

《物理化学》学习资料

(2014年10月)

为了帮助学生更好的学好《物理化学》课程,掌握物理化学的基本原理,学习科学思维方法、培养学生的综合能力及用物理化学原理解决实际问题的能力,选取部分知识点编写的练习题供学生课外学习用。

本学习资料的建议学习方法:将教材读懂并全面系统的进行章节逻辑总结,在对章节知识要点全面理解记忆的基础上,再进行下面基本概念题和综合练习题的学习,通过练习加强对物理化学原理的加深理解和牢固掌握。

(一)热力学部分

一. 学习章节知识要点,系统进行逻辑总结

二. 选择和填空练习题

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

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

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

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

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

2. 下列说法不正确的是

A. 临界温度是气体能够液化的最低温度

B. 临界温度下, 临界压力是气体能够液化的最低压力

C. 同种气体在不同温度时的压缩因子可以大于、小于或等于零

D. 同温度时不同种类气体的压缩因子可以大于、小于或等于零

3. 1mol 单原子理想气体从始态 (p_1, V_1, T_1) 在绝热条件下压缩至终态 (p_2, V_2, T_2) , 则

A. $T_1 > T_2$

B. $T_1 = T_2$

C. $T_1 < T_2$

D. 不能确定

4. 实际气体经不可逆循环, 则

A. $\Delta U = 0, \Delta S > 0$; B. $\Delta U > 0, \Delta S > 0$; C. $\Delta U = 0, \Delta S < 0$; D. $\Delta U = 0, \Delta S = 0$

5. 已知 298 K、100 kPa 时化学反应 $\frac{1}{2}H_2(g) + \frac{1}{2}Cl_2(g) \rightarrow HCl(g)$ 的 $\Delta_r H_m^\ominus = -92.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 则 298 K 时该反应的 $\Delta_r U_m^\ominus =$ C $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

A. > -92.5

B. < -92.5

C. $= -92.5$

D. -90.0

6. 温度为 T 的理想气体等温膨胀时吸热 Q , 所做的功是达到相同终态的最大功的 20%, 则系统的熵变

$\Delta S =$ A.

$\Delta S = \frac{Q}{T} = -\frac{W}{T} = \frac{5Q}{T}$

- A. $\frac{5Q}{T}$ B. $\frac{Q}{5T}$ C. $\frac{Q}{T}$ D. $-\frac{Q}{T}$

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

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

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

8. 通过改变温度测定了不同温度 T 时无水乙醇液体的饱和蒸汽压 p 的数据, 以 $\ln p \sim \frac{1}{T}$ 作图得到一条斜率为 -5122 K 直线, 则无水乙醇液体的摩尔蒸发焓为 $\underline{42.08 \times 10^4} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。(设蒸发焓为常数)

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

- A. 该气体的焓只与温度有关而热力学能不只与温度有关
 B. 该气体的热力学能只与温度有关而焓不只与温度有关
 C. 该气体的热力学能和焓均只与温度有关
 D. 该气体的热力学能和焓均不只与温度有关

10. 对于 $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s$, 下列选项正确的是 \underline{C} : $\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p \stackrel{\text{ident}}{=} -\frac{V}{C_p}$

循环式.

- A. 绝热条件下, 温度随着压力变化的变化率; B. $-\frac{V}{nR}$
 C. 绝热可逆条件下, 温度随着压力变化的变化率; D. $-\frac{V}{C_p}$

11. 理想气体在绝热可逆过程中 $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s$ 的值等于:

- A. $\frac{V}{R}$; B. $\frac{V}{nR}$; C. $\frac{V}{C_p}$;

12. 冰的熔点随着压力降低而 $\underline{\text{升高}}$; 正交硫的熔点随着压力的降低而 $\underline{\text{下降}}$ 。(填上升或下降)

13. 下列说法正确的是 \underline{C} :

- A. 1mol 理想气体从同一始态出发分别经绝热可逆和绝热不可逆过程到相同体积时 W 相等
 B. 1mol 两气体分别遵循 $pV_m = C$ 和 $p(V_m - \alpha) = C$ (α 为常数), 等温可逆由 $V_1 \rightarrow V_2$ 时 ΔU 相等
 C. 某气体分别经节流膨胀和等外压绝热膨胀过程, 温度由 $T_1 \rightarrow T_2$, 系统的 ΔH 相等
 D. 始终态确定后, 某实际气态经历等温过程的 ΔA 和 ΔG 相等

14. 从热力学基本关系式可导出 $\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_r = \underline{B}$ 。

- A. $\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T$ B. $\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p$ C. $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$ D. $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p$

$$\Delta S = nC_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1} - nR \ln \frac{p_2}{p_1}$$

15. 1mol 理想气体从 $p_1=0.5\text{MPa}$ 节流膨胀到 $p_2=0.1\text{MPa}$ 时的熵变为 $\Delta S = -nR \ln \frac{p_2}{p_1} = 13.38 \text{ J/K}$

16. 对封闭系统, 下列自发性判据不正确的是 C。

A. 等温且 $W=0$ 的过程: $\Delta A \leq W$ 体积

B. 等温等压且 $W=0$ 的过程: $\Delta G \leq 0$

C. 任意过程: $\Delta S_{\text{隔离}} = \Delta S_{\text{系统}} + \Delta S_{\text{环境}} \leq 0$

D. 恒熵恒容过程: $\Delta U \leq W$

17. 在 101.325kPa 条件下, 将 1mol $\text{H}_2\text{O(l)}$ 从 25°C 加热至 110°C 的 $\text{H}_2\text{O(g)}$, 判断该过程自发性可用下列哪个判据:

恒温恒压 $\Delta A \leq W$

绝热 $\Delta G \leq W$

非绝热恒压 $\Delta S(\text{绝热})$

D. $\Delta S(\text{隔离})$

A. ΔA

B. $\Delta G \leq W$

C. $\Delta S(\text{绝热})$

D. $\Delta S(\text{隔离})$

三、简答题

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

$$Z = \frac{pV_m}{RT} = \frac{10.086 \times 10^6 \times 0.26 \times 10^{-3}}{200 \times 8.314} = 1.577 > 1$$

2. 简要说明如何利用熵函数判断封闭系统发生变化的方向性。

3. 以水的液 \rightarrow 气相变为例, 举一不可逆相变化的实例(温度和压力要标明具体数据), 用公式表示该相变化过程的 Q 、 W 、 ΔU 、 ΔH , 设计的过程用框图表示(不用计算具体数值)。

$$\left[\frac{\partial(G/T)}{\partial T} \right]_p = -\frac{H}{T^2}$$

4. 已知偏摩尔吉布斯函数与偏摩尔焓之间的关系式: $\left[\frac{\partial(G_R/T)}{\partial T} \right]_p = -\frac{H_R}{T^2}$, 证明理想液态混合物混合过程的 $\Delta_{\text{mix}} H = 0$ 。

$$H_2 = G_B \left(\frac{\partial G_B}{\partial T} \right)_p + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial G_B}{\partial T} \right)_p = \frac{(G_B + T^2)}{T^2} = -\frac{H_B}{T^2}$$

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

始、终态相同, 状态函数相同

6. 证明理想气体和满足 $pV_m = RT + ap$ (a 为大于 0 的常数) 的 $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = ?$ 及 $\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = ?$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p = -\frac{a}{V_m^2}$$

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

7. 某气体的状态方程为 $\left(p + \frac{a}{V_m^2} \right) V_m = RT$ 。

(1) 推导该气体的 $\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{p}{V_m}$

(2) 推导 1mol 该气体等温时体积由 V_1 膨胀至 V_2 时的 ΔS 。 $dS = \left(\frac{p}{V_m} dV \right)_T$ 积分 $\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$

8. 试证明: 对纯物质单相封闭系统有:

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

(2) 利用(1)题结论证明, 理想气体经绝热可逆压缩后温度将升高。 $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{nR}{p}$ $\therefore \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = \frac{1}{C_p} > 0$

四、综合计算题

1. 右图中两条线曲线分别为 $T_1=300 \text{ K}$ 和 $T_2=600 \text{ K}$ 时的等温可逆线。现有 1mol 单原子理想气体分别经历

如下四个过程从状态 1($p_1=200\text{kPa}$, V_1)变化到状态 2($p_2=100\text{kPa}$, V_2):

①由状态 1→A(p_A , V_1 , T_2)→状态 2;

②由状态 1→B(p_1 , V_B , T_2)→状态 2;

③由状态 1→C(p_2 , V_C , T_1)→状态 2;

④由状态 1→D(p_D , V_2 , T_1)→状态 2;

计算: 1. $A \rightarrow B$. $W = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV$

(1) 四个过程由状态 1→状态 2 的系统的 ΔU , ΔH ;

(2) 过程①和过程②的 ΔS 系统;

(3) 系统经绝热过程由状态 1→状态 2 的 ΔU , ΔH , ΔS , 由计算结果说明该过程的可逆性;

(4) 比较 $|W_{1 \rightarrow A \rightarrow B \rightarrow 2}|$ 与 $|W_{1 \rightarrow C \rightarrow D \rightarrow 2}|$ 的大小。

2. 1mol 双原子理想气体进行如下过程:

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

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

③由状态 A $T_1=298.15\text{K}$, $V_1=24.46\text{dm}^3$, 经节流膨胀到 $p_2=50.66\text{kPa}$ 的状态 D;

计算: 1. $T_1, p_1, T_2, p_2, V_1, V_2, T_3, p_3, V_3, p_4, V_4, T_4, p_4, V_4, T_5, p_5, V_5, p_6, V_6, T_6, p_6, V_6, T_7, p_7, V_7, p_8, V_8, T_8, p_8, V_8, T_9, p_9, V_9, p_{10}, V_{10}, T_{11}, p_{11}, V_{11}, p_{12}, V_{12}, T_{13}, p_{13}, V_{13}, p_{14}, V_{14}, T_{15}, p_{15}, V_{15}, p_{16}, V_{16}, T_{17}, p_{17}, V_{17}, p_{18}, V_{18}, T_{19}, p_{19}, V_{19}, p_{20}, V_{20}, T_{21}, p_{21}, V_{21}, p_{22}, V_{22}, T_{23}, p_{23}, V_{23}, p_{24}, V_{24}, T_{25}, p_{25}, V_{25}, p_{26}, V_{26}, T_{27}, p_{27}, V_{27}, p_{28}, V_{28}, T_{29}, p_{29}, V_{29}, p_{30}, V_{30}, T_{31}, p_{31}, V_{31}, p_{32}, V_{32}, T_{33}, p_{33}, V_{33}, p_{34}, V_{34}, T_{35}, p_{35}, V_{35}, p_{36}, V_{36}, T_{37}, p_{37}, V_{37}, p_{38}, V_{38}, T_{39}, p_{39}, V_{39}, p_{40}, V_{40}, T_{41}, p_{41}, V_{41}, p_{42}, V_{42}, T_{43}, p_{43}, V_{43}, p_{44}, V_{44}, T_{45}, p_{45}, V_{45}, p_{46}, V_{46}, T_{47}, p_{47}, V_{47}, p_{48}, V_{48}, T_{49}, p_{49}, V_{49}, p_{50}, V_{50}, T_{51}, p_{51}, V_{51}, p_{52}, V_{52}, T_{53}, p_{53}, V_{53}, p_{54}, V_{54}, T_{55}, p_{55}, V_{55}, p_{56}, V_{56}, T_{57}, p_{57}, V_{57}, p_{58}, V_{58}, T_{59}, p_{59}, V_{59}, p_{60}, V_{60}, T_{61}, p_{61}, V_{61}, p_{62}, V_{62}, T_{63}, p_{63}, V_{63}, p_{64}, V_{64}, T_{65}, p_{65}, V_{65}, p_{66}, V_{66}, T_{67}, p_{67}, V_{67}, p_{68}, V_{68}, T_{69}, p_{69}, V_{69}, p_{70}, V_{70}, T_{71}, p_{71}, V_{71}, p_{72}, V_{72}, T_{73}, p_{73}, V_{73}, p_{74}, V_{74}, T_{75}, p_{75}, V_{75}, p_{76}, V_{76}, T_{77}, p_{77}, V_{77}, p_{78}, V_{78}, T_{79}, p_{79}, V_{79}, p_{80}, V_{80}, T_{81}, p_{81}, V_{81}, p_{82}, V_{82}, T_{83}, p_{83}, V_{83}, p_{84}, V_{84}, T_{85}, p_{85}, V_{85}, p_{86}, V_{86}, T_{87}, p_{87}, V_{87}, p_{88}, V_{88}, T_{89}, p_{89}, V_{89}, p_{90}, V_{90}, T_{91}, p_{91}, V_{91}, p_{92}, V_{92}, T_{93}, p_{93}, V_{93}, p_{94}, V_{94}, T_{95}, p_{95}, V_{95}, p_{96}, V_{96}, T_{97}, p_{97}, V_{97}, p_{98}, V_{98}, T_{99}, p_{99}, V_{99}, p_{100}, V_{100}, T_{101}, p_{101}, V_{101}, p_{102}, V_{102}, T_{103}, p_{103}, V_{103}, p_{104}, V_{104}, T_{105}, p_{105}, V_{105}, p_{106}, V_{106}, T_{107}, p_{107}, V_{107}, p_{108}, V_{108}, T_{109}, p_{109}, V_{109}, p_{110}, V_{110}, T_{111}, p_{111}, V_{111}, p_{112}, V_{112}, T_{113}, p_{113}, V_{113}, p_{114}, V_{114}, T_{115}, p_{115}, V_{115}, p_{116}, V_{116}, T_{117}, p_{117}, V_{117}, p_{118}, V_{118}, T_{119}, p_{119}, V_{119}, p_{120}, V_{120}, T_{121}, p_{121}, V_{121}, p_{122}, V_{122}, T_{123}, p_{123}, V_{123}, p_{124}, V_{124}, T_{125}, p_{125}, V_{125}, p_{126}, V_{126}, T_{127}, p_{127}, V_{127}, p_{128}, V_{128}, T_{129}, p_{129}, V_{129}, p_{130}, V_{130}, T_{131}, p_{131}, V_{131}, p_{132}, V_{132}, T_{133}, p_{133}, V_{133}, p_{134}, V_{134}, T_{135}, p_{135}, V_{135}, p_{136}, V_{136}, T_{137}, p_{137}, V_{137}, p_{138}, V_{138}, T_{139}, p_{139}, V_{139}, p_{140}, V_{140}, T_{141}, p_{141}, V_{141}, p_{142}, V_{142}, T_{143}, p_{143}, V_{143}, p_{144}, V_{144}, T_{145}, p_{145}, V_{145}, p_{146}, V_{146}, T_{147}, p_{147}, V_{147}, p_{148}, V_{148}, T_{149}, p_{149}, V_{149}, p_{150}, V_{150}, T_{151}, p_{151}, V_{151}, p_{152}, V_{152}, T_{153}, p_{153}, V_{153}, p_{154}, V_{154}, T_{155}, p_{155}, V_{155}, p_{156}, V_{156}, T_{157}, p_{157}, V_{157}, p_{158}, V_{158}, T_{159}, p_{159}, V_{159}, p_{160}, V_{160}, T_{161}, p_{161}, V_{161}, p_{162}, V_{162}, T_{163}, p_{163}, V_{163}, p_{164}, V_{164}, T_{165}, p_{165}, V_{165}, p_{166}, V_{166}, T_{167}, p_{167}, V_{167}, p_{168}, V_{168}, T_{169}, p_{169}, V_{169}, p_{170}, V_{170}, T_{171}, p_{171}, V_{171}, p_{172}, V_{172}, T_{173}, p_{173}, V_{173}, p_{174}, V_{174}, T_{175}, p_{175}, V_{175}, p_{176}, V_{176}, T_{177}, p_{177}, V_{177}, p_{178}, V_{178}, T_{179}, p_{179}, V_{179}, p_{180}, V_{180}, T_{181}, p_{181}, V_{181}, p_{182}, V_{182}, T_{183}, p_{183}, V_{183}, p_{184}, V_{184}, T_{185}, p_{185}, V_{185}, p_{186}, V_{186}, T_{187}, p_{187}, V_{187}, p_{188}, V_{188}, T_{189}, p_{189}, V_{189}, p_{190}, V_{190}, T_{191}, p_{191}, V_{191}, p_{192}, V_{192}, T_{193}, p_{193}, V_{193}, p_{194}, V_{194}, T_{195}, p_{195}, V_{195}, p_{196}, V_{196}, T_{197}, p_{197}, V_{197}, p_{198}, V_{198}, T_{199}, p_{199}, V_{199}, p_{200}, V_{200}, T_{201}, p_{201}, V_{201}, p_{202}, V_{202}, T_{203}, p_{203}, V_{203}, p_{204}, V_{204}, T_{205}, p_{205}, V_{205}, p_{206}, V_{206}, T_{207}, p_{207}, V_{207}, p_{208}, V_{208}, T_{209}, p_{209}, V_{209}, p_{210}, V_{210}, T_{211}, p_{211}, V_{211}, p_{212}, V_{212}, T_{213}, p_{213}, V_{213}, p_{214}, V_{214}, T_{215}, p_{215}, V_{215}, p_{216}, V_{216}, T_{217}, p_{217}, V_{217}, p_{218}, V_{218}, T_{219}, p_{219}, V_{219}, p_{220}, V_{220}, T_{221}, p_{221}, V_{221}, p_{222}, V_{222}, T_{223}, p_{223}, V_{223}, p_{224}, V_{224}, T_{225}, p_{225}, V_{225}, p_{226}, V_{226}, T_{227}, p_{227}, V_{227}, p_{228}, V_{228}, T_{229}, p_{229}, V_{229}, p_{230}, V_{230}, T_{231}, p_{231}, V_{231}, p_{232}, V_{232}, T_{233}, p_{233}, V_{233}, p_{234}, V_{234}, T_{235}, p_{235}, V_{235}, p_{236}, V_{236}, T_{237}, p_{237}, V_{237}, p_{238}, V_{238}, T_{239}, p_{239}, V_{239}, p_{240}, V_{240}, T_{241}, p_{241}, V_{241}, p_{242}, V_{242}, T_{243}, p_{243}, V_{243}, p_{244}, V_{244}, T_{245}, p_{245}, V_{245}, p_{246}, V_{246}, T_{247}, p_{247}, V_{247}, p_{248}, V_{248}, T_{249}, p_{249}, V_{249}, p_{250}, V_{250}, T_{251}, p_{251}, V_{251}, p_{252}, V_{252}, T_{253}, p_{253}, V_{253}, p_{254}, V_{254}, T_{255}, p_{255}, V_{255}, p_{256}, V_{256}, T_{257}, p_{257}, V_{257}, p_{258}, V_{258}, T_{259}, p_{259}, V_{259}, p_{260}, V_{260}, T_{261}, p_{261}, V_{261}, p_{262}, V_{262}, T_{263}, p_{263}, V_{263}, p_{264}, V_{264}, T_{265}, p_{265}, V_{265}, p_{266}, V_{266}, T_{267}, p_{267}, V_{267}, p_{268}, V_{268}, T_{269}, p_{269}, V_{269}, p_{270}, V_{270}, T_{271}, p_{271}, V_{271}, p_{272}, V_{272}, T_{273}, p_{273}, V_{273}, p_{274}, V_{274}, T_{275}, p_{275}, V_{275}, p_{276}, V_{276}, T_{277}, p_{277}, V_{277}, p_{278}, V_{278}, T_{279}, p_{279}, V_{279}, p_{280}, V_{280}, T_{281}, p_{281}, V_{281}, p_{282}, V_{282}, T_{283}, p_{283}, V_{283}, p_{284}, V_{284}, T_{285}, p_{285}, V_{285}, p_{286}, V_{286}, T_{287}, p_{287}, V_{287}, p_{288}, V_{288}, T_{289}, p_{289}, V_{289}, p_{290}, V_{290}, T_{291}, p_{291}, V_{291}, p_{292}, V_{292}, T_{293}, p_{293}, V_{293}, p_{294}, V_{294}, T_{295}, p_{295}, V_{295}, p_{296}, V_{296}, T_{297}, p_{297}, V_{297}, p_{298}, V_{298}, T_{299}, p_{299}, V_{299}, p_{300}, V_{300}, T_{301}, p_{301}, V_{301}, p_{302}, V_{302}, T_{303}, p_{303}, V_{303}, p_{304}, V_{304}, T_{305}, p_{305}, V_{305}, p_{306}, V_{306}, T_{307}, p_{307}, V_{307}, p_{308}, V_{308}, T_{309}, p_{309}, V_{309}, p_{310}, V_{310}, T_{311}, p_{311}, V_{311}, p_{312}, V_{312}, T_{313}, p_{313}, V_{313}, p_{314}, V_{314}, T_{315}, p_{315}, V_{315}, p_{316}, V_{316}, T_{317}, p_{317}, V_{317}, p_{318}, V_{318}, T_{319}, p_{319}, V_{319}, p_{320}, V_{320}, T_{321}, p_{321}, V_{321}, p_{322}, V_{322}, T_{323}, p_{323}, V_{323}, p_{324}, V_{324}, T_{325}, p_{325}, V_{325}, p_{326}, V_{326}, T_{327}, p_{327}, V_{327}, p_{328}, V_{328}, T_{329}, p_{329}, V_{329}, p_{330}, V_{330}, T_{331}, p_{331}, V_{331}, p_{332}, V_{332}, T_{333}, p_{333}, V_{333}, p_{334}, V_{334}, T_{335}, p_{335}, V_{335}, p_{336}, V_{336}, T_{337}, p_{337}, V_{337}, p_{338}, V_{338}, T_{339}, p_{339}, V_{339}, p_{340}, V_{340}, T_{341}, p_{341}, V_{341}, p_{342}, V_{342}, T_{343}, p_{343}, V_{343}, p_{344}, V_{344}, T_{345}, p_{345}, V_{345}, p_{346}, V_{346}, T_{347}, p_{347}, V_{347}, p_{348}, V_{348}, T_{349}, p_{349}, V_{349}, p_{350}, V_{350}, T_{351}, p_{351}, V_{351}, p_{352}, V_{352}, T_{353}, p_{353}, V_{353}, p_{354}, V_{354}, T_{355}, p_{355}, V_{355}, p_{356}, V_{356}, T_{357}, p_{357}, V_{357}, p_{358}, V_{358}, T_{359}, p_{359}, V_{359}, p_{360}, V_{360}, T_{361}, p_{361}, V_{361}, p_{362}, V_{362}, T_{363}, p_{363}, V_{363}, p_{364}, V_{364}, T_{365}, p_{365}, V_{365}, p_{366}, V_{366}, T_{367}, p_{367}, V_{367}, p_{368}, V_{368}, T_{369}, p_{369}, V_{369}, p_{370}, V_{370}, T_{371}, p_{371}, V_{371}, p_{372}, V_{372}, T_{373}, p_{373}, V_{373}, p_{374}, V_{374}, T_{375}, p_{375}, V_{375}, p_{376}, V_{376}, T_{377}, p_{377}, V_{377}, p_{378}, V_{378}, T_{379}, p_{379}, V_{379}, p_{380}, V_{380}, T_{381}, p_{381}, V_{381}, p_{382}, V_{382}, T_{383}, p_{383}, V_{383}, p_{384}, V_{384}, T_{385}, p_{385}, V_{385}, p_{386}, V_{386}, T_{387}, p_{387}, V_{387}, p_{388}, V_{388}, T_{389}, p_{389}, V_{389}, p_{390}, V_{390}, T_{391}, p_{391}, V_{391}, p_{392}, V_{392}, T_{393}, p_{393}, V_{393}, p_{394}, V_{394}, T_{395}, p_{395}, V_{395}, p_{396}, V_{396}, T_{397}, p_{397}, V_{397}, p_{398}, V_{398}, T_{399}, p_{399}, V_{399}, p_{400}, V_{400}, T_{401}, p_{401}, V_{401}, p_{402}, V_{402}, T_{403}, p_{403}, V_{403}, p_{404}, V_{404}, T_{405}, p_{405}, V_{405}, p_{406}, V_{406}, T_{407}, p_{407}, V_{407}, p_{408}, V_{408}, T_{409}, p_{409}, V_{409}, p_{410}, V_{410}, T_{411}, p_{411}, V_{411}, p_{412}, V_{412}, T_{413}, p_{413}, V_{413}, p_{414}, V_{414}, T_{415}, p_{415}, V_{415}, p_{416}, V_{416}, T_{417}, p_{417}, V_{417}, p_{418}, V_{418}, T_{419}, p_{419}, V_{419}, p_{420}, V_{420}, T_{421}, p_{421}, V_{421}, p_{422}, V_{422}, T_{423}, p_{423}, V_{423}, p_{424}, V_{424}, T_{425}, p_{425}, V_{425}, p_{426}, V_{426}, T_{427}, p_{427}, V_{427}, p_{428}, V_{428}, T_{429}, p_{429}, V_{429}, p_{430}, V_{430}, T_{431}, p_{431}, V_{431}, p_{432}, V_{432}, T_{433}, p_{433}, V_{433}, p_{434}, V_{434}, T_{435}, p_{435}, V_{435}, p_{436}, V_{436}, T_{437}, p_{437}, V_{437}, p_{438}, V_{438}, T_{439}, p_{439}, V_{439}, p_{440}, V_{440}, T_{441}, p_{441}, V_{441}, p_{442}, V_{442}, T_{443}, p_{443}, V_{443}, p_{444}, V_{444}, T_{445}, p_{445}, V_{445}, p_{446}, V_{446}, T_{447}, p_{447}, V_{447}, p_{448}, V_{448}, T_{449}, p_{449}, V_{449}, p_{450}, V_{450}, T_{451}, p_{451}, V_{451}, p_{452}, V_{452}, T_{453}, p_{453}, V_{453}, p_{454}, V_{454}, T_{455}, p_{455}, V_{455}, p_{456}, V_{456}, T_{457}, p_{457}, V_{457}, p_{458}, V_{458}, T_{459}, p_{459}, V_{459}, p_{460}, V_{460}, T_{461}, p_{461}, V_{461}, p_{462}, V_{462}, T_{463}, p_{463}, V_{463}, p_{464}, V_{464}, T_{465}, p_{465}, V_{465}, p_{466}, V_{466}, T_{467}, p_{467}, V_{467}, p_{468}, V_{468}, T_{469}, p_{469}, V_{469}, p_{470}, V_{470}, T_{471}, p_{471}, V_{471}, p_{472}, V_{472}, T_{473}, p_{473}, V_{473}, p_{474}, V_{474}, T_{475}, p_{475}, V_{475}, p_{476}, V_{476}, T_{477}, p_{477}, V_{477}, p_{478}, V_{478}, T_{479}, p_{479}, V_{479}, p_{480}, V_{480}, T_{481}, p_{481}, V_{481}, p_{482}, V_{482}, T_{483}, p_{483}, V_{483}, p_{484}, V_{484}, T_{485}, p_{485}, V_{485}, p_{486}, V_{486}, T_{487}, p_{487}, V_{487}, p_{488}, V_{488}, T_{489}, p_{489}, V_{489}, p_{490}, V_{490}, T_{491}, p_{491}, V_{491}, p_{492}, V_{492}, T_{493}, p_{493}, V_{493}, p_{494}, V_{494}, T_{495}, p_{495}, V_{495}, p_{496}, V_{496}, T_{497}, p_{497}, V_{497}, p_{498}, V_{498}, T_{499}, p_{499}, V_{499}, p_{500}, V_{500}, T_{501}, p_{501}, V_{501}, p_{502}, V_{502}, T_{503}, p_{503}, V_{503}, p_{504}, V_{504}, T_{505}, p_{505}, V_{505}, p_{506}, V_{506}, T_{507}, p_{507}, V_{507}, p_{508}, V_{508}, T_{509}, p_{509}, V_{509}, p_{510}, V_{510}, T_{511}, p_{511}, V_{511}, p_{512}, V_{512}, T_{513}, p_{513}, V_{513}, p_{514}, V_{514}, T_{515}, p_{515}, V_{515}, p_{516}, V_{516}, T_{517}, p_{517}, V_{517}, p_{518}, V_{518}, T_{519}, p_{519}, V_{519}, p_{520}, V_{520}, T_{521}, p_{521}, V_{521}, p_{522}, V_{522}, T_{523}, p_{523}, V_{523}, p_{524}, V_{524}, T_{525}, p_{525}, V_{525}, p_{526}, V_{526}, T_{527}, p_{527}, V_{527}, p_{528}, V_{528}, T_{529}, p_{529}, V_{529}, p_{530}, V_{530}, T_{531}, p_{531}, V_{531}, p_{532}, V_{532}, T_{533}, p_{533}, V_{533}, p_{534}, V_{534}, T_{535}, p_{535}, V_{535}, p_{536}, V_{536}, T_{537}, p_{537}, V_{537}, p_{538}, V_{538}, T_{539}, p_{539}, V_{539}, p_{540}, V_{540}, T_{541}, p_{541}, V_{541}, p_{542}, V_{542}, T_{543}, p_{543}, V_{543}, p_{544}, V_{544}, T_{545}, p_{545}, V_{545}, p_{546}, V_{546}, T_{547}, p_{547}, V_{547}, p_{548}, V_{548}, T_{549}, p_{549}, V_{549}, p_{550}, V_{550}, T_{551}, p_{551}, V_{551}, p_{552}, V_{552}, T_{553}, p_{553}, V_{553}, p_{554}, V_{554}, T_{555}, p_{555}, V_{555}, p_{556}, V_{556}, T_{557}, p_{557}, V_{557}, p_{558}, V_{558}, T_{559}, p_{559}, V_{559}, p_{560}, V_{560}, T_{561}, p_{561}, V_{561}, p_{562}, V_{562}, T_{563}, p_{563}, V_{563}, p_{564}, V_{564}, T_{565}, p_{565}, V_{565}, p_{566}, V_{566}, T_{567}, p_{567}, V_{567}, p_{568}, V_{568}, T_{569}, p_{569}, V_{569}, p_{570}, V_{570}, T_{571}, p_{571}, V_{571}, p_{572}, V_{572}, T_{573}, p_{573}, V_{573}, p_{574}, V_{574}, T_{575}, p_{575}, V_{575}, p_{576}, V_{576}, T_{577}, p_{577}, V_{577}, p_{578}, V_{578}, T_{579}, p_{579}, V_{579}, p_{580}, V_{580}, T_{581}, p_{581}, V_{581}, p_{582}, V_{582}, T_{583}, p_{583}, V_{583}, p_{584}, V_{584}, T_{585}, p_{585}, V_{585}, p_{586}, V_{586}, T_{587}, p_{587}, V_{587}, p_{588}, V_{588}, T_{589}, p_{589}, V_{589}, p_{590}, V_{590}, T_{591}, p_{591}, V_{591}, p_{592}, V_{592}, T_{593}, p_{593}, V_{593}, p_{594}, V_{594}, T_{595}, p_{595}, V_{595}, p_{596}, V_{596}, T_{597}, p_{597}, V_{597}, p_{598}, V_{598}, T_{599}, p_{599}, V_{599}, p_{600}, V_{600}, T_{601}, p_{601}, V_{601}, p_{602}, V_{602}, T_{603}, p_{603}, V_{603}, p_{604}, V_{604}, T_{605}, p_{605}, V_{605}, p_{606}, V_{606}, T_{607}, p_{607}, V_{607}, p_{608}, V_{608}, T_{609}, p_{609}, V_{609}, p_{610}, V_{610}, T_{611}, p_{611}, V_{611}, p_{612}, V_{612}, T_{613}, p_{613}, V_{613}, p_{614}, V_{614}, T_{615}, p_{615}, V_{615}, p_{616}, V_{616}, T_{617}, p_{617}, V_{617}, p_{618}, V_{618}, T_{619}, p_{619}, V_{619}, p_{620}, V_{620}, T_{621}, p_{621}, V_{621}, p_{622}, V_{622}, T_{623}, p_{623}, V_{623}, p_{624}, V_{624}, T_{625}, p_{625}, V_{625}, p_{626}, V_{626}, T_{627}, p_{627}, V_{627}, p_{628}, V_{628}, T_{629}, p_{629}, V_{629}, p_{630}, V_{630}, T_{631}, p_{631}, V_{631}, p_{632}, V_{632}, T_{633}, p_{633}, V_{633}, p_{634}, V_{634}, T_{635}, p_{635}, V_{635}, p_{636}, V_{636}, T_{637}, p_{637}, V_{637}, p_{638}, V_{638}, T_{639}, p_{639}, V_{639}, p_{640}, V_{640}, T_{641}, p_{641}, V_{641}, p_{642}, V_{642}, T_{643}, p_{643}, V_{643}, p_{644}, V_{644}, T_{645}, p_{645}, V_{645}, p_{646}, V_{646}, T_{647}, p_{647}, V_{647}, p_{648}, V_{648}, T_{649}, p_{649}, V_{649}, p_{650}, V_{650}, T_{651}, p_{651}, V_{651}, p_{652}, V_{652}, T_{653}, p_{653}, V_{653}, p_{654}, V_{654}, T_{655}, p_{655}, V_{655}, p_{656}, V_{656}, T_{657}, p_{657}, V_{657}, p_{658}, V_{658}, T_{659}, p_{659}, V_{659}, p_{660}, V_{660}, T_{661}, p_{661}, V_{661}, p_{662}, V_{662}, T_{663}, p_{663}, V_{663}, p_{664}, V_{664}, T_{665}, p_{665}, V_{665}, p_{666}, V_{666}, T_{667}, p_{667}, V_{667}, p_{668}, V_{668}, T_{669}, p_{669}, V_{669}, p_{670}, V_{670}, T_{671}, p_{671}, V_{671}, p_{672}, V_{672}, T_{673}, p_{673}, V_{673}, p_{674}, V_{674}, T_{675}, p_{675}, V_{675}, p_{676}, V_{676}, T_{677}, p_{677}, V_{677}, p_{678}, V_{678}, T_{679}, p_{679}, V_{679}, p_{680}, V_{680}, T_{681}, p_{681}, V_{681}, p_{682}, V_{682}, T_{683}, p_{683}, V_{683}, p_{684}, V_{684}, T_{685}, p_{685}, V_{685}, p_{686}, V_{686}, T_{687}, p_{687}, V_{687}, p_{688}, V_{688}, T_{689}, p_{689}, V_{689}, p_{690}, V_{690}, T_{691}, p_{691}, V_{691}, p_{692}, V_{692}, T_{693}, p_{693}, V_{693}, p_{694}, V_{694}, T_{695}, p_{695}, V_{695}, p_{696}, V_{696}, T_{697}, p_{697}, V_{697}, p_{698}, V_{698}, T_{699}, p_{699}, V_{699}, p_{700}, V_{700}, T_{701}, p_{701}, V_{701}, p_{702}, V_{702}, T_{703}, p_{703}, V_{703}, p_{704}, V_{704}, T_{705}, p_{705}, V_{705}, p_{706}, V_{706}, T_{707}, p_{707}, V_{707}, p_{708}, V_{708}, T_{709}, p_{709}, V_{709}, p_{710}, V_{710}, T_{711}, p_{711}, V_{711}, p_{712}, V_{712}, T_{713}, p_{713}, V_{713}, p_{714}, V_{714}, T_{715}, p_{715}, V_{715}, p_{716}, V_{716}, T_{717}, p_{717}, V_{717}, p_{718}, V_{718}, T_{719}, p_{719}, V_{719}, p_{720}, V_{720}, T_{721}, p_{721}, V_{721}, p_{722}, V_{722}, T_{723}, p_{723}, V_{723}, p_{724}, V_{724}, T_{725}, p_{725}, V_{725}, p_{726}, V_{726}, T_{727}, p_{727}, V_{727}, p_{728}, V_{728}, T_{729}, p_{729}, V_{729}, p_{730}, V_{730}, T_{731}, p_{731}, V_{731}, p_{732}, V_{732}, T_{733}, p_{733}, V_{733}, p_{734}, V_{734}, T_{735}, p_{735}, V_{735}, p_{736}, V_{736}, T_{737}, p_{737}, V_{737}, p_{738}, V_{738}, T_{739}, p_{739}, V_{739}, p_{740}, V_{740}, T_{741}, p_{741}, V_{741}, p_{742}, V_{742}, T_{743}, p_{743}, V_{743}, p_{744}, V_{744}, T_{745}, p_{745}, V_{745}, p_{746}, V_{746}, T_{747}, p_{747}, V_{747}, p_{748}, V_{748}, T_{749}, p_{749}, V_{749}, p_{750}, V_{750}, T_{751}, p_{751}, V_{751}, p_{752}, V_{752}, T_{753}, p_{753}, V_{753}, p_{754}, V_{754}, T_{755}, p_{755}, V_{755}, p_{756}, V_{756}, T_{757}, p_{757}, V_{757}, p_{758}, V_{758}, T_{759}, p_{759}, V_{759}, p$

变 $\Delta_r S_m^\ominus = 182.4 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。已知下列物质的标准熵：

$$W = 0$$

	$\text{CO}_2(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$\text{O}_2(\text{g})$
$S_m^\ominus / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	213.74	69.91	205.14

(1) 计算 298K 时 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{s})$ 的标准熵 S_m^\ominus : $288.66 \text{ J} / (\text{K} \cdot \text{mol})$ $\Delta_r S_m^\ominus = \sum \nu_B S_m^\ominus$

(2) 计算 298K 时 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{s})$ 的标准摩尔燃烧焓 $\Delta_c H_m^\ominus$: $= \text{恒容} + \Delta(PV) = -2808 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
 $\Delta U = W + Q$ $\Delta U = \frac{P_1 V_1 - P_2 V_2}{\gamma - 1}$

(3) 计算 298K 时利用上述反应所能得到的最大功 W_{\max} : $= \Delta A = \Delta U - T \Delta S = \Delta U - T \Delta S$

6. 某真实气体符合下列状态方程：

$$= -2862.36 \text{ kJ/mol}$$

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

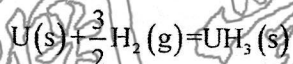
试证明：(1) 该真实气体的热力学能 U 和 C_V 与体积变化无关，只是温度的函数。

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0 \quad \left[\frac{\partial \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)}{\partial V} \right] = 0$$

(2) 该气体的焦耳-汤姆逊系数 $\mu_{J-T} \leq 0$ 。

$$\text{循环式} \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = - \frac{\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T}{\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p} = - \frac{T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + V}{C_p} = -\alpha \kappa$$

7. 有化学反应：



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

$$\ln \left(\frac{p}{p_a} \right) = 69.32 - \frac{1.464 \times 10^4}{T/\text{K}} - 5.65 \ln(T/\text{K}) \quad \frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_r H_m}{RT^2} = \frac{d \left(\frac{3}{2} \ln(p/p_a) \right)}{dT}$$

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

$$\therefore \Delta_r H_m$$

(2) 计算上述反应的标准热容差。

$$\text{可通过证明} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0$$

8. 某气体状态方程为 $pV = n(RT + Bp)$ ，其中 B 为大于零的常数，始态为 p_1, T_1 ，该气体经绝热向真空膨胀 $\Delta U = 0$ 膨胀后终态压力为 p_2 ，试证明该过程的 $\Delta H = nB(p_2 - p_1)$ 。
 $\Delta H = \Delta U - \Delta(PV) = nR\Delta T - nB(p_2 - p_1)$

9. 1 mol 单原子分子理想气体，从始态 $p_1 = 202.65 \text{ kPa}$ ， $T_1 = 273 \text{ K}$ 沿着 $p/V = \text{常数}$ 的途径可逆变化到终态为 $p_2 = 405.30 \text{ kPa}$ ，计算该过程的 ΔU 、 ΔH 、 ΔS 。
 $V_1 = \frac{nRT_1}{p_1}$ $V_2 = \frac{V_1 \cdot p_1}{p_2}$ $\therefore T_2 = \frac{p_2 V_2}{nR}$ $\Delta U = nC_{V,m} \Delta T$

10. 将始态为 25°C 、 101.325 kPa 的 1 mol $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ ，加热至 110°C 、 p (饱和蒸气压) 的 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ ，该过程的 $\Delta H = 46.65 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ；继续绝热可逆膨胀至终态压力为 $\frac{1}{2} p^*$ 。已知水在 100°C 、 101.325 kPa 时的 ΔS 构造可逆。

$\Delta_{\text{vap}} H_m = 40.67 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (可视为常数)， $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 和 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的等压摩尔热容分别为：计算得 $\Delta_{\text{vap}} H_m = 129.6 \text{ J/mol}$

$C_{p,m}[\text{H}_2\text{O}(\text{l})] = 75.29 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ， $C_{p,m}[\text{H}_2\text{O}(\text{g})] = 33.58 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ，液态水在 25°C 、 101.325 kPa 时的摩尔熵 $S_m = 69.91 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。(题中气体可视为理想气体)

(1) 计算 110°C 时的饱和蒸汽压 p^* ：

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = - \frac{\Delta_{\text{vap}} H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad \therefore p^* = p_2 = 142.656 \text{ kPa}$$

(2) 计算由始态到终态的 ΔH 、 ΔS 、 ΔG ：

$$\begin{aligned} T_1 &= 298.15 \text{ K} & \Delta H_1 & T_2 = 383.15 \text{ K} \\ p_1 &= 101.325 \text{ kPa} & \rightarrow & p_2 = p^* \\ & \text{H}_2\text{O}(\text{l}) & & \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta H_2 & & \therefore \Delta S_2 &= nC_{p,m} \ln \frac{T_3}{T_2} - nR \ln \frac{p_3}{p_2} \\ Q &= 0 & \therefore T_3 &= 323 \text{ K} \\ \Delta S &= 0 & \Delta H_2 &= nC_{p,m} \Delta T = -2.01 \text{ kJ} \end{aligned}$$

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = 129.6 \text{ J/mol}$$

11. $p_1 = 101.325 \text{ kPa}$
 $T_1 = 373.15 \text{ K (l)}$ $\xrightarrow{\Delta U_1}$ $p_2 = 101.325 \text{ kPa}$
 $T_2 = 373.15 \text{ K (l)}$ $\xrightarrow{\Delta U_2}$ $p_3 = 101.325 \text{ kPa}$
 $T_3 = 373.15 \text{ K (g)}$ $\xrightarrow{\Delta U_3}$ $p_4 = 101.325 \text{ kPa}$
 $T_4 = 373.15 \text{ K (g)}$

(3) 如上计算的 ΔG 是否可用作反应进行方向的判据? 简述理由。

11. 1mol 101.325 kPa, $T = 110^\circ\text{C}$ 的过热水向真空蒸发为相同温度、相同压力的水蒸气。

- (1) 计算过程的 ΔU 、 ΔH 、 ΔS 、 ΔG 。
 (2) 根据(1)的计算结果说明上述过程是否自发进行, 说明理由。

已知水的定压摩尔热容及摩尔蒸发焓分别为 $C_{p,m} = 75.32 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 、 $\Delta_{\text{vap}}H_m = 46.024 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 水蒸气的定压摩尔热容 $C_{p,m} = 29.16 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 且不随温度而变, 假设水的体积不随 T 、 p 而变, 与水蒸气相比水的体积化可忽略。水蒸气可视为理想气体。

12. 某气体服从状态方程: $p(V - nb) = nRT$, 其中 b 为常数。

- (1) 证明 $\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = 0$
 (2) 若 1 mol 该气体从始态 p_1 、 T_1 等温膨胀至压力为 p_2 , 计算过程的 ΔH 、 ΔS 、 ΔG 。

(二)多组分、化学平衡

一. 学习章节知识要点, 系统进行逻辑总结

二. 选择和填空练习题

1. 在温度 T 时, 某化学反应的标准热力学平衡常数 K^\ominus 随着温度的升高而减小, 则该反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ _____。

- A. >0 B. <0 C. $=0$ D. 无法确定

2. 已知 50°C 时, 液体组分 A 的饱和蒸气压是 B 饱和蒸气压的 3 倍, A、B 两组分可形成理想液态混合物。

当 $x_A = 0.5$ 的 A、B 液态混合物在该温度达气液平衡时, B 在气相中的摩尔分数为 _____。

- A. 0.15 B. 0.25 C. 0.5 D. 0.65

3. 已知在 318K 时丙酮的蒸汽压 $p_A^* = 43.06 \text{ kPa}$, 今有丙酮-三氯甲烷二组元液态混合物, 则当三氯甲烷

的摩尔分数 $x_B = 0.30$ 时, 气相中丙酮的蒸汽压 $p_A = 26.77 \text{ kPa}$, 在该温度下达气液平衡时, 若以纯液体为标

准态, 则液态混合物中 A 的活度系数 γ_A :

- A. 丙酮对拉乌尔定律是负偏差($\gamma_A < 1$); B. 为理想液态混合物;
 C. 丙酮对拉乌尔定律是正偏差($\gamma_A > 1$); D. 无法确定。

4. 挥发性溶质 B 溶于溶剂 A 中形成理想稀溶液, 在温度 T 时达气液平衡。若气相中 A 的组成

为 $y_A = 0.89$, 液相中 B 的组成为 $x_B = 0.15$, 则溶质 B 的亨利常数 $k_{x,B} = 35.0 \text{ kPa}$ 。(已知该温

度下纯 A 的蒸汽压为 50.0 kPa)

5. 298K 时, 某纯液体 A 的饱和蒸汽压为 p_A^* , 化学势为 μ_A , 已知在 100 kPa 下 A 的凝固点为 T_f^* 。当在

纯溶剂 A(l) 中加入少许 B(非挥发性溶质, 且与 A 不形成固态溶液) 形成稀溶液时, 在溶液中组元 A 的上述

$$\mu_A = \mu_A^* + RT \ln x_A$$

三个物理量分别 p_A, μ_A, T_f , 则与该温度下纯溶剂 A 比较有下列关系:

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

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

6. 下列既不是化学势又不是偏摩尔量的是 B.

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

7. 有反应: $2\text{CuBr}_2(\text{s}) = 2\text{CuBr}(\text{s}) + \text{Br}_2(\text{g})$, 已知 487K 时溴化铜 $\text{CuBr}_2(\text{s})$ 的分解压力为 4.60kPa, 则此温度下上述反应的标准平衡常数 $K^\ominus =$ $\frac{4.60}{100} = 0.046$ kPa

8. 有反应: $\text{CO}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) = \text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$ 当 H_2 因反应而消耗了 0.50mol 时, 反应进度 $\xi =$ 0.25 mol.

9. 由 2 mol A 和 2 mol B 形成理想液态混合物, $p_A^* = 90$ kPa, $p_B^* = 30$ kPa. 则气相摩尔分数之比 $y_A : y_B =$ 3 : 1.

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

已知该反应的: $\Delta_r G_m^\ominus / [\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}] = 980 - 1.4567 / [\text{K}]$, 在标准条件下, 温度为 373K 时:

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

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

11. 25°C 时, 有 1mol $\text{C}_6\text{H}_6(\text{液})$ 和 1mol $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3(\text{液})$ 形成了理想液态混合物, 该温度下若将此混合物等温分离为纯 $\text{C}_6\text{H}_6(\text{液})$ 和 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3(\text{液})$, 则此分离过程的 $\Delta G \geq 0$, $\Delta S \leq 0$, $\Delta H \leq 0$ (填 $<$, $=$ 或 $>$).

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

☒ A. 增大 B. 减小 C. 不变 D. 不能确定

13. 已知某气相反应 300°C, 低压下的 $K^\ominus = 3.8 \times 10^{-3}$, 当该反应在 300°C, 高压下进行 $K_p^\ominus =$ $\frac{K^\ominus}{p} = 4.2 \times 10^{-3}$, (已知该反应的 $K_p^\ominus = 0.773$).

14. 298K 时乙醚的蒸汽压为 58.95kPa, 在 100g 乙醚中溶一挥发性有机物 10g, 乙醚的蒸汽压降低为 56.79 kPa, 则该有机物的分子量为 0.195 $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$. $\Delta 58.95 - 56.79 = \frac{10}{\frac{10}{M} + \frac{100}{74}}$

15. 某理想气体反应, 在恒压条件下, 反应温度为 200K 时的平衡转化率是 500K 时的 2 倍; 若恒温条件下, 系统压力为 100kPa 时的平衡转化率是 200kPa 时的 2 倍, 该反应的特性是: 1. 放热 2. 体积增加

A. K_p 与温度成反比、压力成正比 B. 是一个体积增加的放热反应

C. 是一个体积增加的吸热反应 D. K_p 与温度成正比、压力成反比

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

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

下列表达正确的是 A。

- A. 该反应的分解温度是 897°C 对应分解压力为一个标准大气压
 B. 1200°C 时分解压力为 $29.1 \times 10^{-2} \text{ kPa}$
 C. 600°C 时该反应的平衡压力为 $2.45 \times 10^{-3} \text{ kPa}$
 D. 该反应为放热反应降低温度有利于反应进行

三. 简答题

1. T, p 一定时, 若向 A、B 二组分理想液态混合系统加入一定量的 A, 是否会影响 A、B 二组分的化学势? 说明理由。
 $\mu_B = \mu_B^* + RT \ln x_B$ 加入后 x_B 会变化

2. 化学反应 $aA(g) + bB(g) \rightarrow cC(g) + dD(g) (c+d > a+b)$ 在 T, p 条件下达平衡。若在系统中加入一定量的惰性气体是否有利于向产物方向移动? 说明理由。
 相当于恒温减压, 平衡是增大方向移动的

3. 偏摩尔量定义? 举例说明它和化学势之间的区别。
 恒 T , 恒 p

4. A、B 两组分可形成理想液态混合物, 说明组分 B 的气相分压 p_B 与气相组成 y_B 和液相组成 x_B 之间所分别满足的关系式及 y_B 和 x_B 的关系。
 $p_B = y_B \cdot p$
 $p_B = x_B \cdot p^*$
 $y_B = \frac{p_B}{p} = \frac{p_B^* \cdot x_B}{p}$

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

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

$$\frac{d \ln K^{\ominus}}{dT} = \frac{\Delta_r H_m^{\ominus}}{RT^2}$$

根据该方程讨论温度对反应平衡移动的影响, 并导出温度一定时压力与 K_y 的关系:

$$\left(\frac{\partial \ln K_y}{\partial p} \right)_T = ?$$

$$K_y = K^{\ominus} \cdot \left(\frac{p}{p^{\ominus}} \right)^{-\sum \nu_B} = K^{\ominus} \cdot p^{\sum \nu_B} \cdot p^{-\sum \nu_B}$$

综合计算题

理想气体化学反应: $2\text{CO}(g) + \text{O}_2(g) = 2\text{CO}_2(g)$, 温度 T 时 $K^{\ominus} = 3.23 \times 10^7$ 。

温度 T 时, 若系统中气体的分压分别为 $p_{\text{CO}} = 1 \text{ kPa}$, $p_{\text{O}_2} = 5 \text{ kPa}$, $p_{\text{CO}_2} = 100 \text{ kPa}$, 通过计算说明该反应进行的方向。
 $J_p = \frac{(p_{\text{CO}_2}/p^{\ominus})^2}{(p_{\text{CO}}/p^{\ominus})^2 \cdot (p_{\text{O}_2}/p^{\ominus})} = 2 \times 10^{-5} < K^{\ominus}$ 正向

(2) 若使(1)的反应反方向进行, 在保持 CO 和 CO_2 的分压力不变时, 需如何控制 O_2 的分压?

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

$$(2) \text{ 使 } J_p > K^{\ominus} \quad J_p = \frac{(p_{\text{CO}_2}/p^{\ominus})^2}{(p_{\text{CO}}/p^{\ominus})^2 \cdot (p_{\text{O}_2}/p^{\ominus})} > 3.23 \times 10^7 \quad \therefore p_{\text{O}_2} < 0.031 \text{ kPa}$$

(3) \leftarrow , 不移动

$$\Delta_r G_m^\ominus =$$

$$= \left(\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{RT} \right) = - \frac{\Delta_r G_m^\ominus}{R} \cdot \frac{1}{T^2}$$

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

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

$$\Delta_r H_m^\ominus = -55.25 kJ/mol$$

$$= \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT^2} \quad \therefore \Delta_r H_m^\ominus = -41.86 kJ$$

$$\therefore \Delta_r G_m^\ominus = -28.47 kJ$$

$$K^\ominus = 9.78 \times 10^4$$

(1) 计算该反应 298K 时 $\Delta_r H_m^\ominus$, $K^\ominus(298K)$: $\Delta_r H_m^\ominus = -41.86 kJ/mol$, $K^\ominus(298K) = 9.78 \times 10^4$

(2) 设反应焓变不随温度变化, 求 500K 时的 $K^\ominus(500K)$: $\Delta_r G_m^\ominus = -28.47 kJ/mol$, $K^\ominus(500K) = 1.06 \times 10^5$

(3) 起始在反应器中放入 0.5mol 的 A(g), 计算 500K 时达平衡时求转化率 α . $K^\ominus = \frac{p_B}{p_A} = \alpha$, $\alpha = 0.991$

3. 已知下列三个反应在 298.15K 达到平衡, 气相中水的分压为:

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

反应 $CuSO_4(s) + 5H_2O(g) \rightleftharpoons CuSO_4 \cdot 5H_2O(s)$ $\Delta_r G_m^\ominus = -1.549 \times 10^4 J/mol$

(1) 求上述反应在 298.15K 时标准平衡常数 K^\ominus 和 $\Delta_r G_m^\ominus$: $K^\ominus = 1.549 \times 10^4$, $\Delta_r G_m^\ominus = -1.549 \times 10^4 J/mol$

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

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

4. 已知 $CCl_4(A)$ 的蒸汽压方程为:

$$\ln \left(\frac{p}{Pa} \right) = - \frac{3637.1}{T/K} + C \quad \frac{d \ln p}{dT} = - \frac{3637.1}{T^2} = - \frac{\Delta_{vap} H_m^\ominus}{RT^2}$$

$$C = 21.90$$

其 100kPa 沸点为 350K, 若 $CCl_4(A)$ 与 $SCl_4(B)$ 组成理想液态混合物, 有某浓度下的理想液态混合物在 100kPa

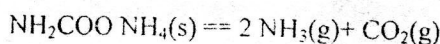
下, 加热到 373.15K 时开始沸腾, 已知 373.15K 时 $SCl_4(B)$ 的饱和蒸汽压 $p_B^* = 66.66 kPa$.

(1) 计算 $CCl_4(A)$ 的摩尔汽化热 $\Delta_{vap} H_m^\ominus$ 和摩尔气化熵 $\Delta_{vap} S_m^\ominus = 86.40 J/mol \cdot K$

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

(3) 计算该液态混合物的液相组成和开始沸腾时第一个气泡的组成。

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



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

通过等压法在不同温度下测得该反应的分解压力可以计算平衡常数: 当温度为 30℃ 时测得该反应的分解压 $p_1 = 17.0 kPa$, 40℃ 时该反应的分解压力为 34.3 kPa. 设该反应的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 视为常数.

力为 17.0 kPa, 40℃ 时该反应的分解压力为 34.3 kPa. 设该反应的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 视为常数.

$$K_1^\ominus = \left(\frac{2}{3} \times 17 / 100 \right)^2 \cdot \left(\frac{1}{3} \times 17 / 100 \right) \quad K_2^\ominus = \left(\frac{2}{3} \times 34.3 / 100 \right)^2 \cdot \left(\frac{1}{3} \times 34.3 / 100 \right)$$

$$= 7.28 \times 10^{-4}$$

$$= 5.98 \times 10^{-3}$$

$$= 166.21 kJ/mol$$

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

(2)计算 298K 时该反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$, $\Delta_r S_m^\ominus$. $\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus$ $\ln \frac{K^\ominus(298K)}{K^\ominus(207.15K)} = -\frac{\Delta_r H_m^\ominus}{R} \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{207.15} \right)$

6. 反应 $PCl_5(g) = PCl_3(g) + Cl_2(g)$ 标准平衡常数与温度的关系式为:

$$T = 473K \quad K^\ominus = 0.313$$

$$\ln K^\ominus = 21.19 - \frac{10573}{T/K}$$

$$K^\ominus = 2.41 \times 10^{-4}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus = 20.64 kJ/mol$$

$$\Delta_r S_m^\ominus = \frac{\Delta_r H_m^\ominus - \Delta_r G_m^\ominus}{T} = 48.49 J/mol \cdot K$$

(1)计算反应温度为 473K, 反应总压为 200kPa 下 PCl_5 的解离度 α ; $\alpha = 0.368$

(2)计算 $\Delta_r H_m^\ominus$ (假设 $\Delta_r H_m^\ominus$ 在反应温度区间为常数)及 473K 时反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 和 $\Delta_r S_m^\ominus$; $\frac{d \ln K^\ominus}{dT} = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT^2}$ $\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus = 4.568 kJ/mol$ $\Delta_r S_m^\ominus = 17.18 J/mol \cdot K$

(3)在(1)中平衡条件下, 为防止 PCl_5 进一步解离可以采用的措施有哪些? 给出理由。

加压, 降温

7. 有反应 $CuSO_4 \cdot 3H_2O(s) = CuSO_4(s) + 3H_2O(g)$

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

(1)求 298K 达平衡时系统的组分数、相数和自由度;

(2)298K 时, 将 $CuSO_4 \cdot 3H_2O(s)$ 暴露在水蒸汽压为 $2 \times 10^3 Pa$ 的空气中, 用计算结果判断是否会发生上述脱水反应?

$$J_p = \frac{(2 \times 10^3 / 100 \times 10^3)^3}{1} = 8 \times 10^{-6} > 10^{-6}$$

(3)设反应的 $\Delta_r C_{p,m} = 0$, 求 323K 时上述分解反应的 $\Delta_r H_m^\ominus$, $\Delta_r S_m^\ominus$ 和 $\Delta_r G_m^\ominus$; $\ln \frac{K^\ominus(323K)}{K^\ominus(298K)} = -\frac{\Delta_r H_m^\ominus}{R} \left(\frac{1}{323} - \frac{1}{298} \right)$ $\Delta_r G_m^\ominus = 379.8 J/mol \cdot K$

8. 有硼烷脱氢反应: $5B_2H_6(g) = 2B_5H_9(g) + 6H_2(g)$

已知上述物质 298K 时数据如下:

物质	$\Delta_f H_m^\ominus / kJ \cdot mol^{-1}$	$S_m^\ominus / J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
$B_2H_6(g)$	31.4	232.88
$B_5H_9(g)$	62.8	275.64
$H_2(g)$	0	130.59

设: 各气体均可视为理想气体, 试求: $\Delta_r H_m^\ominus = \sum \Delta_f H_m^\ominus$ $\Delta_r S_m^\ominus = \sum S_m^\ominus = 170.42 J/mol \cdot K$

(1)298K 时反应的标准平衡常数 K^\ominus ; $\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus$ $\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T \Delta_r S_m^\ominus = -82.185 kJ/mol$ $K^\ominus = e^{-\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{RT}} = 2.55 \times 10^{14}$

(2)若反应 $\Delta_r C_{p,m} = 0$, 500K 时反应的 $\Delta_r A_m^\ominus$; $\Delta_r G_m^\ominus(500K) = -116.61 kJ/mol$

9. 有晶形转变过程: $\Delta_r A_m^\ominus = \Delta_r G_m^\ominus - \Delta_r (PV) = -129.08 kJ/mol$



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

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

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

$$\Delta_r H_m^\ominus = \Delta_r G_m^\ominus + T \Delta_r S_m^\ominus = 484 J/mol$$

(2) 计算 $\alpha\text{-HgS(s, 红)} \rightleftharpoons \beta\text{-HgS(s, 黑)}$ 的恒压热容差 $\Delta C_{p,m}^\ominus$: $\Delta C_{p,m}^\ominus = \left(\frac{\partial H_m}{\partial T} \right)_p$

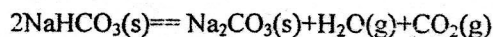
(3) 试求 $p=100\text{kPa}$ 时晶形转变达平衡时的温度: $\Delta G_m^\ominus = 0 \quad \therefore T = 769.12\text{K}$

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

(5) 计算在 525°C 时, 两相处于平衡时系统的压力. 克拉佩龙方程 $\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H_m}{T \cdot \Delta V_m}$

已知: $\rho_\alpha^\ominus = 8.1\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $\rho_\beta^\ominus = 7.7\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 且不随压力变化. $p_2 = 103.97\text{MPa}$, $\Delta V_m = \left(\frac{M}{\rho_\beta} - \frac{M}{\rho_\alpha} \right)$

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



(1) 分析该平衡系统的相数、独立组分数、条件自由度:

(2) 若系统的总压为 p , 写出用 p 表示的该反应的标准平衡常数 K^\ominus : $\left(\frac{p}{p^\ominus} \right)^2 = K^\ominus$

(3) 已知该反应在 $T_1=70^\circ\text{C}$ 时系统的总压 $p_1=15.90\text{kPa}$, $T_2=100^\circ\text{C}$ 时系统的总压 $p_2=97.47\text{kPa}$, 计算该反应的 $\Delta_r H_m^\ominus$ (在该温度区间可视为常数): $\ln \frac{K_2}{K_1} = -\frac{\Delta_r H_m^\ominus}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$

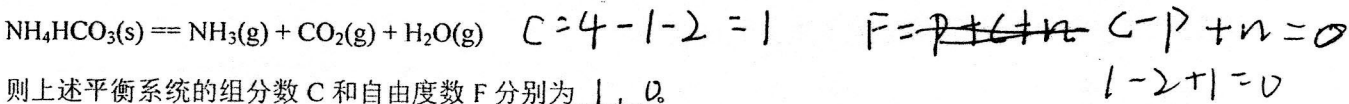
(4) 推导出 $\ln \frac{p}{[\text{kPa}]}$ 与 T 的函数关系, 并计算 $\text{NaHCO}_3(\text{s})$ 的分解温度.

(三) 相平衡

一. 学习章节知识要点, 系统进行逻辑总结

二. 选择和填空练习题

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



则上述平衡系统的组分数 C 和自由度 F 分别为 1, 0

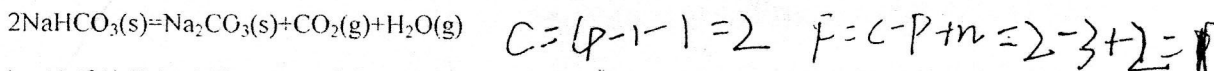
2. 单组分系统相图中, 固液平衡线的斜率 $\frac{dp}{dT}$ 的值应为: B

A. 大于零 B. 不确定 C. 小于零 $T_R^* > T_A^*$ 等于零

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

A. 大于 B. 小于 C. 等于 D. 不能确定

4. 将固体 NaHCO_3 放入一抽空的容器中, 发生如下化学反应:



达到平衡时, 该系统的组分数 C 与自由度 F 分别为:

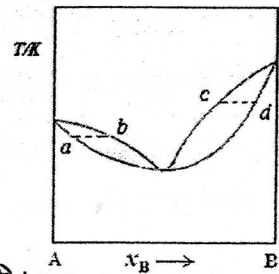
A. 4, 3; B. 2, 1; C. 3, 2; D. 1, 0.

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

阴影A的

折光率为 $n_{25}^D = 1.3594$, 纯B折光率为 $n_{25}^D = 1.4326$ 。下列说法不正确的是:

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



6. 反应器内放入 $N_2(g)$ 、 $O_2(g)$ 及一种固体催化剂, 反应达平衡时生成两种气

态氮氧化物, 系统的独立组分数、相数及自由度分别为 3, 2, 3

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

三. 简答题:

$$3. \textcircled{4} p + n_2 = 0$$

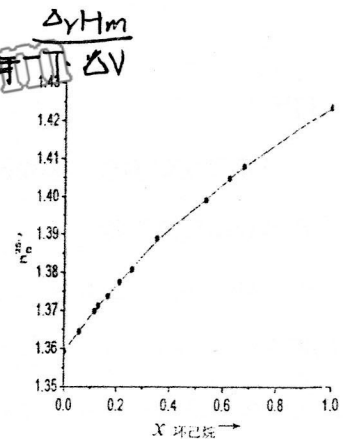
$$x_A, x_B$$

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

2. 具有最大正偏差的二组分气-液平衡系统中, 具有最高还是最低恒沸点, 讨论恒沸混合物随着压力变化而变化的实质。

3. 由克拉贝龙方程简要讨论液态水的密度和固态水的密度关系。 $\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_r H_m}{T \Delta V}$

4. 无水乙醇与环己烷组成的二组分气液平衡系统, 两者对拉乌尔定律均具有最大正偏差, 绘出该系统 $T-x$ 相图示意图。实验测定 $T-x$ 相图是采用折光率测定系统的组成, 折光率 $n_D^{25^\circ C} \sim x_{\text{环己烷}}$ 的关系曲线如右图所示, 结合该曲线讨论在 $T-x$ 相图中组成介于纯乙醇到恒沸混合物之间的气相组成的折光率 $n_D^{25^\circ C}(g)$ 和液相组成的折光率 $n_D^{25^\circ C}(l)$ 的关系。



四. 综合计算题或相图题

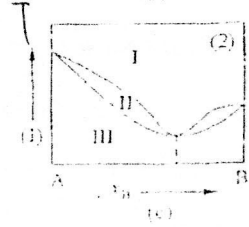
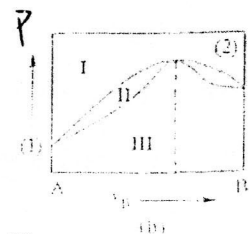
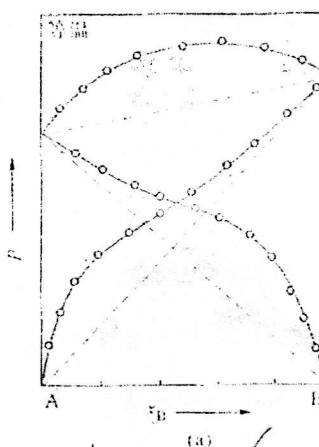
1. 二组分气液平衡相图由(a)图可以绘制出(b)图和(c)图, 如图所示:

(1) 完成下表;

(2) 说明该体系对拉乌尔定律产生的偏差性质;

(3) 某压力下, 现有 2 mol 组成为 $x_B = 0.5$ 的该系统混合物, 当精馏进入气液两相区域, 平衡时液相组成和气相组成分别为 0.40 和 0.55, 计算此时液相和气相的物质的量;

(4) 若对(3)中的混合物进行精馏分离, 说明塔顶和塔底分别得到的物质。



$$\begin{aligned} 0.40 \quad 0.5 \quad 0.55 \\ \left\{ \begin{aligned} n_L \cdot 0.1 &= n_G \cdot 0.05 \\ n_L + n_G &= 2 \end{aligned} \right. \end{aligned}$$

塔顶: ¹² 恒沸混合物
塔底: A

	图中(1)处 物理量	图中(2)处 的实验条件	区域 I			区域 II			区域 III		
			相数	相态	自由度	相数	相态	自由度	相数	相态	自由度
图(b)	P	$T=C$	1	L	2	2	L+g	1	1	g	2
图(c)	T	$P=C$	1	g	2	2	g+L	1	1	L	2

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

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

(1) 根据实验数据绘出该 A、B 二组分系统气-液平衡相图的示意图, 指出气相线和液相线, 并标明各相区的稳定相态和自由度;

(2) 根据相图分析该二组分系统对拉乌尔定律产生的偏差情况;

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

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

3. 已知 I_2 的下列有关数据:

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

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

(2) 结合示意图完成下表: (填在答题纸的指定表中)

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

4. 已知 AB 二组分凝聚系统相图如下:

(1) 完成下表:

区域	I	II	III	IV
相数	1	2	2	2
稳定相态	L	L+AB ₂	L+L	S ₁
自由度	1	0	1	2

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

问液相为多少 kg?

答有

$$V_B = \left(\frac{\partial V}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_C}$$

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

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

式中: m 为质量摩尔浓度, V 为含有 1kg 水的浓度为 m 溶液的体积, 试计算 $m=1\text{mol/kg}$ 时, B 的偏摩尔体积。

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

(1) 根据已知条件绘出 A—B 二组分系统的沸点—组成相图(示意图)。

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

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

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

(2) 已知 T_1 温度时 A、B 的饱和蒸汽压分别为 0.760 kPa、19.9 kPa。假设两相均为理想稀溶液, 计算 T_1 时该溶液上方蒸汽分压 p_A 、 p_B 及系统 A、B 的 Henry 系数 k_A 和 k_B 。

7. 右图是 100 kPa 时有化合物 AB 生成的 A、B 二组分系统的固液平衡相图。根据相图回答下列问题:

(1) 指出 A、B 及生成化合物的熔点。

(2) 列表说明位于图中①、②、③、④、⑤区域及 DE 线上的系统的稳定相态及自由度数。

(3) 若保持系统温度为 290 K 不变, 在 $x_B=0.1$ 的系统中连续加入 B, 说明系统的变化情况。若将 $x_B=0.5$, 温度 $T=310\text{K}$ 的系统缓慢降温, 说明系统的变化情况。

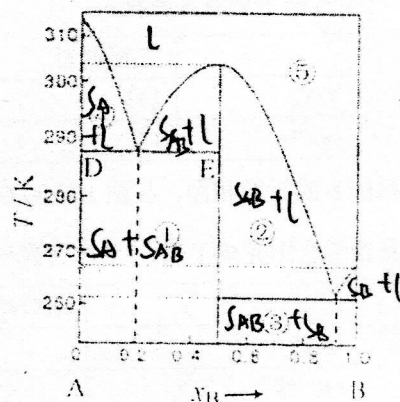
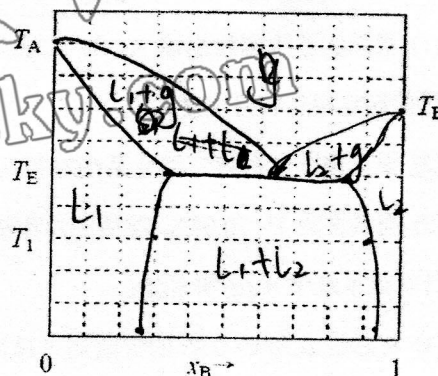
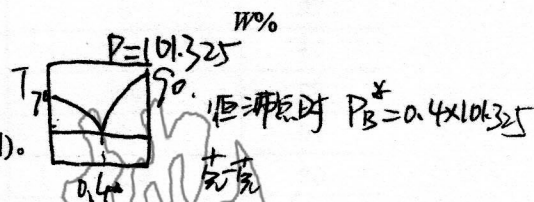
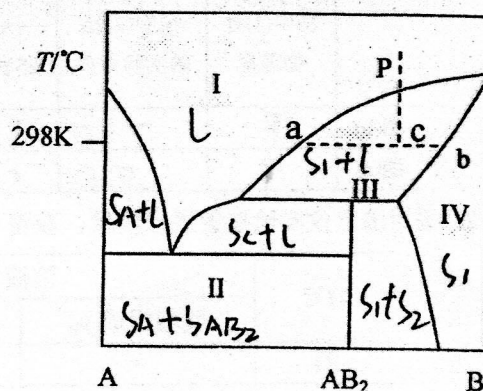
(4) 将 $T=310\text{K}$, $x_A=0.4$ 的 A、B 混合物 12 mol 降温, 最多可以得到多少摩尔纯 AB?

三相线时 AB 含量最大

(四) 电化学

一. 学习章节知识要点, 系统进行逻辑总结

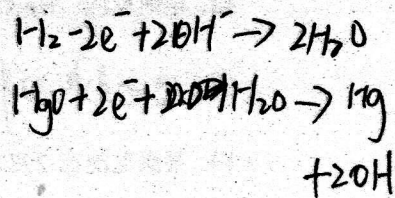
二. 选择和填空练习题



1. 已知298K时, 反应① $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 的 $\Delta_r G_m^\ominus = -237.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

反应② $2\text{HgO}(\text{s}) \rightarrow 2\text{Hg}(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g})$ 的 $\Delta_r G_m^\ominus = 117.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

则电池: $\text{Pt}, \text{H}_2(\text{g}, p^\ominus) | \text{NaOH}(\text{a}) | \text{HgO}(\text{s}), \text{Hg}(\text{l})$ 的 $E^\ominus =$ 0.926 V.



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

$\Lambda_m^\infty(\text{CaCl}_2) =$ 271.68 $\times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$.

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

A. 析出氧气; B. 析出氯气; C. 析出 Cu; D. 铜电极溶解.

4. 温度 T 时, 浓度均为 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 NaCl , CaCl_2 , LaCl_3 三种电解质水溶液, 离子平均活度系数最小的是 0.

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

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

7. 强电解质溶液的电导率随浓度变化的规律为:

A. 随浓度增大而增大 B. 随浓度增大减小
 C. 随浓度增大先减小后增大 D. 随浓度增大先增大后减小

8. 已知: $E^\ominus_{\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}} = -0.34 \text{ V}$, $E^\ominus_{\text{Ti}^{2+}/\text{Ti}} = 0.72 \text{ V}$, 则 $E^\ominus_{\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{2+}} =$ 1.25 V.

9. $0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ NaCl , BaCl_2 , CuSO_4 水溶液, 离子平均活度系数 γ_\pm 的关系为 A.

A. $\gamma_\pm(\text{NaCl}) > \gamma_\pm(\text{BaCl}_2) > \gamma_\pm(\text{CuSO}_4)$ B. $\gamma_\pm(\text{NaCl}) < \gamma_\pm(\text{BaCl}_2) < \gamma_\pm(\text{CuSO}_4)$
 C. $\gamma_\pm(\text{NaCl}) > \gamma_\pm(\text{CuSO}_4) > \gamma_\pm(\text{BaCl}_2)$ D. $\gamma_\pm(\text{NaCl}) < \gamma_\pm(\text{CuSO}_4) < \gamma_\pm(\text{BaCl}_2)$

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

A. 大于 8.5 B. 小于 8.5 C. 等于 8.5 D. 没有限定

11. 电解时, 外加电压足够大时溶液中阳离子均在阴极反应

B. 超电势越小的阴离子在阳极的反应速率越大

极化 C. 极化电极电势最小的阳离子在阴极优先反应

D. 超电势越小的阴离子在阳极优先反应

12. 电池反应: $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{Ag} = 2\text{AgCl} + 2\text{Hg}$, 298 K 时 $E^\ominus_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}} = 0.2676 \text{ V}$, $E^\ominus_{\text{AgCl}/\text{Ag}} = 0.2224 \text{ V}$, 则电池反应的

$\Delta_r G_m^\ominus = -8.72 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

13. 某原电池在 298 K 时的电池电动势大于其在 300 K 时的电动势, 则该原电池的电池反应的 $\Delta_r H_m$ C.

- A. > 0 B. $= 0$ C. < 0 D. 不能确定

14. 下列说法正确的是:

- A. 1-1 型强电解质溶液的摩尔电导率等于两种离子的摩尔电导率之和
 B. 强电解质溶液的摩尔电导率与其浓度的平方根呈线性关系
 C. 强电解质溶液的电导率随浓度的增大而增大

D. 以上三种说法都不对

15. 强电解质 MgCl_2 水溶液, 其离子平均活度 a_\pm 与电解质活度 a_B 之间的关系为_____。

16. 已知 298K 时, 电池 $\text{Pt}, \text{H}_2(\text{g}) | \text{HCl}(\text{aq}) | \text{AgCl}(\text{s}) | \text{Ag}(\text{s})$ 的 $E^\ominus = 0.2225 \text{ V}$, 在同温度下 $\text{Ag}(\text{s}) | \text{AgCl}(\text{s}) | \text{HCl}(\text{aq}) | \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) | \text{Hg}(\text{s})$ 的 $E^\ominus = 0.0456 \text{ V}$, 则: 电极 $\text{Cl}^-(\text{aq}) | \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) | \text{Hg}(\text{s})$ 在 298K 时的标准还原电极电势为 0.2681 V。

17. 关于电池 $\text{Pb}(\text{s}) | \text{PbSO}_4(\text{s}) | \text{SO}_4^{2-}(a_1) | \text{SO}_4^{2-}(a_2) | \text{PbSO}_4(\text{s}) | \text{Pb}(\text{s})$, 下列表述不正确的是: D。

- A. 阳极反应: $\text{Pb}(\text{s}) + \text{SO}_4^{2-}(a_1) \rightarrow \text{PbSO}_4(\text{s}) + 2e^-$ B. $a_1 > a_2$
 C. 电池反应: $\text{SO}_4^{2-}(a_1) \rightarrow \text{SO}_4^{2-}(a_2)$ D. 阴极反应: $\text{PbSO}_4(\text{s}) + 2e^- \rightarrow \text{Pb}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}(a_2)$

18. 电极的极化会导致原电池、电解池中发生电化学反应的电极电势偏离平衡电极电势, 下列关于电极极化说法不正确的是_____。

- A. 由于电极极化, 在发生电解反应时 $E_{\text{正极}} > E_{\text{平衡}}$
 B. 由于电极极化, 在原电池放电时 $E_{\text{阴极}} > E_{\text{平衡}}$
 C. 当电流密度趋于零时, 极化现象可以忽略
 D. 电极反应与离子扩散速率不一致是产生极化的原因之一

三. 简答题

- 简述测定电极极化曲线的方法, 并用简图表示电流密度与电极超电势的关系;
- 将 $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$ 设计成电池;
- 原电池电动势与 $\Delta_r G_m$ 的关系式? 说明应用?
- 什么是超电势, 简要说明电解时超电势对电极反应的影响。



四、综合计算题

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

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

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

(2) HBr 溶液的浓度为 $b=0.0001 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, 298K 时测得电池的电动势为 0.5451 V, 计算 HBr 溶液的平均活度系数。
 能斯特 0.976

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

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

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

(1) 写出电极反应、电池反应及电池电动势 E 的能斯特方程式;

(2) 在 298 K 条件下, 若 $b=0.002 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时该电池的电动势 $E=1.2582 \text{ V}$, 计算 ZnCl_2 的平均质量摩尔浓度 b_{\pm} 及平均活度系数 γ_{\pm} ;
 $b_{\pm} = 3.5 \times 10^{-3} \text{ mol/kg}$ $\gamma_{\pm} = 0.867$

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

(4) 已知电池反应的 $\Delta_r H_m^\ominus = 192.973 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 计算该电池标准电池电动势的温度系数 $\left(\frac{\partial E^\ominus}{\partial T}\right)_p$ 。
 E^\ominus 不随温度变化 (298K) $K^\ominus = 7.15 \times 10^4$

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

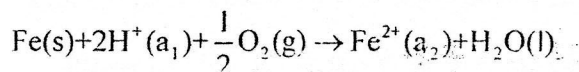
$pV_m = RT + \alpha p$, 式中 $\alpha = 1.48 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ (与 T, p 无关的常数)。电池中氢气的分压: $p_1 = 20p^\ominus$, $p_2 = p^\ominus$ 。

(1) 写出电极反应和电池反应式;

(2) 等温下, 导出 $\Delta_r G_m$ 与阴阳两极氢气关系式: $\Delta_r G_m = RT \ln \frac{p_2}{p_1} + \alpha(p_2 - p_1)$
 $-24.91 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$

(3) 求出该电池的 $\Delta_r G_m$, $\Delta_r S_m$, $\Delta_r H_m$, E 。
 $E \rightarrow 0.0386 \text{ V}$
 $\Delta_r H_m \rightarrow 0.0268 \text{ kJ/mol}$

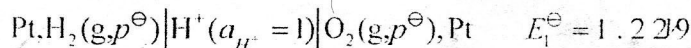
4. 暴露在大气中的铁在酸性介质中可能发生腐蚀的化学反应为:



(1) 试将上述反应设计在电池中进行, 写出电池的图示表示式;

(2) 写出该电池的电极反应;

(3) 若已知下述电池的标准电动势:



下列标准电极电势可以选用:

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

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

5. 电池: $\text{Pb(s)} | \text{PbSO}_4(\text{s}) | \text{SO}_4^{2-}(\alpha=0.01) || \text{SO}_4^{2-}(\alpha=0.01), \text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\alpha=1) | \text{Pt(s)}$ 电动势的温度系数 $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = -4.9 \times 10^{-4} \text{ V} \cdot \text{K}^{-1}$, 已知 298 K 时: $E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^\ominus = -0.126 \text{ V}$, $E_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}}^\ominus = 2.01 \text{ V}$, $E_{\text{Pb}/\text{PbSO}_4}^\ominus = -0.356 \text{ V}$.

(1) 写出电极、电池反应方程式;

(2) 计算 $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$ 及 310 K 时电池的电动势 E ;

(3) 计算电池可逆放电时的电功 $W_{r,m}$, $Q_{r,m}$ 及电池反应的 $\Delta_r S_m^\ominus$; -132.7 J/K

(4) 设计电池计算 298 K 时 PbSO_4 溶液的 K_{sp} .

6. 已知 298 K 下:

① $\text{HgO(s)} = \text{Hg(l)} + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g})$ $\Delta_r G_m^\ominus(1) = 58.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

② $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) = \text{H}_2\text{O(l)}$ $\Delta_r G_m^\ominus(2) = -237.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

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

(2) 试求上述电池的标准电池电动势 E^\ominus ; 0.126 V

(3) 若已知 298 K 时各物质的标准熵为:

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

计算该电池反应的可逆热及电池电动势的温度系数。

7. 有电池(A),(B)

(A) $\text{Pt}, \text{H}_2(\text{g}, p^\ominus) | \text{H}_2\text{SO}_4(b=7 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}) | \text{Hg}_2\text{SO}_4(\text{s}), \text{Hg(l)}, \text{Pt}$

(B) $\text{Pt}, \text{H}_2(\text{g}, p^\ominus) | \text{H}_2\text{SO}_4(b=7 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}) | \text{PbSO}_4(\text{s}), \text{Pb}_2\text{O}_4(\text{s})$

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

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

(1) 写出电池(A)(B)的电极反应与电池反应;

(2) 计算 298.15 K 时 H_2SO_4 水溶液($b=7 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$)中水的活度。0.5470 依斯特相加

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

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

(1) 写出电池反应及电极反应;

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

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

9. 298K 时, 测得 AgCl 饱和水溶液的电导率 $\kappa(\text{AgCl})=3.41 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$, 该温度下纯水的电导率 $\kappa(\text{H}_2\text{O})=1.60 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$.

(已知: $\Lambda_m^\infty(\text{Ag}^+)=61.92 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Lambda_m^\infty(\text{Cl}^-)=76.34 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$)

①计算 AgCl 的 K_{sp} ;

②将反应 $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- = \text{AgCl(s)}$ 设计成电池。

(1)写出电池表示式及电极反应;

(2)计算电池的 E^\ominus ;

(3)计算 298K 条件下电池的 $\left(\frac{\partial E^\ominus}{\partial T}\right)_p$ 。(298K 时, 反应 $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- = \text{AgCl(s)}$ 的标准摩尔焓变

$\Delta_r H_m^\ominus = -65.488 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.)

(五)化学反应动力学

一. 学习章节知识要点, 系统进行逻辑总结

二. 选择和填空练习题

1. 某化学反应的速率常数为 $4.62 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, 若反应物浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 则反应的半衰期 $t_{1/2} = 15 \text{ min}$.

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

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

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

则该催化剂反应为 2 级。

4. 某反应 $\text{A} \rightarrow \text{P}$, 其速率常数 $k_A = 2.66 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$, 该反应物 A 的初始浓度为 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 当反应进行到 2.66min 时, 反应物的浓度为 0 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

5. 反应 $2\text{A} + \text{B} \xrightarrow{k} 2\text{P}$ 的反应机理为: $2\text{A} \xrightleftharpoons[k_{-1}, E_1]{k_1, E_1} \text{D}$ (快速平衡), $\text{D} + \text{B} \xrightarrow{k_2, E_2} 2\text{P}$ (速控步骤)。则

$\frac{dc_P}{dt} = \frac{2k_2 k_1}{k_{-1}}$ 表观活化能 $E_a = E_2 + E_1 - E_1 = E_2$. $\frac{dC_P}{dt} = 2k_2 C_D C_B$. $\frac{C_D}{C_A^2} = \frac{k_1}{k_{-1}}$ 针对同一物种可取

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

A. 大于 66%

B. 小于 66%

C. 不变

D. 不能确定

7. 某一级反应每分钟反应物转化掉 6%, 则该反应的速率常数 $k = 6.0 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ 。

8. 某反应当温度每升高 1K 时, 该反应的速率常数 k_a 增加 1%, 则该反应的活化能 $E_a = 0.01 RT^2$ 。

9. 在气-固催化反应 $A \rightarrow P$, 若反应速率为表面反应控制, 且反应物的吸附很弱时, 该催化反应的级数表现为 一 级。

10. 某温度条件下, 若反应 $A \rightarrow P$ 的半衰期 $t_{1/2}$ 与反应物消耗掉 3/4 的时间 $t_{3/4}$ 之比为 1/5, 则该反应的级数为 二 级。

11. 某温度条件下, 反应 $A \rightarrow P$ 的速率常数 $k_A = 2.66 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, A 的初始浓度为 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 当反应进行到 2.0 min 时, A 的浓度为 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。

12. 刚性容器中发生如下反应:

若开始时系统中只有 A, 则反应进行至 t 时刻时 B、C 的浓度之比 $c_B:c_C = 1:1$ 。

A. $k_1 : k_2$

B. $k_2 : k_1$

C. 1

D. 以上都不对

三. 简答题

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

四. 综合计算题

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

(1) 测得 $t=0$ 时系统压力分别为 48396 Pa、22531 Pa 时反应的半衰期为 410 s、880 s, 计算反应的级数及速率常数。

(2) 计算系统从 $t=0$ 时压力为 50000 Pa 变为 60000 Pa 时, 反应所需时间。

(3) 反应温度升高一度, 其反应的速率常数增大 8.1%, 计算该反应的活化能。

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

(1) 推断反应级数;

(2) 计算 967K, 1030K 时速率常数 k_1 , k_2 ;

(3) 计算表观活化能。

3. 反应物 A 的热分解反应为: $A(\text{g}) \rightarrow 2B(\text{g})$, 已知单位时间内反应物浓度变化的分数 ($-\frac{1}{c_A} \frac{dc_A}{dt}$) 为一常数,

-级

且该反应的半衰期为 $t_{1/2} = 1175\text{s}$ 。开始时反应器内只有 A 物质,在 553K 下反应,经过极长的时间后测得总

压为 $4.007 \times 10^3 \text{Pa}$ 。试求:

(1) 553K 时,该反应的表现速率常数 $k(553\text{K})$: 5.90×10^{-4}

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

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

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

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

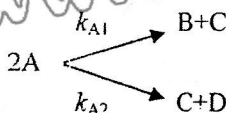
$$\lg K(\text{平衡常数}) = \frac{2000}{T/\text{K}} - 4.0$$

(1) 计算逆向反应活化能;

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

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

5. 由两个基元反应所构成的平行反应:



其活化能 $E = 100 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。在 560 K 时,将 $c_{A0} = 0.2 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 A 放入抽空反应器中进行反应,测得 A

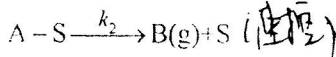
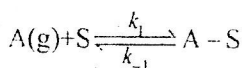
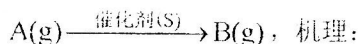
的半衰期为 10 min,且在反应过程中 B、D 的浓度之比恒为 1.5。1) $-\frac{dc_A}{dt} = (k_{A1} + k_{A2}) \cdot c_A^2$ $c_B/c_D = \frac{k_{A1}}{k_{A2}} = \frac{3}{2}$

(1) 写出总反应速率方程 $-\frac{dc_A}{dt}$ 并计算两基元反应速率常数 k_{A1} 和 k_{A2} : $t_{1/2} = \frac{1}{(k_{A1} + k_{A2}) c_{A0}} \Rightarrow k_{A1} + k_{A2} = 0.1$

(2) 当反应进行 20 min 时,计算系统中 B、C 的浓度;

(3) 若要在 5 min 内使 A 的转化率达到 75%,需要将反应温度控制为多少? $\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_0}{R} (1/T_2 - 1/T_1)$

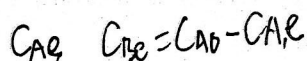
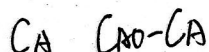
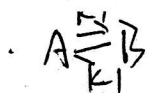
6. 表面反应控制的气-固表面催化反应:



$$\frac{dP_B}{dt} = k_2 \theta_A = k_2 \frac{k_1 P_A}{1 + k_1 P_A}$$

导出该反应的速率方程。

7. 某对行反应机理如下:

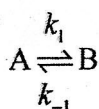


$$k = k_1/k_2$$

$$\ln \frac{C_{A0} - C_{Ae}}{C_A - C_{Ae}} = (k_1 + k_2)t$$

北化《物理化学》考研全套视频,真题、考点、命题规律独家视频讲解!

详见:网学天地(www.e-studysky.com);咨询QQ:2696670126



在某温度下,已知 $k_1 = 8.0 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, $k_2 = 2.0 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, 今由纯 A 开始反应, 试问: A, B 达到相同浓度时的反应时间?

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

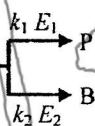
t/min	0	10	20	30	40	∞
$c_B/\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	0	0.089	0.153	0.200	0.230	0.310

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

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

(3) 求算半衰期 $t_{1/2}$ 和反应速率常数。

9. 已知反应:



均为二级

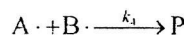
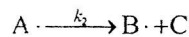
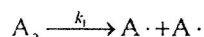
的速率常数 $k_1 = a \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, $k_2 = b \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$

(1) 写出以 A 的消耗速率表示的速率方程: $-\frac{dc_A}{dt} = (k_1 + k_2)C_A^2$

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

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

10. 根据下述反应机理:



$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{d \ln (k_1 + k_2)}{dT} = \frac{1}{k_1 + k_2} \left(\frac{P_1 d \ln k_1}{dT} + \frac{k_2 d \ln k_2}{dT} \right)$$

$$\frac{E_a}{RT^2} = \frac{k_1 E_1 + k_2 E_2}{(k_1 + k_2) RT^2} \quad \therefore E_2 = \frac{(k_1 + k_2) E_a - k_1 E_1}{k_2}$$

$$\frac{dc_C}{dt} = \frac{dC_A}{dt} = \frac{dC_B}{dt} = \dots \quad \therefore C_A = \frac{k_1 C_{A2}}{k_2 + k_3 + k_4}$$

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

11. 气相分解反应: $A(g) \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} B(g) + C(g)$, 在 298K 时该反应的速率常数为: $k_1 = 0.20 \text{ s}^{-1}$, $k_{-1} = 5.0 \times 10^{-9} \text{ Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

(1) 计算 298K 时该反应的 K^\ominus ;

(2) 已知 298K 时 K^\ominus 随温度的变化关系为: $d \ln K^\ominus / dT = 0.2 \text{ K}^{-1}$, 计算反应焓变 $\Delta_r H_m^\ominus$;

(3) 已知正反应速率常数 298K~310K 增加 1 倍, 计算正反应活化能 E_a ;

(4) 310K 时, 将压力为 101.325kPa 的 A 导入刚性反应器中反应, 经过多少时间系统总压力达到 151.99

kPa?

(六)统计热力学基础

一. 学习章节知识要点, 系统进行逻辑总结

二. 选择和填空练习题

1. 下列各系统属于独立子系统的:

- A. 绝对零度下的晶体; B. 理想液态混合物;
C. 实际气体; D. 理想气体。

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

- A. $S_m^\ominus(CO) > S_m^\ominus(N_2)$ B. $S_m^\ominus(CO) < S_m^\ominus(N_2)$
C. $S_m^\ominus(CO) = S_m^\ominus(N_2)$ D. 不确定

3. 与分子运动空间有关的分子运动配分函数是:

- A. q_v ; B. q_r ; C. q_t ; D. q_e 。

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

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

- A. $\Delta\epsilon_v > \Delta\epsilon_r > \Delta\epsilon_t$ B. $\Delta\epsilon_v > \Delta\epsilon_t > \Delta\epsilon_r$ C. $\Delta\epsilon_r > \Delta\epsilon_v > \Delta\epsilon_t$ D. $\Delta\epsilon_r > \Delta\epsilon_t > \Delta\epsilon_v$

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

7. 已知 H_2 的转动特征温度为 85.4 K, 则 298 K 时其转动配分函数 $q_r =$ _____。

8. 微观粒子的某一能级所包括的量子态数称为该能级的_____。

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

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

- A. He; B. Ar; C. N_2 ; D. CO。

11. 独立子系统中粒子全配分函数的表达式为_____, 它与粒子的各独立运动配分函数的关系为_____。

12. 已知 300 K 时双原子分子 A_2 的振动第一激发态能量为 $15 kT$, 则其振动特征温度 $\Theta_v =$ _____, 其振动配分函数 $q_v =$ _____。

13. 在统计热力学中, 零点能的选择对 U 、 H 、 S 、 G 、 $C_{p,m}$ 、 p 物理的值有影响的是_____。

14. (NUP)确定的系统, 平衡分布的数学表达式为_____, 某气体在 360K 时, 基态能级、第 1 激发态能

$$N_i = \frac{N}{23} g_i e^{-\epsilon_i/kT}$$

级上的能量分别为 $\varepsilon_0=2.2\times 10^{-21}\text{J}$ 、 $\varepsilon_1=5.8\times 10^{-21}\text{J}$, 简并度分别为 $g_0=2$, $g_1=3$, 则该系统两能级的粒子数之比 $n_0/n_1=1.375$ 。(玻尔兹曼常数 $k=1.381\times 10^{-23}\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$)

三、简答题

1. 举例说明独立子系统和相依子系统概念;
2. 举例说明离域子系统和定域子系统的区别, 写出两个系统的微观状态数计算公式;
独立不可分, 相依可分
3. 分别写出按能级分布和量子态分布的玻尔兹曼公式, 作简要说明意义。

四、综合题

1. 在(UVN)确定的系统中, 已知粒子各种运动形式的配分函数为:

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

- (1) 用 q_{tr} 、 q_r 、 q_v 表示 q , 并写出 q 与热力学能 U 的关系式。(忽略电子运动及核运动)
 - (2) 利用(1)中的关系式计算 $T=298\text{K}$ 时单原子理想气体的热力学能 U 。
2. 已知(NUV)确定的系统, 平动、转动、振动的配分函数分别为:

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

- (1) 试推出单原子理想气体 $U_m = \frac{3}{2} RT$
 - (2) 利用(1)题结论证明, 理想气体经绝热可逆压缩后温度将升高。
3. Cl_2 的振动可视为一维简谐振子的振动, 当振动第一激发态的能量等于 $\varepsilon_{v,1} = kT$ 时, 求 Cl_2 的温度为多少? (已知 Cl_2 的振动特征温度 $\Theta_v = 801.3\text{K}$, 式中 k 为 Boltzmann 常数)
 *$= \frac{3}{2} h\nu$
 $T = \frac{3}{2} \frac{h\nu}{k} = \frac{3}{2} \Theta_v = 1201.95\text{K}$*
 4. 有 N 个粒子的某定域子系统, 仅有三个非简并能级($\varepsilon_0, \varepsilon_1, \varepsilon_2$), 已知相邻能级间隔值 $\Delta\varepsilon$ 等于 100K 时的 kT 值。若粒子在能级上的分布服从玻尔兹曼分布。当温度为 100K 时:
 - (1) 粒子在各能级上与基态能级分布之比 $n_1/n_0, n_2/n_0$ 。
 - (2) 若能量基准定在基态能级, 100K 时粒子的配分函数 q^0 ?
 - (3) 100K 时系统的摩尔热力学能 U_m^0 ?
 5. 试由统计热力学原理推导理想气体的状态方程式。已知: A 与配分函数的关系式为: $A = -kT \ln \frac{q^N}{N!}$,
其中 $q = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} V$ 。
 6. (NUV)确定的系统中, 由 6 个可辨粒子组成的体系, 允许的能级为: $0, \varepsilon, 2\varepsilon$ 和 3ε 。当系统总能量为

3ε 时,

(1) 按照下表形式填入粒子分布的情况 (能级简并度 $g=1$):

能级 \ 分布	0	ε	2ε	3ε
I	5	0	0	1
II	4	1	1	0
.....	3	3	0	0

(2) 计算系统的总微观状态数 Ω 。

$$\Omega = W_0 + W_1 + W_2 + W_3 = C_6^1 + C_6^1 + C_6^3 = 56.$$

(七)表面化学、胶体化学

一. 学习章节知识要点, 系统进行逻辑总结

二. 选择和填空练习题

1. 实验测得甲醇蒸汽在 0.2326 g 吸附剂表面上的饱和吸附量 $\Gamma_{\infty} = 8.299 \times 10^{-3}$ g, 已知甲醇分子的截面积 0.25 nm^2 , 该吸附剂的比表面积 $S_g = 167.6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。(设吸附为单分子层吸附)

2. 关于朗格缪尔吸附理论的基本假设, 下列说法不正确的是 D。

- A. 固体表面对气体分子的吸附是单分子层吸附
- B. 固体表面是均匀的
- C. 被吸附的分子之间无相互作用力
- D. 吸附达平衡后被吸附的分子达静止且数目不变

3. 关于光化学反应, 下列表述不正确的是 D。

- A. 量子效率可以大于 1、等于 1 或小于 1
- B. 在等温等压条件下可以进行 $\Delta_r G_m > 0$ 的反应
- C. 光化学反应的初级过程, 对反应物的反应级数呈 0 级
- D. 只有被反应物分子吸收的光子才可能引发光化学反应

4. 加直流电场于胶体溶液, 向某一电极做定向移动的是:

- A. 胶核; B. 胶粒; C. 胶团; D. 紧密层。

5. 某溶液与玻璃的接触角 $\theta < 90^\circ$, 将玻璃毛细管下端插入下端溶液中, 平衡时管内液面呈 凹 形(凹或凸), 管中液面 高 (高于或低于)管外液面。

6. 在 298K 时, 平面水面上水的饱和蒸汽压为 3.168kPa, 在相同温度下, 若小水滴半径为 3nm, 此时, 水的饱和蒸汽压是该温度下平面液体饱和蒸汽压的倍数为 1.41。(已知: 此温度下水的表面张力 $\gamma = 0.072 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$, 水的密度为 $1000 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$) 开尔文

7. 大分子溶液与憎液溶胶主要性质上的区别在于后者:

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

8. 15. 温度 T 时, 将干净毛细管放入含 B 的浓度为 c_1 、 c_2 ($c_2 > c_1$) 的水溶液中, 两种溶液在毛细管中上升的高度分别为 h_1 、 h_2 ($h_2 > h_1$)。该溶液中 B 的表面过剩量 Γ B

A. >0 B. <0 C. $=0$ D. 无法判断

9. 溶液中发生表面吸附时, 溶质在表面层的浓度 $c_{\text{表面}}$ 与其本体浓度 $c_{\text{本体}}$ 的关系是:

A. $c_{\text{表面}} > c_{\text{本体}}$ B. $c_{\text{表面}} < c_{\text{本体}}$ C. $c_{\text{表面}} = c_{\text{本体}}$ D. 不能确定

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

式中 a 为乙醇的活度。当 $a=0.5$ 时, 溶液的表面过剩量为 $6.05 \times 10^{-6} \text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$ 。

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

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

A. $p^* > p^*$ B. $p^* = p^*$ C. $p^* < p^*$ D. 不能确定

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

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

14. 下列各电解质对某溶胶的聚沉值分别为:

电解质	KNO_3	MgSO_4	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$
聚沉值/ $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	50	0.81	0.095

该胶粒的带电情况为:

✓ A. 带负电 B. 带正电 C. 不带电 D. 无法确定

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

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

16. 在临界状态下, 由于气液界面 消失, 所以液体的表面张力 为零。

17. 对于微球硅酸铝催化剂, 在 77.2K 时以 N_2 为吸附质进行吸附实验, 已知 N_2 分子的截面积 $\sigma = 1.62 \times 10^{-19} \text{m}^2$, 由实验结果计算可知每千克催化剂上单分子层吸附质的饱和吸附体积为 $V_m = 115 \text{dm}^3$,

则该催化剂的比表面积为 $5.0 \times 10^5 \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

18. 已知 293K 时乙醇的表面张力为 $22.0 \times 10^{-3} \text{N} \cdot \text{m}^{-1}$, 汞的表面张力为 $471.0 \times 10^{-3} \text{N} \cdot \text{m}^{-1}$, 汞与乙醇的界面张力为 $364.0 \times 10^{-3} \text{N} \cdot \text{m}^{-1}$, 则乙醇 能 在汞表面上铺展。(填写“能或不能”)

19. 将 0.012dm^3 浓度为 $0.02 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 KCl 溶液和 100dm^3 浓度为 $0.005 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 AgNO_3 溶液混合制备的溶胶, 其胶粒在外电场的作用下电泳的方向是: 负极。

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

A. $(AgI)_m$;

B. $(AgI)_{mn}I^-$;

C. $[(AgI)_{mn}I^{-(n-x)}K^+]^{x-}$;

D. $[(AgI)_{mn}I^{-(n-x)}K^+]^{x-} \cdot xK^+$.

三. 简答题

1. 胶体分散系统的主要特征;
2. 说明影响丁达尔效应的主要因素;
3. 说明外加电解质对胶体带电性质的影响。
4. 什么是胶体的 ζ 电势? 外加电解质的是否会对 ζ 电势产生影响? 说明理由。
5. 将过量的 $AgNO_3$ 加入 KBr 水溶液中能否制得稳定的 $AgBr$ 胶体? 说明理由。若能, 写出胶团结构。
6. 若气体 A、B 在活性炭表面的吸附均服从 Langmuir 吸附模型, 其吸附平衡常数分别为 k_A 、 k_B 。简要说明 Langmuir 吸附模型的要点, 并导出 A、B 混合气体(A 的摩尔分数为 y_A)中 A 在活性炭表面的覆盖度 θ_A 与气相总压力 p 的关系。
$$\theta_A = \frac{k_A p_A}{1 + k_A p_A + k_B p_B} = \frac{k_A p_A y_A}{1 + k_A p y_A + k_B p (1 - y_A)}$$
7. 将 KI 溶液滴加到过量的 $AgNO_3$ 溶液中形成 AgI 溶胶, 写出该胶团结构式并标出胶核、胶粒及胶团。指出下列何种电解质 $NaCl$ 、 $MgCl_2$ 、 Na_2SO_4 、 $Al_2(SO_4)_3$ 、 Na_3PO_4 对该胶体分散系统聚沉能力最强, 说明理由。
8. 撒 AgI 小颗粒可进行人工降雨。若 AgI 颗粒的平均半径 $r = 4.132 \times 10^{-6} m$, 计算 $20^\circ C$ 时达到降雨条件时天空云层的饱和蒸汽压。(已知 $20^\circ C$ 时水的正常饱和蒸汽压为 $2337.7 Pa$, 水的表面张力为 $72.75 \times 10^{-3} N \cdot m^{-1}$ 。)

四. 综合计算题

1. (1) 已知 $293K$ 时界面张力(γ)数据如下: $\gamma_{水} = 0.4865 N \cdot m^{-1}$, $\gamma_{乙醇} = 0.02239 N \cdot m^{-1}$, $\gamma_{水-乙醇} = 0.3890 N \cdot m^{-1}$, 用界面张力之间的关系说明乙醇在汞表面能铺展。

- (2) 若将一滴直径为 $1 mm$ 汞滴放入乙醇中, 计算等温等压条件下该过程的表面功(假设过程中汞滴为球形)。
浸润 $(\gamma_{乙醇-汞} - \gamma_{Hg}) A_m = -3.06 \times 10^{-7} J$

2. 已知肥皂泡的表面张力 γ 与肥皂泡的浓度关系式为:

$\gamma = \gamma_0 - A c$, 式中 γ_0 为 $298K$ 时纯水的表面张力为: $0.0718 N \cdot m^{-1}$, A 为常数。

- (1) 导出表面过剩量与表面张力的关系式为: $\Gamma = \frac{\gamma_0 - \gamma}{RT} = \frac{C}{-RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial C} \right)_T = \frac{\gamma_0 - \gamma}{RT}$

- (2) 若已知 $298.15K$ 时该溶液的表面过剩量 $\Gamma = 4.33 \times 10^{-6} mol \cdot m^{-2}$, 计算该溶液的表面张力。

3. 氧化铝瓷件上需要涂银, 当加热至 $1373K$ 时, 试用计算接触角的方法判断液态银能否润湿氧化铝瓷件表面? 已知该温度下固体氧化铝的表面张力 $\gamma_{s-g} = 1.0 N \cdot m^{-1}$, 液态银的表面张力 $\gamma_{l-g} = 0.88 N \cdot m^{-1}$, 液态银与固体氧化铝的表面张力 $\gamma_{s-l} = 1.77 N \cdot m^{-1}$ 。
 $\theta = -151^\circ$

4. 水蒸气迅速冷却时会发生过饱和现象。已知 $25^\circ C$ 时, 水的表面张力为 $71.5 \times 10^{-3} N \cdot m^{-1}$, 饱和蒸汽压为 $3.167 kPa$ 。当过饱和水蒸汽压的蒸汽压为 $6.334 kPa$ 时, 试求算最初形成的水滴半径为多少? ($25^\circ C$ 时水

的密度近似为 1kg/dm^3)

5. 实验室在加热纯水时,为防止暴沸通常要加入沸石等助沸物。现将直径为 $4 \times 10^{-3}\text{cm}$ 的毛细管放入水中作为助沸物,(已知 100°C 时水的饱和蒸汽压为 101.325 kPa , 水在毛细管中的接触角为 18° , 水的表面张力为 $58.9 \times 10^{-3}\text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$, 100°C 时水的汽化热 $\Delta_{\text{vap}}H=40656\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

计算:

(1) 该毛细管产生最大气泡的泡压(忽略水的静压强): $\Delta p = \frac{4\gamma}{r \cos\theta}$ $P = \Delta p + P_{\text{大气压}}$ 112.54 kPa

(2) 外压在 101.325 kPa 时将水加热到开始沸腾时的温度。

$$\ln \frac{P}{P^*} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H_m}{R} \left(\frac{1}{T^*} - \frac{1}{T} \right)$$

实验题:

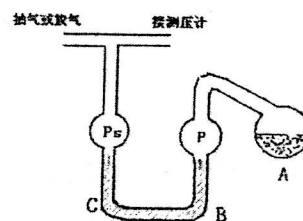
1. 采用氧弹实验装置测萘的燃烧热的实验中,用雷诺曲线温度校正法确定反应温度 ΔT ,若称取 m 克萘可以使燃烧反应后系统中 3000ml 水升温 2°C ,若使反应过程中热量损失最小,当室温为 25°C 时,反应初始水温配制的温度最好为 24°C 。

2. 采用沸点仪实验装置测定二组分系统气液平衡相图,用水银温度计测量气液平衡时的温度,实验装置中水银温度计的水银球的放置为 气相和液相各一半

3. 氨基甲酸铵的分解反应为:



等压计(示意图见右图)A 管中装入氨基甲酸铵,将等压计 C 管连接到抽气系统和测压系统,反应开始要排 A 管上方空气,然后调节抽气或放气三通阀使 BC 液面持平,这时测压计测得 p_s 即为氨基甲酸铵上方压力 p 。若 p 测得值偏大,说明系统:



A. 没达到平衡

B. 空气没排干净

C. 两种可能都有

D. 其他原因

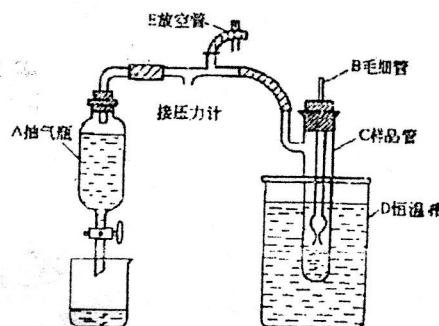
4. 在恒温下采用最大气泡法实验装置(如右图)测定溶液的表面张力时,实验中直接读取的数据是:

A. 毛细管的鼓泡数;

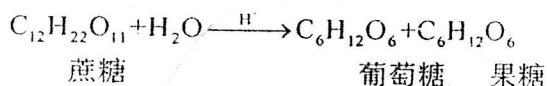
B. 抽气管的液滴数;

C. 压力计的最小压差;

D. 压力计的最大压差。



5. 在酸性介质中蔗糖水解反应为:



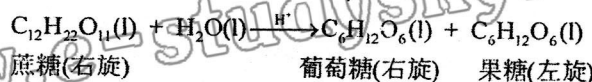
由于蔗糖及其水解产物具有 旋光 性质,随着水解反应进行,体系的 旋光度 逐渐的由 大 变到 小。实验中采用 旋光仪 (仪器) 进行测量。

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

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

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

7. 已知蔗糖水解反应:



说明可采用旋光仪测定该反应速率常数的理由? 该实验采用了什么方法可以避免测 t_∞ 时刻的旋光度? 若反应 100min 后系统旋光度基本不变, 设计合理的测定时间间隔? 本实验所用旋光仪是否需要进行零点校正, 说明理由?