

2002 年研究生入学考试《物理化学》试题及参考答案

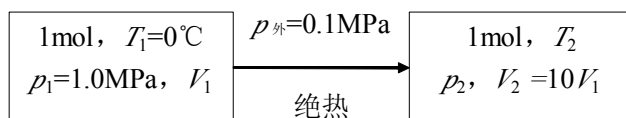
试题一.应用化学类: 1, 2, 3, 5, 6, 7, 8, 9, 10

试题二.化工专业类: 1, 2, 3, 11, 6, 7, 8, 9, 10

1. 今有 1 摩尔理想气体, 始态为 0°C 、 1.0MPa , 令其反抗 0.1MPa 外压, 绝热膨胀到体积为原来的 10 倍, 求此过程的 Q 、 W 、 ΔU 、 ΔH 、 ΔS 、 ΔA 及 ΔG 。

已知 $C_{V,m}=12.471\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 始态时 $S_m=13\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。(12 分)

解: 系统变化过程:



变化为绝热不可逆过程(这是解本题的关键, 容易错用可逆绝热方程): $Q=0\text{J}$

由第一定律 $\Delta U=Q+W=W$

得 $nC_{V,m}(T_2-T_1)=-p_{\text{外}}(V_2-V_1)=-9p_{\text{外}}V_1=-9p_{\text{外}}(nRT_1/p_1)$

$$1\text{mol}\times 12.471\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times(T_2-273.15\text{K})$$

$$=-9\times 10^5\text{Pa}\times 1\text{mol}\times 8.315\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times 273.15\text{K}/10^6\text{Pa}$$

可得 $T_2=109.25\text{K}$

$$W=\Delta U=nC_{V,m}(T_2-T_1)=[1\times 12.471\times(109.25-273.15)]\text{J}=-2044\text{J}$$

$$\Delta H=nC_{p,m}(T_2-T_1)=[1\times(12.471+8.3145)\times(109.25-273.15)]\text{J}=-3407\text{J}$$

$$\Delta S=nC_{V,m}\ln\frac{T_2}{T_1}+nR\ln\frac{V_2}{V_1}=[1\times 12.471\ln\frac{109.25}{273.15}+1\times 8.315\ln\frac{10V_1}{V_1}]\text{J}\cdot\text{K}^{-1}=7.72\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$\Delta A=\Delta U-\Delta TS=\Delta U-T_2\Delta S-S_1\times(T_2-T_1)$$

$$=[-2043.9-109.25\times 7.72-13\times(109.25-273.15)]\text{J}=-756.6\text{J}$$

$$\Delta G=\Delta H-\Delta TS=\Delta H-T_2\Delta S-S_1\times(T_2-T_1)=-2120\text{J}$$

注意: $\Delta TS=T_2S_2-T_1S_1=T_2(S_1+\Delta S)-T_1S_1\neq T_1\Delta S+S_1\Delta T$

2. 已知 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 和 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的 $S_m^{\ominus}(298\text{K})$ 分别为 69.940 和 $188.83\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\Delta_f H_m^{\ominus}(298\text{K})$ 分别为 $-285.838\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $-241.825\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; 假设相变过程的热效应随温度的变化可忽略不计。

(1) 求 298K 时水蒸发过程的标准摩尔吉布斯函数变 ΔG_m^{\ominus} ;

(2) 求 298K 和 353K 时水的饱和蒸气压。(10 分)

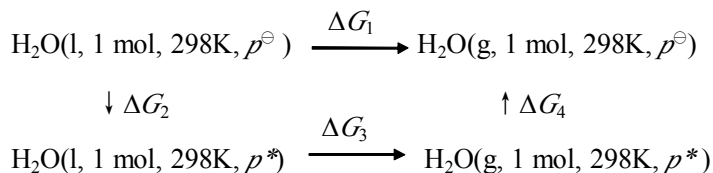
解: (1) 蒸发过程 $\text{H}_2\text{O}(\text{l}, 298\text{K}, 100\text{kPa})\rightarrow\text{H}_2\text{O}(\text{g}, 298\text{K}, 100\text{kPa})$

$$\Delta H_m^{\ominus}=\Delta_f H_m^{\ominus}[\text{H}_2\text{O}(\text{g})]-\Delta_f H_m^{\ominus}[\text{H}_2\text{O}(\text{l})]=(-241.825+285.838)\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}=44.013\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta S_m^\ominus = S_m^\ominus[\text{H}_2\text{O}(\text{g})] - S_m^\ominus[\text{H}_2\text{O}(\text{l})] = (188.83 - 69.94) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 118.89 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta G_m^\ominus = \Delta H_m^\ominus - T\Delta S_m^\ominus = 8.584 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(2) 设计如下过程: (非平衡相变过程通常设计成与一个平衡相变过程相关的路径)



忽略压力对液体 ΔG 的影响: $\Delta G_2 \approx 0$

平衡相变(该温度下的相变压力为饱和蒸气压)过程: $\Delta G_3 = 0$

$$\Delta G_4 = RT \ln(p^\ominus/p^*)$$

由于 $\Delta G_1 = \Delta G_2 + \Delta G_3 + \Delta G_4$

可得:

$$1 \text{ mol} \times 8584 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 0 + 0 + 1 \text{ mol} \times 8.315 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 298 \text{ K} \times \ln(100 \text{ kPa} / p^*)$$

所以 298K 时: $p^* = p_1^* = 3.129 \text{ kPa}$

利用克拉佩龙—克劳修斯方程计算 353K 时的饱和蒸气压

$$\begin{aligned} \ln \frac{p_2^*}{p_1^*} &= \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right) = \frac{44013 \times (353 - 298)}{8.315 \times 353 \times 298} \\ p_2^* &= 15.922 p_1^* = 15.922 \times 3.128 \text{ kPa} = 49.80 \text{ kPa} \end{aligned}$$

3. 已知反应: $4\text{Na}(\text{g}) + \text{O}_2 = 2\text{Na}_2\text{O}(\text{s})$ (a)

$$\Delta_r G_m^\ominus / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) = -1276222 + 890.6 T / \text{K} - 32.34 (T / \text{K}) \ln(T / \text{K})$$

而反应: $4\text{Cr}(\text{s}) + 3\text{O}_2(\text{g}) = 2\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$ (b)

在 298K 时

$$\Delta_r H_m^\ominus = -2256.85 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

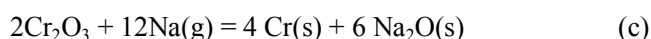
$$\Delta_r S_m^\ominus = -547.77 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta_r C_{p,m} = 56 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

假设 $\Delta_r C_{p,m}$ 与温度无关。

(1) 写出反应 (b) 的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 与温度 T 的关系式;

(2) 证明在 p^\ominus 、温度低于 1063K 时 $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$ 能被 $\text{Na}(\text{g})$ 还原, 即发生如下反应:



(12 分)

解: 记 $T_0 = 298\text{K}$,

$$(1) \quad \Delta_r S_m^\ominus(T) = \Delta_r S_m^\ominus(T_0) + \int_{T_0}^T \Delta_r C_{p,m} / T dT = [-866.81 + 56 \ln(T/K)] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta_r H_m^\ominus(T) = \Delta_r H_m^\ominus(T_0) + \int_{T_0}^T \Delta_r C_{p,m} dT = [-2273538 + 56TK] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T\Delta_r S_m^\ominus = [-2273538 + 922.81(T/K) - 56(T/K) \ln(T/K)] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(2) 因为反应: $3 \times (a) - (b) = (c)$, 利用状态函数的性质可得

$$\Delta_r G_m^\ominus(c) = 3 \times \Delta_r G_m^\ominus(a) - \Delta_r G_m^\ominus(b) = [-1555128 + 1748.99TK - 41.02(T/K) \ln(T/K)] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

当 $T = 1062\text{K}$, $\Delta_r G_m^\ominus(c) = -1245 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} < 0$, 反应(c)能进行;

$T = 1063\text{K}$, $\Delta_r G_m^\ominus(c) = 177 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} > 0$, 反应(c)不能进行。

$$\text{又 } d\Delta_r G_m^\ominus(c)/dT = [1707.97 - 41.02 \ln(T/K)] \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

令 $d\Delta_r G_m^\ominus(c)/dT = 0$, 可得 $T = 1.21 \times 10^3 \text{ K}$, 即只要小于这个温度都有 $d\Delta_r G_m^\ominus(c)/dT > 0$,

说明 $\Delta_r G_m^\ominus(c)$ 此时一直在变大。因此, 在标准状态下只有温度低于 1063K 时, 反应(c)才可能进行。

4. 某物质的熔化焓为 $4526 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$, 其液态和固态的蒸气压与温度的关系分别为

$$\ln(p_l/p^\ominus) = a(K/T) + 3.162$$

$$\ln(p_s/p^\ominus) = b(K/T) + 5.676$$

其中 a 和 b 是量纲为一的常数。求该物质三相点的温度及三相点的熔化焓。(提示: 先求出 $a-b$ 值)(15 分)。

解: 本题解题的关键是三相点的定义和有一相为气相的两相过程中克-克方程的灵活应用。

$$\text{三相点时有 } p_l = p_s, \quad T_l = T_s = T, \quad \text{故有} \quad a(K/T) + 3.162 = b(K/T) + 5.676$$

$$\text{即 } T = (a-b)K / 2.514$$

需求出 $(a-b)$ 的值, 可根据克拉贝龙-克劳修斯方程:

$$\text{对于升华过程: } \ln(p_s/p^\ominus) = -\Delta_{\text{sub}}H_m / RT + \text{常数}$$

$$\text{上式两边同时对 } T \text{ 求导可得升华焓: } \Delta_{\text{sub}}H_m = RT^2 d \ln(p_s/p^\ominus)/dT = -RbK$$

$$\text{对于蒸发焓同样可得: } \Delta_{\text{vap}}H_m = RT^2 d \ln(p_l/p^\ominus)/dT = -RaK$$

$$\text{又利用题目所给熔化焓为: } \Delta_{\text{fus}}H_m = \Delta_{\text{sub}}H_m - \Delta_{\text{vap}}H_m = R(a-b)K$$

$$\text{即: } (a-b) = \Delta_{\text{fus}}H_m / RK$$

所以三相点温度:

$$T = \frac{(a-b)K}{2.514} = \frac{\Delta_{\text{fus}}H_m}{2.514R} = \frac{4526 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{2.514 \times 8.315 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}} = 216.5 \text{ K}$$

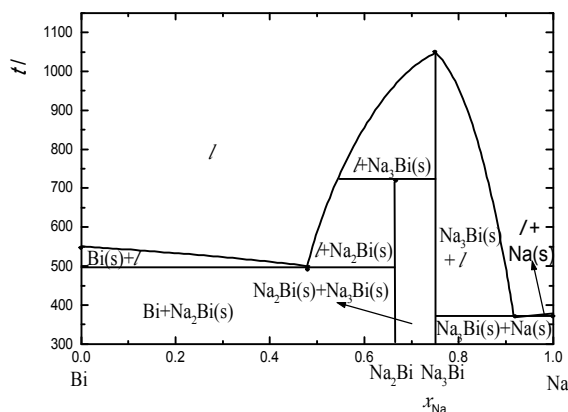
$$\Delta_{\text{fus}} S_{\text{m}} = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_{\text{m}}}{T} = \frac{4526 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{216.5 \text{ K}} = 20.91 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

若从题目所给的方程与克拉贝龙方程 $\ln \frac{p}{[p]} = -\frac{\Delta H}{RT} + c$ 相比, 可更容易算出 $\Delta_{\text{vap}} H_{\text{m}}$ 和 $\Delta_{\text{sub}} H_{\text{m}}$ 值, 从而计算熔化焓。

5. 在 p^{\ominus} 下, Na 和 Bi 的熔点分别为 371K 和 546K, Na 和 Bi 可生成两种化合物 Na_2Bi 和 Na_3Bi 。 Na_3Bi 的熔点为 1049K, Na_2Bi 于 719K 分解为液体与 $\text{Na}_3\text{Bi(s)}$ 。系统有两个低共熔点, 温度分别为 491K 和 370K, 对应含 Na 的摩尔组成分别为 0.48 和 0.92。各固态之间都不互溶, 而液态则完全互溶。

- (1) 画出该系统的温度—组成 ($t-x$) 图(草图)。
- (2) 标出各个区域中平衡共存的相态, 计算各区域及各平衡线的自由度。
- (3) Bi(s) 和 Na_3Bi 能否一同结晶析出? (10 分)

解: (1) 相图草图如下 (Na_2Bi 为不稳定的固体化合物)。在 Na_2Bi 中 $x_{\text{Na}} = 2/3 = 0.667$, 在 Na_3Bi 中 $x_{\text{Na}} = 3/4 = 0.75$ 。



Bi—Na 二元金属相图

- (2) 自由度与相数的关系为 $F = C - P + 1 = 3 - P$ (双组分系统 $C=2$, 恒压或恒温时相律公式中的常数由原来的温度和压力两个影响因素变为 1 个。本关系式可用于本相图中的任意区域, 但很多学习者往往不清楚!):

单相区 $F=2$; 两相区 $F=1$; 三相线(与组成轴平行的线)上 $F=0$ 。

- (3) 从相图上可看出, 两者没有共存区, 故不可能一同结晶析出。

注意: 考生对相图与相律的应用能力普遍较差, 很少有全对的!

6. (1) 25℃ 时, 将某电导池充以 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ KCl, 测得其电阻为 23.78Ω ; 若换以 $0.002414 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 醋酸溶液, 则电阻为 3942Ω 。已知 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ KCl 的电导率 $\kappa_{\text{KCl}} = 1.289 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$, 醋酸的无限稀释摩尔电导率 $\Lambda_{\text{HAc}}^{\infty} = 0.03907 \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。计算该醋酸溶液的电离度和标准电离常数。(7 分)

(2) 可以将煤的燃烧反应 $\text{C(石墨)} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ 设计成电池。已知 25°C 、 p^\ominus 时, C(石墨) 的燃烧焓为 $-393.51\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; C(石墨) 、 $\text{CO}_2(\text{g})$ 、 $\text{O}_2(\text{g})$ 的标准摩尔熵分别为 5.69 、 213.64 和 $205.03\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(a) 求该电池的标准电动势 E^\ominus ;

(b) 若 25°C 时, CO_2 的压力为 101325Pa , 电池电动势 $E=1.012\text{V}$, 求此时氧的压力。

(c) 试将反应设计成电池(电解质为氧化物), 并写出电极反应。(9分)

解: (1) 同一电池有 $\frac{\kappa_{\text{HAC}}}{\kappa_{\text{KCl}}} = \frac{R_{\text{KCl}}}{R_{\text{HAC}}}$

$$\Lambda_{\text{HAC}} = \left(\frac{\kappa}{c} \right)_{\text{HAC}} = \frac{\kappa_{\text{KCl}} R_{\text{KCl}}}{c_{\text{HAC}} R_{\text{HAC}}} = \frac{1.289\text{S} \cdot \text{m}^{-1} \times 23.78\Omega}{2.414\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \times 394.2\Omega} = 3.221 \times 10^{-3} \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\alpha = \Lambda_{\text{HAC}} / \Lambda_{\text{HAC}}^\infty = 3.221 \times 10^{-3} / 0.03907 = 0.08244$$

$$K^\ominus = (c / c^\ominus) a^2 / (1 - a) = (0.002414) \times 0.08244^2 / (1 - 0.08244) = 1.788 \times 10^{-5}$$

(2) (a) $\Delta_r H^\ominus = -393.51\text{kJ}$, $\Delta_r S^\ominus = 2.92\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$

$$\Delta_r G^\ominus = \Delta_r H^\ominus - T \Delta_r S^\ominus = -393.51\text{kJ} - 298.15\text{K} \times 2.92\text{J} \cdot \text{K}^{-1} / 1000 = -394.38\text{kJ}$$

$$E^\ominus = (-\Delta_r G^\ominus) / zF = 394380\text{J} / (4 \times 96500\text{C}) = 1.022\text{V}$$

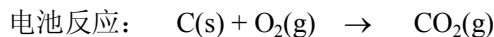
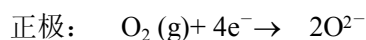
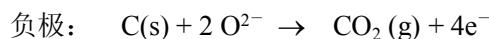
(b) 若 $E = 1.012\text{V}$, $p(\text{CO}_2) = 101.325\text{kPa}$

$$E = E^\ominus - (RT/zF) \ln \{ [p(\text{CO}_2) / p^\ominus] / [p(\text{O}_2) / p^\ominus] \}$$

即 $1.012\text{V} = 1.022\text{V} - (0.05916\text{V}/4) \lg [101325\text{Pa} / p(\text{O}_2)]$

则 $p(\text{O}_2) = 21359\text{Pa}$

(c) 设计的(燃料)电池为: $\text{C(石墨)} | \text{氧化物电解质(熔融物)} | \text{O}_2 | \text{Pt}$



7. 已知 CO 的转动特性温度 $\Theta_r = 2.8\text{K}$ 。

(1) 求 270K 时转动配分函数 q_r ;

(2) 求 270K 时 CO 转动能级分布数最多时的 J 值。(5分)

解: (1) $q_r = T / \sigma \Theta_r = 270\text{K} / (1 \times 2.8\text{K}) = 96.43$

(2) 根据玻尔兹曼分布: $P_J = n_J / N = g_J \exp(-\varepsilon_J / kT) / q_r = (2J+1) \exp[-J(J+1)\Theta_r / T] / q_r$

$$\text{d} P_J / \text{d} J = \frac{1}{q_r} [2 - (2J+1)^2 \frac{\Theta_r}{T}] \exp[-J(J+1) \frac{\Theta_r}{T}] = 0 \quad (q_r \text{ 与 } J \text{ 无关})$$

$$\text{可得: } J = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{2T}{\Theta_r}} - \frac{1}{2} = \frac{1}{2} \left(\frac{2 \times 270\text{K}}{2.8\text{K}} \right)^{1/2} - \frac{1}{2} = 6.4 \approx 6$$

注意: 将 $J=1, 2, \dots$, 逐一代入计算出 P_J 值, 亦可找出 P_J 值最大对应的 J 值。

8. 若某温度下, 以 1g Cu 为吸附剂, 吸附氢气, 测得如下实验数据

$p(\text{H}_2)/\text{kPa}$	10	20	>35
$V(\text{H}_2)/\text{dm}^3$	1.30×10^{-3}	1.36×10^{-3}	1.43×10^{-3}

其中 $V(\text{H}_2)$ 为被吸附的 H_2 在 101325Pa、0°C 下的体积。

已知吸附为单分子层吸附, H_2 分子的截面积为 $1.31 \times 10^{-17} \text{ dm}^2 \cdot \text{分子}^{-1}$ 。

求: (1) H_2 在 Cu 表面上的吸附系数。

(2) Cu 的比表面(每克 Cu 所具有的表面积)。

(3) 粗略描出吸附等温线。(10 分)

解: 题目给出饱和吸附体积 $V_\infty = 1.43 \times 10^{-3} \text{ dm}^3$

(1) 两组数据分别代入兰格缪尔等温吸附式 ,

$$\text{得 } b_1 = \frac{V_1}{p_1(V_\infty - V_1)} = \frac{1.30 \times 10^{-3} \text{ dm}^3}{10 \text{ kPa} \times (1.43 - 1.30) \times 10^{-3} \text{ dm}^3} = 1.00 \text{ kPa}^{-1}$$

$$b_2 = \frac{V_2}{p_2(V_\infty - V_2)} = \frac{1.36 \times 10^{-3} \text{ dm}^3}{20 \text{ kPa} \times (1.43 - 1.36) \times 10^{-3} \text{ dm}^3} = 0.971 \text{ kPa}^{-1}$$

取平均得: $b = 0.986 \text{ kPa}^{-1}$

(2) 1 摩尔气体在标准状态(0°C, 101.325kPa)下的体积为 22.4 dm^3 , Cu 表面能够吸附氢气的气体的最大

量为 $n_{\text{H}_2} = V_\infty / (22.4 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$, 因此 1g Cu 的

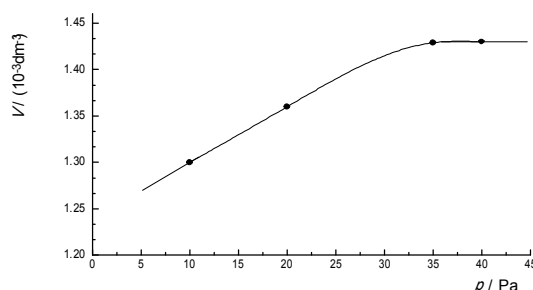
表面积 = 吸附氢气的量 \times 1 摩尔气体的氢分子数 \times 1 个氢气分子的截面积

$$= [(1.43 \times 10^{-3} / 22.4) \times 6.022 \times 10^{23} \times 1.31 \times 10^{-17}] \text{ dm}^2$$

$$= 504 \text{ dm}^2$$

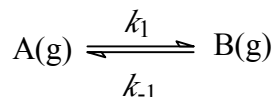
即比表面为 $504 \text{ dm}^2 \cdot (\text{gCu})^{-1}$

(3) 吸附体积与压力的等温关系曲线如下图:



$V-p$ 关系曲线图

9. 恒定体积的反应器中, 进行下列反应



在 300K 时 $k_1=0.2\text{min}^{-1}$, $k_{-1}=0.005\text{min}^{-1}$ 。温度增加 10K, 正逆反应的速率常数 k_1 和 k_{-1} 分别为原来的 2 和 2.8 倍。求

(1) 300K 时的平衡常数。

(2) 正、逆反应的活化能及反应热效应。

(3) 在 300K 恒温下, 系统中反应开始时只有 A 物质, 测得压力 $p_{A,0}=150\text{kPa}$, 问达到平衡时, 系统中 A、B 各占多少?

(4) 若使系统中 $p_A=10\text{kPa}$, 需经过多长时间?

(5) 完成距平衡浓度一半的时间。(15 分)

解: (1) $K = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{0.2\text{min}^{-1}}{0.005\text{min}^{-1}} = 40$

(2) 利用 $\ln \frac{k'}{k} = \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T'} \right)$

可算出正反应:

$$E_+ = \frac{RTT'}{T'-T} \ln \frac{k'}{k} = \frac{8.315\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 300\text{K} \times 310\text{K}}{310\text{K} - 300\text{K}} \ln 2 = 53598\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ = 53.6\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

同理可算出逆反应: $E_- = 79.6\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,

$$Q_V = \Delta U = E_+ - E_- = -26.0\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

(3) 因反应前后总物质的量不变, 故恒容反应时总压不变即 $p_{Ae} + p_{Be} = 150\text{kPa}$,

又 $K = p_{Be}/p_{Ae} = 40$, 联合求解可得 $p_{Ae} = 3.7\text{kPa}$, $p_{Be} = 146.3\text{kPa}$ 。

(4) 一级对行反应 $\ln \frac{p_{A,0} - p_{Ae}}{p_A - p_{Ae}} = (k_1 + k_{-1})t$, 代入数值可得 $t = 15.3\text{min}$ 。

(5) $t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k_1 + k_{-1}} = \frac{\ln 2}{(0.2 + 0.005)\text{min}^{-1}} = 3.38\text{min}$ 。

注意: 对一级复合反应的动力学规律, 要记住比较难, 最好自己会推导。

10. 反应 $\text{Ba(SCN)}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{KSCN} + \text{BaSO}_4$, 在 Ba(SCN)_2 稍过量的情况下生成 BaSO_4 溶胶。

(1) 写出胶团结构。

(2) 简述此溶胶暂时稳定的原因。

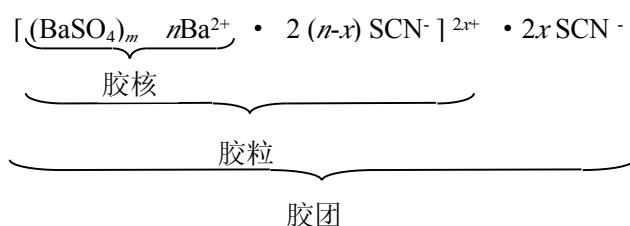
(3) 比较 MgSO_4 、 Na_2SO_4 、 CaCl_2 电解质对该溶胶的聚沉能力。

(4) 举出除加电解质外使溶胶聚沉的另外两种方法。

(5) 25℃时用电泳法测得该溶胶的电动电势(即 ζ 电势)为 0.0405V, 两极间距为 0.385m。为了使在通电 40min 后能使溶胶界面向负极移动 0.036m, 求两极间应加多大电压?

已知分散介质的介电常数及粘度分别为 $9.02 \times 10^{-9}\text{C} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$, $0.00103\text{Pa} \cdot \text{s}$ 。(10 分)

解: (1) 胶团结构如下:



- (2) (a) 由于胶粒带正电，同种电荷相互排斥。
 (b) 胶粒带电，会溶剂化，形成保护外壳，不易碰撞聚沉。
 (c) 分散相颗粒越小，布朗运动强烈，溶胶动力稳定性强。
- (3) 胶粒带正电，可用 DLVO 理论说明反离子对聚沉起主要作用，其价态越高，作用越强。对于与胶粒同号的离子会减弱反离子的聚沉作用，一般价高的比价低的减弱大。所以溶胶聚沉能力的大小顺序为： $\text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{MgSO}_4 > \text{CaCl}_2$

(4) 加入带负电的溶胶或少量高分子化合物，都会引起聚沉。

$$(5) E = \frac{\eta u}{\varepsilon \zeta} = \frac{0.00103 \text{ Pa} \cdot \text{s} \times 0.036 \text{ m} / (40 \times 60 \text{ s})}{9.02 \times 10^{-9} \text{ C} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{m}^{-1} \times 0.385 \text{ m}} = 42.29 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}.$$

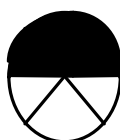
$$V = E \times L = 42.29 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1} \times 0.385 = 16.28 \text{ V}$$

11. 关于乙醇—乙酸乙酯二组分系统气液平衡相图的测定的实验：

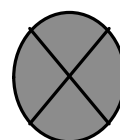
- (1) 画出沸点仪的草图。
 (2) 简述实验的主要步骤。
 (3) 实验中如何判断系统达到气—液平衡状态？
 (4) 用阿贝折光仪测定样品的折射率时，下面所列的几个视野图中，何者为调节正确的视野？



a



b



c

(5) 画出相图(草图)，指出各区和线段的相态和自由度。已知乙醇的沸点为 78.3°C ；乙酸乙酯的沸点为 77.1°C ；系统恒沸点为 72.1°C ，组成为含乙醇 37.5 % (摩尔分数)。(10 分)

解：(1) 沸点仪见下图。

(2) 实验步骤如下(写出大致步骤即可)：

I. 工作曲线

用折光仪测定纯乙醇、乙酸乙酯及标准溶液(乙醇—乙酸乙酯)的折光率。在测折光率前，折光仪要恒温，测完一个样品，用洗耳球将棱镜吹干，备下次测定用。

II. 在干燥的蒸馏瓶中加入 25 ml 纯乙醇，盖好带有温度计及电热丝的胶塞，温度计应离开电热丝 1 厘米左右，其水银球应一半浸在液面下，一半露在蒸气中。

III. 接通冷却水，即可开始加热至液体沸腾。

注意：液体没有淹没电热丝时，切勿通电，否则电热丝会烧断。电压不要太高，调至 15~20 伏左右，否则，电热丝发红易引起样品着火。

IV. 当冷凝液充满收集器后,用长吸管从入小槽中,快速捏压橡皮头,将 D 球上的液体冷凝充满收集器时,再溢流一会,以建立稳定计读数恒定后,记录沸点温度,停止加热。将有冷水的烧杯中,使体系温度降低。(注意不要入体系)

V. 从烧瓶 E 处取出液相样放于小试管中,器中取出气相冷凝液,于小试管中,塞好木塞的烧杯中,冷至室温,然后分别测定平衡时气样品的折光率。

VI. 按一定比例依次加入乙酸乙酯,按上液的沸点以及对应的气、液相的折光率。

完成一组数据后,将沸点仪吹干,再重复测纯乙酸乙酯的沸点,再按另一比例依次加入液的沸点温度及对应的气、液相的折光率。

(3) 在一定的压外下,气液两相系统的沸点时即达到气—液平衡状态。

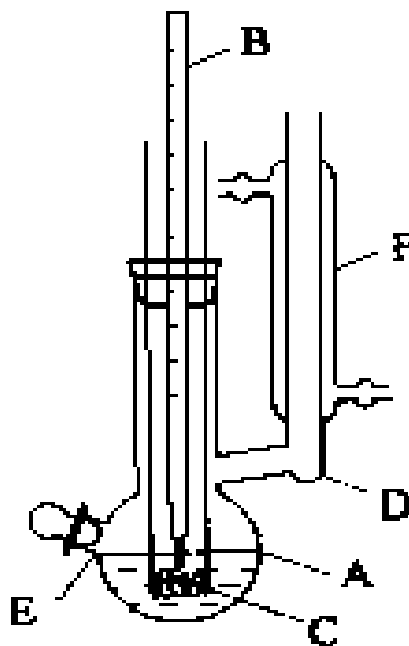
(4) 视野 b 正确。

(5) 见右图。图中曲线为 g-l 两相平衡线。

$$F=C-P+1=3-1=2$$

单相区 $F=2$

两相区(包括两相线): $F=1$ 。



沸点仪图

A: 液面 B: 温度计 C: 电热丝
D: 气体冷凝液 E: 取液样口
F: 冷凝管

冷凝管上端插吹回瓶中,待状态。当温度沸点仪浸入盛让水入 E 处进

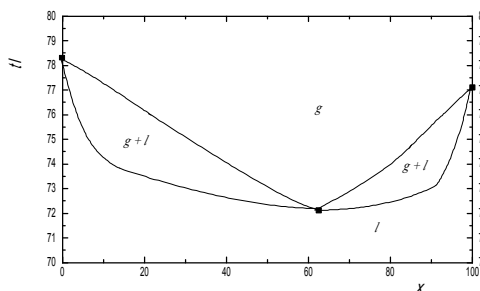
同时,从收集后,放入有水相样品与液相

述方法测定溶

上述操作。先乙醇,测定溶

温度不再变化

自 由 度



乙醇—乙酸乙酯气液平衡相图