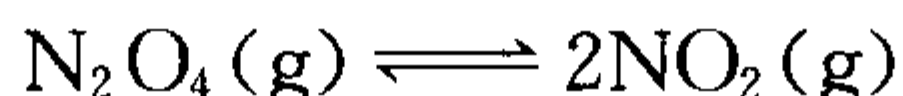
$$\ln K_p^\ominus = \frac{-\Delta_r G_m^\ominus}{RT} = \frac{-30.006 \times 10^3}{8.314 \times 298} = -12.111$$

$$K_p^\ominus = 5.550 \times 10^{-6}$$

虽然  $\Delta_r G_m^\ominus$  在判别反应是否发生时局限性,但它在化学反应中却是一个很重要的物理量.它能计算化学反应的平衡常数,同时由于自由能是体系的一个状态函数,故根据化学反应之间的组合关系,某一化学反应的标准自由能变化可通过与其有关的其他已知反应的标准自由能变化来求得,从而进一步计算其平衡常数.

**14-7** 四氧化二氮  $\text{N}_2\text{O}_4$  一部分离解为  $\text{NO}_2$ , 在等温等压下有如下平衡关系成立:  $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$ . 把它作为一例,试讨论在一定温度下总压改变时的平衡移动.

**解** 设从 1 mol 的纯  $\text{N}_2\text{O}_4$  出发,离解度为  $\alpha$ ,处于平衡的混合气体的总压为  $p$



最初的量	1	0	$n_{\text{总}}$
平衡时的量	$1 - \alpha$	$2\alpha$	$(1 + \alpha)$
平衡时的分压	$\frac{1 - \alpha}{1 + \alpha}p$	$\frac{2\alpha}{1 + \alpha}p$	



$$\text{故 } K_p^\ominus = \frac{(p_{\text{NO}_2})^2}{p_{\text{N}_2\text{O}_4}} (p^\ominus)^{-1} = K_p (p^\ominus)^{-1}$$

$K_p^\ominus$  和  $K_p$  在一定温度下为一恒值, 它与压力无关.

$$\text{解得 } K_p^\ominus = \frac{(p_{\text{NO}_2})^2}{p_{\text{N}_2\text{O}_4}} = \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2} p/p^\ominus, \text{ 得 } \alpha = \sqrt{K_p^\ominus / (4p/p^\ominus + K_p^\ominus)}$$

在一定温度下, 如增大总压, 则离解度变小, 即平衡向着气体的体积减小的方向 ( $2\text{NO}_2 \longrightarrow \text{N}_2\text{O}_4$ ) 移动. 反之, 减小压力, 平衡向着气体的体积增大的方向进行.

**14-10** 由乙烯和氯化氢制氯乙烷反应:



在  $200^\circ\text{C}$  和压力为  $101.325\text{ kPa}$  时, 标准平衡常数  $K_p^\ominus = 16.6$ , 反应开始前, 有  $1\text{ mol}$   $\text{CH}_2=\text{CH}_2$  和  $2\text{ mol}$   $\text{HCl}$ . 试求: (1) 反应达平衡时氯乙烷的最大产量; (2) 乙烯和氯化氢的平衡转化率; (3) 平衡组成.

**解** (1)  $\text{CH}_2=\text{CH}_2(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}(\text{g})$

开始时:  $1\text{ mol}$                        $2\text{ mol}$                        $0$

平衡时:  $1-n$                        $2-n$                        $n$

平衡时总摩尔数  $= 3-n$

$$\begin{aligned} K_p^\ominus &= \frac{x_{\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}} p/p^\ominus}{x_{\text{CH}_2=\text{CH}_2} p/p^\ominus \times x_{\text{HCl}} p/p^\ominus} = \frac{x_{\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}}}{x_{\text{CH}_2=\text{CH}_2} x_{\text{HCl}}} \cdot \left(\frac{p}{p^\ominus}\right)^{-1} \\ &= \frac{x_{\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}}}{x_{\text{CH}_2=\text{CH}_2} \cdot x_{\text{HCl}}} = \frac{\left(\frac{n}{3-n}\right)}{\left(\frac{1-n}{3-n}\right)\left(\frac{2-n}{3-n}\right)} = 16.6 \end{aligned}$$

解得  $n = 0.897\text{ mol}$

$$(2) \text{ 乙烯转化率} = \frac{n}{1} \times 100\% = 89.7\%$$

$$\text{氯化氢的转化率} = \frac{n}{2} \times 100\% = 44.9\%$$

$$(3) \text{ 平衡组成: } x_{\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}} = \frac{n}{3-n} = \frac{0.897}{3-0.897} = 0.427$$

$$x_{\text{C}_2\text{H}_4} = \frac{1-n}{3-n} = 0.049$$

$$x_{\text{HCl}} = \frac{2-n}{3-n} = 0.524$$

**14-12** 讨论不同条件下水煤气反应  $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$  中水蒸气的分解率为多少?

(1) 进行反应的原始物为  $1\text{ mol}$   $\text{H}_2\text{O}$  和  $1\text{ mol}$   $\text{CO}$ , 温度  $1003\text{ K}$ , 总压  $101.325\text{ Pa}$ ,  $K_p^\ominus = 1$ .

(2) 除多加  $2\text{ mol}$   $\text{N}_2$  外, 其他条件同(1);

(3) 原始物为  $2\text{ mol}$   $\text{H}_2\text{O}$  和  $1\text{ mol}$   $\text{CO}$ , 其他条件同(1);

(4) 除总压变为  $1013.250\text{ Pa}$  以外, 其他条件同(1);

(5) 原始物为 2 mol  $\text{H}_2\text{O}$ , 1 mol  $\text{CO}$  和 1 mol  $\text{CO}_2$ , 其他条件同(1).

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

原始        1            1            0            0

平衡       1- $\alpha$        1- $\alpha$         $\alpha$         $\alpha$

$$n_{\text{总}} = (1-\alpha) + (1-\alpha) + \alpha + \alpha = 2 \text{ mol}$$

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = p_{\text{CO}} = \frac{1-\alpha}{2} p_{\text{总}}; \quad p_{\text{CO}_2} = p_{\text{H}_2} = \frac{\alpha}{2} p_{\text{总}}$$

$$\text{因为 } K_p^\ominus = \frac{\left(\frac{\alpha}{2}\right)^2 p_{\text{总}}^2}{\left(\frac{1-\alpha}{2}\right)^2 p_{\text{总}}^2} (p^\ominus)^{-\Delta v} = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)^2} = 1$$

所以  $\alpha = 1/2$ , 即水蒸气的分解率为 50%.

(2) 当  $\text{N}_2$  加入时仍成立关系

$$K_p^\ominus = K_x (p/p^\ominus)^{\Delta v} = K_n (p/p^\ominus \sum_i n_i)^{\Delta v}$$

因为  $\Delta v = 0$ , 且  $K_p^\ominus$  在定温条件下是常数,

所以  $K_n = K_p^\ominus (p/p^\ominus \sum_i n_i)^{-\Delta v} = K_p^\ominus$  也是常数, 平衡时相对摩尔数不变, 即  $\text{N}_2(\text{g})$  加入不影响  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  的分解率.

故  $\alpha = 1/2 = 50\%$

(3)  $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{CO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$

原始        2            1            0            0

平衡       2(1- $\alpha$ )       1-2 $\alpha$        2 $\alpha$        2 $\alpha$

$$n_{\text{总}} = 2(1-\alpha) + 1 - 2\alpha + 2\alpha + 2\alpha = 3 \text{ mol}$$

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{2(1-\alpha)}{3} p_{\text{总}} \quad p_{\text{CO}} = \frac{(1-2\alpha)}{3} p_{\text{总}}$$

$$p_{\text{CO}_2} = p_{\text{H}_2} = \frac{2\alpha}{3} p_{\text{总}}$$

$$K_p = \frac{\left(\frac{2\alpha}{3} p_{\text{总}}\right)^2}{\left[\frac{2(1-\alpha)}{3} p_{\text{总}}\right] \left[\frac{(1-2\alpha)}{3} p_{\text{总}}\right]} = 1$$

解得  $\alpha = \frac{1}{3}$ , 即水蒸气的分解率为 33.33%

(4)  $\Delta v = 0$ ,  $p_{\text{总}}$  增加不影响  $\alpha$ ,

所以  $\alpha = \frac{1}{2}$ , 仍为 50%.

(5)  $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{CO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$

原始        1            1            1            0

平衡       1- $\alpha$        1- $\alpha$        1+ $\alpha$         $\alpha$

$$n_{\text{总}} = (1-\alpha) + (1-\alpha) + (1+\alpha) + \alpha = 3 \text{ mol}$$

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = p_{\text{CO}} = \frac{1-\alpha}{3} p_{\text{总}}$$

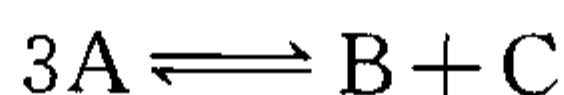
$$p_{\text{CO}_2} = \frac{1+\alpha}{3} p_{\text{总}} \quad p_{\text{H}_2} = \frac{\alpha}{3} p_{\text{总}}$$

$$K_p = \frac{\left(\frac{1+\alpha}{3}\right)\left(\frac{\alpha}{3}\right)}{\left(\frac{1-\alpha}{3}\right)^2} = 1 \quad \alpha = \frac{1}{3}$$

即水蒸气的分解率为 33.33%

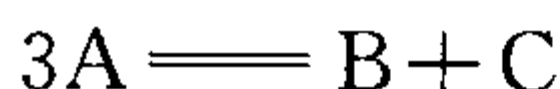
一般情况下,惰性气体的存在并不影响平衡常数  $K_p$ ,但却影响平衡组成  $K_n$ ,即能使平衡组成发生移动,在体系总压恒定的条件下,增加了不参加反应的惰性气体,使总物质的量增加,因而使参加反应气体的分压降低,其效果与减压相同,对于  $\Delta v = 0$  的反应则不受影响。

**14-20** 现有按下列反应方程式离解的某物质 A:



设 A, B, C 三种物质均为理想气体,在标准压力下,温度为 300 K 时,测有 40% 的 A 离解.若压力保持恒定,温度升高 10 K, A 的离解度为 41%,求该体系的标准摩尔焓变。

**解** 设 A 的离解为  $\alpha$ , 则



初 态      1      0      0

平衡态     $1-\alpha$      $\frac{\alpha}{3}$      $\frac{\alpha}{3}$

$$n_{\text{总}} = 1 - \alpha + \frac{\alpha}{3} + \frac{\alpha}{3} = \left(1 - \frac{\alpha}{3}\right) \text{mol}$$

各物质的摩尔分数为

$$x_{\text{A}} = \frac{(1-\alpha)}{\left(1 - \frac{\alpha}{3}\right)} = \frac{3(1-\alpha)}{(3-\alpha)}, \quad x_{\text{B}} = \frac{\frac{\alpha}{3}}{\left(1 - \frac{\alpha}{3}\right)} = \frac{\alpha}{(3-\alpha)}, \quad x_{\text{C}} = \frac{\frac{\alpha}{3}}{\left(1 - \frac{\alpha}{3}\right)} = \frac{\alpha}{(3-\alpha)}$$

当体系总压为  $p$  时,各物质的分压力

$$p_{\text{A}} = x_{\text{A}} p = [3(1-\alpha)/(3-\alpha)] p$$

$$p_{\text{B}} = x_{\text{B}} p = [\alpha/(3-\alpha)] p$$

$$p_{\text{C}} = x_{\text{C}} p = [\alpha/(3-\alpha)] p$$

反应的标准平衡常数

$$K_p^\ominus = \frac{(p_{\text{B}}/p^\ominus)(p_{\text{C}}/p^\ominus)}{(p_{\text{A}}/p^\ominus)^3} = \frac{\alpha^2(3-\alpha)p^\ominus}{27(1-\alpha)^3 p}$$

因为 300 K 时,  $\alpha = 0.4$ ; 310 K 时,  $\alpha = 0.41$ , 所以

$$K_p^\ominus(300 \text{ K}) = \frac{(0.4)^2(3-0.4)}{27(1-0.4)^3} \times \frac{101\,325 \text{ Pa}}{101\,325 \text{ Pa}} = 0.071$$

$$K_p^\ominus(310 \text{ K}) = \frac{(0.41)^2(2.59)}{(27)(0.59)^3} \times \frac{101\,325 \text{ Pa}}{101\,325 \text{ Pa}} = 0.079$$

再根据  $\left(\frac{\partial \ln K_p^\ominus}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT^2}$

又因为这里温度变化不大(10 K),所以可以把  $\Delta_r H_m^\ominus$  当作常数,积分上式得

$$\ln \frac{K_p^\ominus(310 \text{ K})}{K_p^\ominus(300 \text{ K})} = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{R} \left( \frac{1}{300} - \frac{1}{310} \right)$$

即 
$$\ln \frac{0.079}{0.071} = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{8.314} \left( \frac{1}{300} - \frac{1}{310} \right)$$

所以,该体系的标准反应热为  $\Delta_r H_m^\ominus = 8.26 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

此题表明温度对平衡常数的影响,从范托夫方程来看,如果  $\Delta_r H_m^\ominus$  为负值,即对放热反应来说,平衡常数  $K_a^\ominus$  将随温度的升高而降低.若为正值,即对吸热反应来说  $K_a^\ominus$  将随温度的升高而增大.

**14-22** 乙烯水合反应  $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  的标准吉布斯函数变化满足下式:

$\Delta_r G_m^\ominus = -3.47 \times 10^4 + 26.4 T \ln T + 45.2 T (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$ . (1) 推导标准反应热与温度的关系;  
(2) 计算 573 K 时的平衡常数;(3) 求 573 K 时反应焓变.

**解** (1) 根据吉布斯-亥姆霍兹方程,有

$$\frac{d\left(\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{T}\right)}{dT} = -\frac{\Delta_r H_m^\ominus}{T^2}$$

$$\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{T} = \frac{-3.47 \times 10^4}{T} + 26.4 \ln T + 45.2$$

$$\left[ \frac{d(\Delta_r G_m^\ominus/T)}{dT} \right]_p = \frac{3.47 \times 10^4}{T^2} + \frac{26.4}{T} = -\frac{\Delta_r H_m^\ominus}{T^2}$$

$$-\Delta_r H_m^\ominus = 3.47 \times 10^4 + 26.4 T$$

$$\Delta_r H_m^\ominus = -3.47 \times 10^4 - 26.4 T$$

(2)  $\Delta_r G_m^\ominus(573 \text{ K}) = -3.47 \times 10^4 + 26.4 \times 573 \ln 573 + 45.2 \times 573 = 87\,271 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$

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

$$K_p^\ominus = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{8\,727}{8.314 \times 573}\right) = 1.11 \times 10^{-8}$$

(3)  $\left(\frac{\partial G_m^\ominus}{\partial T}\right)_p = -\Delta S_m^\ominus = 71.6 + 26.4 \ln T$

当  $T = 573 \text{ K}$  时,

$$\Delta_r S_m^\ominus = -(71.6 + 26.4 \ln T) = -239 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

**14-25** 已知反应  $\text{ZnO}(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$  的  $\Delta_r G_m^\ominus/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) = 232\,000 - 160T/\text{K}$ , 液态锌的蒸气压方程为

$$\lg \frac{p}{p^\ominus} = -\frac{6\,164}{T} + 5.22$$

在 800 K 时,把氢气通入盛有固态氧化锌和液态锌的密闭容器中,求达成平衡时氢气和水蒸气量的比例  $n_{\text{H}_2} : n_{\text{H}_2\text{O}}$ .

解 由  $\Delta_r G_m^\ominus = 232\,000 - 160T = -RT \ln K_p^\ominus$

当  $T = 800\text{ K}$  时

$$\ln K_p^\ominus = -\frac{232\,000 - 160 \times 800}{8.314 \times 800}$$

解得  $K_p^\ominus = 1.62 \times 10^{-7}$

$$K_p = 1.62 \times 10^{-7} p^\ominus$$

800 K 时,液态 Zn 的蒸气压为

$$\lg(p/p^\ominus) = -\frac{6\,164}{800} + 5.22$$

$$p_{(\text{Zn})} = 3.27 \times 10^{-3} p^\ominus = 331.3\text{ Pa}$$

根据化学反应方程式,得

$$K_p^\ominus = \frac{p_{(\text{Zn})} p_{(\text{H}_2\text{O})}}{p_{(\text{H}_2)} p^\ominus} = 1.62 \times 10^{-7}$$

所以  $\frac{p_{(\text{H}_2)}}{p_{(\text{H}_2\text{O})}} = 2.02 \times 10^4$ ; 则  $n_{(\text{H}_2)}/n_{(\text{H}_2\text{O})} = 2.02 \times 10^4$

对于多相反应,如果参加反应的有纯固体或纯液体,标准平衡常数只与气相组成的分压有关.

**14-27** 已知反应 (1)  $\text{H}_2(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$  的  $\Delta C_{p,m}/(\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) = -13.01 + 2.51 \times 10^{-3} T/(\text{K})$ , 以及下列 298 K 时标准热力学数据:

热力学函数	$\text{CO}_2$	$\text{CO}$	$\text{H}_2\text{O}$
$\Delta_r G_m^\ominus$	-394.4	-137.4	-228.6
$\Delta_r H_m^\ominus$	-393.5	-110.5	-241.8

计算反应在 1 023 K 时平衡常数.

(2)  $\frac{1}{2} \text{SnO}_2(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{Sn}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ , 在 1 023 K 平衡时总压为 4 266.3 Pa, 水蒸气的分压为 3 159.7 Pa, 计算  $\frac{1}{2} \text{SnO}_2(\text{s}) + \text{CO}(\text{g}) \rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{Sn}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$  在 1 023 K 时的平衡常数.

解 (1) 计算反应(1)的  $K_p^\ominus$

$$\Delta_r H_m^\ominus(298\text{ K}) = (-110.5) + (-241.8) - (-393.5) = 41.21\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H_m^\ominus(1\,023\text{ K}) = \Delta_r H_m^\ominus(298\text{ K}) + \int_{298}^{1\,023} \Delta C_p dT = 32\,974.9\text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \approx 32.975\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus(298\text{ K}) = (-137.4) + (-228.6) - (-394.4) = 28.33\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$\Delta_r S_m^\ominus(298 \text{ K}) = \frac{\Delta_r H_m^\ominus(298 \text{ K}) - \Delta_r G_m^\ominus(298 \text{ K})}{T} = \frac{(44.21 - 28.33) \times 10^3}{298}$$

$$= 43.22 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_m^\ominus(1023 \text{ K}) = \Delta_r S_m^\ominus(298 \text{ K}) + \int_{298}^{1023} (\Delta C_p / T) dT$$

$$= 43.22 + \int_{298}^{1023} \frac{-13.01 + 2.51 \times 10^{-3} T}{T} dT$$

$$= 43.22 - 14.23 = 28.99 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus(1023 \text{ K}) = \Delta_r H_m^\ominus(1023 \text{ K}) - 1023 \Delta_r S_m^\ominus(1023 \text{ K})$$

$$= 32.975 \times 10^3 - 1023 \times 28.99 = 3318.2 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

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

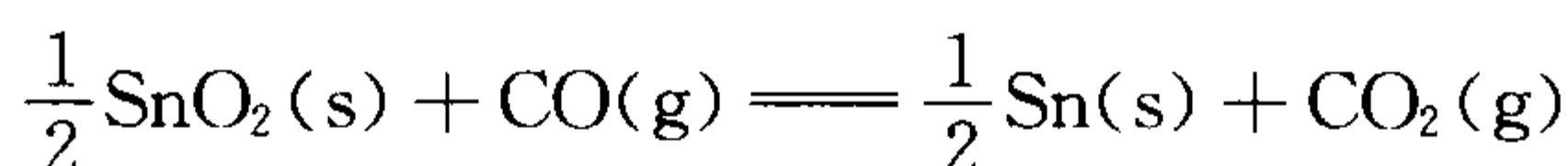
$$\ln K_p^\ominus = -\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{RT} = \frac{-3318.2}{8.314 \times 1023} = -0.3901; K_p^\ominus(1023 \text{ K}) = 0.677$$

本题不能用  $\ln \frac{K_p^\ominus(2)}{K_p^\ominus(1)} = \frac{\Delta H^\ominus}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$  来求  $K_p^\ominus(2)$ , 这是因为  $\Delta C_p \neq 0$ , 所以在  $(T_1 - T_2)$  间  $\Delta_r H_m^\ominus$  不是常数.

(2) 计算反应  $\frac{1}{2} \text{SnO}_2(\text{s}) + \text{CO}(\text{g}) \rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{Sn}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$  的平衡常数:

$$K_p^\ominus(2)(1023 \text{ K}) = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}/p^\ominus}{p_{\text{H}_2}/p^\ominus} = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}} = \frac{3159.7}{4266.3 - 3159.7} = 2.86$$

由反应(2)式减去(1)式得



$$\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r G_m^\ominus(2) - \Delta_r G_m^\ominus(1)$$

因为

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

所以

$$-RT \ln K_p^\ominus = -RT \ln K_p^\ominus(2) - [-RT \ln K_p^\ominus(1)]$$

$$\ln K_p^\ominus = \ln K_p^\ominus(1) - \ln K_p^\ominus(2) = \ln \frac{K_p^\ominus(1)}{K_p^\ominus(2)}$$

$$K_{p(1023 \text{ K})}^\ominus = \frac{K_p^\ominus(1)}{K_p^\ominus(2)} = \frac{0.677}{2.86} = 0.23$$

**14-29** 计算反应  $2\text{H}^{35}\text{Cl}(\text{g}) + {}^{37}\text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{H}^{37}\text{Cl}(\text{g}) + {}^{35}\text{Cl}_2(\text{g})$  在 298 K 的平衡常数  $K_f^\ominus$ , 计算时只用原子质量和下列数据:

物 质	${}^{35}\text{Cl}_2$	${}^{37}\text{Cl}_2$	$\text{H}^{35}\text{Cl}$	$\text{H}^{37}\text{Cl}$
$\bar{\omega}/\text{cm}^{-1}$	565	549	2989	2988

$$\text{解 } K_f^\ominus = \frac{(q^\ominus/L)_{\text{产}}}{(q^\ominus/L)_{\text{反}}} \cdot e^{-\Delta_f^\ominus/k_B T} = K_t^\ominus \times K_r \times K_v \times K_e \times K_0$$

$$K_t^\ominus = \frac{\left[\left(\frac{2\pi mk_B T}{h^2}\right)^{3/2} \cdot \frac{V_m}{L}\right]_{\text{H}^{37}\text{Cl}}^2 \left[\left(\frac{2\pi mk_B T}{h^2}\right)^{3/2} \cdot \frac{V_m}{L}\right]_{^{35}\text{Cl}_2}}{\left[\left(\frac{2\pi mk_B T}{h^2}\right)^{3/2} \cdot \frac{V_m}{L}\right]_{\text{H}^{35}\text{Cl}}^2 \left[\left(\frac{2\pi mk_B T}{h^2}\right)^{3/2} \cdot \frac{V_m}{L}\right]_{^{37}\text{Cl}_2}} \\ = \left(\frac{m_{\text{H}^{37}\text{Cl}}}{m_{\text{H}^{35}\text{Cl}}}\right)^3 \times \left(\frac{m_{^{35}\text{Cl}_2}}{m_{^{37}\text{Cl}_2}}\right)^{3/2} = \left(\frac{38}{36}\right)^3 \times \left(\frac{70}{74}\right)^{3/2} = 1.082$$

$$K_r = \frac{q_{\text{H}^{37}\text{Cl}}^2 \times q_{^{35}\text{Cl}_2}}{q_{\text{H}^{35}\text{Cl}}^2 \times q_{^{37}\text{Cl}_2}}$$

由于  $q_r = \frac{8\pi^2 I k_B T}{\sigma h^2}$ ,  $I = \mu r^2$ , 且  $r$  无区别

$$\text{所以 } K_r = \left(\frac{\mu_{\text{H}^{37}\text{Cl}}}{\mu_{\text{H}^{35}\text{Cl}}}\right)^2 \times \left(\frac{\mu_{^{35}\text{Cl}_2}}{\mu_{^{37}\text{Cl}_2}}\right) \left(\frac{\sigma_{\text{H}^{35}\text{Cl}}}{\sigma_{\text{H}^{37}\text{Cl}}}\right)^2 \left(\frac{\sigma_{^{37}\text{Cl}_2}}{\sigma_{^{35}\text{Cl}_2}}\right) = \left[\frac{1 \times 37}{38}\right]^2 \times \left[\frac{35}{37}\right] \times \left[\frac{1 \times 35}{36}\right] = 0.9488$$

$$K_v = \frac{(1 - e^{-\Theta_v/T})_{\text{H}^{37}\text{Cl}}^{-2}}{(1 - e^{-\Theta_v/T})_{\text{H}^{35}\text{Cl}}^{-2}} \times \frac{(1 - e^{-\Theta_v/T})_{^{35}\text{Cl}_2}^{-1}}{(1 - e^{-\Theta_v/T})_{^{37}\text{Cl}_2}^{-2}}$$

物 质	$^{35}\text{Cl}_2$	$^{37}\text{Cl}_2$	$\text{H}^{35}\text{Cl}$	$\text{H}^{37}\text{Cl}$
$\bar{\omega}/\text{cm}^{-1}$	565	549	2989	2988
$\frac{\Theta_v}{T} = \frac{hc\bar{\omega}}{k_B}$	2.73	2.65	14.45	14.44

$$K_v = \left(\frac{1 - e^{-14.44}}{1 - e^{-14.45}}\right)^{-2} \times \left(\frac{1 - e^{-2.73}}{1 - e^{-2.65}}\right)^{-1} = 0.994$$

$$K_e = 1$$

$$\Delta U_0^\ominus = \frac{1}{2}hc\bar{\omega}_{^{35}\text{Cl}_2} + 2 \times \frac{1}{2}hc\bar{\omega}_{\text{H}^{37}\text{Cl}} - \frac{1}{2}hc\bar{\omega}_{^{37}\text{Cl}_2} - 2 \times \frac{1}{2}hc\bar{\omega}_{\text{H}^{35}\text{Cl}} \\ = \frac{1}{2} \times 6.626 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8 (565 + 2 \times 2988 - 549 - 2 \times 2989) \times 10^2 \\ = 1.39 \times 10^{-22} \text{ J} \cdot \text{分子}^{-1}$$

$$K_0 = e^{-\Delta_f^\ominus/k_B T} = e^{-1.39 \times 10^{-22} / 1.38 \times 10^{-23} \times 298} = 0.967$$

$$\text{所以 } K_f^\ominus \approx K_t^\ominus \times K_r \times K_v \times K_e \times K_0 = 1.082 \times 0.9488 \times 0.994 \times 1 \times 0.967 = 0.987$$

**14-31** 1-丁烯催化脱氢制丁二烯的反应为:



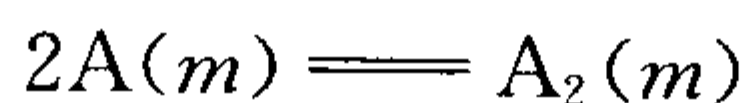
如果原料气的组成为 1-丁烯:水蒸气=1:15,操作压力为 202.65 kPa,要求 1-丁烯的平衡转化率达到 40%,求这时的反应温度为多少? 已知 1-丁烯和丁二烯在 25 °C 的  $\Delta_f G_m^\ominus$  分别为



$$= \frac{8.314 \times 10^{-3} \times 293.15 \times 303.15 \ln(84\,710/71\,640)}{303.15 - 293.15} = 12.382 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

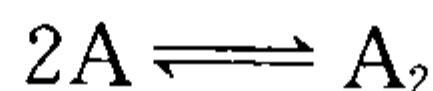
$$\Delta S^\circ = \frac{\Delta H^\circ - \Delta G^\circ}{T} = \frac{12\,382 + 16\,485}{298.15} = 96.82 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

**14-35** 298 K 时, 在 1 kg 溶剂中加入溶质 A 的物质量为  $m \text{ mol}$ , 该稀溶液凝固点下降  $\Delta T_f$ , 已知溶剂的凝固点降低常数为  $K_f$ , 在该溶液中的溶质进行二聚反应:



反应平衡常数为  $K_m^\circ$  (取  $m^\circ = 1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  为标准态), 证明:  $K_m^\circ = \frac{K_f(K_fm - \Delta T_f)m^\circ}{(K_fm - 2\Delta T_f)^2}$

**证明** 题中溶剂为 1 kg, 故物质的量  $m \text{ mol}$  与质量摩尔浓度  $m$  数值相同. 本题主要是要求出平衡时粒子的总量  $\sum n_i$ .



$$t = 0, \quad m \quad 0$$

$$t = t_{\text{平}}, \quad m - 2x \quad x$$

平衡时粒子的总量  $\sum n_i = m - 2x + x = m - x$ , 根据稀溶液凝固点下降公式

$$\begin{aligned} \Delta T_f &= K_f(m - x) \\ x &= m - \Delta T_f/K_f \end{aligned} \quad \text{①}$$

该反应的平衡常数  $K_m^\circ$  表示为

$$K_m^\circ = \frac{x/m^\circ}{[(m - 2x)/m^\circ]^2} = \frac{xm^\circ}{(m - 2x)^2}$$

将式①代入, 得

$$K_m^\circ = \frac{(m - \Delta T_f/K_f)m^\circ}{(m - 2m + 2\Delta T_f/K_f)^2} = \frac{K_f(K_fm - \Delta T_f)m^\circ}{(2\Delta T_f - K_fm)^2}$$

$$\text{所以} \quad K_m^\circ = \frac{K_f(K_fm - \Delta T_f)m^\circ}{(K_fm - 2\Delta T_f)^2}. \quad \text{证毕.}$$

热力学平衡常数  $K_m^\circ$  无量纲.

**14-36** 如果范德华气体的吸引部分占主导地位的话 (即  $b = 0, a \neq 0$ ), 那么气体的逸度和压力的关系为:  $f(p) = p \exp[-ap/(R^2 T^2)]$ , 式中  $f$  为某气体的逸度,  $p$  为某气体的压力,  $a$  为气体的范德华常数. 请先证明:  $\left(\frac{\partial \ln K_p^\circ}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial \ln K_r}{\partial p}\right)_T$ , 然后推导反应  $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{HI}(\text{g})$  的  $K_p^\circ$  与压力关系的函数表达式.

**证明** 因为  $K_f^\circ = K_p^\circ \cdot K_r$

$$\ln K_f^\circ = \ln K_p^\circ + \ln K_r$$

$$\left(\frac{\partial \ln K_f^\circ}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial \ln K_p^\circ}{\partial p}\right)_T + \left(\frac{\partial \ln K_r}{\partial p}\right)_T$$

$$\text{因为 } \Delta_r G_m^\ominus = \sum \nu_B \mu_B^\ominus(T) = -RT \ln K_f^\ominus$$

所以  $K_f^\ominus$  只是  $T$  的函数, 于是  $\left(\frac{\partial \ln K_f^\ominus}{\partial p}\right)_T = 0$

则得到  $\left(\frac{\partial \ln K_p^\ominus}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial \ln K_r}{\partial p}\right)_T$ . 证毕.

又因为  $f(p) = pe^{-ap/R^2 T^2}$ , 所以  $\gamma = \frac{f}{p} = e^{-ap/R^2 T^2}$

对于  $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{HI}(\text{g})$  的反应

$$\begin{aligned} \ln K_r &= \ln \frac{\gamma_{\text{HI}}^2}{\gamma_{\text{H}_2} \gamma_{\text{I}_2}} = 2 \ln \gamma_{\text{HI}} - \ln \gamma_{\text{H}_2} - \ln \gamma_{\text{I}_2} \\ &= 2 \ln(e^{-a_{\text{HI}} p_{\text{HI}}/R^2 T^2}) - \ln(e^{-a_{\text{H}_2} p_{\text{H}_2}/R^2 T^2}) - \ln(e^{-a_{\text{I}_2} p_{\text{I}_2}/R^2 T^2}) \\ &= -\frac{2a_{\text{HI}} p_{\text{HI}}}{R^2 T^2} + \frac{a_{\text{H}_2} p_{\text{H}_2}}{R^2 T^2} + \frac{a_{\text{I}_2} p_{\text{I}_2}}{R^2 T^2} = \left(-\frac{2a_{\text{HI}} x_{\text{HI}}}{R^2 T^2} + \frac{a_{\text{H}_2} x_{\text{H}_2}}{R^2 T^2} + \frac{a_{\text{I}_2} x_{\text{I}_2}}{R^2 T^2}\right) p_{\text{总}} \\ \left(\frac{\partial \ln K_p^\ominus}{\partial p}\right)_T &= -\left(\frac{\partial \ln K_r}{\partial p}\right)_T = \frac{2a_{\text{HI}} x_{\text{HI}}}{R^2 T^2} - \frac{a_{\text{H}_2} x_{\text{H}_2}}{R^2 T^2} - \frac{a_{\text{I}_2} x_{\text{I}_2}}{R^2 T^2} \\ &= \frac{1}{R^2 T^2} (2a_{\text{HI}} x_{\text{HI}} - a_{\text{H}_2} x_{\text{H}_2} - a_{\text{I}_2} x_{\text{I}_2}) \end{aligned}$$

**14-37** 实验测得不同温度的乙烯水合反应  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{g})$  的平衡常数与温度的关系为

$t/^\circ\text{C}$	145	173	200	225	250
$K_p^\ominus$	$6.8 \times 10^{-2}$	$3.60 \times 10^{-2}$	$1.65 \times 10^{-2}$	$1.07 \times 10^{-2}$	$6.73 \times 10^{-3}$

假定反应的焓变与温度无关. 试(1)写出标准平衡常数与温度的关系式;(2)求出反应的焓变;(3)如果初始混合物是由等物质的量的乙烯和水蒸气组成, 乙烯水合反应在  $300^\circ\text{C}$ ,  $20\,265\text{ kPa}$  下进行, 该条件下的  $K_r$  为  $0.860$ , 试计算平衡转化率.

解 (1) 因为  $\left(\frac{\partial \ln K_p^\ominus}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT^2}$

所以  $\ln K_p^\ominus = -\frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT} + C$

$\frac{1}{T}/\text{K}^{-1}$	$2.39 \times 10^{-3}$	$2.24 \times 10^{-3}$	$2.11 \times 10^{-3}$	$2.01 \times 10^{-3}$	$1.91 \times 10^{-3}$
$\ln K_p^\ominus$	-2.69	-3.32	-4.10	-4.54	-5.00

以  $\ln K_p^\ominus - \frac{1}{T}$  作图, 得斜率  $= 4\,890$ , 截距  $= C = -14.37$

则  $\ln K_p^\ominus = \frac{4\,890}{T} - 14.37$



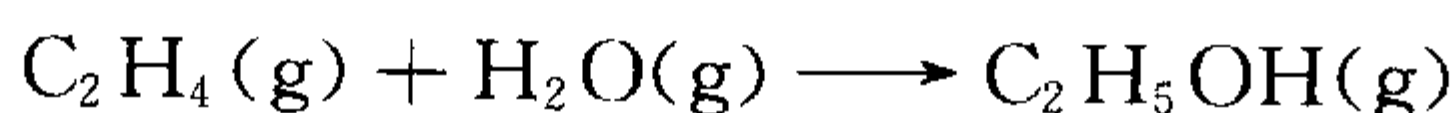
$$(2) \text{ 斜率} = -\frac{\Delta_r H_m^\ominus}{R} = 4890, \Delta_r H_m^\ominus = -40.66 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$(3) \text{ 以上的 } K_p^\ominus \text{ 是理想气体的, 如果是实际气体, 作图所得则为: } \ln K_f^\ominus = \frac{4890}{T} - 14.37$$

$$\text{当 } T = 573 \text{ K 时, } \ln K_f^\ominus = -5.84$$

$$K_f^\ominus = K_p^\ominus \cdot K_r = 2.92 \times 10^{-3}, K_r \text{ 为 } 0.860$$

$$K_p^\ominus = \frac{K_f^\ominus}{K_r} = 3.40 \times 10^{-3}$$



$$\text{开始时: } \quad 1 \text{ mol} \quad 1 \text{ mol} \quad 0$$

$$\text{平衡时: } \quad 1-x \quad 1-x \quad x$$

$$\text{平衡时总摩尔数} = 2-x(\text{mol})$$

$$K_p^\ominus = K_x \cdot \left(\frac{p}{p^\ominus}\right)^\Delta = \left[ \frac{\left(\frac{x}{2-x}\right)}{\left(\frac{1-x}{2-x}\right)^2} \right] \left(\frac{20265}{101.325}\right)^{-1} = 3.40 \times 10^{-3}$$

$$\text{解得 } x = 0.228 \text{ mol}$$

$$\text{平衡时的转化率} = \frac{x}{1} \times 100\% = 22.8\%$$

**14-39** 反应:  $3\text{Si}(\text{s}) + 2\text{N}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Si}_3\text{N}_4(\text{g})$  的

$$\Delta_r G_m^\ominus / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) = -7.406 \times 10^5 - 24.1 T \lg T + 402.92 T$$

此表达式适用的温度范围为  $500 \sim 1670 \text{ K}$ . (1) 计算  $1000 \text{ K}$  时  $\text{Si}_3\text{N}_4(\text{g})$  的  $\Delta_f G_m^\ominus$  和  $\Delta_f H_m^\ominus$ , 并导出  $\Delta_r S_m^\ominus$  和  $\Delta C_{p,m}$  的表达式; (2) 欲计算  $1000 \text{ K}$  时  $\text{Si}_3\text{N}_4(\text{g})$  的  $S^\ominus$  还需要什么数据? (3) 计算  $1000 \text{ K}$  时反应的标准平衡常数  $K_p^\ominus$ , 从所得结果可得到什么结论?

$$\text{解 } \Delta_f G_m^\ominus = \Delta_r G_m^\ominus = -7.406 \times 10^5 - 24.1 T \lg T + 402.92 T$$

$$T = 1000 \text{ K 时, } \Delta_f G_m^\ominus = -409.98 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{因为 } \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p = -\Delta S$$

$$\text{所以 } \Delta_r S_m^\ominus = -\left(\frac{\partial \Delta_r G_m^\ominus}{\partial T}\right)_p = -\left[402.92 - \frac{24.1}{2.303} \times \left(\ln T + T \times \frac{1}{T}\right)\right]$$

$$\Delta_r S_m^\ominus = -392.454 + 10.466 \ln T$$

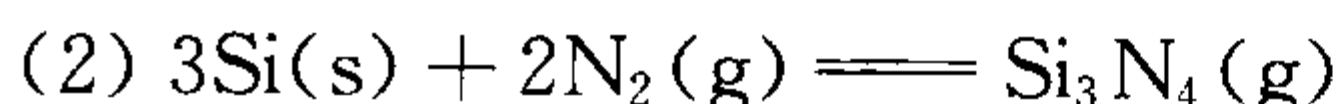
$$\Delta_f H_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus = \Delta_r G_m^\ominus + T \Delta_r S_m^\ominus$$

$$= (-7.406 \times 10^5 - 10.466 T \ln T + 402.92 T) + T(-392.454 + 10.466 \ln T)$$

$$= -7.406 \times 10^5 + 10.466 T$$

$$T = 1000 \text{ K 时, } \Delta_f H_m^\ominus = -730.13 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta C_{p,m} = \left(\frac{\partial \Delta H_m^\ominus}{\partial T}\right)_p = 10.466 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$\Delta_r S_m^\ominus = S^\ominus(\text{Si}_3\text{N}_4) - 3S^\ominus(\text{Si}) - 2S^\ominus(\text{N}_2)$$

已求得  $\Delta_r S_m^\ominus$ , 要求  $S^\ominus(\text{Si}_3\text{N}_4)$ , 还需要  $S^\ominus(\text{Si})$  和  $S^\ominus(\text{N}_2)$  值.

$$(3) \Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K_f^\ominus = -RT \ln K_p^\ominus$$

$$-409.98 \times 10^3 = -8.314 \times 1000 \ln K_p^\ominus$$

$$K_p^\ominus = 2.61 \times 10^{21}$$

## 四、习题答案

14-1 见习题选解.

14-2 计算反应:  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 4\text{NH}_3(\text{aq}) \longrightarrow \text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}(\text{aq})$  在 298 K 的  $\Delta_r G_m^\ominus$ . 已知 298 K 时  $\Delta_r G_m^\ominus = -70.54 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $a_{\text{Cu}^{2+}} = 0.01$ ,  $a_{\text{NH}_3(\text{aq})} = 0.01$ ,  $a_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}} = 0.01$  反应能自发进行吗?

答案  $\Delta_r G_m^\ominus = -24.90 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 反应能自发进行.

14-3 见习题选解.

14-4 见习题选解.

14-5 已知反应  $\frac{1}{2}\text{N}_2(\text{g}) + \frac{3}{2}\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{g})$  在 298 K 时的  $\Delta_r G_m^\ominus = -16.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 试求 298 K 时, (1) 该反应的平衡常数  $K_p^\ominus$ ,  $K_p$ ,  $K_x$ ; (2) 反应  $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$  的平衡常数  $K_p^\ominus$ ; (3) 逆反应  $\text{NH}_3(\text{g}) \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{N}_2(\text{g}) + \frac{3}{2}\text{H}_2(\text{g})$  的平衡常数  $K_p'^\ominus$ ; (4) 若各组分的压力分别为  $p_{\text{H}_2} = 303.975 \text{ kPa}$ ,  $p_{\text{N}_2} = 101.325 \text{ kPa}$ ,  $p_{\text{NH}_3} = 405.300 \text{ kPa}$ , 那么反应  $\frac{1}{2}\text{N}_2(\text{g}) + \frac{3}{2}\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{g})$  的  $\Delta_r G_m$  为多少? 反应向哪个方向进行?

答案 (1)  $K_p^\ominus = 780$ ,  $K_p = 7.7 \times 10^{-3} \text{ Pa}^{-1}$ ,  $K_x = 780$ ;

(2)  $K_p^\ominus = 6.08 \times 10^5$ ;

(3)  $K_p'^\ominus = 1.28 \times 10^{-3}$ ;

(4)  $\Delta_r G_m = -17.15 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} < 0$ , 反应向合成氨的方向进行.

14-6 从  $K_x = K_p^\ominus (p/p^\ominus)^{-\Delta\nu}$  出发, 对于理想气体, 导出公式:  $\left(\frac{\partial \ln K_x}{\partial p}\right)_T = -\frac{\Delta\nu}{RT}$

答案 由条件得  $\left(\frac{\partial \ln K_x}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial \ln K_p^\ominus}{\partial p}\right)_T - \Delta\nu \cdot \frac{1}{p} = -\frac{V\Delta\nu}{RT} = -\frac{\Delta V}{RT}$ .

14-7 见习题选解.

14-8 计算反应:  $\text{NOCl}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NO}(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{Cl}_2(\text{g})$  在压力为 101.325 kPa, 温度为 298 K 时的离解度为多少? 已知 298 K 时  $\text{NOCl}(\text{g})$  和  $\text{NO}(\text{g})$  的  $\Delta_r G_m^\ominus$  分别为  $66.07 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  和  $86.57 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

答案 解离度 = 0.51%.

14-9 在温度 400 °C, 压力为 1013.25 kPa 下, 反应达平衡时, 氨的体积分数为 3.85%, 试

计算(1)反应的平衡常数  $K_p^\ominus$ ; (2)当 400 °C 平衡组成中氨的体积分数为 5% 时,平衡总压力为多少? 化学计量式为  $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$ .

**答案** (1)  $K_p^\ominus = 1.64 \times 10^{-4}$ ; (2)  $p = 1\,349.8 \text{ kPa}$ .

**14-10** 见习题选解.

**14-11** 在 298 K, 一氧化碳和氢气作用生成甲醛液体反应的  $\Delta_r G_m^\ominus$  值为  $28.95 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 在该温度甲醛的蒸气压是  $19.995 \text{ kPa}$ , 试计算气相反应  $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{HCHO}(\text{g})$  的标准平衡常数.

**答案**  $K_p^\ominus = 1.66 \times 10^{-6}$ .

**14-12** 见习题选解.

**14-13** 硫酸亚铁按下式进行热分解:  $2\text{FeSO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + \text{SO}_2(\text{g}) + \text{SO}_3(\text{g})$  在  $T = 929 \text{ K}$  时, 气体的平衡压力为  $91.193 \text{ kPa}$ , 试计算: (1) 平衡常数  $K_p^\ominus$ ; (2) 在温度为 929 K 的烧杯中放置过量的硫酸亚铁, 且起始的  $\text{SO}_2$  压力为  $60.795 \text{ kPa}$ , 计算反应达平衡时气体的压力.

**答案** (1)  $K_p^\ominus = 0.2025$ ; (2)  $p = 109.6 \text{ kPa}$ .

**14-14** 无水硫酸钙广泛地用作干燥剂:  $2\text{CaSO}_4(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons (\text{CaSO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s})$  根据 298.15 K 时的下列数据:

物 质	$\Delta_f G_m^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
$(\text{CaSO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s})$	-2 870
$\text{CaSO}_4(\text{s})$	-1 307
$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	-228.6

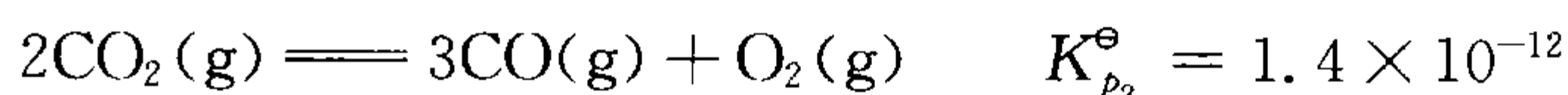
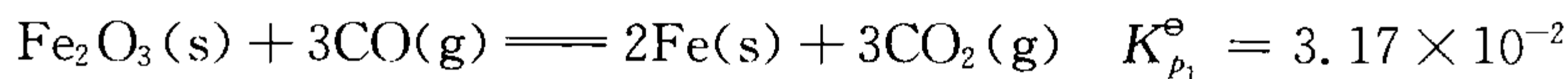
计算一个处于空气中的样品与过量  $\text{CaSO}_4(\text{s})$  成平衡时  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  的最大压力.

**答案**  $p_{\text{H}_2\text{O}} = 1.605 \text{ Pa}$ .

**14-15** 实验室中常使  $\text{N}_2$  通过灼热的铜网除去其中含有的氧, 反应为:  $2\text{Cu}(\text{s}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{O}(\text{s})$ . 已知  $\Delta_r G_m^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -166\,732 + 63.01T/\text{K}$ . 假定反应达到平衡, 计算平衡时氧的压力, 已知反应温度为 600 °C.

**答案**  $p_{\text{O}_2} = 4.335 \times 10^{-9} \text{ Pa}$ .

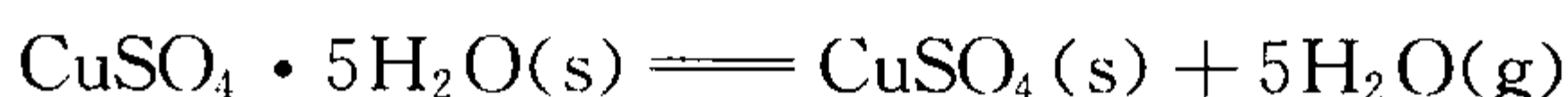
**14-16** 在 1 120 °C 下, 赤铁矿石( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )被一氧化碳还原的反应和二氧化碳的分解反应同时进行:



问现存有固体  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的容器中, 当反应达平衡时, 容器中氧的分压等于多少恰能阻止铁的生成.

**答案**  $p_{\text{O}_2} = 1.42 \times 10^{-8} \text{ Pa}$ .

**14-17** (1) 蓝色的硫酸铜晶体加热时, 由于脱水而失去颜色, 其反应式为:



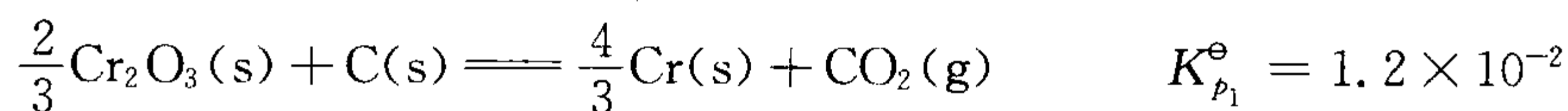
试计算在什么温度下水的蒸气压达到(a)1 333 Pa; (b)101 325 Pa. 已知下列热力学数据(298.15 K):

热力学函数	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{s})$	$\text{CuSO}_4(\text{s})$	$5\text{H}_2\text{O}(\text{g})$
$\Delta_f H_m^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-2 277.98	-769.86	-241.83
$\Delta_f G_m^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-1 879.9	-661.9	-228.59

(2) 50 °C 时  $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{s})$  与  $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s})$  平衡时水的蒸气压力为 3 999 Pa,  $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{s})$  与  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{s})$  平衡的水的蒸气压为 6 265 Pa, 计算下列反应:  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  的  $K_p^\ominus$  及平衡时水蒸气压力.

**答案** (1) (a)  $T = 321 \text{ K}$ , (b)  $T = 398 \text{ K}$ ; (2)  $K_p^\ominus = 5.955 \times 10^{-6}$ ;  $p_{\text{H}_2\text{O}} = 5\,005 \text{ Pa}$ .

**14-18** 已知下面反应



试计算在 1 600 K 与  $\text{C}(\text{s})$  和  $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$  达平衡时  $\text{CO}$  和  $\text{CO}_2$  的物质的量分数和气相压力. 如果  $\text{C}(\text{s})$  和  $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$  的混合物在敞开炉中维持温度在 1 600 K, 问  $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$  会连续地还原为  $\text{Cr}(\text{s})$  吗?

**答案**  $x_{\text{CO}} = 0.996$ ;  $x_{\text{CO}_2} = 0.004$ ;  $p_{\text{CO}} = 320.4 \text{ kPa}$ ;  $p_{\text{CO}_2} = 1.22 \text{ kPa}$ . 在敞开炉中  $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$  能连续地还原为  $\text{Cr}(\text{s})$ .

**14-19** 对于甲酸的二聚反应  $2\text{HCOOH}(\text{g}) \rightleftharpoons (\text{HCOOH})_2(\text{g})$ , 标准平衡常数与温度的数据如下所示:

温度/K	298	313	333
$K_p^\ominus$	350	100	22.6

已知甲酸(g)在 25 °C 的标准生成吉布斯自由能为  $-335.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 试计算 25 °C 甲酸二聚体的标准生成吉布斯自由能和二聚反应的熵变.

**答案**  $\Delta_f G_m^\ominus[(\text{HCOOH})_2] = -686.113 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $\Delta_r S_m^\ominus = 168.2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

**14-20** 见习题选解.

**14-21** 在温度 117~237 °C 区间得出甲醇脱氧反应的平衡常数与温度关系为:  $\lg K_p^\ominus = -\frac{4\,600}{T} + 6.470$ . (1) 导出该反应的  $\Delta_r G_m^\ominus$  与  $T$  的关系式; (2) 求出该反应在此温度区间的  $\Delta_r H_m^\ominus$  和  $\Delta_r S_m^\ominus$  值.

**答案** (1)  $\Delta_r G_m^\ominus = -123.88T + 88\,077$ ;

(2)  $\Delta_r S_m^\ominus = -123.88 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $\Delta_r H_m^\ominus = 88.077 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

**14-22** 见习题选解.

**14-23** 在压力为 101.325 kPa 下, 由丁烷脱氢制丁二烯, 当反应达到平衡时组成如下:

温度/°C	分压/kPa		
	$\text{H}_2(\text{g})$	正丁烷(g)	丁二烯(g)
327	1.419	99.487	0.003
627	47.825	13.071	5.472

根据表中数据分别算出 327 °C 和 627 °C 时丁烷脱氢制丁二烯反应的平衡常数  $K_p^\ominus$ , 由所得结果说明此反应是放热还是吸热?

**答案**  $K_p^\ominus(327\text{ °C}) = 5.97 \times 10^{-9}$ ,  $K_p^\ominus(627\text{ °C}) = 9.33 \times 10^{-2}$ , 此反应为吸热反应.

**14-24** 反应:  $\text{CO(g)} + \text{H}_2\text{O(g)} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{(g)} + \text{CO}_2\text{(g)}$  在 1 000 K 的平衡常数  $K_p^\ominus = 1.37$ , 此反应在 25 °C 的焓变  $\Delta_r H_m^\ominus = -41.2\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 在 298~1 000 K 温度区间内恒压热容的改变值  $\Delta C_p$  可视为常数, 其值为  $15\text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ . 试计算在 500 K, 压力各为 50.662 kPa 的  $\text{CO(g)}$ ,  $\text{H}_2\text{O(g)}$  和各为 5.066 kPa 的  $\text{CO}_2\text{(g)}$ ,  $\text{H}_2\text{(g)}$  所组成的混合气体中发生上述反应的  $\Delta_r G_m$  为多少?

**答案**  $\Delta_r G_m^\ominus = -38.1\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

**14-25** 见习题选解.

**14-26** 计算反应:  $\text{CO(g)} + \text{H}_2\text{O(g)} \longrightarrow \text{H}_2\text{(g)} + \text{CO}_2\text{(g)}$  在 800 K 的  $K_p^\ominus$ . 已知:  $\text{CO(g)}$ ,  $\text{H}_2\text{O(g)}$  和  $\text{CO}_2\text{(g)}$  在 25 °C 时  $\Delta_f G_m^\ominus$  分别为  $-137.3$ ,  $-228.7$  和  $-394.5\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $\Delta_f H_m^\ominus$  分别为  $-110.5$ ,  $-241.8$  和  $-393.4\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . 4 种气体的  $C_p = a + bT$ , 系数  $a$  和  $b$  值为

物质	$a/(\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	$b/(10^{-3}\text{J} \cdot \text{K}^{-2} \cdot \text{mol}^{-1})$
CO	26.86	6.966
H <sub>2</sub> O	30.36	9.614
H <sub>2</sub>	29.07	-0.837
CO <sub>2</sub>	26.00	43.467

**答案**  $K_p^\ominus = 4.46$ .

**14-27** 见习题选解.

**14-28** 能否用下列反应  $\text{WCl}_6\text{(g)} + 3\text{H}_2\text{(g)} \longrightarrow \text{W(s)} + 6\text{HCl(g)}$  在 800 K 制取  $\text{W(s)}$ , 已知下列数据:

热力学函数	$\text{WCl}_6\text{(g)}$	$\text{H}_2\text{(g)}$	$\text{W(s)}$	$\text{HCl(g)}$
$\frac{G_{800}^\ominus - H_{800}^\ominus}{800}/(\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	-472.993	-141.064	-41.668	-197.330
$\Delta_f H_{298}^\ominus/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-493.712	0	0	-92.312

**答案** 因该反应  $\Delta_r G^\ominus = -3.24 \times 10^5\text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} < 0$ , 故上述反应可行.

**14-29** 见习题选解.

**14-30** 在压力为 101.325 kPa 和 2 000 °C 时,  $\text{H}_2\text{O}$  分解为  $\text{O}_2$  和  $\text{H}_2$  的解离度为 2%. 计算反应:  $\text{H}_2\text{O(g)} \longrightarrow \text{H}_2\text{(g)} + \frac{1}{2}\text{O}_2\text{(g)}$

(1)  $K_p^\ominus$ ; (2) 降低总压对解离度有何影响? (3) 总压恒定不变, 引入 Ar 对解离度有何影响? (4) 引入 Ar 气, 提高总压, 但体积保持不变, 对解离度有何影响? (5) 引入  $\text{O}_2$ , 保持总压不变, 对解离度有何影响?

**答案** (1)  $K_p^\ominus = 2.04 \times 10^{-3}$ ; (2) 解离度增大; (3) 解离度增大; (4) 解离度不变; (5) 解离度降低.

**14-31** 见习题选解.

**14-32** 某厂在  $3\text{ m}^3$  的反应釜中加 1 600 kg 底料乙酸, 适量的催化剂和 500 kg 乙醇和乙酸的



混合物(醇与酸之间质量比为 1 : 1.15) 先进行回流,直到塔顶温度达 70~71 °C,这时一边出料,同时不断输送上述质量比的混合物(500 kg/h)入塔釜. 根据所给数据计算(1)乙酸和乙醇摩尔比为多少? (2)每小时乙酸乙酯的最大产量为多少? 一天以 24 h 计能生产多少公斤乙酸乙酯? 已知  $K_r = 4.0$ .

**答案** (1)  $n(\text{CH}_3\text{COOH}) : n(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}) = 6.156 : 1$ ;

(2) 每小时最大产率 = 425.3 kg · h<sup>-1</sup>; 1 d 24 h 产量 = 10 207 kg.

**14-33** 298 K 和 101 325 Pa 的乙醇-水溶液中,右旋葡萄糖  $\alpha \rightleftharpoons \beta$  的平衡常数  $K_c^0 = 1.333$ ,  $\alpha$  型在乙醇-水溶液中溶解度为 0.020 g · cm<sup>-3</sup>,  $\beta$  型在乙醇-水溶液中溶解度为 0.049 g · cm<sup>-3</sup>. 已知 298 K 和 101 325 Pa 下无水固体  $\alpha$  型的  $\Delta_f G_m^\ominus(\alpha) = -902.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 求该温度时的  $\Delta_f G_m^\ominus(\beta)$ . 设溶液符合稀溶液行为,葡萄糖相对分子质量为 180.

**答案**  $\Delta_f G_m^\ominus(\beta) = -901.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

**14-34** 见习题选解.

**14-35** 见习题选解.

**14-36** 见习题选解.

**14-37** 见习题选解.

**14-38** 对甲苯歧化反应,实验测得通过脱烷基反应消耗的甲苯量是甲苯总加入量的 5%,反应温度为 420 °C,反应压力为 2 026.5 kPa,氢与甲苯的分子比为 9 : 1. 计算甲苯平衡转化率和平衡混合气体的组成. 已知甲苯歧化和二甲苯歧化的标准平衡常数分别为 0.431 和 0.321,  $K_r \approx 1$ .

**答案** 甲苯平衡转化率  $\approx 57.5\%$ ; 平衡时组成:  $x_{\text{甲烷}} = 0.50\%$ ,  $x_{\text{苯}} = 3.38\%$ ,  $x_{\text{甲苯}} = 4.11\%$ ,  $x_{\text{二甲苯}} = 2.15\%$ ,  $x_{\text{三甲苯}} = 0.36\%$ ,  $x_{\text{氢}} = 89.5\%$ .

**14-39** 见习题选解.

**14-40** 反应  $3\text{Mn}_2\text{O}_3(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{Mn}_3\text{O}_4(\text{s}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g})$

利用下面所列 25 °C 时的数据:

物 质	$\Delta_f G_m^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$S_m^\ominus / (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$
$\text{O}_2(\text{g})$	0	205.0
$\text{Mn}_2\text{O}_3(\text{s})$	-881.1	110.5
$\text{Mn}_3\text{O}_4(\text{s})$	-1 283.2	115.6

计算反应达平衡氧压为 20.265 kPa 时的温度,说明在计算中所用的近似.

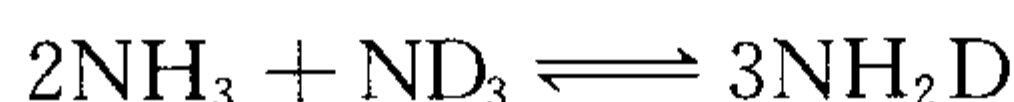
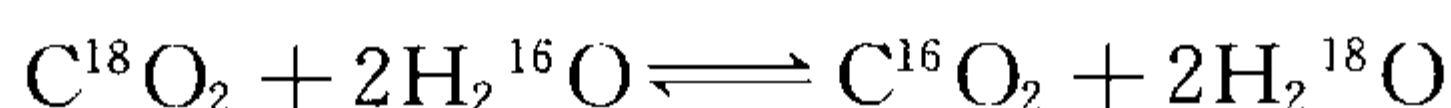
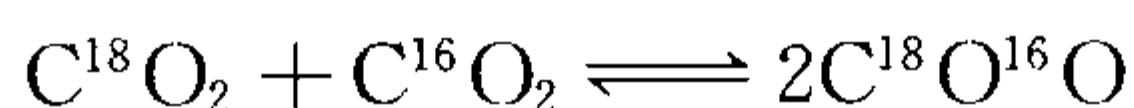
**答案**  $T = 1 141 \text{ K}$ , 计算时假定  $\Delta_f H_m^\ominus$  为常数.

**14-41** 测得 25.0 °C 和 20.0 °C 时在  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{s})$  和  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6(\text{s})$  上的平衡蒸气压分别为 1 333 Pa 和 957.8 Pa. 计算(1)20.0 °C 和 25.0 °C 时反应  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6(\text{s}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  的标准平衡常数  $K_p^\ominus$ ; (2)25.0 °C 时的  $\Delta_f G_m^\ominus$ ,  $\Delta_f H_m^\ominus$  和  $\Delta_f S_m^\ominus$ .

**答案** (1)  $K_p^\ominus(20^\circ\text{C}) = 8.50 \times 10^{-7}$ ,  $K_p^\ominus(25^\circ\text{C}) = 2.28 \times 10^{-6}$ ;

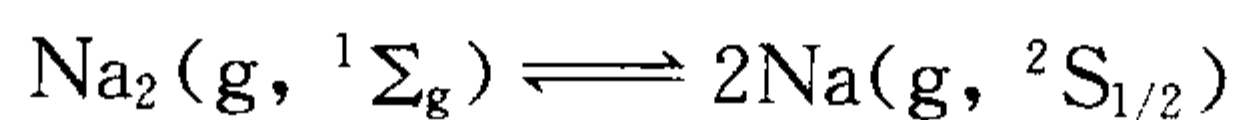
(2)  $\Delta_f G_m^\ominus = 32.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $\Delta_f H_m^\ominus = 144.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta_f S_m^\ominus = 375.5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

**14-42** 只用对称数,估计下列各气相反应的平衡常数



答案 4, 1, 27.

14-43 证明反应



的平衡常数可用下式表示:

$$K_f^\ominus = \left(\frac{k_B T}{p}\right) \cdot \left(\frac{2\pi m_{\text{Na}} k_B T}{h^2}\right)^{3/2} \cdot \left(\frac{2\Theta_r}{T}\right) \cdot (1 - e^{-\Theta_v/T}) \cdot \left(\frac{4}{2^{3/2}}\right) e^{-\Delta U_0^\ominus/RT}$$

已知  $\bar{\omega} = 159.23 \text{ cm}^{-1}$ ,  $r_0 = 3.078 \times 10^{-2} \text{ cm}$ ,  $\Delta U_0^\ominus = 73.22 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . 计算: (1) 373 K 时的  $K_f^\ominus$ ; (2) 导出  $\Delta_r H^\ominus$ ,  $\Delta_r S^\ominus$  和  $\Delta_r G^\ominus$  的表达式.

答案 (1)  $3.25 \times 10^{-7}$ ; (2) 略.

# 第十五章 相平衡体系热力学

## 一、基本要点

吉布斯相律  $f = K - \Phi + n$  是物理化学中最普遍的规律之一. 它说明相平衡体系内的相数  $\Phi$ 、组分数  $K$ 、自由度  $f$  以及能影响系统性质的外界条件数  $n$  之间的关系式. 当外界条件只有温度和压力时, 相律形式为  $f = K - \Phi + 2$ .

对于单组分相图( $p$ - $T$  图)、二组分相图( $T$ - $x$  图)或( $p$ - $x$  图)以及三组分的三角形相图, 我们均可用相律  $f = 3 - \Phi$  来讨论.

单组分体系  $p$ - $T$  相图的特征是在区域上为单相区, 在线上为两相平衡体系, 两相平衡线由克拉贝龙(Clapeyron)方程或实验数据所确定, 两条线的交点为三相点,  $f = 0$ .

二组分体系相图的特征是所有曲线都是两相平衡线, 曲线上的一点代表一个相的状态, 与此相平衡共存的另一相的状态在此点的水平线与另一曲线或垂直线相交的交点上; 相图中垂直线段上的点都表示单组分体系; 相图中水平线段都是三相线, 相的状态在水平线段的端点或交点上.

三组分体系的特征是相图中的扇形和帽形区是两相区, 区域中的线为两相平衡的联结线, 平衡的两相在联结线的两个端点上. 三角形棱边也为二组分系统; 顶点为单组分系统; 所有三角形区都是三相区, 平衡共存的三相的状态由三角形的三个顶点来描写.

由于相变化与相平衡在日常生活与化工、冶金工业中有重要实用意义, 因此我们要掌握单组分体系相图中的升华原理, 二组分体系相图中的分馏原理、区域熔炼原理, 以及三角形相图中的萃取原理, 并能阐明盐水体系的失水、加水过程中体系的相态变化.

对于体系中各相的相对数量, 我们应用杠杆规则来计算. 杠杆规则适用于两相平衡区.

## 二、例题精解

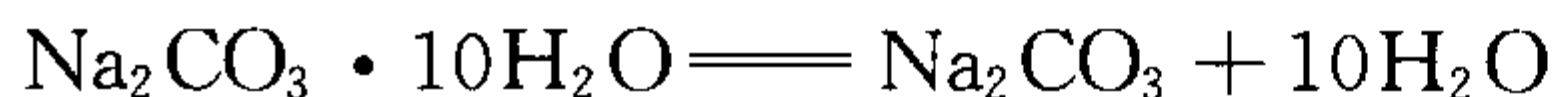
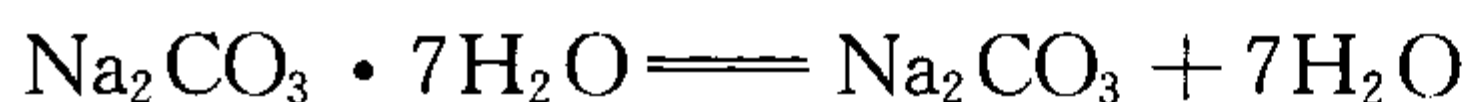
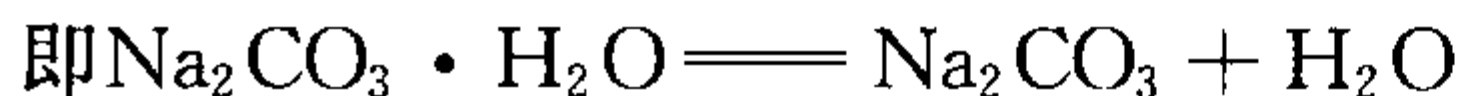
例 1  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  与水可生成  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  三种固体水合物.

(1) 在压力为 101.325 kPa 下能与  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  水溶液及冰共存的含水盐最多可有几种?

(2) 指出在 20 °C 时有多少水合物能与水蒸气呈平衡共存.

解 (1) 题意是要我们求最多的相数.

此题中物种数  $S = 5$ ; 独立浓度关系数  $R' = 0$ . 独立化学平衡数  $R = 3$ .



故该平衡体系的组分数为  $K = 5 - 0 - 3 = 2$

从相律  $f = K - \Phi + 2$  可以看出, 要得到最多的相数, 必须使自由度为零.

因已指定气压力为 101.325 kPa, 所以  $f = K - \Phi + 1 = 3 - \Phi = 0$ , 得  $\Phi = 3$ .

这就表示该体系最多只能三相共存. 现已有  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  水溶液和冰两相, 因而最多只能有一种含水盐与之共存.

(2) 因温度已指定 ( $20^\circ\text{C}$ ),  $K = 2$

故  $f = K - \Phi + 1 = 2 - \Phi + 1 = 3 - \Phi = 0$ , 得  $\Phi = 3$ .

则使自由度为零的最多相数亦为 3. 现在只有水蒸气一相存在, 故最多还可有两种含水盐与之共存.

**例 2** 已知 Bi 和 Cd 的熔点和熔融焓分别是 544.2, 594.1 K 以及  $11.00 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $5.98 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 预言由这两个金属所形成的最低共熔混合物的温度和组成. 实验值为  $140^\circ\text{C}$  和 Cd 的含量(质量分数)为 10%.

**解** 对于二组分液固体系, 如果形成的溶液是理想的, 而且析出的是纯固体, 组分 1 在由组分 1 和 2 组成的溶液中的溶解度为:

$$\ln x_1 = -\frac{\Delta_s H_1^\circ}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_1^*} \right)$$

将 Bi 和 Cd 的熔点和熔融焓分别代入上式, 得

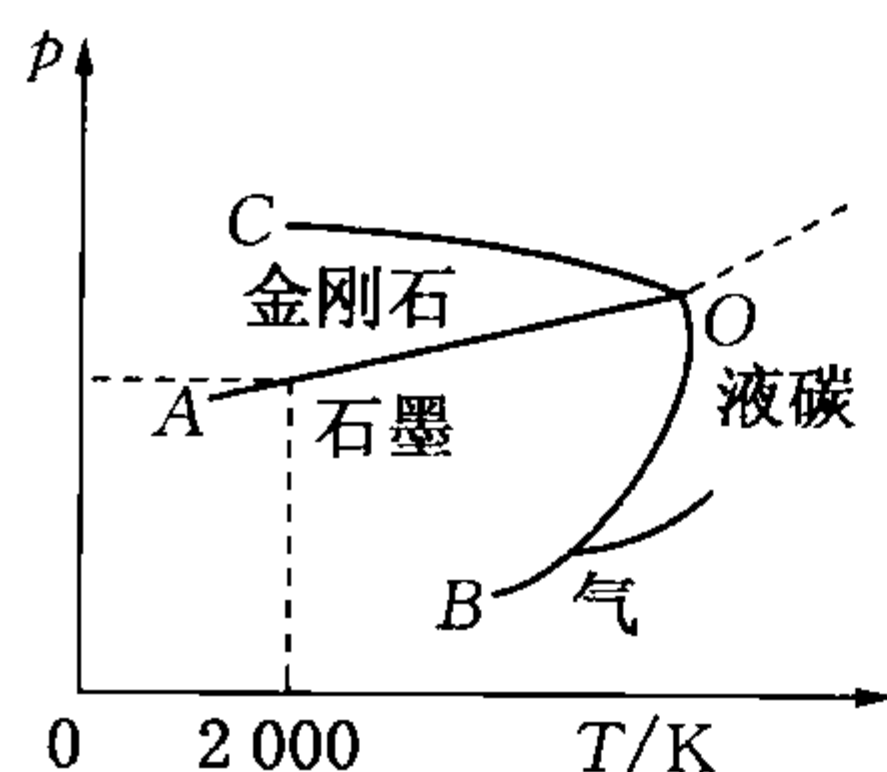
$$\ln x_{\text{Bi}} = -\frac{11.00 \times 10^3}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{544.2} \right); \ln x_{\text{Cd}} = -\frac{5.98 \times 10^3}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{594.1} \right)$$

最低共熔点时

$$x_{\text{Bi}} + x_{\text{Cd}} = 1$$

解方程得:  $T = 404.7 \text{ K} \approx 131.5^\circ\text{C}$ ;  $x_{\text{Bi}} = 0.4325 \Leftrightarrow 41.4\%$  (Cd 的质量分数)

**例 3** 碳的相图见例 3 图:



例 3 图

(1) 请论述 O 点及线 OA, OB, OC 的意义.

(2) 在 2000 K 的温度下将石墨转化为金刚石如何确定所需的最小压力?

(3) 在一定温度下石墨和金刚石哪种晶体具有较高的密度?

**解** (1) O 点: 三相点, 金刚石  $\rightleftharpoons$  石墨  $\rightleftharpoons$  液碳, 三相同同时平衡共存.

$$f = K - \Phi + 2 = 1 - 3 + 2 = 0$$

线 OA: 代表石墨和金刚石之间转变点随压力的变化, 在线上石墨和金刚石两相平衡共存;

线 OB: 代表石墨的熔点随压力的变化, 石墨和液碳处于两相平衡共存;

线 OC: 代表金刚石的熔点随压力的变化, 金刚石和液碳处于两相平衡共存.

(2) 过 2000 K 点作垂直线交 OA 线上点的纵坐标, 即为所需最小压力.

(3) 比较密度的大小, 对于金刚石和石墨来说即为比较其  $V_m$  的大小, 用克拉贝龙方程可以解决. 由相图知: 线 OA 的斜率大于零, 即

$$\frac{dp}{dT} > 0, \text{ 而 } \frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{金}}^{\text{石}} H_m}{T \Delta_{\text{金}}^{\text{石}} V_m} = \frac{H_{m(\text{石})} - H_{m(\text{金})}}{T[V_{m(\text{石})} - V_{m(\text{金})}]}$$

因此只要知道  $[H_{m(\text{石})} - H_{m(\text{金})}]$  符号,即可判断  $[V_{m(\text{石})} - V_{m(\text{金})}]$  符号. 由相图知,当  $p$  一定时,升温( $\Delta T > 0$ )对生成石墨有利,也就是有利反应从金刚石 $\rightarrow$ 石墨的进行,所以此反应必是吸热反应,即  $\Delta H_m > 0$ ,故  $\rho_{(\text{金})} > \rho_{(\text{石})}$ .

**例 4** 根据下面的数据作出部分互溶液体 A 和液体 B 体系的液-液相图.

$t/^\circ\text{C}$	0	10	20	30	40
$x_A$	30	37	45	53	64
$x_B$	94	90	87	84	80

(1) 确定最高互溶温度;

(2) 在  $10^\circ\text{C}$  纯 100 g A 中缓缓地加入 B,问加入多少克 B 时,体系开始变浑浊?

(3) 在  $10^\circ\text{C}$  当 B 的加入量为 100 g 时,两共轭溶液的组成和质量为多少?

(4) 在  $10^\circ\text{C}$ ,至少应在 100 g A 中加入多少克 B 才能使 A 层消失?

(5) 将 100 g A 与 150 g B 的混合物加热到  $30^\circ\text{C}$ ,问两共轭溶液的组成与质量比为多少?

(6) 若将混合液在恒压下继续加热,问加热至什么温度时体系由浑浊变清?

**解** 根据表中数据作出的部分互溶液体 A 和液体 B 体系的液-液相图见例 4 图

(1) 从相图可以得到,液体 A 和液体 B 的最高互溶温度  $46^\circ\text{C}$ ;

(2) 相图显示,在  $10^\circ\text{C}$  时往液体 A 中加入液体 B,当 B% 达到 37% 时,体系开始出现浑浊,此时

$$\frac{w_B}{100 + w_B} = 0.37, w_B = 58.7 \text{ g}$$

即加入 58.7 g B 时,体系开始变浑浊.

(3)  $10^\circ\text{C}$  时两共轭溶液的组成为 A 层液含 B 37%, B 层液含 B 90%

设 A 层质量为  $w_A$ ,则 B 层质量为  $200 - w_A$ ,

$$0.37w_A - 0.90(200 - w_A) = 100$$

$$w_A = 151 \text{ g}$$

两共轭溶液的质量为 A 层 151 g, B 层 49 g.

(4) 设加  $x$  g B 才能使 A 层消失,则

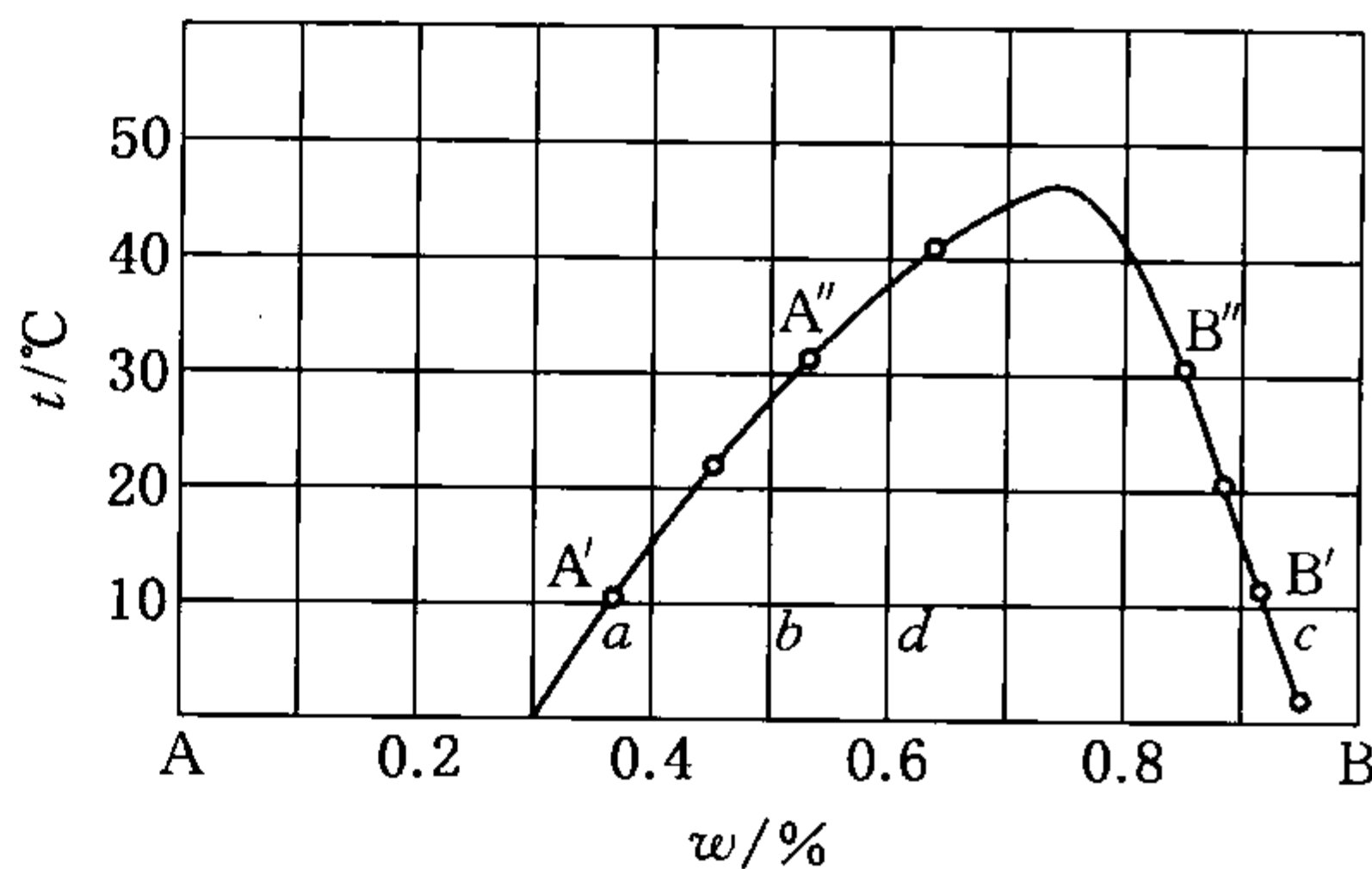
$$\frac{x}{100 + x} = 0.9, x = 900 \text{ g}$$

$10^\circ\text{C}$  时至少应在 100 g A 中加入 900 g B 才能使 A 层消失.

(5) 将 100 g A 与 150 g B 混合,此时含有 B =  $\frac{150}{250} \times 100\% = 60\%$ ,

$30^\circ\text{C}$  时 A 层含 B 为 53%, B 层含 B 为 84%,

$$0.53w_A + (250 - w_A) \times 0.84 = 150 \quad w_A = 193.5 \text{ g}$$



例 4 图



两共轭溶液的质量比为  $\frac{w_A}{w_B} = \frac{193.5}{250 - 193.5} = 3.43$

(6) 由相图可以得出, 含 60%  $w\%$  (B) 的液体 A 和液体 B 体系加热至 37 °C 时, 液体由浑浊变清.

**例 5** 例 5 图所示为具有同离子的两种盐  $S_1$ ,  $S_2$  与水的体系, 试计算能从稀溶液 (组成为  $M$  点) 中分离出纯  $S_2$  的质量.

**解** 当稀溶液蒸发时, 只会失去水, 而两种盐类并不减少, 所以体系 (溶液) 组成变化的途径必定在  $AM$  的延长线上, 恒温蒸发大致可为三个阶段.

(1) 浓缩阶段:  $M \rightarrow a$ . 当体系的组成从  $M$  点移向  $a$  点时溶液因蒸发水分而逐渐浓缩.

(2) 纯  $S_2$  的结晶阶段:  $a \rightarrow b$ . 当溶液的组成达到  $a$  点时, 已是  $S_2$  的饱和溶液, 因而此后如果再失去水分则纯  $S_2$  便以晶态析出, 而溶液中  $S_1$  的浓度相对增大. 溶液的组成便从  $a$  点沿饱和曲线向  $O$  点移动, 当溶液的组成达到  $O$  点时所析出的纯  $S_2$  的数量最多, 即体系的组成达到  $b$  点. 按杠杆规则可计算出 100 g 组成为  $M$  点的稀溶液浓缩到组成为  $b$  点时混合物的质量.

混合物  $b$  的质量: 已蒸发的水的质量 =  $\overline{AM} : \overline{bM} = 20 : 27$ , 故 100 g 组成为  $M$  点的稀溶液可得组成为  $b$  的混合物的质量:

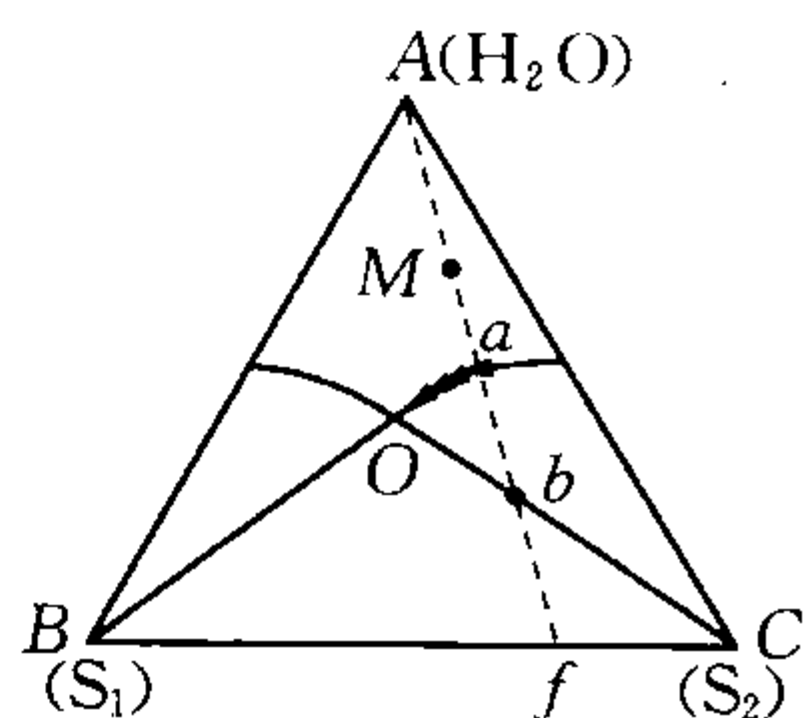
$$100 \times \frac{20}{47} = 42.6 \text{ g}$$

再按杠杆规则可得所析出纯  $S_2$  的数量为

纯  $S_2$  晶体的质量: 饱和溶液  $O$  的质量 =  $\overline{ob} : \overline{cb} = 15 : 31$ , 故能分离出纯  $S_2$  的质量为

$$42.6 \times \frac{15}{15 + 31} = 13.9 \text{ g}$$

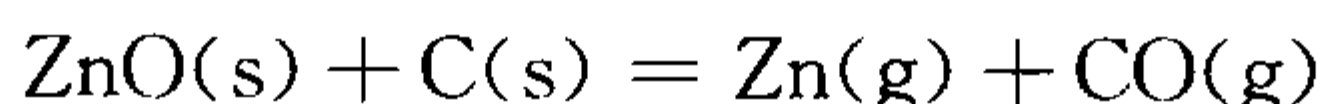
(3) 二组分析出阶段: 倘若混合物体系组成达到  $b$  以后, 再继续蒸发, 则体系组成将从  $b$  向  $f$  移动, 因而进入三相区域, 这阶段中  $S_1$  与  $S_2$  均要析出, 溶液的组成维持  $O$  点, 只是数量逐渐减少, 而固相混合物的组成则从  $C$  点沿  $CB$  线向  $f$  移动, 至蒸发结束到达  $f$  点.



例 5 图

### 三、习题选解

**15-3** 固态氧化锌在高温下被固态碳还原, 形成的体系包含下面两个反应平衡:



确定组分数和自由度. 如果体系完全由  $\text{ZnO(s)}$  和  $\text{C(s)}$  反应形成, 确定组分数和自由度, 并写出浓度限制条件.

**解** (1)  $S = 5$ ,  $R = 2$ ,  $R' = 0$ ;

组分数  $K = S - R - R' = 5 - 2 - 0 = 3$ ;

相数  $\Phi = 3$ ;

自由度  $f = K - \Phi + 2 = 3 - 3 + 2 = 2$ .

(2) 浓度的限制条件为:  $p_{\text{Zn}} = p_{\text{CO}} + 2p_{\text{CO}_2}$

所以,  $S = 5, R = 2, R' = 1$

组分数  $K = S - R - R' = 5 - 2 - 1 = 2$

自由度  $f = K - \Phi + 2 = 2 - 3 + 2 = 1$

**15-5**  $\text{CO}_2$  的临界温度为 304.2 K, 临界压力为 7 366.0 kPa, 三相点为 216.4 K, 517.77 kPa, 熔点随压力增加而增高.

(1) 请画出  $\text{CO}_2$  的  $p$ - $T$  相图, 并指出各相区的相态.

(2) 在 298 K 下, 装  $\text{CO}_2$  液体的钢瓶中压力为多大?

(3) 若将贮存有  $\text{CO}_2$  的钢瓶的阀门迅速打开(即可视为绝热), 逸出大气中的  $\text{CO}_2$  将处于什么状态?(实验室中获得干冰的原理)

(4) 若缓慢打开阀门(等温)逸出大气中的  $\text{CO}_2$  又将处于什么状态?

**解** (1) 相图见习题 15-5 图, 各相区的相态见图中所示.

(2) 因为  $\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_{\text{m}}}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$

$$\ln \frac{7\,366.0}{517.77} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_{\text{m}}}{R} \left( \frac{1}{216.4} - \frac{1}{304.2} \right)$$

所以  $\Delta_{\text{vap}} H_{\text{m}} = 1.655 \times 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\text{又因为 } \ln \frac{p}{517.77} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_{\text{m}}}{R} \left( \frac{1}{216.4} - \frac{1}{298} \right)$$

所以  $p = 6\,428.4 \text{ kPa}$

(3) 绝热状态下,

$$pV^{\gamma} = C, \frac{T^{\gamma}}{p^{\gamma-1}} = C, \text{ 所以 } \frac{T_1^{\gamma}}{p_1^{\gamma-1}} = \frac{T_2^{\gamma}}{p_2^{\gamma-1}}$$

$$\frac{298^{7/5}}{6\,428.4^{2/5}} = \frac{T_2^{7/5}}{101.325^{2/5}}, \text{ 所以 } T_2 = 91.0 \text{ K}$$

逸出的  $\text{CO}_2$  部分气化导致其余固化, 为气态、固态混合物.

(4) 由于 298 K 时,  $\text{CO}_2$  的液化压强为 6 428.4 kPa, 故缓慢逸出时为大气压 101.325 kPa, 逸出的是气态  $\text{CO}_2$ .

**15-7** 现有处于 263 K 的 1.00 mol 过冷水, 假定水自发地结晶, 结晶过程一直延续到体系平衡.

(1) 体系达到最终温度为多少?

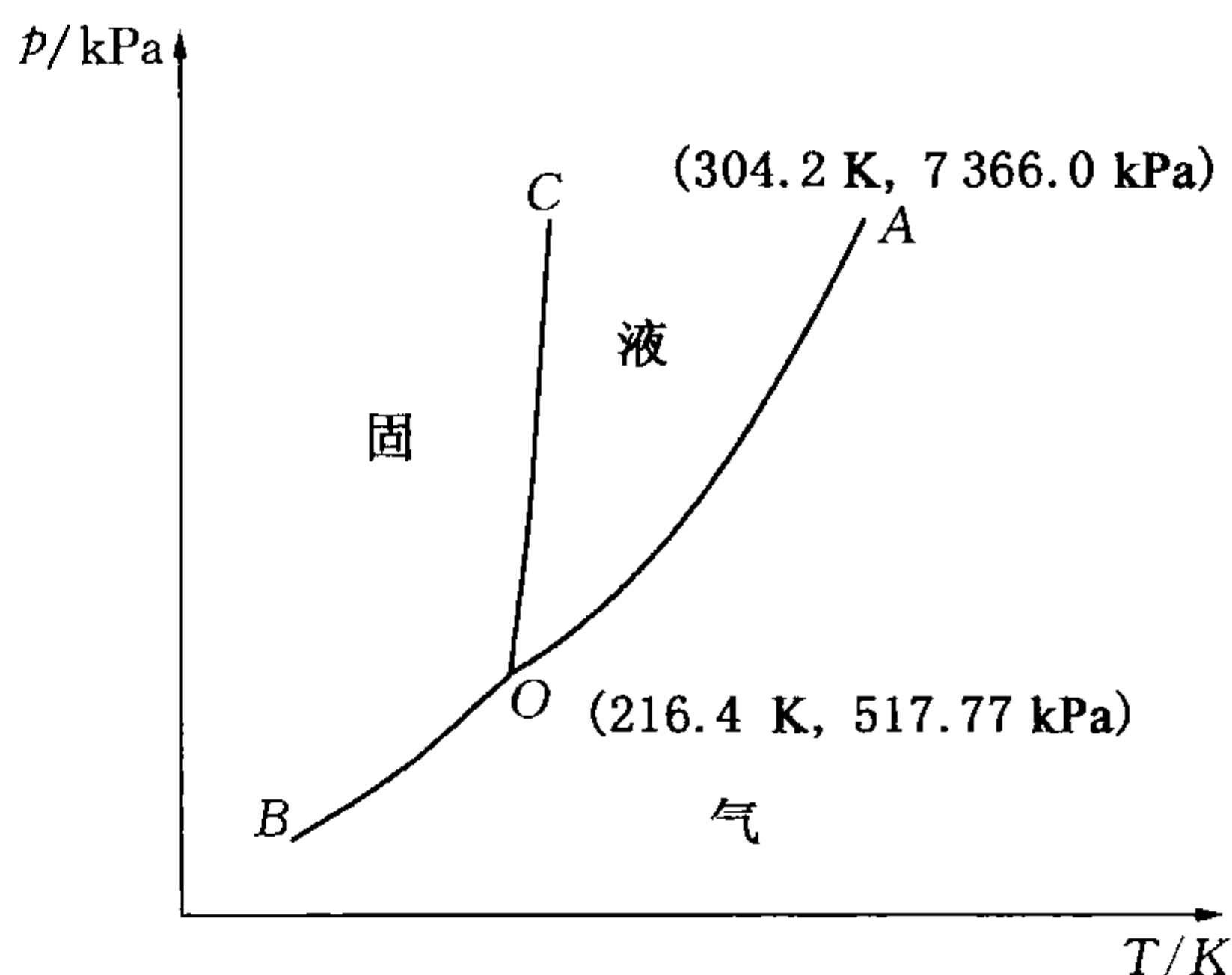
(2) 平衡时有几相共存?

(3) 计算平衡时各相的量;

(4) 计算过程的  $\Delta_i^{\text{s}} S_{\text{m}}$ .

已知:  $C_p[\text{H}_2\text{O}(l)] = 75.31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $C_p[\text{H}_2\text{O}(s)] = 37.66 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\Delta_i^{\text{s}} H_{\text{m}}[\text{H}_2\text{O}(s)] = 6.02 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



习题 15-5 图

解 (1) 由于 1.00 mol 过冷水升高到 0.01 °C (即 273.16 K) 时需要的热量约  $75.31 \times (273.16 - 263) = 765.15 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ . 小于 1.00 mol 过冷水结晶为冰放出的热量  $6020 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 所以无法使过冷水全部结成冰, 因此, 最终是温度为 0.01 °C (273.16 K) 的冰水共存体系.

(2) 平衡时是三相(冰、水、蒸气)共存.

(3) 假设有  $x \text{ mol H}_2\text{O(s)}$  生成, 由于过冷水结冰过程很快故体系是绝热的, 即 263 K 时结出  $x \text{ mol}$  冰的放热, 使冰水体系升温至 273.16 K.

$$75.31 \times 10.16(1-x) + 37.66 \times 10.16x = 6020x$$

解得

$$x = 0.120$$

则平衡时有 0.120 mol 冰和 0.880 mol 水.

(4) 过程的  $\Delta_i^s S_m$  包括两部分, 第一部分是 1 mol 过冷水由 263 K 升温至 273.16 K 即

$$\Delta S_1 = \int_{263}^{273.16} \{C_p[\text{H}_2\text{O(l)}]/T\} dT = 75.31 \ln \frac{273.16}{263} = 2.855 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

第二部分是  $x \text{ mol}$  水结成冰

$$\Delta S_2 = -\frac{\Delta_i^s H_m}{T} x = -6020x/273.16 = -2.645 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

所以过程的  $\Delta_i^s S_m = 2.855 - 2.799 = 0.210 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

15-8 证明对一级相变存在下面关系:

$$\frac{d\Delta_{\text{相}}S}{dT} = \frac{\Delta_{\text{相}}C_p}{T} - \frac{\Delta_{\text{相}}S}{T}$$

证明  $G = H - TS$

$$\Delta_{\text{相}}G = \Delta_{\text{相}}H - T\Delta_{\text{相}}S (\text{相变 } T \text{ 恒定})$$

因为  $G_1 = G_2$  所以  $\Delta_{\text{相}}G = 0$ ,  $\Delta_{\text{相}}S = \frac{\Delta_{\text{相}}H}{T}$

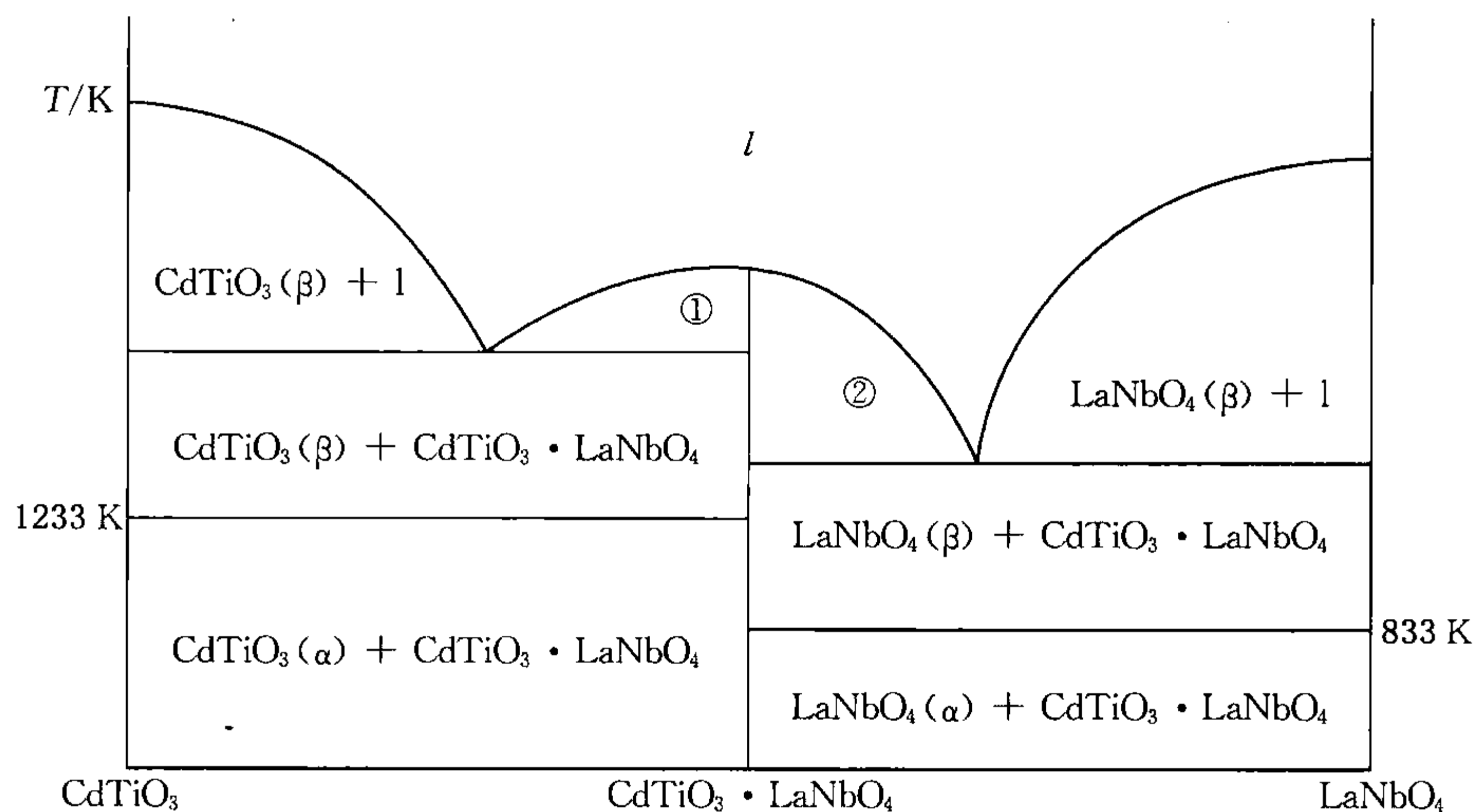
$$\frac{d(\Delta_{\text{相}}S)}{dT} = \frac{\Delta_{\text{相}}H - \frac{d(\Delta_{\text{相}}H)}{dT} \cdot T}{T^2} = \frac{\left(\frac{\Delta_{\text{相}}H}{T}\right)}{T} - \frac{\frac{d(\Delta_{\text{相}}H)}{dT}}{T}$$

因为  $\frac{\Delta_{\text{相}}H}{T} = \Delta_{\text{相}}C_p$ ,  $\frac{d(\Delta_{\text{相}}H)}{dT} = \Delta_{\text{相}}S$

所以  $\frac{d\Delta_{\text{相}}S}{dT} = \frac{\Delta_{\text{相}}C_p}{T} - \frac{\Delta_{\text{相}}S}{T}$ . 证毕.

15-10 实验发现  $\text{CdTiO}_3$  与  $\text{LaNbO}_4$  各有两种变体  $\alpha$  及  $\beta$  晶体, 转变温度分别为 1233 K 和 833 K, 并能生成一稳定化合物, 组成为  $\text{CdTiO}_3 \cdot \text{LaNbO}_4$ , 画相图, 并标明各相区的相态.

解 见下图, 其中 ① = ② =  $\text{CdTiO}_3 \cdot \text{LaNbO}_4 + l$



习题 15-10 图

**15-11** 实验测得三氯甲烷(A)和丙酮(B)混合物在 101.325 kPa 下的 VLE 数据如下.

$t/^{\circ}\text{C}$	60.8	62.5	64.4	62.9	62.5	56.1
$x_{\text{B}}$	0	0.08	0.35	0.57	0.66	1
$y_{\text{B}}$	0	0.05	0.35	0.65	0.75	1

试回答:(1) 纯三氯甲烷的正常沸点是多少?

(2) 此混合物是正偏差系统还是负偏差系统?

(3) 组成为  $x_{\text{B}} = 0.35$  的混合物称为什么?

(4) 将  $x_{\text{B}} = 0.66$  的混合物加热至沸腾,逸出的第一个气泡的组成是什么?若此混合物在具有足够塔板数的精馏塔中精馏,塔顶和塔底各得到什么?

(5) 如需用精馏的方法得到纯三氯甲烷,进料混合物的组成应如何控制?

(6) 使 1 mol  $x_{\text{B}} = 0.70$  的混合物在 61.5 °C 和 101.325 kPa 下达到气液平衡,气相、液相的组成各为多少?气相、液相的物质的量各为多少?

**解** (1) 纯三氯甲烷沸点 60.8 K.

(2) 由于在  $T-x, y$  相图中有最高点,在  $p-x, y$  相图中有最低点,所以是负偏差系统.

(3)  $x_{\text{B}} = 0.35$  的混合物是共沸物.

(4) 逸出的第一个气泡含 0.25 三氯甲烷,0.75 丙酮.

塔顶得丙酮,塔底得含丙酮 0.35 的共沸物.

(5) 应控制进料混合物的  $x_{\text{B}}$  在  $0 < x_{\text{B}} < 0.35$  的范围.

(6) 作图可知,1 mol  $x_{\text{B}} = 0.70$  的混合物在 61.5 °C 和 101.325 kPa 下达到气液平衡时,  $x_{\text{B}} = 0.69$ ,  $y_{\text{B}} = 0.79$ ,即液相含 0.69 丙酮,气相含 0.79 丙酮.

$$\text{由 } 0.69n_{\text{l}} + 0.79n_{\text{g}} = 0.7 \quad \text{①}$$

$$n_{\text{l}} + n_{\text{g}} = 1 \quad \text{②}$$

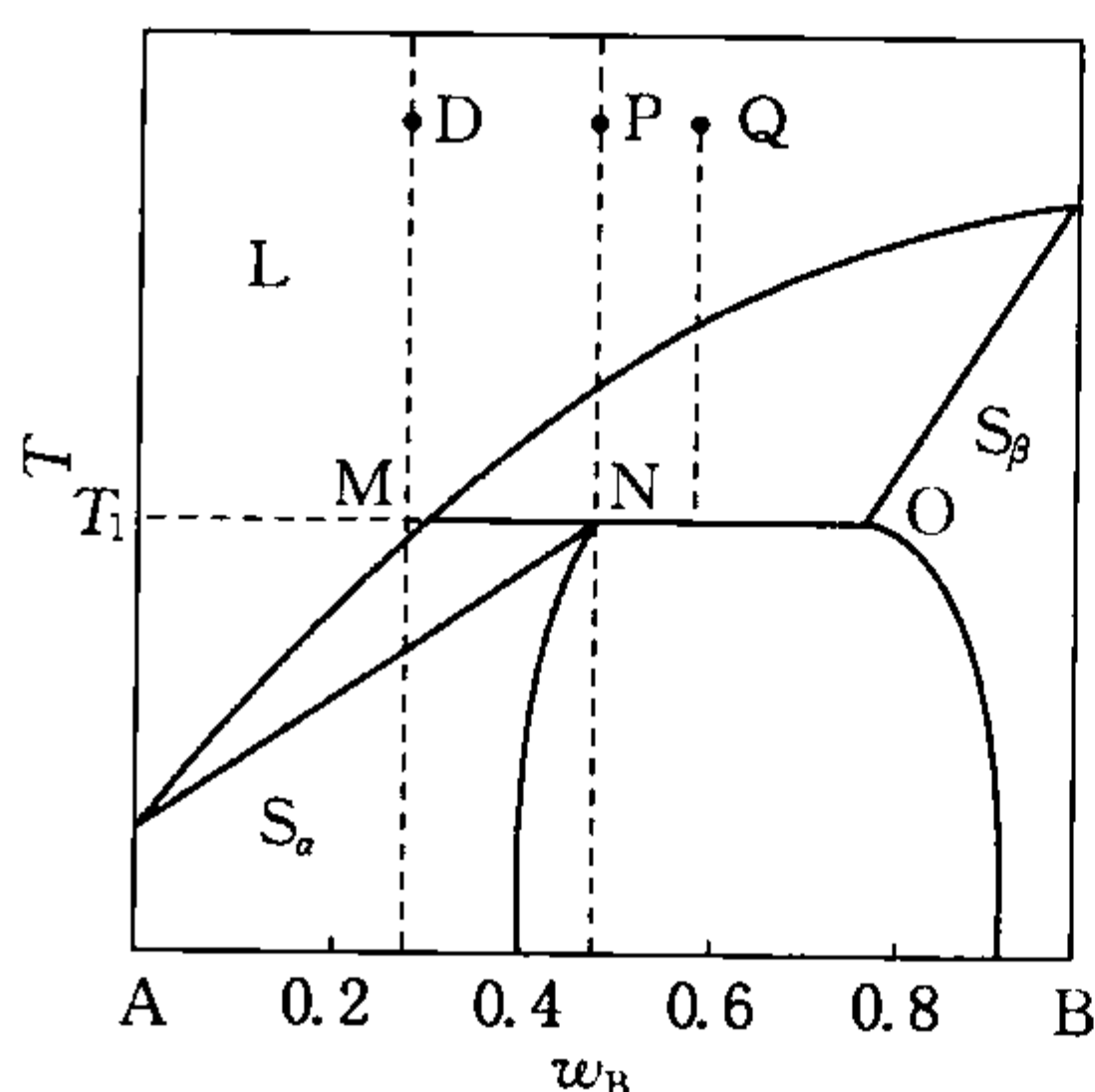
得  $n_{\text{l}} = 0.9$ ,  $n_{\text{g}} = 0.1$ ,即液相 0.9 mol,气相 0.1 mol.

**15-12** A, B 两组分固态部分互溶系统的液固平衡相图如习题 15-12(1)图所示. M, N, O

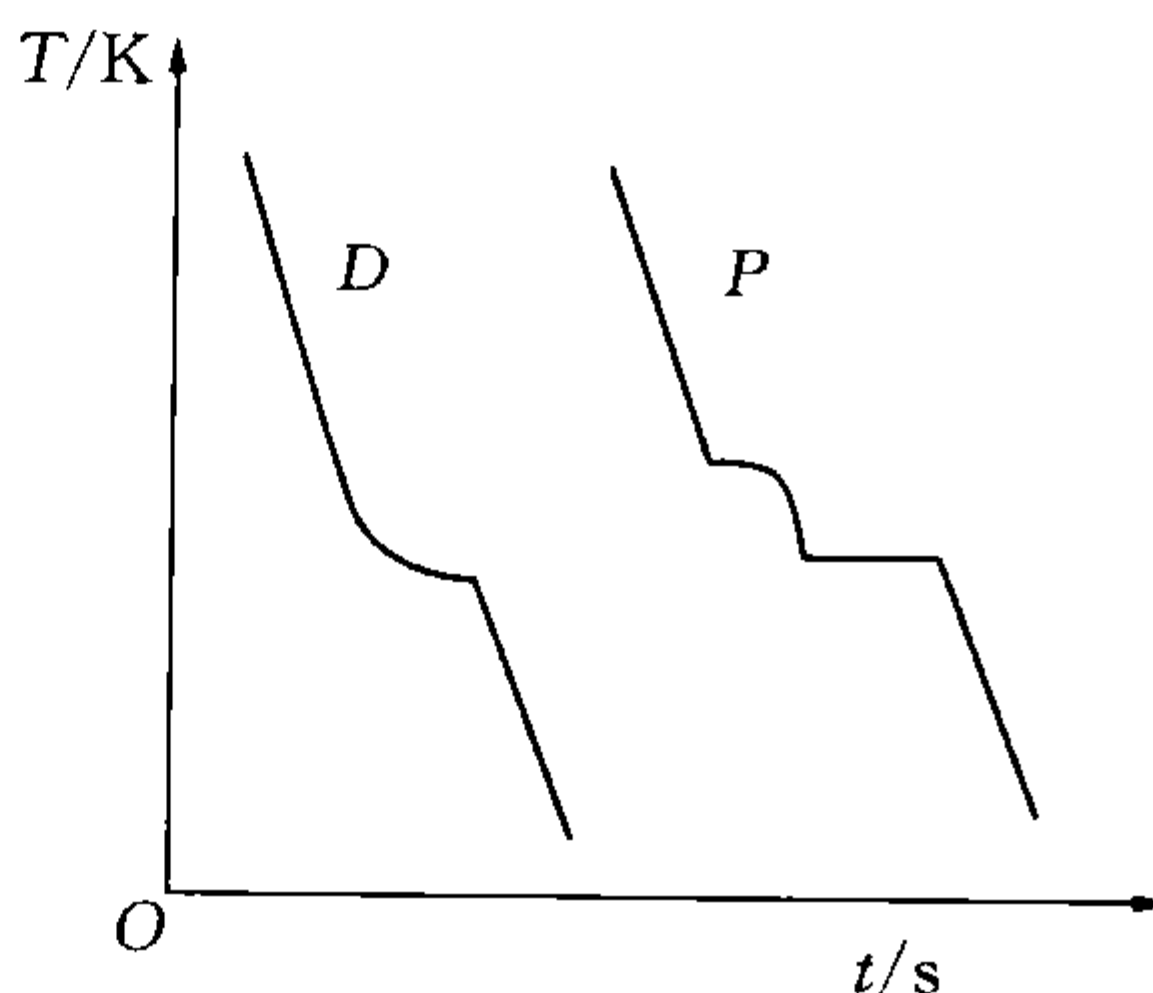
三点的组成  $w_B$  分别为 0.30, 0.50 和 0.80.

(1) 试绘出以 D 和 P 点为代表的系统的冷却曲线;

(2) 将  $w_B$  为 0.60 的系统 Q 210 g 冷却到三相平衡温度  $t_1$ , 有 126 g  $w_B$  为 0.80 的固态混合物  $S_\beta$  析出, 问此时有哪些相成平衡? 各相的质量是多少?



习题 15-12(1)图



习题 15-12(2)图

解 (1) 冷却曲线如习题 15-12(2)图所示:

(2)  $T_1$  时, M, N, O 三点  $w_B$  的组成为 0.30, 0.50 和 0.80, 列出方程组:

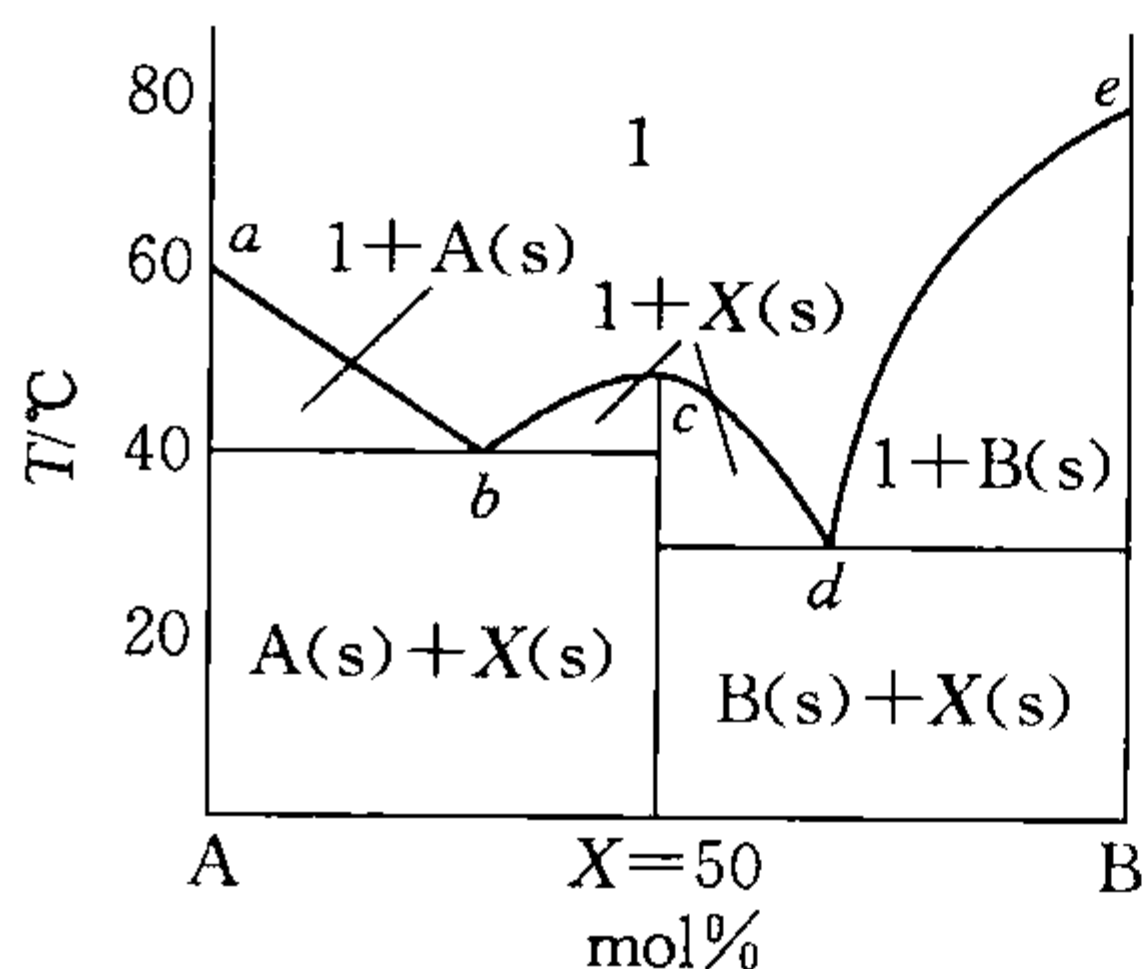
$$\begin{cases} m_l + m_\alpha + m_\beta = m \\ m_l \cdot \omega_{B,l} + m_\alpha \cdot \omega_{B,\alpha} + m_\beta \cdot \omega_{B,\beta} = m\omega_B \\ \begin{cases} m_l + m_\alpha + 126 = 210 \\ 0.30m_l + 0.50m_\alpha + 0.80 \times 126 = 210 \times 0.60 \end{cases} \end{cases}$$

所以  $m_l = 84$  g,  $m_\alpha = 0$  g.

此时混合物仅由两相组成, 液相 84 g,  $S_\beta$  相 126 g.

**15-13** 根据下面数据作出在固态不互溶的物质 A 和 B 的固液相图, 并说明图中点、线、面的相数以及是哪几相?

$x_B$	0.00	0.10	0.20	0.30	0.40	0.50	0.60	0.70	0.80	0.90	1.00
$T/K$		53	46		46		43	42	64	75	
$T/K$	60	39	40	40	40	50	31	30	30	30	30



习题 15-13 图

解 相图见习题 15-13 图.

点: 三相共存.

b 点:  $A(s) + X(s) + l$

d 点:  $B(s) + X(s) + l$

面如习题 15-13 图所示:

ab 线为  $A(s)$  在  $X$  溶液中的溶解度曲线. 两相共存:  $A(s) + l$ .

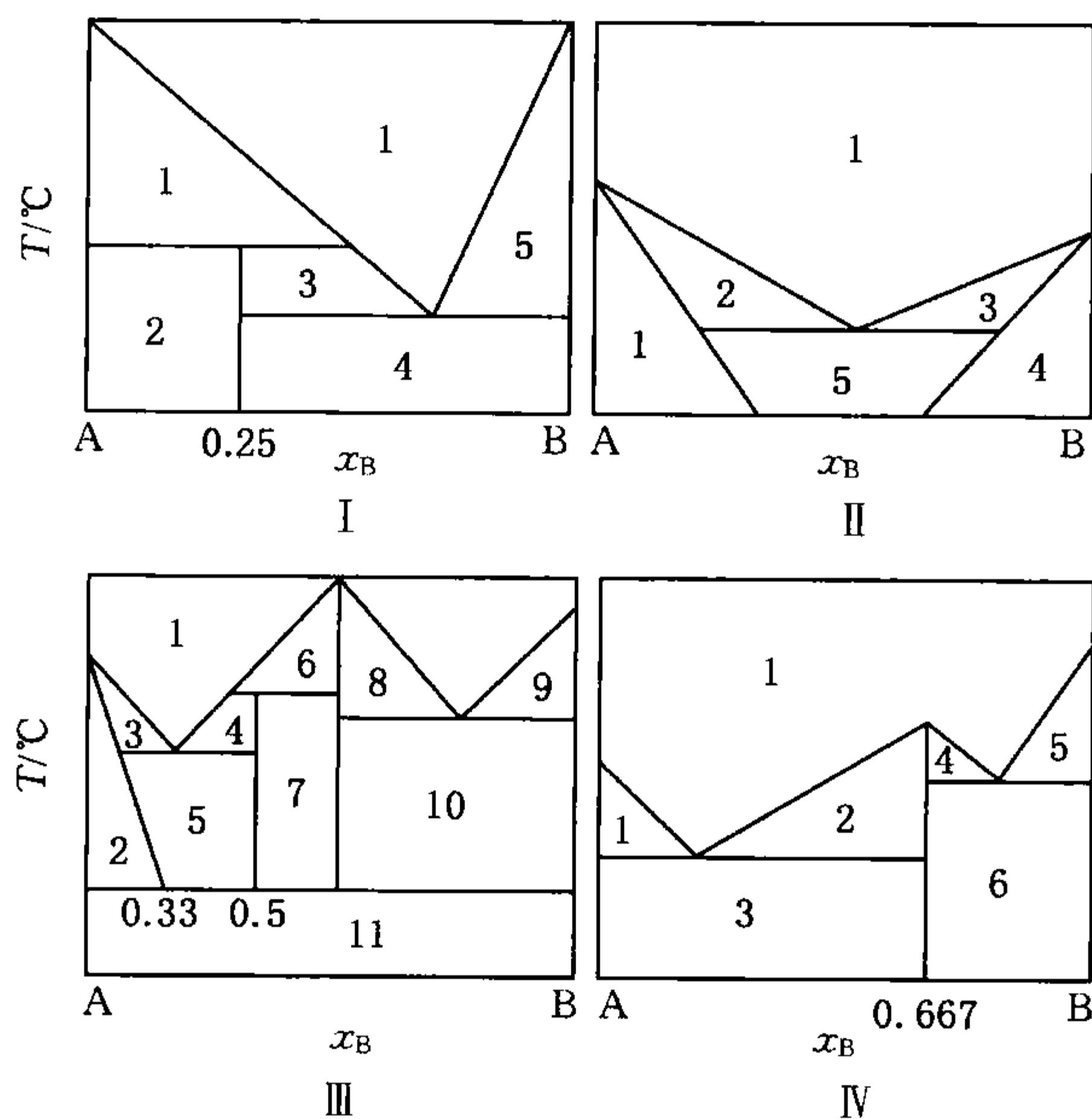
bc 线为  $X(s)$  在  $A$  溶液中的溶解度曲线. 两相共存:  $X(s) + l$ .



$cd$  线为  $X(s)$  在  $B$  溶液中的溶解度曲线. 两相共存:  $X(s) + l$ .

$de$  线为  $B(s)$  在  $X$  溶液中的溶解度曲线. 两相共存:  $B(s) + l$ .

**15-15** 指出下列各图中所形成化合物的经验式, 并说明各相区是由哪些相组成的.



习题 15-15 图

解 图 I: 设生成的化合物为  $X$ .

1.  $l + A(s)$ ;                      2.  $A(s) + X(s)$ ;                      3.  $X(s) + l$   
4.  $X(s) + B(s)$ ;                      5.  $B(s) + l$

图 II: 1.  $\alpha$ ;                              2.  $l + \alpha$ ;                              3.  $l + \beta$ ;  
4.  $\beta$ ;                                      5.  $\alpha + \beta$

图 III: 设生成  $X$ ,  $Y$  两化合物,  $X$  为  $A_2B$ ,  $Y$  为  $AB$ .

1.  $l$ ;                                      2.  $\alpha$ ;                                      3.  $l + \alpha$ ;  
4.  $l + X(s)$ ;                              5.  $\alpha + X(s)$ ;                              6.  $l + Y(s)$ ;  
7.  $X(s) + Y(s)$ ;                              8.  $l + Y(s)$ ;                              9.  $l + B(s)$ ;  
10.  $Y(s) + B(s)$ ;                              11.  $A(s) + B(s)$

图 IV: 生成  $AB_2$  化合物.

1.  $l + A(s)$ ;                              2.  $l + AB_2(s)$ ;                              3.  $A(s) + AB_2(s)$ ;  
4.  $AB_2 + l$ ;                              5.  $l + B(s)$ ;                              6.  $B(s) + AB_2(s)$

**15-17** 由  $LiCl-KCl$  体系的步冷曲线得到下列数据:

KCl 质量 分数/%	凝固点 温度 $T/K$	全部凝固的 温度 $T/K$	KCl 质量 分数/%	凝固点 温度 $T/K$	全部凝固的 温度 $T/K$
0	878	—	30.6	786	629
16.4	837	629	43.0	722	629

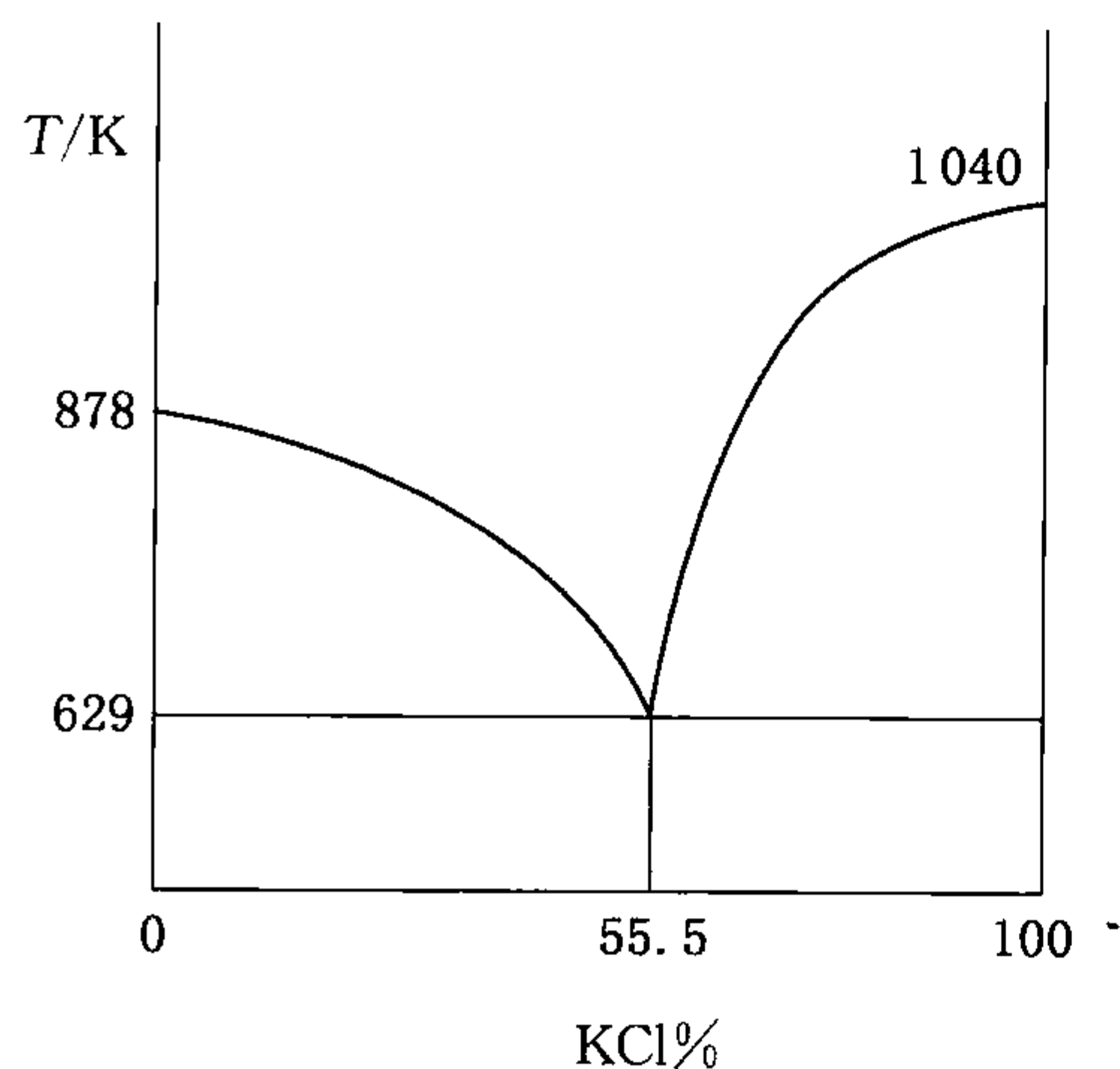
(续表)

KCl 质量 分数/%	凝固点 温度 $T/K$	全部凝固的 温度 $T/K$	KCl 质量 分数/%	凝固点 温度 $T/K$	全部凝固的 温度 $T/K$
48.6	687	629	68.3	773	629
54.0	643	629	72.5	813	629
55.5	629	629	80.4	888	629
59.0	653	629	94.0	1 006	629
63.8	725	629	100	1 040	629

请绘出 LiCl-KCl 体系的相图,并解决熔盐电解法制备金属锂中的下列问题:

(1) 选电解温度为 723 K 时,电解液中 KCl 的质量分数必须保证在什么范围之内?

(2) 电解时如发现温度高达 783 K 还有少量固体盐不熔,可能是什么原因? 如添加少量 LiCl 后,固体盐不仅没有减少,反而增多,请判断不熔的盐是什么?



习题 15-17 图

(3) 上述原体系内 KCl 的质量分数是多少? 将它冷却到 723 K 时能析出多少的固体(设槽液为 45 kg)? 在 723 K 下向槽中加多少什么盐才能使固相恰好消失?

(4) 停产后,在室温下槽中为几相? 各相的组成是什么?

解 LiCl-KCl 体系的相图如习题 15-17 图所示:

(1) 作  $T = 723\text{ K}$  的直线,与相图中的两曲线交于  $\omega_{\text{KCl}} = 42.9\%$ ,  $\omega_{\text{KCl}} = 63.7\%$  两点.

因此 KCl 的质量分数在  $42.9\% \sim 63.7\%$  之间.

(2) 可能是 KCl 含量过高或 LiCl 含量过高,使得 783 K 时仍有固体不熔.

如添加 LiCl 后固体盐增多,则不溶盐为 LiCl.

(3) 因为 783 K 下仅少量固体不熔,故可以近似认为

为  $\omega_{\text{KCl}} = 31.2\%$ .

在降温至 723 K 的过程中,析出 LiCl,析出量按 KCl 衡算:

$$45 \times 31.2\% = (45 - m_{\text{LiCl}}) \times 42.9\%; \text{ 所以 } m_{\text{LiCl}} = 12.3 \text{ kg}$$

即析出 12.3 kg 固体.

因此在 723 K 下需添加 KCl 才能使固体全熔,添加 KCl 的量按 LiCl 衡算:

$$45 \times (1 - 31.2\%) = (45 + m_{\text{KCl}})(1 - 42.9\%), \text{ 解得 } m_{\text{KCl}} = 9.22 \text{ kg}.$$

(4) 停产后,在室温下槽中为两相, LiCl(s) 和 KCl(s).

15-19 下表列出了苯(A)和乙醇(B)在 101 325 Pa 下的气液平衡数据.

$T/^\circ\text{C}$	80.1	75.0	68.0	69.0	71.0	76.0	78.0
$x_{\text{B}}$	0	0.050	0.475	0.775	0.875	0.985	1.000
$y_{\text{B}}$	0	0.195	0.475	0.555	0.650	0.900	1.000

试回答:(1) 蒸馏  $x_B = 0.875$  的溶液,最初馏出液中乙醇的摩尔分数  $y_B$  是多少?

(2) 将组成为  $x_B = 0.775$  的溶液在精馏塔中精馏,若塔板足够多,塔顶馏出液及塔釜残留液各是什么?

(3) 使 10 mol 组成为  $x_B = 0.860$  的溶液,在  $71.0^\circ\text{C}$ 、 $101.325\text{ Pa}$  下达气液平衡.求液相与气相的组成以及液相与气相的物质的量.

解 (1) 由表知,当  $x_B = 0.875$  时,  $y_B = 0.650$ .

(2) 若塔板足够多,塔顶馏出液为含乙醇 0.475 的共沸液,塔釜残留液为乙醇.

(3) 查表得,在  $71.0^\circ\text{C}$ 、 $101.325\text{ Pa}$  下达气液平衡时,

液相组成:  $x_B = 0.875$ ,  $x_A = 0.125$

气相组成:  $y_B = 0.650$ ,  $y_A = 0.350$

由方程组,

$$\begin{cases} n_l + n_g = 10 \\ 0.875n_l + 0.650n_g = 10 \times 0.860 \end{cases}$$

$$\begin{cases} n_l = 9.33\text{ mol} \\ n_g = 0.667\text{ mol} \end{cases}$$

即液相 9.33 mol,气相 0.667 mol.

**15-20** 酚水体系在  $60^\circ\text{C}$  分成两液相,第一相含 16.8% (酚质量分数),第二相含 44.9% (水).

(1) 如果体系含 90 g 水和 60 g 酚,那么每相质量是多少?

(2) 如果要使含 80% 酚的 100 g 溶液变成混浊,必须加水多少克?

解 在 I 相中含 16.8% 酚;在 II 相含 44.9% 水,则含酚为 55.1%.

(1) 设物系点为 O 其中酚含量为  $\frac{60}{150} = 40\%$

$$\begin{aligned} \text{于是 } W_I + W_{II} &= 150 \\ W_I / W_{II} &= (55.1 - 40) / (40 - 16.8) \Rightarrow \begin{cases} W_I = 59.1\text{ g} \\ W_{II} = 90.9\text{ g} \end{cases} \end{aligned}$$

(2)  $\frac{80}{100 + w_{\text{水}}} = 55.1\%$ , 需加水  $w_{\text{水}} = 45.2\text{ g}$ .

**15-23**  $80^\circ\text{C}$  时溴苯和水的蒸气压分别是  $8.825\text{ kPa}$  和  $47.335\text{ kPa}$ ,溴苯的正常沸点是  $156^\circ\text{C}$ . 计算:(1)溴苯水蒸气蒸馏的温度,已知实验室的大气压为  $101.325\text{ kPa}$ ;(2)在这种水蒸气蒸馏的蒸气中,溴苯的质量分数为多少? 已知溴苯的摩尔质量为  $156.9\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;(3)蒸出 10 kg 溴苯需消耗多少千克水蒸气?

解 (1)  $\ln p_{\text{溴苯}} = -\frac{A}{T} + B$

$$\text{解方程 } \begin{cases} \ln 8.825(\text{kPa}) = -\frac{A}{353} + B \\ \ln 101.325(\text{kPa}) = -\frac{A}{429} + B \end{cases} \quad \text{得} \quad \ln p_{\text{溴苯}} = -\frac{4863.4}{T} + 22.86$$

对  $\text{H}_2\text{O}$  而言,  $\begin{cases} 353\text{ K} & p^* = 47.335\text{ kPa} \\ 373\text{ K} & p^* = 101.325\text{ kPa} \end{cases}$

$$\text{得} \begin{cases} \ln p_{\text{水}}^* = -\frac{5010.6}{T} + 24.96 \\ p_{\text{溴苯}}^* + p_{\text{水}}^* = 101.325 \text{ kPa} \end{cases}$$

$$\text{解联立方程} \begin{cases} \ln p_{\text{溴苯}}^* = -\frac{4863.4}{T} + 22.86 \\ \ln p_{\text{水}}^* = -\frac{5010.6}{T} + 24.96 \\ p_{\text{溴苯}}^* + p_{\text{水}}^* = 101.325 \end{cases}$$

得  $p_{\text{溴苯}}^* = 15.66 \text{ kPa}$ ,  $p_{\text{水}}^* = 85.71 \text{ kPa}$ ,

代入得  $T = 368.4 \text{ K} = 95.2^\circ\text{C}$

$$(2) \begin{cases} p_{\text{溴苯}}^* = p_{\text{总}} y_{\text{溴苯}} \\ p_{\text{水}}^* = p_{\text{总}} y_{\text{水}} \end{cases} \Rightarrow \frac{p_{\text{溴苯}}^*}{p_{\text{水}}^*} = \frac{y_{\text{溴苯}}}{y_{\text{水}}} = \frac{n_{\text{溴苯}}}{n_{\text{水}}} = \frac{w_{\text{溴苯}} \times M_{\text{水}}}{w_{\text{水}} \times M_{\text{溴苯}}}$$

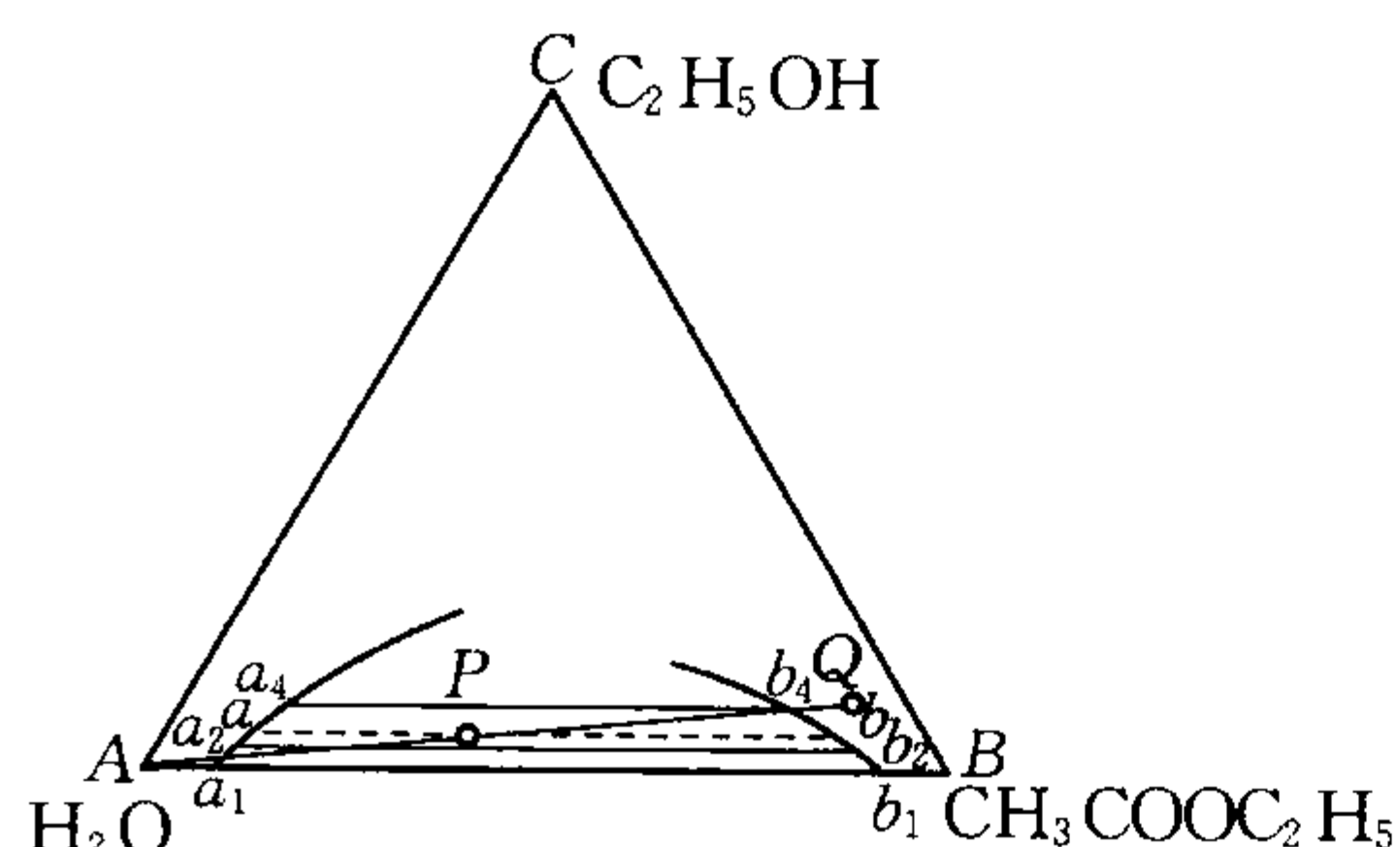
$$\frac{w_{\text{溴苯}}}{w_{\text{水}}} = \frac{p_{\text{溴苯}}^* M_{\text{水}}}{p_{\text{水}}^* M_{\text{溴苯}}} = \frac{15.66 \times 156.9}{85.71 \times 18} = 1.593, \text{ 所以 } W_{\text{溴苯}} = \frac{1.593}{2.593} = 61.4\%$$

$$(3) W_{\text{水}} = \frac{W_{\text{溴苯}}}{1.593} = \frac{10}{1.593} = 6.28 \text{ kg}$$

**15-24** 水-乙醇-乙酸乙酯三组分体系在  $70^\circ\text{C}$  时的平衡数据如下:

$w_{\text{水层}}/\%$			$w_{\text{乙酸乙酯层}}/\%$		
水	乙醇	乙酸乙酯	水	乙醇	乙酸乙酯
93.7	0	6.3	5.8	0	94.2
91.0	2.2	6.8	6.5	1.0	92.5
88.0	4.5	7.5	8.2	3.1	88.7
82.3	8.4	9.3	12.8	7.7	79.5

(1) 在三角形坐标上画出溶解度曲线和联结线; (2) 水-乙醇-乙酸乙酯形成三元共沸混合物可用水洗法洗去其中的乙醇, 从而获得纯度较高的乙酸乙酯, 现将水  $200 \text{ g}$  加于共沸物(共沸物质量分数组成为: 乙酸乙酯  $83.2\%$ , 乙醇  $9.0\%$ , 水  $7.8\%$ )  $100 \text{ g}$  中, 剧烈搅拌使之充分混合, 然后静置, 试求静置后所得乙酸乙酯层和水层的组成, 乙酸乙酯层各组分的量以及乙酸乙酯的损失量。



习题 15-24 图

**解** (1) 水-乙醇(简称醇)-乙酸乙酯(简称酯)的相图如习题 15-24 图所示:

(2) 现加入  $200 \text{ g}$  水于  $100 \text{ g}$  共沸物中, 其组成如下:

$$\omega_{\text{醇}} = \frac{9}{200 + 100} = 3\%$$

$$\omega_{\text{水}} = \frac{200 + 7.8}{200 + 100} = 69.3\%$$

$$\omega_{\text{酯}} = \frac{83.2}{200 + 100} = 27.7\%$$

在相图中找出上述组成的点  $P$ , 此点必位于原共沸物  $Q$  点与三角顶点  $A$  (水) 连线上, 加入 200 g 水后物系点自  $Q$  向  $P$  移动, 体系总组成为  $P$  时, 作一条通过  $P$  点平行于底线的连线, 交水层于  $a$  点, 交酯层于  $b$  点, 由相图可得到:

水层质量分数: 水 89%, 酯 7%, 醇 4%;

酯层质量分数: 水 7%, 酯 91%, 醇 2%.

$ab$  长 16.4 cm,  $aP$  长 4.0 cm,  $Pb$  长 12.4 cm (上述数据均由边长为 20 cm 的三角坐标相图中获得).

根据杠杆原理:

$$\text{酯层质量: } w_B = \frac{300}{ab} \times aP = \frac{300}{16.4} \times 4.0 = 73.2 \text{ g}$$

而在  $b$  点, 酯层中含乙酸乙酯 91%, 故酯层中含乙酸乙酯的量为  $73.2 \times 91\% = 66.6 \text{ g}$ .

原共沸点  $Q$  点含酯为 83.2 g,

即损失乙酸乙酯为  $83.2 - 66.6 = 16.6 \text{ g}$ .

**15-26** 已知水和邻硝基苯酚的蒸气压与温度的数据如下:

$T/^{\circ}\text{C}$	49.8	90.4	122.1	146.4	191	214.5
$p_{\text{邻}}/\text{kPa}$	0.133	1.33	5.33	13.33	53.32	101.36

$T/^{\circ}\text{C}$	40	50	60	70	80	90	94	98	100
$p_{\text{水}}/\text{kPa}$	7.40	12.33	19.92	31.15	47.34	70.49	81.43	94.28	101.36

(1) 用作图法确定在 101.325 kPa 下用水蒸气蒸馏邻硝基苯酚混合液的沸腾温度和在沸腾温度时邻硝基苯酚的蒸气压;  
(2) 在此沸腾温度时, 馏出液的质量比是多少? 邻硝基苯酚所含的质量分数是多少? (3) 在上述条件下, 欲蒸出 100 g 邻硝基苯酚需用去多少水?

**解** (1) 根据题中数据作得习题 15-26 图.

从图中可知  $T = 99.4^{\circ}\text{C}$  时, 混合液沸腾, 此时  $p_{\text{邻}} = 2.0 \text{ kPa}$ .

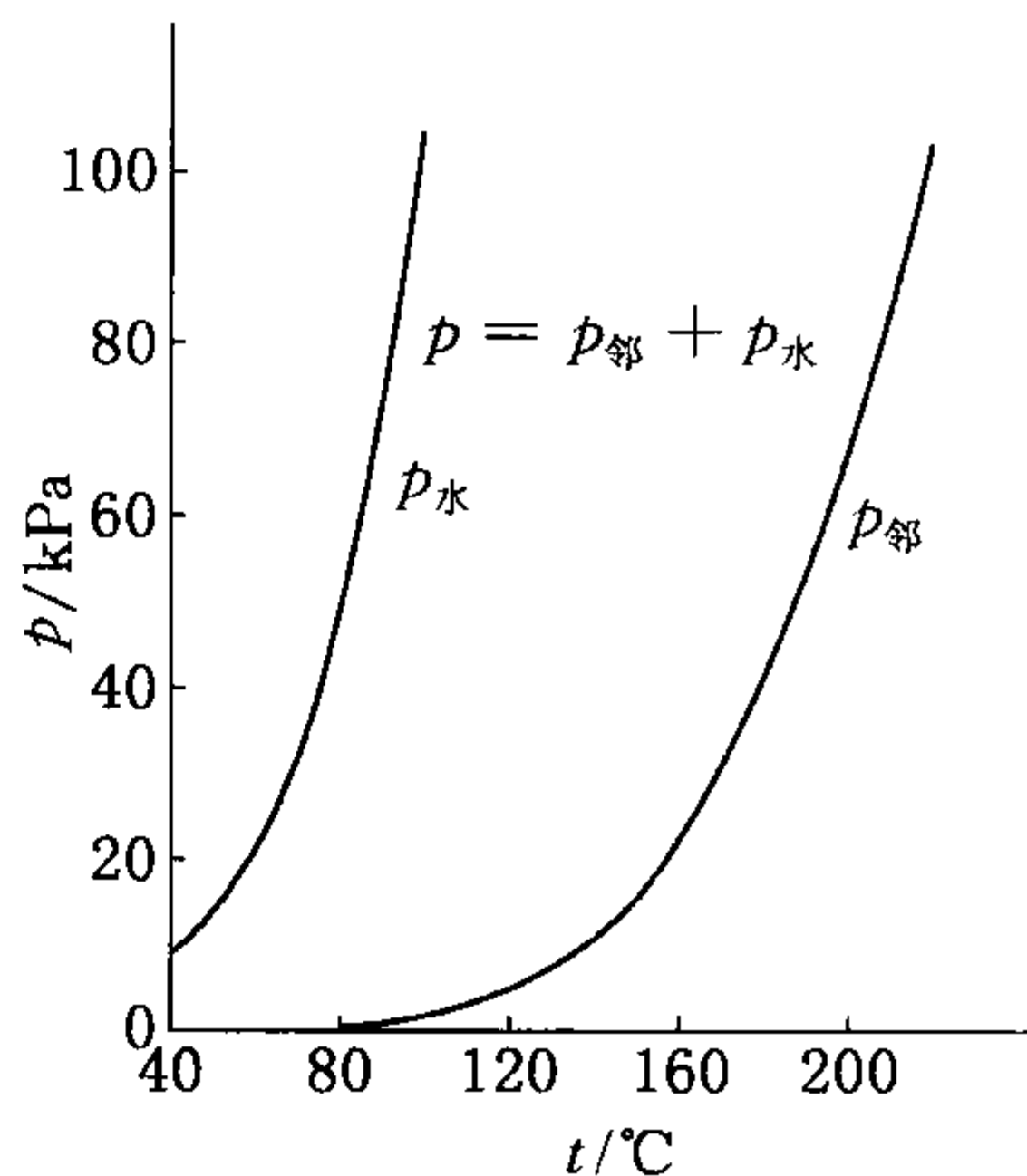
(2) 馏出液  $x_{\text{水}} = \frac{p_{\text{水}}}{p}$ ;  $x_{\text{邻}} = \frac{p_{\text{邻}}}{p}$

$$\frac{w_{\text{水}}}{w_{\text{邻}}} = \frac{p_{\text{水}} \times M_{\text{水}}}{p_{\text{邻}} \times M_{\text{邻}}} = \frac{99.3 \times 18}{2.0 \times 139} = 6.43$$

$$w_{\text{邻}} \% = \frac{1}{7.43} \times 100\% = 13.5\%$$

(3) 需水  $w_{\text{水}}$  克,  $\frac{100}{100 + w_{\text{水}}} = 0.135$

$$w_{\text{水}} = 641 \text{ g}$$



习题 15-26 图

## 四、习题答案

**15-1** 确定下列各系统的组分数、相数及自由度:



- (1)  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  与水的溶液;
- (2)  $\text{CHCl}_3$  溶于水、水溶于  $\text{CHCl}_3$  中的部分互溶溶液达到相平衡;
- (3)  $\text{CHCl}_3$  溶于水、水溶于  $\text{CHCl}_3$  中的部分互溶溶液及其蒸气达到相平衡;
- (4)  $\text{CHCl}_3$  溶于水、水溶于  $\text{CHCl}_3$  中的部分互溶溶液及其蒸气和冰达到相平衡;
- (5) 气态的  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  溶于水且达到相平衡;
- (6) 气态的  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  溶于  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  的水溶液中且达到相平衡;
- (7) 气态的  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  溶于  $\text{CHCl}_3$  与水组成的部分互溶溶液中且达到相平衡;
- (8) 固态的  $\text{NH}_4\text{Cl}$  放在抽空的容器中部分分解得气态的  $\text{NH}_3$  和  $\text{HCl}$ , 且达到平衡;
- (9) 固态的  $\text{NH}_4\text{Cl}$  与任意量的气态  $\text{NH}_3$  及  $\text{HCl}$  达到平衡.

**答案** (1) 组分数  $K = 2$ ; 相数  $\Phi = 1$ ; 自由度  $f = K - \Phi + 2 = 3$ ;

(2) 组分数  $K = 2$ ; 相数  $\Phi = 2$ ; 自由度  $f = K - \Phi + 2 = 2$ ;

(3) 组分数  $K = 2$ ; 相数  $\Phi = 3$ ; 自由度  $f = K - \Phi + 2 = 1$ ;

(4) 组分数  $K = 2$ ; 相数  $\Phi = 4$ ; 自由度  $f = K - \Phi + 2 = 0$ ;

(5) 组分数  $K = 3$ ; 相数  $\Phi = 2$ ; 自由度  $f = K - \Phi + 2 = 3$ ;

(6) 组分数  $K = 4$ ; 相数  $\Phi = 2$ ; 自由度  $f = K - \Phi + 2 = 4$ ;

(7) 组分数  $K = 4$ ; 相数  $\Phi = 3$ ; 自由度  $f = K - \Phi + 2 = 3$ ;

(8) 组分数  $K = 1$ ; 相数  $\Phi = 2$ ; 自由度  $f = K - \Phi + 2 = 1$ ;

(9) 组分数  $K = 2$ ; 相数  $\Phi = 2$ ; 自由度  $f = K - \Phi + 2 = 2$ .

### 15-2 指出下列体系中的组分数

- (1)  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  在水中与蒸气达平衡(忽略盐在溶液中电离的可能性);
- (2) 在上述体系中, 考虑盐能完全电离成所有可能存在的离子;
- (3)  $\text{AlCl}_3$  在水中, 考虑其水解作用和出现  $\text{Al}(\text{OH})_3$  沉淀.

**答案** (1)  $K = 2$ , (2)  $K = 2$ , (3)  $K = 3$ .

### 15-3 见习题选解.

### 15-4 根据下列数据绘制碳的相图(用 $\lg p$ 对 $T$ 作图):

- (1) 石墨的正常升华发生在  $4\,200\text{ K}$  ( $p = 1\text{ bar}$ );
- (2) 石墨-液体-蒸气三相点发生在  $100\text{ bar}$ ,  $4\,300\text{ K}$ ;
- (3) 石墨的最大熔点发生在  $55\text{ kbar}$ ,  $4\,900\text{ K}$ ;
- (4) 金刚石-石墨-液体三相点发生在  $126\text{ kbar}$ ,  $4\,100\text{ K}$ ;
- (5) 存在着第三种碳固态(固体Ⅲ), 而金刚石-固体Ⅲ-液体三相点发生在  $800\text{ kbar}$ ;  $1\,100\text{ K}$ ;
- (6)  $300\text{ K}$  时石墨转化为金刚石发生在约  $15\text{ kbar}$ .

**答案**  $1\text{ bar} = 10^5\text{ Pa}$ . 图略. (1)  $T = 4\,200\text{ K}$ ,  $\lg p = 0$ ; (2)  $T = 4\,300\text{ K}$ ,  $\lg p = 2$ ; (3)  $T = 4\,900\text{ K}$ ,  $\lg p = 4.74$ ; (4)  $T = 4\,100\text{ K}$ ,  $\lg p = 5.10$ ; (5)  $T = 1\,100\text{ K}$ ,  $\lg p = 5.90$ ; (6)  $T = 300\text{ K}$ ,  $\lg p = 4.18$ .

### 15-5 见习题选解.

**15-6** 假定  $25^\circ\text{C}$  时空气的相对湿度为  $50\%$ . (1) 估计空气的露点; (2) 若空气温度从  $25^\circ\text{C}$  升至  $30^\circ\text{C}$  而又不得失水蒸气, 估计相对湿度. 已知  $10, 20, 25, 30^\circ\text{C}$  时水的饱和蒸气压分别为  $1\,227.7, 2\,337.8, 3\,167.2$  和  $4\,242.8\text{ Pa}$ .

**答案** (1)  $T = 287.1\text{ K} = 13.9^\circ\text{C}$ ;

(2) 相对湿度是  $37.3\%$ .

15-7 见习题选解.

15-8 见习题选解.

15-9 利用对二甲苯和间二甲苯的熔点-组成图,若有 100 kg 含 70% 对二甲苯的溶液,用深冷法结晶,问冷到  $-15^{\circ}\text{C}$  能析出多少对二甲苯?

答案 略.

15-10 见习题选解.

15-11 见习题选解.

15-12 见习题选解.

15-13 见习题选解.

15-14 利用下面数据作出 Mg-Cu 体系的相图:  $t_{\text{熔}}(\text{Mg}) = 648^{\circ}\text{C}$ ,  $t_{\text{熔}}(\text{Cu}) = 1085^{\circ}\text{C}$ , 形成两个金属间化合物,其熔点分别为  $t_{\text{熔}}(\text{MgCu}_2) = 800^{\circ}\text{C}$ ,  $t_{\text{熔}}(\text{Mg}_2\text{Cu}) = 580^{\circ}\text{C}$ , 形成三个低共熔混合物,其组成分别含质量分数 10%, 33%, 65% Mg, 熔点分别为 690, 560 和  $380^{\circ}\text{C}$ . 将一个含 25% 的 Mg 的样品在坩埚中于惰性气氛下加热到  $800^{\circ}\text{C}$ , 利用相图说明当此熔体缓慢地冷到室温过程中,在  $600^{\circ}\text{C}$  温度下,是哪些相处于平衡,它们的组成及相对量各为多少?

答案 相图略. 冷至  $600^{\circ}\text{C}$  时,液体与  $\text{MgCu}_2(\text{s})$  平衡存在体系中,此时液相中含 Mg 质量分数为 30%,  $\text{MgCu}_2(\text{s})$  相含 Mg 质量分数为 16%, 液相和  $\text{MgCu}_2(\text{s})$  相对量为 1.68 : 1.

15-15 见习题选解.

15-16 银(熔点  $960^{\circ}\text{C}$ )和铜(熔点  $1085^{\circ}\text{C}$ )在  $779^{\circ}\text{C}$  形成一最低共熔混合物,其组成为含摩尔分数 39.9% 铜,该体系有两个固溶体  $\alpha$  和  $\beta$ , 在不同温度时其组成如下所示:

$T/^{\circ}\text{C}$	$x_{\text{Cu}}/\%$	
	$\alpha$	$\beta$
779	14.1	95.1
500	3.1	99.0
200	0.35	99.9

作出该体系的温度-组成图,指明各相区的相名. 若  $x_{\text{Cu}} = 20\%$  的溶液冷却,当冷到  $500^{\circ}\text{C}$  时, $\alpha$  固溶体占总量的摩尔分数为多少?

答案 相图略.  $\alpha$  固溶体占总量的 82.4%.

15-17 见习题选解.

15-18 根据下面数据作出完全互溶的 A 和 B 的液-固相图. 如果 1.00 kg 组成为  $x_{\text{B}} = 0.50$  的溶液,则刚熔化时,与它成平衡的液相的组成为多少?

$T/^{\circ}\text{C}$	60	70	80	90	100
液相的 $x_{\text{B}}$	0.00	0.19	0.42	0.65	1.00
固相的 $y_{\text{B}}$	0.00	0.58	0.78	0.90	1.00

答案 相图略.  $x_{\text{B}}^{\text{l}} = 0.15$ .

15-19 见习题选解.

15-20 见习题选解.

15-21 把间甲苯胺溶解在甘油中,由室温开始加热,得到下列实验数据:

$w/\%$	18	20	40	60	80	85
$T_1/^\circ\text{C}$	48	18	8	10	19	25
$T_2/^\circ\text{C}$	53	90	120	118	93	53

(1) 试根据实验数据绘制出它们的相图,并求出完全互溶时的上、下限温度;

(2) 若在  $60^\circ\text{C}$  时,将间甲苯胺一滴一滴地加到甘油中去,将会出现什么情况,并说明在每一个浓度出现的相的数目,它们的组成和数量.

答案 (1) 相图略,上限  $T = 120^\circ\text{C}$ , 下限  $T = 8^\circ\text{C}$ .

(2) 将间甲苯胺滴加入甘油中,当间甲苯胺达到 18% 时,溶液出现混浊,随着它的不断加入,当达到 84% 时,又开始澄清成一均相. 下面是组成、相数和相对量变化情况表:

总的组成 $w\%$	18 及以下	20	40	60	80	85 及以上
相数	1	2	2	2	2	1
相对量 $\left\{ \begin{array}{l} \omega_1(18\% \text{ 间甲苯胺}) \\ \omega_1(84\% \text{ 间甲苯胺}) \end{array} \right.$	100 0	97.0 3.0	67.2 32.8	37.3 62.7	7.5 92.5	0 100

15-22 根据以下实验数据画出乙酸乙酯(1)与乙醇(2)的二组分气液体系相图,若用  $x_1 = 0.25$  的液体混合物可否经分馏得到纯乙酸乙酯?  $x_1$  为液相组成,  $y_1$  为气相组成.

$T/^\circ\text{C}$	78.3	76.6	75.5	73.9	72.8	72.1	71.8
$x_1$	0.000	0.050	0.100	0.200	0.300	0.400	0.500
$y_1$	0.000	0.102	0.187	0.305	0.389	0.457	0.516

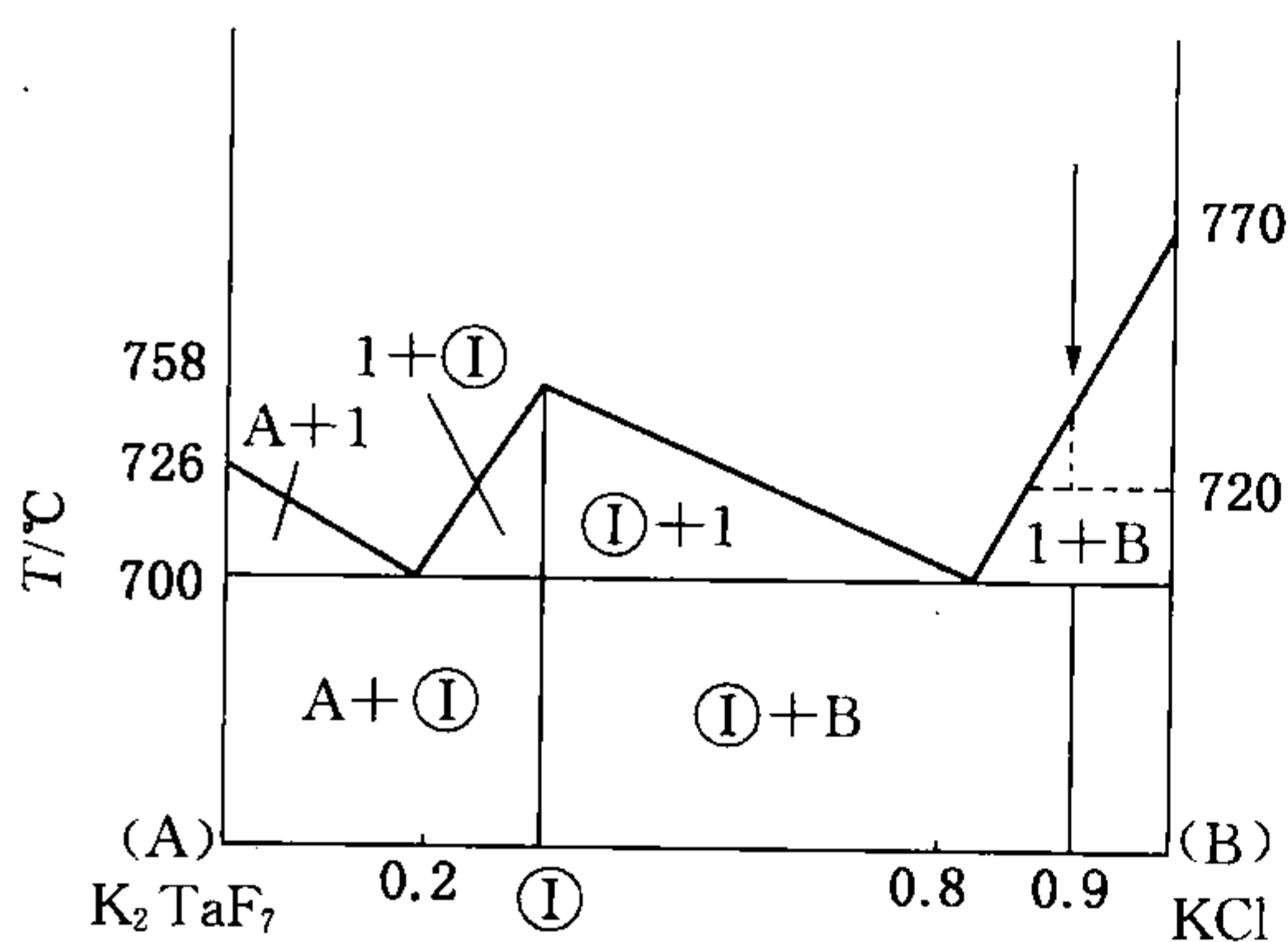
  

$T/^\circ\text{C}$	71.8	71.9	72.2	73.0	74.7	76.0	77.1
$x_1$	0.540	0.600	0.700	0.800	0.900	0.950	1.000
$y_1$	0.540	0.576	0.644	0.726	0.837	0.914	1.000

答案 略.

15-23 见习题选解.

15-24 见习题选解.



习题 15-25 图

15-25 氯化钾和氟钽酸钾组成化合物  $\text{KCl} \cdot \text{K}_2\text{TaF}_7$ , 其熔点为  $758^\circ\text{C}$ , 并且在  $\text{KCl}$  的物质的量分数为 0.2 和 0.8 时, 在  $700^\circ\text{C}$  与  $\text{K}_2\text{TaF}_7$  形成两个低共熔体( $\text{KCl}$  熔点  $770^\circ\text{C}$ ,  $\text{K}_2\text{TaF}_7$  熔点  $726^\circ\text{C}$ ). (1) 画出氯化钾、氟钽酸钾体系的相图(假定液相线和固相线都是直线); (2) 在相图的各个区域标明物质存在的状态; (3) 应用相律说明该体系在低共熔点时的自由度; (4) 如果将含 90%  $\text{KCl}$  的 100 mol 体系, 从高温冷却到  $720^\circ\text{C}$ , 问将析出多少  $\text{KCl}$ ? (5) 根据相图, 问用熔融盐电解法制取钽, 应选怎样的电解液?

答案 (1) 相图如习题 15-25 图所示.

(2) 相图各区域的物质存在状态见图中所示, 其中①代表化合物  $\text{KCl} \cdot \text{K}_2\text{TaF}_7$ , A 表示  $\text{K}_2\text{TaF}_7$ , B 表示  $\text{KCl}$ , l 表示熔融液.

(3) 因为是三相点  $\Phi = 3$ , 所以自由度  $f = 0$ .

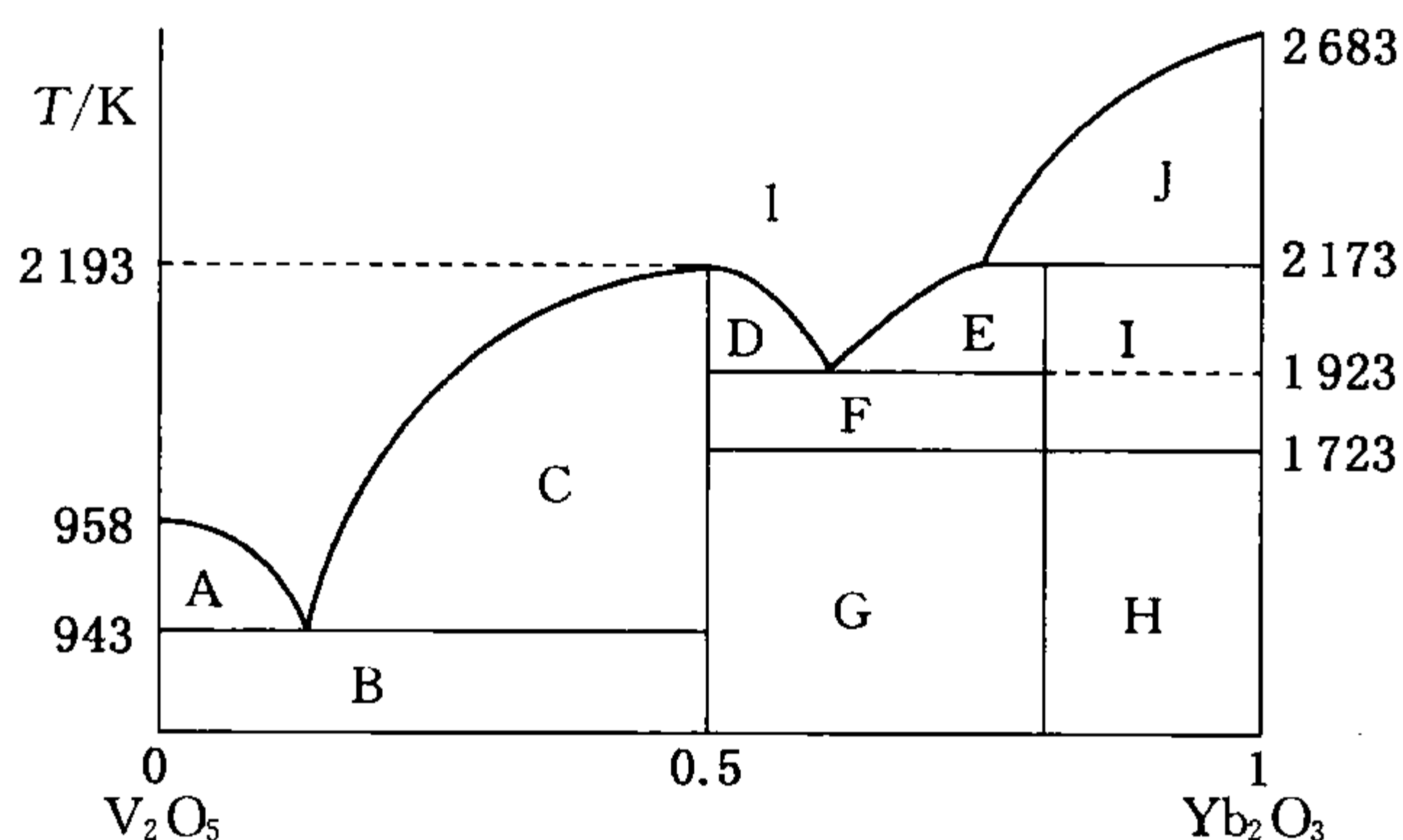
(4) 析出  $\text{KCl}$  为 28.2 mol.

(5) 取含 20%  $\text{KCl}$  的电解液最好, 因为这样可在较低温度下进行电解.

15-26 见习题选解.

15-27 根据以下数据画出  $\text{V}_2\text{O}_5$ - $\text{Yb}_2\text{O}_3$  二组分体系相图. 熔点  $T_f(\text{V}_2\text{O}_5) = 958 \text{ K}$ ,  $T_f(\text{Yb}_2\text{O}_3) = 2683 \text{ K}$ , 其中生成两个化合物: (1)  $\text{YbVO}_4$ , 熔点为  $2193 \text{ K}$ , 且与  $\text{V}_2\text{O}_5$  在  $943 \text{ K}$  生成共熔物; (2)  $\text{Yb}_8\text{V}_2\text{O}_{17}$ , 分解温度为  $2173 \text{ K}$ , 分解后的液相为含  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  76.5% (摩尔分数), 固相为纯  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ , 两个化合物之间有一低共熔物 (含  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  为 60%), 温度为  $1923 \text{ K}$ .  $\text{Yb}_8\text{V}_2\text{O}_{17}$  有  $\alpha$  及  $\beta$  二种晶态,  $\alpha \rightarrow \beta$  之转变温度为  $1723 \text{ K}$ . 低温时,  $\beta$  型稳定. 分析相图中各相区的相态.

答案 相图如习题 15-27 图所示.



习题 15-27 图

其中:

A:  $\text{V}_2\text{O}_5(\text{s}) + \text{l}$

B:  $\text{V}_2\text{O}_5(\text{s}) + \text{YbVO}_4(\text{s})$

C, D:  $\text{YbVO}_4(\text{s}) + \text{l}$

E:  $\text{Yb}_8\text{V}_2\text{O}_{17}(\alpha) + \text{l}$

F:  $\text{Yb}_8\text{V}_2\text{O}_{17}(\alpha) + \text{YbVO}_4(\text{s})$

G:  $\text{Yb}_8\text{V}_2\text{O}_{17}(\beta) + \text{YbVO}_4(\text{s})$

H:  $\text{Yb}_8\text{V}_2\text{O}_{17}(\beta) + \text{Yb}_2\text{O}_3(\text{s})$

I:  $\text{Yb}_8\text{V}_2\text{O}_{17}(\alpha) + \text{Yb}_2\text{O}_3(\text{s})$

J:  $\text{Yb}_2\text{O}_3(\text{s}) + \text{l}$

## 第十六章 界面现象和胶体分散体系

### 一、基本要点

液体表面的分子比体相分子具有更高的平均能量,因此,在温度、压力和组成恒定时,可逆地增加液体表面积  $dA$ ,环境对体系作表面功  $\delta W' = -\sigma dA$ ,  $\sigma$  为表面张力,它是沿着表面的切线方向,垂直作用在单位长度线段上的表面收缩力, $\sigma$  的 SI 单位是  $\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$ . 液体的  $\sigma$  值一般是随温度升高而连续下降,直到临界温度为止. 界面效应显著的体系的吉布斯自由能变化为:  $dG = -SdT + Vdp + \sigma dA + \sum_i \mu_i dn_i$ , 式中  $\sigma = \left(\frac{\partial G}{\partial A}\right)_{T, p, x} = G^s$ ,  $G^s$  称为表面吉布斯自由能,其 SI 单位是  $\text{J} \cdot \text{m}^{-1}$ ,它与表面张力的数值相同. $\sigma$  与温度的关系为  $\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_{A, p, x} = -S^s$ .

对于一个半径为  $R$  的球形界面,由于表面张力的作用而产生的附加压力  $\Delta p = \frac{2\sigma}{R}$ , 这就是杨-拉普拉斯(Young-Laplace)公式. 它的一个推论是,细小液珠的蒸气压比大块液体的蒸气压  $p^0$  大. 开尔文(Kelvin)公式就是液珠的蒸气压  $p_r$  与曲率半径  $r$  的关系式,  $p_r = p^0 \exp(2\sigma V_m^l / rRT)$ . 因为毛细管中液-气表面弯曲,附加压力造成液体的毛细现象. 对于零接触角,求表面张力公式为  $\sigma = \frac{1}{2}(\rho_\beta - \rho_\alpha)ghr$ , 式中  $r$  为毛细管半径,  $\rho_\alpha$  和  $\rho_\beta$  为  $\alpha$  相和  $\beta$  相的密度.

对于吉布斯模拟体系的假想表面相,吉布斯-杜亥姆方程为  $S^s dT + A d\sigma + \sum_i n_i^s d\mu_i = 0$ . 在恒温下,  $A d\sigma = -\sum_i n_i^s d\mu_i$ , 这就是 Gibbs 吸附等温式.  $i$  组分的表面过剩浓度  $\Gamma_i^s$  定义为  $\Gamma_i^s \equiv n_i^s / A$ . 对于使溶剂  $n_1^s$  和  $\Gamma_1^s$  为零的分界面,二元体系的 Gibbs 吸附等温式为  $d\sigma = -\Gamma_2^s \cdot d\mu_2$ , 式中  $\Gamma_2^s = -\frac{a_2}{RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial a_2}\right)_T$ .  $\Gamma_2^s$  随表面张力  $\sigma$  对组分 2 活度的变化率而变化. 表面活性剂的  $\Gamma_2^s > 0$ , 为正吸附.

某些兼含亲水和疏水基团的两性分子能在水面上分散形成单分子层表面膜. 表面张力由于膜的存在而降低. 表面压力  $\pi \equiv \sigma_0 - \sigma$ , 其单位是  $\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$ .

胶体体系由分散相和分散介质组成. 溶胶是一种胶体体系,它的分散介质是液体或气体. 胶体分散体系具有较高的表面自由能,所以是热力学不稳定体系. 故憎液溶胶具有聚沉不稳定性. 然而,胶团的扩散双电层结构对憎液溶胶的稳定性起着主要的作用.  $\xi$  电势的绝对值大小可衡量溶胶的稳定性.

### 二、例题精解

**例 1** 将质量为 100 g 的苯分散成半径为  $10^{-4} \text{ cm}$  的球滴,已知  $20^\circ \text{C}$  时苯的表面张力为  $2.886 \times 10^{-2} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ , 密度为  $0.8788 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ . 计算(1)吉布斯自由能变化  $\Delta G$ ; (2)环境所需做



的最小功为多少? 试问计算时作了什么假定?

解 (1) 解本题的关键是求表面的增量  $\Delta A$ , 才可知道  $\Delta G$  和  $W'$ .

总的球滴体积  $V = N \left( \frac{4}{3} \pi r^3 \right) = \frac{m}{\rho}$ , 式中,  $m$  为质量,  $\rho$  为密度.

所以, 总的球滴表面积  $A_2 = 4\pi r^2 N = \frac{3m}{\rho r}$

因为起始样品的表面积  $A_1$  与球滴表面积  $A_2$  相比可忽略, 即取  $A_1 \approx 0$

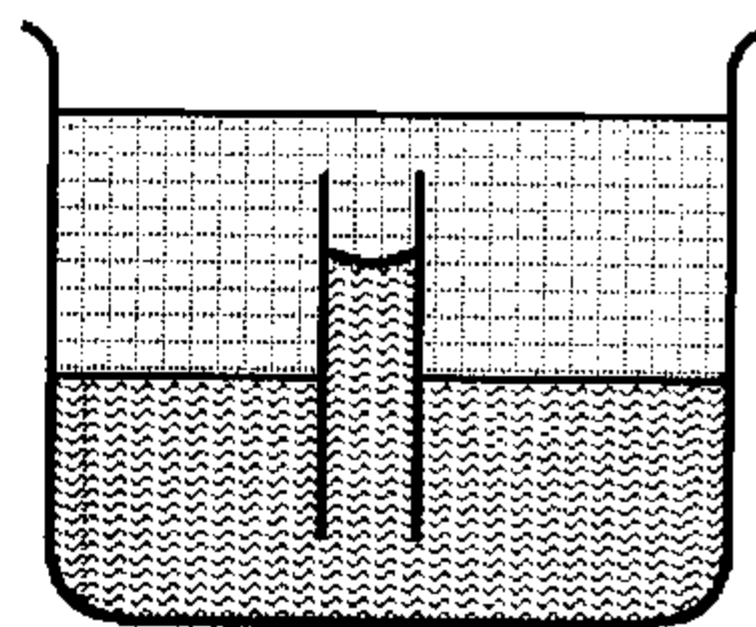
所以吉布斯自由能变化  $\Delta G = \sigma \Delta A \approx \sigma A_2 = \frac{3m\sigma}{\rho r}$

$$\Delta G = \frac{3 \times 100 \times 10^{-3} \times 2.886 \times 10^{-2}}{0.8788 \times 10^3 \times 10^{-6}} = 9.852 \text{ J}$$

(2) 环境所需做的最小功:  $W'_r = -\Delta G = -9.852 \text{ J}$

计算时假定分散过程是在恒温恒压可逆情况下进行.

**例 2** 一根半径为 0.01 cm 的玻璃毛细管垂直插入苯水两相体系中, 如例 2 图所示, 水-苯弯月面在管内上升的高度为 4.0 cm. 玻璃-水-苯之间的接触角为  $40^\circ$ , 水和苯的密度分别为 1.00 和  $0.88 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ . 计算在该实验温度下水-苯的界面张力.



例 2 图

解 解本题主要是要掌握求液-液界面张力的公式

$$\sigma = (\rho_\beta - \rho_\alpha) g h r / 2 \cos \theta$$

把已知数据:  $\rho_\beta = 1.00 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,  $\rho_\alpha = 0.88 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,  $\cos 40^\circ = 0.766$  等代入公式得到

$$\begin{aligned} \sigma &= (\rho_\beta - \rho_\alpha) g h r / 2 \cos \theta = \frac{(1.00 - 0.88) \times 10^3 \times 9.8 \times 4.0 \times 10^{-2} \times 0.01 \times 10^{-2}}{2 \times 0.766} \\ &= 3.1 \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1} \end{aligned}$$

毛细管升高法测定气-液和液-液界面表面张力的基础是杨-拉普拉斯公式  $\Delta p = 2\sigma/R$  (球形界面). 更精确的公式为, 当  $\theta = 0^\circ$  时,  $\sigma = \frac{1}{2}(\rho_\beta - \rho_\alpha) g r \left( h + \frac{1}{3}r \right)$ ,  $h$  为弯月面底部的高度. 请读者自行证明之.

**例 3** 两根内半径分别为 0.600 mm 和 0.400 mm 的毛细管, 插入与空气接触的密度为  $0.901 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  的液体中, 空气密度为  $0.001 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , 两支的毛细管升高之差为 1.00 cm, 求  $\sigma$  (假设接触角为零).

解 解本题的关键是毛细管越细, 液体上升的高度越高.  $r_1 = 0.600 \text{ mm}$ ,  $r_2 = 0.400 \text{ mm}$ , 故  $\Delta h = h_2 - h_1 = 1.00 \text{ cm}$ .

气-液表面张力的公式  $\sigma = (\rho_\beta - \rho_\alpha) g h r / 2 \cos \theta$ , 因为  $\theta = 0^\circ$ ,  $\cos \theta = 1$

所以  $\frac{1}{2}(\rho_\beta - \rho_\alpha) g h_1 r_1 = \frac{1}{2}(\rho_\beta - \rho_\alpha) g h_2 r_2$

$$h_1 r_1 = h_2 r_2 = (h_1 + \Delta h) r_2$$

$$0.600 h_1 = 0.400 (h_1 + 1.00), 0.200 h_1 = 0.400$$

$$h_1 = 0.400 / 0.200 = 2.00 \text{ cm}$$

$$\begin{aligned}
 \sigma &= (\rho_\beta - \rho_a)ghr/2 \\
 &= 0.5 \times (0.901 - 0.001) \times 10^3 \times 9.8 \times 2.00 \times 10^{-2} \times 0.600 \times 10^{-3} \\
 &= 5.29 \times 10^{-2} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}
 \end{aligned}$$

因为接触角难以测准,所以只有当  $\theta = 0^\circ$  时,毛细管升高法才是准确的.对于气-液表面,由于  $\rho_a \ll \rho_\beta$ ,故我们可用近似公式  $\sigma = \frac{1}{2}\rho_\beta ghr$  (当  $\theta = 0^\circ$  时) 来计算液体的表面张力.

**例 4** 当正丁醇蒸气迅速冷却到  $0^\circ\text{C}$  时,发现液滴自发核化的过饱和度必须为 4 左右.已知  $0^\circ\text{C}$  时正丁醇的表面张力是  $0.0261 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ ,密度为  $0.8098 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ .试问:(1)在此过饱和度时所形成液滴的半径为多少?(2)一个液滴有多少个分子(设表面张力与曲率半径无关)?

**解** (1) 用开尔文公式计算开始形成液滴的半径  $r$

$$\begin{aligned}
 \ln \frac{p_r}{p_0} &= \frac{2\sigma M}{\rho R T r} \\
 r &= \frac{2\sigma M}{\rho R T \ln(p_r/p_0)} = \frac{2 \times 0.0261 \times 74 \times 10^{-3}}{0.8098 \times 10^3 \times 8.314 \times 273.15 \ln 4} = 1.515 \times 10^{-9} \text{ m}
 \end{aligned}$$

(2) 一个液滴有  $N$  个分子

$$N = \frac{\frac{4}{3}\pi r^3 \rho}{M/N_A} = \frac{\frac{4}{3} \times 3.1416 \times (1.515 \times 10^{-9})^3 \times 0.8098 \times 10^3}{74 \times 10^{-3} \div 6.023 \times 10^{23}} = 96 \text{ 个}$$

开尔文公式适用条件: $V_m^l$  不随压力变化,蒸气为理想气体以及表面张力与曲率半径无关.开尔文公式虽然是一个近似式,但用途很大.

**例 5** 液体汞的  $\sigma(\text{N} \cdot \text{m}^{-1}) = 0.4636 + 8.32 \times 10^{-5}T - 3.13 \times 10^{-7}T^2$ , 计算  $400 \text{ K}$  时,比表面亥姆霍兹自由能  $F^s$ . 比表面能  $U^s = \sigma - T\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_{A,V}$ , 比表面熵  $S^s = -\left(\frac{\partial F^s}{\partial T}\right)_{A,V}$  和比表面焓  $H^s = -\left(\frac{\partial H}{\partial A}\right)_{T,p}$ .

**解** 解本题是从热力学基本方程着手,掌握全微分的性质.先导出题中的关系式,再进行计算.热力学基本方程:  $dF = -SdT - pdV + \sigma dA$  (纯物质或组成不变的封闭体系)

$$\sigma = \left(\frac{\partial F}{\partial A}\right)_{T,V} = F^s$$

由全微分性质得

$$\left(\frac{\partial S}{\partial A}\right)_{T,V} = -\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_{A,V} = -\left(\frac{\partial F^s}{\partial T}\right)_{A,V} = S^s$$

已知  $\sigma(\text{N} \cdot \text{m}^{-1}) = 0.4636 + 8.32 \times 10^{-5}T - 3.13 \times 10^{-7}T^2$

比表面亥姆霍兹自由能

$$F^s = \sigma = 0.4636 + 8.32 \times 10^{-5} \times 400 - 3.13 \times 10^{-7} \times (400)^2 = 0.4468 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$$

$$S^s = -\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_{A,V} = -(8.32 \times 10^{-5} - 6.26 \times 10^{-7}T)$$

$$= -(8.32 \times 10^{-5} - 6.26 \times 10^{-7} \times 400) = 1.672 \times 10^{-4} \text{ J} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}$$

$$U^s = F^s + TS^s = \sigma - T\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_{A, V} = 0.4468 + 400 \times 1.672 \times 10^{-4} = 0.5137 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$$

比表面焓

$$H^s = -\left(\frac{\partial H}{\partial A}\right)_{T, p} = \left(\frac{\partial G}{\partial A}\right)_{T, p} + T\left(\frac{\partial S}{\partial A}\right)_{T, p} = \sigma - T\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_{A, p} = U^s = 0.5137 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$$

**例 6** 研究浓度较稀的表面活性剂溶液. 在某些合理假设的情况下, 表面活性剂的表面过剩浓度  $\Gamma_2 = (\sigma_0 - \sigma)/RT$ . 式中  $\sigma_0, \sigma$  分别为纯水和溶液的表面张力. 已知溶液的浓度  $c_2$  为  $1.2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 现刮去一已知面积的表面薄层,  $20^\circ\text{C}$  测得  $\Gamma_2$  为  $3.0 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2}$ .  $20^\circ\text{C}$  时  $\sigma_0$  为  $72.8 \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ . 导出该溶液在  $20^\circ\text{C}$  时的表面张力  $\sigma$  与其浓度  $c_2$  的关系式.

**解** 低浓度时仍可显著降低水的表面张力的物质叫做表面活性剂.

二元体系稀溶液的吉布斯吸附等温式为:

$$\Gamma_2 = \frac{-c_2}{RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial c_2}\right)_T = -\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \ln c_2}\right)_T$$

$$\frac{\sigma^0 - \sigma}{RT} = -\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \ln c_2}\right)_T$$

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \ln c_2}\right)_T = -(\sigma^0 - \sigma) \quad \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \ln c_2}\right)_T = \text{dln}(c_2/c^\ominus) \quad (c^\ominus = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3})$$

不定积分:  $\ln(\sigma^0 - \sigma) = \ln(c_2/c^\ominus) + K$  (式中  $K$  为常数)

$$\sigma^0 - \sigma = K' c_2 / c^\ominus \quad (\text{式中 } K' \text{ 为常数})$$

将已知数据代入, 求出  $K'$ .

$$\sigma^0 - \sigma = \Gamma_2 RT = K' c_2 / c^\ominus$$

$$K' = \frac{\Gamma_2 RT}{c_2 / c^\ominus} = \frac{3.0 \times 10^{-10} \times 10^4 \times 8.314 \times 293.15}{1.2 \times 10^{-4}} = 60.93 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$$

所以  $\sigma = \sigma^0 - K' c_2 / c^\ominus = 72.8 \times 10^{-3} - 60.93 c_2 / c^\ominus (\text{N} \cdot \text{m}^{-1})$

$20^\circ\text{C}$  时的表面张力  $\sigma$  与其浓度  $c_2$  的关系为:

$$\sigma (\text{N} \cdot \text{m}^{-1}) = 72.8 \times 10^{-3} - 60.93 c_2 / c^\ominus$$

吉布斯吸附等温式  $\Gamma_2 = \frac{-a_2}{RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial a_2}\right)_T$  (二元体系) 的使用条件为溶剂不吸附, 即  $\Gamma_1 = 0$ .

**例 7** 一种摩尔质量为  $60 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$  的蛋白质, 在水上形成了一个理想的气体膜. 在  $25^\circ\text{C}$  时薄膜压力为  $0.005 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ , 试问每毫克蛋白质产生的膜面积应是多少?

**解** 一个理想的气体膜遵循的方程类似于三维理想气体的状态方程  $pV = nRT$ ,

$$\pi A = n_2 RT$$

即  $\pi A = (m_2 / M_2) RT$

$$A = \frac{m_2 RT}{M_2 \pi} = \frac{1 \times 10^{-6} \times 8.314 \times 298.15}{60 \times 0.005} = 8.26 \times 10^{-3} \text{ m}^2 = 82.6 \text{ cm}^2$$

故每毫克蛋白质产生的膜面积应是  $82.6 \text{ cm}^2$ .

**例 8** 有一  $\text{Al}(\text{OH})_3$  溶胶, 在加入  $\text{KCl}$  使其最终浓度为  $8.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  时恰能聚沉. 若加入  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , 其最终浓度为  $4.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  时恰能聚沉. 试问: (1)  $\text{Al}(\text{OH})_3$  溶胶电荷是正还是负? (2) 为使该溶胶聚沉, 大约需要  $\text{CaCl}_2$  的浓度为多少?

**解** (1) 起聚沉作用的主要是带有与胶粒电荷相反的离子, 称为反离子. 反离子价数越高, 聚沉能力越强. 此即舒尔茨-哈迪 (Schulze-Hardy) 规则, 这是本题的关键.

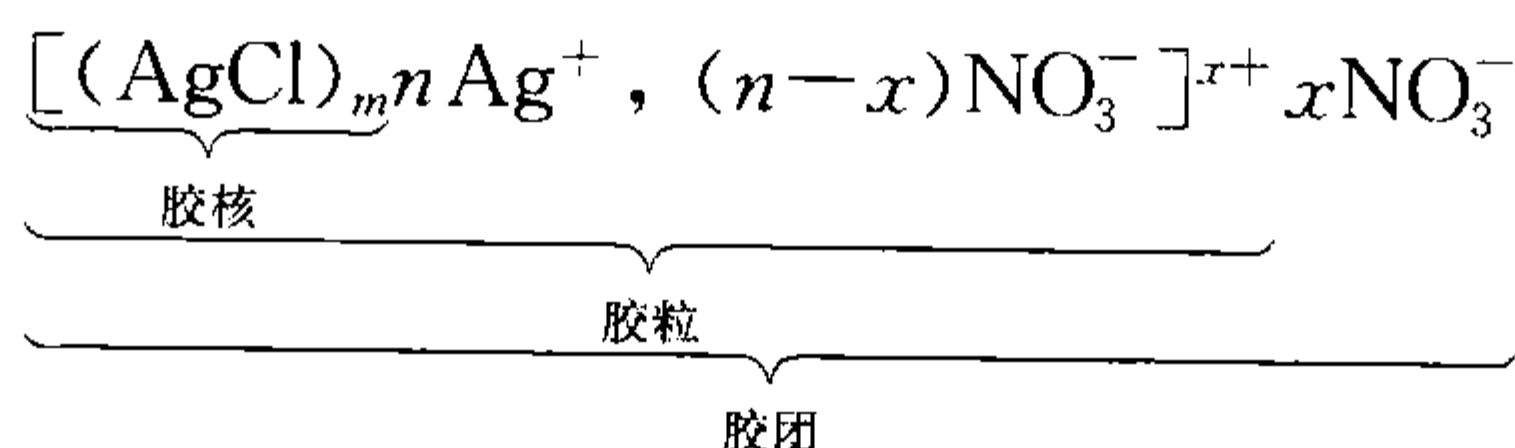
已知加入  $\text{KCl}$ , 其最终浓度为  $8.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  恰能聚沉, 而加入  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , 其浓度为  $4.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  就能聚沉, 它们具有相同的  $\text{K}^+$ , 说明起作用的反离子是负离子, 其价数越高, 聚沉能力越强. 因聚沉能力正比于 (聚沉值) $^{-1}$ , 聚沉值之比约为  $\text{KCl}$  最终浓度 :  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$  最终浓度  $= 8.0 \times 10^{-2} : 4.0 \times 10^{-4} = 200 : 1$ , 故聚沉能力  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 > \text{KCl}$ , 这更说明是负离子起作用, 由此可见  $\text{Al}(\text{OH})_3$  溶胶电荷是正的.

(2) 已知加入  $\text{KCl}$  使其最终浓度为  $8.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  时恰能聚沉, 加入 1 个  $\text{CaCl}_2$ , 就会有 2 个  $\text{Cl}^-$ , 所以需要  $\text{CaCl}_2$  浓度大约为  $0.5 \times 8.0 \times 10^{-2} = 4.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ .

聚沉值, 即临界聚沉浓度 (c. c. c.) 其定义是: 使某溶胶发生明显聚沉所需加入电解质溶液的最低浓度. 聚沉值越小, 所加电解质的聚沉能力越强.

**例 9** 将  $10 \text{ cm}^3$   $0.02 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的  $\text{AgNO}_3$  溶液和等体积  $0.005 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的  $\text{KCl}$  溶液混合制成  $\text{AgCl}$  溶胶. (1) 写出这个溶胶的胶团结构, 并指出胶粒的电泳方向. (2) 试比较三种电解质  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{FeCl}_3$  何者对此溶胶具有较大的聚沉能力; 若将等体积的  $0.02 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的  $\text{KCl}$  和  $0.005 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的  $\text{AgNO}_3$  溶液相混合制成  $\text{AgCl}$  溶胶. 再比较上述三种电解质的聚沉能力.

**解** (1) 由方程  $\text{AgNO}_3 + \text{KCl} = \text{KNO}_3 + \text{AgCl} \downarrow$ , 可知等体积  $0.02 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的  $\text{AgNO}_3$  溶液和  $0.005 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的  $\text{KCl}$  溶液混合制成  $\text{AgCl}$  溶胶.  $\text{AgNO}_3$  过量, 稳定剂是  $\text{AgNO}_3$ , 在溶液中, 胶粒表面吸附了过量的  $\text{Ag}^+$  而带正电荷, 胶团结构式为:



在外加电场影响下, 胶体粒子在分散介质中作定向移动称为电泳, 所以带正电荷的  $\text{AgCl}$  胶粒向负极移动.

(2) 因为这个  $\text{AgCl}$  溶胶带正电荷, 所以负离子能引起它的聚沉, 其价数越高, 聚沉能力越强, 故三种电解质的聚沉能力是:  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 > \text{MgSO}_4 > \text{FeCl}_3$ .

若将等体积的  $0.02 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的  $\text{KCl}$  和  $0.005 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的  $\text{AgNO}_3$  溶液相混合制成的  $\text{AgCl}$  溶胶, 那么  $\text{KCl}$  过剩, 该溶胶带负电荷, 正离子能引起它的聚沉. 这三种电解质的聚沉能力则为:  $\text{FeCl}_3 > \text{MgSO}_4 > \text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ .

**例 10** 由电泳实验测得  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  溶胶在电压为  $210 \text{ V}$ , 两极间距离为  $38.5 \text{ cm}$  时, 通电  $36 \text{ min}$   $12 \text{ s}$ , 引起溶胶界面向正极移动  $3.2 \text{ cm}$ . 已知介质的黏度在  $25^\circ\text{C}$  时为  $0.00103 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ , 相对介电常数为  $81.1$ . 设  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  为棒形粒子, 试计算: (1) 粒子的电泳淌度; (2) 粒子  $\xi$  电势的近似值.

**解** 本题的要求是掌握电泳淌度的定义, 它与  $\xi$  电势的关系, 并知道真空介电常数  $\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$



(1) 电泳淌度  $u = \frac{v}{E}$

$$\text{电泳速度 } v = \frac{3.2 \times 10^{-2}}{60 \times 36 + 12} = 1.473 \times 10^{-5} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\text{电势梯度 } E = \frac{210}{38.5 \times 10^{-2}} = 545.5 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$$

$$\text{故 } u = \frac{v}{E} = \frac{1.473 \times 10^{-5}}{545.5} = 2.70 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

(2) 电动电势  $\xi$  的近似式为

$$\xi = \frac{ku\eta}{\epsilon}$$

式中,  $\epsilon$  是介质的介电常数,  $\eta$  是介质的黏度,  $k$  为常数, 对于棒形粒子,  $k = 1$ ; 对于球形粒子  $k = 1.5$ ; 对于棒形粒子  $\xi = \frac{u\eta}{\epsilon_0 \epsilon_r} = \frac{2.70 \times 10^{-8} \times 0.00103}{8.854 \times 10^{-12} \times 81.1} = 0.0387 \text{ V}$

**例 11** 某粒子半径为  $3.0 \times 10^{-6} \text{ cm}$  的金溶胶, 在地球重力场中达到沉降平衡后, 在高度相差  $0.01 \text{ cm}$  的某指定体积内粒子数分别为 277 和 166. 已知  $20^\circ \text{C}$  时, 金的密度为  $19.3 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , 分散介质的密度为  $1.0 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , 试计算阿佛加德罗常数  $L$ .

**解** 粒子体积大小均一的溶胶, 其浓度随高度分布的规律为:

$$\ln \frac{N_1}{N_2} = \frac{LV}{RT}(\rho - \rho_0)g(h_2 - h_1)$$

式中,  $N_1$  和  $N_2$  分别是高度  $h_1$  和  $h_2$  处, 单位体积溶液内的粒子数;  $\rho_0$  和  $\rho$  分别是分散介质和粒子的密度;  $V$  是单个粒子的体积;  $g$  为重力加速度.

已知  $h_2 - h_1 = 0.01 \text{ cm}$ ,  $N_1 = 277$ ,  $N_2 = 166$ ,  $\rho_0 = 19.3 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  和  $\rho = 1.0 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,

$$r = 3.0 \times 10^{-6} \text{ cm}, V = \frac{4}{3}\pi r^3$$

代入公式

$$\begin{aligned} L &= \frac{RT \ln \frac{N_1}{N_2}}{V(\rho - \rho_0)g(h_2 - h_1)} \\ &= \frac{8.314 \times 293.15 \ln \frac{277}{166}}{\frac{4}{3}\pi(3.0 \times 10^{-6} \times 10^{-2})^3 \times (19.3 - 1.0) \times 10^3 \times 9.8 \times 0.01 \times 10^{-2}} \\ &= 6.15 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \end{aligned}$$

胶体不稳定性的一种表现为沉降. 重力使粒子下降, 布朗运动又促使浓度均一, 达到沉降平衡. 利用沉降理论可求阿佛加德罗常数  $L$  值.

**例 12** 在转速为  $10^4 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$  的超离心机中, 距轴心  $6.5 \text{ cm}$  处的界面移动速度为  $0.454 \text{ cm} \cdot \text{h}^{-1}$ , 计算烟草斑病毒粒子的沉降系数  $S$ .

**解** 解本题的关键是掌握沉降系数  $S$  的定义. 量  $v_{\text{sed}}/r\omega^2$  为沉降系数  $S$ , 即沉降速度与离心



加速度之比称为沉降系数  $S$ .

$$S = \frac{v_{\text{sed}}}{a} = \frac{dr/dt}{r\omega^2}$$

式中, 离心角速度  $\omega$  以  $\text{rad} \cdot \text{s}^{-1}$  表示,  $r$  是离转动轴的距离. 将已知数据代入公式

$$S = \frac{dr/dt}{r\omega^2} = \frac{0.454/3600}{\left(\frac{10^4 \times 2\pi}{60}\right)^2 \times 6.5} = 1.77 \times 10^{-11} \text{ s}$$

如果边界是在时间  $t_1, t_2$  时, 距超离心机转轴分别为  $r_1$  和  $r_2$  cm, 那么沉降系数  $S$  可由下式来计算

$$S = \frac{1}{\omega^2(t_2 - t_1)} \ln \frac{r_2}{r_1}$$

蛋白质的沉降系数在  $10^{-13}$  s 到  $200 \times 10^{-13}$  s 范围内, 它随摩尔质量  $M_B$  的增加而增加.

**例 13** 20 °C 时, 在平衡超速离心机实验中, 计算血红蛋白的摩尔质量  $M_B$  由照相法测得  $r_1 = 5.5$  cm,  $r_2 = 6.5$  cm 处,  $c_2/c_1 = 9.40$ , 超速离心机的转速为  $120 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ , 血红蛋白粒子的偏比容  $\bar{v}$  为  $0.749 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ , 溶液的密度为  $0.9982 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ .

**解** 超速离心沉降平衡测溶胶胶团或高聚物的摩尔质量公式为:

$$\begin{aligned} M_B &= \frac{2RT \ln c_2/c_1}{(1 - \bar{v}\rho)\omega^2(r_2^2 - r_1^2)} \\ &= \frac{2 \times 8.314 \times 293.15 \ln 9.40}{(1 - 0.749 \times 10^{-3} \times 0.9982 \times 10^3) \times (2\pi \times 120)^2 (6.5^2 - 5.5^2) \times 10^{-4}} \\ &= 63.4 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

此法得出的摩尔质量接近于质均摩尔质量, 但不完全相等. 质均摩尔质量  $\bar{M}_m$  为:

$$\bar{M}_m = \frac{\sum_i m_i M_i}{\sum_i m_i} = \frac{\sum_i n_i M_i^2}{\sum_i n_i M_i} = \frac{\sum_i x_i M_i^2}{\sum_i x_i M_i}$$

### 三、习题选解

**16-1** 298 K 时, 水的表面张力  $\sigma = 72.0 \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ ,  $(\partial\sigma/\partial T)_{p, A_s} = -0.157 \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ .

在 298 K, 0.1 MPa 下使水的表面积可逆地增大  $1 \text{ m}^2$ , 试求过程的  $W$ ,  $Q$ ,  $\Delta H^{(\sigma)}$ ,  $\Delta S^{(\sigma)}$ .

**解**  $W = \Delta G = \sigma \cdot \Delta A = 72.0 \times 10^{-3} = 7.20 \times 10^{-2} \text{ J}$

因为  $dG = -SdT + Vdp + \sigma dA$

所以  $\left(\frac{\partial\sigma}{\partial T}\right)_{p, A} = -\left(\frac{\partial S}{\partial A}\right)_{T, p}$

所以  $\Delta S^{(\sigma)} = \int \left(\frac{\partial S}{\partial A}\right)_{T, p} dA = -\left(\frac{\partial\sigma}{\partial T}\right)_{p, A} \Delta A = -(-0.157 \times 10^{-3}) \times 1 = 1.57 \times 10^{-4} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

$\Delta H^{(\sigma)} = \Delta G^{(\sigma)} + T\Delta S^{(\sigma)} = 7.20 \times 10^{-2} + 298 \times 1.57 \times 10^{-4} = 0.119 \text{ J}$

$$Q = \Delta S^{(\sigma)} \cdot T = 1.57 \times 10^{-4} \times 298 = 0.0468 \text{ J}$$

故,  $W$ ,  $Q$ ,  $\Delta H^{(\sigma)}$ ,  $\Delta S^{(\sigma)}$  分别为  $7.20 \times 10^{-2} \text{ J}$ ,  $0.0468 \text{ J}$ ,  $0.119 \text{ J}$ ,  $1.57 \times 10^{-4} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ .

**16-3** 298 K 时水的蒸气压 3.168 kPa, 试计算半径为  $10^{-5} \text{ cm}$  水滴的蒸气压. 已知水的表面张力为  $72.0 \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ . 摩尔体积为  $18.0 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ .

$$\text{解 } \ln(p_r/p^0) = \frac{2\sigma V_m}{RT_r}$$

$$\ln p_r = \frac{2\sigma V_m}{RT_r} + \ln p^0 = \frac{2 \times 72.0 \times 10^{-3} \times 18.0 \times 10^{-6}}{8.314 \times 298.15 \times 10^{-7}} + \ln 3.168 = 8.071$$

$$p_r = 3.201 \text{ kPa}$$

**16-4** (1) 推导公式  $\ln(c_B^r/c_B) = 2M\sigma/RT\rho r$ , 式中  $c_B^r$ ,  $c_B$  分别为组分 B 小颗粒与大块时的溶解度,  $M$  和  $\rho$  为组分 B 的摩尔质量和密度.

(2) 一种细分散  $\text{CaSO}_4$  颗粒比表面为  $3.38 \times 10^3 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ , 在 298 K 水中溶解度为  $18.2 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 假定其为均一球体, 试计算  $\text{CaSO}_4$  ( $\rho = 2.96 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ) 颗粒的半径, 并从样品的溶解度计算  $\text{CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$  的界面张力 (298 K, 大块  $\text{CaSO}_4$  在水中的溶解度为  $15.33 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  $M(\text{CaSO}_4) = 136 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ ).

**解** (1) 假设溶液较稀,  $a_B = c_B$ , 则

$$\mu^r(T, p) = \mu^\ominus(T, p) + RT \ln \frac{a_B^r}{a^\ominus}; \quad \mu(T, p) = \mu^\ominus(T, p) + RT \ln \frac{a_B}{a^\ominus}$$

$$\mu^r - \mu = RT \ln \frac{a_B^r}{a_B} = RT \ln \frac{c_B^r}{c_B}$$

$$\text{又 } \Delta\mu = \mu^r - \mu = \int_p^{p+\frac{2\sigma}{r}} V_m dp = V_m \cdot \frac{2\sigma}{r} = \frac{M}{\rho} \cdot \frac{2\sigma}{r}, \text{ 故 } \ln \frac{c_B^r}{c_B} = \frac{2\sigma M}{RT\rho r}$$

$$(2) S_m = \frac{S}{m} = \frac{4\pi r^2}{\frac{4}{3}\pi r^3 \rho} = \frac{3}{r\rho}, \text{ 解得 } r = \frac{3}{\rho S} = \frac{3}{3.38 \times 10^3 \times 2.96 \times 10^3} = 3.00 \times 10^{-7} \text{ m}$$

$$\text{所以 } \sigma = \frac{RT\rho r}{2M} \ln \frac{c_B^r}{c_B} = \frac{8.314 \times 298 \times 2.96 \times 10^3 \times 3.00 \times 10^{-7}}{2 \times 136 \times 10^{-3}} \ln \frac{18.2}{15.33} = 1.39 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$$

**16-5** 苯的正常沸点为 354.45 K, 汽化热  $\Delta_{\text{vap}} H_m = 33.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 293.15 K 时, 苯的表面张力  $\sigma = 28.9 \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ , 密度  $\rho = 879 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ . 计算 293.15 K 时, 半径  $r = 10^{-6} \text{ m}$  的苯雾滴的饱和蒸气压及苯中半径  $r = 10^{-6} \text{ m}$  的气泡内苯的饱和蒸气压.

**解** (1) 设苯正常沸点的饱和蒸气压为  $p_0$ ; 293.15 K 时, 苯的饱和蒸气压为  $p$ , 苯雾滴的饱和蒸气压为  $p_r$ , 则

$$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{R} \left( \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right); \quad \ln \frac{p}{101325} = \frac{33.9 \times 10^3}{8.314} \left( \frac{1}{354.45} - \frac{1}{293.15} \right)$$

所以  $p = 9.14 \text{ kPa}$ ; 又因为  $\ln \frac{p_r}{p} = \frac{2\sigma M}{RT_r \rho}$

$$\ln \frac{p_r}{9.14 \times 10^3} = \frac{2 \times 28.9 \times 10^{-3} \times 78.0 \times 10^{-3}}{8.314 \times 293.15 \times 10^{-6} \times 879}, \text{ 故 } p_r = 9.16 \text{ kPa}$$

半径  $r = 10^{-6}$  m 的苯雾滴的饱和蒸气压为 9.161 kPa.

(2) 设 293.15 K 时, 气泡中苯的饱和蒸气压为  $p_g$ ,

$$\Delta p_g = -\Delta p_r = -\frac{2\sigma}{r}, \text{ 即 } \ln \frac{p_g}{p} = -\frac{2\sigma M}{r\rho RT}$$

$$\ln \frac{p_g}{9.14 \times 10^3} = -\frac{2 \times 28.9 \times 10^{-3} \times 78.0 \times 10^{-3}}{8.314 \times 293.15 \times 10^{-6} \times 879}, \text{ 解得 } p_g = 9.12 \text{ kPa.}$$

**16-12** 有机酸同系物的溶液表面张力  $\sigma$  与其浓度间的关系可用下式表示:

$$(\sigma_0 - \sigma)/\sigma_0 = b \ln(1 + c/a)$$

式中,  $\sigma_0$  和  $\sigma$  分别是纯溶剂和溶液的表面张力,  $c$  是溶液的体相浓度,  $a$  和  $b$  是经验常数.

(1) 导出溶液表面吸附量  $\Gamma$  与浓度  $c$  的关系式. (2) 当  $c$  很大, 即  $c \gg a$  时, 上面关系式将导致什么结果? 请解释此结果的意义. (3) 已知 19 °C 时, 丁酸的  $\sigma_0 b = 13.1 \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ , 计算此时饱和吸附量为多少? 设此时表面层上丁酸成单分子层吸附, 试计算在液面上丁酸分子的截面积.

**解** (1)  $\Gamma = -\frac{c}{RT} \left( \frac{\partial \sigma}{\partial c} \right)_T$

因为  $(\sigma_0 - \sigma)/\sigma_0 = b \ln(1 + c/a)$ ;  $\sigma = \sigma_0 - \sigma_0 b \ln(1 + c/a)$

所以  $\Gamma = -\frac{c}{RT} \left[ -\sigma_0 b \frac{1}{a} \left( 1 + \frac{c}{a} \right) \right] = \frac{\sigma_0 b c}{RT(a + c)}$

(2) 当  $c \gg a$  时,  $\Gamma = \frac{\sigma_0 b c}{RT(a + c)} = \frac{\sigma_0 b}{RT} = \Gamma_\infty$

即当浓度很大时, 在  $T$  一定时, 表面吸附量  $\Gamma$  是一恒值, 即不随浓度而变化, 此时  $\Gamma$  称为饱和吸附量  $\Gamma_\infty$ .

(3)  $\Gamma_\infty = \frac{\sigma_0 b}{RT} = \frac{13.1 \times 10^{-3}}{8.314 \times 292.15} = 5.39 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2}$

$$S = \frac{1}{L\Gamma_\infty} = \frac{1}{6.023 \times 10^{23} \times 5.39 \times 10^{-6}} = 3.08 \times 10^{-19} \text{ m}^2 \cdot (\text{分子})^{-1}$$

**16-13** 298 K,  $p^\ominus$  时, 把半径为 1 cm 的水滴分散成半径为  $1 \times 10^{-8}$  m 的小水滴, 试求经此过程体系的表面吉布斯自由能的增量, 若等温等压完成该过程, 环境至少需做多少功? 若为绝热过程, 计算温度变化. 蒸气压为大液面时蒸气压的几倍? 已知  $\sigma(293 \text{ K}, \text{H}_2\text{O}) = 7.28 \times 10^{-2} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ ,  $\rho(\text{H}_2\text{O}, 293 \text{ K}) = 0.998 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,  $C(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 4 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ .

**解** (1) 设大水滴半径为  $r_1$ , 小水滴半径为  $r_2$ , 则

$$V = \frac{4}{3}\pi r_1^3 = n \cdot \frac{4}{3}\pi r_2^3; n = \left( \frac{r_1}{r_2} \right)^3 = \left( \frac{1 \times 10^{-2}}{1 \times 10^{-8}} \right)^3 = 10^{18} \text{ 个}$$

$$\Delta A = n \cdot 4\pi r_2^2 - 4\pi r_1^2 = 4 \times 3.14 \times [10^{18} \times (10^{-8})^2 - (10^{-2})^2] = 1.26 \times 10^3 \text{ m}^2$$

$$\Delta G = \sigma \Delta A = 7.28 \times 10^{-2} \times 1.26 \times 10^3 = 91.7 \text{ J}$$

$$W_{\text{en}} = -\Delta G = -91.7 \text{ J}$$

所以在等温等压下, 环境至少需要做功 91.7 J.

若为绝热过程, 体系的表面吉布斯自由能的增量 = 体系内能的减少量

即

$$-\Delta G = Cm\Delta T = C\rho V\Delta T = C\rho \cdot \frac{4}{3}\pi r_1^3 \cdot \Delta T$$

$$-91.7 = 4 \times 10^3 \times 0.998 \times 10^3 \times \frac{4}{3}\pi \times (1 \times 10^{-2})^3 \Delta T$$

解得

$$\Delta T = -5.48 \text{ K}$$

即温度下降 5.48 K.

(2) 设大水滴饱和蒸气压为  $p_1$ , 小水滴饱和蒸气压为  $p_2$ , 根据公式

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{2\sigma M}{RT\rho} \left( \frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1} \right)$$

$$\text{得 } \ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{2 \times 7.28 \times 10^{-2} \times 18.01 \times 10^{-3}}{8.314 \times 298 \times 0.998 \times 10^3} \left( \frac{1}{10^{-8}} - \frac{1}{10^{-2}} \right), \text{ 解得 } \frac{p_2}{p_1} = 1.11$$

因此, 水滴分散成小水滴后蒸气压为大液面时蒸气压的 1.11 倍.

**16-14** 298 K 时, 乙醇水溶液的表面张力与浓度  $c$  的关系为:

$$\sigma(\text{N} \cdot \text{m}^{-1}) = 72 \times 10^{-3} - 0.50 \times 10^{-6}c(\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}) + 0.20 \times 10^{-9}(c(\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}))^2$$

试计算浓度为  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  时的单位界面吸附量  $\Gamma_2^{(1)}$ .

**解** 因为  $\sigma = 72 \times 10^{-3} - 0.50 \times 10^{-6}c + 0.20 \times 10^{-9}c^2$

$$\text{又因为 } \Gamma_2^{(1)} = -\frac{c_2}{RT} \left( \frac{\partial \sigma}{\partial c_2} \right)_T = -\frac{c_2}{RT} (-0.50 \times 10^{-6} + 0.20 \times 10^{-9} \times 2 \times c_2)$$

其中  $c_2 = 0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} = 500 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$

所以

$$\Gamma_2^{(1)} = -\frac{500}{8.314 \times 298} \times (-0.50 \times 10^{-6} + 0.20 \times 10^{-9} \times 2 \times 500) = 6.05 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2}$$

**16-15** 在 292.15 K 时, 丁酸水溶液的表面张力与浓度的关系如下:

$$\sigma = \sigma_0 - A \ln(1 + Bc)$$

式中  $\sigma_0$  为纯水的表面张力;  $c$  为丁酸的浓度;  $A, B$  均为常数. 已知  $A = 13.1 \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ ,  $B = 19.62 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ . (1) 求此溶液的表面吸附量与浓度的关系式; (2) 计算丁酸浓度为  $0.200 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  时的吸附量; (3) 丁酸溶液表面的饱和吸附量; (4) 若饱和吸附时, 表面形成丁酸单分子层, 计算每个丁酸分子的截面积.

**解** (1) 此溶液的表面吸附量与浓度的关系式推导

$$\left( \frac{\partial \sigma}{\partial c} \right)_T = \left\{ \frac{\partial [\sigma_0 - A \ln(1 + Bc)]}{\partial c} \right\}_T = -\frac{AB}{(1 + Bc)}$$

$$\text{则 } \Gamma_2^{(1)} = -\frac{c}{RT} \left( \frac{\partial \sigma}{\partial c} \right)_T = \frac{c}{RT} \cdot \frac{AB}{(1 + Bc)}$$

(2) 当丁酸浓度为  $0.200 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  时, 即  $c = 0.200 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 丁酸溶液的吸附量为

$$\Gamma_2^{(1)} = \frac{c}{RT} \frac{AB}{1 + Bc} = \frac{0.200}{8.314 \times 292.15} \times \frac{13.1 \times 10^{-3} \times 19.62}{1 + 19.62 \times 0.200} = 4.30 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2}$$

(3) 丁酸溶液表面的饱和吸附量, 则  $c \gg 1$  时

$$\Gamma_2^{(1)} = \frac{A}{RT} = \frac{13.1 \times 10^{-3}}{8.314 \times 292.15} = 5.39 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2}$$

表面超额与浓度无关, 表明已达饱和吸附, 此时丁酸在表面层的浓度远比没有吸附时大, 故  $\Gamma_2^{(1)}$  值已非常接近单位表面上丁酸的总物质的量。

(4) 若饱和吸附时, 表面形成丁酸单分子层, 每个丁酸分子的截面积为

$$S = \frac{1}{N_A \Gamma_2^{(1)}} = \frac{1}{5.39 \times 10^{-6} \times 6.02 \times 10^{23}} = 3.08 \times 10^{-19} \text{ m}^2$$

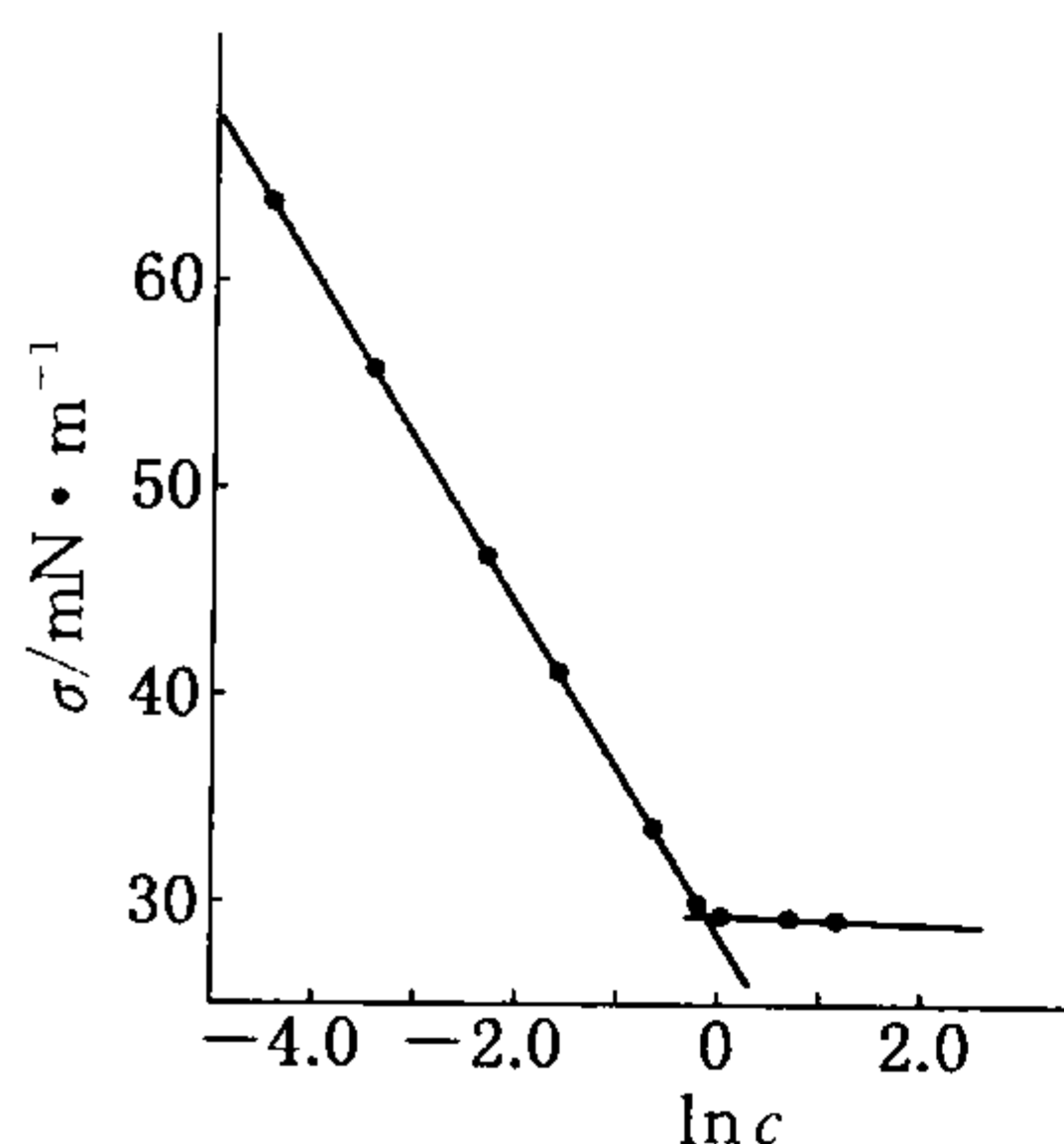
**16-16** 25 °C 时测得非离子型表面活性剂  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_5\text{OH}$  在不同浓度的水溶液中的表面张力为

$c/(10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3})$	0.1	0.3	1.0	2.0	5.0	8.0	10.0	20.0	30.0
$\sigma/(\text{mN} \cdot \text{m}^{-1})$	63.9	56.2	47.2	41.6	34.0	30.3	29.8	29.6	29.5

试确定其临界胶束浓度(根据  $\ln c - \sigma$  图的突变点决定), 并计算在临界胶束浓度时每个被吸附的表面活性剂分子占据的面积。

**解** 先求出  $\ln c$  值, 再列表如下:

$c/(10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3})$	0.1	0.3	1.0	2.0	5.0	8.0	10.0	20.0	30.0
$\ln c$	-4.61	-3.51	-2.30	-1.61	-0.69	-0.22	0	0.69	1.10
$\sigma/(\text{mN} \cdot \text{m}^{-1})$	63.9	56.2	47.2	41.6	34.0	30.3	29.8	29.6	29.5



习题 16-16 图

作  $\sigma - \ln c$  图得习题 16-16 图。

由此图可知, 突变点的坐标为

$$\ln(c. m. c.) = -0.13, \sigma = 29.9 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$$

$$\text{所以 } c. m. c. = 0.9 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-1} = 9 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$\begin{aligned} \text{表面过剩浓度 } \Gamma &= -\frac{c}{RT} \left( \frac{\partial \sigma}{\partial \ln c} \right)_T \\ &= \frac{(29.9 - 41.6) \times 10^{-3}}{8.314 \times 298.15(-0.13 + 1.61)} \\ &= 3.2 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} S &= \frac{1}{L\Gamma} = \frac{1}{6.02 \times 10^{23} \times 3.2 \times 10^{-6}} \\ &= 5.2 \times 10^{-19} \text{ m}^2 \cdot \text{分子}^{-1} \end{aligned}$$

## 四、习题答案

**16-1** 见习题选解。

**16-2** 已知 20 °C 时水的表面张力为  $72.8 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ 。若把水分散成小水珠, 试计算当水珠



半径为  $10^{-5}$  cm 时, 弯曲面下附加压力为多少?

答案  $1.46 \times 10^6$  Pa.

16-3 见习题选解.

16-4 见习题选解.

16-5 见习题选解.

16-6  $20^\circ\text{C}$  时水的表面张力为  $72.8 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ , 汞的表面张力为  $485 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ , 汞和水的界面张力为  $375 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ , 问水能否在汞的表面上铺展开?

答案 能铺展开.

16-7  $273 \text{ K}$ , 液体汞的表面张力为  $470 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ , 接触角为  $140^\circ$ , 试计算在直径为  $1 \text{ mm}$  的毛细管中下降了多少? 已知液体在毛细管中升高的关系为:  $\sigma = rhg\Delta\rho/2\cos\theta$ . 式中  $h$  为高度,  $g$  为重力加速度,  $\Delta\rho = \text{液体密度} - \text{蒸气密度}$ . 已知  $\rho_{\text{汞}} = 13.5955 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ .

答案  $h = -1.08 \text{ cm}$ .

16-8 两个互不混溶的液体 A 和 B 之间的黏附功等于单位面积的液-液界面分开并形成两个单独的气-液界面所需的功, 即  $W_{\text{黏}} = \sigma_{\text{气-A}} + \sigma_{\text{气-B}} - \sigma_{\text{A-B}}$ . 由教材表 16-1-3 知,  $20^\circ\text{C}$  时水和正辛烷的表面张力分别为  $72.8$  和  $21.8 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ , 而正辛烷-水的界面张力为  $50.8 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ , 试计算: (1) 正辛烷和水之间的黏附功; (2) 正辛烷和水的内聚功; (3) 正辛烷在水面上的起始铺展系数.

答案 (1)  $W_{\text{黏}} = 4.38 \times 10^{-2} \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ ; (2)  $W_{\text{内(正)}} = 4.36 \times 10^{-2} \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ ;  $W_{\text{内(水)}} = 0.146 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ ; (3)  $S_{\text{正/水}} = 0.2 \times 10^{-3} \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ .

16-9 已知  $300 \text{ K}$  和  $373 \text{ K}$  时水的饱和蒸气压分别为  $3.529$  和  $101.325 \text{ kPa}$ ; 密度分别为  $0.997 \times 10^3$  和  $0.958 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ; 表面张力分别为  $7.18 \times 10^{-2}$  和  $5.89 \times 10^{-2} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ ; 水在  $373 \text{ K}$ ,  $101.325 \text{ kPa}$  时的摩尔汽化热为  $40.656 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

(1) 若  $300 \text{ K}$  时水在半径  $r = 5 \times 10^{-4} \text{ m}$  的某毛细管中上升的高度是  $2.8 \times 10^{-2} \text{ m}$ , 求接触角为多少?

(2) 当毛细管半径  $r = 2 \times 10^{-9} \text{ m}$  时, 求  $300 \text{ K}$  下水蒸气能在该毛细管内凝聚所具有的最低蒸气压是多少?

(3) 以半径  $r = 2 \times 10^{-6} \text{ m}$  的毛细管作为水的助沸物质, 在外压为  $101.325 \text{ kPa}$  时, 使水沸腾将过热多少度(设在沸点附近, 水和毛细管的接触角与  $300 \text{ K}$  时近似相等)? 欲提高助沸效果, 毛细管半径应增大还是减小?

答案 略.

16-10 纯液体的表面张力与温度的关系为  $\sigma = \sigma_0 (1 - T_r)^{11/9}$ . 式中  $T_r = T/T_c$  为对比温度,  $\sigma_0$  为一常数. 证明当此方程适用时,  $S^s = [11\sigma_0/(9T_c)](1 - T_r)^{2/9}$ . 计算水在  $298 \text{ K}$  时的  $\sigma_0$  和  $S_0^s$ . 已知  $T_c = 647.35 \text{ K}$ ,  $\sigma = 71.97 \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ .

答案  $\sigma_0 = 0.153 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ ;  $S_0^s = 2.52 \times 10^{-4} \text{ J} \cdot \text{m}^{-2} \text{K}^{-1}$ .

16-11 证明单组分体系的表面焓

$$H^s = G^s + TS^s = \sigma - T \left( \frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_p$$

已知在  $298 \text{ K}$  时液体汞的  $\sigma$  是  $487 \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ , 在  $273 \text{ K}$  时是  $470 \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ . 计算  $298 \text{ K}$  时的  $G^s$ ,  $H^s$  和  $S^s$ .

**答案**  $G^s = 0.487 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ ;  $S^s = -6.8 \times 10^{-4} \text{ J} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ ;  $H^s = 0.284 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ .

**16-12** 见习题选解.

**16-13** 见习题选解.

**16-14** 见习题选解.

**16-15** 见习题选解.

**16-16** 见习题选解.

# 第十七章 气体的吸附和表面化学

## 一、基本要点

### 1. 物理吸附和化学吸附

气体在固体表面的吸附有两种类型,即物理吸附和化学吸附,它们各具有不同的特点.

物理吸附:(1)它是非选择性的,在适当的条件下任何气体可以吸附在任何固体上;(2)吸附热与蒸发热具有相同的数量级;(3)只有在低温下才发生大量的物理吸附.

化学吸附:(1)吸附热的数值很大,与化学反应的焓变大致相同,因此化学吸附本质上是化学反应;(2)具有特殊的选择性;(3)吸附层在高温下才建立化学吸附平衡;(4)吸附只进行到单分子层为止.

脱附活化能  $E_d$  与吸附活化能  $E_a$  和化学吸附热  $q$  之间的关系为  $E_d = E_a + q$ .

### 2. 朗格缪尔吸附等温式

恒温时气体在固体表面上的吸附量与其平衡压力间的关系为吸附等温式. 朗格缪尔(Langmuir)吸附理论的基本假设为:(1)固体表面是均匀的,因此它对所有分子吸附的机会都相等,而且吸附热以及吸附和脱附活化能与覆盖度无关;(2)每个吸附位置只能吸附一个气体分子,而且吸附分子之间没有相互作用;(3)吸附只进行到单分子层为止;(4)吸附平衡是动态平衡,即达到平衡时吸附速率和脱附速率相等. 由以上假设可以推导得到朗格缪尔吸附等温式  $\theta = \frac{bp_A}{1 + bp_A}$ ,

亦可写作  $\frac{p_A}{V} = \frac{1}{V_m b} + \frac{p_A}{V_m}$ .

在指定覆盖度下的焓变称为等量吸附焓或等量吸附热  $q_{\text{等}}$ . 如果在一定温度范围内  $q_{\text{等}}$  与温度无关,则  $\left(\ln \frac{p_1}{p_2}\right)_\theta = -\frac{q_{\text{等}}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$ . 等量吸附热  $q_{\text{等}}$  与化学吸附热  $q$  的关系为  $q_{\text{等}} = q + RT$ . 在常温下,  $RT$  与  $q$  相比小得多,因此,  $q_{\text{等}} \approx q$ .

### 3. 费罗因德利希和捷姆金吸附等温式

费罗因德利希(Freundlich)等温式可表示为  $\theta = kp^{1/n}$ , 式中  $k$  和  $n$  是常数,  $n$  通常大于 1. 吸附热随覆盖度呈对数式下降:  $q = q_m - \beta \ln \theta$  ( $q_m$  和  $\beta$  为常数)的情况.

若吸附热随覆盖度的增加而线性下降:  $q = q_0 - \alpha \theta$  ( $q_0$  和  $\alpha$  为常数), 则同样可导出原来是经验的捷姆金(Temkin)吸附等温式为  $\theta = A \ln Bp$ , 式中  $A$  和  $B$  在一定温度下为常数, 它也适用于中等覆盖度.

### 4. BET 吸附等温式及比表面测定原理

假定物理吸附时第一吸附层的范德华力与以后各层不同,它是固体表面分子与气体分子间的相互作用,吸附焓为  $\Delta H_{\text{ads}}$ , 而以后各层则是同类气体分子间的相互作用,它类似于蒸气或气体的凝聚,凝聚焓都等于  $\Delta H_{\text{con}}$ . 考虑到每一层与气相之间成动态平衡, 导得 BET 等温式

$$\frac{p}{V(p_0 - p)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \cdot \frac{p}{p_0}$$

已知一个分子的截面积  $A$  后,可根据等温式算出固体的比表面

$$S = \frac{V_m L}{22\,400} \cdot \frac{A}{W}$$

### 5. 现代表面化学的研究内容

表面组成:表面组成和体相组成不同,这是由于发生表面富集或形成强的吸附键导致表面能降低所致.当符合理想溶液行为的两组分金属(A-B)的体相和表面相达到平衡时表面组成与体系组成和表面张力之间的关系为

$$\frac{X_B^s}{X_A^s} = \frac{X_B^b}{X_A^b} \exp \frac{(\sigma_A - \sigma_B)A}{RT}$$

表面结构:固体表面并不是无限有序的,存在各种缺陷(defect),最重要的缺陷有平台(terrace)、台阶(step)、弯折(kink).

表面反应:而表面反应可分为两种类型:一是表面参与化学反应,反应前后表面组成和结构均发生了变化;另一类是借助表面,但反应前后表面未发生变化的化学反应.可以把催化反应分为结构敏感和结构非敏感反应.凡是反应性能与催化剂的表面结构有关的称为结构敏感反应.

### 6. 现代表面化学的研究手段

热脱附(TPD)基本原理:一部分吸附物从吸附剂的点阵振动中获得的热运动能等于或大于脱附活化能时所发生的脱附过程.若不考虑脱附过程中的再吸附,则吸附物从表面脱附的  $x$  级动力学方程可表示为

$$-n_m \frac{d\theta}{dt} = n_m k_d \theta^x = n_m v \theta^x e^{-E_d/RT}$$

二次离子质谱(SIMS)基本原理:将入射离子与固体表面进行能量和动量交换后,用质谱仪对发射出来的二次离子(吸附在表面的物种)进行质量分析来鉴定表面物种.

高分辨电子能量损失谱(HREELS)基本原理:当低能电子接近表面时会跟固体表面上作振动的原子或分子发生相互作用,从被反射回来的电子可得到固体表面结构或吸附物结构的信息.

扫描隧道显微镜(STM)基本原理:将原子线度的极细针尖和被研究物质的表面作为两个电极,当样品与针尖的距离非常接近时(通常小于 1 nm),在外加电场的作用下,电子会穿过两个电极之间的绝缘层流向另一电极.隧道电流  $I$  是电子波函数重叠的量度.它与针尖和样品之间的距离  $s$  以及平均功函数  $\varphi$  有关.

## 二、例题精解

**例 1** 下表给出了不同压力下每克活性炭在 283 K 时所吸附的氮的  $\text{cm}^3$  数(已换算成 273 K, 101 325 Pa 时的体积)

$p/\text{Pa}$	524	1 731	3 058	4 534	7 497
$V/\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	0.987	3.04	5.08	7.04	10.31

(1) 根据朗格缪尔等温式,将数据作图并确定吸附平衡常数  $b$  和  $V_m$ ; (2) 已知一个  $\text{N}_2$  分子的截面积为  $0.158 \text{ nm}^2$ , 计算吸附剂的比表面积  $S$ .

解 朗格缪尔吸附等温式:

$$\frac{p}{V} = \frac{p}{V_m} + \frac{1}{bV_m} \text{ (非解离的气体)}$$

作  $\frac{p}{V}$ - $p$  图(见例 1 图), 应得一直线, 其斜率为  $\frac{1}{V_m}$  截距为  $\frac{1}{bV_m}$ . 用所给的数据列表:

$p/\text{Pa}$	524	1 731	3 058	4 534	7 497
$V/\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	0.987	3.04	5.08	7.04	10.31
$pV^{-1}/\text{Pa} \cdot \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	530.9	569.4	602.0	644.0	727.2

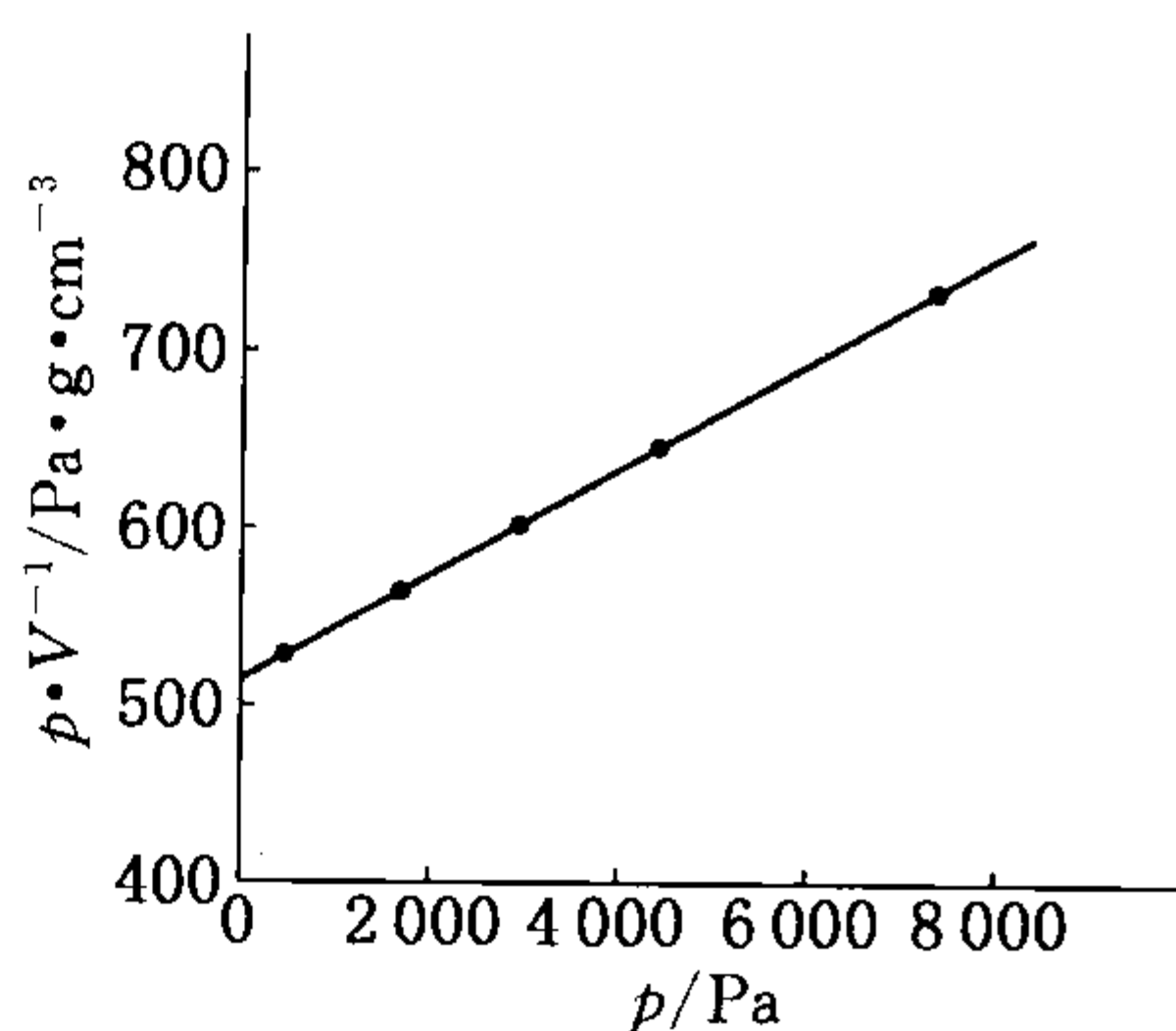
图中斜率  $\frac{1}{V_m} = \frac{742 - 516}{8\,000 - 0} = 2.825 \times 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$

$$V_m = (2.825 \times 10^{-2})^{-1} = 35.4 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$$

图中截距  $\frac{1}{bV_m} = 516 \text{ Pa} \cdot \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$

$$b = (516V_m)^{-1} = (516 \times 35.4)^{-1} = 5.47 \times 10^{-5} \text{ Pa}^{-1}$$

朗格缪尔吸附等温式可用于物理吸附或化学吸附(理想的单分子层,  $E_a$ ,  $E_d$  与  $\theta$  无关, 吸附焓等于常数). 朗格缪尔吸附等温式  $\frac{1}{V} = \frac{1}{V_m} + \frac{1}{bV_m p}$ , 读者也可作  $\frac{1}{V}$  对  $\frac{1}{p}$  的图, 应得一直线,  $V_m = \frac{1}{\text{截距}}$ .



例 1 图

(2)  $V_m$  与固体比表面  $S$  的关系为

$$S = \frac{V_m L A_m}{22.4 \times 10^{-3} W} = \frac{35.4 \times 10^{-6} \times 6.023 \times 10^{23} \times 0.158 \times 10^{-18}}{22.4 \times 10^{-3}} = 150 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$$

例 2 在 101.325 kPa 下, 1 g 活性炭在 88 K 时吸附 155 cm<sup>3</sup> (标准态) 氮气, 在 273 K 时则吸附 15 cm<sup>3</sup>, 试计算等量摩尔吸附焓.

解  $\ln \frac{V_2}{V_1} = \frac{\Delta_{\text{ads}} H_m (T_2 - T_1)}{RT_1 T_2}$

$$\Delta_{\text{ads}} H_m = \frac{RT_1 T_2 \ln(V_2/V_1)}{T_2 - T_1} = \frac{8.314 \times 88 \times 273 \ln(15/155)}{273 - 88} = -2\,521 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

故等量摩尔吸附焓为  $-2\,521 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

例 3 在 30 °C 和 80 °C 时研究了氨在木炭上的吸附. 已知每克木炭吸附一定量的氨所需要的压力是: 在 30 °C 时为 14.1 kPa, 在 80 °C 时为 74.6 kPa. 计算吸附焓.

解 解本题的关键是用克劳修斯-克拉贝龙方程来计算等量吸附焓. 克劳修斯-克拉贝龙方程为:

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H_m (T_2 - T_1)}{RT_2 T_1}$$



因为吸附焓为负值,所以上式改为:

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{-\Delta_{\text{ads}} H_m (T_2 - T_1)}{RT_2 T_1}$$

$$\Delta_{\text{ads}} H_m = \frac{RT_2 T_1}{T_1 - T_2} \ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{8.314 \times 303.15 \times 353.15}{303.15 - 353.15} \ln \frac{74.6}{14.1} = -2.966 \times 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_{\text{ads}} H_m = -29.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

因为在( )<sub>T, p</sub>无  $W'$  下,吸附是表面自由能降低的自发过程,  $\Delta G < 0$ ; 又因为气体分子在固体表面吸附后,分子的平动受到了限制,伴随着熵的减小,  $\Delta S < 0$ . 根据热力学公式  $\Delta H = \Delta G + T\Delta S$ , 所以  $\Delta H < 0$ . 由此可见,吸附总是放热的过程. 严格讲,这结论只有对惰性的吸附剂才是正确的.

**例 4** 试问在什么条件下, BET 吸附公式可以还原为朗格缪尔(Langmiur)吸附等温式?

**解** 本题要求掌握 BET 吸附公式和朗格缪尔吸附等温式及它们的适用条件.

BET 公式为

$$\frac{p}{V(p^0 - p)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \frac{p}{p^0} \quad (1)$$

式中,  $V$  表示在平衡压力  $p$  时的吸附量,  $V_m$  表示在固体表面上铺满单分子层时所需气体的体积,  $p^0$  为实验温度下气体的饱和蒸气压,  $C$  是与吸附热有关的常数.

朗格缪尔吸附等温式为

$$\frac{p}{V} = \frac{1}{V_m b} + \frac{p}{V_m} \quad (2)$$

式①与式②对照, 设  $C-1 \approx C$  (一般情况下  $C \gg 1$  成立)

$$\text{式①为 } \frac{p}{V(p^0 - p)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{p}{V_m p^0}$$

$$\text{又设 } p \ll p^0, \frac{p}{V p^0} = \frac{1}{V_m C} + \frac{p}{V_m p^0}; \frac{p}{V} = \frac{p^0}{V_m C} + \frac{p}{V_m}; \frac{p}{V} = \frac{1}{V_m b} + \frac{p}{V_m}$$

即为朗格缪尔吸附等温式, 其中  $b = C/p^0$ .

故 BET 吸附公式还原为朗格缪尔吸附等温式的条件为:  $C \gg 1$ ,  $p \ll p^0$ ,  $b = C/p^0$ .

BET 吸附公式只适用于多层的物理吸附,  $p/p^0$  约在 0.05~0.35 之间, 它常用来测定吸附剂的比表面.

### 三、习题选解

**17-1** 在  $-195.8^\circ\text{C}$  下用  $\text{N}_2$  测定国产石棉比表面, 根据实验数据, 算得在不同压力下的吸附量(已换算到标准状态)为:

$p/\text{kPa}$	6.159	12.745	18.811	25.451	31.224
$V/\text{cm}^3$	38.8	43.6	46.2	51.4	56.7

又算得对应的压力:

$p/p_0$	0.060 14	0.124 0	0.183 6	0.240 5	0.304 8
---------	----------	---------	---------	---------	---------

已知样品重为 1.211 g, 取氮分子面积为  $16.2 \text{ \AA}^2$ , 试用 BET 吸附等温式计算国产石棉的比表面和常数  $C$ .

解 根据 BET 吸附等温式

$$\frac{p}{V(p^0 - p)} = \frac{1}{V_m} + \frac{C-1}{V_m C} \frac{p}{p^0}$$

由已知数据求出  $\frac{p}{V(p^0 - p)}$  的值, 再列表如下:

$p/p_0$	0.060 14	0.124 0	0.183 6	0.248 5	0.304 8
$\frac{p \times 10^3}{V(p^0 - p)} / \text{cm}^{-3}$	1.649	3.259	4.868	6.433	7.733

$\frac{p}{V(p^0 - p)}$  对  $p^0/p$  作图(见习题 17-1 图), 得一直线.

直线斜率

$$\frac{C-1}{V_m C} = \frac{7.70 \times 10^{-3} - 1.649 \times 10^{-3}}{0.30 - 0.060 14} = 0.025 2 \text{ cm}^{-3}$$

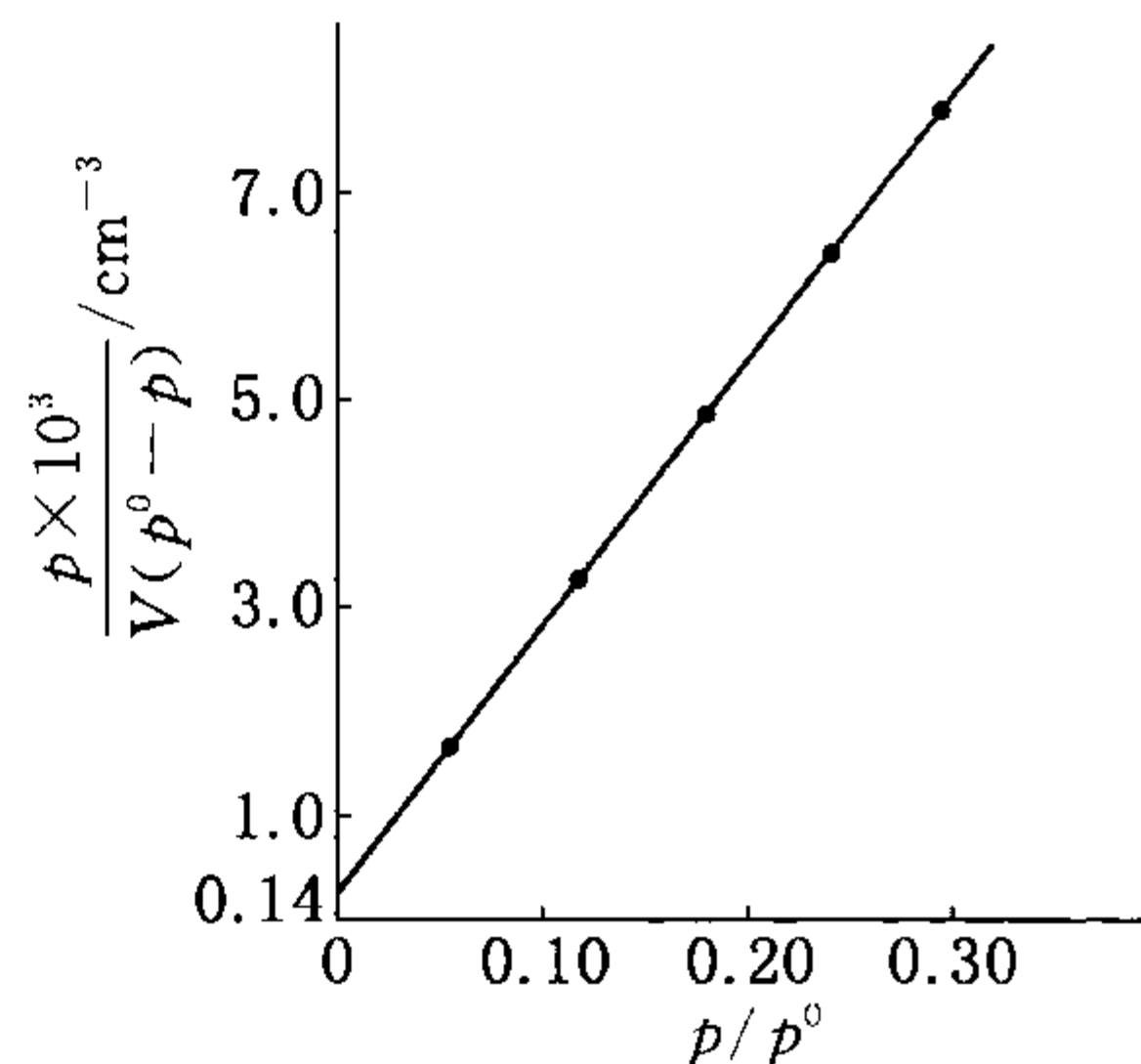
$$\text{截距: } \frac{1}{V_m C} = 1.4 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-3}$$

$$V_m = \frac{1}{\text{斜率} + \text{截距}} = \frac{1}{0.025 2 + 1.4 \times 10^{-4}} = 39.5 \text{ cm}^3$$

$$S_{\text{比}} = \frac{V_m L \cdot A}{22\,400 \cdot W} = \frac{39.5 \times 6.023 \times 10^{23} \times 1.62 \times 10^{-19}}{22\,400 \times 1.211 \times 10^{-3}} = 1.42 \times 10^5 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$\text{故 } S_{\text{比}} = 142 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}.$$

$$\text{因为 } \frac{1}{V_m C} = 1.4 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-3}, \text{ 所以 } C = \frac{1}{1.4 \times 10^{-4} V_m} = \frac{1}{1.4 \times 10^{-4} \times 39.5} = 181$$



习题 17-1 图

**17-2** 从朗格缪尔吸附等温式出发, 证明当表面覆盖度很小时, 将  $\ln \frac{\theta}{p}$  对  $\theta$  作图应得一直线, 直线的斜率为 -1. 如果在表面覆盖度很小时, 将  $\ln \frac{V}{p}$  对  $V$  作图应得一直线, 此直线的斜率等于什么?

解 朗格缪尔吸附等温式为  $\theta = \frac{bp}{1+bp}$

$$\text{即 } \theta + bp\theta = bp$$

$$\text{移项得 } \frac{\theta}{p} = b(1 - \theta)$$

$$\text{取对数 } \ln \frac{\theta}{p} = \ln b + \ln(1 - \theta)$$

因为当  $\theta$  很小时,  $\ln(1 - \theta) = -\theta$

所以  $\ln \frac{\theta}{p} = \ln b - \theta$

故将  $\ln(\theta/p)$  对  $\theta$  作图应得一直线, 直线的斜率为  $-1$ .

用  $\theta = \frac{V}{V_m}$  代入  $\frac{\theta}{p} = \ln b - \theta$  式得

$$\ln \frac{V}{V_m p} = \ln b - \frac{V}{V_m}, \text{ 即 } \ln \frac{V}{p} = \ln b V_m - \frac{V}{V_m}$$

故将  $\ln(V/p)$  对  $V$  作图应得一直线, 其斜率为  $-\frac{1}{V_m}$ .

**17-7** 4.00 g 木炭放进浓度为  $0.0157 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 体积为  $200 \text{ cm}^3$  醋酸溶液中, 吸附平衡时, 溶液的浓度为  $3.33 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 试问多少克木炭加入  $0.252 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的同体积醋酸溶液中, 平衡浓度为  $0.202 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ . 已知弗因德利希吸附等温式为:  $\frac{x}{m} = 0.28 c_e^{\frac{1}{n}}$ , 式中,  $x$  为吸附质的质量,  $m$  为吸附剂的质量,  $n$  为常数, 且  $n > 1$ ;  $c_e$  为吸附平衡时, 溶液的浓度, 单位为  $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ .

**解** 先求出弗因德利希吸附等温式中的  $\frac{1}{n}$ .

$$x = (c_0 - c_e) V M_{\text{HAc}} = (0.0157 - 3.33 \times 10^{-3}) \times 200 \times 10^{-3} \times 60 = 0.1484 \text{ g}$$

$$\text{因为 } \frac{x}{m} = 0.28 c_e^{\frac{1}{n}}, \text{ 所以 } \frac{1}{n} = \lg \frac{x}{0.28 m} / \lg c_e = \lg \frac{0.1484}{0.28 \times 4.00} / \lg(3.33 \times 10^{-3}) = 0.354$$

设  $m'$  g 木炭加入  $0.252 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的  $200 \text{ cm}^3$  溶液中, 被吸附的 HAc 为  $x'$  g.

$$\frac{x'}{m'} = 0.28 (c_e')^{\frac{1}{n}}, \quad x = (c_0' - c_e') V' M_{\text{HAc}}$$

$$m' = \frac{x'}{0.28 (c_e')^{1/n}} = \frac{(c_0' - c_e') V' M_{\text{HAc}}}{0.28 (c_e')^{1/n}} = \frac{(0.252 - 0.202) \times 200 \times 10^{-3} \times 60}{0.28 (0.202)^{0.354}} = \frac{0.6}{0.159} = 3.77 \text{ g}$$

弗因德利希吸附等温式适用条件是物理吸附和化学吸附, 吸附热  $q$  随覆盖度  $\theta$  的增加而对数下降, 即  $q = q_m - \beta \ln \theta$ . 弗因德利希吸附等温式  $\theta = K p^{1/n}$  适用于中等覆盖度. 通常在中等压力范围内, 它比朗格缪尔等温式更准确. 弗因德利希方程常用于液体溶液的溶质在固体上的吸附.

## 四、习题答案

**17-1** 见习题选解.

**17-2** 见习题选解.

**17-3** 在  $273 \text{ K}$ , 不同压力下炭吸附  $\text{CO}$  的体积(已校正到压力为  $101.325 \text{ kPa}$ )是

$p/\text{kPa}$	13.33	26.66	40.00	53.33	66.66	80.00	93.32
$V/\text{cm}^3$	10.2	18.6	25.5	31.4	36.9	41.6	46.1

活性炭的质量为  $3.022 \text{ g}$ . 画出吸附等温线, 并按朗格缪尔吸附等温式求出  $V_m$  和  $b$ .

**答案**  $V_m = 36.1 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ;  $b = 7.2 \times 10^{-3} \text{ kPa}^{-1}$ .

**17-4** 如果分子吸附时解离成两个碎片,而每个碎片混乱地占据一个位置,试推导出吸附等温式为:  $\theta = \frac{(bp)^{1/2}}{1 + (bp)^{1/2}}$ .

**答案** 略.

**17-5** 在平衡压力为 466.095 kPa,温度为 194 K 时,  $\text{N}_2$  在活性炭上的吸附量与在平衡压力为 3586.905 kPa,温度为 273 K 时相同,都是  $0.894 \text{ cm}^3$  (标准态),计算等量吸附焓  $\Delta H_{\text{等}}$  以及 273 K 时吸附的  $\Delta G$  和  $\Delta S$ .

**答案**  $\Delta H_{\text{等}} = -11374 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $\Delta S = -71.23 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $\Delta G = 8072 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

**17-6** 实验表明,在液氮温度下,  $\text{N}_2$  在  $\text{ZrSiO}_4$  上的吸附符合 BET 吸附等温公式,取  $1.752 \times 10^{-2} \text{ kg ZrSiO}_4$  进行吸附  $\text{N}_2$  的实验,数据如下表所示(吸附  $\text{N}_2$  量已换算成标准状况的体积),实验温度下,  $\text{N}_2$  的饱和蒸气压为 101.3 kPa.

$p(10^{-3}/\text{N} \cdot \text{m}^{-2})$	1.39	2.77	10.13	14.93	21.01	25.37	34.13	52.16	62.82
$V(10^{-6}/\text{m}^3)$	8.16	8.96	11.04	12.16	13.09	13.73	15.10	18.02	20.32

(1) 试计算形成单分子层所需  $\text{N}_2(\text{g})$  的体积;

(2) 已知每个  $\text{N}_2$  分子的截面积为  $1.62 \times 10^{-19} \text{ m}^2$ , 求样品的比表面.

**答案** (1)  $2.09 \times 10^{-5} \text{ m}^3$ ; (2)  $5.20 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ .

**17-7** 见习题选解.

**17-8** 有一铜镍合金,铜和镍的体相组成均为 50%,已知铜和镍的升华热分别为 341.1 和 425.14  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,计算表面组成(假设在 298 K).

**答案** 铜 99.6%,镍 0.4%.

**17-9** 有 AES 谱测定合金表面组成的计算公式为

$$C_a = \frac{h_a/S_a}{\sum h_i/S_i}$$

式中  $S$  为灵敏度因子,可从手册中查得,  $h$  为峰高.今有一铜锡合金,测得 Cu, Sn 和 O 的峰高分别为 13.5, 20.0 和 6.0 cm. 试计算此样品的表面原子组成. 已知  $S_{\text{Cu}} = 0.41$ ,  $S_{\text{Sn}} = 0.60$ ,  $S_{\text{氧}} = 0.68$ .

**答案** 铜 43.9%,锡 44.4%,氧 11.7%.

**17-10** 用高真空质谱-热脱附方法,研究了乙醇在  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  活性炭催化剂上的脱附,表明符合一级脱附动力学. 得到乙醇脱附峰温随升温速率的变化为:

$\beta/(\text{}^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1})$	11	24	44	75	128	375
$T_m/^\circ\text{C}$	66	83	107	151	175	276

求乙醇在该催化剂上的脱附活化能.

**答案**  $177.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

## 第十八章 传递过程和非平衡态热力学

### 一、基本要点

体系处于平衡态时,所有的过程都是可逆的,可逆过程的速率可以看作是无穷小;体系处于非平衡态时,过程是不可逆的,它发生的速率不等于零。

引起一个体系偏离平衡态的原因可能是体系与环境,或体系的一部分与另一部分之间发生物质的传递、能量的传递或两者兼而有之。这种过程称为传递过程。研究传递过程的速率和机理的理论是动力学中的一个分支,称为物理动力学。另外,物质发生化学反应,生成新的物质时,体系同样可以偏离平衡态。研究化学反应的速率和机理的理论是动力学的另一个分支,称为化学动力学。

为了处理非平衡体系的热力学性质,经常采用的是局域平衡假定:

(1) 体系可分成许多小体积单元。每一个单元在宏观上足够小以至可以用其中任一点的性质来代表该单元的性质;在微观上仍然包含大量粒子,能表达宏观统计的性质(如温度、压力、熵等)。

(2) 时间上,在  $t$  时刻把小体积单元与周围环境隔离,在  $t + dt$  时刻该单元已达到平衡。而  $dt$  和整个宏观变化的时间标尺相比很小, $t$  时刻体积单元的热力学性质可以用  $t + dt$  时刻达到平衡的性质来表达。

(3) 还假设从以上得到的近似热力学参变量之间仍然满足经典热力学关系式。

#### 1. 传递过程基本规律

热传导:体系和环境之间或体系内部存在温度差,则体系偏离了热平衡,产生热能的传递,即热传导。热量从高温端( $T_2$ )向低温端( $T_1$ )传递,单位时间内通过垂直于  $x$  的任一截面的热量  $dq/dt$  处处相等,且正比于截面的面积  $A$ 。大量实验事实表明, $dq/dt$  与温度梯度  $dT/dx$  成线性正比关系,即

$$\frac{dq}{dt} = -kA \frac{dT}{dx}$$

其中比例常数  $k$  是物质的热导率或热导系数,它的 SI 制单位为  $J \cdot K^{-1} \cdot m^{-1} \cdot s^{-1}$ 。上式为热传导的傅立叶定理。这一定理在体系的温度梯度不均匀的情况下仍然成立,此时  $dq/dt$  也随空间位置而变化。

根据气体动力学理论,摩尔浓度为  $[A]$  的理想气体的热导系数  $k$  可以表示成

$$k = \frac{1}{3} \lambda \bar{c} C_{v,m} [A]$$

式中  $\lambda$  是分子运动的平均自由程, $\bar{c}$  是气体分子的平均速率, $C_{v,m}$  是摩尔恒容热容。实验结果也表明,通常热导系数是与压力无关的;在低压时,有  $k \propto p$ 。

流动:体系存在不平衡的力时,产生了力学不平衡,体系的一部分便会发生移动,即流动。想



象流体可以分成很多水平的薄层,相邻的流层以不同的流速流动,它们之间将彼此产生一个摩擦阻力. 流体实验表明,摩擦阻力  $F_y$  正比于面积  $A$  及流速梯度  $dv_y/dx$ ,比例常数即流体的黏度系数(或黏度)  $\eta$ :

$$F_y = -\eta A \frac{dv_y}{dx}$$

上式是牛顿黏度定律.  $\eta$  的单位是  $\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . 所谓的牛顿流体是黏度  $\eta$  不随流速梯度  $dv_y/dx$  变化的流体. 根据气体动力学理论,理想气体的黏度系数可以表示成

$$\eta = \frac{1}{2} M \lambda \bar{c} [A]$$

其中  $M$  为分子的摩尔质量.

扩散:当体系中存在浓度差时,体系偏离了物质平衡,由此产生物质的传递,即扩散.

实验表明,扩散现象遵从以下方程:

$$\frac{dn_i}{dt} = -D_{ij} A \frac{dc_i}{dx}, \quad \frac{dn_j}{dt} = -D_{ji} A \frac{dc_j}{dx}$$

上式称为费克(Fick)第一定律. 式中,  $dn_i/dt$  是通过垂直于  $x$  方向面积为  $A$  的平面  $P$  处分子  $i$  的净流速;  $dc_i/dx$  是平面  $P$  处  $i$  分子浓度沿  $x$  方向的梯度;  $D_{ij}$  是互扩散系数,单位为  $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ; 扩散速率正比于面积  $A$  和浓度梯度.

对于一溶质为  $i$ ,溶剂为  $B$  的极稀溶液. 其扩散系数为

$$D_{iB}^\infty = kT/f$$

式中  $f$  是分子  $i$  在溶剂  $B$  中运动的摩擦系数. 上式称为爱因斯坦方程. 由于  $f = 6\pi\eta_B r_i$ , 式可写成  $D_{iB}^\infty = kT/6\pi\eta_B r_i$ , 即是斯托克斯-爱因斯坦方程.

## 2. 非平衡态热力学

熵产生原理:由热力学第二定律可知,一个由刚性绝热墙包围的两部分组成的体系中发生任何热力学过程其熵的变化为:

$$dS_{\text{生}} = dU_1 \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) + dn_1 \left( \frac{\mu_2}{T_2} - \frac{\mu_1}{T_1} \right) \geq 0$$

$$\text{单位时间熵的变化为: } \frac{dS_{\text{生}}}{dt} = \frac{dU_1}{dt} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) + \frac{dn_1}{dt} \left( \frac{\mu_2}{T_2} - \frac{\mu_1}{T_1} \right) \geq 0$$

$$\text{即} \quad \frac{dS_{\text{生}}}{dt} = S_{\text{生}} = J_U X_U + J_n X_n \geq 0$$

其中,

$$J_U = \frac{dU_1}{dt} = -\frac{dU_2}{dt}; \quad J_n = \frac{dn_1}{dt} = -\frac{dn_2}{dt}$$

$$X_U = \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}; \quad X_n = \frac{\mu_2}{T_2} - \frac{\mu_1}{T_1}$$

$J_U$  是能量流,  $J_n$  是物质流.  $J_U$  和  $J_n$  统称作流.  $X_U$  和  $X_n$  称作热力学力. 热力学力是产生能量流和物质流的推动力. 流是热力学广度性质的时间导数,而力是强度量的差值. 前面式中的等号适

用于平衡态体系,而等号适用于非平衡态体系,其值是非平衡态体系所产生的熵.

昂萨格(Onsager)倒易关系:实验表明

$$J_n = L_{nn}X_n + L_{nU}X_U$$

$$J_U = L_{Un}X_n + L_{UU}X_U$$

系数  $L$  称作唯像系数,可由实验测定. 对角元唯像系数  $L_{nn}$  和  $L_{UU}$  将一种流和它自身的力相联系, 对角元系数均为正值. 而非对角元唯像系数又称作耦合系数或交叉系数,它们联系不同的力和流. 昂萨格倒易关系为

$$L_{ij} = L_{ji}, \quad \text{并有关系} \quad \begin{aligned} L_{ii} &> 0 \\ L_{ii}L_{jj} - L_{ij}^2 &> 0 \end{aligned}$$

昂萨格倒易关系给出的是非平衡态体系各种性质之间的关系.

利用昂萨格倒易关系,可得

$$\dot{S}_{\text{生}} = L_{UU}X_U^2 + 2L_{nU}X_nX_U + L_{nn}X_n^2$$

当体系达到平衡态时,所有的流和力都为零,体系的各种性质在各处都是相等的. 当体系处于稳态时,流和力不随时间变化,而  $\dot{S}_{\text{生}} > 0$ .

如果在以上体系中保持  $X_U$  不变,让  $X_n$  发生变化. 达到稳态时,物质流  $J_n$  等于零,但  $X_n \neq 0$ . 将上式对  $X_n$  微分,得到熵产生率  $\dot{S}_{\text{生}}$  随  $X_n$  的变化为

$$\left(\frac{\partial \dot{S}_{\text{生}}}{\partial X_n}\right)_{X_U} = 2L_{nn}X_n + 2L_{nU}X_U = 2J_n = 0$$

即在稳态时熵产生率达到一个极值. 对  $X_n$  进行二次微分

$$\left(\frac{\partial^2 \dot{S}_{\text{生}}}{\partial X_n^2}\right)_{X_U} = 2L_{nn} > 0$$

因此,稳态的熵产生率是极小值,这就是最小熵产生原理.

平衡态是熵产生为零的状态,而稳态是熵产生最小的状态.

## 二、例题精解

**例 1** 有一面积为  $1 \text{ m}^2$ , 厚度为  $10 \text{ mm}$  的塑料平板, 两面维持一个  $3 \text{ K}$  的温度差. 达到稳态后测得热流为  $27 \text{ W}$ . 试计算该塑料板的热导率.

**解** 热通量为  $q_z = \frac{1}{A} \left( \frac{dq}{dt} \right) = 27 \text{ J} \cdot \text{s}^{-1} / 1 \text{ m}^2 = 27 \text{ J} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$

对于平板, 当达到稳态, 温度分布应为线性分布, 温度梯度为

$$\frac{dT}{dz} = -3 \text{ K} / (10 \times 10^{-3} \text{ m}) = -0.3 \times 10^3 \text{ K} \cdot \text{m}^{-1}$$

代入傅立叶(Fourier)定理, 可得热导率为

$$k = -q_z / \left( \frac{dT}{dz} \right) = -27 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} / -0.3 \times 10^3 \text{ K} \cdot \text{m}^{-1} = 9 \times 10^{-2} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

故热导率为  $9 \times 10^{-2} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .

**例 2** 在两平行板间有某流体, 设下板固定, 上板以  $v_y = 1.0 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  的速度运动, 两板间距为  $1.0 \text{ mm}$ . 已知该流体黏度为  $0.8 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ , 求剪切应力.

**解** 可设为稳态, 流速呈线性分布, 流速梯度为

$$\frac{dv_y}{dz} = 1.0 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} / (1.0 \times 10^{-3} \text{ m}) = 1.0 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$$

代入牛顿定律式, 可得剪切应力

$$\tau_{xy} = \eta \frac{dv_y}{dz} = 0.8 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s} \times 1.0 \times 10^3 \text{ s}^{-1} = 0.8 \text{ Pa}$$

故剪切应力为  $0.8 \text{ Pa}$ .

**例 3** 在一厚度为  $a$  的惰性多孔板两边, 分别放置浓度为  $C_{i0}$  和  $C_{ia}$  的稀溶液,  $C_{i0} > C_{ia}$ , 溶质  $i$  由  $C_{i0}$  处通过多孔板向  $C_{ia}$  处扩散. 扩散呈稳态 (由于溶液量大, 且一直在均匀搅拌, 因此可认为浓度不变). 设已知扩散系数为  $D$ , 求溶质  $i$  的物质通量  $j_i$ , 以及浓度在板内的分布.

**解** 当扩散处于稳态, 对于平板而言, 通量不随时间变化, 由费克 (Fick) 定律得通量为

$$j_i = -D \frac{dC_i}{dz}$$

同样通量不随孔的位置变化, 于是  $\frac{dj_i}{dz} = -D \frac{d^2C_i}{dz^2} = 0$

积分此式两次得

$$C_i = b + kz$$

将边界条件  $z = 0, C_i = C_{i0}$  和  $z = a, C_i = C_{ia}$ , 代入上式得  $b = C_{i0}$ ,  $k = (C_{ia} - C_{i0})/a$   
代回前式得浓度在板内的分布为

$$C_i = C_{i0} + (C_{ia} - C_{i0})z/a$$

可见浓度在板内是线性分布为  $\frac{dC_i}{dz} = (C_{ia} - C_{i0})/a$

得溶质  $i$  的通量为

$$j_i = -D(C_{ia} - C_{i0})/a$$

### 三、习题选解

**18-2**  $\text{CO}_2$  在  $25^\circ\text{C}$  和  $101.325 \text{ kPa}$  时的黏度系数是  $13.8 \times 10^{-6} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . 估算分子的直径.

**解** 根据黏度和分子直径的关系式  $\eta = \frac{(mk_B T)^{1/2}}{\pi^{3/2} d^2}$

可得到关系  $d = \frac{(mk_B T)^{1/4}}{\pi^{3/4} \eta^{1/2}}$ , 其中  $m = (12.0 + 16.0 \times 2) \times 10^{-3} / (6.02 \times 10^{23}) \text{ kg} =$

$$7.309 \times 10^{-26} \text{ kg};$$

$$\begin{aligned} \text{因此 } d &= \frac{(mk_{\text{B}}T)^{1/4}}{\pi^{3/4}\eta^{1/2}} = \frac{(7.309 \times 10^{-26} \text{ kg} \times 1.38 \times 10^{-23} \text{ kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{K}^{-1} \times 298.2 \text{ K})^{1/4}}{\pi^{3/4} \times (13.8 \times 10^{-6} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})^{1/2}} \\ &= 4.75 \times 10^{-10} \text{ m} = 0.475 \text{ nm} \end{aligned}$$

**18-4** 25 °C 时,葡萄糖在水中的扩散系数是  $6.81 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , 水的黏度系数为  $8.937 \times 10^{-4} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , 葡萄糖的密度为  $1.55 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ . 估算葡萄糖的摩尔质量(假定斯托克斯定律成立并且分子是球形的).

**解** 根据斯托克斯-爱因斯坦方程  $D_{i,B}^{\infty} = kT/6\pi\eta_B r_i$  可得

$$r = kT/6\pi\eta D = \frac{1.38 \times 10^{-23} \text{ kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{K}^{-1} \times 298 \text{ K}}{6\pi \times 8.937 \times 10^{-4} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \times 6.81 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}} = 3.585 \times 10^{-10} \text{ m}$$

故葡萄糖的摩尔质量

$$\begin{aligned} M &= \frac{4}{3}\pi r^3 \rho \times L = 1.33 \times \pi \times (3.585 \times 10^{-10} \text{ m})^3 \times 1.55 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} \times 6.02 \times 10^{23} \\ &= 1.333 \times \pi \times (3.585 \times 10^{-8} \text{ cm})^3 \times 1.55 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} \times 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} = 180.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

**18-6** 证明  $L_{11}L_{22} > L_{12}^2$ .

**证明** 对于非平衡体系成立关系  $\dot{S}_{\pm} = L_{11}X_1^2 + 2L_{12}X_1X_2 + L_{22}X_2^2 > 0$

上式是可以写成一个关于  $X(X = X_1/X_2)$  的二次多项式

$$L_{11}X^2 + 2L_{12}X + L_{22} > 0$$

该二次多项式大于零的条件是方程  $L_{11}X^2 + 2L_{12}X + L_{22} = 0$  无实数解, 即方程的系数满足关系  $b^2 - 4ac < 0$ , 对应于上面二项式得  $4L_{12}^2 - 4L_{11}L_{22} < 0$ , 移项得

$$L_{11}L_{22} < L_{12}^2$$

证毕.

## 四、习题答案

**18-1** 计算氩气在 273 K, 温度梯度为  $2.5 \text{ K} \cdot \text{m}^{-1}$  时产生的能量流. 已知 273 K 时氩气的热导系数为  $0.0163 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .

**答案** 能量流  $J_U = 40.75 \times 10^{-3} \text{ J} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$

**18-2** 见习题选解.

**18-3** 500 °C 时, C 在  $\alpha\text{-Fe}$  中的扩散系数为  $2.9 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . 在一年的时间内 C 原子将扩散多远的距离?

**答案** 1.35 cm.

**18-4** 见习题选解.

**18-5** 将从刚性体系得到的关系式  $\frac{dS_{\pm}}{dt} = \frac{dU_1}{dt} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) + \frac{dn_1}{dt} \left( \frac{\mu_2}{T_2} - \frac{\mu_1}{T_1} \right) \geq 0$  推广到非刚性体系.

**答案** 参见教科书《物理化学》(第二版)第 697 页, 从式(18-2-9)到式(18-2-12).

18-6 见习题选解.

18-7 证明在平衡态附近,稳态对于微小的扰动是稳定的. 令  $X_1, X_2, \dots, X_k$  是恒定的热力学力,  $X_{k+1}, \dots, X_n$  是变化的力, 则  $J_{k+1} = J_{k+2} = \dots = J_n = 0$ . 假定力  $X_m$  发生微小的改变  $\delta X_m$ , 证明  $\delta J_m = L_{mm} \delta X_m$ , 并说明  $\delta J_m$  总是使  $X_m$  回到稳态时的值.

答案 略.



# 第十九章 化学动力学基本规律

## 一、基本要点

热力学讨论在一定条件下反应进行的可能性,而反应进行的具体途径和过程变化的速率则是动力学研究的范畴.

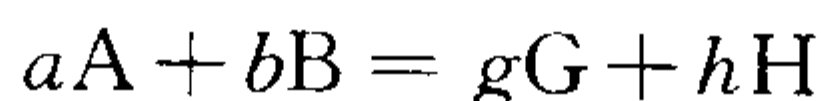
### 1. 反应速率

反应速率一般定义为

$$r = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt}$$

式中,  $V$  为反应体系的体积,  $\xi$  为反应进度.

如果在反应体系中体积是恒定的,则对任意反应



有

$$r = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{g} \frac{d[G]}{dt} = \frac{1}{h} \frac{d[H]}{dt}$$

对于气相反应,由于压力更易测定,一般用物种的分压来代替浓度:

$$r = -\frac{1}{a} \frac{dp_A}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{dp_B}{dt} = \frac{1}{g} \frac{dp_G}{dt} = \frac{1}{h} \frac{dp_H}{dt}$$

### 2. 浓度或压力对反应速率的影响——反应级数的测定

基元反应的动力学方程符合质量作用定律,即基元反应的速率与参加反应的各反应物浓度项的积成正比,而各反应物浓度项的方次等于反应式中相应的化学计量数. 例如对基元反应  $2A = P$ , 则有  $r = k[A]^2$ , 反应级数就是化学反应计量数,而复杂反应的动力学方程不符合质量作用定律,反应级数需要经过实验测定,测定的方法一般有如下几种.

#### (1) 积分法.

一种做法是先假定一个级数,然后以实验得到的浓度、时间数据代入表 19.1 的积分速率公式求  $k$ ,若不同时刻的  $k$  的值相同,即可知反应级数;另一种做法是以浓度、时间数据根据表 19.1 中之线性关系作图,得直线即可知反应级数.

#### (2) 微分法.

对任意反应  $A = P$ , 动力学方程  $r = k[A]^a$ , 两边取对数得  $\ln r = \ln k + a \ln[A]$ , 以实验得到的浓度、时间数据作浓度-时间曲线,然后在不同浓度  $[A]_1, [A]_2, \dots$  等各点上,求曲线的斜率  $r_1, r_2, \dots$ ,以  $\ln r$  对  $\ln[A]$  作图,斜率即为级数  $a$ .

#### (3) 半衰期法.

由两组不同起始浓度  $[A]_0, [A]_0'$  的半衰期  $t_{1/2}, t_{1/2}'$  即可计算级数  $a$ .

表 19.1 具有简单级数的速率公式

级数	反应类型	积分公式	线性关系	半衰期
一级	$A \rightarrow P$	$\ln \frac{a}{a-x} = k_1 t$	$\ln(a-x) \sim t$	$\ln 2/k_1$
二级	$A+B \rightarrow P$ ( $a=b$ )	$\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} = k_2 t$	$\frac{1}{a-x} \sim t$	$\frac{1}{k_2 a}$
	$A+B \rightarrow P$ ( $a \neq b$ )	$\frac{1}{a-b} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} = k_2 t$	$\ln \frac{(a-x)}{(b-x)} \sim t$	
三级	$A+B+C \rightarrow P$ ( $a=b=c$ )	$\frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2} = 2k_3 t$	$\frac{1}{(a-x)^2} \sim t$	$\frac{3}{2k_3 a^2}$
零级	表面催化反应	$x = k_0 t$	$x \sim t$	$\frac{a}{2k_0}$
$n$ 级 ( $n \neq 1$ )	$A \rightarrow P$	$\frac{1}{(a-x)^{n-1}} - \frac{1}{a^{n-1}} = (n-1)kt$	$\frac{1}{(a-x)^{n-1}} \sim t$	$\frac{A}{a^{n-1}}$ ( $A$ 为常数)

$$\alpha = 1 + \frac{\ln\left(\frac{t_{1/2}}{t'_{1/2}}\right)}{\ln\left(\frac{[A]_0}{[A]_0'}\right)}$$

本法并不限于反应进行到 1/2, 也可取反应进行到 1/4, 1/8 等的数据进行计算。

#### (4) 孤立法.

对任意反应  $aA + bB = gG + hH$ , 如果动力学方程  $r = k[A]^a[B]^b$ , 在配制反应物时, 使  $[B] \gg [A]$ , 则在反应进程中  $[B]$  就近似不变, 这时可用以上几种测级数的方法来获得  $A$  的级数  $\alpha$ . 同理, 在配制反应物时使  $[A] \gg [B]$ , 则可获得  $B$  的级数  $\beta$ .

### 3. 温度对反应速率的影响——阿累尼乌斯公式

温度对反应速率的影响由阿累尼乌斯(Arrhenius)公式表示为

$$k = Ae^{-E_a/RT} \text{ 或 } \ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

式中,  $A$  为指前因子,  $E_a$  为阿氏活化能, 也称为实验活化能, 一般以  $\ln k$  对  $1/T$  作图以求出  $A$  和  $E_a$ . 对于基元反应,  $E_a$  有明确的物理意义,  $E_a = \langle E^* \rangle - \langle E \rangle$ ,  $E_a$  代表有资格发生反应的分子的平均能量  $\langle E^* \rangle$  与反应物分子的平均能量  $\langle E \rangle$  之差.

### 4. 典型的复杂反应

由两个或两个以上的基元反应以不同的方式组合起来进行的反应称为复杂反应. 本章涉及的几种典型的复杂反应——对峙反应、平行反应和连续反应中任何一个基元反应都可应用质量作用定律, 这是处理复杂反应的一个基本原则.

### 5. 反应机理和近似处理方法

复杂反应分解成若干个基元反应, 并按一定次序组合起来, 就构成了通常所说的反应机理. 反应机理可分两大类: (1) 由有限个基元反应组成的反应机理; (2) 由无限个基元反应组成的反应机理, 这就是通常所称的链反应.

对复杂反应中出现的不稳定的中间物  $X_i$  可以做稳态近似处理:

$$\frac{d[X_i]}{dt} = \text{生成 } X_i \text{ 的速率} - \text{消耗 } X_i \text{ 的速率} \approx 0$$

从而可解出 $[X_i]_{ss}$  (通过稳态近似求得的中间物 $X_i$ 的浓度)来代替 $[X_i]$ 使复杂反应的动力学处理得到简化.

复杂反应中如果有一步基元步骤的速率最慢,则总反应的速率就等于这最慢一步的速率.因而,其他步骤如果是可逆的话,则都处于近似的化学平衡状态.这就是平衡态近似,最慢的一步称为速控步骤.

### 6. 微观可逆性原理和仔细平衡原理

微观可逆性原理:如果正向反应是基元反应,则逆向反应也必然是基元反应,而且它在正、逆两方向进行时必通过同一个活化络合物.

仔细平衡原理:平衡时体系中每一基元反应的正向速率必等于逆向速率.

## 二、例题精解

**例 1** 在溶液中进行的二级反应  $A + 2B \rightarrow P$  (速率方程  $r = k[A][B]$ ), A 的起始浓度为  $0.075 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , B 的起始浓度为  $0.080 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ . 1 h 后 A 的浓度下降至  $0.045 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ . (1) 计算反应速率常数; (2) 计算反应物的半衰期.

**解** 反应  $A + 2B \rightarrow P$  的积分速率公式是:

$$kt = \frac{1}{[B]_0 - 2[A]_0} \ln \left[ \frac{[A]_0([B]_0 - 2x)}{([A]_0 - x)[B]_0} \right]$$

(1) 代入数据求得  $k$  值

$$k = \frac{1}{(3.6 \times 10^3 \text{ s}) \times (0.080 - 2 \times 0.075) \times (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})} \times \ln \left[ \frac{0.075 \times (0.080 - 0.060)}{(0.075 - 0.030) \times 0.080} \right]$$

$$= 3.47 \times 10^{-3} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

(2) A 的半衰期是

$$t_{1/2}(A) = \frac{1}{k([B]_0 - 2[A]_0)} \ln \left[ \frac{[A]_0 \left( [B]_0 - \frac{2[A]_0}{2} \right)}{\left( \frac{[A]_0[B]_0}{2} \right)} \right]$$

$$= \frac{1}{k([B]_0 - 2[A]_0)} \ln \left( 2 - \frac{2[A]_0}{[B]_0} \right)$$

$$= \frac{1}{(3.47 \times 10^{-3} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})(-0.070 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3})} \ln \left( 2 - \frac{0.150}{0.080} \right)$$

$$= 8561 \text{ s} = 2.4 \text{ h}$$

B 的半衰期是

$$t_{1/2}(B) = \frac{1}{k([B]_0 - 2[A]_0)} \ln \left[ \frac{[A]_0 \left( [B]_0 - \frac{[B]_0}{2} \right)}{\left( [A]_0 - \frac{[B]_0}{4} \right) [B]_0} \right]$$

化简为

$$\begin{aligned} t_{1/2}(\text{B}) &= \frac{1}{k([\text{B}]_0 - 2[\text{A}]_0)} \ln\left(\frac{[\text{A}]_0/2}{[\text{A}]_0 - [\text{B}]_0/4}\right) \\ &= \frac{1}{(3.47 \times 10^{-3} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}) \times (-0.070 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3})} \times \ln\left(\frac{0.075/2}{0.075 - (0.080/4)}\right) \\ &= 1576 \text{ s} = 0.44 \text{ h} \end{aligned}$$

**例 2** 24 °C 时某物质的分解速率常数为  $1.7 \times 10^{-2} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , 37 °C 时为  $2.01 \times 10^{-2} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , 计算该反应的阿累尼乌斯方程的各项参数.

**解** 已知阿累尼乌斯方程速率常数

$$k = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$$

因此, 24 °C 时,

$$1.70 \times 10^{-2} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = A \exp\left[\frac{-E_a}{(8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) \times [(24 + 273) \text{ K}]}\right]$$

37 °C 时,

$$2.01 \times 10^{-2} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = A \exp\left[\frac{-E_a}{(8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) \times [(37 + 273) \text{ K}]}\right]$$

两个速率常数相除得

$$\frac{1.70 \times 10^{-2}}{2.01 \times 10^{-2}} = \exp\left[\left(\frac{-E_a}{8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}}\right) \times \left(\frac{1}{297 \text{ K}} - \frac{1}{310 \text{ K}}\right)\right]$$

$$\ln\left(\frac{1.70 \times 10^{-2}}{2.01 \times 10^{-2}}\right) = \left(\frac{-E_a}{8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}}\right) \times \left(\frac{1}{297 \text{ K}} - \frac{1}{310 \text{ K}}\right)$$

$$\begin{aligned} \text{则} \quad E_a &= -\left(\frac{1}{297 \text{ K}} - \frac{1}{310 \text{ K}}\right)^{-1} \ln\left(\frac{1.70 \times 10^{-2}}{2.01 \times 10^{-2}}\right) \times (8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) \\ &= 9.9 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 9.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

有了活化能, 指前因子可由任一速率常数值求得

$$\begin{aligned} A &= k \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) = (1.70 \times 10^{-2} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}) \times \exp\left(\frac{9.9 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{(8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) \times (297 \text{ K})}\right) \\ &= 0.94 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \end{aligned}$$

**例 3** 对  $n$  级反应, 推导反应物浓度降低为起始浓度  $1/3$  所需时间的表达式.

**解** A 的  $n$  级反应符合以下速率方程

$$-\frac{d[\text{A}]}{dt} = k[\text{A}]^n$$

因此

$$\frac{d[\text{A}]}{[\text{A}]^n} = [\text{A}]^{-n} d[\text{A}] = -k dt$$

积分得

$$\frac{[A]^{1-n} - [A]_0^{1-n}}{1-n} = -kt, \text{ 即 } \frac{[A]^{1-n} - [A]_0^{1-n}}{n-1} = kt$$

令  $t_{1/3}$  为  $[A] = \frac{1}{3}[A]_0$  的时间, 则

$$kt_{1/3} = \frac{\left(\frac{1}{3}[A]_0\right)^{1-n} - [A]_0^{1-n}}{n-1} = \frac{[A]_0^{1-n} \left[\left(\frac{1}{3}\right)^{1-n} - 1\right]}{n-1}$$

则 
$$t_{1/3} = \frac{3^{n-1} - 1}{k(n-1)} [A]_0^{1-n} = \frac{3^{n-1} - 1}{k(n-1)[A]_0^{n-1}}$$

**例 4** 二级反应  $2A + 3B \rightarrow P$  具有如  $r = k[A][B]$  形式的反应速率方程, 试推导其速率常数表达式.

解 
$$\frac{d[P]}{dt} = k[A][B]$$

若反应物初始浓度分别为  $A_0, B_0$ , 产物  $[P_0] = 0$ , 那么当  $P$  的生成量为  $x$  时,  $A$  的量变为  $A_0 - 2x$ ,  $B$  的量变为  $B_0 - 3x$ , 因此

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{dx}{dt} = k(A_0 - 2x)(B_0 - 3x)$$

当  $t = 0$  时,  $x = 0$

$$\begin{aligned} \int_0^t k dt &= \int_0^x \frac{dx}{(A_0 - 2x)(B_0 - 3x)} \\ &= \int_0^x \left( \frac{6}{2B_0 - 3A_0} \right) \times \left( \frac{1}{3(A_0 - 2x)} - \frac{1}{2(B_0 - 3x)} \right) dx \\ &= \left( \frac{-1}{2B_0 - 3A_0} \right) \times \left( \int_0^x \frac{dx}{x - (1/2)A_0} - \int_0^x \frac{dx}{x - (1/3)B_0} \right) \\ kt &= \left( \frac{-1}{2B_0 - 3A_0} \right) \times \left[ \ln \left( \frac{x - \frac{1}{2}A_0}{-\frac{1}{2}A_0} \right) - \ln \left( \frac{x - \frac{1}{3}B_0}{-\frac{1}{3}B_0} \right) \right] \\ k &= \frac{-1}{(2B_0 - 3A_0)t} \ln \frac{(2x - A_0)B_0}{A_0(3x - B_0)} = \frac{1}{(3A_0 - 2B_0)t} \ln \frac{(A_0 - 2x)B_0}{A_0(B_0 - 3x)} \end{aligned}$$

**例 5** 有反应  $A \rightleftharpoons B \rightleftharpoons C \rightleftharpoons D$ , 若在反应中保持  $[A]$  不变, 而产物  $D$  一经产生即从体系中移除, 试推导该反应的稳态速率方程.

解 该反应的正向反应速率可写作

$$r_1 = k_1[A], r_2 = k_2[B], r_3 = k_3[C]$$

逆向反应速率可写作

$$r'_1 = k'_1[B], r'_2 = k'_2[C], r'_3 = k'_3[D]$$

则净反应速率为

$$R_1 = k_1[A] - k'_1[B], R_2 = k_2[B] - k'_2[C], R_3 = k_3[C] - k'_3[D]$$



因  $[A] = [A]_0$ ,  $[D] = 0$ , 又稳态时  $R_1 = R_2 = R_3$ , 则速率方程为

$$k_1[A]_0 - k_1'[B] = k_2[B] - k_2'[C] = k_3[C]$$

由净反应速率的第二个等式

$$k_2[B] - k_2'[C] = k_3[C], \text{ 得 } [C] = \frac{k_2[B]}{k_2' + k_3}$$

将  $[C]$  代入净反应速率的第一个等式,

$$k_1[A]_0 - k_1'[B] = k_2[B] - k_2' \times \frac{k_2[B]}{k_2' + k_3}, \text{ 得 } [B] = \frac{k_1(k_2' + k_3)}{k_1'k_2' + k_1'k_3 + k_2k_3} \times [A]_0$$

因此, 稳态时

$$R_1 = R_2 = R_3 = k_1[A]_0 - k_1'[B] = k_1[A]_0 \times \left(1 - \frac{k_1'(k_2' + k_3)}{k_1'k_2' + k_1'k_3 + k_2k_3}\right) = \frac{k_1k_2k_3[A]_0}{k_1'k_2' + k_1'k_3 + k_2k_3}$$

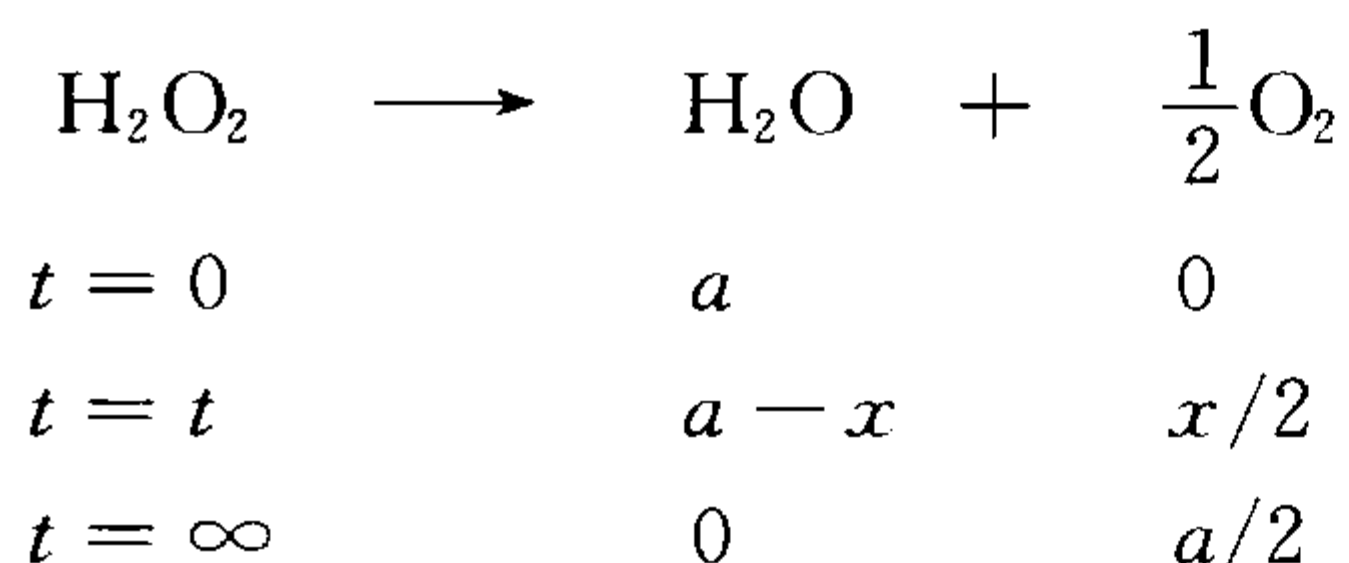
### 三、习题选解

**19-3** 以电解银为催化剂进行过氧化氢的分解反应:  $\text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2$ . 在恒压下反应速率正比于氧气的析出速率, 故可用量气管测量析出的氧气体积来确定反应速率常数  $k$ . 在  $5^\circ\text{C}$  测得如下数据:

时间/min	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	105
体积/ $\text{cm}^3$	32.6	41.7	49.0	55.9	61.8	66.8	70.5	74.3	77.2	79.5	80.8

试用作图法求  $k$  值和半衰期. 已知该反应是一级(提示: 作  $V_t$  对  $1/t$  图, 从图上读出  $V_\infty$ ).  
解

$t/\text{min}$	$t^{-1}/\text{min}^{-1}$	$V_t/\text{cm}^3$	$(V_\infty - V_t)/\text{cm}^3$	$\lg(V_\infty - V_t)$
10	0.100	32.6	68.4	1.835
20	0.050	41.7	59.3	1.773
30	0.033	49.0	52.0	1.716
40	0.025	55.9	45.1	1.654
50	0.020	61.8	39.2	1.593
60	0.017	66.8	34.2	1.534
70	0.014	70.5	30.5	1.484
80	0.013	74.3	26.7	1.426
90	0.011	77.2	23.8	1.377
100	0.010	79.5	21.5	1.332
105	0.009	80.8	20.2	1.305



$$-\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = k_1[\text{H}_2\text{O}_2]; \quad \frac{dx}{dt} = k_1(a-x),$$

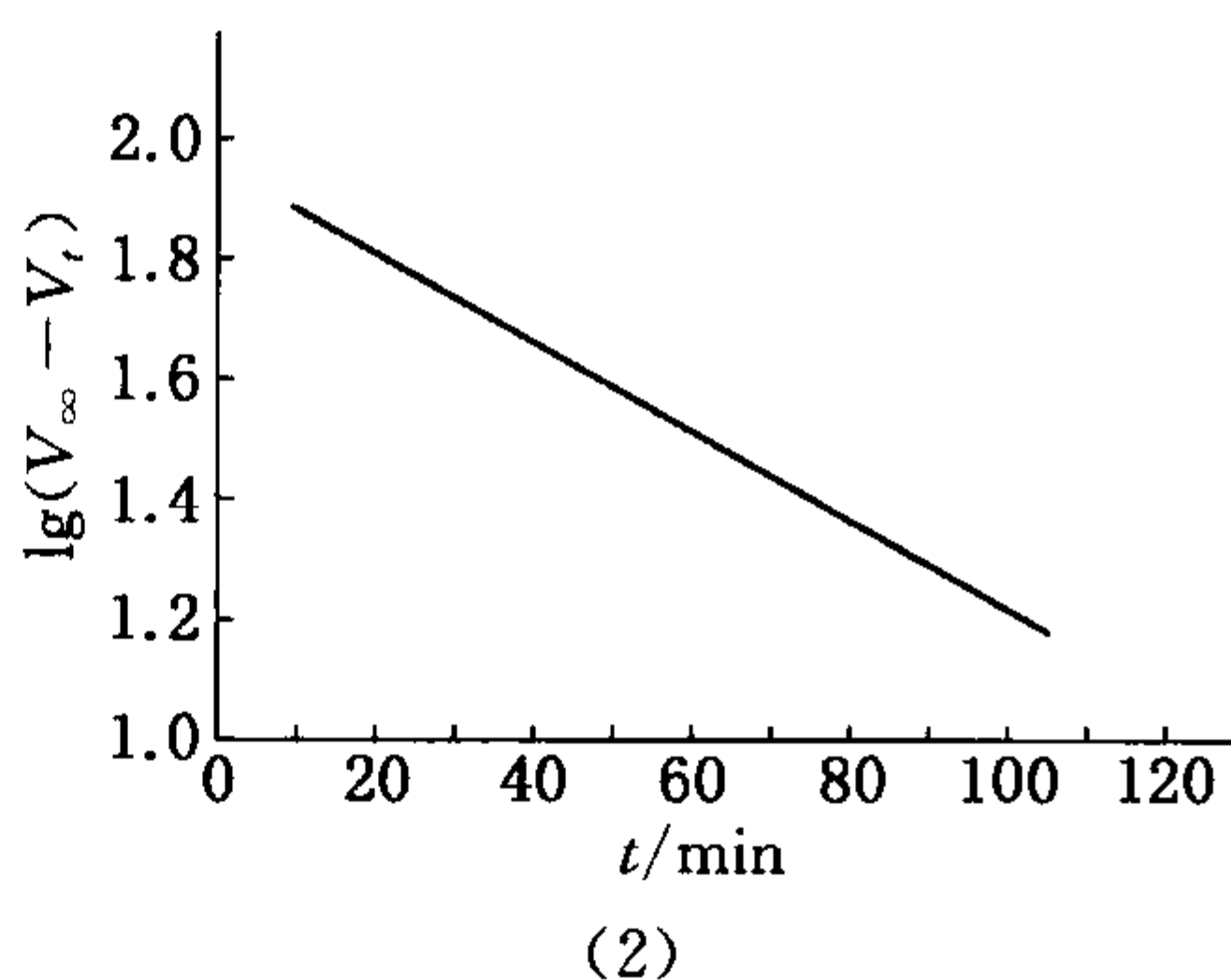
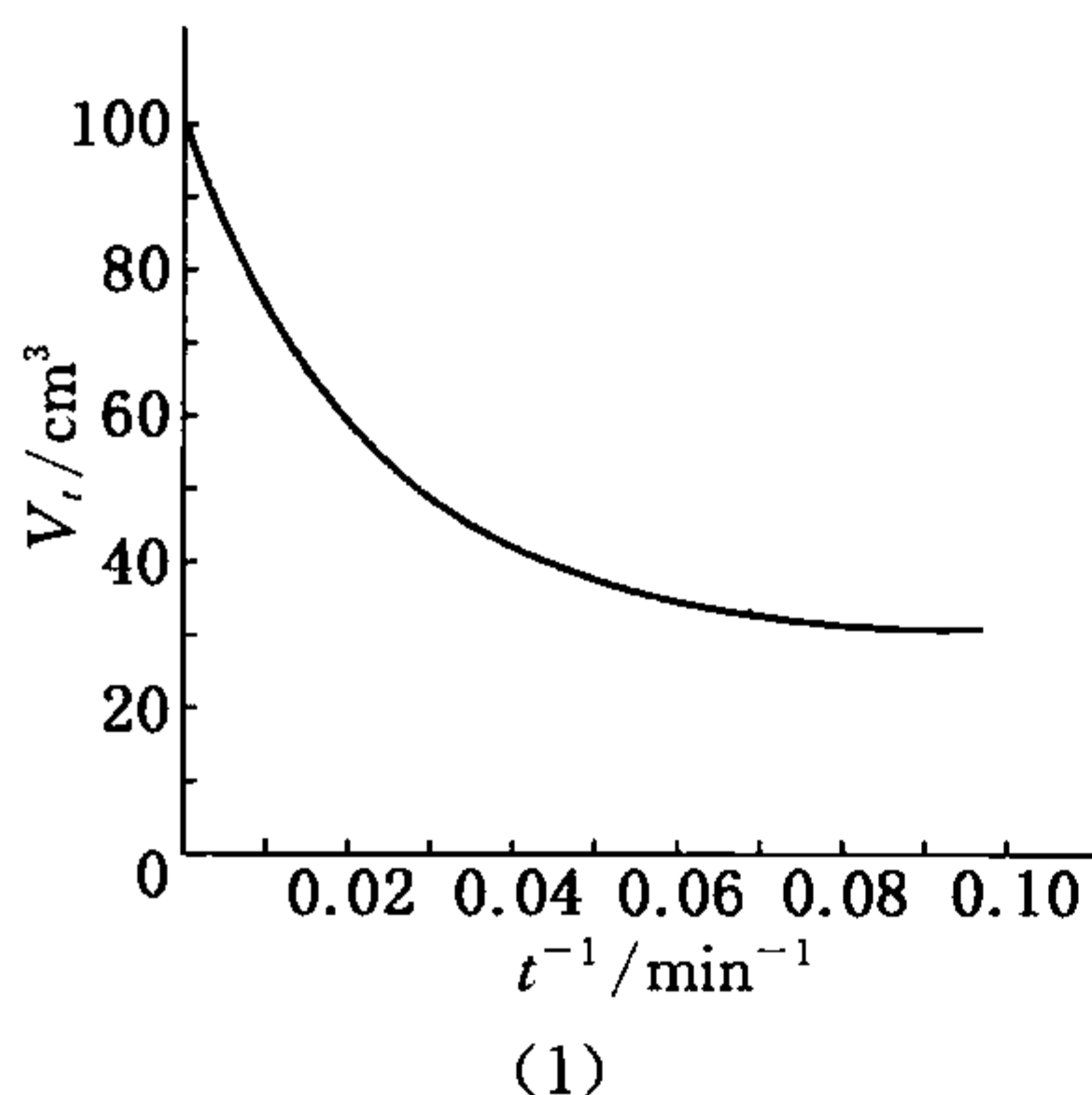
$$\ln \frac{a}{a-x} = k_1 t \text{ 或 } \ln \frac{2V_\infty}{2V_\infty - 2V_t} = k_1 t$$

由  $V_t$  对  $1/t$  作图(见习题 19-3 图(1)),  $t = \infty$  时,  $\frac{1}{\infty} = 0$ , 得  $V_\infty = 101 \text{ cm}^3$

由  $\lg(V_\infty - V_t)$  对  $t$  作图(见本题图(2)),  $-k'_1 = \text{斜率} = -0.00557$

$$k_1 = 2.303 \times 0.00557 = 0.01283 \text{ min}^{-1}$$

$$\text{半衰期 } t_{1/2} = \ln 2 / k_1 = 0.693 / 0.01283 = 54.01 \text{ min}$$



习题 19-3 图

**19-7** 在  $569^\circ\text{C}$  测得甲醛热分解反应:  $\text{HCHO} \longrightarrow \text{H}_2 + \text{CO}$ , 在不同起始压力下的半衰期为:

$p_0/\text{kPa}$	16.0	19.5	22.0	27.1	30.0	35.3	49.5
$t_{1/2}/\text{s}$	211	177	158	132	114	98	69

试用作图法确定该反应的级数, 并算出反应速率常数的平均值(提示: 作  $\frac{1}{t_{1/2}}$  对  $p_0$  图得到一条接近坐标原点的直线)。

**解** 由题目给出的半衰期数据可有两种处理方法。

**解法一**  $t_{1/2} = A/p_0^{n-1}$

$$\ln t_{1/2} = \ln A - (n-1)\ln p_0$$

由  $\ln t_{1/2}$  对  $\ln p_0$  作图  $\begin{cases} \text{相关系数}(r) = -0.9999 \\ \text{斜率}(b) = -0.996 = -(n-1) \end{cases}$  得  $n = 2$ 。

**解法二** 假定反应为二级(因为分解反应一般为一级或者二级, 而一级反应的  $t_{1/2}$  与  $p_0$  无关)

$$t_{1/2} = 1/k_2 p_0 \quad 1/t_{1/2} = k_2 p_0$$

由  $1/t_{1/2}$  对  $p_0$  作图  $\begin{cases} \text{相关系数}(r) = -0.9999, \text{说明假定正确} \\ \text{斜率}(b) = 2.93 \times 10^{-4} = k_2 \end{cases}$

所以  $k_2 = 2.93 \times 10^{-4} (\text{kPa})^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = 2.93 \times 10^{-7} \text{Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .

对解法一或解法二的数据处理都不局限于  $t_{1/2}$ , 也可以处理  $t_{1/3}$ ,  $t_{1/4}$  等. 例如对  $t_{1/3}$  的处理, 则解法一  $t_{1/3} = A'/p_0^{n-1}$

由  $\ln t_{1/3}$  对  $\ln p_0$  作图, 斜率  $= -(n-1)$  没有任何变动.

而解法二要作相应的变化

$$\frac{1}{p_t} - \frac{1}{p_0} = k_2 t; \quad \frac{3}{p_0} - \frac{1}{p_0} = k_2 t_{1/3}; \quad \frac{1}{t_{1/3}} = \frac{k_2}{2} p_0$$

由  $1/t_{1/3}$  对  $p_0$  作图, 斜率  $= k_2/2$ .

**19-12** 硫代硫酸钠与溴化丙烷在  $37^\circ\text{C}$  反应:  $\text{C}_3\text{H}_7\text{Br} + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \longrightarrow \text{C}_3\text{H}_7\text{S}_2\text{O}_3^- + \text{Br}^-$ , 未反应的硫代硫酸钠用  $\text{I}_2$  滴定:  $\text{I}_2 + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \longrightarrow 2\text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ , 所用的  $\text{I}_2$  浓度为  $0.01286 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 反应混合物的体积为  $10.02 \text{ cm}^3$ . 在反应不同时间消耗  $\text{I}_2$  的体积如下所示:

$t/\text{s}$	0	1 110	2 010	3 192	5 052	7 380	11 232	$\infty$
$V_{\text{I}_2}/\text{cm}^3$	37.63	35.20	33.63	31.90	29.80	28.04	26.01	22.24

试确定反应的级数和速率常数.

解  $\text{C}_3\text{H}_7\text{Br} + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \longrightarrow \text{C}_3\text{H}_7\text{S}_2\text{O}_3^- + \text{Br}^-$

$t = 0$	$b$	$a$	0	0
$t = t$	$b - x$	$a - x$	$x$	$x$
$t = \infty$	0	$a - b$	$b$	$b$

$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  的初始浓度  $= 2 \times 37.63 \times 10^{-3} \times 0.01286 / (10.02 \times 10^{-3}) = 0.097 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  的最终浓度  $= 2 \times 22.24 \times 10^{-3} \times 0.01286 / (10.02 \times 10^{-3}) = 0.057 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

$$b = a - (a - b) = 0.097 - 0.057 = 0.040 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

假定为二级反应, 则应有  $\ln \frac{a-x}{b-x} = kt(a-b) + \ln \frac{a}{b}$

$t/\text{s}$	0	1 110	2 010	3 192	5 052	7 380	11 232
$(a-x)/\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	0.097	0.090	0.086	0.082	0.076	0.072	0.067
$(b-x)/\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	0.040	0.033	0.029	0.025	0.019	0.015	0.01

由  $\ln \frac{a-x}{b-x}$  对  $t$  作图 得  $\begin{cases} \text{相关系数}(r) = 0.999 \\ \text{斜率}(b) = (a-b)k = 9.014 \times 10^{-5} \end{cases}$

所以, 反应为二级,  $k = 9.014 \times 10^{-5} / (a-b) = 9.014 \times 10^{-5} / 0.057$   
 $= 1.58 \times 10^{-3} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

**19-16** 环氧乙烷的热分解是一级反应,在 378 °C 时测得此反应的半衰期是 363 min,反应的表观活化能为 217 kJ · mol<sup>-1</sup>. 试估算环氧乙烷在 450 °C 时分解 75% 所需的时间.

**解** 一级反应  $t_{1/2} = \ln 2/k = 0.693/k$

$$k_{378\text{ °C}} = 0.693/363 = 1.909 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}, E_a = 217 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{因为 } \ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

所以 450 °C 时(即 723.2 K)

$$\ln \frac{k_{450\text{ °C}}}{k_{378\text{ °C}}} = -\frac{217 \times 10^3}{8.314} \left( \frac{1}{723.2} - \frac{1}{651.2} \right), k_{450\text{ °C}} = 0.103 \text{ min}^{-1}$$

$$\text{因为 } \ln c_A/c_{A_0} = -kt$$

所以 450 °C,  $c_A = 0.25c_{A_0}$  时

$$t = -\frac{1}{k_{450\text{ °C}}} \ln c_A/c_{A_0} = -\frac{1}{0.103} \ln 0.25 = 13.5 \text{ min}$$

**19-18** 某反应在 300 K 时完成 20% 需时 12 min, 在 340 K 同样完成 20% 需时 3.2 min, 计算反应的活化能.

**解** 无论是  $n$  级反应, 对同一反应具有相同反应进度时, 对不同温度有  $k_1 t_1 = k_2 t_2$ , 即  $k_2/k_1 = t_1/t_2$

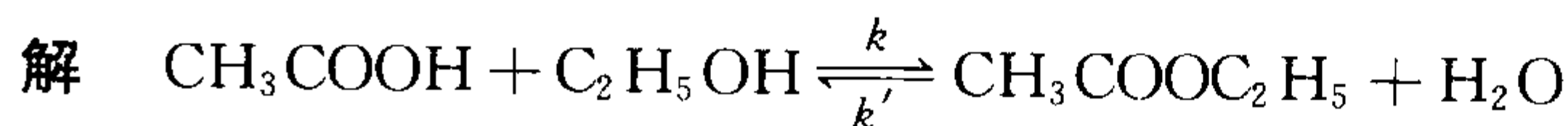
$$\text{由于 } \ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right); \text{ 则 } \ln \frac{t_1}{t_2} = -\frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

代入数据得

$$\ln \frac{12}{3.2} = -\frac{E_a}{8.314} \left( \frac{1}{340} - \frac{1}{300} \right)$$

$$E_a = 8.314 \times \left( \frac{340 \times 300}{340 - 300} \right) \ln \frac{12}{3.2} = 28.02 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

**19-22** 乙酸和乙醇在酸催化下的酯化反应是一对峙反应, 测得在 100 °C 时  $k = 4.76 \times 10^{-4} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $k' = 1.63 \times 10^{-4} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ , 反应器装料时, 乙酸的起始浓度为  $4.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 乙醇的起始浓度为  $10.8 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 水的起始浓度为  $18.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 试计算: (1) 反应 120 min 后乙酸转化为乙酸乙酯的百分数为多少? (2) 乙酸的平衡转化率为多少?



$t = 0$	4	10.8	0	18
$t = t$	$4 - x$	$10.8 - x$	$x$	$18 + x$

$$\vec{r}_+ = k(4 - x)(10.8 - x)$$

$$\vec{r}_- = k'x(18 + x)$$

$$\vec{r}_{\text{净}} = \vec{r}_+ - \vec{r}_- = k(4 - x)(10.8 - x) - k'x(18 + x)$$

$$K = k/k' = 4.76 \times 10^{-4} / 1.63 \times 10^{-4} = 2.92$$

$$\frac{dx}{dt} = k'K(4 - x)(10.8 - x) - k'x(18 + x) = k'(1.92x^2 - 61.2x + 126.1)$$

$$= 1.92k'(x - 2.21)(x - 29.7)$$

$$\frac{dx}{(x-2.21)(x-29.7)} = 1.92k'dt$$

$$\text{积分} \quad \int_0^x \left( \frac{1}{x-29.7} - \frac{1}{x-2.21} \right) dx = 52.8 \int_0^t k' dt$$

$$\ln \frac{x-29.7}{x-2.21} = \ln \frac{29.7}{2.21} + 8.6 \times 10^{-3}t = \ln 13.44 + 8.6 \times 10^{-3}t = 2.6 + 8.6 \times 10^{-3}t$$

$$\frac{x-29.7}{x-2.21} = 13.44e^{8.6 \times 10^{-3}t}$$

(1) 反应 120 min:

$$(x-29.7) = (x-2.21) \times 13.44e^{8.6 \times 10^{-3} \times 120}$$

得

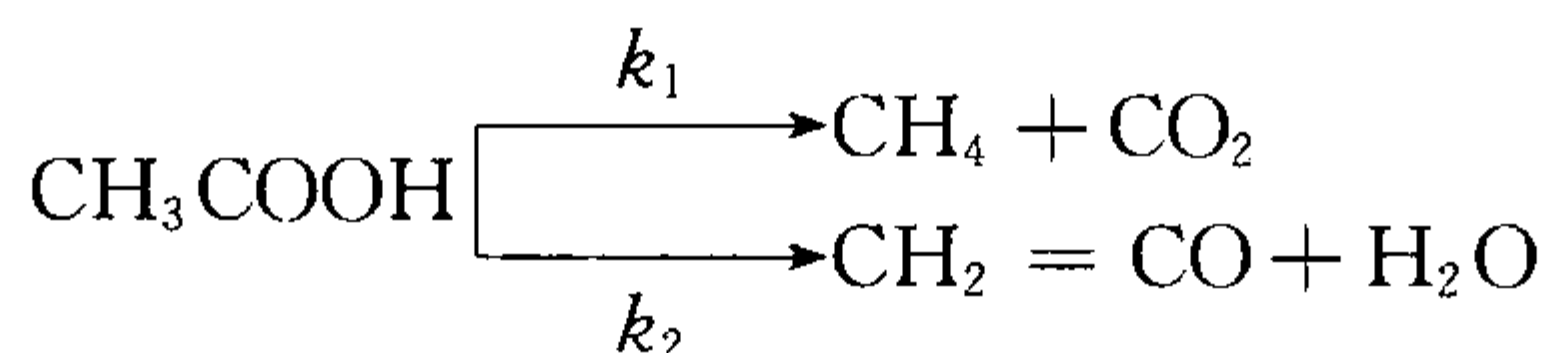
$$x = 1.46 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$\text{乙酸的转化率} = (1.46/4) \times 100\% = 36.5\%$$

$$(2) K = \frac{k}{k'} = \frac{x_e(18.0+x_e)}{(4-x_e)(10.8-x_e)} = 2.92 \quad x_e = 2.216 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$\text{乙酸的平衡转化率} = (2.216/4.00) \times 100\% = 55.4\%$$

**19-23** 用高温裂解法从醋酸制取乙烯酮时有如下的平行反应:



已知在 916 °C 时,  $k_1 = 3.74 \text{ s}^{-1}$ ,  $k_2 = 4.65 \text{ s}^{-1}$ . 试计算:

(1) 醋酸反应掉 99% 时所需要的时间;

(2) 在此温度下乙烯酮的最高收率(乙烯酮/mol, 已转化的醋酸/mol).



$$t=0 \quad \quad \quad c \quad \quad \quad 0 \quad \quad 0 \quad \quad \quad c \quad \quad \quad 0 \quad \quad 0$$

$$t=t \quad \quad c-x_1-x_2 \quad \quad x_1 \quad \quad x_1 \quad \quad c-x_1-x_2 \quad \quad x_2 \quad \quad x_2$$

$$dx_1/dt = k_1(c-x) \quad dx_2/dt = k_2(c-x) \quad x_1 + x_2 = x$$

$$\text{总反应速率: } -\frac{d[\text{CH}_3\text{COOH}]}{dt} = \frac{dx}{dt} = \frac{dx_1}{dt} + \frac{dx_2}{dt} = (k_1 + k_2)(c-x)$$

$$t = \frac{1}{k_1 + k_2} \ln \frac{c}{c-x}$$

$$\text{令 } x = 99\% \cdot c, t = \frac{1}{3.74 + 4.65} \ln \frac{100}{100-99} = 0.549 \text{ s}$$

(2) 设此温度下乙烯酮的最高摩尔数  $x_2$ , 则  $\text{CH}_4$  为  $x_1$

$$x_1 = \frac{k_1}{k_2} \cdot x_2$$

已转化的醋酸摩尔数为  $x_1 + x_2 = (k_1/k_2 + 1)x_2$

$$\text{所以乙烯酮的最高收率} = \frac{x_2}{x_1 + x_2} \times 100\% = \frac{k_2}{k_1 + k_2} \times 100\%$$



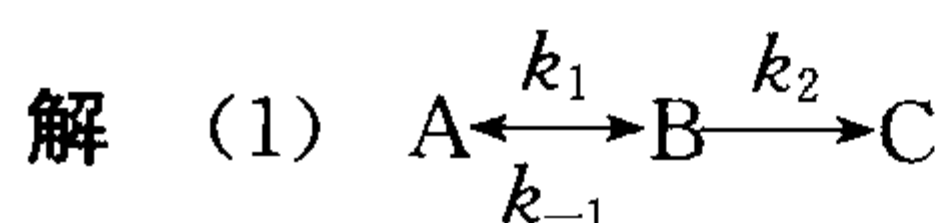
$$= \frac{4.65}{4.65 + 3.74} \times 100\% = 55.4\%$$

**19-25** 对反应  $A \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$ , 若  $t = 0$  时,  $[A] = [A]_0$ ,  $[B] = [C] = 0$ , 对 B 做稳定近似处理, 试求出:

(1)  $\frac{d[C]}{dt}$  表达式;

(2)  $k_2 \gg k_{-1}$ ,  $\frac{d[C]}{dt}$  等于什么? 反应的速控步骤是哪一步?

(3) 若  $k_{-1} \gg k_2$ ,  $\frac{d[C]}{dt}$  等于什么? 反应的速控步骤是哪一步?



$$d[C]/dt = k_2[B]$$

对 B 做稳态处理  $d[B]/dt = k_1[A] - k_{-1}[B] - k_2[B] = 0$

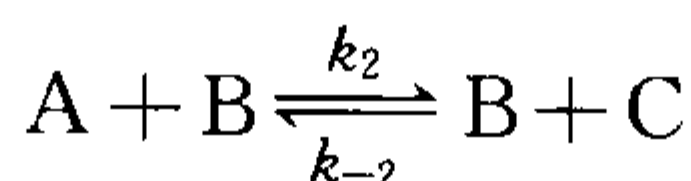
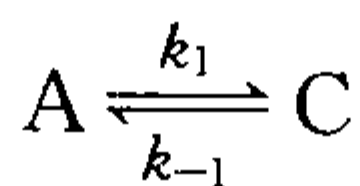
$$[B] = \frac{k_1[A]}{k_{-1} + k_2}$$

$$\frac{d[C]}{dt} = \frac{k_2 k_1 [A]}{k_{-1} + k_2}$$

(2) 若  $k_2 \gg k_{-1}$ ,  $\frac{d[C]}{dt} = k_1[A]$ , 反应的控速步骤是第一步.

(3) 若  $k_{-1} \gg k_2$ , 即  $k_{-1}/k_2 \gg 1$ ,  $d[C]/dt = k_2 \frac{k_1}{k_{-1}}[A]$ , 反应的控速步骤是第二步.

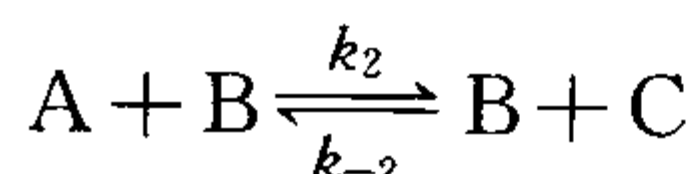
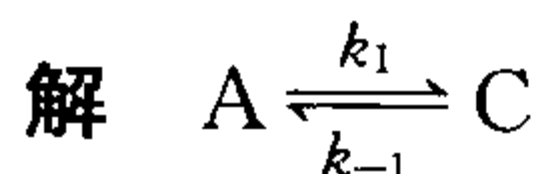
**19-29** 通过两个平行反应途径的反应



若体系达平衡时, 对 [A] 作稳态处理, 得

$$\frac{d[A]}{dt} = 0 = -(k_1 + k_2[B])[A] + (k_{-1} + k_{-2}[B])[C],$$

因而得出:  $K_{\text{热}} = \frac{[C]_e}{[A]_e} = \frac{k_1 + k_2[B]}{k_{-1} + k_{-2}[B]}$ , 这个结果对吗? 如何应用仔细平衡原理来得出速率常数与平衡常数  $K_{\text{热}}$  间的正确关系.



对[A]作稳态处理,  $\frac{d[A]}{dt} = -(k_1 + k_2[B])[A] + (k_{-1} + k_{-2}[B])[C] = 0$

$$K_{\text{热}} = \frac{[C]_e}{[A]_e} = \frac{k_1 + k_2[B]}{k_{-1} + k_{-2}[B]}$$

这个结果没有错,但按仔细平衡原理,还有

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[C]_e}{[A]_e} \text{ 和 } \frac{k_2}{k_{-2}} = \frac{[B]_e[C]_e}{[A]_e[B]_e} = \frac{[C]_e}{[A]_e}$$

令  $k_1/k_{-1} = k_2/k_{-2} = \alpha$ , 则  $k_1 = \alpha k_{-1}$ ,  $k_2 = \alpha k_{-2}$ ,

$$\frac{(k_1 + k_2[B])}{(k_{-1} + k_{-2}[B])} = \frac{(\alpha k_{-1} + \alpha k_{-2}[B])}{(k_{-1} + k_{-2}[B])} = \alpha = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{k_2}{k_{-2}}$$

所以最后的结论是  $K_{\text{热}} = k_1/k_{-1} = k_2/k_{-2}$ .

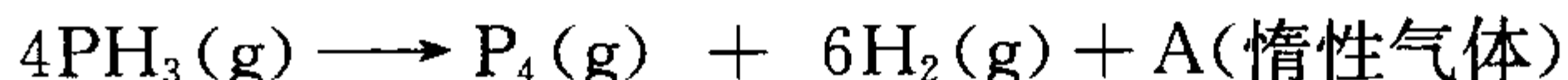
**19-31** 把一定量的  $\text{PH}_3(\text{g})$  引入含惰性气体的  $600^\circ\text{C}$  的烧瓶中,  $\text{PH}_3(\text{g})$  分解为  $\text{P}_4(\text{g})$  和  $\text{H}_2(\text{g})$  (可完全分解), 测得总压随时间的变化如下:

$t/\text{s}$	0	60	120	$\infty$
$p/\text{Pa}$	34 983.17	36 383.03	36 733.66	36 849.65

求反应级数及速率常数.

**解** 用积分法确定反应级数一般有如下步骤:

(1) 写出积分公式.



$t = 0$	$p_{0, \text{PH}_3}$	0	0	$p_A$	$p_0 = p_{0, \text{PH}_3} + p_A$
$t = t$	$p_{0, \text{PH}_3} - 4x$	$x$	$6x$	$p_A$	$p_t = p_{0, \text{PH}_3} + 3x + p_A$
$t = \infty$	0	$p_{0, \text{PH}_3}/4$	$6p_{0, \text{PH}_3}/4$	$p_A$	$p_\infty = 7p_{0, \text{PH}_3}/4 + p_A$

假定为一级反应

$$\frac{dx}{dt} = k_1(p_{0, \text{PH}_3} - 4x) \quad \text{积分得} \quad \ln \frac{p_{0, \text{PH}_3}}{p_{0, \text{PH}_3} - 4x} = 4k_1 t$$

(2) 将积分法中出现的量和题目所给出的量联系起来.

$$\text{由} \begin{cases} p_0 = p_{0, \text{PH}_3} + p_A \\ p_t = p_{0, \text{PH}_3} + 3x + p_A \\ p_\infty = 7p_{0, \text{PH}_3}/4 + p_A \end{cases} \quad \text{得} \begin{cases} p_{0, \text{PH}_3} = \frac{4}{3}(p_\infty - p_0) \\ x = \frac{1}{3}(p_t - p_0) \end{cases}$$

$$\text{所以} \quad \ln \frac{p_{0, \text{PH}_3}}{p_{0, \text{PH}_3} - 4x} = \ln \frac{4/3 \cdot (p_\infty - p_0)}{4/3 \cdot (p_\infty - p_0) - 4/3 \cdot (p_t - p_0)} = \ln \frac{(p_\infty - p_0)}{(p_\infty - p_t)}$$

(3) 以  $\ln(p_\infty - p_t)$  对  $t$  作图.

得斜率  $(b) = -4k_1 = -0.02283$ ; 相关系数  $(r) = 1$ , 说明假定正确

所以为一级反应,  $k_1 = 0.02283/4 = 5.71 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ .

(i) 用积分法尝试反应级数所面临的困难是不知道该假定几级反应, 如果从零级开始逐步进行, 则很浪费时间, 所以掌握一些典型反应级数将有助于判断, 例如表面催化反应为零级反应, 放射性元素蜕变为一级反应, 分解反应一般为一级或二级反应, 乙烯等的二聚反应为二级反应, 乙酸乙酯皂化为二级反应。

(ii) 反应速率常数有时也用  $k_c$  表示,  $k_c$  和  $k_p$  的换算如下:

$$-\frac{dp}{dt} = k_p p^n$$

$$\text{又 } p = cRT \quad \text{所以 } -\frac{dp}{dt} = -RT \frac{dc}{dt}; \quad k_p p^n = k_p (RT)^n c^n$$

$$\text{则 } -RT \frac{dc}{dt} = k_p (RT)^n c^n \quad \text{或} \quad -\frac{dc}{dt} = k_p (RT)^{n-1} c^n$$

$$\text{对照 } -\frac{dc}{dt} = k_c c^n \quad \text{得} \quad k_c = k_p (RT)^{n-1}.$$

**19-33** 通过测量一定组成的气体混合物中起始压力的下降速率研究了 NO 和  $H_2$  的反应  $2NO + 2H_2 \longrightarrow N_2 + 2H_2O$ . 700 °C 时测得

编 号	起始压力/Pa		起始压力下降速率/ $\text{Pa} \cdot \text{min}^{-1}$
	NO	$H_2$	
实验 1	50 662.5	20 265	486.36
实验 2	50 662.5	10 132.5	243.18
实验 3	25 331.25	20 265	121.59

确定每一反应物的反应级数, 计算总反应在 700 °C 的速率常数  $k_p$  和  $k_c$ .

$$\text{解} \quad -\frac{1}{2} \frac{dp_{\text{NO}}}{dt} = k p_{\text{NO}}^\alpha p_{\text{H}_2}^\beta$$

取实验 1, 3 数据代入下式

$$\frac{(dp_{\text{NO}}/2dt)_1}{(dp_{\text{NO}}/2dt)_3} = \left[ \frac{(p_{\text{NO}})_1}{(p_{\text{NO}})_3} \right]^\alpha \left[ \frac{(p_{\text{H}_2})_1}{(p_{\text{H}_2})_3} \right]^\beta$$

$$\frac{486.36/2}{121.59/2} = \left[ \frac{50\,662.5}{25\,331.25} \right]^\alpha \left[ \frac{20\,265}{20\,265} \right]^\beta \quad \text{得 } \alpha = 2$$

同理, 取实验 1, 2 数据

$$\frac{486.36/2}{243.18/2} = \left[ \frac{50\,662.5}{50\,662.5} \right]^\alpha \left[ \frac{20\,265}{10\,132.5} \right]^\beta \quad \text{得 } \beta = 1$$

$$\text{所以 } -\frac{1}{2} \frac{dp_{\text{NO}}}{dt} = k p_{\text{NO}}^2 p_{\text{H}_2}$$

代入实验 1, 2, 3 数据求  $k$

$$\text{得 } k_1 = 4.675 \times 10^{-12}, \quad k_2 = 4.675 \times 10^{-12}, \quad k_3 = 4.675 \times 10^{-12},$$

$$\text{取平均值 } k_p = 4.675 \times 10^{-12} \text{ Pa}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$$

$$k_c = k_p (RT)^2 = 4.675 \times 10^{-12} \times (8.314 \times 973.2)^2 = 3.06 \times 10^{-4} \text{ m}^6 \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mol}^{-2}$$

本题实际上是用微分法求解,只是已给出了  $dp/dt$  的数据.微分法的特点是敏锐性强以及能处理分数级的反应.但当动力学方程复杂时,求解就显得很麻烦,所以常用的还是积分法和半衰期法.

**19-34**  $N_2O$  热分解反应为  $2N_2O(g) \rightleftharpoons 2N_2(g) + O_2(g)$ , 已知下列数据:

温度/ $^{\circ}C$	初始压力/kPa	半衰期/s
694	39.20	1 520
	156.8	380
757	7.066	1 440
	48.00	212

(1)求反应的活化能;(2)若  $727^{\circ}C$  时,  $N_2O$  的初始压力为 53.33 kPa,求压力为 63.99 kPa 时所需的时间.

$$\text{解 (1)} \quad n = 1 + \frac{\ln(t_{1/2}/t'_{1/2})}{\ln(p'_0/p_0)} = 1 + \frac{\ln(380/1\,520)}{\ln(39.20/156.8)} = 2$$

为二级反应,所以半衰期与压力的关系为

$$t_{1/2} = 1/(2k_2 p_0) \text{ 即 } \frac{1}{t_{1/2}} = 2k_2 p_0$$

由  $1/t_{1/2}$  对  $p_0$  作图得:  $T = 967\text{ K}(694^{\circ}C)$ ,  $k_2 = 0.84 \times 10^{-8} \text{ Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ;

$T = 1\,030\text{ K}(757^{\circ}C)$ ,  $k_2 = 4.91 \times 10^{-8} \text{ Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .

由阿累尼乌斯方程式

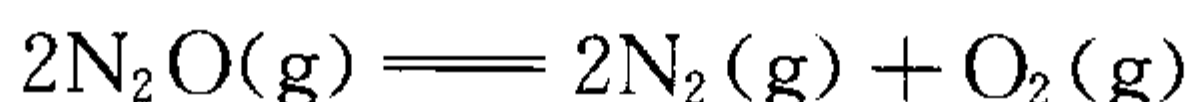
$$k = A \cdot e^{-E_a/RT} \text{ 或 } \ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

由  $\ln k$  对  $1/T$  作图得:截距  $(a) = \ln A = 10.29$ ;斜率  $(b) = -\frac{E_a}{R} = -2.793 \times 10^4$ .

计算得  $A = 2.934 \times 10^4 \text{ Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ;  $E_a = 2.322 \times 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$

(2)  $T = 1\,000\text{ K}(727^{\circ}C)$  时

$$k_2'' = Ae^{-E_a/RT} = 2.934 \times 10^4 \times e^{-2.322 \times 10^5 / (8.314 \times 1\,000)} = 2.18 \text{ Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$



$t = 0$	$p_0$	$0$	$0$	
$t = t$	$p_0 - 2x$	$2x$	$x$	$p_t = p_0 + x$

$$\text{速率方程为 } \frac{dx}{dt} = k_2''(p_0 - 2x) \quad \text{积分得 } \frac{1}{p_0 - 2x} - \frac{1}{p_0} = 2k_2''t$$

$$p_t = p_0 + x = 63.99 \text{ kPa}$$

$$x = p_t - p_0 = 63.99 - 53.33 = 10.66 \text{ kPa}$$

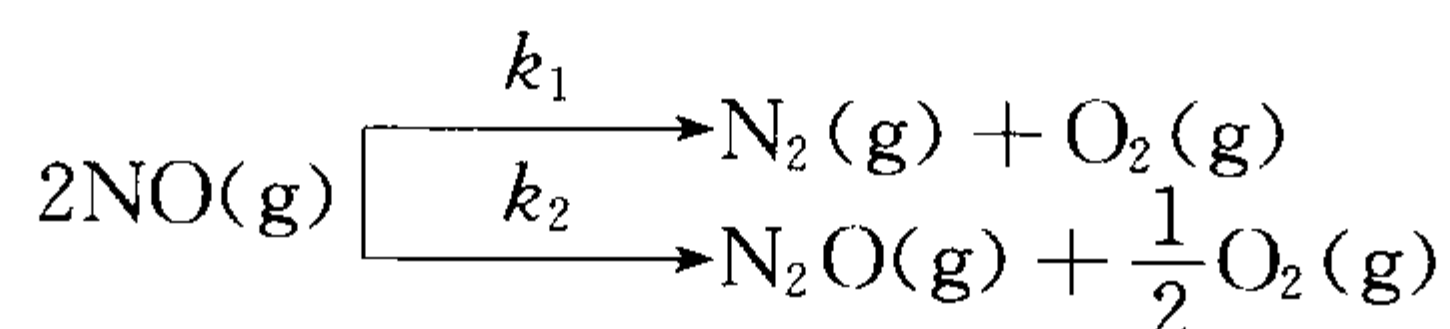
$$\frac{1}{53.33 - 2 \times 10.66} - \frac{1}{53.33} = 2 \times 2.18 \times 10^{-5} \times t; t = 286.4 \text{ s}$$

在本题中我们也可以用下列公式求解

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

由  $(k_1, T_1)$  和  $(k_2, T_2)$  可求出  $E_a$ , 然后由  $(k_1, T_1)$  和  $E_a$ , 可求出  $T_3$  时的  $k_3$ .

### 19-35 下列平行分解反应



对 NO 是二级,  $T = 300 \text{ K}$  时,  $[\text{NO}]_0 = 4.00 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  $k_1 = 25.7 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $k_2 = 18.2 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , 求  $t = 0.1 \text{ s}$  时产物  $\text{N}_2$  和  $\text{N}_2\text{O}$  的浓度.

解 速率方程为  $-\frac{1}{2} \frac{d[\text{NO}]}{dt} = (k_1 + k_2)[\text{NO}]^2$

积分得:  $\frac{1}{[\text{NO}]_t} - \frac{1}{[\text{NO}]_0} = 2(k_1 + k_2)t$

当  $t = 0.1 \text{ s}$ , 解得  $[\text{NO}]_t = 0.11 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

所以  $[\text{NO}]_0 - [\text{NO}]_t = 4.00 - 0.11 = 3.89 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

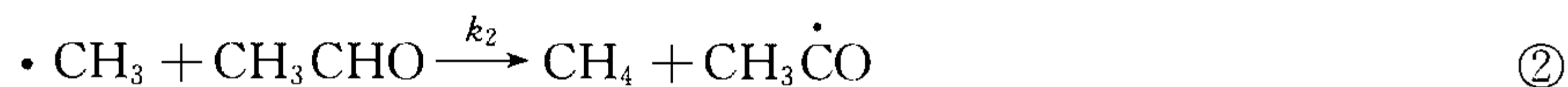
即  $[\text{N}_2] + [\text{N}_2\text{O}] = (3.89/2) \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

又  $[\text{N}_2]/[\text{N}_2\text{O}] = k_1/k_2 = 25.7/18.2 = 1.41$

解上两式得  $[\text{N}_2\text{O}] = 0.807 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ;  $[\text{N}_2] = 1.138 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

产物浓度之比等于速率常数之比是相同级数平行反应的特点, 这是解这类题目的依据. 如要提高产物的选择性, 一般选用合适的催化剂, 使  $(E_2 - E_1)$  变化或者改变反应的温度.

### 19-36 乙醛热分解的反应机理如下所示



试导出用  $d[\text{CH}_4]/dt$  表示的速率方程及反应的表观活化能  $E_a$  与基元反应活化能之间的关系.

解 导出动力学方程一般按如下步骤进行:

(1) 选用一种物质表示速率, 如果题目没有要求, 一般以主要产物表示:

$$\frac{d[\text{CH}_4]}{dt} = k_2[\cdot\text{CH}_3][\text{CH}_3\text{CHO}]$$

(2) 为了解出上面速率表示中的中间物浓度, 按稳态近似列出方程:



$$0 = \frac{d[\cdot\text{CH}_3]}{dt} = k_1[\text{CH}_3\text{CHO}] - k_2[\cdot\text{CH}_3][\text{CH}_3\text{CHO}] + k_3[\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{O}] - 2k_4[\text{CH}_3]^2$$

$$0 = \frac{d[\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{O}]}{dt} = k_2[\cdot\text{CH}_3][\text{CH}_3\text{CHO}] - k_3[\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{O}]$$

$$\text{解得 } [\cdot\text{CH}_3] = \left(\frac{k_1}{2k_4}\right)^{1/2} [\text{CH}_3\text{CHO}]^{1/2}$$

$$\frac{d[\text{CH}_4]}{dt} = k_2[\cdot\text{CH}_3][\text{CH}_3\text{CHO}] = k_2\left(\frac{k_1}{2k_4}\right)^{1/2} [\text{CH}_3\text{CHO}]^{3/2}$$

$$k = A e^{-E_a/RT}$$

$$\begin{aligned} \frac{d\ln k}{dT} &= \frac{d\ln[k_2(k_1/2k_4)^{1/2}]}{dT} = \frac{d\ln k_2}{dT} + \frac{1}{2} \frac{d\ln k_1}{dT} - \frac{1}{2} \frac{d\ln k_4}{dT} \\ &= \frac{E_2}{RT^2} + \frac{1}{2} \frac{E_1}{RT^2} - \frac{1}{2} \frac{E_4}{RT^2} = \frac{1}{RT^2} \left(E_2 + \frac{1}{2}E_1 - \frac{1}{2}E_4\right) \end{aligned}$$

$$E_a = E_2 + \frac{1}{2}(E_1 - E_4)$$

19-37 T K 时, 恒容反应  $\text{A}(\text{g}) + \text{B}(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{D}(\text{g})$  所测得的数据如下:

实验 1 (起始 $p_{\text{A},0} = 266.64 \text{ Pa}$ $p_{\text{B},0} = 533.28 \text{ Pa}$ )					实验 2 (起始 $p_{\text{A},0} = 533.28 \text{ Pa}$ $p_{\text{B},0} = 213.312 \text{ Pa}$ )				
$t/\text{min}$	0	32	64	$\infty$	$t/\text{min}$	0	8	16	$\infty$
$p_{\text{D}}/\text{Pa}$	0	266.64	399.96	533.28	$p_{\text{D}}/\text{Pa}$	0	533.28	799.92	1066.56

(1) 反应速率为  $r = k p_{\text{A}}^\alpha p_{\text{B}}^\beta$ , 试确定  $\alpha$ ,  $\beta$  和  $k$  的数值.

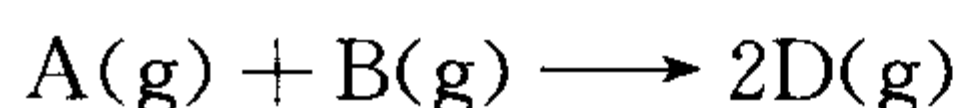
(2) 关于上述反应, 如下的反应机理如果能成立, 需要什么条件?

①  $\text{B} \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} 2\text{I}$ ; ②  $2\text{I} + \text{A} \xrightarrow{k_2} 2\text{D}$ , 其中 I 为气态不稳定中间产物.

解 (1)  $r = \frac{1}{2} \frac{dp_{\text{D}}}{dt} = k p_{\text{A}}^\alpha p_{\text{B}}^\beta$

由于  $p_{\text{B},0} \gg p_{\text{A},0}$ , 数据表明, 即使反应完全  $p_{\text{B}}$  也不过相差  $p_{\text{B},0}$  1%, 可以假定是个常数, 这样  $r = k p_{\text{A}}^\alpha p_{\text{B}}^\beta = k' p_{\text{A}}^\alpha$ , 即  $k' = k p_{\text{B}}^\beta$

假定对 A 为一级反应,  $\alpha = 1$ , 则  $r = \frac{1}{2} \frac{dp_{\text{D}}}{dt} = k' p_{\text{A}}$



$$p_{\text{A},0} \qquad 0$$

$$p_{\text{A},0} - x \qquad 2x$$

$$\frac{1}{2} \frac{d(2x)}{dt} = k' p_{\text{A}}; \frac{dx}{dt} = k'(p_{\text{A},0} - x); \text{积分得 } \ln \frac{p_{\text{A},0}}{p_{\text{A},0} - p_{\text{D}}/2} = k' t$$

由  $\ln(p_{\text{A},0} - p_{\text{D}}/2)$  对  $t$  作图.

实验 1	$t/\text{min}$	0	32	64
	$(p_{\text{A},0} - p_{\text{D}}/2)/\text{Pa}$	266.64	133.32	66.66

斜率  $(b) = -0.0217$ ; 相关系数  $(r) = 1$ ,  
得  $k' = 0.0217 \text{ min}^{-1}$ .

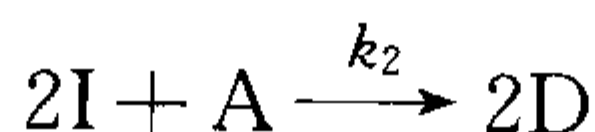
实验 2	$t/\text{min}$	0	8	16
$(p_{A,0} - p_D/2)/\text{Pa}$		533.28	266.64	133.32

斜率  $(b) = -0.0866$ ; 相关系数  $(r) = 1$ .  
得  $k' = 0.0866 \text{ min}^{-1}$ .

因为  $\ln k' = \ln k + \beta \ln p_B$ ,  $\ln k'$  对  $\ln p_B$  作图, 斜率  $\beta = 1$ ,  
得  $k = 4.068 \times 10^{-7} \text{ Pa}^{-1} \text{ min}^{-1}$ .

$$(2) \frac{d[I]}{dt} = 2k_1[B] - 2k_{-1}[I]^2 - 2k_2[I]^2[A] = 0$$

$$\text{所以 } [I]^2 = \frac{k_1[B]}{k_{-1} + k_2[A]}.$$



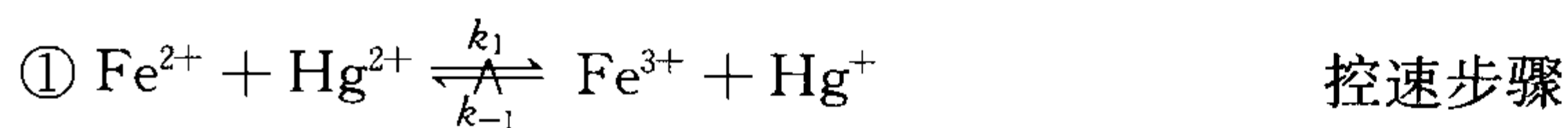
$$\frac{1}{2} \frac{d[D]}{dt} = k_2[I]^2[A] = \frac{k_2[A] \cdot k_1[B]}{k_{-1} + k_2[A]}$$

所以当  $k_{-1} \gg k_2[A]$  时,  $\frac{d[D]}{dt} = \frac{2k_1k_2}{k_{-1}}[A][B]$  满足题目所述反应机理.

**19-38** 测得反应:  $2\text{Fe}^{2+} + 2\text{Hg}^{2+} \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{3+} + \text{Hg}_2^{2+}$  的正向反应的速率方程为:

$$r_+ = k_+ [\text{Fe}^{2+}][\text{Hg}^{2+}]$$

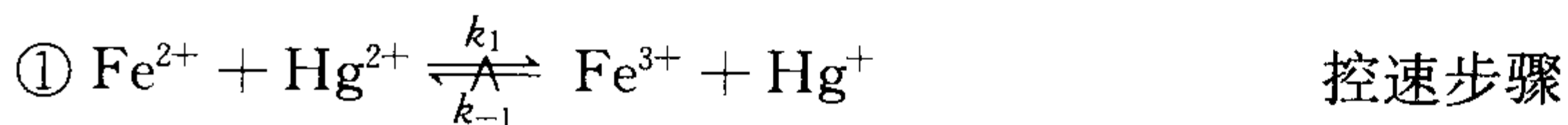
假设该反应按如下两步进行:



(1) 试写出逆向反应的速率方程;

(2) 求出  $k_+$ ,  $k_-$  与  $K_{\text{热}}$  之间的关系.

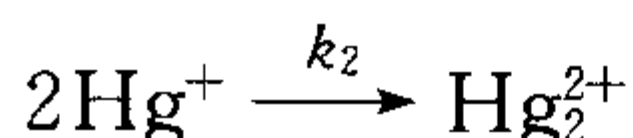
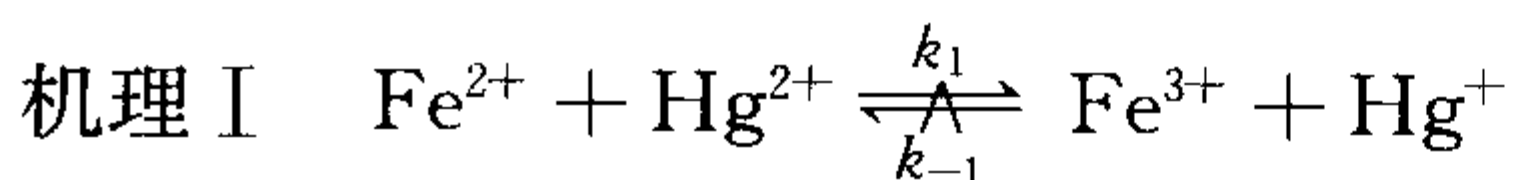
若反应分三步进行:



(3) 试写出逆向反应的速率方程;

(4) 求出  $k_+$ ,  $k_-$  与  $K_{\text{热}}$  之间的关系.

**解** 讨论  $k$  和  $K_{\text{热}}$  的关系按如下步骤:



(1) 写出正逆向的速率方程

$$r_+ = k_1 [\text{Fe}^{2+}] [\text{Hg}^{2+}] = k_+ [\text{Fe}^{2+}] [\text{Hg}^{2+}]$$

$$r_- = k_{-1} [\text{Fe}^{3+}] [\text{Hg}^+]$$

$$[\text{Hg}_2^{2+}] / [\text{Hg}^+]^2 = k_2, [\text{Hg}^+] = ([\text{Hg}_2^{2+}] / k_2)^{1/2}$$

$$r_- = k_{-1} [\text{Fe}^{3+}] \left( \frac{1}{k_2} \right)^{1/2} [\text{Hg}_2^{2+}]^{1/2} = \frac{k_{-1}}{k_2^{1/2}} [\text{Fe}^{3+}] [\text{Hg}_2^{2+}]^{1/2} = k_- [\text{Fe}^{3+}] [\text{Hg}_2^{2+}]^{1/2}$$

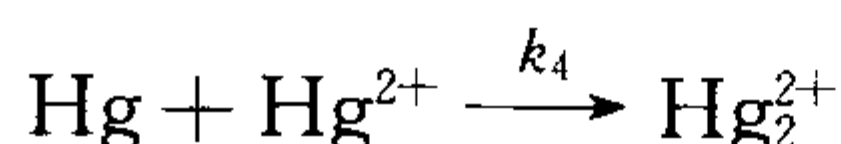
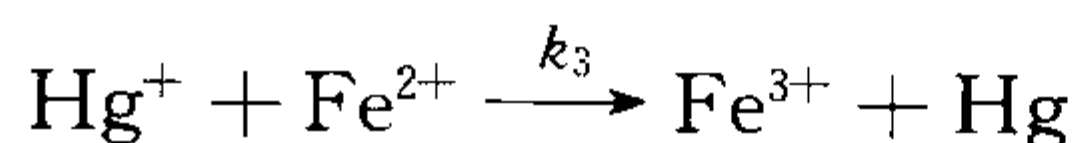
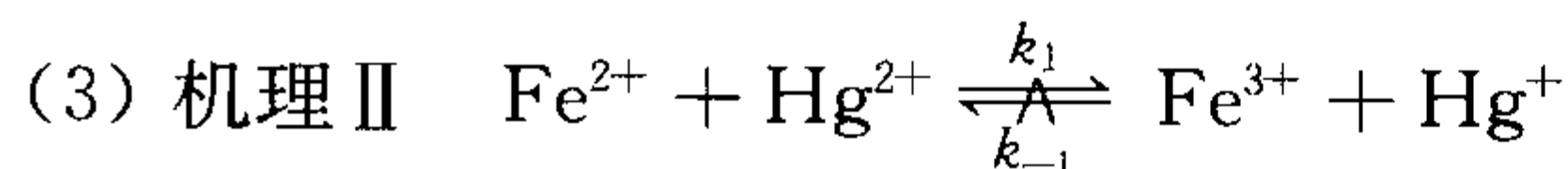
(2) 利用平衡时  $r_+ = r_-$  导出最终结果

$$k_+ [\text{Fe}^{2+}] [\text{Hg}^{2+}] = k_- [\text{Fe}^{3+}] [\text{Hg}_2^{2+}]^{1/2}$$

$$k_+ / k_- = [\text{Fe}^{3+}] [\text{Hg}_2^{2+}]^{1/2} / [\text{Fe}^{2+}] [\text{Hg}^{2+}]$$

$$K_{\text{热}} = [\text{Fe}^{3+}]^2 [\text{Hg}_2^{2+}] / [\text{Fe}^{2+}]^2 [\text{Hg}^{2+}]^2$$

所以  $k_+ / k_- = K_{\text{热}}^{1/2}$



$$r_- = k_{-1} [\text{Fe}^{3+}] [\text{Hg}^+]$$

$$\frac{[\text{Fe}^{3+}] [\text{Hg}]}{[\text{Hg}^+] [\text{Fe}^{2+}]} = k_3; \frac{[\text{Hg}_2^{2+}]}{[\text{Hg}] [\text{Hg}^{2+}]} = k_4$$

上两式相乘并移项得  $[\text{Hg}^+] = \frac{[\text{Fe}^{3+}] [\text{Hg}_2^{2+}]}{k_3 k_4 [\text{Fe}^{2+}] [\text{Hg}^{2+}]}$

$$r_- = k_{-1} [\text{Fe}^{3+}] \frac{[\text{Fe}^{3+}] [\text{Hg}_2^{2+}]}{k_3 k_4 [\text{Fe}^{2+}] [\text{Hg}^{2+}]} = \frac{k_{-1}}{k_3 k_4} \cdot \frac{[\text{Fe}^{3+}]^2 [\text{Hg}_2^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}] [\text{Hg}^{2+}]} = k_- \cdot \frac{[\text{Fe}^{3+}]^2 [\text{Hg}_2^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}] [\text{Hg}^{2+}]}$$

(4) 利用平衡时  $r_+ = r_-$  导出最后结果

$$k_+ [\text{Fe}^{2+}] [\text{Hg}^{2+}] = k_- \cdot \frac{[\text{Fe}^{3+}]^2 [\text{Hg}_2^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}] [\text{Hg}^{2+}]}$$

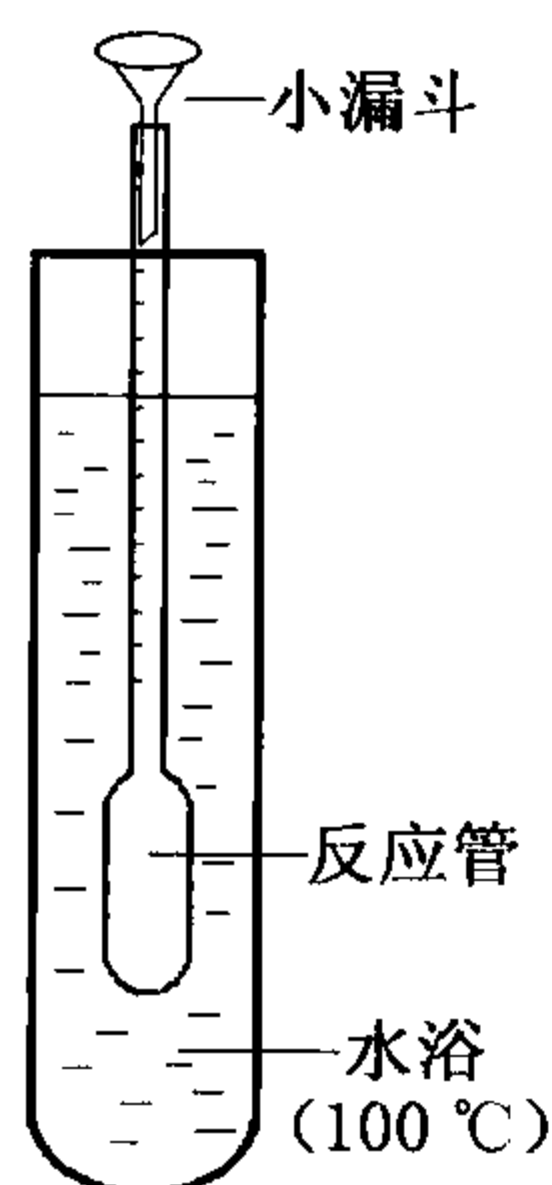
$$k_+ / k_- = \frac{[\text{Fe}^{3+}]^2 [\text{Hg}_2^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}]^2 [\text{Hg}^{2+}]^2} = K_{\text{热}}$$

## 四、习题答案

**19-1** 已知反应:  $\text{NO} + \text{NO}_3 \xrightarrow{k} 2\text{NO}_2$  是基元反应, 如果用反应物和产物的浓度随时间的变化率来表示这个反应的速率, 试写出速率常数之间的关系.

**答案**  $k_{\text{NO}_3} = k_{\text{NO}} = k_{\text{NO}_2}$ .

**19-2** 已测得某一气体反应:  $\text{A} \longrightarrow \text{产物}$ , 在 400 K 的速率方程为  $-\frac{dp_{\text{A}}}{dt} = 0.036 \text{ l p}_{\text{A}}^2$ . 试



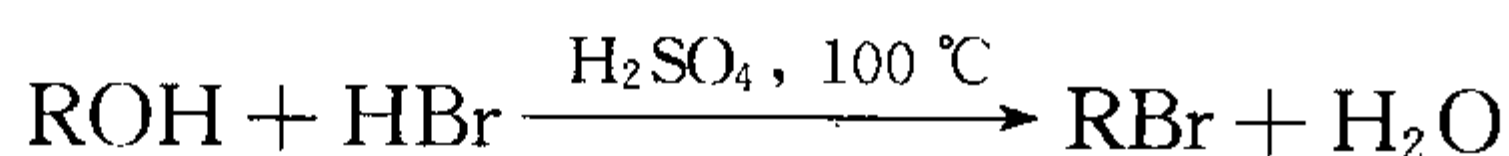
习题 19-4 图

问: (1) 反应速率常数的单位是什么; (2) 若反应速率方程表示为:  $-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$ , 问  $k$  的数值为多少? 已知压力  $p$  单位为 kPa, 时间单位为 h, 物质 A 的浓度单位为  $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ .

答案 (1)  $k$  的单位是  $\text{kPa}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ; (2)  $k$  的数值为  $1.20 \times 10^2 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ .

19-3 见习题选解.

19-4 在实验室用习题 19-4 图的简单装置测定异戊醇和氢溴酸反应



的速率方程. 由于产物 RBr 与反应物不互溶, 且比重较轻, 故在反应过程中, 它浮在反应物上面, 因而可以清楚地观察到产物 RBr 的体积如下:

$t/\text{min}$	10	15	20	25	30	35	$\infty$
$V/\text{cm}^3$	5.2	6.55	7.65	8.45	9.15	9.55	12.00

根据上列数据, 算出反应速率常数  $k$  和半衰期  $t_{1/2}$ .

答案  $k = 0.0417 \text{ min}^{-1}$ ,  $t_{1/2} = 16.63 \text{ min}$ .

19-5 在  $279.2^\circ\text{C}$  的密闭容器中研究了  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  分解反应:

$\text{SO}_2\text{Cl}_2 \longrightarrow \text{SO}_2 + \text{Cl}_2$ . 测得如下数据:

$t/\text{min}$	3.4	15.7	28.1	41.1	54.5	68.3	82.4	96.3
$p/\text{kPa}$	43.3	44.7	46.0	47.3	48.7	50.0	51.3	52.7

当时间为无限大时,  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  全部分解. 求该一级分解反应的速率常数.

答案  $2.72 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ .

19-6 在  $25^\circ\text{C}$  测定乙酸甲酯的皂化反应速率, 开始时乙酸甲酯和氢氧化钠的浓度均为  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ . 经不同时间测得碱的浓度如下:

$t/\text{min}$	3	5	7	10	15	21
$\text{NaOH}/(10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3})$	7.43	6.35	5.52	4.64	3.63	2.90

试用作图法算出反应速率  $k_2$  及半衰期.

答案  $k_2 = 11.8 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $t_{1/2} = 8.47 \text{ min}$ .

19-7 见例题精解.

19-8  $600^\circ\text{C}$  时测得偶氮甲烷的分压随反应时间  $t$  的变化为

$t/\text{s}$	0	1 000	2 000	3 000	4 000
$p_A/\text{Pa}$	10.9	7.36	5.32	3.71	2.59

(1) 确定偶氮甲烷的分解:  $\text{CH}_3\text{N}_2\text{CH}_3(\text{A}) \longrightarrow \text{CH}_3\text{CH}_3 + \text{N}_2$  是一级反应; (2) 确定  $600^\circ\text{C}$  时的速率常数.

答案 (1) 由  $\ln p_A$  对  $t$  作图, 相关系数  $(r) = 1$ , 此反应为一级; (2)  $k = 3.60 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ .

**19-9** 根据下列数据,确定速率方程:  $r = k[A]^\alpha[B]^\beta$  中的级数  $\alpha$  和  $\beta$ ,并计算该反应的速率常数  $k$ .

$r/(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1})$	0.05	0.10	0.20	0.40
$[A]/(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$	1	1	2	2
$[B]/(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$	1	2	1	2

**答案**  $\alpha = 2, \beta = 1, k = 0.05 \text{ mol}^{-2} \cdot \text{dm}^6 \cdot \text{s}^{-1}$ .

**19-10** 反应  $A + B \longrightarrow C$ , 若 A 和 B 的起始浓度相同, 1 h 后, A 反应掉 75%, 问 2 h 后, 还剩多少 A 没有反应掉. 假如(1)反应对 A 为一级, 对 B 为零级; (2)反应对 A 和 B 都是一级; (3)反应对 A 和 B 都是零级.

**答案** (1) 6.25%; (2) 14.3%; (3) 0%.

**19-11** 环戊烯分解为  $\text{H}_2$  和环戊二烯的反应为:  $c\text{-C}_5\text{H}_8(\text{A}) \longrightarrow \text{H}_2 + c\text{-C}_5\text{H}_6$ .

(1) 导出  $\frac{dp}{dt}$  与  $-\frac{d[A]}{dt}$  的关系式, 其中  $p$  为总压;

(2) 若反应为一级, 试问  $k$  的量纲是什么?

(3) 导出一级速率方程的积分式, 式中只出现  $p_A^0$  和  $p$ .

**答案** (1)  $\frac{dp}{dt} = -\frac{d[A]}{dt} \cdot RT$ ; (2) 时间<sup>-1</sup>; (3)  $\ln \frac{[p_A]_0}{2[p_A]_0 - p} = kt$ .

**19-12** 见习题选解.

**19-13** 某一反应的活化能为  $50 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 当温度从 300 K 升至 310 K 时, 问反应速率增大几倍. 以此结果说明范托夫规则.

**答案** 反应速率增大 0.9 倍.

**19-14** 测得乙烷的热分解反应  $\text{C}_2\text{H}_6 \longrightarrow \text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{H}_2$  在不同温度下的反应速率常数值为:

$T/\text{K}$	856	886	910
$k/\text{s}^{-1}$	$1.83 \times 10^{-4}$	$7.4 \times 10^{-4}$	$20.8 \times 10^{-4}$

试用作图法求算出反应的表观活化能和指前因子.

**答案**  $E_a = 292 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, A = 1.14 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$ .

**19-15** 在实验室用电解银为催化剂测得  $\text{H}_2\text{O}_2$  分解反应的速率常数在 4 °C 和 25.2 °C 分别为  $1.61 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$  和  $5.69 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ , 求该反应的表观活化能和 15 °C 时的反应速率常数.

**答案**  $E_a = 4.09 \times 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}, k = 3.17 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ .

**19-16** 见习题选解.

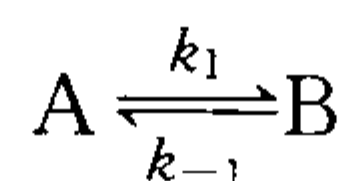
**19-17** 醋酸酐的分解反应是一级反应, 该反应的表观活化能  $E_a = 144.35 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . 已知在 284 °C 这个反应的  $k = 3.3 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ . 现要控制此反应在 10 min 内转化率达到 90%, 试问反应温度应控制在几度?

**答案**  $T = 248 \text{ °C}$

**19-18** 见习题选解.

**19-19** 有一对峙反应



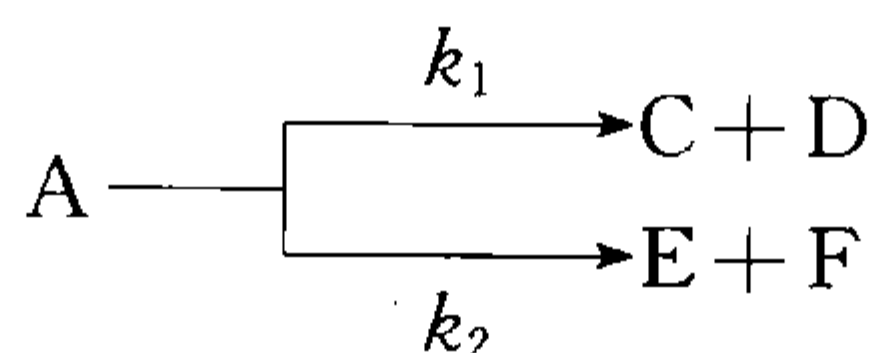


已知 A 的起始浓度为  $a$ , 反应时间为  $t$  时 B 的浓度为  $x$ , 反应达平衡时 B 的浓度为  $x_e$ . 试证明

$$k_1 = \frac{x_e}{at} \ln \frac{x_e}{x_e - x}$$

答案 略.

19-20 有一平行反应



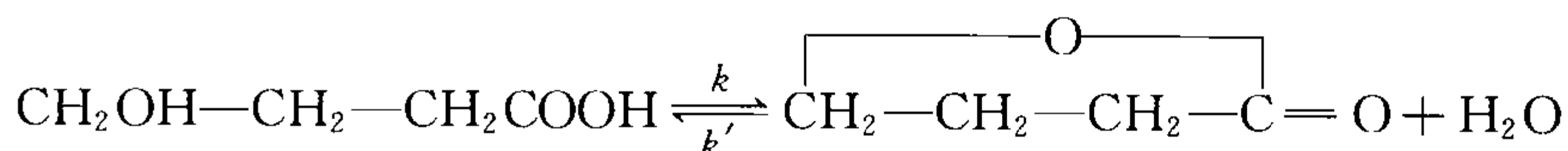
已知反应物 A 的起始浓度为  $a$ , C, D, E, F 的起始浓度均为零. 当时间  $t$  时, C 和 D 的浓度分别为  $x_1$ , E 和 F 的浓度分别为  $x_2$ , 试证明

$$t = \frac{1}{k_1 + k_2} \ln \frac{a}{a - x}$$

式中  $x = x_1 + x_2$ .

答案 略.

19-21 在  $25^\circ\text{C}$  的  $0.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  HCl 溶液中研究了  $\gamma$ -羟基丁酸转变为  $\gamma$ -丁内酯的反应



羟基酸的起始浓度为  $18.23 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 在不同时间测得  $\gamma$ -丁内酯的浓度如下所示:

时间/min	0	21	36	50	65	80	100	$\infty$
浓度/( $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ )	0	2.41	3.73	4.96	6.10	7.08	8.11	13.28

计算平衡常数和一级反应速率  $k$  和  $k'$ .

答案  $K = 2.68$ ,  $k = 6.91 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ,  $k' = 2.59 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ .

19-22 见习题选解.

19-23 见习题选解.

19-24  $\text{H} \cdot + \cdot\text{HO}_2 \xrightarrow{k_1} \text{H}_2 + \text{O}_2$ ;  $\text{H} \cdot + \cdot\text{HO}_2 \xrightarrow{k_2} 2 \cdot\text{OH}$ ;  $\text{H} \cdot + \cdot\text{HO}_2 \xrightarrow{k_3} \text{H}_2\text{O} + \text{O} \cdot$   
速率常数比值  $k_1 : k_2 : k_3 = 0.62 : 0.27 : 0.11$ . 问在时间  $t$  时产物的比值为多少?

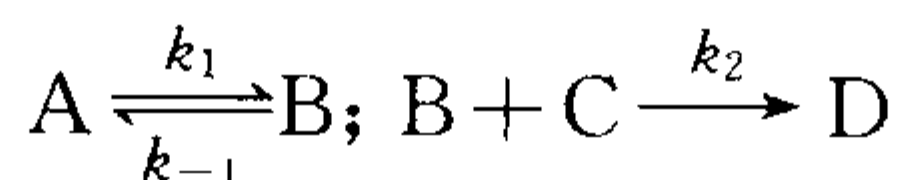
答案  $x_1 : x_2 : x_3 = 0.62 : 0.54 : 0.11$ .

19-25 见习题选解.

19-26 反应:  $2\text{NO} + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{NO}_2$  是三级反应, 假定有少量  $\text{NO}_3$  与  $\text{NO}$  和  $\text{O}_2$  处于快速的可逆平衡, 导出符合这个机理的速率方程.

答案  $r = \frac{1}{2} \frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = k_2 \frac{k_1}{k_{-1}} [\text{NO}]^2 [\text{O}_2]$ .

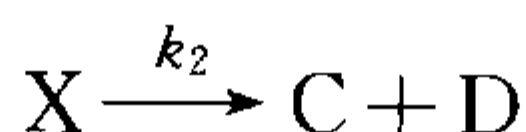
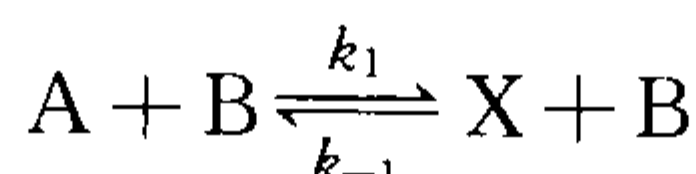
19-27 某反应按下面的机理进行



若 B 的浓度比 A, C 和 D 小得多, 试应用稳态近似法导出速率方程, 说明高压时该反应为一级, 低压时为二级.

答案 高压时  $r = k_1[A]$ , 为一级; 低压时  $r = k_2 \frac{k_1}{k_{-1}}[A][C]$ , 为二级.

19-28 考虑反应机理



(1) 写出  $[A]$  和  $[X]$  的速率方程;

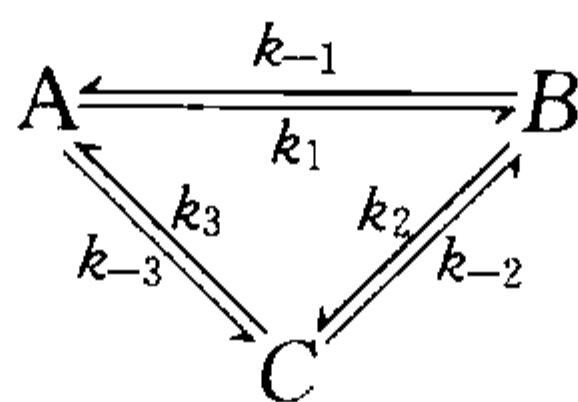
(2) 应用稳态近似证明  $[A]$  的有效速率方程为:  $\frac{d[A]}{dt} = -k_{\text{有}}[A][B]$ ;

(3) 得出  $k_{\text{有}}$  与  $k_1, k_{-1}, k_2$  和  $[B]$  间的关系式.

答案 (1)  $\frac{d[A]}{dt} = -\frac{k_1 k_2}{(k_{-1}[B] + k_2)}[A][B]$ ; (2) 略; (3)  $k_{\text{有}} = \frac{k_1 k_2}{(k_{-1}[B] + k_2)}$ .

19-29 见习题选解.

19-30 对一级循环可逆反应



假定  $t = 0$  时,  $[A] = [A]_0$ ,  $[B] = [C] = 0$ ,  $t = t$  时, A, B, C 的量满足关系  $[A]_0 = [A] + [B] + [C]$ , 应用仔细平衡原理, 导出平衡时  $[A]$ ,  $[B]$  和  $[C]$  的表式.

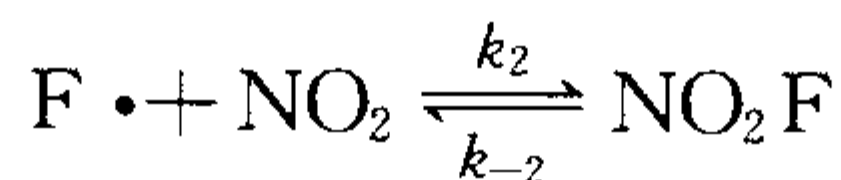
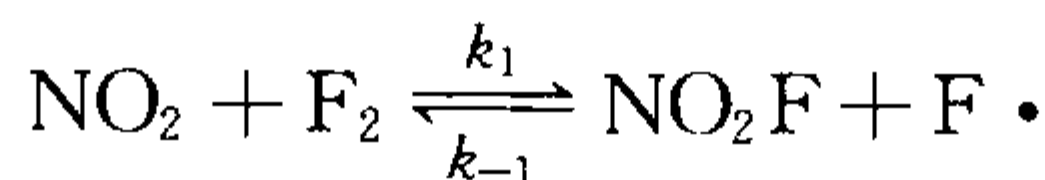
答案  $[A] = \frac{k_{-1} k_3}{k_{-1} k_3 + k_1 k_3 + k_{-1} k_{-3}} [A]_0$

$[B] = \frac{k_1 k_3}{k_{-1} k_3 + k_1 k_3 + k_{-1} k_{-3}} [A]_0$

$[C] = \frac{k_{-1} k_{-3}}{k_{-1} k_3 + k_1 k_3 + k_{-1} k_{-3}} [A]_0$

19-31 见习题选解.

19-32 反应  $2\text{NO}_2 + \text{F}_2 \longrightarrow 2\text{NO}_2\text{F}$ , 按下面二步进行



试导出速率常数与平衡常数的关系.

答案  $K_{\text{动}} = \frac{k_1}{k_{-1}} \cdot \frac{k_2}{k_{-2}} = K_{\text{热}}$ .

19-33 见习题选解.

19-34 见习题选解.

19-35 见习题选解.

19-36 见习题选解.

19-37 见习题选解.

19-38 见习题选解.

## 第二十章 各种反应体系的动力学

### 一、基本要点

本章在前一章介绍化学动力学的基本规律基础上,介绍各种特殊反应体系,例如链反应体系、液相反应体系、催化反应体系、流动体系反应和光化学反应体系的动力学特点和速率方程的建立及速率常数的测定.

#### 1. 链反应

链反应通过一些反应性能比较活泼的原子或自由基使基元反应一个接一个连续进行下去,直到反应物消耗殆尽.链反应可分为直链反应和支链反应两种.对链反应中的自由基浓度可以采用稳态近似进行处理.

#### 2. 液相反应

液体分子的大部分运动限制在由最近邻分子组成的“笼”中,我们把 A 和 B 分子在“笼”中的反复碰撞称为一次遭遇,而把 A 和 B 称为一个遭遇对.液相反应可分为扩散控制的反应和活化控制的反应.

对液相中的快速反应,可用弛豫方法进行研究.弛豫方法的原理是,对于一个已达平衡的对峙反应,让它受到一个突然的扰动,例如温度或压力的突然改变,使体系偏离原来的平衡位置,而在新条件下趋向新的平衡,用快速响应的物理测量方法来跟踪测量达到新平衡的时间,从而得到正逆反应的速率常数.

在某些化学反应体系中,会出现非平衡非线性现象,即某些组分的浓度会随时间呈周期性变化,即发生化学振荡.振荡现象的发生必须满足三个条件:(1)远离平衡的敞开体系;(2)反应历程中应含有自催化步骤;(3)体系具有双稳态性(bistability),可以在两个稳态间来回振荡.

#### 3. 催化反应

催化剂是能够改变化学反应速率而其本身的化学性质在反应前后基本上不发生变化的物质.催化剂的作用除改变反应途径,降低活化能使反应得到加速外,它还具有另外两个基本特征:(1)催化剂只能改变反应达到平衡的时间,但不能使平衡移动;(2)催化剂具有特殊的选择性.

反应物是气体,催化剂是固体,反应在气-固相界面上进行的叫气-固相催化反应,这类反应在化学工业中占据特别重要的地位,其表面反应主要有两种机理:(1)反应物分子 A 和 B 同时吸附在表面上,然后进行反应,称为朗格缪尔-欣谢伍德(Langmuir-Hinshelwood)机理;(2)当吸附在表面的反应物分子 A 与气相中的反应物分子 B 起反应时,称为爱利-雷迪尔(Eley-Rideal)机理.

#### 4. 流动体系反应

在近代化工生产中,很多化学反应都是在流动体系中进行的.原料连续地以一定的速度进入反应器,而产物和未反应的原料则不断地从反应器里输送出来,因此可以在一个有限容积的反应器中生产大量的产品.按照流体流动的形式,流动体系可分为连续管式反应(理想活塞流)和连续釜式反应(理想回混流)两种基本类型.

流动体系达到稳定状态时均相反应的基本计算公式为:

$$V = u[A]_0 \int_0^x \frac{dx_A}{r_A} = F_{A_0} \int_0^x \frac{dx_A}{r_A}$$

理想回混流反应器有效容积的计算公式为:

$$r_A = \frac{u[A]_0 x_A}{V} = \frac{u}{V} ([A]_0 - [A])$$

## 5. 光化学反应

只有在光的作用下才能进行的反应称为光化学反应. 和热反应不同, 光化学反应涉及的是电子处于激发态的原子和分子, 因此有其自己的特点和规律.

光化学反应的基本定律有:

(1) 光化学反应第一定律(格罗古斯-德雷帕(Grotthus-Draper)定律): 只有被吸收的光才能有效地使分子发生化学变化.

(2) 光化学第二定律(斯塔克-爱因斯坦(Stark-Einstein)定律): 在光化学反应的初级过程中, 每一个反应物分子只能吸收一个光子而被活化.

(3) 比耳-朗伯(Beer-Lambert)定律:  $I_\lambda = I_{0\lambda} \times 10^{-\epsilon_\lambda [c] l}$ . 式中,  $I_\lambda$  为透过的光强,  $I_{0\lambda}$  为入射光强,  $\epsilon_\lambda$  为摩尔吸收系数,  $[c]$  为体积摩尔浓度,  $l$  为介质厚度.

对指定过程的量子产率

$$\Phi = \frac{\text{指定过程中反应物消失的分子数}}{\text{反应物吸收的光子数}} = \frac{\text{指定过程的速率}}{\text{吸收光子的速率}}$$

光物理和光化学过程中的动力学将在例题精解中详细讨论.

## 二、例题精解

**例 1** 有研究提出  $N_2O$  氧化  $SiH_4$  的气相自由基链反应机理如下:

- ①  $N_2O \longrightarrow N_2 + \cdot O$
- ②  $\cdot O + SiH_4 \longrightarrow \cdot SiH_3 + \cdot OH$
- ③  $\cdot OH + SiH_4 \longrightarrow \cdot SiH_3 + H_2O$
- ④  $\cdot SiH_3 + N_2O \longrightarrow SiH_3O \cdot + N_2$
- ⑤  $SiH_3O \cdot + SiH_4 \longrightarrow SiH_3OH + \cdot SiH_3$
- ⑥  $\cdot SiH_3 + SiH_3O \cdot \longrightarrow (H_3Si)_2O$

试指出各阶段所对应的链反应的步骤. 应用稳态近似, 推导  $SiH_4$  的速率方程为(设  $k_1$  和  $k_6$  均较小):

$$\frac{d[SiH_4]}{dt} = -k[N_2O][SiH_4]^{1/2}$$

**解** 这些步骤为

- |  |           |
|--|-----------|
| ① $N_2O \longrightarrow N_2 + \cdot O$                     | 链的引发      |
| ② $\cdot O + SiH_4 \longrightarrow \cdot SiH_3 + \cdot OH$ | 链的增长(或传递) |
| ③ $\cdot OH + SiH_4 \longrightarrow \cdot SiH_3 + H_2O$    | 链的增长(或传递) |



- ④  $\cdot \text{SiH}_3 + \text{N}_2\text{O} \longrightarrow \text{SiH}_3\text{O}\cdot + \text{N}_2$  链的增长(或传递)  
 ⑤  $\text{SiH}_3\text{O}\cdot + \text{SiH}_4 \longrightarrow \text{SiH}_3\text{OH} + \cdot \text{SiH}_3$  链的增长(或传递)  
 ⑥  $\cdot \text{SiH}_3 + \text{SiH}_3\text{O}\cdot \longrightarrow (\text{H}_3\text{Si})_2\text{O}$  链的终止

硅烷反应速率为

$$\frac{d[\text{SiH}_4]}{dt} = -k_2[\text{SiH}_4][\cdot \text{O}] - k_3[\text{SiH}_4][\cdot \text{OH}] - k_5[\text{SiH}_3\text{O}\cdot][\text{SiH}_4]$$

对  $\cdot \text{O}$  做稳态近似,得

$$\frac{d[\cdot \text{O}]}{dt} = k_1[\text{N}_2\text{O}] - k_2[\text{SiH}_4][\cdot \text{O}] \approx 0 \quad \text{故} [\cdot \text{O}] = \frac{k_1[\text{N}_2\text{O}]}{k_2[\text{SiH}_4]}$$

对  $\cdot \text{OH}$  做稳态近似,得

$$\frac{d[\cdot \text{OH}]}{dt} = k_2[\text{SiH}_4][\cdot \text{O}] - k_3[\cdot \text{OH}][\text{SiH}_4] \approx 0 = k_1[\text{N}_2\text{O}] - k_3[\cdot \text{OH}][\text{SiH}_4]$$

$$\text{故} [\cdot \text{OH}] = \frac{k_1[\text{N}_2\text{O}]}{k_3[\text{SiH}_4]}$$

对  $\text{SiH}_3\text{O}\cdot$  和  $\cdot \text{SiH}_3$  做稳态近似,得

$$\frac{d[\text{SiH}_3\text{O}\cdot]}{dt} = k_4[\cdot \text{SiH}_3][\text{N}_2\text{O}] - k_5[\text{SiH}_3\text{O}\cdot][\text{SiH}_4] - k_6[\text{SiH}_3\text{O}\cdot][\cdot \text{SiH}_3] = 0$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\cdot \text{SiH}_3]}{dt} &= k_2[\text{SiH}_4][\cdot \text{O}] + k_3[\text{SiH}_4][\cdot \text{OH}] - k_4[\cdot \text{SiH}_3][\text{N}_2\text{O}] \\ &\quad + k_5[\text{SiH}_3\text{O}\cdot][\text{SiH}_4] - k_6[\text{SiH}_3\text{O}\cdot][\cdot \text{SiH}_3] \\ &= 2k_1[\text{N}_2\text{O}] - k_4[\cdot \text{SiH}_3][\text{N}_2\text{O}] + k_5[\text{SiH}_3\text{O}\cdot][\text{SiH}_4] - k_6[\text{SiH}_3\text{O}\cdot][\cdot \text{SiH}_3] \approx 0 \end{aligned}$$

上述表达式相加可得

$$0 = 2k_1[\text{N}_2\text{O}] - 2k_6[\text{SiH}_3\text{O}\cdot][\cdot \text{SiH}_3] \quad \text{故} [\cdot \text{SiH}_3] = \frac{k_1[\text{N}_2\text{O}]}{k_6[\text{SiH}_3\text{O}\cdot]}$$

上述表达式相减可得

$$0 = 2k_1[\text{N}_2\text{O}] - k_4[\cdot \text{SiH}_3][\text{N}_2\text{O}] + k_5[\text{SiH}_3\text{O}\cdot][\text{SiH}_4]$$

代入  $[\cdot \text{SiH}_3]$

$$0 = 2k_1[\text{N}_2\text{O}] - \frac{k_1 k_4 [\text{N}_2\text{O}]^2}{k_6 [\text{SiH}_3\text{O}\cdot]} + k_5 [\text{SiH}_3\text{O}\cdot][\text{SiH}_4]$$

两边同乘  $k_6[\text{SiH}_3\text{O}\cdot]$  得

$$\begin{aligned} 0 &= 2k_1 k_6 [\text{SiH}_3\text{O}\cdot][\text{N}_2\text{O}] - k_1 k_4 [\text{N}_2\text{O}]^2 + k_5 k_6 [\text{SiH}_3\text{O}\cdot]^2 [\text{SiH}_4] \\ [\text{SiH}_3\text{O}\cdot] &= \frac{-2k_1 k_6 [\text{N}_2\text{O}] \pm (4k_1^2 k_6^2 [\text{N}_2\text{O}]^2 + 4k_1 k_4 k_5 k_6 [\text{N}_2\text{O}]^2 [\text{SiH}_4])^{1/2}}{2k_5 k_6 [\text{SiH}_4]} \\ &= \frac{k_1 [\text{N}_2\text{O}]}{k_5 [\text{SiH}_4]} \left[ -1 + \left( 1 + \frac{k_4 k_5 [\text{SiH}_4]}{k_1 k_6} \right)^{1/2} \right] \end{aligned}$$

若  $k_1, k_6$  很小,有

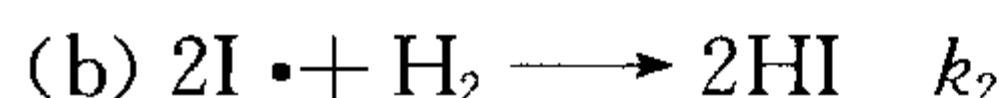
$$[\text{SiH}_3\text{O}\cdot] \approx \frac{k_1[\text{N}_2\text{O}]}{k_5[\text{SiH}_4]} \left( \frac{k_4 k_5 [\text{SiH}_4]}{k_1 k_6} \right)^{1/2} = [\text{N}_2\text{O}] \left( \frac{k_1 k_4}{k_5 k_6 [\text{SiH}_4]} \right)^{1/2}$$

代入硅烷反应速率表达式,得

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{SiH}_4]}{dt} &= -2k_1[\text{N}_2\text{O}] - k_5[\text{SiH}_4][\text{N}_2\text{O}] \left( \frac{k_1 k_4}{k_5 k_6 [\text{SiH}_4]} \right)^{1/2} \approx - \left( \frac{k_1 k_4 k_5}{k_6} \right)^{1/2} [\text{N}_2\text{O}][\text{SiH}_4]^{1/2} \\ &= -k[\text{N}_2\text{O}][\text{SiH}_4]^{1/2} \end{aligned}$$

其中  $k = \left( \frac{k_1 k_4 k_5}{k_6} \right)^{1/2}$ .

**例2** 长期以来反应  $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{HI}(\text{g})$  及其逆反应被认为是双分子基元反应,然而研究表明下面的机理能更好地解释实验现象:



试根据该反应机理推导 HI 的速率方程. 在什么条件下该速率方程可简化为原来认为的双分子反应的速率方程?

解  $\frac{d[\text{HI}]}{dt} = 2k_2[\text{I}\cdot]^2[\text{H}_2]$

$$\frac{d[\text{I}\cdot]}{dt} = 2k_1[\text{I}_2] - 2k_1'[\text{I}\cdot]^2 - 2k_2[\text{I}\cdot]^2[\text{H}_2] \quad (1)$$

对  $[\text{I}\cdot]$  做稳态近似处理

$$\frac{d[\text{I}\cdot]}{dt} = 0 = 2k_1[\text{I}_2] - 2k_1'[\text{I}\cdot]^2 - 2k_2[\text{I}\cdot]^2[\text{H}_2]$$

$$[\text{I}\cdot]^2 = \frac{k_1}{k_1' + k_2[\text{H}_2]}[\text{I}_2] \quad (2)$$

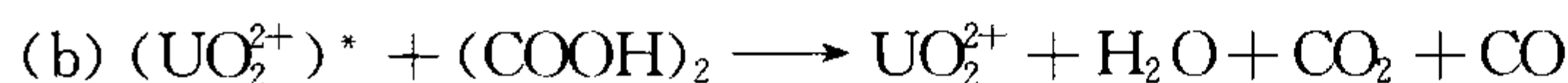
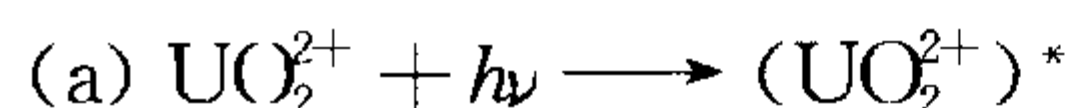
将式②代入式①得

$$\frac{d[\text{HI}]}{dt} = \frac{2k_1 k_2 [\text{I}_2][\text{H}_2]}{k_1' + k_2[\text{H}_2]}$$

若要简化为原来认为的双分子反应的速率方程,则需要反应(b)是决速步骤,反应(a)处于快速平衡. 这相当于  $k_2[\text{H}_2] \ll k_1', \frac{k_1}{k_1'} = K$ . 因此

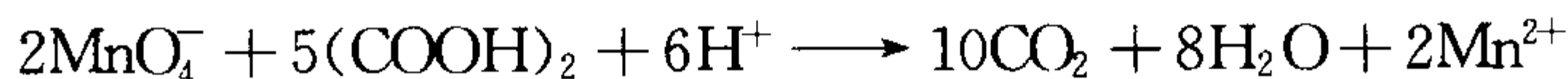
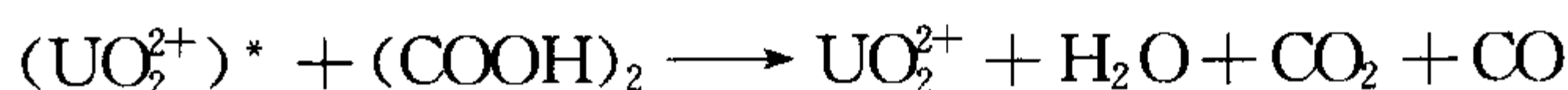
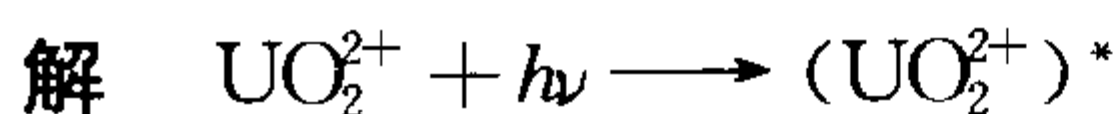
$$\frac{d[\text{HI}]}{dt} = 2k_2 K [\text{H}_2][\text{I}_2]$$

**例3** 有多种方法能够确定照射到样品上的光子数,其中一个经典的方法是化学感光测量法. 如乙二酸  $(\text{COOH})_2$  在硫酸铈酰  $(\text{UO}_2)\text{SO}_4$  的存在下,会按如下步骤分解



在所使用的波长下,该反应的量子产率为 0.53. 感光后剩余的乙二酸可用  $\text{KMnO}_4$  滴定来确定,以得到入射光子数. 在一次实验中,感光溶液中含 5.232 g 无水乙二酸,25.0 cm<sup>3</sup> 水(含铈酰盐). 感光 300 s 后的溶液采用 0.212 mol · L<sup>-1</sup> 的  $\text{KMnO}_4(\text{aq})$  滴定,共消耗 17.0 cm<sup>3</sup>. 问在该实验波长下光子

的入射速率是多少? 结果以光子数  $\cdot \text{s}^{-1}$  和爱因斯坦  $\cdot \text{s}^{-1}$  表示.



17.0 cm<sup>3</sup> 0.212 mol  $\cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{KMnO}_4$  相当于

$$\frac{5}{2} \times (17.0 \text{ cm}^3) \times (0.212 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}) = 9.01 \times 10^{-3} \text{ mol}(\text{COOH})_2$$

样品中初始  $(\text{COOH})_2$  质量为 5.232 g, 即相当于

$$\frac{5.232 \text{ g}}{90.04 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 5.81 \times 10^{-2} \text{ mol}(\text{COOH})_2$$

因此, 已分解的酸为  $(5.81 \times 10^{-2} \text{ mol}) - (9.01 \times 10^{-3} \text{ mol}) = 4.91 \times 10^{-2} \text{ mol}$ .

吸收的光子数为

$$\frac{4.91 \times 10^{-2} \text{ mol}}{0.53} = 9.3 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

光子的入射速率为

$$\frac{9.3 \times 10^{-2} \text{ mol}}{300 \text{ s}} = 3.1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} = 1.9 \times 10^{20} \text{ 光子} \cdot \text{s}^{-1}$$

因为 1 mol 光子 = 1 爱因斯坦, 则光子入射速率为  $3.1 \times 10^{-4}$  爱因斯坦  $\cdot \text{s}^{-1}$ , 或  $1.9 \times 10^{20}$  光子数  $\cdot \text{s}^{-1}$ .

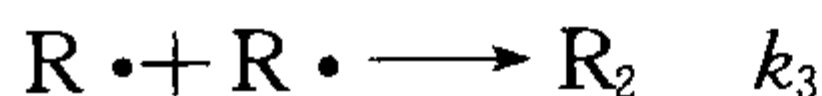
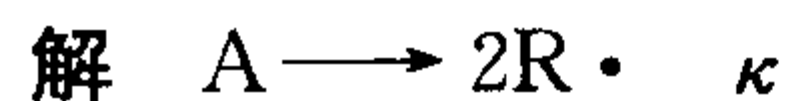
**例 4** 按如下光化学反应机理, 推导物种 A 的反应速率方程:

(1) 在光强  $I$  下链的引发:  $\text{A} \longrightarrow \text{R} \cdot + \text{R} \cdot$

(2) 链的传递:  $\text{A} + \text{R} \cdot \longrightarrow \text{R} \cdot + \text{B}$

(3) 链的终止:  $\text{R} \cdot + \text{R} \cdot \longrightarrow \text{R}_2$

请从结果进一步说明当反应处于稳态时, 速率常数是  $k_2$  和  $k_3$  的共同贡献; 而当反应未达到稳态时, 则可分别得到  $k_2$  和  $k_3$ .



$$\frac{d[\text{A}]}{dt} = -\kappa - k_2[\text{A}][\text{R} \cdot], \quad \frac{d[\text{R} \cdot]}{dt} = 2\kappa - 2k_3[\text{R} \cdot]^2 = 0$$

由后者可得  $[\text{R} \cdot] = \left(\frac{\kappa}{k_3}\right)^{1/2}$ , 因此

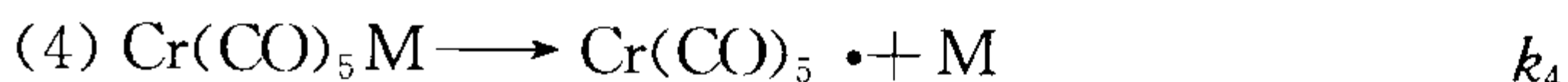
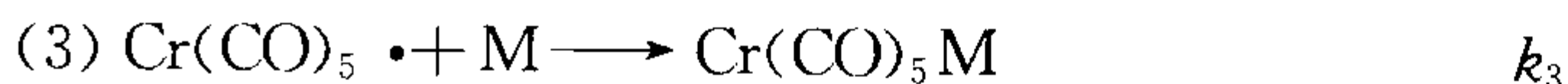
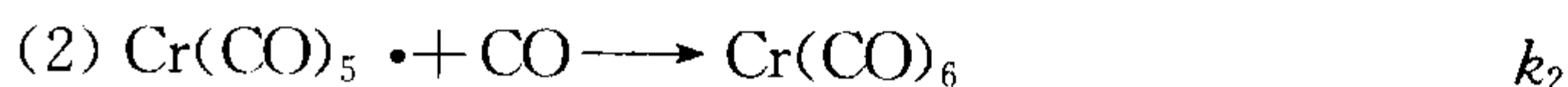
$$\frac{d[\text{A}]}{dt} = -\kappa - k_2 \left(\frac{\kappa}{k_3}\right)^{1/2} [\text{A}]$$

$$\frac{d[\text{B}]}{dt} = k_2[\text{A}][\text{R} \cdot] = k_2 \left(\frac{\kappa}{k_3}\right)^{1/2} [\text{A}]$$

因此当反应处于稳态时,仅能确定  $\frac{k_2}{k_3^{1/2}}$ . 如果能够在足够短的时间里观测该反应,使链的终止相比链的引发可忽略,则  $[R\cdot] \approx 2\kappa t$ ,  $\frac{d[B]}{dt} \approx 2k_2\kappa t[A]$ , 即通过测量  $[B]$  可仅仅得到  $k_2$ .

同理可得  $k_3$ .

**例 5** 某分子  $M$  的存在下  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  的光解可按以下步骤进行:



假设吸收的光强很弱,即  $I \ll k_4[\text{Cr}(\text{CO})_5M]$ , 求速率方程  $d[\text{Cr}(\text{CO})_5M]/dt = -f[\text{Cr}(\text{CO})_5M]$  中的系数  $f$ , 并说明将  $1/f$  对  $[M]$  作图应得到一条直线.

**解** 对  $\text{Cr}(\text{CO})_5\cdot$  做稳态近似处理

$$\frac{d[\text{Cr}(\text{CO})_5\cdot]}{dt} = I - k_2[\text{Cr}(\text{CO})_5\cdot][\text{CO}] - k_3[\text{Cr}(\text{CO})_5\cdot][M] + k_4[\text{Cr}(\text{CO})_5M] = 0$$

$$\text{因此, } [\text{Cr}(\text{CO})_5\cdot] = \frac{I + k_4[\text{Cr}(\text{CO})_5M]}{k_2[\text{CO}] + k_3[M]} \approx \frac{k_4[\text{Cr}(\text{CO})_5M]}{k_2[\text{CO}] + k_3[M]}$$

$$\text{由于 } \frac{d[\text{Cr}(\text{CO})_5M]}{dt} = k_3[\text{Cr}(\text{CO})_5\cdot][M] - k_4[\text{Cr}(\text{CO})_5M]$$

将  $[\text{Cr}(\text{CO})_5\cdot]$  代入上式,

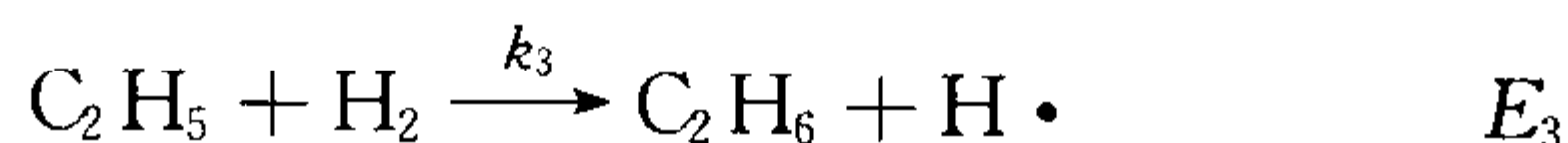
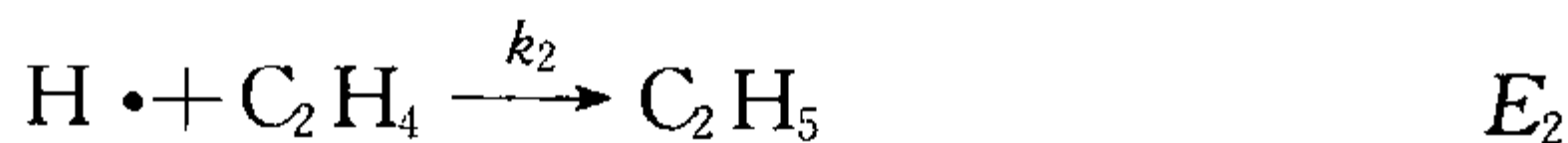
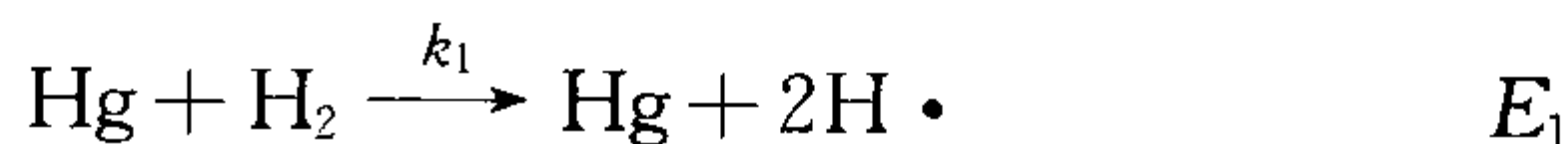
$$\frac{d[\text{Cr}(\text{CO})_5M]}{dt} = \frac{-k_2k_4[\text{Cr}(\text{CO})_5M][\text{CO}]}{k_2[\text{CO}] + k_3[M]} = -f[\text{Cr}(\text{CO})_5M]$$

$$\text{即 } f = \frac{k_2k_4[\text{CO}]}{k_2[\text{CO}] + k_3[M]} \quad \text{取倒数得 } \frac{1}{f} = \frac{1}{k_4} + \frac{k_3[M]}{k_2k_4[\text{CO}]}$$

故将  $\frac{1}{f}$  对  $[M]$  作图可得一直线.

### 三、习题选解

**20-1** 有汞蒸气存在下的乙烯加氢反应:  $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_6$ , 若按下面的机理进行:



(1) 求出以  $[\text{Hg}]$ ,  $[\text{H}_2]$  和  $[\text{C}_2\text{H}_4]$  表示的乙烷生成的速率方程;

(2) 导出表观活化能与基元反应活化能间的关系.

**解** (1)  $\frac{d[\text{C}_2\text{H}_6]}{dt} = k_3[\text{C}_2\text{H}_5][\text{H}_2]$ , 对  $[\text{C}_2\text{H}_5]$  和  $[\text{H}\cdot]$  作稳态近似:

$$\frac{d[\text{C}_2\text{H}_5]}{dt} = k_2[\text{H}\cdot][\text{C}_2\text{H}_4] - k_3[\text{C}_2\text{H}_5][\text{H}_2] = 0 \quad (1)$$

$$\frac{d[\text{H}\cdot]}{dt} = 2k_1[\text{Hg}][\text{H}_2] - k_2[\text{H}\cdot][\text{C}_2\text{H}_4] + k_3[\text{C}_2\text{H}_5][\text{H}_2] - 2k_4[\text{H}\cdot]^2 = 0 \quad (2)$$

式①+式②

$$2k_1[\text{Hg}][\text{H}_2] = 2k_4[\text{H}\cdot]^2$$

$$[\text{H}\cdot] = \left(\frac{k_1}{k_4}\right)^{1/2} [\text{Hg}]^{1/2} [\text{H}_2]^{1/2} \quad (3)$$

由式①, ③得 $[\text{C}_2\text{H}_5]$ 生成的速率方程

$$\frac{d[\text{C}_2\text{H}_5]}{dt} = k_2[\text{H}\cdot][\text{C}_2\text{H}_4] = k_2\left(\frac{k_1}{k_4}\right)^{1/2} [\text{Hg}]^{1/2} [\text{H}_2]^{1/2} [\text{C}_2\text{H}_4] = k[\text{Hg}]^{1/2} [\text{H}_2]^{1/2} [\text{C}_2\text{H}_4]$$

$$(2) \frac{d\ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2}$$

$$\frac{d\ln k}{dT} = \frac{d\ln[k_2(k_1/k_4)^{1/2}]}{dT} = \frac{d\ln k_2}{dT} + \frac{1}{2} \frac{d\ln k_1}{dT} - \frac{1}{2} \frac{d\ln k_4}{dT} = \frac{E_2}{RT^2} + \frac{1}{2} \frac{E_1}{RT^2} - \frac{1}{2} \frac{E_4}{RT^2}$$

$$E_a = E_2 + 1/2(E_1 - E_4)$$

**20-2** 反应:  $2\text{NO} + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{NO}_2$ , 若按下面的机理进行



(1) 对 $[\text{N}_2\text{O}_2]$ 做稳态近似处理, 导出以 $\frac{d[\text{NO}_2]}{dt}$ 表示的速率方程;

(2) 第一步生成的 $\text{N}_2\text{O}_2$ 只有极少量用于第三步去生成产物, 而绝大部分通过第二步转化为 $\text{NO}$ . 据此事实, 计算反应的表现活化能.

解 (1)  $\frac{d[\text{N}_2\text{O}_2]}{dt} = k_1[\text{NO}]^2 - k_2[\text{N}_2\text{O}_2] - k_3[\text{N}_2\text{O}_2][\text{O}_2] = 0$

$$[\text{N}_2\text{O}_2] = \frac{k_1[\text{NO}]^2}{(k_2 + k_3[\text{O}_2])}$$

所以  $\frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = 2k_3[\text{N}_2\text{O}_2][\text{O}_2] = \frac{2k_1k_3[\text{NO}]^2[\text{O}_2]}{(k_2 + k_3[\text{O}_2])}$

(2) 条件是  $k_2 \gg k_3[\text{O}_2]$

$$\frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = \frac{2k_1k_3}{k_2} [\text{NO}]^2 [\text{O}_2] = k[\text{NO}]^2 [\text{O}_2]$$

$$\frac{d\ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2}$$

$$E_a = E_1 + E_3 - E_2 = 79.5 + 84 - 205 = -41.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

**20-7** (1) 根据斯托克斯-爱因斯坦扩散系数方程  $D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r}$ , 从  $k_d = 4\pi L(D_A + D_B)R_{AB}$  式出



发,若  $R_A \approx R_B$ , 试导出  $k_d$  与温度  $T$  间的表式;(2)由于溶剂黏度( $\eta$ )与温度的关系也可用阿累尼乌斯公式表示:  $\eta = Ae^{-E_D/RT}$ , 式中  $E_D$  为扩散过程的活化能,试导出  $k_d$  与  $E_D$  间的关系式. 若  $E_D = 10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $k_d = 3.1 \times 10^{10} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , 计算  $A$  值. 已知  $T = 298 \text{ K}$ .

解 (1)  $k_d = 4\pi L(D_A + D_B)R_{AB} = 4\pi L(D_A + D_B)(R_A + R_B)$

$$D = k_B T / 6\pi\eta r = k_B T / 6\pi\eta R$$

$$k_d = 4\pi L \cdot k_B T / 6\pi\eta \cdot (1/R_A + 1/R_B)(R_A + R_B)$$

因为  $R_A = R_B$ , 所以  $k_d = \frac{4\pi RT \cdot 4}{6\pi\eta} = \frac{8RT}{3\eta}$ .

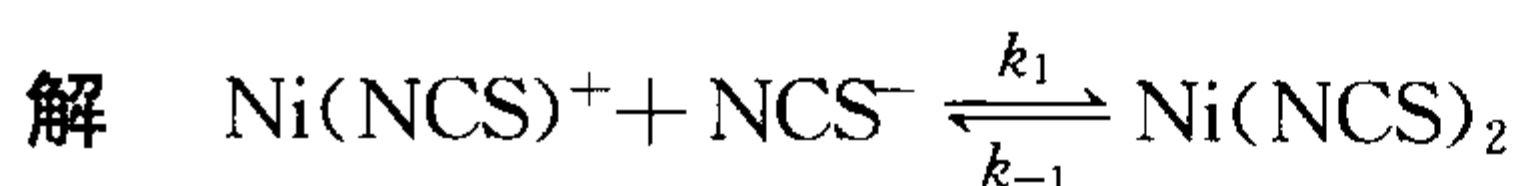
(2)  $\eta = Ae^{-E_D/RT}$

$$k_d = \frac{8RT}{3A \cdot e^{E_D/RT}} = \frac{8RT}{3A} \cdot e^{-E_D/RT}$$

$$A = \frac{8 \times 8.314 \times 298}{3 \times 3.1 \times 10^{10} \times 10^{-3}} \cdot e^{-10 \times 10^3 / (8.314 \times 298)} = 0.012 \text{ Pa} \cdot \text{s}$$

**20-8** 在  $25^\circ\text{C}$  时用压力突跃技术研究了反应  $\text{Ni}(\text{NCS})^+ + \text{NCS}^- \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} \text{Ni}(\text{NCS})_2$ , 根据下列数据, 计算  $k_1$ ,  $k_{-1}$  和  $K_{\text{动}}$ ,  $\tau$  为弛豫时间. 假定反应物的起始浓度相等.

$[\text{Ni}(\text{NCS})_2]/(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$	0.001	0.002	0.005	0.010	0.025	0.05	0.10
$\tau/\text{ms}$	4.08	3.74	2.63	1.84	1.31	0.88	0.67



参见习题 20-6 的结论

$$\tau = \frac{1}{k_1([\text{A}]_e + [\text{B}]_e) + k_{-1}}$$

假定  $[\text{A}]_e = [\text{B}]_e$ , 则  $k_1/k_{-1} = [\text{C}]_e/([\text{A}]_e[\text{B}]_e) = [\text{C}]_e/[\text{A}]_e^2$

$$[\text{A}]_e = \left(\frac{k_{-1}}{k_1}\right)^{1/2} [\text{C}]_e^{1/2}$$

$$\tau = \frac{1}{[2k_1(k_{-1}/k_1)^{1/2}[\text{C}]_e^{1/2} + k_{-1}]} = \frac{1}{[2(k_1k_{-1})^{1/2}[\text{C}]_e^{1/2} + k_{-1}]}$$

$$1/\tau = 2(k_1k_{-1})^{1/2}[\text{C}]_e^{1/2} + k_{-1}$$

由  $\frac{1}{\tau}$  对  $[\text{C}]_e^{1/2}$  作图得: 斜率  $= 2(k_1k_{-1})^{1/2}$ ; 截距  $= k_{-1}$ .

$[\text{C}]_e^{1/2}/(\text{mol}^{1/2} \cdot \text{dm}^{-3/2})$	0.031 6	0.044 7	0.070 7	0.100 0	0.158 0	0.224 0	0.316 0
$\frac{1}{\tau}/\text{s}^{-1}$	245	267	380	543	763	1 136	1 493

截距  $= 78.7 \text{ s}^{-1} = k_{-1}$ , 相关系数( $r$ )  $= 0.998$ ,

斜率  $= 4.525 \times 10^3$ ,  $k_1 = 6.50 \times 10^4 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ,

$K_{\text{动}} = k_1/k_{-1} = 8.26 \times 10^2 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ .

## 20-9 二氯乙烷热裂解是吸热反应：

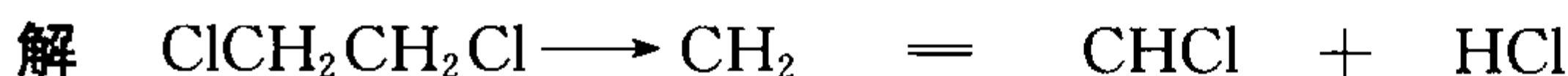


非催化裂解大都采用空管热解方式进行. 假设管内流体为理想活塞流, 裂解管内径为 10 mm, 管长为 1 000 mm, 反应管反应压力为 506. 625 kPa, 进料流量( $F_{A_0}$ )为  $1.0205 \text{ mol} \cdot \text{h}^{-1}$ , 测得在不同温度下的转化率为:

温度/K	783	790	803	813	823
转化率( $x$ )	0.45	0.523	0.568	0.633	0.688

计算在不同温度时的反应速率常数以及反应的表现活化能. 已知热裂解的速率方程为:

$$r = k[\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2].$$



$$\begin{aligned} t=0 & \quad F_{A_0} \\ t=t & \quad F_{A_0} - F_{A_0}x \quad F_{A_0}x \quad F_{A_0}x \\ n_{\text{总}} &= F_{A_0} - F_{A_0}x + F_{A_0}x + F_{A_0}x = F_{A_0}(1+x) \end{aligned}$$

$$pV = n_{\text{总}}RT, V = \frac{n_{\text{总}}RT}{p} = \frac{F_{A_0}(1+x)RT}{p}$$

$$[\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2] = \frac{n_{\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2}}{V} = \frac{F_{A_0}(1-x)p}{F_{A_0}(1+x)RT} = \frac{(1-x)p}{(1+x)RT}$$

$$r = k[\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2] = k \frac{(1-x)p}{(1+x)RT}$$

由于为理想活塞流, 故

$$V = F_{A_0} \int_0^x \frac{1}{r} dx$$

$$\frac{V}{F_{A_0}} = \frac{RT}{kp} \int_0^x \frac{(1+x)}{(1-x)} dx = \frac{RT}{kp} \int_0^x \left[ \frac{2}{1-x} - 1 \right] dx = \frac{RT}{kp} [-2\ln(1-x) - x]$$

$$k = \frac{F_{A_0}RT}{pV} [-2\ln(1-x) - x]$$

因为  $V = S \cdot l = \frac{1}{4}\pi d^2 l = 7.85 \times 10^{-5} \text{ m}^3$ ;  $p_{\text{总}} = 5.066 \times 10^5 \text{ Pa}$ ;

$$F_{A_0} = 2.835 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$$

所以  $k = 5.927 \times 10^{-5} T [-2\ln(1-x) - x]$

温度/K	783	790	803	813	823
转化率( $x$ )	0.45	0.523	0.568	0.633	0.688
$k/\text{s}^{-1}$	0.0346	0.0448	0.0529	0.0661	0.0801

因为  $k = Ae^{-E_a/RT}$

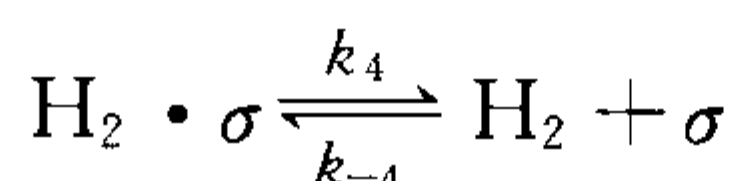
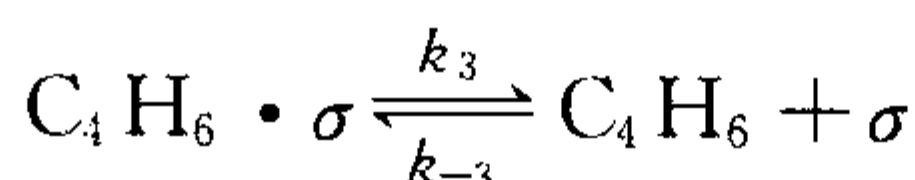
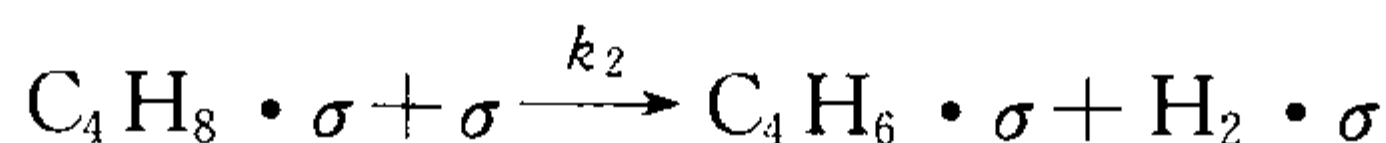
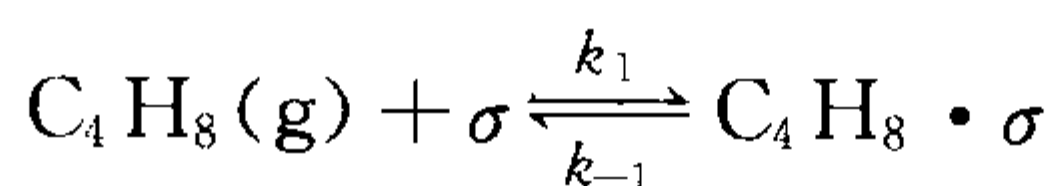
所以  $\ln k = -\frac{E}{RT} + \ln A$

$T^{-1}/K^{-1}$	$1.28 \times 10^{-3}$	$1.26 \times 10^{-3}$	$1.25 \times 10^{-3}$	$1.23 \times 10^{-3}$	$1.22 \times 10^{-3}$
$\ln k$	-3.364	-3.106	-2.939	-2.717	-2.524

由  $\ln k$  对  $1/T$  作图得:  $\begin{cases} \text{相关系数}(r) = -0.99 \\ \text{斜率}(b) = -1.354 \times 10^4 \end{cases}$

所以  $E_a = -bR = 112.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

**20-14** 丁烯在  $\text{Cu-Ni-PO}_4$  催化剂上脱氢生成丁二烯的反应. 若按下面的历程进行:



第一步为表面反应, 第二步为控速步骤,  $\text{C}_4\text{H}_8$ ,  $\text{C}_4\text{H}_6$  和  $\text{H}_2$  的吸附都很弱, 试导出反应速率方程; 问反应对丁烯为几级反应?

解  $r = k_2 \theta_{\text{C}_4\text{H}_8} (1 - \theta_{\text{C}_4\text{H}_8} - \theta_{\text{C}_4\text{H}_6} - \theta_{\text{H}_2})$

因为  $\theta_{\text{C}_4\text{H}_8} + \theta_{\text{C}_4\text{H}_6} + \theta_{\text{H}_2} \ll 1$

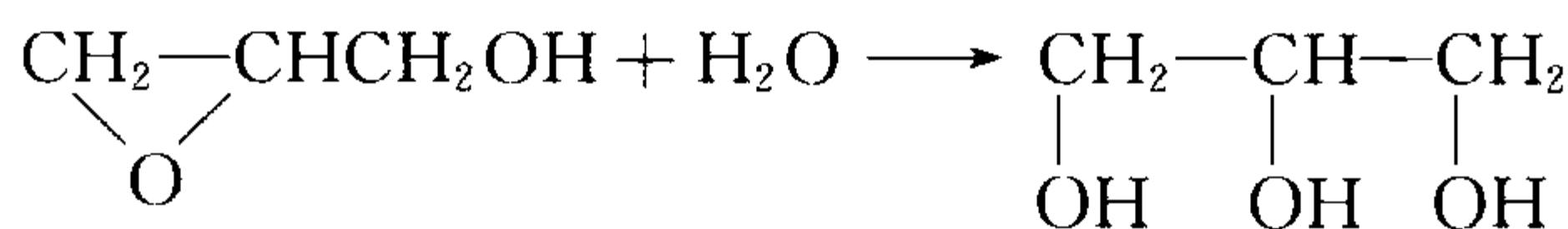
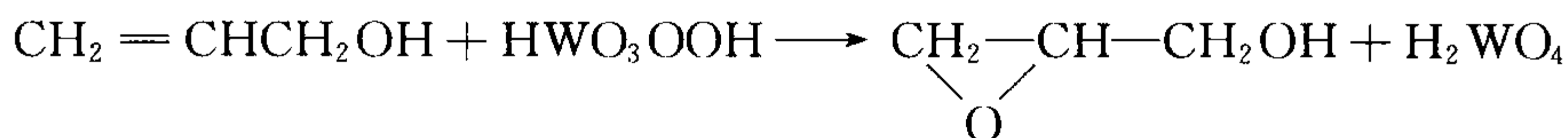
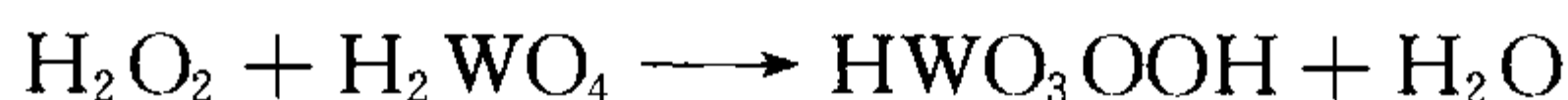
所以  $r = k_2 \theta_{\text{C}_4\text{H}_8}$

$$\theta = \frac{bp}{1+bp}, \theta + \theta p = bp, bp = \frac{\theta}{1-\theta} \approx \theta$$

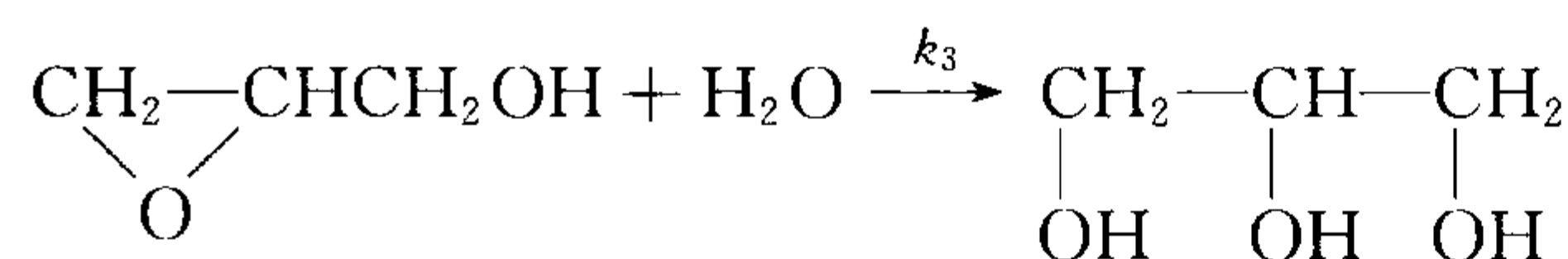
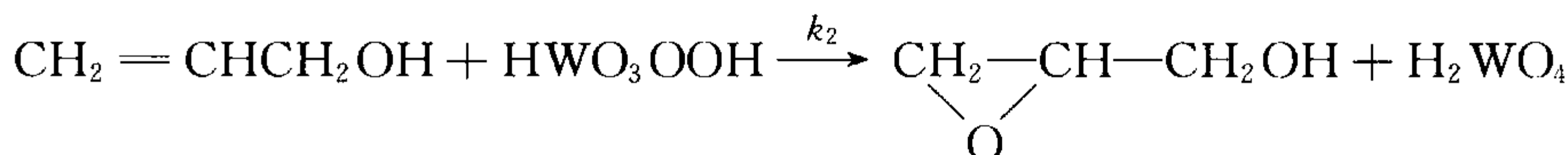
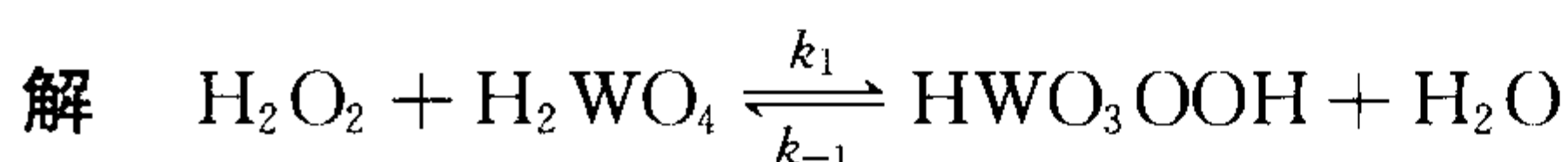
因为  $\theta_{\text{C}_4\text{H}_8} \ll 1$

所以  $r = k_2 bp = k_2 \frac{k_1}{k_{-1}} p_{\text{C}_4\text{H}_8}$ , 为一级反应.

**20-16** 以水为介质的均相体系中, 以钨酸为催化剂, 用过氧化氢氧化丙烯醇合成甘油, 实验结果表明, 总反应的速率方程为  $r_{\text{甘}} = k_{\text{甘}} [\text{丙}] [\text{H}_2\text{O}_2]$ . 式中的  $k_{\text{甘}}$  与钨酸的浓度成正比, 实验证实反应过程中有环氧化物生成, 认为反应按如下历程进行:



如果第二步为控速步骤, 试导出反应的速率表达式及速率常数  $k_{\text{甘}}$ , 并与实验结果比较.



$$r = k_2[\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OH}][\text{HWO}_3\text{OOH}]$$

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[\text{HWO}_3\text{OOH}][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{H}_2\text{O}_2][\text{H}_2\text{WO}_4]}$$

$$[\text{HWO}_3\text{OOH}] = \frac{k_1}{k_{-1}} \cdot \frac{[\text{H}_2\text{O}_2][\text{H}_2\text{WO}_4]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

$$\text{所以 } r = k_2[\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OH}] \cdot \frac{k_1}{k_{-1}} \cdot \frac{[\text{H}_2\text{O}_2][\text{H}_2\text{WO}_4]}{[\text{H}_2\text{O}]} = k_{\text{H}}[\text{丙}][\text{H}_2\text{O}_2]$$

$$\text{其中, } k_{\text{H}} = \frac{k_1 k_2 [\text{H}_2\text{WO}_4]}{k_{-1} [\text{H}_2\text{O}]}, \text{ 所以符合实验结果.}$$

**20-21** 将 313.0 nm 的紫外光辐照盛有丙酮蒸气的反应池,池体积为 59 cm<sup>3</sup>,温度为 56.7 °C,丙酮发生的光分解反应为 (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO → C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> + CO. 已知入射光强为 4.81 × 10<sup>-3</sup> W,经丙酮蒸气反应池后的透光率为 8.5%,辐照 7 h 后反应池内丙酮的压力从 102.16 kPa 升高到 104.42 kPa,试计算产物(C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>)的量子产率.

$$\text{解 } E(313.0 \text{ nm}) = \frac{hc}{\lambda} = \frac{6.626 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8}{313.0 \times 10^{-9}} = 6.351 \times 10^{-19} \text{ J} \cdot \text{光子}^{-1}$$

$$\text{被吸收的光强} = I_{0\lambda}(1 - 8.5\%)$$

$$\text{吸收光子数} = \frac{I_{0\lambda}(1 - 8.5\%) \times t}{E} = \frac{4.81 \times 10^{-3} \times (1 - 8.5\%) \times 7 \times 3600}{6.351 \times 10^{-19}} = 1.746 \times 10^{20} \text{ 个}$$

$$\text{产物的分子数} = \frac{\Delta p \times V}{RT} \times L$$

$$= \frac{(104.42 - 102.16) \times 10^3 \times 59 \times 10^{-6} \times 6.02 \times 10^{23}}{8.314 \times (56.7 + 273.2)} = 2.927 \times 10^{19} \text{ 个}$$

$$\Phi = \frac{\text{产物的分子数}}{\text{吸收的光子数}} = \frac{2.927 \times 10^{19}}{1.746 \times 10^{20}} = 0.168$$

**20-23** 用波长 436.5 nm 的光激发气相丁二酮,测得  $\phi_{\text{ST}}$  为 0.97,  $\phi_{\text{p}}$  为 0.15,  $\tau_{\text{S}}$  (单线态寿命) 为 24 ns,  $\tau_{\text{T}}$  (三线态寿命) 为 0.0015 s. 求算: (1)  $k_{\text{ST}}$ ; (2)  $k_{\text{f}}$  (若 S<sub>1</sub> 态只进行系间穿越和荧光辐射); (3)  $k_{\text{p}}$ .

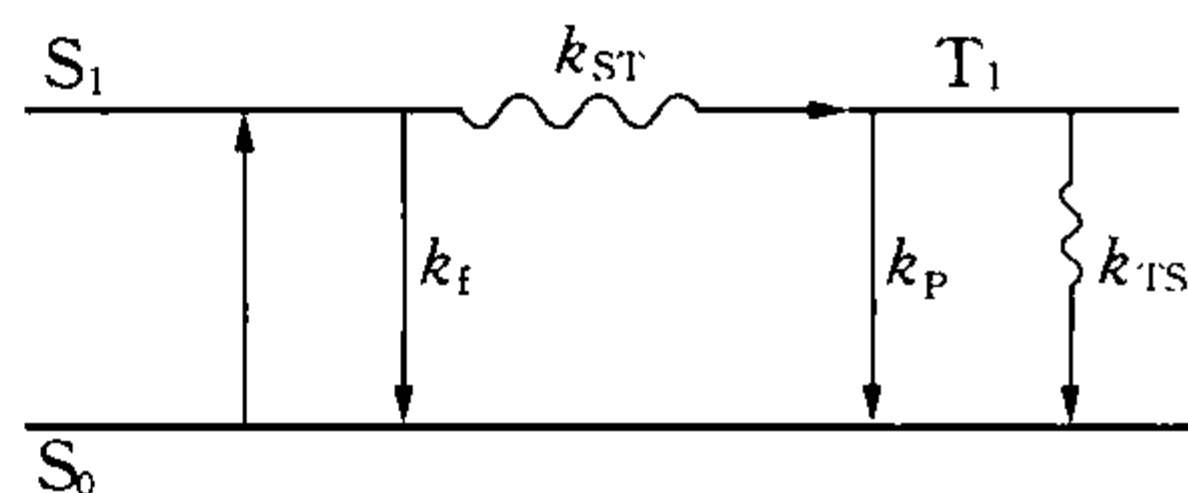
**解** 进行光物理基本过程的动力学讨论一般采用如下步骤:

(1) 示意地画出题示光物理的基本过程,见习题 20-23 图.

(2) 根据量子产率和寿命的定义列出方程

$$\phi_{\text{ST}} = \frac{k_{\text{ST}}[S_1]}{I_0}$$

$$\phi_{\text{p}} = \frac{k_{\text{p}}[T_1]}{I_0}$$



习题 20-23 图

对  $S_1$ ,  $T_1$  态作稳态处理

$$0 = \frac{d[S_1]}{dt} = I_0 - k_{ST}[S_1] - k_f[S_1]$$

$$0 = \frac{d[T_1]}{dt} = k_{ST}[S_1] - k_p[T_1] - k_{TS}[T_1]$$

得

$$[S_1] = \frac{I_0}{k_{ST} + k_f}$$

$$[T_1] = \frac{k_{ST}[S_1]}{k_p + k_{TS}} = \frac{k_{ST}}{k_p + k_{TS}} \times \frac{I_0}{k_{ST} + k_f}$$

所以

$$\phi_{ST} = \frac{k_{ST}}{k_{ST} + k_f}$$

$$\phi_p = \frac{k_{ST}}{k_{ST} + k_f} \times \frac{k_p}{k_p + k_{TS}}$$

从上面两个量子产率的表达式里可以看出,它们实际上相当于指定过程在同级衰减过程里所占的比例,比如  $\phi_{ST}$ . 它的同级衰减过程有 ST 和 f, 所以  $\phi_{ST} = \frac{k_{ST}}{k_{ST} + k_f}$ ; 至于  $\phi_p$ , 首先由于  $T_1$  态的来源是同级的两个衰减过程 ST 和 f 中的一个, 所以  $\frac{k_{ST}}{k_{ST} + k_f}$ , 其次 P 又是同级的两个衰减过程 P 和 TS 中的一个, 所以再乘上  $\frac{k_p}{k_p + k_{TS}}$ , 最终  $\phi_p = \frac{k_{ST}}{k_{ST} + k_f} \times \frac{k_p}{k_p + k_{TS}}$ .

对于寿命的处理, 由于分子内部能量衰减过程是单分子过程, 衰减速率  $= k[S_1 \text{ 或 } T_1]$ , 已知  $\tau = \frac{1}{k}$ . 若从  $S_1$  或  $T_1$  态可以同时进行  $n$  个衰减过程, 则  $k = \sum_{i=1}^n k_i$ ,  $\tau = \frac{1}{\sum_{i=1}^n k_i}$ . 通过以上的分

析, 我们实际上可以通过示意图直接给出如下的 4 个方程:

$$\phi_{ST} = \frac{k_{ST}}{k_{ST} + k_f} = 0.97; \quad \phi_p = \frac{k_{ST}}{k_{ST} + k_f} \times \frac{k_p}{k_p + k_{TS}} = 0.15;$$

$$\tau_{S_1} = \frac{1}{k_{ST} + k_f} = 24 \times 10^{-9} \text{ s}; \quad \tau_{T_1} = \frac{1}{k_p + k_{TS}} = 0.0015 \text{ s}$$

(3) 解方程, 得:  $k_{ST} = 4.04 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ ;

$$k_f = 1.25 \times 10^6 \text{ s}^{-1};$$

$$k_p = 103.1 \text{ s}^{-1}.$$

**20-24** 二苯酮由紫外(366 nm)光激发到单线态, 再经系间穿越到三线态而发射磷光, 强度如下表所示. 在甲醇溶液中三乙胺( $\text{NEt}_3$ )作为磷光的淬灭剂, 测得它在不同浓度时的磷光强度如下:

$[\text{NEt}_3]/(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$	0.001	0.005	0.010
$I_P/\text{任意单位}$	0.41	0.25	0.16

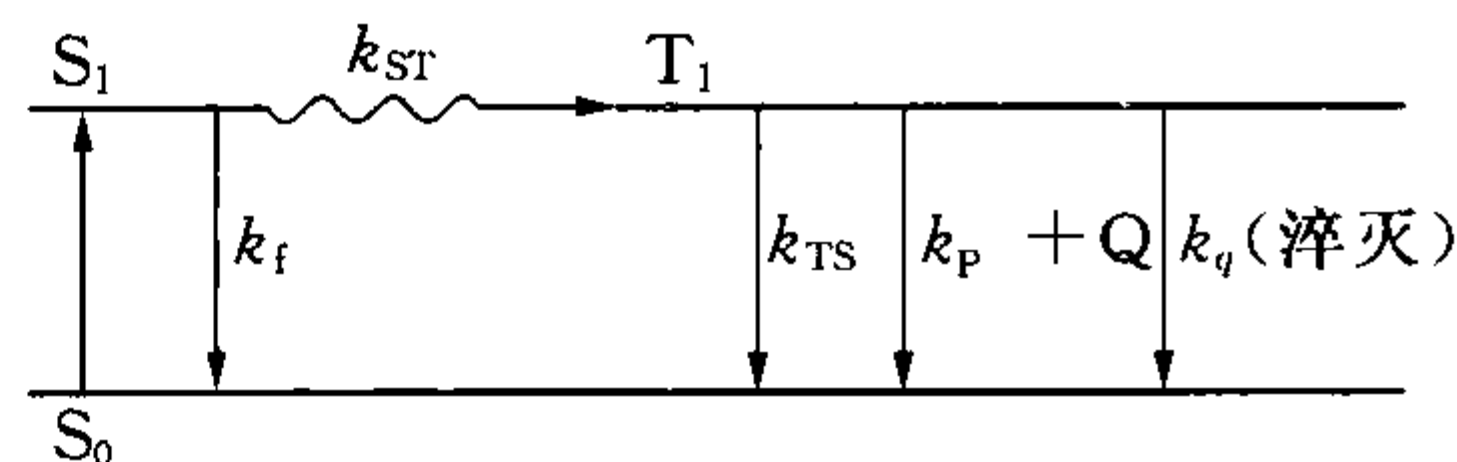
若已知在无淬灭剂时二苯酮的三线态寿命为  $2.9 \times 10^{-7} \text{ s}$ , 试求算淬灭常数  $k_q$ .

**解** 据题意先作习题 20-24 图.  $\phi_p = \frac{k_p}{k_{TS} + k_p + k_q[Q]} \times \frac{k_{ST}}{k_{ST} + k_f}$



$$\phi_p^0 = \frac{k_p}{k_{TS} + k_p} \times \frac{k_{ST}}{k_{ST} + k_f}$$

$$\frac{\phi_p^0}{\phi_p} - 1 = \frac{k_q[Q]}{k_{TS} + k_p} = k_q \times \tau_{T_1} \times [Q]$$



习题 20-24 图

如果在测定  $\phi_p^0$  和  $\phi_p$  时反应物吸收光强度的速率相等, 则可用相应的磷光强度代替, 得:

$$\frac{I_p^0}{I_p} - 1 = k_q \times \tau_{T_1} \times [Q]$$

先作  $I_p$ - $[NEt_3]$  图, 当  $[NEt_3] = 0$  时,  $I_p^0 = 0.47$

再作  $\frac{I_p^0}{I_p} - 1$ - $[NEt_3]$  图得: 斜率  $= k_q \times \tau_{T_1} = 2.00 \times 10^2 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3$

$$\text{所以 } k_q = \frac{2.00 \times 10^2}{\tau_{T_1}} = \frac{2.00 \times 10^2}{2.9 \times 10^{-7}} = 6.89 \times 10^8 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

**20-25** 某一染料溶液经 400 nm 光辐照后产生三线态分子, 它的寿命为  $2.0 \times 10^{-5} \text{ s}$ , 量子产率为 0.9. 试问需要光强为多少瓦才能保持溶液中处于稳态的三线态分子浓度为  $5 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ . 假设该波长的光全部被溶液吸收.

$$\text{解 } 0 = \frac{d[T_1]}{dt} = \phi \cdot I_a - (k_p + k_d)[T_1]$$

$$\phi I_a = (k_p + k_d)[T_1]$$

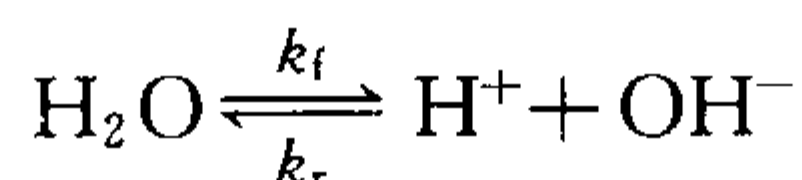
$$I_a = \frac{[T_1]}{\phi \cdot \tau_{T_1}} = \frac{5 \times 10^{-6} \times 10^3}{0.9 \times 2.0 \times 10^{-5}} = 277.8 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \text{又 } E(400 \text{ nm}) &= \frac{hc}{\lambda} = \frac{6.626 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8}{400 \times 10^{-9}} \text{ J} \cdot \text{光子}^{-1} \\ &= 4.97 \times 10^{-19} \text{ J} \cdot \text{光子}^{-1} = 2.99 \times 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

所以光强

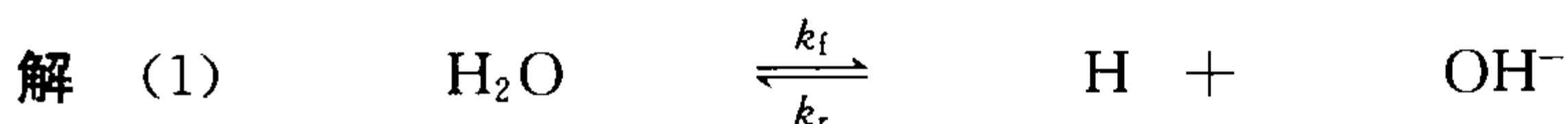
$$I_a = 277.8 \times 2.99 \times 10^5 = 8.31 \times 10^7 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$$

**20-26** 水的解离反应为



(1) 导出弛豫时间  $\tau$  与速率常数间的关系;

(2) 实验测得, 298 K 时  $\tau = 37 \mu\text{s}$ , 求  $k_f$ ,  $k_r$ .



$$t = 0 \quad [\text{H}_2\text{O}]_e - \Delta_0 \quad [\text{H}^+]_e + \Delta_0 \quad [\text{OH}^-]_e + \Delta_0$$

$$t = t \quad [\text{H}_2\text{O}]_e - \Delta \quad [\text{H}^+]_e + \Delta \quad [\text{OH}^-]_e + \Delta$$

$$\frac{d\Delta}{dt} = k_f([\text{H}_2\text{O}]_e - \Delta) - k_r([\text{H}^+]_e + \Delta)([\text{OH}^-]_e + \Delta)$$

$$= k_f[\text{H}_2\text{O}]_e - k_r[\text{H}^+]_e[\text{OH}^-]_e - \{k_f + k_r([\text{H}^+]_e + [\text{OH}^-]_e)\}\Delta - k_r\Delta^2$$

忽略  $\Delta^2$  项, 且  $k_f[\text{H}_2\text{O}]_e - k_r[\text{H}^+]_e[\text{OH}^-]_e = 0$

所以

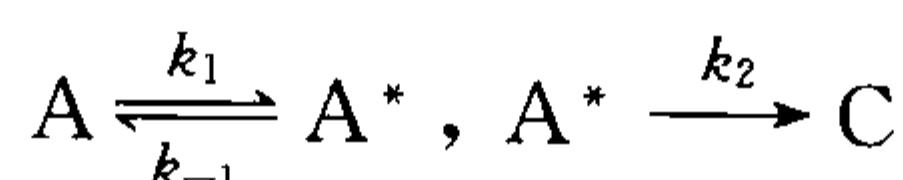
$$\begin{aligned}\frac{d\Delta}{dt} &= -\{k_f + k_r([\text{H}^+]_e + [\text{OH}^-]_e)\}\Delta \\ \frac{d\Delta}{\Delta} &= -\{k_f + k_r([\text{H}^+]_e + [\text{OH}^-]_e)\}dt \\ \int_{\Delta_0}^{\Delta_e} \frac{d\Delta}{\Delta} &= -\{k_f + k_r([\text{H}^+]_e + [\text{OH}^-]_e)\} \int_0^\tau dt \\ \tau^{-1} &= k_f + k_r([\text{H}^+]_e + [\text{OH}^-]_e)\end{aligned}$$

$$(2) \text{ 由 } \frac{1}{37 \times 10^{-6}} = k_f + k_r(10^{-7} + 10^{-7}) \text{ 和 } \frac{k_f}{k_r} = \frac{[\text{H}^+]_e[\text{OH}^-]_e}{[\text{H}_2\text{O}]_e} = \frac{10^{-14}}{55.5}$$

得:  $k_f = 2.44 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ;  $k_r = 1.35 \times 10^{11} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

推导过程中假定对峙反应由基元过程组成, 但是只要符合  $r_+ = k_f[\text{H}_2\text{O}]$ ,  $r_- = k_r[\text{H}^+][\text{OH}^-]$ , 得到的  $\tau$  的表达式对复杂过程组成的对峙反应仍然适用.

**20-27** 在 294.20 K 时, 一级反应  $\text{A} \longrightarrow \text{C}$  直接进行时 A 的半衰期 1 000 min, 温度升高 45.76 K, 则反应开始 0.1 min 后 A 的浓度降至初始浓度的 1/1 024, 若改变反应条件, 使该反应分两步进行:



已知两步的活化能分别为

$$E_1 = 125.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, E_{-1} = 120.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ 及 } E_2 = 167.36 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1},$$

试计算 500 K 时反应是直接进行还是分步进行速率较快? 快多少倍?

**解** 一步反应:

$$294.20 \text{ K}; k_{294.20 \text{ K}} = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \frac{\ln 2}{1\,000} = 6.93 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$$

$$339.96 \text{ K}; -\ln \frac{c_A}{c_{A_0}} = kt, -\ln \frac{c_{A_0}/1\,024}{c_{A_0}} = k_{339.96 \text{ K}} \times 0.1, k_{339.96 \text{ K}} = 69.31 \text{ min}^{-1}$$

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left[ \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right]; \frac{E_{a_1}}{8.314} \left( \frac{45.76}{294.20 \times 339.96} \right) = \ln \frac{69.31}{6.93 \times 10^{-4}} = 11.51$$

$$E_{a_1} = 209.21 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

分两步时, 因为  $E_2 > E_1$ , 所以  $k_2$  为控速步骤

$$r = k_2[\text{A}^*], \text{ 又 } \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[\text{A}^*]}{[\text{A}]}$$

$$\text{所以 } r = \frac{k_2 k_1}{k_{-1}} [\text{A}]$$

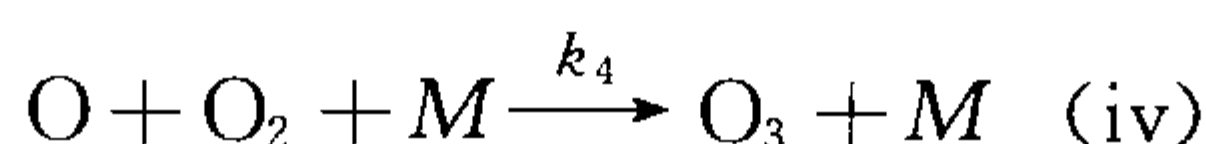
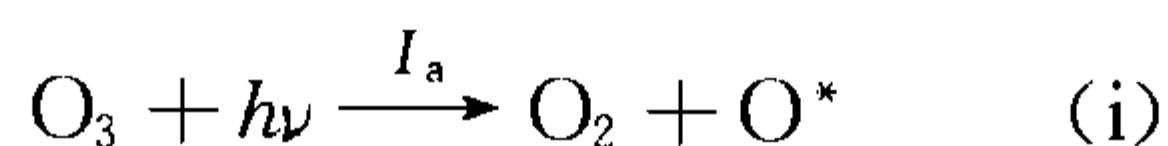
$$E_{a_2} = E_2 + E_1 - E_{-1} = 172.58 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

假定一步和两步的指前因子相等, 则

$$\frac{r_2}{r_1} = e^{-(E_{a_2} - E_{a_1})/RT} = e^{-(172.58 - 209.21)/8.314 \times 500} = 6712 \text{ 倍}$$

计算结果表明分步进行要比直接进行快得多,约 6712 倍. 本题结果说明加入催化剂之所以加快反应,主要是由于改变了反应历程,从而减小活化能.

**20-28**  $O_3$  的光化分解反应历程如下:



设单位时间、单位体积中吸收光为  $I_a$ , 且  $\phi$  为第一步过程的量子产率, 而  $\Phi = \frac{d\{O_2\}}{dt}/I_a$  为总反应的量子产率.

(1) 试证明  $\frac{1}{\Phi} = \frac{1}{3\phi} \left( 1 + \frac{k_3}{k_2[O_3]} \right)$ ;

(2) 若以 250.7 nm 的光照射,  $\frac{1}{\Phi} = 0.588 + 0.81 \frac{1}{[O_3]}$ , 试求  $\phi$  及  $k_3/k_2$  的值.

解 (1) 过程(i)的速率 =  $I_a \times \phi$

$$\frac{d[O_2]}{dt} = I_a \phi + 2k_2[O^*][O_3] - k_4[O][O_2][M]$$

对  $[O^*]$ ,  $[O]$  作稳态处理:

$$0 = \frac{d[O^*]}{dt} = I_a \phi - k_2[O^*][O_3] - k_3[O^*]$$

$$0 = \frac{d[O]}{dt} = k_3[O^*] - k_4[O][O_2][M]$$

得  $[O^*] = \frac{I_a \phi}{k_2[O_3] + k_3}$  和  $k_3[O^*] = k_4[O][O_2][M]$

所以  $\frac{d[O_2]}{dt} = I_a \phi + \frac{2k_2 I_a \phi [O_3]}{k_2[O_3] + k_3} - \frac{k_3 I_a \phi}{k_2[O_3] + k_3} = \frac{3k_2 I_a \phi [O_3]}{k_2[O_3] + k_3}$

$$\Phi = \frac{d[O_2]}{dt} \cdot \frac{1}{I_a} = \frac{3k_2 \phi [O_3]}{k_2[O_3] + k_3}; \quad \frac{1}{\Phi} = \frac{1}{3\phi} \left( 1 + \frac{k_3}{k_2[O_3]} \right)$$

(2) 若以 250.7 nm 的光照射, 则

$$\frac{1}{\Phi} = 0.588 + 0.81 \frac{1}{[O_3]}, \text{ 和上式比较, 则}$$

$$\frac{1}{3\phi} = 0.588; \quad \frac{1}{3\phi} \cdot \frac{k_3}{k_2} = 0.81$$

解得

$$\phi = 0.567, \quad \frac{k_3}{k_2} = 0.726$$

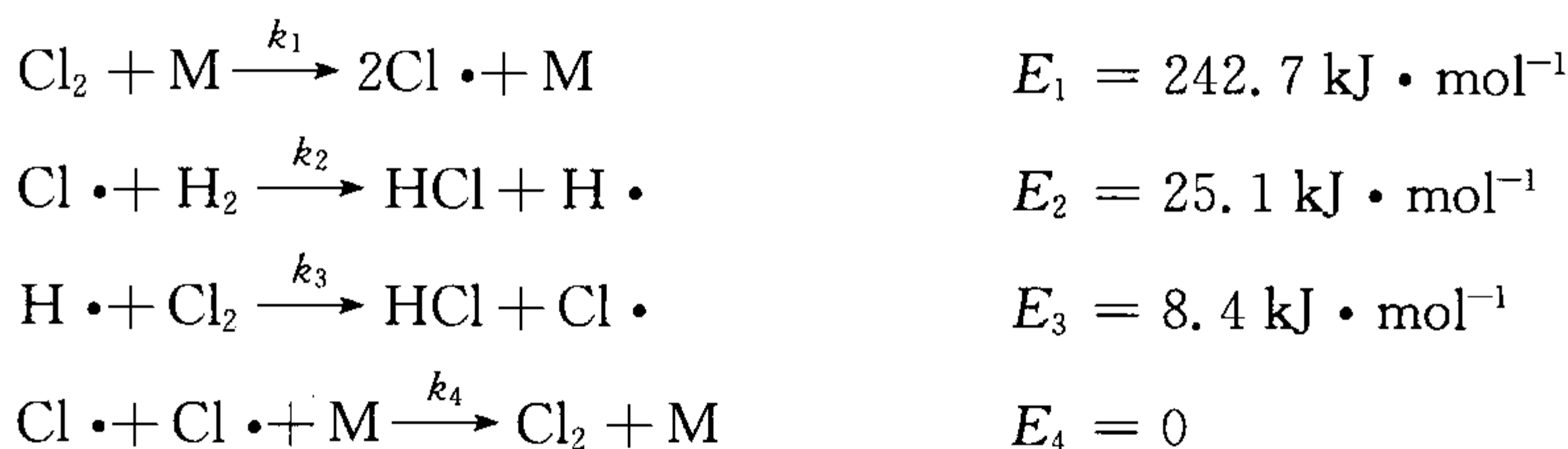
按光化学第二定律,一个分子吸收一个光子而被活化,则  $\phi = 1$ ,但是当光源强度大的时候,一个分子就可能吸收两个或甚至更多的光子而被活化,这样  $\phi < 1$ .

#### 四、习题答案

20-1 见习题选解.

20-2 见习题选解.

20-3 反应:  $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \longrightarrow 2\text{HCl}$ , 按下面机理进行



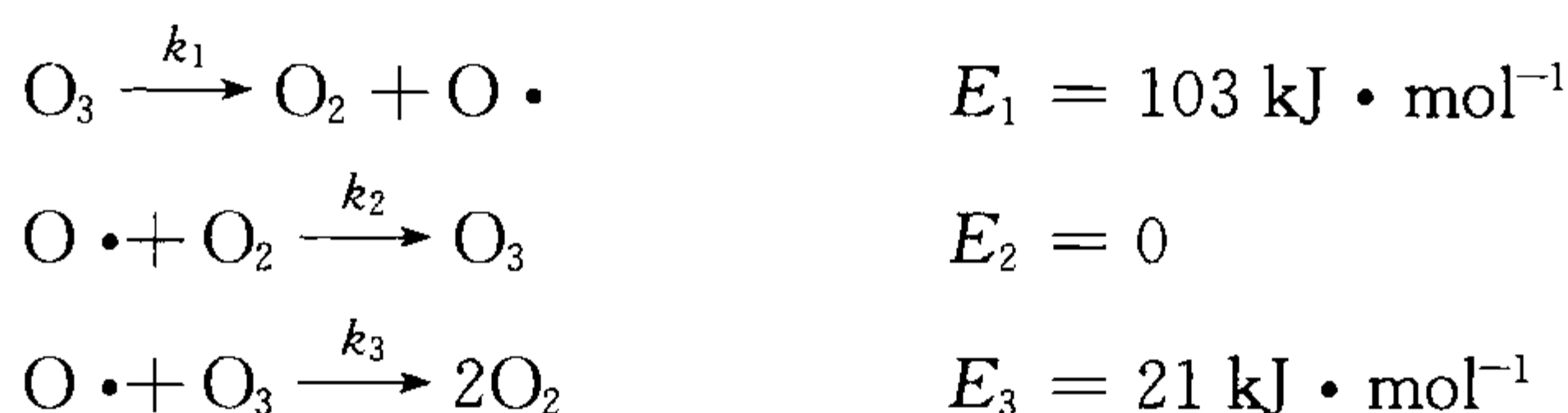
导出以生成 HCl 表示的速率方程并计算反应的表观活化能.

答案  $\frac{d[\text{HCl}]}{dt} = 2k_2 \left( \frac{k_1}{k_4} \right)^{1/2} [\text{Cl}_2]^{1/2} [\text{H}_2]$ ,  $E_a = 146.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

20-4 甲醛生产也可选用铁钼催化剂,这时,反应器在爆炸低限之下操作,即在空气过量,甲醇不足条件下操作.根据教材中提供的信息,试计算甲醇蒸发器的温度最高不能超过几度?反应在常压下进行.

答案 蒸发器的温度最高不能超过及达到  $10.4^\circ\text{C}$  才不会爆炸.

20-5 臭氧分解为氧:  $2\text{O}_3 \rightleftharpoons 3\text{O}_2$ , 其反应机理为



(1) 导出以  $-\frac{d[\text{O}_3]}{dt}$  表示的臭氧的稳态分解的速率方程,其中包括  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$ ,  $[\text{O}_3]$  和  $[\text{O}_2]$ ;

(2) 基于所给的活化能值,简化速率方程,并说明简化的原因;

(3) 计算总反应的表观活化能.

答案 (1)  $-\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = \frac{2k_1k_3[\text{O}_3]^2}{k_2[\text{O}_2] + k_3[\text{O}_3]}$ ;

(2) 因为  $k_2[\text{O}_2] \gg k_3[\text{O}_3]$ , 所以可简化为  $-\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = 2 \frac{k_1k_3}{k_2} \cdot \frac{[\text{O}_3]^2}{[\text{O}_2]}$ ;

(3)  $E_a = 124 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

20-6 导出对峙反应  $\text{A} + \text{B} \rightleftharpoons \text{C}$  的弛豫时间  $\tau$  与速率常数间的关系式.

答案  $\tau = [k_1([\text{A}]_e + [\text{B}]_e) + k_{-1}]^{-1}$ .

20-7 见习题选解.

20-8 见习题选解.

20-9 见习题选解.

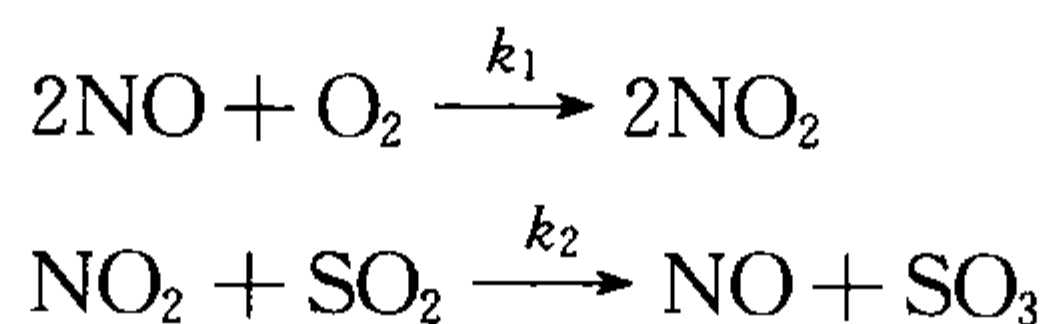
**20-10** 在一个温度为 900 °C 的管式反应器中进行乙烷的热裂解反应,乙烷的进料量为 20 000 kg · h<sup>-1</sup>,水蒸气与乙烷的分子比为 0.5 : 1. 为了减少副产物的生成,单程转化率控制在 60%,没转化的乙烷经分离后循环使用. 操作压力为 141. 855 kPa,并假定恒定不变. 实验室的试验工作表明乙烷热裂解是一个均相的一级反应,这个结论也被工业规模的操作数据所证实. 已测得 900 °C 时,  $k_1 = 12.8 \text{ s}^{-1}$ . 试计算:(1)反应器的有效容积为多少立方米?(2)物料在反应器内的平均停留时间为多少?

**答案** (1) 1. 662 m<sup>3</sup>; (2) 0. 098 s.

**20-11** 用乙醇和甲酸[A]生产甲酸乙酯的反应是在一连续流动管式反应器中进行,反应温度为 30 °C. 甲酸和乙醇的进料摩尔比为 1 : 5,总流速为 12 dm<sup>3</sup> · min<sup>-1</sup>. 用少量硫酸作催化剂. 反应速率方程为:  $r_A = k[A]^2$ ,  $k = 0.017 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ . 混合液密度为 0. 82 g · cm<sup>-3</sup>,并假定在反应过程中保持不变. 计算:(1)甲酸的转化率为 70%时所需的反应器有效容积;(2)若反应器是一根 5 cm 内径的管子,问总长为多少.

**答案** (1) 454. 5 dm<sup>3</sup>; (2) 231. 48 m.

**20-12** SO<sub>2</sub> 在气相中用 NO 为催化剂氧化为 SO<sub>3</sub>,过程为

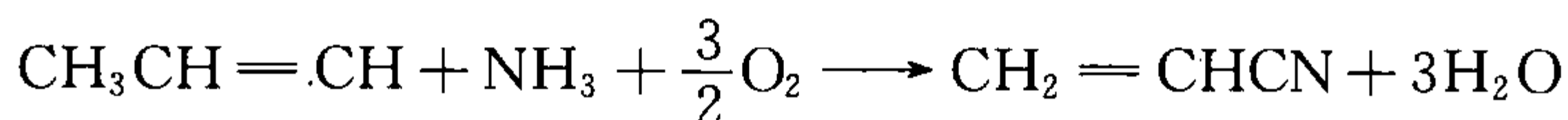


若第一步是控速步骤,试导出以  $\frac{d[\text{SO}_3]}{dt}$  表示的速率方程. 为什么在导出的速率方程中不包含 SO<sub>2</sub> 的浓度.

**答案**  $\frac{d[\text{SO}_3]}{dt} = 2k_1[\text{NO}]^2[\text{O}_2]$ .

因为速率方程是由控速步骤决定的,而[SO<sub>2</sub>]出现在控速步骤的后面,所以在速率方程中不出现.

**20-13** 在沸腾床中用磷钼铋铈-微球硅胶催化剂使丙烯氨氧化为丙烯腈:

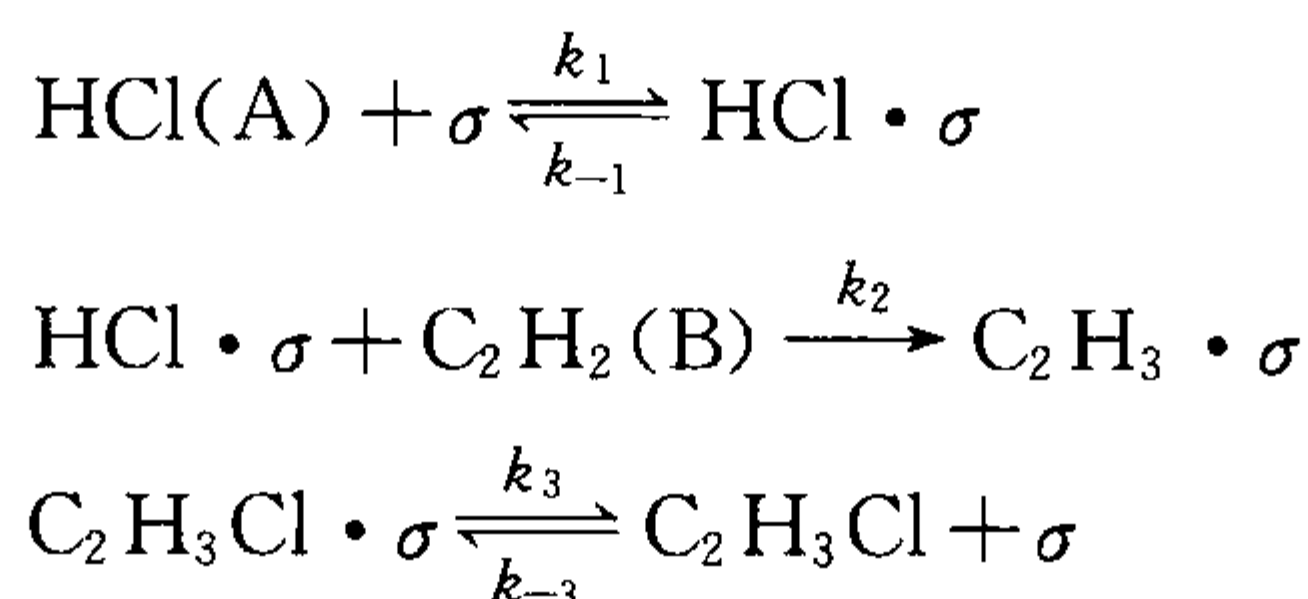


原料气的流量为 1. 7 dm<sup>3</sup>(标) · min<sup>-1</sup>,内中含丙烯 79. 95%. 产品用水吸收,吸收液体积为 311. 67 cm<sup>3</sup> · min<sup>-1</sup>,其中丙烯腈浓度为 0. 67%. 该溶液的质量密度为 1. 00 g · cm<sup>-3</sup>,尾气量为 11. 74 dm<sup>3</sup>(标) · min<sup>-1</sup>,内中丙烯含量为 0. 8%. 计算丙烯腈的产率、丙烯转化率和丙烯转化为丙烯腈的选择性.

**答案** 产率 = 64. 9%,转化率 = 93. 0%,选择性 = 69. 8%.

**20-14** 见习题选解.

**20-15** 乙炔与氯化氢在 HgCl<sub>2</sub>-活性炭催化剂催化下生成氯乙烯的反应历程为:



若第二步表面反应是控速步骤,试导出速率方程.



答案 
$$r = \frac{k_2(k_1/k_{-1})p_{\text{HCl}}p_{\text{C}_2\text{H}_2}}{1 + \left(\frac{k_1}{k_{-1}}\right)p_{\text{HCl}} + \left(\frac{k_{-3}}{k_3}\right)p_{\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}}}$$

20-16 见习题选解.

20-17 对于恒容的理想气体反应,由于压力比较容易测定,因此可以用参加反应的各物质的分压变化来表示反应速率.

(1) 对于理想气体的恒容反应,反应速率表示为  $r_c = \frac{1}{\nu_i} \frac{dc_i}{dt}$ ,证明以分压表示速率  $r_p \left( = \frac{1}{\nu_i} \frac{dp_i}{dt} \right)$  与  $r_c$  的关系  $r_c = r_p(RT)^{-1}$ ;

(2) 证明  $k_c = k_p(RT)^{n-1}$ ;

(3) 证明  $E_{a,c} = E_{a,p} + (n-1)RT$ ;

(4) 测得 45 °C 时  $\text{N}_2\text{O}_5$  的分解反应:  $\text{N}_2\text{O}_5 \longrightarrow 2\text{NO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$ , 在不同时刻的分压为

时间/s	0	600	1 200	2 400	3 600	4 800	6 000	7 200
$p_{\text{N}_2\text{O}_5}/\text{kPa}$	39.44	32.93	24.66	14.00	7.73	4.40	2.40	1.33

将分压数据换算为物质的量浓度(单位:  $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ),分别用作图求出  $k_c$  和  $k_p$ ,结果说明了什么?

答案 (1)~(3)略;(4)  $k_c = k_p = 4.78 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ,说明是一级反应.

20-18 低压汞灯发射的紫外光的波长有:184.7, 253.7 nm 和 366.0 nm,分别计算它们相应的光子能量.已知某分子的解离能为 3.93 eV,试讨论上述各种波长的紫外光能否使该分子解离.

答案 6.73, 4.90, 3.39( $\text{eV} \cdot \text{光子}^{-1}$ ),前两者能,最后者不能.

20-19 (1)中压汞灯发射波长 313.0 nm 的紫外光功率为 6 W,试计算每秒发射光子的爱因斯坦数;(2)氮分子激光器产生的激光波长为 337.0 nm,脉冲峰功率为 200 kW,持续时间为 10 ns,假设脉冲形状是矩形的,试计算每个脉冲发射的光子数.

答案 (1)  $1.57 \times 10^{-5}$ ; (2)  $3.39 \times 10^{15}$ .

20-20 呋喃在波长为 250 nm 处有一吸收带,当该波长的入射光通过盛有  $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  呋喃溶液的 10 cm 长吸收池时,有 20.6% 的光吸收. 求算:(1)该溶液的光密度;(2)在 250 nm 时呋喃的摩尔吸收系数;(3)当呋喃浓度改为  $0.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  时光的透光度.

答案 (1) 0.100; (2)  $1.00 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ; (3) 0.010 0.

20-21 见习题选解.

20-22 甲苯的荧光量子产率是 0.14,系间穿越的量子产率是 0.50,单线态寿命是  $3.4 \times 10^{-8} \text{ s}$ . 求算:(1)系间穿越的速度常数;(2)荧光辐射的寿命.

答案 (1)  $1.47 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ ; (2)  $2.4 \times 10^{-7} \text{ s}$ .

20-23 见习题选解.

20-24 见习题选解.

20-25 见习题选解.

20-26 见习题选解.

20-27 见习题选解.

20-28 见习题选解.

# 第二十一章 基元反应的速率理论

## 一、基本要点

基元反应是指能够在一次化学碰撞中完成的反应. 基元反应的速率理论主要研究如何从统计力学和量子力学的原理以及一定的反应模型来预测指前因子和活化能. 本章分别讨论了简单碰撞理论和活化络合物理论, 并分别利用这两个理论解释准单分子反应的行为, 即单分子反应的林德曼(Lindemann)理论和 RRKM 理论. 另外, 由于基元反应的反应物轨道向产物轨道的转变需要满足“分子轨道的对称性守恒”, 本章还应用能量相关理论和前线轨道理论, 对基元反应进行的难易程度和产物的立体构型进行了讨论.

### 1. 简单碰撞理论

要点为: (1) 反应物之间一定要经过碰撞才能发生反应, 反应速率  $r$  正比于分子 A 和 B 间的碰撞数  $Z_{AB}$ , 即  $r \propto Z_{AB}$ ; (2) 只有当反应物分子的相对平动能在连心线上的分量超过某临界值 (阈值  $\epsilon_c$ ) 时, 碰撞才是有效的, 反应速率  $r$  正比于有效碰撞数  $q$ , 即  $r \propto q$ . 由此得:

$$\begin{aligned} r &= (Z_{AB}/L) \times q \\ &= \pi d^2 L \left( \frac{8RT}{\pi\mu} \right)^{1/2} [A][B] e^{-E_c/RT} \end{aligned}$$

与  $r = k[A][B]$  比较, 得

$$k = \pi d^2 L \left( \frac{8RT}{\pi\mu} \right)^{1/2} \cdot e^{-E_c/RT}$$

或

$$k = \pi d^2 L \left( \frac{8RT}{\pi\mu} \right)^{1/2} e^{1/2} e^{-E_a/RT}$$

式中,  $A_{\text{碰}} = \pi d^2 L \left( \frac{8RT}{\pi\mu} \right)^{1/2} e^{1/2}$ , 计算值与实验值的偏差引入空间因子  $p$  进行修正:

$$A_{\text{实}} = p \times A_{\text{碰}}.$$

### 2. 活化络合物理论

要点为: (1) 反应分子间必须经过碰撞, 但这种碰撞不是直接生成产物, 而是生成一个以一定构型存在的过渡态, 并假定过渡态和反应物之间存在化学平衡, 即  $A + B \rightleftharpoons AB^\ddagger$ ; (2) 一旦反应获得过渡态的构型, 则反应物一定会向产物转化, 且过渡态的分解速率可作为整个反应的速度, 即  $AB^\ddagger \xrightarrow{\nu^\ddagger} p$ . 由此得:

$$\begin{aligned} A + B &\xrightleftharpoons{K_c} AB^\ddagger \xrightarrow{\nu^\ddagger} p \\ r &= \nu^\ddagger [AB^\ddagger] \\ &= \nu^\ddagger K_c^\ddagger [A][B] \end{aligned}$$

和  $r = k[A][B]$  比较, 得:  $k = \nu^\ddagger \cdot K_c^\ddagger$ , 对于  $K_c^\ddagger$  一般有以下两种处理方式, 并最终得到:

(1) 统计力学处理.

$$k = \frac{k_B T}{h} \frac{f_{AB}^\ddagger}{f_A \cdot f_B} e^{-E_0/RT}$$

式中,  $E_0$  为过渡态和反应物的基态能量之差或称为 0 K 时的活化能.

(2) 热力学处理.

$$k_c = \frac{k_B T}{h} (C^\ominus)^{1-n} e^{\Delta_r S_m^\ominus/R} e^{-\Delta_r H_m^\ominus/RT}$$

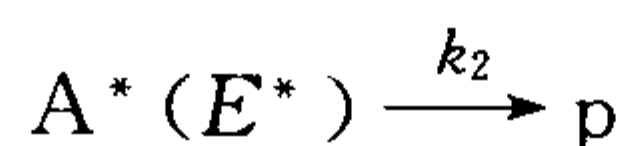
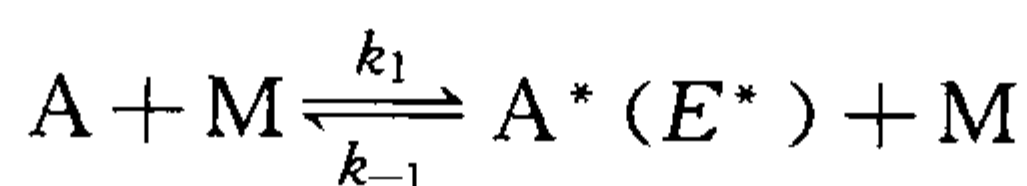
或

$$k_c = \frac{k_B T}{h} (C^\ominus)^{1-n} e^{\Delta_r S_m^\ominus/R} e^n e^{-E_a/RT}$$

式中,  $\frac{k_B T}{h} (C^\ominus)^{1-n} e^{\Delta_r S_m^\ominus/R} e^n = A_{\text{过}}$

### 3. 单分子反应理论

Lindemann 拟定的单分子反应机理如下:



其中激活速率常数  $k_1$  由碰撞理论计算,  $k_1 = \pi d^2 \left( \frac{8RT}{\pi\mu} \right)^{1/2} e^{-E^*/RT}$ , 而失活速率常数与能量无关,  $k_{-1} = \pi d^2 \left( \frac{8RT}{\pi\mu} \right)^{1/2}$ ;  $k_2$  也与能量无关. 令  $-\frac{d[A]}{dt} = k_u[A]$ , 则

$$k_u = \frac{k_1 k_2 [A]}{k_{-1} [A] + k_2} \quad (\text{假定 } M = A)$$

表明单分子反应没有简单级数, 当压力较高时,  $k_u = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}}$ , 反应表现为一级; 当压力较低时,  $k_u = k_1 [A]$ , 反应表现为二级.

### 4. 分子轨道对称守恒原理

这个原理认为分子轨道对称性控制基元反应进行的条件和方式. 能量相关原理则根据基元反应中反应物分子轨道以对称守恒方式转化为产物分子轨道的原则作出能量相关图, 并由此反映出反应进行的条件和方式; 而前线轨道理论则认为前线轨道的对称性在基元反应历程中起决定作用, 因此前线轨道对称性匹配决定了基元反应进行的条件和方式, 根据两者判断的结论是一致的.

## 二、例题精解

**例 1** 双分子基元反应  $\text{CO} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{CO}_2 + \text{O}$  在 2 400 至 3 000 K 时, 其表观活化能为  $51.0 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 指前因子  $3.5 \times 10^9 \text{ dm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ , 已知  $d(\text{O}_2) = 3.6 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{CO}) = 3.7 \text{ \AA}$ , 利用硬球碰撞理论求反应的指前因子和速率常数.

解 取反应温度 2 700 K,

$$\begin{aligned}
 A_{\text{碰}} &= \pi d^2 L \left( \frac{8RT}{\pi\mu} \right)^{1/2} e^{1/2} \\
 &= (3.14)(3.65 \times 10^{-10} \text{ m})^2 (6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}) \times [8 \times (8.314 \text{ J mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) \\
 &\quad (2700 \text{ K})/3.14]^{1/2} \times [(1 \text{ mol}/0.028 \text{ kg} + 1 \text{ mol}/0.032 \text{ kg}) \times 2.72]^{1/2} \\
 &= 8.1 \times 10^8 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 8.1 \times 10^{11} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ (其中 } \text{J} = \text{kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2}) \\
 k &= A \exp(-E_a/RT) = 8.1 \times 10^{11} \times \exp[-51000/(8.314 \times 2700)] \\
 &= 8.34 \times 10^{10} \text{ dm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

答:反应的指前因子和速率常数分别为  $8.1 \times 10^{11} \text{ dm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  和  $8.34 \times 10^{10} \text{ dm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

例 2 利用过渡态理论计算 450 K 时反应  $\text{D} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{DH} + \text{H}$  的速率常数.

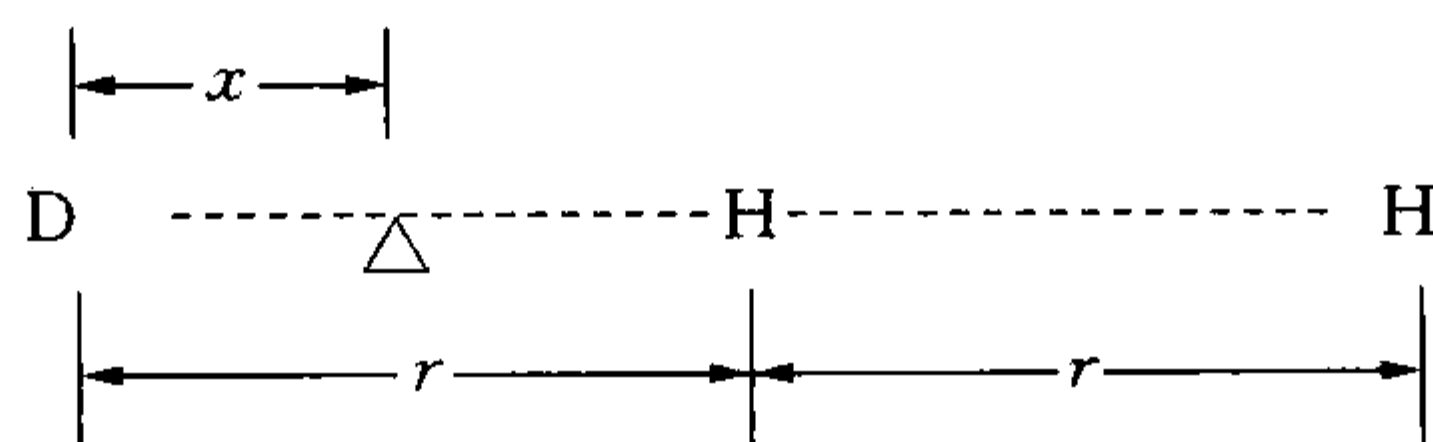
参 数	D	H <sub>2</sub>	D...H...H
$r/\text{\AA}$		0.741	$r_1 = 0.930, r_2 = 0.930$
$\bar{\omega}/\text{cm}^{-1}$		4400	870, 870, 1764, 440
$g_0$	2	1	2

$$\Delta \epsilon_0 = 5.79 \times 10^{-13} \text{ erg.}$$

$$\text{解 } k = [L(k_B T/h) \exp(-\Delta \epsilon_0/k_B T) (f_{t-\star}/V) f_{r-\star} f_{v-\star} f_{e-\star}] / [(f_{t-\text{D}}/V) f_{r-\text{D}} f_{v-\text{D}} f_{e-\text{D}} (f_{t-\text{H}_2}/V) f_{r-\text{H}_2} f_{v-\text{H}_2} f_{e-\text{H}_2}]$$

电子配分函数比值 = 1

转动:为求  $I = \sum m_i r_i^2$ , 则必须求出质心位置(见例 1 图).



例 1 图

$$2x = r - x + 2r - x, x = 0.75r; I = (11/4) r^2$$

$$f_{r-\star} / f_{r-\text{H}_2} = (11/4) (0.930)^2 / [0.5 \times (0.741)^2] = 17.3$$

振动:

$\bar{\omega}/\text{cm}^{-1}$	870	870	1764	440
$\Theta_v/T = \frac{hc\bar{\omega}}{k_B T}$	2.49	2.49	5.08	12.61

$$A_{\text{振}} = \frac{\prod_i (1 - e^{-\Theta_{v_i}/T})^{-1}}{(1 - e^{-\Theta_{v_i}/T})_{\text{H}_2}^{-1}} = \frac{[1 - \exp(-5.08)]^{-1} \times [1 - \exp(-2.49)]^{-2}}{[1 - \exp(-12.61)]^{-1}} = 1.19$$

$$\text{平动: } (f_{t-\star}/V) / (f_{t-\text{D}}/V) \times (f_{t-\text{H}_2}/V) = [m_{\text{DH}_2} / (m_{\text{D}} m_{\text{H}_2})]^{3/2} [h^2 / 2\pi k T]^{3/2} = 5.51 \times 10^{-25} \text{ cm}^3$$

$$k = 6.02 \times 10^{23} \times 1.04 \times 10^{13} \times 17.3 \times 1.19 \times 5.51 \times 10^{-25} \times \exp(-5.79 \times 10^{-20}/kT) \\ = 6.30 \times 10^9 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

答: 速率常数  $k = 6.30 \times 10^9 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .

例 3 对于  $\text{CH}_3\text{NC}$  异构化反应, 单分子速率常数随压力变化如下:

$p/\text{kPa}$	11.2	4.53
$k/10^6 \text{ s}^{-1}$	2.98	1.99

当压力为 9.33 kPa 时,  $k_u/k_\infty = 0.5$  (温度 503 K).

(1) 假定  $D = 0.45 \text{ nm}$ , 按硬球碰撞理论计算  $k_{-1}$  值.

(2) 计算  $k_1$  与  $k_2$  值.

解 (1)  $k_{-1} = \frac{L}{2} \pi d^2 \left( \frac{8RT}{\pi \mu} \right)^{1/2} = 1.4 \times 10^8 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

(2)  $k_2 = k_{-1} c_{1/2} = (k_{-1} p_{1/2})/RT = 3.1 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$

(3)  $1/k = 1/(k_1 p) + 1/k_\infty$

$1/k - 1/k' = 1/(k_1)(1/p - 1/p')$

$k_1 = 787 \text{ Pa}^{-1} \text{ s}^{-1} = 3.3 \times 10^6 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

答:  $k_{-1}$ ,  $k_1$  和  $k_2$  值分别是  $1.4 \times 10^8 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $3.3 \times 10^6 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  和  $3.1 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ .

### 三、习题选解

21-2 A 和 B 的混合物在 300 K 时每一组分的含量均为 13.33 kPa. 已知 A 和 B 的分子直径分别为 0.3 和 0.4 nm, 300 K 时平均相对速度为  $5 \times 10^2 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ , 反应速率常数为  $1.18 \times 10^5 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ , 活化能为  $40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . (1) 计算 A 和 B 分子间的碰撞频率. (2) 计算具有阈能  $E_c$  的碰撞分数和反应的方位因子.

解 (1)  $c = \frac{p}{RT}$   
 $= \frac{13.33 \times 10^3}{8.314 \times 300}$   
 $= 5.344 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$

$$Z_{AB} = L^2 \pi d^2 \left( \frac{8RT}{\pi \mu} \right)^{1/2} c^2$$

$$= (6.02 \times 10^{23})^2 \times \pi \times \left( \frac{0.3 + 0.4}{2} \times 10^{-9} \right)^2 \times 5 \times 10^2 \times (5.344)^2$$

$$= 1.99 \times 10^{33} \text{ 次} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1} = 3.31 \times 10^9 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$$

(2)  $E_c = E_a - \frac{1}{2}RT$   
 $= 40 \times 10^3 - 0.5 \times 8.314 \times 300$   
 $= 3.875 \times 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 38.75 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$



$$\begin{aligned}
 \text{碰撞分数 } q &= e^{-E_c/RT} \\
 &= e^{-3.875 \times 10^4 / 8.314 \times 300} \\
 &= 1.79 \times 10^{-7}
 \end{aligned}$$

$$\text{反应速率} = kc^2 = Z_{AB}qp$$

$$1.18 \times 10^5 \times 10^{-6} \times (5.344)^2 = 3.31 \times 10^9 \times 1.79 \times 10^{-7} \times p$$

$$\text{得方位因子 } p = 5.69 \times 10^{-3}$$

**21-5** 已测得丁二烯的气相二聚反应的活化能为  $100.25 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 其反应速率常数  $k$  可表示为:  $k = 9.2 \times 10^9 \times e^{-100250/RT} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

(1) 用活化络合物理论计算反应在 600 K 时的  $A$  值, 并与实验值作比较, 已知

$$\Delta S^\ddagger = -60.79 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(2) 用碰撞理论计算在 600 K 时的  $A$  值, 假定有效碰撞直径为  $5 \times 10^{-8} \text{ cm}$ ;

(3) 解释所得结果.

$$\begin{aligned}
 \text{解 (1) } A_{\text{过}} &= \frac{k_B T}{h} e^2 e^{\Delta_r S_m^\ddagger / R} (c^\ominus)^{1-2} \\
 &= \frac{1.38 \times 10^{-23} \times 600}{6.626 \times 10^{-34}} (\text{s}^{-1}) \times e^2 \times e^{-60.79/8.314} \times (1 \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3})^{-1} \\
 &= 6.16 \times 10^{10} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 (2) A_{\text{碰}} &= \frac{L}{2} \pi d^2 \left( \frac{8RT}{\pi \mu} \right)^{1/2} \cdot e^{1/2} \\
 &= \frac{1}{2} \times 6.02 \times 10^{23} \times \pi \times (5 \times 10^{-10})^2 \times \left( \frac{8 \times 8.314 \times 600}{\pi \times \frac{54}{2} \times 10^{-3}} \right)^{1/2} \cdot e^{1/2} \\
 &= 2.67 \times 10^8 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 2.67 \times 10^{14} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}
 \end{aligned}$$

(3) 按活化络合物理论的计算值与实验值  $A_{\text{实}} = 9.2 \times 10^9 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  接近, 但用碰撞理论的计算值相差很大, 这主要是由于碰撞理论模型过于简单, 没有考虑空间因子.

**21-7** 假定反应物和活化络合物的平动配分函数相等, 即每个自由度的  $q_t \approx 10^8 \text{ cm}^{-1}$ ; 同时假定反应物和活化络合物的转动和振动配分函数也相等, 即每个自由度的  $q_r \approx 10$ ,  $q_v \approx 1$ . 已知  $\frac{k_B T}{h} \approx 10^{13} \text{ s}^{-1}$ , 估算下列反应的指前因子:

- (1) 原子 + 原子  $\rightarrow$  双原子活化络合物;
- (2) 原子 + 线性分子  $\rightarrow$  线性活化络合物;
- (3) 线性分子 + 线性分子  $\rightarrow$  线性活化络合物;
- (4) 非线性分子 + 非线性分子  $\rightarrow$  非线性活化络合物.

$$\text{解 } A = \frac{k_B T}{h} \frac{f_{AB}^\ddagger}{f_A f_B}$$

$$(1) A = \frac{k_B T}{h} \frac{q_t^3 \times q_r^2}{q_t^3 \times q_t^3} = 10^{13} \frac{10^2}{(10^8)^3} = 10^{-9} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{分子}^{-1}$$

$$(2) A = \frac{k_B T}{h} \frac{q_t^3 \times q_r^2 \times q_v^{3(N_A+1)-6}}{q_t^3 \times (q_t^3 \times q_r^2 \times q_v^{3N_A-5})} = 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{分子}^{-1}$$

$$(3) A = \frac{k_B T}{h} \frac{q_t^3 \times q_r^2 \times q_v^{3(N_A+N_B)-6}}{(q_t^3 \times q_r^2 \times q_v^{3N_A-5})(q_t^3 \times q_r^2 \times q_v^{3N_B-5})} = 10^{-13} \text{ cm}^3 \cdot \text{分子}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$(4) A = \frac{k_B T}{h} \frac{q_t^3 \times q_r^3 \times q_v^{3(N_A+N_B)-7}}{(q_t^3 \times q_r^3 \times q_v^{3N_A-6})(q_t^3 \times q_r^3 \times q_v^{3N_B-6})} = 10^{-14} \text{ cm}^3 \cdot \text{分子}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

**21-9** 测得反应  $\text{O} + \text{HO}_2 \longrightarrow \text{OH} + \text{O}_2$  在  $T_1 = 298 \text{ K}$  时,  $k_1 = 6.1 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{分子}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $T_2 = 229 \text{ K}$  时,  $k_2 = 7.57 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{分子}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . (1) 利用实验数据, 求出活化能  $E_a$ ; (2) 用过渡态理论计算  $298 \text{ K}$  时热力学函数  $\Delta_r U^\ddagger$ ,  $\Delta_r H^\ddagger$ ,  $\Delta_r S^\ddagger$  和  $\Delta_r G^\ddagger$  之值.

解 (1)  $\ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$

$$\ln \frac{7.57 \times 10^{-11}}{6.1 \times 10^{-11}} = -\frac{E_a}{8.314} \times \left( \frac{1}{229} - \frac{1}{298} \right)$$

得  $E_a = -1.775 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\begin{aligned} (2) \Delta_r H^\ddagger &= E_a - 2RT \\ &= -1.775 \times 10^3 - 2 \times 8.314 \times 298 \\ &= -6.730 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r U^\ddagger &= \Delta_r H^\ddagger - \Delta n RT \\ &= \Delta_r H^\ddagger + RT \\ &= -6.730 \times 10^3 + 8.314 \times 298 \\ &= -4.253 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$k_c = \frac{k_B T}{h} e^{\Delta_r S^\ddagger / R} e^{-\Delta_r H^\ddagger / RT}$$

$$6.02 \times 10^{23} \times 6.1 \times 10^{-11} \times 10^{-3} = \frac{1.38 \times 10^{-23} \times 298}{6.626 \times 10^{-34}} \times e^{\Delta_r S^\ddagger / R} \times e^{-6.730 \times 10^3 / 8.314 \times 298}$$

得  $\Delta_r S^\ddagger = -20.07 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} (c^\ominus = 1 \text{ dm}^{-3} \cdot \text{mol})$

$$\begin{aligned} \Delta_r G^\ddagger &= \Delta_r H^\ddagger - T \Delta_r S^\ddagger \\ &= -6.730 \times 10^3 - 298 \times (-20.07) = -1.272 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

**21-13** 实验测得反应  $\text{H} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{H}_2 + \text{H}$  的活化  $E_a = 31.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $D_{\text{H}} = 7.4 \times 10^{-11} \text{ m}$ ,  $D_{\text{H}_2} = 2.5 \times 10^{-10} \text{ m}$ . 试用简单碰撞理论计算  $300 \text{ K}$  时反应之速率常数.

解  $k = \pi d^2 \left( \frac{8RT}{\pi \mu} \right)^{1/2} e^{-E_c / RT} = \pi d^2 \left( \frac{8RT}{\pi \mu} \right)^{1/2} e^{1/2} e^{-E_a / RT}$

碰撞理论计算的关键之处是单位要一致. 如以 SI 单位表示, 则

$$\begin{aligned} k &= \pi \left( \frac{7.4 \times 10^{-11} + 2.5 \times 10^{-10}}{2} \right)^2 \left( \frac{8 \times 8.314 \times 300}{\pi \times 1 \times 2 \times 10^{-3} / (1+2)} \right)^{1/2} e^{1/2} e^{-31.4 \times 10^3 / 8.314 \times 300} \\ &= 1.430 \times 10^{-21} \text{ m}^3 \cdot \text{分子}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = 8.614 \times 10^2 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \\ &= 8.614 \times 10^5 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \end{aligned}$$

如以 c. g. s. 制表示, 则

$$\begin{aligned}
k &= \pi \left( \frac{7.4 \times 10^{-11} \times 10^2 + 2.5 \times 10^{-10} \times 10^2}{2} \right)^2 \\
&\quad \times \left( \frac{8 \times 8.314 \times 10^7 \times 300}{\pi \times 1 \times 2 / (1+2)} \right)^{1/2} e^{1/2} e^{-31.4 \times 10^{10} / 8.314 \times 10^7 \times 300} \\
&= 1.430 \times 10^{-15} \text{ 分子}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} = 8.614 \times 10^8 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \\
&= 8.614 \times 10^5 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}
\end{aligned}$$

**21-14** 根据下列已知数据,计算 500 K 时反应  $\text{Cl} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{HCl} + \text{H}$  的指前因子  $A$  及活化熵  $\Delta_r^\ddagger S_m^\ominus$ .

参数	Cl	H <sub>2</sub>	$\text{Cl} \cdots \text{H} \cdots \text{H}$ $r_2 \quad r_1$
$M / (\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$	35.45	2.016	37.47
$r / \text{\AA}$		0.74	$r_1 = 0.92, r_2 = 1.45$
$\bar{\omega} / \text{cm}^{-1}$		4395	560, 560, 1460
$g_0$	4	1	2

注: $A$  的实验值是  $8 \times 10^{10} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .

**解** 假定  $E_0 = E_a$ , 则  $A = \frac{k_B T}{h} \frac{f_{AB}^\ddagger}{f_A f_B}$ . 如同以前用统计热力学求平衡常数一样, 为了计算上不易出错, 我们一般分步进行计算.

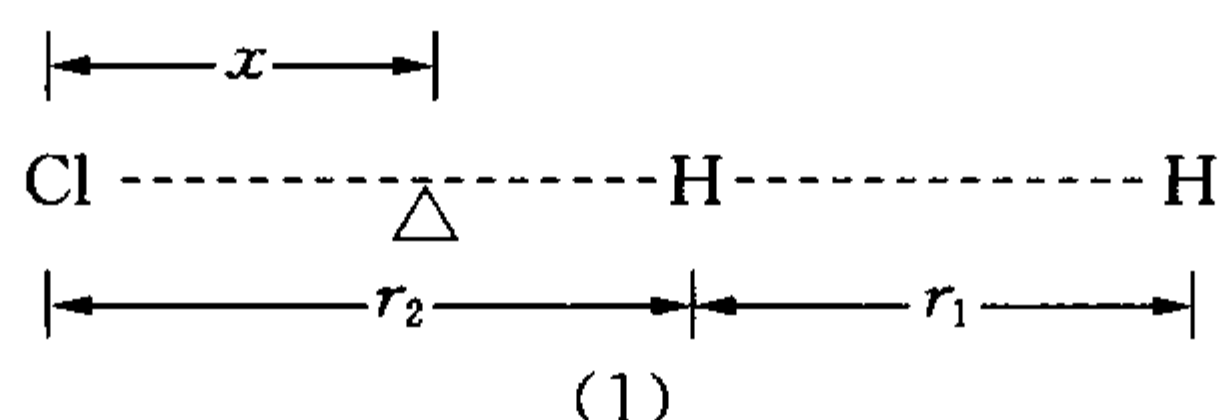
$$A = A_{\text{通}} \times A_{\text{平}} \times A_{\text{转}} \times A_{\text{振}} \times A_{\text{电}}$$

$$\text{其中 } A_{\text{通}} = \frac{k_B T}{h} = \frac{1.38 \times 10^{-23} \times 500}{6.626 \times 10^{-34}} = 1.04 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$$

$$\begin{aligned}
A_{\text{平}} &= \left( \frac{2\pi m^\ddagger k_B T}{h^2} \right)^{3/2} / \left( \frac{2\pi m_{\text{Cl}} k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \left( \frac{2\pi m_{\text{H}_2} k_B T}{h^2} \right)^{3/2} = \left( \frac{m^\ddagger}{m_{\text{Cl}} m_{\text{H}_2}} \right)^{3/2} \left( \frac{h^2}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \\
&= \left( \frac{37.47 \times 10^{-3} / \text{L}}{35.45 \times 10^{-3} / \text{L} \times 2.016 \times 10^{-3} / \text{L}} \right)^{3/2} \left[ \frac{(6.626 \times 10^{-34})^2}{2\pi \times 1.38 \times 10^{-23} \times 500} \right]^{3/2} \\
&= 1.81 \times 10^{-31} \text{ m}^3 \cdot \text{分子}^{-1}
\end{aligned}$$

$$A_{\text{转}} = \left( \frac{8\pi^2 I^\ddagger k_B T}{h^2} \right) / \left( \frac{8\pi^2 I_{\text{H}_2} k_B T}{2h^2} \right) = \frac{2I^\ddagger}{I_{\text{H}_2}}$$

为求  $I = \sum m_i r_i^2$ , 则必须求出质心位置(见习题 21-14 图(1)).

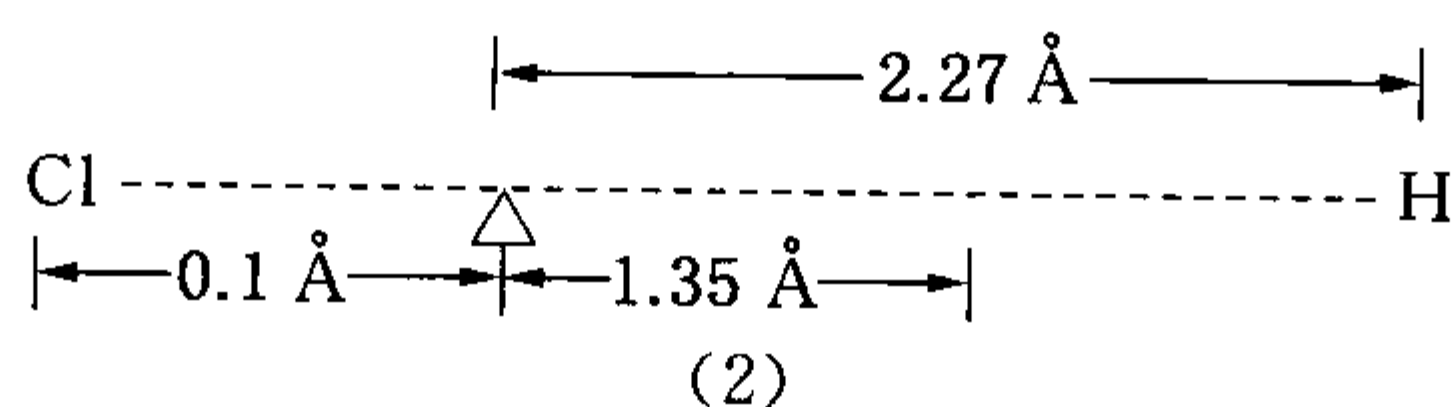


习题 21-14 图

$$\text{Cl} \times x = \text{H} \times (r_2 - x) + \text{H} \times (r_1 + r_2 - x)$$

$$35.45x = 1.01 \times (1.45 - x) + 1.01 \times (0.92 + 1.45 - x); \quad x = 0.10 \text{ \AA}$$

即如习题 21-14 图(2)所示:



习题 21-14 图

所以  $I^\ddagger = \sum m_i r_i^2 = 35.45 \times 0.1^2 + 1.01 \times 1.35^2 + 1.01 \times 2.27^2 = 7.40 \text{ g} \cdot \text{\AA}^2$

$$A_{\text{转}} = \frac{2I^\ddagger}{I_{\text{H}_2}} = \frac{2 \times 7.40}{(1/2) \times (0.74)^2} = 54.05$$

$$A_{\text{振}} = \frac{\prod_i (1 - e^{-\Theta_v/T})^{-1}}{(1 - e^{-\Theta_v/T})_{\text{H}_2}^{-1}}$$

$\bar{\omega}$	560	560	1 460	4 395
$\Theta_v/T = \frac{hc\bar{\omega}}{k_B T}$	1.61	1.61	4.21	12.60

$$A_{\text{振}} = \frac{(1 - e^{-4.21})^{-1} (1 - e^{-1.61})^{-2}}{(1 - e^{-12.60})^{-1}} = 1.59$$

$$A_{\text{电}} = \frac{g_e^\ddagger}{(g_e)_{\text{Cl}} \times (g_e)_{\text{H}_2}} = \frac{2}{4 \times 1} = 0.50$$

所以  $A = A_{\text{通}} \times A_{\text{平}} \times A_{\text{转}} \times A_{\text{振}} \times A_{\text{电}} = 1.04 \times 10^{13} \times 1.81 \times 10^{-31} \times 54.05 \times 1.59 \times 0.50$   
 $= 8.09 \times 10^{-17} \text{ m}^3 \cdot \text{分子}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = 4.87 \times 10^{10} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

又  $A = \frac{k_B T}{h} e^2 e^{\Delta_r^\ddagger S_m^\ominus / R} (c^\ominus)^{1-2}$

令  $c^\ominus = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 则

$$4.87 \times 10^{10} = 1.04 \times 10^{13} \times e^2 \times e^{\Delta_r^\ddagger S_m^\ominus / R}$$

得  $\Delta_r^\ddagger S_m^\ominus = -63.3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

**21-15** 实验测得,在恒压下,某气相双分子异构化反应的速率常数符合下列关系

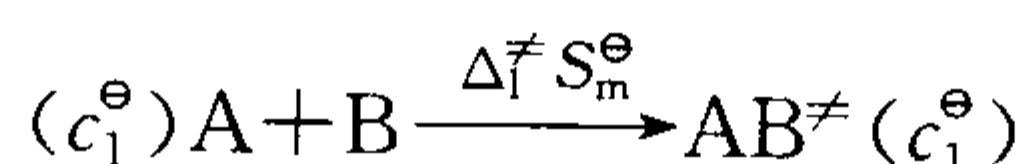
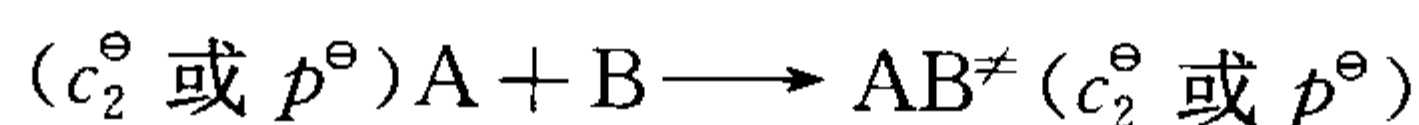
$$k = 2.28 \times 10^8 \exp(-116.65 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} / RT) \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

(1) 计算 600 K,  $c_1^\ominus = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  时的  $\Delta_1^\ddagger H_m^\ominus$  和  $\Delta_1^\ddagger S_m^\ominus$ ;

(2) 计算 600 K,  $c_2^\ominus = 1 \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$  时的  $\Delta_2^\ddagger H_m^\ominus$  和  $\Delta_2^\ddagger S_m^\ominus$ ;

(3) 计算 600 K,  $p^\ominus = 101.325 \text{ kPa}$  时的  $\Delta_3^\ddagger H_m^\ominus$  和  $\Delta_3^\ddagger S_m^\ominus$ ;

(4) 通过下列循环由  $\Delta_1^\ddagger S_m^\ominus$  计算  $\Delta_2^\ddagger S_m^\ominus$  和  $\Delta_3^\ddagger S_m^\ominus$ , 并和(2), (3)结果进行比较.



解 (1)  $k_c = \frac{k_B T}{h} (C^\ominus)^{1-n} e^{\Delta_1^\ddagger S_m^\ominus / R} e^{-\Delta_1^\ddagger H_m^\ominus / RT}$

$$= \frac{k_B T}{h} (C^\ominus)^{1-n} e^n e^{\Delta_1^\ddagger S_m^\ominus / R} e^{-E_a / RT}$$

式中,  $\Delta_1^\ddagger H_m^\ominus = E_a - nRT$

$$\Delta_1^\ddagger H_m^\ominus = 116.65 \times 10^3 - 2 \times 8.314 \times 600 = 1.067 \times 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$A_c = \frac{k_B T}{h} (C^\ominus)^{-1} e^2 e^{\Delta_1^\ddagger S_m^\ominus / R}$$

$$2.28 \times 10^8 (\text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}) = \frac{1.38 \times 10^{-23} \times 600}{6.626 \times 10^{-34}} (\text{s}^{-1}) (1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3})^{-1} e^2 e^{\Delta_1^\ddagger S_m^\ominus / R}$$

得  $\Delta_1^\ddagger S_m^\ominus = -107.3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

(2) 由于  $\Delta_r^\ddagger H_m^\ominus = E_a - 2RT$  不涉及标准态, 所以

$$\Delta_2^\ddagger H_m^\ominus = \Delta_1^\ddagger H_m^\ominus = 1.067 \times 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{又 } 2.28 \times 10^8 \times 10^3 (\text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}) = \frac{1.38 \times 10^{-23} \times 600}{6.626 \times 10^{-34}} (\text{s}^{-1}) (1 \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3})^{-1} e^2 e^{\Delta_2^\ddagger S_m^\ominus / R}$$

得  $\Delta_2^\ddagger S_m^\ominus = -49.92 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

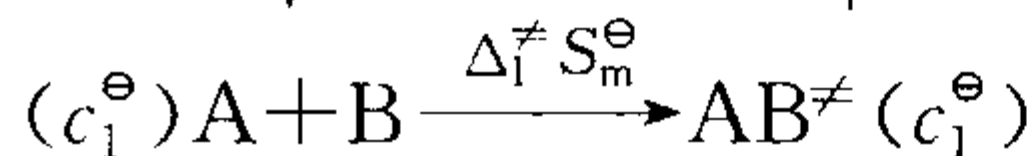
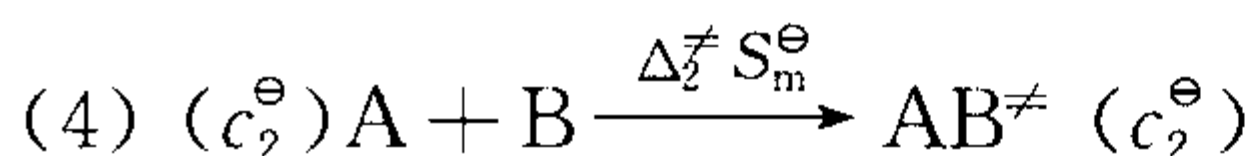
(3) 同样  $\Delta_3^\ddagger H_m^\ominus = 1.067 \times 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$A_c = \frac{k_B T}{h} \left( \frac{p^\ominus}{RT} \right)^{-1} e^2 e^{\Delta_3^\ddagger S_m^\ominus / R}$$

即  $2.28 \times 10^8 \times 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$

$$= \frac{1.38 \times 10^{-23} \times 600}{6.626 \times 10^{-34}} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \left( \frac{1.013 \times 10^5}{8.314 \times 600} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \right)^{-1} e^2 e^{\Delta_3^\ddagger S_m^\ominus / R}$$

得  $\Delta_3^\ddagger S_m^\ominus = -139.7 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$



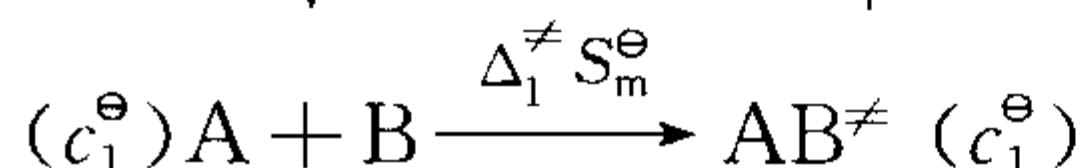
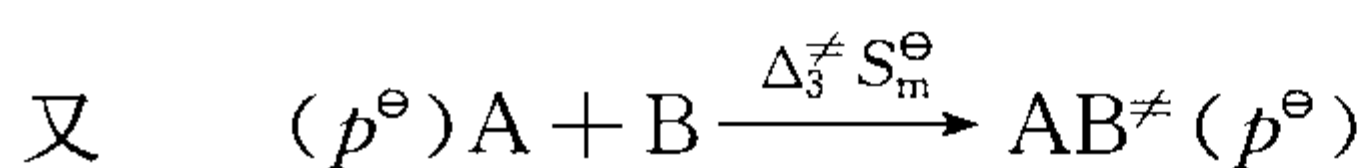
令  $p_1 = c_1^\ominus RT$ ,  $p_2 = c_2^\ominus RT$

则  $\Delta S' = -2R \ln \frac{p_1}{p_2} = -2R \ln \frac{c_1^\ominus}{c_2^\ominus}$

$$\Delta S'' = -R \ln \frac{c_2^\ominus}{c_1^\ominus}$$

$$\Delta_2^\ddagger S_m^\ominus = \Delta S' + \Delta_1^\ddagger S_m^\ominus + \Delta S''$$

$$= \Delta_1^\ddagger S_m^\ominus - R \ln \frac{c_1^\ominus}{c_2^\ominus} = -107.3 - 8.314 \ln \frac{c_2^\ominus \times 10^{-3}}{c_2^\ominus} = -49.92 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$





$$\begin{aligned}\Delta_3^\ddagger S_m^\ominus &= \Delta_1^\ddagger S_m^\ominus + \Delta S' + \Delta S'' = \Delta_1^\ddagger S_m^\ominus - 2R \ln \frac{p_1}{p^\ominus} - R \ln \frac{p^\ominus}{p_1} = \Delta_1^\ddagger S_m^\ominus - R \ln \frac{p_1}{p^\ominus} \\ &= -107.3 - 8.314 \ln \frac{10^3 \times 8.314 \times 600}{1.013 \times 10^5} = -139.7 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

本题的结果具体显示了活化熵  $\Delta_1^\ddagger S_m^\ominus$  的值与标准态的选择有关,因此计算的活化熵应指明标准态;而对于理想气体反应,活化焓  $\Delta_1^\ddagger H_m^\ominus$  与标准态的选择无关,因为它只是温度的函数。

**21-16** 在林德曼拟定的单分子反应机理中,各个速率常数均遵守阿累尼乌斯表达式  $k_1 = A_1 \exp(-E_a/RT)$ ,  $k_{-1} = A_{-1}$ ,  $k_\infty = A_\infty \exp(-E_a/RT)$ 。

(1) 假定  $k_1$  和  $k_{-1}$  是根据碰撞理论计算得到的,即  $A_1 \approx A_{-1}$ ,试证明  $k_2 = A_\infty$ 。

(2) 实验得到  $\text{CH}_3\text{NC}$  异构化反应的  $k_\infty = 3.98 \times 10^{13} \exp(-1.61 \times 10^5/RT) \text{ s}^{-1}$ , 根据(1)中结果求  $k_2$  的理论值。

(3) 实验得到 472 K 时  $p_{1/2} = 5.06 \text{ kPa}$ , 碰撞直径  $d = 0.9 \text{ nm}$ , 根据  $p_{1/2}$  和  $k_{-1}$  求  $k_2$  的实验值。

解 (1) 已知  $k_\infty = k_2 \times \frac{k_1}{k_{-1}}$

$$k_\infty = A_\infty \exp(-E_a/RT) = k_2 \times \frac{A_1 \exp(-E_a/RT)}{A_{-1}}$$

由于  $A_1 \approx A_{-1}$ , 所以  $k_2 = A_\infty$ ;

(2)  $k_2 = A_\infty = 3.98 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ ;

$$\begin{aligned}(3) \quad k_{-1} &= \frac{L}{2} \pi d^2 \left( \frac{8RT}{\pi \mu} \right)^{1/2} \\ &= \frac{1}{2} \times 6.02 \times 10^{23} \times \pi \times (0.9 \times 10^{-9})^2 \times \left( \frac{8 \times 8.314 \times 472}{\pi \times (39/2) \times 10^{-3}} \right)^{1/2} \\ &= 5.34 \times 10^8 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}\end{aligned}$$

又  $k_\infty = p_{1/2} k_1$

$$A_\infty \exp(-E_a/RT) = p_{1/2} A_1 \exp(-E_a/RT)$$

得  $A_\infty = p_{1/2} A_1$

由于  $k_2 = A_\infty$ ,  $A_1 = A_{-1} = k_{-1}$

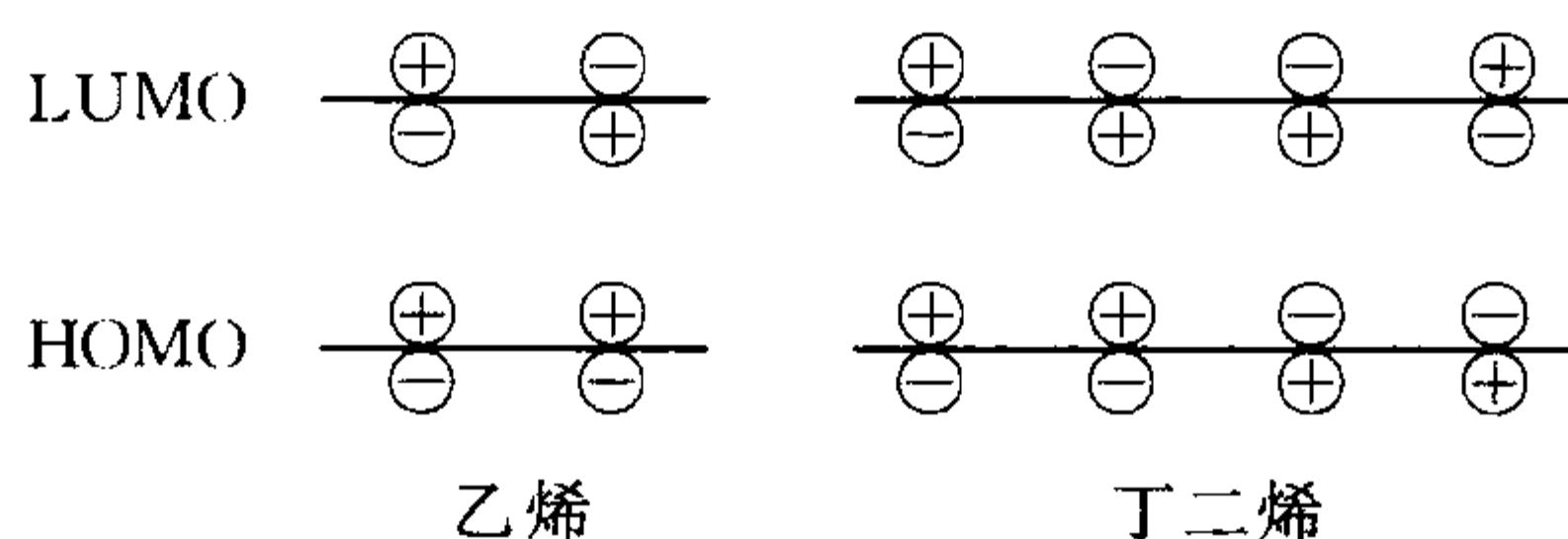
$$\text{所以 } k_2 = p_{1/2} \times k_{-1} = \frac{5.06 \times 10^3}{8.314 \times 472} \times 5.34 \times 10^8 = 6.89 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$$

本题中(2), (3)的结果具有实际意义,它表示受激分子分解成产物的速率比林德曼理论所预期的要慢得多,这是因为实际上  $k_2$  也是能量的函数,RRKM 理论对此作了解释。

**21-17** 试分别用前线轨道理论和能量相关原理讨论乙烯与丁二烯环加成反应的条件。

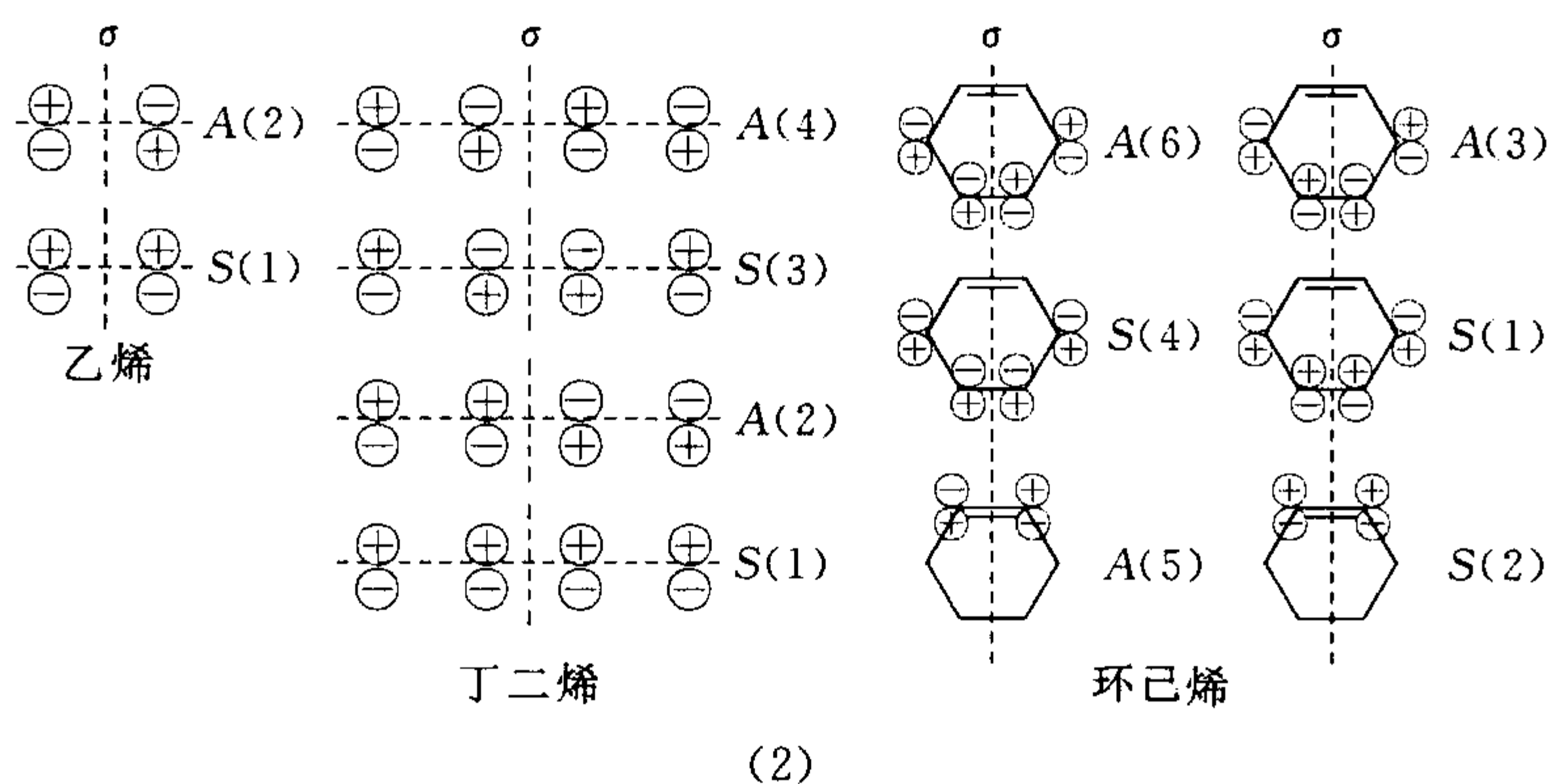
解 前线轨道理论和能量相关理论是利用分子轨道对称性分析基元反应进行条件和方式的最常用的两种理论方法。

前线轨道理论的基本思想是:将分子中的最高电子占有轨道(HOMO)和最低空轨道(LUMO)在化学反应中的作用看作和原子中价轨道的作用相仿,称为前线轨道。前线分子轨道的对称性在分子反应过程中起主要作用。



习题 21-17 图

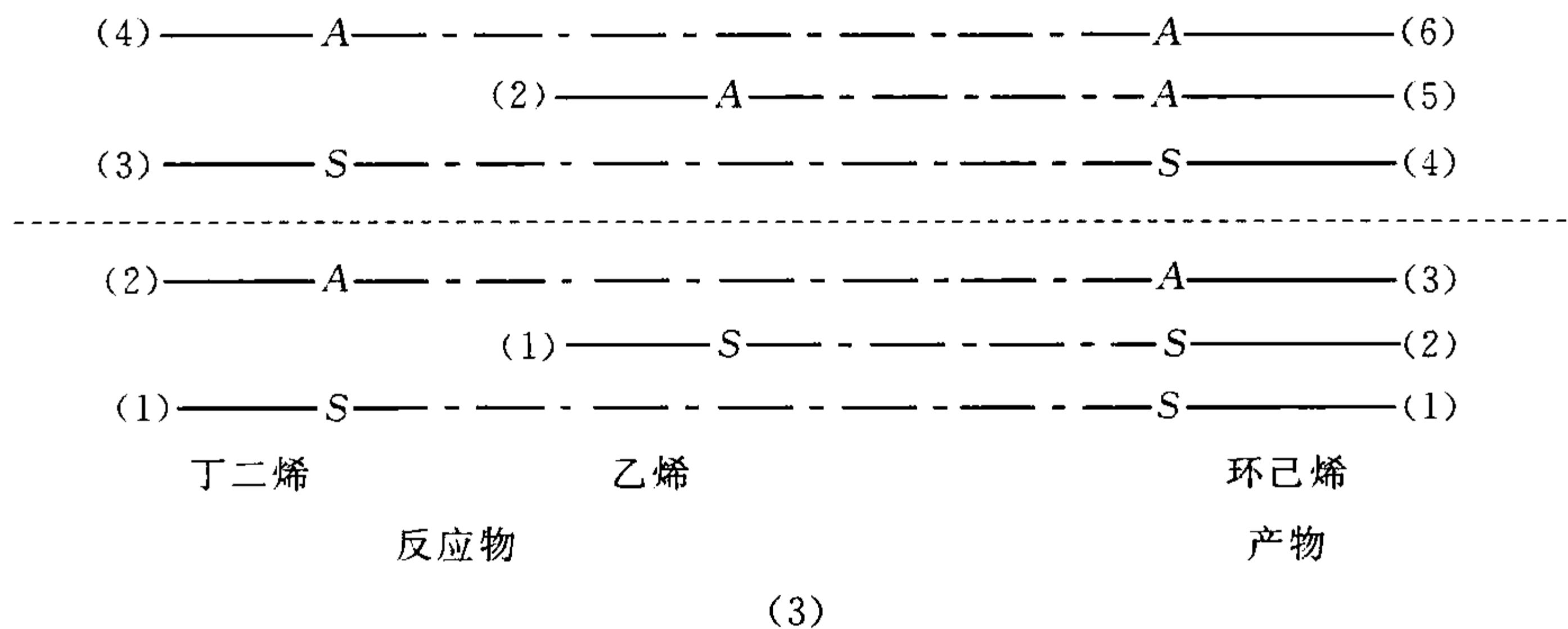
乙烯和丁二烯的前线轨道分别如习题 21-17 图(1)所示.



习题 21-17 图

要发生化学反应,一定会有电子流动,所以必定是一个分子的 HOMO 与另一个分子的 LUMO 相互作用. 若乙烯和丁二烯分子都处在电子基态,则无论是乙烯的 HOMO 与丁二烯的 LUMO 反应,还是乙烯的 LUMO 与丁二烯的 HOMO 反应,对称性都是匹配的. 所以乙烯与丁二烯的反应是在电子基态进行的,即加热即可反应.

能量相关理论处理基元反应的步骤是,首先找出在反应中守恒的对称元素,然后对所有反应物分子轨道和产物分子轨道标出相对于该元素的对称性,最后按能量相近、对称性相同、相同对称性不相交的规则构成能量相关图(见习题 21-17 图(3)). 乙烯和丁二烯反应过程中  $\sigma$  面是保持不变的对称元素,丁二烯、乙烯及产物环己烯的各分子轨道对称性见习题 21-17 图(3).



习题 21-17 图

由于相交线与中线不相交,所以该反应条件是加热.

## 四、习题答案

**21-1** 对  $A+B \rightarrow P$  的双分子基元反应, 反应速率如《物理化学》一书的(21-1-7)式所示, 当  $[A]=[B]=1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  时, 计算 298 K 时  $\pi d_{AB}^2 L (8RT/\pi\mu)^{1/2} [A][B]$  的值. 单位用  $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$  表示. 已知  $d_{AB}=1.7 \times 10^{-8} \text{ cm}$ , A 和 B 的摩尔质量分别是 2.016 和 19  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

**答案**  $1.02 \times 10^{-11} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .

**21-2** 见习题选解.

**21-3** 气态乙醛的热分解活化能  $E_a=190.372 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 一个乙醛分子的直径为  $5 \times 10^{-8} \text{ cm}$ , 该分解反应为二级反应. (1) 计算 800 K 和 101.325 kPa 时每秒每立方厘米的碰撞数; (2) 计算二级速率常数  $k$ , 单位以  $\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  表示.

**答案** (1)  $2.90 \times 10^{28}$ , (2)  $0.127 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .

**21-4** 测得 HI 在 393.7 °C 时分解的速率常数  $k=2.6 \times 10^{-4} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , 反应的活化能  $E_a=190.79 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . 试用碰撞理论计算二级反应的速率常数. HI 的摩尔质量为 127.9  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 碰撞直径为  $3.5 \times 10^{-8} \text{ cm}$ , 方位因子  $P=1$ .

**答案**  $1.02 \times 10^{-4} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .

**21-5** 见习题选解.

**21-6** 用过渡态理论和下表的碱性水解(25 °C)数据计算反应速率常数  $k$ , 并从计算结果说明为什么活化焓相同的水解反应的速率相差这么大.

溶剂	酯	$\Delta H_{\ddagger}^{\ominus}/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta S_{\ddagger}^{\ominus}/(\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	$k/(\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$
水	蚁酸甲酯	41.0	-70.03	38.4
水	乙酸甲酯	40.21	-125.9	—
85%乙醇	蚁酸乙酯	57.99	-41.13	2.82
85%乙醇	乙酸乙酯	58.99	-88.28	—

**答案**  $89.7 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ;  $0.149 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ;  $3.06 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ;  $7.05 \times 10^{-3} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .

**21-7** 见习题选解.

**21-8** 根据过渡态理论的速率常数公式  $k_c = \frac{k_B T}{h} K_c^{\ddagger}$  和以浓度表示的平衡常数  $K_c^{\ddagger}$  与热力学平衡常数  $K_c^{\ominus, \ddagger}$  间的关系式  $K_c^{\ddagger} = K_c^{\ominus, \ddagger} (c^{\ominus})^n$  导出公式:  $k_c = \frac{k_B}{h} (c^{\ominus})^{1-n} e^{-\Delta S_c^{\ominus, \ddagger}/R} e^{-\Delta H_c^{\ominus, \ddagger}/RT}$ . 上式对气、液、固反应以及恒容、恒压反应均适用, 式中  $\Delta n = 1 - n$ ,  $n$  为反应分子数, 1 为活化络合物分子数,  $c^{\ominus} = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ .

**答案** 略.

**21-9** 见习题选解.

**21-10** 反应  $\text{H} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{H}_3^{\ddagger} \rightarrow \text{H}_2 + \text{H}$

假定  $\text{H}_3^{\ddagger}$  具有线性对称构型, 其电子基态简并度为 2, 对称数为 2.  $\text{H}_2$  和 H 电子基态简并度分别为 1 和 2, 对活化络合物  $\text{H}_3^{\ddagger}$  理论计算表明, H—H 距离为 0.93 Å, 基本频率为 2 193, 978 和 978  $\text{cm}^{-1}$ ,  $E_0$  为 37.6  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .  $\text{H}_2$  分子中的 H—H 距离为 0.74 Å, 其基本频率为 4 395  $\text{cm}^{-1}$ .

(1) 用过渡态理论计算上述反应在 300 K 和 1 000 K 时的速率常数, 实验测得在 1 000 K 的速率常数为  $(2.1 \pm 0.6) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . (2) 用反应硬球碰撞理论计算反应的指前因子, 并与(1)的结果比较. 假定硬球直径  $d = 2.5 \text{ \AA}$ .

**答案** (1)  $2.15 \times 10^{-17} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $8.1 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ; (2)  $9.99 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $1.82 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .

**21-11** 800 K 时单分子反应速率常数的高压极限值为  $5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ , 在相同温度下一级速率常数在 2.66 Pa 压力下降为此值的一半, 计算分子激发步骤的速率常数.

**答案**  $1.88 \times 10^{-4} \text{ Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .

**21-12** CH 和  $\text{N}_2$  的反应对行星大气化学和烃类火焰化学十分重要, 通过对这个基本反应的了解对研究其他复杂体系很有帮助. 发生的反应为:



利用过渡态理论, 求出每一分子的配分函数并计算 298 K 时反应的速率常数. 实验测得 298 K 时二级速率常数为  $k_{\text{实}} = 7.1 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \cdot \text{分子}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . 已知过渡态和反应物分子的性质为

参 数	CH	$\text{N}_2$	$\text{CHN}_2$ (假定是线性加成物)
$M/(\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$	13.019	28.013	41.032
$I/(10^{-40} \text{ g} \cdot \text{cm}^2)$	1.935	13.998	73.2
$E_0$			$\approx 138 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\bar{\omega}/\text{cm}^{-1}$	2 733	2 330	3 130; 2 102; 1 252; 1 170; 564; 401
$g_e$	2	1	2

**答案**  $8.69 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \cdot \text{分子}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .

**21-13** 见习题选解.

**21-14** 见习题选解.

**21-15** 见习题选解.

**21-16** 见习题选解.

**21-17** 见习题选解.

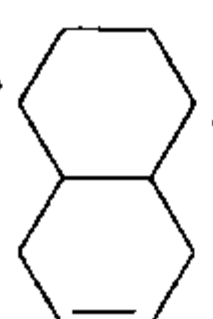
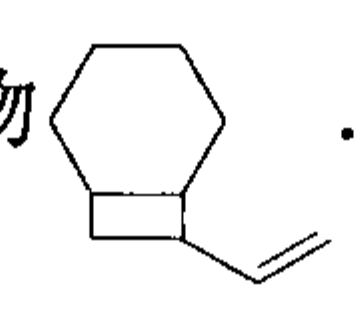
**21-18** 利用能量相关理论解释  $\text{H}_2 + \text{I}_2 \longrightarrow 2\text{HI}$  反应不是双分子基元反应.

**答案** 略.

**21-19** 利用前线轨道理论分析环己烯加成环丁烷的反应条件.

**答案** 光照.

**21-20** 利用前线轨道理论分析环己烯和丁二烯一起进行加成反应时, 在加热和光照不同条件下反应的规律.

**答案** 加热产物 , 光照产物 .

**21-21** 利用前线轨道理论讨论  $\text{N}_2 + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{NO}$  反应在无催化剂条件下是否能进行.

**答案** 不能反应.

## 第二十二章 分子反应动力学

### 一、基本要点

本章主要介绍:(1)宏观反应动力学和微观反应动力学之间的关系;(2)势能面的形貌及碰撞能量、反应物能量等因素对反应的影响;(3)分子反应动力学实验的基本原理及所得结果的物理意义.

我们通常看到的宏观化学反应一般是一个由一系列基元步骤所构成的总包反应.总包反应的每一个最基本的步骤被称为基元反应,它是能够用化学方程式所表达的化学反应的最基本步骤.若对基元反应中的每一个反应物分子指定了能量状态(量子态),这就是态-态反应.

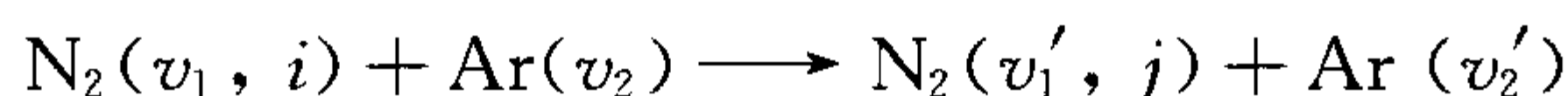
在宏观反应动力学中,反应的快慢可以用反应速率常数  $k$  表示,它具有统计的含义.而在单次碰撞(态-态反应)中,反应截面  $\sigma_r(v)$  与反应速率常数  $k$  相对应,它们之间的关系是:  $k = \overline{v\sigma_r(v)}$ .有了单次碰撞的速率常数后,通过统计平均方法,考虑反应物分子的各种量子态分布,理论上可以计算宏观反应速率常数.

化学反应中体系内各个原子或分子的相互作用,相对于原子或分子间距离的关系,称为势能面.势能面的特征不同,对反应所需的能量类型要求也不同.反应体系在势能面上的运动轨迹(一般是最低势能途径)就是反应途径.要获得特定初态的反应物分子之间碰撞过程的详细信息,可以采用求解含时间薛定谔方程的方法,也可以采用各种半经典或经典方法,如准经典轨迹法.前者严格精确,但是计算工作量大,后者模型简单,计算精度较低,但同样可以给出比较清晰的物理图像.

使用激光并和其他技术相结合,人们可以制备各种特定状态的反应物分子,并在高真空条件下直接探测其单次碰撞的细节,从而实现了在分子层次上对化学反应的研究,并为最终实现化学反应的选择和控制打开了大门.这方面最重要的实验技术有交叉分子束技术、飞秒脉冲技术等.

### 二、例题精解

例1 研究一个  $N_2$  分子和 Ar 原子之间的非弹性碰撞:



这里,  $i$  和  $j$  标记的是振动量子数,  $v$  是速度.并将  $N_2$  分子看成是振动频率为  $7.08 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$  的谐振子.

(1) 若体系能量守恒,且  $i = 0$ ,  $|v_1| = 1.4 \times 10^3 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $|v_2| = 2.0 \times 10^3 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ , 问  $j$  的最大值可能是多少?

(2) 若  $i = 2$ , 其他条件保持不变,则  $j$  的最大值又可能是多少?

解 因为能量守恒,所以



$$\left(i + \frac{1}{2}\right)h\omega + \frac{1}{2}\mu v_1^2 + \frac{1}{2}mv_2^2 = \left(j + \frac{1}{2}\right)h\omega + \frac{1}{2}\mu v_1'^2 + \frac{1}{2}mv_2'^2$$

若碰撞的所有能量全部转化为  $N_2$  的内能,  $j$  取得最大值. 这时,

$$\left(i + \frac{1}{2}\right)h\omega + \frac{1}{2}\mu v_1^2 + \frac{1}{2}mv_2^2 = \left(j + \frac{1}{2}\right)h\omega$$

(1) 将  $i = 0$ ,  $|v_1| = 1.4 \times 10^3 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $|v_2| = 2.0 \times 10^3 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  代入上式

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} \times 6.63 \times 10^{-34} \times 7.08 \times 10^{13} + \frac{1}{2} \times \frac{14 \times 14 \times 10^{-3}}{(14 + 14) \times 6.02 \times 10^{23}} \times (1.4 \times 10^3)^2 \\ & + \frac{1}{2} \times \frac{40 \times 10^{-3}}{6.02 \times 10^{23}} \times (2.0 \times 10^3)^2 = \left(j + \frac{1}{2}\right) \times 6.63 \times 10^{-34} \times 7.08 \times 10^{13} \end{aligned}$$

$j = 3$ , 所以  $j$  的最大值是 3.

(2) 当  $i = 2$ , 其他条件保持不变时, 同理可求得  $j$  的最大值为 5.

### 三、习题选解

**22-1** 分子反应动力学实验的理想条件是单次碰撞, 可从高真空环境下分子束技术获得. 若分子束装置的半径为  $l$ , 空气分子的平均截面积为  $D$ , 问反应室的真空度达到多少才能满足单次碰撞条件?

**解** 根据气体分子运动论, 若  $N$  是单位体积中的气体分子数,  $r$  是分子半径,  $\bar{v}$  是分子的平均运动速度, 单位时间内一个分子同其他分子相互碰撞的次数为

$$z = 4\pi r^2 N \bar{v}$$

于是, 每个分子的平均自由程为

$$\lambda = \frac{\bar{v}}{z} = \frac{1}{4\pi r^2 N}$$

而理想气体

$$pV = nRT \quad \text{或} \quad N = \frac{Lp}{RT}$$

式中,  $L$  是阿佛加德罗常数,  $p$  是压强. 当分子束装置的半径为  $l$  时, 要满足单次碰撞条件, 气体分子的平均自由程必须达到  $l$ . 分子的平均截面积和半径的关系为  $D = \pi r^2$ , 则

$$\frac{1}{4\pi r^2 l} = \frac{Lp}{RT} \quad \text{或} \quad p = \frac{RT}{4DLl}$$

所以, 反应室的真空度达到  $p = \frac{RT}{4DLl}$  可以满足单次碰撞条件

**22-4** 反应速率常数  $k(T)$  和反应截面  $\sigma$  之间存在下列关系:

$$k(T) = 4\pi \left( \frac{\mu}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \int_0^\infty \sigma^2 v^3 \exp\left(-\frac{\mu v^2}{2k_B T}\right) dv$$

这里  $v$  是分子碰撞的相对速度. 反应截面  $\sigma$  是分子碰撞速度 (单位为  $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ) 的函数, 对一个温度为 300 K、相对折合质量为  $3.82 \times 10^{-26} \text{ kg}$  的双分子反应体系, 反应截面与分子碰撞速度函数关系为:

$$\begin{aligned}\sigma^2 &= 3.00 \times 10^{-23} (v - 1600)^2 & v &\geq 1600 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} \\ \sigma^2 &= 0 & v &< 1600 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}\end{aligned}$$

(1) 计算 300 K 时体系的反应速率常数;

(2) 如果反应截面和温度无关, 分别计算 330, 360 K 和 400 K 时的反应速率常数以及反应的活化能.

$$\begin{aligned}\text{解 (1)} \quad k(T) &= 4\pi \left( \frac{\mu}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \int_0^\infty 300 \times 10^{-23} (v - 1600)^2 v^3 \exp\left(-\frac{\mu v^2}{2k_B T}\right) dv \\ &= 1.2 \times 10^{-20} \pi \left( \frac{\mu}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \int_0^\infty (v^2 - 3200v + 2560000) v^3 \exp\left(-\frac{\mu v^2}{2k_B T}\right) dv\end{aligned}$$

$$\text{令 } a = \frac{\mu}{2k_B T}$$

$$\text{则 } k(T) = 1.2 \times 10^{-20} \pi \left( \frac{a}{\pi} \right)^{3/2} \int_0^\infty (v^2 - 3200v + 2560000) v^3 \exp(-av^2) dv$$

利用公式  $\int_0^\infty x^n e^{-ax} dx = \frac{n!}{a^{n+1}}$ , 得到

$$\begin{aligned}\int_0^\infty v^5 \exp(-av^2) dv &= \frac{1}{2} \int_0^\infty v^4 \exp(-av^2) dv^2 = \frac{1}{2} \frac{2!}{a^3} = \frac{1}{a^3} \\ \int_0^\infty v^3 \exp(-av^2) dv &= \frac{1}{2} \int_0^\infty v^2 \exp(-av^2) d(v^2) = \frac{1}{2} \frac{1!}{a^2} = \frac{1}{2a^2}\end{aligned}$$

利用公式  $\int_0^\infty x^{2n} e^{-ax^2} dx = \frac{(2n-1)!}{2^{2n+1} a^n} \sqrt{\frac{\pi}{a}}$ , 得到

$$\int_0^\infty v^4 \exp(-av^2) dv = \frac{3!}{2^5 a^2} \sqrt{\frac{\pi}{a}} = \frac{3}{16a^2} \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

$$\text{于是 } k(T) = 1.2 \times 10^{-20} \pi \left( \frac{a}{\pi} \right)^{3/2} \left( \frac{1}{a^3} - 3200 \times \frac{3}{16a^2} \sqrt{\frac{\pi}{a}} + 2560000 \times \frac{1}{2a^2} \right)$$

(2) 当  $T = 300 \text{ K}$ ,  $\mu = 3.82 \times 10^{-26} \text{ kg}$  时,

$$a = \frac{\mu}{2k_B T} = \frac{3.82 \times 10^{-26}}{2 \times 1.38 \times 10^{-23} \times 300} = 4.613 \times 10^{-6}, \quad k(T) = 4.705 \times 10^{16}$$

当  $T = 330 \text{ K}$  时,  $a = 4.194 \times 10^{-6}$ ,  $k(T) = 5.681 \times 10^{16}$ ;

当  $T = 360 \text{ K}$  时,  $a = 3.845 \times 10^{-6}$ ,  $k(T) = 6.748 \times 10^{16}$ ;

当  $T = 400 \text{ K}$  时,  $a = 3.460 \times 10^{-6}$ ,  $k(T) = 8.330 \times 10^{16}$ .

因为  $k(T) = A \exp\left(\frac{-\Delta E}{RT}\right)$ ,  $\lg k(T) = \lg A - \frac{\Delta E}{2.303R} \frac{1}{T}$ , 故用  $\lg k(T)$  对  $1/T$  作图, 根据

斜率就能计算活化能  $\Delta E$ . 用最小二乘法计算得到:  $\Delta E = 5702 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

**22-5 准经典轨线法计算得到的反应截面可以用下列公式表示:**

$$\sigma(v, i, j) = \frac{N_R(2j+1)\pi b_m^2}{N}$$

式中,  $b_m$  是最大碰撞半径,  $N$  是计算的总轨迹数,  $N_R$  是发生反应的轨迹数,  $i, j$  分别是振动和转动量子数,  $v$  是相对碰撞速度. 对反应  $\text{H} + \text{D}_2(v=0, j=0) \longrightarrow \text{HD} + \text{D}$ , 在碰撞相对速度为  $1.37 \times 10^4 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  时, 最大碰撞半径为  $2.0 \times 10^{-10} \text{ m}$ . 对该体系计算了 1 000 条轨迹, 其中 478 条轨迹发生反应形成了 HD. 计算反应截面及反应截面误差的期望值(已知反应截面误差期望值的计算公式是  $[(N - n_R)/NN_R]^{1/2} \times 100\%$ ).

**解**  $N_R = 478, N = 1\,000, b_m = 2.0 \times 10^{-10} \text{ m}$

$$\begin{aligned}\sigma(v, 0, 0) &= \frac{N_R(2j+1)\pi b_m^2}{N} \\ &= \frac{478 \times (2 \times 0 + 1) \times 3.1415 \times (2.0 \times 10^{-10})^2}{1\,000} = 6.01 \times 10^{-20} \text{ m}^2\end{aligned}$$

反应截面误差期望值

$$[(N - n_R)/NN_R]^{1/2} \times 100\% = \sqrt{(1\,000 - 478)/(1\,000 \times 478)} \times 100\% = 3.30\%$$

所以反应截面应为  $6.01 \times 10^{-20} \times (1 \pm 3.30\%) = 6.01 \times 10^{-20} \pm 0.20 \times 10^{-20} \text{ m}^2$

## 四、习题答案

**22-1** 见习题选解.

**22-2** 简述激光的基本原理和激光器的基本构造.

**答案** 激光译自英文 LASER, 指通过受激辐射实现光放大. 由激励源提供能量(电能、光能或化学能等), 使激光工作介质产生粒子数布居反转, 进而产生受激辐射光, 经放大后输出成为激光. 激光器主要由激光工作物质、泵浦源和谐振腔组成. 其基本构造如《物理化学》(第二版)图 22-3-4 所示.

**22-3** 铀主要有两种同位素  $^{235}\text{U}$  和  $^{238}\text{U}$ , 试利用激光单色性好的特点设计激光分离铀同位素的方法.

**答案** 铀的两种同位素化学性质很相近, 但由于它们的电子态能级存在微小的差别, 因此可以根据激光单色性好的特点, 调谐激光使  $^{235}\text{U}$  原子选择性共振激发——电离成离子, 而  $^{238}\text{U}$  由于能量不匹配不能有效激发电离. 这样就可以采用电场等方法将  $^{235}\text{U}$  和  $^{238}\text{U}$  分离.

**22-4** 见习题选解.

**22-5** 见习题选解.

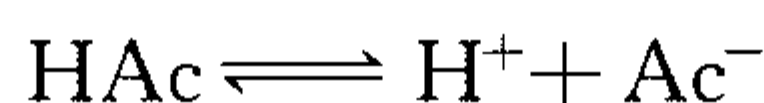
## 第二十三章 电解质溶液

### 一、基本要点

本章主要介绍电解质溶液的导电行为及其规律,其中电解质溶液理论包括两部分:

#### 1. 阿累尼乌斯电离理论(适用于弱电解质的稀溶液)

该理论认为电解质在溶液中部分电离,离子和未电离的分子之间存在平衡. 该理论的主要定量表述是电离度  $\alpha$  和电离平衡常数  $K_c$ , 对反应



而言导出如下关系:

$$\alpha = \frac{\Lambda_m}{\Lambda_o}$$
$$K_c = \frac{\frac{c}{c^\ominus} \alpha^2}{1 - \alpha} = \frac{\frac{c}{c^\ominus} \left( \frac{\Lambda_m}{\Lambda_o} \right)^2}{1 - \frac{\Lambda_m}{\Lambda_o}}$$

式中,  $\Lambda_m$  为电解质的摩尔电导率;  $\Lambda_o$  为极限摩尔电导率.

#### 2. 德拜-休克尔 (Debye-Hückel) 离子相互作用理论(适用于强电解质的稀溶液)

该理论提出了离子氛的概念,认为电解质溶液是离子氛和溶剂组成的体系. 从该理论导得离子平均活度系数  $\gamma_{\pm}$  与离子强度  $I$  的极限公式为:

$$\lg \gamma_{\pm} = -A |z_+ \cdot z_-| \sqrt{I}$$

式中,  $z_+$ ,  $z_-$  分别为正、负离子的价数; 离子强度  $I = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2$ , 其中  $m_i$  为  $i$  离子的质量摩尔浓度;  $A$  为一常数, 对于 25 °C 时的水溶液,  $A = 0.509 (\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1})^{1/2}$ .

### 二、例题精解

**例 1** 在 291 K 时, 稀溶液中  $\text{H}^+$ ,  $\text{K}^+$  和  $\text{Cl}^-$  的离子摩尔电导率分别为  $278 \times 10^{-4}$ ,  $48 \times 10^{-4}$  和  $49 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ , 试求在  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   $\text{HCl}$  溶液中  $\text{H}^+$  迁移对电流的贡献. 如果在上述溶液中加入  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   $\text{KCl}$ , 其贡献又是多少?

**解**  $\text{H}^+$  迁移对电流的贡献就是迁移数, 对于单纯  $\text{HCl}$  溶液:

$$(278 \times 10^{-4}) / (278 \times 10^{-4} + 49 \times 10^{-4}) = 0.85$$

加入  $\text{KCl}$  后, 需考虑不同离子数目对电流的贡献:

$$(0.01 \times 278 \times 10^{-4}) / (0.01 \times 278 \times 10^{-4} + 0.01 \times 49 \times 10^{-4} + 0.1 \times 48 \times 10^{-4} + 0.1 \times 49 \times 10^{-4}) \\ = 0.21$$

**例 2** 测量  $\text{NH}_4^+$  在液氨中迁移数的实验:一稳定电流 5 000 mA,通过时间 2 500 s.在此期间,碘化汞和碘化铵(浓度为  $0.013\,65\text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ )之间的液面迁移了 286.9 mm,已知管子内径为 4.146 mm,液氨的密度为  $0.682\text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,求  $\text{NH}_4^+$  的迁移数.

**解** 碘化铵浓度  $c(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}) = 0.013\,65\text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \times 0.682\text{ kg} \cdot \text{dm}^{-3} = 0.009\,309\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

管子截面积  $A = \pi \times (4.146/2\text{ mm})^2 = 1.350 \times 10^{-5}\text{ m}^2$

则  $\text{NH}_4^+$  的迁移数

$$t_+ = (FAlcz^+)/Q = (FAlc)/(It) \\ = (96\,487\text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} \times 1.350 \times 10^{-5}\text{ m}^2 \times 286.9\text{ mm} \\ \times 0.009\,275\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}) / (5\,000\text{ A} \times 10^{-3} \times 2\,500\text{ s}) \\ = 2.78 \times 10^{-4}$$

比纯水中  $t(\text{NH}_4^+) = 0.63$  要低得多.

**例 3** 298 K 时 AgCl 在离子强度为  $0.010\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的  $\text{KNO}_3$  溶液中的溶解度为  $1.42 \times 10^{-5}\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,利用德拜-休克尔公式计算反应  $\text{AgCl(s)} \longrightarrow \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$  的  $\Delta_r G^\ominus$ ,并计算 AgCl 在水溶液中溶解度.

**解** 首先求出 AgCl 在  $\text{KNO}_3$  溶液中的活度系数,根据德拜-休克尔极限公式,当离子强度为  $I = 0.01$ ;则  $\lg \gamma_{\pm} = -0.509$ ,得  $\gamma_{\pm} = 0.889$

然后可得  $\Delta_r G^\ominus = -RT \ln(m_{\pm} \gamma_{\pm})^2 = 5.59 \times 10^4\text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$

在水溶液中,先假定  $\gamma_{\pm} = 1$  时,估计溶解度  $S$ ,即

$$1.42 \times 10^{-5} \times 0.889 = S \times 1, \quad \text{得 } S = 1.262 \times 10^{-5}\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

计算此时的离子强度,  $I = 0.5(m_+ \times 1^2 + m_- \times 1^2) = m$

$$\lg \gamma_{\pm} = -0.509 \times 1 \times 1 \times \sqrt{I}, \text{得 } \gamma_{\pm} = 0.998$$

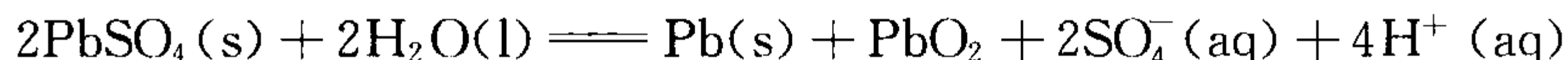
进一步计算溶解度  $1.42 \times 10^{-5} \times 0.889 = S \times 0.998$

$$S = 1.26 \times 10^{-5}\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

上述假定是正确的.

### 三、习题选解

**23-4** 将一铅蓄电池充电,通过 10.0 A 电流 1.5 h,问有多少质量的  $\text{PbSO}_4$  分解? 反应式为



**解**  $(2 \times 303 \times 10^{-3}/2) : x = 96\,500 : (10.0 \times 1.5 \times 3\,600)$

$$x = \frac{303 \times 10^{-3} \times 15 \times 3\,600}{96\,500} = 0.169\,6\text{ kg}$$



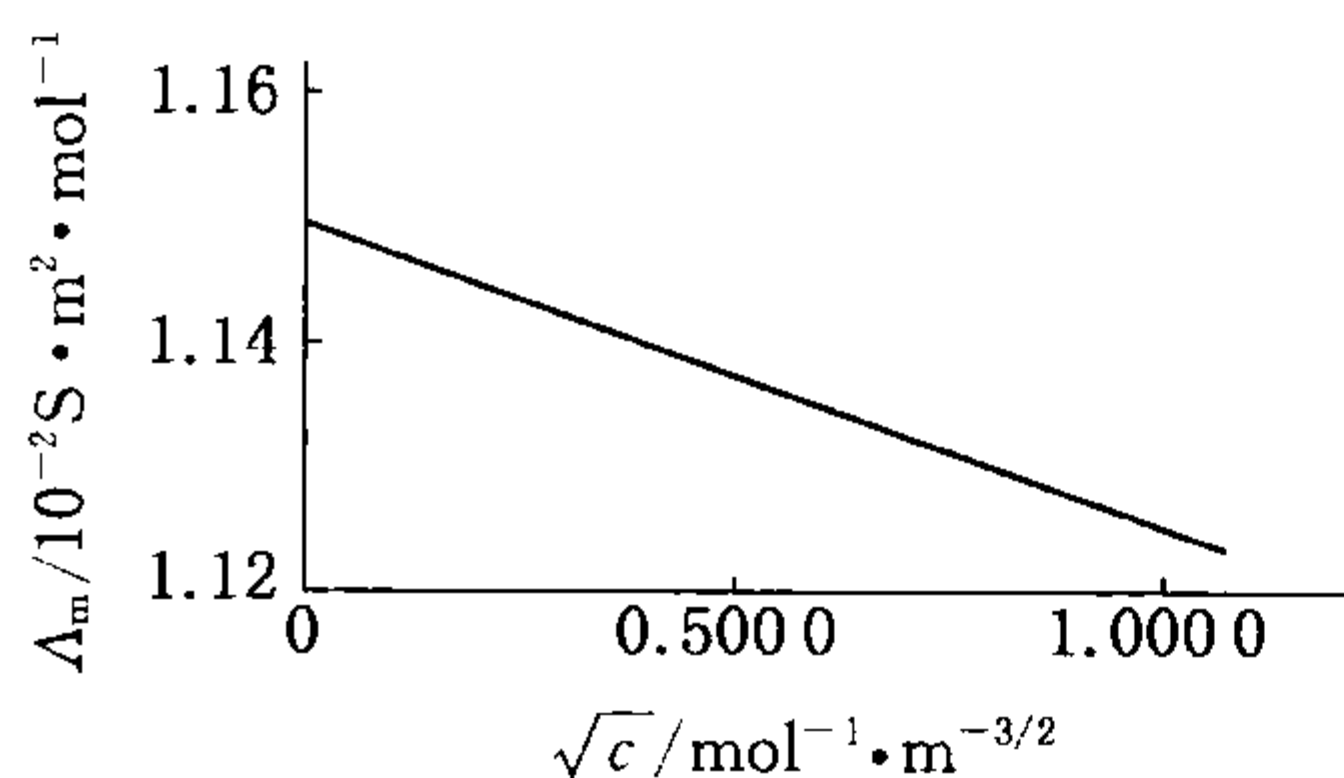
**23-7** 在 298.2 K 时测得不同浓度的 LiCl 水溶液的电导率,数据如下:

$c/(\text{mol} \cdot \text{m}^{-3})$	1.000 0	0.750 0	0.500 0	0.300 0	0.100 0
$\kappa/(10^{-2} \text{S} \cdot \text{m}^{-1})$	1.124 0	0.845 5	0.565 8	0.340 7	0.114 2

试用外推法求 LiCl 的极限摩尔电导率.

**解** 因为  $\Lambda_m = \Lambda_0 - A\sqrt{c} = \kappa/c$  (一定浓度范围内)

$\sqrt{c}/(\text{mol}^{1/2} \cdot \text{m}^{-3/2})$	1.000 0	0.866 0	0.707 1	0.547 7	0.316 2
$\Lambda_m/(10^{-2} \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1})$	1.124 0	1.127 3	1.131 6	1.135 7	1.142 0



习题 23-7 图

由  $\Lambda_m$  对  $\sqrt{c}$  作图(见习题 23-7 图),外推  $\sqrt{c} \rightarrow 0$  时

$$\Lambda_0 = \Lambda_m = 1.1502 \times 10^{-2} \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

**23-9**  $\text{CH}_3\text{COONa}$  溶液中  $\text{Na}^+$  的迁移数为 0.551,  $\text{HCl}$  溶液中  $\text{Cl}^-$  的迁移数为 0.171,  $\text{CH}_3\text{COONa}$  和  $\text{HCl}$  的  $\Lambda_0$  分别为 78 和  $380 \text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ .

(1) 计算  $\text{Na}^+$  和  $\text{H}^+$  的淌度.

(2) 若  $0.01 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的  $\text{CH}_3\text{COOH}$  溶液的  $\Lambda$  是

$17.5 \text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ , 计算  $\text{CH}_3\text{COOH}$  的电离平衡常数.

**解** (1)  $\lambda_{0, \text{Na}^+} = t_{\text{Na}^+} \cdot \Lambda_{0, \text{NaAc}} = 0.551 \times 78 = 42.98 \text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$

所以  $U_{0, \text{Na}^+} = \lambda_{0, \text{Na}^+} / F = 42.98 / 96500 = 4.45 \times 10^{-4} \text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

$$t_{\text{H}^+} = 1 - t_{\text{Cl}^-} = 1 - 0.171 = 0.829$$

$$\lambda_{0, \text{H}^+} = t_{\text{H}^+} \Lambda_{0, \text{HCl}} = 0.829 \times 380 = 315 \text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

所以  $U_{0, \text{H}^+} = \lambda_{0, \text{H}^+} / F = 315 / 96500 = 3.26 \times 10^{-3} \text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

(2)  $\text{HAc} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Ac}^-$

平衡时  $c - c\alpha \quad c\alpha \quad c\alpha$

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

$$\Lambda_{0, \text{HAc}} = \lambda_{0, \text{H}^+} + \Lambda_{0, \text{NaAc}} - \lambda_{0, \text{Na}^+} = 315 + 78 - 43 = 350 \text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\alpha = \Lambda / \Lambda_0 = 17.5 / 350 = 0.05$$

$$K = c\alpha^2 / (1 - \alpha) = 0.01 \times (0.05)^2 / (1 - 0.05) = 2.63 \times 10^{-5}$$

**23-14** 有一玻璃管底部放  $0.01 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的  $\text{KCl}$  溶液,上部放  $0.070 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的  $\text{NaCl}$  溶液,  $25^\circ\text{C}$  时测得  $\text{K}^+$  和  $\text{Na}^+$  的迁移数分别为 0.490 和 0.388, 实验时观察到界面向下移, 管子的截面积为  $0.100 \text{cm}^2$ , 通过的电量为 96.5 C, 计算: (1) 界面移动的距离; (2) 通过电流时界面上  $\text{NaCl}$  的浓度.

**解** (1)  $t_{\text{K}^+} = \frac{l \cdot a \cdot c}{q} \times F$

$$l = (0.49 \times 96.5 / 96500) / (0.1 \times 0.01 \times 10^{-3}) = 490 \text{cm}$$

$$(2) c_{\text{NaCl}} = (0.388 \times 96.5 / 96500) / (490 \times 0.1 \times 10^{-3}) = 0.00792 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

**23-17** 写出  $\text{NaCl}$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  和  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  的  $m_{\pm}$  与  $m$  之间的关系.

**解**  $m_{\pm} = [(\nu_+ m)^{\nu_+} (\nu_- m)^{\nu_-}]^{1/(\nu_+ + \nu_-)}$

$$\text{NaCl}: \nu_+ = 1 \quad \nu_- = 1; m_{\pm} = (m \times m)^{1/2} = m$$

$$\text{K}_2\text{SO}_4: \nu_+ = 2 \quad \nu_- = 1; m_{\pm} = [(2 \times m)^2 (1 \times m)^1]^{1/3} = \sqrt[3]{4} \cdot m$$

$$\text{Na}_3\text{PO}_4: \nu_+ = 3 \quad \nu_- = 1; m_{\pm} = [(3 \times m)^3 (1 \times m)^1]^{1/4} = \sqrt[4]{27} \cdot m$$

**23-22** 实验测得  $\text{BaSO}_4$  饱和水溶液在  $25^\circ\text{C}$  时的电导率为  $3.58 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ , 配溶液所用水的电导率为  $0.618 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ , 已知  $\text{Ba}^{2+}$  与  $\text{SO}_4^{2-}$  的极限摩尔电导率  $\lambda_{0, \text{Ba}^{2+}}$  和  $\lambda_{0, \text{SO}_4^{2-}}$  分别为  $127.28 \text{ S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$  与  $160 \text{ S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ , 假定  $\text{BaSO}_4$  在溶液中全部解离, 计算  $25^\circ\text{C}$  时  $\text{BaSO}_4$  的溶度积.

**解** 本题中虽然水的电导率很小, 但  $\text{BaSO}_4$  的溶解度极小, 所以计算  $\text{BaSO}_4$  的电导率时, 水的电导率不应忽略.

$$\begin{aligned} \kappa(\text{BaSO}_4) &= \kappa_1(\text{BaSO}_4 + \text{H}_2\text{O}) - \kappa_2(\text{H}_2\text{O}) \\ &= (3.580 - 0.618) \times 10^{-6} = 2.962 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1} \end{aligned}$$

$$\Lambda_{m, \text{BaSO}_4} = \lambda_{0, \text{Ba}^{2+}} + \lambda_{0, \text{SO}_4^{2-}} = 127.28 + 160 = 287.28 \text{ S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

因为  $\text{BaSO}_4$  溶解度很小, 可以看作无限稀释的溶液, 用  $\Lambda_m$  代替  $\Lambda$ :

$$\Lambda_m = \Lambda = \kappa \frac{1000}{c}$$

$$c = \kappa \frac{1000}{\Lambda_m} = \frac{2.962 \times 10^{-6}}{287.28} \times 10^3 = 1.032 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$K_{\text{sp}} = \left( \frac{c_{\text{Ba}^{2+}}}{c^\ominus} \right) \left( \frac{c_{\text{SO}_4^{2-}}}{c^\ominus} \right) = \left( \frac{c}{c^\ominus} \right)^2 = \left( \frac{1.032 \times 10^{-5}}{1} \right)^2 = 1.07 \times 10^{-10}$$

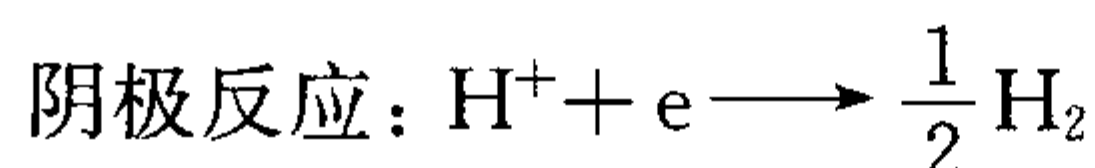
摩尔电导率这个量由于所取基本单元不同, 可以有不同的表示, 如  $\Lambda_m(\text{BaSO}_4)$  和  $\Lambda_m(\text{BaSO}_4/2)$ , 计算时请注意.

本题是电导测量的一种应用, 还有很多其他应用, 如计算弱电解质的电离度和解离常数等.

**23-23** 将  $1000 \text{ g}$  水中含  $1 \text{ g}$   $\text{HF}$  的溶液, 在两根银电极中电解  $10 \text{ h}$ , 电流为  $0.01 \text{ A}$ , 阳极区溶液重  $480.2 \text{ g}$ , 含  $\text{HF}$   $0.415 \text{ g}$ ,  $\text{AgF}$  是可溶性盐, 写出电极反应和计算  $\text{HF}$  中氟离子的迁移数.

**解** 希托夫(Hittorf)法测定迁移数的解题步骤一般如下:

(1) 写出电极反应. 阳极反应:  $\text{Ag} \longrightarrow \text{Ag}^+ + \text{e}$



(2) 选择一个离子进行物料衡算.

如果选择  $\text{H}^+$ , 则在阳极区,  $\text{H}^+$  没有参加电极反应, 所以

$$n_{\text{后}} = n_{\text{前}} - n_{\text{迁}}$$

(3) 求出  $n_{\text{迁}}$  和  $n_{\text{电}}$ ,  $t = n_{\text{迁}} / n_{\text{电}}$

$$n_{\text{后}} = W_{\text{HF}} / M_{\text{HF}} = 0.415 / 20 = 2.075 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

$$n_{\text{电}} = Q/F = 0.01 \times 10 \times 3600/96500 = 3.731 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

阳极区含水

$$W_{\text{水}} = W_{\text{阳}} - W_{\text{AgF}} = W_{\text{阳}} - n_{\text{电}} M_{\text{AgF}} = 480.2 - 0.415 - 3.731 \times 10^{-3} \times 127 = 479.3 \text{ g}$$

假定水分子不随离子迁移,这是本方法的关键假定.

$$n_{\text{前}} = (W_{\text{水}}/1000) \times (1/M_{\text{HF}}) = (479.3/1000) \times (1/20) = 2.379 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

$$n_{\text{迁}} = n_{\text{前}} - n_{\text{后}} = 2.379 \times 10^{-2} - 2.075 \times 10^{-2} = 3.04 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

所以  $t_{\text{H}^+} = n_{\text{迁}}/n_{\text{电}} = 3.22 \times 10^{-3}/3.731 \times 10^{-3} = 0.815$

$$t_{\text{F}^-} = 1 - t_{\text{H}^+} = 1 - 0.815 = 0.185$$

在物料衡算时也可选择  $\text{F}^-$

$$n_{\text{后}} = n_{\text{前}} + n_{\text{迁}}$$

其中  $n_{\text{后}} = n_{\text{HF}} + n_{\text{AgF}} = 2.075 \times 10^{-2} + 3.731 \times 10^{-3} = 2.448 \times 10^{-2} \text{ mol}$

$$n_{\text{前}} = 2.379 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

所以  $n_{\text{迁}} = n_{\text{后}} - n_{\text{前}} = 2.448 \times 10^{-2} - 2.379 \times 10^{-2} = 6.900 \times 10^{-4} \text{ mol}$

$$t_{\text{F}^-} = n_{\text{迁}}/n_{\text{电}} = 5.10 \times 10^{-4}/3.731 \times 10^{-3} = 0.185$$

## 四、习题答案

**23-1** 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克铜? (2) 在阳极上能析出多少升 27 °C、1 atm 的氯气?

**答案** 5.93 g 铜, 2.29 L 氯气.

**23-2** 在电路中并联着两个电量计, 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氢气  $95 \times 10^{-3} \text{ dm}^3$  (温度为 19 °C, 压力为 99.187 kPa); 在银电量计中沉积银 9.8368 g. 计算电路中通过的电流为多少安培?

**答案** 2.55 A

**23-3** 计算电解水制取 1  $\text{m}^3$  干燥氢气时 (按标准状态计算) 需要用多少电量 (以  $\text{A} \cdot \text{h}$  为单位)?

**答案** 2392  $\text{A} \cdot \text{h}$

**23-4** 见习题选解.

**23-5** 某电导池内装有两个半径  $2.00 \times 10^{-2} \text{ m}$  相互平行的 Ag 电极, 电极之间的距离为 0.120 m. 若在电导池内装满  $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   $\text{AgNO}_3$  溶液, 并加以 20.0 V 的电压, 则所得电流强度为 0.1976 A, 试计算溶液的电导、电导池常数、电导率和摩尔电导率.

**答案**  $9.88 \times 10^{-3} \text{ S}$ ,  $95.5 \text{ m}^{-1}$ ,  $0.94 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ ,  $9.4 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ .

**23-6** 已知  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  KCl 溶液的电导为  $1.4088 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ . 有一充满这种溶液的电导池的电阻是 4.2156  $\Omega$ . 试求:

(1) 电导池常数;

(2) 已知同样的电导池充满某 HCl 溶液时的电阻是 1.0326  $\Omega$ . 计算此 HCl 溶液的浓度.

**答案**  $5.94 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1.35 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ .

**23-7** 见习题选解.

**23-8** 在 298 K 时某电导池中盛以浓度  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  KCl 水溶液,测得电阻为  $484.0 \Omega$ ,当盛以不同浓度的 NaCl 水溶液时测得数据如下:

浓度/ $(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$	0.000 5	0.001 0	0.002 0	0.005 0
电阻/ $\Omega$	10 910	5 494	2 772	1 128.9

已知 298 K 时  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  KCl 水溶液的电导率为  $0.141 1 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ . 试求:(1)各浓度 NaCl 水溶液的摩尔电导率;(2)求  $\Lambda_0$ .

**答案** (1)  $125.2 \text{ S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $124 \text{ S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $123 \text{ S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $121 \text{ S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  
(2)  $\Lambda_0 = 127.1 \text{ S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ .

**23-9** 见习题选解.

**23-10** 已知下列物质在 25 °C 时的极限摩尔电导率:

电解质	丁酸钠	氯化氢	氯化钠
$\Lambda_0/(\text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1})$	82.6	426.2	126.5

计算丁酸在 25 °C 的极限摩尔电导率.

**答案**  $382.3 \text{ S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ .

**23-11** 25 °C 下  $\text{CaSO}_4$  溶液的溶解度为  $0.667 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,请计算在纯水中饱和  $\text{CaSO}_4$  溶液的电导(需相关数据请自行查表).

**答案**  $0.137 \text{ S}$ .

**23-12** 用银电极电解 KCl 溶液(每 100 g 溶液中含 0.742 2 g KCl). 阳极溶解下来银与溶液中的氯离子  $\text{Cl}^-$  反应生成氯化银沉淀. 通电一定时间后,测得银电量计中沉积了 0.613 6 g 银,并测得阳极区溶液重 117.51 g,其中含 KCl 0.665 9 g. 试计算 KCl 溶液中离子的迁移数  $t_{\text{K}^+}$  和  $t_{\text{Cl}^-}$ .

**答案**  $t_{\text{K}^+} = 0.49$ ,  $t_{\text{Cl}^-} = 0.51$ .

**23-13** 25 °C 时电流通过  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的 KCl 溶液,与电解池串联的银库仑计电极上析出 Ag 0.6136 g,阳极部分的溶液量 121.45 g,内含 KCl 0.5722%,中间部分含 KCl 0.7422%. 电解池的阴阳极均为惰性电极. 计算钾离子的迁移数  $t_+$ .

**答案**  $t_{\text{K}^+} = 0.49$ .

**23-14** 见习题选解.

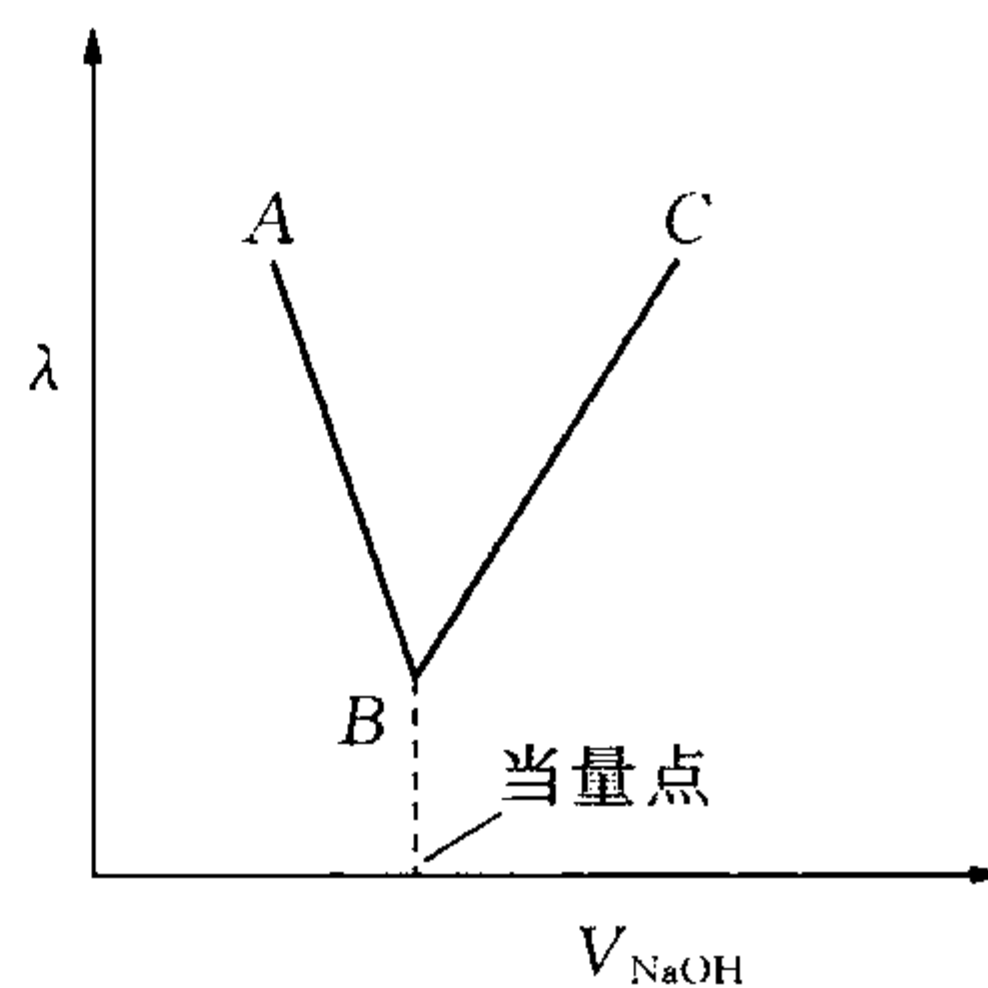
**23-15** 已知某电解质的摩尔电导率为  $0.0412 \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ,阳离子的迁移数  $t_+ = 0.825$ ,试求阳离子的摩尔电导率.

**答案**  $\Lambda_{0,+} = 0.034 \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ .

**23-16** 利用《物理化学》(第二版)表 23-1-2 数据说明用 NaOH 滴定 HCl 时溶液电导率的变化,并绘出电导率随 NaOH 体积数变化的示意图及其终点.

**答案** 见习题 23-16 图.

**23-17** 见习题选解.



习题 23-16 图

**23-18** 计算  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{K}_4\text{Mo}(\text{CN})_8$  和  $3.00 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$  中的电解质的活度, 已知  $\gamma_{\pm}$  分别为 0.063 2 和 0.142.

**答案**  $8.07 \times 10^{-6}$ , 0.309.

**23-19** 有下列不同类型的电解质: (a)  $\text{HCl}$ , (b)  $\text{CdCl}_2$ , (c)  $\text{CdSO}_4$ , (d)  $\text{LaCl}_3$  和 (e)  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , 设它们都是强电解质, 当它们的溶液浓度分别都是  $0.25 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  时, 试计算各种溶液的

(1) 离子强度  $I$ ;

(2) 离子平均质量摩尔浓度  $m_{\pm}$ .

**答案** (1) 0.25, 0.75, 1.0, 1.5,  $3.75 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ;

(2) 0.25, 0.40, 0.25, 0.57, 0.64.

**23-20** 计算  $0.001 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  溶液的离子平均活度系数. 实验值为 0.808.

**答案**  $\gamma_{\pm} = 0.762$ .

**23-21** 298 K 时, 醋酸  $\text{HAc}$  的电离平衡常数为  $1.8 \times 10^{-5}$ , 试计算在下列不同情况下醋酸在浓度为  $1.0 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  时的电离度.

(1) 设溶液是理想的, 活度系数均为 1.

(2) 用德拜-休克尔极限公式计算出  $\gamma_{\pm}$  的值, 然后再计算电离度. 设未离解的  $\text{HAc}$  的活度系数为 1.

**答案**  $4.23 \times 10^{-3}$ ,  $4.57 \times 10^{-3}$ .

**23-22** 见习题选解.

**23-23** 见习题选解.



## 第二十四章 电化学热力学

### 一、基本要点

电化学体系是一种相与相之间有电势差的多相体系. 电化学主要研究电能与化学能之间的相互转化及其转化过程中的有关规律. 本章承接第二十三章有关电解质溶液知识, 主要从化学热力学原理来讨论电极反应的可逆性, 得到化学能与电能相互转化间的定量关系, 其次应用电化学热力学原理探讨平衡态下若干重要的实际问题, 为下章的电极过程学习奠定基础.

本章主要介绍的电极反应的可逆行为包括:

#### 1. 电池电动势及电极电势

电池的表示式一般规则是: 负极写在左方, 发生氧化反应, 正极写在右方, 发生还原反应. 用单垂线表示不同物相的界面, 用双垂线表示盐桥. 还应注意气体应注明压力, 电解质溶液应注明活度. 在书写电池和电极反应时应遵守物料和电荷量的平衡.

对于一个可逆化学电池, 电池两极间的电势差称为电池的电动势. 由可逆过程的能量关系及化学反应等温式得到能斯特(Nernst)公式

$$E = E^{\ominus} - \frac{RT}{nF} \ln \prod_i a_i^{\nu_i}$$

所谓电极电势实际上是一种相对值, 是相对于标准氢电极而言的电势. 也就是把一个电极与标准氢电极组成一个已消除了液接界电势的原电池, 这个原电池的电动势就是给定电极的氢标电极电势, 简称电极电势. 对于任意电极反应



$$\varphi = \varphi^{\ominus} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{还原态}}}{a_{\text{氧化态}}}$$

#### 2. 可逆电池的热力学

可逆电池必须满足两个条件: 一是电极反应可逆; 二是充放电时能量可逆. 这种电池的工作相当于一个可逆过程, 因此

$$(\Delta_r G)_{T, p} = -W_{\text{电}} = -nEF \quad \text{或} \quad (\Delta_r G^{\ominus})_{T, p} = -nE^{\ominus}F$$

上述两式是联系热力学与电化学的桥梁.

根据热力学第一、第二定律的联合公式

$$\Delta_r S = - \left( \frac{\partial \Delta_r G}{\partial T} \right)_p = nF \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$$

$$\Delta_r H = \Delta_r G + T\Delta_r S = -nEF + nFT \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$$

另外由  $\Delta_r G^\ominus = -nE^\ominus F = -RT \ln K_a^\ominus$ , 得  $\ln K_a^\ominus = \frac{nE^\ominus F}{RT}$

### 3. 可逆电极的类型

第一类电极: 如  $M^{n+} + ne^- = M$ ,

$$\varphi_{M^{n+}, M} = \varphi_{M^{n+}, M}^\ominus - \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{a_{M^{n+}}}$$

规定标准氢电极电势在任何温度下  $\varphi_{H^+, H_2}^\ominus = 0$ , 即温度系数为零.

第二类电极: 如  $Hg | Hg_2Cl_2(s), KCl(aq)$ ,

$$\varphi = \varphi^\ominus - \frac{RT}{2F} \ln a_{Cl^-}^2$$

第三类电极: 如  $Pt | Fe^{3+}(a_{Fe^{3+}}), Fe^{2+}(a_{Fe^{2+}})$

$$\varphi = \varphi^\ominus - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Fe^{2+}}}{a_{Fe^{3+}}}$$

### 4. 浓差电池和液接电势

对于下列电池



电池反应为  $t_- HCl(a_2) \longrightarrow t_- HCl(a_1)$

电池电动势为:  $E_{\text{无}} = -\frac{RT}{F} \ln \frac{(a_{\pm})_1}{(a_{\pm})_2}$ ;  $E_{\text{液接}} = (1 - 2t_-) \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_{\pm})_1}{(a_{\pm})_2}$

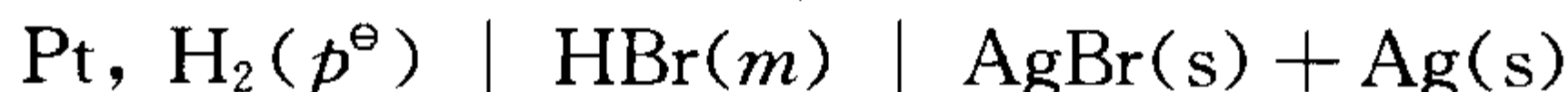
$$E_{\text{有}} = -2t_- \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_{\pm})_1}{(a_{\pm})_2}$$

### 5. 拓展应用

- (1) 求热力学状态函数变化;
- (2) 求电解质溶液中的平均活度系数、离子迁移数;
- (3) 求解难溶盐的溶度积;
- (4) pH 的测定:  $pH_x = pH_s + F(E_x - E_s)/2.303RT$

## 二、例题精解

例 1 298 K 测得电池,



的电动势  $E$  与  $HBr$  浓度的关系如下:

$m/(\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$	0.01	0.02	0.05	0.10
$E/V$	0.312 7	0.278 6	0.234 0	0.200 5

试计算:(1)电极  $Br^-(a_{Br^-}) | AgBr(s) + Ag(s)$  的标准电极电势  $\varphi^\ominus$ ; (2)  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  的  $HBr$  溶液的离子平均活度系数  $\gamma_{\pm}$ .

$$\begin{aligned} \text{解 (1)} \quad E &= \varphi_+ - \varphi_- = \left( \varphi_{AgBr, Ag}^\ominus - \frac{RT}{F} \ln a_{Br^-} \right) - \left( \varphi_{H^+, H_2}^\ominus + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} \right) \\ &= \varphi_{AgBr, Ag}^\ominus - \frac{RT}{F} \ln(a_{Br^-} a_{H^+}) = \varphi_{AgBr, Ag}^\ominus - \frac{2RT}{F} \ln(m_{\pm} \gamma_{\pm}) \end{aligned}$$

由德拜-休克尔极限简化公式:  $\ln \gamma_{\pm} = -A |z_+ z_-| \sqrt{I}$ , 此处  $A$  为  $2.303 \times 0.509$

对于电解质 HBr,  $m_{\pm} = m$ ,  $I = m$

$$\text{所以 } E = \varphi_{\text{AgBr, Ag}}^{\ominus} - \frac{2RT}{F} \ln m_{\pm} - \frac{2RT}{F} \ln \gamma_{\pm} = \varphi_{\text{AgBr, Ag}}^{\ominus} - \frac{2RT}{F} \ln m + \frac{2RT}{F} A \sqrt{m}$$

$$\text{或} \quad E + \frac{2RT}{F} \ln m = \varphi_{\text{AgBr, Ag}}^{\ominus} + \frac{2RT}{F} A \sqrt{m}$$

由  $E + \frac{2RT}{F} \ln m$  对  $\sqrt{m}$  作图(例 1 图), 得截距  $= \varphi_{\text{AgBr, Ag}}^{\ominus} = 0.0726$

$$(2) \text{ 将所得数据代入 } E = \varphi_{\text{AgBr, Ag}}^{\ominus} - \frac{2RT}{F} \ln m - \frac{2RT}{F} \ln \gamma_{\pm}$$

$$\text{即 } 0.2005 = 0.07206 - \frac{2 \times 8.314 \times 298}{96500} \ln 0.1 - \frac{2 \times 8.314 \times 298}{96500} \ln \gamma_{\pm}, \text{ 得 } \gamma_{\pm} = 0.830$$

本题包含了测量电动势的两种应用, 求标准电极电势和求平均活度系数, 当测量浓度不是很稀因而不满足德拜-休克尔公式的时候, 一般仍可采用此种作图方法, 因为

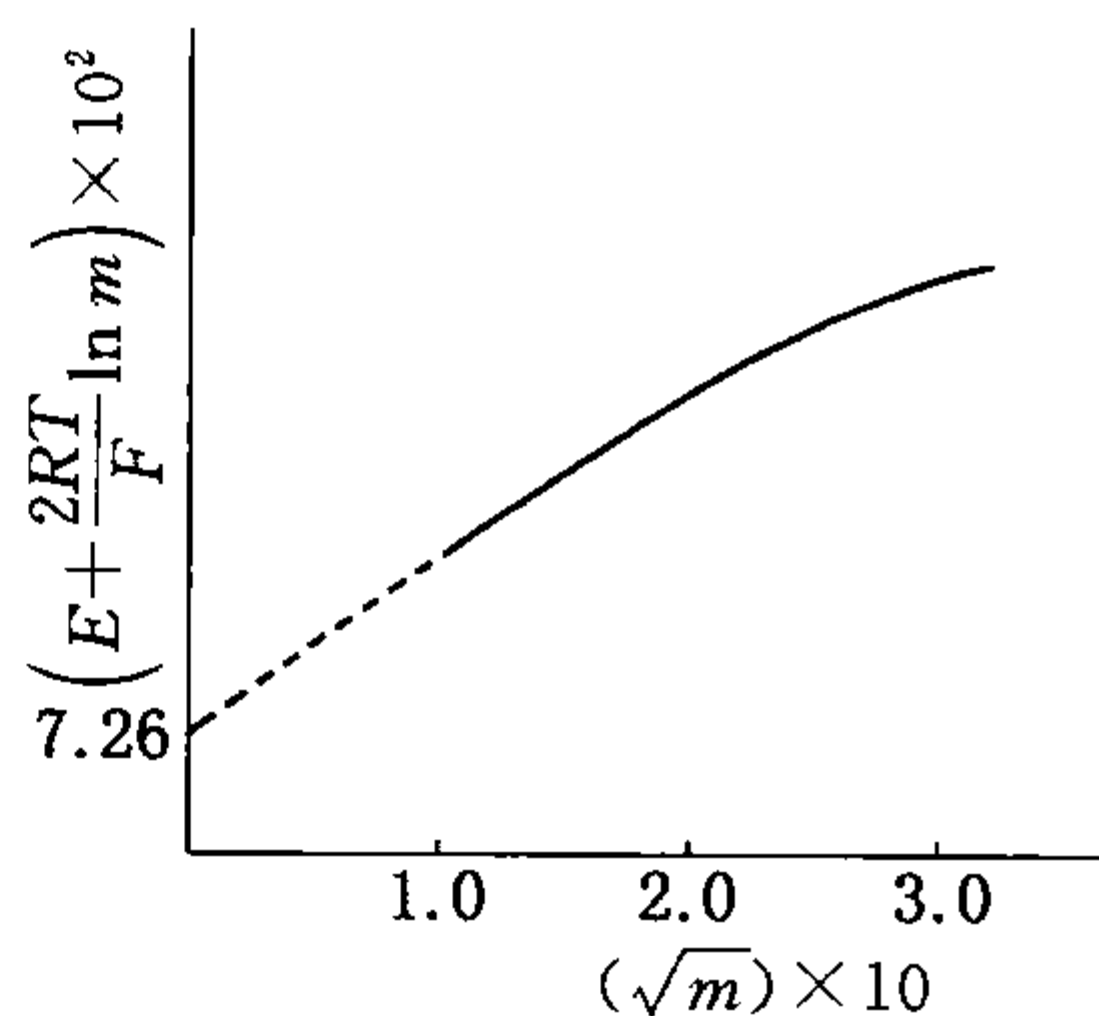
$$E = \varphi_{\text{AgBr, Ag}}^{\ominus} - \frac{2RT}{F} \ln m - \frac{2RT}{F} \ln \gamma_{\pm}$$

$$E + \frac{2RT}{F} \ln m = \varphi_{\text{AgBr, Ag}}^{\ominus} - \frac{2RT}{F} \ln \gamma_{\pm}$$

由  $E + \frac{2RT}{F} \ln m$  对  $\sqrt{m}$  作图, 然后外推至  $\sqrt{m} = 0$ , 此时  $\gamma_{\pm} = 1$ ,

所以  $E + \frac{2RT}{F} \ln m$ , 即是  $\varphi_{\text{AgBr, Ag}}^{\ominus} - \frac{2RT}{F} \ln \gamma_{\pm} = \varphi_{\text{AgBr, Ag}}^{\ominus} - 0$

于是纵坐标就等于  $\varphi_{\text{AgBr, Ag}}^{\ominus}$ .



例 1 图

**例 2** 从饱和惠斯登电池的电动势与温度的关系式, 试求

在 298.15 K, 当电池产生 2 mol 电子的电量, 电池反应的  $\Delta_r G_m$ ,  $\Delta_r H_m$  和  $\Delta_r S_m$ , 已知该关系式为

$$E/V = 1.01845 - 4.05 \times 10^{-5} (T/K - 293.15) - 9.5 \times 10^{-7} (T/K - 293.15)^2$$

**解** 按照热力学原理, 计算状态函数的变化要设计可逆过程, 而对于一个化学反应, 组成可逆电池进行反应就是它的可逆过程.

$$\Delta_r G_m = -nFE$$

$$= -2 \times 96500 [1.01845 - 4.05 \times 10^{-5} (298.15 - 293.15)$$

$$- 9.7 \times 10^{-7} (298.15 - 293.15)^2]$$

$$= -1.965 \times 10^5 \text{ J}$$

$$\Delta_r S_m = - \left( \frac{\partial \Delta_r G_m}{\partial T} \right)_p = nF \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$$

$$= nF [-4.05 \times 10^{-5} - 2 \times 9.5 \times 10^{-7} (T/K - 293.15)]$$

$$= 2 \times 96500 \times [-4.05 \times 10^{-5} - 2 \times 9.5 \times 10^{-7} (298.15 - 293.15)]$$

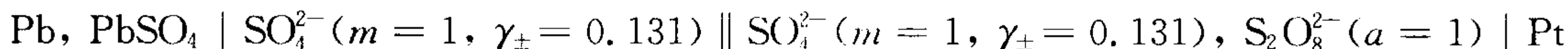
$$= -9.65 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

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

$$= -1.965 \times 10^5 + 298.15 \times (-9.65) = -1.994 \times 10^5 \text{ J}$$

本题提供了应用热力学第一和第二定律的很好例子. 在例题精解 3 和 4 中还将进一步看到这种应用.

### 例 3 有一化学电池为



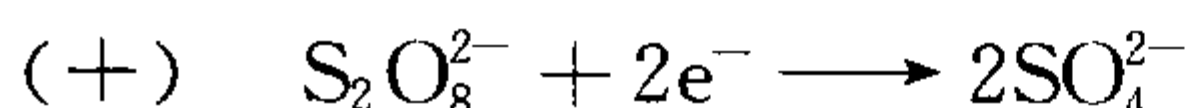
已知,  $\varphi_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}, \text{SO}_4^{2-}}^{\ominus} = 2.050 \text{ V}$ ,  $\varphi_{\text{PbSO}_4, \text{Pb}}^{\ominus} = -0.351 \text{ V}$ ,  $S_{\text{Pb}}^{\ominus} = 64.89 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$S_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}}^{\ominus} = -146.44 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1},$$

$$S_{\text{PbSO}_4}^{\ominus} = 147.28 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}, S_{\text{SO}_4^{2-}}^{\ominus} = 17.15 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

计算 25 °C 时 (1) 电池的电动势; (2) 电池反应的平衡常数; (3) 可逆电池的热效应  $q_{\text{可}}$ ; (4) 电池以 2 V 放电时的热效应  $q_{\text{不}}$ .

**解** 求一个电池的电动势, 按通常的步骤应该先写出电极反应:



总反应:  $\text{Pb(s)} + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}(a=1) \longrightarrow \text{PbSO}_4(\text{s}) + \text{SO}_4^{2-}(m=1, \gamma_{\pm}=0.131)$

$$\begin{aligned} E &= \varphi_{+} - \varphi_{-} = \left( \varphi_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}, \text{SO}_4^{2-}}^{\ominus} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{SO}_4^{2-}}^2}{a_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}}} \right) - \left( \varphi_{\text{PbSO}_4, \text{Pb}}^{\ominus} - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{SO}_4^{2-}} \right) \\ &= (\varphi_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}, \text{SO}_4^{2-}}^{\ominus} - \varphi_{\text{PbSO}_4, \text{Pb}}^{\ominus}) - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{SO}_4^{2-}}}{a_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}}} \\ &= E^{\ominus} - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{SO}_4^{2-}} = E^{\ominus} - \frac{RT}{2F} \ln(m_{-} \gamma_{-}) \end{aligned}$$

由于

$$m_{-} = m, \gamma_{-} \approx \gamma_{+} \approx \gamma_{\pm}$$

所以 
$$E = E^{\ominus} - \frac{RT}{2F} \ln(m\gamma_{\pm})$$

$$= 2.050 + 0.351 - \left( \frac{8.314 \times 298.15}{2 \times 96500} \right) \ln(1 \times 0.131) = 2.427 \text{ V}$$

$$(2) -RT \ln K_p^{\ominus} = \Delta_r G^{\ominus} = -nE^{\ominus} F$$

$$\text{即 } -8.314 \times 298.15 \ln K_p^{\ominus} = -2 \times (2.050 + 0.351) \times 96500$$

$$K_p^{\ominus} = 1.54 \times 10^{81}$$

$$(3) \Delta_r S_m^{\ominus} = S_{\text{SO}_4^{2-}}^{\ominus} + S_{\text{PbSO}_4}^{\ominus} - S_{\text{Pb}}^{\ominus} - S_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}}^{\ominus}$$

$$= 17.15 + 147.28 - 64.89 - 146.44 = -46.90 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{所以 } q_{\text{可逆}} = T \Delta_r S_m^{\ominus} = 298.15 \times (-46.90) = -1.4 \times 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(4) 假定可逆放电和不可逆放电达到相同的状态, 则  $\Delta U$  这个状态函数的变化将跟具体的过程是否可逆无关.

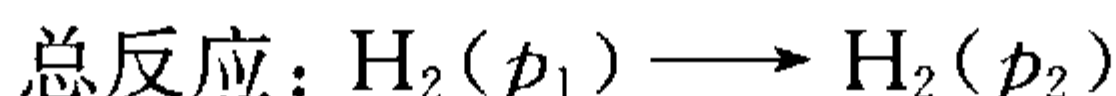
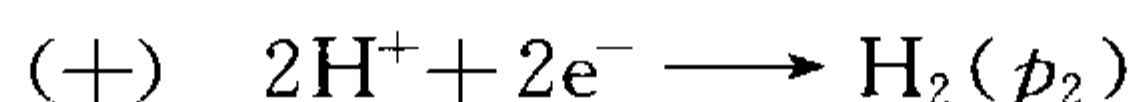
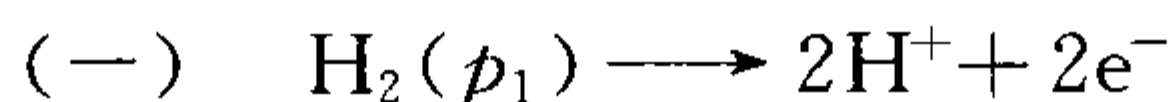
$$\Delta U = q_{\text{不}} - W_{\text{不}} = q_{\text{可}} - W_{\text{可}}, \text{即 } q_{\text{不}} - nE_{\text{不}} F = q_{\text{可}} - nE_{\text{可}} F$$

$$\text{则 } q_{\text{不}} = q_{\text{可}} + nF(E_{\text{不}} - E_{\text{可}}) = -1.40 \times 10^4 + 2 \times 96500(2 - 2.427)$$

$$= -9.64 \times 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

**例 4** 对下列电池  $\text{Pt} | \text{H}_2(p_1) | \text{H}_2\text{SO}_4(m) | \text{H}_2(p_2) | \text{Pt}$ , 假定氢气遵从的状态方程为:  $pV_m = RT + \alpha p$ , 式中  $\alpha = 0.0148 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ , 且与温度、压力无关, 当氢气的压力  $p_1 = 2026 \text{ kPa}$ ,  $p_2 = 101.325 \text{ kPa}$  时: (1) 计算以上电池  $25^\circ\text{C}$  时的电动势; (2) 当电池可逆放电时, 是吸热还是放热, 为什么?

**解** (1) 求电池电动势, 按通常的方法是写出电极反应, 然后用能斯特公式



$$E = \frac{RT}{nF} \ln[f_{\text{H}_2(p_1)} / f_{\text{H}_2(p_2)}]$$

注意这里必须用逸度而不能用压力, 因为不是理想气体, 按求逸度的方法, 对符合  $pV_m = RT + \alpha p$  的气体计算得  $RT \ln f = RT \ln p + \alpha p$

$$\begin{aligned} \text{所以 } E &= \frac{RT}{nF} \ln \frac{p_1}{p_2} + \frac{\alpha}{nF} (p_1 - p_2) \\ &= \left( \frac{8.314 \times 293.15}{2 \times 96500} \right) \times \ln \left( \frac{2026 \times 10^3}{101.325 \times 10^3} \right) + \left( \frac{0.0148 \times 10^{-3}}{2 \times 96500} \right) (2026 \times 10^3 - 101.325 \times 10^3) \\ &= 0.038 \text{ V} \end{aligned}$$

但是, 我们也可以应用直接的方法而避免求气体的逸度:

$$-nEF = \Delta G = \int V dp; \quad V_m = \frac{RT}{p} + \alpha$$

所以

$$-nEF = \int_{p_1}^{p_2} \left( \frac{RT}{p} + \alpha \right) dp$$

得

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{p_1}{p_2} + \frac{\alpha}{nF} (p_1 - p_2)$$

$$(2) -\Delta_r S = \frac{\partial \Delta_r G}{\partial T} = -nF \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$$

$$\Delta_r S = nF \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = R \ln \left( \frac{p_1}{p_2} \right) > 0$$

$$q_{\text{可}} = T \Delta_r S > 0$$

所以电池放电时是吸热的.

在基本要点中就提到了这部分内容可用热力学方法来讨论. 例题精解 3、4 就是这类例子.

本题的求解还给我们一个启示, 在应用一个公式, 比如能斯特公式求解遇到困难时, 不妨试试它的原始公式, 例如  $\Delta G = -nEF$ , 有时会成功的.

**例 5** (1)  $\text{Pt}, \text{H}_2(p^\ominus) | \text{HCl}(a_{\pm})_1 | \text{HCl}(a_{\pm})_2 | \text{H}_2(p^\ominus), \text{Pt}$ ;

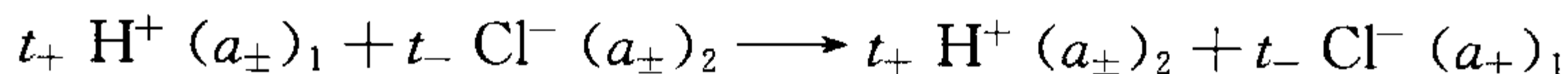
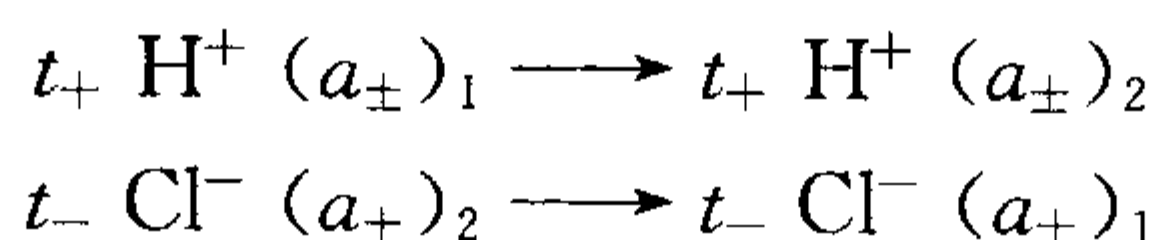
(2)  $\text{Ag}, \text{AgCl} | \text{HCl}(a_{\pm})_2 | \text{HCl}(a_{\pm})_1 | \text{AgCl}, \text{Ag}$ .

已知  $298 \text{ K}$  时,  $(a_{\pm})_1 = 0.01$ ,  $(a_{\pm})_2 = 0.02$ ,  $t_{\text{H}^+} = 0.830$ , 推导并计算上述有液接的浓差电池.

**解** (1)  $(a_{\pm})_1 < (a_{\pm})_2$ , 所以电池左为负极, 右为正极. 在界面上, 即电池内部, 电流方向为



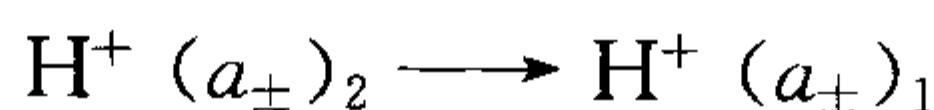
左→右,所以界面迁移为:



所以按能斯特公式

$$E_{\text{液接界}} = -t_+ \frac{RT}{F} \ln \left[ \frac{(a_{\pm})_2}{(a_{\pm})_1} \right] - t_- \frac{RT}{F} \ln \left[ \frac{(a_{\pm})_1}{(a_{\pm})_2} \right] = (t_+ - t_-) \frac{RT}{F} \ln \left[ \frac{(a_{\pm})_1}{(a_{\pm})_2} \right]$$

而无液接界的电池反应为:



所以

$$E_{\text{无}} = -\frac{RT}{F} \ln \left[ \frac{(a_{\pm})_1}{(a_{\pm})_2} \right]$$

则

$$\begin{aligned} E_{\text{有}} &= E_{\text{无}} + E_{\text{液}} \\ &= -\frac{RT}{F} \cdot \ln \left[ \frac{(a_{\pm})_1}{(a_{\pm})_2} \right] + \left[ (t_+ - t_-) \frac{RT}{F} \right] \ln \left[ \frac{(a_{\pm})_1}{(a_{\pm})_2} \right] \\ &= -\frac{2t_- RT}{F} \cdot \ln \left[ \frac{(a_{\pm})_1}{(a_{\pm})_2} \right] \\ &= -2 \times (1 - 0.830) \times \frac{8.314 \times 298}{96500} \ln \frac{0.01}{0.02} \\ &= 6.05 \times 10^{-3} \text{ V} \end{aligned}$$

(2) 按照同样的顺序可以推导得:

$$\begin{aligned} E_{\text{有}} &= \frac{2t_+ RT}{F} \left[ \frac{(a_{\pm})_2}{(a_{\pm})_1} \right] \\ &= 2 \times 0.830 \times \frac{8.314 \times 298}{96500} \ln \frac{0.02}{0.01} = 2.95 \times 10^{-2} \text{ V} \end{aligned}$$

从有液接界电势公式可以看出测定  $E_{\text{有}}$  可以计算  $t_+$  或  $t_-$ , 这实际上也就是迁移数测定的电动势法.

本题  $E_{\text{有}}$  公式不同的原因在于两个浓差电池的区别, 一个是阳离子浓差电池, 另一个是阴离子浓差电池.

### 三、习题选解

#### 24-1 利用德拜-休克尔公式的修正式

$$\lg \gamma_{\pm} = \frac{-0.509 |z_+ z_-| \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$$

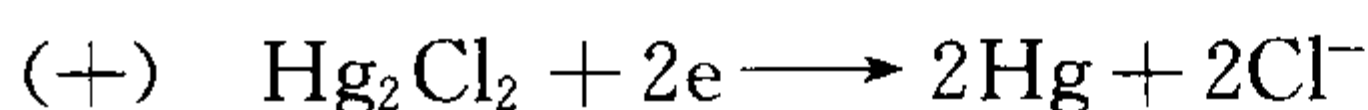
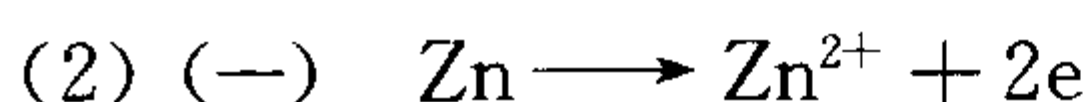
(1) 计算  $0.00500 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ ZnCl}_2$  水溶液在  $25^\circ\text{C}$  时  $\text{ZnCl}_2$  的  $\gamma_{\pm}$ ;

(2) 根据电池  $\text{Zn(s)} | \text{ZnCl}_2(\text{aq}, 0.00500 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}) | \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) | \text{Hg(l)}$  在  $25^\circ\text{C}$  时的电动

势 1.227 2 V 和(1)的  $\gamma_{\pm}$  值计算  $E^{\ominus}$ .

$$\begin{aligned}\text{解 (1)} \quad I &= \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2 \\ &= \frac{1}{2} [0.005\,00 \times 2^2 + 2 \times 0.005\,00 \times 1^2] = 0.015 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\lg \gamma_{\pm} &= -0.509 | z_+ z_- \sqrt{I} / (1 + \sqrt{I}) \\ &= -0.509 | 2 \times 1 | \sqrt{0.015} / (1 + \sqrt{0.015}) = -0.111 \\ \gamma_{\pm} &= 0.774\end{aligned}$$

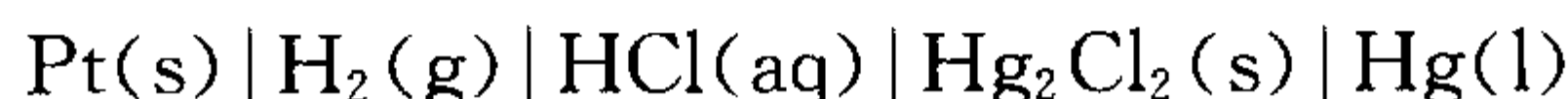


$$a_{\text{ZnCl}_2} = m_{\pm}^{\nu} \lambda_{\pm}^{\nu} = 4m^3 \lambda_{\pm}^3$$

$$E = E^{\ominus} - \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{ZnCl}_2}$$

$$\begin{aligned}E^{\ominus} &= E + \frac{RT}{nF} \ln 4m^3 \lambda_{\pm}^3 = 1.227\,2 + \frac{RT}{2F} \ln(4 \times 0.005^3 \times 0.774^3) \\ &= 1.227\,2 - 0.196\,2 = 1.031 \text{ V}\end{aligned}$$

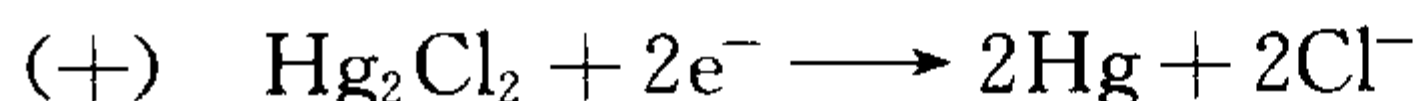
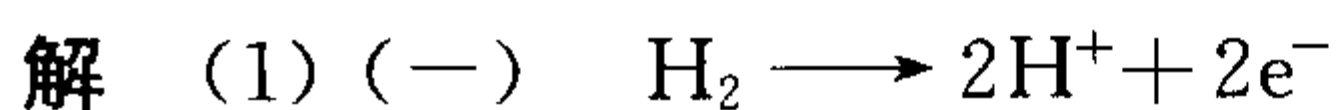
#### 24-7 电池:



(1) 写出电池反应;

(2) 已知 298.15 K 时  $E^{\ominus} = 0.268\,0 \text{ V}$ ,  $\Delta_f G^{\ominus}(\text{Cl}^-, \text{aq}) = -131.26 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 计算  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})$  的  $\Delta_f G^{\ominus}$ ;

(3) 计算 25 °C 时下面反应  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+}(\text{aq}) + 2\text{Cl}^-(\text{aq})$  的平衡常数  $K_a^{\ominus}$ . 已知 25 °C 时  $\Delta_f G^{\ominus}(\text{Hg}_2^{2+}, \text{aq}) = 152.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

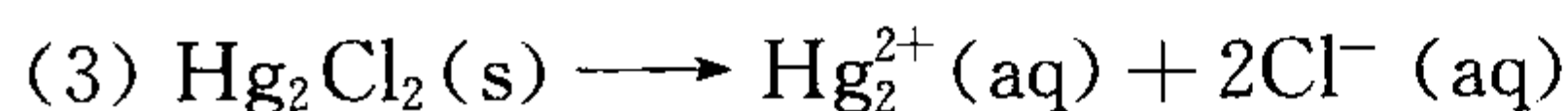


$$(2) \quad \Delta_r G^{\ominus} = -nFE^{\ominus} = -2 \times 96\,500 \times 0.268\,0 = -5.17 \times 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{同时 } \Delta_r G^{\ominus} = 2\Delta_f G_{\text{Cl}^-(\text{aq})}^{\ominus} - \Delta_f G_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})}^{\ominus}$$

$$-5.17 \times 10^4 = 2 \times (-131.26 \times 10^3) - \Delta_f G_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})}^{\ominus}$$

所以  $\Delta_f G_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})}^{\ominus} = -210.82 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$



$$\Delta_r G^{\ominus} = \Delta_f G_{\text{Hg}_2^{2+}(\text{aq})}^{\ominus} + 2\Delta_f G_{\text{Cl}^-(\text{aq})}^{\ominus} - \Delta_f G_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})}^{\ominus}$$

$$= 152.0 + 2 \times (-131.26) - (-210.82) = 100.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G^{\ominus} = -RT \ln K_a^{\ominus}$$

即  $K_a^\ominus = e^{-\Delta_r G^\ominus / RT} = e^{-100.3 \times 10^3 / 8.314 \times 298.15} = 2.67 \times 10^{-18}$

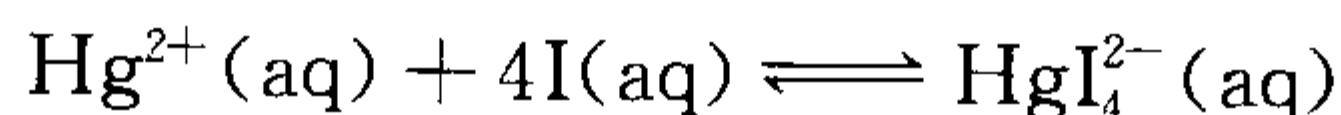
24-8 已知 25 °C 时

电化学方程式	$\varphi_1^\ominus / V$	$\frac{d\varphi^\ominus}{dT} / mV \cdot K^{-1}$
$Hg^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Hg(l)$	+0.085 4	—
$HgI_4^{2-}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Hg(l) + 4I^-(aq)$	-0.038	+0.04

$$S_m^\ominus(Hg, l) = 77.4 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}; S_m^\ominus(Hg^{2+}, aq) = -22.6 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$$

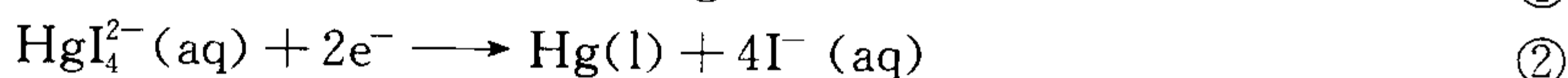
$$S_m^\ominus(H_2, g) = 130.587 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}; S_m^\ominus(I^-, aq) = 109.37 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$$

计算 25 °C 时下面反应

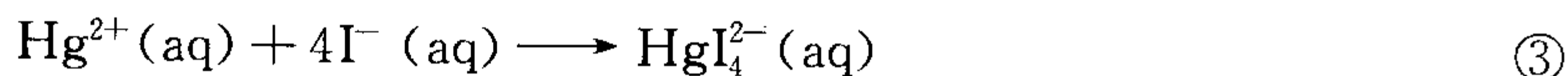


的平衡常数、 $\Delta_r S^\ominus$ ,  $\Delta_r H^\ominus$  和  $S_m^\ominus(HgI_4^{2-}, aq)$ , 并估算在 50 °C 和 0 °C 时的  $K_a^\ominus$ . 假定  $\Delta C_p^\ominus = 0$ , 因而  $\Delta S^\ominus$  与  $T$  无关.

解



式①—式②得



$$E_3^\ominus = \varphi_1^\ominus - \varphi_2^\ominus = 0.123 4 V$$

$$-RT \ln K_a^\ominus = \Delta_r G^\ominus = -nFE^\ominus$$

$$-8.134 \times 298.15 \times \ln K_a^\ominus = -2 \times 96 500 \times 0.123 4$$

$$K_a^\ominus = 1.49 \times 10^4$$

$$\text{从式①可得: } \Delta_r^1 S^\ominus = S_m^\ominus[Hg(l)] - S_m^\ominus[Hg^{2+}(aq)] - 2S_m^\ominus[e]$$

因为  $H^+ + e \longrightarrow \frac{1}{2}H_2(g)$  的  $\Delta S_m^\ominus = 0$  (注解: 可以从标准氢电极电势的定义来理解, 根据该定义,  $\left(\frac{\partial \varphi^\ominus}{\partial T}\right)_p = 0$ , 故  $\Delta S_m^\ominus = nF\left(\frac{\partial \varphi^\ominus}{\partial T}\right)_p = 0$ .)

$$\text{又令 } S_m^\ominus[H^+] = 0$$

$$\text{得 } 2S_m^\ominus[e] = S_m^\ominus[H_2(g)]$$

$$\text{所以 } \Delta_r^1 S^\ominus = 77.4 - (-22.6) - 130.587 = -30.587 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$$

$$\text{从式②可得: } \Delta_r^2 S^\ominus = nF\left(\frac{\partial \varphi^\ominus}{\partial T}\right)_p = 2 \times 96 500 \times 0.04 \times 10^{-3} = 7.720 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$$

$$\text{故式③中 } \Delta_r^3 S^\ominus = \Delta_r^1 S^\ominus - \Delta_r^2 S^\ominus = -30.587 - 7.72 = -38.307 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$$

$$\text{又从式③可得 } \Delta_r^3 S^\ominus = S_m^\ominus[HgI_4^{2-}(aq)] - S_m^\ominus[Hg^{2+}(aq)] - 4S_m^\ominus[I^-(aq)]$$

$$-38.307 = S_m^\ominus[HgI_4^{2-}(aq)] - (-22.6) - 4 \times (109.37)$$

$$\text{所以 } S_m^\ominus[HgI_4^{2-}(aq)] = 376.57 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r H^\ominus &= \Delta_r G^\ominus + T\Delta_r S^\ominus = -nFE + T\Delta_r S^\ominus \\ &= -2 \times 0.1234 \times 96500 + 298.15 \times (-38.307) = -35.257 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\Delta_r S^\ominus = nF \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$$

$$-38.307 = 2 \times 96500 \times \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$$

所以

$$\left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = -1.9848 \times 10^{-4} \text{ V} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\begin{aligned}E_{323.15}^\ominus &= E_{298.15}^\ominus + \int_{298.15}^{323.15} \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_p dT \\ &= 0.1234 + (-1.9848 \times 10^{-4}) \times 25 = 0.118 \text{ V}\end{aligned}$$

$$\Delta G^\ominus = -nE^\ominus F = -RT \ln K_a^\ominus$$

$$\ln K_a^\ominus = 2 \times 0.118 \times 96500 / 8.314 \times 325.15$$

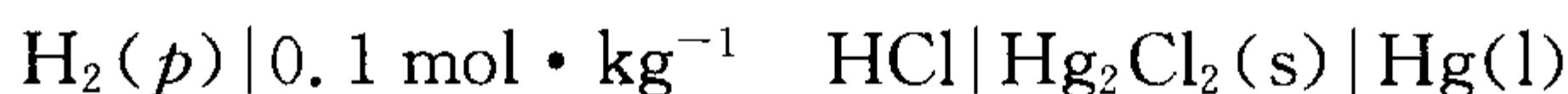
$$K_a^\ominus = 4.801 \times 10^3$$

$$E_{273.15}^\ominus = E_{298.15}^\ominus + \int_{298.15}^{273.15} \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_p dT = 0.1234 + (-1.9848 \times 10^{-4}) \times (-25) = 0.128 \text{ V}$$

$$\ln K_a^\ominus = 2 \times 0.128 \times 96500 / 8.314 \times 273.15$$

$$K_a^\ominus = 5.301 \times 10^4$$

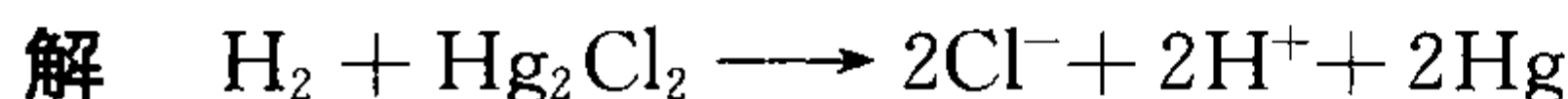
#### 24-9 25 °C时电池



在不同氢气压力下的电动势如下表示:

$p/\text{kPa}$	101.325	3 749.025	5 228.37
$E/\text{mV}$	399.0	445.6	449.6

计算逸度系数( $\gamma = f/p$ )(假定  $p_{\text{H}_2} = 101.325 \text{ kPa}$  时  $f_{\text{H}_2} = 101.325 \text{ kPa}$ , 而  $\gamma_{\text{H}_2} = 1$ ).



$$E = E^\ominus - \frac{RT}{2F} \ln \left( \frac{a_{\text{H}^+}^2 a_{\text{Cl}^-}^2}{f_{\text{H}_2}/p^\ominus} \right)$$

$$10^{-3} \times 399.0 = E^\ominus - \frac{RT}{2F} \ln \left( \frac{a_{\text{H}^+}^2 a_{\text{Cl}^-}^2}{f_2/p^\ominus} \right) \quad \text{①}$$

$$10^{-3} \times 445.6 = E^\ominus - \frac{RT}{2F} \ln \left( \frac{a_{\text{H}^+}^2 a_{\text{Cl}^-}^2}{\gamma_2 p_{\text{H}_2}/p^\ominus} \right) \quad \text{②}$$

式②—式①得  $10^{-4} \times 46.6 = \left( \frac{8.314 \times 298.15}{2 \times 96500} \right) \times 2.303 \times \lg(\gamma_2 p_{\text{H}_2}/p^\ominus)$

$$1.5754 = \lg(\gamma_2 \times 37)$$

$$\gamma_2 \cdot 37 = 37.62$$

$$\gamma_2 = 1.017$$

同理  $1.711 = \lg(\gamma_3 \cdot 5\,228.37/101.325) = \lg(\gamma_3 \cdot 51.6)$

得  $51.36 = \gamma_3 \cdot 51.6$  即  $\gamma_3 = 0.995$

**24-13** 298 K 时 AgCl 在水中的溶解度为  $10^{-4.895} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 利用德拜-休克尔公式计算反应  $\text{AgCl(s)} \longrightarrow \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-(\text{aq})$  的  $\Delta_r G^\ominus$ , 并计算在离子强度为  $0.010 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的  $\text{KNO}_3$  溶液中 AgCl 的溶解度.

**解** 首先求出 AgCl 在水中的溶解度  $m = 10^{-4.895} = 1.27 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$   
根据德拜-休克尔公式

$$I = 0.5(m \times 1^2 + m \times 1^2) = m$$

$$\lg \gamma_{\pm} = -0.509 \times 1 \times 1 \times I^{0.5} \quad \gamma_{\pm} = 0.996$$

然后  $\Delta_r G^\ominus = -RT \ln K_{\text{sp}} = -RT \ln a_{\text{Ag}^+} a_{\text{Cl}^-} = -RT \ln (m_{\pm} \gamma_{\pm})^2 = 5.59 \times 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$

当离子强度为  $I = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \approx 0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  时(因为是稀溶液)

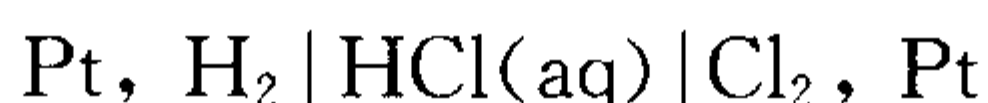
$$\lg \gamma_{\pm} = -0.0509 \quad \gamma_{\pm} = 0.889$$

$$K_{\text{sp}} = a_{\pm}^2 = \left( \frac{m_{\pm} \gamma_{\pm}}{m^\ominus} \right)^2$$

$$\sqrt{K_{\text{sp}}} = (1.27 \times 10^{-5}/1) \times 0.996 = (S/m^\ominus) \times 0.889, \text{ 即 } 1.27 \times 10^{-5} \times 0.996 = S \times 0.889$$

得  $S = 1.42 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} = 1.42 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

**24-15** 测得下面的氢-氯电池

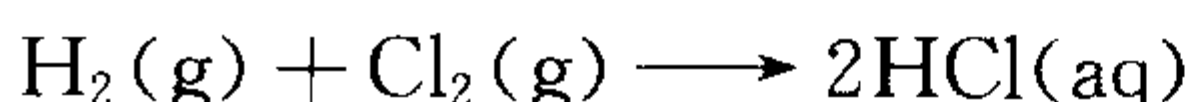
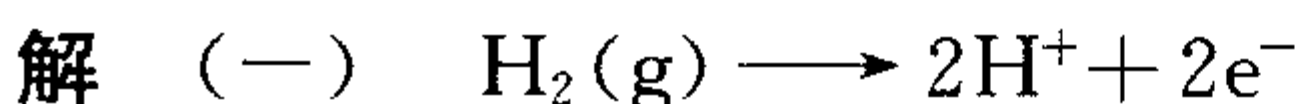


在不同浓度 HCl 溶液中的电动势如下表所示

$m/(\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$	0.000 100 0	0.001 000	0.010 00	0.100 0	0.300 0	0.500 0	0.700 0	1.000 0
$E'/\text{mV}$	1 360.41	1 360.29	1 360.24	1 358.99	1 356.88	1 355.02	1 353.27	1 350.73

表中的  $E' = E + 25.693 \left[ \ln(m^2) - \left( \frac{2 \times 1.177 m^{1/2}}{1 + m^{1/2}} \right) \right] = E^\ominus + 2bm$ , 回答下列问题:

- (1) 已知  $p_{\text{H}_2} = p_{\text{Cl}_2} = 101.325 \text{ kPa}$ ,  $\ln \gamma_{\pm} = \frac{-1.177 m^{1/2}}{1 + m^{1/2}} - \frac{bm}{25.693}$ , 导出上面的表示式;
- (2) 说明可以用作图法求出  $E^\ominus$ , 该  $E^\ominus$  就是氯电极的标准电极电势  $\varphi_{\text{Cl}_2, \text{Cl}^-}^\ominus$ ;
- (3) 计算  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  时 HCl 的  $\gamma_{\pm}$ .



(1)  $E = E^\ominus - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-} a_{\text{H}^+} = E^\ominus - \frac{RT}{F} \ln (m_{\pm} \gamma_{\pm})^2$



$$E' = E^\ominus - \frac{2RT}{F} \ln m_{\pm} - \frac{2RT}{F} \ln \gamma_{\pm}$$

$$\ln \gamma_{\pm} = \frac{-1.177m^{1/2}}{1+m^{1/2}} - \frac{bm}{25.693}$$

$$\frac{RT}{F} = 0.025\,693\text{ V} = 25.693\text{ mV}$$

将  $\ln \gamma_{\pm}$  和  $\frac{RT}{F}$  值代入  $E$  表达式得

$$E = E^\ominus - 25.693 \ln m^2 + 25.693 \left( \frac{2 \times 1.177m^{1/2}}{1+m^{1/2}} \right) + \frac{2 \times 25.693}{25.693} bm$$

移项得 
$$E + 25.693 \left[ \ln m^2 - \left( \frac{2 \times 1.177m^{1/2}}{1+m^{1/2}} \right) \right] = E^\ominus + 2bm$$

左边即为  $E'$ , 所以得  $E' = E^\ominus + 2bm$

(2) 由  $E'$  对  $m$  作图, 截距为  $E^\ominus = 1\,360.14\text{ mV} = 1.36\text{ V}$

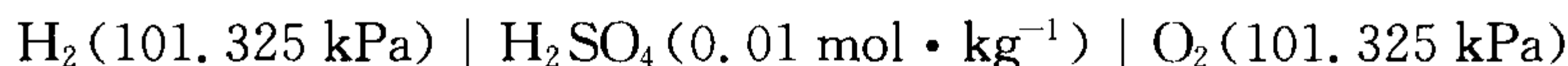
因为  $E^\ominus = \varphi_{\text{Cl}_2, \text{Cl}^-}^\ominus - \varphi_{\text{H}^+, \text{H}_2}^\ominus = \varphi_{\text{Cl}_2, \text{Cl}^-}^\ominus = 1.36\text{ V}$

则斜率  $2b = -9.27$ ,  $b = -4.635$

$$(3) \ln \gamma_{\pm} = \left( \frac{-1.177 \times \sqrt{0.01}}{1 + \sqrt{0.01}} \right) - \left( \frac{-4.635 \times 0.01}{25.693} \right) = -0.105\,2$$

得 
$$\gamma_{\pm} = 0.900$$

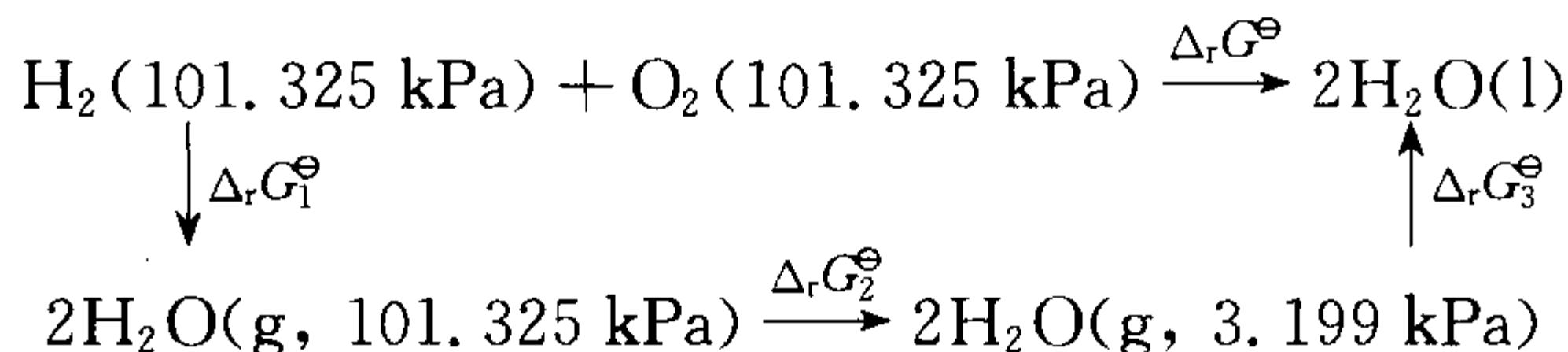
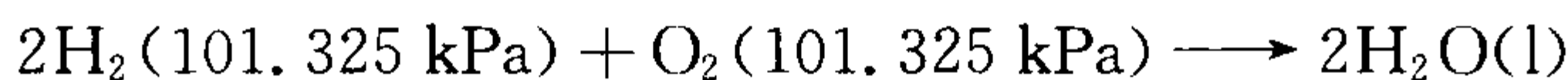
**24-16** 已知 298 K 时  $2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$  的平衡常数为  $9.7 \times 10^{-81}$ , 水的蒸汽压为 3.199 kPa, 试求 298 K 时电池



的电动势(298 K 时的平衡常数是高温下的数据间接求出的, 由于氧电极上的电极反应不易达到平衡, 不能测出精确数值, 所以可通过上述方法来计算该电池的电动势)。

解 (一)  $2\text{H}_2(101.325\text{ kPa}) \longrightarrow 4\text{H}^+(0.01 \times 2\text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}) + 4\text{e}^-$

(+)  $\text{O}_2(101.325\text{ kPa}) + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$



$$\Delta_r G^\ominus = \Delta_r G_1^\ominus + \Delta_r G_2^\ominus + \Delta_r G_3^\ominus = -RT \ln \frac{1}{K_p} + nRT \ln \frac{p_2}{p_1} + 0$$

$$= -RT \ln \frac{1}{K_p} + 2RT \ln \frac{3.199}{101.325}$$

$$\Delta_r G^\ominus = -nFE^\ominus = -4FE^\ominus = RT \left[ \ln \left( \frac{3.199}{101.325} \right)^2 - \ln \frac{1}{K_p} \right]$$

$$= RT \ln \left( \frac{3.199}{101.325} \right)^2 K_p$$

$$\begin{aligned} E^\ominus &= -\frac{RT}{4F} \times 2.303 \times \lg[(3.199/101.325)^2 \times 9.7 \times 10^{-81}] \\ &= 1.227 \text{ V} \end{aligned}$$

**24-19** 在课文中已提到惠斯登标准电池的电动势与温度的关系为

$$E = 1.01845 - 4.05 \times 10^{-5}(t - 20) - 9.5 \times 10^{-7}(t - 20)^2$$

- (1) 导出电池反应的  $\Delta_r G$ ,  $\Delta_r S$ ,  $\Delta_r H$  和  $\Delta_r C_p$  的表示式;  
 (2) 当电池在 25 °C 可逆地工作时消耗 1 mol Cd 所作的功  $W_{\text{电}}$  和放出的热  $Q$ ;  
 (3) 要把  $E = f(t)$  表式转换为  $E^\ominus = f(t)$  还需什么数据.

**解** (1)  $E = 1.01845 - 4.05 \times 10^{-5}(T - 293) - 9.5 \times 10^{-7}(T - 293)^2$   
 $= 1.01845 - 4.05 \times 10^{-5}T + 0.0119 - 9.5 \times 10^{-7}(T^2 - 586T + 85849)$   
 $= -9.5 \times 10^{-7}T^2 + 5.16 \times 10^{-4}T + 0.9488$

$$\Delta_r G = -2EF = 0.183T^2 - 99.588T - 1.831 \times 10^5$$

$$\Delta_r S = nF \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = -0.366T + 99.588$$

$$\Delta_r H = \Delta_r G + T\Delta_r S = -0.183T^2 - 1.831 \times 10^5$$

$$\Delta_r C_p = \left( \frac{\partial \Delta_r H}{\partial T} \right)_p = -0.366T$$

(2)  $W_{\text{电}} = -\Delta_r G_{T,p} = -(-nFE) = nFE = 196.53 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$Q = T\Delta_r S = -2825 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = -2.825 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

(3) 须知  $m$  和  $\gamma_{\pm}$  的数据.

**24-21** 有迁移的浓差电池

$\text{Pt} | \text{H}_2(101.325 \text{ kPa}) | \text{HCl}(a_{\pm} = 0.009048) | \text{HCl}(a_{\pm} = 0.001751) | \text{H}_2(101.325 \text{ kPa}) | \text{Pt}$

测得 25 °C 的电动势为 0.01428 V, 计算液体接界电势和  $\text{H}^+$  的迁移数.

**解**  $E_{\text{液接}} = E_{\text{有}} - E_{\text{无}} = 0.01428 + 0.059 \lg \left( \frac{0.001751}{0.009048} \right) = -0.2787 \text{ V}$

计算  $\text{H}^+$  迁移数  $E_{\text{液接}} = (2t_+ - 1) \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_{\pm})_1}{(a_{\pm})_2}$

$$2t_+ - 1 = \frac{E_{\text{液接}}}{0.0591 \cdot \lg \frac{(a_{\pm})_1}{(a_{\pm})_2}} = \frac{-0.02787}{0.0591 \times (-0.7133)} = 0.6611$$

$$2t_+ = 0.6611 + 1 = 1.6611, \text{ 所以 } t_+ = 0.8306$$

**24-22** 写出电池



电动势表式, 并计算其电动势. 已知  $c_1 = 0.030 \text{ g Cd} \cdot (150 \text{ g Hg})^{-1}$ ,  $c_2 = 0.110 \text{ g Cd} \cdot (150 \text{ g Hg})^{-1}$ , 将此电池放电 40 C, 求电池重新达平衡后的电动势. 这种电池能当蓄电池使用吗?

解 此电池反应为:  $\text{Cd}(\text{汞齐}, c_1) \rightleftharpoons \text{Cd}(\text{汞齐}, c_2)$

$$E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_1}{a_2}$$

设为理想溶液, 则  $E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{c_1}{c_2} = 0.029\,55 \lg \left( \frac{0.030}{0.110} \right) = -0.016\,7\text{ V} = -16.7\text{ mV}$

放电 40 C, 镉转移的质量为  $W = \frac{40}{96\,500} \times \frac{112.4}{2} = 0.023\text{ g}$

则  $c'_1 = 0.053\text{ g Cd} \cdot (150\text{ g Hg})^{-1}$

$c'_2 = 0.087\text{ g Cd} \cdot (150\text{ g Hg})^{-1}$

故  $E' = 0.029\,55 \lg \left( \frac{0.053}{0.087} \right) = -6.4\text{ mV}$

这种电池能蓄电, 但不能当蓄电池使用, 因为仅放电 40 C, 其电压就降至原来的 1/3, 不符合蓄电池的要求。

**24-27** 电池  $\text{Zn}(\text{s}) \mid \text{ZnCl}_2(0.005\,0\text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}) \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) \mid \text{Hg}(\text{l})$  的电动势为 1.227 2 V,  $E^\ominus(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.762\,8\text{ V}$ ,  $E^\ominus(\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}) = 0.267\,6\text{ V}$ .

(1) 写出电池的能斯特方程; (2) 求出电池在 298 K 的标准电动势; (3) 求出电池反应的  $\Delta_r G$ ,  $\Delta_r G^\ominus$  和平衡常数  $K$ ; (4) 从测量所得在 298 K 的标准电动势求出  $\text{ZnCl}_2$  的平均离子活度和活度系数; (5) 从德拜-休克尔极限定律计算  $\text{ZnCl}_2$  的平均离子活度系数; (6) 如果电池温度系数为  $-4.52 \times 10^{-4}\text{ V} \cdot \text{K}^{-1}$ , 计算  $\Delta S$  和  $\Delta H$ .

解 负极  $\text{Zn}(\text{s}) \longrightarrow \text{Zn}^{2+}(a_{\text{Zn}^{2+}}) + 2\text{e}^-$

正极  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{Hg}(\text{l}) + 2\text{Cl}^-(a_{\text{Cl}^-})$

总反应  $\text{Zn}(\text{s}) + \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+}(a_{\text{Zn}^{2+}}) + 2\text{Cl}^-(a_{\text{Cl}^-}) + 2\text{Hg}(\text{l})$

$$(1) E = E^\ominus - \frac{RT}{nF} \ln [(2m)^2 m \gamma_{\pm}^3]$$

$$(2) E^\ominus = E^\ominus_{(\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg})} - E^\ominus_{(\text{Zn}^{2+}, \text{Zn})} = 0.267\,6 - (-0.762\,8) = 1.030\,4\text{ V}$$

$$(3) \Delta_r G^\ominus = -nFE^\ominus = -2 \times 96\,485 \times 1.030\,4 = -198.8\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G = -nFE = -2 \times 96\,485 \times 1.227\,2 = 236.8\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\ln K = \frac{-\Delta_r G^\ominus}{RT} = \frac{nFE^\ominus}{RT} = 80.2, K = 7.04 \times 10^{34}$$

$$(4) E = E^\ominus - \frac{RT}{nF} \ln [(2m)^2 m \gamma_{\pm}^3]$$

得

$$\gamma_{\pm} = 0.761$$

(5) 在  $m = 0.005\,0\text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  的  $\text{ZnCl}_2$  溶液中

$$I = \frac{1}{2} \sum_{\text{B}} m_{\text{B}} z_{\text{B}}^2 = \frac{1}{2} (2^2 + 2 \times 1^2) \times 0.005 = 0.015\text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$\lg \gamma_{\pm} = -A |z_+ \cdot z_-| \sqrt{I} = -0.509 \times |2| \sqrt{0.015} = 0.024\,7$$

得

$$\gamma_{\pm} = 0.750$$

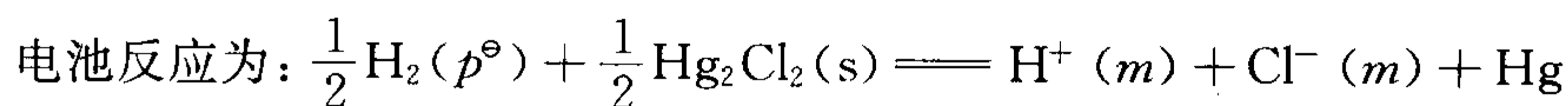
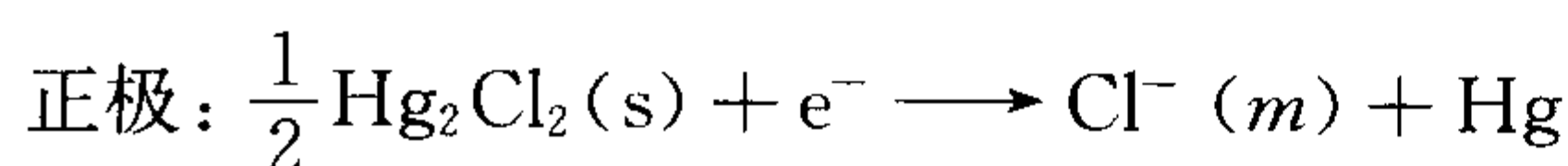
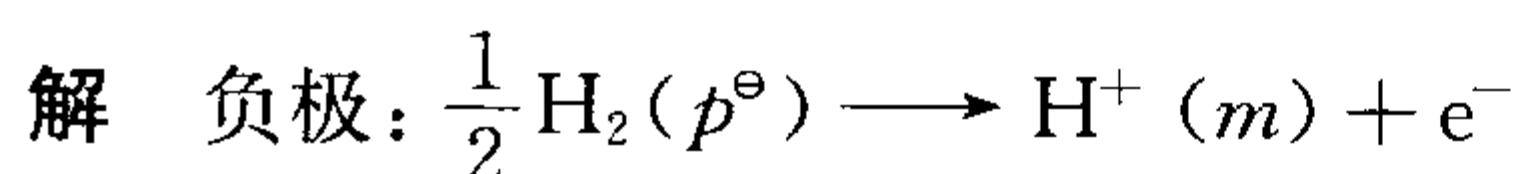
$$(6) \Delta S = \Delta_r S^\ominus = nF \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = 2 \times 96485 \times (-4.52 \times 10^{-4}) = -87.22 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S = 210.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

**24-28** 25 °C 下电池  $\text{Pt} \mid \text{H}_2(\text{g}, p^\ominus) \mid \text{HCl}(\text{aq}, b) \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \mid \text{Hg}(\text{l})$  在不同电解质浓度  $b$  时对应的 298 K 的电动势的实验数据如下:

$m/(\text{mmol} \cdot \text{kg}^{-1})$	1.607 7	3.076 9	5.040 3	7.693 8	10.947 4
$E/\text{V}$	0.600 80	0.568 25	0.543 66	0.522 67	0.505 32

由此确定电池的 298 K 的标准电动势和上述各质量摩尔浓度相应的平均活度系数(用最小二乘法拟合数据).



电池的电动势为:  $E = E^\ominus - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{Cl}^-} a_{\text{Hg}}}{(p_{\text{H}_2}/p^\ominus)^{1/2} a_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}^{1/2}}$

对纯固态物质  $a_{\text{Hg}} = 1$ ,  $a_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2} = 1$  且  $p_{\text{H}_2} = p^\ominus$

则上式变为:  $E = E^\ominus - \frac{RT}{F} \ln(a_{\text{H}^+} a_{\text{Cl}^-})$

又因  $a_{\text{H}^+} a_{\text{Cl}^-} = a_{\pm}^2$ ,  $a_{\pm} = \gamma_{\pm} \cdot m_{\pm}$ , 对 HCl 电解质有  $m_{\pm} = m$ , 代入上式, 298 K 时, 有:

$$E = E^\ominus - 0.1183 \lg a_{\pm} = E^\ominus - 0.1183 \lg(\gamma_{\pm} m)$$

移项得

$$E + 0.1183 \lg m = E^\ominus - 0.1183 \lg \gamma_{\pm}$$

所以

$$\lg \gamma_{\pm} = \frac{E^\ominus - (E + 0.1183 \lg m)}{0.1183}$$

在稀溶液中, 对 1-1 型电解质, 结合德拜-休克尔极限公式及离子强度的概念

所以

$$\lg \gamma_{\pm} = -A\sqrt{I}$$

$$I = \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2 = \frac{1}{2} (m_+ + m_-) = m$$

代入

$$E + 0.1183 \lg m = E^\ominus - 0.1183 \lg \gamma_{\pm}$$

得到

$$E + 0.1183 \lg m = E^\ominus + 0.1183 A\sqrt{I}$$

$$E + 0.1183 \lg m = E^\ominus + 0.1183 A\sqrt{m}$$

由上式可以看出, 将  $(E + 0.1183 \lg m)$  对  $\sqrt{m}$  作图为一一直线, 当外推至  $m \rightarrow 0$  时, 直线的截距 =  $E^\ominus$ . 将  $E^\ominus$  以及电解质不同浓度  $m$  代入  $\lg \gamma_{\pm} = \frac{E^\ominus - (E + 0.1183 \lg m)}{0.1183}$  即可求得各质量摩尔浓度相应的平均活度系数.

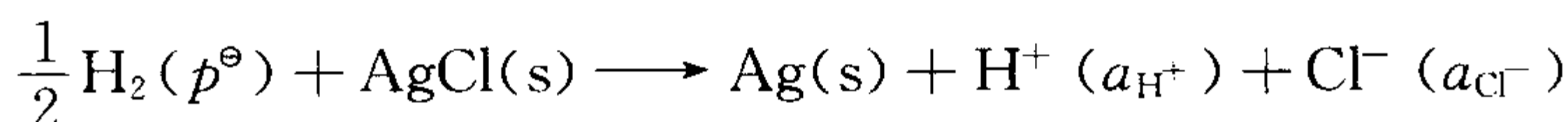
#### 24-29 不同温度下电池

Pt | H<sub>2</sub>(g,  $p^\ominus$ ) | NaOH(aq, 0.010 0 mol · kg<sup>-1</sup>), NaCl(aq, 0.011 25 mol · kg<sup>-1</sup>) | AgCl(s) | Ag 的电动势测量数据如下:

$t/^\circ\text{C}$	20.0	25.0	30.0
$E/\text{V}$	1.047 74	1.048 64	1.049 42

计算这些温度下的  $K_w$ , 以及水在 25 °C 下自电离的标准焓和标准熵.

解 电池反应



$$E = E^\ominus - 0.059\,16 \lg(a_{\text{H}^+} a_{\text{Cl}^-}) = E^\ominus - 0.059\,16 \lg\left(\frac{K_w}{a_{\text{OH}^-}} a_{\text{Cl}^-}\right)$$

$$\lg K_w = \frac{E^\ominus - E}{0.059\,16} - \lg \frac{a_{\text{Cl}^-}}{a_{\text{OH}^-}}$$

查表, 代入相关数据, 有

$$\lg K_w = \frac{0.222\,4 - 1.047\,74}{0.059\,16} - \lg \frac{0.011\,25}{0.01} = -14.002$$

$$K_w = 9.95 \times 10^{-15}$$

同理, 可求得其他温度时的  $K_w$  值分别为:  $1.04 \times 10^{-14}$ ,  $1.07 \times 10^{-14}$ .

$$\Delta_r G^\ominus = -RT \ln K^\ominus = -8.314 \times 298 \times \ln(1.04 \times 10^{-14}) = -79.77 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H^\ominus = -nFE + nFT \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = -74.94 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

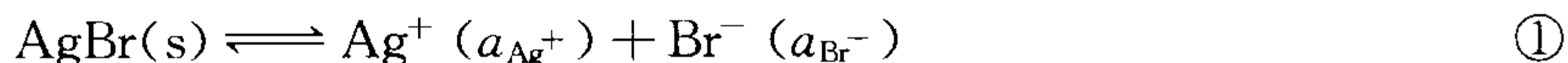
$$\Delta_r S^\ominus = \frac{\Delta_r H^\ominus - \Delta_r G^\ominus}{T} = 16.21 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

**24-30** 已知 25 °C 时 AgBr 的溶度积  $K_{\text{sp}} = 4.88 \times 10^{-13}$ ,  $E^\ominus(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0.799\,4 \text{ V}$ ,  $E^\ominus(\text{Br}_2(\text{l})/\text{Br}^-) = 1.065 \text{ V}$ . 试计算该温度时,

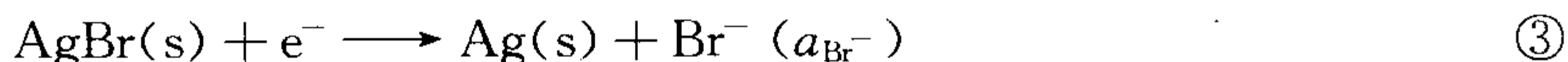
(1) Ag-AgBr 电极的标准电极电势  $E^\ominus(\text{AgBr(s)}/\text{Ag})$ .

(2) AgBr(s) 的标准生成吉布斯函数.

解 (1) 已知 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

$$\Delta_r G_{\text{m}, 3}^\ominus = \Delta_r G_{\text{m}, 1}^\ominus + \Delta_r G_{\text{m}, 2}^\ominus, \text{ 式中}$$

$$\Delta_r G_{\text{m}, 3}^\ominus = -FE^\ominus(\text{Br}^- | \text{AgBr(s)} | \text{Ag})$$

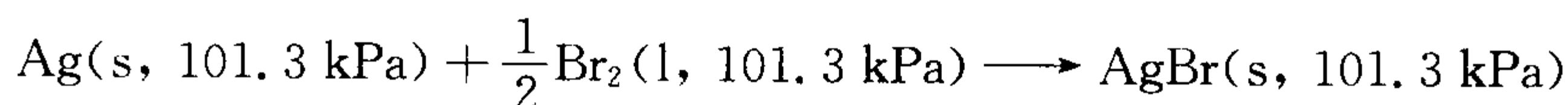
$$\Delta_r G_{\text{m}, 1}^\ominus = -RT \ln K_{\text{sp}}$$

$$\Delta_r G_{\text{m}, 2}^\ominus = -FE^\ominus(\text{Ag}^+ | \text{Ag})$$

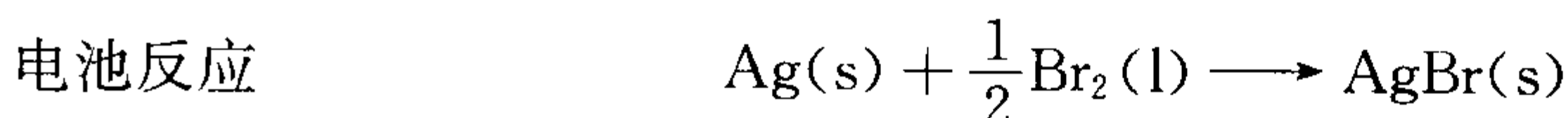
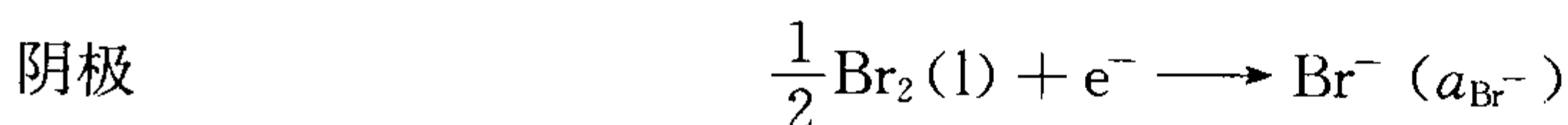
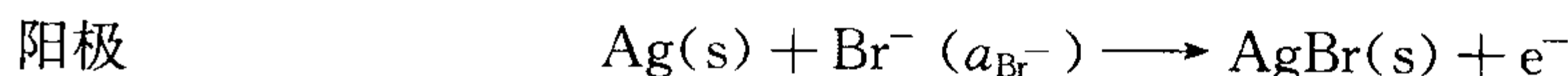


$$\begin{aligned}\text{所以, } E^{\ominus} [\text{Br}^- | \text{AgBr(s)} | \text{Ag}] &= \frac{RT}{F} \ln K_{\text{sp}} + E^{\ominus} (\text{Ag}^+ | \text{Ag}) \\ &= \left[ \frac{8.3145 \times 298.15}{96485} \times \ln(4.88 \times 10^{-13}) + 0.7994 \right] = 0.07105 \text{ V}\end{aligned}$$

(2) 在标准状态下, AgBr(s) 的生成反应为



设计一个原电池如下



在标准状态下, 此电池的电池反应即为 AgBr(s) 的生成反应, 其电动势为

$$\begin{aligned}E &= E^{\ominus} = E^{\ominus} (\text{Br}_2(\text{l}) | \text{Br}^-) - E^{\ominus} (\text{Br}^- | \text{AgBr(s)} | \text{Ag}) \\ &= (1.065 - 0.07105) \text{ V} = 0.99395 \text{ V}\end{aligned}$$

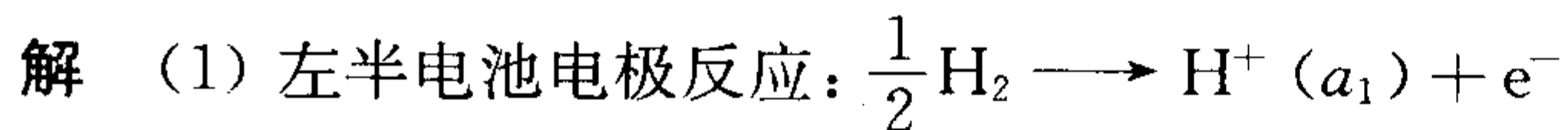
$$\begin{aligned}\text{所以 } \Delta_r G_m^{\ominus} (\text{AgBr, s}) &= -nFE^{\ominus} \\ &= -(1 \times 96485 \times 0.99395) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = -95.90 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

#### 24-32 对于下列有液接界的浓差电池

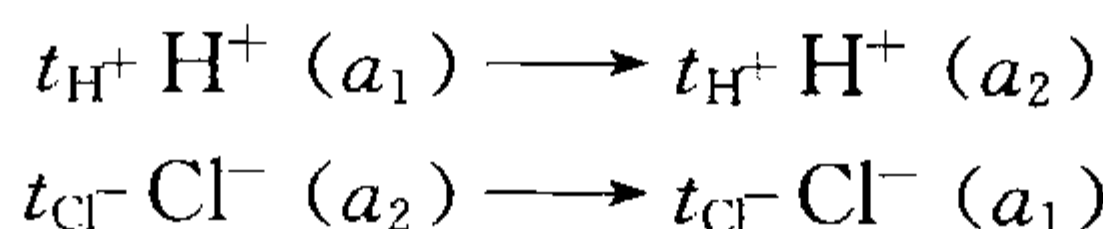


已知 298 K 时,  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  的 HCl 中  $t_{\text{H}^+} = 0.825$ ,  $0.2 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  的 HCl 中  $t_{\text{H}^+} = 0.834$ .  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  HCl 的平均活度系数  $\gamma_{\pm} = 0.904$ ,  $0.2 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  HCl 的平均活度系数  $\gamma_{\pm} = 0.767$ .

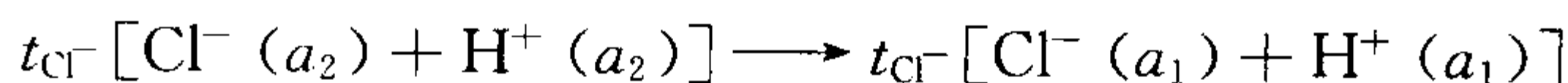
- (1) 推导并计算上述电池的电动势;
- (2) 如果改用只允许负离子透过的半透膜代替液-液界面, 求其电动势;
- (3) 如果改用正离子半透膜, 其电动势又是多少?
- (4) 如果改用盐桥, 再求其电动势.



液接界电迁移:



电池总反应



电池反应的摩尔吉布斯自由能改变量  $\Delta_r G_m^{\ominus}$

$$\begin{aligned}
\Delta_r G_m^\ominus &= t_{\text{Cl}^-} \{ \mu[\text{Cl}^- (a_2)] + \mu[\text{H}^+ (a_2)] \} - t_{\text{Cl}^-} \{ \mu[\text{Cl}^- (a_1)] + \mu[\text{H}^+ (a_1)] \} \\
&= t_{\text{Cl}^-} \{ \mu^\ominus(\text{Cl}^-) - RT \ln[a(\text{Cl}^-)_2] + \mu^\ominus(\text{H}^+) - RT \ln[a(\text{H}^+)_2] \} \\
&\quad - t_{\text{Cl}^-} \{ \mu^\ominus(\text{Cl}^-) - RT \ln[a(\text{Cl}^-)_1] + \mu^\ominus(\text{H}^+) - RT \ln[a(\text{H}^+)_1] \} \\
&= 2t_{\text{Cl}^-} RT \ln[(a_{\pm})_1 / (a_{\pm})_2]
\end{aligned}$$

电池的电动势:  $E = \frac{-\Delta_r G_m}{F} = 2t_{\text{Cl}^-} \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_{\pm})_2}{(a_{\pm})_1}$

$$\begin{aligned}
&= 2 \times \left( 1 - \frac{0.834 + 0.825}{2} \right) \times \frac{8.314 \times 298}{96500} \times \ln \left( \frac{0.2 \times 0.767}{0.01 \times 0.904} \right) \\
&= 0.0247 \text{ V}
\end{aligned}$$

(2) 如果改用只允许负离子透过的半透膜代替液-液界面, 则  $t_{\text{Cl}^-} = 1$ ,  $t_{\text{H}^+} = 0$

$$\begin{aligned}
E &= 2t_{\text{Cl}^-} \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_{\pm})_2}{(a_{\pm})_1} \\
&= 2 \times 1 \times \frac{8.314 \times 298}{96500} \times \ln \left( \frac{0.2 \times 0.767}{0.01 \times 0.904} \right) = 0.145 \text{ V}
\end{aligned}$$

(3) 如果改用正离子半透膜, 则  $t_{\text{Cl}^-} = 0$ ,  $t_{\text{H}^+} = 1$

$$E = 2t_{\text{Cl}^-} \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_{\pm})_2}{(a_{\pm})_1} = 0 \text{ V}$$

(4) 如果改用盐桥, 则液接界电势可视为被消除, 则

$$\begin{aligned}
E &= E_{\text{液接}} + E_{\text{无液接}} = E_{\text{无液接}} \\
&= E^\ominus - \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_{\pm})_1}{(a_{\pm})_2} = \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_{\pm})_2}{(a_{\pm})_1} = 0.0727 \text{ V} (E^\ominus = 0)
\end{aligned}$$

**24-33** 今有 A, B 两个电池, 若  $a_1 = 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,  $a_2 = 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ . 假定 B 电池的液接电势已被盐桥消除, 请分别计算下述电池的电动势.

电池 A:  $\text{Zn} \mid \text{ZnSO}_4(a_1) \vdots \vdots \text{ZnSO}_4(a_2) \mid \text{Zn}$  (两虚竖线  $\vdots \vdots$  表示仅允许  $\text{Zn}^{2+}$  通过)

电池 B:  $\text{Zn} \mid \text{ZnSO}_4(a_1) \parallel \text{ZnSO}_4(a_2) \mid \text{Zn}$

解 对电池 A:  $E = E_{\text{液接}} + E_{\text{无液接}}$

其中,  $E_{\text{液接}} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{(a_{\pm})_1}{(a_{\pm})_2} = \frac{RT}{2F} \ln 10$ ,  $E_{\text{无液接}} = -\frac{RT}{nF} \ln \frac{(a_{\pm})_1}{(a_{\pm})_2} = -\frac{RT}{2F} \ln 10$

则  $E_A = E_{\text{液接}} + E_{\text{无液接}} = 0 \text{ V}$

对电池 B:  $E = E_{\text{液接}} + E_{\text{无液接}} = E_{\text{无液接}}$

$$\begin{aligned}
&= E^\ominus - \frac{RT}{nF} \ln \frac{(a_{\pm})_1}{(a_{\pm})_2} \\
&= \frac{RT}{nF} \ln \frac{(a_{\pm})_2}{(a_{\pm})_1} = -\frac{8.31 \times 298}{2 \times 96500} \cdot \ln 10 = -0.0296 \text{ V} (E^\ominus = 0)
\end{aligned}$$

则  $E_B = -0.0296 \text{ V}$ .

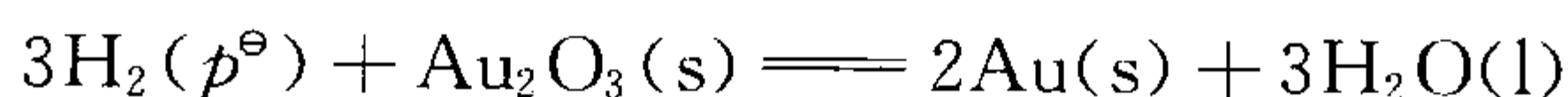
**24-35** 25 °C 时, 下列电池的电动势为 1.362 V.



(1) 求 25 °C 时  $\text{Au}_2\text{O}_3$  标准生成吉布斯自由能  $\Delta_f G_m^\ominus$ ;

(2) 若  $\Delta_f G_m^\ominus[\text{H}_2\text{O}(\text{l})] = -237.19 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 要使  $\text{Au}_2\text{O}_3$  与  $\text{Au}$  达平衡, 该温度下  $\text{O}_2$  的逸度  $f(\text{O}_2)$  应为多少?

解 (1) 电池的总反应式为



电池电动势  $E = E^\ominus = 1.362 \text{ V}$

则  $\Delta_r G_m^\ominus = -nFE^\ominus = -2 \times 96500 \times 1.362 = -788.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

因为  $\Delta_r G_m^\ominus = 3\Delta_f G_m^\ominus[\text{H}_2\text{O}(\text{l})] - \Delta_f G_m^\ominus[\text{Au}_2\text{O}_3]$

所以  $\Delta_f G_m^\ominus[\text{Au}_2\text{O}_3] = 3\Delta_f G_m^\ominus[\text{H}_2\text{O}(\text{l})] - \Delta_r G_m^\ominus$   
 $= 3 \times (-237.19) - (-788.6) = 77.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

(2) 反应  $2\text{Au}(\text{s}) + \frac{3}{2}\text{O}_2(\text{g}) = \text{Au}_2\text{O}_3(\text{s})$

$$K_a^\ominus = \frac{1}{(f_{\text{O}_2}/p^\ominus)^{3/2}}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_f G_m^\ominus[\text{Au}_2\text{O}_3] = -RT \ln K_a^\ominus = \frac{3}{2} RT \ln(f_{\text{O}_2}/p^\ominus)$$

$$\ln(f_{\text{O}_2}/p^\ominus) = \frac{77.0 \times 10^3}{1.5 \times 8.314 \times 298.2} = 20.71$$

则  $f_{\text{O}_2}/p^\ominus = 9.9 \times 10^8$ ;  $f_{\text{O}_2} = 9.9 \times 10^8 p^\ominus = 1.0 \times 10^{11} \text{ kPa}$

**24-36** 下列电极 298 K 时其标准电极势和电极势温度系数分别如下:

电极	$E^\ominus/\text{V}$	$(\text{d}E/\text{d}T)/(\text{V} \cdot \text{K}^{-1})$
① $\text{Cu} = \text{Cu}^+ + \text{e}^-$	-0.52	-0.002 0
② $2\text{NH}_3 + \text{Cu} = \text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+ + \text{e}^-$	0.11	-0.003 0
③ $\text{Cu} = \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$	-0.35	-0.003 5

(1) 计算反应  $\text{Cu} + \text{Cu}^{2+} = 2\text{Cu}^+$  在 298 K 的平衡常数  $K_a^\ominus$ ;

(2) 把过量铜粉加到  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ Cu}^{2+}$  溶液中, 达到平衡时  $\text{Cu}^+$  的浓度为若干?

(3) 计算反应  $2\text{NH}_3 + \text{Cu}^+ = \text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$  在 298 K 的  $\Delta_r G_m^\ominus$ ,  $\Delta_r H_m^\ominus$ ,  $Q_{\text{可}}$  和  $\Delta_r S_m^\ominus$ .

解 反应① $\times 2$  - 反应③得:  $\text{Cu} + \text{Cu}^{2+} = 2\text{Cu}^+$

故  $\Delta_r G_m^\ominus = 2\Delta_r G_m^\ominus(\text{①}) - \Delta_r G_m^\ominus(\text{③}) = 2 \times F \times (-0.52) - 2F \times (-0.35) = -32.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$K_a^\ominus = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{RT}\right) = \exp\left(\frac{32.8 \times 10^3}{8.314 \times 298}\right) = 1.78 \times 10^{-6}$$

$$(2) K_a^\ominus = \frac{[\text{Cu}^+]^2}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

故  $[\text{Cu}^+] = \sqrt{K_a^\ominus \cdot [\text{Cu}^{2+}]} = \sqrt{1.78 \times 10^{-6} \times 0.01} = 1.33 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

(3) 反应② - 反应①得:  $2\text{NH}_3 + \text{Cu}^+ = \text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$

$$\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r G_m^\ominus(\text{②}) - \Delta_r G_m^\ominus(\text{①}) = -F \times 0.11 - F \times (-0.52) = -60.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r S_m^\ominus &= \Delta_r S_m^\ominus(②) - \Delta_r S_m^\ominus(①) \\ &= F \left( \frac{dE(②)}{dT} \right)_p - F \left( \frac{dE(①)}{dT} \right)_p = 96\,485 \times [(-0.003\,0) - (-0.002\,0)] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= -96.5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}\end{aligned}$$

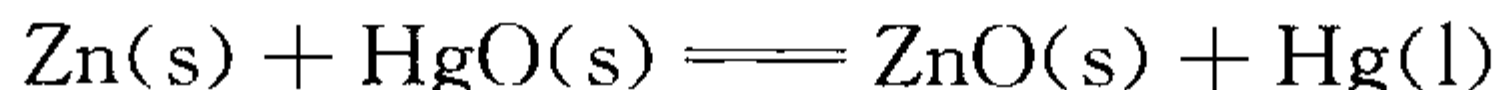
$$Q_{\text{可}} = T \Delta_r S_m^\ominus = 298 \times (-96.5) = -28.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H_m^\ominus = \Delta_r G_m^\ominus + T \Delta_r S_m^\ominus = -60.8 + 298 \times (-96.5 \times 10^{-3}) = -89.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

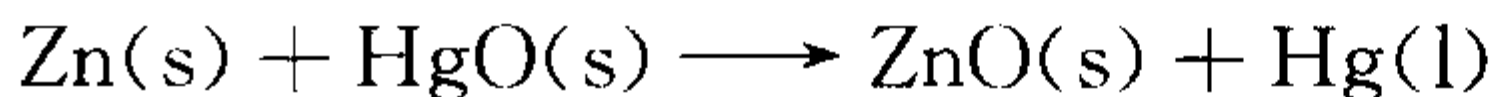
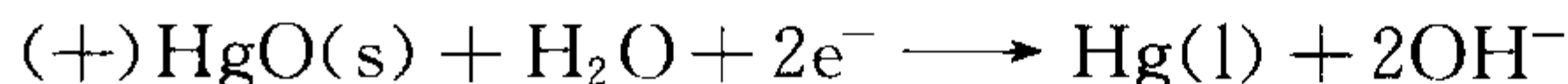
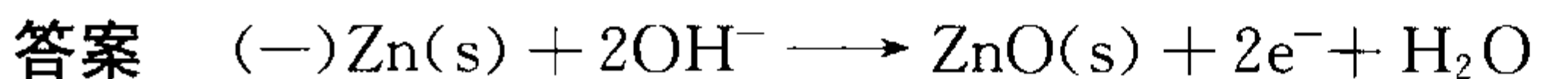
#### 四、习题答案

24-1 见习题选解.

24-2 锌-汞电池(如电子手表中用的微型电池)以锌为负极,氧化汞为正极,电解液为 KOH, 电池反应为



试写出负极和正极上进行的反应并从标准吉布斯生成自由能计算该电池的电动势.



$$E = 1.345 \text{ V.}$$

24-3 从下表所列数据计算这些化学反应在 25 °C 和 101.325 kPa 下的反应熵变,并讨论哪些可逆电池在工作时是放热的,哪些是吸热的.

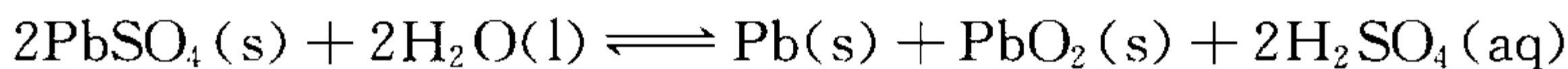
化学反应	$E_{25^\circ\text{C}}/\text{V}$	$\Delta E/\Delta T/\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$	$\Delta_r H/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	
			电动势法	量热法
(1) $\text{Ag} + 1/2\text{Hg}_2\text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{AgCl} + \text{Hg}$	0.045 5	$+3.38 \times 10^{-4}$	5.335	7.350
(2) $\text{Pb} + 2\text{AgCl} \rightleftharpoons \text{PbCl}_2 + 2\text{Ag}$	0.490 0	$-1.80 \times 10^{-4}$	-105.311	-101.127
(3) $\text{Pb} + \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{PbCl}_2 + 2\text{Hg}$	1.535 6	$1.45 \times 10^{-4}$	-95.061	-84.098

答案 (1)  $32.62 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ ,  $q_{\text{可}} = 9.73 \times 10^3 \text{ J}$ , 吸热;

(2)  $-34.74 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ ,  $q_{\text{可}} = -10.4 \times 10^3 \text{ J}$ , 放热;

(3)  $27.99 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ ,  $q_{\text{可}} = 8.35 \times 10^3 \text{ J}$ , 吸热.

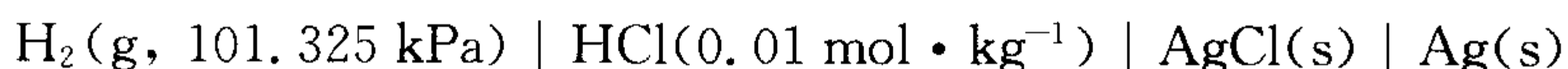
24-4 铅酸蓄电池充电时进行下面反应:



已知 25 °C 时  $\text{PbSO}_4(\text{s})$ 、 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 、 $\text{PbO}_2(\text{s})$  和  $\text{H}_2\text{SO}_4(m=1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1})$  的  $\Delta_f G^\ominus$  分别为  $-811.24$ ,  $-237.18$ ,  $-218.99$  和  $-741.99 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . 计算 25 °C 时的  $\Delta_r G^\ominus$  和  $E^\ominus$  并讨论所得结果.

**答案**  $\Delta_r G^\ominus = 393.89 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $E^\ominus = -2.04 \text{ V}$ , 实际放电时, 铅酸蓄电池电动势为  $2.04 \text{ V}$ .

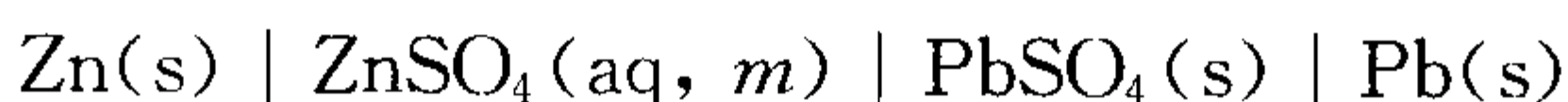
**24-5 电池:**



的电动势与温度间的关系为:  $E = -0.096 + 1.90 \times 10^{-3} T - 3.041 \times 10^{-6} T^2$ . 计算  $25^\circ\text{C}$  时电池反应的  $\Delta_r G$ ,  $\Delta_r S$ ,  $\Delta_r H$  和  $\Delta C_p$ .

**答案**  $-19.32 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $8.36 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $-16.80 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $-174.9 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

**24-6 电池:**



在  $25^\circ\text{C}$  时测得不同浓度  $m$  的电动势  $E$  值为:

$m/\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$	$m^{1/2}$	$(RT/F)\ln m$	$E/\text{V}$
0.001 000	0.031 62	-0.177 45	0.597 14
0.005 000	0.070 71	-0.136 11	0.565 98

- (1) 写出负极反应和正极反应以及电池反应式;
- (2) 写出电动势表达式, 假定  $\text{PbSO}_4(\text{s})$  完全不溶;
- (3) 用作图法求出  $E^\ominus$ ;
- (4) 从电动势数据求出  $0.005 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  溶液的  $\gamma_{\pm}$ .

**答案** (1)、(2)略; (3)  $0.4115 \text{ V}$ ; (4)  $0.488$ .

**24-7** 见习题选解.

**24-8** 见习题选解.

**24-9** 见习题选解.

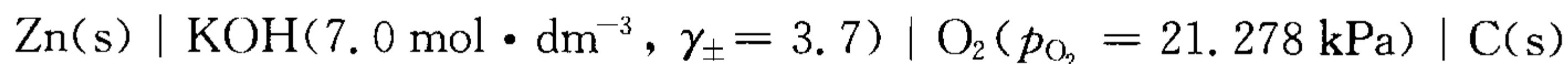
**24-10** 计算电池



的电动势  $E$ , 已知  $\text{AgBr}(\text{s})/\text{Ag}(\text{s})$  和  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  的  $\varphi^\ominus$  分别为  $0.0713 \text{ V}$  和  $0.770 \text{ V}$

**答案**  $0.712 \text{ V}$ .

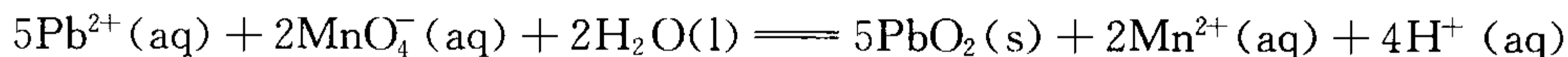
**24-11** 计算下列碱性锌-碳空气电池在  $25^\circ\text{C}$  时的电动势:



并指出哪一个电极是负极. (注意: 锌电极和氧电极的标准电极电势都要用在碱性溶液中的电势, 前者为  $-1.245 \text{ V}$ , 后者为  $0.40 \text{ V}$ )

**答案**  $1.635 \text{ V}$ , 锌电极为负极.

**24-12** 计算  $25^\circ\text{C}$  时以下反应



的  $\varphi^\ominus$  和  $\frac{d\varphi^\ominus}{dT}$ . 已知



电化学方程式	$\varphi^\ominus/\text{V}$	$(\text{d}\varphi/\text{d}T)/(\text{mV}\cdot\text{K})$
$\text{PbO}_2(\text{s}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	1.45	-0.238
$\text{MnO}_4^-(\text{aq}) + 8\text{H}^+(\text{aq}) + 5\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	1.51	-0.66

答案 0.06 V,  $-0.422 \text{ mV}\cdot\text{K}^{-1}$

24-13 见习题选解.

24-14 已知

$2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g})$ ,  $\varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\ominus = 0$ ,  $25^\circ\text{C}$  时下面反应

$\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$   $K_w = 1.008 \times 10^{-14}$ , 计算反应

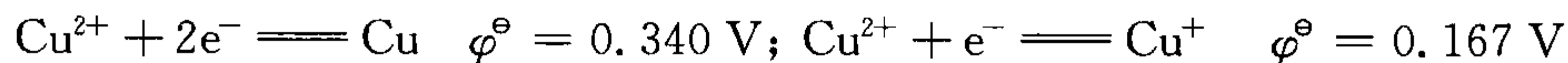
$2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{OH}^-(\text{aq})$  的  $\varphi^\ominus$ .

答案  $-0.828 \text{ V}$ .

24-15 见习题选解.

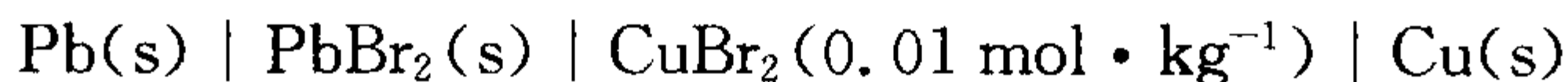
24-16 见习题选解.

24-17 电解精炼铜时会产生阳极泥,人们认为这是由于溶液中的一价铜离子( $\text{Cu}^+$ )发生歧化反应生成金属铜而沉积在电解槽底部造成的,反应式为:  $2\text{Cu}^+ \rightleftharpoons \text{Cu} + \text{Cu}^{2+}$ , 问要发生该歧化反应,电解液中  $a_{\text{Cu}^+}$  的最低值应为多少? 已知  $25^\circ\text{C}$  时:



答案  $1.189 \times 10^{-3} \sqrt{a_{\text{Cu}^{2+}}}$

24-18  $25^\circ\text{C}$  时电池



的电动势为  $0.442 \text{ V}$ , 已知平均活度系数  $\gamma_{\pm} = 0.707$ ,  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$  的标准还原电势为  $0.337 \text{ V}$ .

(1) 计算左面电极的标准还原电位  $\varphi^\ominus$ ;

(2) 利用  $\varphi^\ominus$  和  $\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}$  的标准还原电位  $-0.126 \text{ V}$ , 计算  $25^\circ\text{C}$  时  $\text{PbBr}_2$  的热力学活度积.

答案 (1)  $-0.2780 \text{ V}$ , (2)  $7.26 \times 10^{-6}$ .

24-19 见习题选解.

24-20 已知  $t_+ = 0.83$ , 试计算下面浓差电池( $298 \text{ K}$ )



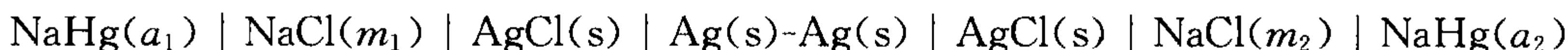
的电动势.

答案  $0.003 \text{ V}$ .

24-21 见习题选解.

24-22 见习题选解.

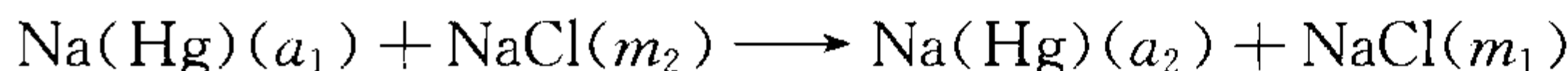
24-23 把下面二个电池串联可完全消除液体接界电势



写出电池反应式及电动势表式.

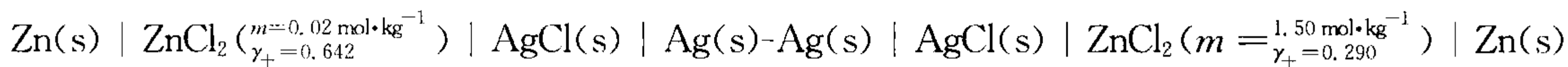
答案  $\text{Na}(\text{Hg})(a_1) + \text{AgCl}(\text{s}) \longrightarrow \text{Na}^+(m_1) + \text{Ag}(\text{s}) + \text{Cl}^-(m_1)$

$\text{Ag}(\text{s}) + \text{Cl}^-(m_2) + \text{Na}^+(m_2) \longrightarrow \text{AgCl}(\text{s}) + \text{Na}(\text{Hg})(a_2)$

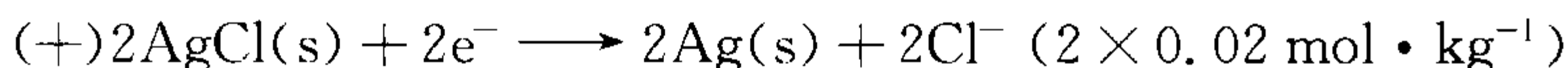


$$E = -\frac{RT}{F} \ln \left[ \frac{a_2(a_{\text{NaCl}})_1}{a_1(a_{\text{NaCl}})_2} \right]$$

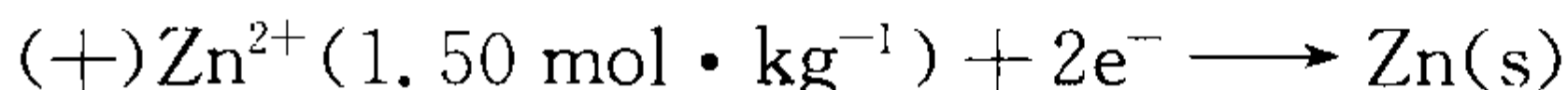
**24-24** 写出下面电池串联中电极上的反应,并求电池的电动势.



**答案** 左边电池  $(-)\text{Zn(s)} \longrightarrow \text{Zn}^{2+}(0.02 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}) + 2\text{e}^{-}$



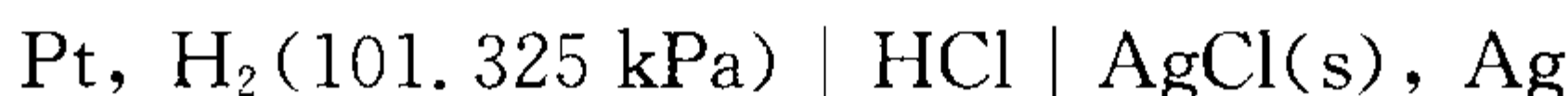
右边电池  $(-)\text{2Ag(s)} + 2\text{Cl}^{-}(2 \times 1.50 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}) \longrightarrow 2\text{AgCl(s)} + 2\text{e}^{-}$



电池总反应  $\text{ZnCl}_2(1.50 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}) \longrightarrow \text{ZnCl}_2(0.02 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1})$

$$E = 0.136 \text{ V.}$$

**24-25** 若 298 K 时下面电池



的电动势为 0.396 V,计算 HCl 溶液的 pH,说明计算过程中用了哪些近似.

**答案**  $\text{pH} = 1.47$ , 计算过程中用的近似: (1)  $f_{\text{H}_2} = p_{\text{H}_2}$ ; (2)  $a_{\text{H}^+} = a_{\text{Cl}^-} a_{\text{H}^+} = a_{\text{Cl}^-}$ .

**24-26** 一个电池的总反应为  $\text{Pb(s)} + \text{Hg}_2\text{SO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{PbSO}_4(\text{s}) + 2\text{Hg(l)}$ , 写出电池表示式. 已知 25 °C 时  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$  和  $\text{PbSO}_4$  的溶解度常数分别为  $6.6 \times 10^{-7}$  和  $1.6 \times 10^{-8}$ , 如果上述两种盐都饱和溶解在电解液中,求电池的电动势.

**答案** 电池表示式:  $\text{Pb(s)} \mid \text{PbSO}_4 \mid \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) \mid \text{Hg}_2\text{SO}_4(\text{s}) \mid \text{Hg(l)}$

查标准电极电位表得  $\varphi_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^{\ominus} = -0.1251 \text{ V}$ ;  $\varphi_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}}^{\ominus} = 0.7960 \text{ V}$

根据  $K_{\text{sp}}$  值,可以分别求得,  $\varphi_{-} = \varphi_{\text{PbSO}_4/\text{Pb}}^{\ominus} = -0.351 \text{ V}$ ;  $\varphi_{+} = \varphi_{\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{Hg}}^{\ominus} = 0.613 \text{ V}$

由总电池反应式可知,  $E = E^{\ominus} = \varphi_{\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{Hg}}^{\ominus} - \varphi_{\text{PbSO}_4/\text{Pb}}^{\ominus} = 0.964 \text{ V}$

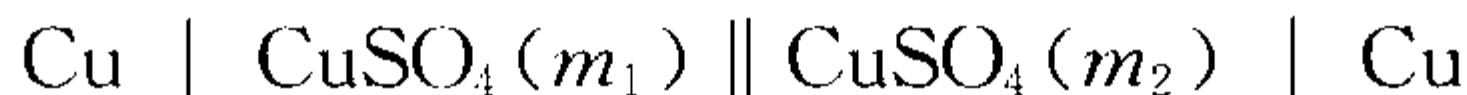
**24-27** 见习题选解.

**24-28** 见习题选解.

**24-29** 见习题选解.

**24-30** 见习题选解.

**24-31** 请计算下列浓差电池在 298 K 时的电动势



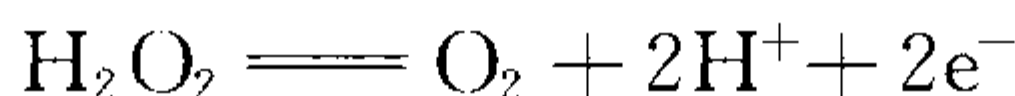
已知  $m_1 = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,  $m_2 = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,  $\gamma_{\pm,1}(\text{CuSO}_4) = 0.410$ ,  $\gamma_{\pm,2}(\text{CuSO}_4) = 0.160$

**答案**  $0.01748 \text{ V}$ .

**24-32** 见习题选解.

**24-33** 见习题选解.

**24-34** 当  $\text{H}_2\text{O}_2$  做还原剂时,电极反应为



其标准电极电势  $\varphi^{\ominus}[\text{H}_2\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{H}^+ \mid \text{Pt}] = 0.682 \text{ V}$ , 若已知  $\text{H}_2\text{O(l)}$  的标准生成吉布斯自由

能为  $-237.19 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . 试问:

(1) 当  $\text{H}_2\text{O}_2$  作氧化剂时, 反应产物是什么? 求算其标准电极电势;

(2)  $\text{H}_2\text{O}_2$  在水溶液中稳定吗? 将分解成什么产物? 求反应的平衡常数.

**答案** (1) 当  $\text{H}_2\text{O}_2$  作氧化剂时, 反应产物是  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ , 其标准电极电势为

$$\varphi^\ominus(\text{H}_2\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{H}^+ | \text{Pt}) = 1.776 \text{ V}$$

(2)  $\text{H}_2\text{O}_2$  在水溶液中不稳定, 将分解成  $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g})$ , 其反应的平衡常数  $K_a = 1.03 \times 10^{37}$ .

**24-35** 见习题选解.

**24-36** 见习题选解.

## 第二十五章 电化学动力学及其应用

### 一、基本要点

实际的电化学过程都是不可逆的,本章从电化学反应动力学角度讨论电化学过程中电极的不可逆行为,从中得出不可逆电极过程的一些规律,然后介绍几种常规的电化学测试方法,最后介绍实际电化学过程,如电解、电镀、电化学腐蚀、化学电源等过程的基本原理.

#### 1. 电极反应的不可逆行为

##### (1) 极化和超电势.

电流通过电极时,电极电势偏离可逆电极电势的现象称为极化. 不可逆电极电势( $\varphi_{\text{不可逆}}$ )与可逆电极电势( $\varphi_{\text{可逆}}$ )之差称为超电势,以符号  $\eta$  表示

$$\eta_{\text{阴}} = \varphi_{\text{可逆}} - \varphi_{\text{不可逆}}$$

$$\eta_{\text{阳}} = \varphi_{\text{不可逆}} - \varphi_{\text{可逆}}$$

产生超电势的原因一般有浓差超电势、电阻超电势和活化超电势. 其中活化超电势在足够大时,  $\eta_{\text{活}}$  符合如下的塔菲尔(Tafel)公式

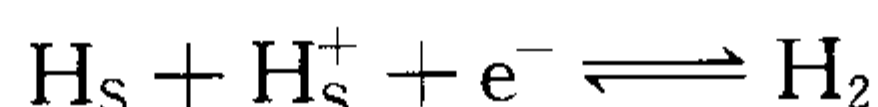
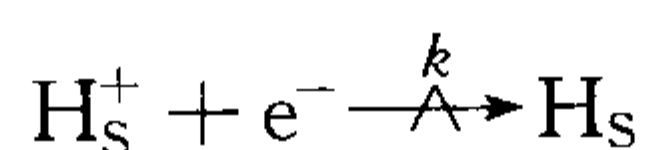
$$\eta_{\text{活}} = a + b \ln i$$

式中,  $i$  为电流密度;  $a, b$  为常数. 对于不同的反应机理,  $a, b$  有不同的数值.

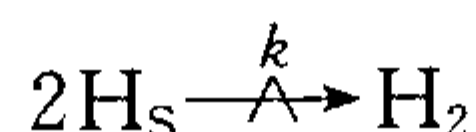
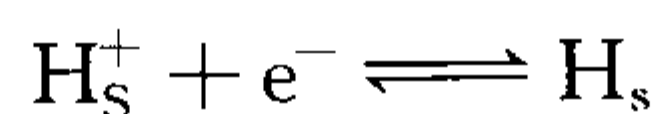
##### (2) 氢超电势理论.

常见的三种理论提出的反应机理分别为:

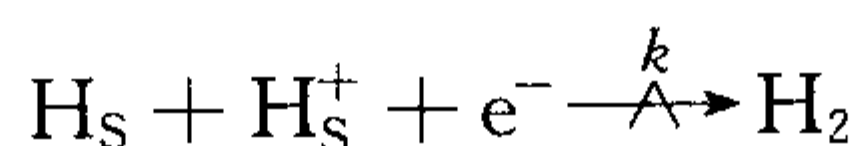
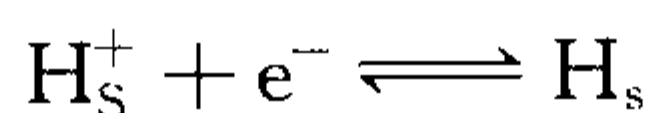
##### ① 迟缓放电理论:



##### ② 复合理论:



##### ③ 电化学脱附理论:



以上三种反应机理都能导出塔菲尔公式,当然对应于不同理论的  $a, b$  会有不同的数值.

#### 2. 电化学的应用

##### (1) 电解:

$$\text{电压效率} = \frac{\text{理论分解电压}}{\text{实际分解电压}}$$

$$\text{电流效率} = \frac{\text{实际产量}}{\text{理论产量}}$$

$$\text{电能效率} = \frac{\text{理论上所需的电能}}{\text{实际消耗的电能}} = \text{电流效率} \times \text{电压效率}$$

### (2) 金属的电沉积.

金属离子或它们的络离子在阴极上还原成金属的过程叫做金属的电沉积过程. 电镀和湿法冶金工业以及化学电源的阴极过程往往都涉及金属的电沉积过程. 金属的电沉积过程属阴极过程, 电极反应属还原反应.

### (3) 金属的腐蚀和防腐.

金属腐蚀是指金属材料与环境相互作用, 在相界面上发生化学、电化学和(或)生化反应而被破坏的现象. 按腐蚀机理, 金属腐蚀主要分化学腐蚀和电化学腐蚀两类. 金属表面与介质直接起化学作用而引起的腐蚀叫化学腐蚀, 金属的表面同外面的介质发生电化学作用而有电流产生的称为电化学腐蚀.

### (4) 化学电源.

化学电源中使用的一些术语及其计算方法:

- ① 一次电池: 只能进行一次放电, 不能充电的电池, 例如锌锰干电池.
  - ② 二次电池: 可反复进行充电、放电, 能多次使用的电池, 也叫做蓄电池或充电电池, 例如铅酸蓄电池、镍氢电池和锂离子电池等.
  - ③ 开路电压: 电池没有负荷时正负极两端的电压, 例如锌锰干电池的开路电压大约为 1.5 V.
  - ④ 工作电压: 电池有负荷时正负极两端的电压, 例如 C/LiCoO<sub>2</sub> 锂离子电池的工作电压为 3.6 V.
  - ⑤ 放电: 电流从电池内部流经外部电路的过程, 此时化学能转变为电能.
  - ⑥ 充电: 外部电源给电池进行电能的补偿的过程, 此时电能转变为化学能贮存在化学物质中.
  - ⑦ 放电倍率: 指放电电流的大小, 通常用 C 来表示. 1 C 是指电池所有的容量在 1 个小时内放电完毕.
  - ⑧ 电池容量: 电池所保有的能量, 单位为安时(Ah), 例如 18650 型锂离子电池的容量为 2 安时.
  - ⑨ 能量密度(比能量): 单位质量或单位体积所能释放的能量, 单位为瓦时/千克(Wh/kg)或瓦时/升(Wh/L), 例如 18650 型锂离子电池的质量比能量为 180 Wh/kg, 体积能量密度为 450 Wh/L.
  - ⑩ 比功率: 单位质量或单位体积所能释放的功率, 单位为瓦/千克(W/kg)或瓦/升(W/L).
- 人们常用比能量、比功率和循环寿命等指标来比较各种化学电源性能的优劣. 一个电学性能优良的化学电源应该具有大电容量、高比功率和长寿命.

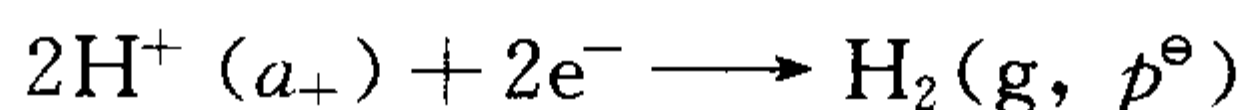
## 二、例题精解

**例 1** 298 K 时, 用 Pt 为阳极来电解 HCl, 其浓度为  $0.100 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  $\gamma_{\pm} = 0.265$ . 在电解



过程中,把 Pb 阴极与另一摩尔甘汞电极相连接.当 Pb 阴极上  $\text{H}_2$  开始析出时,测得  $E(\text{分解}) = 1.0685 \text{ V}$ ,已知摩尔甘汞电极的标准电极电势  $\varphi(\text{甘汞}) = 0.2800 \text{ V}$ .试求  $\text{H}_2$  在 Pb 电极上的超电势.

解 Pb 阴极上的析氢反应为:



其可逆电极电势值为

$$\begin{aligned}\varphi_{\text{H}^+, \text{H}_2} &= \varphi_{\text{H}^+, \text{H}_2}^\ominus - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{H}_2}}{a_+^2} = \frac{RT}{F} \ln(m_+ \gamma_+) \approx \frac{RT}{F} \ln(m_+ \gamma_{\pm}) \\ &= 0.0257 \times \ln(0.100 \times 0.265) = -0.0933 \text{ V}\end{aligned}$$

而  $\text{H}_2$  刚在 Pb 阴极上析出时,阴极电势为

$$\varphi_{\text{H}_2} = \varphi_{\text{甘汞}} - E_{\text{分解}} = 0.2800 - 1.0685 = -0.7885 \text{ V}$$

所以超电势  $\eta_{\text{阴}} = \varphi_{\text{H}^+, \text{H}_2} - \varphi_{\text{H}_2} = -0.0933 - (-0.7885) = 0.6952 \text{ V}$

例 2 25 °C 用汞阴极电解稀 HCl 溶液,测得阴极超电势随电流密度的变化如下:

$\eta/\text{V}$	0.60	0.65	0.73	0.79	0.84	0.89	0.93	0.96
$i \times 10^7 / (\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	2.9	6.3	28	100	250	630	1050	3330

(1) 写出阴极反应式;(2) 求塔菲尔常数  $a$  及  $b$ ;(3) 求  $\alpha$  及  $i_0$ .

解 (1) 阴极反应式  $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2$

(2) 塔菲尔公式  $\eta = a + b \lg i$

由题给出的数据,以  $\eta$  对  $\lg i$  作图,可得  $a = 1.371 \text{ V}$ ,  $b = 0.118 \text{ V}$ .

(3) 因为 Hg 是高氢超电势金属,所以

$$\begin{aligned}b &= \frac{2.303RT}{\alpha F} = \frac{2.303 \times 8.314 \times 298.15}{\alpha \times 96500} = 0.118 \\ \alpha &= 0.5\end{aligned}$$

$$\text{又} \quad a = -\frac{2.303RT}{\alpha F} \lg i_0$$

$$1.371 = -\frac{2.303 \times 8.314 \times 298.15}{0.5 \times 96500} \lg i_0$$

$$\text{得} \quad i_0 = 2.58 \times 10^{-12} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$$

例 3 298.15 K 时,有一含  $\text{Zn}^{2+}$  与  $\text{Cd}^{2+}$  的质量摩尔浓度均为  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  的中性溶液 ( $\text{pH} = 7$ ),用 Pt 电极电解,已知 Zn 的标准还原电极电势为  $-0.763 \text{ V}$ , Cd 的标准还原电极电势为  $-0.403 \text{ V}$ ,氢超电势  $\eta = -0.6 \text{ V}$ , Zn 与 Cd 的超电势忽略不计.

(1) 哪种金属首先在阴极上析出? 为什么?

(2) 第二种金属刚析出时,首先析出的金属的质量摩尔浓度为多少?

解 (1) 设 Zn 与 Cd 的活度系数均为 1,则

$$\varphi_{\text{Zn}^{2+}, \text{Zn}} = \varphi_{\text{Zn}^{2+}, \text{Zn}}^\ominus - \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{a_{\text{Zn}^{2+}}}$$

$$= -0.763 - \frac{0.02569}{2} \ln \frac{1}{0.1} = -0.793 \text{ V}$$

$$\begin{aligned} \varphi_{\text{Cd}^{2+}, \text{Cd}} &= \varphi_{\text{Cd}^{2+}, \text{Cd}}^{\ominus} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{a_{\text{Cd}^{2+}}} \\ &= -0.403 - \frac{0.02569}{2} \ln \frac{1}{0.1} = -0.433 \text{ V} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \varphi_{\text{H}^+, \text{H}_2} &= \varphi_{\text{H}^+, \text{H}_2}^{\ominus} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{p/p^{\ominus}}{(a_{\text{H}^+})^2} \\ &= 0 - \frac{0.02569}{2} \ln \frac{1}{(10^{-7})^2} = -0.414 \text{ V} \end{aligned}$$

考虑到氢超电势, 则

$$\varphi_{\text{H}_2} = -0.414 - 0.6 = -1.014 \text{ V}$$

因为

$$\varphi_{\text{Cd}} > \varphi_{\text{Zn}} > \varphi_{\text{H}_2}$$

故 Cd 先析出。

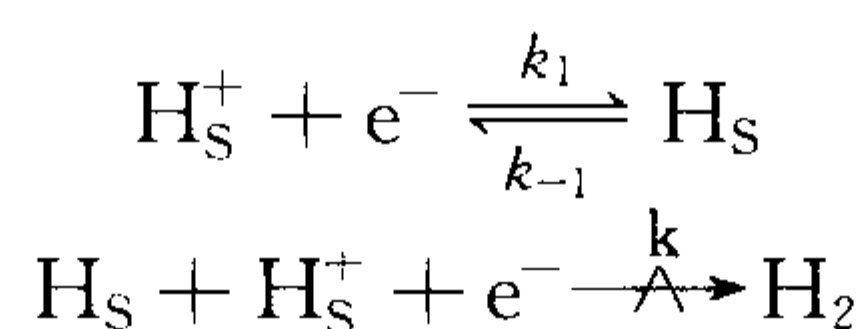
(2) Zn 开始析出时, 溶液中的  $\text{Cd}^{2+}$  的质量摩尔浓度的计算过程如下:

$$\begin{aligned} \varphi_{\text{Zn}^{2+}, \text{Zn}} &= \varphi_{\text{Cd}^{2+}, \text{Cd}}^{\ominus} + \frac{RT}{2F} \ln(m_{\text{Cd}^{2+}}/m^{\ominus}) \\ -0.793 &= -0.403 + \frac{0.02569}{2} \ln(m_{\text{Cd}^{2+}}/m^{\ominus}) \\ \ln(m_{\text{Cd}^{2+}}/m^{\ominus}) &= \frac{2 \times (-0.793 + 0.403)}{0.02569} \end{aligned}$$

故 Zn 析出时,  $m_{\text{Cd}^{2+}} = 6.52 \times 10^{-14} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

### 三、习题选解

25-4 如果氢的析出过程如下所示:



其中第二步是速率控制步骤, 试导出塔菲尔公式

$$\eta = A - \frac{2RT}{3F} \ln[\text{H}^+] + \frac{2RT}{3F} \ln i$$

解  $i = k a_{\text{H}_\text{S}^+} (a_{\text{H}_\text{S}})_{i \neq 0}$

$$\varphi_{\text{可}} = \varphi^{\ominus} - \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_{\text{H}_\text{S}})_{i \neq 0}}{a_{\text{H}_\text{S}^+}}; \quad \varphi_{\text{不}} = \varphi^{\ominus} - \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_{\text{H}_\text{S}})_{i \neq 0}}{a_{\text{H}_\text{S}^+}}$$

$$\eta = \varphi_{\text{可}} - \varphi_{\text{不}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_{\text{H}_\text{S}})_{i \neq 0}}{(a_{\text{H}_\text{S}})_{i=0}}$$

$$(a_{\text{H}_2\text{S}})_{i \neq 0} = (a_{\text{H}_2\text{S}})_{i=0} \cdot e^{F\eta/RT}$$

$$k = A' \cdot e^{-E/RT}; E = E_{\text{可}} - \alpha F\eta, \text{所以 } k = A' \cdot e^{-(E_{\text{可}} - \alpha F\eta)/RT}$$

$$i = A' \cdot e^{-(E_{\text{可}} - \alpha F\eta)/RT} a_{\text{H}_2\text{S}}^+ \cdot (a_{\text{H}_2\text{S}})_{i \neq 0} = A' \cdot e^{-(E_{\text{可}} - \alpha F\eta)/RT} a_{\text{H}_2\text{S}}^+ \cdot (a_{\text{H}_2\text{S}})_{i=0} \cdot e^{F\eta/RT}$$

$$i = A'' \cdot e^{-E_{\text{可}}/RT} a_{\text{H}_2\text{S}}^+ \cdot e^{(1+\alpha)F\eta/RT}, \text{其中 } A'' = A' (a_{\text{H}_2\text{S}})_{i=0}$$

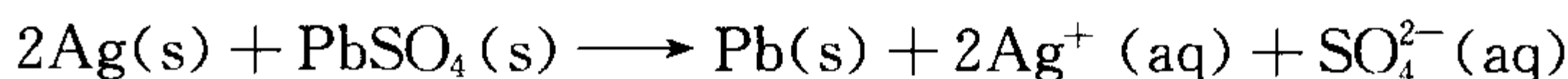
$$\text{当 } \alpha = 0.5 \text{ 时, } \ln i = A''' + \ln a_{\text{H}_2\text{S}}^+ + \frac{3}{2} \frac{F\eta}{RT}, \text{其中 } A''' = \ln A'' - \frac{E_{\text{可}}}{RT}$$

$$\eta = A - \frac{2RT}{3F} \ln a_{\text{H}_2\text{S}}^+ + \frac{2RT}{3F} \ln i, \text{其中 } A = -\frac{2RT}{3F} A'''$$

由于表面浓度目前还不能准确测定,故假定等于体相浓度,即  $\text{H}_2\text{S}^+ \approx \text{H}^+$

$$\eta = A - \frac{2RT}{3F} \ln [\text{H}^+] + \frac{2RT}{3F} \ln i$$

### 25-14 在 25 °C 时反应



的  $\Delta_r H^\ominus = 222.67 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta_r G^\ominus = 223.47 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  和  $\Delta_r C_p^\ominus = -36.40 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

(1) 导出平衡常数与温度的关系式,在此关系式中只出现温度和具体数值;

(2) 对上式反应设计一个电池测定平衡常数,说明要测量什么数据才可用以计算  $K_a^\ominus$ ,并近似地作出求  $K_a^\ominus$  时用到的  $E'$  对  $m$  图,求出的  $E'$  表式(假定  $\text{PbSO}_4$  完全不溶,而  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  完全可溶).

解 (1)  $\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_p = \Delta C_p$

$$\begin{aligned} \Delta H_T^\ominus &= \Delta H_{298.15}^\ominus + \int_{298.15}^T \Delta C_p dT \\ &= \Delta H_{298.15}^\ominus + \Delta C_p \int_{298.15}^T dT = 222.67 \times 10^3 - 36.40(T - 298.15) \\ &= 233.52 \times 10^3 - 36.40T \end{aligned}$$

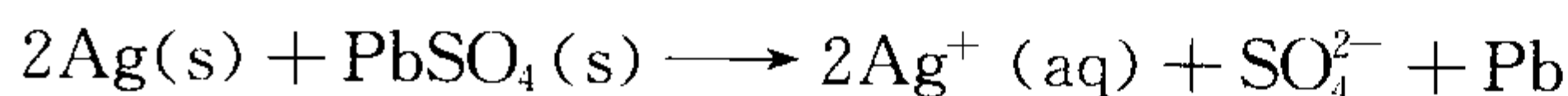
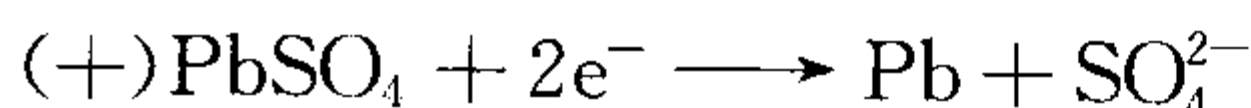
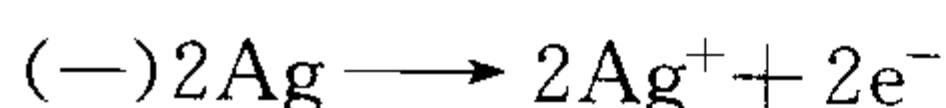
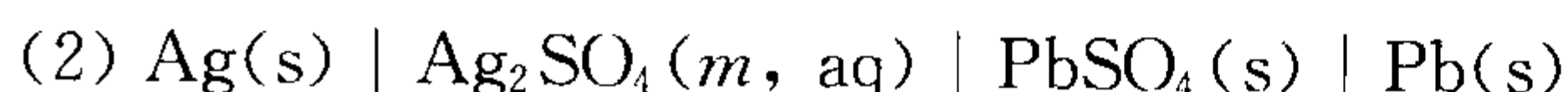
$$\left[\frac{\partial(\Delta G/T)}{\partial T}\right]_p = -\frac{\Delta H}{T^2}$$

$$\Delta G^\ominus = -RT \ln K$$

$$\left[\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right]_p = \frac{\Delta H_T^\ominus}{RT^2}$$

$$\ln K_{298.15} = -\frac{\Delta G_{298.15}^\ominus}{RT} = -\frac{223.47 \times 10^3}{8.314 \times 298.15} = -90.2$$

$$\begin{aligned} \ln K_T &= \ln K_{298.15} + \frac{1}{R} \int_{298.15}^T (\Delta H_T^\ominus / T^2) dT \\ &= -90.2 + \frac{1}{8.314} \cdot \int_{298.15}^T \left( \frac{233.52 \times 10^3}{T^2} - \frac{36.40}{T} \right) dT \\ &= -90.2 + \frac{1}{8.314} \cdot \left( \frac{233.52 \times 10^3}{298.15} - \frac{233.52 \times 10^3}{T} \right) - \frac{36.40}{8.314} \cdot \ln \left( \frac{T}{298.15} \right) \\ &= 28.99 - 28.1 \times 10^3 / T - 4.4 \ln T \end{aligned}$$



$$E = E^\ominus - \frac{3}{2} \frac{RT}{F} \ln[\gamma_{\pm} (4)^{1/3} m]$$

$$= E^\ominus - \frac{3}{2} \frac{RT}{F} \left( \ln m + \frac{1}{3} \ln 4 + \ln \gamma_{\pm} \right)$$

$$\text{令 } E + \frac{1}{2} \frac{RT}{F} (3 \ln m + \ln 4) = E'$$

$$\text{则 } E' = E^\ominus - \frac{3}{2} \frac{RT}{F} \ln \gamma_{\pm}$$

$$\ln \gamma_{\pm} = -2.303 \times 0.509 \times 2 \times \sqrt{3m}$$

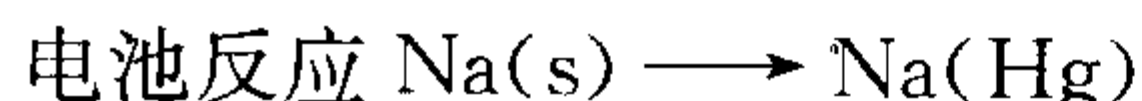
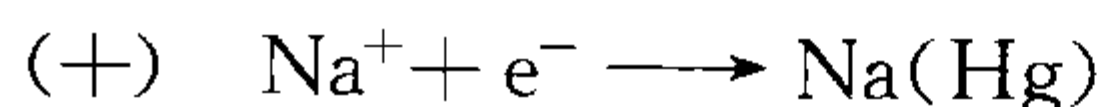
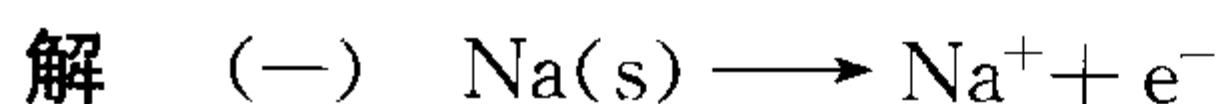
即

$$E' = E^\ominus + 0.156 \sqrt{m}$$

由  $E'$  对  $\sqrt{m}$  作图(见习题 25-14 图), 当  $m \rightarrow 0$ ,  $E' = E^\ominus$

然后  $\ln K_a^\ominus = \frac{2E^\ominus F}{RT}$ , 所以需要测量浓度  $m$  值.

**25-15** 在 25 °C 时电池  $\text{Na(s)} \mid \text{NaI}(\text{溶于 } \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2) \mid \text{NaHg}(x_{\text{Na}})$  的正极  $\text{NaHg}$  中  $\text{Na}$  的含量  $x = 0.0176$  时, 电池的电动势为 0.8453 V. 以 25 °C, 101.325 kPa 的  $\text{Na}$  为标准态计算  $\text{NaHg}$  中  $\text{Na}$  的活度系数  $\gamma_{\text{Na}}$ .  $\gamma_{\text{Na}}$  值很小说明什么问题.



$$E = E^\ominus - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Na(Hg)}}}{a_{\text{Na(s)}}}$$

$$E = -\frac{RT}{F} \ln a_{\text{Na(Hg)}} = -0.05916 \lg(\gamma \cdot x)$$

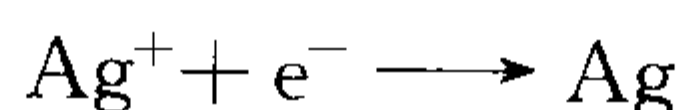
$$0.8453 = -0.05916 \lg(0.0176\gamma)$$

$$\gamma = 2.925 \times 10^{-13}$$

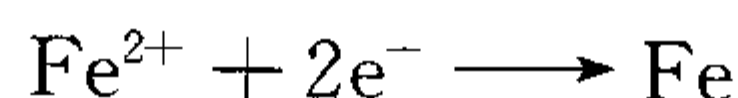
说明汞齐中  $\text{Na}$  的活度很小, 不会与  $\text{H}_2\text{O}$  反应.

**25-18** 某溶液含有  $\text{Ag}^+$  ( $a=0.05$ ),  $\text{Fe}^{2+}$  ( $a=0.01$ ) 和  $\text{H}^+$  ( $a=0.001$ ), 已知  $\text{H}_2$  在  $\text{Ag}$ ,  $\text{Fe}$  上的过电位分别为 0.02 和 0.18 V, 25 °C 时当外电压从零开始逐渐增加时, 在阴极上发生什么变化? 已知  $\varphi_{\text{Ag}^+, \text{Ag}}^\ominus = 0.799 \text{ V}$ ,  $\varphi_{\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}}^\ominus = -0.440 \text{ V}$ .

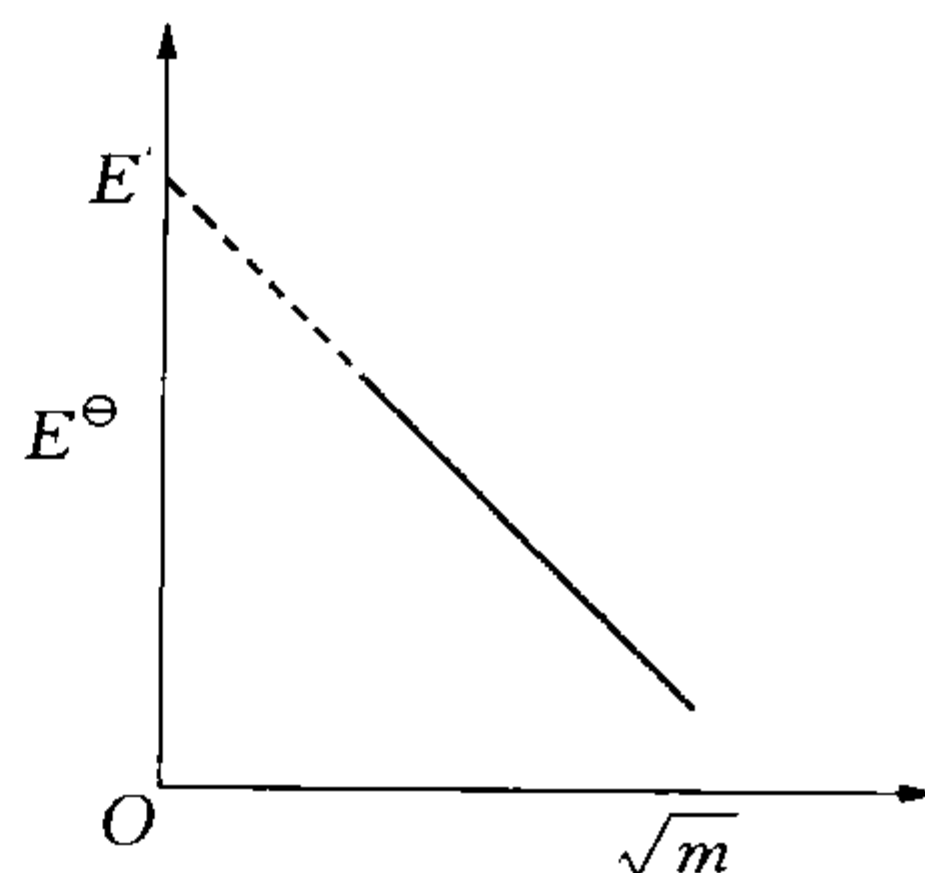
解 在溶液中析出  $\text{Ag}$ ,  $\text{Fe}$  的平衡电势分别为



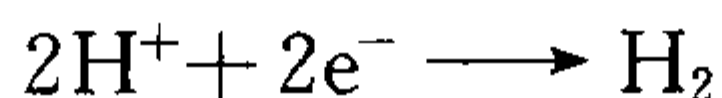
$$\varphi_{\text{Ag}^+, \text{Ag}} = \varphi_{\text{Ag}^+, \text{Ag}}^\ominus - \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{a_{\text{Ag}^+}} = 0.799 + \frac{8.314 \times 298.15}{96500} \ln 0.05 = 0.722 \text{ V}$$



$$\varphi_{\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}} = \varphi_{\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}}^\ominus - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{a_{\text{Fe}^{2+}}} = -0.440 + \frac{8.314 \times 298.15}{2 \times 96500} \ln 0.01 = -0.499 \text{ V}$$



习题 25-14 图



$$\varphi_{\text{H}^+, \text{H}_2} = \varphi_{\text{H}^+, \text{H}_2}^\ominus - \frac{RT}{2F} \cdot \ln\left(\frac{1}{a_{\text{H}^+}}\right)^2 = \frac{8.314 \times 298.15}{2 \times 96\,500} \ln 0.001^2 = -0.178 \text{ V}$$

当  $a_{\text{H}^+} = 0.001$  时,  $\varphi_{\text{阴, 不可逆}} = \varphi_{\text{阴, 可逆}} - \eta$ , Ag, Fe 上同时逸出  $\text{H}_2(\text{g})$  的电势为

$$\varphi_{\text{Ag}/\text{H}^+, \text{H}_2} = -0.178 - 0.20 = -0.38 \text{ V}$$

$$\varphi_{\text{Fe}/\text{H}^+, \text{H}_2} = -0.178 - 0.18 = -0.36 \text{ V}$$

当外加电压从零开始逐渐增大时, 在阴极上的变化为 Ag 析出  $\rightarrow$  Ag 上逸出  $\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow$  Fe 析出, 同时逸出  $\text{H}_2(\text{g})$ .

计算结果表明, 在阴极上还原电位越正越易析出, 由于存在氢的过电位, 改变了氢的析出电位, 可利用该现象使电位次序在氢以上的金属也能在溶液中析出来, 例如镀铁、镀锌就是利用这一点.

**25-19** 测得某电极反应  $\alpha = 0.5$ ,  $n = 1$ ,  $T = 298 \text{ K}$ , 试计算当  $\eta = 50, 100, 200 \text{ mV}$  时, 应用塔菲尔公式时的相对误差.

**解** 由描述电流密度  $i$  与过电位  $\eta$  间关系的巴特勒-弗立默尔(Butler-Volmer)公式可知:

$$i = i_0 \left[ e^{(1-\alpha)nF\eta/RT} - e^{-\alpha nF\eta/RT} \right]$$

当  $\eta$  足够大时可近似为:

$$i = i_0 e^{(1-\alpha)nF\eta/RT}$$

$\eta = 50 \text{ mV}$  时

$$i = i_0 (e^{0.5 \times 1 \times 96\,500 \times 0.05 / 8.314 \times 298} - e^{-0.5 \times 1 \times 96\,500 \times 0.05 / 8.314 \times 298}) = 2.27 i_0$$

近似公式为  $i = i_0 e^{0.5 \times 1 \times 96\,500 \times 0.05 / 8.314 \times 298} = 2.648 i_0$

$$\text{相对误差} = (2.648 - 2.27) i_0 / 2.27 i_0 \times 100\% = 17\%$$

$\eta = 100 \text{ mV}$  时,  $i = 6.87 i_0$ ;  $i = 7.01 i_0$

$$\text{相对误差} = (7.01 - 6.87) i_0 / 6.87 i_0 \times 100\% = 2.1\%$$

$\eta = 200 \text{ mV}$  时,  $i = 49.13 i_0$ ;  $i = 49.15 i_0$

$$\text{相对误差} = (49.15 - 49.13) i_0 / 49.13 i_0 \times 100\% = 0.04\%$$

计算结果表明, 只有当过电位足够大, 即  $\eta > 100 \text{ mV}$  时, 相对误差才小于 2.1%, 此时过电位  $\eta$  与电流的对数  $\lg i$  呈线性关系, 塔菲尔公式方可适用.

#### 四、习题答案

**25-1** 用铁阴极(氢过电压 0.2 V), 以及石墨阳极(氧过电压 0.6 V, 氯无过电压)在 25 °C 条件下, 电解  $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaCl}$  溶液, 试说明在两极发生的电化学反应.

**答案** 阴极  $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2$ , 阳极  $2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cl}_2$ .

**25-2** 在 25 °C 时用铜片作阴极, 石墨作阳极, 对中性  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的  $\text{ZnCl}_2$  溶液进行电



解,若电流密度为  $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ,问在阴极上首先析出什么物质?已知在电流密度为  $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  时氢在电极上的超电势为  $0.584 \text{ V}$ .又问在阳极上首先析出什么物质?已知氧气在石墨电极上的超电势为  $0.896 \text{ V}$ ,假定氯气在石墨电极上的超电势可忽略不计.

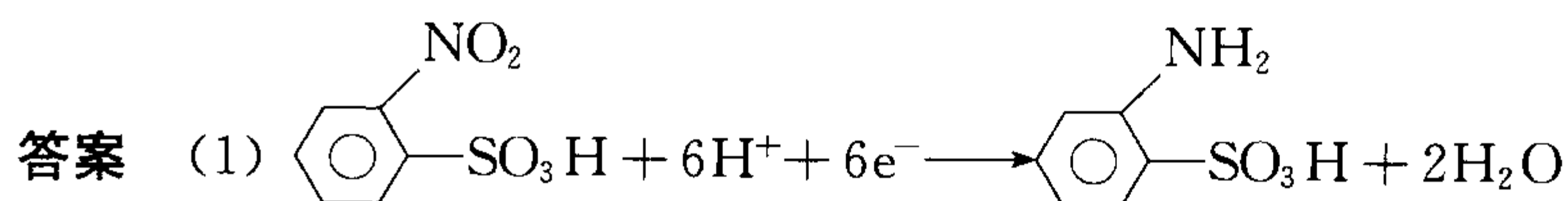
**答案** 在阴极上首先析出  $\text{Zn}$ ,在阳极上析出  $\text{Cl}_2$ .

**25-3** 在锌电极上析出  $\text{H}_2$  的塔菲尔公式为:  $\eta = 0.72 + 0.116 \lg i$ ,如果在  $298 \text{ K}$  时,用锌做阴极,惰性物质作为阳极,电解浓度为  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  的  $\text{ZnSO}_4$  溶液,设  $\text{pH}$  为  $7.0$ ,若要使  $\text{H}_2$  和锌不同时析出,那么应该控制什么条件?

**答案**  $i < 53 \text{ mA}$  时,  $\text{H}_2$  析出,  $\text{Zn}$  不析出;  $i > 53 \text{ mA}$  时,  $\text{Zn}$  析出,  $\text{H}_2$  不析出.

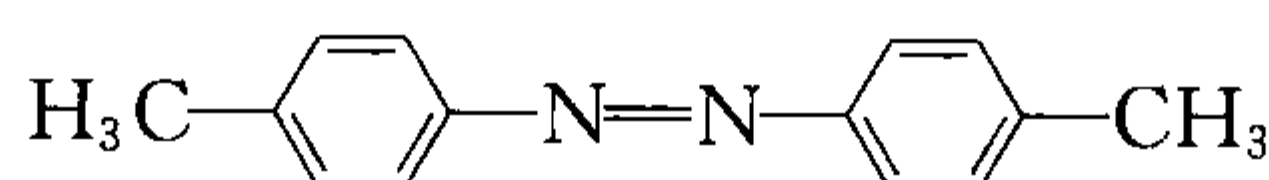
**25-4** 见习题选解.

**25-5** 用电解法试将间硝基苯磺酸还原为间胺基苯磺酸,电解条件为:铅为阴极,过氧化铅 ( $\text{PbO}_2$ ) 为阳极,阳极液为  $25\% \text{ H}_2\text{SO}_4$ ,阴极液为间硝基苯磺酸的硫酸溶液,电流密度为  $15 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ .电解温度为  $70^\circ\text{C}$ ,通过  $25 \text{ A}$  电流,电解时间为  $2.5 \text{ h}$ ,槽电压为  $2 \text{ V}$ ,得到  $63 \text{ g}$  产品.(1)写出电极反应式;(2)计算电流效率;(3)计算生产  $1 \text{ kg}$  间胺基苯磺酸需要多少度电?



(2)  $\eta = 0.94$ ; (3)  $1.98$  度.

**25-6** 在下述条件研究了偶氮甲苯的循环伏安法:



偶氮甲苯

溶液:  $\text{N, N-二甲基甲酰胺}$ ,其中含  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  高氯酸四正丁基铵为支持电解质,以及  $0.68 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  的偶氮甲苯;工作电极:平板铂圆盘,  $1.54 \text{ mm}^2$ ;参比电极:  $\text{SCE}$ ;温度:  $25^\circ\text{C}$ .所得之数据列于下表:

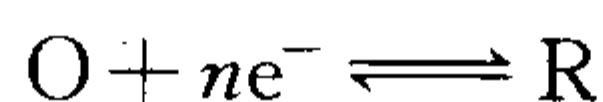
$V_{\text{扫}} / (\text{mV} \cdot \text{s}^{-1})$	$i_{\text{pc}}^{(1)} / \mu\text{A}$	$i_{\text{pa}}^{(1)} / \mu\text{A}$	$-E_{\text{pc}_1}^{(1)*} / \text{V}$	$-E_{\text{pa}_1}^{(1)*} / \text{V}$	$i_{\text{pc}}^{(2)} / \mu\text{A}$	$-E_{\text{pc}_2}^{(2)*} / \text{V}$	$-E_{\text{p}/2}^{(2)*} / \text{V}$
430	8.0	8.0	1.42	1.36	7.0	2.10	2.00
298	6.7	6.7	1.42	1.36	6.5	2.09	2.00
203	5.2	5.2	1.42	1.36	4.7	2.08	2.00
91	3.4	3.4	1.42	1.36	3.0	2.07	1.99
73	3.0	2.9	1.42	1.36	2.8	2.06	1.98

注:1)表示第一波\*\*,2)表示第二波,\*表示  $V$  相对  $\text{SCE}$ ,\*\* 电量法表明,第一个还原步骤是一电子参加.

研究这一组数据并讨论一下在有关反应可逆性,扩散系数等方面都能获得一些什么信息.

**答案** 第一波的氧化还原反应可逆;偶氮甲苯的扩散系数为  $1.07 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

**25-7** 用法拉第阻抗方法研究反应



对电解池施加一个很小的正弦讯号 ( $5 \text{ mV}$ ),并测定电解池的等效串联电阻  $R_B$  和电容  $C_B$ .当  $C_O^* = C_R^* = 1.00 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,以及  $A = 1 \text{ cm}^2$  时得到以下数据:

频率( $\omega/2\pi$ )/Hz	$R_B/\Omega$	$C_B/\mu\text{F}$
49	146.1	290.8
100	121.6	158.6
400	63.3	41.4
900	30.2	25.6

在完全相同的条件下,只是不存在电活性物质时作为一个独立的实验,求出电解池电阻  $R_\Omega$  是  $10\ \Omega$ ,电极的双层电容  $C_d$  为  $20.0\ \mu\text{F}$ .

(1) 由这些数据计算每一个频率时的  $R_s$  和  $C_s$ .

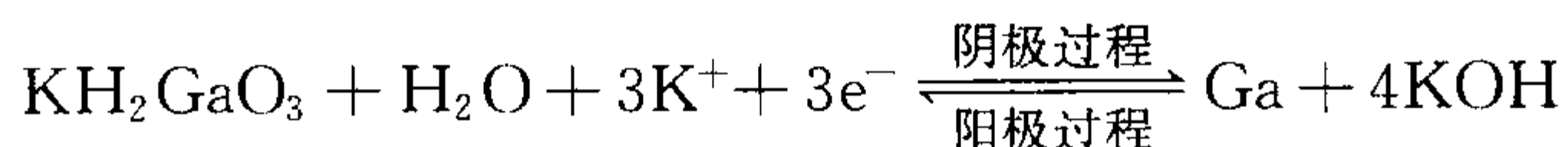
(2) 计算反应的  $i_0$ ,并确定  $D$ (假设  $D_O = D_R$ ).

答案 (1)

频率( $\omega/2\pi$ )/Hz	$R_s/\Omega$	$C_s/\mu\text{F}$
49	153.8	382.6
100	137.2	269.5
400	118.7	132.3
900	112.2	93.1

(2) 设  $n = 1$ ,得  $i_0 = 256.9\ \mu\text{A}$ ,  $D = 1 \times 10^{-6}\ \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

**25-8** 提取镓的过程,最终以镓酸钾(或钠)的形式富集于碱溶液中,然后电解得金属镓. 所以电解法是目前生产和精炼金属镓的一个重要环节. 将镓酸钾的 KOH 溶液加热到  $50\ ^\circ\text{C}$ . Ni 片为阴极, Ni 片面积为  $2\ \text{cm}^2$ ; 以镓池为阳极, 镓池面积为  $3\ \text{cm}^2$ . 通入电流  $1.5\ \text{A}$ , 电解  $10\ \text{min}$ , 槽电压  $3\ \text{V}$ , 析出  $0.18\ \text{g}$  镓, 已知镓酸钾的电解反应为:



(1) 计算 Ga 阳极和 Ni 阴极上的电流密度和阴极上析出 Ga 的电流效率;

(2) 如果析出 Ga 的电流效率为  $100\%$ , 试估计析出  $10\ \text{g}$  的 Ga 需通多少电流和耗电量多少?

答案 (1)  $i_+ = 0.5\ \text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ ,  $i_- = 0.75\ \text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ , 电流效率  $82.9\%$ ; (2)  $Q = 11.53\ \text{A} \cdot \text{h}$ , 耗电  $0.0346$  度.

**25-9** 让  $0.5\ \text{A}$  的电流通过电解池, 该电解池中氧在一个表面积为  $100\ \text{cm}^2$  的铅铂阳极上释出( $p = 101325\ \text{Pa}$ ), 目的是在阴极上沉积出铅. 溶液中含有  $0.200\ \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}\ \text{Pb}^{2+}$  并已用缓冲溶液调到  $\text{pH} = 5.00$ , 电解池的内阻为  $0.80\ \Omega$ . (1) 计算电解池的理论电位(零电流电位); (2) 计算 IR 降; (3) 估计氧的超电压; (4) 估计上述条件下为使电解池开始工作所应加的总外加电压为多少; (5) 如果溶液体积正好为  $100\ \text{mL}$ , 且电流维持在  $0.500\ \text{A}$ , 要使  $\text{Pb}^{2+}$  浓度减少到  $0.0100\ \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  需要多长时间? (6) 当  $\text{Pb}^{2+}$  浓度为  $0.0100\ \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  时, 在所述条件下要使该电解池开始工作总外加电压又应为多少?

答案 (1)  $1.075\ \text{V}$ ; (2)  $0.4\ \text{V}$ ; (3) 约  $1\ \text{V}$ ; (4)  $2.475\ \text{V}$ ; (5)  $2.04\ \text{h}$ ; (6)  $2.573\ \text{V}$ .

**25-10** 一个锌-空气电池的负极用了汞齐化的锌粉  $42\ \text{g}$  (含汞量  $3\%$ ) 压成极片装入电池, 在  $25\ ^\circ\text{C}$  以  $1.5\ \text{A}$  放电, 从起始电压  $1.20\ \text{V}$  到终止电压  $1\ \text{V}$ , 共放了  $20\ \text{h}$ . 问这个电池输出容量是多少? 活性物质利用率为多少?

**答案** 输出电容量  $30 \text{ A} \cdot \text{h}$ , 活性物质利用率  $89.8\%$ .

**25-11** (1) 利用锌-空气电池的电池反应式计算锌-空气电池在  $25^\circ\text{C}$  的电动势;

(2) 利用锌-空气电池中的负极反应和正极反应计算该电池在  $25^\circ\text{C}$  的电动势. 已知空气中的氧的分压  $p_{\text{O}_2} = 21.278 \text{ kPa}$ .

**答案** (1)  $1.643 \text{ V}$ ; (2)  $1.636 \text{ V}$ .

**25-12** 将  $\text{CO}$  与  $\text{O}_2$  组成燃料电池. 已知  $25^\circ\text{C}$  时  $\text{CO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$  的  $\Delta_r H = -393.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 计算燃料热效率, 若此燃料的热量利用高温 ( $1000 \text{ K}$ ) 和低温 ( $300 \text{ K}$ ) 间工作的卡诺循环做功, 问能作多少功? 是燃料电池所作电功的百分之几?

**答案**  $90.86\%$ ,  $198.1 \text{ kJ}$ ,  $77\%$ .

**25-13** 下面是常用的可充式电池, 写出每个电池的电池反应和电池电动势的表式, 说明计算  $E$  时需什么数据.

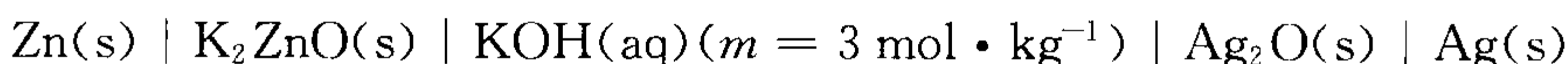
(1) 爱迪生 (Edison) 电池 ( $E \approx 1.3 \text{ V}$ )



(2) Ni-Cd 电池 ( $E \approx 1.3 \text{ V}$ )



(3) Ag-Zn 电池 ( $E \approx 1.9 \text{ V}$ )



**答案** (1)  $\text{Fe} + 2\text{NiOOH} + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{Ni}(\text{OH})_2$

$$E = \varphi_{\text{NiOOH}, \text{Ni}(\text{OH})_2}^\ominus - \varphi_{\text{Fe}(\text{OH})_2, \text{Fe}}^\ominus, \text{需 } \varphi_{\text{NiOOH}, \text{Ni}(\text{OH})_2}^\ominus \text{ 和 } \varphi_{\text{Fe}(\text{OH})_2, \text{Fe}}^\ominus \text{ 的数据;}$$

(2)  $\text{Cd} + 2\text{NiOOH} + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Cd}(\text{OH})_2 + 2\text{Ni}(\text{OH})_2$

$$E = \varphi_{\text{NiOOH}, \text{Ni}(\text{OH})_2}^\ominus - \varphi_{\text{Cd}(\text{OH})_2, \text{Cd}}^\ominus, \text{需 } \varphi_{\text{NiOOH}, \text{Ni}(\text{OH})_2}^\ominus \text{ 和 } \varphi_{\text{Cd}(\text{OH})_2, \text{Cd}}^\ominus \text{ 的数据}$$

(3)  $\text{Zn} + \text{Ag}_2\text{O} + 2\text{K}^+ + 2\text{OH}^- \longrightarrow \text{K}_2\text{ZnO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{Ag}$

$$E = \varphi_{\text{Ag}_2\text{O}, \text{Ag}}^\ominus - \varphi_{\text{ZnO}_2^{2-}, \text{Zn}}^\ominus + \frac{RT}{F} \cdot \ln(a_{\text{K}^+} \cdot a_{\text{OH}^-}), \text{需 } \varphi_{\text{Ag}_2\text{O}, \text{Ag}}^\ominus \text{ 和 } \varphi_{\text{ZnO}_2^{2-}, \text{Zn}}^\ominus \text{ 的数据, 还需 } \gamma_{\pm} \text{ 的数据.}$$

**25-14** 见习题选解.

**25-15** 见习题选解.

**25-16** 测得电池

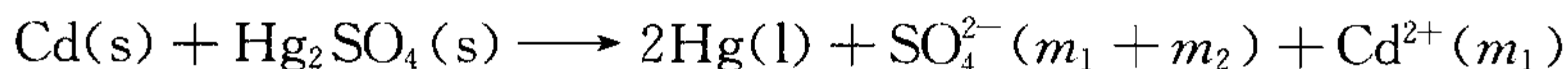


在  $298 \text{ K}$ ,  $101.325 \text{ kPa}$  和  $m_1 = 1.25 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,  $m_2 = 2.50 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  时的电动势为  $1.1647 \text{ V}$ . (1) 写出电池反应; (2) 导出电池电动势的表式; (3) 若  $\lg \gamma_{\pm} = \frac{1.177 |z_+ z_-| \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$ ,

计算  $25^\circ\text{C}$  时电池反应的平衡常数; (4) 若要计算电池反应的  $\Delta_r S^\ominus$ , 问还需什么数据.

**答案** (1) (一)  $\text{Cd}(\text{s}) \longrightarrow \text{Cd}^{2+}(m_1) + 2\text{e}^-$

(+)  $\text{Hg}_2\text{SO}_4(\text{s}) + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{Hg}(\text{l}) + \text{SO}_4^{2-}(m_1 + m_2)$

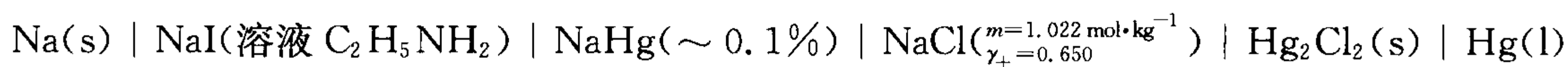


$$(2) E = E^\ominus - \frac{RT}{2F} \cdot \ln(a_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot a_{\text{Cd}^{2+}});$$

$$(3) K_a^\ominus = 9.9 \times 10^{33};$$

(4) 还需  $\Delta_r H^\ominus$  或  $\frac{dE^\ominus}{dT}$  的值.

**25-17** 在 25 °C, 101.325 kPa 时测得串联电池



的电动势为 3.003 5 V. (1) 写出电池反应, 说明电池电动势是否受 NaI 浓度和 Na-Hg 其中 Na 浓度影响; (2) 计算  $E^\ominus$ ; (3) 已知 25 °C 时反应的  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Hg(l)} + 2\text{Cl}^-(\text{aq})$  的  $\varphi^\ominus = 0.268 0 \text{ V}$ , 计算 25 °C 时反应  $\text{Na}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Na(s)}$  的  $\varphi_{\text{Na}^+, \text{Na}}^\ominus$ ; (4) 已知 25 °C 时  $\Delta_f G(\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{s}) = -210.618 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta_f G(\text{Cl}^-, \text{aq}) = -131.268 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . 计算 25 °C 时  $\text{NaCl(aq)}$  和  $\text{Na}^+(\text{aq})$  的  $\Delta_f G^\ominus$ . 已知  $\text{NaCl(aq)} \longrightarrow \text{Na}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$  的  $\Delta_r G^\ominus = 0$ .

**答案** (1) 电池反应  $\text{Na(s)} + \frac{1}{2}\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) \longrightarrow \text{Hg(l)} + \text{Na}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$ ;

(2)  $E^\ominus = 2.98 \text{ V}$ ; (3)  $\varphi_{\text{Na}^+, \text{Na}}^\ominus = -2.71 \text{ V}$ ; (4)  $\Delta_f G_{\text{Na}^+}^\ominus = -2.62 \times 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

**25-18** 见习题选解.

**25-19** 见习题选解.

# 附录

## I . 国际单位制(SI)

### 1. SI 基本单位\*

量		单 位	
名 称	符 号	名 称	符 号
长 度	$l$	米	m
质 量	$m$	千克(公斤)*	kg
时 间	$t$	秒	s
电 流	$I$	安[培]*	A
热力学温度	$T$	开[尔文]	K
物质的量	$n$	摩[尔]	mol
发光强度	$I_v$	坎[德拉]	cd

### 2. 常用的 SI 导出单位

名 称	符号	名 称	符号	定 义 式
频 率	$\nu$	赫[兹]	Hz	$s^{-1}$
能 量	$E$	焦[耳]	J	$kg \cdot m^2 \cdot s^{-2}$
力	$F$	牛[顿]	N	$kg \cdot m \cdot s^{-2} = J \cdot m^{-1}$
压 力	$p$	帕[斯卡]	Pa	$kg \cdot m^{-1} \cdot s^{-2} = N \cdot m^{-2}$
功 率	$P$	瓦[特]	W	$kg \cdot m^2 \cdot s^{-3} = J \cdot s^{-1}$
电 荷 量	$Q$	库[仑]	C	$A \cdot s$
电位;电压;电动势	$U$	伏[特]	V	$kg \cdot m^2 \cdot s^{-3} \cdot A^{-1} = J \cdot A^{-1} \cdot s^{-1}$
电 阻	$R$	欧[姆]	$\Omega$	$kg \cdot m^2 \cdot s^{-3} \cdot A^{-2} = V \cdot A^{-1}$
电 导	$G$	西[门子]	S	$kg^{-1} \cdot m^{-2} \cdot s^3 \cdot A^2 = A \cdot V^{-1}$
电 容	$C$	法[拉]	F	$A^2 \cdot s^4 \cdot kg^{-1} \cdot m^{-2} = A \cdot s \cdot V^{-1}$
磁 通 量	$\phi$	韦[伯]	Wb	$kg \cdot m^2 \cdot s^{-2} \cdot A^{-1} = V \cdot s$
电 感	$L$	亨[利]	H	$kg \cdot m^2 \cdot s^{-2} \cdot A^{-2} = V \cdot s \cdot A^{-1}$
磁通量密度(磁感应强度)	$B$	特[斯拉]	T	$kg \cdot s^{-2} \cdot A^{-1} = V \cdot s \cdot m^{-2}$



II . 一些物理和化学的基本常数(1986 年国际推荐值)

量	符 号	数 值	单 位
光速	$c$	299 792 458	$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
真空导磁率	$\mu_0$	$4\pi \times 10^{-7}$	$\text{N} \cdot \text{A}^{-2}$
		12.566 370 614...	$10^{-7} \text{ N} \cdot \text{A}^{-2}$
真空电容率, $1/\mu_0 c^2$	$\epsilon_0$	8.854 187 817...	$10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$
牛顿引力常数	$G$	6.672 59	$10^{-11} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-2}$
普朗克常数	$h$	6.626 075 5	$10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$
$h/2\pi$	$\hbar$	1.054 572 66	$10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$
基本电荷	$e$	1.602 177 33	$10^{-19} \text{ C}$
电子质量	$m_e$	0.910 938 97	$10^{-30} \text{ kg}$
质子质量	$m_p$	1.672 623 1	$10^{-27} \text{ kg}$
质子-电子质量比	$m_p/m_e$	1 836.152 701	
精细结构常数	$\alpha$	7.297 353 08	$10^{-3}$
精细结构常数的倒数	$\alpha^{-1}$	137.035 989 5	
里德伯常数	$R_\infty$	10 973 731.534	$\text{m}^{-1}$
阿伏加德罗常数	$L, N_A$	6.022 136 7	$10^{23} \text{ mol}^{-1}$
法拉第常数	$F$	96 485 309	$\text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$
摩尔气体常数*	$R$	8.314 510	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
玻耳兹曼常数, $R/L$	$k_B$	1.380 658	$10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$
斯忒藩-玻耳兹曼常数, $2\pi^5 k^4/15h^3 c^2$	$\sigma$	5.670 51	$10^{-3} \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-4}$
电子伏, $(e/C)\text{J} = \{e\}\text{J}$	eV	1.602 177 33	$10^{-19} \text{ J}$
(统一)原子质量单位			
原子质量常数, $(1/12)m(^{12}\text{C})$	u	1.660 540 2	$10^{-27} \text{ kg}$

\* 摩尔气体常数  $R$  值的量纲换算(供参阅以前的文献书籍时参考)

$$\begin{aligned} R &= 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 8.314 \times 10^7 \text{ erg} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 1.987 2 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 0.082 06 \text{ dm}^3 \cdot \text{atm} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 62.364 \text{ dm}^3 \cdot \text{mmHg} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

用于构成十进倍数和分数单位的词头

因 数	词头名称	符 号	因 数	词头名称	符 号
$10^{-1}$	分	d	$10^1$	十	da
$10^{-2}$	厘	c	$10^2$	百	h
$10^{-3}$	毫	m	$10^3$	千	k
$10^{-6}$	微	$\mu$	$10^6$	兆	M
$10^{-9}$	纳[诺]	n	$10^9$	吉[咖]	G
$10^{-12}$	皮[可]	p	$10^{12}$	太[拉]	T
$10^{-15}$	飞[母托]	f	$10^{15}$	拍[它]	P
$10^{-18}$	阿[托]	a	$10^{18}$	艾[可萨]	E

※ 按《中华人民共和国法定计量单位》规定:[ ]内的字,是在不致引起混淆的情况下,可以省略的字;( )内的字为前者同义词,下同.

### III. 常用的换算因数

#### 1. 能量

	J	cal	erg	cm <sup>3</sup> · atm	eV
1 J	1	0.239 0	10 <sup>7</sup>	9.869	6.242×10 <sup>18</sup>
1 cal	4.184	1	4.184×10 <sup>7</sup>	41.29	2.612×10 <sup>19</sup>
1 erg	10 <sup>-7</sup>	2.390×10 <sup>-3</sup>	1	9.869×10 <sup>-7</sup>	6.242×10 <sup>11</sup>
1 cm <sup>3</sup> · atm	0.101 3	2.422×10 <sup>-2</sup>	1.013×10 <sup>5</sup>	1	6.325×10 <sup>17</sup>
1 eV	1.602×10 <sup>-19</sup>	3.829×10 <sup>-20</sup>	1.602×10 <sup>-12</sup>	1.581×10 <sup>-12</sup>	1

#### 2. 相当的能量

	J · mol <sup>-1</sup>	cal · mol <sup>-1</sup>	尔格 · 分子 <sup>-1</sup>
1 cm <sup>-1</sup> 的波数	11.96	2.859	1.986×10 <sup>-16</sup>
每分子的电子伏特(eV)的能量	9.649×10 <sup>4</sup>	2.306×10 <sup>4</sup>	1.602×10 <sup>-12</sup>

#### 3. 压力

	Pa	atm	mmHg	bar(巴)	dyn · cm <sup>-2</sup> (达因厘米 <sup>-2</sup> )	lbf · in <sup>-2</sup> (磅力英寸 <sup>-2</sup> )
1 Pa	1	9.869×10 <sup>-6</sup>	7.501×10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-5</sup>	10	1.450×10 <sup>-4</sup>
1 atm	1.013×10 <sup>5</sup>	1	760.0	1.013	1.013×10 <sup>6</sup>	14.70
1 mmHg(Torr)	133.3	1.316×10 <sup>-3</sup>	1	1.333×10 <sup>-3</sup>	1 333	1.934×10 <sup>-2</sup>
1 bar	10 <sup>5</sup>	0.986 9	750.1	1	10 <sup>6</sup>	14.50
1 dyn · cm <sup>-2</sup>	10 <sup>-1</sup>	9.869×10 <sup>-7</sup>	7.501×10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-6</sup>	1	1.450×10 <sup>-5</sup>
1 lbf · in <sup>-2</sup>	6 895	6.805×10 <sup>-2</sup>	51.71	6.895×10 <sup>-2</sup>	6.895×10 <sup>4</sup>	1

0 °C(冰点)

273.15 K

升(L)

1 dm<sup>3</sup>(1964 年后的定义)

升(L)

1.000 028 dm<sup>3</sup>(1964 年前的定义)

英寸(in)

2.54×10<sup>-2</sup> m

磅(lb)

0.453 6 kg

埃(Å)

1×10<sup>-10</sup> m = 0.1 nm

## IV 化学上重要点群的特征标表

## 1. 无轴群

$C_1$	$E$
$A$	1

$C_s$	$E$	$\sigma_h$		
$A'$	1	1	$x, y, R_z$	$x^2, y^2, z^2, xy$
$A''$	1	-1	$z, R_x, R_y$	$yz, xz$

$C_i$	$E$	$i$		
$A_g$	1	1	$R_x, R_y, R_z$	$x^2, y^2, z^2, xy, xz, yz$
$A_u$	1	-1	$x, y, z$	

2.  $C_n$  群

$C_2$	$E$	$C_2$		
$A$	1	1	$z, R_z$	$x^2, y^2, z^2, xy$
$B$	1	-1	$x, y, R_x, R_y$	$yz, xz$

$C_3$	$E$	$C_3$	$C_3^2$		$\epsilon = \exp(2\pi i/3)$
$A$	1	1	1	$z, R_z$	$x^2 + y^2, z^2$
$E$	$\begin{Bmatrix} 1 \\ 1 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} \epsilon \\ \epsilon^* \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} \epsilon^* \\ \epsilon \end{Bmatrix}$	$(x, y)(R_x, R_y)$	$(x^2 - y^2, xy)(yz, xz)$

$C_4$	$E$	$C_4$	$C_2$	$C_4^3$		
$A$	1	1	1	1	$z, R_z$	$x^2 + y^2, z^2$
$B$	1	-1	1	-1		$x^2 - y^2, xy$
$E$	$\begin{Bmatrix} 1 \\ 1 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} i \\ -i \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -1 \\ -1 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -i \\ i \end{Bmatrix}$	$(x, y)(R_x, R_y)$	$(yz, xz)$

$C_5$	$E$	$C_5$	$C_5^2$	$C_5^3$	$C_5^4$		$\epsilon = \exp(2\pi i/5)$
$A$	1	1	1	1	1	$z, R_z$	$x^2 + y^2, z^2$
$E_1$	$\begin{Bmatrix} 1 \\ 1 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} \epsilon \\ \epsilon^* \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} \epsilon^2 \\ \epsilon^{2*} \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} \epsilon^{2*} \\ \epsilon^2 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} \epsilon^* \\ \epsilon \end{Bmatrix}$	$(x, y)(R_x, R_y)$	$(yz, xz)$
$E_2$	$\begin{Bmatrix} 1 \\ 1 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} \epsilon^2 \\ \epsilon^{2*} \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} \epsilon^* \\ \epsilon \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} \epsilon \\ \epsilon^* \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} \epsilon^{2*} \\ \epsilon^2 \end{Bmatrix}$		$(x^2 - y^2, xy)$

$C_6$	$E$	$C_6$	$C_3$	$C_2$	$C_3^2$	$C_6^5$		$\epsilon = \exp(2\pi i/6)$
$A$	1	1	1	1	1	1	$z, R_z$	$x^2 + y^2, z^2$
$B$	1	-1	1	-1	1	-1		
$E$	$\begin{Bmatrix} 1 & \epsilon & -\epsilon^* \\ 1 & \epsilon^* & -\epsilon \end{Bmatrix}$			$\begin{Bmatrix} -1 & -\epsilon \\ -1 & -\epsilon^* \end{Bmatrix}$			$(x, y)(R_x, R_y)$	$(xz, yz)$
$E$	$\begin{Bmatrix} 1 & -\epsilon^* & -\epsilon \\ 1 & -\epsilon & \epsilon^* \end{Bmatrix}$			$\begin{Bmatrix} 1 & -\epsilon^* \\ 1 & -\epsilon \end{Bmatrix}$				$(x^2 - y^2, xy)$

$C_7$	$E$	$C_7$	$C_7^2$	$C_7^3$	$C_7^4$	$C_7^5$	$C_7^6$		$\epsilon = \exp(2\pi i/7)$
$A$	1	1	1	1	1	1	1	$z, R_z$	$x^2 + y^2, z^2$
$E_1$	$\begin{Bmatrix} 1 & \epsilon & \epsilon^2 & \epsilon^3 & \epsilon^{3*} & \epsilon^{2*} & \epsilon^* \\ 1 & \epsilon^* & \epsilon^{2*} & \epsilon^{3*} & \epsilon^3 & \epsilon^2 & \epsilon \end{Bmatrix}$							$(x, y)(R_x, R_y)$	$(xz, yz)$
$E_2$	$\begin{Bmatrix} 1 & \epsilon^2 & \epsilon^{3*} & \epsilon^* & \epsilon & \epsilon^{3*} & \epsilon^{2*} \\ 1 & \epsilon^{2*} & \epsilon^3 & \epsilon & \epsilon^* & \epsilon^{3*} & \epsilon^2 \end{Bmatrix}$								$(x^2 - y^2, xy)$
$E_3$	$\begin{Bmatrix} 1 & \epsilon^3 & \epsilon^* & \epsilon^2 & \epsilon^{2*} & \epsilon & \epsilon^{3*} \\ 1 & \epsilon^{3*} & \epsilon & \epsilon^{2*} & \epsilon^2 & \epsilon^* & \epsilon^3 \end{Bmatrix}$								

$C_8$	$E$	$C_8$	$C_4$	$C_2$	$C_4^3$	$C_8^3$	$C_8^5$	$C_8^7$		$\epsilon = \exp(2\pi i/8)$
$A$	1	1	1	1	1	1	1	1	$z, R_z$	$x^2 + y^2, z^2$
$B$	1	-1	1	1	1	-1	-1	-1		
$E_1$	$\begin{Bmatrix} 1 & \epsilon & i & -1 & -i & -\epsilon^* & -\epsilon & \epsilon^* \\ 1 & \epsilon^* & -i & -1 & i & -\epsilon & -\epsilon^* & \epsilon \end{Bmatrix}$								$(x, y)(R_x, R_y)$	$(xz, yz)$
$E_2$	$\begin{Bmatrix} 1 & i & -1 & 1 & -1 & -i & i & -i \\ 1 & -i & -1 & 1 & -1 & i & -i & i \end{Bmatrix}$									$(x^2 - y^2, xy)$
$E_3$	$\begin{Bmatrix} 1 & -\epsilon & i & -1 & -i & \epsilon^* & \epsilon & -\epsilon^* \\ 1 & -\epsilon^* & -i & -1 & i & \epsilon & \epsilon^* & -\epsilon \end{Bmatrix}$									

### 3. $D_n$ 群

$D_2$	$E$	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$		
$A$	1	1	1	1		$x^2, y^2, z^2$
$B_1$	1	1	-1	-1	$z, R_z$	$xy$
$B_2$	1	-1	1	-1	$y, R_y$	$xz$
$B_3$	1	-1	-1	1	$x, R_x$	$yz$

$D_3$	$E$	$2C_3$	$3C_2$		
$A_1$	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
$A_2$	1	1	-1	$z, R_z$	
$E$	2	-1	0	$(x, y)(R_x, R_y)$	$(x^2 - y^2, xy)(xz, yz)$

$D_4$	$E$	$2C_4$	$C_2(=C_4^2)$	$2C_2'$	$2C_2''$		
$A_1$	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
$A_2$	1	1	1	-1	-1	$z, R_z$	
$B_1$	1	-1	1	1	-1		$x^2 - y^2$
$B_2$	1	-1	1	-1	1		$xy$
$E$	2	0	-2	0	0	$(x, y)(R_x, R_y)$	$(xz, yz)$

$D_5$	$E$	$2C_5$	$2C_5^2$	$5C_2$		
$A_1$	1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
$A_2$	1	1	1	-1	$z, R$	
$E_1$	2	$2\cos 72^\circ$	$2\cos 144^\circ$	0	$(x, y)(R_x, R_y)$	$(xz, yz)$
$E_2$	2	$2\cos 144^\circ$	$2\cos 72^\circ$	0		$(x^2 - y^2, xy)$

$D_6$	$E$	$2C_6$	$2C_3$	$C_2$	$3C_2'$	$3C_2''$		
$A_1$	1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
$A_2$	1	1	1	1	-1	-1	$z, R_z$	
$B_1$	1	-1	1	-1	1	-1		
$B_2$	1	-1	1	-1	-1	1		
$E_1$	2	0	-1	-2	0	0	$(x, y)(R_x, R_y)$	$(xz, yz)$
$E_2$	2	-1	-1	2	0	0		$(x^2 - y^2, xy)$

4.  $C_{nv}$  群

$C_{2v}$	$E$	$C_2$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v'(yz)$		
$A_1$	1	1	1	1	$z$	$x^2, y^2, z^2$
$A_2$	1	1	-1	-1	$R_z$	$xy$
$B_1$	1	-1	1	-1	$x, R_y$	$xz$
$B_2$	1	-1	-1	1	$y, R_x$	$yz$



$C_{3v}$	$E$	$2C_3$	$3\sigma_v$		
$A_1$	1	1	1	$z$	$x^2 + y^2, z^2$
$A_2$	1	1	-1	$R_z$	
$E$	2	-1	0	$(x, y)(R_x, R_y)$	$(x^2 - y^2, xy)(xz, yz)$

$C_{4v}$	$E$	$2C_4$	$C_2$	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$		
$A_1$	1	1	1	1	1	$z$	$x^2 + y^2, z^2$
$A_2$	1	1	1	-1	-1	$R_z$	
$B_1$	1	-1	1	1	-1		$x^2 - y^2$
$B_2$	1	-1	1	-1	1		$xy$
$E$	2	0	-2	0	0	$(x, y)(R_x, R_y)$	$(xz, yz)$

$C_{5v}$	$E$	$2C_5$	$2C_5^2$	$5\sigma_v$		
$A_1$	1	1	1	1	$z$	$x^2 + y^2, z^2$
$A_2$	1	1	1	-1	$R_z$	
$E_1$	2	$2\cos 72^\circ$	$2\cos 144^\circ$	0	$(x, y)(R_x, R_y)$	$(xz, yz)$
$E_2$	2	$2\cos 144^\circ$	$2\cos 72^\circ$	0		$(x^2 - y^2, xy)$

$C_{6v}$	$E$	$2C_6$	$2C_3$	$C_2$	$3\sigma_v$	$3\sigma_d$		
$A_1$	1	1	1	1	1	1	$z$	$x^2 + y^2, z^2$
$A_2$	1	1	1	1	-1	-1	$R_z$	
$B_1$	1	-1	1	-1	1	-1		
$B_2$	1	-1	1	-1	-1	1		
$E_1$	2	1	-1	-2	0	0	$(x, y)(R_x, R_y)$	$(xz, yz)$
$E_2$	2	-1	-1	2	0	0		$(x^2 - y^2, xy)$

5.  $C_{nh}$  群

$C_{2h}$	$E$	$C_2$	$i$	$\sigma_h$		
$A_g$	1	1	1	1	$R_z$	$x^2, y^2, z^2, xy$
$B_g$	1	-1	1	-1	$R_x, R_y$	$xz, yz$
$A_u$	1	1	-1	-1	$z$	
$B_u$	1	-1	-1	1	$x, y$	

$C_{3h}$	$E$	$C_3$	$C_3^2$	$\sigma_h$	$S_3$	$S_3^5$		$\epsilon = \exp(2\pi i/3)$
$A'$	1	1	1	1	1	1	$R_z$	$x^2 + y^2, z^2$
$E'$	$\begin{Bmatrix} 1 & \epsilon & \epsilon^* \\ 1 & \epsilon^* & \epsilon \end{Bmatrix}$			$\begin{Bmatrix} 1 & \epsilon & \epsilon^* \\ 1 & \epsilon^* & \epsilon \end{Bmatrix}$			$(x, y)$	$(x^2 - y^2, xy)$
$A''$	1	1	1	-1	-1	-1	$z$	
$E''$	$\begin{Bmatrix} 1 & \epsilon & \epsilon^* \\ 1 & \epsilon^* & \epsilon \end{Bmatrix}$			$\begin{Bmatrix} -1 & -\epsilon & -\epsilon^* \\ -1 & -\epsilon^* & -\epsilon \end{Bmatrix}$			$(R_x, R_y)$	$(yz, xz)$

$C_{4h}$	$E$	$C_4$	$C_2$	$C_4^3$	$i$	$S_4^3$	$\sigma_h$	$S_4$		
$A_g$	1	1	1	1	1	1	1	1	$R_z$	$x^2 + y^2, z^2$
$B_g$	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1		$x^2 - y^2, xy$
$E_g$	$\begin{Bmatrix} 1 & i & -1 & -i \\ 1 & -i & -1 & i \end{Bmatrix}$								$(R_x, R_y)$	$(xz, yz)$
$A_u$	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	$z$	
$B_u$	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1		
$E_u$	$\begin{Bmatrix} 1 & i & -1 & -i \\ 1 & -i & -1 & i \end{Bmatrix}$								$(x, y)$	

$C_{5h}$	$E$	$C_5$	$C_5^2$	$C_5^3$	$C_5^4$	$\sigma_h$	$S_5$	$S_5^7$	$S_5^3$	$S_5^9$		$\epsilon = \exp(2\pi i/5)$
$A'$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$R_z$	$x^2 + y^2, z^2$
$E'_1$	$\begin{Bmatrix} 1 & \epsilon & \epsilon^2 & \epsilon^{2*} & \epsilon^* \\ 1 & \epsilon^* & \epsilon^{2*} & \epsilon^2 & \epsilon \end{Bmatrix}$					$\begin{Bmatrix} 1 & \epsilon & \epsilon^2 & \epsilon^{2*} & \epsilon^* \\ 1 & \epsilon^* & \epsilon^{2*} & \epsilon^2 & \epsilon \end{Bmatrix}$				$(x, y)$		
$E'_2$	$\begin{Bmatrix} 1 & \epsilon^2 & \epsilon^* & \epsilon & \epsilon^{2*} \\ 1 & \epsilon^{2*} & \epsilon & \epsilon^* & \epsilon^2 \end{Bmatrix}$					$\begin{Bmatrix} 1 & \epsilon^2 & \epsilon^* & \epsilon & \epsilon^{2*} \\ 1 & \epsilon^{2*} & \epsilon & \epsilon^* & \epsilon^2 \end{Bmatrix}$					$(x^2 - y^2, xy)$	
$A''$	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	$z$	
$E''_1$	$\begin{Bmatrix} 1 & \epsilon & \epsilon^2 & \epsilon^{2*} & \epsilon^* \\ 1 & \epsilon^* & \epsilon^{2*} & \epsilon^2 & \epsilon \end{Bmatrix}$					$\begin{Bmatrix} -1 & -\epsilon & -\epsilon^2 & -\epsilon^{2*} & -\epsilon^* \\ -1 & -\epsilon^* & -\epsilon^{2*} & -\epsilon^2 & -\epsilon \end{Bmatrix}$				$(R_x, R_y)$	$(xz, yz)$	
$E''_2$	$\begin{Bmatrix} 1 & \epsilon^2 & \epsilon^* & \epsilon & \epsilon^{2*} \\ 1 & \epsilon^{2*} & \epsilon & \epsilon^* & \epsilon^2 \end{Bmatrix}$					$\begin{Bmatrix} -1 & -\epsilon^2 & -\epsilon^* & -\epsilon & -\epsilon^{2*} \\ -1 & -\epsilon^{2*} & -\epsilon & -\epsilon^* & -\epsilon^2 \end{Bmatrix}$						

$C_{6h}$	$E$	$C_6$	$C_3$	$C_2$	$C_3^2$	$C_6^5$	$i$	$S_3^5$	$S_6^5$	$\sigma_h$	$S_5$	$S_3$		$\epsilon = \exp(2\pi i/6)$
$A_g$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$R_z$	$x^2 + y^2, z^2$
$B_g$	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1		
$E_{1g}$	$\begin{Bmatrix} 1 & \epsilon & -\epsilon^* \\ 1 & \epsilon^* & -\epsilon \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} \epsilon & -\epsilon^* \\ \epsilon^* & -\epsilon \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -1 & -\epsilon \\ -1 & -\epsilon^* \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 1 & -\epsilon^* \\ 1 & -\epsilon \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -\epsilon & \epsilon^* \\ -\epsilon^* & \epsilon \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} \epsilon^* & \epsilon \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 1 & \epsilon \\ 1 & \epsilon^* \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -\epsilon^* & -\epsilon \\ -\epsilon & -\epsilon^* \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -1 & -\epsilon \\ -1 & -\epsilon^* \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -\epsilon & \epsilon^* \\ -\epsilon^* & \epsilon \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} \epsilon^* & \epsilon \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} \epsilon^* & \epsilon \end{Bmatrix}$	$(R_x, R_y)$	$(xz, yz)$
$E_{2g}$	$\begin{Bmatrix} 1 & -\epsilon^* & -\epsilon \\ 1 & -\epsilon & -\epsilon^* \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -\epsilon^* & -\epsilon \\ -\epsilon & -\epsilon^* \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 1 & -\epsilon^* \\ 1 & -\epsilon \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -\epsilon^* & -\epsilon \\ -\epsilon & -\epsilon^* \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -\epsilon & \epsilon^* \\ -\epsilon^* & \epsilon \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} \epsilon^* & \epsilon \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 1 & -\epsilon^* \\ 1 & -\epsilon \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -\epsilon^* & -\epsilon \\ -\epsilon & -\epsilon^* \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -1 & -\epsilon \\ -1 & -\epsilon^* \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -\epsilon & \epsilon^* \\ -\epsilon^* & \epsilon \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} \epsilon^* & \epsilon \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} \epsilon^* & \epsilon \end{Bmatrix}$		$(x^2 - y^2, xy)$
$A_u$	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	$z$	
$B_u$	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1		
$E_{1u}$	$\begin{Bmatrix} 1 & \epsilon & -\epsilon^* \\ 1 & \epsilon^* & -\epsilon \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} \epsilon & -\epsilon^* \\ \epsilon^* & -\epsilon \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -1 & -\epsilon \\ -1 & -\epsilon^* \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 1 & -\epsilon^* \\ 1 & -\epsilon \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -\epsilon & \epsilon^* \\ -\epsilon^* & \epsilon \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} \epsilon^* & \epsilon \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -1 & -\epsilon \\ -1 & -\epsilon^* \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -\epsilon^* & -\epsilon \\ -\epsilon & -\epsilon^* \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} \epsilon^* & \epsilon \\ \epsilon & \epsilon^* \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 1 & \epsilon \\ 1 & \epsilon^* \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} \epsilon & \epsilon^* \\ \epsilon^* & \epsilon \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} \epsilon^* & \epsilon \end{Bmatrix}$	$(x, y)$	
$E_{2u}$	$\begin{Bmatrix} 1 & -\epsilon^* & -\epsilon \\ 1 & -\epsilon & -\epsilon^* \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -\epsilon^* & -\epsilon \\ -\epsilon & -\epsilon^* \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 1 & -\epsilon^* \\ 1 & -\epsilon \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -\epsilon^* & -\epsilon \\ -\epsilon & -\epsilon^* \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -\epsilon & \epsilon^* \\ -\epsilon^* & \epsilon \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} \epsilon^* & \epsilon \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -1 & \epsilon^* \\ -1 & \epsilon \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} \epsilon^* & \epsilon \\ \epsilon & \epsilon^* \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -1 & \epsilon^* \\ -1 & \epsilon \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} \epsilon^* & \epsilon \\ \epsilon & \epsilon^* \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} \epsilon^* & \epsilon \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} \epsilon & \epsilon^* \end{Bmatrix}$		

## 6. $D_{nh}$ 群

$D_{2h}$	$E$	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	$i$	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$		
$A_g$	1	1	1	1	1	1	1	1		$x^2, y^2, z^2$
$B_{1g}$	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	$R_z$	$xy$
$B_{2g}$	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	$R_y$	$xz$
$B_{3g}$	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	$R_x$	$yz$
$A_u$	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1		
$B_{1u}$	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	$z$	
$B_{2u}$	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	$y$	
$B_{3u}$	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	$x$	

$D_{3h}$	$E$	$2C_3$	$3C_2$	$\sigma_h$	$2S_3$	$3\sigma_v$		
$A'_1$	1	1	1	1	1	1	$R_z$	$x^2 + y^2, z^2$
$A'_2$	1	1	-1	1	1	-1		
$E'$	2	-1	0	2	-1	0	$(x, y)$	$(x^2 - y^2, xy)$
$A''_1$	1	1	1	-1	-1	-1		
$A''_2$	1	1	-1	-1	-1	1	$z$	
$E''$	2	-1	0	-2	1	0	$(R_x, R_y)$	$(xz, yz)$

$D_{4h}$	$E$	$2C_4$	$C_2$	$2C'_2$	$2C''_2$	$i$	$2S_4$	$\sigma_h$	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$		
$A_{1g}$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$R_z$	$x^2 + y^2, z^2$
$A_{2g}$	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1		
$B_{1g}$	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1		$x^2 - y^2$
$B_{2g}$	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1		$xy$
$E_g$	2	0	-2	0	0	2	0	-2	0	0	$(R_x, R_y)$	$(xz, yz)$
$A_{1u}$	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1		
$A_{2u}$	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	$z$	
$B_{1u}$	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1		
$B_{2u}$	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	$(x, y)$	
$E_u$	2	0	-2	0	0	-2	0	2	0	0		

$D_{5h}$	$E$	$2C_5$	$2C_5^2$	$5C_2$	$\sigma_h$	$2S_5$	$2S_5^3$	$5\sigma_v$		
$A'_1$	1	1	1	1	1	1	1	1	$R_z$	$x^2 + y^2, z^2$
$A'_2$	1	1	1	-1	1	1	1	-1		
$E'_1$	2	$2\cos 72^\circ$	$2\cos 144^\circ$	0	2	$2\cos 72^\circ$	$2\cos 144^\circ$	0	$(x, y)$	
$E'_2$	2	$2\cos 144^\circ$	$2\cos 72^\circ$	0	2	$2\cos 144^\circ$	$2\cos 72^\circ$	0		$(x^2 - y^2, xy)$
$A''_1$	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	$z$	
$A''_2$	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1		
$E''_1$	2	$2\cos 72^\circ$	$2\cos 144^\circ$	0	-2	$-2\cos 72^\circ$	$-2\cos 144^\circ$	0	$(R_x, R_y)$	$(xz, yz)$
$E''_2$	2	$2\cos 144^\circ$	$2\cos 72^\circ$	0	-2	$-2\cos 144^\circ$	$-2\cos 72^\circ$	0		

$D_{6h}$	$E$	$2C_6$	$2C_3$	$C_2$	$3C'_2$	$3C''_2$	$i$	$2S_3$	$2S_6$	$\sigma_h$	$3\sigma_d$	$3\sigma_v$		
$A_{1g}$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$R_z$	$x^2 + y^2, z^2$
$A_{2g}$	1	1	1	1	-1	-1	1	1	1	1	-1	-1		
$B_{1g}$	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1		
$B_{2g}$	1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	1		
$E_{1g}$	2	1	-1	-2	0	0	2	1	-1	-2	0	0	$(R_x, R_y)$	$(xz, yz)$
$E_{2g}$	2	-1	-1	2	0	0	2	-1	-1	2	0	0		$(x^2 - y^2, xy)$
$A_{1u}$	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	$z$	
$A_{2u}$	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1		
$B_{1u}$	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1		
$B_{2u}$	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	1	-1		
$E_{1u}$	2	1	-1	-2	0	0	-2	-1	1	2	0	0	$(x, y)$	
$E_{2u}$	2	-1	-1	2	0	0	-2	1	1	-2	0	0		

$D_{8h}$	$E$	$2C_8$	$2C_8^3$	$2C_4$	$C_2$	$4C_2'$	$4C_2''$	$i$	$2S_8$	$2S_8^3$	$2S_4$	$\sigma_h$	$4\sigma_d$	$4\sigma_v$		
$A_{1g}$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$R_z$	$x^2 + y^2, z^2$
$A_{2g}$	1	1	1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	-1		
$B_{1g}$	1	-1	-1	1	1	1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	1		
$B_{2g}$	1	-1	-1	1	1	-1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1		
$E_{1g}$	2	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	-2	0	0	2	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	-2	0	0	$(R_x, R_y)$	$(xz, yz)$
$E_{2g}$	2	0	0	-2	2	0	0	2	0	0	-2	2	0	0		$(x^2 - y^2, xy)$
$E_{3g}$	2	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	-2	0	0	2	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	-2	0	0		
$A_{1u}$	1	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	$z$	
$A_{2u}$	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1		
$B_{1u}$	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	1	1	-1	1	-1	1		
$B_{2u}$	1	-1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1		
$E_{1u}$	2	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	-2	0	0	-2	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	2	0	0	$(x, y)$	
$E_{2u}$	2	0	0	-2	2	0	0	-2	0	0	2	-2	0	0		
$E_{3u}$	2	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	-2	0	0	-2	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	-2	0	0		

## 7. $D_{nd}$ 群

$D_{2d}$	$E$	$2S_4$	$C_2$	$2C_2'$	$2\sigma_d$		
$A_1$	1	1	1	1	1	$R_z$	$x^2 + y^2, z^2$
$A_2$	1	1	1	-1	-1		
$B_1$	1	-1	1	1	-1		$x^2 - y^2$
$B_2$	1	-1	1	-1	1		$xy$
$E$	2	0	-2	0	0	$(x, y)(R_x, R_y)$	$(xz, yz)$

$D_{3d}$	$E$	$2C_3$	$3C_2$	$i$	$2S_6$	$3\sigma_d$		
$A_{1g}$	1	1	1	1	1	1	$R_z$	$x^2 + y^2, z^2$
$A_{2g}$	1	1	-1	1	1	-1		
$E_g$	2	-1	0	2	-1	0		$(x^2 - y^2, xy)(xz, yz)$
$A_{1u}$	1	1	1	-1	-1	-1		
$A_{2u}$	1	1	-1	-1	-1	1	$z$	
$E_u$	2	-1	0	-2	1	0	$(x, y)$	



$D_{4d}$	$E$	$2S_8$	$2C_4$	$2S_8^3$	$C_2$	$4C_2'$	$4\sigma_d$		
$A_1$	1	1	1	1	1	1	1	$R_z$	$x^2 + y^2, z^2$
$A_2$	1	1	1	1	1	-1	-1		
$B_1$	1	-1	1	-1	1	1	-1		
$B_2$	1	-1	1	-1	1	-1	1	$z$	$(x^2 - y^2, xy)$
$E_1$	2	$\sqrt{2}$	0	$-\sqrt{2}$	-2	0	0	$(x, y)$	
$E_2$	2	0	-2	0	2	0	0		
$E_3$	2	$-\sqrt{2}$	0	$\sqrt{2}$	-2	0	0	$(R_x, R_y)$	$(xz, yz)$

$D_{5d}$	$E$	$2C_5$	$2C_5^2$	$5C_2$	$i$	$2S_{10}^3$	$2S_{10}$	$5\sigma_d$		
$A_{1g}$	1	1	1	1	1	1	1	-1	$R_z$	$x^2 + y^2, z^2$
$A_{2g}$	1	1	1	-1	1	1	1	-1		
$E_{1g}$	2	$2\cos 72^\circ$	$2\cos 144^\circ$	0	2	$2\cos 72^\circ$	$2\cos 144^\circ$	0		
$E_{2g}$	2	$2\cos 144^\circ$	$2\cos 72^\circ$	0	2	$2\cos 144^\circ$	$2\cos 72^\circ$	0	$(R_x, R_y)$	$(xz, yz)$
$A_{1u}$	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1		
$A_{2u}$	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1		
$E_{1u}$	2	$2\cos 72^\circ$	$2\cos 144^\circ$	0	-2	$-2\cos 72^\circ$	$-2\cos 144^\circ$	0	$z$	$(x^2 - y^2, xy)$
$E_{2u}$	2	$2\cos 144^\circ$	$2\cos 72^\circ$	0	-2	$-2\cos 144^\circ$	$-2\cos 72^\circ$	0		

$D_{6d}$	$E$	$2S_{12}$	$2C_6$	$2S_4$	$2C_3$	$2S_{12}^5$	$C_2$	$6C_2'$	$6\sigma_d$		
$A_1$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$R_z$	$x^2 + y^2, z^2$
$A_2$	1	1	1	1	1	1	1	-1	-1		
$B_1$	1	-1	1	-1	1	-1	1	1	-1		
$B_2$	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	$z$	$(x^2 - y^2, xy)$
$E_1$	2	$\sqrt{3}$	1	0	-1	$-\sqrt{3}$	-2	0	0	$(x, y)$	
$E_2$	2	1	-1	-2	-1	1	2	0	0		
$E_3$	2	0	-2	0	2	0	-2	0	0	$(R_x, R_y)$	
$E_4$	2	-1	-1	2	-1	-1	2	0	0		
$E_5$	2	$-\sqrt{3}$	1	0	-1	$\sqrt{3}$	-2	0	0		$(xz, yz)$

8.  $S_n$  群

$S_4$	$E$	$S_4$	$C_2$	$S_4^3$		
$A$	1	1	1	1	$R_z$	$x^2 + y^2, z^2$
$B$	1	-1	1	-1	$z$	$x^2 - y^2, xy$
$E$	$\begin{Bmatrix} 1 & i \\ 1 & -i \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} i & -1 \\ -i & -1 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -1 & -1 \\ -1 & -1 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -i & -i \\ i & i \end{Bmatrix}$	$(x, y)(R_x, R_y)$	$(xz, yz)$

$S_6$	$E$	$C_3$	$C_3^2$	$i$	$S_6^5$	$S_6$		$\epsilon = \exp(2\pi i/3)$
$A_g$	1	1	1	1	1	1	$R_z$	$x^2 + y^2, z^2$
$E_g$	$\begin{Bmatrix} 1 & \epsilon & \epsilon^* \\ 1 & \epsilon^* & \epsilon \end{Bmatrix}$			$\begin{Bmatrix} 1 \\ 1 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} \epsilon \\ \epsilon^* \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} \epsilon^* \\ \epsilon \end{Bmatrix}$	$(R_x, R_y)$	$(x^2 - y^2, xy)$ $(xz, yz)$
$A_u$	1	1	1	-1	1	-1	$z$	
$E_u$	$\begin{Bmatrix} 1 & \epsilon & \epsilon^* \\ 1 & \epsilon^* & \epsilon \end{Bmatrix}$			$\begin{Bmatrix} -1 \\ -1 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -\epsilon \\ -\epsilon^* \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -\epsilon^* \\ -\epsilon \end{Bmatrix}$	$(x, y)$	

$S_8$	$E$	$S_2$	$C_4$	$S_8^3$	$C_2$	$S_8^5$	$C_4^3$	$S_8^7$		$\epsilon = \exp(2\pi i/8)$
$A$	1	1	1	1	1	1	1	1	$R_z$	$x^2 + y^2, z^2$
$B$	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	$z$	
$E_1$	$\begin{Bmatrix} 1 & \epsilon & i & -\epsilon^* \\ 1 & \epsilon^* & -i & -\epsilon \end{Bmatrix}$			$\begin{Bmatrix} -1 \\ -1 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -\epsilon \\ -\epsilon^* \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -i \\ i \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} \epsilon^* \\ \epsilon \end{Bmatrix}$		$(x, y)$ $(R_x, R_y)$	
$E_2$	$\begin{Bmatrix} 1 & i & -1 & -i \\ 1 & -i & -1 & i \end{Bmatrix}$			$\begin{Bmatrix} 1 \\ 1 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} i \\ -i \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -1 \\ -1 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -i \\ i \end{Bmatrix}$			$(x^2 - y^2, xy)$
$E_3$	$\begin{Bmatrix} 1 & -\epsilon^* & -i & \epsilon \\ 1 & -\epsilon & i & \epsilon^* \end{Bmatrix}$			$\begin{Bmatrix} -1 \\ -1 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} \epsilon^* \\ \epsilon \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} i \\ -i \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -\epsilon \\ -\epsilon^* \end{Bmatrix}$			$(xz, yz)$

## 9. 立方体群

$T$	$E$	$4C_3$	$4C_3^2$	$3C_2$		$\epsilon = \exp(2\pi i/3)$
$A$	1	1	1	1		$x^2 + y^2 + z^2$
$E$	$\begin{Bmatrix} 1 & \epsilon & 1 \\ 1 & \epsilon^* & 1 \end{Bmatrix}$		$\begin{Bmatrix} \epsilon^* \\ \epsilon \end{Bmatrix}$			$(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$
$T$	3	0	0	-1	$(R_x, R_y, R_z); (x, y, z)$	$(xy, xz, yz)$

$T_h$	$E$	$4C_3$	$4C_3^2$	$3C_2$	$i$	$4S_6$	$4S_6^5$	$3\sigma_h$		$\epsilon = \exp(2\pi i/3)$
$A_g$	1	1	1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2 + z^2$
$A_u$	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1		
$E_g$	$\begin{Bmatrix} 1 & \epsilon & \epsilon^* & 1 & 1 & \epsilon & \epsilon^* & 1 \\ 1 & \epsilon^* & \epsilon & 1 & 1 & \epsilon^* & \epsilon & 1 \end{Bmatrix}$			$\begin{Bmatrix} 1 \\ 1 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 1 \\ 1 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} \epsilon \\ \epsilon^* \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} \epsilon^* \\ \epsilon \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 1 \\ 1 \end{Bmatrix}$		$(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$
$E_u$	$\begin{Bmatrix} 1 & \epsilon & \epsilon^* & 1 & -1 & -\epsilon & -\epsilon^* & -1 \\ 1 & \epsilon^* & \epsilon & 1 & -1 & -\epsilon^* & -\epsilon & -1 \end{Bmatrix}$			$\begin{Bmatrix} -1 \\ -1 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -1 \\ -1 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -\epsilon \\ -\epsilon^* \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -\epsilon^* \\ -\epsilon \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -1 \\ -1 \end{Bmatrix}$		
$T_g$	3	0	0	-1	3	0	0	-1	$(R_x, R_y, R_z)$	$(xy, xz, yz)$
$T_u$	3	0	0	-1	-3	0	0	1	$(x, y, z)$	

$T_d$	$E$	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$		
$A_1$	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2 + z^2$
$A_2$	1	1	1	-1	-1		
$E$	2	-1	2	0	0		$(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$
$T_1$	3	0	-1	1	-1	$(R_x, R_y, R_z)$	
$T_2$	3	0	-1	-1	1	$(x, y, z)$	$(xy, xz, yz)$

$O$	$E$	$6C_4$	$3C_2(=C_4^2)$	$8C_3$	$6C_2$		
$A_1$	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2 + z^2$
$A_2$	1	-1	1	1	-1		
$E$	2	0	2	-1	0		$(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$
$T_1$	3	1	-1	0	-1	$(R_x, R_y, R_z); (x, y, z)$	
$T_2$	3	-1	-1	0	1		$(xy, xz, yz)$

$O_h$	$E$	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2(=C_4^2)$	$i$	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$		
$A_{1g}$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2 + z^2$
$A_{2g}$	1	1	-1	-1	1	1	-1	1	1	-1		
$E_g$	2	-1	0	0	2	2	0	-1	2	0		$(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$
$T_{1g}$	3	0	-1	1	-1	3	1	0	-1	-1	$(R_x, R_y, R_z)$	
$T_{2g}$	3	0	1	-1	-1	3	-1	0	-1	1		$(xz, yz, xy)$
$A_{1u}$	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1		
$A_{2u}$	1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	1		
$E_u$	2	-1	0	0	2	-2	0	1	-2	0		
$T_{1u}$	3	0	-1	1	-1	-3	-1	0	1	1	$(x, y, z)$	
$T_{2u}$	3	0	1	-1	-1	-3	1	0	1	-1		

10. 线性分子的  $C_{\infty v}$  群和  $D_{\infty h}$  群

$C_{\infty v}$	$E$	$2C_\infty^\phi$	...	$\infty\sigma_v$		
$A_1 \equiv \Sigma^+$	1	1	...	1	$z$	$x^2 + y^2, z^2$
$A_2 \equiv \Sigma^-$	1	1	...	-1	$R_z$	
$E_1 \equiv \Pi$	2	$2\cos\phi$	...	0	$(x, y); (R_x, R_y)$	$(xz, yz)$
$E_2 \equiv \Delta$	2	$2\cos 2\phi$	...	0		$(x^2 - y^2, xy)$
$E_3 \equiv \Phi$	2	$2\cos 3\phi$	...	0		
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$		$\vdots$		

$D_{\infty h}$	$E$	$2C_{\infty}^{\phi}$	$\cdots$	$\infty\sigma_v$	$i$	$2S_{\infty}^{\phi}$	$\cdots$	$\infty C_2$		
$\Sigma_g^+$	1	1	$\cdots$	1	1	1	$\cdots$	1		$x^2 + y^2, z^2$
$\Sigma_g^-$	1	1	$\cdots$	-1	1	1	$\cdots$	-1	$R_z$	
$\Pi_g$	2	$2\cos\phi$	$\cdots$	0	2	$-2\cos\phi$	$\cdots$	0	$(R_x, R_y)$	$(xy, yz)$
$\Delta_g$	2	$2\cos 2\phi$	$\cdots$	0	2	$2\cos 2\phi$	$\cdots$	0		$(x^2 - y^2, xy)$
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$		$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$		$\vdots$		
$\Sigma_u^+$	1	1	$\cdots$	1	-1	-1	$\cdots$	-1	$z$	
$\Sigma_u^-$	1	1	$\cdots$	-1	-1	-1	$\cdots$	1		
$\Pi_u$	2	$2\cos\phi$	$\cdots$	0	-2	$2\cos\phi$	$\cdots$	0	$(x, y)$	
$\Delta_u$	2	$2\cos 2\phi$	$\cdots$	0	-2	$-2\cos 2\phi$	$\cdots$	0		
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$		$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$		$\vdots$		

书名  
前言  
目录

第一章 量子力学基础

- 一、基本要点
- 二、例题精解
- 三、习题选解
- 四、习题答案

第二章 原子结构和原子光谱

- 一、基本要点
- 二、例题精解
- 三、习题选解
- 四、习题答案

第三章 共价键理论和双原子分子结构

- 一、基本要点
- 二、例题精解
- 三、习题选解
- 四、习题答案

第四章 分子对称性和点群

- 一、基本要点
- 二、例题精解
- 三、习题选解
- 四、习题答案

第五章 多原子分子结构

- 一、基本要点
- 二、例题精解
- 三、习题选解
- 四、习题答案

第六章 分子间相互作用

- 一、基本要点
- 二、例题精解
- 三、习题选解
- 四、习题答案

第七章 固态

- 一、基本要点
- 二、例题精解
- 三、习题选解
- 四、习题答案

第八章 微观结构测定的基本原理（1）——分子光谱

- 一、基本要点
- 二、例题精解
- 三、习题选解
- 四、习题答案

第九章 微观结构测定的基本原理（2）——核磁共振及其他

- 一、基本要点
- 二、例题精解
- 三、习题选解
- 四、习题答案

第十章 统计热力学基础

- 一、基本要点
- 二、例题精解
- 三、习题选解
- 四、习题答案

第十一章 热力学第一定律和热化学

- 一、基本要点
- 二、例题精解
- 三、习题选解



	四、习题答案
第十二章	热力学第二定律和热力学第三定律
	一、基本要点
	二、例题精解
	三、习题选解
	四、习题答案
第十三章	溶液体系热力学
	一、基本要点
	二、例题精解
	三、习题选解
	四、习题答案
第十四章	化学平衡体系热力学
	一、基本要点
	二、例题精解
	三、习题选解
	四、习题答案
第十五章	相平衡体系热力学
	一、基本要点
	二、例题精解
	三、习题选解
	四、习题答案
第十六章	界面现象和胶体分散体系
	一、基本要点
	二、例题精解
	三、习题选解
	四、习题答案
第十七章	气体的吸附和表面化学
	一、基本要点
	二、例题精解
	三、习题选解
	四、习题答案
第十八章	传递过程和非平衡态热力学
	一、基本要点
	二、例题精解
	三、习题选解
	四、习题答案
第十九章	化学动力学基本规律
	一、基本要点
	二、例题精解
	三、习题选解
	四、习题答案
第二十章	各种反应体系的动力学
	一、基本要点
	二、例题精解
	三、习题选解
	四、习题答案
第二十一章	基元反应的速率理论
	一、基本要点
	二、例题精解
	三、习题选解
	四、习题答案
第二十二章	分子反应动力学
	一、基本要点
	二、例题精解
	三、习题选解
	四、习题答案
第二十三章	电解质溶液

- 一、基本要点
- 二、例题精解
- 三、习题选解
- 四、习题答案

## 第二十四章 电化学热力学

- 一、基本要点
- 二、例题精解
- 三、习题选解
- 四、习题答案

## 第二十五章 电化学动力学及其应用

- 一、基本要点
- 二、例题精解
- 三、习题选解
- 四、习题答案

## 附录

- . 国际单位制 ( S I )
- . 一些物理和化学的基本常数
- . 常用的换算因数
- . 化学上重要点群的特征标表