



学风朋辈引领行动中心

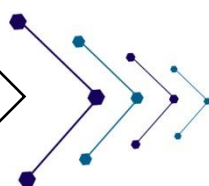
期中复习资料-物化

编写:

王甜, 白文轩, 刘佳洋, 刘文豪,
李子琦, 陆泽康, 郭艳玲, 黄丁旺

汇总: 陆泽康

扫描右侧二维码
关注学风朋辈微信平台
获取课程资料动态





学风朋辈的全称为：北京化工大学学风朋辈引领行动中心，英文名称为：Student Peer Center of Beijing University of Chemical Technology (简称“SPC”)。

学风朋辈隶属于北京化工大学学生工作办公室，接受指导教师管理。对所辖二级学生组织进行管理，对院级学业辅导组织进行指导。学风朋辈的二级学生组织包括化学工程学院学业指导中心、信息科学与技术学院学业指导中心、生命学院学业指导中心、理学院学业指导中心、英国皇家化学会北京化工大学分会等，共同为全体学生服务。

学风朋辈的主要工作是按照学校学风建设的总体要求，开展包括朋辈学业辅导、学业咨询、资源共享、难点解答、学风营造等与学生学业发展相关的工作。

学风朋辈的宗旨是服务我校学生学业发展，致力于营造积极向上、你争我赶、公平竞争的校园学习文化氛围，定时更新学习资源和有效信息，秉承我校校训“宏德博学，化育天工”，用热情及责任进一步推动我校学风建设工作。

按照学习学风建设的总体目标，学风朋辈在发展过程中不断寻求自身的改革创新，根据自身发展需求，现下设朋辈辅导部、发展咨询部、推广宣传部、秘书处、人事部、事务拓展部共六大职能部门。

学风朋辈自成立已开展了多项精品活动：“朋辈学业辅导”、“学业咨询工作坊”、“学习资料发放”、“学霸答疑”、“学霸经验分享会”。同时，本着强化我校学生专业知识技能，提高学生学习主动性和积极性的服务宗旨，学风朋辈已承办了多次学业发展辅导中心“团体工作坊”活动、“学业·职业规划大赛”等特色活动。学风朋辈正以更加积极的姿态协助我校不断完善教学过程中教与学的环节。

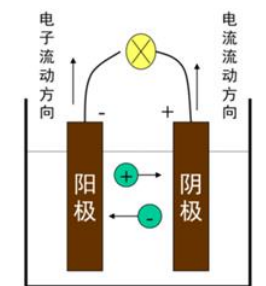
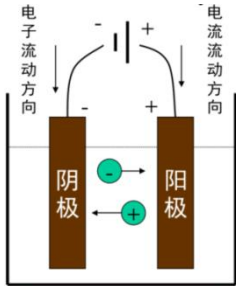
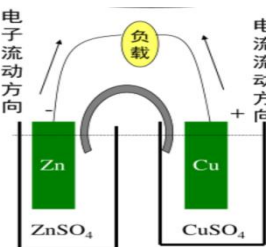
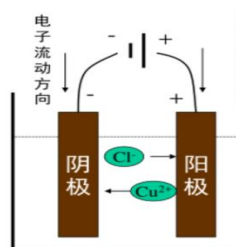
为了及时有效地为我校学子进行学业辅导，分享学习资源。学风朋辈创建了学委网，并拥有自己的微信公众平台(friendsbuct)，定时更新学习资源和有效信息，方便广大学生的学习和生活。

七、电化学

1、电极过程、电解质溶液及法拉第定律

【必备知识点】

(1)、原电池与电解池

	原电池	电解池
定义	利用可自发进行的化学反应设计成的电池对外做功	外界对系统做功使化学反应发生
主要特点	当与外部导体接通时，电极上的反应会自发进行	当外加电势高于分解电压时可使不能自发进行的反应在电解池中强制进行
共同特点	当外电路接通时在电极与溶液的界面上有电子得失的反应发生，溶液内部有离子做定向迁移运动	
能量转换方式	化学能→电能	电能→化学能
导电机理	 <p>原电池导电机理</p>	 <p>电解池导电机理</p>
阴极	正极，发生还原反应	负极，发生氧化反应
阳极	负极，发生氧化反应	正极，发生还原反应
电子流向	在外电路中流动的方向是从阳极到阴极	从外电源的负极流向电解池的阴极
电流流向	从阴极到阳极	从外电源的正极流向电解池的阳极，再通过溶液流到阴极
电势	阴极电势高，阳极电势低	阳极电势高，阴极电势低
举例	<p>丹尼尔电池</p>  <p>阳极 (-) $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$ 阴极 (+) $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$ 电池反应： $Zn + Cu^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + Cu$</p>	<p>电解CuCl₂溶液</p>  <p>阴极 (-) $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$ 阳极 (+) $2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^-$ 电池反应： $Cu^{2+} + 2Cl^- \rightarrow Cu + Cl_2$</p>



注：电位高低分正负，还原氧化分阴阳

(2)、电解质溶液

导体：能导电的物质称导体

第一类导体：电子导体，靠自由电子运动导电。导体本身不发生化学反应。温度升高导电能力下降。

第二类导体：离子导体，靠离子定向移动而导电。在电极和溶液界面上发生化学反应。温度升高导电能力增加。

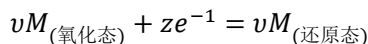
(3)、法拉第定律

$$Q = n_{\text{电}} F$$

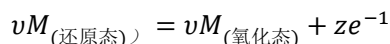
a、式中 Q 表示通过的电荷量（单位为 C ）， $n_{\text{电}}$ 表示电极反应得失电子的物质的量（ mol ）

F 为法拉第常数，其物理意义为 $1mol$ 电子的电荷量，一般计算时 $F = 96500 C \cdot mol^{-1}$

b、当电极反应的通式为



或



时，得法拉第定律的数学表达式

$$Q = zF\xi$$

式中 z 为电极反应的电荷数（即转移电子数），取正值，量纲为1； ν 为化学计量数

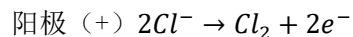
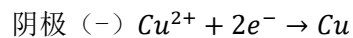
当电极反应的进度为 ξ 时，得失电子的物质的量为 $n_{\text{电}} = z\xi$

c、电荷数 z 和反应进度 ξ 与反应式的写法（即化学计量数的写法有关），但相同电荷量所对应的某物质发生反应的物质的量是相同的，与化学反应计量式的写法无关，即电极上发生化学反应的物质的量是与通过的电荷量成正比。

【常见题型与详解】

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 $27^\circ C$ ， $100kPa$ 下阳极上能析出多少体积的 $Cl_2(g)$ ？

解题思路：



则， $z = 2$

根据： $Q = nzF = It \times$

$$n_{(\text{铜})} = \frac{It}{zF} = \frac{20 \times 15}{2 \times 96500} = 9.326 \times 10^{-2} mol$$

$$\text{因此，} m_{(\text{铜})} = n_{(\text{铜})} \times M_{(\text{铜})} = 9.326 \times 10^{-2} \times 63.546 = 5.927g$$

又因为， $n_{(\text{铜})} = n_{(Cl_2)}$

$$PV_{(Cl_2)} = n_{(Cl_2)}RT$$

$$\text{因此，} V_{(Cl_2)} = \frac{n_{(Cl_2)}RT}{P} = \frac{0.09326 \times 8.314 \times 300}{100 \times 10^3} = 2.328 dm^3$$

【例题】

在电路中串联有两个库仑计，一个是银库仑计，一个是铜库仑计。当有96500C的电荷量通过电路时，问两个库仑计上分别析出多少摩尔的银和铜？

答案：1mol银和0.5mol铜

2、离子的迁移数

【必备知识点】

(1)、电迁移：在电场作用下，溶液中阳离子、阴离子分别向两极运动的现象。

$$Q = Q_+ + Q_- \text{ 或 } I = I_+ + I_-$$

因为阴阳离子运动的速度不同，所以它们分别运载的电荷量也不相等。所以为了表达不同离子对运载电流的贡献引出了离子迁移数的概念。

$$(2)、\text{迁移数: } t_+ = \frac{I_+}{I_+ + I_-} = \frac{v_+}{v_+ + v_-} \quad t_- = \frac{I_-}{I_+ + I_-} = \frac{v_-}{v_+ + v_-}$$

上式表明迁移数主要取决于溶液中离子运动的速度，不过离子的运动速度与很多因素有关。所以给出迁移数的同时要指明相应的温度和浓度条件。浓度较大时，离子直接的相互作用力增强导致阴阳离子的运动速度减慢。

(3)、电迁移率：将离子B在指定溶剂中的电场强度 $E = 1V \cdot m^{-1}$ 时的运动速度，以 u_B 表示，单位为 $m^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$ 。

$$u_B = \frac{v_B}{E}$$

将电迁移率与之前离子运动速度公式相结合可得：

$$t_+ = \frac{u_+}{u_+ + u_-} t_- = \frac{u_-}{u_+ + u_-}$$

重点： $t_+ = \frac{n_{\text{迁移}}}{n_{\text{反应}}}$

(4)、离子迁移数的测定方法

希托夫法

a、定义：通过测定电极附近电解质浓度的变化来确定离子迁移数。

b、装置图如图 7.2.1 所示。

c、计算方法：运用物料守恒进行计算电解前后的物质的量的变化量等于该离子参与电极反应的物质的量和该离子迁移的物质的量

$$n_{\text{电解后}} = n_{\text{电解前}} \pm n_{\text{反应}} \pm n_{\text{迁移}}$$

正负号由离子数量确定增加为+，减少为-，迁入为+，迁出为-。

【常见题型与详解】

题型：题目中通常会间接告诉电解前后的物质的量，还有相应的电极反应和库仑计的银或铜的沉积数量，最后让求出迁移数。

解题思路：

a、利用题中给出的质量、浓度等信息求出电解前后的物质的量。

b、利用电极反应式和库仑计的沉积数来算出参加反应的物质的量。

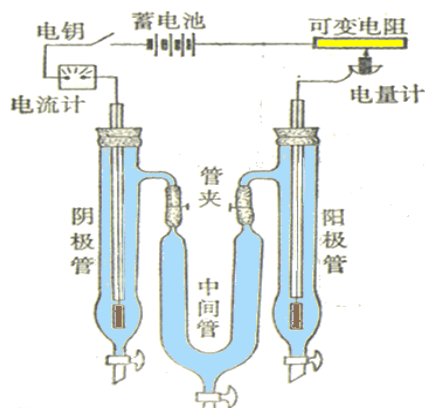


图 7.2.1 迁移数希托夫法测定装置



c、利用公式 $n_{\text{电解后}} = n_{\text{电解前}} \pm n_{\text{反应}} \pm n_{\text{迁移}}$ 和 $t_+ = \frac{n_{\text{迁移}}}{n_{\text{反应}}}$ 来求出迁移数。

【例题】

用 $Pb(s)$ 电极电解 $Pb(NO_3)_2$ 溶液，已知电解前溶液浓度为 $1g$ 水中含有 $1.66 \times 10^{-2}g$ 的 $Pb(NO_3)_2$ 。通电一段时间后，测得与电解池串联的银库仑计中有 $0.1658g$ 银沉积。阳极区的溶液质量为 $62.50g$ ，其中含有 $1.151g$ 的 $Pb(NO_3)_2$ 。试计算 Pb^{2+} 的迁移数。

解： $M[Pb(NO_3)_2] = 331.22g \cdot mol^{-1}$ $M[Ag] = 107.9g \cdot mol^{-1}$

a、电解前阳极区 $Pb(NO_3)_2$ 的物质的量

$$m[Pb(NO_3)_2] = [1.66 \times 10^{-2} \times (62.50 - 1.151)]g = 1.0184g$$

$$n_{\text{电解前}} = \frac{m[Pb(NO_3)_2]}{M[Pb(NO_3)_2]} = \frac{1.0184}{331.22} mol = 3.075 \times 10^{-3} mol$$

电解后阳极区 $Pb(NO_3)_2$ 的物质的量

$$n_{\text{电解后}} = \frac{m[Pb(NO_3)_2]}{M[Pb(NO_3)_2]} = \frac{1.151}{331.22} mol = 3.475 \times 10^{-3} mol$$

b、溶液阳极的电极反应为



因为每当有 $1F$ 的电荷量流过电路时，银库仑计中有 $1mol$ 的 Ag^+ 被还原成 Ag 析出。

$$n_{\text{反应}} = \frac{1}{2} n(Ag) = \frac{1}{2} \times \left(\frac{0.1658}{107.9} \right) mol = 0.7683 \times 10^{-3} mol$$

c、阳极区内， Pb^{2+} 离子迁出，所以是减去 $n_{\text{迁移}}$

$$n_{\text{电解后}} = n_{\text{电解前}} + n_{\text{反应}} - n_{\text{迁移}}$$

$$n_{\text{迁移}} = n_{\text{电解前}} + n_{\text{反应}} - n_{\text{电解后}} = (3.075 + 0.7683 - 3.475) \times 10^{-3} mol$$

$$= 3.683 \times 10^{-4} mol$$

$$t(Pb^{2+}) = \frac{n_{\text{迁移}}}{n_{\text{反应}}} = \frac{3.683 \times 10^{-4} mol}{0.7683 \times 10^{-3} mol} = 0.479$$

3、电导、电导率和摩尔电导

【必备知识点】

(1)、电导及电导率

a、电导 G : $G = \frac{1}{R}$, R 为导体的电阻, G 大说明导电能力强

b、电导率 κ : κ 是单位截面积, 单位长度的电导, 单位 $S \cdot m^{-1}$

$G = \kappa \frac{A}{l}$, A 及 l 分别为导体的截面积及宽度,

c、电导池常数 κ_{cell} : $\kappa_{\text{cell}} = \frac{l}{A}$, 单位 m^{-1} , 对于一个固定的电导池, κ_{cell} 是一个常数

$$G = \frac{\kappa}{\kappa_{\text{cell}}}$$

d、摩尔电导率: 单位浓度的电导率, $\Lambda_m = \frac{\kappa}{c}$, 单位为 $S \cdot m^2/mol$, c 为电解质溶液的物质的量浓度



(2)、摩尔电导率与浓度的关系

a、强电解质的稀溶液：摩尔电导率与其浓度的平方根呈线性关系，可用外推法求得 Λ_m^∞

$$\Lambda_m = \Lambda_m^\infty - A\sqrt{c} \quad \Lambda_m^\infty \text{指的是无限稀释的摩尔电导率}$$

b、弱电解质的稀溶液：溶液浓度降低时，摩尔电导率增加。溶液极稀时，随着溶液浓度的降低，摩尔电导率急剧增加（解离度增大），不呈线性关系，无法用外推法求得 Λ_m^∞

(3)、柯尔劳施离子独立运动规律

a、 $\Lambda_m^\infty = v_+ \Lambda_{m,+}^\infty + v_- \Lambda_{m,-}^\infty$ v_+ , v_- 分别是正、负离子的计量系数； $\Lambda_{m,+}^\infty$, $\Lambda_{m,-}^\infty$ 分别是在无限稀释条件下正、负离子的摩尔电导率

b、 $\Lambda_m^\infty(\text{CH}_3\text{COOH}) = \Lambda_m^\infty(\text{H}^+) + \Lambda_m^\infty(\text{CH}_3\text{COO}^-) = \Lambda_m^\infty(\text{HCl}) + \Lambda_m^\infty(\text{CH}_3\text{COONa}) - \Lambda_m^\infty(\text{NaCl})$

(4)、无限稀释溶液中离子的迁移数

$$t_+^\infty = \frac{v_+ \Lambda_{m,+}^\infty}{\Lambda_m^\infty} \quad t_-^\infty = \frac{v_- \Lambda_{m,-}^\infty}{\Lambda_m^\infty}$$

(5)、电导测定的应用

a、计算弱电解质的 α

$$\alpha = \frac{\Lambda_m}{\Lambda_m^\infty}$$

b、计算难溶盐的溶解度和溶度积

$$\kappa_{\text{难溶盐}} = \kappa_{\text{实验}} - \kappa_{\text{水}}$$

【常见题型与详解】

已知25摄氏度时 $\text{AgBr}(s)$ 的溶度积 $K_{sp} = 6.3 \times 10^{-13}$ ，水的电导率为 $5.497 \times 10^{-6} \text{ s} \cdot \text{m}^{-1}$ ，计算此温度下 AgBr 饱和水溶液的电导率，已知 $\Lambda_m^\infty(\text{Ag}^+) = 61.92 \times 10^{-4} \text{ s} \cdot \text{m}^2/\text{mol}$ ， $\Lambda_m^\infty(\text{Br}^-) = 78.4 \times 10^{-4} \text{ s} \cdot \text{m}^2/\text{mol}$

解答： $\Lambda_m^\infty(\text{AgBr}) = \Lambda_m^\infty(\text{Ag}^+) + \Lambda_m^\infty(\text{Br}^-) = 140.32 \times 10^{-4} \text{ s} \cdot \text{m}^2/\text{mol}$

$$c(\text{AgBr}) = c(\text{Ag}^+) = c(\text{Br}^-) = \sqrt{K_{sp}} = 7.937 \times 10^{-7} \text{ mol/L} = 7.937 \times 10^{-4} \text{ mol/m}^3$$

$$\kappa(\text{AgBr}) = \Lambda_m^\infty(\text{AgBr})c(\text{AgBr}) = 140.32 \times 10^{-4} \times 7.937 \times 10^{-4} = 1.113 \times 10^{-5} \text{ s} \cdot \text{m}^{-1}$$

$$\kappa(\text{AgBr 溶液}) = \kappa(\text{AgBr}) + \kappa(\text{水}) = 1.113 \times 10^{-5} + 5.497 \times 10^{-6} = 1.663 \times 10^{-5} \text{ s} \cdot \text{m}^{-1}$$

4、电解质溶液的活度、活度因子及德拜-休克尔极限公式

【必备知识点】

(1)、电解质的活度及活度系数

$$a_B = a_+^{v_+} \cdot a_-^{v_-} = a_\pm^{v_\pm} = \gamma_\pm \frac{b_\pm}{b^\ominus}$$

$v = v_+ + v_-$ a_B 是整体电解质的活度， a_\pm 是平均离子活度， b_\pm 是平均质量摩尔浓度

(2)、离子强度 I

$I = \frac{1}{2} \sum b_B z_B^2$ ，即溶液中每种离子的质量摩尔浓度 b_B 乘以该离子电荷数 z_B 的平方

(3)、德拜-休克尔极限公式

电解质稀溶液中单个离子活度因子： $\lg \gamma_i = -Az_i^2 \sqrt{I}$

$$\text{平均离子活度因子：} \lg \gamma_\pm = -Az_+ |z_-| \sqrt{I}$$

此公式只适用于稀溶液，25℃时以水为溶液， $A = 0.509(\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})^{-1/2}$

可以看出， γ_\pm 只与电解质价型有关，与电解质本性无关

【常见题型与详解】

已知298.15K时, $AgCl$ 的 $K_{sp} = 1.56 \times 10^{-6}$, 计算(1)纯水中的溶解度 s (2)在0.01mol/L的 KCl 中的 s (3)在0.01mol/L的 KNO_3 中的 s

解答: (1) 纯水中

$$K_{sp} = a_+ \cdot a_- = \gamma_+ S_+ \gamma_- S_- = \gamma_{\pm}^2 \cdot s^2$$

$$\text{由 } I = \frac{1}{2} \sum b_B z_B^2 = 0, \quad \lg \gamma_{\pm} = -A z_+ |z_-| \sqrt{I} \text{ 得, } \gamma_{\pm} = 1$$

$$s = \sqrt{K_{sp}} = 1.25 \times 10^{-5} \text{ mol/kg}$$

(2) 0.01mol/L的 KCl 中(同离子效应)

$$K_{sp} = a_+ \cdot a_- = \gamma_+ S_+ \gamma_- S_- = \gamma_{\pm}^2 \cdot s \cdot (0.01 + s)$$

$$\text{由 } I = \frac{1}{2} \sum b_B z_B^2 = \frac{1}{2} (0.01 + 0.01) = 0.01, \quad \lg \gamma_{\pm} = -A z_+ |z_-| \sqrt{I} \text{ 求得 } \gamma_{\pm}$$

解得 $s = 1.972 \times 10^{-8} \text{ mol/kg}$

(3) 0.01mol/L的 KNO_3 中(盐效应)

$$I = \frac{1}{2} \sum b_B z_B^2 = \frac{1}{2} (0.01 + 0.01) = 0.01$$

由 $\lg \gamma_{\pm} = -A z_+ |z_-| \sqrt{I}$ 求得 γ_{\pm}

$$K_{sp} = a_+ \cdot a_- = \gamma_+ S_+ \gamma_- S_- = \gamma_{\pm}^2 \cdot s^2$$

$$\text{解得 } s = \sqrt{\frac{K_{sp}}{\gamma_{\pm}^2}} = 1.406 \times 10^{-5} \text{ mol/kg}$$

5、可逆电池及其电动势的测定

【必备知识点】

(1)、可逆电池

a、电池的可逆包括三方面:

①化学可逆性(物质可逆): 充、放电反应互为逆反应, 电极可逆。

②热力学可逆性(能量可逆): 电池反应在电流无限小, 即无限接近电化学平衡态下进行。

③实际可逆性: 电池中其他过程要求可逆, 即没有液接电势等因素引起的实际过程不可逆。

严格说来, 两个不同电解质溶液构成的具有液体接界的电池, 都是热力学不可逆的, 液体接界处存在不可逆的离子扩散。

b、IUPAC规定电池表示法

①阳极在左边, 阴极在右边;

②有界面的用“|”表示, 液相接界时用“||”表示, 加盐桥的用“||”或“||”表示;

③同一相中的物质用逗号隔开。

原电池电动势: $E = E_{\text{右}} - E_{\text{左}} (I \rightarrow 0)$

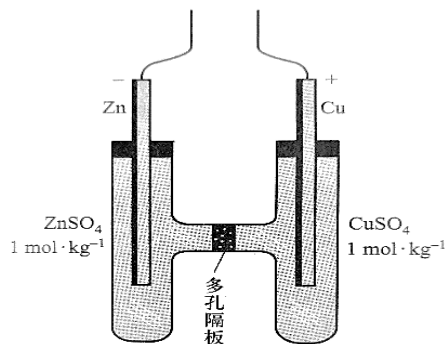
c、要求掌握和理解的两种实际电池

(1) 丹尼尔电池($Cu - Zn$ 电池)

阳极: $Zn - 2e^- \rightarrow Zn^{2+}$

阴极: $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$

电池反应: $Zn + Cu^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + Cu$



电池表示: $Zn|ZnSO_4(a_1)|CuSO_4(a_2)|Cu$

图 7.5.1 丹尼尔电池

丹尼尔电池的电极反应具有可逆性, 在 $I \rightarrow 0$ 、且不考虑液界处的扩散过程的不可逆性时, 可作为可逆电池处理。

体接

(2) 韦斯顿标准电池 (高度可逆电池)

阳极: $Cd + SO_4^{2-} + \frac{8}{3}H_2O(l) \rightarrow CdSO_4 \cdot \frac{8}{3}H_2O(s) + 2e^-$

阴极: $Hg_2SO_4(s) + 2e^- \rightarrow 2Hg(l) + SO_4^{2-}$

电池反应: $Cd + Hg_2SO_4(s) + \frac{8}{3}H_2O(l) \rightarrow 2Hg(l) + CdSO_4 \cdot \frac{8}{3}H_2O(s)$

电池表示: $Cd(\text{汞齐})|CdSO_4 \cdot \frac{8}{3}H_2O(s)|CdSO_4 \text{ 饱和溶液} | Hg_2SO_4(s) | Hg$

电极反应可逆, 没有液接电势, 所以在 $I \rightarrow 0$ 时是高度可逆的电池。

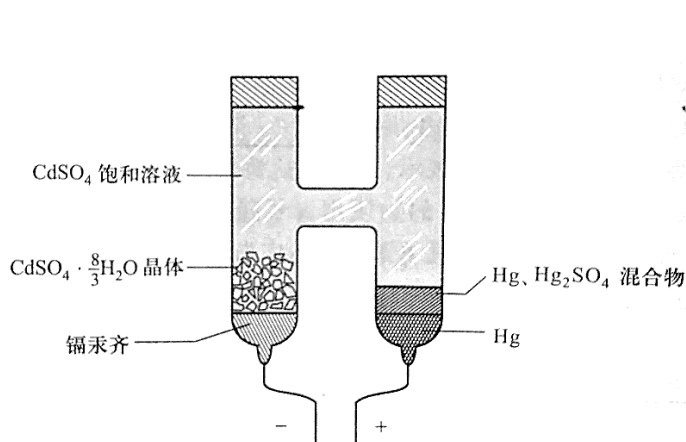


图 7.5.2 韦斯顿标准

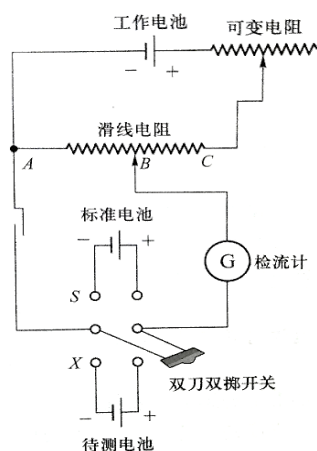


图 7.5.3 波根多夫对消法电路图

优点: 电动势稳定, 随温度改变很小。

用途: 配合电位计测定原电池的电动势。

(2)、电池电动势的测定*

电池电动势的测定必须在电流无限接近于零的条件下进行。

波根多夫对消法: 三个电池 (工作电池、标准电池、待测电池), 一个检流计, 一个滑线电阻。

检流计中无电流通过时: $E_x = E_N \frac{AB}{AB'}$

【常见题型与详解】

将 Zn 、 Cu 直接放入 H_2SO_4 中, 放电时:

Zn 极: $Zn - 2e^- \rightarrow Zn^{2+}$

Cu 极: $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$

总反应: $Zn + 2H^+ \rightarrow Zn^{2+} + H_2$

充电时:

Zn 极: $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$

Cu 极: $Cu - 2e^- \rightarrow Cu^{2+}$

总反应: $2H^+ + Cu \rightarrow H_2 + Cu^{2+}$

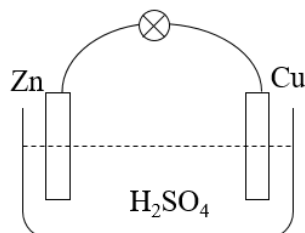


图 7.5.4 $Zn - Cu$ 原电池



电池充放电中, 电极、电池反应均不一样, 所以不是任何电池都具有化学可逆性。

6、原电池热力学

【必备知识点】

(1)、可逆电动势与电池反应的吉布斯函数变

$$\Delta_r G_m = -zFE$$

此式表明一个化学反应的 $\Delta_r G_m < 0$, 则 $E > 0$, 说明自发的化学反应恒温恒压下在原电池中可逆进行时, 吉布斯函数的减少全部转化为对外所做的电功。

(2)、摩尔熵变和电动势温度系数的关系

$$\Delta_r S_m = -\left(\frac{\partial \Delta_r G_m}{\partial T}\right)_p = zF\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$$

$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$ 称为原电池电动势的温度系数, 表示恒压下温度的变化率, 单位为 $V \cdot K^{-1}$

(3)、电池摩尔反应焓变的计算

由 $\Delta_r G_m = \Delta_r H_m - T\Delta_r S_m$ 和前两条公式可以得到 $\Delta_r H_m = -zFE + zFT\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$

注: 之前学习的过程中, 焓变 $\Delta_r H_m$ 等于等压反应热 Q_r , 但是之前的学习中它们相等的一个必要条件是无非体积功的情况下, 而在电池中进行的反应, 存在着非体积功, 所以

$$\Delta_r H_m \neq Q_r$$

(4)、原电池可逆放电时反应热的计算

$$Q_{r,m} = T\Delta_r S_m = zFT\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$$

恒温下电池可逆放电时

若 $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = 0$, $Q_{r,m} = 0$, 电池不吸热也不放热;

若 $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p > 0$, $Q_{r,m} > 0$, 电池从环境吸热;

若 $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p < 0$, $Q_{r,m} < 0$, 电池向环境放热;

(5)、能斯特方程: 表示一定温度下可逆电池的电动势与参加电池反应各组分的活度或逸度之间的关系, 反应了各组分的活度或逸度对电池电动势的影响。

$$E = E^\theta - \frac{RT}{zF} \ln \prod_B a_B^{v_B}$$

注: 电动势 E (强度量) 与电池反应计量式的写法无关, 而吉布斯函数变 $\Delta_r G_m$ (广度量) 却与反应计量式的写法有关。

(6)、标准电动势与反应平衡常数之间的关系

$$E^\theta = \frac{RT}{zF} \ln K^\theta$$

E^θ 为原电池的标准电动势, K^θ 为反应的标准平衡常数。

【常见题型与详解】

题中分别给出原电池阳极阴极的电动势, 在已知温度, 电动势的温度系数等情况下, 求

$\Delta_r H_m$, $\Delta_r G_m$, $\Delta_r S_m$, $Q_{r,m}$, K^θ

解题思路:

a、写出电极反应式判断阴极阳极, 然后求出总反应的标准电极电动势。



b、利用原电池热力学关于 $\Delta_r H_m$, $\Delta_r G_m$, $\Delta_r S_m$, $Q_{r,m}$ 的关系式进行求解, 利用能斯特方程求 K^θ 。

【例题】

25℃时, 电池 $Zn|ZnCl_2(b)|AgCl(s)|Ag$ 的电动势 $E = 0.1015V$ 。已知 $E^\theta(Zn^{2+}|Zn) = -0.7620V$, $E^\theta\{Cl^-|AgCl(s)|Ag\} = -0.2222V$, 电池电动势的温度系数

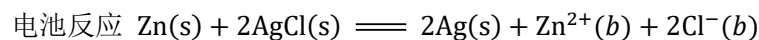
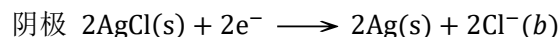
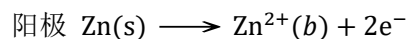
$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = -4.02 \times 10^{-4} V \cdot K^{-1}。$$

(1) 写出电池反应

(2) 计算反应的标准平衡常数 K^θ

(3) 计算电池反应可逆热 $Q_{r,m}$

(1) 电极反应:



(2) 计算平衡常数

$$\ln K^\theta = \frac{zFE^\theta}{RT} = \frac{2 \times 96485 \times [0.2222 - (-0.7620)]}{8.314 \times 298.15} = 76.62$$

$$K^\theta = 1.89 \times 10^{33}$$

(3) 计算电池反应可逆热

$$\begin{aligned} Q_{r,m} &= T\Delta_r S_m = zFT \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = 2 \times 298.15 \times 96485 \times (-4.02 \times 10^{-4}) \\ &= -2.313 \times 10^4 J \cdot mol^{-1} \end{aligned}$$

7、电极电势和液体接界电势

【必备知识点】

(1)、电极电势

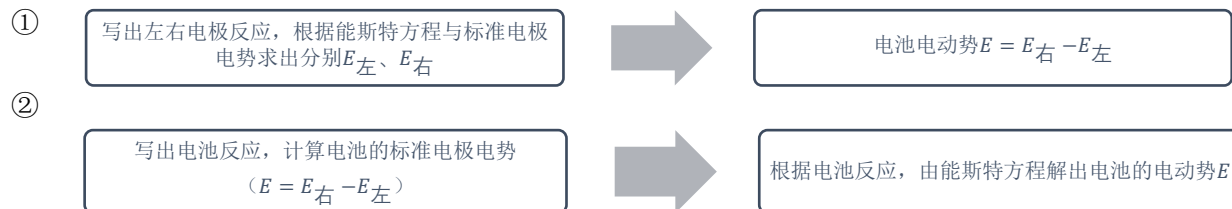
a、标准电极电势: 待测电极的各组分均处于标准状态时, 与标准氢电极组成电池, 待测电极作阴极, 所组成的电池电动势为该待测电极的标准电极电势。(标准氢电极-任意温度、氢气压力为100kPa、 H^+ 活度为1, 规定其电势为0);

b、通过标准电极可知道其他电极的电势, 课本在该章节有相应表格可以查阅, 考试是也应该相应给出, 同时通过标准电极电势根据能斯特方程可算得在不同活度(有时需通过浓度

算出)下的电极电势, 从而做出下一步的计算($E = E^\theta - \frac{RT}{zF} \ln \prod_B a_B^{v_B}$)。

(2)、原电池电动势的计算

a、主体仍是能斯特方程, 不过可以分为以下两种步骤:



(3)、液体接界电势及其消除

a、液接电势、由不同溶液的离子扩散速度不同引起在其界面的电势差。通常“||”“|”如

—) $AgNO_3(a_{\pm, 1}) || AgNO_3(a_{\pm, 2})$ (+来表示其有液体接界, 液接电势为 $E(\text{液接})$)。



b、计算：例：电池(-)Pt|H₂(g, p)|HCl(a₁)|HCl(a₂)|H₂(g, p)|Pt(+)

不存在液接电势时，(由于选取的是氢电极， $E^\theta = 0$) 电池电动势：

$$E = -\frac{RT}{F} \ln \frac{(a_{\pm})_1}{(a_{\pm})_2} = \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_{\pm})_2}{(a_{\pm})_1}$$

液接电势为：

$$E(\text{液接}) = (2t_- - 1) \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_{\pm})_2}{(a_{\pm})_1} (t_- + t_+ = 1)$$

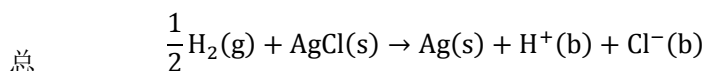
故存在液接电势时电池电动势：

$$E = 2t_- \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_{\pm})_2}{(a_{\pm})_1}$$

c、消除：盐桥，要求：1、不与溶液反应；2、正、负离子迁移数近似相等。

【常见题型与详解】

求某一电极电势：已知Pt|H₂(100kPa)|HCl(b = 0.1)|AgCl|Ag计算 25℃时该电池的电动势
解题思路：



(可知用第二种步骤更易列出活度关系式)

解出电池的电动势E $E = E_+^\theta - E_-^\theta - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} a_{\text{Cl}^-} = 0.35 \text{V}$

$$(V_{\text{H}^+} a_{\text{Cl}^-} = (a_{\pm})^2 = (\gamma_{\pm} \frac{b}{b^\theta})^2)$$

(E_+^θ 、 E_-^θ ， γ_{\pm} 分别从课本7.7.1、7.4.1找出为：0.222V、0V、0.796)

8、电极的种类

【必备知识点】

(1)、第一类电极

a、金属阳离子|金属

例如：① $\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}(\text{s})$ $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$

② $\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}(\text{s})$ $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}$

b、卤素电极

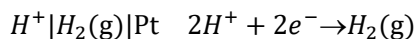
例如： $\text{Cl}^-|\text{Cl}_2|\text{Pt}$ $\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$

$\text{Br}^-|\text{Br}_2|\text{Pt}$ $\text{Br}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Br}^-$

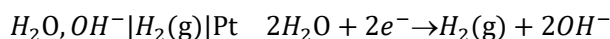
c、气体电极(氢、氧电极)

①氢电极

例如将镀铂黑的铂片浸入含有 H^+ 或 OH^- 的溶液中，并不断通 $\text{H}_2(\text{g})$ 。



标准电极电势： $E^\theta[\text{H}^+|\text{H}_2(\text{g})] = 0$ ，电动势随温度改变很小。

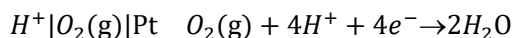




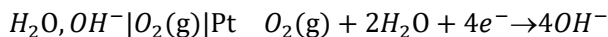
标准电极电势: $E^\theta[H^+|H_2(g)] = \frac{RT}{F} \ln Kw = -0.828V$

②氧电极

例如将镀铂黑的铂片浸入含有 H^+ 或 OH^- 的溶液中, 并不断通 $O_2(g)$ 。



标准电极电势: $E^\theta[H^+|O_2(g)] = 1.229V$

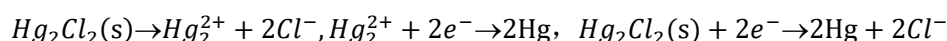


标准电极电势: $E^\theta[O_2(g)|OH^-] = -0.401V$

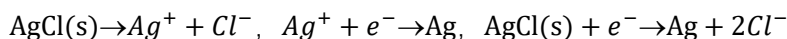
(2)、第二类电极

a、金属-难溶盐电极

例如: ① $Cl^-|Hg_2Cl_2|Hg$

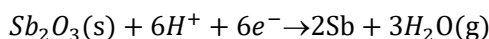


② $Cl^-|AgCl(s)|Ag$

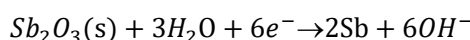


b、金属-难溶氧化物电极

例如: ① $OH^-|AgO(s)|Ag$



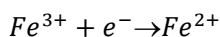
② $OH^-|HgO(s)|Hg$



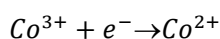
(3)、第三类电极

氧化-还原电极

例如: ① $Fe^{3+}, Fe^{2+}|Pt$



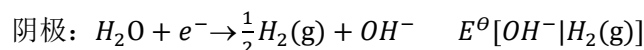
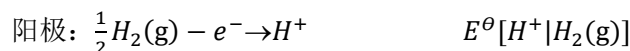
② $Co^{3+}, Co^{2+}|Pt$



【常见题型与详解】

(1)、求解碱性氢电极电势。

构造电池 $Pt|H_2(g)|H^+||OH^-, H_2O|H_2(g)|Pt$



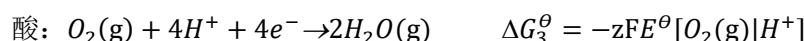
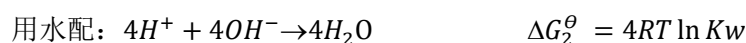
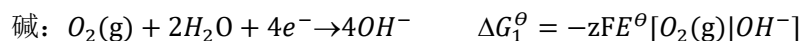
电池反应: $H_2O \rightarrow H^+ + OH^-$

由能斯特方程: $E = E^\theta - \frac{RT}{F} \ln[a(H^+) \cdot a(OH^-)/a(H_2O)] = E^\theta - \frac{RT}{F} \ln Kw$

平衡时 $E = 0$, $E^\theta = E^\theta[OH^-|H_2(g)] - E^\theta[H^+|H_2(g)]$

$E^\theta[H^+|H_2(g)] = 0$, $\therefore E^\theta[OH^-|H_2(g)] = \frac{RT}{F} \ln Kw = -0.828V$

(2)、推导两性氧电极电势关系 $E^\theta[O_2(g)|OH^-] = E^\theta[O_2(g)|H^+] + RT \ln Kw$ 。



$$\text{而 } \Delta G_3^\theta = \Delta G_1^\theta + \Delta G_2^\theta$$

$$\therefore -zFE^\theta[O_2(g)|H^+] = -zFE^\theta[O_2(g)|OH^-] + 4RT \ln Kw$$

$$z = 4, E^\theta[O_2(g)|OH^-] = E^\theta[O_2(g)|H^+] + RT \ln Kw = 0.401V$$

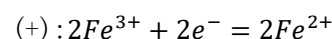
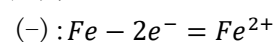
9、原电池的设计

【必备知识点】

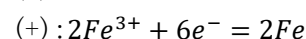
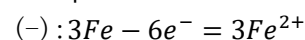
(1)、氧化还原反应

此类反应从总反应式可明显看出电子转移，也可通过添加电解液或是物料来改变电极反应，设计出不同的原电池。

a、以 $2Fe^{3+} + Fe = 3Fe^{2+}$ 为例，该反应可设计为原电池 $Fe|Fe^{2+} || Fe^{2+}, Fe^{3+}|Pt$ ，电极反应为



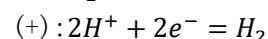
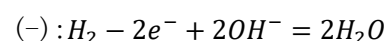
b、若两边加上 $2mol$ 的 Fe 得到 $2Fe^{3+} + 3Fe = 3Fe^{2+} + 2Fe$ ，还可设计为 $Fe|Fe^{2+} || Fe^{3+}|Fe$ ，则电极反应为



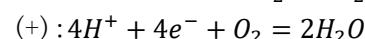
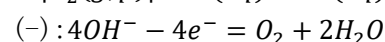
(2)、中和反应

此类反应从表面看为酸碱中和反应，需通过添加电解液或是物料来使电极发生氧化还原反应，可设计出不同的原电池。

a、如 $H^+ + OH^- = H_2O$ ，可在两边加上相同压强的 H_2 变为 $H_2 + H^+ + OH^- = H_2O + H_2$ 使电极上发生氧化还原反应，设计为原电池 $Pt|H_2(g, p)|OH^-(aq) || H^+(aq)|H_2(g, p)|Pt$ ，写出电极反应



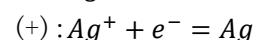
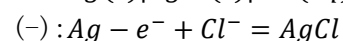
b、也可在两边加上相同压强的 O_2 变为 $O_2 + H^+ + OH^- = H_2O + O_2$ ，设计为原电池 $Pt|O_2(g, p)|OH^-(aq) || H^+(aq)|O_2(g, p)|Pt$ ，则电极反应为



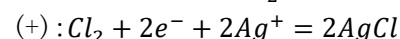
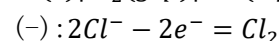
(3)、沉淀反应

此类反应从表面看为沉淀反应，需通过添加电解液或是物料来使电极发生氧化还原反应，可设计出不同的原电池。

a、如 $Ag^+ + Cl^- = AgCl$ ，可在两边加上 Ag 变为 $Ag + Ag^+ + Cl^- = AgCl + Ag$ ，设计为原电池 $Ag(s)|AgCl(s)|Cl^-(aq) || Ag^+(aq)|Ag(s)$ ，电极反应为



b、也可在两边加上相同压强的 Cl_2 变为 $Cl_2 + Ag^+ + Cl^- = AgCl + Cl_2$ ，设计为原电池 $Pt(s)|Cl_2(g, p)|Cl^-(aq) || Ag^+(aq)|Cl_2(g, p)|AgCl(s)$ ，则电极反应为





(4)、扩散反应——浓差电池

此类反应从表面看并没有发生化学反应，只是物质从高浓度向低浓度发生了扩散，如气体、离子的扩散，需通过添加电解液来使电极发生氧化还原反应，可设计出不同的原电池。

a、如 $H_2(g, p_1) = H_2(g, p_2)$ ，可在两边加上相同活度的 H^+ 变为 $H_2(g, p_1) + H^+(a) = H_2(g, p_2) + H^+(a)$ ，设计为原电池 $Pt|H_2(g, p_1)|H^+(aq, a)|H_2(g, p_2)|Pt$ ，电极反应为
 (-): $H_2(g, p_1) - 2e^- = 2H^+(a)$
 (+): $2H^+(a) + 2e^- = H_2(g, p_2)$

b、也可在两边加上相同活度的 OH^- 和 H_2O 变为 $H_2(g, p_1) + OH^-(a_1) + H_2O(a_2) = H_2(g, p_2) + OH^-(a_1) + H_2O(a_2)$ ，设计为原电池 $Pt|H_2(g, p_1)|OH^-(aq, a_1), H_2O(a_2)|H_2(g, p_2)|Pt$ ，则电极反应为
 (-): $H_2(g, p_1) - 2e^- + 2OH^-(aq, a_1) = 2H_2O(a_2)$
 (+): $2H_2O(a_2) + 2e^- = H_2(g, p_2) + 2OH^-(aq, a_1)$

【常见题型与详解】

已知反应: $H_2(g) + HgO(s) = Hg(l) + H_2O(l)$, $\Delta_r G_m^\theta(T) = \left(-1.957 \times 10^5 + \frac{56.90T}{K}\right) J \cdot mol^{-1}$

①将上述反应设计为原电池

解题思路：两边加上 OH^- 作为电解液，写出电极半反应：

(-): $H_2(g) - 2e^- + 2OH^-(a) = 2H_2O(l)$
 (+): $HgO(s) + 2e^- + H_2O(l) = Hg(l) + 2OH^-(a)$

设计为原电池 $Pt|H_2(g)|OH^-(a)|Hg(l)|HgO(s)|Pt$

②求 $p(H_2) = 0.5p^\theta$ 时，电池在 $298.15K$ 的电动势、以及该电池在 $298.15K$ 可逆放电 $1F$ 时与环境交换的热量。

解题思路: $E = E^\theta - \frac{RT}{zF} \ln \frac{1}{\frac{p_{H_2}}{p^\theta}} = -\frac{\Delta_r G_m^\theta}{zF} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{1}{\frac{p_{H_2}}{p^\theta}} = 0.917V$

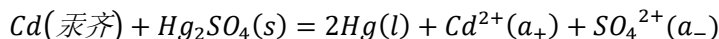
$$\Delta_r S_m = zF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = zF \left(\frac{\partial E^\theta}{\partial T} \right)_p - R \ln 2 = \Delta_r S_m^\theta - R \ln 2 = -62.66 J \cdot mol^{-1} K^{-1}$$

由于可逆放电 $1F$ 时，发生 $0.5mol$ 反应，所以

$$Q_r = 0.5T \Delta_r S_m = [0.5 \times 298 \times (-62.66)] J = -9.341 kJ$$

【例题】

已知电池反应：



该电池的标准电极电势随温度变化的关系为：

$$\frac{E^\theta}{V} = 1.01845 - 4.05 \times 10^{-5} \left(\frac{T}{K} - 293.15 \right) - 9.5 \times 10^{-7} \left(\frac{T}{K} - 293.15 \right)^2 - 1 \times 10^{-8} \left(\frac{T}{K} - 20 \right)^3,$$

T 为温度

①将上述反应设计为原电池

②计算此反应在 $298K$ 时的 $\Delta_r G_m^\theta$ 和 $\Delta_r C_{p,m}$

答案：

① $Pt|Cd(\text{汞齐})|CdSO_4(aq)|Hg_2SO_4(s)|Hg(l)|Pt$

② $\Delta_r G_m^\theta = -196.5 kJ \cdot mol^{-1}$, $\Delta_r C_{p,m} = -92.07 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$

10、分解电压

【必备知识点】

(1)、分解电压

a、定义：使电解质在两极持续不断分解所需的最小外加电压

b、理解： $\Delta G < 0$ 的自发反应可设计为原电池，而 $\Delta G > 0$ 的非自发反应须环境对系统做功方可使反应发生。在使用电解池进行电解反应时，外加电压往往需要大于某一值后方可使反应进行。图 7.10.1 为电解盐酸水溶液的电压与电流的测量实验装置，由图 7.10.2 可看出电压加到某一数值后电流方随电压直线上升，同时两极出现气泡；受电极反应速率及离子在电解质溶液中传输速率的限制，当电压增大到某一程度电流将不再随之增加。

(2)、析出电势

a、定义：外加电压等于分解电压时，两极的电极电势分别称为电极产物的析出电势。

b、理解：电解电极反应

阴极： $H^+ + 2e^- = H_2(g)$

阳极： $2Cl^- - 2e^- = Cl_2(g)$

总电解反应： $H^+ + 2Cl^- = H_2(g) + Cl_2(g)$

上述电解产物与在溶液中的相应离子形成原电池 $Pt|H_2(g, p)|Cl_2(g, p)|Pt$ ，产生的电动势与外电压相反，称为反电动势。外加电压很小时，分解产物慢慢向外扩散使得反电动势小于外加电压，电路中有微小电流流过；外加电压达到分解电压时，液体内部电解产物达到大气压强而呈气泡逸出，此时反电动势最大，此后再增大外加电压，电流就随其直线上升，满足

$I = \frac{V - E_{max}}{R}$ ， R 为电解池的电阻。

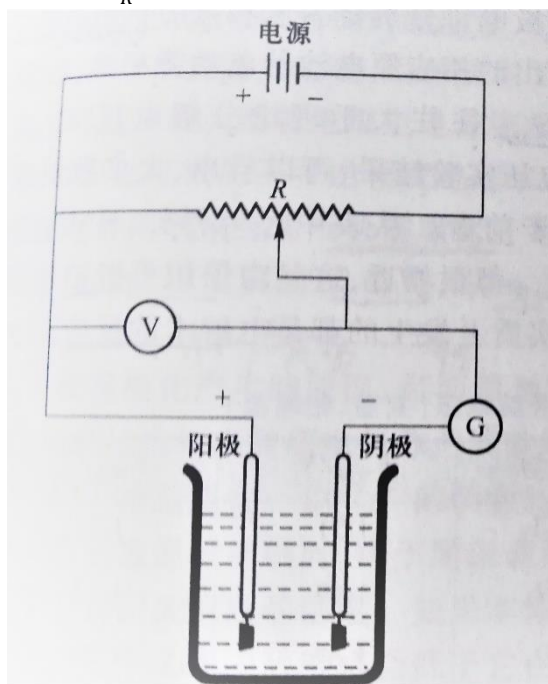


图 7.10.1 测定分解电压的装置

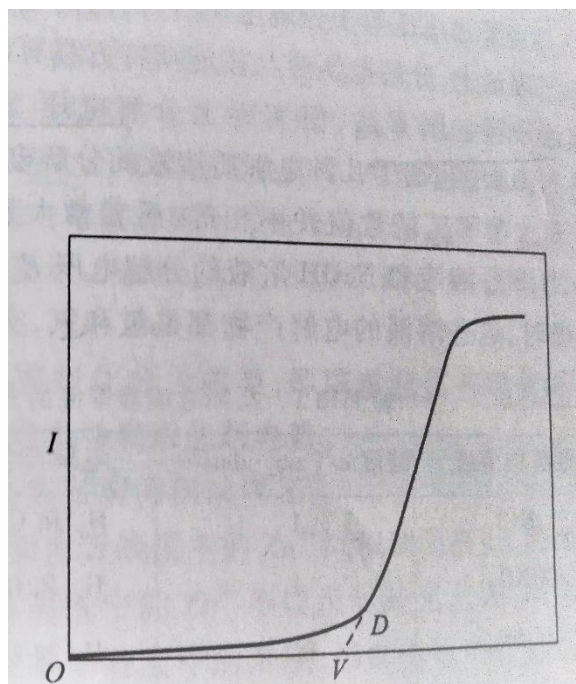


图 7.10.2 测定分解电压的电流-电压曲线

【常见题型与详解】

298K 时电解含有 $FeCl_2(b = 0.01 mol \cdot kg^{-1}, \gamma_{\pm} = 1)$ ， $CuCl_2(b = 0.02 mol \cdot kg^{-1}, \gamma_{\pm} = 1)$

的溶液，电解过程中不断搅拌，超电势忽略不计。试问：

① 何种金属首先析出；

② 第二种金属析出时，第一种金属离子在溶液中的浓度为多少？

解题思路：



$$E\{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}\} = E^\theta\{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}\} + \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{Cu}^{2+}} = 0.29\text{V}$$

$$E\{\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}\} = E^\theta\{\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}\} + \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{Fe}^{2+}} = -0.499\text{V}$$

因为 $E\{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}\} > E\{\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}\}$ ，所以Cu先析出。

$$E^\theta\{\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}\} = E^\theta\{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}\} + \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{Cu}^{2+}}$$

解得

$$a_{\text{Cu}^{2+}} = 4.214 \times 10^{-29}$$

11、极化作用

【必备知识点】

(1)、基本概念

a、电极极化：当没有电通过流电极时，电极电势即可逆电极电势称为平衡电极电势；当有电流通过电极时，电极电势发生偏离平衡电极电势的现象叫电极极化；

b、超电势：在某一电流下，实际电极电势与平衡电极电势之差的绝对值，称为超电势或过电压，用 η 表示。

c、产生原因：浓差极化、电化极化

(2)、含极化的计算

a、塔菲尔公式（经验式）： $\eta = a + b \lg j$ 式中a、b为经验常数（如果出到，会给出）

b、计算：

反应可逆

$$E(\text{电解}) = E(\text{可逆})$$

$$\text{电解池} \quad E(\text{电解池}) = E(\text{阳、可逆}) + \eta(\text{阳}) - E(\text{阴、可逆}) - \eta(\text{阴}) + IR$$

反应不可逆

$$\text{原电池} \quad E(\text{原电池}) = E(\text{阳、可逆}) + \eta(\text{阳}) - E(\text{阴、可逆}) - \eta(\text{阴}) - IR$$

$$\text{电流正负不同} \quad \eta(\text{阳}) > 0, \eta(\text{阴}) < 0$$

【例题】

(1)、(本章课后习题 30) 25℃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：

$$\eta[\text{H}_2(\text{g})]/\text{V} = 0.472 + 0.118 \lg \left[\frac{j}{A \cdot \text{cm}^{-2}} \right]$$

$$\eta[\text{O}_2(\text{g})]/\text{V} = 1.062 + 0.118 \lg \left[\frac{j}{A \cdot \text{cm}^{-2}} \right]$$

问当通过的电流为 1mA 时，外加电压若干。

答：1、电解池 $\text{Pt}|\text{H}_2(\text{g}, 100\text{kPa})|\text{H}^+(\text{b} = 2.0)|\text{O}_2(\text{g}, 100\text{kPa})|\text{Pt}$

查表的该电池电动势为 1.229V 即为理论分解电压

2、代入计算得 $\eta[\text{H}_2(\text{g})] = 0.118\text{V}$ ， $\eta[\text{O}_2(\text{g})] = 0.708\text{V}$

$$\begin{aligned} E(\text{电解池}) &= E(\text{阳、可逆}) + \eta(\text{阳}) - E(\text{阴、可逆}) - \eta(\text{阴}) + IR = E^\theta + \eta(\text{阳}) - \eta(\text{阴}) + IR \\ &= 1.229 + 0.118 - (-0.708) + 1 \times 10^{-3} \times 100 = 2.155\text{V} \end{aligned}$$



12、电解时的电极反应

【必备知识点】

电解时：阳极（正极），极化电势低的物质优先被氧化

阴极（负极），极化电势高的物质优先被还原

外加电压 $E_{\text{分解}} = E_{+(\text{极化})} - E_{-(\text{极化})}$

【常见题型与详解】

电解 $a_{\pm} = 1$ 的 ZnSO_4 水溶液，锌电极作阴极， Zn^{2+} 和 H^+ 哪个优先被还原？

解：由 $a_{\pm} = 1$ 可知 $a(\text{Zn}^{2+}) = a(\text{SO}_4^{2-}) = 1$ ， $a(\text{H}^+) \approx \sqrt{K_w} = 10^{-7}$

$\text{Zn}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Zn}$ $E[\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}] = E^\theta[\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}] = -0.7628\text{V}$

$2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2$ $E[\text{H}^+|\text{H}_2(g)] = E^\theta[\text{H}^+|\text{H}_2(g)] + 0.05916 \lg a(\text{H}^+) = -0.414\text{V}$

$E[\text{H}^+|\text{H}_2(g)] > E[\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}]$ ，似乎 H^+ 应优先被还原。

但 H_2 在 Zn 极超电势 $\eta_{\text{阴}} = 0.7\text{V}$

$\therefore E[\text{H}^+|\text{H}_2(g)\text{极化}] = E[\text{H}^+|\text{H}_2(g)\text{平衡}] - \eta_{\text{阴}} = -0.414 - 0.7 = -1.114\text{V}$ ，故 Zn^{2+} 优先被还原。



十、界面现象

1、界面张力

【必备知识点】

(1)、基本概念及术语

a、表面现象：在相界面上发生的物理化学现象都称为表面现象。

产生的原因：物质表面分子与内部分子受力不同。

b、分散度：物质的分散度越高其表面积就越大，分散度一般用比表面积表示。

比表面积：每单位体积的物质所具有的表面积。用 A_s 表示： $A_s = \frac{A}{V}$

c、界面与表面

界面：任意两相的接触面。

表面：物质与真空、本身的饱和蒸气或含饱和蒸气的空气之间的接触面。

d、相界面的特殊性质

液体内部分子之间相互作用力相互抵销；表面层分子相互作用力与体相不同。

对于高度分散的物质，具有较大的比表面积，可产生较特殊的表面性质。

(2)、液体的表面功

$$\gamma = \frac{\delta W_r'}{dA_s}$$

在等温等压组成一定时，可逆增加物质的表面积需要对系统作非体积功。

(3)、液体的表面张力

$$\gamma = \frac{F}{2l}$$

a、沿液体表面，垂直作用于单位长度上的紧缩力，用 γ 表示。

b、平液面：表面张力的方向总是平行于液面。

弯曲液面：表面张力的方向总是在弯曲液面上，与液面相切。

(4)、表面吉布斯函数

a、比表面吉布斯函数

$$\gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial A_s} \right)_{T, p}$$

单位： $J \cdot m^{-2}$

b、热力学公式

$$dU = TdS - pdV + \sum u_B dn_B + \gamma dA_s$$

$$dH = TdS + Vdp + \sum u_B dn_B + \gamma dA_s$$

$$dA = -SdT - pdV + \sum u_B dn_B + \gamma dA_s$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum u_B dn_B + \gamma dA_s$$

得

$$\gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial A_s} \right)_{T, p, n_B(\alpha)} = \left(\frac{\partial U}{\partial A_s} \right)_{S, V, n_B(\alpha)} = \left(\frac{\partial H}{\partial A_s} \right)_{S, p, n_B(\alpha)} = \left(\frac{\partial A}{\partial A_s} \right)_{T, V, n_B(\alpha)}$$



系统可通过减少界面面积或降低界面张力来降低界面吉布斯函数。

(5)、影响表面张力的因素

a、表面张力与物质本身的性质有关(分子之间相互作用力越大, 表面张力越大);

b、表面张力与接触物质的性质有关;

(纯水 $\gamma = 72.57 \times 10^{-3} \text{N/m}$)

(水-苯 $\gamma = 35.0 \times 10^{-3} \text{N/m}$)

c、表面张力与温度、压力、分子运动速度、分散度等有关。(T升高, 分子间力减小, 表面张力降低, 临界状态, 气液相界面消失, 表面张力为零。)

【常见题型与详解】

在293.15K、101.325KPa下, 把半径为 $1 \times 10^{-3} \text{m}$ 的汞分散成半径为 $1 \times 10^{-9} \text{m}$ 的小汞滴, 试求此过程系统表面吉布斯函数变(ΔG)。已知293.15K时汞的表面张力为 $0.4865 \text{N} \cdot \text{m}^{-1}$ 。

解题思路:

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

因为分散前后的体积不变, 故

$$\frac{4}{3}\pi r_1^3 = N \frac{4}{3}\pi r_2^3$$

即

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

$$\Delta G = \int_{A_1}^{A_2} \gamma dA = \gamma(A_2 - A_1) = \gamma(N4\pi r_2^2 - 4\pi r_1^2) = 4\pi\gamma(Nr_2^2 - r_1^2) = 4.114 \text{J}$$

2、弯曲液面的附加压力及其后果

【必备知识点】

(1)、弯曲液面的附加压力——拉普拉斯方程

$$\text{液面} \begin{cases} \text{平液面} \\ \text{弯曲液面} \begin{cases} \text{凸液面} \\ \text{凹液面} \end{cases} \end{cases}$$

a、附加压力

将任何弯曲液面凹面一侧的压力以 $p_{\text{内}}$ 表示, 凸面一侧的压力以 $p_{\text{外}}$ 表示, 则 $p_{\text{内}} > p_{\text{外}}$, 两者之差称为附加压力, 即

$$\Delta p = p_{\text{内}} - p_{\text{外}} \quad (\Delta p \text{ 总为正值})$$

附加压力产生的根本原因: 表面张力的存在。

b、拉普拉斯方程

拉普拉斯方程:

$$\Delta p = \frac{2\gamma}{r} \quad (r \text{ 总取正值})$$

表明: 弯曲液面的附加压力与液体表面张力成正比, 与曲率半径成反比, 曲率半径越小, 附加压力越大。



适用条件：计算小液滴或液体中的小气泡的附加压力。（对于空气中的肥皂泡，因其有内、

外两个气—液界面，故附加压力 $\Delta p = \frac{4\gamma}{r}$ ）。

c、毛细现象

毛细现象产生原因：弯曲液面的附加压力。

液体在毛细管中变化的高度：

$$h = \frac{2\gamma \cos\theta}{r\rho g}$$

式中， γ 为液体的表面张力； ρ 为液体密度。

①当 $\theta < 90^\circ$ ，液体能润湿管壁，呈凹液面，在毛细管中上升；（在一定温度下，毛细管越细、液体的密度越小、液体对管壁的润湿性越好（即接触角 θ 越小），则液体在毛细管中上升的越高。

②当 $\theta > 90^\circ$ ，液体不能润湿管壁，呈凸液面， h 为负值，其绝对值是液面在管内下降的深度。（如玻璃毛细管插入水银中）

（2）、微小液滴的饱和蒸气压——开尔文公式

a、在一定温度和外压下：

平液面：纯液体有一定的饱和蒸气压

弯曲液面：液体饱和蒸气压与相同条件下平液面的不同，不仅与物质的本性、温度及外压有关，还与弯曲液面的曲率半径有关。

b、开尔文公式——微小液滴的饱和蒸气压

$$RT \ln \frac{p_r}{p} = \frac{2\gamma M}{\rho r} = \frac{2\gamma V_m}{r}$$

式中， ρ 为液体的密度， M 为摩尔质量， V_m 为摩尔体积。

对于凹液面： $RT \ln \frac{p_r}{p} = -\frac{2\gamma V_m}{r}$ （凹液面的曲率半径越小，与其形成平衡的饱和蒸气压将越小）

c、开尔文公式的应用

①解释表面效应 { 某液体若能润湿毛细管管壁，则在管内将形成凹液面
毛细管凝结现象
硅胶等多孔性物质作为干燥剂使用

②气—固液面的计算（计算结果精度不高，但有一定的参考意义）

（3）、亚稳状态及新相的生成

亚稳状态：热力学不稳定状态，但是在一段时间内能存在和出现（一旦新相生成，亚稳状态就将消失，系统最终达到稳定状态。）

a、过饱和蒸汽

①定义：按照相平衡条件应该凝结成液体而实际未凝结的蒸气



②产生原因：凝结之初产生的液滴（新相）极其微小，其蒸气压远远大于形成平液面时的蒸气压。

③避免蒸气过饱和方法：当蒸气中有灰尘存在或是容器的内表面比较粗糙是，可以为蒸气的凝结提供“中心”，生成液滴时就能避开最初尺寸极小的阶段，液滴更易于生成及长大。

（人工降雨原理：当云层中的水蒸气达到饱和或过饱和状态时，向云层中喷洒微小的 AgI 颗粒，使之成为水蒸气的凝结中心，是新相（水滴）生成时所需要的过饱和程度大大降低，水蒸气就容易凝结成水滴而落向大地。）

b、过热液体

①定义：按照相平衡条件应当沸腾而实际不沸腾的液体

②产生原因：液体沸腾产生气相时，最初产生的气泡的尺寸非常微小，弯曲液面的附加压力等界面效应十分显著，使气泡难以形成，液体中无新相种子（气泡）存在，则即使达到沸点也不能沸腾。

③避免液体过热方法：在液体中投入一些素烧瓷片或毛细管等，此类材料的孔道中储存有气体，加热时可作为新相种子，绕过最初产生极微小气泡的困难阶段，是液体的过热程度大大降低。

c、过冷液体

①定义：按照相平衡条件应当凝固而未凝固的液体

②产生主要原因：一定温度下，微小晶体的饱和蒸气压大于普通晶体的饱和蒸气压。

③避免方法：向过冷液体中加入小晶体作为新相种子，使液体迅速凝固成晶体。

玻璃体：黏度较大的液体在过冷程度很大时形成的非结晶状态的固体。

d、过饱和溶液

①定义：在一定温度下，溶液浓度已超过了饱和浓度，而仍未析出晶体的溶液

②原因：同样温度下小颗粒晶体的溶解度大于普通晶体溶解度（小颗粒晶体的饱和蒸气压恒大于普通晶体的饱和蒸气压）。

③弊端：在结晶操作中，若溶液的过饱和度太大，一旦开始结晶，将会迅速生成许多很细小的晶粒，对后续的过滤和洗涤等操作不利。

④避免方法：生产中常采用向结晶器中投入小晶体作为新相种子的方法，防止溶液发生过饱和以获得较大颗粒的晶体。

e、亚稳状态的利用——保留物质的一些特性

金属的淬火：将金属制品加热到一定温度使之形成某种结构，然后将其放入水、油或其他介质中迅速冷却，使高温时的特殊结构保存下来，这种结构在室温属于亚稳状态，但可长期保持。

【常见例题与详解】

（1）、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 $58.91 \times 10^{-3} \text{N} \cdot \text{m}^{-1}$ 。

a、水中存在的半径为 $0.1 \mu\text{m}$ 的小气泡；



b、空气中存在的半径为 $0.1\mu\text{m}$ 的小液滴；

c、空气中存在的半径为 $0.1\mu\text{m}$ 的小气泡。

解：根据 $\Delta p = \frac{2\gamma}{r}$

$$\text{a、} \Delta p = \frac{2\gamma}{r} = \frac{2 \times 58.91 \times 10^{-3}}{0.1 \times 10^{-6}} = 1.178 \times 10^3 \text{ kPa}$$

$$\text{b、} \Delta p = \frac{2\gamma}{r} = \frac{2 \times 58.91 \times 10^{-3}}{0.1 \times 10^{-6}} = 1.178 \times 10^3 \text{ kPa}$$

c、空气中存在的小气泡有内外两个表面，且 $r_{\text{内}} = r_{\text{外}}$ ，

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

(2)、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谁的饱和蒸气压的 4 倍时，计算：

a、开始形成水滴的半径；

b、每个水滴中所含水分子的个数。

解：a、根据开尔文公式： $RT \ln \frac{p_r}{p} = \frac{2\gamma M}{\rho r}$

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

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

【例题】

(1)、在293.15K时，将直径为 0.1mm 的玻璃毛细管插入乙醇中。需要在管内加多大的压力才能阻止液面上升？若不加任何压力，平衡后毛细管内液面的高度为多少？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 $9.8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$ 。设乙醇能够很好地润湿玻璃。

答案：892Pa，0.115m

(2)、293.15K时，水的饱和蒸气压为 2.337 kPa ，密度为 $998.3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ，表面张力为 $72.75 \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ 。试计算此温度下，直径为 $0.1\mu\text{m}$ 的玻璃毛细管中水的饱和蒸气压。设水能够完全润湿玻璃（接触角 $\theta \approx 0^\circ$ ）

答案：2.287kPa

3、固体表面

【必备知识点】

(1) 吸附定义

a、吸附剂：具有吸附能力的物质。

b、吸附质：被吸附的物质。

c、固体吸附：在一定条件下，一种物质的分子、原子或离子自动的附着在某种固体或液体表面的现象。



d、固体吸附分类

物理吸附：吸附剂与吸附质间靠范德华力相互作用。

化学吸附：吸附剂与吸附质间靠化学键相互作用。

(2) 等温吸附 (等温吸附线)

吸附量：单位质量的吸附剂吸附气体的物质的量 n 或其在标准状况下所占有的体积 V 。

$$n^a = \frac{n}{m}$$

$$V^a = \frac{V}{m}$$

m —— 吸附剂质量

n —— 吸附达平衡时被吸附气体的物质的量

V —— 吸附达平衡时被吸附气体在标准状况下的体积

单位分别为 mol/kg 和 m^3/kg

(3) 等温吸附经验式

a、弗罗因德利希公式

$$V^a = kp^a$$

n 和 k 是经验常数，在指定的吸附系统，都是温度的函数。此式适用于中压范围。

$$\text{取对数得 } \log_{10} V^a = \log_{10} k + n \log_{10} p$$

以 $\log_{10} V^a$ 对 $\log_{10} p$ 作图，可得一直线，由直线的斜率和截距可求出 n 和 k 。

b、朗缪尔单分子层吸附理论及吸附等温式

① 基本假设：单分子层吸附；固体表面是均匀的；被吸附的分子间无相互作用力；吸附平衡是动态平衡

② 朗缪尔吸附等温式：



k_1 和 k_{-1} 分别代表吸附与解吸的速率常数， A 代表气体， M 代表固体表面， AM 代表吸附状态

θ 为任一瞬间固体表面覆盖的分数，称为覆盖率 $\theta = \frac{\text{已被吸附质覆盖的固体表面积}}{\text{固体的总表面积}}$

由以上得朗缪尔吸附等温式：

$$\theta = \frac{bp}{1 + bp}$$

式中 $b = \frac{k_1}{k_{-1}}$, 单位 Pa^{-1} ，称为吸附系数

V^a 代表覆盖率为 θ 时的平衡吸附量， V_m^a 是饱和吸附量，则 $\theta = \frac{V^a}{V_m^a}$

朗缪尔等温式的另一形式：

$$V^a = V_m^a \frac{bp}{1 + bp} \quad \text{或} \quad \frac{1}{V^a} = \frac{1}{V_m^a} + \frac{1}{V_m^a b} \cdot \frac{1}{p}$$

【常见题型与详解】

已知在 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 的分压力为 13.375kPa ，其平衡吸附量为 $82.5\text{dm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ 。试求：

a、朗缪尔吸附等温式中的 b 值；

b、 CHCl_3 的分压为 6.6672kPa 时，平衡吸附量是多少？



解：a、由朗缪尔吸附等温式得 $V^a = V_m^a \frac{bp}{1+bp}$

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

b、由 a 中结果，同样利用朗缪尔吸附等温式可得

$$V^a = V_m^a \frac{bp}{1+bp} = \frac{0.5459 \times 6.6672 \times 93.8}{1 + 0.5459 \times 6.6672} = 73.58 \text{ dm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$$

注：熟记朗缪尔吸附等温式以及式子中的每个符号的含义

4、固—液界面

【必备知识点】

(1)、接触角与杨氏方程

a、接触角的定义：当一液滴在固体表面上不完全展开时，在气、液、固三相汇合点，固—液界面的水平线与气—液界面的水平线之间的夹角 θ 。

b、杨氏方程——三种表面张力在水平方向上的平衡

$$\gamma^s = \gamma^{sl} + \gamma^l \cos \theta$$

(2)、润湿现象

a、润湿：润湿是固体表面上的气体被液体取代的过程。

按润湿程度分为沾湿、浸湿及铺展。

b、沾湿：气—固界面和气—液界面消失，形成固—液界面

$$\Delta G_a = \gamma^{sl} - \gamma^l - \gamma^s \quad (\text{自发过程: } \Delta G_a < 0)$$

$$\text{沾湿功: } W_a' = -\Delta G_a$$

c、浸湿：气—固界面完全被固—液界面取代。

$$\Delta G_i = \gamma^{sl} - \gamma^s \quad (\text{自发过程: } \Delta G_i < 0)$$

$$\text{浸湿功: } W_i' = -\Delta G_i$$

d、铺展

$$\Delta G_s = \gamma^{sl} + \gamma^l - \gamma^s \quad (\text{自发过程: } \Delta G_s < 0)$$

$$\text{铺展系数: } S = -\Delta G_s = \gamma^s - \gamma^{sl} - \gamma^l \begin{cases} S < 0, \text{不能铺展} \\ S \geq 0, \text{能铺展} \end{cases}$$

$$\text{e、接触角条件} \begin{cases} \text{沾湿过程: } \theta \leq 180^\circ \\ \text{浸湿过程: } \theta \leq 90^\circ \\ \text{铺展过程: } \theta = 0^\circ \text{或不存在} \end{cases}$$

(3)、固体自溶液中的吸附

$$\text{三种作用力} \begin{cases} \text{固体与溶质分子} \\ \text{固体与溶剂分子} \\ \text{溶质分子与溶剂分子} \end{cases}$$

a、固体自溶液中对溶质的吸附量



$$n^a = \frac{V(C_0 - C)}{m}$$

式中, n^a ——单位质量的吸附剂在溶液平衡浓度为 c 时的吸附量;

m ——吸附剂的质量

V ——溶液体积

C_0 ——吸附前溶液平衡浓度

C ——吸附后溶液平衡浓度

b、固体自稀溶液中的吸附——单分子层吸附

①朗缪尔吸附等温式: $2n^a = \frac{n_m^a bc}{1+bc}$

式中, b ——吸附系数

n_m^a ——单分子层饱和吸附量

②罗因德利希公式: $n^a = kc^n$

式中, k 、 n 为两个经验常数

c、溶液吸附的影响因素

①极性: 极性吸附剂总是易于从非极性溶剂中吸附极性溶质。

硅胶(极性吸附剂)——吸附量: 乙酸 > 丙酸 > 丁酸 > 戊酸

活性炭(非极性吸附剂)——吸附量: 戊酸 > 丁酸 > 丙酸 > 乙酸

②溶解度: 溶解度越小的物质越容易被固体表面吸附;

③界面张力: 使界面张力降低较多的物质, 更容易被固体表面吸附;

d、吸附量——吸附质在表面的浓度与在溶液本体的浓度之差。

$\left\{ \begin{array}{l} \text{正吸附: 吸附质在表面的浓度} > \text{本体浓度} \\ \text{零吸附: 吸附质在表面的浓度} = \text{本体浓度} \\ \text{负吸附: 吸附质在表面的浓度} < \text{本体浓度} \end{array} \right.$

【常见例题与详解】

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

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。

(2)、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;



解:

$$(1) S = -\Delta G = -(\gamma_{H_2O} + \gamma_{H_2O-Hg} - \gamma_{Hg}) \\ = -(72.75 + 375 - 486.5) = 38.75 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1} > 0, \text{ 故能铺展。}$$

(2) 同理可求:

$$S = -\Delta G = -(\gamma_{Hg} + \gamma_{H_2O-Hg} - \gamma_{H_2O}) \\ = -(486.57 + 375 - 2.75) = -788.75 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1} < 0, \text{ 故不能铺展。}$$

5、溶液表面

【必备知识点】

(1)、溶液表面吸附现象

溶液吸附: 在任意两相之间的界面层中, 某种物质的浓度自动发生变化的现象。

表面活性物质: 能显著降低溶液表面张力的物质

表面惰性物质: 能使表面张力增加的物质

(2)、表面过剩量

单位面积的表面层中, 所含溶质的物质的量与同量溶剂在溶液本体中所含溶质物质的量的差值, 称为溶质的表面过剩或表面吸附量。

α 和 β 相中溶质的物质的量为 n^α 和 n^β , n^σ 为表面相 σ 中溶质的过剩量, n_0 为该物质的总的物质的量, A_s 为相界面面积

$$n^\alpha = V^\alpha C^\alpha \quad n^\beta = V^\beta C^\beta \\ n^\sigma = n_0 - (n^\alpha + n^\beta)$$

表面吸附(吸附量) $\Gamma = \frac{n^\sigma}{A_s} (\text{mol} \cdot \text{m}^{-2})$, Γ 可以是正值也可以是负值。若 β 相为气相, 即 $n^\alpha \gg n^\beta$, 则

$$\Gamma = \frac{n_0 - n^\sigma}{A_s} (\text{mol} \cdot \text{m}^{-2})$$

(3)、吸附作用

正吸附: 加入溶质后表面张力降低, 溶质从溶液本体自动富集于表面的现象。

负吸附: 加入溶质后表面张力升高, 溶质从表面自动进入溶液本体的现象。

(4)、吉布斯吸附公式

$$\Gamma = - \frac{C}{RT} \frac{d\gamma}{dC}$$

Γ 表面吸附量: 单位表面层所含物质的量与本体所含物质的量的差值。

$$\text{正吸附: } \frac{d\gamma}{dC} < 0, \Gamma > 0$$

$$\text{负吸附: } \frac{d\gamma}{dC} > 0, \Gamma < 0$$

$$\text{无吸附: } \frac{d\gamma}{dC} = 0, \Gamma = 0$$

(5)、吸附等温线 (一般符合朗缪尔单分子层吸附)

$$\Gamma = \frac{\Gamma_\infty Kc}{(1 + Kc)}$$

K 为经验常数, 与溶质的表面活动有关



Γ_{∞} 为溶质单分子层吸附时的饱和吸附量

【常见题型与详解】

295.15K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 皆为常数。

a、试求该溶液中丁酸的表面吸附量 Γ 和浓度 c 的关系;

b、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 $c = 0.200 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时的 Γ 为多少?

c、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, 试计算在液面上每个丁酸分子所占的截面积为多少?

解: a、由丁酸水溶液的 $\gamma = \gamma_0 - a \ln(1 + bc)$ 得

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

$$\text{由吉布斯吸附等温式得 } \Gamma = -\frac{c}{RT} \left(\frac{d\gamma}{dc}\right)_T \quad \text{所以 } \left(\frac{d\gamma}{dc}\right)_T = -\frac{\Gamma RT}{c}$$

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

b、当 $c = 0.200 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时, 由 a 中结果

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

c、当 $b \gg 1$ 时, 则

$$\Gamma = \frac{c}{RT} \frac{ab}{1+bc} = \frac{c}{RT} \frac{a}{c} = \frac{a}{RT} \quad \text{与浓度无关} \quad \text{所以吸附已达到饱和}$$

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

因为为单分子层吸附, 所以截面积

$$S_m = \frac{1}{\Gamma_m N_A} = \frac{1}{6.02 \times 10^{23} \times 5.393 \times 10^{-6}} = 3.08 \times 10^{-19} \text{ m}^2$$

解题思路:

1、测不同浓度溶液得表面张力 $\gamma \sim C$;

2、作曲线得斜率 $\frac{d\gamma}{dc}$;

3、根据吉布斯吸附公式算出 $\Gamma \sim C$;

4、根据朗缪尔吸附等温式计算出单分子层饱和吸附量 Γ_{∞} ;

5、表面活性剂分子得截面积 $a_m = \frac{1}{(\Gamma_{\infty} \cdot L)}$



十一、化学动力学

1、化学反应的反应速率及速率方程

【必备知识点】

(1)、反应速率

a、定义:单位体积的转化速率

$$v = \frac{1}{v_B V} \cdot \frac{dn_B}{dt} = \frac{1}{v_B} \cdot \frac{dc_B}{dt} \text{ (恒容)}$$

b、生成速率: $v_B = \frac{dc_B}{dt}$

消耗速率: $v_A = -\frac{dc_A}{dt}$

注: 对于特定的反应来说, 其反应速率是唯一确定的, 与组分选择无关, 但是其反应物的消耗速率和产物的生成速率与组分的选择相关, 并各自的化学计量数的绝对值成正比。

c、气体反应的反应速率

$$v_p = \frac{1}{v_B} \cdot \frac{dp_B}{dt} \text{ (恒容)}$$

d、生成速率: $v_{p,B} = \frac{dp_B}{dt}$

消耗速率: $v_{p,A} = -\frac{dp_A}{dt}$

e、气相液相反应速率之间的关系: $v_p = vRT$

(2)、基元反应

基元反应为组成一切化学反应的基本单元, 是作用在分子或原子水平上的反应, 基元反应能够表现出一个化学反应的机理。化学反应方程一般为化学计量方程, 不代表基元反应。

(3)、质量作用定律

a、反应分子数: 基元反应方程式中各反应物分子个数之和称为反应分子数。

b、反应速率常数

对于单分子反应 $A \rightarrow \text{产物}$, 满足 $v = kc_A$

对于多分子反应 $aA + bB + \dots \rightarrow \text{产物}$, 满足 $v = kc_A^a c_B^b \dots$, 此式为质量作用定律。

其中 k 称为反应速率常数, 并且反应速率与温度有关与浓度无关。

c、质量作用定律只适用于基元反应, 如果同一物质出现在机理多个基元反应之中, 其净消耗速率是几个基元反应的总和。

(4)、反应级数

若 $aA + bB + \dots \rightarrow \text{产物}$

$v = kc_A^{n_A} c_B^{n_B} \dots$ 此式为化学反应速率方程的一般形式

其中 n_A, n_B 为反应分级数, 量纲为 1, 反应总级数 (简称反应级数) 为 $n = n_A + n_B + \dots$

反应级数表示浓度对反应速率影响的大小, 级数越大, 表示浓度对反应速率的影响越大。

反应速率常数 k 的单位收到反应级数的影响为 $(\text{mol} \cdot \text{m}^{-3})^{1-n} \cdot \text{s}^{-1}$, 对于一些题目需要通过 k 的单位来判断反应级数。

(5)、气体分压表示的速率方程

a、

对于气体, 若 $aA \rightarrow \text{产物}$

$$v = k_{p,A} p_A^n$$

k_p 为基于分压的反应速率常数, 单位为 $\text{Pa}^{1-n} \cdot \text{s}^{-1}$

b、气相液相反应速率常数之间的关系: $k_A = k_{p,A} (RT)^{n-1}$



2、速率方程的积分形式

【必备知识点】

(1)、零级反应

反应速率与反应物 A 浓度的零次方成正比，即反应速率与反应物的浓度无关

$$-\frac{dc_A}{dt} = kc_A^0 = k \quad \text{积分后得 } c_{A,0} - c_A = kt$$

其中，k 的单位为 $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$

(2)、半衰期 $t_{\frac{1}{2}}$

a、反应物反应掉一半的时间，一般求解时把 $c_A\left(\frac{t}{2}\right) = \frac{c_{A,0}}{2}$ 代入积分式中

b、零级反应的半衰期为 $t_{\frac{1}{2}} = \frac{c_{A,0}}{2k}$

(3)、转化率 x_A

某一时刻反应物 A 反应掉的分数

$$x_A = \frac{c_{A,0} - c_A}{c_{A,0}}$$

(4)、一级反应

a、对于反应 $aA \rightarrow \text{产物}$ ，反应速率与反应物 A 浓度的一次方成正比

$$v = -\frac{1}{a} \frac{dc_A}{dt} = kc_A \quad -\frac{dc_A}{dt} = k_A c_A$$

式中 $k_A = ak$

对上式积分后得 $\ln \frac{c_{A,0}}{c_A} = k_A t$

b、一级反应的常用公式

$$\ln \frac{1}{1 - x_A} = k_A t$$

c、一级反应的半衰期

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k_A}$$

(4)、二级反应

a、对于反应 $aA \rightarrow \text{产物}$ ，或 $aA + bB \rightarrow \text{产物}$

反应速率与反应物 A 浓度的平方成正比，或与 A 和 B 的浓度的乘积成正比

$$v = -\frac{1}{a} \frac{dc_A}{dt} = kc_A^2 = -\frac{1}{b} \frac{dc_B}{dt} = kc_A c_B \quad k \text{ 的单位是 } \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

b、一种反应物时， $aA \rightarrow \text{产物}$

$$-\frac{dc_A}{dt} = akc_A^2 = k_A c_A^2$$

$$\text{积分后得 } \frac{1}{c_A} - \frac{1}{c_{A,0}} = k_A t \quad \text{或} \quad \frac{1}{c_{A,0}} \cdot \frac{x_A}{1 - x_A} = k_A t$$

半衰期

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



b、两种反应物时, $aA + bB \rightarrow \text{产物}$

当 $\frac{c_{B,0}}{c_{A,0}} = \frac{b}{a}$ 时

$$-\frac{dc_A}{dt} = \frac{b}{a} akc_A^2 = bkc_A^2 = k_B c_A^2$$

或

$$-\frac{dc_B}{dt} = \frac{a}{b} bkc_B^2 = akc_B^2 = k_A c_B^2$$

$$\frac{k_B}{k_A} = \frac{b}{a}$$

当 $\frac{c_{B,0}}{c_{A,0}} \neq \frac{b}{a}$ 时

$$\frac{1}{ac_{B,0} - bc_{A,0}} \ln \frac{c_B/c_{B,0}}{c_A/c_{A,0}} = kt$$

(4)、n 级反应

a、只有一种反应物, $aA \rightarrow \text{产物}$ 或者 $\frac{c_A}{a} = \frac{c_B}{b} = \dots, aA + bB \dots \rightarrow \text{产物}$

$$-\frac{dc_A}{dt} = k_A c_A^n$$

积分得 $\frac{1}{n-1} \left(\frac{1}{c_A^{n-1}} - \frac{1}{c_{A,0}^{n-1}} \right) = k_A t$

半衰期

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)k_A c_{A,0}^{n-1}}$$

【常见题型与详解】

在一个体积为 V 的真空容器中通入 $2\text{mol}A(g)$ 和 $1\text{mol}B(g)$, $350K$ 时发生下列反应 $2A(g) + B(g) \rightarrow D(g)$, 反应前 p 总为 60kPa , 50min 后反应系统的 p 总为 40kPa , 实验测出此反应的速率

方程可表示为 $-\frac{dp_B}{dt} = k_B p_A p_B$

试求 (1) k_B 及 150min 时系统的总压力

(2) 若反应速率用浓度变化表示为 $-\frac{dc_B}{dt} = k_{c,B} c_A c_B$, 则速率常数 $k_{c,B}$ 为若干?

解: (1) 因为 $n_{A,0} = 2\text{mol}$, $n_{B,0} = 1\text{mol}$, $\frac{n_{A,0}}{n_{B,0}} = \frac{v_A}{v_B}$, 所以 $\frac{n_A}{n_B} = \frac{p_A}{p_B} = 2$

反应前 p 总为 60kPa

	$p_{A,0} = 40\text{kPa}$		$p_{B,0} = 20\text{kPa}$
	$2A(g)$	+	$B(g) \rightarrow D(g)$
$t = 0$	40kPa		20kPa
$t = t$	$40\text{kPa} - 2p$		$20\text{kPa} - p$

$$-\frac{dp_B}{dt} = \frac{dp}{dt} = k_B (40\text{kPa} - 2p)(20\text{kPa} - p) = 2k_B (20\text{kPa} - p)^2$$

$$\int_0^p \frac{dp}{(20\text{kPa} - p)^2} = \int_0^t 2k_B dt$$

$$\frac{1}{20kpa - p} - \frac{1}{20kpa} = 2k_B t$$

已知当 $t = 50min$ 时, 总压 $p = (40kpa - 2p) + (20kpa - p) + p = 60kpa - 2p = 40kpa$

解出 $p = 10kpa$, 代入得 $k_B = \frac{10kpa}{2 \times 50min \times 20kpa(20kpa - 10kpa)} = 5 \times 10^{-7} pa^{-1} \cdot min^{-1}$

$t = 150min$ 时代入解得, $p = 15kpa$

相应总压为 $p = 60kpa - 2 \times 15kpa = 30kpa$

(2) $p = cRT$

$$-\frac{dc_B}{dt} = k_{c,B} c_A c_B = 2k_{c,B} c_B^2$$

$$-\frac{dp_B}{dt} = k_{p,B} p_A p_B = 2k_{p,B} p_B^2$$

得 $k_{c,B} = k_{p,B} RT = 5 \times 10^{-7} \times 8.314 \times 350 = 1.455 \times 10^{-3} m^{-3} \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1}$

3、速率方程的确定

【必备知识点】

(1)、尝试法 (积分法)

某一反应的 C_A 与 t 之间的关系适合于哪一级的速率方程积分式, 从而确定该反应的反应级数。

①将实验数据 $[(t_i, C_{A,i}), i = 1, 2, \dots]$ 中的每一点代入各级速率方程积分式, 求出反应速率常数 k_i 。若对应于某一级速率方程求得的 k_i ($i = 1, 2, \dots$) 近似相等, 则可认为该速率方程的级数即为所研究反应的反应级数。

②利用各级反应速率方程积分形式的线性关系来确定反应的级

数。该方法对实验所得到的数据 $[(t_i, C_{A,i}), i = 1, 2, \dots]$ 分别作

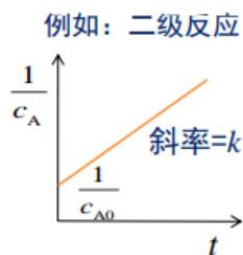


图 11.3.1 积分法线性方程

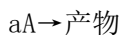
$\ln C_A - t$ ($n = 1$) 图, 及 $\frac{1}{C_A^{n-1}} - t$ ($n \neq 1$) 图, 呈现出线性关系的图对应于正确的速率方

程。反应速率常数通过直线的速率得到。由于二级反应最常见, 通常首先尝试 $\frac{1}{C_A} - t$ 图。

③根据直线的相关系数, 确定反应级数 n , 由直线斜率得速率常数 k 。

(2)、半衰期法

对于反应



实验数据: t_0, t_1, t_2, \dots

$C_{A0}, C_{A1}, C_{A2}, \dots$

在 $C_A - t$ 曲线上取值得实验数据:

$C'_{A0}, C''_{A0}, C'''_{A0}, \dots$

$t'_1, t''_1, t'''_1, \dots$

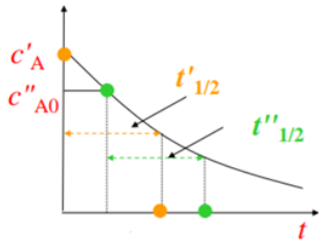
采用

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k}$$

或

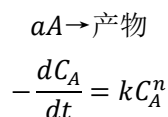
$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{2^{n-1} - 1}{k(n-1)C_{A0}^{n-1}} = \frac{A}{C_{A0}^{n-1}}$$

来确定级数。

	一级反应	非一级反应
半衰期公式	$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k}$	$t_{\frac{1}{2}} = \frac{2^{n-1} - 1}{k(n-1)C_{A0}^{n-1}} = \frac{A}{C_{A0}^{n-1}}$
半衰期的特点	$t_{\frac{1}{2}}$ 与初始浓度无关	取对数得 $\ln t_{\frac{1}{2}} = \ln A + (1-n)\ln C_{A0}$ 即 $\ln t_{\frac{1}{2}}$ 与 $\ln C_{A0}$ 成正比
半衰期曲线	 <p>图 11.3.2 半衰期法$c \sim t$曲线</p>	
方法	直线斜率可以求得级数 n ，截距可求得速率常数 k 。	

(3)、初始速率法（微分法）

对于反应



取对数得

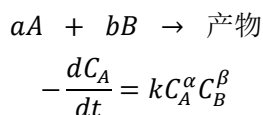
$$\ln \left(-\frac{dC_A}{dt} \right) = \ln \frac{k}{[k]} + n \ln \frac{C_A}{[C]}$$

实验数据: $t_0, t_1, t_2, t_3, \dots$

$C_{A0}, C_{A1}, C_{A2}, C_{A3}, \dots$

(4)、隔离法

对于反应



若初浓度 $C_{A0} \ll C_{B0}$ ，则

$$-\frac{dC_A}{dt} = k'C_A^\alpha$$

确定级数 α 及速率常数 k' 的方法同 $aA \rightarrow \text{产物}$ 的反应，由 k' 进一步可得到级数 β 和速率常数 k 。

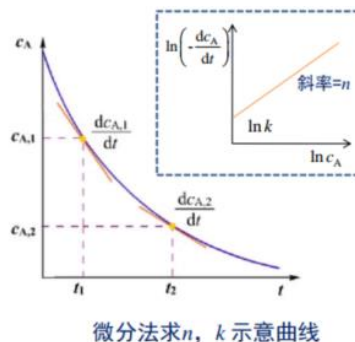


图 11.3.3 微分法求 n, k 示意曲线



(5)、总结

$$\textcircled{1} \text{aA} \rightarrow \text{产物} \left\{ \begin{array}{l} \text{尝试法} \begin{cases} \ln C_A - t \quad (n=1) \\ \frac{1}{C_A^{n-1}} - t \quad (n \neq 1) \end{cases} \\ \text{半衰期法} \begin{cases} t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k} \quad (n=1) \\ t_{\frac{1}{2}} = \frac{2^{n-1}-1}{k(n-1)C_{A0}^{n-1}} = \frac{A}{C_{A0}^{n-1}} \quad (n \neq 1) \end{cases} \\ \text{初始速率法: } -\frac{dC_A}{dt} = kC_A^n \rightarrow \ln \frac{-\frac{dC_A}{dt}}{\left[\frac{C}{t}\right]} = \ln \frac{k}{[k]} + n \ln \frac{C_A}{[C]} \end{array} \right.$$

② $\text{aA} + \text{bB} \rightarrow \text{产物}$ 孤立浓度法

$$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A^\alpha C_B^\beta \rightarrow -\frac{dC_A}{dt} = k'C_A^\alpha$$

【常见题型与详解】

A 和 B 之间发生一气相简单碰撞反应，反应物 B 是大大过量，实验测得 50℃ 时，反应物的初浓度和半衰期如下：

数据组	①	②	③	④
$p_{A0}/[\text{KPa}]$	1.33	1.33	2.66	2.00
$p_{B0}/[\text{KPa}]$	66.66	33.33	33.33	166.65
$t_{\frac{1}{2}}/[\text{min}]$	80	160	80	213

写出该反应的速率方程，求各级数及速率常数。

解题思路：

第一步，反应速率方程：

$$-\frac{dp_A}{dt} = kp_A^\alpha p_B^\beta$$

第二步，求 A 的级数 (B 大大过量)

$$-\frac{dp_A}{dt} = k'p_A^\alpha$$

由半衰期法：

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k}$$

或

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{2^{\alpha-1} - 1}{k'(\alpha - 1)p_{A0}^{\alpha-1}}$$

数据组	①	②	③	④
$p_{A0}/[\text{KPa}]$	1.33	1.33	2.66	2.00
$p_{B0}/[\text{KPa}]$	66.66	33.33	33.33	166.65
$t_{\frac{1}{2}}/[\text{min}]$	80	160	80	213

得

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{k'p_{A0}}$$

即可得到 $\alpha = 2$

第三步，求 B 的级数



$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{k' p_{A0}} = \frac{1}{k p_{B0}^{\beta} p_{A0}}$$

数据组	①	②	③	④
$p_{A0}/[KPa]$	1.33	1.33	2.66	2.00
$p_{B0}/[KPa]$	66.66	33.33	33.33	166.65
$t_{\frac{1}{2}}/[min]$	80	160	80	213

$$\frac{\left(t_{\frac{1}{2}}\right)_1}{\left(t_{\frac{1}{2}}\right)_2} = \frac{80}{160} = \left[\frac{(p_{B0})_2}{(p_{B0})_1}\right]^{\beta} = \left(\frac{33.33}{66.66}\right)^{\beta}$$

得 $\beta = 1$

第四步，求 k' 和 k

数据组	①	②	③	④
$p_{A0}/[KPa]$	1.33	1.33	2.66	2.00
$p_{B0}/[KPa]$	66.66	33.33	33.33	166.65
$t_{\frac{1}{2}}/[min]$	80	160	80	213

$$k' = \frac{1}{t_{\frac{1}{2}} p_{A0}} = 9.40 \times 10^{-3} \text{min}^{-1} \cdot \text{kPa}^{-1}$$

$$k = \frac{k'}{p_{A0}} = 1.41 \times 10^{-4} \text{min}^{-1} \cdot \text{kPa}^{-2}$$

【例题】

在500摄氏度及初压101.325kPa下，某碳氢化合物发生气相分解反应的半衰期为2s。若初压降为10.133kPa，则半衰期增加为20s。求反应速率常数 k_p 。

答案： $4.93 \times 10^{-6} \text{Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

4、温度对反应速率的影响，活化能

【必备知识点】

(1)、范特霍夫规则

反应温度每升高10K，其反应速率常数变为原来的2~4倍，即

$$k(T + 10K)/k(T) \approx 2 \sim 4$$

(2)、阿伦尼乌斯方程

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$$

E_a 为阿伦尼乌斯活化能，单位为 $J \cdot \text{mol}^{-1}$

定义式

$$E_a \stackrel{\text{def}}{=} RT^2 \frac{d \ln k}{dT}$$

若温度变化范围不大， E_a 可看作常数。

定积分式

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

不定积分

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A$$

或

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$

A 称为指前因子，阿伦尼乌斯方程适用于基元反应和非基元反应，甚至某些非均相反应；也可以用于描述一般的速率过程如扩散过程等。

严格地， A 与温度有关。更准确的方程：

$$k = AT^B e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

温度对反应速率影响的特例

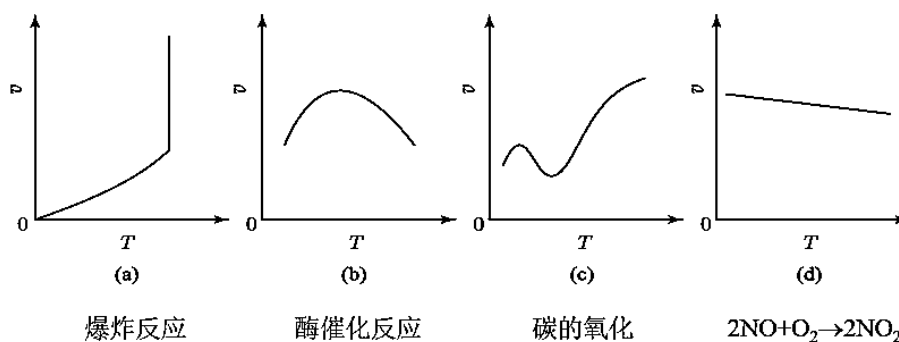


图 11.4.1 不同条件下温度对反应速率的影响

(3)、活化能

基元反应的活化能，以反应 $2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$ 为例

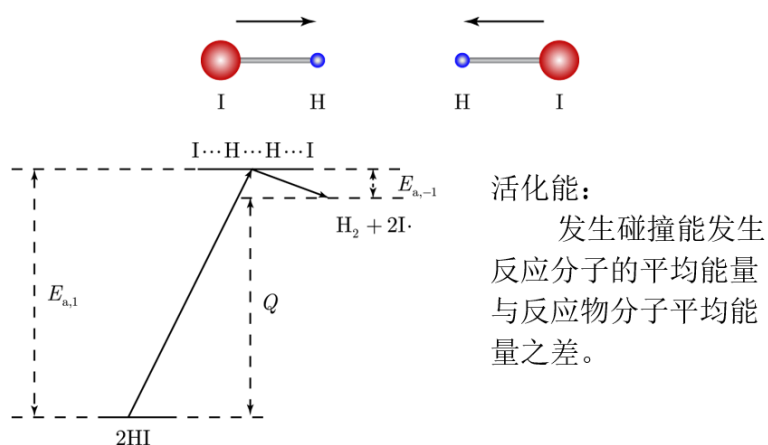
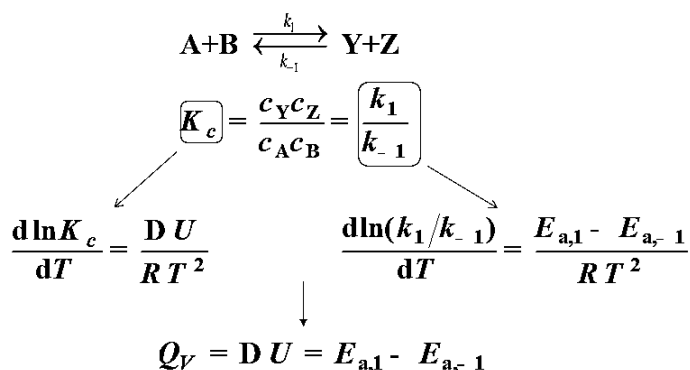


图 11.4.2 HI分解基元反应的活化能

(4)、活化能与反应热的关系

对于一个正向、逆向都能进行的反应

图 11.4.3 活化能与反应热的关系

**【常见题型与详解】**

【例】一般化学反应的活化能在 $40 \sim 400 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 范围内，多数在 $50 \sim 250 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 之间。

- (1) 若活化能为 $100 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，试估算温度由 300 K 上升 10 K ，由 400 K 上升 10 K 时，速率常数各增至多少倍。假设指前因子 A 相同。
- (2) 若活化能为 $150 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，作同样的计算。
- (3) 将计算结果加以比较，并说明原因。

解：以 $k(T_1)$ 和 $k(T_2)$ 分别代表温度 T_1 和 T_2 时的反应速率常数，由阿伦尼乌斯方程 $k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$ 可得

$$\frac{k(T_2)}{k(T_1)} = e^{-\frac{E_a}{R}(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1})}$$

(1) $E_a = 100 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\frac{k(310\text{K})}{k(300\text{K})} = 3.64 \qquad \frac{k(410\text{K})}{k(400\text{K})} = 2.08$$

(2) $E_a = 150 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\frac{k(310\text{K})}{k(300\text{K})} = 6.96 \qquad \frac{k(410\text{K})}{k(400\text{K})} = 3.00$$

(3) 由上述计算结果可见，虽然活化能相同，但同是上升 10 K ，原始温度高的，速率常数增加得少；另外，与活化能低的反应相比，活化能高的反应，在同样的原始温度下，升高同样温度， k 增加得更多。这是因为活化能高的反应对温度更敏感一些。