

北京化工大学

攻读硕士研究生

物理化学 试题解答

1998 年

## 一. 选择题

1. (1)

解: 压缩因子定义为  $z = \frac{pV}{nRT} = \frac{pV_m}{RT} = \frac{V_m(\text{实际})}{V_m(\text{理想})}$ , 分子间引力占主导地位, 说明气体易压缩, 实际气体  $V_m$  要比  $V_m(\text{理想})$  小.  $\therefore z < 1$

2. (3)

解: 无论气体的性质如何, 处在相同对应状态的气体具有相同的压缩因子, 见课本上册 p26 (课本指《物理化学》第四版, 天津大学物理化学教研室编, 王正烈, 周亚平修订, 高等教育出版社, 下同)

3. (3)

解: 两个过程的始末态温度都相同, 则  $\Delta U_1 = \Delta U_2$  (热力学能  $U$  仅是温度的函数) 又  $\because$  两个过程都是绝热  $\therefore Q_1 = Q_2 = 0$

$\therefore$  由  $\Delta U = Q + W$  知  $W_1 = W_2$

4. (2)

解: 根据熵增原理: 绝热可逆过程  $\Delta S = 0$ ; 绝热不可逆过程  $\Delta S > 0$

$\therefore \Delta S_1 = 0 \quad \Delta S_2 > 0 \quad \therefore \Delta S_1 < \Delta S_2$

思考：“不可逆过程为熵增过程，即  $\Delta S > 0$ ” 这种说法是否正确？

答：不对，因为只有绝热不可逆时才熵增，不绝热时有可能熵减。也就是说，平时常说“不可逆时熵增，可逆时熵减变为零”的前提都是“该过程必须是一个绝热过程”。

5 (1)

解：本题考查偏摩尔量定义：“在温度、压力及除了组分B以外其余各组分的物质的量均不变的条件下，广度量  $X$  随组分B的物质的量  $n_B$  的变化率  $X_B$  称为组分B的偏摩尔量”（见课本上册 P166）

所以：

1) 只有广度量才有偏摩尔量，强度量是不存在偏摩尔量的。

2) 只有恒温恒压下系统的广度量随某一组分的物质的量的变化率才能称为偏摩尔量，任何其他条件（如恒温恒容、恒熵恒压等）下的变化率均不称为偏摩尔量，偏摩尔量同摩尔量一样是强度量。

※ 本题中  $U, H$  是广度量， $U_i$  是强度量， $F$  是什么东西不清楚。

∴ (4) 不对。

(3) 不是恒温恒压 ∴ 不对

(2) 中不管  $F$  是什么东西，它不是恒温恒压 ∴ 不对。

故选 (1)

6 (4)

解：本题考查关于平衡常数及平衡移动的知识。

如果知道公式  $K_f = K_p \cdot K_\phi$

$$K_p = \frac{\phi_{\text{CO}_2} \cdot \phi_{\text{H}_2}}{\phi_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \phi_{\text{CO}}} = \frac{1.09 \times 1.10}{1.23 \times 0.77} = 1.266 > 1$$

$\therefore$  平衡左移

此公式在天津大学教材第三版中总结过，第四版中仅是提到未加详述，故不提倡记忆此公式。

其实，由如下即可得到正确答案：

$K^\theta$  仅是温度的函数，本题中温度为  $600^\circ\text{C}$  始终未变， $\therefore K^\theta$  不变。

$$p^\theta \text{ 条件下： } K^\theta = \frac{(P_{\text{H}_2}/p^\theta) \cdot (P_{\text{CO}_2}/p^\theta)}{(P_{\text{CO}}/p^\theta) \cdot (P_{\text{H}_2\text{O}}/p^\theta)} = \frac{P_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}}$$

设  $50p^\theta$  条件下， $\text{H}_2$ ， $\text{CO}_2$ ， $\text{CO}$ ， $\text{H}_2\text{O}$  (气) 压力分别为  $P'_{\text{H}_2}$ ， $P'_{\text{CO}_2}$ ，

$P'_{\text{CO}}$ ， $P'_{\text{H}_2\text{O}}$  则实际气体的逸度分别为：

$$\tilde{P}_{\text{H}_2\text{O}} = \phi_{\text{H}_2\text{O}} P'_{\text{H}_2\text{O}} ; \quad \tilde{P}_{\text{CO}} = \phi_{\text{CO}} P'_{\text{CO}} ;$$

$$\tilde{P}_{\text{CO}_2} = \phi_{\text{CO}_2} P'_{\text{CO}_2} ; \quad \tilde{P}_{\text{H}_2} = \phi_{\text{H}_2} P'_{\text{H}_2}$$

$$\therefore K = K^\theta = \frac{(\tilde{P}_{\text{H}_2}/50p^\theta) \cdot (\tilde{P}_{\text{CO}_2}/50p^\theta)}{(\tilde{P}_{\text{CO}}/50p^\theta) \cdot (\tilde{P}_{\text{H}_2\text{O}}/50p^\theta)} = \frac{\phi_{\text{CO}_2} \cdot \phi_{\text{H}_2}}{\phi_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \phi_{\text{CO}}} \cdot \frac{P'_{\text{CO}_2} \cdot P'_{\text{H}_2}}{P'_{\text{H}_2\text{O}} \cdot P'_{\text{CO}}}$$

$$= 1.266 \frac{P'_{\text{CO}_2} \cdot P'_{\text{H}_2}}{P'_{\text{H}_2\text{O}} \cdot P'_{\text{CO}}} = \frac{P_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}} = K^\theta$$

$\therefore \text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2$  压强乘积减小了， $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}$  压强乘积增大了

即平衡左移

7 (4)

解：亨利系数由温度、溶质、溶剂的性质决定，总压对亨利系数的影响很小。或者由亨利定律  $p_B = k_B x_B$

可进行下列判断：一般来说  $x_B$  总在改变，不同的  $x_B$  总要对应不同的  $p_B$ 。如果  $k_B$  不是一个常数，则  $p_B \sim x_B$  不是一条直线，则它们之间的关系会很复杂。我们平时解题时将会很困难，亨利定律将失去其意义。所以该公式中  $k_B$  为常数，也就是说它与  $x_B$ 、 $p_B$  都无关系，则容易选出 (4)。（注意以上判断不严格，仅是为了帮助记忆）。

8 (2)

解：本题所用电池为浓差电池（想到此处，还可进一步想：浓差电池分为电极浓差电池和电解质浓差电池。本题目中电池应属后者。当然，平时复习时应做如此细想，考试时就不必这样了）。要使电动势为正值，即要

$$E = E_{\text{右}} - E_{\text{左}} > 0 \Rightarrow E_{\text{右}} > E_{\text{左}}$$

∴ 当右端电势高于左端电势时，符合题意。

又：电流从电势高的地方流向电势低的地方；

电子从 ———— 低 ———— 高 ————

或者说：正离子从高电势流向低电势

负离子从低-----高-----

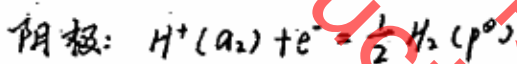
∴ 按题目要求 正离子也即氢离子应从自发从右端流向左端.

又：离子应从高浓度自发流向低浓度

∴  $a_2 > a_1$  (∵ 浓度与活度有相同单位, 把活度当成浓度考虑即可)

或者：应用定理推导如下：

电极反应：



$$E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_1}{a_2}$$

$$\because E^0 = E_{右} - E_{左} = 0 - 0 = 0$$

$$\therefore E = -\frac{RT}{zF} \ln \frac{a_1}{a_2} \quad \text{要想 } E > 0$$

必须  $a_1 < a_2$

(其实, 要想电池电动势  $E$  为正值, 只要电池反应能自发进行即可,

即  $a_2 > a_1$  时 (\*) 式可自发进行)

9 (2)

解：道理我明白, 但没办法说出来。本题主要考简并度的概念。



其实简并度就是一个能级中满足该能级要求的一个排列数。  
该题记住即可。

10 (2)

解：记住如下几句话：

1. 化学吸附是且仅是单层吸附。
2. 物理吸附可能是单层吸附也可能是多层吸附。
3. 朗缪尔吸附模型是单分子层吸附。
4. BET 吸附模型是多分子层吸附。

<易> 关于吸附知识，需记忆如下表格：

	物理吸附	化学吸附
吸附作用力	分子间力	化学键力
吸附选择性	无选择性	有选择性
吸附速度	快，不需活化能	较慢，需活化能
吸附分子层	单或多分子层	单分子层
吸附热	较小，与液化热相近	较大，与化学反应热相近
吸附稳定性	不稳定，易解吸	比较稳定，不易解吸

11 (1)

物理吸附与化学吸附最本质的区别为：物理吸附时，吸附剂与吸附质分子间以范德华引力相互作用；化学吸附时，——化学键相结合，即发生了化学反应。

解：高温对活化能高的反应有利

低温对———低———

<补充>

如学有余力请记忆如下几句话：

1) 某一化学反应，在不同温度下，上升相同温度时，原始温度高的速率常数增加的少。

2) 两个化学反应，相同的原始温度，升高同样温度时，活化能高的反应，速率常数增加的更多。

即：活化能高的反应对温度更敏感一些（与解答本题目时所用那句话实质一样）

3) 指前因子相同的反应，同样温度下活化能小的反应速率常数大。

4) 以上三条具体见课本下册 P220 ~ P221 表 11.4.1

12 (1)

解：光化学反应的初级过程速率与反应物 A 的浓度无关。

关于吸收光的强度的问题，初级过程时不知。

当光化学反应达平衡时，生成物浓度与吸收光强度  $I_a$  成正比， $I_a$  一

定，则生成物浓度为一定数（即光化平衡常数），与反应物浓度无关。

具体见课本下册 P268 ~ P269。

13 (4)

解：动力学稳定是胶体存在的原因之一。

<补充>：关于胶体化学部分记住另外几句话：

1. 憎液溶胶三个基本特征：多相性、高分散性、热力学不稳定性
2. 胶体分散系统光学性质：丁达尔效应（或称乳光效应，实质是光的散射）
3. 胶体系统动力学性质：(1) 布朗运动 (2) 扩散 (3) 沉降和沉降平衡
4. ———— 电学性质：电泳、电泳、流动电势、沉降电势
- 5 DLVO理论认为：胶体胶团之间
  - { 吸引力势能产生于：远程范德瓦耳斯力
  - { 排斥力势能产生于：双电层重叠的排斥力
- 6 高分子化合物作为溶胶的聚沉剂，其产生聚沉的三种效应分别为：(1) 桥联效应 (2) 脱水效应 (3) 电中和效应

14 (1)

解：记忆、理解即可。北化对实验的要求不是太高，虽每年都有，但几乎在2-6分之间，有时可考虑对该部分内容放弃（仅供参考意见）

## 二 填空题

1. 四相，分别为  $O_2(g)$ ,  $Ag(s)$ ,  $Ag_2O(s)$ ,  $O_2(g) + N_2(g)$ ，自由度  $F = 2$



分析: 当系统中存在半透膜, 而膜两边均有气相存在时, 膜两侧的气相为两相, 而对应的压力则为两个独立变量.

则系统中: 物质种类  $S=4$  (即  $\text{Ag}(s)$ ,  $\text{Ag}_2\text{O}(s)$ ,  $\text{O}_2(g)$  和  $\text{N}_2(g)$ )

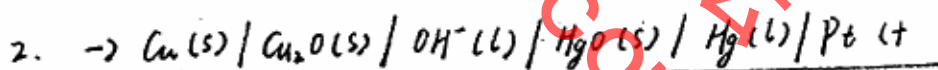
$R=1$  (一个独立反应方程)

$$\therefore C = S - R - R' = 4 - 1 - 0 = 3$$

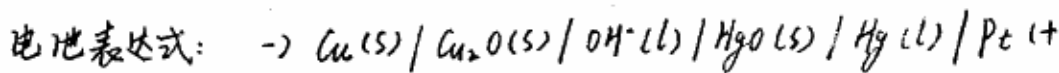
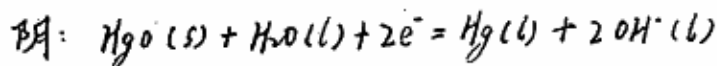
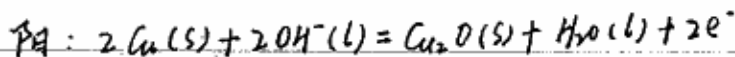
相数  $P=4$  (包括膜左侧的一个气相:  $\text{O}_2(g)$ , 两个固相:  $\text{Ag}(s)$  和  $\text{Ag}_2\text{O}(s)$ , 及膜右侧的一个气相:  $\text{O}_2(g)$  和  $\text{N}_2(g)$  的气相混合物)

$$\text{自由度数 } F = C - P + 1 = 3 - 4 + 3 = 2$$

( $F=2$  表示除了温度  $T$  外, 半透膜两侧压力为 2 个独立变量, 或者说除压力  $P$  外, 存在一个渗透压).



分析: 电极反应:



3. 0.595

$$\text{解: } \frac{\pi_1}{\pi_2} = \frac{g_1 e^{-\epsilon_1/kT}}{g_2 e^{-\epsilon_2/kT}} = \frac{1 \times e^{-60 \times 10^{-21} / (1.381 \times 10^{-23} \times 300)}}{3 \times e^{-8.4 \times 10^{-21} / (1.381 \times 10^{-23} \times 300)}} = 0.595$$

<补充>:

统计热力学一章中, 公式多, 且不好理解, 特总结该章知识点如下, 以省去看书之麻烦.

### 1. 分子的平动运动.

(1) 分子平动运动的模型为三维自由平动子

(2) 三维自由平动子的平动能级公式为:  $\epsilon_{tr,i} = \frac{h^2}{8mV^{2/3}} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$

(平动量子数  $n_x, n_y$  及  $n_z$  可分别取 1, 2, 3 ... 等正整数, 三维平动运动能级的简并度由  $n_x, n_y, n_z$  的排列组合方式数来确定,  $m$  为一个所求分子的质量)

### 2. 双原子分子的转动运动

(1) 双原子分子的转动运动模型为(线性刚性转子)

(2) 线性刚性转子的能级公式为:  $\epsilon_{r,i} = \frac{h^2}{8\pi^2 I} j(j+1)$

(转动量子数  $j=0, 1, 2, 3 \dots$  等正整数,  $h$  为量子力学中提到的一个常数, 记忆某位即可,  $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ )

转动能级简并度  $g_{r,i} = 2j+1$

### 3. 双原子分子的振动运动

(1) 双原子分子的振动运动模型为一维简谐振子的振动, 简并度  $g_{v,i} = 1$

(2) 一维简谐振子的振动能级公式  $\epsilon_{v,i} = (v + \frac{1}{2}) h\nu$

$$\epsilon_{tr} = \frac{h^2}{8mL}$$

$$g_{tr} = \frac{h^2}{8mL} j(\pi^2)^{1/2} 2j+1 \quad \epsilon_0 = (-1)^{j+1} h^2$$

(振动量子数  $v=0, 1, 2, 3, \dots$  等正整数)

4. 在  $(N, U, V)$  一定的系统中 (其中  $N$  表示总粒子数,  $U$  表示总能量,  $V$  表示体积), 某种能级分布  $D$  的微观状态数  $W_D$  与总微观状态数  $\Omega$ 。在式成立的条件下:

$$\begin{cases} \sum_{i \text{ 能级}} n_i = N \\ \sum_{i \text{ 能级}} n_i \epsilon_i = U \end{cases}$$

$$\text{定域子系统: } W_D(D) = N! \prod_i \frac{g_i^{n_i}}{n_i!}$$

$$\text{离域子系统: 当 } g_i \gg n_i \text{ 时, } W_D(D) = \prod_i \frac{g_i^{n_i}}{n_i!}$$

总微观状态数:  $\Omega = \sum_{D=1}^K W_D$  ( $k$  为玻耳兹曼常数, 由摩尔气体常数  $R$  除以阿伏加德罗常数  $L$  而得, 等于  $1.381 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ )

5 Boltzmann 分布定律:

在  $(N, U, V)$  确定的系统中, 最概然分布在第  $i$  能级  $\epsilon_i$  上的粒子的数目  $n_i^*$  为:  $n_i^* = \frac{N}{\sum g_i e^{-\epsilon_i/kT}} g_i e^{-\epsilon_i/kT}$ ,  $i=1, 2, 3, \dots$  正整数

$$\text{或 } n_i^* = \frac{N}{q} g_i e^{-\epsilon_i/kT}$$

任意能级  $i$  上最概然分布的粒子数目之比为:

$$\frac{n_i^*}{n_j^*} = \frac{g_i e^{-\epsilon_i/kT}}{g_j e^{-\epsilon_j/kT}}$$

玻耳兹曼熵定律: (独立子系统熵与系统总微观状态数  $\Omega$  间的关系)

$$S = k \ln \Omega$$

$$\text{独立子系统热力学能 } U = \sum_i \frac{N}{q} g_i e^{-\epsilon_i/kT} \cdot \epsilon_i$$

6 粒子的配分函数  $q$  定义为:

$$q = \sum_{i \text{ 能级}} g_i e^{-\epsilon_i/kT} \quad \text{或} \quad q = \sum_{i \text{ 量子态}} e^{-\epsilon_i/kT}$$

( $\epsilon_j$  为量子态  $j$  的能量;  $g_i$  为能级  $i$  的简并度)

粒子各种运动的配分函数为:

$$\text{平动配分函数: } q_{tr} = \sum_{i \text{ 能级}} g_{tr,i} e^{-\epsilon_{tr,i}/kT}$$

$$\text{转动配分函数: } q_r = \sum_{i \text{ 能级}} g_{r,i} e^{-\epsilon_{r,i}/kT}$$

$$\text{振动配分函数: } q_v = \sum_{i \text{ 能级}} g_{v,i} e^{-\epsilon_{v,i}/kT}$$

$$\text{电子配分函数: } q_e = \sum_{i \text{ 能级}} g_{e,i} e^{-\epsilon_{e,i}/kT}$$

$$\text{核配分函数: } q_n = \sum_{i \text{ 能级}} g_{n,i} e^{-\epsilon_{n,i}/kT}$$

$$\text{配分函数因子性质: } q = q_{tr} q_r q_v q_e q_n$$

## 7. 能量基点的两种选择与配分函数的关系

(1) 基态的能量规定为  $\epsilon_0$

$$\text{第 } i \text{ 能级的能量为 } \epsilon_i \quad \text{配分函数为 } q = \sum_{i \text{ 能级}} g_i e^{-\epsilon_i/kT}$$

(2) 基态的能量规定为零 ( $\epsilon_0^* = \epsilon_0 - \epsilon_0 = 0$ )

$$\text{第 } i \text{ 能级的能量为 } \epsilon_i^* = \epsilon_i - \epsilon_0$$

$$\text{配分函数表示为 } q^0 = \sum_{i \text{ 能级}} g_i e^{-\epsilon_i^*/kT}$$

(3)  $q^0$  与  $q$  之间的关系为  $q^0 = q e^{\epsilon_0/kT}$

$$\begin{cases} q_{or}^0 = e^{\epsilon_{or,0}/kT} q_{or} \\ q_r^0 = e^{\epsilon_{r,0}/kT} q_r \\ q_v^0 = e^{\epsilon_{v,0}/kT} q_v \\ q_e^0 = e^{\epsilon_{e,0}/kT} q_e \\ q_n^0 = e^{\epsilon_{n,0}/kT} q_n \end{cases}$$

(4)  $\begin{cases} n_i, S, C_{v,m} \text{ 与 } \epsilon_0 \text{ 选择无关} \\ U, H, A, G \text{ 与 } \epsilon_0 \text{ 选择有关} \end{cases}$

$\begin{cases} U, H, C_{v,m} \text{ 与 定域子系统 离域子系统 选择无关} \\ S, A, G \text{ 与 } \dots \dots \dots \text{ 有关} \end{cases}$

(5) 两种选择能量零点 对最概然分布数  $n_i^*$  无影响。

8 粒子各种运动的配分函数

平动配分函数  $q_{tr} = \left( \frac{2\pi m kT}{h^2} \right)^{3/2} V \approx q_{tr}^0$

(1)  $V = \frac{nRT}{p} = \frac{NkT}{p}$

(2) 如果用  $f_0$  表示容器中原子一个平动自由度的配分函数, 则  $f_0^3 = q_{tr}$

双原子分子的转动配分函数

$$q_r = \frac{8\pi^2 I kT}{\sigma h^2} = \frac{T}{\sigma \Theta_r} = q_r^0, \text{ 转动特征温度 } \Theta_r = \frac{h^2}{8\pi^2 I k}$$

(式中 对称数  $\sigma$ : 同核双原子分子  $\sigma=2$ , 异核双原子  $\sigma=1$ )

双原子分子的振动配分函数

$$q_v = \frac{e^{-\Theta_v/2T}}{1 - e^{-\Theta_v/T}} = \frac{1}{e^{\Theta_v/2T} - e^{-\Theta_v/2T}}$$



$$q_v^0 = \frac{1}{1 - e^{-h\nu/kT}} = \frac{1}{1 - e^{-\Theta_v/T}}$$

一维简谐振子的振动特征温度  $\Theta_v = \frac{h\nu}{k}$

电子运动的配分函数  $q_e^0 = q_{e,0}$

核运动的配分函数  $q_n^0 = q_{n,0}$

9. 由  $n$  个原子组成的分子, 总自由度数  $3n$ , 平动自由度数  $3$

转动自由度数  $\left\{ \begin{array}{l} \text{线性分子 (包括双原子分子)} : 2 \\ \text{非线性分子} : 3 \end{array} \right.$

振动自由度数  $\left\{ \begin{array}{l} \text{线性分子: } 3n-5 \\ \text{非线性分子: } 3n-6 \end{array} \right. \quad (n \text{ 为分子中原子个数})$

10. 单原子气体, 其摩尔平动熵即其摩尔熵.

晶体比同温度下气体熵值小.

~

~

~

~

~

~

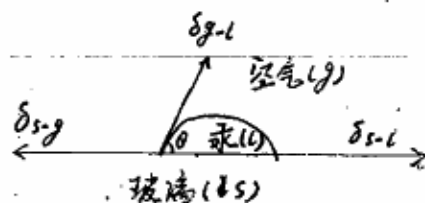
~

4.  $\delta_{s-g} = \delta_{s-l} + \delta_{g-l} \cos \theta$

解: 本题考杨氏方程模型 如右图:

$$\therefore \delta_{s-g} = \delta_{g-l} \cos \theta + \delta_{s-l}$$

<补充> 思考:



由润湿过程知, 铺展系数  $\phi = \delta_{s-g} - \delta_{s-l} - \delta_{l-g} = \delta_{l-g} (\cos \theta - 1)$ , 式中  $\theta$  为接触角, 当某液体能在某固体表面上铺展时, 有  $\phi > 0$ , 则必须  $\cos \theta > 1$

$$\begin{array}{l} 2 \\ > \end{array} \quad \begin{array}{l} 3n-5 \\ 3n-6 \end{array}$$

或  $\theta < 0$ ，这显然是不可能的。对此该作何解释？

答：铺展系数的定义是， $\phi = \sigma_{s-g} - \sigma_{s-l} - \sigma_{l-g}$  与杨氏方程  $\sigma_{s-g} = \sigma_{s-l} + \sigma_{l-g} \cos \theta$  结合可得  $\phi = \sigma_{l-g} (\cos \theta - 1)$ 。而杨氏方程适用的条件，必须为热力学平衡系统，对  $\phi > 0$  的系统，液体能在固体表面自发展开，但即使达到液体呈单分子层分散在固体表面上，系统仍未达到平衡，对这种系统，杨氏方程不能适用，也不存在接触角  $\theta$ ，故只能用  $\phi$  值判断铺展润湿能否自发进行。

<总结>

界面化学这一章在天大四版中分为五节。第一节引出界面张力的概念。第二节讲气液表面 (g-l) 引出两个公式：拉普拉斯方程 (适合弯曲液面) 和开尔文公式 (适合微小液滴)；第三节讲气固表面 (g-s) 引出物理吸附和化学吸附，及单分子、多分子吸附模型，最重要的是引出了朗缪尔 (三版上有时称兰格缪尔) 吸附等温式。第四节讲液固表面 (l-s)，引出杨氏方程。第五节讲液液表面 (l-l) 引出表面过剩及吉布斯吸附等温式。需要注意的是四版 p180-p182 的 10.5.1 节，尤其是结合图 10.5.1 理解记忆。此外一些实际应用方面的知识亦要了解，如去污作用、助磨作用等 (课本 p189)

5.  $K_A = 0.05 (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$

分析: 本题目中两反应物初始浓度之比 = 反应物系数之比

$$\therefore C_A = \frac{1}{2} C_B \quad \therefore -\frac{dC_A}{dt} = K_A C_A C_B = K_A C_A \cdot 2C_A = 2K_A C_A^2 \quad (1)$$

积分:  $\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A,0}} = 2K_A t$

$$\frac{1}{\frac{C_{A,0}}{2}} - \frac{1}{C_{A,0}} = 2K_A t_{1/2}$$

$$K_A = \frac{1}{2 C_{A,0} t_{1/2}} = \frac{1}{2 \times 0.1 \times 100} = 0.05 (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

注意: 1) (1) 式中分系数 2

2) 写最后答案时勿忘单位.

6. 防止短路极化

三 解: 1) 理想气体向真空中膨胀时, 温度不变,  $\Delta T = 0$ , 该过程绝

热  $\therefore Q = 0$ . 向真空中膨胀  $W = 0 \quad \therefore \Delta U = Q + W = 0$

$\therefore$  焓  $H$  仅是温度的函数 温度不变  $\therefore \Delta H = 0$

$$\Delta S = n C_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1} - n R \ln \frac{P_2}{P_1} = -n R \ln \frac{P_2}{P_1}$$

$$= -1 \times 8.3145 \times \ln \frac{P_2}{2P_1} = 5.763 \text{ J/K}$$

$$\Delta G = \Delta H - \Delta(TS) = \Delta H - T \Delta S$$

$$= -T \Delta S = -300 \times 5.763 = -1729 \text{ J}$$

2)  $Q = 0 \quad W = 0 \quad \therefore \Delta U = 0$

设  $u = f(T, V)$

则  $du = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial u}{\partial V}\right)_T dV$

$= C_{V,m} dT + \left(\frac{\partial u}{\partial V}\right)_T dV = 0$  ①

由  $du = T ds - p dv \Rightarrow \left(\frac{\partial u}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial s}{\partial V}\right)_T - p$   
 $= T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$  ②

由  $pV_m = RT + \alpha p \Rightarrow p = \frac{RT}{V_m - \alpha} \therefore \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V_m - \alpha}$  代入 ② 中

得:  $\left(\frac{\partial u}{\partial V}\right)_T = T \frac{R}{V_m - \alpha} - p = 0$  代入 ① 中  $C_{V,m} dT = 0$

$\therefore T$  不变  $dT = 0$

$\therefore \Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = \Delta U + (p_2 V_2 - p_1 V_1) = 0 + (nRT + n\alpha p_2 - nRT - n\alpha p_1)$

$= n\alpha(p_2 - p_1) = 1 \times 3 \times 10^{-5} (p^\ominus - 2p^\ominus) = -3 \times 10^{-5} \times 101325 = -3.04 \text{ J}$

$\Delta S = \int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp = - \int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp$  ③

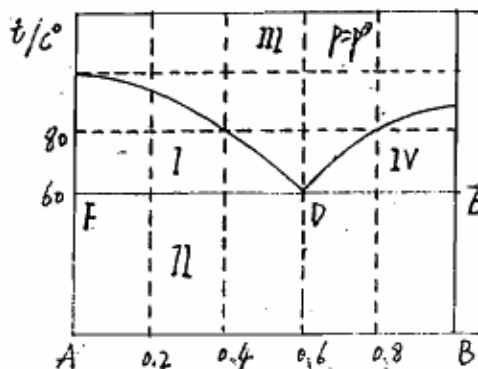
由  $pV_m = RT + \alpha p \Rightarrow V_m = \frac{RT}{p} + \alpha$

$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{nR}{p}$  代入 ③ 中  $\therefore \Delta S = -nR \int_{p_1}^{p_2} \frac{dp}{p} = -nR \ln \frac{p_2}{p_1}$

$= -1 \times 8.3145 \times \ln 2 = 5.763 \text{ J/K}$

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -3.04 - 300 \times 5.763 \text{ J} = -1.731 \text{ kJ}$

四 1. 解: 本题相图如右:



$\xrightarrow{x_B}$ 

(1)

相区	相数	相态	自由度
I	2	$A(l) + g$	1
II	2	$A(l) + B(l)$	1
III	1	$g$	2
$\overline{FDE}$	3	$A(l) + B(l) + g$	0

(2)  $60^\circ\text{C}$  时, 刚好 A、B 都达到饱和 (如果在 I 相区内, 则 A 饱和, B 不饱和; 在 IV 区内 B 饱和 A 不饱和; 在  $\overline{FDE}$  上时 A、B 都饱和)

$$P_A = P_A^* \quad P_B = P_B^*$$

$$\text{由 } P_A + P_B = P^\circ \text{ 知 } P_A^* + P_B^* = P^\circ$$

$$\text{又由杠杆规则 } \frac{P_A}{P_B} = \frac{ZD}{DF} = \frac{0.4}{0.6}$$

$$\therefore P_A = 0.4P^\circ \quad P_B = 0.6P^\circ \quad \text{即 } P_A^* = 0.4P^\circ \quad P_B^* = 0.6P^\circ$$

故  $60^\circ\text{C}$  时, 纯 A 液体和纯 B 液体的饱和蒸气压分别是  $0.4P^\circ$  和  $0.6P^\circ$

(3)  $80^\circ\text{C}$  时在区域 I 内

$$P^\circ = P_A + P_B = P_A^* + P^\circ \times 0.4 \Rightarrow P_A^* = 0.6P^\circ$$

在区域 IV 内

$$P^\circ = P_A + P_B = P^\circ \times 0.2 + P_B^* \Rightarrow P_B^* = 0.8P^\circ$$

$$\therefore 80^\circ\text{C} \text{ 沸腾 } P = 0.6P^\circ + 0.8P^\circ = 1.4P^\circ$$

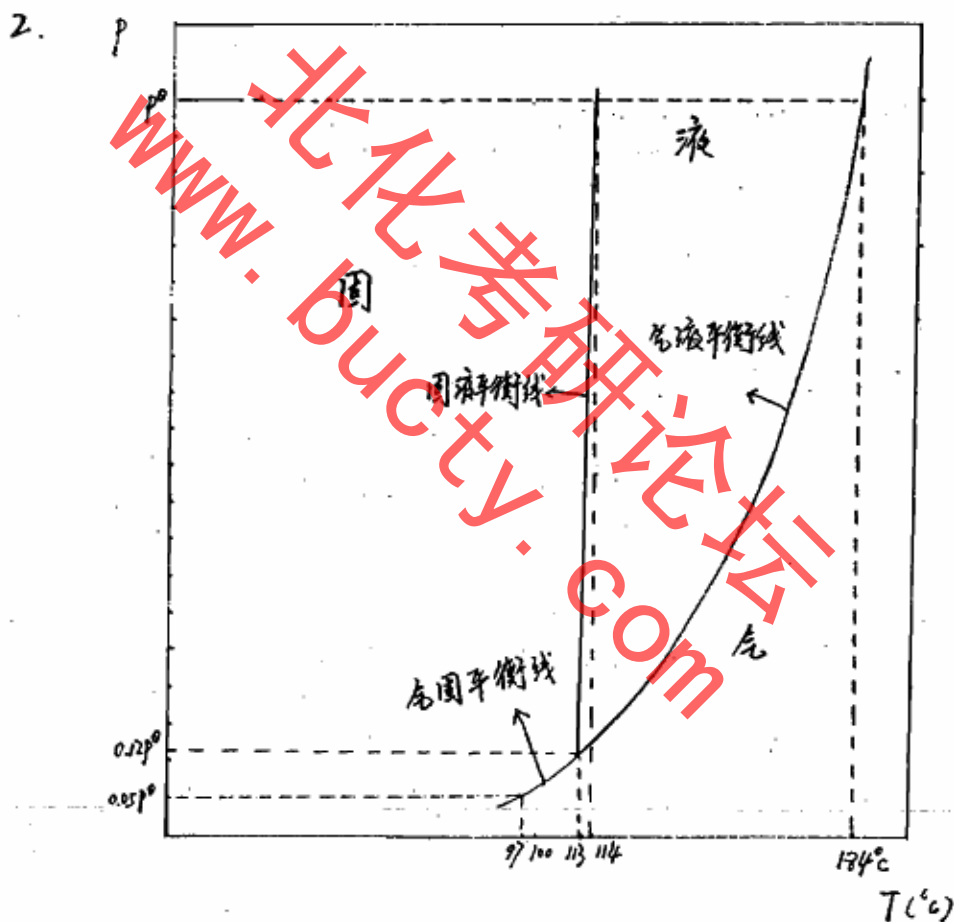


(4) 用克-克方程 (克劳修斯-克拉佩龙方程)

$$\ln \frac{0.6 p^\ominus}{0.4 p^\ominus} = \frac{-\Delta_{\text{vap}} H_m^\ominus}{R} \left( \frac{1}{273.15 + 80} - \frac{1}{273.15 + 60} \right)$$

$$\Rightarrow \Delta_{\text{vap}} H_m^\ominus = 19831.64 \text{ J/mol}$$

$$= 19.83 \text{ kJ/mol}$$



注意: 在单组分系统相图中横轴坐标为温度  $T$

纵坐标为压力  $P$

五 解: 生成  $\text{Ag}_2\text{O}$  的反应为:  $4\text{Ag} + \text{O}_2 = 2\text{Ag}_2\text{O}$

则 该反应在 298K 下 标准摩尔反应焓

$$\begin{aligned}\Delta_r H_m^\circ(298\text{K}) &= 2 \Delta_r H_m^\circ(\text{Hg}_2\text{O} \cdot 298\text{K}) - \Delta_r H_m^\circ(\text{O}_2 \cdot 298\text{K}) - 4 \Delta_r H_m^\circ(\text{Ag} \cdot 298\text{K}) \\ &= 2 \times (-30.6) = -61.2 \times 10^3 \text{ J/mol}\end{aligned}$$

标准摩尔反应熵

$$\begin{aligned}\Delta_r S_m^\circ(298\text{K}) &= 2 S_m^\circ(\text{Hg}_2\text{O} \cdot 298\text{K}) - S_m^\circ(\text{O}_2 \cdot 298\text{K}) - 4 S_m^\circ(\text{Ag} \cdot 298\text{K}) \\ &= 2 \times 121 - 205.1 - 4 \times 42.6 = -133.5 \text{ J/mol}\cdot\text{K}\end{aligned}$$

摩尔反应热容

$$\begin{aligned}\Delta_r C_{p,m} &= 2 C_{p,m}(\text{Hg}_2\text{O} \cdot 298\text{K}) - C_{p,m}(\text{O}_2 \cdot 298\text{K}) - 4 C_{p,m}(\text{Ag} \cdot 298\text{K}) \\ &= 2 \times 65.6 - 31.4 - 4 \times 26.8 \\ &= -7.4 \text{ J/mol}\cdot\text{K}\end{aligned}$$

由于各物质的  $C_{p,m}$  不随温度改变

$$\begin{aligned}\text{所以 } 773\text{K 时 } \Delta_r H_m^\circ(773\text{K}) &= \Delta_r H_m^\circ(298\text{K}) + \int_{298}^{773} \Delta C_{p,m} dT \\ &= -61.2 \times 10^3 + (-7.4) \times (773 - 298) \\ &= -64715 \text{ J/mol}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r S_m^\circ(773\text{K}) &= \Delta_r S_m^\circ(298\text{K}) + \int_{298}^{773} \frac{\Delta C_{p,m}}{T} dT \\ &= -133.5 + (-7.4) \times \ln \frac{773}{298}\end{aligned}$$

$$= -140.5536 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$$

∴ 773K 时 标准摩尔反应吉布斯函数

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m^\circ(773\text{K}) &= \Delta_r H_m^\circ(773\text{K}) - T \Delta_r S_m^\circ(773\text{K}) \\ &= -64715 - 773 \times (-140.5536) \\ &= 43932.9 \text{ J/mol}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\therefore \Delta_r G_m &= \Delta_r G_m^\circ + RT \ln \frac{1}{p_{O_2}/p^\circ} \\ &= 43932.9 + 8.3145 \times 273 \times \ln \frac{1}{0.2 p^\circ/p^\circ} \\ &= 54276.9 \text{ J/mol} > 0\end{aligned}$$

$\therefore$  不是生成  $Hg_2O$  所致

总结 1)  $\Delta_r G_m$  的正负用来判断反应进行的方向;  $\Delta_r G_m^\circ$  的大小用来判断反应进行的限度 (见 1999 年北化真题填空题 2 题)

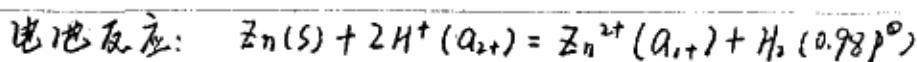
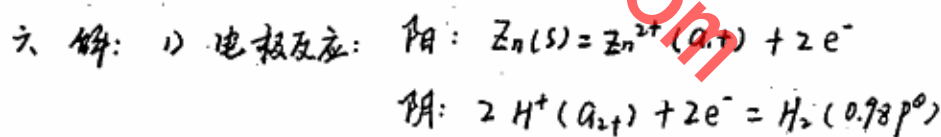
2) 掌握公式

$$\begin{aligned}\Delta_r H_m^\circ(T_2) &= \Delta_r H_m^\circ(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r G_m dT \\ \Delta_r S_m^\circ(T_2) &= \Delta_r S_m^\circ(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_r G_m}{T} dT\end{aligned}$$

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\circ + RT \ln J$$

(其中第三个公式等式右端是“+”而非“-”)

3) 如果认为反应方程为  $2Ag + \frac{1}{2}O_2 = Ag_2O$  则在计算时,  $\Delta_r H_m^\circ$ ,  $\Delta_r S_m^\circ$ ,  $\Delta_r G_m$  都变为原来的  $\frac{1}{2}$ , 但并不影响结果。



2)  $E = E_{\text{实验}} - E_{\text{接界}} = 0.695 - (-0.03) = 0.725 \text{ V}$

$$E = E^\circ - \frac{RT}{ZF} \ln \frac{(p_{H_2}/p^\circ) \cdot a(Zn^{2+})}{a(H^+)^2} \quad (*)$$

对  $ZnCl_2$   $a(Zn^{2+}) \cdot a(Cl^-)^2 = a_1$

对  $HCl$   $a(H^+) \cdot a(Cl^-) = a_2$

稀溶液可以认为  $a_+ = a_-$

$$\therefore a(\text{Zn}^{2+}) = \sqrt[3]{a_+} = \sqrt[3]{0.01}$$

$$a(\text{H}^+) = \sqrt{a_-} = \sqrt{0.02}$$

代入④式

$$0.725 = E^\circ - \frac{8.3145 \times 298}{2 \times 96485} \ln \frac{0.98 \cdot \sqrt[3]{0.01}}{\sqrt{0.02}^2}$$

$$E^\circ = 0.7553 \text{ V}$$

$$\Delta E^\circ = E^\circ_{\text{右}} - E^\circ_{\text{左}} = E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) - E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn(s)})$$

$$\text{其中 } E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2(\text{g})) \approx 0 \quad \therefore E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn(s)}) = -E^\circ = -0.7553 \text{ V}$$

七解: (1) 由  $k_1, k_2$  单位知两个反应都是一级反应

$$\therefore \frac{-dC_A}{dt} = k_1 C_A + k_2 C_A = (k_1 + k_2) C_A$$

$$\text{积分: } \ln \frac{C_{A,0}}{C_A} = (k_1 + k_2) t$$

$$\text{A 转化 90\% 时 } \ln \frac{C_{A,0}}{(1-90\%) C_{A,0}} = (4.65 + 3.74) t$$

$$\Rightarrow t = 0.274 \text{ min.}$$

$$(2) \ln \frac{C_{A,0}}{\frac{1}{2} C_{A,0}} = (k_1 + k_2) t_{1/2} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1 + k_2} = \frac{\ln 2}{4.65 + 3.74} = 0.0826 \text{ min}$$

$$(3) \text{ 由 } \frac{dC_B}{dt} = k_1 C_A \quad \frac{dC_C}{dt} = k_2 C_A$$

$$\text{两式相除: } \frac{dC_B}{dC_C} = \frac{k_1}{k_2} \text{ 积分: } \frac{C_B}{C_C} = \frac{k_1}{k_2} = \frac{4.65}{3.74} = 1.243$$

(4) 用阿伦尼乌斯方程:

$$\frac{d \ln k_{\text{表}}}{dT} = \frac{E_{\text{表}}}{RT^2} \Rightarrow \frac{d k_{\text{表}}}{k_{\text{表}} dT} = \frac{E_{\text{表}}}{RT^2} \Rightarrow \frac{d \ln k_{\text{表}}}{dT} = \frac{E_{\text{表}}}{RT^2}$$

$$\Rightarrow \frac{d(k_1+k_2)}{dT} = \frac{k_{\text{表}} E_{\text{表}}}{RT^2} \Rightarrow \frac{dk_1}{dT} + \frac{dk_2}{dT} = \frac{k_{\text{表}} E_{\text{表}}}{RT^2}$$

$$\Rightarrow \frac{k_1 E_1}{RT^2} + \frac{k_2 E_2}{RT^2} = \frac{k_{\text{表}} E_{\text{表}}}{RT^2} \Rightarrow k_1 E_1 + k_2 E_2 = k_{\text{表}} E_{\text{表}}$$

$$\Rightarrow E_{\text{表}} = \frac{k_1 E_1 + k_2 E_2}{k_1 + k_2} = \frac{4.65 \times 20 + 3.74 \times 26}{4.65 + 3.74} = 22.67 \text{ kJ/mol}$$

$$(5) \text{ 由 } \ln \frac{C_{A,0}}{C_A} = (k_1 + k_2) t \Rightarrow C_A = \frac{C_{A,0}}{e^{(k_1+k_2)t}} = C_{A,0} e^{-(k_1+k_2)t}$$

$$\text{又 } \frac{dC_B}{dt} = k_1 C_A \quad \therefore \frac{dC_B}{dt} = k_1 C_{A,0} e^{-(k_1+k_2)t}$$

$$\begin{aligned} \text{积分 } C_B &= \int_0^{0.1} k_1 C_{A,0} e^{-(k_1+k_2)t} dt = \frac{k_1 C_{A,0}}{-(k_1+k_2)} \int_0^{0.1} e^{-(k_1+k_2)t} d(-(k_1+k_2)t) \\ &= \frac{k_1 C_{A,0}}{-(k_1+k_2)} e^{-(k_1+k_2)t} \Big|_0^{0.1} \\ &= \frac{4.65 \times 1}{-4.65-3.74} (e^{-4.65+3.74 \times 0.1} - 1) \\ &= 0.315 \text{ mol/dm}^3 \end{aligned}$$

1999年

### 一 选择题

1. (3)

分析: 对于任意一个循环过程, 应有  $\sum (\delta Q/T) \leq 0$  ( $<$  不可逆循环,  $=$  可逆循环)

(具体见课本上册 p109.)

2. (1)

分析: 理想气体一个主要特征是分子间无作用力, 混合前设:



A 的压力为  $P_A$ ，B 的压力为  $P_B$  则混合后，A+B 的压力为

$P = P_A + P_B$  其中 A 的分压力为  $P_A$ ，B 的分压力为  $P_B$  (由道尔顿分压定律得出)

$$\Delta S = n_A C_{pA,m} \ln \frac{T_2}{T_1} - n_A R \ln \frac{P_{2,A}}{P_{1,A}} + n_B C_{pB,m} \ln \frac{T_2}{T_1} - n_B R \ln \frac{P_{2,B}}{P_{1,B}}$$

其中  $P_{1,A} = P_A$   $P_{1,B} = P_B$   $P_{2,A} \neq P$   $P_{2,B} \neq P$  而是  $P_{2,A} = P_A$

$P_{2,B} = P_B$  (见课本上册 P119)  $\therefore \Delta S = 0$   $\therefore$  (1) 对

$$\Delta U = \Delta U_A + \Delta U_B \quad \because U \text{ 仅是温度函数} \quad \therefore \Delta U_A = \Delta U_B = 0$$

$$\therefore \Delta U = 0 \quad \therefore (2) \text{ 不对}$$

$$\Delta G_A = -S \Delta T + V \Delta P_A = 0$$

$$\Delta G_B = -S \Delta T + V \Delta P_B = 0$$

$$\therefore \Delta G = 0$$

(3) 不对

关于  $\Delta P = 0$  我说不准，以下仅供参考：

以 A、B 为系统，混合前系统压力是  $P_A + P_B$  还是  $P_A$  (或  $P_B$ ) ( $\because T, V$  相同，又是理想气体  $\therefore P_A = P_B$ ) ?

末态 (即混合后)  $P = P_A + P_B$  如果认为 (4) 不对，则表明混合前系统压力为  $P_A$  (或  $P_B$ ) 否则就是认为混合前系统压力为  $P_A + P_B$

3 (4)

分析：(1)  $(\frac{\partial T}{\partial P})_H = \alpha_{J-T}$  (节流膨胀系数)

理想气体时  $\mu_{J-T} = 0$

(2) 由热力学基本公式:

$$dH = Tds + vdp \Rightarrow \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = T\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T + v = -T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p + v \\ = -T\frac{nR}{p} + v = 0$$

(3)  $pV = nRT$

$$\therefore \left[\frac{\partial(pV)}{\partial p}\right]_T = \left[\frac{\partial(nRT)}{\partial p}\right]_T = 0 \quad (T \text{ 不变, } nRT \text{ 为常数})$$

(4) 由热力学基本方程:  $dH = Tds + vdp$

$$\text{得: } \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_s = v > 0$$

4 (4)

分析: 由稀溶液的依数性知:

1) 溶剂蒸气压下降 (或者由拉乌尔定律亦可得出)

$$p_A = p_A^* x_A \quad \because x_A < 1 \quad \therefore p_A < p_A^*$$

2) 凝固点降低  $\therefore T_f^* > T_f$

3) 当  $p_A$  与  $p_A^*$  相差不大时  $\mu_A = \mu_A^* - RTM_A \sum b_i$  ①

$$\therefore \mu_A < \mu_A^*$$

或者应用公式:

$$\mu_A = \mu_A^* + RT \ln x_A \quad (\text{该公式本质与①式相同, 从记忆角度考})$$

$$\text{虑, 推荐记忆该式}) \quad \because x_A < 1 \quad \therefore RT \ln x_A < 0$$

$$\therefore \mu_A < \mu_A^*$$

综上所述 (4)

<附>: 有关化学势公式总结如下:

气 体	纯理想气体化学势:	$\mu = \mu^\circ + RT \ln (P/P^\circ)$	
	混合理想气体化学势:	$\mu_B = \mu_B^\circ + RT \ln (P_B/P^\circ)$	
	纯非理想气体化学势: (即纯真实气体化学势)	$\mu = \mu^\circ + RT \ln (\phi P/P^\circ)$ $= \mu^\circ + RT \ln (\tilde{P}/P^\circ)$	
	实际混合气体化学势:	$\mu_B = \mu_B^\circ + RT \ln (\tilde{P}_B/P^\circ)$	
(其中 $\tilde{P}_B = \phi_B P_{B,0} = \phi_B^* P_{B,0} = \tilde{P}_B^* \phi_B$ 即路易斯-兰德尔逸度规则)			
液 体	理想液态混合物任一组分:	$\mu_B = \mu_B^\circ + RT \ln x_B$	
	理想稀溶液	溶剂化学势:	$\mu_A = \mu_A^\circ + RT \ln x_A$
		溶质化学势:	$\mu_{x,B} = \mu_{x,B}^\circ + RT \ln x_B$
			$\mu_{b,B} = \mu_{b,B}^\circ + RT \ln (b_B/b^\circ)$
			$\mu_{c,B} = \mu_{c,B}^\circ + RT \ln (C_B/c^\circ)$
	实际液态混合物任一组分:	$\mu_B(T, P, x_B) = \mu_B^\circ(T) + RT \ln (x_B f_B)$ $= \mu_B^\circ(T) + RT \ln a_B$	
	真实溶液	溶剂化学势:	$\mu_A(T, P, x_A) = \mu_A^\circ(T) + RT \ln (x_A f_A)$ $= \mu_A^\circ(T) + RT \ln a_A$
溶质化学势:		$\mu_{x,B} = \mu_{x,B}^\circ(T) + RT \ln (x_B f_B)$	
		$\mu_{b,B} = \mu_{b,B}^\circ(T) + RT \ln (b_B f_B)$	
		$\mu_{c,B} = \mu_{c,B}^\circ(T) + RT \ln (C_B f_B)$	

5 (2)

解: 记忆: 恒温恒压时, 加入惰性组分有利于气体的物质的量<sup>增大</sup>的反应。

恒温恒容时, 加入惰性组分对反应无影响。

如果非要理解清楚可以推导如下:

设: 标准平衡常数为  $K^\theta$ ,  $\nu_B$  为参加化学反应各组分的化学计量数。

$\sum n_B$ 、 $\sum \nu_B$  分别为对反应组分 (不包括惰性组分) 的物质总量、化学计量数求和。  $n_0$  为惰性组分物质的量。  $n_B$  为参加化学反应

的组分 B 的物质的量。 总压为  $P$  则:

恒温恒压时:

$$K^\theta = \prod_B \left( \frac{n_B}{n_0 + \sum n_B} \times \frac{P}{P^\theta} \right)^{\nu_B} = \left( \frac{P/P^\theta}{n_0 + \sum n_B} \right)^{\sum \nu_B} \times \prod_B n_B^{\nu_B}$$

若  $\sum \nu_B > 0$ , 在恒压下加入惰性组分, 因同  $n_0 + \sum n_B$  增大, 故  $\prod_B n_B^{\nu_B}$  增大, 表明平衡向生成产物的方向移动, 即移动增加惰性组分后有利于气体的物质的量增大的反应。

恒温恒容时:

加入惰性组分后: 总压变成  $P \left( \frac{n_0 + \sum n_B}{\sum n_B} \right)$

$$\therefore K^\theta = \prod_B \left[ \frac{n_B}{n_0 + \sum n_B} \cdot \frac{P \left( \frac{n_0 + \sum n_B}{\sum n_B} \right)}{P^\theta} \right]^{\nu_B} = \prod_B \left( \frac{n_B}{\sum n_B} \cdot \frac{P}{P^\theta} \right)^{\nu_B}$$

$\therefore K^\theta$  与  $n_0$  无关, 即加入惰性气体时, 平衡不会受其影响。

至于 (4) 绝热恒压时, 温度可能变化,  $\therefore K^\theta$  可能变化, 平衡可

能移动, 这是说不准的事!

注意:  $K^0$  仅与温度有关 (理想气体时), 温度不变  $K^0$  不变, 但并不说明平衡一定不移动。

6 (3)

分析: 理想溶液中可以认为 A、B 都遵守拉乌尔定理, 则

$$P_{\text{系统}} = P_A^* (1 - x_B) + P_B^* x_B = P_A^* + (P_B^* - P_A^*) x_B$$

$\because P_B^* > P_A^* \therefore x_B$  增加时,  $P_{\text{系统}}$  增大。

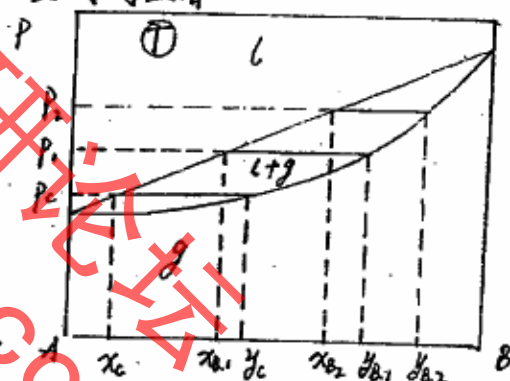
或者从理想液态混合物的压力—组成图上看

当  $x_B$  从  $x_{B,1} \rightarrow x_{B,2}$  时

$y_B$  从  $y_{B,1} \rightarrow y_{B,2}$

$P_{\text{总}}$  从  $P_1 \rightarrow P_2$

(注意: 右图实际为两个图画到一个图上)



图中直线叫液相线, 凹线叫气相线,

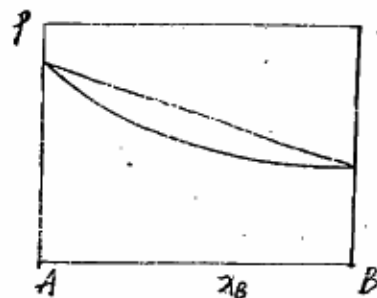
直线上方为液相区, 凹线下方为气相区, 两线中间为气液两相区。其中直线的纵坐标是与液相成平衡的蒸气相的总压, 横坐标为液相组成关系 (一般以  $x_B$  表示);

~~凹线~~ 凹线的纵坐标是液相蒸气的总压 (实际就是与液相成平衡的蒸气相总压), 横坐标是蒸气组成关系 (一般以  $y_B$  表示, 在该



图中, 由于共用一个横坐标, 所以一般也以  $x_B$  表示)。由此可见, 直线 (液相线) 与凹线 (气相线) 纵坐标表示的是一个东西 (即与液相成平衡的蒸气相总压), 但横坐标表示的却不是同一东西, 这也就是为什么在气液平衡相区任取一个系统点  $C$ , 对应的纵轴都是  $P$ , 而横轴却一个是  $x_C$  一个是  $y_C$  的原因 (如前图)

从相图上可知  $P_B^* > P_A^*$  是  $P_{\text{系统}}$  增大的原因 如果  $P_B^* < P_A^*$  则相图如右: 易知:  $x_B \uparrow \rightarrow P_{\text{总}} \downarrow$



或者也可以这样极限思考:

开始时  $x_B \approx 0$  则  $P_{\text{系统}} \approx P_A^*$

当  $x_B$  增大时 增大到  $x_B \approx 1$  时

则  $P_{\text{系统}} \approx P_B^* \therefore P_{\text{系统}} \uparrow$

7 (2)

分析: 电子的物质的量与电量成正比, 而析出的金属的量与电子成正比。

所以 析出的金属的量与通过的电量成正比。

8 (1)

分析: 本题主要考查电化学部分电解质溶液知识。天大教材把电解质部分、可逆电池电动势部分及电池与极化作用部分合为一章: 电化学。而南京大学第四版教材是分三章讲的, 北化考研以可逆电池电动势部分为

重点：电解质溶液以选择填空型式考查。电池与极化作用部分较少涉及。

设  $\nu_+$ ,  $\nu_-$  分别为  $MgSO_4$  分子中阳离子和阴离子的个数。

并设  $\nu = \nu_+ + \nu_-$

$$\text{由 } a = a_{\pm}^{\nu} = a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-}$$

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} b_{\pm} / b^{\circ}$$

$$b_{\pm} = (b_+^{\nu_+} b_-^{\nu_-})^{1/\nu}$$

$$b_+ = b \quad b_- = b$$

$$\nu_+ = 1 \quad \nu_- = 1$$

$$\text{可知 } a = (b/b^{\circ})^2 \gamma_{\pm}^2$$

9 (2)

分析：电池反应相同则说明  $\Delta_r G_m^{\circ}$  一定相同，但  $E^{\circ}$  不一定相同。本题中。

前者用阳极电极知转移了一个  $e^-$  即  $Cu \rightarrow Cu^+ + e^-$

后者用阳极电极知转移了两个  $e^-$  即  $Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^-$

或者：由于  $E^{\circ} = E_{右}^{\circ} - E_{左}^{\circ} = E_{阴}^{\circ} - E_{阳}^{\circ}$

前者：  $E_{右}^{\circ} = E_{阴}^{\circ} = E^{\circ}(Cu^+, Cu^+ | Pt)$   $E_{左}^{\circ} = E_{阳}^{\circ} = E^{\circ}(Cu | Cu^+)$

后者：  $E_{右}^{\circ} = E_{阴}^{\circ} = E^{\circ}(Cu^{2+}, Cu^+ | Pt)$   $E_{左}^{\circ} = E_{阳}^{\circ} = E^{\circ}(Cu | Cu^{2+})$

由两个电池  $E_{右}^{\circ}$  (或者说  $E_{阴}^{\circ}$ ) 相等而  $E_{左}^{\circ}$  (或者说  $E_{阳}^{\circ}$ ) 不等 知：

$E^{\circ}$  不等。

10 (3)

分析:  $K_a = K_1 + K_2$

由阿伦尼乌斯方程:  $\frac{d \ln K_a}{dT} = \frac{Z_a}{RT^2} \Rightarrow \frac{d K_a}{K_a dT} = \frac{Z_a}{RT^2} \Rightarrow$

$$\frac{d K_a}{dT} = \frac{K_a Z_a}{RT^2} \Rightarrow \frac{d (K_1 + K_2)}{dT} = \frac{K_a Z_a}{RT^2} \Rightarrow \frac{d K_1}{dT} + \frac{d K_2}{dT} = \frac{K_a Z_a}{RT^2}$$

$$\Rightarrow \frac{K_1 Z_1}{RT^2} + \frac{K_2 Z_2}{RT^2} = \frac{K_a Z_a}{RT^2} \Rightarrow K_1 Z_1 + K_2 Z_2 = K_a Z_a$$

11 (4)

记忆: 定域子系统:  $W_0(\text{定}) = N! \prod \frac{g_i^{n_i}}{n_i!}$

离域子系统: 当  $g_i \gg n_i$  时  $W_0(\text{离}) = \prod \frac{g_i^{n_i}}{n_i!}$

12 (1)

分析: 气固吸附(g-s)过程相当于一个液化过程, 温度升高, 液化变得越来越难(超过临界温度时将不能被液化)则吸附量越来越小。

或者可以这样考虑: 温度升高则气体分子无规则运动变化剧烈, 则固相的吸附能力相对将变小, 已经吸附的气相物质可能在越来越剧烈的分子无规则运动下解吸。

13 (1)

回头看第6题的相图即可得出正确答案。

二 填空题

1. 主要因素是 溶剂、溶质的性质, 温度高低及溶液的浓度单位等  
亨利系数  $k$  上升.

分析: 第一空解答见《物理化学解题指南》肖衍繁、李文斌、李志伟编, 高教社 P117. 4.2.3 简答题答案 2. (其实也不用看了, 里头仅有答案而已, 只不过想强调这本书写得很经典. 想在物理化学领域百尺竿头, 更进一步的话, 看看还是有必要的).

温度升高, 挥发性溶质的挥发能力增强, 亨利系数增大. 换言之, 同样分压下, 温度升高, 气体的溶解度减小, 所以化工原理吸收工艺上, 亨利系数的倒数又称为吸收系数或溶解度系数.

2.  $\Delta_r G_m(T)$      $\Delta_r G_m^\circ(T)$

分析: 当  $J_p < K^\circ$  时,  $\Delta_r G_m < 0$ , 反应自发进行

当  $J_p = K^\circ$  时  $\Delta_r G_m = 0$ , 反应处于平衡状态

当  $J_p > K^\circ$  时  $\Delta_r G_m > 0$ , 反应不能自发进行 (逆向反应自发进行)

$\therefore \Delta_r G_m(T)$  判断反应进行方向.

关于反应进行限度可以这样理解: 反应进行限度就是指反应最多可以生成多少产物, 或者说最小可以留下多少反应物.

又  $\because K^\circ = \prod (P_{B(g)} / P^\circ)^{\nu_B}$  而  $\Delta_r G_m^\circ(T) = -RT \ln K^\circ$

$\therefore \Delta_r G_m^\circ(T)$  判断反应进行限度.

3. 越小 ; 越多 ; 越多

分析: 本题主要考察对三维自由平动子的平动能级公式及公式中各物理量意义的考察.

$$\text{三维自由平动子平动能级公式: } \epsilon_{tr,i} = \frac{h^2}{8mV^{2/3}} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

1) 当  $V \uparrow$  则  $\epsilon_{tr,i} \downarrow$

2)  $\epsilon_{tr,i}$  一定时,  $V \uparrow$  则  $(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \uparrow$

那么  $n_x, n_y, n_z$  可自由组合的组分数也就越多.

即: 粒子可能占据的能级也就越多, 量子状态也就越多.

4. 越大 , 越小

分析: 本题考察开尔文公式的两种形式

凸液面时 (即小液滴时)

$$RT \ln \frac{p_r}{p} = \frac{2\gamma M}{p r} = \frac{2\gamma V_m}{r}$$

$p_r$  为小液滴饱和蒸气压,  $p$  为平液面饱和蒸气压

$r$  为液滴半径

凹液面时 (即小气泡时)

$$RT \ln \frac{p}{p_r} = \frac{2\gamma M}{p r} = \frac{2\gamma V_m}{r}$$

其中,  $r$  为凹液面的曲率半径 (或者说小气泡的半径)

<注意>: 有些物化教材版本规定凸液面时  $r > 0$  凹液面时  $r < 0$



从而开尔文公式统一为:  $RT \ln \frac{p_r}{p} = \frac{2\gamma M}{r} = \frac{2\gamma M}{r}$

5  $K_1^\circ = K_2^\circ \cdot K_3^\circ$

分析:  $\because$  反应 (1) = 反应 (2) + 反应 (3)

$$\therefore \Delta_r G_m^\circ (1) = \Delta_r G_m^\circ (2) + \Delta_r G_m^\circ (3)$$

$$\text{即 } -RT \ln K_1^\circ = -RT \ln K_2^\circ - RT \ln K_3^\circ$$

$$\therefore K_1^\circ = K_2^\circ \cdot K_3^\circ$$

<总结> 当化学反应方程式之间存在线性加减关系时, 其标准摩尔反应吉布斯函数之间存在相同的线性加减关系, 平衡常数之间<sup>还</sup>存在线性加减关系。

6  $\pm 10.3\%$

分析: 本题考察阿伦尼乌斯公式和数据处理中的相对误差问题。

$$\text{由 } \frac{d \ln k_a}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} \Rightarrow \ln k_a = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \Rightarrow k_a = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

$$\text{当 } T = 27 + 273 = 300 \text{ K 时 } k_a = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} = A \times 8.7 \times 10^{-14}$$

$$\text{当 } T = 26 + 273 = 299 \text{ K 时 } k_a = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} = A \times 7.9 \times 10^{-14}$$

$$\text{当 } T = 28 + 273 = 301 \text{ K 时 } k_a = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} = A \times 9.6 \times 10^{-14}$$

$$\text{正相对误差} = \frac{A \times 9.6 \times 10^{-14} - A \times 8.7 \times 10^{-14}}{A \times 8.7 \times 10^{-14}} = 10.3\%$$

$$\text{负相对误差} = \frac{A \times 7.9 \times 10^{-14} - A \times 8.7 \times 10^{-14}}{A \times 8.7 \times 10^{-14}} = -9.2\%$$

取绝对值大者  $\therefore$  相对误差为  $\pm 10.3\%$

<总结>: 故实验时, 控温槽温度波动一般不应超过  $\pm 0.1^\circ\text{C}$



## 7. 丁达尔现象, 电渗, 电泳, 流动电势和沉降电势

三 解:  $\Delta U = n C_{V,m} \Delta T$  代入数据:  $-415.7 = \frac{5}{2} R \Delta T$

$$\Rightarrow \Delta T = -20 \text{ K} \quad \therefore T_{\text{末}} = 400 \text{ K} - 20 \text{ K} = 380 \text{ K}$$

(1) 绝热可逆膨胀:  $\left(\frac{P_{\text{末}}}{P_{\text{初}}}\right)^{-R} \left(\frac{T_{\text{末}}}{T_{\text{初}}}\right)^{C_{p,m}} = 1$  代入数据

$$\left(\frac{P_{\text{末}}}{10^5}\right)^{-R} \left(\frac{380}{400}\right)^{\frac{7}{2}R} = 1 \Rightarrow P_{\text{末}} = 8.36 \times 10^5 \text{ Pa}$$

$$\Delta H = n C_{p,m} \Delta T = 1 \times \frac{7}{2} R \times (-20) = -582 \text{ J}$$

$$\Delta S = 0$$

(2) 绝热反抗恒外压:  $Q = 0$   $\Delta U = W = -P_{\text{末}} \Delta V = -P_{\text{末}} (V_{\text{末}} - V_{\text{初}})$

$$= -P_{\text{末}} \left( \frac{nRT_{\text{末}}}{P_{\text{末}}} - \frac{nRT_{\text{初}}}{P_{\text{初}}} \right)$$

$$\text{代入数据: } -415.7 = -P_{\text{末}} \left( \frac{1 \times 8.3145 \times 380}{P_{\text{末}}} - \frac{1 \times 8.3145 \times 400}{10 \times 1.013 \times 10^5} \right)$$

$$\Rightarrow P_{\text{末}} = 8.25 \times 10^5 \text{ Pa}$$

由于两过程末态温度相同  $\therefore \Delta H = \Delta H_1 = -582 \text{ J}$

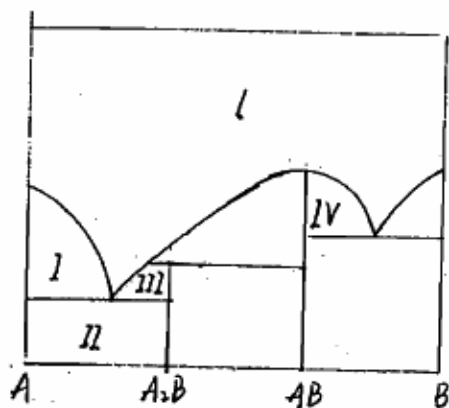
$$\Delta S = n C_{p,m} \ln \frac{T_{\text{末}}}{T_{\text{初}}} - nR \ln \frac{P_{\text{末}}}{P_{\text{初}}} = 1 \times \frac{7}{2} R \ln \frac{380}{400} - 1 \times 8.3145 \ln \frac{8.25 \times 10^5}{10 \times 10^5}$$

$$= 0.107 \text{ J/K}$$

<总结>: 热力学部分解题的关键是什么? (或者说核心是什么?)

答: 求温度。热力学公式大部分与温度有关。U, H 等函数仅是温度的函数, 所以要想求出 U, H, S, W, Q, A, G 等函数值, 一定先要把整个热力学过程中各个温度值求出。

四解: 1.



相区	相数	相态	条件自由度
I	2	A(s) + l	1
II	2	A(s) + A <sub>2</sub> B(s)	1
III	2	A <sub>2</sub> B(s) + l	1
IV	2	AB(s) + l	1

<分析>: 1):  $F = C - P + 1$ . 凝聚系统时压力不起作用, 仅温度起作用,  $\therefore \dots + 1$

2)  $C = 2$ , 仅有 A、B 两个物质, 不考虑形成的 A<sub>2</sub>B 和 AB.

无化学方程式也无独立的限制条件。(如果考虑

A<sub>2</sub>B 和 AB, 那么  $C = S - R - R'$  中  $S = 4$ , 由

于生成 A<sub>2</sub>B 和 AB 必有两个方程:  $2A + B = A_2B$  和

$A + B = AB$  所以  $R = 2$ , 故  $C = S - R - R' = 4 - 2 - 0 = 2$

如果不考虑 A<sub>2</sub>B 和 AB 则  $C = S - R - R' = 2 - 0 - 0 = 2$

两种分析结果一样)

五解: 1.)  $C = S - R - R' = 3 - 1 - 0 = 2$

$$P = 2$$

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

$$2.) \quad 50^\circ\text{C} \text{ 时 } \Delta_r G_m^\circ = -RT \ln K^\circ = -8.3145 \times (273.15 + 50) \times \ln 10^{-4} \\ = 2.4747 \times 10^4 \text{ J/mol}$$

$\therefore \Delta_r G_{pm} = 0 \quad \therefore \Delta_r H_m^\circ$  为一定值

用范特霍夫方程:  $\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{-\Delta_r H_m^\circ}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$

$$\ln \frac{10^{-4}}{10^{-6}} = \frac{-\Delta_r H_m^\circ}{8.3145} \left( \frac{1}{273.15+50} - \frac{1}{273.15+25} \right)$$

$$\Rightarrow \Delta_r H_m^\circ = 1.4756 \times 10^5 \text{ J/mol}$$

$$\Delta_r G_m^\circ = \Delta_r H_m^\circ - T \Delta_r S_m^\circ$$

$$\therefore \Delta_r S_m^\circ = \frac{\Delta_r H_m^\circ - \Delta_r G_m^\circ}{T} = \frac{1.4756 \times 10^5 - 2.4746 \times 10^4}{323.15} = 380.05 \text{ J/K}$$

3) 对于 298K 下反应:  $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{s}) = \text{CuSO}_4(\text{s}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ .

其平衡常数:  $K^\circ = (P_{\text{H}_2\text{O}}/p^\circ)^3 = 10^{-6} \quad \therefore P_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-2} p^\circ$

$$\therefore n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}} V}{RT} = \frac{10^{-2} \times 10^5 \times 5 \times 10^{-3}}{8.3145 \times 298.15} = 2.02 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

使 0.01 mol  $\text{CuSO}_4$  完全转变为三水合物需消耗 0.03 mol 水蒸气.

故引入的水蒸气至少应为  $0.03 + 0.002 = 0.032 \text{ mol}$

六 1) 由热力学基本公式:  $dG = -SdT + Vdp$

$$\text{知: } \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S \quad \text{即} \quad \left( \frac{\partial \Delta_r G_m^\circ(T)}{\partial T} \right)_p = 56.90 \text{ J/(K}\cdot\text{mol)}$$

$$= -\Delta_r S_m^\circ$$

$$\therefore \Delta_r S_m^\circ = -56.90 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\therefore \Delta_r H_m^\circ = \Delta_r G_m^\circ + T \Delta_r S_m^\circ = (-1.957 \times 10^5 + 56.90 T) + (56.90 \text{ J})$$

$$= -1.957 \times 10^5 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_{pm} = \left( \frac{\partial \Delta_r H_m^\circ}{\partial T} \right)_p = 0$$

2) 电极反应: 阳极:  $\text{H}_2(\text{g}) + 2\text{OH}^-(\text{b-}) = 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2\text{e}^-$

阴极:  $\text{HgO}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2\text{e}^- = \text{Hg}(\text{l}) + 2\text{OH}^-(\text{b-})$

电池表示式:  $\rightarrow \text{Pt} \cdot \text{H}_2(\text{g}) / \text{OH}^-(\text{b-}) / \text{HgO}(\text{s}) / \text{Hg}(\text{l}) / \text{Pt}$

3) 该电池 25°C 时的标准电动势

$$E^0 = \frac{-\Delta_r G_m^0}{zF} = \frac{-(-1.957 \times 10^5 + 56.90 \times 298.15)}{2 \times 96485} = 0.926 \text{ V}$$

$$E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{1}{p(\text{H}_2)/p^0} = 0.926 - \frac{8.3145 \times 298.15}{2 \times 96485} \ln 2 = 0.917 \text{ V}$$

$$\Delta_r S_m = zF \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = zF \left( \frac{\partial E^0}{\partial T} \right)_p - zF \cdot \frac{R}{zF} \ln 2 = zF \left( \frac{\partial \Delta_r G_m^0}{\partial T} \right)_p - R \ln 2$$

$$= -56.9 - 8.3145 \ln 2 = -62.66 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

可逆放电 1 F 时, 该反应进行了 0.5 mol

$$Q_r = 0.5 F \Delta_r S_m = [0.5 \times 298 \times (-62.66)] \text{ J} = -9341 \text{ J}$$

7. 1)  $\frac{dC_C}{dt} = k_1 C_A C_B - k_2 C_C = 0$  (认为物质 C 没有积累, 在瞬时都发生了  $C \rightarrow D$  反应, 生成了 D)

$$\therefore \frac{k_1 C_A C_B}{k_2} = C_C$$

$$\frac{dC_D}{dt} = k_3 C_C = k_3 \cdot \frac{k_1 C_A C_B}{k_2} = \frac{k_1 k_3}{k_2} C_A C_B = k_{\text{表}} C_A C_B$$

$$(\text{其中 } k_{\text{表}} = \frac{k_1 k_3}{k_2})$$

2) 由阿伦尼乌斯方程指数形式:

$$k_{\text{表}} = A e^{-E_{\text{表}}/RT}$$

$$k_2 = A e^{-E_2/RT}$$

$$k_1 = A e^{-E_1/RT}$$

$$k_3 = A e^{-E_3/RT}$$

$$\therefore k_{\text{表}} = \frac{k_1 k_3}{k_2}$$

$$\therefore A e^{-E_{\text{表}}/RT} = \frac{A e^{-E_1/RT} \cdot A e^{-E_3/RT}}{A e^{-E_2/RT}} = A e^{-(E_1 + E_3 - E_2)/RT}$$

$$\therefore E_{\text{表}} = E_1 + E_3 - E_2$$

3) 本反应为二级反应  $\therefore C_{A0} = C_{B0} \therefore C_A = C_B$

$$\therefore -\frac{dC_A}{dt} = k_{\text{表}} C_A C_B = k_{\text{表}} C_A^2 \quad \text{积分: } \frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} = k_{\text{表}} t$$

由题意: 25°C 时  $\frac{1}{C_{A0}(1-2.9\%)} - \frac{1}{C_{A0}} = k(25^\circ\text{C}) t_1$

$$55^\circ\text{C 时 } \frac{1}{C_{A0}(1-2.9\%)} - \frac{1}{C_{A0}} = k(55^\circ\text{C}) t_2 \quad \textcircled{1}$$

$$\therefore k(25^\circ\text{C}) t_1 = k(55^\circ\text{C}) t_2$$

$$\text{即: } k(25^\circ\text{C}) \times 50 = k(55^\circ\text{C}) \times 12$$

$$\frac{k(25^\circ\text{C})}{k(55^\circ\text{C})} = \frac{12}{50} = \frac{6}{25}$$

由阿伦尼乌斯方程:  $\ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$

$$\therefore \ln \frac{k(25^\circ\text{C})}{k(55^\circ\text{C})} = -\frac{E_a}{8.3145} \left( \frac{1}{298.15} - \frac{1}{328.15} \right)$$

$$\Rightarrow E_a = 3.8697 \times 10^4 \text{ J}$$

$$\ln \frac{k(55^\circ\text{C})}{k(10^\circ\text{C})} = -\frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{328.15} - \frac{1}{283.15} \right)$$

$$\text{即: } \ln \frac{k(55^\circ\text{C})}{k(10^\circ\text{C})} = -\frac{38697}{8.3145} \left( \frac{1}{328.15} - \frac{1}{283.15} \right) = 2.254$$

$$\frac{k(55^\circ\text{C})}{k(10^\circ\text{C})} = 9.526$$

$$10^\circ\text{C 时: } \frac{1}{C_{A0}(1-50\%)} - \frac{1}{C_{A0}} = k(10^\circ\text{C}) t_3 \quad \textcircled{2}$$

①  $\div$  ② 得

$$\frac{\frac{1}{0.971 C_{A0}} - \frac{1}{C_{A0}}}{\frac{1}{0.5 C_{A0}} - \frac{1}{C_{A0}}} = \frac{k(55^\circ\text{C}) t_2}{k(10^\circ\text{C}) t_3} \quad \text{整理: } 0.029866 = 9.526 \times \frac{12}{t_3}$$

$$\Rightarrow t_3 = 3827.6 \text{ min}$$

2000年

一 填空题:

1.  $Q_1$  大于  $Q_2$ ,  $W_1$  小于  $W_2$ ,  $\Delta H_1$  等于  $\Delta H_2$ ,  $\Delta S_1$  大于  $\Delta S_2$ 分析: 理想气体  $U, H$  仅是温度的函数, 两个过程的始态温度相同,末态温度亦相同  $\therefore \Delta T_1 = \Delta T_2 \therefore \Delta U_1 = \Delta U_2$ 

$$\Delta H_1 = \Delta H_2$$

过程 (1) 为等压过程 且过程温度升高  $\therefore$  过程体积增大

$$\therefore W_1 = -\int p dv < 0$$

过程 (2) 为等容过程  $\therefore W_2 = -\int p dv = 0$ 

$$\therefore W_1 < W_2$$

$$\text{又 } W_1 + Q_1 = \Delta U_1 = \Delta U_2 = W_2 + Q_2$$

$$\therefore Q_1 > Q_2$$

$$\Delta S_1 = n C_{p,m} \ln \frac{T_1}{T_0} - n R \ln \frac{p_1}{p_0} = n C_{p,m} \ln \frac{T_1}{T_0}$$

$$\Delta S_2 = n C_{v,m} \ln \frac{T_2}{T_0} + n R \ln \frac{V_2}{V_0} = n C_{v,m} \ln \frac{T_2}{T_0}$$

$$\therefore C_{p,m} > C_{v,m} \quad T_1 = T_2 \therefore \Delta S_1 > \Delta S_2$$

$$2. \quad \Delta G = 0 \quad ; \quad K^\ominus = 1.174 \quad ; \quad W = 1967 \text{ J}$$

$$\text{分析: } K^\ominus = \left( \frac{p_{O_2}}{p^\ominus} \right)^{1/2} = \left( \frac{137.8}{100} \right)^{1/2} = 1.174$$

$$\Delta G = -RT \ln K^\ominus + RT \ln J_p \quad (\text{理想气体化学反应的等温方程})$$

知:



平衡时  $J_p = K^\ominus$   $\therefore \Delta G = 0$  (或者由亲和势  $A = -\Delta G$ , 且

$A=0$  的化学反应, 表明产物与反应物处于平衡状态; 知  $\Delta G=0$ )

<注意>:  $\Delta G \neq \Delta G^\ominus$ , 仅在反应即将开始瞬间, 由于  $J_p=0$  得

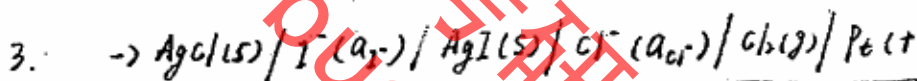
$\Delta G = \Delta G^\ominus$ , 随着反应进行,  $\Delta G$  不断变小, 平衡时  $\Delta G=0$ .

$$\text{而 } \Delta G^\ominus = -RT \ln K^\ominus$$

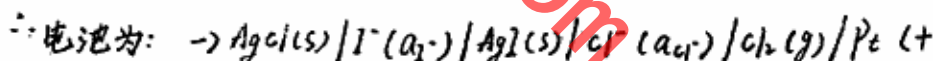
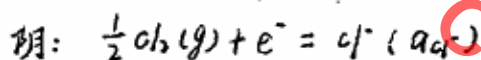
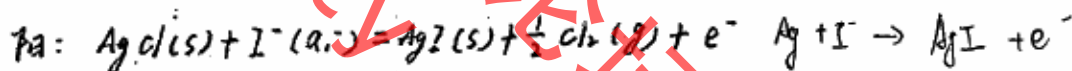
系统压力达到  $137.8 \text{ kPa}$  时反应开始发生且反应过程中  $p_{\text{amb}}$  视为不

$$\text{变 } V_{\text{末}} = \frac{nRT}{p} = \frac{1 \times 8.3145 \times 473.15}{137.8 \times 10^3} = 0.0143 \text{ m}^3$$

$$\therefore W = -p_{\text{amb}} \Delta V = -137.8 \times 10^3 \times 0.0143 = 1967 \text{ J}$$



分析: 电极反应为:



4.  $C=1$  ;  $F=0$  ;  $K^\ominus$  不变 ; 平衡右移

$$\text{分析: } C = S - R - R' = 3 - 1 - 1 = 1$$

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

$K^\ominus$  仅是温度的函数,  $T$  不变  $K^\ominus$  不变

增大压力, 平衡向体积减小的方向移动

$\therefore$  向右移

5.  $0 < 90^\circ$  能



6.  $q = 3.94$

$n_1 : n_2 : n_3 = 1 : 3 : 5$

分析: 分子的配分函数值  $q = \sum_{i \text{ 能级}} g_i e^{-\epsilon_i / kT}$

$$= 1 \times e^0 + 3 \times e^{-\frac{100}{200}} + 5 \times e^{-\frac{300}{200}}$$

$$= 1 + 1.82 + 1.12 = 3.94$$

$$n_1 : n_2 : n_3 = \frac{N}{q} g_1 e^{-\epsilon_1 / kT} : \frac{N}{q} g_2 e^{-\epsilon_2 / kT} : \frac{N}{q} g_3 e^{-\epsilon_3 / kT}$$

$$= \frac{N}{q} \times 1 \times 1 : \frac{N}{q} \times 3 \times 1 : \frac{N}{q} \times 5 \times 1 = 1 : 3 : 5$$

7. 方法: 使用氧弹式热量计测量  $C_6H_6$  的燃烧热  $Q$

原理: 该燃烧反应是在氧弹中恒容条件下进行的.  $\therefore$  测量的是

恒容反应热  $Q_v$ , 将待测物质的量换算成  $1 \text{ mol}$ , 就是摩尔恒容

热, 由下式换算为摩尔恒压热  $\Delta H_m = Q_v + (pV) = Q_v + RT \Delta n$

其中  $\Delta n$  为  $1 \text{ mol}$  苯完全燃烧后气体组分物质的量的增量.

## 二. 选择题

1. (4)

分析: 节流膨胀过程是绝热恒焓过程 又: 是膨胀过程  $\therefore dp < 0$

(具体参阅课本上册 P88 ~ P90)

2. (1) (3)

分析: 1) 恒容. 绝热时  $Q=0$   $W=\int -P_{amb} dV=0$

$$\therefore \Delta U = Q + W = 0$$

该过程中, 温度升高.  $\therefore$  该化学反应为放热反应

2) 恒湿. 恒容时  $W=\int -P_{amb} dV=0$

$\Delta U = Q$   $\therefore$  该反应本身为放热反应 恒湿时  $Q < 0$

$$\therefore \Delta U < 0$$

<注意>:  $\Delta U, \Delta H$  等函数仅是温度的函数"适用条件是"理想气体的PVT变化过程, 直白地说, 就是物理变化过程." 发生化学变化及相变化时, 该说法不成立.

3 (1)

解: 由范特霍夫公式  $\frac{d \ln K^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r H_m^\circ}{RT^2}$

$$\text{知 } \ln K^\circ = \frac{-\Delta_r H_m^\circ}{R} \cdot \frac{1}{T} + C$$

① 当  $\Delta_r H_m^\circ < 0$  时  $\frac{-\Delta_r H_m^\circ}{R} = B (\text{常数}) > 0$

$$\ln K^\circ = B \frac{1}{T} + C \quad \text{当 } T \text{ 增大时, } \ln K^\circ \text{ 减小}$$

② 当  $\Delta_r H_m^\circ > 0$  时  $\frac{-\Delta_r H_m^\circ}{R} = B < 0$

$$\ln K^\circ = -B \frac{1}{T} + C \quad \text{当 } T \text{ 增大时 } \ln K^\circ \text{ 增大 排除 (2)}$$

函数  $\ln K^\circ = B \frac{1}{T} + C$  的斜率 为:

$$\frac{d \ln K^\circ}{dT} = \frac{-B}{T^2} \begin{cases} < 0 & (B > 0) \\ > 0 & (B < 0) \end{cases} \therefore \text{排除 (4)}$$

$$\frac{d^2 \ln K^\ominus}{dT^2} = \frac{2B}{T^3} \begin{cases} < 0 & (B < 0) \\ > 0 & (B > 0) \end{cases}$$

$$\therefore \Delta_r H_m^\ominus < 0 \text{ 时 } B > 0, \quad \frac{2B}{T^3} = \frac{d^2 \ln K^\ominus}{dT^2} > 0$$

$\therefore$  图象为凹函数.

$$\Delta_r H_m^\ominus > 0 \text{ 时 } B < 0, \quad \frac{d^2 \ln K^\ominus}{dT^2} < 0$$

$\therefore$  图象为凸函数. 选 (1)

<总结> 本题考查高等数学知识应用于物理化学中的能力.

4 (2)

分析: 仅在单相区内系统点与相点合一.

5 (2)

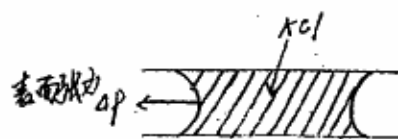
分析: 表面张力取决于<sup>界面</sup>界面的性质. 凡能够影响物质<sup>界面</sup>性质的因素, 对表面张力才有影响.

本题中, 一定质量的水性质未改变,  $\therefore$  表面张力不变. 表面 Gibbs 函数  $dG_{T,p} = \gamma dA_s$ , 表面积  $A_s$  发生改变时,  $G_{T,p}$  改变.

液面的附加压力符合拉普拉斯方程  $\Delta p = \frac{2\gamma}{r}$ , 当半径  $r$  改变时,  $\Delta p$  改变. 饱和蒸气压符合开尔文公式  $RT \ln \frac{p_r}{p} = \frac{2\gamma V_m}{r}$ , 当半径  $r$  改变时,  $p_r$  改变.

6 (3)

分析: 如右图, KCl 为表面惰性物质, 它的加入可以使表面张力变大. 又  $\because$  水可以润湿玻璃, 故可形成如右图形状. 左端表面张力方向向左. 当  $\Delta p$  变大时, 液柱左移.



7 (1)

分析: (2) (3) 一望而知, 一定不对, 比较 (1) (4)

对 (1) 仅思考  $2A \xrightleftharpoons[k_{A2}]{k_{A1}} B$  反应

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_{A1}C_A^2 - k_{A2}C_B$$

$$\therefore \frac{dC_B}{dt} = -\frac{dC_A}{2dt} \quad \therefore \frac{dC_B}{dt} = \frac{1}{2}(k_{A1}C_A^2 - k_{A2}C_B)$$

再综合思考  $2A \xrightleftharpoons[k_{A2}]{k_{A1}} B \xrightarrow{k_2} C$ 

$$\frac{dC_B}{dt} = \frac{1}{2}(k_{A1}C_A^2 - k_{A2}C_B) - k_2C_B$$

$$\text{对 (4)} \quad \frac{dC_B}{dt} = -\frac{dC_A}{dt} + k_2C_B^2 = k_{A1}C_A^2 - k_{A2}C_B^2 + k_2C_B^2$$

 $\therefore$  (4) 不正确

8 (1)

分析: 活化能是能量的一种, 反应确定, 活化能即确定, 与是否加入催化剂无关。

 $k^\circ$  仅是温度的函数  $\therefore$  选 (1)

三. 解:

$$\text{由 } n=1 \text{ mol} \quad T_1=300 \text{ K} \quad p_1=300 \text{ kPa}$$

$$\text{得: } V_1 = \frac{nRT_1}{p_1} = \frac{1 \times 8.3145 \times 300}{300 \times 10^3} = 8.3145 \times 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$\therefore V_2 T_2 = V_1 T_1 = 300 \times 8.3145 \times 10^{-3} = 2.49435 \text{ m}^3 \cdot \text{K} \quad (*)$$

$$\text{又由 } p_2 V_2 = nRT_2 \text{ 即 } 100 \times 10^3 V_2 = 1 \times 8.3145 T_2$$

得:  $V_2 = \frac{8.3145 T_2}{100 \times 10^3}$  代入 ③ 式

得:  $T_2 = 173.2 \text{ K}$   $\therefore V_2 = 0.0144 \text{ m}^3$

$\therefore \Delta U = n C_{V,m} \Delta T = \frac{5}{2} R (173.2 - 300) = -1581.4 \text{ J}$

$\Delta H = n C_{p,m} \Delta T = \frac{5}{2} R \times (173.2 - 300) = -2635.6 \text{ J}$

设  $VT = K$  (常数) 由 ③ 式知  $K = 2.49435 \text{ m}^3 \cdot \text{K}$

$$\begin{aligned} W_r &= -\int p dV = -\int \frac{nRT}{V} dV = -\int \frac{nRK}{V^2} dV = -nRK \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^2} \\ &= nRK \left( \frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right) = 1 \times 8.3145 \times 2.49435 \times \left( \frac{1}{0.0144} - \frac{1}{8.3145 \times 10^{-3}} \right) \\ &= -1054.24 \text{ J} \end{aligned}$$

$Q_r = \Delta H - W_r = -2635.6 + 1054.24 = -1581.36 \text{ J}$

$$\begin{aligned} \therefore \Delta S &= n C_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1} = \frac{5}{2} R \ln \frac{173.2}{300} + R \ln \frac{0.0144}{0.0083145} \\ &= -2.285 \text{ J/K} \end{aligned}$$

四. 解: 对  $\text{CO}_4(\text{l})$  而言

1. 由克-克定理  $\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{RT^2}$  不定积分得:

$$\ln p = \frac{-\Delta_{\text{vap}} H_m}{RT} + C$$

与 题 目 关系式比较:  $\ln p = -\frac{3637.1}{T} + C$

则  $\frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{R} = 3637.1 \Rightarrow \Delta_{\text{vap}} H_m = 30240.7 \text{ J/mol}$

又: 相变熵 =  $\frac{\text{相变焓}}{\text{相变温度}}$   $\therefore \Delta_{\text{vap}} S_m(\text{CO}_4) = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m(\text{CO}_4)}{350 \text{ K}}$   
 $= \frac{30240.7}{350} = 86.4 \text{ J/(K} \cdot \text{mol)}$



2.  $\text{CCl}_4$  正常沸点为  $350\text{K}$ ，其对应饱和蒸气压为一个大气压  $101.325\text{kPa}$ ，

代入题目所给关系式：

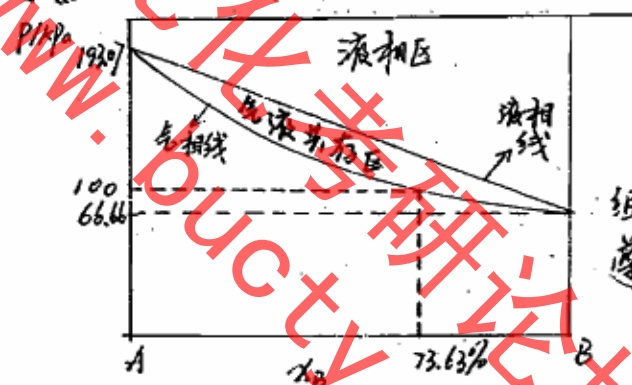
$$\ln 101.325 \times 10^3 = -\frac{3637.1}{350} + C \Rightarrow C = 21.92$$

$$\therefore \ln p = \frac{-3637.1}{T} + 21.92$$

当沸点为  $100^\circ\text{C}$  时，其饱和蒸气压为

$$\ln p = \frac{-3637.1}{100 + 273.15} + 21.92 \Rightarrow p = 193.07 \times 10^3 \text{ Pa}$$

绘制蒸气压-组成图如下：



<注意>：

$\therefore \text{CCl}_4(\text{l})$  与  $\text{SnCl}_4(\text{l})$

组成为理想液态混合物

遵守拉乌尔定律

$\therefore$  液相线为一直线。

3.  $\text{CCl}_4(\text{l})$  与  $\text{SnCl}_4(\text{l})$  组成为理想液态混合物，则两者都符合拉

乌尔定律， $100^\circ\text{C}$  时得： $p_A^* x_A + p_B^* (1 - x_A) = 100$

代入数据  $p_A^* = 193.07\text{kPa}$   $p_B^* = 66.66\text{kPa}$

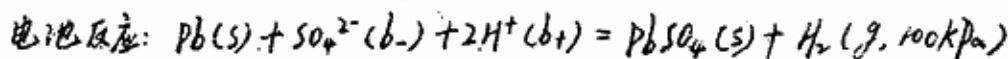
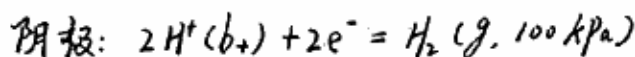
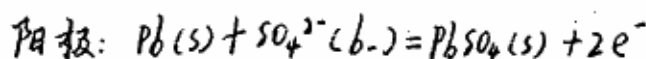
$$193.07 x_A + 66.66 (1 - x_A) = 100$$

$$\Rightarrow x_A = 26.37\% \quad \therefore x_B = 73.63\%$$

$$p_{yA} = p_A^* x_A \Rightarrow y_A = \frac{p_A^* x_A}{p} = \frac{193.07 \times 0.2637}{100} = 0.509 = 50.9\%$$

五 解:

1. 电极反应:



2. 该电池反应的标准摩尔反应吉布斯函数

$$\begin{aligned} \Delta_r G_m^\ominus &= \Delta_r G_m^\ominus(\text{H}_2, g, 100\text{ kPa}) + \Delta_r G_m^\ominus(\text{PbSO}_4, s) - \Delta_r G_m^\ominus(\text{H}_2\text{SO}_4, l) - \Delta_r G_m^\ominus(\text{Pb}, s) \\ &= 0 + (-811.24) - (-742.99) - 0 = -68.25\text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

$$\text{又 } \Delta_r G_m^\ominus = -zFE^\ominus \Rightarrow E^\ominus = \frac{\Delta_r G_m^\ominus}{-zF} = \frac{-68.25 \times 10^3}{-2 \times 96485} = 0.3537\text{ V}$$

$$\begin{aligned} \text{又 } E^\ominus &= E^\ominus\{\text{H}^+/\text{H}_2(g, 100\text{ kPa})\} - E^\ominus\{\text{SO}_4^{2-}/\text{PbSO}_4(s)/\text{Pb}\} \\ \Rightarrow E^\ominus\{\text{SO}_4^{2-}/\text{PbSO}_4(s)/\text{Pb}\} &= 0 - 0.3537\text{ V} = -0.3537\text{ V} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 3. \text{由 } E &= E^\ominus - \frac{RT}{zF} \ln \frac{(P(\text{H}_2)/p^\ominus) \cdot a(\text{PbSO}_4)}{a(\text{Pb}) \cdot a^2(\text{H}^+) \cdot a(\text{SO}_4^{2-})} = E^\ominus - \frac{RT}{zF} \ln \frac{1}{a_\pm^3(\text{H}_2\text{SO}_4)} \\ &= E^\ominus - \frac{RT}{zF} \ln \frac{1}{a(\text{H}_2\text{SO}_4)} \end{aligned}$$

把数据代入:

$$0.1705 = 0.3537 - \frac{8.3145 \times (273.15 + 25)}{2 \times 96485} \ln \frac{1}{a_\pm^3(\text{H}_2\text{SO}_4)}$$

$$\Rightarrow a_\pm(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0.00862\text{ mol/kg}$$

$$b_\pm = (b_+^2 \cdot b_-)^{1/3} = (0.02^2 \cdot 0.01)^{1/3} = 0.01587$$

$$\gamma_\pm = \frac{a_\pm}{b_\pm} = \frac{0.00862}{0.01587} = 0.543$$

六 解: 1. (1). 由该平行反应的反应机理知, 两个平行反应都

是一级反应  $\therefore \frac{C_B}{C_D} = \frac{k_1}{k_2} = 2 \Rightarrow k_1 = 2k_2$

又由  $-\frac{dC_A}{dt} = (k_1 + k_2)C_A \Rightarrow \ln \frac{C_{A,0}}{C_A} = (k_1 + k_2)t$

代入数据:  $\ln \frac{C_{A,0}}{4.50\% C_{A,0}} = (k_1 + k_2) \times 10 = 3k_2 \times 10 = 30k_2$

$k_2 = \frac{\ln 2}{30} = 0.0231 \text{ min}^{-1} \therefore k_1 = 0.0462 \text{ min}^{-1}$

(2)  $60^\circ\text{C}$   $\frac{C_B}{C_D} = \frac{k_1'}{k_2'} = 3$

由阿伦尼乌斯方程:

$\ln \frac{k_1}{k_2} = -\frac{E_{a1}}{R} \left( \frac{1}{333.15} - \frac{1}{323.15} \right)$  ①

$\ln \frac{k_2'}{k_2} = -\frac{E_{a2}}{R} \left( \frac{1}{333.15} - \frac{1}{323.15} \right)$  ②

由 ①  $\Rightarrow E_{a1} = R \ln \frac{R \ln \frac{k_1'}{k_1}}{\left( \frac{1}{323.15} - \frac{1}{333.15} \right)}$

由 ②  $\Rightarrow E_{a2} = R \ln \frac{R \ln \frac{k_2'}{k_2}}{\left( \frac{1}{323.15} - \frac{1}{333.15} \right)}$

$\therefore E_{a1} - E_{a2} = \frac{R}{\left( \frac{1}{323.15} - \frac{1}{333.15} \right)} \left( \ln \frac{k_1'}{k_1} - \ln \frac{k_2'}{k_2} \right)$

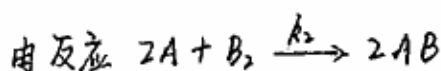
$= 89511.76 \ln \left( \frac{k_1'}{k_1} \cdot \frac{k_2}{k_2'} \right)$

$= 89511.76 \ln \frac{3}{2} = 36293.89 \text{ J}$

2 (1) 证明: 反应  $A \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} 2A$  快速平衡

$$\therefore \frac{dC_A}{dt} = k_1 C_{A_2} - k_{-1} C_A^2 = 0$$

$$\therefore k_1 C_{A_2} = k_{-1} C_A^2 \Rightarrow C_A^2 = \frac{k_1}{k_{-1}} C_{A_2}$$



$$\text{得 } \frac{dC_{AB}}{dt} = k_2 C_{B_2} C_A^2 = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} C_{A_2} C_{B_2} = k_a C_{A_2} C_{B_2}$$

$$\text{其中 } k_a = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}}$$

$$(2) \because C_{A_2,0} = C_{B_2,0} \therefore \frac{dC_{AB}}{dt} = k_a C_{B_2}^2$$

$$\text{又 } \frac{dC_{AB}}{2dt} = \frac{-dC_{B_2}}{dt} \therefore -\frac{dC_{B_2}}{dt} = \frac{k_a}{2} C_{B_2}^2$$

$$\text{积分: } \frac{1}{C_{B_2}} - \frac{1}{C_{B_2,0}} = \frac{k_a}{2} t$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{C_{B_2,0} \cdot \frac{k_a}{2}} = \frac{1}{0.01 \times \frac{0.6}{2}} = 125 \text{ min}$$

$\therefore$  半衰期为 125 min

七 解 1. 应用范特霍夫方程:  $\frac{d \ln k^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r H_m^\circ}{RT^2}$

$$\text{定积分式: } \ln \frac{k^\circ(T_2)}{k^\circ(T_1)} = \frac{-\Delta_r H_m^\circ}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\text{把 } k_1^\circ(873K) \quad k_2^\circ(873K) \quad k_1^\circ(973K) \quad k_2^\circ(973K)$$

$$\text{代入得: } \ln \frac{0.871}{0.678} = \frac{-\Delta_r H_{m,1}^\circ}{8.3145} \left( \frac{1}{873} - \frac{1}{973} \right)$$

$$\Rightarrow \Delta_r H_{m,1}^\circ = -17692 \text{ J/mol}$$

$$\ln \frac{1.15}{1.77} = \frac{-\Delta_r H_{m,2}^\circ}{8.3145} \left( \frac{1}{873} - \frac{1}{973} \right)$$

$$\Rightarrow \Delta_r H_{m,2}^\circ = 30455 \text{ J/mol}$$

2. 由范特霍夫不定积分式:

$$\ln K^\ominus = \frac{-\Delta_r H_m^\ominus}{RT} + C \quad \text{任取一组数据代入}$$

例如 取  $K_1^\ominus(873K)$   $K_2^\ominus(873K)$  代入

$$\ln 0.871 = \frac{-(-17692)}{8.3145 \times 873} + C_1 \Rightarrow C_1 = -2.5756$$

$$\ln 1.15 = \frac{-30455}{8.3145 \times 873} + C_2 \Rightarrow C_2 = 4.3358$$

当五种物质共存时, 两反应同时达平衡.

$$\text{由于 } K_1^\ominus = \frac{p(\text{CO}_2)/p^\ominus}{p(\text{CO})/p^\ominus} \quad K_2^\ominus = \frac{p(\text{CO}_2)/p^\ominus}{p(\text{CO})/p^\ominus}$$

$$\therefore K_1^\ominus = K_2^\ominus \quad \therefore \ln K_1^\ominus = \ln K_2^\ominus$$

$$\therefore \frac{-\Delta_r H_{m,1}^\ominus}{RT} + C_1 = \frac{-\Delta_r H_{m,2}^\ominus}{RT} + C_2$$

$$\text{代入数据: } \frac{17692}{8.3145T} + (-2.5756) = \frac{-30455}{8.3145T} + (-4.3358)$$

$$\Rightarrow T = 837.9K$$

$$3. \quad \therefore \Delta_r H_{m,1}^\ominus < 0 \quad \therefore \text{反应1放热}$$

$$\therefore \Delta_r H_{m,2}^\ominus > 0 \quad \therefore \text{反应2吸热}$$

温度升高时: 反应1平衡左移

$\text{FeO}(s)$ ,  $\text{CO}(g)$  物质的量增加,  $\text{Fe}(s)$ ,  $\text{CO}_2(g)$  物质的量减少

反应2平衡右移

$\text{FeO}(s)$ ,  $\text{CO}_2(g)$  物质的量增加,  $\text{Fe}_3\text{O}_4(s)$ ,  $\text{CO}(g)$  物质的量减少.

综合两反应, 知,  $\text{Fe}(s)$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4(s)$  可能消失, 同时平衡被打破.

2001年

## 一. 选择题

1. D

四个选项的设制可能有问题, 可修改如下:

A  $T = T_c$   $P < P_c$       B  $T > T_c$   $P \geq P_c$ C  $T < T_c$   $P < P_c$       D  $T_r \leq 1$   $P \geq P_c$ 分析:  $T_c$  为临界温度, 临界温度是气体可以被液化的最高温度 $P_c$  为临界压力, 临界压力是气体可以被液化的最低压力 $T_r$  为对比温度  $T_r = \frac{T}{T_c}$  很明显选 D

2. B

分析: 达到相平衡时, A、B 任意一个物质在两项中化学势必相等.

$$\text{即 } \mu_A^\alpha = \mu_A^\beta \quad \mu_B^\alpha = \mu_B^\beta$$

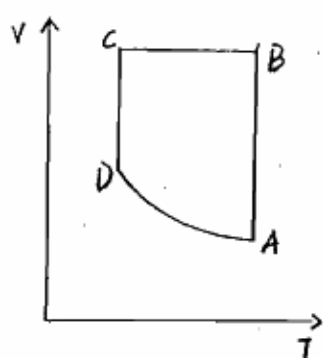
3. B

分析: 考场中易用排除法.

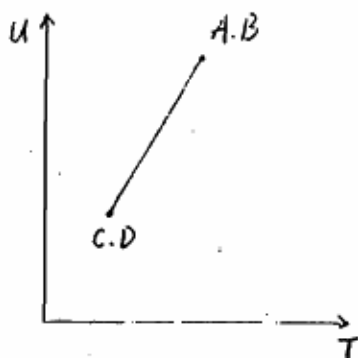
例如: A 中  $B \rightarrow C$  是等容过程 应为水平线C 中  $A \rightarrow B$  为等温过程 应为一水平线D 中  $D \rightarrow A$  是绝热可逆过程  $\therefore$  应为恒熵过程, 应为一垂直线.

正确如下:

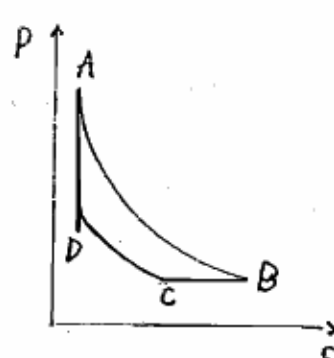




A



C



D

4 B

分析:  $C = S - R - R'$  $S$  为系统中化学物质的数量 $\therefore S = 4$  (4个化学物质分别是:  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) $R$  为独立的化学反应数目.  $\therefore R = 1$  $R'$  为同相中的独立的限制条件数目.本题中气相  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  压强存在 1:1 关系

$$\therefore R' = 1 \quad \therefore C = 4 - 1 - 1 = 2$$

 $F = C - P + 2$  其中  $P = 3$  (气相、固相 ( $\text{NaHCO}_3$ ) 和固相 ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ))

$$\therefore F = 2 - 3 + 2 = 1$$

5 D

分析: 温度每升高  $1\text{K}$ , 反应速率常数  $k_a$  增加  $1\%$  即:

$$\frac{\Delta k_a}{k_a} = 1\% \quad \text{即:} \quad \frac{dk_a}{k_a} = 1\% \quad \text{即} \quad \frac{d \ln k_a}{dT} = 1\%$$

$$\gamma \frac{d \ln K_a}{dT} = \frac{Z_a}{RT^2} \quad \therefore Z_a = 1\% \times RT^2 = 0.01 RT^2$$

6 A

$$\text{分析: } I_1 = I(\text{CuCl}_2) = \frac{1}{2} (0.02 \times 2^2 + 0.04 \times 1^2) = 0.06$$

$$I_2 = I(\text{CuSO}_4) = \frac{1}{2} (0.02 \times 2^2 + 0.02 \times 2^2) = 0.08$$

由德拜-休克尔极限公式

$$\lg \gamma_{\pm 1} = -A |Z_+ Z_-| \sqrt{I_1} = -0.509 \times 2 \times \sqrt{0.06}$$

$$\lg \gamma_{\pm 2} = -A |Z_+ Z_-| \sqrt{I_2} = -0.509 \times 4 \times \sqrt{0.08}$$

$$\therefore \lg \gamma_{\pm 1} > \lg \gamma_{\pm 2} \quad \therefore \gamma_{\pm 1} > \gamma_{\pm 2}$$

7 B

分析: 本题属实验方面问题, 北化考研试题中实验问题一般是五分左右, 如何解决, 如何复习这五分, 我个人看法: 放弃! 或者仅做浏览。因为与其看一本实验教材啃这五分, 不如把时间放到数学、英语和政治上。

本题中可回想物化课本中关于电导测定的应用 (课本下册 P13) 这一部分, 即可知: A、C、D 都可通过电导实验测定而解决。

或者, 思考电导实验是干啥的?

答: 主要是用来测定电导率大的, 那么  $K_{sp} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} \times \frac{C}{C^\circ}$  其中  $\alpha = \frac{\Lambda_m}{\Lambda_m^\infty}$

则知 A、C 可通过电导实验解决 (其中可用有关公式换算把摩尔电导率  $\Lambda_m$

换算成 $k$ )

至于D, 浓度 $c = \frac{K}{\Lambda_m} = f(k)$  (同样把 $\Lambda_m$ 变成 $k$ 的有关函数形式)

B中 $\gamma_{\pm}$ 一般按 $\lg \gamma_{\pm} = -A|z_+z_-|/\sqrt{I}$  得出

8 C

详见物理化学下册P315

9 D

分析: 单原子气体的摩尔熵 $S_m$ 即可大致等于其摩尔平动熵 $S_{tr,m}$

双原子分子的摩尔熵 $S_m = S_{tr,m} + S_{r,m} + S_{v,m}$

$\therefore$  双原子 $S_m >$  单原子 $S_m$

由玻尔兹曼熵定律  $S = k \ln \Omega$  知 隔离系统的熵值与其总微态数 $\Omega$ 的多少有关:  $\Omega$ 愈大, 即能量分布的微观方式数愈多, 则运动混乱度愈大,  $S$ 越大 (见课本下册P130)

$N_2$ 和CO来比较, CO的 $\Omega$ 大于 $N_2$ 的 $\Omega$  (很明显, CO的混乱度中原子之间  
>  $N_2$ 的混乱度  $\because$  CO有多种原子排列方式, 而 $N_2$ 只有一种)

> 填空题

1.  $\Delta H > 0$      $\Delta S(\text{系统}) > 0$      $\Delta S(\text{环境}) < 0$      $\Delta G = 0$

分析: 水由液态变成气态吸收热量,  $\therefore \Delta H > 0$ . 该过程为自发过程不可逆,  $\Delta S(\text{系统}) > 0$ .

该过程系统发生了不可逆相变，环境却未发生相变化和化学变化，且处于热力学平衡态。

$$\therefore \Delta S(\text{环境}) = Q(\text{环境}) / T(\text{环境})$$

$\therefore$  系统吸收了环境的一部分热量。

$$\therefore Q(\text{环境}) < 0$$

$$\therefore \Delta S(\text{环境}) < 0$$

该过程为  $373\text{ K}$   $100\text{ kPa}$   $1\text{ mol}$  水(l)  $\xrightarrow{\text{不可逆}}$   $373\text{ K}$   $100\text{ kPa}$   $1\text{ mol}$   $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$

$\therefore$  温度压力不变

$\therefore$  可设计成恒温恒压可逆相变

则  $\Delta G = 0$  (因为  $G$  为状态函数，只要始末态相同，可任意设计过程，不影响结果)

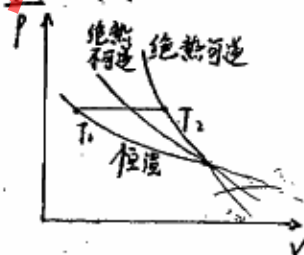
2.  $T_1$  最高不能超过  $T_2$  温度，最低不能低于  $T_2$  温度。

分析：记忆右图：

绝热可逆线“最陡”

恒温线“最平缓”

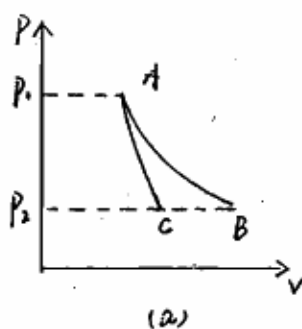
绝热不可逆线居于两者之间



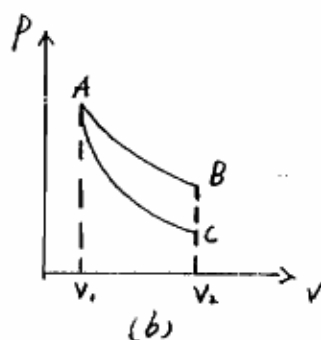
<注>：其具体证明如下：

在(a)(b)图中，状态  $A \rightarrow B$  为等温可逆过程，状态  $A \rightarrow C$  为绝热

可逆过程。如图(a)。如果从A经过一绝热不可逆膨胀到 $P_2$ ，终态将在C之左，B



之右，还是BC之间？见图(b)。



如果从A经一绝热不可逆膨胀到 $V_2$ ，终态将在C之下，B之上，还是BC之间。

解：在图(a)中绝热可逆膨胀，系统必然对环境做功， $W = -\Delta U$ ，使系统的内能减少，系统的温度必然下降。当终态压力与B相同时，终态体积小于B，即在B之左；绝热不可逆膨胀所作功小于绝热可逆过程，即绝热不可逆膨胀的终态温度高于绝热可逆过程的终态温度。当终态压力与C相同时，终态体积一定大于C，即在C之右， $\therefore$ 在BC之间。同理，图(b)中A经绝热不可逆膨胀到 $V_2$ ，其终态亦必在BC之间。

3.  $\Delta V_{mix}$  等于零  $\Delta H_{mix}$  等于零  $\Delta S_{mix}$  大于零  $\Delta G_{mix}$  小于零

解：见课本上册 p183-p185

4. 17.33 分钟

$$\text{解：} \frac{-\frac{dC_A}{C_A}}{dt} = k = 4 \times 10^{-2} \Rightarrow \ln \frac{C_{A,0}}{C_A} = 4 \times 10^{-2} t \quad \therefore C_A = 50\% C_{A,0} \text{ 时}$$

$$t = \frac{\ln 2}{k} = \frac{\ln 2}{4 \times 10^{-2}} = 17.33 \text{ min.}$$

5 (1) 电池:  $-) \text{Cu(s)} / \text{Cu}^{2+}(b_+ = 1 \times 10^{-2} \text{ mol/kg}) :: \text{Cu}^{2+}(b_- = 1 \text{ mol/kg}) / \text{Cu(s)} (+)$

(2) 电池:  $-) \text{Ag(s)} / \text{Cl}^-(b_+ = 1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}), \text{AgCl(s)} :: \text{Cl}^-(b_- = 1 \times 10^{-2} \text{ mol/kg}), \text{AgCl(s)} (+)$

分析: (1) (2) 都是电解质浓差电池

1) 中正离子浓度不同 2) 中负离子浓度不同, 两者都是自发的由高浓度流向低浓度. 当负离子流动时, 可以认为是电子的流动. 当正离子流动时, 可以认为是电流的流动. 电池中, 电子从负极(阳极)流向正极(阴极), 电流从正极(阴极)流向负极(阳极). 所以

6  $4.54 \text{ cm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$

分析: 由朗缪尔方程  $\rho = \frac{P}{P_\infty} = \frac{bP}{1+bP} \Rightarrow P_\infty = \frac{P_\infty bP}{1+bP}$

对照题目所给方程: 得  $b = 12.23$

$$P_\infty = \frac{55.52}{b} = \frac{55.52}{12.23} = 4.54 \text{ cm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$$

三 证明:

1) ① 由热力学基本方程  $du = Tds - pdv$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = T \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T - P = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v - P \quad (*)$$

由状态方程  $PV_m = RT(1+bP) \Rightarrow P = \frac{RT}{V_m - RTb}$

$$\text{则 } \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v = \frac{R(V_m - RTb) - RT(-Rb)}{(V_m - RTb)^2} = \frac{R}{V_m - RTb} + \frac{R^2 Tb}{(V_m - RTb)^2}$$

代入(\*)式



$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial u}{\partial V_m}\right)_T &= \frac{RT}{V_m - RTb} + \frac{R^2 T^2 b}{(V_m - RTb)^2} - \frac{RT}{V_m - RTb} \\ &= \frac{R^2 T^2}{(V_m - RTb)^2} \cdot b = p^2 b = b p^2 \end{aligned}$$

② 由状态方程  $pV_m = RT(1 + bp) \Rightarrow V_m = \frac{RT}{p}(1 + bp)$

$$\left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p}(1 + bp)$$

$$\begin{aligned} \therefore C_{p,m} - C_{v,m} &= \left[p + \left(\frac{\partial u_m}{\partial V_m}\right)_T\right] \left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_p \\ &= [p + bp^2] \frac{R}{p}(1 + bp) = p(1 + bp) \frac{R}{p}(1 + bp) \\ &= R(1 + bp)^2 \end{aligned}$$

2 由  $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{nC_{p,m}}{T} \Rightarrow dS_m = \frac{C_{p,m}}{T} dT \Rightarrow S_m^0 = \int_0^T \frac{C_{p,m}}{T} dT$

$$= \int_0^T aT^2 dT = \frac{a}{3} T^3 \Big|_0^T = \frac{aT^3}{3} = \frac{C_{p,m}(T)}{3}$$

四. 解:

1. 由范德瓦耳斯方程  $\frac{d \ln K^0}{dT} = \frac{\Delta_r H_m}{RT^2}$  积分得:

$$\ln K^0 = \int \frac{\Delta_r H_m}{RT^2} + C = \frac{-A}{RT} + \frac{B}{R} \ln T + C$$

把题给三组数据代入:

$$\begin{cases} \ln 31.3 = \frac{-A}{810R} + \frac{B}{R} \ln 810 + C \\ \ln 6.55 = \frac{-A}{900R} + \frac{B}{R} \ln 900 + C \\ \ln 1.86 = \frac{-A}{1000R} + \frac{B}{R} \ln 1000 + C \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} A = 2.056 \times 10^5 \\ B = -117.46 \end{cases}$$

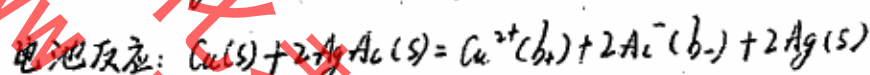
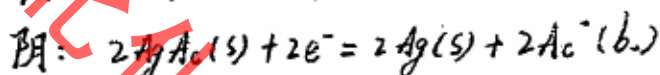
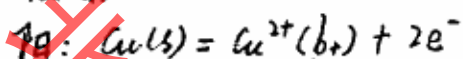
2. 810 K 时.

$$\Delta_r H_m^\circ = A + BT = 2.056 \times 10^5 + (-117.46) \times 810 = 110457.4 \text{ J/mol}$$

$$\Delta_r G_m^\circ = -RT \ln K^\circ = -8.3145 \times 810 \times \ln 31.3 = -23191.89 \text{ J/mol}$$

$$\Delta_r S_m^\circ = \frac{\Delta_r H_m^\circ - \Delta_r G_m^\circ}{T} = \frac{110457.4 - (-23191.89)}{810} = 145 \text{ J/(K} \cdot \text{mol)}$$

五 解: 1) 电极反应:



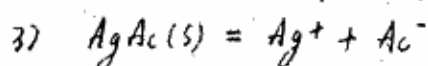
$$\begin{aligned} 2) \Delta_r G_m(298\text{K}) &= -zFE = -2 \times 96485 \times 0.372 \\ &= -71784.84 \text{ J/mol} \end{aligned}$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = \frac{0.372}{308} = 0.0012 \text{ V/K}$$

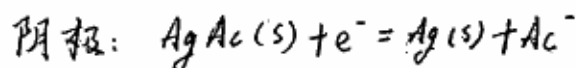
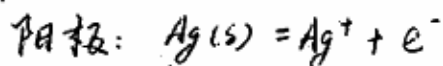
$$\begin{aligned} \Delta_r S_m(298) &= zF \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = 2 \times 96485 \times 0.0012 \\ &= 234.32 \text{ J/K} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r H_m(298\text{K}) &= \Delta_r G_m(298\text{K}) + T \Delta_r S_m(298\text{K}) \\ &= -71784.84 + 298 \times 234.32 \\ &= -1957.27 \text{ J/mol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r U_m(298\text{K}) &= \Delta_r H_m(298\text{K}) + \sum_B \nu_B RT \\ &= \Delta_r H_m(298\text{K}) + 0 \\ &= -1957.27 \text{ J/mol} \end{aligned}$$



设计电池如下:



$$Z = Z^\circ - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a(\text{Ag}^+) a(\text{Cl}^-)}{a(\text{AgCl} \cdot s)}$$

$\text{AgCl}(s)$  为纯固体  $a(\text{AgCl} \cdot s) = 1$

电池反应达平衡时  $Z = 0$

$$Z^\circ = \frac{RT}{zF} \ln a(\text{Ag}^+) a(\text{Cl}^-) = \frac{RT}{zF} \ln K_{sp} \quad (3)$$

$$Z^\circ = Z^\circ \{ \text{Ac}^- / \text{AgAc}(s) \cdot \text{Ag} \} - Z^\circ \{ \text{Ag}^+ / \text{Ag} \}$$

$$\text{又} \because Z(298K) = Z^\circ \{ \text{Ac}^- / \text{AgAc}(s) \cdot \text{Ag} \} - Z^\circ \{ \text{Cu}^{2+} / \text{Cu}(s) \}$$

$$\begin{aligned} Z^\circ \{ \text{Ac}^- / \text{AgAc}(s) \cdot \text{Ag} \} &= Z(298K) + Z^\circ \{ \text{Cu}^{2+} / \text{Cu}(s) \} \\ &= 0.372 + 0.337 = 0.709 \text{ V} \end{aligned}$$

$$Z^\circ = 0.709 \text{ V} - 0.8 \text{ V} = -0.091 \text{ V} \quad \text{代入 (3) 式}$$

$$-0.091 \text{ V} = \frac{8.3145 \times 298}{1 \times 96485} \ln K_{sp} \Rightarrow K_{sp} = 2.7 \times 10^{-2}$$

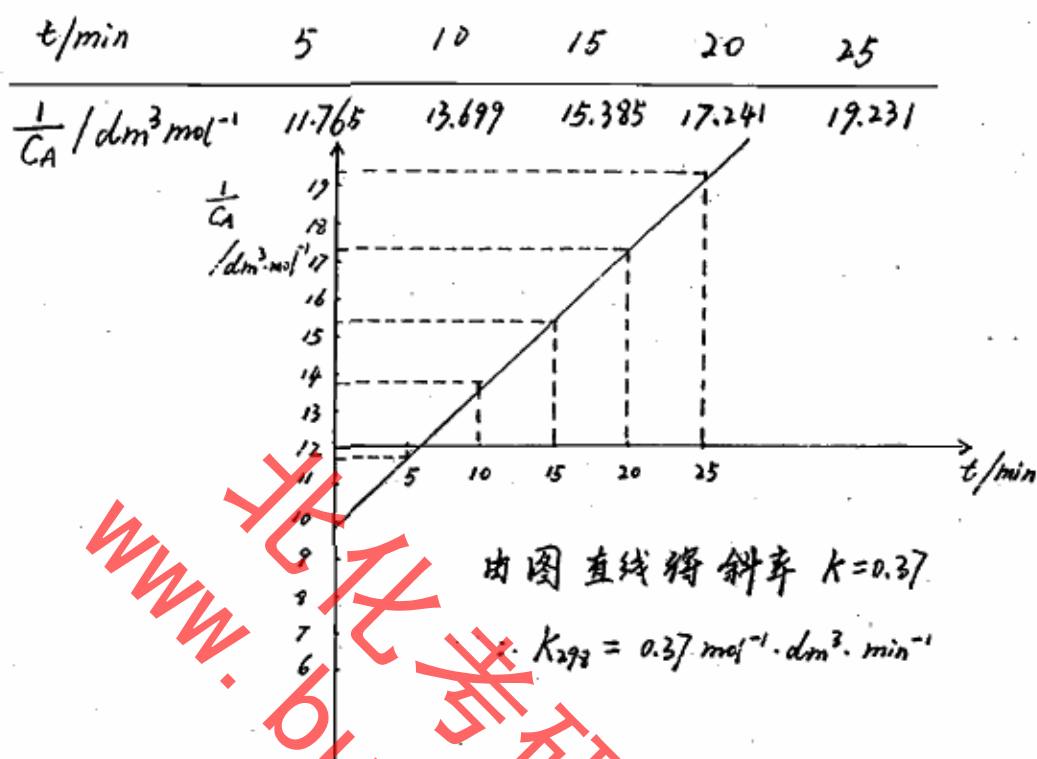
六. 解:

1. 由该反应反应物转化50%的时间与反应物初始浓度成反比.

知该反应为二级反应: 其速率方程为:

$$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A^2 \Rightarrow \frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A,0}} = kt$$

以  $\frac{1}{C_A} - t$  做图



2. 解: 由  $\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A,0}} = kt \Rightarrow t_{1/2} = \frac{1}{k C_{A,0}}$

代入数据:  $3.86 = \frac{1}{k_T \times 0.1} \Rightarrow k_T = 2.59$

由阿伦尼乌斯公式:

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

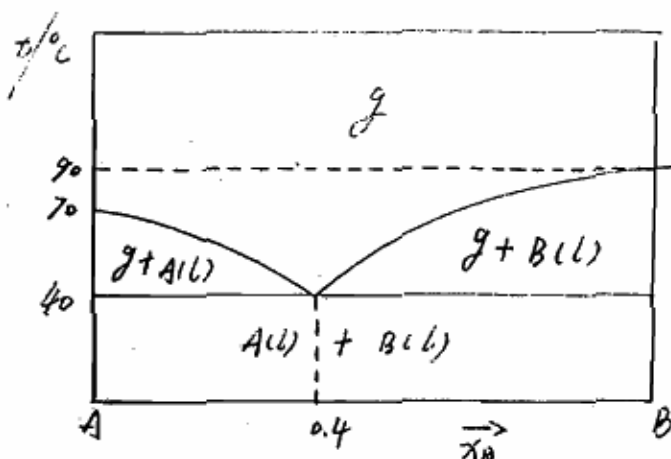
得:  $\ln \frac{k_{298}}{k_T} = -\frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{298} - \frac{1}{T} \right)$

代入数据:  $\ln \frac{0.37}{2.59} = \frac{-52.7 \times 10^3}{8.3145} \left( \frac{1}{298} - \frac{1}{T} \right)$

$\Rightarrow T = 328 \text{ K}$

七. 解:

1. 绘图如下:



2. 40°C 时  $P_0 = P_{\text{总}} \cdot y_0 = 101.325 \times 0.4 \text{ kPa} = 40.53 \text{ kPa}$

又  $\because$  A、B 两液相完全不互溶

$$P_0 = P_0^*$$

由克-克定理:  $\ln \frac{P_0(40^\circ\text{C})}{P_0(90^\circ\text{C})} = \frac{-\Delta_{\text{vap}} H_m}{R} \left( \frac{1}{273.15 + 40} - \frac{1}{273.15 + 90} \right)$

代入数据:  $\Rightarrow \Delta_{\text{vap}} H_m = 3.35 \times 10^3 \text{ J/mol}$

2002 年

一. 填空题:

1.  $\Delta G = 0$

$\Delta G = 0$

分析: 第一种途径是恒温恒压可逆相变 此时  $\Delta G = 0$  ( $\because$  此时

$\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$ ) 具体见课本上册 P135

第二种途径是恒温向真空蒸发, 有些同学认为它是一个自发过程不可逆  $\therefore \Delta G < 0$ 。这种认识是错误的。吉布斯判据的条件是恒温恒压, 非体积功 = 0, 该途径不符合判据条件。

可以这样理解: 吉布斯函数是一个状态函数, 只要始末态相同,

任何途径  $\Delta G$  都相同. 即可得出途径 2 的  $\Delta G = 0$

2.  $96.57 \text{ kPa}$

分析: 理想稀溶液, 溶质遵守亨利定律, 溶剂遵守拉乌尔定律.

$$\begin{cases} P_{\text{苯}} = (1 - x_{\text{HCl}}) P_{\text{苯}}^* \\ y_{\text{苯}} = \frac{P_{\text{苯}}}{P_{\text{总}}} \end{cases} \Rightarrow P_{\text{总}} = \frac{P_{\text{苯}}}{y_{\text{苯}}} = \frac{(1 - x_{\text{HCl}}) P_{\text{苯}}^*}{y_{\text{苯}}} = \frac{(1 - 0.0835) \times 0.01}{0.095} = 96.57 \text{ kPa}$$

3.  $K_3^\ominus = 2.154$

分析: 设  $2A = 2B + C$  为反应 ①

$2D = 2E + C$  为反应 ②

$B + D = A + E$  为反应 ③

则 ③ =  $\frac{② - ①}{2}$

$$\begin{cases} \Delta_r G_m^\ominus(1) = -RT \ln K_1^\ominus \\ \Delta_r G_m^\ominus(2) = -RT \ln K_2^\ominus \\ \Delta_r G_m^\ominus(3) = -RT \ln K_3^\ominus \end{cases} \Rightarrow \Delta_r G_m^\ominus(3) = \frac{\Delta_r G_m^\ominus(2) - \Delta_r G_m^\ominus(1)}{2}$$

$$\text{即 } -RT \ln K_3^\ominus = \frac{-RT \ln K_2^\ominus - (-RT \ln K_1^\ominus)}{2}$$

$$\ln K_3^\ominus = \frac{\ln K_2^\ominus - \ln K_1^\ominus}{2}$$

代入数据:  $K_3^\ominus = 2.154$

4.  $\Delta A = 12.56 \text{ m}^2$

$\Delta G_A = 0.915 \text{ J}$

分析: 分散后变成  $n$  个小水滴. 则  $\frac{4}{3} \pi r_1^3 = n \left( \frac{4}{3} \pi r_2^3 \right)$



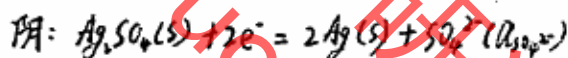
$$\Rightarrow r_1^3 = n r_2^3 \Rightarrow n = \left(\frac{r_1}{r_2}\right)^3$$

$$\begin{aligned} \Delta A &= n 4\pi r_2^2 - 4\pi r_1^2 = 4\pi \left[ \left(\frac{r_1}{r_2}\right)^3 r_2^2 - r_1^2 \right] \\ &= 4\pi \left[ \frac{r_1^3}{r_2} - r_1^2 \right] \\ &= 4\pi (1 - 10^{-6}) \\ &= 4\pi = 12.56 \text{ m}^2 \end{aligned}$$

$$\Delta G_A = \delta A A = 0.0728 \times 4\pi = 0.915 \text{ J}$$

5 电池:  $-) \text{Ag}(s) | \text{Ag}^+(\text{aq}) || \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) | \text{Ag}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Ag}(+) ;$  不是

分析: 电池反应:



电池表达式:  $\text{Ag}(s) | \text{Ag}^+(\text{aq}) || \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) | \text{Ag}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Ag}$

$$\begin{aligned} E^\circ_{\text{电池}} &= E^\circ_{\text{阴}} - E^\circ_{\text{阳}} = E^\circ \{ \text{SO}_4^{2-} / \text{Ag}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Ag} \} - E^\circ \{ \text{Ag}^+ / \text{Ag} \} \\ &= 0.627 - 0.799 = -0.172 < 0 \end{aligned}$$

$\therefore$  不是自发电池

$$6. \quad q = 1 + 2e^{-\epsilon_1/kT} \quad \frac{n_1}{n_0} = 0.736$$

分析: 基态的能量规定为 0 时.

$$\text{配分函数 } q = \sum_i g_i e^{-\epsilon_i/kT} = g_0 e^{-\epsilon_0/kT} + g_1 e^{-\epsilon_1/kT}$$

$\therefore$  最低能级是非简并的  $\therefore g_0 = 1$  又  $\epsilon_0 = 0$

$$\therefore q = 1 + 2e^{-\epsilon_1/kT}$$

$$\frac{n_1}{n_0} = \frac{g_1 e^{-\epsilon_1/RT}}{g_0 e^{-\epsilon_0/RT}} = \frac{2 e^{-AT/RT}}{1} = 2 e^{-1} = 0.7358$$

7. 简答:

酯在碱性介质中的水解反应习惯上称作皂化, 皂化反应的逆反应很少, 可以认为能完全进行。

乙酸乙酯皂化反应为二级反应:

$$r = \frac{dx}{dt} = k_c (a-x)(b-x)$$

其中,  $a, b$  为  $\text{NaOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$  的起始浓度,  $a-x$ ,  $b-x$  和  $x$  表示任一时刻  $t$  时  $\text{NaOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$  和皂化产物  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  的浓度。

设计实验时使  $a=b$  则  $r = \frac{dx}{dt} = k_c (a-x)^2$

$$\text{积分并整理: } k_c = \frac{x}{at(a-x)}$$

浓度可用化学方法测定, 也可用物理方法

一般说, 化学方法较繁杂, 物理方法简捷和准确, 该实验可用电导法, 根据是:

- 1) 溶液中  $\text{OH}^-$  的电导率比  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  大很多, 且随反应的进行而减小, 整个体系电导变化明显。
- 2) 稀溶液中各强电解质的电导率与其浓度成正比
- 3) 溶液总电导率等于各电解质电导率之加和

二. 选择题

1. B

分析: 热力学基本方程适用于(理想气体或真实气体)  $PVT$  变化任何情况,

对相变及化学变化, 适用于  $W'=0$  的可逆过程.

A 中不是可逆相变 改为  $373.15K, P^\theta$  的  $H_2O(l)$  蒸发过程就对了.

B 正确.

C 电解过程为化学变化, 有非体积功——电功, 的参与, 不正确.

D 中反应未达平衡, 不适用基本方程.

2. D

解: 该过程为恒温恒容绝热化学变化过程.

$$\Delta U = -3264 \text{ kJ}$$

由于过程恒温, 可应用公式  $\Delta_r H_m = \Delta_r U_m + \left\{ \sum \nu_{B(g)} \right\} RT$

(见课本上册 P95)

$$\Delta_r H_m = -3264 \times 10^3 + \left( 6 - \frac{15}{2} \right) \times 8.3145 \times 298$$

$$= -3264000 - \frac{3}{2} \times 8.3145 \times 298$$

$$= -3267.7 \times 10^3 \text{ kJ/mol}$$

$$\approx -3268 \times 10^3 \text{ kJ/mol}$$

3. B

$$\text{解: } E^\circ_{\text{cell}} = E^\circ \{ \text{离子/电极} \} - E^\circ \{ H^+/H_2 \}$$

其中电池确定后, 其标准电动势  $E^\circ_{\text{cell}}$  即确定不变.

$E^\circ\{H^+/H_2\}$  增加 1V, 则  $E^\circ\{\text{离子}/\text{电极}\}$  也必增加 1V.

4 C

解:  $\mu(\text{Al}_2\text{SO}_4)_3 = 2\mu(\text{Al}^{3+}) + 3\mu(\text{SO}_4^{2-})$

5 C

解: 由  $-\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A + k_2 C_A = (k_1 + k_2) C_A$  知 A 正确.

从而  $k_{\text{总}} = k_1 + k_2$  则 D 亦正确.

$$\text{由 } \frac{dC_B}{dt} = k_1 C_A \quad \frac{dC_C}{dt} = k_2 C_A$$

两式相除  $\frac{dC_B}{dC_C} = \frac{k_1}{k_2}$

$t=0$  时,  $C_B, C_C$  均为零. 经时间  $t$  后, 两者变为  $C_B, C_C$ .

将上式在此上下限积分得  $\frac{C_B}{C_C} = \frac{k_1}{k_2}$   $\therefore$  B 正确.

$\therefore$  C 不对.

其实, 由阿伦尼乌斯方程:

$$\frac{d \ln k_{\text{总}}}{dT} = \frac{E_{\text{总}}}{RT^2} \Rightarrow \frac{dk_{\text{总}}}{k_{\text{总}} dT} = \frac{E_{\text{总}}}{RT^2} \Rightarrow$$

$$\frac{dk_{\text{总}}}{dT} = \frac{k_{\text{总}} E_{\text{总}}}{RT^2} \Rightarrow \frac{d(k_1 + k_2)}{dT} = \frac{k_{\text{总}} E_{\text{总}}}{RT^2} \Rightarrow$$

$$\frac{dk_1}{dT} + \frac{dk_2}{dT} = \frac{k_{\text{总}} E_{\text{总}}}{RT^2} \Rightarrow \frac{k_1 E_1}{RT^2} + \frac{k_2 E_2}{RT^2} = \frac{k_{\text{总}} E_{\text{总}}}{RT^2}$$

$$\Rightarrow k_1 E_1 + k_2 E_2 = k_{\text{总}} E_{\text{总}}$$

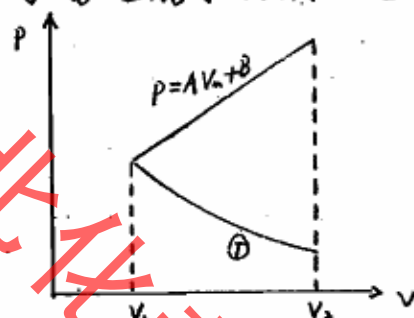
6. D

分析:  $\text{NaOH}$  溶液发生负吸附, 表面张力变大, 则其一个液滴体积  
 要比纯水大; 乙醇溶液发生正吸附, 表面张力变小, 其  
 一个液滴体积要比纯水小.

$\therefore$  滴数次序为 乙醇水溶液  $>$  纯水  $>$   $\text{NaOH}$  水溶液.

三 解:

1.



$$2 \quad \Delta S = n C_{v,m} \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nR \ln 2 = 1 \times 8.3145 \times \ln 2 = 5.763 \text{ J/K}$$

$$\Delta U = 0$$

$$\delta W = -p dV \Rightarrow W = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = -1 \times 8.3145 \times 298 \times \ln 2 = -1717.43 \text{ J}$$

$$Q_r = \Delta U - W = -W = 1717.43 \text{ J}$$

$$\text{或由 } \Delta S = \frac{Q_r}{T} \Rightarrow Q_r = T \Delta S = 1717.43 \text{ J}$$

3. 因为系统是  $1 \text{ mol}$  理想气体  $\therefore V = V_m$

$$V_1 = \frac{nRT_1}{P_1} = \frac{1 \times 298 \times 8.3145}{200 \times 10^3} = 12.39 \times 10^{-3} \text{ m}^3 = 12.39 \text{ dm}^3$$

$$\therefore V_2 = 2V_1 = 24.78 \times 10^{-3} \text{ m}^3 = 24.78 \text{ dm}^3$$

$$\begin{cases} p_1 = AV_1 + B \\ p_2 = AV_2 + B \end{cases} \quad \text{两式相减} \quad p_2 - p_1 = A(V_2 - V_1)$$

$$P_2 - 200 \times 10^3 = 10^4 \times (24.78 - 12.39)$$

$$\Rightarrow P_2 = 323900 \text{ Pa} = 323.9 \text{ kPa}$$

$$T_2 = \frac{P_2 V_2}{nR} = \frac{323.9 \times 24.78}{1 \times 8.3145} = 965.33 \text{ K}$$

$$\Delta U = n C_{V,m} \Delta T$$

$$= \frac{3}{2} R (965.33 - 298) = 8322.775$$

把  $R_2, P_1, V_1$  代入  $P = A V_m + B$

$$200 \times 10^3 = 10^4 \times 12.39 + B \Rightarrow B = 76100 \text{ Pa}$$

$$W_r = - \int_{V_1}^{V_2} P dV = - \int_{V_1}^{V_2} (A'V + B) dV = \left( \frac{A'}{2} V^2 + BV \right) \Big|_{V_1}^{V_2}$$

其中  $A' = 10^4 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\begin{aligned} \therefore W_r &= \frac{10^7}{2} (V_1^2 - V_2^2) + 76100 (V_1 - V_2) \\ &= \frac{10^7}{2} [(12.39 \times 10^{-3})^2 - (24.78 \times 10^{-3})^2] + 76100 (12.39 - 24.78) \times 10^{-3} \\ &= -2302.68 - 942.88 = -3245.56 \text{ J} \end{aligned}$$

$$\therefore Q_r = \Delta U - W_r$$

$$= 8322.77 + 3245.56 = 11568.33 \text{ J}$$

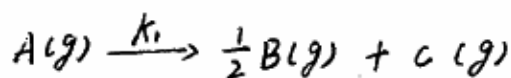
$$\begin{aligned} \Delta S &= n C_{V,m} / n \frac{P_2}{P_1} + n C_{p,m} / n \frac{V_2}{V_1} = \frac{3}{2} R \ln \frac{323.9}{200} + \frac{5}{2} R \ln 2 \\ &= 20.42 \text{ J/K} \end{aligned}$$

同解:  $k_c = k_p (RT)^{n-1}$   $n=1$  时  $k_c = k_p$

$$-\frac{dP_A}{dt} = k_p P_A \Rightarrow \ln \frac{P_{A,0}}{P_A} = k_p t = 1 \quad (t=10)$$

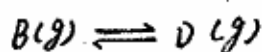
$$\Rightarrow P_A = P_{A,0} e^{-1} = \frac{P^0}{e}$$





$$t=0 \quad p^0 \quad 0 \quad 0$$

$$t=10\text{min} \quad \frac{p^0}{e} \quad \frac{1}{2}(p^0 - \frac{p^0}{e}) \quad (p^0 - \frac{p^0}{e})$$



$$\frac{1}{2}(p^0 - \frac{p^0}{e})$$

$$p_B = \frac{1}{2}(p^0 - \frac{p^0}{e}) - p_B$$

$$K = \frac{\frac{1}{2}(p^0 - \frac{p^0}{e}) - p_B}{p_B} = 10 \Rightarrow p_B = \frac{1}{22}(p^0 - \frac{p^0}{e})$$

$$\therefore p_A = \frac{p^0}{e} = 36.788 \text{ kPa}$$

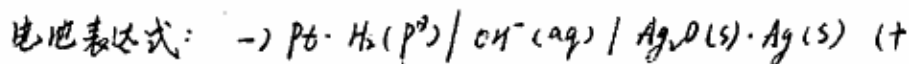
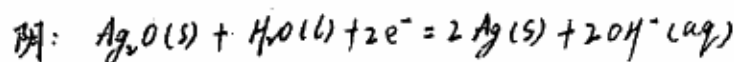
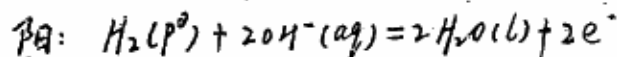
$$p_B = \frac{1}{22}(p^0 - \frac{p^0}{e}) = 2.873 \text{ kPa}$$

$$p_C = p^0 - \frac{p^0}{e} = 63.212 \text{ kPa}$$

$$p_D = \frac{1}{2}(p^0 - \frac{p^0}{e}) - p_B = (\frac{1}{2} - \frac{1}{22})(p^0 - \frac{p^0}{e}) = 16.722 \text{ kPa}$$

五. 解:

1. 电极反应:



2. 该反应的恒容反应热, 即热力学能变

$$\Delta_r U_m = -252.79 \text{ kJ/mol}$$

则该反应的恒压反应热即焓变

$$\Delta_r H_m = \Delta_r U_m + \Delta n R T = -252.79 \times 10^3 + (-1 \times 8.3145 \times 298)$$

$$= -255267.7 \text{ J/mol} \approx -255.27 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H_m = -z F E + z F T \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$$

$$\text{其中 } \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = -5.044 \times 10^{-4} \text{ V/K}$$

代入数据得:

$$-255267.7 = -2 \times 96485 \times E + 2 \times 96485 \times 298 \times (-5.044 \times 10^{-4})$$

$$\Rightarrow E = 1.173 \text{ V}$$

$$3 \quad E = E^\circ - \frac{RT}{zF} \ln K_w$$

$$E^\circ = E^\circ_{\text{右}} - E^\circ_{\text{左}} = E^\circ \{ \text{OH}^- / \text{Ag}_2\text{O} \cdot \text{Ag} \} - 0$$

$$\therefore E^\circ \{ \text{OH}^- / \text{Ag}_2\text{O} \cdot \text{Ag} \} = E + \frac{RT}{zF} \ln K_w$$

$$= 1.173 + \frac{8.3145 \times 298}{2 \times 96485} \ln 1 \times 10^{-14} = 0.759 \text{ V}$$

六: 证明: 以 1 mol 该气体进行证明, 即  $V_m = V$

$$\text{由循环公式: } \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_H \cdot \left( \frac{\partial p}{\partial H} \right)_T \cdot \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = -1$$

$$\text{得: } \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = - \frac{(\partial H / \partial p)_T}{(\partial H / \partial T)_p}$$

又由热力学基本公式:

$$dH = T ds + V dp \quad \text{得: } \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = T \left( \frac{\partial s}{\partial p} \right)_T + V$$

$$\text{又 } \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = C_{p,m}$$

$$\therefore \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = -\frac{T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T + V}{C_{p,m}} = -\frac{-T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + V}{C_{p,m}}$$

由题给状态方程  $p(V_m - \alpha T^2) = RT$

$$\Rightarrow V_m = \frac{RT}{p} + \alpha T^2$$

$$\therefore \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p} + 2\alpha T$$

$$\therefore \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{-T\left(\frac{R}{p} + 2\alpha T\right) + \left(\frac{RT}{p} + \alpha T^2\right)}{-C_{p,m}}$$

$$= \frac{-\frac{RT}{p} - 2\alpha T^2 + \frac{RT}{p} + \alpha T^2}{-C_{p,m}} = \frac{\alpha T^2}{C_{p,m}}$$

<总结>：推导过程中用到的主要公式总结如下：

热力学基本方程：

$$du = Tds - pdv \quad dH = Tds + vdp$$

$$dA = -SdT - pdv \quad dG = -SdT + vdp$$

麦克斯韦方程

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s = -\left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_v \quad \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s = \left(\frac{\partial v}{\partial s}\right)_p$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T \quad \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T$$

其他重要关系式：

$$\left(\frac{\partial u}{\partial s}\right)_v = T \quad \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_s = -p$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial s}\right)_p = T \quad \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_s = v$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_v = -S \quad \left(\frac{\partial A}{\partial v}\right)_T = -p$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = v$$

补充式

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{n C_{V,m}}{T} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{n C_{P,m}}{T}\right)$$

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x = -1$$

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_u = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_u$$

$$\left(\frac{\partial(A/T)}{\partial T}\right)_V = -\frac{U}{T^2} \quad \left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right)_P = -\frac{H}{T^2}$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = n C_{P,m} \quad \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = n C_{V,m}$$

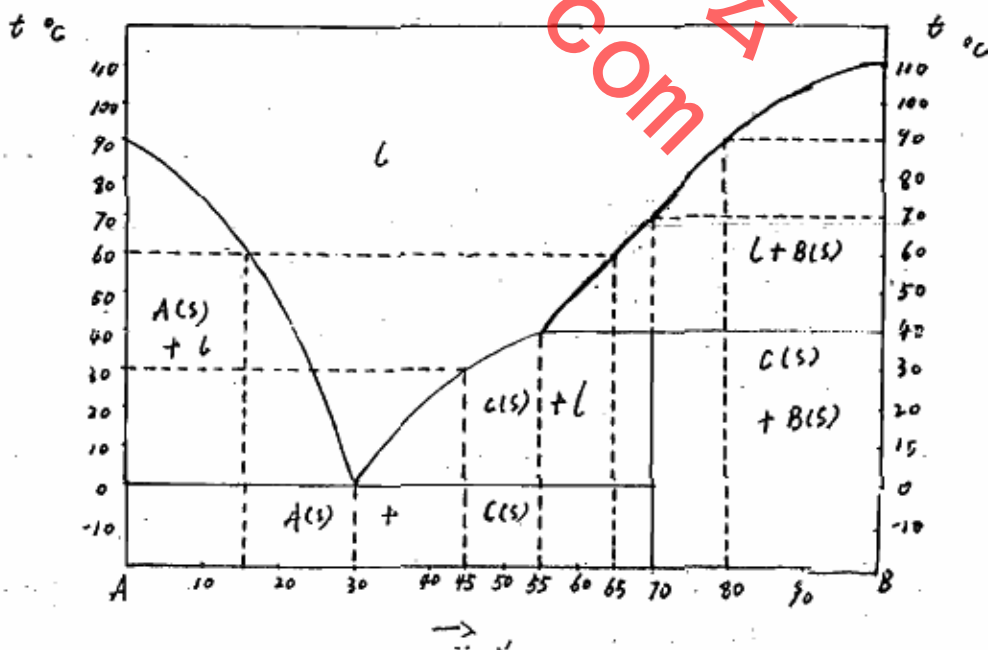
此外还需掌握以下证明方法(以  $U$  为例):

真实气体中  $U$  是  $T, V$  的函数, 则

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

下略.

七.



2003 年

## 一. 选择题

1. C

解: 理想气体向真空膨胀时

$$\Delta T=0 \quad W=0 \quad Q=0 \quad \Delta U=0 \quad \Delta H=0$$

即由热力学第一定律引出的四个函数  $W, Q, U, H$  不变, 温度也不变, 体积、压力都由零增大到一个具体值, 故选 C

2. B

解: 恒温恒压时, 加入惰性组分,  $\sum_B \nu_B > 0$  时, 平衡右移

恒温恒容时, 加入惰性组分, 平衡不移动。

具体见 1999 年选择题 5 小题 及 课本上册 P230

3. B

具体见 2004 年 第一大题第 15 小题

4. C

$$\begin{aligned} \text{解: } -\frac{dC_A}{dt} &= k_A C_A^2 & \text{又 } \frac{\frac{dC_C}{dt}}{1} &= \frac{-\frac{dC_A}{dt}}{2} \\ \therefore \frac{dC_C}{dt} &= \frac{1}{2} k_A C_A^2 \end{aligned}$$

5. D

解: 记忆即可

6 A

解: 记忆 ~~下列表格~~ 课本下册 P.65 表 10.3.1 即可.

7. B

分析: 题目印得不是很清晰, 现重写如下:

"..... 已知它们的标准电极电势如下:  $E^\circ\{Zn^{2+}/Zn\} = -0.7628V$ ,

$E^\circ\{Cd^{2+}/Cd\} = -0.4026V$ ,  $E^\circ\{Ni^{2+}/Ni\} = -0.2300V$ . ...."

解: 电解时, 阴极上能够发生还原的各电极反应中, 极化电极电势最高的反应优先进行  $\therefore$  选 B

二. 填空题

$$1. \quad \underline{\Delta U=0} \quad \underline{\Delta H=0}; \quad \underline{\Delta U=0} \quad \underline{\Delta H>0}$$

解: 理想气体的  $U, H$  仅是温度的函数,  $T$  不变  $\Delta U=0$   $\Delta H=0$

或者: 由热力学基本方程:  $dU = Tds - pdv$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V_m}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V_m}\right)_T - P = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V_m} - P \quad ①$$

$$\text{又 } P = \frac{RT}{V_m} \quad \therefore \left(\frac{\partial U}{\partial V_m}\right)_T = T \cdot \frac{R}{V_m} - P = 0$$

$$dH = Tds + vdp$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T + V_m = -T\left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_P + V_m \quad ②$$

$$\text{又 } V_m = \frac{RT}{P}$$

$$\therefore \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = -T \cdot \frac{R}{P} + V_m = 0$$



当气体方程为  $PV_m = RT + \alpha P$  时

$$P = \frac{RT}{V_m - \alpha} \text{ 代入 ① 式}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V_m}\right)_T = T \cdot \frac{R}{V_m - \alpha} - P = 0$$

$$V_m = \frac{RT}{P} + \alpha \text{ 代入 ② 式}$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = -T \cdot \frac{R}{P} + V_m = \alpha > 0$$

牢记：真实气体与理想气体都适用于热力学基本方程及由此方程推出的结论（如麦克斯韦关系式等）

更明确的说，热力学基本方程适用于理想气体或真实气体  $PVT$  变化的任何过程；对于相变和化学变化，该方程四个公式只适用于  $W=0$  的可逆过程

另外适用于真实气体的公式还有：气体恒容变温、恒压变温过程熵变的计算公式：

$$\text{恒容过程： } \Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{n C_{V,m}}{T} dT$$

$$\text{恒压过程： } \Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{n C_{P,m}}{T} dT$$

其中  $C_{V,m}$   $C_{P,m}$  均应是温度的函数。

$$2. \quad \underline{\Delta S > 0} \quad \underline{\Delta H < 0}$$

分析：理想气体绝热可逆过程为恒熵过程  $\Delta S = 0$

理想气体的熵仅是温度的函数，温度下降 ( $350K \rightarrow 298K$ )

则  $\Delta H < 0$ ，具体计算如下：

$$\Delta H = n C_{p,m} \Delta T = n (C_{v,m} + R) \Delta T = \dots$$

$$\text{或者 } \Delta U = n C_{v,m} \Delta T = \dots$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV)$$

$$\text{其中 } \Delta(pV) = p_2 V_2 - p_1 V_1$$

$$\text{又 } n = 1 \text{ mol} \quad T_1 = 350 \text{ K} \quad p_1 = 400 \text{ kPa} \Rightarrow V_1 =$$

$$T_2 = 298 \text{ K}$$

$$\text{由 } \left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{C_{v,m}} \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma} = 1 \Rightarrow V_2 =$$

$$\text{由 } nRT_2 = p_2 V_2 \Rightarrow p_2 =$$

$$\therefore \Delta(pV) \text{ 可求} \quad \Delta H \text{ 可求}$$

3 该胶核带负电荷，氯为反离子，胶团结构： $\{[SiO_2]_m \cdot n SiO_3^{2-} \cdot 2(n-x)H^+\}^{2x-} \cdot 2xCl^-$

具体见课本下册 P316

$$4 \quad g_c = \underline{3} \quad ; \quad g_r = \underline{3} \quad ; \quad g_v = \underline{1}$$

分析：在立方势箱的模型下，对某一能级  $\epsilon_i$ （基态能级除外）有多个相互独立的量子态与之对应，这种现象称为简并，而将某一能级所对应的所有不同的量子态的数目称为该能级的简并度，又称为统计权重。

对平动来说，第一激发态的一组量子数对应于 ~~平动~~：

$$n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 = 6 \quad \text{即所对应的一套量子数为}$$

$$(1, 1, 2) \text{ 或 } (1, 2, 1) \text{ 或 } (2, 1, 1) \quad \therefore g_c = 3$$

对转动而言,其第一激发态的简并度  $g_r = 2j + 1 = 3$

(其中基态时  $j=0$ , 第  $k$  激发态时  $j=k$ )

双原子分子的振动运动模型为一维简谐振子的振动,而一维简谐振子的能级简并度  $g_v$  永远都等于 1.

5 电池为:  $\rightarrow \text{Pt} \cdot \text{H}_2(100\text{kPa} \cdot g) / \text{H}^+(b_1+); \text{Cu}^{2+}(b_2+) / \text{Cu}(s) (+$

电池反应:  $\text{H}_2(100\text{kPa} \cdot g) + \text{Cu}^{2+} = 2\text{H}^+ + \text{Cu}(s)$

$E^\ominus(\text{电池}) = 0.34\text{V}$

斜题目印刷不太清晰,重写如下:

“已知 298K 和 100kPa 下,  $E^\ominus\{\text{H}^+/\text{H}_2(g)\} = 0\text{V}$ ,  $E^\ominus\{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}\} = 0.34\text{V}$

$E^\ominus\{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}\} = -0.23\text{V}$  . . . . .”

解:原电池中,阳极为负极,氢电极为负极,阴极为正极.

正极电势 > 负极电势 也即  $E(\text{阴}) > E(\text{阳})$

∴ 要想构成以氢为阳极的原电池,必须选择 Cu 为阴极

材料. 则电极反应为:

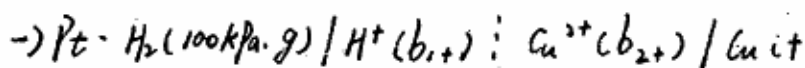
阳极:  $\text{H}_2(g) = 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$

阴极:  $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}(s)$

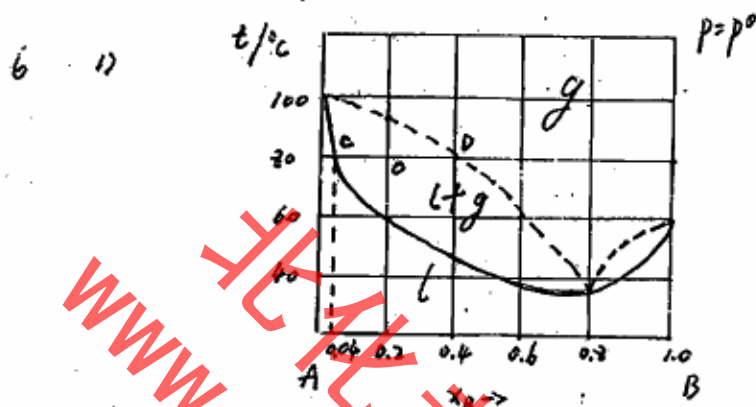
电池反应:  $\text{H}_2(g) + \text{Cu}^{2+} = 2\text{H}^+ + \text{Cu}(s)$

电池可设计成:  $\text{Pt} \cdot \text{H}_2(g) / \text{H}^+ || \text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$

最后, 规范电池表示式:



$$E^\circ(\text{电池}) = E_{\text{阴}} - E_{\text{阳}} = 0.34 \text{ V}$$



$$2) \quad y_B = 0.4 \quad x_B = 0.04 \quad n_l = 2.78 \text{ mol} \quad n_g = 2.22 \text{ mol}$$

分析: 1) 该图是图具有最大正偏差的两相温度组成图, 具体见

课本上册 P27。

2) 题目所述即为上图中的 o 点, 由 g-l 两相组成, 分别为组成为 d 的蒸气和组成为 c 的液相, 两相平衡。

蒸气 d,  $y_B = 0.4$

液体 c,  $x_B = 0.04$

$$\text{用杠杆规则} \quad \frac{n_l}{n} = \frac{\overline{OD}}{\overline{CD}} = \frac{0.2}{0.36}$$

$$\text{又 } n = 5 \text{ mol}$$

$$\therefore n_l = \left( \frac{0.2}{0.36} \right) \times 5 = 2.78 \text{ mol}$$

$$n_g = n - n_l = 2.22 \text{ mol}$$

7. 浴槽、温度控制器、继电器、加热器、搅拌器、温度计  
不变

### 三. 计算题

1. 该题目与课本上册习题 3.28 及上册课本 P66 例 2.7.1 几乎相同.

解: 1) 如果  $10 \text{ dm}^3$  容器中苯蒸气压力达到  $100 \text{ kPa}$  时, 应有气态苯的

$$\text{物质的量为 } n_{\text{总}} = \frac{pV}{RT} = \frac{100 \times 10^3 \times 10 \times 10^{-3}}{8.3145 \times (273.15 + 80.1)} = 0.34 \text{ mol} > 0.2 \text{ mol}$$

$\therefore 0.2 \text{ mol}$  液态苯全部蒸发为苯蒸气

$$p_{\text{苯}} = \frac{nRT}{V} = \frac{0.2 \times 8.3145 \times (273.15 + 80.1)}{10 \times 10^{-3}} = 58.74 \times 10^3 \text{ Pa}$$

$\therefore$  苯蒸气压力为  $58.74 \text{ kPa}$

2) 苯蒸气视为理想气体则

$$\Delta H = n \Delta_{\text{vap}} H_m^\ominus = 0.2 \times 30.878 = 6.1756 \text{ kJ}$$

$$W = -p_{\text{amb}} \Delta V = 0$$

$$Q = \Delta U = \Delta H - \Delta(pV) = \Delta H - nRT = 6.1756 \times 10^3 - 0.2 \times 8.3145 \times (273.15 + 80.1) = 5588.18 \text{ J}$$

题给过程为的  $\Delta S$  可按下列过程计算.

$$\text{苯(l)} \xrightarrow[\text{dp}=0]{\text{dT}=0} \text{苯(g)} \xrightarrow[\text{dT}=0]{\text{dT}=0} \text{苯(g)}$$

$$p_1 = 100 \text{ kPa}$$

$$p_2 = 58.74 \text{ kPa}$$

$$\begin{aligned} \Delta S &= \frac{n \Delta_{\text{vap}} H_m^\ominus(\text{B.L})}{T} + nR \ln \frac{p_1}{p_2} \\ &= \frac{6.1756 \times 10^3}{273.15 + 80.1} + 0.2R \ln \frac{100}{58.74} = 18.37 \text{ J/K} \end{aligned}$$

$$\Delta G = \Delta H - \Delta(TS) = \Delta H - T\Delta S = 6.1756 \times 10^3 - (273.15 + 80.1) \times 18.37 \\ = -312.6 \text{ J}$$

2. (1)  $\eta = 0$  时  $PV^n = C$  化为  $P = C$

$\therefore$  是恒压可逆膨胀过程

$\eta = 1$  时  $PV^n = C$  化为  $PV = C = nRT$

$\therefore$  是恒温可逆膨胀过程

$\eta = \gamma$  时  $PV^\gamma = C$  化为  $PV^{\frac{C_{p,m}}{C_{v,m}}} = C$

$$\Rightarrow (PV^{\frac{C_{p,m}}{C_{v,m}}})^{C_{v,m}} = C^{C_{v,m}}$$

$$\text{即 } P^{C_{v,m}} V^{C_{p,m}} = C^{C_{v,m}} = K$$

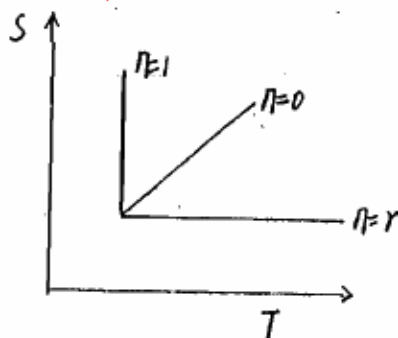
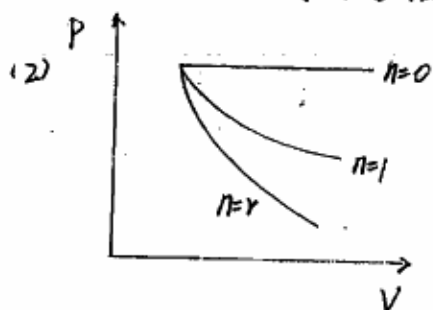
设该过程始态为  $P_1, V_1$ , 终态为  $P_2, V_2$ , 则

$$P_1^{C_{v,m}} V_1^{C_{p,m}} = K \quad (1)$$

$$P_2^{C_{v,m}} V_2^{C_{p,m}} = K \quad (2)$$

$$\frac{(2)}{(1)} \text{ 得 } \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{C_{v,m}} \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{C_{p,m}} = 1$$

$\therefore$  为绝热可逆过程



注意: P-V 图中, 绝热线比恒温线斜率小  
S-T 图中 恒压线为一曲线



$$\therefore ds = \frac{n C_{p,m}}{T} dT \quad \therefore \frac{C_{p,m}}{T} = \text{常数 (理想气体时成立)}$$

$\therefore S-T$  为直线关系 (参考《化工热力学》第二版 陈钟秀、顾飞燕、胡望明编, 化学工业出版社 P59 图 3-16 温-焓图)



为反应 ⑤ 则 ⑤ = ① - ② + ③ + ④

$$\therefore \Delta_r G_m^\circ(5) = \Delta_r G_m^\circ(1) - \Delta_r G_m^\circ(2) + \Delta_r G_m^\circ(3) + \Delta_r G_m^\circ(4) = 78470 - 51.2T/K$$

用吉布斯判据

$\Delta_r G_m^\circ(5) \leq 0$  时, 反应 ⑤ 可以发生

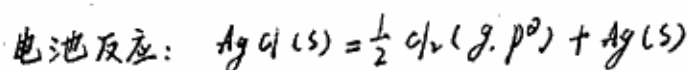
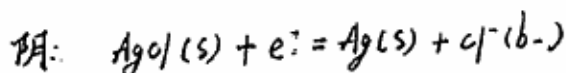
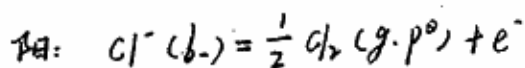
$$\therefore 78470 - 51.2T \leq 0 \Rightarrow T \geq 1532.6K$$

$\therefore$  反应能发生的最小温度为 1532.6K

4. 具体参见 2005 年九题

5. 解:

1) 电极反应:



$$\begin{aligned} 2) \Delta_r H_m^\circ &= -\Delta_f H_m^\circ(AgCl, s) + \frac{1}{2} \Delta_f H_m^\circ(Cl_2, g, p^\ominus) + \Delta_f H_m^\circ(Ag, s) \\ &= 127035 J/mol \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r S_m^\circ &= -S_m^\circ(\text{AgCl}\cdot\text{s}) + \frac{1}{2} S_m^\circ(\text{Cl}_2\cdot\text{g}\cdot p^\circ) + S_m^\circ(\text{Ag}\cdot\text{s}) \\ &= -96.106 + \frac{1}{2} \times 222.949 + 42.702 \\ &= 58.0705 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\end{aligned}$$

$$\Delta_r S_m^\circ = zF \left( \frac{\partial E^\circ}{\partial T} \right)_p \Rightarrow \left( \frac{\partial E^\circ}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta_r S_m^\circ}{zF} = \frac{58.0705}{1 \times 96485} = 6 \times 10^{-4} \text{ V/T}$$

$$\Delta_r H_m^\circ = -zFE^\circ + T\Delta_r S_m^\circ \Rightarrow$$

$$E^\circ = \frac{T\Delta_r S_m^\circ - \Delta_r H_m^\circ}{zF} = \frac{298 \times 58.0705 - 127035}{1 \times 96485} = -1.137 \text{ V}$$

$$3) Q_r = nT\Delta_r S_m^\circ = 1 \times 298 \times 58.0705 = 17305.009 \text{ J} = 17.3 \text{ kJ}$$

$$4) \Delta_r G_m^\circ = -zFE^\circ = -RT \ln K^\circ \Rightarrow$$

$$\ln K^\circ = \frac{zFE^\circ}{RT} = \frac{1 \times 96485 \times (-1.137)}{8.3145 \times 298} = -44.276$$

$$K^\circ = 5.9 \times 10^{-20}$$

$$\text{又 } K^\circ = \left( \frac{p_{\text{Cl}_2}}{p^\circ} \right)^{1/2} \Rightarrow p_{\text{Cl}_2} = p^\circ \cdot K^{\circ 2} = 3.5 \times 10^{-39} \text{ Pa}$$

6 解:

$$(1) \frac{-dC_A}{dt} = k_1 C_A + k_2 C_A = (k_1 + k_2) C_A$$

$$\text{积分: } \ln \frac{C_{A,0}}{C_A} = (k_1 + k_2) t$$

(2) 由阿伦尼乌斯方程得:

$$\frac{d \ln K_{\text{总}}}{dT} = \frac{E_{\text{总}}}{RT^2} \Rightarrow \frac{dK_{\text{总}}}{K_{\text{总}} dT} = \frac{E_{\text{总}}}{RT^2} \Rightarrow$$

$$\frac{dK_{\text{总}}}{dT} = \frac{K_{\text{总}} E_{\text{总}}}{RT^2} \Rightarrow \frac{d(k_1 + k_2)}{dT} = \frac{K_{\text{总}} E_{\text{总}}}{RT^2} \Rightarrow$$

$$\frac{dk_1}{dT} + \frac{dk_2}{dT} = \frac{k_{\text{总}} E_{\text{总}}}{RT^2} \Rightarrow \frac{k_1 E_1}{RT^2} + \frac{k_2 E_2}{RT^2} = \frac{k_{\text{总}} E_{\text{总}}}{RT^2}$$

$$\Rightarrow k_1 E_1 + k_2 E_2 = k_{\text{总}} E_{\text{总}} \Rightarrow E_{\text{总}} = \frac{k_1 E_1 + k_2 E_2}{k_{\text{总}}} = \frac{k_1 E_1 + k_2 E_2}{k_1 + k_2}$$

3) 把题目所给方程:

$$\ln k_1 = -\frac{3000}{T} + 5.2$$

$$\ln k_2 = -\frac{2700}{T} + 5.2$$

与阿伦尼乌斯方程不定积分式:

$$\ln k = -\frac{E}{RT} + C \quad \text{比较}$$

$$\text{知: } E_1 = 3000 R \quad E_2 = 2700 R$$

且两者C值相同  $\therefore T = 500 K$  时

$$\ln k_1 = -6 + 5.2 \Rightarrow k_1 = 0.4493$$

$$\ln k_2 = -5.4 + 5.2 \Rightarrow k_2 = 0.8187$$

$$\therefore E_{\text{总}} = \frac{k_1 E_1 + k_2 E_2}{k_1 + k_2} = \frac{0.4493 \times 3000 R + 0.8187 \times 2700 R}{0.4493 + 0.8187}$$

$$= 23332.99 J = 23.333 kJ$$

7. 解:

(1) 用速度常数单位知此反应为一级反应

$$\therefore t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{\ln 2}{4.8 \times 10^{-4}} = 1444 \text{ 秒} = 24 \text{ min}$$

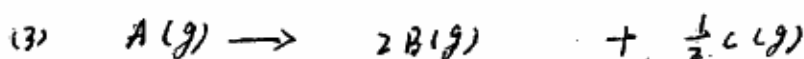
(2) 由一级反应速率方程:  $\ln \frac{C_{A0}}{C_A} = kt$

当  $t = 10 \times 60 = 600 S$  时

$$\ln \frac{C_{A,0}}{C_A} = \ln \frac{C_{A,0}}{(1-x)C_{A,0}} = \ln \frac{1}{1-x} = 4.8 \times 10^{-4} \times 600$$

$$\Rightarrow x = 0.2502 = 25.02\%$$

∴ 转化率为 25.02%



$$t=0 \quad P_{A,0} = 50 \text{ kPa}$$

$$t=600\text{s} \quad P_A = 50 \times (1-0.25) \text{ kPa} = 37.5 \text{ kPa} \quad P_B = 2 \times 25\% \times 50 \text{ kPa} = 25 \text{ kPa} \quad P_C = \frac{1}{2} \times 25\% \times 50 \text{ kPa} = 6.25 \text{ kPa}$$

$$P_{\text{总}} = P_A + P_B + P_C = (37.5 + 25 + 6.25) \text{ kPa} = 68.75 \text{ kPa}$$

2004年

### 一. 选择题

1. B

解:  $U$  为状态函数, 经循环过程回到始态时,  $\Delta U = 0$

$$\text{又 } \Delta U = Q + W \quad \therefore Q = 20.0 \text{ kJ} \quad \therefore W = -20 \text{ kJ}$$

2. B

解: 由于膨胀过程  $dp < 0$  故当  $\mu_{J-T} > 0$  时  $dT < 0$

表明节流膨胀后致冷. (具体见课本上册 p90)

3. C

解: 这样的结论应该记住. 这样的题目出现在试卷上说明, 试题难度有所下降. 其实从 98 年-02 年试题较难, 但有下降趋势. 03、04 年题目较简单, 05 年以后的题目难度又有所上升, 且主要考察对重点内容的熟练程度, 能否灵活运用, 举一反三.

由基希霍夫公式:  $d\Delta_r H_m^\circ = \Delta_r C_{p,m}^\circ dT$

$$\text{知: } \Delta_r C_{p,m}^\circ = \frac{d\Delta_r H_m^\circ}{dT}$$

由  $\Delta_r C_{p,m}^\circ = 0$  知  $\Delta_r H_m^\circ$  为常数与  $T$  变化无关.

4. B

解: 热力学基本方程:  $dA = -SdT - PdV$

$$dG = -SdT + VdP$$

在恒温下, 两式分别变成:  $dA_T = -PdV$

$$dG_T = VdP$$

对理想气体, 将  $PV = nRT$  代入上式, 积分得:

$$\Delta A_T = -\int_{V_1}^{V_2} P dV = -nRT \ln(V_2/V_1) = nRT \ln(P_2/P_1)$$

$$\Delta G_T = \int_{P_1}^{P_2} V dP = nRT \ln(P_2/P_1) = \Delta A_T$$

(具体见课本上册 p138)

5. C

解:  $\Delta A^\circ$  为化学反应亲和势, 不要受上题影响看成是亥姆霍兹函数.

$$\therefore \Delta A^0 = -\Delta_r G_m^0 \quad \therefore \Delta A^0 = 514.2 \text{ kJ/mol}$$

$\therefore$  选 C

6 A

解: 由热力学基本方程:  $dG = -SdT + Vdp$

$$\text{得: } \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V > 0$$

7. A

解: 由克一克方程不定积分式

$$\ln p = -\Delta_{\text{vap}} H_m / RT + C$$

$$\text{对照题同知: } \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{RT} = \frac{4833.8}{T}$$

$$\Rightarrow \Delta_{\text{vap}} H_m = 4833.8 R = 40.603 \times 10^3 \text{ kJ/mol}$$

8 A

$$\text{解: } p_A = p_A^* \cdot x_A = p_A^* \frac{n_A}{n_B + n_A} = 90 \times \frac{1}{2} = 45 \text{ kPa}$$

$$p_B = p_B^* \cdot x_B = p_B^* (1 - x_A) = 30 \times \frac{1}{2} = 15 \text{ kPa}$$

$$\left. \begin{aligned} y_A &= \frac{p_A}{p_{\text{总}}} = \frac{p_A}{p_A + p_B} \\ y_B &= \frac{p_B}{p_{\text{总}}} = \frac{p_B}{p_A + p_B} \end{aligned} \right\} \frac{y_A}{y_B} = \frac{p_A}{p_B} = \frac{45}{15} = \frac{3}{1}$$

9. D

$$\text{化学势 } \mu_B = \left(\frac{\partial U}{\partial n_B}\right)_{S, V, n_C} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_B}\right)_{S, p, n_C} = \left(\frac{\partial A}{\partial n_B}\right)_{T, V, n_C} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_B}\right)_{T, p, n_C}$$



注: 关于上式如何得出见课本上册 P171

10. A

解: 该过程为自发过程, 且不可逆 则  $S \uparrow$   $G \downarrow$

(注意吉布斯函数判据的条件: 恒温 恒压  $\delta W' = 0$ )

11. B

解: 此为化学势判据见课本 P172

12. D

解: 本题考反应进度的定义.  $\Delta \xi_2 = \frac{n_2}{\nu_2} = \frac{0.3}{3/2} = 0.2$

13. B

解: 恒温恒压时加入惰性气体

$$K^\theta = \prod_B \left( \frac{n_B}{n_0 + \sum n_B} \times \frac{P}{P^\theta} \right)^{\nu_B} = \left( \frac{P/P^\theta}{n_0 + \sum n_B} \right)^{\sum \nu_B} \times \prod_B n_B^{\nu_B}$$

即增加惰性组分后, 有利于各物质的量增大的反应.

恒温恒容时, 平衡不移动 (具体见课本 P230 及 99 年选择题上册)

5 小题)

14. A

解: 水的沸点高, 纯  $HNO_3$  的沸点低.  $\therefore$  塔釜处将得到纯  $HNO_3$

又: 指定压力下具有恒沸点的二组分液态混合物, 经过精馏后

只能得到一个纯组分和恒沸混合物  $\therefore$  选 A.

(具体见课本上册 P273)

15 B

解: 该过程为恒压变容(增大)的过程

由平动配分函数

$$q_{tr} = \sum_i g_{tr,i} e^{-\epsilon_{tr,i}/kT}$$

$$\epsilon_{tr,i} = \frac{h^2}{8mV^{2/3}} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

$$q_r = \sum_i g_{r,i} e^{-\epsilon_{r,i}/kT}$$

$$\epsilon_{r,i} = \frac{h^2}{8\pi^2 I} j(j+1)$$

$$q_v = \sum_i g_{v,i} e^{-\epsilon_{v,i}/kT}$$

$$\epsilon_{v,i} = (v + \frac{1}{2}) h\nu$$

$$q_e = \sum_i g_{e,i} e^{-\epsilon_{e,i}/kT}$$

$$q_n = \sum_i g_{n,i} e^{-\epsilon_{n,i}/kT}$$

其中  $q_e, q_n$  很小可认为与  $V$  几乎无关 $\therefore$  仅有  $q_{tr}$  与  $V$  有关

16. C

17. A

分析: 吸附是一个自发过程, 是吉布斯函数下降的过程, 即  $\Delta G < 0$ 

而在吸附过程中, 气体分子由三维空间吸附到二维表面, 自由度减少了,

分子的平动受到了限制, 所以吸附过程是熵减小的过程, 根据热

力学公式  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ , 吸附过程的  $\Delta H$  则应为负值, 即  $\Delta H < 0$ , 所以

吸附通常为放热过程, 吸附过程与气体液化很相似 (见课本下册 P173)

18. A

$$\text{解: } I = \frac{1}{2} \sum b_{\pm} z_{\pm}^2 = \frac{1}{2} (0.6 \times 1^2 + 0.3 \times 2^2) = 0.9 \text{ mol/kg}$$

19. A

解: 由德拜-休克尔极限公式

$$\text{对 NaCl: } \lg \gamma_{\pm} = -A (1 \times 1) \sqrt{I} \quad I = \frac{1}{2} (0.01 \times 1^2 + 0.01 \times 1^2) = 0.01 \text{ mol/kg}$$

$$\therefore \lg \gamma_{\pm} = -\sqrt{0.01} A$$

$$\text{对 CaCl}_2: I = \frac{1}{2} (0.01 \times 2^2 + 0.02 \times 1^2) = 0.03 \text{ mol/kg}$$

$$\lg \gamma_{\pm} = -A (1 \times 2) \sqrt{0.03} = -\sqrt{0.12} A$$

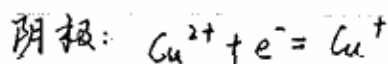
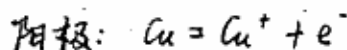
$$\text{对 LaCl}_3: I = \frac{1}{2} (0.01 \times 3^2 + 0.03 \times 1^2) = 0.06 \text{ mol/kg}$$

$$\lg \gamma_{\pm} = -A (1 \times 3) \sqrt{0.06} = -\sqrt{0.54} A$$

$\therefore \text{LaCl}_3$  平均活度系数最小 选 A

20. B

解: 电极反应:



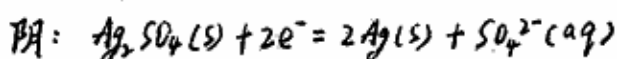
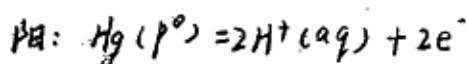
$$E^{\circ} = E_{\text{右}}^{\circ} - E_{\text{左}}^{\circ} = 0.158 - 0.522 = -0.364 \text{ V}$$

$$\text{由 } \Delta_r G_m^{\circ} = -zFE^{\circ} = -RT \ln K^{\circ} \Rightarrow \ln K^{\circ} = \frac{zFE^{\circ}}{RT} = \frac{1 \times 96485 \times (-0.364)}{8.3145 \times 298} = -14.1745$$

$$\therefore K^{\circ} = 6.984 \times 10^{-7} \quad \text{选 B}$$

21. A

解: 电极反应为:

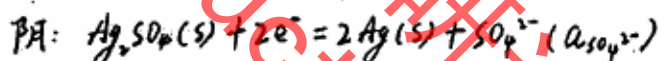
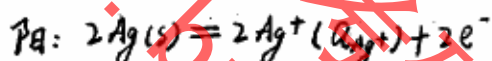


$$E^\circ = E_{\text{右}}^\circ - E_{\text{左}}^\circ = E^\circ(\text{Ag}_2\text{SO}_4/\text{Ag}, \text{SO}_4^{2-}) - 0 = 0.627\text{V}$$

选 A

22. B

解: 电极反应为:



$$E = E^\circ - \frac{RT}{ZF} \ln K_{\text{sp}} = 0 \quad \text{又 } E^\circ = E_{\text{右}}^\circ - E_{\text{左}}^\circ = 0.627 - 0.799 = -0.172\text{V}$$

$$\therefore \ln K_{\text{sp}} = \frac{ZF E^\circ}{RT} = \frac{2 \times 96485 \times (-0.172)}{8.3145 \times 298} = -13.4$$

$$\therefore K_{\text{sp}} = 1.52 \times 10^{-6} \quad \text{选 B}$$

23. B

$$\text{解: } \frac{-dP_A}{dt} = k P_A^x \quad \text{积分: } \int_{P_{A,0}}^{P_A} \frac{-dP_A}{P_A^x} = kt$$

$$\Rightarrow \frac{1}{x-1} \left( \frac{1}{P_A^{x-1}} - \frac{1}{P_{A,0}^{x-1}} \right) = kt$$

$$\text{则 } P_A^{1-x} \text{ 与 } t \text{ 成一直线} \quad \therefore 1-x=0.4 \quad \therefore x=0.6$$

24 G

解:  $k_p = \frac{k_1}{k_2} = \frac{3.33 \times 10^{-3}}{6.67 \times 10^{-7}} = 5 \times 10^3 p^0$

另: 如果忘记  $k_p = \frac{k_1}{k_2}$  还是  $k_p = k_1 - k_2$

由选项单位:  $p^0$  及  $k_1, k_2$  的单位也可推知  $k_p = \frac{k_1}{k_2}$

25 A

解: 记忆法推论.

或者:  $-\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A + k_2 C_A = (k_1 + k_2) C_A$  知  $k = k_1 + k_2$

26 A

解: 如右图 由杨氏方程:

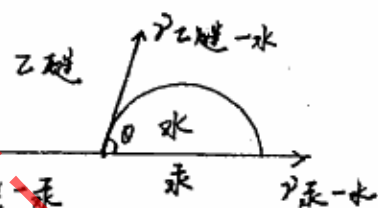
$$\gamma_{\text{乙醚-汞}} = \gamma_{\text{乙醚-水}} \cos \theta + \gamma_{\text{汞-水}}$$

$$\text{则 } \cos \theta = \frac{\gamma_{\text{乙醚-汞}} - \gamma_{\text{汞-水}}}{\gamma_{\text{乙醚-水}}}$$

$$= \frac{0.379 - 0.375}{0.0107} = 0.3738$$

$$\therefore \theta = 68^\circ$$

选 A



27 B

解: 由朗缪尔吸附等温式:

$$\theta = \frac{V_a}{V_m} = \frac{bP}{1+bP}$$

与题目所给方程对照知:

$$b = 1.22$$

$\therefore$  题给方程可变为:

$$\frac{1.22(p^0)^{-1}p}{1+1.22(p^0)^{-1}p} = \frac{2.27}{4.54} = 0$$

$$\therefore V_m^0 = 4.54 \quad V^0 = 2.27 \quad \text{选 B}$$

28 C

解：由舒尔策-哈德逊价数规则： $Al(NO_3)_3$ 、 $Mg(NO_3)_2$  和  $NaNO_3$

三者聚沉能力之比为： $\frac{1}{0.067} : \frac{1}{2.60} : \frac{1}{140}$

$$= 14.9 : 0.385 : 0.00714 \approx 2090 : 54 : 1$$

$$\approx 3^2 : 2^6 : 1^6 \quad \therefore AgI \text{ 溶胶带负电}$$

29 B

30 B

二、1) 证明：由热力学基本方程： $du = Tds - pdv$

$$\text{知：} \left( \frac{\partial u_m}{\partial V_m} \right)_T = T \left( \frac{\partial s}{\partial V} \right)_T - p$$

$$\text{又 } \left( \frac{\partial s}{\partial V} \right)_T = \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \quad \therefore \left( \frac{\partial u_m}{\partial V_m} \right)_T = T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \quad \text{①}$$

用气体状态方程： $(p + \frac{a}{V_m^2}) V_m = RT$

$$\text{知 } p = \frac{RT}{V_m} - \frac{a}{V_m^2}$$

$$\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{R}{V_m} \quad \text{代入 ① 式}$$

$$\left( \frac{\partial u_m}{\partial V_m} \right)_T = T \frac{R}{V_m} - \left( \frac{RT}{V_m} - \frac{a}{V_m^2} \right) = \frac{a}{V_m^2}$$

$$\therefore a > 0 \quad V_m^2 > 0 \quad \therefore \left( \frac{\partial u_m}{\partial V_m} \right)_T = \frac{a}{V_m^2} > 0$$



2) 解:  $\delta W = -p dV_m \Rightarrow$

$$\begin{aligned} W &= \int -p dV_m = - \int_{V_m}^{2V_m} \left( \frac{RT}{V_m} - \frac{a}{V_m^2} \right) dV_m \\ &= -RT \ln V_m \Big|_{V_m}^{2V_m} + \left( -\frac{a}{V_m} \right) \Big|_{V_m}^{2V_m} \\ &= RT \ln \frac{V_m}{2V_m} + \left( -\frac{a}{2V_m} + \frac{a}{V_m} \right) \\ &= -RT \ln 2 + \frac{a}{2V_m} \end{aligned}$$

由  $\left( \frac{\partial U_m}{\partial V_m} \right)_T = \frac{a}{V_m^2} \Rightarrow \Delta U_m = \int_{V_m}^{2V_m} \frac{a}{V_m^2} dV_m = \frac{a}{2V_m}$

又  $Q_r = \Delta U_m - W = \frac{a}{2V_m} - \left( -RT \ln 2 + \frac{a}{2V_m} \right) = RT \ln 2$

把  $(T, 2V_m)$  代入气体状态方程得:

$$\left[ p' + \frac{a}{(2V_m)^2} \right] 2V_m = RT$$

$$p' = \frac{RT}{2V_m} - \frac{a}{4V_m^2}$$

$$\therefore \Delta(pV) = p' \times 2V_m - pV_m$$

$$= \left( \frac{RT}{2V_m} - \frac{a}{4V_m^2} \right) \times 2V_m - \left( \frac{RT}{V_m} - \frac{a}{V_m^2} \right) V_m$$

$$= RT - \frac{a}{2V_m} - RT + \frac{a}{V_m} = \frac{a}{2V_m}$$

$$\therefore \Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = \frac{a}{2V_m} + \frac{a}{2V_m} = \frac{a}{V_m}$$

$$\begin{aligned} dS_m &= \frac{\delta Q_r}{T} \Rightarrow \Delta S_m = \frac{Q_r}{T} \text{ (恒温可逆过程)} \\ &= \frac{RT \ln 2}{T} = R \ln 2 \end{aligned}$$

三、解: (1) 由反应方程  $U(s) + \frac{3}{2} H_2(g) = UH_3(s)$

知:  $K^\ominus = \frac{1}{(p_{H_2}/p^\ominus)^{3/2}}$

$$\ln K^\circ = -\frac{3}{2} (\ln p_{H_2} - \ln p^\circ)$$

$$\text{又 } \ln p_{H_2} = 69.32 - \frac{1.464 \times 10^4}{T} - 5.65 \ln T$$

$$\therefore \ln K^\circ = -\frac{3}{2} (69.32 - \frac{14640}{T} - 5.65 \ln T - \ln p^\circ)$$

$$\frac{d \ln K^\circ}{dT} = -\frac{3}{2} \left( \frac{14640}{T^2} - \frac{5.65}{T} \right)$$

$$\text{由范特霍夫方程: } \frac{d \ln K^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r H_m^\circ}{RT^2}$$

$$\text{得: } \Delta_r H_m^\circ = -\frac{3}{2} RT^2 \left( \frac{14640}{T^2} - \frac{5.65}{T} \right)$$

$$= -\frac{3}{2} \times 14640 R + \frac{3}{2} \times 5.65 RT$$

$$= -8.475 RT - 21960 R$$

$$\text{又 } \Delta_r H_m^\circ = \Delta_f H_m^\circ (U, H_2, S) - \frac{3}{2} \Delta_f H_m^\circ (H_2, g) - \Delta_f H_m^\circ (U, S)$$

$$= \Delta_f H_m^\circ (U, H_2, S)$$

$$\therefore \Delta_f H_m^\circ (U, H_2, S) = -8.475 RT - 21960 R$$

$$(2) \Delta_r C_{p,m}^\circ = \frac{d \Delta_r H_m^\circ}{dT} = -8.475 R = -70.47 \text{ J/K}$$

四解: (1) 双原子分子的振动配分函数

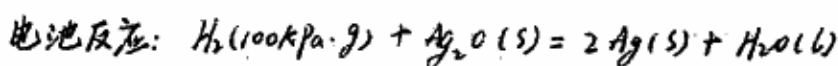
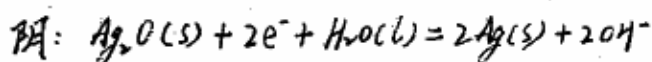
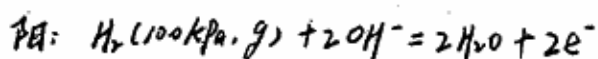
$$q_v^\circ = \frac{1}{1 - e^{-\theta_v/T}} = \frac{1}{1 - e^{-\frac{3388}{298.15}}}$$

$$= \frac{1}{1 - e^{-11.36}} = 1.0000116$$

(2) 当  $q_v^\circ = 2$  时

$$2 = \frac{1}{1 - e^{-\frac{3388}{T}}} \Rightarrow T = 4887.85 \text{ K}$$

主解: (1) 电极反应:



$$(2) \Delta_r G_m^\ominus = -ZF E^\ominus$$

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{ZF} \ln \frac{a^2(\text{Ag}, \text{s}) \cdot a(\text{H}_2\text{O}, \text{l})}{\frac{p(\text{H}_2)}{p^\ominus} \cdot a(\text{Ag}_2\text{O}, \text{s})}$$

$$= E^\ominus - \frac{RT}{ZF} \ln \frac{1}{p(\text{H}_2)/p^\ominus} = E^\ominus$$

$$\therefore \Delta_r G_m^\ominus = -2 \times 96485 \times 1.172 \text{ V}$$

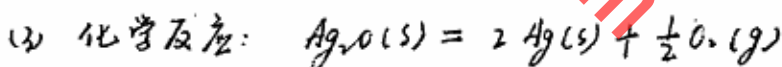
$$= -2.26 \times 10^5 \text{ J/mol}$$

$$\text{又 } \Delta_r G_m^\ominus = -\Delta_f G_m^\ominus(\text{Ag}_2\text{O}, \text{s}) + \Delta_f G_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l})$$

$$\therefore \Delta_f G_m^\ominus(\text{Ag}_2\text{O}, \text{s}) = \Delta_f G_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - \Delta_r G_m^\ominus$$

$$= -237.19 \times 10^3 + 2.26 \times 10^5$$

$$= -11.19 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta_r G_m^\ominus = -\Delta_f G_m^\ominus(\text{Ag}_2\text{O}, \text{s}) = -RT \ln K^\ominus$$

$$\therefore \ln K^\ominus = \frac{\Delta_r G_m^\ominus}{RT} = \frac{-11.19 \times 10^3}{8.3145 \times 298} = -4.516$$

$$K^\ominus = 0.011$$

$$K^\ominus = \left(\frac{p}{p^\ominus}\right)^{1/2} \Rightarrow p = 12.1 \text{ Pa}$$

$\therefore$  该温度下  $\text{Ag}_2\text{O}(\text{s})$  分解压为 12.1 Pa

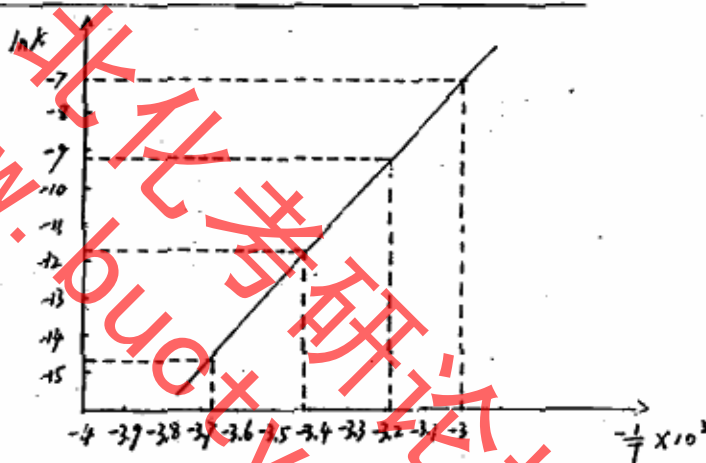
解:

1) 由阿伦尼乌斯方程:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} \Rightarrow \ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln k_0$$

以  $\ln k - \frac{1}{T}$  列表作图:

$\ln k$	-14.71	-11.75	-9.25	-7.00
$\frac{1}{T}$	$-3.66 \times 10^{-3}$	$-3.41 \times 10^{-3}$	$-3.49 \times 10^{-3}$	$-3.00 \times 10^{-3}$



由图得斜率为  $11.7 \times 10^3$

$$\text{又由式 } \ln k = \frac{E_a}{R} \left(-\frac{1}{T}\right) + \ln k_0$$

$$\text{知 } \frac{E_a}{R} = 11.7 \times 10^3 \Rightarrow E_a = 97.3 \times 10^3 \text{ J/mol}$$

$$\text{把 } \frac{E_a}{R} = 11.7 \times 10^3 \text{ 代入 } \ln k = \frac{E_a}{R} \left(-\frac{1}{T}\right) + \ln k_0$$

$$\Rightarrow k_0 = 1.6 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$$

2) 由题给表中  $k$  的单位知该反应为一级反应.

$$k = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} = 1.6 \times 10^{12} \cdot e^{-\frac{97.3 \times 10^3}{8.314 \times 373.2}} = 3.9 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1} = 3.9 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$$

$$\therefore t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{\ln 2}{3.9 \times 10^{-2}} = 17.77 \text{ s}$$

设反应  $t=25 \text{ s}$  时的转化率为  $x$

则  $\ln \frac{C_{A0}}{C_{A0}(1-x)} = kt$  代入数据得:

$$\ln \frac{1}{1-x} = 3.9 \times 10^{-2} \times 25 = 0.975$$

$$\Rightarrow x = 62.28\%$$

$\therefore$  反应的半衰期为  $17.77 \text{ s}$ 。  $t=25 \text{ s}$  时的转化率为  $62.28\%$

七 解:

(1)

区域	I	II	III	IV
相数	1	2	2	1
稳定相态	l	A(s) + AB <sub>2</sub> (s)	l + s	s
自由度	2	1	1	2

(2) 到 c 点时两相平衡, 分别为液相和 A 溶于 B 中的固相 s。

由杠杆规则:

$$\frac{m(l)}{m(s)} = \frac{\overline{cb}}{\overline{ac}} = \frac{\overline{cb}}{2 \overline{cb}} = \frac{1}{2}$$

$$\text{又 } m(l) + m(s) = 3 \text{ kg} \quad \therefore m(l) = 1 \text{ kg}$$

$$m(s) = 2 \text{ kg}$$

2005年:

一. 选择题:

1. D

解: 绝热过程  $Q=0$ , 膨胀时体积增大,  $\therefore dv > 0 \therefore W = -pdv < 0$  $\therefore \Delta U = Q + W < 0$  又: 理想气体  $U$  仅是  $T$  的函数即焦耳实验所证明的公式  $\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} n C_{V,m} dT$  $\therefore dT < 0$  又  $\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} n C_{p,m} dT \therefore \Delta H < 0$ 另外: 由于该过程为不可逆过程  $\therefore \Delta S > 0$ 

2. B

解: 热力学封闭系统从一个平衡态可逆地变到另一个平衡态, 可以不做非体积功, 把  $\delta W_r' = 0$   $p_{amb} = p$  及  $\delta Q_r = Tds$  代入热力学第一定律公式:  $dU = \delta Q - p_{amb} dv + \delta W$  得:

$$dU = Tds - pdv \quad (1)$$

$$\text{又 } dH = dU + pdv + vdp$$

$$\therefore dH = Tds + vdp \quad (2)$$

$$\text{又 } A = U - TS \Rightarrow dA = dU - Tds - SdT$$

$$\therefore dA = -SdT - pdv \quad (3)$$

$$\text{又 } G = U + pV - TS \Rightarrow dG = dU + pdv + vdp - Tds - SdT$$

$$\therefore dG = -SdT + vdp \quad (4)$$



①~④称为热力学基本方程。

若  $z$  为  $x, y$  的连续函数  $z = f(x, y)$ , 其全微分为:

$$dz = \left( \frac{\partial z}{\partial x} \right)_y dx + \left( \frac{\partial z}{\partial y} \right)_x dy$$

以  $u$  为例.  $\therefore du = \left( \frac{\partial u}{\partial s} \right)_v ds + \left( \frac{\partial u}{\partial v} \right)_s dv$

与①式对比可知:  $\left( \frac{\partial u}{\partial s} \right)_v = T$   $\left( \frac{\partial u}{\partial v} \right)_s = -p$

同理: 以  $H, A, G$  为例. 结合②~④式

可知:  $\left( \frac{\partial H}{\partial s} \right)_p = T$   $\left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_s = v$

$\left( \frac{\partial A}{\partial T} \right)_v = -S$   $\left( \frac{\partial A}{\partial v} \right)_T = -p$

$\left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S$   $\left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = v$

3. A

解: 该题与1999年选择题6题思考方式和同。

为简单起见, 认为A, B为固态完全互溶系统. 则A, B的相图有

两种情况如右图:

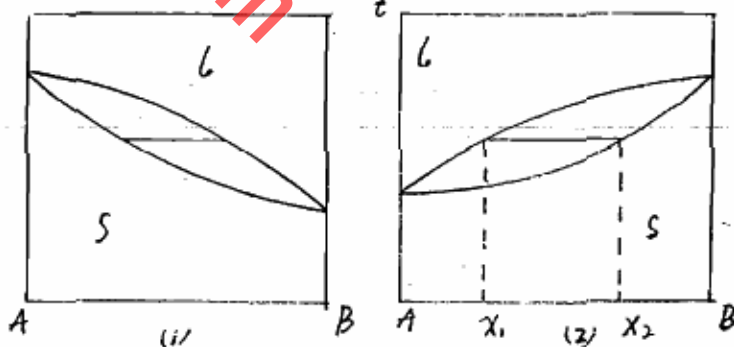
在A中加入B.

图(1)中熔点在

渐渐下降. 图(2)在

渐渐上升.  $\therefore$  图(2)符合题目要求. 设组分B在L相中的含量为

$x_1$ , 在S相中的含量为  $x_2$ . 由图知  $x_2 > x_1$ .



4 A

解: 由范特霍夫方程知  $T \uparrow \rightarrow K^\theta \uparrow$ 

$$\propto K^\theta = \left( \frac{p_{O_2}}{p^\ominus} \right)^{\frac{1}{2}} \rightarrow p_{O_2} \uparrow \quad \therefore \text{分解压力} \uparrow$$

5 B

解: 记忆即可

不同运动状态的能级间隔是不同的, 对于独立子, 其能级间隔大小顺序是:  $\epsilon_r > \epsilon_e > \epsilon_v > \epsilon_r > \epsilon_e$

6 C

解: 本题考察依化利基本特征, 具体见课本下册 p271

7 C

解: 丁达尔效应又称乳光效应, 其实质是光的散射, 散射光强度可用瑞利公式计算。由瑞利公式知, 单位体积的散射光强度与每个粒子体积的平方成正比。四个选项中高分子溶液中每个高分子体积应为最大。

8 B

解: 见课本下册 p37.

9 C

$$\text{解: 由 } \frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} = kt \Rightarrow t_{1/2} = \frac{1}{C_{A0}k} = 10 \text{ min.}$$

再消耗  $\frac{1}{2}$ , 则剩下  $\frac{1}{4}$ .

$$\therefore \frac{1}{\frac{1}{4} C_{A0}} - \frac{1}{C_{A0}} = kt \Rightarrow kt = \frac{3}{C_{A0}k} = 30 \text{ min.}$$

10. A

解: 由舒尔策-哈通价数规则: 各种电解质对某种橡胶的聚沉能力可近似表示为反离子价数的 6 次方之比:

$$\therefore \frac{1}{50} : \frac{1}{0.81} : \frac{1}{0.095} \approx 1 : 61.7 : 527 \approx 1^6 : 2^6 : 3^6$$

二. 填空题

1. 13.38 J/K

解: 理想气体绝热膨胀过程为恒熵过程.  $\therefore T$  不变.

$$\begin{aligned} (\because H \text{ 仅是 } T \text{ 的函数}) \quad \therefore \Delta S &= n C_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1} - nR \ln \frac{P_2}{P_1} \\ &= nR \ln \frac{P_1}{P_2} = 1 \times 8.3145 \times \ln \frac{0.5}{0.1} \\ &= 13.38 \text{ J/K} \end{aligned}$$

2. 33.33%

解: 设:  $P_A^* = 2P$   $P_B^* = P$

则由拉乌尔定律:  $P_B = P_B^* x_B = P_B^* (1 - x_A) = 0.5P$

$$P_A = P_A^* x_A = P$$

$$\therefore y_B = \frac{P_B}{P_A + P_B} = \frac{0.5P}{P + 0.5P} = \frac{1}{3}$$

3. 最多相数 5

最大自由度数 4, 分别是:  $T, P, x_B, x_C$

解: 由相率律:  $F = C - P + 2$   
 其中  $C = 3$  }  $\Rightarrow F = 5 - P$

则  $P$  最大为 5, 最小为 1 (不可能一相都不存在), 对应

$F$  最大为 4, 最小为 0.

$\therefore$  最大的自由度数为 4, 它们分别为:  $T, P, x_a, x_c$  (或  $x_A, x_B$ )

4  $4.92 \times 10^{-3}$

解: 对于确定的化学反应,  $\Delta_r G_m^\ominus$  只取决于温度和标准态的选取.

对于气体 (不论是理想气体还是真实气体, 均选取压力  $p^\ominus = 100 \text{ kPa}$  的纯理想气体作为标准态, 可知在温度一定时  $\prod_B (\tilde{p}_B^{\text{eq}} / p^\ominus)^{\nu_B}$  为定值.

即为标准平衡常数  $K^\ominus = \prod_B (\tilde{p}_B^{\text{eq}} / p^\ominus)^{\nu_B}$

式中  $\tilde{p}_B^{\text{eq}}$  为组分 B 平衡时的逸度.

因此有  $\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus$

因  $\tilde{p}_B = \varphi_B p_B$ , 故有:  $K^\ominus = \prod_B (\varphi_B^{\text{eq}})^{\nu_B} \times \prod_B (p_B^{\text{eq}} / p^\ominus)^{\nu_B}$

$$= K_\varphi \times K_p^\ominus$$

$$\therefore K_p^\ominus = \frac{K^\ominus}{K_\varphi} = \frac{3.8 \times 10^{-3}}{0.773} = 4.92 \times 10^{-3}$$

5 微观状态数 (或微态数)

6  $k = 0.01688 \text{ min}^{-1}$

解: 由一级反应积分式:  $\ln \frac{C_{A0}}{C_A} = kt \Rightarrow \ln \frac{1}{1-6\%} = k \times 1 \text{ min}$   
 $\Rightarrow k = 0.01688 \text{ min}^{-1}$

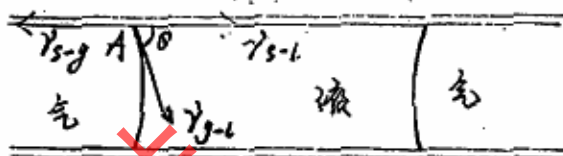
7. 难以区分 , 表面张力=0

8.  $a_B = a_{\pm}^3$

解: 见课本下册 P.6 公式 (7.4.13):  $a = a_{\pm}^{\nu} = a_+^{\nu} + a_-^{\nu}$

$$\therefore a_B = a_{\pm}^3$$

9



10. 旋光性 旋光度 右旋 左旋 旋光仪

三. 解:

1. 反应方程式为  $C_6H_{12}O_6(s) + 6O_2(g) = 6CO_2(g) + 6H_2O(l)$

$$\Delta_r S_m^\circ = 6 S_m^\circ(CO_2, g) + 6 S_m^\circ(H_2O, l) - 6 S_m^\circ(O_2, g) - S_m^\circ(C_6H_{12}O_6, s)$$

$$\text{代入数据: } 182.4 = 6 \times 213.74 + 6 \times 69.91 - 6 \times 205.14 - S_m^\circ(C_6H_{12}O_6, s)$$

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

2. 恒温恒容下的燃烧热 = 反应焓变

$$\therefore \Delta_r U_m^\circ = 2808 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_r H_m^\circ = \Delta_r U_m^\circ + \Delta pV = \Delta_r U_m^\circ + V\Delta p = \Delta_r U_m^\circ + nRT$$

$$= 2808 \times 10^3 \text{ J/mol} + 0 = 2808 \times 10^3 \text{ J/mol}$$

$$\Delta_r H_m^\circ = \Delta_c H_m^\circ(C_6H_{12}O_6, s) + 6 \Delta_c H_m^\circ(CO_2, g) - 6 \Delta_c H_m^\circ(CO_2, g) - 6 \Delta_c H_m^\circ(H_2O, l)$$

$$= \Delta_c H_m^\circ(C_6H_{12}O_6, s) = 2808 \text{ kJ/mol}$$

3) 绝热时, 上述反应能得到最大功

$$W_{\max} = \Delta U_m^\circ - 0 = 2808 \text{ kJ/mol}$$

四 1. 证明: 由热力学基本方程:

$$dU = Tds - p dv \Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p$$

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

2. 绝热可逆过程:  $dU = \delta Q_r + \delta W_r = -p dv$

$$\therefore dU = C_v dT \quad \text{又 } p = \frac{RT}{V_m - b}$$

$$C_v dT = \frac{-RT}{V_m - b} dV = \frac{-nRT}{V - nb} dV$$

$$\Rightarrow \frac{C_v dT}{T} = \frac{nR}{V - nb} dV \quad \text{积分:}$$

$$C_v \ln T = -nR \ln(V - nb)$$

$\therefore$  此气体绝热可逆过程方程式为:

$$C_v \ln T = -nR \ln(V - nb)$$

当系统从  $(T_1, V_1) \rightarrow (T_2, V_2)$  时

$$\left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{C_v} \left(\frac{V_2 - nb}{V_1 - nb}\right)^{nR} = 1$$

五. 解: 1. 由  $dG = -SdT + Vdp \Rightarrow \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$

$$\therefore \Delta_r S_m^\circ = \left(\frac{\partial \Delta_r G_m^\circ}{\partial T}\right)_p = 5.44 \text{ J/K}$$

$$\Delta_r H_m^\circ = \Delta_r G_m^\circ + T \Delta_r S_m^\circ = 4184 \text{ J/mol}$$



2. 解:  $\Delta_r G_{p,m} = \frac{d\Delta_r H_m^\circ}{dT} = 0$

或者:  $\frac{\Delta_r G_{p,m}}{T} = \frac{d\Delta_r S_m^\circ}{dT} = 0 \quad \therefore \Delta_r G_{p,m} = 0$

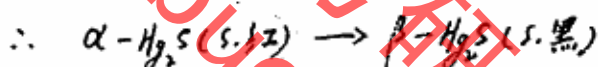
3. 当  $p = 100 \text{ kPa} = p^\circ$  时, 晶形转变达平衡时:

$$\Delta_r G_m^\circ = 0 \quad \text{即} \quad 4184 - 5.44T = 0$$

$$\Rightarrow T = 769 \text{ K}$$

4. 把  $298 \text{ K}$  代入  $\Delta_r G_m^\circ = 4184 - 5.44T$

$$\begin{aligned} \text{得: } \Delta_r G_m^\circ &= 4184 - 5.44 \times 298 \\ &= 2563 \text{ J/mol} > 0 \end{aligned}$$

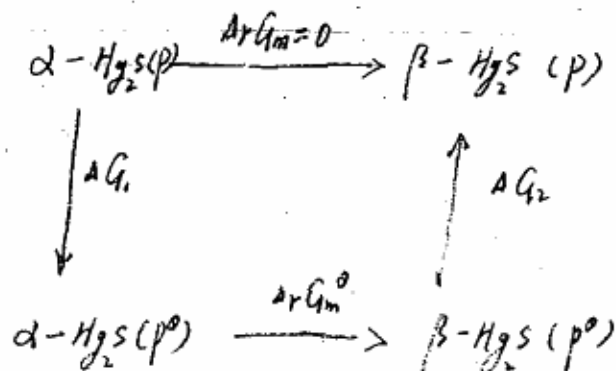


不能自发进行  $\therefore \alpha$  型是 HgS 稳定态。

5.  $525^\circ\text{C}$  时  $\Delta_r G_m^\circ = 4184 - 5.44(273.15 + 525)$

$$= -157.9 \text{ J/mol}$$

设计过程如下:



系统平衡时  $\Delta_r G_m = 0$

由设计过程知:  $\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + \Delta_r G_1 + \Delta_r G_2$

$$\begin{aligned} \text{其中 } \Delta G_1 &= \int_p^{p^\ominus} V_m(\alpha) dp = V_m(\alpha) (p^\ominus - p) \\ &= \frac{-M}{\rho(\alpha)} (p - p^\ominus) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta G_2 &= \int_{p^\ominus}^p V_m(\beta) dp = V_m(\beta) (p - p^\ominus) \\ &= \frac{M}{\rho(\beta)} (p - p^\ominus) \end{aligned}$$

$$\therefore \Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + \left[ \frac{M}{\rho(\beta)} - \frac{M}{\rho(\alpha)} \right] (p - p^\ominus) = 0$$

$$\text{又 } \Delta_r G_m^\ominus = -157.9 \text{ J/mol}$$

$$M = 232.65 \text{ g/mol} \quad (\text{题目印刷不清, 不知是 } H_2S \text{ 还是 } H_2S, \text{ 未给答案})$$

$$\rho_{H_2S}^\alpha = 8.1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} \quad (\text{以 } H_2S \text{ 计算})$$

$$\rho_{H_2S}^\beta = 7.7 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$$

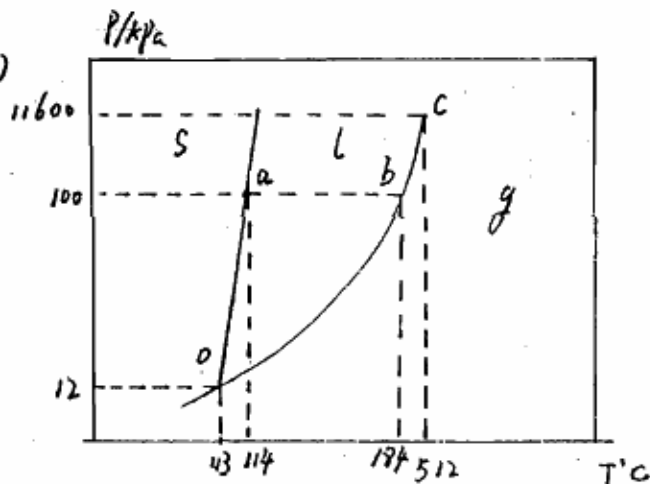
$$\therefore -157.9 + \left[ \frac{232.65}{7.7} - \frac{232.65}{8.1} \right] \times (p - 100 \text{ kPa}) = 0$$

$$\Rightarrow p = 205.8 \text{ kPa}$$

(计算时注意单位换算)

7. 1.

如图如右:(不按比例)

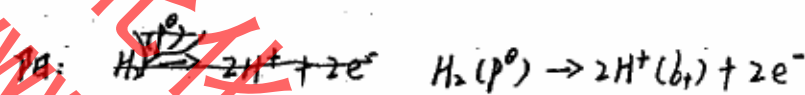


2.

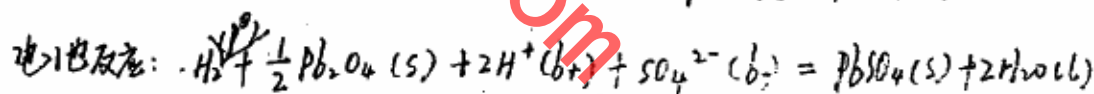
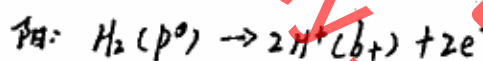
	组分数 $C$	相数 $P$	自由度 $F$
区域	1	1	2
OC线	1	2	1
O点	1	3	0

七 解: 1

对A: 电极反应:



对B: 电极反应:



$$2. \quad E_A = E_A^\ominus - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a(\text{H}_2\text{SO}_4)}{(\text{P}_{\text{H}_2}/\text{p}^\ominus)}$$

$$= E_A^\ominus - \frac{RT}{zF} \ln a(\text{H}_2\text{SO}_4)$$

$$\therefore \ln a(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{(E_A^\ominus - E) zF}{RT}$$

$$= \frac{(0.6152 - 0.5655) \times 2 \times 96485}{8.3145 \times 298.15} = 3.869$$

$$\therefore a(\text{H}_2\text{SO}_4) = 47.88 \text{ mol/kg}$$

①

$$E_B = E_B^\circ - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a(\text{PbSO}_4 \cdot \text{s}) \cdot a^2(\text{H}_2\text{O} \cdot \text{L})}{\frac{p_{\text{H}_2}}{p^\circ} \cdot a^{\frac{1}{2}}(\text{PbO}_2 \cdot \text{s}) \cdot a^2(\text{H}^+) \cdot a(\text{SO}_4^{2-})}$$

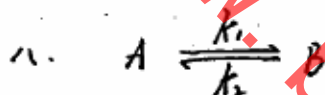
$$= E_B^\circ - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a^2(\text{H}_2\text{O} \cdot \text{L})}{a(\text{H}_2\text{SO}_4)}$$

$$\therefore \ln \frac{a^2(\text{H}_2\text{O} \cdot \text{L})}{a(\text{H}_2\text{SO}_4)} = \frac{(E_B^\circ - E_B) zF}{RT} = \frac{(1.6849 - 1.7501) \times 2 \times 96485}{8.3145 \times 298.15}$$

$$= -5.075$$

$$\therefore \frac{a^2(\text{H}_2\text{O} \cdot \text{L})}{a(\text{H}_2\text{SO}_4)} = 0.00625 \quad (2)$$

$$\therefore a(\text{H}_2\text{O} \cdot \text{L}) = \sqrt{0.00625 \times a(\text{H}_2\text{SO}_4)} = 0.547 \text{ mol/kg}$$



$$\text{初始} \quad C_{A,0} \quad 0$$

$$\text{某时} \quad C_A \quad C_{A,0} - C_A$$

$$\text{由题意: } C_A = C_{A,0} - C_A$$

$$\therefore C_A = \frac{1}{2} C_{A,0}$$

$$\text{用} \quad -\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A - k_2 C_B = k_1 C_A - k_2 (C_{A,0} - C_A) \\ = (k_1 + k_2) C_A - k_2 C_{A,0}$$

$$\therefore \frac{dC_A}{(k_1 + k_2) C_A - k_2 C_{A,0}} = -dt$$

$$\frac{d[(k_1 + k_2) C_A - k_2 C_{A,0}]}{(k_1 + k_2) C_A - k_2 C_{A,0}} = -(k_1 + k_2) dt$$

积分:  $\int_{C_{A,0}}^{C_A} \frac{d[(k_1+k_2)C_A - k_2 C_{A,0}]}{(k_1+k_2)C_A - k_2 C_{A,0}} = - (k_1+k_2)t$

即:  $\ln \left[ \frac{(k_1+k_2)C_{A,0} - k_2 C_{A,0}}{(k_1+k_2)C_A - k_2 C_{A,0}} \right] = (k_1+k_2)t$

整理得:  $\ln \frac{2k_1}{k_1-k_2} = (k_1+k_2)t$

代入数据:  $\ln \frac{2 \times 8.0 \times 10^{-3}}{8.0 \times 10^{-3} - 2.0 \times 10^{-3}} = (10 \times 10^{-3})t$

解之:  $t = 98.08 \text{ min.}$

九 解:

1.  $\because$  该定域子系统仅有三个非简并能级

$\therefore g_0=1 \quad g_1=1 \quad g_2=1$

$\frac{n_1}{n_0} = \frac{g_1 e^{-\epsilon_1/kT}}{g_0 e^{-\epsilon_0/kT}} = e^{\frac{\epsilon_0 - \epsilon_1}{kT}}$

又  $\epsilon_1 - \epsilon_0 = \Delta \epsilon = 100k$

$\therefore 100k$  时

$\frac{n_1}{n_0} = e^{-\frac{100k}{100k}} = e^{-1}$

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

又  $\epsilon_2 - \epsilon_0 = 2\Delta \epsilon = 2 \times 100k$

$\therefore 100k$  时

$\frac{n_2}{n_0} = e^{\frac{-2 \times 100k}{100k}} = e^{-2}$

2. 能量基准定在基态能级即基态的能量规定为零.

第1能级的能量为  $\varepsilon_1^0 = \varepsilon_1 - \varepsilon_0 = 100k$

第2能级的能量为  $\varepsilon_2^0 = \varepsilon_2 - \varepsilon_0 = 200k$

配分函数  $q^0 = \sum g_i e^{-\varepsilon_i^0/kT}$

$$= g_0 e^{\frac{-0}{100k}} + g_1 e^{\frac{-100}{100k}} + g_2 e^{\frac{-200}{100k}} \\ = 1 + e^{-1} + e^{-2}$$

$$3. \quad U_m = \sum_{i=0}^2 \frac{N}{q^0} g_i e^{-\varepsilon_i/kT} \cdot \varepsilon_i \quad (\text{课本下册 p120 公式 9.6.1})$$

$$= \frac{N}{1+e^{-1}+e^{-2}} [g_0 e^{-\varepsilon_0/kT} \cdot \varepsilon_0 + g_1 e^{-\varepsilon_1/kT} \cdot \varepsilon_1 + g_2 e^{-\varepsilon_2/kT} \cdot \varepsilon_2]$$

$$= \frac{N}{1+e^{-1}+e^{-2}} [0 + e^{-1} \times 100k + e^{-2} \times 200k]$$

$$= \frac{Nk}{1+e^{-1}+e^{-2}} \left( \frac{100}{e} + \frac{200}{e^2} \right)$$

$$= \frac{R}{1+e^{-1}+e^{-2}} \left( \frac{100e + 200}{e^2} \right) \quad (\text{其中 } Nk=R)$$

$$= 353.17 \text{ J/mol}$$

2006 年

一. 选择题:

1. C

分析: 本题考察对熵的认识, 知道两点即可: 1) 熵是状态函数.

(见课本 p112) 2) 熵增原理 (课本 p113)

因为系统与环境之间是否绝热我们不知, 故系统熵可能增大可能减小.



此时我们将系统与环境合在一起形成一个隔离系统. 此系统遵守熵增原理. 系统经历了一个循环过程. 则  $\Delta S(\text{系统}) = 0$ , 又该隔离系统经历一个绝热不可逆过程.  $\therefore \Delta S_{\text{iso}} > 0$   
 $\therefore \Delta S_{\text{iso}} = \Delta S(\text{系统}) + \Delta S(\text{环境}) \quad \therefore \Delta S(\text{环境}) > 0$

2. C

本题考查热力学基本方程:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V > 0; \quad \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p = T > 0; \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p < 0; \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{nR}{V} > 0.$$

3. D

不论是标准理想气体, 还是真实气体. 其标准平衡常数  $K_p^\ominus$  仅是温度  $T$  的函数. 与其它三个量无关. 且  $K_p^\ominus$  与  $T$  的关系遵守范特霍夫方程.

4. A

本题考察吉布斯函数判据 (见课本 P131)

$$\text{把 } 373\text{K 代入 } \Delta_r G_m^\ominus = 980 - 1.456 \times 373 = 436.912 > 0$$

$\therefore$  该反应为非自发反应. 反之  $\beta\text{-HgS}(s) \rightarrow \alpha\text{-HgS}(s)$  为自发反应. 则说明  $\alpha\text{-HgS}(s)$  比  $\beta\text{-HgS}(s)$  更稳定一些.

5. D

解: 本题考查动力学部分. 从速率常数单位知该反应为一级反应. 把题目中相关数据代入一级反应速率方程积分式  $\ln \frac{C_{A0}}{C_A} = kt$  得:  $\ln \frac{1.0}{0.5} = 6.93 t \Rightarrow t = 0.1 \text{ min.}$

6. C

解: 本题考查柯尔劳施离子独立运动定律. 正确写法应该是:

$$\Lambda_m^\infty(\text{MgCl}_2) = \Lambda_m^\infty(\text{Mg}^{2+}) + 2\Lambda_m^\infty(\text{Cl}^-)$$

$$\Lambda_m^\infty(\frac{1}{2}\text{MgCl}_2) = \Lambda_m^\infty(\frac{1}{2}\text{Mg}^{2+}) + \Lambda_m^\infty(\text{Cl}^-)$$

7. A

解: 记忆具体见课本下册 P250.

8. C

解: 平动配分函数  $q_t = \left(\frac{2\pi m k T}{h^2}\right)^{3/2} V$

该式表明  $q_t$  是粒子的质量  $m$  及系统温度  $T$ 、体积  $V$  的函数. 与体积  $V$  有关即表明与分子运动空间有关.

其他转动配分函数  $q_r$ 、振动配分函数  $q_v$  以及电子运动配分函数  $q_e$  的计算式中未出现体积  $V$ . 故它们与分子运动空间无关.

9. B

本题考察对吉布斯吸附等温式的理解. 中间还考了活度的概念.

吉布斯吸附等温式为  $\Gamma = -\frac{C}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dC}$  其中表面张力  $\sigma$  单位为  $\text{N/m}$ .

表面过剩 (或吸附量)  $\Gamma$  单位为  $\text{mol/m}^2$ .  $C$  为溶质浓度. 其单位  $\text{mol/L}$  或  $\text{mol/m}^3$  都行.

本题中要求把溶质浓度  $C$  换成真实溶液中相对应的物理量活度.

$$\text{则 } P = -\frac{a}{RT} \cdot \frac{d\delta}{da} = -\frac{0.5}{8.3145 \times 298} (-5.00 \times 10^{-4} + 4.00 \times 10^{-4} \times 0.5) = 6.05 \times 10^{-8} \text{ mol}$$

10. D

二. 填空.

1.  $\Delta U < 0$      $\Delta H < 0$      $\Delta S < 0$      $W = 0$

解: 理想气体  $U, H$  仅是温度的函数.

恒容变温时:  $\delta Q_v = dU = n C_{v,m} dT$  即  $\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} n C_{v,m} dT$  温度降低则  $\Delta U < 0$

$W = -p dV$ : 恒容时  $W = 0$      $\Delta H = \Delta U + V \Delta p$  对理想气体  $V \Delta p = nR \Delta T$

故  $\Delta H = \Delta U + nR \Delta T$   $\because \Delta T < 0$   $\Delta U < 0$   $\therefore \Delta H < 0$

又  $\Delta S = n C_{v,m} \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1} = n C_{v,m} \ln \frac{T_2}{T_1} < 0$

2.  $\Delta G > 0$      $\Delta S < 0$      $\Delta H = 0$

解: 本题考查理想液态混合物的性质. (课本上册 P183)

由纯组分混合成理想液态混合物时, 体积不变, 无热效应, 但熵增大. 吉布斯函数功

即:  $\Delta_{mix} V = 0$      $\Delta_{mix} H = 0$      $\Delta_{mix} S = -R \sum \eta_B \ln \chi_B > 0$      $\Delta_{mix} G = RT \sum \eta_B \ln \chi_B < 0$

故其逆过程  $\Delta G > 0$      $\Delta S < 0$      $\Delta H = 0$

3. ~~增加~~ 上升    下降

解: 本题中考单组分系统相图图中的物相. 水和图.

对照课本上册 P260 图 6.3.1 及 P262 图 6.3.3

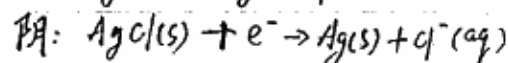
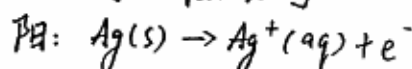
找到两图中的熔点曲线 (图 6.3.1 中即为 AO 直线)

冰在融化过程中体积缩小, 故水和图中熔点曲线斜率为负. 但对大多数物质来说, 融化过程中体积增大, 故和图中熔点曲线的斜率为正. 如图 6.3.3.

故冰的熔点温度随压力降低而上升. S 的熔点随压力的降低而下降.

4.  $E^\circ (\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0.799 \text{ V}$

解: 电池的电极反应为:



$E^\circ = E^\circ_{\text{右}} - E^\circ_{\text{左}} = E^\circ (\text{Cl}^-, \text{AgCl}/\text{Ag}) - E^\circ (\text{Ag}^+/\text{Ag})$

又  $E^\circ = \frac{RT}{F} \ln \frac{a(\text{Ag}^+) \cdot a(\text{Cl}^-)}{a(\text{AgCl}(s))}$  其中  $a(\text{AgCl}(s)) = 1$      $a(\text{Ag}^+) \cdot a(\text{Cl}^-) = K_{sp}$

$\therefore E^\circ = \frac{RT}{F} \ln K_{sp} = \frac{8.3145 \times 298}{96485} \ln 1.75 \times 10^{-10} = -0.5769$

$\therefore E^\circ (\text{Ag}^+/\text{Ag}) = E^\circ (\text{Cl}^-, \text{AgCl}/\text{Ag}) - E^\circ = 0.2221 + 0.5769 = 0.7990 \text{ V}$

总结: 本题解题思路与课本下册 P38 例 7.9.2 相似.

我认为例 7.9.1 ~ 例 7.9.3 三个例题很重要. 例 7.9.1 中 (2) 关于  $\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$  电池的设计. 例 7.9.2 中溶度积  $K_{sp}$  的求法. 例 7.9.3 中两类浓差电池的设计 (主要是如何选阴阳极). 此外下册课本 P29 表 7.1 中的常见标准电极电势的数据可以背一下. 假如本题不会做, 至少把背的  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  电极电势写上去. 这样

5.  $\Delta H \leq 0$

解: 应用公式 (7.6.5)  $\Delta_r H_m = -ZFZ + ZFT \left( \frac{\partial Z}{\partial T} \right)_p$   
 $\because Z > 0 \quad \left( \frac{\partial Z}{\partial T} \right)_p < 0 \quad \therefore \Delta_r H_m < 0$

6.  $q_r = 51.6$

解: 双原子分子的转动配分函数  $q_r = \frac{8\pi^2 I kT}{\sigma h^2} = \frac{T}{\sigma \theta_r}$

式中, 对称数  $\sigma$ : 同核双原子分子  $\sigma = 2$   
 异核  $\sigma = 1$

$\therefore q_r = \frac{298}{2 \times 2.389} = 51.6$

### 7. 吉布斯函数 降低 熵 降低

解: 由吸附动力学知: 吸附是一个自发过程, 是吉布斯函数下降的过程. 在吸附过程中, 气体分子由三维空间被吸附到二维平面, 自由度减小, 分子的运动受到限制, 所以是熵减小的过程. 又  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  知: 吸附过程  $\Delta H$  应为负值,  $\therefore$  吸附通常为放热.

### 8. 如

解: 曲线 b 加热器功率适中, 但热惰性大引起超调量.

曲线 a 加热器功率适中, 热惰性小, 温度波动小, 灵敏度较高.

### 三. 计算:

1. (1) 证明: 由热力学基本方程  $du = Tds - pdv$

知  $\left( \frac{\partial u}{\partial v} \right)_T = T \left( \frac{\partial s}{\partial v} \right)_T - p = T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p$

(2)  $\left( \frac{\partial T}{\partial v} \right)_u = - \frac{\left( \frac{\partial u}{\partial v} \right)_T}{\left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_v} = \frac{-1}{nC_{v,m}} \left( \frac{\partial u}{\partial v} \right)_T = \frac{1}{nC_{v,m}} (T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p)$

理想气体  $p = \frac{nRT}{v} \quad \therefore \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = \frac{nR}{v} \quad \therefore T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p = \frac{TnR}{v} - p = 0$

$\therefore \left( \frac{\partial T}{\partial v} \right)_u = 0$  又: 绝热自由膨胀时  $Q=0 \quad W=0 \quad \therefore \Delta U=0 \quad \therefore U$  不变

$\therefore$  随着体积的变化, 温度不变  $\therefore T_2 = T_1$

自由膨胀时体积变大  $\therefore V_2 > V_1$

$\Delta S = nC_{v,m} \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = R \ln \frac{V_2}{V_1}$

理想气体  $H$  仅是  $T$  的函数  $\therefore$  该过程中  $\Delta H = 0$

$\therefore \Delta G = \Delta H - T\Delta S = \Delta H - T\Delta S = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$

(3) 范德瓦耳斯方程  $\left( p + \frac{a}{V_m^2} \right) (V_m - b) = RT \Rightarrow p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$

$\therefore \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = \frac{R}{V_m - b} \quad \therefore \left( \frac{\partial u}{\partial v} \right)_T = T \frac{R}{V_m - b} - p = \frac{a}{V_m^2}$  代入

即  $\left( \frac{\partial T}{\partial v} \right)_u = \frac{-1}{nC_{v,m}} \left( \frac{\partial u}{\partial v} \right)_T$  中得:  $\left( \frac{\partial T}{\partial v} \right)_u = \frac{-1}{nC_{v,m}} \cdot \frac{a}{V_m^2}$  积分得:

$\Delta T = \frac{a}{nC_{v,m}} \left( \frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right) \quad \therefore T_2 = T_1 + \Delta T = T_1 + \frac{a}{nC_{v,m}} \left( \frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right)$



$$2. (1) \text{解: } \Delta_r H_m^\circ = 2 \Delta_f H_m^\circ(B_5H_9, g) + 6 \Delta_f H_m^\circ(H_2, g) - 5 \Delta_f H_m^\circ(B_2H_6, g)$$

$$= 2 \times 62.8 - 5 \times 31.4 = -31.4 \text{ kJ/mol} = -31.4 \times 10^3 \text{ J/mol}$$

$$\Delta_r S_m^\circ = 2 S_m^\circ(B_5H_9, g) + 6 S_m^\circ(H_2, g) - 5 S_m^\circ(B_2H_6, g)$$

$$= 2 \times 275.64 + 6 \times 130.59 - 5 \times 232.88$$

$$= 170.42 \text{ J/mol} \cdot K$$

$$\Delta_r G_m^\circ = \Delta_r H_m^\circ - T \Delta_r S_m^\circ = -31.4 \times 10^3 - 298 \times 170.42 = -82185.16 \text{ J/mol}$$

$$\ln K^\circ = -\Delta_r G_m^\circ / RT = -82185.16 / (8.3145 \times 298) = -33.17$$

$$\therefore K^\circ = 3.9 \times 10^{-15}$$

(2) 思路: 这个题型有一定代表性.  $\Delta_r G_m^\circ = 0$  表示  $\Delta_r H_m^\circ$  为定值, 不随温度而变.  
( $C_{p,m} = 0$  时 其实  $\Delta U$  也为定值, 即  $\Delta U = 0$ ) 然后应用著名的范特霍夫方程.  
求出给定温度下 (本题中是 500K) 的  $K^\circ$  由此再求出  $\Delta_r G_m^\circ(500K)$   
从而  $\Delta_r A_m^\circ$  可求.

解:  $\Delta_r C_{p,m} = 0$  则  $\Delta_r H_m^\circ$  为定值.

由范特霍夫方程:  $\ln \frac{K^\circ(500K)}{K^\circ(298K)} = -\frac{\Delta_r H_m^\circ}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$

代入数值:  $\ln \frac{K^\circ(500K)}{3.9 \times 10^{-15}} = -\frac{31.4 \times 10^3}{8.3145} \left( \frac{1}{500} - \frac{1}{298} \right)$

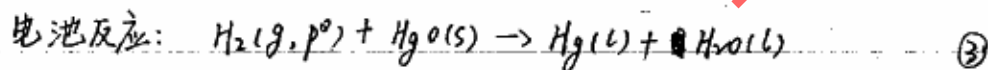
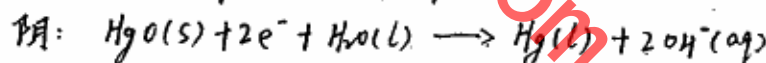
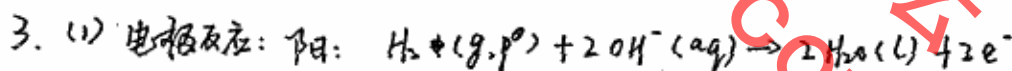
$$\Rightarrow K^\circ(500K) = 2.33 \times 10^{-17}$$

$$\therefore \Delta_r G_m^\circ = -RT \ln K^\circ(500K) = -8.3145 \times 500 \times \ln 2.33 \times 10^{-17} = 1.59 \times 10^5 \text{ J/mol}$$

$$\therefore \Delta_r A_m^\circ = \Delta_r G_m^\circ - \Delta(pV) = \Delta_r G_m^\circ - \Delta(nRT)$$

$$= 1.59 \times 10^5 - 8(2+6-5) \times 8.3145 \times 500$$

$$= 1.47 \times 10^5 \text{ J/mol}$$



(2) 题目中 ①+② 得 ③

$$\therefore \text{③反应的 } \Delta_r G_m^\circ(3) = \Delta_r G_m^\circ(1) + \Delta_r G_m^\circ(2) = 58.5 - 237.2 = -178.7 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{又 } \Delta_r G_m^\circ = -ZF E^\circ \quad \therefore E^\circ = \frac{\Delta_r G_m^\circ}{-ZF} = \frac{-178.7 \times 10^3}{-2 \times 96485} = 0.926 \text{ V}$$

$$(3) \Delta_r S_m^\circ = \Delta S_m^\circ(H_2O, l) + \Delta S_m^\circ(Hg, l) - \Delta S_m^\circ(H_2, g) - \Delta S_m^\circ(HgO, s)$$

$$(H_2, g)$$

$$= 69.94 + 77.4 - 130.6 - 70.29 = -53.55 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$$

电池反应的可逆热:  $Q_{r,m} = T \Delta_r S_m^\circ = 298 \times (-53.55) = -15957.9 \text{ J}$

$$\text{又 } Q_{r,m} = ZFT \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_p \quad \therefore \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = \frac{Q_{r,m}}{ZFT} = \frac{-15957.9}{2 \times 96485 \times 298} = -0.00028 \text{ V/K}$$

2007年

117

一. 选择:

1. A

本题考查热力学第一定律和状态函数的概念。

状态函数仅与过程的始末态有关, 与经历无关。

 $U$  为状态函数 由热力学第一定律知  $U = W + Q$ 即  $W + Q = \text{定值}$  对照选项知 A 正确

2. B

本题考查燃烧热、生成热以及反应热的概念与关系。

根据化学方程式为:  $C_5H_{12}(g) + 8O_2(g) = 5CO_2(g) + 6H_2O(l)$ 

$$\Delta_r H_m^\circ = 5\Delta_f H_m^\circ(CO_2, g) + 6\Delta_f H_m^\circ(H_2O, l) - \Delta_f H_m^\circ(C_5H_{12})$$

$$= \Delta_c H_m^\circ(C_5H_{12})$$

代入数据可得:  $\Delta_f H_m^\circ(C_5H_{12}) = -171 \text{ kJ/mol}$ 

3. C

本题考查标准平衡常数的概念与表达式

$$K^\circ = \prod_B (P_B^\circ / P^\circ)^{\nu_B} = \frac{P(Br_2, g)}{P^\circ} = \frac{4.60 \times 10^3 \text{ Pa}}{100 \times 10^3 \text{ Pa}} = 0.046$$

4. D

理想绝热可逆过程为恒熵过程:  $\Delta S = n C_{v,m} \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1} = 0$ 压缩时  $V_2 < V_1$   $\therefore T_2 > T_1$  故该过程应为升温过程。选 D 且 C 错。

$$\text{由 } \Delta S = n C_{v,m} \ln \frac{P_2}{P_1} + n C_{p,m} \ln \frac{V_2}{V_1} = 0$$

知  $V_2 < V_1$  必有  $P_2 > P_1$   $\therefore$  A 错。B 也错。

(其实压缩时体积减小 故 A、B 都错。)

5. A

本题考查反应进度的定义  $d\xi = d n_B / \nu_B$ 

$$\therefore \Delta \xi = \Delta n_B / \nu_B = 0.5 \text{ mol} / 2 = 0.25 \text{ mol}$$

6. B

冰在融化过程中体积缩小。故水的相图中熔点曲线斜率为负。但对大多数物质而言, 融化过程中体积增大。故相图中熔点曲线的斜率为正。例如  $CO_2$ 。 $\therefore \frac{dp}{dT}$  不确定。

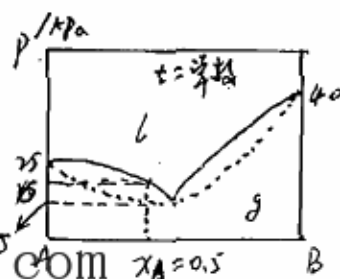
(估计 06 年填空 3 小题 答的不好, 今年从简考一下)

7. B

本题我不敢肯定, 仅做思考如下:

由  $P_A^* = 25 \text{ kPa}$   $P_A = 15.0 \text{ kPa}$  知压力-组成图为:

即是大负偏差的性质。



4. 解 (1) 由  $\frac{-dC_A}{C_A}$  为一常数 单位时间内,  $\frac{-dC_A}{C_A}$  为一常数.

知:  $\frac{-dC_A/C_A}{dt} = \text{常数} = k \therefore$  该反应为一级反应.  $\therefore \frac{\ln 2}{k} = 1175 \text{ s} \Rightarrow k = 5.9 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$

(2) 经过极长的时间后, 即可认为反应物 A 全部转化为 B.

由系统总压为  $4.007 \times 10^3 \text{ Pa}$  知, 开始时系统总压为  $2.0035 \times 10^3 \text{ Pa}$ .

$$\text{由 } t_{1/2} = \frac{P_{A,0}}{2k_p} \text{ 知, } k_p = \frac{P_{A,0}}{2t_{1/2}} = \frac{2.0035 \times 10^3}{2 \times 1175} = 0.8535 \text{ s}^{-1}$$

$$k = k_p (RT)^{-1} = k_p = 0.8535 \text{ s}^{-1}$$

设 A 反应掉了总物质的量为  $x$  则



开始:  $2.0035 \times 10^3 \text{ Pa}$       0

反应掉  $2.0035 \times 10^3 x \text{ Pa}$

结果  $2.0035 \times 10^3 (1-x) \text{ Pa}$      $4.007 \times 10^3 x$

$$\therefore P_{\text{总}} = 2003.5(1-x) + 4007x = 2003.5(1+x) = 2.475 \times 10^3$$

$$\Rightarrow x = 0.235$$

$$\therefore \text{此时 } P_A = 2003.5(1-x) = 2003.5 \times (1-0.235) = 1532.68 \text{ Pa}$$

$$\text{代入一级反应积分式 } \ln \frac{P_{A,0}}{P_A} = k_p \cdot t \quad \text{一级反应时 } k_p = k(RT)^{-1} = k$$

$$\therefore \ln \frac{2.0035 \times 10^3}{1532.68} = 5.9 \times 10^{-4} t \Rightarrow t = 454 \text{ s}$$

$$(3) \therefore \frac{d \ln k}{dT} = \frac{d \ln k}{dT} \text{ 代入阿伦尼乌斯方程微分式:}$$

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} = 6.65 \times 10^{-2} \text{ 代入 } T = 553 \text{ K 代入.}$$

$$E_a = 8.3145 \times 553^2 \times 6.65 \times 10^{-2} = 169.1 \times 10^3 \text{ J/mol}$$

四. (1)

区域	相数	相态	条件自由度
I	1	g	2
II	1	l	2
IV	2	g + l <sub>2</sub>	1
V	2	l <sub>1</sub> + l <sub>2</sub>	1

(2) 由图可知,  $x_B = 0.35$  时, 沸点温度为  $322 \text{ K}$ , 此时有气液两相平衡.

液相组成为  $x_B = 0.1$  (由图知) 气相组成  $y_B = 0.35$

(3) 加热至  $318 \text{ K}$  时, 处于 IV 区中, 则存在气-液两相. 其中  $x_B = 0.2$ ;  $y_B = 0.4$

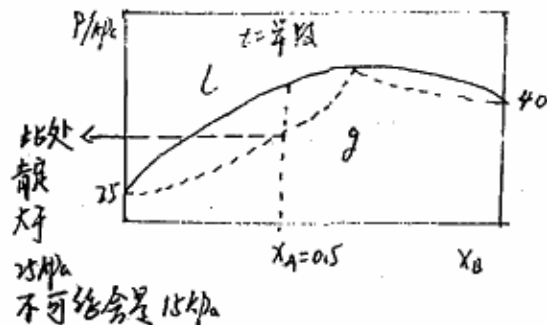
设液相质量为  $m_1$ , 气相质量为  $m_2$

$$\text{则由杠杆规则 } \frac{m_1}{m_2} = \frac{y_B - 0.35}{0.35 - x_B} = \frac{0.1}{0.15} = \frac{2}{3} \quad \text{又 } m_1 + m_2 = 1 \text{ mol}$$

$$m_1 = 0.4 \text{ mol} \quad m_2 = 0.6 \text{ mol}$$

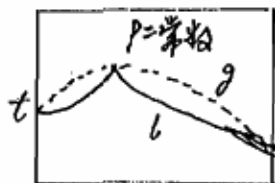


不可能有最大正偏差的情况：



最大负偏差对应的温度-组成图：

故认为 B 正确。



8 D

本题目所给数据与 0.1.2.3 级半衰期关系式比较。

只有二级反应  $t_{1/2} = \frac{1}{K C_{A0}}$  中  $t_{1/2}$  与  $C_{A0}$  成反比。

本题中再由于不涉及  $P_{A0}$  与  $C_{A0}$  的换算计算，故可直接把  $P_{A0}$  认为是  $C_{A0}$ 。

9. A.

简单考虑水底下： $CO_2$  排列方式肯定比  $O_2$  原子的排列方式多。

故  $CO_2$  的混乱度比  $O_2$  的混乱度大。故  $S(CO_2) > S(O_2)$

10. B

本题考查开尔文公式  $\ln \frac{P_r}{P} = \frac{2\gamma M}{P r} \Rightarrow \ln \frac{P_r}{P} = \frac{2\gamma M}{P r R T}$

即可算出  $\frac{P_r}{P} = 1.417$ 。

(需要提醒的是表面张力  $\gamma$  单位应为  $mN \cdot m^{-1}$ ，代入数据时

$\gamma = 0.072 \times 10^3 mN \cdot m^{-1}$ )

11 C

本题考查离子强度计算方法和德拜-休克尔极限公式。

设三种溶液浓度为  $b$  则

$$I(NaCl) = \frac{1}{2} (b \times 1^2 + b \times 1^2) = b$$

$$I(CaCl_2) = \frac{1}{2} (b \times 2^2 + 2b \times 1^2) = 3b$$

$$I(LaCl_3) = \frac{1}{2} (b \times 3^2 + 3b \times 1^2) = 6b$$

分别代入德-休极限公式

$$NaCl: \lg \gamma_1 = -A \times 1 \times 1 \times \sqrt{b} = -A\sqrt{b}$$

$$CaCl_2: \lg \gamma_2 = -A \times 1 \times 2 \times \sqrt{3b} = -A\sqrt{12b}$$

$$LaCl_3: \lg \gamma_3 = -A \times 1 \times 3 \times \sqrt{6b} = -A\sqrt{54b}$$

比较可得  $\gamma_1$  最小。选 C。

注意：能德考研网公式 shop.bucty.com

12. D

本题考拉乌尔定律:

2mol A 和 2mol B 形成理想液体混合物 则  $x_A = x_B = \frac{1}{2}$ 则由拉乌尔定律  $p_A = p_A^* x_A = 90 \times \frac{1}{2} = 45 \text{ kPa}$ 

$$p_B = p_B^* x_B = 30 \times \frac{1}{2} = 15 \text{ kPa}$$

$$\text{则 } p = p_A + p_B = 60 \text{ kPa}$$

$$y_A = \frac{p_A}{p} = \frac{45}{60} = \frac{3}{4} \quad y_B = \frac{p_B}{p} = \frac{15}{60} = \frac{1}{4}$$

13. A

本题考胶体的一些基本概念:

胶体系统分为三类: 1) 溶胶 (传统上又称憎液溶胶) 有三个基本特征:

多相性、高分散性、热力学不稳定性。2) 高分子溶液 (又称亲液溶胶、大分子溶液), 它以分子形式溶于介质中, 分散相和分散介质之间无相界面, 因此为均相的热力学稳定体系。3) 缔合胶体 (又称胶体电解质), 也是一类均相的热力学稳定系统。

胶体系统三大性质:

1. 光学性质: 丁达尔效应 (又称乳光效应, 实质是光的散射)

2. 动力学性质: 1) 布朗运动 2) 扩散 3) 沉降和沉降平衡

3. 电学性质: 电泳、电泳、电动电势、沉降电势。

故选 A

14. B

未排净空气 则  $p_3 = p + p_{\text{空气}}$ 

15. C

二. 解 (1) 过程 A → B

状态 A:  $p_1 = 2p$ ,  $V_1$ ,  $T_A = 546 \text{ K}$ 状态 B:  $p_2 = 2p$ ,  $V_2 = 2V_1$ ,  $T_B = \frac{V_2 T_A}{V_1} = 2T_A = 1092 \text{ K}$ 

$$\Delta U = \int_{T_A}^{T_B} n C_{V,m} dT = \frac{3}{2} R (T_B - T_A) = \frac{3}{2} \times 8.3145 \times 546 = 6810 \text{ J}$$

$$W_1 = \int_{V_1}^{V_2} -p_2 dV = -p_2 (V_2 - V_1) = -p_2 V_1 = -nRT_A = -8.3145 \times 546 = -4540 \text{ J}$$

$$Q = \Delta U - W = 6810 - (-4540) = 11350 \text{ J}$$

$$\Delta S = n C_{p,m} \ln \frac{T_B}{T_A} = \frac{5}{2} R \ln \frac{1092}{546} = 14.4 \text{ J/K}$$

(2) B → C 为恒容过程  $\therefore W_2 = 0$ 状态 C:  $p_1$ ,  $V_2 = 2V_1$ ,  $T_C = T_A = 546 \text{ K}$ 

$$\Delta U = \int_{T_B}^{T_C} n C_{V,m} dT = \frac{3}{2} R (T_C - T_B) = \frac{3}{2} R (546 - 1092) = -6810 \text{ J}$$

$$\therefore Q = \Delta U = -6810 \text{ J}$$

$$\Delta_r G_m^\circ = -zF E^\circ = -2 \times 96485 \times 1.669 = 3.22 \times 10^5 \text{ J/mol}$$

五. (1) 对行反应中:  $K_c = \frac{k_1}{k_{-1}} \therefore k_{-1} = \frac{k_1}{K_c}$

$$k_1 = 10^{(-\frac{2000}{T} + 4)} \quad K_c = 10^{(\frac{2000}{T} - 4)}$$

$$\therefore k_{-1} = \frac{10^{(-\frac{2000}{T} + 4)}}{10^{(\frac{2000}{T} - 4)}} = 10^{(-\frac{2000}{T} + 4 - \frac{2000}{T} + 4)} = 10^{(-\frac{4000}{T} + 8)}$$

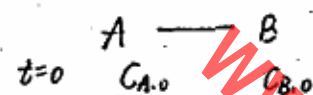
$$\therefore \ln k_{-1} = \ln 10^{(-\frac{4000}{T} + 8)} =$$

$$\lg k_{-1} = -\frac{4000}{T} + 8 = \frac{\ln k_{-1}}{\ln 10} \therefore \ln k_{-1} = \frac{-4000}{T} + 8 \ln 10$$

与阿伦尼乌斯方程  $\ln k_{-1} = -\frac{E_a}{RT} + \ln A$  比较知:

$$4000/\ln 10 = \frac{E_a}{R} \therefore E_a = 4000R/\ln 10 = 7.66 \times 10^4 \text{ J}$$

(2) 400K 时  $\lg K_c = \frac{2000}{400} - 4 = 1 \therefore K_c = 10$



$$K_c = \frac{C_{B,e}}{C_{A,e}} = \frac{C_{A,0} + C_{A,e} - C_{A,e}}{C_{A,e}} = \frac{0.05 + 0.5 - C_{A,e}}{C_{A,e}} = 10$$

$$\Rightarrow C_{A,e} = 0.05 \text{ mol/dm}^3 \quad C_{B,e} = C_{B,0} + C_{A,0} - C_{A,e} = 0.05 + 0.5 - 0.05 = 0.5 \text{ mol/dm}^3$$

六. (1) 证明: 由循环公式:  $(\frac{\partial T}{\partial p})_s \cdot (\frac{\partial p}{\partial s})_T \cdot (\frac{\partial s}{\partial T})_p = -1$

$$\text{得: } (\frac{\partial T}{\partial p})_s = -\frac{(\partial s/\partial p)_T}{(\partial s/\partial T)_p} = \frac{(\frac{\partial V}{\partial T})_p}{(\frac{\partial s}{\partial T})_p} = \frac{(\frac{\partial V}{\partial T})_p}{\frac{C_p}{T}} = \frac{T}{C_p} (\frac{\partial V}{\partial T})_p$$

(2) 对理想气体  $(\frac{\partial V}{\partial T})_p = \frac{nR}{p} \therefore (\frac{\partial T}{\partial p})_s = \frac{nRT}{pC_p}$  ②

理想绝热可逆为恒熵过程:  $\therefore$  对②式积分 (理想由  $p_1, V_1, T_1 \rightarrow p_2, V_2, T_2$ )

$$\int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = \frac{nR}{C_p} \int_{p_1}^{p_2} \frac{dp}{p} \quad \text{即} \quad \ln \frac{T_2}{T_1} = \frac{nR}{C_p} \ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{nR}{C_p} \ln \frac{V_1}{V_2}$$

压缩过程  $V_2 < V_1 \therefore \ln \frac{T_2}{T_1} > 0 \therefore T_2 > T_1$

$\therefore$  温度将升高.

七. 解: (1) 一维简谐振子的振动特征温度  $\Theta_v = \frac{h\nu}{k}$  则  $h\nu = \Theta_v \cdot k$

代入一维简谐振子的振动能级公式中:

$$E_{v,1} = (v + \frac{1}{2})h\nu = (v + \frac{1}{2})\Theta_v \cdot k = \frac{3}{2} \times 801.3 \times 1.381 \times 10^{-23}$$

$$\text{又 } E_{v,1} = kT \therefore T = \frac{3}{2} \times 801.3 = 1201.95 \text{ K}$$

(2)

(3)  $C \rightarrow A$  为恒温可逆过程  $\therefore \Delta U = 0 \quad Q = -W_3 \quad \Delta H = 0$

$$W_3 = \int_{V_2}^{V_1} -p dv = - \int_{V_2}^{V_1} \frac{nRT}{V} dv = -nRT \int_{V_2}^{V_1} \frac{dv}{V} = -nRT \ln(V_1/V_2)$$

$$= -8.3145 \times 546 \times \ln \frac{1}{2} = 3147 \text{ J}$$

$$\therefore Q = -3147 \text{ J} \quad \Delta S = nR \ln \frac{V_1}{V_2} = 8.3145 \times \ln \frac{1}{2} = -5.8 \text{ J/K}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -T\Delta S = 3147 \text{ J}$$

(4)  $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow A$  过程为循环过程  $\therefore \Delta S = 0 \quad \Delta G = 0$

$$W = W_1 + W_2 + W_3 = -4540 + 3147 = -1393 \text{ J}$$

三. (1) 组分数  $C = S - R - R' = 3 - 1 = 2$

相数  $p = 2$

$$\text{自由度数 } F = C - p + 1 = 2 - 2 + 1 = 1$$

(2) 298K 时 压力商  $J_p = (2 \times 10^3 / 100 \times 10^3)^3 = 8 \times 10^{-6} > 10^{-6}$

$$\therefore J_p > K^\ominus(298\text{K})$$

故反应  $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(s) = \text{CuSO}_4(s) + 3\text{H}_2\text{O}(g)$  不能自发进行

$\therefore$  不会发生脱水反应.

(3)  $\Delta_r G_m^\ominus = 0 \quad \therefore \Delta_r H_m^\ominus$  不随温度变化.

由范特霍夫方程:  $\ln \frac{K^\ominus(323\text{K})}{K^\ominus(298\text{K})} = -\frac{\Delta_r H_m^\ominus}{R} \left( \frac{1}{323} - \frac{1}{298} \right)$

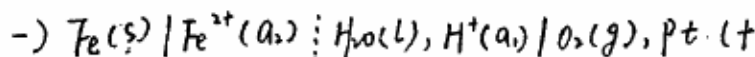
得:  $\ln \frac{10^{-6}}{10^{-4}} = -\frac{\Delta_r H_m^\ominus}{8.3145} \left( \frac{1}{323} - \frac{1}{298} \right) \Rightarrow \Delta_r H_m^\ominus = 1.47 \times 10^5 \text{ J/mol}$

$$\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus(323\text{K}) = -8.3145 \times 323 \times \ln 10^{-4} = 2.47 \times 10^4 \text{ J/mol}$$

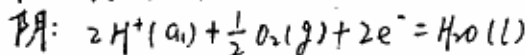
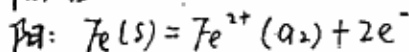
$$\Delta_r S_m^\ominus \text{ 又 } \Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T\Delta_r S_m^\ominus$$

$$\therefore \Delta_r S_m^\ominus = \frac{\Delta_r H_m^\ominus - \Delta_r G_m^\ominus}{T} = \frac{1.47 \times 10^5 - 2.47 \times 10^4}{323} = 378.5 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$$

四. (1) 电池图式如下:



(2) 电极反应:



$$(3) E^\ominus = E^\ominus(\text{H}^+(a_{\text{H}^+}=1) | \text{O}_2(g, p^\ominus), \text{Pt}) - E^\ominus(\text{H}^+(a_{\text{H}^+}=1) | \text{H}_2(g, p^\ominus))$$

$$\therefore E^\ominus(\text{H}^+(a_{\text{H}^+}=1) | \text{H}_2(g, p^\ominus)) = 0$$

$$\therefore E^\ominus(\text{H}^+(a_{\text{H}^+}=1) | \text{O}_2(g, p^\ominus), \text{Pt}) = E^\ominus = 1.229 \text{ V}$$

$$E_2^\ominus = E^\ominus(\text{H}^+(a_{\text{H}^+}=1) | \text{O}_2(g, p^\ominus), \text{Pt}) - E^\ominus(\text{Fe}^{2+}(a_2) | \text{Fe}(s))$$

$$= 1.229 - (-0.440) = 1.669 \text{ V}$$



# 北京化工大学

08-1

2008年 物理化学真题解答

一、选择题:

B C D A A D D A B C

D A C C

二、

解:

$$(1) V_m = \frac{RT}{p} + b$$

$$Z = \frac{pV_m}{RT} = \frac{p(\frac{RT}{p} + b)}{RT} = 1 + \frac{pb}{RT}$$

$$(2) \left(\frac{\partial Z}{\partial p}\right)_T = -\frac{b}{RT} \quad \text{将上式积分:}$$

$$\int_{p_1}^{p_2} dZ = -\frac{b}{RT} \int_{p_1}^{p_2} dp \quad Z_2 - Z_1 = -\frac{b}{RT} (p_2 - p_1)$$

当  $p_2 > p_1$  时

由于  $b > 0$  故右侧  $> 0$   $Z_2 > Z_1$

$$(3) \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{T \left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_p - V_m}{C_p}$$

$$\text{由于 } V_m = \frac{RT}{p} + b$$

$$\text{故 } \left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_p = R/p$$

$$\therefore \text{该式} = \frac{T \cdot R/p - V_m}{C_p} = [C_p V_m - b] / C_p$$

$$= -b / C_p$$

$C_p = 0$ ,  $b > 0$  故  $\mu_J T < 0$

$$\text{三 解: } \Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r G_{m,1}^\ominus + \Delta_r G_{m,2}^\ominus + \Delta_r G_{m,3}^\ominus$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K$$

$$\therefore \Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln (K_1 \cdot K_2 \cdot K_3)$$

北化考研网