

《物理化学》综合能力学习资料 (2012 年 10 月)

使用说明: 本资料的编写是为了培养学生学习知识的综合能力, 编写典型的物理化学习题是为了使学生进一步巩固所学的物理化学知识, 同时学会科学思维方法。本资料选取的部分练习题, 不与任何考试的范围和题型相联系, 若参加有关考试, 复习范围请以公布的各种考试大纲为准。

(一) 热力学部分

一. 章节知识基本要点串讲 (介绍重点、难点及知识的逻辑关系)

二. 选择、填空题

1. 由理想气体状态方程 $pV_m = RT$ 作为模型进行压力、体积修正可得到真实气体状态方程。若某气体的压力修正值为 a , 体积修正值为 b , 且 a, b 均大于零, 则下列修正后的真实气体状态方程正确的是 B。

A. $(p+a)(V_m+b)=RT$

B. $(p+a)(V_m-b)=RT$

C. $(p-a)(V_m+b)=RT$

D. $(p-a)(V_m-b)=RT$

2. 将 1mol 在温度 T 及其饱和蒸汽压 p^* 下的 $H_2O(l)$ 分别经过过程 I: 等温、等压蒸发及过程 II: 向真空蒸发, 变为相同温度、相同压力下的 $H_2O(g)$ 。下列关系正确的是 D。

~~A.~~ $\Delta G(I) \neq \Delta G(II), \Delta H(I) = Q(I), \Delta H(II) \neq Q(II)$

B. $\Delta G(I) = \Delta G(II), \Delta U(I) = Q(I), \Delta H(I) = \Delta H(II)$

C. $\Delta G(I) = \Delta G(II), \Delta H(I) = \Delta U(I), \Delta H(II) \neq Q(II)$

D. $\Delta G(I) = \Delta G(II), \Delta H(I) = Q(I), \Delta H(II) \neq Q(II)$

3. 在 25°C 下, 环丙烷 $C_3H_6(g)$ 的 $\Delta_c H_m^\ominus = -2091.50 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 则气态环丙烷的 $\Delta_f H_m^\ominus = \underline{C}$ 。

(已知 $\Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}_2, g) = -393.51 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, l) = -285.83 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)

A. $-53.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ B. $-1412.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ C. $53.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ D. $1412.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

4. 通过改变温度测定了不同温度 T 时无水乙醇液体的饱和蒸汽压 p 的数据, 以 $\ln p \sim \frac{1}{T}$ 作图得到一条斜率为 -5122 K 直线, 则无水乙醇液体的摩尔蒸发焓为 D。(设蒸发焓为常数)

A. $42.59 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ B. $-42.59 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ C. $-42.59 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ D. $42.59 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$

5. 已知某真实气体的状态方程遵循 $p(V_m-b)=RT$, b 为大于零的常数。则 B。

A. 该气体的焓只与温度有关而热力学能不只与温度有关

B. 该气体的热力学能只与温度有关而焓不只与温度有关

C. 该气体的热力学能和焓均只与温度有关

D. 该气体的热力学能和焓均不只与温度有关

6. 某气相分子数增加的放热化学反应在绝热钢瓶中进行, 则:

- A. $Q>0, W>0, \Delta U>0, \Delta H>0$; B. $Q=0, W<0, \Delta U<0, \Delta H<0$;
C. $Q=0, W=0, \Delta U=0, \Delta H>0$; D. $Q<0, W>0, \Delta U=0, \Delta H>0$.
7. 理想气体在绝热可逆过程中 $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S$ 的值等于: (D)
A. $\frac{V}{R}$; B. $\frac{V}{nR}$; C. $\frac{V}{C_V}$; D. $\frac{V}{C_p}$.
8. 系统经历一个不可逆循环后: (C)
A. 系统的熵增加; B. 系统吸热大于对外作的功;
C. 环境的熵增加; D. 系统的熵减少。
9. 1mol 单原子理想气体, 从 $(p_1 V_1 T_1)$ 状态, 等容冷却到 $(p_2 V_1 T_2)$ 状态, 则该过程的 $\Delta U < 0$, $\Delta H < 0$, $\Delta S < 0$, $W = 0$ (填<,=或>)。
10. 冰的熔点随着压力降低而上升; 正交硫的熔点随着压力的降低而下降 (填上升或下降)
11. 当理想气体反抗一恒外压作绝热膨胀时, 则: (D)
A. $\Delta H=0$ B. $\Delta U=0$ C. $\Delta H>0$ D. $\Delta U<0$
12. 从热力学基本关系式可导出 $\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = (B)$
A. $\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T$ B. $\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p$ C. $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$ D. $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p$
13. 1mol 理想气体从 $p_1=0.5\text{MPa}$ 节流膨胀到 $p_2=0.1\text{MPa}$ 时的熵变为 $\Delta S = 13.38 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$
14. 气体在某温度以上, 无论加多大压力都不能使其液化, 该温度为:
A. 临界温度 B. 沸点温度 C. 对比温度 D. 波义尔温度
15. 对封闭系统, 下列自发性判据不正确的是 C。
A. 等温且 $W=0$ 的过程: $\Delta A \leq W_{\text{体积}}$ B. 等温等压且 $W=0$ 的过程: $\Delta G \leq 0$
C. 任意过程: $\Delta S_{\text{隔离}} = \Delta S_{\text{系统}} + \Delta S_{\text{环境}} \leq 0$ D. 恒熵恒容过程: $\Delta U \leq W$
16. 在 101.325kPa 条件下, 将 1mol $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 从 25°C 加热至 110°C 的 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, 判断该过程自发性可用下列哪个判据: B D
A. ΔA B. ΔG C. ΔS (绝热) D. ΔS (隔离)
17. 下列偏导数可采用麦克斯韦关系式进行转换的是: C
A. $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p$ B. $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$ C. $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ D. $\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p$
18. 已知戊烷的标准摩尔燃烧焓为 $a \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\text{CO}_2(\text{g})$ 和 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 的标准摩尔生成焓分别为 $b \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 c

$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 则戊烷的标准摩尔生成焓为:

A

A. $5b+6c-a$ B. $b+c-a$ C. $a-b+c$ D. $a-5b+6c$

三、简答题

1. 某实际气体在 200 K、10.086 MPa 下的摩尔体积 V_m 为 0.26 dm^3 , 根据计算结果说明其与理想气体相比较的压缩难易性, 并讨论其偏离理想气体的主要因素。 ($Z=1.577$)

2. 已知某实际气体的状态方程为 $pV_m=RT+\alpha p$, 式中 α 为常数。推出该气体在等温条件下, 熵随着压力变化的变化率及温度 T 时该气体压力由 $p_1 \rightarrow p_2$ 时系统的 ΔS 。

3. 公式 $\Delta H=Q_p$ 成立的条件是?

封闭系统, 非体积功为 0, 恒压变化过程。

4. 解释饱和蒸汽压的定义?

5. 临界点的特征性质, 举例说明应用?

6. 状态函数法在解决相变焓和化学反应焓变的计算中的应用思路?

7. 克-克方程的推导中引入的近似条件?

8. 在 373.15K, 101.325kPa 条件下, 1mol 液态水可逆变为 1mol 水蒸气, 该过程的 ΔG 与该变化过程为向真空蒸发至相同终态的 ΔG 是否相同? 并说明原因。

9. 已知 $\text{CO}_2(\text{g})$ 的焦耳-汤姆逊系数 $\mu_{J-T} = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = 1.07 \times 10^{-5} \text{ K}\cdot\text{kPa}^{-1}$, $C_{p,m} = 36.61 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, 推出该气体

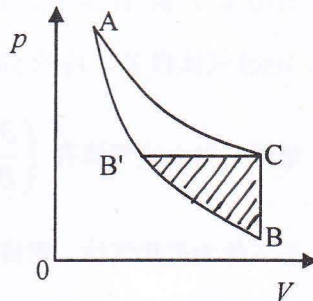
的 $\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = ?$

10. 推导焦耳-汤姆逊系数 $\mu_{J-T} = \frac{1}{C_{p,m}} \left\{ T \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p - V_m \right\}$ 。

四、综合计算题

1. 右图中 A→C 为等温可逆过程, A→B 为绝热可逆过程, B→C 为等容过程, B'→C 为等压过程, 状态 A、B 的温度分别 $T_A=200\text{K}$, $T_B=100\text{K}$ 。

今有 1mol 单原子理想气体分别经过程 I: A→B→C 及过程 II: A→B'→C 从 A 到 C。



(1) 计算过程 I 的 Q 、 W 、 ΔU 、 ΔH 、 ΔS 、 ΔG ;

(2) 利用 pVT 的关系式验证 $\Delta S_{A \rightarrow C} = \Delta S_{B \rightarrow C}$;

(3) 比较过程 I 与过程 II 的体积功, 并在 $p-V$ 图上用阴影表示两过程做功的差值。(在答题纸中绘出示意图)

2. 1mol 双原子理想气体进行如下过程:

①由状态 A $T_1=298.15\text{K}$ 、 $V_1=24.46\text{dm}^3$, 经绝热可逆膨胀到 $p_2=50.66\text{kPa}$ 的状态 B;

②由状态 B 恒压变温到 $T_3=298.15\text{K}$ 的状态 C;

③由状态 A $T_1=298.15\text{K}$ 、 $V_1=24.46\text{dm}^3$ ，经节流膨胀到 $p_4=50.66\text{kPa}$ 的状态 D；

计算：

(1) A→B 过程的 W , ΔU , ΔH , ΔS 系统；

(2) B→C 过程的 ΔU , ΔH , ΔS 系统；

(3) A→D 过程的 ΔU , ΔH , ΔS 系统, ΔS 环境, ΔS 隔离, 由计算结果说明该过程进行的方向。

3. 某气体的状态方程: $p(V_m - b) = RT$ ($b > 0$ 的常数)

(1) 导出此气体的压缩因子 Z 的表达式为: $Z = 1 + \frac{bp}{RT}$;

(2) 证明该气体在等温下, 压缩因子 Z 随压力的增加而增加;

(3) 该气体在节流膨胀过程中 $\mu_{J-T} = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H$ 温度是上升还是下降?

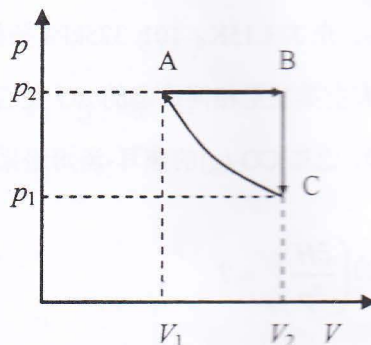
4. 1mol 单原子理想气体沿 ABCA 经历一个循环过程: 从状态 A 到 B 经历恒压过程, B 到 C 经历恒容过程, C 回到 A 经历恒温可逆过程。已知: $T_A=546\text{K}$, $p_2=2p_1$, $V_2=2V_1$ 。

试求: (1) AB 过程的 Q , ΔS ;

(2) BC 过程的 Q , W , ΔU ;

(3) CA 过程的 Q , W , ΔS , ΔG ;

(4) A→B→C→A 整个循环过程的 W , ΔS , ΔG 。



5. 证明题

试证明: 对纯物质单相封闭系统有:

$$(1) \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = \frac{T}{C_p} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p;$$

(2) 利用 (1) 题结论证明, 理想气体经绝热可逆压缩后温度将升高。

6. 有 1mol 气体自 T_1 , V_1 状态绝热自由膨胀 ($p_{\text{外}}=0$) 至终态 V_2 。

$$(1) \text{证明: 对上述气体有 } \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p;$$

(2) 若气体为理想气体, 求终态温度 T_2 , 并用题给的参数导出上述过程的 ΔS 、 ΔG 的表示式。

(3) 若气体为 van der Waals 气体, 且气体的热容与温度无关, 请导出终态温度 T_2 的表示式。

7. 25℃条件下, 密闭恒容的容器中有 1mol 葡萄糖 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{s})$ 在 $\text{O}_2(\text{g})$ 中完全燃烧, 生成同温下的 $\text{CO}_2(\text{g})$ 和 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 。过程放热 $2808\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。若产生的气体可视为理想气体, 已知 298.15K 下该反应的标准摩尔焓变 $\Delta_r S_m^\ominus = 182.4\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。已知下列物质的标准熵:

	CO ₂ (g)	H ₂ O(l)	O ₂ (g)
$S_m^\ominus / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	213.74	69.91	205.14

(1) 计算 298K 时 C₆H₁₂O₆(s) 的标准熵 S_m^\ominus ;

(2) 计算 298K 时 C₆H₁₂O₆(s) 的标准摩尔燃烧焓 $\Delta_c H_m^\ominus$;

(3) 计算 298K 时利用上述反应所能得到的最大功 W_{\max} 。

8. 1mol 理想气体 A 在温度为 T , 体积 V 时, 系统的绝对熵为 S_1 , 总微态数为 Ω_1 , 经绝热向真空膨胀至 $2V$, 此时系统的绝对熵为 S_2 , 总微态数为 Ω_2 。

(1) 计算系统该过程的 ΔS 和 Ω_2/Ω_1 ;

(2) 由 Ω_2/Ω_1 的计算结果讨论该过程的可逆性。

9. 某真实气体符合下列状态方程:

$$pV_m = RT + ap \quad (a \text{ 为大于零常数})$$

试证明: (1) 该真实气体的热力学能 U 和 C_v 与体积变化无关, 只是温度的函数;

(2) 该气体的焦耳-汤姆逊系数 $\mu_{J-T} < 0$ 。

10. 将始态为 25°C, 101.325kPa 的 1mol H₂O(l), 加热至 110°C 及 p^* (饱和蒸汽压) 的 H₂O(g), 该过程的 $\Delta H = 46.65 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; 继续绝热可逆膨胀至终态 $\frac{1}{2} p^*$ 。已知水在 100°C, 101.325kPa 时的

$\Delta_{\text{vap}} H_m = 40.67 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (可视为常数), H₂O(l) 和 H₂O(g) 的恒压摩尔热容分别为:

$C_{p,m}[\text{H}_2\text{O}(l)] = 75.29 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $C_{p,m}[\text{H}_2\text{O}(g)] = 33.58 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 液态水在 25°C, 101.325kPa 时的摩尔熵

$S_m = 69.91 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。(题中气体可视为理想气体)

(1) 计算 110°C 对应的压力 p^* 及终态温度 T_3 ;

(2) 计算由始态到终态的 ΔH , ΔS , ΔG ;

(3) 如上计算的 ΔG 是否可用作判断上述变化进行的方向? 简述理由。

(二) 多组分、化学平衡

一. 基本要点串讲 (介绍重点、难点及知识的逻辑关系)

二. 选择、填空题

1. 已知在 318K 时丙酮的蒸汽压 $p_A^* = 43.06 \text{ kPa}$, 今有丙酮-三氯甲烷二组分液态混合物, 则当三氯甲烷的摩尔分数 $x_B = 0.30$ 时, 气相中丙酮的蒸汽压 $p_A = 26.77 \text{ kPa}$, 在该温度下达气液平衡时, 若以纯液体为标准态, 则液态混合物中 A 的活度系数 γ_A :

(A)

A. 丙酮对拉乌尔定律是负偏差 ($\gamma_A < 1$);

B. 为理想液态混合物;

C. 丙酮对拉乌尔定律是正偏差 ($\gamma_A > 1$); D. 无法确定。

2. 挥发性溶质 B 溶于溶剂 A 中形成理想稀溶液, 在温度 T 时达气液平衡。若气相中 A 的组成为 $y_A = 0.89$, 液相中 B 的组成为 $x_B = 0.15$, 则溶质 B 的亨利常数 $k_{x, B} =$ D。(已知该温度下纯 A 的蒸汽压为 50.0 kPa)

A. 42.5 kPa B. 50.0 kPa C. 47.8 kPa D. 35.0 kPa

3. 298K 时, 某纯液体 A 的饱和蒸汽压为 p_A^* , 化学势为 μ_A^* , 已知在 100kPa 下 A 的凝固点为 T_f^* 。当在纯溶剂 A(l) 中加入少许 B (非挥发性溶质, 且与 A 不形成固态溶液) 形成稀溶液时, 在溶液中组元 A 的上述三个物理量分别 p_A, μ_A, T_f , 则与该温度下纯溶剂 A 比较有下列关系: D

A. $p_A^* > p_A, \mu_A^* < \mu_A, T_f^* > T_f$; B. $p_A^* < p_A, \mu_A^* < \mu_A, T_f^* < T_f$;

C. $p_A^* < p_A, \mu_A^* > \mu_A, T_f^* > T_f$; D. $p_A^* > p_A, \mu_A^* > \mu_A, T_f^* > T_f$ 。

4. 下列既不是化学势又不是偏摩尔量的是 B。

A. $\left(\frac{\partial G}{\partial n_B}\right)_{T, p, n_C, \dots, n_B}$ B. $\left(\frac{\partial S}{\partial n_B}\right)_{T, V, n_C, \dots, n_B}$ C. $\left(\frac{\partial H}{\partial n_B}\right)_{S, p, n_C, \dots, n_B}$ D. $\left(\frac{\partial U}{\partial n_B}\right)_{S, V, n_C, \dots, n_B}$

5. 对于理想液态混合物的混合过程, 混合前后下列关系正确的是 A。

A. $\Delta V = 0, \Delta H = 0, \Delta S > 0, \Delta G < 0$ B. $\Delta V < 0, \Delta H > 0, \Delta S > 0, \Delta G < 0$

C. $\Delta V < 0, \Delta H > 0, \Delta S < 0, \Delta G > 0$ D. $\Delta V = 0, \Delta H = 0, \Delta S < 0, \Delta G > 0$

6. 有反应: $2\text{CuBr}_2(s) = 2\text{CuBr}(s) + \text{Br}_2(g)$

已知 487K 时溴化铜 $\text{CuBr}_2(s)$ 的分解压力为 4.60kPa, 则此温度下上述反应的标准平衡常数 K^\ominus : C

A. 4.60 B. 460 C. 0.046 D. 0.46

7. 有反应: $\text{CO}(g) + 2\text{H}_2(g) = \text{CH}_3\text{OH}(g)$ 当 H_2 因反应而消耗了 0.50mol 时, 反应进度 ξ 为: A

A. 0.25mol B. 0.50mol C. 1.0mol D. 4.0mol

8. 由 2 mol A 和 2 mol B 形成理想液态混合物, $p_A^* = 90 \text{ kPa}$, $p_B^* = 30 \text{ kPa}$ 。则气相摩尔分数之比 $y_A : y_B$ 为: (D)

A. 8: 1 B. 4: 1 C. 6: 1 D. 3: 1

9. 在一定温度下, 分解反应 $\text{AB}(g) \rightleftharpoons \text{A}(g) + \text{B}(g)$ 达解离平衡, AB 的解离度为 α 。若使 α 增加应采取的措施是 A。

A. 保持压力不变, 通入惰性气体使体积增加一倍

B. 保持体积不变, 通入惰性气体使压力增加一倍

C. 保持体积不变, 通入 B(g) 使压力增加一倍

D. 增加压力使体积缩小一倍

10. 某真实气体反应的标准平衡常数为 K_f^\ominus , 则 K_f^\ominus 的大小与下列因素有关的是: D

A. 系统的总压力; B. 催化剂; C. 惰性气体的量; D. 温度。

11. 有 HgS(s) 的晶体转化反应为: $\alpha\text{-HgS(s)} = \beta\text{-HgS(s)}$

已知该反应的: $\Delta_r G_m^\ominus / [\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}] = 980 - 1.456T / [\text{K}]$, 在标准条件下, 温度为 373K 时: A

A. $\alpha\text{-HgS(s)}$ 较 $\beta\text{-HgS(s)}$ 稳定; B. 反应达到平衡;

C. $\beta\text{-HgS(s)}$ 较 $\alpha\text{-HgS(s)}$ 稳定; D. 无法判断。

12. 25°C 时, 有 1mol C_6H_6 (液) 和 1mol $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ (液) 形成了理想液态混合物, 该温度下若将此混合物等温分离为纯 C_6H_6 (液) 和 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ (液), 则此分离过程的 $\Delta G \geq 0$, $\Delta S \leq 0$, $\Delta H \leq 0$ (填 $<$, $=$ 或 $>$)。

13. 某固体氧化物的分解反应是吸热反应, 当温度升高时, 固体氧化物的分解压力将: A

A. 增大 B. 减小 C. 不变 D. 不能确定

14. 60°C 时, 某液体 A 的饱和蒸汽压是液体 B 饱和蒸汽压的 2 倍。A、B 两液体形成理想液态混合物, 当气液平衡时, 若液相中 A 的摩尔分数为 0.5, 则在气相中 B 的摩尔分数为 $\frac{1}{3}$ 。

15. 对 ABC 组成的三组分系统中, 最多相数为 5; 最大的自由度数为 4; 它们分别是 T, p, x_A , x_B 变量。

16. 已知某气相反应 300°C, 低压下的 $K^\ominus = 3.8 \times 10^{-3}$, 当该反应在 300°C, 高压下进行 $K_p^\ominus =$ 4.9×10^{-3} , (已知该反应的 $K_\phi = 0.773$)。

15. 298K 时乙醚的蒸汽压为 58.95kPa, 在 100g 乙醚中溶一挥发性有机物 10g, 乙醚的蒸汽压降低为 56.79 kPa, 则该有机物的分子量为 0.195 $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

17. 某理想气体反应, 在恒压条件下, 反应温度为 200K 时的平衡转化率是 500K 时的 2 倍; 若恒温条件下, 系统压力为 100kPa 时的平衡转化率是 200kPa 时的 2 倍, 该反应的特性是: B

A. K_p 与温度成反比、压力成正比 B. 是一个体积增加的放热反应
C. 是一个体积增加的吸热反应 D. K_p 与温度成正比、压力成反比

18. 下列有关偏摩尔物理量和化学势的说法不正确的是: A

A. 偏摩尔物理量为恒温恒压下增加 1mol 某物质的量对容量性质的贡献值
B. 某物质在 T、p 条件下达气液平衡时, 其气态化学势与液态化学势相等
C. 理想液态混合物在 T、p 条件下混合过程无吸、放热现象及无体积变化
D. 恒温恒压下, 物质自发进行的方向是向着化学势减小的方向进行

19. 碳酸钙分解反应: $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$, 不同温度时的标准平衡常数如下表:

$T/^{\circ}\text{C}$	600	897	1000	1200
K^{\ominus}	2.45×10^{-3}	1.013	3.92	29.1

下列表达正确的是 A。

- A. 该反应的分解温度是 897°C
~~B. 1200°C 时分解压力为 $29.1 \times 10^{-2} \text{ kPa}$~~
~~C. 600°C 时该反应的平衡压力为 $2.45 \times 10^{-3} \text{ kPa}$~~
D. 该反应为放热反应降低温度有利于反应进行

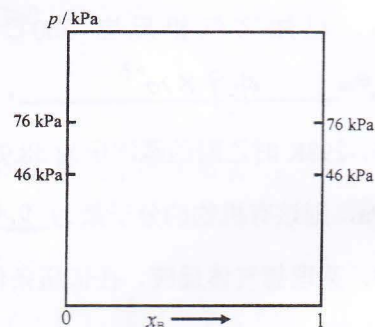
三. 简答题

- 何为偏摩尔量? 举例说明它和化学势之间的区别。
- 举例说明解释稀溶液的原理?
- 举例说明分配定律的应用?
- A、B 两组分可形成理想液态混合物, 说明组分 B 的气相分压 p_B 与气相组成 y_B 和液相组成 x_B 之间所分别满足的关系式及 y_B 和 x_B 的关系。

$$p_B = p_B^* y_B \quad p_B = p_B^* x_B \quad y_B = \frac{p_B}{p_B^*} = \frac{p_B^* x_B}{p_B^*}$$
- 将 A 物质溶于 400g 纯乙醇中, 形成质量摩尔浓度 $b_A = 1.43 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的溶液, 溶液的沸点与纯乙醇相比上升 0.143°C ; 若将 8g B 物质溶于 400g 纯乙醇中, 溶液的沸点与纯乙醇相比上升 0.125°C , 计算乙醇的沸点升高系数 K_b 及 B 物质的摩尔质量 M_B 。

$$K_b = 1.0 \text{ K} \cdot \text{kg} / \text{mol} \quad M_B = 160 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$
- 温度 T 时, A、B 的饱和蒸汽压分别为 $p_A^* = 56 \text{ kPa}$, $p_B^* = 76 \text{ kPa}$ 。在右图中分别画出 (1) 若 A、B 形成理想液态混合物, (2) 若 B 溶于 A 中形成理想稀溶液(亨利系数为 $k_{x,B} = 46 \text{ kPa}$), 系统中 A、B 的蒸汽压与液相组成的关系曲线示意图(画在答题纸上)。若 A、B 混合时 B 物质对拉乌尔定律产生负偏差, 分析 B 的活度系数。

$$\gamma_B < 1$$



7. 某理想气体化学反应 $aA(\alpha) + bB(\beta) \rightarrow cC(\gamma) + dD(\delta)$, 压力 p 时, 其标准平衡常数随着温度的变化关系为:

$$\frac{d \ln K^{\ominus}}{dT} = \frac{\Delta_r H_m^{\ominus}}{RT^2}, \text{ 根据该方程讨论温度对反应平衡移动的影响, 并导出温度一定时压力与 } K_y \text{ 的关系:}$$

$$\left(\frac{\partial \ln K_y}{\partial p} \right)_T = ? \quad (-\sum \nu_b) \frac{1}{p}$$

四、综合计算题

- 理想气体化学反应: $2\text{CO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{CO}_2(\text{g})$, 温度 T 时 $K^{\ominus} = 3.23 \times 10^7$ 。
 (1) 温度 T 时, 若系统中气体的分压分别为 $p_{\text{CO}} = 1 \text{ kPa}$, $p_{\text{O}_2} = 5 \text{ kPa}$, $p_{\text{CO}_2} = 100 \text{ kPa}$, 通过计算说明该反应进行的方向。
 (2) 若使(1)的反应反方向进行, 在保持 CO 和 CO_2 的分压力不变时, 需如何控制 O_2 的分压?

(3) 在系统温度及总压不变时, 加入惰性气体, 平衡如何移动? 若在系统温度及体积不变时加入惰性气体, 平衡如何移动?

2. 有气相反应 $A(g) \rightleftharpoons B(g)$, 已知 298K 时该反应的 $\left(\frac{\partial \ln K^\ominus}{\partial T}\right)_p = -0.0567 K^{-1}$,

$$\Delta_r S_m^\ominus = -44.93 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}.$$

(1) 计算该反应 298K 时 $\Delta_r H_m^\ominus$, K^\ominus (298K);

(2) 设反应焓变不随温度变化, 求 500K 时的 K^\ominus (500K);

(3) 起始在反应器中放入 0.5mol 的 A(g), 计算 500K 时达平衡时求转化率 α 。

3. 已知下列三个反应在 298.15K 达到平衡, 气相中水的分压为:

序号	反应	p/kPa
1	$CuSO_4(s) + H_2O(g) \rightleftharpoons CuSO_4 \cdot H_2O(s)$	0.107
2	$CuSO_4 \cdot H_2O(s) + 2H_2O(g) \rightleftharpoons CuSO_4 \cdot 3H_2O(s)$	0.747
3	$CuSO_4 \cdot 3H_2O(s) + 2H_2O(g) \rightleftharpoons CuSO_4 \cdot 5H_2O(s)$	1.040

反应 $CuSO_4(s) + 5H_2O(g) \rightleftharpoons CuSO_4 \cdot 5H_2O(s)$

(1) 求上述反应在 298.15K 时标准平衡常数 K^\ominus 和 $\Delta_r G_m^\ominus$;

(2) 已知 298.15K 水的饱和蒸汽压为 $p_{H_2O}^* = 3.173 kPa$, 求该反应能否有从左向右自动进行的趋势?

(3) 298K 时气相中的水蒸汽压 p_{H_2O} 处于 $0.747 kPa < p_{H_2O} < 1.040 kPa$ 时, 在上述 3 个可选择的反应中系统能稳定存在的物质是什么?

4. 已知 $CCl_4(A)$ 的蒸汽压方程为:

$$\ln\left(\frac{p}{Pa}\right) = -\frac{3637.1}{T/K} + C$$

其 100kPa 沸点为 350K, 若 $CCl_4(A)$ 与 $SCl_4(B)$ 组成理想液态混合物, 有某浓度下的理想液态混合物在 100kPa 下, 加热到 373.15K 时开始沸腾, 已知 373.15K 时 $SCl_4(B)$ 的饱和蒸汽压 $p_B^* = 66.66 kPa$ 。

(1) 计算 $CCl_4(A)$ 的摩尔汽化热 $\Delta_{vap} H_m$ 和摩尔气化熵 $\Delta_{vap} S_m$;

(2) 绘出此二元液态混合物系统在 373.15K 的蒸汽压~组成图 (p ~ x 示意图), 请在图上注明气相线、液相线;

(3) 计算该液态混合物的液相组成和开始沸腾时第一个气泡的组成。

5. 有反应 $CuSO_4 \cdot 3H_2O(s) \rightleftharpoons CuSO_4(s) + 3H_2O(g)$

该反应的标准平衡常数在 298K 和 323K 时分别为 10^{-6} 和 10^{-4} 。

(1) 求 298K 达平衡时系统的组分数、相数和自由度数;

(2) 298K 时, 将 $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 暴露在水蒸汽压为 $2 \times 10^3 \text{ Pa}$ 的空气中, 用计算结果判断是否会发生上述脱水反应?

(3) 设反应的 $\Delta_r C_{p,m} = 0$, 求 323K 时上述分解反应的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 、 $\Delta_r S_m^\ominus$ 和 $\Delta_r G_m^\ominus$ 。

6. 有硼烷脱氢反应: $5\text{B}_2\text{H}_6(\text{g}) = 2\text{B}_5\text{H}_9(\text{g}) + 6\text{H}_2(\text{g})$

已知上述物质 298K 时数据如下:

物质	$\Delta_f H_m^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$S_m^\ominus / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
$\text{B}_2\text{H}_6(\text{g})$	31.4	232.88
$\text{B}_5\text{H}_9(\text{g})$	62.8	275.64
$\text{H}_2(\text{g})$	0	130.59

设: 各气体均可视为理想气体, 试求:

(1) 298K 时反应的标准平衡常数 K^\ominus ;

(2) 若反应 $\Delta_r C_{p,m} = 0$, 500K 时反应的 $\Delta_r A_m^\ominus$ 。

7. 有晶形转变过程:



已知上述过程 $\Delta_r G_m^\ominus = [4184 - 5.44(T/\text{K})] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$

(1) 试求某温度下晶形转变过程的 $\Delta_r H_m^\ominus$, $\Delta_r S_m^\ominus$;

(2) 计算 $\alpha\text{-HgS}(\text{s, 红}) = \beta\text{-HgS}(\text{s, 黑})$ 的恒压热容差 $\Delta_r C_{p,m}^\ominus$;

(3) 试求 $p=100\text{kPa}$ 时晶形转变达平衡时的温度;

(4) 在 298K, p^\ominus 下 $\text{HgS}(\text{s})$ 稳定态是 α 型还是 β 型?

(5) 计算在 525°C 时, 两相处于平衡时系统的压力。

已知: $\rho_{\text{红}}^\alpha = 8.1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $\rho_{\text{黑}}^\beta = 7.7 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 且不随压力变化。

8. 某温度条件下, 将一定量 $\text{NaHCO}_3(\text{s})$ 放入一抽空反应器内反应达平衡。化学反应方程式如下:

(2011)



(1) 分析该平衡系统的相数、独立组分数、条件自由度数;

(2) 若系统的总压为 p , 写出用 p 表示的该反应的标准平衡常数 K^\ominus ;

(3) 已知该反应在 $T_1=70^\circ\text{C}$ 时系统的总压 $p_1=15.90 \text{ kPa}$, $T_2=100^\circ\text{C}$ 时系统的总压 $p_2=97.47 \text{ kPa}$, 计算该反

应的 $\Delta_r H_m^\ominus$ (在该温度区间可视为常数), [网学天地 \(www.e-studysky.com\)](http://www.e-studysky.com)

(4) 推导出 $\ln \frac{p}{[\text{kPa}]}$ 与 T 的函数关系, 并计算 $\text{NaHCO}_3(\text{s})$ 的分解温度。

9. 氨基甲酸铵是合成尿素的中间产物, 为白色固体, 很不稳定, 加热易发生分解反应:

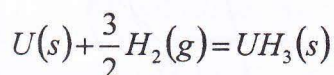


通过等压法在不同温度下测得该反应的分解压力可以计算平衡常数, 当温度为 30°C 时测得该反应的分解压力为 17.0 kPa , 40°C 时该反应的分解压力为 34.3 kPa 。设该反应的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 视为常数。

(1) 估算该分解反应摩尔反应焓 $\Delta_r H_m^\ominus$;

(2) 计算 298 K 时该反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$, $\Delta_r S_m^\ominus$ 。

10. 有化学反应:



已知: 温度在 450 K - 725 K 范围内, 反应系统中 H_2 的平衡压力遵从方程:

$$\ln\left(\frac{p}{P_a}\right) = 69.32 - \frac{1.464 \times 10^4}{T/\text{K}} - 5.65 \ln(T/\text{K})$$

(1) 写出 $\text{UH}_3(\text{s})$ 的标准摩尔生成焓与温度关系式;

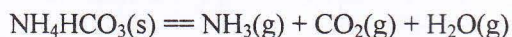
(2) 计算上述反应的标准热容差。

(三) 相平衡

一. 基本要点串讲 (介绍重点、难点及知识的逻辑关系)

二. 选择、填空题

1. 在一抽空的容器中放入过量的 $\text{NH}_4\text{HCO}_3(\text{s})$, 加热至某温度时发生下述反应并达到平衡:



则上述平衡系统的组分数 C 和自由度 F 为:

- A. $C=3, F=2$; B. $C=2, F=1$; C. $C=1, F=0$; D. $C=1, F=1$.

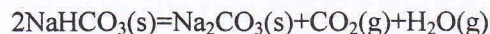
2. 单组分系统相图中, 固液平衡线的斜率 $\frac{dp}{dT}$ 的值应为:

- A. 大于零 B. 不确定 C. 小于零 D. 等于零

3. AB 两组分可以形成固溶体, 若在组分 A 中加入 B, 可以使固溶体的熔点提高, 当固-液两相达平衡时, 则组分 B 在此固溶体中的含量必 (A) 组分 B 在液相中的含量。

- A. 大于 B. 小于 C. 等于 D. 不能确定

4. 将固体 NaHCO_3 放入一抽空的容器中, 发生如下化学反应:



达到平衡时, 该系统的组分数 C 与自由度 F 分别为:

- A. 4, 3; B. 2, 1; C. 3, 2; D. 1, 0。

5. 反应器内放入 $\text{N}_2(\text{g})$ 、 $\text{O}_2(\text{g})$ 及一种固体催化剂, 反应达平衡时生成两种气态氮氧化物, 系统的独立组分数、相数及自由度数分别为:

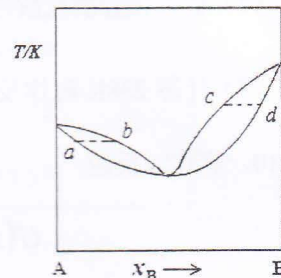
- A. 3, 3, 2 B. 3, 2, 3 C. 2, 2, 2 D. 2, 3, 1

6. A、B 二组分系统气液平衡相图可通过测定平衡时气液两相的折光率进行绘制,

如右图所示。已知纯 A 折光率为 $n_{25}^D = 1.3594$, 纯 B 折光率为 $n_{25}^D = 1.4326$ 。下列

说法不正确的是:

- A. 图中 a 点的折光率小于 b 点的折光率
B. 图中 c 点的折光率大于 b 点的折光率
C. 图中 d 点的折光率小于 c 点的折光率
D. 当气相组成的折光率与液相组成的折光率相等时为最低恒沸点



三. 简答题:

由 A、B 组成的二组分平衡系统, 两相平衡区域中, 某组分在两相中的物质的量与其在两相中的组成应满足的原理是? 写出关系式。

杠杆原理。

四. 综合计算题或相图题

1. 采用沸点仪实验装置进行实验, 获得 A、B 二组分气—液平衡时沸点 T 与气相, 液相组成数据如下:

$T/^\circ\text{C}$	溶液 1		溶液 2	
	气相组成 y_B	液相组成 x_B	气相组成 y_B	液相组成 x_B
81	-	-	1	1
78	0	0	0.85	0.97
75	0.1	0.02	0.76	0.95
72	0.2	0.04	0.68	0.93
70	0.26	0.08	0.65	0.92
68	0.31	0.12	0.62	0.91
65	0.38	0.2	0.57	0.85
63	0.48	0.48	0.48	0.48

(1) 根据实验数据绘出该 A、B 二组分系统气—液平衡相图的示意图, 指出气相线和液相线, 并标明各相

区的稳定相态和自由度数;

(2) 根据相图分析该二组分系统对拉乌尔定律产生的偏差情况;

(3) 当温度为 $T=70.0^{\circ}\text{C}$, 溶液的总组成为 $x=0.85$, 总物质量为 $n=10\text{mol}$, 指出平衡时气、液相的组成, 并计算该系统中 $n_{\text{B}}(\text{g})$ 和 $n_{\text{B}}(\text{l})$;

(4) 将总组成为 $x=0.85$ 的溶液通过单塔蒸馏, 问塔顶、塔底蒸出物为何?

2. 已知 I_2 的下列有关数据:

	三相点 O	临界点 C	正常熔点 a	正常沸点 b
$T/^{\circ}\text{C}$	113	512	114	184
p/kPa	12	11600	100	100

(1) 画出 I_2 的示意相图, 在图上标明 O, C, a 和 b 点的位置和各区域的相态; (画在答题纸的指定位置上)

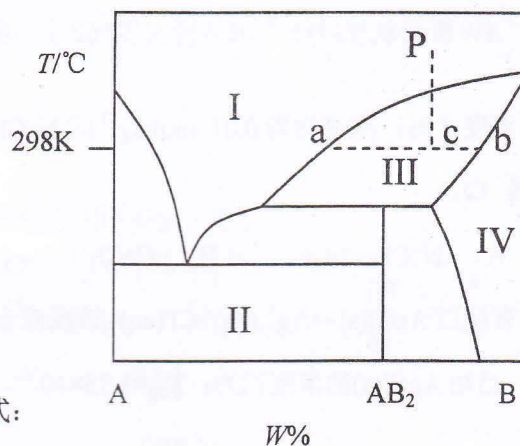
(2) 结合示意图完成下表: (填在答题纸的指定表中)

	组分数 C	相数 P	自由度数 F
区域	1	1	2
OC 线	1	2	1
O 点	1	3	0

3. 已知 AB 二组分凝聚系统相图如下: (此题图与表请答在试题纸上, 答在此处不给成绩)

(1) 完成下表:

区域	I	II	III	IV
相数	1	2	2	1
稳定相态	l	$\text{A(s)} + \text{AB}_2(\text{s})$	$\text{S}_1 + \text{l}$	S_1
自由度数	2	1	1	2



(2) 系统处于 P 点有 3kg 重, 冷却到 c 点时, 若 $ac=2cb$,

问液相为多少 kg?

(3) 已知 298K 时, B 物质的水溶液体积 V 与浓度 m 的关系式:

$$V(\text{cm}^3) = 1003 + 16.62m + 1.77m^{3/2} + 0.12m^2$$

式中: m 为质量摩尔浓度, V 为含有 1kg 水的浓度为 m 溶液

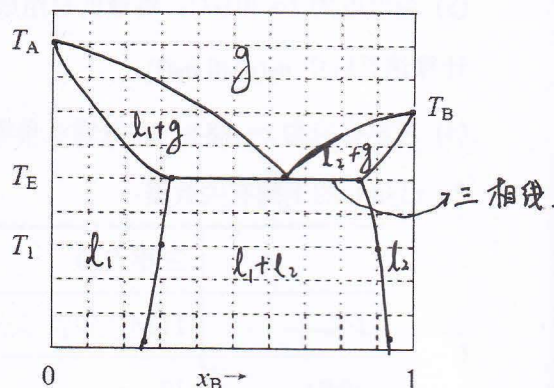
的体积, 试计算 $m=1\text{mol/kg}$ 时, B 的偏摩尔体积。

4. 若 A、B 两组分可形成液—液完全不互溶的气—液平衡系统。已知纯 A、B 的正常沸点分别为 70°C 、 90°C , 当系统总组成为 $X_{\text{B}}=0.40$ 时, 在 101.325kPa 压力下系统的共沸点 $t=40^{\circ}\text{C}$, 此时, 系统内气相组成 $y_{\text{B}}=0.40$ 。

(1) 根据已知条件绘出 A—B 二组分系统的沸点—组成相图(示意图)。

(2) 根据所绘制的示意图估算组分 B 在此温度范围的蒸发焓 $\Delta_{\text{vap}}H_m$ 。

5. 压力 p 时 A、B 两组分可形成液相部分互溶系统, 两相的平衡组成如右图所示。



(1) 根据右图给出的部分相点信息, 绘出完整相图, 标出各区域的稳定相态, 并指出三相线。(在答题纸中绘出示意图)

(2) 已知 T_1 温度时 A、B 的饱和蒸汽压分别为 0.760 kPa、19.9 kPa。

假设两相均为理想稀溶液, 计算 T_1 时该溶液上方蒸汽分压 p_A 、 p_B 及系统 A、B 的 Henry 系数 k_A 和 k_B 。

(四) 电化学

一. 基本要点串讲 (介绍重点、难点及知识的逻辑关系)

二. 选择、填空题

1. 已知 $\Lambda_m^\infty\left(\frac{1}{2}\text{Ca}^{2+}\right) = 59.50 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}$, $\Lambda_m^\infty(\text{Cl}^-) = 76.34 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}$, 则

$\Lambda_m^\infty(\text{CaCl}_2) = \underline{B} \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}$ 。

- A. 135.84 B. 271.68 C. 212.18 D. 195.34

2. 用铜电极电解 CuCl_2 的水溶液, 不考虑过电势, 在阳极上将会发生什么反应, 已知 $E^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.34 \text{ V}$, 则 $E^\ominus(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1.23 \text{ V}$, $E^\ominus(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1.36 \text{ V}$ 。

- A. 析出氧气; B. 析出氯气; C. 析出 Cu; D. 铜电极溶解。

3. 温度 T 时, 浓度均为 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 NaCl , CaCl_2 , LaCl_3 三种电解质水溶液, 离子平均活度系数最小的是 C。

- A. NaCl B. CaCl_2 C. LaCl_3 D. 都相同

4. 有反应 $\text{AgCl(s)} \rightarrow \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$, 该反应设计为电池: $\text{Ag(s)} | \text{Ag}^+(\text{aq}) | \text{Cl}^-(\text{aq}) | \text{AgCl(s)} | \text{Ag(s)}$ 。298K 时, 已知 AgCl(s) 的溶度积为: $K_{\text{sp}} = 1.75 \times 10^{-10}$, $E^\ominus(\text{Cl}^-, \text{AgCl}/\text{Ag}) = 0.2221 \text{ V}$, 则 $E^\ominus(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = \underline{0.7993} \text{ V}$ 。

5. 有一原电池, 已知 $E > 0$, $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p < 0$, 则该电池反应的 ΔH 为: < 零 (填 <, > 或 =)。

6. 醌—氢醌电极电势与溶液中氢离子的活度有关, 称为氢离子指示电极。实验中测量溶液 pH 值时该电极在一定范围内电极电势较稳定, 稳定范围的 pH 值应是: B

- A. 大于 8.5 B. 小于 8.5 C. 等于 8.5 D. 没有限定

7. 电解时, A。

A. 外加电压足够大时溶液中阳离子均在阴极反应

B. 超电势越小的阴离子在阳极的反应速率越大 动力学问题

C. 极化电极电势最小的阳离子在阴极优先反应

D. 超电势越小的阴离子在阳极优先反应

8. 电池反应: $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{Ag} = 2\text{AgCl} + 2\text{Hg}$, 298 K 时 $E^\ominus_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}} = 0.2676 \text{ V}$, $E^\ominus_{\text{AgCl}/\text{Ag}} = 0.2224 \text{ V}$, 则电池反应的 $\Delta_r G_m^\ominus = \underline{B}$ 。

A. -4.3618 kJ

B. -8.7236 kJ

C. -17.4472 kJ

D. -47.285 kJ

9. 某原电池在 298 K 时的电池电动势大于其在 300 K 时的电动势, 则该原电池的电池反应的 $\Delta_r H_m^\ominus$ C。A. > 0 B. $= 0$ C. < 0

D. 不能确定

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p < 0$$

10. 下列说法正确的是:

A. 1-1 型强电解质溶液的摩尔电导率等于两种离子的摩尔电导率之和

B. 强电解质溶液的摩尔电导率与其浓度的平方根呈线性关系

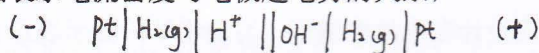
C. 强电解质溶液的电导率随浓度的增大而增大

D. 以上三种说法都不对

11. 强电解质 MgCl_2 水溶液, 其离子平均活度 a_\pm 与电解质活度 a_B 之间的关系为 $a_B = a_\pm^3$ 。12. 已知 298K 时, 电池 $\text{Pt}, \text{H}_2(\text{g}) | \text{HCl}(\text{aq}) | \text{AgCl}(\text{s}) | \text{Ag}(\text{s})$ 的 $E^\ominus = 0.2225 \text{ V}$, 在同温度下 $\text{Ag}(\text{s}) | \text{AgCl}(\text{s}) | \text{HCl}(\text{aq}) | \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) | \text{Hg}(\text{s})$ 的 $E^\ominus = 0.0456 \text{ V}$, 则: 电极 $\text{Cl}^-(\text{aq}) | \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) | \text{Hg}(\text{s})$ 在 298K 时的标准还原电极电势为 0.2681 V。

三. 简答题

1. 简述测定电极极化曲线的方法, 并用简图表示电流密度与电极超电势的关系;

2. 将 $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$ 设计成电池;3. 原电池电动势与 $\Delta_r G_m^\ominus$ 的关系式? 说明应用?

$$E^\ominus = E^\ominus_{(\text{OH}^- | \text{H}_2 | \text{Pt})} - E^\ominus_{(\text{H}^+ | \text{H}_2 | \text{Pt})} = \frac{RT}{zF} \ln K_w$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = -zFE^\ominus$$

4. 什么是超电势, 简要说明电解时超电势对电极反应的影响。

四. 综合计算题

1. (20 分)

电池 $\text{Pt}(\text{s}) | \text{H}_2(\text{g}, p^\ominus) | \text{HBr}(\text{aq}, b) | \text{AgBr}(\text{s}) | \text{Ag}(\text{s})$ 的 E^\ominus 与温度的关系为:

$$E^\ominus / \text{V} = 0.07131 - 4.99 \times 10^{-4} (T / \text{K} - 298) - 3.45 \times 10^{-6} (T / \text{K} - 298)^2$$

(1) 计算 298 K 时电池反应的标准摩尔反应熵 $\Delta_r S_m^\ominus$ 。

(2) HBr 溶液的浓度为 $b=0.0001 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$, 298K 时测得电池的电动势为 0.5451 V, 计算 HBr 溶液的平均活度系数。

(3) 已知 298 K 时 $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\ominus = 0.799 \text{ V}$, 设计电池计算 298 K 时 AgBr 在水中的溶度积 K_{sp} 。

(4) 298 K 时测得饱和 AgBr 水溶液及纯水的电导率分别为 $1.664\times 10^{-5} \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ 、 $5.497\times 10^{-6} \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$, 已知 $\Lambda_m^\infty(\text{Br}^-) = 78.40\times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$, 计算 $\Lambda_m^\infty(\text{Ag}^+)$ 。

2. 有电池: $\text{Zn(s)}|\text{ZnCl}_2(\text{aq}, b)|\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}), \text{Hg(l)}$, 其中 b 为 ZnCl_2 的质量摩尔浓度。

(1) 写出电极反应、电池反应及电池电动势 E 的能斯特方程式;

(2) 在 298 K 条件下, 若 $b=0.002 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时该电池的电动势 $E=1.2582 \text{ V}$, 计算 ZnCl_2 的平均质量摩尔浓度 b_{\pm} 及平均活度系数 γ_{\pm} ;

(3) 计算在 298K 时电池反应的标准平衡常数 K^\ominus 。(已知: $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\ominus = -0.763 \text{ V}$, $E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}}^\ominus = 0.268 \text{ V}$);

(4) 已知电池反应的 $\Delta_r H_m^\ominus = 192.973 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 计算该电池标准电池电动势的温度系数 $\left(\frac{\partial E^\ominus}{\partial T}\right)_p$ 。

3. 已知电池: $\text{Pt}, \text{H}_2(p_1)|\text{HCl}(b)|\text{H}_2(p_2), \text{Pt}$ 。设电池中氢气服从状态方程:

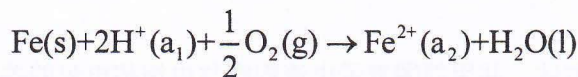
$pV_m = RT + \alpha p$, 式中 $\alpha = 1.48\times 10^{-5} \text{ m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$, (与 T 、 p 无关的常数)。电池中氢气的分压: $p_1 = 20p^\ominus$, $p_2 = p^\ominus$ 。

(1) 写出电极反应和电池反应式;

(2) 等温下, 导出 $\Delta_r G_m$ 与阴阳两极氢气关系式: $\Delta_r G_m = RT \ln \frac{p_2}{p_1} + \alpha(p_2 - p_1)$

(3) 求出该电池的 $\Delta_r G_m$, $\Delta_r S_m$, $\Delta_r H_m$, E 。

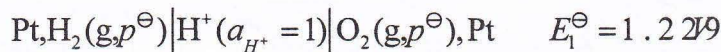
4. 暴露在大气中的铁在酸性介质中可能发生腐蚀的化学反应为:



(1) 试将上述反应设计在电池中进行, 写出电池的图示表示式;

(2) 写出该电池的电极反应;

(3) 若已知下述电池的标准电动势:



下列标准电极电势可以选用:

$$E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^\ominus = -0.440 \text{ V}, \quad E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}}^\ominus = -0.036 \text{ V}, \quad E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^\ominus = 0.770 \text{ V}$$

请计算所设计电池的标准电动势 E_2^\ominus 及电池反应的标准摩尔 Gibbs 函数变 $\Delta_r G_m^\ominus$ 。

5. 已知 298K 下:



(1) 写出电池: $\text{H}_2(\text{g}, p^\ominus) \mid \text{NaOH(aq)} \mid \text{HgO(s)} \mid \text{Hg(l)}$ 的电极反应和电池反应式;

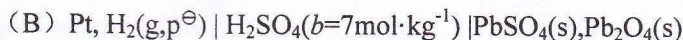
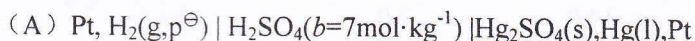
(2) 试求上述电池的标准电池电动势 E^\ominus ;

(3) 若已知 298K 时各物质的标准熵为:

物质	$\text{H}_2(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O(l)}$	Hg(l)	HgO(s)
$S_m^\ominus / [\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}]$	130.60	69.94	77.40	70.29

计算该电池反应的可逆热及电池电动势的温度系数。

6. 有电池 (A), (B)



在 298.15K 时测得上述电池电动势分别为 $E_A=0.5655\text{V}$, $E_B=1.7501\text{V}$ 。

已知: (A) 和 (B) 电池的标准电动势分别为 $E_A^\ominus = 0.6152\text{V}$, $E_B^\ominus = 1.6849\text{V}$ 。

(1) 写出电池 (A) (B) 的电极反应与电池反应;

(2) 计算 298.15K 时 H_2SO_4 水溶液 ($b=7 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$) 中水的活度。

7. 醌氢醌 ($\text{Q} \cdot \text{H}_2\text{Q}$) 是等分子的醌 (Q) 和氢醌 (H_2Q) 所形成的复合物, 在水溶液中按下式分解成醌和氢醌:



且醌和氢醌两者间可发生氧化还原反应。通常将醌氢醌电极放入待测溶液中, 与 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{KCl}$ 甘汞电极组成电池测其电动势 E , 以计算待测溶液的 pH 值, 使用范围是 $\text{pH} < 8.5$ 。已知 25°C 时 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{KCl}$ 甘汞电极的 $E=0.3335\text{V}$, 醌氢醌的标准还原电极电势 $E^\ominus(\text{Q} \mid \text{H}_2\text{Q})=0.6993\text{V}$ 。

(1) 写出醌氢醌 ($\text{Q} \cdot \text{H}_2\text{Q}$) 电极反应及该电极的能斯特公式;

(2) 计算出醌氢醌电极与甘汞电极组成原电池时, 醌氢醌电极作正极或作负极的 pH 测定范围。

8. 已知电池: $\text{Cu(s)} \mid \text{Cu}(\text{Ac})_2(b=0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}) \mid \text{AgAc(s)} \mid \text{Ag(s)}$ 的电动势 E 与 T 的关系可表示为:

$$E/\text{V} = 0.327 + 2.0 \times 10^{-4}(T/\text{K} - 298)$$

(1) 写出电池反应及电极反应;

(2) 计算 $T=298\text{K}$ 时电池反应的 $\Delta_r G_m$ 及 $\Delta_r H_m$;

(3) 利用德拜休克尔极限公式 {其中 $A=0.509 (\text{mol}^{-1} \cdot \text{kg})^{1/2}$ }, 计算 $T=298\text{K}$ 时电池的标准电池电动势 E^\ominus 。

(五) 化学动力学

一. 基本要点串讲 (介绍重点、难点及知识的逻辑关系)

二. 选择、填空题

1. 某化学反应的速率常数为 $4.62 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, 若反应物浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 则反应的半衰期

$$t_{1/2} = \underline{A}.$$

- A. 15 min B. 216 min C. 30 min. D. 1.08 min.

2. 某一反应在 300K 时由初始浓度 c_0 开始反应, 当完成 20% 时需时 12.6min, 在 340K 时由初始浓度 c_0 开始反应, 当完成 20% 时需时 3.20min, 该反应 $k_{300\text{K}}/k_{340\text{K}}$ 为: A

- A. 0.2539; B. 3.9375; C. 0.8824; D. 1.1333.

3. $\text{A}_2(\text{g})$ 在催化剂上发生分解反应, 某温度下, 测定初始压力和半衰期的数据如下:

$p_{\text{A}_2,0} / \text{kPa}$	28.0	14.0	7.0
$t_{1/2} / \text{min}$	2.0	4.0	8.0

则该催化剂反应为:

- A. 零级 B. 三级 C. 一级 D. 二级 D

4. 某反应 $\text{A} \rightarrow \text{P}$, 其速率常数 $k_{\text{A}} = 2.66 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$, 该反应物 A 的初始浓度为 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 当反应进行到 2.66min 时, 反应物的浓度为 无解.

- A. $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ B. $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ C. $0.25 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ D. $2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

5. 反应速率的过渡态理论中, 化学反应势能面上的马鞍点是: A

- A. 最低能量途径上的最高点; B. 势能面上的最低点;
C. 最低能量途径上的最低点; D. 势能面上的最高点.

6. 某化学反应在一定条件下的平衡转化率为 66%, 当加入合适的催化剂后, 反应速率提高 10 倍, 则其平衡转化率将: C

- A. 大于 66% B. 小于 66% C. 不变 D. 不能确定

7. 某一级反应每分钟反应物转化掉 6%, 则该反应的速率常数 $k = \underline{0.0619 \text{ min}^{-1}}$.

8. 某化学反应, 当温度每升高 1K 时, 该反应的速率常数 k_{a} 增加 1%, 则该反应的活化能 E_{a} 约为: D

- A. RT^2 ; B. $100RT^2$; C. $10RT^2$; D. $0.01RT^2$.

9. 在气-固催化反应 $\text{A} \rightarrow \text{P}$, 若反应速率为表面反应控制, 且反应物的吸附很弱时, 该催化反应的级数表现为: B

- A. 零级 B. 一级 C. 二级 D. 不能确定

10. 某温度条件下, 若反应 $A \rightarrow P$ 的半衰期 $t_{1/2}$ 与反应物消耗掉 $3/4$ 的时间 $t_{3/4}$ 之比为 $1/5$, 则该反应的级数为: A

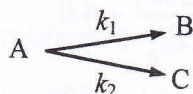
- A. 三级 B. 二级 C. 一级 D. 零级

11. 某温度条件下, 反应 $A \rightarrow P$ 的速率常数 $k_A = 2.66 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, A 的初始浓度为 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 当反应进行到 2.0 min 时, A 的浓度为: C

- A. $0.23 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ B. $0.08 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ C. $0.16 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ D. $0.32 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

12. 下面关于光化学反应的说法正确的是: C

- ~~A.~~ 一个光子只能活化一个原子或分子
~~B.~~ 温度对光化学反应速率不产生影响
 C. 自发进行的光化学反应可以是 $(\Delta_r G_m)_{T, p} > 0$
~~D.~~ 光化学反应的平衡常数决定于吸收光子的能量



13. 刚性容器中发生如下反应:

若开始时系统中只有 A, 则反应进行至 t 时刻时 B、C 的浓度之比 $c_B:c_C = \frac{k_1}{k_2}$ ~~A.~~ D

- A. $k_1 : k_2$ B. $k_2 : k_1$ C. 1 D. 以上都不对

三. 简答题

- 由实验得到了某化学反应的不同时间的反应物浓度 ($c_A \sim t$), 简述一种确定反应级数 n 的方法。
- 写出化学反应活化能与温度关系的微分式, 说根据活化能的大小如何确定反应温度?
- 说明热化学反应和光化学反应的不同点? $\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$

四、综合计算题

1. 乙醛分解: $\text{CH}_3\text{CHO}(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_4(\text{g}) + \text{CO}(\text{g})$. 518K 时, 若反应开始 ($t=0$) 时系统中只有乙醛。

- 测得 $t=0$ 时系统压力分别为 48396 Pa 、 22531 Pa 时反应的半衰期为 410 s 、 880 s , 计算反应的级数及速率常数。
- 计算系统从 $t=0$ 时压力为 50000 Pa 变为 60000 Pa 时, 反应所需时间。
- 反应温度升高一度, 其反应的速率常数增大 8.1% , 计算该反应的活化能。

2. 某反应在恒容容器中进行, 当反应到达 50% 时所经历的时间与初始浓度成反比。已知 967K 时, 初始分压 $p_{A,0} = 39.20 \text{ kPa}$ 时, 反应掉 50% 的时间为 1520 s 。又已知 1030K 时, 初始压力 $p_{A,0} = 48.00 \text{ kPa}$, 当反应掉 90% 时需时 1906 s 。

- 推断反应级数;
- 计算 967K , 1030K 时速率常数 k_1 , k_2 ;

(3) 计算表观活化能。

3. 反应物 A 的热分解反应为: $A(g) \rightarrow 2B(g)$, 已知单位时间内反应物浓度变化的分数 $(-dC_A/C_A)$ 为一常数, 且该反应的半衰期为 $t_{1/2} = 1175s$ 。开始时反应器内只有 A 物质, 在 553K 下反应, 经过极长的时间后测得总压为 $4.007 \times 10^3 Pa$ 。试求:

(1) 553K 时, 该反应的表观速率常数 $k(553K)$;

(2) 553K 时, 当测得总压为 $2.475 \times 10^3 Pa$ 时反应经历的时间为多少?

(3) 已知 553K 时: $\frac{dk}{dT} = 6.65 \times 10^{-2} K^{-1}$, 求反应的表观活化能。

4. 反应 $A \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} B$ 正逆向均为一级反应, 已知: 正反应速率常数 k_1 和反应平衡常数 K_C 与温度的关系分别为:

$$\lg \frac{k_1}{s^{-1}} = -\frac{2000}{T/K} + 4.0$$

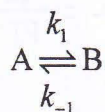
$$\lg K(\text{平衡常数}) = \frac{2000}{T/K} - 4.0$$

(1) 计算逆向反应活化能;

当反应初始时: 若 $c_{A,0} = 0.50 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $c_{B,0} = 0.05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

(2) 计算 400K 时反应达平衡时 A 和 B 的浓度 $c_{Ae} = ?$ $c_{Be} = ?$

5. 某对行反应机理如下:



在某温度下, 已知 $k_1 = 8.0 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$,

$k_2 = 2.0 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, 今由纯 A 开始反应, 试问: A, B 达到相同浓度时的反应时间?

6. 某液相反应 $2A \rightarrow B$, 今在温度 T 下, 不同反应时间 t 测得产物 B 的浓度如下表:

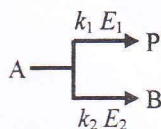
t/min	0	10	20	30	40	∞
$c_B/\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	0	0.089	0.153	0.200	0.230	0.310

(1) 根据 $c_B \sim t$ 实验数据和反应计量关系列出 $c_A \sim t$ 实验数据;

(2) 根据 $c_A \sim t$ 实验数据, 采用你所熟知的确定化学反应动力学方程的方法确定反应级数;

(3) 求算半衰期 $t_{1/2}$ 和反应速率常数。

7. 已知反应:



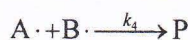
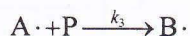
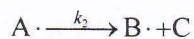
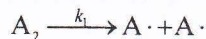
的速率常数 $k_1 = a \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, $k_2 = b \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$

(1) 写出以 A 的消耗速率表示的速率方程;

(2) 反应开始时系统中只有浓度为 c_{A0} 的 A 物质, 计算 A 的转化率为 90% 时, 产物 P 的物质的量的浓度;

(3) 若总反应的表现活化能为 E_a , 反应 $A \rightarrow P$ 的活化能为 E_1 , 计算反应 $A \rightarrow B$ 的活化能 E_2 。

8. 根据下述反应机理:



用稳态近似法导出 C 的生成速率 $\frac{dc_C}{dt} = ?$ (k_1, k_2 分别为 A_2, C 的速率常数, k_3, k_4 为 P 的速率常数)。

(六) 统计热力学

一. 基本要点串讲 (介绍重点、难点及知识的逻辑关系)

二. 选择、填空题

1. 下列各系统属于独立子系统的是:

A. 绝对零度下的晶体;

B. 理想液态混合物;

C. 实际气体;

D. 理想气体。

2. CO 与 N_2 的分子质量 m 相同, 若忽略 CO 和 N_2 分子的 振动运动 对熵的贡献的差别, 则 CO 和 N_2 的标准摩尔熵的大小关系为:

A. $S_m^\ominus(\text{CO}) > S_m^\ominus(\text{N}_2)$

B. $S_m^\ominus(\text{CO}) < S_m^\ominus(\text{N}_2)$

C. $S_m^\ominus(\text{CO}) = S_m^\ominus(\text{N}_2)$

D. 不确定

3. 与分子运动空间有关的分子运动配分函数是:

A. q_v ;

B. q_r ;

C. q_t ;

D. q_e 。

4. 已知 $N_2(g)$ 的转动特征温度 $\Theta_r = 2.889\text{K}$, 298K 时 $N_2(g)$ 的转动配分函数 q_r 为_____。

5. 分子的平动、转动和振动的能级间隔可表示为 $\Delta\varepsilon_t$ 、 $\Delta\varepsilon_v$ 和 $\Delta\varepsilon_r$, 第一激发态与基态能级的能量差大小的顺序为:

A. $\Delta\varepsilon_v > \Delta\varepsilon_t > \Delta\varepsilon_r$

B. $\Delta\varepsilon_v > \Delta\varepsilon_r > \Delta\varepsilon_t$

C. $\Delta\varepsilon_r > \Delta\varepsilon_v > \Delta\varepsilon_t$

D. $\Delta\varepsilon_r > \Delta\varepsilon_t > \Delta\varepsilon_v$

6. 某封闭系统从状态 A 变化至状态 B 时熵增大 $1.0 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$, 其总微观状态数之比 $\Omega_B : \Omega_A = \frac{C}{D}$ 。

A. $10^{7.25 \times 10^{22}}$

B. $10^{6.02 \times 10^{23}}$

C. $10^{3.15 \times 10^{22}}$

D. $10^{1.57 \times 10^{22}}$

$$S_2 = k \ln \Omega_B$$

$$S_1 = k \ln \Omega_A$$

7. 已知 H_2 的转动特征温度为 85.4 K, 则 298 K 时其转动配分函数 q_r 为:

$$D \quad k = \frac{R}{T}$$

A. 0.58

B. 3.49

C. 0.29

D. 1.74

8. 微观粒子的某一能级所包括的量子态数称为该能级的 简并度。

9. 分子的平动配分函数为 $q = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} V$, 则该分子的平动热力学能 $U_t^0 = \frac{3}{2} NkT$ 。

10. 根据统计热力学原理, 298.15K 时下列物质中标准摩尔熵最大的是:

A. He;

B. Ar;

C. ~~N₂~~;

D. CO.

11. 对于 (N, U, V) 确定的系统, 下列说法正确的是:

~~A.~~ 选择不同的能量基点对统计熵的结果产生影响

B. 波尔兹曼分布是最概然分布并可代替平衡分布

~~C.~~ 定、离域子系统的热力学能具有不同的表达式

D. 独立子系统中粒子的平动及振动能级均是简并的

13. 独立子系统中粒子全配分函数的表达式为 $Q = \sum_i q_i e^{-\epsilon_i/kT}$, 它与粒子的各独立运动配分函数的关系为 $Q = q_t q_r q_v q_e q_n$ 。

14. 已知 300 K 时双原子分子 A₂ 的振动第一激发态能量为 15 kT, 则其振动特征温度 $\Theta_v = 3000 K$,

其振动配分函数 $q_v = 6.738 \times 10^{-3}$ 。

$$\epsilon_v = (v + \frac{1}{2}) h\nu$$

$$\epsilon_{v,1} = \frac{3}{2} h\nu = 15 kT$$

$$\Theta_v = \frac{h\nu}{k} = 10 T$$

三、综合题

1. 在 (UVN) 确定的系统中, 已知粒子各种运动形式的配分函数为:

$$\text{平动配分函数 } q_t = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} V, \quad \text{转动配分函数 } q_r = \frac{T}{\sigma \Theta_r}, \quad \text{振动配分函数 } q_v = \frac{e^{-\frac{\Theta_v}{2T}}}{1 - e^{-\frac{\Theta_v}{T}}}.$$

(1) 用 q_t 、 q_r 、 q_v 表示 q , 并写出 q 与热力学能 U 的关系式。(忽略电子运动及核运动)

(2) 利用(1)中的关系式计算 $T=298 K$ 时单原子理想气体的热力学能 U 。

2. 已知 (NUN) 确定的系统, 平动、转动、振动的配分函数分别为:

$$q_t = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} V; \quad q_r = \frac{T}{\sigma \Theta_r}; \quad q_v = \frac{e^{-\frac{\Theta_v}{2T}}}{1 - e^{-\frac{\Theta_v}{T}}}$$

(1) 试推出单原子理想气体 $U_m = \frac{3}{2} RT$

(2) 利用(1)题结论证明, 理想气体经绝热可逆压缩后温度将升高。

3. Cl₂ 的振动可视为一维简谐振子的振动, 当振动第一激发态的能量等于 $\epsilon_{v,1} = kT$ 时, 求 Cl₂ 的温度为多少?

(已知 Cl₂ 的振动特征温度 $\Theta_v = 801.3 K$, 式中 k 为 Boltzmann 常数)

$$\epsilon_{v,1} = \frac{3}{2} h\nu = kT$$

$$\Theta_v = \frac{h\nu}{k} = \frac{2}{3} T = 801.3 K$$

$$T = 1201.95 K$$

4. 有 N 个粒子的某定域子系统, 仅有三个非简并能级 ($\varepsilon_0, \varepsilon_1, \varepsilon_2$), 已知相邻能级间隔值 $\Delta\varepsilon$ 等于 $100K$ 时的 kT 值。若粒子在能级上的分布服从玻尔兹曼分布。当温度为 $100K$ 时:

- (1) 粒子在各能级上与基态能级分布之比 $n_1/n_0, n_2/n_0$ 。
 (2) 若能量基准定在基态能级, $100K$ 时粒子的配分函数 q^0 ?
 (3) $100K$ 时系统的摩尔热力学能 U_m^0 ?

5. 试由统计热力学原理推导理想气体的状态方程式。已知: A 与配分函数的关系式为: $A = -kT \ln \frac{q^N}{N!}$,

其中 $q = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} V$ 。

(七) 表面化学、胶体化学

一. 基本要点串讲 (介绍重点、难点及知识的逻辑关系)

二. 选择、填空题

1. 加直流电场于胶体溶液, 向某一电极做定向移动的是:

A. 胶核; B. 胶粒; C. 胶团; D. 紧密层。 B

2. 某溶液与玻璃的接触角 $\theta < 90^\circ$, 将玻璃毛细管下端插入下端溶液中, 平衡时管内液面呈____形, 管中液面 A 管外液面。

A. 凹, 高于; B. 凹, 低于; ~~C. 凸, 高于;~~ ~~D. 凸, 低于。~~

3. 在 $298K$ 时, 平面水面上水的饱和蒸汽压为 $3.168kPa$, 在相同温度下, 若小水滴半径为 $3nm$, 此时, 水的饱和蒸汽压是该温度下平面液体饱和蒸汽压的倍数为: (已知: 此温度下水的表面张力 $\gamma = 0.072N \cdot m^{-1}$, 水的密度为 $1000kg \cdot m^{-3}$) B

A. 0.348 B. 1.417 C. 3.168 D. 0.706

4. 大分子溶液与憎液溶胶主要性质上的区别在于后者:

A. 是热力学上的不稳定系统 B. 有渗透压 C. 扩散慢 D. 有电泳现象 A

5. $298K$ 时, 乙醇水溶液的表面张力随活度的变化率符合下列公式: $\frac{d\sigma}{da} = (-5.00 \times 10^{-4} + 4.00 \times 10^{-4}a) N \cdot m^{-1}$,

式中 a 为乙醇的活度。当 $a=0.5$ 时, 溶液的表面过剩量为: B

A. $6.05 \times 10^{-4} mol \cdot m^{-2}$; B. $6.05 \times 10^{-8} mol \cdot m^{-2}$; C. $5.06 \times 10^{-8} mol \cdot m^{-2}$; D. $5.06 \times 10^{-4} mol \cdot m^{-2}$ 。

6. 高分散度固体表面吸附气体后, 可使固体表面的吉布斯函数 降低; 熵 降低。(填: 增加, 降低或不变)

7. 一定温度条件下, 同一液体中形成的两个大小不同气泡的饱和蒸气压 $p^*_{大}$ 与 $p^*_{小}$ 之间的关系为:

A. $p^*_{大} > p^*_{小}$ B. $p^*_{大} = p^*_{小}$ C. $p^*_{大} < p^*_{小}$ D. 不能确定 A

8. 下列分散系统中丁达尔效应最强的是:

A. 空气 B. 蔗糖水溶液 C. 高分子溶液 D. 硅胶溶液 D

9. 在纯水中加入表面活性剂将导致其表面张力

A

- A. 减小 B. 增大 C. 不变 D. 不能确定。

10. 已知水和玻璃的接触角小于 90° 。将玻璃毛细管下端插入水中, 毛细管中水面高度为 h_1 , 若升高水的温度, 则毛细管中水面高度 B。

- A. $> h_1$ B. $< h_1$ C. $= h_1$ D. 不能确定

11. 下列各电解质对某溶胶的聚沉值分别为:

电解质	KNO_3	$MgSO_4$	$Al(NO_3)_3$
聚沉值/ $mol \cdot dm^{-3}$	50	0.81	0.095

该胶粒的带电情况为:

A

- A. 带负电 B. 带正电 C. 不带点 D. 无法确定

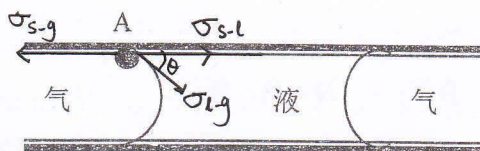
12. 已知 K_2SO_4 电解质溶液对某负溶胶的聚沉值为 a , 则 $MgCl_2$ 对其的聚沉值为:

B

- A. $\frac{a}{2}$ B. $\frac{a}{2^5}$ C. $\frac{a}{2^6}$ D. $\frac{a}{2^7}$

13. 在临界状态下, 由于气液界面 消失, 所以液体的表面张力 为零。

14. 请在下列图中画出 A 点各界面张力 ($s-g, s-l, g-l$) 的方向和接触角 θ 。



(画在指定位置答题纸上)

固

15. 对于微球硅酸铝催化剂, 在 $77.2K$ 时以 N_2 为吸附质进行吸附实验, 已知 N_2 分子的截面积 $\sigma = 1.62 \times 10^{-19} m^2$,

由实验结果计算可知每千克催化剂上单分子层吸附质的饱和吸附体积为 $V_m = 115 dm^3$, 则该催化剂的比表

面积为 5.0×10^5 $m^2 \cdot kg^{-1}$ 。

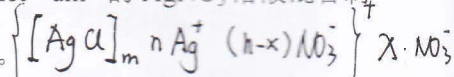
$$\frac{115}{22.4} \times 6.02 \times 10^{23} \times 1.62 \times 10^{-19}$$

16. 已知 $293K$ 时乙醇的表面张力为 $22.0 \times 10^{-3} N \cdot m^{-1}$, 汞的表面张力为 $471.0 \times 10^{-3} N \cdot m^{-1}$, 汞与乙醇的界面张

力为 $364.0 \times 10^{-3} N \cdot m^{-1}$, 则乙醇 能 在汞表面上铺展。(填写“能或不能”)

17. 将 $0.012 dm^3$ 浓度为 $0.02 mol \cdot dm^{-3}$ 的 KCl 溶液和 $100 dm^3$ 浓度为 $0.005 mol \cdot dm^{-3}$ 的 $AgNO_3$ 溶液混合制

备的溶胶, 其胶粒在外电场的作用下电泳的方向是: 向负极移动。



18. 对于 AgI 的水溶胶, 当以 KI 为稳定剂时胶团结构式为: $[(AgI)_m n I^- (n-x) K^+]^{x-} \cdot x K^+$, 其中称为胶粒的是:

- A. $(AgI)_m$; B. $(AgI)_m n I^-$; C. $[(AgI)_m n I^- (n-x) K^+]^{x-}$; D. $[(AgI)_m n I^- (n-x) K^+]^{x-} \cdot x K^+$ 。

C

三. 简答题

1. 胶体分散系统的主要特征: 高分散、多相、热力学不稳定系统

- 说明影响丁达尔效应的主要因素；
- 说明外加电解质对胶体带电性质的影响。 → 少量电解质对胶体有稳定作用。
- 什么是胶体的 ζ 电势？外加电解质的是否会对 ζ 电势产生影响？说明理由。
滑动面与溶液本体的电势差。
- 若将毛细管分别插入 Na_2SO_4 水溶液、纯水及含有洗衣粉的水溶液中，会观察到什么现象并解释。
- 将过量的 AgNO_3 加入 KBr 水溶液中能否制得稳定的 AgBr 胶体？说明理由。若能，写出胶团结构。
能
- 若气体 A、B 在活性炭表面的吸附均服从 Langmuir 吸附模型，其吸附平衡常数分别为 k_A 、 k_B 。简要说明 Langmuir 吸附模型的要点，并导出 A、B 混合气体(A 的摩尔分数为 y_A)中 A 在活性炭表面的覆盖度 θ_A 与气相总压力 p 的关系。

四、综合计算题

- 已知293K时界面张力 (γ) 数据如下: $\gamma_{\text{汞}}=0.4865 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$, $\gamma_{\text{乙醇}}=0.02239 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$, $\gamma_{\text{汞-乙醇}}=0.3890 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$, 用界面张力之间的关系说明乙醇在汞表面能铺展。
 $\Delta G_s = \sigma_{\text{Hg-乙醇}} + \sigma_{\text{乙醇}} - \sigma_{\text{Hg}} =$
 - 若将一滴直径为1 mm汞滴放入乙醇中，计算等温等压条件下该过程的表面功（假设过程中汞滴为球形）。
 $\Delta G_i = \sigma_{\text{Hg-乙醇}} - \sigma_{\text{Hg}} =$
 $W = (\Delta G_i) A_s = (\Delta G_i) 4\pi r^2 = -3.063 \times 10^{-2} \text{ J}$
- 已知肥皂泡的表面张力 γ 与肥皂泡的浓度关系式为:
 $\gamma = \gamma_0 - A c$, 式中 γ_0 为 298K 时纯水的表面张力为: $0.0718 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$, A 为常数。
 - 导出表面过剩量与表面张力的关系式为: $\Gamma = \frac{\gamma_0 - \gamma}{RT}$;
 - 若已知 298.15K 时该溶液的表面过剩量 $\Gamma = 4.33 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{m}^{-2}$, 计算该溶液的表面张力。 $0.0611 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$
- 氧化铝瓷件上需要涂银，当加热至 1373K 时，试用计算接触角的方法判断液态银能否润湿氧化铝瓷件表面？已知该温度下固体氧化铝的表面张力 $\gamma_{s-g}=1.0 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ ，液态银的表面张力 $\gamma_{l-g}=0.88 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ ，液态银与固体氧化铝的表面张力 $\gamma_{s-l}=1.77 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ 。
不能润湿。
 $\theta = 2.636$
 $2.636 \times \frac{180^\circ}{\pi} = 151^\circ$
- 水蒸气迅速冷却时会发生过饱和现象。已知 25℃时，水的表面张力为 $71.5 \times 10^{-3} \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ ，饱和蒸气压为 3.167kPa，当过饱和水蒸气的蒸气压为 6.334kPa 时，试求算最初形成的水滴半径为多少？(25℃时水的密度近似为 1 kg/dm^3)
 1.478 nm

实验题:

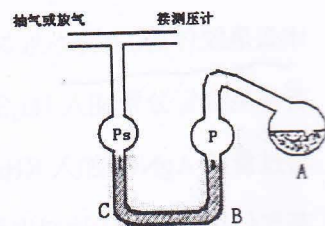
- 采用氧弹实验装置测萘的燃烧热的实验中，用雷诺曲线温度校正法确定反应温度 ΔT ，若称取 m 克萘可以使燃烧反应后系统中 3000ml 水升温 2℃，若使反应过程中热量损失最小，当室温为 25℃时，反应初始水温配制的温度最好为:
B
- 采用沸点仪实验装置测定二组分系统气液平衡相图，用水银温度计测量气液平衡时的温度，实验装置中水银温度计的水银球的放置为:
C

- A. 放在气相部分; B. 放在溶液中;
C. 放在气相液相各一半; D. 没有要求。

3. 氨基甲酸铵的分解反应为:



等压计 (示意图见右图) A 管中装入氨基甲酸铵, 将等压计 C 管连接到抽气系统和测压系统, 反应开始要排 A 管上方空气, 然后调节抽气或放



气三通阀使 BC 液面持平, 这时测压计测得 p_s 即为氨基甲酸铵上方压力 p 。若 p 测得值偏大, 说明系统:

- A. 没达到平衡 B. 空气没排干净
C. 两种可能都有 D. 其他原因

B

4. 测定蔗糖水解反应速率常数用物理法在线测定浓度, 所用物理仪器是:

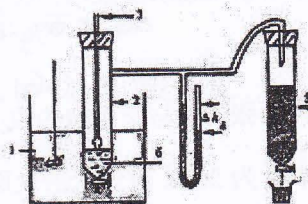
- A. 电导仪 B. 折光以 C. 旋光仪 D. pH 计

C

5. 在恒温下采用最大气泡法实验装置 (如右图) 测定溶液的表面张力时, 实验中直接读取的数据是:

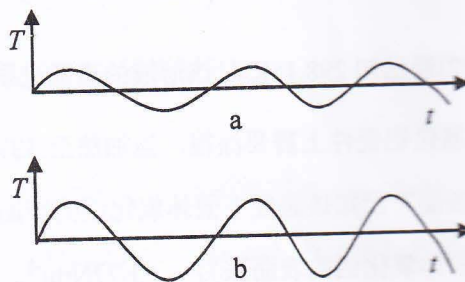
- A. 毛细管的鼓泡数; B. 抽气管的液滴数;
C. 压力计的最小压差; D. 压力计的最大压差。

D

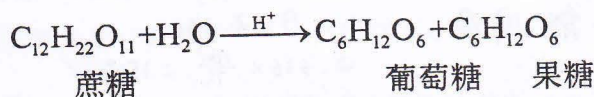


最大气泡法测液体表面张力示意图

6. 测恒温槽的灵敏度时, 在一定温度下测量恒温槽的 T (温度) $\sim t$ (时间) 曲线如右图所示: 曲线 a 的灵敏度比曲线 b 的灵敏度 好。(好或差)。



7. 在酸性介质中蔗糖水解反应为:



由于蔗糖及其水解产物具有 旋光 性质, 随着水解反应进行, 体系的 旋光度 逐渐的由 大 变到 小。实验中采用 旋光仪 (仪器) 进行测量。

8. 乙酸乙酯皂化反应 (二级反应): $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{NaOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COONa} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 的速率常数 k 可采用测定反应在不同时刻的电导率计算得到。已知反应物的初始浓度 (c_0) 相同时, 电导率 κ 与时间 t 的关系为:

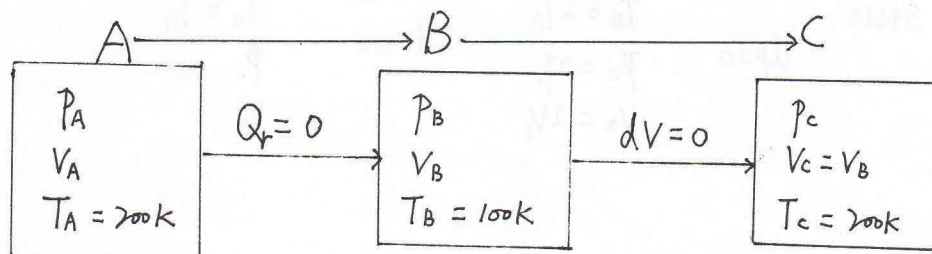
$$\kappa_t = \frac{1}{c_0 k} \frac{\kappa_0 - \kappa_t}{t} + \kappa_\infty \quad (\text{式中 } \kappa_0, \kappa_t, \kappa_\infty \text{ 分别为 } t=0, t=t \text{ 及 } t=\infty \text{ 时系统的电导率})$$

κ_0 是通过测量 NaOH 浓度为 c_0 的电导率得到, 测量时为什么要求配制好 NaOH 溶液后立刻进行测量? 若将 NaOH 溶液放置一段时间后进行测量, 分析对 κ_0 及 k 产生的误差。

NaOH 吸收 CO_2 , OH^- 浓度 \downarrow , $\kappa_0 \downarrow$

$\kappa_0 \downarrow \rightarrow k \downarrow$ 负误差。

1. 解: (1)



$$\Delta U = nC_{V,m} \Delta T = 0$$

$$\Delta H = nC_{p,m} \Delta T = 0$$

$$\Delta S = \Delta S_{A \rightarrow B} + \Delta S_{B \rightarrow C} = 0 + \Delta S_{B \rightarrow C} = nC_{V,m} \ln \frac{T_C}{T_B} = 8.644 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta G = \Delta H - \Delta(TS) = -T_A \Delta S = -1.729 \text{ kJ}$$

$$Q = -W = Q_{A \rightarrow B} + Q_{B \rightarrow C} = \Delta U_{B \rightarrow C} = nC_{V,m} (T_C - T_B) = 1.247 \text{ kJ}$$

$$W = -1.247 \text{ kJ}$$

$$(2) \Delta S_{A \rightarrow C} = nC_{V,m} \ln \frac{T_C}{T_A} + nR \ln \frac{V_C}{V_A} = nR \ln \frac{V_C}{V_A}$$

$$\Delta S_{B \rightarrow C} = nC_{V,m} \ln \frac{T_C}{T_B} + nR \ln \frac{V_C}{V_B} = nC_{V,m} \ln \frac{T_C}{T_B}$$

13) 见讲义

$$|W_I| < |W_{II}|$$

2. 解:

A	B	C
$T_1 = 298.15 \text{ K}$	T_2	$T_3 = 298.15 \text{ K}$
$V_1 = 24.46 \text{ dm}^3$	V_2	V_3
P_1	$P_2 = 50.66 \text{ kPa}$	$P_3 = 50.66 \text{ kPa}$

$$Q_r = 0$$

D

$$T_4 = 298.15 \text{ K}$$

$$V_4$$

$$P_4 = 50.66 \text{ kPa}$$

(1) A → B 过程: 绝热可逆

$$P_1 V_1 = nRT_1 \Rightarrow P_1 = 101.34 \text{ kPa}$$

$$T_1 P_1^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = T_2 P_2^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} \Rightarrow T_2 = 244.58 \text{ K}$$

$$Q = 0 \Rightarrow \Delta U = W = nC_{V,m} (T_2 - T_1) = -1.113 \text{ kJ}$$

$$\Delta H = nC_{p,m} (T_2 - T_1) = -1.56 \text{ kJ}$$

$$\Delta S = \frac{Q_r}{T} = 0$$

$$(2) \Delta U = nC_{V,m} (T_3 - T_2) = 1.11 \text{ kJ} \quad \Delta H = nC_{p,m} (T_3 - T_2) = 1.56 \text{ kJ}$$

$$\Delta S = nC_{p,m} \ln \frac{T_3}{T_2} - nR \ln \frac{P_3}{P_2} = 5.76 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

(3) A → D 过程: 节流膨胀 $\Rightarrow \Delta H = 0$ 又: 理想气体, $\therefore \Delta T = 0$

$$\therefore \Delta U = 0 \quad \Delta S_{总} = nC_{p,m} \ln \frac{T_4}{T_1} - nR \ln \frac{P_4}{P_1} = 5.76 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_{环} = 0 \quad \therefore \Delta S_{隔} = 5.76 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} > 0$$

4. 解: A

$T_A = 546\text{K}$	$T_B = 2T_A$	$T_C = T_A$
p_2	$p_2 = 2p_1$	p_1
V_1	$V_2 = 2V_1$	V_2

$dp=0$ $dV=0$

(1) $A \rightarrow B$ 过程: $Q_p = \Delta H = nC_{p,m}(T_B - T_A) = 11.35\text{kJ}$

$$\Delta S = nC_{p,m} \ln \frac{T_B}{T_A} - nR \ln \frac{p_2}{p_1} = 14.41\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

(2) $B \rightarrow C$ 过程: $dV=0 \Rightarrow W=0$

$$\Delta U = Q_V = nC_{V,m}(T_C - T_B) = -6.81\text{kJ}$$

(3) $C \rightarrow A$ 过程: 恒温, 可逆 $\Delta U=0$

$$W = -Q = -nRT \ln \frac{V_1}{V_2} = 3.15\text{kJ}$$

$$Q = -3.15\text{kJ}$$

$$\Delta S = \frac{Q_r}{T} = -5.76\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta G = \Delta H - \Delta(TS) = -T\Delta S = 3.15\text{kJ}$$

(4) 整个循环过程:

$$\Delta S = 0$$

$$\Delta G = 0$$

$$\Delta U = 0$$

$$W = -Q = -(Q_{A \rightarrow B} + Q_{B \rightarrow C} + Q_{C \rightarrow A}) = -1.39\text{kJ}$$

8. 解: $\Delta S = S_2 - S_1 = nC_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1}$

绝热 $Q=0$

向真空膨胀 $W=0$ $\Rightarrow \Delta U=0$ 理想气体 $\Delta T=0 \Rightarrow T_1=T_2$

$$\therefore \Delta S = nR \ln \frac{2V}{V} = n \ln 2 = 5.76\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$S = k \ln \Omega \Rightarrow \Delta S = k \ln \frac{\Omega_2}{\Omega_1} = R \ln 2 \Rightarrow \frac{\Omega_2}{\Omega_1} =$$

自发不可逆.

5. 解: (1) $(\frac{\partial T}{\partial p})_S (\frac{\partial p}{\partial S})_T (\frac{\partial S}{\partial T})_p = -1$

$$(\frac{\partial T}{\partial p})_S = -\frac{(\frac{\partial S}{\partial p})_T}{(\frac{\partial S}{\partial T})_p} = \frac{(\frac{\partial V}{\partial T})_p}{\frac{C_p}{T}} = \frac{T(\frac{\partial V}{\partial T})_p}{C_p}$$

(2) 理想, 绝热可逆 $S=0$

$$(\frac{\partial V}{\partial T})_p = \frac{nR}{p}$$

$$(\frac{\partial T}{\partial p})_S = \frac{V}{C_p} > 0$$

压缩 $dp > 0$ $dT > 0$ $T \uparrow$

10. 解:

$$T_1 = 298.15 \text{ K}$$

$$p_1 = 101.325 \text{ kPa}$$

$$1 \text{ mol H}_2\text{O (l)}$$

$$\Delta H_1 = 46.65 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$T_2 = 383.15 \text{ K}$$

$$p_2 = p^*$$

$$\text{H}_2\text{O (g)}$$

$$Q_r = 0$$

$$T_3 =$$

$$p_3 = \frac{1}{2} p^*$$

$$\text{H}_2\text{O (g)}$$

$$(1) \text{ 由克-克方程: } \ln \frac{p_2}{p_1} = -\frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\ln \frac{p^*}{101.325} = -\frac{40.67 \times 10^3}{8.314} \times \left(\frac{1}{383.15} - \frac{1}{298.15} \right) \Rightarrow p^* = 142.66 \text{ kPa}$$

$$\text{绝热可逆 } T_2 p_2^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = T_3 p_3^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}$$

另一种求法:

$$\Delta S = 0 = n C_{p,m} \ln \frac{T_3}{T_2} - n R \ln \frac{p^*}{p_2} \Rightarrow T_3 = 322.73 \text{ K}$$

$$(2) \Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = 46.65 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + n C_{p,m} (T_3 - T_2) = 44.62 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_5 = \Delta S_2 + \Delta S_3 + \Delta S_4$$

$$= n C_{p,m} \ln \frac{373.15}{298.15} + \frac{40.67 \times 10^3}{373.15} + n C_{p,m} \ln \frac{383.15}{373.15} - n R \ln \frac{p^*}{101.325}$$

$$= (16.89 + 108.99 + 0.888 - 2.844) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$= 123.92 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

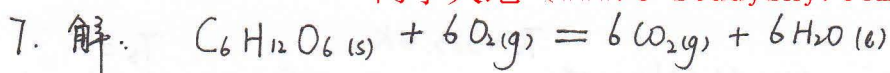
$$\Delta G = \Delta H - \Delta(TS) = \Delta H - (T_3 S_3 - T_1 S_1) = 2.91 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(3) 不可用. \therefore 非恒温、恒压

$$9. \text{ 解: (1) } dU = T ds - p dv$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - p = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p = \frac{RT}{V_m - a} - p = 0 \quad \therefore U \text{ 与 } V \text{ 无关}$$

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T = \left[\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \right]_T = \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right]_V = 0 \quad \therefore C_V \text{ 与 } V \text{ 无关}$$



$$(1) \Delta_r S_m^\ominus = \sum_B \nu_B S_m^\ominus(B)$$

$$S_m^\ominus(C_6H_{12}O_6, s) = 288.66 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$(2) \text{由题意可知 } Q_{v,m} = -2808 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_c H_m^\ominus(C_6H_{12}O_6, s) = Q_{p,m} = Q_{v,m} + \sum \nu_B RT = -2808 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$(3) W_{\max} = \Delta A_m = \Delta_r U_m - \Delta(TS_m) = \Delta_r U_m - T \Delta_r S_m \\ = (-2808 - 298.15 \times 182.4 \times 10^{-3}) \text{ kJ} = -2862.36 \text{ kJ}$$

3. 解: (1) $p(V_m - b) = RT \quad pV_m = RT + bp \quad pV_m = ZRT$

$$\therefore ZRT = RT + bp \Rightarrow Z = 1 + \frac{bp}{RT}$$

$$(2) \left(\frac{\partial Z}{\partial p}\right)_T = \frac{b}{RT} > 0 \quad dp > 0 \quad dz > 0 \quad \therefore p \uparrow \quad Z \uparrow$$

$$(3) \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = - \frac{\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T}{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p} = \frac{T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V}{C_p} = \frac{-nb}{C_p} < 0$$

$$dp < 0 \quad \therefore dT > 0 \quad T \uparrow$$

6. 解: (1) $dU = Tds - pdv$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$$

$$(2) \text{若为理想气体, } \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \cdot \frac{nR}{V} - p = 0$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{绝热 } Q=0 \\ p_{\text{外}}=0 \quad W=0 \end{array} \right\} \Rightarrow \Delta U=0$$

$$U = f(T, V) \quad \int dU = \int \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \int \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

$$\Rightarrow 0 = \Delta U = \int C_v dT + \int 0 dV$$

$$\therefore dT=0 \quad T_2 = T_1$$

$$\Delta S = R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\Delta G = -RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$(3) \text{若为 Van der Waals 气体, } \Delta U=0$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = C_v dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

$$0 = \Delta U = C_v(T_2 - T_1) + \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{a}{V_m^2} = \frac{n^2 a}{V^2}$$

$$0 = C_v(T_2 - T_1) + n^2 a \left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2}\right) \Rightarrow T_2 = \frac{a}{C_v} \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1}\right) + T_1$$

1. 解: (1) $J_p = \frac{[P(O_2)/p^\ominus]}{[P(CO)/p^\ominus]^2 [P(O_2)/p^\ominus]} = 2 \times 10^5 < K^\ominus = 3.23 \times 10^7 \therefore \text{正向进行.}$

(2) 若反应逆向进行. $J_p > K^\ominus \Rightarrow P(O_2) < 31 \text{ Pa}$

(3) 恒温、恒压下, 逆向移动.

恒温、恒容下, 不移动.

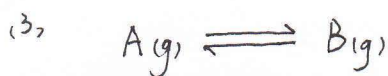
2. 解: (1) $\left(\frac{\partial \ln K^\ominus}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT^2} = -0.0567 \text{ K}^{-1} \Rightarrow \Delta_r H_m^\ominus = -41.86 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T \Delta_r S_m^\ominus = -28.47 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus \Rightarrow K^\ominus = 9.78 \times 10^4$

(2) $\Delta_r H_m^\ominus$ 为常数.

$\ln \frac{K^\ominus(500\text{K})}{K^\ominus(298\text{K})} = -\frac{\Delta_r H_m^\ominus}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \Rightarrow K^\ominus(500\text{K}) = 106.15$



起始/mol 0.5 0

平衡时/mol $0.5(1-\alpha)$ 0.5α

$K^\ominus(500\text{K}) = 106.15 = \frac{P(B)/p^\ominus}{P(A)/p^\ominus} = \frac{n(B)}{n(A)} = \frac{0.5\alpha}{0.5(1-\alpha)} \Rightarrow \alpha = 0.991$

3. 解: $K_1^\ominus = 9.346 \times 10^2 \quad K_2^\ominus = 1.792 \times 10^4 \quad K_3^\ominus = 9.246 \times 10^3$

(1) $K^\ominus = K_1^\ominus \cdot K_2^\ominus \cdot K_3^\ominus = 1.549 \times 10^{11}$

$\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus = -63.869 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

(2) $J_p = \frac{1}{[P^*(H_2O)/p^\ominus]^3} = 3.109 \times 10^7 < K^\ominus$ 正向进行.

(3) $0.747 \text{ kPa} < P(H_2O) < 1.040 \text{ kPa}$

$J_{p,2} = \frac{1}{[P(H_2O)/p^\ominus]^2} < \frac{1}{(0.747/p^\ominus)^2} = K_2^\ominus$ 反应 2 正向进行.

$J_{p,3} = \frac{1}{[P(H_2O)/p^\ominus]^2} > \frac{1}{(1.040/p^\ominus)^2} = K_3^\ominus$ 反应 3 逆向进行.

6. 解: (1) $\Delta_r H_m^\ominus = \sum_B \nu_B \Delta_f H_m^\ominus = -31.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\Delta_r S_m^\ominus = \sum_B \nu_B S_m^\ominus = 170.42 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T \Delta_r S_m^\ominus = -82.185 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus \Rightarrow K^\ominus = 2.55 \times 10^{14}$$

(2) $\because \Delta_r C_{p,m} = 0 \quad \therefore \Delta_r H_m^\ominus \quad \Delta_r S_m^\ominus \quad \text{常数}$

$$\Delta_r G_m^\ominus(500 \text{ K}) = \Delta_r H_m^\ominus(298 \text{ K}) - 500 \times \Delta_r S_m^\ominus = -116.61 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r A_m^\ominus(500 \text{ K}) = \Delta_r G_m^\ominus(500 \text{ K}) - \Delta(pV) = \Delta_r G_m^\ominus(500 \text{ K}) - \Delta n RT = -129.08 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

9. 解: $K^\ominus = [p(\text{NH}_3)/p^\ominus]^2 [p(\text{CO}_2)/p^\ominus] = \frac{4}{27} (p/p^\ominus)^3$

(1) 30°C 时 $K_1^\ominus = 7.28 \times 10^{-4}$

40°C 时 $K_2^\ominus = 5.98 \times 10^{-3}$

$$\ln \frac{K_2^\ominus}{K_1^\ominus} = -\frac{\Delta_r H_m^\ominus}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\Rightarrow \Delta_r H_m^\ominus = 166.21 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(2)

~~$$\ln \frac{K^\ominus(298 \text{ K})}{K_1^\ominus} = -\frac{\Delta_r H_m^\ominus}{R} \left(\frac{1}{T_{298 \text{ K}}} - \frac{1}{T_1} \right)$$~~

$$\ln \frac{K^\ominus(298 \text{ K})}{K_1^\ominus} = -\frac{\Delta_r H_m^\ominus}{R} \left(\frac{1}{T_{298 \text{ K}}} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\Rightarrow K^\ominus(298 \text{ K}) = 2.41 \times 10^{-4}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus(298 \text{ K}) = -RT \ln K^\ominus(298 \text{ K}) = -116.$$

$$\Delta_r G_m^\ominus(298 \text{ K}) = \Delta_r H_m^\ominus - T \Delta_r S_m^\ominus \Rightarrow \Delta_r S_m^\ominus =$$

10. 解: $\therefore K^\ominus = \frac{1}{(p(\text{H}_2)/p^\ominus)^{3/2}} \quad \ln K^\ominus = -\frac{3}{2} \ln(p(\text{H}_2)/p^\ominus)$

$$\frac{d \ln K^\ominus}{dT} = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT^2} = \frac{\Delta_f H_m^\ominus(\text{UH}_3)}{RT^2} = -\frac{3}{2} \left[\frac{1.464 \times 10^4}{T^2} - \frac{5.65}{T} \right]$$

$$\Delta_f H_m^\ominus(\text{UH}_3, \text{s}) = (-182.58 + 0.0705 T/\text{K}) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(2) $\Delta_r C_{p,m} = \left(\frac{\partial \Delta_r H_m^\ominus}{\partial T} \right)_p = 0.0705 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

7. 解: (1) $\Delta_r G_m^\ominus = [4184 - 5.44(T/K)] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$

~~$\Delta_r G_m^\ominus$~~ $\Delta_r S_m^\ominus = \left(\frac{\partial \Delta_r G_m^\ominus}{\partial T} \right)_p = 5.44 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

$\Delta_r H_m^\ominus = \Delta_r G_m^\ominus + T \Delta_r S_m^\ominus = 4184 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$

(2) $\Delta_r G_{p,m} = \left(\frac{\partial \Delta_r H_m^\ominus}{\partial T} \right)_p = 0$

(3) $p = 100 \text{ kPa}$ 标态. $\Delta_r G_m^\ominus = 0 \Rightarrow T = 769.12 \text{ K}$

(4) 298 K . p^\ominus $\Delta_r G_m^\ominus = 2562.88 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} > 0$

逆向进行. $\alpha\text{-HgS}$ 更稳定.

(5) 克拉贝龙方程.

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_\alpha^\beta H_m}{T \Delta_\alpha^\beta V_m}$$

$$\int_{100 \text{ kPa}}^{p_2} dp = \int_{769.12 \text{ K}}^{798.15 \text{ K}} \frac{\Delta_\alpha^\beta H_m}{T \Delta_\alpha^\beta V_m} dT$$

$$\Rightarrow p_2 - 100 \text{ kPa} = \frac{4184 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{\left(\frac{M}{\rho_\beta} - \frac{M}{\rho_\alpha} \right) \times 10^{-6}} \cdot \ln \frac{798.15}{769.12}$$

$$\Rightarrow p_2 = 103.97 \text{ MPa}$$

5. 解: (1) $F = S - R - R' - P + 1 = 3 - 1 - 0 - 3 + 1 = 0$

$C = S - R - R' = 3 - 1 - 0 = 2$

$P = 3$

(2) $J_p = \left(p_{(\text{H}_2\text{O})}/p^\ominus \right)^3 = 8 \times 10^{-6} > K^\ominus(298 \text{ K})$

~~逆向~~ 逆向.

(3) $\Delta_r G_{p,m} = 0$ $\Delta_r H_m^\ominus$ $\Delta_r S_m^\ominus$ 常数.

$$\ln \frac{K_2^\ominus}{K_1^\ominus} = - \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$\Delta_r H_m^\ominus = 147.41 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\Delta_r G_{m(298 \text{ K})}^\ominus = -RT \ln K_2^\ominus = 24.73 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\Delta_r G_{m(323 \text{ K})}^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T \Delta_r S_m^\ominus \Rightarrow \Delta_r S_m^\ominus = 379.81 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

8. 解: (1) $C = S - R - R' = 4 - 1 - 1 = 2$

$$P = 3$$

$$F = C - P + 1 = 0$$

$$(2) K^{\ominus} = (P(\text{CO}_2)/p^{\ominus})(P(\text{H}_2\text{O})/p^{\ominus}) = \frac{1}{4} (P/p^{\ominus})^2$$

$$(3) K_1^{\ominus} = 6.32 \times 10^{-3}$$

$$K_2^{\ominus} = 2.38 \times 10^{-1}$$

$$\ln \frac{K_2^{\ominus}}{K_1^{\ominus}} = - \frac{\Delta_r H_m^{\ominus}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\Delta_r H_m^{\ominus} = 128.65 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$(4) \frac{d \ln K^{\ominus}}{dT} = \frac{\Delta_r H_m^{\ominus}}{RT^2} \Rightarrow \ln K^{\ominus} = - \frac{\Delta_r H_m^{\ominus}}{RT} + C$$

$$\ln P = - \frac{\Delta_r H_m^{\ominus}}{2RT} + C$$

$$\text{代入 } T = 343.15 \text{ K} \quad P = 15.90 \text{ kPa} \quad \Delta_r H_m^{\ominus} = 128.65 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \Rightarrow C = 25.32$$

$$\ln P/\text{kPa} = - \frac{\Delta_r H_m^{\ominus}}{2RT} + 25.32$$

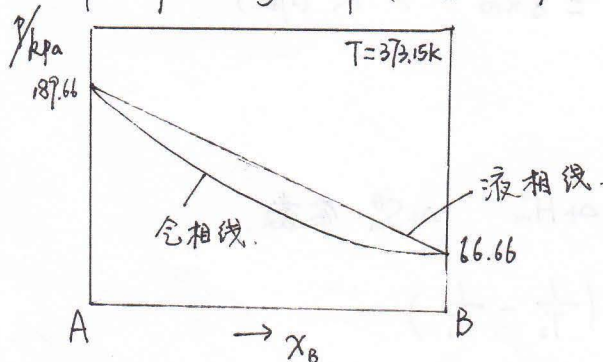
$$\text{分解温度 } P = 101.325 \text{ kPa}, \quad T = 373.37 \text{ K}$$

$$4. \text{ 解: (1) } \frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{RT^2} = \frac{3637.1}{T^2} \Rightarrow \Delta_{\text{vap}} H_m = 30.24 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_{\text{vap}} S_m = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{T} = \frac{30.24 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{350 \text{ K}} = 86.40 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$(2) P = 100 \text{ kPa 时 } T = 350 \text{ K} \Rightarrow C = 21.90$$

$$T = 373.15 \text{ K 时 } P^*(\text{CO}_4) = 189.66 \text{ kPa}$$



$$(3) P = P_A + P_B = P_A^*(1 - X_B) + P_B^* X_B = 100 \text{ kPa}$$

$$\text{液相组成: } X_B = 0.729 \quad X_A = 0.271$$

$$\text{气相组成: } y_B = \frac{P_B^* X_B}{P} = 0.486$$

$$y_A = 0.514$$

P12 综合计算题及相图题.

2. (1)

$$\left. \begin{aligned} 3. (2) \quad m_L \cdot \overline{ac} &= m_S \cdot \overline{cb} \\ \overline{ac} &= 2\overline{cb} \\ \cancel{m_L + m_S} \quad m_L + m_S &= 3 \text{ kg} \end{aligned} \right\} \Rightarrow m_L = 1 \text{ kg}$$

(3) 以含有 1 kg 水和 1 kg 为基准. $b_B = n_B$

$$V_B = \left(\frac{\partial V}{\partial n_B} \right)_{T, P, n_C \neq n_B} = 16.62 + \frac{3}{2} \times 1.77 \times m^{\frac{1}{2}} + 0.24 m$$

$$\frac{3}{2} m = 1 \text{ mol/kg}$$

$$V_B = 19.515 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

1. 解. (1)

相区	稳定相态	F
I	g	2
II	l-g	1
III	l+g	1
IV	l	2

(2) 最大正偏差.

$$(3) \quad T = 70.0^\circ\text{C} \quad X = 0.85 \text{ 时} \quad y_B = 0.65 \quad X_B = 0.92$$

$$\begin{cases} n_g(0.65 - 0.85) = n_l(0.92 - 0.85) \\ n_g + n_l = 10 \text{ mol} \end{cases}$$

$$\Rightarrow \begin{cases} n_g = 2.57 \text{ mol} \\ n_l = 7.41 \text{ mol} \end{cases} \quad \begin{aligned} n_{B(g)} &= 1.68 \text{ mol} \\ n_{B(l)} &= 6.82 \text{ mol} \end{aligned}$$

(4) 塔顶恒沸混合物.

塔底纯B

4. 解.

$$(2) \quad \ln \frac{P_2}{P_1} = -\frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\ln \frac{101.325 \times 0.40}{101.325} = -\frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{R} \left(\frac{1}{313.15} - \frac{1}{363.15} \right)$$

$$\Rightarrow \Delta_{\text{vap}} H_m = 17.33 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

5. 解: (2) T_1 时 $P_A^* = 0.760 \text{ kPa}$ $P_B^* = 19.90 \text{ kPa}$

g	P_A	P_B
l_2	B(前) A(后)	
l_1	B(后) A(前)	

$$P_A = P_A^* X_{A(l_1)} = k_{x,A} X_{A(l_2)}$$

$$= 0.760 \times 0.7 = k_{x,A} \times 0.1 \Rightarrow k_{x,A} = 5.32 \text{ kPa}$$

$$P_A = 0.532 \text{ kPa}$$

$$P_B = P_B^* X_{B(l_2)} = k_{x,B} X_{B(l_1)}$$

$$= 19.90 \times 0.90 = k_{x,B} \times 0.3 \Rightarrow k_{x,B} = 59.7 \text{ kPa}$$

$$P_B = 17.91 \text{ kPa}$$

P15 综合计算题.

4. 解: (1)

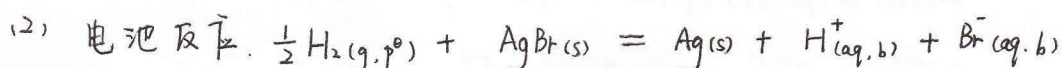
(2)

(3)

1. 解: (1) $\left(\frac{\partial E^\circ}{\partial T}\right)_p = -4.99 \times 10^{-4} - 3.45 \times 10^{-6} \times 2 \left(\frac{T}{K} - 298\right)$

$$\left(\frac{\partial E^\circ}{\partial T}\right)_p \Big|_{T=298K} = -4.99 \times 10^{-4} \text{ V} \cdot \text{K}^{-1}$$

当 $z=1$ 时 $\Delta_r S_m^\circ = zF \left(\frac{\partial E^\circ}{\partial T}\right)_p = -48.146 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

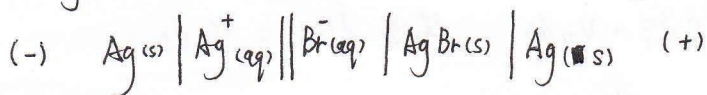
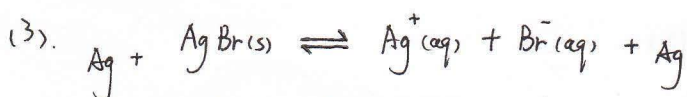


$T=298\text{K}$ 时: $E = E^\circ - \frac{0.05916}{1} \lg a_{\pm} = 0.5451 \text{ V}$

$$E^\circ = 0.07131 \text{ V}$$

$$0.07131 \text{ V} - 0.05916 \lg \left(\gamma_{\pm} \frac{b_{\pm}}{b^\circ} \right) = 0.5451 \text{ V} \quad b_{\pm} = b$$

$$\gamma_{\pm} = 0.990$$



$$E^\circ = E^\circ(\text{Br}^- \mid \text{AgBr} \mid \text{Ag}) - E^\circ(\text{Ag}^+ \mid \text{Ag}) = \frac{RT}{zF} \ln K_{sp}^\circ$$

即 $0.07131 \text{ V} - 0.799 \text{ V} = 0.05916 \lg K_{sp}^\circ$

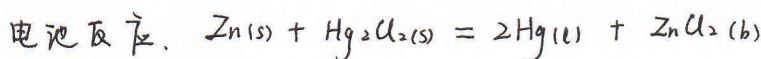
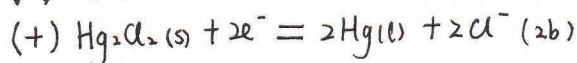
$$\Rightarrow K_{sp}^\circ = 5.01 \times 10^{-13}$$

(4) $\Lambda_m^\infty = \frac{\kappa}{c}$

$$\Lambda_m^\infty(\text{Ag}^+) + \Lambda_m^\infty(\text{Br}^-) = \frac{\kappa(\text{液}) - \kappa(\text{H}_2\text{O})}{\sqrt{K_{sp}^\circ} \cdot c^\circ \times 10^3}$$

$$\Rightarrow \Lambda_m^\infty(\text{Ag}^+) = 7.903 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

2. 解: (1) $(-) \text{Zn(s)} - 2\text{e}^- = \text{Zn}^{2+}(\text{b})$



$$E = E^\ominus - \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{ZnCl}_2}$$

(2) $b = 0.002 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$

$$b_{\pm} = [b'(2b^2)]^{1/3} = \sqrt[3]{4b} = 3.175 \times 10^{-3} \text{ mol/kg}$$

$$1.2582 \text{ V} = (0.268 \text{ V} - (-0.763 \text{ V})) - \frac{0.05916}{2} \lg \left(\gamma_{\pm} \frac{b_{\pm}}{b^\ominus} \right)^3$$

$$\Rightarrow \gamma_{\pm} = 0.867$$

(3) $E^\ominus = \frac{RT}{zF} \ln K^\ominus = \frac{0.05916}{2} \lg K^\ominus$

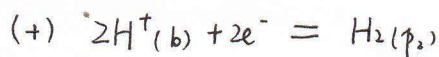
$$K^\ominus = 7.155 \times 10^{34}$$

(4) $\Delta_r H_m^\ominus = 192.973 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (z=2)$

$$\Delta_r G_m^\ominus = -zEF = -198.952 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\frac{\Delta_r H_m^\ominus - \Delta_r G_m^\ominus}{T} = \Delta_r S_m^\ominus = zF \left(\frac{\partial E^\ominus}{\partial T} \right)_p \Rightarrow \left(\frac{\partial E^\ominus}{\partial T} \right)_p = 6.815 \times 10^{-3} \text{ V} \cdot \text{K}^{-1}$$

3. 解: (1) $(-) \text{H}_2(p_1) - 2\text{e}^- = 2\text{H}^+(\text{b})$



$$\text{H}_2(p_1) = \text{H}_2(p_2)$$

(2) $dG_m = -SdT + V_m dp$ 等温 $dG_m = V_m dp$

$$V_m = \frac{RT}{p} + \alpha$$

$$\int dG_m = \int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{RT}{p} + \alpha \right) dp \Rightarrow \Delta G_m = RT \ln \frac{p_2}{p_1} + \alpha(p_2 - p_1)$$

(3) $T = 298 \text{ K}$ 时

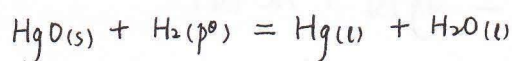
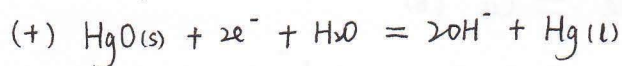
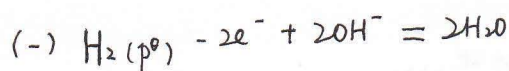
$$\Delta_r G_m = RT \ln \frac{1}{20} + 1.48 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol} \times (-19) \times 10^5 \text{ Pa} = -7.45 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m = -zFE \Rightarrow E = 0.0386 \text{ V}$$

$$\Delta_r S_m = - \left(\frac{\partial \Delta_r G_m}{\partial T} \right)_p = -R \ln \frac{p_2}{p_1} = 24.91 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta_r H_m = \Delta_r G_m + T \Delta_r S_m = -0.0268 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

5. 解: (1)



$$(2) \Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r G_{m(1)}^\ominus + \Delta_r G_{m(2)}^\ominus = -178.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

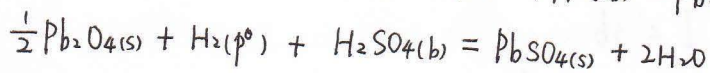
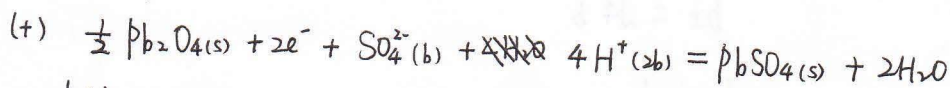
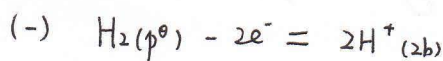
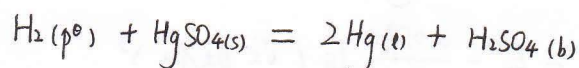
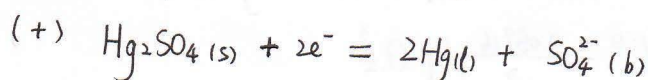
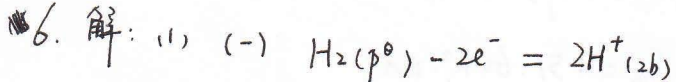
$$\text{即 } \Delta_r G_m^\ominus = -zFE^\ominus \Rightarrow E^\ominus = 0.9261 \text{ V}$$

$$(3) Q_{r,m} = T \Delta_r S_m = -15.96 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_m^\ominus = \sum_B \nu_B S_m^\ominus = -53.55 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

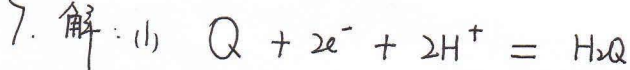
$$\Delta_r S_m^\ominus = zF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p \Rightarrow \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = -2.75 \times 10^{-5} \text{ V} \cdot \text{K}^{-1}$$

6. 解: (1)



$$\left. \begin{aligned} E_A &= E_A^\ominus - \frac{0.05916}{2} \lg a_{\text{H}_2\text{SO}_4} \\ E_B &= E_B^\ominus - \frac{0.05916}{2} \lg \frac{a_{\text{H}_2\text{O}}^2}{a_{\text{H}_2\text{SO}_4}} \end{aligned} \right\} \Rightarrow a_{\text{H}_2\text{O}} = 0.547$$

7. 解: (1)



$$E = E^\ominus - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{H}_2\text{Q}}}{a_{\text{Q}} \cdot a_{\text{H}^+}^2}$$

$$E \stackrel{298\text{K}}{=} E^\ominus - \frac{0.05916}{2} \lg \frac{1}{a_{\text{H}^+}^2} = E^\ominus - 0.05916 \text{ pH}$$

(2) 作正极

$$E(\text{Q} \cdot \text{H}_2\text{Q} \cdot \text{H}^+ | \text{pt}) > E(\alpha | \text{Hg}_2\alpha_2 | \text{Hg})$$

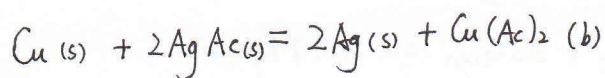
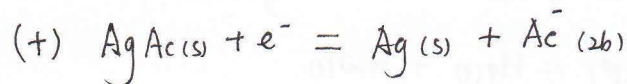
$$E^\ominus - 0.05916 \text{ pH} > 0.3335 \text{ V}$$

$$\text{pH} < 6.18$$

作负极

$$6.18 < \text{pH} < 8.15$$

8. 解: (1) $(-) \text{Cu(s)} - 2\text{e}^- = \text{Cu}^{2+}(\text{b})$



(2) $T = 298 \text{ K} \quad E = 0.37 \text{ V}$

$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p \Big|_{T=298 \text{ K}} = 2.0 \times 10^{-4} \text{ V} \cdot \text{K}^{-1}$

$\Delta_r G_m = -zEF = -63.10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\Delta_r S_m = zF \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = 38.59 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

$\Delta_r H_m = \Delta_r G_m + T \Delta_r S_m = -51.60 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

(3). $E = E^\ominus - \frac{0.05916}{2} \lg a_{\pm}^3$

$0.37 \text{ V} = E^\ominus - \frac{0.05916}{2} \lg (r_{\pm} b_{\pm} / b^\ominus)^3$

$b_{\pm} = \sqrt[3]{4} b$

$I = 3b$

$\lg r_{\pm} = -A / |z_+ z_-| \sqrt{I} \Rightarrow r_{\pm} = 0.666$

$E^\ominus = 0.152 \text{ V}$

P19 综合计算题.

6. 解: (1) $2A \rightarrow B$

$$C_A = C_{A,0} - 2C_B$$

t/min	0	10	20	30	40	∞
$C_B/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$	0	0.089	0.153	0.200	0.230	0.310
$C_A/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$	0.620	0.442	0.314	0.220	0.160	0

积分法. 假设 $n=1$

$$k_A/\text{min}^{-1} \quad 0.03384 \quad 0.03402 \quad 0.03454 \quad 0.03386$$

k_A 基本为常数. \therefore 一级反应 $-\frac{dC_A}{dt} = k_A C_A$

(2) $t_{1/2} = 20 \text{ min}$

$$k_A = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = 0.0347 \text{ min}^{-1}$$

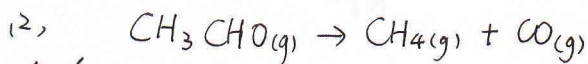
$$\text{or } k_A = \frac{\sum k_i}{4} = 0.03407 \text{ min}^{-1}$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_A} = 20.34 \text{ min}$$

1. 解: (1) $t_{1/2}$ 与 $p_{A,0}$ 有关.

$$n = 1 + \frac{\lg(t_{1/2}/t'_{1/2})}{\lg(p_{A,0}/p'_{A,0})} = 2$$

$$k_p = \frac{1}{p_{A,0} t_{1/2}} = 5.04 \times 10^{-8} \text{ Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$



$$\begin{array}{cccc} t=0 & p_{A,0}/p_A & p_{A,0} & 0 \quad 0 \\ t & p_A/p_A & p_A & p_{A,0}-p_A \quad p_{A,0}-p_A \end{array}$$

$$p_K = 2p_{A,0} - p_A \Rightarrow p_A = 4000 \text{ Pa}$$

$$\frac{1}{p_A} - \frac{1}{p_{A,0}} = k_p t \Rightarrow t = 99.2 \text{ s}$$

$$(3) \frac{d \ln k}{dT} = \frac{dk}{k dT} = 8.1\% = \frac{E_a}{RT^2} \Rightarrow E_a = 180.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

2. 解: (1) $\therefore t_{1/2}$ 与 $C_{A,0}$ 成反比 $\therefore n=2$

$$(2) \frac{1}{p_A} - \frac{1}{p_{A,0}} = k t$$

$$T_1 = 967 \text{ K}$$

$$k_{p,1} = 1.678 \times 10^{-5} \text{ Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$T_2 = 1030 \text{ K}$$

$$k_{p,2} = 9.837 \times 10^{-5} \text{ Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$(3) \ln \frac{k_{c,2}}{k_{c,1}} = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\Rightarrow \ln \frac{k_{p,2}(RT_2)}{k_{p,1}(RT_1)} = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \Rightarrow E_a = 232.46 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

3. 解: (1) 由题意可知. $n=1$

$$k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = 5.90 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$



$$t=0 \quad p_{A,0} \quad 0$$

$$t \quad p_A \quad 2(p_{A,0} - p_A)$$

$$p_B = 2p_{A,0} - p_A \Rightarrow p_A = 1.532 \text{ kPa}$$

$$t=\infty \quad 0 \quad 2p_{A,0} = 4.007 \text{ kPa}$$

$$p_{A,0} = 2.0035 \text{ kPa}$$

$$\ln \frac{p_{A,0}}{p_A} = kt \Rightarrow t = 454.78 \text{ s}$$

$$(3) \quad E_a = RT^2 \times 6.65 \times 10^{-2} \text{ K}^{-1} = 169.08 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

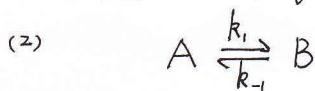
4. 解: (1) $\frac{d \ln k_{-1}}{dT} = \frac{E_{a, \text{逆}}}{RT^2}$

$$\lg(k_i/k_c) = -\frac{4000}{T} + 8.0$$

$$\ln k_{-1} = -\frac{2.303 \times 4000}{T} + 8.0 \times 2.303$$

$$\frac{d \ln k_{-1}}{dT} = \frac{2.303 \times 4000}{T^2} = \frac{E_{a, \text{逆}}}{RT^2}$$

$$E_{a, \text{逆}} = 76.59 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$T = 400 \text{ K 时} \quad \lg k_c = 1.0 \quad k_c = 10 = \frac{C_{B,e}}{C_{A,e}}$$



$$t=0 \quad C_{A,0} \quad 0$$

$$t \quad C_A \quad C_A = C_{A,0} - C_A = C_A = \frac{1}{2} C_{A,0}$$

$$\text{平衡时} \quad C_{A,e} \quad C_{B,e} = C_{A,0} - C_{A,e}$$

$$K_c = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{C_{B,e}}{C_{A,e}} = \frac{8.0 \times 10^{-3}}{2.0 \times 10^{-3}} = 4$$

$$C_{A,e} = \frac{1}{5} C_{A,0}$$

$$\ln \frac{C_{A,0} - C_{A,e}}{C_{A,0} - C_{A,e}} = (k_1 + k_{-1})t \Rightarrow t = 98.08 \text{ min}$$

7. 解: (1) $-\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A^2 + k_2 C_A^2 = (k_1 + k_2) C_A^2$

(2) $\frac{dC_P}{dt} = k_1 C_A^2 \Rightarrow \frac{C_P}{C_B} = \frac{k_1}{k_2} \Rightarrow C_B = \frac{b}{a} C_P$
 $\frac{dC_B}{dt} = k_2 C_B^2$

对 A: $C_{A,0} - C_A = C_P + C_B$

$\therefore C_P = \frac{0.9a}{a+b} C_{A,0}$

(3) $k = k_1 + k_2$

$E_a = \frac{k_1 E_1 + k_2 E_2}{k_1 + k_2} \Rightarrow E_2 = \frac{E_a (k_1 + k_2) - k_1 E_1}{k_2}$

8. 解: $\frac{dC_c}{dt} = k_2 C_A$

$\frac{dC_{A_1}}{dt} = 0 \Rightarrow 2k_1 C_{A_2} - k_2 C_{A_1} - k_3 C_{A_1} C_P - k_4 C_{A_1} C_B = 0$

$\frac{dC_{B_1}}{dt} = 0 \Rightarrow k_2 C_{A_1} + k_3 C_{A_1} C_P - k_4 C_{A_1} C_B = 0$

$\Rightarrow 2(k_1 C_{A_2} - k_2 C_{A_1} - k_3 C_{A_1} C_P) = 0$

$\Rightarrow C_{A_1} = \frac{k_1 C_{A_2}}{k_2 + k_3 C_P}$

$\therefore \frac{dC_c}{dt} = \frac{k_1 k_2 C_{A_2}}{k_2 + k_3 C_P}$

P22, 综合计算题.

5. 解: $A = -kT \ln \frac{q^N}{N!} = -NkT \ln q + kT \ln N!$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = -p = -NkT \left(\frac{\partial \ln q}{\partial V}\right)_T$$

$$p = NkT \cdot \frac{1}{q} \left(\frac{\partial q}{\partial V}\right)_T = \frac{NkT}{V}$$

$$pV = nRT = nL \cdot kT = NkT$$

1. 解: (1) $q = q_{tr} q_r q_t$

$$U = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right)_V$$

(2) 单原子理想气体.

$$U = U_{tr} = NkT^2 \frac{1}{q_t} \left(\frac{\partial q_t}{\partial T}\right)_V = \frac{3}{2} NkT = \frac{3}{2} nRT$$

$$T = 298 K \quad U = \frac{3}{2} \times n \times 8.314 \times 298$$

$$= (3.716 n) kJ$$

2. 解: (1) 单原子理想气体..

略.

(2) 绝热 $Q=0$ 压缩 $W>0 \Rightarrow \Delta U = Q + W > 0$

$$\Delta U = n \Delta U_m = \frac{3}{2} nR(T_2 - T_1) > 0$$

$$T_2 > T_1 \quad \therefore \text{温度} \uparrow$$

4. 解: (1) $\frac{n_1}{n_0} = \frac{g_1 e^{-\epsilon_1/kT}}{g_0 e^{-\epsilon_0/kT}} = e^{-\Delta \epsilon/kT} = e^{-1} = 0.368$

$$\frac{n_2}{n_0} = \frac{g_2 e^{-\epsilon_2/kT}}{g_0 e^{-\epsilon_0/kT}} = e^{-2\Delta \epsilon/kT} = e^{-2} = 0.135$$

(2) $q^0 = \sum_i g_i e^{-\epsilon_i/kT} = e^0 + e^{-\Delta \epsilon/kT} + e^{-2\Delta \epsilon/kT} = 1 + 0.368 + 0.135 = 1.503$

(3) $U_m^0 = RT^2 \left(\frac{\partial \ln q^0}{\partial T}\right)_V$

$$= RT^2 \frac{1}{q^0} \left(\frac{\partial q^0}{\partial T}\right)_V = RT^2 \frac{1}{q^0} \left(\frac{\Delta \epsilon}{kT^2} e^{-\Delta \epsilon/kT} + e^{-2\Delta \epsilon/kT} \cdot \frac{2\Delta \epsilon}{kT^2}\right)$$

$$= 352.92 J \cdot mol^{-1}$$

P₃. 简答题.

$$10. \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial H}\right)_T = -1$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = - \frac{\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T}{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p} = - \frac{\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T}{C_p}$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T + V = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + V$$

$$\therefore \mu_{J-T} = \frac{1}{C_p} \left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V \right]$$

$$2. \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad V_m = \frac{R}{p} \cdot T + \alpha$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{nR}{p} \quad \therefore \text{为 } -\frac{nR}{p}$$

$$\int_{S_1}^{S_2} dS = \int_{p_1}^{p_2} -\frac{nR}{p} dp \quad \Delta S = -nR \ln \frac{p_2}{p_1}$$

P₂₅ 简答题.

$$7. \text{解: } A: V_{\text{吸}} = k_{1A} p_A (1 - \theta_A - \theta_B) = V_{\text{脱}} = k_{-1A} \theta_A$$

$$B: V_{\text{吸}} = k_{1B} p_B (1 - \theta_A - \theta_B) = V_{\text{脱}} = k_{-1B} \theta_B$$

$$\frac{k_{1A} p_A}{k_{1B} p_B} = \frac{k_{-1A} \theta_A}{k_{-1B} \theta_B} \Rightarrow k_A \frac{p_A}{p_B} = k_B \frac{\theta_A}{\theta_B}$$

$$\frac{\theta_A}{\theta_B} = \frac{k_A p_A}{k_B p_B} \quad \theta_B = \frac{k_B p_B}{k_A p_A} \theta_A$$

$$k_A p_A (1 - \theta_A - \theta_B) = \theta_A$$

$$k_A p_A - k_A p_A \theta_A - k_B p_B \theta_A = \theta_A$$

$$\theta_A = \frac{k_A p_A}{1 + k_A p_A + k_B p_B} = \frac{k_A p y_A}{1 + k_A p y_A + k_B (1 - y_A) p}$$