

苏州大学 2022 年硕士研究生入学考试

853 物理化学试题

一、选择题

1、273K、 p^\ominus 下，双原子理想气体的体积为 $V_1 = 45.91\text{dm}^3$ ，经绝热自由膨胀到 $2V_1$ ，则 ΔS 为（ ）

- A. 5.76 B. 11.53 C. 23.06 D. 0

2、下列过程中，哪个过程不能用 $dG = -SdT + Vdp$? ()

- A. NO_2 气体缓慢膨胀并始终保持 $\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{NO} + \frac{1}{2}\text{O}_2$ 的化学平衡
B. 可逆电池发生化学反应 $A = B + C$
C. SO_3 在不解离为 O_2 和 SO_2 的条件下膨胀
D. 水在标准压力下 0°C 结冰

3、下述体系中的组分，选择假想标准态的是 ()

- A. 理想液态混合物中的组分
B. 理想稀溶液中的溶质
C. 理想稀溶液中的溶剂
D. 非理想液态混合物中的组分

4、物质的量为 n 的理想气体， $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s$ 应等于 ()

- A. $\frac{V}{R}$ B. $\frac{V}{nR}$ C. $\frac{V}{C_V}$ D. $\frac{V}{C_p}$

5、298K时，纯水的蒸气压为 3.168kPa ，某溶液中水的摩尔分数 $x_1 = 0.88$ ，与溶液呈平衡的气相中，水的分压为 3066Pa 。若以298K、 p^\ominus 为纯水的标准态，则该溶液中水对拉乌尔定律是 ()

- A. 无偏差 B. 不确定 C. 正偏差 D. 负偏差

6、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40.5%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 ，则 ()

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

7、 Na_2CO_3 可形成三种水合盐，分别为 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ，常压下将 $\text{Na}_2\text{CO}_3(s)$ 加入其水溶液中，待达到三相平衡时，一相是 Na_2CO_3 水溶液，一相是

冰, 另一相为 ()

- A. $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O(s)$ B. $Na_2CO_3 \cdot 7H_2O(s)$
C. $Na_2CO_3 \cdot H_2O(s)$ D. $Na_2CO_3(s)$

8、298K时, 反应 $CaCO_3(s) = CaO(s) + CO_2(g)$ 的 $\Delta_r G_m^\ominus = 130.177 kJ \cdot mol^{-1}$, 为方便 $CaCO_3(s)$ 顺利分解, 可采取的最合适措施是 ()

- A. 增加 $CaCO_3(s)$
B. 增加 $CO_2(g)$ 的压力, 减小 $CaO(s)$ 的量
C. 升高温度, 降低 $CO_2(g)$ 的压力
D. 降低温度和 $CO_2(g)$ 的压力

9、对于符合玻尔兹曼分布定律的体系, 其分布规律为 ()

- A. 能量最低的单个量子状态上粒子数最多
B. 第一激发能级上的粒子数最多
C. 视体系的具体条件而定
D. 都不对

10、在界面移动法测定离子迁移数的实验中, 其结果是否正确, 最关键的是决定于 ()

- A. 正负离子价数是否相同
B. 外加电压大小
C. 界面移动清晰度
D. 正、负离子运动速度是否相同

11、已知 $Tl^+ + e^- = Tl(s)$, $\varphi^\ominus(Tl^+ | Tl) = -0.34V$; $Tl^{3+} + 3e^- = Tl(s)$,

$\varphi^\ominus(Tl^{3+} | Tl) = 0.72V$, 则 $Tl^{3+} + 2e^- = Tl^+$ 的 $\varphi^\ominus(Tl^{3+} | Tl^+)$ 为 ()

- A. 1.25V B. 1.06V C. 0.53V D. 0.38V

12、液相分子重排反应的活化能 E_a 和活化焓 $\Delta^\ddagger H_m$ 之间的关系为 ()

- A. $E_a = \Delta^\ddagger H_m$ B. $E_a = \Delta^\ddagger H_m - RT$
C. $E_a = \Delta^\ddagger H_m + RT$ D. $E_a = \Delta^\ddagger H_m / RT$

13、溶胶的动力性质是由于粒子的不规则运动而产生的, 在下列各种现象中, 不属于溶胶的动力性质的是 ()

- A. 渗透 B. 扩散 C. 沉降 D. 电泳

14、已知某液体溶于水后, 溶液的表面张力 γ 与活度 a 的关系为 $\gamma = \gamma_0 - A \ln(1 + ba)$, 其中

γ_0 为纯水的表面张力, A 、 b 为常数, 则溶液中溶质的表面过剩 Γ 与活度 a 的关系为

()

A. $\Gamma = -\frac{Aa}{RT(1+ba)}$

B. $\Gamma = -\frac{Aba}{RT(1+ba)}$

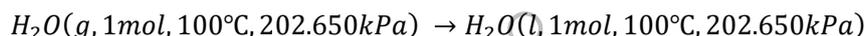
C. $\Gamma = \frac{Aba}{RT(1+ba)}$

D. $\Gamma = -\frac{ba}{RT(1+ba)}$

15、一个U型玻璃器的两臂直径不同, 分别为 $1 \times 10^{-3}m$ 、 $3 \times 10^{-3}m$, 水的表面张力为 $0.072N \cdot m^{-1}$, 如果装上水来测量压力, 将引起的误差为 ()

- A. 72Pa B. 96Pa C. 192Pa D. 288Pa

二、373K、 $2p^\ominus$ 的水蒸气可以维持一段时间, 但是这种亚稳平衡态可自发凝聚, 其过程为



已知水在 $100^\circ C$ 、 $101.325kPa$ 下的摩尔汽化焓为 $40.60kJ \cdot mol^{-1}$, 假设水蒸气是理想气体, 液态水是不可压缩的。计算该过程的 ΔH 、 ΔS 、 ΔG 。

三、将摩尔质量为 $110.1g \cdot mol^{-1}$ 的不挥发物质 B_1 2.220g溶于0.1kg水中, 沸点升高0.105K, 若再加入摩尔质量未知的另一种不挥发物质 B_2 2.160g, 沸点又升高0.107K, 计算:

- (1) 水的沸点升高常数 k_b 。
- (2) 未知物 B_2 的摩尔质量。
- (3) 水的摩尔蒸发焓 $\Delta_{vap}H_m$ 。
- (4) 求该溶液(理想状态, 含 B_1 、 B_2)在298K时的蒸气压。

四、将固体 $NaHCO_3$ 放入真空中发生反应 $2NaHCO_3(s) \rightarrow Na_2CO_3(s) + CO_2(g) + H_2O(g)$ 。

- 求: (1) $25^\circ C$ 分解达到平衡时, 体系的组分数及自由度数。
- (2) $25^\circ C$ 该平衡体系的总压为多少?
 - (3) 求该反应在 $37^\circ C$ 时的标准平衡常数。
 - (4) 估算在 $101.325kPa$ 下, 该体系的分解温度为多少?

已知25°C、标准压力下的数据如下：

	$\Delta_f H_m^\ominus / (kJ \cdot mol^{-1})$	$S_m^\ominus / (J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1})$	$C_{p,m} / (J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1})$
$NaHCO_3(s)$	-947.7	102.1	87.6
$Na_2CO_3(s)$	-1130.9	136.6	109.6
$CO_2(g)$	-393.5	213.6	37.1
$H_2O(g)$	-241.8	188.7	33.6

五、 N_2 分子的转动特征温度 $\theta_r = 2.86K$ ，在298K时，计算：

- (1) 转动配分函数值。
- (2) 摩尔转动熵 S_m 。
- (3) 1mol理想气体 N_2 中占据 $J = 3$ 能级上的最概然分布分子数。

已知 $k_B = 1.3806 \times 10^{-23} J \cdot K^{-1}$ 、 $h = 6.6262 \times 10^{-34} J \cdot s$ 。

六、298K，电池 $Zn(s) | ZnCl_2(0.0050 mol \cdot kg^{-1}) | Hg_2Cl_2(s) | Hg(l)$ ，电动势为

1.2272V、 $\varphi^\ominus(Zn^{2+} | Zn) = -0.7628V$ 、 $\varphi^\ominus(Cl^- | Hg_2Cl_2 | Hg) = 0.27V$ 。

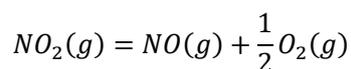
- (1) 写出该电池的电极反应和电池反应（2个电子得失）。
- (2) 计算反应的 $\Delta_r G_m$ 、 $\Delta_r G_m^\ominus$ 和 K^\ominus 。
- (3) 利用电动势法求出 $ZnCl_2$ 的平均活度 a_\pm 和平均活度因子 γ_\pm 。
- (4) 用德拜-休克尔极限公式计算 $ZnCl_2$ 的平均活度因子 γ_\pm 。已知298K时，常数 $A = 0.509(mol \cdot kg^{-1})^{-\frac{1}{2}}$ 。

七、在298K时，有一含有 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 浓度均为 $0.1 mol \cdot kg^{-1}$ 的中性液体，用电解沉积的方法分离。

- (1) 哪种离子首先在阴极析出？（用光亮的Pt作阴极， H_2 在Pt上的超电势为0.6V）
- (2) 第二种金属开始析出时，前一种金属剩下的浓度为多少？

已知 $\varphi^\ominus(Zn^{2+} | Zn) = -0.763V$ 、 $\varphi^\ominus(Cd^{2+} | Cd) = -0.403V$ ，活度系数均为1。

八、673K时，将压力为26.66kPa的 $NO_2(g)$ 通入反应器，发生反应：



已知速率常数与 T 的关系为 $\ln \frac{k}{dm^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}} = \frac{-12.89 \times 10^3}{T/K} + 20.27$ ，计算反应进行 45.7s 时，反应器的压力以及反应的活化能。

九、在一定温度下， N_2 在某催化剂上的吸附服从 Langmuir 方程。已知催化剂的比表面积为 $21.77m^2 \cdot g^{-1}$ ， N_2 分子的截面积为 $16 \times 10^{-20}m^2$ ，当平衡压力为101.325kPa时，每克催化剂吸附 N_2 的量为 $2cm^3$ （已换算为标准状态）。问要使 N_2 的吸附量增加一倍，则平衡压力为多少？

十、物质A的熔点为651°C，B为1452°C，二者可以生成 AB_2 和 A_2B 。 AB_2 中B为82.84%（质量分数，下同），熔点为1145°C； A_2B 中B为54.68%，在770°C时分解为固相 AB_2 和含B为50.05%的液相，两个低共熔点温度分别为510°C和1080°C，低共熔混合物的组成分别为含B 23.08%和89.06%。请绘制A - B二元体系的相图，并分析各区域的相态。

十一、已知 μ_{J-T} 和 C_p 均为温度函数与压力无关，证明： $\mu_{J-T} \times C_p$ 为常数，且 $H = f(T) - \mu_{J-T} \times C_p \times p$ （式中 $f(T)$ 为温度的函数）。

苏州大学 2022 年硕士研究生入学考试试题

物理化学 (答案)

一、选择题

1、B

解析：绝热自由膨胀、等温过程，即等温自由膨胀（不是绝热可逆 $\Delta S=0$ ）

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nR \ln 2$$

$$n = \frac{pV_1}{RT} = \frac{100 \times 45.91}{8.314 \times 273} \text{ mol} = 2 \text{ mol}$$

$$\therefore \Delta S = 2 \times 8.314 \times \ln 2 = 11.53 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

2、B

解析：热力学基本方程 $dG = -SdT + Vdp$ 适用条件为，如果是 pVT 变化过程，则不需要可逆；如果是化学变化、相变化，则必须要非体积功等于 0 而且可逆。

B、 $W_f \neq 0$ ，有电功（非体积功），因此不能用热力学基本方程。

3、B

解析：稀溶液溶质的标准态为 $b=1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 且符合亨利定律的状态，但是只有 b 趋近于 0 才满足亨利定律的条件，两者矛盾，因此只能是假想态。

4、D

解析：由麦克斯韦关系式得

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p \quad ①$$

$$\text{理想气体 } V = \frac{nRT}{p} \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{nR}{p} = \frac{V}{T} \quad ②$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{C_p}{T} \Rightarrow ② \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p = \frac{T}{C_p} \quad ③$$

$$\text{将②③代入①得 } \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \frac{V}{C_p}$$

5、C

解析： $p_{H_2O} = p_{H_2O}^* \cdot x_{H_2O} \cdot \gamma_{H_2O}$

$\gamma > 1$: 正偏差 $\gamma < 1$: 负偏差 $\gamma = 1$: 无偏差

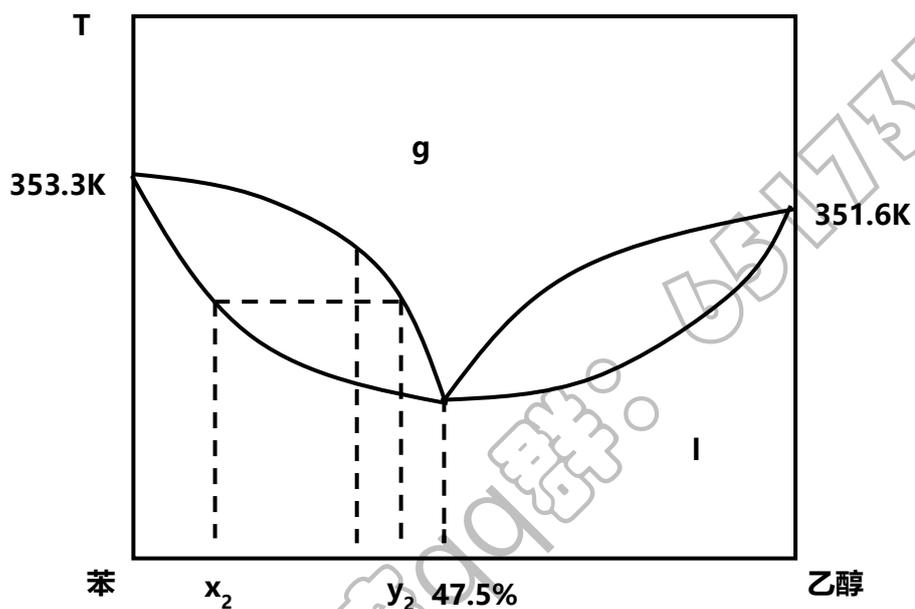
$$3066 > 3168 \times 0.88$$

$$p_{H_2O} > p_{H_2O}^* \cdot x_{H_2O}$$

正偏差 ($\gamma > 1$)

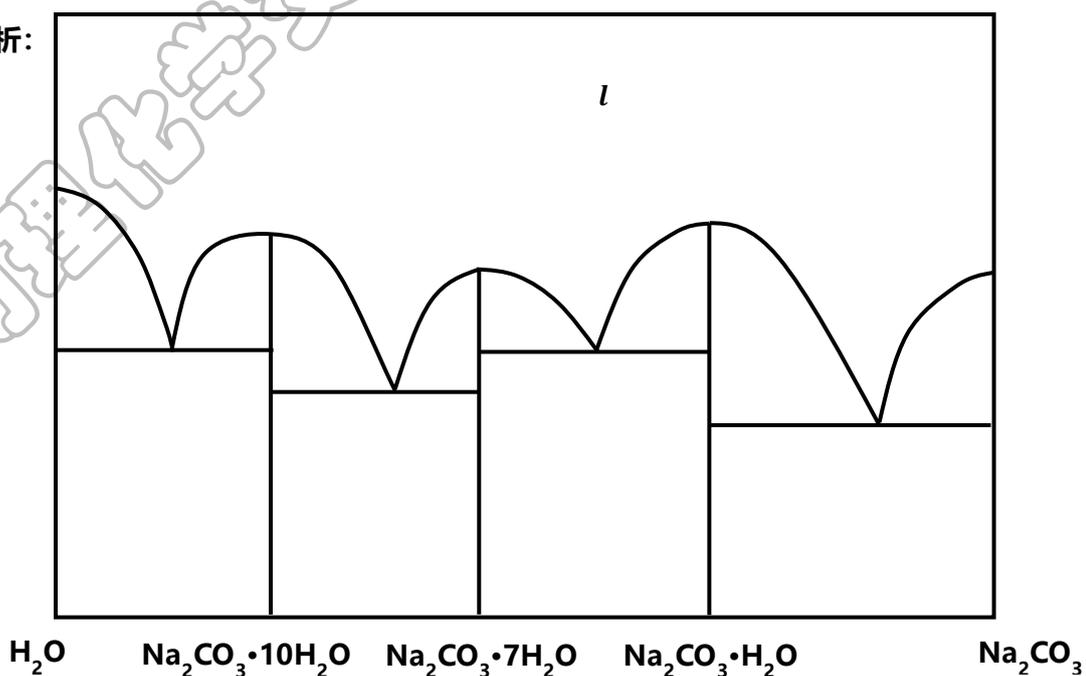
6、A

解析：如图所示



7、A

解析：



8、C

解析：分解吸热，n(g)增加，∴ T ↑ , p ↓

9、A

解析：玻尔兹曼公式 $\frac{N_i}{N} = \frac{g_i \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{kT}\right)}{q}$ $q = \sum g_i \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{kT}\right)$

分子可理解为每个能级的权重，分子越大，占比越大，粒子数越多

$i = 0, 1, 2 \dots$ i 越大， $\exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{kT}\right)$ 越小；振动能级简并度 $g_i = 1$ ，但平动、转动能级的 g_i 大小不同， $g_i \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{kT}\right)$ 的乘积大小不一定。B 项中最多(或最少)是错误的，取决于简并度 g_i 和玻尔兹曼因子之积。

单个量子状态不用乘简并度，分子为 $\exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{kT}\right)$ ，能量最低，即 $i = 0$ ，玻尔兹曼因子最大，粒子数最多，所以 A 项正确。

10、C

解析：实验具体细节问题。

11、A

解析： $\text{Tl}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Tl}$ (1), $\Delta_r G_{m,1}^\ominus = -F\varphi_1^\ominus$; $\text{Tl}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Tl}$ (2), $\Delta_r G_{m,2}^\ominus = -3F\varphi_2^\ominus$, $\text{Tl}^{3+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Tl}^+$ (3), $\Delta_r G_{m,3}^\ominus = -2F\varphi_3^\ominus$;由(2)-(1)=(3)得, $\Delta_r G_{m,3}^\ominus = \Delta_r G_{m,2}^\ominus - \Delta_r G_{m,1}^\ominus$,故 $\varphi_3^\ominus = \frac{3\varphi_2^\ominus - \varphi_1^\ominus}{2} = \frac{3 \times 0.72 - (-0.34)}{2} \text{V} = 1.25 \text{V}$ 。

12、C

解析：活化焓与阿伦尼乌斯活化能在物理意义上不同，数值上也略有差别。对于凝聚相

(固相或液相) 反应, $E_a = \Delta_r^\ddagger H_m + RT$ 。对于气相反应, $E_a = \Delta_r^\ddagger H_m + nRT$, 式中 n 是

气相反应物的计量系数之和。因为理论只适用于基元反应, 所以 n 的数值也只有 1, 2 或 3

三个数值。因此，在温度不高时，采用 $E_a \approx \Delta_r^\ddagger H_m$ 也不致引入太大的误差。

13、D

解析：溶胶的动力学性质：扩散、渗透、沉降平衡

电学性质：电泳、电渗、流动电势、沉降电势

光学性质：丁达尔（散射）

基本特性：高度分散（1~100nm）、多相（不均匀）、热力学不稳定

14、C

解析：吉布斯吸附等温式 $\Gamma = -\frac{a}{RT} \cdot \frac{d\gamma}{da}$

$$\frac{d\gamma}{da} = -A \frac{1}{1+ba} b$$

$$\Gamma = -\frac{a}{RT} \left(-\frac{Ab}{1+ba} \right) = \frac{Aab}{RT(1+ba)}$$

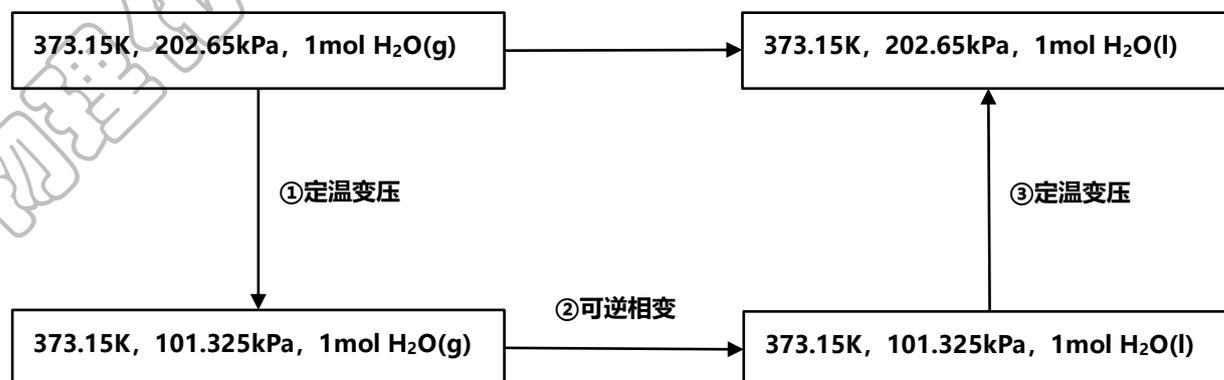
15、C

解析：注意：题中给的是直径不是半径

$$\Delta p_1 = \frac{2\gamma}{r_1}, \quad \Delta p_2 = \frac{2\gamma}{r_2}$$

$$\therefore \text{误差} |\Delta p_1 - \Delta p_2| = \left(\frac{2 \times 0.072}{\frac{1}{2} \times 1 \times 10^{-3}} - \frac{2 \times 0.072}{\frac{1}{2} \times 3 \times 10^{-3}} \right) Pa = 192 Pa$$

二、解：根据题意，可设计如下可逆过程：



过程①为理想气体定温变压过程,

$$\Delta S_1 = nR \ln \frac{p_1}{p_2} = 1 \times 8.314 \times \ln \frac{202.65}{101.325} \text{J} \cdot \text{K}^{-1} = 5.763 \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta G_1 = \int_{p_1}^{p_2} V dp = nRT \ln \frac{p_2}{p_1} = 1 \times 8.314 \times 373.15 \times \ln \frac{101.325}{202.65} \text{J} = -2.150 \text{kJ}$$

过程②为可逆凝结过程, 则 $\Delta G_2=0$

$$\Delta S_2 = \frac{\Delta H_2}{T} = \frac{-40600 \text{J}}{373.15 \text{K}} = -108.8 \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

过程③为液体定温变压过程, 则 $\Delta G_3 \approx 0$, $\Delta S_3 \approx 0$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = (5.763 - 108.8) \text{J} \cdot \text{K}^{-1} = -103.0 \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3 = -2.150 \text{kJ}$$

$$\Delta H = \Delta G + T \Delta S = -2.150 \text{kJ} + 373.15 \times (-103.0) \text{J} = -40.60 \text{kJ}$$

三、解: (1) $k_b = \frac{\Delta T_{b,1}}{b_{B_1}} = \frac{0.105}{\frac{2.220/110.1}{0.1}} \text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} = 0.5207 \text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$(2) b_{B_2} = \frac{\Delta T_{b,2}}{k_b}, \quad \frac{m_{B_2}/M_{B_2}}{m_A} = \frac{\Delta T_{b,2}}{k_b},$$

$$M_{B_2} = \frac{m_{B_2}}{m_A} \times \frac{k_b}{\Delta T_{b,2}} = \frac{2.160}{0.1} \times \frac{0.5207}{0.107} \text{g} \cdot \text{mol}^{-1} = 105.1 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$(3) k_b = \frac{R(T_b^*)^2}{\Delta_{\text{vap}} H_m} M_A$$

$$\Delta_{\text{vap}} H_m = \frac{R(T_b^*)^2}{k_b} M_A = \frac{8.314 \times 373.15^2}{0.5207} \times 18 \times 10^{-3} = 40.02 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$(4) \ln \frac{p^*(298\text{K})}{p^*(373.15\text{K})} = -\frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{R} \left(\frac{1}{298\text{K}} - \frac{1}{373.15\text{K}} \right)$$

$$\ln \frac{p^*(298\text{K})}{101.325 \text{kPa}} = -\frac{40020}{8.314} \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{373.15} \right)$$

解得 $p^*(298\text{K}) = 3.917 \text{kPa}$

$$x_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{\frac{100}{18}}{\frac{100}{18} + \frac{2.220}{110.1} + \frac{2.160}{105.1}} = 0.9927$$

$$p_1 = p^*(298\text{K}) x_{\text{H}_2\text{O}} = 3.917 \text{kPa} \times 0.9927 = 3.888 \text{kPa}$$

四、解: (1) $S=4$, $R=1$, $R'=1$, $C=4-1-1=2$,

自由度 $f=C-\Phi+2=2-3+2=1$

条件自由度 $f'=f-1=1-1=0$

$$\begin{aligned}
 (2) \Delta_r H_m^\ominus(25^\circ\text{C}) &= \Delta_f H_m^\ominus(\text{Na}_2\text{CO}_3, s, 25^\circ\text{C}) + \Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}_2, g, 25^\circ\text{C}) \\
 &\quad + \Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, g, 25^\circ\text{C}) - 2 \times \Delta_f H_m^\ominus(\text{NaHCO}_3, s, 25^\circ\text{C}) \\
 &= [-1130.9 - 393.5 - 241.8 - 2 \times (-947.7)] \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\
 &= 129.2 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \Delta_r G_m^\ominus(25^\circ\text{C}) &= \Delta_r H_m^\ominus(25^\circ\text{C}) - T\Delta_r S_m^\ominus(25^\circ\text{C}) \\
 &= (129.2 - 298.15 \times \frac{334.7}{1000}) \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 29.41 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

$$K^\ominus(25^\circ\text{C}) = e^{\frac{-\Delta_r G_m^\ominus(25^\circ\text{C})}{RT}} = e^{\frac{-29410}{8.314 \times 298.15}} = 7.036 \times 10^{-6}$$

$$\text{平衡时 } K^\ominus = \frac{p_{\text{CO}_2}}{p^\ominus} \times \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p^\ominus} = \left(\frac{0.5p_{\text{总}}}{p^\ominus} \right)^2$$

解得25°C时 $p_{\text{总}} = 0.5305 \text{kPa}$

$$(3) \Delta_r C_{p,m} = (33.6 + 37.1 + 109.6 - 2 \times 87.6) \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 5.1 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\begin{aligned}
 \Delta_r H_m^\ominus(37^\circ\text{C}) &= \Delta_r H_m^\ominus(25^\circ\text{C}) + \Delta_r C_{p,m} \Delta T \\
 &= \left[129.2 + 5.1 \times \frac{(37 - 25)}{1000} \right] \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 129.3 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \Delta_r S_m^\ominus(37^\circ\text{C}) &= \Delta_r S_m^\ominus(25^\circ\text{C}) + \Delta_r C_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1} \\
 &= (334.7 + 5.1 \times \ln \frac{310.15}{298.15}) \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 334.9 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \Delta_r G_m^\ominus(37^\circ\text{C}) &= \Delta_r H_m^\ominus(37^\circ\text{C}) - T\Delta_r S_m^\ominus(37^\circ\text{C}) \\
 &= \left(129.3 - 310 \times \frac{334.9}{1000} \right) \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 25.48 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

$$K^\ominus(37^\circ\text{C}) = e^{\frac{-\Delta_r G_m^\ominus(37^\circ\text{C})}{RT}} = e^{\frac{-25480}{8.314 \times 298.15}} = 5.112 \times 10^{-5}$$

$$(4) \text{分解温度时, } K^\ominus(T) = \left(\frac{0.5p_{\text{总}}}{p^\ominus} \right)^2 = 0.2567$$

$$\Delta_r G_m^\ominus(T) = -RT \ln K^\ominus(T) = -8.314 \times \frac{T}{K} \times \ln 0.2567 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} = 11.31 \frac{T}{K} \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$C_{p,m} = 5.1 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 数值很小, 因此估算分解温度可以忽略温度对 $\Delta_r H_m^\ominus$ 和 $\Delta_r S_m^\ominus$ 的影响。

$$\Delta_r G_m^\ominus(T) = \Delta_r H_m^\ominus - T\Delta_r S_m^\ominus = \left(129200 - 334.7 \frac{T}{K} \right) \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{即 } 11.307 \frac{T}{K} \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} = \left(129200 - 334.7 \frac{T}{K} \right) \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

解得 $T = 373.4 \text{K}$

五、解： (1) $\frac{\sigma}{\theta_r} \equiv \frac{298}{2 \times 2.86} = 52.10$

(2) $S_{r,m} = R(\ln q_r + 1) = 8.314 \times (\ln 52.1 + 1) J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
 $= 41.18 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$

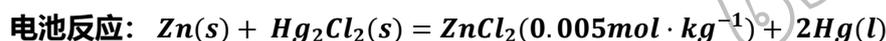
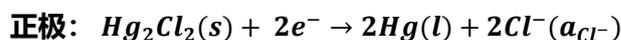
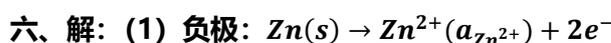
(3) $\theta_r = \frac{h^2}{8\pi^2 I k}$

$\varepsilon_r = J(J+1) \frac{h^2}{8\pi^2 I} = 3 \times (3+1) k\theta_r = 12k\theta_r$

$g_r = 2J + 1 = 2 \times 3 + 1 = 7$

$\frac{n_3}{N} = \frac{g_r e^{-\varepsilon_r/kT}}{q_r} = \frac{7e^{-12k\theta_r/kT}}{52.1} = \frac{7e^{-12 \times 2.86/298}}{52.1} = 0.1197$

$n_3 = 0.1197N = 0.1197 \times 1 \times 6.022 \times 10^{23} = 7.208 \times 10^{22}$



(2) $\Delta_r G_m = -zEF = -2 \times 96500 \times \frac{1.2272}{1000} kJ \cdot mol^{-1} = -236.8 kJ \cdot mol^{-1}$

$E^{\ominus} = \varphi^{\ominus}(Hg_2Cl_2 | Hg) - \varphi^{\ominus}(Zn^{2+} | Zn) = 0.27V - (-0.7628V) = 1.033V$

$\Delta_r G_m^{\ominus} = -zE^{\ominus}F = -2 \times 96500 \times \frac{1.033}{1000} kJ \cdot mol^{-1} = -199.4 kJ \cdot mol^{-1}$

$K^{\ominus} = e^{-\frac{\Delta_r G_m^{\ominus}}{RT}} = e^{\frac{199400}{8.314 \times 298}} = 8.972 \times 10^{34}$

(3) $E = E^{\ominus} - \frac{0.05916}{2} \lg a_{ZnCl_2} = E^{\ominus} - \frac{0.05916}{2} \lg(a_{\pm})^3$

$1.2272 = 1.033 - \frac{0.05916}{2} \lg(a_{\pm})^3$

解得 $a_{\pm} = 0.006480$

$a_{\pm} = \frac{\sqrt[3]{1122} \gamma_{\pm} b}{b^{\ominus}} = \sqrt[3]{1122} \times 0.0050 \gamma_{\pm} = 0.006480$

$\gamma_{\pm} = 0.8164$

(4) $\lg \gamma_{\pm} = -A |z_+ z_-| \sqrt{I} = -0.509 \times 1 \times 2 \times \sqrt{3 \times 0.005}$

解得 $\gamma_{\pm} = 0.7504$

七、解： (1) $\varphi(Cd^{2+} | Cd) = \varphi^{\ominus}(Cd^{2+} | Cd) - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{a_{Cd^{2+}}}$

$= -0.403V - \frac{8.314 \times 298.15}{2 \times 96500} \times \ln \frac{1}{0.1} V = -0.4326V$

$$\begin{aligned}\varphi(\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}) &= \varphi^\ominus(\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}) - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{a_{\text{Zn}^{2+}}} \\ &= -0.763\text{V} - \frac{8.314 \times 298.15}{2 \times 96500} \times \ln \frac{1}{0.1} \text{V} = -0.7926\text{V}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\varphi(\text{H}^+|\text{H}_2) &= \varphi^\ominus(\text{H}^+|\text{H}_2) - \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{a_{\text{H}^+}} - \eta_{\text{H}_2} \\ &= 0 - \frac{8.314 \times 298.15}{96500} \times \ln \frac{1}{10^{-7}} \text{V} - 0.6\text{V} = -1.014\text{V}\end{aligned}$$

故阴极上首先析出电极电势较大的 Cd(s)。

(2) 当 Zn(s)开始析出时, 两者的电极电势相等,

$$\begin{aligned}\text{即 } \varphi(\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}) &= \varphi(\text{Cd}^{2+}|\text{Cd}) = \varphi^\ominus(\text{Cd}^{2+}|\text{Cd}) - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{a_{\text{Cd}^{2+}}} \text{ 代入数据得,} \\ -0.7926\text{V} &= -0.403\text{V} - \frac{8.314 \times 298.15}{2 \times 96500} \times \ln \frac{1}{a_{\text{Cd}^{2+}}}\end{aligned}$$

$$\text{解得 } a_{\text{Cd}^{2+}} = 6.700 \times 10^{-14}$$

$$b_{\text{Cd}^{2+}} = a_{\text{Cd}^{2+}} b^\ominus = 6.700 \times 10^{-14} \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$\text{八、解: 将 } T = 673\text{K} \text{ 带入 } \ln \frac{k}{\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}} = \frac{-12.89 \times 10^3}{T/\text{K}} + 20.27$$

$$\text{解得 } k = 3.056 \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\text{根据阿伦尼乌斯方程, } -\frac{E_a}{R} = -12.89 \times 10^3 \text{K}$$

$$E_a = 12890 \times 8.314 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} = 107.2 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

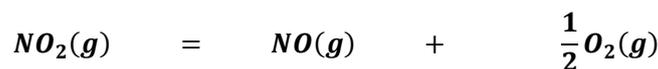
从 k 的单位可知, 该反应为二级反应

$$k_p = k_c (RT)^{1-n} = 3.056 \times (8.314 \times 673)^{-1} \text{kPa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = 5.461 \times 10^{-4} \text{kPa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$t = \frac{1}{k_p} \left(\frac{1}{p_{\text{NO}_2}} - \frac{1}{p_{\text{NO}_{2,0}}} \right)$$

将 $t = 45.7\text{s}$, $p_{\text{NO}_{2,0}} = 26, 66\text{kPa}$, $k_p = 5.461 \times 10^{-4} \text{kPa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 代入上式

$$\text{解得 } p_{\text{NO}_2} = 16.01 \text{kPa}$$



$$p_{\text{NO}_2} \quad p_{\text{NO}_{2,0}} - p_{\text{NO}_2} \quad \frac{1}{2} (p_{\text{NO}_{2,0}} - p_{\text{NO}_2})$$

$$p = p_{\text{NO}_2} + p_{\text{NO}_{2,0}} - p_{\text{NO}_2} + \frac{1}{2} (p_{\text{NO}_{2,0}} - p_{\text{NO}_2}) = \frac{3}{2} p_{\text{NO}_{2,0}} - \frac{1}{2} p_{\text{NO}_2}$$

$$= \frac{3}{2} \times 26.66 \text{kPa} - \frac{1}{2} \times 16.01 \text{kPa} = 31.99 \text{kPa}$$

九、解: $\theta_1 = \frac{\Gamma_1}{\Gamma_\infty} = \frac{\frac{2 \times 10^{-3}}{22.4} \times 6.02 \times 10^{23} \times 16 \times 10^{-20}}{21.77} = 0.395$

$\theta_1 = \frac{bp_1}{1 + bp_1} \quad 0.395 = \frac{b/kPa^{-1} \times 101.325}{1 + b/kPa^{-1} \times 101.325}$

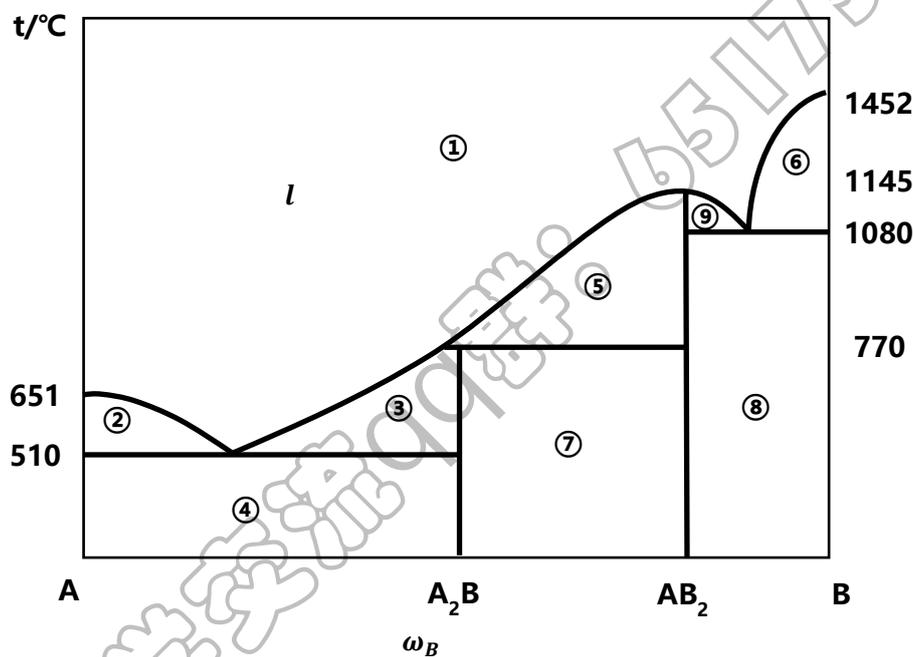
解得 $b = 6.444 \times 10^{-3} kPa^{-1}$

$\theta_2 = 2\theta_1 = 2 \times 0.395 = 0.79$

$\theta_2 = \frac{bp_2}{1 + bp_2} \quad 0.79 = \frac{6.444 \times 10^{-3} kPa^{-1} \times p}{1 + 6.444 \times 10^{-3} kPa^{-1} \times p}$

解得 $p_2 = 583.8 kPa$

十、如图所示:



① l ② $l + S_A$ ③ $l + S_{A_2B}$ ④ $S_A + S_{A_2B}$ ⑤ $l + S_{AB_2}$ ⑥ $l + S_B$ ⑦ $S_{A_2B} + S_{AB_2}$

⑧ $S_{AB_2} + S_B$ ⑨ $l + S_{AB_2}$

十一、证明: $\mu_{J-T} C_p = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = -\frac{\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T}{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p} \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T$

由于 μ_{J-T} 和 C_p 与 p 无关, 故 $\mu_{J-T} C_p$ 与 p 无关

$H = \int \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp = \int -\mu_{J-T} C_p dp = -\mu_{J-T} C_p \times p + f(T)$

$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = -p \left(\frac{\partial \mu_{J-T} C_p}{\partial T}\right)_p + f'(T)$

由于 c_p 与 p 无关, 则有 $\left(\frac{\partial \mu_{J-T} c_p}{\partial T}\right)_p = 0$ 故 $\mu_{J-T} c_p$ 为常数

物理化学交流qq群: 651737446