

哈尔滨工业大学

《物理化学》

考试点
kaoshidian.com

第章 热力学第一定律

1. 主要概念:

1. 状态函数: 体系处于某状态时(简称状态), 体系的性质只决定于该状态所处的状态而与其过去历史无关, U, H, G, F

过程函数: 与所经历的过程有关

2. 等温过程: 环境的温度不变 $T_1 = T_2 = T_{\text{环}} = \text{常数}$ (等式同时成立) 若过程等温作

3. 等压过程: 环境的压力不变 $p_1 = p_2 = p_{\text{环}} = \text{常数}$ (等式同时成立) $\Delta H = Q_p$ 平衡功

< 理想气体在外压一定下, 做绝热膨胀, 是等压过程: $\Delta H = Q_p$ 又绝热: $\Delta H = Q_p = 0$ >

判断: 错误 外压一定并非等压过程: $\Delta H \neq Q_p$ 而 $\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} n C_{p,m} dT$

绝热过程 $Q = 0$ $\therefore \Delta H \neq 0$

4. 可逆过程: ① 可逆性 反向进行用同样的手段循着原来过程所逆过程, 可以使体系与环境完全恢复到原来的状态。

② 驱动力无限小, 过程以无限小的变化进行, 整个过程是由一系列平衡态所构成。

③ 在等温可逆膨胀过程中体系做最大功, 在等温可逆压缩

过程中环境对体系做最小功。

真空

V_1

体系 V_1

跟外抽去隔板, 使与体系向真空膨胀, $V_1 \rightarrow V_2$

判断: 是否为可逆过程

否, 是不可逆过程。可逆过程内外强度相差无限小, 而本题

dp 非无限小

5. 绝热过程: 热是指体系与环境存在温差时, 交换的能量。体系与环境

交换的能量反有功与热两种形式。

$Q = 0$ $\Delta U = -W$ (总功 $W = W_b + W_f$)

从同一始态出发, 经历不同的绝热过程(即可逆与不可逆)不可能达到相同终态

绝热可逆 $\Delta S = 0$, 绝热不可逆 $\Delta S > 0$.

6. 理想气体: $\Delta H, \Delta U$ 仅是温度的单值函数. $U = f(T), H = f(T)$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = 0 \quad \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_T = 0 \quad \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = 0 \quad \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_T = 0$$

$$C_{p,m} - C_{v,m} = R \quad \text{双原子分子 } C_{p,m} = \frac{7}{2}R \quad C_{v,m} = \frac{5}{2}R$$

$$\text{单原子分子 } C_{p,m} = \frac{5}{2}R \quad C_{v,m} = \frac{3}{2}R$$

$$C_{p,m} - C_{v,m} = \sum \nu_B(g) R$$

7. 理想气体绝热可逆过程: $pV^\gamma = \text{常数}$ $TU^{\gamma-1} = \text{常数}$ $p^{1-\gamma}T^\gamma = \text{常数}$

练习:

1. 对于理想气体, 不正确的是 ()

A. $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = 0$ B. $\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_T = 0$ C. $\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = 0$ D. $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_T = 0$

2. 系统经等压过程进行加热, 吸热为 Q , 温度由 T_1 升高到 T_2 , 则焓变 ΔH 为 ()

A. $\Delta H = Q$ (正确) B. $\Delta H = 0$ C. $\Delta U + \Delta pV = \Delta H$ D. $\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_{p,m} dT$

其中 H 的定义为 $H = U + pV$, 则 $\Delta H = \Delta U + \Delta pV$ 在每条件下都成立

3. 在孤立系统内, ΔU 和 ΔH 分别为

A. $\Delta U = 0, \Delta H > 0$ B. $\Delta U = 0, \Delta H = 0$ C. $\Delta U < 0, \Delta H < 0$ D. $\Delta U < 0, \Delta H > 0$

4. 某反应 $A + 2B \rightarrow C$ 298K 时 $\Delta_r H_m^\ominus(298K) = 80.14 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ $\Delta_r C_{p,m} = 0$

则 $\Delta_r H_m^\ominus(1000K) = 80.14 \text{ kJ}$; $\Delta_r H_m^\ominus(1000K) = \Delta_r H_m^\ominus(298K) + \int_{298}^{1000} \Delta_r C_{p,m} dT$

$$\Delta_r C_{p,m} = \sum \nu_B C_{p,m}(B) \text{ (微分式)}$$

$$\Delta_r C_{p,m} = d(\Delta_r H_m^\ominus(T)) / dT \text{ (微分式)}$$

5. 某化学反应在烧杯中进行放热 2000J, 若反应在电池中进行做电功 800J,

不作体积功, 二者始终态相同, 则在电池中进行时放热是若干?

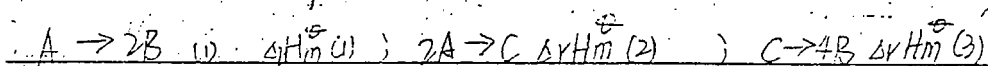
$$\Delta H = -Q_p = -2000$$

$$\Delta H =$$

1) 始终态相同 $\therefore \Delta U$ 相同 \therefore 在烧杯中进行时 $W=0, Q_1=-2000\text{J}, \Delta U=-2000\text{J}$

在电池中进行时, $W_2=800\text{J}$ 即 $\Delta U=Q_2-800, Q_2=-1200\text{J}$

$$b, \Delta_r H_m^\ominus(\text{C, 石墨}) = \Delta_r H_m^\ominus(\text{CO}_2)$$



$$\therefore \Delta_r H_m^\ominus = 2\Delta_r H_m^\ominus(1) - \Delta_r H_m^\ominus(2)$$

简答题 ① 绝热圆筒, 绝热活塞, 内含有理想气体, 并附有电阻丝, 通电流后圆筒膨胀

1) 是恒压 $Q_p = \Delta H$ 吸热则 $Q_p = \Delta H > 0$ 绝热则 $\Delta H = Q_p = 0$

请解释原因

关键在于体系和环境的划分 ① 若选理想气体为系统, 且恒压, 则 $Q_p = \Delta H$

= 吸热 $Q_p = \Delta H > 0$; ② 若选理想气体与电阻丝为系统, 则系统绝热

② 100°C 水向真空蒸发变为 100°C 水蒸气, 则 $\Delta H = \Delta U + \Delta pV$

ΔpV 即体积功, 不为 0 $\therefore \Delta H = \Delta U$

判断错误 体积功 $W = p dV = 0$ 但 ΔpV 并不是体积功 $\Delta pV = p_2 V_2 - p_1 V_1 \neq 0$

$$\therefore \Delta H = \Delta U + \Delta pV$$

② 理想气体向真空膨胀, 有部分进入了真空容器内, 那么后一部分进入时是否抵抗先入气体而做功

解: 若要划分哪部分为系统, 若以整个系统为系统, 则不抵抗做功

若将气体分为两部分则分成两个系统, 则需抵抗压力做功

④ 理想气体向真空膨胀, 质量相同的 $\text{H}_2, \text{O}_2, \text{CO}_2$ 有相同的初始状态, 进行加热, 则吸热相同, 那么终态 T 是否相同

$$a) \text{ 等容加热 } \therefore \Delta U = \int_1^2 C_{V,m}(T) dT \quad \because C_{V,m}(\text{H}_2) = C_{V,m}(\text{O}_2) < C_{V,m}(\text{CO}_2)$$

\therefore 终态温度不相同, 且 $T_{\text{CO}_2} < T_{\text{H}_2} = T_{\text{O}_2}$

计算题:

1. 810°C, 将 1 mol C 与 1 mol CO₂ 放入密闭容器中反应, 方程式为 $C(s) + CO_2(g) = 2CO(g)$;

达到平衡, 吸热 11 kJ, 即为 Q_{11m} 是否正确?

Q_{11m} 是指反应进度为 1, 即 1 mol C 和 1 mol CO₂ 完全反应, 生成 2 mol CO 吸收的热量。

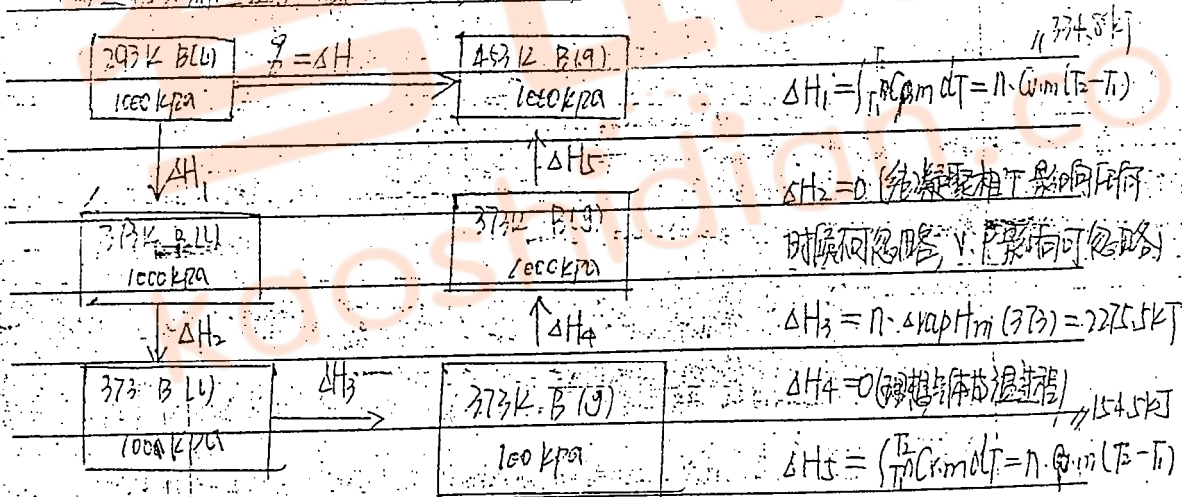
2. 已知纯 B(液) 在 373 K 时的饱和蒸气压为 100 kPa, 摩尔蒸发焓 $\Delta_{vap}H_m(373K)$

为 41.00 kJ·mol⁻¹; 在 453 K 时饱和蒸气压为 1000 kPa, B(液) 和 B(气) 的 $C_{p,m}$

分别为 25.4 和 24.8 J·K⁻¹·mol⁻¹. 求将 55.5 mol, 293 K 下的 B(液) 经恒压 1000 kPa 蒸发为 453 K B 气的过程熵变。

< 求熵变时, 不可设计途径, 只有求状态函数时才可以 > 选择途径时,

可选项应选择在内部, 每一步只能改变一个量 >



$$S = \Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5 = 2764.8 kJ$$

3. 10 mol 的 O₂ 由 273 K, 100 kPa 经 (1) 绝热可逆膨胀以反抗恒外压 100 kPa

绝热不可逆膨胀，使气体最后压力为 0.10 MPa，求过程的功 ($C_{p,m}(H_2O, g) = 29.36 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)

III 绝热可逆膨胀: $Q=0$, $W = -\Delta U = -nC_{v,m}(T_2 - T_1)$ ① 根据 $PV = nRT$ $n = 4.4 mol$

② 理想气体双原子分子 $C_{p,m} - C_{v,m} = R$ $\therefore \gamma = C_{p,m}/C_{v,m}$ $T_2 = 143 K$

③ 根据 $P_1 T_1^\gamma = P_2 T_2^\gamma$ $\therefore T_2 = 143 K$ ④ $\therefore W = -nC_{v,m}(T_2 - T_1) = -6.45 kJ$

IV 绝热不可逆膨胀: $Q=0$, $W = -\Delta U = -nC_{v,m}(T_2 - T_1) = P_{ext} \Delta V = P_{ext}(V_2 - V_1)$

即 $nC_{v,m}(T_1 - T_2) = P_{ext} \left(\frac{nRT_2}{P_2} - \frac{nRT_1}{P_1} \right)$ $\therefore C_{v,m}(T_1 - T_2) = P_2 \left(\frac{RT_2}{P_2} - \frac{RT_1}{P_1} \right)$ $\therefore T_2 = 204 K$

$\therefore W = nC_{v,m}(T_1 - T_2) = 6.45 kJ$

2. 已知 25°C 时水蒸气的 $\Delta_f H_m^\circ(H_2O)$ 为 $-241.83 kJ \cdot mol^{-1}$, $C_{p,m}(H_2O, g)$ 为 $4.5 R$.

$H_2O(g)$ 的相变生成焓反应为 $H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) = H_2O(g)$ (设水为理想气体),

今 $T_1 = 25^\circ C$ 压力为 101.325 kPa, 分别经 (1) 绝热恒压反应 (2) 绝热恒容反应

计算末态温度 T_2 , W , $\Delta_r U_m$ 和 $\Delta_r H_m$

$H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \xrightarrow{\text{绝热恒压 } \Delta H=0} H_2O(g)$
 $T_1 = 298 K, P$ T_2, P $\Delta_r U_m = \Delta_r H_m - P \Delta V$

$\Delta_r U_m$ $H_2O(g)$
 $T_1 = 298 K, P, V$ T_2, P, V $\Delta_r H_m$

① $\Delta H_1 = -241.83 kJ \cdot mol^{-1}$ $\Delta H_2 = \int_{T_1}^{T_2} C_{p,m} dT$ $\therefore \Delta H_1 + \Delta H_2 = 0$

即 $241.83 = 5R(T_2 - T_1)$ $\therefore T_2 = \frac{241.83}{5R} + T_1 = 204 K$

$W = -\Delta U = -\Delta H + P \Delta V = (P_2 V_2 - P_1 V_1) = +RT_2 - \frac{3}{2}RT_1 = 0$

② $\Delta U = 0$ $\Delta U_1 = \Delta H_1 - \Delta(PV) = -241.83 \times 10^3 + \frac{1}{2}RT_1 = -24058 J \cdot mol^{-1}$

$\therefore \Delta U_2 = nC_{v,m}(T_2 - T_1) = \Delta U_1$ $\therefore T_2 = ?$ $W = 0$

$P_1 V_1 = nRT_1$ $P_2 V_2 = nRT_2$

热力学第二定律

熵：自发过程的方向 → 达到平衡

孤立体系(隔离体系)熵判据 $\Delta S = \Delta S_{\text{体}} + \Delta S_{\text{环}} \geq 0$ ($\Delta S_{\text{环}}$ 指因过程 $\frac{Q}{T} = \Delta S$)

熵的判据 $\Delta G_{T,P,W=0} \leq 0$ $\Delta F = 0$ (恒温等容无非体积功)

G, H, A, S, V 均为容易性质, 则具有可加性, 因此求总熵时, 可采取“分割”法, 分割成若干部分求, 再求和。

T 对系统的影响任何时候都不能忽略! P 对气体的热力学能影响可忽略, 而对 G, S, H 的影响却不可忽略; P 对凝聚相的影响可忽略。

熵用求得不够, 但竞赛书, 对熵的计算应理解其推导。

2.1 熵公式及适用条件:

1. $dS = \frac{\delta Q_r}{T}$ (可逆过程热与温度的比值) 适用于一切过程。

2. $\Delta S \geq \frac{Q_r}{T}$ $\Delta S \geq \int \frac{\delta Q_r}{T}$ (克劳修斯不等式)

3. 熵判据 $\Delta S_{\text{孤}} = \Delta S_{\text{体}} + \Delta S_{\text{环}} \geq 0$ (平衡态)

4. 熵计算: ① 简单 P, V, T 变化 $\Delta S = nC_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1}$
 $\Delta S = nC_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{P_1}{P_2}$

② 理想气体等温过程 $\Delta S = nR \ln \frac{P_1}{P_2} = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$

③ 等压过程 $\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} nC_{p,m}/T dT = nC_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1}$

④ 等容过程 $\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} nC_{V,m}/T dT = nC_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1}$

⑤ 等温等压的相变过程 (同参) $\Delta S = \Delta H/T$

⑥ 熵增 $\Delta S = \frac{Q_{rev}}{T} = \frac{Q_{体}}{T}$

⑦ $\Delta_r S_m^\ominus = \sum \nu_B S_m^\ominus(B)$ (298K)

AG是自发：
⑧ $\Delta_r S_m^\ominus(T) = \Delta_r S_m^\ominus(298) + \int_{298}^T \frac{\Delta_r C_{p,m}}{T} dT$

$\Delta_r C_{p,m} = \sum \nu_B C_{p,m}(B)$

5. $\Delta F = U - TS$ $\Delta F = \Delta U - T\Delta S$ (广义式 适用于一切过程 $\Delta TS = T\Delta S_2 - T_1\Delta S_1$)

$\Delta F \leq 0$ 自发过程 适用于等温等容无非体积功

6. $\Delta G = H - TS$ $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ (广义式 适用于一切过程 $\Delta TS = T\Delta S_2 - T_1\Delta S_1$)

$\Delta G \leq 0$ 自发过程 适用于等温等压无非体积功

$G - F = PV$ $\Delta G - \Delta F = \Delta PV$ 即 $\Delta G = \Delta F$ 适用条件 $\Delta PV = 0$

7. 四个基本微分式：
 $du = Tds - pdv \Rightarrow (\frac{\partial u}{\partial s})_v = T$ $(\frac{\partial u}{\partial v})_s = -p$; $(\frac{\partial T}{\partial s})_v = (\frac{\partial p}{\partial s})_v$

$dh = Tds + vdp \Rightarrow (\frac{\partial h}{\partial s})_p = T$ $(\frac{\partial h}{\partial p})_s = v$; $(\frac{\partial T}{\partial p})_s = (\frac{\partial v}{\partial s})_p$

麦克斯韦关系：
 $df = -pdv - sdT \Rightarrow (\frac{\partial f}{\partial v})_T = -p$ $(\frac{\partial f}{\partial T})_v = -s$; $(\frac{\partial p}{\partial T})_v = (\frac{\partial s}{\partial v})_T$

对应系数方程：
 $dg = vdp - sdT \Rightarrow (\frac{\partial g}{\partial p})_T = v$ $(\frac{\partial g}{\partial T})_p = -s$; $(\frac{\partial v}{\partial T})_p = -(\frac{\partial s}{\partial p})_T$

8. ΔG 的计算

① 广义式： $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ (任何过程) ② $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ (等温过程)

③ 理想气体等温过程： $\Delta G = nRT \ln \frac{p_2}{p_1} = nRT \ln \frac{V_1}{V_2}$

④ $dG = \int_p^2 v dp$ (体系在恒温下从 p_1, V_1 改变到 p_2, V_2 且只作体积功)

⑤ 等温下化学反应： $\Delta_r G_m^\ominus(T) = \Delta_r H_m^\ominus(T) - T\Delta_r S_m^\ominus(T)$

⑥ 恒温恒压下的相变过程 $\Delta G = 0$

⑦ $[\frac{\partial(\frac{G}{T})}{\partial T}]_p = -\frac{H}{T^2}$ 应用于化学变化过程与相变过程

⑧ $\Delta_r G_m = -RT \ln K_p + RT \ln Q_p$ (范德瓦耳斯等温式—化学平衡的公式)

9. 偏摩尔量: $X_{B(\text{偏摩尔量})} = \left(\frac{\partial X}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_C(B+C)}$

$X_{B(\text{偏})}$ 称为物质 B 某性质 X 的偏摩尔量; 物理意义: 在恒温恒压下, 在大量的体系中, 除 B 组分以外, 保持其它组分的数量不变, 加入 1 mol B 时所引起该体系某性质 X 的改变。

10. 化学势: $\mu_B = \left(\frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_C(C \neq B)}$

$\mu_B = \left(\frac{\partial F}{\partial n_B} \right)_{T, V, n_C(C \neq B)}$

∴ 敞开体系 $du = Tds - pdv + \sum \mu_B dn_B$

$dH = Tds + vdp + \sum \mu_B dn_B$ $\sum \mu_B dn_B$ 代表体系内能

$dG = -SdT + vdp + \sum \mu_B dn_B$ 对状态函数的影响

$dF = -SdT - pdv + \sum \mu_B dn_B$

11. 理想相与液体化学势 $\mu_{B(l)} = \mu_{B(g)} + RT \ln p/p^\circ$ ($\mu_{B(g)}$ 为理想状态)

相平衡条件是化学势相等, 当固-气, 气-液平衡时, 固-液化学势

分别等于液体化学势。

12. 化学势判据: $\sum \mu_B dn_B \leq 0$ ($dG \leq 0$ 导出) 自发过程 可逆过程 (平衡)

化学势是相变过程与化学过程推动力。

热力学第一定律: 功可全变为热, 而热不可全变为功。

2. 在自然界中存在 T 降低 S 增加的过程。

熵不仅与T有关,而且还受V, P的影响, 如绝热膨胀过程 $S \uparrow, T \downarrow$.

② S不可能为负值

$$S = k \ln \Omega \quad k > 0; \Omega \geq 1 \quad \therefore S \geq 0$$

④ 系统达到平衡时熵最大, 而吉布斯自由能最小。

命题条件很重要! 只有在隔离系统, 绝热体系 $\Delta S \geq 0$ 平衡时 S 最大

在等温等压无非体积功时 $\Delta G \leq 0$, 此时达平衡 G 最小。

⑥ 不可逆过程熵不会减小。

条件: 隔离系统或绝热条件下。

⑤ 在绝热系统中, 发生一个由 A \rightarrow B 的不可逆过程, 用什么方法也不能使其复原。

在绝热系统中 $\Delta S \geq 0$, 即发生了不可逆过程, 即为 $\Delta S = S_B - S_A > 0$

即使使其复原也使 $S_A - S_B > 0$, 即用任何方法也不能使其复原。

⑦ 某化学反应的热效应除以反应温度 T 即为熵变 ΔS_m

条件: 可逆反应; $\Delta_r G_m = \Delta_r H_m - T \Delta_r S_m$ 即当 $\Delta_r G_m = 0$, $\Delta_r S_m = \frac{\Delta_r H_m}{T}$

⑧ 等压条件下酒精灯加热某物质, 液体 $\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} C_p/T \cdot dT$

$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} C_p/T \cdot dT$ (适用于物质在 $T_1 \sim T_2$ 内无相变过程)

计算

1. 理想气体在 500K 时, 做等温膨胀, 已求得系统熵变为 10 J/K

若此过程系统做功为最大功的 1/10, 系统从热源吸热多少?

解: 理想气体等温膨胀: $\Delta U = 0, Q = W$

过程做功为最大功的 1/10, 即为不可逆过程, $W = Q = \frac{W_{\max}}{10} = \frac{T \Delta S}{10}$

$Q = 500J$

$$S_m^{\circ}(298K) = 126.065 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

2. 理想气体 He (1mol), 由 273K 3P^o 绝热可逆膨胀到 1P^o, 求过程的 $\Delta S, \Delta F, \Delta G$.

1. 绝热可逆过程 $\therefore \Delta S = 0$ 即 $S_A(273K, 3P^o) = S_B(T_2, 1P^o)$.

根据绝热可逆过程式 $P_1^{-\gamma} T_1^{\gamma} = P_2^{-\gamma} T_2^{\gamma}$ $\gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{v,m}} = \frac{5}{3}$

$$\therefore T_2 = 222K$$

设计过程 He 298K 1P^o \rightarrow He 273K 3P^o

$$\therefore \Delta S = S(273, 3P^o) - S(298, 1P^o) = nR \ln \frac{P_1}{P_2} + nC_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$\therefore S(273, 3P^o) = S(273, 1P^o) = 115.10 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta H = nC_{p,m}(T_2 - T_1) = \Delta U = nC_{v,m}(T_2 - T_1)$$

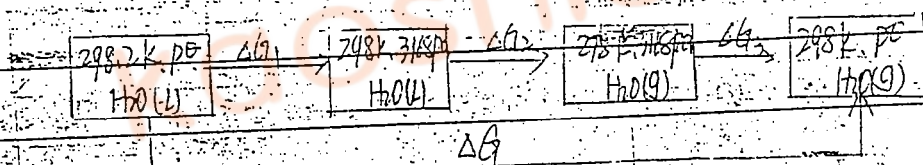
$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S = \Delta U - (T_2 S_2 - T_1 S_1)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = \Delta U - (T_2 S_2 - T_1 S_1)$$

3. 298.15K, 1P^o 下相变, 由 H₂O(l) \rightarrow H₂O(g) 求 ΔG

已知 $V_m(\text{H}_2\text{O}, \text{L}) = 18.02 \times 10^{-3} \text{ dm}^3/\text{mol}$ $P^*(\text{H}_2\text{O}, 298K) = 3168 \text{ Pa}$

因为在 298K 1P^o 下, 水蒸气与液态水不共存, 不能直接相变, 则设计过程.



$$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3 \quad \Delta G_2 \text{ 为可逆相变 } \Delta G_2 = 0$$

$$\Delta G_1 = \int V dp = V_m(3168 - 100000) \quad \Delta G_3 = \int V dp = RT \ln \frac{P^o}{3168}$$

$$\therefore \Delta G_m = -8590 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

11. 由吉布斯函数判据可证明在恒温恒压下, 反应自发进行的方向是吉布斯函数减小的方向.

逐渐降低, 气体逐渐消失, 有外压是因为有AgCl生成, 试从热力学角度分析是否正确? 已知反应在823K和 P^\ominus 下进行

$$\Delta_f G_m^\ominus(\text{AgCl}, \text{s}, 298\text{K}) = -11200 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

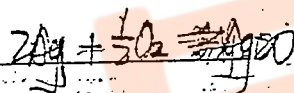
$$\Delta_f H_m^\ominus(\text{AgCl}, \text{s}, 298\text{K}) = -11650 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$C_{p,m}(\text{Ag}, \text{s}) = 26.8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$C_{p,m}(\text{O}_2, \text{g}) = 31.38 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$C_{p,m}(\text{AgCl}, \text{s}) = 65.7 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

反应方程式: $2\text{Ag} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = 2\text{AgCl}$



(析: 反应在低温下进行, 即判断反应 ΔG , 若 $\Delta G \leq 0$ 则可以进行)

$$\text{解: } \Delta_r S_m^\ominus(298\text{K}) = \Delta_r H_m^\ominus(298\text{K}) - \Delta_r G_m^\ominus(298\text{K}) / 298 = 76.61 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_m^\ominus(823\text{K}) = \Delta_r S_m^\ominus(298\text{K}) + \int_{298}^{823} \frac{C_{p,m}}{T^2} dT = -70.19 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H_m^\ominus(823\text{K}) = \Delta_r H_m^\ominus(298\text{K}) + \int_{298}^{823} \frac{\Delta_r C_{p,m}}{T} dT = -32930 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus(823\text{K}) = \Delta_r H_m^\ominus(823\text{K}) - 823 \times \Delta_r S_m^\ominus(823\text{K}) = 24340 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$> 0 \therefore \text{不可能进行} \quad 65.7 - \frac{1}{2} \times 31.38 - 2 \times 26.8 = -35.9$$

5. $P^\ominus = 202.65 \text{ kPa}$
 10 mol N_2 理想气体
 隔板
 20 mol H_2O 液体
 初始系统平衡了, ($P^\ominus = P^\ominus = P^\ominus = 202.65 \text{ kPa}$) 液体和气体的V可略去, $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 与 $\text{N}_2(\text{g})$ 均为理想气体, 已知在373.15K 101.325 kPa时抽开隔板, 在373.15K 101.325 kPa水的蒸发焓 $\Delta_{\text{vap}} H_m(\text{H}_2\text{O}) = 40.67 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 温度维持在373.15K, 蒸发达平衡时计算

$$Q, W, \Delta G, \Delta S$$

分析: 抽掉隔板时, 在373.15K, H_2O 开始蒸发, N_2 开始膨胀

压力降低, 当 H_2O 的压力 P 达到 101.325 kPa 时, 水与水蒸气达气液平衡了,
 $\gamma < \gamma^*$ 蒸发不再进行, 即此时 $P_{H_2O}(g) = 101.325 \text{ kPa}$, 由于外压 202.65 kPa 达平衡,
 $P_{N_2} = 101.325 \text{ kPa}$, 即 $P_{N_2} = P_{H_2O}$ $V_{H_2O} = V_{N_2}$ $\therefore H_2O(l)$ 有 10 mol 蒸发,
 且 $V_1 = V_2$

解 $n_{H_2O}(g) = 10 \text{ mol}$, $W = P_{\text{外}} dV = P_{\text{外}}(V_2 - V_1) = P_{\text{外}} \cdot V_1 = nRT = 31.024 \text{ kJ}$

1. 等温等压过程 $Q = \Delta H = n \times \Delta_{\text{vap}} H_m(H_2O) = 406.7 \text{ kJ}$

熵为广延性质, 可分割为两部分 $\{ H_2O \}$ 再加和

$$\Delta S(N_2) = nR \ln \frac{P_2}{P_1} = 57.628 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S(H_2O) = \frac{10 \times \Delta_{\text{vap}} H_m(H_2O)}{T} = 1089.8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\therefore \Delta S = \Delta S_{N_2} + \Delta S_{H_2O} = 1147.528 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S = -21.50 \text{ kJ}$$

相平衡:

相:

相与相之间有明显的分界面!

同一种物质含有几种晶型, 有几种晶型就是几相.

相律: $F + \Phi = C + 2$ $C = S - R - R'$ S 为物种数, R 为独立化学平衡数,

R' 为浓度限制条件 不包括① $\sum n_i = 1$ ② 化学式相等的浓度限制 ③ 平衡常数?

单组分 $f_{max} = 2$ $\Phi_{max} = 3$

双组分 $f_{max} = 3$ $\Phi_{max} = 4$

三组分 $f_{max} = 4$ $\Phi_{max} = 5$

克拉珀龙方程: $\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T \Delta V}$ (适用于单组分系统任意两相的平衡)

$$\text{or } \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T \Delta V} \therefore \ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H}{RT_2} (P_2 - P_1)$$

克拉珀龙-克劳修斯方程: $\ln \frac{P_2(T)}{P_1(T)} = \Delta_{vap} H (T_2 - T_1) / RT_1 T_2$

适用条件 ① 单组分系统任意两相平衡, 其中有一相为理想气体

(假设) ② 气体为理想气体, ΔH 不随温度而改变.

③ 液体(固)体相对于气体体积可忽略

物质点: 相图中表示体系状态的点, 称"物质点".

相点: 相图中表示某一相的状态的点称"相点".

在单相区内 = 物质点.

历年均有分析相图题, 以简单相图组合一块也.

练习: 按下下列系统地: C, f, Φ .

(1) $\text{NH}_4\text{Cl}(s)$ 部分解为 $\text{NH}_3(g)$ 和 $\text{HCl}(g)$ 达平衡: $\text{NH}_4\text{Cl} = \text{NH}_3 + \text{HCl}$

$C = 3$ $R = 1$ $R' = 1$ $\therefore C = 1$ $\Phi = 2$

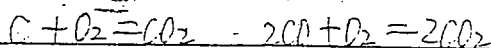
(2) 若在 (1) 中 额外加入少量 NH_3

$$\bar{I}=2, S=3, R=1, R'=0 \therefore C=2, f=C-\bar{I}+2=2$$

(3) NH_4HS 和任意量的 NH_3 和 $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ 混合体系平衡 $\text{NH}_4\text{HS} = \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{S}$

$$S=3, R=1, R'=0 \therefore C=2, f=C-\bar{I}+2=2$$

(4) $\text{C}(\text{s}), \text{CO}(\text{g}), \text{CO}_2(\text{g}), \text{O}_2$ 在 973 K 时达平衡:



$$S=4, R=2, R'=0 \therefore C=2, f=C-\bar{I}+1=1$$

例 2 $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s})$ 和 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 可以组成水合物有 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s})$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 和 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}(\text{s})$

(1) 在 101.325 kPa 下, 与 Na_2CO_3 水溶液及冰共存的含水盐有几种?

$$C=2, f=2-\bar{I}+1, f=3-\bar{I}, f_{\text{min}}=0, \bar{I}_{\text{max}}=3 \therefore \text{最多三相共存}$$

因此含水盐最多有 1 种

(2) 在 293.15 K 时与水蒸气平衡共存的含水盐有几种最多?

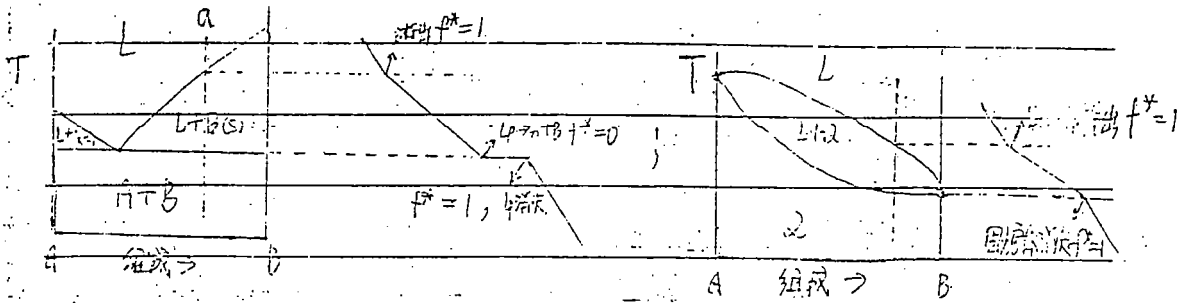
$$C=2, f=2-\bar{I}+1, f=3-\bar{I}, \therefore \bar{I}_{\text{max}}=3 \therefore \text{最多有 2 种}$$

7 在一定压力的 CO_2 中, 加和固相 CaCO_3 实验表明, 在加热过程中有一温度范围内 CaCO_3 不会分解, 试用相律解释其原因。

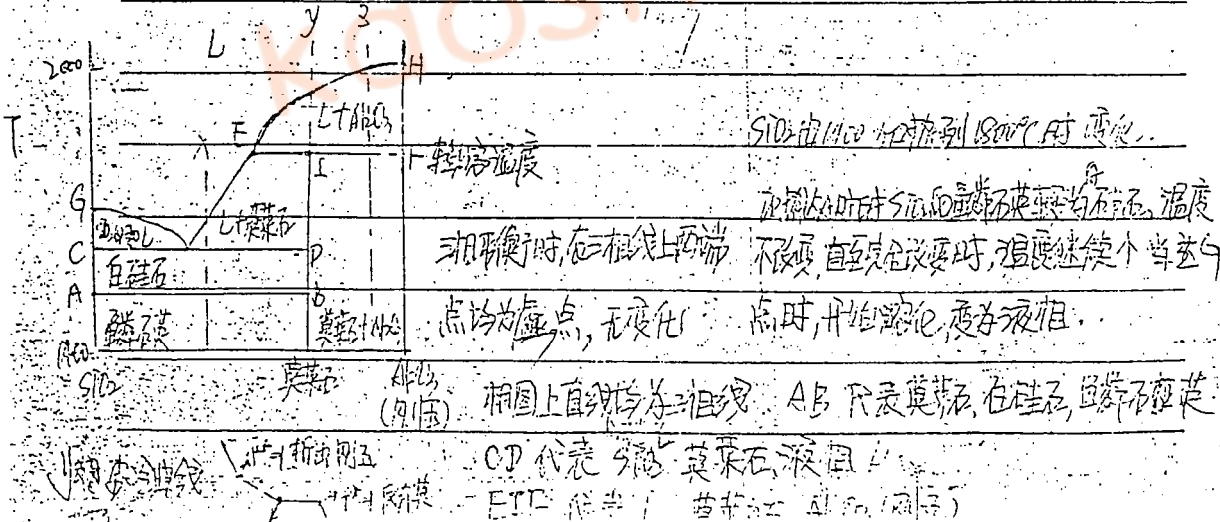
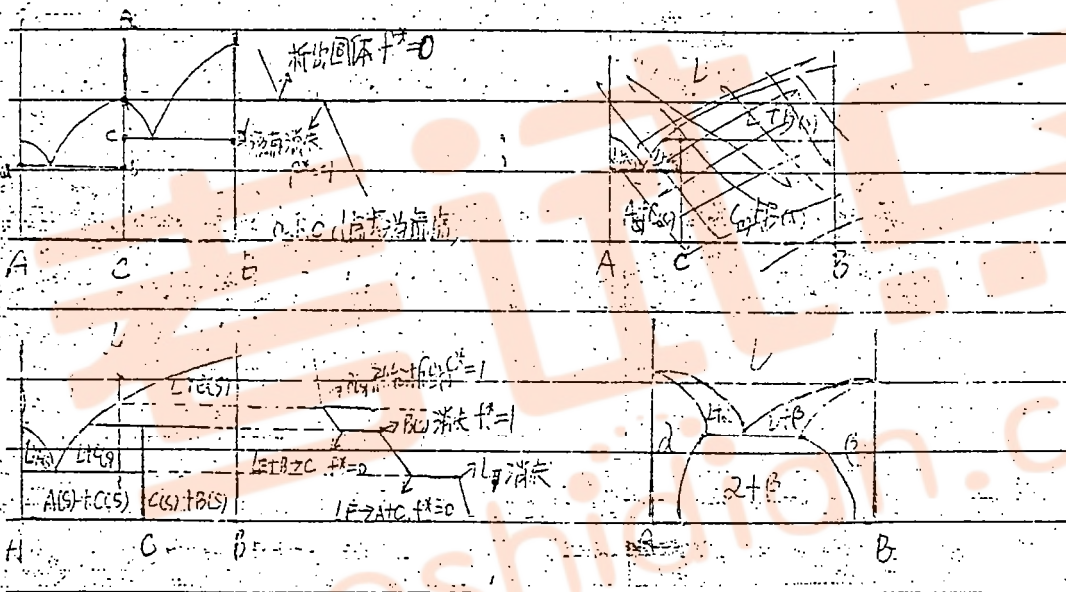
若保持 CO_2 分压压力恒定, 实验表明, 只有一个温度使固 CaCO_3 和固 CaO 和 CO_2 合相不发生变化。

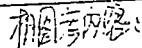
解释: $C=2, \bar{P}=2, f^*=C-\bar{P}+1 \Rightarrow f^*=1$ 只有一个自由度使固 CaCO_3 不会分解

相图



稳定化合物、部分熔晶化合物、不稳定化合物、无熔晶温度的化合物





① 統計学

(2) $\frac{1}{2} \times \frac{1}{2} = \frac{1}{4}$

⑦ 结合实例应用

$$\ln(C^{\text{sat}}/K_{\text{ow}}) = -5023.61 \text{ K/T} + 18.08104 \quad (1)$$

$$\ln(k^{\text{cat}}/k^{\text{non}}) = -5023.61 \text{ K/T} + 18.08104 \quad (1)$$

求: 在 80°C 时, $H_2O(l) \rightarrow H_2O(g)$ 蒸汽对空气的 $\Delta_{\text{vap}}H_m^\circ$, $\Delta_{\text{vap}}S_m^\circ$, $\Delta_{\text{vap}}G_m^\circ$

由图知 $\Delta \varphi_{PM}$ 不随 T 改变 即 $\Delta \varphi_{PM} = 0$ 故 $(p.m(1)) - (p.m(2)) = 0$

∴ ΔT_{psm} 与 T 无关

$$\Delta_{\text{vap}} G_{\text{m}}^{\ominus} = \Delta_{\text{vap}} H_{\text{m}}^{\ominus} - T_{\text{vap}} \Delta_{\text{vap}} S_{\text{m}}^{\ominus} = -RT \ln K^{\ominus} = -RT \ln \frac{p^{\ominus}}{p}$$

$$\ln p^* = -\frac{\Delta_{\text{vap}} H_m^\ominus}{RT} + \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m^\ominus}{R} + \ln p^\ominus$$

$$\text{Red.} + \frac{\Delta \text{APHm}}{E} = 502361 \quad \therefore \Delta \text{vcpHm} = 41671.3 \text{ J/mole}^\circ\text{C}$$

$$\Delta \text{vap} S_m^\circ = -112.038 \text{ J/K} \cdot \text{mol}^\circ$$

$$\Delta G_{vap}^{\circ} = 2499.94 \text{ J/mol}$$

或 当 $T = 23 + 80 = 354 \text{ K}$ 时 $P = 45.098 \text{ kPa}$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -RT \ln \frac{P}{P^\circ} = 27 \times 47. \text{ J mol}^{-1}$$

溶液 = 多组分体系

根底

一、理想溶液：任组分在全浓度范围内都符合拉乌尔定律的溶液（近似）

从分子模型考虑 $\Delta_{mix}H=0$ $\Delta_{mix}V=0$ $\Delta_{mix}S>0$ $\Delta_{mix}G=RT\sum \ln X < 0$

$$\Delta_{mix}S = -R \sum B \ln X_B > 0$$

二、理想稀溶液：稀溶液溶剂服从拉乌尔定律 溶质服从亨利定律

依数性 蒸气压↓ 沸点↑ 凝固点↓ 渗透压

4.2 主要公式及适用条件

1. 拉乌尔定律 $P_A = P_A^* \cdot X_A = P_A^* (1 - X_B)$ $X_B = \frac{P_A^* - P_A}{P_A^*}$ 适用于理想稀溶液溶剂

2. 亨利定律 $P_B = K_X \cdot X$ (X 为挥发性溶质(即所溶解的气体)在溶液中的物质的量分数, P 是平衡时液面上该气体的压力, K_X 是一个常数, 其值决定于 T, P 及溶质及溶剂的性质)

适用于理想稀溶液溶剂的溶质

3. 在溶液中的化学势 $\mu_B = \mu_B^* + RT \ln P_B/P_A^*$

$$\mu_{B,m} = \mu_B = \mu_B^*(g) + RT \ln P_B/P_A^* + RT \ln X_B$$

$$\mu_B = \mu_B^* + RT \ln X_B$$

4. 稀溶液的依数性：蒸气压↓ 沸点↑ 凝固点↓ 渗透压

指在溶剂中加入挥发性溶质，则溶液

5. 实际溶液任一组成化学势

$$\mu_B = \mu_B^* + RT \ln a_B \quad a_B = \gamma_B X_B$$

6. 分配定律：在一定温度下，如果一个物质溶解在两个互不相溶的液体中，达到平衡后，该物质在两相中浓度之比

即 $C_B^x/C_B^0 = k$ k 为分配系数, 影响 k 的因素有 T, P , 溶质及溶剂的性质。

2. 范德瓦耳斯: $\ln p/p^0 = \Delta H_m(T_2 - T_1) / (RT_1 T_2)$ 纯物质气-液两相平衡

题 1. 概念题:

① 恒温恒压下, 理想混合过程: $\Delta H=0$ $\Delta U=0$ $\Delta G=0$ $\Delta S = -R \sum p_i \ln x_i > 0$

② 在 27°C 时, 将压力为 100kPa 的气态 NH_3 溶解到浓度为 $x_{\text{NH}_3} = 0.2$ 的溶液中, 已知溶液的 NH_3 的平衡蒸气压为 36kPa , 问转移的过程 ΔG_m 为多少?

转移过程的 $\Delta G_m = \mu_B - \mu_B^0 = RT \ln x_B = RT \ln p/p^0$

$$\therefore \Delta G_m = 8.314 \times (273 + 20) \times \ln 36/100 = -8.102 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

③ 比较水在以下各状态的化学势的大小。

① 100°C 100kPa 的液体 ② 150°C 100kPa 的气体

③ 150°C 200kPa 的液体 ④ 100°C 700kPa 的气体

1. 2. 两相平衡

$$\mu_1 = \mu_2$$

$$\mu_4 > \mu_3$$

$$1.3. \mu_2 - \mu_1 = \Delta G_m = \int_{p_1}^{p_2} V(\text{H}_2\text{O}) dp < 0 \therefore \mu_2 > \mu_1$$

$$1.4. \mu_4 - \mu_3 = \Delta G_m = RT \ln \frac{p_4}{p_3} = < 0 \therefore \mu_4 < \mu_3$$

$$\therefore \mu_2 > \mu_4 > \mu_3 > \mu_1 = \mu_2$$

④ 溶剂中加入溶质则蒸气压 \downarrow 沸点 \uparrow 凝固点 \downarrow

加入非挥发性溶质

① 溶液化学势 = 溶液中各组分化学势之和 (X) 溶液无化学势

① 在298K时, 0.01 mol/kg 的糖水渗透压与0.01 mol/kg 的食盐水的渗透压相等!

错误: 食盐在溶液中有解离, 则渗透压不与无解离的糖水的渗透压相等。

② 对于纯组分, 化学势等于其自由能, (x) $\mu^{\circ} = 116.1 \text{ J/mol}$, $\Delta \mu = 156.1 \text{ J/mol}$.
则对于 1 mol 自由能。

2. 计算题:

苯与甲苯形成理想溶液, 二者饱和蒸气压均与T有关

$t / ^{\circ}\text{C}$	P_A^* / kPa	P_B^* / kPa
90	18.06	27.67
100	178.65	39.06

设纯 1 mol 蒸发焓 ($\Delta_{\text{vap}}H_m$) 与 T 无关, 计算苯与甲苯在 101.325 kPa 95°C 沸腾时的液体组成。

$$\text{解: 对于苯: } \ln \frac{P_A^*(2)}{P_A^*(1)} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H_m}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \text{ 即 } \ln \frac{178.65}{18.06} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H_m}{8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}} \left(\frac{1}{273.15} - \frac{1}{368.15} \right)$$

$$\therefore \Delta_{\text{vap}}H_m = 31.52 \times 10^3 \text{ J/mol}$$

$$\ln \frac{178.65}{P_A^*(368\text{K})} = \frac{31.52 \times 10^3 \text{ J/mol}}{8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}} \times \left(\frac{1}{368\text{K}} - \frac{1}{273\text{K}} \right) \quad P_A^*(368\text{K}) = 155.6 \text{ kPa}$$

$$\text{同理对于甲苯 } \Delta_{\text{vap}}H_m = 38.6 \times 10^3 \text{ J/mol} \quad P_B^*(368\text{K}) = 32.91 \text{ kPa}$$

$$\text{又 } P_A^* x_A + P_B^* x_B = p \quad x_A = 0.557 \quad x_B = 0.443$$

实验测出, 乙醇与 H₂O 构成的溶液在 50°C 时当 $x_1 = 0.882$, 液体蒸气压为 28.89 kPa, 与溶液成平衡的气相组成 $y_1 = 0.742$, 已知该温度下乙醇的蒸气压 $p^* = 29.45$ kPa, 水的蒸气压 $p^* = 12.334$ kPa, 乙醇液体为标准态, 计算溶液中乙醇与 H₂O 的活度与活度系数。

$$p_1 = p^* \cdot \gamma_1 \cdot x_1 \Rightarrow \gamma_1 = p_1 / p^* \cdot x_1 = 28.89 \times 0.742 / (0.882 \times 29.45) = 0.825$$

$$\text{则 } a_1 = \gamma_1 \cdot x_1 = 0.825 \times 0.882 = 0.728$$

$$\text{同理 } \gamma_2 = p_2 / p^* \cdot x_2 = 28.89(1 - 0.742) / (12.334 \times (1 - 0.882)) = 5.12$$

$$a_2 = \gamma_2 \cdot x_2 = 0.602$$

在 101.325 kPa, 80°C 苯与甲苯组成溶液达到沸腾, 该溶液视为理想液态混合物, 计算混合物液相与气相组成。已知 $p^*_{\text{苯}} = 166.92$ kPa, $p^*_{\text{甲苯}} = 45.995$ kPa。

$$\text{解: } p^*_{\text{苯}} = 166.92 \text{ kPa} \quad p^*_{\text{甲苯}} = 45.995 \text{ kPa}$$

$$p = p^*_{\text{苯}} \cdot x_{\text{苯}} + p^*_{\text{甲苯}} \cdot x_{\text{甲苯}} \quad x_{\text{苯}} = (p - p^*_{\text{甲苯}}) / (p^*_{\text{苯}} - p^*_{\text{甲苯}}) = (101.325 - 45.995) / (166.92 - 45.995)$$

$$= 0.780$$

$$x_{\text{甲苯}} = p_{\text{甲苯}} / p = p^*_{\text{甲苯}} \cdot x_{\text{甲苯}} / p = 45.995 \times 0.78 / 101.325 = 0.30$$

化学平衡

主要概念:

1. 化学平衡: 化学反应不能一直进行下去, 是因为出现 $\Delta_m r G$ 致使出现 $\Delta_m r G$

2. 化学平衡限度: ① $K^\theta > 1$ 正向进行

② $K^\theta = 1$ 化学平衡 K^θ 与 T, P 有关

③ $K^\theta < 1$ 逆向进行 K^θ 与 T 有关

3. 化学平衡的 $\Delta_r G_m$ 与 $\Delta_r G_m^\theta$: $\Delta_r G_m = -RT \ln K^\theta$ $\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\theta + RT \ln Q$ 判断反应方向

4. 分解压:

5. 化学平衡移动: $\ln K^\theta(B)/K^\theta(A) = \frac{\Delta_r H_m^\theta}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$

① 温度: 升温对吸热有利

② 压力: 增大压力向摩尔数减小方向进行 某温下 K^θ 与 K^θ 均与压力

无关, 但 K^θ 随 T 变化 $\left(\frac{\partial \ln K^\theta}{\partial T} \right)_P = \frac{\Delta_r H_m^\theta}{RT^2}$

若是凝聚相 $\left(\frac{\partial \ln K^\theta}{\partial P} \right)_T = -\frac{\Delta_r V_m^\theta}{RT}$ 若 $\Delta_r V_m^\theta > 0$ 则 $P \uparrow$ 对反应

不利, 若 $\Delta_r V_m^\theta < 0$ 则增加 P 对反应有利

主要公式及适用条件:

1. 化学反应摩尔吉布斯函数变 $\Delta_r G_m, T, P = \sum \nu_B \mu_B$

条件: 标准压力 组成恒定

2. 理想气体标准平衡常数 $\Delta_r G_m^\theta = -RT \ln K^\theta$

3. K^θ 与 K_c, K_x, K_n 的关系

$$K^\theta = K_x \left(\frac{P}{P^\theta} \right)^{\sum \nu_B} = K_n \left(\frac{P/P^\theta}{\sum n_B} \right)^{\sum \nu_B} = K_n \left(\frac{RT}{P^\theta V} \right)^{\sum \nu_B} = K_c \left(\frac{P^\theta}{P} \right)^{\sum \nu_B} = K_c \left(\frac{P^\theta}{P} \right)^{\sum \nu_B}$$

可求: 1. 概念题: $K_x = \prod \left(\frac{p_B}{P} \right)^{\nu_B}$ $K_n = \prod \left(\frac{n_B}{\sum n_B} \right)^{\nu_B}$ $K_c = \prod \left(\frac{C_B}{C^\theta} \right)^{\nu_B}$

① 化学反应的 $\Delta_r G_m$ 是指: 对于给定的反应或为 1 mol 时体系吉布斯自由能的变化

① $\Delta G_m^\ominus(T)$ 与反应进度无关, $\therefore \Delta G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus = \sum \nu_i \Delta_f H_m^\ominus$

② 反应与 T 有关, $\therefore \Delta G_m^\ominus$ 与 T 有关

? ③ 平衡常数改变, 平衡一定改变 (X); 平衡发生移动, 则平衡常数一定改变 (✓)

④ 判断反应方向 $\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln Q$ 即 $\Delta_r G_m = RT \ln K^\ominus + RT \ln Q$

⑤ 改变不足以使得 $\Delta_r G_m > 0$, 但 $\Delta_r G_m < 0$, 则反应能进行不移动

ΔG , $\Delta_r G_m$ 为判据, 而 ΔG_m^\ominus

⑥ 在一定 T, P 下, $\Delta_r G_m > 0$ 所以能用合适的催化剂得以进行 (X) (催化剂改变平衡)

⑦ 对于一定反应, 不能进行, 但能在光催化下进行, 为什么?

因为常压下不反应即 $\Delta_r G_m > 0$, 而当光催化下时实际上是做了非体积功!!!

当 $-W' \geq \Delta_r G_m$ 时反应即可发生

2. 计算题:

1. 已知 298 K 时, 下列物质的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 和 S_m^\ominus

物质	SO_3	SO_2	O_2
$\Delta_f H_m^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-395.76	-296.90	0
$S_m^\ominus / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	256.6	248.11	205.04

总压力为 p^\ominus 反应前混合体中含 SO_2 6%, O_2 12% (摩尔分数) 其余为惰性气体,

反应 $SO_2(g) + \frac{1}{2} O_2(g) \rightleftharpoons SO_3(g)$

求①在 298 K 时的平衡常数; ②在什么温度下反应达到平衡时的 p^\ominus ?

SO_2 转化率 ($\Delta C_p = 0$)

解① $\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_f H_m^\ominus - T \Delta_r S_m^\ominus$ $-\Delta_r H_m^\ominus = \sum \nu_i \Delta_f H_m^\ominus = -98.86 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

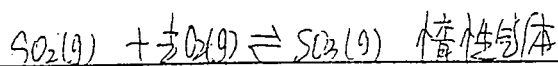
$$\Delta_r S_m^\ominus = S_m^\ominus(\text{SO}_2, g) - \frac{1}{2} S_m^\ominus(\text{O}_2, g) - S_m^\ominus(\text{SO}_2, g) = 94.03 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T \Delta_r S_m^\ominus = -70839 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \therefore K^\ominus = 2.61 \times 10^{12}$$

① 设平衡温度为 T , $\Delta_r G_m^\ominus = 0$ $\therefore \Delta_r H_m^\ominus$, $\Delta_r S_m^\ominus$ 均不随温度变化

$$\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T \Delta_r S_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus \quad (1)$$

在平衡率为 80% 时,



开始 6 12 0 82

平衡时 (1-0.8) 1.2-3 \times 0.8 6 \times 0.8 82 总压为 97.6 kPa

$$K^\ominus = \frac{p_{\text{SO}_3} \cdot p^\ominus^{\frac{1}{2}}}{p_{\text{SO}_2} \cdot p_{\text{O}_2}} = \frac{p \cdot (6 \times 0.8 / 97.6) \cdot p^\ominus^{\frac{1}{2}}}{p \cdot (1-0.8) \cdot p \cdot (1.2-3 \times 0.8) / 97.6} \quad p = p^\ominus$$

$$\therefore K^\ominus = 1275 \quad \text{代入 (1)} \quad \therefore T = 858 \text{ K}$$

2. 已知 25°C 时, 下列数据:

物质	$\Delta_f H_m^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$S_m^\ominus / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
HCl	-92.31	186.91
Cl ₂		130.68
H ₂		129.07

试求反应 $\text{H}_2(g) + \text{Cl}_2(g) = 2\text{HCl}$ 在 298.15 K 和 373.15 K 时标准平衡常数 K^\ominus

假定上述温度范围内 $\Delta_r G_m^\ominus = 0$

$$\Delta_r H_m^\ominus = \sum \nu_B \Delta_f H_m^\ominus = -184.614 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_m^\ominus = 20.07 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = -190592 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \therefore \Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T \Delta_r S_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus$$

在 298.15 K 时 $\Delta_r G_m^\ominus$ 和 T 均已知

3. 一真空容器内装入质量为 $\text{NH}_4\text{HS}(\text{s})$, $\text{NH}_4\text{HS}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{S}(\text{g})$ 达到平衡

容器总压为 66.66 kPa , ①求 K^\ominus ②在 25°C 时, 容器含有 6.666 kPa 的 NH_3 ,

需加入多少 kPa H_2S 才能有 NH_4HS 生成

解: NH_4HS 在容器中分解 $p_{\text{H}_2\text{S}(\text{g})} = p_{\text{NH}_3(\text{g})} = \frac{p_{\text{总}}}{2}$ $\therefore K^\ominus = \left(\frac{p_{\text{总}}}{2p^\ominus}\right)^2$

$$K^\ominus = \left(\frac{66.66 \text{ kPa}}{2 \times 100 \text{ kPa}}\right)^2 = 0.11109$$

$$K^\ominus = \left(\frac{p_{\text{NH}_3}}{p^\ominus}\right) \cdot \left(\frac{p_{\text{H}_2\text{S}}}{p^\ominus}\right) = \frac{6.666 \text{ kPa}}{100} \cdot \frac{p_{\text{H}_2\text{S}}}{100} = 0.11109$$

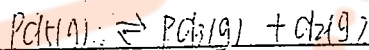
若使 NH_4HS 反应逆向进行则 $K^\ominus > K^\ominus$

$$\text{则 } 6.666 \times \frac{p_{\text{H}_2\text{S}}}{100} > 0.11109 \therefore p_{\text{H}_2\text{S}} > \frac{0.11109 \times 100}{6.666} = 1.6665 \text{ kPa}$$

4. $\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$

$\Delta_r G_m^\ominus = 4581.87 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$, 试求 250 kPa 下 PCl_5 进行上述反应的平衡转化率

解: $K^\ominus = K_n \left(\frac{p/p^\ominus}{\sum n_{\text{B}}(\text{g})}\right)^{\sum \nu_{\text{B}}}$



反应前 n_{B} 0 0

平衡时 $n_{\text{B}}(\text{t})$ n_{Cl_2} n_{Cl_2} 平衡总压: $\sum n_{\text{B}}(\text{g}) = n_{\text{B}}(\text{t})$

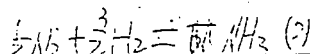
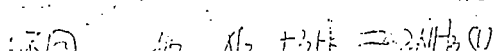
$$\ln K^\ominus = -\Delta_r G_m^\ominus / RT = -4581.87 / (8.314 \times 298.15) = -1.86075$$

$$K^\ominus = 0.1520$$

$$K^\ominus = K_n \left(\frac{p/p^\ominus}{\sum n_{\text{B}}(\text{g})}\right)^{\sum \nu_{\text{B}}} = \frac{(p_{\text{Cl}_2}/p^\ominus)^2}{p_{\text{PCl}_5}/p^\ominus} = \frac{\alpha^2 p/p^\ominus}{1-\alpha^2}$$

$$\alpha = \left(\frac{K^\ominus}{p/p^\ominus + K^\ominus}\right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{0.1520}{0.250 + 0.1520}\right)^{\frac{1}{2}} = 0.767$$

同理反应逆向进行 K^\ominus 及 $\Delta_r G_m^\ominus$ 不变



七章 电解质溶液

一、基本概念:

1. 原电池: 化学能 \rightarrow 电能

2. 电解池: 电能 \rightarrow 化学能

3. 阴极: 发生还原反应 电解池为阴极; 原电池为正极

阳极: 发生氧化反应 正极 负极

4. 电导率: $\kappa = S \cdot m^{-1} (V \cdot m^{-1})$

摩尔电导率: $\Lambda_m = \kappa / c = \kappa / V_m$ 单位: $S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$

4. 迁移数 $t_+ = U_+ / U = dE_+ / dE$ (电位梯度) $t_- = U_- / U = dE_- / dE$ (电位梯度) 离子迁移率

$$t_+ = Q_+ / Q = U_+ / U = y_+ / y_+ + y_- \quad t_- = U_- / U = y_- / y_+ + y_-$$

$$t_+ + t_- = 1$$

5. 淌度 (离子迁移率) 单位: 单位电位梯度 ($V \cdot m^{-1}$) 时的离子运动速率

关于 t (迁移数) 的几点说明:

① 同一离子在不同电解质中迁移数不同 $t_{Cl^-}(NaCl) \neq t_{Cl^-}(KCl)$

$$t_{Cl^-}(NaCl) = \frac{U_{Cl^-}}{U_{Cl^-} + U_{Na^+}} \quad t_{Cl^-}(KCl) = \frac{U_{Cl^-}}{U_{Cl^-} + U_{K^+}}$$

② 外电压高低不影响迁移数

③ 温度、浓度对 t 有影响

6. 离子 mol 电导率: $\Lambda_m^\infty = \lambda_{m,+}^\infty + \lambda_{m,-}^\infty$ (无限稀释时的摩尔电导率)

在无限稀释的溶液中, 每种离子独立运动, 不受其他离子影响

$$\text{在浓度不太大的强电解质溶液} \quad \Lambda_m = \lambda_{m,+} + \lambda_{m,-} \quad \therefore t_+ = \frac{\lambda_{m,+}}{\Lambda_m} \quad t_- = \frac{\lambda_{m,-}}{\Lambda_m}$$

$$\Rightarrow t_+ = \lambda_{m,+} / \Lambda_m \quad t_- = \lambda_{m,-} / \Lambda_m$$

$$\lambda_{m,+}^\infty = U_+^\infty F \Rightarrow \lambda_{m,+}^\infty = U_+^\infty F$$

$$\lambda_{m,-}^\infty = U_-^\infty F \Rightarrow \lambda_{m,-}^\infty = U_-^\infty F$$

1. 电解质平均活度, 平均活度系数, 平均质量 mol 浓度 设 $M\nu, A\nu, \gamma = \gamma_+ \gamma_-$

$$m_{\pm} = (m_+^{\nu_+} m_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu}} \quad a_{\pm} = (a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu}} = a_{\pm}^{\frac{1}{\nu}} \quad \gamma_{\pm} = (\gamma_+^{\nu_+} \gamma_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu}}$$

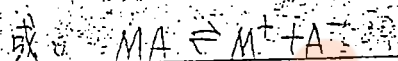
$$m_{\pm} = m_{\pm} (\gamma_+^{\nu_+} \gamma_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu}} \quad a_{\pm} = m_{\pm} \cdot \gamma_{\pm} \quad (m_{\pm} \text{ 为溶液的质量})$$

2. 主要公式:

1. 法拉第定律: ① $Q = n z F$ ② $m = \frac{Q}{F z} M$

2. $\lambda_m = \lambda_m^{\infty} - A \sqrt{c}$ (强电解质)

3. $k_c = \frac{z^2 d^2}{1 - z^2} \quad d = \frac{\lambda_m}{\lambda_m^{\infty}} \quad \therefore k_c = \frac{\frac{z^2 d^2}{1 - z^2}}{\lambda_m / \lambda_m^{\infty}} = \frac{z^2 d^2 \lambda_m^{\infty}}{\lambda_m (1 - z^2)}$ 弱电解质



$\frac{1-z^2}{1-z^2} \quad \frac{d^2}{d^2} \quad \frac{d^2}{d^2} \quad \therefore k = \frac{d^2}{1-z^2} \quad d = \frac{\lambda_m}{\lambda_m^{\infty}} \text{ 代入, 则 } k = -$

4. $\lambda_m^{\infty} = \lambda_{m,+}^{\infty} + \lambda_{m,-}^{\infty}$; 对于浓度不太大的强电解质 $\lambda_m = \lambda_{m,+} + \lambda_{m,-}$

5. D-H 极限公式:

$\lg \gamma_{\pm} = -0.509 |z_+ z_-| \sqrt{I} \quad (298K \text{ 下的水溶液})$

$\lg \gamma_{\pm} = -0.509 |z_+ z_-| \sqrt{I} \quad (\text{单个离子})$

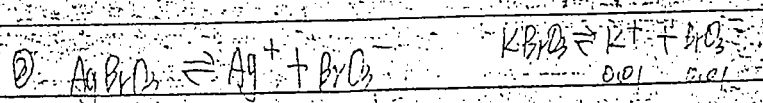
6. 离子强度公式: $I = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2 = \frac{1}{2} \sum C_i z_i^2$ (质量 mol 浓度或体积 mol 浓度)

例 21 从手册上查到 298K 时 $AgBrO_3$ 的溶度积 ($K_a = a_+ a_-$) 为 5.7×10^{-5} . 根据

德拜-休克尔公式求算在 0.01 mol kg^{-1} 的 $KBrO_3$ 溶液中的溶解度

解 ① $AgBrO_3 \rightleftharpoons Ag^+ + BrO_3^- \quad K_{sp} = K_c \cdot \gamma_{\pm} = K_a = a_+ a_- = C_{Ag^+} \cdot \gamma_{\pm}^2$

水中 $\gamma_{\pm} = 1 \quad \therefore C_{Ag} = K_{sp} = K_a \quad \therefore C_{Ag} = \sqrt{K_a} = 7.596 \text{ mol} \cdot dm^{-3} = 1.799 \text{ g} \cdot cm^{-3}$



$I = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2 = \frac{1}{2} (1 \times 1 + 1 \times 4 + 1 \times 1)$

$$\text{设 } \chi = 7.576 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \quad \therefore \text{代入 } I = 0.0176$$

$$\therefore \lg \gamma_{\pm} = -0.509 \sqrt{I} \Rightarrow \gamma_{\pm} = 0.8550$$

$$K_{sp} = \gamma_{\pm}^2 \cdot \chi \cdot (0.01 + \chi) = 5.77 \times 10^{-5} \quad \therefore \chi = 5.505 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} = 1.199 \cdot \text{dm}^{-3}$$

P54 某电池内装有两个直径为 $4.0 \times 10^{-2} \text{ m}$ 并相互平行的圆形银电极, 间距为 0.12 m .

若在电池中盛满浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 AgNO_3 溶液, 施加 20 V 电压 $I = 0.1976 \text{ A}$.

试求电导池常数, 溶液电导, 电导率, AgNO_3 的摩尔电导.

$$\text{解: } G = \frac{I}{U} = \frac{0.1976}{20} = 9.88 \times 10^{-3} \text{ S}$$

$$K_{\text{cell}} = \frac{L}{A} = \frac{0.12}{\pi r^2} = 95.48 \text{ m}^{-1}$$

$$\kappa = \frac{1}{K} \cdot G = 9.88 \times 95.48 = 0.9433 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$$

$$\Lambda_m = \frac{\kappa}{c} \Rightarrow 0.9433 \times 1000 / 0.1 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} = 9433 \times 10^3 \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

13. P54 已知 KCl 与 NaCl 无限稀释时的 Λ_m^∞ 分别为 129.65×10^{-4} 和

$108.60 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ K^+ 和 Na^+ 的迁移数分别为 0.496 和 0.397 求

2. 无限稀释时:

(1) KCl 溶液中 K^+ 与 Cl^- 的摩尔电导率

(2) NaCl 溶液中 Na^+ 与 Cl^- 的离子摩尔电导率

$$\text{解: } t_{\text{K}^+} = \frac{\Lambda_{\text{m}, \text{K}^+}^\infty}{\Lambda_{\text{m}}^\infty(\text{KCl})} \quad \therefore \Lambda_{\text{m}, \text{K}^+}^\infty = t_{\text{K}^+} \cdot \Lambda_{\text{m}}^\infty(\text{KCl}) = 108.61 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Lambda_{\text{m}}^\infty(\text{KCl}) = \Lambda_{\text{m}, \text{K}^+}^\infty + \Lambda_{\text{m}, \text{Cl}^-}^\infty \quad \therefore \Lambda_{\text{m}, \text{Cl}^-}^\infty = \Lambda_{\text{m}}^\infty(\text{KCl}) - \Lambda_{\text{m}, \text{K}^+}^\infty$$

P56

电池电动势:

一、概念:

1. 可逆电池: ① 放电发电可逆, 充电做最大功(特定环境) 充电做最小功, 若循环则
热效率为100% 效率高. 即质量可逆, 能量可逆

2. 标准氢电极: 当氢电极在标准条件下作用时, 如果 H_2 在气相中的分压为 P^\ominus , 氢离子
活度 $a_{H^+}=1.0 \text{ mol/kg}$ ($\gamma_{H^+}=1$) 则这样的氢电极
就作为标准氢电极, 标准氢电极的电极电势为0.

3. 电极电势: 标准氢电极 || 给定电极 则此时电池的电动势作为给定电
极的电极电势 $\phi^\ominus_{H^+/H_2} || \phi^\ominus_{M^{n+}/M}$ 极的氢标准电势即电极电势 ϕ .

4. 参比电极:

5. 三类电极: ① 金属及其盐 M^{n+}/M : 金属电极 (借助Pt或其惰性物质) $Pt|H^+/H_2$

② 金属与其难溶盐 $AgCl/Ag$

③ 氧化还原电极 Fe^{3+}/Fe^{2+}

二、基本公式:

等温条件下 $\Delta_r G_m = -W'$ 可逆 $\Delta_r G_m = -nFE$

(亥姆霍兹) $\Delta_r G_m = \Delta_r H_m - T\Delta_r S_m$ 化学反式看式 $\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln J_a$

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

代入 $-nEF = -nE^\ominus F + RT \ln J_a$ $\therefore E = E^\ominus - \frac{RT}{nF} \ln J_a$ 即 $\Delta_r G_m^\ominus = -nE^\ominus F$

电极反应: $\phi = \phi^\ominus - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{还原}}}{a_{\text{氧化}}}$ (氧化还原反应)

三、电池电动势应用: (大题, 难题)

(1) 测未知物半反应: $K^\ominus \Rightarrow E^\ominus = \frac{RT}{nF} \ln K^\ominus \Rightarrow \int KSP$

2. 方向限度: 标准电动势 $\Delta_r G_m^\ominus$ 与 E^\ominus 的关系: $\Delta_r G_m^\ominus = -nFE^\ominus$ 当 $E^\ominus > 0$ 正向自发, $E^\ominus < 0$ 逆向自发

3. $\Delta_r S_m^\ominus$ 温度系数: $\left(\frac{\partial \Delta_r G_m^\ominus}{\partial T}\right)_p = -S$ $\Delta_r G_m^\ominus = -nFE^\ominus$
 $\therefore nF \left(\frac{\partial E^\ominus}{\partial T}\right)_p = \Delta_r S_m^\ominus$ (或 $\left(\frac{\partial E^\ominus}{\partial T}\right)_p$ 称为温度系数)

4. $\Delta_r H_m^\ominus = T \Delta_r S_m^\ominus - \Delta_r G_m^\ominus$ $\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T \Delta_r S_m^\ominus$ $\therefore \Delta_r H_m^\ominus = \Delta_r G_m^\ominus + T \Delta_r S_m^\ominus$

1. 标准电动势 $\Delta_r H_m^\ominus$ 并非标准焓变, 即 $\Delta_r H_m^\ominus \neq Q_p$, 存在非体积功

可逆过程 $Q_p = T \Delta_r S_m^\ominus$ $1.45 = \frac{Q_p}{T}$

6. W' $W' = -\Delta_r G_m^\ominus = nFE^\ominus$

7. 1. 求 pH 值 2. 求活度与活度系数

IV. 计算题:

① 已知: $\text{Cr} + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{CrSO}_4(\text{s}) + 2\text{e}^-$ $\varphi_{298}^\ominus = 0.4\text{V}$

$\text{Cr} \rightleftharpoons \text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^-$ $\varphi_{298}^\ominus = 0.5\text{V}$

298K 时 K_p 求 $\text{CrSO}_4 = 10^{-6}$

1. 写出 $\text{Cr} | \text{CrSO}_4(\text{s}) | 0.01\text{mol kg}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 | \text{H}_2(\text{P}^\ominus) | \text{Pt}$ 电极及电池反应

2. 计算 298K 时, 上述电池电动势 (忽略活度系数)

3. 如果电动势变化, 产生焓变, $\Delta_r H_m^\ominus = -5000\text{J mol}^{-1}$, 求 50°C 时 $E^\ominus = ?$

4. 若考虑活度系数, 按 D-H 极限公式计算 25°C 时 $E_{\text{ir}} = ?$

解: $\text{Cr} | \text{CrSO}_4(\text{s}) | 0.01\text{mol kg}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 | \text{H}_2(\text{P}^\ominus) | \text{Pt}$

$\text{Cr} \rightarrow \text{Cr}^{2+} + 2\text{e}^-$ $\text{Cr}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{CrSO}_4(\text{s})$

阳极: $\text{Cr} | \text{SO}_4^{2-} (m=0.01\text{mol kg}^{-1}) \rightarrow \text{CrSO}_4(\text{s}) + 2\text{e}^-$

阴极: $2\text{H}^+(m) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{P}^\ominus)$

$$\Delta_r G_m^\ominus = -zFE_{298}^\ominus = -2 \times 96500 \times 0.4 = -77200 \quad \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P = \frac{\Delta H_m^\ominus - \Delta G_m^\ominus}{2TF} = \frac{-500 - (-77200)}{2 \times 298 \times 96500}$$

$$= 1.168 \times 10^{-3} \quad \int_{E_{298}^\ominus}^{E_{323}^\ominus} dE = 1.168 \times 10^{-3} \int_{298}^{323} dT$$

$$E_{323}^\ominus = E_{298}^\ominus + 1.168 \times 10^{-3} (323 - 298) = 0.4292V$$

$$E = E^\ominus + \frac{1}{2} \times 0.059 \lg \frac{a_{Cr} \cdot a_{H^+} \cdot a_{SO_4^{2-}}}{a_{CrSO_4(s)} \cdot p_{H_2/p^\ominus}}$$

$$= 0 - (-0.4) + \frac{0.059}{2} \lg \frac{1 \times 1 \times 1}{1 \times 0.4} = 0.4 + \frac{0.059}{2} \lg (0.4) = 0.4 + \frac{0.059}{2} \lg (1/2.5) = 0.4 - 0.0159 = 0.3841V$$

$$m_{\pm} = (m_+^{z_+} \cdot m_-^{z_-})^{\frac{1}{z_+ + z_-}} = (m_+^{y_+} \cdot m_-^{y_-})^{\frac{1}{y_+ + y_-}} = \sqrt[3]{4} \times 0.04 = 0.00159$$

$$\lg \gamma_{\pm} = -0.509 |z_+ z_-| \sqrt{I} \quad I = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2 = \frac{1}{2} (2 \times 0.01 \times 1^2 + 0.01 \times 2^2) = 0.03$$

$$\lg \gamma_{\pm} = -0.509 \times 2 \times 1 \times \sqrt{0.03} = -0.05576 \Rightarrow \gamma_{\pm} = 0.8795$$

$$E = 0.4 + \frac{0.059}{2} \lg (0.8795 \times 0.00159)^2 = 0.1474V$$

8. 例在电池 $Pt | H_2(p^\ominus) | 0.1 mol \cdot L^{-1} Hg_2Cl_2 | Hg$

其中S (a) 某磷酸的缓冲溶液, $pH = 6.86$ 时 $E = 740.9 mV$ (25°C)

(b) 未知 pH 的溶液, 25°C 时 $E' = 609.7 mV$

求 pH 值

$$\text{解: } \varphi_{H^+/H_2} = \frac{RT}{F} \ln [H^+] = -2.303 \frac{RT}{F} \cdot pH = -59.16 \times pH \quad \text{即 } H^+ + e^- \rightarrow \frac{1}{2} H_2(p^\ominus)$$

$$E = \varphi_{Hg_2Cl_2/Hg} - \varphi_{H^+/H_2} = \varphi_{Hg_2Cl_2/Hg} + 59.16 \times pH$$

$$609.7 = \varphi_{Hg_2Cl_2/Hg} + 59.16 \times pH \quad (1)$$

$$740.9 = \varphi_{Hg_2Cl_2/Hg} + 59.16 \times 6.86 \quad (2)$$

$$(1) - (2) \quad (609.7 - 740.9) = 59.16 \times pH - 59.16 \times 6.86 \quad \therefore pH = 4.64$$

9. $Ag | AgCl(s) | HCl(m) | Cl_2(p^\ominus), Pt \quad E = 1.126V \quad (298K)$

$$\varphi_{Cl_2/Cl^-} = 1.358V \quad \varphi_{Ag^+/Ag} = 0.7991V \quad \text{求 } AgCl \text{ 的活度积}$$

解: 阳极(氧化): $\text{Ag}(s) + \text{Cl}^-(m) \rightarrow \text{AgCl}(s) + e$

阴极(还原): $\frac{1}{2}\text{Cl}_2(p^\ominus) + e \rightarrow \text{Cl}^-(m)$

电池: $\text{Ag}(s) + \frac{1}{2}\text{Cl}_2(p^\ominus) = \text{AgCl}(s)$

$$E = \varphi_{\text{Cl}^-/\text{Cl}_2}^\ominus - \varphi_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^\ominus + 0.059 \lg \frac{a_{\text{Ag}} \cdot (p_{\text{Cl}_2}/p^\ominus)^{\frac{1}{2}}}{a_{\text{AgCl}}}$$

$$1.136 = 1.358 - \varphi_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^\ominus \quad \therefore \varphi_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^\ominus = 0.2224$$

$\text{Ag}(s) \rightarrow \text{Ag}^+(m) + e$ (1) <电极反应>

$\text{Ag}^+(m) + \text{Cl}^-(m) \rightarrow \text{AgCl}(s)$ (2) <化学反应>

相加 $\text{Ag}(s) + \text{Cl}^-(m) \rightarrow \text{AgCl}(s) + e$ (3)

$$\Delta G(1) + \Delta G(2) = \Delta G(3) \quad \text{即} \quad -nF\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\ominus + RT \ln K_{\text{sp}} = -nF$$

$$-0.799 + 0.059 \lg K_{\text{sp}} = -0.222$$

$$K_{\text{sp}} = 1.66 \times 10^{-10}$$

解: 阳极(氧化): $\text{Ag}(s) + \text{Cl}^-(m) \rightarrow \text{AgCl}(s) + e$

阴极(还原): $\frac{1}{2}\text{Cl}_2 + e \rightarrow \text{Cl}^-$

电池: $\text{Ag} + \frac{1}{2}\text{Cl}_2 \rightarrow \text{AgCl}$

$$E = \varphi_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^\ominus - \varphi_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^\ominus \quad \therefore \varphi_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^\ominus = 0.222 \text{ V}$$

设计电池: $\text{Ag} | \text{Ag}^+ || \text{Cl}^- | \text{AgCl} | \text{Ag}$

负极: $\text{Ag} - e \rightarrow \text{Ag}^+$

正极: $\text{AgCl} + e \rightarrow \text{Ag} + \text{Cl}^-$

电池: $\text{AgCl} \rightarrow \text{Ag} + \text{Cl}^-$

$$\therefore E^\ominus = \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\ominus - \varphi_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^\ominus = 0.222 - 0.799 = -0.577$$

$$-0.577 = \frac{RT}{nF} \ln K_{\text{sp}} \Rightarrow -0.577 = 0.059 \lg K_{\text{sp}} \quad \therefore K_{\text{sp}} = 1.66 \times 10^{-10}$$

极化、电解

极化：在电流通过电极时，电极电势偏离平衡电位的现象

超电势： η 为正确表示电极极化现象，常把某一电流密度下的电势 φ 与平衡电势 $\varphi_{\text{平}}^{\text{衡}}$ 之差值称为超电势，超电势为正值： $\eta_{\text{PA}} = (\varphi_{\text{平}}^{\text{衡}} - \varphi_{\text{可逆}})_{\text{PA}}$

$$\eta_{\text{PB}} = (\varphi_{\text{可逆}} - \varphi_{\text{平}}^{\text{衡}})_{\text{PB}}$$

H 超电势： $\eta = a + b \lg j$ j 为电流密度， a 为电流密度为 $1 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时的超电势值

与电极材料、电极表面材料、溶液组成及温度有关 b 值对金属来说相差不多 常温约为 0.05 V 。若以 10 为底则 b 约为 0.116 V

分解电压：① 理论分解电压 即 可逆电势

② 实际分解电压 使电解质溶液连续不断地发生电解所必须的最小外电压

$$E_{\text{分解}} = E_{\text{可逆}} + \eta_{\text{PB}} + \eta_{\text{PA}}$$

例：298 K 电解水 $1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 写出电极反应并求出理论分解电压

若两电极面积均为 1 cm^2 电解质电阻为 100Ω

$$\eta_{\text{H}_2\text{O}} = 0.072 \text{ V} + 0.118 \lg (j / \text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$$

$$\eta_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0.162 \text{ V} + 0.118 \lg (j / \text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$$

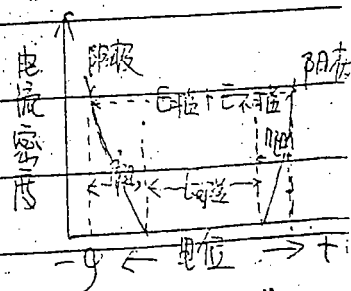
解：(1) $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}_2$ $\text{Pt} | \text{H}_2(101 \text{ kPa}) | \text{H}_2\text{SO}_4(1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}) | \text{O}_2(101 \text{ kPa})$

$$E_{\text{理论}} = \varphi^{\circ}(\text{H}^+/\text{H}_2) - \varphi^{\circ}(\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2) = 1.229 \text{ V}$$

$$j = \frac{I}{A} = 1 \times 10^{-3} / 1 \text{ (A} \cdot \text{cm}^{-2}) = 1 \times 10^{-3} \text{ (A} \cdot \text{cm}^{-2})$$

$$E_{\text{外}} = E_{\text{理论}} + \eta_{\text{PA}} + \eta_{\text{PB}} + IR$$

$$= 1.229 \text{ V} + 1 \times 10^{-3} \times 100$$



化学动力学

推导

对率级

一、基本概念

1. 反应级数：化学反应的级数条件之一是反应物要起作用，根据生成物反应所需条件

反应级数：在化学反应速率方程中，各物质浓度的指数之和称为该反应的

(基元反应中反应级数 = 反应级数)

2. 基元反应：在化学反应中，反应物分子在碰撞中直接作用直接转位生成物分子

总反应：由基元反应，由几个基元反应组成

3. 简单反应：由许多相同类型基元反应构成

复杂反应：由许多不同类型基元反应构成

4. 化学反应速率方程： C 随 t 的变化率 $\gamma = \frac{dC}{dt} = f(C)$

化学动力学方程： $C = f(t)$

一级反应 积分 $\ln \frac{a-x}{a} = -kt$ $k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$ $t_{1/2} = \frac{0.6932}{k} = \frac{\ln 2}{k}$

或 $t = \frac{1}{k} \ln \frac{a}{a-x}$ ($y = \frac{x}{a}$)

二级反应 积分 $k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$ $t_{1/2} = \frac{1}{k \cdot a}$ (A, B 起始浓度相同 $a=b$)

0 级反应 $x = kt$

5. 反应速率： $\gamma = \frac{d\xi}{dt} \cdot \frac{1}{V} = \frac{dC}{dt}$ V 是

反应进度： ξ

6. 活化能

7. 活化焓：(过渡态理论)

8. 活化焓： ΔH^\ddagger

9. 活化吉布斯能： ΔG^\ddagger

10. 催化剂：催化作用

三、主要公式：(一) 浓度对反应速率影响

一级 $A \rightarrow \text{产物}$ $\ln k_x = kt$ $\ln \frac{1}{a-x} \sim t$ (直线) $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$ k 单位 s^{-1}

二级 $A+B \rightarrow \text{产物}$ $\frac{1}{a-x} = kt$ $\frac{1}{a-x} \sim t$ (直线) $t_{1/2} = \frac{1}{k_0 a}$ k 单位 $(\text{浓度})^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

反应级数确定法: ① 积分法 (尝试法) 先假设 n 值, 积分后对 t 作图

② 微分法

③ 半衰期法

复杂反应: ① 对峙反应 $A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} B$ $\frac{k_1}{k_2} = K = \frac{x_e}{a-x_e}$

② 平行反应 $A \xrightarrow[k_2]{k_1} B$ $\frac{k_1}{k_2} = \frac{x_1}{x_2}$

③ 连续反应 $A \rightarrow B \rightarrow C$ 中间产物 B 在反应过程中出现极大值, 即生成 B 的速率等于消耗 B 的速率。最慢的一步控制总速率。

二) 温度影响:

阿伦尼乌斯经验式: $\ln k = -\frac{E_a}{RT} + B$ 或 $k = A \exp(-\frac{E_a}{RT})$

A 称为 "指数前因子" $E_a = RT^2 \frac{d \ln k}{dT}$ $\Rightarrow \ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} (\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2})$

E_a 为 $E^* - E_r$ E_a 在复杂反应中, 仅当基元反应活化能相同时, 为总反应表观

活化能, A 为指前因子

$E_p - E_r = E_a - E_d = \Delta V$ ΔV 为反应的焓变, $E_a = E + mRT$

三个基本关系式 $E - k_2 = A \cdot C^{-E_a/RT}$ M 摩尔质量 $M = \frac{M_A + M_B}{2}$

~~$E_a = RT^2 (\frac{1}{T} + \frac{E_c}{RT}) = E_c + \frac{1}{2}RT$~~ $M = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi M}}$

~~$A = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi M}} \exp(-\frac{E_a}{RT})$~~ k_B 玻尔兹曼常数

$k(T) = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi M}} \exp(-\frac{E_a}{RT})$

过渡态理论 用统计热力学计算速率常数

$k = \frac{k_B T}{h} \cdot \frac{q^\ddagger}{q_A q_B} \exp(-\frac{E_a}{RT})$

过渡态理论 用热力学方法计算速率常数

$\ln k = \ln k_B T - \ln h - \ln q_A - \ln q_B + \ln q^\ddagger - \frac{\Delta^\ddagger H_m^\circ}{RT}$

能级数

$$\bar{E}_a = \Delta^\ddagger H_m^\ominus + (1 - \frac{E_0}{RT}) RT \quad \text{对相反应} \quad E_a = \Delta^\ddagger H_m^\ominus + RT \quad \text{同种物质}$$

$$\text{原基效应} \quad \ln \frac{k}{k_0} = 2.303 A \cdot J$$

所有分子都有3个平动自由度，双原子分子和线性多原子分子有2个转动自由度，

有 $3n - 3$ (平 - 3转) = $3n - 5$ 个振动自由度，非线性多原子分子有3个转动自由度，

$3n - 3$ (平 - 3转) = $3n - 6$ 个振动自由度，络合物中有一个振动自由度用于络合物分解，则总的振动自由度要比正常分子少一个。

$$A(\text{单原子}) + B(\text{单原子}) \rightleftharpoons (AB)^\ddagger \quad K = \frac{k_B T}{h} \cdot \frac{q^\ddagger}{(q_A q_B)} \exp(-\frac{E_0}{RT})$$

$$(AB)^\ddagger \text{ 振动自由度} = (3 \times 2 - 5) - 1 = 0$$

$$K = \frac{k_B T}{h} \cdot e^{\eta(C^\ominus)^{1-\eta}} \exp(-\frac{\Delta^\ddagger H_m^\ominus}{RT}) \exp(-\frac{E_a}{RT})$$

$$\text{双原子分子} \quad \frac{k_B T}{h} = 6.2 \times 10^{10}$$

$$A = \frac{k_B T}{h} \cdot e^{\eta(C^\ominus)^{1-\eta}} \exp(-\frac{\Delta^\ddagger H_m^\ominus}{RT})$$

$$K = \frac{k_B T}{h} \cdot K^\ddagger$$

在本溶液中，以M为催化剂， $A+B+C \xrightarrow{M} Y+Z$ ，假知速率方程为 $\frac{dY}{dt} = k_1 A C$

假设反应机理 $(1) A+B \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} F(\text{快}) \quad (2) F+M \xrightarrow{k_2} G+Z(\text{慢})$

(3) $G+C \xrightarrow{k_3} M+E+Y$ 求出速率方程，并计算表观活化能 E_a

与基元反应能级的关系

解：由(1) $\frac{dG}{dt} = k_3 G C - k_2 G F = 0$ ，由(2) $k_1 A B = k_{-1} F$

$$\frac{dG}{dt} = k_2 F M - k_3 G C = 0 \quad \therefore k_2 F M = k_3 G C \quad G = \frac{k_2 F M}{k_3 C}$$

代入(2) $\frac{dG}{dt} = k_1 A B - k_{-1} F = 0$ 将(1)代入 $\therefore \frac{dG}{dt} = k_1 A B - k_{-1} G \frac{k_2 M}{k_3 C}$

$$\therefore \frac{dG}{dt} = k_1 A B - k_{-1} \frac{k_2 M}{k_3 C} G \quad \text{设} k_2 \frac{k_{-1}}{k_3} = k \quad \text{即} \frac{dG}{dt} = k_1 A B - k G$$

$$\therefore A = A_0 \frac{A}{A_0} \quad E_a = E_0 + E_1 - E_2$$

标准速率的消去作用为一级反应，在453K和510.1K时的速率常数分别为 2.2×10^{-5} 和 $3.07 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ 求该反应活化能及平均温度时的速率常数与速率比

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right) \quad \ln \frac{3.07 \times 10^{-3}}{2.2 \times 10^{-5}} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{510.1 - 453}{510.1 \times 453.1} \right)$$

$$E_a = 182.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$T_{\text{平}} = 453 + 510.1 / 2 = 481.55 \text{ K}$$

$$\text{求平均 } T_{\text{平}} \text{ 时的 } k, \ln \frac{k(481.55)}{k(510.1)} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{510.1} - \frac{1}{481.55} \right)$$

$$\therefore k = 4.98 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$$

$$\Delta^\ddagger H_m = E_a - (T \sum \nu_i R) = E_a + RT = 182.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 8.314 \times 481.55 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 188.13 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\therefore k = \frac{k_B T}{h} (2\pi)^{-n} \exp \left(\frac{\Delta^\ddagger S_m}{R} \right) \exp \left(\frac{-\Delta^\ddagger H_m}{RT} \right) \quad \therefore \Delta^\ddagger S_m = 18.5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{双原子分子 } \frac{k_B T}{h} = 6.2 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$$

$T = 360 \text{ K}$ 时，一级恒定的反应， $2A(g) \rightarrow P$ ，反应消耗了 10 min，A 的浓度掉了 30%，计算 k_A ，若反应掉了 90%，则需要多久？

$$k_A = \frac{1}{t} \ln \frac{1}{1-x} = \frac{1}{10} \ln \frac{1}{1-0.3} = 0.0357 \text{ min}^{-1}$$

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k} = 19.43 \text{ min}$$

某一级反应，在 300K 时 $t_{\frac{1}{2}} = 1.33 \times 10^5 \text{ s}$

在 320K 时 $t_{\frac{1}{2}} = 8.64 \times 10^6 \text{ s}$

求反应活化能

$$\text{因为 } t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k} \quad \therefore \frac{t_{\frac{1}{2}}(300\text{K})}{t_{\frac{1}{2}}(320\text{K})} = \frac{k(320\text{K})}{k(300\text{K})}$$

$$\therefore \ln \frac{k(320\text{K})}{k(300\text{K})} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{300} - \frac{1}{320} \right)$$

$$\therefore \ln \frac{1.733 \times 10^{-5}}{8.64 \times 10^{-6}} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{320 - 300}{300 \times 320} \right) \quad E_a = 121.44 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

表面现象与胶体

一、基本概念:

1. 区分表面张力、表面吉布斯自由能

(广义) 表面吉布斯自由能: 指定相应变数(特征变量)不变情况下, 每增加单位表面体系能)或吉布斯自由能等热力学函数增值。

$$du = Tds + pdv + \gamma dA + \sum \mu_B dN_B \text{ (热力学函数)}$$

$$\gamma = \left(\frac{\partial u}{\partial A} \right)_{s, v, N_B}$$

狭义: 当以可逆方式组成新表面时, 环境对体系所做的表面功变成单位表面能的吉布斯自由能(适用于 T, P 组成恒定)。

表面张力: 作用在表面边界线上, 垂直于边界线向着表面并与表面相切的力。

联系: 值相等, 单位不同, 量纲相同

区别: 表面张力是一种力, 吉布斯自由能为能量。

表面张力是向量有方向, 吉布斯自由能非向量。

为什么具有巨大界面面积的系统是热力学不稳定系统? (物质吉布斯自由能小则

是稳定的, $G = \gamma A$. $A \uparrow$ 则 $G \uparrow$ 即不稳定, 使其稳定的措施: ①降低表面积 A

②减小表面张力。

表面现象与胶体

一、基本概念:

1. 区分表面张力、表面吉布斯自由能

(广义) 表面吉布斯自由能 指定相应变数(特征变量)不变情况下, 每增加单位表面体系能)或吉布斯自由能等热力学函数增值。

$$du = Tds + pdv + \gamma da + \sum \mu_b dn_b \text{ (热力学函数)}$$

$$\gamma = \left(\frac{\partial u}{\partial A} \right)_{s, v, n_b}$$

狭义: 当以可逆方式组成新表面时, 环境对体系所做的表面功变成单位表面能的吉布斯自由能 (适用于 T, P 组成恒定)。

表面张力: 作用在表面边界线上, 垂直于边界线向着表面并与表面相切的力。

联系: 值相等, 单位不同、量纲相同

区别: 表面张力是一种力, 吉布斯自由能为能量

表面张力是反易有方向, 吉布斯自由能非向量

为什么具有巨大界面面积的系统是热力学不稳定系统? (物质吉布斯自由能) 以是

是稳定的, $G = \gamma A$. $A \uparrow$ 则 $G \uparrow$ 即不稳定, 使其稳定的措施, ①降低表面能 A

②减小表面张力

2. 润湿与铺展:

① 接触角：在气-液-固三相交界处，气-液界面与固-液界面之间的夹角。

$\cos \alpha = 1$ $\alpha = 0$ 完全润湿； $0 < \cos \alpha < 1$ $\alpha < 90^\circ$ 不完全润湿

$\cos \alpha < 0$ $\alpha > 90^\circ$ 不润湿

② 铺展：当液固界面在取代气-固界面的同时，气-液也扩大了同样的面积，

$$\Delta G = \gamma_{g-s} - \gamma_{g-l} - \gamma_{l-s} > 0 \text{ 自动铺展}$$

③ 表面活性剂：当某些物质以低浓度存在于其体系时，可被吸附在该体系表面（界面）上，使这些表面的自由能发生明显的降低的现象，这些物质被称为表面活性剂。当表面活性剂的浓度超过临界胶束浓度时，表面张力如何变化？

由于表面已饱和，只能增加溶液胶束的数量，由于胶束不具有活性，表面张力不再变化。

3. 固体的表面吸附，

吸附量：单位质量的固体所吸附的吸附质物质的量，对气体以体积表示。

4. 胶体的基本特征及性质

基本特征 ① 分散性 ② 多相性 ③ 热力学不稳定性

性质 ① 光学性质（丁达尔现象） ② 电学性质（溶液带电）

5. 电解质对溶液的作用

① 少量电解质对溶液起稳定作用

② 大量电解质使溶液发生聚沉，对凝聚起主要作用的是反离子。

④ 胶团结构

$$\frac{\text{紧密层}}{\text{胶核}} \cdot \frac{\text{扩散层}}{\text{胶粒}} \cdot \delta^- \cdot \delta^+ \cdot \delta^- \cdot \delta^+$$

胶团

二 基本公式及适用条件:

1. 表面热力学定义式 $-dW' = \gamma dA$ $\gamma = \left(\frac{\partial U}{\partial A}\right)_{S, V} = \left(\frac{\partial H}{\partial A}\right)_{S, P, n_B} = \left(\frac{\partial G}{\partial A}\right)_{T, P, n_B} = \left(\frac{\partial F}{\partial A}\right)_{T, V}$

2. 表面张力与T的关系 $\left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_{P, n_B} = -\left(\frac{\partial S}{\partial A}\right)_{T, P, n_B}$ $\left(\frac{\partial \gamma}{\partial A}\right)_{T, P, n_B} = -\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_{A, P, n_B}$

$TdS = -T\left(\frac{\partial \gamma}{\partial A}\right)_{T, P, n_B}$ $TdS = Q_p$ 压热效应 若 TdS 为正值 \rightarrow 吸热

3. 杨普拉斯公式 $P_s = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right)$ 球面 $P_s = \frac{2\gamma}{R_1}$ (P_s 为附加压力)

$2\gamma \cos \theta / r = \Delta p \gamma h$ $\Delta p = p_2 - p_1$

4. 开尔文公式 $\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{2\gamma m}{rR}$ m 纯液体 mol 质量, ρ 密度; 对液滴为

凸面 $R > 0$; 半径 \downarrow 蒸气压 \uparrow ; 对于蒸汽泡(凹面) $R < 0$

5. 兰缪尔吸附公式 $\theta = \frac{ap}{1+ap}$ a 为吸附作用平衡常数 $a = \frac{k_1}{k_2}$

$\theta = \frac{V}{V_m}$ 为 \uparrow 表面覆盖率, 条件: 在恒下, 气体或液体在固体表面上单分子层吸附

6. 吉布斯吸附公式 $\Gamma_2 = -\frac{a_2}{RT} \frac{d\gamma}{da_2}$ a_2 为溶液活度 γ 溶液表面张力

7. 弗伦德-利希等温经验公式 $\theta = k p^{1/n}$, 适用于固体对气体吸附 溶液中溶质吸附

8. BET公式 $>$ 见教材

9. 齐格勒公式

10. 吸附本质：物理吸附、化学吸附（区别）

判断：吸附热 $> 42 \text{ kJ}$ 化学吸附，单层

$< 42 \text{ kJ}$ 物理吸附，多层

11. 瑞金公式：
$$I = 24 \pi A^2 \gamma V^2 / \sqrt{2} + \left(\frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2 + 2n_2^2} \right)^2$$

三、习题：（一）概念题

1. 用相同大小的 CaCO_3 固体颗粒做热分解实验，在相同 T 下，哪些微粒分解压大

解 $\Delta G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus$ 表面吉布斯自由能大，分解压大， $\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{CO}_2 \uparrow$

2. 为什么 BET 吸附公式只适用于超临界温度以下，兰缪尔吸附公式对被吸附气体是否也是这个限制条件。（2005 年考题）

解. BET 适用于物理吸附，作用力范德华力，吸附第一层为化学吸附，形成化学键，后几层靠范德华力两层以后，吸附相当于冷凝，因为超临界温度气体不能液化，因此 BET 不能用，兰缪尔则适用于化学吸附，作用力为化学键，作用力强，临界 T 对其没有影响。

3. 根据 $\Delta G = H - TS$ 试说明气体在固体表面上恒 T 恒 P 吸附过程为一放热过程

解，吸附是自发性进行的， $\Delta G < 0$ ，吸附气体在气态中有 3 个自由度，在固体上 1 个自由度，混乱度 \downarrow ，即 $S \downarrow$ 则 $-TS > 0$ 而 $\Delta G < 0 \therefore \Delta H < 0$ ，即为放热过程

（二）计算题及简答题

1. 由 KI 与 AgNO_3 制备 AgI 溶胶，若 KI 过量指出下列电净吸附现象观察与力

① A NaCl B MgCl₂ C FeCl₃ 答案 C

② 同 mol A NaCl B Na₂SO₄ C Na₃PO₄

电解质所引起絮凝力
及种类相同同时,离子
价数越高絮凝能力:

2. 将 FeCl₃ 水溶液加热对解 Fe(OH)₃ 写出胶核结构. 若此液移入电泳池中时观何现象

同时如有 NaCl, MgCl₂, MgSO₄ 哪种对絮凝上述絮凝有效?

$\{ [Fe(OH)_3]_m \cdot nFe^{3+} \cdot (3n-x)Cl^- \}^{x-} \cdot xCl^-$ (指出胶核、胶粒、胶团)

由于胶核带正电, 则向负极移动, 正极颜色变浅, 负极加深

胶核带电则絮凝能力 $Na_2SO_4 > MgCl_2 > NaCl$

3. 为什么该溶液有较弱的丁达尔现象? 而大分子的丁达尔现象较弱?

分散相与分散剂有明显的界面, 由于胶粒对入射光的散射(衍射)而出现了丁达尔现象, 而大分子溶液是高度分散的均相体系, 无界面存在, 故对入射光散射作用

4. 水中能够与蔗糖溶液可能形成乳状吗?

不能, 因为乳状液是多相, 只有油相才能互溶.

5. 27°C 与 100°C, 水的饱和蒸气压分别为 3.29 kPa, 101.325 kPa 密度分别为 0.997×10^3 kg/m³

0.958×10^3 kg/m³ 表面张力分别为 71.8×10^{-2} N/m, 58.9×10^{-2} N/m, 100°C, 101.325 kPa

水的 $\Delta_{vap} H_m = 40.656$ kJ/mol

① 若 127°C 时 r 的半径为 $R = 5 \times 10^{-7}$ m, 细管中上升高度是 2.8×10^{-2} m, 求接触角

② 毛细管 $r = 2 \times 10^{-7}$ m, 求 27°C 水蒸气能在毛细管内凝聚的最低蒸气压

③ 以 $r = 2 \times 10^{-6}$ m 毛细管作为助沸物在外压为 101.325 kPa 时, 使水沸腾, 将热

解(1) $\cos\theta = hR\gamma/2r = 2.8 \times 10^2 \times 5 \times 10^{-4} \times 0.997 \times 10^3 \times 9.6 / 2 \times 7.18 \times 10^{-2} = 0.9526 \therefore \theta = 17^\circ$

(2) 利用公式 计算 P_1 (最低蒸汽压) 凹液面 $\gamma_1 = \gamma \cos\theta < 0$

$$\ln \frac{P_1}{P} = (-2r_m \cos\theta) / rTP\gamma = -2 \times 7.18 \times 10^{-2} \times 18.02 \times 10^{-3} \times 0.9526 / (8.314 \times 300.15 \times 0.997 \times 10^3 \times 9.6)$$

$$= -0.4954 \therefore P_1 = P \times 0.6093 = 3.529 \times 0.6093 = 2.15 \text{ kPa}$$

(3) 助沸毛细管中的气泡 $\gamma_1 = \gamma \cos\theta = 2.0 \times 10^{-6} / 0.9526 = 2.1 \times 10^{-6} \text{ m}$

若使气泡产生, 则 $P_{\text{气泡}} \geq P_{\text{外}} + \Delta P$

$$P = P_{\text{外}} + \Delta P = (101.325 \times 10^3 + 2 \times 5.89 \times 10^{-2} / 2.1 \times 10^{-6}) > P_{\text{外}}$$

$$= 157.42 \text{ kPa}$$

由克-克方程 $\ln \frac{P}{P_1} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T} \right) \therefore \frac{1}{T} = \frac{1}{T_1} - \left(\frac{R}{\Delta_{\text{vap}} H_m} \ln \frac{P}{P_1} \right)$

代入数据 $\frac{1}{T} = 2.59 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1} \therefore T = 368 \text{ K}$ 约过热 13°C

若提高助沸效果 \Rightarrow 增大气泡半径, 减小 ΔP , 降低 T

6. 在373K水中若有直径为1 μm 的气泡, 要使这样水开始沸腾得过热多

解: 373K $\gamma = 0.0589 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ P^\ominus $\Delta_{\text{vap}} H_m = 40.656 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\Delta P = 2\gamma/r = (2 \times 0.0589 / 0.5 \times 10^{-6}) \text{ Pa} = 2.36 \times 10^5 \text{ Pa}$$

$$P_{\text{内}} = P^\ominus + \Delta P = (2.36 + 1.01) \times 10^5 = 3.37 \times 10^5 \text{ Pa}$$

由克-克方程 $\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$

$$\ln \frac{3.37 \times 10^5}{1.01 \times 10^5} = \frac{40656}{8.314} \left(\frac{1}{373} - \frac{1}{T_2} \right) \therefore T_2 = 411 \text{ K} \quad \Delta T = T_2 - T_1 = 38 \text{ K (过)}$$

7. 某肥皂水溶液表面张力为 $0.01 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$, 用此肥皂液吹成 $5 \times 10^{-3} \text{ m}$ 和 $2.5 \times 10^{-2} \text{ m}$ 的肥皂泡, 求内外压力差.

$$\Delta p = 2 \cdot \frac{2\gamma}{r_0} = 2 \times 0.01 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1} / 5 \times 10^{-3} = 4 \text{ Pa}$$

8. 298K 乙醇的水溶液表面张力与浓度关系为

$$\gamma / \text{N} \cdot \text{m}^{-1} = 7 \times 10^{-3} - 0.50 \times 10^{-6} c / \text{mol} \cdot \text{m}^{-3} + 0.20 \times 10^{-9} (c / \text{mol} \cdot \text{m}^{-3})^2 \times 0.5 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial c} \right) &= \left(\frac{\partial \gamma}{\partial c} \right) = (-0.50 \times 10^{-6} + 0.40 \times 10^{-9} c / \text{mol} \cdot \text{m}^{-3}) \text{ N} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -0.30 \times 10^{-6} \text{ N} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Gamma &= - \frac{C_2}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial C_2} \right) = \left[0.50 \times 10^{-3} \times (-0.30 \times 10^{-6}) / (8.314 \times 298) \right] \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \\ &= 6.1 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \end{aligned}$$

9. 纯水的表面张力与T的关系: $\gamma = 0.07564 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1} - (4.95 \times 10^{-6} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) T$
假设水的表面张力随T变化时, 当体积不变化.

① 298K 标准大气压下, 可逆的使水的表面积增加 1 cm^2 时, 求对体系做功

② 计算该过程中内能变化 ΔU , ΔF , ΔG 及所吸收热量 Q

③ 除去外力使体系不可逆的收缩到原表面积, 设不做收缩功 ($W' = 0$)
计算 ΔU , ΔH , ΔS , ΔF , ΔG

$$\text{解: (1)} \quad \gamma = (0.07564 - 4.95 \times 10^{-6} \times 298) \text{ N} \cdot \text{m}^{-1} = 0.0742 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$$

$$W_f = -\gamma \Delta A = -0.07424 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1} \times 10 \text{ cm}^2 = 7.424 \times 10^{-6} \text{ J}$$

$$\text{p1: } \Delta G = -W_f = 7.424 \times 10^{-6} \text{ J}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial A} \right)_{T, p, n_b} = - \left(\frac{\partial \gamma}{\partial A} \right)_{T, p, n_b} \times \left(- \left(\frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_{p, n_b} \times \Delta A \right)$$

$$\Delta S = - \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_{P, N, B} \times \Delta T$$

$$= -4.95 \times 10^{-6} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \times 1 \text{ cm}^2$$

$$= -4.95 \times 10^{-10} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta Q = T \Delta S = 283 \times 4.95 \times 10^{-6} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = 1.4 \times 10^{-2} \text{ J}$$

$$\Delta H = \Delta G + T \Delta S = 7.564 \times 10^{-6} \text{ J}$$

$$\Delta U = \Delta H = 7.564 \times 10^{-6} \text{ J}$$

$$F = \Delta G = 7.424 \times 10^{-6} \text{ J}$$

$$(3) \Delta H = \Delta H = 7.564 \times 10^{-6} \text{ J}$$

$$\Delta S = -4.95 \times 10^{-10} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta F = \Delta G = -7.424 \times 10^{-6} \text{ J}$$

$$\Delta Q = \Delta U = -7.564 \times 10^{-6} \text{ J}$$