

第七章 电化学

7.1 用铂电极电解 CuCl_2 溶液。通过的电流为 20A，经过 15min 后，问：（1）在阴极上能析出多少质量的 Cu？（2）在的 27°C ，100kPa 下阳极上能析出多少体积的 Cl_2 （g）？

解：电极反应为：阴极： $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$ 阳极： $2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}_2$ （g）

则： $z=2$

根据： $Q = n z F = I t$

$$n(\text{Cu}) = \frac{I t}{z F} = \frac{20 \times 15}{2 \times 96500} = 9.326 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

因此： $m(\text{Cu}) = n(\text{Cu}) \times M(\text{Cu}) = 9.326 \times 10^{-2} \times 63.546 = 5.927 \text{ g}$

又因为： $n(\text{Cu}) = n(\text{Cl}_2)$ $p V(\text{Cl}_2) = n(\text{Cl}_2) R T$

$$\text{因此：} V(\text{Cl}_2) = \frac{n(\text{Cl}_2) R T}{p} = \frac{0.09326 \times 8.314 \times 300}{100 \times 10^3} = 2.326 \text{ dm}^3$$

7.2 用 $\text{Pb}(\text{s})$ 电极电解 PbNO_3 溶液。已知溶液浓度为 1g 水中含有 PbNO_3 $1.66 \times 10^{-2} \text{ g}$ 。通电一定时间后，测得与电解池串联的银库仑计中有 0.1658g 的银沉积。阳极区的溶液质量为 62.50g，其中含有 PbNO_3 1.151g，计算 Pb^{2+} 的迁移数。

解法 1：解该类问题主要依据电极区的物料守恒（溶液是电中性的）。显然阳极区溶液中 Pb^{2+} 的总量的改变如下：

$$n_{\text{电解后}}\left(\frac{1}{2} \text{Pb}^{2+}\right) = n_{\text{电解前}}\left(\frac{1}{2} \text{Pb}^{2+}\right) + n_{\text{电解}}\left(\frac{1}{2} \text{Pb}^{2+}\right) - n_{\text{迁移}}\left(\frac{1}{2} \text{Pb}^{2+}\right)$$

$$\text{则：} n_{\text{迁移}}\left(\frac{1}{2} \text{Pb}^{2+}\right) = n_{\text{电解前}}\left(\frac{1}{2} \text{Pb}^{2+}\right) + n_{\text{电解}}\left(\frac{1}{2} \text{Pb}^{2+}\right) - n_{\text{电解后}}\left(\frac{1}{2} \text{Pb}^{2+}\right)$$

$$n_{\text{电解}}\left(\frac{1}{2} \text{Pb}^{2+}\right) = n_{\text{电解}}(\text{Ag}) = \frac{m(\text{Ag})}{M(\text{Ag})} = \frac{0.1658}{107.9} = 1.537 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_{\text{电解前}}\left(\frac{1}{2} \text{Pb}^{2+}\right) = \frac{(62.50 - 1.151) \times 1.66 \times 10^{-2}}{331.2 \times \frac{1}{2}} = 6.150 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_{\text{电解后}}\left(\frac{1}{2} \text{Pb}^{2+}\right) = \frac{1.151}{331.2 \times \frac{1}{2}} = 6.950 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_{\text{迁移}}\left(\frac{1}{2} \text{Pb}^{2+}\right) = 6.150 \times 10^{-3} + 1.537 \times 10^{-3} - 6.950 \times 10^{-3} = 7.358 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$t(\text{Pb}^{2+}) = \frac{n_{\text{迁移}}\left(\frac{1}{2} \text{Pb}^{2+}\right)}{n_{\text{电解}}\left(\frac{1}{2} \text{Pb}^{2+}\right)} = \frac{7.358 \times 10^{-4}}{1.537 \times 10^{-3}} = 0.479$$

解法 2: 解该类问题主要依据电极区的物料守恒(溶液是电中性的)。显然阳极区溶液中 NO_3^- 的总量的改变如下:

$$n_{\text{电解后}}(\text{NO}_3^-) = n_{\text{电解前}}(\text{NO}_3^-) + n_{\text{迁移}}(\text{NO}_3^-)$$

$$\text{则: } n_{\text{迁移}}(\text{NO}_3^-) = n_{\text{电解后}}(\text{NO}_3^-) - n_{\text{电解前}}(\text{NO}_3^-)$$

$$n_{\text{电解后}}(\text{NO}_3^-) = n_{\text{电解后}}\left(\frac{1}{2}\text{Pb}^{2+}\right) = \frac{1.151}{331.2 \times \frac{1}{2}} = 6.950 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_{\text{电解前}}(\text{NO}_3^-) = n_{\text{电解前}}\left(\frac{1}{2}\text{Pb}^{2+}\right) = \frac{(62.50 - 1.151) \times 1.66 \times 10^{-2}}{331.2 \times \frac{1}{2}} = 6.150 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_{\text{迁移}}(\text{NO}_3^-) = 6.950 \times 10^{-3} - 6.150 \times 10^{-3} = 8.00 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$t(\text{NO}_3^-) = \frac{n_{\text{迁移}}(\text{NO}_3^-)}{n_{\text{电解}}} = \frac{8.0 \times 10^{-4}}{1.537 \times 10^{-3}} = 0.521$$

$$\text{则: } t(\text{Pb}^{2+}) = 1 - t(\text{NO}_3^-) = 1 - 0.521 = 0.479$$

7.3 用银电极电解 AgNO_3 溶液。通电一定时间后, 测知在阴极上析出 0.078g 的 Ag, 并知阳极区溶液中 23.376g, 其中含 AgNO_3 0.236g。已知通电前溶液浓度为 1kg 水中溶有 7.39g AgNO_3 。求 Ag^+ 和 NO_3^- 迁移数。

解法 1: 解法 1: 解该类问题主要依据电极区的物料守恒(溶液是电中性的)。显然阳极区溶液中 Ag^+ 的总量的改变如。

$$n_{\text{电解后}}(\text{Ag}^+) = n_{\text{电解前}}(\text{Ag}^+) + n_{\text{电解}}(\text{Ag}^+) - n_{\text{迁移}}(\text{Ag}^+)$$

$$\text{则: } n_{\text{迁移}}(\text{Ag}^+) = n_{\text{电解前}}(\text{Ag}^+) + n_{\text{电解}}(\text{Ag}^+) - n_{\text{电解后}}(\text{Ag}^+)$$

$$n_{\text{电解}}(\text{Ag}^+) = \frac{m(\text{Ag})}{M(\text{Ag})} = \frac{0.078}{107.9} = 7.229 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n_{\text{电解前}}(\text{Ag}^+) = \frac{(23.376 - 0.236) \times 7.39 \times 10^{-3}}{169.87} = 1.007 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_{\text{电解后}}(\text{Ag}^+) = \frac{0.236}{169.87} = 1.389 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_{\text{迁移}}(\text{Ag}^+) = 1.007 \times 10^{-3} + 7.229 \times 10^{-4} - 1.389 \times 10^{-3} = 3.403 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$t(\text{Ag}^+) = \frac{n_{\text{迁移}}(\text{Ag}^+)}{n_{\text{电解}}} = \frac{3.403 \times 10^{-4}}{7.229 \times 10^{-4}} = 0.47$$

$$\text{则: } t(\text{NO}_3^-) = 1 - t(\text{Ag}^+) = 1 - 0.471 = 0.53$$

解法 2: 解该类问题主要依据电极区的物料守恒(溶液是电中性的)。显然阳极区溶液中 NO_3^- 的总量的改变如下:

$$n_{\text{电解后}}(\text{NO}_3^-) = n_{\text{电解前}}(\text{NO}_3^-) + n_{\text{迁移}}(\text{NO}_3^-)$$

$$\text{则: } n_{\text{迁移}}(\text{NO}_3^-) = n_{\text{电解后}}(\text{NO}_3^-) - n_{\text{电解前}}(\text{NO}_3^-)$$

$$n_{\text{电解后}}(\text{NO}_3^-) = n_{\text{电解后}}(\text{Ag}^+) = \frac{0.236}{169.87} = 1.389 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_{\text{电解前}}(\text{NO}_3^-) = n_{\text{电解前}}(\text{Ag}^+) = \frac{(23.376 - 0.236) \times 7.39 \times 10^{-3}}{169.87} = 1.007 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_{\text{迁移}}(\text{NO}_3^-) = 1.389 \times 10^{-3} - 1.007 \times 10^{-3} = 3.820 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n_{\text{电解}}(\text{Ag}^+) = \frac{m(\text{Ag})}{M(\text{Ag})} = \frac{0.078}{107.9} = 7.229 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$t(\text{NO}_3^-) = \frac{n_{\text{迁移}}(\text{NO}_3^-)}{n_{\text{电解}}} = \frac{3.820 \times 10^{-4}}{7.229 \times 10^{-4}} = 0.53$$

$$\text{则: } t(\text{Ag}^+) = 1 - t(\text{NO}_3^-) = 1 - 0.528 = 0.47$$

7.4 在一个细管中,于 $0.3327 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 GdCl_3 溶液的上面放入 $0.073 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 LiCl 溶液,使它们之间有一个明显的界面。令 5.594 mA 的电流直上而下通过该管,界面不断向下移动,并且一直是很清晰的。3976s 以后,界面在管内向下移动的距离相当于 1.002 cm^3 的溶液在管中所占的长度。计算在实验温度 25°C 下, GdCl_3 溶液中的 $t(\text{Gd}^{3+})$ 和 $t(\text{Cl}^-)$ 。

解: 此为用界面移动法测量离子迁移数。

1.002 cm^3 溶液中所含 Gd^{3+} 的物质的量为:

$$n(\text{Gd}^{3+}) = cV = 0.3327 \times 1.002 \times 10^{-3} = 3.3337 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

所以 Gd^{3+} 和 Cl^- 的迁移数分别为:

$$t(\text{Gd}^{3+}) = \frac{Q(\text{Gd}^{3+})}{Q} = \frac{n(\text{Gd}^{3+})zF}{It} = \frac{3.3337 \times 10^{-5} \times 3 \times 96500}{5.594 \times 10^{-3} \times 3976} = 0.434$$

$$t(\text{Cl}^-) = 1 - t(\text{Gd}^{3+}) = 1 - 0.434 = 0.566$$

7.5 已知 25°C 时 $0.02\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ KCl 溶液的电导率为 $0.2768\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$ 。一电导池中充以此溶液，在 25°C 时测得其电阻为 453Ω 。在同一电导池中装入同样体积的质量浓度为 $0.555\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 的 CaCl_2 溶液，测得电阻为 1050Ω 。计算（1）电导池系数；（2） CaCl_2 溶液的电导率；（3） CaCl_2 溶液的摩尔电导率。

解：（1）电导池系数为

$$K_{\text{cell}} = \kappa R = 0.2768 \times 453 = 125.4\text{m}^{-1} \quad \kappa = K_{\text{cell}} G = \frac{K_{\text{cell}}}{R} \quad \text{即 } K_{\text{cell}} = \kappa R$$

则： $K_{\text{cell}} = 0.2768 \times 453 = 125.4\text{m}^{-1}$

（2） CaCl_2 溶液的电导率

$$\kappa = \frac{K_{\text{cell}}}{R} = \frac{125.4}{1050} = 0.1194\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$$

（3） CaCl_2 溶液的摩尔电导率

$$\Lambda_{\text{m}} = \frac{\kappa}{c} = \frac{0.1194 \times 110.983}{0.555 \times 10^3} = 0.02388\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$$

7.6. 已知 25°C 时 $\Lambda_{\text{m}}^{\infty}(\text{NH}_4\text{Cl}) = 0.012625\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ ， $t(\text{NH}_4^+) = 0.4907$ 。试计算 $\Lambda_{\text{m}}^{\infty}(\text{NH}_4^+)$ 及 $\Lambda_{\text{m}}^{\infty}(\text{Cl}^-)$ 。

解：离子的无限稀释电导率和电迁移数有以下关系

$$t_+ = \frac{\nu_+ \Lambda_{\text{m},+}^{\infty}}{\Lambda_{\text{m}}^{\infty}} \quad t_- = \frac{\nu_- \Lambda_{\text{m},-}^{\infty}}{\Lambda_{\text{m}}^{\infty}}$$

$$\Lambda_{\text{m}}^{\infty}(\text{NH}_4^+) = \frac{t(\text{NH}_4^+) \Lambda_{\text{m}}^{\infty}(\text{NH}_4\text{Cl})}{\nu_+} = \frac{0.4907 \times 0.012625}{1} = 6.195 \times 10^{-3}\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Lambda_{\text{m}}^{\infty}(\text{Cl}^-) = \frac{t(\text{Cl}^-) \Lambda_{\text{m}}^{\infty}(\text{NH}_4\text{Cl})}{\nu_-} = \frac{(1-0.4907) \times 0.012625}{1} = 6.430 \times 10^{-3}\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$$

或 $\Lambda_{\text{m}}^{\infty} = \nu_+ \Lambda_{\text{m},+}^{\infty} + \nu_- \Lambda_{\text{m},-}^{\infty}$

$$\Lambda_{\text{m}}^{\infty}(\text{Cl}^-) = \Lambda_{\text{m}}^{\infty}(\text{NH}_4\text{Cl}) - \Lambda_{\text{m}}^{\infty}(\text{NH}_4^+) = 0.012625 - 6.195 \times 10^{-3} = 6.430 \times 10^{-3}\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$$

7.7 25℃将电导率为 $0.14\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$ 的 KCl 溶液装入一电导池中,测得其电阻为 525Ω。在同一电导池中装入 $0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 的 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 溶液,测得电阻为 2030Ω。利用表 7.3.2 中的数据计算 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 的解离度 α 及解离常数 $K^\ominus$ 。

解:查表知 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 无限稀释摩尔电导率为

$$\begin{aligned} \Lambda_m^\infty(\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}) &= \Lambda_m^\infty(\text{NH}_4^+) + \Lambda_m^\infty(\text{OH}^-) \\ &= 73.5\times 10^{-4} + 198\times 10^{-4} = 271.5\times 10^{-4}\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} a &= \frac{\Lambda_m(\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O})}{\Lambda_m^\infty(\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O})} = \frac{\kappa(\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O})}{c(\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O})\Lambda_m^\infty(\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O})} \\ &= \frac{K_{\text{cell}}G(\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O})}{c(\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O})\Lambda_m^\infty(\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O})} = \frac{\kappa(\text{KCl})R(\text{KCl})}{c(\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O})R(\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O})\Lambda_m^\infty(\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O})} \\ &= \frac{0.141\times 525}{0.1\times 1000\times 2030\times 271.5\times 10^{-4}} \\ &= 0.01344 \end{aligned}$$

$$K^\ominus = \frac{\left[\frac{c(\text{NH}_4^+)}{c^\ominus}\right]\left[\frac{c(\text{OH}^-)}{c^\ominus}\right]}{\frac{c(\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O})}{c^\ominus}} = \frac{ca^2}{(1-a)c^\ominus} = \frac{0.01344^2\times 0.1}{(1-0.01344)\times 1} = 1.834\times 10^{-5}$$

7.8 25℃时水的电导率为 $5.5\times 10^{-6}\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$, 密度为 $997.0\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ 。 H_2O 中存在下列平衡: $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$, 计算此时 H_2O 的摩尔电导率、解离度和 H^+ 的浓度。已知: $\Lambda_m^\infty(\text{H}^+) = 349.65\times 10^{-4}\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Lambda_m^\infty(\text{OH}^-) = 198.0\times 10^{-4}\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

$$\begin{aligned} \text{解: } \Lambda_m(\text{H}_2\text{O}) &= \frac{k(\text{H}_2\text{O})}{c(\text{H}_2\text{O})} = \frac{k(\text{H}_2\text{O})}{\rho(\text{H}_2\text{O})/M(\text{H}_2\text{O})} \\ &= \frac{5.5\times 10^{-6}}{997.09\times 10^3/18} = 9.93\times 10^{-11}\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \alpha &= \frac{\Lambda_m(\text{H}_2\text{O})}{\Lambda_m^\infty(\text{H}_2\text{O})} = \frac{\Lambda_m(\text{H}_2\text{O})}{\Lambda_m^\infty(\text{H}^+) + \Lambda_m^\infty(\text{OH}^-)} \\ &= \frac{9.929\times 10^{-11}\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}}{(3.49.65+198.0)\times 10^{-4}\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}} = 1.813\times 10^{-9} \end{aligned}$$

$$c(\text{H}^+) = ca = \rho(\text{H}_2\text{O})/M(\text{H}_2\text{O})a = \frac{997}{18}\times 1.813\times 10^{-9} = 1.004\times 10^{-7}\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$

7.9 已知 25℃时水的离子积 $K_w = 1.008\times 10^{-14}$, NaOH、HCl 和 NaCl 的 Λ_m^∞ 分别等于 $0.024811\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$, $0.042616\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $0.0212545\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

(1) 求 25℃ 时纯水的电导率;

(2) 利用该纯水配制 AgBr 饱和水溶液, 测得溶液的电导率 κ (溶液) = $1.664 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$, 求 AgBr (s) 在纯水中的溶解度。

已知: $\Lambda_{\text{m}}^{\infty}(\text{Ag}^+) = 61.9 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Lambda_{\text{m}}^{\infty}(\text{Br}^-) = 78.1 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

解: (1) 水的无限稀释摩尔电导率为

$$\begin{aligned}\Lambda_{\text{m}}^{\infty}(\text{H}_2\text{O}) &= \Lambda_{\text{m}}^{\infty}(\text{HCl}) + \Lambda_{\text{m}}^{\infty}(\text{NaOH}) - \Lambda_{\text{m}}^{\infty}(\text{NaCl}) \\ &= 0.042616 + 0.024811 - 0.012645 = 0.054777 \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

纯水的电导率

$$K_{\text{w}}^{\ominus} = \frac{c(\text{H}^+)}{c^{\ominus}} \cdot \frac{c(\text{OH}^-)}{c^{\ominus}} = \left(\frac{ca}{c^{\ominus}} \right)^2, \text{ 即: } ca = \sqrt{K_{\text{w}}^{\ominus}} c^{\ominus}$$

$$a = \frac{\Lambda_{\text{m}}(\text{H}_2\text{O})}{\Lambda_{\text{m}}^{\infty}(\text{H}_2\text{O})}, \quad \Lambda_{\text{m}}(\text{H}_2\text{O}) = \frac{\kappa(\text{H}_2\text{O})}{c}$$

即有:

$$\begin{aligned}\kappa(\text{H}_2\text{O}) &= \sqrt{K_{\text{w}}^{\ominus}} c^{\ominus} \Lambda_{\text{m}}^{\infty}(\text{H}_2\text{O}) \\ &= \sqrt{1.008 \times 10^{-14}} \times 1 \times 10^3 \times 0.054777 = 5.500 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}\end{aligned}$$

$$(2) \quad \kappa(\text{溶液}) = \kappa(\text{AgBr}) + \kappa(\text{H}_2\text{O})$$

$$\text{即: } \kappa(\text{AgBr}) = \kappa(\text{溶液}) - \kappa(\text{H}_2\text{O})$$

$$= 1.664 \times 10^{-5} - 5.500 \times 10^{-6} = 1.114 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$$

$$\begin{aligned}\Lambda_{\text{m}}(\text{AgBr}) &\approx \Lambda_{\text{m}}^{\infty}(\text{AgBr}) = \Lambda_{\text{m}}^{\infty}(\text{Ag}^+) + \Lambda_{\text{m}}^{\infty}(\text{Br}^-) \\ &= 61.9 \times 10^{-4} + 78.1 \times 10^{-4} = 1.40 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\Lambda_{\text{m}}(\text{AgBr}) = \frac{\kappa(\text{AgBr})}{c}, \text{ 即 } c = \frac{\kappa(\text{AgBr})}{\Lambda_{\text{m}}(\text{AgBr})} = \frac{1.114 \times 10^{-5}}{1.40 \times 10^{-2}} = 7.957 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$$

7.10 应用德拜-休克尔极限公式计算 25℃ 时 $0.002 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ CaCl}_2$ 溶液中 $\gamma(\text{Ca}^{2+})$ 、 $\gamma(\text{Cl}^-)$ 和 $\gamma_{\pm}$ 。

解: 离子强度

$$I = \frac{1}{2} \sum b_{\text{B}} z_{\text{B}}^2 = \frac{1}{2} [0.002 \times 2^2 + 0.002 \times 2 \times (-1)^2] = 0.006 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$\text{根据: } \lg \gamma_i = -A z_i^2 \sqrt{I}; \quad \lg \gamma_{\pm} = -A z_{+} |z_{-}| \sqrt{I}$$

即有: $\lg \gamma(\text{Ca}^{2+}) = -0.509 \times 2^2 \times \sqrt{0.006} = -0.1577$; $\gamma(\text{Ca}^{2+}) = 0.6995$

$\lg \gamma(\text{Cl}^-) = -0.509 \times (-1)^2 \times \sqrt{0.006} = -0.03943$; $\gamma(\text{Cl}^-) = 0.9132$

$\lg \gamma_{\pm} = -A z_+ |z_-| \sqrt{I} = -0.509 \times 2 \times |-1| \sqrt{0.006} = -0.07885$; $\gamma_{\pm} = 0.8340$

7.11 现有 25°C 时, $0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{BaCl}_2$ 溶液。计算溶液的离子强度 I 以及 BaCl_2 的平均离子活度因子 $\gamma_{\pm}$ 和平均离子活度。

解: 离子强度

$$I = \frac{1}{2} \sum b_{\text{B}} z_{\text{B}}^2 = \frac{1}{2} [0.01 \times 2^2 + 0.01 \times 2 \times (-1)^2] = 0.03 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

根据: $\lg \gamma_{\pm} = -A z_+ |z_-| \sqrt{I} = -0.509 \times 2 \times |-1| \times \sqrt{0.03} = -0.1763$; $\gamma_{\pm} = 0.6663$

$$b_{\pm} = (b_+^{\nu_+} b_-^{\nu_-})^{\nu} = (0.01 \times 0.02)^{1/3} = 1.587 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} \frac{b_{\pm}}{b^{\ominus}} = 0.6663 \times \frac{1.587 \times 10^{-2}}{1} = 0.01057$$

7.12 25°C 时碘酸钡 $\text{Ba}(\text{IO}_4)_2$ 在纯水中的溶解度为 $5.46 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。假定可以应用德拜-休克尔极限公式, 试计算该盐在 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 中 CaCl_2 溶液中的溶解度。

解: 先利用 25°C 时碘酸钡 $\text{Ba}(\text{IO}_4)_2$ 在纯水中的溶解度求该温度下其溶度积。由于是稀溶液可近似看作 $b_{\text{B}} \approx c_{\text{B}}$, 因此, 离子强度为

$$I = \frac{1}{2} \sum b_{\text{B}} z_{\text{B}}^2 = \frac{1}{2} [5.46 \times 10^{-4} \times 2^2 + 5.46 \times 10^{-4} \times 2 \times (-1)^2] = 1.638 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$\lg \gamma_{\pm} = -A z_+ |z_-| \sqrt{I} = -0.509 \times 2 \times |-1| \times \sqrt{1.638 \times 10^{-3}} = -0.04120$$
; $\gamma_{\pm} = 0.9095$

$$K_{\text{sp}} = a(\text{Ba}^{2+}) a^2(\text{IO}_4^-) = 4 \gamma_{\pm}^3 \left(\frac{b_0}{b^{\ominus}} \right)^3 = 4 \times 0.9095^3 \times \left(\frac{5.46 \times 10^{-4}}{1} \right)^3 = 4.898 \times 10^{-10}$$

设在 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 中 CaCl_2 溶液中 $\text{Ba}(\text{IO}_4)_2$ 的溶解度为 b , 则

$$I = \frac{1}{2} \sum b_{\text{B}} z_{\text{B}}^2 = \frac{1}{2} [0.01 \times 2^2 + 0.01 \times 2 \times (-1)^2 + 6b] = 3(0.01 + b) \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$\lg \gamma_{\pm} = -A z_+ |z_-| \sqrt{I} = -0.509 \times 2 \times |-1| \times \sqrt{3(0.01 + b)}$$

$$K_{sp} = a(\text{Ba}^{2+}) a^2(\text{IO}_4^-) = 4\gamma_{\pm}^3 \left(\frac{b}{b^{\ominus}}\right)^3; \quad b = \sqrt[3]{\frac{K_{sp}}{4}} \times \frac{b^{\ominus}}{\gamma_{\pm}}$$

$$b = \sqrt[3]{\frac{4.898 \times 10^{-10}}{4}} \times \frac{b^{\ominus}}{\gamma_{\pm}} = \frac{4.966 \times 10^{-4} b^{\ominus}}{\gamma_{\pm}}$$

整理得到

$$\lg \gamma_{\pm} = -1.7632 \times \sqrt{(0.01 + 4.966 \times 10^{-4}) / \gamma_{\pm}}$$

采用迭代法求解该方程得 $\gamma_{\pm} = 0.6563$

所以在 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 中 CaCl_2 溶液中 $\text{Ba}(\text{IO}_4)_2$ 的溶解度为

$$b = \sqrt[3]{\frac{4.898 \times 10^{-10}}{4}} \times \frac{b^{\ominus}}{\gamma_{\pm}} = \frac{4.966 \times 10^{-4} \times 1}{0.6563} = 7.566 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$c_B \approx b_B = 7.566 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

7.13 电池 $\text{Pt}|\text{H}_2(101.325 \text{ kPa})|\text{HCl}(0.10 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1})|\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})|\text{Hg}$ 电动势 E 与温度 T 的关系为:

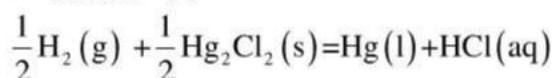
$$\frac{E}{\text{V}} = 0.0694 + 1.881 \times 10^{-3} \frac{T}{\text{K}} - 2.9 \times 10^{-6} \left(\frac{T}{\text{K}}\right)^2$$

(1) 写出电池反应;

(2) 计算 25°C 时该反应的 $\Delta_r G_m$ 、 $\Delta_r S_m$ 、 $\Delta_r H_m$ 以及电池恒温可逆放电时该反应过程的 $Q_{r,m}$ 。

(3) 若反应在电池外在同样条件恒压进行, 计算系统与环境交换的热。

解: (1) 电池反应为



(2) 25°C 时

$$E = 0.0694 + 1.881 \times 10^{-3} \times 298.15 - 2.9 \times 10^{-6} \times (298.15)^2 = 0.3724 \text{ V}$$

$$\left(\frac{dE}{dT}\right)_p = 1.881 \times 10^{-3} - 2 \times 2.9 \times 10^{-6} \times 298.15 = 1.517 \times 10^{-4} \text{ V} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\text{因此, } \Delta_r G_m = -zEF = -1 \times 96500 \times 0.3724 = -35.94 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S = zF \left(\frac{dE}{dT}\right)_p = 1 \times 96500 \times 1.517 \times 10^{-4} = 14.64 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta_r H_m = \Delta_r G_m + T \Delta_r S_m = -35.94 + 14.64 \times 298.15 \times 10^{-3} = -31.57 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$Q_{r,m} = T\Delta_r S_m = 4.36 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$(3) Q_{p,m} = \Delta_r H_m = -31.57 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

7.14 25 °C 时, 电池 $\text{Zn}|\text{ZnCl}_2 (0.555 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1})|\text{AgCl}(\text{s})|\text{Ag}$ 的电动势 $E = 1.015\text{V}$ 。已知 $E^\ominus(\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}) = -0.7620\text{V}$, $E^\ominus(\text{Cl}^-|\text{AgCl}|\text{Ag}) = 0.2222\text{V}$, 电池电动势的温度系数为:

$$\left(\frac{dE}{dT}\right)_p = -4.02 \times 10^{-4} \text{ V} \cdot \text{K}^{-1}$$

- (1) 写出电池反应;
- (2) 计算反应的标准平衡常数 $K^\ominus$;
- (3) 计算电池反应的可逆热 $Q_{r,m}$;
- (4) 求溶液中 ZnCl_2 的平均离子活度因子 $\gamma_{\pm}$ 。

解: (1) 电池反应为



$$(2) \Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus = -zE^\ominus F$$

$$\text{即: } \ln K^\ominus = \frac{zE^\ominus F}{RT} = \frac{2 \times [0.2222 - (-0.7620)] \times 96500}{8.314 \times 298.15} = 76.63$$

$$K^\ominus = 1.90 \times 10^{33}$$

$$(3) Q_{r,m} = T\Delta_r S_m = zFT \left(\frac{dE}{dT}\right)_p$$

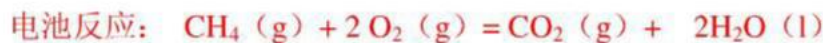
$$= 2 \times 96500 \times (-4.02 \times 10^{-4}) \times 298.15 = -23.13 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$(4) E = E^\ominus - \frac{RT}{zF} \ln a(\text{Zn}^{2+}) a^2(\text{Cl}^-) = E^\ominus - \frac{RT}{zF} \ln 4 \gamma_{\pm}^3 \left(\frac{b_0}{b^\ominus}\right)^3$$

$$1.015 = 0.2222 - (-0.7620) - \frac{8.314 \times 298.15}{2 \times 96500} \ln 4 \gamma_{\pm}^3 \left(\frac{0.5555}{1}\right)^3$$

$$\gamma_{\pm} = 0.5099$$

7.15 甲烷燃烧过程可设计成燃料电池, 当电解质微酸性溶液时, 电极反应和电池反应分别为:



已知, 25℃时有关物质的标准摩尔生成吉布斯函数 $\Delta_f G_m^\ominus$ 为:

物质	CH ₄ (g)	CO ₂ (g)	H ₂ O (l)
$\Delta_f G_m^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-50.72	-394.359	-237.129

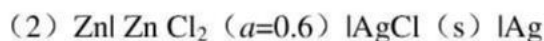
计算 25℃时该电池的标准电动势。

$$\begin{aligned}
 \text{解: } \Delta_r G_m^\ominus &= \sum_B \nu_B \Delta_f G_m^\ominus (B) \\
 &= \Delta_f G_m^\ominus (\text{CO}_2, \text{g}) + 2\Delta_f G_m^\ominus (\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - \Delta_f G_m^\ominus (\text{CH}_4, \text{g}) - 2\Delta_f G_m^\ominus (\text{O}_2, \text{g}) \\
 &= -394.359 + 2 \times (-237.129) - (-50.72) \\
 &= -817.897 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

因为: $\Delta_r G_m^\ominus = -zE^\ominus F$

$$E^\ominus = -\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{zF} = \frac{817.897 \times 10^3}{8 \times 96500} = 1.0595 \text{ V}$$

7.16 写出下列各电池的电池反应。应用表 7.7.1 的数据计算 25℃时各电池的电动势、各电池反应的摩尔 Gibbs 函数变及标准平衡常数, 并指明电池反应能否自发进行。



解: (1) 电池反应: $\text{H}_2 (\text{g}) + \text{Cl}_2 (\text{g}) = 2\text{HCl}$

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{zF} \ln a^2 (\text{HCl}) = 1.3579 - \frac{8.314 \times 298.15}{2 \times 96500} \ln 0.8^2 = 1.3636 \text{ V}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = -zEF = -2 \times 1.3636 \times 96500 = -263.17 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

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

$$\ln K^\ominus = \frac{zE^\ominus F}{RT} = \frac{2 \times [1.3579 - 0] \times 96500}{8.314 \times 298.15} = 105.726$$

$$K^\ominus = 8.24 \times 10^{45}$$

$\Delta_r G_m^\ominus = -zE^\ominus F < 0$, 故件下反自行。



$$E = E^\ominus - \frac{RT}{zF} \ln a (\text{ZnCl}_2) = (0.22216 + 0.7620) - \frac{8.314 \times 298.15}{2 \times 96500} \ln 0.6 = 0.9907 \text{ V}$$

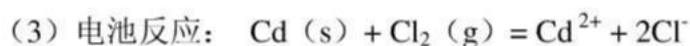
$$\Delta_r G_m^\ominus = -zEF = -2 \times 0.9907 \times 96500 = -191.20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

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

$$\ln K^{\ominus} = \frac{zE^{\ominus}F}{RT} = \frac{2 \times [0.22213 - (-0.7620)] \times 96500}{8.314 \times 298.15} = 76.626$$

$$K^{\ominus} = 1.898 \times 10^{33}$$

$\Delta_r G_m < 0$, 故件下反自行。



$$\begin{aligned} E &= E^{\ominus} - \frac{RT}{zF} \ln a(\text{Cd}^{2+}) a^2(\text{Cl}^-) \\ &= (1.3579 + 0.4032) - \frac{8.314 \times 298.15}{2 \times 96500} \ln 0.01 \times (0.5)^2 = 1.8381\text{V} \end{aligned}$$

$$\Delta_r G_m = -zEF = -2 \times 1.8381 \times 96500 = -354.75 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^{\ominus} = -RT \ln K^{\ominus} = -zE^{\ominus}F$$

$$\ln K^{\ominus} = \frac{zE^{\ominus}F}{RT} = \frac{2 \times [1.3579 - (-0.4032)] \times 96500}{8.314 \times 298.15} = 137.119$$

$$K^{\ominus} = 3.55 \times 10^{59}$$

$\Delta_r G_m < 0$, 故件下反自行。

7.17 应用表 7.4.1 的数据计算下列电池在 25 °C 时的电动势。



解: 该电池为浓差电池, 电池反应为



查表知, $\gamma_{\pm}(\text{CuSO}_4, b_1=0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}) = 0.41$

$\gamma_{\pm}(\text{CuSO}_4, b_2=0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}) = 0.16$

$$\begin{aligned} E &= E^{\ominus} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_1(\text{CuSO}_4)}{a_2(\text{CuSO}_4)} \\ &= -\frac{RT}{zF} \ln \frac{\gamma_{\pm,1} b_1 / b^{\ominus}}{\gamma_{\pm,2} b_2 / b^{\ominus}} = -\frac{8.314 \times 298.15}{2 \times 96500} \ln \frac{0.41 \times 0.01}{0.16 \times 0.10} = 0.01749\text{V} \end{aligned}$$

7.18 电池 $\text{Pt} | \text{H}_2 (100 \text{ kPa}) | \text{HCl} (b=0.10 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}) | \text{Cl}_2 (100 \text{ kPa}) | \text{Pt}$ 在 25 °C 时电动势为 1.4881V, 试计算 HCl 溶液中 HCl 的平均离子活度因子。

解: 该电池的电池反应为



根据 Nernst 方程

$$E = E^{\ominus} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a^2(\text{HCl})}{[p(\text{H}_2)/p^{\ominus}][p(\text{Cl}_2)/p^{\ominus}]} = E^{\ominus} - \frac{RT}{zF} \ln a^2(\text{HCl})$$

$$1.4881 = 1.3579 - \frac{8.314 \times 298.15}{2 \times 96500} \ln a^2(\text{HCl})$$

$$a(\text{HCl}) = 6.29 \times 10^{-3}$$

$$a(\text{HCl}) = a_{\pm}^2 = \gamma_{\pm}^2 \left(\frac{b_{\pm}}{b^{\ominus}} \right)^2, \text{ 即 } \gamma_{\pm} = \frac{b^{\ominus}}{b_{\pm}} \sqrt{a(\text{HCl})} = \frac{1}{0.10} \sqrt{6.29 \times 10^{-3}} = 0.7931$$

7.19 25℃时, 实验测定电池 $\text{Pb} | \text{PbSO}_4(\text{s}) | \text{H}_2\text{SO}_4(0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}) | \text{H}_2(\text{g}, p^{\ominus}) | \text{Pt}$ 的电动势为 0.1705V。已知 25℃时, $\Delta_f G_m^{\ominus}(\text{H}_2\text{SO}_4, \text{aq}) = \Delta_f G_m^{\ominus}(\text{SO}_4^{2-}, \text{aq}) = -744.53 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta_f G_m^{\ominus}(\text{PbSO}_4, \text{s}) = -813.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(1) 写出上述电池的电极反应和电池反应;

(2) 求 25℃时的 $E^{\ominus}(\text{SO}_4^{2-} | \text{PbSO}_4 | \text{Pb})$;

(3) 计算 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液的 $a_{\pm}$ 和 $\gamma_{\pm}$ 。

解: (1) 上述电池的电极反应和电池反应如下

正极: $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2(\text{g}, p^{\ominus})$

负极: $\text{Pb}(\text{s}) + \text{SO}_4^{2-} - 2\text{e}^- = \text{PbSO}_4(\text{s})$

电池反应: $\text{H}_2\text{SO}_4(0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}) + \text{Pb}(\text{s}) = \text{PbSO}_4(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g}, p^{\ominus})$

$$\begin{aligned} (2) \quad \Delta_r G_m^{\ominus} &= \sum_B \nu_B \Delta_f G_m^{\ominus}(\text{B}) \\ &= \Delta_f G_m^{\ominus}(\text{PbSO}_4, \text{s}) + 2\Delta_f G_m^{\ominus}(\text{H}_2, \text{g}) - \Delta_f G_m^{\ominus}(\text{H}_2\text{SO}_4, \text{aq}) - \Delta_f G_m^{\ominus}(\text{Pb}, \text{s}) \\ &= -813.0 + 0 - (-744.53) - 0 \\ &= -68.47 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

因为: $\Delta_r G_m^{\ominus} = -zE^{\ominus}F = -z(E^{\ominus}(\text{H}^+ | \text{H}_2 | \text{Pt}) - E^{\ominus}(\text{SO}_4^{2-} | \text{PbSO}_4 | \text{Pb}))F$

$$E^{\ominus}(\text{SO}_4^{2-} | \text{PbSO}_4 | \text{Pb}) = \frac{\Delta_r G_m^{\ominus}}{zF} = \frac{-68.47 \times 10^3}{2 \times 96500} = -0.3548 \text{ V}$$

$$\begin{aligned} (3) \quad E &= E^{\ominus} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{p(\text{H}_2)/p^{\ominus}}{a(\text{H}_2\text{SO}_4)} = E^{\ominus} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{p(\text{H}_2)/p^{\ominus}}{a_{\pm}^3(\text{H}_2\text{SO}_4)} \\ 0.1705 &= \{0 - (-0.3548)\} - \frac{8.314 \times 298.15}{2 \times 96500} \ln \frac{[100/100]}{a_{\pm}^3(\text{H}_2\text{SO}_4)} \end{aligned}$$

$$a_{\pm}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 8.369 \times 10^{-3}$$

$$b_{\pm}(\text{H}_2\text{SO}_4) = \left\{ (b_{\text{H}^+})^2 b_{\text{SO}_4^{2-}} \right\}^{1/3} = (0.02^2 \times 0.01)^{1/3} = 1.5874 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$a_{\pm}(\text{H}_2\text{SO}_4) = \gamma_{\pm} \left(\frac{b_{\pm}}{b^{\ominus}} \right),$$

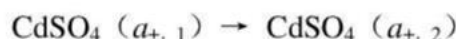
$$\text{即 } \gamma_{\pm} = \frac{b^{\ominus}}{b_{\pm}} a_{\pm}(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{1.5874 \times 10^{-2}} \times 8.3694 \times 10^{-3} = 0.527$$

7.20 浓差电池 $\text{Pb} | \text{PbSO}_4(\text{s}) | \text{CdSO}_4(b_1, \gamma_{\pm,1}) \parallel \text{CdSO}_4(b_2, \gamma_{\pm,2}) | \text{PbSO}_4(\text{s}) | \text{Pb}$, 其中 $b_1 = 0.2 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, $\gamma_{\pm,1} = 0.1$; $b_2 = 0.02 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, $\gamma_{\pm,2} = 0.32$, 已知在两液体接界处 Cd^{2+} 离子的迁移数的平均值为 $t(\text{Cd}^{2+}) = 0.37$ 。

(1) 写出电池反应;

(2) 计算 25°C 时液体接界电势 $E(\text{液界})$ 及电池电动势 E ;

解: 电池反应



由 7.7.6 式

$$E(\text{液界}) = (t_+ - t_-) \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\pm,1}}{a_{\pm,2}}$$

$$a_{\pm,1} = \gamma_{\pm,1} \frac{b_{\pm,1}}{b} = 0.1 \times \frac{0.2}{1} = 0.02; \quad a_{\pm,2} = \gamma_{\pm,2} \frac{b_{\pm,2}}{b} = 0.32 \times \frac{0.02}{1} = 6.4 \times 10^{-3}$$

$$E(\text{液界}) = (0.37 - 0.63) \times \frac{8.314 \times 298.15}{2 \times 96500} \ln \frac{0.02}{6.4 \times 10^{-3}} = 3.805 \times 10^{-3} \text{ V}$$

电池电动势

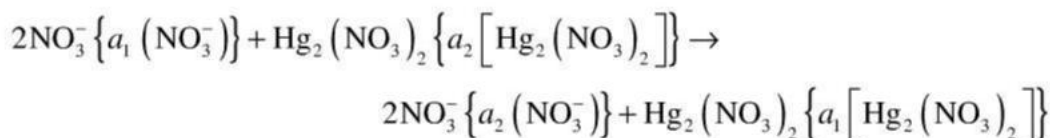
$$\begin{aligned} E &= E(\text{浓差}) + E(\text{液界}) = \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\pm,1}}{a_{\pm,2}} + (t_+ - t_-) \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\pm,1}}{a_{\pm,2}} = 2t_+ \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\pm,1}}{a_{\pm,2}} \\ &= 2 \times 0.37 \times \frac{8.314 \times 298.15}{2 \times 96500} \ln \frac{0.02}{6.4 \times 10^{-3}} = 0.01083 \text{ V} \end{aligned}$$

7.21 为了确定亚汞离子在水溶液中是以 Hg^+ 还是以 Hg_2^{2+} 形式存在, 涉及了如下电池



测得在 18°C 时的 $E = 29 \text{ mV}$, 求亚汞离子的形式。

解: 设硝酸亚汞的存在形式为 Hg_2^{2+} , 则电池反应为



电池电动势为

$$E = -\frac{RT}{zF} \ln \frac{a_2^2 (\text{NO}_3^-) a_1 [\text{Hg}_2 (\text{NO}_3)_2]}{a_1^2 (\text{NO}_3^-) a_2 [\text{Hg}_2 (\text{NO}_3)_2]}$$

作为估算，可以取 $a_1 (\text{NO}_3^-) = a_2 (\text{NO}_3^-)$ ； $a_1 [\text{Hg}_2 (\text{NO}_3)_2] \approx \frac{c_1 [\text{Hg}_2 (\text{NO}_3)_2]}{c^\ominus}$

$$a_2 [\text{Hg}_2 (\text{NO}_3)_2] \approx \frac{c_2 [\text{Hg}_2 (\text{NO}_3)_2]}{c^\ominus}。$$

$$E = -\frac{RT}{zF} \ln \frac{a_2^2 (\text{NO}_3^-) a_1 [\text{Hg}_2 (\text{NO}_3)_2]}{a_1^2 (\text{NO}_3^-) a_2 [\text{Hg}_2 (\text{NO}_3)_2]}$$

$$= -\frac{8.314 \times 291.15}{2 \times 96500} \ln \frac{0.263}{2.63} = 29 \text{ mV}$$

所以硝酸亚汞的存在形式为 Hg_2^{2+} 。

7.22 电池 $\text{Pt} | \text{H}_2 (\text{g}, 100 \text{ kPa}) | \text{待测 pH 的溶液} || 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{KCl} | \text{Hg}_2\text{Cl}_2 (\text{s}) | \text{Hg}$ ，在 25°C 时测得电池电动势 $E=0.664 \text{ V}$ ，试计算待测溶液的 pH。

解：电极及电池反应为

阳极： $\text{H}_2 (\text{g}, 100 \text{ kPa}) - 2\text{e}^- = 2\text{H}^+$

阴极： $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 (\text{s}) + 2\text{e}^- = 2 \text{Hg} (\text{l}) + 2 \text{Cl}^-$

电池反应： $\text{H}_2 (\text{g}, 100 \text{ kPa}) + : \text{Hg}_2\text{Cl}_2 (\text{s}) = 2 \text{Hg} (\text{l}) + 2\text{H}^+ + 2 \text{Cl}^-$

查表知（表 7.8.1），在所给条件下甘汞电极的电极电势为 0.2799 V ，则：

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a^2 (\text{H}^+) a^2 (\text{Cl}^-)}{[p(\text{H}_2) / p^\ominus]} = 0.2799 - \frac{RT}{zF} \ln a^2 (\text{H}^+)$$

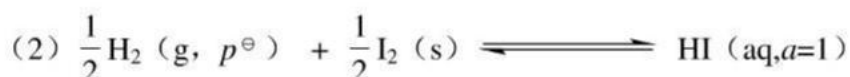
$$0.664 = 0.2799 - \frac{8.314 \times 298.15}{2 \times 96500} \ln a^2 (\text{H}^+)$$

$$a (\text{H}^+) = 3.21 \times 10^{-7}$$

$$\text{pH} = \lg a (\text{H}^+) = \lg 3.21 \times 10^{-7} = 6.49$$

7.23 在电池 $\text{Pt} | \text{H}_2 (\text{g}, 100 \text{ kPa}) | \text{HI 溶液} (a=1) | \text{I}_2 (\text{s}) | \text{Pt}$ 中，进行如下电池反应：





应用表 7.7.1 的数据计算两个电池反应的 $E^\ominus$ 、 $\Delta_r G_m^\ominus$ 和 $K^\ominus$ 。

解：(1) 电池反应为 $\text{H}_2 (\text{g}, 100\text{kPa}) + \text{I}_2 (\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{HI} (a=1)$
时，电池反应处于标准态，即有：

$$\begin{aligned} E^\ominus &= E^\ominus \{ \text{I} (a=1) | \text{I}_2 | \text{Pt} \} - E^\ominus \{ \text{H}^+ (a=1) | \text{H}_2 (\text{g}, 100\text{kPa}) | \text{Pt} \} \\ &= E^\ominus \{ \text{I} \text{溶液} (a=1) | \text{I}_2 (\text{s}) | \text{Pt} \} \\ &= 0.5353\text{V} \end{aligned}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus (1) = -zE^\ominus F = -2 \times 0.5353 \times 96500 = -103.31 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$K^\ominus (1) = \exp\left(\frac{-\Delta_r G_m^\ominus}{RT}\right) = \exp\left(\frac{103310}{8.314 \times 298.15}\right) = 1.26 \times 10^{18}$$

(2) 电动势值不变，因为电动势是电池的性质，与电池反应的写法无关，
 $E^\ominus = 0.5353\text{V}$

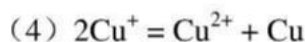
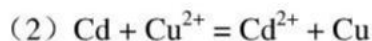
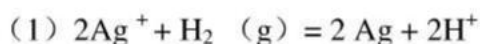
Gibbs 自由能的变化值降低一半，因为反应进度都是 1 mol，但发生反应的物质的量少了一半，即

$$\Delta_r G_m^\ominus (2) = \frac{1}{2} \Delta_r G_m^\ominus (1) = -51.66 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

根据平衡常数与 Gibbs 自由能变化值的关系，

$$K^\ominus (2) = [K^\ominus (1)]^{\frac{1}{2}} = [1.26 \times 10^{18}]^{\frac{1}{2}} = 1.12 \times 10^9$$

7.24 将下列反应设计成原电池，并应用表 7.7. 的数据计算 25 时电池反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 和 $K^\ominus$ 。

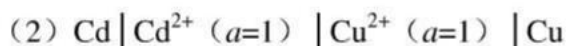


解：(1) $\text{Pt} | \text{H}_2 (\text{g}, 100\text{kPa}) | \text{H}^+ (a=1) \parallel \text{Ag}^+ (a=1) | \text{Ag}$

$$E^\ominus (1) = E^\ominus (\text{右}) - E^\ominus (\text{左}) = 0.7994\text{V}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus (1) = -zE^\ominus (1) F = -2 \times 0.7994 \times 96500 = -154.28 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

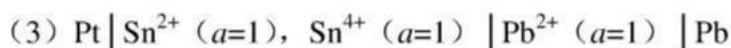
$$K^\ominus (1) = \exp\left(\frac{-\Delta_r G_m^\ominus (1)}{RT}\right) = \exp\left(\frac{2 \times 0.7994 \times 96500}{8.314 \times 298.15}\right) = 1.07 \times 10^{27}$$



同理可求: $E^{\ominus} (2) = E^{\ominus} (\text{右}) - E^{\ominus} (\text{左}) = 0.3417 - (-0.4032) = 0.7449\text{V}$

$$\Delta_r G_m^{\ominus} (2) = -zE^{\ominus} (2) F = -2 \times 0.7449 \times 96500 = -143.76 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

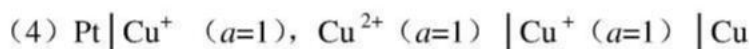
$$K^{\ominus} (2) = \exp\left(\frac{-\Delta_r G_m^{\ominus} (2)}{RT}\right) = \exp\left(\frac{2 \times 0.7449 \times 96500}{8.314 \times 298.15}\right) = 1.54 \times 10^{25}$$



同理可求: $E^{\ominus} (3) = E^{\ominus} (\text{右}) - E^{\ominus} (\text{左}) = -0.1264 - 0.151 = -0.2774\text{V}$

$$\Delta_r G_m^{\ominus} (3) = -zE^{\ominus} (3) F = -2 \times (-0.2774) \times 96500 = 53.54 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$K^{\ominus} (3) = \exp\left(\frac{-\Delta_r G_m^{\ominus} (3)}{RT}\right) = \exp\left(\frac{2 \times (-0.2774) \times 96500}{8.314 \times 298.15}\right) = 4.17 \times 10^{-10}$$



同理可求: $E^{\ominus} (4) = E^{\ominus} (\text{右}) - E^{\ominus} (\text{左}) = 0.521 - 0.153 = 0.368\text{V}$

$$\Delta_r G_m^{\ominus} (4) = -zE^{\ominus} (4) F = -2 \times 0.368 \times 96500 = -71.41 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$K^{\ominus} (4) = \exp\left(\frac{-\Delta_r G_m^{\ominus} (4)}{RT}\right) = \exp\left(\frac{2 \times 0.368 \times 96500}{8.314 \times 298.15}\right) = 1.67 \times 10^6$$

7.25 将反应 $\text{Ag} (\text{s}) + \frac{1}{2} \text{Cl}_2 (\text{g}) = \text{AgCl} (\text{s})$ 设计成原电池, 已知在 25°C

时, $\Delta_f H_m^{\ominus} (\text{AgCl}, \text{s}) = -127.07 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta_f G_m^{\ominus} (\text{AgCl}, \text{s}) = -109.79 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 标准

电极电势 $E^{\ominus} (\text{Ag}^+ | \text{Ag}) = 0.7994\text{V}$, $E^{\ominus} (\text{Cl}^- | \text{Cl}_2 (\text{g}) | \text{Pt}) = 1.3579\text{V}$ 。

(1) 写出电极反应和电池图示;

(2) 求 25°C 时电池可逆放电 $2F$ 电荷量时的热 Q_r ;

(3) 求 25°C 时 AgCl 的活度积。

解: (1) 电极反应和电池图示如下:

阳极: $\text{Ag} (\text{s}) + \text{Cl}^- - \text{e}^- = \text{AgCl} (\text{s})$

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

电池图示: $\text{Ag} | \text{AgCl} (\text{s}) | \text{Cl}^- \{a(\text{Cl}^-)\} | \text{Cl}_2 (\text{g}, p^{\ominus}) | \text{Pt}$

$$\begin{aligned}
 (2) \quad \Delta_r G_m^\ominus &= \sum_B \nu_B \Delta_f G_m^\ominus(B) \\
 &= \Delta_f G_m^\ominus(\text{AgCl}, s) - \frac{1}{2} \Delta_f G_m^\ominus(\text{Cl}_2, g) - \Delta_f G_m^\ominus(\text{Ag}, s) \quad \text{同理} \\
 &= -109.79 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

同理可求: $\Delta_r H_m^\ominus = \Delta_f H_m^\ominus(\text{AgCl}, s) = -127.07 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\begin{aligned}
 \Delta_r G_m^\ominus &= \Delta_r H_m^\ominus - T \Delta_r S_m^\ominus \\
 \Delta_r S_m^\ominus &= \frac{\Delta_r H_m^\ominus - \Delta_r G_m^\ominus}{T} = \frac{\{-127.07 - (-109.79)\} \times 10^3}{298.15} = -57.96 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}
 \end{aligned}$$

$$Q_r = n T \Delta_r S_m^\ominus = 2 \times 298.15 \times (-57.96) = -34.56 \text{ kJ}$$

$$(3) \quad \Delta_r G_m^\ominus = -z E^\ominus F; \quad \text{即: } E^\ominus = -\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{zF} = -\frac{-109.79 \times 10^3}{1 \times 96500} = 1.1377 \text{ V}$$

$$E^\ominus = E^\ominus(\text{右}) - E^\ominus(\text{左}) = 1.3579 - E^\ominus(\text{Cl}^- | \text{AgCl}(s) | \text{Ag})$$

$$E^\ominus(\text{Cl}^- | \text{AgCl}(s) | \text{Ag}) = 1.3579 - 1.1378 = 0.2201 \text{ V}$$

解法 1: 设计原电池: $\text{Ag} | \text{Ag}^+ || \text{Cl}^- | \text{AgCl}(s) | \text{Ag}$

电池反应: $\text{AgCl}(s) \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$

$$\begin{aligned}
 E^\ominus(\text{Cl}^- | \text{AgCl}(s) | \text{Ag}) &= E^\ominus(\text{Ag}^+ | \text{Ag}) - \frac{RT}{zF} \ln a(\text{Ag}^+) a(\text{Cl}^-) \\
 &= E^\ominus(\text{Ag}^+ | \text{Ag}) - \frac{RT}{zF} \ln K_{\text{sp}}^\ominus(\text{AgCl})
 \end{aligned}$$

$$0.2201 = 0.7994 - \frac{8.314 \times 298.15}{1 \times 96500} \ln K_{\text{sp}}^\ominus(\text{AgCl})$$

$$K_{\text{sp}}^\ominus(\text{AgCl}) = 1.61 \times 10^{-10}$$

解法 2: 根据能斯特方程:

$$E^\ominus(\text{Cl}^- | \text{AgCl}(s) | \text{Ag}) = E^\ominus(\text{Ag}^+ | \text{Ag}) + \frac{RT}{zF} \ln a(\text{Ag}^+)$$

$$K_{\text{sp}}^\ominus(\text{AgCl}) = a(\text{Ag}^+) a(\text{Cl}^-), \quad \text{即: } a(\text{Ag}^+) = K_{\text{sp}}^\ominus(\text{AgCl}) / a(\text{Cl}^-)$$

$$\text{则: } E^\ominus(\text{Cl}^- | \text{AgCl}(s) | \text{Ag}) = E^\ominus(\text{Ag}^+ | \text{Ag}) + \frac{RT}{zF} \ln K_{\text{sp}}^\ominus(\text{AgCl}) / a(\text{Cl}^-)$$

$$0.2201 = 0.7994 + \frac{8.314 \times 298.15}{1 \times 96500} \ln K_{\text{sp}}^\ominus(\text{AgCl}) / 1$$

$$K_{\text{sp}}^\ominus(\text{AgCl}) = 1.61 \times 10^{-10}$$

7.26 25℃时, 电池 $\text{Pt} | \text{H}_2 (\text{g}, 100\text{kPa}) | \text{H}_2\text{SO}_4 (b) | \text{Ag}_2\text{SO}_4 (\text{s}) | \text{Ag}$ 的标准电动势 $E^\ominus = 0.627\text{V}$ 。已知 $E^\ominus (\text{Ag}^+ | \text{Ag}) = 0.7994\text{V}$ 。

(1) 写出电极反应和电池反应;

(2) 25℃时实验测得 H_2SO_4 浓度为 b 时, 上述电池的电动势为 0.623V 。已知此 H_2SO_4 溶液的离子平均活度因子 $\gamma_{\pm} = 0.7$, 求 b 为多少;

(3) 计算 $\text{Ag}_2\text{SO}_4 (\text{s})$ 的活度积 $K_{\text{sp}}^\ominus$ 。

解: (1) 电极反应和电池反应如下:

阳极: $\text{H}_2 (\text{g}, 100\text{kPa}) - 2\text{e}^- = 2\text{H}^+$

阴极: $\text{Ag}_2\text{SO}_4 (\text{s}) + 2\text{e}^- = 2\text{Ag} (\text{s}) + \text{SO}_4^{2-}$

电池反应: $\text{H}_2 (\text{g}, 100\text{kPa}) + \text{Ag}_2\text{SO}_4 (\text{s}) = 2\text{Ag} (\text{s}) + 2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$

(2) $E^\ominus = E^\ominus (\text{右}) - E^\ominus (\text{左})$

$$= E^\ominus (\text{SO}_4^{2-} | \text{Ag}_2\text{SO}_4 (\text{s}) | \text{Ag}) - E^\ominus \{ \text{H}^+ | \text{H}_2 (\text{g}) | \text{Pt} \}$$

即: $E^\ominus (\text{SO}_4^{2-} | \text{Ag}_2\text{SO}_4 (\text{s}) | \text{Ag}) = 0.627\text{V}$

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{zF} \ln \ln \frac{a^2 (\text{H}^+) a (\text{SO}_4^{2-})}{[p(\text{H}_2) / p^\ominus]} = \{ E^\ominus (\text{右}) - E^\ominus (\text{左}) \} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a^2 (\text{H}^+) a (\text{SO}_4^{2-})}{[p(\text{H}_2) / p^\ominus]}$$

$$a^2 (\text{H}^+) a (\text{SO}_4^{2-}) = a_{\pm}^3 = \left(\gamma_{\pm} \frac{b_{\pm}}{b^\ominus} \right)^3 \text{ 且 } b_{\pm} = b\sqrt{4}$$

$$\text{则: } E = \{ E^\ominus (\text{右}) - E^\ominus (\text{左}) \} - \frac{RT}{zF} \ln 4 \left(\gamma_{\pm} \frac{b}{b^\ominus} \right)^3$$

$$0.623 = 0.627 - \frac{8.314 \times 298.15}{2 \times 96500} \ln 4 \left(\frac{0.7b}{1} \right)^3$$

$$b = 0.9984 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$(3) E^\ominus (\text{SO}_4^{2-} | \text{Ag}_2\text{SO}_4 (\text{s}) | \text{Ag}) = E^\ominus (\text{Ag}^+ | \text{Ag}) + \frac{RT}{zF} \ln a (\text{Ag}^+)$$

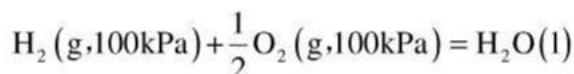
$$K_{\text{sp}}^\ominus (\text{Ag}_2\text{SO}_4) = a^2 (\text{Ag}^+) a (\text{SO}_4^{2-}), \text{ 即: } a (\text{Ag}^+) = \sqrt{K_{\text{sp}}^\ominus (\text{Ag}_2\text{SO}_4) / a (\text{SO}_4^{2-})}$$

$$E^\ominus (\text{SO}_4^{2-} | \text{Ag}_2\text{SO}_4 (\text{s}) | \text{Ag}) = E^\ominus (\text{Ag}^+ | \text{Ag}) + \frac{RT}{zF} \ln \sqrt{K_{\text{sp}}^\ominus (\text{Ag}_2\text{SO}_4) / a (\text{SO}_4^{2-})}$$

$$0.627 = 0.7994 + \frac{8.314 \times 298.15}{2 \times 96500} \ln K_{\text{sp}}^\ominus (\text{Ag}_2\text{SO}_4) / 1$$

$$K_{\text{sp}}^\ominus (\text{Ag}_2\text{SO}_4) = 1.481 \times 10^{-6}$$

7.27 (1) 已知 25℃ 时, $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 的标准摩尔生成焓和标准摩尔生成吉布斯函数分别为 $-285.83 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $-237.129 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。计算在氢-氧燃料电池中进行下列反应时电池的电动势及其温度系数,



(2) 应用表 7.7.1 的数据计算上述电池的电动势。

解: (1) $\Delta_r G_m^\ominus = \sum_B \nu_B \Delta_f G_m^\ominus(\text{B})$

$$= \Delta_f G_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - \frac{1}{2} \Delta_f G_m^\ominus(\text{O}_2, \text{g}) - \Delta_f G_m^\ominus(\text{H}_2, \text{g}) = -237.129 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

同理同理可求: $\Delta_r H_m^\ominus = \Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -285.83 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

$$\Delta_r G_m^\ominus = -zE^\ominus F, \text{ 即: } E^\ominus = -\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{zF} = -\frac{-237.129 \times 10^3}{2 \times 96500} = 1.229 \text{ V}$$

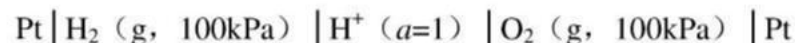
$$\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T \Delta_r S_m^\ominus$$

$$\Delta_r S_m^\ominus = \frac{\Delta_r H_m^\ominus - \Delta_r G_m^\ominus}{T} = \frac{\{-285.83 - (-237.129)\} \times 10^3}{298.15} = -163.344 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$\Delta_r S_m^\ominus = zF \left(\frac{dE}{dT} \right)_p$$

$$\text{即: } \left(\frac{dE}{dT} \right)_p = \frac{\Delta_r S_m^\ominus}{zF} = -\frac{163.344}{2 \times 96500} = -8.56 \times 10^{-4} \text{ V}\cdot\text{K}^{-1}$$

(3) 设计原电池为:



$$E^\ominus = E^\ominus(\text{右}) - E^\ominus(\text{左})$$

$$= E^\ominus\{\text{OH}^- | \text{O}_2(\text{g}, p^\ominus) | \text{Pt}\} - E^\ominus\{\text{H}^+ | \text{H}_2(\text{g}, p^\ominus) | \text{Pt}\}$$

$$= 1.229 \text{ V}$$

7.28 已知 25℃ 时 $E^\ominus(\text{Fe}^{3+} | \text{Fe}) = -0.036 \text{ V}$, $E^\ominus(\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}) = 0.770 \text{ V}$ 。试计算 25℃ 时电极 $\text{Fe}^{2+} | \text{Fe}$ 的标准电极电势 $E^\ominus(\text{Fe}^{2+} | \text{Fe})$ 。

解: 上述各电极的电极反应分别为



显然, (3) = (1) - (2), 因此

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m^\ominus(3) &= \Delta_r G_m^\ominus(1) - \Delta_r G_m^\ominus(2) \\ -2E(\text{Fe}^{2+}|\text{Fe})F &= -3E(\text{Fe}^{3+}|\text{Fe})F + E(\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+})F \\ E(\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}) &= \frac{3E(\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}) - E(\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+})}{2} \\ &= \frac{3 \times (-0.036) - 0.770}{2} \\ &= -0.439\text{V}\end{aligned}$$

7.29 已知 25 °C 时 AgBr 的溶度积 $K_{\text{sp}}^\ominus = 4.88 \times 10^{-13}$, $E^\ominus(\text{Ag}^+|\text{Ag}) = 0.7994\text{V}$, $E^\ominus(\text{Br}^-|\text{Br}_2(\text{g})|\text{Pt}) = 1.006\text{V}$ 。试计算 25°C 时。

(1) 银-溴化银电极的标准电极电势 $E^\ominus(\text{Br}^-|\text{AgBr}(\text{s})|\text{Ag})$;

(2) AgBr(s) 的标准生成吉布斯函数。

解: (1) 设计电池 $\text{Ag}|\text{Ag}^+||\text{Br}^-|\text{AgBr}(\text{s})|\text{Ag}$, 电池反应为



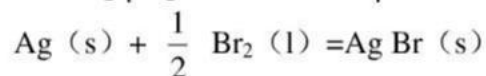
根据 Nernst 方程

$$E = E^\ominus(\text{Br}^-|\text{AgBr}(\text{s})|\text{Ag}) - E^\ominus(\text{Ag}^+|\text{Ag}) - \frac{RT}{F} \ln K_{\text{sp}}(\text{AgBr})$$

沉淀反应平衡时 $E=0$, 所以

$$\begin{aligned}E^\ominus(\text{Br}^-|\text{AgBr}(\text{s})|\text{Ag}) &= E^\ominus(\text{Ag}^+|\text{Ag}) + \frac{RT}{F} \ln K_{\text{sp}}(\text{AgBr}) \\ &= 0.7994 + \frac{8.314 \times 298.15}{96500} \ln 4.88 \times 10^{-13} \\ &= 0.0712\text{V}\end{aligned}$$

(2) 设计电池设计电池 $\text{Ag}|\text{AgBr}(\text{s})||\text{Br}^-|\text{Br}_2(\text{l})|\text{Pt}$, 电池反应为



该反应为 AgBr(s) 的生成反应,

$$\Delta_r G_m^\ominus = -zE^\ominus F = -1 \times (1.066 - 0.0712) \times 96500 = -96.0\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

7.30 25 °C 时用铂电极电解 $1\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 H_2SO_4 。

(1) 计算理论分解电压;

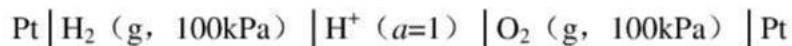
(2) 若两电极面积均为 1cm^2 , 电解液电阻为 100Ω , $\text{H}_2(\text{g})$ 和 $\text{O}_2(\text{g})$ 的超电势 η 与电流密度的关系分别为:

$$\frac{\eta\{\text{H}_2(\text{g})\}}{\text{V}} = 0.472 + 0.118 \lg \frac{J}{\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}}$$

$$\frac{\eta\{\text{O}_2(\text{g})\}}{\text{V}} = 1.062 + 0.118 \lg \frac{J}{\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}}$$

问当通过的电流为 1 mA 时，外加电压为若干。

解：（1）电解 H_2SO_4 溶液将形成电池：



该电池的电动势 1.229 V 即为 H_2SO_4 的理论分解电压。

（2）计算得到 $\text{H}_2 (\text{g})$ 和 $\text{O}_2 (\text{g})$ 的超电势 η 分别为

$$\eta\{\text{H}_2(\text{g})\} = 0.472 + 0.118 \lg 1 \times 10^{-3} = 0.1180\text{V}$$

$$\eta\{\text{O}_2(\text{g})\} = 1.062 + 0.118 \lg 1 \times 10^{-3} = 0.7080\text{V}$$

电解质溶液电压降： $10^{-3} \times 100 = 0.1 \text{ V}$

因此外加电压为： $1.229 + 0.1 + 0.7080 + 0.1180 = 2.155\text{V}$

第十章 界面现象

10.1 请回答下列问题：

(1) 常见的亚稳定状态有哪些？为什么会产生亚稳定状态？如何防止亚稳定状态的产生？

解：常见的亚稳定状态有：过饱和蒸汽、过热或过冷液体和过饱和溶液等。产生亚稳定状态的原因是新相种子难生成。如在蒸气冷凝、液体凝固和沸腾以及溶液结晶等过程中，由于要从无到有生产新相，故而最初生成的新相，故而最初生成的新相的颗粒是极其微小的，其表面积和吉布斯函数都很大，因此在系统中产生新相极其困难，进而会产生过饱和蒸汽、过热或过冷液体和过饱和溶液等这些亚稳定状态，为防止亚稳定态的产生，可预先在系统中加入少量将要产生的新相种子。

(2) 在一个封闭的钟罩内，有大小不等的两个球形液滴，问长时间恒温放置后，会出现什么现象？

解：若钟罩内还有该液体的蒸气存在，则长时间恒温放置后，出现大液滴越来越大，小液滴越来越小，并不在变化为止。其原因在于一定温度下，液滴的半径不同，其对应的饱和蒸汽压不同，液滴越小，其对应的饱和蒸汽压越大。当钟罩内液体的蒸汽压达到大液滴的饱和蒸汽压时。该蒸汽压对小液滴尚未达到饱和，小液滴会继续蒸发，则蒸气就会在大液滴上凝结，因此出现了上述现象。

(3) 物理吸附和化学吸附最本质的区别是什么？

解：物理吸附与化学吸附最本质的区别是固体与气体之间的吸附作用力不同。物理吸附是固体表面上的分子与气体分子之间的作用力为范德华力，化学吸附是固体表面上的分子与气体分子之间的作用力为化学键力。

(4) 在一定温度、压力下，为什么物理吸附都是放热过程？

解：在一定温度、压力下，物理吸附过程是一个自发过程，由热力学原理可知，此过程系统的 $\Delta G < 0$ 。同时气体分子吸附在固体表面，有三维运动变为二维运动，系统的混乱度减小，故此过程的 $\Delta S < 0$ 。根据 $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ 可得，物理吸附过程的 $\Delta H < 0$ 。在一定的压力下，吸附焓就是吸附热，故物理吸附过程都是放热过程。

10.2 在 293.15 K 及 101.325kPa 下, 把半径为 $1 \times 10^{-3} \text{m}$ 的汞滴分散成半径为 $1 \times 10^{-9} \text{m}$ 小汞滴, 试求此过程系统的表面吉布斯函数变为多少? 已知汞的表面张力为 $0.4865 \text{N} \cdot \text{m}^{-1}$ 。

解: 设大汞滴的半径为 r_1 , 小汞滴的半径为 r_2 , 小汞滴的数目为 N , 因为分散前后的以及不变, 故

$$\frac{4}{3}\pi r_1^3 = N \frac{4}{3}\pi r_2^3, \text{ 即 } N = \left(\frac{r_1}{r_2}\right)^3 = \left(\frac{1 \times 10^{-3}}{1 \times 10^{-9}}\right)^3 = 1 \times 10^{18} \text{ 个}$$

$$\begin{aligned} \Delta G &= \int_{A_1}^{A_2} \gamma dA = \gamma(A_2 - A_1) = \gamma(N4\pi r_2^2 - 4\pi r_1^2) \\ &= 4\pi\gamma(Nr_2^2 - r_1^2) = 4\pi \times 0.4865 \times \{10^{18} \times (1 \times 10^{-9})^2 - (1 \times 10^{-3})^2\} \\ &= 6.114 \text{ J} \end{aligned}$$

10.3 计算 373.15K 时, 下列情况下弯曲液面承受的附加压。已知 373.15K 时水的表面张力为 $58.91 \times 10^{-3} \text{N} \cdot \text{m}^{-1}$ 。

- (1) 水中存在的半径为 $0.1 \mu\text{m}$ 的小气泡;
- (2) 空气中存在的半径为 $0.1 \mu\text{m}$ 的小液滴;
- (3) 空气中存在的半径为 $0.1 \mu\text{m}$ 的小气泡。

解: 根据 $\Delta p_s = \frac{2\gamma}{r}$

$$(1) \Delta p_s(1) = \frac{2\gamma}{r} = \frac{2 \times 58.91 \times 10^{-3}}{0.1 \times 10^{-6}} = 1.178 \times 10^3 \text{ kPa}$$

$$(2) \Delta p_s(2) = \frac{2\gamma}{r} = \frac{2 \times 58.91 \times 10^{-3}}{0.1 \times 10^{-6}} = 1.178 \times 10^3 \text{ kPa}$$

(3) 空气中存在的小气泡有内外两个表面, 且 $r_{\text{内}} \approx r_{\text{外}}$

$$\text{即: } \Delta p_s(3) = \frac{4\gamma}{r} = \frac{2 \times 58.91 \times 10^{-3}}{0.1 \times 10^{-6}} = 2.356 \times 10^3 \text{ kPa}$$

10.4 293.15K 时, 将直径为 0.1mm 的玻璃毛细管插入乙醇中。问需要在管内加入多大的压力才能防止液面上升? 如不加任何压力, 平衡后毛细管内液面高度为多少? 已知该温度下乙醇的表面张力为 $22.3 \times 10^{-3} \text{N} \cdot \text{m}^{-1}$, 密度为 $789.4 \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$, 重力加速度为 $9.8 \text{m} \cdot \text{s}^{-2}$ 。设乙醇能很好地润湿玻璃。

解: 为防止管内液面上升, 则所加压力恰好等于管内附加压, 即

$$\Delta p_s = \frac{2\gamma}{r'} = \frac{2\gamma \cos \theta}{r} = \frac{2 \times 22.3 \times 10^{-3} \times 1}{0.1 \times 10^{-3} / 2} = 882 \text{ Pa}$$

$$\rho gh = \Delta p_s = \frac{2\gamma}{r'} = \frac{2\gamma \cos \theta}{r}$$

$$\text{即: } h = \frac{2\gamma \cos \theta}{\rho gr} = \frac{2 \times 22.3 \times 10^{-3} \times 1}{789.4 \times 9.8 \times \left(0.1 \times 10^{-3} / 2\right)} = 0.115 \text{ m}$$

10.5 水蒸气迅速冷却至 298.15K 时可达过饱和状态。已知该温度下的表面张力为 $71.97 \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ ，密度为 $997 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。当过饱和水蒸气压力为平液面水的饱和蒸汽压的 4 倍时，计算。

(1) 开始形成水滴的半径；

(2) 每个水滴中所含水分子的个数。

$$\text{解: (1) 根据 Kelvin 公式: } RT \ln \frac{p_r}{p} = \frac{2\gamma M}{\rho r}$$

$$\text{即 } r = \frac{2\gamma M}{\rho RT \ln \frac{p_r}{p}} = \frac{2 \times 71.97 \times 10^{-3} \times 18 \times 10^{-3}}{997} / (8.314 \times 298.15 \ln 4) = 7.56 \times 10^{-10} \text{ m}$$

$$(2) N = nL = \frac{m}{M} L = \frac{\rho 4\pi r^3}{3M} L = \frac{997 \times 4\pi \times (7.56 \times 10^{-10})^3}{3 \times 18 \times 10^{-3}} \times 6.02 \times 10^{23} = 60 \text{ 个}$$

10.6 已知 $\text{CaCO}_3(\text{s})$ 在 773.15K 时的密度 $3900 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ，表面张力为 $1210 \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ ，分解压力为 101.325Pa。若将 $\text{CaCO}_3(\text{s})$ 研磨成半径为 30nm ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$) 的粉末，求其在 773.15K 时的分解压力。

$$\text{解: 根据 Kelvin 公式: } RT \ln \frac{p_r}{p} = \frac{2\gamma M}{\rho r}$$

$$8.314 \times 773.15 \ln \frac{p_r}{101.325} = \frac{2 \times 1210 \times 10^{-3} \times 100.09 \times 10^{-3}}{3900 \times 30 \times 10^{-9}}$$

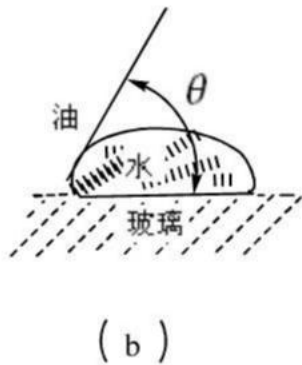
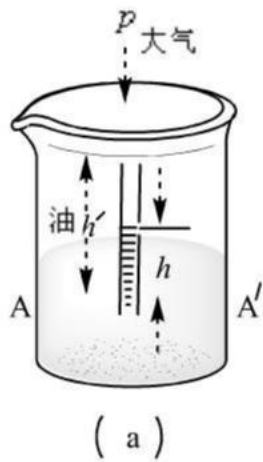
$$p_r = 139.8 \text{ Pa}$$

10.7 在一定温度下，容器中加入适量的完全不互溶的某油类和水，将一直半径为 r 的毛细管垂直地固定在油-水界面之间，如下图 (a) 所示。已知谁能浸润毛细管壁，有则不能。在与毛细管同样性质的玻璃板上，滴上一小滴水。再在水上覆盖油，这时水对玻璃的润湿角为 θ ，如下图 (b) 所示。油和水的密度分别用 ρ_o 和 ρ_w 表示，AA' 为油-水界面，油层的深度为 h' 。请导出水在毛细管中上升的高度 h 与油-水界面张力 γ^{ow} 之间的定量关系。

解: 水在毛细管中上升的高度 h 是油-水界面产生附加压导致的。

$$\Delta p_s = \frac{2\gamma}{r'} = \frac{2\gamma \cos \theta}{r} = (\Delta \rho) gh = (\rho_{\text{水}} - \rho_{\text{油}}) gh$$

$$h=\frac{2\gamma\cos\theta}{(\rho_{\text{水}}-\rho_{\text{油}})gr}$$



10.8 在 351.15K 时，用焦炭吸附 NH₃ 气测得如下数据，设 $V^a \sim p$ 关系符合 $V^a = kp^n$ 方程。

p/kPa	0.7224	1.307	1.723	2.898	3.931	7.528	10.102
$V^a/\text{dm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$	10.2	14.7	17.3	23.7	28.4	41.9	50.1

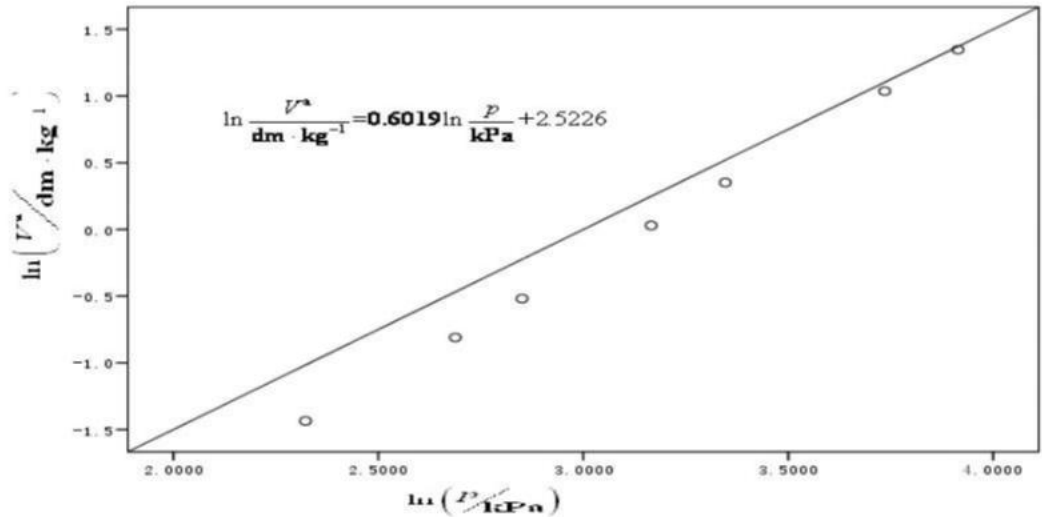
试求方程 $V^a = kp^n$ 中 k 及 n 的数值。

解：将方程 $V^a = kp^n$ 两边取对数得：

$$\ln \frac{V^a}{\text{dm} \cdot \text{kg}^{-1}} = n \ln \frac{p}{\text{kPa}} + \ln \frac{k}{\text{dm} \cdot \text{kg}^{-1}}$$

$\ln (p/\text{kPa})$	-0.3252	0.2677	0.5441	1.0640	1.3689	2.0186	2.3127
$\ln (V^a/\text{dm}^3 \cdot \text{kg}^{-1})$	2.3223	2.6878	2.8507	3.1655	3.3464	3.7353	3.9140

$\ln (V^a/\text{dm} \cdot \text{kg}^{-1}) \sim \ln (p/\text{kPa})$ 作图从而可求 k 及 n 的数值。



$$n = 0.6019$$

$$\ln \frac{k}{\text{dm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}} = 2.5226, \text{ 即: } k = 12.46 \text{ dm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$$

10.9 已知 273.15K 时, 用活性炭吸附 CHCl_3 , 其饱和吸附量为 $93.8 \text{ dm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$, 若 CHCl_3 的分压为 13.375 kPa , 其平衡吸附量为 $82.5 \text{ dm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ 。试求:

(1) 朗缪尔吸附等温的 b 值;

(2) CHCl_3 的分压为 6.6672 kPa 时, 平衡吸附量为若干?

解: (1) 根据朗缪尔吸附等温式:

$$\frac{V^a}{V_m^a} = \frac{bp}{1+bp}$$

$$\text{即: } b = \frac{V^a}{p(V_m^a - V^a)} = \frac{82.5}{13.375 \times (93.8 - 82.5)} = 0.5459 \text{ kPa}^{-1}$$

$$(2) \quad V^a = \frac{bpV_m^a}{1+bp} = \frac{0.5459 \times 6.6672 \times 93.8}{1+0.5459 \times 6.6672} = 73.58 \text{ dm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$$

10.10 473.15K 时, 测定氧气某催化剂表面上的吸附作用, 当平衡压力分别为 101.325 kPa 及 1013.25 kPa 时, 每千克催化剂的表面吸附氧的体积分别为 $2.5 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ 及 $4.2 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ (已换算为标准状况下的体积), 假设该吸附作用服从朗缪尔公式, 试计算当氧的吸附量为饱和吸附量的一半时, 氧的平衡压力为若干?

解: 根据朗缪尔吸附等温式:

$$V^a = \frac{bp}{1+bp} V_m^a$$

将上式重排得:

$$\frac{1}{V^a} = \frac{1}{V_m^a} + \frac{1}{V_m^a bp}$$

$$\text{即有: } \frac{1}{2.5 \times 10^{-3}} = \frac{1}{V_m^a} + \frac{1}{101.325 b V_m^a} \quad (1)$$

$$\frac{1}{4.2 \times 10^{-3}} = \frac{1}{V_m^a} + \frac{1}{1013.25 b V_m^a} \quad (2)$$

由 (1) 式和 (2) 式可得:

$$\frac{1}{V_m^a} = 0.22 \text{ dm}^{-3} \quad \frac{1}{b} = 82.81 \text{ kPa}$$

当 $V^a = V_m^a/2$ 时, 有

$$\frac{2}{V_m^a} = \frac{1}{V_m^a} + \frac{82.81}{pV_m^a}, \text{ 即 } p = 82.81 \text{ kPa}$$

10.11 在 291.15K 的恒温条件下, 用骨炭从醋酸水溶液中吸附醋酸。在不同的平衡浓度下, 每千克骨炭吸附醋酸的物质的量如下:

$c/10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	2.02	2.46	3.05	4.10	5.81	12.8	100	200	300
$n^a/\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$	0.202	0.244	0.299	0.394	0.541	1.05	3.38	4.03	4.57

将上述数据关系用朗缪尔吸附等温式关系表示, 并求出式中的常数 n_m^a 及 b 。

解: (1) 根据朗缪尔吸附等温式用于固体对溶液中溶质的吸附, 其表达式为:

$$\frac{n^a}{n_m^a} = \frac{bc}{1+bc}, \text{ 即 } \frac{c}{n^a} = \frac{c}{n_m^a} + \frac{1}{bn_m^a}$$

以 $\frac{c}{n^a} \sim c$ 作图为线性关系, 由上述表格数据作图得方程如下:

$$\frac{c}{n^a} = 0.1997c + 0.00961$$

$$n_m^a = 5.008 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \quad b = 20.79 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3$$

10.12 在 77.2K 时, 用微型硅铝酸吸附 N_2 (g), 在不同的平衡压力下, 测得每千克催化剂吸附的 N_2 (g) 在标准状况下的体积数据如下:

表 10.12

p/kPa	8.6993	13.639	22.112	29.924	38.910
$V^a/\text{dm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$	115.58	126.3	150.69	166.38	184.42

已知 77.2K 时 N_2 (g) 的饱和蒸气压为 99.125kPa, 每个 N_2 分子截面积 $a = 16.2 \times 10^{-29} \text{ m}^2$ 。试用 BET 公式计算该催化剂的比表面积。

解: 由 BET 吸附等温式

$$\frac{p}{V^a(p^* - p)} = \frac{1}{cV_m^a} + \frac{c-1}{cV_m^a} \cdot \frac{p}{p^*}$$

可知 $\frac{p}{V^a(p^* - p)} \sim \frac{p}{p^*}$ 作图呈现线性关系, 其方程如下:

$$\frac{p}{V^a(p^* - p)} = 4.302 \times 10^{-5} + 0.008652 \frac{p}{p^*}$$

p/p^*	0.08776	0.1376	0.2231	0.3019	0.3925
$\frac{p}{V^a(p^* - p)}/\text{dm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$	0.0008324	0.001263	0.001905	0.002599	0.003504

由上式可知:

$$\frac{1}{cV_m^a} = 4.302 \times 10^{-5} \text{kg} \cdot \text{dm}^{-3} \quad \frac{c-1}{cV_m^a} = 0.008652 \text{kg} \cdot \text{dm}^{-3}$$

截得: $V_m^a = 115.0 \text{dm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$

$$A_w = nLa_m = \frac{pV_m^a}{RT} La_m = \frac{101325 \times 115.0 \times 10^{-3}}{8.314 \times 273.15} \times 6.02 \times 10^{23} \times 16.2 \times 10^{-20} = 5.01 \times 10^5 \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$$

10.13 假设某气体在固体表面上吸附平衡的压力 p 远远小于该吸附质在相同温度下的饱和蒸气压 p^* 。试用 BET 吸附等温式:

$$\frac{p}{V^a(p^* - p)} = \frac{1}{cV_m^a} + \frac{c-1}{cV_m^a} \cdot \frac{p}{p^*}$$

导出朗缪尔吸附等温式 $V^a = \frac{bp}{1+bp} V_m^a$ 。

解: 因为 $p \ll p^*$ 则, $p^* - p \approx p^*$, 故题给 BET 吸附等温式变为:

$$\frac{p}{V^a p^*} = \frac{1}{cV_m^a} + \frac{c-1}{cV_m^a} \cdot \frac{p}{p^*}$$

两边同时乘以 p^*/p 得

$$\frac{p}{V^a p^*} = \frac{p^*}{cpV_m^a} + \frac{c-1}{cV_m^a}$$

等式右边通分得

$$\frac{1}{V^a} = V_m^a \frac{cp}{p^* + (c-1)p}$$

设 $c \gg 1$, 并将上式右边的分子分母同时除以 p^* , 则上式变为

$$V^a = V_m^a \frac{(c/p^*)p}{1 + (c/p^*)p}$$

因 (c/p^*) 为一常数, 设 $(c/p^*) = b$, 故

$$V^a = V_m^a \frac{bp}{1+bp}$$

上式即为朗缪尔吸附等温式。

10.14 在 1373.15K 时向某固体表面涂银。已知该温度下固体材料的表面张力 $\gamma^s = 965 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ ，Ag (l) 的表面张力 $\gamma^l = 878.5 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ ，固体材料与 Ag (l) 的表面张力 $\gamma^{sl} = 1364 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ 。计算接触角，并判断液体银能否润湿该材料表面。

$$\text{解: } \cos \theta = \frac{\gamma^s - \gamma^{sl}}{\gamma^l} = \frac{965 - 1364}{878.5} = -0.4542$$

$$\theta = 117^\circ > 90^\circ$$

故不能润湿。

10.15 293.15K 时，水的表面张力为 $72.75 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ ，汞的表面张力 $486.5 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ ，而汞和水之间的表面张力为 $375 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ ，试判断：

- (1) 水能否在汞的表面上铺展开；
- (2) 汞能否在水的表面上铺展开。

$$\begin{aligned} \text{解: (1) } S = -\Delta G &= -(\gamma_{\text{H}_2\text{O}} + \gamma_{\text{H}_2\text{O-Hg}} - \gamma_{\text{Hg}}) \\ &= -(72.75 + 375 - 486.5) \\ &= 38.75 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1} > 0 \end{aligned}$$

故能铺展。

$$\begin{aligned} \text{(2) 同理可求 } S = -\Delta G &= -(\gamma_{\text{Hg}} + \gamma_{\text{H}_2\text{O-Hg}} - \gamma_{\text{H}_2\text{O}}) \\ &= -(486.5 + 375 - 72.75) \\ &= -788.75 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1} < 0 \end{aligned}$$

故不能铺展。

10.16 298.15K 时，将少量的某表面活性剂物质溶解在水中，当溶液的表面吸附达到平衡后，实验测得该溶液的浓度为 $0.20 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ 。用一很薄的刀片快速地刮去已知面积的该溶液的表面薄层，测得在表面薄层中活性物质的吸附量为 $3 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2}$ 。已知 298.15K 时纯水的表面张力为 $71.97 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ 。假设在很稀的浓度范围溶液的表面张力与溶液浓度呈线性关系，试计算上述溶液的表面张力。

解：根据吉布斯吸附等温式

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \left(\frac{d\gamma}{dc} \right)_T, \text{ 即有: } \left(\frac{d\gamma}{dc} \right)_T = -\frac{\Gamma RT}{c}$$

$$\left(\frac{d\gamma}{dc}\right)_T = -\frac{8.314 \times 298.15 \times 3 \times 10^{-6}}{0.20} = -0.03718 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^3$$

在很稀的浓度范围溶液的表面张力与溶液浓度呈线性关系, 即可得:

$$\gamma = \gamma_0 - bc$$

式中 γ_0 为纯水的表面张力, b 为一常数。上式对浓度 C_c 微分得

$$\left(\frac{d\gamma}{dc}\right)_T = -b$$

即: $b = 0.03178 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^3$ 。

所以, 当浓度为 $0.20 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ 时, 溶液的表面张力为

$$\gamma = \gamma_0 - bc = 71.97 \times 10^{-3} - 0.03718 \times 0.20 = 0.06453 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$$

10.17 292.15K 时, 丁酸水溶液的表面张力可以表示为 $\gamma = \gamma_0 - a \ln(1 + bc)$, 式中 γ_0 为纯水的表面张力, a 和 b 皆为一常数。

(1) 试求该溶液中丁酸的表面吸附量 Γ 和浓度 c 的关系;

(2) 若已知 $a = 13.1 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$, $b = 19.62 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, 试计算当 $c = 0.20 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时的 Γ 为多少;

(3) 当丁酸的浓度足够大, 达到 $bc \gg 1$ 时, 饱和吸附量 Γ_m 为多少? 设此时表面上丁酸呈单分子层吸附, 计算在液面上每个丁酸分子所占的截面积为多少?

解: (1) 由丁酸水溶液的表面张力表达式 $\gamma = \gamma_0 - a \ln(1 + bc)$ 可知

$$\left(\frac{d\gamma}{dc}\right)_T = -\frac{ab}{1 + bc}$$

又由吉布斯吸附等温式得:

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \left(\frac{d\gamma}{dc}\right)_T, \text{ 即有: } \left(\frac{d\gamma}{dc}\right)_T = -\frac{\Gamma RT}{c}$$

所以有: $\Gamma = \frac{c}{RT} \frac{ab}{1 + bc}$

(2) 当 $c = 0.20 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时, 即有

$$\Gamma = \frac{0.200 \times 10^3}{8.314 \times 292.15} \frac{0.0131 \times 19.62 \times 10^{-3}}{1 + 19.62 \times 10^{-3} \times 0.200 \times 10^3} = 4.298 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2}$$

(3) 当 $bc \gg 1$ 时, 即有

$$\Gamma = \frac{c}{RT} \frac{ab}{1 + bc} = \frac{a}{RT}, \text{ 即 } \Gamma = \frac{a}{RT}$$

此时表面吸附量与浓度无关，表明溶质在表面的吸附已经达到饱和，故

$$\Gamma_{\infty} = \Gamma = \frac{a}{RT} = \frac{0.0131}{8.314 \times 292.15} = 5.393 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2}$$

此时丁酸在表面层的浓度远比没有吸附时大，已经非常接近单位表面上丁酸的总物质的量。所以每个丁酸分子的截面积为：

$$a_m = \frac{1}{L\Gamma_{\infty}} = \frac{1}{6.02 \times 10^{23} \times 5.393 \times 10^{-6}} = 3.08 \times 10^{-19} \text{ m}^2 = 0.308 \text{ nm}^2$$

第十一章 化学动力学

11.1 反应 $\text{SO}_2\text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{SO}_2\text{Cl}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$ 为一级气相反应, 320 °C 时 $k=2.2\times 10^{-5}\text{s}^{-1}$ 。问在 320 °C 加热 90 min $\text{SO}_2\text{Cl}_2(\text{g})$ 的分解分数为若干?

解: 根据一级反应速率方程的积分式

$$\ln \frac{1}{1-x} = kt$$

$$\text{即有: } \ln \frac{1}{1-x} = 2.2 \times 10^{-5} \times 90 \times 60$$

$$x = 11.20\%$$

11.2 某一级反应 $\text{A} \rightarrow \text{B}$ 的半衰期为 10 min。求 1h 后剩余 A 的分数。

解: 根据一级反应的特点

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}, \text{ 即有 } k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \frac{\ln 2}{10} = 6.93 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

$$\text{又因为: } \ln \frac{1}{1-x} = kt$$

$$\text{即有: } \ln \frac{1}{1-x} = 6.93 \times 10^{-2} \times 1 \times 60$$

$$1-x = 1.56\%$$

11.3 某一级反应, 反应进行 10 min 后, 反应物反应掉 30%。问反应掉 50% 需多少时间?

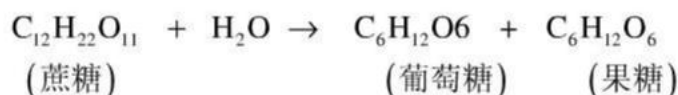
解: 根据一级反应速率方程的积分式

$$\ln \frac{1}{1-x} = kt$$

$$\text{当 } t=10\text{min 时: } \ln \frac{1}{1-30\%} = 10k, \text{ 即有: } k = \frac{1}{10} \ln \frac{1}{1-30\%} = 3.57 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

$$\text{当 } x=50\% \text{ 时: } \ln \frac{1}{1-50\%} = 3.57 \times 10^{-2} t, \text{ 即有: } t = 19.4 \text{ min}$$

11.4 25 °C 时, 酸催化蔗糖转化反应



的动力学数据如下（蔗糖的初始浓度 c_0 为 $1.0023 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ，时刻 t 的浓度为 c ）

t/min	0	30	60	90	120	180
$(c_0-c) / \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$	0	0.1001	0.1946	0.2770	0.3726	0.4676

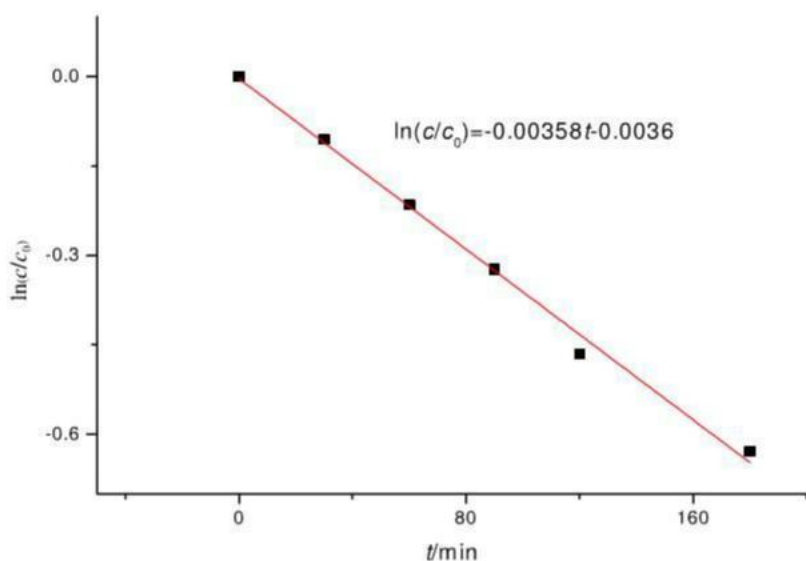
(1) 使用作图法证明此反应为一级反应。求算速率常数及半衰期；

(2) 问蔗糖转化 95% 需时若干？

解：(1) 将上述表格数据转化如下：

t/min	0	30	60	90	120	180
$c / \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$	1.0023	0.9022	0.8077	0.7253	0.6297	0.5347
$\ln (c / c_0)$	0	-0.1052	-0.2159	-0.3235	-0.4648	-0.6283

对 $\ln\left(\frac{c}{c_0}\right) \sim t$ 作图如下



$$\ln\left(\frac{c}{c_0}\right) = -3.58 \times 10^{-3} t - 0.0036$$

则： $k = 3.58 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{\ln 2}{3.58 \times 10^{-3}} = 193.6 \text{ min}$$

$$(2) \quad t = \frac{1}{k} \ln \frac{1}{1-x} = \frac{1}{3.58 \times 10^{-3}} \ln \frac{1}{1-95\%} = 836.8 \text{ min}$$

11.5 对于一级反应, 使证明转化率达到 87.5% 所需时间为转化率达到 50% 所需时间的 3 倍。对于二级反应又应为多少?

解: 对于一级反应而言有:

$$\ln \frac{1}{1-x} = kt$$

$$\text{即有: } \frac{t_2}{t_1} = \frac{\ln(1-x_2)}{\ln(1-x_1)} = \frac{\ln(1-87.5\%)}{\ln(1-50\%)} = 3$$

对于二级反应而言有:

$$\frac{x}{1-x} = kc_0 t$$

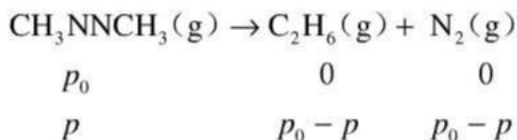
$$\text{即有: } \frac{t_2}{t_1} = \frac{x_2(1-x_1)}{x_1(1-x_2)} = \frac{87.5\% \times (1-50\%)}{50\% \times (1-87.5\%)} = 7$$

11.6 偶氮甲烷分解反应



为一级反应。在 287 °C 时, 一密闭容器中 $\text{CH}_3\text{NNCH}_3(\text{g})$ 初始压力为 21.332 kPa, 1000 s 后总压为 22.732 kPa, 求 k 及 $t_{1/2}$ 。

解: 设在 t 时刻 $\text{CH}_3\text{NNCH}_3(\text{g})$ 的分压为 p , 即有:



1000 s 后 $2p_0 - p = 22.732$, 即 $p = 19.932 \text{ kPa}$ 。对于密闭容器中的气相反应的组成可用分压表示:

$$\ln \frac{p}{p_0} = -kt, \text{ 即有 } k = -\frac{1}{t} \ln \frac{p}{p_0} = -\frac{1}{1000} \ln \frac{19.932}{21.332} = 6.79 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{\ln 2}{6.79 \times 10^{-5}} = 1.02 \times 10^4 \text{ s}$$

11.7 基乙酸在酸性溶液中的分解反应



为一级反应。25 °C, 101.3 kPa 下, 于不同时间测定放出的 $\text{CO}_2(\text{g})$ 的体积如下:

t/min	2.28	3.92	5.92	8.42	11.92	17.47	∞
V/cm^3	4.09	8.05	12.02	16.01	20.02	24.02	28.94

反应不是从 $t=0$ 开始的。求速率常数。

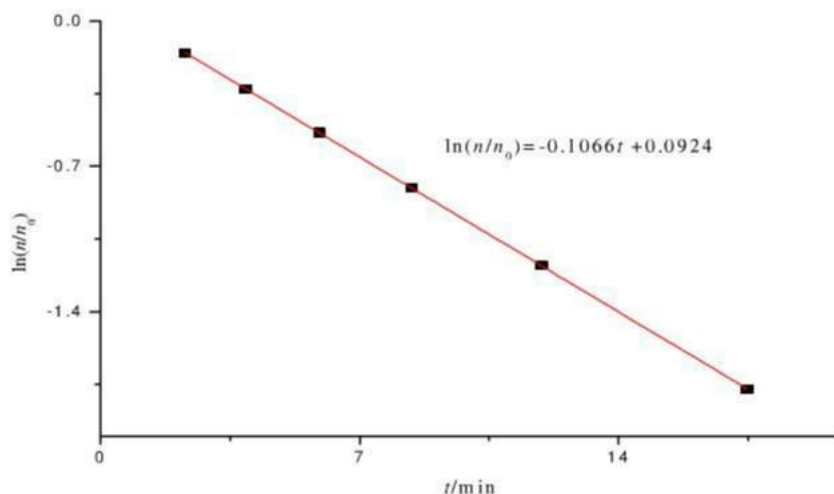
解：设放出的 $\text{CO}_2(\text{g})$ 可看作理想气体，硝基乙酸的初始量由 $t=\infty$ 时放出的 $\text{CO}_2(\text{g})$ 算出：

$$n_0 = \frac{pV_\infty}{RT} = \frac{101.325 \times 10^3 \times 28.94 \times 10^{-6}}{8.314 \times 298.15} = 1.1830 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

在时刻 t ，硝基乙酸的量为 $n = n_0 - \frac{pV}{RT}$ ，其列表如下：

t/min	2.28	3.92	5.92	8.42	11.92	17.47	∞
$n \times 1000/\text{mol}$	1.0158	0.8539	0.6916	0.5285	0.3646	0.2011	1.1830
$\ln(n/n_0)$	-0.1524	-0.3260	-0.5368	-0.8057	-1.1770	-1.7719	1

作图 $\ln(n/n_0) \sim t$ ，由于反应不是从 $t=0$ 开始，用公式 $\ln(n/n_0) = -kt + b$ 拟合



得到 $k=0.1066\text{min}^{-1}$ 。

11.8 某一级反应 $\text{A} \rightarrow \text{产物}$ ，初始速率为 $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$ ，1h 后速率为 $0.25 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$ ，求 k ， $t_{1/2}$ 和初始浓度。

解：一级反应的速率方程

$$\ln \frac{c_{\text{A},0}}{c_{\text{A}}} = kt \quad v = kc_{\text{A}}$$

即有： $v = kc_{\text{A},0} \exp(-kt)$

那么有： $v = kc_{\text{A},0} \exp(-kt)$ ，即 $k = -\frac{1}{t_2 - t_1} \ln \frac{v_2}{v_1}$

$$k = -\frac{1}{t_2 - t_1} \ln \frac{v_2}{v_1} = -\frac{1}{60-0} \ln \frac{0.25 \times 10^{-3}}{1 \times 10^{-3}} = 0.0231 \text{ min}^{-1}$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{\ln 2}{0.0231} = 30 \text{ min}$$

$$c_{A,0} = \frac{v_0}{k} = \frac{1 \times 10^{-3}}{0.0231} = 0.0433 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

11.9 现在的天然铀矿中 $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}=139.0/1$ 。已知 ^{238}U 的蜕变反应的速率常数为 $1.520 \times 10^{-10} \text{ a}^{-1}$, ^{235}U 的蜕变反应的速率常数为 $9.72 \times 10^{-10} \text{ a}^{-1}$ 。问在 20 亿年 ($2 \times 10^9 \text{ a}$) 前, $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ 等于多少? (a 是时间单位年的符号。)

解: 根据速率常数的单位知 ^{235}U 和 ^{238}U 的蜕变反应为一级反应,

$$\ln \frac{c_{A,0}}{c_A} = kt, \text{ 即 } c_A = c_{A,0} \exp(-kt)$$

$$\text{则: } \frac{^{238}\text{U}}{^{235}\text{U}} = \frac{^{238}\text{U}_0}{^{235}\text{U}_0} \exp[-(k_{238} - k_{235})t]$$

$$\frac{^{238}\text{U}_0}{^{235}\text{U}_0} = \frac{^{238}\text{U}}{^{235}\text{U}} \exp[(k_{238} - k_{235})t] = \frac{139.0}{1} \exp[(1.520 - 9.72) \times 10^{-10} \times 2 \times 10^9]$$

$$\frac{^{238}\text{U}_0}{^{235}\text{U}_0} = 26.96:1$$

11.10 某二级反应 $\text{A}(\text{g}) + \text{B}(\text{g}) \rightarrow 2\text{D}(\text{g})$ 在 T 、 V 恒定的条件下进行。两种反应物初始浓度为 $c_{A,0} = c_{B,0} = 0.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时, 反应的初始速率为

$$-\left(\frac{dc}{dt}\right)_{t=0} = 5 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}, \text{ 求 } k_A \text{ 即 } k_D。$$

解: 根据二级反应的速率方程

$$v = kc_A c_B$$

$$-\left(\frac{dc_A}{dt}\right)_{t=0} = \left(\frac{dc_D}{2dt}\right)_{t=0} = kc_A c_B$$

$$k = \frac{v_0}{c_{A,0} c_{B,0}} = \frac{5 \times 10^{-2}}{0.2 \times 0.2} = 1.25 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$k_A = k = 1.25 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \quad k_D = 2k = 2.5 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

11.11 某二级反应 $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C}$, 两种反应物初始浓度皆为 $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时, 经 10min 后反应掉 25%, 求 k 。

解：根据二级反应的速率方程

$$\frac{x}{1-x} = kc_{A,0}t, \text{ 即 } k = \frac{1}{c_{A,0}t} \times \frac{x}{1-x}$$

$$k = \frac{1}{c_{A,0}t} \times \frac{x}{1-x} = \frac{1}{1 \times 10} \times \frac{25\%}{1-25\%} = 0.0333 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

11.12 在 OH⁻离子的作用下，硝基苯甲酸乙酯的水解反应：

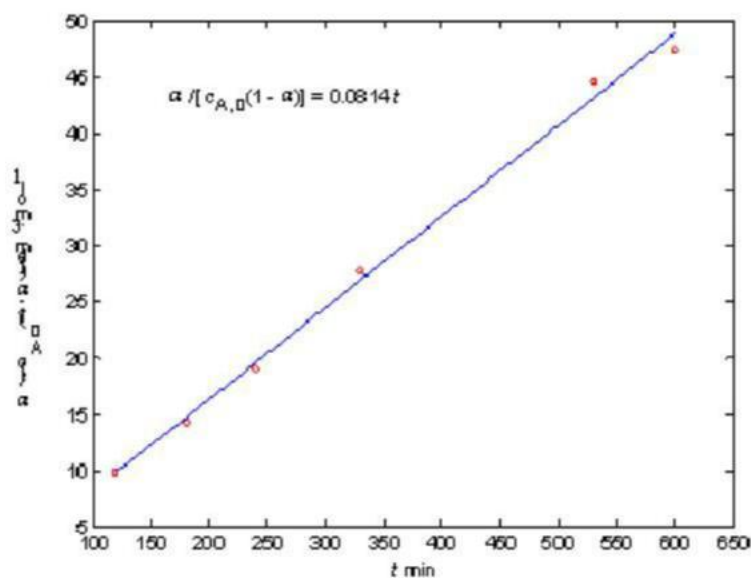


在 15℃ 时的动力学数据如下，两反应物的初始浓度皆为 0.05 mol·dm⁻³，计算此二级反应的速率常数。

t/min	120	180	240	330	530	600
脂水解的转化率%	32.95	51.75	48.8	58.05	69.0	70.35

解：根据二级反应的速率方程 $\frac{x}{1-x} = kc_{A,0}t$ 讲述表格数据处理如下：

t/min	120	180	240	330	530	600
$\alpha/c_{A,0}(1-\alpha)/\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	32.95	51.75	48.8	58.05	69.0	70.35

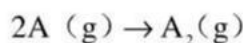


拟合求得 $k = 0.0814 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

11.13 某气相反应 $2\text{A}(\text{g}) \rightarrow \text{A}_2(\text{g})$ 为二级反应，在恒温恒容下的总压 p 数据如下。求 k_A 。

t/s	0	100	200	400	∞
p/kPa	41.330	34.397	31.197	27.331	20.665

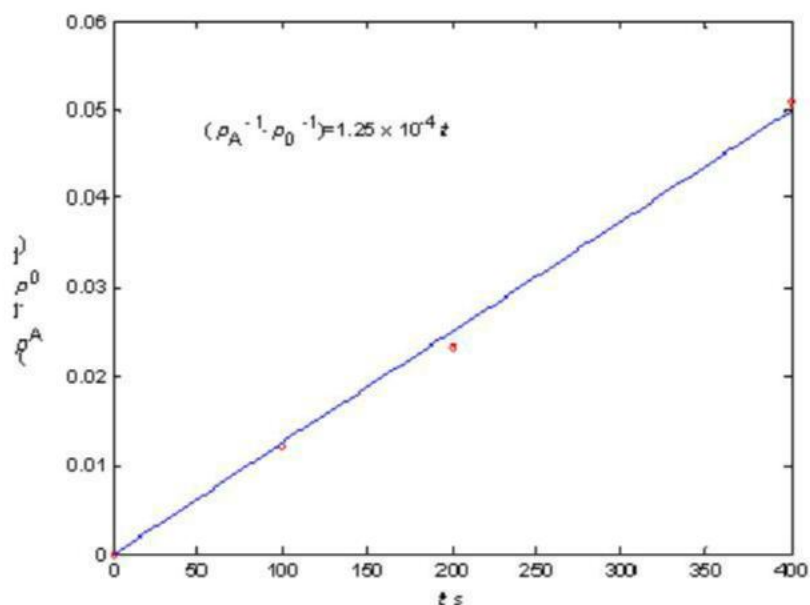
解：设在时刻 t ， $A(g)$ 的分压为 p_A ，



$$p_A = \frac{1}{2}(p_0 - p_A)$$

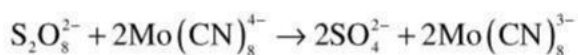
则： $p_A + \frac{1}{2}(p_0 - p_A) = p$ ，即有 $p_A = 2p - p_0$ ，因此

t/s	0	100	200	400
$(1/p) / \text{kPa}^{-1}$	0.0242	0.0364	0.0475	0.0750



$$\frac{1}{p_A} - \frac{1}{p_0} = 1.25 \times 10^{-4} t, \text{ 即 } k = 1.25 \times 10^{-4} \text{ kPa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = 1.25 \times 10^{-7} \text{ Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

11.14 溶液反应



的速率方程为

$$-\frac{dc[\text{Mo}(\text{CN})_8^{4-}]}{dt} = k[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}][\text{Mo}(\text{CN})_8^{4-}]$$

在 20°C ，若反应开始时只有两反应物，其初始浓度依次为 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ， $0.02 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ，反应 26 h 后，测得 $[\text{Mo}(\text{CN})_8^{4-}] = 0.01562 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ，求 k 。

解：题给条件下，在时刻 t 有 $[\text{Mo}(\text{CN})_8^{4-}] = 2[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$ ，因此

$$-\frac{dc[\text{Mo}(\text{CN})_8^{4-}]}{dt} = \frac{k}{2} [\text{Mo}(\text{CN})_8^{4-}]^2$$

积分得到

$$\frac{1}{[\text{Mo}(\text{CN})_8^{4-}]} - \frac{1}{[\text{Mo}(\text{CN})_8^{4-}]_0} = \frac{k}{2} t$$

$$k = \frac{2}{t} \left(\frac{1}{[\text{Mo}(\text{CN})_8^{4-}]} - \frac{1}{[\text{Mo}(\text{CN})_8^{4-}]_0} \right)$$

$$k = \frac{2}{26} \left(\frac{1}{0.0156} - \frac{1}{0.02} \right) = 1.0785 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$$

11.15 反应 $2\text{NOCl}(\text{g}) \rightarrow 2\text{NO}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$ 在 200°C 下的动力学数据如下:

t/s	0	200	300	500
$[\text{NOCl}]/\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	0.0200	0.0159	0.0144	0.0121

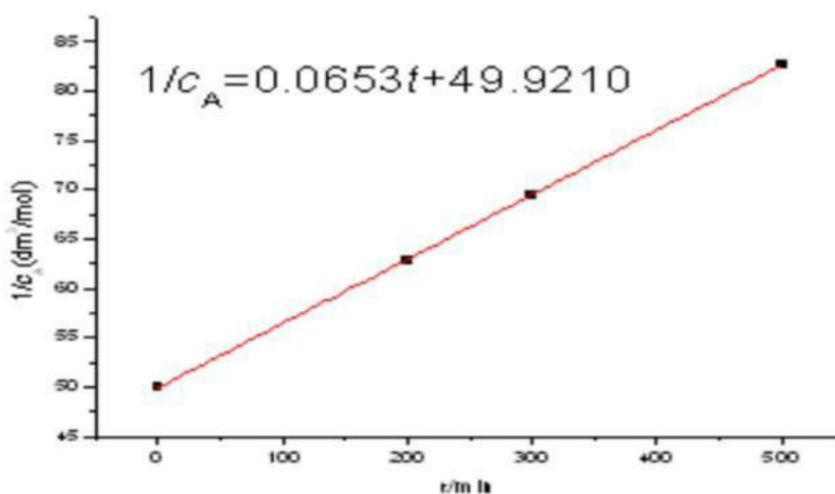
反应开始只有 NOCl ，并认为反应能进行到底。求反应级数 n 及速率常数 k 。

解：尝试法（或假设法），若此反应为二级，则 $\frac{1}{c_A} - \frac{1}{c_{A,0}} = kt$ ，即 $\frac{1}{c_A} \sim t$ 作图

呈线性关系。

将上表数据处理如下：

t/s	0	200	300	500
$(1/[\text{NOCl}]) / \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	50.000	62.893	69.444	82.645



由上图可知此反应为二级反应，且 $k = 0.0653 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

11.16 NO 与 H₂ 进行如下反应:



在一定温度下, 某密闭容器中等摩尔比的 NO 与 H₂ 混合物在不同初压下的半衰期如下:

p_0 / kPa	50.0	45.4	38.4	32.4	26.9
t / min	95	102	140	176	224

求反应的总级数。

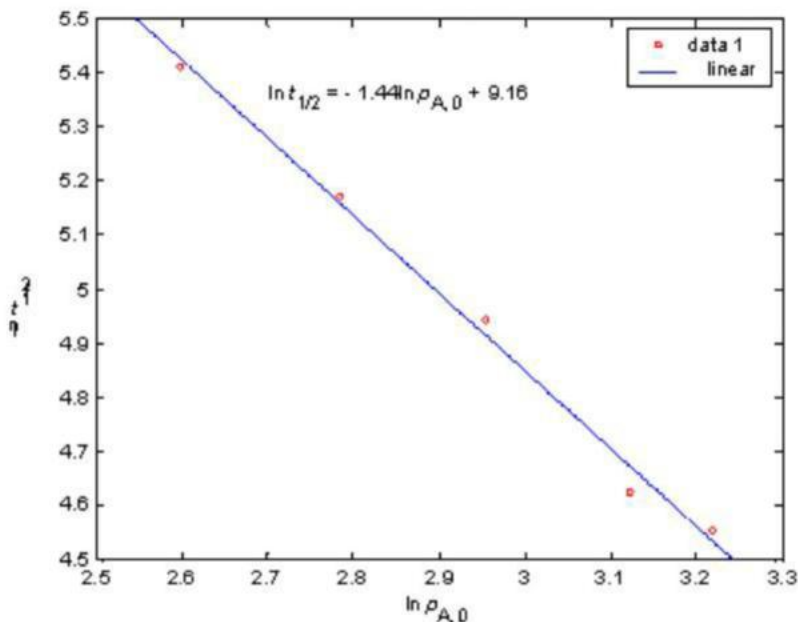
解: 在题设条件下, $p_{A,0} = \frac{1}{2} p_0$, 速率方程可写作 $-\frac{dp}{dt} = kp^n$

根据半衰期和初始浓度间的关系

$$\ln t_{1/2} = (1-n) \ln p_0 + \ln \frac{2^{n-1} - 1}{k(n-1)}$$

上表处理数据如下:

$\ln p_{A,0}$	3.2189	3.1224	2.9549	2.7850	2.5990
$\ln t_{1/2}$	4.5539	4.6250	4.9416	5.1705	5.4116



$1-n = -1.44$, 即 $n = 2.44 \approx 2.5$, 总反应级数为 2.5 级。

11.17 在 500 °C 及初压为 101.325 kPa 时, 某碳氢化合物的气相分解反应的半衰期为 2 s。若初压降为 10.133 kPa, 则半衰期增加为 20 s。求速率常数。

解: 根据所给数据, 反应的半衰期与初压成反比, 该反应为 2 级反应。

$$k = \frac{1}{t_{1/2} p_0} = \frac{1}{2 \times 101.325 \times 10^3} = 4.93 \times 10^{-6} \text{ Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

11.18 在一定条件下, 反应 $\text{H}_2(\text{g}) + \text{Br}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{HBr}(\text{g})$ 符合速率方程的一般形式, 即:

$$v = \frac{1}{2} \frac{dc_{\text{HBr}}}{dt} = k c_{\text{H}_2}^{n_1} c_{\text{Br}_2}^{n_2} c_{\text{HBr}}^{n_3}$$

在某温度下, 当 $c(\text{H}_2) = c(\text{Br}_2) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 及 $c(\text{HBr}) = 2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时, 反应速率为 v , 其它浓度的速率如下表示:

实验序号	$c(\text{H}_2)$	$c(\text{Br}_2)$	$c(\text{HBr})$	反应速率
1	0.1	0.1	2	v
2	0.1	0.4	2	$8v$
3	0.2	0.4	2	$16v$
4	0.1	0.2	3	$1.88v$

求反应的分级数 n_1 、 n_2 和 n_3 。

解: 根据速率方程和表格数据即有:

由数据 3/1 有: $\left(\frac{0.2}{0.1}\right)^{n_1} = \frac{16v}{v}$, 即 $n_1 = 1$

由数据 2/1 有: $\left(\frac{0.4}{0.1}\right)^{n_2} = \frac{8v}{v}$, 即 $n_2 = 1.5$

由数据 4/1 有: $\left(\frac{0.2}{0.1}\right)^{n_1} \left(\frac{3}{2}\right)^{n_3} = \frac{1.88v}{v}$, 因为 $n_{1.5} = 1$, 即 $n_3 = -1$

11.19 某反应 $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C}$ 的速率方程为 $-\frac{dc_{\text{A}}}{dt} = k c_{\text{A}}^{n_1} c_{\text{B}}^{n_2}$, 测得实验数据如下:

实验序号	1	2	3	4
$c_{\text{A}}, \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	0.1	0.1	0.1	0.2
$c_{\text{B}}, \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	1	2	0.1	0.2
t/h	5.15	11.20	1000	500
$c_{\text{A}}, \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	0.095	0.08	0.05	0.1

求 A 和 B 的分级数 n_1 、 n_2 及速率常数 k 。

解: 尝试法, 假设为二级反应, 则有

$$\frac{1}{c_{A,0} - c_{B,0}} \ln \frac{c_{A,0}(c_{B,0} - x)}{c_{B,0}(c_{A,0} - x)} = kt$$

求出 k 为一常数即 $n_1 + n_2 = 2$, 且 $k = 9.96 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$
再有数据 1、2、3 求出 $n_2 = 1$, 则 $n_1 = 1$ 。

所以: $n_1 = 1$ $n_2 = 1$ $k = 9.96 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$

11.20 对于 $\frac{1}{2}$ 级反应 $A \rightarrow$ 产物, 使证明

$$(1) c_{A,0}^{1/2} - c_A^{1/2} = \frac{1}{2} kt \quad (2) t_{1/2} = \frac{\sqrt{2}}{k} (\sqrt{2} - 1) c_{A,0}^{1/2}$$

解: (1) 根据题意本题的速率方程为

$$-\frac{dc_A}{dt} = k, \text{ 即有 } -\frac{dc_A}{c_A^{1/2}} = k dt$$

$$\text{积分有: } -\int_{c_{A,0}}^{c_A} \frac{1}{c_A^{1/2}} dc_A = k \int_0^t dt$$

$$2(c_A^{1/2} - c_{A,0}^{1/2}) = -kt$$

$$\text{所以有: } c_{A,0}^{1/2} - c_A^{1/2} = \frac{1}{2} kt$$

(2) 当 $t = t_{1/2}$ 时, $c_A = \frac{1}{2} c_{A,0}$, 代入上式得

$$c_{A,0}^{1/2} - \left(\frac{1}{2} c_{A,0}^{1/2} \right)^{1,2} = \frac{1}{2} k t_{1/2}$$

$$\text{所以有: } t_{1/2} = \frac{\sqrt{2}}{k} (\sqrt{2} - 1) c_{A,0}^{1/2}$$

11.21 恒温、恒容条件下发生某化学反应: $2AB(g) \rightarrow A_2(g) + B_2(g)$ 。
当 $AB(g)$ 的初始速率分别为 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 和 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时, 反应的半衰期分别为 125.5s 和 12.55s。求该反应的级数 n 及速率常数 k_{AB} 。

解: 由题意可知该反应的半衰期与初始浓度成反比, 即该反应为二级。
那么: $n=2$ 。

根据二级反应的特点有:

$$t_{1/2} = \frac{1}{c_{A,0} k}$$

$$\text{即有: } k = \frac{1}{c_{A,0} t_{1/2}} = \frac{1}{0.2 \times 12.25} = 0.3984 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

11.22 某溶液中反应 $A + B \rightarrow C$, 开始时反应物 A 与 B 的物质的量相等, 没有产物 C。1 h 后 A 的转化率为 75%, 问 2 h 后 A 尚有多少未反应? 假设:

(1) 对 A 为一级, 对 B 为零级;

(2) 对 A、B 皆为 1 级。

解: (1) 对 A 为一级, 对 B 为零级, 则该反应为一级反应, 即有:

$$\ln \frac{1}{1-x} = kt, \text{ 即有 } k = \frac{1}{t} \ln \frac{1}{1-x}$$

$$\text{当 } t = 1 \text{ h, } x = 75\% \text{ 时: } k = \frac{1}{t} \ln \frac{1}{1-x} = \frac{1}{1} \ln \frac{1}{1-75\%} = 1.386 \text{ h}^{-1}$$

$$\text{当 } t = 2 \text{ h 时: } \ln \frac{1}{1-x} = 1.386 \times 2, \quad 1-x = 6.25\%$$

(2) 对 A、B 皆为 1 级, 则该反应为二级反应, 即有:

$$\frac{x}{1-x} = kc_{A,0}t, \text{ 即有 } k = \frac{1}{c_{A,0}t} \cdot \frac{x}{1-x}$$

$$\text{当 } t = 1 \text{ h, } x = 75\% \text{ 时: } k = \frac{1}{c_{A,0}t} \cdot \frac{x}{1-x} = \frac{1}{c_{A,0}} \cdot \frac{75\%}{1-75\%} = \frac{3}{c_{A,0}} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$$

$$\text{当 } t = 2 \text{ h 时: } \frac{x}{1-x} = \frac{3}{c_{A,0}} \times c_{A,0} \times 2, \text{ 即 } x = \frac{6}{7}, \text{ 那么 } 1-x = \frac{1}{7} = 14.3\%$$

11.23 反应 $A + 2B \rightarrow D$, 的速率方程为 $-\frac{dc_A}{dt} = kc_Ac_B$, 25°C 时 $k = 2$

$\times 10^{-4} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

(1) 若初始浓度 $c_{A,0} = 0.02 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $c_{B,0} = 0.04 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 求 $t_{1/2}$ 。

(2) 若将反应物 A 与 B 的挥发性固体装入 5 dm^3 密闭容器中, 已知 25°C 时 A 和 B 的饱和蒸气压分别为 10 kPa 和 2 kPa, 问 25°C 时 0.5 mol A 转化为产物需多长时间?

解: 在 (1) 的情况下, $c_{A,0} : c_{B,0} = 1 : 2$, 速率方程化为

$$-\frac{dc_A}{dt} = 2kc_A^2$$

$$\text{积分得: } \frac{1}{c_A} - \frac{1}{c_{A,0}} = 2kt$$

$$\text{则 } t_{1/2} = \frac{1}{2kc_{A,0}} = \frac{1}{2 \times 2 \times 10^{-4} \times 0.02} = 1.25 \times 10^5 \text{ s}$$

在(2)的情况下, 假设 A 和 B 的固体足够多, 则在反应过程中气相中 A 和 B 的浓度不变, 既反应速率不变, 因此

$$v = -\frac{dc_A}{dt} = 2kc_A c_B = -\frac{\Delta n_A}{tV}, \text{ 即 } t = -\frac{\Delta n_A}{2Vkc_A c_B}$$

$$\begin{aligned} \text{则: } t &= -\frac{\Delta n_A}{Vkc_A c_B} = -\frac{\Delta n_A}{2Vk(p_A/RT)(p_B/RT)} = -\frac{\Delta n_A (RT)^2}{2Vkp_A p_B} \\ &= \frac{0.5 \times (8.314 \times 298.15)^2}{5 \times 2 \times 10^{-4} \times 10 \times 2} \\ &= 1.54 \times 10^8 \text{ s} \end{aligned}$$

11.24 反应 $\text{C}_2\text{H}_6(\text{g}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$ 在开始阶段约为 $\frac{3}{2}$ 级反应。910 K 时速率常数为 $1.13 \text{ dm}^{2/3} \cdot \text{mol}^{-1/2} \cdot \text{s}^{-1}$, 若乙烷促使压力为 (1) 13.332 kPa, (2) 39.996 kPa, 求初始速率 $v_0 = -\frac{d[\text{C}_2\text{H}_6]}{dt}$ 。

解: 根据 $pV = nRT$, 即有 $c = \frac{p}{RT}$

$$\text{则: } [\text{C}_2\text{H}_6] = \frac{p}{RT}$$

$$(1) \quad v_0 = 1.13 \times \left(\frac{13.332}{8.314 \times 910} \right)^{3/2} = 8.36 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$(2) \quad v_0 = 1.13 \times \left(\frac{39.996}{8.314 \times 910} \right)^{3/2} = 4.34 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$$

11.25 65°C 时 $\text{N}_2\text{O}_5(\text{g})$ 气相分解的速率常数为 $k_1 = 0.292 \text{ min}^{-1}$, 活化能为 $103.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 求 80°C 时的 k_2 及 $t_{1/2}$ 。

解: 根据阿伦尼乌斯方程

$$\begin{aligned} \ln \frac{k_2}{k_1} &= \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \\ k_2 &= k_1 \exp \left[\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \right] \end{aligned}$$

$$\text{所以 } k_2 = 0.292 \exp \left[\frac{103.3 \times 10^3}{8.314} \left(\frac{1}{338.15} - \frac{1}{353.15} \right) \right] = 1.39 \text{ min}^{-1}$$

根据反应速率常数的量纲可知该反应为一级反应，即有

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{\ln 2}{1.39} = 0.499 \text{ min}$$

11.26 双光气分解反应 $\text{ClCOOCCl}_3 (\text{g}) \rightarrow 2\text{COCl}_2 (\text{g})$ 为一级反应。将一定量双光气迅速引入一个 280°C 的容器中，751 s 后测得系统的压力为 2.710 kPa；经过长时间反应完了后系统压力为 4.008 kPa。305 $^\circ\text{C}$ 时重复试验，经 320 s 系统压力为 2.838 kPa；反应完了后系统压力为 3.554 kPa。求活化能。

解：根据反应计量式 $p_0 = \frac{p_\infty}{2}$ ， $p_A = 2p_0 - p$ ，设活化能不随温度变化

该反应为一级反应，即有 $k = \frac{1}{t} \ln \frac{p_{A,0}}{p_A}$

$$T=553.15\text{K 时: } k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{p_{A,0}}{p_A} = \frac{1}{751} \ln \frac{4.008/2}{4.008 - 2.710} = 5.78 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

$$T=578.15\text{K 时: } k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{p_{A,0}}{p_A} = \frac{1}{320} \ln \frac{3.554/2}{3.554 - 2.838} = 2.84 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

根据阿伦尼乌斯方程

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right), \text{ 即 } E_a = \frac{RT_1 T_2}{(T_2 - T_1)} \ln \frac{k_2}{k_1}$$

$$E_a = \frac{RT_1 T_2}{(T_2 - T_1)} \ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{8.314 \times 553.15 \times 578.15}{578.15 - 553.15} \ln \frac{2.84 \times 10^{-3}}{5.78 \times 10^{-4}} = 169.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

11.27 乙醛 (A) 蒸气的热分解反应为 $\text{CH}_3\text{CHO} (\text{g}) \rightarrow \text{CH}_4 (\text{g}) + \text{CO} (\text{g})$ 518 $^\circ\text{C}$ 下在一定容积中的压力变化有如下两组数据：

纯乙醛的初压 $p_{A,0}/\text{kPa}$	100 s 后系统总压 p/kPa
53.329	66.661
26.664	30.531

(1) 求反应级数 n ，速率常数；

(2) 若活化能为 $190 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，问在什么温度下其速率常数为 518 $^\circ\text{C}$ 下的 2 倍；

解：(1) 在反应过程中乙醛的压力为 $p_A = 2p_0 - p$ ，设为 n 级反应，并令 $m = n - 1$ ，由于在两组实验中 kt 相同，故有

$$\frac{1}{(2 \times 53.329 - 66.661)^m} - \frac{1}{53.329^m} = \frac{1}{(2 \times 26.664 - 30.531)^m} - \frac{1}{26.664^m}$$

该方程有解(用 MatLab fzero 函数求解) $m = 0.972$ ， $n = m + 1 = 2$ 。反应为 2 级。速率常数：

$$k = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{p_A} - \frac{1}{p_{A,0}} \right) = \frac{1}{100} \left(\frac{1}{39.997} - \frac{1}{53.329} \right) = 6.3 \times 10^{-5} \text{ kPa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

(2) 根据 Arrhenius 公式

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right), \quad \text{即} \quad \frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_1} - \frac{R}{E_a} \ln \frac{k_2}{k_1}$$

$$\text{即: } \frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_1} - \frac{R}{E_a} \ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{1}{791.15} - \frac{8.314}{190.4 \times 10^3} \ln 2 = 1.234 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$$

$$T_2 = 810.6 \text{ K}$$

11.28 恒温、恒压条件下，某一 n 级反应的速率方程可以表示为：

$$-\frac{dc_A}{dt} = k_c c_A^n, \quad \text{也可以表示为} \quad -\frac{dp_A}{dt} = k_p p_A^n. \quad \text{阿仑尼乌斯活化能的定义为}$$

$$E_a = RT^2 \frac{d \ln k}{dT}. \quad \text{若用 } k_c \text{ 计算的活化能记为 } E_{a, v}, \text{ 用 } k_p \text{ 计算的活化能记为 } E_{a, p}.$$

是证明理想气体反应的 $E_{a, p} - E_{a, v} = (1-n) RT$ 。

$$\text{解: } p_A V = n_A RT, \quad \text{即} \quad p_A = c_A RT$$

$$\text{则: } -\frac{dp_A}{dt} = -RT \frac{dc_A}{dt} = k_p (RT c_A)^n, \quad \text{即} \quad -\frac{dc_A}{dt} = k_p (RT)^{n-1} c_A^n$$

$$\text{即有: } k_p (RT)^{n-1} = k_c, \quad \text{即} \quad \ln \frac{k_p}{k_c} = (1-n)(\ln R + \ln T)$$

$$E_{a, p} - E_{a, v} = RT^2 \left(\frac{d \ln k_p}{dT} - \frac{d \ln k_c}{dT} \right) = RT^2 \frac{d \ln (k_p / k_c)}{dT} = RT^2 \frac{d \ln (k_p / k_c)}{dT}$$

$$E_{a,p} - E_{a,v} = (1-n)RT^2 \frac{d(\ln R + \ln T)}{dT} = (1-n)RT^2 \times \frac{1}{T} = (1-n)RT$$

11.29 反应 $A(g) \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} B(g) + C(g)$ 中, k_1 和 k_{-1} 在 25°C 时分别为 0.20s^{-1} 和 $3.9477 \times 10^{-3} (\text{MPa})^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 在 35°C 时二者皆增为 2 倍。试求:

- (1) 25°C 时的平衡常数 $K^\ominus$;
- (2) 正、逆反应的活化能及反应热 Q ;
- (3) 若上述反应在 25°C 的恒容条件下进行, 且 A 的起始压力为 100kPa 。

若要使总压力达到 152kPa , 问所需要的时间。

解: (1) $K_p = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{0.2}{3.9477 \times 10^{-3}} = 50.66\text{MPa}$

$$K_p^\ominus = \frac{K_p}{p^\ominus} = \frac{50.66 \times 10^3}{100} = 506.6$$

$$(2) E_+ = \frac{RT_1T_2}{(T_2 - T_1)} \ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{8.314 \times 298.15 \times 308.15}{308.15 - 298.15} \ln 2 = 52.95\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$E_- = \frac{RT_1T_2}{(T_2 - T_1)} \ln \frac{k_{-2}}{k_{-1}} = \frac{8.314 \times 298.15 \times 308.15}{308.15 - 298.15} \ln 2 = 52.95\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$Q = E_+ - E_- = 0$$

(3) 反应过程中 A (g) 的压力为 $p_A = 2p_0 - p$, 起始压力为 100kPa 。若要使总压力达到 152kPa 时, $p_A = 48\text{kPa}$ 。

根据一级反应速率方程有: $\ln \frac{p_{A,0}}{p_A} = kt$, 即: $t = \frac{1}{k} \ln \frac{p_{A,0}}{p_A}$

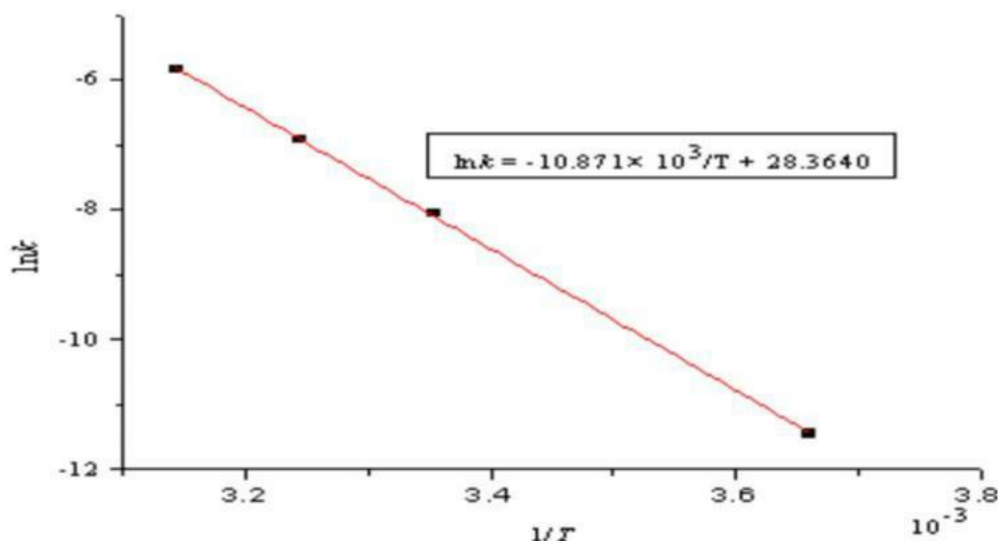
$$\text{则: } t = \frac{1}{k} \ln \frac{p_{A,0}}{p_A} = \frac{1}{0.2} \ln \frac{100}{48} = 3.67\text{s}$$

11.30 在 80 % 的乙醇溶液中, 1-氯-1-甲基环庚烷 (1-chloro-1-methylcycloheptane) 的水解为一级反应。测得不同温度 t 下列于下表, 求活化能 E_a 和指前因子 A 。

$t/^\circ\text{C}$	0	25	35	45
k/s^{-1}	1.06×10^{-5}	3.19×10^{-4}	9.86×10^{-4}	2.92×10^{-3}

解: 由 Arrhenius 公式, $\ln k = -\frac{E_a}{R} \frac{1}{T} + \ln A$, 理数据如下

$\frac{1}{T}/10^3 \text{K}^{-1}$	3.6610	3.3540	3.2452	3.1432
$\ln(k/\text{s}^{-1})$	-11.4547	-8.0503	-6.9118	-5.8362



$$E_a = 1.09 \times 10^3 \times 8.314 = 90.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$A = \exp(28.36) = 2.07 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$$

11.31 在气相中, 异丙烯基稀丙基醚(A)异构化为稀丙基丙酮(B)是一级反应。其速率常数 k 于热力学温度 T 的关系为

$$k = 5.4 \times 10^{11} \text{ s}^{-1} \exp\left(-\frac{122.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{RT}\right)$$

150℃时, 由 101.325 kPa 的 A 开始, 到 B 的分压达到 40.023 kPa, 需多长时间。

解: 在 150℃时, 速率常数为

$$\begin{aligned} k &= 5.4 \times 10^{11} \text{ s}^{-1} \exp\left(-\frac{122.5 \times 10^3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{423.15 \times 8.314}\right) \\ &= 4.075 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

$$t = \frac{1}{k} \ln \frac{p_{A,0}}{p_A} = \frac{1}{4.075 \times 10^{-4}} \ln \frac{101.325}{101.325 - 40.023} = 1233.1 \text{ s}$$

10.32 某药物分解反应的速率常数与温度的关系为:

$$\ln\left(\frac{k}{\text{h}^{-1}}\right) = -\frac{8938}{T/\text{K}} + 20.40$$

(1) 在 30℃时, 药物第一小时的分解率是多少?

(2) 若此药物分解 30% 时即认为失效, 那么药物在 30℃ 下保存的有效期为多长时间?

(3) 欲是有效期延长两年以上, 则保存温度不能超过多少度?

解: 在 30℃ 时, 速率常数为

$$\ln\left(\frac{k}{\text{h}^{-1}}\right) = -\frac{8938}{T/\text{K}} + 20.40 = -\frac{8938}{303.15} + 20.4 = -9.084$$

即: $k = 1.135 \times 10^{-4} \text{h}^{-1}$

$$(1) t=1\text{h 时: } \ln \frac{1}{1-x} = kt, \text{ 即 } \ln \frac{1}{1-x} = 1.135 \times 10^{-4} \times 1$$

则: $x = 1.13 \times 10^{-4}$ (0.0113%)

(2) 当 $x = 30\%$ 时:

$$t = \frac{1}{k} \ln \frac{1}{1-x} = \frac{1}{1.135 \times 10^{-4}} \ln \frac{1}{1-30\%} = 3.143 \times 10^3 \text{h}$$

(3) $t=2a=2 \times 365 \times 24 = 17520\text{h}$, $x = 30\%$ 时

$$k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{1}{1-x} = \frac{1}{17520} \ln \frac{1}{1-30\%} = 2.036 \times 10^{-5} \text{h}^{-1}$$

$$\text{即有: } \ln\left(\frac{2.036 \times 10^{-5}}{\text{h}^{-1}}\right) = -\frac{8938}{T/\text{K}} + 20.40$$

则: $T = 286.46\text{K}$ $t = 286.46 - 273.15 = 13.31^\circ\text{C}$

10.33 某一级对行反应 $\text{A} \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} \text{B}$ 的速率常数与温度的关系式分别为:

$$\ln\left(\frac{k_1}{\text{s}^{-1}}\right) = -\frac{4605}{T/\text{K}} + 9.210 \quad \ln K = \frac{4605}{T/\text{K}} - 9.210 \quad K = \frac{k_1}{k_{-1}}$$

且 $c_{\text{A},0} = 0.5 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $c_{\text{B},0} = 0.05 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。试计算:

(1) 逆反应的活化能;

(2) 400K 时, 反应 10s 时 A、B 的浓度 c_{A} , c_{B} ;

(3) 400K 时, 反应达到平衡时的 A、B 的浓度 $c_{\text{A},e}$, $c_{\text{B},e}$;

解: (1) 因为 $K = \frac{k_1}{k_{-1}}$

$$\text{即: } \ln \frac{k_{-1}}{\text{s}^{-1}} = \ln \frac{k_1}{\text{s}^{-1}} - \ln K = -\frac{9210}{T/\text{K}} + 18.420$$

$$\text{则: } \ln \frac{k_{-1}}{\text{s}^{-1}} = -\frac{9210}{T/\text{K}} + 18.420$$

由 Arrhenius 公式, $\ln k = -\frac{E_a}{R} \frac{1}{T} + \ln A$ 可知

$$E_a = 9210 \times 8.314 = 76.57 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$(2) T = 400 \text{ K 时}, \ln\left(\frac{k_1}{\text{s}^{-1}}\right) = -\frac{4605}{T/\text{K}} + 9.210 = -2.303, \text{ 即 } k_1 = 0.1 \text{ s}^{-1}$$

$$\ln \frac{k_{-1}}{\text{s}^{-1}} = -\frac{9210}{T/\text{K}} + 18.420 = -4.605, \text{ 即 } k_{-1} = 0.01 \text{ s}^{-1}$$

$$-\frac{dc_A}{dt} = k_1 c_A - k_{-1} c_B = k_1 c_A - k_{-1} [c_{B,0} + (c_{A,0} - c_A)] = 11k_{-1} c_A - k_{-1} (c_{A,0} + c_{B,0})$$

$$\text{即: } \frac{dc_A}{dt} + 11k_{-1} c_A = k_{-1} (c_{A,0} + c_{B,0})$$

$$\text{解一阶非齐次线性方程的解为: } c_A = \frac{(c_{A,0} + c_{B,0})}{11} + \frac{(10c_{A,0} - c_{B,0})}{11} \exp^{-11k_{-1}t}$$

$$c_A = \frac{0.55}{11} + \frac{(0.5 \times 10 - 0.05)}{11} \exp^{-11 \times 0.01 \times 10} = 0.20 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$c_B = 0.05 + (0.5 - 0.20) = 0.35 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$(3) T = 400 \text{ K 时}, \ln K = \frac{4605}{T/\text{K}} - 9.210 = \frac{4605}{400} - 9.210 = 2.303$$

$$\text{即: } K = 10$$

$$\text{因为: } K = \frac{c_{B,e}}{c_{A,e}} = \frac{c_{B,e}}{c_{A,0} - (c_{B,e} - c_{B,0})}$$

$$\text{即: } \frac{c_{B,e}}{0.5 - (c_{B,e} - 0.05)} = 10, \text{ 即 } c_{B,e} = 0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$c_{A,e} = 0.5 - (0.5 - 0.05) = 0.05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

11.34 某反应由相同初始浓度开始到转化率达 20 % 所需时间, 在 40 °C 时为 15 min, 60 °C 时为 3 min。试计算此反应的活化能。

解: 根据 Arrhenius 公式

$$E_a = \frac{RT_1 T_2}{(T_2 - T_1)} \ln \frac{k_2}{k_1}$$

由于对于任意级数的化学反应, 如果初始浓度和转化率相同,

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{t_1}{t_2} = \frac{15}{3} = 5$$

$$E_a = \frac{8.314 \times 313.15 \times 333.15}{(333.15 - 313.15)} \ln 5 = 69.80 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

11.35 反应 $A + 2B \rightarrow D$ 的速率方程为

$$v = -\frac{dc_A}{dt} = k c_A^{0.5} c_B^{1.5}$$

(1) $c_{A,0} = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $c_{B,0} = 0.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$; 300 K 下反应 20 s 后 $c_A = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 问继续反应 20 s 后 $c_A = ?$

(2) 初始浓度同上, 恒温 400 K 下反应 20 s 后, $c_A = 0.003918 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 求活化能。

解: (1) 反应过程中, A 和 B 有数量关系 $c_B = 2c_A$, 方程化为

$$v = -\frac{dc_A}{dt} = k c_A^{0.5} c_B^{1.5} = k' c_A^2$$

则: $T_1 = 300 \text{ K}$, $t = 20 \text{ s}$, $c_A = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时

$$\frac{1}{c_A} - \frac{1}{c_{A,0}} = k'_1 t, \text{ 即 } \frac{1}{0.01} - \frac{1}{0.1} = 20k'_1$$

$$k'_1 = 4.5 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$t = 40 \text{ s}$ 时

$$\frac{1}{c_A} - \frac{1}{0.1} = 4.5 \times 40, \text{ 即 } c_A = 5.26 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

(2) $T_2 = 400 \text{ K}$ 时

$$k'_2 = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{c_A} - \frac{1}{c_{A,0}} \right) = \frac{1}{20} \left(\frac{1}{0.003918} - \frac{1}{0.1} \right) = 12.26 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$E_a = \frac{RT_1 T_2}{(T_2 - T_1)} \ln \frac{k'_2}{k'_1} = \frac{8.314 \times 300 \times 400}{400 - 300} \ln \frac{12.26}{4.5} = 10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

11.36 溶液中某光化学活性卤化物的消旋作用如下:

$R_1 R_2 R_3 CX$ (右旋)

$R_1 R_2 R_3 CX$ (左旋)

在正、逆方向上皆为一级反应, 且两速率常数相等。若原始反应物为纯的右旋物质, 速率常数为 $1.9 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$, 试求:

(1) 转化 10 % 所需时间;

(2) 24 h 后的转化率。

解：速率方程为

$$\begin{aligned}-\frac{dc_R}{dt} &= k_1 c_R - k_{-1} c_L = k_1 [c_R - (c_{R,0} - c_R)] \\ &= 2k_1 c_R - k_1 c_{R,0}\end{aligned}$$

即： $\frac{dc_R}{dt} + 2k_1 c_R = k_1 c_{R,0}$

该方程的解

$$c_R \exp(2k_1 t) = \frac{c_{R,0}}{2} [\exp(2k_1 t) + 1]$$

则： $c_R = \frac{c_{R,0}}{2} [1 + \exp(-2k_1 t)]$

$$1 - \frac{c_R}{c_{R,0}} = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \exp(-2k_1 t), \text{ 即 } t = -\frac{1}{2k} \left\{ 2 \left[\frac{1}{2} - \left(1 - \frac{c_R}{c_{R,0}} \right) \right] \right\}$$

则： $t = -\frac{1}{2 \times 1.9 \times 10^{-6}} \left\{ 2 \left[\frac{1}{2} - (1 - 90\%) \right] \right\}$
 $= 5.872 \times 10^4 = 978.7 \text{ min}$

(2) $1 - \frac{c_R}{c_{R,0}} = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \exp(-2 \times 1.9 \times 10^{-6} \times 24 \times 3600) = 14\%$

11.37 若 $A(g) \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} B(g)$ 为对行一级反应, A 的初始浓度为 $c_{A,0}$; 时间为 t 时, A 和 B 的浓度分别为 $c_{A,0} - c_A$ 和 c_B 。

(1) 试证

$$\ln \frac{c_{A,0}}{c_{A,0} - \frac{k_1 + k_{-1}}{k_1} c_B} = (k_1 + k_{-1})t$$

(2) 已知 k_1 为 $0.2s^{-1}$, k_{-1} 为 $0.01s^{-1}$, $c_{A,0} = 0.4 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 求 100 s 后 A 的转化率。

证：(1) 对行反应速率方程的积分形式为

$$\ln \frac{c_{A,0} - c_{A,e}}{c_A - c_{A,e}} = (k_1 + k_{-1})t$$

$\therefore \frac{c_{A,0} - c_{A,e}}{c_{A,e}} = K = \frac{k_1}{k_{-1}}, \text{ 即 } c_{A,e} = \frac{k_{-1}}{k_1 + k_{-1}} c_{A,0}$

$$\therefore \ln \frac{\frac{k_1}{k_1+k_{-1}} c_{A,0}}{c_{A,0}-c_B - \frac{k_{-1}}{k_1+k_{-1}} c_{A,0}} = \ln \frac{c_{A,0}}{c_{A,0} - \frac{k_{-1}+k_1}{k_1} c_B} = (k_1+k_{-1})t$$

$$(2) \text{ 转化率: } \alpha = \frac{c_B}{c_{A,0}}$$

$$\ln \frac{c_{A,0}}{c_{A,0} - \frac{k_1+k_{-1}}{k_1} c_B} = \ln \frac{1}{1 - \frac{k_1+k_{-1}}{k_1} \alpha} = (k_1+k_{-1})t$$

$$\text{则: } \alpha = \frac{k_1}{k_1+k_{-1}} \{1 - \exp[-(k_1+k_{-1})t]\}$$

$$\therefore \alpha = \frac{0.2}{0.2+0.01} \{1 - \exp[-(0.2+0.01) \times 100]\} = 95.24\%$$

11.38 对行一级反应为 $A(g) \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} B(g)$ 。

$$(1) \text{ 达到 } \frac{c_{A,0}+c_{A,e}}{2} \text{ 的时间为半衰期 } t_{1/2}, \text{ 试证 } t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1+k_{-1}};$$

(2) 若初始速率为每分钟消耗 A 0.2%，平衡时有 80% 的 A 转化为 B，求 $t_{1/2}$ 。

证：对行一级反应速率方程的积分形式为

$$\ln \frac{c_{A,0}-c_{A,e}}{c_{A,0}-c_{A,e}} = (k_1+k_{-1})t, \text{ 当 } c_A = \frac{c_{A,0}+c_{A,e}}{2} \text{ 时}$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_1+k_{-1}} \ln \frac{c_{A,0}-c_{A,e}}{(c_{A,0}-c_{A,e})/2} = \frac{\ln 2}{k_1+k_{-1}}$$

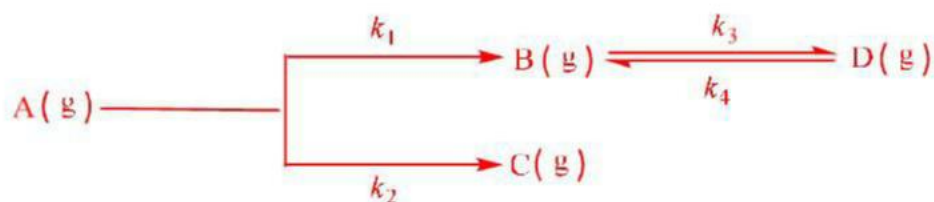
$$(2) \frac{c_{A,0}-c_{A,e}}{c_{A,e}} = \frac{k_1}{k_{-1}}, v_0 = k_1 c_{A,0}$$

$$\text{因此 } k_1 = \frac{0.2\% c_{A,0}}{c_{A,0}} = 0.002 \text{ min}^{-1}$$

$$k_{-1} = \frac{c_{A,e}}{c_{A,0}-c_{A,e}} k_1 = 0.002 \times \left[\frac{(1-80\%) c_{A,0}}{80\% c_{A,0}} \right] = 5 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1+k_{-1}} = \frac{\ln 2}{0.002+5 \times 10^{-4}} = 277.3 \text{ min}$$

11.39 对于两平行反应:



反应开始时只有 A (g), 且 $c_{A,0} = 0.02 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $k_1 = 3.0 \text{ s}^{-1}$, $k_2 = 2.5 \text{ s}^{-1}$, $k_3 = 4.0 \text{ s}^{-1}$, $k_4 = 5.0 \text{ s}^{-1}$ 。

- (1) 试写出分别用 c_A 、 c_B 、 c_C 、 c_D 表示的速率方程;
- (2) 求反应物 A 的半衰期;
- (3) 当反应物 A 完全反应 (即 $c_A = 0$) 时, c_B 、 c_C 、 c_D 各位多少。

$$\text{解: (1) } -\frac{dc_A}{dt} = (k_1 + k_2)c_A \quad \frac{dc_B}{dt} = k_1c_A + k_4c_D - k_3c_B$$

$$\frac{dc_C}{dt} = k_2c_A \quad \frac{dc_D}{dt} = k_3c_B - k_4c_D$$

$$(2) \because -\frac{dc_A}{dt} = (k_1 + k_2)c_A$$

$$\therefore t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1 + k_2} = \frac{\ln 2}{3 + 2.5} = 0.126 \text{ s}$$

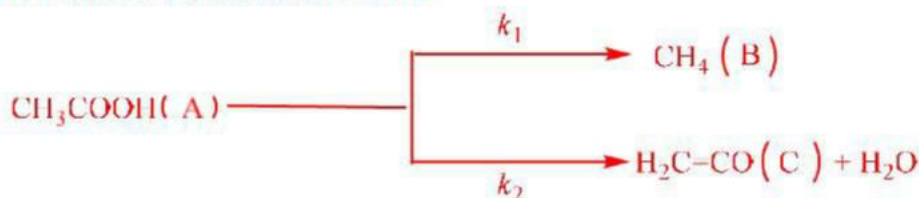
$$(3) \quad c_B + c_C + c_D = 0.02$$

$$\because \frac{c_D}{c_B} = \frac{k_3}{k_4} = \frac{4}{5} = 0.8 \text{ 即 } c_D = 0.8c_B$$

$$\frac{c_B + c_D}{c_C} = \frac{k_1}{k_2} = \frac{3}{2.5} = 1.2 \text{ 即 } c_B + c_D = 1.2c_C$$

则: $c_B = 6.061 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $c_C = 9.901 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $c_D = 4.848 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

11.40 高温下乙酸分解反应如下:



在 1089K 时, $k_1 = 3.74 \text{ s}^{-1}$, $k_2 = 4.65 \text{ s}^{-1}$ 。

- (1) 试计算乙酸反应掉 99% 所需时间;
- (2) 当乙酸全部分解时, 在给定温度下能获得乙烯酮的最大产量是多少?

解：（1）对于平行反应速率方程为

$$-\frac{dc_A}{dt} = (k_1 + k_2)c_A$$

积分的： $\ln \frac{c_{A,0}}{c_A} = (k_1 + k_2)t$, 即 $t = \frac{1}{k_1 + k_2} \ln \frac{c_{A,0}}{c_A}$

即有： $t = \frac{1}{3.74 + 4.65} \ln \frac{1}{1 - 99\%} = 0.55s$

（2） $\frac{c(\text{H}_2\text{C}=\text{CO})}{c(\text{CH}_4)} = \frac{k_2}{k_1}$, 且 $c(\text{H}_2\text{C}=\text{CO}) + c(\text{CH}_4) = c_{A,0}$

则： $c(\text{H}_2\text{C}=\text{CO}) = \frac{k_2}{k_1 + k_2} c_{A,0} = \frac{4.65}{3.54 + 4.65} c_{A,0} = 0.5542 c_{A,0}$

11.41 若总反应的活化能为 E , 试证明：

$$E = \frac{k_1 E_1 + k_2 E_2}{k_1 + k_2}$$

证明：设两反应均为 n 级反应，且指前因子相同，则反应速率方程为

$$-\frac{dc_A}{dt} = (k_1 + k_2)c_A^n = kc_A^n$$

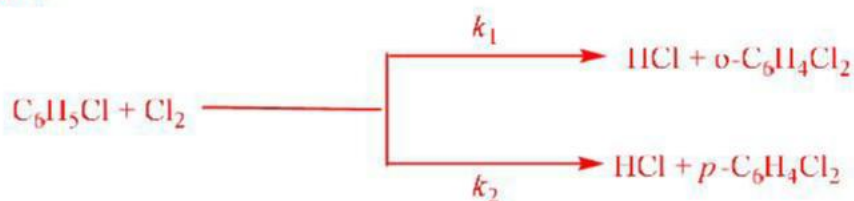
则： $k = k_1 + k_2$

故： $\frac{dk}{dT} = \frac{dk_1}{dT} + \frac{dk_2}{dT}$

根据阿伦尼乌斯有： $\frac{d \ln k}{dT} = -\frac{E}{RT} \Rightarrow \frac{dk}{k dT} = -\frac{E}{RT} \Rightarrow \frac{dk}{dT} = -\frac{kE}{RT}$

所以： $kE = k_1 E_1 + k_2 E_2 \Rightarrow E = \frac{k_1 E_1 + k_2 E_2}{k} = \frac{k_1 E_1 + k_2 E_2}{k_1 + k_2}$

11.42 当存在碘催化剂时，氯苯（ $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ ）与 Cl_2 在 CS_2 溶液中有以下平行二级反应：



在室温、碘的浓度一定的条件下，当氯苯（ $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ ）与 Cl_2 在 CS_2 溶液中的初始共度均为 $0.5\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 时，30min 后有 15% 的 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ 转化为 $o\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ ，有 25% 的 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ 转化为 $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ 。试求反应速率常数 k_1 和 k_2 。

解：对于平行反应速率方程为

$$-\frac{dc_A}{dt} = (k_1 + k_2)c_A^2$$

$$\text{积分的: } \frac{1}{c_A} - \frac{1}{c_{A,0}} = (k_1 + k_2)t, \text{ 即 } k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \cdot \frac{c_{A,0} - c_A}{c_{A,0}c_A}$$

$$\text{则: } k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \cdot \frac{c_{A,0} - c_A}{c_{A,0}c_A} = \frac{1}{30} \cdot \frac{1 - (1 - 40\%)}{0.5(1 - 40\%)} = 0.04444\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

$$\frac{c(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2)}{c(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2)} = \frac{k_2}{k_1} = \frac{25\%}{15\%} = \frac{5}{3}$$

$$k_1 = \frac{3}{8} \times 0.04444 = 1.6665 \times 10^{-2} \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

$$k_2 = \frac{5}{8} \times 0.04444 = 2.7775 \times 10^{-2} \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

11.43 气相反应 $\text{I}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \xrightarrow{k} 2\text{HI}(\text{g})$ 是二级反应。现在一含有过量碘的反应器中充入 50.663kPa 的 $\text{H}_2(\text{g})$ 。已知 673.2K 时该反应的速率常数 $k = 9.869 \times 10^{-9} \text{kPa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ，固体碘的饱和蒸气压为 121.59kPa（假设固体碘蒸气处于快速平衡），且没有逆反应。

- (1) 计算所加入的反应掉一半所需时间；
- (2) 验证下述机理符合二级反应速率方程。



解：(1) 根据题意有

$$-\frac{dp_{\text{H}_2}}{dt} = k p_{\text{I}_2} p_{\text{H}_2}$$

反应器中有过量的碘，则反应器中碘的饱和蒸气压不变，故反应可看成准一级反应。

$$-\frac{dp_{H_2}}{dt} = k' p_{H_2}, \text{ 且 } k' = k p_{I_2}$$

$$\text{则: } t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k'} = \frac{\ln 2}{k p_{I_2}} = \frac{\ln 2}{9.869 \times 10^{-9} \times 121.59} = 5.776 \times 10^5 \text{ s}$$

(2) 有上述反应机理可知, 整个反应由最慢的一步控制, 即有

$$-\frac{dp_{H_2}}{dt} = k_2 p_{H_2} p_{I_1}^2$$

$$\text{根据快平衡有: } K = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{p_{I_1}^2}{p_{I_2}}, \text{ 即 } p_{I_1}^2 = \frac{k_1}{k_{-1}} p_{I_2}$$

$$\text{则: } -\frac{dp_{H_2}}{dt} = k_2 p_{H_2} p_{I_1}^2 = k_2 \frac{k_1}{k_{-1}} p_{H_2} p_{I_2}, \text{ 令 } k = k_2 \frac{k_1}{k_{-1}}$$

$$\text{故: } -\frac{dp_{H_2}}{dt} = k p_{H_2} p_{I_2}$$

11.44 某气相反应的机理如下:



其中对活泼物质 B 可运用稳态近似法。求该反应的速率方程; 并证明此反应在高压下为一级, 低压下为二级。

解: 推导如下:

$$\frac{dc_D}{dt} = k_2 c_B c_C$$

$$\text{根据稳态近似法: } \frac{dc_B}{dt} = k_1 c_A - k_{-1} c_B - k_2 c_B c_C = 0$$

$$\text{则: } c_B = \frac{k_1 c_A}{k_{-1} + k_2 c_C}$$

$$\text{代入上式整理得到: } \frac{dc_D}{dt} = \frac{k_1 k_2 c_A c_C}{k_{-1} + k_2 c_C}$$

$$\text{高压下: } k_2 c_C \gg k_{-1}, \text{ 即有 } \frac{dc_D}{dt} \approx k_1 c_A, \text{ 此时为一级反应}$$

$$\text{低压下: } k_2 c_C \ll k_{-1}, \text{ 即有 } \frac{dc_D}{dt} \approx \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} c_A c_C, \text{ 此时为二级反应}$$

11.45 若反应 $A_2 + B_2 \rightarrow 2AB$ 有如下机理, 求各机理以 v_{AB} 表示的速率常数。

(1) $A_2 \xrightarrow{k_1} 2A$ (慢), $B_2 \xrightarrow{K_2} 2B$ (快速平衡, K_2 很小)

$A+B \xrightarrow{k_3} AB$ (快) (k_3 为以 c_A 变化表示的速率常数)

(2) $A_2 \xrightleftharpoons{K_1} 2A$, $B_2 \xrightleftharpoons{K_2} 2B$ (皆为快速平衡, K_1 、 K_2 很小)

$A+B \xrightarrow{k_3} AB$ (慢)

(3) $A_2 + B_2 \xrightarrow{k_1} A_2B_2$ (慢), $A_2B_2 \xrightarrow{k_2} 2AB$ (快)

解: (1) 应用控制步骤近似法

$$v_{AB} = \frac{dc_{AB}}{dt} = -\frac{dc_{A_2}}{dt} = k_1 c_{A_2}$$

$$(2) v_{AB} = \frac{dc_{AB}}{dt} = k_3 c_A c_B$$

$$K_1 = \frac{c_A^2}{c_{A_2}} \Rightarrow c_A = (K_1 c_{A_2})^{1/2}, \quad K_2 = \frac{c_B^2}{c_{B_2}} \Rightarrow c_B = (K_2 c_{B_2})^{1/2}$$

$$\text{代入得 } v_{AB} = k_3 (K_1 c_{A_2})^{1/2} (K_2 c_{B_2})^{1/2} = k_3 K_1^{1/2} K_2^{1/2} c_{A_2}^{1/2} c_{B_2}^{1/2}$$

$$\text{则: } v_{AB} = k c_{A_2}^{1/2} c_{B_2}^{1/2} \quad (k = k_3 K_1^{1/2} K_2^{1/2})$$

(3) 应用控制步骤近似法, 反应的速率等于第一步的速率, 而 AB 的生成速率为总反应速率的 2 倍:

$$v_{AB} = \frac{dc_{AB}}{dt} = 2 \frac{dc_{A_2B_2}}{dt} = 2k_1 c_{A_2} c_{B_2}$$

$$\text{则: } v_{AB} = 2k_1 c_{A_2} c_{B_2}$$

11.46 气相反应 $H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl$ 的机理为



试证:

$$\frac{dc_{HCl}}{dt} = 2k_2 \left(\frac{k_1}{k_4} \right)^{1/2} c_{H_2} c_{Cl_2}^{1/2}$$

证: 应用稳态近似法

$$\frac{dc_{\text{HCl}}}{dt} = k_2 c_{\text{Cl}} c_{\text{H}_2} + k_3 c_{\text{H}} c_{\text{Cl}_2}$$

$$\frac{dc_{\text{Cl}}}{dt} = 2k_1 c_{\text{Cl}_2} c_{\text{M}} - k_2 c_{\text{Cl}} c_{\text{H}_2} + k_3 c_{\text{H}} c_{\text{Cl}_2} - 2k_4 c_{\text{Cl}}^2 c_{\text{M}} = 0$$

$$\frac{dc_{\text{H}}}{dt} = k_2 c_{\text{Cl}} c_{\text{H}_2} - k_3 c_{\text{H}} c_{\text{Cl}_2} = 0$$

解得: $c_{\text{Cl}} = \left(\frac{k_1}{k_4}\right)^{1/2} c_{\text{Cl}_2}^{1/2}$, $c_{\text{H}} = \frac{k_2}{k_3} \left(\frac{k_1}{k_4}\right)^{1/2} c_{\text{H}_2} c_{\text{Cl}_2}^{-1/2}$

代入得:

$$\frac{dc_{\text{HC}}}{dt} = k_2 \left(\frac{k_1}{k_4}\right)^{1/2} c_{\text{Cl}_2}^{1/2} c_{\text{H}_2} + k_3 \frac{k_2}{k_3} \left(\frac{k_1}{k_4}\right)^{1/2} c_{\text{H}_2} c_{\text{Cl}_2}^{-1/2} c_{\text{Cl}_2}$$

则: $\frac{dc_{\text{HC}}}{dt} = 2k_2 \left(\frac{k_1}{k_4}\right)^{1/2} c_{\text{H}_2} c_{\text{Cl}_2}^{1/2}$

11.47 若反应 $3\text{HNO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 2\text{NO} + \text{H}^+ + \text{NO}_3^-$ 的机理如下, 求以 $v(\text{NO}_3^-)$ 表示的速率方程。



解: 应用控制步骤法近似

$$v(\text{NO}_3^-) = \frac{d[\text{NO}_3^-]}{dt} = k_3 [\text{N}_2\text{O}_4] [\text{H}_2\text{O}]$$

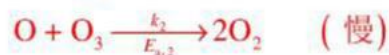
$$K_1 = \frac{[\text{NO}][\text{NO}_2][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{HNO}_2]^2}, \quad K_2 = \frac{[\text{N}_2\text{O}_4]}{[\text{NO}_2]^2}$$

$$[\text{N}_2\text{O}_4] = K_2 [\text{NO}_2]^2 = K_1^2 K_2 \frac{[\text{HNO}_2]^4}{[\text{NO}]^2 [\text{H}_2\text{O}]^2}$$

则: $v(\text{NO}_3^-) = \frac{d[\text{NO}_3^-]}{dt} = k_3 K_1^2 K_2 \frac{[\text{HNO}_2]^4}{[\text{NO}]^2 [\text{H}_2\text{O}]^2} [\text{H}_2\text{O}] = k_3 K_1^2 K_2 \frac{[\text{HNO}_2]^4}{[\text{NO}]^2 [\text{H}_2\text{O}]}$

所以: $\frac{d[\text{NO}_3^-]}{dt} = k_3 K_1^2 K_2 \frac{[\text{HNO}_2]^4}{[\text{NO}]^2 [\text{H}_2\text{O}]}$

11.48 有氧存在时。臭氧的分解机理如下：



(1) 分别导出用 O_3 分解速率和 O_2 生成速率所表示的表达式，并指出二者的关系；

(2) 已知臭氧分解反应的表现活化能为 $119.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ， O_3 和 $\text{O} \cdot$ 的摩尔生成焓分别为 $142.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $249.17 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，求上述第二步的活化能。

解：(1) 应用稳态近似法

$$v(\text{O}_3) = -\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = k_1 c_{\text{O}_3} + k_2 c_{\text{O}_3} c_{\text{O}} - k_{-1} c_{\text{O}_2} c_{\text{O}}$$

$$v(\text{O}_2) = \frac{d[\text{O}_2]}{dt} = 2k_2 c_{\text{O}_3} c_{\text{O}} + k_1 c_{\text{O}_3} - k_{-1} c_{\text{O}_2} c_{\text{O}}$$

根据稳态近似法有： $\frac{d[\text{O}]}{dt} = k_1 c_{\text{O}_3} - k_{-1} c_{\text{O}_2} c_{\text{O}} - k_2 c_{\text{O}_3} c_{\text{O}} = 0$

即： $c_{\text{O}} = \frac{k_1 c_{\text{O}_3}}{k_{-1} c_{\text{O}_2} + k_2 c_{\text{O}_3}}$

则

$$v(\text{O}_3) = -\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = k_1 c_{\text{O}_3} + k_2 c_{\text{O}_3} \frac{k_1 c_{\text{O}_3}}{k_{-1} c_{\text{O}_2} + k_2 c_{\text{O}_3}} - k_{-1} c_{\text{O}_2} \frac{k_1 c_{\text{O}_3}}{k_{-1} c_{\text{O}_2} + k_2 c_{\text{O}_3}} = \frac{2k_1 k_2 c_{\text{O}_3}^2}{k_{-1} c_{\text{O}_2} + k_2 c_{\text{O}_3}}$$

$$v(\text{O}_2) = \frac{d[\text{O}_2]}{dt} = 2k_2 c_{\text{O}_3} \frac{k_1 c_{\text{O}_3}}{k_{-1} c_{\text{O}_2} + k_2 c_{\text{O}_3}} + k_1 c_{\text{O}_3} - k_{-1} c_{\text{O}_2} \frac{k_1 c_{\text{O}_3}}{k_{-1} c_{\text{O}_2} + k_2 c_{\text{O}_3}} = \frac{3k_1 k_2 c_{\text{O}_3}^2}{k_{-1} c_{\text{O}_2} + k_2 c_{\text{O}_3}}$$

(2) 由 $v(\text{O}_3) = -\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = \frac{2k_1 k_2 c_{\text{O}_3}^2}{k_{-1} c_{\text{O}_2} + k_2 c_{\text{O}_3}}$ 可知 $k_{-1} \quad k_2 c_{\text{O}_3}$ 即有：

$$v(\text{O}_3) = -\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = \frac{2k_1 k_2 c_{\text{O}_3}^2}{k_{-1} c_{\text{O}_2} + k_2 c_{\text{O}_3}} = \frac{2k_1 k_2}{k_{-1}} c_{\text{O}_3}^2 c_{\text{O}_2}^{-1}$$

则： $E_a = E_{a,1} + E_{a,2} - E_{a,-1}$ ，即 $E_{a,2} = E_a + E_{a,-1} - E_{a,1}$

故： $E_{a,2} = 119.2 + 142.7 - 249.17 = 12.73 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

11.49 反应 $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$ 的机理为



(1) 推导出该反应的速率方程；

(2) 计算反应的表观活化能。

解：(1) 应用稳态近似法

$$\frac{dc_{\text{HI}}}{dt} = 2k_2 c_{\text{I}}^2 c_{\text{H}_2}$$

$$\frac{dc_{\text{I}}}{dt} = 2k_1 c_{\text{I}_2} c_{\text{M}} - 2k_2 c_{\text{I}}^2 c_{\text{H}_2} - 2k_3 c_{\text{I}}^2 c_{\text{M}} = 0$$

$$c_{\text{I}}^2 = \frac{k_1 c_{\text{I}_2} c_{\text{M}}}{k_2 c_{\text{H}_2} + k_3 c_{\text{M}}}$$

$$\frac{dc_{\text{HI}}}{dt} = 2k_2 \frac{k_1 c_{\text{I}_2} c_{\text{M}}}{k_2 c_{\text{H}_2} + k_3 c_{\text{M}}} c_{\text{H}_2} = \frac{2k_1 k_2 c_{\text{I}_2} c_{\text{H}_2} c_{\text{M}}}{k_2 c_{\text{H}_2} + k_3 c_{\text{M}}}$$

因为： $E_{a,3} = 0$ ，即 $k_2 c_{\text{H}_2} \gg k_3 c_{\text{M}}$

所以： $\frac{dc_{\text{HI}}}{dt} = \frac{2k_1 k_2}{k_3} c_{\text{I}_2} c_{\text{H}_2}$

(2) 根据速率方程 $\frac{dc_{\text{HI}}}{dt} = \frac{2k_1 k_2}{k_3} c_{\text{I}_2} c_{\text{H}_2}$ 可知

$$E_a = E_{a,1} + E_{a,2} - E_{a,3} = 150 + 20.9 + 0 = 174.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

11.50 已知质量为 m 的气体分子的平均速率为

$$\bar{v} = \left(\frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{1/2}$$

求证同类分子间 A 对于 A 的平均相对速率 $\bar{u} = \sqrt{2}\bar{v}$ 。

证：根据分子运动论，气体分子 A 与 B 的平均相对速率为

$$\bar{u}_{AB} = \left(\frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{1/2}, \quad \mu \text{ 为折合质量, 对同种分子 } \mu = \frac{mm}{m+m} = \frac{m}{2}$$

则： $\bar{u}_{AA} = \sqrt{2} \left(\frac{8kT}{\pi m} \right)^{1/2} = \sqrt{2}\bar{v}$

11.51 利用上题结果试证同类分子 A 与 A 间的碰撞数为

$$Z_{AA} = 8r_A^2 \left(\frac{\pi k_B T}{m_A} \right)^{1/2} C_A^2$$

证：对于同类分子

$$Z_{A \rightarrow A} = \pi (2r_A)^2 \sqrt{2} \left(\frac{8k_B T}{\pi m_A} \right)^{1/2} C_A^2 = 16r_A^2 \left(\frac{\pi k_B T}{m_A} \right)^{1/2} C_A^2$$

$$Z_{AA} = \frac{Z_{A \rightarrow B}}{2} = 8r_A^2 \left(\frac{\pi k_B T}{m_A} \right)^{1/2} C_A^2$$

11.52 利用上题结果试证：气体双分子反应 $2A \rightarrow B$ 的速率方程（设概率因子 $P=1$ ）为

$$-\frac{dC_A}{dt} = 16r_A^2 \left(\frac{\pi k_B T}{m_A} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{E_c}{RT}\right) C_A^2$$

证：设该反应的活化能为 E_c ，则

$$-\frac{dC_A}{dt} = 2Z_{AA} P \exp\left(-\frac{E_c}{RT}\right) = 16r_A^2 \left(\frac{\pi k_B T}{m_A} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{E_c}{RT}\right) C_A^2$$

由于 $C_A = L c_A$ ，因此 $-\frac{dC_A}{dt} = 16r_A^2 \left(\frac{\pi k_B T}{m_A} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{E_c}{RT}\right) C_A^2$

11.53 乙醛气相分解为二级反应。活化能为 $190.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，乙醛分子直径为 $5 \times 10^{-10} \text{ m}$ 。

(1) 试计算 101.325 kPa 、 800 K 下的分子碰撞数。

(2) 计算 800 K 时以乙醛浓度变化表示的速率常数 k 。

解：(1) 根据 51 题的结果

$$Z_{AA} = 8r_A^2 \left(\frac{\pi k_B T}{m_A} \right)^{1/2} C_A^2$$

$$Z_{AA} = 8 \left(\frac{5 \times 10^{-10}}{2} \right)^2 \left(\frac{1000 \times 800 \pi L k_B}{44.053} \right)^{1/2} L^2 \left(\frac{101.325 \times 10^3}{800 R} \right)^2 = 2.898 \times 10^{34} \text{ m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$$

(2) 由 52 题的结果知

$$\begin{aligned} k &= 16r_A^2 \left(\frac{\pi k_B T}{m_A} \right)^{1/2} L \exp\left(-\frac{E_c}{RT}\right) \\ k &= 16 \times \left(\frac{5 \times 10^{-10}}{2} \right)^2 \left(\frac{1000 \times 800 \pi L k_B}{44.053} \right)^{1/2} L \exp\left(-\frac{190.4 \times 10^3}{800 R}\right) \\ &= 1.533 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = 0.1533 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \end{aligned}$$

11.54 若气体分子的平均速率为 $\bar{v}$, 则一个 A 分子在单位时间内碰撞其它 A 分子的次数

$$Z_{A \rightarrow A} = \pi(2r_A)^2 \sqrt{2} \bar{v} C_A$$

试证每一个分子在两次碰撞之间所走过的平均距离为

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} \pi d^2 C_A}$$

式中: $d=2r_A$; λ 称为平均自由程。

证: 分子在单位时间走过的距离除以单位时间内的碰撞数即为两次碰撞间走过的距离, 即平均自由程 λ

$$\lambda = \frac{\bar{v}}{Z_{A \rightarrow A}} = \frac{1}{\sqrt{2} \pi d^2 C_A}$$

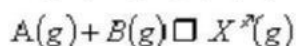
11.55 试由 $k = \left(k_B T / h \right) K_c^\ddagger$ 及 von't Hoff 方程证明

$$(1) E_a = \Delta^\ddagger U_m^\ominus + RT$$

$$(2) \text{对双分子气体反应 } E_a = \Delta^\ddagger H_m^\ominus + 2RT$$

证: 根据 Arrhenius 方程,

双分子气相反应反应计量式为



$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}, \quad \frac{d \ln k}{dT} = \frac{1}{T} + \frac{d \ln K_c^\ddagger}{dT}$$

对于恒温恒容反映, 化学反应平衡判据为 $dA = 0$, von't Hoff 方程变为

$$\frac{d \ln K_c^\ddagger}{dT} = \frac{\Delta^\ddagger U^\ominus}{RT^2}$$

$$\therefore E_a = \Delta^\ddagger U^\ominus + RT$$

将气体看作理想气体, 则 $\Delta(pV) = RT \sum_B \nu_B = -RT$

$$\Delta^\ddagger H^\ominus = \Delta^\ddagger U^\ominus + \Delta(pV) = \Delta^\ddagger U^\ominus - RT$$

$$\therefore E_a = \Delta^\ddagger H^\ominus + 2RT$$

11.56 试由式(11.9.113)及上题的结论证明双分子气相反应

$$k = \frac{k_B T}{h c^\ominus} e^2 \exp\left(\frac{\Delta^\ddagger S^\ominus}{R}\right) \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad \text{即} \quad A = e^2 \frac{k_B T}{h c^\ominus} \exp\left(\frac{\Delta^\ddagger S^\ominus}{R}\right)$$

证: 根据式(11.9.10)

$$\begin{aligned}
 k &= (k_B T/h) K_c^\ddagger \\
 \therefore K_c^\ddagger &= \exp\left(-\frac{\Delta^\ddagger G^\circ}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta^\ddagger H^\circ - T\Delta^\ddagger S^\circ}{RT}\right) \\
 &= \exp\left(-\frac{\Delta^\ddagger H^\circ}{RT}\right) \exp\left(\frac{\Delta^\ddagger S^\circ}{R}\right) = \exp\left(\frac{\Delta^\ddagger S^\circ}{R}\right) \exp\left(-\frac{E_a - 2RT}{RT}\right) \\
 &= e^2 \exp\left(\frac{\Delta^\ddagger S^\circ}{R}\right) \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)
 \end{aligned}$$

而: $K_c^\ddagger = K_c^\ddagger / c^\circ$

$$\begin{aligned}
 \therefore k &= (k_B T/h) K_c^\ddagger = \left(\frac{k_B T}{hc^\circ}\right) e^2 \exp\left(\frac{\Delta^\ddagger S^\circ}{R}\right) \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \\
 A &= e^2 \left(\frac{k_B T}{hc^\circ}\right) \exp\left(\frac{\Delta^\ddagger S^\circ}{R}\right)
 \end{aligned}$$

11.57 在 500 K 附近, 反应 $\text{H} \cdot + \text{CH}_4 \rightarrow \text{H}_2 + \text{CH}_3$ 的指前因 $A = 10 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 求该反应的活化熵 $\Delta^\ddagger S_m^\circ$ 。

解: 根据上题的结果

$$\begin{aligned}
 A &= e^2 \left(\frac{k_B T}{hc^\circ}\right) \exp\left(\frac{\Delta^\ddagger S^\circ}{R}\right) \Rightarrow \Delta^\ddagger S^\circ = R \left[\ln \frac{A h c^\circ}{k_B T} - 2 \right] \\
 \Delta^\ddagger S^\circ &= R \left[\ln \frac{10^{10} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot h}{500 k_B} - 2 \right] = -74.4 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

11.58 试估算室温下, 碘原子在乙烷中进行原子复合反应的速率常数。已知 298 K 时乙烷的粘度为 $3.26 \times 10^{-4} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

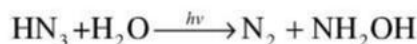
解: 自由基复合反应的活化能可认为近似等于零, 故该反应为扩散控制。

$$\begin{aligned}
 k &= \frac{8RT}{3\eta} = \frac{8 \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298 \text{ K}}{3 \times 3.26 \times 10^{-4} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}} = 2.0266 \times 10^7 \frac{\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}}{\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}} \\
 &= 2.0266 \times 10^7 \frac{\text{kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}}{\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}} = 2.0266 \times 10^{10} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}
 \end{aligned}$$

11.59 计算每摩尔波长为 85 nm 的光子所具有的能量。

$$E = Lh\nu = \frac{Lhc}{\lambda} = \frac{6.02 \times 10^{23} \times 6.626 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8}{85 \times 10^{-9}} = 1.41 \times 10^6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

11.60 在波长为 214 nm 的光照射下, 发生下列反应:



当吸收光的强度 $I_a = 0.0559 \text{ J} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$, 照射 39.38 min 后, 测得 $c(\text{N}_2) = c(\text{NH}_2\text{OH}) = 24.1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。求量子效率。

解: NH_2OH 生成的量等于 HN_3 反应掉的量

$$\begin{aligned}\varphi &= \frac{c(\text{NH}_2\text{OH})}{I_a t / L h \nu} = \frac{c(\text{NH}_2\text{OH}) L h \nu}{I_a t} \\ &= \frac{24.1 \times 10^{-5}}{0.0559 \times 39.38 \times 60} \times \frac{0.1196}{214 \times 10^{-9}} = 1.02\end{aligned}$$

11.61 在 $\text{H}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$ 的光化学反应中, 用 480 nm 的光照射, 量子效率约为 1×10^6 , 试估算每吸收 1 J 辐射能将产生 $\text{HCl}(\text{g})$ 若干摩尔?

解: 产生 1 mol HCl 消耗 0.5 mol H_2 , 根据量子效率的定义

$$\varphi = \frac{n(\text{H}_2)}{E / L h \nu}, \text{ 即 } n(\text{H}_2) = \varphi E / L h \nu$$

$$\begin{aligned}\text{则: } n(\text{HCl}) &= 2n(\text{H}_2) = 2\varphi E / L h \nu = \frac{2\varphi E \lambda}{L h c} \\ &= \frac{2 \times 1 \times 10^6 \times 1}{0.1196 / 480 \times 10^{-9}} = 8.026 \text{ mol}\end{aligned}$$

11.62 以 PdCl_2 为催化剂, 将乙烯氧化制乙醛的反应机理如 §11.14 中络合催化部分所述。试由此机理推导该反应的速率方程:

$$\frac{d[\text{C}_2\text{H}_6]}{dt} = k \frac{[\text{PdCl}_4^{2-}][\text{C}_2\text{H}_4]}{[\text{Cl}^-]^2[\text{H}^+]}$$

推导中可假定前三步为快速平衡, 第四步为慢步骤。

11.63 计算 900℃ 时, 在 Au 表面的催化下分解经 2.5 h 后 N_2O 的压力, 已知 N_2O 的初压为 46.66 kPa。计算转化率达 95 % 所需时间。已知该温度下 $k = 2.16 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 。

解: 根据速率常数的单位知, 该反应为一级反应

$$\begin{aligned}p &= p_0 \exp(-kt) = 46.44 \times \exp(-2.16 \times 10^{-4} \times 2.5 \times 3600) = 6.68 \text{ kPa} \\ t &= -\frac{1}{k} \ln\left(\frac{p}{p_0}\right) = -\frac{1}{2.16 \times 10^{-4}} \ln(1 - 0.95) = 1.39 \times 10^4 \text{ s} = 271 \text{ mins}\end{aligned}$$

11.64 25℃ 时, $\text{SbH}_3(\text{g})$ 在 Sb 上分解的数据如下:

t/s	0	5	10	15	20	25
$p(\text{SbH}_3)/\text{l}$	101.33	74.07	51.57	33.13	14.15	9.42

试证明此数据符合速率方程 $-\frac{dp}{dt} = kp^{0.6}$, 计算 k 。

解: 用二次曲线拟合该数据, 得 $p = 0.09052t^2 - 6.02161t + 101.80393$

t/s	0	5	10	15	20	25
$-\frac{dp}{dt}/\text{kPa}\cdot\text{s}^{-1}$	6.0202	5.1156	4.2109	3.3062	2.4015	1.4958
$\ln(p/\text{kPa})$	4.6184	4.3050	3.9429	3.5004	2.6497	2.2418
$\ln\left(-\frac{dp}{dt}/\text{kPa}\cdot\text{s}^{-1}\right)$	1.7951	1.6323	1.4377	1.1958	0.8761	0.4033

用公式 $\ln\left(-\frac{dp}{dt}/\text{kPa}\cdot\text{s}^{-1}\right)=n\ln(p/\text{kPa})+\ln k$ 拟合, 得到

$$\ln\left(-\frac{dp}{dt}/\text{kPa}\cdot\text{s}^{-1}\right)=0.5447\ln(p/\text{kPa})-0.70666$$

因此, $n=0.5447\approx 0.6$ $k=\exp(-0.70666)=0.4933\text{kPa}^{0.4}\cdot\text{s}^{-1}$

11.65 1100 K 时 $\text{NH}_3(\text{g})$ 在 W 上的分解数据如下:

$\text{NH}_3(\text{g})$ 的初压 p_0/kPa	35.33	17.33	7.73
半衰期 $t_{1/2}/\text{s}$	7.6	3.7	1.7

试证明此反应为零级反应, 求平均 k 。

证: 对数据的分析可以看出, 半衰期与初始压力成正比, 则正是零级反应的特征。

$$t_{1/2}=\frac{p_0}{2k}\Rightarrow k=\frac{p_0}{2t_{1/2}} \text{ 分别为 } 2.3243、2.3419 \text{ 和 } 2.2725\text{kPa}\cdot\text{s}^{-1}。$$

速率常数的平均值 $k=2.313\text{kPa}\cdot\text{s}^{-1}$ 。

第十二章 胶体化学

12.1 如何定义胶体系统？总结交替的主要特征。

解：分散相粒子在某方向上的线度在 $1\sim 100\text{nm}$ 范围内的高度分散系统成为胶体系统。胶体系统的主要特征是高度分散、多相性和热力学不稳定性。

12.2 丁铎尔效应的实质及其产生的条件？

解：丁铎尔效应实质是光的散射作用引起的。粒子的半径小于入射光的波长时才能观察到丁铎尔效应。

12.3 简述斯特恩双电层模型的要点指出热力学电势、斯特恩（stern）电势和 ζ 电势的区别？

解：Stern 模型：固定层+扩散层、三个面、三个电势。具体如下：

1924 年斯特恩提出扩散双电层：

离子有一定的大小；部分反离子被牢固吸附，形成固定吸附层或斯特恩固体面；Stern 面：Stern 层中反离子电性中心所形成的假想面；滑动面：固液两相发生相对移动时界面。

热力学电势 φ_0 ：固体面—溶液本体；Stern 电势 φ_s ：Stern 面—溶液本体； ζ 电势：滑动面—溶液本体

12.4 溶胶能在一定时间内稳定存在的主要原因？

解：分散相粒子的带电、溶剂化作用以及布朗运动是溶胶系统相当长得时间范围内可以稳定存在的主要原因。

12.5 破坏胶体最有效的办法是什么？说明原因。

解：破坏胶体最有效的办法是在溶胶中加入过量的含有高价相反号离子的电解质。这主要是因为电解质的浓度或价数增加时，都会压缩扩散层，是扩散层变薄， ζ 电势降低，斥力势能降低，当电解质的浓度足够大时就会使溶胶发生聚沉；若加入的反号离子发生吸附，斯特恩层内的反离子数目增加，使胶体粒子的带电量降低，而导致碰撞聚沉。过量的电解质加入，还将使胶体粒子脱水，失水化外壳而聚沉。

12.6 K、Na 等碱金属的皂类作为乳化剂时，易于形成 O/W 型的乳状液；Zn、Mg 等高价金属的皂类作为乳化剂时，易于形成 W/O 型的乳状液。

解：乳化剂分子具有一端亲水而另一端亲油的特性，其两端的横截面不等。当它吸附在乳状液的界面面层时，常呈现“大头”朝外，“小头”向里的几何构

型,就如同一个个的楔子密集的钉在圆球上。采用这样的几何构型,可使分散相液滴的表面积最小,界面吉布斯函数最低,而且可以使界面膜更牢固。当 K、Na 等碱金属的皂类作为乳化剂时,含金属离子的一端是亲水的“大头”,非极性的一端是亲油的“小头”,故易于形成 O/W 型的乳状液;而 Zn、Mg 等高价金属的皂类作为乳化剂时,非极性的一端是亲油的“大头”,含金属离子的一端是亲水的“小头”,故易于形成 W/O 型的乳状液。

12.7 某溶胶中粒子平均直径为 $4.2 \times 10^{-9} \text{m}$, 设 25°C 时其黏度 $\eta = 1.0 \times 10^{-3} \text{Pa}\cdot\text{s}$ 。计算。

(1) 25°C 时,胶粒因布朗运动在 1 秒钟内沿 x 轴方向的平均位移;

(2) 胶粒的扩散系数。

解: (1) 根据 Brown 公式 $\bar{x} = \sqrt{\frac{RT}{L} \cdot \frac{t}{3\pi\eta r}}$

$$\text{则: } \bar{x} = \sqrt{\frac{8.314 \times 298.15}{6.02 \times 10^{23}} \cdot \frac{1}{3\pi \times 1.0 \times 10^{-3} \times 2.1 \times 10^{-9}}} = 1.44 \times 10^{-5} \text{m}$$

(2) 根据 Einstein-Brown 位移方程: $D = \frac{\bar{x}^2}{2t}$

$$\text{则: } D = \frac{(1.44 \times 10^{-5})^2}{2 \times 1} = 1.04 \times 10^{-10} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

12.8 某金溶胶粒子的半径为 30nm 。 25°C 时,于重力场中达到平衡,在高度相距 0.1nm 的某指定体积内粒子数分别为 277 个和 166 个,已知金与分散介质的密度分别为 $19.3 \times 10^3 \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ 及 $1.00 \times 10^3 \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ 。试计算阿伏伽德罗常数。

解: 由胶粒在达到沉降平衡时的分布定律

$$\ln \frac{C_2}{C_1} = -\frac{Mg}{RT} \left(1 - \frac{\rho_0}{\rho}\right) (h_2 - h_1)$$

$$\text{则: } M = \frac{RT \ln(C_2 / C_1)}{g(\rho_0 / \rho - 1)(h_2 - h_1)}$$

上式中, M 为胶粒在 $h_2 \sim h_1$ 范围内的平均摩尔质量,其又可由下式算的

$$M = V(\text{粒子}) \rho L = \frac{4}{3} \pi r^3 \rho L$$

$$\begin{aligned}
 \text{故: } L &= \frac{RT \ln(C_2 / C_1)}{\frac{4}{3} \pi r^3 g (\rho_0 - \rho) (h_2 - h_1)} \\
 &= \frac{8.314 \times 298.15 \times \ln(166 / 277)}{\frac{4}{3} \pi \times (3.0 \times 10^{-8})^3 \times 9.8 (1.00 \times 10^3 - 19.3 \times 10^3) \times 1.0 \times 10^{-4}} \\
 &= 6.26 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

12.9 通过电泳实验测定 BaSO_4 溶胶的 ζ 电势。实验中。两极之间电势差为 150V，距离为 30cm，通电 30min 溶胶移动 25.5mm，求该溶胶的 ζ 电势。已知分散介质的相对介电常数 $\epsilon_r = 81.1$ ，黏度 $\eta = 1.03 \times 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ ，相对介电常数 ϵ_r 、介电常数 ϵ 及真空介电常数 ϵ_0 间有如下关系：

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \quad \epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1} \quad 1 \text{ F} = 1 \text{ C} \cdot \text{V}^{-1}$$

$$\text{解: 因为 } \zeta = \frac{\eta v}{\epsilon E}$$

设两电极间的距离为 l ，溶液界面移动的距离为 l_1 ，由题给的条件

$$\epsilon = \epsilon_r \epsilon_0 \quad v = \frac{l_1}{t} \quad E = \frac{V}{l}$$

$$\text{所以 } \zeta = \frac{\eta v}{\epsilon E} = \frac{\eta (l_1 / t)}{\epsilon_r \epsilon_0 (V / l)} = \frac{\eta l_1 l}{\epsilon_r \epsilon_0 V t}$$

$$\zeta = \frac{1.03 \times 10^{-3} \times 2.55 \times 10^{-2} \times 0.3}{81.1 \times 8.854 \times 10^{-12} \times 150 \times 30 \times 60} = 4.06 \times 10^{-2} \text{ V}$$

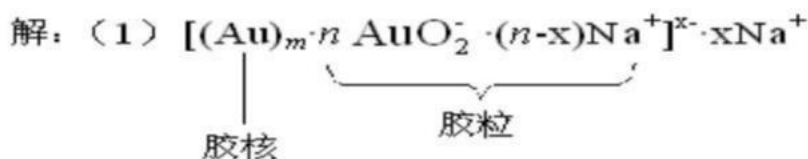
12.10. 在碱性溶液中用 HCHO 和还原 HAuCl_4 以制备金溶胶，反应可表示为：



此处 NaAuO_2 是稳定剂。

(1) 试写出胶团结构式，并标出胶核、胶粒；

(2) 物质的量的浓度相同的 FeCl_3 、 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 和 Mg_2SO_4 溶液，其中沉能力最大的是那种溶液？



(2) FeCl_3

12.11 在 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中加入 Na_2SO_4 溶液制备 BaSO_4 溶胶。分别写出 (1) $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 溶液过量; (2) Na_2SO_4 溶液过量时的胶团结构表示式



解: (1) $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 溶液过量

胶团的结构式: $\left[(\text{BaSO}_4)_m \cdot n\text{Ba}^{2+} \cdot (2n-2x)\text{NO}_3^- \right]^{2x+} \cdot 2x\text{NO}_3^-$

(2) Na_2SO_4 溶液过量时

胶团的结构式: $\left[(\text{BaSO}_4)_m \cdot n\text{SO}_4^{2-} \cdot (2n-2x)\text{Na}^+ \right]^{2x-} \cdot 2x\text{Na}^+$

12.12 在 H_3AsO_3 的稀溶液中通入 H_2S 气体, 生成 As_2S_3 溶胶。已知 H_2S 能电离 H^+ 和 HS^- 。试写出胶团的结构, 比较电解质 AlCl_3 , MgSO_4 和 KCl 对该溶胶聚沉能力大小。

解: 用过量的 H_2S 气体作为稳定剂, H_2S 发生一级解离, 生成 HS^- 离子, 生成的 As_2S_3 胶核优先吸附 HS^- 离子, 胶粒带负电。

则胶团的结构式: $\left[(\text{As}_2\text{S}_3)_m \cdot n\text{HS}^- \cdot x\text{H}^+ \right]^{x-} \cdot x\text{H}^+$

外加电解质中正离子电价越低, 聚沉能力越弱, 聚沉值越大。所以聚沉值由大到小的顺序为: $\text{AlCl}_3 > \text{MgSO}_4 > \text{KCl}$ 。

12.13. 以等体积的 $0.08 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ AgNO_3 和 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ KCl 溶液制备 AgCl 溶胶。

(1) 试写出胶团结构式;

(2) 指明电泳方向;

(3) 加入电解质 MgSO_4 , AlCl_3 , Na_3PO_4 使上述溶胶聚沉, 则电解质聚沉能力大小顺序是什么?

解: (1) 由于 AgNO_3 的浓度大于 KCl 的浓度, 所以等体积混合时, AgNO_3 过量, 生成的 AgI 胶核优先吸附 Ag^+ , 使胶粒带正电, 则胶团的结构式为:

$\left[(\text{AgI})_m \cdot n\text{Ag}^+ \cdot (n-x)\text{NO}_3^- \right]^{x+} \cdot x\text{NO}_3^-$

(2) 因为胶粒带正电, 电泳方向是往负极移动

(3) 聚沉胶粒带正电的溶胶, 外加电解质中负离子价数 (绝对值) 越大, 聚沉能力也越强。所以聚沉能力大小的次序为: $\text{Na}_3\text{PO}_4 > \text{MgSO}_4 > \text{AlCl}_3$ 。

12.14 某带正电和溶胶, KNO_3 作为沉淀剂时, 聚沉值为 $50 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 若用 K_2SO_4 溶液作为沉淀剂, 其聚沉值为多少?

解：根据舒尔策-哈迪价数规则：聚沉值一般可以近似表示为与反离子价数的 6 次方成反比，即有

$$c(\text{聚沉值}) = \frac{50 \times 10^{-3}}{2^6} = 7.8 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

12.15 在三个烧杯中分别盛有 0.02 dm^3 的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶，分别加入 NaCl 、 Na_2SO_4 及 Na_3PO_4 溶液使溶胶发生聚沉，最少需要加入： $1.00 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 NaCl 溶液 0.021 dm^3 ； $5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 Na_2SO_4 溶液 0.125 dm^3 ； $3.333 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 Na_3PO_4 溶液 0.0074 dm^3 。试计算各电解质的聚沉值、聚沉能力之比，并指出胶体粒子的带电符号。

解：聚沉值 c 的计算公式为：电解质

$$c(\text{聚沉值}) = \frac{n(\text{电解质})}{V(\text{溶液}) + V(\text{电解质})}$$

则： $c(\text{NaCl}) = \frac{1 \times 0.021}{0.02 + 0.021} = 0.512 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

$$c(\text{Na}_2\text{SO}_4) = \frac{0.005 \times 0.125}{0.02 + 0.125} = 4.31 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$c(\text{Na}_3\text{PO}_4) = \frac{0.003333 \times 7.4 \times 10^{-3}}{0.02 + 7.4 \times 10^{-3}} = 9.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

聚沉能力为聚沉值的倒数，故三种电解质的聚沉能力之比为：

$$\frac{1}{0.512} : \frac{1}{4.31 \times 10^{-3}} : \frac{1}{9.0 \times 10^{-4}} = 1 : 19 : 570$$

三种电解质的负离子价态不同，聚沉值差别很大。故对 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶聚沉起作用的是负离子。因而胶粒带正电。

12.16 直径为 $1 \mu\text{m}$ 的石英微尘，从高度为 1.7 m 处（人的呼吸带附近）降落到地面需要多长时间？已知石英的密度为 $2.63 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。空气的粘度 $\eta = 1.82 \times 10^{-5} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 。

解：根据斯托克斯方程，并忽略空气的密度 ρ_0 ，石英微尘沉降的速度为：

$$v \approx \frac{2r^2}{9\eta} \rho g$$

则石英降落到地面需要多长时间 t 为。

$$t = \frac{h}{v} = \frac{9\eta h}{2r^2 \rho g}$$

$$t = \frac{9 \times 1.82 \times 10^{-5} \times 1.7}{2 \times (0.5 \times 10^{-6})^2 \times 2.63 \times 10^3 \times 9.8} \approx 6\text{h}$$

12.17 如图所示，在 27℃，膜内高分子水溶液的浓度为 $0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ，膜外 NaCl 的浓度为 $0.5\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ， R^+ 代表不能透过半透膜的高分子正离子；计算膜两边达平衡后，各种离子的浓度和溶液的渗透压。

R^+	Cl^-	⋮	Na^+	Cl^-
0.1	0.1	⋮	0.5	0.5

解：由膜平衡条件： $[\text{Cl}^-]_{\text{左}}[\text{Na}^+]_{\text{左}} = [\text{Cl}^-]_{\text{右}}[\text{Na}^+]_{\text{右}}$

$$(0.1 + x)x = (0.5 - x)(0.5 - x)$$

$$x = 0.2273\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$

所以平衡时，左边： $[\text{Cl}^-] = 0.3273\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ $[\text{Na}^+] = 0.2273\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$

右边 $[\text{Cl}^-] = 0.2727\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ $[\text{Na}^+] = 0.2727\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$

$$\Pi = \Delta cRT$$

$$= [(0.1 + 0.1 + 2x) - 2(0.5 - x)]RT$$

$$= (4x - 0.8)RT$$

$$= (4 \times 0.2273 - 0.8) \times 8.314 \times 300.15$$

$$= 272.5\text{kPa}$$

12.18 实验测得聚乙烯-苯溶液的比浓度黏度 $\eta_{\text{sp}} / \rho_{\text{B}}$ 与溶质的质量浓度 ρ_{B} 的关系如下数据：

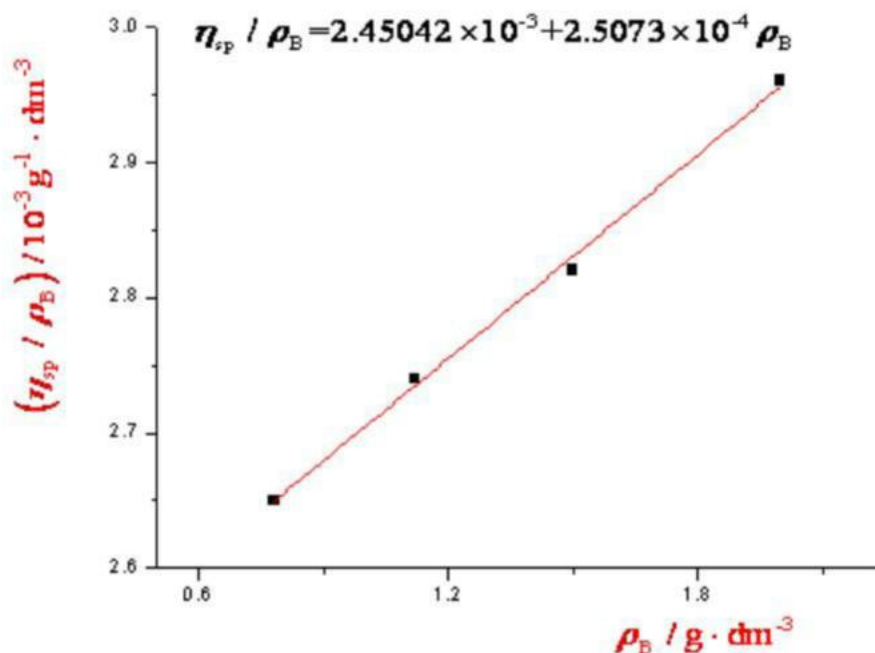
$\rho_{\text{B}} / \text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$	0.78	1.12	1.50	2.00
$(\eta_{\text{sp}} / \rho_{\text{B}}) / 10^{-3} \text{g}^{-1}\cdot\text{dm}^{-3}$	2.63	2.74	2.82	2.96

且已知经验方程式 $[\eta] = KM_r^a$ 中的常数项 $K = 1.03 \times 10^{-7} \text{g}\cdot\text{dm}^3$ 的， $a = 0.74$ ，试计算聚苯乙烯的相对分子质量为若干？

解：在足够稀的高聚物溶液里 $\eta_{\text{sp}} / \rho_{\text{B}}$ 与 ρ_{B} 之间符合下述经验关系式：

$$\eta_{\text{sp}} / \rho_{\text{B}} = [\eta] + \kappa [\eta]^2 \rho_{\text{B}}$$

作 $\eta_{\text{sp}} / \rho_{\text{B}} \sim \rho_{\text{B}}$ 图，外推到 $\rho_{\text{B}} = 0$ ，从而求出 $[\eta]$ 。



由上图可知 $[\eta] = 2.45042 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。

即: $2.45042 \times 10^{-3} = 1.03 \times 10^{-7} M_r^{0.74}$

$$M_r = 8.20 \times 10^5$$

参考题

12.19 在 25°C 下, 一半透膜内, 有 0.1 dm^3 的很稀盐酸水溶液, 其中溶有 $1.3 \times 10^{-3} \text{ kg}$ 的一元大分子酸, 假设它完全解离。膜外是 0.1 dm^3 的纯水, 达到渗透平衡时, 膜外 $\text{pH} = 3.26$, 膜电势为 34.9 mV , 假设溶液为理想溶液, 试计算:

- (1) 膜内的 pH 值;
- (2) 该大分子物质的摩尔质量。

解: (1) 根据膜电势的计算公式, 达膜平衡时, 其膜电位为:

$$E_{\text{膜}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{[H^+]_{\text{内}}}{[H^+]_{\text{外}}}$$

或 $E(\text{膜}) = 0.0592 (\text{pH}_{\text{外}} - \text{pH}_{\text{内}})$, 即: $0.0349 \text{ V} = 0.0592 (3.26 - \text{pH}_{\text{内}})$

得 $\text{pH}_{\text{内}} = 2.67$

(2) 设大分子酸和盐酸在膜内的起始浓度分别为 c_1 和 c_2 , 达平衡后, 盐酸在膜外的浓度为 x , 根据膜平衡条件, 有:

$$[H^+]_{\text{内}} [Cl^-]_{\text{内}} = [H^+]_{\text{外}} [Cl^-]_{\text{外}}$$

即: $(c_1 + c_2 - x)(c_2 - x) = x^2$ (1)

$$\text{因为} \quad -\lg \frac{x}{1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}} = 3.26 \quad x = 5.495 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$\text{已知} \quad -\lg \frac{(c_1 + c_2 - x)}{1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}} = 2.67 \quad c_1 + c_2 - x = 2.14 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

将这两个值代入 (1) 式, 可求得:

$$c_2 = 6.91 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \quad c_1 = 2.00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$\text{因为} \quad c_1 = \frac{m_1}{M_1 \times 0.1 \text{ dm}^3} = \frac{1.3 \times 10^{-3} \text{ kg}}{M_1 \times 0.1 \text{ dm}^3} = 2.00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$M_1 = \frac{1.3 \times 10^{-3} \text{ kg}}{2.00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \times 0.1 \text{ dm}^3} = 6.50 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

膜内大分子酸的摩尔质量为 $6.50 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$

12.20 半透膜两边离子的起始浓度 (单位为 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) 如下(膜两侧溶液体积相等):

Na^+	P^-	⋮	K^+	Cl^-
0.01	0.01	⋮	0.1	0.1

其中 P^- 是不能透过膜的大离子, 试求:

(1) 膜平衡条件;

(2) 膜平衡时各小离子在膜两边的浓度。

解: (1) 膜平衡条件为膜两边离子的化学势相等, 即活度积相等, 在假设活度因子为 1 时, 膜两边离子的浓度积相等, 即:

$$[\text{Na}^+]_{\text{内}} \times [\text{Cl}^-]_{\text{内}} = [\text{Na}^+]_{\text{外}} \times [\text{Cl}^-]_{\text{外}} \quad [\text{K}^+]_{\text{内}} \times [\text{Cl}^-]_{\text{内}} = [\text{K}^+]_{\text{外}} \times [\text{Cl}^-]_{\text{外}}$$

(2) 膜平衡时离子在膜两边浓度分布为:

Na^+	P^-	K^+	Cl^-	⋮	K^+	Na^+	Cl^-
$0.01 - y$	0.01	x	$x - y$	⋮	$0.1 - x$	y	$0.1 - x + y$

其中 y 表示膜内 Na^+ 浓度减小值, x 为膜外 K^+ 浓度减小值, 单位均为 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

根据膜平衡条件有: $(0.01 - y)(x - y) = y(0.1 - x + y)$

$$x(x - y) = (0.1 - x)(0.1 - x + y)$$

解连立方程得: $x = 0.0524 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ $y = 0.00476 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

则: $[\text{Na}^+]_{\text{内}} = 0.00524 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ $[\text{Na}^+]_{\text{外}} = 0.00476 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

$$\begin{aligned} [\text{K}^+]_{\text{内}} &= 0.0524 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} & [\text{K}^+]_{\text{外}} &= 0.0476 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \\ [\text{Cl}^-]_{\text{内}} &= 0.0476 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} & [\text{Cl}^-]_{\text{外}} &= 0.0524 \text{ mol} / \text{dm}^3 \end{aligned}$$