

## 冬学期第二次作业

1 对于同一个反应, 可以有不同的配平方式 (如,  $2A+B \rightarrow 4C+2D$ , 或者,  $A+1/2B \rightarrow 2C+D$ )。证明, 不同的配平方式, 改变一个反应的标准反应吉布斯自由能、平衡常数, 但不改变对应的标准电极电势。在各物质活度给定时, 配平方式也不会改变给定条件下的电池电势。(P 509 题 20)

解 例如对反应 1:  $2A+B \rightarrow 4C+2D$  而言, 若 1 mol 该反应转移电子  $\nu$  mol, 则反应 2:  $A+1/2B \rightarrow 2C+D$  转移电子  $\frac{1}{2}\nu$  mol。

$$\Delta_r G_{1,m}^\ominus = 2\Delta_r G_{2,m}^\ominus$$

$$\Delta_r G_{1,m}^\ominus = -RT \ln K_1 = 2\Delta_r G_{2,m}^\ominus = -2RT \ln K_2, \text{ 故: } K_1 = K_2^2$$

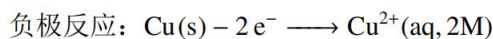
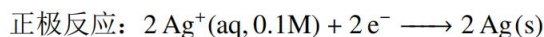
可见不同配平方式会改变  $\Delta_r G_m^\ominus$  与  $K$ 。

$$\Delta_r G_{1,m}^\ominus = -\nu F E_1^\ominus = 2\Delta_r G_{2,m}^\ominus = 2 \times \left(-\frac{1}{2}\nu F E_2^\ominus\right) = -\nu F E_2^\ominus, \text{ 故: } E_1^\ominus = E_2^\ominus$$

可见不同配平方式不会改变电池电势。

2  $2\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cu}(\text{s}) \longrightarrow \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{Ag}(\text{s})$ 。写出两个电极反应。利用数据表计算该反应的  $E_{\text{可逆}}^\ominus$ 、 $\Delta_r G_m^\ominus$  与  $K$ 。假设我们可以直接使用物质的量浓度积代替活度积。已知  $\text{Ag}^+$  和  $\text{Cu}^{2+}$  的浓度分别是 0.1 mol/L 和 2 mol/L, 请计算该反应在此条件下的  $E_{\text{可逆}}$ 、 $\Delta_r G$ , 并以此判断反应进行的方向。(P 509 题 21)

解



查表 (南大版《物理化学 (下)》书后附录) 得,  $\varphi^\ominus(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0.80\text{ V}$ ,  $\varphi^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.34\text{ V}$ 。 $E_{\text{可逆}}^\ominus = \varphi^\ominus(\text{Ag}^+/\text{Ag}) - \varphi^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.46\text{ V}$ ,  $\Delta_r G_m^\ominus = -2 \times 96485 \times 0.46 \times 10^{-3}\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -88.8\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $K^\ominus = e^{-\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{RT}} = e^{-\frac{-88.8 \times 10^3}{8.314 \times 298}} = 3.68 \times 10^{15}$ 。

当  $c_{\text{Ag}^+} = 0.1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $c_{\text{Cu}^{2+}} = 2\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $E_{\text{可逆}} = E_{\text{可逆}}^\ominus - \frac{RT}{nF} \ln \Omega = 0.46\text{ V} - 0.0128\text{ V} \times \ln \frac{2}{0.1^2} = 0.39\text{ V} > 0$ ,  $\Delta_r G_m = -2 \times 96485 \times 0.39 \times 10^{-3}\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -75.6\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} < 0$  因而反应仍自发向右进行。

3 25°C 时,  $\text{TiCl}$  在纯水中饱和溶液的浓度是  $1.607 \times 10^{-2}\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  $\text{TiCl}$  的活度积是  $2.022 \times 10^{-4}$  (以  $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  为浓度单位定义的活度积), 试求  $\text{TiCl}$  饱和溶液中的离子平均活度系数。

解 已知对于 (1,1) 型的离子化合物,  $\Omega = \gamma_{\pm}^2[\text{Ti}^+][\text{Cl}^-]$ , 因此  $\gamma_{\pm} = \sqrt{\frac{2.022 \times 10^{-4}}{(1.607 \times 10^{-2})^2}} = 0.8849$

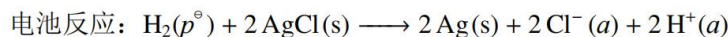
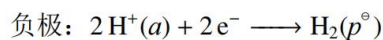
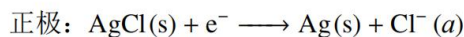
$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+^p \gamma_-^q)^{1/(p+q)}$$

4 有一电池  $\text{Pt} | \text{H}_2(p) | \text{HCl}(a) | \text{AgCl} | \text{Ag}$ , 实验测得 298 K 时电池的电动势  $E = 0.517\text{ V}$ 。

a. 请写出电极反应及电池反应;

b. 从数据库查到  $(\text{Cl}^- | \text{AgCl} | \text{Ag}) = 0.2224 \text{ V}$ , 请计算该 HCl 溶液之 pH 值。

解 (1)



(2) 综合  $E^\ominus = \phi^\ominus(\text{Cl}^- | \text{AgCl} | \text{Ag}) - \phi^\ominus(\text{H}^+ / \text{H}_2) = 0.2224 \text{ V}$ ,  $E = E^\ominus - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{H}^+]^2 [\text{Cl}^-]^2}{\text{p}^\ominus} = 0.517 \text{ V}$ ,  
得:  $[\text{H}^+] = 3.23 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 即  $\text{pH} = 2.491$ 。

$$\phi_-(\text{H}^+ / \text{H}_2) = \phi_-^\ominus + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{H}^+]^2}{\text{p}^\ominus}$$

$$\phi_+(\text{AgCl}) = \phi_+^\ominus + \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{[\text{Cl}^-]^2}$$

$$E = \phi_+ - \phi_- = E^\ominus + \frac{RT}{2F} \ln \frac{\text{p}^\ominus}{[\text{H}^+]^2 [\text{Cl}^-]^2}$$

5 在正文里, 我们提到, 一般有机物和氧气的混合物都不会是全域平衡态的产物。请找几种常见的、你认为很稳定的有机物 (只考虑含碳、氢、氧的物质), 利用第十二章的反应因子法, 比较它们与二氧化碳和水混合物状态的稳定性 (P 562 题 1)

解 不妨选择 298 K 下的乙醇、甲烷和甲醛进行比较, 查询 CRC 数据库, 得到:

物质	$\text{CO}_2(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$\text{O}_2(\text{g})$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})$	$\text{CH}_4(\text{g})$	$\text{HCHO}(\text{g})$
$\Delta_f G^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-394.4	-237.1	0	-174.8	-50.5	-102.5

联合配平, 有:  $2\text{CO}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longleftrightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l}) + 3\text{O}_2(\text{g}) \longleftrightarrow \text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longleftrightarrow \text{HCHO}(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ , 各电子态的摩尔生成吉布斯自由能分别为: -1500.1, -174.8, -682.0, -971.1  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。若将  $2\text{CO}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  作为基准, 利用  $\frac{\rho_1}{\rho_2} = \text{e}^{-\frac{\Delta G^\ominus}{RT}}$ , 易得后三者的反应因子分别为  $4.87 \times 10^{-233}$ ,  $3.94 \times 10^{-144}$ ,  $1.87 \times 10^{-93}$ 。

由此可以看到, 一些感觉上较为稳定的有机物从热力学平衡上来说几乎是无法存在的, 这暗示我们一般有机物和氧气的混合物不是全域平衡态的产物。

6 假如系统中含有 1 mol 的 C 原子。在例 13.1 给定条件下, 只考虑二氧化碳和苯甲醛相关的两个电子态。利用例 13.1 中得到得到反应因子, 计算系统处于平衡态时苯甲醛的分子数。从这个结果看, 你对平衡常数和反应因子有什么新的感受? (P 562 题 2)

解 从例 13.1 已给出结果:  $\frac{\rho_{\text{苯甲醛}}}{\rho_{\text{CO}_2}} \approx 10^{-600}$ , 因此  $n_{\text{CO}_2} \approx 1 \text{ mol}$ ,  $N_{\text{苯甲醛}} \approx 10^{-576}$ 。

从结果来看, 平衡常数和反应因子不一定是反映实际系统中的浓度比, 主要是理论电子态体系的概率比。