

21世纪

自学·复习·考研系列丛书

物理化学

试题精选与答题技巧

王艳芝 编

邵光杰 曾宪文 审

突出重点
明确思路
提高能力



哈尔滨工业大学出版社

21世纪

责任编辑

杨桦

杨明蕾

封面设计

卞秉利

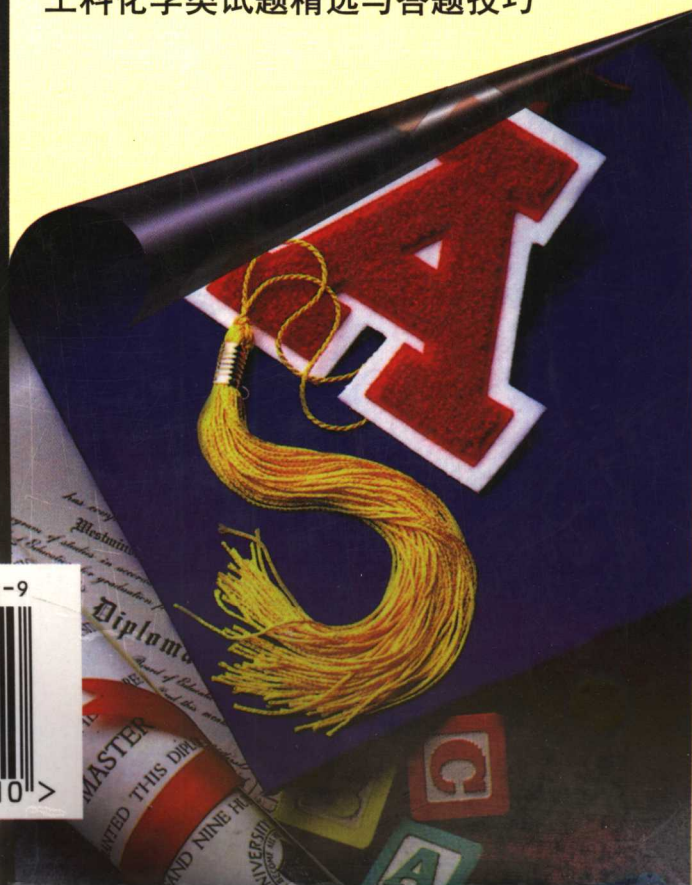
自学·复习·考研系列丛书

物理化学试题精选与答题技巧
水分析化学试题精选与答题技巧
数学试题精选与答题技巧
运筹学试题精选与答题技巧
理论力学试题精选与答题技巧
微型计算机原理试题精选与答题技巧
自动控制原理试题精选与答题技巧
电工学试题精选与答题技巧
电路试题精选与答题技巧
电子技术基础试题精选与答题技巧
机械原理试题精选与答题技巧
机械设计试题精选与答题技巧
金属切削机床试题精选与答题技巧
机械制造工艺学试题精选与答题技巧
金属切削原理试题精选与答题技巧
工科化学类试题精选与答题技巧

ISBN 7-5603-2111-9



9 787560 321110 >



ISBN 7-5603-2111-9

O·176 定价 17.00 元

064-44

36

21 世纪自学·复习·考研系列丛书

物理化学试题精选与答题技巧

王艳芝 编
邵光杰 曾宪文 审

哈尔滨工业大学出版社

·哈尔滨·

内 容 提 要

本书的编写以现行高等院校非化学化工类各专业《物理化学教学大纲》和《硕士学位研究生入学考试大纲》为依据。全书共九章,分别是:热力学第一定律,热力学第二定律,溶液,化学平衡,化学动力学基础,相平衡,电化学基础,表面现象,胶体化学。各章内容包括(考试)基本要求、主要公式及其适用条件、典型概念题与答题技巧、典型范例与解题技巧、配套教材中习题解答。书末还有判断选择题 100 例及其答案。

本书既可作为高等院校非化学化工各有关专业本科生学习物理化学课程的指导书及报考硕士研究生的复习资料,也可以作为成人自学和相关专业青年教师的教学参考书。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学试题精选与答题技巧/王艳芝编. —哈尔滨:
哈尔滨工业大学出版社, 2005.3

(21 世纪自学·复习·考研系列丛书)

ISBN 7-5603-2111-9

I. 物… II. 王… III. 物理化学-研究生-入学
考试-解题 IV. O64-44

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2005)第 013443 号

出版发行 哈尔滨工业大学出版社
社 址 哈尔滨市南岗区复华四道街 10 号 邮编 150006
传 真 0451-86414749
印 刷 哈尔滨工业大学印刷厂
开 本 787×1092 1/16 印张 11 字数 248 千字
版 次 2005 年 5 月第 1 版 2005 年 5 月第 1 次印刷
书 号 ISBN 7-5603-2111-9/O·176
印 数 1~4 000
定 价 17.00 元

前 言

随着科教兴国战略的实施,崇尚知识、攻读学位已成为莘莘学子乃至全社会关注的热点。物理化学作为一门技术基础课,是很多重点院校金属材料、非金属材料、材料物理、材料加工等材料类各专业及环境类各专业硕士研究生入学考试必考科目。

物理化学是一门逻辑性、系统性、概念性及理论性都很强的学科,所涉及的基本概念多而且抽象,公式多而且推导复杂、应用条件严格。为了给应试者提供一本行之有效的考研复习资料,笔者根据现行的高等院校非化学化工类《物理化学教学大纲》和《硕士学位研究生入学考试大纲》,结合多年教学、辅导学生考研的经验精心编写本书。书中力求突出重点、明确思路、注重引导,以提高考生逻辑思维能力和独立解决问题的能力。

本书章节安排及其中符号、有关常数均与哈尔滨工业大学出版社出版的,由邵光杰、王锐、董红星等编著的《物理化学》(修订版)一致。为了使考生准确、深入地理解基本概念,掌握各章主要公式,灵活运用物理化学基本原理分析实际问题,书中每章都列出(考试)基本要求、主要公式及其适用条件、典型概念题与答题技巧、典型范例与解题技巧、习题解答。本书紧扣大纲,其中精选的题目作为配套教材中例题、习题的补充,既注意把握内容的深浅程度,又尽量使题型丰富、新颖,既有严谨的逻辑推导题,又有理论和实际相结合的综合应用题,而且解题时注意分析题意、阐明解题思路和方法。编写本书时力求严格执行国家标准及国际标准(ISO)中关于物理量的表示方法及其运算规则的规定。

本书既可作为高等院校非化学化工类各有关专业本科生学习物理化学课程的指导书及报考有关专业硕士研究生的本科生和在职人员系统复习物理化学的指导书,也可作为成人自学和相关专业青年教师教学的参考书。

由于编者水平有限,加之时间仓促,书中疏漏和不妥之处在所难免,恭请各位读者批评指正。

燕山大学环境与化学工程学院

王艳芝

2004年8月

目 录

第一章 热力学第一定律	1
1.1 基本要求	1
1.2 主要公式及其适用条件	1
1.3 典型概念题与答题技巧	3
1.4 典型范例与解题技巧	7
1.5 习题解答	22
第二章 热力学第二定律	26
2.1 基本要求	26
2.2 主要公式及其适用条件	26
2.3 典型概念题与答题技巧	29
2.4 典型范例与解题技巧	32
2.5 习题解答	47
第三章 溶 液	54
3.1 基本要求	54
3.2 主要公式及其适用条件	54
3.3 典型概念题与答题技巧	56
3.4 典型范例与解题技巧	58
3.5 习题解答	63
第四章 化学平衡	67
4.1 基本要求	67
4.2 主要公式及其适用条件	67
4.3 典型概念题与答题技巧	68
4.4 典型范例与解题技巧	71
4.5 习题解答	81
第五章 化学动力学基础	89
5.1 基本要求	89
5.2 主要公式及其适用条件	89
5.3 典型概念题与答题技巧	90
5.4 典型范例与解题技巧	92
5.5 习题解答	98

第六章 相平衡.....	104
6.1 基本要求	104
6.2 主要公式及其适用条件	104
6.3 典型概念题与答题技巧	105
6.4 典型范例与解题技巧	108
6.5 习题解答	115
第七章 电化学基础.....	124
7.1 基本要求	124
7.2 主要公式及其适用条件	124
7.3 典型概念题与答题技巧	126
7.4 典型范例与解题技巧	128
7.5 习题解答	136
第八章 表面现象.....	142
8.1 基本要求	142
8.2 主要公式及其适用条件	142
8.3 典型概念题与答题技巧	143
8.4 典型范例与解题技巧	146
8.5 习题解答	149
第九章 胶体化学.....	153
9.1 基本要求	153
9.2 典型概念题与答题技巧	153
9.3 典型范例与解题技巧	154
9.4 习题解答	155
判断选择题 100 例	158
主要参考文献	167

第一章 热力学第一定律

1.1 基本要求

1. 理解热力学基本概念:体系与环境、状态与状态函数、广度性质与强度性质、过程与途径、功与热、热力学能、焓、热容、热力学平衡态等。
2. 明确热力学第一定律的意义,掌握热力学第一定律的数学表达式。
3. 明确可逆过程与不可逆过程的基本特点及可逆过程在热力学方法中的地位 and 意义。
4. 掌握几种热效应,如相变热、物质的标准摩尔生成焓和标准摩尔燃烧焓的定义,并能应用这些基础数据进行相应过程热效应的计算。
5. 能熟练地应用热力学第一定律的有关公式计算理想气体在恒温、恒容、恒压、绝热等过程中的 ΔU 、 ΔH 、 Q 与 W 。
6. 会应用盖斯定律与基希霍夫定律进行有关热效应的计算。

1.2 主要公式及其适用条件

1. 热力学第一定律的数学表达式

$$dU = \delta Q + \delta W$$

或

$$\Delta U = Q + W$$

规定体系吸热为正,放热为负;体系得到功为正,体系对外做功为负。此式适用于封闭体系一切过程的能量计算。

2. 体积功的计算

$$\delta W = -p_{\text{环}} dV$$

或

$$W = \sum \delta W$$

此式适用于封闭体系任何过程体积功的计算。在特定条件下,可以演变成下列几种形式:

(1) 恒外压过程

$$W = -p_{\text{环}}(V_2 - V_1)$$

(2) 可逆过程

$$W_r = - \int_{V_1}^{V_2} p dV$$

(3) 等容过程

$$W = 0$$

(4) 自由膨胀过程 $W = 0$

(5) 理想气体恒压变温过程 $W = -nR\Delta T$

(6) 理想气体等温可逆过程

$$W = nRT \ln(V_1/V_2) = nRT \ln(p_2/p_1)$$

(7) 理想气体绝热过程(不论是否可逆)

$$W = \Delta U = nC_{V,m}(T_2 - T_1)$$

(8) 恒温恒压化学变化或相变过程

$$W = -p(V_2 - V_1) = \Delta n(g)RT = \sum \nu_B(g)RT$$

式中, $\Delta n(g)$ 为过程前后气体物质的量的增量, 液态或固态物质所占的体积与气态物质所占体积相比较可忽略不计; $\sum \nu_B(g)$ 为变化过程中气态物质计量系数的累加和。

3. 热容

(1) 等压摩尔热容 $C_{p,m} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\delta Q_p}{dT} \stackrel{\text{②}}{=} \left(\frac{\partial H_m}{\partial T} \right)_p$

上式中等号 ① 由定义而来, 等号 ② 的适用条件为封闭体系无非体积功的等压过程。

(2) 等容摩尔热容 $C_{V,m} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\delta Q_V}{dT} \stackrel{\text{②}}{=} \left(\frac{\partial U_m}{\partial T} \right)_V$

上式中等号 ① 由定义而来, 等号 ② 的适用条件为封闭体系无非体积功的等容过程。

(3) $C_{p,m} - C_{V,m} = R$

该式只适用于理想气体。

(4) $C_{V,m} = \frac{3}{2}R$

该式适用于常温下单原子分子理想气体。

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

该式适用于常温下双原子分子理想气体。

4. 理想气体绝热可逆过程方程

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

式中, $\gamma = C_{p,m}/C_{V,m}$, 其中 $C_{p,m}$ 为常数。上述三式适用于物质的量一定的理想气体绝热可逆过程。它们相结合还可以导出

$$T_2/T_1 = (p_2/p_1)^{R/C_{p,m}} = (V_1/V_2)^{R/C_{V,m}}$$

5. 热力学能变的计算

(1) $\Delta U = Q + W$

该式适用于封闭体系任何过程。

(2) $\Delta U = Q_V$

该式适用于封闭体系无非体积功的等容过程。

(3) $\Delta U \stackrel{\text{①}}{=} \int_{T_1}^{T_2} nC_{V,m}dT \stackrel{\text{②}}{=} nC_{V,m}(T_2 - T_1)$

等式 ① 对于非理想气体体系,适用于无非体积功的、恒容的单纯状态变化;对于理想气体体系,则适用于单纯状态变化的一切过程。等式 ② 的适用条件是在等式 ① 的基础上再补充要求 $n, C_{V,m}$ 恒定。

6. 焓与焓变

$$(1) \quad H \stackrel{\text{def}}{=} U + pV$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV)$$

以上两式适用于物质的量一定的热力学体系的一切过程。

$$(2) \quad \Delta H \stackrel{\text{①}}{=} \int_{T_1}^{T_2} nC_{p,m}dT \stackrel{\text{②}}{=} nC_{p,m}(T_2 - T_1)$$

等式 ① 对于非理想气体体系,适用于无非体积功的、恒压的单纯状态变化;对于理想气体体系,适用于单纯状态变化的一切过程。等式 ② 的适用条件是在等式 ① 的基础上附加要求 $n, C_{p,m}$ 恒定。

$$(3) \quad \Delta H = Q_p$$

此式适用于封闭体系无非体积功的恒压过程。

7. 化学反应的热效应

$$(1) \quad Q_p = Q_v + \sum \nu_B(g)RT$$

此式适用于由同一始态出发,分别经等温恒压及等温恒容过程,达到仅 p, V 不同的终态的化学反应热效应的计算。

$$(2) \quad \Delta_r H_m^\ominus(T) = \sum \nu_B \Delta_f H_m^\ominus(B) = - \sum \nu_B \Delta_c H_m^\ominus(B)$$

此式适用于参加反应的各物质均处于温度为 T , 压力为 100 kPa 的标准状态下,按化学反应计量式进行单位反应(即 $\xi = 1 \text{ mol}$) 时反应焓变的计算。

$$(3) \quad \Delta_r H_m^\ominus(T_2) = \Delta_r H_m^\ominus(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \sum \nu_B C_{p,m}(B) dT$$

此式只适用于温度在 $T_1 \sim T_2$ 范围内,参加反应各物质的种类和相态皆不发生变化的反应。

8. 节流膨胀系数

$$\mu_{J-T} = (\partial T / \partial p)_H$$

又称为焦耳 - 汤姆生系数。此式适用于多孔塞(或节流阀)两侧较远处的流体(气体或液体)达到稳定流动时的节流膨胀过程。

1.3 典型概念题与答题技巧

1. 1 mol 某纯理想气体,当其温度、热力学能、焓都有定值时,体系是否具有确定的状态?

答 对于一定量的物质,如果有任意两个独立变量确定,体系就具有确定的状态。

1 mol 某纯理想气体的热力学能、焓都只是温度的函数,所以温度、热力学能、焓三个变量之间只有一个独立变量,因此对于该体系来说,当温度、热力学能、焓都有定值时,体

系不具有确定的状态。

答题关键 (1) 封闭体系如果任意两个独立变量确定, 体系就有确定的状态。(2) 找出该体系的独立变量数。

2. 根据道尔顿分压定律 $p = \sum p_B$, 可见压力具有加和性, 应属于广度性质, 此结论对吗? 为什么?

答 不对, 压力是强度性质, 在一个热力学平衡体系中, 当 n 、 T 、 V 一定时, 压力处处相等, 不具有加和性。这里的加和性是指同一热力学平衡体系中, 某物理量的数值与体系中物质的数量成正比。

道尔顿分压定律中分压 p_B 是指在同一温度下 B 组分单独占有与混合气体相同体积时所具有的压力, 总压 p 和分压 p_B 不是同一热力学平衡体系中的物理量, 且与物质的数量不成正比关系, 即 $p = \sum p_B$ 不属于加和性。

答题关键 (1) 明确什么是加和性。(2) 明确总压和分压的物理意义。(3) 指出 $p = \sum p_B$ 不属于加和性。

3. 夏天将室内电冰箱门打开, 接通电源, 紧闭门窗(设墙壁门窗隔热良好), 若冰箱运行, 室内温度能否降低? 为什么?

答 不能。该室可视为绝热恒容体系, 与外界无热及体积功的交换, 但它从环境中得到电功(非体积功), $\Delta U = Q_V + W_{\text{环}} + W' = W' > 0$, 所以室内气体温度升高, 室内温度绝不会逐渐降低。

答题关键 (1) 电冰箱开门运行, 环境对室内气体做电功。(2) 第一定律的数学表达式中功为总功, 总功包括体积功和非体积功。(3) 热力学能(封闭体系) $U = f(T, V)$, 在恒容条件下 $U = f(T)$, 所以 $\Delta U > 0$ 必导致室内气体温度升高。

4. 设有一恒容绝热容器, 其中有一可抽去的隔板。(1) 容器左方充以空气, 右方抽空, 将隔板抽去后, 问 ΔU 、 Q 、 W 为正, 还是为负或零?(2) 如右方也有空气, 但压力小于左方, 问抽去隔板后 ΔU 、 Q 、 W 如何变化?(设以左方空气为体系和以全部空气为体系分别讨论)

答 (1) 以左方空气为体系, 抽去隔板, 气体向真空膨胀, $W = 0$, 又因容器绝热, $Q = 0$, 所以 $\Delta U = Q + W = 0$, 即 ΔU 、 Q 、 W 均为零。

(2) 以全部空气为体系, 因恒容绝热, 所以 $Q = 0$, $W = 0$, $\Delta U = 0$, 即 ΔU 、 Q 、 W 均为零。

以左方空气为体系, 则因左方压力大于右方, 所以 $W < 0$, 为负值, $Q > 0$, 为正值。关于 ΔU 还需明确其他条件才能确定。

答题关键 (1) 明确以什么为体系。(2) 热力学中规定体系吸热 Q 为正值, 放热 Q 为负值; 体系对外做功 W 为负值, 得到功 W 为正值。

5. 某理想气体从同一始态 A 出发经三种不同途径到达不同终态: $A \xrightarrow{\text{等温可逆}} B$, $A \xrightarrow{\text{绝热可逆}} C$, $A \xrightarrow{\text{绝热不可逆}} D$, (1) 若终态体积相同, 问点 D 位于 BC 线上什么位置?(2) 若终态压力相同, 问 D 点位于 BC 线上什么位置? 为什么?

答 (1) 当终态体积相同, 都为 V_2 时, 点 D 在点 B、C 之间(图 1.1), 其具体位置因具

体绝热不可逆过程的不同而不同。因为等温可逆过程温度不变,绝热膨胀过程体系温度下降,又因为在绝热可逆过程中体系对外所做的功大于在绝热不可逆过程中体系所做的功,再根据绝热过程功的计算式 $W = nC_{V,m}(T_2 - T_1)$ 可知:绝热可逆过程终态温度 T_C 低于绝热不可逆过程终态温度 T_D ,而 $T_D < T_B = T_1$,因此点 D 在点 B 、 C 之间(V_2 相同时, $p = nRT/V$,终态温度越高,压强越大,即 $p_C < p_D < p_B$)。

(2) 当终态压力相同时,点 D 也在点 B 、 C 之间(图 1.2),其具体位置因具体过程不同而不同。根据前面分析可知 $T_C < T_D < T_B$,又 $V = nRT/p_2$,终态压力相同时,温度越高,体积越大,所以终态体积关系是 $V_C < V_D < V_B$,即点 D 在点 B 、 C 之间。

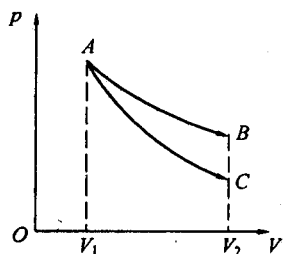


图 1.1 概念题 5 附图

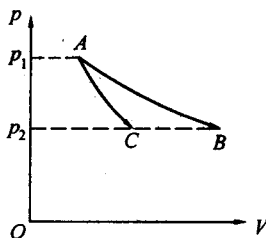


图 1.2 概念题 5 附图

答题关键 (1) 理想气体绝热膨胀对外所做的功来源于体系热力学能的降低,因此理想气体绝热膨胀过程,无论是否可逆,体系温度都降低。(2) 可逆过程做功最大。绝热过程,无论是否可逆,功的计算式均为 $W = nC_{V,m}(T_2 - T_1)$,由此可以比较绝热可逆过程与绝热不可逆过程的终态温度。

6. 对理想气体来说 $\Delta U_T = 0$,是否说明若水蒸气为理想气体,则在 25°C 下将水蒸发成水蒸气时 $\Delta U = 0$?

答 理想气体的 $\Delta U_T = 0$,说明理想气体由状态 I 变化到状态 II 时,若两状态温度相同,则热力学能不变。这里两状态都是理想气体,且物质的量不变。

在 25°C 时将水蒸发成水蒸气,虽然状态 II 是理想气体,但状态 I 却是液体水,不符合 $\Delta U_T = 0$ 的条件。所以此过程 $\Delta U \neq 0$ 。

答题关键 理想气体 $U = f(T)$ 是 $\Delta U_T = 0$ 的前提条件。

7. 体系经历一个循环后, ΔH 、 ΔU 、 Q 、 W 是否都等于零?

答 体系经历一个循环,意味着体系经过一系列变化后又回复到原来的状态。所以体系的所有状态函数都随之回复至原来的数值, H 和 U 是体系的状态函数,因此 $\Delta U = 0$, $\Delta H = 0$ 。但功和热都是过程函数,不仅与始态和终态有关,还与变化的途径有关。体系经一循环后状态复原,但一般情况下,体系从始态至中间态的途径与从中间态复原至始态时的途径不同,因此两过程的功不会刚好抵消,热也不会刚好抵消。当在特殊情况下,如体系经绝热可逆膨胀后又绝热可逆压缩回原状态,或体系经等温可逆膨胀后又等温可逆压缩回复原状态,这时 Q 、 W 都等于零。

答题关键 状态函数的数值只决定于状态,而过程函数的数值不仅与状态有关,还与变化的途径有关。

8. 1 mol 某理想气体在恒温下抵抗恒外压 $p_{\text{外}}$ 膨胀,则:(1) $\Delta H = \Delta U + \Delta(pV)$, $\Delta U = 0$, $\Delta(pV) = 0$, 所以 $\Delta H = 0$; (2) $\Delta H = \Delta U + p\Delta V$, $\Delta U = 0$, $p\Delta V \neq 0$, 所以 $\Delta H \neq 0$ 。

上面两种思考方法哪一种正确?为什么?

答 方法(1) 正确。因为:

① 理想气体 $U = f(T)$, 因此恒温下 $\Delta U = 0$;

② 理想气体恒温过程 $p_1 V_1 = p_2 V_2$, 因此 $\Delta(pV) = 0$ 。

方法(2) 错误。因为:

① $H = U + pV$ 中的 p 是指体系自身的压力, 即 $p_{\text{内}}$;

② 理想气体恒温下抵抗恒外压膨胀, $p_{\text{内}}$ 不可能是常数, 也不可能等于 $p_{\text{外}}$ 。所以 $\Delta H \neq \Delta U + p\Delta V$ 。

答题关键 (1) 理想气体等温过程方程是 $pV = \text{常数}$ 。(2) 焓定义式中压力是指体系内压。

9. 理想气体绝热膨胀时体积并不恒定,为什么能应用 $\delta W = C_V dT$ 公式?

答 根据 $C_{V,m}$ 的定义式

$$C_{V,m} = \left(\frac{\partial U_m}{\partial T} \right)_V$$

可得

$$dU = nC_{V,m}dT = C_V dT$$

此式只适用于恒容过程。

但如果利用 $U = f(T, V)$ 可得

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV$$

对于理想气体有 $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0$, 则上式变为

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT = C_V dT$$

此式适用于理想气体的任何过程。

本题中理想气体作绝热膨胀, $\delta Q = 0$, 根据第一定律得

$$dU = \delta W + \delta Q = \delta W$$

又

$$dU = C_V dT$$

所以

$$\delta W = C_V dT$$

即理想气体绝热膨胀时能应用 $\delta W = C_V dT$ 公式。

答题关键 $dU = C_V dT$ 对于理想气体任何过程都是适用的。

10. 应用公式 $\Delta H = Q_p$ 的条件是什么?是不是只有恒压过程才有 ΔH ?为什么?

答 $\Delta H = Q_p$ 的适用条件是封闭体系只有体积功的恒压过程。

并不是只有恒压过程才有 ΔH 。因为焓 H 是状态函数,只要体系的状态发生了变化,无论是恒压还是非恒压过程都会有焓的变化 ΔH 。只不过在恒压过程中 $\Delta H = Q_p$,可直接用 Q_p 来计算 ΔH ,而在非恒压过程中 $\Delta H \neq Q$,但是 ΔH 仍是客观存在的,可由其他方法求出。

答题关键 (1) $\Delta H = Q_p$ 的导出过程。(2) 焓是状态函数,具备状态函数的特点。

1.4 典型范例与解题技巧

例 1 求下列各过程的体积功(设 $H_2(g)$ 为理想气体)。

- (1) 3 mol H_2 由 300 K、100 kPa 等压加热到 800 K;
- (2) 3 mol H_2 由 300 K、100 kPa 等容加热到 800 K;
- (3) 3 mol H_2 由 300 K、1.0 MPa 等温可逆膨胀至 1.0 kPa;
- (4) 3 mol H_2 由 300 K、1.0 MPa 自由膨胀至 1.0 kPa。

解 (1)
$$W_1 = -p_{\text{环}}(V_2 - V_1) = -p_{\text{环}}\left(\frac{nRT_2}{p_2} - \frac{nRT_1}{p_1}\right)$$

因为

$$p_{\text{环}} = p_1 = p_2$$

所以
$$W_1 = -nR(T_2 - T_1) = [-3 \times 8.314 \times (800 - 300)] \text{ J} = -12.47 \text{ kJ}$$

(2) 等容过程

$$dV = 0$$

$$W_2 = 0$$

(3) 等温可逆膨胀过程

$$\begin{aligned} W_3 &= -\int_{V_1}^{V_2} p_{\text{环}} dV = -\int_{V_1}^{V_2} p dV = -\int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = \\ &= nRT \ln(V_1/V_2) = nRT \ln(p_2/p_1) = \\ &= \{3 \times 8.314 \times 300 \ln [10^3/(1.0 \times 10^6)]\} \text{ J} = -51.69 \text{ kJ} \end{aligned}$$

(4) 自由膨胀

$$p_{\text{环}} = 0$$

$$W_4 = 0$$

解题关键 $\delta W = -p_{\text{环}} dV$ 中 $p_{\text{环}}$ 为外压,在等压过程中 $p_1 = p_2 = p_{\text{环}}$,在可逆过程中 $p_{\text{环}} = p$ 。

例 2 某理想气体由 0℃、101.325 kPa、10.00 dm³ 的始态分别经历:(1) 绝热可逆膨胀;(2) 绝热不可逆膨胀两过程到压力为 101.325 kPa 的终态。设 $C_{V,m} = \frac{3}{2}R$,计算上述两过程的最后体积和所做的功。

解 $C_{V,m} = \frac{3}{2}R$, 则 $C_{p,m} = \frac{5}{2}R$, 所以

$$\gamma = C_{p,m}/C_{V,m} = \frac{5}{3}$$

$$n = \frac{p_1 V_1}{RT_1} = \frac{1013.25 \times 10^3 \times 10.00 \times 10^{-3}}{8.314 \times 273.15} \text{ mol} = 4.462 \text{ mol}$$

(1) 根据绝热可逆过程方程

$$p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma$$

得 $V_2 = (p_1/p_2)^{1/\gamma} \cdot V_1 = [(1013.25/101.325)^{1/3} \times 10.00] \text{ dm}^3 = 39.81 \text{ dm}^3$

$$T_2 = \frac{p_2 V_2}{nR} = \frac{101.325 \times 10^3 \times 39.81 \times 10^{-3}}{4.462 \times 8.314} \text{ K} = 108.73 \text{ K}$$

$$W_1 = \Delta U_1 = nC_{V,m}(T_2 - T_1) =$$

$$[4.462 \times \frac{3}{2} \times 8.314 \times (108.73 - 273.15)] \text{ J} = -9.149 \text{ kJ}$$

(2) 绝热不可逆过程仍有 $\Delta U = W$, 即

$$nC_{V,m}(T_2 - T_1) = -p_{\text{环}}(V_2 - V_1)$$

$$nC_{V,m}(T_2 - T_1) = -p_2 \left(\frac{nRT_2}{p_2} - \frac{nRT_1}{p_1} \right)$$

$$C_{V,m}(T_2 - T_1) = - \left(RT_2 - \frac{p_2 RT_1}{p_1} \right)$$

$$\frac{3}{2}(T_2 - 273.15 \text{ K}) = -T_2 + \frac{101.325 \times 273.15}{1013.25} \text{ K}$$

解此方程得

$$T_2 = 174.82 \text{ K}$$

$$V_2 = \frac{nRT_2}{p_2} = \frac{4.462 \times 8.314 \times 174.82}{101.325} \text{ m}^3 = 64.01 \text{ dm}^3$$

$$W_2 = \Delta U_2 = nC_{V,m}(T_2 - T_1) = [4.462 \times \frac{3}{2} \times 8.314 \times (174.82 - 273.15)] \text{ J} = -5.472 \text{ kJ}$$

解题关键 (1) $pV^\gamma = \text{常数}$, 只适用于 γ 为常数的理想气体绝热可逆过程, 对于绝热不可逆过程不适用。(2) 对于理想气体的封闭体系, 无论绝热可逆还是绝热不可逆过程, 都可以用 $\Delta U = W$ 这一公式。对于绝热可逆过程直接利用此式计算功(也可用 $W = \frac{p_2 V_2 - p_1 V_1}{\gamma - 1}$ 计算功)。对于绝热不可逆过程一般先用 $\Delta U = W$ 计算终态温度, 再将终态温度代入 $\Delta U = W$ 计算功。

例3 设有 1 mol 氮气, 其 $C_{V,m} = \frac{5}{2}R$, 温度为 0°C , 压力为 101.3 kPa, 试计算下列过程中的 Q 、 W 、 ΔU 及 ΔH 。

(1) 等容加热至压力为 152.0 kPa;

(2) 等压膨胀至原来体积的 2 倍;

(3) 等温可逆膨胀至原来体积的 2 倍;

(4) 绝热可逆膨胀至原来体积的 2 倍。

解 (1) $dV = 0$ $W_1 = 0$

因为等容过程中,温度与压力成正比,所以

$$T_2 = \frac{p_2}{p_1} T_1 = \left(\frac{152.0 \times 10^3}{101.3 \times 10^3} \times 273.15 \right) \text{ K} = 409.86 \text{ K}$$

$$Q_1 = \Delta U_1 = \int_{T_1}^{T_2} nC_{V,m} dT = \left[1 \times \frac{5}{2} \times 8.314 \times (409.86 - 273.15) \right] \text{ J} = 2.842 \text{ kJ}$$

$$\Delta H_1 = nC_{p,m}(T_2 - T_1) = n(C_{V,m} + R)(T_2 - T_1) =$$

$$\left[1 \times \frac{7}{2} \times 8.314 \times (409.86 - 273.15) \right] \text{ J} = 3.978 \text{ kJ}$$

(2) 等压过程中,温度与体积成正比,所以

$$T_2 = \frac{V_2}{V_1} T_1 = (2 \times 273.15) \text{ K} = 546.30 \text{ K}$$

$$W_2 = -p_{\text{环}}(V_2 - V_1) = -p_{\text{环}}(2V_1 - V_1) = -p_{\text{环}}V_1 = -p_1V_1 = -nRT_1 = \\ (-1 \times 8.314 \times 273.15) \text{ J} = -2.271 \text{ kJ}$$

$$\Delta U_2 = nC_{V,m}(T_2 - T_1) = \left[1 \times \frac{5}{2} \times 8.314 \times (546.30 - 273.15) \right] \text{ J} = 5.677 \text{ kJ}$$

$$\Delta H_2 = Q_2 = nC_{p,m}(T_2 - T_1) = \left[1 \times \frac{7}{2} \times 8.314 \times (546.30 - 273.15) \right] \text{ J} = 7.948 \text{ kJ}$$

(3) 因为理想气体 $U = f(T)$, $H = f(T)$, 等温可逆膨胀时温度不变, 所以

$$\Delta U_3 = 0 \quad \Delta H_3 = 0$$

$$W_3 = - \int_{V_1}^{V_2} p dV = nRT \ln(V_1/V_2) = (1 \times 8.314 \times 273.15 \times \ln \frac{1}{2}) \text{ J} = -1.574 \text{ kJ}$$

$$Q_3 = -W_3 = 1.574 \text{ kJ}$$

$$(4) \text{ 因为} \quad Q_4 = 0 \quad \gamma = \frac{7}{5}$$

所以

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}$$

$$T_2 = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} T_1 = \left[\left(\frac{1}{2} \right)^{\frac{7}{5}-1} \times 273.15 \right] \text{ K} = 207.01 \text{ K}$$

$$W_4 = \Delta U_4 = nC_{V,m}(T_2 - T_1) = \left[1 \times \frac{5}{2} \times 8.314 \times (207.01 - 273.15) \right] \text{ J} = -1.375 \text{ kJ}$$

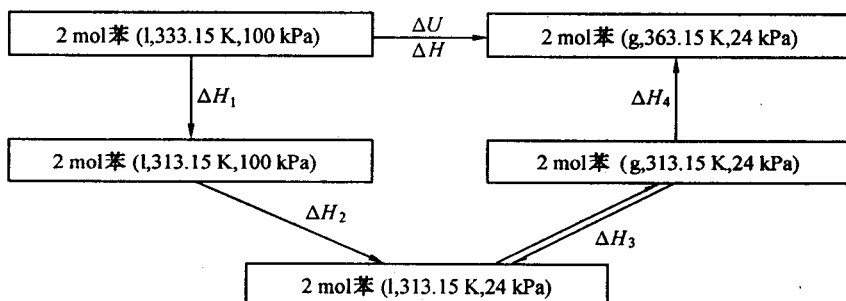
$$\Delta H_4 = nC_{p,m}(T_2 - T_1) = \left[1 \times \frac{7}{2} \times 8.314 \times (207.01 - 273.15) \right] \text{ J} = -1.925 \text{ kJ}$$

解题关键 (1) $\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} nC_{V,m} dT$ 和 $\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} nC_{p,m} dT$ 适用于理想气体的任何单纯状态变化过程。(2) 掌握常见过程的特点, 并能利用其特点求出相关的状态参数。

例 4 已知 40℃ 时苯的蒸气压为 24.00 kPa, 气化焓为 33.43 kJ·mol⁻¹。假定苯(l) 和苯(g) 的定压摩尔热容均与温度无关, 分别为 141.5 J·mol⁻¹·K⁻¹ 和 94.12 J·mol⁻¹·K⁻¹。试计算 2 mol 苯由 60℃、100 kPa 的液态, 在等压下全部变成 90℃、24 kPa 蒸气过程中的

$\Delta U, \Delta H$ 。

解 这个过程是不可逆相变过程,必须设计成可逆过程,再利用状态函数法求解。因为 313.15 K、24.00 kPa 时液态苯与苯蒸气之间的转化是可逆的,所以题给不可逆相变过程可以设计成如下可逆过程:



$$\Delta H_1 = nC_{p,m}(l)(T_2 - T_1) = [2 \times 141.5 \times (313.15 - 333.15)] \text{ J} = -5.660 \text{ kJ}$$

$$\Delta H_2 \approx 0 \quad (\text{压力对液体焓的影响常忽略})$$

$$\Delta H_3 = n\Delta_{\text{vap}}H_m^\ominus = (2 \times 33.43) \text{ kJ} = 66.86 \text{ kJ}$$

设苯(g)为理想气体,则因苯的 $C_{p,m}(g)$ 与温度无关,所以

$$\Delta H_4 = nC_{p,m}(g)\Delta T = [2 \times 94.12 \times (363.15 - 313.15)] \text{ J} = 9.412 \text{ kJ}$$

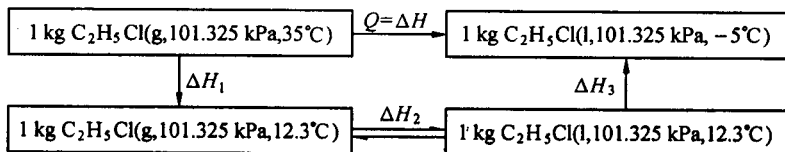
$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 = (-5.660 + 0 + 66.86 + 9.412) \text{ kJ} = 70.612 \text{ kJ}$$

$$\Delta U = \Delta H - \Delta(pV) = \Delta H - (p_g V_g - p_l V_l) \approx \Delta H - p_g V_g = \Delta H - n(g)RT_g = (70.612 - 2 \times 8.314 \times 363.15 \times 10^{-3}) \text{ kJ} = 64.57 \text{ kJ}$$

解题关键 (1) 40℃ 时苯的蒸气压为 24.00 kPa,意味着给定一个可逆相变,就可以利用这一可逆相变设计过程。(2) H 和 U 是状态函数, ΔH 和 ΔU 的数值只与始、终态有关,与过程无关。(3) 求出 ΔH 后,利用焓的定义求 ΔU 更快捷。

例 5 已知 $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}(g)$ 的 $C_{p,m}(g) = (18.8 + 148.5 \times 10^{-3} T/\text{K}) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}(l)$ 的 $C_{p,m}(l) = (87.5 + 0.042 T/\text{K}) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。氯乙烷的正常沸点为 12.3℃,在正常沸点时的气化热为 24.9 kJ·mol⁻¹。试计算 1 kg 氯乙烷在 101.325 kPa 下,由 35℃ 冷却到 -5℃ 时所需的热量。($M(\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}) = 64.5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$)

解 在 101.325 kPa 下,氯乙烷由 35℃ 冷却到 -5℃,既有简单状态变化,又有相变化,所以该过程可以设计成如下步骤,将不可逆相变过程设计成可逆过程:



$$\Delta H_1 = \int_{308.15}^{285.45} nC_{p,m}(g) dT = \int_{308.15}^{285.45} \frac{1 \times 10^3 \text{ g}}{64.5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \times (18.8 + 148.5 \times 10^{-3} T/\text{K}) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} dT = -22.122 \text{ kJ}$$

$$\Delta H_2 = -n\Delta_{\text{vap}}H_m^\ominus = \left(-\frac{1 \times 10^3}{64.5} \times 24.9\right) \text{ J} = -385.95 \text{ kJ}$$

$$\Delta H_3 = \int_{285.45}^{268.15} nC_{p,m}(l)dT = \int_{285.45}^{268.15} \frac{1 \times 10^3 \text{ g}}{64.5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \times (87.5 + 0.042 T/\text{K}) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} dT = -26.581 \text{ kJ}$$

$$Q = \Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 = [(-22.122) + (-385.95) + (-26.581)] \text{ kJ} = -434.65 \text{ kJ}$$

解题关键 (1) 在等压无非体积功条件下 $Q = \Delta H$, 于是求热量变成求 ΔH 。(2) 在正常沸点时氯乙烷(l)与氯乙烷(g)的转化是可逆的。

例 6 试计算下列相变过程的 Q 、 W 、 ΔU 、 ΔH , 并比较计算结果。

(1) 1 g 100°C、101 325 Pa 的水在 101 325 Pa、100°C 下蒸发为蒸气;

(2) 1 g 100°C、101 325 Pa 的水在 100°C、恒外压 50 662.5 Pa 时等温蒸发后, 再将蒸气慢慢加压到 100°C、101 325 Pa;

(3) 将 1 g 100°C、101 325 Pa 的水突然移放到恒温 100°C 的真空箱中, 水汽即充满整个真空箱, 测其压力为 101 325 Pa。

设水蒸气为理想气体。在正常沸点时水的气化热为 $40.662 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。 $M(\text{H}_2\text{O}) = 18 \text{ g/mol}$ 。

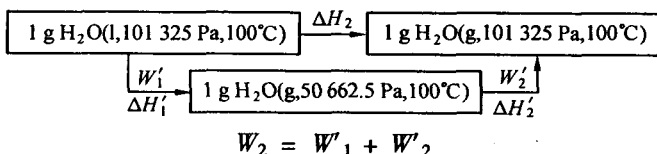
解 (1) 恒温恒压可逆相变过程

$$Q_1 = Q_p = \Delta H_1 = n\Delta_{\text{vap}}H_m^\ominus = \left(\frac{1}{18} \times 40\,662\right) \text{ J} = 2\,259.0 \text{ J}$$

$$W_1 = -p_{\text{环}}(V_g - V_l) \approx -p_g V_g = -nRT = \left(-\frac{1}{18} \times 8.314 \times 373\right) \text{ J} = -172.3 \text{ J}$$

$$\Delta U_1 = Q_1 + W_1 = [2\,259.0 + (-172.3)] \text{ J} = 2\,086.7 \text{ J}$$

(2) 该过程图示如下:



$$W'_1 = -p_{\text{环}}(V_g - V_l) \approx -p_{\text{环}} V_g = -nRT = \left(-\frac{1}{18} \times 8.314 \times 373\right) \text{ J} = -172.28 \text{ J}$$

$$W'_2 = nRT \ln \frac{p_2}{p_1} = \left(\frac{1}{18} \times 8.314 \times 373 \times \ln \frac{101\,325}{50\,662.5}\right) \text{ J} = 119.42 \text{ J}$$

$$W_2 = W'_1 + W'_2 = -52.9 \text{ J}$$

因为过程(2)与过程(1)始、终态相同, 所以

$$\Delta H_2 = \Delta H'_1 + \Delta H'_2 = \Delta H_1 = 2\,259.0 \text{ J}$$

$$\Delta U_2 = \Delta U_1 = 2086.7 \text{ J}$$

$$Q_2 = \Delta U_2 - W_2 = [2086.7 - (-52.9)] \text{ J} = 2139.6 \text{ J}$$

(3) 向真空蒸发, $p_{\text{环}} = 0$, $W_3 = 0$, 又因该过程始、终态与过程(1) 仍然相同, 所以

$$Q_3 = \Delta U_3 = \Delta U_1 = 2086.7 \text{ J}$$

$$\Delta H_3 = \Delta H_1 = 2259.0 \text{ J}$$

通过比较可以发现三个过程的始态都相同, 终态也都相同, 由于 H 和 U 是体系的状态函数, 所以三个过程的 ΔU 、 ΔH 分别相等。但 Q 、 W 都不是状态函数, 与过程有关, 所以三个过程的 Q 、 W 值不相同。并且可以看出可逆过程即过程(1) 的 Q 、 W 绝对值较大, 不可逆过程的较小, 且不可逆程度越大, Q 、 W 绝对值越小。

解题关键 (1) 状态函数 H 和 U 的改变量只取决于始、终态, 与途径无关。(2) 过程函数 Q 和 W 必须根据具体过程求算。

例 7 容积为 27 m^3 的绝热容器中有一小加热件, 器壁上有一小孔与 101.325 kPa 的大气相通。若利用加热件使容器内的空气维持恒压, 则当温度由 0°C 升高到 20°C 时需供给容器内的空气多少热量? 设空气为理想气体, $C_{V,m} = 20.40 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

解 题给过程可以看做是恒压加热排气过程, 但加热过程中, 随着容器内空气的升温, 容器内空气的物质的量却逐渐减少, 即 $n_{\text{空气}} = pV_{\text{容器}}/RT$, 所以

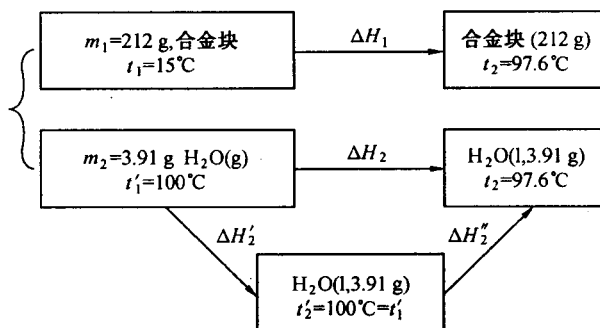
$$Q = \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} n C_{p,m} dT = \int_{T_1}^{T_2} \frac{pV_{\text{容器}}}{RT} (C_{V,m} + R) dT = \frac{pV_{\text{容器}}}{R} (C_{V,m} + R) \ln \frac{T_2}{T_1} =$$

$$\left[\frac{101.325 \times 27}{8.314} (20.40 + 8.314) \ln \frac{293.15}{273.15} \right] \text{ J} = 667.7 \text{ kJ}$$

解题关键 以剩余在容器内的空气为体系, 体系的物质的量随温度的变化而变化。

例 8 已知 100°C 时水的 $\Delta_{\text{vap}} H_m^\ominus = 40.64 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $C_p(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 4.184 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$, 今有 15°C 、 212 g 的合金块置于量热计中, 于 101.325 kPa 恒压下通过一定量 100°C 的水蒸气, 当金属块温度上升到 97.6°C 时, 表面上有 3.91 g 水凝出。设量热计绝热良好, 试求该金属块的比定压热容。($M(\text{H}_2\text{O}) = 18.02 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$)

解 在量热计内所进行的过程可表示为



此过程可看做绝热恒压过程, 则 $\Delta H = 0$, 即

$$\Delta H_1 + \Delta H_2 = 0$$

$$\Delta H_1 = m_1 C_p (t_2 - t_1)$$

$$\begin{aligned} \Delta H_2 = \Delta H'_2 + \Delta H''_2 = & (-n_2 \Delta_{\text{vap}} H_m^\ominus) + m_2 C_p(\text{H}_2\text{O}, \text{l})(t_2 - t'_2) = \\ & \left[-\frac{3.91}{18.02} \times 40.64 \times 10^3 + 3.91 \times 4.184 \times (97.6 - 100) \right] \text{J} = -8857.36 \text{J} \end{aligned}$$

因为 $\Delta H_1 + \Delta H_2 = 0$, 即

$$m_1 C_p (t_2 - t_1) + (-8857.36 \text{J}) = 0$$

$$212 \text{g} \times C_p \times (97.6^\circ\text{C} - 15^\circ\text{C}) + (-8857.36 \text{J}) = 0^{①}$$

$$\text{又 } 97.6^\circ\text{C} - 15^\circ\text{C} = [(97.6 + 273.15) - (15 + 273.15)] \text{K} = (97.6 - 15) \text{K}$$

所以可解得

$$C_p = 0.506 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$$

解题关键 (1) 把这样的过程看做是恒压绝热过程 $\Delta H_{\text{总}} = 0$, 即水凝结过程中所放出的热量等于合金块升温所吸收的热量。(2) 水凝结过程是不可逆相变化过程。

例 9 某理想气体自 25°C 、 5dm^3 绝热可逆膨胀至 6dm^3 , 温度降为 5°C 。求该气体的 $C_{p,m}$ 与 $C_{v,m}$ 。

解 由理想气体绝热可逆过程方程可以推出

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{R/C_{v,m}}$$

两边同时取对数, 得

$$\ln(T_2/T_1) = \frac{R}{C_{v,m}} \ln(V_1/V_2)$$

$$\begin{aligned} \text{解得 } C_{v,m} = \frac{R \ln(V_1/V_2)}{\ln(T_2/T_1)} = & \left[\frac{8.314 \ln(5/6)}{\ln(278.15/298.15)} \right] \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = \\ & 21.830 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$C_{p,m} = C_{v,m} + R = (21.830 + 8.314) \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 30.144 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

解题关键 将绝热可逆过程 $TV^{\gamma-1} = \text{常数}$ 和 $\gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{v,m}}$ 联立, 推出 $TV^{R/C_{v,m}} = \text{常数}$ 。

例 10 某高压容器中含有未知气体, 可能是氮气或氩气。今在 298K 时, 取出一些样品, 从 5dm^3 绝热可逆膨胀到 6dm^3 , 温度降低了 21K 。试问能否判断容器中是何种气体?

$$\begin{aligned} \text{解} \quad \text{按能量均分原理, 单原子分子理想气体的 } C_{v,m} = \frac{3}{2}R, \gamma = C_{p,m}/C_{v,m} = \\ (\frac{5}{2}R)/(\frac{3}{2}R) = 1.67; \text{ 双原子分子理想气体的 } C_{v,m} = \frac{5}{2}R, \gamma = C_{p,m}/C_{v,m} = \\ (\frac{7}{2}R)/(\frac{5}{2}R) = \frac{7}{5} = 1.4. \end{aligned}$$

根据绝热可逆过程可得

$$\begin{aligned} \frac{T_2}{T_1} &= \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \\ \frac{298-21}{298} &= \left(\frac{5}{6} \right)^{\gamma-1} \end{aligned}$$

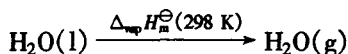
① 0 的单位已省略, 下同。

解得 $\gamma = 1.4$, 因此容器中的气体应该是氮气。

解题关键 按照能量均分原理, 单原子分子理想气体 $C_{V,m} = \frac{3}{2}R$; 双原子分子理想气体 $C_{V,m} = \frac{5}{2}R$ 。

例 11 已知 25℃ 下 $H_2O(g)$ 、 $H_2O(l)$ 的标准摩尔生成焓分别为 $-241.82 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $-285.83 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。试计算 25℃ 时水的气化热。

解 水在 25℃ 时气化可以写成反应式



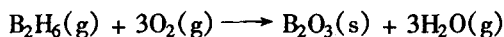
所以

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{vap}} H_m^\ominus(298 \text{ K}) &= \Delta_f H_m^\ominus(H_2O, g, 298 \text{ K}) - \Delta_f H_m^\ominus(H_2O, l, 298 \text{ K}) = \\ &[(-241.82) - (-285.83)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 44.01 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

解题关键 相变过程的热效应也可用反应焓变的计算公式 $\Delta_r H_m^\ominus(T) = \sum \nu_B \Delta_f H_m^\ominus(B, T)$ 来求算。

例 12 已知 25℃ 时 $B_2O_3(s)$ 、 $H_2O(g)$ 的标准摩尔生成焓分别为 $-1264 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $-241.82 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 且已知该温度下有反应 $B_2H_6(g) + 3O_2(g) \longrightarrow B_2O_3(s) + 3H_2O(g)$, $\Delta_r H_m^\ominus(298 \text{ K}) = -2020 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 求 $B_2H_6(g)$ 的标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus(B_2H_6, g, 298 \text{ K})$ 。

解



$$\Delta_r H_m^\ominus(298 \text{ K}) = \sum \nu_B \Delta_f H_m^\ominus(B, 298 \text{ K}) =$$

$$\Delta_f H_m^\ominus(B_2O_3, s, 298 \text{ K}) + 3\Delta_f H_m^\ominus(H_2O, g, 298 \text{ K}) -$$

$$\Delta_f H_m^\ominus(B_2H_6, g, 298 \text{ K}) - 3\Delta_f H_m^\ominus(O_2, g, 298 \text{ K})$$

得
$$\Delta_f H_m^\ominus(B_2H_6, g, 298 \text{ K}) = -\Delta_r H_m^\ominus(298 \text{ K}) + \Delta_f H_m^\ominus(B_2O_3, s, 298 \text{ K}) +$$

$$3\Delta_f H_m^\ominus(H_2O, g, 298 \text{ K}) - 3\Delta_f H_m^\ominus(O_2, g, 298 \text{ K}) =$$

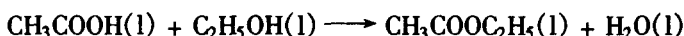
$$[-(-2020) + (-1264) + 3(-241.82) - 3 \times 0] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} =$$

$$30.54 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

解题关键 注意 $\Delta_r H_m^\ominus(T) = \sum \nu_B \Delta_f H_m^\ominus(B, T)$ 计算式中的计量系数, 反应物计量系数为负数, 生成物的计量系数为正数。

例 13 已知 $C_2H_5OH(l)$ 的 $\Delta_c H_m^\ominus(298 \text{ K}) = -1366.81 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $CH_3COOH(l)$ 的 $\Delta_c H_m^\ominus(298 \text{ K}) = -874.54 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta_f H_m^\ominus(CO_2, g, 298 \text{ K}) = -393.51 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta_f H_m^\ominus(H_2O, l, 298 \text{ K}) = -285.83 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。今测得反应 $CH_3COOH(l) + C_2H_5OH(l) \longrightarrow CH_3COOC_2H_5(l) + H_2O(l)$ 在 298 K 时的标准摩尔反应焓 $\Delta_r H_m^\ominus(298 \text{ K}) = -9.200 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。试求 $CH_3COOC_2H_5(l)$ 的 $\Delta_f H_m^\ominus(298 \text{ K})$ 。

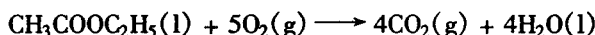
解法一 根据反应方程式



$$\begin{aligned}\text{得} \quad \Delta_f H_m^\ominus(298 \text{ K}) &= \sum \nu_B \Delta_f H_m^\ominus(\text{B}, 298 \text{ K}) = - \sum \nu_B \Delta_c H_m^\ominus(\text{B}, 298 \text{ K}) = \\ &\Delta_c H_m^\ominus(\text{CH}_3\text{COOH}, 1, 298 \text{ K}) + \Delta_c H_m^\ominus(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, 1, 298 \text{ K}) - \\ &\Delta_c H_m^\ominus(\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5, 1, 298 \text{ K}) - \Delta_c H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, 1, 298 \text{ K})\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{因此} \quad \Delta_c H_m^\ominus(\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5, 1, 298 \text{ K}) &= - \Delta_f H_m^\ominus(298 \text{ K}) + \Delta_c H_m^\ominus(\text{CH}_3\text{COOH}, 1, 298 \text{ K}) + \\ &\Delta_c H_m^\ominus(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, 1, 298 \text{ K}) - \Delta_c H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, 1, 298 \text{ K}) = \\ &[(-9.200) + (-874.54) + (-1366.81) - 0] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = \\ &-2250.55 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

解法二 利用 $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5(1)$ 的标准摩尔燃烧焓求其标准摩尔生成焓, 反应式为



因为该反应的焓变就是 $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5(1)$ 的标准摩尔燃烧焓, 所以

$$\begin{aligned}\Delta_c H_m^\ominus(\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5, 1, 298 \text{ K}) &= \sum \nu_B \Delta_f H_m^\ominus(\text{B}, 298 \text{ K}) = \\ &4\Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}_2, \text{g}, 298 \text{ K}) + 4\Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, 1, 298 \text{ K}) - \\ &\Delta_f H_m^\ominus(\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5, 1, 298 \text{ K}) - 5\Delta_f H_m^\ominus(\text{O}_2, \text{g}, 298 \text{ K})\end{aligned}$$

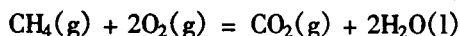
因此

$$\begin{aligned}\Delta_f H_m^\ominus(\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5, 1, 298 \text{ K}) &= 4\Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}_2, \text{g}, 298 \text{ K}) + 4\Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, 1, 298 \text{ K}) - \\ &5\Delta_f H_m^\ominus(\text{O}_2, \text{g}, 298 \text{ K}) - \Delta_c H_m^\ominus(\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5, 1, 298 \text{ K}) = \\ &[4 \times (-393.51) + 4 \times (-285.83) - 5 \times 0 - (-2250.55)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = \\ &-466.81 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

解题关键 (1) 一个反应的标准焓变既可以用标准摩尔生成焓计算, 也可以用标准摩尔燃烧焓计算。(2) 利用定义可以实现标准摩尔生成焓和标准摩尔燃烧焓之间的换算。

例 14 已知 298 K 时 $\text{CO}(\text{g})$ 、 $\text{CH}_4(\text{g})$ 的标准摩尔燃烧焓分别为 $-284.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $-890.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; 同温下 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(1)$ 、 $\text{CO}_2(\text{g})$ 、 $\text{H}_2\text{O}(1)$ 的标准摩尔生成焓分别为 $-277.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $-393.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $-285.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\text{CH}_4(\text{g})$ 、 $\text{CO}_2(\text{g})$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(1)$ 的等压摩尔热容 $C_{p,m}$ 分别为 $35.3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $37.1 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $111.5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。计算: (1) 反应 $3\text{CH}_4(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) = 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(1)$ 的 $\Delta_r H_m^\ominus(298 \text{ K})$; (2) 上述反应的 $\Delta_r U_m^\ominus(298 \text{ K})$; (3) 上述反应的 $\Delta_r H_m^\ominus(173 \text{ K})$ 与 $\Delta_r H_m^\ominus(298 \text{ K})$ 的差值。

解 (1) 题给反应式涉及三种物质, 其中有两种物质的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 数据已知, 另外一种物质给定 $\Delta_c H_m^\ominus$, 因此要利用 $\text{CH}_4(\text{g})$ 的 $\Delta_c H_m^\ominus(298 \text{ K})$ 换算出 $\Delta_f H_m^\ominus(\text{CH}_4, \text{g}, 298 \text{ K})$, 反应式为



该反应的热效应就是 $\text{CH}_4(\text{g})$ 的燃烧焓, 所以

$$\begin{aligned}\Delta_c H_m^\ominus(\text{CH}_4, \text{g}, 298 \text{ K}) &= \Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}_2, \text{g}, 298 \text{ K}) + 2\Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, 1, 298 \text{ K}) - \\ &\Delta_f H_m^\ominus(\text{CH}_4, \text{g}, 298 \text{ K}) - 2\Delta_f H_m^\ominus(\text{O}_2, \text{g}, 298 \text{ K})\end{aligned}$$

$$\text{即} \quad [(-393.5) + 2 \times (-285.8)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - \Delta_f H_m^\ominus(\text{CH}_4, \text{g}, 298 \text{ K}) = -890.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{所以} \quad \Delta_f H_m^\ominus(\text{CH}_4, \text{g}, 298 \text{ K}) = -74.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

反应 $3\text{CH}_4(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) = 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})$ 的焓变为

$$\begin{aligned}\Delta_r H_m^\ominus(298\text{ K}) &= \sum \nu_B \Delta_f H_m^\ominus(298\text{ K}) = 2 \times \Delta_f H_m^\ominus(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, \text{l}, 298\text{ K}) - \\ &3\Delta_f H_m^\ominus(\text{CH}_4, \text{g}, 298\text{ K}) - \Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}_2, \text{g}, 298\text{ K}) = \\ &[2 \times (-277.7) - 3 \times (-74.8) - (-393.5)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = \\ &62.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}(2) \Delta_r H_m^\ominus(298\text{ K}) &= \Delta_r U_m^\ominus(298\text{ K}) + \sum \nu_B(\text{g}) RT \\ \sum \nu_B(\text{g}) &= -4\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r U_m^\ominus(298\text{ K}) &= \Delta_r H_m^\ominus - \sum \nu_B(\text{g}) RT = \\ &\{62.5 - [(-4) \times 8.314 \times 10^{-3} \times 298]\} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = \\ &72.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

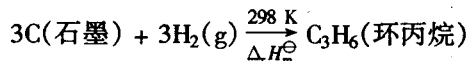
(3) 因为反应中涉及的三种物质的 $C_{p,m}$ 均为常数, 所以根据基希霍夫公式可得

$$\begin{aligned}\Delta_r H_m^\ominus(298\text{ K}) - \Delta_r H_m^\ominus(173\text{ K}) &= \Delta_r C_{p,m}(T_2 - T_1) = \\ &[2C_{p,m}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, \text{l}) - 3C_{p,m}(\text{CH}_4, \text{g}) - C_{p,m}(\text{CO}_2, \text{g})](T_2 - T_1) = \\ &[(2 \times 111.5 - 3 \times 35.3 - 37.1) \times (298 - 173)] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 10.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

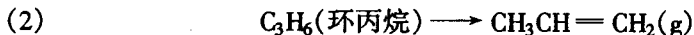
解题关键 (1) 有机物的燃烧焓等于燃烧反应的反应焓, 即可以利用燃烧反应中各物质的标准摩尔生成焓来计算。(2) 对于化学反应, $\Delta(pV)$ 常常可以转化成 $p\Delta V \approx \Delta n(\text{g})RT = \xi \sum \nu_B(\text{g})RT$ 。

例 15 设 298 K 、 p^\ominus 下, 环丙烷、石墨、氢气的燃烧焓分别为 $-2091.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $-393.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $-285.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; 丙烯(g) 的 $\Delta_f H_m^\ominus = 20.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。试求: (1) 环丙烷的 $\Delta_f H_m^\ominus$; (2) 环丙烷异构化变成丙烯(g) 的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 。

解 (1) 生成反应式为



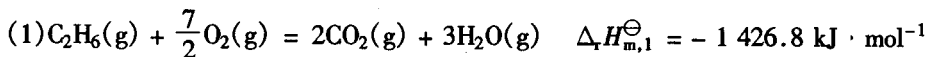
$$\begin{aligned}\Delta_f H_m^\ominus(\text{环丙烷}) &= \Delta_r H_m^\ominus(298\text{ K}) = - \sum \nu_B \Delta_c H_m^\ominus(\text{B}, 298\text{ K}) = \\ &3\Delta_c H_m^\ominus[\text{C}(\text{石墨}), 298\text{ K}] + 3\Delta_c H_m^\ominus(\text{H}_2, \text{g}, 298\text{ K}) - \Delta_c H_m^\ominus[\text{C}_3\text{H}_6(\text{环丙烷}), 298\text{ K}] = \\ &[3 \times (-393.5) + 3 \times (-285.8) + 2091.5] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 53.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

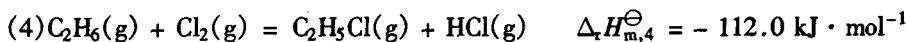


$$\begin{aligned}\Delta_r H_m^\ominus &= \Delta_f H_m^\ominus(\text{丙烯}, \text{g}, 298\text{ K}) - \Delta_f H_m^\ominus(\text{环丙烷}, 298\text{ K}) = \\ &(20.4 - 53.6) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -33.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

解题关键 某物质的生成焓就是生成反应的反应焓, 即可以利用生成反应中各物质的燃烧焓来计算。

例 16 已知 298 K 时下列反应的热效应





求 298 K 时反应(5) $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}(\text{g}) + \frac{13}{4} \text{O}_2(\text{g}) = \frac{1}{2} \text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{CO}_2(\text{g}) + \frac{5}{2} \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的 $\Delta_r H_{\text{m}}^\ominus$ 和 $\Delta_r U_{\text{m}}^\ominus$ 。

解 因为方程式之间的线性关系为

$$(5) = (1) - (4) + (3) - \frac{1}{2}(2)$$

根据盖斯定律得反应(5)的热效应为

$$\begin{aligned} \Delta_r H_{\text{m}}^\ominus &= \Delta_r H_{\text{m},1}^\ominus - \Delta_r H_{\text{m},4}^\ominus + \Delta_r H_{\text{m},3}^\ominus - \frac{1}{2} \Delta_r H_{\text{m},2}^\ominus = \\ &[(-1426.8) - (-112.0) + (-92.3) - \frac{1}{2} \times (-241.8)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = \\ &-1286.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r U_{\text{m}}^\ominus &= \Delta_r H_{\text{m}}^\ominus - \sum \nu_{\text{B}}(\text{g}) RT = \\ &[-1286.2 - (-1 - \frac{13}{4} + \frac{1}{2} + 2 + \frac{5}{2}) \times 8.314 \times 10^{-3} \times 298] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = \\ &-1288.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

解题关键 利用热化学方程式可以线性组合的特点,找出方程式间的线性关系,该线性关系式就是相应反应热效应间的关系式。

例 17 反应 $\text{A}(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{B}(\text{g}) \longrightarrow \text{Y}(\text{g})$ 在 873 K 进行,已知有关反应数据如下:

物质	$\Delta_r H_{\text{m}}^\ominus(298 \text{ K})/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$C_{p,\text{m}}/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$
A(g)	-300	$43 - 5 \times 10^5 (T/\text{K})^{-2}$
B(g)	0	$30 + 4 \times 10^{-3} (T/\text{K})$
Y(g)	-400	$57 + 27 \times 10^{-3} (T/\text{K})$

求:(1)该反应的 $\Delta_r H_{\text{m}}^\ominus(T)$ 与 T 的关系;(2) $\Delta_r H_{\text{m}}^\ominus(873 \text{ K})$ 。

$$\begin{aligned} \text{解} \quad (1) \Delta_r H_{\text{m}}^\ominus(298 \text{ K}) &= \sum \nu_{\text{B}} \Delta_r H_{\text{m}}^\ominus(298 \text{ K}, \text{B}) = \\ &[-(-300) - \frac{1}{2} \times 0 + (-400)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = \\ &-100 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r C_{p,\text{m}} &= -C_{p,\text{m}}(\text{A}, \text{g}) - \frac{1}{2} C_{p,\text{m}}(\text{B}, \text{g}) + C_{p,\text{m}}(\text{Y}, \text{g}) = \\ &\{-[43 - 5 \times 10^5 (T/\text{K})^{-2}] - \frac{1}{2}[30 + 4 \times 10^{-3} (T/\text{K})] + \\ &[57 + 27 \times 10^{-3} (T/\text{K})]\} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = \end{aligned}$$

$$[-1 + 25 \times 10^{-3}(T/K) + 5 \times 10^5(T/K)^{-2}] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

将 $\Delta_r H_m^\ominus(298 \text{ K})$ 和 $\Delta_r C_{p,m}$ 代入基希霍夫公式得

$$\Delta_r H_m^\ominus(T) = \Delta_r H_m^\ominus(298 \text{ K}) + \int_{298}^{T/K} [-1 + 25 \times 10^{-3}(T/K) + 5 \times 10^5(T/K)^{-2}] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot dT$$

整理得

$$\Delta_r H_m^\ominus(T) = [-99134.2 - (T/K) + 12.5 \times 10^{-3}(T/K)^2 - 5 \times 10^5(T/K)^{-1}] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$(2) \Delta_r H_m^\ominus(873 \text{ K}) = (-99134.2 - 873 + 12.5 \times 10^{-3} \times 873^2 - 5 \times 10^5 \times 873^{-1}) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = -91.05 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

解题关键 在给定的温度区间无相变,可以直接应用基希霍夫定律,但计算 $\Delta_r C_{p,m}$ 时要注意相应的计量系数。

例 18 已知反应 $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) = \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 在 $298 \text{ K}, p^\ominus$ 时反应热为 $-285.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 试计算该反应在 $800 \text{ K}, p^\ominus$ 时的反应热。设 $373 \text{ K}, p^\ominus$ 时 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 的蒸发热为 $40.65 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 各物质的热容为

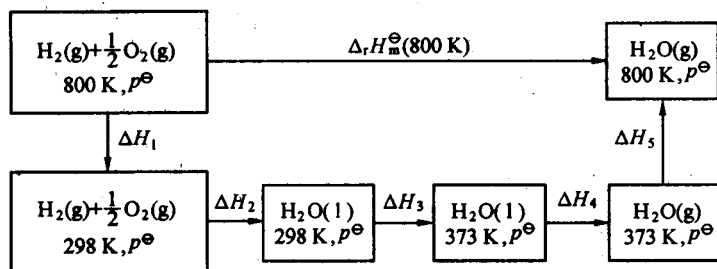
$$C_{p,m}(\text{H}_2, \text{g}) = [29.07 - 8.36 \times 10^{-4}(T/K)] \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$C_{p,m}(\text{O}_2, \text{g}) = [36.16 + 8.45 \times 10^{-4}(T/K)] \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$C_{p,m}(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 75.29 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$C_{p,m}(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = [30.00 + 10.7 \times 10^{-3}(T/K)] \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

解 该反应在 $800 \text{ K}, p^\ominus$ 下进行, 反应产物与其在 $298 \text{ K}, p^\ominus$ 下反应产物不同, 所以不能直接用基希霍夫定律计算。可设计成如下过程:



$$\Delta H_1 = \int_{800}^{298} [C_{p,m}(\text{H}_2) + \frac{1}{2} C_{p,m}(\text{O}_2)] dT = \int_{800}^{298} [47.15 - 4.14 \times 10^{-4}(T/K)] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} dT = -23783.4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_2 = \Delta_r H_m^\ominus(298 \text{ K}) = -285.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_3 = C_{p,m}(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) \Delta T = [75.29 \times (373 - 298)] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 5646.8 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_4 = \Delta_{\text{vap}} H_m^\ominus(373 \text{ K}) = 40.65 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_5 = \int_{373}^{800} C_{p,m}(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) dT = \int_{373}^{800} [30.00 + 10.7 \times 10^{-3}(T/K)] \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} dT =$$

$$15\,489.7\text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r H_m^\ominus(800\text{ K}) &= \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5 = \\ &[(-23\,783.4) + (-285.8 \times 10^3) + 5\,646.8 + \\ &40.650 \times 10^3 + 15\,489.7]\text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = -247.8\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

解题关键 参与反应的各种物质在给定温度区间均不发生相变时,才能直接使用基希霍夫定律,若有一种物质发生了相变,则必须具体设计过程求解。

例 19 试证明(1) $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = C_p - p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$; (2)对理想气体有 $\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T = 0, \left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = 0$ 。

证 (1) $U = H - pV$

等式两边求全微分得 $dU = dH - pdV - Vdp$

p 一定时有

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

将 C_p 的定义式代入上式得

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

$$(2) \quad \left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T = \left[\frac{\partial(U + pV)}{\partial V}\right]_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + \left[\frac{\partial(pV)}{\partial V}\right]_T$$

对于理想气体等温过程 $pV = \text{常数}$, 又根据焦耳定律得

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

所以

$$\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T = 0$$

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

对理想气体

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$$

所以

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = 0$$

解题关键 熟悉焓、 C_p 、 C_V 的定义式以及焦耳定律。

例 20 试证明 $\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_V = C_p + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$ 。

证 封闭体系 p 、 V 、 T 变化, $H = f(T, p)$, 等式两边求全微分得

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

保持 V 不变有

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

解题关键 焓是体系的状态函数, 可以写成两个独立变量的函数, 一般常用 $H =$

$f(T, p)$ (封闭体系)。

例 21 证明理想气体绝热可逆过程所做的功为

$$W = \frac{p_2 V_2 - p_1 V_1}{\gamma - 1} \quad (\gamma = C_{p,m}/C_{v,m})$$

证

$$\begin{aligned} W &= - \int_{V_1}^{V_2} p dV = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{K}{V^\gamma} dV = \frac{-K}{-\gamma+1} (V_2^{-\gamma+1} - V_1^{-\gamma+1}) = \\ &= \frac{K}{\gamma-1} \left(\frac{1}{V_2^{\gamma-1}} - \frac{1}{V_1^{\gamma-1}} \right) = \frac{1}{\gamma-1} \left(\frac{K}{V_2^{\gamma-1}} - \frac{K}{V_1^{\gamma-1}} \right) = \\ &= \frac{1}{\gamma-1} \left(\frac{p_2 V_2^\gamma}{V_2^{\gamma-1}} - \frac{p_1 V_1^\gamma}{V_1^{\gamma-1}} \right) = \frac{p_2 V_2 - p_1 V_1}{\gamma-1} \end{aligned}$$

解题关键 (1) 绝热可逆过程属于可逆过程, 所以 $W = - \int_{V_1}^{V_2} p dV$ 。(2) 绝热可逆过程

$$pV^\gamma = \text{常数} = p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma。$$

例 22 试证明:

$$(1) \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_p = C_p \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p - p;$$

$$(2) \left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_v = C_v \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_v;$$

$$(3) C_p - C_v = - \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \left[\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T - V \right]。$$

证 (1) 因为 $U = H - pV$

所以恒压下两边同时对 V 求偏导数, 得

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

$$(2) \left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_v = C_v \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_v$$

$$\begin{aligned} (3) \quad C_p - C_v &= \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p - \left[\frac{\partial}{\partial T} (H - pV) \right]_v = \\ &= \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_v + V \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \end{aligned}$$

因为 $H = f(T, p)$

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

上式在恒容下有

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

即 $\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_v = - \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v$

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

解题关键 仔细观察,正确选择切入点,再利用微分的性质及复合函数的偏微分即可得证。

例 23 证明循环关系式

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = -1$$

证 设 $V = f(T, p)$, 则对其求全微分为

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

在恒容下有

$$\begin{aligned} 0 &= \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \\ - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p &= \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \\ - \frac{1}{\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p} &= \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \end{aligned}$$

即

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = -1$$

解题关键 将体积 V 写成温度 T 与压力 p 的函数,再利用全微分的性质进行推证。

例 24 试证时一定量的理想气体 $\mu_{J-T} = 0$ 。

证 节流过程

$$dH = 0$$

$$\mu_{J-T} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H$$

将循环关系 $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H \left(\frac{\partial p}{\partial H}\right)_T \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = -1$ 和倒数关系 $1/\left(\frac{\partial p}{\partial H}\right)_T = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T$ 代入上式得

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

一定量的理想气体 $H = f(T)$, 即 $(\partial H / \partial p)_T = 0$, 代入上式得

$$\mu_{J-T} = 0$$

解题关键 节流膨胀系数中 H 在下脚标,利用循环关系和倒数关系将能量状态函数 H 变到偏微商的分子上,再继续推证就容易了。

例 25 试证明 $\mu_{J-T} = - \frac{V}{C_p} (\kappa C_V \mu_J - \kappa p + 1)$ 。 μ_J 为焦耳系数, $\mu_J = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U$; κ 为压缩系数, $\kappa = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$ 。

$$\begin{aligned} \text{证} \quad \mu_{J-T} C_p &= \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = - \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = - \left[\frac{\partial (U + pV)}{\partial p} \right]_T = \\ &= - \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T - \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \cdot p - V \end{aligned} \quad \textcircled{1}$$

$$\begin{aligned}
 -V(\kappa C_{V,m} - \kappa p + 1) &= -V \left[-\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_U + \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \cdot p + 1 \right] = \\
 &\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_U - \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \cdot p - V = \\
 &-\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T - \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \cdot p - V = \\
 &-\left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_T - \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \cdot p - V \quad \textcircled{2}
 \end{aligned}$$

式①等于式②,所以

$$\mu_{J-T} C_p = -V(\kappa C_{V,m} - \kappa p + 1)$$

即

$$\mu_{J-T} = -\frac{V}{C_p}(\kappa C_{V,m} - \kappa p + 1)$$

解题关键 (1) 应用循环关系式 $\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_U = -\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T$ 。(2) 从等式两端分别推证,最后推出同一式子,即等式成立。

1.5 习题解答

1. 在 300 K 时, 5 mol 氯气由 5 dm³ 等温可逆膨胀到 50 dm³, 试计算其膨胀功。

(1) 假定该气体为理想气体;

(2) 假定该气体服从范德华方程式(已知过程中 $a = 0.650 \text{ Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$, $b = 5.6 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)。

解 (1) $W_1 = -\int_{V_1}^{V_2} p dV = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = (5 \times 8.314 \times 300 \ln \frac{50}{5}) \text{ J} = -28.7 \text{ kJ}$

(2) 范德华气体方程

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{n^2 a}{V^2}$$

$$W_2 = -\int_{V_1}^{V_2} p dV = -\int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{nRT}{V - nb} - \frac{n^2 a}{V^2} \right) dV =$$

$$nRT \ln \frac{V_2 - nb}{V_1 - nb} + n^2 a \left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right) =$$

$$\left[5 \times 8.314 \times 300 \times \ln \frac{50 \times 10^{-3} - 5 \times 5.6 \times 10^{-5}}{5 \times 10^{-3} - 5 \times 5.6 \times 10^{-5}} + 5^2 \times \right.$$

$$\left. 0.650 \left(\frac{1}{5 \times 10^{-3}} - \frac{1}{50 \times 10^{-3}} \right) \right] \text{ J} = -26.4 \text{ kJ}$$

2. 1 mol 理想气体, 初始态体积为 25 dm³, 温度为 373.2 K。分别通过下列 4 个过程等温膨胀到终态体积 100 dm³, 求系统所做的功。

(1) 可逆过程;

(2) 向真空膨胀;

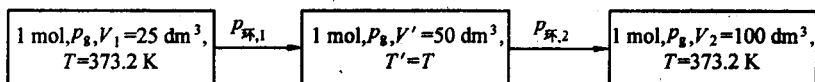
(3) 先在外压等于体积为 50 dm^3 时气体的平衡压力下,使气体等温膨胀到 50 dm^3 ,然后再在外压等于体积为 100 dm^3 时气体的平衡压力下进行等温膨胀;

(4) 在外压等于终态压力下进行等温膨胀。

解 (1) $W_1 = nRT \ln \frac{V_1}{V_2} = \left(1 \times 8.314 \times 373.2 \times \ln \frac{25}{100} \right) \text{ J} = -4301 \text{ J}$

(2) 向真空膨胀 $p_{\text{环}} = 0, W_2 = 0$

(3) 分两步等温恒外压膨胀



$$\begin{aligned} W_3 &= -p_{\text{环},1}(V' - V_1) - p_{\text{环},2}(V_2 - V') = -\frac{nRT}{V'}(V' - V_1) - \frac{nRT}{V_2}(V_2 - V') = \\ &= -nRT \left(\frac{V' - V_1}{V'} + \frac{V_2 - V'}{V_2} \right) = \\ &= \left[-1 \times 8.314 \times 373.2 \times \left(\frac{50 - 25}{50} + \frac{100 - 50}{100} \right) \right] \text{ J} = -3103 \text{ J} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (4) W_4 &= -p_{\text{环}}(V_2 - V_1) = -p_{\text{环}} V_2 \left(1 - \frac{V_1}{V_2} \right) = -nRT \left(1 - \frac{V_1}{V_2} \right) = \\ &= \left[-1 \times 8.314 \times 373.2 \times \left(1 - \frac{25}{100} \right) \right] \text{ J} = -2327 \text{ J} \end{aligned}$$

3. 1 mol 的氢气在 298.2 K 及 101.325 kPa 下,经可逆绝热过程压缩到 5 dm^3 ,试计算:

(1) 氢气的最后温度;(2) 氢气的最后压力;(3) 氢气所做的功。

解 设氢气为理想气体,由于 $\text{H}_2(\text{g})$ 为双原子分子,则可取

$$C_{V,m} = \frac{5}{2}R \quad \gamma = \left(\frac{7}{2}R \right) / \left(\frac{5}{2}R \right) = 1.40$$

$$\begin{aligned} (1) \quad V_1 &= \frac{nRT_1}{p_1} = \frac{1 \times 8.314 \times 298.2}{101.325 \times 10^3} \text{ m}^3 = 24.5 \text{ dm}^3 \\ T_1 V_1^{\gamma-1} &= T_2 V_2^{\gamma-1} \end{aligned}$$

$$T_2 = T_1 \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} = \left[298.2 \times \left(\frac{24.5 \times 10^{-3}}{5.0 \times 10^{-3}} \right)^{1.40-1} \right] \text{ K} = 563.1 \text{ K}$$

$$(2) \quad p_2 = \frac{nRT_2}{V_2} = \frac{1 \times 8.314 \times 563.1}{5 \times 10^{-3}} \text{ Pa} = 936.324 \text{ kPa}$$

$$(3) W = nC_{V,m}(T_2 - T_1) = \left[1 \times \frac{5}{2} \times 8.314 \times (563.1 - 298.2) \right] \text{ J} = 5.51 \text{ kJ}$$

4. 已知水蒸气的平均摩尔热容 $C_{p,m} = 34.10 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$,现将 1 kg 、 373.2 K 的水蒸气在 101.325 kPa 下升温至 673.2 K ,求过程中的 Q 、 W 、 ΔU 和 ΔH 。

解 该过程是恒压无非体积功的过程,所以

$$Q = \Delta H = nC_{p,m}(T_2 - T_1) = \left[\frac{1 \times 10^3}{18.01} \times 34.10 \times (673.2 - 373.2) \right] \text{ J} = 568.3 \text{ kJ}$$

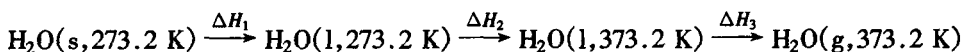
$$W = -p_{\text{环}}(V_2 - V_1) = -(p_2 V_2 - p_1 V_1) = -nR(T_2 - T_1) =$$

$$\left[-\frac{1 \times 10^3}{18.01} \times 8.314 \times (673.2 - 373.2) \right] \text{ J} = -138.5 \text{ kJ}$$

$$\Delta U = Q + W = (568.3 - 138.5) \text{ kJ} = 429.8 \text{ kJ}$$

5. 已知冰在 273.2 K 及 101.325 kPa 时的熔化热为 $6.002 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 水在 373.2 K 及 101.325 kPa 时的蒸发热为 $40.59 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 在 273.2 ~ 373.2 K 之间水的平均等压热容为 $75.3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。今在 101.325 kPa 下, 将 1 mol 冰(273.2 K) 变为 373.2 K 的水蒸气, 其 ΔU 和 ΔH 各为多少?

解 这一过程是不可逆相变过程, $n = 1 \text{ mol}$



因为 $\Delta H_1 = n\Delta_{\text{fus}}H_{\text{m}}^{\ominus} = 6.002 \text{ kJ}$

$$\Delta H_2 = nC_{p,\text{m}}(T_2 - T_1) = [1 \times 75.3 \times (373.2 - 273.2)] \text{ J} = 7.53 \text{ kJ}$$

$$\Delta H_3 = n\Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}}^{\ominus} = 40.59 \text{ kJ}$$

所以 $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 = (6.002 + 7.53 + 40.59) \text{ kJ} = 54.12 \text{ kJ}$

为了简便起见, ΔU 可直接根据始、终态计算, 即

$$\Delta U = \Delta H - p_{\text{环}}(V_g - V_s) \approx \Delta H - p_g V_g = \Delta H - nRT_2 =$$

$$(54.12 - 1 \times 8.314 \times 10^{-3} \times 373.2) \text{ kJ} = 51.02 \text{ kJ}$$

6. 在等容条件下加热氮气, 起始体积为 100 dm^3 , 温度为 273 K, 压力为标准压力, 加热后压力增加至 2 倍标准大气压(即 $2 \times 101.325 \text{ kPa}$), 试计算 ΔU 和 ΔH 。

解 设氮气为理想气体, 按能量均分原理 $C_{V,\text{m}} = \frac{3}{2}R$ 。因为等容加热, 所以

$$T_2 = \frac{p_2}{p_1} \times T_1 = \left(\frac{2 \times 101.325}{100} \times 273 \right) \text{ K} = 553.2 \text{ K}$$

$$\Delta U = nC_{V,\text{m}}(T_2 - T_1) = \frac{p_1 V_1}{RT_1} C_{V,\text{m}}(T_2 - T_1) =$$

$$\left[\frac{100 \times 10^3 \times 100 \times 10^{-3}}{8.314 \times 273} \times \frac{3}{2} \times 8.314 \times (553.2 - 273) \right] \text{ J} = 15.40 \text{ kJ}$$

$$\Delta H = nC_{p,\text{m}}(T_2 - T_1) = \frac{p_1 V_1}{RT_1} C_{p,\text{m}}(T_2 - T_1) =$$

$$\left[\frac{100 \times 10^3 \times 100 \times 10^{-3}}{8.314 \times 273} \times \frac{5}{2} \times 8.314 \times (553.2 - 273) \right] \text{ J} = 25.66 \text{ kJ}$$

7. 在一气缸中有沼气, 气缸活塞重 5 kg 。沼气爆炸后活塞升高 10 m , 并放热 335 J 。计算系统做功 W 和 ΔU 。

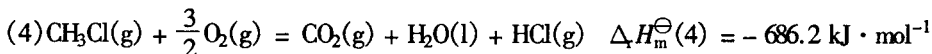
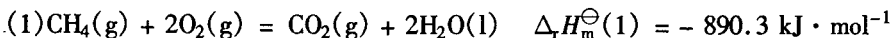
解 因为体系对环境做功, 所以

$$W = -F \cdot S = (-5 \times 9.8 \times 10) \text{ J} = -490 \text{ J}$$

$$Q = -335 \text{ J}$$

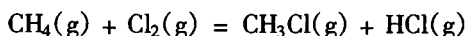
$$\Delta U = Q + W = [(-335) + (-490)] \text{ J} = -825 \text{ J}$$

8. 在 298 K 和标准压力下, 下列反应的热效应分别为



求反应 $\text{CH}_4(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) = \text{CH}_3\text{Cl}(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g})$ 的热效应。

解 给定的反应方程式经线性组合 (1) + 2 × (3) - (2) - (4) 即得



$$\begin{aligned} \text{所以} \quad \Delta_r H_m^\ominus &= \Delta_r H_m^\ominus(1) + 2\Delta_r H_m^\ominus(3) - \Delta_r H_m^\ominus(2) - \Delta_r H_m^\ominus(4) = \\ &[-890.3 + 2 \times (-92.30) - (-286.09) - (-686.2)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = \\ &-102.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

9. 氯化氢气体的标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus(298 \text{ K}) = -92.31 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 氯化氢、氢气和氯气的等压摩尔热容分别为

$$\text{HCl: } C_{p,m} = [26.53 + 4.60 \times 10^{-3}(T/\text{K}) + 1.09 \times 10^5(T/\text{K})^{-2}] \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{H}_2: C_{p,m} = [29.07 - 0.836 \times 10^{-3}(T/\text{K}) + 2.01 \times 10^{-6}(T/\text{K})^2] \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{Cl}_2: C_{p,m} = [36.90 - 0.25 \times 10^{-3}(T/\text{K}) - 2.845 \times 10^5(T/\text{K})^{-2}] \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

试计算反应 $\frac{1}{2} \text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{Cl}_2(\text{g}) = \text{HCl}(\text{g})$ 在 1 273 K 时的反应焓。

$$\begin{aligned} \text{解} \quad \Delta_r C_{p,m} &= \sum \nu_B C_{p,m} = \{26.53 + 4.60 \times 10^{-3} T/\text{K} + 1.09 \times 10^5 (T/\text{K})^{-2} - \\ &\frac{1}{2} [29.07 - 0.836 \times 10^{-3} (T/\text{K}) + 2.01 \times 10^{-6} (T/\text{K})^2] - \\ &\frac{1}{2} [36.90 - 0.25 \times 10^{-3} (T/\text{K}) - 2.845 \times 10^5 (T/\text{K})^{-2}]\} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = \\ &[-6.46 + 5.14 \times 10^{-3} (T/\text{K}) + 2.52 \times 10^5 (T/\text{K})^{-2} - \\ &1.01 \times 10^{-6} (T/\text{K})^2] \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r H_m^\ominus(1273 \text{ K}) &= \Delta_r H_m^\ominus(298 \text{ K}) + \int_{298}^{1273} \Delta_r C_{p,m} dT = \{-92.31 \times 10^3 + \\ &\int_{298}^{1273} [-6.46 + 5.14 \times 10^{-3} (T/\text{K}) + 2.52 \times 10^5 (T/\text{K})^{-2} - \\ &1.01 \times 10^{-6} (T/\text{K})^2] dT\} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = \\ &[-92.31 \times 10^3 - 6.46 \times (1273 - 298) + \frac{1}{2} \times 5.14 \times 10^{-3} \times \\ &(1273^2 - 298^2) - 2.52 \times 10^5 (\frac{1}{1273} - \frac{1}{298}) - \frac{1}{3} \times 1.01 \times 10^{-6} \times \\ &(1273^3 - 298^3)] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = \\ &(-92.31 \times 10^3 - 6298.5 + 3936.5 + 647.7 - 685.6) \text{ J} = \\ &-94.71 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

第二章 热力学第二定律

2.1 基本要求

1. 了解自发过程的共同特征,理解热力学第二定律的语言表述及其数学表达式。
2. 明确熵的统计意义,掌握熵增加原理。
3. 理解吉布斯函数的物理意义,掌握吉布斯判据。
4. 理解亥姆霍兹函数的物理意义,掌握亥姆霍兹函数判据。
5. 掌握熵变的定义式、吉布斯函数的定义式、亥姆霍兹函数的定义式,并且能够计算各种过程中体系的熵变、吉布斯函数变及亥姆霍兹函数变。
6. 掌握热力学函数间的基本关系式。
7. 了解热力学第三定律的意义。
8. 明确偏摩尔量的定义、化学势的定义及化学势判据。

2.2 主要公式及其适用条件

1. 热机效率

$$\eta \stackrel{\text{def}}{=} -\frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} \quad (1)$$

$$\eta \leq \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (2)$$

以上两式中, Q_1 和 Q_2 分别为工质在循环过程中从高温热源 T_1 吸收的热量和向低温热源 T_2 放出的热量。式 ① 适用于在两个不同温度之间工作的所有热机;式 ② 中,对于可逆热机取等号,对于不可逆热机取小于号。

2. 卡诺定理

$$\eta_{IR} \leq \eta_R \quad \text{即} \quad \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0$$

该式适用于任何工质经历任何循环过程。可逆循环的热温熵之和必等于零,不可逆循环的热温熵之和必小于零。

3. 熵函数

$$dS \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\delta Q_r}{T}$$

该式适用于封闭体系的任何可逆过程。

4. 热力学第二定律的数学式(clausius 不等式)

$$\Delta_A^B S \geq \sum_A^B \frac{\delta Q}{T}$$

该式适用于物质的量一定的任何体系。如果过程是可逆的,其热温熵总和就等于熵变;如果过程不可逆,其热温熵总和就小于熵变。

5. 吉布斯函数

$$G \stackrel{\text{def}}{=} H - TS$$

该式适用于任何体系。

6. 亥姆霍兹函数

$$A \stackrel{\text{def}}{=} U - TS$$

该式适用于任何体系。

7. 过程方向和限度的判据

$$(1) \text{ 熵判据} \quad \Delta S_{\text{隔}} \begin{cases} > 0 & \text{不可逆} \\ = 0 & \text{可逆} \end{cases}$$

该式适用于隔离体系的任何过程。

$$(2) \text{ 吉布斯函数判据} \quad \Delta G_{T, p, W'=0} \begin{cases} < 0 & \text{不可逆} \\ = 0 & \text{可逆} \end{cases}$$

该式适用于恒温恒压不涉及非体积功的过程。

$$(3) \text{ 亥姆霍兹函数判据} \quad \Delta A_{T, V, W'=0} \begin{cases} < 0 & \text{不可逆} \\ = 0 & \text{可逆} \end{cases}$$

该式适用于恒温恒容不涉及非体积功的过程。

$$(4) \text{ 化学势判据} \quad \Delta G = \sum \nu_B \mu_B \begin{cases} < 0 & \text{不可逆} \\ = 0 & \text{可逆} \end{cases}$$

该式适用于恒温恒压不涉及非体积功的相变化、化学变化过程。

8. 熵变的计算

$$\text{由 } \Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q_r}{T} \text{ 得}$$

$$(1) \quad \Delta S = nR \ln(V_2/V_1) = nR \ln(p_1/p_2)$$

该式适用于一定量的理想气体恒温过程。

$$(2) \quad \Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_{V,m} dT}{T}$$

该式适用于物质的量一定的恒容变温过程。

$$(3) \quad \Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_{p,m}dT}{T}$$

该式适用于物质的量一定的恒压变温过程。

$$(4) \Delta S = nR \ln (V_2/V_1) + nC_{V,m} \ln (T_2/T_1) = nR \ln (p_1/p_2) + nC_{p,m} \ln (T_2/T_1) = nC_{V,m} \ln (p_2/p_1) + nC_{p,m} \ln (V_2/V_1)$$

上述三式适用于理想气体、 $C_{p,m}$ (或 $C_{V,m}$) 为常数的封闭体系, 只有 p 、 V 、 T 变化的过程。

$$(5) \quad \Delta S = \frac{\Delta H}{T}$$

该式适用于封闭体系恒温恒压可逆相变过程。

$$(6) \quad \Delta S_{\text{环}} = \frac{Q_{\text{环}}}{T_{\text{环}}} = \frac{-Q_{\text{系}}}{T_{\text{环}}}$$

该式适用于体系与环境之间的过程都是可逆的, 且环境内部的过程是恒温可逆过程。

$$(7) \quad \Delta_r S_m^\ominus(T) = \sum \nu_B S_m^\ominus(B, T)$$

该式适用于按计量方程进行的等温化学变化。

9. 热力学基本关系式

(1) 基本方程

$$\begin{cases} dU = TdS - pdV \\ dH = TdS + Vdp \\ dA = -SdT - pdV \\ dG = -SdT + Vdp \end{cases}$$

上述四个热力学基本方程适用于组成恒定的封闭体系, 只有体积功的 p 、 V 、 T 变化的任何过程, 或者是只有体积功的封闭体系在平衡条件下的相变化和化学变化过程。

(2) 麦克斯韦(Maxwell) 关系式

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

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

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

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

上述四式适用于物质的量恒定的单相纯物质, 只有 p 、 V 、 T 变化的一切过程, 或组成恒定的混合物体系。当体系是混合物体系时, 式中 V 及 S 分别为体系的总体积及总的规定熵。

10. 吉布斯 - 亥姆霍兹公式(Gibbs - Helmholtz 公式)

$$(1) \quad \left[\frac{\partial(\Delta G/T)}{\partial T} \right]_p = - \frac{\Delta H}{T^2}$$

该式表示等温等压过程的 ΔG 随过程温度的变化关系, 多用于相变过程及化学变化过程, 且在给定温度区间内同一种物质必须具有相同的相态。

$$(2) \quad \left[\frac{\partial(\Delta A/T)}{\partial T} \right]_V = - \frac{\Delta U}{T^2}$$

该式表示等温等容过程中 ΔA 随过程温度的变化关系,多用于相变化过程及化学变化过程,且在给定温度区间内同一种物质必须具有相同的相态。

2.3 典型概念题与答题技巧

1. 熵既然是状态函数,它的变化就应该与过程无关,那为什么熵变又能够作为过程性质的判据呢?

答 熵是体系的状态函数,它的变化与过程性质无关,也就是说只要体系的始、终态分别相同,就有 $\Delta S(\text{可逆}) = \Delta S(\text{不可逆})$,这里的 ΔS 是指 $\Delta S_{\text{体系}}$,当过程可逆时 $\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q_r}{T}$,当过程不可逆时,不能直接用上式计算,可以设计成始、终态分别相同的可逆过程来计算。

而熵变用来判别过程性质时, ΔS 指的是 $\Delta S_{\text{隔}}$ 。若算出 $\Delta S_{\text{隔}} = 0$,则表示始、终两态处于平衡,即对应的过程是可逆的;若算出的 $\Delta S_{\text{隔}} > 0$,则表示两态不平衡,过程将自动进行到平衡态为止,即对应的过程是自发的。

因此用熵函数作为过程性质的判据与熵是体系的状态函数并不矛盾。

答题关键 熵判据中熵变指的是隔离体系的熵变,若体系是封闭体系,则可以将体系及相关的环境合并组成一个隔离体系,再应用熵判据。

2. 体系发生了一个绝热不可逆过程,是否可以设计出一个绝热可逆过程来计算它的熵变?为什么?

答 不可以。

因为如果体系发生的是绝热不可逆过程,则 $\Delta S_{\text{环}} = 0, \Delta S_{\text{体}} > 0$,即 $\Delta S_{\text{隔}} = \Delta S_{\text{体}} + \Delta S_{\text{环}} > 0$ 。若设计出一个绝热可逆过程,则 $\Delta S_{\text{环}} = 0$,又 $\Delta S_{\text{隔}} = \Delta S_{\text{环}} + \Delta S_{\text{体}} > 0$,所以 $\Delta S_{\text{体}} = 0$,无法计算出 $\Delta S_{\text{体}} > 0$ 。因此,如果体系发生了一个绝热不可逆过程,是无法设计出一个绝热可逆过程来计算它的熵变的。但可以设计成其他可逆过程,只要始、终态与绝热不可逆过程的始、终态相同,即可用 $\Delta S = \frac{Q_r}{T}$ 计算。

答题关键 (1) 从同一始态出发,分别经历绝热可逆过程和绝热不可逆过程,不可能到达相同的终态。(2) 在计算状态函数的改变量时,将一个不可逆过程设计成可逆过程,这里的可逆过程是根据题中条件选择的合理的可逆过程,只要其始、终态分别与不可逆过程的始、终态相同即可。

3. 为什么在 $p - V$ 图上,封闭体系的一条绝热可逆线与一条恒温可逆线只能相交一次?

答 假设两条线有两个交点,则绝热可逆 pV 线与恒温可逆 pV 线构成循环,其循环封

闭曲线所包围的面积就是所做的净功,这就意味着在一个温度为 T 的热源下就可以无条件地将热转化为功,这显然违反了热力学第二定律。因此假设是错误的,即在 $p - V$ 图上,封闭体系的一条绝热可逆线与一条恒温可逆线只能相交一次。

答题关键 理解热力学第二定律的开尔文说法:不可能从单一热源吸热使之完全转变为功而不引起其他变化。

4. 对于只用两个热力学变量描述的封闭体系,证明在 $p - V$ 图上两条绝热可逆线不会相交。

证法一 假设两条绝热可逆线能相交,则这两条线与一条恒温可逆 $p - V$ 线能构成一个循环(根据第3题的结论),其循环封闭曲线所包围的面积就是所做的功,这就是说能够从单一热源吸热使之完全转化为功而不留下任何影响。这与热力学第二定律相矛盾,因此假设是错误的,即两条绝热可逆线不会相交。

证法二 由于体系只用两个独立的热力学变量来描述,所以根据熵增加原理,绝热可逆线上只有一个独立的热力学变量(因绝热可逆熵值不变)。假设两条绝热可逆线相交,则这两条线具有相同的熵值,因此除交点以外,在同一体积 V 时,体系就有两个不同的压力,也就是说体系的 S, V 确定后,它的压力不是惟一的,这与只用两个独立变量描述体系的前提相矛盾。所以假设是错误的,即两条绝热可逆线不会相交。

答题关键 除理解热力学第二定律外,还应理解“用两个独立变量描述体系”的意义。

5. 判断下列说法是否正确,并说明原因。

(1) 不可逆过程一定是自发的,而自发过程一定是不可逆的;

(2) 不可逆过程的熵永不减少;

(3) 绝热循环过程一定是个可逆循环过程。

答 (1) 不正确。因为自发过程一定是不可逆的,但不可逆过程不一定是自发的,例如不可逆压缩过程就不是自发过程。

(2) 不正确。因为只有在隔离体系中,这种说法才成立,此题缺少了前提条件。

(3) 正确。根据熵增加原理,绝热体系中如果发生一个可逆变化,则 $\Delta S = 0$; 如果发生一个不可逆变化,则 $\Delta S > 0$ 。在整个循环过程中如果有一步不可逆,体系熵值就增加,体系回不到原来状态,只有步步可逆,体系才能回到原态。

答题关键 (1) 理解“自发过程”与“不可逆过程”的关系。(2) 理解“可逆过程”。(3) 理解“熵增加原理”。

6. 吉布斯函数的定义、热力学性质和其增量的物理意义是什么?

答 吉布斯函数的定义是 $G = H - TS$ 。

吉布斯函数的热力学性质:它是体系的状态函数,是体系的容量性质,是体系的宏观性质,其绝对值无法确定,单位是 J 或 kJ。

吉布斯函数变的物理意义:

由 $-\Delta G_{T,p} \geq -W'$ $\begin{matrix} \text{不可逆过程} \\ \text{可逆过程} \end{matrix}$ 可以看出:封闭体系在恒温恒压过程中,吉布斯函数的减少($-\Delta G$),对于可逆过程等于体系所做的非体积功,对于不可逆过程则大于体系所做的非体积功。

答题关键 理解热力学中为什么引入吉布斯函数。掌握吉布斯函数的定义及其热力学性质。

7. 在什么条件下,下列等式才能成立?

$$Q = -W = -\Delta A = -\Delta G = T\Delta S$$

答 $Q = -W$ 说明过程的 $\Delta U = 0$; $\Delta A = \Delta G$ 说明过程的 $\Delta(pV) = 0$; $Q = T\Delta S$ 说明过程是恒温可逆的。通过分析可知:只有物质的量一定的理想气体进行恒温可逆过程时,题给等式才能成立。

答题关键 会运用焦耳定律和熵变的定义式。

8. 试问在何种过程中,下列各等式成立?

(1) $\Delta U = 0$; (2) $\Delta H = 0$; (3) $\Delta S = 0$; (4) $\Delta G = 0$ 。

答 (1) $\Delta U = 0$ 成立,则过程应该是理想气体恒温过程,或无非体积功的恒容恒熵可逆过程及不可逆物理过程或循环过程;

(2) $\Delta H = 0$ 成立,则过程应该是理想气体恒温过程,或恒压恒熵可逆过程及不可逆物理过程(无非体积功),或循环过程,或真实气体节流过程;

(3) $\Delta S = 0$ 成立,则过程应该是绝热可逆过程,或孤立体系的可逆过程,或循环过程;

(4) $\Delta G = 0$ 成立,则过程应该是无非体积功的恒温恒压可逆过程,或循环过程。

答题关键 熟悉焦耳定律,理解循环过程,熟悉特征函数的特性变量、节流过程和绝热可逆过程。

9. 有人认为理想气体向真空膨胀过程是等熵过程。其分析过程如下:因为理想气体向真空膨胀时温度不变, $dU = 0$, 对外不做功, $p dV = 0$, 所以由 $dU = T dS - p dV$ 可得 $T dS = 0$, 又 $T \neq 0$, 因此 $dS = 0$, 即理想气体向真空膨胀过程是等熵过程。你认为其分析正确吗?为什么?

答 不正确。

因为 $dU = T dS - p dV$ 中 p 是指体系自身的压力 $p_{\text{内}}$, 而理想气体向真空膨胀时功为零是指 $p_{\text{外}} dV = 0$, 在此处 $p_{\text{外}} \neq p_{\text{内}}$, 即 $dU = T dS - p dV$ 中的 $p dV \neq 0$, 因此 $dS \neq 0$, 即理想气体向真空膨胀过程不是等熵过程。

答题关键 热力学基本方程中的 p 是 $p_{\text{内}}$ 而不是 $p_{\text{外}}$ 。

10. 因为 $dG = -S dT + V dp$, 所以有人认为在 p^\ominus 下, -5°C 的水变成 -5°C 的冰时 $dG = 0$ 。这个结论对吗?为什么?

答 这个结论是错误的。

因为 $dG = -S dT + V dp$ 的适用条件为:封闭体系无非体积功的一切可逆过程以及封闭体系无非体积功的不可逆 p 、 V 、 T 变化(即过程中没有不可逆的相变化、化学变化)。在

p^\ominus 下, -5°C 水变成 -5°C 冰的过程是不可逆相变过程, 所以不能应用 $\text{d}G = -S\text{d}T + V\text{d}p$ 。因此, 该结论是错误的。

答题关键 熟练掌握热力学基本方程的适用条件。

2.4 典型范例与解题技巧

例 1 10 mol 某理想气体从 40°C 冷却到 20°C , 同时体积从 250 dm^3 缩小到 50 dm^3 , 设该气体 $C_{p,m} = 29.20\text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, 求 ΔS 。

解 该过程属于理想气体 p 、 V 、 T 同时变化的过程, 由于给定 T 、 V 值, 所以可分成恒温 and 恒容两步计算, 即

$$\begin{aligned}\Delta S &= nC_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1} = \\ &= \left[10 \times (29.20 - 8.314) \ln \frac{293.15}{313.15} + 10 \times 8.314 \ln \frac{50}{250} \right] \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = \\ &= (-13.784 - 133.809) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = -147.593 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}\end{aligned}$$

解题关键 对于理想气体 p 、 V 、 T 同时变化的过程, 计算 ΔS 时, 应根据题给状态参数灵活选择计算式, 或设计成两步骤 (根据题给条件选择恒温、恒压、恒容三个过程中某两个过程作为设计步骤) 具体求解。

例 2 计算下列各等温变化的 ΔS , 假定氮气和氩气都可视为理想气体。

(1) $1\text{ mol N}_2(\text{g}, T, V) + 1\text{ mol Ar}(\text{g}, T, V) \xrightarrow{\text{混合}} \text{混合气体}(T, 2V)$;

(2) $1\text{ mol N}_2(\text{g}, T, V) + 1\text{ mol Ar}(\text{g}, T, V) \xrightarrow{\text{混合}} \text{混合气体}(T, V)$;

(3) $1\text{ mol N}_2(\text{g}, T, V) + 1\text{ mol N}_2(\text{g}, T, V) \xrightarrow{\text{混合}} \text{N}_2(\text{g}, T, V)$;

(4) $1\text{ mol N}_2(\text{g}, T, V) + 1\text{ mol N}_2(\text{g}, T, V) \xrightarrow{\text{混合}} \text{N}_2(\text{g}, T, 2V)$ 。

解 (1) $\Delta S_{\text{mix}} = \Delta S(\text{N}_2) + \Delta S(\text{Ar}) = n(\text{N}_2)R \ln \frac{2V}{V} + n(\text{Ar})R \ln \frac{2V}{V} =$
 $(2 \times 1 \times 8.314 \times \ln 2) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = 11.53 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

(2) $\Delta S_{\text{mix}} = \Delta S(\text{N}_2) + \Delta S(\text{Ar}) = n(\text{N}_2)R \ln \frac{V}{V} + n(\text{Ar})R \ln \frac{V}{V} = 0$

(3) $\Delta S_{\text{mix}} = n(\text{N}_2)R \ln \frac{V_2}{V_1} = (2 \times 8.314 \times \ln \frac{V}{2V}) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = -11.53 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

(4) $\Delta S_{\text{mix}} = n(\text{N}_2)R \ln \frac{V_2}{V_1} = (2 \times 8.314 \times \ln \frac{2V}{V}) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = 0$

解题关键 两种宏观性质不同的气体混合时, 先分别计算每一个组分的熵变, 再相加即为混合过程总的熵变; 若同一种气体混合, 则根据混合前后该气体的宏观性质计算 ΔS 。

例 3 4 mol 理想气体从 300 K、 p^\ominus 等压加热到 600 K, 求此过程中 ΔU 、 ΔH 、 ΔS 、 ΔA 、 ΔG 。已知此理想气体 $S_m^\ominus(300\text{ K}) = 150.0\text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, $C_{p,m} = 30.00\text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

解 因为理想气体 $U = f(T)$, $H = f(T)$, 所以

$$\Delta U = nC_{V,m}(T_2 - T_1) = [4 \times (30.00 - 8.314) \times (600 - 300)]\text{ J} = 26.02\text{ kJ}$$

$$\Delta H = nC_{p,m}(T_2 - T_1) = [4 \times 30.00 \times (600 - 300)]\text{ J} = 36.00\text{ kJ}$$

$$\Delta S = nC_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1} = (4 \times 30.00 \ln \frac{600}{300})\text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = 83.18\text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

因为

$$\Delta S = n[S_m^\ominus(600\text{ K}) - S_m^\ominus(300\text{ K})]$$

所以 $S_m^\ominus(600\text{ K}) = \frac{\Delta S}{n} + S_m^\ominus(300\text{ K}) = (\frac{83.18}{4} + 150.0)\text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 170.80\text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\Delta(TS) = T_2 S_2 - T_1 S_1 = n[T_2 S_m^\ominus(600\text{ K}) - T_1 S_m^\ominus(300\text{ K})] = [4 \times (600 \times 170.80 - 300 \times 150.0)]\text{ J} = 229.92\text{ kJ}$$

$$\Delta A = \Delta U - \Delta(TS) = (26.02 - 229.92)\text{ kJ} = -203.90\text{ kJ}$$

$$\Delta G = \Delta H - \Delta(TS) = (36.00 - 229.92)\text{ kJ} = -193.92\text{ kJ}$$

解题关键 根据定义式求 ΔA 和 ΔG 时, 需用到 $\Delta(TS)$, $\Delta(TS)$ 可根据条件演变成几种形式: 等温时 $\Delta(TS) = T\Delta S$; 等熵时 $\Delta(TS) = S\Delta T = S(T_2 - T_1)$; 温度和熵同时改变时 $\Delta(TS) = T_2 S_2 - T_1 S_1$ 。

例 4 1 mol 氧气(设氧气为理想气体), 分别经过下列过程: (1) 恒温可逆膨胀; (2) 绝热可逆膨胀; (3) 绝热向真空膨胀, 从 300 K、 $1.013 \times 10^4\text{ Pa}$ 变到压力为 $1.013 \times 10^3\text{ Pa}$ 的终态。试分别计算各过程的 Q 、 W 、 ΔU 、 ΔH 、 ΔS 、 ΔA 和 ΔG , 并讨论这些过程能否用 ΔG 、 ΔA 判据判断其是否可逆? 能否用 ΔS 判据判断? 已知 $S_m^\ominus(\text{O}_2, \text{g}, 298\text{ K}) = 205.14\text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

解 (1) 恒温可逆膨胀。因为理想气体 $U = f(T)$, $H = f(T)$, 所以恒温时

$$\Delta U_1 = 0 \quad \Delta H_1 = 0$$

$$Q_1 = -W_1 = nRT \ln \frac{p_1}{p_2} = \left(1 \times 8.314 \times 300 \ln \frac{1.013 \times 10^4}{1.013 \times 10^3}\right)\text{ J} = 5.74\text{ kJ}$$

$$W_1 = -5.74\text{ kJ}$$

$$\Delta S_1 = nR \ln \frac{p_1}{p_2} = \left(1 \times 8.314 \times \ln \frac{1.013 \times 10^4}{1.013 \times 10^3}\right)\text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = 19.14\text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta A_1 = nRT \ln \frac{p_2}{p_1} = W_1 = -5.74\text{ kJ}$$

$$\Delta G_1 = nRT \ln \frac{p_2}{p_1} = W_1 = -5.74\text{ kJ}$$

或

$$\Delta S_1 = \frac{Q_r}{T} = \frac{5.743}{300}\text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} = 19.14\text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta A_1 = \Delta U_1 - T\Delta S_1 = -T\Delta S_1 = (-300 \times 19.13) \text{ J} = -5.74 \text{ kJ}$$

$$\Delta G_1 = \Delta H_1 - T\Delta S_1 = -T\Delta S_1 = -5.74 \text{ kJ}$$

(2) 绝热可逆膨胀

$$Q_2 = 0, \gamma = C_{p,m}/C_{v,m} = (\frac{7}{2}R)/(\frac{5}{2}R) = 1.4$$

因为

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

$$\text{所以 } T_2 = \left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} T_1 = \left[\left(\frac{1.013 \times 10^4}{1.013 \times 10^3}\right)^{\frac{1-1.4}{1.4}} \times 300\right] \text{ K} = 155.39 \text{ K}$$

$$W_2 = \Delta U_2 = nC_{v,m}(T_2 - T_1) = [1 \times \frac{5}{2} \times 8.314 \times (155.39 - 300)] \text{ J} = -3.01 \text{ kJ}$$

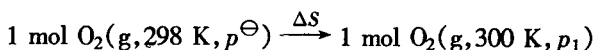
$$\Delta H_2 = nC_{p,m}(T_2 - T_1) = [1 \times \frac{7}{2} \times 8.314 \times (155.39 - 300)] \text{ J} = -4.21 \text{ kJ}$$

根据熵增加原理可知

$$\Delta S_2 = 0$$

$$\Delta A_2 = \Delta U_2 - \Delta(TS)_2 = \Delta U_2 - S\Delta T = \Delta U_2 - S(300 \text{ K})(T_2 - T_1)$$

下面求 $S(300 \text{ K})$:



$$\text{因为 } \Delta S = S(300 \text{ K}) - S_m^\ominus(298 \text{ K}) = nC_{p,m} \ln \frac{300 \text{ K}}{298 \text{ K}} + nR \ln \frac{100 \times 10^3 \text{ Pa}}{1.013 \times 10^4 \text{ Pa}} =$$

$$\left(1 \times \frac{7}{2} \times 8.314 \times \ln \frac{300}{298} + 1 \times 8.314 \times \ln \frac{100 \times 10^3}{1.013 \times 10^4}\right) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} =$$

$$19.231 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\text{所以 } S(300 \text{ K}) = \Delta S + nS_m^\ominus(298 \text{ K}) = (19.231 + 205.14) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = 224.37 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta A_2 = \Delta U_2 - S(300 \text{ K})(T_2 - T_1) = [-3.01 - 224.37 \times 10^{-3} \times (155.39 - 300)] \text{ kJ} = 29.44 \text{ kJ}$$

$$\Delta G_2 = \Delta H_2 - S(300 \text{ K})(T_2 - T_1) = [-4.21 - 224.37 \times 10^{-3} \times (155.39 - 300)] \text{ kJ} = 28.24 \text{ kJ}$$

(3) 绝热向真空膨胀

$$Q_3 = 0, W_3 = 0, \Delta U_3 = 0$$

因为 $\Delta U_3 = 0$, 又体系是 1 mol 理想气体, $U = f(T)$, $H = f(T)$, 所以该过程是恒温过程, 因此

$$\Delta H_3 = 0$$

因为该过程的始、终态与过程(1)的始、终态分别相同, 所以

$$\Delta A_3 = \Delta A_1 = -5.74 \text{ kJ}$$

$$\Delta S_3 = \Delta S_1 = 19.14 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta G_3 = \Delta G_1 = -5.74 \text{ kJ}$$

讨论 因为上述三个过程都不是无非体积功的恒温恒压或恒温恒容过程,所以都不能用 ΔG 判据、 ΔA 判据判断过程的方向。而熵判据是过程方向性的普遍判据,因此能用熵判据判断三个过程的方向。但必须是 $\Delta S_{\text{隔}} = \Delta S_{\text{体}} + \Delta S_{\text{环}} \geq 0$ ^{自发}_{平衡}。具体判断过程如下:

$$(1) \quad \Delta S_{\text{体}} = \Delta S_1 = 19.14 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{环}} = \frac{Q_{\text{环}}}{T_{\text{环}}} = \frac{-Q_1}{T} = -\Delta S_{\text{体}} = -19.14 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{隔}} = \Delta S_{\text{体}} + \Delta S_{\text{环}} = 0$$

所以过程(1)是可逆的。

$$(2) \quad \Delta S_{\text{体}} = \Delta S_2 = 0$$

$$\Delta S_{\text{环}} = \frac{Q_{\text{环}}}{T_{\text{环}}} = -\frac{Q_{\text{系}}}{T_{\text{环}}} = 0$$

$$\Delta S_{\text{隔}} = \Delta S_{\text{体}} + \Delta S_{\text{环}} = 0$$

所以过程(2)是可逆的。

$$(3) \quad \Delta S_{\text{体}} = \Delta S_3 = 19.14 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{环}} = -\frac{Q_{\text{系}}}{T_{\text{环}}} = 0$$

$$\Delta S_{\text{隔}} = \Delta S_{\text{体}} + \Delta S_{\text{环}} = 19.14 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} > 0$$

所以过程(3)是不可逆的。

解题关键 (1) Q 、 W 是过程函数,必须根据具体过程求解。(2) 状态函数的改变量 ΔU 、 ΔH 、 ΔS 、 ΔA 、 ΔG 可以根据这些函数的定义,或性质,或基本方程,或具体过程求算,应具体情况具体分析,选择一种最简便快捷的方法。(3) 判断过程是否可逆时,必须根据过程特点选择符合条件的判据。

例 5 在 10 g 沸水中加入 1 g 273.2 K 的冰,求该过程的 Q 、 W 、 ΔU 、 ΔH 、 ΔS 。设冰的 $\Delta_{\text{fus}} H_{\text{m}}^{\ominus}(273 \text{ K}) = 6025 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$,水的 $C_{p,\text{m}} = 75.29 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

解 设热量不散失,以 10 g 水和 1 g 冰为体系,则 $\Delta H = 0$,若终态温度为 T ,则

$$\Delta H = \Delta H(\text{水}) + \Delta H(\text{冰})$$

$$\text{即} \quad n(\text{水}) C_{p,\text{m}}(\text{水})(T - 373.2 \text{ K}) + n(\text{冰}) \Delta_{\text{fus}} H_{\text{m}}^{\ominus}(273 \text{ K}) +$$

$$n(\text{冰}) C_{p,\text{m}}(T - 273.2 \text{ K}) = 0$$

$$\frac{10 \text{ g}}{18.01 \text{ g/mol}} \times 75.29 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times (T - 373.2 \text{ K}) + \frac{1 \text{ g}}{18.01 \text{ g/mol}} \times 6025 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} +$$

$$\frac{1 \text{ g}}{18.01 \text{ g/mol}} \times 75.29 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} (T - 273.2 \text{ K}) = 0$$

解得

$$T = 356.83 \text{ K}$$

$$Q = \Delta H = 0$$

$$W = -p\Delta V \approx 0$$

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

$$\Delta S = \Delta S(\text{水}) + \Delta S(\text{冰}) =$$

$$\begin{aligned} & n_{\text{水}} C_{p,m} \ln \frac{T}{373.2 \text{ K}} + \frac{n_{\text{冰}} \Delta_{\text{fus}} H_m^\ominus(273 \text{ K})}{273.2 \text{ K}} + n_{\text{冰}} C_{p,m} \ln \frac{T}{273.2 \text{ K}} = \\ & \left[\frac{10}{18.01} \times 75.29 \times \ln \frac{356.83}{373.2} + \frac{(1/18.01) \times 6025}{273.2} + \right. \\ & \left. \frac{1}{18.01} \times 75.29 \times \ln \frac{356.83}{273.2} \right] \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = 0.4659 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

解题关键 以 10 g 水和 1 g 冰为体系, 视该体系与环境间无热交换, 且混合过程是恒压过程。利用 $\Delta H = Q_p = 0$ 求出混合温度后, 其他的量就很容易求解了。

例 6 某双原子理想气体温度为 400 K, 压力为 $1.01325 \times 10^6 \text{ Pa}$, 体积为 8 dm^3 , 分别经过: (1) $pV^{0.8} = \text{常数}$; (2) $Tp = \text{常数}$ 的可逆过程到达体积都是 16 dm^3 的终态。试求各过程的 Q 、 W 、 ΔU 、 ΔH 、 ΔS 。

解 (1) 双原子分子理想气体 $C_{V,m} = 2.5R$, $C_{p,m} = 3.5R$, 绝热指数 $\gamma = C_{p,m}/C_{V,m} = 1.4 \neq 0.8$, 所以 $pV^{0.8} = \text{常数}$ 的过程不是绝热可逆过程。

由 $pV^{0.8} = p_1 V_1^{0.8}$ 和 $pV = nRT$ 联立得

$$\frac{nRT}{V} V^{0.8} = \frac{nRT_1}{V_1} V_1^{0.8}$$

$$\frac{T}{V^{0.2}} = \frac{T_1}{V_1^{0.2}}$$

$$\frac{T}{T_1} = \left(\frac{V}{V_1} \right)^{0.2}$$

又

$$pV^{0.8} = p_1 V_1^{0.8}$$

即

$$\frac{p_1}{p} = \left(\frac{V}{V_1} \right)^{0.8} \text{ 或 } \left(\frac{p_1}{p} \right)^{\frac{1}{4}} = \left(\frac{V}{V_1} \right)^{0.2}$$

所以过程(1)的 p 、 V 、 T 之间的函数关系为

$$\frac{T}{T_1} = \left(\frac{V}{V_1} \right)^{0.2} = \left(\frac{p_1}{p} \right)^{0.25}$$

因为过程是可逆的, 所以

$$\begin{aligned} W_1 &= - \int_{V_1}^{V_2} p dV = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{\text{常数}}{V^{0.8}} dV = - p_1 V_1^{0.8} \int_{V_1}^{V_2} V^{-0.8} dV = \\ &= - p_1 V_1^{0.8} \times \frac{1}{0.2} (V_2^{0.2} - V_1^{0.2}) = \\ &= \{-1.01325 \times 10^6 \times (8 \times 10^{-3})^{0.8} \times \frac{1}{0.2} \times [(16 \times 10^{-3})^{0.2} - \end{aligned}$$

$$(8 \times 10^{-3})^{0.2}] \text{ J} = -6025 \text{ J}$$

因为
$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{0.2}$$

所以
$$T_2 = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{0.2} T_1 = \left[\left(\frac{16 \times 10^{-3}}{8 \times 10^{-3}}\right)^{0.2} \times 400\right] \text{ K} = 459.5 \text{ K}$$

$$\begin{aligned} \Delta U_1 &= nC_{V,m}(T_2 - T_1) = \frac{p_1 V_1}{RT_1} C_{V,m}(T_2 - T_1) = \\ &\left[\frac{1.01325 \times 10^6 \times 8 \times 10^{-3}}{8.314 \times 400} \times \frac{5}{2} \times 8.314 \times (459.5 - 400) \right] \text{ J} = 3014 \text{ J} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta H_1 &= nC_{p,m}(T_2 - T_1) = \frac{p_1 V_1}{RT_1} C_{p,m}(T_2 - T_1) = \\ &\left[\frac{1.01325 \times 10^6 \times 8 \times 10^{-3}}{8.314 \times 400} \times \frac{7}{2} \times 8.314 \times (459.5 - 400) \right] \text{ J} = 4220 \text{ J} \end{aligned}$$

$$Q_1 = \Delta U_1 - W_1 = [3014 - (-6025)] \text{ J} = 9039 \text{ J}$$

$$\begin{aligned} \Delta S_1 &= nC_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1} = \frac{p_1 V_1}{RT_1} \left(C_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1} \right) = \\ &\left[\frac{1.01325 \times 10^6 \times 8 \times 10^{-3}}{8.314 \times 400} \times \left(2.5 \times 8.314 \ln \frac{459.5}{400} + 8.314 \ln \frac{16 \times 10^{-3}}{8 \times 10^{-3}} \right) \right] \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = \\ &21.07 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

(2) 将 $Tp = T_1 p_1 = \text{常数}$ 和 $pV = nRT$ 联立可得

$$\frac{T}{T_1} = \frac{p}{p_1} = \left(\frac{V}{V_1}\right)^{0.5}$$

$$n = \frac{p_1 V_1}{RT_1} = \frac{1.01325 \times 10^6 \times 8 \times 10^{-3}}{8.314 \times 400} \text{ mol} = 2.437 \text{ mol}$$

所以
$$T_2 = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{0.5} T_1 = \left[\left(\frac{16 \times 10^{-3}}{8 \times 10^{-3}}\right)^{0.5} \times 400\right] \text{ K} = 565.69 \text{ K}$$

$$\begin{aligned} W_2 &= \int_{V_1}^{V_2} -p dV = \int_{V_1}^{V_2} -\frac{p_1 V_1^{0.5}}{V^{0.5}} dV = -p_1 V_1^{0.5} \int_{V_1}^{V_2} V^{-0.5} dV = -2p_1 V_1^{0.5} (V_2^{0.5} - V_1^{0.5}) = \\ &[-2 \times 1.01325 \times 10^6 \times (8 \times 10^{-3})^{0.5} \times [(16 \times 10^{-3})^{0.5} - (8 \times 10^{-3})^{0.5}]] \text{ J} = -6717 \text{ J} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta U_2 &= nC_{V,m}(T_2 - T_1) = \\ &[2.437 \times 2.5 \times 8.314 \times (565.69 - 400)] \text{ J} = 8393 \text{ J} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta H_2 &= nC_{p,m}(T_2 - T_1) = \\ &[2.437 \times 3.5 \times 8.314 \times (565.69 - 400)] \text{ J} = 11.749 \text{ kJ} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta S_2 &= nC_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1} = 2.5nR \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nR \left(2.5 \ln \frac{T_2}{T_1} + \ln \frac{V_2}{V_1} \right) = \\ &[2.437 \times 8.314 \times \left(2.5 \ln \frac{565.69}{400} + \ln \frac{16}{8} \right)] \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = 31.60 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

解题关键 根据给定的过程方程推出过程中 p 、 V 、 T 之间的关系,于是能求出终态的

状态参数,然后再求其他热力学函数的数值或热力学函数的改变量。

例 7 4 mol A(g) 与 2 mol B(g) 形成的理想气体混合物,自 300 K、600 kPa 的始态绝热可逆膨胀至 100 kPa 的终态。若已知 $C_{V,m}(A,g) = 1.5 R$, $C_{V,m}(B,g) = 2.5 R$, 试求: (1) 表示该过程 p 、 V 、 T 关系的过程方程; (2) 体系的 W 、 ΔU 、 ΔH ; (3) $\Delta S(A)$ 和 $\Delta S(B)$ 。

解 (1) 因为该体系是两种理想气体混合物,所以绝热可逆过程 $pV^\gamma = \text{常数}$ 和 $TV^{\gamma-1} = \text{常数}$ 不适用。可以利用 $\Delta S = 0$ 及容量性质具有加和性的特点推出过程方程式。因为

$$\Delta S = \Delta S_A + \Delta S_B = 0$$

$$\Delta S_A = n_A C_{V,m}(A) \ln \frac{T_2}{T_1} + n_A R \ln \frac{V_2}{V_1} =$$

$$4 \text{ mol} \times 1.5 \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times \ln \frac{T_2}{T_1} + 4 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\Delta S_B = n_B C_{V,m}(B) \ln \frac{T_2}{T_1} + n_B R \ln \frac{V_2}{V_1} =$$

$$2 \text{ mol} \times 2.5 \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times \ln \frac{T_2}{T_1} + 2 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times \ln \frac{V_2}{V_1}$$

代入

$$\Delta S = \Delta S_A + \Delta S_B = 0$$

$$\text{得 } 4 \text{ mol} \times 1.5 \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times \ln \frac{T_2}{T_1} + 4 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times \ln \frac{V_2}{V_1} +$$

$$2 \text{ mol} \times 2.5 \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times \ln \frac{T_2}{T_1} + 2 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times \ln \frac{V_2}{V_1} = 0$$

整理得

$$11 \ln \frac{T_2}{T_1} + 6 \ln \frac{V_2}{V_1} = 0$$

$$\left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{11} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^6$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\frac{6}{11}}$$

或

$$\Delta S = \Delta S_A + \Delta S_B = 0$$

即

$$n_A C_{p,m}(A) \ln \frac{T_2}{T_1} + n_A R \ln \left(\frac{p_1 x_A}{p_2 x_A} \right) +$$

$$n_B C_{p,m}(B) \ln \frac{T_2}{T_1} + n_B R \ln \left(\frac{p_1 x_B}{p_2 x_B} \right) = 0$$

$$4 \text{ mol} \times 2.5 \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times \ln \frac{T_2}{T_1} + 4 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times \ln \frac{p_1}{p_2} +$$

$$2 \text{ mol} \times 3.5 \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times \ln \frac{T_2}{T_1} + 2 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times \ln \frac{p_1}{p_2} = 0$$

整理得

$$17 \ln \frac{T_2}{T_1} + 6 \ln \frac{p_1}{p_2} = 0$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{6}{17}}$$

所以该过程表示 p 、 V 、 T 关系的过程方程为

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\frac{6}{11}} = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{6}{17}}$$

$$(2) \quad T_2 = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{6}{17}} T_1 = \left[\left(\frac{100}{600}\right)^{\frac{6}{17}} \times 300\right] \text{ K} = 159.40 \text{ K}$$

因为过程绝热

$$Q = 0$$

所以 $W = \Delta U = \Delta U_A + \Delta U_B =$

$$n_A C_{V,m}(A)(T_2 - T_1) + n_B C_{V,m}(B)(T_2 - T_1) =$$

$$[n_A C_{V,m}(A) + n_B C_{V,m}(B)](T_2 - T_1) =$$

$$[(4 \times 1.5 + 2 \times 2.5) \times 8.314 \times (159.40 - 300)] \text{ J} = -12.86 \text{ kJ}$$

$$\Delta H = \Delta H_A + \Delta H_B = [n_A C_{p,m}(A) + n_B C_{p,m}(B)](T_2 - T_1) =$$

$$[(4 \times 2.5 + 2 \times 3.5) \times 8.314 \times (159.40 - 300)] \text{ J} = -19.87 \text{ kJ}$$

$$(3) \Delta S_A = n_A C_{p,m}(A) \ln \frac{T_2}{T_1} + n_A R \ln \left(\frac{p_1 x_A}{p_2 x_A}\right) =$$

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

$$(4 \times 2.5 \times 8.314 \ln \frac{159.40}{300} + 4 \times 8.314 \ln \frac{600}{100}) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = 7.01 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_B = n_B C_{p,m}(B) \ln \frac{T_2}{T_1} + n_B R \ln \left(\frac{p_1 x_B}{p_2 x_B}\right) =$$

$$\left[\left(3.5 \times \ln \frac{159.40}{300} + \ln \frac{600}{100} \right) \times 2 \times 8.314 \right] \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = -7.01 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

或 $\Delta S_B = \Delta S - \Delta S_A = (0 - 7.01) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = -7.01 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

解题关键 (1) 绝热指数 γ 不同的理想气体混合物经历绝热可逆过程时, $pV^\gamma = \text{常数}$ 不适用。(2) 混合体系的某一状态函数改变量等于构成这个体系的各组分的该状态函数(必须容量性质)改变量的代数和。

例 8 0°C 时冰的 $\Delta_{\text{fus}} H_m^\ominus = 6025 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$, $-10 \sim 0^\circ\text{C}$ 温度范围内水和冰的平均恒压摩尔热容分别为 $75 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $38 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。试计算下列两过程的 ΔS , 并判断过程是否可逆。(1) 在 0°C 、 p^\ominus 下, 1 mol 水凝结成冰; (2) 在 -10°C 、 p^\ominus 下, 1 mol 水凝结成冰。

解 (1) 该相变过程是恒温恒压可逆相变过程, 所以

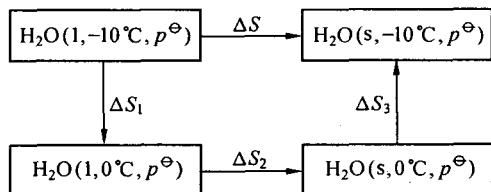
$$\Delta S_{\text{体}} = \frac{-n\Delta_{\text{fus}} H_m^\ominus}{T} = \frac{-(1 \times 6025)}{273} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = -22.1 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{环}} = \frac{Q_{\text{环}}}{T_{\text{环}}} = \frac{-Q_{\text{体}}}{T} = \frac{n\Delta_{\text{fus}} H_m^\ominus}{T} = \frac{1 \times 6025}{273} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = 22.1 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{隔}} = \Delta S_{\text{体}} + \Delta S_{\text{环}} = (-22.1 + 22.1) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = 0$$

根据熵判据可以判断该过程为可逆过程。

$$(2) n = 1 \text{ mol}$$



$$\Delta S_1 = nC_{p,m}(l) \ln \frac{273}{263} = (1 \times 75 \times \ln \frac{273}{263}) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = 2.8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_2 = \frac{-n\Delta_{\text{fus}}H_m^\ominus}{T} = \frac{1 \times (-6025)}{273} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = -22.1 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_3 = nC_{p,m}(s) \ln \frac{263}{273} = (1 \times 38 \times \ln \frac{263}{273}) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = -1.4 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{体}} = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 =$$

$$[2.8 + (-22.1) + (-1.4)] \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = -20.7 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\text{因为 } \Delta S_{\text{环}} = -\frac{Q_{\text{体}}}{T} = -\frac{\Delta H_{\text{体}}}{T} = -\frac{\Delta H(263 \text{ K})}{T}$$

$$\Delta H(263 \text{ K}) = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 =$$

$$nC_{p,m}(l)(273 \text{ K} - 263 \text{ K}) + n(-\Delta_{\text{fus}}H_m^\ominus) + nC_{p,m}(s)(263 \text{ K} - 273 \text{ K}) =$$

$$n[C_{p,m}(s) - C_{p,m}(l)](263 \text{ K} - 273 \text{ K}) - n\Delta_{\text{fus}}H_m^\ominus =$$

$$[1 \times (38 - 75)(263 - 273) - 1 \times 6025] \text{ J} = -5655 \text{ J}$$

$$\text{或 } \Delta H(263 \text{ K}) = \Delta H(273 \text{ K}) + \int_{273}^{263} n[C_{p,m}(s) - C_{p,m}(l)]dT =$$

$$n(-\Delta_{\text{fus}}H_m^\ominus) + n[C_{p,m}(s) - C_{p,m}(l)](263 \text{ K} - 273 \text{ K}) = -5655 \text{ J}$$

$$\text{所以 } \Delta S_{\text{环}} = -\frac{\Delta H(263 \text{ K})}{T} = \frac{-5655}{263} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = 21.5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

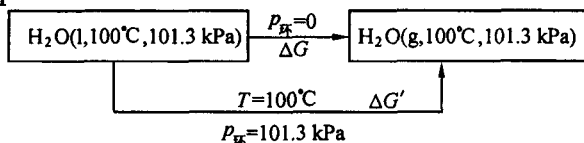
$$\text{因为 } \Delta S_{\text{隔}} = \Delta S_{\text{体}} + \Delta S_{\text{环}} = [(-20.7) + 21.5] \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = 0.8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} > 0$$

所以 -10°C 、 p^\ominus 下, 1 mol 水凝结成冰的过程是不可逆过程。

解题关键 求相变过程 ΔS 时, 若相变是可逆的, 直接利用 $\Delta S = \frac{\Delta H_{\text{相变}}}{T}$ 求 ΔS ; 若相变是不可逆的, 必须利用状态函数法设计成可逆过程, 再根据所设计的过程求解。

例 9 1 mol 水在 100°C 、101.3 kPa 下, 向真空蒸发成 100°C 、101.3 kPa 的水蒸气, 试计算此过程的 ΔA 与 ΔG , 并判断过程是否可逆。

解 $n = 1 \text{ mol}$



水向真空蒸发过程是不可逆相变过程, 可以将其设计成恒温恒压 (373.15 K、101.3 kPa) 下可逆相变过程。该过程的 $\Delta G' = 0$ 。

因为吉布斯函数是状态函数, 所以

$$\Delta G = \Delta G' = 0 \quad W = -p_{\text{环}} \Delta V = 0$$

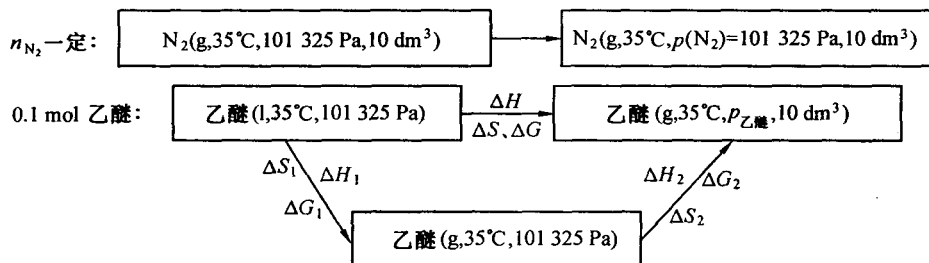
$$\Delta A = \Delta G - \Delta(pV) = -\Delta(pV) = -p(V_g - V_l) \approx -pV_g = -nRT = (-1 \times 8.314 \times 373.15) \text{ J} = -3.102 \text{ kJ} < W$$

这说明过程是不可逆的。

解题关键 状态函数的改变量 ΔG 、 ΔA 只决定于始、终态, 与外压 $p_{\text{环}} = 0$ (不可逆相变) 还是 $p_{\text{环}} = 101.3 \text{ kPa}$ (可逆相变) 无关。

例 10 已知乙醚的正常沸点为 35℃, 在正常沸点时的气化焓为 $25.10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 今将装有 0.1 mol 乙醚液体的微小玻璃泡放入 35℃、101 325 Pa、10 dm³ 的恒温瓶中, 其中已充满 N₂(g), 待乙醚恒温后, 将小玻璃泡打碎, 乙醚全部气化, 形成的混合气体可视为理想气体。试计算: (1) 混合气体中乙醚的分压; (2) 氮气的 ΔH 、 ΔS 、 ΔG ; (3) 乙醚的 ΔH 、 ΔS 、 ΔG 。

解 两组分的状态框图如下:



$$(1) p_{\text{乙醚}} = \frac{nRT}{V} = \frac{0.1 \times 8.314 \times 308.15}{10 \times 10^{-3}} \text{ Pa} = 25.62 \text{ kPa}$$

(2) 因为混合前后氮气的状态没有改变, 所以氮气的

$$\Delta H = 0 \quad \Delta S = 0 \quad \Delta G = 0$$

(3) 乙醚的气化过程为不可逆相变过程, 可分为两个步骤计算, 第一个步骤是可逆相变, 第二个步骤是理想气体等温过程, 即

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = n \Delta_{\text{vap}} H_m^\ominus + 0 = (0.1 \times 25.10) \text{ J} = 2510 \text{ J}$$

$$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 = 0 + nRT \ln \frac{p_2}{p_1} = (0.1 \times 8.314 \times 308.15 \ln \frac{25.62 \times 10^3}{101325}) \text{ J} = -352.3 \text{ J}$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = \frac{\Delta H_1}{T} + nR \ln \frac{p_1}{p_2} =$$

$$\left(\frac{2510}{308.15} + 0.1 \times 8.314 \times \ln \frac{101325}{25.62 \times 10^3} \right) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = 9.289 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

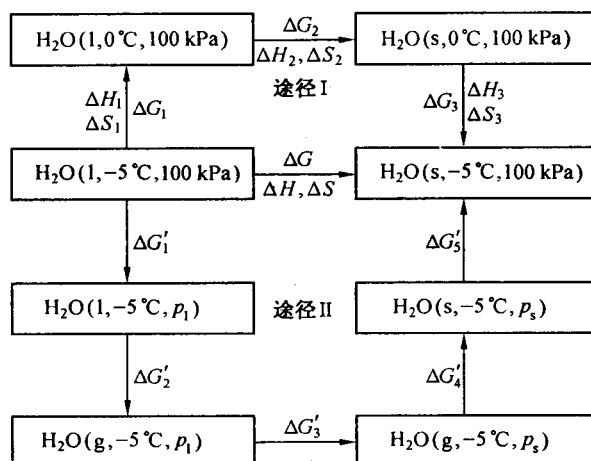
解题关键 找出每一组分的始、终态, 然后根据各自的过程特点分别求其热力学函

数的数值或改变量。

例 11 已知冰在 0°C 、 100 kPa 下的熔化热为 $6\,025\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ， -5°C 时冰的蒸气压为 401.0 Pa ， $-5\sim 0^\circ\text{C}$ 温度区间水和冰的平均热容分别为 $75.3\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $37.6\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。试计算过冷水在 -5°C 时的蒸气压。

解 设 -5°C 时过冷水的蒸气压为 p_1 ，则可设计成如下过程：

设 $n = 1\text{ mol}$ ，则



若要求 p_1 ，则必须知道始、终态间的 ΔG ， ΔG 的求算只有利用途径 I 才能得到具体数值(因途径 II 中 p_1 待求)，即

$$\begin{aligned}\Delta H &= \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 = \\ &= nC_{p,m}(l)(273.15\text{ K} - 268.15\text{ K}) + n(-\Delta_{\text{fus}}H_m^\ominus) + \\ &= nC_{p,m}(s)(268.15\text{ K} - 273.15\text{ K}) = \\ &= [1 \times 75.3 \times 5.00 + 1 \times (-6\,025) + 1 \times 37.6 \times (-5.00)]\text{ J} = -5\,836.5\text{ J} \\ \Delta S &= \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = \\ &= nC_{p,m}(l)\ln\frac{273.15}{268.15} + \frac{n(-\Delta_{\text{fus}}H_m^\ominus)}{273.15\text{ K}} + nC_{p,m}(s)\ln\frac{268.15}{273.15} = \\ &= \left(1 \times 75.3 \times \ln\frac{273.15}{268.15} - \frac{6\,025 \times 1}{273.15} + 1 \times 37.6 \times \ln\frac{268.15}{273.15}\right)\text{ J}\cdot\text{K}^{-1} = \\ &= -21.361\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\end{aligned}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = [-5\,836.5 - 268.15 \times (-21.361)]\text{ J} = -108.55\text{ J}$$

想求 p_1 只能利用途径 II，即

$$\Delta G = \Delta G'_1 + \Delta G'_2 + \Delta G'_3 + \Delta G'_4 + \Delta G'_5$$

因为

$$\Delta G'_2 = \Delta G'_4 = 0 (\text{等温等压可逆相变})$$

$$\Delta G'_1 + \Delta G'_5 = n \int_{p_1}^{p^\ominus} V_m(l) dp + n \int_{p_s}^{p^\ominus} V_m(s) dp \approx 0$$

所以

$$\Delta G = \Delta G'_3 = \int_{p_1}^{p_s} V_g dp = nRT \ln \frac{p_s}{p_1}$$

代入数据有 $-108.55 \text{ J} = 1 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 268.15 \text{ K} \times \ln \frac{401.0 \text{ Pa}}{p_1}$

解得 $p_1 = 421.0 \text{ Pa}$

解题关键 纯物质除了在正常沸点、正常凝固点存在可逆相变以外,在某温度 T 及相应的蒸气压下,也存在可逆相变,解题时应根据题中条件选择适当的可逆相变来设计过程。

例 12 某气体在温度不太低、压力不高于 5 MPa 时的状态方程为 $pV_m = RT + ap$, 式中 $a = 20 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。若有 5 mol 该气体由 1 MPa 、 27°C 等温可逆膨胀到 0.1 MPa 。求该过程的 W 、 Q 、 ΔG 。

解 因为该过程是可逆过程,所以

$$(1) \quad W = - \int_{V_1}^{V_2} p dV$$

由 $pV_m = RT + ap$ 即 $pV = nRT + nap$

得 $p = \frac{nRT}{V - na}$

另外由给定的状态方程可以求出体系始、终态的体积分别为

$$V_1 = \frac{nRT}{p_1} + na = \left(\frac{5 \times 8.314 \times 300.15}{1.0 \times 10^6} + 5 \times 20 \times 10^{-6} \right) \text{ m}^3 = 0.01258 \text{ m}^3$$

$$V_2 = \frac{nRT}{p_2} + na = \left(\frac{5 \times 8.314 \times 300.15}{0.1 \times 10^6} + 5 \times 20 \times 10^{-6} \right) \text{ m}^3 = 0.1249 \text{ m}^3$$

因此
$$W = - \int_{V_1}^{V_2} p dV = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V - na} dV = - nRT \ln \frac{V_2 - na}{V_1 - na} =$$

$$\left(-5 \times 8.314 \times 300.15 \times \ln \frac{0.1249 - 5 \times 20 \times 10^{-6}}{0.01258 - 5 \times 20 \times 10^{-6}} \right) \text{ J} =$$

$$-28.73 \text{ kJ}$$

$$(2) \quad \delta Q_r = T dS = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV$$

将麦克斯韦关系式 $\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$

和 $\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{nRT}{V - na} \right) \right]_V = \frac{nR}{V - na}$

代入 δQ_r 的计算式,得

$$Q = Q_r = \int_1^2 \delta Q_r = \int_1^2 T dS = \int_{V_1}^{V_2} T \cdot \frac{nR}{V - na} dV =$$

$$nRT \ln \frac{V_2 - na}{V_1 - na} = -W = 28.73 \text{ kJ}$$

(3) 因为该过程是恒温可逆过程,所以

$$\Delta G = \int_{p_1}^{p_2} V dp = \int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{nRT}{p} + na \right) dp = nRT \ln \frac{p_2}{p_1} + na(p_2 - p_1) =$$

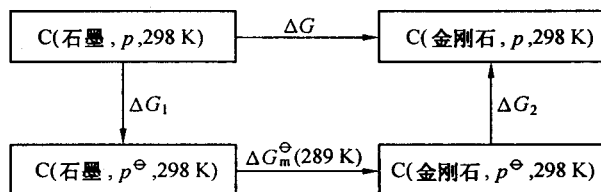
$$\left[5 \times 8.314 \times 300.15 \times \ln \frac{0.1 \times 10^6}{1.0 \times 10^6} + 5 \times 20 \times 10^{-6} \times (0.1 \times 10^6 - 1.0 \times 10^6) \right] \text{ J} = -28.82 \text{ kJ}$$

解题关键 封闭体系, 无论体系是什么物质, 只要过程可逆, 则 $W = - \int_{V_1}^{V_2} p dV$; 只要过程等温可逆, 则 $Q = \int_1^2 \delta Q_r = \int_1^2 T dS, \Delta G = \int_{p_1}^{p_2} V dp$ 。

例 13 已知 298 K 时石墨和金刚石的标准摩尔燃烧焓分别为 $-393.51 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $-395.41 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; 标准熵分别为 $5.740 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $2.380 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$; 密度分别为 $2.260 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 和 $3.520 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。试计算: (1) $\text{C}(\text{石墨}) \longrightarrow \text{C}(\text{金刚石})$ 的 $\Delta G_m^\ominus(298 \text{ K})$; (2) 若石墨和金刚石的压缩系数均可近似视为零, 则 25°C 时需多大压力才能使石墨转变成金刚石?

解 (1) $\Delta H_m^\ominus(298 \text{ K}) = \Delta_c H_m^\ominus(\text{C, 石墨}, 298 \text{ K}) - \Delta_c H_m^\ominus(\text{C, 金刚石}, 298 \text{ K}) =$
 $[(-393.51) - (-395.41)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 1.90 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
 $\Delta S_m^\ominus(298 \text{ K}) = S_m^\ominus(\text{C, 金刚石}, 298 \text{ K}) - S_m^\ominus(\text{C, 石墨}, 298 \text{ K}) =$
 $(2.380 - 5.740) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = -3.36 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
 $\Delta G_m^\ominus(298 \text{ K}) = \Delta H_m^\ominus(298 \text{ K}) - 298 \text{ K} \times \Delta S_m^\ominus(298 \text{ K}) =$
 $[1.90 \times 10^3 - (-3.36) \times 298] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 2.90 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

(2)



$$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_m^\ominus(298 \text{ K}) + \Delta G_2 =$$

$$\int_p^{p^\ominus} V(\text{石墨}) dp + \Delta G_m^\ominus(298 \text{ K}) + \int_{p^\ominus}^p V(\text{金刚石}) dp =$$

$$[V(\text{金刚石}) - V(\text{石墨})](p - p^\ominus) + \Delta G_m^\ominus(298 \text{ K}) =$$

$$\left[\left(\frac{12.01}{3.520} - \frac{12.01}{2.260} \right) \times 10^{-6} \left(\frac{p}{\text{Pa}} - 100 \times 10^3 \right) + 2.90 \times 10^3 \right] \text{ J} =$$

$$[-1.902 \times 10^{-6} (p/\text{Pa}) + 2899.8] \text{ J}$$

若使 $\text{C}(\text{石墨})$ 变成 $\text{C}(\text{金刚石})$, 则必须使 $\Delta G < 0$, 即

$$-1.902 \times 10^{-6} (p/\text{Pa}) + 2899.8 < 0$$

解得

$$p > 1.525 \times 10^9 \text{ Pa}$$

解题关键 若在非标准态下, 使某过程为自发过程, 则必须满足该过程的 $\Delta G < 0$ 而不是 $\Delta G^\ominus < 0$ 。

例 14 试证: (1) $dS = \frac{nC_{V,m}}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V dp + \frac{nC_{p,m}}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dV$;

(2) 理想气体 $\Delta S = nC_{V,m} \ln \frac{p_2}{p_1} + nC_{p,m} \ln \frac{V_2}{V_1}$ 。

证 (1) 因为封闭体系 $S = f(p, V)$

$$\text{所以 } dS = \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_V dp + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_p dV = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V dp + \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dV \quad ①$$

$$\text{因为 } \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{C_V}{T}, \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = \frac{C_p}{T}$$

$$C_V = nC_{V,m}, C_p = nC_{p,m}$$

$$\text{所以 } dS = \frac{nC_{V,m}}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V dp + \frac{nC_{p,m}}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dV$$

(2) 因为理想气体 $pV = nRT$

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

代入式 ① 得

$$dS = \frac{nC_{V,m}}{T} \frac{V}{nR} dp + \frac{nC_{p,m}}{T} \frac{p}{nR} dV = nC_{V,m} \frac{V}{nRT} dp + nC_{p,m} \frac{p}{nRT} dV =$$

$$nC_{V,m} \frac{dp}{p} + nC_{p,m} \frac{dV}{V}$$

$$\text{所以 } \Delta S = \int_{p_1}^{p_2} nC_{V,m} \frac{dp}{p} + \int_{V_1}^{V_2} nC_{p,m} \frac{dV}{V} = nC_{V,m} \ln \frac{p_2}{p_1} + nC_{p,m} \ln \frac{V_2}{V_1}$$

解题关键 根据观察选择证题的出发点 $S = f(p, V)$ 。

例 15 证明对理想气体绝热可逆过程 $dG = (C_p - S)dT$ 。

证 因为 $G = H - TS$

$$\text{所以 } dG = dH - TdS - SdT$$

又理想气体 $dH = C_p dT$, 理想气体绝热可逆过程 $dS = 0$, 所以理想气体绝热可逆过程

$$dG = C_p dT - SdT = (C_p - S)dT$$

解题关键 通过仔细观察等式右侧, 选择从吉布斯函数的定义式出发进行证明。

例 16 试从热力学基本方程出发, 证明理想气体 $\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = 0$ 。

证 因为 $dH = TdS + Vdp$

$$\text{所以 } \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T + V \left(\frac{\partial p}{\partial p} \right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T + V$$

将 Maxwell 关系式 $\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$ 代入上式得

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + V$$

理想气体 $pV = nRT$, $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{nR}{p}$ 代入上式得

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = -\frac{nRT}{p} + V = -V + V = 0$$

解题关键 应按题中要求的出发点来证明,否则即使推证出来也不符合要求。

例 17 证明对于理想气体 $\frac{(\partial U/\partial V)_S(\partial H/\partial p)_S}{(\partial U/\partial S)_V} = -nR$ 。

证明 因为 $dU = TdS - pdV$

所以根据对应系数关系式有

$$(\partial U/\partial S)_V = T, (\partial U/\partial V)_S = -p$$

又因为 $dH = TdS + Vdp$

所以 $(\partial H/\partial p)_S = V$

将上述三对对应系数关系式代入原式得

$$\frac{(\partial U/\partial V)_S(\partial H/\partial p)_S}{(\partial U/\partial S)_V} = \frac{-pV}{T} = \frac{-nRT}{T} = -nR$$

解题关键 仔细观察等式左侧,发现三个偏微商都是特性函数对特性变量的偏微商,于是利用对应系数关系式最简便。

例 18 试证明 $\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V$ 。

证 因为 $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{C_V}{T}$

所以 $C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$

代入等式左侧得

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T &= \left\{\frac{\partial}{\partial V}\left[T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V\right]\right\}_T = T\left[\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V\right]_T = T\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T\right]_V = \\ &= T\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\right]_V = T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V\end{aligned}$$

解题关键 观察发现 C_V 应用 $T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$ 替换而不是定义式,然后利用二阶偏微商与微商顺序无关的微分条件和麦克斯韦关系式,很容易推出结果。

例 19 试证明 $\left(\frac{\partial H}{\partial G}\right)_T = 1 - \frac{T}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ 。

证 $dH = TdS + Vdp$

由 $dG = -SdT + Vdp$

可以推出 $Vdp = dG + SdT$

代入上式得 $dH = TdS + dG + SdT$

在等温下两边同除以 dG ,得

$$\left(\frac{\partial H}{\partial G}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial G}\right)_T + 1 + 0 = T\left(\frac{\partial S}{\partial G}\right)_T + 1$$

将 $dG = -SdT + Vdp$ 两边同时除以 dS (T 不变), 得

$$\left(\frac{\partial G}{\partial S}\right)_T = 0 + V\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_T = V\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_T$$

根据倒数关系得

$$\left(\frac{\partial S}{\partial G}\right)_T = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

所以 $\left(\frac{\partial H}{\partial G}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial G}\right)_T + 1 = T\left[-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right] + 1 = 1 - \frac{T}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$

解题关键 将热力学基本方程 $dG = -SdT + Vdp$ 和 $dH = TdS + Vdp$ 联立。

例 20 试证明 $\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V = \frac{T}{C_V\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V}$ 。

证 $\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \frac{1}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V}$

将 $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{C_V}{T}$ 代入上式得

$$\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V = \frac{T}{C_V\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V}$$

解题关键 特性函数在偏微商的分母时, 应利用倒数关系将其变到分子上。

2.5 习题解答

1. 设 $O_2(g)$ 为理想气体, 求下列各过程中 $1 \text{ mol } O_2(g)$ 的 ΔS 。

(1) 等温可逆膨胀, $V \rightarrow 2V$;

(2) 等温自由膨胀, $V \rightarrow 2V$;

(3) 绝热可逆膨胀, $V \rightarrow 2V$;

(4) 绝热自由膨胀, $V \rightarrow 2V$ 。

解 (1) $\Delta S_1 = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nR \ln 2 = (1 \times 8.314 \times \ln 2) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = 5.76 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

(2) 等温自由膨胀与等温可逆膨胀始、终态分别相同, 所以

$$\Delta S_2 = \Delta S_1 = 5.76 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

(3) 根据熵增加原理有 $\Delta S_3 = 0$

(4) 绝热自由膨胀, $Q = 0, W = 0, \Delta U = Q + W = 0$, 又因为体系是理想气体 $U = f(T)$, 所以绝热自由膨胀是等温过程, 因此

$$\Delta S_4 = \Delta S_1 = 5.76 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

2. 在 298 K 下将 1 mol 氧气从 1 Pa 恒温可逆压缩到 6 Pa , 求此过程的 $Q, W, \Delta U, \Delta H$ 、

ΔA 、 ΔG 以及 $\Delta S_{\text{体}}$ 、 $\Delta S_{\text{环}}$ 和 $\Delta S_{\text{总}}$ 。

解 设氧气为理想气体, 则因过程恒温, 所以

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

$$Q = -W = nRT \ln \frac{p_1}{p_2} = (1 \times 8.314 \times 298 \times \ln \frac{1}{6}) \text{ J} = -4439 \text{ J}$$

$$W = 4439 \text{ J}$$

$$\Delta S_{\text{体}} = nR \ln \frac{p_1}{p_2} = (1 \times 8.314 \times \ln \frac{1}{6}) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = -14.90 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

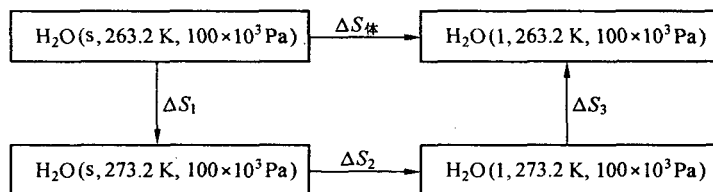
$$\Delta A = \Delta G = -T \Delta S_{\text{体}} = [-298 \times (-14.90)] \text{ J} = -4439 \text{ J}$$

$$\Delta S_{\text{环}} = \frac{Q_{\text{环}}}{T_{\text{环}}} = -\frac{Q}{T} = nR \ln \frac{p_2}{p_1} = 14.90 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{总}} = \Delta S_{\text{体}} + \Delta S_{\text{环}} = (-14.90 + 14.90) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = 0$$

3. 求 1 mol 冰在 H_2O (冰, 263.2 K, p^\ominus) \rightarrow H_2O (水, 263.2 K, p^\ominus) 这个变化过程中的熵变, 并判断此过程的方向性。已知 $C_{p,m}(\text{水}) = 75.31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, $C_{p,m}(\text{冰}) = 37.66 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta_{\text{fus}} H_m^\ominus = 5857.6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

解 $n = 1 \text{ mol}$



$$\Delta S_1 = nC_{p,m}(\text{s}) \ln \frac{273.2}{263.2} = \left(1 \times 37.66 \times \ln \frac{273.2}{263.2}\right) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = 1.404 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_2 = \frac{n \Delta_{\text{fus}} H_m^\ominus}{273.2 \text{ K}} = \frac{1 \times 5857.6}{273.2} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = 21.441 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_3 = nC_{p,m}(\text{l}) \ln \frac{263.2}{273.2} = \left(1 \times 75.31 \times \ln \frac{263.2}{273.2}\right) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = -2.808 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{体}} = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = [1.404 + 21.441 + (-2.808)] \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = 20.04 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta H_{\text{体}} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 =$$

$$nC_{p,m}(\text{s})(273.2 \text{ K} - 263.2 \text{ K}) + n \Delta_{\text{fus}} H_m^\ominus + nC_{p,m}(\text{l})(263.2 \text{ K} - 273.2 \text{ K}) =$$

$$[1 \times 37.66 \times 10.0 + 1 \times 5857.6 + 1 \times 75.31 \times (-10.0)] \text{ J} = 5481.1 \text{ J}$$

$$\Delta H_{\text{环}} = -5481.1 \text{ J}$$

$$\Delta S_{\text{环}} = \frac{\Delta H_{\text{环}}}{T_{\text{环}}} = \frac{-5481.1}{263.2} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = -20.82 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{隔}} = \Delta S_{\text{体}} + \Delta S_{\text{环}} = [20.04 + (-20.80)] \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = -0.785 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} < 0$$

表示该过程正向非自发, 逆向自发。

4. 在 373 K 下, 1 mol 液态水在真空中挥发完, 最终压力为 30.398 kPa。此过程吸热 46.024 kJ。试计算 W 、 ΔU 、 ΔH 、 ΔS 和 ΔG , 计算时水的 $\Delta(pV)$ 可忽略。

解 由于向真空挥发,所以 $W = 0$

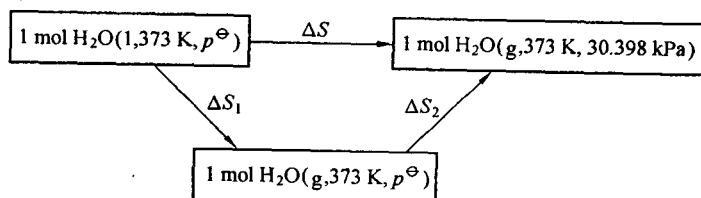
因为 $Q = 46.024 \text{ kJ}$

所以 $\Delta U = Q + W = 46.024 \text{ kJ}$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = \Delta U + p_g V_g = \Delta U + nRT =$$

$$(46.024 + 1 \times 8.314 \times 10^{-3} \times 373) \text{ kJ} = 49.125 \text{ kJ}$$

ΔS 可设计过程求解,即



$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = \frac{\Delta H}{373 \text{ K}} + nR \ln \frac{p^\ominus}{p_g} =$$

$$\frac{49.125 \times 10^3 \text{ J}}{373 \text{ K}} + \left(1 \times 8.314 \times \ln \frac{100 \times 10^3}{30.398 \times 10^3} \right) \text{ J} = 141.60 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = (49.125 \times 10^3 - 373 \times 141.60) \text{ J} = -3691.8 \text{ J}$$

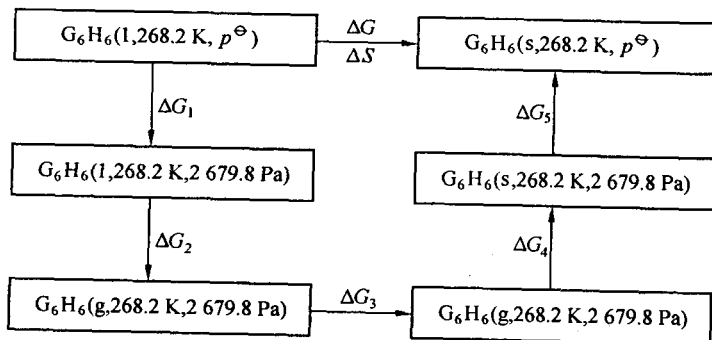
5. 已知苯的熔点为 278.2 K。在 268.2 K 时, 固态苯的蒸气压力为 2279.8 Pa, 液态苯的蒸气压力为 2679.8 Pa, 苯的 $\Delta_{\text{fus}} H_m^\ominus(268.2 \text{ K})$ 为 $9874 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。试求 1 mol 过冷苯在 268.2 K、标准压力下变成固态苯时的 ΔS 和 ΔG 。

解 该过程为不可逆相变过程, 可设计成如下过程:

$$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3 + \Delta G_4 + \Delta G_5$$

$$\Delta G_2 = 0, \Delta G_4 = 0, \Delta G_1 + \Delta G_5 \approx 0$$

$$n = 1 \text{ mol}$$



$$\text{因此 } \Delta G \approx \Delta G_3 = \int_{p_1}^{p_2} V_g dp = nRT \ln \frac{p_g}{p_1} = \left(1 \times 8.314 \times 268.2 \times \ln \frac{2279.8}{2679.8} \right) \text{ J} = -360.46 \text{ J}$$

$$\Delta S = -\frac{\Delta G - \Delta H}{T} = \frac{360.46 + (-9874)}{268.2} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = -35.47 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

6. 300 K、1 mol 理想气体, 由 100 Pa 经: (1) 绝热自由膨胀; (2) 等温可逆膨胀到 1 Pa, 求 W 、 Q 、 ΔU 、 ΔH 、 ΔS 、 ΔA 和 ΔG 。

解 (1) 因为是绝热自由膨胀, 所以

$$W_1 = 0, Q_1 = 0, \Delta U_1 = Q_1 + W_1 = 0$$

又因为封闭体系是理想气体体系, $U = f(T)$, 由于 $\Delta U = 0$, 所以 T 不变, 因此 $\Delta H_1 = 0$ 。绝热自由膨胀温度不变, 所以

$$\Delta S_1 = nR \ln \frac{p_1}{p_2} = nR \ln \frac{100 p}{p} = (1 \times 8.314 \times \ln 100) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = 38.29 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta A_1 = \Delta G_1 = -T \Delta S_1 = (-300 \times 38.29) \text{ J} = -11.49 \text{ kJ}$$

(2) 理想气体等温可逆膨胀, 其始、终态分别与过程(1)的相同, 所以 $\Delta U_2 = 0, \Delta H_2 = 0, \Delta S_2 = 38.29 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}, \Delta A_2 = \Delta G_2 = -11.49 \text{ kJ}$, 但

$$Q_2 = -W_2 = nRT \ln \frac{p_1}{p_2} = (1 \times 8.314 \times 300 \times \ln 100) \text{ J} = 11.49 \text{ kJ}$$

$$W_2 = -11.49 \text{ kJ}$$

7. 1 mol 氮气从 473 K 加热到 673 K, 并保持恒定 101.325 kPa。已知氮在 298 K 时 $S_m^\ominus = 126.06 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, 并假定氮气为理想气体, 请计算 ΔH 、 ΔS 、 ΔG 。如果 $\Delta G < 0$, 可否判断此过程为不可逆过程?

解 因氮气为单原子分子的气体, 所以 $C_{p,m} = \frac{5}{2} R$, 则

$$\Delta H = nC_{p,m}(T_2 - T_1) = [1 \times \frac{5}{2} \times 8.314 \times (673 - 473)] \text{ J} = 4157 \text{ J}$$

$$\Delta S = nC_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1} = \left(1 \times \frac{5}{2} \times 8.314 \times \ln \frac{673}{473}\right) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = 7.330 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$S_m(473 \text{ K}) \approx S_m^\ominus(473 \text{ K}) = S_m^\ominus(298 \text{ K}) + nC_{p,m} \ln \frac{473}{298} =$$

$$(126.06 + 1 \times \frac{5}{2} \times 8.314 \ln \frac{473}{298}) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = 135.66 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$S_m(673 \text{ K}) \approx S_m^\ominus(673 \text{ K}) = S_m^\ominus(473 \text{ K}) + \Delta S = (135.66 + 7.330) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = 142.99 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

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

$$\Delta H - [673 \text{ K} \times S_m(673 \text{ K}) \times 1 \text{ mol} - 473 \text{ K} \times S_m(473 \text{ K}) \times 1 \text{ mol}] \approx$$

$$\Delta H - [673 \text{ K} \times S_m^\ominus(673 \text{ K}) \times 1 \text{ mol} - 473 \text{ K} \times S_m^\ominus(473 \text{ K}) \times 1 \text{ mol}] =$$

$$[4157 - (673 \times 142.99 - 473 \times 135.66)] \text{ J} = -27.91 \text{ kJ}$$

因为该过程不是等温等压无非体积功的过程, 所以 $\Delta G < 0$, 不能判断过程是不可逆过程。

8. 证明麦克斯韦关系式:

$$(1) \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V; \quad (2) \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p;$$

$$(3) \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V; \quad (4) \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p。$$

证 (1) 状态函数 U 可以写成 S 、 V 的函数, 即

$$U = f(S, V)$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV$$

将此式与 $dU = TdS - pdV$ 比较得出对应系数相等, 即

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

所以
$$\left[\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V\right]_S = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S, \left[\frac{\partial}{\partial S}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S\right]_V = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V$$

因为
$$\left[\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V\right]_S = \left[\frac{\partial}{\partial S}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S\right]_V$$

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

(2) 因为 H 是状态函数, $H = f(S, p)$, 所以

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p dS + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S dp$$

将此式与基本方程 $dH = TdS + Vdp$ 相比较, 得

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

$$\left[\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p\right]_S = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S, \left[\frac{\partial}{\partial S}\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S\right]_p = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p$$

因为
$$\left[\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p\right]_S = \left[\frac{\partial}{\partial S}\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S\right]_p$$

所以
$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p$$

(3) 因为 A 是状态函数 $A = f(T, V)$

所以
$$dA = \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T dV$$

将此式与基本方程 $dA = -SdT - pdV$ 相比较, 得

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

$$\left[\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V\right]_T = -\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T, \left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T\right]_V = -\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

因为
$$\left[\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V\right]_T = \left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T\right]_V$$

所以
$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

(4) G 是状态函数, $G = f(T, p)$, 其全微分为

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

将此式与基本方程 $dG = -SdT + Vdp$ 相比较,得

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

因为

$$\left[\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p\right]_T = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T, \left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T\right]_p = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p\right]_T = \left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T\right]_p$$

所以

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

9. 请证明下列关系式:

$$(1) \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p; \quad (2) \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T;$$

$$(3) \left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V + V\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T; \quad (4) \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p.$$

证 (1) $dU = TdS - pdV$ 两边恒温下同时除以 dV 得

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p$$

将麦克斯韦关系式 $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$ 代入上式,得

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

$$(2) \quad dU = TdS - pdV$$

在恒温下两边同时除以 dp ,得

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T - p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$$

将麦克斯韦关系式 $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ 代入上式,得

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

$$(3) \quad dH = TdS + Vdp$$

在恒温下,两边同时除以 dV ,得

$$\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T + V\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T$$

将麦克斯韦关系式 $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$ 代入上式,得

$$\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V + V\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T$$

$$(4) \quad dH = TdS + Vdp$$

在恒温下,两边同时除以 dp ,得

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T + V\left(\frac{\partial p}{\partial p}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T + V$$

将麦克斯韦关系式 $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ 代入上式,得

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

10. 请证明:

$$(1) C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V; \quad (2) C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p。$$

$$\text{证} \quad (1) \quad dU = TdS - pdV$$

在恒容下,两边同时除以 dT ,得

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V - p \times 0 = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$$

将 C_V 的定义式 $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ 代入上式,得

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$$

$$(2) \quad dH = TdS + Vdp$$

在恒压下,两边同时除以 dT ,得

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p + 0 = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p$$

结合 C_p 定义式 $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$ 得

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p$$

11. 请证明:

$$(1) \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T,n} = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,n}; \quad (2) \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{p,n} = -\left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j \neq i}} = -S_{i,m};$$

$$(3) \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p}\right)_{T,n} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j \neq i}} = V_{i,m}; \quad (4) \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n_j}\right)_{T,p,n_{i \neq j}} = \left(\frac{\partial \mu_j}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j \neq i}}。$$

证 $dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i$ 是状态函数 G 的全微分,根据全微分的条件,即二阶偏微商与微商顺序无关,及偏摩尔量的定义,可以直接写出题给各等式:

$$(1) \quad \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T,n} = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,n}$$

$$(2) \quad \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{p,n} = -\left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j \neq i}} = -S_{i,m}$$

$$(3) \quad \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p}\right)_{T,n} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j \neq i}} = V_{i,m}$$

$$(4) \quad \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n_j}\right)_{T,p,n_{i \neq j}} = \left(\frac{\partial \mu_j}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j \neq i}}$$

第三章 溶 液

3.1 基本要求

1. 了解溶液浓度的各种表示法及相互关系。
2. 掌握拉乌尔定律和亨利定律的内容与区别。
3. 掌握理想溶液的定义,明确理想溶液的通性。
4. 掌握溶液中各组分化学势的表示式,各组分标准态的意义。
5. 了解稀溶液依数性公式的热力学推导方法,掌握其特点和应用。
6. 了解活度和活度系数的概念,掌握活度系数的计算方法。
7. 了解菲克扩散第一定律和第二定律的内容与区别。

3.2 主要公式及其适用条件

1. 拉乌尔定律

$$p_A = p_A^* x_A$$

式中, p_A 为溶液中溶剂的蒸气压; x_A 为溶液中溶剂的摩尔分数; p_A^* 为纯溶剂在相同温度下的饱和蒸气压。该式适用于理想溶液中的各组分或理想稀溶液中的溶剂。

2. 亨利定律

$$p_B = k_{x,B} x_B = k_{b,B} b_B = k_{c,B} c_B$$

式中, p_B 为溶液中溶质的蒸气压; x_B 、 b_B 、 c_B 分别为溶液中溶质的摩尔分数、质量摩尔浓度、物质的量浓度; $k_{x,B}$ 、 $k_{b,B}$ 、 $k_{c,B}$ 分别是溶质的浓度用摩尔分数、质量摩尔浓度、物质的量浓度表示时的亨利系数。该式适用于理想稀溶液中的溶质,并要求溶质在气相和液相中的分子形态相同。

3. 化学势的表达式

$$(1) \quad \mu(T, p) = \mu^\ominus(T) + RT \ln (p/p^\ominus)$$

式中, $\mu^\ominus(T)$ 为标准态时的化学势。该式适用于温度为 T 、压力为 p 时纯态理想气体。其标准态为指定温度 T 、 $p^\ominus = 100 \text{ kPa}$ 的理想气体。

$$(2) \quad \mu_B(T, p) = \mu_B^\ominus(T, p) + RT \ln (p_B/p^\ominus)$$

该式适用于混合理想气体中的任一组分 B, 各组分的标准态与纯态理想气体的标准态相同。

$$(3) \quad \mu(T, p) = \mu^{\ominus}(T) + RT \ln (f/p^{\ominus})$$

式中, $\mu^{\ominus}(T)$ 为标准态时的化学势, 其标准态是温度为 T , 逸度 $f = p^{\ominus}$, 且符合理想气体行为的假想状态。该式适用于纯态实际气体。

$$(4) \quad \mu_B = \mu_B^* + RT \ln x_B \quad \mu_B = \mu_B^{\ominus} + RT \ln x_B$$

式中, μ_B^* 、 μ_B^{\ominus} 分别为纯液体 B 在 (T, p) 和 (T, p^{\ominus}) 下的化学势。这两个式子都适用于理想溶液中的任一组分 B。

$$(5) \quad \mu_A = \mu_A^* + RT \ln x_A$$

式中, μ_A^* 为纯溶剂 A 在 T, p 时的化学势。该式适用于理想稀溶液中的溶剂。

$$(6) \quad \mu_B = \mu_{B,x}^{\ominus} + RT \ln x_B$$

式中, $\mu_{B,x}^{\ominus}$ 是以指定温度 $T, p^{\ominus}, x_B = 1$ 且服从亨利定律的假想态为标准态时的化学势。

$$\mu_B = \mu_{B,b}^{\ominus} + RT \ln (b_B/b^{\ominus})$$

式中, $\mu_{B,b}^{\ominus}$ 是以指定温度 $T, p^{\ominus}, b_B = 1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 且服从亨利定律的假想态为标准态时的化学势。

$$\mu_B = \mu_{B,c}^{\ominus} + RT \ln (c_B/c^{\ominus})$$

式中, $\mu_{B,c}^{\ominus}$ 是以指定温度 $T, p^{\ominus}, c_B = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 且服从亨利定律的假想态为标准态时的化学势。

上述三式适用于理想稀溶液中的溶质。

$$(7) \quad \mu_A = \mu_A^* + RT \ln a_{A,x}$$

式中, μ_A^* 是 $x_A = 1, \gamma_A = 1$ 的纯组分 A 的化学势。该式适用于非理想溶液中的溶剂。

$$(8) \quad \mu_B = \mu_B^* + RT \ln a_{B,x}$$

式中, $a_{B,x} = \gamma_{B,x} x_B$ 。该式适用于溶质的浓度用 x_B 表示时的非理想溶液中的溶质。

4. 稀溶液的依数性

$$(1) \text{ 蒸气压下降} \quad \Delta p = p_A^* - p_A = p_A^* x_B$$

该式适用于理想液态混合物中的各组分或理想稀溶液中的溶剂。

$$(2) \text{ 凝固点降低} \quad \Delta T_f = K_f b_B$$

式中, $K_f = \frac{R(T_f^*)^2 M_A}{\Delta_{\text{fus}} H_{m,A}^{\ominus}}$, 该式适用于凝固时析出固态纯溶剂的难挥发非电解质稀溶液。

$$(3) \text{ 沸点升高} \quad \Delta T_b = K_b b_B$$

式中, $K_b = \frac{R(T_b^*)^2 M_A}{\Delta_{\text{vap}} H_{m,A}^{\ominus}}$, 该式适用于溶质不挥发的非电解质稀溶液。

$$(4) \text{ 渗透压} \quad \Pi = cRT$$

式中, c 为溶质的物质的量浓度。该式适用于难挥发非电解质稀溶液与纯溶剂之间达渗透平衡时渗透压及溶质摩尔质量的计算。

3.3 典型概念题与答题技巧

1. 蒸气压与蒸气的压力的含义是否相同?为什么?

答 二者的含义是不同的。因为蒸气的压力是广义的,有饱和与不饱和之分。饱和蒸气的压力即饱和蒸气压常简称为蒸气压。物质的蒸气压是在指定温度下该物质与其蒸气两相平衡共存时蒸气的压力,且在指定温度下有一定值(外压影响极小),它是物质的一种本性。而不饱和蒸气的压力在指定温度下并不是定值,它还由该蒸气的量和所占的空间体积而定。

答题关键 物质的蒸气压是指定温度下的饱和蒸气压。蒸气的压力有饱和与不饱和之分。

2. 各种物质的标准态是怎么规定的?

答 (1) 气体的标准态是纯态理想气体在任何指定温度时,100 kPa 下的状态。具体分为四种体系:

- ① 纯态理想气体体系:标准态为该理想气体在指定温度 T 、100 kPa 下的状态;
- ② 混合理想气体体系:标准态为纯态理想气体在指定温度 T 、分压 100 kPa 的状态;
- ③ 纯态实际气体体系:标准态为纯态理想气体在温度 T 、100 kPa 下的状态;
- ④ 混合实际气体体系:某组分气体的标准态为纯态理想气体在指定温度 T 、分压为 100 kPa 的状态。

(2) 液体的标准态:

- ① 理想溶液中任一组分的标准态为指定温度 T 、100 kPa 时纯 B(l) 液体状态;
- ② 稀溶液:溶剂的标准态为指定温度 T 、100 kPa 时的纯态溶剂;溶质的标准态为指定温度 T 和 100 kPa 时, $x_B = 1$ 或 $c_B = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 或 $b_B = 1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 且仍能遵守亨利定律的假想状态;
- ③ 非理想溶液:溶剂的标准态为指定温度 T 、100 kPa 下的纯态溶剂;溶质的标准态为指定温度 T 、100 kPa 时 $x_i = 1$ 或 $c_i = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 或 $b_i = 1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 且仍能遵守亨利定律,各自的活度系数和活度都等于 1 的假想状态。

(3) 固体的标准态为指定温度 T 、100 kPa 的纯固体。

答题关键 标准态只限定压力 100 kPa,温度可以是任意温度。

3. 理想溶液与理想气体一样,分子间无作用力,是一种理想化的溶液模型,这种说法是否正确?为什么?

答 这种说法不正确。因为理想气体分子间无作用力,而理想溶液分子间有作用力,只是形成理想溶液前后各组分分子所处的力场不变。理想溶液的分子假定是:(1) 构成溶液的各组分分子的体积相同;(2) 各组分不同分子之间与相同分子之间的作用力相同。

答题关键 明确理想气体和理想溶液的概念。

4. 偏摩尔量与化学势是一个公式的两种不同说法,这样理解对吗?为什么?

答 这样理解是错误的。因为化学势和偏摩尔量的定义及物理意义都不相同。偏摩尔量的定义式为 $X_i = \left(\frac{\partial X}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j}$, 式中, X 代表体系任一广延量, 它表示在恒温、恒压及除了该组分以外其余各组分的物质的量均保持不变的情况下, 1 摩尔组分 B 对体系广延量 X 的贡献; 而化学势的定义有多种表示形式: $\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_j} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S,p,n_j} = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j}$, 只有组分 B 的偏摩尔吉布斯函数才称为化学势, 其他的偏摩尔量都不是化学势。化学势表示在特性函数所对应的两个特性变量都恒定及除了该组分以外其余各组分的物质的量保持不变的情况下, 1 摩尔组分 B 对体系该特性函数的贡献。

答题关键 理解偏摩尔量和化学势的定义及物理意义。

5. 设 -5°C 、 $101\,325\text{ Pa}$ 下液态水的化学势为 $\mu^*(\text{l})$, 固态水的化学势为 $\mu^*(\text{s})$, 试比较 $\mu^*(\text{l})$ 和 $\mu^*(\text{s})$ 的相对大小。

答 因为 -5°C 、 $101\,325\text{ Pa}$ 下, 液态水凝结为固态水的过程是自发的, 又因为在恒温、恒压、 $W' = 0$ 的条件下, 自发过程是向化学势减小的方向进行的, 所以 $\mu^*(\text{l}) > \mu^*(\text{s})$ 。

答题关键 纯物质的化学势等于其摩尔吉布斯函数, 所以既可以利用化学势判据也可以利用吉布斯判据判断过程的性质, 再根据 $\Delta G = \mu^*(\text{s}) - \mu^*(\text{l})$ 是大于零、小于零还是等于零, 即可判断出 $\mu^*(\text{l})$ 和 $\mu^*(\text{s})$ 的相对大小。

6. 非理想溶液为什么对拉乌尔定律会产生正、负偏差?

答 根据分子运动论, 溶液中的分子具有足够的动能, 使其能克服液体分子间相互吸引的势能, 它才会逸出液面变成蒸气。这些分子占总分子的粒子数分数决定了蒸气压的大小。因此, 若不同组分分子间的吸引力小于各纯组分分子间的吸引力, 形成溶液后, 分子就容易逸出而产生正偏差。若形成溶液的组分原来有缔合作用, 在形成溶液时发生解离, 则因分子数增多而产生正偏差。若不同组分分子间吸引力大于各纯组分分子间的吸引力, 则会产生负偏差。若形成溶液时, 不同组分的分子间结成缔合物, 则因分子数减少而产生负偏差。

答题关键 明确非理想溶液不同组分分子之间的作用力不同于同种分子间的作用力。

7. 稀溶液中的溶质浓度用 x_B 、 c_B 、 b_B 表示时, 其相应的标准态的选择不同, 则相应的化学势不同。这种理解对否? 为什么?

答 这种理解是错误的。因为化学势是体系的强度性质, 当 T 、 p 、 x 一定时, 化学势就有定值, 与浓度表示法和标准态的选择无关。

答题关键 明确化学势是体系的强度性质。

8. 将冻梨放入凉水中浸泡一段时间后, 冻梨内部解冻了, 但表面结了一层薄冰。试解

释原因?

答 因为凉水温度比冻梨温度高,能使冻梨解冻。当冻梨内部解冻时,要吸收热量,而冻梨含有糖分,其凝固点低于冰点,即冻梨解冻后的温度仍略低于水的冰点,所以冻梨内部解冻了,但表面结了一层薄冰。

答题关键 梨因含糖分,其凝固点低于纯水的凝固点。

9. 溶液的化学势等于溶液中各组分的化学势之和。这种说法对吗?为什么?

答 这种说法不对。因为对溶液而言,无所谓化学势的概念。

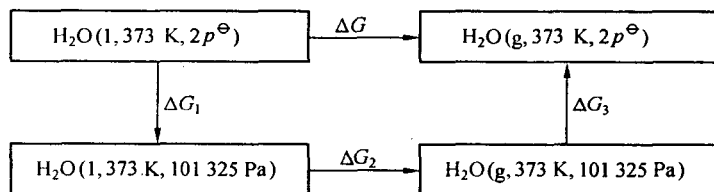
答题关键 溶液含有多种组分,化学势针对任意组分而言。

10. 试比较水在如下两种状态时的化学势大小。

(1) $373\text{ K}, 2p^\ominus, \text{H}_2\text{O}(\text{l}), \mu_1$;

(2) $373\text{ K}, 2p^\ominus, \text{H}_2\text{O}(\text{g}), \mu_2$ 。

答 因为 $373\text{ K}, 2p^\ominus$ 下, $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 是不可逆相变,可设计为:



因为

$$\Delta G_2 = 0$$

$$\begin{aligned} \text{所以 } \Delta G &= \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3 = \int_{2p^\ominus/P_a}^{101\,325} V_m^*(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) dp + \int_{101\,325}^{2p^\ominus/P_a} V_m^*(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) dp = \\ &= \int_{101\,325}^{2p^\ominus/P_a} [V_m^*(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) - V_m^*(\text{H}_2\text{O}, \text{l})] dp > 0 \end{aligned}$$

即

$$\mu_2 - \mu_1 > 0$$

所以

$$\mu_2 > \mu_1$$

答题关键 判断两状态之间 $\Delta G = \mu_2 - \mu_1$ 的正负情况。

3.4 典型范例与解题技巧

例 1 在 298.15 K 时, 现有质量分数为 9.47% 的硫酸溶液, 其密度为 $1.060\,3 \times 10^3\text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, 在该温度下纯水的密度为 $997.1\text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。求该硫酸溶液中硫酸的质量摩尔浓度、物质的量浓度及摩尔分数。

解 以 1 kg 溶液为计算基准, 则

$$\begin{aligned} b &= \frac{9.47\% \times 1\text{ kg}/M(\text{H}_2\text{SO}_4)}{(1 - 9.47\%) \times 1\text{ kg}} = \frac{9.47\% \times 1/0.098\,08}{(1 - 9.47\%) \times 1} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} = \\ &= 1.067\text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \end{aligned}$$

$$c = \frac{n(\text{H}_2\text{SO}_4)}{V} = \frac{9.47\% \times 1 \text{ kg} / M(\text{H}_2\text{SO}_4)}{1 \text{ kg} / \rho_{\text{sol}}} = \frac{9.47\% \times 1 / 0.09808}{1 / (1.0603 \times 10^3)} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} = 1.024 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$x = \frac{n(\text{H}_2\text{SO}_4)}{n(\text{H}_2\text{SO}_4) + n(\text{H}_2\text{O})}$$

$$n(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{9.47\% \times 1 \text{ kg}}{M(\text{H}_2\text{SO}_4)} = \frac{9.47\% \times 1}{0.09808} \text{ mol} = 0.9655 \text{ mol}$$

$$n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{(1 - 9.47\%) \times 1 \text{ kg}}{M(\text{H}_2\text{O})} = \frac{(1 - 9.47\%) \times 1}{0.01802} \text{ mol} = 50.2386 \text{ mol}$$

$$x = \frac{0.9655}{0.9655 + 50.2386} = 0.01886$$

解题关键 掌握常见浓度表示法的定义式,就可以进行浓度的换算。

例2 已知 301.15 K 时水的饱和蒸气压为 3 733 Pa。若在 301.15 K、 p^\ominus 下,使 0.025 dm³ 的干燥空气通入水中,然后再在水面上收集,忽略空气在水中的溶解,试计算:(1) 若使收集的气体体积仍为 0.025 dm³,则其压力是多少?(2) 若使收集的气体压力仍为 p^\ominus ,则其体积是多少?

解 (1) 收集的气体体积仍为 0.025 dm³,所以收集气体中空气产生的压力为 p^\ominus ,随空气带出的水蒸气产生的压力为该温度下水的饱和蒸气压,因此

$$p = p(\text{空气}) + p(\text{H}_2\text{O}) = p^\ominus + p^*(\text{H}_2\text{O}) = (1 \times 10^5 + 3733) \text{ Pa} = 103.733 \text{ kPa}$$

$$(2) p_1 V_1 = p_2 V_2$$

$$V_2 = \frac{p_1 V_1}{p_2} = \frac{103.733 \times 0.025}{100} \text{ dm}^3 = 0.02593 \text{ dm}^3$$

解题关键 收集的气体是混合气体,计算混合气体的总压力应该用道尔顿分压定律,混合气体在恒温过程中 $p_1 V_1 = p_2 V_2$ (将混合气体视为理想气体)。

例3 已知 85℃ 时纯甲苯和纯苯的饱和蒸气压分别为 46.00 kPa 和 116.9 kPa,由甲苯 A 和苯 B 组成的二组分液态混合物在 101 325 Pa、85℃ 时沸腾。若将该液态混合物视为理想液态混合物。试计算该混合物在 101 325 Pa、85℃ 沸腾时的气、液相组成。

解 因为该理想液态混合物在 101 325 Pa、85℃ 时沸腾,所以

$$p = p_A + p_B = p_A^* x_A + p_B^* x_B = p_A^* x_A + p_B^* (1 - x_A) = p_B^* + (p_A^* - p_B^*) x_A$$

$$x_A = \frac{p - p_B^*}{p_A^* - p_B^*} = \frac{101.325 - 116.9}{46.00 - 116.9} = 0.220$$

$$x_B = 1 - x_A = 1 - 0.220 = 0.780$$

$$y_A = \frac{p_A}{p} = \frac{p_A^* x_A}{p} = \frac{46.00 \times 0.220}{101.325} = 0.100$$

$$y_B = 1 - y_A = 1 - 0.100 = 0.900$$

解题关键 首先明确理想溶液中各组分都服从拉乌尔定律,其次明确液体沸腾时蒸气的压力等于外压。

例4 液体A与液体B形成理想溶液。今有1 mol A和2 mol B组成的溶液在70℃的蒸气压为50.663 kPa,若在溶液中再加入3 mol A,则此溶液在70℃时的饱和蒸气压为70.928 kPa,试求70℃时纯A、纯B的饱和蒸气压。

解 因为

$$p = p_A + p_B = p_B^* + (p_A^* - p_B^*)x_A$$

$$\text{所以} \quad \begin{cases} 50.663 \text{ kPa} = p_B^* + (p_A^* - p_B^*) \times \frac{1}{3} \\ 70.928 \text{ kPa} = p_B^* + (p_A^* - p_B^*) \times \frac{2}{3} \end{cases}$$

解二元一次方程组,得

$$p_A^* = 91.193 \text{ kPa}, p_B^* = 30.398 \text{ kPa}$$

解题关键 理想溶液的饱和蒸气压就是溶液中各组分蒸气的压力的总和。

例5 设体温为36.8℃,若葡萄糖在人体血液中和尿中的质量摩尔浓度分别为 $5.50 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $5.50 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$,现将1 mol葡萄糖从尿中转移到血液中,问肾脏至少需做多少功(设转移过程是恒温恒压过程)?

解 血液和尿都可以视为以葡萄糖为溶质的理想稀溶液。设葡萄糖在血液和尿中的质量摩尔浓度分别为 b_1 和 b_2 ,化学势分别为 μ_1 和 μ_2 ,则

$$W' = \Delta G_m = \Delta\mu = \mu_1 - \mu_2$$

因为

$$\mu_1 = \mu_{b,1}^\ominus + RT \ln (b_1/b^\ominus)$$

$$\mu_2 = \mu_{b,2}^\ominus + RT \ln (b_2/b^\ominus), \mu_{b,1}^\ominus \approx \mu_{b,2}^\ominus$$

$$\text{所以 } W' = \mu_1 - \mu_2 = RT \ln \frac{b_1}{b_2} = \left[8.314 \times (36.8 + 273.15) \times \ln \frac{5.50 \times 10^{-3}}{5.50 \times 10^{-5}} \right] \text{ J} = 11.9 \text{ kJ}$$

解题关键 明确吉布斯函数的物理意义以及吉布斯函数和化学势的关系。

例6 已知苯在101 325 Pa下的沸点是80.1℃。25℃时苯蒸气和液态苯的标准摩尔生成焓分别为 $82.93 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $48.66 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。若25℃时甲烷溶解在苯中的平衡浓度 $x(\text{CH}_4) = 4.3 \times 10^{-3}$,与其平衡的气相中 CH_4 的分压为245 kPa。试求25℃时 $x(\text{CH}_4) = 0.01$ 的甲烷苯溶液的蒸气总压及平衡气相组成。

解

$$p(\text{CH}_4) = k_{x,\text{CH}_4} x(\text{CH}_4)$$

$$k_{x,\text{CH}_4} = \frac{p(\text{CH}_4)}{x(\text{CH}_4)} = \frac{245 \times 10^3}{4.3 \times 10^{-3}} \text{ Pa} = 5.698 \times 10^7 \text{ Pa}$$

要计算蒸气总压,还需25℃时苯的饱和蒸气压,该数值可根据克-克方程,利用80.1℃时苯的饱和蒸气压为101 325 Pa来计算,即

$$\ln \frac{p_{A,2}^*}{p_{A,1}^*} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m^\ominus}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\text{而 } \Delta_{\text{vap}} H_m^\ominus = \Delta_f H_m^\ominus(\text{苯}, \text{g}) - \Delta_f H_m^\ominus(\text{苯}, \text{l}) = (82.93 - 48.66) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 34.27 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

代入数据得

$$\ln \frac{p_A^*(25^\circ\text{C})}{101\,325\text{ Pa}} = \frac{34.27 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}} \times \left(\frac{1}{353.25 \text{ K}} - \frac{1}{298.15 \text{ K}} \right)$$

解得

$$p_A^*(25^\circ\text{C}) = 11\,726.9 \text{ Pa}$$

所以

$$\begin{aligned} p &= p_A + p_B = p_A^* x_A + k_{x,\text{CH}_4} x(\text{CH}_4) = \\ &[11\,726.9 \times (1 - 0.01) + 5.698 \times 10^7 \times 0.01] \text{ Pa} = 581\,409.6 \text{ Pa} \\ \gamma(\text{CH}_4) &= \frac{p(\text{CH}_4)}{p} = \frac{5.698 \times 10^7 \times 0.01}{581\,409.6} = 0.980 \end{aligned}$$

解题关键 明确“苯在 101 325 Pa 下的沸点是 80.1℃”就意味着“80.1℃ 时苯(1) 的饱和蒸气压是 101 325 Pa”，于是就可以利用克-克方程求出 25℃ 时苯的饱和蒸气压。

例 7 已知 298.2 K 时水的饱和蒸气压为 3 168 Pa。又已知水的凝固点降低常数和沸点升高常数分别为 $1.86 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $0.52 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。今若某含有非挥发性溶质的稀水溶液在 271.7 K 时凝固，试求：(1) 298.2 K 时该溶液的蒸气压、渗透压；(2) 该溶液在常压下的正常沸点。

解 (1)

$$\Delta T_f = K_f b_B$$

$$b_B = \frac{\Delta T_f}{K_f} = \left(\frac{273.2 - 271.7}{1.86} \right) \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} = 0.806 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$x_B = \frac{0.806}{0.806 + 1/0.018\,02} = 0.0143$$

$$p = p_A = p_A^* (1 - x_B) = [3\,168 \times (1 - 0.0143)] \text{ Pa} = 3\,122.7 \text{ Pa}$$

$$c_B = \frac{n_B}{V} = \frac{0.806}{1/1} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} = 0.806 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} = 806 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$$

$$\Pi = c_B RT = (806 \times 8.314 \times 298.2) \text{ Pa} = 2.00 \times 10^6 \text{ Pa}$$

(2) 因为

$$\Delta T_b = K_b b_B$$

$$\Delta T_f = K_f b_B$$

两式相除有

$$\frac{\Delta T_b}{\Delta T_f} = \frac{K_b}{K_f}$$

$$\text{所以 } \Delta T_b = \frac{K_b}{K_f} \times \Delta T_f = \frac{0.52}{1.86} \times (273.2 - 271.7) \text{ K} = 0.419 \text{ K}$$

$$\text{所以 } T_b = T_b^* + \Delta T_b = (373.2 + 0.419) \text{ K} = 373.6 \text{ K}$$

解题关键 掌握溶液浓度的换算以及稀溶液(难挥发非电解质)依数性的计算公式。

例 8 已知 300 K 时，纯液体 A、纯液体 B 的蒸气压分别为 37.33 kPa、22.66 kPa，同温下 2 mol A 和 2 mol B 混合后，液面上蒸气的压力为 50.66 kPa，蒸气组成 $y_A = 0.60$ 。设蒸气为理想气体，求：(1) 溶液中 A 和 B 的活度及活度系数；(2) 混合过程 $\Delta_{\text{mix}} G$ 。

解 (1)

$$p_A = y_A p = p_A^* a_A$$

$$a_A = \frac{y_A p}{p_A^*} = \frac{0.60 \times 50.66}{37.33} = 0.814\,3$$

同理

$$a_B = \frac{\gamma_B p}{p_B^*} = \frac{(1 - 0.60) \times 50.66}{22.66} = 0.8943$$

$$\gamma_A = \frac{a_A}{x_A} = \frac{0.8143}{0.5} = 1.63$$

$$\gamma_B = \frac{a_B}{x_B} = \frac{0.8943}{0.5} = 1.79$$

$$(2) \quad \Delta_{\text{mix}} G = RT(n_A \ln a_A + n_B \ln a_B) = [8.314 \times 300 \times (2 \ln 0.8143 + 2 \ln 0.8943)] \text{ J} = -1582 \text{ J}$$

解题关键 掌握活度和活度系数的定义,以及将理想溶液中的热力学公式用于实际溶液时,需用活度替换浓度。

例 9 在 101 325 Pa、371.6 K 时,使水蒸气通入固态碘(1)和水(2)的混合物中进行水蒸气蒸馏,使馏出的混合蒸气冷凝后,测得每 100 g 水中含碘 81.9 g,试计算该温度下固态碘的蒸气压。

解 混合蒸气的组成

$$\gamma_1 = \frac{81.9/253.8}{\frac{100}{18.015} + \frac{81.9}{253.8}} = 0.05494$$

所以混合蒸气中碘的分压 $p_1 = \gamma_1 p = 0.05494 \times 101325 \text{ Pa} = 5.567 \text{ kPa}$ 。因为碘和水完全不互溶,所以混合蒸气中碘的分压就等于该温度下碘的饱和蒸气压,即 $p_1^* = p_1 = 5.567 \text{ kPa}$ 。

解题关键 碘和水完全不互溶,水蒸气通过固态碘和水的混合物进行蒸馏时,体系处于气、液、固三相平衡,此时气相的组成就是馏出物的组成,气相中碘的分压就是该温度下固态碘的饱和蒸气压。

例 10 $x(\text{H}_2\text{O}) = 0.40$ 的乙醇水溶液的密度为 $0.8494 \text{ kg} \cdot \text{dm}^{-3}$,乙醇的偏摩尔体积为 $57.5 \times 10^{-3} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$,求水的偏摩尔体积。

解 设乙醇溶液中乙醇和水的摩尔分数分别为 x_1 和 x_2 ,则乙醇溶液的摩尔体积为

$$V_m = \frac{\bar{M}}{\rho} = \frac{x_1 M_1 + x_2 M_2}{\rho} = \frac{(1 - 0.40) \times 46.07 \times 10^{-3} + 0.40 \times 18.02 \times 10^{-3}}{0.8494} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = 0.04103 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

根据偏摩尔量的集合公式 $V_m = x_1 V_1 + x_2 V_2$ 可得水的偏摩尔体积为

$$V_2 = \frac{V_m - x_1 V_1}{x_2} = \frac{0.04103 - 0.60 \times 57.5 \times 10^{-3}}{0.40} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = 0.0163 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

解题关键 理解偏摩尔量的集合公式,了解其应用方法。

3.5 习题解答

1. 20℃ 时乙醚的蒸气压为 59.00 kPa。今在 100.0 g 乙醚中溶入某非挥发性有机物质 10.00 g, 蒸气压下降到 56.80 kPa。试求该有机物的摩尔质量。

解

$$p_A = p_A^* x_A$$

$$x_A = \frac{p_A}{p_A^*} = \frac{56.80}{59.00} = 0.9627$$

又

$$x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} = \frac{m_A/M_A}{m_A/M_A + m_B/M_B} = \frac{100.0/74.12}{100.0/74.12 + 10.00/M_B}$$

所以

$$0.9627 = \frac{100.0/74.12}{100.0/74.12 + 10.00/M_B}$$

解得

$$M_B = 191.3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

2. 0℃ 时, 101 325 Pa 的氧气在水中的溶解度为 344.90 cm³; 同温度下 101 325 Pa 的氮气在水中的溶解度为 23.50 cm³。求 0℃ 与常压下空气成平衡的水中所溶解的氧和氮的摩尔比。

解 设 100 g 水中所溶解的氧气体积为 344.90 cm³, 则

$$x(\text{O}_2) = \frac{344.90 \times 10^{-3}/22.4}{100/18.01} = 2.773 \times 10^{-3}$$

$$x(\text{N}_2) = \frac{23.50 \times 10^{-3}/22.4}{100/18.01} = 1.889 \times 10^{-4}$$

若 0℃ 与常压下空气成平衡的水中所溶解的氧和氮的摩尔分数分别为 $x'(\text{O}_2)$ 和 $x'(\text{N}_2)$, 则根据亨利定律有

$$p(\text{O}_2) = k_{x,\text{O}_2} x(\text{O}_2)$$

$$p'(\text{O}_2) = k_{x,\text{O}_2} x'(\text{O}_2)$$

两式相除得

$$\frac{x'(\text{O}_2)}{x(\text{O}_2)} = \frac{p'(\text{O}_2)}{p(\text{O}_2)}$$

$$x'(\text{O}_2) = \frac{p'(\text{O}_2)}{p(\text{O}_2)} x(\text{O}_2) = \frac{101\,325 \times 0.21}{101\,325} \times 2.773 \times 10^{-3} = 5.823 \times 10^{-4}$$

同理

$$p(\text{N}_2) = k_{x,\text{N}_2} x(\text{N}_2)$$

$$p'(\text{N}_2) = k_{x,\text{N}_2} x'(\text{N}_2)$$

$$\frac{x'(\text{N}_2)}{x(\text{N}_2)} = \frac{p'(\text{N}_2)}{p(\text{N}_2)}$$

$$x'(\text{N}_2) = \frac{p'(\text{N}_2)}{p(\text{N}_2)} x(\text{N}_2) = \frac{101\,325 \times 0.79}{101\,325} \times 1.889 \times 10^{-4} = 1.492 \times 10^{-4}$$

$$\frac{n'(\text{O}_2)}{n'(\text{N}_2)} = \frac{x'(\text{O}_2)}{x'(\text{N}_2)} = \frac{5.823 \times 10^{-4}}{1.492 \times 10^{-4}} = 3.903$$

3. 40℃ 时苯及二氯乙烷的蒸气压分别为 24.33 kPa 及 20.66 kPa。求 40℃ 与 $x(\text{苯}) = 0.250$ 的苯 - 二氯乙烷溶液成平衡的蒸气组成及苯的分压。设系统可视为理想液态混合物。

解 设苯(1) 和二氯乙烷(2) 混合物为理想液态混合物, 则两组分都服从拉乌尔定律, 于是蒸气中苯的摩尔分数及苯的分压分别为

$$y(\text{苯}) = y_1 = \frac{p_1}{p} = \frac{p_1^* x_1}{p_1^* x_1 + p_2^* x_2} = \frac{24.33 \times 0.250}{24.33 \times 0.250 + 20.66 \times (1 - 0.250)} = 0.282$$

$$p(\text{苯}) = p_1 = p_1^* x_1 = (24.33 \times 0.250) \text{ kPa} = 6.08 \text{ kPa}$$

$$y(\text{二氯乙烷}) = 1 - 0.282 = 0.718$$

4. 100℃ 时, 己烷的蒸气压是 $2.45 \times 10^5 \text{ Pa}$, 辛烷的蒸气压是 $4.72 \times 10^4 \text{ Pa}$, 这两种液体的某一混合物的正常沸点是 100℃。求: (1) 己烷在液体里的摩尔分数; (2) 蒸气里己烷的摩尔分数(假定该系统可作为理想液态混合物)。

解 (1) 因为该混合物的正常沸点是 100℃, 所以在 100℃ 时该混合物的蒸气总压为 101 325 Pa, 根据拉乌尔定律得

$$p = p(\text{己烷}) + p(\text{辛烷}) = p^*(\text{己烷})x(\text{己烷}) + p^*(\text{辛烷})x(\text{辛烷})$$

$$\text{即 } 101\,325 \text{ Pa} = 2.45 \times 10^5 \text{ Pa} \cdot x(\text{己烷}) + 4.72 \times 10^4 \text{ Pa}[1 - x(\text{己烷})]$$

$$\text{解得 } x(\text{己烷}) = 0.274$$

$$y(\text{己烷}) = \frac{p(\text{己烷})}{p} = \frac{2.45 \times 10^5 \times 0.274}{101\,325} = 0.662$$

5. 在 298.15 K 时等物质的量的 A 和 B 形成理想溶液, 试求 $\Delta_{\text{mix}} V$ 、 $\Delta_{\text{mix}} H$ 、 $\Delta_{\text{mix}} U$ 、 $\Delta_{\text{mix}} S$ 和 $\Delta_{\text{mix}} G$ 。

解 设 A 和 B 的量各为 $n \text{ mol}$, 根据理想溶液的通性可知

$$\Delta_{\text{mix}} V = 0, \Delta_{\text{mix}} H = 0$$

该混合过程可视为等压过程, 则

$$\Delta_{\text{mix}} U = \Delta_{\text{mix}} H - p\Delta_{\text{mix}} V = 0$$

$$\Delta_{\text{mix}} S = -R(n_A \ln x_A + n_B \ln x_B) = [-8.314(n \ln 0.5 + n \ln 0.5)] \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 11.53n \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_{\text{mix}} G = RT(n_A \ln x_A + n_B \ln x_B) = RT(n \ln 0.5 + n \ln 0.5) =$$

$$(8.314 \times 298.15 \times 2n \ln 0.5) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = -3\,436.4n \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

6. 纯金的结晶温度等于 1 335.5 K。金从含 Pb 的质量分数为 0.055 的 Au - Pb 溶液中开始结晶的温度为 1 272.5 K。求金的溶化焓。

$$\text{解 } w_B = 0.055, M_B = M(\text{Pb}) = 207.20 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$M_A = M(\text{Au}) = 196.97 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

首先将含 Pb 的质量分数转化为含 Pb 的质量摩尔浓度, 即

$$b_B = \frac{0.055m/M_B}{m \times 10^{-3} \times (1 - w_B)} = \left[\frac{0.055/207.20}{10^{-3} \times (1 - 0.055)} \right] \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} = 0.2809 \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$\Delta T_f = K_f b_B$$

$$K_f = \frac{\Delta T_f}{b_B} = \frac{T_f^* - T_f}{b_B} = \frac{1335.5 - 1272.5}{0.2809} \text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} = 224.28 \text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

因为

$$K_f = \frac{R(T_f^*)^2 M_A}{\Delta_{\text{fus}} H_{m,A}^\ominus}$$

$$\text{所以 } \Delta_{\text{fus}} H_{m,A}^\ominus = \frac{R(T_f^*)^2 M_A}{K_f} = \frac{8.314 \times 1335.5^2 \times 196.97 \times 10^{-3}}{224.28} \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} =$$

$$13022 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

7. Pb的熔点为327.3℃,溶化焓 $\Delta_{\text{fus}} H_m^\ominus = 5.12 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。(1)求Pb的凝固点降低常数 K_f ; (2)100 g Pb中含1.08 g Ag的溶液,其凝固点为315℃,判断Ag在Pb中是否以单原子形式存在。

$$\text{解 (1) } K_f = \frac{R(T_f^*)^2 M_A}{\Delta_{\text{fus}} H_{m,A}^\ominus} = \frac{8.314 \times 600.5^2 \times 207.20 \times 10^{-3}}{5.12 \times 10^3} \text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} = 121.3 \text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$(2) \quad \Delta T_f = K_f \cdot b_B = K_f \frac{m_B/M_B}{m_A}$$

$$\text{即} \quad (327.3 + 273.2) - (315 + 273.2) = 121.3 \times \frac{1.08/M_B}{100 \times 10^{-3}}$$

$$\text{解得} \quad M_B \approx 107 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

由于溶液中银的相对分子质量为107,与银的相对原子质量近似相等,所以银在铅中是以单原子形式存在的。

8. 300 K三氯甲烷和苯的混合物中,当三氯甲烷的摩尔分数为0.12和0.80时,三氯甲烷的蒸气压分别为2.67 kPa和29.3 kPa,求三氯甲烷在这两种溶液中的化学势差,若混合物为理想液态混合物,化学势差是多少?

解 若三氯甲烷和苯的混合物是非理想液态混合物,则

$$p_1 = p^* a_1$$

$$p_2 = p^* a_2$$

$$\frac{a_1}{a_2} = \frac{p_1}{p_2} = \frac{2.67}{29.3} = 0.09113$$

$$\mu_1 - \mu_2 = (\mu^* + RT \ln a_1) - (\mu^* + RT \ln a_2) = RT \ln \frac{a_1}{a_2} =$$

$$(8.314 \times 300 \times \ln 0.09113) \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} = -5974.8 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

若混合物为理想液态混合物,则

$$\mu_1 - \mu_2 = (\mu^* + RT \ln x_1) - (\mu^* + RT \ln x_2) = RT \ln \frac{x_1}{x_2} =$$

$$\left(8.314 \times 300 \times \ln \frac{0.12}{0.80}\right) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = -4732.8 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

9. 288.15 K 时, 1 mol NaOH 溶质在 4.559 mol H₂O 中所形成的溶液的蒸气压为 596.5 Pa, 在该温度下, 纯水的蒸气压为 1705 Pa, 求溶液中水的活度等于多少? 在溶液中和在纯水中水的化学势相差多少?

解 该溶液为非理想溶液, 设溶液中水的活度为 a_A , 则因为

$$p_A = p_A^* a_A$$

所以
$$a_A = \frac{p_A}{p_A^*} = \frac{596.5}{1705} = 0.3499$$

$$\begin{aligned} \mu_A - \mu_A^* &= (\mu_A^* + RT \ln a_A) - \mu_A^* = RT \ln a_A = \\ &= (8.314 \times 288.15 \times \ln 0.3499) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = -2516 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

第四章 化学平衡

4.1 基本要求

1. 了解化学反应等温方程的导出过程,掌握用等温方程判断化学反应方向和限度的方法。
2. 掌握标准平衡常数的热力学定义式、表达式及其物理意义,熟悉 K^\ominus 与 K_p 、 K_c 、 K_x 、 K_n 、 K_a 、 K_f 等经验平衡常数间的关系。
3. 掌握温度、压力、浓度和其他因素对化学平衡的影响。
4. 掌握平衡常数的计算方法。
5. 掌握平衡组成和平衡转化率的计算方法。

4.2 主要公式及其适用条件

1. 范特荷夫等温方程

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln J^\ominus$$

式中, $\Delta_r G_m^\ominus$ 为标准摩尔反应吉布斯函数变; J^\ominus 为反应熵。该式适用于恒温、恒压及恒组成的条件下,按化学反应计量方程进行单位反应的吉布斯函数变的计算。

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

式中, K^\ominus 为标准平衡常数。该式适用于相同温度下化学反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 与 K^\ominus 的相互换算。

$$K^\ominus = \prod_B (a_{B,eq})^{\nu_B}$$

式中, $a_{B,eq}$ 为活度; ν_B 为计量系数。该式适用于真实液态混合物在恒压恒温下平衡时 K^\ominus 的计算。

$$K^\ominus = \prod_B (p_{B,eq}/p^\ominus)^{\nu_B}$$

式中, $p_{B,eq}$ 为 B 物质的平衡分压; p^\ominus 为标准压力 100 kPa; ν_B 为计量系数。该式适用于理想气体或低压气体或复相反应体系在恒温恒压下平衡时 K^\ominus 的计算。注意对于复相反应只涉及参与反应的气态物质。

$$K^\ominus = K_x (p/p^\ominus)^{\sum_B \nu_B} = K_c (RT/p^\ominus)^{\sum_B \nu_B} = K_p (p^\ominus)^{-\sum_B \nu_B}$$

该式适用于一定温度下理想气体或低压气体或复相反应(复相反应中 $\sum_B \nu_B$ 只包含反应

式中气态物质的计量系数) 体系。

6. 微分式

若 $\Delta_r H_m^\ominus$ 可近似看作常数, 则
$$\frac{d \ln K^\ominus}{dT} = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT^2}$$

不定积分公式
$$\ln K^\ominus(T) = -\frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT} + C$$

定积分公式
$$\ln \frac{K^\ominus(T_2)}{K^\ominus(T_1)} = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

这三个方程统称为范特荷夫等压方程。微分式适用于恒压、恒组成的化学反应; 积分式适用于恒压、恒组成、 $\Delta_r H_m^\ominus$ 等于常数的化学反应。

4.3 典型概念题与答题技巧

1. $\Delta_r G_m$ 和 $\Delta_r G_m^\ominus$ 的区别是什么?

答 $\Delta_r G_m$ 叫做摩尔反应吉布斯函数变, 其意义是在一定的 T 、 p 条件下, 化学反应按计量方程进行单位反应, 即 $\xi = 1 \text{ mol}$ 时体系的吉布斯函数的变化; $\Delta_r G_m^\ominus$ 叫做标准摩尔反应吉布斯函数变, 其意义是各组分均处于相同温度的标准态下, 体系按计量方程发生单位反应时的吉布斯函数变。二者的关系是 $\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln J^\ominus$ (等温方程)。

判断恒温恒压、无非体积功的非标准态下实际反应的方向和限度时, 应该用 $\Delta_r G_m \leq 0$ 判据, $\Delta_r G_m$ 数值可根据 $\Delta_r G_m = \Delta_r H_m - T\Delta_r S_m$ 或等温方程计算; 判断恒温恒压、无非体积功的标准态下反应进行的方向和限度时, 应该用 $\Delta_r G_m^\ominus \leq 0$ 判据, $\Delta_r G_m^\ominus$ 数值可以用 $\Delta_r G_m^\ominus = \sum \nu_B \Delta_f G_m^\ominus$ 或 $\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T\Delta_r S_m^\ominus$ 或 $\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus$ 计算。

答题关键 掌握标准态与非标准态的记法及反应方向和限度的判据。

2. $\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus$, 此等式两边是否指同一状态?

答 等式左边表示某反应在温度 T 的标准态下按计量方程进行单位反应时, 体系的吉布斯函数变; 等式的右边是指该反应在相同温度、一定的压力下的平衡态。二者的数值虽然相等, 但不是同一状态。

答题关键 明确标准态与平衡态的区别。

3. 判断下列说法是否正确? 为什么?

(1) 在一定温度、压力下, 某反应的 $\Delta_r G_m > 0$, 故要寻找合适的催化剂使反应能够向正向进行。

(2) 对于 $\sum \nu_B = 0$ 的任何气相反应, 增加压力, K_p 总是常数。

(3) 平衡常数改变了, 平衡一定会移动。反之, 平衡移动了, 平衡常数也一定改变。

(4) 某一反应的 $\Delta_r G_m^\ominus = -150 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$, 所以该反应一定能正向进行。

答 (1) 不正确。因为催化剂只能加快反应的速率, 缩短反应时间, 但不能改变反应

的方向,即非自发反应无论加入什么催化剂,只要反应体系的组成、反应条件没有变,该反应都是非自发的。

(2) 不正确。因为压力太高时,气体不再是理想气体,所以 K_p 就可能发生变化。

(3) 不正确。因为反应熵不变时,平衡常数改变了,平衡一定会移动,这一句说法是正确的;但是平衡移动了,只要反应温度不变,平衡常数就不变,只有因为温度的变化引起平衡移动时,平衡常数才发生改变,即后一句说法是不正确的。

(4) 不正确。因为一般认为 $\Delta_r G_m^\ominus < -40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 的反应在非标准态下也是自发的,但 $-40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} < \Delta_r G_m^\ominus < 40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 的反应在非标准态下进行的方向如何应根据计算结果判断,而本题中 $\Delta_r G_m^\ominus = -0.150 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,所以反应不一定能正向进行。

答题关键 掌握各种因素对反应方向和限度的影响。

4. 如何根据反应热判断温度对化学平衡的影响?

答 因为温度对化学平衡的影响实际上就是温度对平衡常数的影响。根据范特荷夫等压方程

$$\frac{d \ln K^\ominus}{dT} = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT^2}$$

可知对于吸热反应, $\Delta_r H_m^\ominus > 0$, 则 $\frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT^2} > 0$, 即 $\frac{d \ln K^\ominus}{dT} > 0$, 这就是说升高反应温度, 平衡常数将增大, 即平衡向正反应方向移动; 降低温度, 平衡常数减小, 平衡将向逆反应方向移动。对于放热反应, $\Delta_r H_m^\ominus < 0$, 则 $\frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT^2} < 0$, 即 $\frac{d \ln K^\ominus}{dT} < 0$, 这就是说温度升高, 平衡常数数值减小, 平衡将向逆反应方向(吸热方向)移动; 温度降低, 平衡常数数值增大, 平衡将向正反应方向(放热方向)移动。

答题关键 掌握范特荷夫等压方程及其定性分析方法。

5. 在什么条件下, 压力对凝聚相反应有影响?

答 根据对应系数关系式可得

$$\left(\frac{\partial \Delta_r G_m}{\partial p} \right)_T = \Delta_r V_m$$

式中, $\Delta_r V_m$ 表示反应过程中体系体积的变化。

若 $\Delta_r V_m > 0$, 则 $\left(\frac{\partial \Delta_r G_m}{\partial p} \right)_T > 0$, 即总压增加时 $\Delta_r G_m$ 也增加, 说明增加压力不利于正向反应的进行。

若 $\Delta_r V_m < 0$, 则 $\left(\frac{\partial \Delta_r G_m}{\partial p} \right)_T < 0$, 即总压增加时 $\Delta_r G_m$ 减小, 说明增加压力有利于正向反应的进行。

若 $\Delta_r V_m = 0$, 则 $\left(\frac{\partial \Delta_r G_m}{\partial p} \right)_T = 0$, 压力对反应无影响。

由于凝聚相反应的 $\Delta_r V_m$ 数值一般不大, 所以温度一定的条件下, 当压力变化不大时,

压力对反应的影响较小,可以忽略。但是,如果压力变化很大时,压力对凝聚相反应的影响就不可以忽略。

答题关键 对应系数关系式也可应用于化学变化过程。

6. 在恒温恒压或恒温恒容条件下,向平衡体系中引入惰性气体,对平衡将发生什么影响?

答 在恒温恒压下,向平衡体系中引入惰性气体,则参与反应的各组分分压减小(因 $p_i = \frac{n_i}{\sum n_i} p$),与减小反应体系总压的效果相同,即平衡向气态物质计量系数增大的方向移动。

在恒温恒容条件下,向平衡体系中引入惰性气体时,因为 $p_i = n_i \frac{RT}{V}$,由于 T 、 V 一定, R 是常数,惰性气体的引入并不改变各组分的分压,因此,引入惰性气体后反应熵仍然不变,又因温度不变, K^\ominus 不变,所以引入惰性气体后仍有 $K^\ominus = J^\ominus$,即惰性气体的引入不改变平衡状态。

答题关键 能够利用标准平衡常数和压力熵的相对大小来判断反应方向。

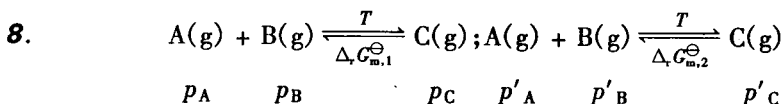
7. 如何通过同时改变总压及温度使反应 $\text{SO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{SO}_3$ 的平衡浓度不变?

答 此反应是放热反应,根据范特荷夫等压方程可知:降低温度有利于 SO_3 产量增大。另外,此反应是气态物质计量系数减小的反应,根据 K^\ominus 与 K_n 关系

$$K^\ominus = K_n \left(\frac{p}{p^\ominus \sum n_i} \right)^{\sum \nu_B}$$

可知 $\sum \nu_B < 0$ 时,若 $(p^\ominus \sum n_i)$ 和 T 不变,增大压力 p 值,则 $\left(\frac{p}{p^\ominus \sum n_i} \right)^{\sum \nu_B}$ 减小。但因 T 不变, K^\ominus 不变,所以 K_n 增大,即若在恒温下增加压力,将有利于 SO_3 产量增大。综合分析可得出如下结论:若使此反应的平衡产量不变,则当体系温度上升时就需同时增加压力。反之当体系温度有所下降时就需同时降低压力。

答题关键 掌握标准平衡常数和经验平衡常数的关系。



这是在不同分压条件下进行的同一气相化学反应,因吉布斯函数是状态函数,各组分的摩尔吉布斯函数取决于温度及分压条件,所以 $\Delta_r G_{m,1}^\ominus$ 不等于 $\Delta_r G_{m,2}^\ominus$,这种说法对吗?为什么?

答 这种说法不对。因为同一反应的标准摩尔反应吉布斯函数变只取决于反应温度及反应的本性,不受各组分分压的影响,所以 $\Delta_r G_{m,1}^\ominus = \Delta_r G_{m,2}^\ominus$ 。两个不同分压条件下的 $\Delta_r G_{m,1}$ 与 $\Delta_r G_{m,2}$ 不同,因为气体的化学势与气体的分压有关,即 $\Delta_r G_m = \sum \nu_B \mu_B$ 。

答题关键 理解 $\Delta_r G_m^\ominus$ 与 $\Delta_r G_m$ 的区别与联系。

4.4 典型范例与解题技巧

例 1 已知反应 $\text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{NH}_3(\text{g}) \longrightarrow (\text{NH}_2)_2\text{CO}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 中各物质的热力学数据如下表所示:

物质	$\text{CO}_2(\text{g})$	$\text{NH}_3(\text{g})$	$(\text{NH}_2)_2\text{CO}(\text{s})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
$\frac{\Delta_f H_m^\ominus(\text{B}, 298 \text{ K})}{(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})}$	- 393.51	- 46.11	- 332.90	- 285.83
$\frac{S_m^\ominus(\text{B}, 298 \text{ K})}{(\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})}$	213.70	192.40	104.60	69.91

问: (1) 在 298 K 的标准态下反应能否自发进行? (2) 设 $\Delta_f S_m^\ominus$ 和 $\Delta_f H_m^\ominus$ 均与 T 无关, 估算反应在标准状态下能自发进行的最高温度。

解 (1) $\Delta_r H_m^\ominus(298 \text{ K}) = \sum \nu_B \Delta_f H_m^\ominus(298 \text{ K}) =$
 $[(-332.90) + (-285.83) - (-393.51) - (-46.11) \times 2] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -133.00 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
 $\Delta_r S_m^\ominus(298 \text{ K}) = \sum \nu_B S_m^\ominus(298 \text{ K}) =$
 $(104.60 + 69.91 - 213.70 - 2 \times 192.40) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = -423.99 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
 $\Delta_r G_m^\ominus(298 \text{ K}) = \Delta_r H_m^\ominus(298 \text{ K}) - T \Delta_r S_m^\ominus(298 \text{ K}) =$
 $[-133.00 - 298 \times (-423.99 \times 10^{-3})] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -6.651 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

因为 $\Delta_r G_m^\ominus(298 \text{ K}) < 0$

所以该反应在 298 K 的标准态下能自发进行。

(2) 因为 $\Delta_r H_m^\ominus(T) = \Delta_r H_m^\ominus(298 \text{ K}) < 0$

$\Delta_r S_m^\ominus(T) = \Delta_r S_m^\ominus(298 \text{ K}) < 0$

所以升高温度不利于反应的自发进行, 若要使反应能够自发进行(标准态下), 则必须满足 $\Delta_r G_m^\ominus(T) < 0$, 即

$$\Delta_r H_m^\ominus(298 \text{ K}) - T \Delta_r S_m^\ominus(298 \text{ K}) < 0$$

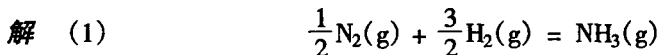
$$-133.00 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - T(-423.99 \times 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) < 0$$

解得 $T < 313.7 \text{ K}$

解题关键 在标准态下 (T, p 一定, $W' = 0$), 判断反应自发进行的方向用 $\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus \leq 0$ 判据。

例 2 298 K 时, 反应 $\frac{1}{2}\text{N}_2(\text{g}) + \frac{3}{2}\text{H}_2(\text{g}) = \text{NH}_3$ 的 $\Delta_r G_m^\ominus = -16.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。试求:

(1) 氮气、氢气、氨气的摩尔比为 1:3:2 的混合气体, 在总压为 101 325 Pa 时的压力熵和反应的吉布斯函数变, 并据此判断反应自发进行的方向; (2) 298 K 时该反应的 K^\ominus , 并据此判断反应方向。



$$J^\ominus = \frac{[p(\text{NH}_3)/p^\ominus]}{[p(\text{N}_2)/p^\ominus]^{\frac{1}{2}}[p(\text{H}_2)/p^\ominus]^{\frac{3}{2}}} = \frac{101\,325 \times \frac{2}{6}/100}{\left(\frac{101\,325 \times \frac{1}{6}}{100}\right)^{\frac{1}{2}}\left(\frac{101\,325 \times \frac{3}{6}}{100}\right)^{\frac{3}{2}}} = 2.279$$

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln J^\ominus = (-16.5 + 8.314 \times 10^{-3} \times 298 \ln 2.279) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -14.459 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

因为

$$\Delta_r G_m < 0$$

所以在该 298 K 的非标准态下,反应自发地向右进行。

(2)

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

$$\ln K^\ominus = -\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{RT} = -\frac{-16.5 \times 10^3}{8.314 \times 298} = 6.660$$

解得

$$K^\ominus = 780.4$$

因为

$$J^\ominus < K^\ominus$$

所以在该条件下,反应自发地向右进行。

解题关键 在等温等压无非体积功的条件下,判断反应的方向既可以用 $\Delta_r G_m \leq 0$ 判据,也可以根据等温方程通过比较压力熵和标准平衡常数的相对大小来判断。

例 3 用 M 代表某金属,反应 $\text{MCO}_3(\text{s}) = \text{MO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ 中有关物质的热力学数据如下(设 $C_{p,m}$ 为常数):

物质	$\Delta_f H_m^\ominus(298 \text{ K})/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$S_m^\ominus(298 \text{ K})/(\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	$C_{p,m}(T)/(\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$
$\text{MCO}_3(\text{s})$	-500.0	167.4	108.6
$\text{MO}(\text{s})$	-29.00	121.4	68.4
$\text{CO}_2(\text{g})$	-393.5	213.7	40.2

(1) 求该反应 $\Delta_r G_m^\ominus(T)$ 与 T 的关系;

(2) 设系统温度为 400 K,总压为 101 325 Pa,其中 CO_2 的摩尔分数为 0.01,问体系中 $\text{MCO}_3(\text{s})$ 能否分解为 $\text{MO}(\text{s})$ 和 $\text{CO}_2(\text{g})$?

(3) 体系温度低于多少时,才能防止 $\text{MCO}_3(\text{s})$ 在上述条件下分解?

解 (1)

$$\Delta_r H_m^\ominus(298 \text{ K}) = \sum \nu_B \Delta_f H_m^\ominus(298 \text{ K}) = [(-29.00) + (-393.5) + (-1)(-500.0)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 77.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_m^\ominus = \sum \nu_B S_m^\ominus(298 \text{ K}) =$$

$$[121.4 + 213.7 + (-1) \times 167.4] \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 167.7 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r C_{p,m} = \sum \nu_B C_{p,m}(\text{B}, T) = (68.4 + 40.2 - 108.6) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 0$$

所以

$$\Delta_r H_m^\ominus(T) = \Delta_r H_m^\ominus(298 \text{ K})$$

$$\Delta_r S_m^\ominus(T) = \Delta_r S_m^\ominus(298 \text{ K})$$

$$\text{所以 } \Delta_r G_m^\ominus(T) = \Delta_r H_m^\ominus(T) - T \Delta_r S_m^\ominus(T) = 77.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - T \times 167.7 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = [77.5 - 0.1677(T/\text{K})] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$(2) \Delta_r G_m^\ominus(400 \text{ K}) = (77.5 - 0.1677 \times 400) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 10.42 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus(400 \text{ K}) = -RT \ln K^\ominus(400 \text{ K})$$

$$10.42 \times 10^3 = -8.314 \times 400 \ln K^\ominus(400 \text{ K})$$

$$\ln K^\ominus(400 \text{ K}) = -3.1333$$

$$K^\ominus(400 \text{ K}) = 0.0436$$

$$J^\ominus(400 \text{ K}) = \frac{p(\text{CO}_2)}{p^\ominus} = \frac{101325 \times 0.01}{100 \times 10^3} = 0.01013$$

因为 400 K 时

$$K^\ominus > J^\ominus$$

所以该条件下反应正向能自发进行。

(3) 若防止 $\text{MCO}_3(\text{s})$ 分解, 则需 $J^\ominus > K^\ominus$, 在上述条件下 $J^\ominus = 0.01013$, 代入不等式得

$$K^\ominus < 0.01013$$

即

$$\exp \left[-\frac{\Delta_r G_m^\ominus(T)}{RT} \right] < 0.01013$$

$$\exp \left[-\frac{77.5 - 0.1677(T/\text{K})}{8.314 \times 10^{-3}(T/\text{K})} \right] < 0.01013$$

两边取自然对数并整理得

$$-\frac{9321.63}{(T/\text{K})} + 20.171 < \ln 0.01013$$

即

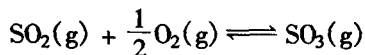
$$-\frac{9321.63}{(T/\text{K})} + 20.171 < -4.592$$

解得

$$T < 376 \text{ K}$$

解题关键 明确只有在 $\Delta_r C_{p,m} = 0$ 时, 才有 $\Delta_r H_m^\ominus(T) = \Delta_r H_m^\ominus(298 \text{ K})$, $\Delta_r S_m^\ominus(T) = \Delta_r S_m^\ominus(298 \text{ K})$ 。

例 4 含有 SO_2 和 O_2 各 1 mol 的混合气体, 在 903.2 K、101 325 Pa 下通过一盛有铂催化剂的高温管后, 以下反应可以达到化学平衡态



将反应后的混合气体冷却, 用 KOH 吸收 SO_2 及 SO_3 , 然后测量剩余的 O_2 的体积, 在 0℃ 及 101 325 Pa 下为 13.78 L。试计算该反应在 903.2 K 时的 K^\ominus 。

$$\text{解} \quad n(\text{O}_2) = \frac{13.78}{22.4} \text{ mol} = 0.6152 \text{ mol}$$

	$\text{SO}_2(\text{g})$	+	$\frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g})$	\rightleftharpoons	$\text{SO}_3(\text{g})$
$n_{\text{B},0}/\text{mol}$	1		1		0
$n_{\text{B},\text{eq}}/\text{mol}$	$1 - 2(1 - 0.6152) = 0.2304$		0.6152		$2(1 - 0.6152) = 0.7696$

$$\sum n_B = 1.6152 \text{ mol}$$

$$K^\ominus = \frac{[p(\text{SO}_3)/p^\ominus]}{[p(\text{SO}_2)/p^\ominus][p(\text{O}_2)/p^\ominus]^{\frac{1}{2}}} = \frac{101325 \times (0.7696/1.6152)/(100 \times 10^3)}{\left(\frac{101325 \times \frac{0.2304}{1.6152}}{(100 \times 10^3)} \right) \left(\frac{101325 \times \frac{0.6152}{1.6152}}{100 \times 10^3} \right)^{\frac{1}{2}}} = 5.377$$

解题关键 先求平衡体系的组成,再利用道尔顿分压定律求出各组分的分压,然后代入平衡常数的表达式即可求出 K^\ominus 。

例 5 实验测得异构化反应 $\text{C}_6\text{H}_{12}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}_5\text{H}_9\text{CH}_3(\text{g})$ 的 K^\ominus 与 T 的关系为 $\ln K^\ominus = 4.184 - \frac{2059 \text{ K}}{T}$, 试计算该反应的 $\Delta_r H_m^\ominus(298 \text{ K})$ 、 $\Delta_r S_m^\ominus(298 \text{ K})$ 和 $\Delta_r G_m^\ominus(298 \text{ K})$ 。

解 将 $\ln K^\ominus = 4.184 - \frac{2059 \text{ K}}{T}$ 两边同时乘以 $(-RT)$, 得

$$-RT \ln K^\ominus = -8.314(T/\text{K}) \left(4.184 - \frac{2059 \text{ K}}{T} \right) = [17118.5 - 34.79(T/\text{K})] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

即

$$\Delta_r G_m^\ominus(T) = [17118.5 - 34.79(T/\text{K})] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

将上式与 $\Delta_r G_m^\ominus(298 \text{ K}) = \Delta_r H_m^\ominus(298 \text{ K}) - T\Delta_r S_m^\ominus(298 \text{ K})$ 相比较得

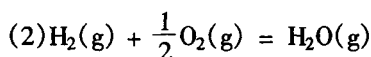
$$\Delta_r H_m^\ominus(298 \text{ K}) = 17118.5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 17.12 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_m^\ominus(298 \text{ K}) = 34.79 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus(298 \text{ K}) = (17118.5 - 34.79 \times 298) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 6.751 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

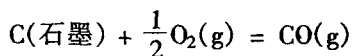
解题关键 同一反应在相同的标准态下, $\Delta_r G_m^\ominus$ 既可以用 K^\ominus 计算, 也可以用 $\Delta_r H_m^\ominus$ 和 $\Delta_r S_m^\ominus$ 计算, 二者的计算结果应相等。

例 6 已知反应 (1) $\text{C}(\text{石墨}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$



在 1000 K 时的标准平衡常数分别为 $K_1^\ominus = 2.51$, $K_2^\ominus = 9.35 \times 10^9$, 求 $\Delta_r G_m^\ominus(\text{CO}, \text{g}, 1000 \text{ K})$ 。

解 因为反应(1) + 反应(2)得



该反应式就是 $\text{CO}(\text{g})$ 的生成反应, 所以该反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 就是相同温度下 $\Delta_f G_m^\ominus(\text{CO}, \text{g})$, 即

$$\begin{aligned} \Delta_f G_m^\ominus(1000 \text{ K}) &= \Delta_r G_m^\ominus(\text{CO}, \text{g}, 1000 \text{ K}) = \Delta_r G_{m,1}^\ominus(1000 \text{ K}) + \Delta_r G_{m,2}^\ominus(1000 \text{ K}) = \\ &= -RT \ln K_1^\ominus - RT \ln K_2^\ominus = \\ &= [-8.314 \times 1000 \times (\ln 2.51 + \ln 9.35 \times 10^9)] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = \\ &= -198.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

解题关键 掌握某温度下某物质的生成反应特点。只要写出 $\text{CO}(\text{g})$ 的生成反应, 就很容易想到利用盖斯定律, 求出最终结果。

例 7 已知 298 K 时, NO_2 和 N_2O_4 的标准摩尔生成吉布斯函数分别为 $51.32 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、

98.07 kJ · mol⁻¹。请计算 298 K、101 325 Pa 时 $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$ 的 K^\ominus 、 K_x 和 K_c 。

$$\begin{aligned}\text{解 } \Delta_r G_m^\ominus(298 \text{ K}) &= \sum \nu_B \Delta_f G_m^\ominus(\text{B}, 298 \text{ K}) = \\ &= (2 \times 51.32 - 98.07) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 4.57 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\ln K^\ominus = -\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{RT} = -\frac{4.57 \times 10^3}{8.314 \times 298} = -1.845$$

$$K^\ominus = 0.158$$

因为

$$K^\ominus = K_x (p/p^\ominus)^{\sum \nu_B}$$

所以

$$K_x = K^\ominus (p/p^\ominus)^{-\sum \nu_B} = 0.158 \times \left(\frac{101\,325}{100 \times 10^3} \right)^{-1} = 0.156$$

因为

$$K^\ominus = K_c (RT/p^\ominus)^{\sum \nu_B}$$

$$\text{所以 } K_c = K^\ominus (RT/p^\ominus)^{-\sum \nu_B} = \left[0.158 \times \left(\frac{8.314 \times 298}{100 \times 10^3} \right)^{-1} \right] \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} = 6.38 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$$

解题关键 掌握用 $\Delta_f G_m^\ominus$ 计算 $\Delta_r G_m^\ominus$ 和 K^\ominus 的方法, 熟悉 K^\ominus 与 K_x 、 K_c 、 K_p 、 K_n 等的关系。

例 8 已知反应 $\frac{1}{2}\text{N}_2(\text{g}) + \frac{3}{2}\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{g})$ 的 $\Delta_r G_m^\ominus(298 \text{ K}) = -16.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 求: (1) 该反应的平衡常数 $K_1^\ominus(298 \text{ K})$; (2) 反应 $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$ 在 298 K 时的 K_2^\ominus ; (3) 反应 $\text{NH}_3(\text{g}) \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{N}_2(\text{g}) + \frac{3}{2}\text{H}_2(\text{g})$ 在 298 K 时的 K_3^\ominus 。

$$\begin{aligned}\text{解 (1)} \quad \Delta_r G_m^\ominus(298 \text{ K}) &= -RT \ln K_1^\ominus(298 \text{ K}) \\ -16.5 \times 10^3 &= -8.314 \times 298 \times \ln K_1^\ominus(298 \text{ K})\end{aligned}$$

解得

$$K_1^\ominus(298 \text{ K}) = 780$$

$$(2) \quad K_2^\ominus = [K_1^\ominus(298 \text{ K})]^2 = 780^2 = 6.08 \times 10^5$$

$$(3) \quad K_3^\ominus = [K_1^\ominus(298 \text{ K})]^{-1} = 780^{-1} = 1.28 \times 10^{-3}$$

解题关键 明确在指定温度下, 某反应的平衡常数与其计量方程之间的对应关系。

例 9 在 298 K 时, 将 1.588 g $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ 装入 0.50 dm³ 的容器中, 当解离反应 $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$ 达到平衡时, 测得体系总压为 1 p[⊖]。求 $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ 的解离度及该反应在 298 K 时的 K^\ominus 。

$$\text{解} \quad n = \frac{1.588}{92.02} \text{ mol} = 1.726 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

若气体符合理想气体, 设 $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ 的解离度为 α , 则

$$\begin{array}{ccc} \text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) & \rightleftharpoons & 2\text{NO}_2(\text{g}) \\ n_{\text{B},0}/\text{mol} & n & 0 \\ n_{\text{B},\text{eq}}/\text{mol} & n(1-\alpha) & 2n\alpha \end{array} \quad \sum n_{\text{B},\text{eq}}/\text{mol} = n(1+\alpha) \text{ mol}$$

根据理想气体状态方程 $pV = nRT$ 可得

$$p^\ominus V = \sum n_{\text{B},\text{eq}} RT = n(1+\alpha) RT$$

$$\alpha = \frac{p^{\ominus} V}{nRT} - 1 = \frac{100 \times 10^3 \times 0.5 \times 10^{-3}}{1.726 \times 10^{-2} \times 8.314 \times 298} - 1 = 0.169$$

$$K^{\ominus} = \frac{[p(\text{NO}_2)/p^{\ominus}]^2}{[p(\text{N}_2\text{O}_4)/p^{\ominus}]} = \left[\frac{2n\alpha}{n(1+\alpha)} \cdot \frac{p_{\text{总}}}{p^{\ominus}} \right]^2 / \left[\frac{n(1-\alpha)}{n(1+\alpha)} \cdot \frac{p_{\text{总}}}{p^{\ominus}} \right] = \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2} \cdot \frac{p_{\text{总}}}{p^{\ominus}} = \frac{4 \times 0.169^2}{1-0.169^2} \times 1 = 0.118$$

解题关键 用解离度表示出平衡时各物质的数量,平衡时混合气体的 p 、 V 、 T 之间服从理想气体状态方程,状态方程式中的 n 是指混合气体的总的物质的量。

例 10 加热氯化氨,其蒸气压在 700 K 和 732 K 时分别为 607.94 kPa 和 111 4.56 kPa。设离解反应的 $\Delta_r C_{p,m} \approx 0$,试计算 $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$ 在上述两温度下的平衡常数 $\Delta_r G_m^{\ominus}$ 、 $\Delta_r H_m^{\ominus}$ 和 $\Delta_r S_m^{\ominus}$ 。

解 因为 $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$ 分解产生 1 : 1 的氨气和氯化氢气体,所以

$$K^{\ominus}(700 \text{ K}) = [p(\text{HCl})/p^{\ominus}][p(\text{NH}_3)/p^{\ominus}] = \left(\frac{1}{2} \times \frac{607.94}{100} \right)^2 = 9.240$$

$$K^{\ominus}(732 \text{ K}) = [p(\text{HCl})/p^{\ominus}][p(\text{NH}_3)/p^{\ominus}] = \left(\frac{1}{2} \times \frac{1114.56}{100} \right)^2 = 31.06$$

$$\Delta_r G_m^{\ominus}(700 \text{ K}) = -RT \ln K^{\ominus}(700 \text{ K}) = (-8.314 \times 700 \times \ln 9.240) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = -12.94 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^{\ominus}(732 \text{ K}) = -RT \ln K^{\ominus}(732 \text{ K}) = (-8.314 \times 732 \times \ln 31.06) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = -20.91 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

因为

$$\Delta_r C_{p,m} \approx 0$$

所以在此温度区间内, $\Delta_r H_m^{\ominus}$ 、 $\Delta_r S_m^{\ominus}$ 均可视为常数。根据等压方程,有

$$\ln \frac{K^{\ominus}(732 \text{ K})}{K^{\ominus}(700 \text{ K})} = \frac{\Delta_r H_m^{\ominus}}{R} \left(\frac{1}{700 \text{ K}} - \frac{1}{732 \text{ K}} \right)$$

即

$$\ln \frac{31.06}{9.240} = \frac{\Delta_r H_m^{\ominus}}{8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}} \left(\frac{1}{700 \text{ K}} - \frac{1}{732 \text{ K}} \right)$$

$$\Delta_r H_m^{\ominus} = 161.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

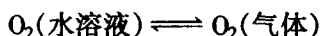
$$\Delta_r S_m^{\ominus} = \frac{\Delta_r H_m^{\ominus} - \Delta_r G_m^{\ominus}(T)}{T} = \frac{161.4 - (-12.94)}{700} \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} =$$

$$249.1 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

解题关键 根据蒸气压即分解产物的总压及产物的比例关系确定各气态产物的分压,然后就很容易求 K^{\ominus} 以及热力学函数了。

例 11 已知 293.2 K 时, O_2 在水中的亨利系数为 $3.93 \times 10^6 \text{ kPa} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, 293 ~ 303 K 之间 O_2 在水中的溶解热为 $+13.04 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。求 303.2 K 时空气中的 O_2 在水中的溶解度。

解 亨利常数可以看成下面这一平衡的经验平衡常数



$$k_b = \frac{p(\text{O}_2)}{b(\text{O}_2)}$$

欲求 303.2 K 时空气中 O_2 在水中的溶解度,则必须先求出 303.2 K 时 O_2 溶于水的亨利系数。根据等压方程得

$$\ln \frac{k_b(303.2 \text{ K})}{k_b(293.2 \text{ K})} = \frac{\Delta H_m}{R} \left(\frac{1}{293.2 \text{ K}} - \frac{1}{303.2 \text{ K}} \right)$$

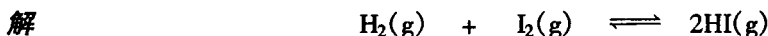
$$\text{即 } \ln \frac{k_b(303.2 \text{ K})}{3.93 \times 10^6 \text{ kPa} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}} = \frac{13.04 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}} \left(\frac{1}{293.2 \text{ K}} - \frac{1}{303.2 \text{ K}} \right)$$

$$\text{解得 } k_b(303.2 \text{ K}) = 4.69 \times 10^6 \text{ kPa} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$b(\text{O}_2) = \frac{p(\text{O}_2)}{k_b(303.2 \text{ K})} = \frac{101325 \times 0.21}{4.69 \times 10^6} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} = 4.54 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

解题关键 将亨利常数看成是平衡常数。同理可以计算温度对固体溶解度、液体蒸气压等的影响。

例 12 在某温度 T 时,有一体积为 V 的容器,若其中充入 1 mol $\text{H}_2(\text{g})$ 、3 mol $\text{I}_2(\text{g})$,平衡后有 x mol $\text{HI}(\text{g})$ 生成。若再加入 2 mol $\text{H}_2(\text{g})$,则平衡后 $\text{HI}(\text{g})$ 的物质的量为 $2x$ mol,试计算 $K^\ominus(T)$ 。



$$n_{\text{B},\text{eq},1}/\text{mol} \quad 1 - \frac{x}{2} \quad 3 - \frac{x}{2} \quad x$$

$$n_{\text{B},\text{eq},2}/\text{mol} \quad 3 - x \quad 3 - x \quad 2x$$

因为温度不变,所以两次平衡时的 K^\ominus 相等,即

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

$$\text{利用后面两式相等,解得} \quad x = \frac{3}{2}$$

$$\text{再将 } x = \frac{3}{2} \text{ 代入 } K^\ominus \text{ 的表达式得 } K^\ominus = \frac{(2x)^2}{(3 - x)^2} = \frac{(2 \times \frac{3}{2})^2}{(3 - \frac{3}{2})^2} = 4$$

解题关键 某反应 $K^\ominus(T)$ 是温度的函数,与体系的组成无关。当反应 $\sum_{\text{B}} \nu_{\text{B}}(\text{g}) = 0$ 时, $K^\ominus = K_x = K_p$ 。

例 13 已知 $\text{Br}_2(\text{g})$ 在 298 K 时的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 和 $\Delta_f G_m^\ominus$ 分别为 $30.91 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $3.11 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。试计算:(1) $\text{Br}_2(\text{l})$ 在 298 K 时的蒸气压;(2) $\text{Br}_2(\text{l})$ 在 323 K 时的蒸气压;(3) 标准压力下液态溴的沸点。



$$\Delta_f G_m^\ominus(298 \text{ K}) = \Delta_f G_m^\ominus(\text{Br}, \text{g}, 298 \text{ K}) = -RT \ln K^\ominus = -RT \ln \frac{p(\text{Br}_2)}{p^\ominus}$$

代数得

$$3.11 \times 10^3 = -8.314 \times 298 \ln \frac{p(\text{Br}_2)/\text{Pa}}{100 \times 10^3}$$

$$p(\text{Br}_2) = 28.50 \text{ kPa}$$

$$(2) \quad \ln \frac{K^\ominus(323 \text{ K})}{K^\ominus(298 \text{ K})} = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{R} \left(\frac{1}{298 \text{ K}} - \frac{1}{323 \text{ K}} \right)$$

$$\Delta_r H_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus(\text{Br}_2, \text{g}, 298 \text{ K}) = 30.91 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\ln \frac{[p(323 \text{ K})/p^\ominus]}{[p(298 \text{ K})/p^\ominus]} = \frac{30.91 \times 10^3}{8.314} \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{323} \right) = 0.9656$$

$$\frac{p(323 \text{ K})}{p(298 \text{ K})} = 2.626$$

$$p(323 \text{ K}) = 2.626 p(298 \text{ K}) = (2.626 \times 28.50) \text{ kPa} = 74.84 \text{ kPa}$$

$$(3) \text{ 沸腾时} \quad p(\text{Br}_2) = p^\ominus, K^\ominus(T) = 1$$

$$\ln \frac{K^\ominus(T)}{K^\ominus(298 \text{ K})} = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{R} \left[\frac{1}{298 \text{ K}} - \frac{1}{T_b/\text{K}} \right]$$

即

$$\ln \frac{1}{[28.50/100]} = \frac{30.91 \times 10^3}{8.314} \left[\frac{1}{298 \text{ K}} - \frac{1}{T_b/\text{K}} \right]$$

解得

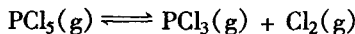
$$T_b = 331 \text{ K}$$

解题关键 对于有纯凝聚相参加的复相反应,在平衡常数的表示式中均不出现纯凝聚相。

例 14 在某温度 T 时, 体积为 1 dm^3 、压力为 p^\ominus 下, 测 $\text{PCl}_5(\text{g})$ 的解离度为 0.50, 试通过计算说明下列情况下, $\text{PCl}_5(\text{g})$ 解离度的变化。设气体均为理想气体, 且下列四种情况中温度均不变。

- (1) 保持温度不变, 使体积增加到 2 dm^3 ;
- (2) 保持总压 p^\ominus 不变, 通入氮气, 使体积增加到 2 dm^3 ;
- (3) 保持体积不变, 通入氮气, 使总压力增加到 200.00 kPa ;
- (4) 保持体积不变, 通入氯气, 使总压力增加到 200.00 kPa 。

解 首先计算 $\text{PCl}_5(\text{g})$ 在温度 T 时的解离度。设 $\text{PCl}_5(\text{g})$ 分解前总的物质的量为 $n \text{ mol}$, 在 1 dm^3 、 p^\ominus 下的解离度为 x_0 , 则



$n_{\text{B},0}/\text{mol}$

n

0

0

$n_{\text{B},e}/\text{mol}$

$n(1-x_0)$

nx_0

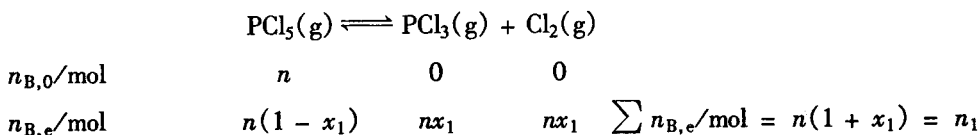
nx_0

$$\sum n_{\text{B},e}/\text{mol} = n(1+x_0) = n_0$$

$$K^\ominus = \frac{[p(\text{PCl}_3)/p^\ominus][p(\text{Cl}_2)/p^\ominus]}{[p(\text{PCl}_5)/p^\ominus]} = \frac{\left[\frac{nx_0}{n(1+x_0)} \frac{p_0}{p^\ominus} \right]^2}{\left[\frac{n(1-x_0)}{n(1+x_0)} \frac{p_0}{p^\ominus} \right]} =$$

$$\frac{x_0^2}{1-x_0^2} \cdot \frac{p^\ominus}{p^\ominus} = \frac{0.50^2}{1-0.50^2} = \frac{1}{3}$$

(1) 设此情况下, $\text{PCl}_5(\text{g})$ 解离度为 x_1 , 则



因为混合气体经历的是等温过程, 所以据等温过程特点可以求出体系总压 p_1 , 再利用 K^\ominus 不变即可求出 x_1 , 即

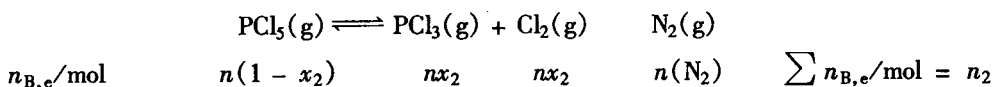
$$\begin{aligned} \frac{p_0 V_0}{n_0} &= \frac{p_1 V_1}{n_1} \\ \frac{p^\ominus \times 1 \text{ dm}^3}{n \times (1+x_1)} &= \frac{p_1 \times 2 \text{ dm}^3}{n(1+x_1)} \\ p_1 &= \frac{1+x_1}{3} p^\ominus \\ K^\ominus &= \frac{\left[\frac{nx_1}{n(1+x_1)} \cdot \frac{p_1}{p^\ominus} \right]}{\left[\frac{n(1-x_1)}{n(1+x_1)} \cdot \frac{p_1}{p^\ominus} \right]} = \frac{x_1^2}{1-x_1^2} \times \frac{1+x_1}{3} = \frac{1}{3} \end{aligned}$$

解得

$$x_1 = 0.62 > 0.50$$

即解离度增加。

(2) 设此情况下, PCl_5 解离度为 x_2 , 则



因为通入氮气时, 温度不变, K^\ominus 不变, 但 $\text{PCl}_5(\text{g})$ 、 $\text{PCl}_3(\text{g})$ 和 $\text{Cl}_2(\text{g})$ 三种气体的总压也发生了变化。根据混合气体等温过程特点, 有 $\frac{p_0 V_0}{n_0} = \frac{p_2 V_2}{n_2}$

即

$$\begin{aligned} \frac{p^\ominus \times 1 \text{ dm}^3}{n(1+x_1)} &= \frac{p^\ominus \times 2 \text{ dm}^3}{n_2} \\ n_2 &= 2n(1+x_1) = 2n \times (1+0.50) = 3.0n \\ K^\ominus &= \frac{[p(\text{PCl}_3)/p^\ominus][p(\text{Cl}_2)/p^\ominus]}{[p(\text{PCl}_5)/p^\ominus]} = \frac{\left(\frac{nx_2}{3.0n} \cdot \frac{p_2}{p^\ominus} \right)^2}{\frac{n(1-x_2)}{3.0n} \cdot \frac{p_2}{p^\ominus}} = \\ &= \frac{x_2^2}{3.0(1-x_2)} \cdot \frac{p_2}{p^\ominus} = \frac{x_2^2}{3.0(1-x_2)} \cdot \frac{p^\ominus}{p^\ominus} \end{aligned}$$

即

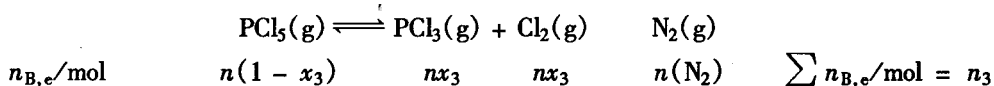
$$\frac{1}{3} = \frac{x_2^2}{3.0(1-x_2)}$$

解得

$$x_2 = 0.62 > 0.50$$

即解离度增加。

(3) 设此情况下, PCl_5 解离度为 x_3 , 则



$$\frac{p_0 V_0}{n_0} = \frac{p_3 V_3}{n_3}$$

$$\frac{100 \text{ kPa} \times 1 \text{ dm}^3}{n(1+x_0)} = \frac{200.00 \text{ kPa} \times 1 \text{ dm}^3}{n_3}$$

解得

$$n_3 = 2.00 \times n(1+0.50) = 3n$$

$$K^\ominus = \frac{\left[\frac{nx_3}{3n} \cdot \frac{p_3}{p^\ominus} \right]^2}{\left[\frac{n(1-x_3)}{3n} \cdot \frac{p_3}{p^\ominus} \right]} = \frac{2x_3^2}{3(1-x_3)} = \frac{1}{3}$$

解得

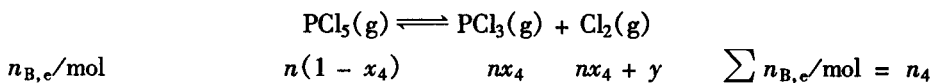
$$x_3 = 0.50$$

即解离度不变; 或者

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

因为 p 增加为原来的 2 倍, $\sum n_{\text{B}}$ 也增加为原来的 2 倍, K^\ominus 不变, 所以 K_n 不变, 即解离度不变。

(4) 设此情况下, 解离度为 x_4 , 通入的氯气为 y mol, 则



$$\frac{p_0 V_0}{n_0} = \frac{p_4 V_4}{n_4}$$

$$\frac{100 \text{ kPa} \times 1 \text{ dm}^3}{n(1+x_0)} = \frac{200.00 \text{ kPa} \times 1 \text{ dm}^3}{n_4}$$

$$n_4 = 2n(1+x_0) = 2n(1+0.50) = 3n, y + nx_4 = 2n$$

$$K^\ominus = \frac{\left(\frac{nx_4}{3n} \cdot \frac{p_4}{p^\ominus} \right) \left(\frac{nx_4 + y}{3n} \cdot \frac{p_4}{p^\ominus} \right)}{\left[\frac{n(1-x_4)}{3n} \cdot \frac{p_4}{p^\ominus} \right]}$$

即

$$\frac{1}{3} = \frac{\frac{x_4}{3} \cdot \frac{2}{3}}{1-x_4} \cdot 2$$

解得

$$x_4 = 0.20 < 0.50$$

即解离度减小。

解题关键 只要温度不变, K^\ominus 就不变, 但经验平衡常数和转化率却可能随体系的体积、压力的变化而变化, 可以根据 K^\ominus 与 K_x 、 K_n 之间关系定性地判断出变化方向。

例 15 已知 $\text{HgS}(\text{红}) = \text{HgS}(\text{黑})$ 的 $\Delta_{\text{trs}} G_{\text{m}}^{\ominus} = (4\,100 - 6.09\, T/\text{K}) \times 4.184\, \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。
问: (1) 在 373 K 时哪一种 HgS 晶型较为稳定? (2) 该反应的转换温度是多少?

解 (1) $T = 373\, \text{K}$ 时

$$\Delta_{\text{trs}} G_{\text{m}}^{\ominus} = [(4\,100 - 6.09 \times 373) \times 4.184]\, \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} = 7\,650\, \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

因为

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

所以题给反应正向非自发, 逆向自发, $\text{HgS}(\text{红})$ 较稳定。

(2) 反应的转换温度应是使 $\Delta_{\text{trs}} G_{\text{m}}^{\ominus} = 0$ 的温度, 即

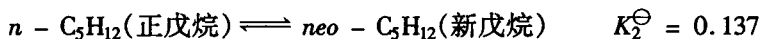
$$\Delta_{\text{trs}} G_{\text{m}}^{\ominus} = (4\,100 - 6.09\, T/\text{K}) \times 4.184\, \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} = 0$$

$$4\,100 - 6.09\, T/\text{K} = 0$$

$$T = 673\, \text{K}$$

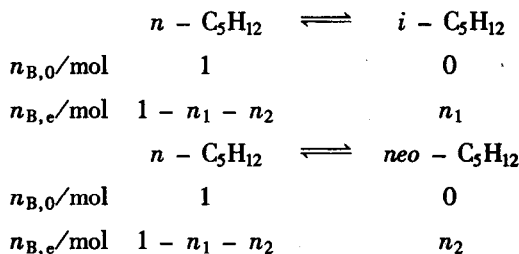
解题关键 明确反应自发进行的方向是由较不稳定的物质变成较稳定物质的方向;
化学反应的转换温度就是使反应的 $\Delta_{\text{r}} G_{\text{m}} = 0$ 的温度。

例 16 已知 800 K 时异构化反应



试计算 1 mol 正戊烷生成异戊烷和新戊烷的数量。

解 设生成异戊烷和新戊烷的量分别 $n_1\, \text{mol}$ 和 $n_2\, \text{mol}$, 则



$$K_1^{\ominus} = \frac{n_1}{1 - n_1 - n_2} = 1.795$$

$$K_2^{\ominus} = \frac{n_2}{1 - n_1 - n_2} = 0.137$$

解得

$$n_1 = 0.612\, \text{mol}$$

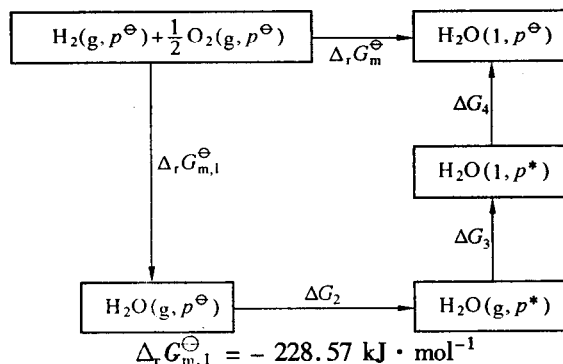
$$n_2 = 0.0467\, \text{mol}$$

解题关键 同时平衡时, 不同反应中的相同物质具有相同的平衡浓度。

4.5 习题解答

1. 已知 298.15 K 时, 反应 $\text{H}_2(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的 $\Delta_{\text{r}} G_{\text{m}}^{\ominus} = -228.57\, \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。298.15 K 时水的饱和蒸气压为 3.166 3 kPa, 水的密度为 $997\, \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。求在 298.15 K, 反应 $\text{H}_2(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 的 $\Delta_{\text{r}} G_{\text{m}}^{\ominus}$ 。

解



$$\Delta G_2 = \int_{p^ominus}^{p^*} V_m(g) dp = RT \ln \frac{p^*}{p^ominus} =$$

$$\left(8.314 \times 298.15 \times \ln \frac{3.1663}{100} \right) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = -8.558 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta G_3 = 0$$

$$\Delta G_4 = \int_{p^*}^{p^ominus} V_m(l) dp = V_m(l)(p^ominus - p^*) =$$

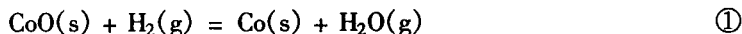
$$\left[\frac{18.02}{997 \times 10^3} \times (100 \times 10^3 - 3.1663 \times 10^3) \right] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 1.750 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^ominus = \Delta_r G_{m,1}^ominus + \Delta G_2 + \Delta G_3 + \Delta G_4 =$$

$$[(-228.57) + (-8.558) + 0 + 1.750 \times 10^{-3}] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -237.13 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

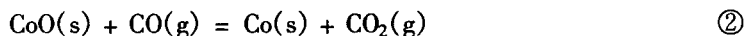
2. 氧化钴(CoO)能被H或CO还原为Co,在721℃、101.325 kPa时,以H₂还原,测得平衡气相中H₂的体积分数 $\varphi(\text{H}_2) = 0.025$;以CO还原,平衡气相中CO的体积分数 $\varphi(\text{CO}) = 0.0192$ 。求此温度下反应 $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$ 的平衡常数 K^\ominus 。

解



$$K_1^\ominus = \frac{[p(\text{H}_2\text{O})/p^\ominus]}{[p(\text{H}_2)/p^\ominus]} = \frac{[x(\text{H}_2\text{O})p/p^\ominus]}{[x(\text{H}_2)p/p^\ominus]} = \frac{x(\text{H}_2\text{O})}{x(\text{H}_2)} = \frac{\varphi(\text{H}_2\text{O})}{\varphi(\text{H}_2)} =$$

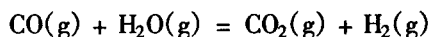
$$\frac{1 - \varphi(\text{H}_2)}{\varphi(\text{H}_2)} = \frac{1 - 0.025}{0.025} = 39.0$$



$$K_2^\ominus = \frac{[p(\text{CO}_2)/p^\ominus]}{[p(\text{CO})/p^\ominus]} = \frac{[x(\text{CO}_2)p/p^\ominus]}{[x(\text{CO})p/p^\ominus]} = \frac{x(\text{CO}_2)}{x(\text{CO})} = \frac{\varphi(\text{CO}_2)}{\varphi(\text{CO})} =$$

$$\frac{1 - \varphi(\text{CO})}{\varphi(\text{CO})} = \frac{1 - 0.0192}{0.0192} = 51.1$$

因为反应② - 反应①得



所以

$$K^\ominus = \frac{K_2^\ominus}{K_1^\ominus} = \frac{51.1}{39.0} = 1.31$$

3. 五氯化磷分解反应 $\text{PCl}_5 \rightleftharpoons \text{PCl}_3 + \text{Cl}_2$ 在 200°C 时的 $K^\ominus = 0.312$ 。计算: (1) 200°C 、 200 kPa 下 PCl_5 的分解率; (2) 组成 $1:5$ 的 PCl_5 与 Cl_2 混合物, 在 200°C 、 101.325 kPa 下, PCl_5 的解离度。

解 (1) 设 PCl_5 的分解率为 x_1 , 则

$$\begin{array}{ccccccc} & \text{PCl}_5(\text{g}) & \rightleftharpoons & \text{PCl}_3(\text{g}) & + & \text{Cl}_2(\text{g}) & \\ n_{\text{B},0}/\text{mol} & n & & 0 & & 0 & \\ n_{\text{B},e}/\text{mol} & n(1-x_1) & & nx_1 & & nx_1 & \sum n_{\text{B},e}/\text{mol} = n(1+x_1) \end{array}$$

$$K^\ominus = \frac{\left[\frac{nx_1}{n(1+x_1)} \frac{p_1}{p^\ominus} \right]^2}{\left[\frac{n(1-x_1)}{n(1+x_1)} \frac{p}{p^\ominus} \right]} = \frac{x_1^2}{1-x_1^2} \frac{p_1}{p^\ominus}$$

即

$$0.312 = \frac{x_1^2}{1-x_1^2} \cdot \frac{200}{100}$$

解得

$$x_1 = 0.367$$

(2) 设 $\text{PCl}_5(\text{g})$ 解离度为 x_2 , 则

$$\begin{array}{ccccccc} & \text{PCl}_5(\text{g}) & \rightleftharpoons & \text{PCl}_3(\text{g}) & + & \text{Cl}_2(\text{g}) & \\ n_{\text{B},0}/\text{mol} & n & & 0 & & 5n & \\ n_{\text{B},e}/\text{mol} & n(1-x_2) & & nx_2 & & n(5+x_2) & \sum n_{\text{B},e}/\text{mol} = n(6+x_2) \end{array}$$

$$K^\ominus = \frac{[p(\text{PCl}_3)/p^\ominus][p(\text{Cl}_2)/p^\ominus]}{[p(\text{PCl}_5)/p^\ominus]} = \frac{\left[\frac{x_2}{6+x_2} \cdot \frac{p_2}{p^\ominus} \right] \left[\frac{5+x_2}{6+x_2} \cdot \frac{p_2}{p^\ominus} \right]}{\left[\frac{1-x_2}{6+x_2} \cdot \frac{p_2}{p^\ominus} \right]}$$

即

$$0.312 = \frac{x_2(5+x_2)}{(6+x_2)(1-x_2)} \cdot \frac{101.325}{100}$$

解得

$$x_2 = 0.268$$

4. 计算加热纯 Ag_2O 开始分解的温度和分解温度, 当(1) 在 101.325 kPa 的纯氧中; (2) 在 101.325 kPa 且 $\varphi(\text{O}_2) = 0.21$ 的空气中。已知反应 $2\text{Ag}_2\text{O}(\text{s}) = 4\text{Ag}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g})$, $\Delta_r G_m^\ominus(T) = (58\,576 - 122\, T/\text{K})\text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

解 (1) 因为

$$p(\text{O}_2) = p_{\text{环}}$$

所以在 101.325 kPa 的纯氧中, Ag_2O 开始分解的温度和分解温度相等, 则

$$\begin{aligned} K^\ominus &= p(\text{O}_2)/p^\ominus = 101.325/100 = 1.013\,25 \\ \Delta_r G_m^\ominus &= -RT \ln K^\ominus = (58\,576 - 122\, T/\text{K})\text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ \text{即} \quad &-8.314 \times (T/\text{K}) \ln 1.013\,25 = 58\,576 - 122\, T/\text{K} \end{aligned}$$

解得

$$T = 480.6\text{ K}$$

(2) 因为

$$p_{\text{环}} = 101.325\text{ kPa}$$

所以分解温度仍然是 480.6 K 。

设开始分解温度为 T , 则

$$K^{\ominus} = p(\text{O}_2)/p^{\ominus} = 101.325 \times 0.21/100 = 0.2128$$

$$\Delta_r G_m^{\ominus} = -RT \ln K^{\ominus} = (58576 - 122T/\text{K}) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

即

$$-8.314 \times (T/\text{K}) \ln 0.2128 = 58576 - 122T/\text{K}$$

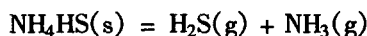
$$T = 434.3 \text{ K}$$

5. 在真空的容器中放入固态的 NH_4HS , 于 25°C 下分解为 NH_3 与 H_2S , 平衡时容器内的压力为 66.66 kPa 。求: (1) 若放入 NH_4HS 的容器中已有 39.99 kPa 的 H_2S , 求平衡时容器中的压力; (2) 容器中原有 6.666 kPa 的 NH_3 , 问需加入多大压力的 H_2S , 才能形成 NH_4HS 固体?

解 首先求出 25°C 时分解反应的平衡常数为

$$K^{\ominus} = [p(\text{NH}_3)/p^{\ominus}][p(\text{H}_2\text{S})/p^{\ominus}] = \left(\frac{66.66 \times 0.5}{100}\right)^2 = 0.1111$$

(1) 设平衡时容器中 $\text{NH}_3(\text{g})$ 的分压为 p , 则



$$p_{\text{B},0}/\text{kPa}$$

$$39.99$$

$$0$$

$$p_{\text{B},e}/\text{kPa}$$

$$39.99 + p/\text{kPa}$$

$$p/\text{kPa}$$

$$p_{\text{总}} = (39.99 + 2p/\text{kPa}) \text{ kPa}$$

$$K^{\ominus} = [p(\text{H}_2\text{S})/p^{\ominus}][p(\text{NH}_3)/p^{\ominus}]$$

即

$$0.1111 = \frac{39.99 + p}{100} \cdot \frac{p}{100}$$

解得

$$p = 18.87 \text{ kPa}$$

平衡时容器内的总压力为

$$p_{\text{总}} = (39.99 + 2p/\text{kPa}) \text{ kPa} = (39.99 + 2 \times 18.87) \text{ kPa} = 77.73 \text{ kPa}$$

(2) 若能形成 $\text{NH}_4\text{HS}(\text{s})$, 则需 $J^{\ominus} > K^{\ominus}$, 即

$$\frac{p(\text{H}_2\text{S})}{p^{\ominus}} \cdot \frac{p(\text{NH}_3)}{p^{\ominus}} > K^{\ominus}$$

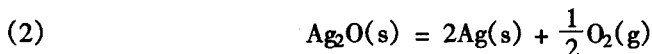
$$\frac{p(\text{H}_2\text{S})}{100} \cdot \frac{6.666}{100} > 0.1111$$

解得

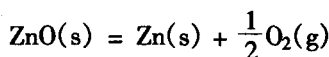
$$p(\text{H}_2\text{S}) > 166.7 \text{ kPa}$$

6. 已知 Ag_2O 和 ZnO 在温度为 1000 K 时的分解压分别为 240 kPa 和 15.7 kPa 。问在此温度下: (1) 哪一种氧化物易分解? (2) 若把纯 Zn 及纯 Ag 置于大气中是否都易被氧化? (3) 若把纯 Zn 、 Ag 、 ZnO 及 Ag_2O 放在一起, 反应如何进行? (4) 反应 $\text{ZnO}(\text{s}) + 2\text{Ag}(\text{s}) = \text{Zn}(\text{s}) + \text{Ag}_2\text{O}(\text{s})$ 的 $\Delta_r H_m^{\ominus} = 242.09 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 问增加温度时, 有利于哪种氧化物的分解?

解 (1) 因为 $\text{Ag}_2\text{O}(\text{s})$ 的分解压大于 $\text{ZnO}(\text{s})$ 的分解压, 所以 $\text{Ag}_2\text{O}(\text{s})$ 比 $\text{ZnO}(\text{s})$ 易分解。



$$K_1^{\ominus} = [p(\text{O}_2)/p^{\ominus}]^{\frac{1}{2}} = (240/100)^{\frac{1}{2}} = 1.549$$



$$K_2^\ominus = [p(\text{O}_2)/p^\ominus]^\frac{1}{2} = (15.7/100)^\frac{1}{2} = 0.396$$

上述两个反应在相同温度下的大气中进行时,其反应熵分别

$$J_1^\ominus = [p(\text{O}_2)/p^\ominus]^\frac{1}{2} = (101.325 \times 0.21/100)^\frac{1}{2} = 0.461$$

$$J_2^\ominus = [p(\text{O}_2)/p^\ominus]^\frac{1}{2} = (101.325 \times 0.21/100)^\frac{1}{2} = 0.461$$

因为

$$J_1^\ominus < K_1^\ominus$$

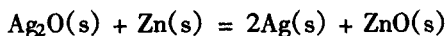
所以 $\text{Ag}_2\text{O}(\text{s})$ 分解反应正向自发,逆向非自发,即在该条件下 $\text{Ag}(\text{s})$ 不易被氧化。

因为

$$J_2^\ominus > K_2^\ominus$$

所以 $\text{ZnO}(\text{s})$ 分解反应正向非自发,逆向自发,即在该条件下 $\text{Zn}(\text{s})$ 易被氧化。

(3) 上述两个分解反应相减,得



$$K^\ominus = \frac{K_1^\ominus}{K_2^\ominus} = \frac{1.549}{0.396} = 3.912$$

$$J^\ominus = 1$$

因为

$$J^\ominus < K^\ominus \text{ 或 } \Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus < 0$$

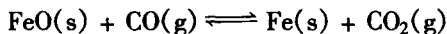
所以该反应正向自发,即 1 000 K 时把纯 Zn 、纯 Ag 、 ZnO 及 Ag_2O 放在一起, $\text{Ag}_2\text{O}(\text{s})$ 将被 $\text{Zn}(\text{s})$ 还原为 $\text{Ag}(\text{s})$, 同时 $\text{Zn}(\text{s})$ 被氧化成 $\text{ZnO}(\text{s})$ 。

(4) 因为

$$\Delta_r H_m^\ominus = 242.09 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} > 0$$

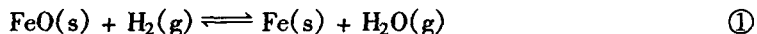
所以根据等压方程,增加温度有利于反应正向自发,即有利于 $\text{ZnO}(\text{s})$ 的分解。

7. (1) 在 1 120 °C 下用 H_2 还原 $\text{FeO}(\text{s})$, 平衡时混合气体中 H_2 的摩尔分数为 0.54, 求 $\text{FeO}(\text{s})$ 的分解压。已知同温度下 $2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$, $K^\ominus = 3.4 \times 10^{-13}$ 。(2) 在炼铁炉中, 氧化铁按如下反应还原

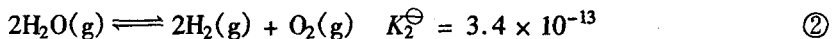


求 1 120 °C 下, 还原 1 mol FeO 需要多少摩尔 CO ? 已知同温下 $2\text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{CO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$, $K^\ominus = 1.4 \times 10^{-12}$ 。

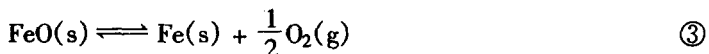
解 (1)



$$K_1^\ominus = \frac{[p(\text{H}_2\text{O})/p^\ominus]}{[p(\text{H}_2)/p^\ominus]} = \frac{x(\text{H}_2\text{O})}{x(\text{H}_2)} = \frac{1-0.54}{0.54} = 0.852$$



反应 ① + ② $\times \frac{1}{2}$, 得反应



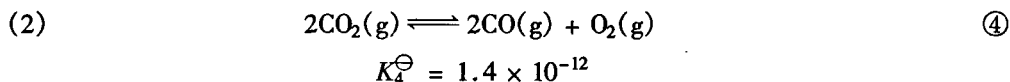
$$K_3^\ominus = K_1^\ominus \times (K_2^\ominus)^\frac{1}{2} = 0.852 \times (3.4 \times 10^{-13})^\frac{1}{2} = 4.97 \times 10^{-7}$$

又

$$K_3^\ominus = [p(\text{O}_2)/p^\ominus]^\frac{1}{2}$$

所以 $p(\text{O}_2) = (K_3^\ominus)^2 \cdot p^\ominus = [(4.97 \times 10^{-7})^2 \times 100] \text{ kPa} = 2.47 \times 10^{-11} \text{ kPa}$

即 $\text{FeO}(\text{s})$ 的分解压为 $2.47 \times 10^{-11} \text{ kPa}$ 。

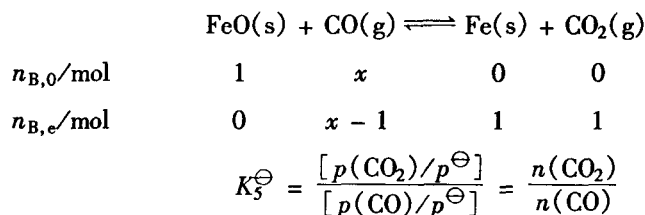


反应 ③ - ④ $\times \frac{1}{2}$ 得反应



$$K_5^\ominus = K_3^\ominus / (K_4^\ominus)^{\frac{1}{2}} = 4.97 \times 10^{-7} / (1.4 \times 10^{-12})^{\frac{1}{2}} = 0.420$$

设还原 1 mol $\text{FeO}(\text{s})$ 需要 $\text{CO}(\text{g})$ x mol, 则



即 $0.420 = \frac{1}{x - 1}$

解得 $x = 3.38 \text{ mol}$

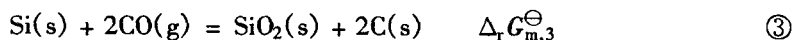
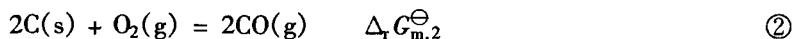
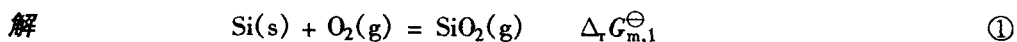
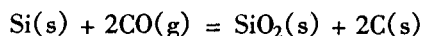
即还原 1 mol $\text{FeO}(\text{s})$ 需要 $\text{CO}(\text{g})$ 3.38 mol。

8. 已知下列反应的 $\Delta_r G_m^\ominus - T$ 关系为

$$\text{Si}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) = \text{SiO}_2(\text{s}) \quad \Delta_r G_m^\ominus(T) = (-8.715 \times 10^5 + 181.09 T/\text{K}) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$2\text{C}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{CO}(\text{g}) \quad \Delta_r G_m^\ominus(T) = (-2.234 \times 10^5 - 175.41 T/\text{K}) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

试通过计算判断在 1 300 K、100 kPa 下, 硅能否使 CO 还原为 C? 硅使 CO 还原的反应为



因为反应 ① - ② = ③, 所以

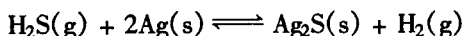
$$\begin{aligned} \Delta_r G_{m,3}^\ominus &= \Delta_r G_{m,1}^\ominus - \Delta_r G_{m,2}^\ominus = \\ &[(-8.715 \times 10^5 + 181.09 T/\text{K}) - (-2.234 \times 10^5 - 175.41 T/\text{K})] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = \\ &(-6.481 \times 10^5 + 356.5 T/\text{K}) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

因为 $T = 1 300 \text{ K}$ 时

$$\begin{aligned} \Delta_r G_{m,3}^\ominus &= (-6.481 \times 10^5 + 356.5 \times 1 300) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = \\ &-1.847 \times 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} < 0 \end{aligned}$$

所以 1 300 K、100 kPa 下, 硅能使 CO 还原为 C。

9. 银可能受到 $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ 的腐蚀而发生反应



今在 25°C 及 101.325 Pa 下, 将 Ag 放在等体积的氢和硫化氢组成的混合气体中, 问: (1) Ag 是否可能受腐蚀而生成硫化银? (2) 在混合气体中 H_2S 的体积分数低于多少, 才不致发生腐蚀? 已知 25°C 时, $\text{Ag}_2\text{S}(\text{s})$ 和 $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ 的标准摩尔生成吉布斯函数分别为 $-40.25 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $-32.90 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

$$\begin{aligned} \text{解 (1)} \quad \Delta_r G_m^\ominus(298 \text{ K}) &= \sum \nu_B \Delta_f G_m^\ominus(B, 298 \text{ K}) = \\ &[(-40.25) - (-32.90)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = \\ &-7.35 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$J^\ominus = \frac{[p(\text{H}_2)/p^\ominus]}{[p(\text{H}_2\text{S})/p^\ominus]} = \frac{\varphi(\text{H}_2)}{\varphi(\text{H}_2\text{S})} = 1$$

$$\Delta_r G_m(298 \text{ K}) = \Delta_r G_m^\ominus(298 \text{ K}) = -7.35 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} < 0$$

所以在题给条件下, Ag 能被腐蚀生成 $\text{Ag}_2\text{S}(\text{s})$ 。

(2) 若不发生腐蚀, 则必须要求 $\Delta_r G_m > 0$, 设 H_2S 的体积分数为 x , 则

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln J^\ominus = \left[-7.35 + 8.314 \times 10^{-3} \times 298 \ln \frac{\varphi(\text{H}_2)}{\varphi(\text{H}_2\text{S})} \right] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$\Delta_r G_m > 0$, 即

$$-7.35 + 8.314 \times 10^{-3} \times 298 \ln \frac{1-x}{x} > 0$$

解得

$$x < 0.0489$$

即 $\varphi(\text{H}_2\text{S}) < 0.0489$ 时, 才不致发生腐蚀。

10. 工业上用乙苯脱氢制苯乙烯, $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_3(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$ 。如反应在 900 K 下进行, 其 $K^\ominus = 1.51$, 试分别计算在下述情况下, 乙苯的平衡转化率。(1) 反应压力为 100 kPa ; (2) 反应压力为 10 kPa ; (3) 反应压力为 101.325 kPa , 且加入水蒸气使原料中水与乙苯蒸气的物质的量之比为 $10:1$ 。

解 (1) 设乙苯的转化率为 x_1 , 则

$$\begin{array}{ccccccc} & \text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5(\text{g}) & = & \text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_3(\text{g}) & + & \text{H}_2(\text{g}) & \\ n_{\text{B},0}/\text{mol} & n & & 0 & & 0 & \\ n_{\text{B},e}/\text{mol} & n(1-x_1) & & nx_1 & & nx_1 & \sum n_{\text{B},e}/\text{mol} = n(1+x_1) \end{array}$$

$$K^\ominus = \frac{[p(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_3)/p^\ominus][p(\text{H}_2)/p^\ominus]}{[p(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5)/p^\ominus]} = \frac{\left(\frac{x_1}{1+x_1} \cdot \frac{p}{p^\ominus}\right)^2}{\left(\frac{1-x_1}{1+x_1} \cdot \frac{p}{p^\ominus}\right)}$$

即

$$K^\ominus = \frac{x_1^2}{1-x_1^2} \cdot \frac{p}{p^\ominus}$$

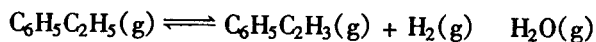
解得

$$x_1 = \sqrt{\frac{K^\ominus}{K^\ominus + (p/p^\ominus)}} = \sqrt{\frac{1.51}{1.51 + (100/100)}} = 0.776$$

(2) $p = 10 \text{ kPa}$ 时, 同理, 解得平衡转化率为

$$x_2 = \sqrt{\frac{K^\ominus}{K^\ominus + (p/p^\ominus)}} = \sqrt{\frac{1.51}{1.51 + (10/100)}} = 0.968$$

(3) 设乙苯的平衡转化率为 x_3 , 则



$$n_{\text{B},0}/\text{mol} \quad n \quad 0 \quad 0 \quad 10n$$

$$n_{\text{B},e}/\text{mol} \quad n(1-x_3) \quad nx_3 \quad nx_3 \quad 10n \quad \sum n_{\text{B},e}/\text{mol} = n(11+x_3)$$

$$\sum_{\text{B}} \nu_{\text{B}} = 1$$

$$K^\ominus = K_n \left(\frac{p}{p^\ominus \sum n_{\text{B},e}} \right)^{\sum \nu_{\text{B}}} = \frac{x_3^2}{1-x_3} \cdot \frac{p}{p^\ominus (11+x_3)}$$

即

$$1.51 = \frac{x_3^2}{1-x_3} \cdot \frac{101.325}{100 \times (11+x_3)}$$

解得

$$x_3 = 0.949$$

第五章 化学动力学基础

5.1 基本要求

1. 明确反应速率的定义,理解基元反应、简单反应、复杂反应和反应速率方程、反应级数、反应速率常数和反应分子数的概念。
2. 掌握简单级数反应的速率方程、动力学特征及其应用。
3. 理解对峙反应、连串反应、平行反应的动力学特征,了解链式反应的特点。
4. 掌握由反应机理建立速率方程的近似方法。
5. 掌握阿伦尼乌斯方程,明确基元反应的活化能的概念及其对反应速率的影响。
6. 了解催化作用及其多相催化反应的步骤,掌握催化作用的通性与催化剂的基本特征。

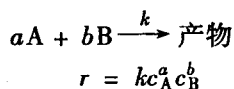
5.2 主要公式及其适用条件

1. 反应速率的定义式

$$r = \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_B} \frac{dn_B}{dt}$$

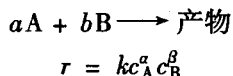
式中, r 为反应速率; ξ 为反应进度; t 为反应时间。该式适用于具有明确计量方程的反应。

2. 质量作用定律



式中, k 为速率常数。该式只适用于基元反应。

3. 速率方程式



式中, k 、 α 、 β 均需实验测定。该式适用于反应速率与反应物浓度成正比,且反应机理不明的反应,不一定是基元反应。注意: α 、 β 不一定等于 a 、 b 。

4.
$$\frac{dx}{dt} = k_0 \text{ 或 } x = k_0 t, t_{1/2} = \frac{a}{2k_0}$$

上述三式适用于零级反应。

$$5. \quad \frac{dx}{dt} = k_1(a-x) \text{ 或 } \ln \frac{a}{a-x} = k_1 t, t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1}$$

上述三式适用于一级反应。

$$6. \quad \frac{dx}{dt} = k_2(a-x)^2 \text{ 或 } \frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} = k_2 t, t_{1/2} = \frac{1}{k_2 a}$$

上述三式适用于有两种反应物且初始浓度相同的二级反应。

$$7. \quad \frac{dx}{dt} = k_2(a-x)(b-x) \text{ 或 } \frac{1}{a-b} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} = k_2 t$$

上式适用于有两种反应物且初始浓度不相同的二级反应。

$$8. \quad \frac{dx}{dt} = k(a-x)^n \text{ 或 } \frac{1}{n-1} \left[\frac{1}{(a-x)^{n-1}} - \frac{1}{a^{n-1}} \right] = kt, t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)ka^{n-1}}$$

上述三式适用于只有一种反应物且反应级数为简单整数 n 时的简单级数反应。

9. 若有反应 $A(g) \longrightarrow B$, 则

$$-\frac{dc_A}{dt} = k_{c,A}c_A^n \text{ 或 } -\frac{dp_A}{dt} = k_{p,A}p_A^n$$

式中, $k_{p,A} = k_{c,A}(RT)^{1-n}$, 设 A 为理想气体, 则 $p_A = c_A RT$ 。上述两式适用于恒容且反应物含一种气体物质的反应或者恒容气相反应。

$$10. \quad k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$

式中, A 为指前因子; E_a 为活化能; k 为速率常数, 且

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$$

$$\ln \frac{k(T_2)}{k(T_1)} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

式中, $k(T_2)$ 、 $k(T_1)$ 为同一反应在温度 T_2 和 T_1 时的速率常数。阿仑尼乌斯公式是经验公式, 应用范围很广, 它适用于基元反应和许多复杂反应。

5.3 典型概念题与答题技巧

1. 什么是动力学方程?

答 动力学方程有两种形式:

(1) 表示一定温度下, 反应速率与反应物浓度之间的函数关系, 这是由实验测得的。

一般写成微分形式, 如 $\frac{dx}{dt} = k(a-x)^n$ 。

(2) 表示一定温度下, 反应体系中物质浓度与时间的函数关系, 它是通过对上述微分形式的速率方程积分而得。常称其为积分方程, 据此可以计算任何时刻各反应物的浓度,

如 $\ln \frac{a}{a-x} = kt$ 。

答题关键 掌握动力学方程的两种表示形式。

2. 什么是反应速率常数?同一反应在相同温度下的速率常数是否只有一个数值?

答 在动力学方程式中,各反应物浓度均为单位浓度时的反应速率(温度 T 恒定),即为速率常数 k 。它不随时间而变化,也不会因实际反应物浓度的变化而变化。从这个角度讲 k 是常数,在定温下有定值。但是它的具体数值却与下列因素有关:(1) 速率表示式是 $\frac{dp_i}{dt}$ 还是 $\frac{dc_i}{dt}$; (2) t 、 c 、 p 的具体单位; (3) 速率表示式中,选择哪一种物质的浓度变化来表示速率。也就是说同一反应在相同温度下速率常数不是只有一个数值。

答题关键 明确影响速率常数的因素。

3. 什么是反应级数?什么是反应分子数?

答 反应级数是反应速率方程中反应物物质的量浓度的幂之和,其数值只能由实验测得。反应级数可以是整数、分数还可以是负数,只有速率方程能写成 $\frac{dc}{dt} = kc_A^x c_B^y$ 形式的反应才有级数可言。

反应分子数则是对反应机理中每一基元反应而言,反应分子数是指一个基元反应过程中所需要的微粒数,即分子数。反应分子数只能是正整数,它只是在理论上讨论反应机理时才提及。

答题关键 理解反应级数和反应分子数的区别。

4. 为什么说一般情况下基元反应的反应分子数与反应级数是一致的?

答 对单分子反应而言,单位体积内反应分子数越多,反应速率越大,即速率与浓度成正比,因此单分子反应就是一级反应。

对双分子反应而言,反应要发生,分子必须碰撞,即反应速率与碰撞频率成正比。按气体分子运动论,碰撞频率与分子数乘积成正比,即反应速率与浓度的平方成正比。因此双分子反应是二级反应。

但是,不能由此得出:对基元反应而言,反应分子数与反应级数在任何情况下都是一致的。例如,反应 $A + B \longrightarrow \text{产物}$, $-\frac{dc_A}{dt} = kc_A c_B$, 当 $c_B \gg c_A$ 时,可认为 c_B 在任何时候几乎保持不变,即 $-\frac{dc_A}{dt} = k'c_A$, 双分子反应此时却成了假一级反应。再如单分子反应 $A \longrightarrow \text{产物}$, 在低压下常表现为二级反应。

答题关键 明确反应分子数与反应级数的区别与联系。

5. 阿仑尼乌斯经验式的适用条件是什么?实验活化能 E_a 对于基元反应和复杂反应含义有何不同?

答 因为假定指前因子和实验活化能是与温度无关的常数,所以阿仑尼乌斯经验式的适用条件是温度变化区间不太大的基元反应或大部分复杂反应。对爆炸反应和光化反应不适用。

实验活化能 E_a 对基元反应而言,它的物理意义可以认为是活化分子的平均能量与反

应物分子的平均能量之差值;对复杂反应而言:它无明确的物理意义,仅是指各个基元反应活化能的代数和。

答题关键 不仅要熟悉阿仑尼乌斯公式,还要理解活化能的意义。

6. 若已知平行反应 $A \xrightarrow[2]{1} \begin{matrix} B \\ C \end{matrix}$ 中 $E_1 > E_2$, 则采取下列哪些措施才能改变两种产物的比例?为什么?

(1) 延长反应时间;(2) 升高反应温度;(3) 加入适当的催化剂;(4) 降低反应温度。

答 采取措施(2)、(3)、(4)都能改变两种产物的比例。因为平行反应的两种产物之比等于两个反应的速率之比,与时间无关;根据阿仑尼乌斯公式可知:平行反应1与反应2指前因子相同,温度改变量相同时,活化能大的反应速率变化大,即升高温度时,产物中B的比例增大,降低温度时产物中B的比例减小,加入催化剂后,反应1与反应2的活化能都可能发生变化,变化量一般不会相等,所以加入催化剂能改变两种产物的比例。

答题关键 掌握平行反应等典型复杂反应的动力学特征。

5.4 典型范例与解题技巧

例1 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 $(1.10 \times 10^{-13})\%$ 。某考古队发现一些古代木头燃烧的灰烬,经分析发现其含 ^{14}C 的量为总碳量的 $(9.87 \times 10^{-14})\%$,设燃烧时树木刚枯死,且 ^{14}C 的半衰期为5700年,试计算这些灰烬距今约有多少年?

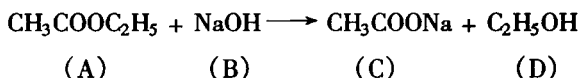
解 放射性同位素的蜕变反应是一级反应,则

$$k_1 = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \frac{\ln 2}{5700\text{y}} = 1.216 \times 10^{-4}\text{y}^{-1}$$

$$t = \frac{1}{k_1} \ln \frac{a}{a-x} = \frac{1}{1.216 \times 10^{-4}\text{y}^{-1}} \ln \frac{(1.10 \times 10^{-13})\%}{(9.87 \times 10^{-14})\%} = 891\text{y}$$

解题关键 熟悉一级反应的积分方程和动力学特征。

例2 乙酸乙酯皂化反应



是二级反应,反应物A和B的初始物质的量浓度都是 $0.02\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$,在294.2K时,反应进行25min后,取出样品,立即中止反应,定量分析得知溶液中剩余NaOH的物质的量浓度为 $5.29 \times 10^{-3}\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。试计算:(1)该反应转化率达90%需多长时间?(2)若A和B的初始物质的量浓度都是 $0.01\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$,达到同样的转化率,需多长时间?

解 因为二级反应积分方程为

$$\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} = k_2 t$$

$$\text{所以 } k_2 = \frac{1}{t} \frac{x}{a(a-x)} = \left(\frac{1}{25} \cdot \frac{0.02 - 5.29 \times 10^{-3}}{0.02 \times 5.29 \times 10^{-3}} \right) \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} = 5.56 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

$$(1) \quad x = (0.02 \times 90\%) \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} = 0.0180 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$t_1 = \frac{1}{k_2 a(a-x)} = \frac{0.0180}{5.56 \times 0.02 \times (0.02 - 0.0180)} \text{ min} = 80.9 \text{ min}$$

$$(2) \quad t_2 = \frac{x}{k_2 a(a-x)} = \frac{0.01 \times 90\%}{5.56 \times 0.01 \times (0.01 - 0.01 \times 90\%)} \text{ min} = 161.9 \text{ min}$$

解题关键 熟悉二级反应的积分方程。

例3 已知反应 $A + 2B + C \longrightarrow \text{产物}$, 若初始反应物物质的量浓度分别为 $c_{A,0} = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 、 $c_{B,0} = 0.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 、 $c_{C,0} = 0.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时, 测得 A 反应掉一半所需时间为 100 min, 设该反应对 A 和 B 分别为一级, 对 C 为零级。求 A 的转化率达 90% 所需时间。

解 依题意, 该反应的速率方程可表示为

$$-\frac{dc_A}{dt} = k_A c_A c_B$$

因为 $c_{B,0} = 2c_{A,0}$, 符合计量系数比, 所以 $c_B = 2c_A$, 于是速率方程变为

$$-\frac{dc_A}{dt} = 2k_A c_A^2$$

分离变量并积分得

$$2k_A t = \frac{1}{c_A} - \frac{1}{c_{A,0}}$$

设 A 的转化率为 x_A , 则

$$2k_A t = \frac{x_A}{c_{A,0}(1-x_A)}$$

$$k_A = \frac{1}{2t_{1/2}c_{A,0}} = \frac{1}{2 \times 100 \times 0.1} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} = 0.05 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

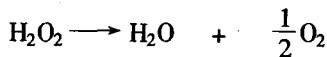
$$t = \frac{x_A}{2k_A c_{A,0}(1-x_A)} = \frac{90\%}{2 \times 0.05 \times 0.1 \times (1-90\%)} \text{ min} = 900 \text{ min}$$

解题关键 题中给定了 A 物质的半衰期, 所以应将微分方程写成 A 物质的变化速率与 A 物质物质的量浓度间的函数关系式, 然后再推出其积分方程, 即可求解。

例4 在恒温恒压下, 过氧化氢在催化剂的作用下, 分解为水和氧气的反应是一级反应。实验中通过测量生成氧气的体积来研究其动力学。若以 V_t 、 V_∞ 分别表示 H_2O_2 在 t 时刻以及完全分解时生成氧气的体积, 试推证

$$\ln \frac{V_\infty - V_t}{V_\infty} = -kt$$

证



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

$$t = t \quad c_A \quad c_{A,0} - c_A \quad \frac{c_{A,0} - c_A}{2}$$

设 H_2O_2 水溶液的体积为 V_1 , 则 H_2O_2 完全分解时所产生的氧气的物质的量为

$c_{A,0}V_1/2$,再结合理想气体状态方程可得

$$pV_{\infty} = \frac{c_{A,0}V_1}{2}RT$$

则

$$c_{A,0} = \frac{2pV_{\infty}}{V_1RT}$$

同理

$$pV_t = \frac{(c_{A,0} - c_A)V_1}{2}RT$$

$$c_{A,0} - c_A = \frac{2pV_t}{V_1RT}$$

$$c_A = c_{A,0} - \frac{2pV_t}{V_1RT} = \frac{2pV_{\infty}}{V_1RT} - \frac{2pV_t}{V_1RT} = \frac{2p}{V_1RT}(V_{\infty} - V_t)$$

又因为一级反应动力学方程式为

$$\ln \frac{c_A}{c_{A,0}} = -k_1t$$

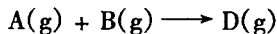
即

$$\ln \frac{\frac{2p(V_{\infty} - V_t)}{V_1RT}}{\frac{2pV_{\infty}}{V_1RT}} = \ln \frac{V_{\infty} - V_t}{V_{\infty}} = -k_1t$$

解题关键 找出反应物初始物质的量浓度、瞬时物质的量浓度与 V_{∞} 、 V_t 的关系,然后代入一级反应积分方程,即可推出结论。

例 5 在恒温 300 K 的密闭容器中,发生气相反应 $A(g) + B(g) \longrightarrow D(g)$,测得其速率方程为 $-\frac{dp_A}{dt} = k p_A p_B$,假定反应开始时只有 $A(g)$ 和 $B(g)$,其体积比为 1:1,初始总压力为 200 kPa。若反应进行了 10 min,测得总压力为 150 kPa,试求该反应在该温度的速率常数以及反应再进行 10 min 时容器内总压力为多少?

解



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

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

$$p_{\text{总}} = p_A + p_B + p_D = p_A + p_B + p_{A,0} - p_A = p_B + p_{A,0} = p_A + p_{A,0}$$

$$p_A = p_B = p_{\text{总}} - p_{A,0}$$

将此式代入给定的微分方程,得

$$-\frac{dp_A}{dt} = k(p_{\text{总}} - p_{A,0})^2$$

分离变量积分得

$$\frac{1}{p_{\text{总}} - p_{A,0}} - \frac{1}{p_{\text{总},0} - p_{A,0}} = kt$$

将 $p_{\text{总},0} = 200 \text{ kPa}$, $p_{A,0} = 100 \text{ kPa}$, $t = 10 \text{ min}$, $p_{\text{总},1} = 150 \text{ kPa}$ 代入上式得

$$\frac{1}{(150 - 100) \text{ kPa}} - \frac{1}{(200 - 100) \text{ kPa}} = k \times 10 \text{ min}$$

$$k = 0.001 \text{ kPa}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

反应进行 10 min, 即 $t = 20 \text{ min}$, 代入积分方程得

$$\frac{1}{p_{\text{总},2} - 100 \text{ kPa}} - \frac{1}{(200 - 100) \text{ kPa}} = 0.001 \text{ kPa}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} \times 20 \text{ min}$$

解得

$$p_{\text{总},2} = 133 \text{ kPa}$$

解题关键 根据给定的微分方程, 推导出总压与时间关系的积分方程, 即可进行有关运算。

例 6 在抽空的刚性容器中, 装入一定量纯 A(g), 发生反应 $\text{A(g)} \longrightarrow \text{C(g)} + 2\text{D(g)}$, 设反应能进行完全。经恒温到 50°C 时再开始计时, 测得体系总压与时间的关系如下:

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

试求该反应在该条件下的速率常数和反应级数。

$$\begin{array}{lcl}
 \text{A(g)} & \longrightarrow & \text{C(g)} + 2\text{D(g)} \\
 \text{解} \quad t = 0 & p_{\text{A},0} & p_{\text{C},0} \quad 2p_{\text{C},0} \\
 t = t & p_{\text{A}} & p_{\text{C},0} + (p_{\text{A},0} - p_{\text{A}}) \quad 2p_{\text{C},0} + 2(p_{\text{A},0} - p_{\text{A}}) \\
 t = \infty & 0 & p_{\text{C},0} + p_{\text{A},0} \quad 2(p_{\text{C},0} + p_{\text{A},0})
 \end{array}$$

$$\begin{cases} p_{\text{总},0} = p_{\text{A},0} + 3p_{\text{C},0} = 53.33 \text{ kPa} \\ p_{\text{总},\infty} = 3(p_{\text{A},0} + p_{\text{C},0}) = 106.66 \text{ kPa} \end{cases}$$

解得

$$p_{\text{A},0} = 26.67 \text{ kPa}$$

$$p_{\text{C},0} = 8.88 \text{ kPa}$$

$$p_{\text{总},t} = 3p_{\text{A},0} + 3p_{\text{C},0} - 2p_{\text{A}} = 106.66 \text{ kPa} - 2p_{\text{A}}$$

将 $p_{\text{总}} = 80.00 \text{ kPa}$ 、 $p_{\text{总}} = 73.33 \text{ kPa}$ 分别代入上式, 解得

$$p_{\text{A},50} = 13.33 \text{ kPa}, p_{\text{A},30} = 16.67 \text{ kPa}$$

将 $t = 30 \text{ min}$, $p_{\text{A},30} = 16.67 \text{ kPa}$ 代入二级反应积分方程

$$\frac{1}{p_{\text{A}}} - \frac{1}{p_{\text{A},0}} = k_p t$$

$$\frac{1}{16.67 \text{ kPa}} - \frac{1}{26.67 \text{ kPa}} = k_p \times 30 \text{ min}$$

解得

$$k_p = 7.50 \times 10^{-4} \text{ kPa}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

将 $t = 50 \text{ min}$, $p_{\text{A},50} = 13.33 \text{ kPa}$ 代入二级反应积分方程

$$\frac{1}{13.33 \text{ kPa}} - \frac{1}{26.67 \text{ kPa}} = k_p \times 50 \text{ min}$$

解得

$$k_p = 7.50 \times 10^{-4} \text{ kPa}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

因为 k_p 值是一常数, 所以该反应是二级反应, 其速率常数 k_p 值为 $7.50 \times 10^{-4} \text{ kPa}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

解题关键 首先根据题意确定开始计时时的各组分分压,再确定体系中反应物瞬时压力与时间的关系,求出各不同时刻反应物的分压,于是可以利用尝试法确定反应级数和速率常数。

例 7 已知某反应的活化能是 $80.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 试计算反应温度从 T_1 变到 T_2 时, 速率常数变化的倍数, 并讨论计算结果。(1) $T_1 = 293.2 \text{ K}$, $T_2 = 303.2 \text{ K}$; (2) $T_1 = 373.2 \text{ K}$, $T_2 = 383.2 \text{ K}$ 。

$$\text{解 (1)} \quad \ln \frac{k(T_2)}{k(T_1)} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = \frac{80.0}{8.314 \times 10^{-3}} \times \left(\frac{1}{293.2} - \frac{1}{303.2} \right) = 1.082$$

$$\frac{k(T_2)}{k(T_1)} = 2.951 \approx 3$$

速率常数增大了 2 倍。

$$(2) \quad \ln \frac{k(T_2)}{k(T_1)} = \frac{E_a(T_2 - T_1)}{RT_1 T_2} = \frac{80.0 \times (383.2 - 373.2)}{8.314 \times 10^{-3} \times 373.2 \times 383.2} = 0.6728$$

$$\frac{k(T_2)}{k(T_1)} = 1.960 \approx 2$$

速率常数增大了 1 倍。

从计算结果可以看出: 同一反应, 在不同的温度区间改变温度, 即使温度的变化量相同, 速率常数的变化量也不相同, 一般地说, 在低温区速率常数变化较大。

解题关键 熟悉阿仑尼乌斯公式的积分形式。

例 8 某反应 $A \rightarrow \text{产物}$, 在 40°C 时, 转化率达 20% 需 15 min, 若初始物质的量浓度不变, 在 60°C 时, 转化率达 20% 需 3 min。求该反应在此温度区间的活化能。

解 设反应级数为 n , 则速率方程为

$$-\frac{dc_A}{dt} = kc_A^n$$

分离变量并积分得

$$\int_{c_{A,0}}^{c_A} -\frac{dc_A}{c_A^n} = \int_0^t k dt$$

因为在 40°C 和在 60°C 时, 反应的转化率相同, 所以

$$\int_{c_{A,0}}^{c_A} -\frac{dc_A}{c_A^n} = \int_0^{15 \text{ min}} k(40^\circ\text{C}) dt$$

$$\int_{c_{A,0}}^{c_A} -\frac{dc_A}{c_A^n} = \int_0^{3 \text{ min}} k(60^\circ\text{C}) dt$$

即

$$\int_0^{15 \text{ min}} k(40^\circ\text{C}) dt = \int_0^{3 \text{ min}} k(60^\circ\text{C}) dt$$

$$k(40^\circ\text{C}) \times 15 \text{ min} = k(60^\circ\text{C}) \times 3 \text{ min}$$

$$\frac{k(60^\circ\text{C})}{k(40^\circ\text{C})} = \frac{15 \text{ min}}{3 \text{ min}} = 5.0$$

$$\ln \frac{k(60^\circ\text{C})}{k(40^\circ\text{C})} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{313.2 \text{ K}} - \frac{1}{333.2 \text{ K}} \right)$$

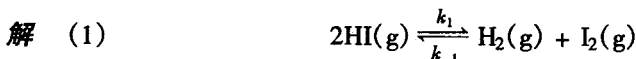
$$\ln 5.0 = \frac{E_a}{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}} \times \left(\frac{1}{313.2 \text{ K}} - \frac{1}{333.2 \text{ K}} \right)$$

解得

$$E_a = 69.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

解题关键 根据两个温度下的转化率,借助动力学方程式,确定两个温度下速率常数的关系,然后就可以利用阿伦尼乌斯公式求活化能。

例 9 已知反应 $2\text{HI}(\text{g}) \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} \text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g})$ 在 283°C 时 $k_1 = 1.60 \text{ Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $k_{-1} = 1.70 \times 10^{-3} \text{ Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$; 在 427°C 时, $k_1 = 5.72 \times 10^3 \text{ Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。求: (1) 在 283°C 时由 $\text{H}_2(\text{g})$ 和 $\text{I}_2(\text{g})$ 形成 $1 \text{ mol HI}(\text{g})$ 时的 $\Delta_r G_m^\ominus$; (2) 给定反应的正反应活化能。



$T = 283^\circ\text{C}$ 时, 该反应平衡常数为

$$K_p = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{1.60}{1.70 \times 10^{-3}} = 941.2$$

因为

$$\sum_B \nu_B = 0$$

所以

$$K^\ominus = K_p = 941.2$$

所以反应 $\frac{1}{2}\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{I}_2(\text{g}) = \text{HI}(\text{g})$ 的平衡常数为

$$(K^\ominus)' = \left(\frac{1}{K^\ominus} \right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{1}{941.2} \right)^{\frac{1}{2}} = 0.03260$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln (K^\ominus)' = (-8.314 \times 556.2 \times \ln 0.03260) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 15.83 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$(2) \quad \ln \frac{k_1(T_2)}{k_1(T_1)} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

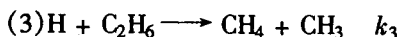
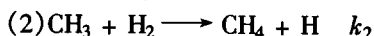
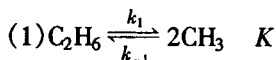
$$\ln \frac{5.72 \times 10^3}{1.6} = \frac{E_a}{8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}} \times \left(\frac{1}{556.2 \text{ K}} - \frac{1}{700.2 \text{ K}} \right)$$

解得

$$E_a = 183.97 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

解题关键 利用对应反应的动力学特征,求出该反应的平衡常数,再利用多重平衡法则和标准平衡常数的热力学定义式,即可求 283°C 时形成 $1 \text{ mol HI}(\text{g})$ 的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 。

例 10 反应 $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2 = 2\text{CH}_4$ 的机理可能是



设反应(1)为快速对峙反应,对 H 可作稳态近似处理,试证明

$$\frac{d[\text{CH}_4]}{dt} = 2k_2 K^{\frac{1}{2}} [\text{C}_2\text{H}_6]^{\frac{1}{2}} [\text{H}_2]$$

$$\text{证} \quad \frac{d[\text{CH}_4]}{dt} = k_2[\text{CH}_3][\text{H}_2] + k_3[\text{H}][\text{C}_2\text{H}_6] \quad (1)$$

$$\frac{d[\text{H}]}{dt} = k_2[\text{CH}_3][\text{H}_2] - k_3[\text{H}][\text{C}_2\text{H}_6] = 0 \quad (2)$$

式① + 式②得

$$\frac{d[\text{CH}_4]}{dt} = 2k_2[\text{CH}_3][\text{H}_2] \quad (3)$$

因为反应(1)为快速对峙反应,所以 $\frac{k_1}{k_{-1}} = K = \frac{[\text{CH}_3]^2}{[\text{C}_2\text{H}_6]}$

$$[\text{CH}_3] = K^{\frac{1}{2}}[\text{C}_2\text{H}_6]^{\frac{1}{2}} \quad (4)$$

将式④代入式③得

$$\frac{d[\text{CH}_4]}{dt} = 2k_2K^{\frac{1}{2}}[\text{C}_2\text{H}_6]^{\frac{1}{2}}[\text{H}_2]$$

解题关键 能正确地写出各物质变化速率的微分方程,再结合对峙反应的动力学特征,将中间产物的物质的量浓度替换下来,即可得证。注意:在推导复杂反应动力学方程式时,一般都是先写出某物质(反应物或生成物)的变化速率的微分方程,再根据反应机理的具体特点,将已写出的动力学微分方程中的中间产物物质的量浓度用复杂反应的反应物或最终生成物的物质的量浓度替换下来,即最终的速率方程式中一般不出现中间产物物质的量浓度项。

5.5 习题解答

1. 某一级反应,在一定温度下反应进行 10 min 后,反应物反应掉 30%,求反应物反应掉 50% 所需的时间。

解 因为该反应是一级反应,所以积分方程为

$$\ln \frac{a}{a-x} = \ln \frac{1}{1-x} = k_1 t \quad (x \text{ 为转化率})$$

$$\text{即} \quad \ln \frac{1}{1-0.30} = k_1 \times 10 \text{ min}$$

$$\text{解得} \quad k_1 = 0.0357 \text{ min}^{-1}$$

将 $x = 0.50$ 代入积分方程得

$$\ln \frac{1}{1-0.50} = 0.0357 \text{ min}^{-1} \times t$$

$$\text{解得} \quad t = 19.42 \text{ min}$$

$$\text{或者} \quad t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1} = \frac{\ln 2}{0.0357 \text{ min}^{-1}} = 19.42 \text{ min}$$

2. 钋的同位素进行 β 放射时,经 14 天后,此同位素的放射性降低 6.85%,求:(1) 速

率常数 k ; (2) 100 天后, 放射性降低多少? (3) 分解掉 90% 的钋需多少时间?

解 (1)
$$\ln \frac{1}{1-x_1} = kt_1$$

$$k = \frac{1}{t_1} \ln \frac{1}{1-x_1} = \frac{1}{14 \text{ d}} \ln \frac{1}{1-6.85\%} = 5.07 \times 10^{-3} \text{ d}^{-1}$$

(2) 将 $t_2 = 100 \text{ d}$ 代入积分方程有

$$\ln \frac{1}{1-x_2} = kt_2$$

即
$$\ln \frac{1}{1-x_2} = 5.07 \times 10^{-3} \times 100$$

$$x_2 = 0.398 = 39.8\%$$

(3) $x_3 = 90\%$ 时

$$t_3 = \frac{1}{k} \ln \frac{1}{1-x_3} = \frac{1}{5.07 \times 10^{-3} \text{ d}^{-1}} \ln \frac{1}{1-0.90} = 454 \text{ d}$$

3. N_2O_5 在 25°C 时分解反应的半衰期为 5.70 h , 且与 N_2O_5 的初始压力无关。试求此反应在 25°C 条件下完成 90% 所需时间。

解 因为半衰期与 N_2O_5 初始压力无关, 所以该反应是一级反应, 则有

$$k_1 = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \frac{\ln 2}{5.70} \text{ h}^{-1} = 0.122 \text{ h}^{-1}$$

$$t = \frac{1}{k_1} \ln \frac{1}{1-x} = \left(\frac{1}{0.122} \ln \frac{1}{1-0.90} \right) \text{ h} = 18.87 \text{ h}$$

4. 在水溶液中的分解反应 $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{Cl}(\text{l}) \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}(\text{l}) + \text{N}_2(\text{g})$ 为一级反应。在一定温度和压力下, 随着反应的进行, 用量气管测量出在不同时刻所释放出 $\text{N}_2(\text{g})$ 的体积。假设 N_2 的体积为 V_0 时开始计时, 即 $t = 0$ 时体积为 V_0 , t 时刻 N_2 的体积为 V_t , $t = \infty$ 时 N_2 的体积为 V_∞ 。试导出此反应的速率常数。



$$t = 0 \quad V_0$$

$$t = t \quad V_t$$

$$t = \infty \quad V_\infty$$

设 $\text{N}_2(\text{g})$ 的体积与其物质的量浓度间的关系为 $c(\text{N}_2) = aV(\text{N}_2)$, 则开始计时时 $c_{\text{N}_2,0} = aV_{\text{N}_2,0} = aV_0$, t 时刻 $c_{\text{N}_2,t} = aV_t$, 反应物完全分解时 $c_{\text{N}_2,\infty} = aV_\infty$ 。所以, 在水溶液中, 反应物未发生分解时的最初的物质的量浓度为 aV_∞ , 于是得 $t = 0$ 、 $t = t$ 、 $t = \infty$ 时反应物的物质的量浓度分别为 $a(V_\infty - V_0)$ 、 $a(V_\infty - V_t)$ 、 0 。

将 $t = 0$ 、 $t = t$ 时反应物的物质的量浓度代入一级反应积分方程, 得

$$\ln \frac{a}{a-x} = \ln \frac{a(V_\infty - V_0)}{a(V_\infty - V_t)} = k_1 t$$

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{V_\infty - V_0}{V_\infty - V_t}$$

5. 某二级反应 $A + B \rightarrow C$, 两种反应物的初始物质的量浓度皆为 $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 经 10 min 后反应掉 25%, 求反应速率常数。

解 将给定条件 $t = 10 \text{ min}$, $a = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $x = 0.25 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 代入二级反应积分方程, 则

$$\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} = k_2 t$$

$$\frac{1}{(1-0.25) \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}} - \frac{1}{1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}} = k \times 10 \text{ min}$$

解得

$$k_2 = 0.033 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

6. 某二级反应 $A + B \rightarrow C$, 初始速率为 $5 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$, 反应物的初始物质的量浓度皆为 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 求反应速率常数。

解 因为两反应物初始物质的量浓度相等, 且反应是二级反应, 所以

$$r_0 = k_2 c_0^2$$

则

$$k_2 = \frac{r_0}{c_0^2} = \frac{5 \times 10^{-2}}{0.2^2} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = 1.25 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

7. 已知某反应活化能 $E_a = 80 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 试求: (1) 由 20°C 变到 30°C ; (2) 由 100°C 变到 110°C , 其速率常数增大了多少倍?

解 见本章 5.4 节例 7。

8. 有两个反应的活化能相差 $4.184 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 如果忽略这两个反应的频率因子的差异, 计算它们的速率常数在 300 K 时相差多少倍?

解 根据阿伦尼乌斯公式的对数形式, 有

$$\ln k_1 = -\frac{E_{a,1}}{RT} + \ln A$$

$$\ln k_2 = -\frac{E_{a,2}}{RT} + \ln A$$

两式相减, 得

$$\ln k_1 - \ln k_2 = \frac{-E_{a,1} + E_{a,2}}{RT}$$

即

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{-(E_{a,1} - E_{a,2})}{RT} = \frac{-\Delta E_a}{RT} = \frac{-4.184 \times 10^3}{8.314 \times 300} = -1.677$$

$$\frac{k_1}{k_2} = 0.187$$

9. 甲酸在金表面上的分解反应在 140°C 及 185°C 时速率常数分别为 $5.5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 及 $9.2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 。试求此反应的活化能。

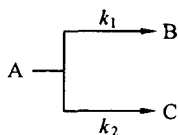
解

$$\ln \frac{k(T_2)}{k(T_1)} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = \frac{E_a(T_2 - T_1)}{RT_1 T_2}$$

$$E_a = \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k(T_2)}{k(T_1)} = \left(\frac{8.314 \times 413.2 \times 458.2}{458.2 - 413.2} \ln \frac{9.2 \times 10^{-3}}{5.5 \times 10^{-4}} \right) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} =$$

$$98.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

10. 对于如下图所示的平行反应,若总反应的活化能为 E ,试证明 $E = \frac{k_1 E_1 + k_2 E_2}{k_1 + k_2}$ 。



证 设总反应的速率常数为 k , 则

$$k = k_1 + k_2 \quad (1)$$

式①全微分得

$$dk = dk_1 + dk_2$$

上式两边同时除以 dT , 得

$$\frac{dk}{dT} = \frac{dk_1}{dT} + \frac{dk_2}{dT} \quad (2)$$

因为

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{dk}{k dT} = \frac{E_a}{RT^2}$$

所以

$$\frac{dk}{dT} = \frac{kE}{RT^2}, \frac{dk_1}{dT} = \frac{k_1 E_1}{RT^2}, \frac{dk_2}{dT} = \frac{k_2 E_2}{RT^2} \quad (3)$$

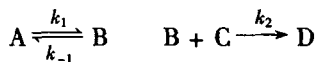
将式③代入式②, 得

$$\frac{kE}{RT^2} = \frac{k_1 E_1}{RT^2} + \frac{k_2 E_2}{RT^2}$$

$$kE = k_1 E_1 + k_2 E_2$$

$$E = \frac{k_1 E_1 + k_2 E_2}{k} = \frac{k_1 E_1 + k_2 E_2}{k_1 + k_2}$$

11. 求具有下列机理的某气相反应的速率方程:



与 A、C 及 D 的物质的量浓度相比, B 的物质的量浓度很小, 所以可运用稳态近似法。证明此反应在高压下为一级, 低压下为二级。

证 总反应速率可以用最终产物的生成速率来表示为

$$\frac{dc_D}{dt} = k_2 c_B c_C$$

由于 B 是反应过程中的不稳定物质, 因此上式中的 c_B 应用稳定物质的物质的量浓度来表示, 运用稳态近似法, 可得

$$\frac{dc_B}{dt} = k_1 c_A - k_{-1} c_B - k_2 c_B c_C = 0$$

解得

$$c_B = \frac{k_1 c_A}{k_{-1} + k_2 c_C}$$

所以总反应速率方程为

$$\frac{dc_D}{dt} = \frac{k_1 k_2 c_A c_C}{k_{-1} + k_2 c_C}$$

在高压下, 气体的物质的量浓度很大, $k_2 c_C \gg k_{-1}$, 则 $k_{-1} + k_2 c_C \approx k_2 c_C$, 代入上式得

$$\frac{dc_D}{dt} = k_1 c_A$$

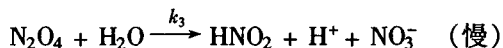
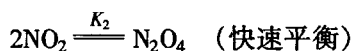
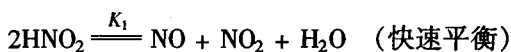
即反应表现为一级反应。

在低压下, 气体的物质的量浓度很小, $k_2 c_C \ll k_{-1}$, 则 $k_{-1} + k_2 c_C \approx k_{-1}$, 代入速率方程

得
$$\frac{dc_D}{dt} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} c_A c_C = k c_A c_C$$

即反应表现为二级反应。

12. 若反应 $3\text{HNO}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + 2\text{NO} + \text{H}^+ + \text{NO}_3^-$ 的机理为



求以 $r(\text{NO}_3^-)$ 表示的速率方程。

解 根据速控步骤法, 得

$$r(\text{NO}_3^-) = k_3 [\text{N}_2\text{O}_4] [\text{H}_2\text{O}] \quad (1)$$

N_2O_4 为反应中间产物, 所以上式不能作为最终的结论, 需要浓度替换, 根据平衡态近似, 有

$$K_2 = \frac{[\text{N}_2\text{O}_4]}{[\text{NO}_2]^2}$$

$$[\text{N}_2\text{O}_4] = K_2 [\text{NO}_2]^2 \quad (2)$$

NO_2 仍为中间产物, 还需进一步作浓度替换, 有

$$K_1 = \frac{[\text{NO}] [\text{NO}_2] [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{HNO}_2]^2}$$

$$[\text{NO}_2] = \frac{K_1 [\text{HNO}_2]^2}{[\text{NO}] [\text{H}_2\text{O}]} \quad (3)$$

将式 (3) 代入式 (2) 得

$$[\text{N}_2\text{O}_4] = K_2 \left(\frac{K_1 [\text{HNO}_2]^2}{[\text{NO}] [\text{H}_2\text{O}]} \right)^2 \quad (4)$$

将式 (4) 代入式 (1), 得

$$r(\text{NO}_3^-) = k_3 [\text{N}_2\text{O}_4] [\text{H}_2\text{O}] = k_3 K_2 \left(\frac{K_1 [\text{HNO}_2]^2}{[\text{NO}] [\text{H}_2\text{O}]} \right)^2 [\text{H}_2\text{O}] =$$

$$k_3 K_2 K_1^2 \frac{[\text{HNO}_2]^4}{[\text{NO}]^2 [\text{H}_2\text{O}]} = k \frac{[\text{HNO}_2]^4}{[\text{NO}]^2 [\text{H}_2\text{O}]}$$

即

$$r(\text{NO}_3^-) = k[\text{HNO}_2]^4[\text{NO}]^{-2}[\text{H}_2\text{O}]^{-1}$$

13. 已知某连串反应 $\text{A} \xrightarrow{k_1} \text{B} \xrightarrow{k_2} \text{C}$, 其中 $k_1 = 0.1 \text{ min}^{-1}$, $k_2 = 0.2 \text{ min}^{-1}$ 。在 $t = 0$ 时, $[\text{B}] = 0$, $[\text{C}] = 0$, $[\text{A}] = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。试求: (1) B 的物质的量浓度达到最大的时刻 $t_{\text{B},m}$ 为多少? (2) 该时刻 A、B、C 的物质的量浓度各为多少?

$$\text{解} \quad (1) t_{\text{B},m} = \frac{\ln(k_1/k_2)}{k_1 - k_2} = \frac{\ln(0.1/0.2)}{0.1 - 0.2} \text{ min} = 6.9 \text{ min}$$

$$(2) c_{\text{B},m} = a \left(\frac{k_1}{k_2} \right)^{\frac{k_2}{k_2 - k_1}} = \left[1 \times \left(\frac{0.1}{0.2} \right)^{\frac{0.2}{0.2 - 0.1}} \right] \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} = 0.25 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$c_{\text{A},m} = a e^{-k_1 t_{\text{B},m}} = [1 \times e^{-(0.1 \times 6.9)}] \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} = 0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$c_{\text{C},m} = c_{\text{A},0} - c_{\text{A},m} - c_{\text{B},m} = (1 - 0.5 - 0.25) \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} = 0.25 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

14. 2,3-4,6-二丙酮左罗糖酸(A) 在酸性溶液中水解生成抗坏血酸(B) 的反应是一级连串反应 $\text{A} \xrightarrow{k_1} \text{B} \xrightarrow{k_2} \text{C}$, C 是其他分解产物。一定条件下测得 50°C 时的 $k_1 = 0.42 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, $k_2 = 0.20 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ 。试求 50°C 时生成抗坏血酸的最适宜的反应时间及相应的最大产率。

$$\text{解} \quad t_{\text{B},m} = \frac{\ln(k_1/k_2)}{k_1 - k_2} = \frac{\ln(0.42 \times 10^{-2}/0.20 \times 10^{-4})}{0.42 \times 10^{-2} - 0.20 \times 10^{-4}} \text{ min} = 1\,279 \text{ min}$$

$$c_{\text{B},m} = a \left(\frac{k_1}{k_2} \right)^{\frac{k_2}{k_2 - k_1}} = a \left(\frac{0.42 \times 10^{-2}}{0.20 \times 10^{-4}} \right)^{\frac{0.20 \times 10^{-4}}{0.20 \times 10^{-4} - 0.42 \times 10^{-2}}} = 0.975 a$$

抗坏血酸的最大产率为

$$\alpha_{\text{B},m} = \frac{c_{\text{B},m}}{a} = \frac{0.975 a}{a} = 97.5\%$$

第六章 相 平 衡

6.1 基本要求

1. 明确相、组分数、自由度的概念,理解相律并掌握其简单应用。
2. 掌握克拉珀龙方程及克劳修斯 - 克拉珀龙方程的各种形式及其应用。
3. 掌握单组分体系、二组分气 - 液体系,特别是二组分固 - 液体系相图的特点以及相图的分析应用,并能用杠杆规则进行计算。

6.2 主要公式及其适用条件

1. 吉布斯相律

$$f = C - \Phi + 2$$

式中,独立组分数为

$$C = S - R - R'$$

其中, S 为物种数; R 为独立的平衡反应数; R' 为独立的限制条件数,即除了任一相中 $\sum x_B = 1$,同一种物质在各平衡相中的浓度受化学势相等的限制以及 R 个独立化学反应的平衡常数 K^\ominus 对浓度的限制之外,其他的浓度或分压限制条件都包含在 R' 中; Φ 为相数;“2”代表 T 、 p 两个影响条件。

该式适用于只受温度、压力影响(不考虑电场、磁场等影响)的平衡体系。

2. 克拉珀龙方程

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\alpha}^{\beta} H_m}{T \Delta_{\alpha}^{\beta} V_m}$$

式中, $\Delta_{\alpha}^{\beta} H_m$ 、 $\Delta_{\alpha}^{\beta} V_m$ 分别为某纯物质的摩尔相变焓及摩尔相变体积; T 为相变温度。

该式适用于纯物质任意两相平衡。

3. 克劳修斯 - 克拉珀龙方程

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m^\ominus}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

式中, $\Delta_{\text{vap}} H_m^\ominus$ 为纯液体在标准态下的摩尔蒸发热; p_1 、 p_2 分别为某纯液体在温度 T_1 、 T_2 时的饱和蒸气压。

该式适用于蒸气视为理想气体的液 - 气两相平衡,且 $V_m^*(l)$ 与 $V_m^*(g)$ 相比较可忽

略不计; $\Delta_{\text{vap}}H_m^\ominus$ 在 $T_1 \sim T_2$ 温度范围内可视为常数。该式还可用于固 - 气平衡, 但需将 $\Delta_{\text{vap}}H_m^\ominus$ 用 $\Delta_{\text{sub}}H_m^\ominus$ 替换, 此时 p_1 、 p_2 则分别为固体在 T_1 、 T_2 下的饱和蒸气压。

6.3 典型概念题与答题技巧

1. 什么是相律? 它是解决什么问题的?

答 相律实际上是一个数学关系式。它反映了多组分多相平衡体系的组分数、相数和独立可变的热力学变量数, 即自由度数之间的定量关系。这里的热力学变量一般是指体系的温度、压力、各相中各组分的浓度。相律有两种常见的形式: $f = C - \Phi + 2$ 和 $f = C - \Phi + 1$ 。“+ 2”是指除浓度外只考虑温度、压力而不考虑磁场、电场等其他因素对平衡体系的影响。“+ 1”是指除浓度外只考虑温度对平衡体系的影响, 或只考虑压力对平衡体系的影响。若只考虑温度影响, 则平衡体系一般是凝聚体系, 或者是定压下有气相参与的多相平衡体系。

相律只能计算自由度数而不能确定哪些变量是独立可变的, 所以相律可以解决以下四方面的问题:

- (1) 计算一个多组分平衡体系的最大自由度数, 即令 $\Phi = 1$ 时的 f 值;
- (2) 计算一个多组分多相平衡体系可以平衡共存的最多相数, 即令 $f = 0$ 时的 Φ 值;
- (3) 计算确定一个多相平衡体系的状态所必须指定的热力学变量数, 即计算自由度数;
- (4) 根据相律检查实验测绘的相图是否正确, 或者预示多相平衡体系在特殊情况下可能发生的变化。

答题关键 熟悉相律的数学表达式和应用。

2. 怎样理解“独立的化学平衡数”和“独立的浓度限制条件”?

答 以体系内的所有物质作为反应物及产物所能发生的独立的化学反应的数目, 叫做“独立的化学平衡数”。“独立”二字的含义是指这些化学反应式之间没有线性关系。例如, 含有 C、CO、H₂O、CO₂、H₂ 这五种物质的体系可以发生以下三个反应, 即



因为反应 ② - ① = ③, 所以这三个反应中只有两个是独立的, 即该体系的独立化学平衡数 $R = 2$ 而不是 $R = 3$ 。

在一个体系内部, 如果有几种物质在同一相中的浓度总能保持某种数量关系, 那么所能存在的独立浓度关系式的数目, 称为“独立浓度限制数”。这里“独立”二字的含义是指在同一相内的浓度关系式之间没有线性组合关系。例如, NaCl(s) 溶于水所得的水溶液, 离子浓度之间有如下限制关系:

$$(1) c(\text{Na}^+) = c(\text{Cl}^-)$$

$$(2) c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$$

$$(3) c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{Cl}^-) + c(\text{OH}^-)$$

因为其中任何一个关系式都可由其他两个组合而成,所以独立浓度限制数 $R' = 2$ 而不是 $R' = 3$ 。

答题关键 重点理解“独立”二字的含义。这里“独立”是指彼此之间没有线性组合关系。

3. 水的冰点和三相点是否相同?为什么?

答 水的冰点和三相点是不同的。通常所说的水的冰点是指 273.15 K,这时外压为 101 325 Pa,水的冰点随外压的改变而改变,而三相点的温度为 273.16 K,压力为 610.99 Pa,三相点的温度、压力都为定值。

原因有两个方面:

(1) 在通常情况下的冰和水都已被空气所饱和,实际上已成为二组分体系,当体系三相共存时, $f = 2 - 3 + 2 = 1$,所以当压力改变时,冰点也随着改变。由于空气的溶入,使冰点降低,其降低值计算如下:

实验测得 101 325 Pa, 273.15 K 时,空气在水中的质量摩尔浓度为 $0.001\ 30\ \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, 已知水的 $K_f = 1.855$, 所以

$$\Delta T_{f,1} = K_f b_B = (1.855 \times 0.001\ 30)\ \text{K} = 0.002\ 41\ \text{K}$$

(2) 在三相点时,外压为 610.99 Pa,而通常情况下外压为 101 325 Pa,已知冰与水的平衡线在三相点附近的斜率为

$$\frac{dT}{dp} = -7.43 \times 10^{-8}\ \text{K} \cdot \text{Pa}^{-1}$$

外压由 610.99 Pa 增加到 101 325 Pa,冰点的降低值为

$$\Delta T_{f,2} = [7.43 \times 10^{-8} \times (101\ 325 - 610.99)]\ \text{K} = 0.007\ 48\ \text{K}$$

以上两种效应的总和 $\Delta T_f = \Delta T_{f,1} + \Delta T_{f,2} = (0.002\ 41 + 0.007\ 48)\ \text{K} = 0.009\ 80\ \text{K} \approx 0.01\ \text{K}$ 。所以如果规定三相点的温度为 273.16 K,则通常水在 101 325 Pa 时的冰点就是 273.15 K。

答题关键 通常所说的常压下的水并不是纯水,它的状态也不同于三相点的状态,结合稀溶液的依数性及克拉珀龙方程便可以计算冰点与三相点的温度差。

4. 试用相律分析:由 CaCO_3 分解所得平衡体系,若保持恒温而加入 CO_2 ,平衡体系压力是否会改变?

答 该体系有一个反应



$$R = 1, S = 3, R' = 0, \Phi = 3$$

因为保持恒温,所以

$$f = C - \Phi + 1 = (S - R - R') - \Phi + 1 = (3 - 1 - 0) - 3 + 1 = 0$$

即通入 CO_2 时,一旦体系温度恒定,则平衡体系压力不会改变。可以理解为:通入 CO_2 ,只能使 CO_2 与 CaO 生成 CaCO_3 ,只增加 CaCO_3 的量而不改变体系的平衡压力。除非通入的 CO_2 的量足够多以致使 CaO 全部反应,体系变成 CaCO_3 和 CO_2 二组分体系,此时继续通入 CO_2 才会使体系压力升高。

答题关键 应用吉布斯相律计算出自由度数值,再说明其数值的意义。

5. 试用相律说明:水和水蒸气在某温度下平衡共存,若在温度不变的情况下将体系的体积增大一倍,蒸气压力是否改变?若体系内全是水蒸气,体积增大一倍,压力是否改变?

答 (1) 水和水蒸气平衡共存,则

$$C = 1, \Phi = 2$$

恒温下

$$f = C - \Phi + 1 = 1 - 2 + 1 = 0$$

即体积增大,蒸气压力不变。

(2) 全是水蒸气,则

$$C = 1, \Phi = 1, f = C - \Phi + 1 = 1$$

即恒温下,将水蒸气的体积增大,体系的压力也随着改变。

答题关键 注意两种情况下,组分数的差异。

6. 什么叫做共晶反应、共析反应、包晶反应、包析反应、偏析反应(或称单晶反应)?

答 凡是在相变前有液相,相变后产生新的晶体的反应,都称为“某晶反应”。凡是相变前只有固相,相变后产生新的晶型的反应,都称为“某析反应”。

共晶反应是指从液相中同时结晶出两种不同晶体的反应,可表示为: $l \rightleftharpoons \alpha + \beta$,三相共存。

共析反应是指一种晶体中同时析出两种不同晶体的反应,可表示为: $\alpha(s) \rightleftharpoons \beta(s) + \gamma(s)$,三相共存。

包晶反应是指一液相和一种晶体反应结晶出新的晶体的反应,新的晶体包覆在旧的晶粒上,相平衡关系可表示为: $l + \alpha(s) \rightleftharpoons \beta(s)$,三相共存。

包析反应是指从两种不同晶体的混合物中析出新的晶体的反应,同时后者包覆在旧的晶粒上。相平衡关系可以表示为: $\alpha(s) + \beta(s) \rightleftharpoons \gamma(s)$,三相共存。

偏析或单晶反应是指从一个液相中析出一个固相,同时又产生新液相的反应,相平衡关系可表示为: $l_1 \rightleftharpoons l_2 + \alpha(s)$ 。

答题关键 注意理解“某晶反应”和“某析反应”,以及“共”字和“包”字的含义。

7. 理想溶液、具有一般正偏差的溶液及具有一般负偏差的溶液,三种体系压力 - 组成图上的液相线有什么区别?

答 理想溶液的压力 - 组成图上的液相线是一直线,具有一般正偏差体系的液相线向上凸,具有一般负偏差的体系的液相线向下凹。

答题关键 明确这里所讲的“偏差”是指实际体系的蒸气压与拉乌尔定律计算值之间的偏差。

8. 某人通过实验,做出下列几张二组分的相图(图 6.1),你认为他的实验结果正确吗?如果有错误,请指出错在何处?为什么?

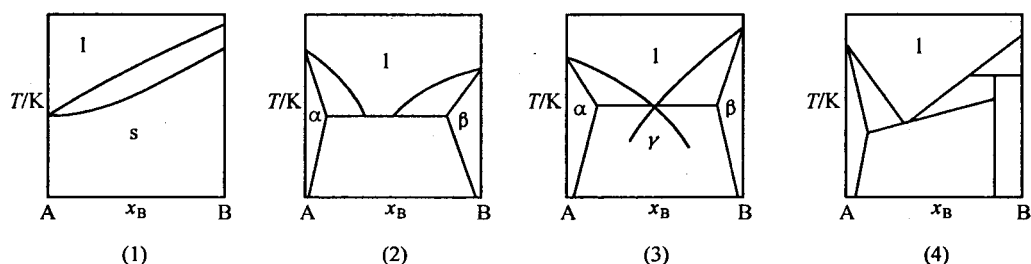


图 6.1 概念题 8 附图实验测绘的相图

答 (1) 不正确。两曲线在两纵轴处都应重合。因为 $f = C - \Phi + 1 = 1 - 2 + 1 = 0$, 即纯 B 的熔点只有一个。

(2) 不正确。因为 $f = C - \Phi + 1 = 2 - 3 + 1 = 0$, 即二组分体系三相平衡的液相摩尔分数应该只有一个。所以两液相线要重合在三相线上。

(3) 不正确。因为两组分体系 $f = 0$ 时, 最多相数 $\Phi = C + 1 = 2 + 1 = 3$, 即二元体系不能四相平衡。

(4) 不正确。因为二组分三相平衡时 $f = C - \Phi + 1 = 0$, 即三相线应严格水平。改正后的相图如图 6.2 所示。

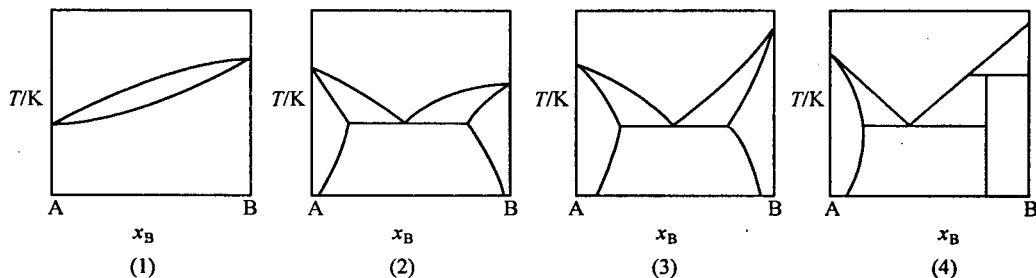


图 6.2 概念题 8 附图改正后的相图

答题关键 会用相律分析相图。实验测得的相图也不能与相律相矛盾。

6.4 典型范例与解题技巧

例 1 试计算下列情况下 $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HI}(\text{g})$ 平衡体系的自由度。

- (1) 反应前有任何量的 $\text{H}_2(\text{g})$ 与 $\text{I}_2(\text{g})$;
- (2) 反应前 $\text{H}_2(\text{g})$ 与 $\text{I}_2(\text{g})$ 的物质的量相等;
- (3) 反应前只有 $\text{HI}(\text{g})$ 。

解 (1) $S = 3, R = 1, R' = 0, \Phi = 1$

$$\begin{aligned}
 C &= S - R - R' = 3 - 1 - 0 = 2 \\
 f &= C - \Phi + 2 = 2 - 1 + 2 = 3 \\
 (2) \quad S &= 3, R = 1, R' = 1, \Phi = 1 \\
 C &= S - R - R' = 3 - 1 - 1 = 1 \\
 f &= C - \Phi + 2 = 1 - 1 + 2 = 2 \\
 (3) \quad S &= 3, R = 1, R' = 1, \Phi = 1 \\
 C &= S - R - R' = 3 - 1 - 1 = 1 \\
 f &= C - \Phi + 2 = 1 - 1 + 2 = 2
 \end{aligned}$$

解题关键 准确判断体系的浓度限制条件数,正确地计算出组分数,才能准确地计算出体系的自由度。

例 2 计算下列平衡体系的自由度,并说明其含义。

- (1) 25℃ 和 101 325 Pa 时,固体 NaCl 与其水溶液成平衡的体系;
- (2) 固态碘与气态碘成平衡的体系;
- (3) 饱和食盐水溶液;
- (4) 在一定温度下,反应 $\text{FeO(s)} = \text{Fe(s)} + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g})$ 达平衡的体系。

解 (1) $S = 3, R = 0, R' = 0, \Phi = 2$
 $C = S - R - R' = 3 - 0 - 0 = 3$

因为温度和压力都恒定,所以

$$f = C - \Phi + 0 = 3 - 2 + 0 = 1$$

这说明 25℃ 和 101 325 Pa 时,与固体 NaCl 成平衡的水溶液的浓度是定值。体系的温度、压力、组成三个强度变量都不能独立变化。

$$\begin{aligned}
 (2) \quad S &= 1, R = 0, R' = 0, \Phi = 2 \\
 C &= S - R - R' = 1 - 0 - 0 = 1 \\
 f &= C - \Phi + 2 = 1 - 2 + 2 = 1
 \end{aligned}$$

说明在维持体系原有相数不变的情况下,温度和压力两个强度变量只有 1 个是可以在一定范围内独立变化的。

$$\begin{aligned}
 (3) \quad S &= 2, R = 0, R' = 0, \Phi = 2 \\
 C &= S - R - R' = 2 - 0 - 0 = 2 \\
 f &= C - \Phi + 1 = 2 - 2 + 1 = 1
 \end{aligned}$$

说明在不考虑压力影响的情况下,若要维持体系原有相数不变,温度和溶液浓度两个强度变量只有一个可在一定范围内独立变化,即温度与水溶液浓度是互相制约的。

$$\begin{aligned}
 (4) \quad S &= 3, R = 1, R' = 0, \Phi = 3 \\
 C &= S - R - R' = 3 - 1 - 0 = 2 \\
 f &= C - \Phi + 1 = 2 - 3 + 1 = 0
 \end{aligned}$$

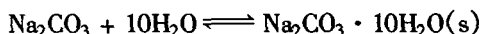
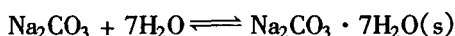
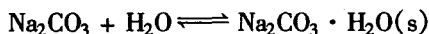
说明恒温时,平衡体系的压力也恒定,即体系没有可以独立变化的强度因素,若体系的温度不恒定,则压力将随温度的变化而变化,即保持平衡体系不变的情况下,温度和压力只

有一个可在一定范围内独立变化。

解题关键 明确“独立的化学平衡数”不包括相平衡;“浓度限制条件”仅指同一相内物质浓度间的制约关系;吉布斯相律 $f = C - \Phi + n$ 中“+n”应具体情况具体分析。

例 3 Na_2CO_3 与 H_2O 可形成三种水合物: $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}(\text{s})$, 试计算: (1) 标准压力下, 与 Na_2CO_3 的水溶液和 $\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 平衡共存的水合物最多可有几种? (2) 恒温下, 与水蒸气 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 平衡共存的 Na_2CO_3 水合物最多有几种?

解 (1) 由 Na_2CO_3 与 H_2O 构成的平衡体系, 最多可有五种物质 Na_2CO_3 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 、 H_2O , 三个独立的化学反应为



$$f = C - \Phi + 1$$

$$f = 0 \text{ 时} \quad \Phi_{\max} = C + 1 = (S - R - R') = (5 - 3 - 0) + 1 = 3$$

即压力恒定时, Na_2CO_3 与 H_2O 的平衡体系最多可有三相共存。所以在标准压力下, 与 Na_2CO_3 水溶液和冰 $\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 平衡共存的水合物最多有一种(除了 Na_2CO_3 水溶液液相和冰 $\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 固相外)。

(2) 在恒温下

$$f = C - \Phi + 1$$

$$f = 0 \text{ 时} \quad \Phi_{\max} = C + 1 = (5 - 3 - 0) + 1 = 3$$

即恒温下与 Na_2CO_3 、 H_2O 平衡共存的体系最多可有三相共存, 这三相中, 除了已有的 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 气相外, 还可以有两种水合物的两个固相与之平衡, 即恒温下, 与 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 平衡共存的 Na_2CO_3 水合物最多有两种。

解题关键 先令 $f = 0$, 求出体系的最多相数, 再除去已有的相数, 余下的相数就是还可能存在的水合物。

例 4 图 6.3 是 A - B 二组分液态完全互溶系统的沸点 - 组成图。试问: (1) 由 4 mol A 和 6 mol B 混合成的二组分系统, 在 70°C 时有几个相? 各相的量分别是多少? 各相中分别含 A、B 多少? (2) 若 $\Delta_f H_m^\ominus(\text{A}, \text{l}) = 300 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta_f H_m^\ominus(\text{A}, \text{g}) = 328.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 以 p^\ominus 下纯 A 液体为标准态, 则上述溶液中组分 A 的活度系数和活度各是多少? (3) 在 $100 \times 10^3 \text{ Pa}$ 下, 沸点为 70°C 的 A - B 二组分系统, 其总组成是多少?

解 (1) 体系总组成

$$x_B = \frac{6}{6 + 4} = 0.60$$

通过体系的状态点 $K(70^\circ\text{C}, x_B = 0.60)$ 作横轴的平行线, 分别与气相、液相线相交于 G、L 点, G 点为气相点, $x_B^G = 0.16$, L 点为液相点, $x_B^L = 0.70$, GL 线即为节线。设气相的量为

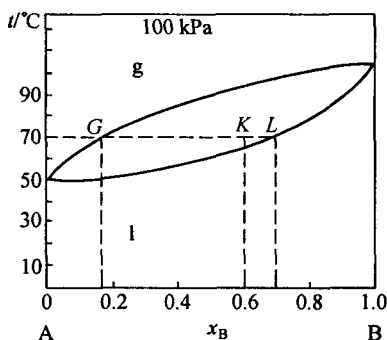


图 6.3 例题 4 附图

n_G , 液相的量为 n_L , 根据杠杆规则得

$$\frac{n_L}{n_G} = \frac{\overline{GK}}{\overline{KL}} = \frac{x_B^K - x_B^G}{x_B^L - x_B^K} = \frac{0.60 - 0.16}{0.70 - 0.60} = 4.4$$

上式与 $n_G + n_L = 10 \text{ mol}$ 联立, 解得两相的量分别为

$$n_G = 1.85 \text{ mol} \quad n_L = 8.15 \text{ mol}$$

因为气相的组成为 $x_B^G = 0.16$, 所以气相含 A、B 的量分别为

$$n_A^G = n_G \cdot (1 - x_B^G) = [1.85 \times (1 - 0.16)] \text{ mol} = 1.55 \text{ mol}$$

$$n_B^G = n_G x_B^G = (1.85 \times 0.16) \text{ mol} = 0.30 \text{ mol}$$

因为液相的组成为 $x_B^L = 0.70$, 所以液相中含 A、B 的量分别为

$$n_B^L = n_L x_B^L = (8.15 \times 0.70) \text{ mol} = 5.71 \text{ mol}$$

$$n_A^L = n_L - n_B^L = (8.15 - 5.71) \text{ mol} = 2.44 \text{ mol}$$



$$\begin{aligned} \Delta_{\text{vap}} H_{m,A}^\ominus &= \Delta_f H_m^\ominus(A, g) - \Delta_f H_m^\ominus(A, l) = \\ &= (328.4 - 300) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 28.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

因为

$$p_A^*(50^\circ\text{C}) = 100 \text{ kPa}$$

根据克 - 克方程, 可得

$$\ln \frac{p_A^*(70^\circ\text{C})}{p_A^*(50^\circ\text{C})} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_{m,A}^\ominus}{R} \left(\frac{1}{323.2 \text{ K}} - \frac{1}{343.2 \text{ K}} \right)$$

$$\ln \frac{p_A^*(70^\circ\text{C})}{100 \text{ kPa}} = \frac{28.4 \times 10^3 (343.2 - 323.2)}{8.314 \times 323.2 \times 343.2}$$

$$p_A^*(70^\circ\text{C}) = 185.13 \text{ kPa}$$

溶液中组分 A 的活度系数等于气相中 A 的实际分压 $p_{A,\text{实}}$ 与按拉乌尔定律计算值之比, 即

$$\gamma_A = \frac{p_{A,\text{实}}}{p_{A,\text{理}}} = \frac{p_{\text{总}} \times x_A^G}{p_A^*(70^\circ\text{C}) x_A^L} = \frac{100 \times (1 - 0.16)}{185.13 \times (1 - 0.70)} = 1.51$$

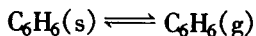
$$a_A^L = r_A x_A^L = \gamma_A (1 - x_B^L) = 1.51 \times (1 - 0.70) = 0.453$$

(3) 在 $100 \times 10^3 \text{ Pa}$ 下, 沸点为 70°C 的 A - B 二组分系统, 其总组成就是图 6.3 中的点 L 的组成, 即 $x_B = 0.70$, $x_A = 0.30$ 。

解题关键 明确相图中点、线的意义。能根据系统的状态点, 确定两个相点, 利用系统的总组成、两相的组成, 根据杠杆规则计算各相的量。

例 5 已知固体苯的蒸气压在 273.15 K 时为 3.27 kPa , 在 293.15 K 时为 12.30 kPa ; 液体苯的蒸气压在 293.15 K 时为 10.02 kPa , 液体苯的摩尔蒸发热为 $34.17 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。试计算: (1) 苯的摩尔升华热; (2) 苯的摩尔熔化热; (3) 30°C 时液体苯的蒸气压。

解 (1)



将

$$T_1 = 273.15 \text{ K}, p_1 = 3.27 \text{ kPa}$$

$$T_2 = 293.15 \text{ K}, p_2 = 12.30 \text{ kPa}$$

代入克 - 克方程,得

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta_{\text{sub}} H_m^\ominus}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\ln \frac{12.30}{3.27} = \frac{\Delta_{\text{sub}} H_m^\ominus}{8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}} \left(\frac{1}{273.15 \text{ K}} - \frac{1}{293.15 \text{ K}} \right)$$

$$\Delta_{\text{sub}} H_m^\ominus = 44.10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$(2) \quad \Delta_{\text{fus}} H_m^\ominus = \Delta_{\text{sub}} H_m^\ominus - \Delta_{\text{vap}} H_m^\ominus = (44.10 - 34.17) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 9.93 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$(3) \quad \text{C}_6\text{H}_6(\text{l}) \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_6(\text{g})$$

将

$$\Delta_{\text{vap}} H_m^\ominus = 34.17 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$T_1 = 293.15 \text{ K}, p_1 = 10.02 \text{ kPa}$$

$$T_2 = (273.15 + 30) \text{ K} = 303.15 \text{ K}$$

代入克 - 克方程,得

$$\ln \frac{p_2}{10.02 \text{ kPa}} = \frac{34.17}{8.314 \times 10^{-3}} \times \left(\frac{1}{293.15} - \frac{1}{303.15} \right)$$

解得

$$p_2 = 15.91 \text{ kPa}$$

解题关键 掌握克 - 克方程的积分式及其应用条件。

例 6 如图 6.4 所示,在 101 325 Pa 下, A - B 二组分液态完全互溶、固态完全不互溶,其低共熔混合物中含 B 的质量分数为 60%。今有含 B 的质量分数为 40% 的液体混合物 180 g,试计算:(1) 将其冷却时最多可得到纯 A(s) 多少克?(2) 三相平衡时,若低共熔混合液的质量为 60 g,与其平衡的 A(s)、B(s) 各多少克?

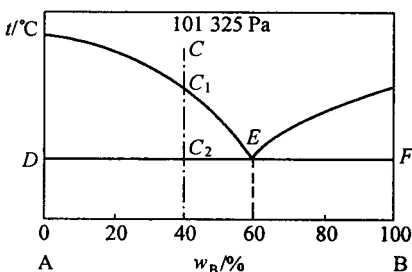


图 6.4 例题 6 附图

解 (1) 因为含 B 的质量分数为 40% 的混合液冷却至 C_1 点时,开始析出纯 A(s),以后随着温度的降低,析出 A(s) 的量不断增加,当冷却至无限接近于三相线的温度时,即在纯 B(s) 还未析出之前,得到的纯 A(s) 量最多。其最大值可根据杠杆规则计算,即

$$\frac{m(\text{A}, \text{s})}{m(\text{l})} = \frac{\overline{C_2 E}}{\overline{D C_2}} = \frac{0.60 - 0.40}{0.40 - 0} = \frac{1}{2}$$

$$m(\text{A}, \text{s}) + m(\text{l}) = 180 \text{ g}$$

所以

$$m(\text{A}, \text{s}) = 60 \text{ g}$$

即冷却含 B 的质量分数为 40% 的混合液最多可得纯 A(s) 60 g。

(2) 三相平衡时,低共熔混合液的质量为 60 g,这意味着 180 g 液态混合物中,已析出 120 g 固体,其中接近三相线即纯 B(s) 未析出时,就已析出 60 g 纯 A(s),另外 60 g 固体就是到达三相线时析出的 A(s) 和 B(s) 混合物,设这 60 g 固体混合物中含 A(s) 和 B(s) 的质量分别为 m'_A 和 m'_B ,则根据杠杆规则,有

$$\frac{m'_A}{m'_B} = \frac{1.00 - 0.60}{0.60 - 0.00} = \frac{2}{3}$$

又

$$m'_A + m'_B = 60 \text{ g}$$

联立解得

$$m'_A = 24 \text{ g}, m'_B = 36 \text{ g}$$

因此三相平衡时,与低共熔混合液平衡共存的 A(s)、B(s) 的量分别

$$m_A = m(A, s) + m'_A = 60 \text{ g} + 24 \text{ g} = 84 \text{ g}$$

$$m_B = m'_B = 36 \text{ g}$$

解题关键 明确杠杆规则的适用条件及其应

用方法。

例 7 某二元凝聚体系相图如图 6.5 所示。

(1) 指出各相区的稳定相;

(2) 分别绘出体系从点 D、E、F、G、H 开始冷

却的步冷曲线,并注明冷却过程的相变化。

图 6.5 例题 7 附图

解 (1) 各相区稳定相见下表:

相 区	1	2	3	4	5	6
稳 定 相	1	1 + B(s)	1 + A(s)	1 + C(s)	B(s) + C(s)	A(s) + C(s)

(2) 步冷曲线见图 6.6。

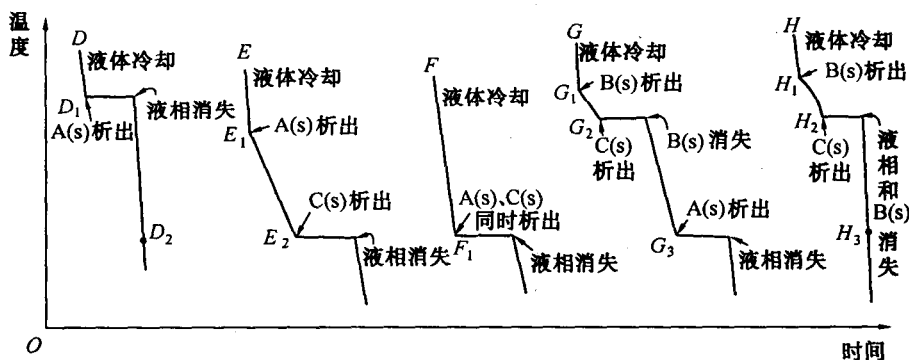
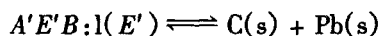
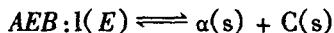


图 6.6 例题 7 附图步冷曲线

解题关键 会分析二组分凝聚体系相图。确定稳定相时应用相接触规律,画步冷曲线时注意自由度的变化。

例 8 指出下列二组分凝聚体系相图(图 6.7)中的三相线,并写出其相平衡关系。

解 (1) 相图中的水平线 AEB 和 A'E'B' 是三相线,其相平衡关系为(用 l 表示液相;α 表示固溶体)



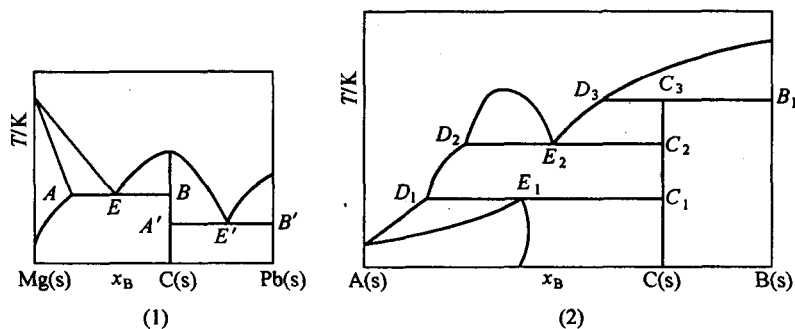
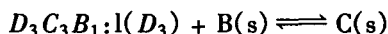
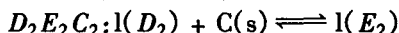
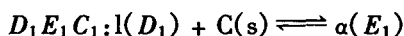


图 6.7 例题 8 附图

(2) 相图中的水平线 $D_1E_1C_1$ 、 $D_2E_2C_2$ 、 $D_3C_3B_1$ 都是三相线, 相平衡关系为



解题关键 二组分凝聚体系的温度-组成相图中, 三相线 $f=0$, 所以是水平的, 书写相平衡关系式时, 应该是三相线两端点的相与中间的相平衡共存。

例 9 图 6.8 是 $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 体系在高温区的相图。

(1) 分别指出各相区由哪些相组成?

(2) 图中三相线的相平衡关系如何?

解 (1) 各相区的相组成见下表:

相区	稳定相
1	l(熔液)
2	l + SiO_2 (白硅石)
3	l + Al_2O_3 (s)
4	l + 莫莱石(s)
5	SiO_2 (白硅石) + 莫莱石(s)
6	SiO_2 (鳞石英) + 莫莱石(s)
7	莫莱石(s) + Al_2O_3 (s)

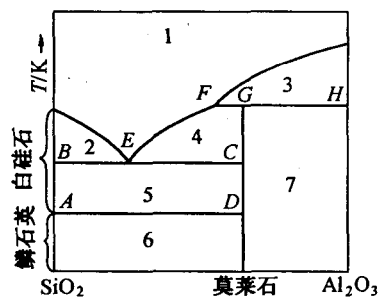
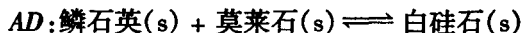
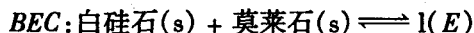
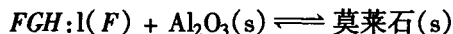


图 6.8 例题 9 附图

(2) 图中的三条水平线都是三相线。其相平衡关系为



解题关键 熟悉相接触规律, 认识晶型转变线。如 AD 线是 SiO_2 的两种变体白硅石和鳞石英之间的转变线。

例 10 图 6.9 是某二组分金属等压固液 $T - x$ 图。

- (1) 请注明各相区相态；
- (2) 指出相图中体系自由度为零的点、线，并说明原因；
- (3) 绘制指定点的步冷曲线，并注明冷却过程中的相变化。

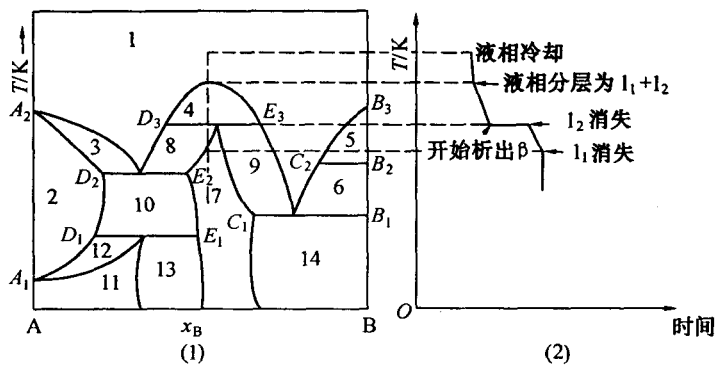


图 6.9 例题 10 附图

解 图 6.9(1) 各相区的相态如下 (l 表示熔化物; s 表示固态; α, β, γ 表示固溶体; $B_1(s), B_2(s)$ 分别表示 B(s) 的两种晶型):

相区	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
相态	l	α	$l + \alpha$	$l_1 + l_2$	$l + B_2(s)$	$l + B_1(s)$	β	$l + \beta$	$l + \beta$	$\alpha + \beta$	γ	$\alpha + \gamma$	$\gamma + \beta$	$\beta + B(s)$

图 6.9(1) 中自由度为零的点 and 线如下:

- 点 A_2 : 纯 A(s) 熔点, $f = C - \Phi + 1 = 1 - 2 + 1 = 0$
 - 点 B_3 : 纯 B(s) 熔点, $f = C - \Phi + 1 = 1 - 2 + 1 = 0$
 - D_1E_1 线: $\alpha + \beta + \gamma$ 三相共存
 - D_2E_2 线: $l + \alpha + \beta$ 三相共存
 - D_3E_3 线: $l_1 + l_2 + \beta$ 三相共存
 - C_2B_2 线: $l + B_2(s) + B_1(s)$ 三相共存
 - C_1B_1 线: $l + \beta + B(s)$ 三相共存
- $f = C - \Phi + 1 = 2 - 3 + 1 = 0$

图 6.9(1) 中指定点的步冷曲线见图 6.9(2)。

6.5 习题解答

1. 计算下列系统的自由度。
 - (1) $N_2(g), H_2(g), NH_3(g)$;
 - (2) $N_2(g), H_2(g), NH_3(g)$, 其中 N_2 和 H_2 均由 NH_3 分解而得。

解 (1) $S = 3, R = 0, R' = 0, \Phi = 1$

$$f = C - \Phi + 2 = (S - R - R') - \Phi + 2 = (3 - 0 - 0) - 1 + 2 = 4$$

(2) $S = 3, R = 1, R' = 1, \Phi = 1$

$$f = C - \Phi + 2 = (S - R - R') - \Phi + 2 = (3 - 1 - 1) - 1 + 2 = 2$$

2. 固体 CO_2 的饱和蒸气压在 -103°C 时是 10.226 kPa , 在 -78.5°C 时是 101.325 kPa , 求: (1) CO_2 的升华热; (2) 在 -90°C 时 CO_2 的饱和蒸气压。

解 $T_1 = 170.15 \text{ K}, p_1 = 10.226 \text{ kPa}, T_2 = 194.65 \text{ K}, p_2 = 101.325 \text{ kPa}$

$$(1) \quad \ln \frac{101.325 \text{ kPa}}{10.226 \text{ kPa}} = \frac{\Delta_{\text{sub}} H_{\text{m}}^{\ominus}}{8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}} \left(\frac{1}{170.15 \text{ K}} - \frac{1}{194.65 \text{ K}} \right)$$

$$\Delta_{\text{sub}} H_{\text{m}}^{\ominus} = 25.776 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(2) $T = 183.15 \text{ K}$

$$\ln \frac{p}{10.226} = \frac{25.776}{8.314 \times 10^{-3}} \left(\frac{1}{170.15 \text{ K}} - \frac{1}{183.15 \text{ K}} \right)$$

解得

$$p = 37.273 \text{ kPa}$$

3. 已知 UF_6 的固态和液态的饱和蒸气压与温度的关系为

$$\lg [p(\text{s})/\text{kPa}] = 9.773 - \frac{2559.5}{T/\text{K}}$$

$$\lg [p(\text{l})/\text{kPa}] = 6.665 - \frac{1511.3}{T/\text{K}}$$

试计算: (1) 三相点的温度和压力; (2) 在 101.325 kPa 下固态 UF_6 的升华温度; (3) 在 (2) 所求出的温度下, 液态 UF_6 饱和蒸气压为多少? 并说明在此温度及 101.325 kPa 下 UF_6 是否以固态存在?

解 (1) 三相点时, 固态的饱和蒸气压与液态的饱和蒸气压相等, 即

$$9.773 - \frac{2559.5}{T/\text{K}} = 6.665 - \frac{1511.3}{T/\text{K}}$$

$$\frac{1048.2}{T/\text{K}} = 3.108$$

$$T = 337.26 \text{ K}$$

将三相点的温度 $T = 337.26 \text{ K}$ 代入其中任一个饱和蒸气压与温度的关系式中, 即可求得三相点的压力为

$$\lg (p/\text{kPa}) = 6.665 - \frac{1511.3}{T/\text{K}} = 6.665 - \frac{1511.3}{337.26} = 2.184$$

解得

$$p = 152.757 \text{ kPa}$$

(2) 将 101.325 kPa 代入固态的饱和蒸气压函数式, 得

$$\lg 101.325 = 9.773 - \frac{2559.5}{T/\text{K}}$$

$$T = 329.52 \text{ K}$$

(3) $T = 329.52 \text{ K}$ 时

$$\lg [p(1)/\text{kPa}] = 6.665 - \frac{1511.3}{T/\text{K}} = 6.665 - \frac{1511.3}{329.52} = 2.079$$

$$p(1) = 119.95 \text{ kPa}$$

在 329.52 K 、 101.325 kPa 下, UF_6 的固态和气态两相平衡共存。

4. 汞在 101.325 kPa 下的凝固点为 243.3 K , 摩尔熔化焓 $\Delta_{\text{fus}} H_{\text{m}} = 2292 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$, 摩尔体积变化 $\Delta_{\text{fus}} V_{\text{m}} = 0.517 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。已知汞的密度 $\rho = 13.6 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, 求在 10 m 高的汞柱底部汞的凝固温度(已知: $1 \text{ J} = 1 \text{ m}^2 \text{ kg} \cdot \text{s}^{-2}$)。

解

$$p_1 = 101.325 \text{ kPa}, T_1 = 243.3 \text{ K}$$

$$p_2 = \rho gh + p_1$$

根据克拉佩龙方程

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_{\text{m}}}{T \Delta_{\text{fus}} V_{\text{m}}}$$

分离变量积分

$$\int_{p_1}^{p_2} dp = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_{\text{m}}}{\Delta_{\text{fus}} V_{\text{m}}} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T}$$

即

$$p_2 - p_1 = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_{\text{m}}}{\Delta_{\text{fus}} V_{\text{m}}} \ln \frac{T_2}{T_1} = \rho gh$$

$$\frac{2292 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{0.517 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}} \ln \frac{T_2}{243.3 \text{ K}} = 13.6 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \times 9.8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2} \times 10 \text{ m}$$

$$\ln \frac{T_2}{243.3} = 3.006 \times 10^{-4}$$

解得

$$T_2 = 243.4 \text{ K}$$

5. 标出图 6.10(1) 中 $\text{Mg}(\text{A}) - \text{Ca}(\text{B})$ 及 (2) 中 $\text{CaF}_2(\text{A}) - \text{CaCl}_2(\text{B})$ 系统的各相区的相数、相态及自由度数; 画出系统 a、b 的步冷曲线, 指明步冷曲线的转折点或停歇点处系统的相态变化。

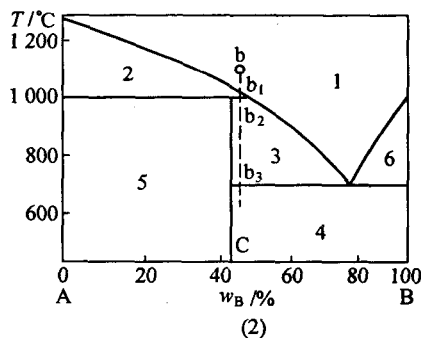
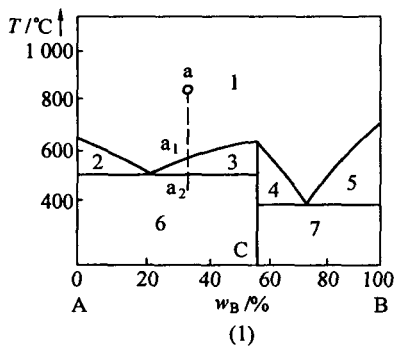


图 6.10 习题 5 附图

解 (1) 各相区的相数、相态、自由度如下:

相 区	1	2	3	4	5	6	7
相 数	1	2	2	2	2	2	2
相 态	l(熔化物)	l + Mg(s)	l + C(s)	l + C(s)	l + B(s)	Mg(s) + C(s)	C(s) + Ca(s)
自由度数	2	1	1	1	1	1	1

两水平线是三相线, 自由度均为 0。

(2) 各相区的相数、相态、自由度数如下:

相 区	1	2	3	4	5	6
相 数	1	2	2	2	2	2
相 态	l(熔化物)	CaF ₂ (s) + l	C(s) + l	C(s) + CaCl ₂ (s)	CaF ₂ (s) + C(s)	l + CaCl ₂ (s)
自由度数	2	1	1	1	1	1

两条水平线都是三相线, 自由度均为 0。

系统 a、b 的步冷曲线及其冷却过程中的相变化见图 6.11。

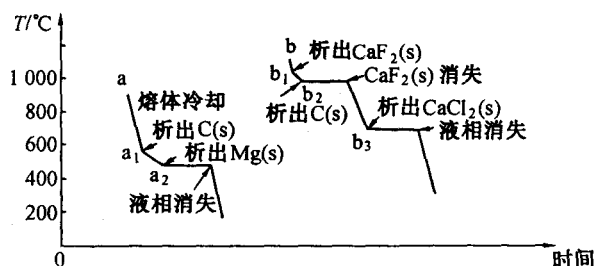


图 6.11 习题 5 附图步冷曲线

6. 标出图 6.12(1) 中 FeO(A) - MnO(B) 及图 6.12(2) 中 Ag(A) - Cu(B) 系统的相区, 描绘系统 a、b 的步冷曲线, 指明步冷曲线的转折点处的相态变化, 并说明图中高于或低于水平线时系统几相平衡? 哪几个相?

解 (1) FeO(A) - MnO(B) 系统各相区的相态如下:

相 区	1	2	3	4	5	6
相 态	l	l + α	l + β	α	β	$\alpha + \beta$

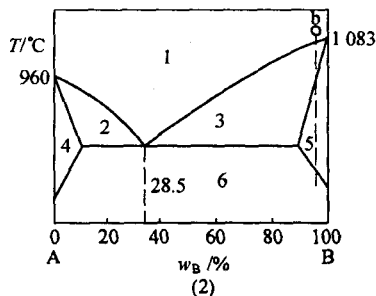
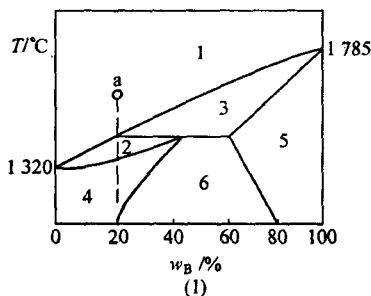


图 6.12 习题 6 附图

系统 a 的步冷曲线见图 6.13, 由图可见, 高于水平线时, 系统呈单液相即熔化物, 当温度低于水平线进入相区 2 时, 系统呈两相平衡即熔化物和固溶体共存。

(2) $\text{Ag(A)} - \text{Cu(B)}$ 系统各相区的相态如下:

相 区	1	2	3	4	5	6
相 态	l(熔化物)	$l + \alpha$	$l + \beta$	α	β	$\alpha + \beta$

系统 b 的步冷曲线见图 6.13, 由图可见, 当温度高于水平线, 系统在相区 1 时, 呈单液相, 即熔化物, 系统在相区 3 时呈两相平衡, 即熔化物和固溶体共存; 当温度低于水平线进入相区 6 时系统呈两相平衡, 即两种不同组成的固溶体平衡共存。

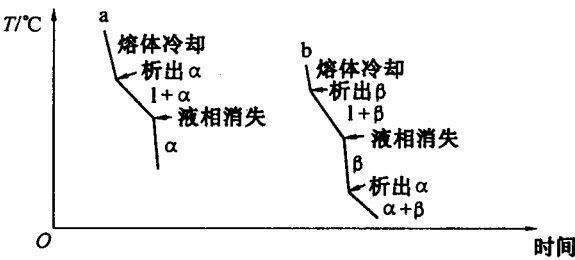


图 6.13 习题 6 附图步冷曲线

7. $\text{Au(A)} - \text{Pt(B)}$ 系统的固 - 液相图及熔解度图如图 6.14 所示。

- (1) 标出图中各相区;
- (2) 计算各相区的自由度数 f ;
- (3) 描绘系统 a 的步冷曲线, 并标出该曲线转折点处的相态变化。

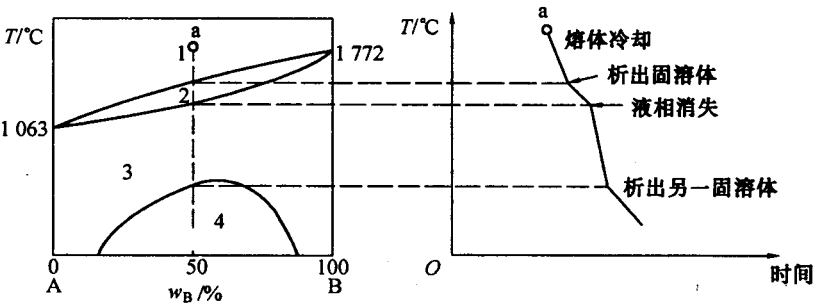


图 6.14 习题 7 附图

解 图 6.14 中各相区的相态及自由度数如下:

相 区	1	2	3	4
相 态	l	$l + \alpha$	α	$\alpha + \beta$
自由度数	2	1	2	1

系统 a 的步冷曲线见图 6.14。

8. 下表是由热分析法得到的 Cu(A) - Ni(B) 系统的数据:

$w(\text{Ni})/\%$	0	10	40	70	100
第一转折温度 $T/^\circ\text{C}$	1 083	1 140	1 270	1 375	1 452
第二转折温度 $T/^\circ\text{C}$		1 100	1 185	1 310	

(1) 根据表中数据描绘其步冷曲线,并由该步冷曲线绘制 Cu(A) - Ni(B) 系统的相图,并标出各相区;

(2) 今有 $w(\text{Ni}) = 0.50$ 的合金,使其从 $1\,400^\circ\text{C}$ 冷却到 $1\,200^\circ\text{C}$,问在什么温度下有固体析出?最后一滴溶液凝结的温度为多少?在此状态下,溶液组成如何?

解 (1) 描绘的步冷曲线及相图如图 6.15 所示。

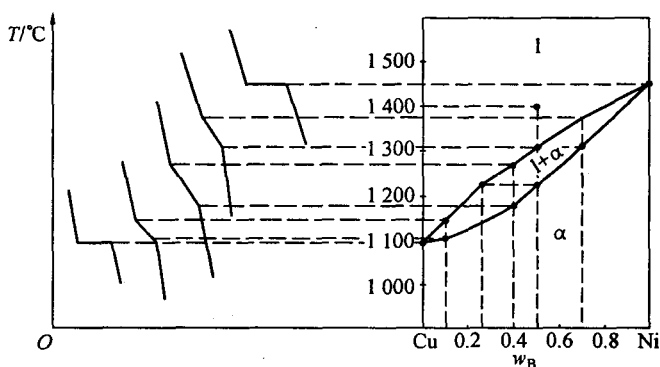


图 6.15 习题 8 附图步冷曲线及相图

(2) $w(\text{Ni}) = 0.50$ 的合金,从 $1\,400^\circ\text{C}$ 冷却到约 $1\,320^\circ\text{C}$ 时开始有固溶体析出,最后一滴溶液凝固的温度约为 $1\,225^\circ\text{C}$,此时液态合金组成约为 $w(\text{Ni}) \approx 0.26$ 。

9. 根据 Ag - Cu 相图(图 6.16) 回答:

(1) 冷却 100 g 组成为 $w(\text{Cu}) = 0.70$ 的合金到 900°C 时有多少固溶体析出?

(2) 上述合金在 900°C 平衡时,Cu 在液相及固溶体之间如何分配?

(3) 当上述合金冷却到 779.4°C ,还没有发生共晶过程前,系统由哪几相组成?各相质量为多少?当共晶过程结束,温度未下降时,又由哪两相组成?各相质量为多少?

解 (1) 设冷却至 900°C 时,有固溶体 m_a ,有液体 m_l ,根据杠杆规则,得

$$m_l/m_a = (93.0 - 70.0)/(70.0 - 60.0)$$

又

$$m_l + m_a = 100\text{ g}$$

两式联立,解得

$$m_a = 30.3\text{ g}, m_l = 69.7\text{ g}$$

(2) Cu 在液相及固溶体中的含量分别 m_{Cu}^l 和 m_{Cu}^a ,则

$$m_{\text{Cu}}^l = (69.7 \times 0.60)\text{ g} = 41.8\text{ g}$$

$$m_{\text{Cu}}^a = (30.3 \times 0.93)\text{ g} = 28.2\text{ g}$$

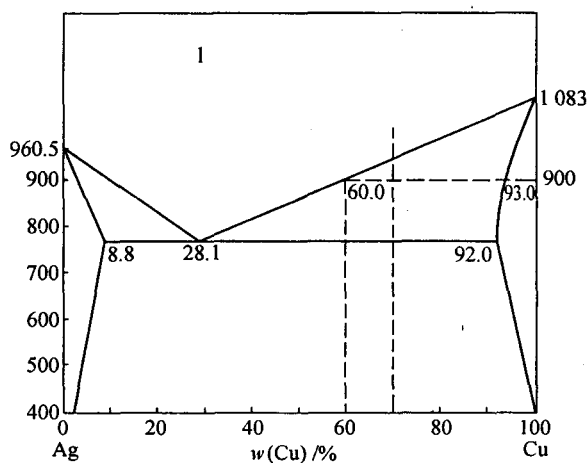


图 6.16 习题 9 附图

(3) 当上述合金冷却到 779.4°C, 还没有发生共晶过程前, 系统由熔化物液相和固溶体固相两相组成。各相的量可根据杠杆规则计算, 即

$$\begin{cases} \frac{m_l}{m_\alpha} = \frac{92.0 - 70.0}{70.0 - 28.1} = 0.525 \\ m_l + m_\alpha = 100 \text{ g} \end{cases}$$

解得

$$m_l = 34.4 \text{ g}$$

$$m_\alpha = 65.6 \text{ g}$$

当共晶过程结束, 温度未下降时, 系统由含 Cu 的质量分数为 8.8% 的固溶体和含 Cu 的质量分数为 92.0% 的固溶体两相组成。这两相的质量计算如下:

在发生共晶过程前, 析出含 Cu 的质量分数为 92.0% 的固溶体 α 65.6 g, 设 $m_l = 34.4$ g 的熔化物完全凝固时, 能析出 $w(\text{Cu}) = 8.8\%$ 的固溶体的质量为 m_β , 能析出 $w(\text{Cu}) = 92.0\%$ 的固溶体的质量为 m'_α , 根据杠杆规则, 有

$$\begin{cases} \frac{m_\beta}{m'_\alpha} = \frac{92.0 - 28.1}{28.1 - 8.8} = 3.31 \\ m_\beta + m'_\alpha = 34.4 \text{ g} \end{cases}$$

联立解得

$$m_\beta = 26.4 \text{ g}$$

$$m'_\alpha = 8.0 \text{ g}$$

所以当共晶过程结束, 温度未下降时, 两种固溶体的质量分别为:

$$w(\text{Cu}) = 92.0\% \text{ 的固溶体质量为 } m_\alpha + m'_\alpha = (65.6 + 8.0) \text{ g} = 73.6 \text{ g};$$

$$w(\text{Cu}) = 8.8\% \text{ 的固溶体质量为 } m_\beta = 26.4 \text{ g}。$$

例 10 A - B 二组分凝聚系统相图如图 6.17 所示。

(1) 标明各相区的相态及自由度数;

(2) 指出各水平线上的相态及自由度数;

(3) 画出 a、b 二系统的步冷曲线,并在曲线的各转折点处表示出相态及成分的变化情况。

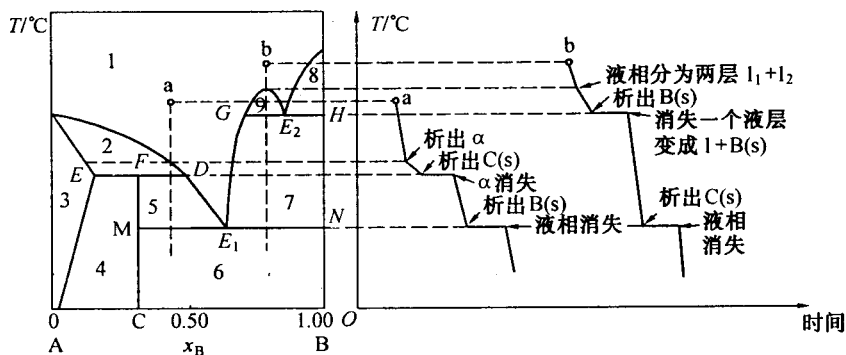
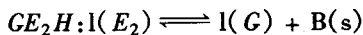
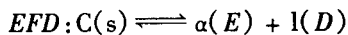
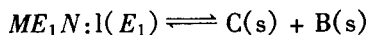


图 6.17 习题 10 附图

解 (1) 各相区的相态及自由度如下:

相 区	1	2	3	4	5	6	7	8	9
相 态	1	$\alpha + 1$	α	$\alpha + C(s)$	$C(s) + 1$	$C(s) + B(s)$	$1 + B(s)$	$1 + B(s)$	$l_1 + l_2$
自由度	2	1	2	1	1	1	1	1	1

(2) 水平线都是三相线,自由度都为 0。其相态为



(3) a、b 二系统的步冷曲线及其冷却过程中相态变化见图 6.17。

例 11 已知 A - B 二组分的固液相图如图 6.18 所示。

(1) 标出各相区及水平线上的相态及自由度;

(2) 画出 a、b 系统的步冷曲线,并说明冷却过程的变化情况。

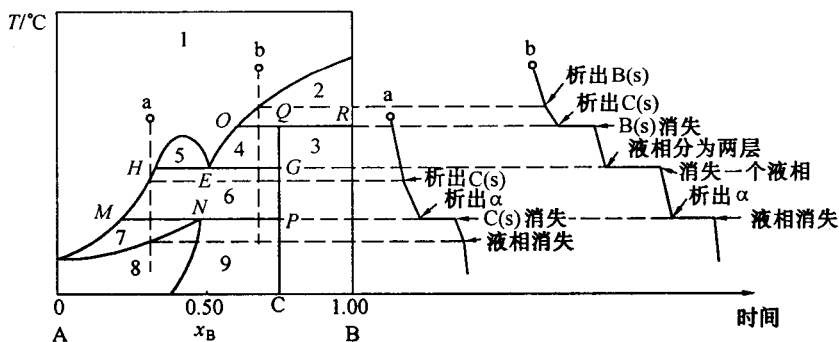
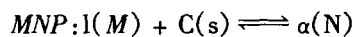
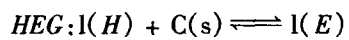
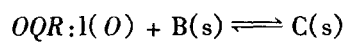


图 6.18 习题 11 附图

解 (1) 各相区的相态及自由度如下:

相 区	1	2	3	4	5	6	7	8	9
相 态	1	1 + B(s)	C(s) + B(s)	1 + C(s)	l ₁ + l ₂	1 + C(s)	1 + α	α	α + C(s)
自由度	2	1	2	1	1	1	1	2	1

各水平线都是三相线, 自由度均为 0。其相态为



(2) a、b 系统的冷却曲线及其冷却过程中的变化情况见图 6.18。

第七章 电化学基础

7.1 基本要求

1. 掌握电解质溶液的电导、电导率和摩尔电导的概念及其有关计算。
2. 掌握离子独立移动定律,并能计算电解质在无限稀释时的摩尔电导率。
3. 掌握离子迁移数和离子淌度的概念及计算公式。
4. 掌握电解质溶液的平均活度、平均活度系数、平均浓度和离子强度的定义式及其物理意义。
5. 了解德拜-休克尔公式计算平均活度系数的方法。
6. 掌握原电池的表示方法,能将自发的化学反应设计成原电池,以及根据电池符号书写电化学反应。
7. 掌握可逆电池热力学的有关公式。
8. 掌握能斯特方程式及其有关计算方法。
9. 了解电极电势产生的原因、测定方法及电动势测定的应用。

7.2 主要公式及其适用条件

1. 法拉第定律

$$Q = F |\Delta n_{e^{-}}|$$

式中, F 为法拉第常数; $\Delta n_{e^{-}}$ 为电子的增量。

该式适用于任何温度、压力下的电解过程。

2. 电导

$$G = \frac{1}{R} = \kappa \frac{A}{l}$$

式中, κ 为电导率,其单位为 $S \cdot m^{-1}$ (西每米)。该式适用于具有均匀截面的导体电导的计算。

3. 摩尔电导率

$$\Lambda_m = \kappa / c = \kappa V_m$$

式中, c 、 V_m 分别是电解质溶液的物质的量浓度和摩尔体积。该式适用于电解质溶液的摩尔电导率和电导率之间的相互换算。

4. 科尔劳乌施经验式

$$\Lambda_m = \Lambda_m^\infty (1 - \beta\sqrt{c})$$

式中, β 为常数; Λ_m^∞ 为无限稀释溶液的摩尔电导率。该式只适用于强电解的稀溶液。

5. 离子独立移动定律

$$\Lambda_m^\infty = \Lambda_{m+}^\infty + \Lambda_{m-}^\infty$$

该式适用于温度一定的指定溶剂中, 电解质的极限摩尔电导率的计算。

6. 离子迁移数

$$t_B = \frac{I_B}{I} = \frac{Q_B}{Q}$$

上述两式适用于一定温度, 一定外电场下的电解质溶液。

7. 解离度

$$\alpha = \Lambda_m / \Lambda_m^\infty$$

该式适用于弱电解质解离度 α 的计算。

8. 电解质的活度及活度系数

$$a_B = a_{\pm}^\nu = \left(\gamma_{\pm} \frac{m_{\pm}}{m^\ominus}\right)^\nu$$

式中

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+^\nu \cdot \gamma_-^\nu)^{1/\nu}$$

$$m_{\pm} = (m_+^\nu \cdot m_-^\nu)^{1/\nu}, a_{\pm} = (a_+^\nu \cdot a_-^\nu)^{1/\nu}, \nu = \nu_+ + \nu_-$$

上述关系式只适用于强电解质溶液的活度及活度系数的计算。

9. 德拜 - 休克尔极限公式

$$\lg \gamma_{\pm} = -A |Z_+ Z_-| \sqrt{I}$$

式中, $I = \frac{1}{2} \sum m_B Z_B^2$, 在 25℃ 的水溶液中 $A = 0.509 (\text{kg/mol})^{\frac{1}{2}}$ 。该式只能适用于强电解质极稀溶液中离子平均活度系数的计算。

$$10. \quad \Delta_r G_m = W'_r = -nEF$$

该式适用于电池在恒温恒压条件的可逆放电过程。

$$11. \quad \Delta_r S_m = nF(\partial E / \partial T)_p$$

该式适用于恒压摩尔电池反应。

$$12. \quad \Delta_r H_m = -nEF + nFT(\partial E / \partial T)_p$$

该式适用于恒温恒压摩尔电池反应。

$$13. \quad Q_r = T\Delta_r S_m = nFT(\partial E / \partial T)_p$$

该式适用于恒温恒压可逆摩尔电池反应。

14. 能斯特方程

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{nF} \ln J_a$$

式中

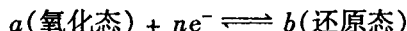
$$E^\ominus = \epsilon_+^\ominus - \epsilon_-^\ominus$$

该式适用于一定温度下,可逆电池的电动势与参与电池反应的各组分活度之间的相互换算。

15. 能斯特方程

$$\varepsilon = \varepsilon^{\ominus} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[a(\text{氧化态})]^a}{[a(\text{还原态})]^b}$$

该式适用于一定温度下,电极(在非标准态下)反应为



的电极电势的计算。

16.

$$\varepsilon_{\text{阳}} = \varepsilon_e + \eta_a$$

$$\varepsilon_{\text{阴}} = \varepsilon_e - \eta_c$$

此两式适用于原电池或电解池中个别电极的极化电极电势的计算。

7.3 典型概念题与答题技巧

1. 电化学中如何命名正、负极和阴、阳极?

答 在电化学中,命名电极的方法有两种:一种是根据电极电势的高低来命名正负极,电势较高的极称正极,电势较低的极称负极。另一种是以氧化还原反应为根据命名电极,把进行氧化反应的电极称为阳极,把进行还原反应的电极称为阴极。所以在原电池中正极是阴极,负极是阳极;在电解池中阳极即正极,阴极即负极。

答题关键 明确电极的命名原则。

2. 盐桥为什么能明显地降低溶液的接界电势?

答 盐桥是一U形管,其中充以含有琼脂的饱和KCl或 NH_4NO_3 溶液,在常温呈冻状。盐桥与两个浓度不太大的溶液相接触时,正、负离子分别向两边电极溶液中扩散,而且正、负离子的迁移数非常接近,在单位时间内,通过U形管的两个端面向外扩散的正离子与负离子数目几乎相等,所以可以使液体接界电势降低至1~2 mV,这在一般的电化学测量中已经可以忽略不计了。当然盐桥中的饱和KCl或 NH_4NO_3 也会逐渐消耗光。

答题关键 明确盐桥中正、负离子迁移方向相反,而且迁移数相近。

3. 为什么要提出离子迁移数概念?

答 某种离子的迁移数表示该种离子所传递的电量占通过溶液的总电量的百分数。这一数值对于研究电解过程、减小电化学测量中的液接电位等很有意义,因为迁移数的大小可以判断正负离子所输送的电量、电极附近浓度发生变化的情况等。

另外,离子的迁移数是可以测定的。因为某种离子的迁移数也可看做该种离子的导电能力占电解质总导电能力的百分数,所以根据测得的迁移数,可求得离子的极限摩尔电导率。

答题关键 明确离子迁移数的主要应用。

4. 为什么强电解质和弱电解质的摩尔电导率随浓度变化的规律不同?

答 因为强电解质在溶液中完全电离,溶液的摩尔电导率直接反映了溶液中各种离子的移动速率,因此我们就可以用离子移动速率的变化来解释摩尔电导率随浓度的变化规律,在稀溶液范围内,可用科尔劳乌施经验式来描述其关系。

对于弱电解质,因为其在溶液中离解度很小,主要以分子形式存在,离子的数量很少,因此离子间的静电作用可忽略不计,并近似认为离子移动速率与浓度无关。这样弱电解质溶液的摩尔电导率随浓度的变化就只与溶液中离子的数目及其所带电荷有关。即溶液浓度降低时,摩尔电导率随浓度下降略有上升,当浓度很小时,浓度稍变小一点,就可致使摩尔电导率急剧上升。因此弱电解质的极限摩尔电导率不能用外推法求得,但可借助离子独立移动定律来求。

答题关键 明确强电解质和弱电解质在溶液中的主要存在形式。

5. 根据离子强度的定义式,说明其物理意义。

答 根据定义式可知,离子强度是溶液中各种离子的质量摩尔浓度(b_B)乘以相应离子的价数(z_B)的平方的和的一半。由此可见:只要电解质的类型和电解质的浓度相同,则离子强度值就相等,也就是离子强度是溶液中离子相互作用的反映,它与离子数量、离子电荷直接相关,而与电解质种类无关。可以说离子强度是溶液中由于离子电荷所形成的静电场的强度的一种量度。

答题关键 离子强度数值只与电解质种类和浓度有关。所以说离子强度是溶液中由于离子电荷所形成的静电场的强度的一种量度。

6. 已知电池反应 $\text{Fe(s)} + 2\text{H}^+ (a_{\pm} = 1) \longrightarrow \text{Fe}^{2+} (a_{\pm} = 1) + \text{H}_2(100 \text{ kPa})$ 的 $E_1^\ominus = 0.44 \text{ V}$,问电池反应 $2\text{Fe(s)} + 4\text{H}^+ (a_{\pm} = 1) \longrightarrow 2\text{Fe}^{2+} (a_{\pm} = 1) + 2\text{H}_2(100 \text{ kPa})$ 的 E_2^\ominus 、 $\Delta_r G_{\text{m},2}^\ominus$ 、 K_2^\ominus 与第一个反应的是否相同?

答 两个反应的电动势相等,即 $E_2^\ominus = E_1^\ominus$;两个反应的 $\Delta_r G_{\text{m}}^\ominus$ 和 K^\ominus 值都不相等。

答题关键 电动势是强度因素,与物质的量无关。 $\Delta_r G_{\text{m}}^\ominus$ 是容量性质,具有加合性,又因 $\Delta_r G_{\text{m}}^\ominus = -RT \ln K^\ominus$,所以 K^\ominus 也与方程式相对应。

7. 为什么要提出标准氢电极?标准氢电极的标准电极电势实际值是否等于零?当 H^+ 的活度不等于 1 时,氢电极的电极电势是否仍为零?

答 因为单个电极无法组成电池,即无法测得单个电极的绝对电极电势,所以提出标准氢电极,将待测电极和标准氢电极组成电池,通过测量电池电动势,可以确定待测电极的相对电极电势。氢电极的标准电极电势实际值不等于零,只是人为地规定其值为零,作为一个相对标准而已。当 H^+ 的活度不等于 1 时,氢电极的电极电势值不再为零,其具体数值可根据能斯特方程计算。

答题关键 明确电极电势的测定和计算。

8. 25°C 时用 Pt 电极电解 NaOH 水溶液,理论分解电压应当是 1.23 V ,但实际上电解池的外加电压 $E_{\text{外}} = 1.69 \text{ V}$ 时,两极才明显有气泡产生。为什么?

答 根据电解产物规律,在阴极上析出电势越大的氧化态越先放电,在阳极上析出电势越小的还原态越先放电,据此阴极上首先析出 $\text{H}_2(\text{g})$,阳极上首先析出 $\text{O}_2(\text{g})$ 。最初产生的氢气和氧气吸附在电极表面,与电解池溶液构成一个反电池: $\text{Pt} | \text{H}_2(101.325 \text{ kPa}) | \text{NaOH 水溶液} | \text{O}_2(101.325 \text{ kPa}) | \text{Pt}$,此电池在 25°C 时的电动势 $E^\ominus = 1.23 \text{ V}$,这就是用 Pt 电极电解 NaOH 水溶液的理论分解电压 $E_{\text{理}}$ 。

但实际电解池有一定的内电阻 $R_{\text{内}}$ 、浓差极化和电化学极化,所以电解池的外加电压必须满足

$$E_{\text{外}} = E_{\text{理}} + E_{\text{浓差}} + \eta_{\text{阴}} + \eta_{\text{阳}} + IR_{\text{内}}$$

两极才能发生放电反应。浓差极化和内电阻的电压降可以通过搅拌和加入导电盐降低到可忽略的程度,但电化学极化是不可避免的,所以 $E_{\text{外}} = 1.69 \text{ V}$ 时电解反应才能顺利进行。

答题关键 理解理论分解电压和实际分解电压。

7.4 典型范例与解题技巧

例 1 25°C 时测得 AgCl 饱和溶液的电导率是 $3.41 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ 该温度下纯水的电导率是 $1.60 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ 。求该温度下 AgCl 的溶解度和溶度积。已知: 25°C 时 $\Lambda_{\text{m}}^\infty(\text{Ag}^+) = 61.9 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Lambda_{\text{m}}^\infty(\text{Cl}^-) = 76.36 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

解 $\kappa(\text{AgCl}) = \kappa(\text{溶液}) - \kappa(\text{水}) = (3.41 \times 10^{-4} - 1.60 \times 10^{-4}) \text{ S} \cdot \text{m}^{-1} = 1.81 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$

因为 AgCl 在水中的溶解度很小,所以

$$\begin{aligned} \Lambda_{\text{m}}(\text{AgCl}) &\approx \Lambda_{\text{m}}^\infty(\text{AgCl}) = \Lambda_{\text{m}}^\infty(\text{Ag}^+) + \Lambda_{\text{m}}^\infty(\text{Cl}^-) = \\ &(61.9 \times 10^{-4} + 76.35 \times 10^{-4}) \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} = \\ &0.01383 \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

AgCl 的溶解度为

$$c(\text{AgCl}) = \frac{\kappa(\text{AgCl})}{\Lambda_{\text{m}}(\text{AgCl})} = \frac{1.81 \times 10^{-4}}{0.01383} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} = 0.01309 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$$

$$K_{\text{sp}}^\ominus(\text{AgCl}) = [c(\text{Ag}^+)/c^\ominus]/[c(\text{Cl}^-)/c^\ominus] = 0.01309 \times 0.01309 = 1.71 \times 10^{-4}$$

解题关键 熟悉摩尔电导率 Λ_{m} 与电导率 κ 之间的关系式 $\Lambda_{\text{m}} = \kappa/c$ 。

例 2 某电导池中装入 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氨水溶液,在 25°C 时测得其电阻是 2030Ω ,同温下,若将电导率为 $0.141 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ 的 KCl 溶液装入该电导池,测得电阻为 525Ω 。若 25°C 时 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的 $\Lambda_{\text{m}}^\infty$ 值为 $0.02714 \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$,试计算该氨水溶液的电离度及电离平衡常数?

解 $K_{\text{cell}} = \kappa R = (0.141 \times 525) \text{ m}^{-1} = 74.03 \text{ m}^{-1}$

$$\kappa(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = \frac{K_{\text{cell}}}{R} = \frac{74.03}{2\,030} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1} = 0.036\,47 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$$

$$\Lambda_{\text{m}}(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = \frac{\kappa(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})}{c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})} = \frac{0.036\,47}{0.100\,0} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} = 3.647 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\alpha(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = \frac{\Lambda_{\text{m}}}{\Lambda_{\text{m}}^{\infty}} = \frac{3.647 \times 10^{-4}}{0.027\,14} = 0.013\,44$$

$$K_{\text{b}}(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = \frac{(c/c^{\ominus})\alpha^2(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})}{1 - \alpha(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})} = \frac{0.100\,0 \times 0.013\,44^2}{1 - 0.013\,44} = 1.831 \times 10^{-5}$$

解题关键 明确电离度与摩尔电导率及极限摩尔电导率的关系。

例3 25℃时,用铜电极电解铜氨溶液,已知溶液中开始电解前每1 000 g水中含CuSO₄ 15.96 g、NH₃ 17.0 g,当0.01 mol电子的电荷量通过以后,103.66 g阳极部分溶液中含有2.09 g CuSO₄、1.57 g NH₃,试求:(1)铜氨配合物的组成;(2)该配合物的迁移数。
 $M(\text{CuSO}_4) = 159.61 \text{ g/mol}$, $M(\text{NH}_3) = 17.01 \text{ g/mol}$ 。

解 (1)通电前阳极区中CuSO₄和NH₃的质量分数分别为

$$w(\text{CuSO}_4) = \frac{15.96}{1\,000} = 1.596\%$$

$$w(\text{NH}_3) = \frac{17.0}{1\,000} = 1.70\%$$

通电前后阳极区中水的质量不变,所以

$$m(\text{H}_2\text{O}) = (103.66 - 2.09 - 1.57) \text{ g} = 100 \text{ g}$$

因此通电前阳极区CuSO₄和NH₃的物质的量分别为

$$n_{\text{前}}(\text{CuSO}_4) = m(\text{H}_2\text{O}) \times w(\text{CuSO}_4) / M(\text{CuSO}_4) = \frac{100 \times 1.596\%}{159.61} \text{ mol} = 0.010\,0 \text{ mol}$$

$$n_{\text{前}}(\text{NH}_3) = m(\text{H}_2\text{O}) \times w(\text{NH}_3) / M(\text{NH}_3) = \frac{100 \times 1.70\%}{17.01} \text{ mol} = 0.100 \text{ mol}$$

通电后阳极区CuSO₄和NH₃的物质的量分别为

$$n_{\text{后}}(\text{CuSO}_4) = \frac{2.09}{159.61} \text{ mol} = 0.013\,1 \text{ mol}$$

$$n_{\text{后}}(\text{NH}_3) = \frac{1.571}{17.01} \text{ mol} = 0.092\,4 \text{ mol}$$

通入0.01 mol电子,阳极发生反应 $\text{Cu} - 2\text{e}^- = \text{Cu}^{2+}$,由于阳极溶解所产生的Cu²⁺的物质的量为

$$n_{\text{电}} = (0.01 \times \frac{1}{2}) \text{ mol} = 0.005 \text{ mol}$$

因此

$$n_{\text{迁}}(\text{Cu}^{2+}) = n_{\text{前}}(\text{CuSO}_4) - n_{\text{后}}(\text{CuSO}_4) + n_{\text{电}} = (0.010\,0 - 0.013\,1 + 0.005) \text{ mol} = 1.90 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_{\text{迁}}(\text{NH}_3) = n_{\text{前}}(\text{NH}_3) - n_{\text{后}}(\text{CuSO}_4) = (0.100 - 0.092\,4) \text{ mol} = 7.60 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\frac{n_{\text{迁}}(\text{NH}_3)}{n_{\text{迁}}(\text{Cu}^{2+})} = \frac{7.60 \times 10^{-3}}{1.90 \times 10^{-3}} = \frac{4}{1}$$

即配合物的组成为 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 。

$$(2) \quad t_{\text{B}} = \frac{n_{\text{迁}}(\text{Cu}^{2+})}{n_{\text{电}}} = \frac{1.90 \times 10^{-3}}{0.005} = 0.38$$

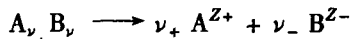
即该配合物的迁移数为 0.38。

解题关键 首先求出离子发生迁移的量, 然后代入迁移数的计算公式, 即可求出迁移数。

例 4 设下列 4 种溶液的质量摩尔浓度均为 $0.025 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, 离子平均活度系数为 γ_{\pm} , 求 m_{\pm} 、 a_{\pm} 、 a_{B} 和离子强度 I 。

(1) NaCl ; (2) K_2SO_4 ; (3) LaCl_3 ; (4) $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 。

解 设电解质的组成为 $\text{A}_{\nu_+} \text{B}_{\nu_-}$, 电解质的质量摩尔浓度为 m , 则



$$m_{\pm} = (m_{+}^{\nu_+} \cdot m_{-}^{\nu_-})^{1/\nu} = [(\nu_+ m)^{\nu_+} (\nu_- m)^{\nu_-}]^{1/\nu} =$$

$$(\nu_+^{\nu_+} \cdot \nu_-^{\nu_-})^{1/\nu} \cdot (m^{\nu_+} \cdot m^{\nu_-})^{1/\nu} = (\nu_+^{\nu_+} \cdot \nu_-^{\nu_-})^{1/\nu} \cdot m$$

$$a_{\pm} = (m_{\pm} / m^{\ominus}) \gamma_{\pm}$$

$$a_{\text{B}} = a_{\pm}^{\nu_{\text{B}}}$$

$$I = \frac{1}{2} \sum m_{\text{B}} Z_{\text{B}}^2 = \frac{1}{2} \sum \nu_{\text{B}} m Z_{\text{B}}^2$$

(1) NaCl 水溶液

$$\nu_+ = \nu_- = 1, \nu = \nu_+ + \nu_- = 2$$

$$m_{\pm} = m = 0.025 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$a_{\pm} = (m_{\pm} / m^{\ominus}) \gamma_{\pm} = 0.025 \gamma_{\pm}$$

$$a_{\text{B}} = a_{\pm}^{\nu} = (0.025 \gamma_{\pm})^2 = 6.25 \times 10^{-4} \gamma_{\pm}^2$$

$$I = \frac{1}{2} [m \times 1^2 + m(-1)^2] = m = 0.025 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

(2) K_2SO_4 水溶液

$$\nu_+ = 2, \nu_- = 1, \nu = \nu_+ + \nu_- = 3$$

$$m_{\pm} = (\nu_+^{\nu_+} \cdot \nu_-^{\nu_-})^{1/\nu} \cdot m = [(2^2 \times 1^1)^{1/3} \times 0.025] \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} = 0.0396 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$a_{\pm} = (m_{\pm} / m^{\ominus}) \gamma_{\pm} = 0.0396 \gamma_{\pm}$$

$$a_{\text{B}} = a_{\pm}^{\nu} = (0.0396 \gamma_{\pm})^3 = 6.20 \times 10^{-5} \gamma_{\pm}^3$$

$$I = \frac{1}{2} (m_{+} Z_{+}^2 + m_{-} Z_{-}^2) = \frac{1}{2} [2m \times 1^2 + m \times (-2)^2] =$$

$$3m = (3 \times 0.025) \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} = 0.075 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

(3) LaCl_3 水溶液

$$\nu_+ = 1, \nu_- = 3, \nu = 4$$

$$m_{\pm} = (\nu_+^{\nu_+} \cdot \nu_-^{\nu_-})^{1/\nu} \cdot m = [(1 \times 3^3)^{1/4} \times 0.025] \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} = 0.0570 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

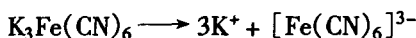
$$a_{\pm} = (m_{\pm} / m^{\ominus}) \gamma_{\pm} = 0.0570 \gamma_{\pm}$$

$$a_{\text{B}} = a_{\pm}^{\nu} = (0.0570 \gamma_{\pm})^4 = 1.06 \times 10^{-5} \gamma_{\pm}^4$$

$$I = \frac{1}{2}(m_+ Z_+^2 + m_- Z_-^2) = \frac{1}{2}[m \times (+3)^2 + (3m)(-1)^2] =$$

$$6m = (6 \times 0.025) \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} = 0.150 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

(4) $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 水溶液 $\nu_+ = 3, \nu_- = 1, \nu = 4$



$$m_{\pm} = (\nu_+^{\nu_+} \cdot \nu_-^{\nu_-})^{1/\nu} \cdot m = [(3^3 \times 1)^{1/4} \times 0.025] \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} =$$

$$0.0570 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$a_{\pm} = (m_{\pm}/m^{\ominus})\gamma_{\pm} = 0.0570\gamma_{\pm}$$

$$a_B = a_{\pm}^{\nu} = (0.0570\gamma_{\pm})^4 = 1.06 \times 10^{-5}\gamma_{\pm}^4$$

$$I = \frac{1}{2}(m_+ Z_+^2 + m_- Z_-^2) = \frac{1}{2}[3m \times 1^2 + m \times (-3)^2] =$$

$$6m = (6 \times 0.025) \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} = 0.150 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

解题关键 熟悉 m_{\pm} 、 a_{\pm} 、 a_B 、 I 的计算方法。

例 5 25℃ 时,某溶液中含 ZnSO_4 和 CaCl_2 的质量摩尔浓度为 $0.002 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$,试用德拜-休克尔极限公式计算 CaCl_2 的平均活度系数。

$$\text{解 } I = \frac{1}{2} \sum m_B Z_B^2 = \frac{1}{2}[0.002 \times (+2)^2 + 0.002 \times (-2)^2 +$$

$$0.002 \times (+2)^2 + 0.002 \times 2 \times (-1)^2] \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} = 0.014 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$\lg \gamma_{\pm} = -A |Z_+ Z_-| \sqrt{I} = -0.509 \times |(2) \times (-1)| \sqrt{0.014} = -0.1205$$

$$\gamma_{\pm} = 0.758$$

解题关键 正确求出溶液的离子强度,再代入德拜-休克尔极限公式求 γ_{\pm} 。

例 6 已知 25℃ 时,测得 $\text{Zn(s)} + 2\text{AgCl(s)} = \text{ZnCl}_2(\text{aq}) + 2\text{Ag(s)}$, 电池的 $E = 1.015 \text{ V}$, 温度系数为 $-4.02 \times 10^{-4} \text{ V} \cdot \text{K}^{-1}$, 求该电池反应的 $\Delta_r G_m$ 、 $\Delta_r S_m$ 、 $\Delta_r H_m$ 和等温可逆放电过程的 Q_r 。

$$\text{解 } \Delta_r G_m = -nFE = (-2 \times 1.015 \times 96500) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = -195.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_m = nF(\partial E / \partial T)_p = [2 \times 96500 \times (-4.02 \times 10^{-4})] \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} =$$

$$-77.59 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H_m = \Delta_r G_m + T\Delta_r S_m = [-195.9 \times 10^3 + 298.15 \times (-77.59)] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} =$$

$$-219.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

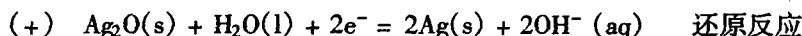
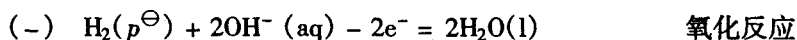
$$Q_r = T\Delta_r S_m = [298.15 \times (-77.59)] \text{ J} = -23.13 \text{ kJ}$$

解题关键 熟悉可逆电池热力学的各关系式。

例 7 已知反应 $\text{Ag}_2\text{O(s)} + \text{H}_2(\text{p}^{\ominus}) = 2\text{Ag(s)} + \text{H}_2\text{O(l)}$ 在 25℃ 时的恒容热效应 $Q_V = -252.79 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 若将该反应设计成可逆电池, 测得 $(\partial E^{\ominus} / \partial T)_p = -5.044 \times 10^{-4} \text{ V/K}$, 且已知该温度下水的离子积 $K_w = 1.0 \times 10^{-14}$, 试求电极 $\text{Ag}, \text{Ag}_2\text{O(s)} | \text{OH}^-(\text{aq})$ 的标准电极电势。

解 首先将给定的反应设计成电池, 电池应包含一个 $\text{Ag}, \text{Ag}_2\text{O} \mid \text{OH}^- (\text{aq})$ 电极。

因为给定反应可分解成两部分: 氧化反应和还原反应, 将发生氧化反应的电极作负极, 发生还原反应的电极作正极, 可设计成的可逆电池为



电池符号: $(-)\text{Pt}, \text{H}_2(p^\ominus) \mid \text{OH}^- (\text{aq}) \mid \text{Ag}_2\text{O}(\text{s}), \text{Ag}(\text{s}) (+)$

欲求正极的标准电极电势, 应利用题中条件, 求出该电池的标准电动势 E^\ominus 、负极的标准电极电势 $\epsilon^\ominus(\text{OH}^-, \text{Ag}_2\text{O}/\text{Ag})$ 为

$$\Delta_r S_m^\ominus = nF(\partial E^\ominus / \partial T)_p = [2 \times 96\,500 \times (-5.044 \times 10^{-4})] \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = -97.35 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H_m^\ominus = Q_p = Q_v + \sum \nu_B(g) RT = [-252.79 + (-1) \times 8.314 \times 10^{-3} \times 298.15] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -255.27 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T \Delta_r S_m^\ominus = [(-255.27) - 298.15 \times (-97.35 \times 10^{-3})] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -226.25 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$E^\ominus = -\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{nF} = \left[-\frac{(-226.25 \times 10^3)}{2 \times 96\,500} \right] \text{ V} = 1.1723 \text{ V}$$

下面利用水的 K_w 值求 $\epsilon^\ominus(\text{OH}^-, \text{H}_2\text{O}/\text{H}_2)$ 。设计的电池为



电池反应为 $\text{H}_2\text{O} = \text{H}^+ [a(\text{H}^+)] + \text{OH}^- [a(\text{OH}^-)]$

根据可逆电池热力学关系式, 有

$$\epsilon^\ominus(\text{OH}^-, \text{H}_2\text{O}/\text{H}_2) - \epsilon^\ominus(\text{H}^+/\text{H}_2) = \frac{RT \ln K^\ominus}{nF}$$

$$\text{即} \quad \epsilon^\ominus(\text{OH}^-, \text{H}_2\text{O}/\text{H}_2) = \epsilon^\ominus(\text{H}^+/\text{H}_2) + \frac{RT \ln K^\ominus}{F} =$$

$$\left[0 + \frac{8.314 \times 298.15 \times \ln(1 \times 10^{-14})}{96\,500} \right] \text{ V} = -0.8281 \text{ V}$$

$$\epsilon^\ominus(\text{OH}^-, \text{Ag}_2\text{O}/\text{Ag}) - \epsilon^\ominus(\text{OH}^-, \text{H}_2\text{O}/\text{H}_2) = E^\ominus$$

$$\epsilon^\ominus(\text{OH}^-, \text{Ag}_2\text{O}/\text{Ag}) = \epsilon^\ominus(\text{OH}^-, \text{H}_2\text{O}/\text{H}_2) + E^\ominus = (-0.8281 + 1.1723) \text{ V} = 0.3442 \text{ V}$$

解题关键 利用给定的热效应和化学反应, 求出电池的标准电动势, 再利用给定的水的离子积求出负极的标准电极电势, 于是, 利用 $E^\ominus = \epsilon_+^\ominus - \epsilon_-^\ominus$ 即可求出正极的标准电极电势。

例 8 设温度为 298 K, 请设计合适的电池, 用电动势法测定下列各热力学函数值。要求写出电池的表示式、所求函数的计算式。

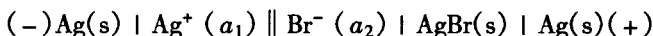
(1) $\text{AgBr}(\text{s})$ 的溶度积 K_{sp} ;

(2) $\text{Fe}^{2+} + \text{Ag}^+ = \text{Fe}^{3+} + \text{Ag}(\text{s})$ 的平衡常数 K^\ominus ;

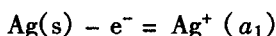
(3) Ag_2O 的分解温度;

(4) $\text{HBr}(0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1})$ 溶液的离子平均活度系数 γ_{\pm} 。

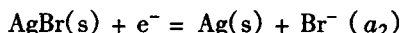
解 (1) 要求溶度积 K_{sp} , 应该使所设计的电池反应为该沉淀的溶解反应, 因此可设计成电池



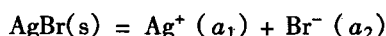
负极反应为



正极反应为



电池反应为



因为

$$nE^\ominus F = RT \ln K^\ominus, E^\ominus = \epsilon^\ominus(\text{AgBr/Ag}) - \epsilon^\ominus(\text{Ag}^+/\text{Ag})$$

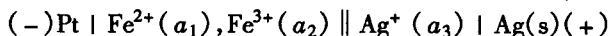
即

$$nE^\ominus F = RT \ln K_{\text{sp}}$$

解得

$$K_{\text{sp}} = \exp \left(\frac{nE^\ominus F}{RT} \right) = \exp \left\{ \frac{nF[\epsilon^\ominus(\text{AgBr/Ag}) - \epsilon^\ominus(\text{Ag}^+/\text{Ag})]}{RT} \right\}$$

(2) 使设计的电池反应式为给定的化学反应, 即使负极发生氧化反应 $\text{Fe}^{2+} - e^- \longrightarrow \text{Fe}^{3+}$, 使正极发生还原反应 $\text{Ag}^+ + e^- \longrightarrow \text{Ag(s)}$ 。因此, 可将该反应设计成电池



因为

$$nE^\ominus F = RT \ln K^\ominus, E^\ominus = \epsilon^\ominus(\text{Ag}^+/\text{Ag}) - \epsilon^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$$

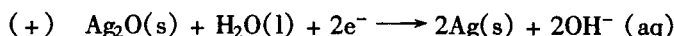
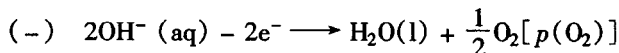
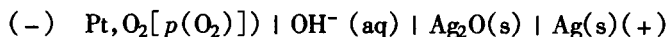
所以

$$\ln K^\ominus = \frac{nE^\ominus F}{RT} = \frac{nF[\epsilon^\ominus(\text{Ag}^+/\text{Ag}) - \epsilon^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})]}{RT}$$

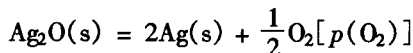
解得

$$K^\ominus = \exp \left\{ \frac{nF[\epsilon^\ominus(\text{Ag}^+/\text{Ag}) - \epsilon^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})]}{RT} \right\}$$

(3) 应该使所设计的电池总反应式是 $\text{Ag}_2\text{O(s)}$ 的分解反应式。据此可设计成电池



电池反应为



$$E^\ominus = \epsilon^\ominus(\text{OH}^-, \text{Ag}_2\text{O/Ag}) - \epsilon^\ominus(\text{O}_2/\text{OH}^-)$$

$$\Delta_r S_m^\ominus(298 \text{ K}) = nF(\partial E^\ominus / \partial T)_p$$

$$\Delta_r G_m^\ominus(298 \text{ K}) = -nE^\ominus F$$

$$\Delta_r H_m^\ominus(298 \text{ K}) = \Delta_r G_m^\ominus(298 \text{ K}) + T\Delta_r S_m^\ominus(298 \text{ K}) =$$

$$-nE^\ominus F + nF(\partial E^\ominus / \partial T)_p \times 298 \text{ K}$$

设 $\Delta_r H_m^\ominus$ 和 $\Delta_r S_m^\ominus$ 不随温度变化, 则当分解压 $p(\text{O}_2)$ 等于外压 $p_{\text{环}}$ 时的温度 T , 就是 $\text{Ag}_2\text{O(s)}$ 的分解温度, 则

$$\Delta_r G_m^\ominus(T) = \Delta_r H_m^\ominus(298 \text{ K}) - T\Delta_r S_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus =$$

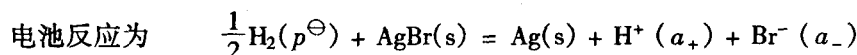
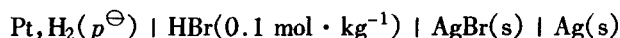
$$-RT \ln \left[\frac{p(\text{O}_2)}{p^\ominus} \right]^{\frac{1}{2}} = -RT \ln \left(\frac{p_{\text{环}}}{p^\ominus} \right)^{\frac{1}{2}}$$

解方程
$$\Delta_r H_m^\ominus(298\text{ K}) - T\Delta_r S_m^\ominus = -RT \ln \left(\frac{p_{\text{环}}}{p^\ominus} \right)^{\frac{1}{2}}$$

即
$$-nE^\ominus F + nF \times (\partial E^\ominus / \partial T)_p \times 298\text{ K} - TnF(\partial E^\ominus / \partial T)_p = -RT \ln \left(\frac{p_{\text{环}}}{p^\ominus} \right)^{\frac{1}{2}}$$

可得 T 的数值(式中标准电动势 E^\ominus 及电动势的温度系数 $(\partial E^\ominus / \partial T)_p$ 及 $p_{\text{环}}$ 可测得)。

(4) 应该使所设计的电池反应中含有 H^+ 、 Br^- ，且二者在电池反应式的同一侧，因此可设计成电池



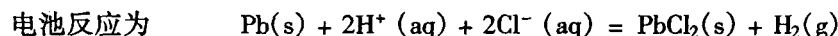
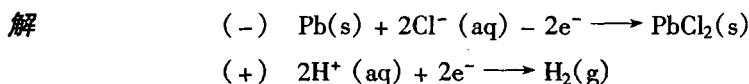
$$E = E^\ominus - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_+ a_-}{[p(\text{H}_2)/p^\ominus]^{1/2}} = E^\ominus - \frac{RT}{nF} \ln (a_+ a_-) = E^\ominus - \frac{RT}{nF} \ln a_{\pm}^2$$

即
$$E = E^\ominus - \frac{RT}{nF} \ln \left(\gamma_{\pm} \cdot \frac{m_{\pm}}{m^\ominus} \right)^2 = E^\ominus - \frac{RT}{F} \ln (0.1 \gamma_{\pm})^2$$

解此方程即可求出平均活度系数 γ_{\pm} 。

解题关键 掌握用电动势法测定各热力学函数的思维方法：首先明确所求热力学函数对应的化学反应式；再将此反应式设计成可逆电池，设计的原则是使可逆电池的负极反应为原化学反应中的氧化反应，正极反应为还原反应，电池总反应式正好是原化学反应式；然后利用可逆电池热力学关系式、能斯特方程式等定能求出所需热力学函数值。

例 9 计算 298 K 时电池 $\text{Pb(s)} \mid \text{PbCl}_2(\text{s}) \mid \text{HCl}(0.1\text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}) \mid \text{H}_2(10\text{ kPa}), \text{Pt}$ 的电动势。附 $\epsilon^\ominus(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0.126\text{ V}$ ，298 K 时 $\text{PbCl}_2(\text{s})$ 在水中饱和溶液的质量摩尔浓度为 $0.039\text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。设活度系数均为 1。

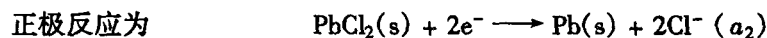
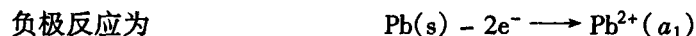
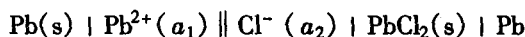


$$E = E^\ominus - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[p(\text{H}_2)/p^\ominus]}{a^2(\text{H}^+) a^2(\text{Cl}^-)} =$$

$$[\epsilon^\ominus(\text{H}^+/\text{H}_2) - \epsilon^\ominus(\text{PbCl}_2/\text{Pb})] - \frac{RT}{2F} \ln \frac{[p(\text{H}_2)/p^\ominus]}{a^2(\text{H}^+) a^2(\text{Cl}^-)} \quad ①$$

下面用两种方法根据 $\epsilon^\ominus(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0.126\text{ V}$ 计算 $\epsilon^\ominus(\text{PbCl}_2/\text{Pb})$ 的数值。

方法一 设计电池



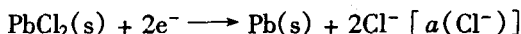
$$nE^\ominus F = RT \ln K^\ominus$$

即

$$\begin{aligned} n[\epsilon^{\ominus}(\text{PbCl}_2/\text{Pb}) - \epsilon^{\ominus}(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb})]F &= RT \ln K_{\text{sp}} \\ \epsilon^{\ominus}(\text{PbCl}_2/\text{Pb}) &= \frac{RT}{nF} \ln K_{\text{sp}} + \epsilon^{\ominus}(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = \\ &= \left\{ \frac{8.314 \times 298}{2 \times 96500} \ln [0.039 \times (0.039 \times 2)^2] + (-0.126) \right\} \text{V} = \\ &= -0.2331 \text{V} \end{aligned} \quad (2)$$

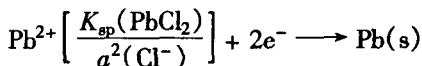
方法二 电极 $\text{Cl}^- | \text{PbCl}_2(\text{s}) | \text{Pb}$ 的反应有两种表示法,但电极电势相同。

第一种为



$$\epsilon_1(\text{PbCl}_2/\text{Pb}) = \epsilon^{\ominus}(\text{PbCl}_2/\text{Pb}) - \frac{RT}{2F} \ln a^2(\text{Cl}^-)$$

第二种为



$$\epsilon_2(\text{PbCl}_2/\text{Pb}) = \epsilon^{\ominus}(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) + \frac{RT}{2F} \ln a(\text{Pb}^{2+}) = \epsilon^{\ominus}(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) + \frac{RT}{2F} \ln \frac{K_{\text{sp}}}{a^2(\text{Cl}^-)}$$

因为

$$\epsilon_1(\text{PbCl}_2/\text{Pb}) = \epsilon_2(\text{PbCl}_2/\text{Pb})$$

所以
$$\epsilon^{\ominus}(\text{PbCl}_2/\text{Pb}) - \frac{RT}{2F} \ln a^2(\text{Cl}^-) = \epsilon^{\ominus}(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) + \frac{RT}{2F} \ln \frac{K_{\text{sp}}}{a^2(\text{Cl}^-)}$$

$$\begin{aligned} \epsilon^{\ominus}(\text{PbCl}_2/\text{Pb}) &= \frac{RT}{2F} \ln K_{\text{sp}} + \epsilon^{\ominus}(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = \\ &= \left\{ \frac{8.314 \times 298}{2 \times 96500} \ln [0.039 \times (0.039 \times 2)^2] + (-0.126) \right\} \text{V} = \\ &= -0.2331 \text{V} \end{aligned} \quad (3)$$

将式③代入式①得

$$\begin{aligned} E &= [\epsilon^{\ominus}(\text{H}^+/\text{H}_2) - \epsilon^{\ominus}(\text{PbCl}_2/\text{Pb})] - \frac{RT}{2F} \ln \frac{[p(\text{H}_2)/p^{\ominus}]}{a^2(\text{H}^+)a^2(\text{Cl}^-)} = \\ &= \left[0 - (-0.2331) - \frac{8.314 \times 298}{2 \times 96500} \ln \frac{(10/100)}{0.1^2 \times 0.1^2} \right] \text{V} = 0.1444 \text{V} \end{aligned}$$

解题关键 利用给定的金属电极的标准电极电势,求出难溶盐电极的标准电极电势,然后再利用电池电动势的能斯特方程式即可求出电动势。

例 10 一电解池中放入 $\text{FeCl}_2(a(\text{Fe}^{2+}) = 0.10)$ 溶液和 $\text{CuSO}_4(a(\text{Cu}^{2+}) = 0.20)$ 溶液,在 298 K、101 325 Pa 时,用 Pt 电极进行电解。若溶液中 $a(\text{H}^+) = 1.0$,且电解过程中不断搅拌溶液, H_2 在 Pt 电极上的超电势为 0.07 V,金属离子的超电势可忽略。请回答:(1)哪种金属离子先放电?(2)第二种金属析出时,至少加多大电压?(3)第二种金属析出时,第一种金属离子在溶液中的活度为多少?

解 (1) 可能在阴极上放电的阳离子有 Cu^{2+} 、 Fe^{2+} 、 H^+ ,析出电势大的先放电。析出电势分别为

$$\begin{aligned} \epsilon(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}, \text{析}) &= \epsilon^{\ominus}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) + \frac{RT}{2F} \ln a(\text{Cu}^{2+}) = \\ &= \left[0.337 + \left(\frac{8.314 \times 298}{2 \times 96500} \times \ln 0.20 \right) \right] \text{V} = 0.32 \text{V} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\epsilon(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}, \text{析}) &= \epsilon^\ominus(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) + \frac{RT}{2F} \ln a(\text{Fe}^{2+}) = \\ &(-0.440 + \frac{0.05917}{2} \lg 0.10) \text{ V} = -0.47 \text{ V}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\epsilon(\text{H}^+/\text{H}_2, \text{析}) &= \epsilon^\ominus(\text{H}^+/\text{H}_2) + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a^2(\text{H}^+)}{[p(\text{H}_2)/p^\ominus]} - \eta(\text{H}_2) = \\ &0.05917 \text{ V} \cdot \lg \frac{a(\text{H}^+)}{[p(\text{H}_2)/p^\ominus]} - \eta(\text{H}_2) = \\ &[0.05917 \lg \frac{1}{(101.325/100)} - 0.07] \text{ V} = -0.07 \text{ V}\end{aligned}$$

因为 $\epsilon(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}, \text{析}) > \epsilon(\text{H}^+/\text{H}_2, \text{析}) > \epsilon(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}, \text{析})$

所以阴极上先放电的阳离子是 Cu^{2+} 。

(2) 当第二种金属离子析出时, $\epsilon_{\text{阴极, 析}} = -0.47 \text{ V}$, 外加电压为

$$E = \epsilon_{\text{阳极, 析}} - \epsilon_{\text{阴极, 析}}$$

根据电解产物规律可知: 阳极首先放电的应该是 Cl^- (也可以分别计算阳极析出电位 $\epsilon(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-, \text{析})$ 、 $\epsilon(\text{O}_2/\text{OH}^-, \text{析})$ 、 $\epsilon(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}, \text{析})$, 在阳极析出电位小的先放电), 因为

$$\begin{aligned}\epsilon_{\text{阳极, 析}} &= \epsilon^\ominus(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) - \frac{RT}{2F} \ln \frac{p(\text{Cl}_2)/p^\ominus}{a^2(\text{Cl}^-)} = \\ &\left[1.360 - \frac{8.314 \times 298}{2 \times 96500} \cdot \ln \frac{(101.325/100)}{0.20^2} \right] \text{ V} = 1.401 \text{ V}\end{aligned}$$

$$E = \epsilon_{\text{阳极, 析}} - \epsilon_{\text{阴极, 析}} = [1.401 - (-0.47)] \text{ V} = 1.87 \text{ V}$$

(3) 当第二种金属离子析出时, 阴极的电极电势为 -0.47 V , 即

$$-0.47 \text{ V} = \epsilon^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) + \frac{0.05917 \text{ V}}{2} \lg a(\text{Cu}^{2+})$$

$$-0.47 \text{ V} = 0.337 \text{ V} + \frac{0.05917 \text{ V}}{2} \lg a(\text{Cu}^{2+})$$

$$\lg a(\text{Cu}^{2+}) = -27.28$$

解得

$$a(\text{Cu}^{2+}) = 5.25 \times 10^{-28}$$

解题关键 明确“阳极上析出电位小的还原态物质先放电, 而阴极上则析出电位大的氧化态物质先放电”的电解规律。

7.5 习题解答

1. 用质量摩尔浓度 m 和平均活度系数 γ_{\pm} 来表示 KCl 、 CuCl_2 、 FeCl_3 、 Na_2SO_4 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 的活度。

解 对于 $\text{A}_{\nu_+} \text{B}_{\nu_-}$ 型电解质, 设电解质的质量摩尔浓度为 m , 则

$$\text{A}_{\nu_+} \text{B}_{\nu_-} = \nu_+ \text{A}^{Z+} + \nu_- \text{B}^{Z-}$$

$$m_{\pm} = (m_{+}^{\nu_{+}} \cdot m_{-}^{\nu_{-}})^{1/\nu} = [(\nu_{+} m)^{\nu_{+}} (\nu_{-} m)^{\nu_{-}}]^{1/\nu} = (\nu_{+}^{\nu_{+}} \cdot \nu_{-}^{\nu_{-}})^{1/\nu} m$$

电解质活度为

$$a_{\pm} = (a_{\pm})^{\nu} = [(m_{\pm}/m^{\ominus})^{\gamma_{\pm}}]^{\nu} = \nu_{+}^{\nu_{+}} \cdot \nu_{-}^{\nu_{-}} (m/m^{\ominus})^{\nu} \gamma_{\pm}^{\nu}$$

对于 KCl, $\nu_{+} = 1, \nu_{-} = 1, \nu = \nu_{+} + \nu_{-} = 2$, 则

$$a(\text{KCl}) = (m/m^{\ominus})^2 \gamma_{\pm}^2$$

对于 CuCl_2 , $\nu_{+} = 1, \nu_{-} = 2, \nu = \nu_{+} + \nu_{-} = 3$, 则

$$a(\text{CuCl}_2) = 1^1 \times 2^2 \times (m/m^{\ominus})^3 \gamma_{\pm}^3 = 4(m/m^{\ominus})^3 \gamma_{\pm}^3$$

对于 FeCl_3 , $\nu_{+} = 1, \nu_{-} = 3, \nu = 4$, 则

$$a(\text{FeCl}_3) = 1^1 \times 3^3 \times (m/m^{\ominus})^4 \gamma_{\pm}^4 = 27(m/m^{\ominus})^4 \gamma_{\pm}^4$$

对于 Na_2SO_4 , $\nu_{+} = 2, \nu_{-} = 1, \nu = 3$, 则

$$a(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 2^2 \times 1 \times (m/m^{\ominus})^3 \gamma_{\pm}^3 = 4(m/m^{\ominus})^3 \gamma_{\pm}^3$$

对于 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $\nu_{+} = 2, \nu_{-} = 3, \nu = 5$, 则

$$a(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = 2^2 \times 3^3 \times (m/m^{\ominus})^5 \gamma_{\pm}^5 = 108(m/m^{\ominus})^5 \gamma_{\pm}^5$$

对于 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, $\nu_{+} = 4, \nu_{-} = 1, \nu = 5$, 则

$$a(\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6) = 4^4 \times 1 \times (m/m^{\ominus})^5 \gamma_{\pm}^5 = 256(m/m^{\ominus})^5 \gamma_{\pm}^5$$

2. 试用德拜-休克尔极限定律求 25℃ 时 0.5 mol · kg⁻¹ 的 CaCl_2 水溶液离子的平均活度系数。

解
$$I = \frac{1}{2} \sum m_{\text{B}} Z_{\text{B}}^2 =$$

$$\frac{1}{2} [0.5 \times (+2)^2 + 0.5 \times 2 \times (-1)^2] \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} = 1.5 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$\lg \gamma_{\pm} = -A |Z_{+} Z_{-}| \sqrt{I} = -0.509 |(+2) \times (-1)| \sqrt{1.5} = -1.247$$

$$\gamma_{\pm} = 0.057$$

3. 在上述 CaCl_2 水溶液中加入 0.5 mol · kg⁻¹ 的 NaCl 后, CaCl_2 的平均活度系数等于多少?

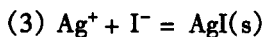
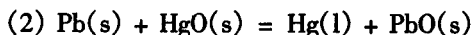
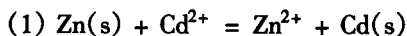
解
$$I = \frac{1}{2} \sum m_{\text{B}} Z_{\text{B}}^2 = \frac{1}{2} [0.5 \times (+2)^2 + 0.5 \times 2 \times (-1)^2 +$$

$$0.5 \times (+1)^2 + 0.5 \times (-1)^2] \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} = 2.0 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

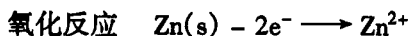
$$\lg \gamma_{\pm} = -A |Z_{+} Z_{-}| \sqrt{I} = -0.509 \times |(+2) \times (-1)| \sqrt{2.0} = -1.440$$

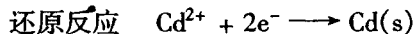
$$\gamma_{\pm} = 0.036$$

4. 将下列化学反应设计成原电池。



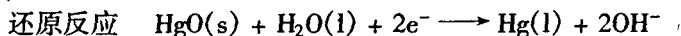
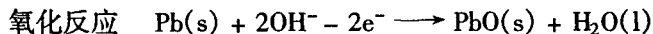
解 (1) 因为反应(1)可分为





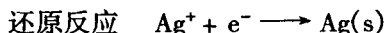
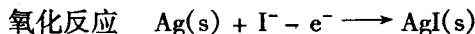
所以可设计成电池 $(-)\text{Zn(s)} \mid \text{Zn}^{2+} \parallel \text{Cd}^{2+} \mid \text{Cd(s)}(+)$

(2) 因为反应(2)可分解为



所以可设计成电池 $(-)\text{Pb(s)} \mid \text{PbO(s)} \mid \text{OH}^- \mid \text{HgO(s)} \mid \text{Hg(l)}(+)$

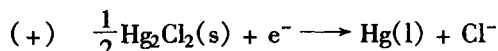
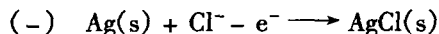
(3) 因为反应(3)可分解为



所以可设计成电池 $\text{Ag(s)} \mid \text{AgI(s)} \mid \text{I}^- \parallel \text{Ag}^+ \mid \text{Ag(s)}$

5. 5°C 时电池 $\text{Ag, AgCl(s)} \mid \text{KCl(m)} \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}), \text{Hg(l)}$ 的电动势 $E = 0.045 \text{ V}$, $(\frac{\partial E}{\partial T})_p = 3.38 \times 10^{-4} \text{ V} \cdot \text{K}^{-1}$ 。试写出该电池的反应, 并求 ΔH_m 、 ΔS_m 及可逆放电时的热 Q_r 。

解



电池反应为 $\text{Ag(s)} + \frac{1}{2} \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) = \text{AgCl(s)} + \text{Hg(l)}$

$$\Delta S_m = nF(\frac{\partial E}{\partial T})_p = (1 \times 96500 \times 3.38 \times 10^{-4}) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 32.62 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta G_m = -nEF = (-1 \times 0.045 \times 96500) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = -4342.5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = -4.34 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_m = \Delta G_m + T\Delta S_m = [-4342.5 + (273.15 + 5) \times 32.62] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 4730.8 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 4.73 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$Q_r = T\Delta S_m = (278.15 \times 32.62) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 9.07 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

6. 25°C 时, 有溶液(1) $a(\text{Sn}^{2+}) = 1.0$, $a(\text{Pb}^{2+}) = 1.0$; (2) $a(\text{Sn}^{2+}) = 1.0$, $a(\text{Pb}^{2+}) = 0.1$, 当把金属 Pb 放入溶液时, 能否从溶液中置换出金属 Sn?

解 查表得

$$\epsilon^\ominus(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0.126 \text{ V}$$

$$\epsilon^\ominus(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = -0.136 \text{ V}$$

(1) 因为

$$a(\text{Sn}^{2+}) = 1.0, a(\text{Pb}^{2+}) = 1.0$$

所以

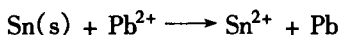
$$\epsilon(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = \epsilon^\ominus(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0.126 \text{ V}$$

$$\epsilon(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = \epsilon^\ominus(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = -0.136 \text{ V}$$

因为

$$\epsilon(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) > \epsilon(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn})$$

所以



反应自发进行, 即金属 Pb 放入溶液时, 不能从溶液中置换出金属 Sn。

(2) 因为

$$a(\text{Sn}^{2+}) = 1.0, a(\text{Pb}^{2+}) = 0.1$$

所以

$$\epsilon(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = \epsilon^{\ominus}(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = -0.136 \text{ V}$$

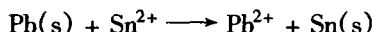
$$\epsilon(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = \epsilon^{\ominus}(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) + \frac{0.05917 \text{ V}}{2} \lg a(\text{Pb}^{2+}) =$$

$$(-0.126 + \frac{0.05917}{2} \lg 0.1) \text{ V} = -0.156 \text{ V}$$

因为

$$\epsilon(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) > \epsilon(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb})$$

所以



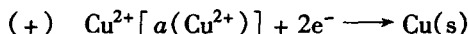
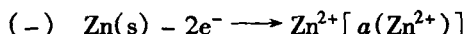
反应自发进行,即金属 Pb 放入溶液时,能从溶液中置换出金属 Sn。

7. 试根据标准电势数据(查表),计算出 25℃ 电池 $\text{Zn} | \text{ZnSO}_4(a_{\pm} = 1) || \text{CuSO}_4(a_{\pm} = 1) | \text{Cu}$ 化学反应的平衡常数,当电能耗尽时,电池中两种电解质的活度比是多少?

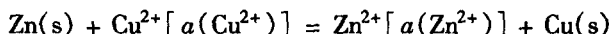
解 查表得

$$\epsilon^{\ominus}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.763 \text{ V}$$

$$\epsilon^{\ominus}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.337 \text{ V}$$



电池反应



$$nE^{\ominus}F = RT \ln K^{\ominus}$$

$$\ln K^{\ominus} = \frac{nE^{\ominus}F}{RT} = \frac{n(\epsilon_{+}^{\ominus} - \epsilon_{-}^{\ominus})F}{RT} =$$

$$\frac{2 \times [0.337 - (-0.763)] \times 96500}{8.314 \times 298.15} = 85.646$$

$$K^{\ominus} = 1.57 \times 10^{37}$$

当电能耗尽时, $E = 0$, 根据能斯特方程式, 得

$$E = E^{\ominus} - \frac{0.05917 \text{ V}}{2} \lg \frac{a(\text{Zn}^{2+})}{a(\text{Cu}^{2+})}$$

即

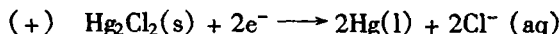
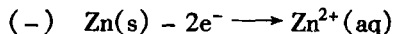
$$0.337 \text{ V} - (-0.763 \text{ V}) - \frac{0.05917 \text{ V}}{2} \lg \frac{a(\text{Zn}^{2+})}{a(\text{Cu}^{2+})} = 0$$

$$\lg \frac{a(\text{Zn}^{2+})}{a(\text{Cu}^{2+})} = 37.181$$

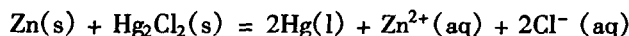
$$\frac{a(\text{Zn}^{2+})}{a(\text{Cu}^{2+})} = 1.52 \times 10^{37}$$

8. 在 25℃ 时, 测定电池 $\text{Zn} | \text{ZnCl}_2(m) | \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}), \text{Hg}$ 的电动势如下: (1) $m = 0.2515 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时, $E_1 = 1.1009 \text{ V}$; (2) 当 $m = 0.0050 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时, $E_2 = 1.2244 \text{ V}$ 。计算两个 ZnCl_2 溶液离子平均活度系数的比值 $\gamma_{\pm,1}/\gamma_{\pm,2}$ 。

解



电池反应为



$$E = E^{\ominus} - \frac{0.05917 \text{ V}}{2} \lg a(\text{Zn}^{2+}) \cdot a^2(\text{Cl}^{-}) = E^{\ominus} - \frac{0.05917 \text{ V}}{2} \lg (a_{\pm})^{\nu} =$$

$$E^{\ominus} - \frac{0.05917 \text{ V}}{2} \lg \left(\frac{m_{\pm}}{m^{\ominus}} \gamma_{\pm} \right)^{\nu}$$

又

$$m_{\pm} = (m_{+} \cdot m_{-})^{\frac{1}{2}} = \sqrt[3]{4} m$$

$$\nu = 3$$

所以

$$E_1 = E^{\ominus} - \frac{0.05917 \text{ V}}{2} \lg \left(\frac{\sqrt[3]{4} m_1}{m^{\ominus}} \gamma_{\pm,1} \right)^3$$

$$E_2 = E^{\ominus} - \frac{0.05917 \text{ V}}{2} \lg \left(\frac{\sqrt[3]{4} m_2}{m^{\ominus}} \gamma_{\pm,2} \right)^3$$

两式相减得

$$E_2 - E_1 = \frac{0.05917 \text{ V}}{2} \times 3 \lg \frac{m_1 \gamma_{\pm,1}}{m_2 \gamma_{\pm,2}}$$

即

$$1.2244 \text{ V} - 1.1009 \text{ V} = \frac{0.05917 \text{ V} \times 3}{2} \lg \frac{0.2515 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \gamma_{\pm,1}}{0.0050 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \gamma_{\pm,2}}$$

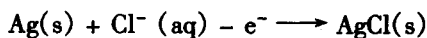
$$\lg \frac{0.2515 \gamma_{\pm,1}}{0.0050 \gamma_{\pm,2}} = 1.3915$$

解得

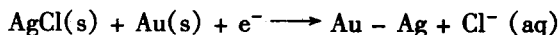
$$\frac{\gamma_{\pm,1}}{\gamma_{\pm,2}} = 0.4897$$

9. 有一 Au - Ag 合金, 其中 Ag 原子摩尔分数 $x_{\text{Ag}} = 0.400$, 此合金用于电池 $\text{Ag} | \text{AgCl(s)} | \text{Ag} - \text{Au}$ 中。在 200°C 时测得电池的电动势 $E = 0.0864 \text{ V}$, 求合金中 Ag 的活度及活度系数。

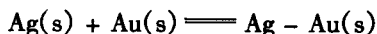
解 负极反应为



正极反应为



电池反应为



$$E = \varepsilon_{+} - \varepsilon_{-} = \left\{ \varepsilon^{\ominus}(\text{AgCl/Ag}) - \frac{RT}{F} \ln [a(\text{Ag}) a(\text{Cl}^{-})] \right\} - \left\{ \varepsilon^{\ominus}(\text{AgCl/Ag}) - \frac{RT}{F} \ln a(\text{Cl}^{-}) \right\}$$

即

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{a(\text{Ag})}$$

$$0.0864 \text{ V} = \frac{8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 473.15 \text{ K}}{96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}} \ln \frac{1}{a(\text{Ag})}$$

解得

$$a(\text{Ag}) = 0.120$$

$$\gamma(x, \text{Ag}) = \frac{a(\text{Ag})}{x(\text{Ag})} = \frac{0.120}{0.40} = 0.300$$

10. 已测出可逆电池 $\text{Pb, PbCl}_2(\text{s}) | \text{KCl(aq)} | \text{AgCl(s)}$, Ag 在 298 K 时的电动势 $E = 0.490 \text{ V}$, 温度系数 $\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = 1.86 \times 10^{-4} \text{ V/K}$. 计算该反应在 298 K 时的可逆热与电功。

解

$$Q_r = T \Delta_r S_m = nFT \left(\partial E / \partial T \right)_p =$$

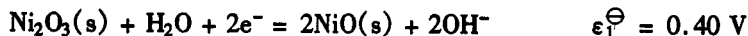
$$(2 \times 96500 \times 298 \times 1.86 \times 10^{-4}) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 10.70 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

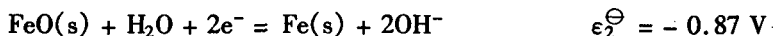
电功

$$W_r = -nEF = (-2 \times 0.490 \times 96500) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} =$$

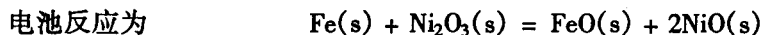
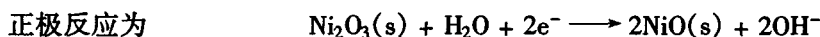
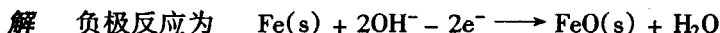
$$-94.57 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

11. 已知某碱性蓄电池 $\text{Fe, FeO(s)} | \text{KOH(a)} | \text{Ni}_2\text{O}_3(\text{s})$, Ni 半电池反应和标准电极电势为





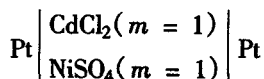
写出电极反应方程式,并指出电池电动势和 KOH 溶液活度的关系。



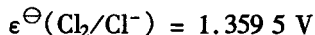
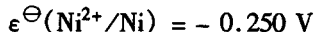
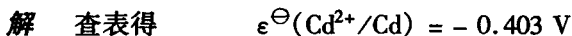
$$E = E^\ominus - \frac{RT}{2F} \ln 1 = E^\ominus$$

即该电池电动势和 KOH 溶液活度无关。

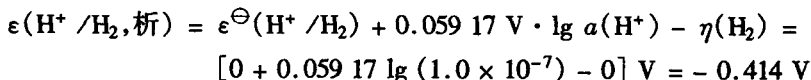
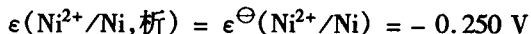
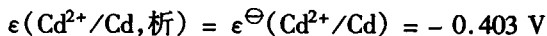
12. 加电压使



电解池发生电解作用。当外加电压逐渐增加时,电极上发生什么反应?此时外加电压至少为多少伏?设不考虑超电势,并设电解质活度系数为 1, $T = 298 \text{ K}$ 。



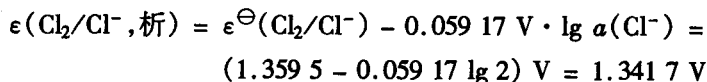
阴极上可能放电的离子有 Cd^{2+} 、 Ni^{2+} 、 H^+ , 它们的析出电势分别为



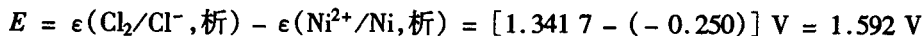
因为 $\epsilon(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}, \text{析}) > \epsilon(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}, \text{析}) > \epsilon(\text{H}^+/\text{H}_2, \text{析})$

所以当外加电压逐渐增加时,阴极上首先析出 Ni(s) , 当阴极电位降至 -0.403 V 时开始析出 Cd(s) , 当电位降至 -0.414 V 时析出氢气。

当阴极开始析出 Ni(s) 时,阳极析出 $\text{Cl}_2(\text{g})$, 析出电势为



此时至少需加的外电压为



第八章 表面现象

8.1 基本要求

1. 理解下列基本概念:表面功、表面吉布斯函数、表面张力、弯曲液面的附加压力、润湿、接触角、吸附、表面活性剂等。
2. 掌握高度分散体系的热力学基本方程。
3. 掌握拉普拉斯方程及其应用。
4. 掌握开尔文公式及其应用。
5. 理解新相生成的困难与介安状态的存在。
6. 理解物理吸附与化学吸附的意义及区别。
7. 掌握兰格缪尔单分子层吸附理论和吸附等温式及其应用,了解 BET 多分子层吸附等温式及其应用。
8. 了解溶液表面的吸附、吉布斯吸附等温式。

8.2 主要公式及其适用条件

1. 表面热力学关系式

$$dG = \sigma dA_s + A_s d\sigma$$

式中, σ 、 A_s 分别为体系的表面张力和表面积。该式适用于恒温恒压恒组成条件下,体系表面张力或表面积发生变化的过程。

2. 拉普拉斯方程

$$p_{\text{附}} = \frac{2\sigma}{r}$$

该式适用于恒温下,曲率半径为 r 的弯曲液面附加压力的计算。

3. 开尔文公式

$$\ln(p_r/p_0) = \frac{2\sigma M}{\rho R T r}$$

该式适用于温度一定,且不考虑分散度对表面张力影响的条件下,球形小液滴或固体粒子

饱和蒸气压 p_r 的计算。

4. 杨氏方程

$$\sigma_{s-g} = \sigma_{s-l} + \sigma_{l-g} \cos \theta$$

该式适用于液体滴在光滑的固体表面上,且铺展系数 $S_{V_s} \leq 0$ 的情况。

5. 兰格缪尔吸附等温式

$$\theta = \frac{bp}{1 + bp} \quad \text{或} \quad \Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{bp}{1 + bp}$$

该式适用于恒温条件下,气体或液体在固体表面上发生单分子层吸附,且吸附过程中吸附质不解离的情况。

6. 弗伦德利希吸附等温式

$$q = kp^n \quad \text{或} \quad q = kc^{\frac{1}{n}}$$

该经验式适用于恒温条件下固体吸附剂对气体吸附质或溶液中溶质的吸附。

7. BET 吸附方程

$$\frac{p}{V(p_0 - p)} = \frac{1}{V_{\infty} C} + \frac{C - 1}{V_{\infty} C} \frac{p}{p_0}$$

该式适用于温度一定、相对压力 (p/p_0) 在 0.05 ~ 0.15 范围内固体表面的多层吸附。

8. 吉布斯表面吸附等温式

$$\Gamma = - \frac{c}{RT} \frac{d\sigma}{dc}$$

该式适用于一定温度下稀溶液中的溶质在溶液表面上平衡吸附量的计算。

8.3 典型概念题与答题技巧

1. 在一个玻璃三通活塞的两端(内径相等)涂上肥皂液,然后分别在左右两端吹出两个大小不等的肥皂泡,如图 8.1 所示。若打开活塞接通两个气泡,两气泡体积将如何变化?为什么?

答 两个气泡相通,大气泡将变得更大,小气泡将变得更小,直至小气泡收缩至毛细管口,小气泡的曲率半径与大气泡的相等时为止。

因为肥皂泡中间空,对于外表面来说,是凸液面,曲率半径 R 是正值,根据拉普拉斯方程可知

$$p_1 - p_{\text{外}} = \frac{2\sigma}{R}$$

式中, p_1 是液膜所承受的压力; $p_{\text{外}}$ 是外压。对于内表面来说,是凹液面,若忽略肥皂泡壁的厚度,则曲率半径是负值,即 $-R$,根据拉普拉斯方程可知

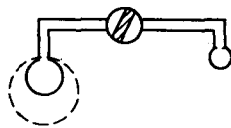


图 8.1 概念题 1 附图

$$p_1 - p_{\text{内}} = -\frac{2\sigma}{R}$$

式中, p_1 是液膜所承受的压力; $p_{\text{内}}$ 是气泡内气体的压力。

上述两式相减得

$$p_{\text{内}} - p_{\text{外}} = \frac{4\sigma}{R}$$

即

$$p_{\text{内}} = p_{\text{外}} + \frac{4\sigma}{R}$$

由此可见:因大气泡和小气泡的 $p_{\text{外}}$ 是相同的,所以小气泡内空气的压力大于大气泡内空气的压力。将活塞打开,接通两气泡后,小气泡内的空气就流向大气泡,导致小气泡变得更小,大气泡变得更大,直至小气泡收缩至它的曲率半径与大气泡的相等时为止,如图8.1中虚线所示。

答题关键 首先,明确肥皂泡是双表面膜,内外压相差 $\frac{4\sigma}{R}$ 。其次,气泡小的,内压反而大,两气泡相通后,小气泡内的气体就流向大气泡,导致小气泡变小,大气泡变大。

2. 两块平板玻璃在干燥时叠在一起很容易分开,如果在其中间放些水再叠在一起,要想在垂直于玻璃平面方向拉开它们则很费劲,这是为什么?

答 因为水能润湿玻璃,所以在两块玻璃之间的水层的四周都呈凹液面。根据拉普拉斯方程,凹液面内液体受到的压力将比大气压小,附加压力的作用使玻璃板内外两侧所受压力不等,与水接触的内侧所受压力较小,而与空气接触的外侧所受压力较大,把两玻璃板压紧,因此不易拉开。由于玻璃板在垂直于附加压力的方向上所受到大气的压力较大,所以平行于玻璃板,使它们相对错开却很容易。受力分析如图8.2所示。

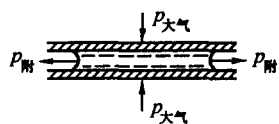


图8.2 概念题2附图玻璃板受力分析

答题关键 由于水能润湿玻璃,水面呈凹液面,附加压力指向空气,致使玻璃板在垂直于附加压力方向上所受外压相对较大。

3. 将玻璃毛细管分别插入水中和水银中时,为什么玻璃毛细管中的水会上升而水银会下降?

答 因为水能润湿玻璃管壁,接触角 $\theta < 90^\circ$,故将玻璃毛细管插入水中时,在管内水面呈凹面,根据拉普拉斯方程可知,管内凹面下水所受到的压力就小于管外平面下水所受到的压力,于是管外的水就会压入管内,直至管内液面上升至管内水柱产生的静压力与凹面的附加压力相等,才达到平衡。

而水银不能润湿玻璃管壁,接触角 $\theta > 90^\circ$,管内水银面呈凸面,管内凸面下水银所受到的压力大于管外平面下水银受到的压力,所以管中水银就向外流,直到管内水银下降至

$\Delta\rho gh = \frac{2\sigma(\text{Hg})}{r}$ 达到平衡为止, $\Delta\rho$ 是汞的密度与气相的密度之差。

答题关键 液体使管壁润湿,液面呈凹面,不使管壁润湿,液面则呈凸面,再结合拉普拉斯方程,即可阐明原因。

4. 纯水在某细管中上升的高度为 h , 若把毛细管折断一半, 水能否从管顶冒出? 若把 $\frac{1}{2}h$ 长的毛细管头部弯曲向下, 水能否从管口滴下? 为什么?

答 水既不能冒出, 也不会滴下。原因如下:

设在毛细管内水的凹液面的曲率半径为 R , 则液面升至高度 h 使 $\frac{2\sigma}{R} = \Delta\rho gh$ ($\Delta\rho$ 是水的密度与气相的密度之差) 时液面就不再上升, 此时, 若把毛细管折断一半, 则当管内水上升至管口后, 由于附加压力作用迫使液面的曲率半径变大至 R' , 使

$$\frac{2\sigma}{R'} = \Delta\rho g\left(\frac{h}{2}\right)$$

即

$$R' = 2R$$

这时, 又会重新到达平衡而使液面不再上升。即将毛细管折断一半时, 水不会流出, 只是平衡时液面的曲率半径增大 1 倍。

若长 $\frac{h}{2}$ 的毛细管头部弯曲向下, 水面上升到弯曲部位时, 凹液面由半球形变为椭球形。由于弯曲部位的水平截面明显增大, 故附加压力变小, 水无法越过, 因此水不能滴下。若借助外力使水越过弯曲部位, 则水在管口欲滴下时, 凹液面变成了凸液面, 使附加压力指向液体内部, 此时与之抗衡的力是弯折部分管子中一小段水柱产生的压力, 显然不足以超过附加压力使水自动滴下。总之水不会从弯曲的毛细管头部自动滴下。

答题关键 明确毛细管内液柱高度与液面曲率半径的关系, 及附加压力的方向与曲面凸凹的关系。

5. 当加热一个装有部分液体的毛细管右端时, 下面两种情况下(图 8.3), 液体各向哪一端移动? 为什么?

答 润湿性液体向冷端流动, 不润湿性液体向热端移动。因为附加压力为

$$p_{\text{附}} = \frac{2\sigma}{R} = \frac{2\sigma \cos \theta}{r}$$

式中, R 为液面曲率半径; r 为毛细管半径。

当加热毛细管时, 表面张力 σ 减小, 而毛细管膨胀, r 增大, 因此附加压力减小。润湿性液体和不润湿性液体在毛细管中分别呈凹面和凸面, 附加压力的方向如图 8.3 中箭头所示。



图 8.3 概念题 5 附图

对润湿性液体, 加热毛细管右端时, 方向向右的附加压力减小, 方向向左的附加压力没变, 故液体向左移动, 即润湿性液体向冷端移动。而对不润湿液体, 加热毛细管右端时, 方向向左的附加压力减小, 故液体向右移动, 即不润湿性液体向热端移动。

答题关键 明确附加压力与液体表面张力、毛细管半径之间的关系, 以及表面张力、毛细管半径与温度的关系。

6. 为什么小晶粒的熔点比相同压力下同种物质的普通晶体的熔点略低, 而溶解度却比相同条件下同种物质的普通晶体大?

答 根据开尔文公式,微小晶粒的饱和蒸气压恒大于普通晶体的饱和蒸气压,因此,在相同条件,微小晶粒具有较高的表面吉布斯函数和化学势。从图 8.4 可以看出,当温度升到 T 时,纯液体的化学势与微小晶粒的化学势相等,此时微小晶粒即达到熔点,开始熔化,但普通晶体的化学势较低,需继续升温至 T_0 时, $\mu(\text{普通晶体}) = \mu(\text{纯液体})$,这时普通晶体才开始熔化,即达到其熔点。由此可见,在相同压力下,同种物质微小晶粒的熔点比普通晶体的熔点略低。

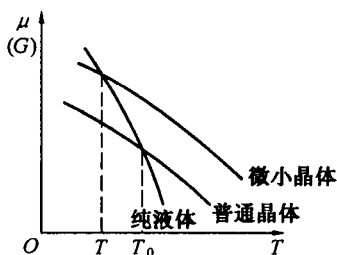


图 8.4 例题 6 附图

从相平衡来看,溶解达到平衡时,在饱和溶液中 $\mu_B^*(s) = \mu_B(aq)$,由于同温同压下,微小晶体的化学势高于普通晶体的化学势,因此与微晶态溶质呈平衡的溶液中的溶质应有较高的化学势,这相当于较高的浓度。换言之,微小晶粒溶解度大于相同条件下普通晶体的溶解度。

答题关键 明确开尔文公式及其应用。明确什么是物质的熔点、溶解度。

7. 在一个密闭容器中存在大小不同的水滴。经长时间恒温放置,估计会发生什么现象?

答 根据开尔文公式可知:在一定温度下,当气液两相达到平衡时,液滴越小,其饱和蒸气压越大。由于是大小水滴共存,所以必然存在 $p_{\text{大滴}} < p^*(\text{H}_2\text{O}) < p_{\text{小滴}}$,即密闭容器中水的蒸气压对于小水滴来说,是不饱和的,于是小水滴不断蒸发而变小,而对于大水滴来说,是过饱和的,水蒸气在大水滴上不断凝结,于是大水滴变大。经长时间恒温放置后,小水滴将全部消失,容器中的水成为一大滴。

答题关键 根据开尔文公式判断出体系内 $p_{\text{大滴}} < p^*(\text{H}_2\text{O}) < p_{\text{小滴}}$ 。

8. 兰格缪尔单分子层吸附公式只能用于化学吸附,这种说法对吗?

答 这种说法不对。因为化学吸附的本质是化学键力,可以认为化学吸附是单分子层吸附,所以化学吸附符合兰格缪尔公式。但是,兰格缪尔公式适用范围不仅仅局限于化学吸附,只要是单分子层吸附,即使是物理吸附也可以符合兰格缪尔公式。因此题目的说法不全面。

答题关键 明确兰格缪尔单分子层吸附公式的适用条件。

8.4 典型范例与解题技巧

例 1 水的表面张力与温度的关系式为 $\sigma = [75.64 - 0.14(t/^\circ\text{C})] \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$,将 10 g 纯水在 303 K、101 325 Pa 下等温等压可逆分散成半径 $r = 10^{-9} \text{ m}$ 的液滴。已知该条件下水的密度为 $995 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$,不考虑分散度对表面张力的影响。试计算:(1) 分散后小液滴的比表面积和总表面积;(2) 完成上述分散过程,环境所消耗的最小功;(3) 小液滴的饱和

蒸气压;(4) 该液滴所受的附加压力。

解 (1) 比表面积为

$$A_0 = \frac{A}{V} = \frac{4\pi r^2}{\frac{4}{3}\pi r^3} = \frac{3}{r} = \frac{3}{1.0 \times 10^{-9}} \text{ m}^{-1} = 3 \times 10^9 \text{ m}^{-1}$$

总表面积为

$$A = A_0 V_{\text{总}} = A_0 m / \rho = (3 \times 10^9 \times 10 \times 10^{-3} / 995) \text{ m}^2 = 3.015 \times 10^4 \text{ m}^2$$

(2) 因为 $W_f = \Delta G_{\text{表}} = \sigma \Delta A = \sigma(A_2 - A_1) \approx \sigma A_2$

又 $\sigma = \{[75.64 - 0.14 \times (303 - 273)] \times 10^{-3}\} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1} = 71.44 \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$

所以 $W_f = \sigma A_2 = (71.44 \times 10^{-3} \times 3.015 \times 10^4) \text{ J} = 2153.9 \text{ J}$

(3) 根据开尔文公式

$$\ln \frac{p_r}{p_0} = \frac{2\sigma M}{\rho R T r}$$

得

$$\ln \frac{p_r}{p_0} = \frac{2 \times 71.44 \times 10^{-3} \times 18.02 \times 10^{-3}}{995 \times 8.314 \times 303 \times 1 \times 10^{-9}} = 1.027$$

$$\frac{p_r}{p_0} = 2.793$$

$$p_r = 2.793 p_0 = (2.793 \times 101325) \text{ Pa} = 283 \text{ kPa}$$

(4) $p_{\text{附}} = \frac{2\sigma}{r} = \frac{71.44 \times 10^{-3}}{1.0 \times 10^{-9}} \text{ Pa} = 7.14 \times 10^7 \text{ Pa}$

解题关键 掌握表面积与表面吉布斯函数的物理意义;理解蒸气压与曲率半径的关系。

例2 已知苯的正常沸点为 80.1°C , 气化热 $\Delta_{\text{vap}} H_m^\ominus = 33.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 且可视为常数。 20°C 时苯的表面张力为 $28.9 \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$, 密度为 $879 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。今在 20°C 时, 苯的蒸气凝结成半径 $r = 10^{-6} \text{ m}$ 的球形雾滴, 计算 20°C 时形成的苯雾滴的饱和蒸气压。

解 首先利用克-克方程求出 20°C 时平面液体苯的饱和蒸气压 p_0^* , 即

$$\ln \frac{p_0^*}{101325 \text{ Pa}} = \frac{33.9 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}} \left(\frac{1}{353.3 \text{ K}} - \frac{1}{293.2 \text{ K}} \right)$$

解得

$$p_0^* = 9512.9 \text{ Pa}$$

设 20°C 时苯雾滴的饱和蒸气压为 p_r^* , 则根据开尔文方程, 有

$$\ln \frac{p_r^*}{p_0^*} = \frac{2\sigma M}{\rho R T r}$$

$$\ln \frac{p_r^*}{9512.9 \text{ Pa}} = \frac{2 \times 28.9 \times 10^{-3} \times 78.11 \times 10^{-3}}{879 \times 8.314 \times 293.2 \times 10^{-6}}$$

解得

$$p_r^* = 9533.0 \text{ Pa}$$

解题关键 明确开尔文公式中的两个蒸气压必须是同一温度下的、具有一定分散度的液体及该液体平面上的蒸气压。

例3 20°C 时, 水和苯的表面张力分别为 $0.0728 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ 和 $0.0289 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$, 水和苯的

界面张力为 $0.0350 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ 。通过计算回答: (1) 苯能否在水的表面上铺展? (2) 水能否在苯的表面上铺展?

解 若铺展系数 $S_{A/B} \geq 0$, 表示液体 A 可在液体 B 表面上铺展, 而

$$S_{A/B} = \sigma_{B-g} - \sigma_{B-A} - \sigma_{A-g}$$

$$(1) S(\text{苯} / \text{水}) = \sigma(\text{水}) - \sigma(\text{水} - \text{苯}) - \sigma(\text{苯}) =$$

$$(0.0728 - 0.0350 - 0.0289) \text{ N} \cdot \text{m}^{-1} = 8.9 \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1} > 0$$

即开始时苯可在水面上铺展, 但因铺展系数变为负, 当铺展到苯和水相互达饱和时, 铺展将停止, 形成单分子吸附膜。

$$(2) S(\text{水} / \text{苯}) = \sigma(\text{苯}) - \sigma(\text{苯} - \text{水}) - \sigma(\text{水}) =$$

$$(0.0289 - 0.0350 - 0.0728) \text{ N} \cdot \text{m}^{-1} = -7.89 \times 10^{-2} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1} < 0$$

即水不能在苯的表面上铺展。

解题关键 明确铺展系数的定义及其发生铺展的条件。

例 4 25°C 时, 某溶质在汞 - 水界面上的吸附服从兰格缪尔吸附公式

$$\theta = \frac{\Gamma}{\Gamma_\infty} = \frac{ba}{1 + ba}$$

式中, Γ 、 Γ_∞ 分别为吸附量(可近似看做表面超量)和饱和吸附量; b 为吸附常数; a 为溶质活度。当 $a = 0.2$ 时, $\theta = 0.5$ 。又已知在该温度下汞 - 纯水界面张力为 $\sigma_0 = 0.416 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$, 溶质分子截面积为 $2.0 \times 10^{-19} \text{ m}^2$, 试估算 $a = 0.1$ 时汞 - 水的界面张力。

解 将 $a = 0.2$ 时 $\theta = 0.5$, 代入兰格缪尔吸附公式求 b 值, 即

$$0.5 = \frac{b \times 0.2}{1 + b \times 0.2}$$

解得

$$b = 5$$

利用分子截面积求饱和吸附量 Γ_∞ , 即

$$\frac{1}{\Gamma_\infty L} = 2.0 \times 10^{-19} \text{ m}^2$$

解得

$$\Gamma_\infty = \frac{1}{2.0 \times 10^{-19} \times 6.02 \times 10^{23}} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} = 8.31 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2}$$

$$\Gamma = \Gamma_\infty \frac{ba}{1 + ba} = 8.31 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \times \frac{5a}{1 + 5a} \quad (1)$$

另外也可以根据吉布斯吸附等温式计算吸附量, 即

$$\Gamma = -\frac{a}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{da} \quad (2)$$

式①和式②联立, 得

$$\begin{aligned} -\frac{a}{RT} \frac{d\sigma}{da} &= 8.31 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \times \frac{5a}{1 + 5a} \\ -d\sigma &= RT \times 8.31 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \times \frac{5}{1 + 5a} da \\ -\int_{\sigma_0}^{\sigma} d\sigma &= RT \times 8.31 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \int_0^a \frac{5}{1 + 5a} da \end{aligned}$$

$$\sigma_0 - \sigma = (8.31 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2}) RT \ln(1 + 5a)$$

$$\sigma = [0.416 - 8.31 \times 10^{-6} \times 8.314 \times 298.2 \ln(1 + 5 \times 0.1)] \text{ N} \cdot \text{m}^{-1} = 0.408 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$$

解题关键 某溶质在汞-水界面上的吸附量可以用兰格缪尔吸附公式计算,也可以用吉布斯吸附公式计算,二者计算结果近似相等。

8.5 习题解答

1. 试求 25℃ 时, 1 g 水成一个球形水滴时的表面积和表面吉布斯函数; 把它分散成直径为 2 nm 的微小液滴时, 总面积和表面吉布斯函数又为多少? 已知 25℃ 时, 水的表面张力为 $72 \times 10^{-3} \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ 。

解 因为 $V = \frac{m}{\rho} = \frac{1}{1} \text{ cm}^3 = 1 \text{ cm}^3 = 10^{-6} \text{ m}^3$

分散前 $\frac{4}{3} \pi r_1^3 = V$

$$\frac{4}{3} \times 3.14 \times r_1^3 = 10^{-6} \text{ m}^3$$

$$r_1 = 6.20 \times 10^{-3} \text{ m}$$

所以 1 g 水成一个球形水滴时的表面积为

$$A_1 = 4 \pi r_1^2 = [4 \times 3.14 \times (6.20 \times 10^{-3})^2] \text{ m}^2 = 4.83 \times 10^{-4} \text{ m}^2$$

1 g 水成一个球形水滴时的表面吉布斯函数为

$$G_1 = \sigma A_1 = (72 \times 10^{-3} \times 4.83 \times 10^{-4}) \text{ J} = 3.48 \times 10^{-5} \text{ J}$$

分散后 $r_2 = 2 \times 10^{-9} \text{ m}$

设小水滴的数目为 N , 单个水滴表面积为 $4\pi r_2^2$, 则总表面积为

$$A_2 = N \cdot 4 \pi r_2^2 = \frac{\frac{4}{3} \pi r_1^3}{\frac{4}{3} \pi r_2^3} \times 4 \pi r_2^2 = \left(\frac{r_1}{r_2} \right)^3 \times 4 \pi r_2^2 =$$

$$\left[\left(\frac{6.20 \times 10^{-3}}{2 \times 10^{-9}} \right)^3 \times 4 \times 3.14 \times (2 \times 10^{-9})^2 \right] \text{ m}^2 = 1496.70 \text{ m}^2$$

表面吉布斯函数为

$$G_2 = \sigma A_2 = (72 \times 10^{-3} \times 1496.70) \text{ J} = 107.76 \text{ J}$$

2. 25℃ 时, 在水面下有一半半径为 $5 \times 10^{-3} \text{ mm}$ 的气泡, 求气泡内气体的压力(大气压力为 101.3 kPa), 不考虑水的静压力(该温度下水的表面张力为 $72 \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$)。

解 小气泡内气体的压力为 p_g , 则

$$p_{\text{附}} = p_1 - p_g = \frac{2\sigma}{r}$$

$$p_g = p_1 - \frac{2\sigma}{r} = \left(101.3 \times 10^3 - \frac{2 \times 72 \times 10^{-3}}{5 \times 10^{-3} \times 10^{-3}} \right) \text{ Pa} = 1.30 \times 10^5 \text{ Pa}$$

3. 用拉普拉斯方程和开尔文方程解释液体过热现象,并计算在 101 325 Pa 下,水中产生半径为 $5 \times 10^{-7} \text{ m}$ 的水蒸气气泡时所需的温度(100℃ 时,水的表面张力 $\sigma = 58.9 \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$, $\Delta_{\text{vap}} H_{\text{m}}^{\ominus} = 40\,658 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$)。

解 由开尔文方程
$$\ln \frac{p_r}{p_0} = \frac{2\sigma M}{RT_r \rho}$$

可知:对于液体中的气泡 $r < 0$, 所以 $p_{\text{凹}} < p_{\text{平}}$, 即气泡内蒸气压小于平液面的蒸气压, 而 $p_{\text{平}} = p_{\text{外}}$, 因而气泡不能稳定存在, 不能长大逸出液面, 即纯液体到了理论上的沸点却不能沸腾, 只有继续升高温度至 $p_{\text{凹}} = p_{\text{外}}$ 时, 小气泡才能不断长大, 直至逸出液面, 达到沸腾。这种加热到沸点而不沸腾的液体, 就是过热液体。

当气泡可以稳定存在并与外压平衡时, 根据拉普拉斯方程可求出气泡内的蒸气压 p_g , 即

$$p_{\text{附}} = p_1 - p_g = \frac{2\sigma}{r}$$

$$p_g = p_1 - \frac{2\sigma}{r} = \left(101\,325 - \frac{2 \times 58.9 \times 10^{-3}}{-5 \times 10^{-7}} \right) \text{ Pa} = 336\,925 \text{ Pa}$$

再根据克 - 克方程, 有

$$\ln \frac{p_g}{p_{\text{平}}} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_{\text{m}}}{R} \left(\frac{1}{373.2 \text{ K}} - \frac{1}{T_r} \right)$$

$$\ln \frac{336\,925}{101\,325} = \frac{40\,658 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}} \left(\frac{1}{373.2 \text{ K}} - \frac{1}{T_r/\text{K}} \right)$$

$$T_r = 410.9 \text{ K}$$

即 101 325 Pa 下水中产生半径为 $5 \times 10^{-7} \text{ m}$ 的水蒸气气泡时所需温度为 410.9 K。

4. 在正常沸点时, 水中含有直径为 0.01 mm 的空气泡, 问需过热多少度才能使这样的水开始沸腾? 已知水在 100℃ 时的表面张力为 $0.058 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$, 摩尔汽化焓 $\Delta_{\text{vap}} H_{\text{m}}^{\ominus} = 40.66 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

解 根据拉普拉斯方程可求出气泡内气体的压力

$$p_g = p_1 - \frac{2\sigma}{r} = \left(101\,325 - \frac{2 \times 0.058}{-0.01 \times 10^{-3}} \right) \text{ Pa} = 112\,925 \text{ Pa}$$

再根据克 - 克方程, 有

$$\ln \frac{112\,925}{101\,325} = \frac{40.66 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}} \times \left(\frac{1}{373.2 \text{ K}} - \frac{1}{T_r/\text{K}} \right)$$

$$\frac{1}{T_r/\text{K}} = 2.657 \times 10^{-3}$$

$$T_r = 376.4 \text{ K}$$

过热度为 $(376.4 - 373.2) \text{ K} = 3.2 \text{ K}$

5. 用气泡压力法测定某液体(密度为 $1.6 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$) 的表面张力, 最大气泡压力差为 207 Pa, 毛细管半径为 1 mm, 管端在液面下 1 cm, 求该液体的表面张力。

解 当毛细管很细时,在鼓泡过程中,随着小气泡的逐渐变大,气泡的曲率半径逐渐变小,当气泡的半径等于毛细管的半径时,液面曲率半径的绝对值最小。根据拉普拉斯方程可知,此时附加压力的绝对值最大。气泡内压为

$$p_{\text{内}} = p_{\text{大气}} + p_{\text{附,最大}} = p_g$$

气泡外压为

$$p_{\text{外}} = p_{\text{大气}} + \rho gh = p_1$$

$$p_{\text{附}} = p_1 - p_g = (p_{\text{大气}} + \rho gh) - (p_{\text{大气}} + p_{\text{附,最大}}) = \rho gh - p_{\text{附,最大}}$$

又

$$p_{\text{附}} = \frac{2\sigma}{r}$$

两式联立,有

$$\frac{2\sigma}{r} = \rho gh - p_{\text{附,最大}}$$

即

$$\frac{2 \times \sigma}{(-1 \times 10^{-3}) \text{ m}} = (1.6 \times 10^3 \times 9.8 \times 1.0 \times 10^{-2} - 207) \text{ Pa}$$

$$\sigma = 0.0251 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$$

6. 水蒸气迅速冷却至 25°C 时会发生过饱和现象。已知 25°C 时水的表面张力为 $0.0715 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$,当过饱和的水蒸气压力为水的平衡蒸气压的 4 倍时,试计算在此情况下,开始形成水滴的半径。

解 根据拉普拉斯方程有

$$p_{\text{附}} = p_1 - p_g = \frac{2\sigma}{r}$$

又

$$p_g = 101325 \text{ Pa}, p_1 = 4 \times 101325 \text{ Pa}$$

则

$$r = \frac{2\sigma}{p_1 - p_g} = \frac{2 \times 0.0715}{4 \times 101325 - 101325} \text{ m} = 4.70 \times 10^{-7} \text{ m}$$

即开始形成水滴的半径为 $4.70 \times 10^{-7} \text{ m}$ 。

7. 用活性炭吸附 CHCl_3 时,在 0°C 时的饱和吸附量为 $93.8 \text{ dm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ 。已知 CHCl_3 在分压力为 13.3 kPa 时的平衡吸附量为 $82.5 \text{ dm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$,求:(1) 兰格缪尔公式中的 b 值;(2) CHCl_3 分压力为 6.6 kPa 时,平衡吸附量是多少?

解 (1) 将 $V_m = 93.8 \text{ dm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ 、 $V = 82.5 \text{ dm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ 、 $p = 13.3 \text{ kPa}$ 代入兰格缪尔公

式
$$V = V_m \frac{bp}{1 + bp}$$

得
$$82.5 \text{ dm}^3 \cdot \text{kg}^{-1} = 93.8 \text{ dm}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \frac{b \times 13.3 \times 10^3 \text{ Pa}}{1 + b \times 13.3 \times 10^3 \text{ Pa}}$$

$$b = 5.49 \times 10^{-4} \text{ Pa}^{-1}$$

$$(2) V = V_m \frac{bp}{1 + bp} = (93.8 \times \frac{5.49 \times 10^{-4} \times 6.6 \times 10^3}{1 + 5.49 \times 10^{-4} \times 6.6 \times 10^3}) \text{ dm}^3 \cdot \text{kg}^{-1} = 73.5 \text{ dm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$$

8. 19°C 时丁酸水溶液的表面张力 $\sigma = \sigma_0 - a' \ln(1 + b'c)$ 。式中, σ_0 为纯水表面张力; a' 、 b' 为常数。(1) 求溶液中丁酸的表面超量 Γ 和物质的量浓度 c 的关系式;(2) 已知 $a' = 1.31 \times 10^{-2} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$, $b' = 19.62 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, 计算 $c = 0.150 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时的表面超

量;(3) 若已知在 19℃, 纯水表面张力 $\sigma_0 = 72.80 \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$, 求 $c = 0.150 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时的丁酸水溶液的表面张力。

解 (1) 将 $\sigma = \sigma_0 - a' \ln(1 + b'c)$ 两边同时对 c 求偏导数, 得

$$\frac{d\sigma}{dc} = - \frac{a'b'}{1 + b'c}$$

设溶液中丁酸的活度系数近似为 1, 则据吉布斯吸附等温式得

$$\Gamma = - \frac{c}{RT} \frac{d\sigma}{dc} = \frac{ca'b'}{RT(1 + b'c)}$$

$$(2) \Gamma = \frac{ca'b'}{RT(1 + b'c)} = \frac{0.150 \times 1.31 \times 10^{-2} \times 19.62}{8.314 \times 292.2 \times (1 + 19.62 \times 0.150)} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} = 4.02 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2}$$

$$(3) \sigma = \sigma_0 - a' \ln(1 + b'c) = [72.80 \times 10^{-3} - 1.31 \times 10^{-2} \times \ln(1 + 19.62 \times 0.150)] \text{ N} \cdot \text{m}^{-1} = 54.83 \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$$

9. 在某温度下, 乙醚 - 水、汞 - 乙醚、汞 - 水的界面张力分别为 $0.011 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ 、 $0.379 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ 、 $0.375 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$, 在乙醚与汞的界面上滴一滴水, 试求其接触角。

解 由图 8.5 可知, 达平衡时点 O 的合力为零, 即

$$\sigma(\text{汞} - \text{乙醚}) = \sigma(\text{乙醚} - \text{水}) \cos \theta + \sigma(\text{汞} - \text{水})$$

$$\cos \theta = \frac{\sigma(\text{汞} - \text{乙醚}) - \sigma(\text{汞} - \text{水})}{\sigma(\text{乙醚} - \text{水})} = \frac{0.379 - 0.375}{0.011} = 0.3636$$

$$\theta = 68.7^\circ$$

10. 20℃ 时, 水的表面张力为 $0.0728 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$, 汞的表面张力为 $0.483 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$, 而汞和水的界面张力为 $0.375 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ 。问: (1) 水能否在汞表面上铺展? (2) 汞能否在水面上铺展?

解 具体解法见本章 8.4 节例 3。

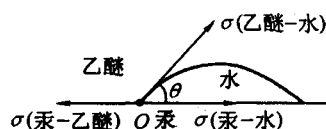


图 8.5 习题 9 附图

第九章 胶体化学

9.1 基本要求

1. 掌握胶体的基本概念、分类特点和制备方法。
2. 掌握胶体在动力学、光学、电学等方面的性质、特点及应用。
3. 熟悉胶团结构式的写法。
4. 掌握使溶胶稳定或聚沉的方法。
5. 能判断电解质聚沉能力的大小。

9.2 典型概念题与答题技巧

1. 为什么晴朗的天空是蓝色的,初升的太阳和晚霞是火红色的?

答 分散在大气层中的烟雾、粉尘等的粒子半径在 $10 \sim 1\,000\text{ nm}$ 之间,构成胶体分散体系,即气溶胶。当可见光照射到大气层时,按瑞利公式,散射光的强度与入射光的波长的 4 次方成反比,即入射光的波长越短,散射光强度越大。因此蓝光的散射比红光强得多,所以入射光的垂直方向上呈蓝色,而对着入射光的方向呈红色。这就是晴朗的天空是蓝色的,而初升的太阳和晚霞是火红色的原因。

答题关键 明确大气层属于气溶胶及胶体体系对光的散射作用定律——瑞利散射定律。

2. 如何根据热力学原理解释胶体体系的聚结不稳定性 and 一定条件下的相对稳定性?

答 胶体粒子半径在 $10^{-9} \sim 10^{-7}\text{ m}$ 之间,介于分子分散系与粗分散系之间。从粒径看,胶粒的体积很小,它的比表面积很大,因此它的表面吉布斯函数很高,体系处于热力学不稳定状态,小颗粒能自发地聚结成大颗粒,以降低其表面吉布斯函数。这就是胶体易聚沉的不稳定性。

正是由于胶粒具有很高的表面吉布斯函数,所以在一定条件下,也可以自发地选择吸附某种离子或溶剂分子,以降低其表面吉布斯函数,于是形成了相对稳定的溶剂化粒子,因而使粒子相互碰撞时不聚沉。这就是胶体在一定条件下的相对稳定性。

答题关键 明确胶体主要特征的热力学依据。

3. 如何比较电解质聚沉能力的大小?

答 判断电解质聚沉能力的大小,可依据如下的规律:

(1) 聚沉能力主要决定于胶粒带相反电荷的离子的价数,聚沉离子价数越高,聚沉能力越强;

(2) 电解质所含聚沉离子的数目、价数都相同时,聚沉能力取决于感胶离子序,阳离子对憎液溶胶的感胶离子序是指随着阳离子半径的减小,对憎液溶胶的聚沉能力减弱;

(3) 电解质所含聚沉离子价数和种类相同时,聚沉离子数目越多,电解质的聚沉能力越强;

(4) 电解质所含聚沉离子的种类、价数和数目都相同时,则考虑与胶粒带相同电荷的离子,通常同电性离子的价数越高,则电解质的聚沉能力越低。

答题关键 明确影响电解质聚沉能力的因素。

4. 什么叫做胶体的电动现象?它说明什么问题?

答 由外加电势差而引起固、液相之间的相对移动以及由固、液相之间的相对移动而产生的电势差,统称为胶体的电动现象。

胶体的电动现象说明分散相和分散介质分别带有不同性质的电荷。

答题关键 理解电动现象的本质。

9.3 典型范例与解题技巧

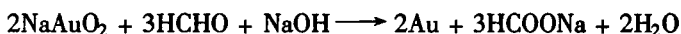
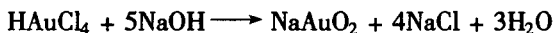
例 1 25℃ 时,在超显微镜下测得某水溶胶中的胶粒沿 x 轴平均移动 6.0×10^{-6} m 所用时间为 10 s,若溶胶的粘度为 1.1×10^{-3} Pa·s,求胶粒的半径。

解 根据布朗运动公式得

$$r = \frac{RT}{N_A} \cdot \frac{t}{3\pi\eta x^2} = \left[\frac{8.314 \times 298.2}{6.02 \times 10^{23}} \times \frac{10}{3 \times 3.14 \times 1.1 \times 10^{-3} \times (6.0 \times 10^{-6})^2} \right] \text{ m} = 1.10 \times 10^{-7} \text{ m}$$

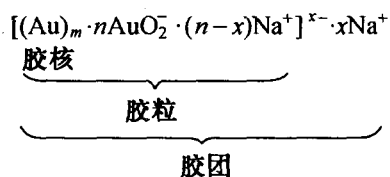
解题关键 熟悉布朗运动公式。

例 2 在碱性介质中用甲醛还原 HAuCl_4 来制备金溶胶,反应为



已知稳定剂为 NaAuO_2 ,试写出胶团结构式并指出其电泳方向。

解 因为 NaAuO_2 是稳定剂,胶核优先吸附与其有共同组成的 AuO_2^- ,所以金溶胶胶团结构式为



因为金溶胶的胶粒带负电荷,所以电泳时向正极移动。

解题关键 熟悉溶胶中胶团的结构。

例 3 实验测得使 10 ml $\text{Al}(\text{OH})_3$ 溶胶明显聚沉时,最小需加 10.0 ml $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KCl 溶液,或加 6.50 ml $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 K_2SO_4 溶液。求上述两种电解质对 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 溶胶的聚沉值及两种电解质聚沉能力之比。据此可判断胶粒带什么电荷?

解 因为聚沉值是使溶胶明显聚沉时,所需电解质的最小的物质的量浓度。所以 KCl 的聚沉值为

$$\frac{10 \times 1.0}{10 + 10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{K}_2\text{SO}_4 \text{ 的聚沉值为 } \frac{6.50 \times 0.10}{10 + 6.50} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.039 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

因为聚沉能力是聚沉值的倒数,所以两种电解质聚沉能力之比为

$$\frac{1}{0.50} : \frac{1}{0.039} = 1 : 12.8$$

由此可判断胶粒带正电。

解题关键 熟悉聚沉值、聚沉能力的计算方法及其影响因素。

9.4 习题解答

1. 蔗糖分子(设为球形)在 293.15 K 的水中的扩散系数 $D = 4.17 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$,粘度 $\eta = 1.01 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。已知蔗糖的密度 $\rho = 1.59 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$,试计算蔗糖的分子半径和阿伏加德罗常数。

解 查表得蔗糖的摩尔质量 $M = 0.342 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$,设蔗糖分子半径为 r ,阿伏加德罗常数为 N_A ,则

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

又扩散系数为

$$D = \frac{RT}{N_A} \cdot \frac{1}{6\pi\eta r}$$

将上述两式相乘,得 $MD = \frac{4}{3} \pi r^3 \rho N_A \cdot \frac{RT}{N_A} \cdot \frac{1}{6\pi\eta r} = \frac{2RT r^2 \rho}{9\eta}$

$$r = \left(\frac{9MD\eta}{2RT\rho} \right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{9 \times 0.342 \times 4.17 \times 10^{-10} \times 1.01 \times 10^{-3}}{2 \times 8.314 \times 293.15 \times 1.59 \times 10^3} \right)^{\frac{1}{2}} \text{ m} = 4.09 \times 10^{-10} \text{ m}$$

将分子半径代入扩散系数公式可求得 N_A 为

$$N_A = \frac{RT}{6\pi\eta Dr} = \frac{8.314 \times 293.15}{6 \times 3.14 \times 1.01 \times 10^{-3} \times 4.17 \times 10^{-10} \times 4.09 \times 10^{-10}} \text{ mol}^{-1} = 7.51 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

2. 某溶胶粒子的直径为 $4.20 \times 10^{-9} \text{ m}$, 溶胶粘度为 $1.00 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 试计算在 1 s 内, 由于布朗运动, 粒子沿 x 轴方向的平均位移 (设温度为 298.2 K)。

解 由布朗位移公式可得

$$\bar{x} = \left(\frac{RT}{N_A} \times \frac{t}{3\pi\eta r} \right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{8.314 \times 298.2}{6.02 \times 10^{23}} \times \frac{1}{3 \times 3.14 \times 1.00 \times 10^{-3} \times 2.10 \times 10^{-9}} \right)^{\frac{1}{2}} \text{ m} = 1.44 \times 10^{-5} \text{ m}$$

3. 某种汞的溶胶在重力场中沉降平衡后, 测定某一高度上一定体积中的粒子数为 386, 比它高 $1.00 \times 10^{-4} \text{ m}$ 处的相同体积内粒子数为 139。已知实验温度为 293.15 K, 汞的密度为 $1.36 \times 10^4 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, 水的密度为 $1.00 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, 若粒子为球形, 试求其半径及平均摩尔质量。

解 根据沉降公式

$$RT \ln \frac{N_2}{N_1} = - \frac{4}{3} \pi r^3 (\rho_{\text{粒子}} - \rho_{\text{介质}}) g N_A (h_2 - h_1)$$

$$\begin{aligned} \text{得 } 8.314 \times 293.15 \ln \frac{139}{386} &= - \frac{4}{3} \times 3.14 \times (r/\text{m})^3 \times (1.36 \times 10^4 - 1.00 \times 10^3) \times 9.8 \times \\ &\quad 6.02 \times 10^{23} \times 1.00 \times 10^{-4} \\ r &= 4.31 \times 10^{-8} \text{ m} \end{aligned}$$

平均摩尔质量为

$$\begin{aligned} \bar{M} &= \frac{4}{3} \pi r^3 \rho_{\text{粒子}} N_A = \\ &\quad \left[\frac{4}{3} \times 3.14 \times (4.31 \times 10^{-8})^3 \times 1.36 \times 10^4 \times 6.02 \times 10^{23} \right] \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} = \\ &\quad 2.74 \times 10^6 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

4. 试计算 293.15 K 时, 半径分别为 $1.00 \times 10^{-5} \text{ m}$ 、 $1.00 \times 10^{-7} \text{ m}$ 、 $1.00 \times 10^{-9} \text{ m}$ 的金溶胶粒子在重力场中沉降 $1.00 \times 10^{-2} \text{ m}$ 所需的时间。已知分散介质的密度为 $1.00 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, 粘度为 $1.00 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 金的密度为 $1.93 \times 10^4 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。

解 设胶粒在重力场中沉降距离为 Δx , 所需时间为 Δt , 则当胶粒的沉降力与粘滞阻力相等时, 达到沉降平衡, 即

$$(\rho_{\text{粒子}} - \rho_{\text{介质}}) g \cdot \frac{4}{3} \pi r^3 = 6\pi\eta \cdot r \cdot \frac{\Delta x}{\Delta t}$$

代入数据, 有

$$(1.93 \times 10^4 - 1.00 \times 10^3) \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \times 9.80 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2} \times \frac{4}{3} \times 3.14 \times r^2 =$$

$$6 \times 3.14 \times 1.00 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \times \frac{1.00 \times 10^{-2} \text{ m}}{\Delta t}$$

整理得 $\Delta t = 2.509 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s} \times \frac{1}{r^2}$

所以 $r_1 = 1.00 \times 10^{-5} \text{ m}$ 时 $\Delta t_1 = 2.51 \text{ s}$
 $r_2 = 1.00 \times 10^{-7} \text{ m}$ 时 $\Delta t_2 = 2.51 \times 10^4 \text{ s}$
 $r_3 = 1.00 \times 10^{-9} \text{ m}$ 时 $\Delta t_3 = 2.51 \times 10^8 \text{ s}$

5. 对于将相同体积的物质的量浓度为 $0.08 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KI 和物质的量浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 AgNO_3 溶液混合所得的溶胶, 分析 CaCl_2 、 Na_2SO_4 和 MgSO_4 三种电解质聚沉能力的强弱?

解 因为 AgNO_3 过量, 所以 AgI 胶核吸附 Ag^+ 而带正电, 于是电解质中的负离子对胶粒的聚沉起主要作用, 而且价态越高, 聚沉能力越强。于是可知 MgSO_4 和 Na_2SO_4 的聚沉能力大于 CaCl_2 的聚沉能力。

MgSO_4 和 Na_2SO_4 相比, 因为与胶粒同电性的离子, 其价态越高, 电解质聚沉能力越低, 所以 Na_2SO_4 的聚沉能力大于 MgSO_4 。

综上所述, 三种电解质聚沉能力的强弱顺序为



6. 在一个充满 KCl 溶液的玻璃管中间放置一个 AgCl 多孔塞, 塞的空隙间充满了溶液。当玻璃管的两端接以直流电时, 试问溶液向哪一方向移动? 若为 AgNO_3 溶液, 情况又将如何?

解 充满 KCl 溶液时, AgCl 晶体吸附 Cl^- , 使介质带正电, 因此通直流电时溶液向负极移动。

若充满 AgNO_3 溶液时, AgCl 晶体吸附 Ag^+ , 使介质带负电, 因此通直流电时溶液向正极移动。

7. 某溶胶粒子的平均直径为 $4.3 \times 10^{-9} \text{ m}$, 粘度为 $1.00 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 试计算 25°C 时胶体的扩散系数。

解 扩散系数为

$$D = \frac{RT}{N_A} \cdot \frac{1}{6\pi\eta r} = \left[\frac{8.314 \times 298.15}{6.02 \times 10^{23}} \cdot \frac{1}{6 \times 3.14 \times 1.00 \times 10^{-3} \times \frac{1}{2} \times (4.3 \times 10^{-9})} \right] \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1} = 1.02 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

判断选择题 100 例

I. 判断题, 对的画“√”, 错的画“×”。

- () 1. 因为 V (体积) 是典型的容量性质, 所以 V_m (摩尔体积) 也是容量性质。
- () 2. 焓变 ΔH 在等压过程中等于 Q_p 。
- () 3. 绝热过程一定是等熵过程, 因为绝热过程中 $\delta Q = 0$, $dS = \frac{\delta Q}{T}$, 所以 $dS = 0$ 。
- () 4. 液态水的标准摩尔生成焓, 在数值上等于同温度下氢气的标准摩尔燃烧焓。
- () 5. 任何一个不做体积功的封闭体系, 都有 $\Delta U = Q$ 。
- () 6. 不可逆过程就是过程发生后, 体系不能再复原的过程。
- () 7. 当热由体系传给环境时, 体系的熵必定要减少。
- () 8. 在 273 K、101 325 Pa 时液态水和固态水的摩尔吉布斯函数相等。
- () 9. 不能从单一热源取热而完全转化为功。
- () 10. 对于理想气体的自由膨胀, 从 $dU = TdS - pdV$ 的关系式看: 因为 $dU = 0$, $pdV = 0$, 而 $T > 0$, 所以 $dS = 0$ 。
- () 11. 1 mol 理想气体, 在 27℃ 时, 由 1 013 250 Pa 可逆膨胀到 101 325 Pa, 计算结果表明 $\Delta G < 0$, 所以这个过程是一自发过程。
- () 12. 标准电极电势, 就是每个电极双电层的电位差。
- () 13. 电池 $\text{Cu} | \text{CuSO}_4(a_1) || \text{CuSO}_4(a_2) | \text{Cu}$ 是浓差电池, 则 a 较小的一端是负极。
- () 14. 液体蒸气压随温度的升高呈直线增加。
- () 15. 平衡状态的熵值必然达到最大值。
- () 16. 液体的沸点就是其蒸发和凝聚速率相等时的温度。
- () 17. 质量相等的苯和甲苯均匀混合, 溶液中苯和甲苯的摩尔分数都是 0.5。
- () 18. 根据化学反应速率的表达式, 某些反应的反应速率与反应物浓度无关。
- () 19. 温度升高, 反应速率加快, 从而使反应速率常数增大。
- () 20. 因为在 0℃、101 325 Pa 时, $\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 的 $\Delta S > 0$, 所以此过程为不可逆过程。
- () 21. 催化剂的作用是能加快那些热力学不可能发生的反应的速率。
- () 22. 简单级数反应就是简单反应。
- () 23. 在 0℃ 的标准态下, 稳定相态单质的标准熵一定为零。
- () 24. 二级反应速率常数的量纲为 $\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。
- () 25. 沸点升高常数只与溶剂的性质有关。

II. 单选题

26. 在描述一级反应的特征时,不正确的是()。
- A. $\ln c$ 对时间 t 作图为一直线 B. 半衰期与反应物起始浓度成反比
C. 反应物消耗的百分数相同时所需的时间一样(同一反应)
D. 速率常数的量纲为(时间) $^{-1}$
27. 对于恒沸混合物,下列说法中错误的是()。
- A. 不具有确定组成 B. 平衡时气相和液相组成相同
C. 其沸点随外压的改变而改变 D. 与化合物一样具有确定组成
28. 把细长不渗水的两张纸条平行地放在纯水面上,中间留少许距离,小心地在中间滴一滴肥皂水,则两纸条间距离将()。
- A. 增大 B. 缩小 C. 不变 D. 以上三种都有可能
29. 多孔硅胶有强烈的吸水性能,硅胶吸水后其表面吉布斯自由能将()。
- A. 升高 B. 降低 C. 不变 D. 无法比较
30. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 的化学势 μ 与 Al^{3+} 、 SO_4^{2-} 的化学势 μ_+ 、 μ_- 之间的关系为()。
- A. $\mu = \mu_+ + \mu_-$ B. $\mu = 2\mu_+ + 3\mu_-$ C. $\mu = 3\mu_+ + 2\mu_-$ D. $\mu = \mu_+ \cdot \mu_-$
31. 将 0.012 dm^3 物质的量浓度为 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 KCl 溶液和 100 dm^3 物质的量浓度为 $0.005 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 AgNO_3 溶液混合制备溶胶,其胶粒在外电场的作用下电泳的方向是()。
- A. 向正极移动 B. 向负极移动 C. 不规则运动 D. 静止不动
32. 憎液溶胶在热力学上是()。
- A. 不稳定、可逆体系 B. 不稳定、不可逆体系
C. 稳定、可逆体系 D. 稳定、不可逆体系
33. 在分析化学上有两种利用光学性质测定胶体溶液浓度的仪器,一是比色计,另一个是比浊计,分别观察的是胶体溶液的()。
- A. 透射光、折射光 B. 散射光、透射光
C. 透射光、反射光 D. 透射光、散射光
34. 当发生极化现象时,两电极的电极电势将发生的变化是()。
- A. $\varphi_{\text{阳}}$ 变大, $\varphi_{\text{阴}}$ 变小 B. $\varphi_{\text{阳}}$ 变小, $\varphi_{\text{阴}}$ 变大
C. 两者都变大 D. 两者都变小
35. 将一毛细管插入水中,毛细管中水面上升 5 cm ,在 3 cm 处将毛细管折断,这时毛细管上端()。
- A. 水溢出 B. 水面呈凸面
C. 水面呈凹形弯月面 D. 水面呈水平面

36. 在相同的温度及压力下,把一定体积的水分散成许多小水滴,经这一变化过程,以下性质保持不变的是()。
- A. 总表面能 B. 比表面
C. 液面下的附加压力 D. 表面张力
37. 当水中加入表面活性剂后,将发生()。
- A. $d\gamma/da < 0$, 正吸附 B. $d\gamma/da < 0$, 负吸附
C. $d\gamma/da > 0$, 正吸附 D. $d\gamma/da > 0$, 负吸附
38. 某化学反应的方程式为 $2A \rightarrow P$,则在动力学研究中表明该反应为()。
- A. 二级反应 B. 基元反应 C. 双分子反应 D. 无法确定
39. 一封闭钟罩中放一杯纯水 A 和一杯糖水 B,静置足够长时间后发现()。
- A. A 杯水减少, B 杯水满后不再变化 B. A 杯水减少至空杯, B 杯水满后溢出
C. B 杯水减少, A 杯水满后不再变化 D. B 杯水减少至空杯, A 杯水满后溢出
40. 单组分体系的固液平衡线的斜率 dp/dT 的值()。
- A. 大于零 B. 等于零 C. 小于零 D. 不确定
41. 用铜电极电解 CuCl_2 的水溶液,不考虑超电势,在阳极上将会发生的反应为(已知 $\varphi^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.34 \text{ V}$, $\varphi^\ominus(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1.23 \text{ V}$, $\varphi^\ominus(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1.36 \text{ V}$) ()。
- A. 析出氧气 B. 析出氯气 C. 析出铜 D. 铜电极溶解
42. 在含有 $\text{C}(\text{s})$ 、 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 、 $\text{CO}(\text{g})$ 、 $\text{CO}_2(\text{g})$ 、 $\text{H}_2(\text{g})$ 5 种物质的平衡体系中,其独立组分数 C 为()。
- A. 3 B. 2 C. 1 D. 4
43. 直径为 $1 \times 10^{-2} \text{ m}$ 的球形肥皂泡所受的附加压力为(已知表面张力为 $0.025 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$) ()。
- A. 5 Pa B. 10 Pa C. 15 Pa D. 20 Pa
44. 在一定量的以 KCl 为稳定剂的 AgCl 溶胶中加入电解质使其聚沉,下列电解质的用量由小到大的顺序正确的是()。
- A. AlCl_3 、 ZnSO_4 、 KCl B. KCl 、 ZnSO_4 、 AlCl_3
C. ZnSO_4 、 KCl 、 AlCl_3 D. KCl 、 AlCl_3 、 ZnSO_4
45. 在温度 T 时,纯液体 A 的饱和蒸气压为 p_A^* ,化学势为 μ_A^* ,并且已知在 101325 Pa 压力下的凝固点为 $T_{f,A}^*$,当 A 中溶入少量与 A 不形成固态溶液的溶质而成为稀溶液时,上述三物理量分别为 p_A 、 μ_A 、 T_f ,它们间的大小关系为()。
- A. $p_A^* < p_A$, $\mu_A^* < \mu_A$, $T_{f,A}^* < T_f$ B. $p_A^* > p_A$, $\mu_A^* < \mu_A$, $T_{f,A}^* < T_f$
C. $p_A^* < p_A$, $\mu_A^* < \mu_A$, $T_{f,A}^* > T_f$ D. $p_A^* > p_A$, $\mu_A^* > \mu_A$, $T_{f,A}^* > T_f$

46. 恒温下在 A-B 双液系中,若增加 A 组分使其分压 p_A 上升,则 B 组分在气相中的分压 p_B 将()。

- A. 上升 B. 下降 C. 不变 D. 不确定

47. 强电解质 $MgCl_2$ 水溶液,其离子平均活度 a_{\pm} 与电解质活度 a_B 之间的关系为()。

- A. $a_{\pm} = a_B$ B. $a_{\pm} = a_B^3$ C. $a_{\pm} = a_B^{1/2}$ D. $a_{\pm} = a_B^{1/3}$

48. $FeCl_3$ 和 H_2O 能形成 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 、 $2FeCl_3 \cdot 7H_2O$ 、 $2FeCl_3 \cdot 5H_2O$ 、 $FeCl_3 \cdot 2H_2O$ 4 种水合物,该体系的独立组分数 C 和在恒压下最多可能平衡共存的相数 Φ 分别为()。

- A. $C=3, \Phi=4$ B. $C=2, \Phi=4$ C. $C=2, \Phi=3$ D. $C=3, \Phi=5$

49. 下列各电解质对某溶胶的聚沉值分别为:

电解质	KNO_3	KAc	$MgSO_4$	$Al(NO_3)_3$
聚沉值/ $mol \cdot dm^{-3}$	50	110	0.81	0.095

该胶粒的带电情况为()。

- A. 带负电 B. 带正电 C. 不带电 D. 不能确定

50. 某反应的速率常数 $k = 2.31 \times 10^{-2} s^{-1} \cdot L \cdot mol^{-1}$, 初始物质的量浓度为 $1.0 mol/L$, 则其反应的半衰期为()。

- A. 43.29 s B. 15 s C. 30 s D. 21.65 s

51. 在反应 A 和 B 中,已知 $\Delta_r G_m(A) < \Delta_r G_m(B)$, 则反应 A 和 B 的反应速率关系为()。

- A. A 反应的速率必大于 B 反应的速率
B. B 反应的速率必大于 A 反应的速率
C. A 反应的速率必等于 B 反应的速率
D. 难以判断

52. 在克拉珀龙方程 $\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}$ 中()。

- A. ΔH 和 ΔV 的正负号可相同、可不同
B. ΔH 和 ΔV 的正负号必定是相同的
C. ΔH 和 ΔV 的正负号必定是相反的
D. ΔH 和 ΔV 的数值必定相等

53. 标准电极电位是()。

- A. 某电极在标准态时的电位
B. 某电极在 $25^\circ C$ 时的电位
C. 某电极与标准氢电极所组成的电池的电动势

D. 某电极在标准态时,与标准氢电极所组成的电池的电动势

54. 氢气和氧气混合气体的绝热可逆压缩过程中()。

- A. $\Delta U = 0$ B. $\Delta A = 0$ C. $\Delta S = 0$ D. $\Delta G = 0$

55. 在一绝热箱中装有水,水中通一电阻丝,由蓄电池供电,通电后水及电阻丝的温度均略有升高。今以水为体系,其他为环境,则()。

- A. $Q < 0, W > 0, \Delta U < 0$ B. $Q = 0, W < 0, \Delta U > 0$
C. $Q > 0, W = 0, \Delta U > 0$ D. $Q < 0, W = 0, \Delta U < 0$

56. 区域熔炼技术主要应用于()。

- A. 制备低共熔混合物 B. 提纯
C. 制备不稳定化合物 D. 获得固溶体

57. 二元合金处于低共熔温度时,体系的自由度为()。

- A. 0 B. 1 C. 2 D. 3

58. 若 A 反应的速率大于 B 反应的速率,则其反应热效应的关系为()。

- A. $\Delta_r H_m^\ominus(A) < \Delta_r H_m^\ominus(B)$ B. $\Delta_r H_m^\ominus(A) = \Delta_r H_m^\ominus(B)$
C. $\Delta_r H_m^\ominus(A) > \Delta_r H_m^\ominus(B)$ D. 不能确定

59. 在恒温、不做非体积功的条件下,理想气体的状态发生改变时()。

- A. $\Delta A = \Delta G = 0$ B. $\Delta A = \Delta G$ C. $\Delta A > \Delta G$ D. $\Delta A < \Delta G$

60. 在通常情况下,对于二组分体系能平衡共存的最多相数为()。

- A. 1 B. 2 C. 3 D. 4

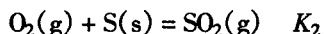
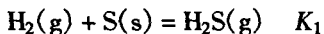
61. 根据麦克斯韦关系式, $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T$ 应等于()。

- A. $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ B. $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p$ C. $-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ D. $-\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p$

62. 下列求算熵变的公式中错误的是()。

- A. 理想气体向真空膨胀 $\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$
B. 水在 25℃、101 325 Pa 时蒸发为水蒸气 $\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T}$
C. 在恒温恒压条件下,可逆电池反应 $\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$
D. 纯物质发生恒温恒压可逆相变时 $\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$

63. 已知下列反应:

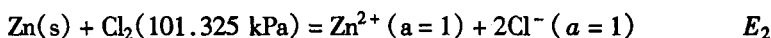
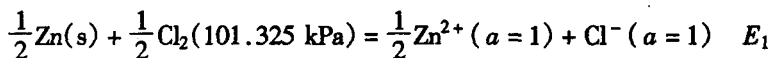


则反应 $\text{H}_2(\text{g}) + \text{SO}_2(\text{g}) = \text{O}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{S}(\text{g})$ 的平衡常数为()。

- A. $K_1 + K_2$ B. $K_1 - K_2$ C. $K_1 \cdot K_2$ D. K_1 / K_2

64. 对于反应 $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{H}_2(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$, 下列结论中正确的是()。
- A. $K_p = 1$ B. $K_p = K_c$ C. $K_p > K_c$ D. K_p 的单位是 $\text{N} \cdot \text{m}^{-2}$

65. 下列两电池反应:



则两电池电动势关系是()。

- A. $2E_1 = E_2$ B. $E_1 = E_2$ C. $E_1 = 2E_2$ D. $E_2 = 4E_1$
66. 任何一个化学反应, 影响平衡常数数值的因素是()。
- A. 反应物的浓度 B. 催化剂
C. 反应产物的浓度 D. 温度
67. 在等温条件下, 若化学平衡发生移动, 其平衡常数()。
- A. 增大 B. 减小 C. 不变 D. 难以判断
68. 下列符号中, 不属于状态函数的是()。
- A. T B. ΔH C. p D. U
69. 某体系从状态 A 经不可逆过程到状态 B, 再经可逆过程从状态 B 回到状态 A, 则()。

A. $\Delta U = \Delta H = \Delta A = \Delta G = 0, \Delta S > 0, Q = -W = 0$

B. $\Delta U = \Delta H, \Delta A = \Delta G, \Delta S > 0, Q = -W = 0$

C. $\Delta U = \Delta H = \Delta A = \Delta G = \Delta S = 0, Q = -W = 0$

D. $\Delta U = \Delta H = \Delta A = \Delta G = \Delta S = 0, Q \neq 0, W \neq 0$

70. 在 100°C 、 101.325 Pa 时 1 mol 液态水全部向真空气化为 100°C 、 101.325 Pa 的水蒸气, 则该过程的()。

A. $\Delta G < 0$, 不可逆

B. $\Delta G = 0$, 不可逆

C. $\Delta G > 0$, 不可逆

D. $\Delta G = 0$, 可逆

71. 某体系进行不可逆循环过程的熵变为()。

A. $\Delta S_{\text{体系}} > 0, \Delta S_{\text{环境}} = 0$

B. $\Delta S_{\text{体系}} = 0, \Delta S_{\text{环境}} > 0$

C. $\Delta S_{\text{体系}} = 0, \Delta S_{\text{环境}} = 0$

D. $\Delta S_{\text{体系}} > 0, \Delta S_{\text{环境}} > 0$

72. 反应热与温度的关系是()。

A. $T \uparrow, \Delta H \uparrow$

B. $T \uparrow, \Delta H \downarrow$

C. $T \uparrow, \Delta H$ 不变

D. 不一定

73. 某反应其反应物消耗 $\frac{3}{4}$ 所需的时间是它消耗 $\frac{1}{2}$ 所需时间的 2 倍, 则反应的级数为()。

A. 零级

B. 一级

C. 二级

D. 三级

74. 已知某复杂反应的反应历程为 $\text{A} \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} \text{B}, \text{B} + \text{D} \xrightarrow{k_2} \text{P}$, 则 B 的物质的量浓度随时

间的变化率 $\frac{dc_B}{dt}$ 等于()。

A. $k_1 c_A - k_2 c_D c_B$

B. $k_1 c_A - k_{-1} c_B - k_2 c_D c_B$

C. $k_1 c_A - k_{-1} c_B + k_2 c_D c_B$

D. $-k_1 c_A + k_{-1} c_B + k_2 c_D c_B$

75. 右图为某二元凝聚体系相图, EF 线上共存的相

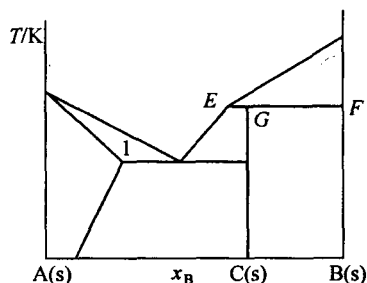
有()。

A. $A(s) + l(E) + B(s)$

B. $\alpha(s) + l(E) + C(s)$

C. $B(s) + l(E) + C(s)$

D. $\beta(s) + C(s) + l(G)$



76. 理想气体从状态 1 等温自由膨胀到状态 2, 可用

来判断该过程自发性的状态函数的改变量是()。

A. ΔG

B. ΔA

C. ΔS

D. ΔH

77. $dG = -SdT + Vdp$ 适用于()。

A. 理想气体

B. 等温等压状态

C. 封闭体系

D. 无非体积功的封闭体系中的可逆过程

78. 使某一过程 $\Delta H = 0$ 应满足的条件是()。

A. 可逆绝热过程

B. 等容绝热过程

C. 绝热过程

D. 等压绝热且只做体积功的可逆过程

79. 由纯物质形成理想溶液, 正确的是()。

A. $\Delta S_{\text{混合}} = 0$

B. $\Delta G_{\text{混合}} = 0$

C. $\Delta H_{\text{混合}} = 0$

D. $\Delta V_{\text{混合}} \neq 0$

80. 在相同温度下, 同一液体被分散成具有不同曲率半径的分散系时, 将具有不同饱和蒸气压, 以 $p_{\text{平}}$ 、 $p_{\text{凹}}$ 、 $p_{\text{凸}}$ 分别表示平面、凹平面和凸平面液体上的饱和蒸气压, 则三者的关系是()。

A. $p_{\text{平}} > p_{\text{凹}} > p_{\text{凸}}$

B. $p_{\text{凹}} > p_{\text{平}} > p_{\text{凸}}$

C. $p_{\text{凸}} > p_{\text{平}} > p_{\text{凹}}$

D. $p_{\text{凸}} > p_{\text{凹}} > p_{\text{平}}$

81. 微小晶体与普通晶体相比较, 不正确的性质是()。

A. 微小晶体的蒸气压较大

B. 微小晶体的熔点较低

C. 微小晶体的溶解度较大

D. 微小晶体的溶解度较小

82. 在隔离体系中发生一具有一定速率的变化, 则体系的熵()。

A. 保持不变

B. 总是减少

C. 总是增大

D. 可任意变化

83. 一定量的理想气体, 从同一初态压强 p_1 可逆膨胀到压强为 p_2 , 则等温膨胀的终态体积与绝热膨胀的终态体积之间的关系是()。

A. 前者大于后者

B. 前者小于后者

C. 二者没有一定关系

D. 二者相等

84. 关系式 $pV^\gamma = \text{常数}$, 一般适用于()。

- A. 理想气体的可逆过程
- B. 理想气体的绝热过程
- C. γ 为常数的理想气体绝热可逆过程
- D. 任何气体的绝热过程

85. 下列各式中表示偏摩尔量的是()。

- A. $\left(\frac{\partial U}{\partial n_B}\right)_{T, p, n_C(C \neq B)}$
- B. $\left(\frac{\partial A}{\partial n_B}\right)_{T, V, n_C(C \neq B)}$
- C. $\left(\frac{\partial H}{\partial n_B}\right)_{S, p, n_C(C \neq B)}$
- D. $\left(\frac{\partial G}{\partial n_B}\right)_{T, V, n_C(C \neq B)}$

86. 电解质溶液的摩尔电导率等于正负离子的摩尔电导率之和, 这一规律只适用于()。

- A. 强电解质
- B. 弱电解质
- C. 无限稀溶液
- D. 物质的量浓度为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液

87. 当理想气体反抗一定的压力做绝热膨胀时()。

- A. 焓总是不变
- B. 热力学能总是增加
- C. 焓总是增加
- D. 热力学能总是减少

88. 在 298 K 时, 已知 A 液的表面张力是 B 液的一半, 其密度是 B 液的 2 倍。如果 A、B 液分别用相同的毛细管产生大小相同的气泡, A 液的最大气泡压力差等于 B 液的()。

- A. 1/2 倍
- B. 1 倍
- C. 2 倍
- D. 4 倍

89. 实际气体经不可逆循环, 则()。

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

90. 在晴朗的白昼, 天空呈蔚蓝色的原因是()。

- A. 蓝光波长短, 透射作用显著
- B. 蓝光波长短, 散射作用显著
- C. 红光波长长, 透射作用显著
- D. 红光波长长, 散射作用显著

91. 外加直流电场于胶体溶液, 向某一电极作定向移动的是()。

- A. 胶核
- B. 胶粒
- C. 胶团
- D. 紧密层

92. 下面一些宏观过程可看做可逆过程的有()。

- A. 摩擦生热
- B. 0°C 时冰融化成水
- C. 电流通过金属发热
- D. 燃烧一根木柴

93. A、B 两液体混合物在 $T-x$ 图上出现最高点, 则该混合物对拉乌尔定律产生()。

- A. 正偏差
- B. 负偏差
- C. 不产生偏差
- D. 无规则

94. 在定温定压下,溶剂 A 和溶质 B 形成一定浓度的稀溶液,采用不同浓度表示的话,正确的说法是()。
- A. 溶液中 A 和 B 的活度不变 B. 溶液中 A 和 B 的标准化学势不变
C. 溶液中 A 和 B 的活度系数不变 D. 溶液中 A 和 B 的化学势值不变
95. 温度为 273 K、压强为 1×10^6 Pa 下液态水和固态水的化学势 $\mu(l)$ 和 $\mu(s)$ 之间的关系为()。
- A. $\mu(l) > \mu(s)$ B. $\mu(l) = \mu(s)$ C. $\mu(l) < \mu(s)$ D. 无确定关系
96. 化学势属于体系的()。
- A. 容量性质 B. 强度性质
97. 渗透压的大小与溶液的浓度有关,应用渗透平衡时半透膜两侧()相等即可推出其关系式。
- A. 溶剂的化学势 B. 溶剂的浓度
98. 分解温度是指分解压等于()时的温度。
- A. 外压 B. 环境中气体产物的分压
99. 氨基磺酸盐属于()型表面活性剂。
- A. 阴离子 B. 阳离子 C. 两性
100. 催化剂在反应物中自成一相的催化作用属于()。
- A. 单相催化作用 B. 多相催化作用

判断选择题答案

1. x	2. x	3. x	4. ✓	5. x	6. x	7. x	8. ✓	9. x	10. x
11. x	12. x	13. ✓	14. x	15. x	16. x	17. x	18. ✓	19. x	20. x
21. x	22. x	23. x	24. ✓	25. ✓	26. B	27. D	28. A	29. B	30. B
31. B	32. B	33. D	34. A	35. C	36. D	37. A	38. D	39. B	40. D
41. D	42. A	43. D	44. A	45. D	46. B	47. D	48. C	49. A	50. A
51. D	52. A	53. D	54. C	55. C	56. B	57. A	58. D	59. B	60. D
61. C	62. C	63. D	64. B	65. B	66. D	67. C	68. B	69. D	70. B
71. B	72. D	73. B	74. B	75. C	76. C	77. D	78. D	79. C	80. C
81. D	82. C	83. A	84. C	85. A	86. C	87. D	88. A	89. D	90. B
91. B	92. B	93. B	94. D	95. C	96. B	97. A	98. A	99. C	100. B

主要参考文献

- 1 傅献彩,沈文霞,姚天扬.物理化学.北京:高等教育出版社,2000
- 2 程兰征,章燕豪.物理化学.上海:上海科学技术出版社,1998
- 3 王文清,高宏成,沈兴海.物理化学习题精解.北京:科学出版社,1999
- 4 孙德坤,沈文霞,姚天扬.物理化学解题指导.南京:江苏教育出版社,1998
- 5 傅玉普,林青松,曹殿学等.物理化学解题指导.大连:大连理工大学出版社,1995
- 6 李文斌.物理化学解题指南.天津:天津大学出版社,1993
- 7 邵光杰,王锐,董红星等.物理化学(修订版).哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,

2003