物化 A 答案

一，1,0，0　2,1.68J/K　3,a+100b　4,-787.02kJ/mol　5,$u_3>u_1>u_2$　6,正，正　7,-5704.8J　8,2,A.H_2O　9,B　10,0.25　11,产物　12, $\frac{e^{-E_i/kT}}{\sum e^{-E_i/kT}}$　13,>　14，升高　15，正　16，<　17，$P_{凸}>P_{平}P>_{凹}$　18,正，负　19，1/ak　20,0

二，解：$\Delta U=-W$　即　$C_v(T_2-T_1)=4988.4$

$0.5\times5/2\times R\times(T_2-300)=4988.4$　　$T_2=730(K)$

$\Delta U=4988.4(J)$

$\Delta H=C_p(T_2-T_1)=0.5\times7/2\times8.314\times(780-300)=6983.8(J)$

$\Delta S = nR\ln P_1/P_2 + nC_p\ln T_2/T_1 = 0.5\times8.314\times\ln202630/1013250 +$

$0.5\times3.5\times8.314\ln780/300=7.2\ (J/K)$

$S_1=nSm=0.5\times205=102.5\ (J/K)$

$S_2=\Delta S+S_1=109.7\ (J/K)$

$\Delta G=\Delta H-\Delta(TS)=\Delta H-(T_2S_2-T_1S_1)$

$=6983.8-(780\times109.7-300\times102.5)=-47.8(kJ)$

$\Delta F=\Delta U-\Delta(TS)=\Delta U-(T_2S_2-T_1S_1)$

$=4988.4-(780\times109.7-300\times102.5)=-49.9(kJ)$

三，1.A+L　2.A_2B+L　3. A+A_2B　4.AB+L　5. A_2B+AB

6. α (固熔体)+L　7. α +AB　8. α (固熔体)　9.L

四，解：负极：$Ag(s)+I^- -e\rightarrow AgI(s)$

正极：$Ag^+ + e\rightarrow Ag(s)$

电池反应：$Ag^+ + I^- = AgI(s)$

1.$E=E^{\ominus}-RT/F\ln 1/a(Ag^+)a(I^-)=E^{\ominus}-RT/F\ln 1/r(Ag^+)m(Ag^+)r(I^-)\,m(I^-)$

设单独离子的活度系数可用 $r_{\pm}$ 代替，则

$E^{\ominus}=(0.72-8.314\times298/96500\ln 0.95\times0.001\times0.65\times1)=0.910V$

$K^{\ominus}=e^{FE^{\ominus}/RT}=e^{96500\times0.91/8.314\times298}=2.47\times10^{15}$

$Ksp=1/K^{\ominus}=4.05\times10^{-16}$

在 $1mol.kg^{-1}$ KI 溶液中($r_{\pm}=0.65$)，设溶解度为 m

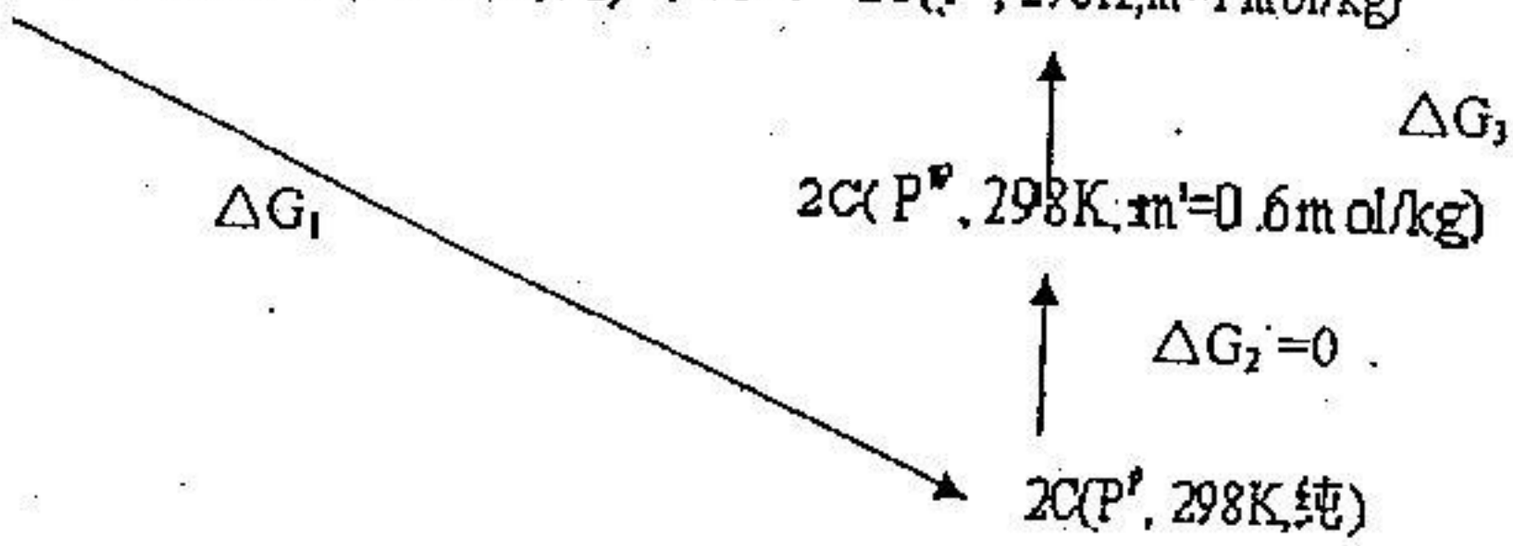
$m(Ag^+)=m$; $m(I^-)=(1mol.kg^{-1}+m)=1mol.kg^{-1}$

$Ksp=[r(Ag^+)m(Ag^+)/m^{\ominus}][r(I^-)\,m(I^-)/m^{\ominus}]=r_{\pm}^2m/m^{\ominus}=4.05\times10^{-16}$

$m=4.05\times10^{-16}/0.65^2=9.6\times10^{-16}mol/kg$

五，解：其热力学平衡常数通过下列反应求得

A($P^{\ominus}$,298K,纯)+B($P^{\ominus}$,298K,纯) ,ΔG=? 2C($P^{\ominus}$, 298K,m=1mol/kg)



$\Delta G=\Delta G_1+\Delta G_3=2\Delta_fG_m(E)-\Delta_fG_m(A)-\Delta_fG_m(B)+RT\ln 1/(m')2$

$=-2\times25750+23600+18500+2\times8.314\times298\times\ln1/0.6=-6868.8(J)$

$K^{\ominus}=e^{-\Delta G/RT}=e^{6868.8/8.314\times298}=16$

平衡时 C 的浓度为 m_C

	A	+	B	=	2C
t=0	1		1		0
平衡时（mol）	1-5m_C		1-5m_C		10m_C2C(

$n_{总}=98+1-5m_C+1-5m_C+10m_C=100(mol)$

平衡时　　$1-5m_C/100$　　$1-5m_C/100$　　m_C

$$K'=\frac{(\frac{M_C}{m'})^2}{x_{A'}x_B}=\frac{M_C^2}{(\frac{1-5M_C}{100})^4}=16$$

$$M_C=0.033(mol/kg)$$

六.解，(1)假使正，逆向反应均为基元反应则 $r_+=k_1[NO]^2[O_2]$，$r_-=k_{-1}[NO_2]^2$

平衡时 $r_+=r_-$

$Kc(600K)=k_1(600K)/k_{-1}(600K)=6.63\times10^5/8.39mol^{-1}.dm^3=7.9*10^4\ mol^{-1}.dm^3$

$Kc(645K)=6.25\times10^5/40.7mol^{-1}.dm^3=1.60*10^4\ mol^{-1}.dm^3$

（2）根据热力学结论，平衡常数与温度的关系为

$dlnKc/dT=\Delta rUm/RT^2$　　$lnKc(T_2)/T_1=\Delta rUm/R\{1/T_1-1/T_2\}$

代入数据：　　$\Delta rUm=-114\ kJ.mol^{-1}$

$\Delta rHm=\Delta rUm+(\Delta n)RT=\Delta rUm\div RT=-119\ kJ.mol^{-1}$

$lnk(T_2)/k(T_1)=Ea/R\{1/T_1-1/T_2\}$

$lnk(T_2)/k(T_1)=E_+/R\{1/T_1-1/T_2\}$　　$E_+=-1.2\ kJ.mol^{-1}$　　$E_-=113\ kJ.mol^{-1}$

对基元反应，$Ea=E^*-E$　，则其活化能须大于零，而本题 $E_+<0$，

说明正向反应不是基元反应，该反应不是基元反应，假设不成立。

七、解：

	A(g)	+ 2B	= 1/2C(g)	+D(G)
t=0	P_A^0	P_B^0	0	0

t=t　　P_A　　P_B　　1/2P　　P

1. 当 P_A^0=26.664kPa,P_B^0=106.66kPa 时，

$-dPA/dt=kP_A^aP_B^b$　　$-dlnPA/dt=kP_A^{a-1}P_B^b$

若要 dlnPA/dt 与 P_A 无关，则 a=1

当 P_A^0=53.328kPa,P_B^0=106.66kPa 时，$P_B^0=2P_A^0$，　$P_B=2P_A$

$-dPA/dt=kP_A^aP_B^b=k2^bP_A^{1+b}$　　$-dPA/dt/P_A^a=k2^bP_A^{b-1}$

若要$-dPA/dt/P_A^a$ 为常数，b-1=0，　b=1

500K, 2k= 1.974×10^{-3},　　$k_1=9.87\times10^{-4}$(kPa. min)

$k_2=1.974\times10^{-3}$(kPa. min)

2. $$\ln\frac{k_2}{k1}=\frac{Ea}{R}(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2})$$

$$\ln\frac{1.974\times10^{-3}}{9.87\times10^{-4}}=\frac{Ea}{8.314J/K.mol}(\frac{1}{500_1}-\frac{1}{510})$$

Ea=147kJ/mol

八，解：将气体看成理想气体，体系的体积

$V=RT/P=8.317\times298/101325=0.0244m^3$

CO 分子量 $m=M/L=28/6.023\times10^{23}g=4.65\times10^{-26}kg$

$$q=(\frac{2\pi mkT}{h^2})^{3/2}.V$$

$$=[\frac{2\times3.14\times4.65\times10^{-26}\times1.38\times10^{-23}\times298}{(6.626\times10^{-34})^2}]^{3/2}\times0.0244$$

$$=3.5\times10^{30}$$

$$U=\frac{3}{2}RT=1.5\times8.314\times298=3716J/mol$$

$$S=Lk\ln\frac{q}{L}+\frac{5}{2}Lk=8.314\times\ln(\frac{3.5\times10^{30}}{6.023\times10^{23}})+2.5\times8.314=151.2J/K.mol$$