

2024秋化学原理

冷*

11月24日,2024年

1 常数对照表

1. 阿伏伽德罗常数(Avogadro's Number):

$$N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

2. 气体常数(Gas Constant):

$$R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

3. 玻尔兹曼常数(Boltzmann Constant):

$$k_B = 1.381 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

4. 法拉第常数(Faraday's Constant):

$$F = 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$$

5. 水的凝固点降低常数(Freezing Point Depression Constant for Water)和水的沸点升高常数 (Boiling Point Elevation Constant for Water) :

$$K_f = 1.86 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$K_b = 0.512 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

*Email address: ozm2005@mail.ustc.edu.cn QQ:2229890282

6.标准电极电势(Standard Electrode Potentials):

- $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \text{Ag}: E^\circ = +0.80 \text{ V}$
- $\text{H}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \frac{1}{2} \text{H}_2: E^\circ = 0.00 \text{ V}$
- $\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{Cl}^-: E^\circ = +1.36 \text{ V}$
- $\text{I}_2 + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{I}^-: E^\circ = +0.54 \text{ V}$

7.摩尔质量(Molar Masses):

- $\text{NaCl}: M = 58.44 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
- $\text{H}_2\text{O}: M = 18.015 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
- $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ (甘油): $M = 92.09 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

8.溶解度积常数(Solubility Product Constants):

- $\text{PbSO}_4: K_{sp} = 1.6 \times 10^{-8}$

9.酸碱平衡常数(Acid-Base Equilibrium Constants):

- $\text{H}_3\text{PO}_4: K_{a1} = 7.5 \times 10^{-3}, K_{a2} = 6.2 \times 10^{-8}, K_{a3} = 4.8 \times 10^{-13}$
- $\text{HAc}: K_a = 1.8 \times 10^{-5}$
- $\text{NH}_4^+: K_b = 1.8 \times 10^{-5}$

10.标准热力学函数值 CaO , $\text{SO}_3(\text{g})$, $\text{CaSO}_4(\text{s})$ 的 $\Delta_f H_m$ 和 $\Delta_f S_m$:

- CaO :

$$\Delta_f H_m = -635.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \quad \Delta_f S_m = 39.75 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

- $\text{SO}_3(\text{g})$:

$$\Delta_f H_m = -396.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \quad \Delta_f S_m = 256.8 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

- $\text{CaSO}_4(\text{s})$:

$$\Delta_f H_m = -1432.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \quad \Delta_f S_m = 107.4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

2 Appendix

一些可能用到的热力学公式:

- 吉布斯自由能与焓、熵的关系:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

其中, ΔG 为吉布斯自由能变化, ΔH 为焓变, ΔS 为熵变, T 为温度

- 吉布斯自由能与电动势的关系:

$$\Delta G = -nFE$$

其中, n 为反应中电子的摩尔数, F 为法拉第常数 ($F \approx 96485 \text{ C/mol}$), E 为电动势 (单位: V)。

- 质量摩尔浓度 (Molality, 单位: mol/kg) :

$$m = \frac{n_{\text{溶质}}}{m_{\text{溶剂}}}$$

- 恒压下的热量变化与恒容下的热量变化的差值:

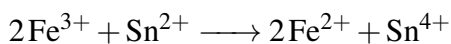
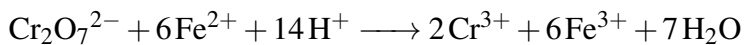
$$Q_p - Q_v = \Delta n_g \times R \times T$$

其中, Δn_g 为气体摩尔数变化, R 为气体常数 ($R = 8.314 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$), T 为温度 (单位: K)。

3 选择题

3.1 氧化还原反应

在标准条件下，下列反应均向正方向进行：



它们中间最强的氧化剂和最强的还原剂是

- A. Sn^{4+} 和 Fe^{2+}
- B. $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 和 Sn^{2+}
- C. Cr^{3+} 和 Sn^{4+}
- D. $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 和 Fe^{2+}

3.2 电极反应

电极反应中氧化态和还原态离子分别形成等配位数的配合物， φ° 的值

- A. 变大 B. 变小
- C. 不变 D. 由具体情况决定

3.3 凝固点降低

为防止水在仪器内结冰，可在水中加入甘油 ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$)。欲使其冰点下降至 -2°C ，则应在 100g 水中加入甘油 ($K_f = 1.86 \text{ K}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$)

- A. 9.89 g B. 3.30 g
- C. 1.10 g D. 19.78 g

3.4 焓变

下列物质中， $\Delta_f H^\circ$ 不等于零的是

- A. $\text{Fe}(\text{s})$ B. C (石墨)
- C. $\text{Ne}(\text{g})$ D. $\text{Cl}_2(\text{l})$

3.5 功和热的描述

下列对于功和热的描述中，正确的是

- A. 都是途径函数，无确定的变化途径就无确定的数值
- B. 都是途径函数，对应于某一状态有一确定值
- C. 变化量与途径无关
- D. 都是状态函数，始终态确定，其值也定

3.6 液体沸腾

液体沸腾过程中，下列几种物理量中数值增加的是

- A. 蒸气压
- B. 摩尔熵 ΔS_m
- C. 摩尔自由能 ΔG_m
- D. 液体质量

3.7 气相反应

一个气相反应 $m\text{A}(\text{g}) + n\text{B}(\text{g}) \rightleftharpoons q\text{C}(\text{g})$ ，达到平衡时

- A. 反应物分压和等于产物分压和
- B. $\Delta S = 0$
- C. $Q = K^\circ$
- D. $\Delta G^\circ = 0$

3.8 缓冲液组成

以下组合能组成缓冲液的是：

- A. NH_4^+ 与 HCl
- B. Na_2SO_4 和 NaHSO_4
- C. HCl 与 HF
- D. NaOH 和 NaCl

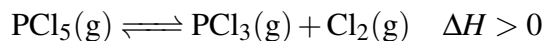
3.9 共轭碱

H_3AsO_4 的共轭碱是

- A. H_2AsO_4^-
- B. AsO_4^{3-}
- C. HAsO_4^{2-}
- D. H_3AsO_3

3.10 PCl_5 分解的化学平衡讨论

在一定条件下的反应:

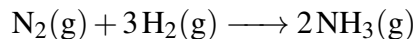


达到平衡后, 下列情况使 PCl_5 分解率降低的是:

- A. 温度不变, 增大容器体积 B. 体积不变, 对体系加热
C. 温度和体积不变, 充入氩气 D. 温度和体积不变, 充入氯气

4 填空题

1. (4分) 对于反应:



$\Delta H^\circ(298\text{K}) = -92.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 若升高温度 (约升高 100K), 则下列各项将如何变化? (填写: 不变、基本不变、增大或减小)

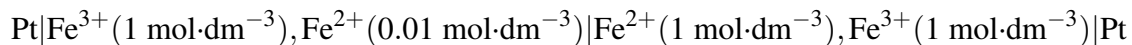
1. ΔH _____

2. ΔS _____

3. ΔG _____

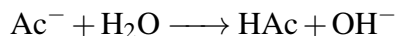
4. K° _____

2. (2分) 原电池的反应:



负极反应: _____ 正极反应: _____

3. (3分) 反应:



根据电离理论, 这是_____反应; 按酸碱质子理论, 这是_____反应; 按酸碱电子理论, 这是_____反应。

4. (6分) 10.00 cm³ NaCl饱和溶液的质量为12.003 g, 将其蒸干后得NaCl 3.173 g, 此时NaCl的溶解度是_____ g/100 g H₂O, 溶液的质量分数是_____% , 溶液的体积物质的量浓度是_____ mol/L; 溶液的质量摩尔浓度是_____ mol/kg; 溶液中NaCl的摩尔分数是_____, 溶液中水的摩尔分数是_____。

5. (2分) 柠檬汁的pH为2, 啤酒的pH为5, 将它们等体积混合后的溶液[H⁺]为_____ mol/L。

6. (4分) 在醋酸溶剂中, 高氯酸的酸性比盐酸_____, 因为醋酸是这两种酸的_____溶剂; 在水中, 高氯酸的酸性与盐酸的酸性相同, 这是因为水是这两种酸的_____溶剂。

7. (2分) 1 mol 液态苯完全燃烧生成CO₂(g)和H₂O(l), 则该反应的Q_p与Q_v的差值为_____ kJ/mol (温度为25°C)。

8. (1分) 常温常压下, Zn和CuSO₄溶液在可逆电池中反应, 放热6.0 kJ, 做电功200 kJ, 则此过程的ΔG为_____ kJ。

9. (2分) 一定体积的干燥空气从易挥发的三氯甲烷液体中通过后, 空气体积变_____, 空气分压变_____。

10. (4分) 在一定温度和压强下, 某一定量的PCl₃气体的体积为1 dm³, 此时气体已有50%解离为PCl₂和Cl₂气体。当减压使PCl₃的体积变为2 dm³时, PCl₃的解离度将_____; 当保持压强不变, 加入氮气使体积增至2 dm³时, PCl₃的解离度将_____; 保持体积不变, 加入氮气使压强增加1倍, PCl₃的解离度将_____; 当保持压强不变, 加入氯气使体积变为2 dm³时, PCl₃的解离度将_____。

5 简答题

5.1 冻梨现象

北方冬天吃冻梨前，先将冻梨放入凉水中浸泡一段时间，发现冻梨表面结了一层薄冰，而里边却已经解冻了，给出原理解释。

5.2 人体生理参数

人类正常体温为 37°C ，血液渗透压 $700 - 800\text{kPa}$ ，用于人体静脉注射 NaCl 水溶液浓度为 0.9% ，葡萄糖 5% ，为什么？

5.3 电极电势解释

根据电极电势解释金属Ag为什么不能从1 mol/L HCl 中置换出氢，却能从1 mol/L HI 中置换出氢？

(已知: $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0.7996\text{V}$, $E^\circ(\text{AgCl}/\text{Ag}) = 0.22233\text{V}$, $E^\circ(\text{AgI}/\text{Ag}^+) = -0.15224\text{V}$, $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0.00\text{V}$ 。)

5.4 磷的元素电势图

根据电势图，回答下列问题：（假设是在碱性溶液中）

1. 说明磷能否发生歧化反应？
2. 写出配平后的该反应的反应方程式。

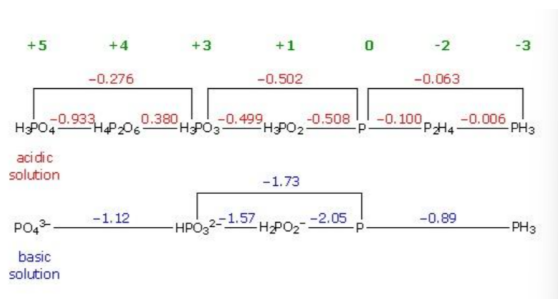
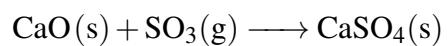


Figure 1: 磷的元素电势图

6 计算题

6.1 吸收SO₃ 废气

用CaO(s) 吸收高炉废气中的SO₃(g) 气体，其反应方程式为：



根据下列热力学数据计算该反应在373 K 时的 ΔG ，以说明反应进行的可能性；并计算反应逆转的温度，进一步说明使用此反应防止SO₃ 污染环境的合理性。

物质	$\Delta_f H^\circ$ (kJ·mol ⁻¹)	S° (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)
CaSO ₄ (s)	-1434.5	106.5
CaO(s)	-634.9	38.1
SO ₃ (g)	-395.7	256.8

6.2 计算PbSO₄的溶解度

给定下列常数，计算PbSO₄在纯水和0.1 mol/L的HNO₃溶液中的溶解度。

1. 硫酸的第二级电离常数(Second Ionization Constant of Sulfuric Acid):

$$K_{a2} = 1.0 \times 10^{-2}$$

2. 硫酸铅的溶度积 (Solubility constant of lead sulfate) :

$$K_{sp} = 1.6 \times 10^{-8}$$

6.3 离子浓度计算

0.1 mol H₃PO₄ 和0.2 mol NaH₂PO₄ 溶于水，混合成1 L溶液，计算Na⁺，HPO₄²⁻，PO₄³⁻，和H₂PO₄⁻，H⁺ 的浓度。