

第一章 热力学第一定律

选择题

1. 热力学第一定律 $\Delta U=Q+W$ 只适用于()

- (A) 单纯状态变化 (B) 相变化 (C) 化学变化 (D) 封闭物系的任何变化

答案: D

2. 关于热和功, 下面的说法中, **不正确**的是

- (A) 功和热只出现于系统状态变化的过程中, 只存在于系统和环境间的界面上
(B) 只有在封闭系统发生的过程中, 功和热才有明确的意义
(C) 功和热不是能量, 而是能量传递的两种形式, 可称之为被交换的能量
(D) 在封闭系统中发生的过程中, 如果内能不变, 则功和热对系统的影响必互相抵消

答案: B

2. 关于焓的性质, 下列说法中**正确**的是()

- (A) 焓是系统内含的热能, 所以常称它为热焓 (B) 焓是能量, 它遵守热力学第一定律
(C) 系统的焓值等于内能加体积功 (D) 焓的增量只与系统的始末态有关

答案: D。因焓是状态函数。

3. 涉及焓的下列说法中**正确**的是()

- (A) 单质的焓值均等于零 (B) 在等温过程中焓变为零 (C) 在绝热可逆过程中焓变为零

(D) 化学反应中系统的焓变不一定大于内能变化 答案: D。因为焓变 $\Delta H=\Delta U+\Delta(pV)$, 可以看出若 $\Delta(pV)<0$ 则 $\Delta H<\Delta U$ 。

4. 下列哪个封闭体系的内能和焓仅是**温度的函数**()

- (A) 理想溶液 (B) 稀溶液 (C) 所有气体 (D) 理想气体

答案: D

5. 与物质的生成热有关的下列表述中**不正确**的是()

- (A) 标准状态下单质的生成热都规定为零 (B) 化合物的生成热一定不为零 (C) 很多物质的生成热都不能用实验直接测量

(D) 通常所使用的物质的标准生成热数据实际上都是相对值 答案: A。按规定, 标准态下最稳定单质的生成热为零。

6. $dU=C_vdT$ 及 $dU_m=C_{v,m}dT$ 适用的条件完整地说是()

- (A) 等容过程 (B) 无化学反应和相变的等容过程 (C) 组成不变的均相系统的等容过程

(D) **无化学反应和相变且不做非体积功的任何等容过程及无反应和相变而且系统内能只与温度有关**的非等容过程

答案: D

7. 下列过程中, 系统内能变化**不为零**的是()

- (A) 不可逆循环过程 (B) 可逆循环过程 (C) 两种理想气体的混合过程 (D) **纯液体的真空蒸发过程**

答案: D。因液体分子与气体分子之间的相互作用力是不同的故内能不同。另外, 向真空蒸发是不做功的, $W=0$, 故由热力学第一定律 $\Delta U=Q+W$ 得 $\Delta U=Q$, 蒸发过程需吸热 $Q>0$, 故 $\Delta U>0$ 。

8. 第一类永动机**不能制造成功**的原因是()

- (A) **能量不能创造也不能消灭** (B) 实际过程中功的损失无法避免 (C) 能量传递的形式只有热和功 (D) 热不能全部转换成功

答案: A

9. 盖斯定律包含了两个重要问题, 即()

- (A) 热力学第一定律和热力学第三定律 (B) 热力学第一定律及热的基本性质
(C) 热力学第三定律及热的基本性质 (D) **热力学第一定律及状态函数的基本特征**

答案: D

10. 当某化学反应 $\Delta_r C_{p,m}<0$, 则该过程的 $\Delta_r H_m^S(T)$ 随温度升高而()

- (A) **下降** (B) 升高 (C) 不变 (D) 无规律 答案: A。根据Kirchhoff公式 $d\Delta_r H_m^S(T)/dT=\Delta_r C_{p,m}$ 可以看出。

11. 在下面涉及盖斯定律的表述中, **不正确**的是()

- (A) 对在等温等压且不做非体积功的条件下, 发生的各个化学反应过程和相变过程, 可使用盖斯定律
(B) 对在等温等容且不做功的条件下, 发生的各个化学反应过程, 可使用盖斯定律
(C) **同一物质在盖斯定律涉及的几个反应中都出现时, 只要无溶解等现象, 相态不同也可加减**

(D) 利用盖斯定律求某个反应的热效应时可引入一些别的反应, 设想一些中间步骤, 无论实际反应是否按这些中间步骤进行都可以

答案: C

12. 下面的说法符合热力学第一定律的是()

- (A) 在一完全绝热且边界为刚性的密闭容器中发生化学反应时, 其内能一定变化
(B) 在无功过程中, 内能变化等于过程热, 这表明内能增量不一定与热力学过程无关
(C) **封闭系统在指定的两个平衡态之间经历绝热变化时, 系统所做的功与途径无关**
(D) 气体在绝热膨胀或绝热压缩过程中, 其内能的变化值与过程完成的方式无关

答案: C。因绝热时 $\Delta U=Q+W=W$ 。(A) 中无热交换、无体积功故 $\Delta U=Q+W=0$ 。(B) 在无功过程中 $\Delta U=Q$, 说明始末态相同热有定值, 并不说明内能的变化与过程有关。(D) 中若气体绝热可逆膨胀与绝热不可逆膨胀所做的功显然是不同的, 故 ΔU 亦是不同的。这与内能为状态函数的性质并不矛盾, 因从同一始态出发, 经绝热可逆膨胀与绝热不可逆膨胀不可能到达同一终态。

13. 关于热平衡, 下列说法中正确的是 ()

- (A) 系统处于热平衡时, 系统的温度一定等于环境的温度 (B) 并不是所有热力学平衡系统都必须满足热平衡的条件
(C) 若系统 A 与 B 成热平衡, B 与 C 成热平衡, 则 A 与 C 直接接触时 **也一定成热平衡**
(D) 在等温过程中系统始终处于热平衡

答案: C。(A) 中系统处于热平衡时, 若为绝热系统则系统的温度与环境无关, 故不一定等于环境温度。(D) 等温过程中, 系统不一定处于热平衡中。例如, A 的温度大于 B, A 向 B 传热, 而 B 向外散热。若传入 B 的热与从 B 散去的热相等, 则 B 的温度不变, 为一等温过程, 但 A 与 B 之间却并没有达到热平衡。

14. 关于节流膨胀, 下列说法正确的是

- (A) 节流膨胀是绝热可逆过程 (B) **节流膨胀中系统的内能变化** (C) 节流膨胀中系统的焓值改变 (D) 节流过程中多孔塞两边的压力不断变化

答案: B

15. 在一个循环过程中, 物系经历了 i 步变化, 则

- (A) $\sum Q_i = 0$ (B) $\sum Q_i - \sum W_i = 0$ (C) $\sum W_i = 0$ (D) **$\sum Q_i + \sum W_i = 0$** 答案: D。因为 $\Delta U = \sum Q_i + \sum W_i$, 循环过程 $\Delta U = 0$ 。

16. 与物质的燃烧热有关的下列表述中 **不正确**的是

- (A) 可燃性物质的燃烧热都不为零 (B) **物质的燃烧热都可测定, 所以物质的标准摩尔燃烧焓不是相对值**
(C) 同一可燃性物质处于不同状态时, 其燃烧热不同 (D) 同一可燃性物质处于不同温度下, 其燃烧热之值不同

答案: B。

17. 关于基尔霍夫定律适用的条件, 确切地说是

- (A) 等容条件下的化学反应过程 (B) 等压条件下的化学反应过程 (C) **等压或等容且不做非体积功的化学反应过程**
(D) 纯物质在不同温度下的可逆相变过程和等压反应过程

答案: C

18. 关于热力学可逆过程, 下面的说法中不正确的是

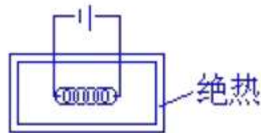
- (A) 可逆过程不一定是循环过程 (B) **在等温可逆过程中, 系统做功时, 系统损失的能量最小**
(C) 在等温可逆过程中, 环境做功时, 系统得到的功最小 (D) 可逆过程中的任何一个中间态都可从正逆两个方向到达

答案: B。因可逆过程系统做最大功, 故系统损失的能量最大。

19. 理想气体自由膨胀与范德华气体绝热自由膨胀的区别在于范德华气体经绝热自由膨胀后

- (A) $\Delta H \neq 0$ (B) $W = 0$ (C) $\Delta U \neq 0$ (D) $Q = 0$ 答案: A。上述两过程因绝热和不做功故 W 与 Q 均为零。于是 ΔU 亦均为零。理想气体自由膨胀的焓未变, 但范德华气体绝热自由膨胀的焓却不等于零。因为真实气体的焓不仅是温度的函数也是压力或体积的函数。

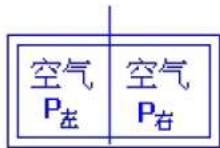
20. 如图, 在绝热盛水容器中, 浸入电阻丝, 通电一段时间, 通电后水及电阻丝的温度均略有升高, 今以电阻丝为体系有:



- (A) $W = 0, Q < 0, \Delta U < 0$ (B) **$W > 0, Q < 0, \Delta U > 0$**
(C) $W < 0, Q < 0, \Delta U > 0$ (D) $W < 0, Q = 0, \Delta U > 0$

答案: B。电阻丝得到电功, 故 $W > 0$; 电功全部转化为热并部分传给水, 故 $Q < 0$; 电阻丝仍有部分热没有传给水, 故 $\Delta U > 0$ 。

21. 如图, 用隔板将刚性绝热壁容器分成两半, 两边充入压力不等的空气 (视为理想气体), 已知 $p_{右} > p_{左}$, 将隔板抽去后:



- (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) $\Delta U = 0, Q = W \neq 0$

答案: A。因系统为恒容绝热, $Q = W = 0$, 故 $\Delta U = 0$ 。

22. 对于理想气体, 下列关系中哪个是 **不正确**的:

- (A) $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = 0$ (B) $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$
(C) $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = 0$ (D) $\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = 0$

答案: A。理想气体的内能只是温度的函数。

23. 凡是在孤立体系中进行的变化, 其 ΔU 和 ΔH 的值一定是:

- (A) $\Delta U > 0, \Delta H > 0$ (B) $\Delta U = 0, \Delta H = 0$ (C) $\Delta U < 0, \Delta H < 0$ (D) $\Delta U = 0, \Delta H$ 大于、小于或等于零不能确定。 答案: D。

24. 在实际气体的节流膨胀过程中, 哪一组描述是正确的:

- (A) $Q > 0, \Delta H = 0, \Delta p < 0$ (B) $Q = 0, \Delta H < 0, \Delta p > 0$ (C) $Q = 0, \Delta H = 0, \Delta p < 0$ (D) $Q < 0, \Delta H = 0, \Delta p < 0$

答案: C。节流膨胀过程恒焓绝热且压力降低。

25. $\Delta H = Q_p$ 此式适用于哪一个过程:

- (A) 理想气体从 101325Pa 反抗恒定的 10132.5Pa 膨胀到 10132.5Pa (B) 在 0℃、101325Pa 下, 冰融化成水
(C) 电解 CuSO_4 的水溶液 (D) 气体从 (298K, 101325Pa) 可逆变化到 (373K, 10132.5Pa)

答案: B。 $\Delta H = Q_p$ 成立的条件是恒压、 $W' = 0$ 。

26. 一定量的理想气体, 从同一初态分别经历等温可逆膨胀、绝热可逆膨胀到具有相同压力的终态, 终态体积分别为 V_1 、 V_2 。

- (A) $V_1 < V_2$ (B) $V_1 = V_2$ (C) $V_1 > V_2$ (D) 无法确定

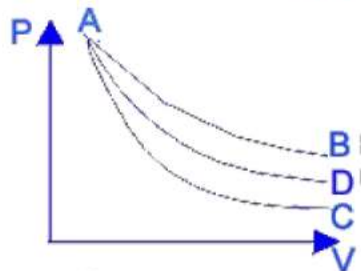
答案: C (因绝热过程无法从环境吸热, 则同样温度下压力较低, 体积较小。)

27. 某化学反应在恒压、绝热和只作体积功的条件下进行, 体系温度由 T_1 升高到 T_2 , 则此过程的焓变 ΔH :

- (A) 小于零 (B) 大于零 (C) 等于零 (D) 不能确定

答案: C。因恒压、不做其它功, $\Delta H = Q_p$, 又因绝热故 $\Delta H = 0$

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



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

答案: B

29. 在体系温度恒定的变化过程中, 体系与环境之间:

- (A) 一定产生热交换 (B) 一定不产生热交换
(C) 不一定产生热交换 (D) 温度恒定与热交换无关

答案: C。例如, 理想气体自由膨胀为恒温过程, $W=0$, $Q=0$ 。

30. 某绝热封闭体系在接受了环境所做的功后, 其温度:

- (A) 一定升高 (B) 一定降低 (C) 一定不变 (D) 不一定改变

答案: A

31. 体系的状态改变了, 其内能值:

- (A) 必定改变 (B) 必定不变 (C) 不一定改变 (D) 状态与内能无关

答案: C。例如, 理想气体恒温下体积发生变化其内能不变

32. 在一定 T 、 p 下, 气化焓 $\Delta_{\text{vap}}H$, 熔化焓 $\Delta_{\text{fus}}H$ 和升华焓 $\Delta_{\text{sub}}H$ 的关系:

- (A) $\Delta_{\text{sub}}H > \Delta_{\text{vap}}H$ (B) $\Delta_{\text{sub}}H > \Delta_{\text{fus}}H$ (C) $\Delta_{\text{sub}}H = \Delta_{\text{vap}}H + \Delta_{\text{fus}}H$ (D) $\Delta_{\text{vap}}H > \Delta_{\text{sub}}H$

答案: D

33. 一可逆热机与一不可逆热机在其它条件都相同时, 燃烧等量的燃料, 则可逆热机牵引的列车行走的距离:

- (A) 较长 (B) 较短 (C) 一样 (D) 不一定

答案: A

34. 封闭体系中, 有一个状态函数保持恒定的变化途径是什么途径?

- (A) 一定是可逆途径 (B) 一定是不可逆途径 (C) 不一定是可逆途径 (D) 体系没有产生变化

答案: C

35. 某体系在非等压过程中加热, 吸热 Q , 使温度从 T_1 升到 T_2 , 则此过程的焓增量 ΔH :

- (A) $\Delta H = Q$ (B) $\Delta H = 0$ (C) $\Delta H = \Delta U + \Delta(pV)$ (D) ΔH 等于别的值。

答案: C

36. 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) $\Delta H = 0$

答案: D

37. 下述哪一种说法正确:

- (A) 理想气体的焦耳-汤姆逊系数 μ 不一定为零 (B) 非理想气体的焦耳-汤姆逊系数 μ 一定不为零
(C) 理想气体不能用作电冰箱的工作介质 (D) 使非理想气体的焦耳-汤姆逊系数 μ 为零的 p 、 T 值只有一组

答案: C。因理想气体的焦耳-汤姆逊系数等于零, 膨胀后不能致冷, 故不能用作冰箱的工作介质。

38. 欲测定有机物的燃烧热 Q_p , 一般使反应在氧弹中进行, 实测得热效为 Q_v 。由公式得: $Q_p = Q_v + \Delta nRT = Q_v + p\Delta V$, 式中 p 应为何值?

- (A) 氧弹中氧气压力 (B) 钢瓶中氧气压力 (C) $p^\ominus$ (D) 实验室大气压力

答案: D

39. 下述说法何者正确:

- (A) 水的生成热即是氧气的燃烧热 (B) 水蒸汽的生成热即是氧气的燃烧热 (C) 水的生成热即是氢气的燃烧热 (D) 水蒸汽的生成热即是氢气的燃烧热

答案: C

40. 一恒压反应体系, 若产物与反应物的 $\Delta C_p > 0$, 则此反应:

- (A) 吸热 (B) 放热 (C) 无热效应 (D) 吸放热不能肯定

答案: D

问答題

41. 对理想气体来说 $\Delta U_T = 0$, 是否说明若水蒸气为理想气体则在 25℃ 下将水蒸发成水蒸气时 $\Delta U_T = 0$?

答: 温度不变内能则不变的说法只是对理想气体才适用。水蒸发变为水蒸气不符合此条件, 故不成立。实际上水蒸发过程需吸

收热量 $q = \Delta U - W$ ，可见所吸之热一部分对外做功，一部分使内能增加。

42. 说明下列有关功的计算公式的使用条件。

$$(1) W = -p(\text{外})\Delta V \quad (2) W = -nRT \ln V_2/V_1 \quad (3) W \approx -pV = -nRT \quad (4) W = C_V \Delta T \quad (5) W = -nR(T_2 - T_1)/(1 - \gamma) \quad \gamma = C_p/C_V$$

答：由体积功计算的一般公式 $W = -\int p(\text{外})dV$ 可知：

$$(1) \text{ 外压恒定过程。则 } W = -p(\text{外})\Delta V. \quad (2) \text{ 理想气体恒温可逆过程。此时 } p(\text{外}) = p(\text{内}), pV = nRT, W = -\int \frac{nRT}{V} dV = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

(3) 液体在恒温恒压 $p(\text{外}) = p(\text{内})$ 下蒸发成气体，此蒸气为理想气体，且液体体积与气体体积相比较可以略去。

$$W = -p(\text{外})(V_{\text{气}} - V_{\text{液}}) \approx -p(\text{内})V_{\text{气}} = -nRT.$$

$$(4) \text{ 理想气体绝热过程。} \Delta U = W = C_V \Delta T$$

$$(5) \text{ 理想气体绝热可逆过程。} p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma = k, \text{ 代入功的积分式可得 } W = -nR(T_2 - T_1)/(1 - \gamma).$$

43. 从同一始态膨胀至体积相同的终态时，为什么理想气体的恒温膨胀功总大于绝热可逆膨胀功？

答：两过程中压力下降程度不同，理想气体恒温可逆膨胀过程中从环境吸热因此压力下降较小，而理想气体绝热可逆膨胀过程中无法从环境吸热故压力下降较大，因此理想气体恒温可逆膨胀过程所做的功总是大于绝热可逆膨胀过程所做的功。

$$44. \text{ 为什么膨胀功和压缩功均使用相同的公式 } W = -\int p(\text{外}) dV ?$$

答：热力学中功是以环境为基础，即以环境所留下的变化来衡量的。膨胀时，系统抵抗外压对环境做功，环境得到功，相当于将一重物升高。因此 $W = -\int p(\text{外}) dV$ 。当外压大于系统压力时，系统被压缩，环境对系统做功，相当于重物高度下降，环境损失掉做功的能力，本身做功的能力就减小。因此压缩过程中，起作用的压力不是内压而是外压，外压决定了系统做功的大小，故其体积功的表达式仍为 $W = -\int p(\text{外}) dV$ 。

45. 理想气体恒温条件下反抗恒外压膨胀，则

$$(1) \Delta H = \Delta U + \Delta(pV), \Delta U = 0, \Delta(pV) = 0, \text{ 故 } \Delta H = 0 \quad (2) \Delta H = \Delta U + p\Delta V, \Delta U = 0, p\Delta V \neq 0, \text{ 故 } \Delta H \neq 0$$

上面两个考虑问题的方法哪个是正确的？

答：方法(1)是正确的。理想气体内能只是温度的函数，因恒温故 $\Delta U = 0$ ，理想气体恒温下 $pV = nRT$ 为常数，故 $\Delta(pV) = 0$ 。方法(2)的错误在于 $H = U + pV$ 中的 p 是指系统的压力。在反抗恒外压膨胀过程中，系统的压力既不是常数亦不等于外压，因此不能认为 $\Delta(pV) = p\Delta V$ 。

46. 系统经一个循环后， ΔH 、 ΔU 、 Q 、 W 是否皆等于零？

答：否。其中 H 和 U 为状态函数，系统恢复至原态后其值复原，即 $\Delta H = 0$ 、 $\Delta U = 0$ 。而热与功是与途径有关的函数，一般不会正好抵消而复原，除非在特定条件下，例如可逆绝热膨胀后又可逆绝热压缩回至原态，或可逆恒温膨胀后又可逆恒温压缩回至原态等。

47. 理想气体从 p_1 绝热膨胀至 p_2 时， $W = \Delta U$ ，绝热膨胀时若外压为零则 $W = 0$ ， $\Delta U = 0$ ；若外压不为零则 $\Delta U \neq 0$ 。以上两 ΔU 不相等与 U 为状态函数的性质是否矛盾？

答：不矛盾。在本例中，从同一始态出发进行绝热膨胀，若外压不同则终态是不可能相同的。因此 ΔU 亦不会相同。若外压不等于零时，系统的内能要消耗一部分用以转化为功，同时系统的温度要下降；当外压等于零时，系统不对外做功，不消耗内能故 $\Delta U = 0$ ，同时系统的温度也不变。

48. 25°C 101.325Kpa 下 Cu-Zn 电池放电做功时放热 4561J。问些反应的 ΔH 是否就是 4561J？

答：否。 $Q_p = \Delta H$ 的条件是恒压、只做体积功。此电池放电时做出电功，不符合上述条件，故 $\Delta H \neq Q_p$ 。

49. 25°C 100KPa 下液态氮的标准摩尔生成热 $\Delta_f H_m^\circ(298\text{K})$ 为零吗？

答：否。因为按规定只有 25°C 100Kpa 下最稳定的单质的标准摩尔生成热才为零。液态氮虽为单质，但在 25°C 100Kpa 下不能稳定存在，故其 $\Delta_f H_m^\circ(298\text{K})$ 不等于零。只有气态氮的 $\Delta_f H_m^\circ(298\text{K})$ 才为零。

50. 下面的说法是否正确，并说明理由？

(1) 系统的焓等于等压热。(2) 系统的焓改变值 ΔH 等于等压热。(3) 系统的焓等于系统的热量。

答：(1) 不正确。系统的焓 $H = U + pV$ 。焓具有能量的单位，但其绝对值是不知道的，焓并没有明确的物理意义。因此系统的焓不等于等压热。

(2) 不正确。 $\Delta H = Q_p$ 的条件是等压且不做其它功。符合上述条件时 ΔH 才等于等压热。

(3) 不正确。焓为状态函数，状态一定焓有确定值。而热是与过程有关的函数。只有 ΔH （而不是 H ）在等压和不做其它功的条件下才等于过程的热。

51. 对于一定量的理想气体，温度一定时，内能与焓是否一定？是否对所有气体来说温度一定，内能与焓都一定呢？

答：对理想气体来说，其内能与焓只是温度的函数，故温度一定内能与焓就一定。其它气体内能与焓不仅是温度的函数而且是压力或体积的函数，故温度一定还要指定压力或体积内能与焓才有确定值。

52. 1mol 理想气体从 0°C 恒容加热至 100°C 和从 0°C 恒压加热至 100°C ， ΔU 是否相同？ Q 是否相同？ W 是否相同？

答：理想气体内能只是温度的函数，故 ΔU 是相同的。因热和功是与过程有关的，故 Q 和 W 是不相同的。恒容加热不对外做功，而恒压加热系统对外做体积功。

53. 一个绝热气缸有一理想绝热活塞（无摩擦、无重量），其中含有理想气体，内壁绕有电阻丝，当通电时气体就慢慢膨胀。因为是一等压过程， $Q_p = \Delta H$ ，又因为是绝热系统， $Q_p = 0$ ，所以 $\Delta H = 0$ 。这结论对吗？

答：不对。此过程因环境对系统做了电功，故 $Q_p \neq \Delta H$ 。

54. 下列两个过程是否都是循环过程？

(1) 由 H_2 与 O_2 合成水，然后再电解成 H_2 与 O_2 ；

(2) 金属铜在试管中氧化成氧化铜，然后再通入氢气，使氧化铜还原为铜（以铜为体系与以铜和氧为体系有何不同）。

答：(1) 为循环过程。(2) 若以铜为系统，是循环过程；若以铜和氧为系统，则不是循环系统。因为若用氢气还原，氧生成水而未能还原成氧。

是非题

55. () 恒容下，一定量的理想气体在温度升高时，其内能将增加。

56. () 理想气体反从 $10 p^\theta$ 反抗恒定外压膨胀到 p^θ 过程中 $\Delta H = Q_p$

57. () 对于封闭体系来说，当过程的始态与终态确定后， $Q+W$ 或 W （当 $Q=0$ 时）就有确定值。

58. () 相变过程一定是恒温恒压过程。

59. () 从始终态的角度看，对于状态函数，凝华可以看作冷凝和凝固的加和。

60. () 一般来说，相变时，体系内能不会发生变化。

61. () 在绝热、密闭、坚固的容器中发生化学反应， ΔU 一定为零， ΔH 不一定为零。

62. () 一氧化碳的标准摩尔生成焓也是同温下石墨的标准摩尔燃烧焓。

63. () 单质的标准摩尔生成焓为零。

64. () 等温等压下液态水蒸发为水蒸气，如把水蒸气看成理想气体，因温度不变，故过程的 $\Delta U=0$ ； $\Delta H=0$ 。

65. () 稳定单质的标准摩尔生成焓为零。

66. () 一般来说，相变时，体系内能不会发生变化。

填空题

67. 已知反应 $\text{A(g)} + \text{B(g)} \rightarrow \text{C(g)} + \text{H}_2\text{O(l)}$ 在 298.15K 时的恒容摩尔反应热为 $100\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，则在同温下该反应的恒压反应热 $Q_p = Q_v + \sum \nu_B RT$ (计算式) = $100\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + (-1) \times 8.3145 \times 10^{-3} \text{kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 298.15\text{K} = 102.5\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。(2分)

68. 节流膨胀过程又称为 恒焓 过程，多数气体经此过程后引起温度 下降。(2分)

69. 25°C 下， 1mol N_2 （可视为理想气体）由 1dm^3 膨胀到 5dm^3 ，吸热 2kJ ，则对外作功 $W = 2\text{kJ}$ （按系统得功为止的规定）。

70. 1mol H_2 （可看作理想气体）等温可逆地由 100kPa 、 20dm^3 压缩至 200kPa ，终态体积 $V = 10\text{dm}^3$ 。

71. 化学反应的热效应变换公式 $Q_v - Q_p = \Delta nRT$ 的适用条件是封闭系统，非体积功为零，反应组分中的气体为理想气体。

计算题

72. 在 298.15K 时，使 5.27g 的甲醇（摩尔质量为 32g/mol ）在弹式量热计中恒容燃烧，放出 119.50kJ 的热量。忽略压力对焓的影响。

(1) 计算甲醇的标准燃烧焓 $\Delta_c H^\theta$ 。

(2) 已知 298.15K 时 $\text{H}_2\text{O(l)}$ 和 $\text{CO}_2(\text{g})$ 的标准摩尔生成焓分别为 $-285.83\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $-393.51\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，计算 $\text{CH}_3\text{OH(l)}$ 的 $\Delta_f H^\theta$ 。

(3) 如果甲醇的标准蒸发焓为 $35.27\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，计算 $\text{CH}_3\text{OH(g)}$ 的 $\Delta_f H^\theta$ （10分）

解：(1) 甲醇燃烧反应： $\text{CH}_3\text{OH(l)} + \frac{3}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O(l)}$

$$\Delta_c H^\theta = -119.50\text{kJ} / (5.27/32)\text{mol} = -725.62\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned}\Delta_c H_m^0 &= \Delta_c U_m^0 + \sum \nu_B(g)RT \\ &= (-725.62 - 0.5 \times 8.3145 \times 298.15 \times 10^{-3}) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -725.6 - 0.5 \times 8.314 \times 0.29815 \times 10^{-3} \times 0.0 = -726.86 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$(2) \Delta_c H_m^0 = \Delta_c H_m^0(\text{CO}_2) + 2\Delta_c H_m^0(\text{H}_2\text{O}) - \Delta_c H_m^0[\text{CH}_3\text{OH}(1)]$$

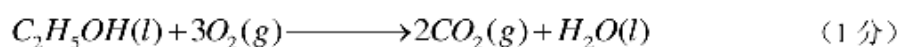
$$\begin{aligned}\Delta_c H_m^0[\text{CH}_3\text{OH}(1)] &= \Delta_c H_m^0(\text{CO}_2) + 2\Delta_c H_m^0(\text{H}_2\text{O}) - \Delta_c H_m^0 \\ &= [-393.51 + 2 \times (-285.83) - (-726.86)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -393.51 - 2 \times 285.83 + 726.8 = -238.31 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$(3) \text{CH}_3\text{OH}(1) \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}(g), \Delta_{\text{vap}} H_m^0 = 35.27 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned}\Delta_c H_m^0[\text{CH}_3\text{OH}(g)] &= \Delta_c H_m^0[\text{CH}_3\text{OH}(1)] + \Delta_{\text{vap}} H_m^0 = (-238.31 + 35.27) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -203.04 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

73. 在一定压力 p 和温度 298.2 K 的条件下, $1\text{mol C}_2\text{H}_5\text{OH}(l)$ 完全燃烧时所做的功是多少? 设体系中气体服从理想气体行为。

解: 反应方程



这是等温、等压下的化学反应:

$$W = -p(V_2 - V_1) \quad (2 \text{ 分})$$

$$V_1 = \frac{n_1 RT}{p} = \frac{3RT}{p} \quad V_2 = \frac{n_2 RT}{p} = \frac{2RT}{p} \quad (2 \text{ 分})$$

$$W = -p \left(\frac{2RT}{p} - \frac{3RT}{p} \right) = -(2-3) \times RT \quad (1 \text{ 分})$$

$$= RT = 8.314 \times 298.2 = 2479J$$

! 第二章 热力学第二定律

;选择题

74. $\Delta G=0$ 的过程应满足的条件是

- (A) 等温等压且非体积功为零的可逆过程 (B) 等温等压且非体积功为零的过程 (C) 等温等容且非体积功为零的过程
(D) 可逆绝热过程

答案: A

75. 在一定温度下, 发生变化的孤立体系, 其总熵

- (A) 不变 (B) 可能增大或减小 (C) 总是减小 (D) 总是增大 答案: D。因孤立系发生的变化必为自发过程, 根据熵增原理其熵必增加。

76. 对任一过程, 与反应途径无关的是

- (A) 体系的内能变化 (B) 体系对外作的功 (C) 体系得到的功 (D) 体系吸收的热

答案: A。只有内能为状态函数与途径无关, 仅取决于始态和终态。

77. 下列各式哪个表示了偏摩尔量:

$$(A) \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j} \quad (B) \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j} \quad (C) \left(\frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j} \quad (D) \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j}$$

答案: A。首先根据偏摩尔量的定义, 偏导数的下标应为恒温、恒压、恒组成。只有 A 和 D 符合此条件。但 D 中的 μ_i 不是容量函数, 故只有 A 是偏摩尔量。

78. 氮气进行绝热可逆膨胀

- $\Delta U=0$ (B) $\Delta S=0$ (C) $\Delta A=0$ (D) $\Delta G=0$

答案: B。绝热系统的可逆过程熵变为零。

79. 关于吉布斯函数 G , 下面的说法中不正确的是

- (A) $\Delta G \leq W'$ 在做非体积功的各种热力学过程中都成立

- (B) 在等温等压且不做非体积功的条件下, 对于各种可能的变动, 系统在平衡态的吉氏函数最小

- (C) 在等温等压且不做非体积功时, 吉氏函数增加的过程不可能发生
- (D) 在等温等压下, 一个系统的吉氏函数减少值大于非体积功的过程不可能发生。答案: A。因只有在恒温恒压过程中 $\Delta G \leq W'$ 才成立。
80. 关于热力学第二定律下列哪种说法是错误的
- (A) 热不能自动从低温流向高温 (B) 不可能从单一热源吸热做功而无其它变化 (C) 第二类永动机是造不成的 (D) 热不可能全部转化为功
- 答案: D。正确的说法应该是, 热不可能全部转化为功而不引起其它变化
81. 关于克劳修斯-克拉佩龙方程下列说法错误的是
- (A) 该方程仅适用于液-气平衡 (B) 该方程既适用于液-气平衡又适用于固-气平衡
- (C) 该方程假定气体的体积远大于液体或固体的体积 (D) 该方程假定与固相或液相平衡的气体为理想气体 答案: A
82. 关于熵的说法正确的是
- (A) 每单位温度的改变所交换的热为熵 (B) 可逆过程熵变为零 (C) 不可逆过程熵将增加 (D) 熵与系统的微观状态数有关
- 答案: D。(A) 熵变的定义 $dS = \int \delta Q_r / T$ 其中的热应为可逆热; (B) 与 (C) 均在绝热系统中才成立。
83. 在绝热条件下, 迅速推动活塞压缩气缸内空气, 此过程的熵变
- (A) 大于零 (B) 小于零 (C) 等于零 (D) 无法确定 答案: A。绝热不可逆过程熵要增加。
84. 氢气进行不可逆循环
- $\Delta U > 0$ (B) $\Delta S = 0$ (C) $\Delta S > 0$ (D) $\Delta S < 0$ 答案: B。循环过程状态函数不变。
85. 氢气和氧气在绝热钢瓶中生成水
- (A) $\Delta S = 0$ (B) $\Delta G = 0$ (C) $\Delta H = 0$ (D) $\Delta U = 0$
- 答案: D。绝热钢瓶中进行的反应无热交换、无体积功, 即 $Q=W=0$, 故 $\Delta U=0$ 。此过程为绝热不可逆过程故 $\Delta S > 0$ 。此过程恒容 $\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = V\Delta p$, 因 Δp 不等于零故 ΔH 亦不为零。恒温、恒压不做其它的可逆过程 $\Delta G=0$, 上述过程并非此过程。
86. 下述过程, 体系的 ΔG 何者为零?
- (A) 理想气体的等温膨胀 (B) 孤立体系的任意过程 (C) 在 100°C , 101325Pa 下 1mol 水蒸发成水汽 (D) 绝热可逆过程
- 答案: C。可逆相变 ΔG 为零。
87. 关于熵的性质, 下面的说法中不正确的是
- (A) 环境的熵变与过程有关 (B) 某些自发过程中可以为系统创造出熵 (C) 熵变等于过程的热温商
- (D) 系统的熵等于系统内各部分熵之和 答案: C。正确的说法应为熵变等于过程的可逆热温商。
88. 关于亥姆霍兹函数 A, 下面的说法中不正确的是
- (A) A 的值与物质的量成正比 (B) 虽然 A 具有能量的量纲, 但它不是能量 (C) A 是守恒的参量 (D) A 的绝对值不能确定 答案: C
89. 关于热力学基本方程 $dU=TdS-pdV$, 下面的说法中准确的是
- (A) TdS 是过程热 (B) pdV 是体积功 (C) TdS 是可逆热 (D) 在可逆过程中, pdV 等于体积功, TdS 即为过程热 答案: D
90. 理想气体在自由膨胀过程中, 其值都不为零的一组热力学函数变化是
- (A) ΔU 、 ΔH 、 ΔS 、 ΔV (B) ΔS 、 ΔA 、 ΔV 、 ΔG (C) ΔT 、 ΔG 、 ΔS 、 ΔV (D) ΔU 、 ΔA 、 ΔH 、 ΔV
- 答案: B。理想气体自由膨胀过程中不做功亦不放热, 故 $\Delta U=0$, $\Delta T=0$ 。
91. 在一绝热恒容箱中, 将 $\text{NO}(\text{g})$ 和 $\text{O}_2(\text{g})$ 混合, 假定气体都是理想的, 达到平衡后肯定都不为零的量是
- (A) Q , W , ΔU (B) Q , ΔU , ΔH (C) ΔH , ΔS , ΔG (D) ΔS , ΔU , W
- 答案: C。此条件下 Q 、 W 和 ΔU 都为零。由 $\Delta H = \Delta U + \Delta(pV)$ 可见反应前后压力有变化故 ΔH 不为零, 微观状态数有变化故 ΔS 不为零, $\Delta G = \Delta H - \Delta(TS)$ 亦不为零。
92. 在下列过程中, $\Delta G = \Delta A$ 的是
- (A) 液体等温蒸发 (B) 气体绝热可逆膨胀 (C) 理想气体在等温下混合 (D) 等温等压下的化学反应
- 答案: C。由 $\Delta G = \Delta A + \Delta(pV)$ 可知若 $\Delta(pV) = 0$ 则 $\Delta G = \Delta A$ 。
93. 卡诺热机在两个不同温度之间的热源之间运转, 当工作物质为气体时, 热机效率为 42%, 若改用液体工作物质, 则其效率应当
- (A) 减少 (B) 增加 (C) 不变 (D) 无法判断 答案: C
94. 理想气体绝热向真空膨胀, 则
- (A) $dS = 0$, $dW = 0$ (B) $dH = 0$, $dU = 0$
- (C) $dG = 0$, $dH = 0$ (D) $dU = 0$, $dG = 0$ 答案: B
95. 对于孤立体系中发生的实际过程, 下式中不正确的是
- (A) $W = 0$ (B) $Q = 0$ (C) $dS > 0$ (D) $dH = 0$ 答案: D
96. 理想气体经可逆与不可逆两种绝热过程, 则
- (A) 可以从同一始态出发达到同一终态。 (B) 不可以达到同一终态。 (C) 不能确定以上 A、B 中哪一种正确。
- (D) 可以达到同一终态, 视绝热膨胀还是绝热压缩而定。 答案: B
97. 求任一不可逆绝热过程的熵变 dS , 可以通过以下哪个途径求得?
- (A) 始终态相同的可逆绝热过程。 (B) 始终态相同的可逆恒温过程。 (C) 始终态相同的可逆非绝热过程。 (D) B 和 C 均可。 答案: C

98. 在绝热恒容的系统中, H_2 和 Cl_2 反应化合成 HCl 。在此过程中下列各状态函数的变化值哪个为零?

- (A) ΔrH_m (B) ΔrU_m (C) ΔrS_m (D) ΔrG_m

答案: B。因 $Q=0$, $W=0$ 。

99. 1mol Ag(s) 在等容下由 273.2K 加热到 303.2K 。已知在该温度区间内 $Ag(s)$ 的 $C_{V,m}=24.48\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ 则其熵变为:

- (A) $2.531\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$ (B) $5.622\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$ (C) $25.31\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$ (D) $56.22\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$

答案: A。
$$\Delta S = \int_{273.2}^{303.2} \frac{C_{V,m} dT}{T} = 24.48 \ln \frac{303.2}{273.2} = 2.55$$

100. 理想气体经历等温可逆过程, 其熵变的计算公式是:

- (A) $\Delta S = nRT \ln(p_1/p_2)$ (B) $\Delta S = nRT \ln(V_2/V_1)$ (C) $\Delta S = nR \ln(p_2/p_1)$ (D) $\Delta S = nR \ln(V_2/V_1)$

答案: D

101. 在标准压力下, 90°C 的液态水气化为 90°C 的水蒸汽, 体系的熵变为:

- (A) $\Delta S_{\text{体}} > 0$ (B) $\Delta S_{\text{体}} < 0$ (C) $\Delta S_{\text{体}} = 0$ (D) 难以确定

答案: A。液态变为气态时, 混乱度增加, 故熵增加。

102. 在 101.325kPa 下, 385K 的水变为同温下的水蒸汽。对于该变化过程, 下列各式中哪个正确:

- (A) $\Delta S_{\text{体}} + \Delta S_{\text{环}} > 0$ (B) $\Delta S_{\text{体}} + \Delta S_{\text{环}} < 0$ (C) $\Delta S_{\text{体}} + \Delta S_{\text{环}} = 0$ (D) $\Delta S_{\text{体}} + \Delta S_{\text{环}}$ 的值无法确定

答案: A。因该变化为自发过程。

103. 在标准压力 $p^\ominus$ 和 268.15K 时, 冰变为水, 体系的熵变 $\Delta S_{\text{体}}$ 应:

- (A) 大于零 (B) 小于零 (C) 等于零 (D) 无法确定

答案: A。因固体变液体混乱度增加。

104. 1mol 理想气体从 p_1, V_1, T_1 分别经: (1) 绝热可逆膨胀到 p_2, V_2, T_2 ; (2) 绝热恒外压下膨胀到 p_2', V_2', T_2' , 若 $p_2 = p_2'$

则: (A) $T_2' = T_2, V_2' = V_2, S_2' = S_2$ (B) $T_2' > T_2, V_2' < V_2, S_2' < S_2$

(C) $T_2' > T_2, V_2' > V_2, S_2' > S_2$ (D) $T_2' < T_2, V_2' < V_2, S_2' < S_2$

答案: C。恒外压膨胀较可逆膨胀做出的功要少, 且绝热, 故过程 (2) 内能的减少要小一些, 所以 $T_2' > T_2$ 。终态压力相同因此 $V_2' > V_2$ 。又根据熵增原理, 可判定 $S_2' > S_2$ 。

105. 理想气体在恒温条件下, 经恒外压压缩至某一压力, 此变化中体系的熵变 $\Delta S_{\text{体}}$ 及环境的熵变 $\Delta S_{\text{环}}$ 应为:

- (A) $\Delta S_{\text{体}} > 0, \Delta S_{\text{环}} < 0$ (B) $\Delta S_{\text{体}} < 0, \Delta S_{\text{环}} > 0$ (C) $\Delta S_{\text{体}} > 0, \Delta S_{\text{环}} = 0$ (D) $\Delta S_{\text{体}} < 0, \Delta S_{\text{环}} = 0$

答案: B。理想气体恒温压缩混乱度减小, 故熵减小; 而理想气体恒温压缩时内能不变, 得到的功要以热的形式释放给环境, 故环境得到热 $\Delta S_{\text{环}} > 0$ 。

106. 理想气体在绝热条件下, 经恒外压压缩至稳态, 此变化中的体系熵变 $\Delta S_{\text{体}}$ 及环境熵变 $\Delta S_{\text{环}}$ 应为:

- (A) $\Delta S_{\text{体}} > 0, \Delta S_{\text{环}} < 0$ (B) $\Delta S_{\text{体}} < 0, \Delta S_{\text{环}} > 0$ (C) $\Delta S_{\text{体}} > 0, \Delta S_{\text{环}} = 0$ (D) $\Delta S_{\text{体}} < 0, \Delta S_{\text{环}} = 0$

答案: C。该过程为绝热不可逆过程, 故 $\Delta S_{\text{体}} > 0$; 又因绝热过程, 故 $\Delta S_{\text{环}} = 0$ 。

107. 在 101.3kPa 下, 110°C 的水变为 110°C 水蒸气, 吸热 Q_p , 在该相变过程中下列哪个关系式不成立?

- (A) $\Delta S_{\text{体}} > 0$ (B) $\Delta S_{\text{环}}$ 不确定 (C) $\Delta S_{\text{体}} + \Delta S_{\text{环}} > 0$ (D) $\Delta G_{\text{体}} < 0$

答案: B。环境的熵变是确定的, 可由 $\Delta S_{\text{环}} = -Q_p/T$ 来求算。

108. 一个由气相变为凝聚相的化学反应在恒温恒容下自发进行, 问下列各组答案中哪一个是正确的:

- (A) $\Delta S_{\text{体}} > 0, \Delta S_{\text{环}} < 0$ (B) $\Delta S_{\text{体}} < 0, \Delta S_{\text{环}} > 0$ (C) $\Delta S_{\text{体}} < 0, \Delta S_{\text{环}} = 0$ (D) $\Delta S_{\text{体}} > 0, \Delta S_{\text{环}} = 0$

答案: B。反应由气相变为凝聚相熵减少, $\Delta S_{\text{体}} < 0$; 自发过程的总熵变应增加, 故 $\Delta S_{\text{环}} > 0$ 。

109. 263K 的过冷水凝结成 263K 的冰, 则:

- (A) $\Delta S < 0$ (B) $\Delta S > 0$ (C) $\Delta S = 0$ (D) 无法确定

答案: A。恒温下液体变固体熵减少。

110. 理想气体由同一始态出发, 分别经 (1) 绝热可逆膨胀; (2) 多方过程膨胀, 达到同一终态 V_2 , 则过程 (1) 的熵变 $\Delta S(1)$ 和过程 (2) 的熵变 $\Delta S(2)$ 之间的关系是:

- (A) $\Delta S(1) > \Delta S(2)$ (B) $\Delta S(1) < \Delta S(2)$ (C) $\Delta S(1) = \Delta S(2)$ (D) 两者无确定关系

答案: B。绝热可逆过程 $\Delta S=0$, 多方过程体积膨胀 $\Delta S > 0$ 。

111. 从多孔硅胶的强烈吸水性能说明在多孔硅胶吸水过程中, 自由水分子与吸附在硅胶表面的水分子比较, 两者化学势的高低如何? (A) 前者高 (B) 前者低 (C) 相等 (D) 不可比较

答案: A。化学势决定物质流动的方向, 物质由化学势高的流向低的, 自由水分子在多孔硅胶表面的强烈吸附表明自由水分子的化学势高。

112. 理想气体从状态 I 经自由膨胀到状态 II, 可用哪个热力学判据来判断该过程的自发性?

- (A) ΔH (B) ΔG (C) $\Delta S_{\text{隔离}}$ (D) ΔU

答案: C。理想气体自由膨胀不做功, 亦不换热, 故为隔离系统。

113. 理想气体从状态 p_1, V_1, T 等温膨胀到 p_2, V_2, T , 此过程的 ΔA 与 ΔG 的关系为

- (A) $\Delta A > \Delta G$ (B) $\Delta A < \Delta G$ (C) $\Delta A = \Delta G$ (D) 无确定关系

答案: C。因 $G=H-TS$, $A=U-TS$, $G-A=pV$, $\Delta G - \Delta A = nR\Delta T = 0$ 。

114. 在标准压力 $p^\ominus$ 下, 383.15K 的水变为同温下的蒸汽, 吸热 Q_p 。对于该相变过程, 以下哪个关系式不能成立?

- (A) $\Delta G < 0$ (B) $\Delta H = Q_p$ (C) $\Delta S_{\text{隔离}} < 0$ (D) $\Delta S_{\text{隔离}} > 0$

答案: C。隔离系统的熵不可能减少。

115. 对临界点性质的下列描述中, 哪一个是错误的:

- (A) 液相摩尔体积与气相摩尔体积相等 (B) 液相与气相的界面消失 (C) 气化热为零 (D) 固、液、气三相共存

答案: D

116. 下述说法中哪一个正确? 当温度恒定时:

- (A) 增加压力有利于液体变为固体 (B) 增加压力不利于液体变为固体
(C) 增加压力不一定有利于液体变为固体 (D) 增加压力与液体变为固体无关

答案: C

117. 对于平衡态的凝聚相体系, 压力 p 表示什么含义?

- (A) 101.3kPa (B) 外压
(C) 分子间引力总和 (D) 分子运动动量改变的统计平均值

答案: B

118. 在 α , β 两相中均含有 A 和 B 两种物质, 当达到平衡时, 下列哪种情况是正确的:

- (A) $\mu_A^\alpha = \mu_B^\alpha$ (B) $\mu_A^\alpha = \mu_A^\beta$ (C) $\mu_A^\alpha = \mu_B^\beta$ (D) $\mu_A^\beta = \mu_B^\beta$

答案: B

119. 在 273.15K, $2p^\circ$ 时, 水的化学势与冰的化学势之间的关系如何:

- (A) 前者高 (B) 前者低 (C) 相等 (D) 不可比较

答案: B

120. 单一组分的过冷液体的化学势比其固体的化学势:

- (A) 高 (B) 低 (C) 相等 (D) 不可比较

答案: A

121. 已知水的下列 5 种状态:

- (1) 373.15K, p° , 液态 (2) 373.15K, $2p^\circ$, 液态 (3) 373.15K, $2p^\circ$, 气态
(4) 374.15K, p° , 液态 (5) 374.15K, p° , 气态

下列 4 组化学势的比较中, 哪个不正确?

- (A) $\mu_2 > \mu_1$ (B) $\mu_5 > \mu_4$ (C) $\mu_3 > \mu_5$ (D) $\mu_3 > \mu_1$

答案: B

122. 等温等压下, 在 A 和 B 组成的均相体系中, 若 A 的偏摩尔体积随浓度的改变而增加, 则 B 的偏摩尔体积将:

- (A) 增加 (B) 减小 (C) 不变 (D) 不一定

答案: B (根据吉布斯-杜亥姆方程判断)

123. 恒温时 B 溶解于 A 形成溶液。若纯 B 的摩尔体积大于溶液中 B 的偏摩尔体积, 则增加压力将使 B 在 A 中的溶解度:

- (A) 增加 (B) 减小 (C) 不变 (D) 不确定

答案: A ($\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V$ 可知增加压力, 纯 B 的化学势增加的更多, 则纯 B 的化学势将大于溶液中 B 的化学势, 因此 B 的溶解度增大)

124. 热力学第三定律可以表示为:

- (A) 在 0K 时, 任何晶体的熵等于零 (B) 在 0K 时, 任何完整晶体的熵等于零
(C) 在 0°C 时, 任何晶体的熵等于零 (D) 在 0°C 时, 任何完整晶体的熵等于零

答案: B

;问答题

125. 理想气体恒温膨胀做功时 $\Delta U=0$, 故 $Q=-W$, 即所吸之热全部转化为功。此与 Kelvin 说法有否矛盾?

答: 不矛盾, Kelvin 的说法是: “不可能从单一热源吸热使之全部转化为功而不引起其它变化”。本例中, 虽然热全部转化为功但却引起了系统的体积的变化。

126. 孤立系统从始态不可逆进行到终态 $\Delta S > 0$, 若从同一始态可逆进行至同一终态时 $\Delta S = 0$ 。这一说法是否正确?

答: 不正确。熵是状态函数与变化的途径无关, 故只要始态与终态一定 ΔS 必有定值。孤立体系中的不可逆过程 $\Delta S > 0$ 而可逆过程 $\Delta S = 0$ 是毋庸置疑的。问题是孤立体系的可逆过程与不可逆过程若从同一始态出发是不可能达到相同终态。

127. 有人认为理想气体向真空膨胀是等熵过程。因为理想气体向真空膨胀时温度不变, 故 $dU=0$; 对外不做功, 故 $pdV=0$ 。所以由 $dU=TdS-pdV$ 可得 $TdS=0$ 。因 $T \neq 0$, 故 $dS=0$ 。这样的分析正确吗?

答: 不正确。因为在 $dU=TdS-pdV$ 中 p 指系统自身的压力, 而膨胀功等于零是指 $p(\text{外})dV=0$ 。本例中 $p(\text{外}) \neq p$, 所以 $pdV \neq 0$, 因此 $dS \neq 0$ 。上述过程不是等熵过程。

128. 理想气体向真空膨胀是恒温过程, 它的 ΔS 可通过设计一个在相同的始态和终态下的恒温可逆过程来计算。理想气体向真空膨胀又是绝热过程, 那么它的 ΔS 是否也可通过设计一个在相同的始态和终态下的绝热可逆过程来计算呢?

答: 不可以。因为理想气体向真空膨胀是绝热不可逆过程, 它与绝热可逆膨胀不可能达到同一终态。这是因为理想气体向真空膨胀时温度不变, 而绝热可逆膨胀时对外做功消耗内能从而温度下降。

129. $dU=TdS-pdV$ 得来时假定过程是可逆的, 为什么也能用于不可逆的 pVT 变化过程?

答: 因为在简单的 pVT 变化过程中, 系统的状态只取决于两个独立的强度变量。当系统从状态 1 变化至状态 2 时, 状态函数 U 、 S 、 V 的改变就是定值。

130. $dG=-SdT+Vdp$ 那么是否 101.325kPa、 -5°C 的水变为冰时, 因 $dT=0$ 、 $dp=0$, 故 $dG=0$?

131. 冰在 273K 下转变为水, 熵值增大, 则 $\Delta S = (Q/T) > 0$ 。但又知在 273K 时冰与水处于平衡状态, 平衡条件是 $dS=0$ 。上面的说法有些矛盾, 如何解释?

答: 孤立系统的平衡条件是 $dS=0$ 。上述过程非孤立系统, 故熵值理应增大。

132. 下列求熵变的公式, 哪些是正确的, 哪些是错误的?

(1) 理想气体向真空膨胀 $\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$ (2) 水在 298K, 101325Pa 下蒸发 $\Delta S = (\Delta H - \Delta G) / T$

(3) 在恒温、恒压条件下, 不可逆相变 $\Delta S = \left[\frac{\partial(-\Delta G)}{\partial T} \right]_p$

答: (1) 正确。因熵为状态函数, 其熵变的计算与恒温可逆膨胀相同。

(2) 正确。由 $G = H - TS$ 知, 若恒温则 $\Delta S = (\Delta H - \Delta G) / T$ 。

(3) 正确。此式为 Gibbs-Helmholtz 方程。使用条件是恒压, 化学反应或相变都可用。

133. 进行下述过程时, 系统的 ΔU 、 ΔH 、 ΔS 和 ΔG 何者为零?

(1) 非理想气体的卡诺循环 (2) 隔离系统的任意过程 (3) 在 100℃, 101325Pa 下 1mol 水蒸发成水蒸气 (4) 绝热可逆过程

答: (1) 循环过程所有状态函数均不变, 其增量都为零。 (2) $\Delta U = 0$ 。 (3) 可逆相变 $\Delta G = 0$ 。 (4) $\Delta S = 0$

134. 改正下列错误

(1) 在一可逆过程中熵值不变; (2) 在一过程中熵变是 $\Delta S = \int \frac{\delta Q}{T}$; (3) 亥姆赫兹函数是系统能做非体积功的能量;

(4) 吉布斯函数是系统能做非体积功的能量; (5) 焓是系统以热的方式交换的能量。

答: (1) 在绝热可逆过程中熵值不变。(2) 在一过程中熵变是 $\Delta S = \int \frac{\delta Q_r}{T}$; (3) 在恒温恒容条件下, 亥姆赫兹函数是系统能做

非体积功的能量; (4) 在恒温恒压条件下, 吉布斯函数是系统能做非体积功的能量;

(5) 焓没有明确的物理意义。在恒压且不做非体积功的情况下, 焓的增量等于恒压热, 即 $\Delta H = Q_p$ 。

135. 在标准压力下, 将室温下的水向真空蒸发为同温同压的气, 如何设计可逆过程?

答: 这可以有两种设计途径, 一种是等压可逆过程变温到水的沸点, 再恒温恒压可逆相变为气, 此气再可逆降温至室温; 另一条是先等温可逆变压至室温下水的饱和蒸气压, 然后可逆相变为气。

136. 请说明下列公式的使用条件 (3 分)

(1) $dS = \delta Q/dT$ (2) $\Delta H = nC_{p,m}(T_2 - T_1)$ (3) $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

答: (1) $dS = \delta Q/dT$: 可逆过程 (2) $\Delta H = nC_{p,m}(T_2 - T_1)$: 恒压且热容与温度无关

(3) $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$: 恒温

是非题

136. () 能发生的过程一定是自发过程。

137. () 功可以全部转变成热, 但热一定不能全部转化为功。

138. () 从单一热源吸取热量而全部变为功是可能的。

139. () 家里没有空调, 可以打开冰箱门来代替空调达到降温的目的。

140. () 所有绝热过程的 Q 为零, ΔS 也必为零。

141. () 熵值不可能为负值。

142. () 某一化学反应的热效应被反应温度 T 除, 即得此反应的 $\Delta_r S_m$

143. () 因为 $\Delta S = \int \delta Q_r / T$, 所以只有可逆过程才有熵变; 而 $\Delta S > \sum_A^B \delta Q_{ir} / T$, 扬以不可逆过程只有热温商, 没有熵变。

144. () 物质的标准熵 $S_m^\theta(298K)$ 值是该状态下熵的绝对值。

145. () 理想气体绝热可逆过程的 ΔS 一定为零, ΔG 不一定为零。

146. () 体系达到平衡时熵值最大, 吉布斯函数最小。

147. () 在绝热恒容的反应器中, H_2 和 Cl_2 化合成 HCl , 此过程的 $\Delta_r U_m$ 为零。

148. () 水在 100℃, 102325Pa 下沸腾, 吉布斯函数会减少。

149. () ΔG 代表在恒温恒压条件下, 体系对外做功的最大能力。

150. () 隔离体系的熵恒定不变。

151. () 不可逆过程必为自发过程。

152. () $\Delta_r G_m > 0$ 的反应, 是不可能进行的反应。

填空题

153. 一个过程系统的熵变为 ΔS , 而另一个过程的始终态与前过程相同, 但路径不同, 则此过程系统的熵变应为 ΔS 。(1分)

因为状态函数与过程无关

154. 0 °C, 101.3 kPa 下, 1 mol 冰熔化成水, 吸热 6.02 kJ, 此过程 $\Delta G =$ 0 .

155. 液体水在 100°C, P^θ 下气化为水蒸气, 此过程的

$$\Delta U > 0, \Delta H > 0, \Delta S > 0, \Delta G = 0$$

(填“>”、“<”或“=”)

156. 101.3 kPa 下, 1 kg 100 °C 的水蒸气冷凝为同温度下的水, 此过程 ΔS (系统)

$$< 0, \Delta S(\text{总}) = 0 \text{ (填 } >, < \text{ 或 } = \text{)}.$$

计算题

157. (15分) 101.3 kPa 下, 1 mol 的 100 °C 水与 100 °C 的大热源相接触, 经过两种不同的过程到达终态 100 °C, 101.3 kPa 的水蒸气。

(1)保持压力不变;(2)向真空膨胀.试分别计算这两种过程的 $Q, W, \Delta U, \Delta H, \Delta S, \Delta A$ 及 ΔG 并判断过程是否可逆.已知

$$100^\circ\text{C}, 101.3\text{ kPa 下水的气化热 } \Delta_{\text{vap}} H_m^\ominus = 40.71\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}, V_{\text{(l)}} = 18.8 \times 10^{-6}\text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}, V_{\text{(g)}} = 3.02 \times 10^{-2}\text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}.$$

$$\text{解: (1) } W = -\Delta V = -101.3 \times 10^3 \times (3.02 \times 10^{-2} - 18.8 \times 10^{-6}) = -3.06\text{ kJ}$$

$$Q = \Delta H = 40.71\text{ kJ}$$

$$\Delta U = Q + W = 40.71 - 3.06 = 37.65\text{ kJ}$$

$$\Delta S = Q/T = 40.71 \times 10^3 / 373 = 109.1\text{ J}\cdot\text{K}$$

$$\Delta A = \Delta U - T\Delta S = 37.65 - 40.71 = -3.06\text{ kJ}$$

$$\Delta G = 0$$

∵ 在沸点下蒸发,故为可逆过程.由 $\Delta G = 0$ 也可判断.

(2) $W = 0$

$$\Delta U = 37.65\text{ kJ}$$

$$\Delta H = 40.71\text{ kJ}$$

$$\Delta S = 109.1\text{ J}\cdot\text{K}$$

$$\Delta A = -3.06\text{ kJ}$$

$$\Delta G = 0$$

$$Q = \Delta U - W = 37.65\text{ kJ}$$

$$\Delta S(\text{环}) = -Q/T = -(\Delta U - W)/T = -37.65 \times 10^3 / 373 = -100.9\text{ J}\cdot\text{K}$$

$$\Delta S(\text{总}) = \Delta S + \Delta S(\text{环}) = 109.1 - 100.9 = 8.2\text{ J}\cdot\text{K}^{-1} > 0 \quad \text{过程(2)为不可逆过程.}$$

158. (16分) 1mol 甲苯(l)在正常沸点 383.2K 可逆蒸发为蒸气, 设蒸气可视为理想气体, 求过程的 $Q, W, \Delta U, \Delta H, \Delta S_{\text{体}}, \Delta S_{\text{环}}, \Delta G$ 和 ΔA 。已知正常沸点处 $\Delta_{\text{vap}} H_m(\text{甲苯, l}) = 33.3\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

$$\text{解: } Q_R = Q_P = \Delta H = n\Delta_{\text{vap}} H_m = 33.3\text{ kJ} \quad 4\text{分}$$

$$W_R = P\Delta V \approx PV_{m(g)} = nRT = 1 \times 8.314 \times 383.2 = 3186\text{ J} \quad 2\text{分}$$

$$\Delta U = Q - W = 33.3 - 3.186 = 30.114\text{ kJ} \quad 2\text{分}$$

$$\Delta S_{\text{体}} = \frac{Q_R}{T} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{T_b} = \frac{33.3 \times 10^3}{383.2} = 86.90\text{ J}\cdot\text{K}^{-1} \quad 2\text{分}$$

$$\Delta S_{\text{环}} = \frac{Q_{\text{环}}}{T} = -\frac{Q_R}{T} = -86.9\text{ J}\cdot\text{K}^{-1} \quad 2\text{分}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = Q_R - Q_R = 0 \quad 2\text{分}$$

$$\Delta A = \Delta U - T\Delta S = \Delta U - Q_R = -W_R = 3.186\text{ kJ} \quad 2\text{分}$$

159. 1mol 理想气体从 300K, 100kPa 下等压加热到 600K, 求此过程的 Q 、 W 、 ΔU 、 ΔH 、 ΔS 、 ΔG 。已知此理想气体 300K 时的 $S_m^\theta = 150.0 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, $c_{p,m} = 30.00 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。(10 分)

$$\begin{aligned}
 1. \text{解: } W &= -p\Delta V = -p(V_2 - V_1) = -pV_2 + pV_1 = -nRT_2 + nRT_1 = nR(T_1 - T_2) \\
 &= 1 \text{ mol} \times 8.315 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times (300 \text{ K} - 600 \text{ K}) = -2494.5 \text{ J} \\
 \Delta U &= nC_{V,m}(T_2 - T_1) = 1 \text{ mol} \times (30.00 - 8.315) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times (600 \text{ K} - 300 \text{ K}) = 6506 \text{ J} \\
 \Delta H &= nC_{p,m}(T_2 - T_1) = 1 \text{ mol} \times 30.00 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times (600 \text{ K} - 300 \text{ K}) = 9000 \text{ J} \\
 Q_p &= \Delta H = 9000 \text{ J} \\
 \Delta S &= nC_{p,m} \ln(T_2/T_1) = 1 \text{ mol} \times 30.00 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times \ln(600 \text{ K}/300 \text{ K}) \\
 &= 20.79 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \\
 \text{由 } S_m^\theta(600 \text{ K}) &= S_m^\theta(300 \text{ K}) + \Delta S = (150.0 + 20.79) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \\
 &= 170.79 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \\
 \Delta TS &= n(T_2 S_2 - T_1 S_1) \\
 &= 1 \text{ mol} \times (600 \text{ K} \times 170.79 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} - 300 \text{ K} \times 150.0 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) \\
 &= 57474 \text{ J} \\
 \Delta G &= \Delta H - \Delta TS = 9000 \text{ J} - 57474 \text{ J} = -48474 \text{ J}
 \end{aligned}$$

160. 在一杜瓦瓶(绝热恒压容器)中, 将 5 摩尔 40°C 的水与 5 摩尔 0°C 的冰混合, 求平衡后的温度, 以及此系统的 ΔH 和 ΔS 。已知冰的摩尔熔化焓为 $6024 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$, 水的等压摩尔热容为 $75.3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。(10 分)

解: 系统恒压绝热且不做非体积功, 过程 $\Delta H = Q_p = 0$

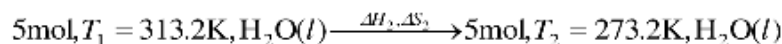
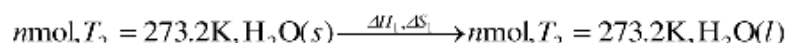
若冰全部熔化 $\Delta H_1 = n\Delta_{\text{熔化}}H_m = 5 \text{ mol} \times 6024 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 30120 \text{ J}$,

水降温到 0°C 时 $\Delta H_2 = nC_{p,s}(T_2 - T_1) = 5 \text{ mol} \times 75.3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times (-40 \text{ K}) = -15060 \text{ J}$

因 $\Delta H_1 + \Delta H_2 = 15060 \text{ J} > 0$, 故冰不会全熔化, 系统温度为 0°C。

(或者假设冰全部熔化并升温至 t 。根据 $\Delta H = 0$, 可算出 $t < 0$, 故合理值应为 0)。

设冰的熔化量为 $n \text{ mol}$, 过程的变化如下:



则 $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = n(6024 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}) - 15060 \text{ J} = 0$,

得 $n = 2.5 \text{ mol}$

所以冰熔化熵变 $\Delta S_1 = \frac{\Delta H_1}{T} = \frac{(2.5 \times 6024) \text{ J}}{273.2 \text{ K}} = 55.12 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

水冷却过程的熵变

$$\Delta S_2 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{n_{\text{H}_2\text{O}} C_{p,m}}{T} dT = n_{\text{H}_2\text{O}} C_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1} = (5 \times 75.3) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \ln \frac{273.2 \text{ K}}{313.2 \text{ K}} = -51.44 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

所以 $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = 3.68 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

161. 将装有 0.2 mol 乙醚的微小玻璃泡放入 308.15K、20 dm³ 的恒温密闭容器内, 容器内充满 100kPa、 $x \text{ mol}$ 氮气。将小泡打碎, 乙醚完全汽化并与氮气混合。已知乙醚在 100 kPa 下沸点为 308.15K, 此时的蒸发焓为 $25.10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。试求

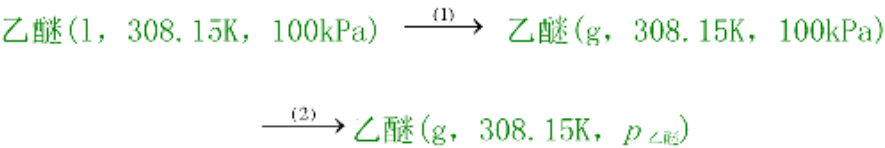
(1) 混合气体中乙醚的分压;

(2) 分别计算氮气和乙醚的 ΔH 、 ΔS 、 ΔG 。(10 分)

解：(1)
$$p_{\text{乙醚}} = \frac{n_{\text{乙醚}}RT}{V} = \frac{0.2\text{mol} \times 8.3145\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 308.15\text{K}}{20 \times 10^{-3}\text{m}^3} = 0.2 \times 8.314 \times 308.15 / 20 \times 10^{-3} \text{Pa} = 25.62\text{kPa}$$

(2) 变化过程中氮气的温度和分压没变，故 $\Delta H=0\text{J}$ 、 $\Delta S=0\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$ 、 $\Delta G=0\text{J}$ 。

乙醚的变化过程可设想为：



于是： $\Delta H=\Delta H_1+\Delta H_2=(0.2 \times 25.10+0) \text{ kJ}=5.02 \text{ kJ}$

$$\begin{aligned} \Delta S &= \Delta S_1 + \Delta S_2 = \frac{n_{\text{乙醚}} \Delta_{\text{vap}} H_m}{T} + n_{\text{乙醚}} R \ln \frac{100\text{kPa}}{p_{\text{乙醚}}} \\ &= \left[\frac{0.2 \times 25.10 \times 10^3}{308.15} + 0.2 \times 8.3145 \ln \frac{100\text{kPa}}{25.62\text{kPa}} \right] \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 18.56 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

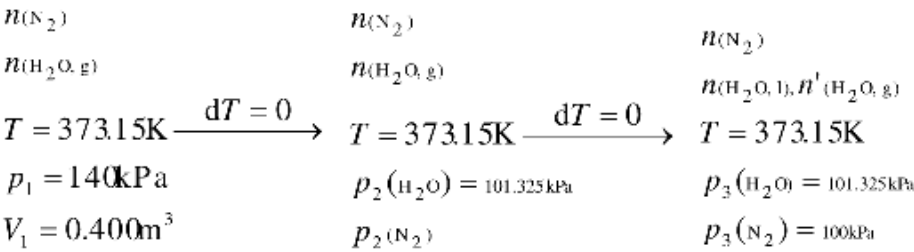
$$\begin{aligned} \Delta G &= \Delta G_1 + \Delta G_2 = 0 + nRT \ln \frac{p_{\text{乙醚}}}{100\text{kPa}} = [0.2 \times 8.3145 \times 308.15 \times \ln \frac{25.62}{100}] \text{J} \\ &= -697.8 \text{ J} \end{aligned}$$

或者采用下式计算 $\Delta G=\Delta H-T\Delta S$

162. 在一个装有理想活塞的导热气缸中，含有 100℃、总压 140kPa 的氮气与水蒸气的混合气体 0.400m³，氮的摩尔分数 $y(\text{N}_2)=0.45$ 。今将该混合气体恒温可逆压缩到 201.325kPa。试求此过程的 Q 、 W 、 ΔU 、 ΔH 、 ΔS 、 ΔA 、 ΔG 。

已知水在 100℃、101.325 kPa 下的摩尔气化焓为 40.67kJ/mol，气体为理想气体，末态水的体积相对于气体的体积可忽略不计，且不考虑 N_2 在水中的溶解。（12 分）

解：系统所经过程如下



其中：

$$\begin{aligned} n(\text{N}_2) &= y(\text{N}_2) \frac{p_1 V_1}{RT} = 0.45 \times \frac{140 \times 10^3 \times 0.4}{8.314 \times 373.15} = 8.1228\text{mol} \\ n(\text{H}_2\text{O, g}) &= (1 - y(\text{N}_2)) \times \frac{n(\text{N}_2)}{y(\text{N}_2)} = (1 - 0.45) \times \frac{8.1228\text{mol}}{0.45} = 9.9279\text{mol} \end{aligned}$$

$$p_2(\text{总}) = \frac{p_2(\text{H}_2\text{O})}{y(\text{H}_2\text{O})} = \frac{101.325\text{kPa}}{0.55} = 184.227\text{kPa}$$

$$V_2 = \frac{p_1 V_1}{p_2} = 0.304\text{m}^3$$

终态:

$$V_3 = \frac{p_2(\text{N}_2)V_2}{p_3(\text{N}_2)} = \frac{(184.227-101.325)\text{kPa} \times 0.304\text{m}^3}{100\text{kPa}} = 0.252\text{m}^3$$

$$n'(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = \frac{p_3(\text{H}_2\text{O})V_3}{RT} = 8.2305\text{mol}$$

$$n(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = (9.9279 - 8.2305)\text{mol} = 1.6974\text{mol}$$

气体当作理想气体处理，整个过程恒温，所以 $\Delta H(\text{N}_2) = \Delta U(\text{N}_2) = 0$,

$$\Delta H = \Delta H(\text{N}_2) + \Delta H(\text{H}_2\text{O}) = \Delta H(\text{H}_2\text{O})$$

$$= \Delta_1^2 H(\text{H}_2\text{O}) + \Delta_2^3 H(\text{H}_2\text{O})$$

$$= 0 \text{ (理想气体)} + n(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) * [-\Delta_{\text{vap}} H_m(\text{H}_2\text{O})]$$

$$= 1.6974\text{mol} * (-40.67\text{kJ/mol})$$

$$= -69.03\text{kJ}$$

$$\Delta U = \Delta H - \Delta pV = \Delta H - p_3 V_3 + p_1 V_1$$

$$= \Delta H - [(n'(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) + n(\text{N}_2)) - (n(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) + n(\text{N}_2))]RT$$

$$= -69.03\text{kJ} - (8.2305 - 9.9279) * 8.314 * 373.15\text{kJ/1000}$$

$$= -63.76 \text{ kJ}$$

$$\Delta S = \Delta S(\text{N}_2) + \Delta S(\text{H}_2\text{O})$$

$$= n(\text{N}_2)R \ln \frac{p_1(\text{N}_2)}{p_3(\text{N}_2)} + \{n(\text{H}_2\text{O}, \text{g})R \ln \frac{p_1(\text{H}_2\text{O})}{p_2(\text{H}_2\text{O})} + \frac{n(\text{H}_2\text{O}, \text{l})[-\Delta_{\text{vap}} H_m(\text{H}_2\text{O})]}{T}\}$$

$$= \{8.1228 * 8.314 \ln \frac{140 * 0.45}{100} + [99.9279 * 8.314 \ln \frac{140 * 0.55}{101.325} + \frac{1.6974 * (-40670)}{373.15}]\} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$= -238.86 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = [-69.03 - 373.15 * (-0.23886)] \text{ kJ} = 20.10 \text{ kJ}$$

$$\Delta A = \Delta U - T\Delta S = [-63.76 - 373.15 * (-0.23886)] \text{ kJ} = 25.37 \text{ kJ}$$

过程恒温可逆:

$$Q = T\Delta S = 373.15 * (-0.23886) \text{ kJ} = -89.13 \text{ kJ} \quad W = \Delta U - Q = -63.76 \text{ kJ} + 89.13 \text{ kJ} = 25.37 \text{ kJ}$$

163. (15 分) 1 mol 单原子分子理想气体, 初态为 25 °C, 202.6 kPa: (1) 向真空膨胀至体积为原来的 2 倍; (2) 可逆绝热膨胀到 -86 °C. 分别计算这两种过程的 W, Q, ΔU, ΔH, ΔS 及 ΔG (已知初态时该气体的摩尔熵 $S_m^\theta = 163.8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$).

解: (1) $W = Q = \Delta U = \Delta H = 0$

$$\Delta S = nR \ln (V_2/V_1) = 1 \times 8.314 \times \ln (2V/V) = 5.76 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0 - 298 \times 5.76 = -1717 \text{ J} = -1.72 \text{ kJ}$$

(2) $Q = 0$

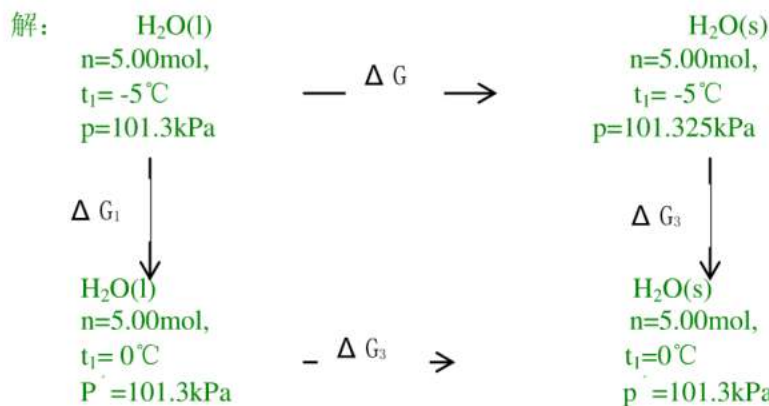
$$\Delta U = nC_V (T_2 - T_1) = (3/2) \times 8.314 \times (187 - 298) = -1384 \text{ J} = -1.38 \text{ kJ}$$

$$W = \Delta U = -1.38 \text{ kJ}$$

$$\Delta H = nC_p (T_2 - T_1) = (5/2) \times 8.314 \times (187 - 298) = -2307 \text{ J} = -2.31 \text{ kJ}$$

$$\Delta S = 0, \quad \Delta G = \Delta H - (T_2 S_2 - T_1 S_1) = \Delta H - S\Delta T = -2307 - 163.8 \times (187 - 298) = 15875 \text{ J} = 15.9 \text{ kJ}$$

164. (20 分) 5mol 过冷水在 -5°C , 101.3kPa 下凝结为冰, 计算过程的 ΔG , 并判断过程在此条件下能否发生。已知水在 0°C , 101.3kPa 下凝固热 $\Delta H_{\text{m,凝}} = -6.009\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, 水的平均热容为 $75.3\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, 冰的平均热容为 $37.6\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。



$$\begin{aligned} \Delta H &= \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 = 1883 - 30045 - 940 = -29102\text{J}, \\ \Delta S_1 &= nC_{p,m,\text{水}} \ln T_1/T_2 = 5 \times 75.3 \ln 273.2/268.2 = 6.93\text{J} \cdot \text{K}^{-1}, \\ \Delta S_2 &= \Delta H_{\text{m,凝}}/T = 5 \times (-6009 \times 10^3)/273.2 = -110.0\text{J} \cdot \text{K}^{-1}, \\ \Delta S_3 &= nC_{p,m,\text{冰}} \ln T_2/T_1 = 5 \times 37.6 \ln 268.2/273.2 = 3.47\text{J} \cdot \text{K}^{-1}, \\ \Delta S &= \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = 6.95 - 110.0 - 3.47 = -106.5\text{J} \cdot \text{K}^{-1}, \\ \Delta G &= \Delta H - T\Delta S = -29102 - 268.2 \times (-106.5) = -539\text{J} < 0 \\ w &= 0, \text{等温, 等压, } \Delta G < 0, \text{水可以自动结冰。} \end{aligned}$$

165. 101325Pa 下将一盛有 100°C 、1mol 的密闭玻璃球放在 100dm^3 的容器中, 整个容器放在 100°C 的恒温槽内。将玻璃小球击破, 水即发生气化 (设蒸气为理想气体), 计算该过程的 Q , W , ΔU , ΔH , ΔS , ΔA , 和 ΔG 。已知 100°C 水的气化热为 $40.59\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

解: 首先判断水是否全部气化, 在 101325Pa 下, 1mol 水全部气化应占体积:

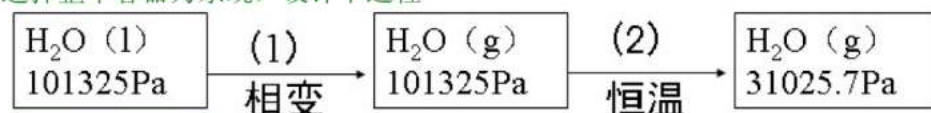
$$V = \frac{8.315 \times 373.15}{101325} \text{m}^3 = 30.62 \text{dm}^3$$

或在恒容下, 1mol 水全部气化后的压力:

$$p = \frac{8.315 \times 373.15}{100 \times 10^{-3}} \text{Pa} = 31025.7 \text{Pa} \quad (2 \text{分})$$

体积和压力均小于始态, 表明能全部气化, 末态压力应为 31025.7Pa

选择整个容器为系统, 设计下过程



理想气体恒温过程 $\Delta H_2=0$, $\Delta U_2=0$

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = \Delta H_1 = 40.59\text{kJ} \quad (2 \text{分})$$

$$\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2 = \Delta U_1 = \Delta H_1 - \Delta(pV) = \Delta H_1 - RT = 37.47\text{kJ} \quad (2 \text{分})$$

因对整个容器系统 $\Delta V=0$, 故 $W=0$, $Q = \Delta U = 37.47\text{kJ} \quad (2 \text{分})$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = \Delta H_1/T - nR \ln(p_2/p_1) = 118.60\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \quad (2 \text{分})$$

$$\Delta A = \Delta U - T\Delta S = 37.49\text{kJ} - 118.60 \times 373.15\text{J} = -6.771\text{kJ} \quad (1 \text{分})$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 40.59\text{kJ} - 118.60 \times 373.15\text{J} = -3.672\text{kJ} \quad (1 \text{分})$$

! 第三章 多组分系统热力学

选择题

166. 在 373.15K 和 101325Pa 下水的化学势与水蒸气化学位的关系为

(A) $\mu(\text{水}) = \mu(\text{汽})$ (B) $\mu(\text{水}) < \mu(\text{汽})$ (C) $\mu(\text{水}) > \mu(\text{汽})$ (D) 无法确定

答案: A. 两相平衡, 化学势相等。

167. 下列哪种现象不属于稀溶液的依数性

(A) 凝固点降低 (B) 沸点升高 (C) 渗透压 (D) 蒸气压升高

答案: D. 稀溶液的依数性之一为蒸气压下降。

168. 98K 时, A、B 两种气体在水中的亨利常数分别为 k_1 和 k_2 , 且 $k_1 > k_2$, 则当 $P_1 = P_2$ 时, A、B 在水中的溶解量 C_1 和 C_2 的关系为

(A) $C_1 > C_2$ (B) $C_1 < C_2$ (C) $C_1 = C_2$ (D) 不能确定

答案: B

169. 将非挥发性溶质溶于溶剂中形成稀溶液时, 将引起

(A) 沸点升高 (B) 熔点升高 (C) 蒸气压升高 (D) 都不对 答案: A. 稀溶液的依数性包括沸点升高、凝固点下降、蒸气压下降和渗透压。

170. 涉及纯物质标准状态的下列说法中不正确的是
(A) 纯理想气体的标准状态就是标准压力 $P(100\text{kPa})$ 下的状态 (B) 纯液体物质的标准状态就是标准压力 $P(100\text{kPa})$ 下的纯液体
(C) 纯固体物质的标准状态就是标准压力 $P(100\text{kPa})$ 下的纯固体
(D) 不同的物质在相同温度下都处于标准状态时, 它们的同一热力学函数值都应相同 答案: D
171. 稀溶液的依数性包括蒸汽压下降、沸点升高、凝固点降低和渗透压, 下面的陈述都与它们有关, 其中正确的是
(A) 只有溶质不挥发的稀溶液才有这些依数性 (B) 所有依数性都与溶液中溶质的浓度成正比
(C) 所有依数性都与溶剂的性质无关 (D) 所有依数性都与溶质的性质有关 答案: B
172. 关于亨利系数, 下面的说法中正确的是
(A) 其值与温度、浓度和压力有关 (B) 其值只与温度、溶质性质和浓度标度有关
(C) 其值与溶剂性质、温度和浓度大小有关 (D) 其值与温度、溶剂和溶质的性质及浓度标度等因素都有关 答案: D
173. 定义偏摩尔量时规定的条件是
(A) 等温等压 (B) 等熵等压 (C) 等温, 溶液浓度不变 (D) 等温等压, 溶液浓度不变 答案: D
174. 关于偏摩尔量, 下面的说法中正确的是
(A) 偏摩尔量的绝对值都可求算 (B) 系统的容量性质才有偏摩尔量
(C) 同一系统的各个偏摩尔量之间彼此无关 (D) 没有热力学过程就没有偏摩尔量 答案: B
175. 关于偏摩尔量, 下面的叙述中不正确的是
(A) 偏摩尔量是状态函数, 其值与物质的数量无关 (B) 系统的强度性质无偏摩尔量
(C) 纯物质的偏摩尔量等于它的摩尔量 (D) 偏摩尔量的数值只能为整数或零 答案: D
176. 影响沸点升高常数和凝固点降低常数值的主要因素是
(A) 溶剂本性 (B) 温度和压力 (C) 溶质本性 (D) 温度和溶剂本性 答案: A。由沸点升高常数 $K_b = R(T_b^*)^2 M_A / \Delta_{\text{vap}} H_{m,A}^{\circ}$ 可以看出。
177. 涉及稀溶液依数性的下列表述中不正确的是
(A) 在通常实验条件下依数性中凝固点降低是最灵敏的一个性质 (B) 用热力学方法推导依数性公式时都要应用拉乌尔定律
(C) 凝固点公式只适用于固相是纯溶剂的系统 (D) 依数性都可以用来测定溶质的相对分子量 答案: A
178. 在等质量的水、苯、氯仿和四氯化碳中分别溶入 100g 非挥发性物质 B, 已知它们的沸点升高常数依次是 0.52, 2.6, 3.85, 5.02, 溶液沸点升高最多的是
(A) 氯仿 (B) 苯 (C) 水 (D) 四氯化碳 答案: D。由沸点升高公式 $\Delta T_b = K_b b_B$ 可以看出。
179. 涉及溶液性质的下列说法中正确的是
(A) 理想溶液中各组分的蒸气一定是理想气体 (B) 溶质服从亨利定律的溶液一定是极稀溶液
(C) 溶剂服从拉乌尔定律, 其蒸气不一定是理想气体 (D) 溶剂中只有加入不挥发溶质其蒸气压力才下降 答案: C
180. 两液体的饱和蒸汽压分别为 p_A^* , p_B^* , 它们混合形成理想溶液, 液相组成为 x , 气相组成为 y , 若 $p_A^* > p_B^*$, 则:
(A) $y_A > x_A$ (B) $y_A > y_B$ (C) $x_A > y_A$ (D) $y_B > y_A$ 答案: A
181. 已知 373K 时液体 A 的饱和蒸汽压为 133.24kPa, 液体 B 的饱和蒸汽压为 66.62kPa。设 A 和 B 形成理想溶液, 当溶液中 A 的物质的量分数为 0.5 时, 在气相中 A 的物质的量分数为:
(A) 1 (B) 1/2 (C) 2/3 (D) 1/3 答案: C
182. 298K 时, $\text{HCl}(\text{g}, M_r=36.5)$ 溶解在甲苯中的亨利常数为 $245\text{kPa}\cdot\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$, 当 $\text{HCl}(\text{g})$ 在甲苯溶液中的浓度达 2% 时, $\text{HCl}(\text{g})$ 的平衡压力为:
(A) 138kPa (B) 11.99kPa (C) 4.9kPa (D) 49kPa
183. 真实气体的标准态是:
(A) $f = p^\ominus$ 的真实气体 (B) $p = p^\ominus$ 的真实气体
(C) $f = p^\ominus$ 的理想气体 (D) $p = p^\ominus$ 的理想气体 答案: D
184. 下述说法哪一个正确? 某物质在临界点的性质
(A) 与外界温度有关 (B) 与外界压力有关
(C) 与外界物质有关 (D) 是该物质本身的特性 答案: D
185. 今有 298K, $p^\ominus$ 的 N_2 [状态 I] 和 323K, $p^\ominus$ 的 N_2 [状态 II] 各一瓶, 问哪瓶 N_2 的化学势大?
(A) $\mu(\text{I}) > \mu(\text{II})$ (B) $\mu(\text{I}) < \mu(\text{II})$
(C) $\mu(\text{I}) = \mu(\text{II})$ (D) 不可比较 答案: A。因为 $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$, $S > 0$ 故温度升高 Gibbs 函数下降。

186. 在 298K、 $p^\ominus$ 下, 两瓶含萘的苯溶液, 第一瓶为 2dm^3 (溶有 0.5mol 萘), 第二瓶为 1dm^3 (溶有 0.25mol 萘), 若以 μ_1 和 μ_2 分别表示两瓶中萘的化学势, 则

(A) $\mu_1 = 10\mu_2$ (B) $\mu_1 = 2\mu_2$ (C) $\mu_1 = 1/2\mu_2$ (D) $\mu_1 = \mu_2$ 答案: D。化学势仅与浓度有关, 而与物质质量的多少无关。

187. 298K, $p^\ominus$ 下, 苯和甲苯形成理想液体混合物, 第一份溶液体积为 2dm^3 , 苯的物质的量为 0.25, 苯的化学势为 μ_1 , 第二份溶液的体积为 1dm^3 , 苯的物质的量为 0.5, 化学势为 μ_2 , 则

(A) $\mu_1 > \mu_2$ (B) $\mu_1 < \mu_2$ (C) $\mu_1 = \mu_2$ (D) 不确定 答案: B。由 $\mu_B = \mu_B^\ominus + RT \ln x_B$ 知浓度高者化学势大。

188. 有下述两种说法:

(1) 自然界中, 风总是从化学势高的地域吹向化学势低的地域 (2) 自然界中, 水总是从化学势高的地方流向化学势低的地方
上述说法中, 正确的是:

(A) (1) (B) (2) (C) (1) 和 (2) (D) 都不对 答案: A

189. 2mol A 物质和 3mol B 物质在等温等压下混和形成液体混合物, 该系统中 A 和 B 的偏摩尔体积分别为 $1.79 \times 10^{-5} \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, $2.15 \times 10^{-5} \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, 则混合物的总体积为:

(A) $9.67 \times 10^{-5} \text{m}^3$ (B) $9.85 \times 10^{-5} \text{m}^3$ (C) $1.003 \times 10^{-4} \text{m}^3$ (D) $8.95 \times 10^{-5} \text{m}^3$ 答案: C。 $V = n_A V_A + n_B V_B$ 。

190. 主要决定于溶解在溶液中粒子的数日, 而不决定于这些粒子的性质的特性叫

(A) 一般特性 (B) 依数性特征 (C) 各向同性特征 (D) 等电子特性 答案: B

191. 两只各装有 1kg 水的烧杯, 一只溶有 0.01mol 蔗糖, 另一只溶有 0.01mol NaCl, 按同样速度降温冷却, 则:

(A) 溶有蔗糖的杯子先结冰 (B) 两杯同时结冰 (C) 溶有 NaCl 的杯子先结冰 (D) 视外压而定

答案: A。因为 NaCl 完全解离, 相当于溶质的浓度增大, 故凝固点降低更多。

192. 沸点升高, 说明在溶剂中加入非挥发性溶质后, 该溶剂的化学势比纯剂的化学势:

(A) 升高 (C) 相等 (B) 降低 (D) 不确定 答案: B。

193. 液体 B 比液体 A 易于挥发, 在一定温度下向纯 A 液体中加入少量纯 B 液体形成稀溶液, 下列几种说法中正确的是:

(A) 该溶液的饱和蒸气压必高于同温度下纯液体 A 的饱和蒸气压。

(B) 该液体的沸点必低于相同压力下纯液体 A 的沸点。

(C) 该液体的凝固点必低于相同压力下纯液体 A 的凝固点 (溶液凝固时析出纯固态 A)。

(D) 该溶液的渗透压为负值。 答案: C

194. 在 288K 时 $\text{H}_2\text{O}(l)$ 的饱和蒸气压为 1702Pa, 0.6mol 的不挥发性溶质 B 溶于 0.540kg H_2O 时, 蒸气压下降 42Pa, 溶液中 H_2O 的活度系数 γ_A 应该为:

(A) 0.9804 (B) 0.9753 (C) 1.005 (D) 0.9948 答案: D。根据拉乌尔定律计算。即 $p_A = p_A^\ominus \gamma_A x_A$ 。

;问答题

195. 下列说法是否正确, 为什么?

(1) 系统所有广延性质都有偏摩尔量。

(2) 理想液态混合物各组分子间没有作用力。

(3) 由纯组分混合成理想液态混合物时没有热效应, 故混合熵等于零。

(4) 任何一个偏摩尔量均是温度、压力和组成的函数。

(5) 亨利系数与温度、压力以及溶剂和溶质的性质有关。

答: (1) 不正确。例如, 热容为广延性质并没有偏摩尔量。

(2) 不正确。理想液态混合物各组分子间不是没有作用力, 而是作用力大小相等。

(3) 不正确。虽理想液态混合物混合时没有热效应, 但混合后混乱度增加, 故熵增加。

(4) 正确。

(5) 不正确。亨利系数与温度以及溶剂和溶质的性质有关, 但与压力无关。

196. 由 A 和 B 组成的溶液沸腾时必然要 A 和 B 的分压分别等于 101.325Kpa。此种说法对吗?

答: 不对。A 和 B 组成的溶液沸腾时应该是 A 和 B 的分压之和, 即溶液的总压等于 101.325Kpa。

197. 是否一切纯物质的凝固点都随外压的增大而下降?

答: 由 Clapeyron 方程 $\frac{dT}{dp} = \frac{T \Delta V}{\Delta H}$ 可知, 凝固过程的 ΔH 总是负值, 但 ΔV 因物质而异, 若凝固过程体积减小, 则 $\Delta V = V(\text{固})$

$-V(\text{液}) < 0$ 。这时纯物质的凝固点都随外压的增大而升高。若凝固过程体积增大, 则 $\Delta V = V(\text{固}) - V(\text{液}) > 0$ 。这时纯物质的凝固点都随外压的增大而下降, 例如水就是如此。

198. 是否任何溶质的加入都能使溶液的沸点升高?

答: 加入的溶质必须是非挥发性的溶质才使溶液的沸点升高。假如加入的溶质使溶液的蒸气压高于溶剂, 就会使溶液的蒸气压在较低的温度达到大气的压力, 即 101325Pa 而使沸点下降。

199. 参与反应的物质的活度的标准态不同是否会影响反应的 ΔG^θ 值, 平衡常数 K^θ 值?

答: 若活度所选的标准态不同, μ_B^θ 值就不同, 故 K^θ 会随标准态的不同而不同。

200. “p 趋近于零时, 真实气体趋近于理想气体”。此种说法对吗? “ x_B 趋近于零时, 真实溶液趋近于理想溶液”。此种说法对吗?

答: 理想气体的基本假设是分子间没有作用力, 分子没有体积。任何真实气体当压力趋近于零时, 分子间的距离就很大, 因此分子间的相互作用将减弱到可以忽略不计。在压力趋近于零时, 分子本身所占的体积与气体的体积相比亦可以忽略不计。因此当 p 趋近于零时, 真实气体趋近于理想气体的说法是正确的。理想溶液的分子假定是组成溶液分子 A 和分子 B 的体积相同, 各分子间的相互作用力亦相同。故理想溶液各组成在全部浓度范围内均符合拉乌尔定律。当 x_B 趋近于零时, x_A 则趋近于 1。此时, 组分 B 符合亨利定律, 而组分 A 符合拉乌尔定律。因此, x_B 趋近于零时, 真实溶液趋近于理想溶液的说法是不妥的。溶液是否是理想溶液主要取决于溶液中各组分的性质是否相似而不是溶液的高低。

是非题

201. () 理想溶液与理想气体一样, 为了处理问题简单而假想的模型: 分子间没有作用力, 分子本身体积为零。

202. () 两种液体相溶, 且没有吸放热现象, 则此混合液必为理想溶液。

203. () 二组分理想溶液在性质上与单组分体系很相似, 沸点都是确定不变的温度。

204. () 若溶质服从亨利定律, 则溶剂必须服从拉乌尔定律, 反之亦然。

205. () 溶质分子在溶剂中和气相中的形态应当相同, 如果溶质发生电离、缔合或溶剂化则不能应用亨利定律。

206. () 温度越高, 压力越低 (浓度越小) 亨利定律越不准确。

207. () 可以利用渗透原理, 用半透膜, 向海水施压从而达到使海水淡化的目的。

208. () 水中溶解少量乙醇后, 沸点一定上升。

209. () 给农作物施加过量的肥料会因为存在渗透压而造成农作物失水而枯萎。

210. () 家里煮饺子的时候在水里加少量的盐是想使水的沸点升高, 使饺子尽快熟, 从而避免沸腾时间长, 饺子皮不完整。

211. () 由于凝固点和沸点测定方便, 所以经常利用测定稀溶液凝固点或沸点的方法确定某些物质 (溶质) 的摩尔质量。

212. () 在一定温度下, 互不相溶两液体混合物的蒸' (总压一定大于任一纯组分的蒸' (压。

213. () 互不相溶两液体混合物的沸点低于任一纯组分的沸点。

214. () 向热的油里滴水, 会立刻沸腾并溅起来是因为油和水互不相溶, 混合后沸点大降低的缘故。

215. () 所有难溶于水的有机物都必须通过水蒸气蒸馏的方法进行蒸馏。

216. () 如果条件允许, 在同样多的萃取剂条件下, 使用少量多次的萃取可使萃取更有效。

217. () 依据相律, 在一定温度下, 纯液体的蒸' (压应有定值。

填空题

218. 在 20℃、标准压力下各为 0.5mol 的水—乙醇混合物, 水和乙醇的偏摩尔体积分别为 17.0 和 57.4 $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, 则该混合物的体积为 $(0.5 \times 17.0 + 0.5 \times 57.4) \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = 37.2 \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。(2 分)

219. 化学势 μ_B 就是 B 物质的偏摩尔 吉布斯函数。(1 分)

220. 人体血浆可视为稀溶液, 密度为 $10^3 \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$, 凝固点为 -0.56℃, 37℃ 时人体血浆的渗透压 $\Pi =$ 776.3 kPa。(已知水的 $K_f = 1.86 \text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$)

221. 100℃ 时 $x_{\text{KCl}} = 0.05$ 的水溶液上方蒸气压 $P = 92.5 \text{kPa}$, 以纯水为标准态, 该溶液中水的活度 $a_w =$ 0.913, 活度系数 $\gamma_w =$ 0.961。 $92.5 = 101.3 \cdot a_w$ — $a_w = 0.913$, $a_w = \gamma_w \cdot x_w$ — $\gamma_w = 0.913 / 0.95 = 0.961$

222. 已知稀溶液中溶质的摩尔分数为 0.03, 纯溶剂的饱和蒸气压为 91.3 kPa, 则该溶液中溶剂的蒸气压为 88.561 kPa。

223. 化学势的定义式为 $\mu_B =$ G_B (或者 $\left(\frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_{T, P, n_C}$ 。

计算题

224. (10 分) 101.3 kPa 下, 苯与甲苯组成的理想液态混合物在 85℃ 时沸腾。计算此混合物的组成和与之平衡的气相组成。已知 85℃ 下, 纯苯和纯甲苯的蒸气压分别为 116.9 kPa 和 46.0 kPa。

解: A - 苯, B - 甲苯

$$\begin{aligned} p &= p_A x_A + p_B x_B = p_A x_A + p_B (1 - x_A) \\ &= p_A + (p_B - p_A) x_A \\ x_A &= (p - p_B) / (p_A - p_B) = (101.3 - 46.0) / (116.9 - 46.0) = 0.78 \\ x_B &= 1 - x_A = 1 - 0.78 = 0.22 \end{aligned}$$

$$p = p_{\text{水}} \times 0.78 = 116.9 \times 0.78 = 91.18 \text{ kPa}$$

$$p_{\text{水}} = p - p_{\text{水}} = 101.3 - 91.18 = 10.12 \text{ kPa}$$

$$y = p_{\text{水}} / p = 91.18 / 101.3 = 0.90$$

$$y_{\text{水}} = 1 - y = 1 - 0.90 = 0.10$$

225. (12 分) 设两理想液体混合物①和②;

325. 2K 时混合物①中含 1molA 和 3molB, 蒸气压为 78.8kPa; 混合物②中含 2molA 和 2molB, 蒸气压为 82.7kPa;

求 325. 2K 纯 A 和纯 B 的饱和蒸气压 P_A^* 和 P_B^* 。

解: $\because P_A^* x_A + P_B^* x_B = P_{\text{总}}$

$$\therefore \begin{cases} P_A^* \frac{1}{4} + P_B^* \frac{3}{4} = 78.8 \\ P_A^* \frac{1}{2} + P_B^* \frac{1}{2} = 82.7 \end{cases} \quad \left. \vphantom{\begin{matrix} P_A^* \frac{1}{4} + P_B^* \frac{3}{4} = 78.8 \\ P_A^* \frac{1}{2} + P_B^* \frac{1}{2} = 82.7 \end{matrix}} \right\} \begin{matrix} 6 \text{ 分} \\ 6 \text{ 分} \end{matrix}$$

联立求解 得 $P_A^* = 90.7 \text{ kPa}$

$P_B^* = 74.7 \text{ kPa}$

226. 香烟中主要含有尼古丁(Nicotine), 是致癌物质。经元素分析得知其中含 9.3% 的 H, 72% 的 C 和 18.7% 的 N。现将 0.6 克尼古丁溶于 12.0 克的水中, 所得溶液在 101325Pa 下的凝固点为 -0.62°C , 求出该物质的摩尔质量 M_B 并确定其分子式 (已知水的摩尔质量凝固点降低常数 $K_f = 1.86 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$)。(10 分)

解: 假设尼古丁的摩尔质量为 M_B , 根据凝固点下降公式 $\Delta T_f = K_f b_B$

$$\text{则有 } 0.62 \text{ K} = 1.86 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} \times \frac{6 \times 10^{-4} \text{ kg} / M_B}{0.012 \text{ kg}}$$

$$M_B = 150 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

可算出各原子数

$$\text{C: } M_r(\text{B}) w(\text{C}) / \text{Ar}(\text{C}) = 150 \times 0.72 / 12 = 9.0$$

$$\text{N: } M_r(\text{B}) w(\text{N}) / \text{Ar}(\text{N}) = 150 \times 0.1870 / 14 = 2.0$$

$$\text{H: } M_r(\text{B}) w(\text{H}) / \text{Ar}(\text{H}) = 150 \times 0.093 / 1 = 13.9$$

所以分子式为 $(\text{C}_9\text{H}_{14}\text{N}_2)$

227. 1kg 纯水中, 溶解不挥发性溶质 B 2.22g, B 在水中不电离, 假设此溶液具有稀溶液的性质。已知 B 的摩尔质量为 $111.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, 水的 $K_b = 0.52 \text{ K} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{kg}$, $\Delta_{\text{vap}} H_m^\theta(\text{H}_2\text{O}) = 40.67 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 为常数, 该溶液的密度近似为 $1 \text{ kg} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。试求:

(1) 此溶液的沸点升高值。 (2) 此溶液在 25°C 时的渗透压 Π 。

(3) 纯水和此溶液 25°C 时的饱和蒸气压。已知纯水 100°C 的饱和蒸气压为 101325Pa。(10 分)

$$\text{解: (1) } b_b = (2.22 \text{ g} / 111.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}) / 1 \text{ kg} = 0.02 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$\Delta T_b = K_b b_b = 0.52 \text{ K} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{kg} \times 0.02 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} = 0.01 \text{ K}$$

$$(2) c_b \approx b_b \quad \rho \approx 0.02 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \times 1 \text{ kg} \cdot \text{dm}^{-3} = 0.02 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$\Pi = c_b RT = 0.02 \times 1000 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \times 8.315 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 298.15 \text{ K} = 49.58 \text{ kPa}$$

(3) 已知 $T = 373.15 \text{ K}$ 时水饱和蒸气压 $p = 101325 \text{ Pa}$, 利用克-克方程求 $T' = 298.15 \text{ K}$ 时的饱和蒸气压 p' :

$$\ln(p' / p) = - [\Delta_{\text{vap}} H_m^\theta(\text{H}_2\text{O}) / R] (1/T' - 1/T)$$

$$\ln(p' / 101325 \text{ Pa}) = - (40670 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} / 8.315 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) \times (1/298.15 \text{ K} - 1/373.15 \text{ K})$$

$$p' = 3747 \text{ Pa}$$

$$x_b = n_b / (n_a + n_b) = (1000 / 18) \text{ mol} / [(1000 / 18) + (2.22 / 111)] \text{ mol} = 0.9996$$

$$\text{此溶液的饱和蒸气压} = p_b = p' x_b = 3747 \text{ Pa} \times 0.9996 = 3745 \text{ Pa}$$

228. (10 分) 20°C 下, 将不挥发性溶质 A 溶于水, 形成 $x = 0.05$ 的水溶液 (可看作理想混合物)。已测得此溶液的蒸'(压为 2.23 kPa:

(1) 计算 20°C 下水的蒸气压;

(2) 估算 101.3 kPa 下, 该溶液的沸点;

(3) 估算 $20 \sim 100^\circ\text{C}$ 之间, 水的摩尔气化焓。

已知水的沸点升高常数 $K = 0.52 \text{ K} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{kg}$ 。

解: (1) $p(\text{H}_2\text{O}) = p^*(\text{H}_2\text{O})x(\text{H}_2\text{O}) = p^*(\text{H}_2\text{O})(1-x)$

$$p^*(\text{H}_2\text{O}) = p(\text{H}_2\text{O})/(1-x) = 2.23/(1-0.05) = 2.35 \text{ kPa}$$

$$(2) b = 0.05 \times 1000 / (0.95 \times 18) = 2.92 \text{ mol} \cdot \text{kg}$$

$$\Delta T_b = K_b \cdot b = 0.52 \times 2.92 = 1.52 \text{ K}$$

$$T_b = T_b^* + \Delta T_b = 373.2 + 1.52 = 374.72 \text{ K}$$

$$(3) \Delta_{\text{vap}}H_m = [RT_2 - T_1 / (T_2 - T_1)] \ln(p_2/p_1) \\ = [8.314 \times 293 \times 373 / (373 - 293)] \ln(101.3/2.35) \\ = 42747 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \approx 42.75 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

229. 已知甲苯的摩尔质量为 $92 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, 沸点为 383.15 K , 平均摩尔气化焓为 $33.84 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; 苯的摩尔质量为 $78 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, 沸点为 353.15 K , 平均摩尔气化焓为 $30.03 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。有一含苯 100 g 和甲苯 200 g 的理想液态混合物, 在 373.15 K , 101.325 kPa 下达气液平衡。求

(1) 373.15 K 时苯和甲苯的饱和蒸气压;

(2) 平衡时液相和气相的组成;

(3) 由两组分物质形成该理想液态混合物时的混合焓和混合熵。

解: (1) 求 $p^*(\text{苯})$ 和 $p^*(\text{甲苯})$, 可由克-克方程:

$$\ln \frac{p_2^*}{p_1^*} = \frac{\Delta H_m(T_2 - T_1)}{RT_1 T_2}$$

$$\text{得} \quad \ln \frac{p^*(\text{苯})}{101.325 \text{ kPa}} = \frac{30.03 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} (373.15 \text{ K} - 353.15 \text{ K})}{8.3145 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 353.15 \text{ K} \times 373.15 \text{ K}} = 0.5482$$

$$p^*(\text{苯}) = 175.30 \text{ kPa}$$

$$\text{同理} \quad \ln \frac{p^*(\text{甲苯})}{101.325 \text{ kPa}} = \frac{33.874 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} (373.15 \text{ K} - 383.15 \text{ K})}{8.3145 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 383.15 \text{ K} \times 373.15 \text{ K}} = -0.2850$$

$$p^*(\text{甲苯}) = 76.20 \text{ kPa}$$

(2) 液相组成及气相组成可由拉乌尔定律求得:

$$p(\text{总}) = p^*(\text{苯})x(\text{苯}) + p^*(\text{甲苯})\{1-x(\text{苯})\}$$

$$x(\text{苯}) = \{p(\text{总}) - p^*(\text{甲苯})\} / \{p^*(\text{苯}) - p^*(\text{甲苯})\}$$

$$= (101.325 - 76.20) \text{ kPa} / (175.30 - 76.20) \text{ kPa}$$

$$= 0.2535$$

$$x(\text{甲苯}) = 1 - x(\text{苯}) = 1 - 0.2535 = 0.7465$$

$$y(\text{苯}) = p^*(\text{苯})x(\text{苯}) / p(\text{总}) = 175.30 \text{ kPa} \times 0.2535 / 101.325 \text{ kPa} = 0.4386$$

$$y(\text{甲苯}) = 1 - y(\text{苯}) = 1 - 0.4386 = 0.5614$$

$$(3) \Delta_{\text{mix}}H = 0$$

$$n(\text{苯}) = 100 \text{ g} / (78 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}) = 1.282 \text{ mol}$$

$$n(\text{甲苯}) = 200 \text{ g} / (92 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}) = 2.174 \text{ mol}$$

$$\Delta_{\text{mix}}S = -R \sum_B n_B \ln x_B = -R [n(\text{苯}) \ln x(\text{苯}) + n(\text{甲苯}) \ln x(\text{甲苯})]$$

$$= -8.3145 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (1.282 \times \ln 0.2535 + 2.174 \times \ln 0.7465) \text{ mol}$$

$$= 19.91 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

第四章 化学平衡

选择题

230. 下面的叙述中违背平衡移动原理的是

- (A) 升高温度平衡向吸热方向移动 (B) 增加压力平衡向体积缩小的方向移动
(C) 加入惰性气体平衡向总压力减少的方向移动 (D) 降低压力平衡向增加分子数的方向移动

答案: C。加入惰性气体平衡向总压力增大的方向移动

231. 要使一个化学反应系统在发生反应后焓值不变, 必须满足的条件是

- (A) 温度 and 内能都不变 (B) 内能和体积都不变 (C) 孤立系统 (D) 内能, 压力与体积的乘积都不变

答案: D。因 $\Delta H = \Delta U + \Delta(pV)$

232. 在等温等压下, 当反应的 $\Delta_r G_m^\ominus = 5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 时, 该反应能否进行?

- (A) 能正向自发进行 (B) 能逆向自发进行 (C) 不能判断 (D) 不能进行

答案: C。应该用 $\Delta_r G_m$ 判断而不是 $\Delta_r G_m^\ominus$ 。

233. 已知反应 $2\text{NH}_3 = \text{N}_2 + 3\text{H}_2$, 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 $1/2 \text{N}_2 + 3/2 \text{H}_2 = \text{NH}_3$ 的标准平衡常数为: $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$ 标准平衡常数为 4 所以答案为 C

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

答案: C。

234. 反应 $2\text{C}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{CO}(\text{g})$, 其 $\Delta_r G_m^\ominus / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) = -232600 - 167.77/T/\text{K}$, 若温度升高, 则:

- (A) $\Delta_r G_m^\ominus$ 变负, 反应更完全 (B) $K_p^\ominus$ 变大, 反应更完全 (C) $K_p^\ominus$ 变小, 反应更不完全 (D) 无法判断

答案: C

235. 对于气相反应, 当体系总压力 p 变化时

- (A) 对 $K_p^\ominus$ 无影响 (B) 对 K_r 无影响 (C) 对 $K_p^\ominus$ 无影响 (D) 对 $K_p^\ominus$ 、 K_r 、 $K_p^\ominus$ 均无影响

答案: A。理想气体的 $K_p^\ominus$ 不受压力的影响而真实气体的 $K_p^\ominus$ 将随压力而变。

236. 理想气体反应 $\text{CO}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) = \text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$ 的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 与温度 T 的关系为:

$\Delta_r G_m^\ominus = -21660 + 52.92T$, 若要使反应的平衡常数 $K_p^\ominus > 1$, 则应控制的反应温度:

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

答案: C

237. 某化学反应在 298K 时的标准吉布斯自由能变化为负值, 则该温度时反应的 $K_p^\ominus$ 将是:

- (A) $K_p^\ominus = 0$ (B) $K_p^\ominus < 0$ (C) $K_p^\ominus > 1$ (D) $0 < K_p^\ominus < 1$

答案: C。根据 $\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K_p^\ominus$ 。

238. 25°C 时水的饱和蒸气压为 3.168kPa, 此时液态水的标准生成吉布斯自由能 $\Delta_r G_m^\ominus$ 为 $-237.19 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 则水蒸气的标准生成吉布斯自由能为:

- (A) $-245.76 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (B) $-229.34 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (C) $-245.04 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (D) $-228.60 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

答案: D。可以设计使 25°C 的液态水变为 3.168kPa 的水蒸气, 此为恒温恒压可逆相变 $\Delta G = 0$, 再改变压力由 3.168kPa 变为

100kPa, 此步的 $\Delta G = RT \ln \frac{100}{3.168}$, 再加上液态水的标准生成吉布斯自由能 $\Delta_r G_m^\ominus$ 即可。

239. 在一定温度和压力下, 对于一个化学反应, 能用以判断其反应方向的是:

- (A) $\Delta_r G_m^\ominus$ (B) K_p (C) $\Delta_r G_r$ (D) $\Delta_r H_r$

答案: C。

240. 某温度时, $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$ 分解压力是 $p^\ominus$, 则分解反应的平衡常数 $K_p^\ominus$ 为:

- (A) 1 (B) 1/2 (C) 1/4 (D) 1/8

答案: C。某温度下, 固体分解为气体产物的平衡总压称为该固体的分解压力。此题中的分解压力为 $p^\ominus$, 可见分解产物 NH_3 与 HCl 的分压均为 $(1/2) p^\ominus$ 。

241. 在 1100°C 时, 发生下列反应:

- (1) $\text{C}(\text{s}) + 2\text{S}(\text{s}) = \text{CS}_2(\text{g})$ $K_1^\ominus = 0.258$
(2) $\text{Cu}_2\text{S}(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g}) = 2\text{Cu}(\text{s}) + \text{H}_2\text{S}(\text{g})$ $K_2^\ominus = 3.9 \times 10^{-3}$
(3) $2\text{H}_2\text{S}(\text{g}) = 2\text{H}_2(\text{g}) + 2\text{S}(\text{s})$ $K_3^\ominus = 2.29 \times 10^{-2}$

则 1100°C 时反应 $\text{C}(\text{s}) + 2\text{Cu}_2\text{S}(\text{s}) = 4\text{Cu}(\text{s}) + \text{CS}_2(\text{g})$ 的 $K^\ominus$ 为:

- (A) 8.99×10^{-8} (B) 8.99×10^{-7} (C) 3.69×10^{-5} (D) 3.69×10^{-6}

答案: A。反应 (3) = (1) - 2(2) + (3) 故 $K^\ominus = K_1^\ominus (K_2^\ominus)^2 K_3^\ominus$

242. 反应 $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{l}) + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l}) = \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5(\text{l}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 在 25°C 平衡常数 $K^\ominus$ 为 4.0, 今以 CH_3COOH 及 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 各 1 mol 混合进行反应, 则达平衡常数最大产率为:

- (A) 0.334% (B) 33.4% (C) 66.7% (D) 50.0%

答案: C。因为各反应物与产物计量系数均为 1, 故 $K^\ominus = x^2/(1-x)^2 = 4$, 解出 x 即为最大产率。

243. 900°C 时氧化铜在密闭的抽空容器中分解, 反应为: $2\text{CuO}(\text{s}) = \text{Cu}_2\text{O}(\text{s}) + 1/2\text{O}_2(\text{g})$, 测得平衡时氧气的压力为 1.672kPa, 则其平衡常数 $K^\ominus$ 为:

- (A) 0.0165 (B) 0.128 (C) 0.00825 (D) 7.81

答案: B

244. 在温度为 T , 压力为 p 时, 反应 $3O_2(g) \rightleftharpoons 2O_3(g)$ 的 K_p 与 K_x 的比值为:

- (A) RT (B) p (C) $(RT)^{-1}$ (D) p^{-1}

答案: D. 若反应物与产物分别以 A 和 B 表示, 则 $K_p = \frac{p_B^2}{p_A^3} = \frac{(py_B)^2}{(py_A)^3} = \frac{p^2}{p^3} K_x$, 于是得结果 D.

245. 对于理想气体间的反应, 以各种形式表示的平衡常数中, 其值与温度和压力皆有关系的是:

- (A) K_c (B) K_c (C) K_p (D) K_x

答案: D. 因为 $K^S = (p/p^S)^{\sum \nu_i} K_x$, 其中 K^S 仅与温度有关而与压力无关, 故压力 p 变化时, K_x 要随之而变。

246. 已知 445°C 时, $Ag_2O(s)$ 的分解压力为 20974 kPa, 则此时分解反应 $Ag_2O(s) = 2Ag(s) + 1/2 O_2(g)$ 的 $\Delta_r G_m^S$

- (A) 14.387 kJ $\cdot$ mol $^{-1}$ (B) 15.92 kJ $\cdot$ mol $^{-1}$ (C) -15.92 kJ $\cdot$ mol $^{-1}$ (D) -31.83 kJ $\cdot$ mol $^{-1}$

答案: C. 先求出上述反应的 K^S , 再由 $\Delta_r G_m^S = -RT \ln K^S$ 得 C.

247. 在 298K 时, 气相反应 $H_2 + I_2 = 2HI$ 的 $\Delta_r G_m^S = -16778 J \cdot mol^{-1}$, 则反应的平衡常数 K_p^S 为:

- (A) 2.0×10^{12} (B) 5.91×10^6 (C) 873 (D) 18.9

答案: C. 根据 $\Delta_r G_m^S = -RT \ln K_p^S$.

248. 已知反应 $3O_2(g) = 2O_3(g)$ 在 25°C 时 $\Delta_r H_m^S = -280 J \cdot mol^{-1}$, 则对该反应有利的条件是:

- (A) 升温升压 (B) 升温降压 (C) 降温升压 (D) 降温降压

答案: C

249. 加入惰性气体对哪一个反应能增大其平衡转化率?

- (A) $CaH_2 + 2H_2(g) = CaH_2 \cdot 2H_2(g) + H_2(g)$ (B) $CO(g) + H_2O(g) = CO_2(g) + H_2(g)$
(C) $3/2 H_2(g) + 1/2 N_2(g) = NH_3(g)$ (D) $CH_3COOH(l) + C_2H_5OH(l) = H_2O(l) + C_2H_5COOH(l)$

答案: A

250. 某放热反应在 $T=800K$, 压力 p 下进行, 达平衡后产物的百分含量是 50%, 若反应在 $T=200K$, 压力 p 下进行, 平衡时产物的百分含量将:

- (A) 增大 (B) 减小 (C) 不变 (D) 不能确定

答案: A

问答题

251. 对 $aA + bB \rightarrow cC$ 反应来说 $\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^S + RT \ln \frac{C_C^c}{C_A^a C_B^b}$. 从式中可见, 当产物浓度 $C_C^c = 0$ 时, $\ln \frac{C_C^c}{C_A^a C_B^b} = -\infty$, 即任

何反应总能自发进行, 那么用 $\Delta_r G_m$ 来判断化学反应能否自发进行还有什么意义?

答: 当产物浓度为零时, 任何反应总能自发进行从理论上来看是成立的, 但往往并没有多少实际意义。因为若反应的 $\Delta_r G_m^S$ 值为很大的正值, 例如大于 40 kJ, 其平衡常数便是很小的数值。亦即当这些反应进行到产物的浓度还远不能被觉察时反应就已经停止。也就是说 C_C^c 由零增加一点, $\Delta_r G_m$ 即成为正值, 故实际上反应并没有进行。

252. 若 $SO_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow SO_3$ 在温度为 T 的容器内达到平衡后, 通入不参与反应的惰性气体, 会不影响平衡常数 K_p^S 的值和平衡产量?

设气体都是理想气体。

答: 加入惰性气体且均为理想气体虽能改变系统压力, 但并不能改变平衡常数 K_p^S , 因其不是压力的函数。但却可以影响平衡产量。

253. 等温, 等容, 有 $2NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4$ 为可逆反应。当向该容器中再通 N_2O_4 时, 反应是正移还是逆移? 有这样两种解释:

(1) 因为等温等容, 所以增加 N_2O_4 后 N_2O_4 浓度增大, 所以反应逆移。

(2) 因为等温等容, 所以增加 N_2O_4 后压强增大, 且方程式左边气体系数和大于右边, 所以反应正移。

以上两种解释, 哪种说法是正确的?

答: 加入 N_2O_4 后, 压力增大, 但标准平衡常数 K_p^S 并不变, 这时 $J_p > K_p^S$, 故平衡向左移动。

254. 根据 $\Delta_r G_m^0(T) = -RT \ln K_p^0$, 气体反应的标准吉布斯函数变化 $\Delta_r G_m^0(T)$ 是指在温度为 T , 压力为标准压力 (100 kPa) 时, 气体反应系统达平衡时, 反应进度为 1 mol 时的吉布斯函数变化。此说法对吗? 说明理由。(4 分)

答：不对！ $\Delta_r G_m^\theta(T)$ 是指温度在 T 处于标准态（压力为标准压力）、单独存在的化学计量系数比反应物完全反应，生成同样温度、处于标准态、单独存在的化学计量系数比的产物，这一过程的吉布斯函数变化，而不是化学反应处于平衡时的吉布斯函数变化。

是非题

255. () 化学反应的平衡浓度不随时间而变化，但随起始浓度的变化而变化；化学反应的热力学平衡常数不随时间变化也不随起始浓度变化而变化。

256. () 平衡常数 K_p 与热力学平衡常数一样，只与反应的温度有关，与压力等其他因素无关。

257. () 多相反应的平衡常数与参加反应的固体存在量无关。

258. () 在温度 T 时，可逆化学反应 $A \rightleftharpoons B + C$ 的平衡常数为 K ，同温度下，反应 $B + C \rightleftharpoons A$ 的平衡常数为 K' 。则 K 和 K' 的乘积一定等 1。

259. () 温度一定，化学反应的热力学平衡常数不随起始浓度而变化，转化率也不随起始浓度变化。

260. () 用不同的反应物表示的转化率即使在同一条件下也不相同。

261. () 对一个化学平衡体系，在其他条件不变情况下，将部分产物取出时，热力学平衡常数也发生变化。

262. () 化学反应的热力学平衡常数数值与计量方程式的写法有关。

263. () 所有单质的标准摩尔反应吉布斯函数 $\Delta_f G_m^\theta$ 都为零。

264. 可以利用化学反应的 $\Delta_r G_m^\theta$ 来判断反应的自发方向： $\Delta_r G_m^\theta < 0$ ，反应正向进行； $\Delta_r G_m^\theta > 0$ ，反应逆向进行； $\Delta_r G_m^\theta = 0$ ，化学反应达到平衡。

265. () $\Delta_r G_m^\theta$ 与化学反应的热力学平衡常数 K^θ 都是由反应本质决定，而与温度等外界因素无关。

266. () 化学反应的热力学平衡常数 K^θ 数值的大小只表明了反应能进行的程度，并不能直接说明反应的自发方向。

267. () 当化学平衡发生移动时，热力学平衡常数数值会发生改变。

268. () 在工业上，从反应体系中将产物移出，从而促使化学平衡正向移动提高产率。

填空题

269. 气相反应 $A_2(g) + 2B_2(g) = 2AB_2(g)$ ，其 $\Delta H = -200 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，采用 (降低，恒定，提高) 降低 温度和 (降低，恒定，提高) 提高 压力措施可使平衡最有效地向右移动？(2 分)

放热反应， $\Delta_r H < 0$ ，故降低温度，提高压力有利于反应向右移动。

270. 在封闭系统中，只做体积功，恒温、恒压条件下，某化学反应算得 $(\partial G / \partial \xi)_{T, p} = 0$ ，表示该反应已达平衡，即反应系统的熵到达最大值。此说法 (正确，不正确) 不正确。(1 分)

用熵判断方向需 $\Delta S_{\text{总}} = \Delta S_{\text{系统}} + \Delta S_{\text{环境}}$

271. 在温度为 T 时反应 $C(s) + O_2(g) = CO_2(g)$ 、 $C(s) + (1/2)O_2(g) = CO(g)$ 的平衡常数分别为 K_1 、 K_2 ，则反应 $CO(g) + O_2(g) = CO_2(g)$ 的平衡常数为 K_1/K_2 。(1 分)

272. 一定量的 $PCl_5(g)$ 在 25°C 、 100 kPa 下分解为 $PCl_3(g)$ 和 $Cl_2(g)$ ，达到平衡时混合气体的体积为 1 dm^3 ， $PCl_5(g)$ 的离解度为 50% 。若体积不变，通入 N_2 气使总压增至 200 kPa ，此时 $PCl_5(g)$ 的离解度 不变 (填 增大、减小或 不变)。

273. 25°C 反应 $Ag_2O(s) = 2Ag(s) + \frac{1}{2}O_2(g)$ 的分解压为 16.34 Pa ， 25°C 时 $Ag_2O(s)$ 的 $\Delta_f G_m^\theta$ 为 -10.823 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

274. 一定量的 $PCl_5(g)$ 在 25°C 、 101.3 kPa 下分解为 $PCl_3(g)$ 和 $Cl_2(g)$ ，达到平衡时混合气体的体积为 1 dm^3 ， $PCl_5(g)$ 的离解度为 50% 。若将气体总体积扩大至 2 dm^3 ，此时 $PCl_5(g)$ 的离解度 增大 (填 增大、减小或 不变)。

275. 已知下列反应的平衡常数： $H_2(g) + S(s) = H_2S(s)$ 为 K_1 ； $S(s) + O_2(g) = SO_2(g)$ 为 K_2 。则反应 $H_2(g) + SO_2(g) = O_2(g) + H_2S(g)$ 的平衡常数为 K_1/K_2 。

计算题

276. (10 分) 100 kPa 、 600°C 下， $I_2(g)$ 离解为气态碘原子的离解度为 1% ， 800°C 时的离解度为 25% ：

(1) 计算反应 $I_2(g) = 2I(g)$ 在 600°C 的标准平衡常数；

(2) 若在 $600^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$ 之间反应的 $\Delta_r H^\theta$ 不变，计算 $I_2(g)$ 的离解热 $\Delta_r H^\theta$ 。

解: $\text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{I}(\text{g})$

$$K(873\text{K}) = \frac{[2\alpha/(1+\alpha)]^2 p}{[1-\alpha]p} = \frac{4\alpha^2}{1-\alpha} = \frac{4 \times 0.01}{1-0.01} = 4 \times 10^{-2}$$

$$K(1073\text{K}) = 4 \times 0.25 / (1 - 0.25) = 0.267$$

$$\Delta H = \frac{RT_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{8.314 \times 873 \times 1073}{200} \ln \frac{0.267}{4 \times 10^{-2}} = 2.53 \times 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 253 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

277. (20 分) 已知 298.15K 以下数据:

物质	$\text{SO}_3(\text{g})$	$\text{SO}_2(\text{g})$	$\text{O}_2(\text{g})$
$\Delta_f H_m^\theta / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-395.2	-296.1	0
$S_m^\theta / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	256.2	248.5	205.03

1. 求 298.15K, P^θ 下反应 $\text{SO}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) = \text{SO}_3(\text{g})$ 的 K_P^θ , K_P 和 K_x ;

2. 设 $\Delta_f H_m^\theta$, $\Delta_f S_m^\theta$ 不随温度变化, 反应物按反应计量系数比进料, 在什么温度下, SO_2 的平衡转化率可以达到 80%?

解: 1. $\Delta_r H_m^\theta = (-395.2) - (-296.1) - \frac{1}{2} \times 0 = -99.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
 $\Delta_r S_m^\theta = 256.2 - 248.5 - \frac{1}{2} \times 205.03 = -94.82 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$
 $\Delta_r G_m^\theta = (-99.1) - 298.15 \times (-94.82) \times 10^{-3} = -70.83 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
 $K^\theta = \exp\left(\frac{70830}{8.314 \times 298.15}\right) = e^{28.57} = 2.56 \times 10^{12}$
 $K_P = K^\theta P^{\theta \frac{1}{2}} = 2.56 \times 10^{12} \times 101325^{\frac{1}{2}} = 8.04 \times 10^9 \text{ Pa}^{\frac{1}{2}}$
 $K_x = K^\theta \left(\frac{P}{P^\theta}\right)^{\frac{1}{2}} = 2.56 \times 10^{12} \times \left(\frac{P^\theta}{P^\theta}\right)^{\frac{1}{2}} = 2.56 \times 10^{12}$

12 分

2. $\text{SO}_{2(\text{g})} + \frac{1}{2}\text{O}_{2(\text{g})} = \text{SO}_{3(\text{g})}$
 $t=0$ 时 mol 1 0.5 0
 $t=\infty$ 时 mol $1-\alpha$ $0.5-1/2\alpha$ α $n_{\text{总}} = 1.5-1/2\alpha$

$$K_P^\theta = K_x \left(\frac{P}{P^\theta}\right)^{\frac{1}{2}} = \frac{\left(\frac{\alpha}{1.5-\frac{1}{2}\alpha}\right)}{\left(\frac{1-\alpha}{1.5-\frac{1}{2}\alpha}\right) \left(\frac{0.5-0.05\alpha}{1.5-\frac{1}{2}\alpha}\right)^{\frac{1}{2}}} = \frac{\alpha(3-\alpha)^{\frac{1}{2}}}{(1-\alpha)(1-\alpha)^{\frac{1}{2}}} = \frac{0.8 \times 2.2^{\frac{1}{2}}}{0.2 \times 0.2^{\frac{1}{2}}} = 13.27$$

6 分

$$T = \frac{\Delta_r H_m^\theta}{\Delta_r S_m^\theta - R \ln K^\theta} = \frac{-99100}{-94.82 - 8.314 \times \ln 13.27} = 852 \text{ K}$$

2 分

278. 反应 $A(g) = B(g) + C(g)$ 在恒容容器中进行, 453K 达平衡时系统总压为 p^θ 。若将此气体混合物加热到 493K, 反应重新达到平衡, 反应系统总压为 $4p^\theta$, B 和 C 的平衡组成各增加了一倍, 而 A 减少了一半。假定该反应的反应焓与温度和压力无关, 试求该反应系统在此温度范围内的标准摩尔反应焓。(10 分)

解: $A(g) = B(g) + C(g)$

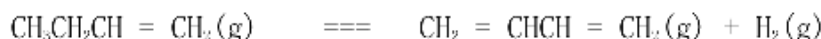
平衡时的摩尔分数 $y_A \quad y_B \quad y_C$

$$453K \text{ 时 } K^\theta = p_B p_C / (p_A p^\theta) = (y_B y_C / y_A) (p / p^\theta) = y_C y_B / y_A$$

$$493K \text{ 时 } K^{\theta'} = p'_B p'_C / (p'_A p^\theta) = (y'_B y'_C / y'_A) (p' / p^\theta) \\ = 4 y'_B y'_C / y'_A = 4 \times 2 y_B \times 2 y_C / (y_A / 2) = 32 K^\theta$$

$$\text{所以 } \Delta_r H_m^\theta = \frac{RTT' \ln K^{\theta'}}{T' - T} = \frac{8.3145 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1} \times 453K \times 493K \ln 32}{493K - 453K} \\ = 160885 J \cdot mol^{-1} = 161 kJ \cdot mol^{-1}$$

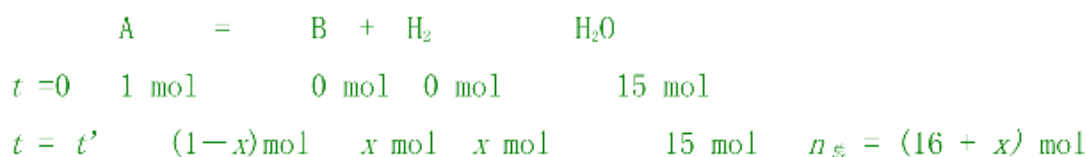
279. 用丁烯脱氢制丁二烯的反应如下:



反应过程中通入水蒸气, 丁烯与水蒸气的摩尔比为 1:15, 操作压力为 $2.000 \times 10^5 Pa$ 。问在什么温度下丁烯的平衡转化率为 40%。假设反应焓和过程熵变不随温度变化, 气体视为理想气体。已知 298.15K 时有关数据如下: (10 分)

	$\Delta_r H_m^\theta / (kJ \cdot mol^{-1})$	$\Delta_r G_m^\theta / (kJ \cdot mol^{-1})$
丁二烯	110.16	150.67
丁烯	-0.13	71.29

解: 转化率 $x=0.40$ 时, 反应简记为



$$K_p^\theta = \frac{\left(\frac{x}{16+x}\right)^2}{\frac{1-x}{16+x}} \left(\frac{p_\Sigma}{p^\theta}\right) = \frac{x^2}{(1-x)(16+x)} \left(\frac{p_\Sigma}{p^\theta}\right) = \frac{0.4^2}{(1-0.4)(16+0.4)} \left(\frac{2}{1}\right) \\ = 0.0325$$

$T=298.15K$ 时,

$$\Delta_r G_m^\theta = \Delta_r G_m^\theta[B] + \Delta_r G_m^\theta[H_2] - \Delta_r G_m^\theta[A] \\ = (150.67 + 0 - 71.29) kJ \cdot mol^{-1} = 79.38 kJ \cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_r H_m^\theta = [110.16 + 0 - (-0.13)] kJ \cdot mol^{-1} = 110.29 kJ \cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_r S_m^\theta = (\Delta_r H_m^\theta - \Delta_r G_m^\theta) / T = (110290 - 79380) / 298.15 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} \\ = 103.7 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$$

$$\text{因此 } \Delta_r G_m^\theta = -RT' \ln(K_p^\theta) = \Delta_r H_m^\theta - T' \Delta_r S_m^\theta$$

$$T' = \Delta_r H_m^\theta / [\Delta_r S_m^\theta - R \ln(K_p^\theta)] = 110290 K / (103.7 - 8.314 \ln 0.0325) = 834 K$$

280. 25 °C、100 kPa 下, 金刚石和石墨的标准熵分别为 $2.38 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ 和 $5.74 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$, 其标准燃烧焓分别为 $-395.407 kJ \cdot mol^{-1}$ 和 $-393.510 kJ \cdot mol^{-1}$, 根据 25 °C、100 kPa 下石墨 $\rightarrow$ 金刚石的 $\Delta_r G_m^\theta$ 值判断何种晶型稳定。(4 分)

$$\text{解: } \Delta_r S_m^\theta = S_m^\theta(\text{金}) - S_m^\theta(\text{石}) = 2.38 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1} - 5.74 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1} = -3.36 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_r H_m^\theta = \Delta H_c^\theta(\text{石}) - \Delta H_c^\theta(\text{金}) = -393.510 kJ \cdot mol^{-1} + 395.407 kJ \cdot mol^{-1} = 1.897 kJ \cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^\theta = \Delta_r H_m^\theta - T \Delta_r S_m^\theta = 1.897 kJ \cdot mol^{-1} - 298.15 K \times (-3.36 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}) = 2.90 kJ \cdot mol^{-1}$$

$\Delta_r G_m^\theta > 0$, 石墨稳定。

281. 反应 $2\text{NaHCO}_3(\text{s}) = \text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$

在温度为 30 °C 和 100 °C 时的平衡总压分别为 0.827kPa 和 97.47kPa。设反应焓 $\Delta_r H_m^\theta$ 与温度无关。试求：

(1) 该反应的反应焓 $\Delta_r H_m^\theta$ 。

(2) $\text{NaHCO}_3(\text{s})$ 的分解温度（平衡总压等于外压 101.325kPa）。（10 分）

解：(1) 平衡时 H_2O 和 CO_2 的分压 $p = p_{\text{总}}/2$, $K^\theta = p(\text{H}_2\text{O}) \cdot p(\text{CO}_2) / p^{\theta^2} = (p_{\text{总}}/2 \cdot p_{\text{总}}/2) / p^{\theta^2}$

所以 $T_1=303.15\text{K}$ 时, $K_1^\theta = [0.827\text{kPa}/(2 \times 100\text{kPa})]^2 = 1.71 \times 10^{-5}$

$T_2=373.15\text{K}$ 时, $K_2^\theta = [97.47\text{kPa}/(2 \times 100\text{kPa})]^2 = 0.2375$

$$\Delta_r H_m^\theta = RT_1 T_2 \ln(K_2^\theta / K_1^\theta) / (T_2 - T_1)$$

$$= 8.315\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 303.15\text{K} \times 373.15\text{K} \times \ln(0.2375 / 1.71 \times 10^{-5}) / (373.15 - 303.15)\text{K}$$

$$= 128.2\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(2) 在分解温度 T 时 $K^\theta = [101.325\text{kPa}/(2 \times 100\text{kPa})]^2 = 0.2567$

代入等压方程积分式：

$$\ln(K^\theta / K_1^\theta) = -(\Delta_r H_m^\theta / R) (1/T - 1/T_1)$$

$$\ln(0.2567 / 1.71 \times 10^{-5}) = -(128.2\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} / 8.315\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) (1/T - 1/303.15\text{K})$$

得 $T=373.8\text{K}$

282. (10 分) 反应 $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{H}_2(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$ 在 800 °C 时 $K^\theta = 1$, 计算：

(1) 该反应在 800 °C 时的 $\Delta_r G_m^\theta$;

(2) 800 °C 时由 1 mol $\text{CO}(\text{g})$ 和 5 mol $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 开始反应, 达到平衡后 $\text{CO}(\text{g})$ 的转化率。

解：

$$(1) \quad \Delta_r G_m^\theta = -RT \ln K^\theta = 0$$

(2) 设 CO 转化率为 α

	$\text{CO}(\text{g})$	$+$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	$=$	$\text{H}_2(\text{g})$	$+$	$\text{CO}_2(\text{g})$
开始	1		5		0		0
平衡	$1-\alpha$		$5-\alpha$		α		α
	$(\alpha/6)$		$(\alpha/6)$		(α/p)		(α/p)

$$K^\theta = \frac{(\alpha/6)(\alpha/6)(p/p^\theta)}{[(1-\alpha)/6][(5-\alpha)/6](p/p^\theta)} = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)(5-\alpha)} = 1$$

$$\alpha^2 - 6\alpha + 5 = 0$$

$$\alpha = 5/6 = 0.833$$

第五章 相平衡

选择题

283. 二元恒沸混合物的组成

(A) 固定 (B) 随温度而变 (C) 随压力而变 (D) 无法判断

答案：C

284. 一单相体系，如果有 3 种物质混合组成，它们不发生化学反应，则描述该系统状态的独立变量数应为

(A) 3 个 (B) 4 个 (C) 5 个 (D) 6 个

答案：B. $F=C-P+2=3-1+2=4$

285. 通常情况下，对于二组分物系能平衡共存的最多相为

(A) 1 (B) 2 (C) 3 (D) 4

答案：D. $F=2-P+2=4-P$, F 不能为负值，最小为零。当 $F=0$ 时 $P=4$ 。

286. 正常沸点时，液体蒸发为气体的过程中

(A) $\Delta S=0$ (B) $\Delta G=0$ (C) $\Delta H=0$ (D) $\Delta U=0$

答案：B. 此为可逆过程故 $\Delta G=0$ 。

287. 以下各系统中属单相的是

(A) 极细的斜方硫和单斜硫混合物 (B) 漂白粉 (C) 大小不一的一堆单斜硫碎粒 (D) 墨汁

答案：C。

288. $\text{NaCl}(\text{s})$, NaCl 水溶液及水蒸汽平衡共存时，系统的自由度

(A) $F=0$ (B) $F=1$ (C) $F=2$ (D) $F=3$

答案：B. $F=C-P+2$, $C=2$, $P=3$, 故 $F=2-3+2=1$ 。

289. 如果只考虑温度和压力的影响，纯物质最多可共存的相有

(A) $P=1$ (B) $P=2$ (C) $P=3$ (D) $P=4$

答案：C. $F=C-P+2=1-P+2=3-P$, 当 F 最小为零时 $P=3$ 。

290. 对于相律, 下面的陈述中正确的是
(A) 相律不适用于有化学反应的多相系统 (B) 影响相平衡的只有强度因素
(C) 自由度为零意味着系统的状态不变 (D) 平衡的各相中, 系统包含的每种物质都不缺少时相律才正确 答案: B
291. 关于三相点, 下面的说法中正确的是
(A) 纯物质和多组分系统均有三相点 (B) 三相点就是三条两相平衡线的交点
(C) 三相点的温度可随压力改变 (D) 三相点是纯物质的三个相平衡共存时的温度和压力所决定的相点 答案: D
292. 用相律和 Clapeyron 方程分析常压下水的相图所得出的下述结论中不正确的是
(A) 在每条曲线上, 自由度 $F=1$ (B) 在每个单相区, 自由度 $F=2$
(C) 在水的凝固点曲线上, ΔH_m (相变) 和 ΔV_m 的正负号相反 (D) 在水的沸点曲线上任一点, 压力随温度的变化率都小于零。答案: D
293. 二组分系统的最大自由度是
(A) $F=1$ (B) $F=2$ (C) $F=3$ (D) $F=4$ 答案: C。 $F=C-P+2=2-P+2=4-P$, 当 $P=1$ 时 $F=3$ 。
294. 关于杠杆规则的适用对象, 下面的说法中不正确的是
(A) 不适用于单组分系统 (B) 适用于二组分系统的任何相区
(C) 适用于二组分系统的两个平衡相 (D) 适用于三组分系统的两个平衡相 答案: B
295. 区别单相系统和多相系统的主要根据是
(A) 化学性质是否相同 (B) 物理性质是否相同 (C) 物质组成是否相同 (D) 物理性质和化学性质是否都相同 答案: D
296. Clapeyron 方程不适用于
(A) 纯物质固(α)=纯物质固(β)可逆相变 (B) 理想溶液中任一组分的液-气可逆相变
(C) 纯物质固-气可逆相变 (D) 纯物质在等温等压下的不可逆相变 答案: D
297. 对于三组分系统, 在相图中实际可能的最大自由度数是
(A) $f=1$ (B) $f=2$ (C) $f=3$ (D) $f=4$
答案: C。 $F=C-P+2=3-P+2$, P 最小为 1, $F=3-1+2=4$ 。因三组分系统相图无法表达出 4 个自由度, 故取答案 C。
298. 三组分水盐系统的相图常用来分离或提纯盐类, 处理时必须使物系点进入所需要的相区。为此配合使用的操作很多, 但一般不包括
(A) 加水稀释 (B) 加入另一种盐或盐溶液 (C) 升高或降低温度 (D) 水蒸汽蒸馏 答案: D
299. 分配定律不适用于
(A) 浓度小的系统 (B) 溶质难挥发的系统 (C) 分子在两相中形态相同的系统 (D) 溶质在一相中全部电离的系统 答案: D
300. 对于下述结论, 正确的是
(A) 在等压下有确定沸点的液态系统一定是纯物质 (B) 任何纯固体物质都有熔点
(C) 在一定温度下, 纯液体的平衡蒸气压与液体所受外压力无关 (D) 纯固体物质的熔点可以有很多个 答案: D。因熔点是与压力有关
301. 下面的表述中不正确的是
(A) 在定压下, 纯固体物质不一定都有确定的熔点 (B) 在定压下, 纯液态物质有确定的唯一沸点
(C) 在定压下, 固体混合物都不会有确定的熔点 (D) 在定温下, 液体的平衡蒸气压与外压有关
答案: C。共熔混合物在定压下有确定的熔点。
302. 涉及化合物的分解压力的下列表述中正确的是
(A) 各化合物都有特定的分解压力 (B) 化合物分解时, 其分解压力必须等于外界压力
(C) 化合物分解压力越大, 它越不易分解 (D) 化合物的分解压力与温度有关 答案: D
303. 体系中含有 H_2O 、 $H_2SO_4 \cdot 4H_2O$ 、 $H_2SO_4 \cdot 2H_2O$ 、 $H_2SO_4 \cdot H_2O$ 、 H_2SO_4 , 其组分数 C 为:
(A) 1 (B) 2 (C) 3 (D) 4 答案: B
304. 在 410 K, $Ag_2O(s)$ 部分分解成 $Ag(s)$ 和 $O_2(g)$, 此平衡体系的自由度为:
(A) 0 (B) 1 (C) 2 (D) -1
答案: A。 $F=C-P+1=2-3+1=0$ 。
305. 一个水溶液包含 n 个溶质, 该溶液通过一半透膜与纯水相平衡, 半透膜仅允许溶剂水分子通过, 此体系的自由度为:
(A) n (B) $n-1$ (C) $n+1$ (D) $n+2$
答案: D。 $F=C-P+2=n+1-1+2$ 。
306. 绝热条件下, 273.15K 的 NaCl 加入 273.15K 的碎冰中, 体系的温度将如何变化?
(A) 不变 (B) 降低 (C) 升高 (D) 不能确定
答案: B。冰熔化吸热。

307. 下图中, 从 P 点开始的步冷曲线为:

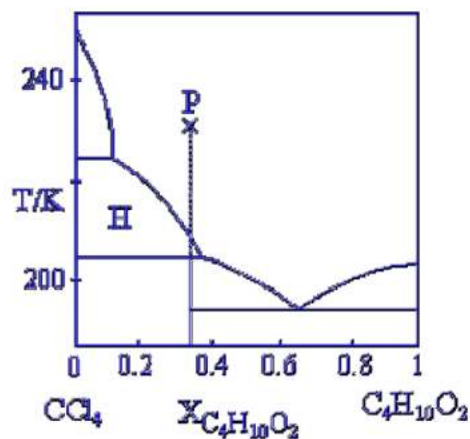
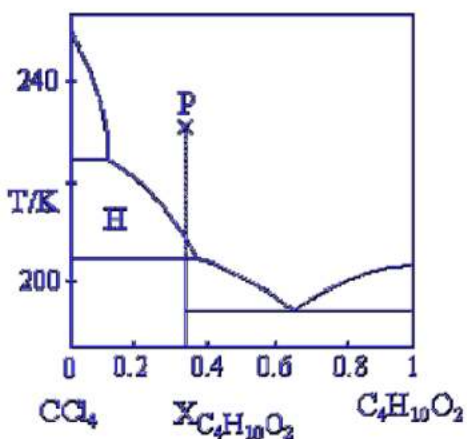


图 1



答案: D

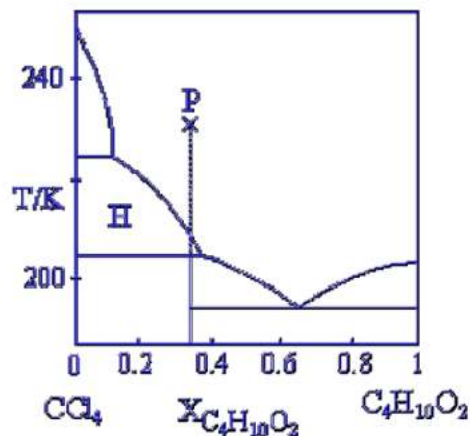
308. 下图中, 生成固体化合物的经验式为:



- (A) $\text{CCl}_4 \cdot \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$ (B) $\text{CCl}_4 \cdot (\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2)_2$
(C) $(\text{CCl}_4)_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$ (D) $\text{CCl}_4 (\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2)_3$

答案: C

309. 图 1 中, 区域 H 的相态是:



- (A) 溶液 (B) 固体 CCl_4 (C) 固体 CCl_4 + 溶液 (D) 固体化合物 + 溶液

答案: C

310. $\text{CaCO}_3(\text{s})$, $\text{CaO}(\text{s})$, $\text{BaCO}_3(\text{s})$, $\text{BaO}(\text{s})$ 及 $\text{CO}_2(\text{g})$ 构成的平衡物系, 其组分数为:

- (A) 2 (B) 3 (C) 4 (D) 5

答案: B. $C = S - R - R' = 5 - 2 - 0 = 3$.

311. 由 $\text{CaCO}_3(\text{s})$, $\text{CaO}(\text{s})$, $\text{BaCO}_3(\text{s})$, $\text{BaO}(\text{s})$ 及 $\text{CO}_2(\text{s})$ 构成的平衡体系其自由度为:

- (A) $F=2$ (B) $F=1$ (C) $F=0$ (D) $F=3$

答案: C. 共 5 种物质, 2 个化学反应, 故 $C=5-2=3$, 有 5 个相, $F=C-P+2=0$.

312. 三相点是:

- (A) 某一温度, 超过此温度, 液相就不能存在 (B) 通常发现在很靠近正常沸点的某一温度
(C) 液体的蒸气压等于 25℃时的蒸气压三倍数时的温度 (D) 固体、液体和气体可以平衡共存时的温度和压力

答案: D

313. 某一固体在 25℃和 p° 压力下升华, 这意味着:

- (A) 固体比液体密度大些 (B) 三相点的压力大于 p° (C) 固体比液体密度小些 (D) 三相点的压力小于 p°

答案: B.

314. N_2 的临界温度是 124K, 室温下想要液化 N_2 就必须:

- (A) 在恒温下增加压力 (B) 在恒温下降低压力 (C) 在恒压下升高温度 (D) 在恒压下降低温度

答案: D

315. 对于与本身的蒸气处于平衡状态的液体, 通过下列哪种作图法可获得一直线:

- (A) p 对 T (B) $\lg(p/Pa)$ 对 T (C) $\lg(p/Pa)$ 对 $1/T$ (D) $1/p$ 对 $\lg(T/K)$

答案: C. 由克劳修斯-克拉贝龙方程可以看出: $\ln(p/[p]) = -\frac{\Delta_{evp}H_m^*}{R} \frac{1}{T} + C$

316. 当克劳修斯-克拉贝龙方程应用于凝聚相转变为蒸气时, 则:

- (A) p 必随 T 之升高而降低 (B) p 必不随 T 而变 (C) p 必随 T 之升高而变大 (D) p 随 T 之升高可变大或减少

答案: C

317. 水的三相点附近, 其蒸发热和熔化热分别为 44.82 和 5.994 kJ·mol⁻¹. 则在三相点附近冰的升华热约为:

- (A) 38.83 kJ·mol⁻¹ (B) 50.81 kJ·mol⁻¹ (C) -38.83 kJ·mol⁻¹ (D) -50.81 kJ·mol⁻¹ 升华热=蒸发热+熔化热

答案: B

318. 已知苯-乙醇双液体系中, 苯的沸点是 353.3K, 乙醇的沸点是 351.6K, 两者的共沸组成为: 含乙醇 47.5%(摩尔分数), 沸点为 341.2K. 今有含乙醇 77.5%的苯溶液, 在达到气、液平衡后, 气相中含乙醇为 y_2 , 液相中含乙醇为 x_2 . 下列结论何者正确?

- (A) $y_2 > x_2$ (B) $y_2 = x_2$ (C) $y_2 < x_2$ (D) 不确定

答案: C

319. 已知苯-乙醇双液体系中, 苯的沸点是 353.3K, 乙醇的沸点是 351.6K, 两者的共沸组成为: 含乙醇 47.5%(摩尔分数), 沸点为 341.2K. 今有含乙醇 77.5%的苯溶液, 在达到气、液平衡后, 气相中含乙醇为 y_2 , 液相中含乙醇为 x_2 . 若将上述溶液精馏, 则能得到:

- (A) 纯苯 (B) 纯乙醇 (C) 纯苯和恒沸混合物 (D) 纯乙醇和恒沸混合物

答案: D

; 问答题

320. 指出下列体系分别有几相:

- (1) 空气; (2) 冰雹; (3) 金刚石和石墨混合物; (4) 白色的冰和盐的共晶体; (5) 一块黄铜(30%的锌-铜合金); (6) 酒精水溶液; (7) 油和水的混合物; (8) 密闭容器中让碳酸钙分解并达平衡; (9) 牛奶

答: (1)、(2)、(5)、(6) 只有一个相, (3)、(4)、(7)、(9) 有两个相, (8) 有三个相。

判断相数的一般原则是:

无论有几种气体混合均为单相。

同一物质若物理性质和化学性质都相同, 仅仅是有界面分开仍为一相。

不同品型的同一物质是不同的相。例如石墨和金刚石。

不同物质若能以分子、原子或离子形式混合, 即形成真溶液即为一相。例如, 水溶液, 固溶体合金都为单相。

两种不同物质的固体相混合, 若不形成固溶体则为两相。例如, 碳酸钙和氧化钙混合为两相。

两不互溶的液体相混合, 仍为两相。例如, 牛奶。

321. 如何用相律来说明恒沸混合物不是化合物。

答: 恒沸混合物的特点是其气相和其平衡的液相组成相同, 故 $R' = 1$ 。对这种两相平衡系统来说

$$F = (N - R - R') - P + 2$$

$$F = (2 - 0 - 1) - 2 + 2 = 1$$

压力一经指定, 其平衡系统中的温度、气相及液相的组成亦恒定, 但若压力改变, 平衡系统的温度及各相组成亦改变, 可见恒沸混合物的组成随压力而变, 它不是化合物。

322. 某金属有多种品型, 有人声称他在一定 T 、 p 下制得了这一纯金属的蒸气、液态、 γ 品型及 δ 品型的平衡共存系统。问这是否可能。

答: 不可能。根据相律 $F = C - P + 2 = 1 - 4 + 2 = -1$ 是不可能的。说明单组分系统最多只能有三相平衡共存。

323. 两种固体物质 A 和 B 按一定的比例混合在一起, 不用做实验, 请简单说明如何通过查找有关数据手册或图表解决下列问题?

(1) 两种物质在常温常压下能否反应?

(2) 若两种物质根本不可能反应, 能否分离或提纯其中一种物质?

(3) 若两种物质的相态不同, 如何提高完成速率? (6 分)

答: (1) 查找 A 和 B 及其它可能产物的标准生成吉布斯函数, 然后计算反应的吉布斯函数变化, $\Delta_r G_m^0(T) = \sum \Delta_f G_m^0(T)$, 产

物) $-\sum \Delta_f G_m^\theta(T, \text{反应物})$ 。

若 $\Delta_r G_m^\theta(T) < 0$, 说明反应可以进行

(2) 通过查阅 A 和 B 两组分系统的相图。根据相图的特征, 可判断能否分离或提纯。

(3) 若是固体, 尽可能磨成粉, 提高表面积和接触面积, 可提高反应速率。

324. 两种固体物质 A 和 B 按一定的比例混合在一起, 不用做实验, 请简单说明如何通过查找有关数据手册或图表解决下列问题?

(1) 两种物质在常温常压下能否反应? (2) 若两种物质根本不可能反应, 能否分离或提纯其中一种物质? (4 分)

答: (1) 查找 A 和 B 及其它可能产物的标准生成吉布斯函数, 然后计算反应的吉布斯函数变化, $\Delta_r G_m^\theta(T) = \sum \Delta_f G_m^\theta(T, \text{产物}) - \sum \Delta_f G_m^\theta(T, \text{反应物})$ 。

(2) 若 $\Delta_r G_m^\theta(T) < 0$, 说明反应可以进行, 通过查阅 A 和 B 两组分系统的相图。根据相图的特征, 可判断能否分离或提纯。

325. 水的摩尔蒸发焓为 $41.05 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 试估计在 4000m 的高原上(大气压为 69kPa)水的沸点? (5 分)

答: 已知水在 100°C 时的饱和蒸气压为 101.325Pa, 根据克-克方程

$$\ln(p^*/p) = -(\Delta_{\text{vap}} H_m / R)(1/T^* - 1/T)$$

即 $\ln(69 \text{ kPa} / 101.325 \text{ kPa}) = -(41050 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} / 8.3145 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})(1/T^* - 1/373.15 \text{ K})$

$$T^* = 362.62 \text{ K}$$

是非题

326. () 根据相律 $f = c - \Phi + 2$, 二组分溶液, 当温度一定或压力一定时, 有 $f = C - \Phi + 1 = 3 - \Phi$, 因此二组分溶液相图中的

两相平衡区 $\Phi = 2, f = 1$, 也就是说温度变化组成必须变化。

327. () 杠杆规则仅适用于气、液两相平衡体系。

328. () 精馏过程中只有传热过程。

329. () 在实际溶液的压力-组成图上出现极大值, 则温度-组成图上必出现极小值。

330. () 可以用市售的 60° 烈性白酒经反复蒸馏而得到纯乙醇。

331. () 对于二组分的实际溶液, 都可以通过精馏的方法进行分离, 从而得到两个纯组分。

填空题

332. 假设某物质的熔化焓和蒸发焓分别为 $\Delta_{\text{fus}} H_m^\theta$ 和 $\Delta_{\text{vap}} H_m^\theta$, 那么其升华焓 $\Delta_{\text{sub}} H_m^\theta$ 为 $\Delta_{\text{fus}} H_m^\theta + \Delta_{\text{vap}} H_m^\theta$ 。(1 分)
升华过程可设想为 $s \rightarrow l \rightarrow g$ 过程。

333. 三组分系统的最大共存相数为 4 (1 分)

334. 已知某纯液体在两种温度 T_1 、 T_2 下对应的饱和蒸气压分别为 p_1 、 p_2 , 则该液体的平均

335. 摩尔气化焓 ΔH_v 为 $\Delta H_v = R T_1 T_2 \ln(p_2 / p_1) / (T_2 - T_1)$ 。

336. 液固相图的实验测定方法通常有(蒸气压法、热分析法) 热分析法 和(测折光率法、测溶解度法) 测溶解度法。(2 分)

337. 将一滴汞滴在水和苯的界面上, 达平衡时其润湿角与相关表面张力的关系为: $\gamma_{\text{水-汞}} = \gamma_{\text{水-苯}} + \gamma_{\text{苯-汞}} \cos \theta$ (2 分)

338. 杠杆规则表述为: 相图上, 呈平衡两相的量反比于系统点到两个相点的线段的长度。

339. $\text{PCl}_5(\text{g})$ 在真空中容器中分解为 $\text{PCl}_3(\text{g})$ 和 $\text{Cl}_2(\text{g})$ 并达平衡, 体系的独立组分数 $C = \underline{1}$, 自由度 $f = \underline{2}$ 。

340. 液体 A 和 B 形成完全互溶的理想液体混合物, 恒 T 下 $P_A^* > P_B^*$, 组成为 $x_{B,0}$ 的溶液蒸馏达气-液平衡, 平衡液相组成 x_A , 气相组成 y_A 及 $x_{A,0}$ 从大到小的顺序为 $y_A > x_{A,0} > x_A$, 蒸馏分离气相最终得 纯 A, 液相得 纯 B。

341. 在 N_2 , H_2 和 NH_3 组成的系统中, 存在 $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) = 2\text{NH}_3(\text{g})$ 的平衡, 且系统中 $\text{N}_2(\text{g}) : \text{H}_2(\text{g}) = 1:3$, 此系统的独立组分数为 1, 自由度数为 2。

342. $\text{NiH}_2\text{S}(\text{s})$ 放入真空中容器中, 并与其分解产物 $\text{NiH}_3(\text{g})$ 和 $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ 达到平衡, 则该系统组分数 $C = \underline{2}$; 相数 $P = \underline{2}$; 自由度 $F = \underline{2}$ 。

343. A 及 B 二组分组成的凝聚体系能生成三种稳定的化合物, 则于常压下在液相开始冷却的过程中, 最多有 2 种固相同时析出?

计算题

344. (20 分) 恒压下 $\text{BaO}-\text{La}_2\text{O}_3$ 体系凝聚相图如下:

$t/^\circ\text{C}$	温度	a	b
2400			

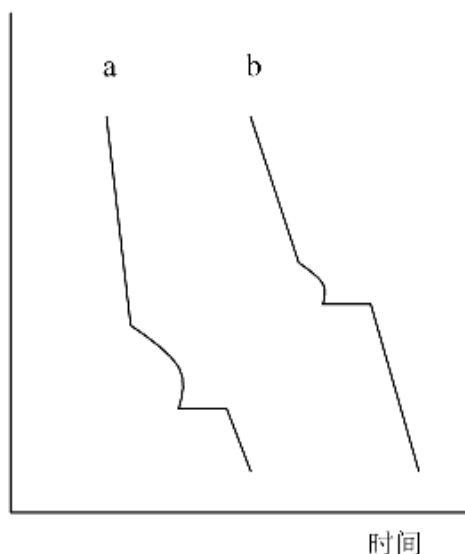
1. 列表注明各相区稳定存在的相态和条件自由度 f^* ;
2. 画出组成为 a 和 b 的熔化物从 2400°C 冷却到 1400°C 的步冷曲线;
3. 将 1kg 熔化物 a 冷却, 什么温度下可以分离出最大量的纯净固体 $\text{BaO} \cdot \text{La}_2\text{O}_3$? 计算析出固体的量。
4. 为什么由熔化物 b 冷却分离出固体 $\text{BaO} \cdot \text{La}_2\text{O}_3$ 时, 可能会产生包晶现象?

解: 1.

相区	1	2	3	4	5	6	7
相态	1	$\text{BaO}_{(s)} + \text{l}$	$\text{C}_{(s)} + \text{l}$	$\alpha_{(s)} + \text{l}$	$\text{BaO}_{(s)} + \text{C}_{(s)}$	$\text{C}_{(s)} - \alpha_{(s)}$	$\alpha_{(s)}$
f^*	2	1	1	1	1	1	2

7 分

2. 见图
温度



4 分

3. 1548°C 下可分离出最大量的纯固体 $\text{BaO-La}_2\text{O}_3$

2 分

$$\frac{W_{(s)}}{1 - W_{(s)}} = \frac{50 - 32}{65 - 50} = \frac{18}{15} = \frac{6}{5} \quad \text{解出 } W_{(s)} = 0.545\text{kg}$$

4 分

4. 熔化物 b 冷却到 1800°C 时发生转熔反应生成化合物 C :



若冷却速率较快, 会在 $\alpha_{(s)}$ 晶粒体沉积析出 $\text{BaO-La}_2\text{O}_3$, 产生“包晶”现象, 得到不纯化合物 C

3 分

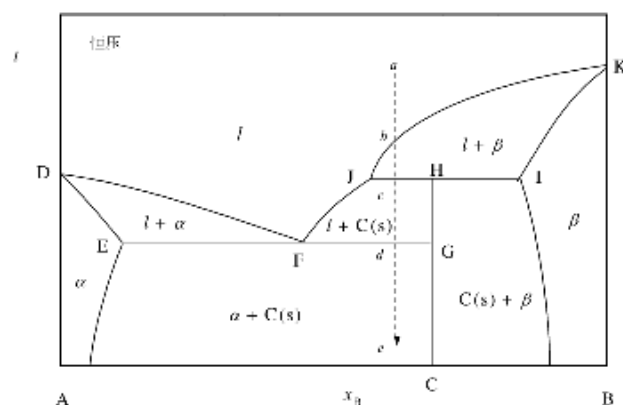
345. 实验测得水在 373.15K 和 298.15K 下的蒸气压分别为 101.325kPa 和 3.17kPa , 试计算水的平均摩尔气化焓。(6 分)

解: 根据克-克方程可得

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{vap}}H_m &= \frac{RT_1T_2}{T_1 - T_2} \ln \frac{p_1^*}{p_2^*} \\ &= \frac{8.3145\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 298.15\text{K} \times 373.15\text{K}}{298.15\text{K} - 373.15\text{K}} \ln \frac{3.17\text{kPa}}{101.325\text{kPa}} \\ &= 42731\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} = 42.73\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

346. 某 $A-B$ 二元凝聚系统相图如下。

- (1) 标出图中各相区的稳定相(可填入图中), 指出图中的三相线及三相平衡关系, 并用相律分析各相区和三相线的自由度。
- (2) 画出状态点为 a 的样品的冷却曲线。
- (3) A 和 B 能否一同析出? (10 分)



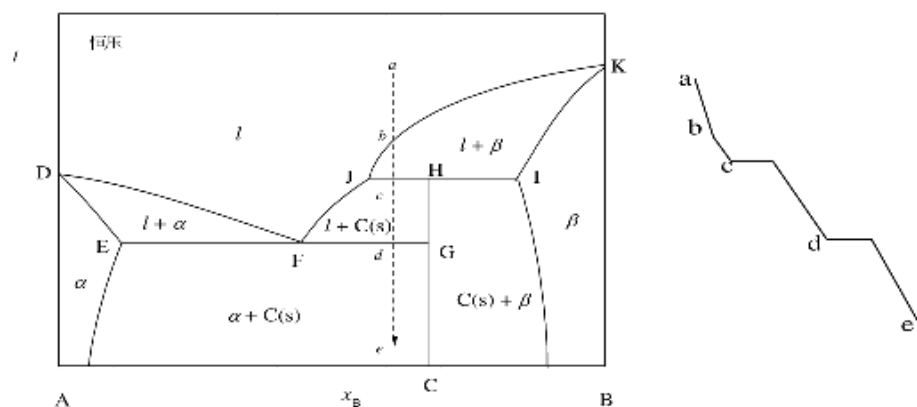
A-B 二元凝聚系统相图

解：(1) 各相区的稳定相相图 (α 、 β 为固溶体， l 为液相， C 为不稳定化合物)。

三相线 EFG ： a 、 C 、液相三相

JHI ： β 、 C 、液相三相

自由度 $F = C - P + 1 = 3 - P$ 。单相区 $F=2$ ，两相区 $F=1$ ，三相线 $F=0$ 。



A-B 凝聚系统相图

冷却曲线

(2) (2) 冷却曲线见上图。

(3) 从相图上看， A 和 B 不存在共存区，故不能一同析出。

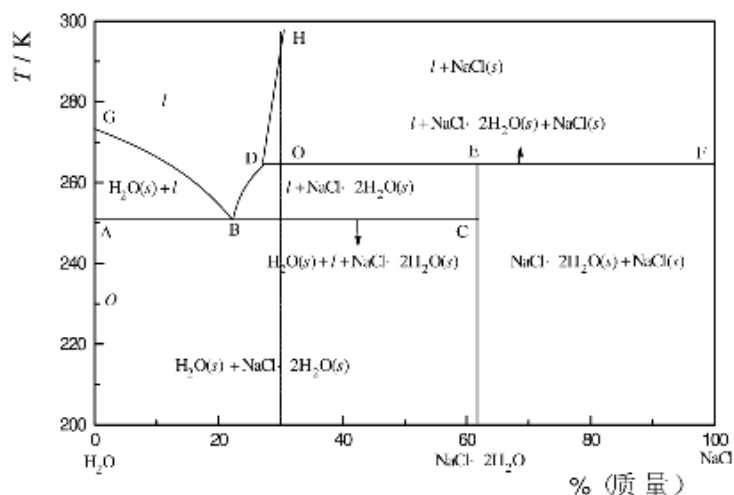
347. $\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$ 所组成的二组分系统，在 252K 时有一个低共熔点，此时冰、不稳定化合物 $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 和浓度为 22.3% (质量分数，下同) 的 NaCl 水溶液平衡共存。在 264K 时 $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 分解，生成无水 NaCl 和 27% 的 NaCl 水溶液。已知无水 NaCl 在水中的溶解度受温度的影响不大 (当温度升高时，溶解度略有增加)。已知 NaCl 的相对分子质量为 58.45， H_2O 的为 18.02。

(1) 试绘出相图示意图。

(2) 分析各组分存在的相平衡 (相态、自由度及三相线)。

(3) 若有 1.00kg 30% 的 NaCl 溶液，由 433K 冷到 264K，问在此过程中最多能析出多少纯 NaCl ? (10 分)

解：(1) $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $w_{\text{NaCl}} = 58.45 / (58.45 + 2 \times 18.02) = 0.619$



NaCl 与 H₂O 二组分系统恒压相图

(2) 各区域的相态见相图中，其中 l 为溶液。

各区域的自由度 $F = C - P + 1 = 3 - P$

单相区 $F=2$ ，双相区 $F=1$ ，三相线 $F=0$ 。

(3) 含 30% NaCl 的水溶液，从温度 433K 降到 264K 以上时析出的是 NaCl，当温度继续降低时，析出二水盐。在此过程中，析出最多的 NaCl 的量可用 T 无限靠近 264K 时用杠杆原理来计算，即

$$W_L + W_{NaCl} = 1.00 \text{ kg}, \quad W_L \times \overline{DO} = W_{NaCl} \times \overline{OF}$$

$$W_L(30 - 27) = W_{NaCl}(100 - 30)$$

求解可得 $W_{NaCl} = 3.00 \text{ kg} / 73 = 0.0411 \text{ kg}$

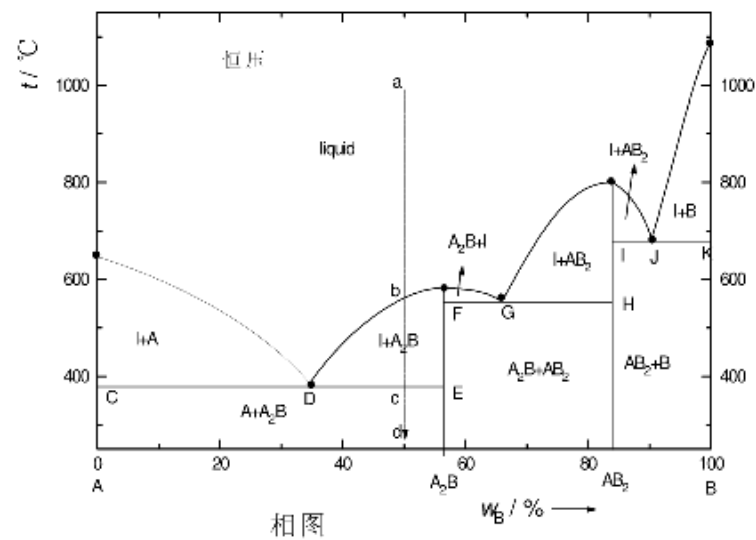
348. 已知金属 A 和 B 的熔点分别为 648℃ 和 1085℃。两者可形成两种稳定化合物 A₂B 和 AB₂，其熔点分别为 580, 800，两种金属与两种化合物四者之间形成三种低共熔混合物。低共熔混合物的组成[含 B%(质量)]及低共熔点对应：B: 35%，380℃；B: 66%，560℃；B: 90.6%，680℃。利用上述数据绘出 A-B 两组分凝聚系统相图，并标出各区的稳定相和自由度。已知 A 和 B 的相对原子质量分别为 24.3 和 63.55。 (10 分)

解: $C=2$ (双组分), 恒压时 $F = C + 1 - P = 3 - P$,

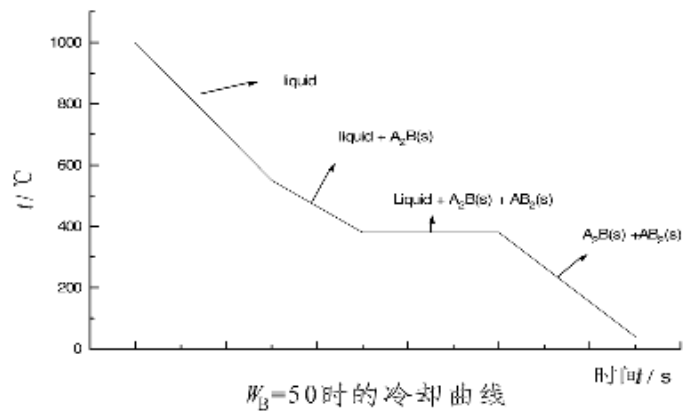
$A_2B \quad w_B\% = 63.55 / (63.55 + 2 \times 24.3) \% = 56.7 \%,$

$AB_2 \quad w_B\% = 2 \times 63.55 / (2 \times 63.55 + 24.3) \% = 83.9\%,$

单相区 $F=2$, 两相平衡区 $F=1$, 三相线(CDE, FGH, IJK) $F=0$



相图

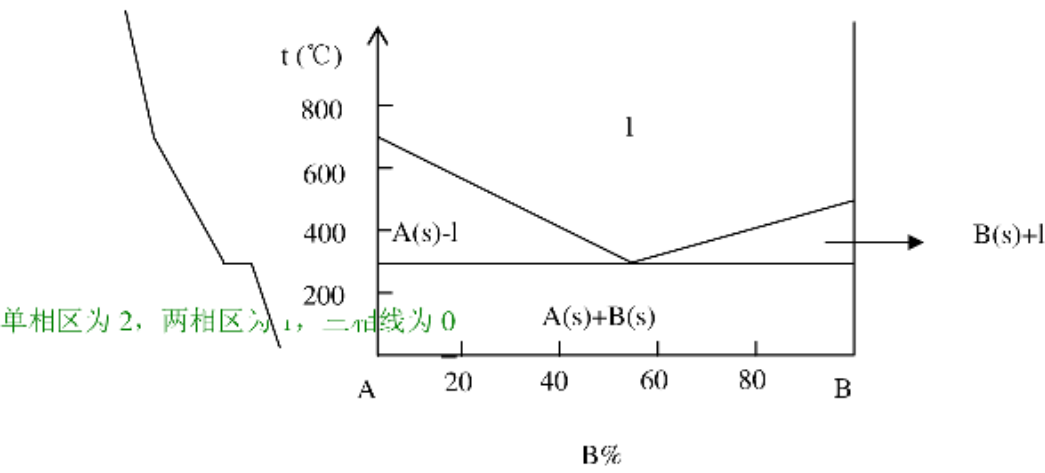


$w_B=50\%$ 时的冷却曲线

349. (10 分)A(熔点 651°C)和 B(熔点 419°C)的相图具有一个低共熔点，为 368°C (42% A, 质量百分数，下同)。

- (1) 绘出该二组分系统的示意相图，标出各相区相态，及自由度。
- (2) 分别指出 80% A 和 30% A 的系统从 700°C 冷却到 300°C 的过程的相变。
- (3) 画出 49% A 的溶液的步冷曲线。

解：



单相区为 2, 两相区为 1, 三相线为 0

第七章 电化学

选择题

350. 离子独立运动定律适用于

- (A) 强电解质溶液 (B) 弱电解质溶液 (C) 无限稀电解质溶液 (D) 理想稀溶液

答案: C

351. 电解质水溶液属离子导体。其离子来源于

- (A) 电流通过溶液, 引起电解质电离 (B) 偶极水分子的作用, 引起电解质离解
(C) 溶液中粒子的热运动, 引起电解质分子的分裂 (D) 电解质分子之间的静电作用引起分子电离

答案: B

352. 在电导测量实验中, 应该采用的电源是

- (A) 直流电源 (B) 交流电源 (C) 直流电源或交流电源 (D) 测固体电导用直流电源, 测溶液电导用交流电源

答案: D

353. 德拜-休克尔为了推导出“极限定律”, 作了一些基本假定。下列假定不在他们的假定之列的是

- (A) 溶液中导电的是离子而不是分子 (B) 任何浓度的强电解质都是完全电离的
(C) 离子之间以静电力相互作用, 其间的吸引能大于它们的热运动能 (D) 在稀溶液中离子是刚性的圆球形点电荷, 不极化。

答案: A

354. 电解质水溶液的离子平均活度系数受多种因素的影响, 当温度一定时, 其主要的影响因素是

- (A) 离子的本性 (B) 电解质的强弱 (C) 共存的它种离子的性质 (D) 离子浓度及离子电荷数

答案: D

355. 采用电导法测定 HAc 的电离平衡常数时, 应用了惠斯登电桥。作为电桥平衡点的示零仪器, 不能选用

- (A) 通用示波器 (B) 耳机 (C) 交流毫伏表 (D) 直流检流计

答案: D

356. 电位滴定法是广泛使用的一种电分析方法。在下列方法中能够用来确定电位滴定终点的是

- (A) 测量溶液电阻的变化 (B) 测量电极电位的突跃变化 (C) 选用合适的指示电极 (D) 测定溶液 pH 值的突跃变化

答案: B

357. 离子的迁移数是指正负两种离子在作电迁移运动时各自的导电份额或导电的百分数, 因此, 离子的运动速度直接影响离子的迁移数。它们的关系是

- (A) 无论什么离子, 它们的运动速度愈大, 迁移的电量就愈多, 迁移数也愈大
(B) 同一种离子的运动速度是一定的, 故它在不同的电解质溶液中, 迁移数相同
(C) 在只含某种电解质的溶液中, 离子运动的速度愈大, 迁移数就愈大
(D) 在任何电解质溶液中, 离子运动的速度愈大, 迁移数就愈大

答案: C

358. 采用对消法(或称补偿法)测定电池电动势时, 需要选用一个标准电池。这种标准电池所具备的最基本条件是

- (A) 电极反应的交换电流密度很大, 可逆性大 (B) 高度可逆, 电动势温度系数小, 稳定
(C) 电池可逆, 电势具有热力学意义 (D) 电动势精确已知, 与测量温度无关

答案: B

359. 双液电池包含两种不同的电解质溶液或同一电解质但浓度不同的溶液。在电解液相接触的界面处能产生一定的电势差, 称为液接电势。对于液接电势的认识, 下面说法中正确的是

- (A) 可以采用盐桥完全消除 (B) 迄今为止, 既难于用实验测定又不能准确地计算
(C) 可用对消法(或补偿法)测量其大小 (D) 其值可以通过电极电势的能斯特公式和离子迁移数进行准确计算

答案: B

360. “电”可以说是一种适用性非常广泛的氧化剂或还原剂, 许多本来不能自发进行的反应能在电极上进行。这是因为

- (A) 物质对电子的亲合势很大 (B) 电极反应是复相反应
(C) 电极-溶液界面的双电层能导致一个巨大的电场 (D) 电化学中的能量转换不受热力学第二定律的限制

答案: C

361. 法拉第于 1834 年根据大量实验事实总结出了著名的法拉第电解定律。它说明的问题是

- (A) 通过电解池的电流与电势之间的关系 (B) 通过电解池的电流与超电势之间的关系
(C) 通过电解池的电量与发生电极反应的物质的量之间的关系 (D) 电解时电极上析出物质的量与电极面积的关系

答案: C

362. 将两个铂电极插入 0.1 升浓度为 3mol 的氯化钾水溶液中, 在两极之间放置隔膜, 并于两电极附近分别滴入几滴酚酞溶液, 通以直流电。片刻, 观察到溶液中的显色情况是

- (A) 在阴极区显红色 (B) 在阳极区显红色 (C) 阴极区和阳极区只有气泡冒出, 均不显色 (D) 阴极区和阳极区同时显红色

答案: A。酚酞在碱性液中显红色, 阴极区发生还原反应 $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ 消耗掉氢离子使溶液呈碱性。

363. 将金属插入含该金属离子的溶液中, 由于金属的溶解或溶液中金属离子在金属表面上沉积, 可能使金属表面带上某种电荷, 产生界面电势。若已知 $\text{Zn} | \text{ZnSO}_4$ 电极的标准电极电势 = -0.763 伏, 则金属锌表面上所带的电荷一定是

- (A) 正电荷 (B) 负电荷 (C) 不带电荷, 因为溶液始终是电中性的 (D) 无法判断, 可能是正电荷也可能是负电荷

答案: D。因标准电极电势是相对氢电极的电势, 因此无法据此判断其电极表面是否带电荷或带何种电荷。

364. 当有电流通过电极时, 电极发生极化。电极极化遵循的规律是

- (A) 电流密度增加时, 阴极极化电势增加, 阳极极化电势减少
(B) 电流密度增加时, 在原电池中, 正极电势减少, 负极电势增加, 在电解池中, 阳极电势增加, 阴极电势减少
(C) 电流密度增加时, 在原电池中, 正极电势增加, 负极电势减少, 在电解池中, 阳极电势增加, 阴极电势减少
(D) 电流密度增加时, 在原电池中, 正极电势减少而负极电势增大, 在电解池中, 阳极电势减少而阴极电势增大

答案: B。极化遵循的规律是无论在原电池或电解池中总是阳极极化电极电势向正方向移动, 阴极极化电极电势向负方向移动。

365. 电极电势的改变可以改变电极反应的速率, 其直接的原因是改变了
(A) 反应的活化能 (B) 电极过程的超电势 (C) 活性粒子的化学势 (D) 电极-溶液界面的双电层厚度 答案: A
366. 由研究氢超电势的大量实验事实中总结了一个经验式 $\eta = a + b \lg(j/|j|)$ 。它说明氢超电势(η)与电流密度(j)之间的定量关系(式中 a, b 均为常数)。这个经验式公适用于
(A) 氢的电极过程 (B) 气体的电极过程
(C) 浓差极化过程是整个电极反应的控制步骤 (D) 电化学步骤是整个电极反应的控制步骤 答案: D
367. 一般认为, 在锌-镉干电池生产时配制的原料中常加入适量的 HgCl_2 , 其目的是
(A) 增加电解质的导电性 (B) 增加电极活性物质, 有利于电极反应的进行
(C) 充作缓蚀剂 (D) 充作乳化剂 答案: C
368. 为了提高测量电池电动势的精度, 在测量回路上, 下列仪器中不宜使用的是
(A) 多量程伏特计 (B) pH 计 (C) 电位差计 (D) 直流数字电压表 答案: A
369. 某可逆性电池在以下三种情况下放电: (1) 电流趋近于零; (2) 有一定大小的工作电流; (3) 短路。这三种情况下, 会导致
(A) 电池电动势的改变 (B) 电池的工作电压不变 (C) 所能输出的电能相同 (D) 所能输出的电功率不同 答案: D
370. 为了测量双液电池的电动势, 在两电极之间需要用盐桥来联接, 在下列各种溶液中可作盐桥溶液的是
(A) 可溶性惰性强电解质溶液 (B) 正负离子的扩散速度几乎相同的稀溶液
(C) 正负离子的扩散速度几乎相同的浓溶液 (D) 正负离子的扩散速度接近, 浓度较大的惰性盐溶液 答案: D
371. 为了测定电极的电极电势, 需将待测电极与标准氢电极组成电池, 这个电池的电动势就是待测电极电势的数值。按照目前惯用的电池符号书写方式和 IUPAC 对电极电势符号的规定, 待测电池符号应是
(A) (+) 标准氢电极 || 待测电极 (-) (B) (-) 待测电极 || 标准氢电极 (+)
(C) (-) 标准氢电极 || 待测电极 (+) (D) (+) 待测电极 || 标准氢电极 (-) 答案: C
372. 在用对消法测定电池的电动势时, 需要选用一个标准电池作为电动势的量度标准。下列电池中可作为标准电池的是
(A) 丹聂尔电池 (B) 伏打电池 (C) 韦斯登电池 (D) 伽法尼电池 答案: C
373. 用铂作电极电解一些可溶性碱的水溶液, 在阴、阳两电极上可分别获得氢气和氧气。所得各种产物的量主要决定于
(A) 电解液的本性 (B) 电解温度和压力 (C) 电解液浓度 (D) 通过电极的电量 答案: D
374. 电量计是根据电解过程中电极上析出产物的量(重量或体积)来计量电路中所通过的电量的仪器。它的制作和测量原理是根据
(A) 部分电路的欧姆定律 (B) 德拜-休格尔理论 (C) 法拉第电解定律 (D) 塔菲尔理论 答案: C
375. 塔菲尔经验式 $\eta = a + b \lg i$, 用以描述超电势(η)与电流密度(i)的关系(式中 a, b 为常数), 其适应的范围是
(A) 任何电流密度下的气体电极过程 (B) 任何电流密度下的浓差极化
(C) 大电流密度下的浓差极化 (D) 大电流密度下的电化学极化 答案: D
376. 当电流通过原电池或电解池时, 电极电势将偏离平衡电极电势而发生极化。当电流密度增大时, 通常将发生
(A) 原电池的正极电势增高 (B) 原电池的负极电势增高 (C) 电解池的阳极电势减小 (D) 无法判断 答案: B
377. 在 KOH 水溶液中, 使用二个铂电极进行水的电解, 当析出 1mol 氢气和 0.5mol 氧气时, 需要通过的电量是(法拉第):
A. 1; B. 1.5; C. 2; D. 4 答案: C
378. 若向摩尔电导率为 $1.4 \times 10^{-2} \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ 的 CuSO_4 溶液中加入 1m^3 的纯水, 这时 CuSO_4 摩尔电导率为:
A. 降低; B. 增高; C. 不变; D. 不能确定 答案: B。
379. 下列电解质溶液的浓度都为 $0.01\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。离子平均活度系数最小的是:
A. ZnSO_4 ; B. CaCl_2 ; C. KCl ; D. LaCl_3 答案: A。由 $\lg \gamma_{\pm} = -A z_+ |z_-| \sqrt{\frac{1}{2} \sum b_R z_R^2}$ 计算。
380. 电解质溶液中离子迁移数(t_i)与离子电迁移率(u_i)成正比, 当温度与溶液浓度一定时, 离子电迁移率是一定的, 则 25°C 时, $0.1\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{NaOH}$ 中 Na^+ 的迁移数(t_1)与 $0.1\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{NaCl}$ 溶液中 Na^+ 的迁移数(t_2), 两者之间的关系为:
A. 相等; B. $t_1 > t_2$; C. $t_1 < t_2$; D. 无法比较 答案: C。因 OH^- 比 Cl^- 迁移速率大。
381. 一定温度和浓度的水溶液中, Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 的摩尔电导率依次增大的原因是:
A. 离子浓度依次减弱 B. 离子的水化作用依次减弱 C. 离子的迁移数依次减小 D. 电场强度的作用依次减弱 答案: B
382. 水溶液中 H^+ 和 OH^- 的电迁移率特别大, 其原因是
A. 发生电子传导 B. 发生质子传导 C. 离子荷质比大 D. 离子水化半径小 答案: D
383. 醌氢醌是醌与氢醌的等分子复合物, 用它测定溶液的 pH 时, $\text{醌} + 2\text{e}^- = \text{氢醌}$, 随着电池反应的进行, 醌的浓度
A. 上升; B. 下降; C. 不变; D. 不定 答案: C。因为在测 pH 值时几乎没有电流流过电极。
384. 用补偿法测定可逆电池的电动势时, 主要为了:
A. 简便易行 B. 减少标准电池的损耗 C. 消除电极上的副反应 D. 在可逆情况下测定电池电动势 答案: D

385. 某电池反应可写成(1) $\text{H}_2(p_1) + \text{Cl}_2(p_2) - 2\text{HCl}$ 或 (2) $1/2\text{H}_2(p_1) + 1/2\text{Cl}_2(p_2) - \text{HCl}$, 这两种不同的表示式算出的 E 、 $E^\ominus$ 、 $\Delta_r G_m$ 和 $K^\ominus$ 的关系是:

- A. $E_1 = E_2$, $E_1^\ominus = E_2^\ominus$, $\Delta_r G_{m,1} = \Delta_r G_{m,2}$, $K_1^\ominus = K_2^\ominus$ B. $E_1 = E_2$, $E_1^\ominus = E_2^\ominus$, $\Delta_r G_{m,1} = 2\Delta_r G_{m,2}$, $K_1^\ominus = (K_2^\ominus)^2$
 C. $E_1 = 2E_2$, $E_1^\ominus = 2E_2^\ominus$, $\Delta_r G_{m,1} = 2\Delta_r G_{m,2}$, $K_1^\ominus = 2K_2^\ominus$ D. $E_1 = E_2$, $E_1^\ominus = E_2^\ominus$, $\Delta_r G_{m,1} = (\Delta_r G_{m,2})^2$, $K_1^\ominus = (K_2^\ominus)^2$

答案: B

386. 某一电池反应, 若算得其电池电动势为负值时, 表示此电池反应是:

- A. 正向进行 B. 逆向进行 C. 不可能进行 D. 反应方向不确定

答案: B

387. 下列电池中, 那一个的电池反应为 $\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$

- A. $(\text{Pt})\text{H}_2 | \text{H}^+(\text{aq}) || \text{OH}^- | \text{O}_2(\text{Pt})$ B. $(\text{Pt})\text{H}_2 | \text{NaOH}(\text{aq}) | \text{O}_2(\text{Pt})$;
 C. $(\text{Pt})\text{H}_2 | \text{NaOH}(\text{aq}) || \text{HCl}(\text{aq}) | \text{H}_2(\text{Pt})$ D. $(\text{Pt})\text{H}_2(p_1) | \text{H}_2\text{O}(\text{l}) | \text{H}_2(p_2)(\text{Pt})$

答案: C

388. 当反应物和产物的活度都等于 1 时, 要使该反应能在电池内自发进行, 则:

- A. E 为负值; B. $E^\ominus$ 为负值; C. E 为零; D. 上述都不

答案: D (电池自发进行的条件是 $E > 0$)

389. 常用甘汞电极的电极反应为 $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) + 2\text{e} = 2\text{Hg}(\text{l}) + 2\text{Cl}^-(\text{aq})$ 若饱和甘汞电极, 摩尔甘汞电极和 $0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 甘汞电极的电极电势相对地为 φ_1 、 φ_2 、 φ_3 , 则 298 K 时, 三者的相对大小为:

- A. $\varphi_1 > \varphi_2 > \varphi_3$ B. $\varphi_1 < \varphi_2 < \varphi_3$
 C. $\varphi_2 > \varphi_1 > \varphi_3$ D. $\varphi_3 > \varphi_1 = \varphi_2$

答案: B

390. 298K 时, 浓度为 $0.1\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $0.01\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ HCl 溶液的液接电势为 $E_1(1)$, 浓度为 $0.1\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $0.01\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ KCl 溶液的液接电势为 $E_1(2)$, 则

- A. $E_1(1) = E_1(2)$ B. $E_1(1) > E_1(2)$ C. $E_1(1) < E_1(2)$ D. $E_1(1) \ll E_1(2)$

答案: B

391. 为求 AgCl 的活度积, 应设计电池为

- A. $\text{Ag}, \text{AgCl} | \text{HCl}(\text{aq}) | \text{Cl}_2(p) | \text{Pt}$ B. $(\text{Pt})\text{Cl}_2(p) | \text{HCl}(\text{aq}) | \text{AgNO}_3(\text{aq}) | \text{Ag}$
 C. $\text{Ag} | \text{AgNO}_3(\text{aq}) | \text{HCl}(\text{aq}) | \text{AgCl}, \text{Ag}$ D. $\text{Ag}, \text{AgCl} | \text{HCl}(\text{aq}) | \text{AgCl}, \text{Ag}$

答案: C

392. 当电池的电压小于它的开路电动势时, 则表示电池在:

- A. 放电; B. 充电; C. 没有工作; D. 交替地充放电

答案: A

393. 电解金属盐的水溶液时, 在阴极上

- A. 还原电势愈正的粒子愈容易析出 B. 还原电势与其超电势之代数和愈正的粒子愈容易析出
 C. 还原电势愈负的粒子愈容易析出 D. 还原电势与其超电势之和愈负的粒子愈容易析出

答案: B

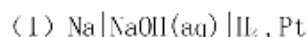
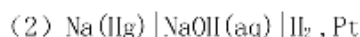
394. 一贮水铁箱上被腐蚀了一个洞, 今用一金属片焊接在洞外面以堵漏, 为了延长铁箱的寿命, 选用哪种金属片为好?

- A. 铜片; B. 铁片; C. 镀锡铁片; D. 锌片

答案: C

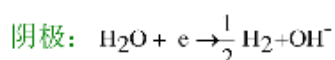
;问答题

395. 有人为反应 $\text{Na} + \text{H}_2\text{O} = \text{NaOH}(\text{aq}) + \frac{1}{2}\text{H}_2$ 设计了如下两个电池:



你认为错在哪里? 应如何设计?

答: 根据电池反应分别写出阴阳极的电极反应如下:



上面所设计的电池 (1) 是金属 Na 在 NaOH 水溶液中, 这样金属钠会与水立刻反应放出氢气, 化学能不能转变为电能, 故电池

(1) 的设计是错误的。在电池 (2) 的设计中阳极反应为 $\text{Na}(\text{Hg}) \rightarrow \text{Na}^+ + \text{e}$, 电池总反应为: $\text{Na}(\text{Hg}) + \text{H}_2\text{O} = \text{NaOH}(\text{aq}) + \frac{1}{2}\text{H}_2$ 与

要求不符, 故设计 (2) 亦为错误的。正确的设计可如下形式:



其中, EtNH_2 为乙基胺。这样的设计即把下面两个电池串联起来。



这样的设计符合要求。因为

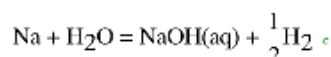


右电池：阳 极： $\text{Na(Hg)} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{e}$

阴 极： $\text{H}_2\text{O} + \text{e} \rightarrow \frac{1}{2}\text{H}_2 + \text{OH}^-$

电池反应： $\text{Na(Hg)} + \text{H}_2\text{O} = \text{NaOH(aq)} + \frac{1}{2}\text{H}_2$

串联电池的电池反应=左电池+右电池，即



396. 电解浓度为 0.5mol 的硫酸水溶液和电解浓度为 1mol 的氢氧化钠水溶液，都使用铂作电极，在相同温度下的理论分解电压是否总是相同？为什么？

答：是的。因为其理论分解电压与相应的原电池的电动势相等。分别计算两个不同溶液的原电池的电动势，结果都为 1.23 伏。说明电解水产生氢和氧的理论分解电压与溶液的 pH 值无关。

397. 简述利用电导法求弱电解质 HAc 的电离平衡常数的原理，并说明弱电解质的无限稀释时的摩尔电导 $\Lambda_{\infty}(\text{HAc})$ 如何计算(列出相关公式即可)。(6 分)

答：测 κ ， $\Lambda = \kappa/c$ ， $\alpha = \Lambda/\Lambda_{\infty}$ ， $K = (c/c^{\circ}) \alpha^2/(1-\alpha)$ 。

$\Lambda_{\infty}(\text{HAc}) = \Lambda_{\infty}(\text{NaAc}) + \Lambda_{\infty}(\text{HCl}) - \Lambda_{\infty}(\text{NaCl})$

398. 25℃用 Pt 电极电解 HNO_3 水溶液，理论的分解电压是 1.229V，但实际上，当电解池的外加电压 $E(\text{外}) = 1.669 \text{ V}$ 时，阴极及阳极上才明显有氢气泡及氧气泡排出，试说明原因。

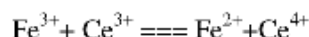
解：电解反应： $\text{H}_2\text{O(l)} \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$

$E(\text{理论分解电压}) = 1.229 \text{ V}$ 。

但需要考虑电解时两电极附近存在着浓差极化，电化极化，及电解池本身存在的内阻 $R(\text{内})$ ，因此必须额外增加外电压才会使 $\text{H}_2(\text{g})$ ， $\text{O}_2(\text{g})$ 分别在阴极及阳极上不断析出，故电解池的实际外加电压： $E(\text{外}) = E(\text{理论}) + \eta(\text{阴}) + \eta(\text{阳}) + IR(\text{内})$ 。(3 分)

399. 已知： $a(\text{Fe}^{2+}) = 2 a(\text{Fe}^{3+})$ ， $a(\text{Ce}^{4+}) = a(\text{Ce}^{3+})$ ， $E(\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}|\text{Pt}) = 0.770 \text{ V}$ ， $E(\text{Ce}^{4+}, \text{Ce}^{3+}|\text{Pt}) = 1.61 \text{ V}$ 。

利用电化学方法判断下列反应在 25℃下自发进行的方向：



答：该反应的能斯特方程为：

$$E = E^{\circ} - \ln \quad (2 \text{ 分})$$

$$= E^{\circ} = E(\text{Ce}^{4+}|\text{Ce}^{3+}) - E(\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+})$$

$$= (1.61 - 0.770) \text{ V}$$

$$= 0.840 \text{ V} > 0 \quad (4 \text{ 分})$$

故此反应能自发地正向进行。 (5 分)

是非题

400. () 氧化还原反应在电池中进行和在普通反应器中进行是一样的。

401. () 实际电池都是可逆电池。

402. () 金属和电解质溶液的导电机理是相同的。

403. () 标准电极电位值就是该电极双电层的电位差。

404. () 氢电极的电极电位值为 0。

405. () 将金属浸入含有该金属离子的溶液中形成的电位差与将金属浸入水中形成的电位差不同。

406. () 对于给定电极，电极电位值与温度无关。

407. () 实际应用中，经常选用甘汞电极和 $\text{Ag}-\text{AgCl}$ 电极作参比电极。

408. () 无论是在酸性介质还是在碱性介质中，氢电极的电极反应是一样的。

409. () $\text{Ag}-\text{AgCl}$ 电极的电对是 $\text{Ag}|\text{Ag}^+$ 。

410. () 在氧化还原电极和气体电极中插入铂片只起导电作用，铂片并不参加电极反应。

411. () $\text{AgCl(s)} + \text{I}^- \longrightarrow \text{AgI(s)} + \text{Cl}^-$ 可设计成电池 $\text{Ag}|\text{AgI(s)}|\text{I}^-||\text{Cl}^-|\text{AgCl(s)}|\text{Ag}$ 。

412. () 原电池的电动势决定于电池内的氧化还原反应, 因此, 某一电池反应必有相应的确定的电动势值。
413. () 电池的电动势与电池反应的计量系数有关。
414. () 在等温、等压的电池反应中, 当反应达到平衡时, 电池的电动势等于 0。
415. () $\text{Ag}|\text{AgCl(s)}|\text{KCl(c)}||\text{Cl}_2(\text{p})|\text{Pt}$ 的电动势与 Cl^- 的浓度无关。
416. () 电镀是使 Pt 片作阴极, 镀件为阳极进行的电解过程。
417. () 描述电极上通过的电量与已发生电极反应的物质的量之间的关系是能斯特方程。
418. () 将 AgNO_3 和 CuCl_2 溶液用适当装置串联, 通过一定电量后, 各阴极上析出金属的质量相同。
419. () 法拉第定律适用于所有液态和固态导电物质。

填空题

420. 已知 18℃ 时, Ba(OH)_2 、 BaCl_2 、 NH_4Cl 溶液的极限摩尔电导率分别为 2.88×10^{-2} 、 1.203×10^{-2} 、 $1.298 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, 那么 18℃ 时 NH_4OH 的 Λ_m^∞ = (计算式) $\underline{(\Lambda_m^\infty[\text{Ba(OH)}_2] + 2\Lambda_m^\infty[\text{NH}_4\text{Cl}] - \Lambda_m^\infty[\text{BaCl}_2]) / 2}$ = $\underline{(2.88 + 2 \times 1.298 - 1.203) \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} / 2 = 2.137 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}}$ 。(2 分)

421. 强电解质 MX、MY 和 HY 的摩尔极限电导分别为 A_1 、 A_2 、 A_3 , 则 HX 的摩尔极限电导为 $\underline{A_1 + A_3 - A_2}$ 。(2 分)

422. 已知 ZnCl_2 水溶液的平均活度为 $a_{\pm}$, 则 ZnCl_2 的活度 $a = \underline{(a_{\pm})^3}$ 。

423. (2 分) 离子独立运动定律适用于 (极) 稀 电解质溶液。

424. (1 分) 在电极上发生反应的物质的量与通过电解池的电量成 正 比。(填“正”或“反”)

425. (2 分) 常用的甘汞电极有饱和甘汞电极、摩尔甘汞电极和 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 甘汞电极三种, 它们的相对电极电势分别用 E_B 、 E_M 和 E_G 表示, 则在 298K 下, $E_B \leq E_M \leq E_G$ 。(填“<”或“>”)

426. 25℃ 时, 反应 $2\text{H}_2\text{O(l)} = 2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ 所对应电池的标准电动势 $E^\circ = -1.229 \text{ V}$, 反应 $\text{H}_2(\text{g}) + 1/2\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O(l)}$ 所对应的电池标准电动势应为 1.229 V。

427. 质量摩尔浓度为 b 的 LaCl_3 水溶液的平均质量摩尔浓度 $b_{\pm} = \underline{2.28} b$ 。

428. 双液电池中不同电解质溶液间或不同浓度的同一种电解质溶液的交界处存在液界电势, 可采用加盐桥的方法减少或消除。

429. 电池 $\text{Zn(s)}|\text{Zn}^{2+}(\text{a}_1)|\text{Zn}^{2+}(\text{a}_2)|\text{Zn(s)}$, 若 $\text{a}_1 > \text{a}_2$, 则电池电动势 $E < 0$ 。若 $\text{a}_1 = \text{a}_2$, 则电池电动势 $E = 0$ 。

430. 在电池 $\text{Pt}|\text{H}_2(\text{p})|\text{HCl}(\text{a}_1)||\text{NaOH}(\text{a}_2)|\text{H}_2(\text{p})|\text{Pt}$ 中阳极反应是 $0.5\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}^+(\text{a}_1) + \text{e}$ 阴极反应是 $\text{H}_2\text{O(l)} + \text{e} \rightarrow 0.5\text{H}_2(\text{g}) + \text{OH}^-(\text{a}_2)$ 电池反应是 $\text{H}_2\text{O(l)} \rightarrow \text{H}^+(\text{a}_1) + \text{OH}^-(\text{a}_2)$

431. 在 298.15K 时, 已知 Cu^{2+} 加 $2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$ 标准电池电动势为 0.3402V Cu^+ 加 $\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$ 标准电池电动势为 0.522, 则 Cu^{2+} 加 $\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^+$ 标准电池电动势: 0.1582V

432. 在一个铜板中有一个锌制铆钉, 在潮湿空气中放置, 锌制铆钉 先 腐蚀。

433. $\text{Ag}|\text{AgCl(s)}|\text{KCl(aq)}||\text{Cl}_2(\text{g})|\text{Pt}$ 电池电动势与氯离子活度 无关。

计算题

434. (12 分) 25℃ 时, 电池 $\text{Zn(s)}|\text{ZnSO}_4(\text{m}=0.01 \text{ mol/kg}, \gamma_{\pm}=0.38)||\text{PbSO}_4(\text{s})|\text{Pb(s)}$ 的电动势为 0.5477 V, 已知 25℃ 时 $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.736 \text{ V}$ 。

(1) 写出电池的电极反应和电池反应;

(2) 计算 25℃ 时, $E^\circ(\text{SO}_4^{2-}/\text{PbSO}_4/\text{Pb}) = ?$

(3) 将反应 $\text{PbSO}_4(\text{s}) = \text{Pb}(\text{a}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{a})$ 设计成电池。

解: (1)(-) $\text{Zn(s)} \rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{a}(\text{Zn}^{2+})) + 2\text{e}^-$

(+) $\text{PbSO}_4(\text{s}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb(s)} + \text{SO}_4^{2-}(\text{a}(\text{SO}_4^{2-}))$

电池 $\text{Zn(s)} + \text{PbSO}_4(\text{s}) = \text{ZnSO}_4(\text{m}=0.01\text{mol/kg}, \gamma_{\pm}=0.38) + \text{Pb(s)}$

(2) $E = E^\ominus - (RT/zF)\ln[\text{a}(\text{Zn}^{2+})\text{a}(\text{SO}_4^{2-})] = E^\ominus - (RT/2F)\ln(\text{m} \cdot \gamma_{\pm})$

$0.5477 = E^\ominus(\text{SO}_4^{2-}/\text{PbSO}_4/\text{Pb}) - (-0.763)$

$- (8.314 \times 298/2 \times 96485)\ln(0.01 \times 0.38)$

$E^\ominus(\text{SO}_4^{2-}/\text{PbSO}_4/\text{Pb}) = -0.359\text{V}$

(3) (-) $\text{Pb(s)} = \text{Pb}^{2+}(\text{a}) + 2\text{e}^-$

(+) $\text{PbSO}_4(\text{s}) + 2\text{e}^- = \text{Pb(s)} + \text{SO}_4^{2-}(\text{a})$

电池 $\text{PbSO}_4(\text{s}) = \text{Pb}^{2+}(\text{a}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{a})$

故可设计电池:

$\text{Pb(s)} \mid \text{Pb}^{2+}(\text{a}) \parallel \text{SO}_4^{2-}(\text{a}) \mid \text{PbSO}_4(\text{s}) \mid \text{Pb(s)}$

435. (10 分) 某温度下纯水的电导率为 $4.3 \times 10^{-5} \text{S} \cdot \text{m}^{-1}$, 在同温度下加入 AgCl , 并达饱和后溶液的电导率为 $1.550 \times 10^{-4} \text{S} \cdot \text{m}^{-1}$ 。若在 $1 \text{V} \cdot \text{m}^{-1}$

电场作用下, Ag^+ 和 Cl^- 离子在无限稀溶液中的迁移速率分别为 $5.6 \times 10^{-6} \text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$ 和 $6.8 \times 10^{-6} \text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$, 计算该温度下 Ag^+ 和 Cl^- 的离子淌度及 AgCl 的溶度积, 设离子活度系数均为 1。

解: 电势梯度为 $1 \text{V} \cdot \text{m}^{-1}$ 时离子的迁移速率称作离子淌度, 故

$$\text{Ag}^+: U_+ = 5.6 \times 10^{-4} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1} = 5.6 \times 10^{-8} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1} \quad (2 \text{分})$$

$$\text{Cl}^-: U_- = 6.8 \times 10^{-4} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1} = 6.8 \times 10^{-8} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1} \quad (2 \text{分})$$

$$\because \lambda_{m,i} = |z_i| F U_i \quad (1 \text{分})$$

Ag^+ 和 Cl^- 的 $|z_i| = 1$, 所以

$$\begin{aligned} \Lambda_{m,\text{AgCl}} &= \lambda_{\text{Ag}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-} = (U_+ + U_-)F \\ &= (5.6 \times 10^{-8} + 6.8 \times 10^{-8}) \times 96485 = 0.01196 \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned} \quad (2 \text{分})$$

$$\Lambda_{m,\text{AgCl}} = \frac{\kappa_1 - \kappa_{\text{H}_2\text{O}}}{1000c} = \frac{1.55 \times 10^{-4} - 4.3 \times 10^{-6}}{1000} \quad (2 \text{分})$$

$$c = \frac{\kappa_1 - \kappa_{\text{H}_2\text{O}}}{1000\Lambda_{m,\text{AgCl}}} = \frac{1.55 \times 10^{-4} - 4.3 \times 10^{-6}}{1000 \times 0.01196} = 12.6 \times 10^{-6} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$K_{\text{sp}} = a_{\text{Ag}^+} a_{\text{Cl}^-} = c^2 = (12.6 \times 10^{-6})^2 = 1.59 \times 10^{-10} \quad (1 \text{分})$$

436. (14分) 反应 $\text{Zn(s)} + \text{CuSO}_4(a=1) \rightleftharpoons \text{Cu(s)} + \text{ZnSO}_4(a=1)$ 在电池中进行, 298K下, 测得电池的电动势 $E=1.0934\text{V}$, 电动势温度

系数 $(\frac{\partial E}{\partial T})_r = -4.29 \times 10^{-4} \text{V} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

(1) 写出该电池表达式和电极反应;

(2) 求该电池反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 、 $\Delta_r S_m^\ominus$ 、 $\Delta_r H_m^\ominus$ 和 Q_r 。

解: (1) 正极反应: $\text{Cu}^{2+}(a=1) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu(s)} \quad (1 \text{分})$

负极反应: $\text{Zn(s)} \rightarrow \text{Zn}^{2+}(a=1) + 2\text{e}^- \quad (1 \text{分})$

电池表达式: $\text{Zn} \mid \text{Zn}^{2+}(a=1) \parallel \text{Cu}^{2+}(a=1) \mid \text{Cu} \quad (2 \text{分})$

(2) 根据能斯特公式有:

$$E = E^{\ominus} - \frac{0.05916}{2} \lg \frac{a_{\text{ZnSO}_4}}{a_{\text{CuSO}_4}} = E^{\ominus} = 1.0934\text{V} \quad (2 \text{ 分})$$

$$\text{所以: } \Delta_r G_m^{\ominus} = -zE^{\ominus}F = -2 \times 1.0934 \times 96485 = -210993.398 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (2 \text{ 分})$$

$$\begin{aligned} \Delta_r S_m^{\ominus} &= -\left(\frac{\partial \Delta_r G_m^{\ominus}}{\partial T}\right)_p = zF\left(\frac{\partial E^{\ominus}}{\partial T}\right)_p \\ &= 2 \times 96485 \times (-4.29 \times 10^{-4}) = -82.78 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned} \quad (2 \text{ 分})$$

$$\Delta_r H_m^{\ominus} = \Delta_r G_m^{\ominus} + T\Delta_r S_m^{\ominus} = -210993.398 + 298 \times (-82.78) = -235661.838 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (2 \text{ 分})$$

$$Q_r = T\Delta_r S_m^{\ominus} = 298 \times (-82.78) = -24669.67 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (2 \text{ 分})$$

437. (10 分) 用电解沉积 Cd^{2+} 的方法分离某中性水溶液中的 Cd^{2+} 和 Zn^{2+} 。已知该溶液中 Cd^{2+} 和 Zn^{2+} 的浓度均为 $0.1 \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, H_2 在 Cd 和 Zn 上的超电压分别为 0.48 V 和 0.70V。试问在 298.15K 时分离效果怎样?有没有氢析出干扰?(设 Cd^{2+} 和 Zn^{2+} 的活度近似等于浓度; 已知 $E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^{\ominus} = -0.4026\text{V}$, $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\ominus} = -0.7628\text{V}$)

解: 先计算各物质在电极上放电的电极电势, 在 Cd 电极上 H_2 的析出电势:

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2(\text{Cd})} = -0.05916 \text{pH} - \eta_{\text{H}_2/\text{Cd}} = -0.05916 \times 7 - 0.48 = -0.8941\text{V} \quad (1 \text{ 分})$$

在 Zn 电极上 H_2 的析出电势:

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2(\text{Zn})} = -0.05916 \text{pH} - \eta_{\text{H}_2/\text{Zn}} = -0.05916 \times 7 - 0.7 = -1.114\text{V} \quad (1 \text{ 分})$$

而 Cd 和 Zn 的析出电势为:

$$E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}} = -0.4026 + \frac{0.05916}{2} \lg 0.1 = -0.4316\text{V} \quad (2 \text{ 分})$$

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0.7628 + \frac{0.05916}{2} \lg 0.1 = -0.7924\text{V} \quad (2 \text{ 分})$$

Cd 和 Zn 的析出电势都大于 H_2 的析出电势, 所以没有 H_2 析出干扰, 且 Cd 优先析出 (2 分)

当 Zn 析出时, Cd^{2+} 浓度应该降为:

$$-0.4026 + \frac{0.05916}{2} \lg c_{\text{Cd}^{2+}} \leq -0.7924, \text{ 解得 } c_{\text{Cd}^{2+}} \leq 6.64 \times 10^{-14} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \quad (2 \text{ 分})$$

438. (12 分) 请用 Debye-Hückel 极限公式计算 298K 时 $0.01 \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 NaNO_3 和 $0.001 \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 混合溶液中 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 的离子平均活度系数, 离子平均活度和活度。

解: 依题意, 该混合溶液中各离子的浓度分别为:

$$m_{\text{Na}^+} = 0.01 \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}, m_{\text{Mg}^{2+}} = 0.001 \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}, m_{\text{NO}_3^-} = 0.012 \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

所以, 该混合溶液中离子强度为:

$$I = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2 \quad (2 \text{ 分})$$

$$= \frac{1}{2} (0.01 \times 1^2 + 0.001 \times 2^2 + 0.012 \times 1^2) = 0.013 \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \quad (2 \text{ 分})$$

$$\text{根据 Debye-Hückel 极限公式 } \lg \gamma_{\pm} = \frac{-0.509 |z_+ z_-| \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$$

$$\text{或 } \lg \gamma_{\pm} = -0.509 |z_+ z_-| \sqrt{I} \text{ 得:} \quad (2 \text{ 分})$$

$$\lg \gamma_{\pm, \text{Mg}(\text{NO}_3)_2} = \frac{-0.509 \times |2 \times (-1)| \sqrt{0.013}}{1 + \sqrt{0.013}} = -0.1402, \quad \gamma_{\pm, \text{Mg}(\text{NO}_3)_2} = 0.7867$$

$$\text{或 } \lg \gamma_{\pm, \text{Mg}(\text{NO}_3)_2} = -0.509 \times |2 \times (-1)| \sqrt{0.013} = -0.1161, \quad \gamma_{\pm, \text{Mg}(\text{NO}_3)_2} = 0.7655 \quad (1 \text{ 分})$$

根据 $m_{\pm} = (m_+^{v_+} m_-^{v_-})^{\frac{1}{v_+ + v_-}}$ 可计算出该混合溶液中 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 的平均质量摩尔浓度为:

$$m_{\pm, \text{Mg}(\text{NO}_3)_2} = \sqrt[3]{0.01 \times 0.012^2} = 0.0208 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \quad (2 \text{ 分})$$

所以, 该混合溶液中 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 的离子平均活度为:

$$a_{\pm, \text{Mg}(\text{NO}_3)_2} = \gamma_{\pm, \text{Mg}(\text{NO}_3)_2} \times \frac{m_{\pm, \text{Mg}(\text{NO}_3)_2}}{m^{\ominus}} = 0.7867 \times 0.0208 = 0.0164$$

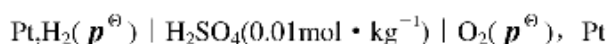
$$\text{或 } a_{\pm, \text{Mg}(\text{NO}_3)_2} = \gamma_{\pm, \text{Mg}(\text{NO}_3)_2} \times \frac{m_{\pm, \text{Mg}(\text{NO}_3)_2}}{m^{\ominus}} = 0.7655 \times 0.0208 = 0.0159 \quad (1 \text{ 分})$$

由 $a_{\pm} = (a_{\pm})^{\nu}$ 得: (1 分)

$$a_{\text{Mg}(\text{NO}_3)_2} = a_{\pm, \text{Mg}(\text{NO}_3)_2}^3 = (0.0164)^3 = 4.41 \times 10^{-6}$$

$$\text{或 } a_{\text{Mg}(\text{NO}_3)_2} = a_{\pm, \text{Mg}(\text{NO}_3)_2}^3 = (0.0159)^3 = 4.02 \times 10^{-6} \quad (1 \text{ 分})$$

439. (16 分) 在 298.15K 时, 测得下列电池的电动势 E 为 1.228V

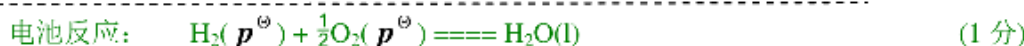


已知 $\Delta_f H_m^{\ominus}[\text{H}_2\text{O}(\text{l})] = -285.83 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(1) 试写出该电池的正、负极反应及电池反应; (2) 试计算此电池的温度系数, $\Delta_r G_m$, $\Delta_r H_m$, $\Delta_r S_m$ 和 Q_r ;

(3) 设该电池反应热在此温度范围内为常数, 试求此电池在 273.15K 时的电动势。

解: (1) 该电池的正、负极反应及电池反应为:



$$(2) \quad \Delta_r G_m = -zEF = -2 \times 1.228 \times 96485 = -236967.16 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (2 \text{ 分})$$

$$\text{或 } \Delta_r G_m = -zEF = -2 \times 1.228 \times 96500 = -237004 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

而该电池反应就是水的生成反应, 故:

$$\Delta_r H_m = \Delta_f H_m^{\ominus}[\text{H}_2\text{O}(\text{l})] = -285.83 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (2 \text{ 分})$$

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

$$\text{所以 } \Delta_r S_m = \frac{[(-285.83) - (-236.97)] \times 10^3}{298.15} = -163.89 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (2 \text{ 分})$$

而 $\Delta_r S_m = 2F \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$, 则电池的温度系数为:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta_r S_m}{2F} = \frac{-163.89}{2 \times 96485} = -8.493 \times 10^{-4} \text{ V} \cdot \text{K}^{-1} \quad (2 \text{ 分})$$

$$Q_r = T \Delta_r S_m = 298.15 \times (-163.89) = -48825.04 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (2 \text{ 分})$$

(3) 若反应热不随温度变化, 则 $\Delta_r S_m$ 也不随温度变化, 故:

$$\Delta E = \frac{\Delta_r S_m}{2F} \times \Delta T = \frac{-16389}{2 \times 96485} \times (298.15 - 273.15) = -2.123 \times 10^{-2} \text{ V}$$

$$E_{273.15} = E_{298.15} - \Delta E = 1.228 - (-2.123 \times 10^{-2}) = 1.249 \text{ V} \quad (3 \text{ 分})$$

440. (8 分) 用 Pt 作电极电解 $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ ZnSO}_4$ 水溶液, $T=298.15 \text{ K}$ 。设活度系数均为 1, 已知 H_2 在 Pt 电极上的超电势为 $\eta_{\text{H}_2(\text{Pt})} = 0.024 \text{ V}$,

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\ominus} = -0.7628 \text{ V}$$

(1) 若溶液为中性, 则在 Pt 阴极上优先析出何物?

(2) 请计算在什么 pH 条件下, 只析出 Zn 而 H_2 不析出?

$$\text{解: (1) } E_{\text{析, Zn}} = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\ominus} + \frac{0.05916}{2} \lg c_{\text{Zn}^{2+}}$$

$$= -0.7628 + \frac{0.05916}{2} \lg 1 = -0.7628 \text{ V} \quad (2 \text{ 分})$$

$$E_{\text{析, H}_2} = -0.05916 \text{ pH} - \eta_{\text{H}_2(\text{Pt})}$$

$$= -0.05916 \times 7 - 0.024 = -0.4381 \text{ V} \quad (2 \text{ 分})$$

由以上计算可知, $E_{\text{析, Zn}} < E_{\text{析, H}_2}$, 所以在 Pt 阴极上优先析出 H_2 (2 分)

(2) 若要只析出 Zn 而 H_2 不析出, 就必须使 $E_{\text{析, Zn}} > E_{\text{析, H}_2}$, 即: (1 分)

$$-0.7628 > -0.05916 \text{ pH} - 0.024$$

$$\text{解得: } \text{pH} > 12.5 \quad (1 \text{ 分})$$

441. (15 分) 燃料电池: $\text{Pt(s)} \mid \text{H}_2(101.3 \text{ kPa}) \mid \text{H}^+(0(\text{pH}=7)) \mid \text{O}_2(\text{p}) \mid \text{Pt(s)}$

(1) 写出此电池的电极反应与电池反应; (2) 计算该电池在 25°C 时的电动势;

(3) 计算 $\text{H}_2(\text{g})$ 燃烧反应: $\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = \text{H}_2\text{O(l)}$ 在 25°C 时的 $G^\ominus$ 及 $K^\ominus$ 。

已知 25°C 时 $E^\ominus(\text{OH}^-/\text{O}_2/\text{Pt}) = 0.401 \text{ V}$ 。

$$\text{解: (1) } (-) \text{ H}_2(\text{p}) \rightarrow 2\text{H}^+[\text{a}(\text{H}^+)=10^{-7}] + 2\text{e}^-$$

$$(+) \text{ O}_2(\text{p}) + 2\text{H}_2\text{O(l)} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}^-[\text{a}(\text{OH}^-)=10^{-7}]$$

$$\text{电池反应: } \text{H}_2(\text{p}) + \text{O}_2(\text{p}) + 2\text{H}_2\text{O(l)} = 2\text{H}^+[\text{a}(\text{H}^+)=10^{-7}] + 2\text{OH}^-[\text{a}(\text{OH}^-)=10^{-7}]$$

$$\text{或: } \text{H}_2(\text{p}) + \text{O}_2(\text{p}) = \text{H}_2\text{O(l)}$$

$$(2) E = E^\ominus - [RT/(2F)] \ln \{[\text{a}(\text{H}^+)]^2 [\text{a}(\text{OH}^-)]^2\} = 0.401 - 0.05917 \lg(10^{-14}) = 1.229 \text{ V}$$

$$(3) E^\ominus = E^\ominus(\text{OH}^-/\text{O}_2) - E^\ominus(\text{H}_2/\text{H}^+) = 0.401 \text{ V}$$

$$G^\ominus = -zE^\ominus F = -2 \times 0.401 \times 96500 = -77393 \text{ J/mol} \approx -77.4 \text{ kJ/mol}$$

$$\ln K^\ominus = zE^\ominus F/(RT) = 2 \times 0.401 \times 96500 / (8.314 \times 298) = 31.22$$

$$K^\ominus = 3.61 \times 10^6$$

442. 已知 298 K 时电池 $\text{Pt}, \text{H}_2(P^\ominus) \mid \text{H}_2\text{SO}_4(b) \mid \text{O}_2(P^\ominus), \text{Pt}$ 的 E 为 1.228 V , 水的生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l}, 298 \text{ K}) = -286.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(1) 写出电极及电池反应式;

(2) 计算电池反应的 $\Delta_r S_m = ?$ 电动势的温度系数 $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = ?$ (15 分)

解: (1) 负极反应 $\text{H}_2(P^\ominus) - 2e^- \rightarrow 2\text{H}^+$

正极反应 $0.5\text{O}_2(P^\ominus) + 2e^- + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O}$

电池反应 $\text{H}_2(P^\ominus) + 0.5\text{O}_2(P^\ominus) = \text{H}_2\text{O}$

$$(2) \Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r G_m = -ZEF$$

$$= -(2 \times 1.228 \times 96500 \text{ J mol}^{-1}) = -237.0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_m^\ominus = \frac{\Delta_r H_m^\ominus - \Delta_r G_m^\ominus}{T}$$

$$= \left(\frac{-286.1 + 237.0}{298} \times 10^3 \right) \text{ J mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = -164.8 \text{ J mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta_r S_m^\ominus = ZF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = \Delta_r S_m^\ominus / ZF = \left(\frac{-164.8}{2 \times 96500} \right) \text{ V} \cdot \text{K}^{-1} = -8.54 \times 10^{-4} \text{ V} \cdot \text{K}^{-1}$$

443. 25℃时, 某溶液中含有 Ag^+ ($a_1=0.001$), Ni^{2+} ($a_2=0.1$) 和 H^+ ($a_3=0.001$), 且已知 $\text{H}_2(\text{g})$ 在 Pt、Ag、Ni 上的超电势分别为 0.12, 0.2 及 0.24。用 Pt 电极电解上述溶液, 当外加电压从零开始逐渐增加时, 在阴极上依次发生什么反应? 假设在 Pt 等金属上析出上述各金属的超电势可忽略不计。

解: 已知 $\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\ominus = 0.7994 \text{ V}$, $\varphi_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^\ominus = -0.23 \text{ V}$ (7 分)

$$\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\ominus + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Ag}^+} = 0.6220 \text{ V}$$

$$\varphi_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = \varphi_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^\ominus + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Ni}^{2+}} = -0.2596 \text{ V}$$

H_2 在 Pt 上析出时

$$\varphi_{\text{H}_2/\text{Pt}} = \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} - \eta_{\text{Pt}} = -0.2974 \text{ V}$$

H_2 在 Ag 上析出时

$$\varphi_{\text{H}_2/\text{Ag}} = \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} - \eta_{\text{Ag}} = -0.3774 \text{ V}$$

H_2 在 Ni 上析出时

$$\varphi_{\text{H}_2/\text{Ni}} = \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} - \eta_{\text{Ni}} = -0.4174 \text{ V}$$

$$\therefore \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} > \varphi_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} > \varphi_{\text{H}_2/\text{Pt}}$$

$\therefore$ 外加电压增加时, 在阴极上依次析出 $\text{Ag} \rightarrow \text{Ni} \rightarrow \text{H}_2$

444. (11 分) 计算在 $0.0078 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 298K 的 HAc 溶液中 H^+ 和 Ac^- 的活度系数。在上述条件下 HAc 的离解度 $\alpha = 4.8\%$ 。已知: $\Lambda = 0.509 (\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})^{1/2}$

解: $I = \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2 = \alpha \cdot m = 0.048 \times 0.0078 = 3.744 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$

$$\lg \gamma_i = -A z_i^2 \sqrt{I}$$

$$\lg \gamma_i = -A z_i^2 \sqrt{I}$$

$$\gamma(\text{Ac}^-) = \gamma(\text{H}^+) = 0.98$$

445. (15 分) 298K, 可逆电池 $\text{Pt} | \text{H}_2(\text{P}^\ominus) | \text{H}_2\text{SO}_4(\text{极稀}) | \text{O}_2(\text{P}^\ominus) | \text{Pt}$ 的 $E^\ominus = 1.23\text{V}$, 并已知 $\Delta_f H_m^\ominus[\text{H}_2\text{O}(\text{l})] = -285.90\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 求下述单位反应:

$2\text{H}_2(\text{g}, \text{P}^\ominus) + \text{O}_2(\text{g}, \text{P}^\ominus) \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}, \text{P}^\ominus)$, 按以下两种途径进行的 $\Delta_r U_m$ 、 $\Delta_r H_m$ 、 $\Delta_r S_m$ 、 $\Delta_r G_m$ 值, 并判断过程的自发方向及过程的性质。

(1) 将氢和氧直接接触在烧杯中进行

(2) 组成电池进行反应, 并已知该单位反应时外作电功为 $374.78\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

解: 途径 1: 烧杯中进行: $2\text{H}_2(\text{g}, \text{P}^\ominus) + \text{O}_2(\text{g}, \text{P}^\ominus) \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}, \text{P}^\ominus \text{下})$

途径 2: 电池中进行: $2\text{H}_2(\text{g}, \text{P}^\ominus) + \text{O}_2(\text{g}, \text{P}^\ominus) \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}, \text{P}^\ominus \text{下})$

可逆性待求, 电功 $W_f = 374.78\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

途径 3: 可逆电池中进行: $2\text{H}_2(\text{g}, \text{P}^\ominus) + \text{O}_2(\text{g}, \text{P}^\ominus) \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}, \text{P}^\ominus \text{下})$

电功 $W_f = -\Delta_r G_m = zFE^\ominus$, 该途径为可资利用的已知条件。

(1) 利用途径 3

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus = -zE^\ominus F = -2 \times 1.23 \times 96500 = -474.8\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H_m = 2 \times \Delta_f H_m^\ominus = 2 \times (-285.90) = -571.8\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r U_m = \Delta_r H_m^\ominus - \Delta n \cdot RT = -571.8 - (-1 \times 8.314 \times 298) = -564.4\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_m = \frac{\Delta_r H_m - \Delta_r G_m}{T} = \frac{-571.800 + 474.800}{298} = -325.6\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$\because W_f = 0$ $\Delta_r G_m < 0$ 过程 (1) 为自发过程

过程为不可逆过程

(2) 始、终态与 (1) 相同, 故 $\Delta_r G_m$ 、 $\Delta_r H_m$ 、 $\Delta_r U_m$ 、 $\Delta_r S_m$

与 (1) 相同

因 $W_f = 374.78\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 则

$$\Delta_r G_m + W_f = -474.8 + 374.78 = -100.0\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} < 0$$

过程(2)仍为可逆过程

446. (本大题 6 分) 将某电导池盛以 $0.02\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ KCl 溶液 (25°C 时其电导率为 $0.277\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$), 在 25°C 时测得其电阻为 82.4Ω , 再换用 $0.005\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ K_2SO_4 溶液, 测得其电阻为 326.0Ω 。求:

(1) 电导池常数 $K(l/A)$; (2) K_2SO_4 溶液的电导率; (3) K_2SO_4 溶液的摩尔电导率。

解: (1) $K(l/A) = \kappa R = 0.277 \times 82.4 = 22.8\text{m}^{-1}$ (2 分)

(2) $\kappa(\text{K}_2\text{SO}_4) = 22.8 \div 326 = 0.07\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$ (4 分)

(3) $\Lambda_m(\text{K}_2\text{SO}_4) = 0.07\text{S} \cdot \text{m}^{-1} \div 0.005\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} = 0.014\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ (6 分)

447. (本题 10 分) 已知 298K 时, $E(\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}) = -0.036\text{V}$, $E(\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}) = 0.771\text{V}$ 。计算 298K 时:

(1) $E(\text{Fe}^{2+}|\text{Fe})$;

(2) $\text{Fe} + 2\text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons 3\text{Fe}^{2+}$ 反应的标准平衡常数 K 。

解: (1) $\text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$, $\Delta G_1 = -3E(\text{Fe}^{3+}|\text{Fe})F$
 $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$, $\Delta G_2 = -E(\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+})F$
 $\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$, $\Delta G_3 = -2E(\text{Fe}^{2+}|\text{Fe})F$
 $\Delta G_3 = \Delta G_1 - \Delta G_2$
 $E(\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}) = E(\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}) - E(\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}) = -0.439 \text{ V}$ (5 分)

(2) 设计电池: $\text{Fe}|\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}|\text{Pt}$
 电池反应: $\text{Fe} + 2\text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons 3\text{Fe}^{2+}$ (7 分)
 $E = E(\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}) - E(\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}) = 0.807 \text{ V}$
 $K = \exp(zFE/RT) = \exp(3 \times 96500 \times 0.807 / 8.315 / 298) = 1.98 \times 10^{27}$
 或 $E = E(\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}) - E(\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}) = 1.210 \text{ V}$
 $K = \exp(zFE/RT) = \exp(2 \times 96500 \times 1.210 / 8.315 / 298) = 1.98 \times 10^{27}$ (10 分)

448. (本题 6 分) 已知 18°C , H_2O 的离子积 $= 0.61 \times 10^{-14}$, 试求该温度下纯水的电导率。 18°C 时, H^+ , OH^- 的 Λ 分别为 $315 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $174 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

解: $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) = c = 7.8 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ (2 分)
 $\Lambda = (315 + 174) \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$
 $= 489 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ (3 分)
 $\kappa = \Lambda c = [489 \times 10^{-4} \times (7.8 \times 10^{-8} \times 10^3)] \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$
 $= 3.8 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ (6 分)

449. (本题 9 分) 已知 25°C 时, 纯水的电导率 $\kappa = 5.5 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$, 纯水的体积质量(密度)为 $0.997 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 又 H^+ , OH^- 的 Λ 分别为 $34.98 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $19.83 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, 求水在 25°C 的解离度及水的离子积。(已知 H_2O 的摩尔质量为 $18.02 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。)

解: $\Lambda_m = \kappa / c = \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$
 $= 0.99 \times 10^{-10} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$
 $\Lambda = \Lambda^\infty(\text{H}^+) + \Lambda^\infty(\text{OH}^-)$
 $= (34.98 + 19.837 \times 10^{-3}) \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$
 $= 54.81 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ (4 分)
 $\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda^\infty} = 1.81 \times 10^{-9}$ (6 分)
 $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) = c \alpha = (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$
 $= 1.003 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
 $K_w = c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-) = 1.003 \times 10^{-7} \times 1.003 \times 10^{-7} = 1.01 \times 10^{-14}$ (9 分)

450. (本大题 8 分) 反应 $\text{CuSO}_4 + 2\text{FeSO}_4 \rightleftharpoons \text{Cu} + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 在水溶液中进行。问在 25°C 标准状态下能否进行? 其标准平衡常数为多少? (已知 $E(\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}) = 0.3402 \text{ V}$, $E(\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}|\text{Pt}) = 0.771 \text{ V}$ 。)

解: 设计成原电池: $\text{Pt}|\text{Fe}^{2+}(a=1), \text{Fe}^{3+}(a=1)|\text{Cu}^{2+}(a=1)|\text{Cu}$ (2 分)
 标准电动势: $E = (0.3402 - 0.771) \text{ V} = -0.4308 \text{ V}$ (4 分)
 $\Delta_r G = -zFE = [-2 \times 96485 \times (-0.4308)] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 83.13 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (5 分)
 故上述反应不能自动进行。 (6 分)
 $\ln K = -\Delta_r G / RT = -33.5365$
 $K = 2.724 \times 10^{-15}$ (8 分)

451. (本题 11 分) 已知反应 $\text{Cu}^{2+} + \text{Cu} \rightleftharpoons 2\text{Cu}^+$ 在 25°C 时的标准平衡常数 $K = 1.2 \times 10^{-6}$; Cu^{2+} 离子的标准生成吉布斯函数 $\Delta_f G(298 \text{ K}, \text{Cu}^{2+}) = 64.98 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, CuI 的溶度积 $K_{sp} = 1.1 \times 10^{-12}$ 。计算下列两电极的标准电极电势。

(1) $E(\text{Cu}^+|\text{Cu})$; (2) $E(\text{I}^-|\text{CuI}|\text{Cu})$ 。

解: (1) $\text{Cu}^{2+} + \text{Cu} \rightleftharpoons 2\text{Cu}^+$
 $\Delta_r G = 2\Delta_f G(298 \text{ K}, \text{Cu}^+) - \Delta_f G(298 \text{ K}, \text{Cu}^{2+})$
 $= -RT \ln K$
 $\Delta_f G(298 \text{ K}, \text{Cu}^+) = 49.38 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\begin{aligned}\text{Cu}^+ + \text{e}^- &\rightleftharpoons \text{Cu} \quad \Delta_r G = -\Delta_r G(298\text{K}, \text{Cu}^+) = -zFE(\text{Cu}^+|\text{Cu}) \\ E(\text{Cu}^+|\text{Cu}) &= 0.512\text{ V}\end{aligned}\quad (5\text{ 分})$$

(2) 设计电池: $\text{Cu}|\text{Cu}^+||\text{I}^-|\text{CuI}|\text{Cu}$

电池反应: $\text{CuI}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Cu}^+ + \text{I}^-$

$$E = E(\text{I}^-|\text{CuI}|\text{Cu}) - E(\text{Cu}^+|\text{Cu}) = \ln K_{\text{sp}}$$

$$E(\text{I}^-|\text{CuI}|\text{Cu}) = -0.1950\text{ V} \quad (11\text{ 分})$$

452. 写出下列电池的电极和电池反应式, 并计算在 25°C 时各原电池的电动势:

(1) $\text{Zn}|\text{Zn}^{2+}(a=0.01)||\text{Fe}^{2+}(a=0.001), \text{Fe}^{3+}(a=0.1)|\text{Pt}$

(2) $\text{Pt}|\text{H}_2(1.5p)|\text{HCl}(b=0.1\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1})|\text{H}_2(0.5p)|\text{Pt}$

(已知 $E(\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}) = -0.7628\text{ V}$, $E(\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}|\text{Pt}) = 0.771\text{ V}$ 。)

解: (1) $\text{Zn} + 2\text{Fe}^{3+}(a=0.1) \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+}(a=0.01) + 2\text{Fe}^{2+}(a=0.001)$ (1 分)

$$E = 0.771 - (-0.7628) - \text{V}$$

$$= [1.5338 - 0.02958 \lg 10^{-6}] \text{ V} = 1.7113\text{ V} \quad (3\text{ 分})$$

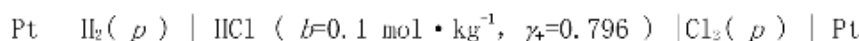
(2) (-) $\text{H}_2(1.5p) \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$

(+) $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2(0.5p)$

$$\text{H}_2(1.5p) \rightleftharpoons \text{H}_2(0.5p) \quad (4\text{ 分})$$

$$E = -0.02958 \lg (0.5p/1.5p) \text{ V} = 0.01413\text{ V} \quad (6\text{ 分})$$

453. (本题 8 分) 下列电池的电动势在 25°C 时为 1.448 V :



(1) 写出电极反应和电池反应; (2) 计算氯电极的标准电极电势 $E(\text{Cl}^-|\text{Cl}_2|\text{Pt})$ 。

解: (1) 电极反应: $\text{H}_2(p) \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$



电池反应: $\text{H}_2(p) + \text{Cl}_2(p) \rightleftharpoons 2\text{HCl}(b=0.1\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}, \gamma_{\pm}=0.796)$ (3 分)

$$(2) E = E(\text{Cl}^-|\text{Cl}_2|\text{Pt}) - E(\text{H}^+|\text{H}_2|\text{Pt}) - \ln a(\text{HCl}) \quad (4\text{ 分})$$

$$= E(\text{Cl}^-|\text{Cl}_2|\text{Pt}) - \ln a_{\pm}^2 \quad (5\text{ 分})$$

$$E(\text{Cl}^-|\text{Cl}_2|\text{Pt}) = E + \ln a_{\pm} = [1.488 - 2 \times 0.05916 \lg (0.1 \times 0.796)] \text{ V} \quad (7\text{ 分})$$

$$= (1.488 - 0.130) \text{ V} = 1.358\text{ V} \quad (8\text{ 分})$$

第八章 统计热力学

选择题

454. 统计热力学研究的主要对象是

(A) 微观粒子的各种变化规律 (B) 宏观系统的各种性质 (C) 宏观系统的平衡性质 (D) 系统的宏观性质与微观结构的关系 答案: D

455. 为了方便研究, 常将统计热力学系统分为独立子系和相倚子系。下面诸系统中属独立子系的是

(A) 纯液体 (B) 理想液态溶液 (C) 理想气体 (D) 真实气体 答案: C。粒子间无相互作用的系统称为独立子系。

456. 对于一个子数、体积和能量确定的系统, 其微观状态数最大的分布就是最可几分布, 得出这一结论的理论依据是

(A) 玻耳兹曼分布定律 (B) 分子运动论 (C) 等几率假定 (D) 统计学原理 答案: C

457. 经典粒子的零点能标度选择不同时, 必定影响

(A) 配分函数的值 (B) 粒子的分布规律 (C) 系统的微观状态数 (D) 各个能级上粒子的分布数 答案: A

458. 对于定域子系和离域子系, 它们的热力学函数的统计表达式形式相同的是

(A) 熵、吉布斯函数、亥姆霍兹函数 (B) 焓、吉布斯函数、亥姆霍兹函数
(C) 内能、焓、热容 (D) 内能、亥姆霍兹函数、热容 答案: C

459. 关于粒子配分函数的单位, 正确的说法是

(A) 所有配分函数都无单位 (B) 所有配分函数的单位都是 $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ 47

(C) 所有配分函数的单位都是 $\text{J}\cdot\text{K}$ (D) 定域子和离域子的配分函数的单位不同 答案: A

460. 对于玻耳兹曼分布, 下面的表述中不正确的是

- (A) 玻耳兹曼分布就是平衡分布 (B) 最可几分布一定是玻耳兹曼分布
(C) 玻耳兹曼分布就是微观状态数最大的分布 (D) 服从玻耳兹曼分布的系统不一定是理想气体

答案: B

461. 关于振动能谱 $\epsilon_v = (v + 1/2)h\nu$ 的下列说法中不正确的是

- (A) 该式只适用于单维谐振子 (B) 任意相邻两能级的差值都是一恒值
(C) 振动量子数只能是正整数(包括零) (D) 振动能与温度无关

答案: D

462. 在 N 个 NO 分子组成的晶体中, 每个分子都有两种可能的排列方式, 即 NO 和 ON, 也可将晶体视为 NO 和 ON 的混合物。在绝对零度时该系统的熵值为

- (A) $S=0$ (B) $S=k\ln 2$ (C) $S=Nk\ln 2$ (D) $S=2k\ln 2$

答案: C

463. 研究统计热力学的基本方法是

- (A) 对微观粒子的微观量求统计平均值 (B) 经典力学与量子力学相结合
(C) 对配分函数析因子 (D) 微观结构与宏观性质相关联

答案: A

464. 经典粒子的零点能标度选择不同时, 不受影响的热力学函数是

- (A) 内能、焓、熵 (B) 熵、热容、压力 (C) 热容、内能、吉布斯函数 (D) 吉布斯函数、亥姆霍兹函数、压力

答案: B

465. 若规定粒子在 0K 的能值为零, 则在 0K 时, 系统的热力学函数不一定等于零的是

- (A) U (B) H (C) A (D) S

答案: D

466. 统计热力学主要研究。

- (A) 平衡体系 (B) 近平衡体系 (C) 非平衡体系 (D) 耗散结构 (E) 单个粒子的行为

答案: A

467. 体系的微观性质和宏观性质是通过 () 联系起来的。

- (A) 热力学 (B) 化学动力学 (C) 统计力学 (D) 经典力学 (E) 量子力学

答案: C

468. 在台称上有 7 个砝码, 质量分别为 1g、2g、5g、10g、50g、100g, 则能够称量的质量共有:

- (A) 5040 种 (B) 127 种 (C) 106 种 (D) 126 种 答案: B. 计算公式为 $\sum_{M=1}^N \frac{N!}{M!(N-M)!}$ 。相当于从 7 个可辨球中分别取 1~7 个球的取法

469. 在节目单上共有 20 个节目序号, 只知其中独唱节目和独舞节目各占 10 个, 每人可以在节目单上任意挑选两个不同的节目序号, 则两次都选上独唱节目的几率是:

- (A) 9/38 (B) 1/4 (C) 1/180 (D) 10/38

答案: A. $P = \frac{C_{10}^2}{C_{20}^2} = \left(\frac{10!}{2!8!} \right) / \left(\frac{20!}{18!2!} \right) = 9/38$

470. 以 0 到 9 这十个数字组成不重复的三位数共有

- (A) 648 个 (B) 720 个 (C) 504 个 (D) 495 个

答案: A. 先计算从 10 个数中取 3 个共有 $10!/7! = 720$ 种方式, 但首位为零者不构成 3 位数, 故应减去 $9!/7! = 72$ 。720-72=648。

471. 在统计热力学中, 对物系的分类按其组成的粒子能否被分辨来进行, 按此原则:

- (A) 气体和晶体皆属定域子体系 (B) 气体和晶体皆属离域子体系
(C) 气体属离域子体系而晶体属定域子体系 (D) 气体属定域子体系而晶体属离域子体系

答案: C。

472. 对于定域子体系分布 X 所拥有的微观状态 t_x 为:

- (A) (B)
(C) (D)

答案: B。

473. 对给定的热力学体系, 任何分布应满足:

- (A) $\sum N_i = N$ (B) $\sum N_i \epsilon_i = U$ (C) N 及 V 一定 (D) $\sum N_i = N$ 及 $\sum N_i \epsilon_i = U$

答案: D

474. 当体系的 U, N, V 确定后, 则:

- (A) 每个粒子的能级 $\epsilon_1, \epsilon_2, \dots, \epsilon_i$ 一定, 但简并度 $g_1, g_2, \dots, g_i$ 及总微观状态数 Ω 不确定。
(B) 每个粒子的能级 $\epsilon_1, \epsilon_2, \dots, \epsilon_i$ 不一定, 但简并度 $g_1, g_2, \dots, g_i$ 及总微观状态数 Ω 皆确定。
(C) 每个粒子的能级 $\epsilon_1, \epsilon_2, \dots, \epsilon_i$ 和简并度 $g_1, g_2, \dots, g_i$ 皆可确定, 但微观状态数 Ω 不确定。
(D) 每个粒子的能级 $\epsilon_1, \epsilon_2, \dots, \epsilon_i$ 和简并度 $g_1, g_2, \dots, g_i$ 及微观状态数 Ω 均确定。

答案: D

475. 玻兹曼统计认为

- (A) 玻兹曼分布就是最可几分布, 也就是平衡分布;
(B) 玻兹曼分布不是最可几分布, 也不是平衡分布;

- (C) 玻兹曼分布只是最可几分布, 但不是平衡分布;
(D) 玻兹曼分布不是最可几分布, 但却是平衡分布。

答案: A

476. 粒子的配分函数 q 是表示

- (A) 一个粒子的玻兹曼因子
(B) 对一个粒子的玻兹曼因子取和
(C) 对一个粒子的所有可能状态的玻兹曼因子取和
(D) 对一个粒子的简并度和玻兹曼因子的乘积取和。

答案: C

477. 分子能量零点的不同选择所产生的影响中, 下述哪一点是不成立的?

- (A) 能量零点选择不同, 各能级的能量值也不同 (B) 能量零点选择不同, 其玻兹曼因子也不同;
(C) 能量零点选择不同, 分子的配分函数也不同 (D) 能量零点选择不同, 玻兹曼分布公式也不同。

答案: D

478. 对于一个 N 、 U 、 V 确定的体系, 沟通宏观和微观、热力学与统计力学的桥梁是

- (A) $F = -kT \ln q$ (B) $S = k \ln \Omega$ (C) 配分函数 q (D) $p = NkT(\partial \ln q / \partial V)_{T,N}$ (E) $U = \sum_i N_i \varepsilon_i$

答案: B

479. 对于单原子理想气体在室温下的一般物理化学过程, 若欲通过配分函数来求过程中热力学函数的变化

- (A) 必须同时获得 q_t 、 q_r 、 q_v 、 q_e 、 q_n 各配分函数的值才行 (B) 只须获得 q_t 这一配分函数的值就行;
(C) 必须获得 q_t 、 q_r 、 q_v 诸配分函数的值才行 (D) 必须获得 q_t 、 q_r 、 q_v 诸配分函数的值才行。

答案: B

480. 通过对谐振子配分函数的讨论, 可以得出 1mol 晶体的热容 $C_{v,m} = 3R$, 这一关系与下列哪一著名定律的结论相同?

- (A) 爱因斯坦(Einstein)定律 (B) 杜隆-柏蒂(Dulong-Petit)定律;
(C) 德拜(Debye)立方定律; (D) 玻兹曼分布定律。

答案: B

481. 单维谐振子的配分函数 $q_v = [\exp(-h\nu/2kT)] / [1 - \exp(-h\nu/kT)]$ 在一定条件下可演化为 $kT/h\nu$, 该条件是

- (A) $h\nu \cong kT$, $m \ll 1$ (B) $kT \gg h\nu$, $m \ll 1$ (C) $\varepsilon_0 = 0$, $kT \gg h\nu$ (D) $\varepsilon_0 = 0$, $kT \cong h\nu$ (E) $\varepsilon_0 = 0$, $m \ll 1$ 。

答案: C

482. 根据热力学第三定律, 对于完美晶体, 在 $S = k \ln \Omega_0$ 中, 应当是

- (A) $\Omega_0 = 0$; (B) $\Omega_0 < 0$; (C) $\Omega_0 = 1$; (D) $\Omega_0 > 1$; (E) $\Omega_0 < 1$

答案: C

483. 对称数是分子绕主轴转动 360° 时分子位形复原的次数。下列分子中对称数为 3 的是

- (A) H_2 ; (B) HBr ; (C) NH_3 ; (D) 邻二溴苯(o-dibromobenzene); (E) 对二溴苯(p-dibromobenzene)。

答案: C

484. 若一双原子分子的振动频率为 $4 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$, $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$, $k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$, 则其振动特征温度为

- (A) 83.3K; (B) 1920.58K; (C) 19.21K; (D) 833K; (E) 120.03K

答案: B。振动特征温度 $= hc/k$ 。

485. 单维谐振子的最低能级与第三个能级的间隔是

- (A) $h\nu/2$; (B) $3h\nu/2$; (C) $4h\nu/2$; (D) $6h\nu/2$; (E) $9h\nu/2$ 。答案: C。单维谐振子的振动能级为 $\varepsilon_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) h\nu$ 。

486. 对公式 $n_i = [N \cdot g_i \cdot \exp(-\varepsilon_i/kT)]/q$ 中有关符号意义的说明中, 不正确的是

- (A) n_i 是任一能级上分布的粒子数 (B) N 代表系统中的粒子总数 (C) q 是粒子的各个能级的有效状态和或有效容量和
(D) g_i 是 ε_i 的统计权重 (E) $g_i \cdot \exp(-\varepsilon_i/kT)$ 是能级 ε_i 的有效状态数

答案: A

487. 关于振动能级 $\varepsilon_v = (v + 1/2) h\nu$ 的下列说法中, 不正确的是

- (A) $\varepsilon_v = (v + 1/2) h\nu$ 只适用于单维简谐振子 (B) 任意相邻两能级的差值都是一恒定值 (C) 振动量子数只能是正整数(包括零)
(D) 零点能 $\varepsilon_0 = h\nu/2$, 可以规定它为零 (E) 振动能与温度无关。

答案: E

488. 在 N 个 NO 分子组成的晶体中, 每个分子都有两种可能的排列方式, 即 NO 和 ON, 也可将晶体视为 NO 和 ON 的混合物。在绝对零度时该系统的熵值为

- (A) $S=0$; (B) $S=k \ln 2$; (C) $S=Nk \ln 2$; (D) $S=2k \ln N$; (E) $S=Nk \ln 2^2$

答案: C

489. 玻兹曼气体与量子气体的相同之处在于

- (A) 粒子都有相应的配分函数 (B) 都是近独立子体系, 其分布都是最可几的 (C) 微观状态数的计算方法相同
(D) 它们的分布规律都是自然界客观存在的 (E) 在本质上, 粒子都是可分辨的

答案: B

490. 量子气体退化为经典气体的必要条件是

- (A) 粒子数 $N \sim 10^{24}$; (B) $n_i \ll g_i$; (C) $n/N \ll 1$;
(D) $\Omega \rightarrow \infty$; (E) $\Omega \cong t_{\max}$ 。

答案: B

491. 对系统压力有影响的配分函数是

- (A) 平动配分函数 q^t ; (B) 振动配分函数 q^v ; (C) 转动配分函数 q^r ;
(D) 电子配分函数 q^e ; (E) 核配分函数 q^n 。

答案: A

492. 在 0K 时, 能级分布数、粒子配分函数、能级简并度、系统的微观状态数和熵值分别用 n_i 、 q_i 、 g_i 、 Ω_0 和 S_0 表示, 下列关系

式中,肯定不正确的是

- (A) $n_0 = N_0 \cdot g_0 / q_0$ (B) $q^0 > g_0$ (C) $n_0 = N$ (D) $\varepsilon_0 = 0$ (E) $S_0 = k \ln \Omega_0$.

答案: B

493. 已知 HI 的转动惯量为 $7.43 \times 10^{-45} \text{ kg} \cdot \text{m}^2$, $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$, $k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$, 则其转动特征温度是

- (A) 0.0542K; (B) 18.45K; (C) 0.0113K; (D) 88.54K; (E) 0.0257K.

答案: A. 转动特征温度为 $h^2 / (8\pi^2 I k)$.

494. CO_2 分子转动时, 它对内能的贡献为

- (A) $U^* = RT/2$; (B) $U^* = RT$; (C) $U^* = 3RT/2$; (D) $U^* = 5RT/2$; (E) $U^* = 2RT$.

答案: B

495. 某个粒子的电子第一激发态与基态的能量差为 $0.3 \times 10^{-20} \text{ J}$, 已知 $T = 300 \text{ K}$, $k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$, 两个能级都是非简并的, 该粒子的电子配分函数是

- (A) 1.4845; (B) $2.485 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$; (C) $0.4845 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$; (D) 3.064; (E) $2.064 \text{ J} \cdot \text{K}$.

答案: A. 电子的配分函数为 $q_e = g_{e,i} \exp(-\varepsilon_{e,i} / kT)$. 本题中基态能级的能量取零.

496. 若一个粒子的能级 ε_j 的有效状态数与该粒子有效状态数的和之比等于 2×10^{-16} , 则系统的 N 个粒子在能级 ε_j 上出现的最大几率是

- (A) 4×10^{-16} ; (B) 10^{-16} ; (C) 2×10^{-16} ; (D) 6×10^{-16} ; (E) 3×10^{-16} .

答案: C.

497. 在相同的温度和压力下, 摩尔平动熵最大的气体是

- (A) NO ; (B) C_2H_6 ; (C) CO_2 ; (D) N_2 ; (E) $\text{CH}_3 - \text{CH}_3$.

答案: C. 由 $S_t = Nk \ln \frac{q_t^0}{N} + \frac{U_t^0}{T} + Nk$ 知平动熵与

平动配分函数有关, 而平动配分函数 $q_t = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} V$, 可见质量大者配分函数亦大, 平动熵亦大.

498. 1 mol 双原子分子气体, 当温度由 T_1 升至 T_2 时, 假定转动惯量不变, $T_2 = 2T_1$, 系统的转动熵变为

- (A) $5.763 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$; (B) $11.526 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$; (C) $R \ln T_1$; (D) $R \ln(T_2 / T_1 / \sigma)$; (E) $2.882 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

答案: A. 转动熵为 $S_{m,r} = R \ln(T / \Theta_r / \sigma) + R$.

499. 对于一种纯物质, 常见的熵概念有: 量热熵、“绝对熵”、规定熵、标准熵、光谱熵、统计熵等等. 在指定状态下, 下面的关系中一定成立的是

- (A) 标准熵=统计熵=“绝对熵”, 量热熵=光谱熵 (B) 量热熵=标准熵=统计熵, 规定熵=光谱熵
(C) 光谱熵=规定熵=统计熵, 标准熵=量热熵 (D) “绝对熵”=光谱熵, 标准熵=统计熵=规定熵
(E) 统计熵=光谱熵, “绝对熵”=量热熵=规定熵

答案: E

500. 当粒子数相同同时, 定位体系的微观状态数 ($\Omega_{\text{定位}}$) 与非定位体系的微观状态数 ($\Omega_{\text{非定位}}$) 之间的关系为

- (A) $\Omega_{\text{定位}} > \Omega_{\text{非定位}}$ (B) $\Omega_{\text{定位}} \gg \Omega_{\text{非定位}}$ (C) $\Omega_{\text{定位}} < \Omega_{\text{非定位}}$ (D) $\Omega_{\text{定位}} \ll \Omega_{\text{非定位}}$ (E) $\Omega_{\text{定位}} \cong \Omega_{\text{非定位}}$

答案: B

501. 宏观测知的某种物理量实际上是相应微观量的

- (A) 算术平均值; (B) 几何平均值; (C) 综合反映; (D) 统计平均值或时间平均值.

答案: D

502. 对于一个总微观状态数为 Ω 的热力学平衡体系, 它的某一个微观状态出现的概率为

- (A) $1/\Omega$; (B) $\ln \Omega$; (C) Ω ; (D) $\exp(\Omega)$.

答案: A

503. 等概率原理只适用于

- (A) 非孤立体系; (B) 处在平衡状态的孤立体系; (C) 未达到平衡的孤立体系; (D) 处在平衡状态的非孤立体系;
(E) 近平衡的孤立体系.

答案: B

504. 在 298.15 K 室时, 对于 Cl_2 气体的熵值, 应有

- (A) 量热熵 $\gg$ 统计熵; (B) 量热熵 $>$ 统计熵; (C) 量热熵 $\ll$ 统计熵; (D) 量热熵 $<$ 统计熵; (E) 量热熵 $\cong$ 统计熵.

答案: D

505. 热力学第三定律的基础是

- (A) Nernst 热定理; (B) 玻兹曼熵定律; (C) Dulong-Petit 定律; (D) Debye 立方定律; (E) 晶体热容的 Einstein 理论.

答案: A

506. 对于一定量的某物质(物态不同), 其微观状态数的下列表述中正确的是

- (A) $\Omega(\text{气}) < \Omega(\text{液}) < \Omega(\text{固})$; (B) $\Omega(\text{气}) > \Omega(\text{液}) > \Omega(\text{固})$; (C) $\Omega(\text{气}) < \Omega(\text{液}) > \Omega(\text{固})$;
(D) $\Omega(\text{气}) > \Omega(\text{液}) < \Omega(\text{固})$; (E) $\Omega(\text{气}) > \Omega(\text{液}) \cong \Omega(\text{固})$.

答案: B 50

第九章 表面现象

选择题

507. 表面现象在自然界普遍存在,但有些自然现象与表面现象并不密切相关,例如

- (A) 气体在固体上的吸附 (B) 微小固体在溶剂中溶解 (C) 微小液滴自动呈球形 (D) 不同浓度的蔗糖水溶液混合

答案: D

508. 液体的内压力和表面张力的联系与区别在于

- (A) 产生的原因相同而作用点不同 (B) 产生的原因相同而作用的方向不同
(C) 作用点相同而方向不同 (D) 点相同而产生的原因不同

答案: B

509. 液体的附加压力和表面张力的联系与区别在于

- (A) 产生的原因和方向相同而大小不同 (B) 作用点相同而方向和大小不同
(C) 作用点相同而产生的原因不同 (D) 产生的原因相同而方向不同

答案: D

510. 对于理想的水平液面,其值为零的表面物理量是

- (A) 表面能 (B) 比表面吉布斯函数 (C) 表面张力 (D) 附加压力

答案: D. $\Delta p = \frac{2\sigma}{r}$ 对于平面, $r \rightarrow \infty$.

511. 表面张力是物质的表面性质,其值与很多因素有关,但是它与下列因素无关

- (A) 温度 (B) 压力 (C) 组成 (D) 表面积

答案: D

512. 对弯曲液面上的蒸气压的描述正确的是

- (A) 大于平面液体的蒸气压 (B) 小于平面液体的蒸气压 (C) 大于或小于平面液体的蒸气压 (D) 都不对

答案: C

513. 常见的一些亚稳现象都与表面现象有关,下面的说法正确的是

- (A) 过饱和和蒸气是由于小液滴的蒸气压小于大液滴的蒸气压所致 (B) 过热液体形成的原因是新相种了——小气泡的附加压力太小
(C) 饱和溶液陈化,晶粒长大是因为小晶粒溶解度比大晶粒的小 (D) 人工降雨时在大气中撒入化学物质的主要目的是促进凝结中心形成

答案: D

514. 物理吸附和化学吸附有许多不同之处,下面的说法中不正确的是

- (A) 物理吸附是分子间力起作用,化学吸附是化学键力起作用 (B) 物理吸附有选择性,化学吸附无选择性
(C) 物理吸附速率快,化学吸附速率慢 (D) 物理吸附一般是单分子层或多分子层,化学吸附一般是单分子层

答案: B. 正确的说法是物理吸附无选择性,化学吸附有选择性。

515. 对于物理吸附和化学吸附的关系,以下描述正确的是

- (A) 即使改变条件,物理吸附和化学吸附也不能相互转化 (B) Langmuir 吸附等温式只适用于物理吸附
(C) 在适当温度下,任何气体都可在任何固体表面上发生物理吸附 (D) 升高温度对物理吸附和化学吸附都有利

答案: C

516. 防毒面具吸附毒气而基本上不吸附氧气,这是因为

- (A) 毒气通常比氧气密度大 (B) 毒气分子不如氧气分子活泼
(C) 一般毒气都易液化,氧气难液化 (D) 毒气是物理吸附,氧气是化学吸附

答案: C

517. Freundlich 吸附等温式虽然对气体和溶液都适用,但有具体的条件限制,它不适用于

- (A) 低压气体 (B) 中压气体 (C) 物理吸附 (D) 化学吸附

答案: A

518. 以下的说法中符合 Langmuir 吸附理论基本假定的是

- (A) 固体表面是均匀的,各处的吸附能力相同 (B) 吸附分子层可以是单分子层或多分子层
(C) 被吸附分子间有作用,互相影响 (D) 吸附热与吸附的位置和覆盖度有关

答案: A

519. Langmuir 吸附等温式有很多形式,而最常见的是 $\theta = bp/(1+bp)$,但它不适用于

- (A) 多种分子同时被强吸附 (B) 单分子层吸附 (C) 物理吸附 (D) 化学吸附

答案: A

520. 溶液表面的吸附现象和固体表面的吸附现象的明显区别是

- (A) 固体表面的吸附量大,溶液表面的吸附量小 (B) 溶液表面的吸附量大,固体表面的吸附量小
(C) 溶液表面可以产生负吸附,固体表面不产生负吸附 (D) 固体表面的吸附与压力有关,溶液表面的吸附与压力无关

答案: C

521. 涉及溶液表面吸附的下列说法中正确的是

- (A) 溶液表面发生吸附后表面吉布斯函数增加
(B) 溶质的表面张力一定小于溶剂的表面张力
(C) 定温下,表面张力不随溶液浓度变化时,浓度增大,吸附量不变
(D) 溶液表面的吸附量与温度成反比是因为温度升高,溶液浓度变小

答案: C. 可由吉布斯吸附公式 $\Gamma = -\frac{c}{RT} \frac{d\sigma}{dc}$ 看出。

522. 表面活性剂在结构上的特征是

- (A) 一定具有磺酸基或高级脂肪烃基 (B) 一定具有亲水基 (C) 一定具有亲油基 (D) 一定具有亲水基和憎水基

答案: D

523. 表面活性剂是针对某种特定的液体或溶液而言的,表面活性剂的实质性作用是

- (A) 乳化作用 (B) 增溶作用 (C) 降低表面张力 (D) 增加表面张力 答案: C
524. 当溶液中表面活性剂的浓度足够大时, 表面活性剂分子便开始以不定的数目集结, 形成所谓胶束, 胶束的出现标志着
(A) 表面活性剂的溶解度已达到饱和状态 (B) 表面活性剂分子间的作用超过它与溶剂的作用
(C) 表面活性剂降低表面张力的作用下降 (D) 表面活性剂增加表面张力的作用下降 答案: C
525. 使用表面活性物质时应当特别注意的问题是
(A) 两性型和非离子型表面活性剂不能混用 (B) 阳离子型和阴离子型表面活性剂不能混用
(C) 阳离子型和非离子型表面活性剂不能混用 (D) 阴离子型表面活性剂不能在酸性环境中使用
答案: B。若混用可能产生沉淀或降低其表面活性剂的作用。
526. 液体对光滑表面的润湿程度常用接触角来量度, 下面的说法正确的是
(A) $\theta = 0^\circ$ 时, 液体对固体完全不润湿 (B) $\theta = 180^\circ$ 时, 液体对固体完全润湿
(C) $\theta = 90^\circ$ 时, 是润湿与不润湿的分界线 (D) $0^\circ < \theta < 90^\circ$ 时, 液体对固体润湿程度小 答案: C
527. 弯曲液面(非平面)所产生的附加压力
(A) 一定等于零 (B) 一定不等于零 (C) 一定大于零 (D) 一定小于零 答案: B
528. 微小晶体与普通晶体相比较, 哪一性质是不正确的?
(A) 微小晶体的蒸气压较大 (B) 微小晶体的熔点较低 (C) 微小晶体的溶解度较小 (D) 微小晶体不稳定 答案: C。
529. 讨论固体对气体等温吸附的朗格缪尔(Langmuir)吸附理论最重要的基本假设为:
(A) 气体是处在低压下 (B) 固体表面不均匀 (C) 吸附层是单分子层 (D) 吸附分子是球形的 答案: C
530. 对物理吸附的描述中, 哪一条是不正确的?
(A) 吸附速度较快 (B) 吸附层可以是单分子层或多分子层 (C) 吸附热较小 (D) 吸附力来源于化学键力, 吸附一般不具选择性
答案: D。正确的说法是来源于分子间力。
531. 一定条件下液体在毛细管中上升的高度与毛细管的半径
(A) 无关 (B) 成正比 (C) 成反比 (D) 不确定 答案: C
532. 若多孔性物质能被水润湿, 则当水蒸气含量较大时, 可首先在该多孔性物质的孔隙中凝结, 这是因为
(A) 平液面的蒸气压小于凸液面的蒸气压 (B) 平液面的蒸气压大于凸液面的蒸气压
(C) 平液面的蒸气压大于凹液面的蒸气压 (D) 平液面的蒸气压小于凹液面的蒸气压 答案: C
533. 物理吸附与化学吸附的根本区别在于
(A) 吸附力不同 (B) 吸附速度不同 (C) 吸附热不同 (D) 吸附层不同 答案: A
534. 当在空气中形成一个半径为 r 的小气泡时, 泡内压力与泡外压力之差为
(A) $\frac{2\sigma}{r}$ (B) $\frac{4\sigma}{r}$ (C) $-\frac{4\sigma}{r}$ (D) 0 答案: B。因空气中的气泡有两个表面故选 B。
535. 若天空云层中小水滴的大小发生变化时, 一定是
(A) 大水滴变大, 小水滴变小 (B) 大水滴变小, 小水滴变大 (C) 大小水滴都变大 (D) 大小水滴都变小
答案: A。因小水滴的蒸气压大于大水滴的蒸气压。
536. 当在两玻璃板中间加入少量水后, 在垂直于玻璃板平面方向上很难将其拉开, 故两玻璃板间应该形成
(A) 凸液面 (B) 凹液面 (C) 无液面 (D) 无法判断 答案: B
537. 表面活性剂是
(A) 能降低溶液表面张力的物质 (B) 能增加溶液表面张力的物质
(C) 溶入少量就能显著降低溶液表面张力的物质 (D) 溶入少量就能显著增加溶液表面张力的物质 答案: C
538. 兰格缪尔吸附等温式只适用于
(A) 单分子层吸附 (B) 双分子层吸附 (C) 多分子层吸附 (D) 不能确定 答案: A
539. 关于表面现象的下列说法中正确的是
(A) 毛细管越细, 与液体接触时界面张力越大 (B) 温度越高, 增加单位表面时外界做的功越小
(C) 维持体积不变的气泡埋在液面下越深, 附加压力越大 (D) 同一温度下液体的饱和蒸气压越大, 其表面张力一定越小
答案: B。因表面张力一般随温度的升高而下降。

问答题

540. 若天空中的小水滴要起变化, 一定是其中大水滴进行蒸发, 水蒸气凝结在小水滴, 使大小不等的水滴趋于相等。对吗? 为什么?

答: 不对。根据开尔文公式 $RT \ln \frac{p_r}{p} = \frac{2\sigma M}{\rho r}$ 小水滴的蒸气压较大, 因此应为小水滴蒸发, 水蒸气凝结在大水滴上, 使大水滴变得更大, 最后小水滴消失。

541. 在装有部分液体的毛细管中, 当在一端加热时, 问润湿性和不润湿性液体分别向毛细管哪一端移动?



答：当在图中右端加热时，润湿性液体（左图）将向左移动；而不润湿性液体（右图）将向右移动。因为表面张力随温度的升高而降低，润湿性液体（左图）两弯曲液面的附加压力分别指向管的左右两端，当右端加热时，右端的附加压力降低，因此液体将向左移动；而不润湿性液体（右图）因两附加压力指向液体内部，则右端加热时，液体移动方向正好相反，向右移动。

542. 从资料上查得某固体的 σ_{s-g} 数据可否直接代入杨氏方程

$$\sigma_{s-g} \cos \theta = \sigma_{s-l} - \sigma_{s-g}?$$

答：不可以。因为杨氏方程只有在平衡条件下才成立，故式中 σ_{s-g} 是指被研究的液体的蒸气（所饱和的气相与固相之间的界面张力。固体表面吸附液体蒸气后它的表面张力就会下降，故 σ_{s-g} 低于资料上的数值，而资料上 σ_{s-g} 的气相是指空气。

;是非题

;填空题

543. 为了提高农药杀虫效果，应选择润湿角($>90^\circ$, $<90^\circ$) $<90^\circ$ 的溶剂。(1分)

544. 配置农药时，为了提高农药的利用率，通常配成乳状液，越分散越好。根据学到的表面化学知识，该乳状液在作物表面上的

润湿角应为 $<90^\circ$ ，它与 $\sigma_{\text{作物}} = \sigma_{\text{作物-药}} + \sigma_{\text{药}} \cos \theta$ 或三个表面张力 有关。(2分)

545. (2分) 表面活性剂是加入 少 量就能显著 降低 溶液(或溶剂)表面张力的物质。

546. (2分) 溶液表面的吸附现象与固体表面吸附气体的明显区别之一是溶液表面可以产生 负 吸附，这是因为 $\sigma_{\text{溶液}} < \sigma_{\text{溶剂}}$ 。(填“正”或“负”和“>”或“<”)

;计算题

547. (10分) 20℃时水的表面张力为 72.8 mN·m，蒸气压为 2.34 kPa。某水滴的蒸气压为 2.40 kPa，估算此水滴的半径及水滴表面的附加压力。

解：

$$2\gamma \quad M \quad 2 \times 72.8 \times 10^{-3} \quad \times 18 \times 10^{-3}$$

$$r = \frac{\quad}{\quad} = \frac{\quad}{\quad} = 42.5 \times 10^{-9} \quad \text{m}$$

$$\rho \quad RT \ln(p/p_0) \quad 10^{-3} \quad \times 8.314 \times 293 \ln(2.40/2.34)$$

$$p = 2\gamma / r = 2 \times 72.8 \times 10^{-3} / (42.5 \times 10^{-9}) = 3.43 \times 10^3 \quad \text{Pa}$$

$$= 3.43 \times 10^{-3} \quad \text{kPa}$$

548. (10分) 配制某表面活性剂的水溶液，其稀溶液的表面张力随溶液浓度的增加而线性下降，当表面活性剂的浓度为 $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时，表面张力下降了 $3 \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ 。请计算 293K 下该浓度下溶液的表面吸附量和表面张力。已知 293K 下纯水的表面张力为 $0.0728 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ 。

$$\text{解：依题意有 } -\frac{d\sigma}{dc} = -\frac{\Delta\sigma}{\Delta c} = -\frac{(-3 \times 10^{-3})}{10^{-4}} = 30 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1} \cdot (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})^{-1} \quad (3 \text{ 分})$$

则根据吉布斯吸附等温式得：

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \times \frac{d\sigma}{dc} = \frac{10^{-4} \times 30}{8.314 \times 293} = 1.21 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \quad (3 \text{ 分})$$

$$\text{因为 } \Delta\sigma = \sigma_0 - \sigma, \quad (2 \text{ 分})$$

所以，此浓度条件下溶液的表面张力为：

$$\sigma = \sigma_0 - \Delta\sigma = 0.0728 - 0.003 = 0.0698 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1} \quad (2 \text{ 分})$$

549. (12分) 在 298 K、101.325 kPa 下，将直径 1 μm 的毛细管插入水中，在管内需加多大压强才能防止水面上升？若不加额外压

强，则管内液面能升多高？已知该温度下 $\sigma_{\text{H}_2\text{O}} = 72.75 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ ， $\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 1000 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ，接触角 $\theta = 0$ ，重力加速度 $g = 9.8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$ 。

若接触角 $\theta = 30^\circ$ ，结果又如何？

解：水在毛细管中的上升是因为弯曲水面上的附加压强所致，

$$\text{根据杨-拉普拉斯公式 } p_s = \frac{2\sigma}{r},$$

$$\text{其中 } r = r_m \cos\theta = 5 \times 10^{-7} \times 1 = 5 \times 10^{-7} \text{ m} \quad (3 \text{ 分})$$

$$\text{所以, } p_s = \frac{2\sigma}{r} = \frac{2 \times 72.75 \times 10^{-3}}{5 \times 10^{-7}} = 291 \times 10^3 \text{ Pa} \quad (2 \text{ 分})$$

$$\text{再根据毛细管上升公式 } h = \frac{2\sigma \cos\theta}{\rho g r_m} = \frac{291 \times 10^3}{1000 \times 9.8} = 29.69 \text{ m} \quad (3 \text{ 分})$$

$$\text{若接触角 } \theta = 30^\circ, \text{ 则 } r = r_m \cos\theta = 5 \times 10^{-7} \times 0.866 = 4.33 \times 10^{-7} \text{ m}$$

$$\text{故 } p_s = \frac{2\sigma}{r} = \frac{2 \times 72.75 \times 10^{-3}}{4.33 \times 10^{-7}} = 336 \times 10^3 \text{ Pa} \quad (2 \text{ 分})$$

$$h = \frac{2\sigma \cos\theta}{\rho g r_m} = \frac{252 \times 10^3}{1000 \times 9.8} = 25.7 \text{ m} \quad (2 \text{ 分})$$

550. (6 分) 20 °C 时 一个直径为 1 cm 的肥皂泡在空气中要保持不破裂，其泡内气体压力应为多大？已知 20 °C 时纯水的表面张力为 $72.75 \times 10^{-3} \text{ N/m}$ 。由于肥皂溶入而使水的表面张力下降 80 %。大气压力按 101.325 kPa 计。

$$\text{解: } R = 0.5 \times 10^{-2} \text{ m}$$

$$\gamma = (1-0.8)\gamma_0 = 0.2\gamma_0 = 0.2 \times 72.75 = 14.55 \text{ mN/m}$$

泡内压力

$$p = p_a + p_s = p_a + 4\gamma/R \\ = 101.325 + [4 \times 14.55 \times 10^{-3} / (0.5 \times 10^{-2})] \times 10^3 = 101.337 \text{ kPa}$$

551. 已知 100°C 时水的表面张力 $\gamma_{H_2O} = 58.85 \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ ，密度为 $\rho = 958 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。在 100°C、101325Pa 压力下的纯水中，假

设在水面下形成一个半径 $R = 10^{-8} \text{ m}$ 的小气泡。问：

(1) 该小气泡需承受那些力的作用，大小是多少？

(2) 小气泡内水的蒸汽压多大？

(3) 由以上数据说明液体过热的原因。

(15 分)

解：(1) 该小气泡需承受的力：

$$P = P_s + P_{\text{大气}} = \frac{2\gamma}{R} + P_{\text{大气}} \\ = \left[\frac{2 \times 58.85 \times 10^{-3}}{1 \times 10^{-8}} + 101325 \right] \text{ Pa} = 1.19 \times 10^7 \text{ Pa}$$

(2) 小气泡内水的蒸汽压设为 p_r

$$8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 373.15 \text{ K} \ln \frac{p_r}{101325 \text{ Pa}}$$

$$RT \ln \frac{p_r}{p^*} = \frac{2\gamma M}{\rho R} = \frac{2 \times 58.85 \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1} \times 18 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}}{958 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \times (-1 \times 10^{-8} \text{ m})}$$

$$p_r = 94.3 \text{ kPa}$$

(3) 计算表明小气泡内水的蒸汽压远远小于小气泡承受的压力

$$p_r = 94.3 \text{ kPa} \ll P$$

因此小气泡不能存在, 只有体系温度升高, 表面张力降低, 则曲界面附加压力减小, 同时温度升高, 气泡中蒸汽压增大, 液体才能沸腾。

552. (10 分) 373K 时水的表面张力为 $5.89 \times 10^{-2} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$, 密度为 $958.4 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。问直径为 10^{-7} m 的球形凹面上, 373K 时, 水的蒸气压为多少? 在 101325Pa 的外压下能否从 373K 的水中蒸发出直径为 10^{-7} m 的水蒸气泡?

解: $\ln(P/P^*) = 2\gamma M / (RTpR)$ $P = 99887 \text{ Pa}$
 $P < P^*$, 不能蒸发出

553. (本题 7 分) 已知在 -33.6°C 时, $\text{CO}(\text{g})$ 在活性炭上的吸附符合朗缪尔直线方程。经测定知, 该 $(p/V) \sim p$ 直线的斜率为 $23.78 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, 截距为 $131 \text{ kPa} \cdot \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$, 试求朗缪尔方程中的常数 V_m 及 b 。

解: 斜率 $m = 23.78 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} = 1/V_m$
 所以 $V_m = 1/m = 0.0420 \text{ m}^3 (\text{STP}) \cdot \text{kg}^{-1}$ (3 分)
 截距 $q = 131 \text{ kPa} \cdot \text{kg} \cdot \text{m}^{-3} = 1/(V_m \cdot b)$
 所以 $b = 1/(V_m \cdot q) = 1/(0.0420 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \times 131 \text{ kPa} \cdot \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}) = 1.82 \times 10^{-4} \text{ Pa}^{-1}$ (7 分)

554. (本大题 12 分) 25°C 半径为 $1 \mu\text{m}$ 的水滴与蒸气达到平衡, 试求水滴的内外压力差及水滴的饱和蒸气压。已知 25°C 时水的表面张力为 $71.97 \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$, 体积质量(密度)为 $0.9971 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 蒸气压为 3.168 kPa , 摩尔质量为 $18.02 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

解:

$$\Delta p = 4\gamma / r = 4 \times 71.97 \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1} / 1 \times 10^{-6} \text{ m} = 143.9 \times 10^3 \text{ Pa} = 143.9 \text{ kPa}$$

(3 分)

$$\ln \frac{p_r}{p^*} = \frac{\Delta p \cdot V_m}{RT}$$

$$= 1.049 \times 10^{-3}$$

$$= 1.001$$

所以 $p_r = 3.171 \text{ kPa}$ (7 分)

第十章 化学动力学

选择题

555. 涉及化学动力学的以下说法中不正确的是

- (A) 一个反应的反应趋势大, 其速率却不一定快 (B) 一个实际进行的反应, 它一定同时满足热力学条件和动力学条件
 (C) 化学动力学不研究能量的传递或变化问题 (D) 快速进行的化学反应, 其反应趋势不一定大

答案: C

556. 关于化学反应速率的各种表述中不正确的是

- (A) 反应速率与系统的大小无关而与浓度的大小有关 (B) 反应速率与系统中各物质浓度标度的选择有关
 (C) 反应速率可为正值也可为负值 (D) 反应速率与反应方程式写法无关

答案: C

557. 用化学方法测定反应速率的主要困难是

- (A) 很难同时测定各物质浓度 (B) 不能使反应在指定的时刻完全停止
 (C) 不易控制温度 (D) 混合物很难分离

答案: B

558. 关于反应级数的各种说法中正确的是

- (A) 只有基元反应的级数是正整数 (B) 反应级数不会小于零
 (C) 反应总级数一定大于对任一反应物级数 (D) 反应级数都可通过实验来确定

答案: D

559. 关于反应分子数的不正确说法是

- (A) 反应分子数是个理论数值 (B) 反应分子数一定是正整数
(C) 反应分子数等于反应式中的化学计量数之和 (D) 现在只发现单分子反应、双分子反应、三分子反应 答案: C
560. 关于对行反应的描述不正确的是
(A) 一切化学变化都是可逆反应, 不能进行到底 (B) 对行反应中正逆反应的级数一定相同
(C) 对行反应无论是否达到平衡, 其正逆反应的速率常数之比为定值 (D) 对行反应达到平衡时, 正逆反应速率相同 答案: B
561. 下述结论对平行反应不适合的是
(A) 总反应速率等于同时进行的各个反应速率之和 (B) 总反应速率常数等于同时进行的各个反应速率常数之和
(C) 各产物的浓度之积等于相应反应的速率常数之积 (D) 各反应产物的生成速率之比等于相应产物的浓度之比 答案: C
562. 利用活化能和温度对反应速率的影响关系能控制某些复杂反应的速率, 即所谓活化控制。下面的反应中都可进行活化控制的是
(A) 平行反应和连串反应 (B) 可逆反应和链反应 (C) 可逆反应和连串反应 (D) 连串反应和链反应 答案: A
563. 和阿累尼乌斯理论相比, 碰撞理论有较大的进步, 但以下的叙述中有一点是不正确的, 即
(A) 能说明质量作用定律只适用于基元反应 (B) 引入几率因子, 说明有效碰撞数小于计算值的原因
(C) 可从理论上计算速率常数和活化能 (D) 证明活化能与温度有关 答案: C
564. 绝对反应速率理论的假设不包括
(A) 反应物分子在碰撞时相互作用的势能是分子间相对位置的函数 (B) 反应物分子与活化络合物分子之间存在着化学平衡
(C) 活化络合物的分解是快速步骤 (D) 反应物分子的相对碰撞动能达到或超过某个值时才发生反应 答案: D
565. 按照绝对反应速度理论, 实际的反应过程非常复杂, 涉及的问题很多, 与其有关的下列说法中正确的是
(A) 反应分子组实际经历的途径中每个状态的能量都是最低的
(B) 势能垒就是活化络合物分子在马鞍点的能量与反应物分子的平均能量之差
(C) 反应分子组到达马鞍点之后也可能返回始态
(D) 活化络合物分子在马鞍点的能量最高 答案: C
566. 光化反应与黑暗反应的相同之处在于
(A) 反应都需要活化能 (B) 温度系数小
(C) 反应都向 ΔG (恒温恒压, $W' = 0$ 时) 减小的方向进行 (D) 平衡常数可用通常的热力学函数计算 答案: A
567. 与光化学基本定律有关的说法中正确的是
(A) 凡是被物质吸收了的光都能引起光化反应 (B) 光化反应所得到的产物数量与被吸收的光能的量成正比
(C) 在光化反应中, 吸收的光子数等于被活化的反应物微粒数 (D) 在其它条件不变时, 吸收系数越大, 透过溶液光强度也越大 答案: C
568. 化学动力学是物理化学的重要分支, 它主要研究反应的速率和机理。下面有关化学动力学与热力学关系的陈述中不正确的是
(A) 动力学研究的反应系统不是热力学平衡系统 (B) 原则上, 平衡态问题也能用化学动力学方法处理
(C) 反应速率问题不能用热力学方法处理 (D) 化学动力学中不涉及状态函数的问题 答案: D
569. 用物理方法测定化学反应速率的主要优点在于
(A) 不要控制反应温度 (B) 不要准确记录时间 (C) 不需要很多玻璃仪器和药品 (D) 可连续操作、迅速、准确 答案: D
570. 对于复杂反应, 以下说法中不正确的是
(A) 复杂反应无反应分子数可言 (B) 复杂反应至少包括两个基元步骤
(C) 复杂反应的级数不会是正整数 (D) 反应级数为分数的反应一定是复杂反应 答案: C
571. 关于连串反应的各种说法中正确的是
(A) 连串反应进行时, 中间产物的浓度定会出现极大值 (B) 连串反应的中间产物的净生成速率等于零
(C) 所有连串反应都可用稳态近似法处理 (D) 在不考虑可逆反应时, 达稳定态的连串反应受最慢的基元步骤控制 答案: D
572. 关于链反应的特点, 以下说法错误的是
(A) 链反应的几率因子都远大于 1 (B) 链反应开始时的速率都很大
(C) 很多链反应对痕迹量物质敏感 (D) 链反应一般都有自由基或自由原子参加 答案: B
573. 一个复杂化学反应可用平衡态近似法处理的条件是
(A) 反应速率快, 迅速达到化学平衡态 (B) 包含可逆反应且很快达到平衡, 其后的基元步骤速率慢
(C) 中间产物浓度小, 第二步反应慢 (D) 第一步反应快, 第二步反应慢 答案: B
574. 某反应, 无论反应物初始浓度为多少, 在相同时间和温度时, 反应物消耗的浓度为定值, 此反应是
(A) 负级数反应 (B) 一级反应 (C) 零级反应 (D) 二级反应 答案: C
575. 温度对反应速率的影响很大, 温度变化主要改变
(A) 活化能 (B) 指前因子 (C) 物质浓度或分压 (D) 速率常数 答案: D
576. 关于活化控制, 下面的说法中正确的是
(A) 在低温区, 活化能大的反应为主 (B) 在高温区, 活化能小的反应为主

(C) 升高温度, 活化能小的反应的速率常数增加 (D) 升高温度, 活化能大的反应的速率常数增加 答案: D。因为 $\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$

577. 对于一般化学反应, 当温度升高时应该是

(A) 活化能明显降低 (B) 平衡常数一定变大 (C) 正逆反应的速度常数成比例变化 (D) 反应达到平衡的时间缩短 答案: D

578. 下列哪种说法不正确

(A) 催化剂不改变反应热 (B) 催化剂不改变化学平衡
(C) 催化剂具有选择性 (D) 催化剂不参与化学反应 答案: D

579. 络合催化

(A) 是单相催化 (B) 是多相催化 (C) 一般多指在溶液中进行的液相催化 (D) 都不对 答案: C

580. 质量作用定律适用于

(A) 对峙反应 (B) 平行反应 (C) 连串反应 (D) 基元反应 答案: D

581. 气体反应的碰撞理论的要点是

(A) 气体分子可看成钢球, 一经碰撞就能引起反应。 (B) 反应分子必须互相碰撞且限于一定方向才能引起反应。
(C) 反应物分子只要互相迎面碰撞就能引起反应。 (D) 一对反应分子具有足够的能量的迎面碰撞才能引起反应。 答案: D

582. 化学反应的过渡状态理论的要点是

(A) 反应物通过简单碰撞就变成产物。
(B) 反应物首先要形成活化络合物, 反应速度取决于活化络合物分解为产物的分解速度。
(C) 在气体分子运动论的基础上提出来的。
(D) 引入方位因子的概念, 并认为它与熵变化有关。 答案: B

583. 质量数为 210 的钋同位素进行 β 放射, 经 14 天后, 同位素活性降低 6.85%。此同位素的半衰期为

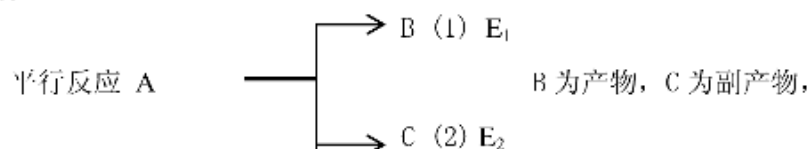
(A) 3.6 天 (B) 270.8 天 (C) 7.2 天 (D) 135.9 天 答案: D。此反应为一级反应, 先求速率常数, 进而可求出半衰期。

问答题

584. 说明爆炸的原因与影响因素? (2 分)

答: 爆炸与热爆炸和支链反应有关, 影响因素与温度、压力、浓度有关。

585.



已知活化能 $E_1 > E_2$, 怎样改变温度对反应 (1) 有利? 还可以采取什么措施?

答: 升高温度有利。还可采用加入适当催化剂的方法增加目的产物 B 的量。

是非题

586. () 二级反应一定是双分子反应。

587. () 对于基元反应, 反应级数等于反应分子数。

588. () 反应 $A + B \longrightarrow P$, 实验确定速率方程为 $-\frac{dC_A}{dt} = KC_A C_B$, 则该反应一定是基元反应。

589. () 凡是反应级数为分数的反应都是复杂反应, 凡是反应级数为 1、2 和 3 的反应都是基元反应。

590. () 化学反应速率方程的积分式中转化率 y_A 就是化学反应达平衡时的平衡转化率。

591. () 某一级反应 $A \longrightarrow B$, A 的半衰期为 30min, 那么该反应进行完全所需要的时间为 60min。

592. () 一级反应的半衰期与起始浓度无关。

593. () 对于一级反应, 以 $\ln C_A$ 对时间 t 作图, 直线的斜率是速率常数 $-k_A$ 。

594. () 一级反应的转化率和半衰期都与初始浓度无关, 与速率常数成反比关系。

595. () 一级反应一定是单分子反应, 二级反应一定是双分子反应。

596. () 二级反应的速率常数的单位与一级反应相同。

597. () 阿伦尼乌斯方程式适用于所有的化学反应。
598. () 升高温度可以增加反应体系中活化分子的含量, 所以能加快反应速率。
599. () 升高温度能够使正逆反应速率都增加, 所以不改变化学平衡常数。
600. () 基元反应正逆活化能之差为反应的热效应。
601. () 催化剂加快化学反应的进行是由于它提高了正反应的速率, 同时降低的逆反应的速率。
602. 在常温常压下将氢气和氧气混合, 数日后尚未检测到任何变化, 所以断定在该条件下, 氢气和氧气的混合物是稳定的。
603. () 某反应在一定条件下的平衡转化率为 48%, 但在该条件下反应进行了较长时间, 转化率只有 8.5%, 选择合适的催化剂可以提高转化率, 但不会超过 48%。
604. () 催化剂在反应前后物理性质和化学性质都不发生变化, 也就是说, 催化剂是不参与化学反应的。

填空题

605. 链反应分为 直 链反应和 支 链反应, 爆炸的原因有 热爆炸 和 支链反应。(2分)
606. 对连串反应, 中间物为主产物时, 为达到最大产量, 反应应 控制时间。(1分)
607. 对复合反应 $A \rightarrow B \rightarrow C$, 若 B 是目标产物, 为提高 B 的产量, 应该控制 反应时间。若 $A \rightarrow B$ 的活化能比 $B \rightarrow C$ 的活化能小, 同时还应控制 较低的反应温度。(2分)
608. 化学反应 $aA + bB \rightarrow gG + hH$ 用各组分表示的速率关系式存在的关系为
- $$dc_A / (-a) dt = dc_B / (-b) dt = dc_G / (g) dt = dc_H / (h) dt \quad (2 \text{ 分})$$
609. 一般情况下, 温度升高 10K, 反应速率约为原来的 2~4 倍。(1分)
610. 已知反应 $2A \rightarrow P$, A 的半衰期与其初始浓度成正比, 此反应为 零 级。
611. (3分) 链反应是由链的 引发、链的 传递 和链的 终止 三个基本步骤构成的。
612. (1分) 反应速率与体系中各物质浓度标度的选择 有关。
613. (1分) 对两个不同的化学反应而言, 升高温度, 活化能大的反应的速率常数的增加量比活化能小的反应的速率常数的增加量 大。(填“大”或“小”)
614. 某对行反应在室温下的正、逆反应速率常数和平衡常数分别为 k 、 k' 和 K ; 加入催化剂后, 正、逆反应的速率常数和平衡常数分别为 k_1 、 k_1' 和 K_1 。已知 $k_1 = 10k$, 则 $k_1' = \underline{10} k'$ 及 $K_1 = \underline{1} K$ 。

计算题

615. (15分) 溶液反应 $A + B = C + D$ 。已知该反应对 A 及 B 均为一级, 且反应开始时只有 A 与 B, 浓度均为 $0.475 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。30 °C 时 A 的半衰期为 4.80 min, 反应活化能为 $90 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。
- (1) 若该反应为基元反应, 写出反应的速率方程(微分式和积分式);
 - (2) 计算 30 °C 时反应的速率常数;
 - (3) 若此反应在 50 °C 下进行, 计算 A 的半衰期;
 - (4) 计算反应的指前因子。

解: (1) $-d[A]/dt = k[A][B] = k[A]^2$

$$1/[A] - 1/[A]_0 = kt$$

$$(2) k = 1/(t_{1/2} [A]_0) = 1/(4.80 \times 0.475) = 0.438 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

$$(3) \ln(k_2/k_1) = Ea(1/T_1 - 1/T_2)/(R) \\ = 90 \times 10^3 \times 20/(8.314 \times 303 \times 323) = 2.212$$

$$k_2/k_1 = 9.14$$

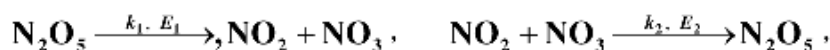
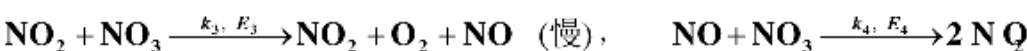
$$k_2 = 9.14 \times 0.438 = 4.00 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

$$t_{1/2} = 1/(4.00 \times 0.475) = 0.526 \text{ min}$$

$$(4) \ln A = \ln k + Ea/RT = \ln 0.438 + 90 \times 10^3 / (8.314 \times 303) = 34.900$$

$$A = 1.44 \times 10^{-4} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

616. (12 分) 五氧化二氮的分解为典型的一级反应, 分解产物为 NO_2 和 O_2 , 下面的复杂反应历程推断较之单分子反应历程推断来得正确。(1) 试按复杂反应历程推导分解速率方程式, 请说明推导过程中所采用的近似处理方法; (2) 通过合理处理, 给出五氧化二氮分解反应表观活化能与各元反应活化能的关系。



解: 解法一、

$$(1) \text{ 因为总反应为: } 2\text{N}_2\text{O}_5 \rightleftharpoons 4\text{NO}_2 + \text{O}_2, \text{ 所以, } r = -\frac{dc_{\text{N}_2\text{O}_5}}{dt} = \frac{1}{2} \frac{dc_{\text{O}_2}}{dt} \quad (2 \text{ 分})$$

$$\text{又} \because \frac{dc_{\text{O}_2}}{dt} = k_3 c_{\text{NO}_2} c_{\text{NO}_3}, \text{ 其中 } \text{NO}_3 \text{ 为中间产物,}$$

则根据平衡近似和稳态近似得:

$$\frac{dc_{\text{NO}_3}}{dt} = k_1 c_{\text{N}_2\text{O}_5} - k_2 c_{\text{NO}_2} c_{\text{NO}_3} - k_3 c_{\text{NO}_2} c_{\text{NO}_3} - k_4 c_{\text{NO}} c_{\text{NO}_3} = 0 \quad (2 \text{ 分})$$

根据稳态近似又得:

$$\text{而: } \frac{dc_{\text{NO}}}{dt} = k_3 c_{\text{NO}_2} c_{\text{NO}_3} - k_4 c_{\text{NO}} c_{\text{NO}_3} = 0 \quad (2 \text{ 分})$$

$$\text{联立解得: } c_{\text{NO}_2} c_{\text{NO}_3} = \frac{k_1 c_{\text{N}_2\text{O}_5}}{k_2 + 2k_3},$$

$$\therefore r = \frac{1}{2} \frac{dc_{\text{O}_2}}{dt} = \frac{k_1 k_3 c_{\text{N}_2\text{O}_5}}{k_2 + 2k_3} \quad (2 \text{ 分})$$

(2) 因为第三步为慢步骤, 所以有 $k_2 \gg k_3$, 则

$$r = \frac{k_1 k_3 c_{\text{N}_2\text{O}_5}}{k_2 + 2k_3} \approx \frac{k_1 k_3 c_{\text{N}_2\text{O}_5}}{k_2} = k c_{\text{N}_2\text{O}_5} \quad (2 \text{ 分})$$

所以, 表观活化能 $E_a = E_1 + E_3 - E_2$ (2 分)

解法二、

(1) 机理中的第三步为慢步骤, 则根据速控步骤近似法取:

$$r = \frac{dc_{\text{O}_2}}{dt} \quad (3 \text{ 分})$$

$$\therefore \frac{dc_{\text{O}_2}}{dt} = k_3 c_{\text{NO}_2} c_{\text{NO}_3}, \text{ 其中 } \text{NO}_3 \text{ 为中间产物, 根据平衡近似法有:}$$

$$\frac{dc_{\text{NO}_3}}{dt} = k_1 c_{\text{N}_2\text{O}_5} - k_2 c_{\text{NO}_2} c_{\text{NO}_3} - k_3 c_{\text{NO}_2} c_{\text{NO}_3} = 0 \quad (3 \text{ 分})$$

$$\text{则: } c_{\text{NO}_2} c_{\text{NO}_3} = \frac{k_1 c_{\text{N}_2\text{O}_5}}{k_2 + k_3}$$

$$\text{故: } r = \frac{dc_{\text{O}_3}}{dt} = \frac{k_1 k_3 c_{\text{N}_2\text{O}_5}}{k_2 + k_3} \quad (2 \text{ 分})$$

(2) 因为第三步为慢步骤, 所以有 $k_2 \gg k_3$, 则

$$r = \frac{dc_{\text{O}_3}}{dt} = \frac{k_1 k_3 c_{\text{N}_2\text{O}_5}}{k_2 + k_3} \approx \frac{k_1 k_3 c_{\text{N}_2\text{O}_5}}{k_2} = k c_{\text{N}_2\text{O}_5} \quad (2 \text{ 分})$$

所以, 表观活化能 $E_a = E_1 + E_3 - E_2$ (2 分)

617. 某化合物的分解是一级反应, 该反应活化能 $E_a = 163.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 已知 427K 时该反应速率常数 $k = 4.3 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, 现在要控制此反应在 20 分钟内转化率达到 80%, 试问反应温度应为多少? (10 分)

解: 已知 $T_1 = 427\text{K}$ 时 $k_1 = 4.3 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, $E_a = 163.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。求 T_2 , 需先计算

$$k_2 = -\ln(1-x)/t = -\ln(1-0.80)/1200\text{s} = 0.001341 \text{ s}^{-1}$$

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

$$\ln \frac{0.001341 \text{ s}^{-1}}{0.043 \text{ s}^{-1}} = \frac{163.3 \times 1000 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.3145 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}} \left(\frac{1}{427\text{K}} - \frac{1}{T_2} \right)$$

解得: $T_2 = 397 \text{ K}$

618. 在 433K 气相反应 $\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 2\text{NO}_2 + \text{O}_2$ 是一级反应

(1) 在恒容容器中最初引入纯的 N_2O_5 , 3 秒钟后容器压力增大一倍, 求此时 N_2O_5 的分解百分数和求速率常数。

(2) 若反应发生在同样容器中但温度为 T_2 , 在 3 秒钟后容器的压力增大到最初的 1.5 倍, 已知活化能是 $103 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。求温度 T_2 时反应的半衰期及温度 T_2 。(10 分)

解: (1) 设 A 表示 N_2O_5 , 对于恒容反应, 可直接用分压处理



$$t=0 \quad p_0 \quad 0 \quad 0$$

$$t=t \quad p_A \quad 2(p_0 - p_A) \quad 0.5(p_0 - p_A)$$

可得: $p_0 = 0.5(5p_0 - 3p_A)$

当 $p_0 = 2p_0$ 时, $p_A = p_0/3$,

A 的分解率 $x_A = (p_0 - p_A)/p_0 = 66.7\%$

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{p_0}{p_A} = \frac{1}{3\text{s}} \ln \frac{p_0}{(p_0/3)} = 0.366 \text{ s}^{-1}$$

(2) 当 $p_0 = 1.5p_0$ 时, 可得 $p_A = 2p_0/3$,

$$k_2 = (1/t) \ln(p_0/p_A) = (1/3\text{s}) \ln[p_0/(2p_0/3)] = 0.135 \text{ s}^{-1}$$

得 $t_{1/2} = \ln 2 / k_2 = (\ln 2) / 0.135 \text{ s}^{-1} = 5.13 \text{ s}$

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

$$\ln \frac{0.135\text{s}^{-1}}{0.366\text{s}^{-1}} = -\frac{103000\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}}{8.3145\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{433\text{K}} \right)$$

可得 $T_2=418.4\text{K}$.

619. 硝酰胺 NO_2NH_2 在缓冲介质（水溶液）中缓慢分解 $\text{NO}_2\text{NH}_2\rightarrow\text{N}_2\text{O}(\text{g})+\text{H}_2\text{O}$ ，实验得到如下规律：

(1) 恒温下，在硝酰胺溶液上部固定体积时，用测定 N_2O 气体的分压 p 来研究该分解反应，根据 $p-t$ 曲线特征，可得 $\lg[p_\infty/(p_\infty - p)]=k' t$ ，试问反应对硝酰胺的级数为多少？

(2) 改变缓冲介质，使在不同的 pH 下进行实验，作 $\lg t_{1/2} - \text{pH}$ 图，得一直线关系

$$\lg t_{1/2} = \lg(0.693/k) - \text{pH} \text{。}$$

求反应速率的微分式。（10 分）

解：(1) 在恒容下，硝酰胺的分解量（浓度）与 N_2O 气体的分压成正比。因为开始时没有 N_2O ， $p_0=0$ ，根据实验结果 $\lg[p_\infty/(p_\infty - p)]=k' t$ ，即有 $\lg[(p_\infty - p_0)/(p_\infty - p_0)]=k' t$ ，此式为一级反应式 $\lg(p_{\infty, \text{O}}/p_0)=k' t$ ，故反应对硝酰胺为 1 级反应；

(2) 根据实验结果： $\lg t_{1/2} = \lg(\frac{0.693}{k}) - \text{pH} = \lg(\frac{0.693}{k}) + \lg a_{\text{H}^+}$ ，即

$$t_{1/2} = \frac{0.693a_{\text{H}^+}}{k} = \frac{0.693}{k'} \text{,} \quad k' = \frac{k}{a_{\text{H}^+}} \text{,}$$

可知反应对 $a(\text{H}^+)$ 为负 1 级反应，所以反应速率的微分方程应为

$$v = k' c_{\text{NO}_2\text{NH}_2} = k c_{\text{NO}_2\text{NH}_2} c_{\text{H}^+}^{-1}$$

620. (10 分) 518 K 下进行乙醛气相分解反应, 由两次不同初始乙醛蒸气压力 p_0 进行反应，所测得的半衰期 $t_{1/2}$ 如下：

p_0 /kPa	22. 5	48. 4
$t_{1/2}$ /s	880	410

计算 518 K 下乙醛气相热分解反应的速率常数.

解： $n = 1 + [\lg(t_{1/2,2}) - \lg(t_{1/2,1})] / [\lg(p_{0,1}) - \lg(p_{0,2})] = 1 + \lg(880/410)/\lg(884/22.5) = 1 + 0.332/0.332 \approx 2$
 二级反应的 k 为：

$$k = 1 / (p_0 \cdot t_{1/2}) = 1 / (22.5 \times 880) = 5.05 \times 10^{-5} \quad (\text{kPa})^{-1} \cdot \text{s}$$

621. (20 分) 二、(20 分) 某抗菌素施于人体后在血液中的反应呈现一级反应。如在人体中注射 0.5 克某抗菌素，然后在不同时间测定其在血液中的浓度，得到下列数据：

t (h)	4	8	12	16
C _A (血液中药含量 mg/100ml)	0.48	0.31	0.24	0.15

lnC_A-t 的直线斜率为-0.0979, lnC_{A,0}=-0.14

- (1) (3) 求反应速率常数。
- (2) (4) 计算半衰期
- (3) 若使血液中某抗菌素浓度不低于 $0.37\text{mg}/100\text{ml}$ ，问需几小时后注射第二针。

解： 设 $c_{A,0}$ 为抗菌素开始浓度

$$\ln \frac{c_{A,0}}{c_A} = kt \quad \ln c_A = -kt + \ln c_{A,0} \quad \text{斜率为 } -k = -0.0979 \quad k = 0.0979\text{h}^{-1}$$

$$(1) \text{反应速率方程积分形式} \quad t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = 7.08\text{h}$$

$$(3) t=0 \text{ 时, } \ln c_A = \ln c_{A,0} = -0.14$$

$$\ln \frac{c_{A,0}}{c_A} = 1/k \quad c_A = 1/0.0979 \ln(0.72/0.37) = 6.8\text{h}$$

约需 6.8 小时后注射第二针。

622. 反应 $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \xrightarrow{k} 2\text{HI}(\text{g})$ 的速率方程为 $-\frac{dP_{\text{H}_2}}{dt} = kP_{\text{H}_2}P_{\text{I}_2}$ ，400K 时 $k = 1 \times 10^{-7} \text{s}^{-1} \cdot \text{kPa}^{-1}$ 。将 H_2 引入含有过量固体碘的玻璃瓶中， H_2 的初始压力为 20kPa ，假设固体碘与其蒸气迅速达成平衡，碘的蒸气压为 120kPa ，试计算该反应的半衰期 $t_{1/2} = ?$ (10 分)

解： 依题意可知 $-\frac{dP_{\text{H}_2}}{dt} = kP_{\text{H}_2}P_{\text{I}_2} = k'P_{\text{H}_2} \quad k' = kP_{\text{I}_2}$ 反应为准一级

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k'} = \frac{\ln 2}{kP_{\text{I}_2}} = \left[\frac{\ln 2}{1 \times 10^{-7} \times 120} \right] \text{sec} = 5.78 \times 10^4 \text{sec}$$

反应的半衰期

623. 某气相反应 $2A \longrightarrow P$ ，已知该反应的 $\frac{1}{P_A}$ 与时间 t 为直线关系， 50°C 下截距为 150atm^{-1} ，斜率为 $2.0 \times 10^{-3} \text{atm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ，

(1) 说明该反应是几级反应？导出该反应速率的定积分表达式；

(2) 反应的活化能 $E_a = 60\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，试计算 100°C 时反应的速率常数 $k_2 = ?$

(15 分)

解：(1) 该反应的 $\frac{1}{P_A}$ 与时间 t 为直线关系，反应为二级

$$-\frac{1}{2} \frac{dP_A}{dt} = kP_A^2 \quad \frac{1}{P_A} - \frac{1}{P_{A0}} = 2kt = k't$$

(2) 50°C 下斜率为 $2.0 \times 10^{-3} \text{atm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ，即 $k' = 2.0 \times 10^{-3} \text{atm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

$$\ln \frac{k'}{k_2} = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T'} - \frac{1}{T_2} \right) \quad k_2 = 25.1 \text{atm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

624. (12 分) 纯 BHF_3 被引入 292K 恒容的容器中发生下列反应



不论起始压力如何，发现 1 小时后反应物分解 8%

(a) 求反应级数

(b) 计算速率常数

(c) 当起始压力是 101325Pa ，求 2 小时后容器中的总压力

解：(a) $t(8\%)$ 与初始浓度无关，所以是一级反应

(b) $\ln 1/(1-y) = k_1 t$ 得 $k_1 = 0.083 \text{h}^{-1}$

- (c) 据 $k=1/t\ln(P_0/P)$ 得 $P=85.8\text{ kPa}$
 $\therefore P_z=P+1/6(P_0-P)+4/6\times(P_0-P)=98.7\text{ kPa}$
625. (10 分) 溴乙烷的分解反应为一级反应, 已知反应速率常数为:
 $k=3.8\times 10^{14}\exp(-E_a/RT)\text{ (s}^{-1}\text{)}$
 已知 $E_a=229\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 玻耳兹曼常数 $k_B=1.3806\times 10^{-23}\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$
 普朗克常数 $h=6.6262\times 10^{-34}\text{ J}\cdot\text{s}$
 (A) 求第 1 秒钟内分解率为 1% 时的温度
 (B) 计算 773K 时的 $\Delta_r H_m^O$ 、 $\Delta_r S_m^O$

解: (10 分)[答] (A) $\ln(C_0/C)=kt$ 得 $k=\ln(100/99)\text{ s}^{-1}$
 代入 $k=3.8\times 10^{14}\exp(-229\times 10^3/RT)$ 得 $T=722.5\text{ K}$
 (B) $\Delta_r H_m^O=E_a-RT=222.6\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

$$A=k_B T/h \times e^{\exp(\Delta_r S_m^O/R)} \text{ 得} \quad \Delta_r S_m^O=18\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

626. (本题 10 分) 均相反应 $2A+B\rightarrow 3Y+Z$ 在一定温度体积下进行, 测得动力学数据如下:

实验编号	1	2	3	4
反应温度 T/K	300	300	300	320
$c_{A,0}/\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$	1 200	1 200	600	800
$c_{B,0}/\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$	500	300	500	800
$v_{A,0}/\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$	108	64.8	27.0	11 530

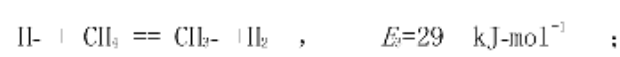
其中 $c_{A,0}$ 及 $c_{B,0}$ 分别表示 A 及 B 的初始浓度; $v_{A,0}$ 表示 A 的初始消耗速率, 即, 假定反应速率方程的形式为

- (1) 确定分级数 α, β 的值和总反应级数;
 (2) 计算反应的活化能。

解: (1)
 由实验 1,3 知, $c_{B,0}$ 不变, $c_{A,0}$ 减半, 而 $v_{A,0}$ 仅为原来的 1/4; 可知 $\alpha=2$ 。(2 分)
 由实验 1,2 知, $c_{A,0}$ 不变, $c_{B,0}$ 从 $500\text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$ 降到 $300\text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$,
 而 $v_{A,0}$ 从 $108\text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$ 降到 $64.8\text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$; 可知 $\beta=1$ 。(4 分)
 故
 总反应级数 $n=\alpha+\beta=3$ (6 分)
 从实验 1,2,3 可以计算出 300 K 时, $k_A(300\text{ K})$ 的平均值。
 $k_A(300\text{ K})=1.5\times 10^{-7}\text{ m}^6\cdot\text{mol}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$ (7 分)
 从实验 4 可以计算出 320 K 时, $k_A(320\text{ K})$ 的平均值。
 $k_A(320\text{ K})=2.25\times 10^{-5}\text{ m}^6\cdot\text{mol}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$ (8 分)
 (2) 把(1)的结果代入阿仑尼乌斯方程, 得

$$\text{解得: } E_a=200\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

627. (本题 6 分) CH_4 气相热分解反应 $2\text{CH}_4=\text{C}_2\text{H}_6+\text{H}_2$ 的反应机理及各元反应的活化能如下:





已知该总反应的动力学方程式为： =

试求总反应的表观活化能。

$$\text{解： } k = , \quad = \quad ; \quad (1 \text{ 分})$$

$$= + + - \quad (3 \text{ 分})$$

$$\text{即 } = + + - \quad (4 \text{ 分})$$

$$E_a = (E_1 + E_2 + E_3 - E_{-1}) \quad (5 \text{ 分})$$

$$= (423 + 201 + 29 - 0) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\text{&, nbsp; } = 327 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \quad (6 \text{ 分})$$

628. (本题 6 分) 气相反应 $2\text{A}(\text{g}) \rightarrow \text{Y}(\text{g})$, 是二级反应 , 反应开始时只有 A , 压力为 $p_{\text{A},0}$, 试推导反应系统的总压力 p 与时间 t 的函数关系式。

$$\text{解： } 2\text{A}(\text{g}) \rightarrow \text{Y}(\text{g})$$

$$\begin{array}{ccc} t=0 & p_{\text{A},0} & 0 \\ & p_{\text{A}} & (p_{\text{A},0} - p_{\text{A}}) \end{array}$$

$$\text{总压力 } p = p_{\text{A}} + (p_{\text{A},0} - p_{\text{A}}) = (p_{\text{A},0} + p_{\text{A}})$$

$$p_{\text{A}} = 2p - p_{\text{A},0} \quad (1) \quad (2 \text{ 分})$$

$$\text{对于二级反应： } = k_{\text{A},p} t \quad (2) \quad (4 \text{ 分})$$

将式(1)代入式 (2) , 得：

$$- = k_{\text{A},p} t$$

$$\text{经整理 } p = p_{\text{A},0} \quad (6 \text{ 分})$$

629. (本题 9 分) 某一级反应测得其半衰期在 65℃时为 2.50 min , 在 80℃时为 0.50 min , 在什么温度下方可使该一级反应 1 min 时转化率达到 90% 。

解： 一级反应的动力学方程式为

$$k = = = 2.303 \text{ min} \quad (2 \text{ 分})$$

$$T_2 = (273.15 + 80) \text{ K} = 353.5 \text{ K}$$

$$k_2 = = = 1.3864 \text{ min}$$

$$T_1 = (273.15 + 65) \text{ K} = 338.15 \text{ K}$$

$$k_1 = = = 0.2773 \text{ min} \quad (4 \text{ 分})$$

设在 T 时可使该一级反应 1 min 时转化率达到 90% , 则

$$= \quad (7 \text{ 分})$$

$$= \quad (9 \text{ 分})$$

. 630. 今有催化分解气相反应 $\text{A} \rightleftharpoons \text{Y} + \text{Z}$, 实验证明其反应速率方程为： $-\text{d}p_{\text{A}}/\text{d}t = k p_{\text{A}}$

(1) 在 675℃ 下 , 若 A 的转化率为 5% 时 , 反应时间为 19.34 min, 试计算此温度下反应速率系(常)数 k 及 A 转化率达 50% 的反应时间。

(2) 经动力学测定 527℃ 下反应的速率系(常)数 $k = 7.78 \times 10^{-5} \text{ min}^{-1}$, 试计算该反应的活化能。

$$\text{解： (1)} \quad (2 \text{ 分})$$

A 转化率达 50% 的反应时间即为 $T_{1/2}$

$$(4 \text{ 分})$$

(2) 已知 $T_1 = 527 + 273.15 = 800.1 \text{ K}$

T

(6 分)

代入公式求 E

$E_a =$

$= 150.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (10 分)

第十一章 胶体化学

选择题

631. 溶胶有三个最基本的特性, 下列哪点不在其中?

(A) 高度分散性 (B) 热力学稳定性 (C) 多相性 (D) 热力学不稳定性 答案: B

632. 在实际中, 为了研究方便, 常将分散系统按粒子大小分类, 胶体粒子的大小范围是

(A) 直径为 $100\text{nm} \sim 10000\text{nm}$ (B) 直径 $> 10000\text{nm}$ (C) 直径 $> 100\text{nm}$ (D) 直径为 $1\text{nm} \sim 100\text{nm}$ 答案: D

633. 溶胶系统最基本的特征是

(A) 微多相, 热力学不稳定 (B) 均相, 热力学稳定 (C) 光散射现象明显, 渗透压小 (D) 光散射现象弱, 扩散极慢 答案: A

634. 溶胶与高分子溶液的主要区别在于

(A) 粒子大小不同 (B) 渗透压不同 (C) 丁达尔效应的强弱不同 (D) 相状态和热力学稳定性不同 答案: D

635. 溶胶一般都有明显的丁达尔效应, 这种现象产生的原因是

(A) 分散相粒子对光强烈吸收 (B) 分散相粒子对光强烈反射 (C) 分散相粒子对光产生散射 (D) 分散相粒子对光产生折射 答案: C

636. 区别溶胶与真溶液和悬浮液最简单而灵敏的方法是

(A) 乳光计测定粒子浓度 (B) 超显微镜测定粒子大小 (C) 观察丁达尔效应 (D) 测定 ζ 电势 答案: C

637. 根据沉降平衡的概念可导出悬浮在液体或气体介质中的固体粒子按高度分布的定量关系式——高度分布定律, 以下的说法违反高度分布定律的是

(A) 粒子质量越大, 其平衡浓度随高度的变化越大 (B) 粒子体积越大, 其平衡浓度随高度的变化越大

(C) 粒子的浓度降低一半的高度越大, 粒子沉降的趋势越大 (D) 高度差越大, 粒子浓度的变化越大 答案: C

638. 电动现象产生的基本原因是

(A) 外电场或外压力的作用 (B) 电解质离子的作用

(C) 分散相粒子或多孔固体的比表面能高 (D) 固体粒子或多孔固体表面与液相界面间存在扩散双电层结构 答案: D

639. 关于电泳现象的各种阐述中正确的是

(A) 电泳和电解没有本质区别 (B) 外加电解质对电泳的影响很小

(C) 胶粒的电泳速度与普通离子的电迁移速度差别很大 (D) 两性电解质的电泳速度与 pH 值无关 答案: A

640. 悬浮于液体介质中的固体微粒在外界作用下急速与介质分离时, 在液体表面层和底层之间产生电势差的现象叫

(A) 电泳 (B) 电渗 (C) 流动电势 (D) 沉降电势 答案: D

641. 下面的说法与 DLVO 理论不符的是

(A) 胶粒间的引力本质上是所有分子的范德华引力的总和

(B) 胶粒间的斥力本质上是双电层的电性斥力

(C) 每个胶粒周围都有离子氛, 离子氛重叠区越大, 胶粒越不稳定

(D) 溶胶是否稳定决定于胶粒间吸引作用与排斥作用的总效应

答案: C

642. 高分子溶液和普通小分子非电解质溶液的主要区别是高分子溶液的

(A) 渗透压大 (B) 丁达尔效应显著 (C) 粘度大, 不能透过半透膜 (D) 不能自动溶解

答案: C

643. Donnan 平衡产生的本质原因是

(A) 溶剂分子比大离子小得多, 能很快在膜两边均匀分布 (B) 溶液粘度大, 大离子迁移速度快

(C) 小离子浓度大, 影响大离子通过半透膜 (D) 大离子不能透过半透膜且因静电作用使小离子在膜两边浓度不同

答案: D

644. Donnan 平衡可以基本上消除, 其主要方法是

(A) 降低小离子的浓度 (B) 降低大离子的浓度

(C) 在无大分子的溶液一侧, 加入过量中性盐 (D) 升高温度, 降低粘度

答案: C

645. 关于乳化作用和乳化液, 下面的阐述中正确的是

- (A) 对于指定的“油”和水, 只能形成一种乳状液 (B) 乳化液的类型与“油”与水的相对数量密切相关
(C) 乳状液是热力学不稳定系统 (D) 固体粉末作乳化剂时, 若水对它的润湿能力强, 则形成 O/W 型乳化液

答案: D

646. 江、河水中含的泥沙悬浮物在出海口附近都会沉淀下来, 原因有多种, 其中与胶体化学有关的是

- (A) 盐析作用 (B) 电解质聚沉作用 (C) 溶胶互沉作用 (D) 破乳作用

答案: B

647. 关于胶粒的稳定性, 下面的说法中正确的是

- (A) 溶胶中电解质越少, 溶胶越稳定 (B) 胶粒的布朗运动越激烈, 溶胶越稳定
(C) 胶团中扩散层里反号离子越多, 溶胶越稳定 (D) 胶粒的表面吉布斯能越大, 溶胶越稳定

答案: C

648. 用油脂制作的洗衣肥皂属

- (A) 阳离子型表面活性剂 (B) 阴离子型表面活性剂 (C) 两性型表面活性剂 (D) 非离子型表面活性剂

答案: B

649. 破坏 O/W 型乳状液时, 不能使用

- (A) 钙肥皂 (B) 镁肥皂 (C) 钾肥皂 (D) 铝肥皂

答案: C。钾肥皂易形成 O/W 型乳状液, 故不能用其来破乳。

问答题

650. 有稳定剂存在时胶粒优先吸附哪种离子?

答: 稳定剂一般是略过量的某一反应物, 胶核为了使自己不被溶解, 首先吸附与胶核中相同的那个离子。例如, 制备 AgI 溶胶时, 若 KI 略过量, 胶核优先吸附 I⁻离子, 若 AgNO₃ 过量, 则优先吸附 Ag⁺离子, 利用同离子效应保护胶核不被溶解。若稳定剂是另外的电解质, 胶核优先吸附的是使自己不被溶解的离子或转变成溶解度更小的沉淀的离子, 一般优先吸附水化作用较弱的阴离子, 所以自然界的天然胶粒如泥沙, 豆浆, 橡胶等都带负电。

651. 憎液溶胶有哪些特征?

答: (1) 特有的分散程度; (2) 不均匀多相性; (3) 热力学不稳定性

憎液溶胶的基本特征可归纳为三点:

(1) 特有的分散程度。因为胶粒的大小一般在 1—100nm 之间, 所以有动力稳定性强, 散射作用明显, 不能通过半透膜, 渗透压低等特点。

(2) 不均匀多相性。从溶液到溶胶是从均相到多相的过程, 胶团结构复杂, 是一个具有相界面的超微不均匀质点。

(3) 热力学不稳定性。由于胶粒小, 表面积大, 表面能高, 所以有自动吸附相同的离子, 由于带电的溶剂化层存在可保护胶粒不聚沉。

652. 试用所学知识解释毛细凝聚现象。

答: 由开尔文公式可知, 相同温度下凹液面上方液体的蒸气压小于平液面, 因此对平液面没有达到饱和时, 对凹液面已经达到饱和甚至过饱和, 蒸气将在毛细管中凝聚, 例如硅胶吸水就是水对硅胶润湿由于毛细凝聚所至。

653. 使溶胶聚沉的主要方法有哪些?

答: 加入电解质; 加入与胶粒带相反电荷的胶体; 加入少量的高分子溶液; 升温等方法。

654. 在进行重量分析实验时, 为了尽可能使沉淀完全, 通常加入大量电解质 (非沉淀剂), 或将溶胶适当加热, 为什么? 试从胶体化学观点加以解释。

答: 加入大量电解质能显著降低动电电势, 使溶胶易于聚沉。

适当的加热可加快胶粒的热运动, 增加胶粒互相碰撞的频率, 从而使聚沉机会增加。

二者都有利于沉淀完全。

655. 对于以等体积的 $0.008 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{AgNO}_3$ 溶液和 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{KI}$ 溶液混合制得的 AgI 溶胶, 用下列电解质使其聚沉时, 其聚沉能力的强弱顺序如何?

- (1) MgCl_2 ; (2) NaCl ; (3) MgSO_4 ; (4) Na_2SO_4 。

答: $\text{MgCl}_2 > \text{MgSO}_4 > \text{NaCl} > \text{Na}_2\text{SO}_4$

656. 以等体积的 $0.008 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{AgNO}_3$ 溶液和 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{KI}$ 溶液混合制得 AgI 溶胶。

写出该溶胶的胶团结构式, 并标出可滑动面。

填空题

657. 丁达尔效应是 胶体的光散射现象 现象。(1 分)

658. 丁达尔效应的本质是 溶胶对光的散射现象。(1 分)

659. 布朗运动是 胶粒在分散介质中的不规则的运动。(1 分)

660. 胶体系统的主要特征为多相性, 高度分散性 和 热力学不稳定性。

661. (2 分) 溶胶中胶体粒子的粒径在 1~100 nm 范围内; 溶胶一般都具有明显的丁达尔效应, 产生这种现象的原因是胶体粒子对光产生了 散射 作用。