

$$dG^{(s)} = -S^{(s)}dT + V^{(s)}dp + \alpha dA_s + \sum_{i=1}^K \mu_i^{(s)} dn_i^{(s)}$$

1996年物化试题

一、(14分)

(1). 表面相的吉氏函数 $G^{(s)} = -S^{(s)}dT + V^{(s)}dp + \alpha dA_s + \sum_{i=1}^K \mu_i^{(s)} dn_i^{(s)}$

(2). 根据表面相的热力学基本方程, 写出一个表面张力的热力学表示式

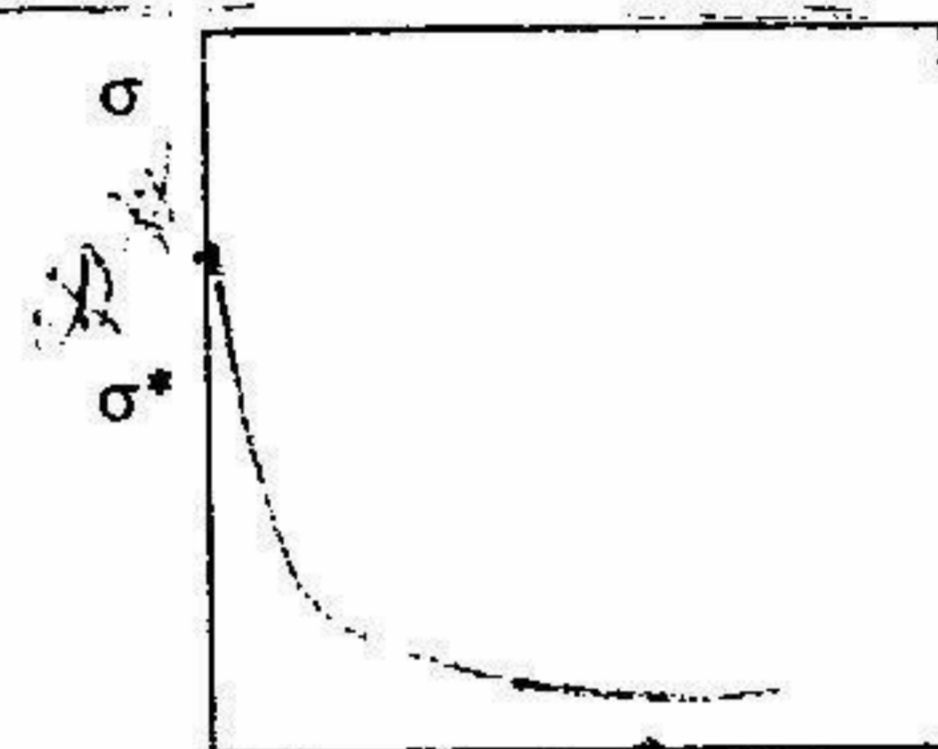
$$\sigma = \left(\frac{\partial G}{\partial A_s} \right)_{T, V, n_i} = \left(\frac{\partial G^{(s)}}{\partial A_s} \right)_{T, P, n_i}$$

(3). 在实验室进行蒸馏操作时, 常向液体中加入一些沸石或设法导入小气泡, 其目的在于 提供汽化的核心, 使过热液体较小时就能沸腾, 防止暴沸

(4). 玻璃毛细管内水的饱和蒸气压比同温度下平面液体水的饱和蒸气压 小. (选项: 大, 小), 其根本原因在 凹液面弯曲

(5). 在一定温度下, 向表面张力为 σ^* 的纯水(1)中溶入肥皂(2)

(a) 试在右图中表示出其表面张力 σ 随溶液浓度 c_2 的变化情况.



(b) 以方程的形式表示在稀溶液范围内表面张力与溶液浓度间的关系 $\sigma^* - \sigma = bc_2$

(6). 若将 HCl 分子视为线型刚体转子, 对 300 K 时, 分子按转动能级分布 $N_J / N_0 = (2J+1)e^{-\epsilon_J/kT}$ 的计算结果表明, 随着转动量子数 J 的增大, N_J / N_0 的值 出现极大. (选项: 单调上升, 单调下降, 出现极大)

(7). 写出三种不同形式的玻尔兹曼能量分布公式:

$$\begin{aligned} \text{① } \frac{N_j}{N} &= \frac{g_j e^{-\epsilon_j/kT}}{q} \\ \text{② } \frac{N_j}{N} &= \frac{g_j e^{-\epsilon_j/kT}}{\sum_i g_i e^{-\epsilon_i/kT}} \\ \text{③ } \frac{N_j}{N} &= \frac{g_j e^{-\epsilon_j/kT} N}{\sum_i g_i e^{-\epsilon_i/kT}} \end{aligned}$$

(8). 已知双原子分子 CO 和 N_2 的质量和转动惯量近似相同, 并且它们的振动对熵的贡献均很小, 试估计 25°C 时 $S_{m, N_2(298)}^\ominus$ < $S_{m, CO(298)}^\ominus$. (选项: >, =, <).

这是因为 在同等质量时, 分子的转动惯量愈大, 对称数愈小, 则标准熵愈大

(9). 在过渡状态理论中, 能垒的定义式是 $E^\ddagger = N_A \Delta \epsilon_0$, 其中 N_A 是阿伏加德罗常数, $\Delta \epsilon_0$ 活化能物与反应物的能量差之差

活化能物与反应物的能量差之差, 即活化能

(12分)

已知四氯化碳的正常沸点为77°C，蒸发热为198 J·g⁻¹，摩尔质量为154 g·mol⁻¹。试分别计算下列过程的 Q、W、ΔU、ΔH、ΔS、ΔA、ΔG。设四氯化碳液体的体积可略去不计，蒸气可视为理想气体。

(1) 1mol 液体四氯化碳在77°C下恒压蒸发为101325Pa的蒸气。

(2) 1mol、77°C、101325Pa的四氯化碳蒸气恒温可逆膨胀至20265Pa。

(3) 1mol、77°C、101325Pa的四氯化碳蒸气，反抗20265Pa的恒定外压，恒温膨胀至内外压力相等。

(4) 1mol 液体四氯化碳在77°C下反抗20265Pa的恒定外压，恒温蒸发至内外压力相等。

(8分)

求反应 $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_4(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$ 在1000K时的标准摩尔反应焓 $\Delta_r H_m^\ominus$ 。

已知数据如下：

物 质	$\Delta_f H_m^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\bar{C}_{p,m} / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\text{CH}_3\text{COOH}(\text{g})$		52.3
$\text{CH}_3\text{COOH}(\text{l})$	-484.09	
$\text{CH}_4(\text{g})$	-74.81	37.7
$\text{CO}_2(\text{g})$	-393.51	31.4

25°C时， CH_3COOH 的蒸发热为49.25kJ·mol⁻¹。

四、(8分)

将450°C、摩尔比为1:3的N₂和H₂混合气体，从20MPa恒温压缩至100MPa，试计算该过程的ΔS_m。已知该混合气体在此压力和温度范围的状态方程为

$$pV_m (\text{Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}) = 2.20 \times 10^3 + 19.3 \times 10^{-6} p / \text{Pa} + 846.06 / \text{K}$$

五、(14分)

29.2°C时，CS₂(A)和CH₃COCH₃(B)的饱和蒸气压分别为56.66 kPa和34.93 kPa。有一含A和B的二元实际溶液，在29.2°C达到气液平衡，并测得其气相总压为69.79kPa。若对两个组分均选用系统温度下的纯物质液体作为活度的标准状态(即惯

例 1), 则液相中 A 和 B 的活度系数分别为 1.607 和 1.480。设气相服从理想气体状态方程。

(1) 试求气、液相的平衡组成。

(2) 该实际溶液是正偏差还是负偏差?

$\gamma > 1$ 正

(3) 试在 29.2°C 的恒温相图上, 画出 p_A 和 p_B 随组成变化的示意曲线。

$p_A > p_A^*$
 $p_B > p_B^*$



六、(10分)

硝酸银的分解反应为 $2\text{AgNO}_3(\text{s}) \rightarrow 2\text{Ag}(\text{s}) + 2\text{NO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$, 设该反应的

$\Delta C_p = 0$ 。

(1) 若开始时仅有 $\text{AgNO}_3(\text{s})$, 试求其分解温度。

(2) 若开始时, 系统中已有 $0.5 p^*$ 的氧气存在, 试求平衡总压为 p^* (101325 Pa) 时

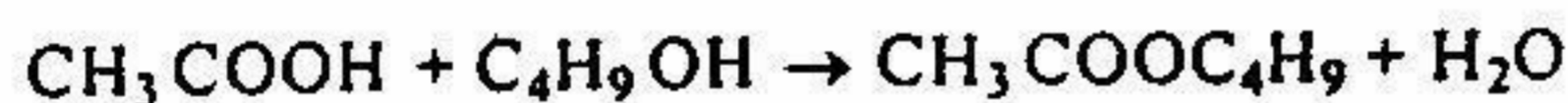
的温度。

已知数据如下:

物 质	$\text{AgNO}_3(\text{s})$	$\text{NO}_2(\text{g})$	$\text{Ag}(\text{s})$	$\text{O}_2(\text{g})$
$S_{\text{m},298}^\ominus / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	140.9	240.4	42.7	205.0
$\Delta_f H_{\text{m},298}^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-123.1	33.8	0	0

七、(14分)

在 100°C 和稀硫酸催化剂的存在下, 将浓度均为 $1.8 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的醋酸与丁醇溶液以等体积混合, 二者发生如下反应:



(A) (B) (S) (P)

已知在此反应条件下, 反应的速度常数为 $17.4 \times 10^{-3} (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$, 醋酸丁酯的摩尔质量为 $116.160 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(1) 试写出该反应的动力学方程式。

(2) 求反应的初速度。

(3) 醋酸转化率为 50% 时所需的反应时间。

(4) 若反应器中投入 100dm^3 的料液, 并设反应过程中料液体积不变, 试求当醋酸转化率为 50% 时, 醋酸丁酯的产量是多少? (以 kg 表示)

八、(20分)

试为反应 $\text{Zn (s)} + \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \text{ (s)} \rightarrow 2\text{Hg (l)} + \text{ZnCl}_2 \text{ (m = 0.0050 mol}\cdot\text{kg}^{-1}, \gamma_{\pm} = 0.700)$ 设计一个可逆电池。

(1) 写出可逆电池的表示式。

(2) 写出电极反应。

(3) 已知25°C时，该电池的标准电动势

$$E^\ominus = 1.0306\text{V}, \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = -4.29 \times 10^{-4} \text{V}\cdot\text{K}^{-1}.$$

试求1mol Zn(s) 发生反应时，该电池吸收或放出的热量。

(4) 若上述反应不设计成电池，1mol Zn(s) 发生反应时，该电池吸收或放出的热量等于多少？

(5) 试计算上述反应的产物与反应物的恒压热容差 ΔC_p 。

九、(20分)

电池 $-\text{Ag, AgCl (s)} | \text{HCl (溶液)} | \text{Cl}_2 (101325\text{Pa}), \text{Pt (+)}$
在25°C时的电动势为1.1362V，电动势的温度系数为 $-5.95 \times 10^{-4} \text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ 。

(1) 写出电极反应及电池反应。

(2) 求25°C时电池反应的 $\Delta_r G_m$ 、 $\Delta_r S_m$ 及 $\Delta_r H_m$ 。

(3) 试计算该电池可逆放电时吸收或放出的热量。

$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta_r S_m}{zF}$ $\therefore \Delta_r S_m$ 不随T变化

$\therefore \frac{\partial \Delta_r S_m}{\partial T} = \frac{\Delta_r C_p}{zF} = 0 \therefore \Delta_r C_p = 0$