

考试题选讲

1. 标准压力和 373 K 下, 水蒸气凝聚为液态水时

C

A、 $\Delta H=0$

B、 $\Delta S=0$

C、 $\Delta G=0$

D、 $\Delta U=0$

相变吉布斯自由能变为0,
注意 $dG=-SdT+Vdp=0$. T,p 不变

容积一定的密闭容器放置在温度固定的环境中, 容器内发生可逆反应 $3X \rightleftharpoons 3Y + Z$, $\Delta U > 0$, $\Delta H < 0$, 达到平衡后, 若升高环境的温度, 气体密度将变小, 则下列说法正确的是 ()

A、Y 和 Z 可能都是气体

B、Y 和 Z 一定都是气体

C、Y 和 Z 一定都是固体或液体

D、若 Y 为气体, 则 Z 一定是固体或液体

D

此处应考虑 ΔU , 题中隐含了容器
与外界有热交换的条件

ΔH 适用等压情形! 此处用热力学第一定律
考虑是否吸热, 应考虑 Q , 而不是考虑 ΔH

8. $2\text{NO}(\text{g}) = \text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \quad \Delta_r H_m^\ominus = -179.9 \text{ kJ mol}^{-1}$, 对此反应的逆反应来说, 下列叙述中正确的是

(A)

A、温度升高时 K_p 值增加

B、温度升高时 K_p 值减小

C、增加压力平衡正向移动

D、增加 NO 浓度有利于该反应进行

注意看题, 是逆反应!

11. 要使溶液的凝固点降低 1.0°C , 需向 100 g 水中加入 KCl 的物质的量是 (水的 $K_f = 1.86 \times 10^3 \text{ K} \cdot \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)

A)

A、 0.027 mol

B、 0.054 mol

C、 27 mol

D、 54 mol

注意单位是g, 应换算成kg, 以及, 看书!!!

由这些数据可见: 这三种溶液 ΔT_f 的实验值都比计算值大, 如 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 NaCl 溶液, 按 $\Delta T_f = K_f m$ 计算, ΔT_f 应为 0.1858°C , 但实验测定值却是 0.3470°C , 偏高 87% , 实验值近乎是计算值的 2 倍。再看 KNO_3 和 NaCl 溶液, 它们的 ΔT_f 比较相近, 这两种盐的正负离子都是一价的, 而 MgSO_4 则是二价离子化合物, 它的 ΔT_f 又与 KNO_3 、 NaCl 的有明显差别。于是, 人们开始研究 van't Hoff 的依数性定律不适用于电解质溶液的原因。

4.4.2 电离学说和电离度

已知 H_2CO_3 的 $K_{a1}=4.4\times 10^{-7}$, $K_{a2}=4.7\times 10^{-11}$, 则 $0.10\text{ mol L}^{-1}\text{ NaHCO}_3$ 溶液的 pH 值为_____, $0.10\text{ mol L}^{-1}\text{ Na}_2\text{CO}_3$ 溶液的 pH 值为_____。

近似1: $[\text{HCO}_3] \approx c_0$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{a2} c_0 + K_w}{\frac{c_0}{K_{a1}} + 1}}$$

近似2: $K_{a2} c_0 \geq 20 K_w$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{a1} K_{a2} c_0}{c_0 + K_{a1}}}$$

近似3: $c_0 \geq 20 K_{a1}$ $[\text{H}^+] = \sqrt{K_{a1} \cdot K_{a2}}$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{k_b c_B}$$

最简式

$$c_B k_b \geq 20 K_w$$

$$c_B / k_b \geq 400$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{k_b c_B + K_w}$$

极稀极弱式

$$c_B k_b < 20 K_w$$

$$c_B / k_b \geq 400$$

25°C时, 0.100·mol·液态苯 (·C₆H₆· 式量为 78) 在一个可通过活塞而改变体积的容器中蒸发, 苯在该温度下的蒸气压为 12.3·kPa, 求: ↵

(1)→ 体积增加至何值时液体恰巧消失? ↵

(2)→ 当体积为 12.0·dm³· 和 30.0·dm³· 时苯蒸气压将分别是多少? ↵

(3)→ 将 101.3·kPa、4·dm³· 空气缓慢地鼓泡通过足量的苯中, 苯将损失多少克? ↵

(2) 当体积为 12.0 dm³ 时, 因小于完全气化的体积, 所以是液气共存, 其蒸气压即为该温度时的饱和蒸气压 12.3 kPa 。 ↵

体积为 30.0 dm³ 时, 大于完全气化的体积, 因为温度不变, 则 $p_1V_1 = p_2V_2$ ↵

$$p_2 = \frac{12.3 \times 20.1}{30.0} = 8.24 \text{ (kPa)} \quad \text{↵}$$

2) 30dm³ 时苯不足

(3) 空气通过苯液体后, 将变成混合气体, $p_{\text{总}} = p_{\text{空气}} + p_{\text{苯}}$ ↵

$$p_{\text{空气}} = p_{\text{总}} - p_{\text{苯}} = 101.3 - 12.3 = 89.0 \text{ (kPa)} \quad \text{↵}$$

则 4 dm³ 空气的体积将变为 $V = \frac{101.3 \times 4}{89.0} = 4.55 \text{ (dm}^3\text{)}$, 这是 101.3 kPa 下混合气体的体

积, 也是苯蒸气的体积。由于 $pV = nRT = \frac{W}{M}RT$ ↵

$$W = \frac{pVM}{RT} = \frac{12.3 \times 4.55 \times 78}{8.314 \times 298} = 1.76 \text{ (g)} \quad \text{↵}$$

3) 4dm³体积会变, 乘时应以4.55dm³乘

5. 若基元反应 $A \rightarrow 2B$ 的活化能为 E_a ，而 $2B \rightarrow A$ 的活化能为 E_a' 。(4分)

问：(1) 加入催化剂后， E_a 和 E_a' 各有何变化？

(2) 加入不同的催化剂对 E_a 的影响是否相同？

(3) 提高反应温度， E_a 和 E_a' 各有何变化？

(4) 改变起始温度， E_a 有何变化？

- 这个题不太清楚，但是应该不影响做题，不论如何都不应该写出减小这个答案！
- 基于你们所学知识，也不应该能得出增大这个答案

一道考题：

1. 对反应↵



认为反应不可逆。通过阿伦尼乌斯原理得到的表达式：↵

$$k_1 = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \text{↵}$$

我们将 E_a 称为实验活化能， E_a 会随温度变化。↵

若用硬球碰撞理论计算，得到的速率常数表达式为：↵

$$k = \pi d^2 \sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu}} e^{-\frac{E_c}{RT}} \text{↵}$$

其中 μ 为 AB 两分子的折合质量， d 为将 A，B 近似成球体后的半径和，即↵

$$\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \text{↵}$$

$$d = r_A + r_B \text{↵}$$

我们将 E_c 称为反应阈能。当两个“硬球”分子在连心线上的相对动能大于 E_c/N_A 时，此次碰撞就能使反应发生。 **E_c 不随温度变化。**↵

已知实验活化能的定义如下↵

$$\frac{d(\ln k)}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} \text{↵}$$

请由上式推导 E_c 和 E_a 之间的关系。（1 分）↵

由 E_c 和 E_a 之间的关系式，你对阿伦尼乌斯公式有何评价？（1 分）↵

3. $E_a \sim E_0$

将 $k = \frac{k_B T}{h} \cdot \frac{f^{\ddagger'}}{\prod_i f_i} \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right)$

代入 E_a 定义式：

$$E_a \equiv RT^2 \frac{d \ln k}{dT} = \dots = E_0 + mRT$$

$$E_a = E_0 + mRT$$

f 为原子或分子的配分函数，是关于温度的函数

(2) 求 650 K 时的速率常数 ；

注意单位！！！！！！！！！！

将 50.0 mL $4.20 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氨水与 50.0 ml $4.00 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 混合，计算在此混合溶液中：

(1) $[\text{OH}^-] = ?$

(2) 溶液的 $\text{pH}=?$

(3) 在此混合溶液中滴加 Fe^{2+} 生成沉淀，则 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 开始沉淀时的 Fe^{2+} 离子浓度为多少？

(该状态下 $K_b(\text{NH}_3)=1.8\times 10^{-5}$ ， $K_{\text{sp}}[\text{Fe}(\text{OH})_2] = 1.0\times 10^{-15}$)

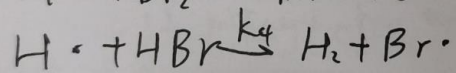
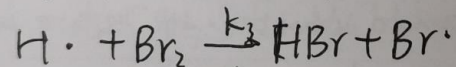
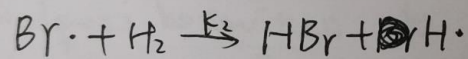
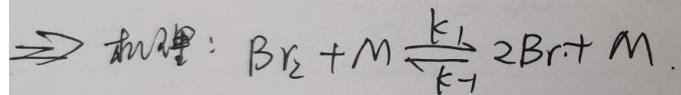
**注意溶液中原本就有 NH_4^+ ，
列式子应该为 $2+x$ 而不为 x**

(1) 因为是等体积混合，所以混合后氨水浓度减半，即 $2.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，而盐酸浓度为

$2.00 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

发生反应 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O} + \text{HCl} = \text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$ 。

生成 $2.00 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NH_4Cl 并有 $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氨水过剩 ，组成 $\text{NH}_3-\text{NH}_4\text{Cl}$ 缓冲溶液。



$$r = \frac{1}{2} \cdot \frac{d[\text{HBr}]}{dt} = \frac{1}{2} (k_2[\text{H}_2][\text{Br}\cdot] + k_3[\text{H}\cdot][\text{Br}_2] - k_4[\text{H}\cdot][\text{HBr}])$$

$$\frac{d[\text{Br}\cdot]}{dt} = 0 = 2k_1[\text{Br}_2][\text{M}] - 2k_{-1}[\text{Br}\cdot]^2[\text{M}] - k_2[\text{Br}\cdot][\text{H}_2] + k_3[\text{H}\cdot][\text{Br}_2] + k_4[\text{H}\cdot][\text{HBr}]$$

$$\frac{d[\text{H}\cdot]}{dt} = 0 = k_2[\text{H}_2][\text{Br}\cdot] - k_3[\text{H}\cdot][\text{Br}_2] - k_4[\text{H}\cdot][\text{HBr}]$$

$$\Rightarrow 2k_1[\text{Br}_2][\text{M}] = 2k_{-1}[\text{Br}\cdot]^2[\text{M}]$$

$$\Rightarrow [\text{Br}\cdot] = \sqrt{\frac{k_1}{k_{-1}}} [\text{Br}_2]$$

$$\Rightarrow k_2[\text{H}_2] \sqrt{\frac{k_1}{k_{-1}}} [\text{Br}_2] - k_3[\text{H}\cdot][\text{Br}_2] - k_4[\text{H}\cdot][\text{HBr}] = 0$$

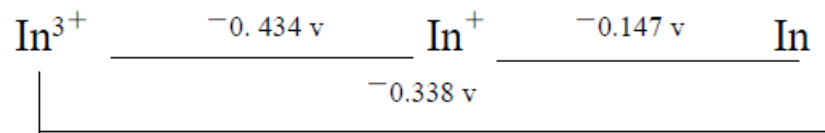
$$\Rightarrow [\text{H}\cdot] = \frac{k_2[\text{H}_2] \sqrt{\frac{k_1}{k_{-1}}} [\text{Br}_2]}{k_3[\text{Br}_2] + k_4[\text{HBr}]}$$

$$\Rightarrow \frac{d[\text{HBr}]}{dt} = 2k_3[\text{H}\cdot][\text{Br}_2] = 2k_3 k_2 \frac{[\text{H}_2] \sqrt{\frac{k_1}{k_{-1}}} [\text{Br}_2]}{k_3[\text{Br}_2] + k_4[\text{HBr}]}$$

$$\Rightarrow r = k_2 \frac{\sqrt{\frac{k_1}{k_{-1}}} [\text{Br}_2]^{\frac{1}{2}} \cdot [\text{H}_2]}{1 + \frac{k_4}{k_3} \frac{[\text{HBr}]}{[\text{Br}_2]}}$$

作业题

5. 已知：铟的元素电势图（酸性溶液）为：



回答下列问题并分别写出有关反应的方程式：

- (1) 在水溶液中 In^{+} 能否发生歧化反应？
- (2) 当金属 In 与 $\text{H}^{+}(\text{aq})$ 发生反应时，得到什么离子？
- (3) 已知 $(\text{Cl}_2 / \text{Cl}^{-}) = 1.36 \text{ v}$ ，当金属 In 与氯气发生反应时，所得产物是什么？

$\Delta G = -nFE$ ，电动势大于零才自发！

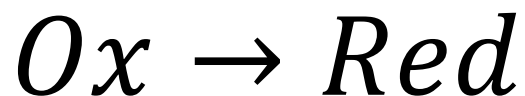
右边电势大于左边电势，就能自发进行！

$$\varphi_{\text{In}^{3+}/\text{In}} = -0.434 \text{ V}$$

$$\varphi_{\text{In}^{+}/\text{In}} = -0.147 \text{ V}$$

对比

$$\varphi_{\text{H}^{+}/\text{H}_2} = 0 \text{ V}$$



$$\varphi = \varphi^{\ominus} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Red]}{[Ox]}$$

记：还原物质越多电势越低！



$$E = E^{\ominus} - \frac{RT}{nF} \ln K$$

$$E = E^{\ominus} - \frac{0.0592}{n} \lg K$$

球球诸位了，前一页请好好理解清楚，**不要再把K写反了！**

- $Ox1 \rightarrow Red1 \quad \varphi_1$
- $Ox2 \rightarrow Red2 \quad \varphi_2$
- 两式相减： $Ox1 + Red2 \rightarrow Red1 + Ox2$
- 电势相减！ 注意构建的式子可能是你需要的化学反应方程式的逆反应！
- 此时需要调转相减方向。