

# 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  $\Delta U$ , 题中隐含了容器  
与外界有热交换的条件

$\Delta H$  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  $\Delta H$

8.  $2\text{NO(g)} = \text{N}_2\text{(g)} + \text{O}_2\text{(g)}$   $\Delta_fH_m^\ominus = -179.9\text{ kJ mol}^{-1}$ , 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  $1.0^\circ\text{C}$ , 需向  $100\text{ g}$  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、 $0.027\text{ mol}$
- B、 $0.054\text{ mol}$
- C、 $27\text{ mol}$
- D、 $54\text{ mol}$

注意单位是  $\text{g}$ , 应换算成  $\text{kg}$ , 以及, 看书! ! !

由这些数据可见: 这三种溶液  $\Delta T_f$  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,  $\Delta T_f$  应为  $0.1858^\circ\text{C}$ , 但实验测定值却是  $0.3470^\circ\text{C}$ , 偏高  $87\%$ , 实验值近乎是计算值的 2 倍。再看  $\text{KNO}_3$  和 NaCl 溶液, 它们的  $\Delta T_f$  比较相近, 这两种盐的正负离子都是一价的, 而  $\text{MgSO}_4$  则是二价离子化合物, 它的  $\Delta T_f$  又与  $\text{KNO}_3$ 、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  $\text{H}_2\text{CO}_3$  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（ $\text{C}_6\text{H}_6$  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  $\text{dm}^3$  和 30.0  $\text{dm}^3$  时苯蒸气压将分别是多少？
- (3) → 将 101.3 kPa、4  $\text{dm}^3$  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  $\text{dm}^3$  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  $\text{dm}^3$  时，大于完全气化的体积，因为温度不变，则  $p_1V_1 = p_2V_2$

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

## 2) 30dm<sup>3</sup> 时苯不足

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

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

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

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

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

## 3) 4dm<sup>3</sup> 体积会变，乘时应以 4.55dm<sup>3</sup> 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：

$$k_1 = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

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：

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

其中  $\mu$  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

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

$$d = r_A + r_B$$

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：

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

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

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

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 mol·L<sup>-1</sup> 氨水与 50.0 ml 4.00 mol·L<sup>-1</sup> HCl 混合，计算在此混合溶液中：

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

(2) 溶液的 pH = ?

(3) 在此混合溶液中滴加 Fe<sup>2+</sup> 生成沉淀，则 Fe(OH)<sub>2</sub> 开始沉淀时的 Fe<sup>2+</sup> 离子浓度为多少？

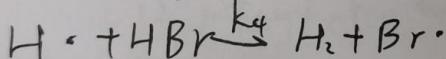
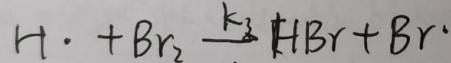
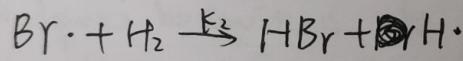
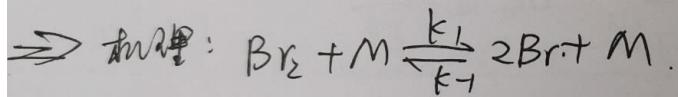
(该状态下  $K_b(\text{NH}_3) = 1.8 \times 10^{-5}$  ,  $K_{sp}[\text{Fe}(\text{OH})_2] = 1.0 \times 10^{-15}$  )

注意溶液中原本就有  $\text{NH}_4^+$ ，  
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 mol·L<sup>-1</sup>，而盐酸浓度为  
2.00 mol·L<sup>-1</sup>。

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 mol·L<sup>-1</sup> NH<sub>4</sub>Cl 并有 0.10 mol·L<sup>-1</sup> 氨水过剩，组成 NH<sub>3</sub>—NH<sub>4</sub>Cl 缓冲溶液。



$$r = \frac{1}{2} \cdot \frac{d[HBr]}{dt} = \frac{1}{2} (k_2 [H_2] [Br\cdot] + k_3 [H\cdot] [Br_2]) - k_4 [H\cdot] [HBr]$$

$$\frac{d[Br_2]}{dt} = 0 = 2k_1 [Br_2] [M] - 2k_1 [Br\cdot]^2 [M] - k_2 [Br\cdot] [H_2] \\ + k_3 [H\cdot] [Br_2] + k_4 [H\cdot] [HBr]$$

$$\frac{d[H\cdot]}{dt} = k_2 [H_2] [Br\cdot] - k_3 [H\cdot] [Br_2] - k_4 [H\cdot] [HBr] = 0$$

$$\Rightarrow 2k_1 [Br_2] [M] = 2k_1 [Br\cdot]^2 [M]$$

$$\Rightarrow k_2 [H_2] \sqrt{\frac{k_1}{k_1} [Br_2]} - k_3 [H\cdot] [Br_2] - k_4 [H\cdot] [HBr] = 0$$

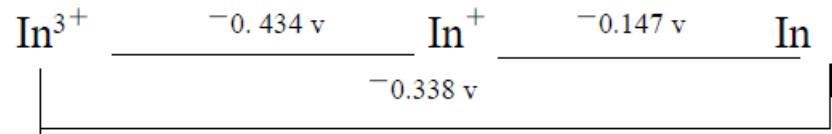
$$\Rightarrow [H\cdot] = \frac{k_2 [H_2] \sqrt{\frac{k_1}{k_1} [Br_2]}}{k_3 [Br_2] + k_4 [HBr]} =$$

$$\Rightarrow \frac{d[HBr]}{dt} = 2k_3 [H\cdot] [Br_2] = 2k_3 k_2 \frac{[H_2] \sqrt{\frac{k_1}{k_1} [Br_2]}}{k_3 [Br_2] + k_4 [HBr]} [Br_2]$$

$$\Rightarrow r = k_2 \frac{\sqrt{\frac{k_1}{k_1} [Br_2]^{\frac{1}{2}}} \cdot [H_2]}{1 + \frac{k_4}{k_3} \cdot \frac{[HBr]}{[Br_2]}}$$

# 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  $\text{In}^+$  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！

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

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

对比

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

$Ox \rightarrow Red$

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

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。