

物理化学B习题课

杨皓周

2019.12.23

判断题

在一定温度范围内，某化学反应的 $\Delta_r H_m^\theta$ 不随反应温度的变化而变化，那么该反应的 $\Delta_r S_m^\theta$ 也同样不随反应温度的变化而变化。

说法正确。

理由：由 $\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_p = \Delta C_p$ 可知 $\Delta C_p = 0$ ，再根据 $\left(\frac{\partial \Delta S}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta C_p}{T}$ 得到 $\Delta S = 0$

需要将文字说明转化成对应的公式。

蒸汽压降低是依数性的一个体现，即在一定温度下，若某溶质在溶剂中能够形成理想稀薄溶液，那么该溶液的蒸汽压较纯溶剂的蒸汽压会有所降低。

说法错误。

理由：溶质需要是非挥发性物质。

容易忽略限定条件。

计算题

人体的正常温度为310 K，在此温度下将0.1 mol的葡萄糖从尿液转到血液中，人体肾脏至少需做功1.1869 kJ。求解葡萄糖在血液中的浓度是在尿液中浓度的多少倍。

等温等压下，体系 ΔG 的变化值等于外界对体系做的最小功， $\Delta G = W' = 1.1869 \text{ kJ}$

(1分)

体系 ΔG 的变化是由0.1mol的葡萄糖离开尿液，转移到血液中引起，因此 $\Delta G = n\mu_{\text{葡}}(\text{血液}) - n\mu_{\text{葡}}(\text{尿液}) = n[\mu_{\text{葡}}^{\ominus}(\text{血液}, T) + RT\ln(c_{\text{血}}/c^{\ominus})] - n[\mu_{\text{葡}}^{\ominus}(\text{尿液}, T) + RT\ln(c_{\text{尿}}/c^{\ominus})] = nRT\ln(c_{\text{血}}/c_{\text{尿}})$ (3分)

解得 $(c_{\text{血}}/c_{\text{尿}}) = 100$ ，即葡萄糖在血液中是在尿液中浓度的100倍 (1分)

(未写出化学势的表达式，直接写 $\Delta G = nRT \ln(x_{\text{血}}/x_{\text{尿}})$ 扣一分)

期末考试范围

- 相平衡
- 化学平衡
- 电化学
- 表界面化学
- 化学动力学

相平衡

➤ 相律： $f = C - P + 2$

- 组分数C的确定：

1. 独立化学平衡： e.g. 无机盐-水二组分体系
2. 浓度限制条件： e.g. 氯化铵和碳酸钙的分解

- 碳酸钠和水可以形成 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 三种水合物, 在 p^\ominus 下可与碳酸钠的水溶液平衡共存的含水盐最多为 (C)种。

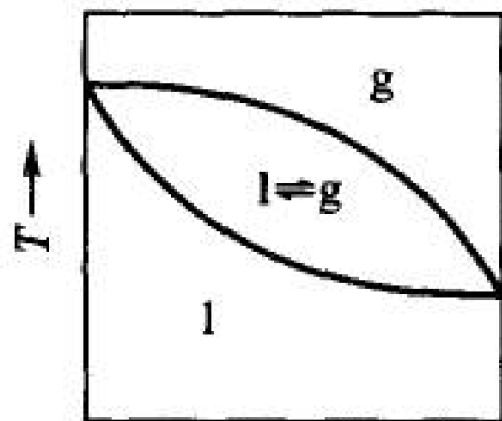
(A) 0 (B) 1 (C) 2 (D) 3

- FeCl_3 可与水生成 $\text{FeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{FeCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 四种水合物, 在 p^\ominus 下可与 FeCl_3 的水溶液平衡共存的含水盐最多为 (C)种

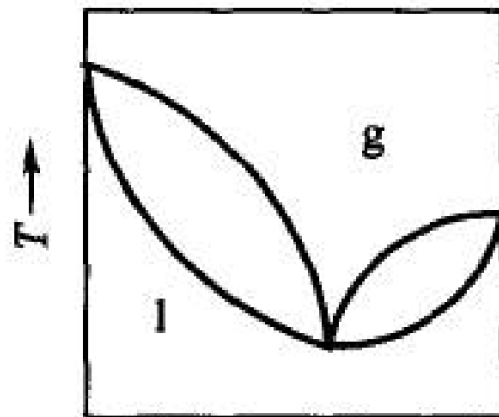
(A) 0 (B) 1 © 2 (D) 3

- 二组分系统, $C=2$
- 恒压下 $f^* = C - P + 1 = 3 - P$

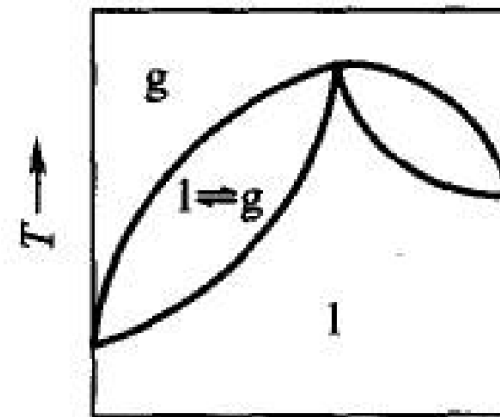
气-液相图



(a)



(b)



(c)

杠杆规则的应用

- A(l)和B(l)形成理想溶液。纯A(l)和纯B(l)的正常沸点分别为393 K和358 K。组成为 $x_B = 0.3$ 的溶液在373 K时沸腾且气相组成为 $y_B = 0.8$ 。在373 K, p^\ominus 下将10 mol B气体缓慢通入10 mol A液体中, 则达到平衡时气相物质的量为
(8) mol。

相平衡

- 二组分固液平衡相图的分析

相图中组分的表示方法：

液相用“l”，固相用“Ca(s)”“Ca(s)+Al(s)”，固溶体用 α ， β 或者s1，s2表示。

区别固溶体与固体混合物：

固溶体为一相，固体混合物为多少种固体就有多少相。

固-固部分互溶（固溶体）

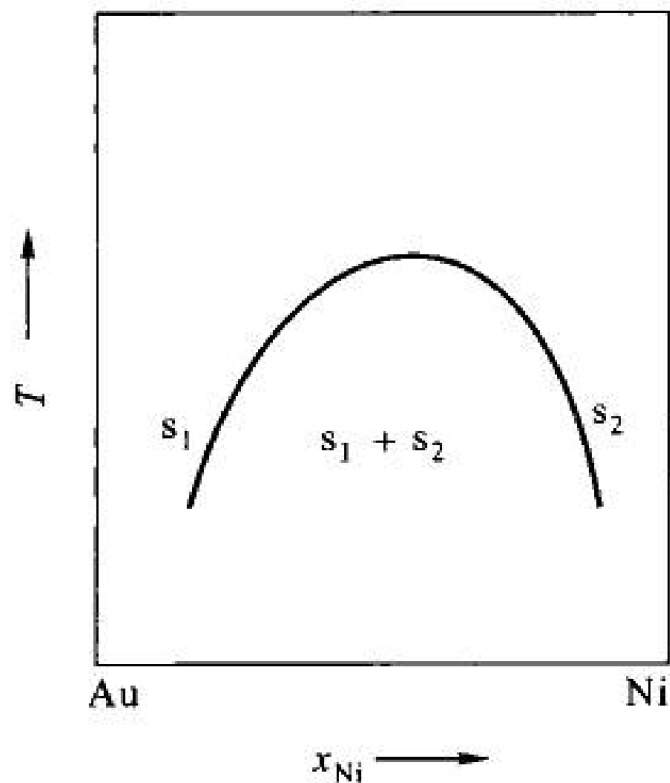


图 5.5.5 Au-Ni 相图

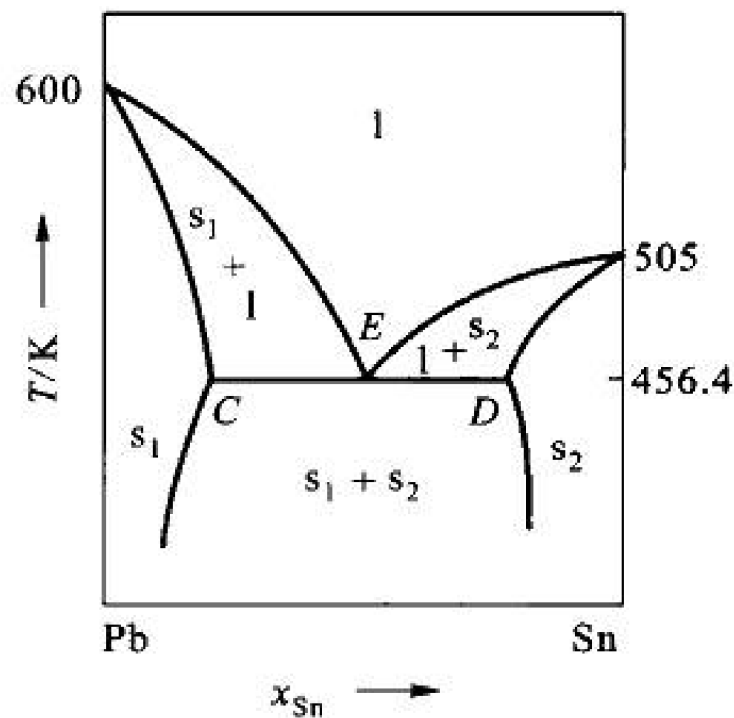


图 5.5.6 Pb-Sn 相图

固-固完全不互溶

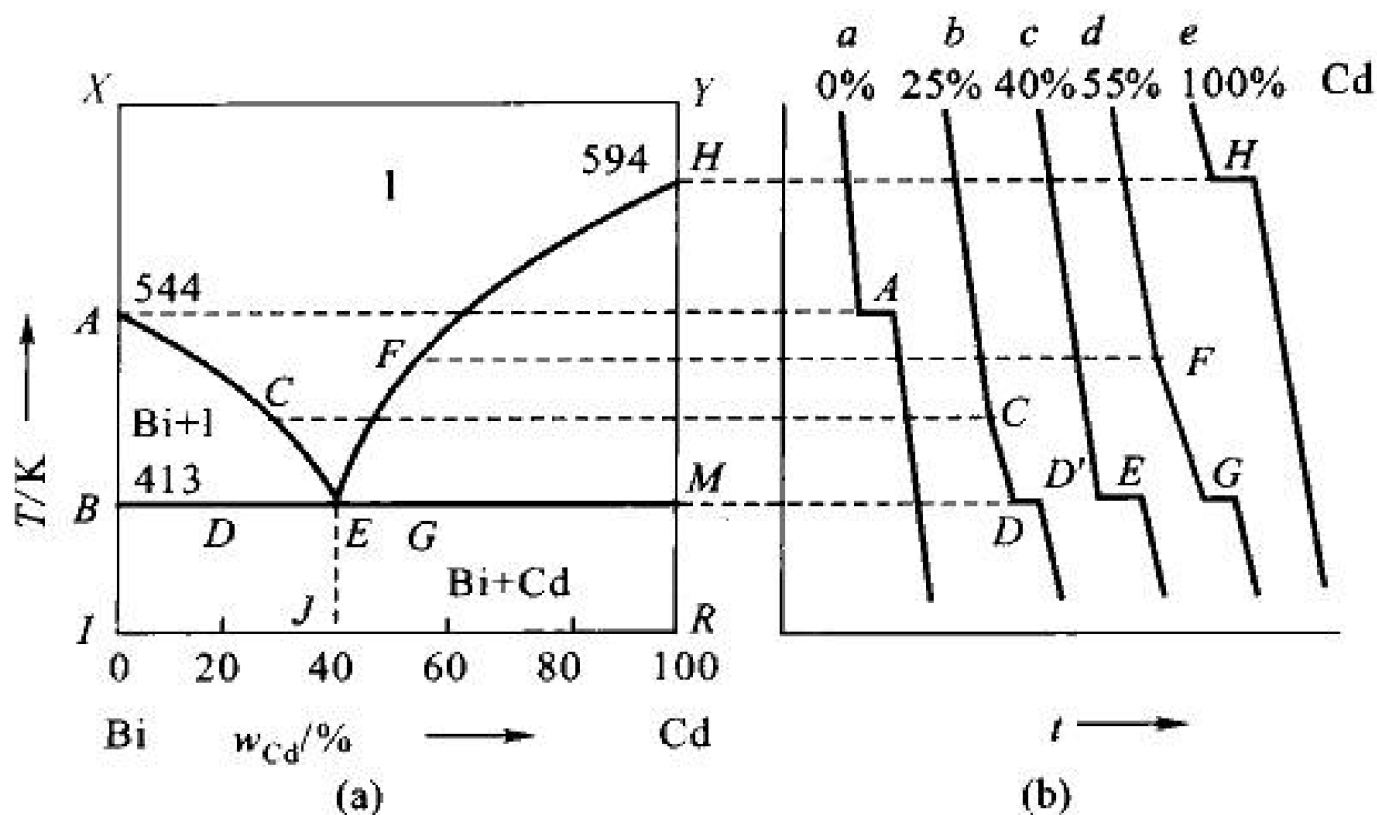


图 5.5.1 Bi-Cd 固液相图及步冷曲线

复杂相图

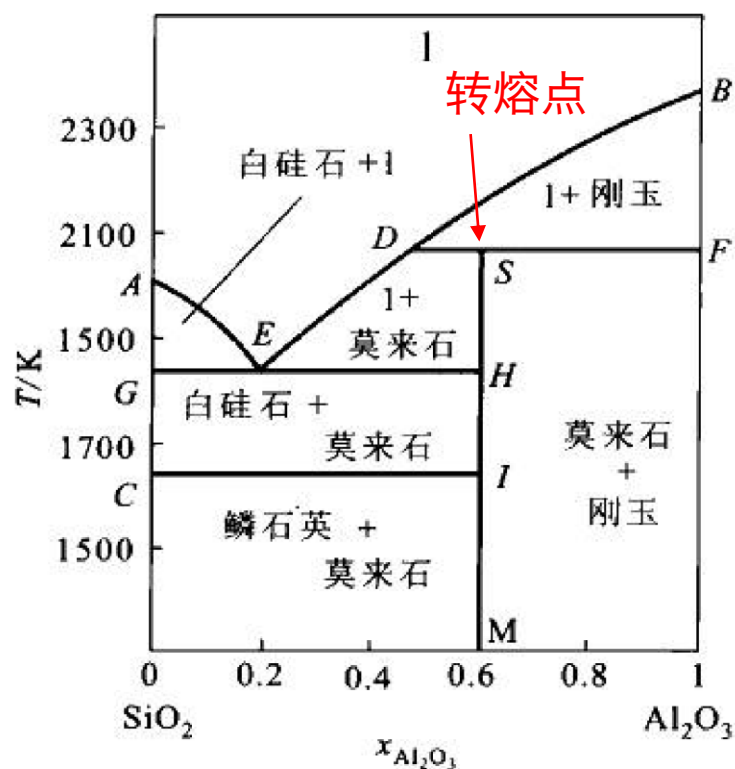


图 5.5.2 SiO_2 - Al_2O_3 相图
(M 代表 $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)

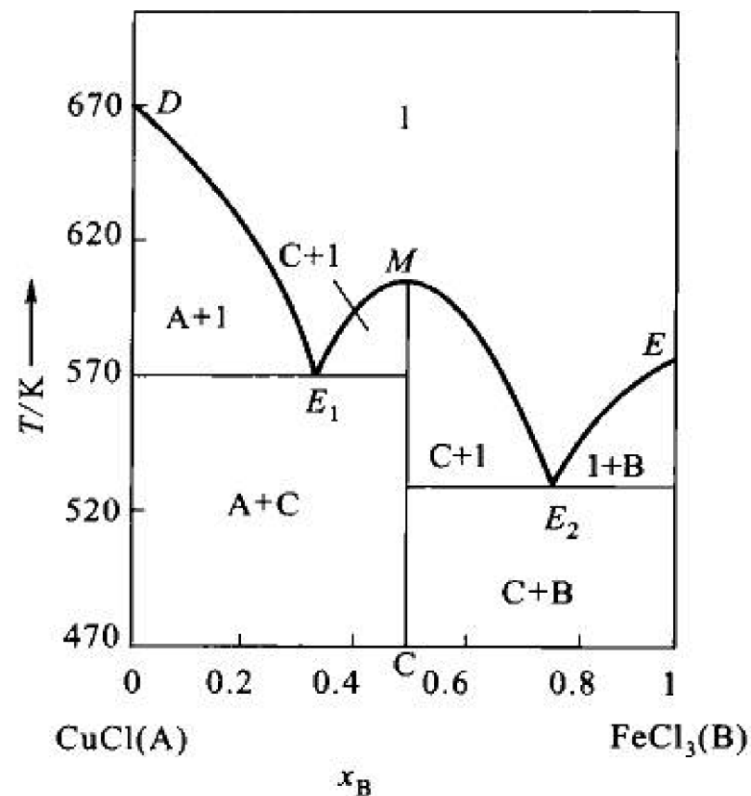
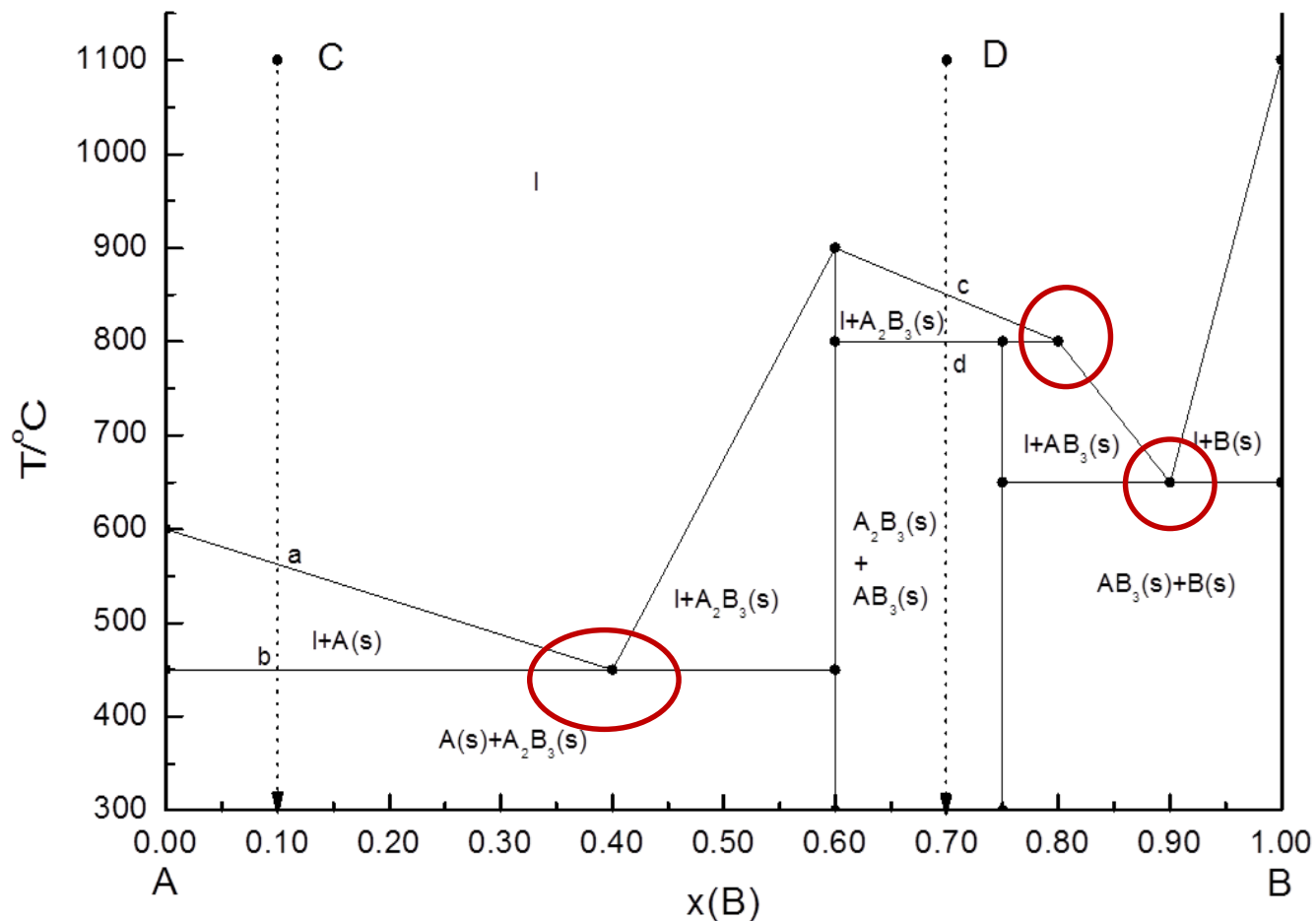


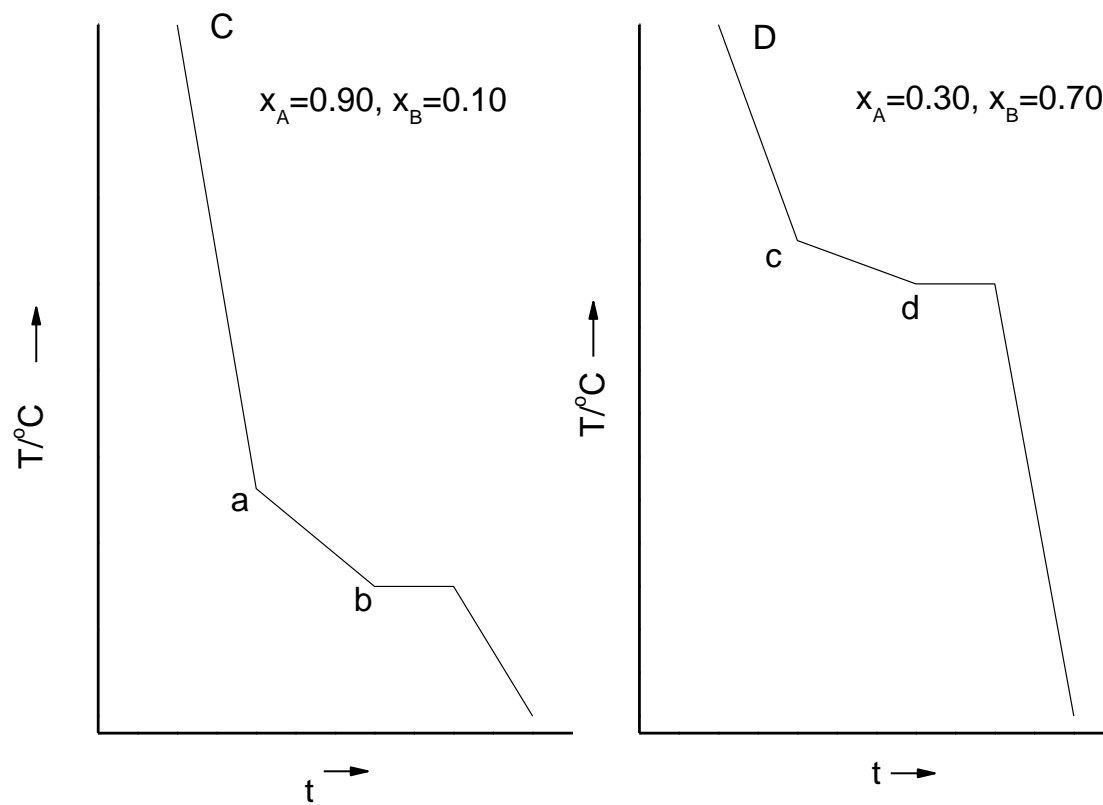
图 5.5.3 CuCl - FeCl_3 相图
(C 代表 $\text{CuCl} \cdot \text{FeCl}_3$)

第四章 习题17



- 固相完全不互溶
- A熔点600 $^{\circ}\text{C}$ ，B熔点1100 $^{\circ}\text{C}$
- A_2B_3 熔点900 $^{\circ}\text{C}$ 与A形成低共熔点为450 $^{\circ}\text{C}$
- AB_3 与B形成低共熔点为650 $^{\circ}\text{C}$
- AB_3 在800 $^{\circ}\text{C}$ 分解成化合物 A_2B_3 和溶液

(2) 两点溶液冷却的过程如下图所示：

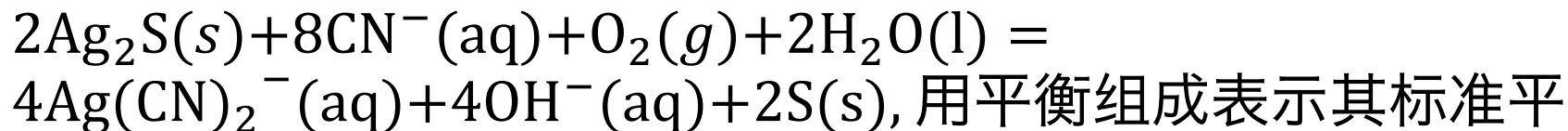


化学平衡

- 平衡常数的意义
- 平衡常数表达式
- Le Chatelier原理

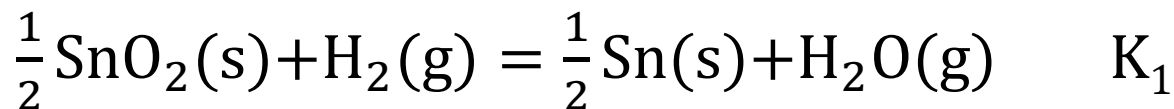
平衡常数的表示

- 从硫化物矿中提取银的主要反应之一是：



$$\text{衡常数 } K^\ominus = \left(\frac{a^4_{\text{Ag}(\text{CN})_2^-} a^4_{\text{OH}^-}}{a^8_{\text{CN}^-} (p_{\text{O}_2} / p^\ominus)} \right)。$$

- 已知下列反应的平衡常数：



则反应 $\frac{1}{2}\text{SnO}_2(\text{s}) + \text{CO}(\text{g}) = \frac{1}{2}\text{Sn}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ 的平衡常数为 (C)

- (A) $K_1 + K_2$ (B) $K_1 - K_2$ (C) $K_1 \times K_2$ (D) K_1 / K_2

第五章 思考题5

反应 $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{C}(\text{s}) = \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$ 在 400°C 达到平衡, 已知 $\Delta_r H_m^\ominus = 133.5 \text{ kJ/mol}$, 问在下列条件变化时对平衡有何影响?

- (1) 增加压力;
- (2) 升高温度;
- (3) 增加 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 分压;
- (4) 压力不变, 加入 $\text{H}_2(\text{g})$;
- (5) 等温等压下加入 $\text{N}_2(\text{g})$;

解: 该反应为一个气体分子数目增加的吸热反应, 根据勒夏忒列原理判断即可。

- (1) 增加压力, 平衡向左移动;
- (2) 升高温度, 平衡向右移动;
- (3) 增加 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 分压, 平衡向右移动;
- (4) 压力不变, 加入 $\text{H}_2(\text{g})$, 平衡向左移动;
- (5) 等温等压下加入 $\text{N}_2(\text{g})$, 相当于增加体积, 降低了反应物和产物的分压, 平衡向右移动。

第五章 思考题7

判断说法是否正确：

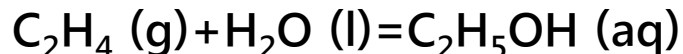
- (1) 在一定温度、压力下，某反应的 $\Delta_r G_m > 0$ ，故需寻找合适的催化剂使反应能够正向进行。
- (2) 某反应的 $\Delta_r G_m^\ominus < 0$ ，所以该反应一定能正向进行。
- (3) 对于任何气相反应 $0 = \sum \nu_B$ ，增加反应系统压力， k^\ominus 不变化
- (4) 平衡常数值变了，平衡一定会移动；反之，平衡移动了，平衡常数值一定改变。

解：

- (1) 催化剂只能改变反应速度，不能改变反应方向。（错），
- (2) 判断反应方向的判据是 $\Delta_r G_m$ 不是 $\Delta_r G_m^\ominus$ ，但当 $\Delta_r G_m^\ominus \ll 0$ 时，可以大致判断。（不一定）
- (3) 当选定标准态后， k^\ominus 仅是温度的函数。 $k^\ominus = \exp\left\{-\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{RT}\right\}$ （对）
- (4) 错。平衡的移动主要看 k^\ominus 和 J 的关系。前半句正确，后半句错。（不一定）

第五章 习题9

在催化剂的作用下，将乙烯通过水柱生成乙醇水溶液，反应如下：



已知298K的纯乙醇液体的饱和蒸汽压为7.599kPa，而乙醇的标准态溶液（ $b=1\text{mol/kg}$ ）的饱和蒸汽压为533.3Pa，求此反应的标准平衡常数。

解：

题目解析：

对于反应 $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{aq})$

- (1) 本题目中为了求反应的标准平衡常数，需要先求得反应的标准吉布斯自由能变；
- (2) 可以查表得到 C_2H_4 和 H_2O 的标准吉布斯自由能；
- (3) 查表得到乙醇的标准吉布斯自由能是纯乙醇液体的，因此需要通过化学势计算乙醇的溶液的标准吉布斯自由能。

具体步骤如下：

查表得：

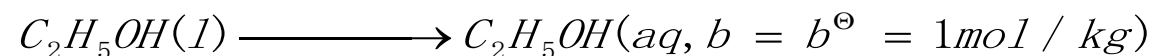
$$\Delta_f G_m^\ominus(C_2H_4, g) = 68.12 \text{ kJ/mol}; \Delta_f G_m^\ominus(H_2O, l) = -237.18 \text{ kJ/mol};$$

$$\Delta_f G_m^\ominus(C_2H_5OH, l) = -174.9 \text{ kJ/mol}$$

,

需计算得 $\Delta_f G_m^\ominus(C_2H_5OH, aq)$

设计过程：



所以

$$\Delta_f G_m^\ominus(C_2H_5OH, aq) = RT \ln \frac{p}{p^*} = RT \ln \frac{533.3}{7599} = -6.582 \text{ kJ/mol}$$

所以，对于反应 $C_2H_4(g) + H_2O(l) \rightarrow C_2H_5OH(aq)$ ：

$$\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus = \sum_B \nu_B \cdot \Delta_f G_m^\ominus = -12.44 \text{ kJ/mol}$$

$$K^\ominus = e^{\frac{12440}{8.314 \times 298}} = 151.6$$

第五章 习题18 van't Hoff方程

反应 $\text{NiO(s)} + \text{CO(g)} = \text{Ni(s)} + \text{CO}_2\text{(g)}$ 在不同的温度下的标准平衡常数 K 数据如下：

T/K	936	1027	1125
$K/10^3$	4.54	2.53	1.58

- (1) 计算该反应在1000K的 $\Delta_r G_m^\ominus, \Delta_r H_m^\ominus, \Delta_r S_m^\ominus$
(2) 判断该反应的 $\Delta_r C_{p,m}$

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

前两组数据算出来 $\Delta H = -50.6 \text{ kJ} / \text{mol}$

后两组数据算出来 $\Delta H = -46.9 \text{ kJ} / \text{mol}$

$$\Delta_r H_m^\ominus = \int \Delta_r C_{p,m} dT + I$$

$$\ln K^\ominus = \int \frac{\int \Delta_r C_{p,m} dT + I}{RT^2} dT + I'$$

$$\Delta_r H_m^\ominus(T) = \int_{936}^T \Delta_r C_{p,m} dT + I = \Delta_r C_{p,m} \times (T - 936) + \Delta_r H_m^\ominus(936)$$

$$\ln K^\ominus(T) = \int_{936}^T \frac{\Delta_r C_{p,m} \times (T - 936) + \Delta_r H_m^\ominus(936)}{RT^2} dT + \ln K^\ominus(936)$$

$$\Delta_r H_m^\ominus(936) = -52.22 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_r C_{p,m} = 17.75 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$$

电化学

➤ 电解质溶液理论

- 离子活度，电导率，摩尔电导率

➤ 可逆电池热力学

- 电池/电极反应，电动势的计算，Nernst方程

强电解质溶液

- 298 K下电解质HCl、NaAc、NaCl的极限摩尔电导率分别为 $\Lambda_m^\infty(\text{HCl})$ 、 $\Lambda_m^\infty(\text{NaAc})$ 、 $\Lambda_m^\infty(\text{NaCl})$ ，则 $\Lambda_m^\infty(\text{HAc}) = (\Lambda_m^\infty(\text{HCl}) + \Lambda_m^\infty(\text{NaAc}) - \Lambda_m^\infty(\text{NaCl}))$ 。
- 一定温度下，强电解质稀溶液中某种离子的活度只与其自身浓度有关。
(×)
- 298 K下 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的标准电离常数 $K^\theta = 1.8 \times 10^{-5}$ ， NH_4^+ 的极限摩尔电导率为 $7.34 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ， OH^- 的极限摩尔电导率为 $1.98 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ，则此时0.05 mol/L的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶液的摩尔电导率为 (B) $\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。(类似于课后习题4)
(A) 4.89×10^{-7} (B) 5.1×10^{-4} (C) 2.71×10^{-2} (D) 7.37×10^{-6}

$$K^\theta = \frac{\alpha^2 c / c^\theta}{(1 - \alpha)}$$

第六章 思考题5

试为反应 $\text{Cd} + \text{I}_2 \rightarrow \text{Cd}^{2+} + 2\text{I}^-$ 设计电池，并求298K时该电池的 E^\ominus 和电池反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 和 K^\ominus 。若电池反应写成 $0.5\text{Cd} + 0.5\text{I}_2 \rightarrow 0.5\text{Cd}^{2+} + \text{I}^-$ ，则上述三项有无变化？

正极： I_2 ，无法做电极，需要惰性电极

负极： Cd ，可以做电极

故电池可设计为 $\text{Cd}|\text{Cd}^{2+}||\text{I}^-, \text{I}_2|\text{Pt}$

$$\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus = -ZFE^\ominus$$

$$\Delta_r G_{m,1}^\ominus = 2\Delta_r G_{m,2}^\ominus, \quad Z_1 = 2Z_2$$
$$\rightarrow E_1^\ominus = E_2^\ominus$$

第六章 思考题7

已知电池 $\text{TI}|\text{TiCl(s)}|\text{NaCl(aq)}|\text{AgCl(s)}|\text{Ag}$ 的电动势温度系数为

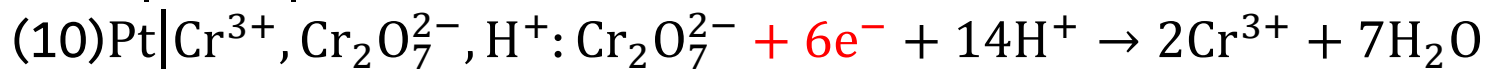
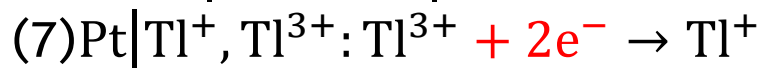
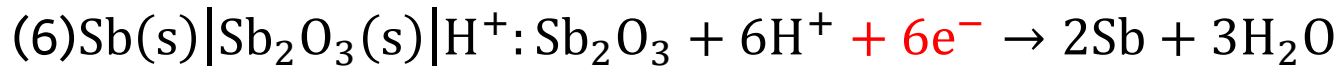
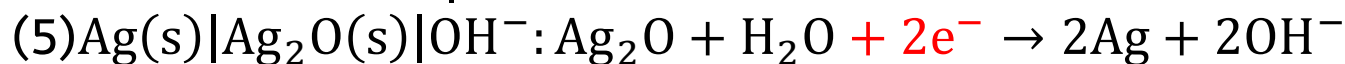
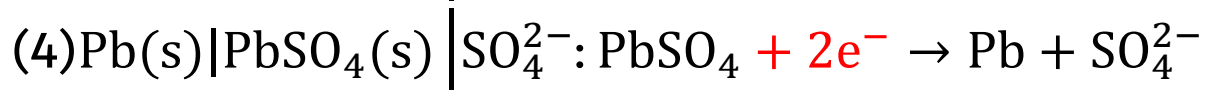
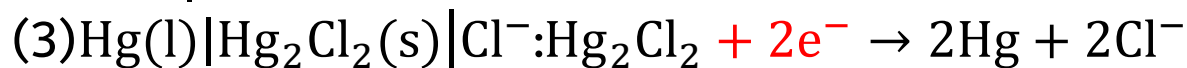
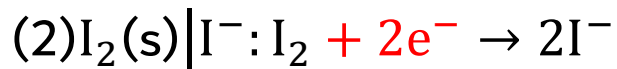
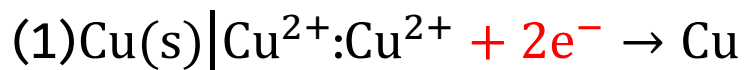
$$(\partial E / \partial T)_p = -4.7 \times 10^{-3} \text{ V} \cdot \text{K}^{-1}$$

且 $E(298\text{K}) = 0.779 \text{ V}$

- (1) 温度升高，电池反应的平衡常数将如何变化
- (2) 阳极改用 TI-Hg （汞齐），则电池反应平衡常数随温度升高怎样变化

当改变阳极为 TI-Hg （汞齐）时，实际上相当于纯 TI 变成 TI 在汞中的溶液，则实际阳极反应电势为 $\varphi = \varphi^\ominus - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{TI}}$ ，总电池电动势 $E = E^\ominus + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{TI}}$ ，由于 a_{TI} 小于1，则温度系数 $\frac{R}{F} \ln a_{\text{TI}}$ 仍为负，导致此时平衡常数继续随温度增加而减小

给定半电池写电极反应要写还原反应



第六章 习题14

- 电池 $\text{Pb-Hg}(x=0.0165)|\text{Pb}(\text{NO}_3)_2|\text{Pb-Hg}(x'=0.000625)$ ，假定上述铅汞齐可视为理想固体化合物
- 3. 在和(2)相同的条件下使电池短路放电，求该过程的 $\Delta_r G_m$ ， $\Delta_r S_m$ ， $\Delta_r H_m$ 及热量；

由于始末态不变，故状态函数 $\Delta_r G_m$ ， $\Delta_r S_m$ ， $\Delta_r H_m$ 与(2)中相同
当电池短路时，非体积功 $W'=0$ ，此时该过程的热 $Q=\Delta_r H_m=0$
此时总体系（电池+短路电路）的热效应为0

- 已知电极反应(1) $\text{TI}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{TI}$ 的电极电势 $\varphi_1^\theta = -0.34 \text{ V}$,
 (2) $\text{TI}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{TI}$ 的电极电势 $\varphi_2^\theta = 0.72 \text{ V}$,
 则电极反应 $\text{TI}^{3+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{TI}^+$ 的电极电势 φ_3^θ 为 (1.25) V。
- 在一定温度下, 下列两个电池的 E_1^θ (=) E_2^θ , E_1 (>) E_2 。(填=, >或<) (类似于第六章思考题第8题)
 - (1) $\text{Pt} \mid \text{H}_2(p^\theta) \mid \text{HCl(aq)} \mid \text{H}_2(0.1p^\theta) \mid \text{Pt}$;
 - (2) $\text{Pt} \mid \text{H}_2(p^\theta) \mid \text{HCl(aq)} \mid \text{H}_2(0.2p^\theta) \mid \text{Pt}$

- 已知298 K时，电池 $\text{Pt(s)} \mid \text{H}_2(\text{g}, p^\theta) \mid \text{HBr(aq}, a=1) \mid \text{AgBr(s)} \mid \text{Ag(s)}$ 的电动势 $E = 0.0713 \text{ V}$ ，电动势的温度系数 $(\partial E / \partial T)_p = -5.0 \times 10^{-4} = -5.0 \times 10^{-4} \text{ V/K}$ 。
1. 写出电极反应和电池反应；
 2. 计算该电池可逆放电1 mol电子电量时的热效应和此过程的 ΔH ；
 3. 当上述电池的电解质溶液浓度 $b = 2.0 \text{ mol/kg}$ 时，测得电池的电动势为0.0815 V，求溶液中离子的平均活度系数 γ_{\pm} 。

(1) 阳极: $\frac{1}{2}\text{H}_2(g) \rightarrow \text{H}^+(aq) + e^-$ (1分)

阴极: $\text{AgBr}(s) + e^- \rightarrow \text{Ag}(s) + \text{Br}^-(aq)$ (1分)

电池反应: $\frac{1}{2}\text{H}_2(g) + \text{AgBr}(s) \rightarrow \text{HBr}(aq) + \text{Ag}(s)$ (2分)

(2)

$$\Delta_r G_m = -zFE = -96485 \times 0.0713 = -6.88 \text{ kJ/mol} \quad (1\text{分})$$

$$\Delta_r S_m = zF(\partial E / \partial T)_p = 96485 \times (-5.0 \times 10^{-4}) = -48.24 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \quad (1\text{分})$$

$$\Delta_r H_m = \Delta_r G_m + T\Delta_r S_m = -21.26 \text{ kJ/mol} \quad (1\text{分})$$

$$Q_r = T\Delta_r S_m = -14.38 \text{ kJ/mol} \quad (1\text{分})$$

$$\begin{aligned} (3) \quad E &= E^\theta - \frac{RT}{zF} \ln J = E^\theta - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a(\text{H}^+)a(\text{Br}^-)}{(p_{\text{H}_2}/p^\theta)^{1/2}} \\ &= E^\theta - \frac{RT}{zF} \ln(\gamma_\pm b_\pm / b^\theta)^2 \\ 0.0815 &= 0.0713 - \frac{2 \times 298 \times 8.314}{96485} \ln 2 \gamma_\pm \\ \gamma_\pm &= 0.410 \end{aligned}$$

表面物理化学

- 表面张力
- 弯曲液面的附加压力
- Kelvin公式
- Gibbs吸附等温式
- Langmuir吸附等温式

- 溶液表面溶质的吸附量为负时，溶液的表面张力随着溶质的浓度增加而降低。（ ）

错，根据Gibbs吸附等温式， $\Gamma = -\frac{c}{RT} \frac{d\gamma}{dc}$ ，当表面吸附为负值，发生负吸附，说明表面张力与溶质浓度成正比。

- 以下对表面现象描述正确的是（ **BD** ）

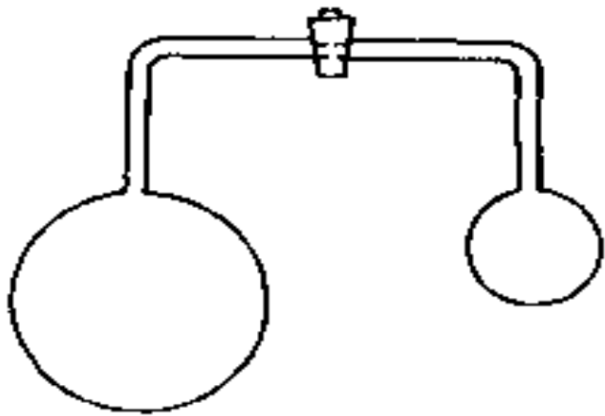
(A) 润湿过程只与固液界面的界面张力有关 (B) 细小的固体颗粒更容易融化与溶解

(C) 水中气泡内的压力小于水的压力 (D) 小液滴更容易挥发

天空中乌云密布，乌云中的水蒸气分压已经超过同温度下的水的饱和蒸汽压，却仍然不见有雨下来，这一物理化学现象叫什么？试简要分析上述现象产生的原因。如果这时在云层中播撒AgI可进行人工降雨，试分析其中蕴含的物理化学原理。

- 过饱和现象(1 分)
- 由于初生成的雨滴半径很小，附加压力很大，化学势高，因此蒸汽压远高于正常情况下水的饱和蒸汽压，导致新的液相凝聚不出来，产生有云无雨的天气现象。(2 分)
- 播撒AgI之后，AgI晶粒可以吸附大量小水滴，同时由于其颗粒变大，附加压力减小，因此可以降雨。(1 分)

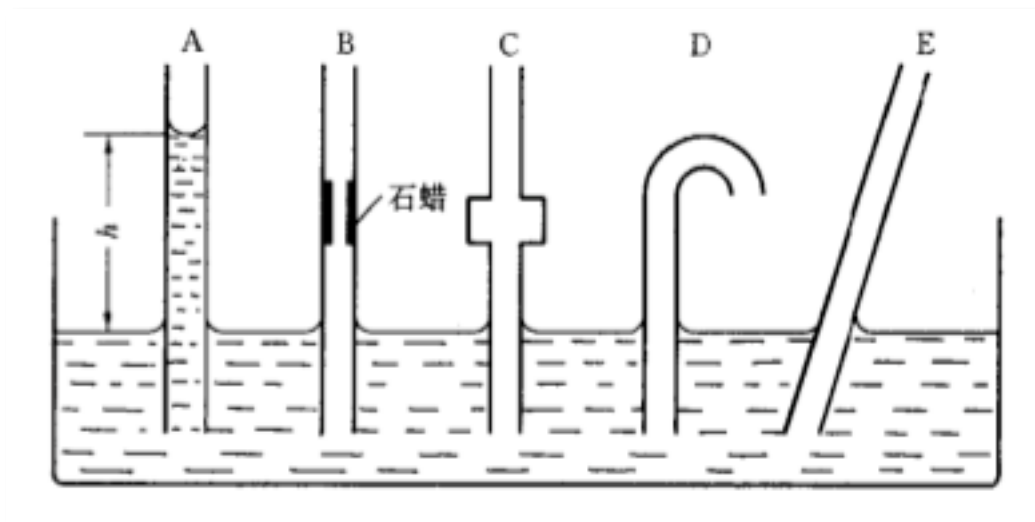
第七章 思考题2

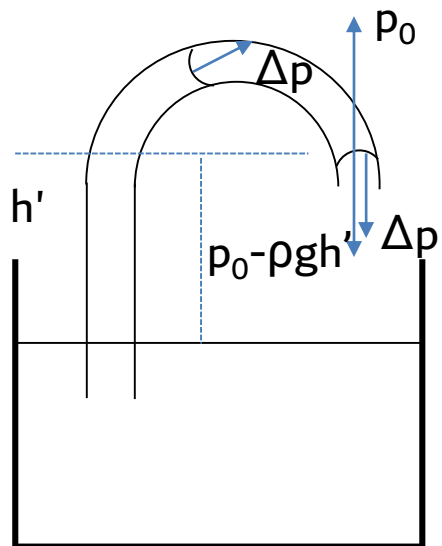


小泡收缩至曲率半径和大泡相等时，停止收缩，此时小泡为一个弧

第七章 思考题3

- 解： (1) B在石蜡部分底部形成曲率半径较大的凹液面；
C在增大部分底端形成曲率半径较大的凹液面；
D在毛细管端口形成上凹液面；
E在h高度处形成曲率半径与A相当的凹液面。
- (2) 水面缓慢下降，最后均在h高度处形成曲率半径与A相同的凹液面。





蒋萍萍，毛细现象的再思考，物理教师，2015,36(2), 50-52

化学动力学

- 各级反应的唯象规律
 - 零级反应 $\frac{dx}{dt} = k_0$
 - 半衰期 $t_{1/2} = \frac{a}{2k_0}$ （与反应物起始浓度成正比）
 - 一级反应 $\frac{dx}{dt} = k_1(a - x)$
 - 半衰期 $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1}$ （与反应物起始浓度无关）
 - 二级反应 $\frac{dx}{dt} = k_2(a - x)(b - x) = k_2(a - x)^2$
 - 半衰期 $t_{1/2} = \frac{1}{ak_2}$ （与反应物起始浓度成反比）
- 速率常数 k 的单位：浓度¹⁻ⁿ·时间⁻¹

确定反应级数

- 半衰期法：

1. $t_{1/2}$ 与初始浓度的关系

2. 测定不同反应物初始浓度-半衰期

$$\frac{t_{1/2,1}}{t_{1/2,2}} = \left(\frac{a_2}{a_1}\right)^{n-1}$$

- 孤立法：

两种反应物控制变量分别求各自级数

- 2. 某有机化合物A，在酸的催化下发生水解反应，在323 K，pH = 5的溶液中进行时其半衰期为69.3 min，在pH = 4的溶液中进行时其半衰期为6.93 min，且知在两个pH的各自条件下， $t_{1/2}$ 均与A的初始浓度无关，设反应的速率方程为

- $$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^\alpha [H^+]^\beta$$

- 试求：
- α ， β 的值；
- 在323 K时，反应速率常数 k 值；
- 在323 K时，在pH = 3的水溶液中，A水解80%所需的时间。

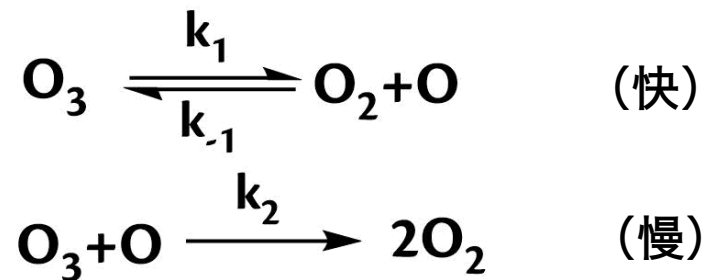
复合反应及机理

- 平行反应
- 对峙反应
- 连续反应
- 稳态假设
- 平衡态假设

- 对于1-1级平行反应，若反应从纯A开始，采取以下哪些措施能够改变产物B和C的比例？（ CD ）

- (A) 延长反应时间
- (B) 提高反应物A的初始浓度
- (C) 选择合适的催化剂
- (D) 改变反应温度

- 25°C有氧存在时，臭氧分解机理为：



试分别用平衡假设和稳态假设推导该分解反应的速率方程并加以讨论。

- 平衡假设

$$k_1[O_3] = k_{-1}[O][O_2] \quad (1 \text{ 分})$$

$$r = r_{\text{决速步}} = k_2[O][O_3] = \frac{k_1[O_3]}{k_{-1}[O_2]} k_2[O_3] = \frac{k_1 k_2 [O_3]^2}{k_{-1} [O_2]}$$

- 稳态近似

对[O]有: $k_1[O_3] - k_{-1}[O][O_2] - k_2[O][O_3] = 0$

$$[O] = \frac{k_1[O_3]}{k_{-1}[O_2] + k_2[O_3]}$$

第二步是决速步:

$$r = k_2[O][O_3] = \left(\frac{k_1 k_2 [O_3]^2}{k_{-1} [O_2] + k_2 [O_3]} \right) \quad (1 \text{ 分})$$

前期 $[O_2]$ 很少, $r = k_1[O_3]$, 对 O_3 为一级

后期 $[O_3]$ 很少, $r = \frac{k_1 k_2 [O_3]^2}{k_{-1} [O_2]}$, 对 O_3 为二级, 对 O_2 为负一级

第八章 习题15

已知等容气相反应： $A(g) \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} B(g)+C(g)$ 在298K时， $k_1=0.21/s$ ， $k_2=5 \times 10^{-9}/(Pa \cdot s)$ 。
当温度升高到310K时， k_1 和 k_2 的值均增加1倍，试求：

- (1) 298K时的标准平衡常数；
- (2) 正、逆反应的实验活化能；
- (3) 298K时反应的标准焓变；
- (4) 在298K时，反应自压力为 P^0 的纯A开始，当容器压力升高至 $1.5P^0$ 时所需要的时间。

解：(1) $K_p^\theta = \frac{k_1}{k_2 \times p^\theta} = \frac{0.21}{5 \times 10^{-9} \times 101325} = 4.1 \times 10^2$

(2) $\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \rightarrow \ln \frac{k_1}{k_1'} = -\frac{E_{a1}}{RT_1} + \frac{E_{a1}}{RT_2}$

带入数值解得： $E_{a1}=44.36\text{kJ/mol}$;

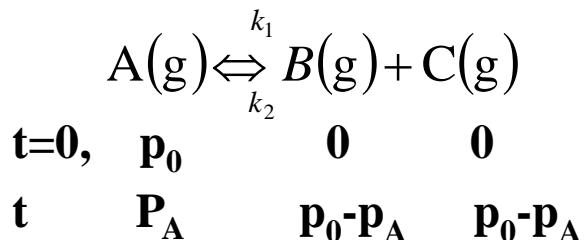
值得注意的是，Arrhenius公式要求k的单位为浓度表示的反应速率，所以可解得 $E_{a2}=46.89\text{kJ/mol}$

(3) $\frac{d\ln K^\theta}{dT} = \frac{\Delta_r H_m^\theta}{RT^2}$

$$\begin{aligned} r' &= RT r \\ r' &= k' p_B^n = k' (RT)^n C_B^n = RT k C_B^n \\ k' &= k (RT)^{1-n} \end{aligned}$$

由题可知 K^θ 不随温度变化，所以 $\Delta_r H_m^\theta = 0$

(4) 由于 $k_1 \gg k_2$ ，可以将反应近似看成是单向反应。



故总压 $p=2p_0-p_A$ ，由题意，当 $p=1.5p_0$ 时， $p_A=0.5p_0$ 。故本题即是求一

级反应的半衰期，故 $t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{\ln 2}{0.21} = 3.3(s)$ 。

期末考试题型

- 判断题：2分×8，不需要写理由
- 选择题：2分×8，单选或多选
- 填空题：3分×5
- 相图题：15分，指认相图，分析各相区，画步冷曲线
- 讨论题：16分，2-3道，注重概念，推导公式
- 计算题：22分，2道
- 附加题：5分，额外计分
- 总分105分

考试注意事项

- 大题如不会要将公式、过程尽量写全
- 讨论题尽量答全面
- 记得带计算器，提前检查电量

集中答疑：

1月4日 上午9点-11点

地点后续通知

其他时间可通过邮件-微信等方式联系

考试时间：

1月6日 上午8点到10点

周一班 五教5305