

629

华南理工大学

2007 年攻读硕士学位研究生入学考试试卷

(试卷上做答无效,请在答题纸上做答,试后本卷必须与答题纸一同交回)

科目名称:物理化学(一)

适用专业:高分子化学与物理 无机化学 分析化学 有机化学 物理化学

说明:本套试题稍难,题量稍多,适用于理科化学各专业。考试内容不全面,热力学、动力学、电化学内容太多且重复,而统计热力学和胶体化学内容却没有。本校材料学院学生(工科)报考高分子物理和化学(属理科)专业时会有较大的难度。本答案由本人完成,仅供参考,可能有错漏,若发现,希望在网上留言(www.huacai.net)或用电子邮箱告知。谢谢!

葛华才老师, 邮箱: ge1963@126.com

2009 年 10 月 15 日

计算题:

1. 将装有 0.1 摩尔乙醚液体的微小玻璃泡,放入充满氮气(压力为 101325 Pa)的恒容恒温(10 dm³, 35℃)容器中。将小玻璃泡打碎后,乙醚完全汽化,此时形成一混合理想气体。已知乙醚在 101325 Pa 时的沸点为 35℃,其汽化焓为 25.104 kJ·mol⁻¹。请计算:

- (1) 混合气体中乙醚的分压;
- (2) 氮气变化过程的 ΔH , ΔS , ΔG ;
- (3) 乙醚变化过程的 ΔH , ΔS , ΔG 。(15 分)

说明:天大教材习题 3.28 与此题类似。

解: (1) $p_{\text{乙醚}} = n_{\text{乙醚}} RT / V = (0.1 \times 8.315 \times 308.15 / 0.01) \text{ Pa} = 25623 \text{ Pa}$

(2) N₂ 状态变化: (35℃, 10 dm³) → (35℃, 10 dm³)

即没有变化,故 $\Delta H=0$, $\Delta S=0$, $\Delta G=0$

(3) 乙醚的状态变化:

$l(35^\circ\text{C}, p_1=101325\text{Pa}) \rightarrow g(35^\circ\text{C}, p_2=101325\text{Pa}) \rightarrow g(35^\circ\text{C}, p_3=25623\text{Pa})$

$\Delta H = \Delta H_{\text{汽化}} + \Delta H_f = 0.1 \times 25.104 \text{ kJ} = 2.5104 \text{ kJ}$

$\Delta S = \Delta S_{\text{汽化}} + \Delta S_f = (\Delta H_{\text{汽化}} / T) + nR \ln(p_2 / p_3)$

$= (2510.4 \text{ J} / 308.15 \text{ K}) + 0.1 \times 8.315 \times \ln(101325 \text{ Pa} / 25623 \text{ Pa})$

$= 9.290 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

$\Delta G = \Delta H - T \Delta S = (2510.4 - 308.15 \times 9.290) \text{ J} = -352.3 \text{ J}$

2. 某气体的状态方程为 $(p+a/V_m^2)V_m=RT$, 式中 a 为常数, V_m 为摩尔体积. 试求 1 mol 该气体从 $(2 \times 10^5 \text{ Pa}, 10 \text{ dm}^3, 300\text{K})$ 状态恒温可逆变至体积为 40 dm^3 状态时的 $W, Q, \Delta U, \Delta H$.

已知: $dU = C_V dT + [T(\partial p / \partial T)_V - p]dV$ (15 分)

说明: 先算 ΔU , 再算 $W = -\int_{V_1}^{V_2} p dV$, 再算 $Q = \Delta U - W$

解: 状态变化: $(p_1=2 \times 10^5 \text{ Pa}, V_1=10 \text{ dm}^3, 300\text{K}) \rightarrow (p_2=?, V_2=40 \text{ dm}^3, 300\text{K})$

状态方程改为 $p=(RT/V_m)-(a/V_m^2)$, $(\partial p / \partial T)_V = R/V$

$$\Delta U = \int_{V_1}^{V_2} [T(\partial p / \partial T)_V - p]dV = \int_{V_1}^{V_2} [RT/V_m - p]dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{na}{V_m^2} dV_m = -na\left(\frac{1}{V_{m,2}} - \frac{1}{V_{m,1}}\right)$$

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} \left[\frac{RT}{V_m} - \frac{a}{V_m^2}\right]n dV_m = nRT \ln \frac{V_{m,2}}{V_{m,1}} - na\left(\frac{1}{V_{m,2}} - \frac{1}{V_{m,1}}\right)$$

$$Q = \Delta U - W = nRT \ln(V_{m,2}/V_{m,1}) = [8.315 \times 300 \times \ln(40/10)]\text{J} = 3458\text{J}$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta pV = \Delta U + n\Delta[RT - (a/V_m)] = \Delta U - na[(1/V_{m,2}) - (1/V_{m,1})] = -2na[(1/V_{m,2}) - (1/V_{m,1})]$$

根据所给条件, 可算出:

$$a = (RT/V_m - p) V_m^2 = (8.315 \times 300 / 0.01 - 2 \times 10^5) \times 0.01^2 = 4.945$$

$$\Delta H = -2 \times 4.945 \times (1/0.01 - 1/0.04) \text{ J} = -741.8 \text{ J}$$

3. 已知有关氧化物的标准生成自由能为:

$$\Delta_f G_m^\ominus(\text{MnO}) = (-3849 \times 10^2 + 74.48 T/\text{K}) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1},$$

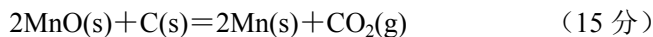
$$\Delta_f G_m^\ominus(\text{CO}) = (-1163 \times 10^2 - 83.89 T/\text{K}) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1},$$

$$\Delta_f G_m^\ominus(\text{CO}_2) = -3954 \times 10^2 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

试计算:

(1) 在 0.13333 Pa 的真空条件下, 用炭粉还原固态 MnO 生成纯 Mn 及 CO 的最低还原温度是多少?

(2) 在 (1) 的条件下还原反应能否按下列方程式进行?



说明: (1) $\Delta_r G = 0$, 计算 $T = ?$ (2) 计算 $\Delta_r G < 0$ 即行!

解: (1) 反应: $2\text{MnO}(\text{s}) + \text{C}(\text{s}) = 2\text{Mn}(\text{s}) + \text{CO}(\text{g})$

$$\Delta_r G_m^\ominus = \{(-1163 \times 10^2 - 83.89 T/\text{K}) - (-3849 \times 10^2 + 74.48 T/\text{K})\} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= (2686 \times 10^2 - 158.37 T/\text{K}) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln[p_{\text{CO}}/p^\ominus]$$

$$= \{(2686 \times 10^2 - 158.37 T/\text{K}) + 8.315 \ln[0.13333/100000]\} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$=(2686 \times 10^2 - 270.85 \text{ K}) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

反应能进行, $\Delta_r G_m < 0$, 即

$$T > 268600 \text{ K} / 270.85 = 991.7 \text{ K}$$

(2) 对反应: $2\text{MnO}(\text{s}) + \text{C}(\text{s}) = 2\text{Mn}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$

$$\Delta_r G_m^\ominus = \{-3954 \times 10^2 - 2 \times (-3849 \times 10^2 + 74.48 \text{ K})\} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$=(3744 \times 10^2 - 148.96 \text{ K}) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln[p_{\text{CO}}/p^\ominus]$$

$$=\{(3744 \times 10^2 - 148.96 \text{ K}) + 8.315 \ln[0.13333/100000] \text{ K}\} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$=(3744 \times 10^2 - 261.44 \text{ K}) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} < 0$$

得 $T > 1432 \text{ K}$, 即该反应能进行的温度远比 991.7 K 高, 所以不能进行。

4. 由 A 和 B 组成的液态混合物为理想混合物, 在 85°C 、 101325 Pa 下, 混合物达到沸腾, 试求刚沸腾时液相组成。已知 B 的正常沸点为 80.10°C , 摩尔汽化焓为 $34.27 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 85°C 时, A 的饱和蒸气压为 46.00 kPa 。设饱和蒸气为理想气体。 (15 分)

说明: 先求 B 在 85°C 时的饱和蒸汽压, 然后用拉乌尔定律即可求解。

解: 利用克-克方程求 B 在 85°C 时的蒸汽压:

$$\ln(p_B^*/101325 \text{ Pa}) = -(34270/8.315)(1/358.15 - 1/353.25)$$

$$p_B^* = 118861 \text{ Pa}$$

设 85°C 时混合物组成含 B 为 x_B , 利用拉乌尔定律得

$$p = p_A^*(1 - x_B) + p_B^* x_B$$

$$\text{得 } x_B = (p - p_A^*) / (p_B^* - p_A^*) = (101325 - 46000) / (118861 - 46000) = 0.7593$$

5. 根据下表所列数据 (表中 w_1 , w_2 分别表示溶液 1 和溶液 2 含 B 物质的质量百分数):

$t/^\circ\text{C}$	0	10	20	30	40
$w_1(\text{B})$	30	37	45	53	64
$w_2(\text{B})$	94	90	87	84	80

- (1) 作出部分互溶液体 A 和 B 所形成的相图, 指出最高会溶温度大约为多少?
- (2) 在 10°C 时, 往 100 g A 中慢慢的加入 B, 问加入多少克 B 时, 体系开始变浑浊?
- (3) 在 10°C 时, 往 100 g A 中加入 B 的质量为 100 g 时, 两共轭溶液的组成和质量各为多少?
- (4) 在 10°C 时, 至少应在 100 g A 中加入多少克 B, 才能使 A 层消失?
- (5) 将 100 g A 和 150 g B 的混合液加热至 30°C 时, 计算此时两共轭溶液的组成和质量之比 [$m(\text{A 层}) : m(\text{B 层})$] 各为多少?
- (6) 若将 (5) 中的混合液在恒定压力下继续加热, 问大约加热到什么温度时体系由

浑浊变清?

(15分)

说明:天大教材有类似的习题。

解: (1)相图见右。最高会溶温度大约为 43°C 。

$$(2) w_1(\text{B}) = m_{\text{B}} / (100\text{g} + m_{\text{B}}) = 0.37$$

$$m_{\text{B}} = 58.73\text{g}$$

(3) 两共轭溶液的组成分别为 37% 和 90%。设液相 A 的质量为 m , 利用杠杆规则有

$$m(0.5 - 0.37) = (200\text{g} - m)(0.9 - 0.5)$$

即 $m = 150.94\text{g}$, 液相 B 的质量为 49.06g 。

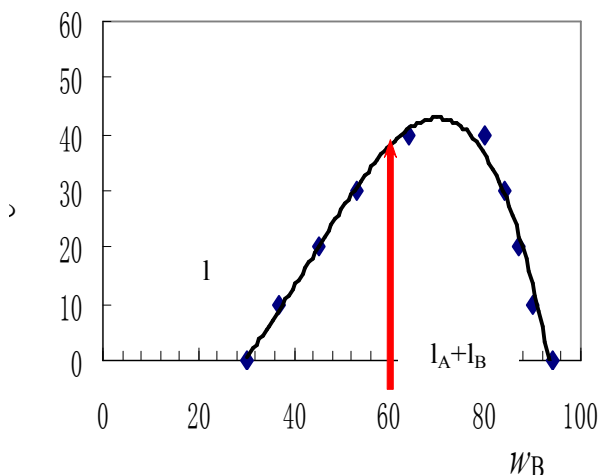
$$(4) w_1(\text{B}) = m_{\text{B}} / (100\text{g} + m_{\text{B}}) = 0.9, \text{ 即}$$

$$m_{\text{B}} = 900\text{g}$$

(5) 混合物 $w_{\text{B}} = 150/250 = 0.6$, 两共轭溶液的组成分别为 53% 和 84%。设液相 A 的质量为 m , 利用杠杆规则有两液相的质量之比为

$$m(250\text{g} - m) = (0.84 - 0.6) / (0.6 - 0.53) = 3.249$$

(6) 大约加热到 37°C 时体系由浑浊变清。



二组份系统 t - w_{B} 图

6. 由固态铝、铝-锌合金及熔化物 AlCl_3 - NaCl 为电解质组成原电池, 653K 时, 当合金中 Al 的质量分数为 0.38 时, 测得电池电动势为 $7.43 \times 10^{-3}\text{V}$, 电动势的温度系数 $\alpha = 2.9 \times 10^{-5}\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

(1) 写出电池表达式、电极反应和电池反应;

(2) 求 653K 时合金中 Al 的活度及活度系数;

(3) 求 653K 时合金中 Al 的偏摩尔自由能和纯固态 Al 的摩尔自由能之差 ΔG 、合金中 Al 的偏摩尔焓和纯固态 Al 的摩尔焓之差 ΔH 。

(15分)

说明: (1)~(2)属电池的热力学问题。(3) 形成固溶体, 实质为电池过程。

解: (1) 电池为 $\text{Al}(\text{s}) | \text{AlCl}_3\text{-NaCl}(\text{l}) | \text{Al-Zn}(\text{a})$

正极反应: $\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Al-Zn}(\text{a})$

负极反应: $\text{Al}(\text{s}) \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3\text{e}^-$

电池反应: $\text{Al}(\text{s}) \rightarrow \text{Al-Zn}(\text{a})$

注意: 此电池为浓差电池, 电池反应应为从高到低。

$$(2) \text{ 根据 Nernst 方程, } E = E^{\ominus} - (RT/3F) \ln a = -(RT/3F) \ln a$$

$$\text{得 } a = \exp(-3FE/RT) = \exp(-3 \times 96500 \times 0.00743 / 8.315 / 653) = 0.6729$$

$$\gamma = a/w = 0.6729 / 0.38 = 1.771$$

$$(3) \Delta G = -zFE = -3 \times 96500 \times 0.00743\text{J} = -2151\text{J}$$

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S = \Delta G + zFT(\partial E/\partial T) = -2151\text{J} + 3 \times 96500 \times 653 \times 2.9 \times 10^{-5}\text{J} = 3331\text{J}$$

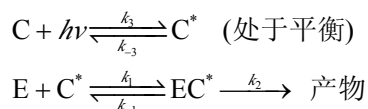
7. 1977 年, Campbell 提出了一个描述光合作用中的光合成速率方程:

$$\text{反应速率} = \frac{A \cdot I_{\text{abs}}}{B \cdot I_{\text{abs}} + 1}$$

其中 A 和 B 为常数, I_{abs} 为光吸收速率 (即单位时间单位体积中吸收光子的物质的量)。

(1) 简要图示反应速率与 I_{abs} 之间的关系。

(2) 从下面的反应机理推导上述反应速率方程, 并给出 A 和 B 以反应速率的表达形式:



其中 E 为酶 (催化剂), C 为叶绿素, C^* 为电子激发态的叶绿素, EC^* 为酶与电子激发态叶绿素的复合物。 (15 分)

提示: (1) 作速率 $\sim I_{\text{abs}}$ 关系图。用稳态近似法 $d[\text{EC}^*]/dt=0$ 求 $[\text{EC}^*]$, 平衡近似法求 $[\text{C}^*]$, 再利用初酶浓度守恒条件: $[E]_0 = [E] + [\text{EC}^*]$ 。

解: (1) 如右图。

(2) $v = k_2[\text{EC}^*]$

对 $[\text{EC}^*]$ 用稳态近似法处理:

$$d[\text{EC}^*]/dt = k_1[E][\text{C}^*] - (k_2 + k_{-1})[\text{EC}^*] = 0$$

得 $[\text{EC}^*] = k_1[E][\text{C}^*]/(k_2 + k_{-1})$

利用平衡近似法有: $k_3 I_{\text{abs}} = k_{-3}[\text{C}^*]$

得 $[\text{C}^*] = k_3 I_{\text{abs}} / k_{-3}$

$$[\text{EC}^*] = k_1 k_3 [E] I_{\text{abs}} / k_{-3} (k_2 + k_{-1})$$

再利用初酶浓度守恒, 即 $[E]_0 = [E] + [\text{EC}^*]$

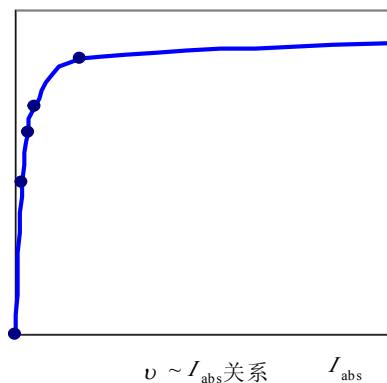
得 $[E] = [E]_0 / \{ [k_1 k_3 I_{\text{abs}} / k_{-3} (k_2 + k_{-1})] + 1 \}$

所以 $v = k_2[\text{EC}^*] = k_1 k_2 k_3 [E] I_{\text{abs}} / k_{-3} (k_2 + k_{-1})$

$$= \{ k_1 k_2 k_3 [E]_0 / k_{-3} (k_2 + k_{-1}) \} I_{\text{abs}} / \{ [k_1 k_3 / k_{-3} (k_2 + k_{-1})] I_{\text{abs}} + 1 \} = A I_{\text{abs}} / (B I_{\text{abs}} + 1)$$

即 $B = k_1 k_3 / k_{-3} (k_2 + k_{-1})$

$$A = k_1 k_2 k_3 [E]_0 / k_{-3} (k_2 + k_{-1}) = k_2 [E]_0 B$$



8. 异戊二烯是由生物体排放到大气中的主要有机化合物, 在大气中氧化后会造成大气污染, 如高臭氧浓度和高气溶胶颗粒浓度等。异戊二烯在大气中的消除主要由 $\text{OH}\cdot$ 自由基、 $\text{NO}_3\cdot$ 自由基和 O_3 引发的氧化反应。在 298K 下, 异戊二烯与他们的反应速率常数分别为:

$$k_{\text{OH}\cdot} = 6.06 \times 10^{13} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$k_{\text{NO}_3\cdot} = 4.08 \times 10^{11} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$k_{\text{O}_3} = 7.71 \times 10^6 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

已知大气环境中 $\text{OH}\cdot$, $\text{NO}_3\cdot$ 和 O_3 的平均分子数密度分别为 $2 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$, $1 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$, 和 $2.5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$, $L = 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ 。(分子数密度为单位体积中分子的个数)

(1) 分别计算异戊二烯与 $\text{OH}\cdot$, $\text{NO}_3\cdot$ 和 O_3 反应的速率和半衰期;

(2) 求异戊二烯在大气中的平均寿命;

(3) 异戊二烯被释放到大气中后会迁移。计算风速 $10 \text{ km} \cdot \text{h}^{-1}$ 时, 异戊二烯在空气中的平均迁移距离。(15 分)

说明: 由速率常数可知异戊二烯的氧化反应为 2 级, 根据自由基反应可作基元反应看待, 故二级是对自由基和异戊二烯的浓度各为 1 级, 计算反应速率需知异戊二烯的浓度, 计算时可当作 $1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa}$ 计算。自由基浓度可认为不变, 因此可算异戊二烯的分解半衰期。总的来说, 本题过于综合, 因此很多同学可能难以求解。

解: (1) 异戊二烯用 A 表示, 不同反应的速率和半衰期如下:

$$\begin{aligned} v(\text{OH}\cdot) &= k(\text{OH}\cdot) c(\text{OH}\cdot) c_A = 6.06 \times 10^{13} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \times (2 \times 10^6 \text{ cm}^{-3} / 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}) c_A \\ &= (2.01 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}) c_A \end{aligned}$$

$$\text{半衰期 } t_{1/2}(\text{OH}\cdot) = \ln 2 / 2.01 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1} = 3443 \text{ s}$$

$$\begin{aligned} v(\text{NO}_3\cdot) &= k(\text{NO}_3\cdot) c(\text{NO}_3\cdot) c_A = 4.08 \times 10^{11} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \times (1 \times 10^9 \text{ cm}^{-3} / 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}) c_A \\ &= (6.78 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}) c_A \end{aligned}$$

$$\text{半衰期 } t_{1/2}(\text{NO}_3\cdot) = \ln 2 / 6.78 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1} = 1023 \text{ s}$$

$$\begin{aligned} v(\text{O}_3) &= k(\text{O}_3) c(\text{O}_3) c_A = 7.71 \times 10^6 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \times (2.5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3} / 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}) c_A \\ &= (3.20 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}) c_A \end{aligned}$$

$$\text{半衰期 } t_{1/2}(\text{O}_3) = \ln 2 / 3.20 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1} = 21648 \text{ s}$$

若认为异戊二烯的压力为 101325 Pa , 则其浓度

$$c_A = p_A / RT = \{101325 / (8.315 \times 298)\} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} = 40.89 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} = 4.089 \times 10^7 \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$$

可计算绝对速率。

(2) 异戊二烯的反应速率应为上三个反应速率之和, 即

$$v = v(\text{OH}\cdot) + v(\text{NO}_3\cdot) + v(\text{O}_3) = (2.01 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1} + 6.78 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1} + 3.20 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}) c_A = (9.11 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}) c_A$$

平均寿命可认为是半衰期, 即

$$t_{1/2} = \ln 2 / 9.11 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1} = 761 \text{ s}$$

(3) 利用平均寿命可估算平均迁移距离

$$10 \text{ km} \cdot \text{h}^{-1} \times 761 \text{ s} / 3600 \text{ s} \cdot \text{h}^{-1} = 2.11 \text{ km}$$

简答题:

9. 对于一定量的理想气体, 分析下列过程是否可能?

(1) 恒温下绝热膨胀。

(2) 恒压 (压力不为 0) 下绝热膨胀。

(3) 热完全转化为功。

(7 分)

提示: 可用热力学第二定律或 $\Delta S \geq 0$ 说明。

解: (1) $\Delta S_{\text{隔离}} = nR \ln(V_2/V_1) > 0$, 为自发过程。

(2) $\Delta S_{\text{隔离}} = nC_{p,m} \ln(T_2/T_1) = nC_{p,m} \ln(V_2/V_1) > 0$, 为自发过程。

(3) 根据热力学第二定律, 不引起其他变化的情况下热不可能完全转化为功。

10. 在 25℃ 时, 某液体物质 A 可在水中溶解 x_A (摩尔分数), 设水在此液体中不溶解, 若以该物质纯液体为标准态, 如何求 25℃ 该液体在水的饱和溶液中的活度因子? (7 分)

提示: 参考多组分系统热力学内容。

解: 利用气液平衡: $A(l, T, p, x_A) \rightarrow A(g, T, p, y_A)$

$$\mu_A(l) = \mu_A^*(l) + RT \ln a_A = \mu_A^*(l) + RT \ln(\gamma x_A) = \mu_A(g) = \mu_A^\ominus(g) + RT \ln(p y_A / p^\ominus)$$

可得 $\gamma = (p y_A / p^\ominus x_A) \exp\{[\mu_A^\ominus(g) - \mu_A^*(l)] / RT\}$

通常 $\mu_A^\ominus(g) \approx \mu_A^*(l)$, 故 $\gamma = (p y_A / p^\ominus x_A)$ 。

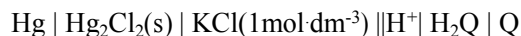
11. 写出三种利用测定电动势来计算溶液 pH 的方法, 要求:

(1) 列出电池的书面表示式 (用摩尔甘汞电极作为辅助电极, 其电极电势为 0.2801 V)。

(2) 列出计算 pH 的方法 (已知醌-氢醌电极的标准电极电势为 0.6995 V)。(9 分)

提示: 可参看天大教材。

解: (1) 用甘汞电极和醌-氢醌电极组成电池:



$$E = E^\ominus(\text{Q} | \text{H}_2\text{Q}) + (RT/F) \ln a(\text{H}^+) - E(\text{甘汞})$$

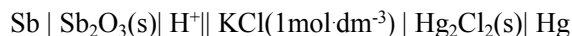
$$\text{pH} = -\lg a(\text{H}^+) = -F \{E - E^\ominus(\text{Q} | \text{H}_2\text{Q}) + E(\text{甘汞})\} / 2.303 RT$$

(2) 使用氢电极和甘汞电极: $\text{Pt} | \text{H}_2(\text{g}, 100 \text{ kPa}) | \text{H}^+ || \text{KCl}(1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}) | \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) | \text{Hg}$

$$E = E(\text{甘汞}) - E^\ominus(\text{H}^+ | \text{H}_2) - (RT/F) \ln a(\text{H}^+) = E(\text{甘汞}) - (RT/F) \ln a(\text{H}^+)$$

$$\text{pH} = -\lg a(\text{H}^+) = F \{E - E(\text{甘汞})\} / 2.303 RT$$

(3) 用甘汞电极和锑-氧化锑电极组成电池:



$$E = E(\text{甘汞}) - E^\ominus(\text{Sb}_2\text{O}_3(\text{s}) | \text{Sb}) - (RT/F) \ln a(\text{H}^+)$$

$$\text{pH} = -\lg a(\text{H}^+) = F \{E - E(\text{甘汞}) + E^\ominus(\text{Sb}_2\text{O}_3(\text{s}) | \text{Sb})\} / 2.303 RT$$

12. 简述毛细凝聚现象, 说明其形成的原因和形成的条件。(7 分)

提示: 葛华才等编的《物理化学》(多媒体版)教材有说明, 主要使用开尔文公式解释。

解答: 根据开尔文公式 $\ln(p_r/p) = 2\gamma M / RT r$, 若曲率半径 $r < 0$ 时, 微小液滴的饱和蒸汽压

p_r 小于同温时的正常蒸汽压。在毛细管或微孔中, 若液体能润湿毛细管, 则在管中形成凹液面, 曲率半径为负, 因此若含该液体的蒸气存在于毛细管时, 饱和蒸汽压较小容易在管中凝结成液体, 这种现象称为毛细凝聚现象。能够产生该现象的关键是该液体能润湿毛细管。