

二、概念题

题号	1	2	3	4	5	6	7	8
选项	D	C	B	A	A	D	C	C
题号	9	10	11	12	13	14	15	16
选项	B	B	A	B	C	C	D	B

- 答：〔D〕 热力学能是状态的单值函数，其绝对值无法测量。
- 答：〔C〕 气体膨胀对外做功，热力学能下降。
- 答：〔B〕 大气对系统做功，热力学能升高。
- 答：〔A〕 过程〔1〕中，系统要对外做功，相变所吸的热较多。
- 答：〔A〕 对冰箱作的电功全转化为热了。
- 答：〔D〕 热力学能是能量的一种，符合能量守恒定律，在孤立系统中热力学能保持不变。而焓虽然有能量单位，但它不是能量，不符合能量守恒定律。例如，在绝热钢瓶里发生一个放热的气相反响， ΔH 可能回大于零。
- 答：〔C〕 对于理想气体而言，内能仅仅是温度的单值函数，经真空绝热膨胀后，内能不变，因此体系温度不变。
- 答：〔C〕 由气体状态方程 $pV_m = RT + bp$ 可知此实际气体的内能只是温度的函数，经真空绝热膨胀后，内能不变，因此体系温度不变〔状态方程中无压力校正项，说明该气体膨胀时，不需克服分子间引力，所以恒温膨胀时，热力学能不变〕。
- 答：〔B〕 式适用于不作非膨胀功的等压过程。
- 〔B〕 $1.40 = \frac{7}{5}$, $C_V = \frac{5}{2}R$ $C_p = \frac{7}{2}R$ ，这是双原子分子的特征。
- 答：〔A〕 反响进度 $\xi = \frac{\Delta n}{\nu} = \frac{2\text{mol}}{2} = 1\text{mol}$
- 答：〔B〕 $\Delta n_g RT$ 一项来源于 $\Delta [pV]$ 一项，假设假定气体是理想气体，在温度不变时 $\Delta [pV]$ 就等于 $\Delta n_g RT$ 。
- 答：〔C〕 在标准态下，有稳定单质生成 1mol 物质 B 产生的热效应为该物质 B 的摩尔生成焓；在标准态下，1mol 物质 B 完全燃烧产生的热效应为该物质 B 燃烧焓，故有 $\Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = \Delta_c H_m^\ominus(\text{H}_2, \text{g})$ 。
- 答：〔C〕 根据标准摩尔生成焓定义，规定稳定单质的标准摩尔生成焓为零。碳的稳定单质制定为石墨。
- 答：〔D〕 石墨〔C〕的标准摩尔燃烧焓就是二氧化碳的标准摩尔生成焓，为 $-393.4\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，金刚石的标准摩尔燃烧焓就是金刚石〔C〕燃烧为二氧化碳的摩尔反响焓变，等于二氧化碳的标准摩尔生成焓减去金刚石的标准摩尔生成焓，所以金刚石的标准摩尔生成焓就等于 $-393.4\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} - (-395.3\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) = 1.9\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。
- 答：由气体状态方程 $pV_m = RT + bp$ 可知此实际气体的内能与压力和体积无关，那么此实际气体的内能只是温度的函数。

三、习题

- 〔1〕一系统的热力学能增加了 100kJ ，从环境吸收了 40kJ 的热，计算系统与环境的功的交换量；〔2〕如果该系统在膨胀过程中对环境做了 20kJ 的功，同时吸收了 20kJ 的热，计算系统热力学能的变化值。

解：根据热力学第一定律： $\Delta U = W + Q$ ，即有：

$$〔1〕 W = \Delta U - Q = 100 - 40 = 60 \text{ kJ}$$

$$〔2〕 \Delta U = W + Q = -20 + 20 = 0$$

2. 在 300 K 时，有 10 mol 理想气体，始态压力为 1000 kPa。计算在等温下，以下三个过程做膨胀功：

〔1〕 在 100 kPa 压力下体积大 1 dm³ ；

〔2〕 在 100 kPa 压力下，气体膨胀到压力也等于 100 kPa ；

〔3〕 等温可逆膨胀到气体的压力等于 100 kPa 。

解：根据理想气体状态方程 $pV = nRT$ ，即有： $p = \frac{nRT}{V}$

$$〔1〕 \because W = -p_e \Delta V = -p_e (V_2 - V_1)$$

$$\therefore W = -100 \times 10^3 \times 1 \times 10^{-3} = -100 \text{ J}$$

$$〔2〕 \because W = -p_e \Delta V = -p_e (V_2 - V_1) = -p_2 \left(\frac{nRT}{p_2} - \frac{nRT}{p_1} \right) = -nRT \left(1 - \frac{p_2}{p_1} \right)$$

$$\therefore W = -10 \times 8.314 \times 300 \times \left[1 - \frac{100}{1000} \right] = -22.45 \text{ kJ}$$

$$〔3〕 \because W = - \int p dV = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = -nRT \ln \frac{p_1}{p_2}$$

$$\therefore W = -10 \times 8.314 \times 300 \times \ln \frac{1000}{100} = -57.43 \text{ kJ}$$

3. 在 373 K 恒温条件下，计算 1 mol 理想气体在以下四个过程中所做的膨胀功。始、终态体积分别为 25 dm³ 和 100 dm³ 。

〔1〕 向真空膨胀；

〔2〕 等温可逆膨胀；

〔3〕 在外压恒定为气体终态压力下膨胀；

〔4〕 先外压恒定为体积等于 50 dm³ 时气体的平衡压力下膨胀，当膨胀到 50 dm³ 以后，再在外压等于 100 dm³ 时气体的平衡压力下膨胀。

试比拟四个过程的功，这说明了什么问题？

解：〔1〕 向真空膨胀，外压为零，所以

〔2〕 等温可逆膨胀

〔3〕 恒外压膨胀

〔4〕 分两步恒外压膨胀

说明做功与过程有关，系统与环境压差越小，膨胀次数越多，做的功也越大。

14. 在 373K 和 101.325kPa 时，有 1gH₂

O 经〔1〕等温、等压可逆气化；〔2〕在恒温 373K 的真空中突然气化，都变为同温、同压的 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 。分别计算两个过程的 Q 、 W 、 ΔU 和 ΔH 的值。水的气化热 $2259\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$ ，可以忽略液态水的体积。

解：〔1〕水在同温同压条件下的蒸发

$$Q_p = \Delta H = m\Delta_{\text{vap}}H_m = 1 \times 2259 = 2.26\text{kJ}$$

$$W = -pV_g = -n_gRT = -\frac{m}{M_{\text{H}_2\text{O}}}RT = -\frac{1}{18} \times 8.314 \times 373 = -172.3\text{J}$$

$$\Delta U = Q + W = 2259 - 172.3 = 2.09\text{kJ}$$

〔2〕在真空中， $p_e = 0$ ，故 $W = 0$

ΔU 、 ΔH 为状态函数，即只要最终状态相同，那么数值相等，即有：

$$\Delta H = 2.26\text{kJ} \quad \Delta U = Q = 2.09\text{kJ}$$

20. 在标准压力和 298K 时， $\text{H}_2(\text{g})$ 与 $\text{O}_2(\text{g})$ 的反响为： $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) = \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 。

设参与反响的物质均可作为理想气体处理， $\Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = -241.82\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，它们的标准等压摩尔热容〔设

与温度无关〕分别为 $C_m^\ominus(\text{H}_2, \text{g}) = 28.82\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ， $C_m^\ominus(\text{O}_2, \text{g}) = 29.36\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，

$C_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = 33.58\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。试计算：298K 时的标准摩尔反响焓变 $\Delta_r H_m^\ominus(298\text{K})$ 和热力学能变化

$\Delta_r U_m^\ominus(298\text{K})$ ；〔2〕498K 时的标准摩尔反响焓变 $\Delta_r H_m^\ominus(498\text{K})$ 。

解：〔1〕 $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) = \text{H}_2\text{O}(\text{g})$

$$\therefore \Delta_r H_m^\ominus(298\text{K}) = \Delta_r U_m^\ominus(298\text{K}) + \Delta v_g RT$$

$$\therefore \Delta_r U_m^\ominus(298\text{K}) = \Delta_r H_m^\ominus(298\text{K}) - \Delta v_g RT$$

$$= -240.58\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$〔2〕 \Delta_r H_m^\ominus(498\text{K}) = \Delta_r H_m^\ominus(298\text{K}) + \int_{298\text{K}}^{498\text{K}} \Delta v C_{p,m}^\ominus dT$$

$$= \Delta_r H_m^\ominus(298\text{K}) + \int_{298\text{K}}^{498\text{K}} \left[C_{p,m}^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) - C_{p,m}^\ominus(\text{H}_2, \text{g}) - \frac{1}{2}C_{p,m}^\ominus(\text{O}_2, \text{g}) \right] dT$$

$$= -241.82 + [33.58 - 28.82 - 0.5 \times 29.36] \times [498 - 298] \times 10^{-3}$$

$$= 243.80\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

二、概念题

题号	1	2	3	4	5	6	7	8
选项	C	A	B	D	B	C	D	C
题号	9	10	11	12	13	14	15	16
选项	D	D	D	A	A	B	B	B

1. 答: [C] 理想气体等温膨胀, 体积增加, 熵增加, 但要从环境吸热, 故环境熵减少。
2. 答: [A] 封闭系统绝热不可逆过程, 熵增加。
3. 答: [B] 因为钢瓶恒容, 并与外界无功和热的交换, 所以能量守恒, $\Delta U = 0$ 。
4. 答: [D] 等温、等压、不作非膨胀功的可逆相变, Gibbs 自由能不变。
5. 答: [B] 因为 $Q=0$, $W=0$, 即 $\Delta U=0$, 那么体系温度不变, 可设置为等温膨胀过程, $Q_R = -W_R = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$, 即 $\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$ 。
6. 答: [C] 绝热可逆过程是衡熵过程, $Q_R = 0$ 故 $\Delta S = 0$
7. 答: [D] 相当于摩尔等压热容与摩尔等容热容之比。
8. 答: [C] 系统始态与终态都相同, 所有热力学状态函数的变量也都相同, 与变化途径无关。
9. 答: [D] 根据 $dG = Vdp - SdT$, 即 $dG = Vdp$ 。
10. 答: [D] 隔离系统的 U , V 不变。
11. 答: [D] 因为 $\Delta G_{T,p} = 0$, 本过程的始态、终态与可逆相变化的始态、终态相同。
12. 答: [A] 状态方程中无压力校正项, 说明该气体膨胀时, 不需克服分子间引力, 所以恒温膨胀时, 热力学能不变。
13. 答: [A] 这就是把 Helmholtz 自由能称为功函数的原因。
14. 答: [B] 完整晶体通常指只有一种排列方式, 根据熵的本质可得到, 在 0K 时, 完整晶体的熵等于零。
15. 答: [B] 因为 $\Delta A = -W_R < 0$, $\Delta G = 0$ $Q_p = \Delta H > 0$, $\Delta U = Q_p + W_R$
16. 答: [B] $\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T}$ 适用于等温、非体积功为零的任何封闭体系或孤立体系, 本过程只有 [B] 满足此条件。

三、习题

2. 试计算以下过程的解 ΔS :

(1) 5mol 双原子分子理想气体, 在等容条件下由 448K 冷却到 298K;

(2) 3mol 单原子分子理想气体, 在等压条件下由 300K 加热到 600K。

解：〔1〕双原子理想气体 $C_{V,m} = \frac{5}{2}R$ ， $C_{p,m} = C_{V,m} + R = \frac{7}{2}R$

等容条件下， $w=0$ ，即有 $\Delta U = Q_V = \int_{T_1}^{T_2} nC_{V,m} dT$

$$\Delta S = \frac{Q_V}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_{V,m}}{T} dT = \frac{5}{2} nR \ln \frac{T_2}{T_1} = \frac{5}{2} \times 5 \times 8.314 \times \ln \frac{298}{448} = -42.4 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

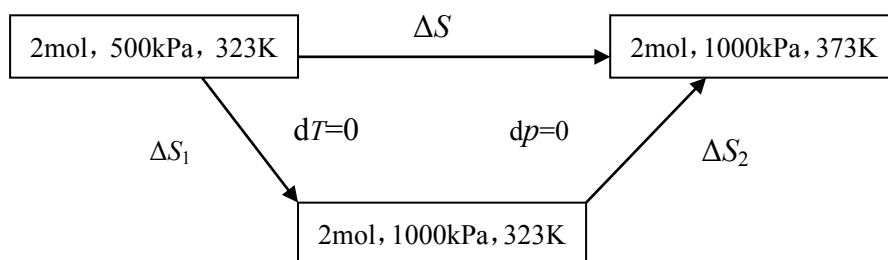
〔2〕单原子理想气体 $C_{V,m} = \frac{3}{2}R$ ， $C_{p,m} = C_{V,m} + R = \frac{5}{2}R$

等压条件下，即有 $\Delta H = Q_p = \int_{T_1}^{T_2} nC_{p,m} dT$

$$\Delta S = \frac{Q_p}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_{p,m}}{T} dT = \frac{7}{2} nR \ln \frac{T_2}{T_1} = \frac{5}{2} \times 3 \times 8.314 \times \ln \frac{600}{300} = 43.2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

5. 有 2mol 单原子理想气体由始态 500kPa、323K 加热到终态 1000kPa、373K。试计算此气体的熵变。

解：理想气体的 p 、 V 、 T 变化设置过程如下：



理想气体等温可逆过程：即有： $\Delta U = \Delta H = 0$ ，那么有

$$Q_R = -W = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{p_1}{p_2}$$

$$\Delta S_1 = \frac{Q_R}{T} = nR \ln \frac{p_1}{p_2} = 2 \times 8.314 \times \ln \frac{500}{1000} = -11.52 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

理想气体等压可逆过程： $\Delta S_2 = \frac{Q_p}{T} = \frac{\Delta H}{T} = nC_{p,m} \int \frac{1}{T} dT = nC_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1}$

$$\Delta S_2 = 2 \times \frac{5}{2} \times 8.314 \times \ln \frac{373}{323} = 5.98 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = -11.52 + 5.98 = -5.54 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

6. 在 600K 时，有物质的量为 $nmol$ 的单原子分子理想气体由始态 100kPa、122dm³ 对抗 50 kPa 的外压，等温膨胀到 50kPa。试计算：

〔1〕 ΔU 、 ΔH 、终态体积 V_2 以及如果过程是可逆过程的热 Q_R 和功 W_R ；

〔2〕如果过程是不可逆过程的热 Q_1 和功 W_1 ；

[3] ΔS_{sys} , ΔS_{sur} 和 ΔS_{iso} 。

解: [1] 理想气体等温可逆膨胀过程: 即有: $\Delta U = \Delta H = 0$ 。

$$\because p_1 V_1 = p_2 V_2 \quad \therefore V_2 = \frac{p_1 V_1}{p_2} = \frac{100 \times 122}{50} = 244 \text{ dm}^3$$

$$Q_{\text{R}} = -W_{\text{R}} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{p_1}{p_2} = p_1 V_1 \ln \frac{p_1}{p_2} = 100 \times 122 \ln \frac{100}{50} = 8.46 \text{ kJ}$$

[2] 理想气体等温恒外压过程: $\Delta U = \Delta H = 0$ 。

$$Q_1 = -W_1 = p_e \Delta V = p_e [V_2 - V_1] = 50 \times 10^3 \times [244 - 122] \times 10^{-3} = 6.10 \text{ kJ}$$

$$[3] \Delta S_{\text{sys}} = \frac{Q_{\text{R}}}{T} = \frac{8.45 \times 10^3}{300} = 28.17 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{sur}} = \frac{-Q_1}{T} = -\frac{6.10 \times 10^3}{300} = -20.33 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{iso}} = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{sur}} = 28.17 - 20.33 = 7.84 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

11. 1 mol 理想气体在 273 K 等温地从 1000 kPa 膨胀到 100 kPa, 如果膨胀是可逆的, 试计算此过程的 Q , W 以及气体的 ΔU , ΔH , ΔS , ΔG , ΔA 。

解: 理想气体等温可逆膨胀, $\Delta T = 0$, $\Delta U = 0$, $\Delta H = 0$

$$W = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{p_2}{p_1} = 1 \times 8.314 \times 273 \times \ln \frac{100}{1000} = -5.23 \text{ kJ}$$

$$Q = -W = 5.23 \text{ kJ}$$

$$\Delta S = \frac{Q_{\text{R}}}{T} = \frac{5.23 \times 10^3}{273} = 19.16 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta G = \Delta A = -T\Delta S = W = -5.23 \text{ kJ}$$

13. 1 mol 单原子分子理想气体, 始态为 273 K, 压力为 p 。分别经以下三种可逆变化, 其 Gibbs 自由能的变化值各为多少?

[1] 恒温下压力加倍 [2] 恒压下体积加倍 [3] 恒容下压力加倍

假定在 273 K, p^\ominus 下, 该气体的摩尔熵为 $100 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

解: [1] 恒压下体积加倍, $T_2 = 2T_1$, $\Delta G = \Delta H - \Delta(TS)$;

$$\text{因为 } \Delta S = nC_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1} = 1 \text{ mol} \times \frac{5}{2} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times \ln 2 = 14.41 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$S_2 = S_1 + \Delta S = 114.4 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \quad \text{所以}$$

$$〔2〕 \Delta G = nRT \ln \frac{p_2}{p_1} = 1 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 273 \text{ K} \times \ln \frac{2}{1} = 1.573 \text{ kJ}$$

〔3〕 恒容下压力加倍, $T_2 = 2T_1$

$$S_2 = S_1 + \Delta S = 108.6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \quad \text{所以}$$

18. 苯在正常沸点 353 K 下的 $\Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}}^{\ominus} = 30.77 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 今将 353 K 和标准压力下的 1 mol C_6H_6 [l] 向真空等温汽化为同温、同压的苯蒸气 [设为理想气体]。

〔1〕 求算在此过程中苯吸收的热量 Q 与做的功 W ;

〔2〕 求苯的摩尔汽化熵 $\Delta_{\text{vap}}S_{\text{m}}^{\ominus}$ 及摩尔汽化 Gibbs 自由能 $\Delta_{\text{vap}}G_{\text{m}}^{\ominus}$;

〔3〕 求环境的熵变 $\Delta S_{\text{环}}$;

〔4〕 应用有关原理判断上述过程是否为不可逆过程?

解: 〔1〕 真空汽化 $W = 0$

〔2〕 设液态苯在同温、同压下可逆蒸发为气, 这是可逆相变, $\Delta G = 0$

〔3〕 系统的不可逆热效应, 对环境来说可以看作是可逆的

〔4〕 用熵判据来判断过程的可逆性

$$\Delta S(\text{隔离}) = \Delta_{\text{vap}}S_{\text{m}} + \Delta S(\text{环}) = 8.3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} > 0 \quad \text{所以, 原过程为不可逆过程。}$$

第四章 多组分热力学

二、概念题

题号	1	2	3	4	5	6	7	8
选项	C	A	B	C	B	D	B	B
题号	9	10	11	12	13	14	15	
选项	B	D	C	A	A	C	D	

1. 答：〔C〕运用偏摩尔量的集合公式〔 $V = n_A V_A + n_B V_B$ 〕。

2. 答：〔A〕偏摩尔量定义。 $X = \left(\frac{\partial X}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_C (C \neq B)}$

3. 答：〔B〕广义的化学式：

$$\mu_B = \left(\frac{\partial U}{\partial n_B} \right)_{S, V, n_C (C \neq B)} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_B} \right)_{S, p, n_C (C \neq B)} = \left(\frac{\partial A}{\partial n_B} \right)_{T, V, n_C (C \neq B)} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_C (C \neq B)}$$

4. 答：〔C〕用 Rault 定律算出总蒸气压，再把 A 的蒸气压除以总蒸气压。

$$p = p_A^* x_A + p_B^* x_B = p_A^* x_A + p_B^* (1 - x_A) = 133.24 \times 0.5 + 66.62 \times (1 - 0.5) = 99.93 \text{ kPa}$$

5. 答：〔B〕化学势是偏摩尔 Gibbs 自由能，是强度性质，与混合物的总体积无关，而与混合物的浓度有关。第一份的浓度低于第二份的浓度，故化学势小。

6. 答：〔D〕纯液体 A 的饱和蒸气压和化学势比稀溶液中的大，参加溶质后，稀溶液的凝固点会下降。

7. 答：〔B〕根据 Henry 定律，当平衡压力相同时，Henry 常数大的溶解量反而小。

8. 答：〔B〕用 Rault 定律算出总蒸气压，再把 B 的蒸气压除以总蒸气压。

9. 答：〔B〕用 Rault 定律算出总蒸气压，再把 B 的蒸气压除以总蒸气压。

10. 答：〔D〕化学势是偏摩尔 Gibbs 自由能，是强度性质，与混合物的总体积无关，而与混合物的浓度有关。两份的浓度相同，故化学势相等。

11. 答：〔C〕压力大于正常相变化的压力，压力增大有利于冰的融化，冰的化学势大于水的化学势。

12. 答：〔A〕稀溶液的依数性只与粒子数有关，而与粒子的性质无关。B 杯内溶入 NaCl，NaCl 解离，其粒子数几乎是 A 杯中的两倍，B 杯的凝固点下降得多，所以 A 杯先结冰。

13. 答：〔A〕纯水的饱和蒸气压大于糖水，纯水不断蒸发，蒸气在含糖水的 A 杯中不断凝聚，所以 A 杯液面高于 B 杯。

14. 答：〔C〕混凝土中参加少量盐类后，凝固点下降，防止混凝土结冰而影响质量。

15. 答：

〔D〕盐碱地中含盐量高，水在植物中的化学势大于在盐碱地中的化学势，水分会从植物向土壤渗透，使农作物长势不良。

三、习题

6. 293 K 时，苯〔A〕的蒸气压是 13.332 kPa，辛烷〔B〕的蒸气压为 2.6664 kPa，现将 1 mol 辛烷溶于 4 mol 苯中，形成理想液态混合物。试计算：

〔1〕系统的总蒸气压；

〔2〕系统的气相组成；

〔3〕将〔2〕中的气相完全冷凝至气液平衡时，气相组成如何

解：〔1〕 $p = p_A + p_B = p_A^* x_A + p_B^* x_B$

$$〔2〕 y_A = \frac{p_A}{p} = \frac{p_A^* x_A}{p} = \frac{13.332 \times 0.8}{11.199} = 0.9524$$

$$y_B = \frac{p_B}{p} = \frac{p_B^* x_B}{p} = \frac{2.6664 \times 0.2}{11.199} = 0.0476 \text{ 或 } y_B = 1 - y_A = 1 - 0.9524 = 0.0476$$

〔3〕将上述气相完全冷凝至气液平衡时，新液相组成与上述气相组成相同。

$$\text{气相组成 } y'_A = \frac{p'_A}{p} = \frac{p_A^* x'_A}{p} = \frac{13.332 \times 0.9524}{12.824} = 0.9901$$

7. 液体 A 和 B 可形成理想液态混合物。把组成为 $y_A=0.40$ 的二元蒸气混合物放入一带有活塞的气缸中进行

恒温压缩。该温度时 p_A^* 和 p_B^* 分别为 40530Pa 和 121590Pa 。

〔1〕计算刚开始出现液相时的蒸气总压；

〔2〕求 A 和 B 的液态混合物在上述温度和 101 325 Pa 下沸腾时液相的组成。

解：〔1〕 $p_B = p y_B$

$$p = p_B / y_B = p_B^* x_B / y_B = 121590 x_B / 0.60 \quad \text{①}$$

$$= [40530 + (121590 - 40530) x_B] \text{ Pa} \quad \text{②}$$

联立①，②两式，解得： $x_B = 0.3333$ $p = 67543.8 \text{ Pa}$

$$〔2〕 101325 = 40530 + (121590 - 40530) x_B$$

9. 298 K 和标准压力下，将 2mol 苯与 3mol 甲苯混合，形成理想的液态混合物，求该过程的 Q 、 W 、

$\Delta_{\text{mix}}V$ 、 $\Delta_{\text{mix}}U$ 、 $\Delta_{\text{mix}}H$ 、 $\Delta_{\text{mix}}S$ 、 $\Delta_{\text{mix}}A$ 和 $\Delta_{\text{mix}}G$ 。

解： 根据理想液态混合物的定义

$$\Delta_{\text{mix}}V=0 \quad Q_p=\Delta_{\text{mix}}H=0 \quad \Delta_{\text{mix}}W=\Delta_{\text{mix}}U=0$$

15. 在 298K 时, 将 22.2g 非挥发不解离的溶质 B 溶解于 1.0kg 纯水中, 测得该稀溶液的密度 $\rho=1.01\times 10^3\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ 。溶质 B 的摩尔质量 $M_B=0.111\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$, 水的沸点上升常数 $k_b=0.52\text{K}\cdot\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。试计算:

〔1〕该稀溶液的沸点升高值 ΔT_b ;

〔2〕该稀溶液的渗透压。

解:〔1〕 因为 $\Delta T = k_b m_B = k_b \frac{n_B}{m_A} = k_b \frac{m_B}{M_B m_A}$

$$〔2〕 V = \frac{m}{\rho} = \frac{m_A + m_B}{\rho} = \frac{0.0222 + 1.0}{1.01 \times 10^3} = 1.012 \times 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$c_B = \frac{n_B}{V} = \frac{m_B}{M_B V} = \frac{22.2}{0.111 \times 10^3 \times 1.012 \times 10^{-3}} = 1.98 \times 10^2 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$$

20. 300 K 时, 液体 A 和液体 B 形成非理想的液态混合物。液态 A 的蒸气压为 37338 Pa, 液态 B 的蒸气压为 22656 Pa。当 2 mol A 和 2 mol B 混合后, 液面上蒸气压为 50663 Pa, 在蒸气中 A 的摩尔分数为 0.60。假定蒸气为理想气体。

〔1〕求溶液中 A 和 B 的活度;

〔2〕求溶液中 A 和 B 的活度系数;

〔3〕求 A 和 B 的混合 Gibbs 自由能 $\Delta_{\text{mix}}G$ 。

解:〔1〕以纯液态 A 和 B 为标准态

$$〔2〕 \gamma_A = \frac{a_A}{x_A} = \frac{0.814}{0.5} = 1.628$$

$$〔3〕 \Delta_{\text{mix}}G = (2\mu_A + 2\mu_B) - (2\mu_A^* + 2\mu_B^*)$$

第五章

1. 答: (C)。判断反响能否自发进行, 要用等温、等压且不做非膨胀功的条件下 $\Delta_r G_m$ 的变化值, 而不能用 $\Delta_r G_m^\ominus$ 的值。除非该反响是在标准压力下进行, 那么 $\Delta_r G_m^\ominus > 0$, 反响能逆向自发进行。或者 $\Delta_r G_m^\ominus$ 是一个绝对值很大的负值, 改变压力商也不可能改变 $\Delta_r G_m^\ominus$ 的符号, 那么 $\Delta_r G_m^\ominus$ 也小于零, 这时可以估计反响能自发正向进行。

2. 答: [B]。根据理想气体化学势的表示式, 对数项中用 B/p 表示, 在化学反响等温式中, 对数项中是压力商 p_Q , 达平衡时, 是平衡时的压力商, 所以标准平衡常数是 p_K , 相应的 Gibbs 自由能的变化值为 $\Delta_r G_m^\ominus$ 。

3. 答: (C)。 $\Delta_r G_m^\ominus$ 与标准平衡常数 p_K 的关系式为 $\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln p_K$, 要使 $\Delta_r G_m^\ominus < 0$, 那么 $p_K > 1$ 。从的关系式, 解得 409.3 K 。要使反响在标准压力下能自发正向进行, $\Delta_r G_m^\ominus$ 必须小于零, 所以, 根据的关系式, 反响温度必须低于 409.3 K 。

4. 答: [A]。有一个可以作为判据的化学反响等温式为 $\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln p_Q$ 。如果假设 $p_Q > p_K$, 那么 $\Delta_r G_m > 0$, 反响可自发向右正向进行。这个反响的 p_Q 值为 $10^{10} \times 0.0210050 p_Q^\ominus$ 。 p_Q 远小于 p_K 的值, 所以反响自发向右进行。

5. 答: (A)。因为容器的体积有限, $43 \text{ NH}_4\text{HCO}_3(\text{s})$ 都是过量的, 在相同温度下, 两密闭容器中的分解压力相同。

6. 答: (D)。温度对平衡的影响情况, 要用 van't Hoff 公式判断, 要根据反响是吸热还是放热, 来决定提高温度对平衡有利还是不利, 而用 $\Delta_r G_m^\ominus$ 不好确定。

7. 答: (C)。实际气体化学势的标准态与理想气体是一样的, 其标准态化学势仅是温度的函数, 所以标准平衡常数也是温度的函数, 会随着温度的改变而改变。

8. 答: (C)。第二个方程是第一个方程的逆过程, 标准平衡常数是第一个方程的倒数。而第二个方程式的计量系数是第一个方程的一半, 那么标准平衡常数应开 $1/2$ 次方, 所以

$$K_2 = (K_1)^{-2} = (0.25 p_K)^{-2} = 16 p_K^{-2}$$

9. 答: (B)。因为 $\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln p_K$, $\Delta_r G_m^\ominus < 0$, $\ln p_K < 0$, $p_K > 1$ 。

10. 答: (C)。增加系统的总压, 虽然不改变标准平衡常数, 但是对气体分子数减少的反响有利, 能使产物的比例增加。这里只有(C)是气体分子数减少的反响。

11. (D)。因为温度不变, 所以标准平衡常数也不变。这是一个气体分子数增加的反响, 充入一定量的惰性气体 $2 \text{ N}_2(\text{g})$, 相当于起了降压的作用, 所以转化率会提高。

12. 答: (C)。虽然充入不参与反响的氮气, 应对气体分子数增加的反响有利, 但是在密闭刚性容器中, 体积不变, 那么压力也相应增加, 使压力和气体的总物质的量的比值不变, 所以解离度亦不变。

13. 答: (B)。升高温度, 可以使吸热反应的平衡常数增大。

14. 答: (C)。因为是等温反应, 所以 $\Delta_r H_m^\ominus(T) = \Delta_r H_m^\ominus(298.15\text{K}) + \int_{298.15\text{K}}^T \Delta_r C_p^\ominus(T) dT$

11] [237.13298(163.3)10] kJmol⁻¹ 285.79 kJmol⁻¹ 因为假定, $\Delta_r C_p^\ominus = 0$, 所以 $\Delta_r H_m^\ominus$ 和

$\Delta_r S_m^\ominus$ 的值不随温度而变, 那么 $\Delta_r G_m^\ominus(398\text{K}) = \Delta_r G_m^\ominus(298\text{K}) + \Delta_r S_m^\ominus(398\text{K} - 298\text{K})$

kJmol⁻¹ 398K(163.3 JKmol⁻¹) 1 220.80 kJmol⁻¹

第六章 相平衡

二、概念题

题号	1	2	3	4	5	6	7	8
选项	A	C	C	B	C	D	C	A
题号	9	10	11	12	13	14	15	
选项	A	B	C	B	B	D	D	

- 答: [A] 反应有三个物种, 一个平衡条件, 所以组分数为 2, 有 2 相共存, 根据相律, 自由度为 2。
- 答: [C] 反应有 $S=6, R=4$, 所以组分数为 2, 根据相律, $f = C - P + 1$, 那么有 3 相共存。
- 答: [C] 共有 3 个物种, 无平衡条件, 所以组分数为 2。有 2 相共存, 已指定压力, 根据相律, 条件自由度为 2。
- 答: [B] 系统的组分数为 2, 已指定温度, 根据相律, 条件自由度为零时得最多可以共存的相数为 3。现在已指定有水蒸气存在, 所以, 可能有共存的含水盐只能有 2 种。
- 答: [C] 可以画一张单组分系统相图的草图,
[C] 所描述的条件只能落在气相区, 所以这种说法是不正确的。
- 答: [D] 临界温度是指在这个温度之上, 不能用加压的方法使气体液化, 所以只有在临界温度时用降低温度的方法使之液化。
- 答: [C] 因为凝聚相转变为蒸气时总是吸热的, 根据 Clausius-Clapeyron 方程, 等式右方为正值, 等式左方也必定为正值, 所以 p 随 T 之升高而变大。
- 答: [A] 恒沸混合物不是化合物, 其沸点和组成都会随着外压的改变而改变。
- 答: [A] 接近于理想的液体混合物不会生成恒沸混合物。
- 答: [B] 画一单组分系统草图, 当三相点的压力大于大气压力时, 在 25°C 和大气压力下处于气相区, 所以固体会升华。
- 答: [C] 在临界点时, 气-液界面消失, 只有一个相。其余三个点是两相或三相共存。
- 答: [B] 升华热是汽化热与融化热之和。
- 答: [B] 反应有 $S=6, [2] + [3] = [1]$ 故 $R=2$, 物浓度条件限制, 所以组分数为 4, 且

$$K_{p,3}^{\ominus} = K_{p,1}^{\ominus} / K_{p,2}^{\ominus} \text{ 存。}$$

14. 答: [D] $f=2$, $C=1$ 故 $R=2$, 根据相律有: $P=C+2-f=1+2-2=1$ 。

15. 答: [D] 系统的组分数为 2, $P=3$, 已指定压力, 根据相律, 条件自由度为零, 那么体系组成恒定, 由于一相是冰, 一相是 NaCO_3 水溶液。所以, 共存的含水盐只能 $\text{NaCO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 。

三、习题

5. 结霜后的早晨冷而枯燥, 在 -5°C , 当大气中的水蒸气分压降至 266.6 Pa 时, 霜会变为水蒸气吗? 假设要使霜不升华, 水蒸气的分压要有多大?

水的三相点: 273.16 K , 611 Pa , 水的 $\Delta_{\text{vap}}H_m [273.16\text{K}] = 45.05 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,

$$\Delta_{\text{fus}}H_m [273.16 \text{ K}] = 6.01 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}。 \text{ 设相变时摩尔焓变在此温度区间内是常数。}$$

解: 冰的摩尔升华焓等于摩尔熔化焓加摩尔汽化焓

$$\Delta_{\text{sub}}H_m = \Delta_{\text{vap}}H_m + \Delta_{\text{fus}}H_m = 45.05 + 6.01 = 51.06 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

根据 Clausius-Clapeyron 方程, 计算 268 K 时冰的饱和蒸气压

计算得再 $268 \text{ K} [-5^\circ\text{C}]$ 时冰的蒸气压为 401.6 Pa , 而水蒸气分压为 266.6 Pa , 所以这时霜要升华。当水蒸气分压等于或大于 401.8 Pa 时, 霜可以存在。

8. CO_2 的固态和液态的蒸气压, 分别由以下两个方程给出:

计算: [1] 二氧化碳三相点的温度和压力;

[2] 二氧化碳在三相点的熔化焓和熔化熵。

解: [1] 在三相点时, 固态和液态的蒸气压相等, $p_s = p_l$, 即

$$\text{解得三相点温度, } T = 215.3 \text{ K}$$

代入任一蒸气压与温度的方程式, 计算三相点时的压力

$$\lg\left(\frac{p_{\text{三相点}}}{\text{Pa}}\right) = 11.986 - \frac{1360\text{K}}{215.3\text{K}} = 5.6692 \quad p_{\text{三相点}} = 466.9 \text{ kPa}$$

[2] 根据 Clausius-Clapeyron 方程的一般积分式

式中 C 是积分常数。对照题中所给的方程, 从固体的蒸气压与温度的关系式, 可计算得到二氧化碳的摩尔升华焓, 从液体的蒸气压与温度的关系式, 可计算得到二氧化碳的摩尔蒸发焓:

摩尔熔化焓等于摩尔升华焓减去摩尔蒸发焓,

第七章 化学动力学

二、概念题

1. 答：〔D〕基元反响可以用质量作用定律写出速率方程，质量作用定律只适用于基元反响，另外，只有基元反响才能讲分子数。

2. 答：〔D〕根据其速率系数 $k=0.25 \text{ [mol}\cdot\text{L}^{-1}]^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ 的单位可知 $n=1-[-1]=2$ 。

3. 答：〔C〕根据 $\ln \frac{1}{1-y} = kt$ 可知 $y = \frac{5}{9}$ 所用时间是 $y = \frac{1}{3}$ 所用时间的 2 倍，故反响为一级反响。

4. 答：〔C〕这反响符合起始物浓度相等的二级反响的特点，半衰期与起始物浓度成反比。

5. 答：〔C〕根据 $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$ 和 $\ln \frac{a_0}{a_t} = kt$ ，那么有 $a_t = \frac{1}{16} a_0 = \frac{1}{16} \times 8 = 0.5 \text{ g}$ 。

6. 答：〔C〕零级反响的半衰期与起始物浓度成正比。

7. 答：〔A〕在等容条件下，在数值上也不完全相等，对凝聚相反响，两者差 RT ；对气相反响，差 $2RT$ ， n 是气相反响物的系数和。

$$E_a = \Delta_r^\ddagger U_m^\ominus + RT \quad \text{〔凝聚相反响〕} \quad E_a = \Delta_r^\ddagger U_m^\ominus + 2RT \quad \text{〔有气相参与的反响〕}$$

8. 答：〔D〕对于一般化学反响，当温度升高时反响速率一般增大。

9. 答：〔D〕根据 Arrhenius 经验公式 $\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$ ，那么有

$$E_a = T \times (T+1) R \ln \frac{1.01}{1} \approx RT^2$$

10. 答：〔B〕延长反响时间既不能改变反响速率系数，又不能改变反响的活化能，所以不能改变获得 B 和 D 的比例。

11. 答：〔C〕平行反响的表现活化能不等于组成平行反响的两个基元反响的活化能之和。

12. 答：〔B〕根据 Arrhenius 经验公式 $k = A \exp \frac{E_a}{RT}$ ，那么：

$$k = A \exp \frac{E_a}{RT} = 2A_2 \exp \frac{E_{a,2}}{RT} \left(\frac{A_1 \exp \frac{E_{a,1}}{RT}}{2A_4 \exp \frac{E_{a,4}}{RT}} \right)^{1/2} = 2A_2 \left(\frac{A_1}{2A_4} \right)^{1/2} \exp \frac{\left[E_{a,2} + \frac{1}{2}(E_{a,1} - E_{a,4}) \right]}{RT}$$
，故：

13. 答：〔D〕根据简单的硬球碰撞模型，只有互撞分子的相对平动能在联心线上的分量超过阈能 E_c 时，这时的碰撞才是有效的。

14. 答：〔D〕根据有效碰撞理论有 $q = e^{-E_c/RT}$ ， $q = e^{-83.68 \times 10^3 / 8.314 \times 300} = 2.69 \times 10^{-15}$ 。

15.

答：〔B〕有的分子碰撞的剧烈程度单从能量角度考虑已经可以引发反响，但是由于空间的位阻效应，能量不能传递到要破裂的化学键上，所以反映仍不能发生，使校正因子 P 小于 1。

16. 答：〔C〕凝聚相反响的活化焓比活化能小一个 RT 。

17. 答：〔C〕
$$\frac{k_B T}{h} = \frac{1.38 \times 10^{-23} \times 500}{6.626 \times 10^{-34}} \approx 10^{13} \text{ s}^{-1}。$$

18. 答：〔C〕 NO 参与了破坏臭氧的反响，但反响前后本身没有变化，起了催化剂的作用。

19. 答：〔C〕 催化剂只改变反响的速率，缩短到达平衡的时间，但是它不能改变平衡的组成。

20. 答：〔D〕 根据光化学反响的特征，〔D〕 不符合其特征。

三、习题

3. 物质 A 的分解反响是一级反响，当 A 起始浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时，分解 20% 的 A 需时 50 min，

试计算：

〔1〕 计算反响的速率系数 k

〔2〕 计算该反响的半衰期 $t_{\frac{1}{2}}$

〔3〕 计算起始浓度为 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时分解 20% 所需的时间。

解：〔1〕 因为是一级反响，那么有 $\ln \frac{1}{1-y} = kt$ 。

〔2〕 一级反响的半衰期与反响物的起始浓度无关

〔3〕 对于一级反响，各种转化率所需时间都与反响物的起始浓度无关，所以，只要转化率相同，所需时间也相同，故与〔1〕的答案相同，也是 50 min。

7. 298 K 时，乙酸乙酯与 NaOH 的皂化作用，反响的速率常数为 $6.36 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ，假设起始时酯和碱的浓度均为 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ，试求 10 min 后酯的水解分数。

解法 1：是一个反响物起始浓度相等的二级反响，它的速率方程和速率系数的表示式分别为：

把 $t = 10 \text{ min}$ ， $a = 0.02 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ， $k_2 = 6.36 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 代入上式，得：

$$x = 0.0112 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

10 min 后酯的水解分数为 $\frac{x}{a} = \frac{0.0112}{0.02} = 0.56$

解法 2：是一个反响物起始浓度相等的二级反响，它的速率方程和速率系数的表示式分别为：

把 $t = 10 \text{ min}$ ， $a = 0.02 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ， $k_2 = 6.36 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 代入上式，得：

$$y = 56\%$$

18. 某一级反响，40°C 时完成 20% 需 15min，其活化能为 $100 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，假设要使反响在 15 min

内能完成 50%，问反应温度控制在多少？

解：对于一级反应，反应完成 20% 所需的时间，就可以从它的积分式求出速率系数

对于一级反应，半衰期〔完成 50%所需的时间〕，就可以计算该温度下的速率系数

在 Arrhenius 的定积分公式中， T_2 成了唯一的未知数

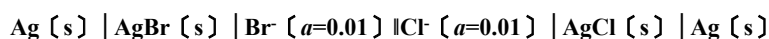
所以，反应温度应控制在 323 K。

第八章 电化学

1. 答: [A] 第二类导体是离子导体, 温度升高, 离子水合程度下降, 溶液粘度下降, 电阻变小。
2. 答: [D] 用 Faraday 定律计算可得。
3. 答: [D] 电导率随溶液的浓度增加而增加, 但是摩尔电导率随溶液的浓度增加而减小。
4. 答: [B] $\Lambda_m = k/c$ $k = K_{Cell}/R$ 同一电导池的电导池常数相同, 代入得 $\Lambda_{m(1)}/\Lambda_{m(2)} = 5:1$ 。
5. 答: [B] 相同浓度的电解质溶液, 氢离子摩尔电导率最大, 其次是氢氧根离子, 因为它们是通过氢键导电。钾离子的水合程度小, 摩尔电导率比钠离子大。
6. 答: [C] CaCl_2 的摩尔电导率等于其离子的摩尔电导率的代数和。
7. 答: [A] 按 Debye-Huckel 极限定律, 离子强度越大, 平均活度系数越小。这里 KCl 的离子强度最小, 所以平均活度系数最大。
8. 答: [C] 两个电极反响中的 Cl^- 离子刚好消去, 所以与电池的电动势无关。
9. 答: [C] 用对消法测定电池的电动势时, 电路中几乎无电流通过, 所得电位降可以近似作为可逆电池的电动势。
10. 答: [B] 电池电动势为负值, 说明该电池是非自发电池, 不能正向进行, 而能逆向进行。
11. 答: [D] 电池反响达平衡, Gibbs 自由能的变化值为零, 所以电动势 E 也必等于零。
12. 答: [C] $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ 可逆放出的热量为 $T\Delta S$, 等于 -100 J , 电池能放电, ΔG 必定小于零, 所以 ΔH 必须小于 -100 J 。
13. 答: [B] 因为 $Q_R = T\Delta S$ 与 [B] 式相同。
14. 答: [C] 氢-氧燃料电池只要两种气体的压力相同, 电动势就相等, 与溶液的 pH 值无关。因为电动势的计算公式中没有离子浓度项。
15. 答: [C] 两个电池的电池反响相同, Gibbs 自由能的变化值相同, 但是电子得失不同, [1] 中有两个电子得失, 而 [2] 中只有一个, 所以电子得失多的电动势反而小。
16. 答: [B] 两个电池的电池反响相同, Gibbs 自由能的变化值相同, 但是电子得失不同, [2] 中有两个电子得失, 而 [1] 中只有一个, 所以电子得失多的电动势反而小。
17. 答: [A] 因为氧气在石墨阳极上的超电势很大, 计算电极电势的结果, $\text{Cl}_2(\text{g})$ 的电极电势小, 所以先在阳极析出。
18. 答: [D] 实际析出电极电势最小者, 首先在阳极上氧化放电而析出。

三、习题

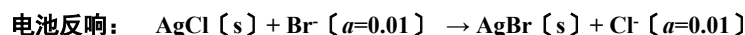
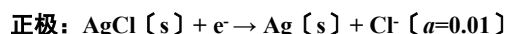
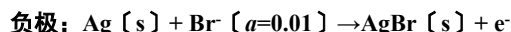
14. 在 298 K 时有下述电池:



试计算电池的电动势 E ，并判断该电池反响能否自发进行？

$$E^{\ominus}(\text{AgCl}, \text{Cl}^-) = 0.2223 \text{ V}, \quad E^{\ominus}(\text{AgBr}, \text{Br}^-) = 0.0713 \text{ V}$$

解：首先写出电极反响和电池反响



根据电池反响，利用 Nernst 方程计算电池的电动势

$$= 0.2223 \text{ V} - 0.0713 \text{ V} = 0.1510 \text{ V}$$

电池的电动势大于零，那么电池反响的 $\Delta_r G_m$ 小于零，反响能自发进行。

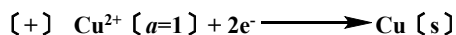
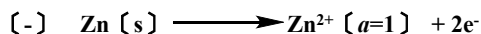
15. 反响 $\text{Zn [s] + CuSO}_4 [a=1] \longrightarrow \text{Cu [s] + ZnSO}_4 [a=1]$ 在电池中进行，

$$288 \text{ K 时，测得 } E = 1.0934 \text{ V，电池的温度系数 } \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = -4.29 \times 10^{-4} \text{ V} \cdot \text{K}^{-1} \text{。}$$

〔1〕写出电池表示式和电极反响

〔2〕求电池反响的 $\Delta_r G_m^{\ominus}$ 、 $\Delta_r S_m^{\ominus}$ 、 $\Delta_r H_m^{\ominus}$ 和 Q_R 。

解：〔1〕反响式中， Zn [s] 被氧化为 ZnSO_4 ，应作为阳极放在电池左边， CuSO_4 复原为 Cu [s] ，应作为阴极放在电池右边，所以电池表示式为：



〔2〕电池的电动势和温度系数值，代入相应的计算式，就可以得到所求的热力学函数的变化值。

$$\Delta_r S_m^{\ominus} = zF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = 2 \times 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} \times (-4.29 \times 10^{-4} \text{ V} \cdot \text{K}^{-1}) = -82.8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H_m^{\ominus} = \Delta_r G_m^{\ominus} + T \Delta_r S_m^{\ominus} = -211.03 + 288 \times (-82.8) \times 10^{-3} = -234.87 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$Q_R = T \Delta_r S_m^{\ominus} = 288 \times (-82.8) \times 10^{-3} = -23.846 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

23. 在 298 K 时， $\text{Cu}^{2+} + \text{I}^- + \text{e}^- \rightarrow \text{CuI}$ 的标准电极电势为 0.86 V，

$\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^+$ 的标准电极电势为 0.153 V，求 CuI 的活度积。

解：第一个电极是难溶盐电极，第二个电极是氧化复原电极，将它们组成电池，电极电势高的作正极，发生复原反响，电极电势低的作负极，发生氧化反响，

所组成的电池为： $\text{Pt} | \text{Cu}^{2+}, \text{Cu}^+ | \text{Cu}^{2+}, \text{I}^- | \text{CuI(s)} | \text{Pt}$

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。

如要下载或阅读全文，请访问：

<https://d.book118.com/958137010107006101>