

南大习题

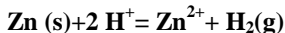
1. 如果一个体重是 70kg 的人能将 40g 巧克力的燃烧热(628kJ)完全转化为垂直位移所作的功, 那么这点热量可支持他爬多少高度?

解:

$$W = mgh, \quad h = \frac{628 \times 10^3}{70 \times 9.8} \text{ m} = 915 \text{ m}$$

2. 在 291K 和 p^\ominus 压力下, 1mol Zn(S) 溶于足量稀盐酸中, 置换出 1mol H_2 并放热 152kJ 若以 Zn 和盐酸为系统, 求该反应所作的功及系统热力学能的变化。

解:



$$V_{\text{H}_2} = \frac{RT}{p} = \frac{8.314 \times 291}{101325} \text{ m}^3 = 0.024 \text{ m}^3$$

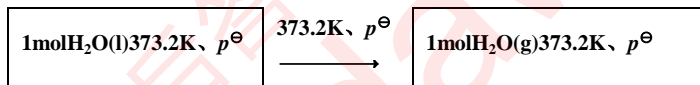
$$W = -p\Delta V = -pV_g = -nRT = -8.314 \times 291 \text{ J} = -2419.4 \text{ J}$$

$$\Delta_r U_m = (Q + W) / \xi = (-152 - 2.42) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

3. 在 373.2K 和 p^\ominus 压力下, 使 1mol $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 汽化。已知水在气化时吸热 $40.69 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

求: (1) W_R , (2) $\Delta_{\text{vap}} U_m^\ominus$, (3) $\Delta_{\text{vap}} H_m^\ominus$ 之值各为多少?

解:



$$(1) W_R = -pdV = -pV_g = -RT = -8.314 \times 373 \text{ J} = -3.1 \times 10^3 \text{ J}$$

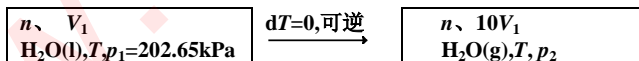
$$(2) \Delta_{\text{vap}} U_m^\ominus = Q + W = [40.67 - 3.1] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 37.59 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$(3) \Delta_{\text{vap}} H_m^\ominus = Q = 40.67 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

4. 理想气体等温可逆膨胀, 体积由 V_1 膨大到 $10 V_1$, 对外作了 41.85kJ 的功, 系统的起始压力为 202.65kPa。

(1) 求 V_1 (2) 若气体的量为 2 mol, 试求系统的温度。

解:



$$(1) W = -nRT \ln \frac{10V_1}{V_1} = 41.85 \times 10^3 \text{ J}, \quad nRT = 18.17 \times 10^3 \text{ J}$$

$$nRT = p_1 V_1, \quad V_1 = 8.97 \times 10^{-2} \text{ m}^3$$

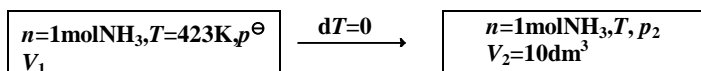
$$(2) T = \frac{20.650 \times 0.897}{2 \times 8.314} \text{ K}, \quad T = 1093 \text{ K}$$

5. 在 p^\ominus 及 423K 时, 将 1mol NH_3 等温压缩到体积等于 10dm^3 , 求最少需做功多少?

(1) 假定是理想气体。

(2) 假定服从于范德华方程式。已知范氏常数 $a=0.417\text{Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$, $b=3.71 \times 10^{-5} \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

解:



(1) 可逆压缩过程所作功最少

$$V_1 = \frac{8.314 \times 423}{101325} \text{ m}^3 = 0.0347 \text{ m}^3 = 34.7 \text{ dm}^3 \quad (1)$$

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} p dV = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = -8.314 \times 423 \ln \frac{10}{34.7} \text{ J} = 4375 \text{ J}$$

$$(2) \left(p_1 + \frac{a}{V_1^2}\right)(V_1 - b) = RT$$

$$\left(101325 - \frac{0.417}{V_1^2}\right)(V_1 - 3.71 \times 10^{-5}) = 8.314 \times 423$$

用尝试法求得求 V_1 , $V_1 = 34.64 \text{ dm}^3$

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}\right) dV = -\left[RT \ln \frac{V_2-b}{V_1-b} + a\left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1}\right)\right] = 4345 \text{ J}$$

6. 已知在 373K 和 p^\ominus 时, 1kg 液态水的体积为 1.043dm^3 , 1kg 水汽的体积为 1677dm^3 , 水的等压蒸发热为 $40.63\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。当 1mol 液态水, 在 373K 和外压为 p^\ominus 时完全蒸发成水蒸气时, 试求:

(1) 蒸发过程中体系对环境所作的功。

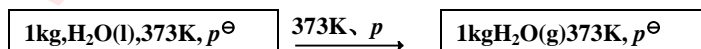
(2) 假定液态水的体积略而不计, 试求蒸发过程中的功, 并计算所得结果的百分误差。

(3) 假定把蒸气看作理想气体, 且略去液态水的体积, 求体系所作的功。

(4) 求 (1) 中变化的 $\Delta_{\text{vap}} H_m$ 和 $\Delta_{\text{vap}} U_m$ 。

(5) 解释何故蒸发热大于体系所作的功。

解:



$$(1) W = -p^\ominus(V_g - V_l) = -101.325(1.677 - 1.043) \times (18.0 \times 10^{-3}) \text{ kJ} = -3.057 \text{ kJ}$$

$$(2) W = -p V_g = -101.325(18.0 \times 10^{-3})(1.677 \times 10^3) \text{ kJ} = -3.059 \text{ kJ}$$

百分误差为 $(3059 - 3057) / 3057 \times 100\% = 0.065\%$

$$(3) W = -p V_g = -nRT = -1 \times 8.314 \times 373 \text{ kJ} = -3.10 \text{ kJ}$$

$$(4) \Delta_{\text{vap}} H_m = Q_p = 40.63 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_{\text{vap}} U_m = (Q_p + W) / n = (40.63 - 3.057) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 37.57 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(5) 水在蒸发过程中吸收的热量一部分用于膨胀体积对外作功。另一部分克服分子间的引力, 增加分子间的距离, 增加体系的热力学能。

13. 一摩尔单原子理想气体, 始态为 $2 \times 101.325 \text{ kPa}$ 、 11.2 dm^3 , 经 $pT = \text{常数}$ 的可逆过程 (即过程中 $pT = \text{常数}$) 压缩到终态为 $4 \times 101.325 \text{ kPa}$, 已知 $C_{v,m} = 3/2R$ 。求: (1) 终态的体积和温度。(2) ΔU 和 ΔH 。(3) 所做的功。

解:

$$\begin{array}{l} 1\text{mol}, T_1, \\ p_1=2 \times 101.325\text{kPa} \\ V_1=11.2\text{dm}^3 \end{array}$$

$$\begin{array}{c} pT=\text{常数} \\ \text{可逆} \end{array}$$

$$\begin{array}{l} 1\text{mol}, T_2 \\ p_2=4 \times 101.325\text{kPa} \\ V_2 \end{array}$$

$$(1) T_1 = (p_1 V_1) / (nR) = 273\text{K}$$

$$\because p_1 T_1 = p_2 T_2 = c$$

$$\therefore 2 \times 101325 \frac{2 \times 101325 \times 0.0112}{8.314} \text{K} = 4 \times 101325 T_2$$

$$T_2 = 136.6\text{K} \quad V_2 = \frac{8.314 \times 136.6}{4 \times 101325} \text{m}^3 = 2.8 \times 10^{-3} \text{m}^3$$

$$(2) \Delta U = nC_{V,m}(T_2 - T_1) = 1 \times \frac{3}{2} \times 8.314(136.6 - 273)\text{J} = -1701\text{J}$$

$$\Delta H = 1 \times \frac{5}{2} \times 8.314(136.6 - 273) \text{J} = -2835\text{J}$$

$$(3) \delta W = -pdV = -\frac{c}{T} d\left(\frac{nRT}{p} \cdot \frac{T}{T}\right) = -nR \frac{dT^2}{T} = -2nRdT$$

$$W = -2nR(T_2 - T_1) = -2 \times 8.314(136.6 - 273) \text{J} = 2268\text{J}$$

14. 设有压力为 p^\ominus , 温度为 293K 的理想气体 3dm^3 , 在等压下加热, 直到最后的温度为 353K 为止。计算过程中的 W 、 ΔU 、 ΔH 、和 Q 。已知该气体的等压热容为:

$$C_{p,m} = (27.28 + 3.26 \times 10^{-3}T) \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

解:

$$\begin{array}{l} n, T_1=293\text{K}, \\ p_1=p^\ominus \\ V_1=3\text{dm}^3 \end{array}$$

$$\xrightarrow{p_1=p_2}$$

$$\begin{array}{l} n, T_2=353\text{K} \\ p_2 \\ V_2 \end{array}$$

$$n = \frac{101.325 \times 3}{8.314 \times 293} \text{mol} = 0.125\text{mol}$$

$$\begin{aligned} \Delta U &= n \int_{293}^{353} (C_{p,m} - R) dT = 0.125 \int_{293.2}^{353.2} (18.96 + 3.26 \times 10^{-3}T) dT \\ &= 0.125 \left[18.996(353 - 293) + \frac{1}{2} \times 3.26 \times 10^{-3} (353^2 - 293^2) \right] \text{J} = 150\text{J} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} Q = \Delta H &= n \int_{293}^{353} C_{p,m} dT = 0.125 \int_{293.2}^{353.2} (27.28 + 3.26 \times 10^{-3}T) dT \\ &= 0.125 \left[27.28(353 - 293) + \frac{1}{2} \times 3.26 \times 10^{-3} (353^2 - 293^2) \right] \text{J} = 212.5\text{J} \end{aligned}$$

$$W = \Delta U - Q = [150 - 212.5]\text{J} = -62.5\text{J}$$

15. 证明: $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = C_p - p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ 并证明对于理想气体有 $\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T = 0$, $\left(\frac{\partial C_v}{\partial V}\right)_T = 0$

$$\text{证: } \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p - p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = C_p - p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + \left[\frac{\partial(pV)}{\partial V}\right]_T = 0 + \left[\frac{\partial(nRT)}{\partial V}\right]_T = 0$$

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = \left[\frac{\partial\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V}{\partial V}\right]_T = \left[\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V\right]_T = \left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right]_V = 0$$

16. 证明: $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p = C_p \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p - p$

证: $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_p - p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p - p = C_p \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p - p$

证明: $C_p - C_V = -\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left[\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T - V\right]$

证: $C_p - C_V = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p - \left[\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_V - V\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\right]$

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

$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$ 代入上式

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

17. 证明: $\mu_{J-T} = -\frac{V}{C_p}(\kappa C_V \mu_J - \kappa p + 1)$ 式中 $\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$, $\mu_J = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U$ (焦耳系数)

证: $\because dH = TdS + Vdp \quad \therefore \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T + V = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + V$

又: $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$

代入 $\mu_{J-T} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = -\frac{\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T}{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p} = -\frac{1}{C_p} \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T$ 得

$\mu_{J-T} = -\frac{1}{C_p} \left[V + T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \right]$

$\because \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \quad \therefore T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p$ 和 $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = -\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U$ 则

$\mu_{J-T} = -\frac{1}{C_p} \left\{ V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \right\} = -\frac{1}{C_p} \left\{ V + \left[-\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \right\}$

$$\begin{aligned}
&= -\frac{1}{C_p} \left[V - C_v \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_U \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T + p \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \right] \\
&= -\frac{V}{C_p} \left[1 - \frac{C_v}{V} \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_U \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T + \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T p \right] \\
\therefore \quad \kappa &= -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T, \quad \mu_J = \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_U
\end{aligned}$$

由上式可得

$$\mu_{J-T} = -\frac{V}{C_p} (\kappa C_v \mu_J - \kappa p + 1)$$

20. 理想气体经可逆的多方过程膨胀, $pV^n = C$ 。式中 C 、 n 均为常数, $n > 1$ 。

(1) 若 $n=2$, 1mol 气体从 V_1 膨胀到 V_2 , $T_1=573\text{K}$, $T_2=473\text{K}$, 求过程中的 W 。

(2) 如 $C_{V,m}=20.9\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, 求 Q 、 ΔU 和 ΔH 。

解: 1) $pV^2 = C$

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} p dV = -\int_{V_1}^{V_2} \frac{C}{V^2} dV = -\left[-\left(\frac{C}{V_2} - \frac{C}{V_1} \right) \right] = \left(\frac{p_2 V_2^2}{V_2} - \frac{p_1 V_1^2}{V_1} \right) = nR(T_2 - T_1) = -831.4\text{J}$$

2) $\Delta U = nC_{V,m}(T_2 - T_1) = 1 \times 20.9(473 - 573)\text{kJ} = -2.09\text{kJ}$

$$\Delta H = nC_{p,m}(T_2 - T_1) = 1 \times (20.9 + 8.314)(473 - 573)\text{kJ} = -2.09\text{kJ}$$

$$Q = \Delta U - W = [-2.09 + 0.831]\text{kJ} = -1.26\text{kJ}$$

22. 1mol 单原子理想气体从始态 298K 、 202.65kPa 经下列途径使其体积加倍, 试计算每种途径的终态压力及各过程的 Q 、 W 、 ΔU 值,

(1) 等温可逆。

(2) 绝热可逆。

(3) 沿着 $p=10132.5V+b$ 的途径可逆变化, 式中 b 为常数, p 和 V 的单位分别为 Pa 和 $\text{dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

解: (1) $\Delta U = 0$ $W = -nRT \ln \frac{2V_1}{V_1} = -8.314 \times 298 \ln 2\text{kJ} = -1.72\text{kJ} = -Q$

$$p_1 = 202.65\text{kPa}, \quad p_2 = \frac{RT_1}{2V_1} = \frac{p_1}{2} = 101.325\text{kPa}, \quad T_1 = 298\text{K}$$

$$V_{m,1} = RT_1/p_1 = 12.24\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$V_{m,2} = 2V_{m,1} = 24.48\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$(2) \quad \because T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1} \quad \gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{v,m}} = \frac{5}{3} = 1.7 \quad \therefore T_2 = 188.1\text{K} \quad p_2 = 63.83\text{kPa}$$

$$Q = 0$$

$$\Delta U = 1 \times \frac{3}{2} R(T_2 - T_1) = 1 \times \frac{3}{2} \times 8.314 \times (188 - 298)\text{kJ} = -1.37\text{kJ} = W$$

$$(3) \quad b = p_1 - 10132.5V_1 = p_2 - 10132.5 \times 2V_1 = 78628, \quad p_2 = 326.672\text{kPa}$$

$$\begin{aligned} W &= -\int_{V_1}^{V_2} (10132.5V + b) dV = -10132.5 \left[\frac{1}{2} (V_2^2 - V_1^2) \right] - b(V_2 - V_1) \\ &= -\frac{1}{2} \times 10132.5 (24.48^2 - 12.24^2) \times 10^{-3} + 78628 \times (24.48 - 12.24) \times 10^{-3} \\ &= -3239 \text{ J} \end{aligned}$$

$$T_2 = 960 \text{ K}, \Delta U = \frac{3}{2} R(960 - 298) = 8.26 \text{ kJ}$$

$$Q = \Delta U - W = [8.26 + 3.226] \text{ kJ} = 11.50 \text{ kJ}$$

1. 5mol He(g)从 273.15K 和标准压力 p^\ominus 变到 198.15K 和压力 $p=(10 \times p^\ominus)$, 求过程的 ΔS (已知 $C_{v,m}=3/2R$)

解:

$$\begin{aligned}\Delta S &= nR \ln \frac{p_1}{p_2} + nC_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1} \quad \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= [5 \times 8.314 \ln \frac{1}{10} + 5 \times \frac{5}{2} \times 8.314 \ln \frac{298.15}{373.15}] \text{J} \cdot \text{K}^{-1} = -86.67 \text{J} \cdot \text{K}^{-1}\end{aligned}$$

2. 0.10kg 283.2K 的水与 0.2kg, 313.2K 的水混合, 求 ΔS 。设水的平均比热为 $4.184 \text{kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

解: 设求混合后的温度为 T

$$\int_{283.2}^T (0.10 \times 4.18) dT = - \int_{313.2}^T (0.20 \times 4.18) dT$$

$$T = 303.2 \text{ K}$$

$$\Delta S = [0.1 \times 4.184 \ln \frac{303.2}{283.2} + 0.2 \times 4.184 \ln \frac{303.2}{313.2}] \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = 1.397 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

3. 实验室中某一大恒温槽（例如是油浴）的温度为 400K，室温为 300K。因恒温槽绝热不良而有 4000J 的热传给空气，用计算说明这一过程是否为可逆？

解： $T_{(\text{环})} = 300 \text{ K}$ $T_{(\text{体})} = 400 \text{ K}$

恒温槽很大，放出的热量不影响体系的温度

$$\Delta S_{(\text{体系})} = (-4000/400) = -10 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_{(\text{环境})} = 4000/300 = 13.33 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_{(\text{隔离})} = 3.33 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} > 0 \quad \text{不可逆}$$

4. 在 298.15K 的等温情况下，两个瓶子中间有旋塞连通。开始时，一侧放 0.2mol O_2 ，压力为 $0.2 \times 101.325 \text{ kPa}$ ，另一侧放 0.8mol N_2 ，压力为 $0.8 \times 101.325 \text{ kPa}$ ，打开旋塞后，两气互相混合。计算

(1) 终了时瓶中的压力

(2) 混合过程中的 Q , W , ΔS , ΔU , ΔG 。

(3) 如设等温下可逆地使气体回到原状，计算过程中的 Q 和 W 。

解：

0.2mol $\text{O}_2(\text{g})$ $0.2 \times 101.325 \text{ kPa}$ V_1	0.8mol $\text{N}_2(\text{g})$ $0.8 \times 101.325 \text{ kPa}$ V_2	等温 $T = 298.15 \text{ K}$	0.2mol $\text{O}_2(\text{g})$ 0.8mol $\text{N}_2(\text{g})$ $V = V_1 + V_2$
--	--	------------------------------	---

$$V_1 = \frac{0.2 \times 8.314 \times 298.15}{0.2 \times 101.325} = 24.47 \text{ dm}^3$$

$$V_2 = \frac{0.8 \times 8.314 \times 298.15}{0.8 \times 101.325} = 24.47 \text{ dm}^3$$

$$(1) \quad p = \frac{(0.2 + 0.8)RT}{V_1 + V_2} = 50.65 \text{ kPa}$$

(2) 把两种气体看成为体系。体积没有变化， $W = 0$ 。

等温变化 $\Delta U = 0$, $\Delta H = 0$ 则， $Q = 0$

$$\Delta S_{\text{总}} = n_{\text{O}_2} R \ln \frac{2V}{V} + n_{\text{N}_2} R \ln \frac{2V}{V}$$

$$= [0.2 \times 8.314 \ln 2 + 0.8 \times 8.314 \ln 2] \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = 5.763 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -T\Delta S = [-298 \times 5.763] \text{ J} = -1719 \text{ J}$$

(3) $\Delta U = 0$

$$Q = -W = T(-\Delta S) = 298 \times (-5.763) \text{ J} = -1719 \text{ J}$$

5. 1mol $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5$ 在其沸点 383.15K 时蒸发为气。求该过程的 $Q, W, \Delta U, \Delta H, \Delta F, \Delta G, \Delta S$ ，已知该温度下 $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5$ 的气化热为 $362 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

解：

$$\Delta H = Q = 362 \times M_{\text{甲苯}} = 362 \times 92.14 \times 10^{-3} = 33.35 \text{ kJ}$$

$$W = -p(V_g - V_l) = -pV_g = -RT = -8.314 \times 383.15 \text{ kJ} = -3.186 \text{ kJ}$$

$$\Delta U = Q + W = [33350 - 3186] \text{ kJ} = 30.164 \text{ kJ}$$

$$\Delta A = W = -3.186 \text{ kJ}$$

$$\Delta G = 0 \text{ (等温等压可逆过程)}$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T} = \frac{33350}{383.15} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = 87.025 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

6. (1) 在 298.2K 时, 将 1mol O₂ 从 101.325kPa 等温可逆压缩到 6×101.32kPa, 求 Q, W, ΔU, ΔH, ΔF, ΔG, ΔS, 和 ΔS_{隔离}。

(2) 若至始至终用 6×101.325kPa 的外压等温压缩到终态, 求上述各热力学函数变化值。

解: (1) 看成理想气体, 因等温 ΔU = 0, ΔH = 0

$$Q = -W = nRT \ln \frac{p_1}{p_2} = 8.314 \times 298.2 \ln \frac{1}{6} = -4.443 \text{ kJ}$$

$$\Delta A = W = 4.443 \text{ J}$$

$$\Delta S_{\text{体}} = \frac{Q}{T} = nR \ln \frac{p_1}{p_2} = \frac{-4443}{298} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = -14.90 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$S_{\text{环}} = \frac{-Q}{T} = 4.443 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{隔离}} = 0$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -Q = 4.443 \text{ kJ}$$

2) 因为等温 ΔU = 0, ΔH = 0 外压恒定

$$\begin{aligned} W = -Q = -P\Delta V &= -6p \left(\frac{RT}{6p} - \frac{RT}{p} \right) = -6RT \left(\frac{1}{6} - 1 \right) \\ &= -6 \times 8.314 \times 298 \left(\frac{1}{6} - 1 \right) \text{ kJ} = 12.400 \text{ kJ} \end{aligned}$$

ΔG, ΔA, ΔS 与 (1) 相同

$$\Delta S_{\text{环}} = \frac{-Q}{T} = \frac{124000}{298.2} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = 41.58 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{总}} = 26.68 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

7. 在中等压力下, 气体的物态方程可以写作 $pV(1-\beta p) = nRT$, 式中系数 β 与气体的本性和温度有关。今若在 373K 时, 将 0.5mol O₂ 由 1013.25kPa 压力减到 101.325kPa, 试求 ΔG。已知氧的 $\beta = -9.277 \times 10^{-9} \text{ Pa}^{-1}$ 。

解: $V = \frac{nRT}{p(1-\beta p)}$

$$\begin{aligned} \Delta G &= \int_{p_1}^{p_2} V dp = nRT \int_{10^6}^{10^5} \frac{dp}{p(1-\beta p)} = nRT \int_{10^6}^{10^5} \left(\frac{dp}{p} + \frac{\beta dp}{1-\beta p} \right) \\ &= 0.5 \times 8.314 \times 273.2 \left[\ln \frac{1}{10} - \ln \frac{1 - (-9.227 \times 10^{-9}) \times 101325}{1 - 10(-9.227 \times 10^{-9}) \times 101325} \right] = -2.605 \text{ kJ} \end{aligned}$$

8. 在 293K 时, 将 1mol C₂H₅OH(l) 自 101.325kPa 压缩到 25×101.325kPa, 试求 ΔG。已知其物态方程为 $V = V_0(1-\beta p)$, $\beta = 1.036 \times 10^{-9} \text{ Pa}^{-1}$, V₀ 是 298K 和 p^θ 下的体积。已知在该情况下 C₂H₅OH(l) 的密度为 0.789kg·dm⁻³。(将本题的结果与上题比较, 显然当固体或液体发生状态

变化时,所引起的 ΔG 变化很小,常可略去不计)。

解:

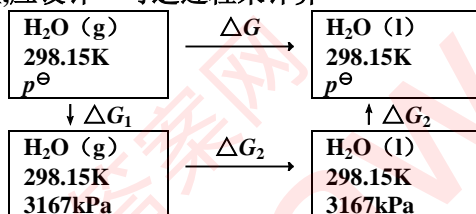
$$V_0 = \frac{M_{\text{乙醇}}}{\rho} = (46.07 \times 10^{-3} / 0.789) \text{ dm}^3 = 0.05839 \text{ dm}^3$$

$$\Delta G = \int_p^{25p} V dp = \int_p^{25p} V_0 (1 - \beta p) dp = V_0 \left[(p_2 - p_1) - \beta \frac{1}{2} (p_2^2 - p_1^2) \right]$$

$$= V_0 (25 - 1)p - V_0 \beta \frac{1}{2} [(25p)^2 - p^2] = 141.8 \text{ J}$$

9. 在 298.15K 及 p^\ominus 下,一摩尔过冷水蒸气变为同温度同压力下的水,求此过程的 ΔG 。已知 298.15K 时水的蒸气压为 3167Pa。

解: 此过程为不可逆过程,应设计一可逆过程来计算



$$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3 = \int_{101325}^{3167} V_g dp + 0 + \int_{3167}^{101325} V_l dp \approx nRT \ln \frac{3167}{101325}$$

$$= 8.314 \times 298.15 \ln \frac{3167}{101325} \text{ kJ} = -8.590 \text{ kJ}$$

13. 一摩尔单原子理想气体始态为 273K、 p^\ominus , 计算下列变化后的各个 ΔG_m 值。设该条件下气体摩尔熵为 $100 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

(1)恒压下体积加倍; (2)恒容下压力加倍; (3)恒温下压力加倍。

解: (1) 恒压下体积加倍

$$T_2 = 2T_1 = 546 \text{ K}$$

$$\Delta S = nC_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1} = \frac{5}{2} \times 8.314 \ln 2 = 14.41 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$S_2 = S_1 + \Delta S = [14.41 + 100] \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = 114.41 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

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

$$= \left[\frac{5}{2} \times 8.314 (546 - 273) - (114.4 \times 546 - 273 \times 100) \right] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -29.49 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(2) 恒容下压力加倍。

$$V = \frac{nRT_1}{p_1} = \frac{nRT_2}{2p_1} \quad T_2 = 2T_1 = 546 \text{ K}$$

$$\Delta S = nC_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1} = 1 \times \frac{3}{2} \times 8.314 \ln 2 = 8.64 \text{ J}$$

$$S_2 = \Delta S + S_1 = 108.64 \text{ J}$$

$$\Delta G = \left[\frac{5}{2} R (546 - 273) - (546 \times 108.6 - 273 \times 100) \right] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -26.34 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(3) 恒温下压力加倍

$$\Delta H = 0 \quad \Delta S = R \ln \frac{p_1}{p_2}$$

$$\Delta G = -T\Delta S = RT \ln \frac{p_2}{p_1} = 8.314 \times 273 \ln 2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 1.573 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

15. 在温度为 298K 压力为 p^\ominus 下, C(金刚石)和 C(石墨)的摩尔熵分别为 2.45 和 $5.71 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, 其燃烧热依次分别为 -395.40 和 $-393.51 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 又其密度分别为 3513 和 $2260 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$. 试求: (1) 在 298.15K 及 p^\ominus 下, 石墨→金刚石的 ΔG ; (2) 哪种晶形较稳定? (3) 增加压力能否使不稳定的晶体变成稳定的晶体, 如有可能, 则需要加多大的压力?

解

(1) C(石)→C(金)

$$\Delta_{\text{trs}} H_{\text{m}}^\ominus = \Delta_{\text{c}} H_{\text{m}}^\ominus (\text{石}) - \Delta_{\text{c}} H_{\text{m}}^\ominus (\text{金}) = 1.890 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_{\text{trs}} G_{\text{m}}^\ominus = \Delta_{\text{trs}} H_{\text{m}}^\ominus - T \Delta_{\text{trs}} S_{\text{m}}^\ominus = 1.890 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - (298.15 \text{ K}) \times [(2.45 - 5.71) \times 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}] = 2.862 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(2) 在 298K 101325Pa 下

$$\Delta_{\text{trs}} G_{\text{m}}^\ominus > 0$$

所以石墨较金刚石稳定

$$(3) \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial p} \right)_T = \Delta V$$

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{trs}} G_{\text{m}}^\ominus (2) &= \Delta_{\text{trs}} G_{\text{m}}^\ominus (1) + \Delta_{\text{trs}} V_{\text{m}} (p_2 - p_1) \\ &= 2862 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} + \left(\frac{0.012011 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}}{3513 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}} - \frac{0.012011 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}}{2260 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}} \right) (p_2 - 101325 \text{ Pa}) \end{aligned}$$

欲使 $\Delta_{\text{trs}} G_{\text{m}}^\ominus (2) < 0$, 解上式得

$$p_2 > 1.52 \times 10^9 \text{ Pa}$$

需要压至 $1.52 \times 10^9 \text{ Pa}$ 时才可以使石墨变成金刚石。

$$17. \text{ 证明 } \left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_V$$

$$\text{证: 根据麦克斯韦关系式: } \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$$

$$\text{等 } V \text{ 时对 } T \text{ 微分 } \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \right)_V = \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \right]_V = \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_V$$

$$\text{即 } \left[\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \right]_T = \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_V$$

$$\therefore \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{C_V}{T} \quad \therefore \left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T = T \left[\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \right]_T = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_V$$

$$18. \text{ 对范德华气体, 证明 } \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = \frac{a}{V^2}$$

证明: $dU = TdS - pdV \quad \therefore \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \quad \text{代入} \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \cdot \frac{R}{V-b} - \left(\frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}\right) = \frac{a}{V^2}$$

21 设某气体状态方程式为 $pV = RT + ap$ (式中 a 是常数)。求等温可逆膨胀过程中 W, Q 和 ΔH 的表示式。

解: $p = \frac{RT}{V-\alpha}$ 因是可逆过程

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{RT}{V-\alpha} dV = RT \ln \frac{V_2 - \alpha}{V_1 - \alpha} \quad dH = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp = \left[V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right] dp$$

$$V = \frac{RT}{p} + \alpha \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p} \quad \text{代入上式}$$

$$dH = \left(-\frac{RT}{p} + \alpha - T \frac{R}{p}\right) dp = \alpha dp$$

$$\Delta H = \int_{p_1}^{p_2} \alpha dp = \alpha(p_2 - p_1) = \alpha RT \left(\frac{1}{V_2 - \alpha} - \frac{1}{V_1 - \alpha}\right)$$

$$dU = dH - d(pV) = \alpha dp - \alpha dp = 0 \quad \therefore \Delta U = 0$$

或: $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p = T \frac{R}{V-\alpha} - \frac{RT}{V-\alpha} = 0$

$$W = \int_{V_1}^{V_2} \frac{RT}{V-\alpha} dV = RT \ln \frac{V_2 - \alpha}{V_1 - \alpha} = Q$$

$$\Delta H = \Delta U - \Delta(pV) = [(RT + \alpha p_2) - (RT + \alpha p_1)] = \alpha(p_2 - p_1) = \alpha \left(\frac{RT}{V_2 - \alpha} - \frac{RT}{V_1 - \alpha}\right)$$

25. 乙烯的蒸气压与温度的关系可写作

$$\ln \frac{p}{\text{Pa}} = -\frac{1921}{T/\text{K}} + 1.75 \ln T/\text{K} - 1.929 \times 10^{-2} T/\text{K} + 12.26$$

试求乙烯在正常沸点 103.8K 的蒸发热 $\Delta_{\text{vap}} H_m^\ominus$ 。

解: $\ln p = -\frac{1921}{T} + 1.75 \ln T - 1.929 \times 10^{-2} T + 12.26$

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad \Delta H = RT^2 \frac{d \ln p}{dT} = RT^2 \left(\frac{1921}{T^2} + \frac{1.75}{T} - 1.929 \times 10^{-2}\right)$$

$$T = 103.8\text{K} \quad \text{代入} \quad \Delta H = 15.7\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

27. 纯水的蒸气压在 298.2K 时为 3167.4Pa, 试问水在 p^\ominus 压力的空气中其蒸气压为若干? (空气在水中溶解的影响略去不计)

解: 利用公式

$$\ln \frac{p}{p^*} = \frac{V_{m,l}}{RT} (p_{\text{总}} - p^*) \quad V_{m,l} = \frac{M}{\rho} = \frac{0.018}{1} \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = 0.018 \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

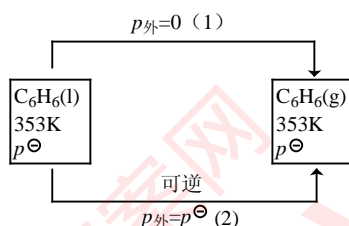
$$p_{\text{总}} = 101325\text{Pa} \quad p^* = 3167.4\text{Pa}$$

$$R=8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} \quad T=298.2\text{K} \quad \text{代入公式得: } p=3170\text{Pa}$$

28. 苯在正常沸点 353 K 下的 $\Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}}^{\ominus}=30.77\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 今将 353K 及 p^{\ominus} 下的 $1\text{molC}_6\text{H}_6(\text{l})$ 向真空等温蒸发为同温同压的苯蒸气 (设为理想气体)

- (1) 请求算在此过程中苯吸收的热量 Q 与作的功 W
- (2) 求的摩尔气化熵 $\Delta_{\text{vap}}S_{\text{m}}^{\ominus}$ 及摩尔气化自由能 $\Delta_{\text{vap}}G_{\text{m}}^{\ominus}$ 。
- (3) 求环境的熵变 $\Delta S(\text{环})$
- (4) 应用有关原理, 判断上述过程是否为不可逆过程?
- (5) 298 K 时苯的蒸气压为多大?

解:



$$1) W = 0$$

$$Q = \Delta U = \Delta H - \Delta(pV) = 30.77\text{kJ} - RT = 27.84\text{kJ}$$

$$2) \Delta_{\text{vap}}S_{\text{m}}^{\ominus} = \Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}}^{\ominus}/T = 87.17\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_{\text{vap}}G_{\text{m}}^{\ominus} = 0$$

$$3) \Delta S(\text{环}) = -\frac{Q}{T} = -\frac{27835}{353}\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} = -78.85\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$4) \Delta S(\text{总}) = [8717 - 7885]\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} = 823\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} > 0 \text{ 为不可逆过程}$$

$$5) \ln \frac{p}{101.325} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{353} - \frac{1}{298} \right) = \frac{30770}{8.314} \left(\frac{1}{353} - \frac{1}{298} \right)$$

$$p = 14.59\text{kPa}$$

3.在 301.2K 和 p^\ominus 压力下, 使干燥的空气 0.025dm^3 通入水中, 然后在水面上收集。若忽略空气在水中的溶解, 已知 301.2K 时, $p_{\text{H}_2\text{O}}=3733\text{Pa}$, 求 (1) 若使收集的气体的体积仍为 0.025dm^3 , 问其压力为若干? (2) 若压力为 p^\ominus , 问气体的体积为若干?

$$p=p^\ominus=[101325+3733]\text{Pa}=105058\text{Pa}$$

$$V=\frac{p_1V_1}{p_2}=\frac{105058\times 0.025}{101325}\text{dm}^3=0.02592\text{dm}^3$$

31.在 292.15K, p^\ominus 时, 某酒窖中存有 10.0m^3 的酒, 其中含乙醇 96% (质量百分数)。今欲加水调制为含乙醇 56% 的酒, 问

(1) 应加多少体积的水; (2) 能得到多少 m^3 的含醇 56% 的酒。

已知该条件下水的密度为 $999.1\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$, 水和乙醇的偏摩尔体积分别为

乙醇的质量百分数	$V_{\text{H}_2\text{O,m}}/(10^{-6}\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1})$	$V_{\text{乙醇,m}}/(10^{-6}\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1})$
96%	14.61	58.01
56%	17.11	56.58

解：设 96% 酒中乙醇及水的量为 n_1 、 n_2 mol

由偏摩尔量集合公式

$$V = n_1 \bar{V}_1 + n_2 \bar{V}_2$$

$$\text{即 } 10.0 = n_1 \times 58.01 \times 10^{-6} + n_2 \times 14.61 \times 10^{-6} \quad (1)$$

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{96/46.07}{4/18.02} \quad (2)$$

解出： $n_1 = 1.68 \times 10^5$ mol

$n_2 = 1.79 \times 10^4$ mol

设加入水的数量为 x mol，使 96% 的酒变为 56%，此时乙醇的数量未变，故有

$$\frac{n_1}{n_2 + x} = \frac{56/46.07}{44/18.02} \quad x = 3.19 \times 10^5 \text{ mol}$$

$$\text{水的摩尔体积 } V_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{0.01802}{999.1} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = 18.04 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$(1) \text{ 加入水的体积 } xV_{\text{H}_2\text{O}} = 3.19 \times 10^5 \times 18.04 \times 10^{-6} \text{ m}^3 = 5.75 \text{ m}^3$$

(2) 得到 56% 的酒的体积为

$$V = n_1 \bar{V}_1 + (n_2 + x) \bar{V}_2 = 1.68 \times 10^5 \times 56.58 \times 10^{-6} + (1.79 \times 10^4 + 3.19 \times 10^5) \times 17.11 \times 10^{-6} \\ = 1.53 \times 10 \text{ m}^3 = 15.3 \text{ m}^3$$

7. 在 293.15K 时，当 O_2 、 N_2 、Ar 的压力分别为 101.325kPa 时，每 1.0kg 水中能溶解 O_2 $3.11 \times 10^{-2} \text{ dm}^3$ ； N_2 1.57×10^{-2} ；Ar $3.36 \times 10^{-2} \text{ dm}^3$ 。今在 296.15K, p^\ominus 压力下，使空气与水充分振摇，使之饱和。然后将水煮沸，收集被赶出的气体，使之干燥。求所得干燥气体中各气体的摩尔分数。假定空气组成的摩尔百分数为： N_2 78.0%， O_2 21.0%，Ar 0.94%，其他组分忽略不计。

$$\begin{aligned} \text{解：} \quad 0.21 &= K_{\text{O}_2} n'_{\text{O}_2} & 0.78 &= K_{\text{N}_2} n'_{\text{N}_2} & 0.009 &= K_{\text{Ar}} n'_{\text{Ar}} \\ 1 &= K_{\text{O}_2} n_{\text{O}_2} & 1 &= K_{\text{N}_2} n_{\text{N}_2} & 1 &= K_{\text{Ar}} n_{\text{Ar}} \\ n_{\text{O}_2} &= 3.11 \frac{1}{RT} & n_{\text{N}_2} &= 1.57 \frac{1}{RT} & n_{\text{Ar}} &= 3.3 \frac{1}{RT} \\ n'_{\text{O}_2} &= \frac{0.21 \times 3.11}{RT} & n'_{\text{N}_2} &= \frac{0.78 \times 1.57}{RT} & n'_{\text{Ar}} &= \frac{0.0094 \times 3.36}{RT} \\ x'_{\text{O}_2} &= \frac{n'_{\text{O}_2}}{n'_{\text{O}_2} + n'_{\text{N}_2} + n'_{\text{Ar}}} = \frac{0.6531}{1.9093} = 0.34 & x'_{\text{N}_2} &= \frac{1.2246}{1.9093} = 0.64 \\ x'_{\text{Ar}} &= \frac{0.0306}{1.9093} = 0.017 \end{aligned}$$

8. 若气体的状态方程式为 $pV(1-\beta p) = RT$ 求其逸度的表示式。

$$RT \ln \frac{f}{f^*} = \int_{p^*}^p V_m dp = \int_{p^*}^p \frac{RT}{p(1-\beta p)} dp = RT \int_{p^*}^p \frac{1}{p} dp - RT \int_{p^*}^p \frac{d(1-\beta p)}{1-\beta p}$$

$$RT \ln f - RT \ln f^* = RT \ln p - RT \ln p^* - RT \ln(1 - \beta p) + RT \ln(1 - \beta p^*)$$

若 $p^* \rightarrow 0$ $f^* = p^*$

$$\ln f = \ln p - \ln(1 - \beta p) = \ln \frac{p}{(1 - \beta p)} \quad f = \frac{p}{1 - \beta p}$$

9. 在 273.15K、101.325kPa 时，设 NH_3 气服从范德华方程式，范德华气体常数 $a=0.423\text{Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-1}$ ， $b=3.71 \times 10^{-5}\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ，求气体的逸度。

解： $\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = V_m$ $d\mu = V_m dp$

$$\because \mu = \mu^\ominus + RT \ln \left(\frac{f}{p^\ominus} \right)$$

$$\therefore d\mu = RT d \ln(f/p^\ominus)$$

$$\int_{f^*}^f RT d \ln \frac{f}{p^\ominus} = \int_{p^*}^p V_m dp$$

$$RT \ln \frac{f}{f^*} = \int_{p^*}^p V_m dp \quad (1)$$

$$\int_{p^*}^p V_m dp = pV_m \Big|_{p^*V_m^*}^{pV_m} - \int_{V_m^*}^{V_m} p dV = pV_m - p^*V_m^* - \int_{V_m^*}^{V_m} p dV$$

在上式中 V^* 是在 $p^* \rightarrow 0$ 时的体积，这时气体具有理想气体的性质，因此 $p^*V_m^* = RT$ 。

则上式为： $\int_{p^*}^p V_m dp = pV_m - RT - \int_{V_m^*}^{V_m} p dV$

$$\because \text{范德华方程式} \left(p + \frac{a}{V_m^2} \right) (V_m - b) = RT \quad ; \quad \therefore p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$$

$$\therefore pV_m - RT = RT \frac{V_m}{V_m - b} - \frac{a}{V_m} - RT = RT \frac{b}{V_m - b} - \frac{a}{V_m}$$

$$\therefore RT \ln \frac{f}{f^*} = RT \frac{b}{V_m - b} - \frac{a}{V_m} - \int_{V_m^*}^{V_m} \left(\frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} \right) dV$$

$$= RT \frac{b}{V_m - b} - \frac{a}{V_m} - RT \ln \frac{V_m - b}{V_m^* - b} - a \left(\frac{1}{V_m} - \frac{1}{V_m^*} \right)$$

$$\because p^* \rightarrow 0 \text{ 时 } f^* = p^* \quad V_m^* = \infty$$

$$\therefore \text{上式为 } RT \ln \frac{f}{f^*} = RT \frac{b}{V_m - b} - \frac{a}{V_m} - RT \ln \frac{V_m - b}{V_m^* - b} - \frac{a}{V_m}$$

$$RT \ln f = RT \ln p^* + RT \frac{b}{V_m - b} - \frac{2a}{V_m} - RT \ln \frac{V_m - b}{V_m^*}$$

$$\ln f = \frac{b}{V_m - b} - \frac{2a}{RTV_m} + \ln \frac{p^* V_m^*}{V_m - b}$$

$$\ln f = \frac{b}{V_m - b} - \frac{2a}{RTV_m} + \ln \frac{RT}{V_m - b}$$

当 NH_3 的 $T=473.15\text{K}$, $p=1013.25\text{kPa}$ 时， NH_3 的摩尔体积为

$$(1013250\text{Pa} + \frac{0.432\text{Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}}{V_m^2})(V_m^2 - 3.71 \times 10^{-5} \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$$

$$V_m = 3.81 \times 10^{-3} \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \quad \text{则}$$

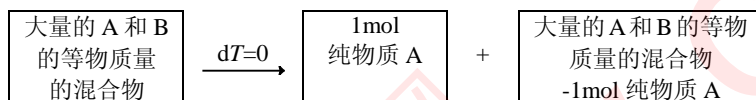
$$f = \exp \left[\frac{3.71 \times 10^{-5}}{3.81 \times 10^{-3} - 3.71 \times 10^{-5}} - \frac{2 \times 0.423}{8.314 \times 47315 \times 3.81 \times 10^{-3}} + \ln \frac{8.314 \times 47315}{3.81 \times 10^{-3} - 3.71 \times 10^{-5}} \right] \text{Pa}$$

$$= 9.95 \times 10^5 \text{Pa}$$

12. 在 298.15K 时, 要从下列混合物中分出 1mol 的纯的 A, 试计算最少必须做功的值。

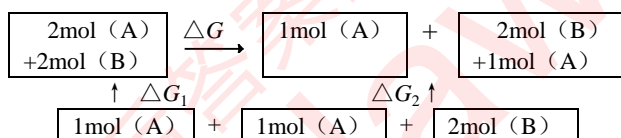
(1) 大量的 A 和 B 的等物质量的混合物; (2) 含 A 和 B 物质的量各为 2mol 的混合物。

解:



$$1) \Delta G = W = \mu_B^\ominus - \mu_B = -RT \ln 0.5 = [-8.314 \times 298.15 \ln 0.5] \text{J} = 1717 \text{J}$$

2)



$$\Delta G = W = \Delta G_2 - \Delta G_1 = RT[1 \times \ln(1/3) + 2 \ln(2/3)] - RT(2 \ln 0.5 + 2 \ln 0.5) = 2139 \text{J}$$

*16. 某一新合成的有机物 (X), 其中含碳 63.2%, 氢 8.8%, 其余的是氧 (均为质量百分数)。今将化合物 $7.02 \times 10^{-5} \text{kg}$ 溶于 $8.04 \times 10^{-4} \text{kg}$ 樟脑中, 凝固点比纯樟脑低 15.3K, 求 X 的摩尔质量及化学式。樟脑的 $K_f = 40 \text{K} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{kg}$ 。

$$\text{解: } \Delta T_f = 15.3 = k_f \frac{W_B}{M_B W_A} = 40 \times \frac{7.02 \times 10^{-5}}{8.04 \times 10^{-4} M_B}$$

$$M_B = 0.2283 \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\frac{63.2}{12} : \frac{8.8}{1} : \frac{28}{16} = 3 : 5 : 1 \quad (3 \times 12 + 5 \times 1 + 1 \times 16)n = 228.3 \quad n = 4 \quad \therefore \text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_4$$

17. $1.22 \times 10^{-2} \text{kg}$ 苯甲酸, 溶于 0.10kg 乙醇后, 使乙醇的沸点升高了 1.13K, 若将 $1.22 \times 10^{-2} \text{kg}$ 苯甲酸溶于 0.10kg 的苯中, 则苯的沸点升高了 1.39K, 计算苯甲酸在两种溶剂中的分子量, 计算结果说明什么问题。

$$\text{解: 在乙醇中, } K_b = 1.19 \quad \Delta T = K_b m_1 = 1.19 \times \frac{12.2}{M_1} \times 10 = 1.13 \quad M_1 = 128 \text{g}$$

$$\text{在苯中, } K_b = 2.6 \quad \Delta T = K_b m_2 = 2.60 \times \frac{12.2}{M_2} \times 10 = 1.36 \quad M_2 = 233 \text{g}$$

说明苯甲酸在苯中聚合 (因为苯甲酸相对分子量为 122)

19. (1) 求 4.40% 葡萄糖 ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) 的水溶液, 在 300.2K 时的渗透压。

(2) 若将溶液与水用半透膜隔开, 试问在溶液的一方需要多高的水柱才能使之平衡。(溶液的密度为 $1.015 \times 10^3 \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)

$$(1) \Pi = C_2 RT = \frac{n_B RT}{V} = \frac{4.4/18.1 \times 8.314 \times 300}{1000/1.015} = 618.99 \text{kPa}$$

$$(2) \quad \rho_1 g h_1 = \rho_2 g h_2 \quad \rho_1 = 1 \quad \rho_2 = 13$$

$$h_1 = 13 \times \frac{618.99}{101.325} \times 760 \text{m} = 63.14 \text{m}$$

22. 某水溶液含有非挥发性溶质，在 271.7K 时凝固，求：

(1) 该溶液的正常沸点。

(2) 在 298.15K 时的蒸气压（该温度时纯水的蒸气压为 3.178kPa）

(3) 298.15K 时的渗透压（假定溶液是理想的）

$$\text{解：(1)} \quad \frac{\Delta T_f}{\Delta T_b} = \frac{K_f}{K_b} \quad \therefore \Delta T_b = \frac{\Delta T_f \times K_b}{K_f} = \frac{1.5 \times 0.52}{1.86} \text{K} = 0.42 \text{K}$$

$$t = 100 + 0.42 = 100.42^\circ \text{C}$$

$$(2) \quad \Delta T_f = K_f m_B \quad m_B = \frac{\Delta T_f}{K_f} = \frac{1.5}{1.86} \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} = 0.806 \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$x_B = \frac{0.806}{\frac{1000}{18.02} + 0.806} = 0.0143 \quad p_A = p_A^* (1 - x_B) = 3.178 \times 0.9857 \text{Pa} = 312081 \text{Pa}$$

$$(3) \quad \Pi = \frac{n_B RT}{V} = m_B RT = 0.806 \times 8.314 \times 298 \text{kPa} = 1998.13 \text{kPa}$$

23. 三氯甲烷（A）和丙酮（B）所成的溶液，若液相的组成为 $x_B=0.713$ ，则在 301.35K 时的总蒸气压为 29.39kPa，在蒸气中 $y_B=0.818$ 。已知在该温度时，纯三氯甲烷的蒸气压为 29.57kPa，试求：

(1) 混合液中三氯甲烷的活度。 (2) 三氯甲烷的活度系数。

$$\text{解：(1)} \quad a_A = \frac{p_A}{p_A^*} = \frac{p x_A^g}{p_A^*} = \frac{29.39(1 - 0.918)}{29.57} = 0.181 \quad (2) \quad \gamma_A = \frac{a_A}{x_A^I} = \frac{0.181}{1 - 0.713} = 0.630$$

24. 288.15K 时，1mol NaOH 溶在 4.559 mol H₂O 中所成溶液的蒸气压为 596.5Pa。在该温度下，纯水的蒸气压为 1705Pa，求：(1) 溶液中水的活度等于多少。

(2) 在溶液中和在纯水中，水的化学势之差。

$$\text{解：(1)} \quad a_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2\text{O}}^*} = \frac{596.5}{1705} = 0.3498$$

$$(2) \quad \mu_{\text{H}_2\text{O}} = \mu_{\text{H}_2\text{O}}^\ominus + RT \ln a_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$\Delta \mu = RT \ln a_{\text{H}_2\text{O}} = 8.314 \times 288.15 \ln 0.3498 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} = -2515 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

4. PCl_5 的分解作用为 $\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$ 在 523.2K、101.325kPa 下反应到达平衡后，测得平衡混合物的密度为 $2.695 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ，试计算

(1) $\text{PCl}_5(\text{g})$ 的离解度。

(2) 该反应的 K^\ominus 。

(3) 该反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 。

解：(1) $\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$

开始时 n 0 0

平衡时 $n(1-\alpha)$ $n\alpha$ $n\alpha$ $\sum n = n(1+\alpha)$ $pV = n(1+\alpha)RT$

体系中混合气体的重量等于起始时 PCl_5 的重量，这时由于分解反应物料平衡所得

$$n = \frac{W_{\text{PCl}_5}}{M_{\text{PCl}_5}} = \frac{W_{\text{混合}}}{M_{\text{PCl}_5}}$$

$$p = \frac{n}{V} (1+\alpha) RT = \frac{W_{\text{PCl}_5}}{VM_{\text{PCl}_5}} (1+\alpha) RT = \frac{W_{\text{PCl}_5}}{VM_{\text{PCl}_5}} (1+\alpha) RT = \rho \frac{1+\alpha}{M_{\text{PCl}_5}} RT$$

$$\alpha = \frac{pM_{\text{PCl}_5}}{\rho RT} - 1 = \frac{101325 \times 0.2082}{2.695 \times 8.314 \times 523.2} - 1 = 0.798$$

另解：

$$M_{\text{PCl}_5} = 0.2082 \quad M_{\text{PCl}_3} = 0.1373 \quad M_{\text{Cl}_2} = 0.0709$$

体系的平均分子量：

$$\bar{M} = \frac{n(1-\alpha)M_{\text{PCl}_5} + n\alpha M_{\text{PCl}_3} + n\alpha M_{\text{Cl}_2}}{n(1+\alpha)} \quad pV = \sum nRT = \frac{W_{\text{总}}}{M} RT = \frac{\rho}{M} RT$$

$$p\bar{M} = \rho RT \quad 101325 \frac{(1-\alpha)0.2082 + 0.137\alpha + 0.079\alpha}{1+\alpha} = 2.695 \times 8.314 \times 523.2 \quad \alpha = 0.8$$

(2)

$$K^\ominus = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} \left(\frac{p^\ominus}{1+\alpha} \right) (p^\ominus)^{-1} = \frac{0.8^2}{1-0.8} \left(\frac{101325}{1+0.8} \right) (101325)^{-1} = 1.7778$$

$$(3) \Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus = [-8.314 \times 523.2 \ln 1.7778] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -2.502 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

5. 合成氨时所用氢和氮的比例为 3:1，在 673K、1013.25kPa 压力下，平衡混合物中氮的摩尔百分数为 3.85%。

(1) 求 $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g})$ 的 K^\ominus 。(2) 在此温度时，若要得到 5% 的氮，总压应为多少帕斯卡？

解：(1) $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$

开始 1 3 0

平衡 $1-n$ $3-3n$ $2n$ $\sum n = 4-2n$

$$\frac{2n}{4-2n} = 0.0385 \quad n = 0.0732$$

$$K^\ominus = \frac{(2n)^2}{(1-n)(3-3n)^3} \left(\frac{P}{4-2n} \right)^{\sum \nu_B} (p^\ominus)^{-\sum \nu_B} = 1.664 \times 10^{-4}$$

$$(2) \frac{2n}{4-2n} = 0.05 \quad n = 0.095 \quad \text{代入上式}$$

$$1.664 \times 10^{-4} = \frac{(2 \times 0.095)^2}{[3(1-0.095)]^3(1-0.095)} \left[\frac{P}{2(1-0.095)} \right]^{-2} (101.325)^2, \quad P = 1347.622 \text{ kPa}$$

解法二：平衡各物的摩尔分数 $\frac{1}{4}(1-x) \text{ N}_2$ $\frac{3}{4}(1-x) \text{ H}_2$ $x \text{ NH}_3$

设在混合气中的摩尔分数为 x , 则在剩下的摩尔分数 $(1-x)$ 中 N_2 占 $1/4(1-x)$, H_2 占 $3/4(1-x)$

$$K^\ominus = K_x \left(\frac{P}{P^\ominus} \right) = \frac{x^2}{\frac{1}{4}(1-x) \left[\frac{3}{4}(1-x) \right]^2} \left(\frac{10P^\ominus}{P^\ominus} \right)^{-2} = \frac{0.0385^2}{\frac{3^3}{4^3}(1-0.0385)^3} 10^{-2} = 1.664 \times 10^{-4}$$

6. 温度为 T 在容积为 V 的容器中, 充入 $1 \text{ mol H}_2, 3 \text{ mol I}_2$, 设平衡后有 $x \text{ mol HI}$ 生成。若再加入 2 mol H_2 , 则平衡后 HI 的物质的量为 $2x \text{ mol}$, 试计算 K_p 值。

解: $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HI}(\text{g})$

$$\begin{array}{ccc} 1 & 3 & 0 \\ 1-x/2 & 3-x/2 & x \end{array} \quad \sum n=4$$

$$K_p = K^\ominus = K_x = \frac{x^2}{\left(1-\frac{x}{2}\right) \left(3-\frac{x}{2}\right)}$$

$$K_p = \frac{x^2}{\left(3-\frac{x}{2}\right)^2} = \frac{x^2}{\left(3-\frac{x}{2}\right)^2} \cdot \frac{x^2}{\left(1-\frac{x}{2}\right) \left(3-\frac{x}{2}\right)} \cdot x = 1.5$$

$$K_p = 4$$

9. 在 873 K 和 101.325 kPa 下, 反应 $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$ 达到平衡把压力从 101.325 kPa 提高到原来的 500 倍, 问

(1) 若各气体均为理想气体, 平衡有何变化?

(2) 若各气体的逸度系数为 $\gamma_{\text{CO}_2} = 1.09; \gamma_{\text{H}_2} = 1.10 \cdot \gamma_{\text{CO}} = 1.23 \cdot \gamma_{\text{H}_2\text{O}} = 0.77$, 平衡向哪个方向移动?

解:

(1) 对于理想气体, K^\ominus 仅是温度的函数, 所以压力无影响。

$$\because \sum \nu_B = 0 \quad \therefore \left(\frac{\partial \ln K_x}{\partial p} \right)_T = - \frac{\sum \nu_B}{p} = 0 \quad \text{故增加压力对平衡无影响。}$$

(2) 对非理想气体, K_f 仅是温度的函数

$$\because K_f = \frac{1.09 \times 1.10}{1.23 \times 0.77} = 1.267 > 1 \quad K_f = K^\ominus K_r$$

\therefore 压力增加时 K^\ominus 减小, K_x 也必然减小, 平衡左移

14. 银可能受到 $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ 的腐蚀而发生下面的反应: $\text{H}_2\text{S}(\text{g}) + 2\text{Ag}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ag}_2\text{S}(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g})$ 298 K , P^\ominus 压力下, 将银放在等体积氢的和 H_2S 组成的混合气中。

(1) 试问是否可能发生腐蚀而生成硫化银。

(2) 在混合气中, 硫化银的百分数低于多少, 才不致发生腐蚀?

已知 298 K 时, $\text{Ag}_2\text{S}(\text{s})$ 和 $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ 和标准生成吉布斯函数分别为 -40.26 和 $-33.02 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

解: (1) $\text{H}_2\text{S}(\text{g}) + \text{Ag}(\text{s}) \rightarrow \text{Ag}_2\text{S}(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g})$

$$\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_f G_m^\ominus(\text{Ag}_2\text{S}(\text{s})) - \Delta_f G_m^\ominus(\text{H}_2\text{S}(\text{g})) = [-40.26 + 33.02] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -7.24 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln Q_p = [-7.24 + 8.314 \times 10^{-3} \times 298 \ln(0.5p^\ominus/0.5p^\ominus)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -7.24 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m < 0 \quad \text{可能能腐蚀, 生成 } \text{Ag}_2\text{S}$$

(2) 设 H_2S 的百分数为 x , H_2 的为 $1-x$

$$\Delta_r G = -724. + 8.314 \times 298 \ln\{(1-x)p^\ominus/(xp^\ominus)\}$$

$$x < 0.05149$$

19. 已知反应 $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}(\text{g}) \rightleftharpoons (\text{CH}_3)_2\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$ 的 $\Delta C_{p,m}^\ominus = 16.72 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, 在 457.4 K 时的 $K^\ominus = 0.36$, 在 298.15 K 时的 $\Delta_r H_m^\ominus = 61.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(1) 写出 $\ln K^\ominus = f(T)$ 的函数关系。(2) 求 500 K 时的 K^\ominus 值。

解: (1) 已知 $\Delta_r H_m^\ominus$ 与 T 的关系

$$\begin{aligned} \Delta_r H_m^\ominus &= \Delta_r H_m^\ominus(298) + \int_{298}^T \Delta C_p dT \\ &= 61.5 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} + 16.72 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} T - 16.72 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \times 298.15 \text{ K} \\ &= 56516 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} + 16.72 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} T \end{aligned}$$

$$\left[\frac{\partial \ln K^\ominus}{\partial T} \right]_p = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT^2} = \frac{56516 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{RT^2} + \frac{16.72 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}}{RT}$$

$$\ln K^\ominus = \frac{56516 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{R} \left(-\frac{1}{T} \right) + \frac{16.72 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}}{R} \ln T + I$$

当 $T = 457.4 \text{ K}$ 时 $K^\ominus = 0.36$ 代入

解得 $I = 1.521$

(2) $T = 500 \text{ K}$ $K^\ominus = 1.53$

21. 空气和甲醇蒸气通过银催化剂后, 可以得到甲醛。在反应过程中银逐渐失去光泽, 并且有些碎裂。试根据下述数据, 说明在 823 K 及气体的压力为标准压力时是否有可能形成氧化银。

$\text{Ag}_2\text{O}(\text{s}); \Delta_r G_m^\ominus = -10.82 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \Delta_r H_m^\ominus = -30.57 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 在 $298 \sim 823 \text{ K}$ 的温度区间各物质的平均比热为 $\text{O}_2: 29.36 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}, \text{Ag}_2\text{O}: 65.56 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}, \text{Ag}: 25.49 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

解: $2\text{Ag}(\text{s}) + (1/2)\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{Ag}_2\text{O}(\text{s})$

$$\Delta C_{p,m}^\ominus = 0.10 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r H_m^\ominus(T) &= \Delta_r H_m^\ominus(298) + \int_{298}^T \Delta C_{p,m}^\ominus dT \\ &= -30570 + [-0.1(T - 298)] = -30540 - 0.1T \end{aligned}$$

$$\int_{298}^{823} d\left(\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{T}\right) = \int_{298}^{823} -\frac{\Delta_r H_m^\ominus}{T^2} dT$$

$$\frac{\Delta_r G_m^\ominus(823 \text{ K})}{823} - \frac{-10820}{298} = -30540 \left(\frac{1}{823} - \frac{1}{298} \right) + 0.1 \ln(823/298)$$

$$\Delta_r G_m^\ominus(823 \text{ K}) = 24 \text{ kJ} > 0$$

$$\Delta_r G_m(823 \text{ K}) = 24000 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} + 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 823 \text{ K} \ln(0.21)^{(-1/2)} = 29.34 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} > 0$$

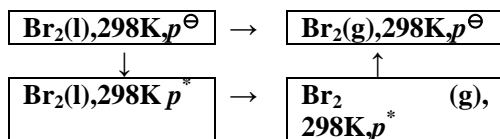
不能生成 $\text{Ag}_2\text{O}(\text{s})$ 。

22. 已知 $\text{Br}_2(\text{g})$ 的标准生成热 $\Delta_f H_m^\ominus(298 \text{ K})$ 和标准生成吉布斯函数 $\Delta_f G_m^\ominus(298 \text{ K})$ 分别为

30.71 和 $3.14\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

- (1) 计算液态溴在 298K 时的蒸气压。
- (2) 近似计算溴在 323K 时的蒸气压。
- (3) 近似计算标准压力下液态溴的沸点。

解:



$$\Delta_r G_m^\ominus = \int_{p^*}^{p^\ominus} (V_g - V_l) dp + 0 = RT \ln \frac{p^\ominus}{p^*}$$

$$3140 = 8.314 \times 298 \ln \frac{101.325}{p^*} \quad p^* = 28.5302\text{kPa}$$

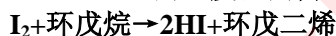
$$(2) T_1 = 298\text{K} \text{ 时, } \Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K_1^\ominus \quad K_1^\ominus = 0.2816$$

$$T_2 = 323\text{K} \text{ 时, } \ln \left(\frac{K_2^\ominus}{0.2816} \right) = \frac{30710}{8.314} \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{323} \right) \quad K_2^\ominus = 0.7350$$

$$0.7350 = \frac{p_{\text{Br}_2}}{101.325} \quad p_{\text{Br}_2} = 74.46\text{kPa}$$

$$(3) \ln \left(\frac{101.325}{28.53} \right) = \frac{30710}{8.314} \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{T_b} \right) \quad T_b = 331.9\text{K}$$

23. 在 448~688K 的温度区间内, 用分光光度计法研究下面的气相反应:



$$\text{得到 } K^\ominus \text{ 与温度的关系为 } \ln K^\ominus = 17.39 - \frac{51034}{4.575T}$$

(1) 计算在 573K 时, 反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 、 $\Delta_r H_m^\ominus$ 和 $\Delta_r S_m^\ominus$ 。(2) 若开始时用等量的 I_2 和环戊烯混合, 温度为 573K, 起始总压为 101.325kPa, 试求平衡后 I_2 的分压。(3) 若起始压力为 1013.25kPa, 试求平衡后 I_2 的分压。

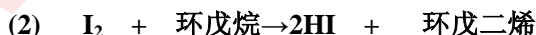
$$\text{解: (1) } \Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus - 8.314T \left(17.39 - \frac{51034}{4.575T} \right) = -144.58T + 92742.4$$

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

$$\text{对应项相等, } \Delta_r H_m^\ominus = 92.742\text{kJ}$$

$$\Delta_r S_m^\ominus = 144.58\text{J}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T \Delta_r S_m^\ominus = 9.88\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$\text{开始 } 0.5p^\ominus \quad 0.5p^\ominus \quad 0 \quad 0$$

$$\text{平衡 } 0.5p^\ominus - p \quad 0.5p^\ominus - p \quad 2p \quad p$$

$$T = 573\text{K} \quad K^\ominus = 0.1250$$

$$K^\ominus = \frac{p(2p)^2}{(0.5p^\ominus - p)^2} (p^\ominus)^{-1}$$

$$0.1250 = \frac{p(2p)^2}{(0.5 \times 101.325 - p)^2} 101.325^{-1}$$

$$p = 1.5725 \text{ kPa} \quad p_{I_2} = [0.5 \times 101.325 - 1.5725] \text{ kPa} = 34.936 \text{ kPa}$$

(3) 当起始时各物质的压力为 $5p^\ominus$, 代入 $0.1250 = \frac{p(2p)^2}{(5 \times 101.325 - p)^2} 101.325^{-1}$

$$p = 82.985 \text{ kPa} \quad p_{I_2} = 423.64 \text{ kPa}$$

25. 环己烷和甲基环戊烷之间有异构化作用: $\text{C}_6\text{H}_{12}(\text{I}) = \text{C}_5\text{H}_9\text{CH}_3(\text{I})$ 异构化反应的平衡常数与温度有如下的关系: $\ln K = 4.18 - \frac{17120 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{RT}$ 试求 298K 时异构化反应的熵变。

解: $\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus = -8.314T \left(4.814 - \frac{17120}{8.314T} \right) = -40.2T + 17120 = \Delta_r H_m^\ominus - T \Delta_r S_m^\ominus$

对应项相等 $\Delta_r H_m^\ominus = 17.120 \text{ kJ} \quad \Delta_r S_m^\ominus = 40.02 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$

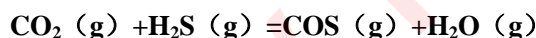
26. CO_2 与 H_2S 在高温下有如下反应: $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{S}(\text{g}) = \text{COS}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 今在 610K 时, 将 $4.4 \times 10^{-3} \text{ kg}$ 的 CO_2 加入 2.5 dm^3 体积的空瓶中, 再充入 H_2S 使总压为 1013.25 kPa 。平衡后取样分析其中含水的摩尔分数为 0.02, 同样重复上述实验, 但温度维持在 620K, 平衡后取样分析, 其中含水的摩尔分数为 0.03 (计算时可假定气体为理想气体)。

(1) 计算 610K 时 K^\ominus 。(2) 求 610K 时的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 。(3) 计算反应的热效应 $\Delta_r H_m^\ominus$ 。

(4) 在 610K 时, 在反应器中充入不活泼气体, 使压力加倍 (若保持反应器的体积不变), 试问 COS 的产量是增加, 减少还是不变? 若充入不活泼气体后保持压力不变, 而使体积加倍, 问 COS 的产量是否受到影响?

解: (1) 开始时 $n_{\text{CO}_2} = \frac{4.4}{44} \text{ mol} = 0.1 \text{ mol}$

$$n_{\text{H}_2\text{S}} = n_{\text{总}} - n_{\text{CO}_2} = \frac{pV}{RT} - n_{\text{CO}_2} = \left[\frac{1013.25 \times 2.5}{8.314 \times 610} - 0.1 \right] \text{ mol} = 0.4 \text{ mol}$$



始 0.1 0.4 0 0

平 0.1-n 0.4-n n n $\Sigma n = 0.5$

当 $y_{\text{H}_2\text{O}} = 0.02 = \frac{n}{0.5}$ 时 $n = 0.01 \text{ mol}$

$$\because \sum \nu_B = 0 \quad \therefore K^\ominus(610\text{K}) = K_n = \frac{(0.01)^2}{(0.1-0.01)(0.4-0.01)} = 2.49 \times 10^{-2}$$

同法解 $K^\ominus(620\text{K}) = 6.737 \times 10^{-3}$

(2) $\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus = -8.314 \times 610 \ln 2.49 \times 10^{-2} = 29.73 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

(3) $\ln \frac{2849 \times 10^{-2}}{6.737 \times 10^{-3}} = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{R} \left(\frac{1}{620} - \frac{1}{610} \right)$

$$\Delta_r H_m^\ominus = 270.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

30. 下列转化作用 $\text{HgS(红)} = \text{HgS(黑)}$ 的 $\Delta_{\text{trs}} G_m^\ominus = (4100 - 6.09T/\text{K}) 4.184 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$

(1) 问在 373K 时哪一种 HgS 较为稳定 (2) 求该反应的转化温度

解：对凝聚物系判断方向用 $\Delta_{\text{trs}} G_m^\ominus$

$$(1) \Delta_{\text{trs}} G_m^\ominus (373\text{K}) = (4100 - 6.09 \times 373) \times 4.18 = 7650 \text{ J} > 0$$

即 $\Delta_{\text{trs}} G > 0$ 所以 HgS (红) 稳定

$$(2) \Delta_{\text{trs}} G_m^\ominus = 0 \text{ 时} \quad (4100 - 6.09T) 4.18 = 0 \quad T = 673.2 \text{ K}$$

32. 反应 $2\text{Ca (l)} + \text{ThO}_2 (\text{s}) \rightarrow 2\text{CaO (s)} + \text{Th (s)}$ 1373K 时, $\Delta_r G_m^\ominus = -10.46 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; 1473K 时, $\Delta_r G_m^\ominus = -8.37 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。试估计 Ca (l) 能还原 $\text{ThO}_2 (\text{s})$ 的最高温度。

解: $\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T\Delta_r S_m^\ominus$ 设 $\Delta_r H_m^\ominus$ 和 $\Delta_r S_m^\ominus$ 与温度无关

$$-10.46 = \Delta_r H_m^\ominus - 1373\Delta_r S_m^\ominus$$

$$-8.37 = \Delta_r H_m^\ominus - 1473\Delta_r S_m^\ominus$$

$$\text{解得} \quad \Delta_r H_m^\ominus = -39.16 \text{ kJ} \quad \Delta_r S_m^\ominus = -20.9 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = -39.16 \times 10^3 - T(20.9) < 0$$

$$T \leq 1874 \text{ K}$$

6-22 指出附图中二组分凝聚系统相图内各相区的稳定相，指出三相线的相平衡关系。

解：各相区的稳定相相见右图

右面的三相线为 $C_2 \rightleftharpoons B+l$

中间的三相线为 $C_1+C_2 \rightleftharpoons l$

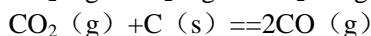
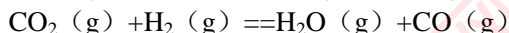
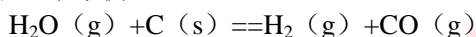
左面的三相线为 $\alpha+C_1 \rightleftharpoons l$

1. Ag_2O 分解的计量方程为 $\text{Ag}_2\text{O}(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{Ag}(\text{s}) + 1/2\text{O}_2(\text{g})$

当用 $\text{Ag}_2\text{O}(\text{s})$ 进行分解时，体系的组分数、自由度数和可能平衡共存的最大相数各为多少？

解： $C=S-R-R'=3-1-0=2$, $P=3$, $f=C+2-P=4-3=1$, $f_{\min}=0$, $P_{\max}=4$

3. 在制水煤气的过程中，五种物质： $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 、 $\text{C}(\text{s})$ 、 $\text{CO}(\text{g})$ 、 $\text{H}_2(\text{g})$ 和 $\text{CO}_2(\text{g})$ 相互建立如下三个平衡：



该体系的独立组分数为多少？

解：独立的化学反应的数目 $R=2$, $C=S-R-R'=5-2-0=3$

4. 已知 $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s})$ 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 101.325kPa 与 Na_2CO_3 水溶液及冰平衡共存的含水盐最多可有几种？

(2) 在 293.15K 时与水蒸气平衡共存的含水盐最多可有几种？

解：每增加一个含水盐就增加一个化学反应平衡条件，所以

$$C=(S+n)-(R+n)-R'=(S+n)-(0+n)-0=2$$

(1) $f^*=C+1-P=3-P$, $f^*=0$ 时, P 最大为 3, 现已经存在水溶液和冰两相, 所以最多还可以出现一种含水盐。

(2) $f^*=C+1-P=3-P$, $f^*=0$ 时, P 最大为 3, 现已经存在有水蒸气一相, 所以最多还可能出现两种含水盐。

8. 在 101.325kPa 时使水蒸气通入固体碘 (I_2) 和水的混合物, 蒸馏进行的温度为 371.6K, 使馏出的蒸气凝结, 并分析馏出物的组成。已知每 0.10kg 水中有 0.0819kg 碘。试计算该温度时固态碘的蒸气压。

$$\text{解: } \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{I}_2}} = \frac{py_{\text{H}_2\text{O}}}{py_{\text{I}_2}} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{I}_2}} = \frac{W_{\text{H}_2\text{O}} M_{\text{I}_2}}{W_{\text{I}_2} M_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{0.10 \times 0.254}{0.0819 \times 0.01802} = 17.21$$

$$\frac{101325 - p_{\text{I}_2}}{p_{\text{I}_2}} = 17.21, \quad p_{\text{I}_2} = 5564\text{Pa}$$

9. 已知固体苯的蒸气压在 273.15K 时为 3.27kPa, 293.15K 时为 12.303kPa, 液体苯的蒸气压在 293.15K 时为 10.021kPa, 液体苯的摩尔蒸发热为 $34.17\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。求: (1) 303.15K 时液体苯的蒸气压 (2) 苯的摩尔升华热。

(3) 苯的摩尔熔化热。

$$\text{解: (1) } \ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right), \quad \ln \frac{p_2}{10.02} = \frac{34170}{8.314} \left(\frac{1}{293.15} - \frac{1}{303.15} \right)$$

$$p_2 = 15.9\text{kPa}, \quad (2) \ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta_{\text{sub}} H_m}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right), \quad \ln \frac{12.303}{3.27} = \frac{\Delta_{\text{sub}} H_m}{R} \left(\frac{1}{273.15} - \frac{1}{293.15} \right)$$

$$\Delta_{\text{sub}} H_m = 44.11\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \quad \Delta_{\text{fus}} H_m = \Delta_{\text{sub}} H_m - \Delta_{\text{vap}} H_m = 9.94\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

10. NaCl—H₂O 所生成的二组分体系，在 252K 时有一个低共熔点，此时冰、NaCl·2H₂O（固）和浓度为 22.3%（质量百分数，下同）的 NaCl 水溶液平衡共存。在 264K 时不稳定化合物（NaCl·2H₂O）分解，生成 NaCl 和 27% 的 NaCl 水溶液。已知无水 NaCl 在水中的溶解度受温度影响不大（当温度升高时，溶解度略有增加）

（1）试绘出相图，并指出各部分存在的相平衡。

（2）若有 1.00kg 28% 的 NaCl 溶液，由 433K 冷却到 263K，问在此过程中最多能析出多少纯 NaCl？

解：（1）NaCl·2H₂O 中 NaCl 的含量为 0.619，相图如右侧所示。

（2）当 1.0kg 含 NaCl 28% 的溶液从 433K 冷却到 263K 时，已经开始析出 NaCl(s)，接近 264K 时，析出的 NaCl 的量可用杠杆原理计算

$$(1 - W_{\text{NaCl}})(28 - 27) = W_{\text{NaCl}}(100 - 28) \quad W_{\text{NaCl}} = 0.0137 \text{ kg}$$

13. 下图是 SiO₂-Al₂O₃ 体系在高温区间的相图，本相图在耐火材料工业上具有重要的意义，在高温下，SiO₂ 有白硅石和磷石英两种变体，AB 是这两种变体的转晶线，AB 线上为白硅石，之下为磷石英。

（1）指出各相区分别由哪些相组成；

（2）图中三条水平线分别代表哪些相平衡共存；

（3）画出从 x、y、z 点冷却的步冷曲线。（莫来石的组成为 2Al₂O₃·3SiO₂）

解：（1）各相区的相组成见相图

（2）上面的三相线为 l、莫来石(s)和 Al₂O₃(s) 三相；

中间的三相线为 l、莫来石(s)和白灰石(s) 三相；

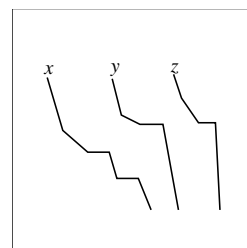
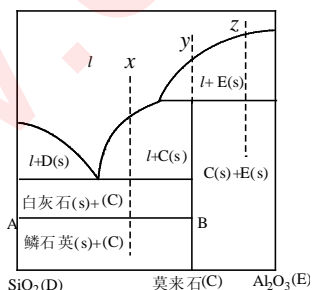
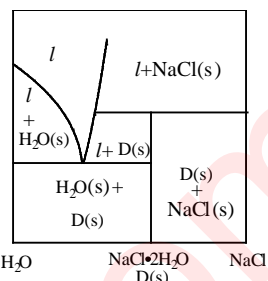
下面三相线为白灰石(s)、莫来石(s)和磷灰石三相。

18. Pb（熔点 600K）和 Ag 熔点 1233K）在 578K 时形成低共熔混合物。已知 Pb 熔化时吸热 4858J·mol⁻¹。设溶液是理想溶液。试计算低共熔物的组成。

解：溶液是理想溶液所以有

$$\ln x_A = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_m(A)}{R} \left(\frac{1}{T_f^*} - \frac{1}{T_f} \right), \quad \ln x_{\text{Pb}} = \frac{4858}{8.314} \left(\frac{1}{600} - \frac{1}{578} \right)$$

$$x_{\text{Pb}} = 0.9636 \quad x_{\text{Ag}} = 0.0364$$



$$\alpha = \frac{3.652 \times 10^{-4}}{271.4 \times 10^{-4}} = 1.345 \times 10^{-2}$$

$$(2) R_{H_2O} = \frac{R_{KCl} \kappa_{KCl}}{\kappa_{H_2O}} = \frac{525 \times 0.14114}{2 \times 10^{-4}} \Omega = 370650 \Omega$$

第八章南大

5. 电池 $Zn(S) | ZnCl_2(0.05 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}) | AgCl(s) + Ag(s)$ 的电动势 $E = [1.015 - 4.92 \times 10^{-4}(T/K - 298)] \text{ V}$ 试计算在 298K 当电池有 2mol 电子的电量输出时, 电池反应的 $\Delta_r G_m$ 、 $\Delta_r H_m$ 、 $\Delta_r S_m$ 和此过程的可逆热效应 Q_R 。

解: $E = 1.015 - 4.92 \times 10^{-4}(T - 298)$ 当 $T = 298 \text{ K}$ 时

$$\Delta_r G_m = -2 \times 96484 \times 1.015 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = -195862.5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$E = 1.015 - 4.92 \times 10^{-4} T + 0.1466 = 0.868 - 4.92 \times 10^{-4} T$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = -4.92 \times 10^{-4} \text{ V} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta_r S_m = -2 \times 96484 \times 4.92 \times 10^{-4} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = -94.9 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H_m = \Delta_r G_m + T \Delta_r S_m = [-195860 - 298 \times 94.9] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -224.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$Q_R = T \Delta_r S_m = 298 \times (-94.9) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -28.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

6. 一个可逆电动势为 1.07V 的原电池, 在恒温槽中恒温至 293K。当此电池短路时 (即直接发生化学反应, 不作电功), 有 1000C 的电量通过。假定电池中发生的反应与可逆放电时的反应相同, 试求以此电池和恒温槽都看作体系时总的熵变化。如果要分别求算恒温槽和电池的熵变化。还需何种数据?

$$\text{解: } n = \frac{1000}{96484} \text{ mol} = 0.01036 \text{ mol}$$

$$\text{当电池不作电功时 } Q_p = \Delta_r H_m \quad \text{恒温槽 } \Delta S_{\text{槽}} = -\frac{\Delta_r H_m}{T}$$

$$\text{电池的熵变按可逆放电时计算 } Q_r = \Delta_r H_m + zFE \quad \Delta S_{\text{体}} = \frac{\Delta_r H_m + zFE}{T}$$

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{总}} &= \Delta S_{\text{体}} + \Delta S_{\text{槽}} \\ &= \frac{\Delta_r H_m + zFE - \Delta_r H_m}{T} = \frac{zFE}{T} = \frac{0.013 \times 96484 \times 1.07}{293} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = 3.65 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

如果要分别求算电池和恒温槽的熵变, 必须求出 $\Delta_r H_m$ 或知道 $\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$ 才行。

10. 试设计一个可逆电池, 使其中进行下述反应 $Fe^{2+}(a_1) + Ag^+(a_2) \rightleftharpoons Ag(s) + Fe^{3+}(a_3)$

(1) 写出电池的表示式

(2) 计算上述电池反应在 298K, 反应进度为 1 时的平衡常数 K^\ominus 。

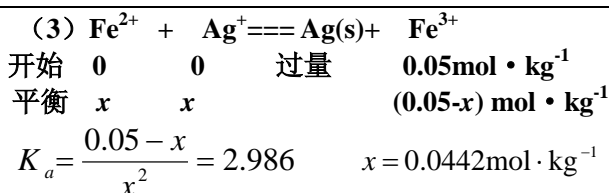
(3) 若将过量的银粉加到浓度为 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 $Fe(NO_3)_3$ 溶液中, 求当反应达到平衡后 Ag^+ 的浓度为多少? (设活度系数均为 1)

解: (1) $Pt, Fe^{2+}(a_1), Fe^{3+}(a_3) \parallel Ag^+(a_2), Ag$

(2) $E^\ominus(Ag^+, Ag) = 0.799 \text{ V}$, $E^\ominus(Fe^{3+}, Fe^{2+}) = 0.771 \text{ V}$

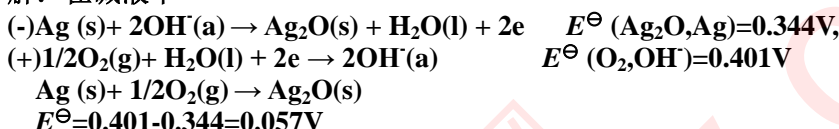
$$E^\ominus = 0.799 - 0.771 = 0.0281 \text{ V} = \frac{RT}{F} \ln K_a = \frac{8.314 \times 298}{96484} \ln K_a$$

$$K_a = 2.986$$



11. 试设计一个合适电池判断在 298K 时, 将金属银插在碱溶液中, 在通常的空气中银是否会被氧化? (空气中氧的分压为 $0.21 \times p^\ominus$)。如果在溶液中加入大量的 CN^- , 情况又怎样? 已知: $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- + e \rightarrow \text{Ag(s)} + 2\text{CN}^- \quad E^\ominus = -0.31\text{V}$

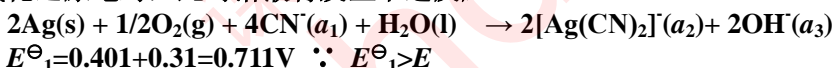
解: 在碱液中



$$E = 0.057 - \frac{8.314 \times 298}{2 \times 96484} \ln \left(\frac{1}{0.21 p^\ominus / p^\ominus} \right)^{1/2} \quad V = 0.047\text{V} > 0$$

能氧化

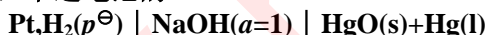
若在溶液中加入大量的 CN^- , 再比较 $E^\ominus([\text{Ag}(\text{CN})_2]^-, \text{Ag}) = -0.31\text{V}$, 还原电位相距越远越易组成氧化还原电对, 此时溶液将发生下述反应。



∴ 这时 Ag 被络合成 $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, 而不能生成氧化银。

14. 根据下列在 298K 和 p^\ominus 下的数据, 计算 HgO(s) 在该温度时的离解压。

(1) 下述电池的 $E^\ominus = 0.9265\text{V}$

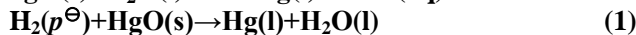
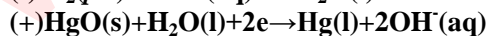
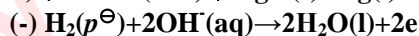


(2) $\text{H}_2(p^\ominus) + 1/2\text{O}_2(p^\ominus) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O(l)} \quad \Delta_r H^\ominus_m = -285.85 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

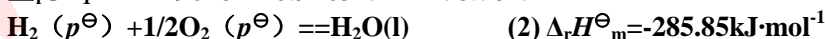
(3) 298K 时下列物质的摩尔熵值

化合物	HgO(s)	$\text{O}_2(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O(l)}$	Hg(l)	$\text{H}_2(\text{g})$
$S^\ominus_m / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	73.22	205.1	70.08	77.4	130.7

解: $\text{Pt, H}_2(p^\ominus) \mid \text{NaOH}(a=1) \mid \text{HgO(s)} + \text{Hg(l)}$

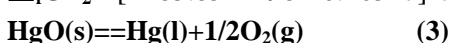


$$\Delta_r G^\ominus_1 = -2 \times 96484 \times 0.9265 \text{ kJ} = -178.78 \text{ kJ}$$



$$\Delta_r S^\ominus_2 = [70.08 - 1/2 \times 205.1 - 130.7] \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = -163.17 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G^\ominus_2 = [-285.85 + 298 \times 0.16317] \text{ kJ} = -237.23 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$\Delta G^\ominus_3 = \Delta G^\ominus_1 - \Delta G^\ominus_2 = [-178.784 + 237.23] \text{ kJ} = 58.45 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta G^\ominus_3 = -RT \ln \left(\frac{p_{\text{O}_2}}{p^\ominus} \right)^{1/2}$$

$$58450 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -8.314 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 298 \text{ K}^{-1} \ln \left(\frac{p_{\text{O}_2}}{101325 \text{ Pa}} \right)^{1/2}$$

$$p_{\text{O}_2} = 3.268 \times 10^{-16} \text{ Pa}$$

15. 在 273~318K 范围内, 下述电池的电动势与温度的关系可由所列公式表示:



$$E = [461.7 - 0.144(T/\text{K} - 298) + 0.00014(T/\text{K} - 298)^2] \text{ mV}$$



$$E = [925.63 - 0.2948(T/\text{K} - 298) + 0.00049(T/\text{K} - 298)^2] \text{ mV}$$

已知 $\text{H}_2\text{O(l)}$ 的 $\Delta_f H_m^\ominus = -285.85 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta_f G_m^\ominus = -237.19 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 试分别计算 HgO(s) 和 $\text{Cu}_2\text{O(s)}$ 在 298K 时的 $\Delta_f G_m^\ominus$ 和 $\Delta_f H_m^\ominus$ 值。

解: 根据 Nerst 方程可得反应 (1) $2\text{Cu(s)} + \text{HgO(s)} = \text{Cu}_2\text{O(s)} + \text{Hg(l)}$ $E_1 = E^\ominus_1$
反应 (2) $\text{HgO(s)} + \text{H}_2(p^\ominus) = \text{H}_2\text{O(l)} + \text{Hg(l)}$ $E_2 = E^\ominus_2$

由反应 (2) $T = 298 \text{ K}$ 时

$$\Delta G^\ominus_2 = -zFE^\ominus_2 = -2 \times 96484 \times 925.63 \times 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -178.62 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta G^\ominus_2 = \Delta_f G_m^\ominus(\text{H}_2\text{O(l)}) - \Delta_f G_m^\ominus(\text{HgO(s)})$$

$$-178.62 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -237.19 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - \Delta_f G_m^\ominus(\text{HgO(s)})$$

$$\Delta_f G_m^\ominus(\text{HgO(s)}) = -58.57 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = [-0.2948 + 2 \times 0.00049(T/\text{K} - 298)] \text{ mV} \cdot \text{K}^{-1} \quad \Delta H^\ominus_2 = \Delta G^\ominus_2 + zTF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$$

$$\Delta H^\ominus_2 = \{-178.62 + 2 \times 298 \times 96484[-0.2948 + 2 \times 0.00049(T/\text{K} - 298)] \times 10^{-6}\} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= -195.57 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H^\ominus_2 = \Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O(l)}) - \Delta_f H_m^\ominus(\text{HgO(s)})$$

$$-195.57 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -285.85 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - \Delta_f H_m^\ominus(\text{HgO(s)})$$

$$\Delta_f H_m^\ominus(\text{HgO(s)}) = -90.28 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

由反应 (1) $T = 298 \text{ K}$ 时

$$\Delta G^\ominus_1 = -zFE^\ominus_1 = -2 \times 96484 \times 461.7 \times 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -89.093 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta G^\ominus_1 = \Delta_f G_m^\ominus(\text{Cu}_2\text{O(s)}) - \Delta_f G_m^\ominus(\text{HgO(s)})$$

$$-89.093 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = \Delta_f G_m^\ominus(\text{Cu}_2\text{O(s)}) + 58.57 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f G_m^\ominus(\text{Cu}_2\text{O(s)}) = -147.66 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = [-0.144 + 2 \times 0.00014(T/\text{K} - 298)] \text{ mV} \cdot \text{K}^{-1} \quad \Delta H^\ominus_1 = \Delta G^\ominus_1 + zTF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$$

$$\Delta H^\ominus_1 = \{-89.093 + 2 \times 298 \times 96484[-0.144 + 2 \times 0.00014(T/\text{K} - 298)] \times 10^{-6}\} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

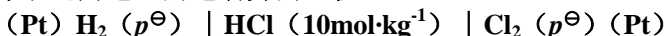
$$= -97.37 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H^\ominus_1 = \Delta_f H_m^\ominus(\text{Cu}_2\text{O(s)}) - \Delta_f H_m^\ominus(\text{HgO(s)})$$

$$-97.37 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = \Delta_f H_m^\ominus(\text{Cu}_2\text{O(s)}) + 90.28 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

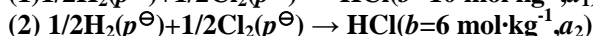
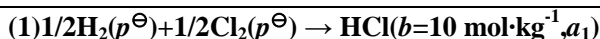
$$\Delta_f H_m^\ominus(\text{Cu}_2\text{O(s)}) = -187.65 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

16. 298K 时, $10 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $6 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 HCl 水溶液中 HCl 的分压分别为 560 和 18.7Pa, 试计算下述两电池的电动势的差值。



解: (-) $1/2 \text{H}_2(p^\ominus) - e \rightarrow \text{H}^+(b)$

(+) $1/2 \text{Cl}_2(p^\ominus) + e \rightarrow \text{Cl}^-(b)$



$$E_1 = E^\ominus - \frac{RT}{F} \ln a_1 \quad E_2 = E^\ominus - \frac{RT}{F} \ln a_2$$

$$\Delta E = E_2 - E_1 = -\frac{RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1} \quad \because \text{亨利定律 } a_B = \frac{p_B}{k_B}$$

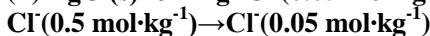
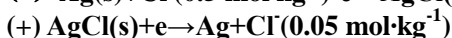
$$\therefore \Delta E = -\frac{RT}{F} \ln \frac{p_2}{p_1} = -\frac{8.314 \times 298}{96484} \ln \frac{18.7}{560} \text{ V} = 0.0873 \text{ V}$$

18. 已知 298K 时下述电池的实测电动势为 0.0536V,



在 0.5 和 0.05mol·kg⁻¹ 的 KCl 溶液中 γ_{\pm} 值分别为 0.649 和 0.812, 计算 Cl⁻ 离子的迁移数。

解: (-) $\text{Ag}(s) + \text{Cl}^-(0.5 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}) \rightarrow \text{AgCl}(s)$



$$E_{\text{无液接}} = -\frac{RT}{F} \ln \frac{a_{0.05}}{a_{0.5}} = -\frac{RT}{F} \ln \frac{0.05 \times 0.812}{0.5 \times 0.649} = 0.0534 \text{ V}$$

$$E_{\text{液接}} = E_{\text{实测}} - E_{\text{无液接}} = [0.0536 - 0.0534] \text{ V} = 0.0002 \text{ V}$$

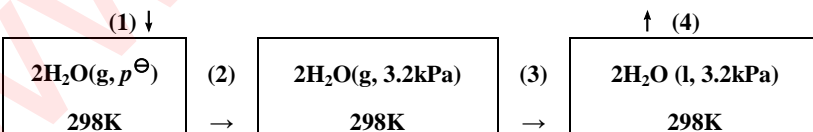
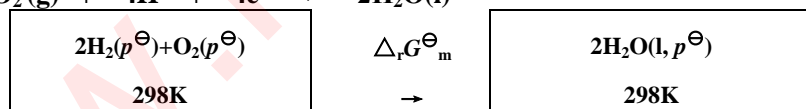
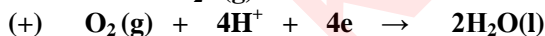
$$E_{\text{液接}} = 0.0002 = (t_+ - t_-) \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{0.5}}{a_{0.05}} = (1 - 2t_-) 0.0591 \lg \frac{0.5 \times 0.649}{0.05 \times 0.812}$$

$$t_- = 0.4982 \quad t_+ = 0.5018$$

21. 已知 298K 时, $2\text{H}_2\text{O}(g) \rightleftharpoons 2\text{H}_2(g) + \text{O}_2(g)$ 反应的平衡常数为 9.7×10^{-81} , 这时 H₂O 的饱和蒸气压为 3200Pa 试求 298K 时下述电池的电动势 E。



解: (-) $2\text{H}_2(g) - 4e \rightarrow 4\text{H}^+$

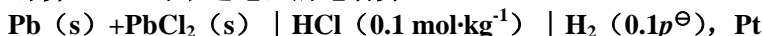


$$\Delta G_1^\ominus = -RT \ln K^\ominus \quad \Delta G_2^\ominus = \int_{101.325}^{3.2} V_g dp \quad \Delta G_3^\ominus = 0 \quad \Delta G_4^\ominus = \int_{3.2}^{101.325} V_l dp$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = \Delta G_1^\ominus + \Delta G_2^\ominus + \Delta G_3^\ominus + \Delta G_4^\ominus = -RT \ln K^\ominus + \int_{101.325}^{3.2} (V_g - V_l) dp$$

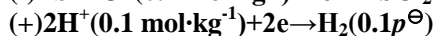
$$\Delta_r G_m^\ominus = -zFE^\ominus \quad E^\ominus = 1.227 \text{ V}$$

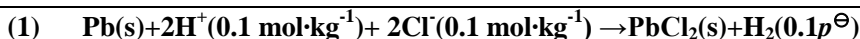
22. 计算 298K 时下述电池的电动势 E



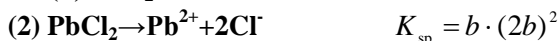
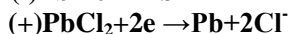
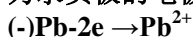
已知 $E^\ominus(\text{Pb}^{2+}, \text{Pb}) = -0.126 \text{ V}$, 298K 时 $\text{PbCl}_2(s)$ 在水中饱和溶液的浓度为 $0.039 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$, 设活度系数为 1。

解: 所求电池反应为:





为求负极的电极电势设计如下电池:

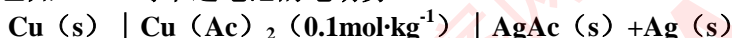


$$E_2^\ominus = \frac{RT}{2F} \ln K_{\text{sp}} = \frac{RT}{2F} \ln [0.039 \times (2 \times 0.039)^2] = -0.1072 \text{ V} = E_{\text{PbCl}_2, \text{Pb}, \text{Cl}^-}^\ominus - E_{\text{Pb}^{2+}, \text{Pb}}^\ominus$$

$$E_{\text{PbCl}_2, \text{Pb}, \text{Cl}^-}^\ominus = [-0.1072 - 0.126] \text{ V} = -0.2332 \text{ V}$$

$$E_1 = E_1^\ominus - \frac{RT}{zF} \ln \frac{0.1 p^\ominus}{(0.1)^2 (0.1)^2} = [0.2332 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{1}{0.1^3}] \text{ V} = 0.1447 \text{ V}$$

23. 已知 298K 时下述电池的电动势 $E=0.372 \text{ V}$ 。



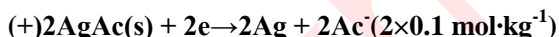
温度升至 308K 时, $E=0.374 \text{ V}$, 又已知 298K 时 $E_{\text{Ag}^+, \text{Ag}}^\ominus=0.799 \text{ V}$, $E_{\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}}^\ominus=0.337 \text{ V}$ 。

(1) 写出电极反应和电池反应

(2) 298K 时, 当电池可逆地输出 2mol 电子的电量时, 求电池反应的 $\Delta_r G_m$, $\Delta_r H_m$, 和 $\Delta_r S_m$ 。设电动势 E 随 T 的变化率有定值。

(3) 求醋酸银 AgAc(s) 的溶度积 K_{sp} 。(设活度系数均为 1)

解:



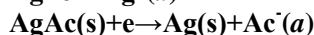
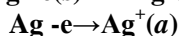
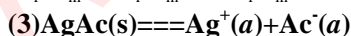
$$E_{298} = (E_{\text{AgAc}, \text{Ag}, \text{Ac}^-}^\ominus - E_{\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}}^\ominus) - \frac{RT}{2F} \ln [0.1 \times (0.1 \times 2)^2]$$

$$E_{\text{AgAc}, \text{Ag}, \text{Ac}^-}^\ominus = [0.372 + \frac{RT}{2F} \ln 0.004 + 0.337] \text{ V} = 0.638 \text{ V}$$



$$\Delta_r S_m = 2 \times 96484 \left(\frac{E_{308} - E_{298}}{T_{308} - T_{298}} \right) = 2 \times 96484 \left(\frac{0.374 - 0.372}{308 - 298} \right) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = 38.59 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

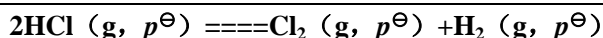
$$\Delta_r H_m = \Delta_r G_m + T \Delta_r S_m = [71780 - 298 \times 38.59] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -60.29 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



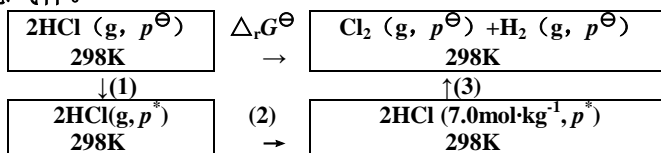
$$E^\ominus = [0.638 - 0.799] \text{ V} = \frac{RT}{F} \lg K_{\text{sp}}$$

$$K_{\text{sp}} = 1.87 \times 10^{-3}$$

27. 已知 298K 时浓度为 $7.0 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 HCl 水溶液中, 离子的平均活度系数 $\gamma_{\pm}=4.66$ 。该溶液上方 HCl(g) 的平衡分压为 46.40 Pa , 电极 $\text{Cl}^-(a_{\text{Cl}^-}) \mid \text{Cl}_2(p_{\text{Cl}_2})$, Pt 的标准电极电势为 1.3595 V , 求该温度下, 下述反应的平衡常数 K^\ominus 。



解：设气体为理想气体。



$$\Delta_r G^\ominus = \int_p^{p^*} V dp + 0 + \Delta_r G_3$$

$$\because \int_p^{p^*} V dp = 2RT \ln \frac{46.40}{101325} = -38.10\text{kJ}$$

$$\Delta_r G_4 = -2FE = -2F(0 - 1.3595 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{a_+^2 \cdot a_-^2}) = 227.80\text{kJ}$$

$$\therefore \Delta_r G^\ominus = 189.70\text{kJ} \quad \Delta_r G^\ominus = -RT \ln K^\ominus \quad K^\ominus = 5.59 \times 10^{-34}$$

30. 在 298K 时有下述电池 $\text{Pt}, \text{H}_2(p^\ominus) | \text{HI}(m) | \text{AuI}(s) + \text{Au}(s)$

已知当 HI 浓度 $b = 1 \times 10^{-4} \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时, $E = 0.97\text{V}$; 当 $b = 3.0 \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时, $E = 0.41\text{V}$, 电极 $\text{Au}^+ | \text{Au}(s)$ 的 E^\ominus 值为 1.68V , 试求:

(1) HI 溶液浓度为 $3.0 \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时的 γ_\pm

(2) AuI (S) 的活度积 K_{sp} 。

解: (1) 电池反应: $1/2\text{H}_2(p^\ominus) + \text{AuI}(s) \rightarrow \text{Au}(s) + \text{H}^+(b) + \text{I}^-(b)$

由于 $b = 1 \times 10^{-4} \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 数值很小, 可以认为 $\gamma_\pm = 1$,

$$E_{\text{I}^-, \text{AuI}, \text{Au}}^\ominus = E + 0 + \frac{RT}{F} \ln b^2 = 0.4970\text{V}$$

当 $b = 3.0 \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时 $E = 0.41\text{V}$

$$E_{\text{I}^-, \text{AuI}, \text{Au}}^\ominus = E + 0 + \frac{RT}{F} \ln (\gamma_\pm b)^2 = 0.4970\text{V}$$

$$\gamma_\pm = 1.817$$

(2) AuI 的离解反应: $\text{AuI}(s) \rightleftharpoons \text{Au}(b) + \text{I}^-(b)$

电池: $\text{Au} | \text{Au}^+(b) || \text{I}^-(b) | \text{AuI}(s) | \text{Au}(s)$

$$E^\ominus = [0.4970 - 1.68]\text{V} = -1.183\text{V} = \frac{RT}{zF} \ln K_a$$

$$K_{sp} = 9.83 \times 10^{-21}$$

36. 在 298K 时, 有下列两个电池:

① $\text{Ag} + \text{AgCl}(s) | \text{HCl 乙醇溶液}(m_1) | \text{H}_2(p^\ominus), \text{Pt} - \text{Pt}, \text{H}_2(p^\ominus) | \text{HCl (乙醇溶液 } m_2) | \text{AgCl}(s) + \text{Ag}(s)$

② $\text{Ag} + \text{AgCl}(s) | \text{HCl 乙醇溶液}(m_1) | \text{HCl (乙醇溶液 } m_2) | \text{AgCl}(s) + \text{Ag}(s) p^\ominus$

已知 HCl 乙醇溶液的浓度 m_1 和 m_2 分别为 8.238×10^{-2} 和 $8.224 \times 10^{-3} \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$, 两电池电动势分别为 $E_1 = 8.22 \times 10^{-2}\text{V}$ 和 $E_2 = 5.77 \times 10^{-2}\text{V}$, 试求:

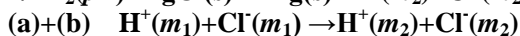
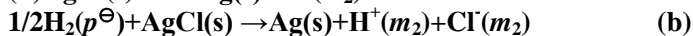
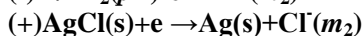
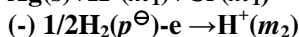
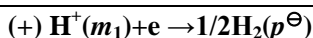
(1) 在两种 HCl 乙醇溶液中离子平均活度系数的比值 $\gamma_{\pm 1}/\gamma_{\pm 2}$ 。

(2) H^+ 离子在 HCl 乙醇溶液中的迁移数 t_+ 。

(3) H^+ 和 Cl^- 离子的无限稀释离子摩尔电导率 $\lambda_{\text{H}^+}^\infty$ 和 $\lambda_{\text{Cl}^-}^\infty$ 的值。

已知 $\lambda_{\text{M}}^\infty(\text{HCl}) = 8.38 \times 10^{-3} \text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

解: (1) $(-)\text{Ag}(s) + \text{Cl}^-(m_1) - e \rightarrow \text{AgCl}(s)$



$$E = -\frac{RT}{F} \ln \frac{(a_+ \cdot a_-)_2}{(a_+ \cdot a_-)_1} = -\frac{RT}{F} \ln \left(\frac{a_{\pm 2}}{a_{\pm 1}} \right)^2 = -\frac{2RT}{F} \ln \frac{(\gamma_{\pm} \cdot m_{\pm})_2}{(\gamma_{\pm} \cdot m_{\pm})_1}$$

$$0.0822 = -\frac{2RT}{F} \ln \frac{(\gamma_{\pm} \times 8.224 \times 10^{-3})_2}{(\gamma_{\pm} \times 8.238 \times 10^{-2})_1} \quad \frac{\gamma_{\pm 2}}{\gamma_{\pm 1}} = 2.02$$

(2) 电池②的反应为 $\text{Cl}^-(m_1) \rightarrow \text{Cl}^-(m_2)$

$$E_{\text{实测}} = E_{\text{无液接}} + E_{\text{液接}} = -\frac{2RT}{F} \ln \frac{(\gamma_{\pm} \cdot m_{\pm})_2}{(\gamma_{\pm} \cdot m_{\pm})_1} = -(t_+ - t_-) \frac{2RT}{F} \ln \frac{(\gamma_{\pm} \cdot m_{\pm})_2}{(\gamma_{\pm} \cdot m_{\pm})_1}$$

$$E_{\text{实测}} = -\frac{RT}{F} \ln \frac{(\gamma_{\pm} \cdot m_{\pm})_2}{(\gamma_{\pm} \cdot m_{\pm})_1} = -2t_+ \frac{RT}{F} \ln \frac{(\gamma_{\pm} \cdot m_{\pm})_2}{(\gamma_{\pm} \cdot m_{\pm})_1}$$

$$E_{\text{实测}} = 0.0577\text{V} \text{ 和 } \frac{\gamma_{\pm 2}}{\gamma_{\pm 1}} = 2.02 \text{ 代入上式, 解出 } t_+ = 0.702 \quad t_- = 0.298$$

$$(3) \quad t_+ = \frac{\nu_+ \lambda_+^\infty}{\lambda_{\text{HCl}}^\infty}$$

$$\lambda_{\text{H}^+}^\infty = 0.702 \times 8.38 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} = 5.88 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\lambda_{\text{Cl}^-}^\infty = 0.298 \times 8.34 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} = 2.5 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

2. 已知汞溶液中粒子（设为球形）的直径为 22nm，每 dm^3 溶胶中含 Hg 为 $8 \times 10^{-5} \text{kg}$ ，试问每 1cm^3 的溶胶中粒子数为多少？其总表面积为若干？把 $8 \times 10^{-5} \text{kg}$ 的汞滴分散成上述溶胶时表面吉布斯函数增加了多少？已知汞的密度为 $13.6 \text{kg} \cdot \text{dm}^{-3}$ ，汞-水的界面张力为 $0.375 \text{N} \cdot \text{m}^{-1}$ 。

解：直径为 22nm 汞滴的体积为：
$$V = \frac{4}{3} \pi r^3 = \frac{4}{3} \pi \times \left(\frac{22}{2} \times 10^{-9} \right)^3 = 5.576 \times 10^{-24} \text{m}^3$$

每 1dm^3 溶液中粒子数为：
$$N = \frac{8 \times 10^{-5} \times 1 \times 10^{-3}}{13.6} \cdot \frac{1}{5.576 \times 10^{-24} \times 10^3} = 1.054 \times 10^{12}$$

$$A_s = n \times 4\pi r^2 = 1.05478 \times 10^{12} \times 4\pi \times \left(\frac{22}{2} \times 10^{-9} \right)^2 \text{m}^2 = 1.6032 \times 10^{-3} \text{m}^2$$

$$5.882 \times 10^{-9} = \frac{4}{3} \pi r_0^3 \quad r_0 = 1.12 \times 10^{-3} \text{m}$$

$$\Delta G = \gamma \Delta A = 0.375 \times [1.6032 \times 10^{-3} - 3.1415 \times (1.12 \times 10^{-3})] \text{J} = 5.95 \times 10^{-4} \text{J}$$

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

解: 当设接触角为 0° 时, 毛细管半径等于曲率半径。达平衡时 $\Delta p = \frac{2\gamma}{r} = \rho gh$

$$h = \frac{2\gamma}{\rho gr} = \frac{2 \times 0.072}{1000 \times 9.8 \times \left(\frac{1}{2} \times 1 \times 10^{-6}\right)} \text{m} = 29.38 \text{m}$$

7. 求在 283K 时, 可逆地使纯水表面增加 1.0m^2 的面积, 吸热 0.04J 。求该过程的 ΔG 、 W 、 ΔU 、 ΔH 、 ΔS 和 ΔA 各为多少? 已知该温度下纯水的表面吉布斯函数为 $0.074\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$ 。

解: $\gamma = 0.074\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$ $\Delta G = 0.074 \times 1.0\text{J} = 0.074\text{J} = \Delta A = W$

$$\Delta U = Q + W = [0.04 + 0.074]\text{J} = 0.114\text{J} \quad \Delta H = \Delta U$$

$$\Delta S = \frac{\Delta U - \Delta G}{T} = \frac{0.114 - 0.074}{283} \text{J}\cdot\text{K}^{-1} = 1.41 \times 10^{-4} \text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

9. 将正丁醇 ($M=74$) 蒸气骤冷至 273K, 发现其过饱和度 (即 p/p^*) 约达到 4, 方能自行凝结为液滴, 若在 273K 时, 正丁醇的表面张力 $\gamma=0.026\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$, 密度 $\rho=1000\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$, 试计算:

(1) 在此过饱和度下开始凝结的液滴的半径。(2) 每一液滴中所含正丁醇的分子数。

$$\text{解: (1) } \ln \frac{p_r}{p^*} = \frac{2\gamma M}{RT\rho r} \quad \ln 4 = \frac{2 \times 0.026 \times 74 \times 10^{-3}}{8.314 \times 273 \times 1000 r} \quad r = 1.23 \times 10^{-9} \text{m}$$

(2) 每一液滴的质量为:

$$m = \frac{4}{3} \pi r^3 \times \rho = \frac{4}{3} \times 3.14 \times (1.23 \times 10^{-9})^3 \times 1000 \text{kg} = 7.795 \times 10^{-24} \text{kg}$$

$$n = \frac{m}{M} \times L_0 = \frac{7.795 \times 10^{-24}}{74 \times 10^{-3}} \times 6.023 \times 10^{23} = 63.4$$

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

$$\text{解: } \ln \frac{p_r}{p} = \frac{2\gamma M}{RT\rho r} \quad \ln \frac{p_r}{101.325} = \frac{2 \times 0.0589 \times 18 \times 10^{-3}}{8.314 \times 373 \times 958 \times 1 \times 10^{-7}} \quad p_r = 99.89 \text{kPa}$$

气泡内的压力小于外压, $1 \times 10^{-7}\text{m}$ 的小气泡蒸发不出来。

11. 水蒸气骤冷会发生过饱和现象。在夏天的乌云中, 用飞机撒干冰微粒, 使气温骤降至 293K, 水气的过饱和度 (p/p_s) 达 4。已知在 293K 时, 水的表面张力为 $0.072\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$, 密度过 $997\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$, 试计算: (1) 在此时开始形成雨滴的半径。(2) 每一雨滴中所含水分子数。

$$\text{解: (1) } \ln \frac{p_r}{p} = \frac{2\gamma M}{RT\rho r} \quad \ln 4 = \frac{2 \times 0.072 \times 18 \times 10^{-3}}{8.314 \times 293 \times 997 r} \quad r = 7.79 \times 10^{-10} \text{m}$$

(2) 每一液滴的质量为:

$$m = \frac{4}{3} \pi r^3 \times \rho = \frac{4}{3} \times 3.14 \times (7.79 \times 10^{-10})^3 \times 997 = 1.974 \times 10^{-24} \text{kg}$$

$$n = \frac{m}{M} \times L_0 = \frac{1.974 \times 10^{-24}}{18 \times 10^{-3}} \times 6.023 \times 10^{23} = 66$$

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

$$\text{解: } \ln \frac{c}{c_0} = \frac{2\gamma M}{RT\rho r} \quad \ln \frac{c}{5.9 \times 10^{-3}} = \frac{2 \times 0.0257 \times 18 \times 10^{-3}}{8.314 \times 298 \times 1566 \times \frac{0.01}{2} \times 10^{-6}}$$

$$c = 9.2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \quad s = \frac{c \times M_B}{\rho} = \frac{9.2 \times 10^{-3} \times 168 \times 10^{-3}}{1.0} = 1.545 \times 10^{-3}$$

15. 在 298K, 乙醇水溶液的表面张力与溶液活度之间的关系为 $\gamma=\gamma_0-Aa+Ba^2$, 式中 $A=5 \times 10^{-4} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$; $B=2 \times 10^{-4} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$, 求活度 $a=0.5$ 时的表面吸附量 Γ_2 为多少?

$$\text{解: } \frac{d\gamma}{dc} = -A + 2Ba$$

$$\Gamma = -\frac{a}{RT} \frac{d\gamma}{da} = -a \frac{a}{RT} (-A + 2Ba) = \frac{0.5}{8.314 \times 298} (-5 \times 10^{-4} + 2 \times 2 \times 10^{-4} \times 0.5) \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$$

$$= 6.054 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$$

16. 在 298K 时有一月桂酸的水溶液, 当表面压为 $1.0 \times 10^{-4} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ 时, 每个月桂酸分子的截面积为 $3.1 \times 10^{-17} \text{ m}^2$, 假定表面膜可看作是二度空间的理想气体, 试计算二度空间的气体常数, 将此结果与三度空间的气体常数 ($R=8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$) 比较。

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

$$R = \frac{\pi A}{n^\sigma T} = \frac{1.0 \times 10^{-4} \times 3.1 \times 10^{-17} \times 6.023 \times 10^{23}}{1 \times 298} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 6.26 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

17. 在 298K 时, 用刀片切下稀肥皂水的极薄表面层 0.03 m^2 , 得到 $2 \times 10^{-3} \text{ dm}^3$ 溶液, 发现其中含肥皂为 $4.013 \times 10^{-5} \text{ mol}$, 而其同体积的本体溶液中含肥皂为 $4.00 \times 10^{-5} \text{ mol}$, 试计算该溶液的表面张力。已知 298K 时, 纯水的表面张力为 $0.072 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$, 设溶液的表面张力与肥皂活度呈线性关系, $\gamma=\gamma_0-Aa$, 活度系数为 1

$$\text{解: } \Gamma = \frac{n_2 - n_1}{A} = \frac{(4.013 - 4.00) \times 10^{-5}}{0.03} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} = 4.33 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2}$$

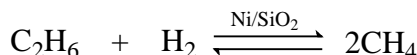
$$\Gamma = -\frac{a}{RT} \frac{d\gamma}{da} = -\frac{a}{RT} \times (-A) = \frac{\gamma_0 - \gamma}{RT}$$

$$\gamma = \gamma_0 - \Gamma RT = [0.072 - 4.33 \times 10^{-6} \times 8.314 \times 298] \text{ N} \cdot \text{m}^{-1} = 0.0617 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$$

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

$$\text{解: } \cos \theta = \frac{\gamma_{s-g} - \gamma_{s-l}}{\gamma_{l-g}} = \frac{1.0 - 1.77}{0.88} = -0.875 \quad \theta = 151^\circ$$

26. 某多相催化反应



在 464K 时测得数据如下:

$p(\text{H}_2)/\text{kPa}$	10	20	40	20	20	20
----------------------------	----	----	----	----	----	----

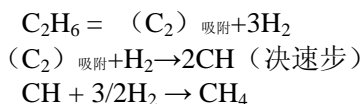
表面现象

$p(\text{C}_2\text{H}_6)/\text{kPa}$	3.0	3.0	3.0	1.0	3.0	10
r/r_0	3.10	1.00	0.20	0.29	1.00	2.84

r 代表反应速率, r_0 是当 $p_{\text{H}_2} = 20\text{kPa}$ 和 $p_{\text{C}_2\text{H}_6} = 3.0\text{kPa}$ 时的反应速率。试求

(1) 若反应速率公式可表示为 $r = kp_{\text{H}_2}^n \cdot p_{\text{C}_2\text{H}_6}^m$, 根据以上数据求出 m 和 n 各为多少?

(2) 证明反应历程可用下式表示:



$$\text{解: (1)} \quad \frac{r_1}{r_3} = \frac{3.10}{0.2} = \left(\frac{10}{40}\right)^n \quad n = -2$$

$$\frac{r_2}{r_4} = \frac{1.00}{0.29} = \left(\frac{30}{10}\right)^m \quad m = 1$$

(2) 依题条件第二步为决速步 $r = kp_{\text{H}_2}^n \cdot [(\text{C}_2)_{\text{吸附}}]$

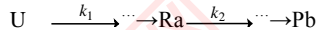
并设第一步为快平衡,

$$(\text{C}_2)_{\text{吸附}} = \frac{k_1}{k_{-1}} \cdot \frac{p_{\text{C}_2\text{H}_6}}{p_{\text{H}_2}^2} \quad r = k_3 p_{\text{H}_2}^n \cdot \frac{k_1 p_{\text{C}_2\text{H}_6}}{k_{-1} p_{\text{H}_2}^2} = k p_{\text{C}_2\text{H}_6} p_{\text{H}_2}^{-2}$$

第三步为快速步骤不影响速率方程, 因此与 (1) 结果相同。

南大习题

8. 某天然矿含放射性元素铀 (U)，其蜕变反应为



设已达稳态放射蜕变平衡，测得镭与铀的浓度比保持为 $\frac{[\text{Ra}]}{[\text{U}]} = 3.47 \times 10^{-7}$ ，稳定产物铅与铀

的浓度比为 $\frac{[\text{Pb}]}{[\text{U}]} = 0.1792$ ，已知镭的半衰期为 1580 年。

(1) 求铀的半衰期。

(2) 估计此矿的地质年龄。(计算时可作适当的近似)。

解：(1) 对于连串反应，达稳态放射蜕变平衡时， $\frac{[\text{Pb}]}{[\text{U}]} \gg \frac{[\text{Ra}]}{[\text{U}]}$ ，说明 $k_2 \gg k_1$

对 Ra 进行稳态处理 $\frac{d[\text{Ra}]}{dt} = k_1[\text{U}] - k_2[\text{Ra}] = 0$

$$\frac{[\text{Ra}]}{[\text{U}]} = \frac{k_1}{k_2} = 3.47 \times 10^{-7} \quad \therefore k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}}$$

$$\therefore k_2 = \frac{0.693}{1580} \text{年}^{-1} = 4.4 \times 10^{-9} \text{年}^{-1} \quad k_1 = 1.527 \times 10^{-10} \text{年}^{-1}$$

$$\text{U 的 } t_{1/2} = \frac{0.693}{1.527 \times 10^{-10}} = 4.54 \times 10^9 \text{年}$$

(2) 达到稳态时, U 的消耗量等于 Pb 的生成量, 其他的中间物可以忽略, 则 U 的初始浓度为 $[\text{U}_0] = [\text{U}] + [\text{Pb}]$

$$\ln \frac{[\text{U}_0]}{[\text{U}]} = \ln \frac{[\text{U}] + [\text{Pb}]}{[\text{U}]} = \ln \left(1 + \frac{[\text{Pb}]}{[\text{U}]} \right) = k_1 t$$

$$\ln(1+0.1792) = (1.527 \times 10^{-10})t \quad \text{解得} \quad t = 1.08 \times 10^9 \text{年}$$

11. 在 298K 时, NaOH 与 $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$ 皂化反应的速率常数 k_2 与 NaOH 与 $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ 皂化反应的速率常数 k'_2 的关系为 $k_2 = 2.8k'_2$ 。试问在相同的实验条件下, 当有 90% 的 $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$ 被分解时, $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ 的分解百分数为若干? (设酯与碱的浓度均相等)

解: 酯的皂化反应为二级反应

$$k_2 t = \frac{\alpha}{c_{\text{A},0}(1-\alpha)} \quad \frac{k_2}{k'_2} = 2.8 = \left(\frac{1}{tc_{\text{A},0}} \frac{0.9}{1-0.9} \right) / \left(\frac{1}{tc_{\text{A},0}} \frac{\alpha}{1-\alpha} \right) \quad \alpha = 0.76$$

15. 碳的放射性同位素 ^{14}C 在自然界树木中的分布基本保持为总碳量的 $1.10 \times 10^{-13}\%$ 。某考古队在一山洞中发现一些古代木头燃烧的灰烬, 经分析 ^{14}C 的含量为总碳量的 $9.87 \times 10^{-14}\%$, 已知 ^{14}C 的半衰期为 5700 年, 试计算这灰距今约有多少年?

解: 可认为树木在燃烧的同时死去, 放射元素的蜕变为一级反应。

$$k = \frac{0.693}{5700} = 1.216 \times 10^{-4} \text{year}^{-1} \quad \ln \frac{1.10}{0.987} = 1.216 \times 10^{-4} t \quad t = 891 \text{year}$$

17. 在抽空的刚性容器中, 引入一定量纯 A 气体 (压力为 P^0) 发生如下反应:

$\text{A}(\text{g}) \rightarrow \text{B}(\text{g}) + 2\text{C}(\text{g})$, 设反应能进行完全, 经恒温到 323K 时开始计时, 测定体系的总压随时间的变化关系如下:

t/min	0	30	50	∞
$p_{\text{总}}/\text{kPa}$	53.33	73.33	80.00	106.66

求该反应级数及速率常数。

解: $\text{A}(\text{g}) \rightarrow \text{B}(\text{g}) + 2\text{C}(\text{g})$

$$\begin{array}{lllll} t=0 & p_0 & p' & 2p' & p_{\text{总}} = p_0 + 3p' = 53.33 \text{kPa} \\ t=t & p_0 - p & p + p' & 2(p + p') & p_{\text{总}} = p_0 + 2p + 3p' \\ t=\infty & 0 & p_0 + p' & 2p_0 + 2p' & p_{\infty} = 3(p_0 + p') = 106.66 \text{kPa} \end{array}$$

解得:

t/min	0	30	50	∞
$p_{\text{总}}/\text{kPa}$	53.33	73.33	80.00	106.66
p_{A}/kPa	26.66	16.67	13.33	

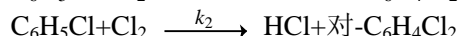
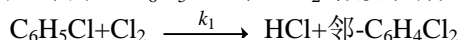
试差法代入二级反应方程

$$k = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{p_{\text{A}}} - \frac{1}{p_0} \right)$$

$$\begin{array}{ll} t/\text{min} & 30 \quad 50 \\ k/(\text{kPa} \cdot \text{min}) \times 10^4 & 7.5 \quad 7.5 \end{array}$$

k 为常数, 所以为二级反应, $k=7.5 \times 10^{-4} (\text{kPa} \cdot \text{min})^{-1}$

18. 当有碘存在作为催化剂时, 氯苯 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$) 在 CS_2 溶液中有如下的平行反应:



设在温度和碘的浓度一定时, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ 和 Cl_2 在 CS_2 溶液中的起始浓度均为 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 30min 后有 15% 的 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ 转化为邻- $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$, 有 25% 的 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ 转化为对- $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$, 试计算 k_1 和 k_2

解: $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{邻-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$

$$t=0 \quad 0.5 \quad 0$$

$$t=30\text{min} \quad 0.5-x_1-x_2 \quad x_1$$



$$t=0 \quad 0.5 \quad 0$$

$$t=30\text{min} \quad 0.5-x_1-x_2 \quad x_2$$

$$x_1 = 0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \times 15\% = 0.075 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$x_2 = 0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \times 25\% = 0.125 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \quad x = 0.075 + 0.125 = 0.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$\text{总反应速率} \frac{dx}{dt} = (k_1 + k_2)(c_{A,0} - x)^2$$

$$\int_0^x \frac{dx}{(0.5-x)^2} = \int_0^t (k_1 + k_2) dt \quad \frac{1}{0.5-x} - \frac{1}{0.5} = (k_1 + k_2)t$$

$$x = 0.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \quad t = 30 \text{ min} \quad \text{代入, 得: } k_1 + k_2 = 0.0444 \text{ min}^{-1}$$

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{x_1}{x_2} = \frac{0.075}{0.125} = 0.6$$

$$k_1 = 0.0167 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} \quad k_2 = 0.0278 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

19. 反应 $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{F}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{H}^+} \text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})^{3+} + \text{F}^-$ 被酸催化。若反应速率公式为

$$r = k[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{F}^{2+}]^\alpha [\text{H}^+]^\beta$$

在一定温度及初始浓度条件下测得分数寿期如下: 请计算:

T/K	298	298	308
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{F}^{2+}] / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	0.1	0.2	0.1
$[\text{H}^+] / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	0.01	0.02	0.01
$t_{1/2} \times 10^{-2} / \text{s}$	36	18	18
$t_{1/4} \times 10^{-2} / \text{s}$	72	36	36

(1) 反应级数 α 和 β 的值。

(2) 不同温度时的反应速率常数 k 值。

(3) 反应实验活化能 E_a 值。

解: (1) 由数据可见在 298K 两个反应的半衰期与起始浓度成反比, 所以 $\alpha + \beta = 2$

298K 时的同一反应, H^+ 为催化剂, 在整个反应过程中浓度不变, 所以 $r = k'[\text{A}]^\alpha$

\therefore 反应了 3/4 所用的时间是反应了 1/2 所用的时间的 2 倍 $\therefore \alpha = 1$ 则 $\beta = 1$ 即

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k'} \quad t_{\frac{3}{4}} = \frac{1}{k'} \ln \frac{c_{A,0}}{\frac{1}{4}c_{A,0}} = \frac{1}{k'} \ln 4 = \frac{2 \ln 2}{k'} \quad \frac{t_{\frac{3}{4}}}{t_{\frac{1}{2}}} = 2$$

$$(2) k' = k[\text{H}^+] = \frac{0.693}{t_{\frac{1}{2}}}$$

$$k_{298} = \frac{1.925 \times 10^{-4}}{0.01} \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = 0.01925 \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

用第二组数据也相同

$$k_{308} = \frac{0.693}{18 \times 10^2 \times 0.01} \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = 0.0385 \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$(3) \ln \frac{k_{298}}{k_{308}} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad \ln \frac{0.01925}{0.0385} = \frac{E_a}{8.314} \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{308} \right)$$

$$E_a = 52.89 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

29. 设有一反应 $2A(g) + B(g) \rightarrow G(g) + H(s)$ 在某恒温密闭容器中进行, 开始时 A 和 B 的物质的量之比为 2:1, 起始总压为 3.0kPa, 在 400K 时, 60s 后容器中的压力为 2.0kPa,

设该反应的速率方程为 $-\frac{dp_B}{dt} = k p_A^{1.5} p_B^{0.5}$, 实验的活化能为 $100 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(1) 求 400K 时, 150s 后容器中 B 的分压为若干?

(2) 在 500K 时重复上述实验, 求 50s 后的 B 的分压为若干?

解: $2A(g) + B(g) \rightarrow G(g) + H(s)$

$$t=0 \quad 2p_{B,0} \quad p_{B,0} \quad 0 \quad p_{\text{总}}=3 \quad p_{B,0}=3.00 \text{kPa} \quad p_{B,0}=1.0 \text{kPa}$$

$$t=60\text{s} \quad 2p_{B,0}-2p \quad p_{B,0}-p \quad p \quad p_{\text{总}}=3 \quad p_{B,0}-2p=2.0 \text{kPa} \quad p=0.5 \text{kPa}$$

$$p_B = p_{B,0} - p = 0.5 \text{kPa}$$

$$-\frac{dp_B}{dt} = k (2p_B)^{1.5} p_B^{0.5} = k \cdot 2^{1.5} p_B^2 = k' p_B^2$$

$$\frac{1}{p_B} - \frac{1}{p_{B,0}} = k' t \quad \frac{1}{0.5} - \frac{1}{1.0} = 60k' \quad k' = 0.016667 (\text{kPa} \cdot \text{s})^{-1}$$

$$\frac{1}{p_B} - \frac{1}{1.0} = 0.01667 \times 150 \quad p_B = 0.2857 \text{kPa}$$

$$(2) \ln \frac{k_{500}}{k_{400}} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad \ln \frac{k_{500}}{0.016667} = \frac{100000}{8.314} \left(\frac{1}{400} - \frac{1}{500} \right)$$

$$k'_{500} = 6.818 (\text{kPa} \cdot \text{s})^{-1} \quad \frac{1}{p_B} - \frac{1}{1.0} = 6.818 \times 50 \quad p_B = 0.00292 \text{kPa}$$

35. 反应 $A(g) + 2B(g) \rightarrow 1/2C(g) + D(g)$ 在一密闭容器中进行, 假设速率方程的形式为 $r = k p_A^a p_B^b$ 。实验发现 (1) 当反应物的起始分压分别为 $p_A^0 = 26.664 \text{kPa}$, $p_B^0 = 106.66 \text{kPa}$ 时, 反应中 $\ln p_A$ 随时间变化率与 p_A 无关。(2) 当反应物的起始分压分别为 $p_A^0 = 53.328 \text{kPa}$, $p_B^0 = 106.66 \text{kPa}$ 时, 反应 r/p_A^2 为常数。并测得 500K 和 510K 时该常数分别为 1.974×10^{-3} 和 $3.948 \times 10^{-3} (\text{kPa} \cdot \text{min})^{-1}$ 。试确定 (甲) 速率方程中的 a 、 b 和 500K 时的 k 。(乙) 反应的活化能。

$$\text{解: } -\frac{dp_A}{dt} = k p_A^a p_B^b \quad -\frac{d \ln p_A}{dt} = k p_A^{a-1} p_B^b$$

$$\because \text{反应中 } \ln p_A \text{ 随时间变化率与 } p_A \text{ 无关} \quad \therefore a-1=0 \quad a=1$$

$$\text{当反应物的起始分压为 } p_{B,0} = 2p_{A,0} \quad -\frac{dp_A}{dt} = k p_A (2p_A)^b = k \cdot 2^b (p_A)^{1+b}$$

$$\therefore \frac{r}{p_A^2} = k \cdot 2^b (p_A)^{1+b-2} \quad \text{反应 } r/p_A^2 \text{ 为常数} \quad \therefore 1+b-2=0 \quad b=1$$

$$500\text{K} \quad r/p_A^2 = 2k_1 \quad 2k_1 = 1.974 \times 10^{-3} \text{ (kPa} \cdot \text{min)}^{-1} \quad k_1 = 9.87 \times 10^{-4} \text{ (kPa} \cdot \text{min)}^{-1}$$

$$\text{同理: } 510\text{K} \quad 2k_2 = 3.948 \times 10^{-3} \text{ (kPa} \cdot \text{min)}^{-1}$$

$$\ln \frac{1.974 \times 10^{-3}}{3.948 \times 10^{-3}} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{510} - \frac{1}{500} \right) \quad E_a = 147 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

36. 反应 $2\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{M} + \text{N}$ 服从速率方程 $dp_M/dt = k p_A^2 p_B$, 试验在恒温恒容下进行, 有数据如表所示:

(1) 求表中方框内空白处的半衰期值。

(2) 计算 1093.2K 的 k 值 ($\text{kPa}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)。

(3) 计算活化能。

编号	p_A^0/kPa	p_B^0/kPa	$t_{1/2}/\text{s}$	T/K
1	79.99	1.333	19.2	1093.2
2	79.99	2.666		1093.2
3	1.333	79.99	835	1093.2
4	2.666	79.99		1093.2
5	79.99	1.333	10	1113.2

解: (1) 方程式的形式为 $\frac{dp_M}{dt} = k p_A^2 p_B$

$1093\text{K} \quad p_{A,0} \gg p_{B,0}$ 其方程式为 $\frac{dp_M}{dt} = k' p_B$

一级反应的半衰期与起始浓度无关, 空白处应是 19.2

$p_{B,0} \gg p_{A,0}$ 其方程式为 $\frac{dp_M}{dt} = k'' p_A^2$ 二级反应的半衰期与起始浓度成反比

$$\frac{1}{t'_{1/2} p_{A,01}} = \frac{1}{t''_{1/2} p_{A,02}} \quad t''_{1/2} = \frac{835 \times 1.333}{2.660} \text{ s} = 417.55 \text{ s}$$

$$(2) 1093.2\text{K} \quad k' = k p_A^2 = \frac{0.693}{19.2} \text{ s}^{-1} = 0.0361 \text{ s}^{-1}$$

$$k = \frac{0.0361}{79.99^2} (\text{kPa})^{-2} \text{ s}^{-1} = 5.6 \times 10^{-6} (\text{kPa})^{-2} \text{ s}^{-1}$$

$$(3) 1113.3\text{K} \quad k = \frac{10}{79.99^2} (\text{kPa})^{-2} \cdot \text{s}^{-1} = 1.08 \times 10^{-5} (\text{kPa})^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\ln \frac{1.08 \times 10^{-5}}{5.6 \times 10^{-6}} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{1093} - \frac{1}{1113.3} \right) \quad E_a = 325.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

38. 今在 473.2K 时研究反应 $\text{A} + 2\text{B} \rightarrow 2\text{C} + \text{D}$, 其速率方程可写成 $r = k[\text{A}]^x[\text{B}]^y$, 实验 1: 当 A, B 的初始浓度分别为 0.01 和 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时, 测得反应物 B 在不同时刻的浓度数据如下:

t/h	0	90	217
$[\text{B}]/\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	0.020	0.010	0.0050

(1) 求该反应的总级数。

(2) 实验 2: 当 A、B 的初始浓度均为 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时, 测得初始反应速率仅为实验(1)的 1.4 倍。求 A, B 的反应级数 x 、 y 值。

(3) 求算 k 值(浓度单位为 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 时间用秒表示)。

$$\text{解: (1) } \frac{1}{2}c_B = c_A \quad r = kc_B^y \left(\frac{1}{2}c_B\right)^x = k\left(\frac{1}{2}\right)^x c_B^{(x+y)} = k'c_B^{(x+y)}$$

$$c_{B,0} = 0.020 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ 时, } (t_{1/2})_1 = 90h$$

$$c_{B,0} = 0.010 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ 时, } (t_{1/2})_2 = 217 - 90 = 127h$$

$$n = x + y = 1 + (\lg \frac{127}{90}) / (\lg \frac{0.020}{0.010}) = 1.5$$

$$(2) r_1^0 = k[0.01]^x [0.02]^y = k \cdot \frac{1}{2} \cdot [0.020]^{1.5} \quad r_2^0 = 1.4r_1^0 = k[0.02]^x [0.02]^y = k[0.02]^{1.5}$$

$$\frac{r_2^0}{r_1^0} = 2^x = 1.4 \quad x = 0.5 \quad y = 1$$

$$(3) r = kc_B^y \left(\frac{1}{2}c_B\right)^x = k\left(\frac{1}{2}\right)^{0.5} c_B^{1.5} = k'c_B^{1.5}$$

$$t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)k'c_{B,0}^{n-1}} = \frac{2^{0.5} - 1}{0.5k'c_{B,0}^{0.5}} = 90 \times 3600s^{-1} = 324000s^{-1}$$

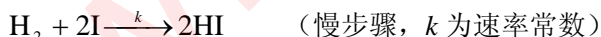
$$k' = \left(\frac{1}{2}\right)^{0.5} k = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)t_{1/2}c_{B,0}^{n-1}} = \frac{0.4142}{0.5 \times 90 \times 3600 \times 0.020^{0.5}} s^{-1} = 1.808 \times 10^{-5} (mol \cdot dm^{-3})^{-0.5} s^{-1}$$

$$k = 2.56 \times 10^{-5} (mol \cdot dm^{-3})^{-0.5} \cdot s^{-1}$$

39. 气相反应 $I_2 + H_2 \xrightarrow{k} 2HI$, 已知反应是二级反应, 在 673.2K 时其反应速率常数为 $9.869 \times 10^{-9} (kPa \cdot s)^{-1}$ 。现在一反应器中加入 50.663kPa 的氢气, 反应器中已有过量的固体碘, 固体碘在 673.2K 的蒸气压为 121.59kPa (假定固体 I_2 和它蒸气很快达平衡) 且没有逆反应。

(1) 计算所加入的氢气反应掉一半所需要的时间。

(2) 证明下面机理是否正确



$$r = k[I_2][H_2] = k \cdot 121.59[H_2] = k'[H_2]$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k'} = \frac{0.693}{9.869 \times 10^{-9} \times 121.59} s = 577500s$$

$$\frac{dc_{HI}}{dt} = kc_{H_2}c_I^2 \quad \frac{c_I^2}{c_{H_2}} = K \quad \frac{dc_{HI}}{dt} = kc_{H_2}c_I^2 = kKc_{H_2}c_{I_2}$$

40. 在 298.2K 时下列反应可进行到底 $N_2O_5 + NO \rightarrow 3NO_2$ 。在 N_2O_5 的初压力为 133.32Pa、NO 为 13332Pa 时, 用 $\lg p_{N_2O_5}$ 对时间 t 作图得一直线, 相应的半衰期为 2.0 小时, 当 N_2O_5 和 NO 的初压各为 6666Pa 时, 得到如下实验数据:

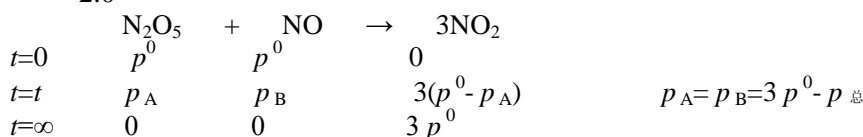
$p_{\text{总}}/\text{Pa}$	13332	15332	16665	19998
t/h	0	1	2	∞

(1) 若反应的速率方程可表示为 $r = kp_{N_2O_5}^x p_{NO}^y$, 从上面给出的数据求 x 、 y 、 k 值。

(2) 如果 N_2O_5 和 NO 的初压力分别为 13332 和 133.32Pa, 求半衰期 $t_{1/2}$

解: $\because p(N_2O_5) \ll p(NO) \quad \therefore r = k'p_{N_2O_5} \quad \therefore$ 用 $\lg p_{N_2O_5}$ 对时间 t 作图得一直线, $\therefore x=1$

$$k' = \frac{0.693}{2.0} \text{h}^{-1} = 0.3465 \text{h}^{-1} = kp_{\text{NO}}^y$$



当 N_2O_5 和 NO 的初压各为 6666Pa 时, t 时刻, $p_{\text{N}_2\text{O}_5} = p_{\text{NO}}$ $r = kp_{\text{N}_2\text{O}_5}^x p_{\text{NO}}^y = kp_{\text{NO}}^{x+y}$ 代入

一级反应方程 $\ln \frac{p_{\infty} - p_0}{p_{\infty} - p_t} = kt$ 计算速率常数如下:

$p_{\text{总}}/\text{Pa}$	13332	15332	16665	19998
t/h	0	1	2	∞
p_A/Pa		4666	3333	
k		0.3567	0.35	

k 为常数 $\therefore x+y=1 \quad y=0$

$$k = 0.35 \text{h}^{-1}$$

(2) 当 N_2O_5 的压力是 NO 的 100 倍时, N_2O_5 大大过量, 所以 $t_{1/2}$ 是对 NO 而言的。

$$-\frac{dp_{\text{NO}}}{dt} = kp_{\text{N}_2\text{O}_5} = 0.35 \text{h}^{-1} \times 13332 \text{Pa} = 4666 \text{Pa} \cdot \text{h}^{-1}$$

$$\text{根据零级反应的半衰期 } t_{1/2} = \frac{p_{\text{NO}}^0}{2k'} = \frac{133.32 \text{Pa}}{2 \times 4666 \text{Pa} \cdot \text{h}^{-1}} = 0.0143 \text{h}$$

热力学函数与配分函数的关系

$$A = -kT \ln q^N \quad (\text{定位})$$

$$A = -kT \ln \frac{q^N}{N!} \quad (\text{非定位})$$

$$S = k \ln q^N + NkT \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_{V,N} \quad (\text{定位})$$

$$S = k \ln \frac{q^N}{N!} + NkT \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_{V,N} \quad (\text{非定位})$$

$$G = -kT \ln q^N + NkTV \left(\frac{\partial \ln q}{\partial V} \right)_{T,N} \quad (\text{定位})$$

$$G = -kT \ln \frac{q^N}{N!} + NkTV \left(\frac{\partial \ln q}{\partial V} \right)_{T,N} \quad (\text{非定位})$$

$$U = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_{V,N}$$

$$H = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_{V,N} + NkTV \left(\frac{\partial \ln q}{\partial V} \right)_{T,N}$$

$$p = NkT \left(\frac{\partial \ln q}{\partial V} \right)_{T,N}$$

$$c_V = \frac{\partial}{\partial T} \left[NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_{V,N} \right]_V$$

4. 设有一个极大数目的三维平动子组成的粒子体系，运动于边长为 a 的立方容器中体系的体积、粒子质量和温度有如下关系： $\frac{h^2}{8ma^2} = 0.10kT$ ，求处于能级 $\varepsilon_1 = \frac{9h^2}{4ma^2}$ 和 $\varepsilon_2 = \frac{27h^2}{4ma^2}$ 上粒子数目的比值是多少？

$$\begin{aligned} \text{解: } \frac{n_1}{n_2} &= \frac{g_1 e^{-\varepsilon_1/kT}}{g_2 e^{-\varepsilon_2/kT}} & \varepsilon_1 &= \frac{9h^2}{4ma^2} = \frac{18h^2}{8ma^2} = 1.8kT \\ n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 &= 18 & g_1 &= 3 \\ \varepsilon_1 &= \frac{27h^2}{8ma^2} = 2.7kT & g_2 &= 4 & \frac{n_1}{n_2} &= \frac{3e^{-1.8}}{4e^{-2.7}} = 1.84 \end{aligned}$$

5. 将 N_2 气在电弧中加热，从光谱中观察到处于第一激发振动态的相对分子数 $\frac{N_{v=1}}{N_{v=0}} = 0.26$ ，

式中 v 为振动量子数 $N_{v=0}$ 为基态占有的分子数， $N_{v=1}$ 为第一激发振动态占有的分子数，已知 N_2 的振动频率 $\nu = 6.99 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ 。

(1) 计算气体温度。

(2) 计算振动能量在总能量（包括平动、转动和振动）中所占的百分数。

$$\text{解: (1) } \frac{n_1}{n_2} = \frac{g_1 e^{-\varepsilon_1/kT}}{g_2 e^{-\varepsilon_2/kT}} = e^{-\Delta\varepsilon/kT} = e^{-h\nu/kT} \quad 0.26 = e^{-\frac{6.626 \times 10^{-34} \times 6.99 \times 10^{13}}{1.38 \times 10^{-23} T}}$$

$$T=2490\text{K}$$

$$(2) \quad U_t = \frac{3}{2} NkT = \frac{3}{2} RT = \frac{3}{2} \times 8.314 \times 2490 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} = 31052.78 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$U_r = RT = 8.314 \times 2490 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} = 20701.86 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$U_v = NkT^2 \left(\frac{d \ln q_v}{dT} \right) = NkT^2 \frac{d \ln \left(\frac{e^{-h\nu/2kT}}{1 - e^{-h\nu/kT}} \right)}{dT}$$

$$\frac{d \ln q_v}{dT} = \frac{d}{dT} \left[\left(-\frac{h\nu}{2kT} \right) - \ln \left(1 - e^{-h\nu/kT} \right) \right] = \frac{1}{2} \cdot \frac{h\nu}{kT^2} + \frac{h\nu/kT^2}{e^{h\nu/kT} - 1}$$

6. 设某理想气体 A, 其分子的最低能级是非简并的, 取分子的基态作为能量零点, 相邻能级的能量为 ε , 其简并度为 2, 忽略更高能级。

(1) 写出 A 分子的总配分函数的表示式。

(2) 设 $\varepsilon=kT$, 求出相邻两能级上最概然分子数之比 N_1/N_0 的值。

(3) 设 $\varepsilon=kT$, 试计算 1 摩尔该气体的平均能量为多少? (设 $T=298.15\text{K}$)

$$\text{解: (1) } q = \sum_B g_B e^{-\varepsilon_B/kT} = e^{-0/kT} + 2e^{-\varepsilon/kT} = 1 + e^{-\varepsilon/kT}$$

$$(2) \quad \frac{n_1}{n_0} = \frac{g_1 e^{-\varepsilon_1/kT}}{g_0 e^{-\varepsilon_0/kT}} = 2e^{-\Delta\varepsilon/kT} = 2e^{-kT/kT} = 0.735$$

$$(3) U = RT^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_{V,N} = RT^2 \frac{2e^{-\varepsilon/kT}}{1 + 2e^{-\varepsilon/kT}} \frac{\varepsilon}{kT^2} = RT \frac{2e^{-1}}{1 + 2e^{-1}} = 1051 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

7. (1) 某单原子理想气体的配分函数 q 具有下列形式 $q=Vf(T)$, 试导出理想气体状态方程。

(2) 若该单原子理想气体的配分函数为 $q = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} V$, 试导出压力 p 和内能 U 的表示式, 以及理想气体的状态方程。

$$\text{解: (1) } p = NkT \left(\frac{\partial \ln q}{\partial V} \right)_{N,T} = NkT \frac{1}{Vf(T)} \cdot f(T) = \frac{NkT}{V} \quad \text{对 1mol 气体 } pV_m=RT$$

$$(2) \quad p = NkT \left(\frac{\partial \ln q}{\partial V} \right)_{N,T} = NkT \left(\frac{h^2}{2\pi mkT} \right)^{3/2} \cdot \frac{1}{V} \cdot \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right) = \frac{NkT}{V}$$

$$U = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_{N,V} = NkT^2 \left(\frac{h^2}{2\pi mkT} \right)^{3/2} \cdot \frac{1}{V} \cdot \frac{3}{2} \left(\frac{2\pi mk}{h^2} \right)^{3/2} VT^{1/2} = \frac{3}{2} NkT$$

9. 零族元素 (Ar) 可看作理想气体, 相对分子质量为 40, 取分子的基态 (设其简并度为 1) 作为能量的零点, 第一激发态 (设其简并度为 2) 与基态的能量差为 ε , 忽略其它高能级。

(1) 写出氩分子的总的配分函数表示式。

(2) 设 $\varepsilon=5kT$, 求在第一激发态上最可几分布的分子数占总分子数的百分数。

(3) 计算 1mol Ar 气在标准状态下的统计熵值。设 Ar 的核和电子的简并度均为 1。

解: (1) $q = \sum_i g_i e^{-\varepsilon_i / kT} = g_0 e^{-\varepsilon_0 / kT} + g_1 e^{-\varepsilon_1 / kT} = 1 + 2e^{-\varepsilon / kT}$

$$(2) \frac{n_1}{N} = \frac{g_1 e^{-\varepsilon_1 / kT}}{q} = \frac{2e^{-\varepsilon / kT}}{1 + 2e^{-\varepsilon / kT}} = \frac{2e^{-5}}{1 + 2e^{-5}} = 0.0133 \text{ 即 } 1.33\%$$

(3)

$$S_m = S_{m,t} = R \left(\frac{3}{2} \ln M + \frac{5}{2} \ln T - 1.165 \right) = 8.314(5.533 + 14.24 - 1.165) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ = 154.7 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

10. Na 原子气体 (设为理想气体) 凝聚成一表面膜

(1) 若 Na 原子在膜内可自由运动 (即二维平动), 试写出此凝聚过程的摩尔平动熵变的统计表达式。

(2) 若 Na 原子在膜内不动, 其凝聚过程的摩尔平动熵变的统计表达式又将如何?

解: (1) Na(三维) → Na(二维)

$$\text{三维平动配分函数 } q_{t,3} = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} V, \text{ 二维平动配分函数 } q_{t,2} = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right) A$$

$$\text{三维平动熵 } S_{t,3} = R \left[\ln \frac{q_{t,3}}{L} + \frac{5}{2} \right], \text{ 二维平动熵 } S_{t,2} = R \left[\ln \frac{q_{t,2}}{L} + 2 \right]$$

$$\Delta S = S_{t,2} - S_{t,3} = R \left[\ln \frac{q_{t,2}}{q_{t,3}} - \frac{1}{2} \right] = R \left[\ln \frac{\frac{2\pi mkT}{h^2} A}{\left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} V} - \frac{1}{2} \right] = R \left[\ln \left\{ \left(\frac{h^2}{2\pi mkT} \right)^{1/2} \frac{A}{V} \right\} - \frac{1}{2} \right]$$

$$(2) \Delta S = S_{t,2} - S_{t,3} = 0 - S_{t,3} = -R \left[\ln \left\{ \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} V \right\} - \ln L + \frac{5}{2} \right]$$

11. 某物 X 是理想气体, 每个分子中含 n 个原子。在 273.15K 时, X(g) 与 N₂(g) 的 c_{pm} 值相同, 在这个温度下振动的贡献可以忽略。当升高温度后, X(g) 的 $C_{p,m}$ 值比 N₂(g) 的 $C_{p,m}$ 值大 $3R$, 从这些信息计算 n 等于多少, X 是什么形状分子。

解: 在低温下 X(g) 与 N₂ 有相同的 $C_{p,m}$, 说明 X(g) 为线型分子。

在高温下 X(g) 的 $C_{p,m}$ 比 N₂(g) 的 $C_{p,m}$ 大 $3R$, 说明 X(g) 比 N₂(g) 分子多 3 个自由度, 即多一个原子, 所以 X(g) 为 3 原子线型分子。

12 CO 的 $\Theta_r = 2.8\text{K}$, 请找出在 240K 时 CO 最可能出现在 J 等于多少的量子态上。(J 为转动量子数, 取整数, 转动简并度为 $(2J+1)$)

$$\text{解: } n_i = N \frac{g_i e^{-\varepsilon_i / kT}}{q} = N \frac{2(J+1) e^{-2(J+1)\Theta_r / kT}}{q}$$

当 $\frac{dn_i}{dJ} = 0$ 时的 J 值, 即为 CO 最可能出现的 J 值。

$$\frac{dn_i}{dJ} = \frac{N}{q} \left[2 \exp\{-J(J+1)\Theta_r / T\} - (2J+1)^2 \exp\{-J(J+1)\Theta_r / T\} \cdot \frac{\Theta_r}{T} \right] = 0$$

$$\text{则有: } 2-(2J+1)^2 \frac{\Theta_r}{T} = 0 \quad J = \left(\sqrt{\frac{2T}{\Theta_r}} - 1 \right) \times \frac{1}{2} = 6$$

13. HBr 分子的核间平行距离 $r=1.414 \times 10^{-8} \text{cm}$, 请计算

(1) HBr 的转动特征温度 Θ_r 。

(2) 在 298K, HBr 分子占据转动量子数 $J=1$ 的能级上的百分数。

(3) 298K 下, HBr 理想气体的摩尔转动熵。

解: (1) HBr 的转动惯量 $I = \mu r^2$

$$I = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \cdot r^2 = \frac{\frac{M_{\text{H}}}{L} \cdot \frac{M_{\text{Br}}}{L}}{\frac{M_{\text{H}}}{L} + \frac{M_{\text{Br}}}{L}} \cdot r^2$$

$$= \frac{1 \times 79.9}{80.9} \times 10^{-3} \times \frac{1}{6.023 \times 10^{23}} \times (1.414 \times 10^{-47})^2 \text{kg} \cdot \text{m}^2 = 3.29 \times 10^{-47} \text{kg} \cdot \text{m}^2$$

$$\Theta_r = \frac{h^2}{8\pi I k} = (6.62 \times 10^{-34})^2 \div [8 \times 3.14^2 \times 3.29 \times 10^{-47} \times 1.38 \times 10^{-23}] \text{K} = 12.1 \text{K}$$

$$(2) q_r = \frac{8\pi^2 I k T}{h^2} = \frac{T}{\Theta_r} = \frac{298.2}{12.1} = 24.64$$

$$\frac{n_1}{N} = \frac{(2J+1) \exp[-J(J+1)\Theta_r/T]}{q_r} = \frac{3 \exp[-2\Theta_r/T]}{q_r} = \frac{3 \exp[-0.08115]}{24.64} = 11.2\%$$

$$(3) S_{m,r} = R \left(\ln \frac{IT}{\sigma} + 105.54 \right) = 34.9 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

14. 在 298.15K 和 p^\ominus 压力下, 1mol $\text{O}_2(\text{g})$ 放在体积为 V 的容器中, 试计算

(1) 氧分子的平动配分函数 q_t 。

(2) 氧分子的转动配分函数 q_r , 已知其核间距 r 为 $1.207 \times 10^{-10} \text{m}$ 。

(3) 氧分子的电子配分函数 q_e , 已知电子基态的简并度为 3, 忽略电子激发态和振动激发态。

(4) 氧分子的标准摩尔熵值。

解: (1) $q_t = \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} V$

$$= \frac{2\pi k T \times 16 \times 2 \times 10^{-3} / 6.023 \times 10^{23}}{h^2} \times 0.0244 = 4.29 \times 10^{30}$$

$$(2) I = \mu r^2 = \frac{m_{\text{O}}}{2} r^2 = 1.935 \times 10^{-46} \text{kg} \cdot \text{m}^2$$

$$q_r = \frac{8\pi^2 I k T}{2h^2} = 71.6$$

$$(3) q_e = g_{e,0} = 3$$

$$S_{m,t} = R \left(\frac{3}{2} \ln M + \frac{5}{2} \ln T - 1.165 \right) = 151.96 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$S_{m,r} = R \left(\ln \frac{IT}{\sigma} + 105.54 \right) = 43.73 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$S_{m,e} = R \ln g_0 = 9.13 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$S_m^\ominus = S_{m,t} + S_{m,r} + S_{m,e} = 204.8 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

15. 求 NO (g) 在 298K 及 101.325kPa 时的摩尔熵。已知 NO 的 $\Theta_r = 2.42\text{K}$, $\Theta_v = 2690\text{K}$, 电子基态和第一激发态简并度皆为 2, 两能级间 $\Delta\varepsilon = 2.473 \times 10^{-21}\text{J}$ 。

$$\text{解: } S_{m,t} = R \left(\frac{3}{2} \ln M + \frac{5}{2} \ln T - 1.165 \right) = 151.15 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$S_{m,r} = R \left(\ln \frac{IT}{\sigma} + 105.54 \right) = 48.34 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$S_{m,v} = R \left[\frac{\Theta_v / T}{\exp[\Theta_v / T] - 1} - \ln(1 - \exp[-\Theta_v / T]) \right] = 0.01 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$q_e = 2 + 2 \exp[-\Delta\varepsilon / kT] = 2 + 2 \exp[-179.2\text{K} / T]$$

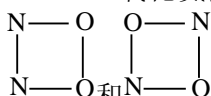
$$S_{m,e} = R \ln q_e + RT \ln \left(\frac{\partial \ln q_e}{\partial T} \right)_{v,N}$$

$$= R \ln(2 + 2 \exp[-179.2\text{K} / T]) + R \frac{2 \exp[-179.2\text{K} / T] \times 179.2\text{K}}{2(1 + \exp[-179.2\text{K} / T])T}$$

$$= R(1.130 - 0.213) = 11.166 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$S_m^\ominus = S_{m,t} + S_{m,r} + S_{m,v} + S_{m,e} = 210.65 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

17. 一氧化氮晶体是由其二聚物 N_2O_2 分子组成, 该分子在晶格中有两种随机取向



求 300K 时, 1mol 一氧化氮气体的标准量热熵值。已知 NO 分子的转动特征温度 $\Theta_r = 2.42\text{K}$, 振动特征温度 $\Theta_v = 2690\text{K}$ 。

解: 由第 15 题计算得 NO 的光谱熵为 $S_m^\ominus = 210.65 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$,

残余熵为 $S = \frac{1}{2} \ln R \ln 2 = 2.88 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 所以

$$S_m^\ominus (\text{量热熵}) = S_m^\ominus (\text{光谱熵}) - S = 208 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

9.1 按照能量均分定律, 每摩尔气体分子在各平动自由度上的平动能为 $RT/2$ 。现有 1mol CO 气体于 0°C 、101.325kPa 条件下置于立方容器中, 试求:

(1) 每个 CO 分子的平动能 $\bar{\varepsilon}$;

(2) 能量与此 $\bar{\varepsilon}$ 相当的 CO 分子的平动量子数平方和 $(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$ 。

解: (1) 平动自由度为 3, 由能量均分原理可得

$$\bar{\varepsilon} = 3 \times \frac{1}{2} RT / L = \frac{3}{2} kT = 5.657 \times 10^{-21} \text{ J}$$

$$(2) (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) = \bar{\varepsilon} \times 8mV^{2/3} \div h^2 = \bar{\varepsilon} \times 8m \left(\frac{RT}{p} \right)^{2/3} \div h^2 = 3.811 \times 10^{20}$$

9.2 某平动能级的 $(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) = 45$, 试求该能级的统计权重。

解: 满足 $(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) = 45$ 的量子数的取值只有 2, 4, 5, 所以 $g = 3! = 6$

9.3 气体 CO 分子的转动惯量 $I=1.45 \times 10^{-46} \text{ kg} \cdot \text{m}^2$, 试求转动量子数 J 为 4 与 3 的两个能级的能量差 $\Delta \varepsilon$, 并求 $T=300\text{K}$ 时的 $\Delta \varepsilon / kT$ 。

解: $\because \varepsilon_r = J(J+1) \frac{h^2}{8\pi^2 I} \therefore \Delta \varepsilon = \{4(4-1) - 3(3-1)\} \frac{h^2}{8\pi^2 I} = 3.068 \times 10^{-22} \text{ J}$
 $\Delta \varepsilon / kT = 7.410 \times 10^{-2}$

9.4 三维简谐振子的能级公式为 $\varepsilon(s) = (s + \frac{3}{2})h\nu$, 式中 S 为振动量子数, 即

$S = v_x + v_y + v_z = 0, 1, 2, 3, \dots$, 试证明能级 $\varepsilon(s)$ 的统计权重 $g(s) = \frac{1}{2}(s+2)(s+1)$ 。

解: 三维谐振子能级的能量在 x, y, z 三个相互垂直的方向上按量子化条件进行分布, 其分布的方式数相当于 S 个无区别的球放在三个可区别的相连的盒子中, 并且各盒子中容纳的球数不限, 所以 $g(s) = \frac{\{S + (3-1)\}!}{S!(3-1)!} = \frac{(S+2)(S+1)S!}{S!2!} = \frac{1}{2}(S+2)(S+1)$

9.5 某系统由 3 个一维谐振子组成, 分别围绕着 A, B, C 三个定点作振动, 总能量为 $11h\nu/2$ 。试列出该系统各种可能的能级分布方式。

解: 对于一维谐振子

$$\varepsilon_v = (v + \frac{1}{2})h\nu \quad v = 0, 1, 2, 3, \dots$$

$v=0$	$v=1$	$v=2$	$v=3$	$v=4$	$v=5$
$\varepsilon_v = \frac{1}{2}h\nu$	$\frac{3}{2}h\nu$	$\frac{5}{2}h\nu$	$\frac{7}{2}h\nu$	$\frac{9}{2}h\nu$	$\frac{11}{2}h\nu$

由题给条件可知, 该物系各种能级分布方式的限制条件为

$$\sum_i n_i = 3 \quad \sum_i n_i \varepsilon_i = \frac{11}{2} h\nu$$

因此该物系所能具有的能级分布方式列表如下:

分布方式 编号	能级分布数					$\sum_i n_i$	$\sum_i n_i \varepsilon_i$
	n_0	n_1	n_2	n_3	n_4		
I	2	0	0	0	1	3	$11/2 h\nu$
II	1	0	2	0	0	3	$11/2 h\nu$
III	1	1	0	1	0	3	$11/2 h\nu$
IV	0	2	1	0	0	3	$11/2 h\nu$

9.6 计算上题中各种能级分布方式拥有的微态数及系统总的微态数。

解: 对于一维简谐振子, 各个能级都是非简并 $g=1$, 所以

$$W_0 = N! \prod_i \frac{g_i}{n_i} = \frac{N!}{\prod_i n_i} \quad W_1 = \frac{3!}{2 \times 1!} = \frac{6}{2} = 3$$

$$W_{11} = \frac{3!}{1! \times 2!} = \frac{6}{2} = 3 \quad W_{111} = \frac{3!}{1! \times 1! \times 1!} = 6 \quad W_{IV} = 3$$

9.7 设有三个穿绿色、二个穿灰色、一个穿蓝色制服的军人一起列队, 试求: (1) 有多少种队形? (2) 若穿绿色制服者可有三种肩章、穿灰色制服的者可有二种肩章, 穿蓝色制服者

可有四种肩章，均可任取一种佩带，求队形数。

解：(1) 总数为 6 个，其中三个穿绿色的不可区别，二个穿灰色的不可区别，一个穿蓝色的，

$$\text{其排列的方式数，即为：队型数} = \frac{(3+2+1)!}{3!2!1!} = \frac{6!}{3!2!} = 60$$

(2) 针对每种按制服颜色列队方式，因有肩章种类的变换可产生的队型数为 $3^3 \times 2^2 \times 4^1 = 432$ 所以总的队型数 $= 60 \times 432 = 25920$ 。此题也可采用直接代公式的算法，即

$$\text{总的队型数} = N! \prod_i \frac{g_i^{n_i}}{n_i!} = 6! \times \frac{3^3}{3!} \times \frac{2^2}{2!} \times \frac{4^1}{1!} = 25920$$

9.8 在一个猴舍中有三只金丝猴和二只长臂猿。金丝猴有红、绿两种帽子可任意戴一种，长臂猿有黄、灰和黑三种帽子可以任意戴一种。试求陈列于该猴舍中的猴子能出现几种不同的陈列情况。

解：猿、猴在猴舍中活动无固定位置，三个金丝猴之间不可区别，二个长臂猿之间也不可区别，故总的陈列方式数为金丝猴与长臂猿分别陈列时可能出现的方式数之乘积。三个金丝猴

$$\text{可任戴红、绿两种帽子的陈列方式数为} \frac{\{3+(2-1)\}!}{2!(3-1)!} = \frac{4!}{3!1!} = 4, \text{二只长臂猿可任戴黄、绿和}$$

$$\text{黑三种帽子的陈列方式数为} \frac{\{2+(3-1)\}!}{2!(3-1)!} = \frac{4!}{2!2!} = 6 \text{ 总的陈列方式数} = 4 \times 6 = 24$$

9.9 两种颜色不同的八个球分别放在两个不同的盒子中，每个盒子各放四个球，颜色不限。现有四个白球与四个红球，试求有几种不同的放置方式。

解：若先将白球分配在 2 个盒子中，则红球分配方式亦已确定，所以这相当于 4 个子，简并度为 2 的离域子系统分布： $W_D = \{4+(2-1)\}! / \{4! / (2-1)!\} = 5! / 4! = 5$

实际上相当于在某一盒中有 0, 1, 2, 3, 4 个白球。

9.10 在体积为 V 的立方容器中有极大数目的三维平动子，其 $h^2/8mV^{2/3} = 0.1kT$ 。试计算该系统在平衡情况下， $(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) = 14$ 的平动能级上粒子的分布数 n 与基态能级的分布数 n_0 之比。

$$\text{解：平衡态粒子的分布符合玻尔兹曼分布，故} \frac{n}{n_0} = \frac{g e^{-\varepsilon/kT}}{g_0 e^{-\varepsilon_0/kT}}$$

因三维平动子基态能级的 $x=y=z=1$ ，所以 $g_0=1, (x^2+y^2+z^2)=1+1+1=3$

$$\text{平动子基态能级的能值为} \varepsilon_0 = \frac{h^2}{2} (x^2 + y^2 + z^2) = 3 \times \frac{h^2}{2} = 0.3kT$$

当 $(x^2+y^2+z^2)=14$ ，量子数只能取 1, 2, 3，因此 $g=3!=6$ ，能级的能值为

$$\varepsilon = \frac{h^2}{2} (x^2 + y^2 + z^2) = 14 \times 0.1kT = 1.4kT$$

$$\text{所以} \frac{n}{n_0} = \frac{g e^{-\varepsilon/kT}}{g_0 e^{-\varepsilon_0/kT}} = \frac{6 e^{-1.4}}{1 e^{-0.3}} = 1.977$$

9.11 若将双原子分子看作一维谐振子，则气体 HCl 分子与 I_2 分子的振动能级间隔分别是 $5.94 \times 10^{-20} \text{J}$ 和 $0.426 \times 10^{-20} \text{J}$ 。试分别计算上述两种分子在相邻两振动能级上分布数之比。

解：一维谐振子对各能级 $i, g_i=1$

$$(1) \text{ 对 HCl 分子: } \frac{n_{i+1}}{n_i} = \frac{g_{i+1}}{g_i} \times \frac{e^{-\varepsilon_{i+1}/kT}}{e^{-\varepsilon_i/kT}} = e^{-\Delta\varepsilon/kT}$$

$$= \exp\{-5.94 \times 10^{-20}/1.3807 \times 10^{-23} \times 298.15\} = \exp(-14.430) = 5.41 \times 10^{-7} \approx 0$$

$$(2) \text{ 对 I}_2 \text{ 分子: } \frac{n_{i+1}}{n_i} = e^{-\Delta\varepsilon/kT}$$

$$= \exp\{-0.426 \times 10^{-20}/1.3807 \times 10^{-23} \times 298.15\} = \exp(-1.035) = 0.355$$

9.12 试证明离域子系统的平衡分布与定域子系统同样符合玻尔兹曼分布, 即 $\frac{n_i}{N} = \frac{g_i e^{-\varepsilon_i/kT}}{q}$ 。

证: 对于一个 N 、 U 、 V 一定的离域子物系:

$$W_D = \prod_i \frac{g_i^{n_i}}{n_i!} \quad (1)$$

在满足:

$$\phi_1 = \sum n_i - N = 0 \quad (2)$$

$$\phi_2 = \sum_i n_i \varepsilon_i - U = 0 \quad (3)$$

的条件下, 求 W_D 的极大值。这是一个求条件极值的问题, 可用拉格朗日待定乘数法。式 (1) 取对数得:

$$\ln W_D = \sum_i n_i \ln g_i - \sum \ln n_i! \quad (4)$$

根据 stirling 近似公式可知, 当 $n_i \gg 1$ 时, $\ln n_i! = n_i \ln n_i - n_i$

$$\text{将上式代入 (4) 可得 } \ln W_D = \sum n_i \ln g_i - n_i \ln n_i + n_i \quad (5)$$

设 α 、 β 为待定乘数, 式 (2) 乘 α 得

$$\alpha \phi_1 = \sum \alpha n_i - \alpha N = 0 \quad (6)$$

3 式乘 β 得

$$\beta \phi_2 = \sum_i \beta n_i \varepsilon_i - \beta U = 0 \quad (7)$$

式 (5) + (6) + (7) 组成一个新的函数关系, 令 $z = \ln W_D + \alpha \phi_1 + \beta \phi_2$

$$dz = d \ln W_D + \alpha d \phi_1 + \beta d \phi_2 = 0 \quad (8)$$

$$\text{由式 (5) 可得 } d \ln W_D = \sum_i \frac{\partial \ln W_D}{\partial n_i} dn_i$$

$$= \sum_i (\ln g_i - \ln n_i - n_i \frac{\partial \ln n_i}{\partial n_i} + 1) dn_i = \sum_i (\ln g_i - \ln n_i) dn_i \quad (9)$$

$$\alpha d \phi_1 = \sum_i \alpha \frac{\partial \phi_1}{\partial n_i} dn_i = \sum \alpha dn_i \quad (10)$$

$$\beta d \phi_2 = \sum_i \beta \frac{\partial \phi_2}{\partial n_i} dn_i = \sum_i \beta \varepsilon_i dn_i \quad (11)$$

将式 (9)、(10) 及 (11) 代入 (8) 得 $\sum_i (\ln g_i - \ln n_i + \alpha + \beta \varepsilon_i) dn_i = 0$

上式中独立微变 $dn_i \neq 0$, 因此只有各 dn_i 的系数均为 0 时上式才能成立, 即

$$\ln g_i - \ln n_i + \alpha + \beta \varepsilon_i = 0$$

$$\text{由上式可得} \quad n_i = e^\alpha g_i e^{\beta \varepsilon_i} \quad \sum_i n_i = N = e^\alpha \sum_i g_i e^{\beta \varepsilon_i} \quad (12)$$

$$\therefore e^\alpha = \frac{N}{\sum_i g_i e^{\beta \varepsilon_i}}$$

$$\alpha = \ln \frac{N}{\sum_i g_i e^{\beta \varepsilon_i}} \quad \text{可以证明:} \quad \beta = \frac{1}{kT}$$

$$\text{将 } e^\alpha \text{ 及 } \beta \text{ 的关系式代入 (12) 得} \quad n_i = \frac{N}{\sum_i g_i e^{-\varepsilon_i/kT}} g_i e^{-\varepsilon_i/kT} = \frac{N}{q} g_i e^{-\varepsilon_i/kT}$$

9.13 温度为 T 的某理想气体, 分子质量为 m 。按下列情况分别写出分子的平动配分函数的计算式: (1) 1cm^3 气体; (2) 101.325kPa 下 1mol 气体; (3) 压力为 p 、分子数为 N 的气体。

解: (1) $V=1\text{cm}^3=10^{-6}\text{m}^3$

$$\begin{aligned} q_t &= \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} V = \left(\frac{2\pi k}{h^2} \right)^{3/2} V \cdot m^{3/2} \cdot T^{3/2} \\ &= \left\{ \frac{2\pi \times 1.38066 \times 10^{-23}}{(6.626 \times 10^{-34})^2} \right\}^{3/2} \times 10^{-6} m^{3/2} T^{3/2} \\ &= [2.778 \times 10^{60}] (m/\text{kg})^{3/2} (T/\text{K})^{3/2} \end{aligned}$$

$$(2) \quad V = \frac{nRT}{p} = \frac{8.314T}{101325\text{Pa}}$$

$$\begin{aligned} q_t &= \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} V = \left(\frac{2\pi k}{h^2} \right)^{3/2} \frac{8.314T}{101325\text{Pa}} m^{3/2} T^{3/2} \\ &= [2.279 \times 10^{62}] (m/\text{kg})^{3/2} (T/\text{K})^{5/2} \text{Pa}^{-1} \end{aligned}$$

$$(3) \quad V = \frac{NkT}{p}$$

$$\begin{aligned} q_t &= \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} V = \left(\frac{2\pi k}{h^2} \right)^{3/2} \frac{kNm^{3/2} T^{5/2}}{p} \\ &= 3.8347 \times 10^{43} N (m/\text{kg})^{3/2} (T/\text{K})^{5/2} / (p/\text{Pa}) \end{aligned}$$

9.14 2mol N_2 置于一容器中, $T=400\text{K}, p=50\text{kPa}$, 试求容器中 N_2 分子的平动配分函数。

$$\text{解: } q_t = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} V$$

N_2 的相对原子质量 $M_r=28.0135$, 故 N_2 分子的质量

$$m=28.0135 \times 10^{-3} \text{kg} / 6.022 \times 10^{23} = 4.625 \times 10^{-26} \text{kg}$$

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{2 \times 8.314 \times 400}{50 \times 10^3} \text{m}^3 = 0.133 \text{m}^3$$

将 N_2 的 m 、 T 、 V 代入公式, 得

$$q_t = \left\{ \frac{2\pi \times 4.625 \times 10^{-26} \times 1.3806 \times 10^{-23} \times 400}{(6.626 \times 10^{-34})^2} \right\}^{3/2} \times 0.133 = 2.9656 \times 10^{31}$$

9.15 试分别计算 300K、101.325kPa 下气体氩与氢分子平动运动的 e^α 值，以说明离域子系统通常能够符合 $n_i \ll g_i$ 。

解： $e^\alpha = \frac{N}{q}$ ，其中 $q = \sum_i g_i e^{-\varepsilon_i/kT}$ ，对气体 Ar 因为是单原子分子， q 只能为 q_t 。

$$q = q_t = 3.835 \times 10^{43} N(m/\text{kg})^{3/2} (T/\text{K})^{5/2} (p/\text{Pa})^{-1}$$

$$\therefore e^\alpha = 2.6076 \times 10^{-44} (m/\text{kg})^{-3/2} (T/\text{K})^{-5/2} (p/\text{Pa})$$

代入 $m_{\text{Ar}} = 39.948 \times 10^{-3} \text{ kg/L}$ ， $m_{\text{H}_2} = 2.0158 \times 10^{-3} \text{ kg/L}$

对 Ar： $e^\alpha = 9.920 \times 10^{-8} < 1$ ，对 H_2 ： $e^\alpha = 8.752 \times 10^{-6} < 1$

$$\therefore n_i = \frac{N}{q} g_i e^{-\varepsilon_i/kT} \quad \therefore \frac{n_i}{g_i} = \frac{N}{q} e^{-\varepsilon_i/kT} = e^\alpha \cdot e^{-\varepsilon_i/kT}$$

$$\therefore \varepsilon_i > 0, \text{ 则 } 0 < e^{-\varepsilon_i/kT} < 1$$

$$\therefore \frac{n_i}{g_i} = e^\alpha, \quad g_i > \frac{n_i}{e^\alpha} \approx 10^6 n_i$$

9.16 能否断言：粒子按能级分布时，能级越高，则分布数越小。试计算 300K 时 HF 分子按转动能级分布时各能级的有效状态数，以验证上述结论之正误。已知 HF 的转动特征温度 $\Theta_r = 30.3\text{K}$ 。

解：分子按转动能级分布的有效状态数为

$$g_i e^{-\varepsilon_i/kT} = (2J+1) e^{-J(J+1)} \frac{h^2}{8\pi^2 I k T} \\ = (2J+1) e^{-J(J+1)} \Theta_r / T = (2J+1) e^{-0.101J(J+1)}$$

转动量子数 J 为不同数值时计算结果列表如下：

J	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$g_i e^{-\varepsilon_i/kT}$	1	2.4513	2.7276	2.0832	1.1939	0.5315	0.1869	0.0524	0.0118	0.0021

通过上述计算可知，在 $J=2$ 时，能级分布出现极值 (2.7276)，所以不能断言，粒子按能级分布时，能级愈高能级分布数愈小。

9.17 试用各转动能级有效状态数直接求和法以计算上题中 HF 于 300K 时的转动配分函数，并与积分法求得的转动配分函数进行比较。

解：由上题计算结果可知， $J=10$ 以后的有效状态数很小可以忽略不计，则加和法：

$$q_t = \sum_0^\infty (2J+1) e^{-J(J+1)} \Theta_r / T = \sum_0^\infty (2J+1) e^{-0.101J(J+1)} = 10.24$$

积分法 $q_t = \int_0^\infty (2J+1) e^{-0.101J(J+1)} dJ$ ，设 $x=J(J+1)=J^2+J$ ， $dx=(2J+1)dJ$

$$q_t = \int_0^\infty e^{-0.101x} dx = \frac{1}{0.101} = 9.901 \text{ 通过以上计算可知，积分法和加和法算得结果近似相等。}$$

9.18 已知气体 I_2 相邻振动能级的能量差 $\Delta\varepsilon = 0.426 \times 10^{-20} \text{ J}$ ，试求 300K 时 I_2 分子的 Θ_v 、 q_v 、 q_v^0 及 f_v^0 。

解：对于相邻的两振动能级的能值差为 $\Delta\varepsilon = h\nu$

$$\text{振动特征温度 } \Theta_v = \frac{h\nu}{k} = \frac{\Delta\varepsilon}{k} = \frac{0.426 \times 10^{-20}}{1.38066 \times 10^{-23}} \text{ K} = 308.5 \text{ K}$$

$$q_v = \frac{1}{e^{\Theta_v/2T} - e^{-\Theta_v/2T}} = \frac{1}{e^{308.5/600} - e^{-308.5/600}} = \frac{1}{1.6722 - 0.5980} = 0.9303$$

$$q_v^0 = q_v e^{\Theta_v/2T} = 0.9309 \times 1.6722 = 1.557$$

因一维简谐振子的自由度数为 1, 故 $f_v^0 = q_v^0 = 1.557$

9.19 设有 N 个振动频率为 ν 的一维谐振子组成的系统, 试证明其中能量不低于 $\varepsilon(\nu)$ 的粒子总数为 $Ne^{-\nu h\nu}$, 其中 ν 为振动量子数。

$$\text{解: } n(\nu) = \frac{N}{\sum_{\nu=0}^{\infty} e^{-(\nu+\frac{1}{2})h\nu/kT}} e^{-(\nu+\frac{1}{2})k\nu/kT}$$

$$\begin{aligned} \sum_{\nu} n(\nu) &= \frac{N}{\sum_{\nu=0}^{\infty} e^{-(\nu+\frac{1}{2})h\nu/kT}} \sum_{\nu} e^{-(\nu+\frac{1}{2})k\nu/kT} = \frac{N}{\sum_{\nu=0}^{\infty} e^{-\nu h\nu/kT}} \sum_{\nu} e^{-\nu h\nu/kT} \\ &= \frac{N(e^{-\nu h\nu/kT} + e^{-(\nu+1)h\nu/kT} + e^{-(\nu+2)h\nu/kT} + \dots)}{1 + e^{-h\nu/kT} + e^{-2h\nu/kT} + \dots} \\ &= \frac{Ne^{-\nu h\nu/kT} (1 + e^{-h\nu/kT} + e^{-2h\nu/kT} + \dots)}{1 + e^{-h\nu/kT} + e^{-2h\nu/kT} + \dots} = Ne^{-\nu h\nu/kT} \end{aligned}$$

9.20 Cl_2 及 CO 分子的振动特征温度分别为 810K 及 3070K, 试分别计算 300K 时两种气体分子的振动对摩尔定容热容的贡献, 并求该温度下 Cl_2 的 $C_{m,v}$ 值。

$$\text{解: } C_{V,m} = R \frac{x}{(1-x)^2} (\ln x)^2, \text{ 式中 } x = \exp(-\Theta_v/T),$$

$$\text{由此求得 } \text{Cl}_2: C_{V,m} = R \times 6.72 \times 10^{-2} \{2.7 / (1 - 6.75 \times 10^{-2})\}^2 = 4.681 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\text{CO: } C_{V,m} = R \times 3.595 \times 10^{-5} \{10.233 / (1 - 3.595 \times 10^{-5})\}^2 = 0.0313 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\text{另外, 对 } \text{Cl}_2, C_{V,m,t} = \frac{3}{2} R, C_{V,m,r} = R$$

$$\therefore \text{总 } C_{v,m} = \frac{3}{2} R + R + 4.618 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 25.467 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

9.21 试求 25°C 时氩气的标准摩尔熵 $S_m^\ominus(298.15\text{K})$ 。

解: 氩气是单原子气体, 不存在振动及转动, 故 $S_m^\ominus(298.15\text{K}) = S_m^\ominus(298.15\text{K})$, 对于 1 mol 气

$$\text{体: } S_i = R \ln \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{Lh^3} V_m + \frac{U}{T} + Nk = R \ln \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{Lh^3} V_m + \frac{5}{2} R$$

$$V_m = \frac{8.314T}{p}, \quad m = \frac{M \times 10^{-3}}{L}$$

$$S_i = R \left(\frac{3}{2} \ln M + \frac{5}{2} \ln T - \ln p - 1.1649 \right) \quad T=298.15\text{K}, M_{\text{Ar}}=39.948, p=101325\text{Pa}$$

$$S_i^\ominus(298\text{K}) = 8.314 \left(\frac{3}{2} \ln 39.948 + \frac{5}{2} \ln 298.15 - 1.1649 \right) = 154.7 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

9.22 CO 的转动惯量 $I = 1.45 \times 10^{-46} \text{ kg} \cdot \text{m}^2$, 振动特征温度 $\Theta_v = 3048\text{K}$, 试求 25°C 时 CO 的标

准摩尔熵 $S_m^\ominus(298.15\text{K})$ 。

解: $M_{\text{CO}}=28.0101, T=298.15\text{K}, p=101325\text{Pa}$

$$S_{m,r}^\ominus = R\left(\frac{3}{2}\ln M + \frac{5}{2}\ln T - 1.1649\right)$$

$$= R\left(\frac{3}{2}\ln 28.0104 + \frac{5}{2}\ln 298.15 - 1.1649\right) = 18.078R = 150.3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$S_{m,r}^\ominus = R \ln \frac{T}{\sigma \Theta_r} + R$$

$$\text{对称数 } \sigma = 1, \Theta_r = \frac{h^2}{8\pi^2 I k} = \frac{(6.626 \times 10^{-34})^2}{8\pi^2 \times 1.45 \times 10^{-46} \times 1.38066 \times 10^{-23}} \text{ K} = 2.7777\text{K}$$

$$\therefore S_{m,r}^\ominus = R\left(\ln \frac{298.15}{1 \times 2.7777} + 1\right) = 5.676R = 47.19 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$S_{m,v}^\ominus = R \ln(1 - e^{\Theta_v/T})^{-1} + \frac{R\Theta_v}{T(e^{\Theta_v/T} - 1)}$$

$$= R\left\{\ln(1 - e^{3084/298.15})^{-1} + \frac{3084}{298.15(e^{3084/298.15} - 1)}\right\}$$

$$= R(0.322 \times 10^{-4} + 3.33 \times 10^{-4}) = 3.036 \times 10^{-3} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$S_{m,v}^\ominus$ 很小, 与 $S_{m,t}^\ominus$ 或 $S_{m,r}^\ominus$ 相比较可忽略不计

$$\therefore S_m^\ominus(298\text{K}) = S_{m,t}^\ominus + S_{m,r}^\ominus = 150.3 + 47.19 = 197.5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

9.23 N_2 与 CO 的相对分子量非常接近, 转动惯量的差别也比较小, 在 25°C 时振动与电子运动均处于基态。但是 N_2 的标准摩尔熵为 $191.6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 而 CO 的为 $197.6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 试分析其原因。

解: N_2 与 CO 皆为双原子分子, 二者的分子量近似相等, 且在同一温度下, 故二者的平动熵相同。二者的振动熵均可忽略不计, 但二者的对称数不同, N_2 为同核双原子分子, 故 $\sigma_{\text{N}_2}=2$,

CO 为异核双原子分子, 故 $\sigma_{\text{CO}}=1$ 。

$$\therefore S_m^\ominus(\text{CO}) - S_m^\ominus(\text{N}_2) \approx S_{m,r}^\ominus(\text{CO}) - S_{m,r}^\ominus(\text{N}_2)$$

$$= \left(R \ln \frac{8\pi^2 I k T}{\sigma h^2} + R\right)_{\text{CO}} - \left(R \ln \frac{8\pi^2 I k T}{\sigma h^2} + R\right)_{\text{N}_2} = R \ln 2 = 5.673 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

从量热得到的标准摩尔熵差值为:

$$S_m^\ominus(\text{CO}) - S_m^\ominus(\text{N}_2) = [197.56 - 191.5] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 6.06 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

两种计算结果近似相等, 所以, 可以认为 N_2 和 CO 在 298.15K 的标准摩尔熵不同的原因是转动中对称数不等的影响。

9.24 试证明: 含有 N 个粒子的离域子系统平衡时,

$$(1) A = -kT \ln \frac{q^N}{N!}; (2) G = -kT \frac{q^N}{N!} + NkTV \left(\frac{\partial \ln q}{\partial V} \right)_T$$

$$\text{证: (1) 对于离域子体系 } \therefore S = k(\ln q^N - \ln N!) + \frac{U}{T} = k \ln \frac{q^N}{N!} + \frac{U}{T}$$

$$\therefore A = U - TS = U - T\left(k \ln \frac{q^N}{N!} + \frac{U}{T}\right) = -kT \ln \frac{q^N}{N!}$$

$$(2) \quad G=A+pV=-kT \ln \frac{q^N}{N!} + pV \quad (1)$$

由热力学关系式可知

$$pV = -\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{T,V} \quad (2)$$

$$\because A = -kT \ln \frac{q^N}{N!} = -NkT \ln q + kT \ln N! \therefore \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = NkT \left(\frac{\partial \ln q}{\partial V}\right)_T \quad (3)$$

$$\text{将 (3) 式代入 (2) 式得: } pV = -V \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = NkTV \left(\frac{\partial \ln q}{\partial V}\right)_T \quad (4)$$

$$\text{将 (4) 式代入 (1), 得: } G = -kT \ln \frac{q^N}{N!} + NkTV \left(\frac{\partial \ln q}{\partial V}\right)_T$$

9.25 试由 $\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = -p$ 导出理想气体服从 $pV=NkT$ 。

证：因理想气体为离域子物系

$$A = -kT \ln \frac{q^N}{N!} = -NkT \ln q + kT \ln N! \\ \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = -NkT \left(\frac{\partial \ln q}{\partial V}\right)_T \quad (1)$$

根据 q 的析因子性质, $\ln q = \ln q_t + \ln q_r + \ln q_v$

$$\text{对理想气体 } q_t = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} V$$

$$\therefore \ln q = \frac{3}{2} \ln \frac{2\pi mkT}{h^2} + \ln V + \ln q_r + \ln q_v$$

在上式 T 不变的条件下对 V 求导, 得

$$\left(\frac{\partial \ln q}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial \ln V}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{V}$$

将 (2) 式代入 (1) 式, 可得

$$\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = -\frac{NkT}{V} = -p \quad \therefore pV = NkT$$

9.26 用标准摩尔吉布斯自由能函数及标准摩尔焓函数计算下列合成氨反应在 1000K 时的标准平衡常数。 $N_2(g)+3H_2(g)=2NH_3(g)$, 已知数据如下:

物质	$-\left(\frac{G_{m,T}^\ominus - U_{0,m}}{T}\right)_{1000\text{ K}} / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	$(H_{m,298\text{ K}}^\ominus - U_{0,m}) / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$N_2(g)$	198.054	8.669
$H_2(g)$	137.093	8.468
$NH_3(g)$	203.577	9.916

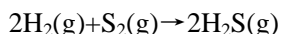
解：1000K 时题给反应

$$\Delta[(G_{m,T}^\ominus - U_{0,m})/T] = \sum_B \nu_B \{(G_{m,T}^\ominus - U_{0,m})/T\}_B$$

$$= \{2 \times (-203.577) - (-198.054) - 3 \times (-137.093)\} \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 202.179 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta H_{298}^\ominus = 2\Delta_f H_{m,298}^\ominus = -92.22 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

在 0K 时题给反应 $\Delta U_{o,m}^{\ominus} = \Delta H_{298}^{\ominus} - \Delta(H_{298}^{\ominus} - U_{o,m})$
 $= \{-92.22 - (2 \times 9.916 - 8.669 - 3 \times 8.468)\} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -77.979 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
 $\therefore \Delta G_{1000}^{\ominus}/1000 = \Delta[(\Delta G_{m,T}^{\ominus} - U_{o,m})/T] + \Delta U_{o,m}/T = 124.2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
 $\ln K^{\ominus} = \Delta G_{1000}^{\ominus}/(1000R) = -14.9379 \quad K^{\ominus} = 3.253 \times 10^{-7}$
 已知下列化学反应于 25°C 时的 $\Delta_r G_{m,T}^{\ominus}/T = -493.017 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。



有关物质的标准摩尔吉布斯自由能函数如下表所示:

T/K	$-\left(\frac{G_{m,T}^{\ominus} - U_{o,m}}{T}\right) / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$		
	$\text{H}_2(\text{g})$	$\text{S}_2(\text{g})$	$\text{H}_2\text{S}(\text{g})$
298.15	102.349	197.770	172.381
1000	137.143	236.421	214.497

试求: (1) $\Delta U_{o,m}^{\ominus}$; (2) 1000 K 时上述反应的标准平衡常数 K^{\ominus} 。

解: (1) 题给反应的 $\Delta_r G_{m,T}^{\ominus} = -493.017 \times 298.15 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$
 $\Delta[(\Delta G_{m,T}^{\ominus} - U_{o,m})/T] = 2(-172.381) - 2(-102.349) - (197.770) = 57.706 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
 $\Delta U_{o,m}^{\ominus} = \Delta_r G_{m,T}^{\ominus} - 298.15 \Delta[(\Delta G_{m,T}^{\ominus} - U_{o,m})/T]_{298}$
 $= 298.15(-493.017 - 57.706) = -164.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
 (2) $T = 1000 \text{ K}$
 $\Delta[(\Delta G_{m,T}^{\ominus} - U_{o,m})/T] = 2(-214.497) - 2(137.143) - (-236.421) = 81.713 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
 $\ln K^{\ominus} = -\Delta_r G_{m,T}^{\ominus}/RT = -1/R \{ \Delta[(\Delta G_{m,T}^{\ominus} - U_{o,m})/T] + \Delta U_{o,m}/T \}$
 $= -1/8.314 \{ 81.713 + (-164.2 \times 10^3)/1000 \} = 909215$
 $K^{\ominus} = 2.036 \times 10^4$