

物理化学模拟试题一

一、 填空题 (30 分)

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

11. KI 溶液与过量的 AgNO_3 溶液混合, 形成 AgI 溶胶, 其胶团结构为_____。KCl、 $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 三种电解质中, 对该溶胶聚沉能力最大的是_____。

二、 (26 分)

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

(1) 计算过程的 Q 、 W 、 ΔU 、 ΔH 、 ΔS 、 ΔG 。

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

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

$C_{p,m}(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = 33.6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 及 100°C 、101.325kPa 下

水的蒸发焓 $\Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}}(\text{H}_2\text{O}) = 40.64 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

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

$$pV = nRT(1 + aTp)。$$
 其中 a 为常数。

3. 绝热可逆膨胀与节流膨胀两种方法都可以获得低温, 试分析二者的差别。

三、 (20 分)

1. 298K 时, 水中加入非挥发性溶质形成真实溶液, 溶液的饱和蒸气压为 2.2 kPa, 此温度下纯水的饱和蒸气压为 3.67 kPa, 计算溶液中水的活度及水在溶液中的化学势和纯水化学势之差。
2. 设液体 A 和 B 可形成理想液态混合物, 在 T 温度下, 于气缸中将

组成 y_A 为 0.3 的 A 和 B 混合蒸气相缓慢压缩, 问至少压缩到多大压力开始有液滴产生? 若使气相全部液化, 需要加压多少? 已知 T 温度下 $p_A^* = 40\text{kPa}$, $p_B^* = 80\text{kPa}$ 。

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

(1) 画出该二元凝聚系统相图的示意图 (不稳定化合物可用 $C(s)$ 表示)。

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

四、 (15 分)

1. 在体积为 1dm^3 的抽空容器中充入 0.03458mol $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$, 发生如下分解反应: $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$,

在 323.15K 条件下, 分解反应的平衡总压为 130.0kPa ,

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

(2) 计算 373.15K 条件下, 反应的标准平衡常数 K^θ 。

已知: $\text{NO}_2(\text{g})$ 和 $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ 的 $\Delta_f H_m^\theta$ (298K) 分别为 $33.2\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、

$9.16\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 并假设反应的 $\Delta_r C_{p,m} = 0$ 。

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

计算来说明。已知: $\text{H}_2\text{S(g)}$ 和 $\text{Ag}_2\text{S(s)}$ 的 $\Delta_f G_m^\theta$ (298.15K) 分别为

$-32.93\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $-40.25\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

五、 (15 分)

1. 由实验测得 25°C Mg(OH)_2 饱和水溶液的电导率

$\kappa = 7.3 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$, 试计算 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的溶解度。

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

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

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

2. 已知电池: $\text{Pb} \mid \text{PbSO}_4(\text{s}) \mid \text{H}_2\text{SO}_4(b=0.01 \text{ mol/kg}) \mid \text{H}_2(\text{g}, p^{\ominus}) \mid \text{Pt}$
 25°C 时的电动势 $E = 0.1705 \text{ V}$, $E^{\ominus}\{\text{PbSO}_4(\text{s}) \mid \text{Pb}(\text{s})\} = -0.3537 \text{ V}$

- (1) 写出电极反应和电池反应。
- (2) 计算此 H_2SO_4 水溶液的 α_{\pm} 、 γ_{\pm} 。
- (3) 计算电池反应的 $\Delta_r G_{\text{m}}$ 。

六、 (9 分)

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

七、 (20 分)

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

- (1) 求此温度范围内反应的活化能。
- (2) 当反应时间为 30 秒时, 反应物 A 消耗掉 50%, 问反应温度为多少?
- (3) 若在某一反应温度条件下, 上述反应可视为可逆反应
 $\text{A} \rightleftharpoons \text{B}$, 正、逆反应均为一级反应, $k_1 = 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, 标准平衡常数 $K^{\ominus} = 4$, 反应开始只有 A, $C_{\text{A}0} = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 计算反应时间为 30 分钟时, 产物 B 的浓度 C_{B} 。

2. 已知反应 $A + B \rightarrow P$ 的反应机理如下： $A + B \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} M \xrightarrow{k_3} P$

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

八、（15 分）

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

物理化学模拟试题二

一、选择题(10 分)

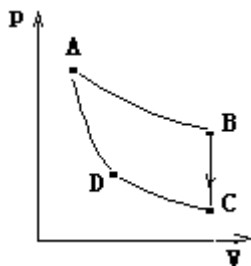
1. 气体被液化的条件是:

- A. $T=T_C$, $p<p_C$; B. $T>T_C$, $p\geq p_C$;
C. $T<T_C$, $p<p^*$; D. $T_r\leq 1$, $p\geq p^*$ 。

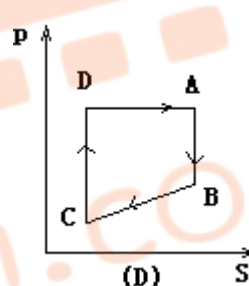
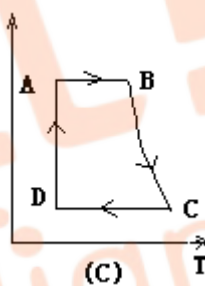
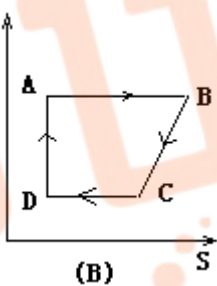
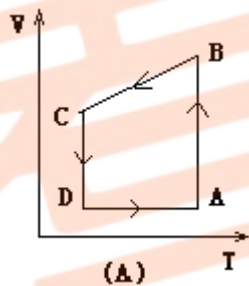
2. 在 α 、 β 两相中均含有 A、B 两种物质, 当达到相平衡时下列化学势关系中正确的是:

- A. $\mu_A^\alpha = \mu_B^\alpha$; B. $\mu_A^\alpha = \mu_A^\beta$; C. $\mu_A^\beta = \mu_B^\beta$; D. 以上都不对。

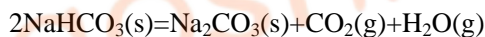
3. 下图表示理想气体经历的可逆循环示意图, 其中 AB 是等温膨胀, BC 是等容降温, CD



是等温压缩, DA 是绝热压缩。试问: 下面以不同坐标表示的可逆循环示意图中, 哪一个图与 $p\sim V$ 图所表示的循环相同。



4. 将固体 NaHCO_3 放入一抽空的容器中, 发生如下化学反应:



达到平衡时, 该系统的组分数 C 与自由度 F 分别为:

- A. 4, 3; B. 2, 1; C. 3, 2; D. 1, 0。

5. 某化学反应, 当温度每升高 1K 时, 该反应的速率常数 k 增加 1%, 则该反应的活化能 E_a 约为:

- A. RT^2 ; B. $100 RT^2$; C. $10 RT^2$; D. $0.01 RT^2$ 。

6. 298K 时, 0.002mol/kg 的 CuCl_2 溶液的平均活度系数 $(\gamma_{\pm})_1$ 与同浓度的 CuSO_4 溶液的平均活度系数 $(\gamma_{\pm})_2$ 之间的关系为:

- A. $(\gamma_{\pm})_1 > (\gamma_{\pm})_2$; B. $(\gamma_{\pm})_1 < (\gamma_{\pm})_2$; C. $(\gamma_{\pm})_1 = (\gamma_{\pm})_2$; D. 无法比较。

7. 下列问题中哪个不能通过电导实验测定得到解决:

- A. 求难溶盐的 K_{sp} ; B. 求离子的平均活度系数 γ_{\pm} ;

- C. 求弱电解质的电离度； D. 测定电解质溶液的浓度。
8. 对于 AgI 的水溶胶，当以 KI 为稳定剂时胶团结构式为： $[(AgI)_m \cdot nI^- \cdot (n-x)K^+]^{x-} \cdot xK^+$ ，其中称为胶粒的是：
A. $(AgI)_m$ ； B. $(AgI)_m \cdot nI^-$ ； C. $[(AgI)_m \cdot nI^- \cdot (n-x)K^+]^{x-}$ ； D. $[(AgI)_m \cdot nI^- \cdot (n-x)K^+]^{x-} \cdot xK^+$ 。
9. 根据统计热力学原理，298.15K 时下列化合物中标准摩尔熵最大的是：
A. He； B. Ar； C. N_2 ； D. CO。

二、填空题(15 分)

1. 有 $1\text{mol H}_2\text{O}(l)$ ，在 373K、100kPa 下，向真空蒸发为同温、同压的水蒸汽，则此过程：
 ΔH _____零； $\Delta S(\text{系统})$ _____零； $\Delta S(\text{环境})$ _____零； ΔG _____零。(填大于、小于或等于)
2. 1mol 理想气体从 p_1 、 V_1 、 T_1 分别经①绝热可逆压缩到 p_2 、 V_2 、 T_2 ；②绝热不可逆压缩到 p_2' 、 V_2' 、 T_2' ；若 $p_2=p_2'$ ，则 T_2' 最高不能超过_____温度，最低不能低于_____温度。
3. 298K，100kPa 温合苯和甲苯形成理想液态混合物，此混合过程： ΔV_{mix} _____零； ΔH_{mix} _____零； ΔS_{mix} _____零； ΔG_{mix} _____零。(填大于、小于或等于)
4. 温度 T 时，某反应物每分钟转化了的百分数为一常数： 4×10^{-2} 。则该反应转化 50% 时需时_____分钟。
5. 按电池正确表示，将下列电极构成可逆电池：
(1) $\text{Cu}^{2+}(b_1=1\text{mol.kg}^{-1})|\text{Cu}(s)$
(2) $\text{Cu}^{2+}(b_2=1 \times 10^{-2}\text{mol.kg}^{-1})|\text{Cu}(s)$
电池为：_____。
- (1) $\text{Cl}^-(b_1=1\text{mol.kg}^{-1}), \text{AgCl}(s)|\text{Ag}(s)$
(2) $\text{Cl}^-(b_2=1 \times 10^{-2}\text{mol.kg}^{-1}), \text{AgCl}(s)|\text{Ag}(s)$
电池为：_____。
6. 已知 473K 时 $\text{O}_2(g)$ 在某催化剂表面上的吸附行为遵从 Langmuir 方程：

$$\Gamma = \frac{55 \cdot 52 p \left[\text{MPa} \right]}{1 + 12 \cdot 23 p \left[\text{MPa} \right]} \left(\text{cm}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \right)$$

则该温度下 $\text{O}_2(g)$ 在该催化剂表面上的饱和吸附量为： $\Gamma_\infty = \text{_____} \text{cm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

三、(12 分)

1. 已知纯物质的恒压摩尔热容与恒容摩尔热容有如下关系： $C_{p,m} - C_{v,m} = \left[p + \left(\frac{\partial U_m}{\partial V_m} \right)_T \right] \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p$

某气体服从状态方程 $pV_m = RT(1+bp)$ ，式中 b 为常数。

试证 ①该气体的 $\left(\frac{\partial U_m}{\partial V_m} \right)_T = bp^2$ ② $C_{p,m} - C_{v,m} = R(1+bp)^2$

2. 已知在压力 p^\ominus 下，低温时某纯物质完美晶体的摩尔热容是温度的函数： $C_{p,m}^\ominus = aT^3$

式中 a 为常数；在温度 0K—T 之间系统无相变化且摩尔热容服从上述方程。试导出温度

为 T 时该物质的标准摩尔熵值 $S_m^\theta(T) = \frac{C_{p,m}^\theta(T)}{3}$ 。

四、(15)

已知反应: $\text{SO}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) = \text{SO}_3(\text{g})$ 在不同温度下的标准平衡常数 K^\ominus 为:

T/K	810	900	1000
K^\ominus	31.3	6.55	1.86

设标准摩尔反应焓与温度的关系服从线性方程 $\Delta_r H_m^\ominus = A + BT$ 。

试求: 1、常数 A、B 值;

2、810K 时该反应的 $\Delta_r S_m^\ominus$

五、(18 分)

298K 时, 下列电池的电动势 $E_1 = 0.372\text{V}$,

$\text{Cu} | \text{Cu}(\text{Ac})_2(b_1 = 0.1 \text{ mol.kg}^{-1}) | \text{AgAc}(\text{s}) | \text{Ag}$

已知: 1. 298K 时, $E^\ominus \{\text{Ag}^+ | \text{Ag}\} = 0.800\text{V}$, $E^\ominus \{\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}\} = 0.337\text{V}$

2. 上述电池在 308K 时电动势 $E_2 = 0.374\text{V}$, 且电动势的温度系数在 298~308K 温度范围内可视为常数;

3. $\text{Cu}(\text{Ac})_2$ 溶液离子的平均活度系数 $\gamma_{\pm} \approx 1$

① 写出电极反应与电池反应;

② 计算 298K 时该电池反应的 $\Delta_r H_m^\ominus$, $\Delta_r S_m^\ominus$, $\Delta_r G_m^\ominus$;

③ 计算 298K 时 AgAc 的溶度积。

六、(20 分)[注: 该题答在指定题号的答题纸上]

某反应 $aA \rightarrow \text{产物}$,

已知该化学反应反应物转化 50% 的时间与反应物的初始浓度成反比, 实验测得 298K 时不同时间反应物的浓度如下:

t/min	5	10	15	20	25
$C_A/\text{mol.dm}^{-3}$	0.085	0.073	0.065	0.058	0.052

1. 用作图法求出 298K 时该反应的速率常数 k_{298} ;

2. 若该反应表观活化能 $E_a = 52.7 \text{ kJ.mol}^{-1}$, 求当反应物的初始浓度 $C_{A,0} = 0.1 \text{ mol.dm}^{-3}$ 时, 反应物转化 50% 需时 3.86min, 应控制温度为多少?

七、(10 分)[注: 该题答在指定题号的答题纸上]

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

1. 根据已知条件绘出 A—B 二组分系统的沸点—组成相图(示意图)。

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

模拟试题二参考答案

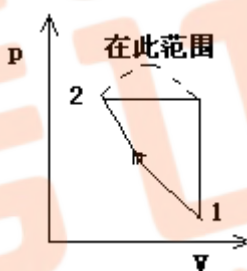
一、选择题(10 分)

1. D
2. B
3. B (A 因 DA 不对, C 因 BC 不对, D 因 AB 不对)
4. B ($C=4-1-1=2$, $F=2-3+2=1$)
5. D ($Ea=RT^2 \frac{dk}{dT}$)
6. A ($I=\frac{1}{2}(b_+Z_+^2+b_-Z_-^2)$ $\lg \gamma_{\pm}=-0.509|Z_+Z_-|\sqrt{I}$)
7. B
8. C
9. D (S_m^\ominus 由小到大: $\text{He} < \text{Ar} < \text{N}_2 < \text{CO}$)。

二、填空题(15 分)

1. $\Delta H > 0$; $\Delta S(\text{系统}) > 0$; $\Delta S(\text{环境}) < 0$; $\Delta G = 0$ 。

2. T_2 不超过 $\frac{p_2}{p_1} T_1$ 温度, 不低于 T_2



3. $\Delta V_{\text{mix}} = 0$; $\Delta H_{\text{mix}} = 0$; $\Delta S_{\text{mix}} > 0$; $\Delta G_{\text{mix}} < 0$ 。

4. 17min ($t = \frac{\ln 2}{k}$, $k = \frac{1}{t} \ln \frac{1}{1-x}$)

5. $\text{Cu} | \text{Cu}^{2+}(b_2=1 \times 10^{-2} \text{mol.kg}^{-1}) || \text{Cu}^{2+}(b_1=1 \text{mol.kg}^{-1}) | \text{Cu}$
 $\text{Ag} | \text{AgCl(s)}, \text{Cl}^-(b_1=1 \text{mol.kg}^{-1}) || \text{Cl}^-(b_2=1 \times 10^{-2} \text{mol.kg}^{-1}), \text{AgCl(s)} | \text{Ag}$

6. $\Gamma_\infty = 4.54$ ($\Gamma = \frac{\Gamma_\infty b p}{1 + b p}$ $\Gamma_\infty = 55.52/12.23$)

三、(12 分)

1. 状态方程 $pV_m = RT(1 + bp)$

试证 ① 该气体的 $\left(\frac{\partial U_m}{\partial V_m} \right)_T = bp^2$

证明: $dU = TdS - pdV$ ①

两边恒温下除 dV , 并引麦克斯韦关系得:

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

$$\text{由状态方程得: } \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{R(1+bp)}{V_m - RTl} = \frac{p(1+bp)}{T} \quad (3)$$

$$\text{式③代入式②得: } \left(\frac{\partial U_m}{\partial V_m} \right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = bp^2 \quad (4) \text{ 证毕}$$

$$\text{②试证 } C_{p,m} - C_{V,m} = R(1+bp)^2$$

$$\text{已知关系: } C_{p,m} - C_{V,m} = \left[p + \left(\frac{\partial U_m}{\partial V_m} \right)_T \right] \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p \quad (5)$$

$$\text{式④代入式⑤得: } C_{p,m} - C_{V,m} = \left[p + bp^2 \right] \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p \quad (6)$$

$$\text{又由状态方程得: } \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p = \frac{R(1+bp)}{p} \quad (7)$$

$$\text{式⑦代入式⑥得: } C_{p,m} - C_{V,m} = \left[p + bp^2 \right] \frac{R(1+bp)}{p} = R(1+bp)^2 \quad \text{证毕}$$

$$2. \quad S_m^\theta = \int_0^T \frac{C_{p,m}^\theta}{T} dT = \int_0^T \frac{aT^3}{T} dT = \int_0^T aT^2 dT = \frac{aT^3}{3} = \frac{C_{p,m}^\theta}{3}$$

四、(15 分)

$$1. \quad \frac{d \ln K^\theta}{dT} = \frac{\Delta_r H_m^\theta}{RT^2} = \frac{A + BT}{RT^2}$$

$$\ln K^\theta = \int \frac{A + BT}{RT^2} dT = I - \frac{A}{RT} + \frac{B}{R} \ln T \quad (1)$$

式①中有 3 个未知数 I、A、B，题给 3 个温度下的 K^\ominus ，可联立解出：

$$\ln 31.3 = I - \frac{A}{R \cdot 810} + \frac{B}{R} \ln 810 \quad (2)$$

$$\ln 6.55 = I - \frac{A}{R \cdot 900} + \frac{B}{R} \ln 900 \quad (3)$$

$$\ln 1.86 = I - \frac{A}{R \cdot 1000} + \frac{B}{R} \ln 1000 \quad (4)$$

$$\text{得: } A = -3800R \quad B = -11.04R$$

$$2. \quad \text{在 } 810K \text{ 时, 由 } \Delta_r H_m^\ominus = A + BT \text{ 求得: } \Delta_r H_m^\ominus = -105.94 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus = -23.166 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_m^\ominus = (\Delta_r H_m^\ominus - \Delta_r G_m^\ominus) / T = (-105.94 + 23.166) \times 10^3 / 810 = -102.1 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

五、(18 分)

$$\text{①电极反应: 阳极 } \text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2e$$

$$\text{阴极 } 2\text{AgCl} + 2e \rightarrow 2\text{Ag} + 2\text{Ac}^-$$

$$\text{电池反应 } \text{Cu} + 2\text{AgCl} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{Ag} + 2\text{Ac}^-$$

- ② 298K 时, $E_1=0.372\text{V}$ $\Delta_r G_m = -ZFE_1 = -2 \times 96485 \times 0.372 = -71.785 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
308K 时, $E_2=0.374\text{V}$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p \approx \frac{\Delta E}{\Delta T} = \frac{0.002}{10} = 2 \times 10^{-3} \text{V} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$298\text{K 时}, \Delta_r S_m = ZF \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = 2 \times 96485 \times 2 \times 10^{-3} = 385.94 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H_m = \Delta_r G_m + T \Delta_r S_m = -71.785 + 298 \times 385.94 \times 10^{-3} = 43.225 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

- ③ 为计算 298K 时 AgAc 的 K_{sp} , 须要求出 $E^\ominus \{\text{Cl}^- | \text{AgCl} | \text{Ag}\}$

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{ZF} \ln(a_+ a_-^2) \quad \gamma_{\pm} \approx 1 \quad a = b$$

$$E^\ominus = E + \frac{RT}{ZF} \ln(b_+ b_-^2) = 0.372 + \frac{8.314 \times 298}{2 \times 96485} \ln(0.1 \times 0.2^2) = 0.3011\text{V}$$

$$E^\ominus = E^\ominus \{\text{Cl}^- | \text{AgCl} | \text{Ag}\} - E^\ominus \{\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}\} = 0.3011\text{V}$$

$$E^\ominus \{\text{Cl}^- | \text{AgCl} | \text{Ag}\} = 0.3011 + 0.337 = 0.638\text{V}$$

设计电池: $\text{Ag} | \text{Ag}^+ || \text{Cl}^- | \text{AgAc(s)} | \text{Ag}$

其反应为: $\text{AgAc(s)} \rightarrow \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$

$$\text{其电动势 } E^\ominus = E^\ominus \{\text{Cl}^- | \text{AgCl} | \text{Ag}\} - E^\ominus \{\text{Ag}^+ | \text{Ag}\} = \frac{RT}{F} \ln K_{sp} = 0.638 - 0.800 = -0.162\text{V}$$

$$\ln K_{sp} = \frac{F}{RT} E^\ominus = \frac{96485}{8.314 \times 298} \times (-0.162) = -6.309$$

$$K_{sp} = 1.8 \times 10^{-3}$$

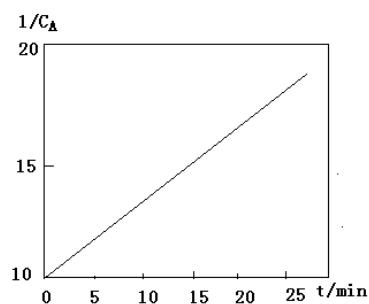
六、(20 分)

1. $t_{1/2}$ 与 A 的初浓度成反比, 为二级反应。

$$kt = \frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A,0}} \quad \frac{1}{C_A} = kt + \frac{1}{C_{A,0}}$$

以 $\frac{1}{C_A}$ 时 t 作图(缺指定题号的答题纸), 斜率为 298K 下 $k(298) = 0.368 \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$

t/min	5	10	15	20	25
$C_A/\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	0.085	0.073	0.065	0.058	0.052
$1/C_A$	11.8	13.7	15.4	17.2	19.2

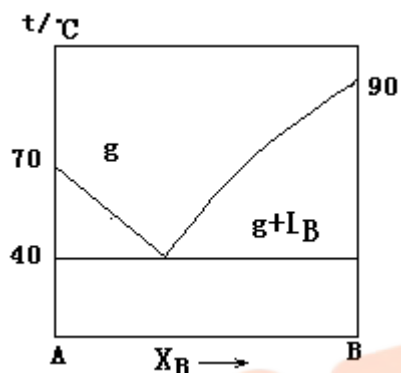


2. 在 T_2 下, $k_2 = \frac{1}{t_{1/2} C_{A,0}} = \frac{1}{3.86 \times 0.1} = 2.591 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$

引阿仑尼乌斯方程: $\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$

将 $T_1=298$ $k_1=0.368$ $E_a=52700$ $k_2=2.591$ 代入解得 $T_2=445.4\text{K}$

七、(14 分) 1.



2. 纯 B, 在 90°C ($=363.2\text{K}$) $p_1^* = 101.325\text{kPa}$

在 40°C ($=313.2\text{K}$) $p_2^* = 0.4 \times 101.325\text{kPa}$

引克-克方程: $\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta_v H_m}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$

代入解得: $\Delta_v H_m = 17332 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$