

“金牌主讲人”课程培训

物理化学C

2nd 电化学 表面现象 大分子化合物 化学动力学

2018. 12. 30

杨家益

Class: 2015级生技1班

Lab: 周宇教授实验室

理想气体向真空膨胀

- 理想气体向真空膨胀，故内能不变，表现为绝热。
- 气体的能量不能传递给其他物质，表现为温度不变。
- 所以这是一个“绝热等温不可逆”过程。

第6章 电化学

- 6.1 电解质溶液导电特点 P244
 - P244 生物学中的电化学应用
 - P244 电解质溶液的导电机理
 - P245 法拉第定律
- 6.2 离子的电迁移和迁移速率 P246
 - P247 离子迁移速率 离子迁移数
- 6.3 电导 P250
 - P250 电导G 电阻R 摩尔电导率 Λ_m
 - P253 摩尔电导率与浓度的关系
 - P254 柯尔劳许离子独立定律
 - P256 电导的测定及应用
- 6.4 强电解质的活度及活度系数 P260
 - P260 活度及活度系数
 - P262 离子强度
 - P263 离子平均活度系数
- 6.5 可逆电池及其电动势的测定 P264
 - P264 可逆电池的电动势
- 6.6 电极电势及可逆电极的种类 P269
 - P271 标准氢电极的电极电势
 - P272 标准电极电势的求法
 - P273 电极的种类
 - P274 参比电极：甘汞电极
- 6.7 可逆电池的热力学 P277
 - P278 能斯特方程
 - P279 电池反应平衡常数
 - P284 浓差电池
 - P288 难容盐的溶度积 K_{sp}

6-6 (P₂₉₉)

解: 由柯尔劳许离子独立定律(P₂₅₄)知:

$$\Lambda_m^\infty = \lambda_{m+}^\infty + \lambda_{m-}^\infty$$

$$\text{即: } \Lambda_m^\infty(\text{NH}_4\text{OH}) = \lambda_m^\infty(\text{NH}_4^+) + \lambda_m^\infty(\text{OH}^-)$$

$$= \Lambda_m^\infty(\text{NH}_4\text{Cl}) + \Lambda_m^\infty(\frac{1}{2}\text{Ba}(\text{OH})_2) - \Lambda_m^\infty(\frac{1}{2}\text{BaCl}_2)$$

$$= 129.8 + 228.8 - 120.3$$

$$= 238.3 \text{ (} \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \text{)}$$

6-9 (P299)

解: 由离子强度定义 (P262) $I = \frac{1}{2} \sum_i b_i Z_i^2$

$$I = \frac{1}{2} (0.002 \times 2^2 + 0.004 \times 1^2) = 0.006 \text{ mol/kg}$$

由德拜-休克尔极限公式 (P263)

$$\lg \gamma_i = -A Z_i^2 \sqrt{I} \quad \lg \gamma_{\pm} = -A |Z_+ Z_-| \sqrt{I} \quad A = 0.509$$

$$\lg \gamma(\text{Ca}^{2+}) = -0.509 \times 2^2 \times \sqrt{0.006} \Rightarrow \gamma(\text{Ca}^{2+}) = 0.695$$

$$\lg \gamma(\text{Cl}^-) = -0.509 \times 1^2 \times \sqrt{0.006} \Rightarrow \gamma(\text{Cl}^-) = 0.913$$

$$\lg \gamma_{\pm} = -0.509 \times |1 \times 2| \times \sqrt{0.006} \Rightarrow \gamma_{\pm} = 0.834.$$

几何平均数 2项时

6-10 (P300)

解: (a) $C = n/V = m/(M \cdot V)$

$$= (7 \times 10^{-6} \times 10^3) / (128.1) = 5.409 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

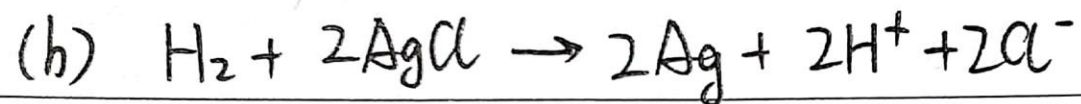
(b) ~~(P288)~~ $\gamma_{\pm} = -A |Z_+ \cdot Z_-| \cdot \sqrt{I}$

$$I = \frac{1}{2} (5.409 \times 10^{-5} \times 2^2 + 5.409 \times 10^{-5} \times 2^2)$$

代入得 $\gamma_{\pm} = 0.933$

$$K_{sp}^{\theta} = (\gamma_{\pm})^2 [Ca^{2+}] [C_2O_4^{2-}] = 2.61 \times 10^{-9}$$

6-12 (P300)



第7章 表面现象

- 7.1 表面吉布斯函数 表面张力 P303
 - P304 表面吉布斯函数
 - P305 表面
- 7.2 弯曲液面的现象 P309
 - P309 弯曲液面的附加压力
 - P310 毛细现象
 - P312 开尔文公式(饱和蒸气压)
- 7.3 溶液的表面吸附 P313
 - P315 吉布斯等温吸附式
- 7.4 表面活性剂 P322
 - P322 表面活性剂的种类与特点
 - P324 固体与液体的接触过程
 - P325 接触角 $\cos\theta$
 - P325 铺展系数S
 - P327 胶束的定义及特点
 - P327 临界胶束浓度(CMC)
 - P330 反胶束
- 7.6 固体表面吸附 P341
 - 朗格缪尔吸附等温式

7-4 (P352)

解: 开尔文公式: $\ln \frac{p}{p_0} = \frac{2\gamma V_m}{RT R'}$ (P312)

其中: $p_0 = 3167 \text{ Pa}$ (平面时蒸气压)

$\gamma = 72.14 \text{ mN/m}$ (表面张力)

$V_m = 18 \text{ g/mol}$ (摩尔体积)

$R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ (热力学常数)

$T = 298.15 \text{ K}$ (开氏温度值)

$R' = 2 \text{ nm}$ (曲率半径)

$\Rightarrow p = 5348 \text{ Pa}$

7-5 (P352)

~~解~~: $\Delta p = \frac{2\gamma}{R} = \rho g h$

$$\gamma = \frac{1}{2} h R \rho g = \frac{1}{2} \times 2.56 \times 10^{-2} \text{ m} \times 2.35 \times 10^{-4} \text{ m} \times 0.79 \times 10^3 \text{ kg/m}^2$$
$$\times 9.8 \text{ N/kg}$$

$$= 23.29 \times 10^{-3} \text{ N/m.}$$

7-6 (P352)

解: (1) $0 \sim 0.05 \text{ mol/kg}$ 时

$$\Gamma_1 = - \frac{c/c^\ominus}{RT} \cdot \frac{d\gamma}{d(c/c^\ominus)} =$$

$$= - \frac{0.05}{8.314 \times 293.15} \cdot \frac{(67.88 - 72.7) \times 10^{-3}}{1} =$$

$$= 9.89 \times 10^{-7} \text{ mol/m}^2$$

(2) $0.05 \sim 0.127 \text{ mol/kg}$ 时

$$\Gamma_2 = - \frac{0.127}{8.314 \times 293.15} \cdot \frac{(60.1 - 67.88) \times 10^{-3}}{1} =$$

$$= 4.05 \times 10^{-6} \text{ mol/m}^2$$

第8章 胶体分散系统

- 8.1 分散系统的分类 P355
- 8.3 溶胶的光学性质
 - P359 丁达尔小樱
 - P359 瑞利公式及三个推论
 - P360 超显微镜
 - P362 电子显微镜的分辨率
- 8.4 溶胶的动力学性质 P363
 - P363 布朗运动与爱因斯坦公式
 - P364 胶粒的平均分子量
- 8.5 溶胶的电学性质 P366
 - P368 ξ 电势
 - P370 胶团结构的表示

8-6 P₃₇₈ (P₃₇₀ 例题)

解: 由介电势定义: $\xi = \frac{\eta u}{\epsilon E}$ $\epsilon = \epsilon_0 \cdot \epsilon_r$

$$\xi = \frac{0.00103 \text{ Pa} \cdot \text{s} \cdot \frac{0.32 \text{ dm}}{36 \text{ mm} / \text{s}}}{81.1 \times 8.854 \times 10^{-12} \text{ F/m} \cdot \frac{210 \text{ V}}{3.85 \text{ dm}}} = 3.87 \times 10^{-2} \text{ V}.$$

第9章 大分子化合物溶液

- 9.2 大分子化合物的溶解特征 P384
- 9.3 大分子化合物的相对分子量 P386
 - P387 数均分子量
 - P387 质均分子量
 - P387 Z(?)均分子量
- 9.4 大分子溶液的渗透压 P388
 - P388 混合熵
 - P390 唐南平衡
 - P394 膜电势
- 9.6 大分子化合物的黏度 P397
 - P398 牛顿流体
 - P399 非牛顿流体与流变曲线
 - P401 奥氏粘度计测黏度
 - P405 电粘效应
- 9.7 大分子溶液的超速离心沉降 P405
 - P407 沉降系数S

9-6 (P413)

$$\overline{M}_n = \sum \bar{x}_i M_i \quad \bar{x}_i \text{ 分子数比例}$$

$$\overline{M}_w = \sum \bar{m}_i \cdot M_i \quad \bar{m}_i \text{ 质量分数.}$$

$$\overline{M}_z = (\sum n_i M_i^3) / (\sum n_i M_i^2)$$

解: (1) $\overline{M}_w = 50\% \times 100 + 30\% \times 40 + 20\% \times 10 = 64 \text{ kg/mol}$

(2) 设总分子数为 n

$$\overline{M}_n = \frac{n}{\frac{50\%n}{100} + \frac{30\%n}{40} + \frac{20\%n}{10}} = 30.77 \text{ kg/mol.}$$

$$(3) \overline{M}_z = \frac{\frac{50\%n}{100} \times 100^3 + \frac{30\%n}{40} \times 40^3 + \frac{20\%n}{10} \times 10^3}{\frac{50\%n}{100} \times 100^2 + \frac{30\%n}{40} \times 40^2 + \frac{20\%n}{10} \times 10^2} = 85.94 \text{ kg/mol}$$

第10章 化学动力学

- P416 热力学的局限性
- P146 动力学的研究对象
- 10.2 反应速率与浓度的关系 P417
 - P420 简单反应 复合反应
 - P420 反应分子数
 - P421 反应速率方程
 - P422 反应级数
- 10.3 简单级数速率方程积分式 P422
 - P422 一级反应
 - P425 二级反应
 - P426 零级反应
- 10.4 反应级数的测定 P427
 - P429 微分法
- 10.7 反应速率与温度的关系 P427
 - P438 温度对反应速率的影响方式
 - P439 阿伦尼乌斯公式
- 10.10 催化作用 P455
 - P457 米氏方程的推导

$\text{N}_2\text{O}(\text{g})$ 的热分解反应 $2\text{N}_2\text{O}(\text{g}) = 2\text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ 。从实验测出不同温度时，各个起始压力与半衰期值如下：

反应温度 T/K	967	967	1030	1030
初始压力 p_0/kPa	156.787	39.197	7.066	47.996
半衰期 $t_{\frac{1}{2}}/\text{s}$	380	1520	1440	212

试求：

- (1) 反应级数和不同温度下的速率常数；
- (2) 实验活化能 E_a 值；
- (3) 若 1030K 时， $\text{N}_2\text{O}(\text{g})$ 的初始压力为 54.00kPa，当压力达到 64.00kPa 时所需的时间。

$$\text{解: (1)} t_{\frac{1}{2}} = \frac{k}{a^{n-1}} \quad \frac{t'_{\frac{1}{2}}}{t''_{\frac{1}{2}}} = \left(\frac{a''}{a'}\right)^{n-1} \quad n = 1 + \frac{\lg(t'_{\frac{1}{2}}/t''_{\frac{1}{2}})}{\lg(a''/a')}$$

$$n = 1 + \frac{\lg\left(\frac{380}{1520}\right)}{\lg\left(\frac{156.787}{39.197}\right)^{-1}} = 2 = 1 + \frac{\lg\left(\frac{1440}{212}\right)}{\lg\left(\frac{47.996}{7.066}\right)}$$

$$T = 967 \text{ K 时}, k_1 = \frac{1}{t_{\frac{1}{2}} a} = (380 \times 156.787)^{-1} = 1.68 \times 10^{-5}$$

$$T = 1030 \text{ K 时}, k_2 = \frac{1}{t_{\frac{1}{2}} a} = (1440 \times 7.066)^{-1} = 9.83 \times 10^{-5}$$

$$(2) \ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad E_a = \frac{R \ln \frac{k_2}{k_1}}{\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)} = 2.07 \times 10^5 \text{ J/mol.}$$

(阿伦尼乌斯公式)

$$(3) \text{二级反应积分式: } kt = \frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} \Rightarrow t = \frac{1}{k} \left(\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} \right)$$

$$a = 54 \text{ kPa} \quad \text{反应消耗 } x = 2 \times (64 - 54) = 20 \text{ (kPa)}, \text{ 代入:}$$

$$t = (9.83 \times 10^{-5})^{-1} \left(\frac{1}{54-20} - \frac{1}{54} \right) = 110 \text{ (s).}$$