



高联教育集团
GAOLIAN EDUCATION

编号 ()

高联教育集团考研专业课精品复习资料

哈尔滨工业大学 学校 理学院 院系 分析化学、有机化学、无机化学、物理化学 专业

828 物理化学

考试代码及科目

资料目录 物理化学 ~~讲义~~ 习题集

页 数 106 页 资料类型 电子版 ☐ 纸质版 ☒

有无缺损 无 ☒ 有 ☐ ()

资料类别 ★ ☐ ★★ ☐ ★★★ ☐ ★★★★ ☐ ★★★★★ ☐

其它事项

高联专业课教研中心

11)

已知: 1. 1K/mol 理想气体 1/2 摩尔 平衡 3 个自由度: $A \rightarrow B$, 1/2 摩尔 理想气体, $B \rightarrow C$, 1/2 摩尔.

$C \rightarrow A$ 理想气体 理想 2000 K: $V_A = 1000 \text{ L}$, $V_B = 100 \text{ m}^3$, $V_C = 200 \text{ m}^3$.

1) 求 A, B, C 三个状态 T, P, V.

2) 求 A, B, C 三个状态 T, P, V.

解: (1) $A \rightarrow B$ $PV = nRT = \frac{1}{2} R T_A$

100 P 与 V 成正比 $P \propto 1/V$

$C \rightarrow A$ 理想气体 (A=0)

2) $A \rightarrow B$ $T_A = 1000 \text{ K}$ $V_A = 1000 \text{ L} = 1 \times 10^{-3} \text{ m}^3$

$PV = nRT$ $P_A = \frac{nRT_A}{V_A} = \frac{1/2 \times 8.314 \times 1000 \text{ K}}{1 \times 10^{-3}} = 8.314 \times 10^6 \text{ Pa}$

$V_B = 200 \text{ m}^3 = 2 \times 10^{-2} \text{ m}^3$ $T_B = T_A = 1000 \text{ K}$

$P_B = \frac{nRT_B}{V_B} = \frac{1/2 \times 8.314 \times 1000 \text{ K}}{2 \times 10^{-2}} = 4.157 \times 10^5 \text{ Pa}$

3) $V_B = V_C = 2 \times 10^{-2} \text{ m}^3$ $C \rightarrow A$ 理想气体 理想 过程: $T_C V_C^{\gamma-1} = T_A V_A^{\gamma-1}$

理想气体 理想 过程 $\gamma = \frac{C_{V,m}}{C_{P,m}} = \frac{1}{2} \frac{P}{V} = 1.4$

$T_C = T_A \left(\frac{V_A}{V_C} \right)^{\gamma-1} = 1000 \text{ K} \times \left(\frac{1 \times 10^{-3}}{2 \times 10^{-2}} \right)^{1.4-1} = 301.7 \text{ K}$

$P_C = \frac{nRT_C}{V_C} = \frac{1/2 \times 8.314 \times 301.7 \text{ K}}{2 \times 10^{-2}} = 1.254 \times 10^5 \text{ Pa}$

$\Delta V = Q + W$ $\therefore Q - W = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = 0$

$\Delta V = Q + W$ $\therefore Q - W = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = 0$

$\Delta V = Q + W$ $\therefore Q - W = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = 0$

$\Delta V = Q + W$ $\therefore Q - W = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = 0$

$\Delta V = Q + W$ $\therefore Q - W = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = 0$

$\Delta V = Q + W$ $\therefore Q - W = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = 0$

$\Delta V = Q + W$ $\therefore Q - W = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = 0$

$$\Delta H = \int_{T_0}^{T_2} C_p dT = \frac{7}{2} nR (T_2 - T_0) = -2.032 \times 10^4 \text{ J}$$

$$C \rightarrow A: \text{绝热可逆膨胀 } Q=0 \quad \Delta U = W = \int_{T_0}^{T_2} C_p dT = \frac{5}{2} nR (T_2 - T_0) = -1.65 \times 10^4$$

$$\Delta H = \int_{T_0}^{T_2} C_p dT = \frac{7}{2} nR (T_2 - T_0) = -2.032 \times 10^4 \text{ J}$$

2. 理想气体绝热可逆膨胀过程

(1) 若 $n=2$, 1 mol 气体从 V_1 膨胀到 V_2 , 绝热过程 $T_1 = 573 \text{ K}$, $T_2 = 473 \text{ K}$, 求绝热功 W .

(2) 如果气体的 $C_{v,m} = 20.9 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 求绝热功 W 和 Q .

解: (1) $pV^n = C$, $n=2$, $\therefore p \propto \frac{1}{V^2}$, 则有

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} p dV = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{C}{V^2} dV = -C \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right) = -p_2 V_2 + p_1 V_1$$

$$= -nR(T_2 - T_1) = -2 \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (573 \text{ K} - 473 \text{ K})$$

$$= -831.4 \text{ J}$$

(2) 对于理想气体

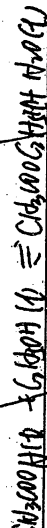
$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_v dT = n C_{v,m} (T_2 - T_1) = 2 \text{ mol} \times 20.9 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (473 \text{ K} - 573 \text{ K}) = -2070 \text{ J}$$

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT = n C_{p,m} (T_2 - T_1) = n(C_{v,m} + R)(T_2 - T_1)$$

$$= 2 \text{ mol} \times (20.9 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} + 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) \times (473 \text{ K} - 573 \text{ K}) = -2921.4 \text{ J}$$

$$Q = \Delta U - W = -2070 \text{ J} + 831.4 \text{ J} = -1238.6 \text{ J}$$

3. 求该过程的熵变 ΔS . 绝热过程熵变为零, 故 $\Delta S = 0$ (或 $0.000 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$, 278.15 K)



$$\Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K}) = -9.20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

求该过程的熵变 ΔS . 绝热过程熵变为零, 故 $\Delta S = 0$ (或 $0.000 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$, 278.15 K)

3. 在 298.15 K 及 101 kPa 下, 测得下列物质的标准摩尔燃烧焓 $\Delta_c H_m^\ominus$ (298.15 K)

苯: $-202 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $-393.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 及 $-285.84 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 求苯的生成焓

$\text{C}_6\text{H}_6(l)$ 的标准摩尔燃烧焓 $\Delta_c H_m^\ominus$ (298.15 K) = $2050 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 求苯

1. 测得下列物质的标准摩尔燃烧焓 $\Delta_c H_m^\ominus$ (298.15 K)

0.1 mol 苯在 298.15 K 及 101 kPa 下完全燃烧, 测得 $\Delta_c H_m^\ominus$ (298.15 K)

解: (1) $\text{C}_6\text{H}_6 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6 + 3\text{H}_2\text{O}$

该反应的焓变即为苯的标准摩尔燃烧焓 $\Delta_c H_m^\ominus$ 即

$\Delta_c H_m^\ominus (\text{C}_6\text{H}_6) = \Delta_c H_m^\ominus (\text{H}_2\text{O}) = -285.84 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\Delta_c H_m^\ominus (\text{C}_6\text{H}_6) = \Delta_c H_m^\ominus (\text{H}_2\text{O}) + 3\Delta_c H_m^\ominus (\text{H}_2\text{O}) - \Delta_c H_m^\ominus (\text{C}_6\text{H}_6\text{O})$

$= 3 \times (-393.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) + 3 \times (-285.84 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) - (-202 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$

$= -310.08 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

(2) $\text{C}_6\text{H}_6 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6 + 3\text{H}_2$

$\Delta_c H_m^\ominus (\text{H}_2) = \Delta_c H_m^\ominus (\text{H}_2\text{O}) - \Delta_c H_m^\ominus (\text{C}_6\text{H}_6\text{O})$

$= 20.50 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 53.01 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$= -32.51 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

4. 测得下列物质的标准摩尔燃烧焓 $\Delta_c H_m^\ominus$ (298.15 K) 求下列物质的标准摩尔燃烧焓

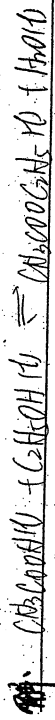
$\text{C}_6\text{H}_6\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O}$

$\Delta_c H_m^\ominus (\text{C}_6\text{H}_6\text{O}) = -97.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

测得下列物质的标准摩尔燃烧焓 $\Delta_c H_m^\ominus$ (298.15 K) 求下列物质的标准摩尔燃烧焓

$-136.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\text{CO}_2(g)$, $\text{H}_2\text{O}(l)$ 的标准摩尔燃烧焓分别为 $-393.51 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和

$$-285.83 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

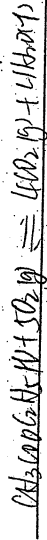


$$\Delta_r H_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus(\text{CH}_3\text{COOH, l}) + \Delta_r H_m^\ominus(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH, l}) - \Delta_r H_m^\ominus(\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5, \text{l}) - \Delta_r H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O, l})$$

$$-920.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -974.54 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 1366.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - \Delta_r H_m^\ominus(\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5, \text{l}) - 0$$

$$\Delta_r H_m^\ominus(\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5, \text{l}) = -2231.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

乙醇的燃烧热如下:



该反应的平衡常数与乙醇的燃烧热,即

$$\Delta_r H_m^\ominus(\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5, \text{l}) = \Delta_r H_m^\ominus = 4\Delta_r H_m^\ominus(\text{CO}_2) + 4\Delta_r H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O, l})$$

$$-2231.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 4 \times (-393.51 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) + 4 \times (-285.83 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) - 4\Delta_r H_m^\ominus(\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5, \text{l})$$

$$-2231.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 4 \times (-393.51 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) + 4 \times (-285.83 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) - 4\Delta_r H_m^\ominus(\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5, \text{l})$$

$$4\Delta_r H_m^\ominus(\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5, \text{l}) = -4861.06 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

5. 有一理想气体, 中国标准作为基准, 并假设其初态体积为2倍, 已知初态

$$\Delta_r G_m = 28.03 \text{ J} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ 求初态}$$

$$\Delta_r G_m = 28.03 \text{ J} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1} = -RT \ln \frac{p_2}{p_1} = -RT \ln \frac{2p_1}{p_1} = -RT \ln 2$$

$$28.03 \text{ J} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1} = -8.314 \text{ J} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1} \times \ln 2$$

解: (1) 不抽气时, 假设其初态为理想气体, 平衡时的初态为T, 设初态的初态为T

$$\Delta_r G_m = 28.03 \text{ J} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1} = \Delta_r G_m(T_2 - T_1) = \Delta_r G_m(T_2 - T)$$

$$1 \text{ mol} \times (T - 283 \text{ K}) = 2 \text{ mol} \times (298 \text{ K} - T)$$

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

$$\Delta S = n_1 C_{V,m} \ln \frac{T}{T_1} + n_2 C_{V,m} \ln \frac{T}{T_2}$$

$$= 1 \text{ mol} \times 28.03 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times \ln \frac{273 \text{ K}}{293 \text{ K}} + 2 \text{ mol} \times 28.03 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times \ln \frac{273 \text{ K}}{293 \text{ K}} = 0.2487 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

0.2487 J/K 即为熵变的绝对值，即为上述过程的熵变。另一部分

为熵流，即熵变 $\Delta S = 0.2487 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

$$\Delta S_2 = n_1 R \ln \frac{3V}{2V} + n_2 R \ln \frac{3V}{2V}$$

$$= 1 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times \ln 3 + 2 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times \ln \frac{3}{2}$$

$$= 15.88 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = 15.90 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

6. 在 10g 100°C 的水中，加入 10g 0°C 的冰，求过程的 $Q, W, \Delta U, \Delta S$ 及熵变。

解：1. 10g 水和水蒸气混合，设其温度为 T ，求 $Q, W, \Delta U, \Delta S$ 及熵变。

$$n_1 M_1 C_{p,m} (T - 273.2 \text{ K}) = n_2 C_{p,m} (373.2 \text{ K} - T)$$

$$\frac{1}{18} \text{ mol} \times 6.025 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (T - 273.2 \text{ K}) = \frac{1}{18} \text{ mol} \times 75.31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (373.2 \text{ K} - T)$$

$$= 15.88 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \times (373.2 \text{ K} - T)$$

$$T = 356.8 \text{ K}$$

$$Q = 0$$

$$W = -p \Delta V = 0 \quad (p_{\text{外}} = p_{\text{内}} = p_{\text{atm}})$$

$$\Delta U = Q + W = 0 \quad \Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2 = 0$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = \frac{n_1 M_1 C_{p,m} \ln \frac{T}{T_1}}{T_1} + \int_{T_1}^T \frac{n_1 C_{p,m}}{T} dT + \int_{T_2}^T \frac{n_2 C_{p,m}}{T} dT$$

$$= \frac{1}{18} \text{ mol} \times 6.025 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times \ln \frac{356.8 \text{ K}}{273.2 \text{ K}} + \frac{1}{18} \text{ mol} \times 75.31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times \ln \frac{356.8 \text{ K}}{273.2 \text{ K}} + \frac{1}{18} \text{ mol} \times 75.31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times \ln \frac{356.8 \text{ K}}{273.2 \text{ K}}$$

(2) 这是一个绝热膨胀过程. 所以 $\Delta S = 0$, B 的温度

$P_{B,2} = P_1 = \frac{1}{2} P_1$, 则各波层利用 $\Delta S = 0$ 的性质求得

$$\Delta S = \Delta S_A + \Delta S_B$$

$$= N_A C_{m,m} \ln \frac{T_2}{T_1} + N_B C_{m,m} \ln \frac{T_2}{T_1} + N_B R \ln \frac{P_{B,2}}{P_{B,1}}$$

$$0 = [N_A C_{m,m} + N_B C_{m,m} + N_B R] \ln \frac{T_2}{T_1} + N_B R \ln \frac{P_{B,2}}{P_{B,1}}$$

$$0 = [1 \text{ mol} \times (5 + 2 \times 0.4) (2.5 + 1)] \times 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times \ln \frac{T_2}{300 \text{ K}} + 2 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times \ln \frac{1}{2}$$

$$0 = 70.67 \text{ J K}^{-1} \times \ln \frac{T_2}{300 \text{ K}} + 11.53 \text{ J K}^{-1} \quad T_2 = 254.84 \text{ K}$$

$$\because Q = 0, \therefore W = \Delta U = \Delta U_A + \Delta U_B$$

$$= N_A C_{m,m} (T_2 - T_1) + N_B C_{m,m} (T_2 - T_1) = -2440.5 \text{ J}$$

8.8. 1 mol 理想气体在绝热过程中, 初态 T_1, P_1 , 终态 T_2, P_2 , 求 ΔS .

1. 绝热过程 $\Delta S = 0$ 2. 绝热过程 $\Delta S = 0$ 3. 绝热过程 $\Delta S = 0$

(4) 绝热过程 $\Delta S = 0$ 绝热过程 $\Delta S = 0$ 绝热过程 $\Delta S = 0$

求绝热过程的 $\Delta S, \Delta U, \Delta H, \Delta S, \Delta A, \Delta W, \Delta Q, \Delta F, \Delta G$

初态 $T_1 = 300 \text{ K}$

解: (1) 绝热过程 $\Delta S = 0$ 绝热过程 $\Delta S = 0$

$$V_2 = V_1 = 11.2 \text{ L} \quad P_2 = 1 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 2.73 \text{ K} \ln \frac{1}{2} = -15.73 \text{ J}$$

$$\Delta S = n R \ln \frac{P_2}{P_1} = 1 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \ln \frac{1}{2} = -5.763 \text{ J K}^{-1}$$

$$\Delta A = W = 15.73 \text{ J} \quad \Delta G = \Delta A = 15.73 \text{ J}$$

$$(2) \text{ 恒压过程: } p = p^*$$

$$\frac{3}{2} n_1 \rightarrow 2 n_1 \text{ mol } T_1 \rightarrow 2 T_1 \text{ mol}$$

$$\Delta U = n C_{V,m} (T_2 - T_1) = 1 \text{ mol} \times \frac{3}{2} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 273 \text{ K} = 3465 \text{ J}$$

$$W = -p \Delta V = -712 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 1 \text{ mol} = -712 \text{ J}$$

$$= 1 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 273 \text{ K} = -2270 \text{ J}$$

$$Q = \Delta U - W = 5675 \text{ J}$$

$$\Delta H = C_p (T_2 - T_1) = 1 \text{ mol} \times \frac{5}{2} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 273 \text{ K} = 5674 \text{ J}$$

$$\Delta S = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} = 1 \text{ mol} \times \frac{5}{2} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times \ln 2 = 14.417 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$S_2 = S_1 + \Delta S = 1 \text{ mol} \times 100 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} + 14.417 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = 114.417 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta G = \Delta H - \Delta(TS) = \Delta H - (T_2 S_2 - T_1 S_1)$$

$$= 5674 \text{ J} - (2 \times 273 \text{ K} \times 114.417 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} - 273 \text{ K} \times 100 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}) = -2.719 \text{ kJ}$$

$$\Delta A = \Delta U - \Delta(TS) = \Delta U - (T_2 S_2 - T_1 S_1) = -3.176 \text{ kJ}$$

$$(3) \text{ 恒压过程: } V = \frac{nRT}{p} \text{ 恒压过程, } p_1 T_1 = p_2 T_2, p_1 T_1 = 2 p_1 T_1$$

$$W = -p \Delta V = 0 \quad \Delta U = C_V (T_2 - T_1) = 3465 \text{ J}$$

$$Q_V = \Delta U = 3465 \text{ J} \quad \Delta H = C_p (T_2 - T_1) = 5674 \text{ J}$$

$$\Delta S = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} = 1 \text{ mol} \times \frac{3}{2} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times \ln 2 = 8.644 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$S_2 = S_1 + \Delta S = 108.6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta G = \Delta H - \Delta(TS) = \Delta H - (T_2 S_2 - T_1 S_1)$$

$$= 5674 \text{ J} - (2 \times 273 \text{ K} \times 108.6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} - 273 \text{ K} \times 100 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}) = -2.622 \text{ kJ}$$

$$\Delta A = \Delta U - \Delta(TS) = \Delta U - (T_2 S_2 - T_1 S_1) = 3465 \text{ J} - (2 \times 273 \text{ K} \times 108.6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} - 273 \text{ K} \times 100 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1})$$

$$= -2.859 \text{ kJ}$$

$$\Delta S = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{P_2}{P_1} = 0$$

$$nR \ln \frac{T_2}{T_1} = nR \ln \frac{P_1}{P_2} \quad n = \frac{C_{V,m}}{C_{V,m}} = \frac{\frac{5}{2}R}{\frac{3}{2}R} = 1.67$$

$$\left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{1}{1.67}} = \left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{\frac{1}{1.67}} \quad \Rightarrow \frac{2(1.67)}{773K} = \left(\frac{T_2}{773K}\right)^{\frac{1}{1.67}}$$

$$T_2 = 207K$$

$$\Delta U = C_V(T_2 - T_1) = 1.67 \times \frac{5}{2}R \times 3.14 \times 10^{-2} \times (207K - 273K) = -823.1J$$

$$W = \Delta U = -823.1J$$

$$\Delta H = C_P(T_2 - T_1) = 1.67 \times \frac{5}{2}R \times 3.14 \times 10^{-2} \times (207K - 273K) = -1372J$$

$$\Delta S = \frac{Q_R}{T} = 0$$

$$\Delta G = \Delta H - \Delta(TS) = \Delta H - S\Delta T = -1372J - 1.67 \times 100J \times 1.67 \times (207K - 273K) = -5228J$$

$$\Delta H = \Delta U - S\Delta T = -823.1J - 1.67 \times 100J \times 1.67 \times (207K - 273K) = -5177J$$

$$1) \text{ 绝热可逆膨胀 } \Delta S = 0, \Delta U = W, nC_{V,m}(T_2 - T_1) = -P_2(V_2 - V_1)$$

$$P_2 = 0, \Delta U = W, nC_{V,m}(T_2 - T_1) = -P_2(V_2 - V_1)$$

$$1.67 \times \frac{5}{2}R(T_2 - T_1) = -1.67 \times 100J(T_2 - \frac{T_1}{2})$$

$$\frac{3}{2}(T_2 - 273K) = -T_2 + \frac{273K}{2} \quad \Rightarrow 101325P_0 \times (0.5 \times 10^{-3} \times 273K)$$

$$T_2 = 218.4K$$

$$\Delta U = C_V(T_2 - T_1) = 1.67 \times \frac{5}{2}R \times 3.14 \times 10^{-2} \times (218.4K - 273K) = -620.7J$$

$$\Delta H = C_P(T_2 - T_1) = 1.67 \times \frac{5}{2}R \times 3.14 \times 10^{-2} \times (218.4K - 273K) = -135J$$

$$\Delta S = nR \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{P_2}{P_1} = 1.67 \times 8.314J \times 1.67 \times \ln \frac{218.4K}{273K} + 1.67 \times 8.314J \times 1.67 \times \ln \frac{1}{2} = 1.125J \times 1.67$$

$$S_2 = S_1 + \Delta S = 10.17J \times 1.67$$

$$\Delta G = \Delta H - \Delta(TS) = \Delta H - (T_2 S_2 - T_1 S_1)$$

$$= -1135 \text{ J} - (218.4 \text{ J/K} \times 101.1 \text{ J/K} - 273 \text{ K} \times 100 \text{ J/K}) = -4085 \text{ J}$$

$$\Delta G = \Delta U - \Delta(TS) = \Delta U - (T_2 S_2 - T_1 S_1) = -680.9 \text{ J} - (218.4 \text{ J/K} \times 101.1 \text{ J/K} - 273 \text{ K} \times 100 \text{ J/K}) = -4539 \text{ J}$$

1. 请计算 1 mol 理想气体 (101.1 kPa, 273 K, 101.325 kPa) 的熵变 ΔS 和 ΔG 。

268.2 K 时的熵变和熵变的差值为 268.2 K 和 267.5 K 的熵变。

在 101.325 kPa 下

解：根据熵变和熵变的差值如下：

$$(268.2 \text{ K}, 101.325 \text{ Pa}) \rightarrow (268.2 \text{ K}, 101.325 \text{ Pa})$$

$$(268.2 \text{ K}, 267.5 \text{ Pa}) \rightarrow (268.2 \text{ K}, 267.5 \text{ Pa})$$

$$(268.2 \text{ K}, 267.5 \text{ Pa}) \rightarrow (268.2 \text{ K}, 267.5 \text{ Pa})$$

$$(268.2 \text{ K}, 267.5 \text{ Pa}) \rightarrow (268.2 \text{ K}, 267.5 \text{ Pa})$$

$$(268.2 \text{ K}, 267.5 \text{ Pa}) \rightarrow (268.2 \text{ K}, 267.5 \text{ Pa})$$

$$\Delta G_1 = \int_{p_1}^{p_2} V dp = V_1 (p_2 - p_1) = V_1 (267.5 \text{ Pa} - 101.325 \text{ Pa})$$

$$\Delta G_2 = \int_{p_1}^{p_2} V dp = V_2 (p_2 - p_1) = V_2 (101.325 \text{ Pa} - 267.5 \text{ Pa})$$

熵变的差值为 268.2 K 和 267.5 K 的熵变。

$$\Delta G_1 \approx -\Delta G_2$$

$$(2) (4) \text{ 熵变和熵变的差值} \Delta G_2 = 0 \quad \Delta G_1 = 0$$

$$\Delta G_2 = nRT \ln \frac{p_2}{p_1} = 18.314 \times 267.5 \text{ K} \times \ln \frac{268.2}{267.5} = -356.3 \text{ J}$$

$$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3 + \Delta G_4 = \Delta G_3 = -356.3 \text{ J}$$

$$\Delta G = \Delta H - \Delta(TS) = 180.1 \times (101.325 \text{ Pa} - 101.325 \text{ Pa}) = -356.3 \text{ J}$$

$$268.2 \text{ K}$$

1. 5 mol 2. 100 g 3. 100 g 4. 100 g 5. 100 g 6. 100 g 7. 100 g 8. 100 g 9. 100 g 10. 100 g 11. 100 g 12. 100 g 13. 100 g 14. 100 g 15. 100 g 16. 100 g 17. 100 g 18. 100 g 19. 100 g 20. 100 g 21. 100 g 22. 100 g 23. 100 g 24. 100 g 25. 100 g 26. 100 g 27. 100 g 28. 100 g 29. 100 g 30. 100 g 31. 100 g 32. 100 g 33. 100 g 34. 100 g 35. 100 g 36. 100 g 37. 100 g 38. 100 g 39. 100 g 40. 100 g 41. 100 g 42. 100 g 43. 100 g 44. 100 g 45. 100 g 46. 100 g 47. 100 g 48. 100 g 49. 100 g 50. 100 g 51. 100 g 52. 100 g 53. 100 g 54. 100 g 55. 100 g 56. 100 g 57. 100 g 58. 100 g 59. 100 g 60. 100 g 61. 100 g 62. 100 g 63. 100 g 64. 100 g 65. 100 g 66. 100 g 67. 100 g 68. 100 g 69. 100 g 70. 100 g 71. 100 g 72. 100 g 73. 100 g 74. 100 g 75. 100 g 76. 100 g 77. 100 g 78. 100 g 79. 100 g 80. 100 g 81. 100 g 82. 100 g 83. 100 g 84. 100 g 85. 100 g 86. 100 g 87. 100 g 88. 100 g 89. 100 g 90. 100 g 91. 100 g 92. 100 g 93. 100 g 94. 100 g 95. 100 g 96. 100 g 97. 100 g 98. 100 g 99. 100 g 100. 100 g

順水坡 在順水坡村南 101325 度 3732K 坡底 101325 度 3732K

240014373.2K/101325 Pm 980 壹分 共 44.67 [元] 1990-1 南京 44.67 元 共 44.67 元

根据处理，根据情况而定。W. H. H. A. A.

解：吃春

解: 125	15mol/kg	15mol/kg	15mol/kg
15mol/kg	15mol/kg	15mol/kg	15mol/kg
373.2K	373.2K	373.2K	373.2K
10/375 Pa	10/375 Pa	10/375 Pa	10/375 Pa

$$\eta_{\text{no}} = \frac{0.5 \text{ mol}}{0.5 \text{ mol} + 1.5 \text{ mol}} = 0.25 \quad \eta_{\text{H}_2\text{O}} = 0.75$$

2019年8月26日 星期三 10:32 AM K6-1-A3 1A4-1A4

为了解决这一问题，本课题组在2019年10月19日进行了相关实验。

1922年11月15日

$$Q = 11 \text{ dm}^3/\text{km} \cdot \text{s} = 15 \text{ mo} \times 40.67 \text{ km}^3/\text{mo} \cdot \text{s} = 6.07 \text{ km}^3/\text{s}$$

$$M = -\beta \Delta V = -\beta \left[\frac{(N_2 + N_{\text{mobile}}) kT}{\beta_2} + \frac{N_1 kT}{\beta_1} \right]$$

$$= -11.127 = -1.5m \times 83.4 \text{ J mol}^{-1} \times 83.2 \text{ k} = -46547$$

$$\Delta V = Q + W = 56.36 \text{ J}$$

$$\Delta H = Q_p = 610 \text{ kJ}$$

$$\Delta S = \Delta_{\text{vap}} S + \Delta_{\text{mix}} S = \frac{R^2}{T} - M_2 / M_2 \ln M_2 + M_{100} / M_2 \ln X_{100}$$

$$\frac{6.0107}{373.2K} = 2.401 \times 10^{-3} \text{ J mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (25 + 373.15) = 172.99 \text{ J K}^{-1}$$

$$\Delta h = \Delta V - T \Delta S = -3.52 \text{ kJ}$$

11. 1 mol 过冷水在 268 K , 101325 Pa 下凝固. 计算: (1) 最大非体积功, (2) 最大功

3. 此过程为可逆过程, 故在 $100 \times 10^3 \text{ Pa}$ 下凝固, 其过程为最大非体积功过程

2. 此过程为可逆过程, 故在 $100 \times 10^3 \text{ Pa}$ 下凝固, 其过程为最大非体积功过程

$$W_{\text{max}} = 990 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}, P_{\text{ext}} = 917 \text{ Pa} \cdot \text{mol}^{-1}$$

解: 设下, 一个封闭系统, 其过程为最大非体积功过程, 其过程为最大非体积功过程, 即

$(W_{\text{max}})_T = \Delta A$, 故在 $T = 268 \text{ K}$ 下, 一个封闭系统, 其过程为最大非体积功过程, 其过程为最大非体积功过程, 即

自由能降低, 即 $-(W_{\text{max}})_T = -\Delta A$, 所以该过程下最大非体积功为 $990 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$

解: 设下, 一个封闭系统, 其过程为最大非体积功过程, 其过程为最大非体积功过程, 即

$$H_{268 \text{ K}, 101325 \text{ Pa}} \longrightarrow H_{268 \text{ K}, 101325 \text{ Pa}}$$

$$H_{268 \text{ K}, 101325 \text{ Pa}} \xrightarrow{(1)} H_{268 \text{ K}, 101325 \text{ Pa}} \xrightarrow{(2)} H_{268 \text{ K}, 101325 \text{ Pa}}$$

$$(1) \Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT + \Delta H_{\text{fus}} + \int_{T_2}^{T_1} C_p dT$$

$$= n [-C_{p,m} \ln(T_2/T_1)] = 1 \text{ mol} \times [-6.0 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times \ln(268/273)] + 1 \text{ mol} \times 3738 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \times \text{K}^{-1}$$

$$= -5.824 \text{ J}$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} + \frac{\Delta H_2}{T_2} + C_p \ln \frac{T_1}{T_2}$$

$$= \frac{\Delta H_1}{T_1} + \Delta C_p \ln \frac{T_2}{T_1} = \frac{1 \text{ mol} \times 6.0 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times \ln(268/273)}{273 \text{ K}} + 1 \text{ mol} \times 3738 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times \ln(268/273)$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S = -5824 \text{ J} - 268 \text{ K} \times (-21.33 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}) = -107.6 \text{ J}$$

$$(W_{\text{max}})_{T,P} = -\Delta G = 107.6 \text{ J} \quad (W_{\text{max}})_{T,P} = -107.6 \text{ J}$$

$$(2) \Delta A = \Delta G - \Delta(pV) = \Delta G - p \Delta V = \Delta G - p \left(\frac{m}{\rho} - \frac{m}{\rho'} \right)$$

$$= -107.6 \text{ J} - 101325 \text{ Pa} \times \left(\frac{1 \text{ mol} \times 18.01 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}}{917 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}} - \frac{1 \text{ mol} \times 18.01 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}}{990 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}} \right) = -107.7 \text{ J}$$

$$(W_{\text{max}})_T = \Delta A = -107.7 \text{ J} \quad (W_{\text{max}})_T = -107.7 \text{ J}$$

① ② ③ ④ ⑤ ⑥ ⑦ ⑧ ⑨ ⑩ ⑪ ⑫ ⑬ ⑭ ⑮ ⑯ ⑰ ⑱ ⑲ ⑳ ㉑ ㉒ ㉓ ㉔ ㉕ ㉖ ㉗ ㉘ ㉙ ㉚ ㉛ ㉜ ㉝ ㉞ ㉟ ㊱ ㊲ ㊳ ㊴ ㊵ ㊶ ㊷ ㊸ ㊹ ㊺ ㊻ ㊼ ㊽ ㊾ ㊿

$$(M_{\text{mol}})_T = -107.77 \quad \left(\frac{2\phi_0}{2p}\right)_T = \Delta V$$

$$\int_{\Delta b_1}^{\Delta b_2} d\Delta b = \int_{p_1}^{p_2} \Delta V dp$$

$$\Delta b_2 = \Delta b_1 + \Delta V(p_2 - p_1) = -107.57 + (100-1) \times 10^{-3} \times 5 \times 10^5 \times \frac{1}{9.77 \times 10^4} = -93.07$$

$$-(M_{\text{mol}})_{T,p} = -\Delta b_{T,p} = 93.07 \quad (M_{\text{mol}})_{T,p} = -93.07$$

12 用上述数据计算

1) 在 373K 200kPa 下, 1.0 mol 水变为水蒸气。

$$\Delta b_1 = 1.0 \times (1.373 \times 10^5 \text{Pa}) \times \frac{1}{9.77 \times 10^4} = 1.40 \times 10^{-3} \text{m}^3 \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta b_2 = 0 \quad \Delta b_3 = 0 \quad \Delta b_4 = 0 \quad \Delta b_5 = 0 \quad \Delta b_6 = 0 \quad \Delta b_7 = 0 \quad \Delta b_8 = 0 \quad \Delta b_9 = 0 \quad \Delta b_{10} = 0 \quad \Delta b_{11} = 0 \quad \Delta b_{12} = 0 \quad \Delta b_{13} = 0 \quad \Delta b_{14} = 0 \quad \Delta b_{15} = 0 \quad \Delta b_{16} = 0 \quad \Delta b_{17} = 0 \quad \Delta b_{18} = 0 \quad \Delta b_{19} = 0 \quad \Delta b_{20} = 0 \quad \Delta b_{21} = 0 \quad \Delta b_{22} = 0 \quad \Delta b_{23} = 0 \quad \Delta b_{24} = 0 \quad \Delta b_{25} = 0 \quad \Delta b_{26} = 0 \quad \Delta b_{27} = 0 \quad \Delta b_{28} = 0 \quad \Delta b_{29} = 0 \quad \Delta b_{30} = 0 \quad \Delta b_{31} = 0 \quad \Delta b_{32} = 0 \quad \Delta b_{33} = 0 \quad \Delta b_{34} = 0 \quad \Delta b_{35} = 0 \quad \Delta b_{36} = 0 \quad \Delta b_{37} = 0 \quad \Delta b_{38} = 0 \quad \Delta b_{39} = 0 \quad \Delta b_{40} = 0 \quad \Delta b_{41} = 0 \quad \Delta b_{42} = 0 \quad \Delta b_{43} = 0 \quad \Delta b_{44} = 0 \quad \Delta b_{45} = 0 \quad \Delta b_{46} = 0 \quad \Delta b_{47} = 0 \quad \Delta b_{48} = 0 \quad \Delta b_{49} = 0 \quad \Delta b_{50} = 0 \quad \Delta b_{51} = 0 \quad \Delta b_{52} = 0 \quad \Delta b_{53} = 0 \quad \Delta b_{54} = 0 \quad \Delta b_{55} = 0 \quad \Delta b_{56} = 0 \quad \Delta b_{57} = 0 \quad \Delta b_{58} = 0 \quad \Delta b_{59} = 0 \quad \Delta b_{60} = 0 \quad \Delta b_{61} = 0 \quad \Delta b_{62} = 0 \quad \Delta b_{63} = 0 \quad \Delta b_{64} = 0 \quad \Delta b_{65} = 0 \quad \Delta b_{66} = 0 \quad \Delta b_{67} = 0 \quad \Delta b_{68} = 0 \quad \Delta b_{69} = 0 \quad \Delta b_{70} = 0 \quad \Delta b_{71} = 0 \quad \Delta b_{72} = 0 \quad \Delta b_{73} = 0 \quad \Delta b_{74} = 0 \quad \Delta b_{75} = 0 \quad \Delta b_{76} = 0 \quad \Delta b_{77} = 0 \quad \Delta b_{78} = 0 \quad \Delta b_{79} = 0 \quad \Delta b_{80} = 0 \quad \Delta b_{81} = 0 \quad \Delta b_{82} = 0 \quad \Delta b_{83} = 0 \quad \Delta b_{84} = 0 \quad \Delta b_{85} = 0 \quad \Delta b_{86} = 0 \quad \Delta b_{87} = 0 \quad \Delta b_{88} = 0 \quad \Delta b_{89} = 0 \quad \Delta b_{90} = 0 \quad \Delta b_{91} = 0 \quad \Delta b_{92} = 0 \quad \Delta b_{93} = 0 \quad \Delta b_{94} = 0 \quad \Delta b_{95} = 0 \quad \Delta b_{96} = 0 \quad \Delta b_{97} = 0 \quad \Delta b_{98} = 0 \quad \Delta b_{99} = 0 \quad \Delta b_{100} = 0$$

$$\Delta b_1 = \int_{100 \text{kPa}}^{200 \text{kPa}} V dp = V_1 (200 \text{kPa} - 100 \text{kPa}) = -100 \text{kPa} \times V_1$$

$$\Delta b_2 = 0$$

$$\Delta b_3 = \int_{100 \text{kPa}}^{200 \text{kPa}} V_g dp = V_g (200 \text{kPa} - 100 \text{kPa}) = 100 \text{kPa} \times V_g$$

$$\Delta b_4 = \Delta b_1 + \Delta b_2 + \Delta b_3 = 100 \text{kPa} \times (V_g - V_1) > 0$$

$$V_1 = 1.373 \times 10^{-5} \text{m}^3 \text{mol}^{-1}$$

$$V_2 = 1.373 \times 10^{-5} \text{m}^3 \text{mol}^{-1}$$

$$V_3 = 1.373 \times 10^{-5} \text{m}^3 \text{mol}^{-1} \quad \Delta b_1 = 1.40 \times 10^{-3} \text{m}^3 \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta b_1 = 1.40 \times 10^{-3} \text{m}^3 \text{mol}^{-1}$$

$$-(M_{\text{mol}})_{T,p} = -\Delta b_{T,p} = 93.07 \quad (M_{\text{mol}})_{T,p} = -93.07$$

$$\Delta G_1 = \int_{200K}^{273K} -S_1 dT = -S_1(273K - 200K) = -S_1 \times 100K$$

$$\Delta G_2 = 0$$

$$\Delta G_3 = \int_{273K}^{293K} -S_1 dT = S_1 \times 100K$$

$$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3 = (S_1 - S_2) \times 100K > 0$$

\therefore 在 293K, 100kPa 的水能定

例题解:

(1) 1.2 mol 理想气体, $C_{V,m} = 2.5R$ 的 300K, 400kPa 状态可逆膨胀至 200kPa, 200K

此过程 ΔS 为 (0 J/K^2) , 即为 (-3142 J/K)

作功过程, $Q=0$, $\Delta S = \frac{Q}{T} = 0$

$$\Delta U = Q + W = n \times C_{V,m} (T_2 - T_1) = 2 \times 2.5 \times 8.314 \times (200 - 300) = -3142.6 \text{ J}$$

2. 在绝热膨胀, 不做非体积功的情况下, 若始态为 300K, 400kPa 的状态, 求终态的状态。

3. 若理想气体在某一过程中, 其内能的变化量为 10 J, 则其熵变 ()

$$\Delta U = Q + W = -p_{\text{外}} dV < 0 \quad \Delta U < 0$$

4. 理想气体 $C_{V,m} = 2.5R$ 在 300K, 400kPa 下, 经可逆膨胀至 200kPa, 200K, 求

(1) 1.2 mol 理想气体在 300K, 400kPa 下, 经可逆膨胀至 200kPa, 200K, 求

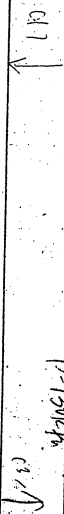
(2) 1.2 mol 理想气体在 300K, 400kPa 下, 经可逆膨胀至 200kPa, 200K, 求

$$\Delta U = n \Delta U = n \Delta H = n \Delta T = 1.2 \times 2.5 \times 8.314 \times (200 - 300) = -3142.6 \text{ J}$$

$$W = -p_{\text{外}} dV = -p(V_2 - V_1) = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = -nRT \ln \frac{p_1}{p_2} = -1.2 \times 8.314 \times 300 \times \ln \frac{400}{200} = -3142.6 \text{ J}$$

$$\Delta U = W + Q = -3142.6 \text{ J} \quad \Delta S = \frac{Q}{T} = \frac{0}{300} = 0 \quad \Delta H = 0$$

$$(12) \text{ CO(g)} \xrightarrow{1483\text{K}} \text{ CO}_2(\text{g}) \quad T = 1483\text{K}$$



$$\text{CO(g)} \xrightarrow{1483\text{K}} \text{CO}_2(\text{g}) \quad T = 1483\text{K}$$

$$\Delta G_1 = \Delta H_1 - T_1 \Delta S_1 = 101.325 \text{ kJ} - 1483 \text{ K} \times 101.325 \text{ J/K} = -100 \text{ J}$$

$$\Delta G_2 = 0$$

$$\Delta G_3 = \Delta H_3 - T_3 \Delta S_3 = 101.325 \text{ kJ} - 1483 \text{ K} \times 101.325 \text{ J/K} = -100 \text{ J}$$

$$(13) \text{ CO(g)} \xrightarrow{1483\text{K}} \text{CO}_2(\text{g}) \quad T = 1483\text{K}$$

$$\Delta G_1 = \Delta H_1 - T_1 \Delta S_1 = 101.325 \text{ kJ} - 1483 \text{ K} \times 101.325 \text{ J/K} = -100 \text{ J}$$

$$\Delta G_1 = \Delta H_1 - T_1 \Delta S_1 = 101.325 \text{ kJ} - 1483 \text{ K} \times 101.325 \text{ J/K} = -100 \text{ J}$$

$$\Delta G_2 = \Delta H_2 - T_2 \Delta S_2 = 101.325 \text{ kJ} - 1483 \text{ K} \times 101.325 \text{ J/K} = -100 \text{ J}$$

$$\Delta G_3 = \Delta H_3 - T_3 \Delta S_3 = 101.325 \text{ kJ} - 1483 \text{ K} \times 101.325 \text{ J/K} = -100 \text{ J}$$

$$\Delta G_4 = \Delta H_4 - T_4 \Delta S_4 = 101.325 \text{ kJ} - 1483 \text{ K} \times 101.325 \text{ J/K} = -100 \text{ J}$$

$$\Delta G_5 = \Delta H_5 - T_5 \Delta S_5 = 101.325 \text{ kJ} - 1483 \text{ K} \times 101.325 \text{ J/K} = -100 \text{ J}$$

$$\Delta G_6 = \Delta H_6 - T_6 \Delta S_6 = 101.325 \text{ kJ} - 1483 \text{ K} \times 101.325 \text{ J/K} = -100 \text{ J}$$

$$\Delta G_7 = \Delta H_7 - T_7 \Delta S_7 = 101.325 \text{ kJ} - 1483 \text{ K} \times 101.325 \text{ J/K} = -100 \text{ J}$$

$$\Delta G_8 = \Delta H_8 - T_8 \Delta S_8 = 101.325 \text{ kJ} - 1483 \text{ K} \times 101.325 \text{ J/K} = -100 \text{ J}$$

$$\Delta G_9 = \Delta H_9 - T_9 \Delta S_9 = 101.325 \text{ kJ} - 1483 \text{ K} \times 101.325 \text{ J/K} = -100 \text{ J}$$

$$\Delta G_{10} = \Delta H_{10} - T_{10} \Delta S_{10} = 101.325 \text{ kJ} - 1483 \text{ K} \times 101.325 \text{ J/K} = -100 \text{ J}$$

(10) 6. 1mol. 氦在 101325Pa 下经等温膨胀过程，由 101325Pa 膨胀到 4110⁴Pa

求过程的 Q, W, ΔU, ΔH, ΔS 已知氦的摩尔热容 Δ_{mol}H_m = 40.67 J/mol·K

初态: 1 mol	$T_1 = 373.15 \text{ K}$	$P_1 = 101325 \text{ Pa}$	$T_2 = 373.15 \text{ K}$	$P_2 = 4110^4 \text{ Pa}$
过程: 等温膨胀				

$$\Delta U = Q = n \Delta_{\text{mol}} H_m = 1 \text{ mol} \times 40.67 \text{ J/mol} \cdot \text{K} = 40.67 \text{ J}$$

$$W = -P_{\text{外}}(V_2 - V_1) = -P_{\text{外}}(V_2 - V_1) = -nRT_1 = -1 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K} \times 373.15 \text{ K} = -3101.1 \text{ J}$$

$$\Delta U = Q + W = 40.67 \text{ J} + (-3101.122 \text{ J}) = -3060.45 \text{ J}$$

$$\Delta S = \frac{Q}{T} = \frac{40.67 \text{ J}}{373.15 \text{ K}} = 0.109 \text{ J/K}$$

2. 2. 等温膨胀: $\Delta U_2 = 0$

$$W = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = -nRT \ln \frac{P_1}{P_2} = -1 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K} \times 373.15 \text{ K} \times \ln \frac{101325 \text{ Pa}}{4110^4 \text{ Pa}} = -2882.3 \text{ J}$$

$$Q = -W = 2882.3 \text{ J}$$

$$\Delta S_2 = nR \ln \frac{P_1}{P_2} = 1 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K} \times \ln \frac{101325 \text{ Pa}}{4110^4 \text{ Pa}} = 7.73 \text{ J/K}$$

$$\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2 = 37.66 \text{ J} + 0 = 37.66 \text{ J}$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta H_2 = 40.67 \text{ J} + 0 = 40.67 \text{ J}$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = 0.109 \text{ J/K} + 7.73 \text{ J/K} = 7.84 \text{ J/K}$$

$$Q = Q_1 + Q_2 = 40.67 \text{ J} + 2882.3 \text{ J} = 4323 \text{ J}$$

$$W = W_1 + W_2 = -3101.122 \text{ J} + (-2882.3 \text{ J}) = -5983.4 \text{ J}$$

(102). 把 $3.08 \times 10^{-2} \text{ mol}$ 理想气体放入体积为 10 dm^3 的容器中, 温度为 308 K , 求该气体的压强.

解: 由理想气体状态方程 $pV = nRT$ 得

$$p = \frac{nRT}{V} = \frac{3.08 \times 10^{-2} \times 8.314 \times 308}{10 \times 10^{-3}} = 799.5 \text{ Pa}$$

即该气体的压强为 799.5 Pa .

解:

初态: $V_1 = 10 \times 10^{-3} \text{ m}^3$, $T_1 = 308 \text{ K}$	末态: $V_2 = 10 \times 10^{-3} \text{ m}^3$
由 $p_1 V_1 = nRT_1$ 得 $p_1 = 799.5 \text{ Pa}$	$p_2 = 0.5 \text{ atm}$
由 $p_1 V_1 = nRT_1$ 得 $T_1 = 308 \text{ K}$	

由 $p_1 V_1 = nRT_1$ 得 $T_1 = 308 \text{ K}$

$$p_1 V_1 = nRT_1 \Rightarrow p_1 = \frac{nRT_1}{V_1} = \frac{3.08 \times 10^{-2} \times 8.314 \times 308}{10 \times 10^{-3}} = 799.5 \text{ Pa}$$

$$p_2 = 0.5 \text{ atm} = 50662.5 \text{ Pa}$$

即该气体的压强为 50662.5 Pa .

$$dU = Q + W = nC_V dT + p dV$$

(103). 有 1 mol 理想气体, 初态为 $T_1 = 298 \text{ K}$, $p_1 = 100 \text{ kPa}$, 经绝热可逆膨胀到终态 $T_2 = 200 \text{ K}$, 求该过程的 Q , W , ΔU , ΔH 及 ΔG 和 ΔA .

$$Q = 0, W = nC_V \ln \frac{T_2}{T_1} = 1 \times 1.5 \times 8.314 \times \ln \frac{200}{298} = -10.4 \text{ J}$$

解:

初态: $T_1 = 298 \text{ K}$	终态: $T_2 = 200 \text{ K}$
$p_1 = 100 \text{ kPa}$	$p_2 = 600 \text{ kPa}$
	$n = 1 \text{ mol}$

由 $p_1 V_1 = nRT_1$ 得 $V_1 = 24.8 \times 10^{-3} \text{ m}^3$

$$\gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{v,m}} = \frac{3.5R}{2.5R} = 1.4$$

$$p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma \Rightarrow V_2 = 1.4 \times 10^{-3} \text{ m}^3$$

即该气体的终态体积为 $1.4 \times 10^{-3} \text{ m}^3$.

$$\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma} = \frac{P_1}{P_2} \quad \left(\frac{V_2}{24.465}\right)^{1.4} = \frac{100 \text{ kPa}}{600 \text{ kPa}} \quad V_2 = 6.19 \times 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$P_1 V_1^{\gamma} = P_2 V_2^{\gamma} \quad 100 \times 10^3 \times 24.465^{1.4} = 600 \times 10^3 \times V_2^{1.4} \quad V_2 = 4.98 \text{ L}$$

$$W = -C_V (T_2 - T_1) = -2.5 R (498 \text{ K} - 298 \text{ K}) = -2.5 \times 8.314 \times (498 - 298 \text{ J})$$

$$= -4157 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta U = W + Q = -4157 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H = C_P \Delta T = 10.5 R (T_2 - T_1) = 3.5 \times 8.314 \times (498 - 298 \text{ J}) = 5790 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta G = \Delta H - S \Delta T = 5790 \text{ J} - 205.13 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (498 - 298 \text{ K})$$

$$= -135.3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(04) 2. 300.2 K 的 1 mol 理想气体，由 100 kPa 绝热膨胀到 10 kPa 的终态，求 $\Delta U, \Delta H, \Delta S, \Delta G, \Delta F$ 。

解：绝热膨胀， $Q = 0$ ，由热力学第一定律得 $\Delta U = W$ 。

$$\Delta U = n C_V \Delta T = 1 \text{ mol} \times \frac{5}{2} R (T_2 - T_1) = \frac{5}{2} \times 8.314 \times (T_2 - 300.2 \text{ K})$$

$$\Delta H = n C_P \Delta T = 1 \text{ mol} \times \frac{7}{2} R (T_2 - T_1) = \frac{7}{2} \times 8.314 \times (T_2 - 300.2 \text{ K})$$

$$\Delta S = n R \ln \frac{P_2}{P_1} = 1 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times \ln \frac{10}{100} = -19.14 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S = 0 - 300.2 \text{ K} \times (-19.14 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}) = 5745.8 \text{ J}$$

$$\Delta F = \Delta G - T \Delta S = 5745.8 \text{ J} - 300.2 \text{ K} \times (-19.14 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}) = 11691.6 \text{ J}$$

$$\Delta U = \Delta H = \Delta S = \Delta G = \Delta F = 0$$

$$\Delta S = n R \ln \frac{P_2}{P_1} = 1 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times \ln \frac{10}{100} = -19.14 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S = 0 - 300.2 \text{ K} \times (-19.14 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}) = 5745.8 \text{ J}$$

$$\Delta F = \Delta G - T \Delta S = 5745.8 \text{ J} - 300.2 \text{ K} \times (-19.14 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}) = 11691.6 \text{ J}$$

(05) 10.1 mol 某理想气体的 $C_{V,m} = 1.5 R$ ，由 100 kPa 绝热膨胀到 10 kPa 的终态，求 $\Delta U, \Delta H, \Delta S, \Delta G, \Delta F$ 。

解：绝热膨胀， $Q = 0$ ，由热力学第一定律得 $\Delta U = W$ 。

$$\Delta U = n C_V \Delta T = 10.1 \text{ mol} \times \frac{5}{2} R (T_2 - T_1) = \frac{5}{2} \times 10.1 \times 8.314 \times (T_2 - 300.2 \text{ K})$$

$$\Delta H = n C_P \Delta T = 10.1 \text{ mol} \times \frac{7}{2} R (T_2 - T_1) = \frac{7}{2} \times 10.1 \times 8.314 \times (T_2 - 300.2 \text{ K})$$

$$\Delta S = n R \ln \frac{P_2}{P_1} = 10.1 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times \ln \frac{10}{100} = -19.14 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S = 0 - 300.2 \text{ K} \times (-19.14 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}) = 5745.8 \text{ J}$$

$$\Delta F = \Delta G - T \Delta S = 5745.8 \text{ J} - 300.2 \text{ K} \times (-19.14 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}) = 11691.6 \text{ J}$$

(105) 1. 将 1 mol $P_1=101.325 \text{ kPa}$, $T=373.15 \text{ K}$ 的水蒸气加入 11.5 mol 373.15 K 的水中

求系统的熵变为 $P=101.325 \text{ kPa}$, $T=373.15 \text{ K}$ 的水。 $\Delta_{\text{vap}} H_m = 40.63 \text{ kJ mol}^{-1}$

1 mol 水蒸气 $P_0 \Delta V = 37.53 \text{ kJ}$

解: $\Delta V = \Delta H - \Delta U = 40.63 \text{ kJ mol}^{-1} - RT = 40.63 \text{ kJ mol}^{-1} - 1 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 373.15 \text{ K} = 37.53 \text{ kJ}$

(105) 1. 将 1 mol $P_1=101.325 \text{ kPa}$, $T=373.15 \text{ K}$ 的水蒸气加入 11.5 mol 373.15 K 的水中

求系统的熵变为 $P=101.325 \text{ kPa}$, $T=373.15 \text{ K}$ 的水。 $\Delta_{\text{vap}} H_m = 40.63 \text{ kJ mol}^{-1}$

1. 将 1 mol $P_1=101.325 \text{ kPa}$, $T=373.15 \text{ K}$ 的水蒸气加入 11.5 mol 373.15 K 的水中

求系统的熵变为 $P=101.325 \text{ kPa}$, $T=373.15 \text{ K}$ 的水。

解: (1) $P_1 = P_2 = 101.325 \text{ kPa}$ $P_{\text{总}} = P_1 = P_2 = 101.325 \text{ kPa}$ $V_1 = 0.4 \text{ m}^3$ $V_2 = 0.4 \text{ m}^3$

$T_1 = 373.15 \text{ K}$ $T_2 = 373.15 \text{ K}$ $T = 373.15 \text{ K}$ $P_1 = 101.325 \text{ kPa}$ $P_2 = 101.325 \text{ kPa}$ $P = 101.325 \text{ kPa}$

$P_{\text{总}} = \frac{P_1}{0.4} = \frac{P_2}{0.4} = \frac{P}{0.8} = 101.325 \text{ kPa}$ $P_1 = 101.325 \text{ kPa}$ $P_2 = 101.325 \text{ kPa}$ $P = 101.325 \text{ kPa}$

(2) $M_1 = 1 \text{ mol}$ $T_1 = 373.15 \text{ K}$ $M_2 = 11.5 \text{ mol}$ $T_2 = 373.15 \text{ K}$ $T = 373.15 \text{ K}$ $P_1 = 101.325 \text{ kPa}$ $P_2 = 101.325 \text{ kPa}$ $P = 101.325 \text{ kPa}$

$\Delta H = 0$ $\Delta S = nR \ln \frac{P_1}{P_2} = 1 \times 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times \ln \frac{101.325}{101.325} = 0$

$\Delta G = \Delta H - T \Delta S = 0 - 308 \times 1 \times (-0.0367) = 11.088 \text{ J}$

$\Delta G = nRT \ln \frac{P_1}{P_2} = 0.036 \times 308 = 11.088 \text{ J}$

(3) $T_1 = 373.15 \text{ K}$ $T_2 = 373.15 \text{ K}$ $T = 373.15 \text{ K}$ $P_1 = 101.325 \text{ kPa}$ $P_2 = 101.325 \text{ kPa}$ $P = 101.325 \text{ kPa}$

$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = 0 + n \Delta_{\text{vap}} H_m = 1 \times 40.63 \text{ kJ} = 40.63 \text{ kJ}$

$\Delta S = nR \ln \frac{P_1}{P_2} = 1 \times 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times \ln \frac{101.325}{101.325} = 0$

$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 = 0 + nRT \ln \frac{P_1}{P_2} = 0.036 \times 308 \times \ln \frac{101.325}{101.325} = 0$

(16) 14 1mol 氦由初态 273K, p° 经以下过程膨胀至终态。① 缓慢降压膨胀。

② 快速膨胀至终态压力 p° ，假定该过程为理想气体，求该过程的 Q, W 。

③ ④ ⑤. $\Delta H, \Delta S, \Delta G$ 和 ΔF 1240 J, p° 终态体积为 100 L, $273K, 1mol$ 。

解：① ② ③ ④ ⑤ $C_{V,m} = \frac{5}{2}R$

$$\left[\begin{array}{c} T_1 = 273K, p_1 = p^\circ \\ V_1 = \end{array} \right] \xrightarrow{p^\circ} \left[\begin{array}{c} V_2 = V_1 \\ T_2 = \end{array} \right]$$

理想气体 $W=0$ $p_1 V_1 = nRT_1$ $V_1 = \frac{nRT_1}{p_1}$ $V_2 = \frac{nRT_2}{p_2}$ $p_2 = p^\circ$ $T_2 = 546K$

$$\Delta U = \Delta Q = C_{V,m} n \Delta T = 1mol \times \frac{5}{2} R \times (T_2 - T_1) = 1mol \times \frac{5}{2} \times 8.314 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} \times (546K - 273K) = 5460 J$$

$$\Delta H = C_{p,m} n (T_2 - T_1) = 1mol \times \frac{7}{2} R \times (T_2 - T_1) = 1mol \times \frac{7}{2} \times 8.314 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} \times (546K - 273K) = 5743 J$$

$$\Delta S = C_{V,m} n \ln \frac{T_2}{T_1} = 1mol \times \frac{5}{2} R \ln \frac{546K}{273K} = 1mol \times \frac{5}{2} \times 8.314 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} \times \ln 2 = 8.647 J \cdot K^{-1}$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = 10.164 J \cdot K^{-1} + 8.647 J \cdot K^{-1} = 18.811 J \cdot K^{-1}$$

$$\Delta A = \Delta U - T \Delta S = 5460 J - 546K \times 18.811 J \cdot K^{-1} = -10450 J$$

② $T_1 = 273K, p_1 = p^\circ$ $V_1 = \frac{nRT_1}{p_1}$ $p_2 = p^\circ$

绝热膨胀 $Q=0$ $\Delta S = 0$ $T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}$ $p_1^{\gamma-1} V_1^{\gamma} = p_2^{\gamma-1} V_2^{\gamma}$ $T_2 = \frac{p_2^{\gamma-1} V_2^{\gamma}}{p_1^{\gamma-1} V_1^{\gamma}} T_1 = \frac{p_2^{\gamma-1} V_2^{\gamma}}{p_1^{\gamma-1} V_1^{\gamma}} \times 273K$

$$T_2 = \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} T_1 = \left(\frac{p^\circ}{p^\circ} \right)^{\frac{5/2}{5/2-1}} \times 273K = 206.7K$$

$$\Delta U = \Delta W = n C_{V,m} (T_2 - T_1) = 1mol \times \frac{5}{2} R \times (206.7K - 273K) = -8261 J$$

$$\Delta H = n C_{p,m} (T_2 - T_1) = 1mol \times \frac{7}{2} R \times (206.7K - 273K) = -13781 J$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S = -13781 J - 100K \times (206.7K - 273K) = 5252 J$$

$$\Delta A = \Delta U - T \Delta S = -8261 J - (100K \times 206.7K - 273K) = 5803 J$$

(10) 15 在 298K, 10dm³, 3X100kPa 的氮气, 反应物是 100H₂, 氮气在 298K 时的摩尔热容为 20.71 J/(mol·K) 设氮气为理想气体

求 9.8Q, W, ΔU, ΔH, ΔS, ΔG 并判断过程是否自发, 平衡常数

298K 时的摩尔热容为 20.71 J/(mol·K) 设氮气为理想气体

解: $V_1 = 10 \times 10^{-3} \text{ m}^3, T_1 = 298 \text{ K}, P_1 = 3 \times 100 \text{ kPa}$

$P_2 = 3 \times 100 \text{ kPa}, T_2 = 100 \text{ K}$

$P_1 V_1 = n R T_1, n = \frac{P_1 V_1}{R T_1} = \frac{3 \times 100 \times 10^3 \times 10 \times 10^{-3}}{8.314 \times 298} = 1.21 \text{ mol}$

绝热过程: $Q = 0, \Delta S = n C_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1} = 1.21 \text{ mol} \times 20.71 \text{ J/(mol·K)} \times \ln \frac{100}{298} = -14.28 \text{ J/K}$

$n C_{V,m} (T_2 - T_1) = -P_2 (V_2 - V_1)$

$= -n R T_2 + \frac{1}{3} n R T_1$

$\frac{5}{2} n R (T_2 - T_1) = -n R T_2 + \frac{1}{3} n R T_1$

$\frac{5}{2} (T_2 - 298 \text{ K}) = -T_2 + \frac{1}{3} \times 298 \text{ K}, \therefore T_2 = 241.2 \text{ K}$

$\Delta U = W = -n C_{V,m} (T_1 - T_2) = -1.21 \text{ mol} \times \frac{5}{2} \times 8.314 \text{ J/(mol·K)} \times (298 \text{ K} - 241.2 \text{ K}) = -14.28 \text{ J}$

$\Delta H = n C_{p,m} (T_2 - T_1) = 1.21 \text{ mol} \times \frac{7}{2} \times 8.314 \text{ J/(mol·K)} \times (241.2 - 298) = -199.9 \text{ J}$

$\Delta G = \Delta H - T \Delta S = \Delta H - S (T_2 - T_1) = \sim$

$\Delta A = \Delta U - \Delta S T = \sim$

6) 1. 原液为 20 dm^3 的溶液在室温中装有 1.00 kg 的 H_2O 溶液，溶液浓度为 25.0°C ， 100°C 下

的浓度为 25.0°C 为 $p_1 = 47.34 \text{ mmHg}$ ， $p_2 = 101.32 \text{ mmHg}$ ， 25°C 时的浓度为

$\Delta_{\text{vap}} H_m(\text{H}_2\text{O}) = 44.016 \text{ kJ mol}^{-1}$ ，水的密度在 25°C 和 100°C 时的密度分别为

分别为 $\rho_{25}(\text{H}_2\text{O}) = 999.7 \text{ kg m}^{-3}$ ， $\rho_{100}(\text{H}_2\text{O}) = 958.4 \text{ kg m}^{-3}$ ，求该溶液

在 100°C 时的浓度为多少？

解：

化学平衡

1. 合成氨的反应为 $3H_2(g) + N_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$, 所给反应物 H_2 和 N_2 的物质的量

3:1, 在 1.013 kPa 压力下达到平衡, 平衡时氨的物质的量为 0.0385,

求: (1) 该反应在平衡时的平衡常数 K_p

(2) 在给定压力下, 若要使氨的物质的量为 0.05, 应控制反应物中

解: (1) $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$

平衡: $\frac{1}{2}(1-x) \quad \frac{3}{2}(1-x) \quad x$

平衡时总物质的量为 1.013 kPa

$$K_p = \frac{p_{NH_3}^2 (p^\ominus)^2}{p_{N_2}^2 (p^\ominus)^2} = \frac{p^2 x^2 (p^\ominus)^2}{p^2 (1-x)^2 (p^\ominus)^2} = \frac{(0.0385)^2}{(1-0.0385)^2} \times \left(\frac{1000 \text{ kPa}}{1000 \text{ kPa}} \right)^2 = p^{\ominus 2} = p^{\ominus 2} \approx 0.0015$$

$$p_{N_2} \cdot p_{H_2} = p^{\ominus 4} \frac{(1-x)^2 [\frac{3}{2}(1-x)]^3}{[\frac{1}{2}(1-x)]^2} = p^{\ominus 4} \frac{3^3 (1-x)^5}{2^2} \times \left(\frac{1000 \text{ kPa}}{1000 \text{ kPa}} \right)^4 = p^{\ominus 4} (1-x)^5 = p^{\ominus 4} (1-x)^5 \approx 0.0015$$

$$= 1.44 \times 10^{-4}$$

$$(p^\ominus)^2 \rightarrow 2.2 \times 10^{-4} \text{ kPa}$$

$$2. \text{ 求 } p_{H_2} \text{ 可设: } p = \left[\frac{(p^\ominus)^2 x^2}{4(1-x)^2 [\frac{3}{2}(1-x)]^3} \right]^{\frac{1}{2}} \quad x = 0.0518$$

$$p = 1.332 \times 10^4 \text{ Pa}$$

2. 求合成氨的反应为 $3H_2(g) + N_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$, 在 523 K 和 100 kPa 下达到

平衡, 平衡时氨的物质的量为 0.0385, 求: (1) 该反应的平衡常数 K_p

(2) 在给定压力下, 若要使氨的物质的量为 0.05, 应控制反应物中

解: (1) $3H_2(g) + N_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$

平衡: $\frac{3}{2}(1-x) \quad \frac{1}{2}(1-x) \quad x$

平衡: $n(1-x) \quad n(1-x) \quad nx$

求氨的平衡常数, 平衡时氨的物质的量为 $n(1-x)$, 平衡常数 $K_p = n(1-x)^2$

$$n = \frac{m_{\text{Me}_2\text{S}}}{M_{\text{Me}_2\text{S}}} = \frac{m_{\text{Me}_2\text{S}}}{M_{\text{Me}_2\text{S}}}$$

$m_{\text{Me}_2\text{S}}$ 和 $m_{\text{Me}_2\text{S}}$ 表示在平衡时 H_2S 和 Me_2S 的混合物的质量

$$p = \frac{m_{\text{Me}_2\text{S}}}{V} \times \frac{1}{M_{\text{Me}_2\text{S}}} (1 + \alpha) \cdot RT = p \cdot \frac{1 - \alpha}{M_{\text{Me}_2\text{S}}} \cdot RT$$

$$\alpha = \frac{p M_{\text{Me}_2\text{S}}}{p^0} - 1 = \sim = 0.777$$

$$\text{解得: } (1) \quad M_{\text{Me}_2\text{S}} = 208.2 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}$$

$$M_{\text{Me}_2\text{S}} = 137.13 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}$$

$$M_{\text{Me}_2\text{S}} = 70.9 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}$$

$$M = \frac{n(1 - \alpha) M_{\text{Me}_2\text{S}} + n \alpha M_{\text{Me}_2\text{S}}}{n(1 - \alpha) + n \alpha}$$

$$p = \frac{p_{\text{Me}_2\text{S}}}{V} \cdot RT = \frac{m_{\text{Me}_2\text{S}}}{M} \cdot \frac{1}{V} \cdot RT = p \cdot \frac{RT}{M} \quad pM = p^0 \cdot RT$$

所以可求出 $\alpha = 0.777$

所以以 H_2S 为基准

$$K_p^0 = \frac{p_{\text{Me}_2\text{S}} \cdot p_{\text{H}_2}}{p_{\text{Me}_2\text{S}}^0 \cdot p^0} = \frac{p^0 (1 - \alpha)^2}{p^0 (1 + \alpha)}$$

当 $p = p^0$, $\alpha = 0.777$ 时, 有 $K_p^0 = 1.52$

$$\Delta G_m^0 = -RT \ln K_p^0 = -8.314 \text{ J mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 523 \text{ K} \times \ln 1.52 = -1.82 \text{ kJ mol}^{-1}$$

2. 在 1000 K 时, 甲硫醇和硫化氢的平衡常数 $K_p^0 = 1.52$, 甲硫醇和硫化氢的平衡常数 $K_p^0 = 1.52$

通过不同的催化剂和不同的反应条件, 但能以比较简单的工艺, 在石化工业中

见利用该反应的方法, 使甲硫醇和硫化氢的平衡常数, 从而得到如下的结果:

从理论上讲, 平衡常数

在 500 K 和 1000 K 的条件下, 使用适当的催化剂, 在原料中硫和氢的摩尔比 1:1

用林林数据拟合一下, 可能求出反应级数

(2) 在反应级数上, 使用线性拟合的函数为: 1. 求平衡常数

已知 $200 < \theta < 300$ 这些温度范围内, 平衡常数 K_p 与 $\ln K_p$ 的关系为 $\ln K_p = -33.08 \text{ kJ mol}^{-1}$

$\Delta G_m^\ominus(C_6H_6, g) = 162.0 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta G_m^\ominus(C_6H_5CH_3, g) = 172.4 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta G_m^\ominus(H_2, g) = 0$

解: (1) $C_6H_6(g) + C_6H_5CH_3(g) \rightleftharpoons C_6H_5CH_2CH_3(g) + H_2(g)$

平衡常数 $K_p = 1$

平衡常数 $K_p = 1$

设 ΔG 为反应自由能, 平衡常数 K_p 与 ΔG 的关系为 $\Delta G = -RT \ln K_p$

$\Delta G_m^\ominus = \Delta G_m^\ominus(C_6H_5CH_2CH_3, g) + \Delta G_m^\ominus(H_2, g) - \Delta G_m^\ominus(C_6H_6, g) - \Delta G_m^\ominus(C_6H_5CH_3, g) = 162.0 \text{ kJ mol}^{-1}$

$\ln K_p = -\frac{\Delta G_m^\ominus}{RT} = -10.47$, $K_p = 2.7 \times 10^{-5}$

$K_p = \frac{p_{C_6H_5CH_2CH_3} p_{H_2}}{p_{C_6H_6} p_{C_6H_5CH_3}} = 2.87 \times 10^{-5}$, $\Delta = 3.36 \times 10^{-3}$, $\gamma_{H_2} = \frac{\Delta}{2} = 0.1027$

(2) $C_6H_5CH_2CH_3(g) + H_2(g) \rightleftharpoons C_6H_5CH_2CH_2CH_3(g) + C_6H_5CH_3(g)$

平衡常数 $K_p = 1$

设 ΔG 为反应自由能, 平衡常数 K_p 与 ΔG 的关系为 $\Delta G = -RT \ln K_p$

$K_p = \frac{p_{C_6H_5CH_2CH_2CH_3} p_{C_6H_5CH_3}}{p_{C_6H_5CH_2CH_3} p_{H_2}} = 3.48 \times 10^4$, $\Delta = 1.95$

平衡常数 K_p 为 3.48×10^4

4. 在 $200 < \theta < 300$ 这些温度范围内, 平衡常数 K_p 与 $\ln K_p$ 的关系为 $\ln K_p = -33.08 \text{ kJ mol}^{-1}$

已知 $200 < \theta < 300$ 这些温度范围内, 平衡常数 K_p 与 $\ln K_p$ 的关系为 $\ln K_p = -33.08 \text{ kJ mol}^{-1}$

(1) 求平衡常数 K_p , 平衡常数 K_p 与 $\ln K_p$ 的关系为 $\ln K_p = -33.08 \text{ kJ mol}^{-1}$

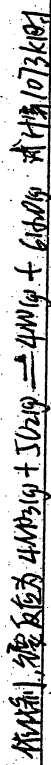
解: (1) $K_p = \frac{p_{C_6H_5CH_2CH_3} p_{H_2}}{p_{C_6H_6} p_{C_6H_5CH_3}} = (33.334)^2 = 0.111$

2) 计算平衡时 $\Delta S_{\text{总}}$ 的值为 J/K

$$k_p = \frac{140.00 kPa + x}{p} \times \frac{x}{p_0} = 0.111 \quad \text{解得} \quad x = 18.87 kPa$$

$$p_k = 40.00 kPa + 18.87 kPa + 18.87 kPa = 77.74 kPa$$

5. 从 Al_2O_3 制备 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 的工业方法, 是将 Al_2O_3 与 HNO_3 反应生成可溶性的铝盐, 下列反应



已知 Al_2O_3 的生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus = -1675.7 kJ/mol$, HNO_3 的生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus = -207.1 kJ/mol$, $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 的生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus = -3991.3 kJ/mol$, 试计算该反应的平衡常数 K_p 。

物质	Al_2O_3	HNO_3	$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	$\Delta_f H_m^\ominus / (kJ \cdot mol^{-1})$	$\Delta_f G_m^\ominus / (kJ \cdot mol^{-1})$
				-1675.7	-3991.3
				-207.1	-132.9
				-418.1	0

$$\Delta_r G_m^\ominus = \sum \nu_i \Delta_f G_m^\ominus(i) - \sum \nu_j \Delta_f G_m^\ominus(j) = -132.9 kJ/mol$$

$$\ln K_p = \frac{-\Delta_r G_m^\ominus}{RT} = \frac{132.9}{8.314 \times 298.15} = 5.37$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = -959.4 kJ/mol$$

$$\ln K_p(298K) = -\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{RT} = 387.2$$

已知 $\Delta_r H_m^\ominus$ 不随温度而变, 求 K_p 。

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

$$\ln \frac{K_p(1073K)}{K_p(298K)} = \frac{-959.4 kJ/mol}{8.314 J/mol \cdot K} \times \left(\frac{1}{298K} - \frac{1}{1073K} \right) = -263.96$$

$$\ln K_p(1073K) = -263.96 + 387.2 = 123.2$$

$$K_p(1073K) = 3.2 \times 10^{53}$$

6. 用热力学数据求算下列反应的平衡常数，在反应温度下反应物的标准生成焓，并求该反应的平衡常数。

反应：水分解反应，求该反应在 298.15 K 下的平衡常数。

利用热力学数据求算下列反应的平衡常数，在 298.15 K 下。

$\Delta H_m^\ominus = -31.05 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ， $\Delta G_m^\ominus = -11.20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

求该反应的平衡常数。

解： $2\text{H}_2\text{O}(l) \rightleftharpoons 2\text{H}_2(g) + \text{O}_2(g)$

$\Delta_r G_m^\ominus = 0.47 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ， $\Delta_r H_m^\ominus(298 \text{ K}) = -31.05 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\Delta_r H_m^\ominus(T) = \Delta_r H_m^\ominus(298 \text{ K}) + \int_{298}^T \Delta_r C_p \text{ d}T = -31.05 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 0.47 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (T - 298 \text{ K})$

$\Delta_r G_m^\ominus(298 \text{ K}) = -11.20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\Delta_r G_m^\ominus(298 \text{ K}) = -11.20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\Delta_r G_m^\ominus(298 \text{ K}) = -11.20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\Delta_r G_m^\ominus(298 \text{ K}) = -11.20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\Delta_r G_m^\ominus(298 \text{ K}) = -11.20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\Delta_r G_m^\ominus(298 \text{ K}) = -11.20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

7. 已知 $\text{Br}_2(l)$ 的标准生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus = 0.11 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，求该反应在 298.15 K 下的平衡常数。

解：该反应为：

1) $\text{Br}_2(l)$ 在 298.15 K 下的标准生成焓

2) $\text{Br}_2(l)$ 在 298.15 K 下的标准生成焓

3) $\text{Br}_2(l)$ 在 298.15 K 下的标准生成焓

解：1) $\Delta_r G_m^\ominus(298 \text{ K}) = -RT \ln K_p = -17 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

2) $\ln \left(\frac{p}{p^\ominus} \right) = -\frac{\Delta_r G_m^\ominus(298 \text{ K})}{RT} = -\frac{-17 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298.15 \text{ K}} = 6.75$

$\frac{p_{\text{H}_2}}{p^\ominus} = 0.285$	$p_{\text{H}_2} = 28.5 \text{ kPa}$
$2) \frac{1}{R} \ln \frac{k_p^\ominus(323\text{K})}{k_p^\ominus(298\text{K})} = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{R} \left(\frac{1}{298\text{K}} - \frac{1}{323\text{K}} \right)$	
$= \frac{30910 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}} \left(\frac{1}{298\text{K}} - \frac{1}{323\text{K}} \right) = 0.7656$	
$\frac{k_p^\ominus(323\text{K})}{k_p^\ominus(298\text{K})} = 2.626$	$k_p^\ominus(323\text{K}) = 0.7465$
$p_{\text{H}_2} = p^\ominus \quad p_p k_p^\ominus(T) = 1, \text{ Pa}$	
$\frac{1}{R} \ln \frac{k_p^\ominus(298\text{K})}{k_p^\ominus(11\text{K})} = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{R} \left(\frac{1}{11\text{K}} - \frac{1}{298\text{K}} \right)$	
$T_1 = 0.285 = \frac{9470 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{9314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{298\text{K}} \right)$	$T_2 = 331.3 \text{ K}$
<p> $6. 800\text{K}, 100\text{Pa}$ 时, $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_3(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$ 的 $K_p^\ominus = 0.05$, 试 由平衡常数求平衡组成。 </p>	
<p> 总压仍为 100kPa, 求此时平衡组成。 </p>	
<p> 解: 1) $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_3(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$ </p>	
平衡时 / mol	$X(1-X) \quad X \quad 2X$
$p_{\text{H}_2} = (1-X) p_{\text{H}_2}$	$K_p^\ominus = \frac{X^2}{1-X^2} = 0.05$
$\alpha = 0.218$	
$0.17\text{kg} = (10+X) \text{ mol}$	$K_p^\ominus = \frac{X'^2}{(10+X')^2} = 0.05$
$X' = 0.508$	

1. 计算下列反应的平衡常数： $C_4H_{10}(g) = C_4H_8(g) + H_2(g)$

已知在 298.15 K 时 $\Delta_f H_m^\ominus$ 和 S_m^\ominus 的数据为：

$C_4H_{10}(g)$	$C_4H_8(g)$	$H_2(g)$
----------------	-------------	----------

$$\Delta_f H_m^\ominus / (kJ \cdot mol^{-1}) \quad -91.25 \quad 140.06 \quad 0$$

$$S_m^\ominus / (J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}) \quad 351.3 \quad 228.5 \quad 130.6$$

1. 计算该反应的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 和 $\Delta_r G_m^\ominus$ 。 (1) 计算 298.15 K 时的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 。

1. 计算 298.15 K 时的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 。 (1) 计算 298.15 K 时的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 。

2. 计算 300 K 时的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 。 (1) 计算 300 K 时的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 。

3. 计算该反应的平衡常数 K^\ominus 。 (1) 计算 298.15 K 时的 K^\ominus 。

解：(1) 计算 298.15 K 时的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 。

$$\Delta_r H_m^\ominus = \Delta_f H_m^\ominus(C_4H_8(g)) + \Delta_f H_m^\ominus(H_2(g)) - \Delta_f H_m^\ominus(C_4H_{10}(g))$$

$$= 140.06 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 0 - (-91.25 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$$

$$= 231.31 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_f G_m^\ominus(C_4H_8(g)) + \Delta_f G_m^\ominus(H_2(g)) - \Delta_f G_m^\ominus(C_4H_{10}(g))$$

$$= 270.5 + 130.6 - 305.3 = 95.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$(2) \Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T \Delta_r S_m^\ominus$$

$$\Delta_r G_m^\ominus(298.15 \text{ K}) = \Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K}) - 298.15 \text{ K} \times \Delta_r S_m^\ominus(298.15 \text{ K})$$

$$= 231.31 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 298.15 \text{ K} \times 103.87 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= 95.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus \therefore \ln K^\ominus = -\Delta_r G_m^\ominus / RT \therefore K^\ominus = 1.28 \times 10^{-14}$$

$$(3) \ln \frac{K^\ominus(300 \text{ K})}{K^\ominus(298.15 \text{ K})} = -\frac{\Delta_r H_m^\ominus}{R} \left(\frac{1}{300} - \frac{1}{298.15} \right) \therefore \ln \frac{K^\ominus(300 \text{ K})}{1.28 \times 10^{-14}} = -\frac{231.31 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}} \left(\frac{1}{300} - \frac{1}{298.15} \right)$$

$$\therefore K^\ominus(300 \text{ K}) = 0.0307$$

$\Delta_f H_m^\ominus = C_{p,m}(g) + T \ln p$	已知为 16
已知: a.	0
求: $\Delta_f H_m^\ominus$	已知为 16
$\Delta_f H_m^\ominus = \frac{p}{p^\ominus} \cdot \left(\frac{p}{p^\ominus} \right)^{\frac{1}{\gamma}} \cdot \left(\frac{p}{p^\ominus} \right)^{\frac{1}{\gamma}} = 0.0307$	
$\Delta_f H_m^\ominus = \frac{p}{p^\ominus} \cdot \left(\frac{p}{p^\ominus} \right)^{\frac{1}{\gamma}} \cdot \left(\frac{p}{p^\ominus} \right)^{\frac{1}{\gamma}} = \frac{p}{p^\ominus} \cdot \left(\frac{p}{p^\ominus} \right)^{\frac{2}{\gamma}}$	
(a) 10. 在 1500 K 下, 已知 $\Delta_f H_m^\ominus$ 为 16, 求 $\Delta_f H_m^\ominus$ 的值。	
已知: 在 1500 K 下, $\Delta_f H_m^\ominus = 16$, 求 $\Delta_f H_m^\ominus$ 的值。	
求: $\Delta_f H_m^\ominus$ 的值。	
已知: $\Delta_f H_m^\ominus = 16$, 求 $\Delta_f H_m^\ominus$ 的值。	
$2N_2(g) + O_2(g) = 2N_2O(g)$	$\Delta_f H_m^\ominus = -481.1 + 0.1917 \times 1500$
$2C(2s) + O_2(g) = 2CO(g)$	$\Delta_f H_m^\ominus = -223.0 - 0.1753 \times 1500$
$C(2s) + O_2(g) = CO_2(g)$	$\Delta_f H_m^\ominus = -394.0 - 0.84 \times 10^{-3} \times 1500$
$\Delta_f H_m^\ominus$ 为 16	
已知: 在 1500 K 下, $\Delta_f H_m^\ominus$ 为 16, 求 $\Delta_f H_m^\ominus$ 的值。	
已知: $\Delta_f H_m^\ominus = 16$, 求 $\Delta_f H_m^\ominus$ 的值。	
$\Delta_f H_m^\ominus = -223.0 - 0.1753 \times 1500 = -485.95 \text{ kJ/mol}$	
$\Delta_f H_m^\ominus = -394.0 - 0.84 \times 10^{-3} \times 1500 = -406.6 \text{ kJ/mol}$	
$\Delta_f H_m^\ominus = \frac{1}{2} \times (-201.55) - (-406.6) + \frac{1}{2} \times (-485.95) = 62.18 \text{ kJ/mol}$	

$$\Delta G_m^\ominus = -271 \text{ kJ}^\ominus \quad \therefore K^\ominus = 6.48 \times 10^{-2}$$

$$K^\ominus = \frac{P_{\text{O}_2}}{P_{\text{H}_2}} = \frac{P_{\text{H}_2} - P_{\text{O}_2}}{P_{\text{O}_2}} = 6.48 \times 10^{-2}$$

$$\therefore P_{\text{O}_2} = \frac{P_{\text{H}_2}}{1 + 15.43} = \frac{1}{16.43} \times 100 \text{ mm Hg} = 6.15 \text{ mm Hg}$$

$$\text{If } Q > K^\ominus \quad \text{As } Q > K^\ominus \quad \text{So } P_{\text{O}_2} < \frac{P_{\text{H}_2}}{15.43}$$

$$\therefore P_{\text{O}_2} = 101.672 \text{ kPa}$$

(v) 11. Calculate the standard Gibbs free energy change for the reaction:

	$\Delta_f H_m^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta_f G_m^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\text{H}_2\text{O}(g)$	-241.818	-137.15
$\text{H}_2(g)$	0	0
$\text{O}_2(g)$	0	0

Calculate the standard Gibbs free energy change for the reaction:

$\text{H}_2\text{O}(g) + \text{O}_2(g) = 2\text{H}_2\text{O}(g)$

$$\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_f G_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, g) - \Delta_f G_m^\ominus(\text{H}_2, g) - \Delta_f G_m^\ominus(\text{O}_2, g) = 2 \times (-137.15) - 0 - 0 = -274.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H_m^\ominus = 2 \Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, g) - \Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2, g) - \Delta_f H_m^\ominus(\text{O}_2, g) = 2 \times (-241.818) - 0 - 0 = -483.636 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = 2 \Delta_f G_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, g) - \Delta_f G_m^\ominus(\text{H}_2, g) - \Delta_f G_m^\ominus(\text{O}_2, g) = 2 \times (-137.15) - 0 - 0 = -274.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\therefore \Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T \Delta_r S_m^\ominus \quad \therefore \Delta_r S_m^\ominus(773.15 \text{ K}) = \Delta_r G_m^\ominus(773.15 \text{ K}) - \Delta_r H_m^\ominus(773.15 \text{ K})$$

$$= -184.614 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 288.15 \text{ K} \times 20.17 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= -190.60 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\therefore \Delta_r G_m^\ominus = -127.1 \text{ kJ}^\ominus \quad \therefore K^\ominus = 2.47 \times 10^{23}$$

$$\therefore \Delta_r G_m^\ominus = 0 \quad \therefore \ln \frac{K_2^\ominus}{K_1^\ominus} = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad \therefore \ln \frac{2.47 \times 10^{23}}{K_2^\ominus} = \frac{-184.614 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}} \left(\frac{1}{298.15} - \frac{1}{773.15} \right)$$

$$\therefore \ln \frac{2.47 \times 10^{23}}{K_2^\ominus} = \frac{-184.614 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}} \left(\frac{1}{298.15} - \frac{1}{773.15} \right)$$

$$K_2^\ominus = 7.8 \times 10^{28}$$

$$\Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}) = \text{CH}_4(g) + \frac{1}{2} \text{O}_2(g) = (\text{H}_2\text{O}(l))$$

$$\Delta_f H_m^\ominus = 44.0 \text{ kJ/mol} - 29.1 \text{ kJ/mol} - \frac{1}{2} (0 \text{ kJ/mol}) = 14.9 \text{ kJ/mol}$$

$$= -29.1 \text{ kJ/mol} - (-14.9 \text{ kJ/mol}) = -14.2 \text{ kJ/mol}$$

$$= -14.2 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_f S_m^\ominus = S_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}(l)) - S_m^\ominus(\text{CH}_4(g)) - \frac{1}{2} S_m^\ominus(\text{O}_2(g))$$

$$= 29.1 \text{ J/mol}^\circ\text{K} - 186.26 \text{ J/mol}^\circ\text{K} - \frac{1}{2} \times 205.138 \text{ J/mol}^\circ\text{K} = -161.023 \text{ J/mol}^\circ\text{K}$$

$$\Delta_f G_m^\ominus = \Delta_f H_m^\ominus - T \Delta_f S_m^\ominus = -14.2 \text{ kJ/mol} - 298.15 \text{ K} \times (-0.161023 \text{ kJ/mol}^\circ\text{K})$$

$$= -14.2 \text{ kJ/mol} + 48.0 \text{ kJ/mol} = 33.8 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_f G_m^\ominus > 0, \text{ reaction is non-spontaneous}$$

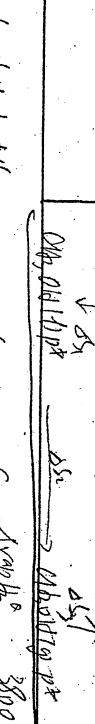
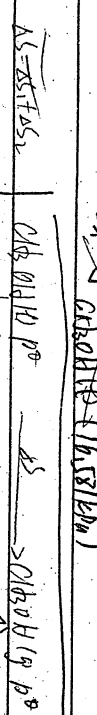
non-spontaneous reaction

$$(g) \text{ CH}_4(g) + 2 \text{H}_2\text{O}(g) = \text{CO}_2(g) + 4 \text{H}_2(g)$$

$$\Delta_f H_m^\ominus = 39.0 \text{ kJ/mol} - 29.1 \text{ kJ/mol} - 2 \times (-24.2 \text{ kJ/mol}) = 10.0 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_f S_m^\ominus = 186.26 \text{ J/mol}^\circ\text{K} - 29.1 \text{ J/mol}^\circ\text{K} - 4 \times 130.68 \text{ J/mol}^\circ\text{K} = -204.71 \text{ J/mol}^\circ\text{K}$$

$$\Delta_f G_m^\ominus = \Delta_f H_m^\ominus - T \Delta_f S_m^\ominus$$



$$\Delta_f G_m^\ominus = \Delta_f H_m^\ominus - T \Delta_f S_m^\ominus = 10.0 \text{ kJ/mol} - 298.15 \text{ K} \times (-0.20471 \text{ kJ/mol}^\circ\text{K}) = 61.3 \text{ kJ/mol}$$

non-spontaneous

(10) 5. 证明:

$$d - \left(\frac{1}{R} \right) L = \left(\frac{1}{R} \right) L \quad (1)$$

$$\therefore dV = TdS - PdV \quad \therefore \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P - P$$

$$\therefore \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \quad \therefore \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P$$

$$0) \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$$

$$dS = - \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T dP \quad dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP \quad N = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = V$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad \left(\frac{\partial N}{\partial P} \right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = - \left(\frac{\partial N}{\partial T} \right)_P$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = - \left(\frac{\partial N}{\partial T} \right)_P \quad \text{证明完毕}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = - \left(\frac{\partial N}{\partial T} \right)_P$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = - \left(\frac{\partial N}{\partial T} \right)_P$$

解：

1. 用石墨作电极， H_2O 电解，在阳极上析出 O_2 ，在阴极

上析出 H_2 。电解后，在阳极区溶液中通入 CO_2 ，析出 $NaHCO_3$

4.0163g，在阴极区溶液中通入 CO_2 ，析出 $NaHCO_3$ 0.2508g，析出 $NaHCO_3$

解：阳极： $4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2 \uparrow$

由于阳极上析出 H_2 ，所以阳极区溶液中 H^+ 浓度减小， H^+ 是

从阴极区迁移过来的，所以阴极区溶液中 H^+ 浓度为 $n_{H^+} = n_{H_2} + n_{H^+}$

由于 H^+ 浓度减小，所以阳极区溶液中 H^+ 浓度为 $n_{H^+} = n_{H_2} + n_{H^+}$

$$n_{H_2} = \frac{0.1779}{2 \times 1.008 \times 10^{-3}} = 4.986 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_{H^+} = \frac{0.1634}{2 \times 1.008 \times 10^{-3}} = 4.592 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_{H^+} = \frac{0.2508}{2 \times 1.008 \times 10^{-3}} = 2.322 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_{H^+} = n_{H_2} + n_{H^+} = 1.923 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$t_{H^+} = \frac{n_{H^+}}{n_{H_2}} = \frac{1.923 \times 10^{-3} \text{ mol}}{2.322 \times 10^{-3} \text{ mol}} = 0.83 \quad t_{H^+} = 1 - t_{H^+} = 0.17$$

若用铂作电极， O_2 在阳极析出， H_2 在阴极析出，则：

$$n_{H_2} = n_{H_2} - n_{H_2} \quad n_{H_2} = n_{H_2} - n_{H_2} = 0.394 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$t_{H^+} = \frac{n_{H^+}}{n_{H_2}} = \frac{0.394 \times 10^{-3} \text{ mol}}{2.322 \times 10^{-3} \text{ mol}} = 0.17 \quad t_{H^+} = 1 - 0.17 = 0.83$$

2. 由题意，电解后，在阳极区溶液中通入 CO_2 ，析出 $NaHCO_3$ 0.2508g，析出 $NaHCO_3$

1.1508g，在阴极区溶液中通入 CO_2 ，析出 $NaHCO_3$ 0.2508g，析出 $NaHCO_3$

由于阳极上析出 O_2 ，所以阳极区溶液中 H^+ 浓度减小， H^+ 是

从阴极区迁移过来的，所以阴极区溶液中 H^+ 浓度为 $n_{H^+} = n_{H_2} + n_{H^+}$

$$n_{H_2} = \frac{1}{2} = \frac{1}{2} \quad G = k \frac{A}{d} \quad k = \frac{1}{d} = \frac{1}{2} \times \frac{1}{d}$$

$$\Delta m_{\text{max}} = \frac{k}{c} = \frac{1}{E} \cdot \frac{1}{\theta} \cdot \frac{1}{c} = \frac{0.0034}{24} \times \frac{10 \times 10^3 \text{ m}}{240 \times 10^3} \times \frac{1}{1.67 \times 10^3 \text{ S m}^{-1} \text{ mol}^{-1}} = 1.67 \times 10^{-3} \text{ S m}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

(2) 根据光吸收定律 $\Delta m = \epsilon \cdot c \cdot l$ 求 ϵ

$$\Delta m_{\text{max}} = \epsilon_{\text{max}} \cdot c_{\text{max}} \cdot l = 0.4 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 10^2 \text{ cm} \cdot \epsilon_{\text{max}} = 6.68 \times 10^3 \text{ S m}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta m_{\text{max}} = \epsilon_{\text{max}} \cdot c_{\text{max}} \cdot l = 0.6 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 10^2 \text{ cm} \cdot \epsilon_{\text{max}} = 1.00 \times 10^3 \text{ S m}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$(3) \gamma_+ = \frac{dE}{dV} = \frac{\Delta m_{\text{max}}}{c} = \frac{6.68 \times 10^3 \text{ S m}^{-1} \text{ mol}^{-1}}{9500 \text{ cm}^{-1}} \times \frac{3V}{0.1 \text{ m}} = 2.08 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

已知 $2.08 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 AgCl 溶液在 25°C 时的溶解度为 $1.7 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，求 AgCl 的溶度积常数 K_{sp} 。

解：设 AgCl 的溶解度为 s ，则 $s = 1.7 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

(3) 在 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaCl 溶液中

$$K_{\text{sp}} = a_{\text{Ag}^+} a_{\text{Cl}^-} = \gamma_+^2 \left(\frac{m}{m^\ominus} \right)^2 = \gamma_+^2 K_{\text{sp}}$$

(1) AgCl 在 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaCl 溶液中的溶解度 s 为 $1.7 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，求 K_{sp} 。

$$\frac{m}{m^\ominus} = \sqrt{K_{\text{sp}}} = \sqrt{1.7 \times 10^{-10}} = 1.304 \times 10^{-5}$$

$$S = m \times M_{\text{AgCl}} = 1.304 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 143.4 \times 10^3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 1.87 \times 10^{-6} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$$

(2) 在 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaCl 溶液中的溶解度 s 为 $1.7 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

$$\text{NaCl}: \lg \gamma_{\pm} = -A \cdot \gamma_{\pm} \times (1 - 1) / I = -0.0509 \quad \gamma_{\pm} = 0.8894$$

$$K_{\text{sp}} = \frac{K_{\text{sp}}^\ominus}{\gamma_{\pm}^2} = \frac{1.7 \times 10^{-10}}{(0.8894)^2} = 2.149 \times 10^{-10}$$

$$\frac{M_{\text{Ag}^+}}{M_{\text{Cl}^-}} = \frac{K_{\text{sp}}}{m_{\text{Cl}^-} / m^\ominus} = \frac{2.149 \times 10^{-10}}{0.01} = 2.149 \times 10^{-8}$$

$$m_{\text{Ag}^+} = 2.149 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$S = 2.149 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 143.4 \times 10^3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 3.08 \times 10^{-6} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$$

(3) 在 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaCl 溶液中的溶解度 s 为 $1.7 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

$$\frac{m_{\text{Ag}^+}}{m_{\text{Cl}^-}} = \sqrt{\frac{K_{\text{sp}}}{\gamma_{\pm}^2}} = \frac{\sqrt{1.7 \times 10^{-10}}}{0.8894} = 1.466 \times 10^{-5}$$

$$S = 1.466 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 143.4 \times 10^3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 2.10 \times 10^{-6} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$$

3. 4. 计算 (1) NaCl , (2) CaSO_4 , (3) MgCl_2 , (4) FeCl_3 , (5) H_2SO_4 的相对保留时间
 非保留峰 1, 2, 3 是各组分在流动相中的保留时间, 4 是溶剂峰, 5 是内标物的保留时间

测得 m_{NaCl} 为 1.5g, 测得 m_{CaSO_4} 为 1.5g, 测得 m_{MgCl_2} 为 1.5g, 测得 m_{FeCl_3} 为 1.5g, 测得 $m_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ 为 1.5g

解: (1) $\text{NaCl} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$ $(V_1=1, V_2=1, V_3=V_1+V_2=2)$

$V_1 = (V_1^2 + V_2^2)^{\frac{1}{2}} = (1^2 + 1^2)^{\frac{1}{2}} = \sqrt{2} = 1.414$ $m_{\text{NaCl}} = (m_{\text{Na}^+} + m_{\text{Cl}^-})^{\frac{1}{2}} = (1.5 + 1.5)^{\frac{1}{2}} = 1.732$

$\text{H}_2 = (V_1^2 + V_2^2)^{\frac{1}{2}} = \sqrt{2} = 1.414$ $m_{\text{H}_2} = (m_{\text{H}^+} + m_{\text{SO}_4^{2-}})^{\frac{1}{2}} = (1.5 + 1.5)^{\frac{1}{2}} = 1.732$

(2) $\text{CaSO}_4 \rightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$ $(V_1=1, V_2=1, V_3=2)$

$V_1 = (V_1^2 + V_2^2)^{\frac{1}{2}} = \sqrt{2} = 1.414$ $m_{\text{CaSO}_4} = (m_{\text{Ca}^{2+}} + m_{\text{SO}_4^{2-}})^{\frac{1}{2}} = (1.5 + 1.5)^{\frac{1}{2}} = 1.732$

(3) $\text{MgCl}_2 \rightarrow \text{Mg}^{2+} + 2\text{Cl}^-$ $(V_1=1, V_2=2, V_3=V_1+V_2=3)$

$V_1 = (V_1^2 + V_2^2)^{\frac{1}{2}} = \sqrt{5} = 2.236$ $m_{\text{MgCl}_2} = (m_{\text{Mg}^{2+}} + 2m_{\text{Cl}^-})^{\frac{1}{2}} = (1.5 + 3)^{\frac{1}{2}} = 2.121$

$\text{H}_2 = \sqrt{V_1^2 + V_2^2} = \sqrt{1^2 + 1^2} = \sqrt{2} = 1.414$ $m_{\text{H}_2} = (m_{\text{H}^+} + m_{\text{SO}_4^{2-}})^{\frac{1}{2}} = (1.5 + 1.5)^{\frac{1}{2}} = 1.732$

(4) $\text{FeCl}_3 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 3\text{Cl}^-$ $(V_1=1, V_2=3, V_3=V_1+V_2=4)$

$V_1 = (V_1^2 + V_2^2)^{\frac{1}{2}} = \sqrt{10} = 3.162$ $m_{\text{FeCl}_3} = (m_{\text{Fe}^{3+}} + 3m_{\text{Cl}^-})^{\frac{1}{2}} = (1.5 + 4.5)^{\frac{1}{2}} = 2.550$

$\text{H}_2 = \sqrt{V_1^2 + V_2^2} = \sqrt{1^2 + 1^2} = \sqrt{2} = 1.414$ $m_{\text{H}_2} = (m_{\text{H}^+} + m_{\text{SO}_4^{2-}})^{\frac{1}{2}} = (1.5 + 1.5)^{\frac{1}{2}} = 1.732$

(5) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow 2\text{Al}^{3+} + 3\text{SO}_4^{2-}$ $(V_1=2, V_2=3, V_3=V_1+V_2=5)$

$V_1 = (V_1^2 + V_2^2)^{\frac{1}{2}} = \sqrt{13} = 3.606$ $m_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} = (2m_{\text{Al}^{3+}} + 3m_{\text{SO}_4^{2-}})^{\frac{1}{2}} = (3 + 4.5)^{\frac{1}{2}} = 2.799$

$\text{H}_2 = \sqrt{V_1^2 + V_2^2} = \sqrt{1^2 + 1^2} = \sqrt{2} = 1.414$ $m_{\text{H}_2} = (m_{\text{H}^+} + m_{\text{SO}_4^{2-}})^{\frac{1}{2}} = (1.5 + 1.5)^{\frac{1}{2}} = 1.732$

5. 测得 298.15 K 时该电池的电动势为 0.001 mol/L 的 $K_2[Fe(CN)_6]$ 的溶液在氢电极中。

解： $K_2[Fe(CN)_6]$ 的浓度为 $I = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2 = \frac{1}{2} (3 \times 0.001 \times 1^2 + 0.001 \times 3^2) \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} = 0.006 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$

根据 Debye-Hückel 极限定律：有

$$(\gamma_{\pm}) = -A |z_+ z_-| \sqrt{I} = -0.509 |1 \times (-3)| \sqrt{0.006} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} = -0.183$$

b. 用该电池的电动势测定该溶液的 pH 值。在氢电极上通入 0.075 g 的 H_2 气体。在铂电极上通入 0.075 g 的 $AgNO_3$ 溶液。求该电池的电动势。

解：铂电极上通入 0.075 g 的 H_2 气体。在铂电极上通入 0.075 g 的 $AgNO_3$ 溶液。求该电池的电动势。

铂电极上通入 0.075 g 的 H_2 气体。在铂电极上通入 0.075 g 的 $AgNO_3$ 溶液。求该电池的电动势。

铂电极上通入 0.075 g 的 H_2 气体。在铂电极上通入 0.075 g 的 $AgNO_3$ 溶液。求该电池的电动势。

铂电极上通入 0.075 g 的 H_2 气体。在铂电极上通入 0.075 g 的 $AgNO_3$ 溶液。求该电池的电动势。

铂电极上通入 0.075 g 的 H_2 气体。在铂电极上通入 0.075 g 的 $AgNO_3$ 溶液。求该电池的电动势。

$$n_{H_2} = \frac{0.075 \text{ g}}{2.016 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 3.72 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_{Ag} = \frac{0.075 \text{ g} \times 231.4 \text{ g}}{19.9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 1.007 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_{Ag} = \frac{0.075 \text{ g}}{164.9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 4.55 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

铂电极上通入 0.075 g 的 H_2 气体。在铂电极上通入 0.075 g 的 $AgNO_3$ 溶液。求该电池的电动势。

$$E_{cell} = \frac{E_{Ag} - E_{H_2}}{n_{Ag}} = \frac{0.197}{1.007} = 0.196$$

铂电极上通入 0.075 g 的 H_2 气体。在铂电极上通入 0.075 g 的 $AgNO_3$ 溶液。求该电池的电动势。

$$E_{cell} = E_{Ag} - E_{H_2} = (1.007 - 1.358) \times 10^{-3} \text{ mol} = -3.57 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$E_{cell} = E_{Ag} - E_{H_2} = 3.82 \times 10^{-4} \text{ mol} \quad E_{cell} = \frac{3.82 \times 10^{-4} \text{ mol}}{7.22 \times 10^{-4} \text{ mol}} = 0.53$$

7. 在 298 K 时, 用 PbO 作电极溶解 Pb(MnO₄)₂, 测得溶液含 Pb²⁺ 1.00g, 溶液中含 Pb(MnO₄)₂

1.64g, 若溶解 Pb(MnO₄)₂ 的浓度为 0.05g/100g 水, 求 PbO 的溶解度。

解: 设 PbO 的溶解度为 x g/100g 水, 则 Pb²⁺ 的浓度为 x g/100g 水。

$$M_{\text{PbO}} = 223.2 \text{ g/mol}, \quad M_{\text{Pb(MnO}_4)_2} = 329.1 \text{ g/mol}$$

$$m_{\text{PbO}} = (1.00 - 1.15) \text{ g} = 61.3 \text{ g}$$

设 PbO 的溶解度为 x g/100g 水, Pb(MnO₄)₂ 的浓度为 y g/100g 水。

$$M_{\text{Pb}} = \frac{1.64 \text{ g}}{100 \text{ g}} \times \frac{1}{329.1 \text{ g/mol}} = 5.00 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$M_{\text{Pb}} = \frac{1.15 \text{ g}}{329.1 \text{ g/mol}} = 3.50 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

在 PbO 溶解时, Pb²⁺ 的浓度为 x g/100g 水, Pb(MnO₄)₂ 的浓度为 y g/100g 水。

$$x = \frac{0.168 \text{ g}}{223.2 \text{ g/mol}} = 7.52 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$y = \frac{1.64 \text{ g}}{329.1 \text{ g/mol}} = 5.00 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$x = \frac{1.15 \text{ g}}{329.1 \text{ g/mol}} = 3.50 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

8. 298 K 时, PbO 的溶解度为 $1.00 \times 10^{-4} \text{ g/mol}$, 求 PbO 的溶解度。

解: 设 PbO 的溶解度为 x g/100g 水, 则 Pb²⁺ 的浓度为 x g/100g 水。

$$M_{\text{PbO}} = 223.2 \text{ g/mol}$$

解: PbO 的溶解度为 $1.00 \times 10^{-4} \text{ g/mol}$, 求 PbO 的溶解度。

$$M_{\text{PbO}} = 223.2 \text{ g/mol}, \quad M_{\text{Pb(MnO}_4)_2} = 329.1 \text{ g/mol}$$

$$K_{\text{sp}} = 1.0 \times 10^{-14}, \quad K_{\text{sp}} = 1.0 \times 10^{-14}$$

$$K_{\text{sp}} = 1.0 \times 10^{-14}, \quad K_{\text{sp}} = 1.0 \times 10^{-14}$$

$$K_{\text{sp}} = 1.0 \times 10^{-14}, \quad K_{\text{sp}} = 1.0 \times 10^{-14}$$

$$K_{\text{sp}} = 1.0 \times 10^{-14}, \quad K_{\text{sp}} = 1.0 \times 10^{-14}$$

9.298K时,在其电池中充以浓度为0.01 mol/L的 Cu^{2+} ,电导率为0.14116 S·m⁻¹·mol⁻¹

12. 电解质溶液的电导率为0.5 S/cm. 若在电导池两端以0.10 mol/L的 Cu^{2+} 和0.10 mol/L的 SO_4^{2-} 溶液,测得

电阻为20.5 Ω. 则在相同条件下测得电导率为2.0 × 10⁻⁴ S·m⁻¹ 试求:

K_{cell} 和 λ^∞ !

(1) 该NaCl溶液的浓度 (2) 该溶液的电阻率

解: (1) $K_{\text{cell}} = k_{\text{cell}} \cdot R = 0.14114 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1} \cdot 20.5 \Omega = 2.894 \text{ m}^{-1}$

$$k_{\text{NaCl}} = \frac{K_{\text{cell}}}{R} = \frac{2.894 \text{ m}^{-1}}{20.5 \Omega} = 0.14114 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Lambda_{\text{NaCl}}^\infty = \frac{k_{\text{NaCl}}}{c} = \frac{0.14114 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}}{0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} = 14.114 \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Lambda_{\text{NaCl}}^\infty = \Lambda_{\text{Na}^+}^\infty + \Lambda_{\text{Cl}^-}^\infty = (0.734 + 1.98) \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} = 2.714 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\alpha = \frac{\Lambda_{\text{NaCl}}}{\Lambda_{\text{NaCl}}^\infty} = \frac{2.714 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}}{2.714 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}} = 1.0$$

$$(2) R_{\text{NaCl}} = \frac{K_{\text{cell}}}{k_{\text{NaCl}}} = \frac{2.894 \text{ m}^{-1}}{0.14114 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}} = 20.5 \Omega$$

X. 17. 已知下列各物质的标准摩尔生成焓和标准摩尔熵, 求其标准摩尔生成焓和标准摩尔熵

(1) NaCl (2) MgCl₂ (3) CaSO₄ (4) LiCl (5) Li₂CO₃ (6) Na₂CO₃ (7) Na₂SO₄ (8) Na₂CO₃ (9) Na₂CO₃ (10) Na₂CO₃

解: $I = \frac{1}{2} \sum \nu_i M_i Z_i^2$

$$(1) I_{\text{NaCl}} = \frac{1}{2} \sum \nu_i M_i Z_i^2 = \frac{1}{2} (0.025 \times 1^2 + 0.025 \times 1^2) \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} = 0.025 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$(2) I_{\text{MgCl}_2} = \frac{1}{2} \sum \nu_i M_i Z_i^2 = \frac{1}{2} (0.025 \times 2^2 + 2 \times 0.025 \times 1^2) \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} = 0.075 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$(3) I_{\text{CaSO}_4} = \frac{1}{2} \sum \nu_i M_i Z_i^2 = \frac{1}{2} (0.025 \times 2^2 + 0.025 \times 1^2) \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} = 0.075 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$(4) I_{\text{LiCl}} = \frac{1}{2} \sum \nu_i M_i Z_i^2 = \frac{1}{2} (0.025 \times 1^2 + 0.025 \times 1^2) \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} = 0.025 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$(5) I = \frac{1}{2} \sum \nu_i M_i Z_i^2 = \frac{1}{2} (0.025 \times 2^2 + 0.025 \times 1^2 + 0.025 \times 1^2) \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} = 0.075 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

11. 下列计算 74 两种物质的平均分子量 摩尔质量 M_r ，摩尔质量 M_r

即摩尔质量 M_r 与 M_r 的关系 摩尔质量 M_r 与 M_r 的关系

(1) $M_r(1) = 0.504$; (2) $M_r(2) = 0.715$

(3) $M_r(3) = 0.444$; (4) $M_r(4) = 0.511$

解: (1) $M_r = (M_r^1 M_r^2)^{1/2} = (1^1 \times 1^2)^{1/2} = 1$

$M_r(1) = (1^1 \times 1^2)^{1/2} \times 0.01 \text{ mol/kg} = 0.01 \text{ mol/kg}$

$M_r(2) = (1^1 \times 1^2)^{1/2} \times 0.01 \text{ mol/kg} = 0.01 \text{ mol/kg}$

$M_r(3) = (1^1 \times 1^2)^{1/2} \times 0.01 \text{ mol/kg} = 0.01 \text{ mol/kg}$

(2) $M_r(1) = (1^1 \times 1^2)^{1/2} \times 0.01 \text{ mol/kg} = 0.01 \text{ mol/kg}$

$M_r(2) = 0.715 \times \frac{M_r}{M_r}$

$M_r(3) = (M_r(1) M_r(2))^{1/2}$

(3) $M_r(1) = (1^1 \times 1^2)^{1/2} \times 0.01 \text{ mol/kg}$

$M_r(2) = 0.444 \times \frac{M_r}{M_r}$

$M_r(3) = (M_r(1) M_r(2))^{1/2}$

(4) $M_r(1) = (1^1 \times 1^2)^{1/2} \times 0.01 \text{ mol/kg}$

$M_r(2) = 0.511 \times \frac{M_r}{M_r}$

$M_r(3) = (M_r(1) M_r(2))^{1/2}$

$M_r(4) = (M_r(1) M_r(2))^{1/2}$

$M_r(5) = (M_r(1) M_r(2))^{1/2}$

$M_r(6) = (M_r(1) M_r(2))^{1/2}$

$M_r(7) = (M_r(1) M_r(2))^{1/2}$

$M_r(8) = (M_r(1) M_r(2))^{1/2}$

$M_r(9) = (M_r(1) M_r(2))^{1/2}$

$M_r(1) = 1$

$M_r(2) = 0.715$

$M_r(3) = 0.444$

$M_r(4) = 0.511$

$M_r(5) = 0.444$

$M_r(6) = 0.511$

$M_r(7) = 0.444$

$M_r(8) = 0.511$

$M_r(9) = 0.444$

$M_r(10) = 0.511$

$M_r(11) = 0.444$

$M_r(12) = 0.511$

$M_r(13) = 0.444$

$M_r(14) = 0.511$

$M_r(15) = 0.444$

$M_r(16) = 0.511$

$M_r(17) = 0.444$

$M_r(18) = 0.511$

$M_r(19) = 0.444$

$M_r(20) = 0.511$

$M_r(21) = 0.444$

$M_r(22) = 0.511$

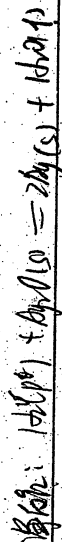
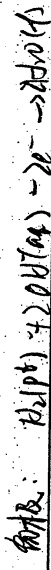
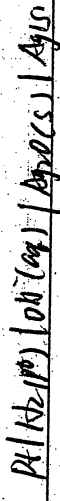
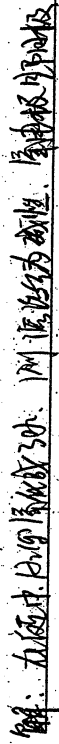
$M_r(23) = 0.444$

$$12. \Delta_r G_m^\ominus (H_2O(l) + Ag_2O(s)) = 2\Delta_f G_m^\ominus (H_2O(l)) + 2\Delta_f G_m^\ominus (Ag_2O(s))$$

$$Q_r = -252.79 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \text{根据题意设计成原电池, 测得该电池的标准电动势为}$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = -5.044 \times 10^{-4} \text{ V} \cdot \text{K}^{-1} \quad \text{求根据所给数据求该电池的电动势及标准电动势}$$

$$\text{解: 在题中, } H_2O \text{ 分解成 } H_2 \text{ 和 } O_2, \text{ 所以该电池为可逆电池, 原电池反应为}$$



$$\Delta_r G_m^\ominus = Q_r = -252.79 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

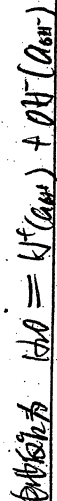
$$\Delta_r G_m^\ominus = 2F \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = 2 \times 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} \times (-5.044 \times 10^{-4} \text{ V} \cdot \text{K}^{-1}) = -97.35 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r G_m^\ominus - T \Delta_r S_m^\ominus = -226.26 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$E = -\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{zF} = \frac{226.26 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{2 \times 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}} = 1.1723 \text{ V}$$

$$E^\ominus = E - \frac{\Delta_r G_m^\ominus}{zF} = 1.1723 \text{ V}$$

若将 ϕ_{H_2/H_2O}^\ominus 测得, 则根据 $\phi_{Ag_2O/Ag}^\ominus$ 求 ϕ_{H_2/H_2O}^\ominus



$$E^\ominus = \phi_{Ag_2O/Ag}^\ominus - \phi_{H_2/H_2O}^\ominus = \frac{RT \ln K}{z}$$

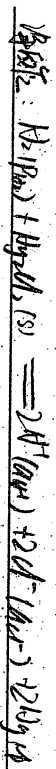
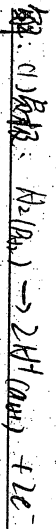
$$\phi_{H_2/H_2O}^\ominus = \frac{RT \ln K}{z} = -0.8276 \text{ V}$$

$$\phi_{Ag_2O/Ag}^\ominus = 1.1723 \text{ V} + \phi_{H_2/H_2O}^\ominus = 1.1723 - 0.8276 \text{ V} = 0.3447 \text{ V}$$

13. 278K 时, 2AgNO₃(aq) 的分解电压 $E^\ominus = 0.2680V$:



(1) 求该电池的电动势 (2) 计算该电池的平衡常数 (3) 计算该电池的分解电压

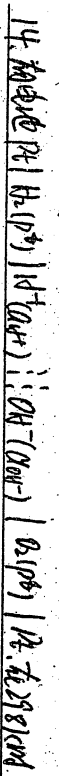


(2) $E = E^\ominus - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{a_{H^+}^2 a_{Cl^-}^2}$

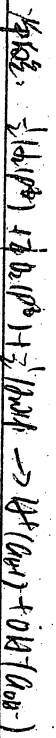
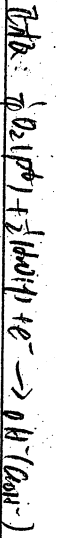
$= E^\ominus - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{(0.01)^2 (0.807)^2}$

$= 0.2680V - \frac{RT}{2F} \ln (0.807 \times 0.01)^2 = 0.4485V$

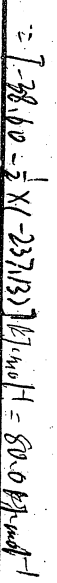
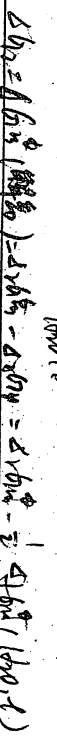
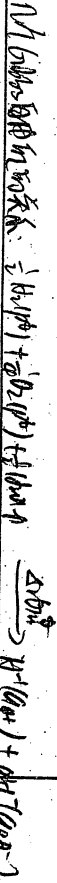
(3) $Q = \frac{1}{a_{H^+}^2 a_{Cl^-}^2} = E^\ominus = 0.2680V$ (平衡常数与分解电压相等)



计算该电池的分解电压 $E^\ominus = 0.46V$, $\Delta H_m^\ominus (Ag, s) = -237.13 kJ \cdot mol^{-1}$



$\Delta_r G_m^\ominus = -2FE^\ominus = -1 \times 2 \times 96485 C \cdot mol^{-1} \times 0.46V = -88.60 kJ \cdot mol^{-1}$



$E^\ominus = 0.46V = \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{a_{H^+}^2 a_{Ag^+}}$

15. 有电池 $Zn(s) | ZnCl_2(m=0.005 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}) || Hg_2Cl_2(s) | Hg(l)$, 已知在 298 K 时

标准 $E^\ominus = 1.027 \text{ V}$, $\Delta_r G_m^\ominus = -112.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 求该电池的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 和 $\Delta_r G_m^\ominus$ 。

(1) 电池的半反应和电池的总反应

正极: $Hg_2Cl_2(s) + 2e^- \rightarrow 2Hg(l) + 2Cl^-(aq)$

负极: $Zn(s) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + 2e^-$

总反应: $Zn(s) + Hg_2Cl_2(s) \rightarrow 2Hg(l) + 2Cl^-(aq)$

净反应: $Zn(s) + Hg_2Cl_2(s) \rightarrow 2Hg(l) + 2Cl^-(aq) + 2H^+(aq)$

(2) $ZnCl_2$ 为强电解质, 求该电池的电动势

$I = \frac{1}{2} \sum \nu_i m_i z_i^2 = \frac{1}{2} \times 0.005 \times 2^2 = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$

$\lg \gamma_{\pm} = \frac{1}{2} \sum \nu_i \lg \gamma_i = \frac{1}{2} \times (-1) \times \lg \gamma_{\pm} = -0.1247$

$\gamma_{\pm} = 0.75$

$E = E^\ominus - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Zn^{2+}} a_{Cl^-}^2}{a_{Hg_2Cl_2}}$

$= E^\ominus - \frac{RT}{2F} \ln \left(\gamma_{\pm}^3 \frac{m_{Zn^{2+}} m_{Cl^-}^2}{m_{Hg_2Cl_2}^\ominus} \right)$

$= 1.027 \text{ V} - \frac{RT}{2F} \ln \left[(0.75)^3 \times \frac{0.005 \times 0.005^2}{1} \right] = 1.0297 \text{ V}$

(3) $\Delta_r G_m^\ominus = -2FE^\ominus = -2 \times 1.027 \text{ V} \times 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} = -198.73 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

16. 计算 298 K 时, 该电池的电动势 E : $Pb(s) | PbCl_2(s) | HCl(aq, 0.001 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}) || H_2(g, 10 \text{ kPa}) | Pt(s)$

该电池的半反应和电池的总反应

正极: $PbCl_2(s) + 2e^- \rightarrow Pb(s) + 2Cl^-(aq)$

负极: $H_2(g) \rightarrow 2H^+(aq) + 2e^-$

总反应: $2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow H_2(g)$

净反应: $Pb(s) + 2H^+(aq) + 2Cl^-(aq) \rightarrow PbCl_2(s) + H_2(g)$

17. 有如下电池: $\text{Cu(s)} | \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) | \text{Ag}^{+}(\text{aq}) | \text{Ag(s)}$

已知 298K 时, 该电池的电动势 $E(298\text{K}) = 0.372\text{V}$, 温度为 308K 时

$E(308\text{K}) = 0.374\text{V}$, 求该电池反应的平衡常数 K_{sp} (假设温度范围内 $\Delta G_{\text{m}}^{\circ}$ 与 ΔG_{m} 成正比)

$$\varphi_{\text{Ag}^{+}/\text{Ag}}^{\circ} = 0.799\text{V}, \quad \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} = 0.337\text{V}$$

(1) 写出电池的半反应和总反应 (2) 计算该电池的电动势 E 随温度的变化率 $\frac{dE}{dT}$

已知 $\Delta G_{\text{m}}^{\circ}$ 与 ΔG_{m} 成正比, 且 $\Delta G_{\text{m}}^{\circ} = -RT \ln K_{\text{sp}}$, 求 K_{sp} (假设温度范围内 $\Delta G_{\text{m}}^{\circ}$ 与 ΔG_{m} 成正比)

解: (1) 负极: $\text{Cu(s)} \rightarrow \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-}$

正极: $2\text{Ag}^{+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-} \rightarrow 2\text{Ag(s)} + 2\text{Ag}^{+}(\text{aq})$

总反应: $\text{Cu(s)} + 2\text{Ag}^{+}(\text{aq}) \rightarrow 2\text{Ag(s)} + \text{Cu}^{2+}(\text{aq})$

(2) 因为电池的电动势 E 与 ΔG_{m} 成正比, 所以

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = \frac{0.374 - 0.372}{308 - 298} = 2.0 \times 10^{-4} \text{ V} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta G_{\text{m}}^{\circ} = -zEF = -2 \times 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} \times 0.372 \text{ V} = -7180 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta G_{\text{m}} = zF \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = 2 \times 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} \times 2.0 \times 10^{-4} \text{ V} \cdot \text{K}^{-1} = 38.6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta G_{\text{m}} = \Delta G_{\text{m}}^{\circ} + T \Delta S_{\text{m}} = (-7180 + 308 \times 38.6) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = -6030 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(3) 因为 $\Delta G_{\text{m}}^{\circ}$ 与 ΔG_{m} 成正比, 且 $\Delta G_{\text{m}}^{\circ} = -RT \ln K_{\text{sp}}$, 所以

$$\Delta G_{\text{m}}^{\circ} = -RT \ln K_{\text{sp}} = -2.303 RT \lg K_{\text{sp}}$$

$$\Delta G_{\text{m}}^{\circ} = -RT \ln K_{\text{sp}} = -2.303 RT \lg K_{\text{sp}}$$

$$E = \varphi_{\text{Ag}^{+}/\text{Ag}}^{\circ} - \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} = \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{a_{\text{Ag}^{+}}^2}{a_{\text{Cu}^{2+}}} \right)$$

$$0.372\text{V} = \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{a_{\text{Ag}^{+}}^2}{a_{\text{Cu}^{2+}}} \right) = 0.337\text{V} - \frac{RT}{2F} \ln [0.1 \times (0.2)^2]$$

$$\ln \left(\frac{a_{\text{Ag}^{+}}^2}{a_{\text{Cu}^{2+}}} \right) = 0.632\text{V}$$

$$\ln \left(\frac{a_{\text{Ag}^{+}}^2}{a_{\text{Cu}^{2+}}} \right) = 0.632\text{V} \Rightarrow \frac{a_{\text{Ag}^{+}}^2}{a_{\text{Cu}^{2+}}} = 0.632\text{V} = -0.16\text{V}$$

$$\therefore K_{\text{sp}} = \exp \left(\frac{zEF}{RT} \right) = \exp \left[\frac{2 \times 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} \times 0.372 \text{ V}}{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298 \text{ K}} \right] = 1.88 \times 10^3$$

(90) 1. 设计面电池: $\text{Pt} | \text{Cl}_2(p^\ominus) | \text{HCl}(0.1 \text{ mol kg}^{-1}) | \text{AgCl(s)} | \text{Ag(s)}$

2300 AgCl(s) 在 25°C 时标准生成焓是 $-126.9 \text{ kJ mol}^{-1}$, Ag(s) 标准生成焓是

25°C 时标准生成焓是 0 kJ mol^{-1} , 22.7 kJ mol^{-1} . 试计算 25°C 时

(1) 该电池的电动势, 标准电动势, (2) 该电池的平衡常数 K^\ominus

(3) 电池可逆工作时, 分解 1 mol AgCl(s) 所吸收的热量, (4) 该电池的吉布斯函数变

(5) AgCl(s) 的溶解度

解: (1) 反应: $\text{Cl}^-(\text{aq}) \rightarrow \frac{1}{2} \text{Cl}_2(\text{g}) + \text{e}^-$ 标准电极电势 $E^\ominus = 1.36 \text{ V}$

正: $\text{AgCl(s)} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag(s)} + \text{Cl}^-(\text{aq})$ 标准电极电势 $E^\ominus = 0.2227 \text{ V}$

电池: $\text{AgCl(s)} \rightarrow \frac{1}{2} \text{Cl}_2(\text{g}) + \text{Ag(s)}$ $K = \left(\frac{P}{p^\ominus}\right)^{-\frac{1}{2}}$

(2) $E^\ominus = 0.2227 \text{ V}$

$\Delta_r H_m^\ominus = \Delta_f H_m^\ominus(\text{AgCl(s)}) = -126.9 \text{ kJ mol}^{-1}$

$\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus + T \Delta_r S_m^\ominus = -126.9 \text{ kJ mol}^{-1} + 298.15 \text{ K} \times 58 \times 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

$= -126.66 + 17.02 = -109.64 \text{ kJ mol}^{-1}$

$= -109.64 \text{ kJ mol}^{-1}$

$\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T \Delta_r S_m^\ominus = -126.9 \text{ kJ mol}^{-1} - 298.15 \text{ K} \times 58 \times 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

$= -189.6 \text{ kJ mol}^{-1}$

$\Delta_r G_m^\ominus = -z E^\ominus F = -1 \times 1.36 \text{ V} \times 96500 \text{ C mol}^{-1} = -131.16 \text{ kJ mol}^{-1}$

$\therefore E^\ominus = 1.136 \text{ V}$

(3) $Q = T \Delta S = 298.15 \text{ K} \times 58 \text{ J mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 17.29 \text{ kJ mol}^{-1}$

(4) $\Delta_r G_m = z F \left(\frac{\partial E}{\partial p} \right)_T = 58 \text{ J mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

$1 \times 96500 \text{ C mol}^{-1} \cdot \left(\frac{\partial E}{\partial p} \right)_T = 58 \text{ J mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \therefore \left(\frac{\partial E}{\partial p} \right)_T = 6.01 \times 10^{-4} \text{ V Pa}^{-1}$

$\Delta_r G_m = z F \left(\frac{\partial E}{\partial p} \right)_T$

设计面

$$(5) \Delta G_m = -2FE = -2 \times 10^6 \times 107.616 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\therefore K^\ominus = \frac{1}{107.616} = 1.6 \times 10^{-19}$$

$$\therefore K^\ominus = \frac{1}{107.616} = 1.6 \times 10^{-19}$$

$$K^\ominus = \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^2 = 3.1 \times 10^{-19}$$

$$\text{例 (60) 27 } 2700 \text{ J mol}^{-1} \text{ 的物质的量 } V_m = 1.8 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ 的 } \text{H}_2 \text{ 在 } 100 \text{ kPa} \text{ 下 } p_{\text{H}_2} = 100 \text{ kPa}$$

$$\text{求 } \Delta G_m \text{ 在 } 2700 \text{ J mol}^{-1} \text{ 的物质的量 } V_m = 1.8 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ 的 } \text{H}_2 \text{ 在 } 100 \text{ kPa} \text{ 下 } p_{\text{H}_2} = 100 \text{ kPa}$$

$$\text{解：在 } 2700 \text{ J mol}^{-1} \text{ 的物质的量 } V_m = 1.8 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ 的 } \text{H}_2 \text{ 在 } 100 \text{ kPa} \text{ 下 } p_{\text{H}_2} = 100 \text{ kPa}$$

$$\text{解：在 } 2700 \text{ J mol}^{-1} \text{ 的物质的量 } V_m = 1.8 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ 的 } \text{H}_2 \text{ 在 } 100 \text{ kPa} \text{ 下 } p_{\text{H}_2} = 100 \text{ kPa}$$

$$\text{解：在 } 2700 \text{ J mol}^{-1} \text{ 的物质的量 } V_m = 1.8 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ 的 } \text{H}_2 \text{ 在 } 100 \text{ kPa} \text{ 下 } p_{\text{H}_2} = 100 \text{ kPa}$$

$$\Delta G_m = -RT \ln K^\ominus = -2FE = -2 \times 10^6 \times 107.616 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\Delta G_m = -RT \ln K^\ominus = -2FE = -2 \times 10^6 \times 107.616 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\Delta G_m = -RT \ln K^\ominus = -2FE = -2 \times 10^6 \times 107.616 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\Delta G_m = -RT \ln K^\ominus = -2FE = -2 \times 10^6 \times 107.616 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\Delta G_m = -RT \ln K^\ominus = -2FE = -2 \times 10^6 \times 107.616 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\Delta G_m = -RT \ln K^\ominus = -2FE = -2 \times 10^6 \times 107.616 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\Delta G_m = -RT \ln K^\ominus = -2FE = -2 \times 10^6 \times 107.616 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\text{例 (60) 27 } 2700 \text{ J mol}^{-1} \text{ 的物质的量 } V_m = 1.8 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ 的 } \text{H}_2 \text{ 在 } 100 \text{ kPa} \text{ 下 } p_{\text{H}_2} = 100 \text{ kPa}$$

$$\text{解：在 } 2700 \text{ J mol}^{-1} \text{ 的物质的量 } V_m = 1.8 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ 的 } \text{H}_2 \text{ 在 } 100 \text{ kPa} \text{ 下 } p_{\text{H}_2} = 100 \text{ kPa}$$

$$\text{解：在 } 2700 \text{ J mol}^{-1} \text{ 的物质的量 } V_m = 1.8 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ 的 } \text{H}_2 \text{ 在 } 100 \text{ kPa} \text{ 下 } p_{\text{H}_2} = 100 \text{ kPa}$$

$$\text{解：在 } 2700 \text{ J mol}^{-1} \text{ 的物质的量 } V_m = 1.8 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ 的 } \text{H}_2 \text{ 在 } 100 \text{ kPa} \text{ 下 } p_{\text{H}_2} = 100 \text{ kPa}$$

$$\text{解：在 } 2700 \text{ J mol}^{-1} \text{ 的物质的量 } V_m = 1.8 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ 的 } \text{H}_2 \text{ 在 } 100 \text{ kPa} \text{ 下 } p_{\text{H}_2} = 100 \text{ kPa}$$



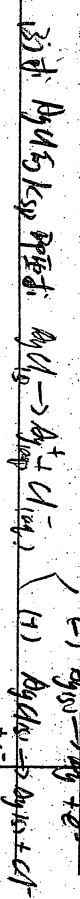
$E = E^\circ - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Zn^{2+}}}{a_{Cl^-}}$
 $a_{Cl^-} \cdot a_{Zn^{2+}} = 0.1 = (1 \pm m_{\pm})^{\frac{1}{2}} \quad m_{\pm} = (1 \times 0.1)^{\frac{1}{2}} \frac{m}{m^\circ} = 0.158$

$\gamma_{\pm} = \frac{a_{\pm}}{m_{\pm}} = \frac{0.1}{0.158} = 0.633$

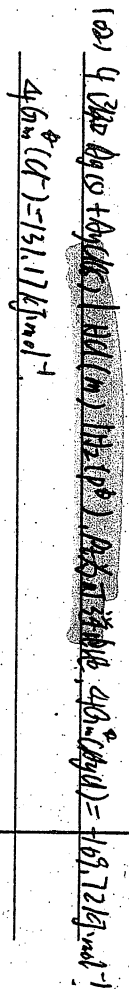
$\gamma_{\pm} = -1.509 \times 10^{-1} \sqrt{0.158} = -0.1125$
 $\gamma_{\pm} = 0.633$
 $\varphi^\circ_{AgCl/Ag} = E + \varphi^\circ_{Zn^{2+}/Zn} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Zn^{2+}}}{a_{Cl^-}}$
 $= +0.3996V + (-0.763V) + 0.0256 \ln \dots$

$a_{\pm} = \gamma_{\pm} \frac{m_{\pm}}{m^\circ}$
 $m_{\pm} = (m_+^{\nu_+} m_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu_+ + \nu_-}}$
 $\gamma_{\pm} = \frac{a_{\pm}}{m_{\pm}} = \frac{0.1}{0.158} = 0.633$
 $\gamma_{\pm} = 0.633$

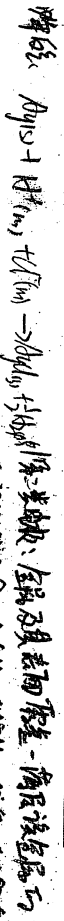
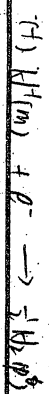
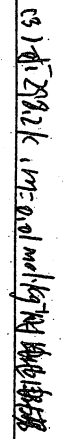
13.4.2.1



$K_{sp} = 1.74 \times 10^{-10}$



1. 电池的电动势与标准电极电势的关系



标准电极电势：金属及其离子组成半电池，金属为负极，金属离子为正极，标准电极电势为正极电势减去负极电势。

$$(1) \Delta \phi_{\text{阴}}^{\ominus} = -2E^{\ominus}$$

$$\Delta \phi_{\text{阴}}^{\ominus} = \Delta \phi_{\text{阴}}^{\ominus}(\text{AgCl}/\text{S}) - 4\phi_{\text{阴}}^{\ominus}(\text{Cl}^{-}/\text{Cl}_2) = (-0.972 + 1.3117) \text{ V} = 2.1081 \text{ V}$$

$$\therefore E^{\ominus} = \frac{-\Delta \phi_{\text{阴}}^{\ominus}}{2F} = \frac{-2.1081 \text{ V}}{2 \times 96500 \text{ C/mol}} = -0.011 \text{ V}$$

$$(3) E = E^{\ominus} - \frac{RT}{2F} \ln K^{\ominus} \quad \rightarrow E = -1$$

$$= E^{\ominus} - \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{1}{(0.01 \text{ mol/kg})^2} \right) = -1.037 \text{ V}$$

(10) 5. 已知 297K 时电极 $\text{Hg}_2^{2+} (a=1) | \text{Hg} | \text{H}_2$ 的标准电极电势为 0.789V.

Hg_2SO_4 饱和溶液 $K_{\text{sp}} = 8.2 \times 10^{-7}$ 求电极电势 $\text{Hg} | \text{Hg}_2^{2+} (m_1) | \text{SO}_4^{2-} (m_2) | \text{Hg}_2\text{SO}_4$ 饱和溶液

$$m_1 = m_2 = 0.005 \text{ mol/kg} \quad \text{求该电池的电动势}$$

(1) 写出该电池的电极反应和电池反应 (2) 求 $\phi_{\text{阴}}^{\ominus}(\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{SO}_4^{2-})$ 的值

(3) 求该电池的电动势

解: (1) $2\text{Hg} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Hg}_2^{2+}$

(2) $\text{Hg}_2\text{SO}_4 + 2\text{e}^{-} \rightarrow 2\text{Hg} + \text{SO}_4^{2-} (m_2)$

$$\phi_{\text{阴}}^{\ominus}(\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{SO}_4^{2-}) = \phi_{\text{阴}}^{\ominus}(\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}) - 2E^{\ominus}$$

$$\Delta \phi_{\text{阴}}^{\ominus} = -1.21 \text{ V} \quad \phi_{\text{阴}}^{\ominus} = -1.179 \text{ V}$$

$$E^{\ominus} = \frac{RT}{nF} \ln K^{\ominus} = \frac{8.314 \times 298 \times \ln(8.2 \times 10^{-7})}{2 \times 96500} = -0.1799 \text{ V}$$

$$\therefore E^{\ominus}(\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{SO}_4^{2-}) = \phi_{\text{阴}}^{\ominus}(\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}) - 2E^{\ominus} = 0.609 \text{ V}$$

$$E = E^{\ominus} - \frac{RT}{2F} \ln (m_1 \cdot m_2) = -0.1799 + \frac{8.314 \times 298}{2 \times 96500} \ln (0.005)^2$$

$$= -0.152 \text{ V}$$

$$\text{电池反应: } 2\text{Hg} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{Hg}_2^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \quad \Delta \phi_{\text{阴}}^{\ominus} = -1.179 \text{ V}$$

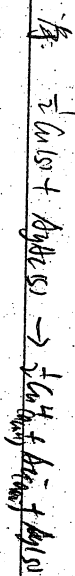
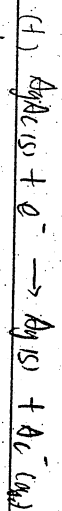
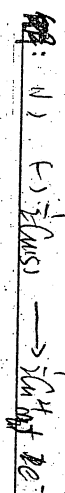
$\frac{120}{10} \times \frac{4}{3} = 308 \text{ kV}$, $E = 254 \text{ V}$, $R_{110} = 293 \text{ kV}$, $\phi_{110}^{\circ} / \text{deg} = 0.799 \text{ V}$.

(1) 2018年1月1日以前に作成されたもの

(2) 2018年1月1日から2019年12月31日までのものであること

求球心在 ΔO_1M_1 , ΔO_1M_2 , ΔO_1M_3 的公共垂面 π 上, 而 π 与 ΔO_1M_1 有交点

13. 求 \mathbb{R}^n 上全体 k -sp (设维数为 1)



2) $E^{B\bar{B}}$ 的衰变有 $B^0 \rightarrow \rho^0 (\frac{2^1}{0})_P$ 和 $B^0 \rightarrow \rho^0 (\frac{2^1}{0})_P$

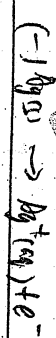
$$\left(\frac{dT_b}{dT_p}\right)_p = \left(\frac{dT_b}{dT_p}\right)_p = \frac{(0.374 - 0.374)}{298K - 308K} = 2 \times 10^{-4}$$

$$\Delta G_m = RT \left(\frac{\partial b}{\partial T} \right)_p = 1 \times 96500 \times 2 \times 10^{-4} \times 2 \times 19.3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$2560_{\text{km}} = -2\text{E} = -1 \times 0.372 \text{ V} \times 96000 \text{ C/mole}^{-1} = -35978 \text{ kJ/mole}^{-1} \quad \text{K2}$$

$$\Delta H_{\text{ice}}^{\circ} = \Delta H_{\text{m}}^{\circ} + T \Delta S_{\text{m}}^{\circ} = \left[-31.8 \text{ kJ} + (298 \text{ K} \times 19.3 \text{ J/K}) \right] = -30.1 \text{ kJ/mol}$$

(3) 1. *Agave* 100000 1/2 x 1/2



$$-\Delta \phi_m = -\nabla^2 \phi = -R \ln R_{cap} = -(V_{gate}^{top} - V_{gate}^{bottom}) F$$

$$E_{\text{eff}} = 0.799 \text{ V} \quad E_{\text{eff}} = 0.397 \text{ V} \quad E = 0.572 \text{ V} \quad \therefore E = E^\circ - \frac{RT}{n} \ln (Q_{\text{eff}}) \quad (10.2)$$

$$0.372V = 10^{\frac{\phi}{\phi_{\text{sat}}}} \left(\phi_{\text{sat}} - \phi_{\text{sat}} \right) - \frac{V_T}{\sigma_f} \ln \left(\frac{a}{a_0} \right)^{\frac{1}{\sigma_f}}$$

$\therefore -RT \ln K_p^\ominus = -(0.660V - 0.799V)F$
 $\therefore K_p^\ominus = 9.0 \times 10^{-3}$

(8) 7. 已知电极 $\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}$, $\text{Mn}^{2+} | \text{Mn}$, $\text{AgCl} | \text{Ag}$, $\text{S} | \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 的标准电极电势分别为

$E^\ominus(\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}) = 0.3419\text{V}$, $E^\ominus(\text{Mn}^{2+} | \text{Mn}) = -1.185\text{V}$, $E^\ominus(\text{AgCl} | \text{Ag}) = 0.222\text{V}$, $E^\ominus(\text{S} | \text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0.17\text{V}$

试设计一个原电池，使其电动势为 0.191V ，并写出该电池的符号及电极反应式。

$E^\ominus(\text{AgCl} | \text{Ag}) - E^\ominus(\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}) = 0.222\text{V} - 0.3419\text{V} = -0.1199\text{V}$
 $E^\ominus(\text{S} | \text{S}_2\text{O}_3^{2-}) - E^\ominus(\text{Mn}^{2+} | \text{Mn}) = 0.17\text{V} - (-1.185\text{V}) = 1.355\text{V}$

解: (1) $\text{Cu}^{2+} | \text{Cu} | \text{S}_2\text{O}_3^{2-} | \text{S} | \text{AgCl} | \text{Ag}$

$(+) 2\text{AgCl}(s) + 2e^- \rightarrow 2\text{Ag}(s) + 2\text{Cl}^-(aq)$

$(-) \text{Cu}(s) + 2\text{AgCl}(s) \rightarrow \text{Cu}^{2+}(aq) + 2\text{Ag}(s) + 2\text{Cl}^-(aq)$

$(2) E = E^\ominus - \frac{RT}{nF} \ln Q$

$E^\ominus(\text{AgCl} | \text{Ag}) - E^\ominus(\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}) = 0.222\text{V} - 0.3419\text{V} = -0.1199\text{V}$

$E^\ominus(\text{S} | \text{S}_2\text{O}_3^{2-}) - E^\ominus(\text{Mn}^{2+} | \text{Mn}) = 0.17\text{V} - (-1.185\text{V}) = 1.355\text{V}$

$E^\ominus(\text{AgCl} | \text{Ag}) - E^\ominus(\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}) = 0.222\text{V} - 0.3419\text{V} = -0.1199\text{V}$

$X_2 = 0.115$

$X_1 = 0.487$

(3) 试设计原电池，使其电动势为 0.191V ，并写出该电池的符号及电极反应式。

$(+) \text{AgCl}(s) + e^- \rightarrow \text{Ag}(s) + \text{Cl}^-(aq)$

$(-) \text{Cu}(s) \rightarrow \text{Cu}^{2+}(aq) + 2e^-$

$E^\ominus(\text{AgCl} | \text{Ag}) - E^\ominus(\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}) = 0.222\text{V} - 0.3419\text{V} = -0.1199\text{V}$

$E^\ominus(\text{S} | \text{S}_2\text{O}_3^{2-}) - E^\ominus(\text{Mn}^{2+} | \text{Mn}) = 0.17\text{V} - (-1.185\text{V}) = 1.355\text{V}$

$E^\ominus(\text{AgCl} | \text{Ag}) - E^\ominus(\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}) = 0.222\text{V} - 0.3419\text{V} = -0.1199\text{V}$

$E^\ominus(\text{S} | \text{S}_2\text{O}_3^{2-}) - E^\ominus(\text{Mn}^{2+} | \text{Mn}) = 0.17\text{V} - (-1.185\text{V}) = 1.355\text{V}$

$E^\ominus(\text{AgCl} | \text{Ag}) - E^\ominus(\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}) = 0.222\text{V} - 0.3419\text{V} = -0.1199\text{V}$

(10) 87 已知 ΔG° 求 E° 已知 E° 求 ΔG°

在 298K 时 ΔG° 与 E° 的关系为 $\Delta G^\circ = -nFE^\circ$

1. 已知 ΔG° 求 E° 2. 已知 E° 求 ΔG° 3. 已知 E° 求 ΔG°

已知 ΔG° 求 E° $E^\circ = \frac{-\Delta G^\circ}{nF} = \frac{-68.04 + 0.312 \times 1716 - 298.2}{2 \times 96485} = 0.87$

已知 E° 求 ΔG° $\Delta G^\circ = -nFE^\circ = -2 \times 96485 \times 0.87 = -168.04$

已知 E° 求 ΔG° $\Delta G^\circ = -nFE^\circ = -2 \times 96485 \times 0.87 = -168.04$

(1) $\Delta G^\circ = -nFE^\circ = -2 \times 96485 \times 0.87 = -168.04$

已知 ΔG° 求 E° $E^\circ = \frac{-\Delta G^\circ}{nF} = \frac{-68.04 + 0.312 \times 1716 - 298.2}{2 \times 96485} = 0.87$

(2) $\Delta G^\circ = -nFE^\circ = -2 \times 96485 \times 0.87 = -168.04$

已知 E° 求 ΔG° $\Delta G^\circ = -nFE^\circ = -2 \times 96485 \times 0.87 = -168.04$

已知 E° 求 ΔG° $\Delta G^\circ = -nFE^\circ = -2 \times 96485 \times 0.87 = -168.04$

(3) $\Delta G^\circ = -nFE^\circ = -2 \times 96485 \times 0.87 = -168.04$

$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P = 0.312$

$W = \Delta G^\circ = -nFE^\circ = -2 \times 96485 \times 0.87 = -168.04$

$Q_p = T \Delta S_m = 298.2 \times 2F \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P = 298.2 \times 2 \times 96485 \times 0.312 = 5972.24$

(10) 已知 ΔG° 求 E° 已知 E° 求 ΔG°

已知 ΔG° 求 E° $E^\circ = \frac{-\Delta G^\circ}{nF} = \frac{-68.04 + 0.312 \times 1716 - 298.2}{2 \times 96485} = 0.87$

已知 E° 求 ΔG° $\Delta G^\circ = -nFE^\circ = -2 \times 96485 \times 0.87 = -168.04$

已知 E° 求 ΔG° $\Delta G^\circ = -nFE^\circ = -2 \times 96485 \times 0.87 = -168.04$

(3) $\Delta G^\circ = -nFE^\circ = -2 \times 96485 \times 0.87 = -168.04$

已知 E° 求 ΔG° $\Delta G^\circ = -nFE^\circ = -2 \times 96485 \times 0.87 = -168.04$

(1) $2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow H_2(g)$

已知 ΔG° 求 E° $E^\circ = \frac{-\Delta G^\circ}{nF} = \frac{-68.04 + 0.312 \times 1716 - 298.2}{2 \times 96485} = 0.87$

$$\Delta G_m^\circ = \Delta G_m^\circ(\text{AgCl}, s) - \Delta G_m^\circ(\text{Ag}^+, aq) = -135.4 - 23.7 = -159.1 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G_m^\circ = -2.303 RT \lg K \quad \therefore \lg K = -0.0081 \text{ V}$$

$$\lg K = \lg \frac{a_{\text{Ag}^+}}{a_{\text{Cl}^-}} = -\lg \frac{a_{\text{Ag}^+}}{a_{\text{Cl}^-}} \quad \therefore \lg \frac{a_{\text{Ag}^+}}{a_{\text{Cl}^-}} = 0$$

$$\therefore \lg \frac{a_{\text{Ag}^+}}{a_{\text{Cl}^-}} = 0.0081 \text{ V}$$

$$N_1 \quad a_{\text{Cl}^-} = \gamma_{\text{Cl}^-} \frac{m_{\text{Cl}^-}}{m^\circ} \quad m_{\text{Cl}^-} = (1 \times 2)^{\frac{1}{2}} \times 0.001 = 1.58 \times 10^{-3}$$

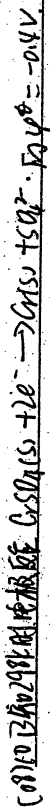
$$\lg \frac{a_{\text{Ag}^+}}{a_{\text{Cl}^-}} = \lg \frac{1}{2m \times 10^{-3}} = \lg \frac{1}{2 \times 10^{-3}} = 2.301 = 0.0081$$

求此 Debye-Hückel 修正系数:

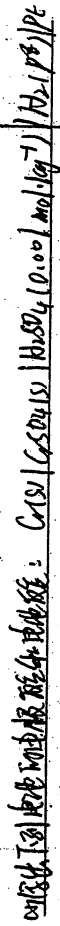
$$\gamma_{\text{Cl}^-} = 0.88$$

$$\lg \gamma_{\text{Cl}^-} = -A |z_+ z_-| \sqrt{I} = -0.509 \times 1 \times 2 \sqrt{0.001} = -0.05576$$

$$\therefore a_{\text{Cl}^-} = \gamma_{\text{Cl}^-} m_{\text{Cl}^-} = 0.88 \times 1.58 \times 10^{-3} = 1.39 \times 10^{-3}$$



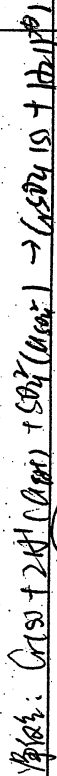
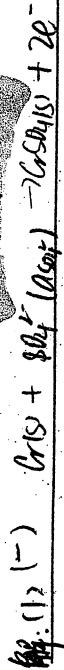
$$\text{求 } \text{CrSO}_4(s) \text{ 的溶解度 } K_{\text{sp}} = 10^{-6} \text{ mol/L}$$



正极反应: $2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2$ (标准氢电极)

$$\text{负极反应: } \text{Cr} \rightarrow \text{Cr}^{2+} + 2e^- \quad E^\circ = -0.4 \text{ V}$$

电池反应: $\text{Cr} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Cr}^{2+} + \text{H}_2$



(2) $E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{H}_2}}{a_{\text{H}^+}^2 a_{\text{SO}_4^{2-}}}$ $E^\circ = 0^\circ - (E^\circ_{\text{CrSO}_4/\text{Cr}} - 0^\circ) = -(-0.4) = 0.4 \text{ V}$

$\therefore E = 0.4 + \frac{0.059}{2} \lg \frac{a_{\text{H}_2}}{a_{\text{H}^+}^2 a_{\text{SO}_4^{2-}}} = 0.4 + \frac{0.059}{2} \lg \frac{1}{(0.001)^2 \times 0.001} = 0.1523 \text{ V}$

$\lg \frac{a_{\text{H}_2}}{a_{\text{H}^+}^2 a_{\text{SO}_4^{2-}}} = -\lg \frac{1}{(0.001)^2 \times 0.001} = -6.301$

$$(3) \Delta v_{bm} = \Delta v_{bs} - 7 \Delta v_m$$

$$\Delta v_{bm} = 2F \left(\frac{\partial b}{\partial p} \right)_p$$

$$\Delta v_{bm} = \Delta v_{bs} - 7 \Delta F \left(\frac{\partial b}{\partial p} \right)_p$$

$$\therefore \left(\frac{\partial b}{\partial p} \right)_p = \frac{\Delta v_{bs} - \Delta v_{bm}}{7 \Delta F}$$

$$299 \text{ km/s} \quad \Delta v_{bm} = -2 \text{ km/s} = -2 \times 0.4 \times 96500 = -77200 \text{ m/s}$$

$$\therefore \left(\frac{\partial b}{\partial p} \right)_p = \frac{-5000 + 77200}{2 \times 299 \times 96500} = 1.26 \times 10^{-3}$$

$$\therefore \left(\frac{\partial b}{\partial p} \right)_p = \left(\frac{\partial b}{\partial p} \right)_p = \left(\frac{E_{33} - 0.15924}{323 - 299} \right) = 1.26 \times 10^{-3}$$

$$\therefore E_{33} = 11837 \text{ V} \quad \text{---} \quad 0.6615$$

$$\text{or } E = E^0 + \frac{0.059}{2} \lg a_H^2 a_{\text{aq}}^2$$

$$= E^0 + \frac{0.059}{2} \lg a_H^2$$

$$a_H^2 = \left[2 \left(\frac{m_H}{m_0} \right) \right]^3 \quad m_H = (m_H^2 v^2)^{1/2} m = 0.59 \times 10^{-3}$$

$$2 = 2 \times m_H^2 = 3 m = 0.003$$

$$\lg 2 = -0.509 \mid 2.42 \mid 17 = -0.509 \times 16.22 \times 0.003 = -0.05576$$

$$p_H = 0.8795$$

$$\therefore E = 0.44 \text{ V} + \frac{0.059}{2} \lg (0.8795 \times 1.59 \times 10^{-3})^3$$

$$= 0.1474 \text{ V}$$

$$\text{---} \quad ?$$

108 30 10 10

1. 在 100°C 时, 有 10% 的 1-丁醇在 10 分钟内发生一级反应, 求 1-丁醇在 150°C 时的半衰期。

$$k_1 = \frac{k_1 E_{a1}}{RT_1} \rightarrow P(\text{产物})$$

$$k_2 = \frac{k_2 E_{a2}}{RT_2} \rightarrow S(\text{副产物})$$

1. 在 100°C 时, 有 10% 的 1-丁醇在 10 分钟内发生一级反应, 求 1-丁醇在 150°C 时的半衰期。

解: 设 1-丁醇的半衰期为 $t_{1/2}$

在 100°C 时, 有 10% 的 1-丁醇在 10 分钟内发生一级反应, 求 1-丁醇在 150°C 时的半衰期。

在 100°C 时, 有 10% 的 1-丁醇在 10 分钟内发生一级反应, 求 1-丁醇在 150°C 时的半衰期。

在 100°C 时, 有 10% 的 1-丁醇在 10 分钟内发生一级反应, 求 1-丁醇在 150°C 时的半衰期。

解: (1) 设 1-丁醇的半衰期为 $t_{1/2}$, 则 $k_1 = \frac{\ln 2}{t_{1/2}}$ 。已知 $E_{a1} = 80 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 求 E_{a2} 。

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1} \quad \therefore k_1 = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \frac{\ln 2}{10 \times 60 \text{ s}} = 0.001155 \text{ s}^{-1}$$

$$t = \frac{1}{k_1} \ln \frac{1}{1-y} = \frac{1}{0.001155 \text{ s}^{-1}} \ln \frac{1}{1-0.1} = 921 \text{ s}$$

(2) 设 1-丁醇的半衰期为 $t_{1/2}$, 则 $k_1 = \frac{\ln 2}{t_{1/2}}$ 。已知 $E_{a1} = 80 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 求 E_{a2} 。

$$\therefore k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{1}{1-y} = \frac{1}{877 \text{ s}} \times \ln \frac{1}{1-0.99} = 5.5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

$$(3) \quad k_2 = (k_1 + k_2) - k_1 = (5.5 \times 10^{-3} - 0.7 \times 10^{-3}) \text{ s}^{-1} = 4.8 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

在 100°C 时, 有 10% 的 1-丁醇在 10 分钟内发生一级反应, 求 1-丁醇在 150°C 时的半衰期。

$$\therefore \frac{k_1}{k_2} = \frac{k_1}{k_2} = \frac{4.7 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}}{5.0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}} = 9.4$$

(4) 根据 Arrhenius 方程求 E_{a2} 的表达式, $k = A \exp(-\frac{E_a}{RT})$

$$\therefore \frac{k_1}{k_2} = \frac{A_1 \exp(-\frac{E_{a1}}{RT_1})}{A_2 \exp(-\frac{E_{a2}}{RT_2})} = \exp\left(\frac{E_{a2} - E_{a1}}{R}\right) \quad E_{a2} = R \ln \frac{k_1}{k_2} + E_{a1}$$

$$= 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \times \ln \frac{4.7 \times 10^{-3}}{5.0 \times 10^{-4}} + 80 \text{ kJ}$$

$$= 91.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

2. 在1911年，其地机器的速度为18.23 (单位/秒) 以1.11 (单位/秒) 的速度运动，其速度为1.11 (单位/秒) 的速度运动。

为求得该机的速度，我们求得18.23 (单位/秒) 以1.11 (单位/秒) 的速度运动，其速度为1.11 (单位/秒) 的速度运动。

t/min	0	21	36	50	55	70	100	∞
速度/m/s	0	2.41	3.73	4.96	6.10	7.08	8.11	13.28

该机的速度与时间的关系，请用图表示。

解：1-1 (单位/秒) 3.73 (单位/秒) $\frac{dx}{dt} = k_1(a-x) - k_1x$

$$\frac{dx}{dt} = 0 \quad k_1(a-x) = k_1x$$

$$k_1 = \frac{dx}{a-x} = \frac{13.28}{18.23-13.28} = 2.468$$

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x) - k_1x$$

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x) - k_1x \quad \frac{dx}{dt} = k_1(a-x) - k_1x \quad x = \frac{k_1(a-x)}{k_1}$$

$$\frac{dx}{dt} = \ln \frac{dx}{k_1x} = \frac{k_1a}{k_1} t$$

$$k_1 = \frac{k_1}{a} \ln \frac{dx}{k_1x} \quad \text{即: } k_1 = k_1 \frac{(a-x)}{x}$$

$$\therefore k_1 + k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{dx}{k_1x}$$

$$\therefore \ln \frac{dx}{k_1x} = (k_1 + k_1) t \quad (1.11 \text{ 单位/秒} \text{ 与 } 1.11 \text{ 单位/秒})$$

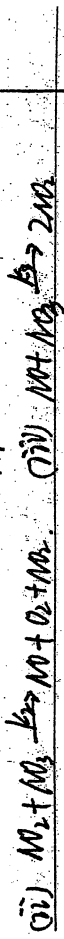
$$k_1 + k_1 = 9.98 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

$$\text{即 } k_1 + k_1 = 9.98 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

$$k_1/k_1 = k = 2.468$$

$$\therefore k_1 = 6.90 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1} \quad k_1 = 2.58 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

3. N_2O_5 的分解反应如下: (i) $N_2O_5 \xrightarrow{k_1} NO_2 + NO_3$



(1) 若用 O_2 的生成速率表示反应速率时, 请用恰当近似法证明: $r_1 = \frac{k_1 k_2}{k_1 + 2k_2} [N_2O_5]$

(2) 若按 (ii) 为决速步, 反应 (i) 为快平衡, 用平衡常数写出反应速率表达式。

(3) 若按 (iii) 为决速步, $r_1 = r_2$?

解: (1) 用 O_2 的生成速率表示反应速率为

$$r_2 = \frac{d[O_2]}{dt} = k_2 [NO_2] [NO_3] \quad (1)$$

其中 NO_3 为中间产物, 由 (i) 产生, 由 (ii) 消耗, 由于 NO_3 的生成和消耗速率相等

所以有 $\frac{d[NO_3]}{dt} = 0$

$$\frac{d[NO_3]}{dt} = k_1 [N_2O_5] - k_2 [NO_2] [NO_3] - k_3 [NO] [NO_3] = 0 \quad (2)$$

$$\frac{d[NO_2]}{dt} = k_2 [NO_2] [NO_3] - k_3 [NO] [NO_2] = 0$$

将 (2) 代入 (1), 整理得:

$$[NO_3] = \frac{k_1 [N_2O_5]}{(2k_2 + k_3) [NO_2]} \quad (3)$$

$$r_2 = \frac{k_1 k_2}{2k_2 + k_3} [N_2O_5]$$

(2) 若按 (ii) 为决速步, 第一步为快平衡, 所以

$$r_2 = \frac{d[O_2]}{dt} = k_2 [NO_2] [NO_3] \quad (4)$$

中国常用 NO_2 的平衡常数表达式: $K = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[NO_2] [NO_3]}{[N_2O_5]}$

$$[NO_3] = \frac{k_1 [N_2O_5]}{k_{-1} [NO_2]} \quad (5)$$

$$(6) \text{ 代入 (4), 得: } r_2 = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [N_2O_5]$$

$$(3) \text{ 若按 } r_1 = r_2, \text{ 则有 } \frac{k_1 k_2}{2k_2 + k_3} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}}$$

整理得: $k_{-1} = 2k_2 + k_3$ 第一步为快平衡, $k_{-1} \gg 2k_2 + k_3$

4. 在核反应堆中，A、B、C 三种核素共存。已知 A 的半衰期为 1.0h，A 已消耗了 75% 后的时间为 2.0h，求 B、C 的半衰期。

1.0h A 已消耗了 75% 后的时间为 2.0h，求 B、C 的半衰期。

1) 当 A 消耗了 75% 时，A 的半衰期为 1.0h，求 B、C 的半衰期。

解：设 A 的半衰期为 k_1 ，B 的半衰期为 k_2 ，C 的半衰期为 k_3 。

$$k_1 = \frac{1}{T_{1/2}} = \frac{1}{1.0h} = 1.39h^{-1}$$

$$k_2 = 2.0h^{-1} \quad 1.39h^{-1} = \frac{1}{T_{1/2}} = 1.39h^{-1}$$

$$k_3 = 0.693h^{-1}$$

$$k_1 = 1.39h^{-1} \quad k_2 = 2.0h^{-1} \quad k_3 = 0.693h^{-1}$$

$$k_1 = 1.39h^{-1} \quad k_2 = 2.0h^{-1} \quad k_3 = 0.693h^{-1}$$

$$k_1 = 1.39h^{-1} \quad k_2 = 2.0h^{-1} \quad k_3 = 0.693h^{-1}$$

13) 利用微分方程求解 A、B、C 的半衰期。

$$k_0 = \frac{1}{T_{1/2}} = \frac{0.693}{1.0h} = 0.693h^{-1}$$

$$k_1 = 2.0h^{-1} \quad k_2 = 0.693h^{-1} \quad k_3 = 0.693h^{-1}$$

$$k_1 = 2.0h^{-1} \quad k_2 = 0.693h^{-1} \quad k_3 = 0.693h^{-1}$$

14) 已知 A 的半衰期为 1.5h，求 B、C 的半衰期。

$$k_1 = 1.39h^{-1} \quad k_2 = 2.0h^{-1} \quad k_3 = 0.693h^{-1}$$

15) 已知 A 的半衰期为 1.5h，求 B、C 的半衰期。

$$k_1 = 1.39h^{-1} \quad k_2 = 2.0h^{-1} \quad k_3 = 0.693h^{-1}$$

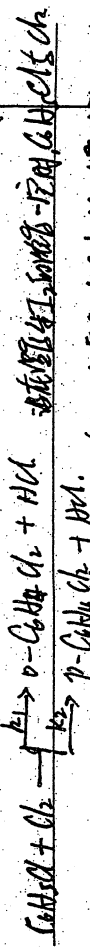
16) 已知 A 的半衰期为 1.5h，求 B、C 的半衰期。

$$k_1 = 1.39h^{-1} \quad k_2 = 2.0h^{-1} \quad k_3 = 0.693h^{-1}$$

$$k_1 = 1.39h^{-1} \quad k_2 = 2.0h^{-1} \quad k_3 = 0.693h^{-1}$$

$$k_1 = 1.39h^{-1} \quad k_2 = 2.0h^{-1} \quad k_3 = 0.693h^{-1}$$

6. 若将 1,2-二氯乙烷 (C₂H₄Cl₂) 与 CH₄ 在 500°C 下发生如下反应 (二级反应)



30 min 后, 有 15% 的 C₂H₄Cl₂ 反应为 O-C₆H₄Cl₂, 有 25% 的 C₂H₄Cl₂ 反应为 p-C₆H₄Cl₂.

求该反应的速率常数 k_1 和 k_2 .

解: 设 30 min 后, O-C₆H₄Cl₂ 的浓度为 x_1 , p-C₆H₄Cl₂ 的浓度为 x_2 .

$$x_1 = 0.5 \text{ mol dm}^{-3} \times 15\% = 0.075 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$x_2 = 0.5 \text{ mol dm}^{-3} \times 25\% = 0.125 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$x = x_1 + x_2 = 0.20 \text{ mol dm}^{-3}$$

设 30 min 后, 反应物 C₂H₄Cl₂ 的浓度为 $a - x$.

$$r = \frac{dx_1}{dt} = \frac{dx_2}{dt} = k_1(a-x)^2 + k_2(a-x)^2 = (k_1 + k_2)(a-x)^2$$

$$\int_0^x \frac{dx}{(a-x)^2} = (k_1 + k_2) \int_0^t dt$$

$$\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} = (k_1 + k_2)t$$

$$\therefore k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} \right) = \frac{1}{30 \text{ min}} \times \left(\frac{1}{0.5 \text{ mol dm}^{-3} - 0.20 \text{ mol dm}^{-3}} - \frac{1}{0.5 \text{ mol dm}^{-3}} \right)$$

$$= 0.044 \text{ (mol dm}^{-3})^{-1} \text{ min}^{-1}$$

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{x_1}{x_2} = \frac{0.075}{0.125} = 0.6$$

$$\therefore k_1 = 1.65 \times 10^{-2} \text{ (mol dm}^{-3})^{-1} \text{ min}^{-1}$$

$$k_2 = 2.75 \times 10^{-2} \text{ (mol dm}^{-3})^{-1} \text{ min}^{-1}$$

7. 假设反应为一级反应，速率方程为 $D \xrightarrow{k_1} P, P \xrightarrow{k_2} Q, Q \xrightarrow{k_3} R$ ，且 $k_1 = k_2 = k_3$ ， $t = 10 \text{ min}$ 时， D 的浓度为 1.0 mol/L ，求 P, Q, R 的浓度。

解：设 D 的初始浓度为 a ，则 P, Q, R 的初始浓度为 0。

速率方程为： $\frac{dD}{dt} = -k_1 D, \frac{dP}{dt} = k_1 D - k_2 P, \frac{dQ}{dt} = k_2 P - k_3 Q, \frac{dR}{dt} = k_3 Q$

积分得： $D = a e^{-k_1 t}, P = \frac{a k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}), Q = \frac{a k_1 k_2}{k_3 - k_2} (e^{-k_2 t} - e^{-k_3 t}), R = a (1 - e^{-k_1 t})$

当 $t = 10 \text{ min}$ 时， $D = 1.0 \text{ mol/L}$ ，求 P, Q, R 的浓度。

解：由 $D = a e^{-k_1 t}$ 得 $a = \frac{D}{e^{-k_1 t}} = \frac{1.0}{e^{-k_1 \cdot 10}}$

代入 P, Q, R 的表达式，得：

$P = \frac{1.0 k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 \cdot 10} - e^{-k_2 \cdot 10})$

$Q = \frac{1.0 k_1 k_2}{k_3 - k_2} (e^{-k_2 \cdot 10} - e^{-k_3 \cdot 10})$

$R = 1.0 (1 - e^{-k_1 \cdot 10})$

已知 $k_1 = k_2 = k_3 = k$ ，求 P, Q, R 的浓度。

解：当 $k_1 = k_2 = k_3 = k$ 时， $P = \frac{a k}{k - k} (e^{-k t} - e^{-k t}) = 0$

$Q = \frac{a k^2}{k - k} (e^{-k t} - e^{-k t}) = 0$

$R = a (1 - e^{-k t}) = 1.0 (1 - e^{-k \cdot 10})$

所以，当 $k_1 = k_2 = k_3 = k$ 时， $P = Q = 0, R = 1.0 (1 - e^{-k \cdot 10})$

已知 $k_1 = 0.01 \text{ min}^{-1}, k_2 = 0.02 \text{ min}^{-1}, k_3 = 0.03 \text{ min}^{-1}$

求 $t = 10 \text{ min}$ 时， P, Q, R 的浓度。

解：由 $D = a e^{-k_1 t}$ 得 $a = \frac{D}{e^{-k_1 t}} = \frac{1.0}{e^{-0.01 \cdot 10}}$

代入 P, Q, R 的表达式，得：

$P = \frac{1.0 \cdot 0.01}{0.02 - 0.01} (e^{-0.01 \cdot 10} - e^{-0.02 \cdot 10})$

$Q = \frac{1.0 \cdot 0.01 \cdot 0.02}{0.03 - 0.02} (e^{-0.02 \cdot 10} - e^{-0.03 \cdot 10})$

$R = 1.0 (1 - e^{-0.01 \cdot 10})$

9. $N_2O(g)$ 的相对分子质量为 44.01, 在 215.0 kPa 和一定温度下, 处于平衡态的

平衡态的总压强为 39.2 kPa, 平衡态的总压强为 152.8

在 1030 K 时, $N_2O(g)$ 的相对分子质量为 44.01 kPa, 平衡态的总压强为 212.5

平衡态的总压强为 212.5 kPa, 平衡态的总压强为 212.5 kPa, 平衡态的总压强为 212.5

平衡态的总压强为 212.5 kPa, 平衡态的总压强为 212.5 kPa, 平衡态的总压强为 212.5

平衡态的总压强为 212.5 kPa, 平衡态的总压强为 212.5 kPa, 平衡态的总压强为 212.5

(2) $k_p(970K) = \frac{1}{4.16 \times 10^{-3} \text{ Pa}} = \frac{1}{1.57 \times 10^{-3} \times 10^3 \text{ Pa}} = 1.7 \times 10^{-8} \text{ Pa}^{-1} \text{ s}^{-1}$

$k_p(1030K) = \frac{1}{212.5 \times 10^{-3} \text{ Pa}} = \frac{1}{2.125 \times 10^{-1} \text{ Pa}} = 4.7 \times 10^{-8} \text{ Pa}^{-1} \text{ s}^{-1}$

(3) $\ln \frac{k_p(1030K)}{k_p(970K)} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{970K} - \frac{1}{1030K} \right)$

$\ln \frac{4.7 \times 10^{-8}}{1.7 \times 10^{-8}} = \frac{E_a}{8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}} \left(\frac{1}{970K} - \frac{1}{1030K} \right)$

解得 $E_a = 242.5 \text{ kJ mol}^{-1}$

(4) $215.0 \text{ g} \rightarrow 215.0 \text{ g} + 0.0 \text{ g}$

$t=0 \quad p_{N_2O} \quad 0 \quad 0$

$t=t \quad p_{N_2O} \quad p_{N_2O} - p_0 \quad \frac{1}{2}(p_{N_2O} - p_0)$

$p_{N_2O} = p_0 + (p_{N_2O} - p_0) + \frac{1}{2}(p_{N_2O} - p_0) = \frac{3}{2}p_{N_2O} - \frac{1}{2}p_0$

$p_{N_2O} - 2p_{N_2O} = (3 \times 53.3 - 2 \times 66.0) \text{ kPa} = 31.9 \text{ kPa}$

解得 $p_{N_2O} = 12.8 \text{ kPa}$

解得 $p_{N_2O} = 12.8 \text{ kPa}$

$t = \frac{1}{k_p} \left(\frac{1}{p_0} - \frac{1}{p_{N_2O}} \right) = \frac{1}{1.7 \times 10^{-8} \text{ Pa}^{-1} \text{ s}^{-1}} \left(\frac{1}{39.2 \times 10^3 \text{ Pa}} - \frac{1}{31.9 \times 10^3 \text{ Pa}} \right) = 12.8 \text{ s}$

10 某- 物质的 $\Delta G = \frac{1}{2} p_0 + C_0 p + p_0 p_0 \ln p$, $k_1 = 0.215^\circ$, $k_2 = 5 \times 10^{-3} p_0$ 1.5°

当温度为 298K 时的 310K 时, 其 k_1 和 k_2 的数值增加多少, 并求:

(1) 298K 时的反应平衡常数 K_p , (2) 正逆反应的平衡常数 K_a

(3) 反应熵 ΔS°_{Rm} 和 ΔS°_{Rm} , (4) 在 298K 时的反应焓变 ΔH°_{Rm} 为 100KJ, 求该反应的 ΔG°_{Rm} 和 ΔA°_{Rm}

解: (1) $K_p = \frac{k_1}{k_2} = \frac{0.215^\circ}{5 \times 10^{-3} p_0 \ln 1.5^\circ} = 4.2 \times 10^3$

(2) $\Delta G^\circ_{Rm} = \Delta A^\circ_{Rm} = \Delta F^\circ_{Rm}$

$k_1 = \frac{1}{12} \ln \left(\frac{1}{p_0} \left(\frac{1}{p_0} - \frac{1}{p} \right) \right) \Rightarrow \ln 2 = \frac{R}{8.314 J \cdot mol^{-1} K^{-1}} \ln \left(\frac{1}{2 p_0 k_2} - \frac{1}{510 K} \right)$

$\therefore T_{a0} = 44.36 K$

(3) 根据平衡常数 K_p 和 ΔG°_{Rm} 的关系式, 而在相同温度范围内正、逆反应的平衡常数

的数值相同所以 $\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H^\circ_{Rm}}{RT^2} = 0 \quad \therefore \Delta H^\circ_{Rm} = 0$

$\Delta S^\circ_{Rm} = \Delta H^\circ_{Rm} - \Delta(PV) = -R \ln 2$

$\Delta S^\circ_{Rm} = -1.38 J \cdot mol^{-1} K^{-1} \times 0.693 = -0.956 J \cdot mol^{-1} K^{-1}$

(4) $\Delta G = \frac{1}{2} p_0 + C_0 p + p_0 p_0 \ln p$

$t \rightarrow 0 \quad p_{a0} \quad 0 \quad 0$

$t \rightarrow \infty \quad p_{a0} - p \quad p \quad p$

$R = p_{a0} - p = 1.32 KPa \quad p = 5.2 KPa$

$r = \frac{dp}{dt} = r_0 - r_{eq} = k_1 (p_{a0} - p) - k_2 p^2 \approx k_1 (p_{a0} - p)$

$\therefore k_1 \gg k_2 \quad \therefore$ (5) 按一级反应处理

$\int_0^p \frac{dp}{p_{a0} - p} = k_1 \int_0^t dt$

$\ln \frac{p_{a0}}{p_{a0} - p} = k_1 t$

$t = \frac{1}{k_1} \ln \frac{p_{a0}}{p_{a0} - p} = \frac{1}{0.215^\circ} \ln \frac{100 KPa}{100 - 5.2 KPa} = 35 s$

11. 某溶液中含有 NaOH 及 CH_3COOH ，其浓度为 0.1 mol/L ，在 28°C 时，反应级

10 min 有 3% 的 CH_3COOH 被分解，在 2.08°C 时，在 10 min 有 15% 的 CH_3COOH 被

分解，求反应级数为 $r = k[\text{NaOH}]^x[\text{CH}_3\text{COOH}]^y$ ，试计算：

(1) 28°C 时的反应级数 x 和 y (2) 28°C 时，在 10 min 内 CH_3COOH 的分解百分数

(3) 2.08°C 时，若有 50% 的 CH_3COOH 被分解，所需的时间。

解：设反应为 $aA + bB \rightarrow \text{产物}$

$$1) \because a \neq b \text{ 故为二级} \therefore k = \frac{1}{t_1} \frac{1}{x_1} \frac{1}{y_1}$$

$$k(28^\circ\text{C}) = \frac{1}{10 \text{ min} \times 0.01 \text{ mol/L}^2} \times \frac{0.3}{1-0.3} = 6.39 (\text{mol/L}^{-2})^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

$$k(2.08^\circ\text{C}) = \frac{1}{10 \text{ min} \times 0.01 \text{ mol/L}^2} \times \frac{0.55}{1-0.55} = 12.22 (\text{mol/L}^{-2})^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

$$2) \therefore \ln \frac{k(28^\circ\text{C})}{k(2.08^\circ\text{C})} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\ln \frac{k(28^\circ\text{C})}{k(2.08^\circ\text{C})} = \frac{E_a}{8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}} \left(\frac{1}{288 \text{ K}} - \frac{1}{308 \text{ K}} \right) = \ln \frac{12.22}{6.39}$$

$$\therefore E_a = 49.41 \text{ kJ/mol}$$

$$\ln \frac{k(28^\circ\text{C})}{k(2.08^\circ\text{C})} = \frac{49.41 \text{ kJ/mol}}{8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}} \left(\frac{1}{288 \text{ K}} - \frac{1}{308 \text{ K}} \right) = \ln \frac{12.22 (\text{mol/L}^{-2})^{-1} \cdot \text{min}^{-1}}{k(2.08^\circ\text{C})}$$

$$\ln 6.60 \quad k(28^\circ\text{C}) = 3.19 (\text{mol/L}^{-2})^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

$$\text{设 } 1) \quad k = \frac{1}{t_1} \frac{1}{1-y} \quad 3.19 (\text{mol/L}^{-2})^{-1} \cdot \text{min}^{-1} = \frac{1}{10 \text{ min} \times 0.01 \text{ mol/L}^2} \times \frac{y}{1-y}$$

$$\therefore y = 0.24$$

$$3) \ln \frac{k(28^\circ\text{C})}{k(2.08^\circ\text{C})} = \frac{49.41 \text{ kJ/mol}}{8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}} \left(\frac{1}{288 \text{ K}} - \frac{1}{308 \text{ K}} \right) = \ln \frac{12.22 (\text{mol/L}^{-2})^{-1} \cdot \text{min}^{-1}}{k(2.08^\circ\text{C})}$$

$$k(2.08^\circ\text{C}) = 0.55 (\text{mol/L}^{-2})^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k(2.08^\circ\text{C})} = \frac{\ln 2}{0.55 (\text{mol/L}^{-2})^{-1} \cdot \text{min}^{-1}} = 22.0 \text{ min}$$

12. 在 673K 时 $\text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NO}(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g})$ 已达平衡。将平衡时各物质的浓度代入平衡常数表达式，求得平衡常数为 $-\frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = k_1[\text{NO}_2]^2$

现将各物质的浓度同时加倍，求平衡常数： $\ln \frac{k_1}{k_2} = -\frac{E_a}{RT} + \ln A$

计算： $\ln \frac{k_1}{k_2} = -\frac{E_a}{RT} + \ln A$

在 673K 时，将 NO_2 的浓度加倍，其浓度为 26.6 kPa，求上述反应的平衡常数表达式 32.0 kPa 所对应的平衡常数（假设各物质的平衡常数不变）

解：(1) 平衡常数表达式为 $k = A \exp(-\frac{E_a}{RT})$

求导数： $\ln(k_1/k_2) = -\frac{E_a}{RT} + \ln(A_1/A_2)$

求导数： $\ln(k_1/k_2) = -\frac{E_a}{RT} + \ln(A_1/A_2)$ 时子= 8888 平衡常数不变

$[A] = (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})^+ \cdot \text{s}^{-1}$

2. $A = 6^{2012} (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})^+ \cdot \text{s}^{-1} = 6.36 \times 10^{18} (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})^+ \cdot \text{s}^{-1}$

$\frac{1}{k_2} = 12 \times 86.7 \cdot k$

$k_a = 12886.7 \cdot k$

(2) $\text{NO}_2(\text{g}) \xrightarrow{k} \text{NO}(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g})$

$t=0$ p_0 0 0

$t=t$ p_0-p p $\frac{1}{2}p$

$p_a = p_0 + \frac{1}{2}p = 32.0 \text{ kPa}$

$p = 2 \times (32.0 - 26.6) \text{ kPa} = 10.8 \text{ kPa}$

$k = 3.07 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$

$k = 3.07 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$

$t = \frac{1}{k} \ln \frac{p_0}{p_0-p} = \frac{1}{3.07 \times 10^{-4}} \ln \frac{32.0}{10.8} = 45.7 \text{ s}$

反应物 $2A(g) + B(g) \rightarrow C(g) + H(g)$ 在某恒温密闭容器中进行, 开始时

A 和 B 的物质的量均为 2.0 mol, 反应过程中 A 的物质的量随时间变化如下表所示:

求: (1) 该反应的平衡常数 K_p ; (2) 该反应的活化能 E_a 。

解: (1) 由表中数据可知, 反应过程中 A 的物质的量随时间变化如下表所示:

由表中数据可知, 反应过程中 A 的物质的量随时间变化如下表所示:

由表中数据可知, 反应过程中 A 的物质的量随时间变化如下表所示:

由表中数据可知, 反应过程中 A 的物质的量随时间变化如下表所示:

由表中数据可知, 反应过程中 A 的物质的量随时间变化如下表所示:

由表中数据可知, 反应过程中 A 的物质的量随时间变化如下表所示:

由表中数据可知, 反应过程中 A 的物质的量随时间变化如下表所示:

由表中数据可知, 反应过程中 A 的物质的量随时间变化如下表所示:

由表中数据可知, 反应过程中 A 的物质的量随时间变化如下表所示:

由表中数据可知, 反应过程中 A 的物质的量随时间变化如下表所示:

由表中数据可知, 反应过程中 A 的物质的量随时间变化如下表所示:

由表中数据可知, 反应过程中 A 的物质的量随时间变化如下表所示:

由表中数据可知, 反应过程中 A 的物质的量随时间变化如下表所示:

由表中数据可知, 反应过程中 A 的物质的量随时间变化如下表所示:

由表中数据可知, 反应过程中 A 的物质的量随时间变化如下表所示:

由表中数据可知, 反应过程中 A 的物质的量随时间变化如下表所示:

由表中数据可知, 反应过程中 A 的物质的量随时间变化如下表所示:

由表中数据可知, 反应过程中 A 的物质的量随时间变化如下表所示:

由表中数据可知, 反应过程中 A 的物质的量随时间变化如下表所示:

由表中数据可知, 反应过程中 A 的物质的量随时间变化如下表所示:

由表中数据可知, 反应过程中 A 的物质的量随时间变化如下表所示:

由表中数据可知, 反应过程中 A 的物质的量随时间变化如下表所示:

由表中数据可知, 反应过程中 A 的物质的量随时间变化如下表所示:

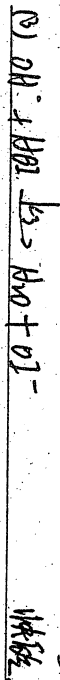
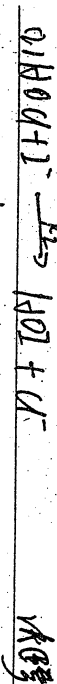
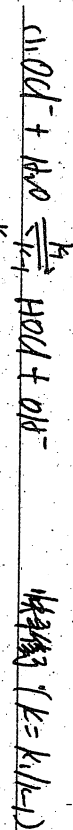
$$\text{解得 } k'(\text{slow}) = 6.95 (\text{h}^{-1}\text{s}^{-1})$$

代入速率方程，可得 slow 步骤为 P_2 步骤。

$$\frac{1}{p_2} - \frac{1}{p_0 k_2} = 6.95 (1400 \text{ s}^{-1})^{-1} \times 50 \text{ s}$$

$$\therefore p_2 = 0.0029 \text{ kPa} = 2.9 \text{ Pa}$$

2.14. 反应 $\text{OCl}^- + \text{I}^- \rightarrow \text{OI}^- + \text{Cl}^-$ 的机理如下：



试推导出该反应的速率方程，并求表观速率常数。已知 HOI 与 HOCl 之间的平衡常数 $K = 0.7$ 。

解：(1) 为快步，(2) 为决速步，(3) 为快步。一般可不考虑，如按决速步(2)。

$$\text{总反应速率方程为：} \frac{d[\text{Cl}^-]}{dt} = k_2 [\text{HOCl}][\text{I}^-]$$

HOCl 为中间产物，其浓度可用反应物的浓度和平衡常数表示。

$$\text{由(1)的平衡关系：} K = \frac{[\text{HOCl}][\text{OH}^-]}{[\text{OCl}^-][\text{H}_2\text{O}]} = k_1 [\text{HOCl}][\text{OH}^-]$$

$$[\text{HOCl}] = \frac{k_1}{k_{-1}} \frac{[\text{OCl}^-][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{OH}^-]}$$

$$\text{代入速率方程：} \frac{d[\text{Cl}^-]}{dt} = k_2 [\text{HOCl}][\text{I}^-] = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} \frac{[\text{OCl}^-][\text{H}_2\text{O}][\text{I}^-]}{[\text{OH}^-]}$$

$$= k [\text{OCl}^-][\text{I}^-]$$

$$k = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} \frac{[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{OH}^-]}$$

已知 $[\text{H}_2\text{O}]$ 、 $[\text{OH}^-]$ 为浓度基本不变，根据速率方程可推导出速率常数 k 。

$$E_a = E_{a,1} + E_{a,2} - E_{a,-1}$$

19) 1. $N_2 D_2 (g) \rightleftharpoons N_2 (g) + 2 D_2 (g)$ 其平衡常数 $K = 4.8 \times 10^{-4}$

1) 求该反应的平衡常数

解: (1) 设平衡常数为 K 该反应为一级反应

$$K = \frac{[N_2][D_2]^2}{[N_2 D_2]} = \frac{1 \times 2^2}{4.8 \times 10^{-4}} = 1444.44$$

19) 见后(2)题

(2) $N_2 D_2 (g) \rightleftharpoons N_2 (g) + 2 D_2 (g)$

7-0. 800K

$$K = 10 \text{ mm } 50^\circ \text{C} \quad 2X \quad \rightarrow X$$

$$K = 50 + \frac{3}{2} X$$

$$K = 50 + \frac{3}{2} X$$

$$K = 50 + \frac{3}{2} X \quad 50 \times 0.25 = 6.8 \times 10^4$$

$$K = 50 + \frac{3}{2} X \quad 50 \times 0.25 = 6.8 \times 10^4$$

(3) 2. $A_2 + B_2 \rightarrow 2AB$ 的平衡常数为: $K = \frac{[A]^2 [B]^2}{[A_2] [B_2]}$ (1) 求平衡常数

$$2A + B_2 \rightleftharpoons 2AB \quad K = 14.5$$

1) 求平衡常数: 设平衡常数为 K 则 $K = \frac{[A]^2 [B]^2}{[A_2] [B_2]}$

2) 求平衡常数: 设平衡常数为 K 则 $K = \frac{[A]^2 [B]^2}{[A_2] [B_2]}$

3) 求平衡常数: 设平衡常数为 K 则 $K = \frac{[A]^2 [B]^2}{[A_2] [B_2]}$

4) 求平衡常数: 设平衡常数为 K 则 $K = \frac{[A]^2 [B]^2}{[A_2] [B_2]}$

$$K = \frac{[A]^2 [B]^2}{[A_2] [B_2]} = 4.14 \times 10^{-4}$$

解: (1) $K = \frac{[A]^2 [B]^2}{[A_2] [B_2]} = 4.14 \times 10^{-4}$

$$K = \frac{[A]^2 [B]^2}{[A_2] [B_2]} = 4.14 \times 10^{-4}$$

$$K = \frac{[A]^2 [B]^2}{[A_2] [B_2]} = 4.14 \times 10^{-4}$$

$$K = \frac{[A]^2 [B]^2}{[A_2] [B_2]} = 4.14 \times 10^{-4}$$

2) $\Delta G_2^0 = \Delta G_1^0 = G_0$ $\frac{dG_0}{dT} = k' \ln 2$

$\Delta G^0 = k' \ln 2$ $\ln 2 = \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_1}$ (8.314 J/mol·K)

$\frac{1}{T_0} = \frac{1}{k' \ln 2} = \frac{1}{8.314 \times \ln 2}$ $G_0 = \frac{1}{2} \Delta G_0$

3) $\frac{dG_0}{dT} = \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_1}$ $G_0 = \frac{1}{2} \Delta G_0$

$\ln \frac{1}{T_0} = \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_1}$

$\ln 10 = \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_1}$

$T_0 = 91.89 \text{ K}$

2) $k' = k' \ln 2$ $\ln k' = \ln k + \ln 2$

$\ln \frac{dG_0}{dT} = \ln \frac{dG_0}{dT} + \ln 2$

$E_0 = E_2 + \Delta H = E_2 + Q$

$E_0 = E_2 + Q = 91.89 - 41.94 \text{ kJ/mol} = 50.05 \text{ kJ/mol}$

10) 3. 某反应在 298 K 时的平衡常数为 1.73×10^{-5} ，在 398 K 时的平衡常数为 9.644×10^{-5} 。

求该反应的 ΔH 。

2. 0. 设反应 $A \rightleftharpoons B$ 为可逆反应，其平衡常数为 $K = \frac{[B]}{[A]}$ ， $B + C \rightleftharpoons D$ 。

试证明：此反应在平衡时， $\Delta G = 0$ ，即反应物和生成物的化学势相等。

解：(1) 设反应 $A \rightleftharpoons B$ 的平衡常数为 K_1 ， $B + C \rightleftharpoons D$ 的平衡常数为 K_2 。

$\ln \frac{K_1}{K_2} = \frac{\Delta H}{RT} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$ $\therefore T_0 = 6.85 \times 10^3 \text{ K}$

1. 某反应在 298 K 时的平衡常数为 1.73×10^{-5} ，在 398 K 时的平衡常数为 9.644×10^{-5} 。

01. $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D$

$A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C \xrightarrow{k_3} D$

$$\frac{dC_0}{dt} = k_1 C_0 - k_2 C_0 \quad k_1 C_0 = k_2 C_0 \quad C_3 = \frac{k_1}{k_2} C_0$$

$$\therefore \frac{dC_0}{dt} = \frac{k_1 k_3}{k_2} C_0 \cdot C_0$$

\therefore 速率方程: $\frac{dC_0}{dt} = k_1 C_0 - k_2 C_0$

$$k_1 C_0 - k_2 C_0 - k_3 C_0 = 0$$

$$\therefore C_3 = \frac{k_1 C_0}{k_2 + k_3}$$

$$\therefore \frac{dC_0}{dt} = \frac{k_1 k_3 C_0 C_0}{k_2 + k_3}$$

速率方程为:

作图法为:

作图法为:

$$a. \text{ 若 } k_3 \gg k_2, \therefore \frac{dC_0}{dt} = k_1 C_0 \quad \text{为一级反应 (由 } k_3 \gg k_2 \text{)}$$

$$b. \text{ 若 } k_2 \gg k_3, \therefore \frac{dC_0}{dt} = k_2 C_0 \quad \text{为二级反应 (由 } k_2 \gg k_3 \text{)}$$

02. (1) 反应: $A \rightarrow B$ 的反应级数 $n > 1$ 时, 其速率方程为 $r = k C_A^n$

解:

$$A \rightarrow B \quad t=0 \quad C_{A0} \quad 0$$

$$t=t \quad C_A \quad C_{A0} - C_A$$

$$r = -\frac{dC_A}{dt} = k C_A^n \quad \frac{dC_A}{C_A^n} = -k dt \quad \int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A^n} = \int_0^t -k dt$$

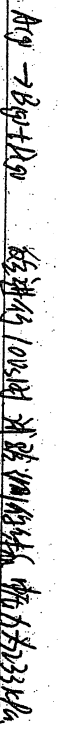
$$\Rightarrow \frac{1}{1-n} (C_A^{1-n} - C_{A0}^{1-n}) = -kt$$

$$\therefore C_A^{1-n} - C_{A0}^{1-n} = \frac{1-n}{k} kt \quad \therefore C_A = \left(C_{A0}^{1-n} - \frac{1-n}{k} kt \right)^{\frac{1}{1-n}}$$

$$t_{1/2} = \frac{2^{1/n} - 1}{1-n} \cdot \frac{1}{k} C_{A0}^{1/n}$$

$$= \frac{2^{1/n} - 1}{1-n} \cdot \frac{1}{k} C_{A0}^{1/n} = \frac{1}{k} \left(\frac{2^{1/n} - 1}{1-n} \right) C_{A0}^{1/n}$$

8(10) 5. 在450K的密闭容器中, 加入初始压力为213kPa的A, 10s进行下列一级总分解反应



求该反应的速率常数及半寿期

解: $A(g) \rightarrow B(g) + D(g)$ 各物质的量:

$$t=0 \quad 213kPa \quad 0 \quad 0 \quad -\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A$$

$$t=100s \quad 213kPa - p \quad p \quad p \quad -\frac{dC_A}{C_A} = k_1 dt$$

$$P_0 = 213kPa, P = 233kPa \quad \therefore P = 20kPa \quad \text{各物质} \quad -(\ln a_0 - \ln a_t) = k_1 t \Rightarrow k_1 t = \ln \frac{a}{a-x}$$

$$\therefore \text{为一级反应} \quad \therefore k_1 t = \ln \frac{a}{a-x} \quad a = 213kPa, P = 20kPa, t = 100s \quad = \ln \frac{a}{a-x}$$

$$\therefore k_1 \times 100s = \ln \frac{213kPa}{213kPa - 20kPa}$$

$$\therefore k_1 = 9.86 \times 10^{-4} s^{-1}$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1} = \frac{\ln 2}{9.86 \times 10^{-4} s^{-1}} = 702s$$

例6. 在2000K, $H_2 + Cl_2 \rightleftharpoons 2HCl$ 反应的平衡常数:

$$Cl_2 + M \xrightarrow{k_1} 2Cl \cdot + M \quad E_{a1} = 242.7 kJ \cdot mol^{-1}$$

$$Cl \cdot + Cl_2 \xrightarrow{k_2} HCl + Cl \cdot \quad E_{a2} = 25.1 kJ \cdot mol^{-1}$$

$$H \cdot + Cl_2 \xrightarrow{k_3} HCl + Cl \cdot \quad E_{a3} = 8.4 kJ \cdot mol^{-1}$$

$$Cl \cdot + Cl \cdot + M \xrightarrow{k_4} Cl_2 + M \quad E_{a4} = 0 kJ \cdot mol^{-1}$$

(1) 请用稳态处理法求出该反应的总反应速率方程 $r = k C_{Cl_2}^{1/2} C_{H_2}$

(2) 求出反应的压力表示的速率方程

$$\text{解: (1)} \quad \frac{dC_{Cl_2}}{dt} = -k_1 C_{Cl_2} C_M = k_2 C_{Cl_2} C_{H_2} + k_3 C_{Cl_2} C_{H_2} \quad 0$$

$$\frac{dC_{Cl \cdot}}{dt} = 0 \quad \frac{dC_{H \cdot}}{dt} = 0$$

$$dC_{A1} = 2k_1 C_{A1} C_{A2} - k_2 C_{A1} C_{A2} + k_3 C_{A2} C_{A3} - 2k_4 C_{A1}^2 C_{A2} = 0 \quad (1)$$

$$dC_{A2} = k_2 C_{A1} C_{A2} - k_3 C_{A2} C_{A3} = 0 \quad C_{A2} = \frac{k_2 C_{A1} C_{A3}}{k_3 C_{A2}} \quad (2)$$

$$2k_1 C_{A1} C_{A2} = 2k_4 C_{A1}^2 C_{A2} \quad (3)$$

$$C_{A2} = \left[\frac{k_1}{k_4} C_{A3} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (4)$$

$$\frac{dC_{A2}}{dt} = k_2 C_{A1} C_{A2} + k_3 C_{A2} C_{A3} - 2k_4 C_{A1}^2 C_{A2} = 0$$

$$= 2k_2 k_1^{\frac{1}{2}} C_{A1}^{\frac{1}{2}} C_{A3}^{\frac{1}{2}} C_{A2}$$

$$\frac{dC_{A2}}{dt} = \frac{k_2 k_1^{\frac{1}{2}}}{k_4^{\frac{1}{2}}} C_{A1}^{\frac{1}{2}} C_{A3}^{\frac{1}{2}} C_{A2} \quad \text{令 } k = \frac{k_2 k_1^{\frac{1}{2}}}{k_4^{\frac{1}{2}}}$$

$$r = k C_{A1}^{\frac{1}{2}} C_{A3}^{\frac{1}{2}} C_{A2}$$

$$C_1: F_{A1} = F_{A2} + \frac{1}{2} F_{A3} = \frac{1}{2} F_{A3} \quad 27.1 + \frac{1}{2} \times 42.7 - \frac{1}{2} \times 0 = 146.95$$

$$(15) \quad 2. \quad \text{在 } 100^\circ\text{C} \text{ 时的反应速率为: } N_{O_2} = \frac{k_2}{k_1} N_{O_2} + N_{O_2}$$

$$N_{O_2} + N_{O_2} = 2N_{O_2} \quad \text{或 } N_{O_2} + N_{O_2} = 2N_{O_2}$$

$$r = k_1 C_{A1} C_{A2} \quad r = \frac{dC_{A2}}{dt} = \frac{dC_{A3}}{dt}$$

$$N_{O_2} \text{ 在 } 25^\circ\text{C} \text{ 时的反应速率为 } 0.5 \text{ mol/L} \cdot \text{s} \text{, 则 } 100^\circ\text{C} \text{ 时的反应速率应为 } 0.5 \text{ mol/L} \cdot \text{s}$$

$$40^\circ\text{C} \text{ 在 } 25^\circ\text{C} \text{ 条件下应成 } 90\% \text{ 所需时间}$$

$$\text{解: (1) } \text{在 } 100^\circ\text{C} \text{ 时 } N_{O_2} = \frac{k_2}{k_1} N_{O_2} + N_{O_2}$$

$$\frac{dC_{A2}}{dt} = k_1 C_{A1} C_{A2} - k_2 C_{A2} C_{A3} = k_3 C_{A2} C_{A3} - k_4 C_{A1}^2 C_{A2} = 0 \quad (1)$$

$$\frac{dC_{A2}}{dt} = k_3 C_{A2} C_{A3} - k_4 C_{A1}^2 C_{A2} = 0 \quad (2)$$

$$\frac{dC_{O_2}}{dt} = k_3 C_{A2} C_{A3}$$

$$\text{由 (1), (2) 得 } k_3 C_{A2} C_{A3} = k_4 C_{A1}^2 C_{A2} \quad k_1 C_{A1} C_{A2} = k_2 C_{A2} C_{A3} - 2k_4 C_{A1}^2 C_{A2}$$

$$r = \frac{dC_{O_2}}{dt} = k_3 C_{A2} C_{A3} = \frac{k_1 k_2}{(k_2 + 2k_4)} C_{A1} C_{A2} \quad \text{由 (1) 得 } C_{A2} = \frac{k_1 C_{A1}}{(k_2 + 2k_4)}$$

$$(2) \because \tau = 18.6 \text{ s} \quad t_{1/2} = \frac{1}{k} e \quad t_{1/2} = \frac{1}{k} e \quad k = 0.1224 \text{ s}^{-1}$$

$$k t = \ln \frac{1}{1-y} \quad t = \frac{1}{k} \ln \frac{1}{1-y} \quad y = 9\%$$

$$t = \frac{1}{0.1224 \text{ s}^{-1}} \ln \frac{1}{1-0.09} = 18.67 \text{ s}$$

8) 某一级反应在 298 K 及 308 K 时的速率常数分别为 $3.19 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 及 $9.68 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$

试计算该反应活化能及在 310 K 时的速率常数。

$$\text{解: } \ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\ln \frac{9.68 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}}{3.19 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}} = \frac{E_a}{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}} \left(\frac{1}{298 \text{ K}} - \frac{1}{308 \text{ K}} \right)$$

$$E_a = 84.71 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

$$A = k e^{\frac{E_a}{RT}}$$

$$\text{在 } T = 298 \text{ K}$$

$$A = (3.19 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}) e^{\frac{84.71 \times 1000 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}}}$$

$$= 3.19 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1} e^{34.71} = 2.125 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$$

$$\text{在 } T = 308 \text{ K} \quad A = k (308 \text{ K}) e^{\frac{E_a}{RT}}$$

$$= 9.68 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1} e^{\frac{84.71 \times 1000 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 308 \text{ K}}} = 2.125 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$$

7. (1) 2.22 的平衡分解率为 $O_2: \frac{k_1}{k_1} O_2 + O$ (11%) 当反应平衡时
 $O + O_2 \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} 2O_2$ (11%) 浓度极大时材料
 用表壳包起来

(2) 请分别写出 O_2 的解吸和 O_2 生成物的平衡常数

(3) 请写出速率方程中 $k(O_2)$ 与 $k(O)$ 的关系

(4) 请写出该反应的平衡常数，若反应以 mol/L 为单位，请写出速率方程

解 (1) $\frac{1}{2} \frac{d[O_2]}{dt} = k_1 [O] [O_2] - k_2 [O_2] [O]$ $k[O_2] = k_1 [O] [O_2]$

$\therefore \frac{d[O_2]}{dt} = \frac{k_2 k_1 [O_2]^2}{k_1 - k_2}$ $[O] = \frac{k_1 [O_2]}{k_1 - k_2}$

$\therefore \frac{d[O_2]}{dt} = \frac{2k_2 k_1 [O_2]^2}{k_1 - k_2}$

$-\frac{d[O_2]}{dt} = k_2 [O] [O_2] = \frac{k_2 k_1 [O_2]^2}{k_1 - k_2}$ ~~$\frac{d[O_2]}{dt} = \frac{k_2 k_1 [O_2]^2}{k_1 - k_2}$~~

$2k[O_2] = k[O_2]$

$eE + fF = gG + hH$

$\frac{(mol \cdot dm^{-3})^2}{mol \cdot dm^{-3}} = \frac{mol \cdot dm^{-3}}{mol \cdot dm^{-3}}$

$r = -\frac{1}{2} \frac{dE}{dt} = \frac{1}{2} \frac{dG}{dt} = \frac{1}{n} \frac{dQ}{dt}$

$= \frac{1}{n} \frac{dQ}{dt}$

$eE + fF = gG + hH$

$r = k_1 [O_2]^2 = k_1 [O] [O_2] [O_2]$

7. (100) 2 200°C 时, $\text{Al}(\text{OOCCl}_3)_2 \rightarrow 2 \text{OOCCl}_3\text{g}$ 为一级反应. 将一定量反应物置于真空

-1200°C 的绝热容器中, 75 s 后测得系统压力为 2.710 kPa. 将反应时间加倍, 系统

压力为 4.008 kPa. 208°C 时, 测得反应经 3.12 s 后系统压力为 2.039 kPa. 假设

反应物系统压力为 3.554 kPa, 求系统压力.

解: $\text{Al}(\text{OOCCl}_3)_2\text{g} \rightarrow 2 \text{OOCCl}_3\text{g}$

$t=0$ p_0

0

$t=t$ p

$2(p_0-p)$

$$p_0 = 2p_0 - p \quad p = 2p_0 - p_0 = p_0 - p_0$$

$$\text{At } 1200^\circ\text{C} \quad k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{p_0}{p} = \frac{1}{t} \ln \frac{p_0}{p_0 - p} \quad \times ? \quad k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{p_0}{p_0 - p} = \frac{1}{81.6} \ln \frac{p_0}{p}$$

$$\ln k_1 = \ln \left[\frac{1}{t} \ln \frac{p_0}{p_0 - p} \right] \quad \text{At } 208^\circ\text{C} \quad k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{p_0}{p} = \frac{1}{t} \ln \frac{p_0}{p_0 - p}$$

$$\text{At } 208^\circ\text{C} \quad k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{p_0}{p} = \frac{1}{t} \ln \frac{p_0}{p_0 - p}$$

$$k_2 = \frac{1}{310} \times \ln \frac{3.554 \times 10^3}{3.554 \times 10^3 - 2.039 \times 10^3} \quad \text{At } 1200^\circ\text{C} \quad k_1 = \frac{1}{81.6} \ln \frac{p_0}{p}$$

$$\ln \frac{p_0}{p} = \frac{k_1}{k_2} \left(\frac{1}{t_1} - \frac{1}{t_2} \right)$$

$$c. \quad E_a = 108 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{p_0}{p_0 - p}$$

吸附现象

(1988) 某气体在固体表面上吸附, 温度 400K 时进行得很慢, 但在 350K 时进行

得更快, 该吸附为化学吸附 (化学) 吸附

吸附有种类:

物理吸附: 无选择性, 不专一, 低温区吸附, 不牢固, 可逆性 (范德华力) (已学知识)

化学吸附: 有选择性, 一些吸附剂对某些气体有专一性吸附作用

↑ 个, 吸附 (解附) 速率增加, 吸附活化能 (活化能)

2. 固体表面吸附平衡常数与温度的关系 (由图可知, 吸附量随温度升高而减小)

吸附平衡常数与温度的关系 (由图可知)

3. 对物理吸附, 下面哪条说法是正确的? (D)

A. 吸附力为范德华力, 且一般不可逆性 B. 吸附量随温度的升高而增加

C. 吸附热较小 D. 吸附速率较慢

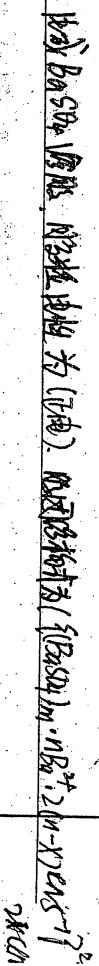
正确答案: D

4. 在 25°C 时, $0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 葡萄糖水溶液的渗透压为 π_1 , $0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 蔗糖水溶液的渗透压为 π_2 , 则 (C)

A. $\pi_1 > \pi_2$ B. $\pi_1 = \pi_2$ C. $\pi_1 < \pi_2$ D. 无法比较

因为葡萄糖为单糖, 蔗糖为双糖, 故在相同条件下, $\pi_1 < \pi_2$

相公問



2500

原主事不物? (C)

3. 极性的吸附剂对极性吸附剂比非极性

D. 一般以圆锥形、板状等为主

影响液体分子，液体流动时会形成很大影响。

A. 水肿盛大 水肿微小, 甚至水肿半经相等

c. 大小水囊保持原来的半径不变。

D. 药物大小变化无规律

总是有趋向平衡张力，减小的趋向，减小的速率与力大，不能确定有恒

1. 溶液有固体表面上发生吸附时, 其 (B)

A $\Delta p > 0$ B $\Delta p < 0$ C $\Delta p > 0$ D $\Delta p < 0$

溶液有固体表面上发生吸附时, 其 (B)

10. 下列各组物质中, 属于非极性分子的是 (D)

A 甲烷 B 水 C 氨 D 二氧化碳

11. 下列各组物质中, 属于非极性分子的是 (D)

A 甲烷 B 水 C 氨 D 二氧化碳

12. 下列各组物质中, 属于非极性分子的是 (D)

A 甲烷 B 水 C 氨 D 二氧化碳

13. 下列各组物质中, 属于非极性分子的是 (D)

A 甲烷 B 水 C 氨 D 二氧化碳

(14) 下列各组物质中, 属于非极性分子的是 (B)

A 甲烷 B 水 C 氨 D 二氧化碳

15. 下列各组物质中, 属于非极性分子的是 (D)

A 甲烷 B 水 C 氨 D 二氧化碳

16. 下列各组物质中, 属于非极性分子的是 (D)

A 甲烷 B 水 C 氨 D 二氧化碳

13. 将强酸与强碱混合时, (B) 为强

A. 强酸与强碱 B. 强酸与强碱 C. 强酸与强碱 D. 强酸与强碱

14. 将强酸与强碱混合时, (B) 为强

A. 强酸与强碱 B. 强酸与强碱 C. 强酸与强碱 D. 强酸与强碱

15. 将强酸与强碱混合时, (B) 为强

A. 强酸与强碱 B. 强酸与强碱 C. 强酸与强碱 D. 强酸与强碱

16. 将强酸与强碱混合时, (B) 为强

17. 将强酸与强碱混合时, (B) 为强

18. 将强酸与强碱混合时, (B) 为强

19. 将强酸与强碱混合时, (B) 为强

20. 将强酸与强碱混合时, (B) 为强

21. 将强酸与强碱混合时, (B) 为强

22. 将强酸与强碱混合时, (B) 为强

23. 将强酸与强碱混合时, (B) 为强

17. 理想气体在自由膨胀过程中温度不变，熵变为 $0.016 \text{ mol} \ln 3$

解：由 $0.016 \text{ mol} \ln 3$ 可知 $\ln 3$ 为 $0.05 \text{ mol} \ln 3$ 的 $1/3$ ，故 $\ln 3 > 8 \text{ mol}$

而由 $\ln 3$ 可知 $\ln 3$ 为 $0.05 \text{ mol} \ln 3$ 的 $1/3$ ，故 $\ln 3 > 8 \text{ mol}$

而由 $\ln 3$ 可知 $\ln 3$ 为 $0.05 \text{ mol} \ln 3$ 的 $1/3$ ，故 $\ln 3 > 8 \text{ mol}$

而由 $\ln 3$ 可知 $\ln 3$ 为 $0.05 \text{ mol} \ln 3$ 的 $1/3$ ，故 $\ln 3 > 8 \text{ mol}$

而由 $\ln 3$ 可知 $\ln 3$ 为 $0.05 \text{ mol} \ln 3$ 的 $1/3$ ，故 $\ln 3 > 8 \text{ mol}$

而由 $\ln 3$ 可知 $\ln 3$ 为 $0.05 \text{ mol} \ln 3$ 的 $1/3$ ，故 $\ln 3 > 8 \text{ mol}$

而由 $\ln 3$ 可知 $\ln 3$ 为 $0.05 \text{ mol} \ln 3$ 的 $1/3$ ，故 $\ln 3 > 8 \text{ mol}$

而由 $\ln 3$ 可知 $\ln 3$ 为 $0.05 \text{ mol} \ln 3$ 的 $1/3$ ，故 $\ln 3 > 8 \text{ mol}$

而由 $\ln 3$ 可知 $\ln 3$ 为 $0.05 \text{ mol} \ln 3$ 的 $1/3$ ，故 $\ln 3 > 8 \text{ mol}$

而由 $\ln 3$ 可知 $\ln 3$ 为 $0.05 \text{ mol} \ln 3$ 的 $1/3$ ，故 $\ln 3 > 8 \text{ mol}$

而由 $\ln 3$ 可知 $\ln 3$ 为 $0.05 \text{ mol} \ln 3$ 的 $1/3$ ，故 $\ln 3 > 8 \text{ mol}$

而由 $\ln 3$ 可知 $\ln 3$ 为 $0.05 \text{ mol} \ln 3$ 的 $1/3$ ，故 $\ln 3 > 8 \text{ mol}$

而由 $\ln 3$ 可知 $\ln 3$ 为 $0.05 \text{ mol} \ln 3$ 的 $1/3$ ，故 $\ln 3 > 8 \text{ mol}$

而由 $\ln 3$ 可知 $\ln 3$ 为 $0.05 \text{ mol} \ln 3$ 的 $1/3$ ，故 $\ln 3 > 8 \text{ mol}$

而由 $\ln 3$ 可知 $\ln 3$ 为 $0.05 \text{ mol} \ln 3$ 的 $1/3$ ，故 $\ln 3 > 8 \text{ mol}$

而由 $\ln 3$ 可知 $\ln 3$ 为 $0.05 \text{ mol} \ln 3$ 的 $1/3$ ，故 $\ln 3 > 8 \text{ mol}$

而由 $\ln 3$ 可知 $\ln 3$ 为 $0.05 \text{ mol} \ln 3$ 的 $1/3$ ，故 $\ln 3 > 8 \text{ mol}$

而由 $\ln 3$ 可知 $\ln 3$ 为 $0.05 \text{ mol} \ln 3$ 的 $1/3$ ，故 $\ln 3 > 8 \text{ mol}$

而由 $\ln 3$ 可知 $\ln 3$ 为 $0.05 \text{ mol} \ln 3$ 的 $1/3$ ，故 $\ln 3 > 8 \text{ mol}$

而由 $\ln 3$ 可知 $\ln 3$ 为 $0.05 \text{ mol} \ln 3$ 的 $1/3$ ，故 $\ln 3 > 8 \text{ mol}$

而由 $\ln 3$ 可知 $\ln 3$ 为 $0.05 \text{ mol} \ln 3$ 的 $1/3$ ，故 $\ln 3 > 8 \text{ mol}$

23. 在一密闭容器中，将氯酸钾和二氧化锰加入催化剂中，所发生的反应

是 (A)

A. $2KClO_3 \xrightarrow{MnO_2} 2KCl + 3O_2 \uparrow$ B. $2KClO_3 \xrightarrow{MnO_2} 2KCl + 3O_2 \uparrow$

C. $2KClO_3 \xrightarrow{MnO_2} 2KCl + 3O_2 \uparrow$ D. $2KClO_3 \xrightarrow{MnO_2} 2KCl + 3O_2 \uparrow$

正确答案是

$2KClO_3 \xrightarrow{MnO_2} 2KCl + 3O_2 \uparrow$ 且 ~

正确答案是 ~

24. 下列各组物质中，属于混合物的是 (C)

A. 氧气 B. 二氧化碳 C. 空气 D. 水

正确答案是 C. 空气

D. 水

(25) 25°C 时，0.1 mol/L 的醋酸溶液与 0.1 mol/L 的氢氧化钠溶液混合，所得溶液的 pH 为 7，则混合溶液中醋酸的电离常数 K_a 为 (A)

A. 10^{-7} B. 10^{-8} C. 10^{-9} D. 10^{-10}

正确答案是 A

26. 下列各组物质中，属于混合物的是 (A)

A. 空气 B. 水 C. 二氧化碳 D. 氧气

正确答案是 A

(6) 2) 岩屑在快速面 (沿轴向) 运动时, 岩屑中便产生开级现象, 使支附效应,

林森着 达列 翁用张力最低

28 有一粒子在中心面运动时, 其速度为 v , 在侧力为 G , 侧力

通量所受的附加压力为 (C)

A. $\Delta P = 4G/d$ B. $\Delta P = 6G/d$ C. $\Delta P = 8G/d$ D. $\Delta P = 2G/d$

$P = (AP) = \frac{2G}{R} \sim \frac{2G}{R} \sim \frac{2G}{R} \sim \frac{2G}{R}$

$$\frac{2G}{R} = \frac{2G}{\frac{1}{2}d} = 4G$$

29. 对 Al_2O_3 薄膜, 其厚度为 $2 \mu m$, $> 10 \mu m$

正负性:

P_{499} Al_2O_3 一负性膜 \rightarrow 正性膜有最大 \rightarrow 取在正性膜有正负性

Al_2O_3 一负性膜

正负性最大, 正性膜有最大, 正性膜有最大

Al_2O_3 一正性膜

正性膜有最大, 正性膜有最大, 正性膜有最大

Al_2O_3 一正性膜

正性膜有最大, 正性膜有最大, 正性膜有最大

30. 关于膜附热, 下列流体的正负性 (A)

A. 有的膜附热能传热, 也有不传热 B. 膜附热能传热, 膜附热不传热

C. 在相同条件下, 膜附热能传热, 膜附热不传热

D. 膜附热能传热, 膜附热不传热

$$\Gamma = \Gamma_{\text{ex}} \eta_1 / (1 + \eta_1) \quad (1)$$
$$\vec{I}_2 = \vec{I}_{\infty} \mu_2 / (1 + \mu_2) \quad (2)$$

例中散点求作商数。A:

$$P_2/P_1 = (1 + a_2) / (1 + a_1)$$

$$a = 6.96 \times 10^{-3} \text{ km}^{-1}$$

變態率 $\theta = 0.912$ 95% 信賴區間 $\theta = \frac{0.912}{1.19}$

$$P = q/A = (911.96 \times 10^{-3} \text{ kPa}) = 1.253 \times 10^3 \text{ kPa}$$

$$x(11) \approx 2.99 \text{ kbar} \text{ 的 } \text{SiO}_2 \text{ 的 } \sigma = 7.197 \times 10^{-2} \text{ N.m}^{-2} \text{ (GPa)} \quad \frac{(d\epsilon)}{dP} = -1.570 \times 10^{-14} \text{ N.m}^{-2} \cdot \text{k}^{-1}$$

$$\left(\frac{ds}{dt}\right)_{P.A.M.B.} = -\left(\frac{ds}{dt}\right)_{P.A.M.B.}$$

于 28°C, 1P⁺ 下, 可透地膜大 2,000X10⁻⁴ μm² 左右时, 4.5 小时后, ΔS, Δh 减至 1/2 左右。

$$\therefore dA = Ids + Vdp + \cancel{c}dA$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial A}\right)_{T, P, n_3} = T \left(\frac{\partial S}{\partial A}\right)_{T, P, n_3} + \delta = \delta - T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{P, n_3}$$

$$\Delta A = \left(\frac{\partial A}{\partial \mu} \right)_{\mu=0} \Delta \mu = \left(\frac{\partial}{\partial \mu} \left[\delta - T \left(\frac{\partial \phi}{\partial T} \right) \right]_{\mu=0} \right) \Delta \mu = \left[\delta - T \left(\frac{\partial \phi}{\partial T} \right) \right]_{\mu=0} \Delta \mu = 2.376 \times 10^5$$

$$\Delta S = \int_{A_1}^{A_2} \frac{1}{\rho} \rho v_{rms} dA = - \int_{A_1}^{A_2} \frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dr} v_{rms} dA = - \left(\frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dr} \right)_{rms} \Delta A = 3.14 \times 10^{-8} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta G_0 = \int_{p_0}^{p_1} dG = (-7.197 \times 10^{-7} \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}) \times (20000 \times 10^{-6} \text{ m}^2) = -1.439 \times 10^{-5} \text{ J}$$

$$V_A = -\Delta G_0 = -1.439 \times 10^{-5} \text{ J}$$

$$Q = T \Delta S = (298.15 \text{ K}) \times (3.140 \times 10^{-8} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}) = 9.363 \times 10^{-6} \text{ J}$$

✓ (10) 3 在 373K 时水中氢键断裂 10^{-6} m^2 所需功。假设断裂的氢键开始沸腾层过程

解：已知 373K 时水的表面张力为 $0.0579 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ ，则在 10^{-6} m^2 所需功

$$\Delta G_{\text{surf}} = 40.656 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\text{解： 已知 373K 时水的表面张力 } \sigma = \frac{\Delta G}{A} = \frac{2 \times 0.0579 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}}{2 \times 10^{-6} \text{ m}^2} = 2.316 \times 10^5 \text{ N}\cdot\text{m}^{-2}$$

$$p_0 = p_1 + \sigma$$

$$= (1.01325 \times 10^5 + 2.316 \times 10^5) \text{ N}\cdot\text{m}^{-2} = 3.329 \times 10^5 \text{ N}\cdot\text{m}^{-2}$$

$$p_1 = 3.329 \times 10^5 \text{ N}\cdot\text{m}^{-2}$$

$$\ln \frac{p_1}{p_0} = \frac{\Delta G_{\text{surf}}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\ln \frac{3.329}{1.01325} = \frac{40.656 \times 10^3}{8.314} \times \left(\frac{1}{373} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$T_2 = 411 \text{ K}$$

$$\Delta T = T_2 - T_1 = 38 \text{ K}$$

✓ (10) 4 298.2K 时，2 摩尔水蒸发所需功和热量。已知： $\gamma / \text{N}\cdot\text{m}^{-1} = 0.072 - 5.00 \times 10^{-4} a + 4.00 \times 10^{-4} a^2$

求水的蒸发焓。试计算 $Q = 0.500 \text{ kg}$ 的水蒸发所需功

$$\text{解： } T = -\frac{Q}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial a} \right)_p \quad \left(\frac{\partial \gamma}{\partial a} \right)_p = -5.00 \times 10^{-4} + 2 \times 4.00 \times 10^{-4} a$$

$$T = -\frac{0.500}{8.314 \times 298.2} \times (-10^{-4}) = -5.00 \times 10^{-4} + 2 \times 4.00 \times 10^{-4} \times 0.500$$

$$= -10^{-4}$$

- (10) 5. 293.15K时, 苯的饱和蒸汽压为 $28.9 \times 10^3 \text{ Pa}$, 温度为 87.914 Pa , 苯的摩尔质量为 78.11 g/mol , 苯的密度为 0.879 g/cm^3 (可能为苯液), 求 193K 时苯的蒸汽压。

解: 293.15K 时, 苯的饱和蒸汽压为 $28.9 \times 10^3 \text{ Pa}$ 。

$$\ln \frac{P}{P_0} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right)$$

$$P = 9.151 \text{ Pa}$$

7. 293.15K 时, 苯的饱和蒸汽压为 $28.9 \times 10^3 \text{ Pa}$, 温度为 87.914 Pa , 苯的摩尔质量为 78.11 g/mol , 苯的密度为 0.879 g/cm^3 (可能为苯液), 求 193K 时苯的蒸汽压。

$$\ln \frac{P}{P_0} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right)$$

解: 293.15K 时, 苯的饱和蒸汽压为 $28.9 \times 10^3 \text{ Pa}$ 。

$$\ln \frac{P}{P_0} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right)$$

$$\ln \frac{P}{P_0} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right)$$

解: 293.15K 时, 苯的饱和蒸汽压为 $28.9 \times 10^3 \text{ Pa}$ 。

- (10) 5. 293.15K 时, 苯的饱和蒸汽压为 $28.9 \times 10^3 \text{ Pa}$, 温度为 87.914 Pa , 苯的摩尔质量为 78.11 g/mol , 苯的密度为 0.879 g/cm^3 (可能为苯液), 求 193K 时苯的蒸汽压。

- (10) 5. 293.15K 时, 苯的饱和蒸汽压为 $28.9 \times 10^3 \text{ Pa}$, 温度为 87.914 Pa , 苯的摩尔质量为 78.11 g/mol , 苯的密度为 0.879 g/cm^3 (可能为苯液), 求 193K 时苯的蒸汽压。

解: 293.15K 时, 苯的饱和蒸汽压为 $28.9 \times 10^3 \text{ Pa}$ 。

解: 293.15K 时, 苯的饱和蒸汽压为 $28.9 \times 10^3 \text{ Pa}$ 。

$$\ln \frac{P}{P_0} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right)$$

$$P = 9.151 \text{ Pa}$$

$$\ln \frac{P}{P_0} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right)$$

解: 293.15K 时, 苯的饱和蒸汽压为 $28.9 \times 10^3 \text{ Pa}$ 。

(10) 7. 圆管壁下缘处材料根部的内圆半径为 $2.00 \times 10^{-6} \text{ m}$, 水进入管壁时与管壁成 30° 夹角, 求其

与管壁的附加压力, 并求水同轴流动时的流速 (设管壁厚度 $\delta = 75.2 \times 10^{-3} \text{ m}$).

$$\rho = 999.7 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

$$\text{解: } P_s = \frac{2\sigma \cos \theta}{R} = \frac{2 \times 75.2 \times 10^{-3} \times \frac{1}{2}}{2.00 \times 10^{-6}} = 1.30 \times 10^5 \text{ Pa}$$

$$\text{或 } \frac{2\sigma \cos \theta}{R} = \rho g h, \therefore h = \frac{2\sigma \cos \theta}{\rho g R} = \frac{2 \times 75.2 \times 10^{-3}}{999.7 \times 9.8 \times 10^{-6}} = 13.29 \text{ m}$$

(10) 8. 在 298 K 和 101.325 kPa 压力下, 将直径为 1.0 mm 的毛细管插入水中, 问管壁在管内

附加压力水能上升多高? 若不附加压力, 水能上升, 还是下降?

内径为 1.0 mm 的毛细管? 已知水在 298 K 时的表面张力为 $72 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$, 水的密度为

$1000 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, 水的接触角为 0° , 重力加速度 $g = 9.8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$.

$$\text{解: } P_s = \frac{2\sigma \cos \theta}{R} = \frac{2 \times 72 \times 10^{-3}}{5 \times 10^{-4}} = 288 \text{ Pa}$$

$$\therefore P_0 + P_s = P \quad P = 288 - 101.325 = 186.675 \text{ kPa}$$

$$P_s = \rho g h, \quad h = \frac{P_s}{\rho g} = \frac{288 \times 10^3}{1000 \times 9.8} = 27.39 \text{ m}$$

圆管壁在管内

$$\text{上升高度 } h = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\cos \theta} + \frac{1}{\sin \theta} \right)$$

或

圆管壁在管内

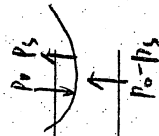
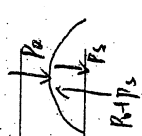
$$\Delta P = P_s = \frac{2\sigma}{R} = \rho g h, \quad h = \frac{2\sigma}{\rho g R}$$

$$\text{若水能上升 } \Delta P = \frac{2\sigma \cos \theta}{R} = \rho g h$$

圆管壁在管内

$$P_s = -\frac{\rho g h}{2}$$

$$\text{若水能上升: } R T \ln \frac{P_s}{P_0} = \frac{2\sigma \cos \theta}{R \rho}$$



1. 拉乌尔定律 亨利定律 作为(1分)

(10) 1. 将 0.01 mol 的 A 溶于 0.01 mol 的 B 中，混合物的总质量为 0.11 mol，求混合物的组成。

解：设 A 和 B 的摩尔质量分别为 M_A 和 M_B ，则混合物的总质量为 $0.01M_A + 0.01M_B = 0.11$ ，即 $M_A + M_B = 11$ 。

又因为 A 和 B 的摩尔质量之比为 0.4:1.2，即 $M_A : M_B = 0.4 : 1.2$ ，所以 $M_A = 0.4x$ ， $M_B = 1.2x$ 。

代入上式得：

$$0.4x + 1.2x = 11 \quad \text{①}$$

$$x = \frac{11}{1.6} = 6.875$$

②

→ 7.5 mol

$$M_A = 0.4 \times 6.875 = 2.75 \text{ g/mol}$$

$$M_B = 1.2 \times 6.875 = 8.25 \text{ g/mol}$$

$$x_A = \frac{0.01 \times 2.75}{0.01 \times 2.75 + 0.01 \times 8.25} = 0.3333$$

$$x_B = 1 - x_A = 0.6667$$

10) 2. 将 0.01 mol 的 A 溶于 0.01 mol 的 B 中，混合物的总质量为 0.11 mol，求混合物的组成。

解：设 A 和 B 的摩尔质量分别为 M_A 和 M_B ，则混合物的总质量为 $0.01M_A + 0.01M_B = 0.11$ ，即 $M_A + M_B = 11$ 。

$$M_A : M_B = 0.4 : 1.2$$

代入上式得：
① $0.4x + 1.2x = 11$
② $x = \frac{11}{1.6} = 6.875$

又因为 A 和 B 的摩尔质量之比为 0.4:1.2，即 $M_A : M_B = 0.4 : 1.2$ ，所以 $M_A = 0.4x$ ， $M_B = 1.2x$ 。

$$M_A = 0.4 \times 6.875 = 2.75 \text{ g/mol}$$

$$M_B = 1.2 \times 6.875 = 8.25 \text{ g/mol}$$

$$x_A = \frac{0.01 \times 2.75}{0.01 \times 2.75 + 0.01 \times 8.25} = 0.3333$$

$$x_B = 1 - x_A = 0.6667$$

10.1208

(2) 如题中未给知求的蒸汽相子, 所以 Raoult 定律为基有的

$$p_A = p_A^* x_A \quad y_A^2 = \frac{p_A}{p^*} x_A$$

$$\text{将 } p_A = p_A^* x_A \text{ 代入 } y_A^2 = \frac{p_A}{p^*} x_A \quad y_A^2 = \frac{p_A^* x_A}{p^*} = \frac{0.132}{0.088} = 1.5$$

$$\text{同理 } y_B^2 = \frac{p_B}{p^*} x_B = \frac{p_B^* x_B}{p^*} = 1$$

所以 Henry 定律为基有的

$$p_A = k_A x_A \quad y_A^2 = \frac{p_A}{k_A} x_A \quad \text{将 } p_A = p_A^* x_A \text{ 代入}$$

$$y_A^2 = \frac{p_A^* x_A}{k_A} = \frac{0.132 \times 0.132}{0.32 \times 0.088} = 1$$

$$\text{同理 } y_B^2 = \frac{p_B}{k_B} x_B$$

$$y_B^2 = \frac{k_B x_B}{k_B x_B} = \frac{1 - 0.132}{1 - 0.088} = 0.294$$

可知, 一是各组分在相平衡时, 蒸汽相子, 二是相平衡时, 蒸汽相子, 三是相平衡时, 蒸汽相子

p_A 有一个, 其值与温度有关, 二是蒸汽和溶液因子是一个相平衡, 所以相平衡时

蒸汽一个状态, 作有参考作用

(15) 3. 90°C 时, 水(A) 和异丁醇(B) 形成理想溶液, 其中水相 $x_B = 0.021$, 测得水相异丁醇

浓度为 0.015 mol/L, 求异丁醇的蒸气压 P_B^* 。已知 90°C 时水的饱和蒸气压 $P_A^* = 1.58314 \text{ MPa}$ 。

为 40.66 kPa, 求异丁醇的蒸气压 P_B^* 。已知 90°C 时水的饱和蒸气压 $P_A^* = 1.58314 \text{ MPa}$ 。

1/4。已知异丁醇的蒸气压 P_B^* 和温度 T 的关系为 $\ln P_B^* = \frac{1}{T} \left(\frac{1}{303.15} - \frac{1}{373.15} \right)$ 。

求 P_B^* 。

解: 由理想溶液定律

$$P_B = k_B x_B = 1.58314 \text{ MPa} \times 0.021 = 0.033243 \text{ MPa} = 33.243 \text{ kPa}$$

$$P_A = P_B^* x_A$$

$$40.66 = P_B^* \times 0.979 \quad \ln \frac{P_B^*}{P_B^*} = \frac{1}{T} \left(\frac{1}{303.15} - \frac{1}{373.15} \right)$$

$$\ln \frac{101.325 \text{ kPa}}{P_B^* (303.15 \text{ K})} = \frac{1}{8.314} \left(\frac{1}{303.15} - \frac{1}{373.15} \right)$$

$$\ln \frac{P_B^*}{101.325 \text{ kPa}} = -0.021$$

$$P_B^* = 101.325 \text{ kPa} \times (1 - 0.021) = 99.145 \text{ kPa}$$

(10) 4.35 MPa 时, 在 CH_3COOH (A) 和 CH_3OH (B) 的饱和蒸汽压分别为 45.93 kPa

和 39.08 kPa. 所有组分的饱和蒸汽压数为 $x_0 = 0.5143$ MPa, 则 A 的分配在

为 18.00 kPa B 的分配为 15.71 kPa.

(1) 求该溶液为理想溶液, 求 A 及 B 的活度和活度系数.

(2) 已知 B 的亨利系数 $k_{B,B} = 19.7 \text{ kPa}$, 把 B 作为溶剂, 且服从亨利定律.

求 B 的活度和活度系数.

溶液 A 所求:

亨利:

$$\text{解: (1)} \quad p_A = p_A^* \quad 18.00 \text{ kPa} = 45.93 \text{ kPa} \cdot a_A \quad a_A = 0.392$$

$$a_{x,A} = x_{A,0}$$

亨利:

$$p_B = p_B^* a_B \quad 15.71 \text{ kPa} = 39.08 \text{ kPa} \cdot a_B \quad a_B = 0.402$$

$$a_{x,B} = x_{B,0} = p_B$$

$$a_{m,B} = y_{m,B} \cdot p_0$$

$$= p_0 / k_{m,B}$$

$$a_{L,B} = \gamma_{L,B} \cdot C_B / C_0$$

$$= \gamma_B / k_{L,B}$$

$$(2) \quad p_B = k_{B,B} a_B = 19.7 \text{ kPa} \times a_B = 15.71 \text{ kPa}$$

$$a_B = 0.797 \quad \gamma_B = \frac{a_B}{x_B} = \frac{0.797}{0.5143} = 1.55$$

(7) 1. 31.2 kN/m 均布荷载 40.2 kN/m 均布荷载 11.1 kN/m 均布荷载 在 1.5 m 范围内

(1) 求该桁架在均布荷载作用下的内力 2. 求该桁架在均布荷载作用下的内力 可设该桁架

在均布荷载作用下是静定 当 P 和 1.5 m 均布荷载作用时, 求该桁架的内力分布

24.0 31.2 kN/m $P_1 = 10.6, 9.4 kN$ $P_2 = 33.59 kN$

解: (1) $P_1 = P_1 X_A + P_2 X_B = P_1 X \times \frac{1}{3} + P_2 X \times \frac{2}{3} = 10.6, 9.4 kN \times \frac{1}{3} + 33.59 kN \times \frac{2}{3} = 59.1$

$$P = P_1 X_A + P_2 X_B \quad X_A = \frac{P - P_2}{P_1 - P_2} = \frac{59.130 - 33.59}{10.6910 - 5.5910} = 11.347$$

$$X_B = 1 - X_A = 0.653$$

(2)

$$Y_B = \frac{P_1 X_A}{P}$$

$$Y_B = \frac{P_1 X_A}{P} \quad 11.1, X_A = \frac{1}{3}, X_B = \frac{2}{3} \quad P_1 = 10.6, 9.4 kN \quad P_2 = 33.59 kN$$

$$P_1 = P_1 X \times \frac{1}{3} = 22.039 \quad P_2 = 33.59 kN$$

$$Y_B = \frac{P_1 X_A}{P} = \frac{22.039}{59.130} = 1.684$$

$$Y_5 = 1 - Y_B = 0.316$$

(03) 6. 在293K, 浓度为 1 mol/L 的 Na_2S 溶液中, 浓度为 1 mol/L 的 Na_2S 溶液的

浓度为 1 mol/L 的 Na_2S 溶液的浓度为 10.67 mol/L 和 60.67 mol/L

计算 Na_2S 溶液中 Na_2S 的浓度为 10.67 mol/L 和 60.67 mol/L ?

01 若将浓度为 1 mol/L 的 Na_2S 溶液与浓度为 1 mol/L 的 Na_2S 溶液混合, 浓度为 1 mol/L 的

11

7. 设对A和B进行两两比较, 测得A和B的权重为0.4和0.6, 且A和B的权重之和为1, 求A和B的权重。

解: 设A和B的权重分别为 x_1 和 x_2 , 则有 $x_1 + x_2 = 1$ ①

又由题意知 $x_1 = 0.4$, $x_2 = 0.6$

解: ① $x_1 + x_2 = 1$ ② $x_1 = 0.4$, $x_2 = 0.6$

解: ① $x_1 + x_2 = 1$ ② $x_1 = 0.4$, $x_2 = 0.6$

$$= 1.2 \times 0.4 - 0.8 \times 0.6 \times 0.4$$

$$x_1 = \frac{P_{12}}{P_{12} + P_{21}} = \frac{P_{12} \times x_2}{P_{12} + P_{21} \times x_2} \quad x_2 = \frac{0.4 \times 0.6}{1.2 \times 0.4 + 0.8 \times 0.6} = 0.6667$$

$$x_1 = 0.6667, x_2 = 0.3333$$

0.1 设A和B的权重分别为 x_1 和 x_2 , 则有 $x_1 + x_2 = 1$

$$x_1 = 0.25, x_2 = 0.75$$

8. 设A和B的权重分别为 x_1 和 x_2 , 且有 $x_1 + x_2 = 1$, 求A和B的权重。

解: 设A和B的权重分别为 x_1 和 x_2 , 则有 $x_1 + x_2 = 1$

又由题意知 $x_1 = 0.4$, $x_2 = 0.6$

解: ① $x_1 + x_2 = 1$ ② $x_1 = 0.4$, $x_2 = 0.6$

解: ① $x_1 + x_2 = 1$ ② $x_1 = 0.4$, $x_2 = 0.6$

$$x_1 = \frac{P_{12}}{P_{12} + P_{21}} = \frac{1.2 \times 0.4 - 0.8 \times 0.6 \times 0.4}{1.2 \times 0.4 + 0.8 \times 0.6 \times 0.4} = 0.6667$$

$$x_2 = 1 - x_1 = 0.3333$$

$$x_1 = \frac{P_{12}}{P_{12} + P_{21}} = \frac{1.2 \times 0.4 - 0.8 \times 0.6 \times 0.4}{1.2 \times 0.4 + 0.8 \times 0.6 \times 0.4} = 0.6667$$

$$x_2 = 1 - x_1 = 0.3333$$

9. 将组A的气体B和组B的气体A混合。在343K时, 1mol A与2mol B开始

和理想混合。混合物的总压力为50.66kPa, 若在混合过程中加入

3mol A, 则混合物的总压力为70.93kPa, 试求:

(1) 混合物的总压力和组成; (2) 对第一理想混合物的总压力, 在混合过程中B的分压

$$\text{解: (1)} \quad p = p_A^* x_A + p_B^* x_B$$

$$50.66 \text{ kPa} = p_A^* \frac{1}{3} + p_B^* \frac{2}{3} \quad \text{解得} \quad p_A^* = 91.20 \text{ kPa}$$

$$70.93 \text{ kPa} = p_A^* \frac{2}{3} + p_B^* \frac{1}{3} \quad p_B^* = 30.99 \text{ kPa}$$

$$(2) \quad y_B = \frac{p_B^*}{p} = \frac{91.20 \text{ kPa} \times 2}{50.66 \text{ kPa}} = 0.6$$

$$y_B = 1 - y_A = 0.4$$

10. 在室温下, 将A和B两种理想气体混合。混合物的总压力为120.0kPa, 混合物的组成

中A的分压为40.4kPa, 把混合物的总压力降低到100.0kPa, 在室温下混合

后, 混合物的总压力为多少? 混合物的组成和总压力为多少? $p_A^* = 40.4 \text{ kPa}$

$p_B^* = 120.0 \text{ kPa}$ 试求:

(1) 混合物的总压力和组成; (2) 混合物的总压力和组成; (3) 混合物的总压力和组成

解: (1) 混合物的总压力和组成: 混合物的总压力为120.0kPa, 混合物的组成

$$\text{由 Raoult's law: } p = p_A^* x_A + p_B^* x_B \quad p_A = p_A^* x_A \quad p_B = p_B^* (1 - x_A) \quad (1)$$

$$\frac{p_A}{p} = \frac{p_A^* x_A}{p_A^* x_A + p_B^* (1 - x_A)} \quad \frac{40.4}{120.0} = \frac{40.4 x_A}{40.4 x_A + 120.0 (1 - x_A)} \quad \text{解得 } x_A = 0.3333 \quad x_B = 0.6667$$

$$p = p_A + p_B = p_A^* x_A + p_B^* x_B = 40.4 \text{ kPa} \times 0.3333 + 120.0 \text{ kPa} \times 0.6667 = 66.67 \text{ kPa}$$

(2) 混合物的总压力和组成: 混合物的总压力为100.0kPa, 混合物的组成

$$p = p_A + p_B = 100.0 \text{ kPa} \quad y_B = \frac{p_B}{p} = \frac{p_B^* x_B}{p} = 0.6667 \quad y_A = 1 - y_B = 0.3333$$

相似

Cauchy-Schwarz inequality: $\frac{d\langle A \rangle}{dt} = \frac{d\langle H \rangle}{dt}$

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{1}{2} \ln \left(1 - \frac{1}{\gamma} \right) \quad \text{Yaglom, 1948}$$

相似 $f \neq \phi = C + iN$ $\phi = C - S - R - iD$

$C = \phi_1, \phi = 1$ 相似 $f = \phi_1$

$$f + \phi = C + 1$$

相似 $f = \phi_1$ 相似 $f = \phi_1$

相似 $f = \phi_1$ 相似 $f = \phi_1$

相似 $f = \phi_1$ 相似 $f = \phi_1$

相似 $f = \phi_1$ 相似 $f = \phi_1$

相似 $f = \phi_1$ 相似 $f = \phi_1$

相似 $f = \phi_1$ 相似 $f = \phi_1$

相似 $f = \phi_1$ 相似 $f = \phi_1$

相似 $f = \phi_1$ 相似 $f = \phi_1$

相似 $f = \phi_1$ 相似 $f = \phi_1$

相似 $f = \phi_1$ 相似 $f = \phi_1$

相似 $f = \phi_1$ 相似 $f = \phi_1$

相似 $f = \phi_1$ 相似 $f = \phi_1$

$$\ln f = 0, \quad \ln f = C + 1 - \phi \quad \text{所以 } \phi = C + 1 = 2 + 1 = 3$$

相似 $f = \phi_1$ 相似 $f = \phi_1$

作共振假或低干时间，两解为两个假想相，以 S_1-t-S_2 排序

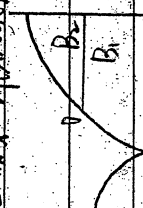
② 同相电压: 在负载电阻处两个电压的相位关系, 该相位于电压源相等。

两个同相兄弟相族, 以 $1-S_1-S_2$ 排号 (以外 S_1-S_2 排号)

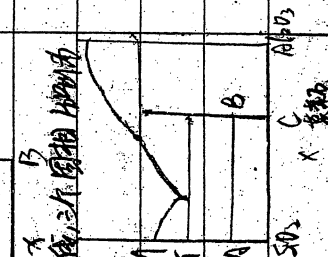
③ 因相持日久:

(A) 三相平衡中有一液两固，其中低相组成位于三相线一侧(加2点)，两个固相

相似图形分别为不同梯形的B、和C、



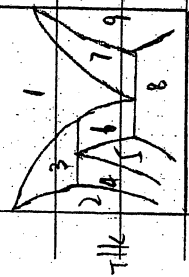
A	x	B
b)	之相联	中
b)	之相联	中
b)	之相联	中
b)	之相联	中
b)	之相联	中
b)	之相联	中
b)	之相联	中
b)	之相联	中
b)	之相联	中
b)	之相联	中
b)	之相联	中
b)	之相联	中
b)	之相联	中
b)	之相联	中



5-31/63 同知府 认识 21 月 11 日

[illegible]

黄线) 一点也不难看 = 相当不错 (好评)



2.5.9 → 部分互換関係

3.4.678. ~~新~~ 新國歌

同窗体面相配，此本則也。用石片，為子孫丁一國中，命五子孫相配。

日月星辰皆下所司功成路均不令二胡經緯

6. 原来二值图像识别方法

原来二值图像识别的步骤如下:

(1) 检测图像中的边缘像素, 生成形状“ \cap ”或“ \cup ”像素为种子像素, 然后生长为区域

(2) 检测图像中的连通区域, 生成形状“ \cap ”或“ \cup ”像素为种子像素, 然后生长为区域

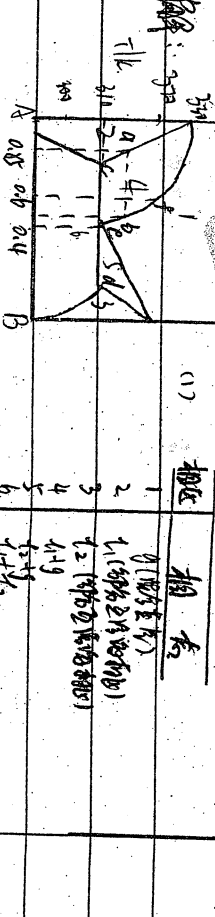
(3) 检测图像中的连通区域, 生成形状“ \cap ”或“ \cup ”像素为种子像素, 然后生长为区域

(4) 图像中检测出的连通区域, 若有“ \cap ”或“ \cup ”形状的水平像素, 则为连通区域

1. 检测二值图像中的连通区域, 生成形状“ \cap ”或“ \cup ”像素为种子像素

2. 检测二值图像中的连通区域, 生成形状“ \cap ”或“ \cup ”像素为种子像素

(3) 检测二值图像中的连通区域, 生成形状“ \cap ”或“ \cup ”像素为种子像素



(2) 图中, $abcd$ 为二值图像, 其中 a 为种子像素, b 为种子像素, c 为种子像素, d 为种子像素

(3)

2. 金属离子-金属原子图

1) 金属离子-金属原子图

2) 金属离子-金属原子图

解 1)	相区	相态
1	1	1
2	1+2	1
3	1+2+3	1
4	1+2+3	1
5	1+2+3	1
6	1+2+3	1

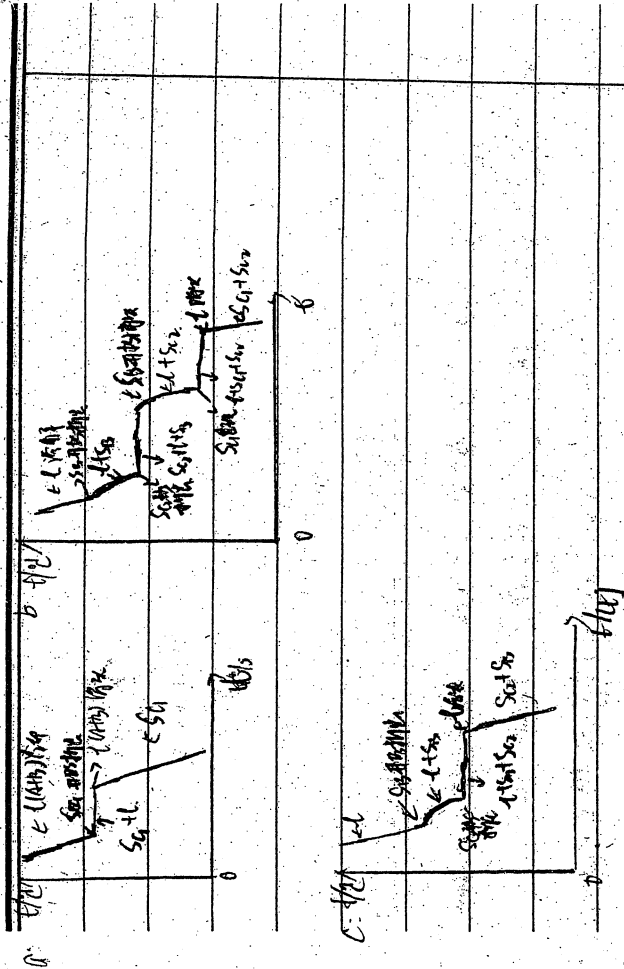
金属离子-金属原子图

金属离子-金属原子图

相区	相态	相态
1	1 (金属离子)	1
2	1+2	1
3	1+2+3 (金属离子)	1
4	1+2+3	1
5	1+2+3	1
6	1+2+3	1

4. 金属离子-金属原子图

相区	相态	相态
1	1 (金属离子)	1
2	1+2	1
3	1+2+3	1
4	1+2+3	1
5	1+2+3	1
6	1+2+3	1
7	1+2+3	1
8	1+2+3	1

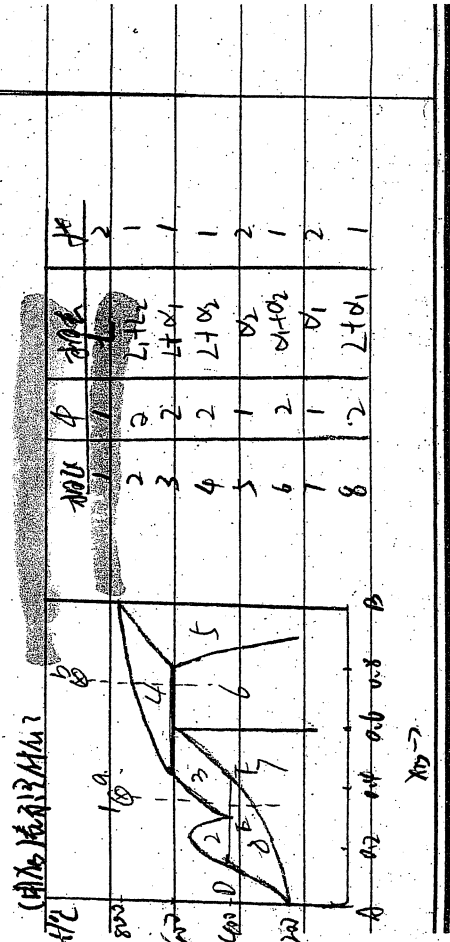


(a) 2. 如图为 $A, B = \frac{1}{2}$ 时各体的相图

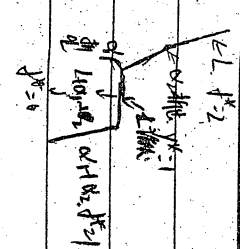
(1) 取出各正物像距(游标 L_1, L_2, \dots , 各圆筒各用 A, B, C, \dots)物体像距为 $\alpha_1, \alpha_2, \dots$)

Q: 原告所请法院经部指令, 被告等应如何处理? (被告等应如何处理?) 原告等应如何处理?

江石塔底距塔基近400cm，即=8m，塔底距塔基近400cm，即=8m，塔底距塔基近400cm，即=8m。



2801 b. 40



40

2 131 74000

附注: 2 個或是在 L, $X_B \approx 0.3$ 則在 L 中 $X_B \approx 0.42$

74000 在 L 中 $X_B \approx 0.42$ 在 L 中 $X_B \approx 0.42$

74000 在 L 中 $X_B \approx 0.42$

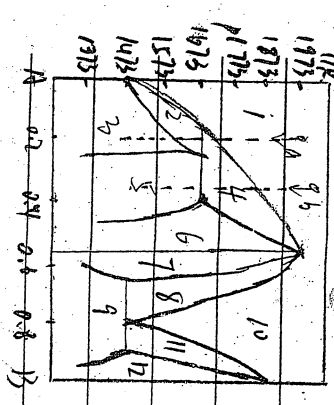
L 在 L 中 $X_B \approx 0.42$

L 在 L 中 $X_B \approx 0.3$

(02) 3. 如何為 A, B, C, ... 等點圖形在 L 中... (1) 在 L 中... (2) 在 L 中... (3) 在 L 中... (4) 在 L 中...

圖形在 L 中... (1) 在 L 中... (2) 在 L 中... (3) 在 L 中... (4) 在 L 中...

在 L 中... (1) 在 L 中... (2) 在 L 中... (3) 在 L 中... (4) 在 L 中...



在 L 中... (1) 在 L 中... (2) 在 L 中... (3) 在 L 中... (4) 在 L 中...

在 L 中... (1) 在 L 中... (2) 在 L 中... (3) 在 L 中... (4) 在 L 中...

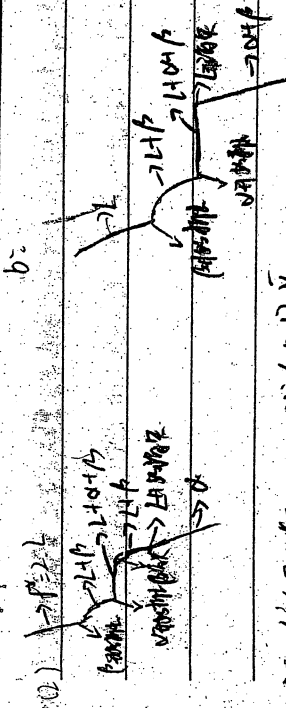
在 L 中... (1) 在 L 中... (2) 在 L 中... (3) 在 L 中... (4) 在 L 中...

在 L 中... (1) 在 L 中... (2) 在 L 中... (3) 在 L 中... (4) 在 L 中...

在 L 中... (1) 在 L 中... (2) 在 L 中... (3) 在 L 中... (4) 在 L 中...

在 L 中... (1) 在 L 中... (2) 在 L 中... (3) 在 L 中... (4) 在 L 中...

在 L 中... (1) 在 L 中... (2) 在 L 中... (3) 在 L 中... (4) 在 L 中...



(12) 将名字167.8 K 1.00 组成及 12 $X_c = 0.18$

平衡组成 $X_F, X_B = 0.4$

12. 167.8 K L 在 17.0 18 0.18 E 在 25 0.25 F 在 4

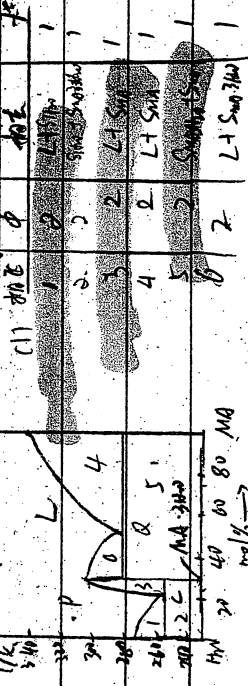
12. 167.8 K L 在 17.0 17 0.17 E 在 25

(13) 4. 在相同 MA 及其混合物和相图 (1) 标明 1-5 相区相态

由左向右依次流动 (T=310 K) 的液体与 MA 所接触并发生反应, 说明此过程

中发生的相变情况: (1) 温度在 17.0 K 以上, 液体在 17.0 K 以下, 说明过程中

发生的相变情况: (1) 在 MA 310 K 以下, 液体在 310 K 以上, 说明过程中



(12) 将名字 280 K 组成相图

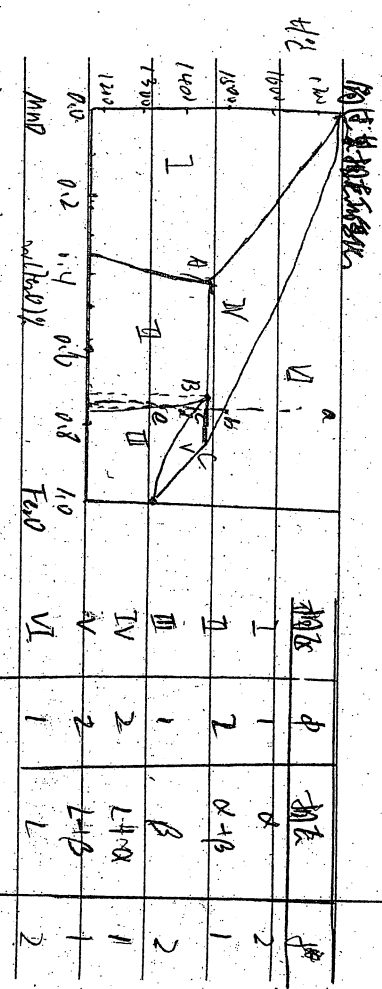
(13)

$S_{100\%}$ L $S_{100\%}$ L $S_{100\%}$ L $S_{100\%}$

$S_{100\%}$ L $S_{100\%}$ L $S_{100\%}$ L $S_{100\%}$

(14) 5. MnO , FeO 二组份相图如图 11 所示。试指出各区域相态及三相平衡反应和相态变化。

与 $Fe-FeO$ 为 74% 的相图类似。由 1650℃ 降温至 1100℃ 时，发生相变。



(2)

15. $Fe-FeO$ 相图如图 11 所示。试指出各区域相态及三相平衡反应和相态变化。

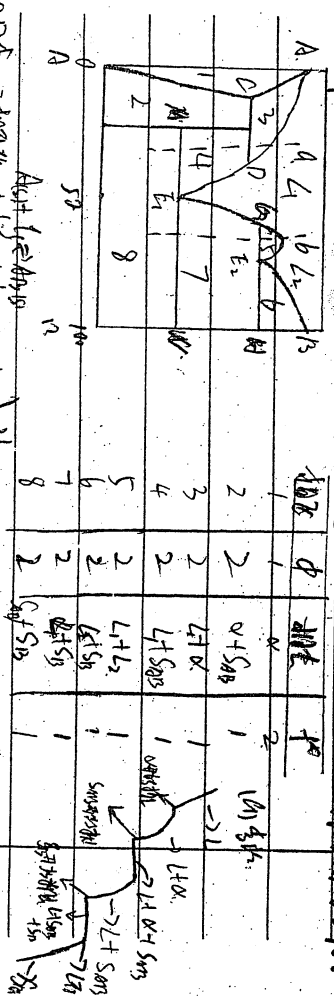
与 $Fe-FeO$ 为 74% 的相图类似。由 1650℃ 降温至 1100℃ 时，发生相变。

冷却过程！

冷却过程！

(15) 6. $Fe-FeO$ 二组份相图如图 11 所示。试指出各区域相态及三相平衡反应和相态变化。

冷却过程！



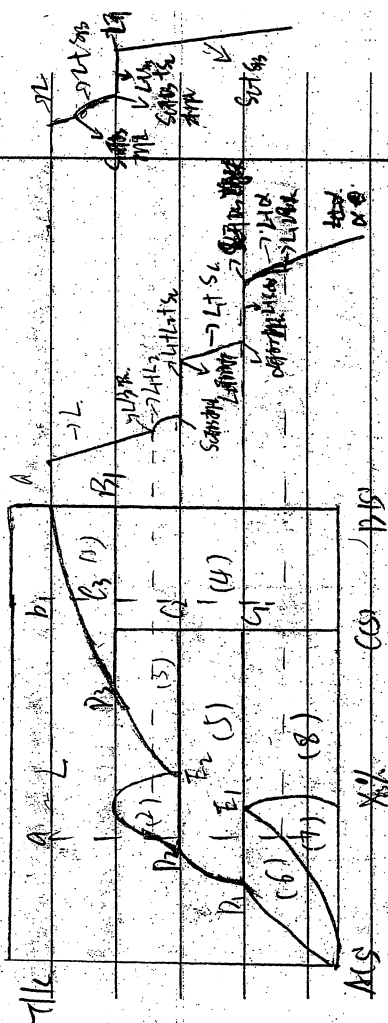
冷却过程！

冷却过程！

(06) 7 路A线之乘客及司机均如下所示:

1. 你出国时 应和谁 ^{商量} 一下。

3. 测定 0.6 个值的平均数, 并求出全部测定值的平均值。



序号	中	数据	单位
1	2	2150	1
2	2	2150	1
3	2	2150	1
4	2	2150	1
5	2	2150	1
6	2	2150	1
7	1	0	2
8	2	2150	1

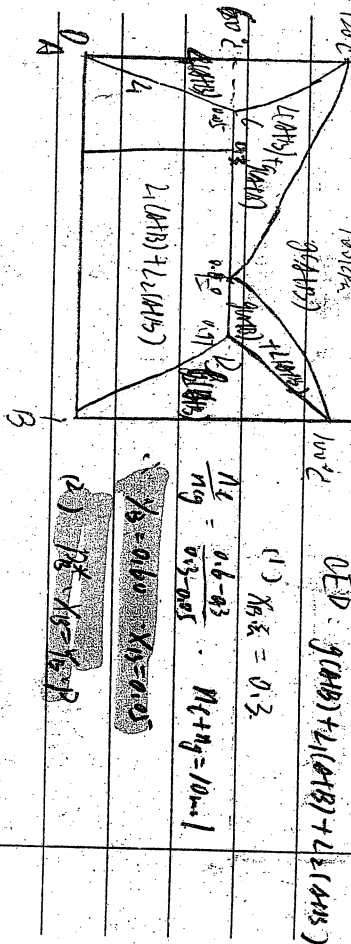
(10) 8. ASB 100% and 100% are the same. $CE = 100\%$ (100%)

$X_{0.6} = 0.65$ $X_{0.6} = 0.65$ $X_{0.6} = 0.65$ $X_{0.6} = 0.65$ $X_{0.6} = 0.65$

100% and 100% are the same. $CE = 100\%$ (100%)

100% and 100% are the same. $CE = 100\%$ (100%)

100% and 100% are the same. $CE = 100\%$ (100%)





高联教育集团
GAOLIAN EDUCATION

考研，是两分计划、三分辅导、五分执行。执行力是考研成功乃至人生成功的关键。提升执行力，自我约束是前提，同时还要注意细节。

走自己的路，不要太注意别人的评价，正常人受到的评价总是有褒有贬。人越优秀，褒的人多，贬的人也会多，不能因为别人的评价而不敢奋斗，也不能因为优秀就不允许别人贬低。

—— 高联执行校长 周勇

济南总部地址：山东省济南市山大南路 29-1 号山大鲁能科技大厦 B 座 2 层
考研成功热线：0531-88924849/88922202/88925333



高联教育集团
GAOLIAN EDUCATION