

复习题一

一、填空题（共 4 小题，将适当的内容填入题中划线处。每空 3 分，满分 15 分）

1. 有一系统在某一过程中，吸热 30J，对外做功 50J，则内能变化量为_____；
2. 已知反应 $\text{C(s)} + \text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g})$ 的标准平衡常数为 K_1 ； $\text{CO(g)} + 1/2\text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g})$ 的标准平衡常数为 K_2 ； $2\text{C(s)} + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{CO(g)}$ 的标准平衡常数为 K_3 ；则 K_3 与 K_1 、 K_2 的关系为_____；
3. 某理想气体在 20℃、100kPa 下的摩尔体积为_____；
4. 焓、吉布斯自由能的定义式分别为_____、_____；

二、选择题（共 4 题，将判断结果填入题后的括号中。每题 3 分，满分 12 分）

1. 下列各种条件下， CO_2 在水中溶解度最大的是（ ）

- A 高压低温 B 低压低温 C 高压高温 D 低压高温

2. 在 400K，液体 A 的蒸气压为 $4 \times 10^4 \text{ Pa}$ ，液体 B 的蒸气压为 $6 \times 10^4 \text{ Pa}$ ，两者组成理想液态混合物。当气-液平衡时，在溶液中 A 的摩尔分数为 0.6，则在气相中 B 的摩尔分数应为（ ）

- A 0.31 B 0.40 C 0.50 D 0.60

3. 在 0.1 kg 水中含 0.0045 kg 某纯非电解质的溶液，于 272.685 K 时结冰，水的凝固点降低常数 K_f 为 $1.86 \text{ K} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$ ，则该溶质的摩尔质量大约为（ ）

- A 0.135 kg/mol B 0.172 kg/mol
C 0.090 kg/mol D 0.180 kg/mol

4. PCl_5 的分解反应是 $\text{PCl}_5(\text{g}) = \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$ ，在 473 K 达到平衡时， $\text{PCl}_5(\text{g})$ 有 48.5% 分解，在 573 K 达到平衡时，有 97% 分解，则此反应为（ ）

- A 放热反应 B 吸热反应
C 即不放热也不吸热 D 这两个温度下的平衡常数相等

三、判断题（共 7 题，每题 2 分，满分 14 分）

- () 1. 某一化学反应的标准摩尔吉布斯函数 $\Delta_r G_m^s > 0$, 这就说明该反应不能自发进行;
- () 2. 在通常情况下, 对于二组分系统平衡共存时最多相数为 3;
- () 3. 米和面混合的十分均匀, 再也无法彼此分开, 则该系统有一个相;
- () 4. 水的三相点和水的冰点不是一回事;
- () 5. 标准平衡常数改变了, 平衡一定会移动。反之, 平衡移动了, 标准平衡常数也一定会改变;
- () 6. 理想稀薄溶液的凝固点一定下降, 沸点一定上升;
- () 7. 某系统的始终态确定后, 在不同的变化过程中可能有不同的 Q 和 W 值, 但 $Q-W$ 却必有确定值;

四、简答题 (共 3 题, 每题 10 分, 共 30 分)

1. 试简述热力学第一定律和热力学第二定律的内容。

2. 试简述稀溶液的依数性。

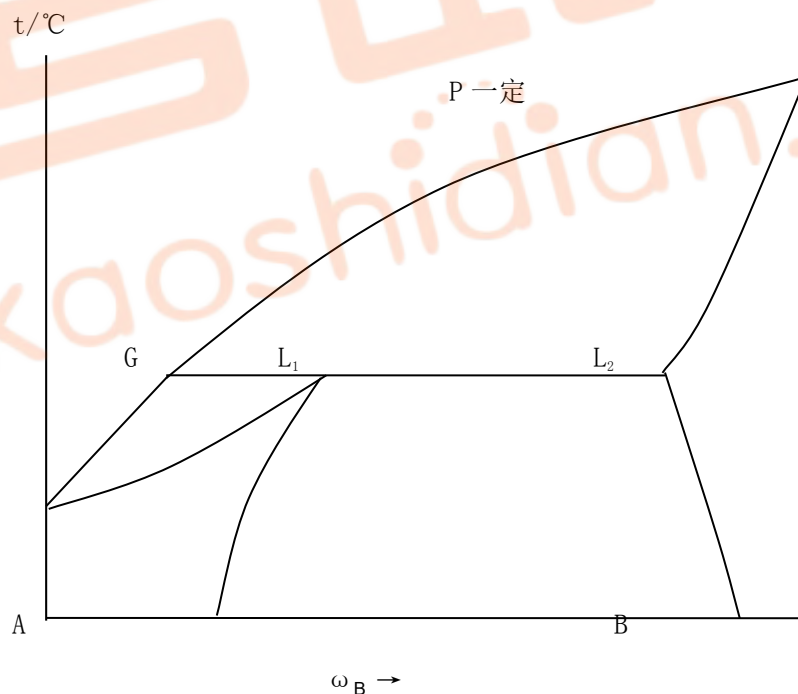
3. 试简述绘制二组分凝聚系统相图的方法。

五、计算题(共2题,共29分)

1. (本题15分) 100g 氮气(N_2)在 25°C 由 200kPa 经恒温反抗环境压力 100kPa 膨胀到平衡态, 求该过程的 Q 、 W 、 ΔU 、 ΔH 、 ΔS 和 ΔG 。

2. (本题14分) 下图为二组分液态部分互溶系统的温度-组成图。已知三相线上 G 、 L_1 、 L_2 三点所对应的组成为 B 的质量分数 $\omega_B(G)=0.2$, $\omega_B(L_1)=0.4$, $\omega_B(L_2)=0.8$ 。今有总组成为 $\omega_B=0.5$ 的系统 2kg, 从低温缓缓加热, 问:

- ①在图上注明各相区稳定存在的相;
- ②温度无限接近三相平衡温度时, 系统内平衡各相的质量各是多少?
- ③ 温度刚刚高于三相平衡温度时, 系统内平衡各相的质量各是多少?



复习题二

一、选择题（共 15 题，每题 1 分，总分 15 分）

- 下列那些物理量是偏摩尔量： ()
 (1) $(\partial S/\partial n_B)_{T, p, n}$ (2) $(\partial H/\partial n_B)_{S, p, n}$
 (3) $(\partial U/\partial n_B)_{T, V, n}$ (4) $(\partial A/\partial n_B)_{T, V, n}$
 (A) (1) 是偏摩尔量； (B) (1) (2) 是偏摩尔量；
 (C) (3) (4) 是偏摩尔量； (D) (3) 偏摩尔量
- 下列函数中为强度性质的是： ()
 (A) S (B) $(\partial G/\partial p)_T$
 (C) $(\partial U/\partial V)_T$ (D) C_V
- 理想气体等温过程的 ΔA 。 ()
 (A) $> \Delta G$ (B) $< \Delta G$
 (C) $= \Delta G$ (D) 不能确定
- (附加题)硫酸与水可形成 $H_2SO_4 \cdot H_2O(s)$ 、 $H_2SO_4 \cdot 2H_2O(s)$ 、 $H_2SO_4 \cdot 4H_2O(s)$ 三种水合物,问在 101 325 Pa 的压力下,能与硫酸水溶液及冰平衡共存的硫酸水合物最多可有多少种? ()
 (A) 3 种 (B) 2 种
 (C) 1 种 (D) 不可能有硫酸水合物与之平衡共存。
- 273.15 K, 101325 Pa 下,液态水和固态水(即冰)的化学势分别为 $\mu(l)$ 和 $\mu(s)$,两者的关系为: ()
 (A) $\mu(l) > \mu(s)$ (B) $\mu(l) = \mu(s)$
 (C) $\mu(l) < \mu(s)$ (D) 不能确定
- 在恒温抽空的玻璃罩中封入两杯液面相同的糖水 (A) 和纯水 (B)。经历若干时间后,两杯液面的高度将是: ()
 (A) A 杯高于 B 杯 (B) A 杯等于 B 杯
 (C) A 杯低于 B 杯 (D) 视温度而定
- 在通常情况下,对于二组分物系能平衡共存的最多相为: ()
 (A) 1 (B) 2 (C) 3 (D) 4
- H_2 和 O_2 在绝热钢瓶中生成水的过程: ()
 (A) $\Delta H = 0$ (B) $\Delta U = 0$
 (C) $\Delta S = 0$ (D) $\Delta G = 0$
- (附加题)已知 A 和 B 可构成固溶体,在 A 中,若加入 B 可使 A 的熔点提高,则 B 在此固溶体中的含量_____B 在液相中的含量。 ()
 (A) 大于 (B) 小于

- (C) 等于 (D)不能确定
- 10、含有非挥发性溶质 B 的水溶液,在 101 325 Pa 下,270.15 K 时开始析出冰,已知水的 $K_f = 1.86 \text{ K}\cdot\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$, $K_b = 0.52 \text{ K}\cdot\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$,该溶液的正常沸点是: ()
- (A) 370.84 K (B) 372.31 K
(C) 373.99 K (D) 376.99 K
- 11、理想气体恒压膨胀,其熵值如何变化? ()
- (A) 不变 (B) 增大
(C) 减小 (D) 不能确定
- 12、在一定温度和压力下,对于一个化学反应,能用以判断其反应方向的是 ()
- (A) $\Delta_r G_m^\ominus$ (B) K_p (C) $\Delta_r G_m$ (D) $\Delta_r H_m$
- 13、(1) 处于标准态的 $\text{CO}_2(\text{g})$ 和 $\text{O}_2(\text{g})$,其标准燃烧焓值为零
(2) 因为 $\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K_p^\ominus$,而 K_p^\ominus 是由平衡时的组成表示的,所以 $\Delta_r G_m^\ominus$ 表示平衡时产物的吉布斯自由能与反应物的吉布斯自由能之差
(3) 水在 25°C , 101325Pa 下蒸发,求算熵变的公式为 $\Delta S_m^\ominus = (\Delta H_m^\ominus - \Delta G_m^\ominus) / T$
(4) 在恒温,恒压下可逆电池反应,求算熵变的公式为 $\Delta_r S_m = \Delta_r H_m / T$
- 上述说法正确的是: ()
- (A) 1, 2 (B) 2, 3
(C) 1, 3 (D) 3, 4
- 14、恒压下纯物质当温度升高时其吉布斯自由能: ()
- (A) 上升 (B) 下降
(C) 不变 (D) 无法确定
- 15、今有 298.15 K , 101325Pa 的 N_2 气[状态 I]和 323 K , p^\ominus 的 N_2 气[状态 II]各一瓶,问哪瓶 N_2 气的化学势大? ()
- (A) $\mu(\text{I}) > \mu(\text{II})$ (B) $\mu(\text{I}) < \mu(\text{II})$
(C) $\mu(\text{I}) = \mu(\text{II})$ (D) 不可比较
- 16、主要决定于溶解在溶液中粒子的数目,而不决定于这些粒子的性质的特性叫_____。
- (A) 一般特性 (B) 依数性特征 ()
(C) 各向同性特性 (D) 等电子特性
- 17、1 mol 单原子分子理想气体,从始态 $p_1 = 202\ 650 \text{ Pa}$, $T_1 = 273 \text{ K}$ 沿着 $p/V = \text{常数}$ 的途径可逆变化到终态为 $p_2 = 405\ 300 \text{ Pa}$ 则 ΔH 为: ()
- (A) 17.02 kJ (B) -10.21 kJ
(C) -17.02 kJ (D) 10.21 kJ

二、填空题（共 10 空，每空 1 分，总分 10 分）

18、某理想气体，等温(25℃)可逆地从 1.5 dm³膨胀到 10 dm³时，吸热 9414.5 J，则此气体的物质的量为_____摩尔。

19、化学位 μ_B 就是 B 物质的偏摩尔_____。

23、N₂(g)，O₂(g) 体系中加入一种固体催化剂，可生成几种气态氮的氧化物，则体系的自由度为_____。

21、选择“>”，“<”，“=” 中的一个填入下列空格：

理想气体恒温可逆压缩， ΔU _____ 0， ΔH _____ 0。

22、298.15 K, 101325Pa 下，1 mol 甲苯与 1 mol 苯混合形成理想溶液，混合过程的 $\Delta_{\text{mix}}H =$ _____， $\Delta_{\text{mix}}S =$ _____， $\Delta_{\text{mix}}V =$ _____。

23、系统是指_____，环境是_____；系统分为_____，_____和_____。

24、G 是状态函数，它的改变量 ΔG 只与系统的_____有关，而与系统变化的具体过程_____。

25、(附加题) 有个学生对理想气体的某个公式记得不太真切了，他只模糊地记得是 $(\partial S/\partial X)_y = -nR/p$ ，按你的看法，这个公式的正确表达式中,X 应为_____, y 应为_____。

三、判断题（共 15 题，每题 1 分，总分 15 分）

26、_____ 一切自发过程的熵都是增大的。

27、_____ 等温可逆相变 $\Delta G=0$ 。

28、_____ 于恒温恒压无非体积功的系统中，自动过程总是向着吉布斯自由能减小的方向进行。

29、_____ 在标准压力下和 100℃下，1mol 水等温蒸发为蒸气，假设蒸气为理想气体，则 $\Delta U=0$ ， $Q_p=0$ 。

30、_____ 只要系统的始终态一定，则系统的熵变 ΔS 也一定。

31、_____ 凡是体系的温度升高时就一定要吸热。

32、_____ 气体的温度不变，内能的变化值就等于零。

33、_____ 标准状态下单质的标准生成焓为零。

34、_____ 在任何条件下，热都不能转变为功。

35、_____ 已知 $\Delta H = Q_p$, H 是状态函数，所以 Q_p 是状态函数。

36、_____ 气体与气体之间的反应都属于单相反应。

37、_____ 气体的溶解度与其平衡压力之间的关系称为亨利定律。

38、_____ 铁有两种不同晶型： α -Fe 和 γ -Fe，它们属于同一个相。

39、_____ 理想溶液是指溶液的各个组成部分在全部浓度范围内都遵守拉乌尔定律的溶液。

40、_____ 只要是一级反应，其半衰期一定与浓度无关。

四、计算题（共 3 题，43 题 6 分，44、45 题 12 分,总分 30 分）

43、试写出制备 AgI 溶胶时（KI 过量）的胶团结构。

44、1mol 水在 373K、 p^θ 下向真空蒸发，全部蒸发为水蒸气，变成同温同压下的水蒸气，求该过程的 W 、 Q 、 ΔU 、 ΔH 、 ΔS 、 ΔG 。已知水的汽化热为 40.67kJ/mol（水蒸气可视为理想气体）

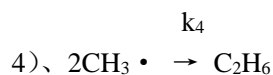
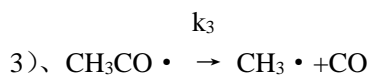
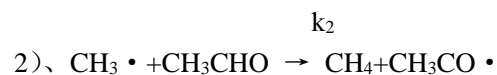
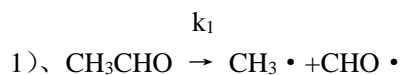
45、设计一个电池，使其发生下述反应： $2\text{Hg(l)} + 2\text{AgBr(s)} = \text{Hg}_2\text{Br}_2\text{(s)} + 2\text{Ag(s)}$ 。实验测定：其电动势与温度的关系为 $E = [-68.04 - 0.312 \cdot (t/^\circ\text{C} - 25)]\text{mV}$ ，试求：（1）写出电池表示式；（2）写出各电极反应；（3）计算 25°C 时电池反应的 $\Delta_r H_m$ 、 $\Delta_r S_m$ 、 $\Delta_r G_m$ 、 Q ；（4）求算 25°C 时电池反应的 K^θ

五、证明题(共 2 题, 任选一题, 每题 10 分, 总分 10 分)

45、求证: (a) $(\partial H / \partial p)_T = V - T(\partial V / \partial T)_p$;

(b) 对于理想气体 $(\partial H / \partial p)_T = 0$ 。

46、乙醛的气相热分解反应为: $\text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}$ 有人认为此反应由下列几步基元反应构成:



试证明此反应的速率公式为:

$$d[\text{CH}_4]/dt = k[\text{CH}_3\text{CHO}]^{3/2}$$

六、作图题(共 1 题, 总分 20 分)

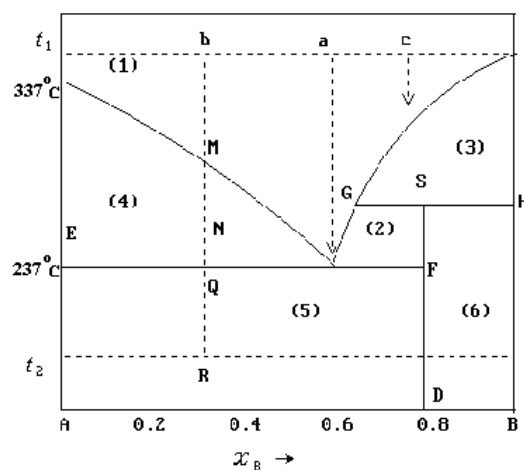
47、已知两组分 A 和 B 体系的相图如下:

(1) 写出 a、b、c 表示的三个体系由 t_1 温度冷却到 t_2 的析晶过程;

(2) 标出各相区的相态, 并写出水平线 EF, GH 及垂直线 DS 上体系的自由度;

(3) 计算 c 点刚刚析出 D 物质时的各相组成;

(4) 实验结束时, 我们分析 c 点的组成时发现, 有 B 物质为什么?



复习题三

一、名词解释（每个 2 分，共 24 分）

- | | | |
|------------|------------|-------------|
| 1. 1. | 2. 克劳修斯不等式 | 3. 理想气体微观模型 |
| 4. | 5. 相律 | 6. 克拉佩龙方程 |
| 7. 离子活度 | 8. 可逆电极 | 9. 超电势 |
| 10. 拉普拉斯方程 | 11. 毛细管凝结 | 12. 二级反应 |

二、简答题（每个 6 分，共 36 分）

1. 气体从同一初态 (P_1, V_1) 分别经等温可逆压缩与绝热可逆压缩至终态, 终态体积都是 V_2 , 哪一个过程作压缩功大些, 为什么?
2. 化学反应热效应 Q_p 是否与途径还是与始终态有关?
3. 一密闭容器中有 N_2, H_2, NH_3 , 求独立组分数与自由度?
4. 离子独立运动定律.
5. 在半径相同的毛细管下端有两个大小不同的圆球形气泡, 毛细管相连通, 中间有活塞, 请分析打开活塞后, 会有什么现象?
6. 喷农药时, 为何在农药中加入表面活性剂?

三、计算题（每个 10 分，共 90 分）

1. 一个理想气体混合物在 300K 下发生化学反应, 气体总量增加 0.27mol, 如果 $\Delta_r U = 9.4\text{kJ}$, 则 $\Delta_r H = ?$
2. 1mol O_2 克服 101.325kPa 的恒定外压作绝热膨胀, 直到达到平衡, 初始温度 200°C, 初始体积 20L, 假定 O_2 为理想气体, 求膨胀过程的熵变.
3. 在 298K 时, p^θ 下, N_2O_4 有 18.46% 离解, 求在 50662Pa 及 298K 时 N_2O_4 的离解度.
4. 323K 时, 组成为 $X_1=0.8817$ 的乙醇(1)-水(2)混合物的蒸汽压为 28.89kPa, 平衡气相组成为 $Y_1=0.742$, 同温下 $P_1^*=29.45\text{kPa}, P_2^*=12.334\text{kPa}$, 试以纯液体为标准计算混合物中乙醇活度及活度因子.
5. 固体 CO_2 的饱和蒸汽压在 -103°C 时等于 10.226kPa, 在 -78.5kPa 时等于 101325Pa, 求 (1) CO_2 的升华热; (2) 在 -90°C 时, CO_2 的饱和蒸汽压.
6. 在 1000°C 时测出下列二电池的电动势:
 - (1) $Ni, NiO(s)|ZrO_2(+CaO)|PbO(l), Pb(l) \quad E_1=157.44\text{mV};$
 - (2) $Ni, NiO(s)|ZrO_2(+CaO)|SiO_2-PbO(l), Pb(l) \quad E_2=151.46\text{mV}.$
 求电池(2)中 a_{PbO} (以 T, p^θ 下纯液态 PbO 为标准态).
7. 用活性炭吸附 $CHCl_3$ 时, 0°C 时饱和吸附量为 93.8L/kg, 已知 $CHCl_3$ 的分压力为 13.3kPa 时饱和吸附量为 82.5L/kg, 求 (1) 朗格缪尔公式中的 b 值; (2) $CHCl_3$ 分压为 6.6kPa 时, 平衡吸附量.
8. 在 65°C 时, 一级反应 N_2O_3 气相分解速率为 0.292/min, 活化能为 103.34kJ, 求 80°C 时, k 和 $t_{1/2}$.
9. 平行反应



两反应对 A 和 B 均为一级, 若反应开始时 A 和 B 的浓度均为 0.5mol/dm^3 , 则 30min 后有 15% 的 A 转化为 D, 25% 的 A 转化为 Y, 求 k_1 和 k_2 .

复习题四

一、填空题 (30 分)

1. 写出实际气体压缩因子定义 $Z = \underline{\hspace{2cm}}$ ，当实际气体的 $Z > 1$ 时，说明该气体比理想气体 $\underline{\hspace{2cm}}$ 。
2. 已知乙醇的正常沸点为 78°C ，若要计算 25°C 乙醇的饱和蒸气压（假定乙醇蒸发焓不随温度变化），请写出乙醇饱和蒸汽压 p^* 的计算公式 $\underline{\hspace{2cm}}$ 。
3. 某一化学反应 $\text{A(g)} + \text{B(g)} \rightarrow \text{C(g)}$ ，在 500K 恒容条件下放热 10kJ ，若反应在 500K 恒压条件下完成，反应热 $Q_p = \underline{\hspace{2cm}}$ 。
4. 水蒸气通过灼热的 C（石墨）发生下列反应：
 $\text{H}_2\text{O(g)} + \text{C(石墨)} \rightleftharpoons \text{CO(g)} + \text{H}_2\text{(g)}$ ，此平衡系统的组分数 $C = \underline{\hspace{2cm}}$ ；相数 $P = \underline{\hspace{2cm}}$ ；自由度 $F = \underline{\hspace{2cm}}$ 。这说明生成的 CO(g) 、 $\text{H}_2\text{(g)}$ 在气相中组成与 $\underline{\hspace{2cm}}$ 有关。
5. 将蔗糖溶于纯水中形成稀溶液，与纯水比较，其沸点温度将 $\underline{\hspace{2cm}}$ ；凝固点温度将 $\underline{\hspace{2cm}}$ 。
6. 液滴的半径越小，饱和蒸气压越 $\underline{\hspace{2cm}}$ ；毛细管中凹液面的曲率半径越小，凹液面的饱和蒸气压越 $\underline{\hspace{2cm}}$ 。
7. 某液体在玻璃表面的润湿角 $\theta = 45^\circ$ ，其表面张力 $\sigma_{\text{l-g}}$ 与 $\sigma_{\text{s-g}}$ 和 $\sigma_{\text{s-l}}$ 之间的关系是 $\underline{\hspace{2cm}}$ ，且 $\sigma_{\text{s-g}}$ 与 $\sigma_{\text{s-l}}$ 之间关系是 $\underline{\hspace{2cm}}$ 。
8. 兰格缪尔（Langmuir）吸附等温式仅适用于 $\underline{\hspace{2cm}}$ 吸附，公式形式为 $\Gamma = \Gamma_\infty \frac{bp}{1+bp}$ ，式中 Γ_∞ 代表 $\underline{\hspace{2cm}}$ ，在 $\Gamma-p$ 图上示意画出 Langmuir 吸附等温线 $\underline{\hspace{2cm}}$ 。
9. 加入少量表面活性剂，使水溶液的表面张力随浓度的变化率 $\frac{d\sigma}{dc} \underline{\hspace{2cm}}$ ，并且表面活性剂在溶液表面产生 $\underline{\hspace{2cm}}$ 吸附。
10. 丁达尔效应产生的原因是 $\underline{\hspace{2cm}}$ 。
11. KI 溶液与过量的 AgNO_3 溶液混合，形成 AgI 溶胶，其胶团结构为 $\underline{\hspace{2cm}}$ 。 KCl 、 $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 $\text{K}_3\text{Fe(CN)}_6$ 三种电解质中，对该溶胶聚沉能力最大的是 $\underline{\hspace{2cm}}$ 。

二、(26 分)

1. 在 323.15K、101.325kPa 条件下, 1mol 过饱和水蒸气变为液态水(水蒸气按理想气体处理)。

(1) 计算过程的 Q 、 W 、 ΔU 、 ΔH 、 ΔS 、 ΔG 。

(2) S 、 A 、 G 三个判据中, 何者能用于判断上述过程是否自动进行?

已知: $C_{p,m}(\text{H}_2\text{O}, l) = 73.5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$;

$C_{p,m}(\text{H}_2\text{O}, g) = 33.6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 及 100°C 、101.325kPa 下水的蒸发焓 $\Delta_{\text{vap}} H_m(\text{H}_2\text{O}) = 40.64 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

2. 试由热力学基本方程和 Maxwell 关系式证明: 理想气体恒温压缩过程, 系统焓值不变 ($\Delta H = 0$), 而实际气体经历同样过程, 系统焓值会发生变化 ($\Delta H \neq 0$)。已知实际气体状态方程为

$$pV = nRT(1 + aTp) \quad \text{其中 } a \text{ 为常数。}$$

3. 绝热可逆膨胀与节流膨胀两种方法都可以获得低温, 试分析二者的差别。

三、(20 分)

1. 298K 时, 水中加入非挥发性溶质形成真实溶液, 溶液的饱和蒸气压为 2.2 kPa, 此温度下纯水的饱和蒸气压为 3.67 kPa, 计算溶液中水的活度及水在溶液中的化学势和纯水化学势之差。

2. 设液体 A 和 B 可形成理想液态混合物, 在 T 温度下, 于气缸中将组成 y_A 为 0.3 的 A 和 B 混合蒸气相缓慢压缩, 问至少压缩到多大压力开始有液滴产生? 若使气相全部液化, 需要加压多少? 已知 T 温度下 $p_A^* = 40\text{kPa}$, $p_B^* = 80\text{kPa}$ 。

3. 一定压力下, Sn(s)与 Ag(s)二组分凝聚系统中, 有不稳定化合物 $\text{Ag}_2\text{Sn(s)}$ 形成, 还有 Sn(s)溶于 Ag(s)的固态溶液形成, Sn(s)与 $\text{Ag}_2\text{Sn(s)}$ 的低共熔温度为 M , 低共熔组成为 W_L (质量百分数)。

(1) 画出该二元凝聚系统相图的示意图(不稳定化合物可用 C(s)表示)。

(2) 当熔液的组成为 $W_L/3$ 时可用结晶法获得 Sn(s)。为获得尽可能多的结晶产物 Sn(s), 应如何控制结晶温度? 结晶产品 Sn(s)与剩余熔液的质量比大约为多少?

四、(15 分)

1. 在体积为 1dm^3 的抽空容器中充入 $0.03458\text{mol N}_2\text{O}_4(\text{g})$, 发生如下分解反应:





在 323.15K 条件下, 分解反应的平衡总压为 130.0kPa,

- (1) 计算 $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ 的解离度及分解反应的标准平衡常数 K^θ 。
- (2) 计算 373.15K 条件下, 反应的标准平衡常数 K^θ 。

已知: $\text{NO}_2(\text{g})$ 和 $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ 的 $\Delta_f H_m^\theta$ (298K) 分别为 $33.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $9.16 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 并假设反应的 $\Delta_r C_{p,m} = 0$ 。

2. 在 298.15K、101.325kPa 下, 将 $\text{Ag}(\text{s})$ 放入体积比为 10: 1 的 H_2 和 H_2S 混合气中, 问 $\text{Ag}(\text{s})$ 是否可能被腐蚀生成 $\text{Ag}_2\text{S}(\text{s})$? 请通过计算来说明。已知:

$\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ 和 $\text{Ag}_2\text{S}(\text{s})$ 的 $\Delta_f G_m^\theta$ (298.15K) 分别为 $-32.93 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $-40.25 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

五、(15 分)

1. 由实验测得 25°C $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 饱和水溶液的电导率 $\kappa = 7.3 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$, 试计算 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的溶解度。

已知: 所用溶剂水的电导率 $\kappa = 1.6 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$

$$\Lambda_m^\infty(\text{Mg}^{2+}) = 106.12 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1},$$

$$\Lambda_m^\infty(\text{OH}^-) = 198.0 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

2. 已知电池: $\text{Pb} \mid \text{PbSO}_4(\text{s}) \mid \text{H}_2\text{SO}_4(b=0.01 \text{ mol/kg}) \mid \text{H}_2(\text{g}, p^\theta) \mid \text{Pt}$
25°C 时的电动势 $E = 0.1705 \text{ V}$, $E^\theta \{ \text{PbSO}_4(\text{s}) \mid \text{Pb}(\text{s}) \} = -0.3537 \text{ V}$
 - (1) 写出电极反应和电池反应。
 - (2) 计算此 H_2SO_4 水溶液的 α_\pm 、 γ_\pm 。
 - (3) 计算电池反应的 $\Delta_r G_m$ 。

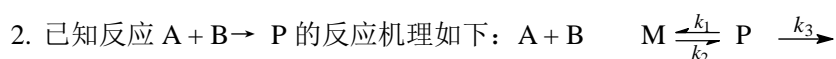
六、(9 分)

1. 已知 CO 在 25°C 的振动特征温度 θ_v 为 3120K, 试计算 CO 分子在振动第一激发态能级分布数 n_1 与基态能级分布数 n_0 之比, 并对计算结果表示的物理意义加以解释。
2. 写出 1mol 氩气(Ar)在 300K、100kPa 状态下的统计熵表达式 (以配分函数表示, 不要求计算)。

七、(20 分)

1. 已知反应 $A \rightarrow B$ ，在一定温度范围内， $\lg(k/\text{min}^{-1}) = \frac{-4000}{T/\text{K}} + 7.0$

- (1) 求此温度范围内反应的活化能。
- (2) 当反应时间为 30 秒时，反应物 A 消耗掉 50%，问反应温度为多少？
- (3) 若在某一反应温度条件下，上述反应可视为可逆反应
 $A \rightleftharpoons B$ ，正、逆反应均为一级反应， $k_1 = 10^{-2} \text{min}^{-1}$ ，标准平衡常数 $K^\theta = 4$ ，反应开始只有 A， $C_{A0} = 0.01 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ，计算反应时间为 30 分钟时，产物 B 的浓度 C_B 。



其中 M 为活泼中间产物，求以产物 P 表示的速率方程 $\frac{dc_P}{dt}$ 。

八、(15 分)

1. 在物化实验中，用到的 1/10 水银温度计 (a)、电子贝克曼温度计(b)、水银电接点温度计(c)，他们各自的用途是什么？
2. 在反应焓的测定实验中，为什么要测量量热计的热容 K ？若不测 K 值会给实验结果带来什么误差？
3. 乙酸乙酯皂化实验中，用什么物理方法来确定反应物浓度随时间的变化关系？简述选用这种方法的依据是什么？

复习题五

1. 在绝热的条件下, 将 0.4mol 某理想气体从 200kPa 压缩到 1000kPa 时, 温度从 300K 上升到 900K, 求该过程的 W 、 ΔH 、 ΔS 、 ΔU 、 ΔG , 判断过程的性质并指出判据, 已知: 该理想气体在 300K 和 200kPa 时的摩尔熵为 $S_m = 205 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, 定压摩尔热容为 $C_{p,m} = 3.5R$ (12 分)

解: 分析过程: $(p_1=200\text{kPa}, V_1, T_1=300\text{K}) \rightarrow (p_2=1000\text{kPa}, V_2, T_2=900\text{K})$

绝热 $Q=0$

理想气体 $\Delta U = nC_{V,m}\Delta T = n(C_{p,m} - R)\Delta T$

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

故 $W = \Delta U - Q$

过程熵

$$\Delta S = nC_{p,m}\ln(T_2/T_1) + nR\ln(p_1/p_2)$$

$$\Delta G = \Delta(H - TS) = \Delta H - (T_2S_2 - T_1S_1) = \Delta H - (T_2\Delta S - S_1\Delta T)$$

过程绝热, 所以只能用 ΔS 判断过程的方向。

注意: 本题非恒外压, 功一般由热力学第一定律式计算 $W = \Delta U - Q$ 。

2. 298K 时, 反应 $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) = 2\text{NO}_2(\text{g})$ 的平衡常数 $K^\theta = 0.155$, 标准摩尔焓为 $57.24 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (假定温度对反应焓的影响可以忽略不计)。 (共 10 分)

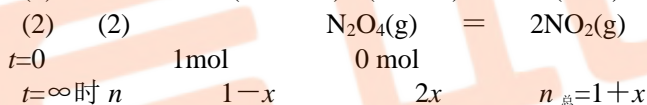
求 (1) 373K 时反应的平衡常数 K^θ 。

(2) 298K, 总压为 p^θ 时 N_2O_4 的离解度。

(3) 298K, 总压为 p^θ , 离解前 N_2O_4 和 N_2 (惰性气体) 物质的量为 1: 1 时 N_2O_4 的离解度。

解: 本题主要利用等压方程求不同温度下的平衡常数, 以及与组成关系。

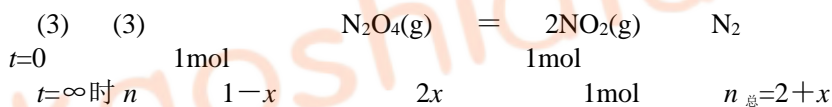
(1) 等压方程: $\ln(K_2^\theta / K_1^\theta) = (T_2 - T_1)\Delta_r H_m^\theta / (RT_2T_1)$



分压 $(1-x)p^\theta/(1+x)$ $2xp^\theta/(1+x)$

$$K_1^\theta = [2x/(1+x)]^2 / [(1-x)/(1+x)] = 4x^2/(1-x^2)$$

可求出 $x=$



分压 $(1-x)p^\theta/(2+x)$ $2xp^\theta/(2+x)$

$$K_1^\theta = [2x/(2+x)]^2 / [(1-x)/(2+x)] = 4x^2/(2-x-x^2)$$

可求出 $x=$

3. 水的蒸气压与温度之间可用如下关系式表示:

$$\lg(p/\text{Pa}) = -A/T + B$$

若已知水在 77°C 时的饱和蒸气压为 41.847kPa, 求:

(1) (1) 常数 A, B 的值以及水的摩尔蒸发焓;

(2) (2) 在多大外压下水的沸点可以改变为 101°C; (共 8 分)

解: (1) 给出的关系式实际上为克-克方程的不定积分式。题目只给出一个温度下的蒸气压, 代入方程无法求解。所以必须考虑其他条件或常识, 即水在 100°C 时的饱和蒸气压为 101.325kPa, 代入自然就可得到 A, B。至于 $\Delta_{\text{vap}}H_m$ 可用与 A 的关系计算:

$$\Delta_{\text{vap}}H_m = -2.303 \times AR$$

亦可用克-克方程的定积分式计算。

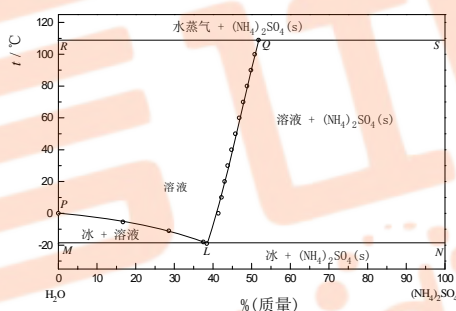
(2) 外压压力即为 101°C 时的水的饱和蒸气压。

4. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ 所组成的二组分系统, 在 -19.1°C 时有一个低共熔点, 此时冰、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(\text{s})$ 和浓度为 38.4%(质量分数, 下同)的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 水溶液平衡共存。在 108.9°C 时 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 饱和溶液(浓度为 51.8%)沸腾。

- (1) (1) 试绘出相图示意图。
- (2) (2) 分析各组分存在的相平衡。
- (3) (3) 含 30% 的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 水溶液冷却能否得到纯固体 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$? 若不能, 如何得到纯固体 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$?

(4) 1kg 含 51.8% 的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 水溶液在何温度下能得到最多的纯固体 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 计算出最多能得到的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的量。(共 12 分)

解: (1) 相图和各相组成如下



(3) 不能。可通过加热蒸发使硫酸铵的浓度增大至超过 38.4%(或 51.8%)即可。

(4) 冷却到接近 -19.1°C 时能得到最多的纯固体。设固体量为 W_s , 利用杠杆规则则有,

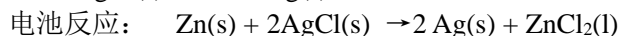
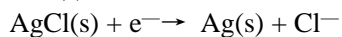
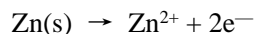
$$(51.8 - 38.4)(1\text{kg} - W_s) = (100 - 51.8)W_s$$

$$W_s = 0.218\text{kg}$$

5. 25°C 时, 电池 $\text{Zn}(\text{s}) | \text{ZnCl}_2(b=0.555\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}) | \text{AgCl}(\text{s}) | \text{Ag}(\text{s})$ 的电动势 $E=1.015\text{V}$, $(\partial E/\partial T)_p = -4.02 \times 10^{-4} \text{V} \cdot \text{K}^{-1}$ 。已知 $E^\theta(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.7630\text{V}$, $E^\theta(\text{AgCl}/\text{Ag}, \text{Cl}^-) = 0.2220\text{V}$ 。

- (1) 写出电池反应。
- (2) 求上述反应的平衡常数 K^θ 。
- (3) 求电解质溶液 ZnCl_2 的平均活度系数。
- (4) 求上述反应在定浓条件下, 在恒压无其他功的反应器中进行或在电池中可逆地进行时吸放的热量各为多少?(共 12 分)

解: (1) 电极反应:



$$(2) K^\theta = \exp(zFE^\theta/RT) = \exp[2 \times 96500 \times (0.2220 + 0.7630)/8.315/298.2] = 1.983 \times 10^{33}$$

$$(3) \quad E = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln \alpha_{\text{ZnCl}_2} = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln [4\gamma_{\pm}^3 \left(\frac{b}{b^0}\right)^3] = E^0 - (0.05916/2) \lg [4\gamma_{\pm}^3 (b/b^0)^3]$$

$$\because a_{\text{ZnCl}_2} = a_{\pm}^3 = \left(\gamma_{\pm} \frac{b_{\pm}}{b^0}\right)^3, \text{ 而 } b_{\pm} = (b_+^{\nu_+} b_-^{\nu_-})^{1/\nu} = [b \times (2b)^2]^{1/3} = 4^{1/3} b,$$

$$\text{代入 } 1.015 = (0.2220 + 0.7630) - (0.05916/2) \lg (4 \times \gamma_{\pm}^3 \times 0.555^3)$$

$$\gamma_{\pm} = 0.521$$

$$(4) \text{ 可逆电池 } Q_r = zFT(\partial E/\partial T)_p = 2 \times 96500 \times 298.2 \times (-4.02 \times 10^{-4}) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= -23136 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

非电池反应:

$$Q_p = \Delta_r H = \Delta_r G + T\Delta_r S = \Delta_r G + Q_r = -zFE + Q_r = [-2 \times 96500 \times 1.015 + (-23136)] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= -219031 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

6. 25℃时乙醇水溶液的表面张力与溶液中乙醇的浓度 c (单位 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) 的关系为

$$\gamma/(\text{N} \cdot \text{m}^{-1}) = [72 - 0.5(c/\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}) + 0.2(c/\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})^2] \times 10^{-3}$$

计算 $c = 0.6 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时, (1) 乙醇在液面的表面过剩; (2) 将半径为 10^{-3} m 的玻璃毛细管垂直插入该溶液中 (设乙醇水溶液完全润湿毛细管), 溶液在毛细管中上升高度是多少? 已知该溶液的密度为 $986 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, 重力加速度为 $9.8 \text{ N} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。(共 8 分)

解: (1) $\Gamma = -(c/RT)d\gamma/dc$

$$= -(c/RT)[0.4(c/\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}) - 0.5] \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1} / (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$$

$$= -[0.6/(8.315 \times 298.2)](0.4 \times 0.6 - 0.5) \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2}$$

$$= 6.29 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2}$$

注意单位的处理!

$$(2) h = 2\gamma/\rho g r = 2 \times (72 - 0.5 \times 0.6 + 0.2 \times 0.6^2) \times 10^{-3} / (986 \times 9.8 \times 10^{-3})$$

$$= 0.0149 \text{ m}$$

7. 乙醛热分解 $\text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}$ 是不可逆反应, 在 518℃ 及恒容条件下, 有数据:

初始压力(纯乙醛)	0.400 kPa	0.200 kPa
100 秒后系统总压	0.500 kPa	0.229 kPa

求(1)乙醛分解的反应级数; (2)计算 518℃ 时的速率常数; (3)实验测得在 538℃ 时的速率常数是 518℃ 时的两倍, 计算该反应的活化能。(共 12 分)

解: 本题与天津大学《物理化学》第四版教材 11.33 题基本相同。

设甲醛为 A, 因为是恒温恒容反应, 可用压力代替浓度进行有关计算。

$$\begin{array}{ccccccc} \text{A} & \rightarrow & \text{CH}_4 & + & \text{CO} \\ t=0 & p_{A0} & 0 & 0 & \text{总压 } p=p_{A0} \\ t=t & p_A & p_{A0}-p_A & p_{A0}-p_A & \text{总压 } p=2p_{A0}-p_A \end{array}$$

所以 $p_A = 2p_{A0} - p$

(1) 可用多种方法求解。比较简单的是积分法。假设为级数 $n=1$,

$$\text{则 } k = \ln(p_{A0}/p_A)/t = \ln[p_{A0}/(2p_{A0}-p)]/t$$

代入数据:

$$k_1 = \ln[0.400/(2 \times 0.400 - 0.500)]/100 \text{ s} = 0.00288 \text{ s}^{-1}$$

$$k_2 = \ln[0.200/(2 \times 0.200 - 0.229)]/100 \text{ s} = 0.00157 \text{ s}^{-1}$$

速率常数相差太多, 可否定为一级反应。

假设为二级反应, 则 $k = (p_A^{-1} - p_{A0}^{-1})/t$

代入数据得:

$$k_1 = [(2 \times 0.400 - 0.500)^{-1} - 0.400^{-1}] \text{ kPa}^{-1}/100 \text{ s} = 0.00833 \text{ kPa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$k_2 = [(2 \times 0.200 - 0.229)^{-1} - 0.200^{-1}] \text{ kPa}^{-1}/100 \text{ s} = 0.00848 \text{ kPa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

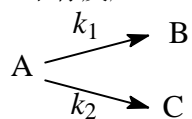
速率常数非常接近, 所以可认为是二级反应。

用 n 级反应的公式与时间式代入建立一个方程, 用尝试法求 n 亦可。

$$(2) \text{ 速率常数 } k = (k_1 + k_2)/2 = 0.00841 \text{ kPa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}.$$

$$\begin{aligned} (3) \quad E_a &= RT_1 T_2 \ln(k'/k) / (T_2 - T_1) \\ &= (8.315 \times 793.15 \times 813.15 \times \ln 2 / 20) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 186 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

8. 有一平行反应



在 500K 时, k_1 、 k_2 分别为 4.65s^{-1} 和 3.74s^{-1} 。求(1) A 转化 90% 所需要的时间; (2) 求总反应的表观活化能。已知两平行反应的活化能 E_1 、 E_2 分别为 $20\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $26 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。(共 10 分)

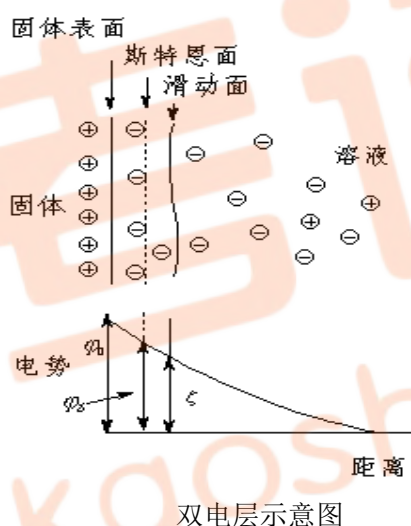
解: 本题需掌握一级平行反应的规律才容易做。若没掌握, 需自己推导。

(1) A 的转化率 x 与时间的关系如下:

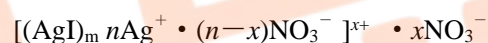
$$t = -\ln(1-x)/(k_1+k_2) = -\ln(1-0.90)/(4.65\text{s}^{-1}+3.74\text{s}^{-1}) = 0.2744\text{s}$$

$$\begin{aligned} (2) \quad E &= (k_1 E_1 + k_2 E_2) / (k_1 + k_2) = (4.65 \times 20 + 3.74 \times 26) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} / (4.65 + 3.74) \\ &= 22.67 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

9. 将稀 KI 和 AgNO_3 (过量)溶液混合制成溶胶。(1)写出胶团结构示意图; (2)画出此胶团相对的双电层电势差示意图; (3)如何确定胶粒是带正电还是带负电? (共 8 分)



解: (1) AgNO_3 为稳定剂, 胶团结果如下



(2) 双电层电势差示意图见右。

(3) 胶粒带正电。主要由胶核吸附的离子决定。

10. 在物理化学实验中为了测定反应: $\text{I}^- + \text{I}_2 = \text{I}_3^-$ 的平衡常数, 一种方法是在水溶液系统中加入 CCl_4 溶剂。请试述在两系统中如何确定上述反应中各物质的平衡浓度, 从而计算反应的平衡常数? (共 8 分)

解: 见实验教材。