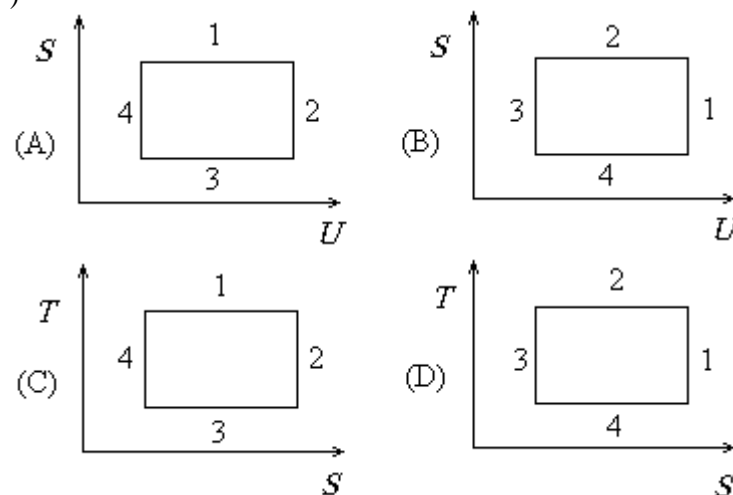


第一章课后练习题

一、选择题 (共 10 题 20 分)

1. 2 分

理想气体卡诺循环的图为下列四种情况中的哪一种?
()2. 一定量的理想气体从同一始态出发, 分别经 (1) 等温压缩, (2) 绝热压缩到具有相同压力的终态, 以 H_1 , H_2 分别表示两个终态的焓值, 则有:
()

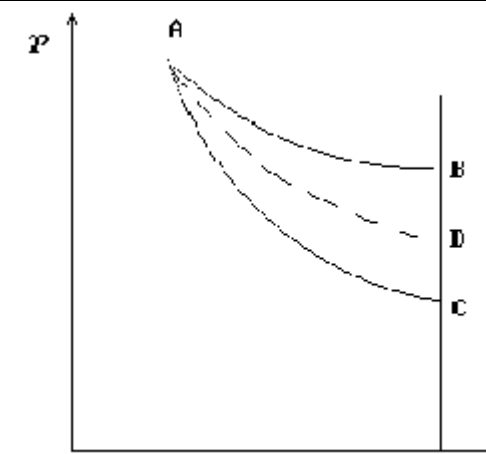
- (A)
- $H_1 > H_2$
- (B)
- $H_1 = H_2$
- (C)
- $H_1 < H_2$
- (D)
- $H_1 \geq H_2$

3. 下列的过程可应用公式 $\Delta H = Q$ 进行计算的是:
()

- (A) 不做非体积功, 终态压力相同但中间压力有变化的过程
-
- (B) 不做非体积功, 一直保持体积不变的过程
-
- (C) 273.15 K,
- p^\ominus
- 下液态水结成冰的过程
-
- (D) 恒容下加热实际气体

4. 下图为某气体的 $p-V$ 图。图中 $A \rightarrow B$ 为恒温可逆变化, $A \rightarrow C$ 为绝热可逆变化, $A \rightarrow D$ 为多方不可逆变化。B, C, D 态的体积相等。问下述各关系中哪一个错误?
()

- (A)
- $T_B > T_C$
- (B)
- $T_C > T_D$
- (C)
- $T_B > T_D$
- (D)
- $T_D > T_C$

5. 非理想气体进行绝热自由膨胀时, 下述答案中哪一个错误?
(D)

- (A)
- $Q=0$
- (B)
- $W=0$
- (C)
- $\Delta U=0$
- (D)
- $\Delta H=0$

6. 已知: $\text{Zn(s)} + (1/2)\text{O}_2 \longrightarrow \text{ZnO} \quad \Delta_c H_m = 351.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 因此 $\text{Zn} + \text{HgO} \longrightarrow \text{ZnO} + \text{Hg}$ 的 $\Delta_r H_m$ 是:
()

- (A)
- $442.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- (B)
- $260.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- (C)
- $-62.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- (D)
- $-442.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

7. 下述哪一种说法正确?
() 因为 $\Delta H_p = Q_p$, 所以:

- (A) 恒压过程中, 焓不再是状态函数
-
- (B) 恒压过程中, 体系与环境无功的交换
-
- (C) 恒压过程中, 焓变不能量度体系对外所做的功
-
- (D) 恒压过程中,
- ΔU
- 不一定为零

8. 在一个密闭绝热的房间里放置一台电冰箱, 将冰箱门打开, 并接通电源使其工作, 过一段时间之后, 室内的平均气温将如何变化?
()

- (A) 升高 (B) 降低 (C) 不变 (D) 不一定

9. 计算化学反应的热效应, 下述说法哪些正确?
()

- (1) 在同一算式中必须用同一参比态的热效应数据
-
- (2) 在同一算式中可用不同参比态的热效应数据
-
- (3) 在不同算式中可用不同参比态的热效应数据
-
- (4) 在不同算式中必须用同一参比态的热效应数据
-
- (A) 1, 3 (B) 2, 4
-
- (C) 1, 4 (D) 2, 3

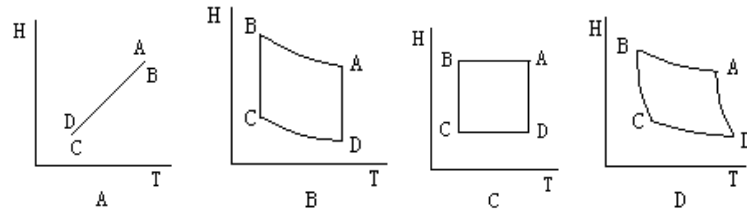
10. 下述说法中, 哪一个错误?
()

- (A) 体系放出的热量一定等于环境吸收的热量
-
- (B) 体系温度的降低值一定等于环境温度的升高值

(C) 热力学平衡时体系的温度与环境的温度相等

(D) 若体系 1 与体系 2 分别与环境达成热平衡,则此两体系的温度相同

11. 理想气体卡诺循环 $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D \rightarrow A$ (其中 $A \rightarrow B$ 为恒温可逆膨胀过程), 当以 $H-T$ 图表示时, 应为 ()



12. 对于理想气体, 焦耳—汤姆逊系数 μ_{J-T} ()

A. 大于 0 B. 小于 0 C. 等于 0 D. 不能确定

13. 1mol 理想气体, 在 TK 时经一恒温可逆膨胀过程, 则系统 ()

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

14. 1 mol 液苯, 在其标准沸点下蒸发, 则 (B) 保持不变:

(A) 内能 (B) 汽化热 (C) 体积 (D) 熵

15. 在绝热箱中放置一隔板, 左右两部分分别通入温度不同, 压力不同的同种气体, 抽去隔板, 以气体为系统, 则 (C)

A. $Q=0, W<0, \Delta U>0$ B. $Q<0, W=0, \Delta U<0$
C. $Q=0, W=0, \Delta U=0$ D. $Q<0, W>0, \Delta U=0$

16. 1mol 水在 373K, 101325Pa 下变成水蒸气, 所做可逆功为 W_1 , 在 319K, 101325Pa 下变成水蒸气, 所做可逆功为 W_2 , 两者关系正确的是 ()

A. $W_1=W_2$ B. $W_1>W_2$
C. $W_1<W_2$ D. 无确定关系

17. 对于理想气体, 焦耳—汤姆逊系数 μ_{J-T} ()

A. 大于 0 B. 小于 0
C. 等于 0 D. 不能确定

二、填空题 (共 10 题 20 分)

11. 对于任何宏观物质, 其焓 H 一定 _____ 内能 U (填上 $>$ 、 $<$ 、 $=$), 因为 _____; 对于等温理想气体反应, 分子数增多的 ΔH 一定 _____ ΔU , 因为 _____。

12. 在横线上填上 $>$ 、 $<$ 、 $=$ 或 ? (? 代表不能确定)。

氢气和氯气在绝热刚性容器中反应, 则:

(A) W _____ 0 (B) ΔU _____ 0 (C) ΔH _____ 0 (D) Q _____ 0

13. 已知反应 $2 \text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 在 298 K 时恒容反应热 $Q_V = -564 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 则 $\text{H}_2(\text{g})$ 在 298 K 时标准摩尔燃烧焓 $\Delta_c H_m^\ominus =$ _____ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

14. 10 mol 单原子理想气体, 在恒外压 $0.987 p^\ominus$ 下由 400 K, $2 p^\ominus$ 等温膨胀至 $0.987 p^\ominus$, 物体对环境做功 _____ kJ。

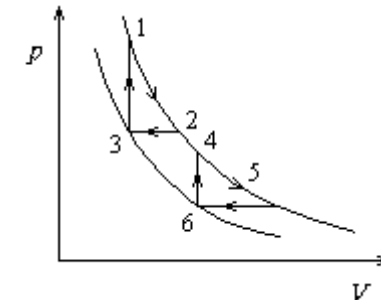
15. 某理想气体, 等温 (25°C) 可逆地从 1.5 dm^3 膨胀到 10 dm^3 时, 吸热 9414.5 J, 则此气体的物质的量为 _____ 摩尔。

16. 热力学封闭体系与环境之间的界面所起的作用为:

(1) _____;

(2) _____。

17. 如图。两条等温线的温度分别为 T_a, T_b 。1mol 理想气体经过路径 1231 的 W_I 与经过路径 4564 的 W_{II} 大小关系是 _____。



18. 某化学反应在恒压、绝热和只做膨胀功的条件下进行, 系统的温度由 T_1 升高至 T_2 , 则此过程的焓变 _____ 零; 如果这一反应在恒温 T_1 、恒压和只做膨胀功的条件下进行,

则其焓变 _____ 零。

19. 在一绝热刚性容器中进行某一化学反应, 该体系的内能变化为 _____, 焓变化为 _____。

20. 已知 298K 时, $\text{FeO}(\text{s})$ 、 CO_2 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$ 、 $\text{CO}(\text{g})$ 的标准生成热 (单位 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), 分别为 -226.5、-393.51、-821.32、-110.54, 则反应 $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + \text{CO}(\text{g}) = 2\text{FeO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ 的 $\Delta_r H_m^\ominus(298\text{K})$ _____。

21. $n \text{ mol}$ 理想气体恒容下由 T_1 升温至 T_2 , 相同量的该气体恒压下由 T_1 升温至 T_2 , 则两个过程热量和内能的关系为: Q_V _____ Q_P , ΔU_V _____ ΔU_P ($>$, $<$, $=$)

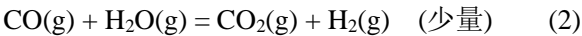
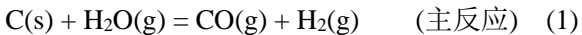
三、计算题 (共 4 题 30 分)

21. 10 分

p^\ominus 及 25°C 时, 将 (a) 1 mol CaO , (b) 1 mol CaCO_3 溶于 $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 HCl 溶液中, 放热分别为: (a) 193.3 kJ, (b) 15.02 kJ。现若将 1 kg 25°C 的 CaCO_3 变为 885°C 的 CaO 和 CO_2 , 需多少热量 (885°C 是 p^\ominus 下 CaCO_3 的分解温度)? 已知各物质的平均比热为 (单位: $\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$):

CaO : 0.895 ; CaCO_3 : 1.123; CO_2 : 1.013

23. 制备水煤气的反应为:



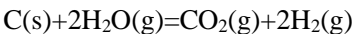
将此混合气体冷却至室温(假定为 298 K)即得水煤气, 其中含 $CO(g)$, $H_2(g)$ 及少量的 $CO_2(g)$, 水蒸气可忽略不计。问: 如只发生第一个反应, 那么将 $1dm^3$ 的水煤气燃烧放出的热量为多少?已知 p^\ominus , 298K 下各物质的标准生成焓数据为:

$\Delta_f H_m^\ominus (H_2O, g) = -241.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1},$

$\Delta_f H_m^\ominus (CO, g) = -110.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1},$

$\Delta_f H_m^\ominus (CO_2, g) = -393.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$ 假定燃烧反应的产物均为气体。

24. 5 分 计算下列反应在 1000°C的恒压反应热。



已知	$\Delta_f H_m^\ominus (298 \text{ K})$	$C_p = a + bT + cT^{-2}$		或	$C_p = a + bT + c'T^2$
	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$			$\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
		a	b	c	c'
$H_2(g)$	0	29.08	-0.837	2.01	/
$C(s)$	0	17.15	4.27	/	-8.79
$H_2O(g)$	-241.8	30.13	11.30	/	/
$CO_2(g)$	-393.5	44.14	9.04	/	-8.54

四、问答题 (共 3 题 20 分)

26. 5 分

请说明下列公式适用条件:

$\Delta H = Q_p$

$H = U + pV$

$W_{\text{体}} = - \int_{V_1}^{V_2} p dV$

$\Delta U_p = nC_{V, m}(T_2 - T_1)$

$\Delta H = \Delta U + V\Delta p$

28. 5mol 理想气体, 压力 1013kPa, 温度 350k, 分别求出等温时下列过程的功:

- (1) 真空中膨胀;
- (2) 在空气中(101.3kPa)体积胀大 $1dm^3$;
- (3)在空气中膨胀到该气体压力也是 101.3kPa;
- (4)等温可逆膨胀至气体的压力为 101.3kPa。

29. 273K,1.0MPa,0.01m³ 的 He(g)经(1)绝热可逆过程; (2)绝热且外压恒定在 100kPa 的过程膨胀到末态压力为 100kPa, 分别求此二过程的 Q,W,ΔU 和 ΔH。

30. 体系与环境的定义是什么? 体系的分类?

31. 1mol 单原子分子理想气体, 始态为 202 650 Pa, 11.2 dm³, 经 pT =常数的可逆过程压缩到终态为 405 300 Pa, 求:

(1) 终态的体积和温度; (2) ΔU 和 ΔH ; (3) 所作的功。

32. 2 mol 单原子理想气体从 $T_1=300K$, $P_1=5p^\theta$ 的同一始态分别经(I)绝热可逆和(II)绝热不可逆(保持恒定外压 $P_0=p^\theta$) 两种不同途径膨胀到 $P_2=p^\theta$ 的相应的终态。求两种途径的 Q、W、ΔU、ΔH。

参考答案

一、选择题 (共 10 题 20 分)

1.(B)2.(C)3.(C)4.(B)5.(D)6.(B)7.(D)8.(A)9. (A)10. (B)

二、填空题 (共 10 题 20 分)

11. [答] 一定大于 (因为 $H=U+pV$); 一定大于; 因为 $\Delta H=\Delta U+(\Delta n)RT$, 而 Δn 为正。

12. [答] (A)=; (B)=; (C)=; (D)=

13. [答] $\Delta_r H_m^\ominus = Q_p = Q_v + \Delta v RT$, $\Delta_c H_m^\ominus = 1/2 \Delta_r H_m^\ominus = -285.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

14. [答] 16.85 kJ

15. [答] $Q=W=nRT\ln(V_2/V_1)$, $n=2 \text{ mol}$

16. [答] 1、隔开体系与环境;
2、体系与环境之间功和热的传递必须通过界面进行。(2 分)

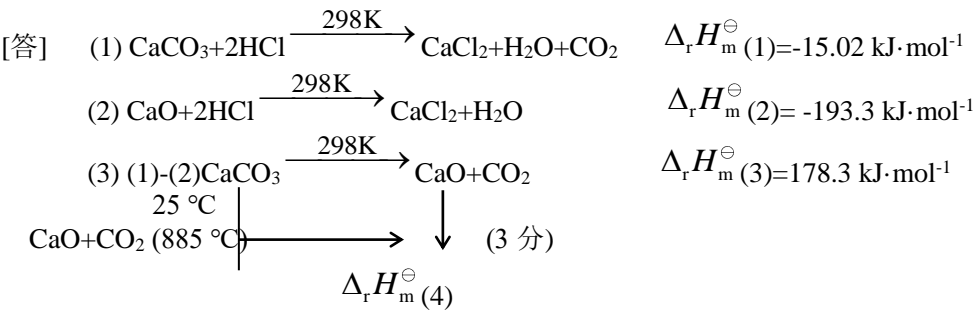
17. [答] $W_I=W_{II}$

18. [答] 等于 (1 分)
小于 (1 分)

19. [答] 0; $(\Delta n)_g RT$

三、计算题 (共 4 题 30 分)

21. 10 分



$$\Delta_r H_m^\ominus(4) = (1000/100) \times 178.3 + 0.56 \times 0.895 \times (885 - 25) + 0.44 \times 1.013 \times (885 - 25) = 2597 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \quad (7 \text{ 分})$$

22. 10 分

[答] (1) $T_1 = p_1 V_1 / (nR) = 273 \text{ K}$, $T_2 = p_1 T_1 / p_2 = 136.5 \text{ K}$ (1 分)

$$V_2=nRT_2/p_2=2.8\text{ dm}^3$$

(1 分)

$$(2)\Delta U_m=C_{V,m}(T_2-T_1)=-1703\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

(2 分)

$$\Delta H_m=C_{p,m}(T_2-T_1)=-2839\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

(2 分)

$$(3)W=\int_{V_1}^{V_2}pdV, dV=(2R/p)dT$$

(2 分)

$$W=\int_{T_1}^{T_2}2RdT=-2270\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

(2 分)

23. 5 分

[答] $\text{H}_2(\text{l})+\text{CO}(\text{g})+\text{O}_2(\text{g})\longrightarrow\text{H}_2\text{O}(\text{g})+\text{CO}_2(\text{g})$
水煤气(1 dm³) $V(\text{H}_2)$: $V(\text{CO})=1: 1$, 其量为 0.0409 mol
 $n(\text{H}_2)=n(\text{CO})=(1/2)\times 0.409\text{ mol}$
 $\Delta_r H_m^\ominus=-10.7\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

24. 5 分

[答] $\Delta_r H_m^\ominus(298\text{K})=\Delta_r H_m^\ominus(298\text{K},\text{CO}_2)-2\Delta_r H_m^\ominus(298\text{K},\text{H}_2\text{O},\text{g})$
 $=90.1\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

(1 分)

$$\Delta C_p=\Delta a+\Delta bT+\Delta cT^2+\Delta c'T^2$$

(2 分)

$$\Delta_r H_m^\ominus(1273\text{K})=\int_{298\text{K}}^{1273\text{K}}\Delta C_p dT+\Delta_r H_m^\ominus(298\text{K})$$

(2 分)

$$=102.3\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

四、问答题 (共 3 题 20 分)

25. 10 分

[答] 因为在 Boyle 温度时 $pV_m=RT_B$, 即
 $pV_m=RT_B+p(b-a/RT_B)$, 其中 $p\neq 0$
则 $b-a/RT_B=0$, 所以 $T_B=a/Rb$

(2 分)

$$\mu=(\partial T/\partial p)_H=-(\partial H/\partial p)_T/(\partial H/\partial T)_p$$
$$=-(1/C_p)(\partial H/\partial p)_T=-(1/C_p)[V-T(\partial V/\partial T)_p]$$

(3 分)

因为 $V=RT/p+b-a/RT$, $(\partial V/\partial T)_p=R/p+a/RT^2$
所以 $\mu=(\partial T/\partial p)_H=(-1/C_p)(b-2a/RT)$

(2 分)

将 $T=T_B=a/Rb$ 代入上式得,
 $\mu=(\partial T/\partial p)_H=b/C_p>0$
故温度下降

(3 分)

26. 5 分

[答] $\Delta H=Q_p$ 封闭体系, 恒压且 $W_f=0$ (1 分)
 $H=U+pV$ 封闭体系 (1 分)

$$W_{\text{体}}=-\int_{V_1}^{V_2}pdV$$

封闭体系, $W_f=0$, 可逆过程 (1 分)

$$\Delta U_p=nC_{V,m}(T_2-T_1)$$

封闭体系, 理想气体, $W_f=0$, 单纯 p, V, T 变化, $C_{V,m}$ 是常数 (1 分)

$$\Delta H=\Delta U+V\Delta p$$
 封闭体系, 恒容过程 (1 分)

28. 解: (每问 2.5 分)

(1) $W=0$

(2) $W=-101.3\text{ J}$

(3) $W=-P_{\text{外}}\left[nRT\left(\frac{1}{P_2}-\frac{1}{P_1}\right)\right]=-22.45\text{ KJ}$

(4) $W=nRT\ln\frac{P_2}{P_1}=-57.43\text{ KJ}$

$$W_r=-RT\ln\frac{V_2}{V_1}=RT\ln\frac{P_1}{P_2}=-5748\text{ J}$$

29.

$$Q=0\quad \gamma=\frac{C_{p,m}}{C_{V,m}}=\frac{2.5}{1.5}=1.67\quad T_2=T_1\left(\frac{P_1}{P_2}\right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}=108.8\text{ K}$$
$$\Delta U=nC_{V,m}(T_2-T_1)$$
$$=4.403\times 1.5R\times(108.8\text{ K}-273\text{ K})$$
$$=-9.03\text{ kJ}$$
$$\Delta H=nC_{p,m}(T_2-T_1)=-15.0\text{ kJ}\quad w=\Delta U=-9.03\text{ kJ}$$

(2)不是可逆过程, \therefore 不能用过程方程式

$$w=\Delta U$$
$$-p_{\text{外}}(V_2-V_1)=nC_{V,m}(T_2-T_1)$$
$$p_{\text{外}}\left(\frac{nRT_2}{P_2}-\frac{nRT_1}{P_1}\right)=nC_{V,m}(T_1-T_2)$$
$$T_2=174.8\text{ K}$$
$$\Delta U=-5.40\text{ kJ},\quad \Delta H=-9.0\text{ kJ},\quad w=-5.40\text{ kJ}$$

30. 答: 在科学研究时必须先确定研究对象, 把一部分物质与其余分开, 这种分离可以是实际的, 也可以是想象的。这种被划定的研究对象称为体系。与体系密切相关、有相互作用或影响所能及的部分称为环境。敞开体系: 体系与环境之间既有物质交换, 又有能量交换。体系与环境之间无物质交换, 但有能量交换。体系与环境之间既无物质交换, 又无能量交换, 故又称为隔离体系。有时把封闭体系和体系

影响所及的环境一起作为孤立体系来考虑。

$$31. (1) T_1 = p_1 V_1 / (nR) = 273 \text{ K}, T_2 = p_1 T_1 / p_2 = 136.5 \text{ K}$$

$$V_2 = nRT_2 / p_2 = 2.8 \text{ dm}^3$$

$$(2) \Delta U_m = C_{V,m}(T_2 - T_1) = -1703 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_m = C_{p,m}(T_2 - T_1) = -2839 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$(3) W = \int_{V_1}^{V_2} p dV, dV = (2R/p) dT$$

$$W = \int_{T_1}^{T_2} 2R dT = -2270 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

32. 解: (1) 经绝热可逆过程计算终态温度 T_2

$$\text{由 } T_1^r P_1^{1-r} = T_2^r P_2^{1-r} \quad \text{单原子理想气体 } r=1.67 \quad T_2=157\text{K}; Q_R=0$$

$$W_R = -nC_{V,m}(T_2 - T_1) = -2 \times (157 - 300) \times 8.314 \times 3/2 = 3.57 \text{ KJ}$$

$$\Delta U = -W_R = -3.57 \text{ KJ}$$

$$\Delta H = nC_{p,m}(T_2 - T_1) = 2 \times (157 - 300) \times 8.314 \times 5/2 = -5.94 \text{ KJ}$$

(2) 绝热不可逆过程计算终态温度 T_2'

$$\text{采用 } nC_{V,m}(T_2' - T_1) = -p^\theta (V_2 - V_1) \text{ 公式代入, 简化得: } T_2' = (C_{V,m}T_1 + p_2RT_1/p_1) / C_{p,m}$$

$$\text{代入数据得: } T_2' = 17T_1/25 = 17 \times 300/25 = 204 \text{ K}; Q=0$$

$$W' = -nC_{V,m}(T_2' - T_1) = -2 \times (204 - 300) \times 8.314 \times 3/2 = 2.394 \text{ KJ}$$

$$\Delta U' = -W' = -2.394 \text{ KJ}$$

$$\Delta H' = nC_{p,m}(T_2' - T_1) = 2 \times (204 - 300) \times 8.314 \times 5/2 = -3.99 \text{ KJ}$$

第二章 热力学第二定律习题

一、填空题

1. H_2O (l) 在 80°C , 101.325 kPa 下蒸发, 状态函数 (U、S、H、A、G) 改变值不为零的有 _____。
2. 常压下, 过冷水凝结成同温度的冰, 则 $\Delta S_{\text{体}}$ _____ 0, $\Delta S_{\text{总}}$ _____ 0。
3. 任一不可逆过程回到始态, 其体系 $\Delta S_{\text{体}}$ _____ 0, $\Delta S_{\text{环}}$ _____ 0。
4. 热温商 $\delta Q/T$ 经证明为状态函数, 其积分值必与 _____ 熵变相等。
5. 100°C , $1.5p^\ominus$ 的水蒸气变成 100°C , p^\ominus 的液体水, ΔS _____ 0, ΔG _____ 0。

二、选择题

1. 在等温等压下进行下列相变:
 $\text{H}_2\text{O} (\text{s}, -10^\circ\text{C}, p^\ominus) = \text{H}_2\text{O} (\text{l}, -10^\circ\text{C}, p^\ominus)$
在未指明是可逆还是不可逆的情况下, 考虑下列各式哪些是适用的?
()
- (1) $\int \delta Q/T = \Delta_{\text{fus}} S$
(2) $Q = \Delta_{\text{fus}} H$
(3) $\Delta_{\text{fus}} H/T = \Delta_{\text{fus}} S$
(4) $-\Delta_{\text{fus}} G = \text{最大净功}$
(A) (1), (2)
(B) (2), (3)
(C) (4)
(D) (2)
2. 纯液体苯在其正常沸点等温汽化, 则:
()
- (A) $\Delta_{\text{vap}} U^\ominus = \Delta_{\text{vap}} H^\ominus$, $\Delta_{\text{vap}} F^\ominus = \Delta_{\text{vap}} G^\ominus$, $\Delta_{\text{vap}} S^\ominus > 0$
(B) $\Delta_{\text{vap}} U^\ominus < \Delta_{\text{vap}} H^\ominus$, $\Delta_{\text{vap}} F^\ominus < \Delta_{\text{vap}} G^\ominus$, $\Delta_{\text{vap}} S^\ominus > 0$

- (C) $\Delta_{\text{vap}} U^\ominus > \Delta_{\text{vap}} H^\ominus$, $\Delta_{\text{vap}} F^\ominus > \Delta_{\text{vap}} G^\ominus$, $\Delta_{\text{vap}} S^\ominus < 0$
(D) $\Delta_{\text{vap}} U^\ominus < \Delta_{\text{vap}} H^\ominus$, $\Delta_{\text{vap}} F^\ominus < \Delta_{\text{vap}} G^\ominus$, $\Delta_{\text{vap}} S^\ominus < 0$

3. 1 mol 液苯, 在其标准沸点下蒸发, 则 () 保持不变:
(A) 内能 (B) 蒸汽压 (C) 焓 (D) 熵 (E) 体积 (F) 汽化热 (G) A (H) G
4. H_2 (g) 和 O_2 (g) 在绝热密闭钢瓶中反应生成水为零者是 ()
(A) ΔU (B) ΔH (C) ΔS (D) ΔG
5. 克劳修斯—克拉贝龙方程只适用于 ()
(A) 水在 25°C , 1atm 空气中蒸发
(B) 水在其标准沸点下蒸发达平衡
(C) 水在其冰点时的固液相平衡
(D) 水在三相点时平衡
6. 公式 $-\Delta G = W$ 适用于 ()
(A) 孤立体系中的可逆过程
(B) 封闭体系等温等压下可逆过程
(C) 封闭体系恒温恒容过程
(E) 以上过程
7. 100°C , 10^5Pa 的水变成 100°C , $5 \times 10^4\text{Pa}$ 的水蒸气, 该过程的 ΔG 与 ΔA 的关系是 ()
A. $\Delta G = \Delta A = 0$ B. $\Delta G = \Delta A < 0$
C. $\Delta G < \Delta A$ D. $\Delta G > \Delta A$.
8. 下列各式中, 哪个是化学势 ()
A. $\left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j}$ B. $\left(\frac{\partial A}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j}$ C. $\left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j}$
D. $\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j}$
9. 在定温定压下, 二组分混合形成理想溶液, 下列哪个函数的变化值正确 ()
A. $\Delta S = 0$ B. $\Delta V = 0$ C. $\Delta G = 0$ D. $\Delta A = 0$
11. 从热力学四个基本方程可导出 $\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V =$ ()
(A) $\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T$ (B) $\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P$ (C) $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$ (D) $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P$
12. 工作在 100°C 和 25°C 的两个大热源间的卡诺热机, 其效率为 ()

(A)20% (B)25% (C)75% (D)100%

13 单原子理想气体的 $C_{V,m} = (3/2)R$ ，温度由 T_1 变到 T_2 时，等压过程体系的熵变

ΔS_p 与等容过程熵变 ΔS_V 之比是：()

(A) 1 : 1 (B) 2 : 1 (C) 3 : 5 (D) 5 : 3

14. 下面诸式中不能称为基尔霍夫公式的是 ()

(A) $\left(\frac{\partial \Delta H_m}{\partial T} \right)_p = \Delta C_{p,m}$ (B)

$$\Delta H_m(T_2) = \Delta H_m(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_{p,m} dT$$

(C) $\Delta U_m(T_2) = \Delta U_m(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_{V,m} dT$ (D) $\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = C_p$

15. 一隔板两端，左边装有 25°C、 $1 \times P^\theta$ 、0.2mol O_2 ，右边装有 25°C、 $1 \times P^\theta$ 、0.8mol O_2 ，均视为理想气体，当抽走隔板后，混合过程的 ΔS 为

A、 $0.994J \cdot K^{-1}$ B、0 C、 $4.16J \cdot K^{-1}$ D、 $-4.16J \cdot K^{-1}$

16. 非理想气体进行绝热自由膨胀时，下述答案中哪一个错误？

()

(A) $Q=0$ (B) $W=0$ (C) $\Delta U=0$ (D) $\Delta H=0$

三、计算题

1. 某物质的固体及液体的蒸气压可分别用下式表示：

$\lg(p/Pa) = 11.454 - 1864.8/(T/K)$ (固体) (1)

$\lg(p/Pa) = 9.870 - 1453/(T/K)$ (液体) (2)

试求其：

- (1) 摩尔升华焓
- (2) 正常沸点
- (3) 三相点的温度和压力
- (4) 三相点的摩尔熔化熵

$Q, W, \Delta U, \Delta H, \Delta F, \Delta G, \Delta S, \Delta S_{\text{隔离}}$ 。已知 $S_m^\ominus(N_2, 495.5 K) = 191.5 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ 。设 N_2 为理想气体。

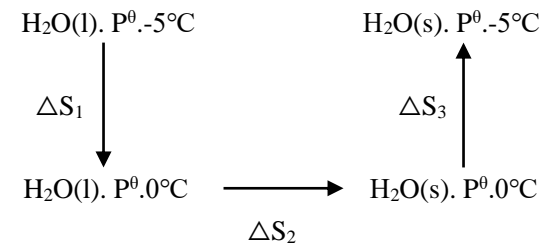
3. 将 1mol，298K 的 $O_2(g)$ 放在一敞口容器中，由容器外 13.96 K 的液态 H_2 作冷却剂，使体系冷却为 90.19 K 的 $O_2(l)$ 。已知 O_2 在 90.19 K 时的摩尔汽化热为 $6.820 kJ \cdot mol^{-1}$ ，试计算该冷却过程中的体系熵变、环境熵变和总熵变。

4. 苯的正常沸点为 353.1K，在此温度压力下，1mol $C_6H_6(l)$ 完全蒸发为蒸气，已知 $C_6H_6(l)$ 的汽化热为 $34.7 kJ \cdot mol^{-1}$ ，计算此过程的 W 、 ΔU 、 Q 、 ΔS 、 ΔA 、 ΔG 。

2. 将 495.5 K、600 kPa 的 1 mol N_2 绝热可逆膨胀到 100 kPa，试求该过程的

5. 1mol 过冷水在 -5°C , 10^5Pa 下凝结为冰, 求此相变过程熵变。已知 101.3kPa 和 0°C 冰的熔化热为 $333.5\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$, 水和冰的定压热容分别为 $4.18\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $1.97\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

解:



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

$$\begin{aligned}
 &= \int_{268}^{273} \frac{C_{p,m,l}}{T} dT + \frac{\Delta H_m^{\theta}}{T} + \int_{273}^{268} \frac{C_{p,m,s}}{T} dT \quad (4 \text{ 分}) \\
 &= 4.184 \times 18 \ln \frac{273}{268} - \frac{333.8 \times 18}{273} + 1.966 \times 18 \ln \frac{268}{273} \\
 &= 1.39 - 22.01 - 0.656 \\
 &= -21.3 (\text{J} \cdot \text{K}^{-1})
 \end{aligned}$$

6. 2 mol 某理想气体 ($C_{p,m}=29.36\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) 在绝热条件下由 273.2K , 1.000Mpa 膨胀到 203.6K , 0.1000Mpa , 求该过程的 Q 、 W 、 ΔH 、 ΔS 、 ΔU 。

7. 在 27°C 下, 将 1mol 某理想气体做恒温可逆膨胀, 从 $2 \times 10^5\text{Pa}$ 膨胀到 10^5Pa 。试计算此过程的 Q , W , ΔU , ΔH , ΔS , ΔA 和 ΔG 。如果膨胀了的气体恒定外压 $2 \times 10^5\text{Pa}$ 做定温压缩到原来状态, 问此压缩过程的 Q , W , ΔU , ΔH , ΔS , ΔA , ΔG 。

8. 1mol 268K 的过冷液态苯, 凝结成为 268K 的固态苯。问此过程是否能实际发生。已知苯的熔点为 278K , 摩尔熔化焓 $\Delta_{\text{fus}}H_m=9923\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$, 定压摩尔热容 $C_{p,m}(\text{C}_6\text{H}_6, \text{l})=126.9\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, $C_{p,m}(\text{C}_6\text{H}_6, \text{s})=122.7\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

9. 4 g Ar (可视为理想气体, 其摩尔质量 $M(\text{Ar})=39.95\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) 在 300K 时, 压力为 506.6kPa , 今在等温下反抗 202.6kPa 的恒定外压进行膨胀。试分别求下列两种过程的 Q , W , ΔU , ΔH , ΔS , ΔA 和 ΔG 。

- (1) 若变化为可逆过程;
- (2) 若变化为不可逆过程。

10. 已知恒压下, 某化学反应的 $\Delta_r H_m$ 与温度 T 无关。试证明该反应的 $\Delta_r S_m$ 亦与 T 无关。

11. 1mol 单原子分子理想气体的始态为 25 °C和 5* 101.325 kPa。

(1) 经绝热可逆膨胀过程,气体的压力变为 101.325 kPa, 此过程的 $\Delta S_1 = 0$;

(2) 在外压 101.325 kPa 下, 经恒外压绝热膨胀至气体压力为 101.325 kPa, 此过程的 $\Delta S_2 > 0$;

(3) 将过程 (2)的终态作为体系的始态, 在外压 5 *101.325 kPa 下, 经恒外压、绝热压缩至气体压力为 5p⁰, 此过程的 $\Delta S_3 > 0$ 。

试问:

(A) 过程 (1)和过程(2)的始态相同, 终态压力也相同, 为什么熵的变化不同, 即 $\Delta S_1 = 0$,

$\Delta S_2 > 0$, 这样的结论是否有问题? 请论证之。

(B) 过程 (3) 的始态就是过程 (2)的终态, 过程 (3) 的终态压力就是过程 (2)的始态压力, 为什么两者的 ΔS 都大于零, 即 $\Delta S_2 > 0$, $\Delta S_3 > 0$, 这样的结论是否有问题?

12. 1mol, 100°C、101325Pa 的液体水向真空蒸发, 全部变成 100°C、101325Pa 的水蒸气, 求过程的熵变, 并判断过程是否自发。(已知 100°C、101325Pa 时水的摩尔蒸发焓为 40.68kJ·mol⁻¹; 水蒸气可视为理想气体。)

13. 300.2k 下, 1mol 理想气体从 10P⁰ 等温可逆膨胀到 P⁰, 求 Q、W、 ΔH 、 ΔU 、 ΔG 、 ΔA 、 ΔS 。

14. 4mol 理想气体从 300K, p⁰ 下定压加热到 600K, 求此过程的 ΔU , ΔH , ΔS , ΔA , ΔG 。已知此理想气体的

$$S_m^\ominus(300K) = 150.0 J gK^{-1} g mol^{-1}, C_{p,m}^\ominus = 30.00 J gK^{-1} g mol^{-1}。$$

15. 环己烷的正常沸点为 80.75 °C, 在正常沸点的摩尔气化焓 $\Delta_{\text{vap}} H_m = 30.08 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 在此温度及 101325Pa 下, 液体和蒸气的摩尔体积分别为 $116.7 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, $28.97 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(1) 计算环己烷在正常沸点时 dp/dT 的近似值 (即忽略液体的体积) 和精确值 (考虑液体体积);

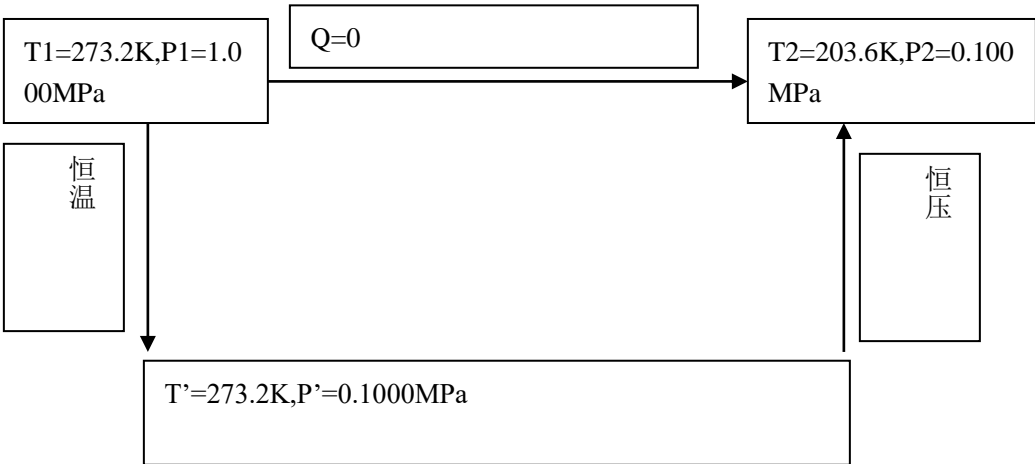
- (2) 估计 100kPa 时的沸点;
(3) 应将压力降低到多少 Pa, 可使环己烷在 25 °C 时沸腾?

$\Delta S=0$ (1 分)
 $\Delta S_{\text{隔离}}=0$ (1 分)
 $T_2=297.0\text{ K}$ (1 分)
 $W=-\Delta U=-nC_{v,m}(T_2-T_1)=4.126\text{ kJ}$ (1 分)
 $\Delta H=nC_{p,m}(T_2-T_1)=-5.776\text{ kJ}$ (1 分)
 $\Delta F=\Delta U-S\Delta T=33.89\text{ kJ}$ (2 分)
 $\Delta G=\Delta H-S\Delta T=32.24\text{ kJ}$ (2 分)

3. [答] $\Delta S_{\text{体}} = \int_{T_1}^{T_2} (C_p/T)dT + (-\Delta_{\text{vap}}H)/T_b = -110.4\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$ (2 分)
 $Q = \int C_p dT - \Delta_{\text{vap}}H = -12.870\text{ kJ}$
(积分区间: 298.2 K 到 90.19 K)
 $\Delta S_{\text{环}} = -Q/T_{\text{环}} = 922\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$ (2 分)
 $\Delta S_{\text{总}} = \Delta S_{\text{体}} + \Delta S_{\text{环}} = 811.6\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$ (1 分)

4.[答] 解: 设 $\text{C}_6\text{H}_6(\text{g})$ 为理想气体
 $W=-RT=-2.94\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
 $Q=\Delta H=34.7\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
 $\Delta U=Q+W=31.8\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
 $\Delta S=\Delta H/T=98.3\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
 $\Delta G=0$
 $\Delta A=\Delta G-p\Delta V=-2.94\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

6. 答: $n = 2\text{ mol}, C_{p,m} = 29.36\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$



(1) $Q=0$

答案

- 一、1. $\Delta U, \Delta H, \Delta A, \Delta G, \Delta S$ 2. $<, >$ 3. $=, >$ 4. 可逆 5. $<, <$ 6. $>, <$
二、1.
[答] (D)

因为 公式 (1) $\int \delta Q/T = \Delta_{\text{fus}}S$ (可逆过程)
(2) $Q = \Delta_{\text{fus}}H$ (等压过程, 非体积功等于零)
(3) $\Delta_{\text{fus}}H/T = \Delta_{\text{fus}}S$ (可逆相变)
(4) $-\Delta_{\text{fus}}G = \text{最大净功}$ (可逆过程)
此题在未指明可逆与否的情形下只有公式 (2) 适用

2. [答] (B)
3. BFH
4. A
5. B
6. B 7D8D 14.D 15.B 16.D
三、1.

[答] (1) $\Delta_{\text{sub}}H_m = RT^2 \times 2.303(\text{d} \lg(P_s/P^\ominus)/dT)$
 $= 35.71\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (2 分)
(2) $T_b = 298.7\text{ K}$ (2 分)
(3) 液、固蒸气压相等解出三相点的温度和压力分别为 260.0 K 和 19130 Pa (3 分)
(4) $\Delta_{\text{fus}}H_m = \Delta_{\text{sub}}H_m - \Delta_{\text{vap}}H_m = 7.89\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (3 分)
 $\Delta_{\text{fus}}S_m = 30.30\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

2. [答] $Q=0$ (1 分)

$$(2) \quad \Delta U = nC_{v,m}(T_2 - T_1) = n(C_{p,m} - R)(T_2 - T_1) \\ = 2 \times 21.046 \times (203.6 - 273.2) = -2.93 \text{ kJ}$$

$$(3) \quad \Delta H = nC_{p,m}(T_2 - T_1) = 2 \times 29.36 \times (203.6 - 273.2) = -4.087 \text{ kJ}$$

$$(4) \quad \Delta U = W = -2.93 \text{ kJ}$$

$$\Delta S = nR \ln \frac{P_1}{P_2} + nC_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1} = 2 \times 8.314 \ln \frac{1}{0.1} + 29.36 \ln \frac{203.6}{273.2} = 21.02 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

7. , 解: (1) 理想气体 $dT = 0$ $\therefore \Delta U = \Delta H = 0$ (1 分)

$$\ominus \Delta U = Q - W = 0$$

$$\therefore Q = W = nRT \ln \frac{P_1}{P_2} = 1728.8 \text{ (J)} \quad (2 \text{ 分})$$

$$\Delta S = nR \ln \frac{P_1}{P_2} = 5.94 \text{ (J} \cdot \text{K}^{-1}) \quad (2 \text{ 分})$$

$$\Delta A = -nRT \ln \frac{P_1}{P_2} = -1728.8 \text{ (J)} \quad (2 \text{ 分})$$

$$\Delta G = -nRT \ln \frac{P_1}{P_2} = -1728.8 \text{ (J)} \quad (2 \text{ 分})$$

(2) 理想气体 $dT = 0$ $\therefore \Delta U = \Delta H = 0$ (1 分)

$$\ominus \Delta U = Q - W = 0$$

$$\therefore Q = W = p_e(V_1 - V_2) = nRTp_e \left(\frac{1}{P_2} - \frac{1}{P_1} \right) = -2494.2 \text{ (J)} \quad (2 \text{ 分})$$

$\ominus S, A, G$ 均为状态函数

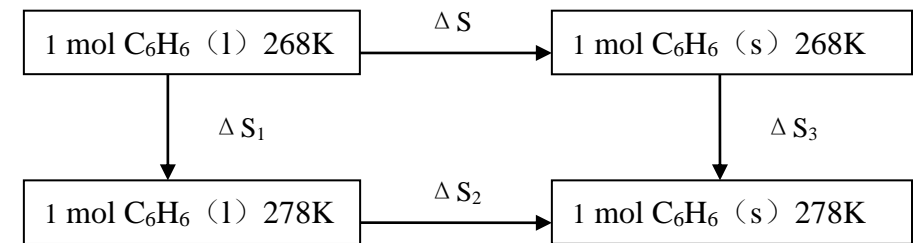
$\therefore \Delta S, \Delta A, \Delta G$ 与过程 (1) 数值相同, 符号相反

$$\Delta S = -5.94 \text{ (J} \cdot \text{K}^{-1})$$

$$\Delta A = 1728.8 \text{ (J)}$$

$$\Delta G = 1728.8 \text{ (J)}$$

8. 判断过程能否实际发生须用隔离系统的熵变。但此过程不可逆, 应设计可逆过程来计算



$$\Delta S_{\text{sy}} = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3$$

$$= \int_{268\text{K}}^{278\text{K}} nC_{p,m}(C_6H_6, l) \frac{dT}{T} + \frac{n\Delta_{\text{fus}}H_m}{T} + \int_{278\text{K}}^{268\text{K}} nC_{p,m}(C_6H_6, s) \frac{dT}{T}$$

$$= 1 \text{ mol} \times 126.9 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times \ln \frac{278\text{K}}{268\text{K}}$$

$$- \frac{1 \text{ mol} \times 9923 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{278\text{K}}$$

$$+ 1 \text{ mol} \times 122.7 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \ln \frac{268\text{K}}{278\text{K}}$$

$$= -35.54 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

算环境熵变 ΔS_{ex} :

$$\Delta S_{\text{ex}} = -\frac{Q}{T_{\text{ex}}} = -\frac{\Delta H}{T}$$

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$$

$$= \int_{268\text{K}}^{278\text{K}} nC_{p,m}(C_6H_6, l) dT + n\Delta_{\text{fus}}H_m + \int_{278\text{K}}^{268\text{K}} nC_{p,m}(C_6H_6, s) dT$$

$$= 1 \text{ mol} \times (126.9 - 122.7) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 10 \text{ K} - 9923 \text{ J}$$

$$= -9881 \text{ J}$$

$$\Delta S_{\text{ex}} = \frac{9881 \text{ J}}{268\text{K}} = 36.87 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{隔离}} = \Delta S_{\text{sy}} + \Delta S_{\text{ex}}$$

$$= -35.54 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} + 36.87 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$= 1.33 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} > 0$$

因此, 上述相变化有可能实际发生。

9. (1) $\Delta U = \Delta H = 0$

$$Q_R = W_R = nRT \ln(p_1/p_2) = 228.9 \text{ J}$$

$$\Delta S = nR \ln(p_1/p_2) = 0.763 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta A = \Delta G = -nRT \ln(p_1/p_2) = -228.9 \text{ J}$$

(2) 状态函数的变化同 (1)

$$\Delta U = \Delta H = 0$$

$$\Delta A = \Delta G = -228.9 \text{ J}$$

$$\Delta S = 0.763 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$Q_{IR} = W_{IR} = p_2(V_2 - V_1) = nRT(1 - p_2/p_1) = 149.9 \text{ J}$$

10. 恒 T、p 下, 化学反应的 $\Delta_r S_m = (\Delta_r H_m - \Delta_r G_m)/T$

恒 p 对上式两边求 T 的偏微分

$$(\partial \Delta_r S_m / \partial T)_p = \partial [(\Delta_r H_m - \Delta_r G_m)/T]_p / \partial T$$

$$= \partial (\Delta_r H_m / T)_p / \partial T - \partial (\Delta_r G_m / T)_p / \partial T$$

$$= (1/T)(\partial \Delta_r H_m / \partial T)_p - \Delta_r H_m / T^2 + \Delta_r H_m / T^2$$

$$= (1/T)(\partial \Delta_r H_m / T)_p$$

$$\text{已知 } (\partial \Delta_r H_m / \partial T)_p = 0 \quad \text{故 } (\partial \Delta_r S_m / T)_p = 0$$

即 $\Delta_r S_m$ 与 T 无关

11. (A) $\Delta S_1 = 0$, $\Delta S_2 > 0$ 的结论正确。

由热力学第二定律知: 封闭系统经绝热可逆过程 $\Delta S = 0$, 绝热不可逆 $\Delta S > 0$

(B) $\Delta S_2 > 0$, $\Delta S_3 > 0$ 的结论正确, 理由同上。

12. 这是一个不可逆过程, 应设计可逆过程 (平衡相变) 计算。

$$1 \text{ mol}, 100^\circ\text{C}$$

$$101325 \text{ Pa} \quad \text{H}_2\text{O}(l)$$

$$1 \text{ mol}, 100^\circ\text{C}$$

$$101325 \text{ Pa} \quad \text{H}_2\text{O}(g)$$

$$\text{已知 } \Delta H_{\text{蒸发}} = 40.68 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{所以 } \Delta S_{\text{系统}} = \frac{n\Delta H_{\text{蒸发}}}{T} = \frac{1 \text{ mol} \times 40680 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{373.15 \text{ K}}$$

$$= 109.02 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{环境}} = \frac{-Q_{\text{系统}}}{T_{\text{环境}}} \quad \text{设 } T_{\text{系统}} = T_{\text{环境}}$$

需求出实际过程的 $Q_{\text{系统}}$, 由于向真空蒸发, $W = 0$

$$Q = \Delta U = \Delta H - RT \sum \nu_B(g)$$

$$= 40680 \text{ J} - 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 373.15 \text{ K} \times 1 \text{ mol}$$

$$= 37577 \text{ J}$$

$$\Delta S_{\text{环境}} = \frac{-Q}{T} = \frac{-37577 \text{ J}}{373.15 \text{ K}} = -100.70 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{隔离}} = \Delta S_{\text{系统}} + \Delta S_{\text{环境}} = (109.02 - 100.70) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$= 8.32 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} > 0 \quad (\text{自发})$$

$$13. \quad W_r = RT \ln \frac{V_2}{V_1} = RT \ln \frac{P_1}{P_2} = 5748 \text{ J}$$

$$\Delta A = -W_r = -5748 \text{ J} \quad \Delta U = \Delta H = 0$$

$$Q_2 = W_1 = 5748 \text{ J} \quad \Delta S = Q_r / T = 19.15 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta G = \int_{10}^1 V dp = -5748 \text{ J} = -W_r$$

$$14. \text{解: 由于是在定压下进行的过程, 故 } \Delta H = n \int_{T_1}^{T_2} C_{p,m}^\ominus dT = 4 \int_{300}^{600} 30$$

$$dT = 36 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{由理想气体可得, } C_{p,m}^\ominus = C_{v,m}^\ominus + R, \text{ 所以 } C_{v,m}^\ominus = 21.686 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$$

$$\text{故 } \Delta U = n \int_{T_1}^{T_2} C_{v,m}^\ominus dT = 26.023 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{根据 } PV = nRT, \text{ 可得 } V_1 = 0.098 \text{ m}^3 \quad V_2 = 0.196 \text{ m}^3$$

$$\text{因为恒压故 } Q = \Delta H, \Delta S = n C_{p,m}^\ominus \ln T_2/T_1 = \quad, \quad S_1 = 150 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$$

$$S_2 = 10S_1 + \Delta S, \text{ 所以}$$

$$\Delta A = \Delta U - (T_2 S_2 - T_1 S_1) =$$

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

15. (1) 由克拉佩龙方程式

$$\begin{aligned} dp/dT &= \Delta H_m/T[V_m(g)-V_m(l)] = \Delta H_m/TV_m(g) = \Delta H_{mp}/RT_2 \\ &= 30.08 \times 103 \times 101325/8.314 \times (353.75)^2 = 2929.5 \text{ Pa} \cdot \text{K}^{-1} (\text{近似值}) \\ dp/dT &= \Delta H_m/T[V_m(g)-V_m(l)] \\ &= 30.08 \times 103/353.75 \times (28.97 \times 10^{-3} - 0.1167 \times 10^{-3}) = 2947 \text{ Pa} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (2) \quad \Delta p/\Delta T &\approx dp/dT = 2947 \text{ Pa} \cdot \text{K}^{-1} \\ \Delta T &= \Delta p/2947 = (100000 - 101325)/2947 = -0.4496 \text{ K} \\ \therefore T - 353.75 &= -0.4496 \\ \therefore T &= 353.3 \text{ K} \end{aligned}$$

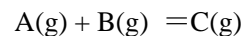
$$\begin{aligned} (3) \quad \text{由克—克方程式积分式} \\ \ln[p(1, 298.15 \text{ K})/101325] &= \Delta H(1/T_1 - 1/T_2)/R \\ &= 30.08 \times 103 \times (1/353.75 - 1/298.15)/8.314 \end{aligned}$$

$$\therefore p = 15044.7 \text{ Pa}$$

第三章 化学平衡课后习题

一、选择题

1. 在刚性密闭容器中, 有下列理想气体的反应达到平衡



若在恒温下加入一定量的惰性气体, 则平衡将 ()

- (A) 向右移动
(B) 向左移动
(C) 不移动
(D) 无法确定

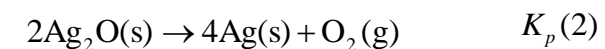
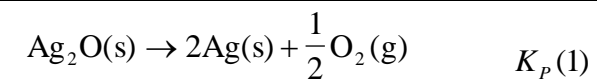
2. 在 298 K 时, 气相反应 $H_2 + I_2 = 2HI$ 的 $\Delta_r G_m^\ominus = -16\,778 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$, 则反应的平衡常数

K_p^\ominus 为: ()
(A) 2.0×10^{12} (B) 5.91×10^6 (C) 873 (D) 18.9

4. 已知反应 $2NH_3 = N_2 + 3H_2$ 在等温条件下, 标准平衡常数为 0.25, 那么, 在此条件下, 氨的合成反应 $(1/2) N_2 + (3/2) H_2 = NH_3$ 的标准平衡常数为: ()

- (A) 4
(B) 0.5
(C) 2
(D) 1

5. Ag_2O 分解可用下面两个计量方程之一表示, 其相应的平衡常数也一并列出:

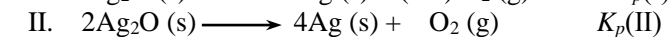
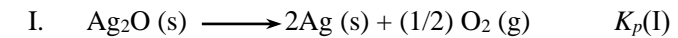


设气相为理想气体, 且已知反应是吸热的, 试判断下列结论哪个是正确的: ()

$$(A) \quad K_p(2) = K_p^{1/2}(1) \quad (B) \quad K_p(2) = K_p(1)$$

(C) $K_p(2)$ 随温度的升高而增大 (D) O_2 气的平衡压力与计量方程的写法无关

6. Ag_2O 分解可用下列两个反应方程之一表示, 其相应的平衡常数也一并列出



设气相为理想气体, 而且已知反应是吸热的, 试问下列哪个结论是正确的:

- (A) $K_p(II) = K_p(I)$
(B) $K_p(I) = K_p^2(II)$
(C) O_2 气的平衡压力与计量方程的写法无关
(D) $K_p(I)$ 随温度降低而减小

7. 某低压下的气相反应, 在 $T = 200 \text{ K}$ 时 $K_p = 8.314 \times 10^2 \text{ Pa}$, 则 $K_c/\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ 是: ()

- (A) 5×10^2 (B) 14×10^6 (C) 14×10^3 (D) 0.5

8. 理想气体反应 $CO(g) + 2H_2(g) = CH_3OH(g)$ 的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 与温度 T 的关系为:

$\Delta_r G_m^\ominus / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} = -21\,660 + 52.92(T/\text{K})$, 若使在标准状态下的反应向右进行, 则应控制反应的温度: ()

- (A) 必须高于 409.3 K (B) 必须低于 409.3 K
(C) 必须等于 409.3 K (D) 必须低于 409.3 °C

9. 在 1000 K 时, 反应 $CO(g) + 1/2O_2(g) = CO_2(g)$ 的 $K_p = 6.443 \text{ Pa}^{-0.5}$, 则在相同温度下, 反应 $2CO_2(g) = 2CO(g) + O_2(g)$ 的 K_p 值为 ()

- A. 6.443^{-1} Pa B. 6.443^2 Pa^{-1} C. $2 \times 6.443 \text{ Pa}^{-0.5}$ D. 6.443^{-2} Pa

二、填空题

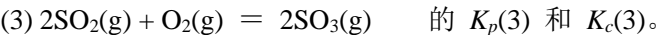
9. 在温度为 2000 K 时, 理想气体反应 $CO(g) + \frac{1}{2}O_2(g) = CO_2(g)$ 的 $\Delta_r G_m^\ominus = 45\,817 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$, 则该反应的平衡常数 $K_p = \underline{\hspace{2cm}}$ (kPa) $^{-\frac{1}{2}}$ 。

10. 对于非理想气体反应, 其平衡常数可用 $K^f = K_r K^p$ 表示, 式中 K^f 决定于 $\underline{\hspace{2cm}}$; K^p 决定于 $\underline{\hspace{2cm}}$; K_r 决定于 $\underline{\hspace{2cm}}$ 。

11. K^p , K^c 均为理想气体反应的平衡常数, 则 $(\partial \ln K^p / \partial T)_V = \underline{\hspace{2cm}}$; $(\partial \ln K^c / \partial T)_p = \underline{\hspace{2cm}}$ 。

12. 在 298 K 时, 磷酸酯结合到醛缩酶的平衡常数 $K^\alpha = 540$, 直接测定焓的变化

是



-87.8 kJ·mol⁻¹，若假定 $\Delta_r H_m^\ominus$ 与温度无关，则在 310 K 时平衡常数的值是 ____。

13 一个化学反应的 $\Delta_r U^{0,m}$ 的含义是 _____。

14 已知某反应的标准平衡常数 K^\ominus 与 T 的关系为: $\ln K^\ominus = 4.184 - 2059\text{K}/T$ ，则 $\Delta_r H_m^\ominus$ 为_____。

15. 1000k 时, $\text{CO}(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g})$, 其 $K_{p,1} = 1.659 \times 10^{10}$; $\text{C}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) = 2\text{CO}(\text{g})$, 其 $K_{p,2} = 1.719$, 则反应 $\text{C}(\text{s}) + 1/2\text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}(\text{g})$, $K_{p,3}$ 为 _____。

三、计算题

15. 将 1.1 g NOBr 放入 -55℃抽真空的 1 dm³ 容器中，加热容器至 25℃，此时容器内均为气态物质，测得其压力为 3.24×10⁴Pa，其中存在着以下的化学平衡：



若将容器内的气体视为理想气体，求上述反应在 25℃时的标准吉布斯自由能变化值

$\Delta_r G_m^\ominus$ 。已知原子的摩尔质量数据如下：

N : 14 g·mol⁻¹ , O : 16 g·mol⁻¹ , Br : 80 g·mol⁻¹

16. $3\text{H}_2 + \text{N}_2 = 2\text{NH}_3$ 在 350℃的 $K_p = 6.818 \times 10^{-8}(\text{kPa})^{-2}$ ，并设与压力无关，从 3:1 的 H_2 , N_2 混合物出发，在 350℃下要获得物质的量分数为 0.08 的 NH_3 ，压力至少要多大

18. 在 $T = 1000 \text{ K}$ 时, 理想气体反应 $2\text{SO}_3(\text{g}) = 2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ 的 $K_c(1) = 0.0035 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ，求:

(1) 该反应的 $K_p(1)$

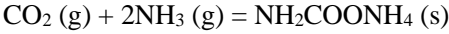
(2) $\text{SO}_3(\text{g}) = \text{SO}_2(\text{g}) + (1/2) \text{O}_2(\text{g})$ 的 $K_p(2)$ 和 $K_c(2)$;

19. 合成氨循环气压机第二缸内混合气组成如下（体积分数/%）：

N_2	H_2	NH_3	CH_4, Ar 等	CO_2
19.31	58.30	9.87	12.52	10^{-6}

压力是 $13.61 \times 10^6 \text{ Pa}$ ，温度是 43℃，问：

(1) 在此条件下能否生成氨基甲酸胺。已知反应

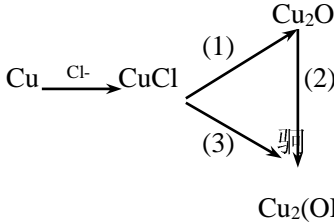


在此温度下的标准平衡常数 $K^p = 6.82$ 。

(2) 为避免氨基甲酸胺的生成，混合气中 CO_2 的物质的量分数不应超过什么值？

四、问答题

20. 出土文物青铜器编钟由于长期受到潮湿空气及水溶性氯化物的作用生成了粉状铜锈，经鉴定含有 CuCl , Cu_2O 及 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ ，有人提出其腐蚀反应可能的途径为：



即 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 可通过 (1)+(2) 及 (3) 两种途径生成，请从下列热力学数据说明是否正确。

物种	Cu_2O	CuCl	$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$	$\text{OH}^-(\text{aq})$	$\text{HCl}(\text{aq})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
$\Delta_r G_m^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-146	-120	-1338	-157.3	-131	-237

21. 今有某气相反应, 证明 :

$$(\partial \ln K^{\ominus} / \partial T)_p = \Delta_r U_m^{\ominus} / RT^2$$

22. 已知反应 $C(\text{石墨}) + 2H_2(g) = CH_4(g)$ 在 1000K 的 $\Delta_r S_m^{\ominus} = -98.85 J g K^{-1} g mol^{-1}$,

$$\Delta_f H_m^{\ominus}(CH_{4,g}) = -74.848 kJ g mol^{-1}.$$

(1) 若参加与石墨反应的气体由 $\varphi(CH_4) = 0.10$, $\varphi(H_2) = 0.80$, $\varphi(N_2) = 0.1$ 组成的, 试在 1000K 及 p^{\ominus} 下计算说明 CH_4 能否生成?

(2) 除压力外, 其余条件与 (1) 相同时, 为使向生成 CH_4 方向进行, 问需加多大的压力?

(3) 在 1000K 及 p^{\ominus} 下, 在不改变 $H_2(g)$ 和 $CH_4(g)$ 的比例下, 若将最初采用混合物中 $N_2(g)$ 的含量增加至 $\varphi(N_2) = 0.55$, 试问此反应的方向是否改变?

23. 银可能受到 $H_2S(g)$ 的腐蚀而发生下面的反应: $H_2S(g) + 2Ag(s) \rightleftharpoons Ag_2S(s) + H_2(g)$

298K, p 压力下, 将银放在等体积氢的和 H_2S 组成的混合气中。

(1) 试问是否可能发生腐蚀而生成硫化银。

(2) 在混合气中, 硫化银的百分数低于多少, 才不致发生腐蚀?

已知 298K 时, $Ag_2S(s)$ 和 $H_2S(g)$ 和标准生成吉布斯函数分别为 -40.26 和 -33.02 kJ·mol⁻¹。

24. 15°C 时, 将碘溶于含 0.1 mol·l⁻¹ KI 的水溶液中, 于四氯化碳一起振荡, 达平衡后分为两层。将两层液体分离后, 用滴定方法测定水层中碘的浓度为 0.050 mol·l⁻¹, CCl_4 层中为 0.085 mol·l⁻¹。已知碘在四氯化碳和水中的分配系数为 $C_{I_2}^{CCl_4} / C_{I_2}^{H_2O} = 85$ 。求反应 $KI + I_2 = KI_3$ 在 15°C 时的平衡常数 K_C ?

25. $3H_2 + N_2 = 2NH_3$ 在 350°C 的 $K_p = 6.818 \times 10^{-8} (kPa)^{-2}$, 并设与压力无关, 从 3:1 的 H_2 : N_2 混合物出发, 在 350°C 下要获得物质的量分数为 0.08 的 NH_3 , 压力至少要多大?

参考答案

一、选择题 (共 8 题 12 分)

1.[答] (C)

2.[答] (C)

3. 答: (A)

4.[答] (C) $K_p(2) = [K_p(1)]^{-1/2} = (0.25)^{-1/2} = 2$

5. 答: (C) (2 分)

因 $K_p = f(T)$, 且反应吸热

6. [答] (D) 因为 $K_p = f(T)$, 且为吸热反应, 所以 $K_p(T)$ 随温度降低而减小。

7. [答] (D) (2 分)

7. 答: (B) (2 分)

由 $\Delta_r G_m^\ominus < 0$ 求得

二、填空题 (共 6 题 12 分)

9. 答: $0.640(\text{kPa})^{-1/2}$ (2 分)

由 $\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K_p^\ominus = -RT \ln [K_p(p^\ominus)^{-\sum \nu_B}]$ 求得

10. 2 分

[答] 温度; 温度和压力; 温度和压力

11. 2 分

[答] $(\partial \ln K_p / \partial T)_V = \Delta_r H_m^\ominus / RT^2$ (1 分)

$(\partial \ln K_c / \partial T)_p = \Delta_r U_m^\ominus / RT^2$ (2 分)

12. 2 分

[答] $\ln(K_2^\ominus / K_1^\ominus) = (\Delta_r H_m^\ominus / R)(1/T_1 - 1/T_2)$

$K_2^\ominus = 137$ (2 分)

13. 2 分

[答] 在 0 K 时, 标准状态单独存在时按化学计量系数比的反应物完全反应生成标准状态单独存在时按化学计量数比的产物这一过程内能的变化。

三、计算题 (共 5 题 40 分)

15. 10 分

[答] 始态 (1) 及平衡 (2) 时的物质的量分别为:

$n_1 = 1.1 \text{ g} / [(14 + 16 + 18) \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}] = 0.010 \text{ mol}$ (1 分)

$n_2 = pV / RT = 0.013 \text{ mol}$ (1 分)

$2\text{NOBr(g)} = 2\text{NO(g)} + \text{Br}_2(\text{g})$
 $0.010 - 2x \quad 2x \quad x$

$n_{\text{总}} = n_2 = (0.010 + x) \text{ mol}$ (3 分)

$K = [(3/13)p \{ (6/13)p \}^2] / [(4/13)p] p^\ominus = 0.166$ (4 分)

$\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K_p^\ominus = 4450 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ (1 分)

16. 10 分

[答] $3\text{H}_2(\text{g}) + \text{N}_2(\text{g}) = 2\text{NH}_3(\text{g})$ (2 分)

平衡时: $3 \text{ mol} - 3n \quad 1 \text{ mol} - n \quad 2n$

$\sum_B n_B = 4 \text{ mol} - 2n$ (1 分)

$2n / (4 \text{ mol} - 2n) = 0.08 \quad n = 0.148 \text{ mol}$ (2 分)

故 $x(\text{H}_2) = 0.69 \quad x(\text{N}_2) = 0.23$ (2 分)

$K_p = (x^{\text{NH}_3} p)^2 / (x^{\text{H}_2} p)^3 (x^{\text{N}_2} p) = 6.818 \times 10^{-8} \text{ kPa}^2$

解得 $p = 1115 \text{ kPa}$ (3 分)

18. 5 分

[答] (1) $K_p(1) = K_c(1) \times RT = 29.4 \text{ kPa}$ (1 分)

(2) $K_p(2) = [K_p(1)]^{1/2} = 172 \text{ Pa}^{1/2}$ (1 分)

$K_c(2) = [K_c(1)]^{1/2} = 0.00595 (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})^{1/2}$ (1 分)

(3) $K_p(3) = 1 / K_p(1) = 3.4 \times 10^{-4} \text{ Pa}^{-1}$ (1 分)

$K_c(3) = 1 / K_c(1) = 282.5 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ (1 分)

19. 5 分

[答] (1) 依题给数据计算 Q_p , 即

$Q_p = 1 / [\{ P_{\text{CO}_2} / p^\ominus \} \times \{ P_{\text{NH}_3} / p^\ominus \}^2] = 42.4$ (2 分)

因为 $Q_p > K_p^\ominus$, 所以氨基甲酸胺不能生成

(2) 欲使氨基甲酸胺不能生成, 应满足下式:

$Q_p = 1 / [\{ x(\text{CO}_2) p / p^\ominus \} \{ x(\text{NH}_3) p / p^\ominus \}^2] > K_p^\ominus$ (3 分)

将有关数据代入上式, 解得 $x(\text{CO}_2) < 6.24 \times 10^{-6}$

四、问答题 (共 3 题 20 分)

20. 10 分

[答] 据 $\Delta_r G_m^\ominus = \sum \nu_B \Delta_f G_m^\ominus(\text{B})$ 可得

反应 (1)

$2\text{CuCl(s)} + \text{H}_2\text{O(l)} \longrightarrow \text{Cu}_2\text{O(s)} + \text{HCl(aq)}$

$\Delta_r G_m^\ominus(1) = 69 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (2 分)

反应 (2)

$\text{Cu}_2\text{O} + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O(l)} + \text{Cl}^-(\text{aq}) \longrightarrow \text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl} + \text{OH}^-(\text{l})$

$\Delta_r G_m^\ominus(2) = -744 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (2 分)

反应 (3)

$2\text{CuCl(s)} + \text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O(l)} \longrightarrow \text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl} + 2\text{HCl(aq)}$

$\Delta_r G_m^\ominus(3) = -755 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (2 分)

虽 $\Delta_r G_m^\ominus(1) > 0$, 但若将反应(1),(2)耦合, 可得下述反应 (4)

反应 (4)

$2\text{CuCl(s)} + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O(l)} \longrightarrow \text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl(s)} + \text{HCl(aq)}$

$$\Delta_r G_m^\ominus(4) = -675 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \ll 0$$

即(1)+(2)方程式生成 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 在热力学上也是成立的 (4 分)

21. 5 分

[答] 设气体为理想气体

$$K_p^\ominus = K_c^\ominus (c^\ominus RT/p^\ominus)^{\Delta v}$$

$$(\partial \ln K_c^\ominus / \partial T)_p = (\partial \ln K_p^\ominus / \partial T)_p - \Delta v (\partial \ln T / \partial T)_p$$

$$= \Delta_r H_m^\ominus / RT^2 - \Delta v RT / RT^2$$

$$= \Delta_r H_m^\ominus / RT^2 - \Delta(pV) / RT^2$$

$$= \Delta_r U_m^\ominus / RT^2 \quad (5 \text{ 分})$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T \Delta_r S_m^\ominus = 24002 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$22. \text{ 答: (1) } \Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln J_p = 24002 + RT \ln \frac{(P_{\text{CH}_4} / P^\ominus)}{(P_{\text{H}_2} / P^\ominus)^2}$$

$$= 24002 + 8.314 \times 1000 \ln \frac{0.1}{0.8^2} = 8569 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} > 0$$

所以, 反应向左进行, CH_4 不能生成。

$$(2) \text{ 因为 } P_{\text{CH}_4} = 0.1P_{\text{总}}, P_{\text{H}_2} = 0.8P_{\text{总}}$$

所以, 要使反应向右进行, 则

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln J_p < 0$$

$$\text{即 } 24002 + RT \ln \frac{(P_{\text{CH}_4} / P^\ominus)}{(P_{\text{H}_2} / P^\ominus)^2} < 0$$

$$24002 + RT \ln \frac{(0.1P_{\text{总}} / P^\ominus)}{(0.8P_{\text{总}} / P^\ominus)^2} < 0$$

所以 $P_{\text{总}} > 2.805P^\ominus$, 即 $P_{\text{总}} > 280.5 \text{ kPa}$ 时, 反应向右进行(3) N_2 的加入使 CH_4 的摩尔分数下降, 但

$$n_{\text{H}_2} : n_{\text{CH}_4} = 8:1 \text{ 不变}$$

$$\text{当 } \varphi_{\text{N}_2} = 0.55 \text{ 时, } \varphi_{\text{H}_2} + \varphi_{\text{CH}_4} = 0.45,$$

$$\therefore \varphi_{\text{CH}_4} = 0.05, \varphi_{\text{H}_2} = 0.4$$

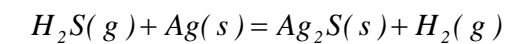
$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln J_p = 24002 + 8.314 \times 1000 \times \ln \frac{0.05}{0.4^2}$$

$$= 24002 + (-9670.44) = 14331.56 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

结果此条件比反应 (1) 的 $\Delta_r G_m$ 还大, 说明 N_2 的增加不利于反应向右进行。

23.

解:(1)



$$\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_f G_m^\ominus(\text{Ag}_2\text{S}(\text{s})) - \Delta_f G_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) = [-40.26 + 33.02] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\therefore \Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln Q_p = [-7.24 + 8.314 \times 10^{-3} \times 298 \times \ln(0.5P^\ominus / 0.5P^\ominus)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= -7.24 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\therefore \Delta_r G_m < 0, \text{ 可能腐蚀生产 } \text{Ag}_2\text{S}$$

(2) 设 H_2S 的百分数为 x , H_2 的为 $1-x$

$$\Delta_r G_m = -72.4 + 8.314 \times 298 \ln[(1-x)P^\ominus / (xP^\ominus)]$$

$$\therefore x < 0.05149$$

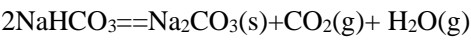
解 25: 设总压为 p

$$\begin{array}{rrrr} 3\text{H}_2 & + & \text{N}_2 & = & 2\text{NH}_3 \\ 3 & & 1 & & 0 \\ 3x & & x & & 2x \\ 2 & 3-3x & 1-x & & 2x \\ 2x=0.08 & & x=0.04 & & \end{array}$$

$$K_p = \frac{(0.08p)^2}{(2.88p)^3 * (0.96p)} = 6.818 \times 10^{-8} \quad p = 339.54 \text{ kPa}$$

第六章 相图习题

例 1 已知 $\text{NaHCO}_3(\text{s})$ 热分解反应为



今将 $\text{NaHCO}_3(\text{s})$, $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s})$, CO_2 和 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 按任意比例混合, 放入一个密闭容器中, 试计算当反应建立平衡时系统的 C , φ 及 f 。

[题解]: $R'=0$, $R=1$, $S=4$

$$C = S - R - R' = 4 - 1 - 0 = 3$$

$$\varphi = 3$$

$$f = C - \varphi + 2 = 3 - 3 + 2 = 2$$

[导引]: 因 $\text{NaHCO}_3(\text{s})$, $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s})$, CO_2 和 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 按任意比例混合, 不存在浓度限制条件, 所以 $R'=0$ 。

例 2 请应用相律论证下列结论的正确性:

(1) 纯物质在一定压力下的熔点为定值;

(2) 纯液体在一定温度下有一定的蒸气压。

[题解]: (1) $C=1$, $\varphi=2$,

因压力一定, $f = C - \varphi + 1 = 1 - 2 + 1 = 0$

故熔点为定值;

(2) $C=1$, $\varphi=2$,

因 T 一定, $f = C - \varphi + 1 = 1 - 2 + 1 = 0$

故蒸气压为定值。

[导引]: 准确理解自由度数的含义。

例 3 在高温下, $\text{CaCO}_3(\text{s})$ 分解为 $\text{CaO}(\text{s})$ 和 $\text{CO}_2(\text{g})$ 。

(1) 在一定压力的 CO_2 气中加热 $\text{CaCO}_3(\text{s})$, 实验表明加热过程中, 在一定温度范围内 CaCO_3 不会分解。

(2) 若 CO_2 气的压力恒定, 实验表明只有一个温度使 $\text{CaCO}_3(\text{s})$ 和 $\text{CaO}(\text{s})$ 的混合物不发生变化。

请根据相律说明上述实验事实。

[题解]: 系统的物种数 $S=3$, 有一个化学反应平衡式



$$R = 1, R' = 0, C = S - R - R' = 3 - 1 = 2$$

p 一定下, $f' = C - f + 1 = 3 - 1 = 2$

(1) 在一定压力的 CO_2 气中加热 $\text{CaCO}_3(\text{s})$, 系统存在两相, 由相律知 $f'=1$, 这表明温度可在一定范围内变

化而不会产生新相, 即 $\text{CaCO}_3(\text{s})$ 不会分解。

(2) 此系统存在三相, 据相律 $f'=0$, 故温度为定值。

[导引]: 准确理解涉及化学平衡系统自由度数的含义。

例 4 A 和 B 固态时完全不互溶, 101 325 Pa 时 A(s) 的熔点为 30°C , B(s) 的熔点为 50°C , A 和 B 在 10°C 具有最

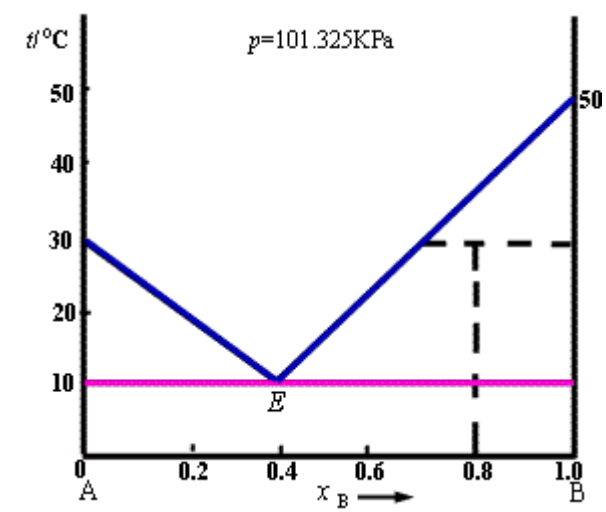
低共熔点, 其组成为 $x_{\text{B},\text{E}}=0.4$, 设 A 和 B 相互溶解度曲线均为直线。

(1) 画出该系统的熔点-组成图(t - x_{B} 图);

(2) 今由 2 mol A 和 8 mol B 组成系统, 根据画出的 t - x_{B} 图, 列表回答系统在 5°C , 30°C , 50°C 时的相

数、相的聚集态及成分、各相的物质的量、系统所在相区的条件自由度。

[题解]: 熔点-组成图(t - x_{B} 图)如下图所示。



系统温度 $t / ^\circ\text{C}$	相数	相的聚集态及成分	各相物质的量	系统所在相区的条件自由度 f'
5	2	s (A), s (B)	$\begin{cases} n_{s(A)} = 2 \text{ mol} \\ n_{s(B)} = 8 \text{ mol} \end{cases}$	1
30	2	s (B), l (A+B)	$\begin{cases} n_{l(A+B)} = 6.67 \text{ mol} \\ n_{s(B)} = 3.33 \text{ mol} \end{cases}$	1
50	1	l (A+B)	$n_{l(A+B)} = 10 \text{ mol}$	2

[导引]: 掌握在不同的条件下求各相物质的量的方法。

例 5 A 和 B 形成相合熔点化合物 AB: A, B, AB 在固态时完全不互溶; A, AB, B 的熔点分别为 200°C,

300°C, 400°C, A 与 AB 及 AB 与 B 形成的两个低共熔点分别为 150°C, $x_{B,E_1} = 0.2$ 和

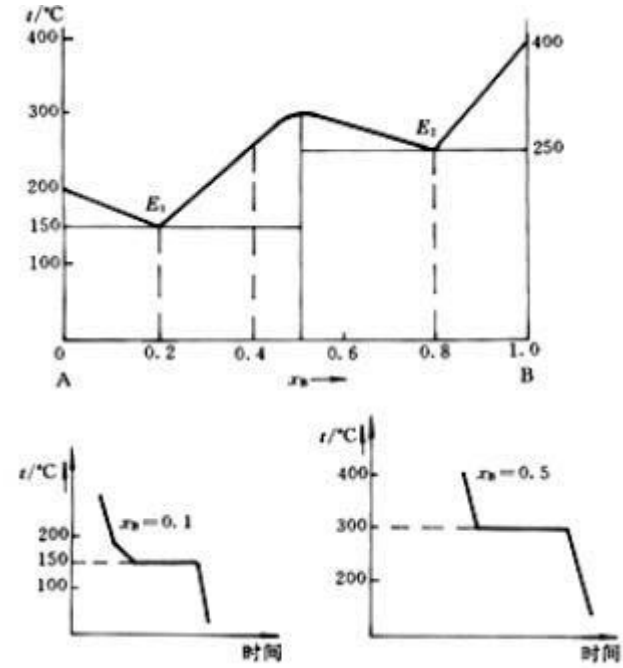
250°C, $x_{B,E_2} = 0.8$ 。

(1)画出以上述系统的熔点-组成(t - x_B)图:

(2)画出以下两条步冷曲线: $x_B=0.1$ 的系统从 200 °C 冷却到 100 °C, 及 $x_B=0.5$ 的系统从 400 °C 冷却到 200°C;

(3)8 mol B 和 12 mol A 混合物冷却到无限接近 150 °C 时, 系统是哪儿相平衡? 各相的组成是什么? 各相物质的量是多少?

[题解]: (1)如下图:



(2)如上图:

(3)此时系统为两相平衡,

s(AB) \rightleftharpoons l(A+B), s (AB) 中为纯 AB, $x_{B,l(A+B)}=0.2$

根据杠杆规则:
$$\frac{n_{s(AB)}}{n_{l(A+B)}} = \frac{0.4 - 0.2}{0.5 - 0.4} = \frac{2}{1}$$

$$n_{s(AB)} + n_{l(A+B)} = 20 \text{ mol}$$

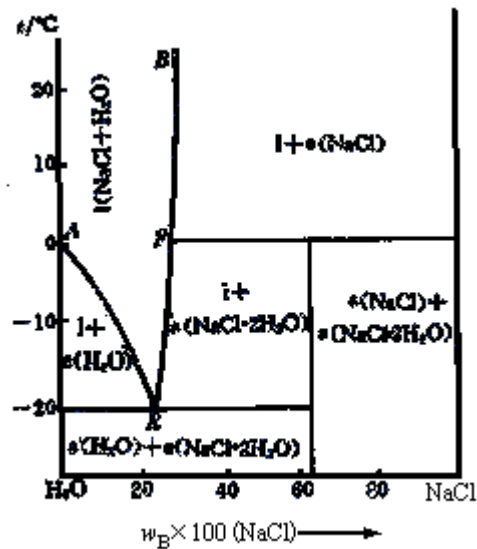
解得, $n_{s(AB)} = 13.33 \text{ mol}$, $n_{l(A+B)} = 6.67 \text{ mol}$

[导引]: 本题的相图相当于由两个低共熔点(A、AB 二组分及 AB、B 二组分在固态完全不互溶的熔点-组成图)的相图合并而成。

例 6 NaCl-H₂O 二组分系统的最低共熔点为-21.1℃，最低共熔点时溶液的组成为 $w(\text{NaCl})=0.233$ ，在该点有冰和 NaCl×2H₂O 的结晶析出。在 0.15℃ 时，NaCl×2H₂O 分解生成无水 NaCl 和 $w(\text{NaCl} \times \text{H}_2\text{O})=0.27$ 的溶液。已知无水 NaCl 在水中的溶解度随温度升高变化很小。NaCl 与 H₂O 的摩尔质量为 58.0 g·mol⁻¹，18.0 g·mol⁻¹

- (1) 绘制该系统相图的示意图，并指出图中区、线的意义；
- (2) 若在冰水平衡系统中，加入固体 NaCl 来作致冷剂，可获得的最低温度是多少？
- (3) 某地炼厂所用淡水由海水 [$w(\text{NaCl}) = 0.025$] 淡化而来，其方法是利用液化气膨胀吸热，使泵取的海水在装置中降温，析出冰，将冰熔化而得淡水，问冷冻剂在什么温度，所得的淡水最多？

[题解]：(1) 相图如下图 3-9 所示，NaCl×2H₂O 中 NaCl 的质量分数为 $w(\text{NaCl}) = \frac{58.0}{94.0} = 0.617$ ，图中三条垂直线为单相线，二条水平线 \overline{MEN} ， \overline{FCD} 为三相线（端点除外），AE 为冰点下降曲线，BFE 为饱和溶解度曲线，E 点为最低共熔点；



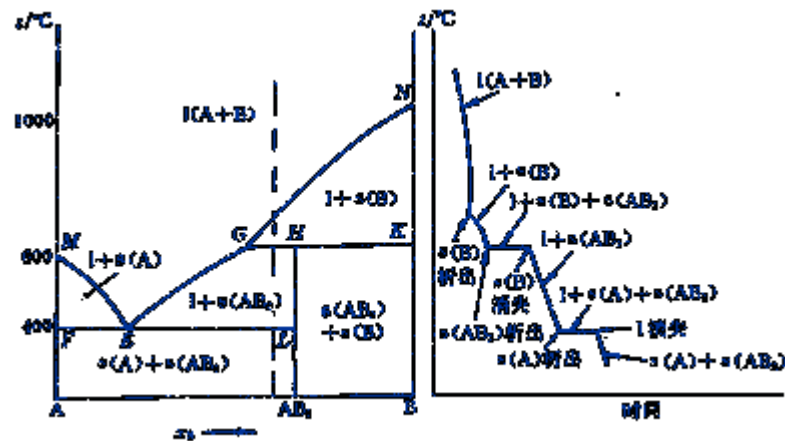
- (2) 当把 NaCl 放入冰水平衡系统中时，凝固点下降，冰熔化使系统温度下降。系统可获得的最低温度为-21.1℃；
- (3) 系统 $w(\text{NaCl}) = 0.025$ 时，降低温度在-21.1℃ 稍上一点时，所获得的冰最多，也就是所获得的淡水最多。

[导引]：本题为水-盐系统形成不相合熔点化合物的相图，要注意到其实际应用。
江理公共课资料群: 806650494

例 7 (1) 按下列条件作出 A,B 二组分系统相图的示意图: A 的熔点为 600℃; B 为 1000℃; 化合物 AB₂ 的分解温度为 650℃，此时液相组成为 $x_A=0.50$; A 和 AB₂ 的最低共熔点为 400℃， $x_A=0.80$; 固相不互溶，液相完全互溶；

- (2) 标明相图中各区域存在的相态及成分；
- (3) 指出相图中在哪些情况下条件自由度数为零，此时各相的组成是什么？
- (4) 作出， $x_A=0.40$ 的溶液的冷却曲线，在曲线转折点处及各段注明相态及成分的变化。

[题解]：(1), (2) 画图如下图：

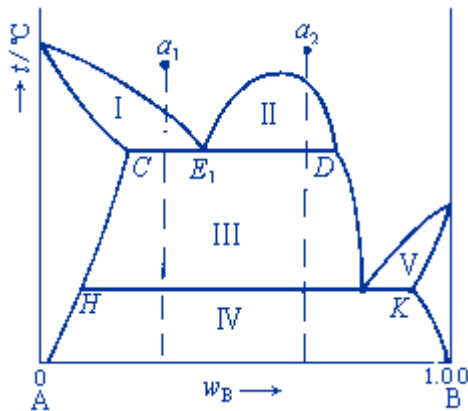


- (3) \overline{FEL} 线：
 $l + s(A) + s(AB_2)$ 三相共存， $f'=0$ ，液相组成为 l_E (E 点组成)； \overline{GHK} 线：
 $l + s(AB_2) + s(B)$ 三相共存 $f'=0$ ，液相组成为 l_G (G 点组成)；M 点及 N 点分别为纯 A，B 的熔点，均为纯物质的两相平衡 [$s(A) = l(A)$ ； $s(B) = l(B)$]， $f'=0$ 。
- (4) 步冷曲线如上（右）图。

[导引]：本题为形成不相合熔点化合物系统的相图。s

例 8 A，B 二组分凝聚系统相图如下图：

E₂



(1)根据所给相图填下表：

相区	相数	相态及成分	条件自由度数 <i>f'</i>
I			
II			
III			
IV			
V			
$\overline{CE_1D}$ 线上			
$\overline{HE_1K}$ 线上			

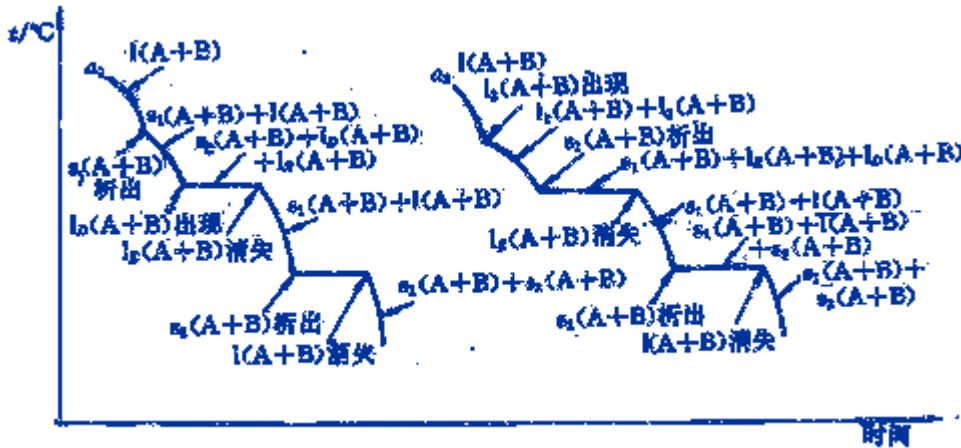
(2)画出系统点 *a*₁, *a*₂ 降温时的步冷曲线(在曲线的转折点处注明相态变化及曲线各段平衡相的聚集态和成分)。

[题解]：(1)

相区	相数	相态及成分	自由度数 <i>φ</i>
I	2	<i>s</i> ₁ (A+B)+l(A+B)	1
II	2	<i>l</i> ₁ (A+B)+ <i>l</i> ₂ (A+B)	1
III	2	<i>s</i> ₁ (A+B) + l(A+B)	1
IV	2	<i>s</i> ₁ (A+B) + <i>s</i> ₂ (A+B)	1

V	2	<i>l</i> (A+B)+ <i>s</i> ₂ (A+B)	1
$\overline{CE_1D}$ 线上	3	<i>l</i> _E (A+B)+ <i>l</i> _D (A+B)+ <i>s</i> _C (A+B)	0
$\overline{HE_1K}$ 线上	3	<i>s</i> _H (A+B)+ $\frac{1}{2}$ <i>s</i> ₂ (A+B)+ <i>s</i> _K (A+B)	0

(2) 步冷曲线如下图：



[导引]：(i)全图均为 A、B 二组分部分互溶系统，从上至下，分别为 A、B 二组分在液态部分互溶、在液、固态部分互溶、在固态部分互溶系统；(ii)相区 II 为两个液相相互平衡共存；(iii)系统点 *a*₁, *a*₂ 降温时的步冷曲线出现两个平台（因为分别经过两个三相平衡线，三相平衡时 *f*'=0）。

一、是非题

下列各题中的叙述是否正确？正确的选“√”，错误的选“×”。

1. 相是指系统处于平衡时,系统中物理性质及化学性质都均匀的部分。
2. 依据相律,纯液体在一定温度下,蒸气压应该是定值。
3. 依据相律,恒沸混合物的沸点不随外压的改变而改变。
- 4.不可能用简单精馏的方法将二组分恒沸混合物分离为两个纯组分。

二、选择题

选择正确答案的编号：

() 1. (选自南开大学 2000 年考研试题) 一个水溶液共有 S 种溶质, 相互之间无化学反应。若使用只允许水出入的半透膜将此溶液与纯水分开, 当达到渗透平衡时, 水面上的外压是 p_w , 溶液面上的外压是 p_s ,

则该系统的自由度数为:

(A) $f = S$; (B) $f = S + 1$; (C) $f = S + 2$; (D) $f = S + 3$; (E) 以上答案均不正确

() 2. $\text{NH}_4\text{HS}(\text{s})$ 和任意量的 $\text{NH}_3(\text{g})$ 及 $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ 达平衡时有:

(A) $C=2, f=2, f=2$; (B) $C=1, f=2, f=1$;

(C) $C=1, f=3, f=2$; (D) $C=1, f=2, f=3$;

(E) 以上答案均不正确。

() 3. 已知硫可以有单斜硫, 正交硫, 液态硫和气态硫四种存在状态。硫的这四种状态____稳定共存。

(A) 能够; (B) 不能够; (C) 不一定; (D) 以上答案均不正确。

() 4. 硫酸与水可形成 $\text{H}_2\text{SO}_4 \times \text{H}_2\text{O}(\text{s})$, $\text{H}_2\text{SO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}(\text{s})$, $\text{H}_2\text{SO}_4 \times 4\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 三种水合物, 问在 101 325Pa 的压力下, 能与硫酸水溶液及冰平衡共存的硫酸水合物最多可有多少种?

(A) 3 种; (B) 2 种; (C) 1 种; (D) 不可能有硫酸水合物与之平衡共存; (E) 以上答案均不正确。

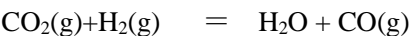
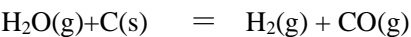
() 5. 将固体 $\text{NH}_4\text{HCO}_3(\text{s})$ 放入真空容器中, 恒温到 400 K, NH_4HCO_3 按下式分解并达到平衡:

$\text{NH}_4\text{HCO}_3(\text{s}) = \text{NH}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$ 系统的组分数 K 和自由度 f 为:

(A) $K=2, f=1$; (B) $K=1, f=0$; (C) $K=2, f=2$; (D) $K=1, f=1$;

(E) 以上答案均不正确。

() 6. 某系统存在 $\text{C}(\text{s})$ 、 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 、 $\text{CO}(\text{g})$ 、 $\text{CO}_2(\text{g})$ 、 $\text{H}_2(\text{g})$ 五种物质, 相互建立了下述三个平衡:



则该系统的独立组分数 C 为:

(A) 3; (B) 2; (C) 1; (D) 4; (E) 以上答案均不正确。

() 7. $\text{A}(\text{l})$ 与 $\text{B}(\text{l})$ 可形成理想液态混合物, 温度 T 时, 纯 A 及纯 B 的饱和蒸气压 $p^*_\text{B} > p^*_\text{A}$, 则当混合物的组成为 $0 < x_\text{B} < 1$ 时, 则在其蒸气压-组成图上可看出蒸气总压 p 与 p^*_A , p^*_B 的相对大小为

(A) $p > p^*_\text{B}$; (B) $p < p^*_\text{A}$; (C) $p^*_\text{A} < p < p^*_\text{B}$; (D) 以上答案均不正确

() 8. (选自南开大学 1999 年考研试题) 对于恒沸混合物, 下列说法中错误的是:

(A) 不具有确定组成; (B) 平衡时气相组成和液相组成相同;

(C) 其沸点随外压的变化而变化; (D) 与化合物一样具有确定组成;

() 9. 二组分合金处于低共熔温度时系统的条件自由度 f 为:

(A) 0; (B) 1; (C) 2; (D) 3; (D) 以上答案均不正确。

() 10. $\text{A}(\text{l})$ 与 $\text{B}(\text{l})$ 可形成理想液态混合物, 若在一定温度下, 纯 A 、纯 B 的饱和蒸气压 $p^*_\text{A} > p^*_\text{B}$, 则在该二组分的蒸气压组成图上的气、液两相平衡区, 呈平衡的气、液两相的组成必有:

(A) $y_\text{B} > x_\text{B}$; (B) $y_\text{B} < x_\text{B}$ (C) $y_\text{B} = x_\text{B}$; (D) 以上答案均不正确

() 11. 组分 A (高沸点) 与组分 B (低沸点) 形成完全互溶的二组分系统, 在一定温度下, 向纯 B 中加入少量的 A , 系统蒸气压力增大, 则此系统为:

(A) 有最高恒沸点的系统; (B) 不具有恒沸点的系统; (C) 具有最低恒沸点的系统; (D) 以上答案均不正

() 12. Na_2CO_3 可形成三种水合盐: $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 及 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 。常压下将 $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s})$ 投入其水溶液中, 三相平衡时, 一相是 Na_2CO_3 水溶液, 一相是 $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s})$, 另一相是 ()。

(A) 冰 (B) $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ (C) $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ (D) $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s})$

() 13. 非理想溶液中溶质的活度以亨利定律为基准, 以纯溶质为参考态时, 参考态的蒸气压为一定温度下 ()

A、纯溶质的蒸气压

B、溶质浓度 $m_B=m_B^*=1\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时溶质蒸气压

C、溶质浓度 $C_B = C_B^\ominus = 1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 时溶质的蒸发的蒸气压

D、溶质的亨利常数 $K_{B,X}$

() 14. 关于亨利常数 $k_{x,B}$ 的讨论, 下列哪一条是正确的?

(A) $k_{x,B}$ 只与溶剂性质有关。

(B) $k_{x,B}$ 只与溶质性质有关。

(C) $k_{x,B}$ 与溶剂、溶质性质有关, 且与温度有关。

(D) $k_{x,B}$ 与溶剂、溶质性质有关, 且与温度无关。

15. 温度一定时, 在相同的外压下, 稀溶液中溶剂 A 的化学势 μ_A ()

纯溶剂化学势 μ_A^* , 这就是产生渗透的原因。

(A) 大于 (B) 小于 (C) 等于 (D) 不能确定

三、 填空题

在以下各小题的“”处填上答案。

1. 在抽空的容器放入 $\text{NH}_4\text{HCO}_3(\text{s})$, 发生反应 $\text{NH}_4\text{HCO}_3(\text{s}) = \text{NH}_3(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 且达到平衡, 则这个系统的组分数(独立)= ; 自由度= 。

2. (选自清华大学 1999 年考研试题) AlCl_3 溶于水后水解并有 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀生成. 此系统的组分数为 , 自由度为 。

3. 将 $\text{CaCO}_3(\text{s})$ 、 $\text{CaO}(\text{s})$ 和 $\text{CO}_2(\text{g})$ 以任意比例混合, 放入一密闭容器中, 一定温度下建立化学平衡, 则系统的组分数 $C=$; 相数 $f=$; 条件自由度 $f'=$ 。

4. $\text{CH}_4(\text{g})$ 与 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 反应, 部分转化为 $\text{CO}(\text{g})$ 和 $\text{CO}_2(\text{g})$ 及 $\text{H}_2(\text{g})$, 并达平衡, 则系统的 $S=$; $R=$; $R'=$; $C=$; $f=$;

5. 已知 $\text{NaHCO}_3(\text{s})$ 热分解反应为 $2\text{NaHCO}_3 = \text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$. 今将 $\text{NaHCO}_3(\text{s})$, $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s})$, CO_2 和 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 按任意比例混合, 放入一个密闭容器中, 当反应建立平衡时系统的 $R'=$; $C=$; $f=$; $f'=$ 。

6. 理想液态混合物定温 p - x_B (y_B) 相图最显著的特征是液相线为_____。

7. 完全互溶的 A, B 二组分溶液, 在 $x_B=0.6$ 处, 平衡蒸气压有最高值, 那么组成 $x_B=0.4$ 的溶液在气-平衡时, $y_B(\text{g})$, $x_B(1)$, $x_B(\text{总})$ 的大小顺序为_____。将 $x_B=0.4$ 的溶液进行精馏, 塔顶将得到_____。

一、是非题

1. (√) 2. (√) 3. (×)

二、选择题

1. (D) 2. (A) 3. (B) 4. (C) 5. (A) 6. (A) 12. B 13. C 14. C 15. B

三、填空题

1. 2, 2

2. 3 3

3. 2 3 0

4. 5 2 0 3 1 4

5. 0 3 3 2

1 一个相平衡系统最少的相数 $f=$? 最小的自由度 $f=$?

2. 指出下列相平衡系统中的化学物质数 S , 独立的化学反应式数 R , 组成关系数 R' , 组分数 C , 相数 f 及自由度 f :

(i) $\text{NH}_4\text{HS}(\text{s})$ 部分分解为 $\text{NH}_3(\text{g})$ 和 $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ 达成平衡;

(ii) $\text{NH}_4\text{HS}(\text{s})$ 和任意量的 $\text{NH}_3(\text{g})$ 及 $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ 达成平衡;

(iii)NaHCO₃(s)部分分解为 Na₂CO₃(s)、H₂O(g)及 CO₂(g)达成平衡；

(iv)CaCO₃(s)部分分解为 CaO(s)和 CO₂(g)达成平衡；

(v)蔗糖水溶液与纯水用只允许水透过的半透膜隔开并达成平衡；

(vi)CH₄(g)与 H₂O(g)反应,部分转化为 CO(g)、CO₂(g)和 H₂(g)达成平衡。

1. $f = 1, f = 0$;

2. (i) $S = 3, R = 1, R' = 1, C = 1, f = 2, f = 1$ 。

(ii) $S = 3, R = 1, R' = 0, C = 2, f = 2, f = 2$ 。

(iii) $S = 4, R = 1, R' = 1, C = 2, f = 3, f = 1$ 。

(iv) $S = 3, R = 1, R' = 0, C = 3, f = 1, f = 4$ 。

一、是非题

下列各题中的叙述是否正确？正确的选“√”，错误的选“×”。

√ ☐ × ☐ 1. 双组分相图中恒沸混合物的组成随外压力的不同而不同。

√ ☐ × ☐ 2. 不可能用简单精馏的方法将二组分恒沸混合物分离为两个纯组分。

二、选择题

选择正确答案的编号：

() 1.若 A(l)与 B(l)可形成理想液态混合物,温度 T 时,纯 A 及纯 B 的饱和蒸气压 p_A^* $> p_B^*$,则当混合物的组

成为 $0 < x_B < 1$ 时,则在其蒸气压-组成图上可看出蒸气总压 p 与 p_A^* , p_B^* 的相对大小为

(A) $p > p_B^*$; (B) $p < p_A^*$; (C) $p_A^* < p < p_B^*$; (D) 以上答案均不正确

() 2.(选自南开大学 1999 年考研试题) 对于恒沸混合物，下列说法中错误的是：

(A) 不具有确定组成； (B) 平衡时气相组成和液相组成相同；

(C) 其沸点随外压的变化而变化； (D) 与化合物一样具有确定组成；

(E) 以上答案均不正确。

() 3.二组分合金处于低共熔温度时系统的条件自由度 f' 为：

(A) 0； (B) 1； (C) 2； (D) 3； (D) 以上答案均不正确。

() 4.A(l)与 B(l)可形成理想液态混合物，若在一定温度下，纯 A、纯 B 的饱和蒸气压 $p_A^* > p_B^*$ ，则在

该二组分的蒸气压组成图上的气、液两相平衡区，呈平衡的气、液两相的组成必有：

(A) $y_B > x_B$; (B) $y_B < x_B$ (C) $y_B = x_B$; (D) 以上答案均不正确

5. 已知 A, B 两液体可组成无最高或最低恒沸点的液态完全互溶的系统，则将某一组成的溶液蒸馏可以获得： ()

(A) 一个纯组分和一个恒沸混合物； (B) 两个恒沸混合物； (C) 两个纯组分； (D) 以上答案均不正确。

() 6.组分 A(高沸点)与组分 B(低沸点)形成完全互溶的二组分系统，在一定温度下，向纯 B 中加入少量的 A，系统蒸气压力增大，则此系统为：

(A) 有最高恒沸点的系统； (B) 不具有恒沸点的系统； (C) 具有最低恒沸点的系统； (D) 以上答案均不正确。

三、填空题

在以下各小题的“ ”处填上答案。

1 理想液态混合物定温 p - x_B (y_B)相图最显著的特征是液相线为 。

2 完全互溶的 A, B 二组分溶液，在 $x_B=0.6$ 处，平衡蒸气压有最高值，那么组成 $x_B=0.4$ 的溶液在气-平衡时，

$y_B(g)$, $x_B(l)$, $x_B(总)$ 的大小顺序为 。将 $x_B=0.4$ 的溶液进行精馏,塔顶将得到 。

一、是非题

1. (√) 2. (√)

二、选择题

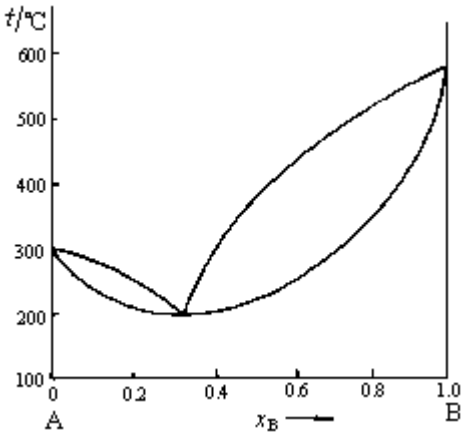
1. (C) 2. (D) 3. (A) 4. (B) 5. (C) 6. (C)

三、填空题

- 1 直线
2. $y_B(g) > x_B(总) > x_B(l)$ $x_B=0.6$ 恒沸混合物

四、大题

1.A 和 B 两种物质的混合物在 101 325Pa 下沸点-组成图如下图，（图 11）



若将 1molA 和 4molB 混合, 在 101325Pa 下先后加热到 $t_1=200^{\circ}\text{C}$, $t_2=400^{\circ}\text{C}$, $t_3=600^{\circ}\text{C}$, 根据沸点-组成图回答

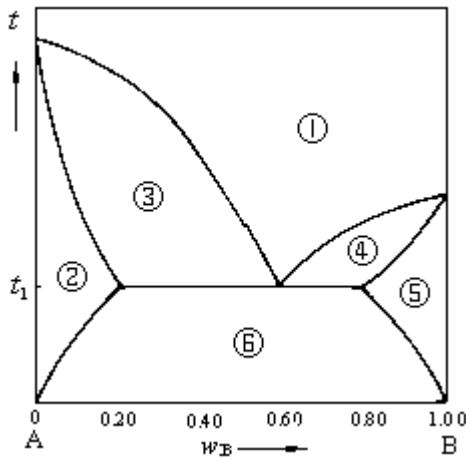
下列问题:

- (1)上述 3 个温度中, 什么温度下平衡系
- (2)是两相平衡? 哪两相平衡? 各平衡相的组成是多少? 各相的量是多少(mol)?
- (3)上述 3 个温度中, 什么温度下平衡系统是单相? 是什么相?

2. A 和 B 形成相合熔点化合物 AB: A, B, AB 在固态时完全不互溶; A, AB, B 的熔点分别为 200°C , 300°C , 400°C , A 与 AB 及 AB 与 B 形成的两个低共熔点分别为 150°C , $x_{B,E_1} = 0.2$ 和 250°C , $x_{B,E_2} = 0.8$ 。

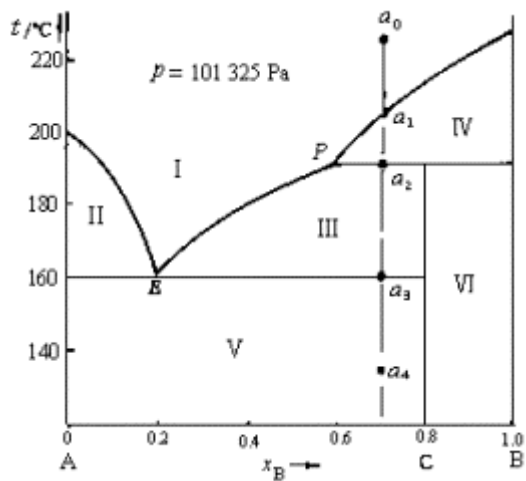
- (1)画出以上述系统的熔点-组成(t - x_B)图;
- (2)画出以下两条步冷曲线: $x_B=0.1$ 的系统从 200°C 冷却到 100°C , 及 $x_B=0.5$ 的系统从 400°C 冷却到 200°C ;
- (3)8 mol B 和 12 mol A 混合物冷却到无限接近 150°C 时, 系统是哪几相平衡? 各相的组成是什么? 各相物质的量是多少?

3.A, B 二组分液态部分互溶系统的气—液平衡相图如下图: (图 12)



- (1)标明各区域中的稳定相;
- (2)将 14.4kg 纯 A 液体和 9.6kg 纯 B 液体混合后加热, 当温度 t 无限接近 $t_1(t=t_1-dt)$ 时, 有哪几个相平衡共存? 各相的质量是多少? 当温度 t 刚刚离开 $t_1(t=t_1+dt)$ 时有哪几个相平衡共存? 各相的质量各是多少?

4. 下图为 A, B 二组分凝聚系统平衡相图。 t_A^* , t_B^* 分别为 A, B 的熔点。(图 13)



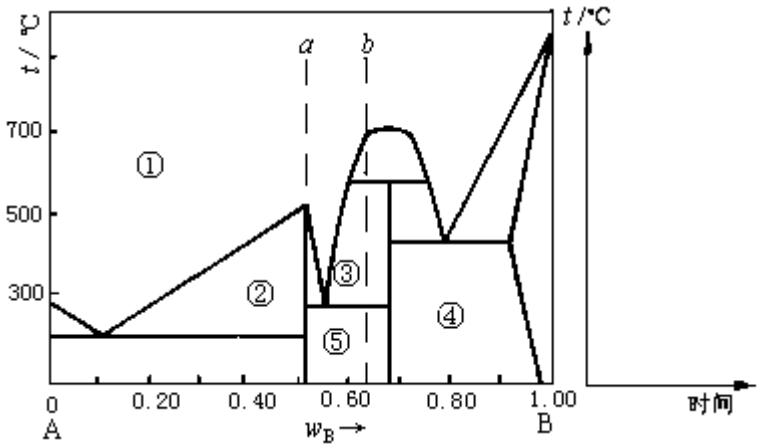
- (1) 请根据所给相图列表填写 I 至 VI 各相区的相数、相的聚集态及成分、条件自由度；
- (2) 系统点 a_0 降温经过 a_1, a_2, a_3, a_4 ，写出在 a_1, a_2, a_3 和 a_4 点系统相态发生的变化。

6. 由 Sb-Cd 的冷却曲线得到下列数据：

$w(\text{Cd})/100$	0	20	30	40	50	58.3	70	93	100
转折温度 $t/^\circ\text{C}$	无	550	460	无	419	无	400	无	无
凝固温度 $t/^\circ\text{C}$	630	410	410	410	410	439	295	295	321

- (1) 作 Sb-Cd 相图，并标明各区域中可能存在的相态成分及条件自由度；
- (2) 给出生成的化合物的组成。(已知 Sb 与 Cd 的摩尔质量分别为 $121.76 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ 与 $112.41 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$)。

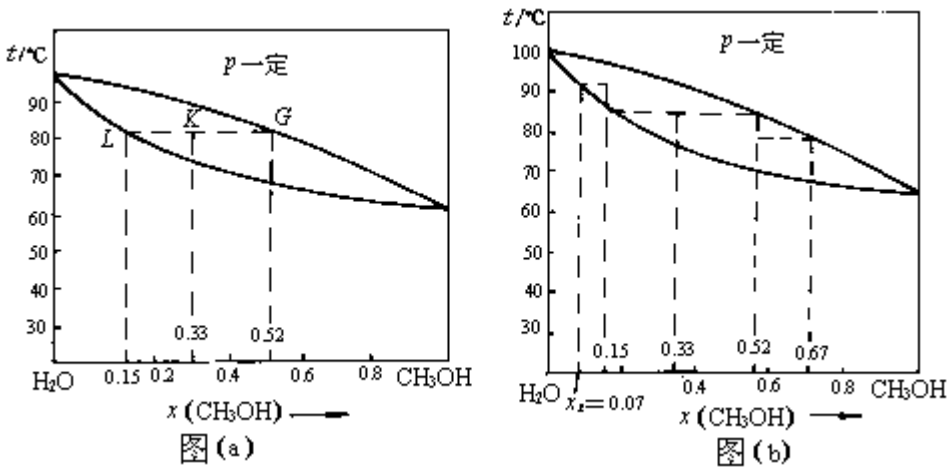
7. A, B 二组分凝聚系统相图如下图，图中 C, D 为 A, B 所形成的化合物，组成 w_B 分别为 0.52 及 0.69，（图 15）



A, B 的摩尔质量分别为 $108 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $119 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ：

- (1) 标出①，②，③，④，⑤各区的相态及成分；
- (2) 确定在 C, D 点形成化合物的分子式；
- (3) 作 a, b 组成点的步冷曲线并标出自由度及相变化。(在右图上相应位置)
- (4) 将 $1 \text{ kg } w_A=0.60$ 的熔融体冷却，可得何种纯固体物质？计算最大值，反应控制在什么温度？

8. 根据图 3-57(a)、(b)回答下列问题（图 16）



- (1) 指出图(a)中, K 点所代表的系统的总组成，平衡相数及平衡相的组成；

(2) 将组成 $x(\text{甲醇})=0.33$ 的甲醇水溶液进行一次简单蒸馏加热到 85°C 停止蒸馏, 问馏出液的组成及残液的

组成, 馏出液的组成与液相比发生了什么变化? 通过这样一次简单蒸馏是否能将甲醇与水分开?

(3) 将(2)所得的馏出液再重新加热到 78°C , 问所得的馏出液的组成如何? 与(2)中所得的馏出液相比发生

了什么变化?

(4) 将(2)所得的残液再次加热 到 91°C , 问所得的残液的组成又如何? 与(2)中所得的残液相比发生了什

么变化?

(5) 欲将甲醇水溶液完全分离, 要采取什么步骤?

1. 解: $t_2=400^{\circ}\text{C}$ 时, 平衡系统是两相平衡? 筭笔且? 气两相平衡? 骰胶庀嗟淖槌桑菩 縵畎妓 荆?o:p>

为 $x_{\text{B}(l)}=0.88$, $y_{\text{B}}=0.50$

$n(\text{g})+n(\text{l})=5\text{ mol}$

解得: $n(\text{l})=0.40\text{mol}$; $n(\text{g})=1.0\text{ mol}$

(2) $t_1=200^{\circ}\text{C}$ 时, 处于液相;

$t_3=600^{\circ}\text{C}$ 时, 处于气相。

2. 解:

相区	①	②	③
相态及成分分别	$\text{g}(\text{A}+\text{B})$	$\text{l}_1(\text{A}+\text{B})$	$\text{l}_1(\text{A}+\text{B})+\text{g}(\text{A}+\text{B})$
相区	④	⑤	⑥
相态及成分分别	$\text{g}(\text{A}+\text{B})+\text{l}_1(\text{A}+\text{B})$	$\text{l}_2(\text{A}+\text{B})$	$\text{l}_1(\text{A}+\text{B})+\text{l}_2(\text{A}+\text{B})$

3. 解: (1)

(2)系统总量为 m

$m=m_{\text{A}}+m_{\text{B}}=(14.4+9.6)\text{kg}=24\text{kg}$

$w_{\text{B}}=0.40$

$w_{\text{A}}=0.60$

当 t 无限接近 t_1 时, 有两液相共存, 设含组分 A 多的质量为 m_{A} , 另一相为 m_{B} 由杠杆规则

$m_{\text{A}}(0.40-0.20)=m_{\text{B}}\times(0.80-0.40)$

$m_{\text{A}}=16\text{kg}$ $m_{\text{B}}=8\text{kg}$

当 $t=t_1+dt$ 时, 含较多一相消失, 产生最低共沸点的气相, 则两相质量各为 12kg 。

4. 解: (1)根据图列表如下:

相区	相数	相态及成分	条件自由度 f'
I	1	$\text{l}(\text{A}+\text{B})$	2
II	2	$\text{s}(\text{A})+\text{l}(\text{A}+\text{B})$	1
III	2	$\text{l}(\text{A}+\text{B}), \text{s}(\text{AB}_4)$	1
IV	2	$\text{l}(\text{A}+\text{B})+\text{s}(\text{B})$	1

V	2	s (A)+ s (AB ₄)	1
VI	2	s(AB ₄)+s (B)	1

(2) a_1 点: $1 a_1 = s(B)$ (二相共存)

a_2 点: $l_p + s(B) = s(C)$ (三相共存)

a_3 点: $l_E = s(A) + s(C)$ (三相共存)

a_4 点: $s(A) = s(C)$ (二相共存)

5. 解：(1)根据图列表如下：

相区	相数	相态及成分	条件自由度 f'
I	1	$l(A+B)$	2
II	2	$s(A) + l(A+B)$	1
III	2	$l(A+B) + s(C)$	1
IV	2	$l(A+B) + s(B)$	1
V	2	$s(A) + s(C)$	1
VI	2	$s(C) + s(B)$	1

(2) a_1 点: $1 a_1 = (B)$

a_2 点: $l_p + s(B) = s(C)$ (三相共存)

a_3 点: $l_E = s(A) + s(C)$ (三相共存)

a_4 点: $s(A) = s(C)$ (二相共存)

6. 解：(1)从数据分析中可知：

①纯组分 Sb 和 Cd 的熔点分别为 630℃ 和 321℃；

② $w(Cd)=0.583$ 的熔体冷却过程中出现一个“假露崎茶椅 罡撙倅治拮 畚露”说明生成了相合熔点化合物 Sb_mCd_n “嬖编桓蜚畹凸踩鄣阍露任”10℃，其组成为 $w(Cd)=0.475$ “嬖讷礅桓蜚畹凸踩鄣阍露任”95℃，其组成为 $w(Cd)=0.93$ “右陨戏治佳 傻贸鲷 b-Cd 相图如下图所示 [有一个相合熔点化合物，两个最低共熔点]

在区域 1(液相)中 $C=2, f=1, f'=2-1+1=2$ ；在①,②,③,④,⑤,⑥，各区域内均呈二相共存 $C=2, f=2, f'=2-2+1=1$ ；

(2)由相图中可得 K 点之温度(即化合物的熔点)为 439 ℃，其相应组成为 $w(Cd)=0.583, w(Sb) = 0.417$ ，化合物分子式为 Sb_mCd_n

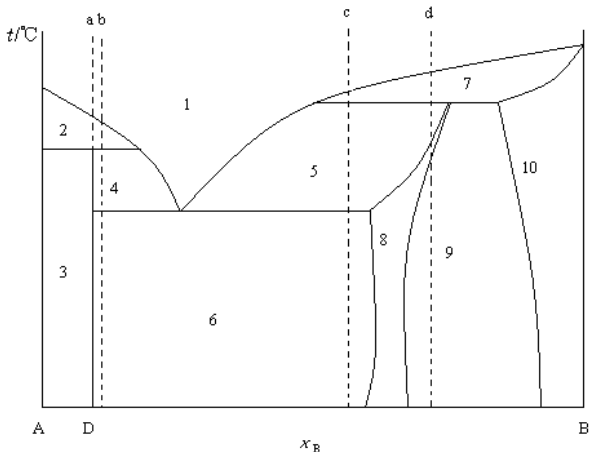
求得 $m=2, n=3$ 故分子式为： Sb_2Cd_3

7. 解：(1)

相区	1	2	3	4	5
相 态 及 成 分	$l(A+B)$	$l(A+B)+s(C)$	$l(A+B)+s(D)$	$s(C)+s(A+B)$	$s(C)+s(D)$

(2)在 C, D 点形成的化合物分别为 AB 和 AB₂

(3) 步冷曲线如下图所示



- (1) 标出图中各相区的稳定态。
- (2) 画出图中 a、b、c、d 的步冷曲线，并简要说明其冷却过程的相变化。

10 .A 和 B 固态时完全不互溶, 101 325 Pa 时 A(s)的熔点为 30°C, B(s)的熔点为 50°C, A 和 B 在 10°C 具有最低共熔点, 其组成为 $x_{B,E}=0.4$, 设 A 和 B 相互溶解度曲线均为直线。

(1)画出该系统的熔点-组成图($t-x_B$ 图);

(2)今由 2 mol A 和 8 mol B 组成系统, 根据画出的 $t-x_B$ 图, 列表回答系统在 5°C, 30°C, 50°C 时的相数、相的聚集态及成分、各相的物质的量、系统所在相区的条件自由度数。

(4) 纯 C(AB)固体, 反应接近 200°C

$$m(AB) \times (0.52 - 0.40) = m(l) \times (0.40 - 0.12)$$

解得 $m(AB) = 0.7 \text{ kg}$ 。

8. 解: 如图(a)所示, K 点代表的总组成 $x(\text{CH}_3\text{OH})=0.33>$ 时, 系统为气、液两相平衡 L 点为平衡液相 $x(\text{CH}_3\text{OH})=0.15$, G 点为平衡气相, $y(\text{CH}_3\text{OH})=0.52$;

(2)由图(b)可知, 馏出液组成 $y_{B,1}'\geq 0.52$, 残液组成 $x_{B,1}=0.15$ 。经过简单蒸馏, 馏出液中甲醇含量比原液高, 而残液比原液低, 通过一次简单蒸馏, 不能使甲醇与水完全分开;

(3)若将(2)所得的馏出液再重新加热到 78°C, 则所得馏出液组成 $y_{B,2}=0.67$, (2)所得的馏出液相比, 甲醇含量又高了;

(4)若将(2)中所得残液再加热到 91°C, 则所得的残液组成 $x_{B,2}=0.07$, 与(2)中所得的残液相比, 甲醇含量又减少了;

(5)欲将甲醇水溶液完全分离, 可将原液进行多次反复蒸馏或精馏。

9.今有凝聚系统相图如下图所示:

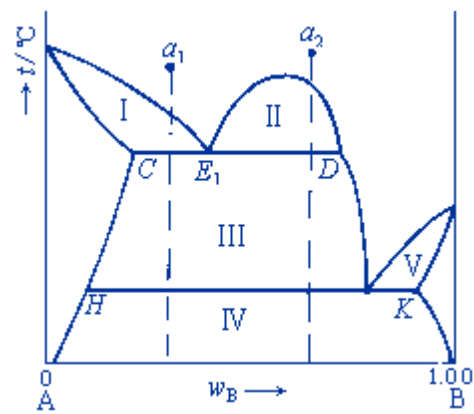
11 (1)按下列条件作出 A,B 二组分系统相图的示意图: A 的熔点为 600°C; B 为 1000°C; 化合物 AB₂ 的分解温度为 650°C, 此时液相组成为 $x_A=0.50$; A 和 AB₂ 的最低共熔点为 400°C, $x_A=0.80$; 固相不互溶, 液相完全互溶;

(2)标明相图中各区域存在的相态及成分;

(3)指出相图中在哪些情况下条件自由度数为零, 此时各相的组成是什么?

(4)作出， $x_A=0.40$ 的溶液的冷却曲线，在曲线转折点处及各段注明相态及成分的变化

12 A, B 二组分凝聚系统相图如下图:



(1)根据所给相图填下表:

相区	相数	相态及成分	条件自由度 f'
I			
II			
III			
IV			
V			
$\overline{CE_1D}$ 线上			
$\overline{HE_1K}$ 线上			

(2)画出系统点 a_1, a_2 降温时的步冷曲线(在曲线的转折点处注明相态变化及曲线各段平衡相的聚集态和成分)。

13. 固态和液态 UF_4 的蒸汽压 (单位: Pa) 分别为

$$\ln (p(s) / Pa) = 41.67 - 10017 / T(K)$$

$$\ln (p(l) / Pa) = 29.43 - 5899.5 / T(K)$$

计算固、液、气三相共存时 (三相点) 的温度和压力。

14. $NaCl(s)$ 、 $KCl(s)$ 、 $NaNO_3(s)$ 与 $KNO_3(s)$ 的混合物与水平衡。求其平衡体系中的物种数、独立组分数、相数和自由度。

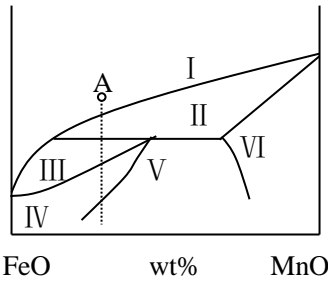
15. 413.2K 下, C_6H_5Cl 和 C_6H_5Br 的蒸汽压分别为 1.236atm 和 0.6524atm。两者形成理想溶液,此溶液在 413.2K, 1atm 下沸腾,求体系液相和气相的组成?

解: 理想溶液服从拉乌尔定律:

$$\begin{aligned} p_1 &= p_1^* x_1 & p_2 &= p_2^* x_2 \\ \text{下标 1 代表氯苯;下标 2 代表溴苯.} \\ \text{已知: } p_1^* &= 1.236 \text{ atm} & p_2^* &= 0.6524 \text{ atm} \\ \text{溶液在 413.2K 沸腾,故有:} \\ p_1 + p_2 &= p_1^* x_1 + p_2^* x_2 = 1.0 \\ p_1^* x_1 + p_2^* (1 - x_1) &= 1.0 & 1.236 x_1 + 0.6524 (1 - x_1) &= 1 \\ \text{解得: } x_1 &= 0.5956 & x_2 &= 0.4044 \quad (\text{液相组成}) \\ \bullet \quad \text{气相中各组分的分压为:} \\ \bullet \quad p_1 &= 1.2360 \times 0.5956 = 0.7362 \text{ atm} \\ \bullet \quad p_2 &= 0.6524 \times 0.4044 = 0.2638 \text{ atm} \quad (\text{气相组成}) \end{aligned}$$

- 达平衡时体系的组成为:
- 液相: C_6H_5Cl : 59.56% C_6H_5Br : 40.44%
- 气相: C_6H_5Cl : 73.62% C_6H_5Br : 26.38%

16. FeO-MnO 相图如下, 标注各稳定相, 分析 A 点冷却过程及其冷却曲线。



解: 各相区从 I→VI 分别为
 $L-L+S(II)-L-L+S(I)+S(II)-S(I)-S(I)+S(II)-S(II)$

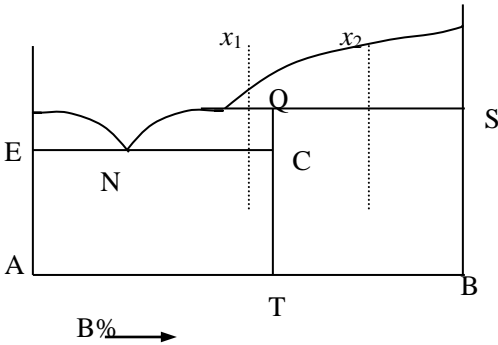
冷却曲线 $L \rightarrow L+S(II) \rightarrow L+S(I) \rightarrow S(I) \rightarrow S(I)+S(II)$

17. 液体 A 和 B 形成理想溶液, 在 325.15k 时含 1molA 和 2molB 的溶液的总蒸气压

为 33.3kPa, 若再加 1molA 到上述溶液中, 则蒸气压增加到 40.6kPa, 计算 P_A^* 和 P_B^* .
解:

$$\begin{aligned} P &= P_A^* x_A + P_B^* x_B \\ 33.3 &= \frac{1}{3} P_A^* + \frac{2}{3} P_B^* \\ 40.0 &= \frac{1}{2} P_A^* + \frac{1}{2} P_B^* & \therefore P_A^* &= 60.1 \text{ KPa} & P_B^* &= 19.9 \text{ KPa} \end{aligned}$$

18. 下列相图中 ENC 和 PQS 线上发生什么反应? 写出反应式, 并计算在 ENC 和 PQS 线上的自由度, 分析从 x_1, x_2 点冷却, 会发生哪些变化?



解: ENC线上发生共晶反应: $L_N \rightarrow A + E, f = 0$
PQS线上发生包晶反应: $L_p + B_s \rightleftharpoons TQ, f = 0$
 $x_1: L \rightarrow L + B \rightarrow L + B + T \rightarrow L + T \rightarrow L + A + T \rightarrow A + T$
 $x_2: L \rightarrow L + B \rightarrow L + B + T \rightarrow B + T$

19. 25 °C 时甲烷溶在苯中, 当平衡浓度 $x(CH_4)=0.0043$ 时, CH_4 在平衡气相中的分压为 245 kPa。试计算 : (12 分)

- (1) 25°C 时当 $x(CH_4)=0.01$ 时的甲烷苯溶液的蒸气总压 P。
- (2) 与上述溶液成平衡的气相组成 $y(CH_4)$ 。

已知 25°C 时液态苯和苯蒸气的标准生成焓分别为 48.66 和 82.93 kJ mol⁻¹, 苯在 101 325 Pa 下的沸点为 80.1°C。

解: (1) $k_x(CH_4) = P(CH_4) / x(CH_4) = 245 / 0.0043 = 5.698 \times 10^4 \text{ Kpa}$

$$\begin{aligned} \ln(p_2/p_1) &= \Delta_v H_m(T_2 - T_1) / RT_1 T_2 \\ \Delta_v H_m &= \Delta_f H_m(g, \text{苯}) - \Delta_f H_m(l, \text{苯}) = 34.27 \text{ kJ mol}^{-1} \\ \ln(P_A^* / 101325) &= 34270 \times (353.25 - 298.15) / (8.314 \times 353.25 \times 298.15) \\ P_A^*(298.15K) &= 11726.9 \text{ Pa} \end{aligned}$$

$$P_{总} = P_A^* x_A + K_x \cdot x_B = 581409.7 \text{ Pa}$$

(2) $y(\text{CH}_4) = p(\text{CH}_4) / P_{总} = K_x \cdot x(\text{CH}_4) / P_{总} = 0.98$

20. 苯和甲苯组成的液态混合物可视为理想液态混合物，在 85℃、101325Pa 下，混合物达到沸腾，试求刚沸腾时液相及气相组成。（已知 85℃时， $p_{\text{甲苯}}^* = 46.00\text{kPa}$ ，苯的正常沸点 80.10℃，苯的摩尔气化焓 $\Delta_{\text{vap}}H_m^\ominus = 34.27\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。）

解：用 A 代表甲苯，B 代表苯，设 85℃时苯的饱和蒸汽压 $p_B^* = p_1$ ，由克-克方程

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

把 $p_2 = 101325\text{Pa}$ $T_2 = (80.10 + 273.15)\text{K} = 325.25\text{K}$

$T_1 = (85 + 273.15)\text{K} = 358.15\text{K}$ ， $\Delta_{\text{vap}}H_m^\ominus = 34.27\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 代入解得

$p_1 = 1.1886 \times 10^5 \text{ Pa}$

即 85℃苯的饱和蒸汽压： $p_B^* = 1.1886 \times 10^5 \text{ Pa}$

又因为： $p = p_A + p_B$

由拉乌尔定律 $p = p_A^* x_A + p_B^* (1 - x_A)$

得：
$$x_A = (p - p_B^*) / (p_A^* - p_B^*)$$

$$= (101325\text{Pa} - 118860\text{Pa}) / (46000\text{Pa} - 118860\text{Pa})$$

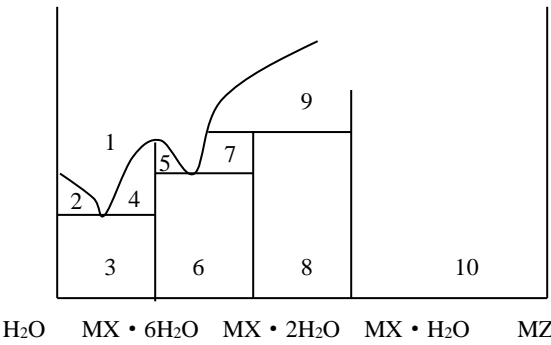
$$= 0.24$$

$$x_B = 1 - x_A = 0.76$$

那么 $y_A = p_A / p = p_A^* x_A / p$
$$= 46000\text{Pa} \times 0.24 / 101325\text{Pa} = 0.11$$

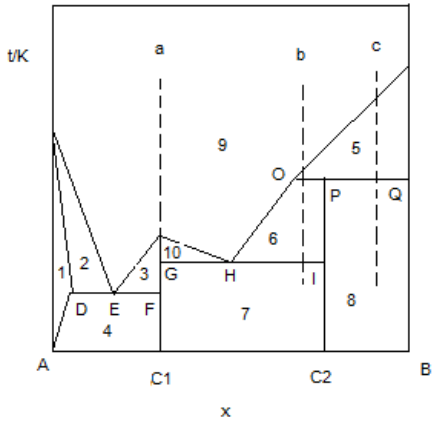
$$y_B = 1 - y_A = 1 - 0.11 = 0.89$$

21.在盐 MX 和它的水合物溶度的相图中，标出 1 到 10 相区的相态。



解：从 1→10 区分别为
 $L \rightarrow L + \text{冰} \rightarrow \text{冰} + \text{MX} \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{S}) \rightarrow L + \text{MX} \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{S}) \rightarrow L + \text{MX} \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{S}) \rightarrow \text{MX} \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{S}) + \text{MX} \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{S}) \rightarrow L + \text{MX} \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{S}) \rightarrow \text{MX} \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{S}) - \text{MX} \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{S}) + \text{MX} \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{S}) \rightarrow L + \text{MX} \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{S}) \rightarrow \text{MX} \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{S}) + \text{MX}(\text{S})$

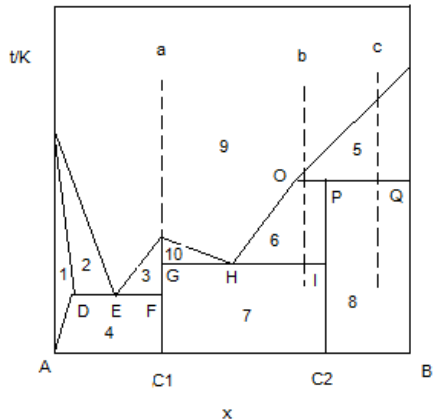
22. A-B 二组分凝聚系统相图如图 1 所示。写出各相区的稳定相，各三相线上的相平衡关系，分别画出 a、b、c 各点的步冷曲线形状，并标出冷却过程的相变化情况。（14 分）



解：

区域	1	2	3	4	5	6	7	8	9
相	a	a+l	l+S(C1)	a+S(C1)	l+S(B)	l+S(C2)	S(C1)+S(C2)	S(C2)+S(B)	l

DEF 线: $l=a+ S(C1)$ GHI 线: $l= S(C1) +S(C2)$ OPQ 线: $l+ S(B)$
= $S(C2)$



第七章 表面现象习题

一、是非题

下列各题中的叙述是否正确？正确的选“√”，错误的选“×”。

☐ √ ☐ × 1. 垂直插入水槽中一支干净的玻璃毛细管，当在管中上升平衡液面处加热时，水柱会上升。

☐ √ ☐ × 2. 水在干净的玻璃毛细管中呈凹液面，因附加压力 $p < 0$ ，所以表面张力 < 0 。

☐ √ ☐ × 3. 通常物理吸附的速率较小，而化学吸附的速率较大。

☐ √ ☐ × 4. 兰缪尔定温吸附理论只适用于单分子层吸附。

二、选择题

选择正确答案的编号：

1. 附加压力产生的原因是：

- (A) 由于存在表面；
- (B) 由于在表面上存在表面张力 ；
- (C) 由于表面张力的存在，在弯曲表面两边压力不同
- (D) 难于确定。

2. 在水平放置的玻璃毛细管中注入少许水（水润湿玻璃），在毛细管中水平水柱的两端呈凹液面，当在右端水凹面处加热，毛细管中的水向何端移动：

- (A) 向左移动； (B) 向右移动； (C) 不动；

3. 今有一球形肥皂泡，半径为 r ，肥皂水溶液的表面张力为 ，则肥皂泡内附加压力是：

- (A) $\Delta p = \frac{2\sigma}{r}$ ； (B) $\Delta p = \frac{\sigma}{2r}$ ； (C) $\Delta p = \frac{4\sigma}{r}$ 。 (D) 以上答案均不正确

4. 接触角是指：

- (A) g / l 界面经过液体至 l / s 界面间的夹角；
- (B) l / g 界面经过气相至 g / s 界面间的夹角；

(C) g / s 界面经过固相至 s / l 界面间的夹角;

(D) l / g 界面经过气相和固相至 s / l 界面间的夹角;

5. 高分散度固体表面吸附气体后, 可使固体表面的吉布斯函数:

(A) 降低; (B) 增加; (C) 不改变 (D) 以上答案均不正确

6. 高分散度固体表面吸附气体后, 可使固体表面的吉布斯函数:

☐ (A) 降低; ☐ (B) 增加; ☐ (C) 不改变 ☐ (D) 以上答案均不正确

7. 兰缪尔吸附定温式适用于:

☐ (A) 化学吸附; ☐ (B) 物理吸附; ☐ (C) 单分子层吸附; ☐ (D) 多分子吸附 ☐ (E) 以上答案均不正确

8 将待测乳浊液中加入高锰酸钾, 振荡均匀后取一滴于显微镜下观察, 若判定结果为“O/W”型, 则显微镜视野中必须有如下现象, 即 (B)

(A) 不连续的亮点被成片红色所包围, 分散相为“W”, 分散介质为“O”

(B) 不连续的亮点被成片红色所包围, 分散相为“O”, 分散介质为“W”

(C) 不连续的红斑点被成片清亮液包围, 分散相为“W”, 分散介质为“O”

(D) 不连续的红斑点被成片清亮液包围, 分散相为“O”, 分散介质为“W”

9 比表面能是(C)

(A) 单位体积物质的表面能 (B) 一摩尔物质的表面能

(C) 单位面积的表面能 (D) 表面张力

10 恒温恒压条件下的润湿过程是: (A)

(A) 表面 Gibbs 自由能降低的过程 (B) 表面 Gibbs 自由能增加的过程

(C) 表面 Gibbs 自由能不变的过程 (D) 表面积缩小的过程

11. 丁达尔效应是由于下列哪种原因造成的 ()

江理公共课资料群: 806650494

A. 光的反射 B. 光的散射 C. 光的折射 D. 光的透射

12. 气体在固体表面的物理吸附是指 ()

(A) 气体分子存在于固体表面, 且渗透到固体表面以下

(B) 气体分子与固体表面分子之间在范德华力作用下在固体表面上的吸附

(C) 气体分子与固体表面分子之间为化学键力作用

(D) 气体分子与固体表面的化学反应

三、填空题

在以下各小题中的 处填上答案。

1. 定温下溶液的表面张力随浓度增大而减小, 则单位表面吸附量 0。(选填 > , = , <)

2. 铺展系数 j 与 (气/液), (气/固), (液/固) 的关系是 $j = \text{}$; 若液体在固

体表面上发生铺展, 则 $j \text{ } 0$ 。(选填 > , = , <)

3. 物理吸附的吸附力是 , 吸附分子层是 层。

4. 气体被固体吸附的过程其熵变 $S \text{ } 0$, 焓变 $H \text{ } 0$ 。(选填 > , = , <)

5. 亚稳状态通常是指 _____、_____、_____ 所处的状态。

6. 凸面、凹面、平面附加压强 p_s 大小顺序为 _____。

7. 微小颗粒的化学势 μ_1 与大颗粒的化学势 μ_2 的大小关系为 _____。

8. 700°C 时, 液态铝合金表面张力为 $\sigma = 0.857 \text{ N m}^{-1}$, 密度为 2350 kg

m^{-3} ，现将一直径为 $1.0 \times 10^{-3} \text{ m}$ 的毛细管插入其中（假定铝合金完全润湿毛细管壁），则铝合金在毛细管内上升高度为_____

参考答案

一、是非题

1. ×; 2. ×; 3. ×; 4. √。

二、选择题

1.(C) ; 2.(A); 3.(C) ; 4.(A) 5.(A); 6.(A); 7.(B)。8.B 9.C 10.A 11.B 12.B

三、填空题

1. > ; 2. -[(气液)+ (气固)+ (液固)] > ;

3. 范德华力 单或多分子 ;

4. < < ;

6. $P_s(\text{凸}) > P_s(\text{平}) > P_s(\text{凹})$

7. $\mu_1 > \mu_2$

四. 计算题

1. 水的表面张力与温度的关系为

$$\sigma / 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1} = 75.64 - 0.14 (t / ^\circ\text{C})$$

今将 10kg 纯水在 303K 及 101325Pa 条件下定温定压可逆分散成半径

$r = 10^{-8} \text{ m}$ 的球型雾滴，计算：（1）环境所消耗的非体积功；（2）小雾滴的饱和蒸气压；（3）该雾滴所受的附加压力。（已知 303K，101325 时，水的体积质量（密度）为 $995 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ，不考虑分散度对水的表面张力的影响）。

解：

江理公共课资料群: 806650494

（1）本题非体积功即可逆表面功 $W_r' = \sigma A$

$$\sigma / 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1} = 75.64 - 0.14 (303 - 273) = 71.44$$

设雾滴半径为 r 个数为 N ，则总表面积 A 为

$$A = N 4\pi r^2 = 3 \times 10 \text{ kg} / \rho r$$

所以 $W_r' = 215 \text{ kJ}$

2. 20°C 时，苯的蒸气结成雾，雾滴（球型）半径 $r = 10^{-6} \text{ m}$ ，20°C 时苯表面张力 $\sigma = 28.9 \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ ，体积质量 $\rho_B = 879 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ，苯的正常沸点为 80.1°C，摩尔汽化焓 $\Delta_{\text{vap}} H_m = 33.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，且可视为常数。计算 20°C 时苯雾滴的饱和蒸气压。

解：设 20°C 时，苯为平液面时的蒸气压为 P_0 ，正常沸点时的大气压力为 101325Pa，则由克-克方程式得：

$$\ln \frac{P_B^*}{101325 P_a} = - \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{R} \left(\frac{1}{293.15 \text{ K}} - \frac{1}{353.25 \text{ K}} \right)$$

将 $\Delta_{\text{vap}} H_m = 33900 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 R 值分别代入上式，求出：

$$P_B^* = 9151 P_a$$

设 20°C 时，半径 $r = 10^{-6} \text{ m}$ 的雾滴表面的蒸气压为 P_B^{**} ，依据开尔文方程得：

$$\ln \frac{P_B^{**}}{P_B^*} = \frac{2\gamma M_B}{r R T \rho_B}$$

$$\text{所以 } \ln \frac{P_B^{**}}{9151 P_a} = \frac{2 \times 28.9 \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1} \times 78 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}}{10^{-6} \times 8.3145 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 293.2 \text{ K} \times 879 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}}$$

$$\text{所以 } P_B^{**} = 526 P_a$$

江理学习互助协会: 927535246

3. 钢包（盛钢水的桶）底部有一透气砖，透过透气砖可以向钢包内吹入惰性气体氩气，以赶走包内的氧气净化钢水。为了在不吹 Ar 时钢水不从透气砖中漏出来，求透气砖的最大半径为多少？（已知钢水深 2m，密度 $\rho=7000\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ，表面张力 $\sigma=1300\times 10^{-3}\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$ ，重力常数 $g=9.8\text{m}\cdot\text{s}^{-2}$ ，钢水与孔壁的接触角 $\theta=150^\circ$ 。

解：当向上的附加压力 Δp 与向下的重力 P_G 相等时，钢水稳定不动，不会漏出，

所以，本题应有 $|\Delta p| \geq |P_G|$ 。

依据 Laplace 方程：

$$\begin{aligned} \therefore \Delta p &= \frac{2\gamma \cos \theta}{r}, \quad P_G = \rho gh \\ \rho gh &= -\frac{2\gamma \cos \theta}{r} \\ r &= -\frac{2\gamma \cos \theta}{\rho gh} \\ &= -\frac{2 \times 1300 \times 10^{-3} \text{ N}\cdot\text{m}^{-1} \cos 150^\circ}{7000 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3} \times 9.8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-2} \times 2 \text{ m}} \\ &= 9.5 \times 10^{-6} \text{ m} \approx 1 \times 10^{-5} \text{ m} \end{aligned}$$

$$\therefore r \leq 1 \times 10^{-5} \text{ m}$$

4. 氧化铝瓷件上需要镀银，当烧到 1000°C 时，液态银能否润湿氧化铝瓷件表面？

已知 1000°C 时，

$$\sigma[\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s/g})]=1\times 10^{-3}\text{N}\cdot\text{m}^{-1};$$

$$\sigma[\text{Ag(l/g)}]=0.92\times 10^{-3}\text{N}\cdot\text{m}^{-1};$$

$$\sigma[\text{Ag(l)}/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})]=1.77\times 10^{-3}\text{N}\cdot\text{m}^{-1}。$$

解：方法一 根据杨方程：

$$\begin{aligned} \cos \theta &= \frac{\gamma_{s-g} - \gamma_{s-l}}{\gamma_{l-g}} \\ &= \frac{(1\times 10^{-3} - 1.77\times 10^{-3}) \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}}{0.92\times 10^{-3} \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}} \\ &= -0.837 \end{aligned}$$

$$\theta = 147^\circ > 90^\circ$$

所以 不润湿。

方法二 计算铺展系数

$$\begin{aligned} S &= \gamma_{s-g} - \gamma_{s-l} - \gamma_{l-g} \\ &= (1 - 1.77 - 0.92) \times 10^{-3} \text{ N}\cdot\text{m}^{-1} \\ &= -1.69 \times 10^{-3} \text{ N}\cdot\text{m}^{-1} < 0 \end{aligned}$$

所以 不润湿

5. 用活性炭吸附 CHCl_3 时, 0°C 时最大吸附量(盖满一层)为 $98.8\text{dm}^3\cdot\text{kg}^{-1}$ 。已知该温度下 CHCl_3 的分压为 $1.34\times 10^3\text{Pa}$ 时的平衡吸附量为 $82.5\text{dm}^3\cdot\text{kg}^{-1}$ ，试计算：

(1) 朗格缪尔吸附定温式中的常数 b ；

(2) 0°C ， CHCl_3 分压为 $6.67\times 10^3\text{Pa}$ 下的吸附平衡时每 kg 吸附剂吸附气体的体积。

[题解]：(1) 设 G 和 G_∞ 分别为平衡吸附量和最大吸附量，则

$$\theta = \frac{G}{G_\infty}$$

$$\Gamma = \frac{\Gamma_{\infty} b p}{1 + b p}$$

即
$$b = \frac{\Gamma}{(\Gamma_{\infty} - \Gamma) \cdot p}$$

$$= \frac{82.5 \text{ dm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}}{(93.8 - 82.5) \text{ dm}^3 \cdot \text{kg} \times 1.34 \times 10^4 \text{ Pa}}$$

$$= 5.45 \times 10^{-4} \text{ Pa}^{-1}$$

$$(2) G = \frac{93.8 \text{ dm}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \times 5.45 \times 10^{-4} \text{ Pa}^{-1} \times 6.67 \times 10^3 \text{ Pa}}{1 + 5.45 \times 10^{-4} \text{ Pa}^{-1} \times 6.67 \times 10^3 \text{ Pa}}$$

$$= 73.5 \text{ dm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$$

[导引]: 兰缪尔吸附模型是气体在固体表面的单分子层吸附模型，要求掌握兰缪尔吸附定温式。

6.请导出 A, B 两种吸附质在同一表面上混合吸附时的吸附等温式（设都符合朗格缪尔吸附）。

解: 因 A, B 两种粒子在同一表面上吸附，而且各占一个吸附中心，所以 A 的吸附速率： $u_a = k_a p_A (1 - q_A - q_B)$

式中 k_a 为吸附质 A 的吸附速率系数； p_A 为吸附质 A 在气相中的分压；

q_A 为吸附质 A 在表面上的覆盖度； q_B 为吸附质 B 在表面上的覆盖度。

令 k_d 为吸附质 A 的解吸速率系数，则 A 的解吸速率为

$$u_d = k_d q_A$$

当吸附达平衡时 $u_a = u_d$ 所以 $k_a q_A = k_a p_A (1 - q_A - q_B)$ ，两边同时除以 k_a 且令 $b_A = k_a / k_d$ ，

$$\text{则 } \frac{\theta_A}{1 - \theta_A - \theta_B} = b_A p_A \quad (1), \quad \text{同理} \quad \frac{\theta_B}{1 - \theta_A - \theta_B} = b_B p_B \quad (2)$$

将 (1)，(2) 联立得

$$q_A = \frac{b_A p_A}{1 + b_A p_A + b_B p_B}, \quad q_B = \frac{b_B p_B}{1 + b_A p_A + b_B p_B}$$

7 泡压法测定丁醇水溶液的表面张力。20℃实测最大泡压力为 0.4217 kPa，20℃时测得水的最大泡压力为 0.5472 kPa，已知 20℃时水的表面张力为 $72.75 \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ ，请计算丁醇溶液的表面张力。

[题解]: 设 p_1 ， p_2 ， σ_1 ， σ_2 分别为丁醇溶液及水的最大泡压力与表面张力。根据拉普拉斯公式及泡压法的原理可知：

$$\Delta p_1 = \frac{2\sigma_1}{r} \quad (a)$$

$$\Delta p_2 = \frac{2\sigma_2}{r} \quad (b)$$

因为实验使用同一根毛细管， r 为定值，联立式 (a) 和式 (b) 得：

$$\frac{2\sigma_1}{\Delta p_1} = \frac{2\sigma_2}{\Delta p_2}$$

$$\sigma_1 = \sigma_2 \cdot \frac{\Delta p_1}{\Delta p_2} = \frac{72.75 \times 0.4217 \cdot \text{kPa}}{0.5472 \cdot \text{kPa}} = 56.1 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$$

[导引](i)泡压法测液体的表面张力，当毛细管的半径很小时，形成的气泡基本上是球形的，因此可以用 Laplace 方程求算液体的表面张力；(ii)当气泡开始形成时，液体表面几乎是平的，这时曲率半径最大 (r_{∞})，随着气泡的形成，弯曲液面也开始形成，曲率半径逐渐变小，直到形成半球形，这时曲率半径 r 亦即是毛细管半径。

8 20℃苯蒸气凝结成雾，其液滴半径为 1 mm，试计算其饱和蒸气压比正常值增加的百分率。已知 20℃时液体苯的体积质量(密度)为 $0.879 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ，表面张力为 $0.0289 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ ， C_6H_6 的摩尔质量为 $78.11 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

[题解]: 由 Kelvin 方程

$$\ln \left(\frac{p_r^*}{p^*} \right) = \frac{2\sigma M}{RT\rho r}$$
$$= \frac{2 \times 0.0289 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1} \times 78.11 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 293.15 \text{ K} \times 0.879 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{cm}^{-3} \times 1 \times 10^{-6} \text{ m}}$$

= 0.00211

则 $\frac{p_r^*}{p^*} = 1.002$

所以 $\frac{p_r^* - p^*}{p^*} = 0.002 = 0.2\%$ 。

[导引]: 液滴形成的凸液面, 由于附加压力的作用使液滴的饱和蒸气压比相同温度下平液面的饱和蒸气压大, 它们的关系遵守 Kelvin 方程。

9 20℃时, 汞的表面张力为 $483 \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$, 体积质量 (密度) 为 $13.55 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。把内直径为 10^{-3} m 的玻璃管垂直插入汞中, 管内汞液面会降低多少? 已知汞与玻璃的接触角为 180° , 重力加速度 $g = 9.81 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$ 。

[题解]: $\frac{2\sigma \cos \theta}{r} = \rho g h$

所以 $h = \frac{2\sigma \cos \theta}{r \rho g}$

$$= \frac{2 \times 483 \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1} \times (-1)}{5 \times 10^{-4} \text{ m} \times 13.55 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \times 9.81 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}}$$
$$= -0.0145 \text{ m}$$

即汞面会降低 0.0145 m

[导引]: 汞在毛细管中形成凸液面, 由于附加压力的作用液体在毛细管中下降。

10 25℃时乙醇水溶液的表面张力 σ 随乙醇浓度 c 的变化关系为:

$\sigma / (10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}) = 72 - 0.5(c / c^\ominus) + 0.2(c / c^\ominus)^2 \quad (\text{a})$

试分别计算乙醇浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 和 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时, 乙醇的表面吸附量($c^\ominus = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)

[题解]: 由吉布斯溶液中定温吸附理论, 表面吸附量 $\Gamma_2^{(1)}$ 为:

$\Gamma_2^{(1)} = -\frac{c_2}{RT} \frac{d\sigma}{dc_2} \quad (\text{b})$

式 (b) 中的 $\frac{d\sigma}{dc_2}$ 可由式 (a) 求得

$\frac{d\sigma}{dc_2} = [-0.5 + 0.4(c / c^\ominus)] \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1} / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \quad (\text{c})$

$$\Gamma_2^{(1)} = \frac{0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \times (-0.5 + 0.4 \times 0.1) \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}}{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298.15 \text{ K}}$$

$= 18.6 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2}$

将 $c = 0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 和式 (c) 代入式 (b) 得

$\Gamma_2^{(1)} = 60.5 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2}$

11. 已知 20℃时酒精的表面张力为 $0.0220 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$, 汞与酒精间的界面张力为 $0.3643 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$, 试问酒精能否在汞面上铺展。

[题解]: 根据所给数据可用铺展系数的大小来判断能否铺展:

$$= -[(\text{液 I} - \text{液 II}) + (\text{气} - \text{液 I}) - (\text{气} - \text{液 II})]$$
$$= -(0.3643 + 0.0220 - 0.4716) \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$$
$$= 0.0853 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$$

因为 > 0 , 故能铺展开来。

[导引]: 掌握铺展系数的定义。

12. 某表面活性剂的稀溶液, 表面张力随物质的量浓度的增加而线性降低, 当表面活性剂的物质的量浓度为 $10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ 时, 表面张力下降了 $3 \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$, 计算表面过剩物质的量 Γ_B (设温度为 25°C)。

解：因为是稀溶液，则：

$$\begin{aligned}\Gamma_B &= -\frac{c_B}{RT} \cdot \left(\frac{\partial \gamma}{\partial c_B} \right)_T \\ &= -\frac{10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{ m}^{-3} \times (-3 \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{ m}^{-1})}{(8.314 \text{ N} \cdot \text{ m} \cdot \text{ mol}^{-1} \cdot \text{ K}^{-1}) \times (298.15 \text{ K}) \times (10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{ m}^{-3})} \\ &= 1.21 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{ m}^{-2}\end{aligned}$$

13 简答题：

- (1) 电极极化现象；
(电极极化现象——在外加电场作用下，当有电流通过电极时，或因浓度差别较大，使得电极电势（位）偏离其对应的平衡电极电势（或大或小）的现象。）
- (2) 表面活性剂。
(能使溶液表面张力显著降低的物质称为表面活性剂或表面活性物质。)
- (3) 离子迁移数
(某种离子 i ，在外电场作用下，朝一电极输送的电量与所有离子输送的电量总和之比，称之为离子迁移数)

(4)如何区分油包水型和水包油型乳状液，说明一种方法即可？

答：通电看哪个电导率大，大的即为水包油；或加入水溶性的燃料，在显微镜下观看如有颜色的为连续相即为水包油；或滴一滴在滤纸上观看如液滴边缘渗的快即为水包油。

(5)简述在一定温度和较小浓度下，增加浓度对电介质的电导率和摩尔电导率的影响。

答：在一定温度和较小浓度条件下，增加弱电解质浓度，离子数目上升，电导率增加；由于浓度增加，离子间的作用力加强，所以摩尔电导率有所下降。

(6) 表面活性剂应用。

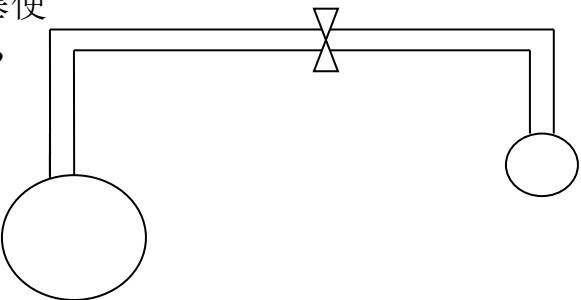
(起泡作用，润湿作用，增溶作用，乳化作用，洗涤作用)

14. 293k 时水的饱和蒸气为 2340.6Pa，试求半径为 10^{-8}m 的水滴的蒸气压为多少？已知 293k 时水的 $\sigma=72.75 \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{ m}^{-1}$ 。

解： $\ln \frac{P_r}{P_s} = \frac{2\sigma_0 M}{\rho R T} \cdot \frac{1}{r} = \frac{2 \times 72.75 \times 10^{-3} \times 18 \times 10^{-3}}{1 \times 10^3 \times 8.314 \times 293} = 0.1075$ ，

$\frac{P_r}{P_s} = 1.113$ $P_r = 2605.1\text{Pa}$

15.解释肥皂泡的实验结论：在玻璃管的两端各存在 1 个气泡(气泡大小不同)，现旋转中间活塞使两气泡连通，你会观察到何种现象？



答：打开中间活塞开关，两气泡连通，根据公式 $P_s=2\sigma/R$ 可知，左边大气泡的附加压力小于右边小气泡的附加压力，气体从小气泡那边向大气泡移动，出现大气泡越来越大而小气泡变得越来越小，直至大气泡的半径与小气泡所在的弧面曲率半径相等时气体不再转移处于稳定状态。

16. 20℃时，苯的蒸气结成雾，雾滴（球型）半径 $r=10^{-6}\text{m}$ ，20℃时苯表面张力 $\sigma=28.9 \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{ m}^{-1}$ ，体积质量 $\rho_B=879 \text{ kg} \cdot \text{ m}^{-3}$ ，苯的正常沸点为 80.1°C ，摩尔汽化焓 $\Delta_{\text{vap}}H_m=33.9 \text{ kJ} \cdot \text{ mol}^{-1}$ ，且可视为常数。计算 20℃时苯雾滴的饱和蒸气压。

设 20℃时，苯为平液面时的蒸气压为 P_0 ，正常沸点时的大气压力为 101325Pa，则

由克-克方程式得： $\ln \frac{P_B^*}{101325 P_a} = -\frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{R} \left(\frac{1}{293.15 \text{ K}} - \frac{1}{353.25 \text{ K}} \right)$

将 $\Delta_{\text{vap}} H_m = 33900 \text{ J} \cdot \text{ mol}^{-1}$ 和 R 值分别代入上式，求出： $P_B^* = 9151 P_a$

设 20℃时，半径 $r = 10^{-6} \text{ m}$ 的雾滴表面的蒸气压为 P_B^{**} ，依据开尔文方程得：

$$\ln \frac{p_B^*}{p_B} = \frac{2\gamma M_B}{rRT\rho_B}$$

所以
$$\ln \frac{p_B^*}{9151P_a} = \frac{2 \times 28.9 \times 10^{-3} N \cdot m^{-1} \times 78 \times 10^{-3} kg \cdot mol^{-1}}{10^{-6} \times 8.3145 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} \times 293.2 K \times 879 kg \cdot m^{-3}}$$

所以 $p_B^* = 9526 Pa$

17 简述胶团双电层结构中热力学电势φ和动电电势 ζ 之间的差别

第八章 化学动力学习题

一、是非题

下列各题中的叙述是否正确？正确的选“√”，错误的选“×”。

1. 反应速率系数 k_A 与反应物 A 的浓度有关
2. 反应级数不可能为负值。
- 3.对二级反应来说，反应物转化同一百分数时，若反应物的初始浓度愈低，则所需时间愈短。
- 4.对同一反应，活化能一定，则反应的起始温度愈低，反应的速率系数对温度的变化愈敏感。
5. Arrhenius 活化能的定义是 $E_a \stackrel{\text{def}}{=} RT^2 \frac{d \ln \{k\}}{dT}$ 。
- 6.若反应 $A \rightarrow Y$ ，对 A 为零级，则 A 的半衰期 $t_{1/2} = \frac{c_{A,0}}{2k_A}$ 。
7. 一级反应肯定是单分子反应。
8. 对于基元反应，反应速率系数总随温度的升高而增大。
9. 质量作用定律仅能用于基元反应。
10. 设对行反应正方向是放热的，并假定正、逆都是元反应，则升高温度更利于增大正反应的速率系数。
- 11.若反应 $A \longrightarrow Y$ ，对 A 为零级，则 A 的半衰期 $t_{1/2} = \frac{c_{A,0}}{2k_A}$ 。

二、 选择题

选择正确答案的编号:

1. 某反应, $A \rightarrow Y$, 其速率系数 $k_A=6.93\text{min}^{-1}$, 则该反应物 A 的浓度从 $1.0\text{mol}\times\text{dm}^{-3}$ 变到 0.5

$\text{mol}\times\text{dm}^{-3}$ 所需时间是:

(A)0.2min; (B)0.1min; (C)1min; (D)以上答案均不正确。

2. 某反应, $A \rightarrow Y$, 如果反应物 A 的浓度减少一半, 它的半衰期也缩短一半, 则该反应的级数为:

(A)零级; (B)一级; (C)二级; (D)以上答案均不正确。

3. 对元反应 $A+2B\rightarrow C$, 若将其反应速率方程写为下列形式,

$$-\frac{dc_A}{dt} = k_A c_A c_B; \quad -\frac{dc_B}{dt} = k_B c_A c_B; \quad \frac{dc_C}{dt} = k_C c_A c_B$$
; 则 k_A 、 k_B 、 k_C 间的关系应为: :

(A) $k_A = k_B = k_C$; (B) $k_A = 2 k_B = k_C$; (C) $k_A = \frac{1}{2} k_B = k_C$; (D)以上答案均不正确。

4.元反应: $H+Cl_2\rightarrow HCl+Cl$ 的反应分子数是:

(A)单分子反应; (B)双分子反应; (C)四分子反应; (D)以上答案均不正确。

5.某反应速率系数与各元反应速率系数的关系为 $k = k_2 \left(\frac{k_1}{2k_4} \right)^{\frac{1}{2}}$, 则该反应的表观活化能与各元反应活化能的关系是:

(A) $E_a=E_2+\frac{1}{2} E_1-E_4$; (B) $E_a=E_2+\frac{1}{2} (E_1-E_4)$; (C) $E_a=E_2+(E_1-2E_4)^{1/2}$; (D)以上答案均不正确。

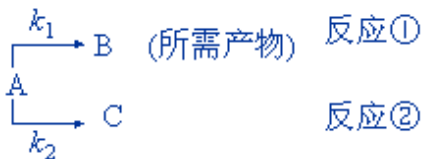
6.有两个都是一级的平行反应



下列哪个关系式是错误的?

(A) $k_{总}=k_1+k_2$; (B) $E_{总}=E_1+E_2$; (C) $\frac{k_1}{k_2} = \frac{c_B}{c_C}$; (D) $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1+k_2}$; (E)以上答案均不正确。

7.平行反应



若指前参量 $k_{0,1}\gg k_{0,2}$, 且 $E_1>E_2$, 当升高反应温度时, 对提高 B 的产率有利。请指出, 下述解释中何者正确:

(A) 升高温度, 可使 $k_1>k_2$, (B) 升高温度可使反应①加快, 使反应②减慢;

(C)升高温度, 可使 k_1/k_2 的比值增加; (D)以上答案均不正确。

三、填空题

在以下各小题的“”处填上答案。

1.某化学反应经证明是一级反应, 它的速率系数在 298K 时是 $k=(2.303/3600)\text{s}^{-1}$, $c_0=1\text{mol}\times\text{dm}^{-3}$ 。

(A)该反应初始速率 u_0 为

(B)该反应的半衰期 $t_{1/2}=$

(C)设反应进行了 1h, 在这一时刻反应速率 u_1 为 。

2.只有一种反应物的二级反应的半衰期与反应的初始浓度的关系为

3.反应 $A \rightarrow B+D$ 中, 反应物 A 初始浓度 $c_{A,0}=1\text{mol}\times\text{dm}^{-3}$, 初速度 $u_{A,0}=0.01\text{mol}\times\text{dm}^{-3}\times\text{s}^{-1}$, 假定该反应为二级, 则其速度常数 k_A 为 , 半衰期 $t_{1/2}$ 为_____。

4.某反应的速率系数 $k=4.62\times10^{-2}\text{min}^{-1}$, 则反应的半衰期为

5.反应活化能 $E_a=250\text{kJ}\times\text{mol}^{-1}$, 反应温度从 300K 升高到 310K 时, 速率系数 k 增加

6.若反应 $A+2B \rightarrow Y$ 是元反应, 则其反应的速率方程可以写成 $-\frac{dc_A}{dt} =$ 。

7.链反应的一般步骤是(i) ; (ii) ; (iii) 。

8. 测定反应的阿累尼乌斯活化能需要测定_____。
然后由_____。求得阿氏活化能。

一、是非题

1.×; 2.×; 3.×; 4.√; 5.√; 6.√; 7.×; 8.×; 9.√; 10.√; 11.√;

二、选择题

1.(B); 2.(A); 3.(C); 4.(B); 5.(B); 6.(B); 7.(C);

三、填空题

1. $6.40\times10^{-4}\text{mol}\times\text{dm}^{-3}\times\text{s}^{-1}$, 1083.3 s , $6.40\times10^{-5}\text{mol}\times\text{dm}^{-3}\times\text{s}^{-1}$

2. $t_{1/2} = \frac{1}{c_{A,0}k_A}$

3. $k_A=0.01\text{ mol}^{-1}\times\text{dm}^3\times\text{s}^{-1}$ $t_{1/2}=100\text{ s}$

4. $t_{1/2}=15\text{min}$

5. $k(310\text{K})/k(300\text{K})=25.36$

6. $-\frac{dc_A}{dt} = k_A c_A c_B^2$

7.链的引发 链的传递 链的终止

8. 除温度 T 外, 其它条件相同时测不同 T 时之反应速率常数, $\ln k \sim 1/T$
作图, 直线斜率 $= -E_a/R$

四. 计算题

1. 二甲醚的气相分解是一级反应: $\text{CH}_3\text{OCH}_3(\text{g}) \longrightarrow \text{CH}_4(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) + \text{CO}(\text{g})$

504°C时把二甲醚充入真空的定容反应器内, 测得时间 t 时总压力 $p_{t, \text{总}}$ 数据如下:

t/s	0	390	777	1587	3155
$p_{t, \text{总}}/\text{kPa}$	41.3	54.4	65.1	83.2	103.9

试计算该反应在 504°C的反应速率系数及半衰期。

1.[题解]: $\text{CH}_3\text{OCH}_3(\text{g}) = \text{CH}_4(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) + \text{CO}(\text{g})$

$t=0:$ $p_{A,0}$ 0 0 0

$t=t$ p_A $p_{A,0}-p_A$ $p_{A,0}-p_A$ $p_{A,0}-p_A$

则 $p_{t, \text{总}}=3(p_{A,0}-p_A)+p_A=3p_{A,0}-2p_A$

即 $p_A = \frac{3p_{A,0} - p_{t, \text{总}}}{2}$

$k_A = \frac{1}{t} \ln \frac{c_{A,0}}{c_A} = \frac{1}{t} \ln \frac{p_{A,0}}{p_A} = \frac{1}{t} \ln \frac{2p_{A,0}}{3p_{A,0} - p_{t, \text{总}}}$

代入数据得下表:

t/s	390	777	1587	3155
$k_A/10^{-4}\text{s}^{-1}$	4.28	4.38	4.46	4.50

$k_A = 4.41 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$

$t_{1/2} = \frac{0.693}{k_A} = \frac{0.693}{4.41 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}} = 1.57 \times 10^3 \text{ s}$

2.A 和 B 按化学计量比导入等容器中, 于 400K 发生如下反应: $2\text{A}(\text{g}) + \text{B}(\text{g}) \rightarrow \text{Y}(\text{g}) + \text{Z}(\text{s})$ 。已知速率

方程为 $-\frac{dp_A}{dt} = k_A p_A^2 p_B$ 。设开始时总压力为 30Pa, 反应在 7.5min 后总压力降至 20Pa。问再继续反应多长时间可由 20 Pa 降至 15 Pa? 另外, A 的消耗速率系数 $k_A = ?$

2.[题解]: $p_{A,0} / p_{B,0} = \nu_A / \nu_B = 2$ 则 $p_A = 2p_B$

$p_{A,0} + p_{B,0} = 30\text{Pa}$ 故 $p_{A,0} = 20\text{Pa}$ $p_{B,0} = 10\text{Pa}$

$-\frac{dp_A}{dt} = k_A p_A^2 (p_A / 2) = (k_A / 2) p_A^3$

设 p_x 为产物的分压力, 则: $2\text{A}(\text{g}) + \text{B}(\text{g}) \rightarrow \text{Y}(\text{g}) + \text{Z}(\text{s})$

$t=0: \quad p_{A,0} \quad p_{B,0} \quad = 0$

$t_1 = 7.5 \text{ min} : \quad p_{A,0} - 2p_{x,1} \quad p_{B,0} - p_{x,1}$

$t_2 = ? : \quad p_{A,0} - 2p_{x,2} \quad p_{B,0} - p_{x,2}$

$p(\text{总}, 1) = p_{A,0} + p_{B,0} - 2p_{x,1} = 20\text{Pa}$

则 $p_{x,1} = 5\text{Pa}$, $p_{A,1} = 10\text{Pa}$, $p_{B,1} = 5\text{Pa}$, $p(\text{总}, 2) = p_{A,0} + p_{B,0} - 2p_{x,2} = 15\text{Pa}$

则 $p_{x,2} = 7.5\text{Pa}$, $p_{A,2} = 5\text{Pa}$, $p_{B,2} = 2.5\text{Pa}$

$\int_{p_{A,0}}^{p_{A,2}} -\frac{dp_A}{p_A^3} = \int_{t_1}^{t_2} \left(\frac{k_A}{2}\right) dt, \quad \frac{1}{2} \left(\frac{1}{p_{A,1}^2} - \frac{1}{p_{A,2}^2} \right) = \frac{k_A}{2} t_1$

可解得: $k_A = 1 \times 10^{-3} \text{ Pa}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$

$\int_{p_{A,0}}^{p_{A,2}} -\frac{dp_A}{p_A^3} = \int_{t_1}^{t_2} \left(\frac{k_A}{2}\right) dt, \quad \frac{1}{2} \left(\frac{1}{p_{A,2}^2} - \frac{1}{p_{A,1}^2} \right) = \frac{k_A}{2} (t_2 - t_1)$

所求为 $(t_2 - t_1) = \frac{\frac{1}{p_{A,2}^2} - \frac{1}{p_{A,1}^2}}{k_A} = 30 \text{ min}$ 。

3. 气相反应 $\text{A} + 2\text{B} \rightarrow \text{Y}$ 的速率方程为 $-\frac{dp_A}{dt} = k_A p_A^\alpha p_B^\beta$ 。在定容 800K 时实验结果如下:

实验	$p_{A,0} / \text{Pa}$	$p_{B,0} / \text{Pa}$	$-\left[\frac{dp(\text{总})}{dt}\right]_{t=0} / \text{Pa} \cdot \text{h}^{-1}$	$t_{1/2, A} / \text{h}$
1	133	13300	5.32	34.7
2	133	26600	21.28	
3	266	26600		8.675

求反应分级数 α 和 β 及反应速率系数。

3.[题解]: $\text{A} + 2\text{B} \rightarrow \text{Y}$

$t=0: \quad p_{A,0} \quad p_{B,0} \quad 0$

$t=t: \quad p_A \quad p_{B,0} - 2(p_{A,0} - p_A) \quad p_{A,0} - p_A$

$p(\text{总}) = p_{B,0} - p_{A,0} + 2p_A \quad dp(\text{总}) / dt = 2dp_A / dt$

对比实验 1, 2: $-\left(\frac{dp_A}{dt}\right)_{t=0,1} = k_A (133\text{Pa})^\alpha (13300\text{Pa})^\beta = 5.32 / 2\text{Pa} \cdot \text{h}^{-1}$

$-\left(\frac{dp_A}{dt}\right)_{t=0,2} = k_A (133\text{Pa})^\alpha (26600\text{Pa})^\beta = 21.28 / 2\text{Pa} \cdot \text{h}^{-1}$

B 过量: $(26600 / 13300)^\beta = 2^\beta = (21.28 / 5.32) = 4$ 则 $\beta = 2$ 。

实验 1: $-\left(\frac{dp_A}{dt}\right)_{t=0,1} = k_A p_{A,0,1}^\alpha p_{B,0,1}^2 = (k_A \times 13300^2 \text{Pa}^2) p_{A,0,1}^\alpha = k' p_{A,0,1}^\alpha$

$$\text{实验 3} \quad -\left(\frac{dp}{dt}\right)_{t=0.3} = k_A p_{A,0.3}^\alpha p_{B,0.3}^2 = (k_A \times 26600^2 \text{ Pa}^2) p_{A,0.3}^\alpha = k' p_{A,0.3}^\alpha$$

$$t_{1/2,1} = 34.7\text{h} = \frac{2^{\alpha-1} - 1}{(\alpha-1)(k_A \times 13300^2 \text{ Pa}^2)(133\text{Pa})^{\alpha-1}}$$

$$t_{1/2,3} = 8.675\text{h} = \frac{2^{\alpha-1} - 1}{(\alpha-1)(k_A \times 26600^2 \text{ Pa}^2)(266\text{Pa})^{\alpha-1}}$$

两式相除, 得 $4=4 \times 2^{\alpha-1}$, 则 $\alpha=1$ 。反应速率方程为: $-dp_A/dt=k_A p_A p_B^2$

由实验 1 数据,

$$k_A = \frac{-1/2 \left[\frac{dp(\text{Pa})}{dt} \right]_{t=0}}{p_{A,0,1} p_{B,0,1}^2} = \frac{5.32}{2 \times 133 \times 13300^2} \text{ Pa}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$$

$$= 1.13 \times 10^{-10} \text{ Pa}^2 \cdot \text{h}^{-1}.$$

4. 等容气相反应 $A \longrightarrow Y$ 的速率系数 k_A 与温度 T 具有如下关系式:

$$\ln(k_A / \text{s}^{-1}) = 24.00 - \frac{9622}{T/\text{K}}$$

(1) 计算此反应的活化能;

(2) 欲使 A 在 10min 内转化率达到 90%, 则反应温度应控制在多少?

[题解]: (1) 据 Arrhenius 方程的不定积分式: $\ln(k_A / \text{s}^{-1}) = -\frac{E_a}{RT} + \ln(k_0 / \text{s}^{-1})$ 与题中所给 $k_A=f(T)$ 的经验式对比, 得

$$E_a = 9622\text{K} \cdot R = 80.0\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(2) 求 T : $t=10\text{min}$, 转化率 $x_A=0.9$,

$$k_A(T) = \frac{1}{t} \ln \frac{1}{1-x_A} = 3.838 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

$$T = \frac{9622}{24.00 - \ln(k_A / \text{s}^{-1})} \text{ K} = 325.5\text{K}.$$

5. 已知 NaOCl 分解反应速率系数在 25°C 时 $k=0.0093\text{s}^{-1}$, 在 30°C 时 $k=0.0144\text{s}^{-1}$ 。试求在 40°C 时, NaOCl 要用多少时间能分解掉 99%?

[题解]: 先求在 40°C 时的 $k=?$

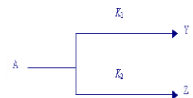
$$\ln \frac{k(303\text{K})}{k(298\text{K})} = -\frac{E_a}{8.314\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}} \left(\frac{1}{303\text{K}} - \frac{1}{298\text{K}} \right),$$

解得 $E_a=65643\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

$$\ln \frac{k(313\text{K})}{k(298\text{K})} = -\frac{65643\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.314\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}} \left(\frac{1}{313\text{K}} - \frac{1}{298\text{K}} \right),$$

解得 $k(313\text{K})=0.0022\text{s}^{-1}$ 。

$$\text{因为是一级反应, 所以 } t = \frac{1}{0.0022\text{s}^{-1}} \ln \frac{1}{1-0.99} = 4.5 \times 10^4 \text{ s}.$$

6. 某 1-1 级平行反应,  中, 两反应指前参量之比为 $k_{0,1}: k_{0,2}=100:1$, 若又知反应(1)的活化能比反应(2)的活化能大 $14.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 试求反应温度为 464 K 时 Y 在产物中的摩尔分数可达多少。

$$\frac{c_Y}{c_Z} = \frac{k_1}{k_2} = 100 \times e^{\frac{-147 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{RT}}$$

[题解]:

$$T=464 \text{ K 时}, \frac{k_1}{k_2}=2.21, \frac{c_Y}{c_Y+c_Z} = \frac{2.21}{2.21+1}=0.69$$

7. 反应 $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3$, 已知 $k_1(298 \text{ K}) = 0.0375 \text{ s}^{-1}$, $k_1(273 \text{ K}) = 0.0021 \text{ s}^{-1}$, $\Delta U_m = 4$

728 J \cdot mol $^{-1}$, 设 U_m 在此温度范围内为常量。试求正、逆反应的活化能。

[题解]: $\ln \frac{k(T_2)}{k(T_1)} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right)$

$$E_{a,1} = \frac{RT_2 T_1}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_1(T_2)}{k_1(T_1)} = 77.983 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta U_m = E_{a,1} - E_{a,-1}$$

$$E_{a,-1} = E_{a,1} - \Delta U_m = 73.255 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

8. 某对行反应 $A \xrightleftharpoons[k_{-1}]{K_1} Y$, 已知 $k_1=0.006 \text{ min}^{-1}$, $k_{-1}=0.002 \text{ min}^{-1}$, 如果反应开始时只有 A, 其浓度用 $c_{A,0}$ 表示。

(1) 当 A 和 Y 的浓度相等时需要多少时间?

(2) 经 100 min 后, A 和 Y 的浓度各为若干?

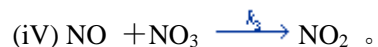
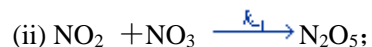
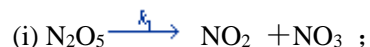
[题解]: (1) 由 $t = \frac{1}{k_1 + k_{-1}} \ln \frac{k_1}{k_1 - (k_1 + k_{-1})x_A}$

当 $c_A=c_Y$ 时, 即 $x_A=0.5$, 代入, 得 $t=137.3 \text{ min}$ 。

(2) 将 $t=100 \text{ min}$ 代入上式, 解得 $x_A=0.413$, 则

$$c_A=c_{A,0}(1-x_A)=0.587 c_{A,0}, \quad c_Y=c_{A,0}x_A=0.587 c_{A,0}$$

9. N_2O_5 气相分解反应 $N_2O_5 \longrightarrow 2NO_2 + \frac{1}{2}O_2$ 的反应机理如下:



设 NO_3 和 NO 处于稳定态, 试建立总反应的动力学方程式。

江理公共课资料群: 806650494

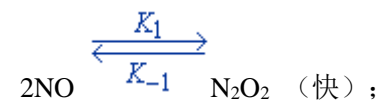
[题解]: $\frac{dc(NO_3)}{dt} = k_1 c(N_2O_5) - k_{-1} c(NO_2) c(NO_3) - k_2 c(NO_2) c(NO_3) - k_3 c(NO) c(NO_3) = 0$

$$\frac{dc(NO)}{dt} = k_2 c(NO_2) c(NO_3) - k_3 c(NO) c(NO_3) = 0 ;$$

以上两式相减, 得 $k_1 c(N_2O_5) = (k_{-1} + 2k_2) c(NO_2) c(NO_3)$ 。

$$\begin{aligned} - \frac{dc(N_2O_5)}{dt} &= k_1 c(N_2O_5) - k_{-1} c(NO_2) c(NO_3) = k_1 c(N_2O_5) - k_{-1} \frac{k_1 c(N_2O_5)}{k_{-1} + 2k_2} \\ &= \frac{2k_1 k_2}{k_{-1} + 2k_2} c(N_2O_5) = k c(N_2O_5) \end{aligned}$$

10. 反应 $2NO + O_2 \longrightarrow 2NO_2$ 是三级反应, 且反应速率随温度升高而下降。其反应机理为:



又已知 $2NO \longrightarrow N_2O_2$ 的 $\Delta_r U_m < 0$ 。试导出总反应的动力学方程式, 并解释其反应级数及反应速率与温度的关系。

[题解]: N_2O_2 处于平衡态, 则 $\frac{c(N_2O_2)}{[c(NO)]^2} = \frac{k_1}{k_{-1}} = K_c$

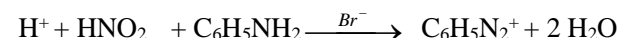
$$c(N_2O_2) = K_c c(NO)^2$$

$$\frac{dc(NO_2)}{dt} = 2k_2 c(N_2O_2) c(O_2) = 2k_2 K_c [c(NO)]^2 c(O_2)$$

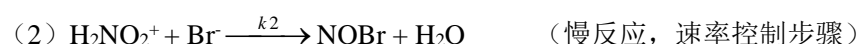
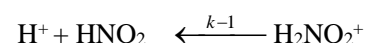
由动力学方程式知, 该反应对 NO 为二级反应, 对 O_2 为一级反应, 总的为三级反应。因 $2NO \longrightarrow N_2O_2$ 的 $\Delta_r U_m < 0$, 故 K_c 随温度升高而减小, 虽然 k_2 随温度

升高而增大, 由于 K_c 随 T 的升高而降低的程度大于 k_2 随 T 升高而升高的程度, 则 $k_2 K_c$ 仍随温度升高而减小。

10. 在水溶液中, Br^- 催化的苯胺与亚硝酸反应式为



实验测得其速率公式为 $r = k[\text{H}^+][\text{HNO}_2][\text{Br}^-]$, 有人提出其反应机理如下:



请分别用平衡浓度法和稳态法导出该反应的速率公式, 并说明什么条件下两种处理方法的结果相同。

11. 某金属的同位素进行 β 放射, 经 14d (1d=1 天后, 同位素的活性降低 6.85%。求此同位素的蜕变常数和半衰期; 要分解 90.0%, 需经多长时间?

解: 设反应开始时物质的质量为 100%, 14d 后剩余未分解者为 100%-6.85%, 则

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} = \frac{1}{14d} \ln \frac{100}{100-6.85} = 0.00507d^{-1}$$

代入半衰期公式得

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{0.0075d^{-1}} = 136.7$$

$$t = \frac{1}{k_1} \ln \frac{1}{1-y} = \frac{1}{0.00507d^{-1}} \ln \frac{1}{1-0.9} = 454.2d$$

12. 均相反应 $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C}$ 在 600K 时的速率常数 $k=3.5 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$ 。试求 (1) 反应的半衰期; (2) 初始浓度 $C_{\text{A},0}=C_{\text{B},0}=0.05 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时, 经过 30s 后

反应物的转化率; (3) 温度升高到 700K 时, k 增加了 3 倍, 求反应的活化能。

解: (1) 根据 k 的单位可知这是一个一级反应; $t \frac{1}{2} = \frac{\ln 2}{k} = 198.04 \text{ s}$

$$(2) \ln \frac{c}{c_0} = -kt \quad \ln \frac{c}{0.05} = -3.5 \times 10^{-3} \times 30 \quad \text{得转化率 } x=0.1$$

$$(3) \frac{d \ln k}{dt} = \frac{E_a}{RT^2} \quad \ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{E_a}{R} \times \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad \ln 4 = -\frac{E_a}{8.314} \times \left(\frac{1}{700} - \frac{1}{600} \right)$$

$$E_a = -48407.74 \text{ J/mol}$$

13. 某一级反应 $\text{M} \rightarrow \text{D}$ 的速率常数 k 与温度关系为:

$$\lg k = -4124/T + 13.35 \quad (\text{时间单位为 s})$$

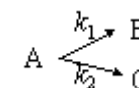
- ① 求 40°C 时速率常数 k 和半衰期 $t_{1/2}$;
- ② 求该反应的活化能 E_a 和指前因子。

解: ① $T=313\text{K}$ 时, 代入 $\lg k = -4124/T + 13.35$, 得 $k=1.19\text{s}^{-1}$, $t_{1/2} = \ln 2/k = 0.58\text{s}$

② 再取 $T=303\text{K}$, 代入得 $K_2=0.77 \text{ s}^{-1}$ 根据阿伦尼乌斯方程有

$$\ln K_2/K_1 = E_a/R \times (1/T_1 - 1/T_2), \text{得 } E_a = 34.324 \text{ KJ/mol}, k = A e^{-E_a/RT}, A = 6.4 \times 10^5$$

14. 有一平行反应



在 916°C 时, $k_1=4.65\text{s}^{-1}$, $k_2=3.74\text{s}^{-1}$ 。求:

- (1) A 转化 90% 所需时间。
- (2) 证明对 A 的消耗反应, 活化能 $E = (k_1 E_1 + k_2 E_2) / (k_1 + k_2)$ 。

(3) 已知反应的活化能 $E_1=20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $E_2=26 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 求总反应的表观活化能。

[证明]对一级平行反应有: $-dC_A/dt=(k_1+k_2)C_A$, 据阿托公式:

$$d\ln(k_1+k_2)/dT=dk_1/k_1dT=E_1/RT^2, \text{ 有: } \frac{d(k_1+k_2)}{(k_1+k_2)dT} = E/RT^2,$$

$$\text{即 } d(k_1+k_2)/dT = (k_1+k_2) \frac{E}{RT^2} \quad \text{——(1)}$$

由(1)式, 左边= $dk_1/dT+dk_2/dT=k_1E/RT^2+k_2E/RT^2$ ——(2)

(1)式, 右边= $k_1E/RT^2+k_2E/RT^2$ ——(3)

(2)=(3): $k_1E/RT^2+k_2E/RT^2=k_1E/RT^2+k_2E/RT^2=E(k_1+k_2)/RT^2$,

解之得: $E=(k_1E_1+k_2E_2)/(k_1+k_2)$ 证毕

(3) $E=22.67 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

15.乙醛 CH_3CHO 分解为二级反应, 设 $C_0=0.005\text{M}$ 。500°C时反应经 300S 后原始物分解 27.6%, 510°C时经 300S 后有 35.8% 分解。试求

(1)反应的溶化能 E_a ; (2)反应在 490°C进行时, 反应的速度常数是多少?

乙醛分解为二级反应

$$k_{21} = \frac{1}{t} \frac{x}{C_0(C_0 - x)}$$

$$t = 500^\circ\text{C}, k_{21} = \frac{1}{300} \times \frac{0.276}{0.0056 \times 0.724} = 0.2542(\text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{sec}^{-1})$$

(1)依阿氏公式:

$$\ln \frac{k_{22}}{k_{21}} = \frac{E(T_2 - T_1)}{RT_2T_1} = \frac{E(510 - 500)}{8.314 \times 510 \times 500}$$

解得 $E = 191340(\text{J} / \text{mol})$

$$(2) \ln \frac{0.2542}{k_3} = \frac{191340 \times (500 - 490)}{8.314 \times 723 \times 763}$$

解得 $k_3 = 0.172(\text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{sec}^{-1})$

16.水解速率(半衰期)是考察敌敌畏杀虫效果的重要指标。已知敌敌畏在酸性介质中, 20°C时半衰期为 61.5h, 70°C时速率常数为 0.173h^{-1} , 试求敌敌畏: (1)20°C时的水解速率常数; (2)70°C时水解反应活化能。

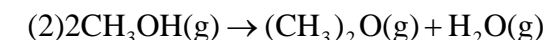
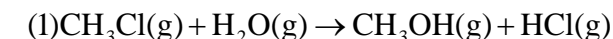
[解]由 k 的单位 h^{-1} , 可判反应一级, 因此:

$$(1) t_{1/2} = 0.693 / k_1, k_1(20^\circ\text{C}) = 0.693 / t_{1/2} = 0.693 / 61.5 = 1.13 \times 10^{-2} \text{ d}^{-1} = 27.12 \times 10^{-2} \text{ h}^{-1}$$

$$(2) \text{依: } \ln(k_{1,2} / k_{1,1}) = \frac{E_a}{k} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right), \text{ 则 } E_a = R \frac{\ln(k_{1,2} / k_{1,1})}{(1/T_1 - 1/T_2)} = 8.314 \times \ln \left(\frac{27.12 \times 10^{-2}}{0.173} \right) /$$

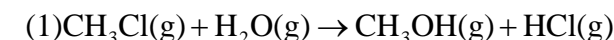
$$\left(\frac{1}{293} - \frac{1}{343} \right) = 7.520 \text{ kJ} / \text{mol}$$

17. 、600 K 时, $\text{CH}_3\text{Cl}(\text{g})$ 与 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 发生反应生成 CH_3OH , 继而又生成 $(\text{CH}_3)_2\text{O}$, 同时存在两个平衡:

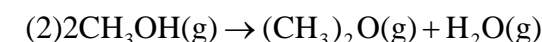


已知在该温度下, $K_{p,1}^\ominus = 0.00154, K_{p,2}^\ominus = 10.6$ 今以等量的 CH_3Cl 和 H_2O 开始, 求 CH_3Cl 的平衡转化率。

答: 设开始时 CH_3Cl 和 H_2O 的摩尔分数为 1.0, 到达平衡时, 生成 HCl 的摩尔分数为 x , 生成 $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ 为 y , 则在平衡时各物的量为:



$$1-x \quad 1-x+y \quad x-2y \quad x$$



$$x-2y \quad y \quad 1-x+y$$

因为两个反应的 $\sum_B \nu_B$ 都等于零, 所以 $K_p^\ominus = K_x$

$$K_{p,1}^\ominus = \frac{(x-2y)x}{(1-x)(1-x+y)} = 0.00154$$

$$K_{p,2}^\ominus = \frac{y(1-x+y)}{(x-2y)^2} = 10.6$$

将两个方程联立, 解得 $x = 0.048, y = 0.009$ 。 CH_3Cl 的转化率为 0.048 或 4.8%。

- 8 对于电池 $\text{Ag} | \text{AgNO}_3(b_1) || \text{AgNO}_3(b_2) | \text{Ag}$, b 较小的一端为负极。
- 9 用能斯特公式算得电池的电动势为负值, 表示此电池反应的方向是朝正向进行。
- 10、 电池 $\text{Zn (s)} | \text{ZnCl}_2(b=0.002 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}, \gamma_{\pm}=1.0) | \text{AgCl(s)} | \text{Ag(s)}$, 其反应为:
 $2\text{AgCl(s)} + \text{Zn(s)} \rightleftharpoons 2\text{Ag(s)} + \text{ZnCl}_2(b=0.002 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}, \gamma_{\pm}=1.0)$ 所以, 其电动势的计算公式
为: $E_{\text{MF}} = E_{\text{MF}}^{\ominus} - \frac{RT}{2F} \ln a(\text{ZnCl}_2) = E_{\text{MF}}^{\ominus} - \frac{RT}{2F} \ln(0.002 \times 1.0)$ 。
- 11 标准电极电势的数据就是每个电极双电层的电势差。
- 12、 电池反应的电动势 E_{MF} 与指定电池反应计量方程式的书写无关, 而电池反应的热力学函数变 rG_{m} 等则与指定电池反应计量方程式的书写有关。
- 13、 电解池中阳极发生氧化反应, 阴极发生还原反应。
- 14、 用 A_{m} 对 \sqrt{c} 作图外推的方法, 可以求得 HAc 的无限稀释摩尔电导率。
15. 锌、银两金属片同时插入 HCl 水溶液中, 所构成的电池是可逆电池。
- 一、是非题 1、 $\sqrt{2}$ 、 $\times 3$ 、 $\sqrt{4}$ 、 $\sqrt{5}$ 、 $\sqrt{6}$ 、 $\times 7$ 、 $\sqrt{8}$ 、 $(\sqrt{9})$ 9.(\times) 10.(\times) 11.(\times) 12.($\sqrt{13}$) 13.($\sqrt{14}$) 14. \times 15. \times

第九章 电化学

- 一、是非题: 下列各题中的叙述是否正确? 正确的在题后括号内选选选“ $\sqrt{}$ ”, 错误的选“ \times ”:
- 1、 设 ZnCl_2 水溶液的质量摩尔浓度为 b , 离子平均活度因子为 γ_{\pm} , 则其离子平均活度 $a_{\pm} = \sqrt[3]{4} \gamma_{\pm} b / b^{\ominus}$ 。
- 2、 298K 时, 相同浓度 (均为 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$) 的 KCl, CaCl_2 和 LaCl_3 三种电解质水溶液, 离子平均活度系数最大的是 LaCl_3 。
- 3、 $0.005 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 BaCl_2 水溶液, 其离子强度 $I = 0.03 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。
4. AlCl_3 水溶液的质量摩尔浓度若为 b , 则其离子强度 I 等于 $6b$ 。
- 5 离子迁移数 $t_+ + t_- < 1$ 。
- 6 离子独立运动定律只适用于无限稀释的强电解质溶液。
- 7 在一定的温度和较小的浓度情况下, 增大弱电解溶液的浓度, 则该弱电解质的电导率增加, 摩尔电导率减小。

- 二、选择题: 选择正确答案的编号, 填在各题之后的括号内:
- 1、 电解质分为强电解质和弱电解质, 在于:
- (A) 电解质为离子晶体和非离子晶体; (B) 全解离和非全解离; (C) 溶剂为水和非水; (D) 离子间作用强和弱。(E) 以上答案均不正确
- 2、 若下列电解质溶液的质量摩尔浓度都为 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, 则离子平均活度因子最小的是:
- (A) ZnSO_4 ; (B) CaCl_2 ; (C) KCl。(D) 以上答案均不正确
- 3、 $0.001 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 水溶液的离子强度为 (单位: $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$):
- (A) 6.0×10^{-3} ; (B) 5.0×10^{-3} ; (C) 4.5×10^{-3} ; (D) 3.0×10^{-3} 。(E) 以上答案均不正确
- 4、 无限稀释的 KCl 溶液中, Cl^- 离子的迁移数为 0.505, 该溶液中 K^+ 离子的迁移数为:
- (A) 0.505 ; (B) 0.495; (C) 67.5; (D) 64.3 。(E) 以上答案均不正确
- 5、 通常, 应用摩尔电导率这一概念时, 就 MgCl_2 溶液而言, 正确的表述是:
- (1) $A_{\text{m}}(\text{MgCl}_2) = 2A_{\text{m}}(\frac{1}{2} \text{MgCl}_2)$; (B) $2A_{\text{m}}(\text{MgCl}_2) = A_{\text{m}}(\frac{1}{2} \text{MgCl}_2)$;

(C) $\Lambda_m(\text{MgCl}_2) = \Lambda_m(1/2\text{MgCl}_2)$ 。(D) 以上答案均不正确

6、科尔劳许离子独立运动定律适合于:

(A) 任意浓度的强电解质溶液; (B) 任意浓度的弱电解质溶液;

(C) 无限稀释的强或弱电解质溶液。(D) 以上答案均不正确

7、 CaCl_2 的无限稀释摩尔电导率与其离子的无限稀释摩尔电导率的关系为:

(A) $\Lambda_m^\infty(\text{CaCl}_2) = \Lambda_m^\infty(\text{Ca}^{2+}) + \Lambda_m^\infty(\text{Cl}^-)$; (B) $\Lambda_m^\infty(\text{CaCl}_2) = 1/2\Lambda_m^\infty(\text{Ca}^{2+}) + \Lambda_m^\infty(\text{Cl}^-)$;

(C) $\Lambda_m^\infty(\text{CaCl}_2) = \Lambda_m^\infty(\text{Ca}^{2+}) + 2\Lambda_m^\infty(\text{Cl}^-)$; (D) 以上答案均不正确

8.原电池在定温定压可逆的条件下放电时, 其在过程中与环境交换的热量为:

(A) $-rH_m$; (B) 零; (C) $T \Delta_r S_m$; (D) $-rG_m$ (E) 以上答案均不正确

9.298K 时, 电池反应 $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 所对应的电池标准电动势 E_{MF1}^\ominus , 反应 $2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons 2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ 所对应的电池标准电动势 E_{MF2}^\ominus , E_{MF2}^\ominus 和 E_{MF1}^\ominus 的关系为:

(A) $E_{\text{MF2}}^\ominus = -2E_{\text{MF1}}^\ominus$; (B) $E_{\text{MF2}}^\ominus = 2E_{\text{MF1}}^\ominus$; (C) $E_{\text{MF2}}^\ominus = -E_{\text{MF1}}^\ominus$; (D) $E_{\text{MF2}}^\ominus = E_{\text{MF1}}^\ominus$

10. 电池 $\text{Hg}(\text{l}) | \text{Zn}(a_1) | \text{ZnSO}_4(a_2) | \text{Zn}(a_3) | \text{Hg}(\text{l})$ 的电动势:

(A) 仅与 a_1 , a_3 有关, 与 a_2 无关; (B) 仅与 a_1 , a_2 有关, 与 a_3 无关;

(C) 仅与 a_2 , a_3 有关, 与 a_1 无关; (D) 与 a_1 , a_2 , a_3 均无关;

11 在 25°C 时, 电池 $\text{Pb}(\text{Hg})(a_1) | \text{Pb}(\text{NO}_3)_2(\text{aq}) | \text{Pb}(\text{Hg})(a_2)$ 中 $a_1 > a_2$, 则其电动势 E :

(A) > 0 ; (B) < 0 ; (C) $= 0$; (D) 无法确定。

12. 蓄电池在充电和放电时的反应正好相反, 则其充电时正极和负极、阴极和阳极的关系为:

(A) 正负极不变, 阴阳极不变; (B) 正负极不变, 阴阳极正好相反;

(C) 正负极改变, 阴阳极不变; (D) 正负极改变, 阴阳极正好相反;

13、质量摩尔浓度为 b , 离子平均活度因子(系数)为 γ_{\pm} 的 MgSO_4 溶液的活度 a_B 为:

(A) $\gamma_{\pm}^2(b/b^\ominus)^2$; (B) $2\gamma_{\pm}^2(b/b^\ominus)^2$; (C) $4\gamma_{\pm}^3(b/b^\ominus)^3$; (D) $8\gamma_{\pm}^4(b/b^\ominus)^4$ /

$b^\ominus)^4$ 。(E) 以上答案均不正确

14、在 25°C 时, $0.002 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 CaCl_2 溶液的离子平均活度因子(系数)为 $(\gamma_{\pm})_1$ 与 $0.002 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 CaSO_4 溶液的离子平均活度因子为 $(\gamma_{\pm})_2$ 的关系是:

(A) $(\gamma_{\pm})_1 > (\gamma_{\pm})_2$; (B) $(\gamma_{\pm})_1 < (\gamma_{\pm})_2$;

(C) $(\gamma_{\pm})_1 = (\gamma_{\pm})_2$; (D) $(\gamma_{\pm})_1$ 与 $(\gamma_{\pm})_2$

(E) 无法比较。

15 已知 25°C 时, $E^\ominus(\text{Fe}^{3+} | \text{Fe}^{2+}) = 0.77 \text{ V}$, $E^\ominus(\text{Sn}^{4+} | \text{Sn}^{2+}) = 0.15 \text{ V}$ 。今有一电池, 其电池反应为 $2\text{Fe}^{3+}(\alpha) + \text{Sn}^{2+}(\alpha) \rightleftharpoons \text{Sn}^{4+} + 2\text{Fe}^{2+}(\alpha)$, 则该电池的标准电动势 $E^\ominus(298.15 \text{ K})$ 为 ()。

(A) 1.39V (B) 0.62V (C) 0.92V (D) 1.07V

16. 在 p^\ominus 和 298 K 下, 把 Pb 和 $\text{Cu}(\text{Ac})_2$ 溶液发生的反应安排为电池, 当获得可逆电功

为 91.84 kJ 时, 电池同时吸热 213.6 kJ, 因此该过程有: (A)

(A) $\Delta_r U > 0$, $\Delta_r S > 0$ (B) $\Delta_r U < 0$, $\Delta_r S > 0$

(C) $\Delta_r U > 0$, $\Delta_r S < 0$ (D) $\Delta_r U < 0$, $\Delta_r S < 0$

17. 用对消法测量可逆电池的电动势时, 如发现检流计光标总是朝一侧移动, 而调不到指零位置, 与此现象无关的因素是: (D)

(A) 工作电源电压不足 (B) 工作电源电极接反

(C) 测量线路接触不良 (D) 检流计灵敏度较低

18. 电导池两极面积都为 $2.5 \times 10^{-4} \text{m}^2$ ，两极距离为 $4 \times 10^{-2} \text{m}$ ，测得电阻为 20Ω 。池中溶液的电导率 $(\text{S} \cdot \text{m}^{-1})$ 为 (C)

- A 12; B 10; C 8; D 6

三、填空题 在以下各小题中的_处填上答案:

1、相同温度、相同浓度的 NaCl, MgCl₂, MgSO₄ 的稀水溶液，其离子平均活度系数的大小是:

$\gamma_{\pm}(\text{NaCl})$ _____ $\gamma_{\pm}(\text{MgCl}_2)$ _____ $\gamma_{\pm}(\text{MgSO}_4)$ _____ (选填<, =, >)。

2、 K₂SO₄ 水溶液质量摩尔浓度 $b=0.01 \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ， $\gamma_{\pm}=0.71$ ，则 $a_{\pm}=$ _____。

3、电解质的离子强度定义为 $I=$ _____， $1 \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 CaCl₂ 水溶液的 $I=$ $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

4、25℃时，AgCl 饱和水溶液的电导率为 $3.41 \times 10^{-4} \text{S} \cdot \text{m}^{-1}$ ，所用水的电导率为 $1.60 \times 10^{-4} \text{S} \cdot \text{m}^{-1}$ 。则 AgCl 的电导率为 _____。

5、 电池 $\text{Pt(s)}|\text{Cl}_2(p_1)|\text{HCl}(0.1 \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})|\text{Cl}_2(p_2)|\text{Pt(s)}$ 的负极反应_____，正极反应，电池反应，若 $p_1 > p_2$ ，则此电池电动势 _____ 0(选填>, <=)。

6.可逆必须具备的三个条件为: _____。

7.发生反应: $\text{Zn} + 2\text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 2\text{Fe}^{2+}$ 原电池图式为_____。(选自南京化工大学 2000 年考试试题)

8.若已知某电池反应电动势的温度系数 $\left(\frac{\partial E_{\text{MF}}}{\partial T}\right)_p > 0$ ，则该电池可逆放电时的反应热 Q_r _____； rS_m _____。(选择填入>0, <0, 或=0)

9.定温定压下原电池可逆放电时电池反应的焓变 $m_r H$ _____ Q_p 。(选填<, =, >)

10、等量的 $0.05 \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 LaCl₃ 水溶液及 $0.05 \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 NaCl 水溶液混合后，溶液的离子强度 $I=$ 。

11.已知某一化学反应为 $\text{A} + \text{B} = \text{C}$ 的 ΔH_1 、 ΔG_1 、 K_1 (平衡常数)、 E_1 (电池电动势)，则反应 $2\text{A} + 2\text{B} = 2\text{C}$ 的 $\Delta H_2=$ ____， $\Delta G_2=$ ____， $K_2=$ ____， $E_2=$ ____。

12.原电池在恒温恒压可逆条件下放电时， $\Delta_r G_{T,P,\text{可逆}} =$ _____。

13.以补偿法用电位差计测定可逆电池的电动势时，电位差计上的接触按钮键（其作用是使标准化或测量电路呈通路或断路）只能瞬间接通。若接通时间长将引起电极极化现象产生 _____，其后果是 测定电池体系离开平衡状态，测得的电动势值不正确。

14、在 298K 时，电池 $\text{Pt(s)}|\text{H}_2(p)|\text{H}_2\text{SO}_4(0.01 \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})|\text{O}_2(p)|\text{Pt(s)}$ 的电池电动势 $E=1.228 \text{V}$ ， $\text{H}_2\text{O}(l)$ 的标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus = -285.83 \text{KJ/mol}$ ，则电池的温度系数为: _____ $-8.49 \times 10^{-4} \text{V} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

15. 具有何种特性的电解质可用来作盐桥 _____ 正负离子迁移数相近 $t_+ \approx t_-$ _____，常用作盐桥的电解质有 KCl, KNO₃ 和 NH₄NO₃ 溶液 等。

16. 内能是系统的 _____ 函数，按性质的分类，内能属于性质。

17.标准状态下由元素的 _____ 完全反应生成 1mol 纯物质的焓变叫做物质的 _____。

18.电解池是把 _____ 能转变为 _____ 能的装置。

19、二级反应的反应物浓度与时间 _____ 关系，其半衰期与初始反应物的浓度成 _____。

20、丹尼尔电池表示为 _____。

计算题

1. 计算电解质混合溶液 ($0.025 \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{NaCl}$ 与 $0.025 \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{LaCl}_3$) 的离子强度

$$\begin{aligned} I &= \frac{1}{2} \sum_B b_B z_B^2 \\ &= \frac{1}{2} (0.025 \times 3^2 + 4 \times 0.025 \times 1^2 + 0.025 \times 1^2) \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \\ &= 0.175 \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \end{aligned}$$

2、把 $0.1 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{KCl}$ 水溶液置于电导池中，在 25℃ 测得其电阻为 24.36Ω 。已知该水溶液的电导率为 $1.164 \text{S} \cdot \text{m}^{-1}$ ，而纯水的电导率为 $7.5 \times 10^{-6} \text{S} \cdot \text{m}^{-1}$ ，若在上述电导池中改装入 $0.01 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 HAc，在 25℃ 时测得电阻为 1982Ω ，试计算 $0.01 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ HAc 的水溶液在 25℃ 时的摩尔电导率 Λ_m 。

.[题解]

$$\kappa(\text{KCl}) = \kappa(\text{溶液}) - \kappa(\text{H}_2\text{O}) = 1.164 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1} - 7.5 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$$

$$= 1.164 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$$

$$K(l/A) = \kappa(\text{KCl}) R(\text{KCl})$$

$$K(l/A) = \kappa(\text{HAc}) R(\text{HAc})$$

$$\kappa(\text{HAc}) = \frac{R(\text{KCl})}{R(\text{HAc})} \kappa(\text{KCl}) = \frac{24.36 \Omega}{1982 \Omega} \times 1.164 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1} = 0.0143 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$$

$$\Lambda_m(\text{HAc}) = \frac{\kappa(\text{HAc})}{c} = \frac{0.0143 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}}{0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}} = 1.43 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

【导引】电解质溶液的电导率应为溶质（电解质）和溶剂的电导率之和。由本题可以看出当电解质溶液的电导率远远大于纯水（溶剂）电导率时可忽略纯水（溶剂）的电导率，否则不能忽略。

3. 已知 25°C, $\text{PbSO}_4(\text{s})$ 的溶度积 $K_{\text{sp}}^\ominus = 1.60 \times 10^{-8}$ 。 $\frac{1}{2} \text{Pb}^{2+}$ 和 $\frac{1}{2} \text{SO}_4^{2-}$ 无限稀释摩尔电导率分别为 $70 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $79.8 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。配制此溶液所用水的电导率为 $1.60 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2$ 。试计算 25°C PbSO_4 饱和溶液的电导率。

【题解】 PbSO_4 水溶液无限稀释的摩尔电导率：

$$\Lambda_m^\infty(\text{PbSO}_4) = 2\lambda_m^\infty\left(\frac{1}{2}\text{Pb}^{2+}\right) + 2\lambda_m^\infty\left(\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}\right) = (2 \times 70 + 2 \times 79.8) \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= 299.6 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

由 $K_{\text{sp}}^\ominus(\text{PbSO}_4) = c(\text{Pb}^{2+})c(\text{SO}_4^{2-})/c^\ominus)^2$ 求得 PbSO_4 的溶解度：

$$c = c(\text{Pb}^{2+}) = c(\text{SO}_4^{2-}) = \sqrt{K_{\text{sp}}^\ominus c^\ominus} = 1.26 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

则 PbSO_4 的电导率：

$$\kappa(\text{PbSO}_4) = \Lambda_m^\infty(\text{PbSO}_4) c = 299.6 \times 10^{-4} \times 1.26 \times 10^{-4} \times 10^3 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$$

饱和溶液的电导率：

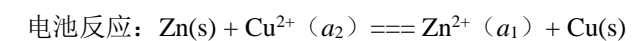
$$\kappa(\text{溶液}) = \kappa(\text{PbSO}_4) + \kappa(\text{H}_2\text{O}) = (37.9 + 1.6) \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1} = 39.5 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$$

【导引】本题是把离子独立运动定律、活度积、摩尔电导率等基本概念综合在一起的题目。首先搞清楚基本概念，然后理顺解题思路。

4. 使用能斯特方程计算在 $\text{Cu}-\text{Zn}$ 原电池中，当 $a(\text{Zn}^{2+})$ 与 $a(\text{Cu}^{2+})$ 的比值达到多大时，电池才停止工作？已知 25°C 时， $\phi(\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}) = 0.7628 \text{ V}$ ， $\phi(\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}) = 0.3402 \text{ V}$ 。

解：

$$\text{原电池：Zn(s)}|\text{Zn}^{2+}(a_1)||\text{Cu}^{2+}(a_2)|\text{Cu(s)}$$



$$\text{电动势：} E_{\text{MF}} = E_{\text{MF}}^\ominus - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_1}{a_2}$$

当电池停止工作时，化学反应达到平衡， $\Delta_r G_m = -zFE_{\text{MF}} = 0$

$$\text{所以 } E_{\text{MF}} = 0, \text{ 此时, } E_{\text{MF}}^\ominus = \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_1}{a_2}。$$

$$\lg \frac{a_1}{a_2} = \frac{2FE_{\text{MF}}^\ominus}{2.303RT} = \frac{[0.3402 - (-0.7628)] \times 2}{0.05916} = 37.29$$

$$\text{所以, } \frac{a(\text{Zn}^{2+})}{a(\text{Cu}^{2+})} = 1.994 \times 10^{37}$$

5. 试将电极 $\text{Cd}^{2+}|\text{Cd}$ 和 $\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}$ 组成电池。已知它们在 25°C 时的标准电极电势为：

$$\phi(\text{Cd}^{2+}|\text{Cd}) = -$$

$$0.4026 \text{ V}, \phi(\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}) = -0.4402 \text{ V}。$$

(1) 在 25°C 时，当二电极均处于标准状态下，问何者为正极？何者为负极？并写出该原电池的符号，计算其电动势。

(2) 在 25°C 时，当 $a(\text{Cd}^{2+}) = 0.0001$ ， $a(\text{Fe}^{2+}) = 0.1$ 时，电池的正负极又如何？他们组成原电池时，其电池符号和电动势又怎样？

解：

(1) 在标准状态下, $E^{\ominus}(\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}) < E^{\ominus}(\text{Cd}^{2+}|\text{Cd})$, 故 Fe 为负极, Cd 为正极。

电池图式为: $\text{Fe(s)} | \text{Fe}^{2+}(a=1) || \text{Cd}^{2+}(a=1) | \text{Cd(s)}$, 电动势

$$E_{\text{MF}} = E_{\text{MF}}^{\ominus} = E^{\ominus}(\text{Cd}^{2+}|\text{Cd}) - E^{\ominus}(\text{Fe}^{2+}|\text{Fe})$$

$$= [-0.4026 - (-0.4402)] \text{ V} = 0.0376 \text{ V}$$

$$(2) E(\text{Cd}^{2+}|\text{Cd}) = [-0.4026 - \frac{0.05916}{2} \lg \frac{1}{0.0001}] \text{ V} = -0.5209 \text{ V}$$

$$E(\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}) = [-0.4402 - \frac{0.05916}{2} \lg \frac{1}{0.0001}] \text{ V} = -0.4698 \text{ V}$$

$E(\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}) > E(\text{Cd}^{2+}|\text{Cd})$, 故 Cd 为负极, Fe 为正极。

电池图式为: $\text{Cd(s)} | \text{Cd}^{2+}(a=0.0001) || \text{Fe}^{2+}(a=0.1) | \text{Fe(s)}$

电动势: $E_{\text{MF}} = [-0.4698 - (-0.5209)] \text{ V} = 0.0511 \text{ V}$

6. 镉-甘汞电池反应式为 $\text{Cd(s)} + \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} + 2\text{Cl}^- + 2\text{Hg(l)}$ 如果各物质均处在标准状态下, 其原电池电动势与温度的关系式为:

$$E_{\text{MF}} / \text{V} = 0.67 - 1.02 \times 10^{-4} (T/\text{K} - 298) - 2.4 \times 10^{-6} (T/\text{K} - 298)^2$$

(1) 写出原电池图式;

(2) 计算上述电池反应在 40°C 时的 $\Delta_r G_m$, $\Delta_r H_m$ 和 $\Delta_r S_m$ 各为多少?

解:

$$(1) \text{Cd} | \text{Cd}^{2+}(a=1) || \text{Cl}^-(a=1) | \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) | \text{Hg(l)}$$

$$(2) E(313.15\text{K}) = [0.67 - 1.02 \times 10^{-4} (313.15 - 298.15) - 2.4 \times 10^{-6} (313.15 - 298.15)^2] \text{ V}$$

$$= 0.6679 \text{ V}$$

$$\Delta_r G_m = (-2 \times 96485 \times 0.6679) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = -128.885 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\left(\frac{\partial E_{\text{MF}}}{\partial T} \right)_p = [-1.02 \times 10^{-4} - 2 \times 2.4 \times 10^{-6} (313.15 - 298.15)] \text{ V} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$= -1.74 \times 10^{-4} \text{ V} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta_r S_m = [2 \times 96485 (-1.74 \times 10^{-4})] \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = -33.58 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H_m = \Delta_r G_m(313\text{K}) + T \Delta_r S(313\text{K}) = [-128885 + 313(-33.58)] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= -139.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

7. 在 25°C 及 p 的条件下, 将一可逆电池短路, 使有 $1F$ (即 $96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$) 的电量通过, 电池此时放出的热量恰为该电池可逆操作时所吸收的热量的 43 倍。在此条件下, 该电池电动势的温度系数为 $1.4 \times 10^{-4} \text{ V} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

(1) 求该电池反应的 $\Delta_r S_m$, $\Delta_r H_m$, $\Delta_r G_m$ 和 Q_i ;

(2) 求该电池在 25°C, P 条件下的电动势。

解:

(1) 可逆电池短路, 相当于化学反应直接进行

$$Q_i \neq \Delta_r H$$

$$\Delta_r S_m = zF \left(\frac{\partial E_{\text{MF}}}{\partial T} \right)_p = (1 \times 96485 \times 1.4 \times 10^{-4}) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 13.5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$Q_i = T \Delta_r S_m = (298 \times 13.5 \text{ V}) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 4.026 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H_m = -43 Q_i = -43 \times 4.026 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = -173.118 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m = \Delta_r H_m - T \Delta_r S_m = (-173.118 - 4026) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = -177.144 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$(2) E_{\text{MF}}(25^\circ\text{C}) = - \frac{\Delta_r G_m}{zF} = \left[- \frac{(-177144)}{96485} \right] \text{ V} = 1.836 \text{ V}$$

8. 在 25°C, p 条件下, 以 Pt 作阴极, 石墨为阳极, 电解含有 $\text{FeCl}_2(b=0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1})$ 和 CuCl_2

($b=0.020 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$) 的水溶液。若电解过程不搅拌溶液, 并假设超电势均可忽略不计, 问:

(1) 何种金属离子先析出?

(2) 第二种离子析出时, 外加电压至少为多少?

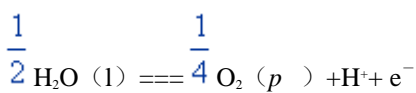
已知 $\phi(\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}) = -0.440 \text{ V}$, $\phi(\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}) = 0.337 \text{ V}$, $\phi(\text{H}^+|\text{O}_2|\text{Pt}) = 1.229 \text{ V}$ 。

[题解] (1) $E(\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}) = (-0.44 - \frac{0.05916}{2} \lg \frac{1}{0.01}) \text{V} = (-0.44 - 0.0592) \text{V} = -0.4992 \text{V}$

$$E(\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}) = (0.337 - \frac{0.05916}{2} \lg \frac{1}{0.02}) \text{V} = (0.337 - 0.0503) \text{V} = 0.2867$$

由于 $E(\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}) > E(\text{Fe}^{2+}|\text{Fe})$, 所以 Cu 先析出。

(2) 当在阴极上析出第二种离子 Fe^{2+} 时, 在阳极上将有 O_2 气析出, 即



$$\begin{aligned} E(\text{阳极}) &= E(\text{H}^+|\text{O}_2|\text{Pt}) - \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{a(\text{H}^+)} \\ &= (1.229 - 0.05916 \text{pH}) \text{V} = (1.229 - 0.05916 \times 7) \text{V} = 0.815 \text{V} \end{aligned}$$

所以至少需加的外加电压 E (外):

$$\begin{aligned} \Delta\phi(\text{外}) &= E_+ - E_- = E(\text{阳极}) - E(\text{阴极}) = E(\text{H}^+|\text{O}_2|\text{Pt}) - E(\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}) \\ &= [0.815 - (-0.4992)] \text{V} = 1.3142 \text{V} \end{aligned}$$

[导引] 电解时, 离子的析出顺序在不考虑超电势的情况下, 主要决定于电极电势的大小, 这是本章的重要基本概念, 也是考研试题热点之一。

9. 在 298.15 K、 p 压力时, 以用电解沉积法分离混合溶液中的 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} , 已知 Cd^{2+} 和 Zn^{2+} 的质量摩尔浓度均为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ (设活度因子均为 1), $\text{H}_2(\text{g})$ 在 $\text{Cd}(\text{s})$ 和 $\text{Zn}(\text{s})$ 上的超电势分别为 0.48 V 和 0.70 V, 设电解质溶液的 pH 保持为 7.0。试问:

- (1) 阴极上首先析出何种金属?
- (2) 第二种金属析出时, 第一种析出的离子的残留浓度为多少?

已知 $\phi(\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}) = -0.763 \text{V}$, $E(\text{Cd}^{2+}|\text{Cd}) = -0.403 \text{V}$ 。

[解] (1) $E(\text{Cd}^{2+}|\text{Cd}) = E^\circ(\text{Cd}^{2+}|\text{Cd}) + \frac{RT}{2F} \ln a(\text{Cd}^{2+}) = -0.403 \text{V} + \frac{RT}{2F} \ln 0.1 = -0.433 \text{V}$

$$E(\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}) = E^\circ(\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}) + \frac{RT}{2F} \ln a(\text{Zn}^{2+}) = -0.763 \text{V} + \frac{RT}{2F} \ln 0.1 = -0.793 \text{V}$$

电解质溶液为中性, 故 $E(\text{H}^+|\text{H}_2) = -0.02596 \text{V} \ln(1/10^{-7}) = -0.414 \text{V}$

则其在 Cd 电极上析出电压为 $E(\text{在 Cd 析出}) = (-0.414 - 0.48) \text{V} = -0.894 \text{V}$

在 Zn 电极上析出电压为 $E(\text{在 Zn 析出}) = (-0.414 - 0.70) \text{V} = -1.114 \text{V}$

故阴极上首先析出 Cd。

(2) Zn(s) 开始析出时:

$$\begin{aligned} E(\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}) &= E(\text{Cd}^{2+}|\text{Cd}) = E(\text{Cd}^{2+}|\text{Cd}) + \frac{RT}{2F} \ln a(\text{Cd}^{2+}) = -0.793 \text{V} = -0.403 \text{V} \\ &+ \frac{RT}{2F} \ln a(\text{Cd}^{2+}) \end{aligned}$$

$$\text{得 } a(\text{Cd}^{2+}) = 6.5 \times 10^{-14}; \quad b(\text{Cd}^{2+}) = 6.5 \times 10^{-14} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

[导引]

解题时要考虑到因是水溶液, 有可能有 H_2 析出, 但 H_2 在金属上均有较大的超电势, 考虑超电势后, 将 H_2 的析出电势与金属离子析出电势比较, 可以看出 H_2 不会优先于金属离子析出。

10. 利用德拜-休克尔极限公式, 计算 298 K 时, 含有 $0.002 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{NaCl}$ 和 $0.001 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{La}(\text{NO}_3)_3$ 的水溶液中 Na^+ 和 La^{3+} 的活度因子。

【题解】
$$I = \frac{1}{2} \sum_{\text{B}} b_{\text{B}} z_{\text{B}}^2$$

$$\begin{aligned} &= 1/2 (0.002 \times 1^2 + 0.002 \times 1^2 + 3 \times 0.001 \times 1^2 + 0.001 \times 3^2) \\ &= 0.008 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \end{aligned}$$

由 $-\ln \gamma_{\pm} = C |z_+ z_-| \sqrt{I}$

$$\text{则 } -\lg(\text{Na}^+) = 1.171 \text{ mol}^{-1/2} \times \text{kg}^{1/2} \times |1 \times 1| \sqrt{0.008 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}}$$

$g\left(\text{Na}^{+}\right)=0.90$

解： 电池反应

$$-\ln g\left(\text{La}^{3+}\right)=1.171 \text{mol}^{-1 / 2} \times \text{kg}^{1 / 2} \times|3 \times 3| \sqrt{0.008 \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}}$$

$g\left(\text{La}^{3+}\right)=0.389$

[导引] 本题是德拜－休克尔极限公式近似应用于计算 g_{-} 及 g_{+} ；并注意离子强度应为混全溶液的总离子强度。

11 已知电极(1)Ag(s)、AgI(s)|I⁻；(2)I₂(s)|I⁻。25℃，101.325Kpa 下， $\varphi_{(1)}<\varphi_{(2)}$ ，并且两者构成原电池电动势的温度系数为：1.00×10⁻⁴V·K⁻¹，请回答：

- (1)写出电池符号、电极反应和电池反应；
(2)求 25℃下该电池的标准电动势，假设该电池短路放电 289500C 时，放热为 190.26KJ；
(3)若在上述温度和压力下电池实际工作电压是其电动势的 80%，向通入 1F 电量时电池放热多少？

解：

[解] (1)Ag，AgI(s)|KI(ag)|I₂(s)，
$$\begin{array}{l} (-)\text{Ag}-\text{e}+\text{I}^{-} \rightarrow \text{AgI}(\text{s}) \\ (+)\frac{1}{2} \text{I}_2+\text{e} \rightarrow \text{I}^{-} \\ \hline \text{电池反应: Ag}+\frac{1}{2} \text{I}_2 \rightarrow \text{AgI}(\text{s}) \end{array}$$

(2) $\Delta H=-ZFE^{\ominus}+ZFT(\partial E / \partial T)_{\text{p}}=-qE^{\ominus}+Tq(\partial G / \partial T)_{\text{p}}$
$$\therefore E^0=-\Delta H+Tq(\partial E / \partial T)_{\text{p}}=298 \times 289500 \times 10^{-4}+190.26 \times 10^3 / 289500=0.687(\text{V})$$

(3)
$$Q_{\text{R}}=-ZF(E-E \times 80 \%)+ZFT(\partial E / \partial T)_{\text{p}}=-96500 \times(0.687 \times 20 \%)+96500 \times 10^{-4} \times 298=-10.3 \text{KJ}$$

12.原电池 pt|H₂(p)|HCl (m=0.1) |AgCl(s)|Ag 在 25℃时 E=0.3524V，E^θ=0.2223V，求 m=0.1mol·kg⁻¹ 的 HCl 平均活度 a_±，平均离子活度系数为 r_± 及溶液 PH 值。

江理公共课资料群: 806650494
$$\frac{1}{2} \text{H}_2(\text{P})+\text{AgCl}(\text{s})=\text{HCl}(\text{m}=0.1)+\text{Ag}$$

$$E=E-\frac{RT}{F} \ln a_{\text{HCl}}=E-\frac{2RT}{F} \ln a_{\pm}$$

$$E-E$$

物理化学热力学部分复习题一

一、选择题（每小题 2 分，共 30 分）

1. 在绝热箱中放置一隔板，左右两部分分别通入温度不同，压力不同的同种气体，抽去隔板，以气体为系统，则（ ）
A. $Q=0$, $W<0$, $\Delta U>0$ B. $Q<0$, $W=0$, $\Delta U<0$
C. $Q=0$, $W=0$, $\Delta U=0$ D. $Q<0$, $W>0$, $\Delta U=0$
2. 1mol 水在 373K, 101325Pa 下变成水蒸气，所做可逆功为 W_1 ，在 319K, 101325Pa 下变成水蒸气，所做可逆功为 W_2 ，两者关系正确的是（ ）
A. $W_1=W_2$ B. $W_1>W_2$
C. $W_1<W_2$ D. 无确定关系
3. 对于理想气体，焦耳—汤姆逊系数 μ_{J-T} （ ）
A. 大于 0 B. 小于 0
C. 等于 0 D. 不能确定
4. 1mol 理想气体，在 TK 时经一恒温可逆膨胀过程，则系统（ ）
A. $\Delta U>0$ B. $\Delta S=0$
C. $\Delta S>0$ D. $\Delta S<0$
5. 下列各式哪个是化学势（ ）
A. $\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_j}$ B. $\left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S,p,n_j}$
C. $\left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j}$ D. $\left(\frac{\partial A}{\partial n_i}\right)_{p,v,n_j}$
6. 对 1mol 理想气体， $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$ 为（ ）
A. R/V B. 0
C. R D. $-R/p$
7. 在定温定压下，二组分混合形成理想溶液，下列哪个函数的变化值正确（ ）
A. $\Delta S=0$ B. $\Delta H=0$
C. $\Delta G=0$ D. $\Delta A=0$
8. 在 2000K 时，反应 $CO(g) + 1/2O_2(g) = CO_2(g)$ 的 $K_p=6.443Pa^{-0.5}$ ，则在相同温度下，反应 $2CO_2(g) = 2CO(g) + O_2(g)$ 的 K_p 值为（ ）
A. $6.443^{-1}Pa$ B. 6.443^2Pa^{-1}
C. $2 \times 6.443Pa^{-0.5}$ D. $6.443^{-2}Pa$
9. 在 101325Pa 下， $CaCO_3$ 的分解温度为 1170K, 该分解反应的压力平衡常数 K_p 为（ ）
A. 小于 1 的纯数 B. 101325Pa

- C. 1 D. 不能确定
10. 100℃, 10^5Pa 的水蒸气变成 100℃, 5×10^4Pa 的水蒸气，该过程的 ΔG 与 ΔA 的关系是（ ）
A. $\Delta G=\Delta A=0$ B. $\Delta G=\Delta A<0$
C. $\Delta G<\Delta A$ D. $\Delta G>\Delta A$
 11. 某理想气体，其温度由 298K 升高到 348K, 经（1）绝热过程，（2）等压过程，则两过程的（ ）
A. $\Delta H_1>\Delta H_2$, $W_1<W_2$ B. $\Delta H_1<\Delta H_2$, $W_1>W_2$
C. $\Delta H_1=\Delta H_2$, $W_1<W_2$ D. $\Delta H_1=\Delta H_2$, $W_1>W_2$
 12. 渗透压法经常用来测定高分子的分子量，下面哪一个因素不影响渗透压数值的大小（ ）
A. 溶液中溶质的含量 B. 溶质的分子量
C. 溶剂的分子量 D. 测量时的温度
 13. 二元合金处于最低共熔温度时，系统的自由度为（ ）
A. 1 B. 0
C. 2 D. 3
 14. 在抽空的密闭容器中加热 $NH_4Cl(s)$ ，有一部分分解成 $NH_3(g)$ 和 $HCl(g)$ ，当系统平衡时，其组分数和自由度是（ ）
A. $K=1$, $f=1$ B. $K=2$, $f=2$
C. $K=3$, $f=3$ D. $K=2$, $f=1$
 15. 具有最高恒沸物 C 的 A 和 B 二组分系统，下列哪种蒸馏结果能得到纯 A（ ）
A. 含 B 量大于 C 的精馏物 B. 含 B 量大于 C 的残留液
C. 含 B 量小于 C 的精馏物 D. 含 B 量小于 C 的残留液

二、简答题（每小题 5 分，共 20 分）

1. 在 10^5Pa 和 100℃, 1mol 水经恒温可逆过程蒸发为水蒸气（设其为理想气体），因为这一过程中系统的温度不变，所以 $\Delta U=0$, $Q_p=\int C_p dT=0$ 。这一结论对否？为什么？
2. 理想气体从 V_1 自由膨胀（向真空膨胀）到 V_2 ，试判断该过程的 Q , W , ΔU , ΔH , ΔS , ΔA , ΔG 的数值是大于 0, 小于 0, 还是等于 0？

区域	相态	相数	自由度
1			
2			
3			
4			
点 E			

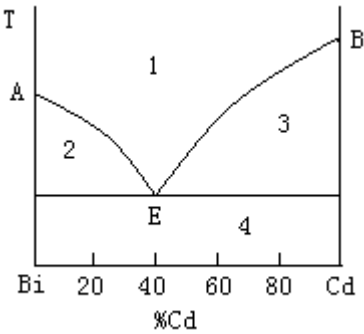
3. 为什么溶液中组分的化学势为 $\mu_i = \mu_i^\ominus(T, p) + RT \ln X_i$ ，则该溶液便是理想溶液？
上式中 $\mu_i^\ominus(T, p)$ 的意义是什么？

2. 怎样从含 80%Cd 的 Bi—Cd 混合物中分离出 Cd？能否将 Cd 全部分离出来？

4. 反应 $\text{Fe (s)} + \text{H}_2\text{O (g)} = \text{FeO (s)} + \text{H}_2 \text{(g)}$ ，在 700K， $Q_p < K_p$ 时，FeO 是否被还原成 Fe？

三、相图分析（10 分）

Bi—Cd 相图如下图所示。



1. 据图填空。

四、推证题（15 分）

1. $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ （7 分）

2. (1) 在 25℃, 将 1mol 氧气 (理想气体) 从 10^5Pa 恒温可逆压缩至 $6 \times 10^5\text{Pa}$, 求此过程的 Q , W , ΔU , ΔH , ΔS , ΔA , ΔG 。
- (2) 自始至终用 $6 \times 10^5\text{Pa}$ 的外压恒温压缩之, 上述各热力学量又将如何? (15 分)

2. 试证明理想气体由状态 $V_1, T_1 \rightarrow V_2, T_2$ 的任意过程的熵变

$$\Delta S = nC_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (8 \text{ 分})$$

五、计算题 (25 分)

1. 1mol 过冷水在 -5°C , 10^5Pa 下凝结为冰, 其熵变为多少? 已知冰的熔化热为 $333.8\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$, 水和冰的比热分别为 $4.184\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $1.966\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$ 。(10 分)

物理化学热力学部分复习题一

答案及评分标准

一、选择题(每小题 2 分，共 30 分)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
C	B	C	C	B	A	B	D	B	B	C	C	B	A	C

二、简答题(每小题 5 分，共 20 分)

1. 不对。(1 分)

①恒温过程 $\Delta U = 0$ ，只适用于理想气体简单状态变化，对相变过程不适用。(2 分)

② $Q_p = \int C_p dT$ 只适用于无相变、无化学变化的简单状态变化，而相变有相变潜热。(2 分)

2. $Q = 0 \quad W = 0$ (1 分)

$\Delta U = 0 \quad \Delta H = 0$ (1 分)
 $\Delta S = 0 \quad \Delta A = 0 \quad \Delta G = 0$ (3 分)

3. ① $\because \mu_i(s\ln) = \mu_i(g) = \mu_i^\theta(T) + RT \ln \frac{p_i}{p^\theta}$

对理想溶液 $p_i = p_i^* x_i$
 $\therefore \mu_i(s\ln) = \mu_i^\theta(T) + RT \ln \frac{p_i^*}{p^\theta} + RT \ln x_i = \mu_i^\theta(T, p) + RT \ln x_i$ (3 分)

② $\mu_i^\theta(T, p)$ 是标准态化学势，取 $x_i = 1$ 即纯 i 作为标准态。(2 分)

4. $\Delta_r G_m = RT \ln \frac{Q_a}{K^\theta}$ 对此反应 $K^\theta = K_p$

$\Delta_r G_m = RT \ln \frac{Q_p}{K_p}$
 $\ominus Q_p < K_p \quad \therefore \Delta_r G_m < 0$ (2 分)
 \therefore 正向反应自发, 故 FeO 不会被还原 (3 分)

三、相图分析 (10 分)

1. 据图填空

区 域	相 态	相 数	自由度
1	1	1	2
2	1 + Bi (s)	2	1
3	1 + Cd (s)	2	1
4	Bi (s) + Cd (s)	2	1
点 E	1 + Bi (s) + Cd (s)	3	0

(6 分)
2. 将混合物全部溶化，再逐渐降温，降到温度低于液相线 EB 时，即有 Cd(s) 析出。随温度下降，Cd(s) 量增加。只要温度不低于 E 点温度，即可得到大量的 Cd(s)，但此法不能将 Cd 全部分离出来。(4 分)

四、推证题 (15 分)

1. (7 分)

证明: $\because dH = TdS + Vdp$

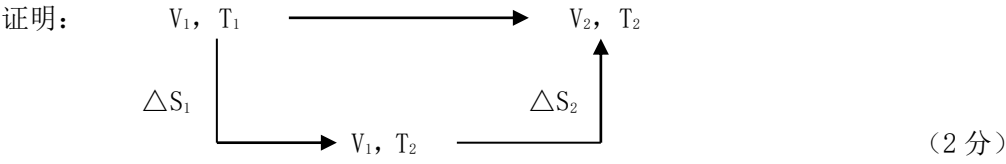
$$\therefore \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T + V \quad (3 \text{ 分})$$

又 $dG = -SdT + Vdp$

$$\therefore \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (3 \text{ 分})$$

$$\therefore \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (1 \text{ 分})$$

2. (8 分)

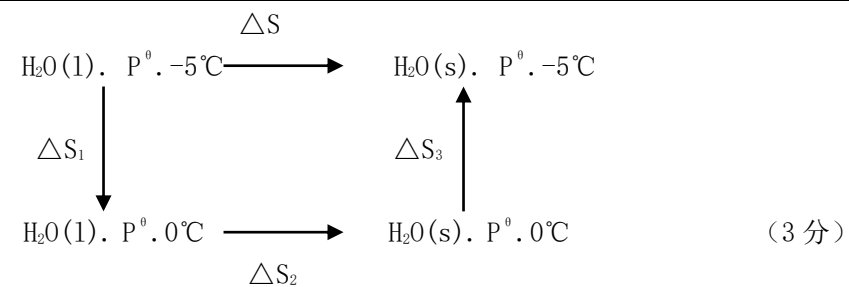


$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = nC_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (6 \text{ 分})$$

五、计算题 (25 分)

1. (10 分)

解:



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

$$= \int_{268}^{273} \frac{Cp_{m,l}}{T} dT + \frac{\Delta H_m^\theta}{T} + \int_{273}^{268} \frac{Cp_{m,s}}{T} dT \quad (4 \text{ 分})$$

$$= 4.184 \times 18 \ln \frac{273}{268} - \frac{333.8 \times 18}{273} + 1.966 \times 18 \ln \frac{268}{273}$$

$$= 1.39 - 22.01 - 0.656$$

$$= -21.3(J \cdot K^{-1}) \quad (3 \text{ 分})$$

2. (15 分)

解: (1) 理想气体 $dT = 0 \quad \therefore \Delta U = \Delta H = 0$ (2 分)

$$Q = W = nRT \ln \frac{P_1}{P_2} = 1 \times 8.314 \times 298 \ln \frac{10^5}{6 \times 10^5} = -4.4 \times 10^3(J) \quad (2 \text{ 分})$$

$$\Delta G = nRT \ln \frac{P_2}{P_1} = -W = 4.4 \times 10^3(J)$$

$$\Delta A = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{P_2}{P_1} = 4.4 \times 10^3(J) \quad (3 \text{ 分})$$

$$\Delta S = \frac{Q_r}{T} = \frac{-4.4 \times 10^3}{298} = -14.8(J \cdot K^{-1}) \quad (2 \text{ 分})$$

(2) U, H, S, A, G 均为状态函数, 故改变值与(1)相同

$$\therefore \Delta U = \Delta H = 0$$

$$\Delta A = \Delta G = 4.4 \times 10^3(J)$$

$$\Delta S = -14.8(J \cdot K^{-1}) \quad (2 \text{ 分})$$

$$Q = W = P_e(V_2 - V_1)$$

$$= P_e \left(\frac{RT}{P_2} - \frac{RT}{P_1} \right)$$

$$= 6 \times 10^5 \times 8.314 \times 298 \times \left(\frac{1}{6 \times 10^5} - \frac{1}{10^5} \right)$$

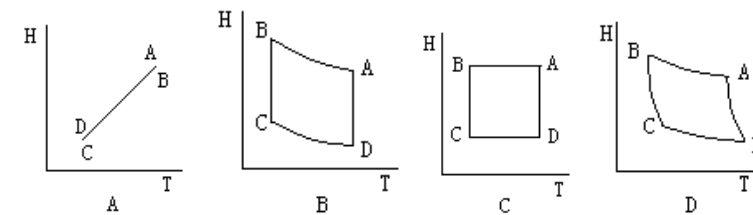
$$= -12.4 \times 10^3(J) \quad (4 \text{ 分})$$

物理化学热力学部分复习题二

一、选择题（每小题 2 分，共 30 分）

- 在绝热刚壁容器中，发生一化学反应，使系统的温度从 T_1 升高到 T_2 ，压力从 p_1 升高到 p_2 ，则（ ）
 A. $Q>0$, $W>0$, $\Delta U>0$ B. $Q=0$, $W=0$, $\Delta U=0$
 C. $Q=0$, $W>0$, $\Delta U<0$ D. $Q>0$, $W=0$, $\Delta U>0$
- 对理想气体，下列关系中哪一个是不正确的（ ）
 A. $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = 0$ B. $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$
 C. $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = 0$ D. $\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = 0$
- 化学反应 $A \rightarrow B$ ，A 的 C_p 大于 B 的 C_p ，在 300K 时反应热为 ΔH_1 ，在 500K 时反应热为 ΔH_2 ，两者关系正确的是（ ）
 A. $\Delta H_1 = \Delta H_2$ B. $\Delta H_1 < \Delta H_2$
 C. $\Delta H_1 > \Delta H_2$ D. 不能确定
- 下列各式哪个是化学势（ ）
 A. $\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_j}$ B. $\left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S,p,n_j}$
 C. $\left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j}$ D. $\left(\frac{\partial A}{\partial n_i}\right)_{p,V,n_j}$
- 下列哪个过程的 $dT \neq 0$ ， $dH=0$ ？（ ）
 A. 理想气体等压过程 B. 实际气体等压过程
 C. 理想气体等容过程 D. 实际气体节流膨胀
- 对 1mol 理想气体， $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T$ 为（ ）
 A. R B. 0
 C. p/V D. $-R/p$

- 理想气体卡诺循环 $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D \rightarrow A$ （其中 $A \rightarrow B$ 为恒温可逆膨胀过程），当以 H-T 图表示时，应为（ ）



- 由纯物质形成理想溶液时，有（ ）
 A. $\Delta S=0$ B. $\Delta G=0$
 C. $\Delta H=0$ D. $\Delta V=0$
- 增大压力使平衡向生成产物方向移动的反应是（ ）
 A. $\text{CaCO}_3(\text{s}) = \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$
 B. $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$
 C. $3\text{H}_2(\text{g}) + \text{N}_2(\text{g}) = 2\text{NH}_3(\text{g})$
 D. $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{l}) + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l}) = \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{C}_2\text{H}_5\text{COOCH}_3(\text{l})$
- FeCl_3 和 H_2O 形成四种水合物， $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ， $\text{FeCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ， $2\text{FeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ， $2\text{FeCl}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ，则系统的组分数为（ ）
 A. 5 B. 4
 C. 3 D. 2
- 在通常情况下，对于二组分系统，能平衡共存的最多相为（ ）
 A. 1 B. 2
 C. 3 D. 4
- 100°C ， 10^5Pa 的水蒸发为 100°C ， $5 \times 10^4\text{Pa}$ 的水蒸气，该过程的 ΔG 与 ΔA 关系正确的是（ ）
 A. $\Delta G > \Delta A$ B. $\Delta G < \Delta A$
 C. $\Delta G = \Delta A = 0$ D. $\Delta G = \Delta A < 0$
- 反应进度 $\xi = 1$ ，所表示的意义是（ ）
 A. 反应物各有 1mol 参加反应
 B. 生成物各为 1mol
 C. 反应物和生成物各发生 1mol 的变化
 D. 反应物和生成物的量的改变值正好为各自在方程式中的计量系数
- PCl_5 分解反应 $\text{PCl}_5 = \text{PCl}_3 + \text{Cl}_2$ ，在 200°C 达平衡时， PCl_5 有 48.5% 分解，在 300°C 达平衡时， PCl_5 有 97% 分解，则该反应的热效应 $\Delta_r H_m^\circ$ 为（ ）
 A. $\Delta_r H_m^\circ < 0$ B. $\Delta_r H_m^\circ > 0$
 C. $\Delta_r H_m^\circ = 0$ D. 不能确定
- 稀溶液凝固点降低常数的大小，与下列哪种因素没有关系（ ）
 A. 溶剂的摩尔质量 B. 纯溶剂的凝固点

C. 溶剂的凝固潜热

D. 溶质的浓度

- 二、简答题（每小题 5 分，共 20 分）
1. 由同一始态出发，分别进行等温可逆压缩和绝热可逆压缩，当两过程的终态压力相同时，哪个过程的终态温度高？为什么？

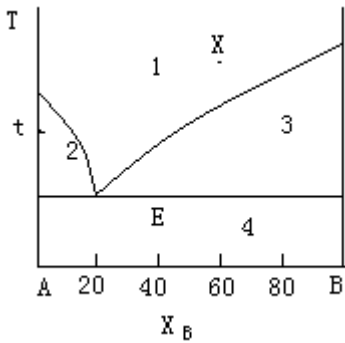
2. $(-\Delta G)_{T,p}=W_r'$ ， G 是状态函数，只要系统从一定始态变到一定终态，不管进行什么过程， ΔG 总有定值，而且一定等于 W_r' ，对吗？为什么？

3. 写出化学反应等温方程式，并讨论反应进行的方向和限度。

4. 100°C ， 10^5Pa 下，液态水和气态水的化学势分别为 μ_1 和 μ_2 ， 100°C ， $2\times 10^5\text{Pa}$ 下，液态水和气态水的化学势分别为 μ_3 和 μ_4 ， 101°C ， 10^5Pa 下，液态水和气态水的化学势分别为 μ_5 和 μ_6 ，试比较 μ_1 与 μ_2 ， μ_3 与 μ_4 ， μ_2 与 μ_4 ， μ_5 与 μ_6 的大小。

三、相图分析（10 分）

下图为形成简单低共熔混合物的二组分相图。



1. 当组成为 X 的物系冷却到 $t^{\circ}\text{C}$ 时，析出何物？此时固、液两相之比为多少？
2. 据图填下表：

区域	相态	相数	自由度
1			
2			
3			
4			

四、推证题（15 分）

1. 证明： $\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p}\right)_T = V_i$

2. 计算 -10°C , 101325Pa 下, 1mol 水凝结为冰时的 ΔG 。并判断该过程能否自发进行。已知水和冰的恒压摩尔热容分别为 75.3 和 $37.7\text{J}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$, 在 0°C , p° 下, 冰的熔化热为 $333.5\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$ 。(15 分)

2. 试证明理想气体向真空膨胀的过程是不可逆过程。

五、计算题 (25 分)

1. 把 1mol 氦气在 127°C , $5\times 10^5\text{Pa}$ 下, 恒温可逆压缩至 10^6Pa (设氦气为理想气体), 试求其 Q , W , ΔU , ΔH , ΔA , ΔG 和 ΔS 。(10 分)

物理化学热力学部分复习题二
答案及评分标准

一、选择题(每小题 2 分，共 30 分)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
B	A	C	B	D	D	A	CD	C	D	D	A	D	B	D

二、简答题(每小题 5 分，共 20 分)

1. 法①:

恒温 $T_1=T_2$

绝热压缩— $W=\Delta U>0$

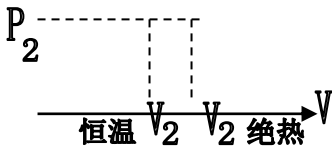
系统温度升高 $T_1>T_2$

$\therefore T_2$ (绝热) $>T_2$ (恒温)。
- 法②:

V_2 (绝热) $>V_2$ (恒温)

p_2 相等

T_2 (绝热) $>T_2$ (恒温)



2. “ G 是状态函数，只要系统从一定始态变到一定终态，不管进行什么过程， ΔG 总有定值” 是正确的，但只有在恒温恒压可逆过程中， $-\Delta G_{T, p}=W_r'$ 。在恒温恒压不可逆过程中， $-\Delta G_{T, p}>W_r'$

3. $\Delta_r G_m = RT \ln \frac{Q_a}{K^\theta}$

- 当 $Q_a < K^\theta$ 时， $\Delta_r G_m < 0$ ， 正向反应自发。
- 当 $Q_a = K^\theta$ 时， $\Delta_r G_m = 0$ ， 反应达平衡。
- 当 $Q_a > K^\theta$ 时， $\Delta_r G_m > 0$ ， 逆向反应自发。

4. $\mu_1 = \mu_2, \mu_3 < \mu_4, \mu_2 < \mu_4, \mu_5 > \mu_6$

三、相图分析 (10 分)

1. 冷却到温度 t 时，析出 B (s)

$$\frac{W_{(s)}}{W_{(l)}} = \frac{\overline{oa}}{\overline{ob}}$$

2.

区 域	相 态	相 数	自由度
1	1	1	2
2	1 + A (s)	2	1
3	1 + B (s)	2	1
4	A (s) + B (s)	2	1

四、推证题 (15 分)

1. (8 分)

证明: $\mu_i = G_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, p, n_j}$ (2 分)

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p}\right)_T = \left[\frac{\partial \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, p, n_j}}{\partial p}\right]_T = \left[\frac{\partial \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T}{\partial n_i}\right]_{T, p, n_j}$$

(2 分)

$\therefore dG = -Sdt + Vdp$

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

(2 分)

$$\therefore \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{T, p, n_j} = V_i$$

(2 分)

2. (7 分)

证明: 理想气体向真空膨胀 $Q=0 \quad \therefore \frac{Q}{T}=0$ (2 分)

设始态 (p, V_1 , T) \longrightarrow 终态 (p, V_2 , T)

$$\Delta S = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad \because V_2 > V_1 \quad \therefore \Delta S > 0$$

(3 分)

$$\Delta S > \frac{Q}{T} \text{ 故为不可逆过程}$$

(2 分)

五、计算题 (25 分)

1. (10 分)

解: 理想气体恒温过程 $\Delta U = \Delta H = 0$ (2 分)

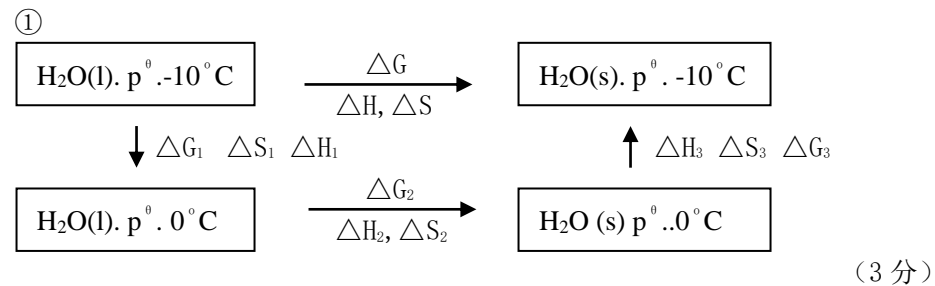
$$Q = W = nRT \ln \frac{P_2}{P_1} = 1 \times 8.314 \times 400 \ln \frac{5 \times 10^5}{10^6} = -2.31 \times 10^3 (J) \quad (2 \text{ 分})$$

$$\Delta G = nRT \ln \frac{P_2}{P_1} = -W = 2.31 \times 10^3 (J) \quad (2 \text{ 分})$$

$$\Delta A = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{P_2}{P_1} = 2.31 \times 10^3 (J) \quad (2 \text{ 分})$$

$$\Delta S = \frac{Q_r}{T} = -\frac{2.31 \times 10^3}{400} = -5.78 (J \cdot K^{-1}) \quad (2 \text{ 分})$$

2. 解: (15 分)



② $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$

$$= C_{p,m,l} \Delta T + \Delta H_m^\theta + C_{p,m,s} \Delta T$$

$$= 75.3(276 - 263) - 333.5 \times 18 + 37.3(263 - 273)$$

$$= -5627 (J) \quad (4 \text{ 分})$$

③ $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3$

$$= C_{p,m,l} \ln \frac{T_2}{T_1} + \frac{\Delta H_m^\theta}{T} + C_{p,m,s} \ln \frac{T_1}{T_2}$$

$$= 75.3 \ln \frac{273}{263} - \frac{333.5 \times 18}{273} + 37.3 \ln \frac{263}{273}$$

$$= 2.61 - 21.99 - 1.41$$

$$= -20.59 (J \cdot K^{-1}) \quad (4 \text{ 分})$$

④ $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$

$$= -5627 - 263 \times (-2059)$$

$$= -211.8 (J)$$

物理化学热力学部分复习题三

一、选择题（每小题 2 分，共 30 分）

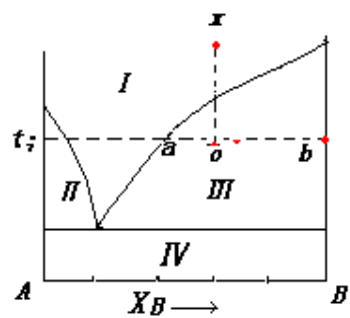
1. 刚性绝热箱内发生一化学反应，则反应体系为（ ）
(A) 孤立体系； (B) 敞开体系； (C) 封闭体系； (D) 绝热体系。
2. 系统有 2molNH₃ 生成时，反应进度 $\xi = 1$ 的反应方程式为（ ）
(A) $1/4\text{N}_2(\text{g}) + 3/4\text{H}_2(\text{g}) = 1/2\text{NH}_3(\text{g})$ ； (B) $1/2\text{N}_2(\text{g}) + 3/2\text{H}_2(\text{g}) = \text{NH}_3(\text{g})$ ；
(C) $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) = 2\text{NH}_3(\text{g})$ ； (D) $3/2\text{N}_2(\text{g}) + 9/2\text{H}_2(\text{g}) = 3\text{NH}_3(\text{g})$ 。
3. 下列哪个过程的 $dT \neq 0$, $dH = 0$? （ ）
(A) 理想气体等压过程； (B) 实际气体等压过程；
(C) 理想气体等容过程； (D) 实际气体节流膨胀过程。
4. 当理想气体从 298K, $2 \times 10^5 \text{Pa}$ 经历 (1) 绝热可逆膨胀和 (2) 等温可逆膨胀到 $1 \times 10^5 \text{Pa}$ 时，则关系正确的是（ ）
(A) $\Delta H_1 < \Delta H_2$ $\Rightarrow W_1 > W_2$ ； (B) $\Delta H_1 > \Delta H_2$ $\Rightarrow W_1 < W_2$ ；
(C) $\Delta H_1 < \Delta H_2$ $\Rightarrow W_1 < W_2$ ； (D) $\Delta H_1 > \Delta H_2$ $\Rightarrow W_1 > W_2$ 。
5. I 为可逆循环过程，II 为不可逆循环过程，两过程的熵变关系为（ ）
(A) $\Delta S(\text{I}) = \Delta S(\text{II}) > 0$ ； (B) $\Delta S(\text{I}) = \Delta S(\text{II}) = 0$ ；
(C) $\Delta S(\text{I}) = \Delta S(\text{II}) < 0$ ； (D) $\Delta S(\text{I}) \neq \Delta S(\text{II})$ 。
6. 1mol 单原子理想气体在 TK 时经一等温可逆膨胀过程，则对于体系（ ）
(A) $\Delta S = 0$ 、 $\Delta H = 0$ ； (B) $\Delta S > 0$ 、 $\Delta H = 0$ ；
(C) $\Delta S < 0$ 、 $\Delta H > 0$ ； (D) $\Delta S > 0$ 、 $\Delta H > 0$ 。
7. 1mol 理想气体从 300K, $1 \times 10^6 \text{Pa}$ 绝热向真空膨胀至 $1 \times 10^5 \text{Pa}$ ，则该过程（ ）
(A) $\Delta S > 0$ 、 $\Delta G > \Delta A$ ； (B) $\Delta S < 0$ 、 $\Delta G < \Delta A$ ；
(C) $\Delta S = 0$ 、 $\Delta G = \Delta A$ ； (D) $\Delta A < 0$ 、 $\Delta G = \Delta A$ 。
8. 373K, $1 \times 10^5 \text{Pa}$ 下，有 1mol H₂O (l) 与 373K 的大热源相接触，并使其向真空器皿中蒸发变为 373K, $1 \times 10^5 \text{Pa}$ 的 H₂O (g)，可以用来判断该过程方向的是（ ）
(A) ΔG ； (B) ΔS (体)； (C) Q/T ； (D) ΔS (总)。
9. 下列哪个是化学势（ ）
(A) $(\partial U / \partial n_i)_{T,p,n_j}$ (B) $(\partial H / \partial n_i)_{T,p,n_j}$
(C) $(\partial A / \partial n_i)_{T,p,n_j}$ (D) $(\partial G / \partial n_i)_{T,p,n_j}$
10. 已知水的各种状态为
(1) 273. 2K, 101. 3kPa, H₂O (l) (2) 273. 2K, 202. 6kPa, H₂O (l)
(3) 373. 2K, 202. 6kPa, H₂O (g) (4) 373. 2K, 101. 3kPa, H₂O (g)
(5) 273. 2K, 101. 3kPa, H₂O (s) (6) 373. 2K, 101. 3kPa, H₂O (l),

- 下列关系中正确的是（ ）
(A) $\mu_1 = \mu_2$ ； (B) $\mu_1 = \mu_5$ ； (C) $\mu_2 = \mu_3$ ； (D) $\mu_3 = \mu_6$ 。
11. 在定温定压下，二组分混合形成理想溶液，下列哪个函数的变化值正确（ ）
(A) $\Delta S = 0$ ； (B) $\Delta H = 0$ ； (C) $\Delta G = 0$ ； (D) $\Delta A = 0$ 。
12. 在 298K 时 $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) = 2\text{NO}_2(\text{g})$ 的 $K^\ominus = 0.142$ ，当 $p(\text{N}_2\text{O}_4) = 101.325 \text{kPa}$ ， $p(\text{NO}_2) = 10.133 \text{kPa}$ 时，判断反应的方向为（ ）
(A) $Q_a < K^\ominus$ ，自发； (B) $Q_a > K^\ominus$ ，非自发；
(C) $Q_a = K^\ominus$ ，平衡； (D) $Q_a < K^\ominus$ ，非自发。
13. 环己烷和甲基环戊烷异构化反应： $\text{C}_6\text{H}_{12}(\text{l}) \rightarrow \text{C}_5\text{H}_9\text{CH}_3(\text{l})$ 平衡常数与温度有如下关系： $\ln K^\ominus = 4.814 - 2509/T$ ，试指出该反应的特征为（ ）
(A) 放热反应； (B) 吸热反应；
(C) 无法判断； (D) 体积缩小的反应。
14. 若 A、B 二组分形成三种稳定化合物，则当 A-B 的溶液冷却时，最多可同时析出（ ）
(A) 一个固相； (B) 二个固相； (C) 三个固相； (D) 四个固相。
15. 已知 p^\ominus 下，乙醇水溶液的最低恒沸点为 78. 13℃，乙醇质量百分含量为 95. 57%，现用 10% 的乙醇水溶液进行分馏，能够得到（ ）
(A) 纯水和纯乙醇 (B) 纯水和恒沸混合物
(C) 纯乙醇和恒沸混合物 (D) 恒沸混合物和浓度小于 99. 5% 的乙醇

四、相图分析（10 分）

下图为形成简单低共熔混合物的二元相图

1 当组成为 x 的物系，冷却到 t_i ℃时，析出何物？此时固、液两相重量之比为多少？



2 据图填下表：

区域	相态	相数	自由度
I			
II			
III			
IV			

五、计算题（40 分）

1. 在 27℃下，将 1mol 某理想气体做恒温可逆膨胀，从 $2 \times 10^5 \text{Pa}$ 膨胀到 10^5Pa 。试计算此过程的 Q ， W ， ΔU ， ΔH ， ΔS ， ΔA 和 ΔG 。如果膨胀了的气体恒定外压 $2 \times 10^5 \text{Pa}$ 做定温压缩到原来状态，问此压缩过程的 Q ， W ， ΔU ， ΔH ， ΔS ， ΔA ， ΔG 。（15 分）

2. 已知 298K 时反应 $\text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{NH}_3(\text{g}) = \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{CO}(\text{NH}_3)_2(\text{s})$ 的 $K^\theta = 0.472$ ，在 500K 时， $K^\theta = 2.30 \times 10^{-7}$ 。设 $\Delta_r H_m^\theta$ 不随温度而变，则该反应在 298K 时 $\Delta_r S_m^\theta$ 为多少？（10 分）

3. 已知液体苯的正常凝固点是 5℃，该温度下 $\Delta H_{m, \text{融化}}^\theta = 9940 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，液体苯与固体苯的平均恒压摩尔热容分别为 127 和 $123 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。试求 -5℃时，1mol 过冷液体苯凝固时的 ΔS ，并与热温商相比较，判断该过程是否可逆。（15 分）

物理化学热力学部分复习题三

答案及评分标准

一、选择题(每小题 2 分，共 30 分)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
A	C	D	C	B	B	D	D	D	B	B	A	B	B	B

二、简答题(每小题 5 分，共 10 分)

1. $\because \mu_i(l) = \mu_i(g) = \mu_i^\ominus(T) + RT \ln(P_i/P^\ominus)$
若是理想溶液 $P_i = P_i^* X_i$
 \therefore 理想溶液的化学势 $\mu_i(l) = \mu_i^\ominus(T) + RT \ln(P_i^* X_i/P^\ominus)$
 $= \mu_i^\ominus(T) + RT \ln(P_i^*/P^\ominus) + RT \ln X_i$
 $= \mu_i^\ominus(T, P) + RT \ln X_i$
 $\mu_i^\ominus(T, P)$ 是理想溶液的标准态化学势 (取 $X_i=1$ 的状态作为标准态)，它不仅与温度有关，而且与压力有关。
2. 这一结论不对。(1) 温度不变，所以 $\Delta U=0$ ，这只适用于理想气体简单状态变化，不适用于相变过程。(2) $Q_p = \int c_p dT = 0$ 也不适用于相变过程。在可逆相变过程中， $Q_p = \Delta_{\text{vap}} H_m$
 $\Delta U = \Delta_{\text{vap}} H_m - RT$ 。

三、推证题 (10 分)

- 证明： $\because dH = TdS + Vdp$
- $$\therefore \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T + V \quad (3 \text{ 分})$$
- 又 $\because \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (2 \text{ 分})$
- $$\therefore \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (1 \text{ 分})$$
- 理想气体 $pV = nRT$
- $$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{nR}{p} \quad (2 \text{ 分})$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = \frac{nRT}{p} - T \frac{nR}{p} = 0 \quad (2 \text{ 分})$$

\therefore 理想气体的 H 只是温度的函数。

四、相图分析 (10 分)

1. 当组成为 x 的物系，冷却到 $t^\circ\text{C}$ 时，析出纯 B 固体。
此时固相重量：液相重量 = ob : oa (3 分)
- 2.

区域	相态	相数	自由度
I	l	1	2
II	l+A (s)	2	1
III	l+B (s)	2	1
IV	A(s)+B(s)	2	1

(7 分)

五、计算题 (40 分)

1. (15 分)
- 解：(1) 理想气体 $dT = 0 \quad \therefore \Delta U = \Delta H = 0$ (1 分)
- $$\ominus \Delta U = Q - W = 0$$
- $$\therefore Q = W = nRT \ln \frac{p_1}{p_2} = 1728.8(J) \quad (2 \text{ 分})$$
- $$\Delta S = nR \ln \frac{p_1}{p_2} = 5.94(J \cdot K^{-1}) \quad (2 \text{ 分})$$
- $$\Delta A = -nRT \ln \frac{p_1}{p_2} = -1728.8(J) \quad (2 \text{ 分})$$
- $$\Delta G = -nRT \ln \frac{p_1}{p_2} = -1728.8(J) \quad (2 \text{ 分})$$
- (2) 理想气体 $dT = 0 \quad \therefore \Delta U = \Delta H = 0$ (1 分)
- $$\ominus \Delta U = Q - W = 0$$
- $$\therefore Q = W = p_e(V_1 - V_2) = nRT p_e \left(\frac{1}{p_2} - \frac{1}{p_1} \right) = -2494.2(J) \quad (2 \text{ 分})$$

⊖ S, A, G 均为状态函数

∴ $\Delta S, \Delta A, \Delta G$ 与过程 (1) 数值相同, 符号相反

$$\Delta S = -5.94(J \cdot K^{-1})$$

$$\Delta A = 1728.8(J)$$

$$\Delta G = 1728.8(J)$$

(3 分)

2. (10 分)

解: $\left(\frac{\partial \ln K^\theta}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta_r H_m^\theta}{RT^2}$

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

$$\Delta_r H_m^\theta = -89131.27(J \cdot mol^{-1})$$

(5 分)

$$\Delta_r G_m^\theta = -RT \ln K^\theta = 1880.10(J \cdot mol^{-1})$$

(2 分)

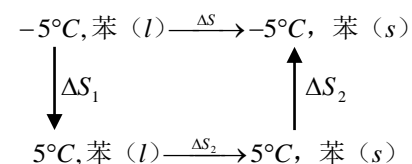
$$\Delta_r G_m^\theta = \Delta_r H_m^\theta - T\Delta_r S_m^\theta$$

$$\Delta_r S_m^\theta = -305.34(J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1})$$

(3 分)

3. (15 分)

解:



(2 分)

$$\Delta S_1 = nC_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1} = 4.65(J \cdot K^{-1})$$

(2 分)

$$\Delta S_2 = -\frac{\Delta H}{T} = -35.76(J \cdot K^{-1})$$

(2 分)

$$\Delta S_3 = nC_{p,m} \ln \frac{T_1}{T_2} = -4.51(J \cdot K^{-1})$$

(2 分)

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = -35.62(J \cdot K^{-1})$$

(1 分)

$$\Delta C_p = -4(J \cdot K^{-1})$$

(1 分)

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 - 4(T_2 - T_1) = -9909(J)$$

(2 分)

$$\frac{Q}{T} = \frac{\Delta H}{T} = -36.94(J \cdot K^{-1})$$

(2 分)

$$\Delta S > \frac{Q}{T} \quad \text{过程为}$$