



化学原理 A 第三次习题课

氧化还原反应和电化学 & 期中复习

王建平

2022 秋季学期
中国科学技术大学 化学物理系

近期课程安排

- 期中考试
 - 时间：2022.11.17 (星期四)
 - 考试内容：课程前五章
 - 考试形式：闭卷，允许使用计算器
- 课程展望
 - 化学动力学基础
 - 原子结构和元素周期律
 - 化学键和分子、晶体结构

目录

- ① 第五章知识回顾
- ② 第五章习题解答
- ③ 前四章知识回顾
- ④ 期中复习练习题
- ⑤ 知识补充 固态电解质简介

- ① 第五章知识回顾
- ② 第五章习题解答
- ③ 前四章知识回顾
- ④ 期中复习练习题
- ⑤ 知识补充 固态电解质简介

氧化数

定义：化学反应电子迁移数或共价物中共用电子对偏移数

- 离子化合物中：氧化数等于正、负离子的电荷数
- 共价化合物中：氧化数为原子间共用电子对的偏移数
 - 非极性键共价分子（单质）：元素的氧化数为零
 - 假设极性共价键中的电子都指定给电负性更大的原子
 - 极性键共价分子：氧化数为原子间共用电子对的偏移数

氧化数升高-还原剂-发生氧化反应-生成氧化产物

氧化数的确定

- 中性分子为配体且提供偶数个电子，氧化数为零
- 自由基或原子团为配体时氧化数均看作 -1
- 奇数族元素的奇氧化态稳定
- 偶数族元素的偶氧化态稳定

氧化还原反应方程式的配平

- 氧化数法：氧化数的总升高值等于氧化数的总降低值
- 离子-电子法 (适合氧化还原离子反应式的配平)
- 有机物中一些元素的氧化数较难计算，可通过比较反应前后有机物中 H、O 原子数的变化来配平

Faraday 电解定律

第一电解定律：电解时，在电极上产生物质的质量 (m) 与通过电解池的电量 ($Q = I t$) 成正比

第二电解定律：每通过 96500 库仑的电量，就有 1 个克当量的任何离子淀积到电极上

- $m = K \cdot Q = K \cdot I \cdot t$, 比例常数 K : 电化当量
- 1 个克当量: 1 mol 离子质量除以接受或给出电子的摩尔数值 n (即氧化数的改变量)
- 克当量: $\frac{M}{n} = K \cdot F$ 或者 $K = \frac{M}{n \cdot F}$ 即 $m = \frac{M}{n} \cdot \frac{Q}{F}$

原电池：将化学能直接变成电能的装置

- 电池正极：发生还原反应，阴极
- 电池负极：发生氧化反应，阳极

Nernst 方程

等温等压可逆时 $\Delta_r G = W_{f,\max} = -zF\varepsilon$

✓ z : 转移电荷的物质的量, mol

✓ ε : 可逆电池的电动势, V

✓ F : Faraday 常数, $96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

当反应进度 $\xi = 1 \text{ mol}$, $\Delta_r G_m = \frac{-zF\varepsilon}{\xi} = -nF\varepsilon$

若参加电池反应的各物质都处于标准态

$$\Delta_r G_m^\ominus = -nF\varepsilon^\ominus \quad (1)$$

平衡常数

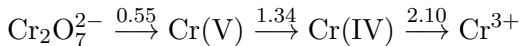
$$\ln K^\ominus = \frac{nF}{RT} \varepsilon^\ominus \quad \text{或者} \quad \lg K^\ominus = \frac{nF}{2.303RT} \varepsilon^\ominus \quad (2)$$

Nernst 方程

$$\varepsilon = \varepsilon^\ominus - \frac{RT}{nF} \ln Q \quad (3)$$

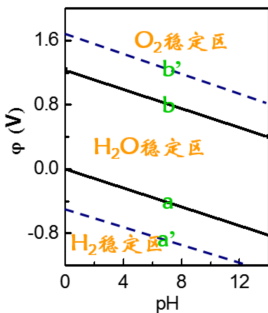
Latimer 图

把某一元素不同氧化态间的标准电极电位，按照氧化态依次降低的顺序，排列成图解的方式，得到该元素各种氧化态之间标准电极电位的变化图解



- Latimer 图中，如果某中间氧化态物种与高氧化态物种电对 (左边) 的标准电极电势小于其与低氧化态物种电对 (右边) 的标准电极电势，该中间氧化态物种会发生歧化，即在标准状态下该物种不能稳定存在
- 求未知的电极电位：按转移电子计量系数加权平均

电极电位-pH 图

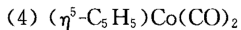
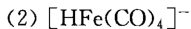
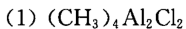
图 1: 水的 φ -pH 图

- 电极电势-pH 线：上方氧化型稳定区；下方还原型稳定区
- 电极电势-pH 图的应用：判断氧化还原反应方向和次序

- ① 第五章知识回顾
- ② 第五章习题解答
- ③ 前四章知识回顾
- ④ 期中复习练习题
- ⑤ 知识补充 固态电解质简介

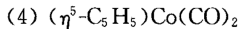
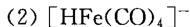
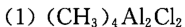
例题 1

【例 1】写出下列各物种中,金属元素的氧化数:



例题 1

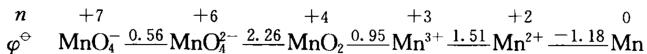
【例 1】写出下列各物种中,金属元素的氧化数:



解答 (1)中 Al 的氧化数为 +3, 当 CH_3 作为配体时, 其氧化数为 -1, 看做 CH_3^- (提供两个电子); (2) 中 Fe 的氧化数为 0, CO 为中性分子, 氧化数为 0, H 作为配体时, 其氧化数为 -1, 看做 H^- ; (3) 中 Mn 的氧化数为 -1, 对于 NO 而言, 是一个三电子配体, 把它看做 NO^+ 与 CO 是等电子体而提供两个电子; (4) 中 Co 的氧化数为 +1, $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ 作为配体时, 应看做 $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5^-$ 而提供偶数个电子, 所以 $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ 的氧化数为 -1。

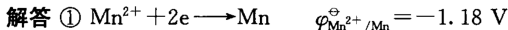
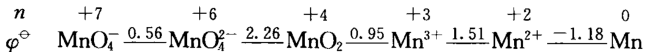
例题 2

【例 4】计算在酸性条件下,各氧化态的锰的物种的标准生成自由能:



例题 2

【例 4】计算在酸性条件下,各氧化态的锰的物种的标准生成自由能:



根据

$$\Delta G^{\ominus} = -nF\varphi^{\ominus} \text{ 得}$$

$$\Delta G^{\ominus} = G_{\text{f}}^{\ominus}(\text{Mn}) - G_{\text{f}}^{\ominus}(\text{Mn}^{2+}) = -nF\varphi_{\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}}^{\ominus} = -2F \times (-1.18)$$

$$0 - G_{\text{f}}^{\ominus}(\text{Mn}^{2+}) = 227.7 \quad \therefore \Delta G_{\text{f}}^{\ominus} = -227.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$\Delta G^{\ominus} = G_{\text{f}}^{\ominus}(\text{Mn}^{2+}) - G_{\text{f}}^{\ominus}(\text{Mn}^{3+}) = -F \times 1.51$$

$$-227.7 - G_{\text{f}}^{\ominus}(\text{Mn}^{3+}) = -145.7$$

$$\therefore G_{\text{f}}^{\ominus}(\text{Mn}^{3+}) = -227.7 + 145.7 = -82 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

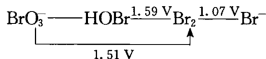
同理 ③ $G_{\text{f}}^{\ominus}(\text{MnO}_2) = 9.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

④ $G_{\text{f}}^{\ominus}(\text{MnO}_4^{2-}) = 445.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

⑤ $G_{\text{f}}^{\ominus}(\text{MnO}_4^-) = 499.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (有了这些数据,就可制作 $G_{\text{f}}^{\ominus} - n$ 图)

例题 3

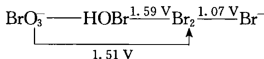
【例 6】pH=0 时,有如下电位图



- (1) 计算 $\varphi_{\text{BrO}_3^-/\text{HOBr}}^\ominus$
- (2) 当各物质浓度均为 $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时,上图中哪种物种可歧化?
- (3) 写出歧化反应方程式

例题 3

【例 6】pH=0 时,有如下电位图



- (1) 计算 $\varphi_{\text{BrO}_3^-/\text{HOBr}}^\ominus$
- (2) 当各物质浓度均为 $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时,上图中哪种物种可歧化?
- (3) 写出歧化反应方程式

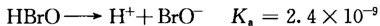
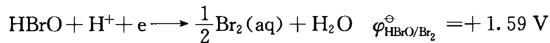
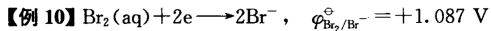
解答 (1) 由 $\varphi^\ominus = \frac{n_1 \varphi_1^\ominus + n_2 \varphi_2^\ominus}{n_1 + n_2}$, 得

$$\varphi_{\text{BrO}_3^-/\text{Br}_2}^\ominus = \frac{4 \times \varphi_{\text{BrO}_3^-/\text{HOBr}}^\ominus + \varphi_{\text{HOBr}/\text{Br}_2}^\ominus}{4 + 1}$$

$$\begin{aligned} \therefore \varphi_{\text{BrO}_3^-/\text{HOBr}}^\ominus &= \frac{5 \times \varphi_{\text{BrO}_3^-/\text{Br}_2}^\ominus - \varphi_{\text{HOBr}/\text{Br}_2}^\ominus}{4} \\ &= \frac{5 \times 1.51 - 1.59}{4} = 1.49 \text{ (V)} \end{aligned}$$

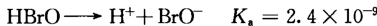
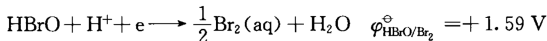
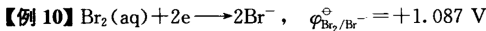
- (2) $\because \varphi_{\text{BrO}_3^-/\text{HOBr}}^\ominus < \varphi_{\text{HOBr}/\text{Br}_2}^\ominus$
 $\therefore \text{HOBr}$ 会发生歧化反应
- (3) $5\text{HOBr} = \text{BrO}_3^- + 2\text{Br}_2 + \text{H}^+ + 2\text{H}_2\text{O}$

例题 4



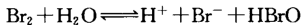
计算: 当 $\text{pH}=3.0$ 时, 溴水中 Br_2 的浓度(溶液的酸性由 Br_2 与水反应产生)

例题 4



计算: 当 $\text{pH} = 3.0$ 时, 溴水中 Br_2 的浓度(溶液的酸性由 Br_2 与水反应产生)

解答



$$\therefore K = \frac{[\text{H}^+][\text{Br}^-][\text{HBrO}]}{[\text{Br}_2]}$$

$$\begin{aligned} \lg K &= \lg \frac{[\text{H}^+][\text{Br}^-][\text{HBrO}]}{[\text{Br}_2]} \\ &= \frac{1 \times (1.087 - 1.59)}{0.059} = -8.525 \end{aligned}$$

由于 HBrO 的 $K_a \ll 1$, 所以, HBrO 的电离可以忽略。平衡时 $[\text{Br}^-] = [\text{HBrO}] + [\text{BrO}^-] \approx [\text{HBrO}]$

故当 $\text{pH} = 3$ 时, $[\text{H}^+] = [\text{Br}^-] = [\text{HBrO}] = 10^{-3} (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$

$$\therefore \lg \frac{(10^{-3})^3}{[\text{Br}_2]} = -8.525$$

$$\text{解得} \quad [\text{Br}_2] = 0.335 (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$$

例题 5

已知 $\text{Cu}^{2+} + e \rightleftharpoons \text{Cu}^+$, $E^\ominus = +0.15 \text{ V}$; $\text{Cu}^+ + e \rightleftharpoons \text{Cu}$, $E^\ominus = +0.52 \text{ V}$ 。
求: $\text{Cu}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cu}$, $E^\ominus = ?$

例题 5

已知 $\text{Cu}^{2+} + e \rightleftharpoons \text{Cu}^+$, $E^\ominus = +0.15 \text{ V}$; $\text{Cu}^+ + e \rightleftharpoons \text{Cu}$, $E^\ominus = +0.52 \text{ V}$ 。
求: $\text{Cu}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cu}$, $E^\ominus = ?$

解 ① $\text{Cu}^{2+} + e \rightleftharpoons \text{Cu}^+$ $E_1^\ominus = 0.15 \text{ V}$

② $\text{Cu}^+ + e \rightleftharpoons \text{Cu}$ $E_2^\ominus = 0.52 \text{ V}$

① 式+② 式,即为所求式,则有

$$\Delta G^\ominus = \Delta G_1^\ominus + \Delta G_2^\ominus \quad nFE^\ominus = n_1FE_1^\ominus + n_2FE_2^\ominus$$

$$E^\ominus = \frac{n_1E_1^\ominus + n_2E_2^\ominus}{n} = \frac{1 \times 0.15 + 1 \times 0.52}{2} = 0.34 \text{ (V)}$$

例题 6

实验测定 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ HX 的氢电极和饱和甘汞电极所组成电池的电势为 0.48 V , 求 HX 的电离常数。

例题 6

实验测定 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ HX 的氢电极和饱和甘汞电极所组成电池的电动势为 0.48 V , 求 HX 的电离常数。

解 $E_{\text{池}} = E_{\text{甘汞}} - E_{\text{H}^+/\text{H}_2}$, 则 $E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = E_{\text{甘汞}} - 0.48 = 0.24 - 0.48 = -0.24 \text{ (V)}$

而 $E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^{\ominus} + \frac{0.0591}{2} \lg [\text{H}^+]^2 = 0 + 0.0591 \lg [\text{H}^+]$, 即

$$-0.24 = 0.0591 \lg [\text{H}^+] \quad [\text{H}^+] = 9 \times 10^{-5} (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$$

$$\text{HX} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{X}^- \quad K_{\text{HX}} = \frac{[\text{H}^+][\text{X}^-]}{[\text{HX}]} = \frac{(9 \times 10^{-5})^2}{0.10} = 8 \times 10^{-8}$$

- ① 第五章知识回顾
- ② 第五章习题解答
- ③ 前四章知识回顾**
- ④ 期中复习练习题
- ⑤ 知识补充 固态电解质简介

气体、液体和溶液的性质

- 气体状态方程：理想气体、实际气体、压缩因子
- 气体分子动理论：Dalton 分压定律、Amagat 分体积定律、Graham 扩散定律
- Clausius-Clapeyron 方程： $\ln \frac{p_1}{p_2} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H_m}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$
- 电解质溶液的依数性：Raoult 定律、Henry 定律、凝固点降低、沸点升高、van't Hoff 公式

化学热力学基础与化学平衡

- 基本概念：系统、环境、广度性质、强度性质
- 热力学第一定律： $dU = \delta Q + \delta W$
- 理想气体的热力学能只是温度的函数
- Hess 定律
- 熵的理解与计算
- Gibbs 自由能、转折温度
- 化学平衡：van't Hoff 等温方程

酸碱理论与电离平衡

- Arrhenius 离子理论
- 质子理论
- Frankin 溶剂理论：拉平效应、区分效应
- Lewis 电子理论

沉淀反应

- 溶度积与溶解度的关系
- 溶度积规则
- 影响难溶电解质沉淀的因素：同离子效应、盐效应

- ① 第五章知识回顾
- ② 第五章习题解答
- ③ 前四章知识回顾
- ④ 期中复习练习题**
- ⑤ 知识补充 固态电解质简介

选择题

- ① 绝热刚性容器中发生反应 $\text{H}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) = 2\text{HCl}(\text{g})$ ，下列式中错误的是：()
- A. $\Delta_r H_m = 0$
 - B. $W = 0$
 - C. $Q = 0$
 - D. $\Delta_r U_m = 0$
- ② 在密闭容器中，有 A、B 两只敞口杯子，A 杯中装入 1/3 杯纯乙醇，B 杯中装入 1/3 的纯水，最终的现象是 ()
- A. A 杯空
 - B. A、B 两杯中有浓度相同的乙醇水溶液
 - C. B 杯空
 - D. A、B 两杯中有浓度不同的乙醇水溶液

选择题

- ① 范德华方程式的形式为 ()
- A. $(p + a\frac{n}{V})(V - nb) = nRT$
- B. $(p + a\frac{n^2}{V^2})(V - nb) = RT$
- C. $(p + a\frac{n^2}{V^2})(V - nb) = nRT$
- D. $(p - a\frac{n^2}{V^2})(V + nb) = nRT$
- ② 在渗流实验中，一定摩尔数的未知气体通过小孔渗向真空需要 45 秒钟；相同条件下，相同摩尔数的 O_2 渗流需要 18 秒钟，则未知气体的分子量为 ()
- A. 100 B. 200 C. 5.12
- D. 12.8

选择题

- ① 在稀的砷酸溶液中通入 H_2S ，制备硫化亚砷 (As_2S_3) 溶胶， H_2S 适当过量，则胶团结构为 ()
- A. $[(\text{As}_2\text{S}_3)_m \cdot n\text{H}^+, (n-x)\text{HS}^-]^{x+} \cdot x\text{HS}^-$
 B. $[(\text{As}_2\text{S}_3)_m \cdot n\text{HS}^-, (n-x)\text{H}^+]^{x-} \cdot x\text{H}^+$
 C. $[(\text{As}_2\text{S}_3)_m \cdot n\text{H}^+, (n-x)\text{HS}^-]^{x-} \cdot x\text{HS}^-$
 D. $[(\text{As}_2\text{S}_3)_m \cdot n\text{HS}^-, (n-x)\text{H}^+]^{x+} \cdot x\text{H}^+$
- ② 在等温条件下将 $1 \text{ mol N}_2(\text{g}, p^\ominus)$ 与 $1 \text{ mol Ar}(\text{g}, p^\ominus)$ 以两种不同方式混合，若混合气最后压力为 $2p^\ominus$ 时的混合过程熵变为 ΔS_1 ；而混合气最后压力仍为 p^\ominus 时的混合过程熵变为 ΔS_2 ，则下列关系中正确的是：()
- A. $\Delta S_1 > \Delta S_2$
 B. $\Delta S_1 = \Delta S_2$
 C. $\Delta S_1 < \Delta S_2$
 D. 不能确定

选择题

- ① 在标准压力 p^\ominus 和 383.15 K 时，水变为同温下的蒸气。在该相变过程中，下列哪个关系式不能成立？()
- A. $\Delta G < 0$
 - B. $\Delta H > 0$
 - C. $\Delta S_{iso} < 0$
 - D. $\Delta S_{sur} < 0$
- ② 在 298 K 时，A 和 B 两种气体单独在某一溶剂中溶解时遵守 Henry 定律，Henry 定律常数分别为 k_A 和 k_B ，且已知 $k_A > k_B$ ，则当 A 和 B 的 (气相平衡) 压力相同时，在一定量的该溶剂中所溶解的 A、B 的量的关系是：()
- A. A 的量大于 B 的量
 - B. A 的量小于 B 的量
 - C. A 的量等于 B 的量
 - D. A 的量和 B 的量无法比较

选择题

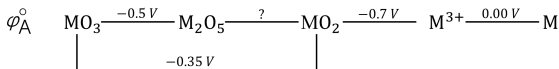
- ① 如果在水中加入少量乙醇，乙醇水溶液凝固时，析出的固相仍是纯溶剂水的固态。则下列关于稀溶液依数性的表述中错误的是：()
- A. 溶液蒸气压上升
B. 凝固点下降
C. 沸点升高
D. 渗透压仍存在
- ② 已知反应 $2\text{NH}_3 = \text{N}_2 + 3\text{H}_2$ 在等温条件下，标准平衡常数为 0.25，那么在此条件下，氨的合成反应 $(1/2)\text{N}_2 + (3/2)\text{H}_2 = \text{NH}_3$ 的标准平衡常数为：()
- A. 4 B. 0.5 C. 2
D. 1

选择题

- ① 在温度 T 时液体的蒸气压为 p ，液体的蒸发焓可以从下列何种直线中获得 ()
- A. p 对 T 作图
 - B. p 对 $1/T$ 作图
 - C. $\ln p$ 对 T 作图
 - D. $\ln p$ 对 $1/T$ 作图
- ② 在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ ，反应 $\frac{1}{2}\text{N}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{Cl}_2(\text{g}) = \text{NOCl}(\text{g})$ 的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 为 $12.6\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，假设上述气体均为理想气体，则 $\Delta_r U$ 为 ()
- A. $12.6\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
 - B. $46.3\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
 - C. $13.8\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
 - D. $74.22\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

选择题

根据化学家 Seaborg 估计的第 106 号元素存在的 Latimer 电位图，回答问题 ($\varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^{\ominus} = -0.45 \text{ V}$)。



- ① MCl_3 放在 FeSO_4 的酸性溶液中，首先应有的现象为 ()
- A. Fe^{2+} 被氧化到 Fe^{3+}
B. Fe^{2+} 被还原到单质铁
C. 氢气放出
D. 不发生反应
- ② 第 106 号元素的氧化物中，能发生歧化反应的是 ()
- A. MO_3 B. M_2O_5 C. MO_2
D. 都不能

例题 1

甲醇和乙醇混合而成的溶液可看作是理想溶液,它们都遵守 Raoult 定律。所以溶液的蒸气压等于溶剂分压和溶质分压之和,即

$$\text{溶液蒸气压 } p = p_{\text{甲}} + p_{\text{乙}} = p_{\text{甲}}^* x_{\text{甲}} + p_{\text{乙}}^* x_{\text{乙}}$$

已知在 20.0 °C 纯甲醇的蒸气压 $p_{\text{甲}}^* = 11.83 \text{ kPa}$, 纯乙醇的 $p_{\text{乙}}^* = 5.93 \text{ kPa}$, 由等质量甲醇和乙醇配制成的溶液在 20.0 °C 的蒸气压是多少? 其中甲醇的分压是多少? 蒸气中甲醇的摩尔分数是多少?

例题 1

甲醇和乙醇混合而成的溶液可看作是理想溶液，它们都遵守 Raoult 定律。所以溶液的蒸气压等于溶剂分压和溶质分压之和，即

$$\text{溶液蒸气压 } p = p_{\text{甲}} + p_{\text{乙}} = p_{\text{甲}}^* x_{\text{甲}} + p_{\text{乙}}^* x_{\text{乙}}$$

已知在 20.0 °C 纯甲醇的蒸气压 $p_{\text{甲}}^* = 11.83 \text{ kPa}$ ，纯乙醇的 $p_{\text{乙}}^* = 5.93 \text{ kPa}$ ，由等质量甲醇和乙醇配制成的溶液在 20.0 °C 的蒸气压是多少？其中甲醇的分压是多少？蒸气中甲醇的摩尔分数是多少？

解 等质量(m)的甲醇($M = 32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$)和乙醇($M = 46 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$)混合，则甲醇、乙醇的摩尔分数分别为

$$x_{\text{甲}} = \frac{m/32}{m/32 + m/46} = 0.59$$

$$x_{\text{乙}} = \frac{m/46}{m/32 + m/46} = 0.41$$

根据 Raoult 定律，溶液蒸气压为

$$p = p_{\text{甲}}^* x_{\text{甲}} + p_{\text{乙}}^* x_{\text{乙}} = 11.83 \times 0.59 + 5.93 \times 0.41 = 9.4 \text{ (kPa)}$$

$$p_{\text{甲}} = 11.83 \times 0.59 = 7.0 \text{ (kPa)}$$

根据 Dalton 定律，在蒸气中

$$x'_{\text{甲}} = \frac{n'_{\text{甲}}}{n'_{\text{甲}} + n'_{\text{乙}}} = \frac{p_{\text{甲}}}{p_{\text{甲}} + p_{\text{乙}}} = \frac{7.0}{9.4} = 0.74$$

例题 2

已知某弹式量热计常数 $C = 826 \text{ J} \cdot \text{°C}^{-1}$ 。505 mg 萘 (C_{10}H_8) 和过量 O_2 在钢弹中燃烧所放热量使温度由 25.62 °C 升高到 29.06 °C ，水浴中盛有 1215 g 水。求萘燃烧反应的 ΔU 及 ΔH^\ominus 。

例题 2

已知某弹式量热计常数 $C = 826 \text{ J} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ 。505 mg 萘(C_{10}H_8)和过量 O_2 在钢弹中燃烧所放热量使温度由 25.62°C 升高到 29.06°C ，水浴中盛有 1215 g 水。求萘燃烧反应的 ΔU 及 ΔH^\ominus 。

解 0.505 g 萘燃烧放热： $Q = -(Q_{\text{水}} + Q_{\text{弹}})$

$$= -[1215 \times 4.18 \times (29.06 - 25.62) + 826 \times (29.06 - 25.62)]$$

$$= -20.3 \text{ (kJ)}$$

萘燃烧反应 $\Delta U = Q_{\text{v}} = \frac{-20.3}{0.505/128} = -5.15 \times 10^3 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$

萘燃烧反应 $\text{C}_{10}\text{H}_8(\text{s}) + 12\text{O}_2(\text{g}) = 10\text{CO}_2(\text{g}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta n_{\text{g}} = 10 - 12 = -2$

$$\Delta H^\ominus = \Delta U + RT\Delta n_{\text{g}} = -5.15 \times 10^3 + 8.31 \times 10^{-3} \times 298.6 \times (-2)$$

$$= -5.15 \times 10^3 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$$

例题 3

设有反应 $A(g) + B(g) \longrightarrow 2C(g)$, A、B、C 都是理想气体。在 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $1 \times 10^5\text{ Pa}$ 条件下, 若分别按下列两种过程发生变化, 且: 过程 I 体系放热 $41.8\text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$, 而没有做功; 过程 II 体系做了最大功, 放出了 $1.64\text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ 的热。那么变化过程的 $Q, W, \Delta U^{\circ}, \Delta H^{\circ}, \Delta S^{\circ}, \Delta G^{\circ}$ 各是多少?

例题 3

设有反应 $A(g)+B(g) \longrightarrow 2C(g)$, A、B、C 都是理想气体。在 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $1\times 10^5\text{ Pa}$ 条件下,若分别按下列两种过程发生变化,且:过程 I 体系放热 $41.8\text{ (kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$,而没有做功;过程 II 体系做了最大功,放出了 $1.64\text{ (kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$ 的热。那么变化过程的 $Q, W, \Delta U^{\circ}, \Delta H^{\circ}, \Delta S^{\circ}, \Delta G^{\circ}$ 各是多少?

解 过程 I

$$Q = -41.8\text{ (kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$$

$$W = 0$$

$$\Delta U^{\circ} = Q - W = -41.8\text{ (kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$$

$$\Delta H^{\circ} = \Delta U^{\circ} + \Delta nRT = \Delta U^{\circ} = -41.8\text{ (kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$$

$$\Delta S^{\circ} = -\frac{Q_{\text{可}}}{T} = \frac{-1640}{298} = -5.50\text{ (J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$$

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ} = -41.8 - 298(-5.50 \times 10^{-3}) = -40.2\text{ (kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$$

过程 II

$$Q = -1.64\text{ (kJ}\cdot\text{mol}^{-1}), \Delta U^{\circ}, \Delta H^{\circ}, \Delta S^{\circ}, \Delta G^{\circ} \text{ 与过程 I 相同}$$

$$W = 40.2\text{ (kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$$

例题 4

氧化亚银遇热按式： $2\text{Ag}_2\text{O}(\text{s}) \longrightarrow 4\text{Ag}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g})$ 分解。已知在 298 K 时 $\text{Ag}_2\text{O}(\text{s})$ 的 $\Delta H_f^\ominus = -31.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta G_f^\ominus = -11.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。求：

- ① 在 298 K 时 $\text{Ag}_2\text{O}-\text{Ag}$ 体系的 $p(\text{O}_2) = ?$
- ② Ag_2O 的热分解温度是多少？ [在分解温度, $p(\text{O}_2) = 100 \text{ kPa}$]

例题 4

氧化亚银遇热按式： $2\text{Ag}_2\text{O}(\text{s}) \rightleftharpoons 4\text{Ag}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g})$ 分解。已知在 298 K 时 $\text{Ag}_2\text{O}(\text{s})$ 的 $\Delta H_f^\ominus = -31.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta G_f^\ominus = -11.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。求：

- ① 在 298 K 时 $\text{Ag}_2\text{O}-\text{Ag}$ 体系的 $p(\text{O}_2) = ?$
 ② Ag_2O 的热分解温度是多少？[在分解温度， $p(\text{O}_2) = 100 \text{ kPa}$]

解 ① $\Delta G^\ominus = -2(\Delta G_f)_{\text{Ag}_2\text{O}(\text{s})} = -2 \times (-11.2) = 22.4 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$

$$\lg K^\ominus = \frac{-22.4 \times 10^3}{2.30 \times 8.31 \times 298} = -3.93 \quad K^\ominus = 1.2 \times 10^{-4}$$

$$K^\ominus = p(\text{O}_2) / p^\ominus(\text{O}_2) \quad p(\text{O}_2) = 1.2 \times 10^{-4} \times 100 = 1.2 \times 10^{-2} \text{ (kPa)}$$

② 分解时, $p_{\text{O}_2} = 100 \text{ kPa}$ $K_p = 100/100 = 1.00$

$$\Delta H^\ominus = -2(\Delta H_f)_{\text{Ag}_2\text{O}(\text{s})} = -2 \times (-31.1) = 62.2 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$$

$$\lg \frac{1.2 \times 10^{-4}}{1.00} = \frac{62.2 \times 10^3}{2.30 \times 8.31} \left(\frac{298 - T_1}{298 T_1} \right)$$

$T_1 = 465 \text{ (K)}$, 即 Ag_2O 的热分解温度是 192°C 。

例题 5

【例 1.2-1】 请根据熵增加原理证明第二定律 Clausius 说法的正确性。

例题 5

【例 1.2-1】 请根据熵增加原理证明第二定律 Clausius 说法的正确性。

假设 Clausius 说法不正确,即可以以热的形式将低温物质的能量传到高温物质而不引起其他变化.今设高温物质温度为 T_1 , 低温物质温度为 T_2 , 高温物质吸热 Q , 低温物质吸热 $-Q$, 则

$$\Delta S_{\text{环}} = \frac{Q}{T_1} - \frac{Q}{T_2} < 0$$

又因为是循环过程体系熵变为 0, 即

$$\Delta S_{\text{体}} = 0$$

所以

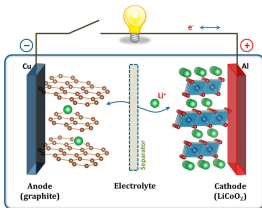
$$\Delta S_{\text{孤}} = \Delta S_{\text{体}} + \Delta S_{\text{环}} < 0$$

这一结果显然违背了熵增加原理, 因此是假设不能成立, 故 Clausius 说法是正确的。

- ① 第五章知识回顾
- ② 第五章习题解答
- ③ 前四章知识回顾
- ④ 期中复习练习题
- ⑤ 知识补充 固态电解质简介

Why Solid Batteries

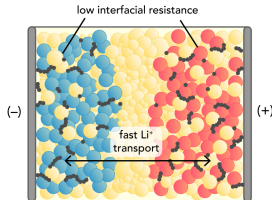
liquid-system Li⁺ batteries^a



- flammable
- narrow temperature window
- low charging speed

^aJohn B. Goodenough et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2013**

solid-state Li⁺ batteries^b



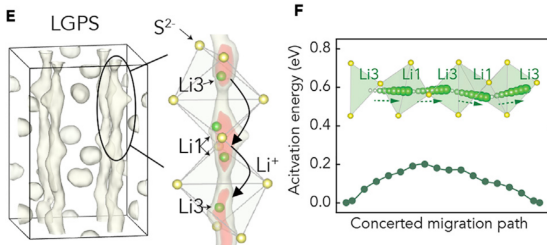
- safe
- high energy density
- long cycle-life

^bAdelaide M. Nolan et al., *Joule* **2018**

Needed Properties

- High Li-ion conductivities(σ), usually $>1 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ at room temperature (RT)
- Excellent mechanical deformability
- Wide electrochemical window
- Fine interface compatibility
- Fine air/moisture stability

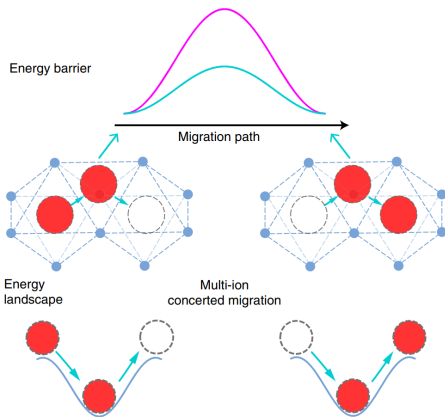
Origin of Fast Ion Conduction¹



Li^+ ion diffuse from site to next site through the site with higher energy.

¹Adelaide M. Nolan et al., *Joule* 2018

Concerted Migration Mechanism²



- strong ion-ion Coulomb repulsion
- concerted migrations of multiple ions
- low energy barriers

²Xingfeng He et al., *Nat Commun* 2017

Calculation of σ

定理 (Einstein Relation)

$$D = \frac{1}{N} \frac{\text{TMSD}(\Delta t)}{2d\Delta t} \quad (4)$$

here, N is the number of the mobile carriers and d is set to 3 for 3-dimensional ion conductors.

Total mean squared displacement($\text{TMSD}(\Delta t)$) is defined as

$$\text{TMSD}(\Delta t) = \sum_{i=1}^N \frac{1}{N_{\Delta t}} \sum_{t=0}^{t_{\text{tot}}-\Delta t} |\mathbf{r}_i(t + \Delta t) - \mathbf{r}_i(t)|^2 \quad (5)$$

Both an average for N and Δt , which enhance the statistical significance.

Calculation of σ

During the AIMD Simulation, the trajectories of all lithium ions were tracked, then D can be calculated from Einstein Relation.

The relation between D and σ follows the Linear Response Regime.

定理 (Linear Response Regime)

$$\sigma = \frac{N}{V} \frac{q^2}{k_B T} D = \frac{q^2}{V k_B T} \frac{\text{TMSD}(\Delta t)}{2d\Delta t} \quad (6)$$

where V is volume of the model, q is charge of the carrier, k_B is the Boltzmann constant, and T is temperature.

参考文献

- [1] 无机化学 (第二版). 张祖德. 中国科学技术大学出版社
- [2] 无机化学要点·例题·习题 (第4版). 张祖德. 中国科学技术大学出版社
- [3] 普通化学原理习题解答. 华彤文. 北京大学出版社
- [4] Goodenough et al., (2013). The Li-Ion Rechargeable Battery: A Perspective. *JACS*, 135(4), 1167-1176.
- [5] Nolan, A. M. et al., (2018). Computation-Accelerated Design of Materials and Interfaces for All-Solid-State Lithium-Ion Batteries. *Joule*, 2(10), 2016-2046.
- [6] He, X., et al., (2017). Origin of fast ion diffusion in super-ionic conductors. *Nat. Commun.*, 8(1), 15893.



Thanks for Your Attention!
Good Luck with Your Exam!