

《物理化学》综合能力学习辅导资料 (2010 年 10 月)

本资料说明：本资料题目是为了培养的综合能力选取的部分练习题，不与任何考试的范围和题型相联系，

若参加有关考试，复习范围请以公布的各种考试大纲为准。

(一) 热力学部分

一. 章节知识基本要点串讲 (介绍重点、难点及知识的逻辑关系)

二. 选择、填空题

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

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

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

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

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

2. 在 25°C 下，环丙烷 $\text{C}_3\text{H}_6(\text{g})$ 的 $\Delta_c H_m^\circ = -2091.50 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，则气态环丙烷的 $\Delta_f H_m^\circ =$ C。

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

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. $1412.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

3. 通过改变温度测定了不同温度 T 时无水乙醇液体的饱和蒸汽压 p 的数据，以 $\ln p \sim \frac{1}{T}$ 作图

得到一条斜率为 -5122 K 直线，则无水乙醇液体的摩尔蒸发焓为 D。(设蒸发焓视为常数)

A. $42.59 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$

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

C. $-42.59 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$

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

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

A. 该气体的焓只与温度有关而热力学能不只与温度有关

B. 该气体的热力学能只与温度有关而焓不只与温度有关

C. 该气体的热力学能和焓均只与温度有关

D. 该气体的热力学能和焓均不只与温度有关

5. 某气相分子数增加的放热化学反应在绝热钢瓶中进行，则：

A. $Q>0, W>0, \Delta U>0, \Delta H>0$;

B. $Q=0, W<0, \Delta U<0, \Delta H<0$;

C. $Q=0, W=0, \Delta U=0, \Delta H>0$;

D. $Q<0, W>0, \Delta U=0, \Delta H>0$ 。

6. 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. $\frac{V}{C_v}$;

D. $\frac{V}{C_p}$ 。

7. 系统经历一个不可逆循环后：

$\Delta S_{\text{总}} > 0$

$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s = - \frac{T \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T}{T \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p} = \frac{T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p}{C_p} = \frac{V}{C_p}$

$V = \frac{nRT}{p}$

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

- A. 系统的熵增加; B. 系统吸热大于对外作的功;
C. 环境的熵增加; D. 系统的熵减少。

8. 1mol 单原子理想气体, 从 (p_1, V_1, T_1) 状态, 等容冷却到 (p_2, V_1, T_2) 状态, 则该过程的 $\Delta U < 0$, $\Delta H < 0$, $\Delta S < 0$, $W = 0$ (填<、=或>)。

9. 冰的熔点随着压力降低而 上升; 正交硫的熔点随着压力的降低而 下降 (填上升或下降)

10. 当理想气体反抗一恒外压作绝热膨胀时, 则: $Q=0$ $W<0$ $\Delta U<0$ $\Delta H<0$

- A. $\Delta H=0$ B. $\Delta U=0$ C. $\Delta H>0$ D. $\Delta U<0$

11. 从热力学基本关系式可导出 $\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = ()$ $du = Tds - pdw$ $\left(\frac{\partial u}{\partial s}\right)_v = T$ $\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p = T$

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. $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p$

12. 1mol 理想气体从 $p_1=0.5\text{MPa}$ 节流膨胀到 $p_2=0.1\text{MPa}$ 时的熵变为 $\Delta S = 13.38 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

三、简答题 $(\Delta T=0)$ $\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = -nR \ln \frac{p_2}{p_1}$

1. 公式 $\Delta H=Q_p$ 成立的条件是?

恒压且 $W'=0$

2. 解释饱和蒸汽压的定义? 一定温度下液体平衡时的压力

3. 临界点的特征性质, 举例说明应用? 气液不可分

4. 状态函数法在解决相变焓和化学反应焓变的计算中的应用思路? 只与始态终态有关与过程无关

5. 克-克方程的推导中引入的近似条件? ①. ΔH 不变 ②. 液体符合理想, l.s 体积忽略

6. 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。相同。状态函数 $\Delta G=0$

7. 已知 $\text{CO}_2(\text{g})$ 的焦耳-汤姆逊系数 $\mu_{J-T} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = 1.07 \times 10^{-5} \text{ K} \cdot \text{kPa}^{-1}$,

$C_{p,m} = 36.61 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, 推出该气体的 $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = ? - \frac{\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H}{\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_p} = -\mu_{J-T} \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = -\mu_{J-T} C_p$

四. 综合计算题

1. 1mol 双原子理想气体进行如下过程:

$p_1 =$

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; $\Delta U = n C_{v,m} (T_2 - T_1) = 1114 \text{ J}$

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

$\Delta H = n C_{p,m} (T_3 - T_2) = 1560 \text{ J}$

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

$\Delta S = n C_{p,m} \ln \frac{T_3}{T_2} - nR \ln \frac{p_3}{p_2} = 5766 \text{ J/K}$

计算:

(1) A→B 过程的 W , ΔU , ΔH , ΔS 系统;

①. A→B $Q=0$ $W=\Delta U$

$W = \Delta U = n C_{v,m} (T_2 - T_1) = n \frac{5}{2} R (T_2 - T_1) = -1114 \text{ J}$

$\Delta S=0$

$\Delta H = n C_{p,m} (T_2 - T_1) = -1560 \text{ J}$

$\Delta S = n C_{p,m} \ln \frac{T_3}{T_1} - nR \ln \frac{p_3}{p_1} \Rightarrow T_2 = 244.56 \text{ K}$

(2). B→C. (求 T_3 , $p_3=p_2$) 已知

(3). A→D 节流 $Q=0 \Delta H=0 \quad T_4=T_1$

$\Delta S = nR \ln \frac{p_2}{p_1} = 5.766 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

$\Delta S(\text{环}) = 0$

(2) B→C 过程的 $\Delta U, \Delta H, \Delta S$ 系统;

$\Delta S_{\text{环}} = \Delta S + \Delta S(\text{环}) = 5.766 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} > 0$

(3) A→D 过程的 $\Delta U, \Delta H, \Delta S$ 系统, ΔS 环境, ΔS 隔离, 由计算结果说明该过程进行的方向。自发

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

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

(2) 证明该气体在等温下, 压缩因子 Z 随压力的增加而增加;

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

3. 1mol 单原子理想气体沿 ABCA 经历一个循环过程: 从状态 A 到 B 经历恒压过程, B 到 C 经历恒容过程, C 回到 A 经历恒温可逆过程。已知: $T_A = 546 \text{ K}, p_2 = 2p_1, V_2 = 2V_1$ 。

已知: $T_A = 546 \text{ K}, p_2 = 2p_1, V_2 = 2V_1$ 。

试求: (1) AB 过程的 $Q, \Delta S$;

(1) $Q = \Delta H = nC_{p,m}(T_B - T_A) = 11.350 \times 10^3 \text{ J}$

(2) BC 过程的 $Q, W, \Delta U$;

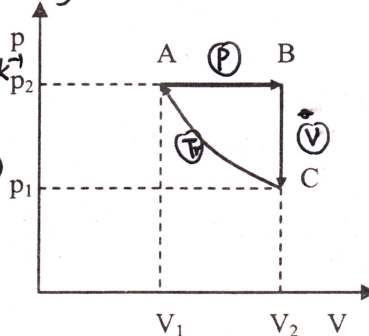
$W = -p\Delta V = -nR\Delta T = -4.540 \text{ kJ}$

(3) CA 过程的 $Q, W, \Delta S, \Delta G$;

(2). $W = 0 \quad Q = \Delta U = nC_{v,m}(T_C - T_B)$

(4) A→B→C→A 整个循环过程的 $W, \Delta S, \Delta G$ 。

(3). $W = -nRT \ln \frac{V_A}{V_C} = nRT \ln 2$



4. 证明题

试证明: 对纯物质单相封闭系统有:

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

(2) 利用 (1) 题结论证明, 理想气体经绝热可逆压缩后温度将升高。

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

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

$\Delta T = \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_U dV$

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

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

6. 25°C 条件下, 密闭恒容的容器中有 1mol 葡萄糖 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{s})$ 在 $\text{O}_2(\text{g})$ 中完全燃烧, 生成同温下的 $\text{CO}_2(\text{g})$ 和 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 。过程放热 $2808 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。若产生的气体可视为理想气体, 已知 298.15K 下该反应的标准摩尔熵变 $\Delta_r S_m^\theta = 182.4 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。已知下列物质的标准熵:



	$\text{CO}_2(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$\text{O}_2(\text{g})$
$S_m^\theta / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	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 $S_m^\theta = 288.66 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

$\Delta_r S_m^\theta = \sum \nu_B S_m^\theta(\text{B})$

$$\Delta_r U_m^\ominus = Q_{v,m} = -2808 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\therefore W_{\max} = -W_r = -\Delta_r A_m^\ominus$$

$$\Delta_c H_m^\ominus = \Delta_r U_m^\ominus + \sum \nu_B(g)RT = \Delta_r U_m^\ominus + 0 = \Delta_r U_m^\ominus$$

(2) 计算 298K 时 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{s})$ 的标准摩尔燃烧焓 $\Delta_c H_m^\ominus$; $= \Delta_r H_m^\ominus$

$$\Delta_r A_m^\ominus = \Delta_r U_m^\ominus - T \Delta_r S_m^\ominus = -57163 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(3) 计算 298K 时利用上述反应所能得到的最大功 W_{\max} 。①: $\Delta A = W_r$

7. 1mol 理想气体 A 在温度为 T , 体积 V 时, 系统的绝对熵为 S_1 , 总微态数为 Ω_1 , 经绝热向真空膨胀至 $2V$, 此时系统的绝对熵为 S_2 , 总微态数为 Ω_2 。 $\Delta T = 0$
 $\Delta S = S_2 - S_1 = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = 5.76 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

(1) 计算系统该过程的 ΔS 和 Ω_2/Ω_1 ;

$$S_1 = k \ln \Omega_1, S_2 = k \ln \Omega_2$$

$$\Delta S = k \ln \Omega_2 - k \ln \Omega_1$$

$$\Delta S = k \ln \Omega_2 - k \ln \Omega_1$$

(2) 由 Ω_2/Ω_1 的计算结果讨论该过程的可逆性。

$$\therefore \frac{\Omega_2}{\Omega_1} = \exp\left(\frac{\Delta S}{k}\right)$$

8. 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:

$$\exp\left(\frac{\Delta S}{k}\right)$$



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°C 时测得该反应的分解压力为 17.0 kPa , 40°C 时该反应的分解压力为 34.3 kPa 。设该反应的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 视为常数。

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

$$K^\ominus = f(\text{平衡组成})$$

$$K^\ominus = \left(\frac{1}{3} \frac{p}{p^\ominus}\right)^2 \left(\frac{1}{3} \frac{p}{p^\ominus}\right)$$

$$30^\circ\text{C}: K_1^\ominus = 7.2785 \times 10^{-4}$$

$$40^\circ\text{C}: K_2^\ominus = 5.9783 \times 10^{-3}$$

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

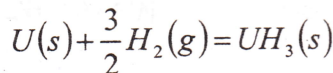
9. 某真实气体符合下列状态方程:

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

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

(2) 该气体的焦耳-汤姆逊系数 $\mu_{J,T} < 0$ 。

10. 有化学反应:



已知: 温度在 $450\text{K} \sim 725\text{K}$ 范围内, 反应系统中 H_2 的平衡压力遵从方程:

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

$$\ln K^\ominus = -\frac{3}{2} \ln p + \frac{3}{2} \ln p^\ominus$$

$$\frac{d \ln K^\ominus}{dT} = -\frac{3}{2} \frac{d \ln p}{dT} = \frac{3}{2} \left(\frac{1.464 \times 10^4}{T^2} - \frac{5.65}{T} \right)$$

$$= \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT^2}$$

$$\Delta_r H_m^\ominus = (+11.826 \times 10^5 - 70.4 T/\text{K}) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

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

(2) 计算上述反应的标准热容差。

(二) 多组分、化学平衡

一. 基本要点串讲 (介绍重点、难点及知识的逻辑关系)

二. 选择、填空题

$$p_A^* x_A = 43.06 \times 0.7 = 30.14 \text{ kPa}, \quad y_A < 1$$

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

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

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

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

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

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

$$K^\ominus = \frac{p}{p^\ominus}$$

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 :

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

5. 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 ξ 为:

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

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

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

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

- ☒ A. 保持压力不变, 通入惰性气体使体积增加一倍

- B. 保持体积不变, 通入惰性气体使压力增加一倍

- C. 保持体积不变, 通入 B(g) 使压力增加一倍

- D. 增加压力使体积缩小一倍

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

- A. 系统的总压力; B. 催化剂; C. 惰性气体的量; D. 温度。

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

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus < 0 \text{ 产物稳定}$$

$$> 0 \text{ 反应物稳定}$$

$$= 0 \text{ 平衡}$$

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

- A. α -HgS(s) 较 β -HgS(s) 稳定; B. 反应达到平衡;
C. β -HgS(s) 较 α -HgS(s) 稳定; D. 无法判断。

10. 25°C 时, 有 1mol C_6H_6 (液) 和 1mol $C_6H_5CH_3$ (液) 形成了理想液态混合物, 该温度下若将此混合物等温分离为纯 C_6H_6 (液) 和 $C_6H_5CH_3$ (液), 则此分离过程的 $\Delta G \geq 0$, $\Delta S \leq 0$, $\Delta H = 0$ (填 <, = 或 >)。

11. 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

$$p \uparrow \quad K^\ominus \uparrow$$

12. 60°C 时, 某液体 A 的饱和蒸汽压是液体 B 饱和蒸汽压的 2 倍。A、B 两液体形成理想液态混合物, 当气液平衡时, 若液相中 A 的摩尔分数为 0.5, 则在气相中 B 的摩尔分数为 $\frac{2-1}{3} = \frac{1}{3}$ 。

13. 对 ABC 组成的三组分系统中, 最多相数为 5; 最大的自由度数为 4; 它们分别是

T, P, x_A , x_B 变量。

$$f = 3 - P + 2$$

14. 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, 高压下进行时的 $K_p^\ominus = 4.9 \times 10^{-3}$, (已知该反应的 $K_\phi = 0.773$)。

$$K^\ominus = K_p^\ominus \cdot K_\phi$$

15. 298K 时乙醚的蒸汽压为 58.95kPa, 在 100g 乙醚中溶一挥发性有机物 10g, 乙醚的蒸汽压降低为 56.79

$\Delta p = p_A^\ominus \cdot x_B$, 则该有机物的分子量为 195×10^3 kg·mol⁻¹。

$$p_A = p_A^\ominus \cdot x_A$$

$$x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} = \frac{\frac{100}{74}}{\frac{100}{74} + \frac{10}{M_B}}$$

蒸汽压降低

简答题

1. 何为偏摩尔量? 举例说明它和化学势之间的区别。

2. 举例说明解释稀溶液的原理?

3. 举例说明分配定律的应用?

四、综合计算题

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

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

$$\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T \Delta_r S_m^\ominus = -28479 J \cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus$$

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

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

$$= -41868 J \cdot mol^{-1} \quad = 1.264 \times 10^4 \quad 9.806 \times 10^4$$

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

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

2. 已知下列三个反应在 298.15K 达到平衡, 气相中水的分压为:



$$t=0 \quad n_{B,0} \quad 0$$

$$t=t_2 \quad n_{B,0}(1-\alpha) \quad n_{B,0}\alpha$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T_2 \Delta_r S_m^\ominus$$

$$= -19403 J \cdot mol^{-1}$$

$$= -RT \ln K_2^\ominus$$

$$K_2^\ominus = 1.064 \times 10^2$$

6

$$K^\ominus = K_n = \frac{n_{B,0}\alpha}{n_{B,0}(1-\alpha)} = 1.064 \times 10^2$$

$$\alpha \Rightarrow 99.97\%$$

298.15K

$$K_1^{\ominus} = \left(\frac{p_{H_2O}}{p^{\ominus}} \right)^{-1} = 934.58$$

序号	反应	$K^{\ominus} = \left(\frac{p_{H_2O}}{p^{\ominus}} \right)^{-1} = 17920$	p/kPa	H_2O
1	$CuSO_4(s) + H_2O(g) \rightleftharpoons CuSO_4 \cdot H_2O(s)$	$K_1^{\ominus} = \left(\frac{p_{H_2O}}{p^{\ominus}} \right)^{-1} = 9245.6$	0.107	
2	$CuSO_4 \cdot H_2O(s) + 2H_2O(g) \rightleftharpoons CuSO_4 \cdot 3H_2O(s)$		0.747	
3	$CuSO_4 \cdot 3H_2O(s) + 2H_2O(g) \rightleftharpoons CuSO_4 \cdot 5H_2O(s)$	$4 = 1 + 2 + 3$	1.040	

反应 $CuSO_4(s) + 5H_2O(g) \rightleftharpoons CuSO_4 \cdot 5H_2O(s)$ 反应4

(4)式 = (1)式 + (2)式 + (3)式

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

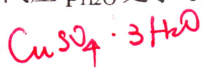
$$K_4^{\ominus} = K_1^{\ominus} K_2^{\ominus} K_3^{\ominus} = 1.548 \times 10^{11}$$

$$\Delta_r G_m^{\ominus} = -RT \ln K_4^{\ominus} = -63876 J \cdot mol^{-1}$$

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

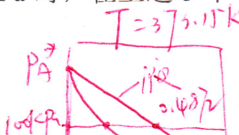
$$J_p = \left(\frac{3.173}{100} \right)^{-5} = 3.109 \times 10^7 < K_4^{\ominus} \therefore \text{自发向右}$$

(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的物质是什么?



3. 已知 $CCl_4(A)$ 的蒸汽压方程为:

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



$$p = p_A + p_B$$

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

$$x_B = 0.379$$

$$\Delta_{vap} S_m = \Delta_{vap} H_m / T = 86.41 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$$

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

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

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

$$= 30.24 kJ \cdot mol^{-1}$$

$$\ln \frac{p}{p^{\ominus}} = -\frac{\Delta_{vap} H_m}{R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta_{vap} S}{R}$$

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

(3)计算该液态混合物的液相组成和开始沸腾时第一个气泡的组成.

$$\ln \frac{p_A^*}{100} = -3637.1 \left(\frac{1}{373.15} - \frac{1}{350} \right)$$

$$p_A^* = 170.54 kPa$$

4. 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、相数和自由度数;

$$S = 3, R' = 1, C = 2, P = 3$$

$$F = C - P + 1 = 2 - 3 + 1 = 0$$

(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?

$$298K: J_p = \left(\frac{p_{H_2O}}{p^{\ominus}} \right)^3$$

上述脱水反应?

$$= \left(\frac{2 \times 10^3}{1 \times 10^5} \right)^3 = 8 \times 10^{-6} > K^{\ominus} \therefore \text{不会脱水}$$

(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 $\Delta_r G_m^{\ominus}$.

$\Delta_r H_m^{\ominus}, \Delta_r S_m^{\ominus}$ 为常数

$$323K: \Delta_r G_m^{\ominus} = -RT \ln K_2^{\ominus} = 24737 J \cdot mol^{-1}$$

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

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

$$\Delta_r S_m^{\ominus} = \frac{\Delta_r H_m^{\ominus} - \Delta_r G_m^{\ominus}}{T_2}$$

已知上述物质 298K 时数据如下:

$$\Delta_r H_m^{\ominus} = 147430 J \cdot mol^{-1}$$

$$= 379.8 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$$

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

$$\Delta_r H_m^{\ominus} = \sum \nu_B \Delta_f H_m^{\ominus}$$

$$= -31.4 kJ \cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_r S_m^{\ominus} = \sum \nu_B S_m^{\ominus}(B)$$

$$= -170.42 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^{\ominus} = \Delta_r H_m^{\ominus} - T \Delta_r S_m^{\ominus} = -28185 J \cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^{\ominus} = -RT \ln K_1^{\ominus}$$

$$K_1^{\ominus} = 2.538 \times 10^{-14}$$

设：各气体均可视为理想气体，试求：

(1) 298K 时反应的标准平衡常数 K^θ ；

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

6. 有晶形转变过程：



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

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

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

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

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

(5) 计算在 525°C 时，两相处于平衡时系统的压力。

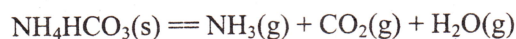
已知： $\rho_{\text{红}}^\alpha = 8.1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}, \rho_{\text{黑}}^\beta = 7.7 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 且不随压力变化。

(三) 相平衡

一. 基本要点串讲 (介绍重点、难点及知识的逻辑关系)

二. 选择、填空题

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



则上述平衡系统的组分数 C 和自由度数 F 为：

A. $C=3, F=2$;

B. $C=2, F=1$;

☒ C. $C=1, F=0$;

D. $C=1, F=1$.

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

A. 大于零

☒ B. 不确定

C. 小于零

D. 等于零

3. AB 两组分可以形成固溶体，若在组分 A 中加入 B，可以使固溶体的熔点提高，当固-液两相达平衡时，

则组分 B 在此固溶体中的含量必 () 组分 B 在液相中的含量。

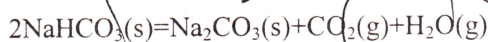
☒ A. 大于

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.

$$\Delta_r G_m^\theta = \Delta_r H_m^\theta - T \Delta_r S_m^\theta = -116610 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r A_m = \Delta_r G_m^\theta - \sum \nu_B(g) RT$$

$$= (-116610 - 3 \times 8.315 \times 500) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= -129082 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$b. (1). \Delta_r S_m^\theta = - \frac{d\Delta_r G_m^\theta}{dT} = 5.44 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

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

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

又按次相等。

$$(2). \Delta_r C_{p,m} = \frac{d\Delta_r H_m^\theta}{dT} = 0$$

$$(3). \Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\theta = 0$$

$$4184 - 5.44(T/K) = 0$$

$$\therefore T = 769.12 \text{ K}$$

$$(4). 298 \text{ K } p^\theta \quad \Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\theta = 2563 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} > 0$$

自发向左， $\therefore \alpha$ 型稳定

$$(5). \Delta_r G_m^\theta = -157.936 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m = \Delta_1 G_m + \Delta_2 G_m + \Delta_3 G_m = 0$$

$$\Delta_1 G_m = V_m(\alpha)(p^\theta - p)$$

$$\Delta_2 G_m = V_m(\beta)(p - p^\theta)$$

$$F = C - P + 1$$

$$-V_m(\alpha)(p - p^\theta) + V_m(\beta)(p - p^\theta) + \Delta_r G_m^\theta = 0$$

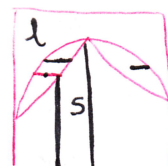
$$S = 4$$

$$C = 4 - 1 - 2$$

$$p - p^\theta = \frac{-\Delta_r G_m^\theta}{V_m(\beta) - V_m(\alpha)}$$

$$p = p^\theta - \frac{\Delta_r G_m^\theta}{V_m(\beta) - V_m(\alpha)}$$

$$V_m = \frac{M}{\rho}$$



$$x_B(l) < x_B(s)$$

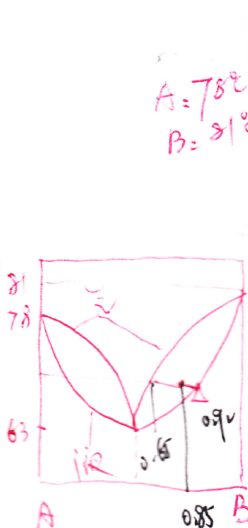
$$2 - 3 + 2 = 1$$

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

$$T, p \text{ 均可变?}$$

三. 综合计算题或相图题

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



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

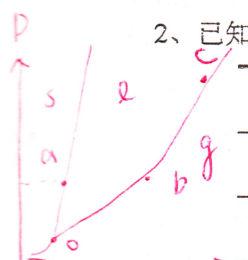
(1) 根据实验数据绘出该 A、B 二组分系统气—液平衡相图的示意图, 指出气相线和液相线, 并标明各相区的稳定相态和自由度数;

(2) 根据相图分析该二组分系统对拉乌尔定律产生的偏差情况; *最大正偏差*

(3) 当温度为 $T=70.0^\circ\text{C}$, 溶液的总组成为 $x=0.85$, 总物质量为 $n=10\text{mol}$, 指出平衡时气、液相的组成, 并计算该系统中 $n_B(\text{g})$ 和 $n_B(\text{l})$; *计算过程: $(0.92-0.85)n = n_g(0.92-0.65)$ $n_g = 2.59 \text{ mol}$*

(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? *$n_L = 10 - 2.59 = 7.41 \text{ mol}$*

2. 已知 I_2 的下列有关数据:



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

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

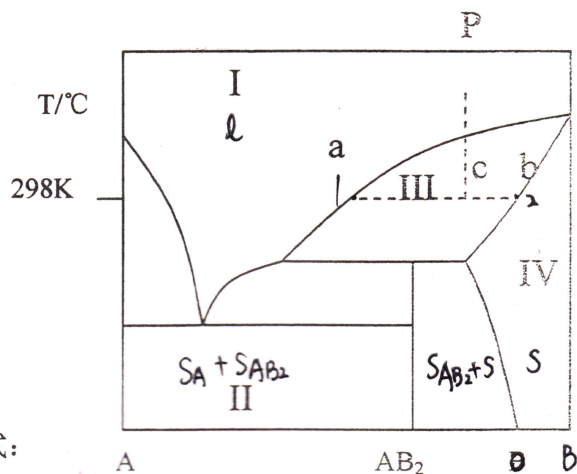
(2) 结合示意图完成下表: (填在答题纸的指定表中)

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

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

(1) 完成下表:

区域	I	II	III	IV
相数	1	2	2	1
稳定相态	l	$S_A + S_{AB_2}$	$l + s$	s
自由度	2	1	1	2



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

问液相为多少 kg?

$$\begin{cases} n_A \cdot \bar{a}_A = n_S \cdot \bar{a}_B \\ n_A + n_S = 3 \text{ kg} \end{cases}$$

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

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

$$\left(\frac{\partial V}{\partial n_B}\right)_{T,P,n_A+n_B} = \frac{dV}{dn_B} = 16.62 + \frac{3}{2} \cdot 1.77m^{1/2} + 2 \times 0.12m$$

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。

$$m=1 \text{ 时, } V_B = 17.515 \text{ cm}^3$$

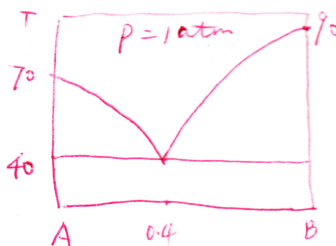
4. 若 A、B 两组分可形成液—液完全不互溶的气—液平衡系统。已知纯 A、B 的正常沸点分别为 70 °C、

90 °C, 当系统总组成为 $X_B=0.40$ 时, 在 101.325kPa 压力下系统的共沸点 $t=40$ °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 $\Delta_{\text{vap}}H_m$ 。



(四) 电化学

一. 基本要点串讲 (介绍重点、难点及知识的逻辑关系)

二. 选择、填空题

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

$$A_m^\infty(\text{CaCl}_2) = \underline{\hspace{2cm}} \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}.$$

A. 135.84

B. 271.68

C. 212.18

D. 195.34

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

则 $E^\ominus(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})=1.23\text{V}$, $E^\ominus(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)=1.36\text{V}$ 。

A. 析出氧气;

B. 析出氯气;

C. 析出 Cu;

D. 铜电极溶解。

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

A. NaCl

B. CaCl_2

C. LaCl_3

D. 都相同

4. 有反应 $\text{AgCl(s)} \rightarrow \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$, 该反应设计为电池: $\text{Ag(s)} | \text{Ag}^+(\text{aq}) || \text{Cl}^-(\text{aq}) | \text{AgCl(s)} | \text{Ag(s)}$ 。298K

时, 已知 AgCl(s) 的溶度积为: $K_{\text{sp}}=1.75 \times 10^{-10}$, $E^\ominus(\text{Cl}^-, \text{AgCl}/\text{Ag})=0.2221\text{V}$, 则 $E^\ominus(\text{Ag}^+/\text{Ag})= (\underline{0.799}) \text{V}$ 。

$$0.799$$

$$\Delta H = \underbrace{-zFE}_{<0} + \underbrace{zFT \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p}_{<0}$$

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

6. 醌—氢醌电极电势与溶液中氢离子的活度有关, 称为氢离子指示电极。实验中测量溶液 pH 值时该电极在一定范围内电极电势较稳定, 稳定范围的 pH 值应是: pH < 8.5

A. 大于 8.5 B. 小于 8.5 C. 等于 8.5 D. 没有限定

7. 强电解质 $MgCl_2$ 水溶液, 其离子平均活度 a_{\pm} 与电解质活度 a_B 之间的关系为 $a_B = a_{\pm}^3$ 。

8. 已知 298K 时, 电池 $Pt, H_2(g) | HCl(aq) | AgCl(s) | Ag(s)$ 的 $E^\ominus = 0.2225V$, 在同温度下 $Ag(s) | AgCl(s) | HCl(aq) | Hg_2Cl_2(s) | Hg(s)$ 的 $E^\ominus = 0.0456V$, 则:

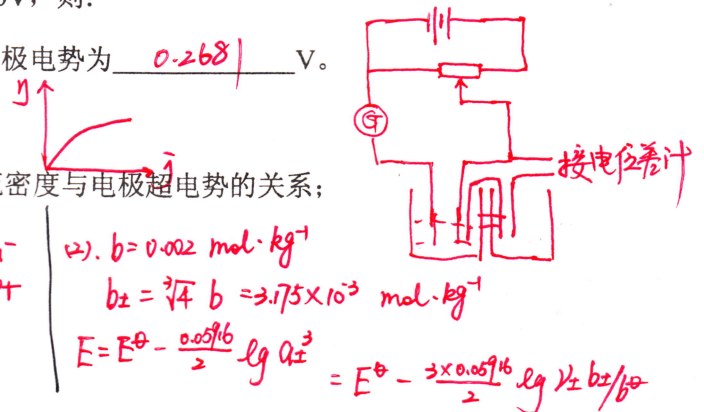
电极 $Cl^-(aq) | Hg_2Cl_2(s) | Hg(l)$ 在 298K 时的标准还原电极电势为 0.268 V。

三. 简答题

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

2. 将 $H_2O \rightarrow H^+ + OH^-$ 设计成电池; (1) $H_2O + e^- = \frac{1}{2}H_2 + OH^-$
Pt, $H_2(g) | H^+(a_1) || OH^-(a_2) | H_2(g) | Pt$

3. 原电池电动势与 $\Delta_r G_m$ 的关系式? 说明应用?



四. 综合计算题

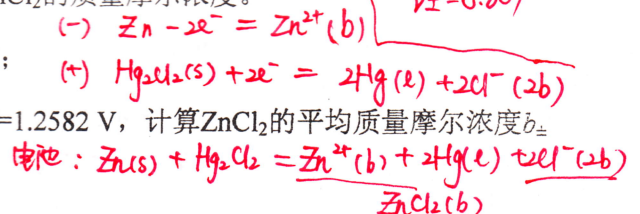
1. 有电池: $Zn(s) | ZnCl_2(aq, b) | Hg_2Cl_2(s), Hg(l)$, 其中 b 为 $ZnCl_2$ 的质量摩尔浓度。

(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} ;

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{zF} \ln a_{ZnCl_2}$$



(3) 计算在 298K 时电池反应的标准平衡常数 K^\ominus 。(已知: $E^\ominus_{Zn^{2+}/Zn} = -0.763V$, $E^\ominus_{Hg_2Cl_2/Hg} = 0.268V$);

$$E^\ominus = \frac{0.05916}{2} \lg K^\ominus \quad K^\ominus = 7.155 \times 10^{34}$$

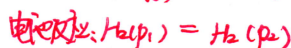
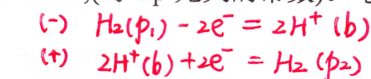
(4) 已知电池反应的 $\Delta_r H_m^\ominus = 192.973 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 计算该电池标准电池电动势的温度系数 $\left(\frac{\partial E^\ominus}{\partial T} \right)_p$ 。

$$(z=2) \quad \Delta_r S_m^\ominus = \frac{\Delta_r H_m^\ominus - \Delta_r G_m^\ominus}{T} = 135.185 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

2. 已知电池: $Pt, H_2(p_1) | HCl(b) | H_2(p_2), Pt$ 。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;



$$dG = -SdT + Vdp \quad (\text{H}_2 \text{ 等温})$$

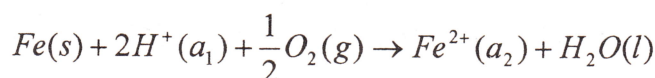
(2) 等温下, 导出 $\Delta_r G_m$ 与阴阳两极氢气关系式: $\Delta_r G_m = RT \ln \frac{p_2}{p_1} + \alpha(p_2 - p_1)$

$$\Delta_r G_m = \int dG = \int_{p_1}^{p_2} V dp = \int_{p_1}^{p_2} \left(\alpha + \frac{RT}{p} \right) dp = RT \ln \frac{p_2}{p_1} + \alpha(p_2 - p_1)$$

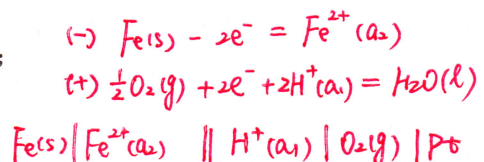
(3) 求出该电池的 $\Delta_r G_m$, $\Delta_r S_m$, $\Delta_r H_m$, E 。

$$\Delta_r S_m = - \left(\frac{\partial \Delta_r G_m}{\partial T} \right)_p = -R \ln \frac{p_2}{p_1} = -7.45 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

3. 暴露在大气中的铁在酸性介质中可能发生腐蚀的化学反应为:

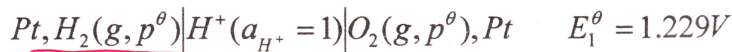


(1) 试将上述反应设计在电池中进行, 写出电池的图示表示式;



(2) 写出该电池的电极反应;

(3) 若已知下述电池的标准电动势:

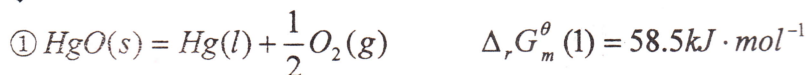


下列标准电极电势可以选用:

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

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

4. 已知 298K 下:



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

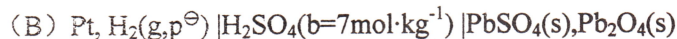
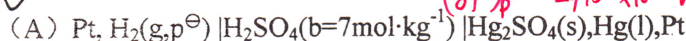
(2) 试求上述电池的标准电池电动势 E^\ominus ;

(3) 若已知 298K 时各物质的标准熵为:

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

5. 有电池 (A), (B)



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

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

(1) 写出电池 (A) (B) 的电极反应与电池反应;

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

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

氢醌:



且醌和氢醌两者间可发生氧化还原反应。通常将醌氢醌电极放入待测溶液中, 与 $0.1\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{KCl}$ 甘汞电极

组成电池测其电动势 E , 以计算待测溶液的 pH 值, 使用范围是 $\text{pH} < 8.5$ 。已知 25°C 时 $0.1\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{KCl}$ 甘汞

电极的 $E = 0.3335\text{V}$, 醌氢醌的标准还原电极电势 $E^\ominus(\text{Q} | \text{H}_2\text{Q}) = 0.6993\text{V}$ 。

$$\text{Q} + 2\text{e}^- + 2\text{H}^+ = \text{H}_2\text{Q}$$

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

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

$$E = E^\ominus - 0.05916 \lg \text{pH}$$

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

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

(五) 化学动力学

$\text{pH} < 6.8$ $6.8 < \text{pH} < 8.5$

一. 基本要点串讲 (介绍重点、难点及知识的逻辑关系)

二. 选择、填空题

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

$t_{1/2} = \underline{\hspace{2cm}}$ 。

一级.

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

A. 15 min

B. 216 min

C. 30 min.

D. 1.08 min.

2. 某一反应在 300K 时由初始浓度 C_0 开始反应, 当完成 20% 时需时 12.6min, 在 340K 时由初始浓度 C_0

开始反应, 当完成 20% 时需时 3.20min, 该反应 $\frac{k_{300\text{K}}}{k_{340\text{K}}}$ 为:

$$kt = \text{const}$$

$$\frac{3.2}{12.6}$$

A. 0.2539;

B. 3.9375;

C. 0.8824;

D. 1.1333.

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

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

则该催化剂反应为:

A. 零级

B. 三级

C. 一级

D. 二级

单

$t_{1/2}$ 与初始浓度成反比.

4. 某反应 $\text{A} \rightarrow \text{Y}$, 其速率常数 $k_{\text{A}} = 6.93 \text{ min}^{-1}$, 则该反应物 A 的浓度从 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 变到 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 所需时间是:

一级.

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

A. 0.2min;

B. 1min;

C. 0.5min;

D. 0.1min.

5. 反应速率的过渡态理论中, 化学反应势能面上的马鞍点是:

A. 最低能量途径上的最高点;

B. 势能面上的最低点;

C. 最低能量途径上的最低点;

D. 势能面上的最高点.

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

A. 大于 66%

B. 小于 66%

C. 不变

D. 不能确定

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

$$\ln \frac{1}{1-x} = kt$$

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

A. RT^2 ;

B. $100RT^2$;

C. $10RT^2$;

D. $0.01RT^2$.

三. 简答题

→微分法或尝试法

1. 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。
 $\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$ 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?

Arrhenius 微分式

3. 说明热化学反应和光化学反应是不同点?

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

四、综合计算题

1. 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: 由题可知, $t_{1/2} \propto 1/C_{A,0} \therefore n=2$

1030K:

$t_{1/2} = \frac{9}{p_{A,0}} = k_{p,2} t \Rightarrow k_{p,2} = 9.84 \times 10^{-5} \text{ kPa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

(2) 计算 967K, 1030K 时速率常数 k_1, k_2 : $\frac{1}{p_A} - \frac{1}{p_{A,0}} = k_p t$

(3) 计算表观活化能。967K: $t_{1/2} = \frac{1}{k_{p,1} p_{A,0}} \Rightarrow k_{p,1} = 1.68 \times 10^{-5} \text{ kPa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

2. 反应物 A 的热分解反应为: $A(g) \rightarrow 2B(g)$, 已知单位时间内反应物浓度变化的分数 ($-\frac{dC_A}{C_A}$) 为一常数, 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, 该反应的表观速率常数 $k(553K)$: $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \Rightarrow k = 5.90 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$

(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? $t=0$ $p_{A,0}$ 0 $\Rightarrow t=$

(3) 已知 553K 时: $\frac{dk/k}{dT} = 6.65 \times 10^{-2} \text{ K}^{-1}$, 求反应的表观活化能。
 $t = 454.86 \text{ s}$
 $\frac{dk}{k} = \frac{169.08 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{RT^2} \times T^2$
 $2(p_{A,0} - p_A) = 2p_{A,0} - p_A = 2.475 \text{ kPa}$
 $2p_{A,0} = 4.007 \text{ kPa} \Rightarrow p_A = 1.532 \text{ kPa}$

3. 反应 $A \rightleftharpoons B$ 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:

$K = \frac{k_1}{k_{-1}}$

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

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

$K=10$

(1) 计算逆向反应活化能;

$\lg \frac{k_1}{K} = -\frac{4000}{T} + 8.0$

$\frac{\ln k^{-1}}{\ln 10} = -\frac{4000}{T} + 8.0$

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

$\frac{d \ln k^{-1}}{dT} = \frac{E_{a,-1}}{RT^2}$

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

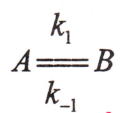
$E_{a,-1} = 76.09 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$76.58 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

4. 某对行反应机理如下:

$\ln \frac{C_{Ae} - C_{A,0}}{C_A - C_{A,0}} = (k_1 + k_{-1}) t$

$t = 90.08 \text{ min}$



$A \rightleftharpoons B$
 $t=0$ 0.5 0.05
 p : C_{Ae} 0.55- C_{Ae}

$t=0$ $C_{A,0}$ 0
 t 时 C_A
 t 平衡 C_{Ae}

$C_A = C_{A,0} - C_{Ae} \Rightarrow C_A = \frac{1}{2} C_{A,0}$

$\frac{C_{Be}}{C_{Ae}} = \frac{k_1}{k_{-1}} = K = 4 \quad C_{Ae} = \frac{1}{5} C_{A,0}$

$\frac{C_{Be}}{C_{Ae}} = K = 10$

$A \quad C_{Ae} = 0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad C_{Be} = 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$2A \rightarrow B$ (2.5.11)
 $t=0$ C_A 0
 t C_A $C_B = \frac{1}{2}(C_A - 0) \rightarrow B$
 $t=0$ $\frac{1}{2}C_{A0}$
 $k_2 = 2.0 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, 今由纯 A 开始反应, 试问: A, B 达到相同浓度时的反应时间?

t/min	0	10	20	30	40	∞
$C_B/\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	0	0.089	0.153	0.2	0.23	0.31
$C_A/\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	0.620	0.442	0.314	0.22	0.16	0

5. 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; 代入法. 1级

(3) 求算半衰期 $t_{1/2}$ 和反应速率常数.

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

$$k = 0.03407 \text{ min}^{-1}$$

(六) 统计热力学

一. 基本要点串讲 (介绍重点、难点及知识的逻辑关系)

二. 选择、填空题

1. 下列各系统属于独立子系统的是:

A. 绝对零度下的晶体;

B. 理想液态混合物;

C. 实际气体;

D. 理想气体.

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

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

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

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

D. 不确定

3. 与分子运动空间有关的分子运动配分函数是: 平动

A. q_v ;

B. q_r ;

C. q_t ;

D. q_e .

4. 已知 $N_2(g)$ 的转动特征温度 $\Theta_r = 2.889\text{K}$, 298K 时 $N_2(g)$ 的转动配分函数 q_r 为 51.5.

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

A. $\Delta \epsilon_v > \Delta \epsilon_r > \Delta \epsilon_t$

B. $\Delta \epsilon_v > \Delta \epsilon_t > \Delta \epsilon_r$

C. $\Delta \epsilon_t > \Delta \epsilon_v > \Delta \epsilon_r$

D. $\Delta \epsilon_t > \Delta \epsilon_r > \Delta \epsilon_v$

6. 微观粒子的某一能级所包括的量子态数称为该能级的简并度.

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

8. 根据统计热力学原理, 298.15K 时下列化合物中标准摩尔熵最大的化合物是:

A. He;

B. Ar;

C. N_2 ;

D. CO.

7.(7分)

在 (UVN) 确定的系统中, 已知粒子各种运动形式的配分函数为:

11) $q = q_{tr} q_r q_v$
 $U = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_V$

12) $U = NkT^2 \cdot \frac{1}{q_t} \left(\frac{\partial q_t}{\partial T} \right)_V$
 $q_t = CT^{\frac{3}{2}}$
 $U = \frac{3}{2} NkT$

$T = 298K$
 $U = \frac{3}{2} N \frac{R}{I} T = \frac{3}{2} nRT = \frac{3}{2} n \times 8.314 \times 298 = 3.176 n kJ$

平动配分函数 $q_{tr} = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} V$, 转动配分函数 $q_r = \frac{T}{\sigma \Theta_r}$, 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 $T=298K$ 时单原子理想气体的热力学能 U 。

三、综合题

1. 已知 (NUV) 确定的系统平动, 转动, 振动的配分函数为:

$$\varepsilon_{tr,i} = \frac{h^2}{8mV^{\frac{2}{3}}} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

$$\varepsilon_{R,i} = \frac{h^2}{8\pi^2 I} j(j+1)$$

$$\varepsilon_{v,i} = \left(v + \frac{1}{2} \right) h\nu$$

(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。

$$\begin{aligned} \Delta U &= n \Delta U_m \\ &= n \left(\frac{3}{2} kT_2 - \frac{3}{2} kT_1 \right) \\ \Delta U &= W > 0 = \frac{3}{2} nR(T_2 - T_1) > 0 \\ \therefore T_2 &> T_1 \end{aligned}$$

2. 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 $\Theta_v = 801.3K$, 式中 k 为 Boltzmann 常数)

$$\begin{aligned} \varepsilon_{v,1} &= \frac{3}{2} h\nu = kT \\ T &= \frac{3}{2} \left(\frac{h\nu}{k} \right) = \frac{3}{2} \Theta_v = 1201.95K \end{aligned}$$

3. 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 ?

$$\begin{aligned} \frac{n_1}{n_0} &= \frac{g_1 e^{-\frac{\varepsilon_1}{kT}}}{g_0 e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}}} = e^{-\frac{\Delta\varepsilon}{kT}} = \frac{1}{e} = 0.368 \\ \frac{n_2}{n_0} &= \frac{g_2 e^{-\frac{\varepsilon_2}{kT}}}{g_0 e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}}} = e^{-\frac{2\Delta\varepsilon}{kT}} = e^{-2} = 0.135 \end{aligned}$$

4. 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 $q = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} V$.

$$\begin{aligned} (2). q^0 &= \sum_i g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} = e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}} + e^{-\frac{\varepsilon_1}{kT}} + e^{-\frac{\varepsilon_2}{kT}} \\ &= 1 + e^{-1} + e^{-2} = 1.503 \end{aligned}$$

(七) 表面化学、胶体化学

一. 基本要点串讲 (介绍重点、难点及知识的逻辑关系)

二. 选择、填空题

1. 加直流电场于胶体溶液, 向某一电极做定向移动的是:

- A. 胶核; B. 胶粒; C. 胶团; D. 紧密层。

$$\begin{aligned} (3). U_m^0 &= RT^2 \left(\frac{\partial \ln q^0}{\partial T} \right)_V \\ &= RT^2 \frac{1}{q^0} \left(\frac{\partial q^0}{\partial T} \right)_V \\ &= RT^2 \frac{1}{q^0} \left(e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}} \cdot \frac{\varepsilon_0}{kT^2} + \frac{\varepsilon_1}{kT^2} e^{-\frac{\varepsilon_1}{kT}} \right) \\ &\downarrow \left(\frac{1}{100} e^{-1} + \frac{2}{100} e^{-2} \right) \\ &= 352.92 J \cdot mol^{-1} \quad (353.26 J \cdot mol^{-1}) \end{aligned}$$

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

- A. 凹，高于； B. 凹，低于； C. 凸，高于； D. 凸，低于。

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

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

4. 大分子溶液与憎液溶胶主要性质上的区别在于后者：

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

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

式中 a 为乙醇的活度。当 $a=0.5$ 时，溶液的表面过剩量为：（吉布斯吸附公式）

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

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

7. 下列分散系统中丁达尔效应最强的是：

- A. 空气 B. 蔗糖水溶液 C. 高分子溶液 D. 硅胶溶液

8. 下列各电解质对某溶胶的聚沉值分别为：

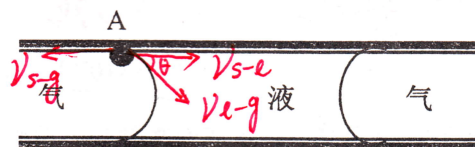
电解质	KNO_3	MgSO_4	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$
聚沉值/ $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$	50	0.81	0.095

该胶粒的带电情况为：

- A. 带负电 B. 带正电 C. 不带点 D. 无法确定

9. 在临界状态下，由于气液界面____，所以液体的表面张力____。

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



（画在指定位置答题纸上）

11. 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____ $\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$ 。（ 5×10^5 ）

12. 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

$$\phi = V_{\text{水}} - V_{\text{水-乙醇}} - V_{\text{乙醇}}$$

视为固体

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”)

胶粒带正电

13. 将 0.012 dm^3 浓度为 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 KCl 溶液和 100 dm^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。

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

A. $(\text{AgI})_m$;

B. $(\text{AgI})_m \text{I}^-$; 错误

C. $[(\text{AgI})_m \text{I}^{-(n-x)} \text{K}^+]^x$;

D. $[(\text{AgI})_m \text{I}^{-(n-x)} \text{K}^+]^x \cdot x \text{K}^+$ 。 正确

三、简答题

1、胶体分散系统的主要特征; 多相、高分散、热力学不稳定、动力学稳定、带电

2、说明影响丁达尔效应的主要因素; 溶剂与溶质

3、说明外加电解质对胶体带电性质的影响。

四、综合计算题

少量: 稳定

大量: 聚沉 (聚沉规律)

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

(2) 若将一滴直径为 1 mm 汞滴放入乙醇中, 计算恒温恒压条件下该过程的表面功 (假设过程中汞滴为球形)。 浸湿 $W_f' = \Delta\gamma \cdot A_s$ $\Delta\gamma = (V_{\text{汞-乙醇}} - V_{\text{汞}}) \frac{4\pi r^2}{\pi d^2} = -3.06 \times 10^{-7} \text{ J}$

2、已知肥皂泡的表面张力 γ 与肥皂泡的浓度关系式为:

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

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

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial C} \right)_T$$

(2) 若已知 298.15K 时该溶液的表面过剩量 $\Gamma = 4.33 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2}$, 计算该溶液的表面张力。 $\gamma = 0.061 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$

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 $\gamma_{\text{s-g}} = 1.0 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$, 液态银的表面张力 $\gamma_{\text{l-g}} = 0.88 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$, 液态银与固体氧化铝的表面张力 $\gamma_{\text{s-l}} = 1.77 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ 。 $\cos \theta = \frac{\gamma_{\text{Al}_2\text{O}_3} - \gamma_{\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Ag}}}{\gamma_{\text{Ag}}} \theta > 90^\circ$ 不润湿

4. 水蒸气迅速冷却时会发生过饱和现象。已知 25°C 时, 水的表面张力为 $71.5 \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$, 饱和蒸气压为 3.167 kPa, 当过饱和水蒸气压的蒸气压为 6.334 kPa 时, 试求算最初形成的水滴半径为多少? (25°C 时水的密度近似为 $1 \text{ kg} \cdot \text{dm}^{-3}$) 开尔文方程 1.50 nm

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:

A. 25℃;

B. ☒ 24℃;

C. 23℃;

D. 26℃。

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:

A. 放在气相部分;

B. 放在溶液中;

C. ☒ 放在气相液相各一半;

D. 没有要求。

3. 氨基甲酸铵的分解反应为:



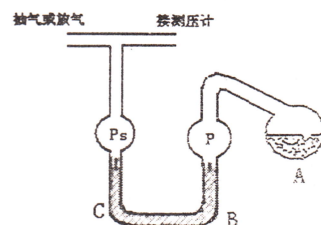
等压计 (示意图见右图) A 管中装入氨基甲酸铵, 将等压计 C 管连接到抽气系统和测压系统, 反应开始要排 A 管上方空气, 然后调节抽气或放气三通阀使 BC 液面持平, 这时测压计测得 p_s 即为氨基甲酸铵上方压力 p 。若 p 测得值偏大, 说明系统:

A. 没达到平衡

B. ☒ 空气没排干净

C. 两种可能都有

D. 其他原因



4. 测定蔗糖水解反应速率常数用物理法在线测定浓度, 所用物理仪器是:

A. 电导仪

B. 折光以

C. ☒ 旋光仪

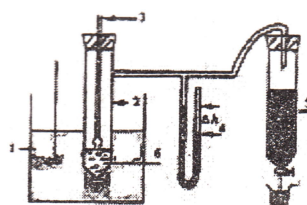
D. pH 计

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

A. 毛细管的鼓泡数;

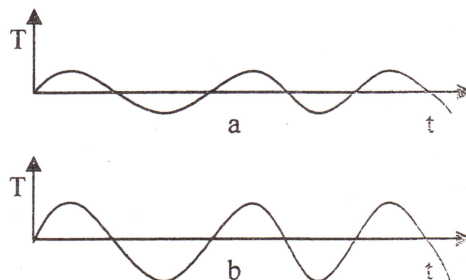
B. 抽气管的液滴数;

C. 压力计的最小压差;

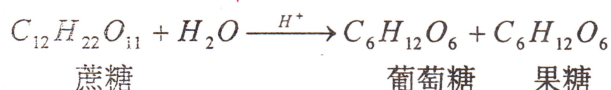
D. ☒ 压力计的最大压差。

最大气泡法测液体表面张力示意图

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

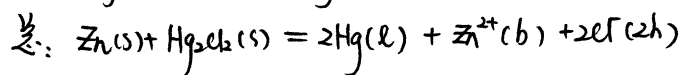
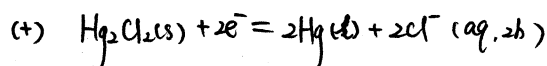
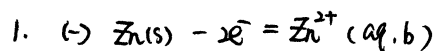


7. 在酸性介质中蔗糖水解反应为:



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

计算 (辅导资料 P11 练习题)



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

(2).

$$\begin{aligned} b_{\pm} &= (b_+^{\nu_+} b_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu}} \\ &= [b \cdot (2b)^2]^{\frac{1}{3}} \\ &= \sqrt[3]{4} b \\ &= 3.175 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \end{aligned}$$

$$E^\ominus = E_+^\ominus - E_-^\ominus = 0.268 + 0.763 = 1.031 \text{ V}$$

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

$$\therefore 1.2582 = 1.031 - \frac{8.315 \times 298}{2 \times 96485} \ln (\gamma_{\pm} \cdot b_{\pm})^3$$

$$\therefore \gamma_{\pm} = 0.865$$

(3). $\frac{E}{0} = E^\ominus - \frac{RT}{zF} \ln K^\ominus$

$$\therefore E^\ominus = \frac{RT}{zF} \ln K^\ominus$$

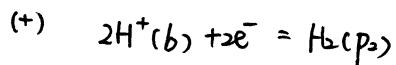
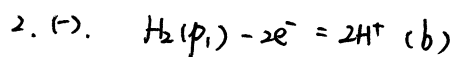
$$1.031 = \frac{8.315 \times 298}{2 \times 96485} \ln K^\ominus$$

$$\therefore K^\ominus = 7.416 \times 10^{24}$$

(4). $\Delta_r H_m^\ominus = \Delta_r G_m^\ominus + T \Delta_r S_m^\ominus$

$$= -zFE^\ominus + zFT \left(\frac{\partial E^\ominus}{\partial T} \right)_p$$

$$\therefore \left(\frac{\partial E^\ominus}{\partial T} \right)_p = 6.815 \times 10^{-3} \text{ V} \cdot \text{K}^{-1}$$



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

$$(2). \quad \Delta_r G_m = \frac{\Delta_r H_m}{=0} - T \Delta_r S_m$$

$$= -T \Delta_r S_m$$

$$= -T nR \ln \frac{p_2}{p_1}$$

$$= -T$$

$$\Delta_r S_m = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$= nR \ln \frac{\frac{RT}{p_2} + \alpha}{\frac{RT}{p_1} + \alpha}$$

$$dG = (-SdT + Vdp)$$

$$\Delta_r G_m = \int_{p_1}^{p_2} V dp = \int_{p_1}^{p_2} \left(\alpha + \frac{RT}{p} \right) dp$$

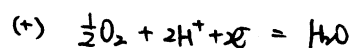
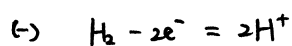
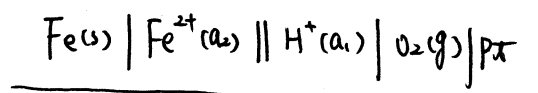
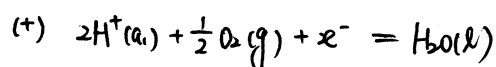
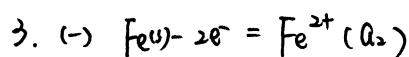
$$= \alpha(p_2 - p_1) + RT \ln \frac{p_2}{p_1}$$

$$(3). \quad \Delta_r G_m^\ominus = -7.45 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

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

$$\Delta_r H_m = \Delta_r G_m + T \Delta_r S_m = -26.82 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$E = - \frac{\Delta_r G_m}{zF} = 0.0386 \text{ V}$$

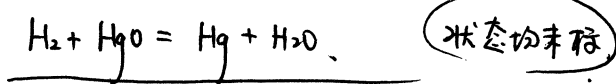
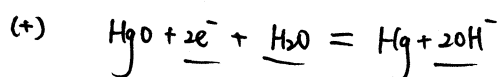
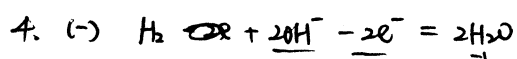


$$E^\ominus = E_+^\ominus - E_-^\ominus = 0.$$

$$E_+^\ominus = 1.229\text{ V}$$

$$E^\ominus = 1.229 + 0.440\text{ V} = 1.669\text{ V}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = -zFE^\ominus = -322.07\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$



$$\begin{aligned} \textcircled{2}\ \Delta_r G_m^\ominus &= \sum \nu_i \Delta_f G_m^\ominus = -237.2 + 58.5 \\ &= -178.7\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

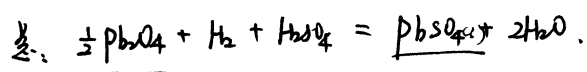
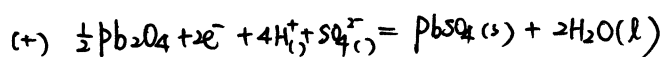
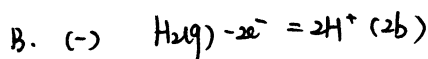
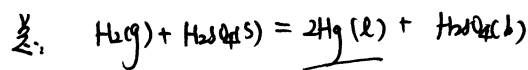
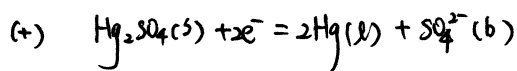
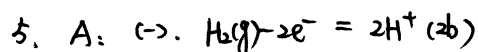
$$= -zFE^\ominus \Rightarrow E^\ominus = 0.9261\text{ V}$$

$$\textcircled{3}\ \Delta_r S_m^\ominus = \sum \nu_i S_{mB}^\ominus = -53.55\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$\Delta_r S_m^\ominus = zF\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$$

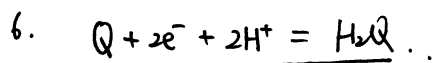
$$Q_{r,m} = T\Delta_r S_m^\ominus = -15.96\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = -2775 \times 10^{-4}\text{ V}\cdot\text{K}^{-1}$$



$$\begin{cases} E_A = E_A^\ominus - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{a_{\text{H}_2}} & 47.9666 \\ E_B = E_B^\ominus - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{H}_2\text{O}}}{\frac{1}{2} \cdot a_{\text{PbSO}_4} \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}}} \end{cases}$$

$\Rightarrow a_{\text{H}_2\text{O}} = 0.5469$




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

作正极: $E - 0.3335 > 0$

$E > 0.3335$

$\therefore 0.3658 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{H}^+} > 0$

$\ln a^+ > -14.24$

 $-\lg a^+ < 6.51 \times 10^{-7}$

$\text{pH} < 6.18$

负极

(6.18 ~ 8.5)

6.18