



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

有机化学、分析化学、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 物理化学笔记

页 数 51 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

目录

第一章:

化学热力学

第二章:

多组分系统热力学及在溶液中的应用

第三章:

相平衡

第四章:

化学平衡

第五章:

电化学

第六章:

化学动力学

第七章:

界面现象

第八章:

胶体与高分子溶液

§1.1 化学热力学基础

§1.1.1 化学反应的研究方法内容

化学热力学: 化学反应的方向与限度——可能性 (必要条件)

化学动力学: 化学反应速率与机理——现实性 (充分条件)

物质结构: 化合物结构与性能的关系——本质 (内在条件)

§1.1.2 化学热力学

1) 基础: 热力学四大定律

2) 对象: 大量质点组成的宏观体系

3) 特点: 宏观状态之间的关系, 不涉及中间过程

4) 核心: 状态函数, 可逆条件

§1.2 热力学第一定律

一个定律, 两个函数, 三个应用, 四个关系式

§1.2.1 一个定律

能量守恒定律, 应用于热力学能 (内能)

§1.2.2 两个函数

1) 状态函数: 状态的单值函数; 变化值与路径无关. $\Delta X = \int_{X_1}^{X_2} dx$
 eg: U , 基本状态函数, 系统内部能量的总和. $= X_2 - X_1$

H , 导出状态函数, 无明确物理意义.

2) 过程函数: 变化值与路径相关.

eg: Q , 体系由温度差而传递的能量.

吸热: "+", 放热: "-"

W , 除热以外的其他能量传递形式, 可分为体积功 (W_e) 和非体积功 (W_f).

体系对环境做功: "-"

环境对体系做功: "+"

$$W_e = - \int_{V_1}^{V_2} p_e dV, \quad \delta W_e = - p_e dV$$

3) 可逆过程:

① 内外环境性质相差无限小

② 准平衡过程 (变化时间无限长, 变化量无限小)

③ 体系对环境做最大功, 环境对体系做最小功 (等温可逆膨胀)

§1.2.3 四个表达式

1) 热力学第一表达式: $\Delta U = Q + W$, $dU = \delta Q + \delta W$

条件: 封闭体系, 一切过程

2) 热力学第一定律推论: $\int \delta Q_p = \Delta H$, 条件: 封闭体系, $W_p = 0$, 恒压
 $Q_v = \Delta U$ 条件: 封闭体系, $W_p = 0$, 恒容

3) 热容: 一定量物质升高单位热力学温度所吸收的热量

$$\bar{C} = \frac{Q}{dT}$$

$$C = \frac{\delta Q}{dT} \Rightarrow \begin{cases} C_v = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v, & C_{v,m} = \frac{C_v}{n} \\ C_p = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p, & C_{p,m} = \frac{C_p}{n} \end{cases}$$

$$\Delta U = Q_v = \int_{T_1}^{T_2} C_v dT$$

$$\Delta H = Q_p = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$$

C_p 与 C_v 的关系:

① 一般关系式 $C_p - C_v = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p \right] \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$

② 凝聚态: $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \approx 0$, $C_p \approx C_v$

③ 理想气体: $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$, $V = \frac{nRT}{p}$

$$C_p - C_v = nR, \quad C_{p,m} - C_{v,m} = R$$

单原子分子: $C_{p,m} = \frac{5}{2}R$, $C_{v,m} = \frac{3}{2}R$

双原子分子: $C_{p,m} = \frac{7}{2}R$, $C_{v,m} = \frac{5}{2}R$

§1.2.4 三个应用

1) 理想气体

① 恒温过程: $\Delta U = \Delta H = 0$ (可逆过程)

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} p dv = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dv = nRT \ln \frac{V_1}{V_2} = nRT \ln \frac{p_2}{p_1}$$

$$Q = -W = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{p_1}{p_2}$$

① 恒容过程: $dv=0$, $w=0$

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} n C_{p,m} dT = n C_{p,m} \Delta T$$

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} n C_{v,m} dT = n C_{v,m} \Delta T = Q_v$$

② 恒压过程: $w = -p \Delta V = -nR \Delta T$

$$\Delta U = n C_{v,m} \Delta T, \quad \Delta H = n C_{p,m} \Delta T$$

③ 绝热过程: $Q=0$, $\Delta U = w$

绝热可逆过程方程: $pV^{\gamma} = k$, $\gamma = C_{p,m}/C_{v,m}$, 热容比

$\Delta U = n C_{v,m} \Delta T = w$, 对理想气体任何过程都适用

$$\Delta H = n C_{p,m} \Delta T$$

$$w = -\int_{V_1}^{V_2} p dV = -\int_{V_1}^{V_2} \frac{k}{V^{\gamma}} dV = \frac{-k}{1-\gamma} \left(V_2^{1-\gamma} - V_1^{1-\gamma} \right)$$

$$= \frac{p_1 V_1 - p_2 V_2}{\gamma - 1}$$

2) 相变过程 (一般都是恒温恒压)

① 可逆相变: 正常相变点下的相变过程

$$\Delta H = n \Delta_{\text{相变}} H_m = Q$$

$$w = -p \Delta V = \begin{cases} \text{凝聚体系: } = 0 \\ \text{气相体系: } = \pm nRT \end{cases}$$

② 不可逆相变 (设计可逆过程)

$$T_1 \rightarrow T_{\text{相}} \rightarrow T_2$$

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_{\text{相}}} n C_{p,1,m} dT + n \Delta_{\text{相变}} H_m + \int_{T_{\text{相}}}^{T_2} n C_{p,2,m} dT$$

$$w = -p \Delta V, \quad \Delta U = Q + w$$

3) 化学反应过程 — 热化学

① 盖斯定律: 一个化学反应在给定条件下, 恒T恒V或恒T恒P,

$w_f=0$, 不管化学反应分几步完成, 热效应相同。

生成热: 计算无机物 $\Delta_f H_m^\ominus(298K) = \sum \nu_B \Delta_f H_m^\ominus(B, \beta, 298K)$

燃烧热: ... 有机物: $\Delta_c H_m^\ominus(298K) = -\sum \nu_B \Delta_c H_m^\ominus(B, \beta, 298K)$

利用 Hess 定律计算某一T下的反应热。

② 等压热效应与等容热效应关系: $Q_p = Q_v + p\Delta n$ (Δn 为反应前后气体的物质的量变化)

$$\Delta H = \Delta_r U + \Delta n RT$$

③ 标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus(B, \text{相态}, T)$: 标准下, 最稳定单质生成单位量物质 B 的焓变。

(半书) $\Delta_f H_m^\ominus(298K) = \sum_B \nu_B \Delta_f H_m^\ominus(B, \text{相态}, 298K)$

④ 基尔霍夫定律: 计算不同温度下的反应热。

$$\left[\frac{\Delta_r H_m^\ominus}{\Delta T} \right]_p = \sum_B \nu_B C_{p,m}(B)$$

$$\Delta_r H_m^\ominus(T_2) = \Delta_r H_m^\ominus(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \sum_B \nu_B C_{p,m}(B) dT$$

§1.3 热力学第二定律

一个不等式, 两个判据, 三个应用, 四个关系式

§1.3.1 一个不等式: 克劳修斯不等式

$$\Delta S_{A-B} \geq \sum_A \frac{\delta Q}{T_{sur}}, \quad dS \geq \frac{\delta Q}{T_{sur}}$$

"=" 为可逆过程, ">" 为不可逆过程

在可逆过程中, T_{sur} 与体系温度相等。

§1.3.2 两个判据:

1) 熵判据: 熵增加原理: 一个隔离系统(绝热系统)的熵不减少。

$$\Delta S_{iso} \geq 0. \quad (">" \text{自发过程}; "=" \text{可逆过程})$$

判断条件: 隔离系统; 一切过程。

应用性: 困难, 解决方法: $dS_{iso} = dS_{sys} + dS_{sur} \geq 0$

将环境与系统包括在一起当作一个隔离系统。

2) G 判据: $dG_{T,p} \leq 0$ ("=" 可逆; "<" 自发)

应用条件: ① 封闭系统, $W_f = 0$; ② 恒压恒温

§1.3.3 三个应用: 理想气体, 相变过程, 化学反应

1) 理想气体:

$$\text{① 恒温过程: } dU = 0, \quad \delta Q_r = -\delta W_r = p dV.$$

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\delta Q_R}{T} dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nR}{V} dV = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nR \ln \frac{P_1}{P_2}$$

$$dG = dH - Tds - SdT = -Pds. \quad \Delta G = -T \cdot \Delta S = nRT \ln \frac{V_1}{V_2} = W$$

$$dA = dH - Tds - SdT = dG. \quad \Delta A = \Delta G = nRT \ln \frac{V_1}{V_2}$$

② 恒容.

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_{V,m}}{T} dT = nC_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$\Delta G = \Delta H - \Delta(TS) = nC_{V,m} \Delta T - \Delta(TS)$$

$$\Delta A = \Delta U - \Delta(TS) = nC_{V,m} \Delta T - \Delta(TS)$$

★ 注意: $\Delta(TS) = T_2 S_2 - T_1 S_1 \neq T \Delta S + S \Delta T$. $d(TS) = Tds + SdT$.

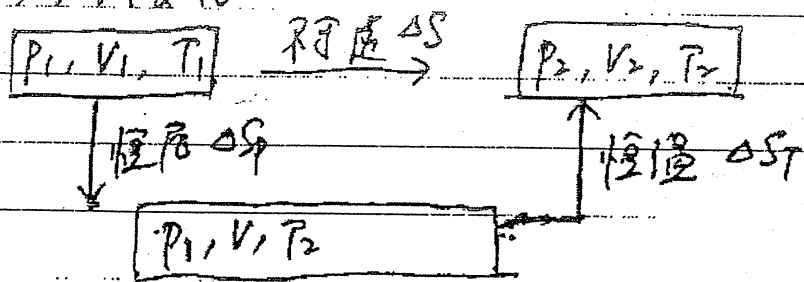
③ 恒压.

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_{p,m}}{T} dT = nC_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$\Delta G = \Delta H - \Delta(TS) = nC_{p,m} \Delta T - \Delta(TS)$$

$$\Delta A = \Delta U - \Delta(TS) = nC_{V,m} \Delta T - \Delta(TS)$$

④ T, P, V 均变化



$$\Delta S = nC_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{P_1}{P_2}$$

⑤ 绝热过程:

$$\delta Q_R = 0, \Delta S = 0.$$

$$\Delta G = nC_{p,m} \Delta T = \Delta S \Delta T$$

$$\Delta A = nC_{V,m} \Delta T = S \Delta T$$

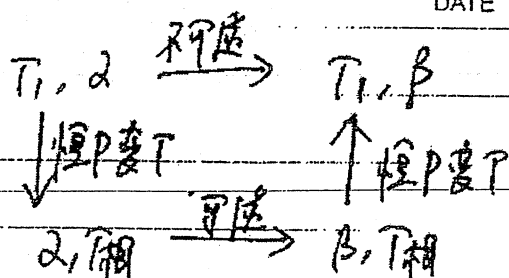
2) 相变过程:

① 可逆相变: $\Delta S = \frac{n \Delta_{\text{相}} H_m}{T}$

$$\Delta A = -P \Delta V = W. \quad \Delta G = 0$$

5

② 不可逆相变



$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_{\text{相}}} \frac{\Delta C_{p,m}(\alpha)}{T} dT + \frac{n \Delta_{\text{相}} H_m}{T_{\text{相}}} + \int_{T_{\text{相}}}^{T_1} \frac{\Delta C_{p,m}(\beta)}{T} dT$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

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

3) 化学熵

热力学第三定律: 在 0K 时, 任何完整晶体的 $S=0$.

$$S_B(0K) = 0$$

$$\Delta_r S_m^\ominus(298K) = \sum_B \nu_B S_m^\ominus(B, 298K)$$

$$\Delta_r S_m^\ominus(T) = \Delta_r S_m^\ominus(298K) + \int_{298K}^T \sum_B \frac{\nu_B C_{p,m}(B)}{T} dT$$

4) 四个关系式

① 基本定义式: $H = U + pV$

$$G = A + pV$$

② 基本关系式: (4个, 特征变量)

$$U(S, V): dU = Tds - pdv$$

$$H(S, p): dH = Tds + vdp$$

$$A(T, V): dA = -sdT - pdv$$

$$G(T, p): dG = -sdT + vdp$$

③ 对应关系式 (8个)

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p$$

$$V = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T$$

$$S = - \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_V = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p$$

$$p = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_T$$

④ Maxwell 关系式 (12个)

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_V$$

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

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$$

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

6

一、填空题 (2')

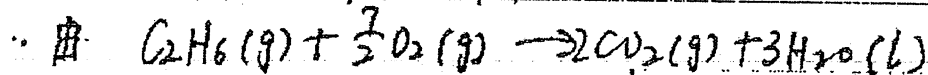
06 年:

Gib

1. 在 25°C 的标准下, $\Delta_c H_m^\ominus - \Delta_c U_m^\ominus =$

分析: 本题考查了等压热效应与等容热效应的关系。

$$\Delta_r H = \Delta_r U + RT \Delta n.$$



$$\text{可得: } \Delta_c H_m^\ominus - \Delta_c U_m^\ominus = -\frac{5}{2} RT \quad (T = 298.15 K)$$

2. 任一不做非体积功的化学反应的 $\left(\frac{\partial \Delta_r S_m}{\partial T}\right)_p = 0$ 的条件是:

分析: 本题考查了定义式:

$$\Delta_r S_m = \Delta_r S_m(298.15 K) + \int_{298.15}^T \frac{\sum \nu_B C_{p,m}}{T} dT.$$

$$\therefore \left(\frac{\partial \Delta_r S_m}{\partial T}\right)_p = \frac{\sum \nu_B C_{p,m}}{T}, \quad \therefore \text{答案为: } \sum \nu_B C_{p,m}/T = 0.$$

3. 恒焓恒压, $W_f = 0$ 的封闭系统中, 热力学函数 _____ 的变化为 _____ 时系统达到平衡。分析: 本题考查了热力学函数的特征变量, S, p 为热力学函数 H 的特征变量, 由 $dH = Tds + vdp$ 得 $dH = 0$ 时平衡, 可得答案。4. 298 K 时气相反应 $CO(g) + \frac{1}{2} O_2(g) = CO_2(g)$, 则该反应的 $\Delta_r G_m$ $\Delta_r A_m$

分析: 本题考查的是热力学函数的定义及等压热效应和等容热效应的关系。

$$\text{用 } \Delta_r G_m = \Delta_r H_m - T \Delta_r S_m$$

$$\Delta_r A_m = \Delta_r U_m - T \Delta_r S_m$$

$$\text{由 } \Delta_r H_m = \Delta_r U_m + RT \Delta n, \quad \Delta n = -\frac{1}{2}$$

$$\therefore \Delta_r G_m < \Delta_r A_m$$

5. 27°C, p^\ominus 时, 某氧化反应在一般容器中进行, 放热 6 kJ; 在同样条件下, 若通过可逆电池进行该反应, 则吸热 6 kJ, 该化学反应的 $\Delta_r S$ 应为:分析: 本题考查了熵变的计算, 即 $\Delta_r S = \frac{\Delta_r Q}{T}$

∵ 在可逆电池中进行的反应是可逆反应, ∴ $Q_R = 6 \text{ kJ}$. 在一般容器中进行的反应是不可逆反应.

$$Q_{rS} = \frac{Q_R}{T} = \frac{6 \text{ kJ}}{300 \text{ K}}$$

7. 年:

1. 在一绝热刚性容器中进行的某一反应, 则该体系的热焓变化为:

分析: 本题考查了热力学第一定律以及焓的定义.

∵ 在绝热刚性容器中, $Q=0$, $W=0 \Rightarrow \Delta U=0$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) = P_2V_2 - P_1V_1 = \Delta P \cdot V.$$

2. 300 K 时, 0.125 mol 正庚烷 (液体) 在弹式量热计中完全燃烧,

放热 602 kJ, 反应 $C_7H_{16}(l) + 11O_2(g) = 7CO_2(g) + 8H_2O(l)$ 的 $\Delta_r H_m =$

分析: 本题考查了等压与等容热效应及燃烧焓之间的关系.

$$1 \text{ mol 正庚烷 燃烧: } \Delta_r U_m = \frac{-602 \text{ kJ}}{0.125 \text{ mol}} = -4816 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H_m = \Delta_r U_m + RT \cdot \Delta n$$

$$= -4816 + (7-11) \cdot RT = -4826 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

3. 10 mol 单原子分子理想气体的 $(\partial H / \partial T)_V =$ J $\cdot K^{-1}$

分析: 本题考查了 H 的定义及单原子分子的 $C_{V,m}$

$$\therefore \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + \left[\frac{\partial (PV)}{\partial T} \right]_V$$

$$= C_V + \left[\frac{\partial (nRT)}{\partial T} \right]_V$$

$$\text{引伸: } \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = ?$$

$$= C_V + nR$$

$$= 10 \times \frac{3}{2} R + 10 \cdot R = 207.85$$

4. 1 mol 单原子分子理想气体, 从 $P_1 = 202650 \text{ Pa}$, $T_1 = 273 \text{ K}$, 在 $P/T = \text{const}$ 的条件下加热, 使压力增加到 $P_2 = 405300 \text{ Pa}$, 则 $W_e =$

分析: 本题考查的是理想气体状态方程 $PV = nRT$ 及体积功定义.

$$\text{用 } PV = nRT, \Rightarrow V = \frac{nRT}{P} = \text{常数}, dV = 0$$

$$\text{则 } W_e = -\int P dV = 0.$$

$$\therefore W_e = 0.$$

08年:

1. 某化学反应在等温等压 (298.2K, 101.3 kPa) 进行时, 放热 40 kJ; 若使反应通过可逆电池进行, 吸热 4 kJ, 则系统可能做最大功为 ____ kJ.

分析: 本题考查了热力学第一定律及 ΔG 与 $W_{f, \max}$ 之间的关系.

解答: 在等温等压可逆条件下, $\Delta G = W_{f, \max}$.

$$\text{由 } \Delta U = Q + W = -40 \text{ kJ} + 0 = 40 \text{ kJ} + W_{f, \max}$$

$$\text{则 } W_{f, \max} = -40 \text{ kJ}.$$

2. 下列公式的适用范围为:

(a) $\Delta S = nR \ln p_1/p_2 + C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$: 理想气体, 经任何过程由 p_1, V_1, T_1 到 p_2, V_2, T_2

(b) $\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{RT^2}$: 理想气体, 凝聚相物质体积可忽略.
(相变一章)

3. $n \text{ mol}$ 某气体在恒容下, 由 T_1 加热到 T_2 , 熵变为 ΔS_1 ; 相同量的气体在恒压下由 T_1 加热到 T_2 , 其熵变为 ΔS_2 , 则 ΔS_1 与 ΔS_2 关系为:

分析: 本题考查的是等容等压加热过程及熵定义.

$$\Delta S_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{n C_{v,m} dT}{T}, \quad \Delta S_2 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{n C_{p,m} dT}{T}$$

$$\because C_{p,m} > C_{v,m}, \therefore \Delta S_1 < \Delta S_2.$$

09年:

二. 选择题 (2'/题)

06年:

下列过程中, 熵值不变的有: B, C.

A: 可逆过程, B: 可逆绝热过程, C: 不可逆循环, D: 绝热不可逆

分析: 循环过程中 $\Delta S = 0$, 考查了熵是状态函数这一概念.A, 可逆过程: $\Delta S = \frac{Q_R}{T}$, D, 绝热不可逆 $\Delta S > 0$.

07年:

1. 在实验室电解水, 水分解为 H_2 与 O_2 的过程中是 —

A. 自发性不可逆 B. 自发性可逆 C. 非自发性可逆 D. 非自发性不可逆.

分析: 本题考查了自发性过程的判断 ΔG .因 $H_2 + O_2 \rightarrow H_2O$ 为 $\Delta G < 0$ 自发性过程, 则其逆过程相反, 为不可逆非自发性过程.2. 1 mol 理想气体 $N_2(g)$, 温度为 T , 若经绝热可逆压缩, 系统压力由 p 增至 $3p$, 则下列结论正确的是 (A).A. $\Delta S = 0$, $\Delta S_{环} = 0$. B. $\Delta S > 0$, $\Delta S_{环} = 0$. C. $\Delta S = 0$, $\Delta S_{环} > 0$. D. $\Delta S < 0$, $\Delta S_{环} = 0$.分析: 本题考查了绝热可逆循环中 $\Delta S = 0$ 则 S 为状态函数

所以选 A.

10

08年:

1个大气压下, $C(\text{石墨}) + O_2(g) = CO_2(g)$ 的反应热为 $\Delta_r H_m^\ominus$, 下列说法错误的是

- A. $\Delta_r H_m^\ominus$ 就是 $CO_2(g)$ 的生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus$. B. $\Delta_r H_m^\ominus$ 是 C 的燃烧焓.
C. $\Delta_r H_m^\ominus = \Delta_c U_m^\ominus$ D. $\Delta_r H_m^\ominus > \Delta_r U_m^\ominus$

分析: 本题考查了标准摩尔生成焓和标准摩尔燃烧焓的概念及等压热效应与等容热效应的关系.

$$\Delta_r H_m^\ominus = \Delta_r U_m^\ominus + \Delta n RT \quad (\Delta n = 0) = \Delta_r U_m^\ominus$$

由此判断 D 项错误.

09年:

三. 简答题 (4'/1道)

06年:

化学反应能够正向进行的判断是 $\Delta_r G < 0$, 所以凡 $\Delta_r G < 0$ 的反应在外界无影响下能够反应完全, 判断这句话是否正确, 并说明原因.

答: 这句话不正确. $\Delta_r G = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln Q$, 是因初始反应物与最终生成物计算取, 但在反应过程中, 由于混合物的存在, 系统吉布斯自由能降低, 反应达到一定程度即平衡了.

07年:

1. $1 \text{ mol } 373.15 \text{ K}, 101.325 \text{ kPa}$ 的 $H_2O(l)$, 向真空蒸发成 $1 \text{ mol } 373.15 \text{ K}, 101.325 \text{ kPa}$ 的 $H_2O(g)$, 此过程的 ΔG 是否为零, 过程是否可逆?

答: $\Delta G = 0$, 因此为此过程为在相变点进行的相变, 在等温可逆相

变始终态相同, 所以 $\Delta G = 0$.

该过程不可逆, $\therefore W = 0$. $\therefore \Delta U = Q$, $\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) > Q$

$$S_{\text{iso}} = S_{\text{ur}} + S_{\text{sys}} = \frac{\Delta H}{T} + \frac{-Q}{T} > 0. \therefore \text{此过程不可逆.}$$

08年:

四. 计算题

06年: 16分

1mol 氮气由始态 273K, p^θ 经历以下可逆变化至终态: (1) 恒容下压力加倍;
 (2) 绝热可逆膨胀至压力减半. 假设氮气为理想气体, 试计算 $Q, W, \Delta U, \Delta H, \Delta S, \Delta G, \Delta A$ (已知 273K, p^θ 下该气体摩尔熵为 $100 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)

解: (1). 恒容条件下 $\Delta V = 0, W = 0$.

由 $pV = nRT$ 知: V 恒定时 $\frac{p}{T} = k$.

$$\therefore \frac{p^\theta}{273\text{K}} = \frac{2p^\theta}{T_2}, \quad T_2 = 2 \times 273 = 546\text{K}.$$

$$\therefore \Delta U = Q = nC_{V,m}\Delta T = 3404.6\text{ J} \quad C_{V,m} = \frac{3}{2}R.$$

$$\Delta H = nC_{p,m}\Delta T = 5674.3\text{ J} \quad C_{p,m} = \frac{5}{2}R.$$

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_{V,m}dT}{T} = nC_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1} = 8.64 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$S_1 = 100.1 = 100 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}, \quad S_2 = S_1 + \Delta S = 108.64 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}.$$

$$\Delta G = \Delta H - \Delta(TS) = \Delta H - (T_2S_2 - T_1S_1)$$

$$= -26.3 \text{ kJ}.$$

$$\Delta A = \Delta U - \Delta(TS) = \Delta U - (T_2S_2 - T_1S_1)$$

$$= -28.6 \text{ kJ}.$$

(2) 绝热可逆膨胀, $Q = 0, \Delta S = 0$.

由过程方程: $T^r p^{1/r} = k, \quad r = C_{p,m}/C_{V,m} = \frac{5}{3}$

$$T_1^r \cdot p_1^{1-r} = T_2^r \cdot p_2^{1-r} \Rightarrow T_2 = 2^{\frac{1-r}{r}} T_1 = 206.9\text{ K}.$$

$$\Delta U = W = nC_{V,m}\Delta T = -824.3\text{ J}$$

$$\Delta H = nC_{p,m}\Delta T = -1373.9\text{ J}.$$

$$\Delta G = \Delta H - S\Delta T = 5236.1\text{ J}$$

$$\Delta A = \Delta U - S\Delta T = 5785.7\text{ J}.$$

07年: 18分

在 273K, 10 dm^3 , $3 \times 100 \text{ kPa}$ 的氧化, 反抗恒外压 100 kPa 进行绝热不可逆膨胀, 求该过程 $Q, W, \Delta U, \Delta H, \Delta S, \Delta G$ 及 ΔA , 并指出判断过程性质所用判据. 已知 O_2 在 273K 的摩尔熵为 $205 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, 设其为理想气体.

13

$$\text{解: } n(\text{O}_2) = \frac{p_1 V_1}{RT_1} = \frac{2 \times 10^5 \times 10 \times 10^{-3}}{8.314 \times 298} = 1.21 \text{ mol}$$

绝热过程 $Q=0$, $W=\Delta U$

$$\therefore W = -p_e(V_2 - V_1) = \Delta U = n C_{V,m}(T_2 - T_1), C_{V,m} = \frac{5}{2}R$$

$$\text{其中 } p_e = p_2 = 100 \text{ kPa}, \therefore T_2 = 241.26 \text{ K}$$

$$\therefore \Delta U = n C_{V,m}(T_2 - T_1) = -1427 \text{ J}$$

$$\Delta H = n C_{p,m}(T_2 - T_1) = -1997.8 \text{ J}$$

$$\Delta S = nR \ln \frac{p_1}{p_2} + \int_{T_1}^{T_2} \frac{n C_{p,m} dT}{T} = 3.6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$S_1 = 205 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 1.21 \text{ mol} = 248.0 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\therefore S_2 = S_1 + \Delta S = 251.65 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta G = \Delta H - T(\Delta S) = 1120.8 \text{ J}$$

$$\Delta A = \Delta U - T(\Delta S) = 1177.8 \text{ J}$$

判断过程性质所用判据为 S 判据, 在绝热过程中

$\Delta S > 0$ 则为不可逆过程。

08年: 15分

容积为 20 dm^3 的密闭容器中装有 1 mol 的 H_2O 气, 液两相平衡。

已知: 80°C , 100°C 下水的饱和蒸气压为 $p_1 = 47.343 \text{ kPa}$, $p_2 = 101.325 \text{ kPa}$ 。

25°C 水的摩尔蒸发焓 $\Delta_{\text{vap}}H_m(298.15 \text{ K}) = 44.016 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 水和冰蒸汽

在 75°C 和 100°C 两平衡态下摩尔定压热容分别为 $C_{p,m}(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = 75.75 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$,

$C_{p,m}(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 33.76 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。今将系统从 80°C 的平衡态加热到 100°C 的

平衡态, 求过程的热 Q , ΔU , ΔH 及 ΔS 。

$$\text{解: } 80^\circ\text{C}, n_g = \frac{p_1 V}{RT_1} = 0.322 \text{ mol}$$

$$n_l = 1 - 0.322 = 0.678 \text{ mol}$$

$$100^\circ\text{C} \text{ 时}, n_g' = \frac{p_2 V}{RT_2} = 0.653 \text{ mol}$$

$$n_l' = 1 \text{ mol} - 0.653 \text{ mol} = 0.347 \text{ mol}$$

过程中由液 \rightarrow 气的水的物质的量 $\Delta n = n_l - n_l' = 0.331 \text{ mol}$

$$\text{由基尔霍夫定律: } \Delta_{\text{vap}}H_m(373.15 \text{ K}) = \Delta_{\text{vap}}H_m(298.15 \text{ K}) + \int_{298.15}^{373.15} (C_{p,m,g} - C_{p,m,l}) dT$$

$$= 44.016 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(14)

$$\therefore \Delta H = \int_{353.15}^{373.15} n_g C_{p,m,g} dT + \int_{353.15}^{373.15} n_l C_{p,m,l} dT + n V_{ap, H_2O}(373.15) \\ = 14.77 \text{ kJ.}$$

过程中 $dV=0 \Rightarrow w=0$.

$$\Delta = \Delta U = \Delta H + \Delta(PV) = \Delta H + V(P_2 - P_1) = 15.85 \text{ kJ.}$$

ΔS 的计算可设计可逆过程如下

353.15K 0.322 mol $H_2O(g)$ 等压升温 373.15K 0.322 mol $H_2O(g)$

47.343 kPa 0.678 mol $H_2O(l)$ ΔS_1 47.343 kPa 0.678 mol $H_2O(l)$

等温降压 (液体受压强影响不大)
 ΔS_2

373.15K 0.653 mol $H_2O(l)$ 可逆相变 373.15K 0.322 mol $H_2O(g)$

101.325 kPa 0.347 mol $H_2O(l)$ ΔS_3 101.325 kPa 0.678 mol $H_2O(l)$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3$$

$$= \int_{353.15}^{373.15} \frac{n_g C_{p,m,g} dT}{T} + \int_{353.15}^{373.15} \frac{n_l C_{p,m,l} dT}{T} + n_g R \ln \frac{P_1}{P_2} + \frac{n_l \Delta_{vap} H_m}{373.15}$$

$$= 37.64 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

第二章：多组分系统热力学及在溶液中的应用

§2.1 主要概念及公式

一. 偏摩尔量 $x_i = \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j (j \neq i)}$, 为强度性质.

二. 理想溶液: 液态混合物中任一组分在全部浓度范围内都遵从拉乌尔定律.

特点: 形成时没有 V, H, U 的变化, 只有 G, S 的变化.

三. 理想稀溶液: 溶剂符合拉乌尔定律, 溶质符合亨利定律.

特点: 有依数性.

四. 亨利定律: $P_A = P_A^* \gamma_A$ 适用于稀溶液中的溶剂或理想混合溶液.

五. 亨利定律: $P_B = k_{A,B} \gamma_B = k_{C,B} C_B = k_{m,B} m_B$.

六. 理想溶液中任一组分的化学势

$$\begin{aligned}\mu_B(l) &= \mu_B^*(l) + RT \ln x_B \\ &= \mu_B^\theta(l) + RT \ln x_B\end{aligned}$$

七. 理想稀溶液化学势

1. 溶剂: $\mu_A(l) = \mu_A^*(l) + RT \ln x_A$ $x_A \rightarrow 1$ (拉乌尔定律)

2. 溶质: $\mu_B(l) = \mu_B^*(l) + RT \ln x_B$ (亨利定律)

八. 稀溶液的依数性: 与溶质数目有关与其本性无关.

1. 蒸气压下降: $\Delta P_A / P_A^* = \frac{P_A^* - P_A}{P_A^*} = 1 - x_A = x_B$ (二元组)

2. 凝固点降低.

$$\begin{aligned}\Delta T_f &= k_f m_B \\ k_f &= \frac{R(T_f^*)^2 \cdot M_A}{\Delta_{\text{fus}} H_{m,A}}\end{aligned}$$

3. 沸点升高.

$$\begin{aligned}\Delta T_b &= k_b m_B \\ k_b &= \frac{(RT_b^*)^2 \cdot M_A}{\Delta_{\text{vap}} H_{m,A}}\end{aligned}$$

九. 渗透压 $\Pi = C_B RT$

十. 实际溶液中组分的化学势

$$\mu_A(l) = \mu_A^*(l) + RT \ln a_B$$

$$\mu_B(l) = \mu_B^*(l) + RT \ln x_B + RT \ln \gamma_B \quad x_B = \gamma_B \cdot x_B$$

5.2.2. 真题解析

一. 填空题 (2').

06年:

1. 比较和溶液中溶剂的化学势与纯溶剂的化学势高低.

分析: 本题考察了恒 P 下化学势的比较.

$$\text{溶剂的化学势 } \mu_A(T, p) = \mu_A^*(T, p_A^*) + RT \ln x_A < \mu_A^*(T, p_A^*)$$

\therefore 纯溶剂的化学势 > 溶液中溶剂的化学势.

2. 25°C 时, 0.1 mol·kg⁻¹ 糖水渗透压为 π_1 , 0.1 mol·kg⁻¹ 食盐水渗透压为 π_2 , 则 π_1 与 π_2 的关系为 $\pi_1 < \pi_2$.

分析: 渗透压 $\pi V = nRT$, 相同体积食盐水中 NaCl 变为 Na^+ , Cl^- , 因此粒子数目较糖水中多, $\therefore \pi_1 < \pi_2$.

07年:

设水的化学势为 $\mu^*(l)$, 冰的化学势为 $\mu^*(s)$, 在 101.325 kPa 及 -5°C 条件下, 两者的化学势为 $\mu^*(s) < \mu^*(l)$.

分析: 101.325 kPa, -5°C 下, 过冷水易结冰, 因此 $\mu^*(s) < \mu^*(l)$.

08年:

1. 沸点升高, 说明在溶剂中加入非挥发性溶质后, 该溶剂的化学势比未加溶质前低.

分析: 本题考查了溶剂的化学势的表达式.

$$\text{解答: } \ln X_A = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{R} \left(\frac{1}{T_b^*} - \frac{1}{T_b} \right)$$

$$\text{沸点升高, } T_b > T_b^*, X_A < 1.$$

$$\text{溶液中 } \mu_A = \mu_A^*(T, P_A^*) + RT \ln a_A < \mu_A^*(T, P_A^*)$$

2. 在 298 K 时, 液体 A 的 $P_A^* = 5 \times 10^4 \text{ Pa}$, 液体 B 的 $P_B^* = 6 \times 10^4 \text{ Pa}$. 假设两液体能形成理想液态混合物, 当达到气液平衡后, 液相中组分的 $x_A = 0.4$, 则在气相中 B 的摩尔分数 $y_B =$

分析: 本题考查了拉乌尔定律:

$$\text{解答: } P_{\text{总}} = P_A^* \cdot x_A + P_B^* (1 - x_A)$$

$$= 5.6 \times 10^4 \text{ Pa}, \quad y_B = \frac{P_B}{P_{\text{总}}} = 0.6$$

二、选择题 (2'/1)

06年:

1. 重结晶过程中, 析出的 NaCl 固体比在母液中的 NaCl 的电量 B.

A. 高 B. 低 C. 相等 D. 不可比较.

分析: 物质比化学势高的相流入低相, NaCl 从母液中析出, 因此

析出的 NaCl 比母液中的 NaCl 的电量低.

2. 下列各量中, BC 中偏摩尔量, AD 为化学势.

A. $(\frac{\partial G}{\partial n_i})_{T, V, n_j}$ B. $(\frac{\partial A}{\partial n_i})_{T, p, n_j}$ C. $(\frac{\partial U}{\partial n_i})_{T, p, n_j}$ D. $(\frac{\partial A}{\partial n_i})_{T, V, n_j}$

分析: 偏摩尔量下标为 T, p. 化学势的下标为 摩尔熵时以焓为变量.

07年:

在 101.325 kPa 压力下, 将蔗糖在水的稀溶液缓慢降温, 首先析出的是纯水, 加入蔗糖将会出现沸点 A.

(A). 升高 B. 降低 C. 不变 D. 无规律

分析: 稀溶液依数性, 加入非挥发性溶质沸点 \uparrow .

三. 简答题 (4').

07年:

298K 时, 纯水的饱和蒸气压为 3.17 kPa, 水溶液中水蒸气与空气的平衡分压是 2.733 kPa. 若选 298K 与 0.133 kPa 水蒸气达平衡时的假想纯水作标准态, 溶液中水的活度为多少?

$$\begin{aligned} \mu_A &= \mu^{\circ}(T) + RT \ln \frac{p_A}{p^{\circ}} + RT \ln \alpha_A \\ &= \mu^{\circ}(T) + RT \ln \frac{0.133}{p^{\circ}} + RT \ln (\frac{p_A}{0.133} \cdot \alpha_A) \end{aligned}$$

其中 $\mu^{\circ}(T) + RT \ln \frac{0.133}{p^{\circ}}$ 为 298K 下与 0.133 kPa 水蒸气达平衡时的假想纯水的标准态. 解得 $\alpha_A = 20.55$.

08年:

冻梨放入冰水, 表面结冰, 里面解冻, 试解释.

分析: 本题考查依数性.

答: 冰水温度较冻梨高, 使冻梨解冻. 冻梨含糖分, 故其凝固点低于冰点. 冻梨内部解冻, 解冻过程吸热, 使冻梨表面温度略低于冰点, 所以会结冰.

四. 计算题 (12')

06 (12')

35.17°C 时, 纯 CH_3COCH_3 (A) 和 CHCl_3 (B) 的饱和蒸气压分别为 45.93 kPa 和 39.08 kPa, 两者组成的溶液摩尔分数为 $x_B = 0.5143$ 时, 测得

A的分压为18.0 kPa, B为15.71 kPa.

(1). 以纯液体为参考态, 求A, B的活度及活度系数.

(2). 求B的亨利系数 $k_{H,B} = 19.78$ kPa. 设B为溶质, 服从亨利定律, 求B的活度及活度系数.

解: (1). 由拉乌尔定律: $P_A = P_A^* \cdot \alpha_A$, $P_B = P_B^* \cdot \alpha_B$.

$$\therefore \alpha_A = \frac{P_A}{P_A^*} = 0.3919, \quad \alpha_B = \frac{P_B}{P_B^*} = 0.4020.$$

$$\gamma_A = \alpha_A / \delta_A = 0.8065, \quad \gamma_B = \alpha_B / \delta_B = 0.7816, 15.71$$

(2). 由亨利定律得: $P_B = k_{H,B} \cdot \alpha_B'$.

$$\Rightarrow \alpha_B' = \frac{P_B}{k_{H,B}} = 0.7915$$

$$\gamma_B' = \alpha_B' / \delta_B = 1.5507$$

07 (12').

313.2 K时, 若将 1 mol 的 A(l) 和 2 mol 的 B(l) 的混合物放在真空器中.

(1). 求起始蒸气的压力与组成; (2) 若此器有一可移动的活塞, 可让液相在恒压时蒸发, 只剩最后一滴液体时, 用液体组成的组成与蒸气压. 已知 313.2 K 时, $P_A^* = 106.9$ kPa, $P_B^* = 33.59$ kPa.

解: (1). $P_A = P_A^* \cdot \delta_A = 35.63$ kPa, $P_B = P_B^* \cdot \delta_B = 22.39$ kPa.

$$P_{\text{总}} = P_A + P_B = 58.02 \text{ kPa}.$$

$$y_A = \frac{P_A}{P_{\text{总}}} = 0.61, \quad y_B = 0.39.$$

(2). 只剩最后一滴液体时, $y_A = \frac{1}{3}, \quad y_B = \frac{2}{3}.$

$$y_A = \frac{P_A}{P_{\text{总}}} = \frac{P_A^* \cdot \delta_A}{P_{\text{总}}} \quad (1) \quad y_B = \frac{P_B^* \cdot \delta_B}{P_{\text{总}}} = \frac{2}{3} \quad (2)$$

$$(1) : (2) \text{ 得: } \frac{P_A^* \cdot \delta_A}{P_B^* \cdot \delta_B} = \frac{1}{2}, \quad \delta_A + \delta_B = 1.$$

$$\text{解得: } \delta_A = 0.136, \quad \delta_B = 0.864.$$

$$P_{\text{总}} = 43.56 \text{ kPa}.$$

08年 (13').

293 K, 氨水 A (NH_3 与 H_2O 的物质的量比为 1:2.5) 和氨水 B (NH_3 与 H_2O 的物质的量比为 1:2.1) 上部的 NH_3 的蒸气压分别为 10.67 和 3.60 kPa.

计算: (1). 从大量 A 中移出 1 mol NH_3 到大量 B 中 NH_3 的 $\Delta_r G_m$?

(2). 若将标准大气压下的 1 mol NH_3 溶解在大量 B 中 NH_3 的 $\Delta_r G_m$?

解: 设氨水 A 中 NH_3 为 n mol, H_2O 为 $35n$ mol;

B 中 NH_3 为 m mol, H_2O 为 $21m$ mol.

$$\begin{aligned} \Delta_r G_m &= [(m+1)(\mu_B^* + RT \ln x_B') + 21m(\mu_A^* + RT \ln x_A') + (n-1)(\mu_B^* + RT \ln x_B) + 35n(\mu_A^* + RT \ln x_A)] \\ &\quad - [m(\mu_B^* + RT \ln x_B') + 21m(\mu_A^* + RT \ln x_A') + n(\mu_B^* + RT \ln x_B) + 35n(\mu_A^* + RT \ln x_A)] \\ &= RT \ln x_B' - RT \ln x_B = 3321.0 \text{ J} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 2) \Delta_r G_m &= [21m(\mu_A^* + RT \ln x_A') + (m+1)(\mu_B^* + RT \ln x_B') - [\mu_B^* + 21m(\mu_A^* + RT \ln x_A') + m(\mu_B^* + RT \ln x_B)]] \\ &= RT \ln x_B' = -753 \text{ kJ} \end{aligned}$$

计算: (1) $RT \ln \frac{3.60}{10.67}$

$$(2) \Delta_r G_m = RT \ln \frac{3.60}{p^\ominus}$$

求活度因子.

P247. (6.82)

第三章 相平衡

§3.1 主要概念及公式

一、相平衡：两相的 T, P, μ 相等。二、相律： $F + \Phi = C + 2$ 。 F : 自由度, Φ : 相数, C : 独立组分数。

(依式)

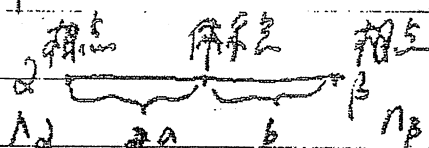
 $C = S - R - R'$ where: S : 物质种类, R : 化学平衡关系式个数 R' : 除化学平衡关系式外的强度因素附加条件。 f^* : 在 T, P 两变量中指定一个为定值, $f^* + \Phi = C + 1$ 。

三、单组分流体的相平衡

克拉佩龙方程: $\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T \Delta V}$ 克-克方程: $\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta \text{vap} H_m}{RT^2}$ (其中一相为气相)。

$$\ln p_2/p_1 = \frac{\Delta \text{vap} H_m}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

四、杠杆规则



$$a \cdot n_\alpha = b \cdot n_\beta$$

五、相图分析:

1) 与单相区相邻的必为两相区

2) 垂线对应恒温过程与曲线相交者为稳定化合物

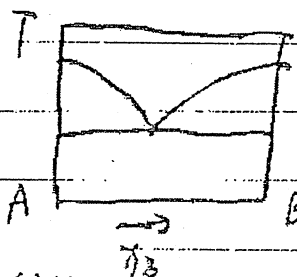
与水平线相交者为不稳定化合物

3) 水平线表明三相平衡

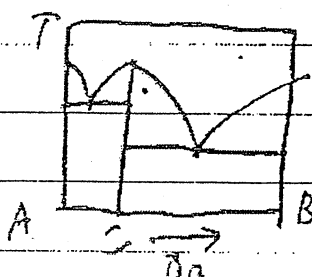
4) 单相区与两相区无水平线

六、相图类型及特征

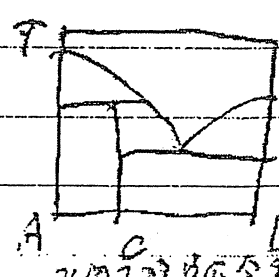
(1) 固相完全不互溶



固相完全不互溶

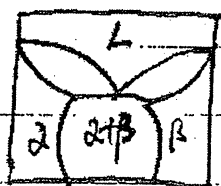


部分互溶, 有固溶体

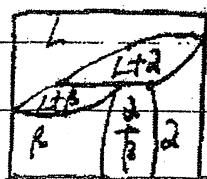


有固溶体, 有共晶点

2. 固相部分3格

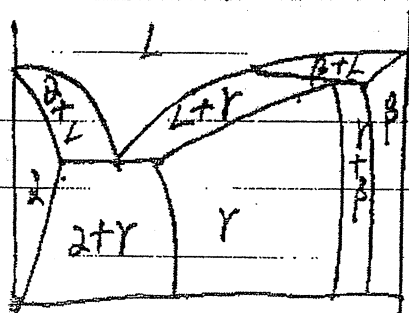


具有低共熔点

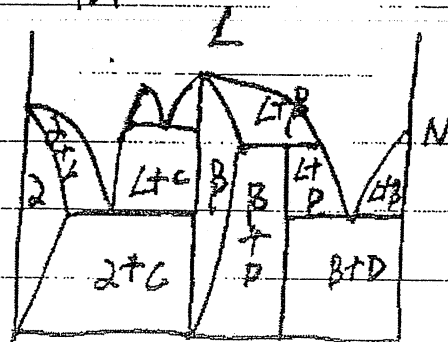


有同熔温度

例1 相图分析



例2:



5/12 真题解析

一、填空。(2').

06年:

1. 液相完全溶解的固溶体A、B组成的气液平衡系统中, 在外压一定下, 该气液平衡系统中加入组分B(1)后, 系统的沸点下降, 则该组分在平衡气相中的组分数 n_B — 它在液相中的组分数.

分析: 加入B(1)后, 沸点↓, 说明B组分的蒸气压很高, 为易挥发组分, 气相组内大于液相组内.

2. 25℃时, A、B、C不发生化学反应, 3有所组成的液体与固相A, 和由B与C组成的气相同时平衡, 则该体系的自由度 f =

解: 已知 $T = 25^\circ\text{C}$, $f^* + 2 = C + 1$, $C = 3$, $C = 3$, $f^* = 3 + 1 - 3 = 1$.

07年:

在 80°C 下, 将过量的 $\text{NH}_4\text{HCO}_3(\text{s})$ 放入真空密闭容器内, $\text{NH}_4\text{HCO}_3(\text{s})$ 按下式分解: $\text{NH}_4\text{HCO}_3(\text{s}) = \text{NH}_3(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$. 在已达平衡的系统中加入 $\text{CO}_2(\text{g})$, 当系统重新平衡时, 系统的组分数 $C =$ $\varphi =$ $R =$ $R' =$

解: $C = S - R - R'$, $S = 4$, $R = 1$.

$$A' = I$$

$$c = 4 - 1 - 1 = 2.$$

已知满足 T. $\therefore f^* = c + 1 - 2 = 2.2 + 1 - 2 = 1.$

明年：

FeCl_3 和 H_2O 能形成 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $2\text{FeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $2\text{FeCl}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 四种配合物, 则该水溶液中铝的配位数为 2.

分析: 形如田字的水合物, 有4个结晶水, 表示为 $\cdot 4H_2O$, 温度达到 $100^\circ C$ 时, 结晶水失去, 表示为 $\cdot 0$.

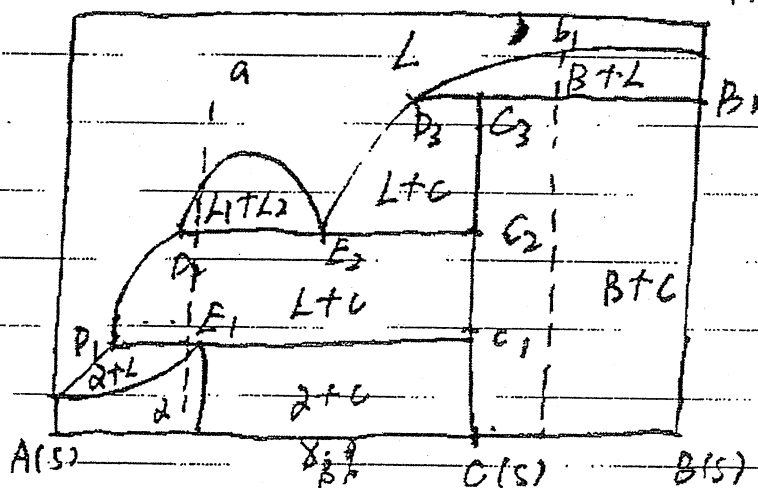
$$c = 5 - p - p' = 6 - 4 - 0 = 2.$$

二、分析題

05年: 14'

2. A-B二元系相态图如下:

1. 标出图中各相区相态及自由度.
2. 指出各水平线名称, 水平线上所相态及自由度.
3. 描述 a, b 系统的冷却曲线, 并标出冷却过程的相变化.



(b)

(2). $D_3 - C_3 - B_1 : L + L + B. \quad \frac{r}{r} = 0.$

$$P_2 = E_2 - G_2: L_1 + L_2 + C. \quad f = 0$$
$$D_1 - E_1 - G_1: L + ct + d, \quad p = 0$$

(3) a:

07年: 15'

A与B在100 kPa的气-液平衡相图如图所示, C, E, D三个相点的组成分别为 $x_{B,C}=0.05$, $x_{B,E}=0.6$, $x_{B,D}=0.97$.

(1). 计算 3mol B与7mol A的混合物在100 kPa, 60℃平衡时的气液两相的组成?

(2). 假定平衡相点C, D所代表的两个溶液均可视为理想溶液.

试计算 100 kPa, 60℃时B的饱和蒸气压A组分的亨利常数.

解: (1). $x_B=0.3$. 则物系点在C, E之间.

用杠杆规则得液相组成:

$$x_B = 0.05, x_A = 0.97$$

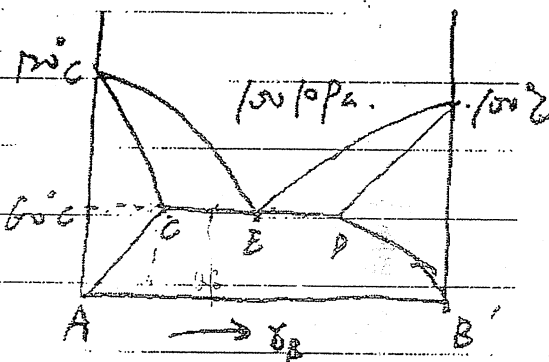
$$\text{气相组成: } y_A = 0.4, y_B = 0.6$$

$$(2) \text{ C点: } 100 = P_A + P_B$$

$$= P_A^* \cdot x_{A,C} + P_B^* \cdot x_{B,C}$$

$$\text{D点: } 100 = K_A \cdot x_{A,D} + P_B^* \cdot x_{B,D}$$

$$\text{可得: } K_A = P_B^* = 100 \text{ kPa}$$



$$P_A = 100 \times 0.4 = 40 \text{ kPa}, P_B = 60 \text{ kPa}$$

$$P_A^* \cdot 0.95 = 40 \text{ kPa}$$

$$K_A \cdot 0.03 = 40 \text{ kPa}, K_A = \frac{40}{0.03}$$

$$P_B^* \cdot 0.97 = 60, P_B^* = \frac{60}{0.97}$$

$$(1) \quad P_A + P_B = 100 \text{ kPa}, P_A = 40 \text{ kPa}, P_B = 60 \text{ kPa}$$

$$\begin{cases} n_{L,C} \cdot 0.95 + n_{g,C} \cdot 0.4 + n_{L,D} \cdot 0.03 = 37 \\ n_{L,C} \cdot 0.05 + n_{g,C} \cdot 0.6 + n_{L,D} \cdot 0.97 = 3 \end{cases}$$

$$\text{给出 } n_{L,D} \text{ 及 } n_{L,C}$$

第四章 化学平衡

§4.1 基本概念及公式

一、基本概念、公式

1. 化学平衡出现的原因: 由混合物的引起的具有负值的混合吉布斯自由能使体系的吉布斯自由能降低, 反应不能进行到底, 达到化学平衡.

2. 化学反应的方向及限度

$$\Delta_r G_m = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p} = \sum_B \nu_B \mu_B = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln Q = -RT \ln K^\ominus + RT \ln Q$$

$$Q \begin{cases} < K^\ominus, \Delta_r G_m < 0, \text{反应正向移动} \\ = K^\ominus, \Delta_r G_m = 0, \text{反应达平衡} \\ > K^\ominus, \Delta_r G_m > 0, \text{反应逆向移动} \end{cases}$$

3. 气相反应体系的平衡常数表示式

$$K_p = \prod_B p_B^{\nu_B}, \quad K_p^\ominus = K_p \cdot (p^\ominus)^{-\sum \nu_B} = K_p \cdot \left(\frac{p_A}{p^\ominus} \right)^{\sum \nu_B} = K_c \cdot \left(\frac{RT}{p^\ominus} \right)^{\sum \nu_B} \quad (\text{理想气})$$

$$K_f = \prod_B \left(\frac{f_B}{p^\ominus} \right)^{\nu_B} = K_p \cdot K_r \cdot (p^\ominus)^{-\sum \nu_B} \quad (\text{非理想气})$$

4. 液相反应的平衡常数

$$K_c^\ominus = \prod_B (C_B/C^\ominus)^{\nu_B}, \quad K_m^\ominus = \prod_B (m_B/m^\ominus)^{\nu_B}, \quad K_x^\ominus = \prod_B x_B^{\nu_B}$$

5. 多相化学平衡

$$K_p^\ominus = \prod_B \left(\frac{p_B}{p^\ominus} \right)^{\nu_B}$$

6. 化学平衡的影响因素: 温度, 压力, 惰性气体.

$$\text{温度对 } K^\ominus \text{ 的影响: } \frac{d \ln K^\ominus}{dT} = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT^2}$$

7. 标准摩尔生成吉布斯自由能: $\Delta_r G_m^\ominus = \sum_B \nu_B \Delta_f G_m^\ominus(B)$.

在 p^\ominus 下, 由最稳定单质生成单位量物质的标准吉布斯自由能的变化值.

二、例题

1. 平衡常数变化, 则平衡必是移动; 平衡移动, 则平衡常数必变, 这个结论正确吗?

答: 不对. $K_p^\ominus = K_p \cdot (p/p^\ominus)^{\sum \nu_B}$, 只有 K_p 变了, 平衡才移动; p/K_p^\ominus 变了, K_p 可能不变, 平衡不移动; 平衡移动, K_p 变了, K_p^\ominus 不一定变, 所以这个结论不正确.

2. 一定温度, 一定压力下, $\Delta_r G_m > 0$, 所以要选用合适的催化剂使其进行(×).

分析: 催化剂不会影响平衡移动和反应方向.

3. 在什么情况下, k^\ominus 不随 T 变化而变化?

$$\text{分析: } \ln k_2^\ominus / k_1^\ominus = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

\therefore 当 $\Delta_r H_m^\ominus = 0$ 时, k^\ominus 不随温度的变化而变化.

§ 4.2 真题解析

一、填空题 (2')

07年:

反应 $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$ 达平衡后加入惰性气体, 保持 T, p 不变, 则反应仍在进行, k^\ominus 不变.

分析: 加入惰性气体, 保持 T, p 不变, 则反应气体体积不变, 反应向气体体积增大的方向移动, 反应仍在进行. k^\ominus 只与温度有关.

二、选择题 (2')

03年:

在一定 T, p 下, 反应达平衡时:

(A) 各物质的浓度均为 1. (B) $\Delta_r G_m^\ominus = 0$. (C) $Q_p = K_p^\ominus$. (D) $\Delta_r G_m = \sum \nu_B \mu_B$

分析: 本题考察的是化学反应等温式 $\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln Q_p$.

$$\therefore \Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln Q_p = -RT \ln K_p^\ominus + RT \ln Q_p = 0.$$

$\therefore Q_p = K_p^\ominus$, C 正确.

三、计算题

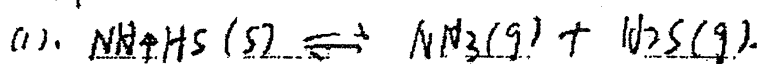
08: 12'

在真空容器中放有适量的固态 NH_4HS , $25^\circ C$ 下分解为 $NH_3(g)$ 和 $H_2S(g)$. 平衡时容器内压力为 66.66 kPa . (1) 当放入 NH_4HS 时, 容器中已有 33.33 kPa 的 $H_2S(g)$, 求平衡时容器压力; (2) 容器中放入 6.666 kPa 的 $NH_3(g)$, 问需多大的压力 $H_2S(g)$ 才能形成 NH_4HS 固体?

解:

2/6

$$K_p = P_{NH_3} \cdot P_{H_2S} = \left(\frac{66.66}{2}\right)^2 \cdot K_{Pa}^2 = 1110.89 K_{Pa}^2$$



平衡时 α $39.99 + 2$

$$K_p = 2 \cdot (39.99 + 2) = 1110.89 \cdot K_{Pa}^2$$

$$\Rightarrow \alpha = 18.86 K_{Pa}$$

$$\therefore P_{总} = 2\alpha + 39.99 = 77.71 K_{Pa}$$

Q7. 对于 $NH_4HS(s)$, 反应向左移动。

$$\therefore P_{NH_3} \cdot P_{H_2S} > K_p$$

$$P.P. \quad 6.666 \times P_{H_2S} > 1110.89$$

$$P_{H_2S} > 166.65 K_{Pa}$$

8.5.1. 电解质溶液

一. 基本概念.

1. 阴极: 还原反应.

阳极: 氧化反应.

2. 电阻: $G = \frac{1}{R} = k \cdot \frac{A}{L}$. k 为电导率常数电导率常数 $k_{\text{cell}} = k \cdot R$.摩尔电导率 $\Lambda_m = \frac{k}{c}$.3. 离子迁移速率 $v_+ = u_+ \frac{dE}{dx}$ $v_- = u_- \frac{dE}{dx}$ ($\frac{dE}{dx}$ 为电位梯度)离子淌度 u_+ , u_- : 单位电位梯度下离子的迁移速率.离子的迁移数 $t_+ = \frac{I_+}{I} = \frac{v_+}{v_+ + v_-}$, $t_- = \frac{I_-}{I} = \frac{v_-}{v_+ + v_-}$ ($t_+ + t_- = 1$)4. Λ_m^∞ : 极限摩尔电导率, 无限稀释时有:

$$t_+ = \frac{u_+ F}{u_+ F + u_- F} = \frac{\Lambda_{m,m}^+}{\Lambda_m^\infty} = \frac{I^+}{I^+ + I^-}$$

5. 粘度, 平均粘度 α_\pm .

$$\alpha_\pm = r_\pm m_\pm$$

$$M_\pm = (m_+^{v_+} m_-^{v_-})^{\frac{1}{v}} = (v_+^{v_+} v_-^{v_-})^{\frac{1}{v}} \cdot m_\pm$$

$$r_\pm = (v_+^{v_+} v_-^{v_-})^{\frac{1}{v}}$$

$$\alpha_\pm = (\alpha_+^{v_+} \alpha_-^{v_-})^{\frac{1}{v}}$$

6. 离子强度 $I = \frac{1}{2} \sum m_B z_B^2$ (z_B 为离子的价数)

二. 公式定律

1. 法拉第定律: $Q(s) = z_+ F_s$ (发生氧化还原反应的物质的量与通入电荷成正比).2. 离子独立移动定律: 无限稀释时, $\Lambda_m^\infty = v_+ \Lambda_{m,+}^\infty + v_- \Lambda_{m,-}^\infty$ 应用: 弱电解质的摩尔电导率 Λ_m 可通过强电解质求.

$$\text{例 } \Lambda_m^\infty(\text{HAc}) = \Lambda_m^\infty(\text{H}^+) + \Lambda_m^\infty(\text{Ac}^-)$$

$$= [\Lambda_m^\infty(\text{H}^+) + \Lambda_m^\infty(\text{Cl}^-)] + [\Lambda_m^\infty(\text{Na}^+) + \Lambda_m^\infty(\text{Ac}^-)] - [\Lambda_m^\infty(\text{Cl}^-) + \Lambda_m^\infty(\text{Na}^+)]$$

$$= \Lambda_m^\infty(\text{HCl}) + \Lambda_m^\infty(\text{NaAc}) - \Lambda_m^\infty(\text{NaCl})$$

3. 稀释定律: 求弱电解质的解离常数.

对弱电解质: 电离度 $\alpha = \frac{\Lambda_m}{\Lambda_m^\infty}$

$$1-1 \text{ 价型弱电解质 } K^\ominus = \frac{c \cdot \alpha^2}{1-\alpha} \Rightarrow \frac{1}{\Lambda_m} = \frac{1}{\Lambda_m^\infty} + \frac{\Lambda_m^\infty c}{K^\ominus (\Lambda_m^\infty)^2}$$

4. D-H 极限公式: $\lg \kappa = -A |z_+ + z_-| \sqrt{I}$

$$A \text{ 取 } 0.509 (\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})^{-\frac{1}{2}}$$

离子强度: 要将所有电解质考虑在内, $I = \frac{1}{2} \sum z_i^2 c_i$ 则针对某一电解质

三. 电导测定法应用: 求难溶盐的溶解度.

$$\kappa(\text{难溶盐}) = \kappa(\text{溶液}) - \kappa(\text{H}_2\text{O})$$

$$\Lambda_m(\text{难溶盐}) = \frac{\kappa(\text{难溶盐})}{c}$$

§ 5.2 可逆电池电动势

一. 基本概念

1. 可逆电池 < 物质可逆, 电极电势可逆.

能量可逆, 系统对外做功 W_{\max} , 环境对系统 W_{\min} .

2. 电极电势 φ .

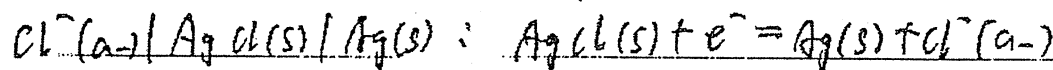
$$\text{标准氢电极 } \varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\ominus = 0$$

标准还原电势 φ^\ominus 氧化态/还原态: 标准氢电极作负极, 待测电极作正极的电动势值. $E^\ominus = \varphi_{\text{右}}^\ominus - \varphi_{\text{左}}^\ominus$

3. 三类电极

一: 金属 + 该金属离子的电解质溶液. 氢电极, 氧, 汞齐电极

二: ~~金属~~ 难溶盐电极, 难溶氧化物电极 (汞)



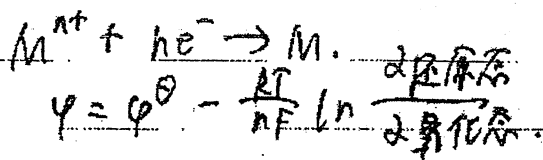
三: 氧化还原电极: $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$

二. 基本公式:

$$1. \Delta_r G_m^\ominus, \text{可逆} = W_{f, \max} = -zEF.$$

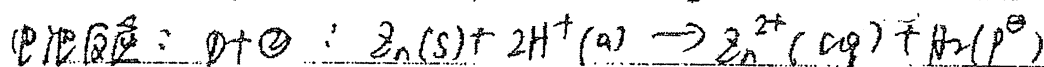
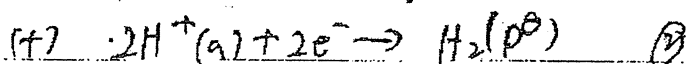
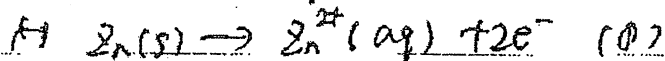
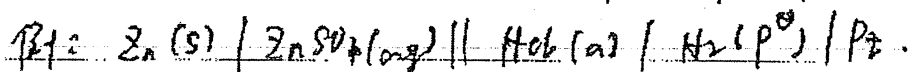
2. Nernst 方程: $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} \right)$$



3. 书写原电池格式:

要求: 给出原电池能写出电池反应, 电极反应.



4. 电化学热力学.

(1) $\Delta_r G_m^\ominus = -nEF = -RT \ln K^\ominus$

(2) $E^\ominus = \frac{RT}{2F} \ln K^\ominus$

(3) $\Delta_r S_m = nF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$

$\Delta_r H_m = \Delta_r G_m + T \Delta_r S_m = -nEF + nFT \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$

5. 电动势的应用.

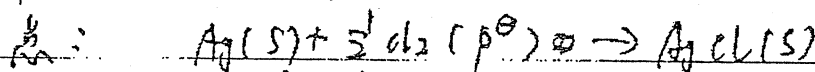
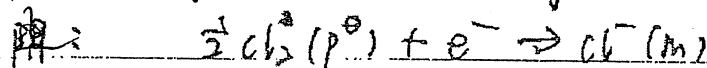
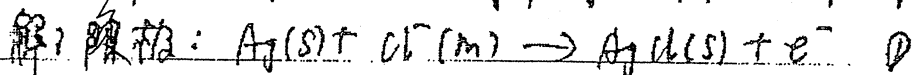
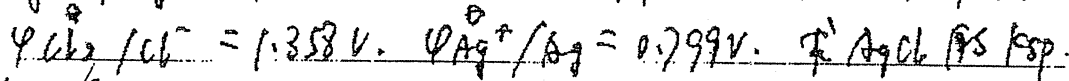
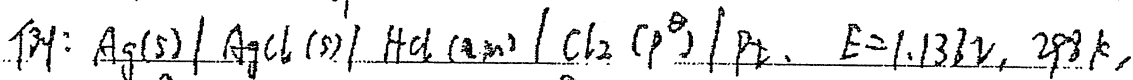
(1) 判断反应方向: $\Delta_r G_m = -nEF.$

$E > 0$, 自发; $E = 0$ 平衡了; $E < 0$, 非自发.

(2) 求 pH 值: 氢电极, 饱和氢电极, 玻璃电极.

(3) 求 K_{sp} .

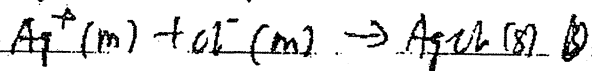
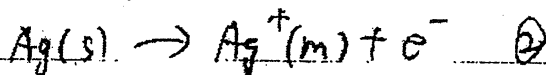
例: 求难溶盐 K_{sp} .



$E = E^\ominus - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{AgCl}}{a_{Ag}(p^\ominus_{Cl_2}/p^\ominus)^{1/2}} = E^\ominus = \varphi_{Cl_2/Cl^-}^\ominus - \varphi_{Ag^+/Ag}^\ominus$

$\therefore (p^\ominus_{Cl_2}/p^\ominus)^{1/2} = \frac{a_{AgCl}}{a_{Ag}(p^\ominus_{Cl_2}/p^\ominus)^{1/2}} = -E^\ominus = 0.222V.$

将阴极反应分为两步:



$$\Delta G(1) + \Delta G(2) = \Delta G(1)$$

$$2F - nF \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + (-RT \ln K_{sp}) = -nF \varphi_{\text{Ag}^+/\text{AgCl}}^0$$

$$\Rightarrow K_{sp} = 1.66 \times 10^{-10}$$

§ 5.3 电解与极化

一. 分解电压

理论分解电压 = 可逆电池的端电压

实际分解电压 = $E_{\text{可逆}} + \Delta E_{\text{不可逆}} + 2R$

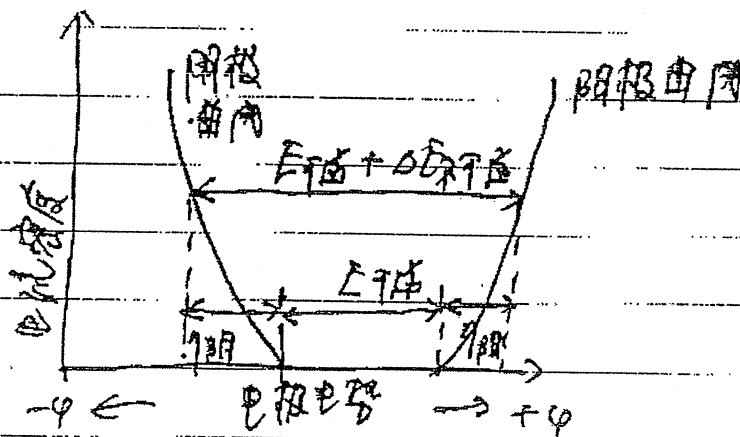
$$\Delta E_{\text{不可逆}} = \eta_c + \eta_a \quad (\eta_c: \text{阴极}, \eta_a: \text{阳极})$$

二. 超电势 $\eta = \eta_{\text{浓差}} + \eta_{\text{电化学}} + \eta_{\text{欧姆}}$

$$\varphi_{a, \text{析}} = \varphi_{a, \text{可逆}} + \eta_a \quad (\text{阳极电极电势} \uparrow)$$

$$\varphi_{c, \text{析}} = \varphi_{c, \text{可逆}} - \eta_c \quad (\text{阴极} \dots \downarrow)$$

3. 极化曲线



四. 氢超电势

塔菲尔公式 $\eta = a + b \ln j$. a, b 为常数, j 为电流密度.

例: 25°C , Zn 为阴极电极 $a=1$ 的 ZnSO_4 溶液. (1). 已知 $\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0.763\text{V}$, 中性未饱和 $\text{Zn}^{2+} = 10^{-7}$. 求 Zn^{2+} 在 Zn 上的反应还原成 Zn 的 $\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}$ 及 H_2 在 Zn 电极上的 $\varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2}$ 各为多少? (2). 若某 H_2 在 Zn 电极的超电势为 0.7V , 则 H_2 在 Zn 上

析析是电势为多少? (3) 若 Zn 在 Zn 电极上超电势忽略, Zn 电极上优先析出什么?

解: (1) $\varphi_{Zn^{2+}/Zn} = \varphi_{Zn^{2+}/Zn}^0 = -0.763V$, $\varphi_{H^+/H_2} = \varphi_{H^+/H_2}^0 - 0.0592 \lg a_{H^+} = 0.914V$

(2) $\varphi_{H_2, 析} = \varphi_{H^+/H_2} - \eta = 0.914 - 0.7 = -0.286V$.

(3) $\varphi_{Zn, 析} = -0.763V$.

$\varphi_{Zn, 析} < \varphi_{H_2, 析}$, $\therefore H_2$ 优先析出.

§ 5.4 真题解析.

一. 填空 (2')

06年:

浓度为 $0.001 mol \cdot kg^{-1}$ 的 $K_2[Fe(CN)_6]$ 离子强度 $I =$, 用德拜-休克尔极限公式可得其离子平均活度系数为 $\gamma_{\pm} =$.

分析: 本题考查了离子强度的概念及 D-H 极限公式.

解: $I = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2$

$$= \frac{1}{2} (0.001 \times 3 \times 1^2 + 0.001 \times 3^2) = 0.001 (mol \cdot kg^{-1})$$

$$\lg \gamma_{\pm} = -A |z_+ z_-| \sqrt{I}$$

$$= -0.509 \times 1 \times 3 \sqrt{0.001}$$

$$\therefore \gamma_{\pm} = 0.762.$$

07年:

用伏-安法测分测度浓度为 $0.01 mol \cdot kg^{-1}$ 和 $0.1 mol \cdot kg^{-1}$ 的两种电解质溶液, 其电阻分别为 100Ω 和 50Ω , 则它们的摩尔电导率之比为 .

分析: 考查了电导常数 k_{cell} , 电导率 κ 和摩尔电导率之间的关系.

解: $k_{cell} = \kappa \cdot l \Rightarrow \kappa = k_{cell} / l$

$$\Lambda_m = \frac{\kappa}{c} = \frac{k_{cell}}{l \cdot c}$$

$$\therefore \Lambda_{m,1} : \Lambda_{m,2} = \frac{k_{cell}}{l_1 c_1} : \frac{k_{cell}}{l_2 c_2} = \frac{R_2 l_2}{R_1 l_1} = (50 \times 0.1) : (100 \times 0.01) = 5 : 1$$

08年:

设某浓度为 $C_{Na_2SO_4}$ 的摩尔电导率为 $1.4 \times 10^{-2} S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$, 若在该溶液中加入 $1 m^3$ 的水, 则 $C_{Na_2SO_4}$ 的摩尔电导率将 .

分析: 本题考查了摩尔电导率与浓度的关系. 浓度越低, 摩尔电导率越大.

对于强电解质,无限稀释时,摩尔电导率为一定值,弱电解质稀释时,摩尔电导率仍增大。

如入 1m^3 的水, CaSO_4 溶液的浓度降低,摩尔电导率升高。

二. 选择题 (2')

06年:

1. 下列电解质溶液中,离子平均活度最小的是(设浓度都为 $0.01\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$) A. ZnSO_4 B. CaCl_2 C. KCl D. LaCl_3

分析:本题考查是离子强度的计算和 D-H 极限公式。

$$\text{解: } I_1 = \frac{1}{2} \sum m_B z_B^2 = \frac{1}{2} (0.01 \times 2^2 + 0.01 \times 2^2) = 0.02$$

$$\text{ZnSO}_4: \lg \gamma_{\pm} = -A |2 \times 2| \sqrt{I_1} = -4A \sqrt{0.02}$$

$$\text{CaCl}_2: I_2 = \frac{1}{2} (0.01 \times 2^2 + 0.02 \times 1^2) = 0.03$$

$$\lg \gamma_{\pm} = -A |1 \times 1| \sqrt{I_2} = -2A \sqrt{0.03}$$

$$\text{KCl}: I_3 = \frac{1}{2} (0.01 \times 1^2 + 0.01 \times 1^2) = 0.01$$

$$\lg \gamma_{\pm} = -A |1 \times 1| \sqrt{0.01} = -A \sqrt{0.01}$$

$$\text{LaCl}_3: I_4 = \frac{1}{2} (0.01 \times 3^2 + 0.01 \times 1^2) = 0.05$$

$$\lg \gamma_{\pm} = -A |3 \times 1| \sqrt{0.05} = -3A \sqrt{0.05}$$

$\therefore \text{ZnSO}_4$ 的 γ_{\pm} 最小

2. 电导测定在实验室内实际电导上得到广泛应用,但下列问题中,哪一个不是通过电导测定解决的是 C.

A. 难溶盐的溶解度 B. 弱电解质的电离度

C. 电解质离子平均活度系数 D. 测定电解质的浓度

分析:本题考查了电导测定的应用及平均活度系数的计算方法

解: A, B, D 均为电导测定的应用,离子平均活度系数是根据

D-H 极限公式由离子强度 I 计算出来的。

07年:

1. 浓度为 m 的不同价型电解质,设 1-3 型电解质的离子强度为 I_1 , 2-2 型电解质的离子强度为 I_2 , 则 —

33

(A). $I_1 < I_2$. (B). $I_1 = I_2$. (C). $I_1 = 1.5 I_2$. (D). 无法比较.

分析: 考查了离子浓度的概念.

解: 1-3型: $I_1 = \frac{1}{2} m \times I_2^2 = \frac{1}{2} (3m \times 1^2 + m \cdot 3^2) = 6m$.

2-2型: $I_2 = \frac{1}{2} (m \cdot 2^2 + m \cdot 2^2) = 4m$.

$\therefore I_1 = 1.5 I_2$.

2. 电解质溶液中的正负离子的迁移数之和 A.

(A). $= 1$. (B). > 1 . (C). < 1 . (D). 不确定.

分析: 正离子的迁移数 $t_+ = \frac{I_+}{I_+ + I_-}$

负离子的迁移数 $t_- = \frac{I_-}{I_+ + I_-}$

$t_+ + t_- = 1$.

08年: (2')

1. 当空气极化作用时, 两电极的电极电势将发生如下变化 A.

A. $\varphi_{阳} \uparrow$, $\varphi_{阴} \downarrow$. B. $\varphi_{阳} \downarrow$, $\varphi_{阴} \uparrow$. C. 两者 \uparrow . D. 两者 \downarrow .

分析: 本题考查超电势.

电解时, 由于超电势的存在, $\varphi_{阳} \downarrow$, $\varphi_{阴} \downarrow$.

2. 四种浓度都为 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的电解质溶液, 其中离子平均活度系数最小为 C.

(A) NaCl . (B) MgCl_2 . (C) AlCl_3 . (D) CuSO_4 .

分析: 不需计算离子强度, 然后根据 D-H 极限公式比较. 与 01 年第一道选择题相似.

3. 293 K , $0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 HCl 溶液中, 氢电极的可逆电势为 -0.06 V . 铜电极电解此溶液, 氢在铜电极上的电势应为 C.

A. $> -0.06 \text{ V}$. B. $= -0.06 \text{ V}$. C. $< -0.06 \text{ V}$. D. 无法判定.

分析: 考查了超电势存在时, 电极电势的变化. 氢在铜电极上进行还原反应. 阴极的电极电势变大, 因此 C 正确.

三 简答题 (4')

08年:

无限稀释时, HCl, KOH 和 NaCl 三种溶液在相同温度, 相同浓度, 相同电位梯度下, 三种溶液中 Cl^- 的迁移速度是否相同? 三种溶液中 Cl^- 的迁移数是否相同?

分析: 考查了离子的迁移速度, 淌度, 离子的^和极限摩尔电导率之间的关系。

解答: Cl^- 的无限稀释摩尔电导率 $\Lambda_{m, \text{Cl}^-}^\infty = U \cdot F$ 。

\therefore 三种溶液中 Cl^- 的淌度 U 相同。

$\gamma_{\text{Cl}^-} = U_{\text{Cl}^-} \frac{dE}{dl}$, $\therefore U_{\text{Cl}^-}, \frac{dE}{dl}$ 相同。

\therefore 三种溶液中 Cl^- 的迁移速率相同。

$$t_- = \frac{u_-}{u_+ + u_-} = \frac{U_-}{U_+ + U_-} = \frac{\Lambda_{m, \text{Cl}^-}^\infty}{\Lambda_{m, \text{Cl}^-}^\infty + \Lambda_{m, +}^\infty}$$

\therefore 三种溶液正离子的 $\Lambda_{m, +}^\infty$ 不相同。

\therefore 三种溶液中 Cl^- 的迁移数不同。

2. 计算题

06:14

原电池 $\text{Ag} | \text{Ag}_2\text{I(s)} | \text{KI} (1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}, \gamma_{\pm} = 0.65) || \text{AgNO}_3 (0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}, \gamma_{\pm} = 0.95) | \text{Ag(s)}$ 在 298 K 时测得电动势为 0.72 V。

(1) 写出电极反应和电池反应。

(2) 求 Ag_2I 的溶度积 K_{sp} 。

(3) 若 298 K 附近电动势与温度的关系是: $E/\text{mV} = 68.04 + 0.312(T/\text{K} - 298.2)$

该电池的熵变所对应的可逆电功下可逆热为多少?

解: (1) 负极, 氧化反应: $\text{Ag(s)} + \text{I}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{Ag}_2\text{I(s)} + \text{e}^-$

正极, 还原反应: $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag(s)}$

电池总反应: $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{I}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{Ag}_2\text{I(s)}$

$$(2) E = E^\ominus - \frac{0.059}{1} \lg \frac{a_{\text{Ag}^+} a_{\text{I}^-}}{K_{sp}}$$

$$= \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\ominus - \left[\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\ominus + \frac{RT}{F} \ln K_{sp} \right]$$

$$= -\frac{RT}{F} \ln K_{sp}$$

$$E^\ominus = E - 0.059 \lg a_{\text{Ag}^+} a_{\text{I}^-} = E - 0.059 \lg (0.65 \times 1) (0.95 \times 0.01)$$

$$= 0.172 + 0.133 = 0.305 \text{ V}$$

$$\therefore K_{sp} = 3.9 \times 10^{-31}$$

$$(3) W_f = \Delta_r G_m = -nEP = -96500 \times 0.172 = -16600 \text{ J}$$

$$Q_r = T \Delta_r S = T \Delta F \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = 298 \times 1 \times 96500 \times 0.312 \times 10^{-3} = 9972484 \text{ J}$$

07: 15'

已知电池 $\text{Pb(s)} | \text{PbSO}_4(\text{s}) | \text{H}_2\text{SO}_4(0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}) | \text{H}_2(2.10 \text{ kPa}) | \text{Pt}$, 25°C 时的电动势为 0.1705 V, 有关物质在 25°C 时的标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus$ 和标准摩尔生成吉布斯函数 $\Delta_f G_m^\ominus$ 如下表所示:

(1) 写出电极反应和电池反应。

(2) 求 25°C 时的标准电极电势 $\varphi^\ominus \{ \text{SO}_4^{2-} | \text{PbSO}_4(\text{s}) | \text{Pb} \}$ 。

(3) 求 25°C 时 H_2SO_4 在浓度为 0.01 mol · kg⁻¹ 溶液中的 α_{\pm} 和 γ_{\pm} 。

解: (1) 负极, 氧化反应: $\text{Pb(s)} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{PbSO}_4(\text{s}) + 2e^-$

正极, 还原反应: $2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2(2.10 \text{ kPa})$

电池反应: $\text{Pb(s)} + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{PbSO}_4(\text{s}) + \text{H}_2(2.10 \text{ kPa})$

$$(2) \Delta_r G_m^\ominus = \Delta_f G_m^\ominus \text{PbSO}_4 - \Delta_f G_m^\ominus \text{H}_2\text{SO}_4 = -68.25 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = -FE^\ominus$$

$$\therefore E^\ominus = \frac{\Delta_r G_m^\ominus}{-F} = 0.016 \text{ V} = \varphi^\ominus \{ \text{SO}_4^{2-} | \text{PbSO}_4(\text{s}) | \text{Pb} \} - \varphi^\ominus_{\text{H}^+/\text{H}_2}$$

$$\therefore \varphi^\ominus \{ \text{SO}_4^{2-} | \text{PbSO}_4(\text{s}) | \text{Pb} \} = 0.016 \text{ V}$$

08: 15'

已知 298 K 时, 电极反应 $\text{CrSO}_4(\text{s}) + 2e^- \rightarrow \text{Cr(s)} + \text{SO}_4^{2-}$ 的 $\varphi^\ominus = -0.4 \text{ V}$, 已知 $\text{CrSO}_4(\text{s})$ 的溶度积 $K_{sp} = 10^{-6}$ 。

(1) 写出下列电池的电极反应和电池反应。

$\text{Cr(s)} | \text{CrSO}_4(\text{s}) | \text{H}_2\text{SO}_4(0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}) | \text{H}_2(\text{p}^\ominus) | \text{Pt}$

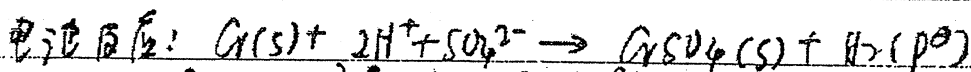
(2) 求该电池 298 K 时的电动势 E_{298} (忽略 γ_{\pm})。

(3) 已知 $\Delta_f H_m^\ominus = -5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 求 373 K 时的 E_{373} 。

(4) 按 2-H 规则公式计算 γ_{\pm} , 再计算 E_{298} 。

解: (1) 负极, 氧化反应: $\text{Cr(s)} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{CrSO}_4(\text{s}) + 2e^-$

正极, 还原反应: $2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2(\text{p}^\ominus)$



$$(2) E = E^\ominus - \frac{0.059}{2} \lg \frac{a(\text{CrSO}_4) \cdot (p_{\text{H}_2}/p^\ominus)}{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}}}$$

$$= [\varphi^\ominus(\text{H}^+/\text{H}_2) - \varphi^\ominus(\text{CrSO}_4/\text{Cr})] + \frac{0.059}{2} \lg (a_{\text{H}^+}^2 \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}})$$

$$= [0 - (-0.080)] + \frac{0.059}{2} \lg [(2 \times 0.001)^2 \times 0.001]$$

$$= 0.01523 \text{ V}$$

$$(3) \Delta_r S_m^\ominus = -nE^\ominus F = \Delta_r H_m^\ominus - T \Delta_r S_m^\ominus$$

$$\Rightarrow \Delta_r S_m^\ominus = \frac{\Delta_r H_m^\ominus + nE^\ominus F}{T} = nF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta_r H_m^\ominus + nE^\ominus F}{nFT} = \frac{-5000 + 2 \times 0.080 \times 96500}{2 \times 298 \times 96500} = 4.73 \times 10^{-5}$$

$$\text{电池电动势随温度变化: } \int_{298}^{323} dE = 4.73 \times 10^{-5} \int_{298}^{323} dT$$

$$\therefore E_{323} = E_{298} + 4.73 \times 10^{-5} \times 25 = 0.0164 \text{ V}$$

$$(4) I = \frac{1}{2} \sum m_B v_B^2 = \frac{1}{2} (0.002 \times 1^2 + 0.001 \times 2^2) = 0.003$$

$$\lg r_{\pm} = -0.509 / (2.321 \sqrt{I}) \Rightarrow r_{\pm} = 0.8795$$

$$m_{\pm} = (v_+^{+\nu} v_-^{-\nu})^{1/\nu} m = (2^2 \times 1^2)^{1/3} \times 0.001 = 0.00159$$

$$E = E^\ominus + \frac{0.059}{2} \lg (a_{\text{H}^+}^2 \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}}) = E^\ominus + \frac{0.059}{2} \lg (r_{\pm} \cdot m_{\pm})^3$$

$$\therefore E = 0.080 + \frac{0.059}{2} \lg (0.8795 \times 0.00159)^3 = -0.2126 \text{ V}$$

§6.1 基本概念及公式

一、基本公式

1. 反应速率 $r = \frac{1}{V} \frac{dx}{dt}$. 恒容条件下: $r = \frac{1}{V} \frac{dA_B}{dt} = \frac{1}{V_B} \frac{dC_B}{dt}$

对于任意反应: $cE + fF \rightleftharpoons gG + hH$

$$r = -\frac{1}{c} \frac{d[E]}{dt} = -\frac{1}{f} \frac{d[F]}{dt} = \frac{1}{g} \frac{d[G]}{dt} = \frac{1}{h} \frac{d[H]}{dt}$$

2. 反应速率方程表示式

$$r = \frac{1}{V} \frac{dC_A}{dt} = k C_A^\alpha C_B^\beta, \quad \alpha + \beta: \text{反应级数}$$

(要求掌握零级、一级、二级反应的反应速率方程)

3. 零级反应特征:

$$\frac{dx}{dt} = k_0, \quad x = k_0 t, \quad t_{\frac{1}{2}} = \frac{a}{2k_0}$$

k 的量纲: [浓度] [时间]⁻¹

4. 一级反应: $r = \frac{dx}{dt} = k_1(a-x), \quad t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k_1}$

k 的量纲: [时间]⁻¹

5. 二级反应: $r = \frac{dx}{dt} = k_2(a-x)(b-x)$

$$a=b \text{ 时}, \frac{dx}{dt} = k_2(a-x)^2 \Rightarrow k_2 t = \frac{1}{a-x} - \frac{1}{a}$$

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{k_2 a}, \quad k \text{ 的量纲: [浓度]}^{-1} [\text{时间}]^{-1}$$

6. 阿伦尼乌斯经验公式:

$$k = A \exp[-E_a/RT], \quad \ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

(A : 指前因子, E_a : 表观活化能)

对于复杂反应, A 和 E_a 为各基元反应指前因子和活化能所组成。

二、练习题

1. 判断是非题及填空题

1). 反应级数 = 反应分子数 (X) \rightarrow 基元反应成立。

2). 基元反应中, 反应级数与分子数相等 (X)

分析: 若某一反应物过量, 浓度基本不变, 会导致反应级数小于反应分子数

3). 温度对反应速率有影响, 主要是影响 k 。

4). 阿伦尼乌斯公式的适用范围: 温度区间不太大的基元反应和大部分非基元反应。

- 5). k 的影响因素
- ① 内因 (物质结构, 性质)
 - ② 外在 (T, P)
 - ③ 除一级反应外, k 与反应物浓度, 时间有关。

6) 基元反应的判断方法: 正反应分子数为 1, 2, 3
| 逆反应分子数为 1, 2, 3.



2. 计算题.

1). 某容器内某化合物分解 50% 所需时间与 P_0 成反比, 推断反应级数.

T/K	967	1030
P_0/kPa	39.20	48.00
$t_{1/2}/s$	1520	212

求两个温度下的 k 值; 活化能; 967K 时指前因子 A .

解: (1). $t_{1/2}$ 与 P_0 成反比是二级反应的特征, 因此为二级反应.

化合物的浓度 $a = P_0/RT$

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_2 a} = \frac{RT}{k_2 P_0}$$

$$\therefore k_2 = \frac{RT}{t_{1/2} P_0}$$

$$k_2(967K) = 0.315 (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

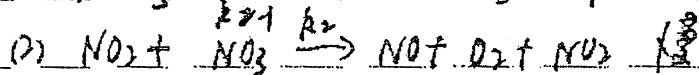
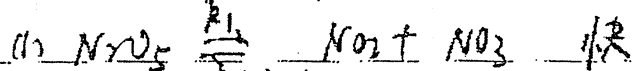
$$k_2(1030) = 0.342 (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$(2) \ln k_2/k_1 = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

代入数据求得 $E_a = 240.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$(3) A = k_0 \exp(-E_a/RT)$$

2) N_2O_5 分解反应历程如下:



(4) 请用 O_2 的生成速率表示反应的速率, 用稳态法证明:

$$r_1 = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} E_{a_2}} \cdot [\text{N}_2\text{O}_5]$$

(b) 反应 (2) 为决速步, 反应 (1) 为快平衡, 用平衡假设求 r_2 .

(c) 什么情况下, $r_1 = r_2$?

解: (a) $r_1 = \frac{d[\text{O}_2]}{dt} = k_2 [\text{NO}_2] [\text{NO}_3] \quad (1)$

$$\frac{d[\text{NO}_3]}{dt} = k_1 [\text{N}_2\text{O}_5] - k_{-1} [\text{NO}_2] [\text{NO}_3] - k_2 [\text{NO}_2] [\text{NO}_3] - k_3 [\text{NO}] [\text{NO}_3] = 0 \quad (2)$$

$$\frac{d[\text{NO}]}{dt} = k_2 [\text{NO}_2] [\text{NO}_3] - k_3 [\text{NO}_3] [\text{NO}] = 0 \quad (3)$$

由 (2), (3) 式可得: $[\text{NO}_3] = \frac{k_1 [\text{N}_2\text{O}_5]}{(k_{-1} + k_2 + k_3) [\text{NO}_2]} \quad (4)$

将 (4) 代入 (1) 得 $r_1 = \dots$

(b) $r_2 = \frac{d[\text{O}_2]}{dt} = k_2 [\text{NO}_2] [\text{NO}_3] \quad (5)$

$$k = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[\text{NO}_2] [\text{NO}_3]}{[\text{N}_2\text{O}_5]} \quad (6)$$

将 (6) 代入 (5) 得: $r_2 = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [\text{N}_2\text{O}_5]$

(c) $r_1 = r_2$, 则 $2k_2 + k_1 \leq k_{-1}$

$\therefore k_{-1} \gg 2k_2$

5.6.2 真题解析

一. 填空题 (2/空)

06年:

1. 乙烯裂化反应: $\text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2$ 为一级反应, 1073K 时, 在 10 小时内有 50% 的乙烯分解, 已知该反应活化能 $E_a = 150.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

则该反应在 1573K, C_2H_4 裂化为 50% 需要 _____ 小时, $k = \dots$

分析: 此题考查了阿伦尼乌斯公式 $k = A e^{-E_a/RT}$ 及 $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad 1073\text{K 时}, t_{1/2} = 10\text{h} = \frac{\ln 2}{k_1} \Rightarrow k_1 = 0.0693 \text{ h}^{-1}$$

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \Rightarrow k_2 = 0.143657$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_2} = 1.34 \times 10^3 \text{ h}$$

2. 催化剂能极大提高反应速率的原因: 改变反应历程, 降低活化能.

二. 选择题.

05年:

1. 利用反应 $\text{A} \rightleftharpoons \text{B}$ (1) $\text{B} \rightarrow \text{C}$ (2). 令因 B. 需提高温度对提高 B 产量

有利, 则表明在低能:

A. $E_1 > E_2$, $E_1 > E_2$. B. $E_1 > E_2$, $E_1 > E_2$. C. $E_1 < E_2$, $E_1 > E_2$. D. $E_1 > E_2$, $E_1 > E_2$

分析:

08年:

1. 在一个连续反应 $A \rightarrow B \rightarrow C$ 中, 若需要的是中间产物 B, 为得其最高产率应:

(A). 增加 A 浓度. B. 增大反应速率. C. 用适当的反应温度.

D. 控制适当的反应时间.

分析:

09年:

三: 问答题: (4'/道)

06年:

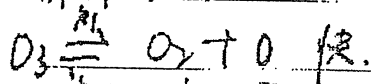
1. 反应 $P_6(C_2H_5)_4 = P_6 + 4C_2H_6$ 是否为基元反应, 为什么?

答: 不可能. 用微观可逆性原理判断.

四: 计算题.

07年: 15'

15°C 时, 臭氧分解机理为:



NO.

$$\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = \frac{k_2 [\text{O}] [\text{O}_3]}{k_2 + k_1 [\text{O}_3]}$$

$$\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = 2k_2 [\text{O}] [\text{O}_3]$$

DATE

1) 请分别写出 O_3 分解与 O_2 生成速率表达式

2) 指出 (1) 中 $k_1(\text{O}_3)$ 与 $k_2(\text{O}_2)$ 的关系。2倍关系

3) 指出该分解反应的反应级数。若以浓度 mol/L , 时间以 s 为单位, 指出速率常数 k 单位。① $n=1$ (57)

解: $r_1 = -\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = k_1 [\text{O}_3] + k_2 [\text{O}_3] [\text{O}] - k_{-1} [\text{O}_2] [\text{O}]$ (1)

$r_2 = \frac{d[\text{O}_2]}{dt} = k_1 [\text{O}_3] - k_{-1} [\text{O}_2] [\text{O}] + 2k_2 [\text{O}] [\text{O}_3]$ (2)

中间产物 $[\text{O}]$: $\frac{d[\text{O}]}{dt} = k_1 [\text{O}_3] - k_{-1} [\text{O}_2] [\text{O}] - k_2 [\text{O}] [\text{O}_3] = 0$ (3)

将(3)代入(1), (2)得: $r_1 = 2k_2 [\text{O}_3] [\text{O}]$

$r_2 = 3k_2 [\text{O}] [\text{O}_3]$

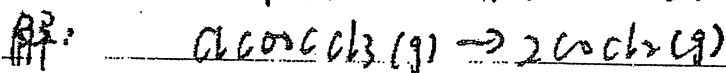
由 (3) 得: $[\text{O}] = k_1 [\text{O}_3] / (k_{-1} [\text{O}_2] + k_2 [\text{O}_3])$

$r_1 = 2k_1 k_2 [\text{O}_3]^2 / (k_{-1} [\text{O}_2] + k_2 [\text{O}_3])$

$r_2 = 3k_1 k_2 [\text{O}_3]^2 / (k_{-1} [\text{O}_2] + k_2 [\text{O}_3])$

08年, 12'

双氧水分解反应: $\text{ClCOOCCl}_3(\text{g}) \rightarrow 2\text{COCl}_2(\text{g})$ 为一级反应, 将一定量双氧水迅速引入一个280℃的容器中, 75s后测得系统压力为2.710 kPa。经很长时间后, 系统压力为4.008 kPa, 305℃重复实验, 经325s系统压力为2.838 kPa, 反应后系统压力为3.554 kPa。求 E_a 。



$t=0 \quad p_0 \quad 0$

$t=t \quad p \quad 2(p_0 - p)$

$t=\infty \quad 0 \quad p_{\infty} = 2p_0$

$\therefore p_{\infty} = p + 2(p_0 - p) = 2p_0 - p \quad p = 2p_0 - p_{\infty} = p_{\infty} - p_{\text{点}}$

在280℃时, 用一级反应积分公式得:

$k_1 = \frac{1}{t} \ln(p_0/p) = \frac{1}{t} \ln \frac{p_{\infty}/2}{p_{\infty} - p_{\text{点}}}$

得: $k_1 = 5.78 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$

同理 305℃, $k_2 = 2.84 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$

用 $\ln k_2/k_1 = \frac{-E_a}{R} (\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1})$ 得 $E_a = (57 \text{ kJ/mol})$

第七章 界面现象

§ 7.1 基本概念及公式

一. 定义:

界面: 两相之间, 狭义指液-固, 固-固之间.

表面: 气-固, 气-液界面.

二. 界面现象名称

1. 两相密度不同 \rightarrow 分子受力不同, 与体系内部分子受力不同.

2. 多组分体系: 表面层性质不同, 结构与本体相不同.

三. 表面功: 内部分子移到界面, 克服体系内部分子力所做功.

$$T, P \text{一定时}, \delta W = \gamma \cdot dA.$$

表面吉布斯自由能: $\gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial A}\right)_{T, P, n}.$

表面张力: $\gamma = \frac{\delta W}{dA}.$

恒温时, $dG = \delta W \Rightarrow$ 表面吉布斯自由能与表面张力相同.

四. 影响表面张力的因素

1. 物质的性质: 金属的表面张力最大; 极性物质的表面张力大.
2. 接触相.
3. 温度. $(\frac{\partial \gamma}{\partial T}) < 0$.

五. 表面现象的热力学分析.

$$\gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial A}\right)_{T, p, n}$$

$$G = \gamma \cdot A \quad dG = \gamma dA + A d\gamma$$

(1) γ 不变时, $dG = \gamma dA$. $A \uparrow, G \uparrow$.

粉末固体易点燃: 表面积大, 能量高.

(2) A 不变, $dG = A \cdot d\gamma$.

吸附产生的原因: 降低 γ , 从而减小 G .

加入表面活性剂, 降低 $\gamma \rightarrow G \downarrow$.

(3) A, γ 都变化: 润湿, 铺展.

六. 新相生成的热力学.

1. 弯曲表面的附加压力.

$$p_{\text{附}} = \frac{2\gamma}{R} \quad (\text{凹面: } R < 0; \text{凸面: } R > 0)$$

$$2. \text{开尔文公式: } RT \ln \frac{p_r}{p_0} = \frac{2\gamma}{R} \cdot \frac{M}{\rho}$$

小液滴, $R \downarrow, p_r \uparrow$.

小气泡: $R \downarrow, p_r \downarrow$.

一切过饱和现象均可用开尔文公式解释, 如人工降雨, 液体暴沸, 过饱和溶液等.

七. 固体表面的吸附: 物理吸附, 化学吸附.

1. 影响吸附的因素: 温度, 压力, 物质本身的性质.

2. 兰格缪尔单分子层吸附.

(1) 假设: ① 表面均匀.

② 吸附是单分子层的.

③ 吸附质分子间无相互作用力.

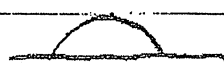
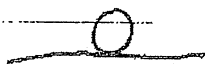
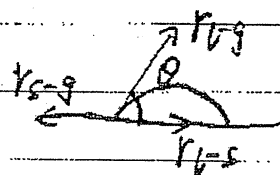
八. 溶液的吸附

正吸附: $C_{\text{表}} > C_{\text{体}} \rightarrow$ 表面活性剂等负吸附: $C_{\text{体}} > C_{\text{表}} \rightarrow$ 溶质可使溶剂 γ 升.Gibbs 吸附公式: $\Gamma_2 = -\frac{a_2}{RT} \frac{d\gamma}{da_2}$

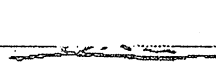
九. 毛细现象: 液体沿着毛细管壁上开或下降

$$h = \frac{2r \cos \theta}{R \gamma_g} \quad (R: \text{毛细管半径}, \theta: \text{接触角})$$

十. 润湿现象

不完全润湿 $0 < \theta < 90^\circ$ 不润湿 $\theta > 90^\circ$

$$\cos \theta = \frac{r_{s-g} - r_{l-s}}{r_{l-g}}$$

铺展 $\theta = 0^\circ$

$$r_{s-g} - r_{l-s} \geq r_{l-g}$$

十一. 表面活性剂.

结构: 由两性基团组成: 亲水, 亲油.

表面活性剂的分类: 阴离子, 阳离子型. 两性表面活性剂, 非离子型.

作用: 去污, 增溶, 润湿等; 达到 CMC 后, γ 不再变化.

十二. 真题解析:

一. 填空题 (2'/空)

07年:

当溶液中表面活性剂浓度足够大时, 溶液便开始形成胶束. 胶束的出现, 标志着溶液表面已被铺满, 表面张力不再下降.

二. 选择题 (2')

06年:

- 小晶体与同一种大晶体相比较, 下列说法哪一个不正确 C.
- A. 微小晶体的饱和蒸气压大. B. 微小晶体的表面张力未变.
C. 微小晶体的溶解度小. D. 微小晶体的熔点较低.

分析: 由开尔文公式 $RT \ln \frac{c'}{c} = \frac{2\gamma}{R} \frac{M}{\rho}$, 可知微小晶体的溶解度大.

07年:

1. 有一露于空气中的圆形液膜, 其直径为 d , 表面张力为 σ , 该液膜所受的附加压力为

(A). $\Delta p = 4\sigma/d$. (B). $\Delta p = 6\sigma/d$. (C). $\Delta p = 8\sigma/d$. (D). $\Delta p = 2\sigma/d$.

分析: 液膜为双层膜, 附加压力应乘以 2.

$$\Delta p = 2 \times \frac{2\gamma}{R} = 8\gamma/d.$$

2. r_1 和 r_2 分别代表同一种物质的两种微晶体的半径, C_1 和 C_2 分别代表其相应的溶解度. 若 $r_1 > r_2$, 则必有 C.

(A). $C_1 = C_2$. (B). $C_1 > C_2$. (C). $C_1 < C_2$. (D). 无法比较.

分析: 由开尔文公式: $RT \ln \frac{C_1}{C_2} = \frac{2\gamma}{R} \frac{M}{\rho}$. 可知 $R \downarrow, C \uparrow$.

08年:

对于理想想的水平液面, 其值为零的表面物理量为 D.

(A) 表面力. (B). Gibbs 自由能. (C). 正压力. (D). 附加压力

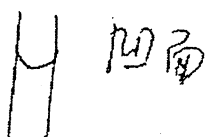
分析: 此题考查了附加压力的来源.

三. 简答题.

06年. 有两个同样大小水滴, 一滴落在毛玻璃中 (润湿),

另一滴在荷叶上, 则最先蒸发掉哪一个?

答: 荷叶上.



凹面, 饱和蒸气压大.

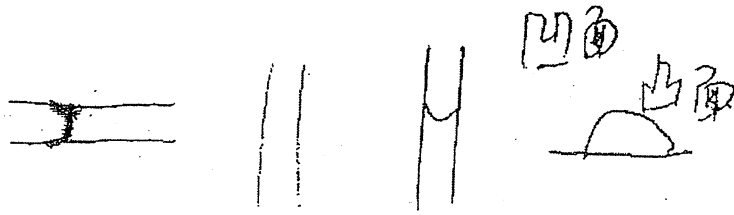
46

三. 简答题(4').

06年:

有两个同样量的水滴, 一滴灌在毛细管中(很好地润湿管壁), 另一滴放在荷叶上. 若两者均放在一定温度的大气中, 最先蒸发掉哪个? 为什么? 荷叶上.

解答: ~~毛细管中水滴的曲率半径为毛细管半径, 荷叶上的水滴半径为 $R/\cos\theta$, 大于毛细管中水滴的曲率半径, 因开尔文公式知 $R \propto \frac{1}{p}$, 所以毛细管中水滴最先蒸发掉.~~



四. 计算题.

06年: (8')

373K时水的表面张力为 $5.89 \times 10^{-2} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$, $\rho = 958.4 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

(1). 373K时半径为 10^{-5} 的球形凹面上, 水的蒸汽压多少?

(2). 在 p_0 的外压下是否从 373K 的水中蒸发出半径为 10^{-5} 的气泡?

解: 由开尔文公式

$$RT \ln \frac{p_r}{p_0} = \frac{2\gamma}{R} \cdot \frac{M}{\rho} \quad \text{在凹面上 } R \text{ 为负值.}$$

代入数据: $p_r = 101317 \text{ Pa}$.

(2). $p_r < p_0$.

∴ 不能蒸发出水蒸气泡.

07年: 10'

室温下假设树根的毛细管管径为 $2.00 \times 10^{-6} \text{ m}$, 水渗入与根壁所成角为 30° , 求其毛细管附力压力, 并能把可输送水的高度 (25°C 时水的表面张力 $\sigma = 75.2 \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$, $\rho = 999.7 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$).

解: 附力压力 $p_s = \frac{2\sigma \cos \theta}{R} = 130.75 \text{ kPa}$.

$p_s = \rho g h$. 代入数据: $h = 13.29 \text{ m}$.

08年: 10'

在 293K 和 p_0 下, 将直径为 $1.0 \mu\text{m}$ 的毛细管插入水中. 问需在第 19 加多大压力才能防止水面上升? 若不加额外压力, $h = ?$

解: $p_s = \frac{2\gamma}{r} = 288 \text{ kPa}$.

$p_s = \rho g h$. $h = 29.39 \text{ m}$.

第八章 胶体

本章出题类型：填空，选择，判断。

§8.1 基本概念

一、胶体的基本特征：

(1) 高度分散 (2) 多相，不均匀。 (3) 热力学不稳定，不可逆。

大分子溶液的特征：

(1) 高度分散、(2) 单相均匀。 (3) 热力学稳定。

二、胶体的动力学性质。

1. 布朗运动。 k, r, T 。

本质：质点的热运动。

2. 扩散与渗透压：不明显， c 太小。

3. 沉降与沉降平衡：布朗运动与重力场作用平衡。

三、胶体的光学性质

1. 丁达尔现象：透过滤光与散射光颜色不一致。

原因：光的散射。

$r_{\text{粒}} < \lambda_{\text{射}}$ ，散射。

$r_{\text{粒}} > \lambda_{\text{射}}$ ，反射，折射。

2. 瑞利公式。

$$\text{散射光强度 } I = \frac{24\pi^2 A^2 V^2}{\lambda^4} \left(\frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2 + 2n_2^2} \right)^2$$

$I \propto \frac{1}{\lambda^4}$ ：蓝、紫光易散射。

$I \propto n_1^2 - n_2^2$ ：蛋白质溶液的丁达尔现象不是很显著。

四、电学性质。

1. 电泳和电渗。

影响因素：外加电场，所带电荷，粒子大小。

2. 胶体带电原因：

(1). 优先吸附同种离子。

(2). 吸附水化能力较弱的阴离子。

相对稳定的溶胶的稳定性不明显的因素是——C、

A. 粒子半径太大 B. 溶液浓度太低 C. 溶液温度太低 D. 粘度太大
四. 简答题 (4').

06年:

加明矾为什么能使浑浊的水澄清?

答: 明矾加入水后形成 $Al(OH)_3$ 溶胶, 胶粒带正电荷, 与带负电的泥土中和, 使泥土聚沉.

07年:

为什么晴朗的天空是蓝色的?

答: 尘埃等微小粒子分散在大气中形成气溶胶. 太阳光照射时, 由于蓝色光的波长最小, 易发生散射而使天空变蓝.

08年:

电解质对胶体溶液起什么作用?

答: 电解质中与胶体粒子带相同电荷的离子对胶体粒子起稳定作用, 与胶体粒子带相反电荷的离子使胶体粒子更易聚沉, 而且离子价数越高, 聚沉能力越强.

电解质溶液的浓度越高, 电动势降低, 电动性质变得不显著.



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，同时还要注重细节。

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



高联教育集团
GAOLIAN EDUCATION

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

编号：()