

第一章 热力学第一定律练习题

一、判断题（说法对否）：

1. 道尔顿分压定律，对理想气体和实际混合气体来说关系式 $P_B = n_B(RT/V)$ 都成立。
2. 在两个封闭的容器中，装有同一种理想气体，若两个容器中压力、体积相同，那么温度也相同。
3. 物质的温度越高，则热量越多；天气预报：天气很热。其热的概念与热力学相同。
4. 恒压过程也就是恒外压过程，恒外压过程也就是恒压过程。
5. 实际气体在恒温膨胀时所做的功绝对值等于所吸收的热。
6. 凡是温度升高的过程体系一定吸热；而恒温过程体系不吸热也不放热。
7. 当系统的状态一定时，所有的状态函数都有一定的数值。当系统的状态发生变化时，所有的状态函数的数值也随之发生变化。
8. 在 P^\ominus 、 100°C 下有 1mol 的水和水蒸气共存的系统，该系统的状态完全确定。
9. 一定量的理想气体，当热力学能与温度确定之后，则所有的状态函数也完全确定。
10. 从同一始态经不同的过程到达同一终态，则 Q 和 W 的值一般不同， $Q + W$ 的值一般也不相同。
11. 因 $Q_p = \Delta H$ ， $Q_v = \Delta U$ ，所以 Q_p 与 Q_v 都是状态函数。
12. 封闭系统在压力恒定的过程中吸收的热等于该系统的焓。
13. 对于一定量的理想气体，当温度一定时热力学能与焓的值一定，其差值也一定。
14. 在 101.325kPa 下， 1mol 100°C 的水等温蒸发为 100°C 的水蒸气。若水蒸气可视为理想气体，那么由于过程等温，所以该过程 $\Delta U = 0$ 。
15. 1mol ， 80.1°C 、 101.325kPa 的液态苯向真空蒸发为 80.1°C 、 101.325kPa 的气态苯。已知该过程的焓变为 30.87kJ ，所以此过程的 $Q = 30.87\text{kJ}$ 。
16. 1mol 水在 101.325kPa 下由 25°C 升温至 120°C ，其 $\Delta H = \sum C_{p,m}dT$ 。
17. 因焓是温度、压力的函数，即 $H = f(T, p)$ ，所以在恒温、恒压下发生相变时，由于 $dT = 0$ ， $dp = 0$ ，故可得 $\Delta H = 0$ 。
18. 因 $Q_p = \Delta H$ ， $Q_v = \Delta U$ ，所以 $Q_p - Q_v = \Delta H - \Delta U = \Delta(pV) = -W$ 。
19. 卡诺循环是可逆，当系统经一个卡诺循环后，不仅系统复原了，环境也会复原。
20. 一个系统经历了一个无限小的过程，则此过程是可逆过程。
21. 若一个过程中每一步都无限接近平衡态，则此过程一定是可逆过程。
- ◆ 22. 若一个过程是可逆过程，则该过程中的每一步都是可逆的。
23. 1mol 理想气体经绝热不可逆过程由 p_1 、 V_1 变到 p_2 、 V_2 ，

$$\text{则系统所做的功为 } W = \frac{p_2 V_2 - p_1 V_1}{\gamma - 1}, \quad \gamma = \frac{C_p}{C_v}.$$

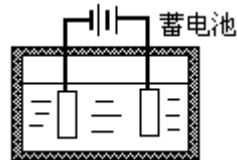
24. 气体经绝热自由膨胀后，因 $Q = 0$ ， $W = 0$ ，所以 $\Delta U = 0$ ，气体温度不变。
25. $(\partial U / \partial V)_T = 0$ 的气体一定是理想气体。
26. 因理想气体的热力学能与体积压力无关，所以 $(\partial U / \partial p)_V = 0$ ， $(\partial U / \partial V)_p = 0$ 。
27. 若规定温度 T 时，处于标准态的稳定态单质的标准摩尔生成焓为零，那么该温度下稳定态单质的热力学能的规定值也为零。
28. 已知 CO_2 在 298.15K 时的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 和 0°C 到 1000°C 的热容 $C_{p,m}$ ，则 CO_2 在 1000K 时的标准摩尔生成焓为 $\Delta_f H_m^\ominus(1000\text{K}) = \Delta_f H_m^\ominus(298.15\text{K}) + \int_{298}^{1000} C_{p,m} dT$ 。
29. 一定量的理想气体由 0°C 、 200kPa 的始态反抗恒定外压 ($p_{\text{外}} = 100\text{kPa}$) 绝热膨胀达平衡，则终态温度不变。
30. 当系统向环境传热 ($Q < 0$) 时，系统的热力学能一定减少。
31. 在等压下，机械搅拌绝热容器中的液体，使其温度上升，则 $\Delta H = Q_p = 0$ 。
32. 对于同一始态出发的理想气体的绝热变化过程， $W_R = \Delta U = nC_{v,m}\Delta T$ ， $W_{\text{ir}} = \Delta U = nC_{v,m}\Delta T$ ，所以 $W_R = W_{\text{ir}}$ 。

二、单选题：

1. 如图，将 CuSO_4 水溶液置于绝热箱中，插入两个铜电极，

以蓄电池为电源进行电解，可以看作封闭体系的是：

- (A) 绝热箱中所有物质； (B) 两个铜电极；
(C) 蓄电池和铜电极； (D) CuSO_4 水溶液。



2. 体系的下列各组物理量中都是状态函数的是：

- (A) T, p, V, Q ； (B) P, V_m, C_p, W ；
(C) T, p, V, H ； (D) T, p, U, W 。

3. x 为状态函数，下列表述中不正确的是：

- (A) dx 为全微分； (B) 当状态确定， x 的值确定；
(C) $\Delta x = \int dx$ 的积分与路径无关，只与始终态有关；
(D) 当体系状态变化， x 值一定变化。

4. 对于内能是体系状态的单值函数概念，错误理解是：

- (A) 体系处于一定的状态，具有一定的内能；
(B) 对应于某一状态，内能只能有一数值不能有两个以上的数值；
(C) 状态发生变化，内能也一定跟着变化；
(D) 对应于一个内能值，可以有多个状态。

5. 理想气体向真空膨胀，当一部分气体进入真空容器后，余下的气体继续膨胀所做的体积功：

- (A) $W > 0$ ； (B) $W = 0$ ； (C) $W < 0$ ； (D) 无法计算。

6. 在一个绝热钢瓶中，发生一个放热的分子数增加的化学反应，那么：

- (A) $Q > 0, W > 0, \Delta U > 0$ ； (B) $Q = 0, W = 0, \Delta U < 0$ ；
(C) $Q = 0, W = 0, \Delta U = 0$ ； (D) $Q < 0, W > 0, \Delta U < 0$ 。

7. 对于封闭体系来说，当过程的始态与终态确定后，下列各项中哪一个无确定值：

- (A) Q ； (B) $Q + W$ ；
(C) W (当 $Q = 0$ 时)； (D) Q (当 $W = 0$ 时)。

8. 下述说法中，哪一种不正确：

- (A) 焓是体系能与环境进行交换的能量；
(B) 焓是人为定义的一种具有能量量纲的热力学量；
(C) 焓是体系状态函数；
(D) 焓只有在某些特定条件下，才与体系吸热相等。

9. 在等压下，进行一个反应 $A + B \rightarrow C$ ，若已知热效应 $\Delta_r H_m > 0$ ，则该反应一定是：

- (A) 吸热反应； (B) 放热反应；
(C) 温度升高； (D) 无法确定。

10. 一定量的单原子理想气体，从 A 态变化到 B 态，变化过程不知道，但若 A 态与 B 态两点的压强、体积和温度都已确定，那就可以求出：

- (A) 气体膨胀所做的功； (B) 气体内能的变化；
(C) 气体分子的质量； (D) 热容的大小。

11. 某高压容器中盛有的气体可能是 O_2 、 Ar 、 CO_2 、 NH_3 中一种，在 298K 时由 5dm^3 绝热可逆膨胀到 6dm^3 ，温度降低 21K，则容器中的气体是：

- (A) O_2 ； (B) CO_2 ； (C) NH_3 ； (D) Ar 。

12. 下述说法中，哪一种正确：

- (A) 热容 C 不是状态函数； (B) 热容 C 与途径无关；
(C) 恒压热容 C_p 不是状态函数； (D) 恒容热容 C_V 不是状态函数。

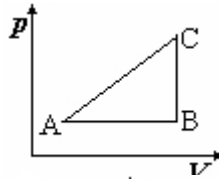
13. 热力学第一定律仅适用于什么途径:

- (A) 封闭体系的任何途径; (B) 封闭体系的可逆途径;
(C) 封闭体系的不可逆途径; (D) 任何体系的任何途径。

14. 如图所示, $Q_{A-B-C} = a$ (J)、 $W_{A-B-C} = b$ (J)、

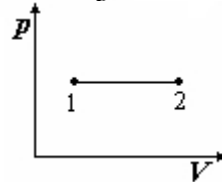
$Q_{C-A} = c$ (J), 那么 W_{A-C} 等于多少:

- (A) $a - b + c$; (B) $-(a + b + c)$;
(C) $a + b - c$; (D) $a + b + c$ 。



15. 如图所示, 理想气体由状态 1 变化到状态 2, 则该过程的:

- (A) $T_2 < T_1$, $W < 0$, $Q < 0$;
(B) $T_2 > T_1$, $W < 0$, $Q > 0$;
(C) $T_2 < T_1$, $W > 0$, $Q < 0$;
(D) $T_2 > T_1$, $W > 0$, $Q > 0$ 。



16. 非理想气体的节流膨胀过程中, 下列哪一种描述是正确的:

- (A) $Q = 0$, $\Delta H = 0$, $\Delta p < 0$; (B) $Q = 0$, $\Delta H < 0$, $\Delta p < 0$;
(C) $Q > 0$, $\Delta H = 0$, $\Delta p < 0$; (D) $Q < 0$, $\Delta H = 0$, $\Delta p < 0$ 。

17. 一种实际气体, 其状态为 $pV_m = RT + \alpha p$ ($\alpha < 0$), 该气体经节流膨胀后:

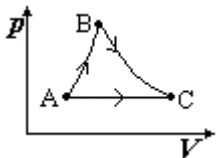
- (A) 温度升高; (B) 温度下降;
(C) 温度不变; (D) 不能确定温度如何变化。

18. 1 mol H_2 (为理想气体) 由始态 298K、 p^\ominus 被绝热可逆地压缩到 $5dm^3$, 那么终态温度 T_2 与内能变化 ΔU 分别是:

- (A) 562K, 0 kJ; (B) 275K, -5.49 kJ;
(C) 275K, 5.49 kJ; (D) 562K, 5.49 kJ。

19. n mol 理想气体由同一始态出发, 分别经 (1) 等温可逆压缩; (2) 绝热可逆压缩, 压缩到达相同压力的终态, 以 H_1 和 H_2 分别表示 (1) 和 (2) 过程终态的焓值, 则:

- (A) $H_1 > H_2$; (B) $H_1 < H_2$; (C) $H_1 = H_2$; (D) 上述三者都对。

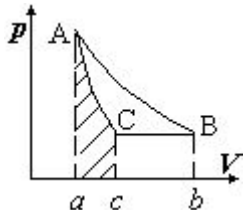


20. 如图, $A \rightarrow B$ 和 $A \rightarrow C$ 均为理想气体变化过程, 若 B、C 在同一条绝热线上, 那么 ΔU_{AB} 与 ΔU_{AC} 的关系是:

- (A) $\Delta U_{AB} > \Delta U_{AC}$; (B) $\Delta U_{AB} < \Delta U_{AC}$;
(C) $\Delta U_{AB} = \Delta U_{AC}$; (D) 无法比较两者大小。

21. 理想气体从同一始态 (p_1, V_1, T_1) 出发, 分别经恒温可逆压缩 (T)、绝热可逆压缩 (i) 到终态体积为 V_2 时, 环境对体系所做功的绝对值比较:

- (A) $W_T > W_i$; (B) $W_T < W_i$;
(C) $W_T = W_i$; (D) 无确定关系。



22. 一定量的理想气体, 经如图所示的循环过程,

$A \rightarrow B$ 为等温过程, $B \rightarrow C$ 等压

过程, $C \rightarrow A$ 为绝热过程,

那么曲边梯形 ACca 的面积表示的功等于:

- (A) $B \rightarrow C$ 的内能变化; (B) $A \rightarrow B$ 的内能变化;
(C) $C \rightarrow A$ 的内能变化; (D) $C \rightarrow B$ 的内能变化。

23. 范德华气体绝热向真空膨胀后, 气体的温度将:

- (A) 不变; (B) 升高;
(C) 降低; (D) 不能确定。

24. 某气体的状态方程服从 $p(V_m - b) = RT$, 其中 b 为常数, 则 $(\partial U / \partial V_m)_T$ 为:

- (A) 大于零; (B) 小于零;
(C) 等于零; (D) 不能确定。

25. 反应 $C(\text{石墨}) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow CO(g)$, $\Delta H(298K) < 0$, 若将此反应放于一个恒容绝热容器中进行, 则体系:

- (A) $\Delta T < 0, \Delta U < 0, \Delta H < 0$;
(B) $\Delta T > 0, \Delta U = 0, \Delta H > 0$;
(C) $\Delta T > 0, \Delta U > 0, \Delta H > 0$;
(D) $\Delta T > 0, \Delta U = 0, \Delta H = 0$ 。

26. 已知反应 $B \rightarrow A$, $B \rightarrow C$ 的等压反应热分别为 ΔH_1 与 ΔH_2 , 那么 $A \rightarrow C$ 的 ΔH_3 与它们的关系是:

- (A) $\Delta H_3 = \Delta H_1 + \Delta H_2$; (B) $\Delta H_3 = \Delta H_1 - \Delta H_2$;
(C) $\Delta H_3 = \Delta H_2 - \Delta H_1$; (D) $\Delta H_3 = 2\Delta H_1 - \Delta H_2$ 。

27. 反应 $C(\text{金钢石}) + \frac{1}{2}O_2(g) = CO(g)$ 的热效应为 $\Delta_r H_m^\ominus$, 问此 $\Delta_r H_m^\ominus$ 值为:

- (A) $CO(g)$ 的生成热; (B) $C(\text{金钢石})$ 的燃烧热;
(C) 碳的燃烧热; (D) 全不是。

28. 下列各式中, 不能称为基尔霍夫定律公式的是:

- (A) $\left(\frac{\partial \Delta_r H_m}{\partial T}\right)_p = \Delta_r C_p$; (B) $\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = C_p$;

(C) $\Delta_r U_m(T_2) = \Delta_r U_m(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_V dT$

(D) $\Delta_r H_m(T_2) = \Delta_r H_m(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_p dT$ 。

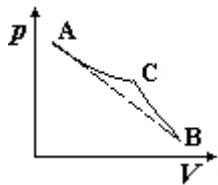
29. 计算“反应热效应”时, 为了简化运算, 常假定反应热效应与温度无关, 其实质是:

- (A) 状态函数之值与历史无关 ; (B) 物质的热容与状态无关 ;
(C) 物质的热容与温度无关; (D) 反应前后体系的热容不变。

30. 如图某循环过程: $A \rightarrow B$ 是绝热不可逆过程; $B \rightarrow C$ 是绝热可逆过程; $C \rightarrow A$

是恒温可逆过程, 问在 $C \rightarrow A$ 过程中体系与环境交换的热 Q_{CA} :

- (A) $Q_{CA} > 0$; (B) $Q_{CA} < 0$;
(C) $Q_{CA} = 0$; (D) 不能确定。



三、多选题:

1. $\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$ 公式适用条件是:

- (A) 所有等压过程 ;
(B) 组成不变的等压过程;
(C) 无非体积功的封闭体系等压简单状态变化过程;
(D) 理想气体简单状态变化过程;
(E) 组成变化等压过程。

2. 对于一定量的理想气体, 无非体积功时, 下列过程中哪些不可能发生:

- (A) 恒压下, 绝热膨胀; (B) 恒温下, 绝热膨胀;
(C) 对外做功, 同时放热; (D) 恒容下, 绝热升高温度;
(E) 吸热, 温度不变化。

3. 下列哪些物质的键焓与键离解能的数值是一样的:

- (A) C_2H_6 中的 C-H 键; (B) C_2H_5OH 中的 O-H 键;
(C) N_2 中的 $N\equiv N$ 键; (D) 重氢 D_2 中的 D-D 键;
(E) PCl_3 中的 P-Cl 键。

4. $100^\circ C$ 、 p^\ominus 下一定量的水, 经三种途径: (1) 外压为 p^\ominus , (2) 外压为 $0.5p^\ominus$, (3) 外压为零。变化成终态都是 $100^\circ C$ 、 p^\ominus 下的水蒸气, 这三种途径的:

- (A) 功相同; (B) 热相同;
(C) 内能变化相同; (D) 热与功都相同;
(E) 焓改变相同。

5. 对于在 p^\ominus 、 $298.15K$ 下的化学反应: $N_2(g) + 3H_2(g) = 2NH_3(g)$ 的热效应 $\Delta_r H_m^\ominus$ 的说法, 下列哪些是错误的:

- (A) $1mol N_2$ 与 $3mol H_2$ 完全反应生成 $2mol NH_3$ 的等压反应热;
(B) 是 $NH_3(g)$ 的标准生成热;
(C) 以 $1mol N_2$ 与 $3mol H_2$ 为始态, 以 $2mol NH_3$ 为终态的状态变化过程的 Q ;
(D) 是反应进度 $\Delta \xi = 1mol$ 时的反应热效应;
(E) 是该反应在上述条件下达到化学平衡时放出的热。

6. 计算功的公式 $W = \frac{p_2 V_2 - p_1 V_1}{\gamma - 1}$ 适用于下列哪些过程:

- (A) 各种气体的绝热过程; (B) 理想气体的可逆绝热过程;
(C) 理想气体不可逆绝热过程; (D) 理想气体膨胀过程;
(E) 真实气体的节流膨胀过程。

7. $298K$ 、 p^\ominus 下, 反应 $Zn(s) + CuSO_4(aq) = ZnSO_4(aq) + Cu(s)$ (1) 在烧杯中进行;

(2) 安排在电池中进行, 对外做电功。以下关系中正确的是:

- (A) $|W_1| > |W_2|$; (B) $|W_1| < |W_2|$;
(C) $|W_1| = |W_2|$; (D) $Q_1 > Q_2$
(E) $Q_1 < Q_2$ 。

8. 始态完全相同的一个理想气体和另一范德华气体体系, 分别进行绝热恒外压膨胀, (设两者外压相等), 当膨胀了相同体积后, 下列哪个判断正确:

- (A) 范德华气体比理想气体做功大(绝对值);
(B) 范德华气体内能的降低值比理想气体多;
(C) 范德华气体的终态温度比理想气体低;
(D) 范德华气体与理想气体焓变量相等;
(E) 范德华气体比理想气体做功小(绝对值)。

9. 某理想气体, 在只有体积功条件下, 分别经等压、等容和绝热三个过程, 都使体系的內能由 U_1 升高到 U_2 , 下列结论正确的是:

- (A) 各过程吸收的热量相等; (B) $Q_p > Q_V > Q_A$;
(C) 各个过程温度升高数值相同; (D) $(\Delta T)_p > (\Delta T)_V > (\Delta T)_A$;
(E) 各个过程做的功相等。

10. $H_2O(液, 100^\circ C, P^\ominus) \rightarrow H_2O(气, 100^\circ C, P^\ominus)$, 由上述的始态到终态。设 $H_2O(气)$ 为理

想气体，设 ΔH 是 P^\ominus 下气化焓，对于体系吸收的热 Q 判断，正确的是：

- (A) 不可能大于 ΔH ； (B) 一定等于 ΔH ；
 (C) 一定小于 ΔH ； (D) 一定等于 ΔU ；
 (E) 不可能小于 ΔU 。

四、计算及证明题

1. 证明：(1) $C_V = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_U$ ；

(2) $\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_V = C_V \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_V$ 。

2. 101.325 kPa 的 1mol 单原子理想气体，连续经历以下几步由始态至终态：

- (a) 恒容下从 25°C 加热到 100°C；(b) 向真空绝热膨胀至体积增大一倍；(c) 恒压下冷却到 25°C。(1) 用 $p \sim V$ 图画出始态至终态过程图；
 (2) 求始态至终态的 Q 、 W 、 ΔU 和 ΔH 。

3. 试由下列一些反应的热效应数据，计算固态 Al_2Cl_6 的标准摩尔生成热：

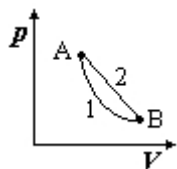
- (1) $2\text{Al}(\text{s}) + 6\text{HCl}(\text{aq}) \rightarrow \text{Al}_2\text{Cl}_6(\text{aq}) + 3\text{H}_2(\text{g})$ ； $\Delta H_1 = -1003.156 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
 (2) $\text{H}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{HCl}(\text{g})$ ； $\Delta H_2 = -184.096 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
 (3) $\text{HCl}(\text{g}) + \text{水} \rightarrow \text{HCl}(\text{aq})$ ； $\Delta H_3 = -72.446 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
 (4) $\text{Al}_2\text{Cl}_6(\text{s}) + \text{水} \rightarrow \text{Al}_2\text{Cl}_6(\text{aq})$ ； $\Delta H_4 = -643.039 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

4. 一摩尔单原子理想气体从 0°C、 $2p^\ominus$ 始态，经由方程 $pV^2 = \text{const}$ 规定的途径到达终态压力为 $15p^\ominus$ ，计算沿此途径的平均热容。

5. 298.15K, 1mol 的 CO_2 (实际气体)由始态 $p_1 = 3p^\ominus$ ， $V_1 = 7.9 \text{ dm}^3$ 等温变化到终态 $p_2 = p^\ominus$ ， $V_2 = 24 \text{ dm}^3$ ，求此过程的 ΔU 与 ΔH 。已知 $C_{p,m}(\text{CO}_2) = 36.6 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，焦耳-汤姆逊系数 $\mu_{J-T} = 1.14 + 8.65 \times 10^{-3}(p/p^\ominus)$ 。

6. 在空气中有一真空绝热箱，体积为 V_0 ，今在箱上刺一个小孔，空气流入箱内，设空气为理想气体($C_{p,m} = 3.5R$)。

- (1) 已知空气温度是 298K，箱内气体温度是多少？
 (2) 若 $V_0 = 10 \text{ dm}^3$ ，求该过程的 Q 、 W 、 ΔU 、 ΔH 各为多少？



7. 一摩尔单原子理想气体经过下列过程：

- (1) 从 $A(p_1, V_1, T_1)$ 绝热可逆膨胀到 $B(p_2, V_2, T_2)$ ；
 (2) 经由图中给出的直线途径回到始态。

设 $p_1 = 2p^\ominus$ 、 $T_1 = 273\text{K}$ 、 $V_2 = 2V_1$ ，计算每一过程及循环过程的 ΔU 、 ΔH 、 Q 、 W 。

8. 1mol 单原子分子理想气体由始态 $A(2p^\ominus, 298\text{K})$ ，沿着 $p/p^\ominus = 0.1V_m(\text{dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}) + b$ 的可逆途径膨胀到原体积 2 倍，计算终态的压力以及此过程的 Q 、 W 、 ΔU 、 ΔH 。

9. 以 1mol 理想气体(N_2)为介质形成以下循环： $A \rightarrow B$ 等温可逆过程； $B \rightarrow C$ 等容过程； $C \rightarrow A$ 绝热可逆过程。已知 $T_A = 1000 \text{ K}$ ， $V_A = 1 \text{ dm}^3$ ， $V_B = 20 \text{ dm}^3$ 。

- (1) 画出此循环的 $p \sim V$ 图；
 (2) 求 A, B, C 各状态的 T 、 p 、 V ；
 (3) 求出各个过程的 ΔU 、 ΔH 、 Q 、 W ；
 (4) 求此循环的热机效率 η ，并求出在相同高低温热源条件下此机 η 与卡诺循环之 η_c 的比值 η/η_c 。

第二章 热力学第二定律练习题

一、判断题（说法正确否）：

- 自然界发生的过程一定是不可逆过程。
- 不可逆过程一定是自发过程。
- 熵增加的过程一定是自发过程。
- 理想气体绝热可逆膨胀过程的 $\Delta S = 0$ ，绝热不可逆膨胀过程的 $\Delta S > 0$ ，绝热不可逆压缩过程的 $\Delta S < 0$ 。
- 计算绝热不可逆过程的熵变，可以在始末态之间设计一条绝热可逆途径来计算。
- 由于系统经循环过程后回到始态， $\Delta S = 0$ ，所以一定是一个可逆循环过程。
- 平衡态熵最大。
- 在任意一可逆过程中 $\Delta S = 0$ ，不可逆过程中 $\Delta S > 0$ 。
- 理想气体经等温膨胀后，由于 $\Delta U = 0$ ，所以吸的热全部转化为功，这与热力学第二定律矛盾吗？
- 自发过程的熵变 $\Delta S > 0$ 。
- 相变过程的熵变可由 $\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$ 计算。
- 当系统向环境传热时($Q < 0$)，系统的熵一定减少。
- 一切物质蒸发时，摩尔熵都增大。
- 冰在 0°C ， p^\ominus 下转变为液态水，其熵变 $\Delta S = \frac{\Delta H}{T} > 0$ ，所以该过程为自发过程。
- 自发过程的方向就是系统混乱度增加的方向。
- 吉布斯函数减小的过程一定是自发过程。
- 在等温、等压下，吉布斯函数变化大于零的化学变化都不能进行。
- 系统由 V_1 膨胀到 V_2 ，其中经过可逆途径时做的功最多。
- 过冷水结冰的过程是在恒温、恒压、不做其他功的条件下进行的，由基本方程 $dG = -SdT + vdp$ 可得 $\Delta G = 0$ 。
- 理想气体等温自由膨胀时，对环境没有做功，所以 $-pdV = 0$ ，此过程温度不变， $\Delta U = 0$ ，代入热力学基本方程 $dU = TdS - pdV$ ，因而可得 $dS = 0$ ，为恒熵过程。
- 是非题：
 - “某体系处于不同的状态，可以具有相同的熵值”，此话对否？
 - “体系状态变化了，所有的状态函数都要变化”，此话对否？
 - 绝热可逆线与绝热不可逆线能否有两个交点？
 - 自然界可否存在温度降低，熵值增加的过程？举一例。
 - 1mol 理想气体进行绝热自由膨胀，体积由 V_1 变到 V_2 ，能否用公式： $\Delta S = R \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$ 计算该过程的熵变？
- 在 100°C 、 p^\ominus 时，1mol 水与 100°C 的大热源接触，使其向真空容器中蒸发成 100°C 、 p^\ominus 的水蒸气，试计算此过程的 ΔS 、 $\Delta S(\text{环})$ 。
- $\Delta S = R \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$ 的适用条件是什么？
- 指出下列各过程中，物系的 ΔU 、 ΔH 、 ΔS 、 ΔF 、 ΔG 中何者为零？
 - 理想气体自由膨胀过程；
 - 实际气体节流膨胀过程；
 - 理想气体由 (p_1, T_1) 状态绝热可逆变化到 (p_2, T_2) 状态；
 - H_2 和 Cl_2 在刚性绝热的容器中反应生成 HCl ；
 - 0°C 、 p^\ominus 时，水结成冰的相变过程；
 - 理想气体卡诺循环。
- a mol A 与 b mol B 的理想气体，分别处于 (T, V, p_A) 与 (T, V, p_B) 的状态，等温等容混合为 (T, V, p) 状态，那么 ΔU 、 ΔH 、 ΔS 、 ΔF 、 ΔG 何者大于零，小于零，等于零？
- 一个刚性密闭绝热箱中，装有 H_2 与 Cl_2 混合气体，温度为 298K ，今用光引发，

使其化合为 $\text{HCl}(\text{g})$ ，光能忽略，气体为理想气体，已知 $\Delta_f H_m^\ominus(\text{HCl}) = -94.56 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，

试判断该过程中 ΔU 、 ΔH 、 ΔS 、 ΔF 、 ΔG 是大于零，小于零，还是等于零？

27. 在一绝热恒容箱内，有一绝热板将其分成两部分，隔板两边各有 1 mol N_2 ，其状态分别为 298 K 、 p^\ominus 与 298 K 、 $10p^\ominus$ ，若以全部气体为体系，抽去隔板后，则 Q 、 W 、 ΔU 、 ΔH 、 ΔS 中，哪些为零？

二、单选题：

1. $\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$ 适合于下列过程中的哪一个？

(A) 恒压过程； (B) 绝热过程； (C) 恒温过程； (D) 可逆相变过程

2. 可逆热机的效率最高，因此由可逆热机带动的火车：

(A) 跑的最快 (B) 跑的最慢 (C) 夏天跑的快 (D) 冬天跑的快。

3. 在一定速度下发生变化的孤立体系，其总熵的变化是什么？

(A) 不变； (B) 可能增大或减小；
(C) 总是增大； (D) 总是减小。

4. 应用克劳修斯不等式 $dS \geq \frac{\delta Q}{T_{\text{环}}}$ 判断，下列哪个判断不正确：

(A) $dS = \frac{\delta Q}{T_{\text{环}}}$ 必为可逆过程或处于平衡状态；

(B) $dS > \frac{\delta Q}{T_{\text{环}}}$ 必为不可逆过程；

(C) $dS > \frac{\delta Q}{T_{\text{环}}}$ 必为自发过程；

(D) $dS < \frac{\delta Q}{T_{\text{环}}}$ 违反卡诺定理和第二定律，过程不可能发生。

5. 下列计算熵变公式中，哪个是错误的：

(A) 水在 25°C 、 p^\ominus 下蒸发为水蒸气： $\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T}$ ；

(B) 任意可逆过程： $dS = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_R$ ；

(C) 环境的熵变： $\Delta S_{\text{环境}} = -\frac{Q_{\text{体系}}}{T_{\text{环}}}$ ；

(D) 在等温等压下，可逆电池反应： $\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$ 。

6. 当理想气体在等温(500 K)下进行膨胀时，求得体系的熵变 $\Delta S = 10 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ ，若该变化

中所做的功仅为相同终态最大功的 $\frac{1}{10}$ ，该变化中从热源吸热多少？

(A) 5000 J ； (B) 500 J ； (C) 50 J ； (D) 100 J 。

7. 1mol 双原子理想气体的 $\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_V$ 是:

- (A) $1.5R$; (B) $2.5R$; (C) $3.5R$; (D) $2R$ 。

8. 理想气体在绝热条件下, 在恒外压下被压缩到终态, 则体系与环境的熵变:

- (A) $\Delta S(\text{体}) > 0, \Delta S(\text{环}) > 0$; (B) $\Delta S(\text{体}) < 0, \Delta S(\text{环}) < 0$;
 (C) $\Delta S(\text{体}) > 0, \Delta S(\text{环}) = 0$; (D) $\Delta S(\text{体}) > 0, \Delta S(\text{环}) < 0$ 。

9. 一理想气体与温度为 T 的热源接触, 分别做等温可逆膨胀和等温不可逆膨胀到达同一终态, 已知 $W_R = 2W_{Ir}$, 下列式子中不正确的是:

- (A) $\Delta S_R > \Delta S_{Ir}$; (B) $\Delta S_R = \Delta S_{Ir}$;
 (C) $\Delta S_R = 2Q_{Ir}/T$;
 (D) $\Delta S_{\text{总}}(\text{等温可逆}) = \Delta S_{\text{体}} + \Delta S_{\text{环}} = 0, \Delta S_{\text{总}}(\text{不等温可逆}) = \Delta S_{\text{体}} + \Delta S_{\text{环}} > 0$ 。

10. 计算熵变的公式 $\Delta S = \int \frac{dU + pdV}{T}$ 适用于下列:

- (A) 实际气体的简单状态变化; (B) 无非体积功的封闭体系的简单状态变化过程
 (C) 理想气体的任意变化过程; (D) 封闭体系的任意变化过程 ;

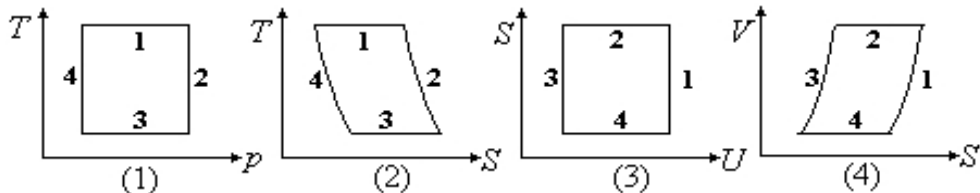
11. 实际气体 CO_2 经节流膨胀后, 温度下降, 那么:

- (A) $\Delta S(\text{体}) > 0, \Delta S(\text{环}) > 0$; (B) $\Delta S(\text{体}) < 0, \Delta S(\text{环}) > 0$;
 (C) $\Delta S(\text{体}) > 0, \Delta S(\text{环}) = 0$; (D) $\Delta S(\text{体}) < 0, \Delta S(\text{环}) = 0$ 。

12. 2mol 理想气体, 300K 时等温膨胀, $W = 0$ 时体积增加一倍, 则其 $\Delta S(\text{J}\cdot\text{K}^{-1})$ 为:

- (A) -5.76 ; (B) 331 ; (C) 5.76 ; (D) 11.52 。

13. 如图, 可表示理想气体卡诺循环的示意图是:



- (A) 图(1) ; (B) 图(2) ; (C) 图(3) ; (D) 图(4) 。

14. 某体系等压过程 $A \rightarrow B$ 的焓变 ΔH 与温度 T 无关, 则该过程的:

- (A) ΔU 与温度无关 (B) ΔS 与温度无关
 (C) ΔF 与温度无关 (D) ΔG 与温度无关 。

15. 等温下, 一个反应 $aA + bB = dD + eE$ 的 $\Delta_r C_p = 0$, 那么:

- (A) ΔH^\ominus 与 T 无关, ΔS^\ominus 与 T 无关, ΔG^\ominus 与 T 无关 ;
 (B) ΔH^\ominus 与 T 无关, ΔS^\ominus 与 T 无关, ΔG^\ominus 与 T 有关 ;
 (C) ΔH^\ominus 与 T 无关, ΔS^\ominus 与 T 有关, ΔG^\ominus 与 T 有关 ;
 (D) ΔH^\ominus 与 T 无关, ΔS^\ominus 与 T 有关, ΔG^\ominus 与 T 无关 。

16. 下列过程中 ΔS 为负值的是哪一个:

- (A) 液态溴蒸发成气态溴 ; (B) $\text{SnO}_2(\text{s}) + 2\text{H}_2(\text{g}) = \text{Sn}(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$;
 (C) 电解水生成 H_2 和 O_2 ; (D) 公路上撒盐使冰融化 。

17. 熵是混乱度(体系微观状态数或热力学几率)的度量, 下列结论中不正确的是:
 (A) 同一种物质的 $S_m(\text{g}) > S_m(\text{l}) > S_m(\text{s})$; (B) 同种物质温度越高熵值越大;
 (C) 分子内含原子数越多熵值越大; (D) 0K 时任何纯物质的熵值都等于零。
18. 25°C 时, 将 11.2 升 O_2 与 11.2 升 N_2 混合成 11.2 升的混合气体, 该过程:
 (A) $\Delta S > 0, \Delta G < 0$; (B) $\Delta S < 0, \Delta G < 0$;
 (C) $\Delta S = 0, \Delta G = 0$; (D) $\Delta S = 0, \Delta G < 0$ 。
19. 一个化学反应, 在低温下可自发进行, 随温度的升高, 自发倾向降低, 反应是:
 (A) $\Delta S > 0, \Delta H > 0$; (B) $\Delta S > 0, \Delta H < 0$;
 (C) $\Delta S < 0, \Delta H > 0$; (D) $\Delta S < 0, \Delta H < 0$ 。
20. $\Delta G = \Delta A$ 的过程是:
 (A) $\text{H}_2\text{O}(\text{l}, 373\text{K}, p^\ominus) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g}, 373\text{K}, p^\ominus)$
 (B) $\text{N}_2(\text{g}, 400\text{K}, 1000\text{kPa}) \rightarrow \text{N}_2(\text{g}, 400\text{K}, 100\text{kPa})$
 (C) 等温等压下, $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{NH}_3(\text{g})$
 (D) $\text{Ar}(\text{g}, T, p^\ominus) \rightarrow \text{Ar}(\text{g}, T+100, p^\ominus)$
21. 等温等压下进行的化学反应, 其方向由 $\Delta_r H_m$ 和 $\Delta_r S_m$ 共同决定, 自发进行的反应应满足下列哪个关系式:
 (A) $\Delta_r S_m = \Delta_r H_m / T$; (B) $\Delta_r S_m > \Delta_r H_m / T$;
 (C) $\Delta_r S_m \geq \Delta_r H_m / T$; (D) $\Delta_r S_m \leq \Delta_r H_m / T$ 。
22. 等熵等容条件下, 过程自发进行时, 下列关系肯定成立的是:
 (A) $\Delta G < 0$; (B) $\Delta F < 0$; (C) $\Delta H < 0$; (D) $\Delta U < 0$ 。
23. 实际气体节流膨胀后, 其熵变为:
 (A) $\Delta S = nR \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$; (B) $\Delta S = - \int_{p_1}^{p_2} \frac{V}{T} dp$;
 (C) $\Delta S = - \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT$; (D) $\Delta S = - \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V}{T} dT$ 。
24. 一个已充电的蓄电池以 1.8 V 输出电压放电后, 用 2.2 V 电压充电使其回复原状, 则总的过程热力学量变化:
 (A) $Q < 0, W > 0, \Delta S > 0, \Delta G < 0$;
 (B) $Q < 0, W < 0, \Delta S < 0, \Delta G < 0$;
 (C) $Q > 0, W > 0, \Delta S = 0, \Delta G = 0$;
 (D) $Q < 0, W > 0, \Delta S = 0, \Delta G = 0$
25. 下列过程满足 $\Delta S > 0, Q/T_{\text{环}} = 0$ 的是:
 (A) 恒温恒压(273 K, 101325 Pa)下, 1mol 的冰在空气升华为水蒸气;
 (B) 氮气与氧气的混合气体可逆绝热膨胀;
 (C) 理想气体自由膨胀; (D) 绝热条件下化学反应。
26. 吉布斯自由能的含义应该是:
 (A) 是体系能对外做非体积功的能量;
 (B) 是在可逆条件下体系能对外做非体积功的能量;
 (C) 是恒温恒压可逆条件下体系能对外做非体积功的能量;
 (D) 按定义理解 $G = H - TS$ 。
27. 在 -10°C 、 P^\ominus 下, 1mol 水凝结成冰的过程中, 下列哪个公式可以适用:

- (A) $\Delta U = T\Delta S$; (B) $\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T}$;
 (C) $\Delta H = T\Delta S + V\Delta p$; (D) $\Delta G_{T,p} = 0$ 。

28. 对于封闭体系的热力学，下列各组状态函数之间的关系中正确的是：

- (A) $F > U$; (B) $F < U$; (C) $G > H$; (D) $H < F$ 。

29. 373.2K、 P^\ominus 的水，使其与大热源接触，向真空蒸发成为 373.2K、 P^\ominus 下的水气，对这一个过程，应选用哪一个作为过程方向的判据：

- (A) ΔU ; (B) ΔF ; (C) ΔH ; (D) ΔG 。

30. 热力学基本方程 $dG = -SdT + Vdp$ ，可应用下列哪个过程：

- (A) 298K、标准压力下，水气化成蒸汽 (B) 理想气体向真空膨胀 ;
 (C) 电解水制取氢气 ; (D) $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$ 未达到平衡 。

31. 下列过程可用 $\Delta S = \frac{n\Delta H_m}{T}$ 计算的是：

- (A) 恒温恒压下无非体积功的化学反应 (B) 恒温恒压下可逆原电池反应 ;
 (C) 恒温恒压下任意相变 ; (D) 恒温恒压下任意可逆相变 。

32. 1mol 范德华气体的 $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$ 应等于：

- (A) $\frac{R}{V_m - b}$; (B) $\frac{R}{V_m}$; (C) 0 ; (D) $-\frac{R}{V_m - b}$ 。

33. n 摩尔理想气体的 $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S$ 的值等于：

- (A) $\frac{V}{R}$; (B) $\frac{V}{nR}$; (C) $\frac{V}{C_V}$; (D) $\frac{V}{C_p}$ 。

34. 下列各量中哪个是偏摩尔量：

- (A) $\left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_{j \neq i}}$; (B) $\left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j \neq i}}$;
 (C) $\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_{T,p,n_{j \neq i}}$; (D) $\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j \neq i}}$

35. 对多组分体系中 i 物质的偏摩尔量 $X_i = \left(\frac{\partial X}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j \neq i}}$ ，下列叙述中不正确的是：

- (A) X_i 是无限大量体系中 i 物质每变化 1mol 时该系统容量性质 X 的变化量 ;
 (B) X 为容量性质， X_i 也为容量性质 ;
 (C) X_i 不仅决定于 T 、 p ，而且决定于浓度 ;
 (D) $X = \sum n_i X_i$ 。

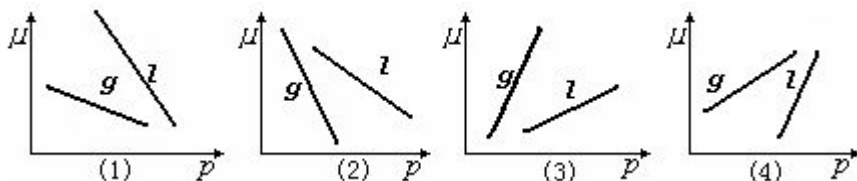
36. 对于吉布斯-杜亥姆公式， X_B 是任一组分的偏摩尔量，下列判断不正确的是：

- (A) $\sum x_B dX_B = 0$; (B) $\sum n_B dX_B = 0$;

(C) $\sum n_B X_B = 0$

(D) 表明各物质偏摩尔之间有关系;

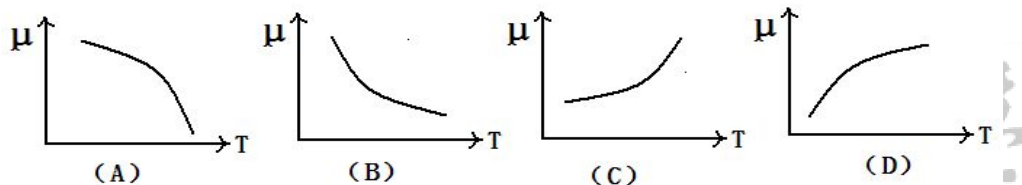
37. 任一单组分体系, 恒温下, 其气(g)、液(l)态的化学势(μ)与压力(p)关系图正确是:



38. 对于双原子分子的理想气体, $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S$ 应等于:

- (A) $\frac{5T}{3V}$; (B) $-\frac{2T}{5V}$;
(C) $\frac{5V}{3T}$; (D) $-\frac{7T}{5V}$.

39. 在标准压力下, 纯物质的化学势 μ 与温度 T 的关系曲线中, 下列哪个是正确的:



40. 已知水的六种状态: ①100°C, $p^\ominus\text{H}_2\text{O}(l)$; ②99°C, $2p^\ominus\text{H}_2\text{O}(g)$; ③100°C, $2p^\ominus\text{H}_2\text{O}(l)$; ④100°C, $2p^\ominus\text{H}_2\text{O}(g)$; ⑤101°C, $p^\ominus\text{H}_2\text{O}(l)$; ⑥101°C, $p^\ominus\text{H}_2\text{O}(g)$ 。它们化学势高顺序是:

- (A) $\mu_2 > \mu_4 > \mu_3 > \mu_1 > \mu_5 > \mu_6$;
(B) $\mu_6 > \mu_5 > \mu_4 > \mu_3 > \mu_2 > \mu_1$;
(C) $\mu_4 > \mu_5 > \mu_3 > \mu_1 > \mu_2 > \mu_6$;
(D) $\mu_1 > \mu_2 > \mu_4 > \mu_3 > \mu_6 > \mu_5$.

三、多选题:

1. 在以下偏导数中, 大于零的有:

- (A) $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p$; (B) $\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T$; (C) $\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$;
(D) $\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V$; (E) $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$.

2. 由热力学基本关系式, 可导出 $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$ 等于:

- (A) $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p$; (B) $-p$; (C) $\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$;
(D) $\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V$; (E) $\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T$.

3. 体系的始态与终态之间有两种途径：A 为可逆途径；B 为不可逆途径。以下关、系中不正确的是：

- (A) $\Delta S_A = \Delta S_B$; (B) $\sum \frac{\delta Q_A}{T} = \sum \frac{\delta Q_B}{T}$; (C) $\Delta S_B = \int \delta Q_B/T$;
 (D) $\Delta S_A = \int \delta Q_A/T$; (E) $\Delta S_B = \int \delta Q_A/T$ 。

4. 下列过程中，那些过程的 $\Delta G > 0$ ：

- (A) 等温等压下， $\text{H}_2\text{O}(l, 375\text{K}, p^\ominus) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(g, 375\text{K}, p^\ominus)$;
 (B) 绝热条件下， $\text{H}_2(g, 373\text{K}, p^\ominus) \rightarrow \text{H}_2(g, 300\text{K}, 0.1p^\ominus)$;
 (C) 等温等压下， $\text{CuSO}_4(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{电解}} \text{Cu}(\text{s}) + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g})$;
 (D) 等温等压下， $\text{Zn} + \text{CuSO}_4(\text{aq}) \xrightarrow{\text{原电池}} \text{ZnSO}_4(\text{aq}) + \text{Cu}$;
 (E) 等温等压下， $m\text{CO}_2 + n\text{H}_2\text{O} \xrightarrow[\text{叶绿素}]{\text{光}} \text{碳水化合物}$ 。

5. 化学反应在等温等压下能自发进行的判据是：

- (A) $\Delta S > 0$; (B) $\Delta G \leq W'$; (C) $\Delta F < 0$;
 (D) $\sum \nu_B \mu_B < 0$; (E) $\Delta H < 0$ 。

6. 在 O_2 (理想气体) 的如下过程中，属于等熵过程的是：

- (A) 绝热恒容过程 ; (B) 等温可逆膨胀过程 ;
 (C) $\left[\text{O}_2, V_2 \quad \text{O}_2, V_2 \right] \xrightarrow{\text{等温抽去隔板}} 2\text{O}_2, \left[2V_2 \right]$;
 (D) 绝热可逆膨胀 ; (E) 绝热恒外压膨胀 。

7. 等温等压下，反应的热力学可能性随温度降低而增大的是：

- (A) $\text{Zn}(\text{s}) + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) \rightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2(\text{g}, p^\ominus)$;
 (B) $\text{Zn}(\text{s}) + \text{CuSO}_4(\text{aq}) \rightarrow \text{ZnSO}_4(\text{aq}) + \text{Cu}(\text{s})$;
 (C) $2\text{CuCl}_2(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{Cu}(\text{s}) + 2\text{HCl}(\text{g})$;
 (D) $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6(\text{g}, p^\ominus)$;
 (E) $\text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 。

8. 下列过程中， $\Delta S(\text{系}) < 0$ ， $\Delta S(\text{环}) > 0$ ， $\Delta S(\text{总}) > 0$ 的过程是：

- (A) 等温等压 $\text{H}_2\text{O}(l, 270\text{K}, p^\ominus) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(s, 270\text{K}, p^\ominus)$;
 (B) 等温等压 $\text{H}_2\text{O}(l, 373\text{K}, p^\ominus) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(g, 373\text{K}, p^\ominus)$;
 (C) 等温等压 $\text{H}_2\text{O}(l, 383\text{K}, p^\ominus) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(g, 383\text{K}, p^\ominus)$;
 (D) n mol 理想气体恒外压等温压缩过程 ;
 (E) 1000K $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ 。

9. 378K、标准压力下，过热水的下列哪个物理量小于同温同压下水蒸气：

- (A) H_m ; (B) G_m ; (C) μ ; (D) S_m ; (E) A_m 。

10. 下列过程中， $\Delta G > 0$ 的是：

- (A) 等温等压 $\text{H}_2\text{O}(l, 268\text{K}, p^\ominus) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(s, 268\text{K}, p^\ominus)$;
 (B) 等温等压 $\text{H}_2\text{O}(l, 383\text{K}, p^\ominus) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(g, 383\text{K}, p^\ominus)$;
 (C) $\text{H}_2\text{O}(l, 373\text{K}, p^\ominus) \xrightarrow{\text{向真空蒸发}} \text{H}_2\text{O}(g, 373\text{K}, p^\ominus)$;
 (D) 等温等压 $\text{H}_2\text{O}(l, 373\text{K}, 5P^\ominus) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(g, 373\text{K}, 5P^\ominus)$;
 (E) 等温等压 $\text{H}_2\text{O}(g, 373\text{K}, 0.5P^\ominus) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(l, 373\text{K}, 0.5P^\ominus)$

11. 常压下一 10°C 过冷的水变成一 10°C 的冰，在此过程中，体系 ΔG 与 ΔH 如何变化：

- (A) $\Delta G < 0$ ， $\Delta H > 0$; (B) $\Delta G > 0$ ， $\Delta H > 0$; (C) $\Delta G = 0$ ， $\Delta H = 0$;
 (D) $\Delta G < 0$ ， $\Delta H < 0$; (E) $\Delta G = 0$ ， $\Delta H < 0$ 。

12. 在 383K、 p^\ominus 下, 1mol 过热水蒸汽凝结成水, 则体系、环境及总熵变为:

- (A) $\Delta S(\text{体}) < 0, \Delta S(\text{环}) < 0, \Delta S(\text{总}) < 0$;
 (B) $\Delta S(\text{体}) < 0, \Delta S(\text{环}) > 0, \Delta S(\text{总}) > 0$;
 (C) $\Delta S(\text{体}) > 0, \Delta S(\text{环}) > 0, \Delta S(\text{总}) > 0$;
 (D) $\Delta S(\text{体}) < 0, \Delta S(\text{环}) > 0, \Delta S(\text{总}) < 0$;
 (E) $\Delta S(\text{体}) > 0, \Delta S(\text{环}) < 0, \Delta S(\text{总}) = 0$.

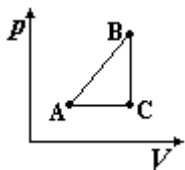
四、计算及证明题

1. 根据热力学第一定律, 不作非体积功时, $\delta Q = dU + pdV$ 及

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV, \text{ 用全微分判别式证明 } Q \text{ 不是状态函数.}$$

2. 由基本方程证明, 证明理想气体的 $(\partial S / \partial V)_T = P/T$

3. 证明: $C_p = T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_S$.



4. 1mol 理想气体, 其始态为 $A(p_1, T_1)$, 终态为 $B(p_2, T_2)$, 进行了如图的变化: $A \xrightarrow{1} C \xrightarrow{2} B$; $A \xrightarrow{3} B$. 请证明: (1) $Q_3 \neq Q_1 + Q_2$; (2) $\Delta S_3 = \Delta S_1 + \Delta S_2$.

5. 1mol 单原子理想气体, 由 298K、 $5p^\ominus$ 的始态膨胀到压力为 p^\ominus 的终态, 经过下列途径: (1)等温可逆膨胀; (2)外压恒为 p^\ominus 的等温膨胀; (3)绝热可逆膨胀; (4)外压恒为 p^\ominus 的绝热膨胀. 计算各途径的 Q 、 W 、 ΔU 、 ΔH 、 ΔS 、 ΔF 与 ΔG .

已知 $S_m(298K) = 126 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

6. 100°C 、 p^\ominus 下, 1mol 水向真空气化成气体, 终态是 100°C 、 $0.5p^\ominus$. 求此过程的 Q 、 W 、 ΔU 、 ΔH 、 ΔS 、 ΔG 和 ΔF . 已知水在 100°C 、 p^\ominus 时的摩尔气化热为 $40670 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$.

7. 在 25°C 、 p^\ominus 下, 若使 1mol 铅与醋酸铜溶液在可逆情况下作用, 得电功 91838.8 J, 同时吸热 213635.0 J, 计算过程的 ΔU 、 ΔH 、 ΔS 、 ΔF 、 ΔG .

8. 如图所示的刚性绝热体系, 求抽去隔板达平衡后体系熵变 ΔS .

第三章 多组分(溶液)体系

一、判断题 (说法正确否):

1. 溶液的化学势等于溶液中各组分化学势之和。
2. 多相系统达到平衡时, 物质 B 的偏摩尔量是一个确定的值。
3. 对于纯组分, 化学势等于其吉布斯函数。
4. 在同一稀溶液中组分 B 的浓度可用 x_B 、 m_B 、 c_B 表示, 因而标准态的选择是不同的, 所以相应的化学势也不同。
5. 水溶液的蒸气压一定小于同温度下纯水的饱和蒸气压。
6. 将少量挥发性液体加入溶剂中形成稀溶液, 则溶液的沸点一定高于相同压力下纯溶剂的沸点。溶液的凝固点也一定低于相同压力下纯溶剂的凝固点。
7. 纯物质的熔点一定随压力升高而增加, 蒸气压一定随温度的增加而增加, 沸点一定随压力的升高而升高。
8. 理想稀溶液中溶剂分子与溶质分子之间只有非常小的作用力, 以至可以忽略不计。
9. 当温度一定时, 纯溶剂的饱和蒸气压越大, 溶剂的液相组成也越大。

10. 在一定的温度和同一溶剂中，某气体的亨利系数越大，则此气体在该溶剂中的溶解度也越大。
11. 在非理想混合物中，浓度大的组分的活度也大，活度因子也越大。
12. 在 298K 时 $0.01\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的蔗糖水溶液的渗透压与 $0.01\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的食盐水的渗透压相同。
13. 物质 B 在 α 相和 β 相之间进行宏观转移的方向总是从浓度高的相迁至浓度低的相。
14. 在相平衡系统中，当物质 B 在其中一相达到饱和时，则其在所有相中都达到饱和。

二、单选题：

1. 1 mol A 与 n mol B 组成的溶液，体积为 0.65dm^3 ，当 $x_B = 0.8$ 时，A 的偏摩尔、体积 $V_A = 0.090\text{dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ ，那么 B 的偏摩尔 V_B 为：

- (A) $0.140\text{dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$; (B) $0.072\text{dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$;
 (C) $0.028\text{dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$; (D) $0.010\text{dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

2. 注脚“1”代表 298K、 P^\ominus 的 O_2 ，注脚“2”代表 298K、 $2P^\ominus$ 的 H_2 ，那么：

- (A) $\mu_1 \neq \mu_2$, $\mu_1^\ominus \neq \mu_2^\ominus$;
 (B) 因为 $\mu_1^\ominus \neq \mu_2^\ominus$, μ_1 与 μ_2 大小无法比较 ;
 (C) $\mu_1 > \mu_2$, $\mu_1^\ominus = \mu_2^\ominus$;
 (D) $\mu_1 < \mu_2$, $\mu_1^\ominus < \mu_2^\ominus$ 。

3. 气体 B 的化学势表达式： $\mu_B(\text{g}) = \mu_B^\ominus(\text{g}) + RT \ln\left(\frac{p}{p^\ominus}\right) + RT \ln x_B$ ，那么：(1) 上式表明气体 B 在混合理想气体中的化学势；(2) $\Delta\mu = \mu_B(\text{g}) - \mu_B^\ominus(\text{g})$ 体现在该条件下做非体积功的本领；(3) $\mu_B(\text{g})$ 是表明做非体积功的本领；(4) $\mu_B(\text{g})$ 是气体 B 的偏摩尔 Gibbs 自由能。上述四条中正确的是：

- (A) (1)(2)(3) ; (B) (2)(3)(4) ;
 (C) (1)(3)(4) ; (D) (1)(2)(4) 。

4. 373K、 p^\ominus 时 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的化学势为 μ_1 ；373K、 $0.5p^\ominus$ 时 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的化学势 μ_2 ，那么：

- ① $\mu_1^\ominus = \mu_2^\ominus$; ② $\mu_2 - \mu_1 = RT \ln 2$; ③ $\mu_2 - \mu_1 = -RT \ln 2$; ④ $\mu_2 = \mu_1 - RT \ln 0.5$ 。

以上四条中正确的是：

- (A) ①② ; (B) ①③ ; (C) ③④ ; (D) ②④ 。

5. 对于 A、B 两种实际气体处于相同的对比状态，对此理解中，下列何者正确：

- (A) A、B 两种气体处于相同的状态 ;
 (B) A、B 两种气体的压力相等 ;
 (C) A、B 两种气体的对比参数 π 、 τ 相等 ;
 (D) A、B 两种气体的临界压力相等 。

6. 对于亨利定律，下列表述中不正确的是：

- (A) 仅适用于溶质在气相和溶液相分子状态相同的非电解质稀溶液 ;
 (B) 其表达式中的浓度可用 x_B 、 c_B 、 m_B ;
 (C) 其表达式中的压力 p 是指溶液面上的混合气体总压 ;
 (D) 对于非理想溶液 $K_{B,x} \neq p_B^*$ ，只有理想溶液有 $K_{B,x} = p_B^*$ 。

7. 25℃ 时，A 与 B 两种气体的亨利常数关系为 $k_A > k_B$ ，将 A 与 B 同时溶解在某溶剂中达溶解到平衡，若气相中 A 与 B 的平衡分压相同，那么溶液中的 A、B 的浓度为：

- (A) $m_A < m_B$; (B) $m_A > m_B$;
 (C) $m_A = m_B$; (D) 无法确定 。

8. 下列气体溶于水溶剂中，哪个气体不能用亨利定律：

- (A) N_2 ; (B) O_2 ;
 (C) NO_2 ; (D) CO 。

9. 在恒温密封容器中有 A、B 两杯稀盐水溶液，盐的浓度分别为 c_A 和 c_B ($c_A > c_B$)，放置足够长的时间后：

- (A) A 杯盐的浓度降低，B 杯盐的浓度增加 ;
 (B) A 杯液体量减少，B 杯液体量增加 ;
 (C) A 杯盐的浓度增加，B 杯盐的浓度降低 ;
 (D) A、B 两杯中盐的浓度会同时增大 。

10. 气体 B 的化学势 $\mu_B = \mu_B^\ominus(T) + RT \ln(f_B/p^\ominus)$ ，其标准态是温度 T ，并且：

- (A) 标准压力 p^\ominus 下的状态 ;
 (B) 标准压力 p^\ominus 下符合理想气体行为的假想状态 ;
 (C) 标准压力 p^\ominus 下的纯物质 ;
 (D) $x_B = 1$ ，且符合亨利定律的假想状态 。

11. 在 298.2K、 P^\ominus 压力下，二瓶体积均为 1dm^3 的萘溶于苯的溶液，第一瓶中含萘 1mol；第二瓶中含萘 0.5mol。若以 μ_1 及 μ_2 分别表示二瓶萘的化学势，则：

- (A) $\mu_1 > \mu_2$; (B) $\mu_1 < \mu_2$;
 (C) $\mu_1 = \mu_2$; (D) 不能确定 。

12. 298K、 $1P^\ominus$ 下，将 50ml 与 100ml 浓度均为 $1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 萘的苯溶液混合， μ_1 、 μ_2 分别表示两种溶液中萘化学势，混合后溶液中萘的化学势 μ 为：

- (A) $\mu = \mu_1 + \mu_2$; (B) $\mu = \mu_1 + 2\mu_2$;
 (C) $\mu = \mu_1 = \mu_2$; (D) $\mu = \frac{1}{3}\mu_1 + \frac{2}{3}\mu_2$ 。

13. 100℃时，浓度为 $1\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的蔗糖水溶液的蒸汽压为 100kPa，那么该溶液中水的活度与活度系数是：

- (A) $a > 1$ ， $\gamma > 1$; (B) $a < 1$ ， $\gamma > 1$;
 (C) $a < 1$ ， $\gamma < 1$; (D) $a > 1$ ， $\gamma < 1$ 。

14. 在非理想稀溶液中，若 B 表示溶质，则下列活度表示式中错误的是：

- (A) $a_{B,m} = \gamma_m \frac{m_B}{m^\ominus}$; (B) $a_{B,m} = \gamma_m m_B$;
 (C) $m_B \rightarrow 0$ 时， $a_{B,m} = \frac{m_B}{m^\ominus}$; (D) $m_B \rightarrow 0$ 时， $\gamma_m = 1$ 。

15. 已知在 318K 时纯丙酮的的蒸汽压为 43.063kPa，今测得氯仿的摩尔分数为 0.30 的丙酮-氯仿二元溶液上丙酮的蒸汽压为 26.77kPa，则此溶液：

- (A) 为理想液体混合物 ; (B) 对丙酮为负偏差 ;
 (C) 对丙酮为正偏差 ; (D) 无法确定 。

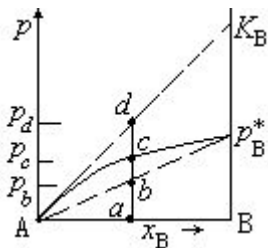
16. 对于理想稀溶液中溶质 B，浓度可用 x_B 、 m_B 表示，对应的亨利常数分别为 K_x 、 K_m ，化学势的标准态分别为 $\mu_{B,x}^\ominus$ 、 $\mu_{B,m}^\ominus$ ，那么下列关系式正确的是：

- (A) $\mu_{B,m}^\ominus = \mu_{B,x}^\ominus + RT \ln K_x$; (B) $\mu_{B,m}^\ominus = \mu_{B,x}^\ominus$;

$$(C) \quad \mu_{B,m}^{\ominus} = \mu_{B,x}^{\ominus} + RT \ln \left(\frac{K_m}{K_x} \right); \quad (D) \quad \mu_{B,m}^{\ominus} = \mu_{B,x}^{\ominus} + RT \ln \left(\frac{K_x}{K_m} \right)。$$

17. 对于实际稀溶液中的溶剂与溶质的活度系数, 下列说法中正确的是: (溶质用 x_B 表示组成):

- (A) 当 $x_A \rightarrow 0$, $\gamma_A \rightarrow 0$; 当 $x_B \rightarrow 0$, $\gamma_B \rightarrow 1$;
 (B) 当 $x_A \rightarrow 0$, $\gamma_A \rightarrow 1$; 当 $x_B \rightarrow 0$, $\gamma_B \rightarrow 1$;
 (C) 当 $x_A \rightarrow 1$, $\gamma_A \rightarrow 1$; 当 $x_B \rightarrow 0$, $\gamma_B \rightarrow 1$;
 (D) 当 $x_A \rightarrow 1$, $\gamma_A \rightarrow 1$; 当 $x_B \rightarrow 1$, $\gamma_B \rightarrow 1$ 。



18. A、B 组成液态溶液, 恒温下, B 组分的蒸气压曲线如图, 若 B 组成为 x_B , 以 $x_B = 1$ 并符合亨利定律的状态为标准态, 那么:

- (A) $\gamma_B = p_c / p_b$; (B) $\gamma_B = p_c / p_d$;
 (C) $\gamma_B = p_c / p_B^*$; (D) $\gamma_B = p_d / K_B$ 。

19. 苯(A)与甲苯(B)形成理想混合物, 当把 5mol 苯与 5mol 甲苯混合形成溶液, 这时, 与液相平衡的气相中, 苯(A)的摩尔分数是:

- (A) $y_A = 0.5$; (B) $y_A < 0.5$;
 (C) $y_A > 0.5$; (D) 无法确定。

20. 二组分理想溶液的沸点的论述正确的是:

- (A) 沸点与溶液组成无关;
 (B) 沸点在两纯组分的沸点之间;
 (C) 小于任一纯组分的沸点;
 (D) 大于任一纯组分的沸点。

21. 等温等压下, 1mol C_6H_6 与 1mol $C_6H_5CH_3$ 形成了理想溶液, 现要将两种组分完全分离成纯组分, 则最少需要非体积功的数值是:

- (A) $RT \ln 0.5$; (B) $2RT \ln 0.5$;
 (C) $-2RT \ln 0.5$; (D) $-RT \ln 0.5$ 。

22. 由 A 及 B 二种液体组成理想溶液, A、B 的饱和蒸气压分别为 p_A^* 、 p_B^* , x 为液相组成, y 为气相组成, 若 $p_A^* > p_B^*$ (* 表示纯态), 则:

- (A) $x_A > x_B$; (B) $x_A > y_A$;
 (C) 无法确定; (D) $x_A < y_A$ 。

23. 液态非理想混合物中, 组分 B 的活度系数表示式中, 下列正确的是:

- (A) $\gamma_B = p_B / p^{\ominus}$; (B) $\gamma_B = p_B / K_H$;
 (C) $\gamma_B = m_B / a_{B,m}$; (D) $\gamma_B = p_B / (p_B^* x_B)$ 。

24. 对于液态非理想混合物中的组分 B 的活度系数 γ_B , 下列判断正确的是:

- (A) 当 $x_B \rightarrow 0$, $\gamma_B \rightarrow 1$; (B) 当 $x_B \rightarrow 1$, $\gamma_B \rightarrow 1$;
 (C) 当 $x_B \rightarrow 0$, $\gamma_B \rightarrow 0$; (D) 当 $x_B \rightarrow 1$, $\gamma_B \rightarrow 0$ 。

25. 液体 A 与 B 混合形成非理想混合物, 当 A 与 B 分子之间作用力大于同种分子之间作用力时, 该混合物对拉乌尔定律而言:

- (A) 产生正偏差;
 (B) 产生负偏差;
 (C) 不产生偏差;
 (D) 无法确定。

26. 挥发性溶质溶于溶剂形成的稀溶液，溶液的沸点会：
 (A) 降低； (B) 升高；
 (C) 不变； (D) 可能升高或降低。
27. 冬季建筑施工时，为了保证施工质量，常在浇筑混凝土时加入盐类，为达到上述目的，现有下列几种盐，你认为用哪一种效果比较理想？
 (A) NaCl； (B) NH₄Cl； (C) CaCl₂； (D) KCl。
28. 自然界中，有的大树可以长到 100m 以上。其中能够从地表供给树冠养料和水分的主要动力是：
 (A) 因为外界大气压引起的树干内导管的空吸作用；
 (B) 树干中微导管的毛细作用；
 (C) 树内体液含盐浓度大，渗透压高；
 (D) 水分自动向上流动。
29. B 物质在 α 相中浓度大于在 β 相中的浓度，当两相接触时：
 (A) B 由 α 相向 β 相扩散； (B) B 由 β 相向 α 相扩散；
 (C) B 在两相中处于扩散平衡； (D) 无法确定。
30. 盐碱地的农作物长势不良，甚至枯萎，其主要原因是：
 (A) 天气太热； (B) 很少下雨；
 (C) 肥料不足； (D) 水分倒流。

三、多选题：

1. 下列不同物质的纯态与标准态化学势关系式中，错误的是：
 (A) $\mu_B^\ominus(s, T) \approx \mu_B^*(s, T, p)$ ； (B) $\mu_B^\ominus(l, T) \approx \mu_B^*(l, T, p)$ ；
 (C) 溶剂 A: $\mu_A^\ominus(l, T) \approx \mu_A^*(l, T, p)$ ； (D) 溶质 B: $\mu_B^\ominus(l, T) \approx \mu_B^*(l, T, p)$ ；
 (E) $\mu_B^\ominus(g, T) \approx \mu_B^*(g, T, p)$ 。
2. 下列说法中正确的是：
 (A) 溶液的化学势等于各组分化学势之和；
 (B) 纯组分的化学势等于其摩尔自由能；
 (C) 对稀溶液中的浓度可用 x_B 、 m_B 、 c_B ，选择不同的标准态，得到化学势也不同；
 (D) 理想气体与实际气体都是选取温度 T ，压力 p^\ominus 状态为标准态，都是真实态；
 (E) 25℃时，0.01mol·kg⁻¹ 蔗糖水溶液与 0.01mol·kg⁻¹ 食盐水溶液的渗透压相等。
3. 关于标准态的选择，下列说法中错误的是：
 (A) 溶质选取不同的标准态，溶质的化学势也不同；
 (B) 实际气体与理想气体选取的标准态相同；
 (C) 液态理想混合物与液体非理想混合物选取的标准态相同；
 (D) 实际稀溶液的溶质，选取不同的标准态，得到得活度与活度系数也不同；
 (E) 纯液体与其蒸气选择的标准态相同。
4. 由 A、C 两种物质组成的液态理想混合物中，则有：
 (A) 任一组分的化学势为 $\mu_B = \mu_B(l, T) + RT \ln x_B$ ；
 (B) A 与 C 两种组分的分子间作用力为零；
 (C) 其中只有一种组分服从拉乌尔定律；
 (D) 因组成理想混合物，所以混合过程中体系的热力学性质都没有改变；
 (E) $\Delta H_{mix} = 0$ 、 $\Delta V_{mix} = 0$ 、 $\Delta G_{mix} < 0$ 、 $\Delta S_{mix} > 0$ 。

5. 溶液中溶质 B, 若用 m_B 或 c_B 表示浓度, 则下列叙述中正确的是:
- (A) 选用不同的浓度单位, 溶质 B 的化学势 μ_B 就不相等 ;
 (B) 选用不同的浓度单位, 便要选用不同的标准态 ;
 (C) 选用不同的浓度单位, 溶质 B 的化学势 μ_B 仍然相等 ;
 (D) 标准态是一定能实现的真实状态 ;
 (E) 标准态的压力就是溶质的饱和蒸气压 。
6. 关于标准态的选取, 下列说法错误的是:
- (A) 选取的标准态不同, 则相应的化学势也不同 ;
 (B) 实际气体和理想气体的标准态相同 ;
 (C) 对溶质, 只能选取假想态为标准态, 不能选用真实态为标准态 ;
 (D) 溶液中使用不同的标准态, 则得到的活度不同 ;
 (E) 纯固体物质的标准态与实际气体的标准态是不相同 。
7. 指出下列哪个过程中, $\Delta G < 0$:
- (A) $\text{H}_2\text{O}(l, 100^\circ\text{C}, p^\ominus) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(g, 100^\circ\text{C}, p^\ominus)$;
 (B) $\text{H}_2\text{O}(l, 100^\circ\text{C}, 2p^\ominus) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(g, 100^\circ\text{C}, 2p^\ominus)$;
 (C) $\text{H}_2\text{O}(l, 101^\circ\text{C}, p^\ominus) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(g, 101^\circ\text{C}, p^\ominus)$;
 (D) $\text{H}_2\text{O}(l, 100^\circ\text{C}, p^\ominus) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(g, 100^\circ\text{C}, 2p^\ominus)$;
 (E) $\text{H}_2\text{O}(g, 100^\circ\text{C}, 2p^\ominus) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(g, 101^\circ\text{C}, p^\ominus)$ 。
8. 对于气体的逸度, 从热力学观点上说, 下列陈述正确的是:
- (A) 是气体压力的校正值 ;
 (B) 是气体状态方程中压力的校正值 ;
 (C) 当气体压力趋向于零时, 其逸度便接近于其真实压力 ;
 (D) 气体的逸度与其压力之比为一常数称为逸度系数 ;
 (E) 要校正实际气体偏离理想气体行为而在其化学势以及其它有关公式中引入代替压力的一个参量 。
9. H_2O 的下列五种化学势表达式: **SICHUAN UNIVERSITY**
- (1) $\mu(\text{H}_2\text{O}, l, 373.15\text{K}, p^\ominus)$; (2) $\mu(\text{H}_2\text{O}, l, 273.15\text{K}, p^\ominus)$; (3) $\mu(\text{H}_2\text{O}, g, 373.15\text{K}, p^\ominus)$;
 (4) $\mu(\text{H}_2\text{O}, g, 273.15\text{K}, p^\ominus)$; (5) $\mu(\text{H}_2\text{O}, s, 273.15\text{K}, p^\ominus)$;
 其中化学势相等的二种表达式为:
- (A) (1)(2); (B) (2)(4); (C) (3)(5);
 (D) (1)(3); (E) (2)(5)。

10. 液态混合物中组分 B 的活度系数是:

- (A) $\gamma_B = \frac{p_B}{p_B^\ominus}$; (B) $\gamma_B = \frac{p_B}{p_B^*}$; (C) $\gamma_B = \frac{p_B}{p_B^* x_B}$;
 (D) $\gamma_B = \frac{m_B}{a_{B,m}}$; (E) $\gamma_B = \frac{a_B}{x_B}$ 。

四、计算及证明题

1. 298K 时, K_2SO_4 在水溶液中的偏摩尔体积 V_2 与其质量摩尔浓度的关系式为:
 $V_2 = 32.280 + 18.22 m^{1/2} + 0.222 m$, 已知纯水的摩尔体积 $V_{1,m} = 17.96 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$,
 试求在该溶液中水的偏摩尔体积与 K_2SO_4 浓度 m 的关系式。
2. 已知实际气体的状态方程为: $\frac{pV}{RT} = 1 + \frac{ap}{1+ap}$, 式中 a 仅是温度的函数。
 试导出气体逸度与压力的关系。

3. 298K 时, 溶液甲组成为: $\text{NH}_3 \cdot \frac{17}{2} \text{H}_2\text{O}$, 其中 NH_3 的蒸气压为 80mmHg, 溶液

乙的组成: $\text{NH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 其中 NH_3 的蒸气压为 27 mmHg。

(1) 试求从大量溶液甲中转移 2mol NH_3 到大量溶液乙中的 ΔG 为多少?

(2) 若将压力为 p^\ominus 的 2mol $\text{NH}_3(\text{g})$ 溶于大量溶液乙中, ΔG 为多少?

4. 25°C 时, 溴(2) 在 $\text{CCl}_4(1)$ 中的浓度为 $x_2 = 0.00599$ 时, 测得溴的蒸气压 $p_2 = 0.319\text{kPa}$, 已知同温下纯溴的蒸气压为 28.40kPa, 求:

(1) 以纯溴为标准态, 溶液中溴的活度与活度系数是多少;

(2) 以无限稀 CCl_4 溶液中 $x_2 \rightarrow 1$ 符合亨利定律的状态为标准态, 求溶液中溴的活度与活度系数, 已知亨利常数为 $K_x = 53.86 \text{ kPa}$ 。

5. 97.11°C 时, 含 3% 乙醇水溶液的蒸气压为 p^\ominus , 该温下纯水的蒸气压为 $0.901p^\ominus$, 计算 97.11°C 时, 在乙醇摩尔分数为 0.02 的水溶液上面乙醇和水的蒸气压各是多少?

6. 液体 A 和 B 形成理想溶液, 把组成为 $y_A = 0.40$ 的蒸气混合物放入一带有活塞的气缸中, 进行恒温压缩, 已知该温度时 $p_A^* = 0.50p^\ominus$, $p_B^* = 1.20p^\ominus$, 计算:

(1) 刚开始出现液滴时体系的总压;

(2) 求由 A 与 B 组成的溶液在正常沸点时气相组成。

7. 30°C 时, 分子量为 60 的液体 A 在水中的溶解度为 13.3%(质量百分数)。设水在 A 中不溶解, 试计算 30°C 时该液体在水的饱和溶液中的活度和活度系数。假定纯液体为 A 的化学势标准态。

8. 25°C 时, 当 1mol SO_2 溶于 1 升水中, 液面上平衡的 SO_2 压力为 $0.70p^\ominus$, 此时 SO_2 在水中有 13% 电离成 H^+ 与 HSO_3^- ; 当 1mol SO_2 溶于 1 升 CHCl_3 中, 液面上平衡压力为 $0.53p^\ominus$ 。今将 SO_2 通入一个含有 1 升 CHCl_3 与 1 升水的 5 升容器中(容器中没有空气), 在 25°C 时达到平衡, 已知 1 升水中含 SO_2 总摩尔数为 0.2mol, 并有 25% 的 SO_2 电离, 求通入这 5 升容器中的 SO_2 共有多少摩尔?

9. 0.171kg 蔗糖和 0.100kg 水组成溶液, 100°C 时渗透压 $\pi = 33.226\text{kPa}$ 。求该溶液中水的活度及活度系数。已知 100°C、 $1.01 \times 10^2 \text{ kPa}$ 时水的比容为 $1.043 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 。蔗糖分子量为 342 g/mol。

第四章 化学平衡

一、判断与问答题:

1. 化学反应自由能是反应产物与反应物之间的吉布斯自由能的差值。
2. 在恒定的温度和压力条件下, 某化学反应的 $\Delta_r G_m$ 就是在一定量的系统中进行 1mol 的化学反应时产物与反应物之间的吉布斯自由能的差值。
3. 因为 $\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus$, 所以 $\Delta_r G_m^\ominus$ 是达到平衡状态时体系吉布斯函数变化值。
4. $\Delta_r G_m^\ominus$ 是反应进度的函数。
5. 在等温等压条件下, $\Delta_r G_m > 0$ 的反应一定不能进行。
6. $\Delta_r G_m$ 的大小表示了反应系统处于该反应进度 ζ 时的反应的趋势。
7. 任何一个化学反应都可以用 $\Delta_r G_m^\ominus$ 来判断其反应进行的方向。
8. 在等温、等压条件下, 系统总是向着吉布斯函数减小的方向进行。若某化学反应在给定条件下 $\Delta_r G_m < 0$, 则反应物将完全变成产物, 反应将进行到底。

9. 在等温、等压条件下, 反应的 $\Delta_r G_m < 0$ 时, 其值越小, 自发进行反应的趋势也越强, 反应进行得越快。
10. 某化学反应的 $\Delta_r G_m$ 若大于零, 则 K^\ominus 一定小于1。
11. 理想气体反应 $A + B = 2C$, 当 $p_A = p_B = p_C$ 时, $\Delta_r G_m^\ominus$ 的大小就决定了反应进行方向。
12. 标准平衡常数的数值不仅与方程式的写法有关, 而且还与标准态的选择有关。
13. 在给定温度和压力下发生的 PCl_5 的分解反应, 只须测定平衡时混合气体的密度就可以求知平衡常数了。
14. 因 $K^\ominus = f(T)$, 所以对于理想气体的化学反应; 当温度一定时, 其平衡组成也一定。
15. 若已知一个生成气体的反应, 达到平衡是组成, 则能求得反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 。
16. 温度 T 时, 若 $K^\ominus = 1$, 说明这个反应在此温度, 压力为 P^\ominus 的条件下已达到平衡。
17. 一个已达平衡的化学反应, 只有当标准平衡常数改变时, 平衡才会移动。
18. 因 $K_a = \prod (a_B^{\nu_B})$, 所有化学反应的平衡状态随化学反应计量系数而改变。
19. 有供电能力($W_f \neq 0$)的可逆电池反应体系的状态, 在“ $G \sim \xi$ ”曲线上可存在的位置?
20. 标准平衡常数与标准反应自由能的关系: $\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus$, 那么为什么反应的平衡态($J_a = K^\ominus$ 的状态)与标准态是不相同的?
21. 欲使反应产物的平衡浓度最大, 反应物的投料比一般为多大?
22. 对于计量系数 $\Delta \nu = 0$ 的理想气体化学反应, 哪些因素变化不改变平衡点?
23. 平衡常数 $K^\ominus = 1$ 的反应, 在标准态下反应, 反应朝什么方向进行?
24. 在空气中金属不被氧化的条件是什么?
25. 反应 $PCl_5(g) = PCl_3(g) + Cl_2(g)$ 在 $212^\circ C$ 、 p^\ominus 容器中达到平衡, PCl_5 离解度为 0.5, 反应的 $\Delta_r H_m^\ominus = 88 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 以下情况下, PCl_5 的离解度如何变化:
- (A) 通过减小容器体积来增加压力;
- (B) 容器体积不变, 通入 N_2 气来增加总压力;
- (B) 升高温度;
- (D) 加入催化剂。
26. 对于复分解反应, 如有沉淀、气体或水生成, 则容易进行到底, 试以化学平衡理论分析其道理?
27. 反应 $CaCO_3(s) = CaO(s) + CO_2(g)$ 在常温常压下的分解压力并不等于零, 那么古代大理石建筑物何以能够保留至今而不倒?
28. 说明下列等式成立的条件:
- (A) 对于任何反应 $\sum \nu_B \mu_B = 0$;
- (B) 气体反应 $\left(\frac{\partial \ln K_c}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta U}{RT^2}$;
- (C) 理想气体 $\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial \ln K_c}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial \ln K_x}{\partial T} \right)_p$;
- (D) 实际气体 $K_f = K_p$;
- (E) 液相反应 $K_a = K_x$;
- (F) 温度对 K^\ominus 的影响公式: $\ln \left(\frac{K_2}{K_1} \right) = \frac{\Delta H_m (T_2 - T_1)}{RT_1 T_2}$;

(G) 压力对凝聚态反应影响: $\ln\left(\frac{K_2}{K_1}\right) = -\frac{\Delta V_m(p_2 - p_1)}{RT}$;

(H) 估算转换温度: $T = \frac{\Delta_r H_{298}^\ominus}{\Delta_r S_{298}^\ominus}$ 。

二、单选题:

1. 化学反应若严格遵循体系的“吉布斯自由能-反应进度”的曲线进行, 则该反应最终处于:

- (A) 曲线的最低点 ;
- (B) 最低点与起点或终点之间的某一侧;
- (C) 曲线上的每一点 ;
- (D) 曲线以外某点进行着热力学可逆过程 。

2. 对于摩尔反应吉布斯自由能 $\Delta_r G_m$, 下列理解错误的是:

- (A) $\Delta_r G_m$ 是在 T 、 p 、 ξ 一定的条件下, 进行一个单位反应时吉布斯自由能的变化;
- (B) $\Delta_r G_m$ 是在有限反应系统终态和始态吉布斯自由能的差值, 即实际过程的 ΔG ;
- (C) $\Delta_r G_m$ 是指定条件下反应自发进行趋势的量度, $\Delta_r G_m < 0$, 反应自发向右进行;

(D) $\Delta_r G_m = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p}$, 等于 $G \sim \xi$ 图中反应进度为 ξ 时的曲线斜率 。

3. 25℃时反应 $\frac{1}{2}N_2 + \frac{3}{2}H_2 = NH_3$, $\Delta_r G_m^\ominus = -16.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 在 25℃、 p^\ominus 下,

将 1mol N_2 、3mol H_2 和 2mol $NH_3(g)$ 混合, 则反应:

- (A) 正向自发进行 ;
- (B) 逆向自发进行 ;
- (C) 系统处于平衡 ;
- (D) 无反应发生 。

4. 设反应 $A(s) = D(g) + G(g)$ 的 $\Delta_r G_m^\ominus(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) = -4500 + 41(T/K)$, 要防止反应发生, 温度必须:

- (A) 高于 409K ;
- (B) 低于 136K ;
- (C) 高于 136K 而低于 409K ;
- (D) 低 409K 。

5. 有一理想气体反应 $A + B = 2C$, 在某一温度下进行, 下列哪种条件下可以

用 $\Delta_r G_m^\ominus$ 直接判断反应方向和限度:

- (A) 任意压力和组成 ;
- (B) 总压 p^\ominus , $x_A = x_B = \frac{1}{4}$, $x_C = \frac{1}{2}$ 。
- (C) 总压 $3p^\ominus$, $x_A = x_B = x_C = \frac{1}{3}$;
- (D) 总压 $4p^\ominus$, $x_A = x_B = \frac{1}{4}$, $x_C = \frac{1}{2}$ 。

6. 反应 $C(s) + 2H_2(g) = CH_4(g)$ 在 1000K 时的 $\Delta_r G_m^\ominus = 19.29 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。当总压为 p^\ominus ,

气相组成是: H_2 70%、 CH_4 20%、 N_2 10% 的条件下, 上述反应:

- (A) 正向进行 ;
- (B) 逆向进行 ;
- (C) 平衡 ;
- (D) 不一定 。

7. 已知下列反应的平衡常数:



则反应 $H_2(g) + SO_2(g) = O_2(g) + H_2S(g)$ 的平衡常数为:

- (A) $K_1 + K_2$;
- (B) $K_1 - K_2$;
- (C) $K_1 \cdot K_2$;
- (D) K_1/K_2 。

8. 恒温下某氧化物分解反应： $\text{AO}_2(\text{s}) = \text{A}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g})$ 的平衡常数为 $K^\ominus(1)$ ，若反应 $2\text{AO}_2(\text{s}) = 2\text{A}(\text{s}) + 2\text{O}_2(\text{g})$ 的平衡常数 $K^\ominus(2)$ ，则：

- (A) $K^\ominus(1) > K^\ominus(2)$; (B) $K^\ominus(1) < K^\ominus(2)$;
(C) $K^\ominus(1) = K^\ominus(2)$; (D) 无法确定两者大小。

9. 对于同一化学反应，反应式写法不同，例如 (1) $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$;

(2) $\frac{1}{2}\text{N}_2 + \frac{3}{2}\text{H}_2 = \text{NH}_3$ 则下列叙述正确的是：

- (A) $\Delta_r G_m$ 不变 ; (B) K_p 不变 ;
(C) $\Delta_r G_m^\ominus$ 不变 ; (D) $\sum \nu_B \mu_B < 0$ ，正向自发。

10. 下列叙述中不正确的是：

- (A) 标准平衡常数仅是温度的函数 ;
(B) 催化剂不能改变平衡常数的大小 ;
(C) 平衡常数发生变化，化学平衡必定发生移动，达到新的平衡 ;
(D) 化学平衡发生新的移动，平衡常数必发生变化。

11. 对于理想气体反应体系，下列标准反应自由能与平衡常数之间的关系式中正确的是：

- (A) $\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K_p$; (B) $\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K_c$;
(C) $\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K_x$; (D) $\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus$ 。

12. 若反应气体都是理想气体，反应平衡常数之间有 $K_a = K_p = K_x$ 的反应是：

- (1) $2\text{HI}(\text{g}) = \text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g})$; (2) $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) = 2\text{NO}_2(\text{g})$;
(3) $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$; (4) $\text{C}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) = 2\text{CO}(\text{g})$ 。
(A) (1)(2) ; (B) (1)(3) ;
(C) (3)(4) ; (D) (2)(4)。

13. 对于理想气体反应，在标准压力下。下列关系式不正确的是：

- (A) $\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus$; (B) $\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K_x$;
(C) $\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K_a$; (D) $\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K_c$ 。

14. 气相反应 $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$ 在 27°C 时的 K_p 与 K_c 之比值约为：

- (A) 4×10^{-4} ; (B) 4×10^{-3} ;
(C) 2.5×10^3 ; (D) 2.5×10^2 。

15. 下列平衡常数中都无量纲的是：

- (A) K_f 、 K_p 、 K^\ominus ; (B) K_c 、 K_a 、 K_x ;
(C) K_x 、 K_p 、 K^\ominus ; (D) K_a 、 K_x 、 K^\ominus 。

16. 对于实际气体反应体系，下列关系式中正确的是：

- (A) $K^\ominus = K_f$; (B) $K^\ominus = K_a$;
(C) $K^\ominus = K_p$; (D) $K_f = K_p$ 。

17. 反应 $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$ ，在 600°C 、 P^\ominus 下达到平衡后，将压力增大到 $5P^\ominus$ ，这时各气体的逸度系数为 $\gamma(\text{CO}_2) = 1.09$ 、 $\gamma(\text{H}_2) = 1.10$ 、 $\gamma(\text{CO}) = 1.23$ 、 $\gamma(\text{H}_2\text{O}) = 0.77$ 。体系的平衡点应当：

- (A) 保持不变 ; (B) 无法判断 ;

(C) 移向右方(产物一方) ; (D) 移向左方(反应物一方) 。

18. 反应 $A \rightarrow B$, 既可在气相中进行, 又可在水溶液中进行, 在确定的温度下, $A(g)$ 、 $B(g)$ 在水中的浓度服从亨利定律, 用摩尔分数 x_A 、 x_B 表示浓度, 亨利常数分别是 H_A 、 H_B , 那么气相中反应的平衡常数 K_p 与液相反应平衡常数 K_x 之间的关系是:

- (A) $K_p \cdot H_A = K_x \cdot H_B$; (B) $K_p \cdot K_x = H_A \cdot H_B$;
(C) $K_p \cdot H_A = K_x \cdot H_A$; (D) $K_p K_x \cdot H_A H_B = 1$ 。

19. 气体反应 $CO + H_2O = CO_2 + H_2$, 设各气体皆为实际气体, 此反应的 $\Delta_r G_m$ 和 $\Delta_r G_m^\ominus$ 与体系总压有何关系:

- (A) $\Delta_r G_m$ 和 $\Delta_r G_m^\ominus$ 皆与体系总压无关 ;
(B) $\Delta_r G_m$ 和 $\Delta_r G_m^\ominus$ 皆与体系总压有关 ;
(C) $\Delta_r G_m$ 与体系总压有关, $\Delta_r G_m^\ominus$ 与总压无关 ;
(D) $\Delta_r G_m$ 与体系总压无关, $\Delta_r G_m^\ominus$ 与总压有关 。

20. 某次会议上关于 KHF_2 这一化合物是否潮解发生争论, 兰州工厂的 A 说不易潮解, 长沙工厂的 B 说易潮解, 你估计哪种说法正确:

- (A) 二人都对 ; (B) 二人都不对 ;
(C) B 对, A 不对 ; (D) A 对, B 不对 。

21. 某化学反应的 $\Delta H_{298} < 0$, $\Delta S_{298} > 0$, 在 298K 时该反应有:

- (A) $K_{298} > 1$, K^\ominus 随 T 升高而增大 ; (B) $K_{298} < 1$, K^\ominus 随 T 升高而增大 ;
(C) $K_{298} > 1$, K^\ominus 随 T 升高而减小 ; (D) $K_{298} < 1$, K^\ominus 随 T 升高而减小 。

22. 已知化合物: ① $CaCO_3$ 的分解温度为 $897^\circ C$; ② $MnCO_3$ 的分解温度为 $525^\circ C$, 它们在 298K 下分解, 它们平衡常数 K_p 关系为:

- (A) $K_p \textcircled{1} > K_p \textcircled{2}$; (B) $K_p \textcircled{1} < K_p \textcircled{2}$;
(C) $K_p \textcircled{1} = K_p \textcircled{2}$; (D) 无法比较 。

23. 分解反应 $A(s) = B(g) + 2C(g)$, 此反应的平衡常数 K_p 与离解压力 p 之间关系为:

- (A) $K_p = 4p^3$; (B) $K_p = 4p^3/27$;
(C) $K_p = p^3/27$; (D) $K_p = p^2$ 。

24. 已知 298K 时, 反应 $CH_3OH(g) = HCHO(g) + H_2(g)$; $\Delta_r H_m^\ominus = 92.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

$HCHO(g) = CO(g) + H_2(g)$; $\Delta_r H_m^\ominus = 8.40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。若要提高平衡混合物中 HCHO 的含量, 应采取:

- (A) 升高温度 ; (B) 降低温度 ;
(C) 增加压力 ; (D) 减小压力 。

25. 已知某反应的 $\Delta_r C_p$ 为零, 则该反应的平衡常数随温度升高而:

- (A) 增大 ; (B) 减小 ;
(C) 不变 ; (D) 不能确定 。

26. 恒温下, 在反应 $2NO_2(g) = N_2O_4(g)$ 达到平衡后的体系中加入惰性气体, 则:

- (A) 平衡向右移动 ; (B) 平衡向左移动 ;
(C) 条件不充分, 无法判断 ; (D) 平衡不移动 。

27. 放热反应 $2NO(g) + O_2(g) = 2NO_2(g)$ 达平衡后, 若分别采取 ①增加压力;

②减少 NO_2 的分压; ③增加 O_2 分压; ④升高温度; ⑤加入催化剂, 能使平衡向产物方向移动的方法是:

- (A) ①②③ ; (B) ②③④ ;
 (C) ③④⑤ ; (D) ①②⑤ 。

28. 设反应 $aA + bB = gG + hH$, 在 p° 下, 300K 时的转化率是 600K 的 2 倍, 在 300K 下, 总压力为 p° 时的转化率是总压力 $2p^\circ$ 的 2 倍, 可推测该反应:

- (A) 平衡常数与温度、压力成正比 ;
 (B) 平衡常数与温度成正比, 与压力成反比 ;
 (C) 该反应是一个体积增加的放热反应 ;
 (D) 该反应是一个体积增加的吸热反应 。

29. 恒温恒压下, 加入惰性气体后, 对下列哪一个反应能增大其平衡转化率:

- (A) $\text{NH}_3(\text{g}) = \frac{1}{2}\text{N}_2(\text{g}) + \frac{3}{2}\text{H}_2(\text{g})$;
 (B) $\frac{1}{2}\text{N}_2(\text{g}) + \frac{3}{2}\text{H}_2(\text{g}) = \text{NH}_3(\text{g})$;
 (C) $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) = \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$;
 (D) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l}) + \text{CH}_3\text{COOH}(\text{l}) = \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5(\text{l}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 。

30. 在某温度下, 一密闭的刚性容器中的 $\text{PCl}_5(\text{g})$ 达到分解平衡, 若往此容器中充入 $\text{N}_2(\text{g})$ 使体系压力增大二倍(此时体系仍可按理想气体处理), 则 $\text{PCl}_5(\text{g})$ 的离解度将:

- (A) 增大 ; (B) 减小 ;
 (C) 不变 ; (D) 视温度而定 。

三、多选题:

1. 对于恒温恒压下的化学反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 和 $\Delta_r G_m$, 下列说法中哪种是错误的:

- (A) $\Delta_r G_m$ 表示有限体系中反应终态和始态的自由能变化 ;
 (B) $\Delta_r G_m^\ominus$ 表示各组分处于标准状态下, $\Delta\xi = 1\text{mol}$ 时, 反应自由能的变化 ;
 (C) $\Delta_r G_m$ 表示各组分的化学势不变时, 发生一个单位化学反应的自由能变化 ;
 (D) 根据 $\Delta_r G_m$ 的大小可以判断反应进行的方向 ;
 (E) 反应的 $\Delta_r G_m$ 一定大于反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 。

2. 已知 298K 下 $\text{ZnO}(\text{s})$ 的标准生成吉布斯自由能 $\Delta_f G_m^\ominus = -318 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,

298K 下, 对于反应: $\text{Zn}(\text{s}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) = \text{ZnO}(\text{s})$, 下列判断正确的是:

- (A) 在标准状态下能自发进行 ;
 (B) 在标准状态下不能自发进行 ;
 (C) 处于平衡状态 ;
 (D) 在含 20% O_2 的空气中能自发进行 ;
 (E) 在含 20% O_2 的空气中不能自发进行 。

3. 等温、等压下, 反应 $aA + bB = cC + dD$ 达到化学平衡的条件是:

- (A) $\Delta_r F_m = 0$; (B) $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} = 0$; (C) $\sum \nu_i \mu_i = 0$;
 (D) $d\xi = 0$; (E) $\Delta_r G_m^\ominus = 0$ 。

4. 对于理想气体反应体系, 标准反应自由能与平衡常数之间的关系式, 若压强单位用大气压(atm), 下列正确的是:

- (A) $\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus$; (B) $\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K_x$;

(C) $\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K_p$; (D) $\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K_c$; (E)
 $\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K_n$ 。

5. 对于实际气体反应体系，对于平衡常数的说法，下列正确的是：

- (A) K_f 、 K_p 只是温度的函数；
 (B) K_f 、 K^\ominus 只是温度的函数；
 (C) K_f 、 K_p 都是温度、压力的函数；
 (D) K^\ominus 、 K_p 都是温度、压力的函数；
 (E) K_f 、 K_p 都是温度、压力的函数。

6. 反应 $\text{Ni(s)} + 4\text{CO(g)} = \text{Ni(CO)}_4\text{(g)}$ 的 $\Delta_r H_m^\ominus = -161 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，今利用此反应在温度 T_1 时，由粗 Ni 制成 Ni(CO)_4 ，然后在另一温度 T_2 使之分解生成纯 Ni，设 $\Delta_r H_m^\ominus$ 不变，在工业生产中应如何选择 T_1 与 T_2 ：

- (A) $T_1 > T_2$ ； (B) $T_1 < T_2$ ； (C) $T_1 = T_2$ ；
 (D) $T_1 < T_2$ ， T_1 越低越好；
 (E) $T_1 > T_2$ ；且 T_2 越低越好。

7. 对于理想溶液反应， $\Delta_r G_m^\ominus$ 与平衡常数的关系为：

- (A) $\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K_x$ ； (B) $\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K_c$ ；
 (C) $\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus$ ； (D) $\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K_p$ ；
 (E) $\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K_m$ 。

8. 下列各反应，其平衡常数 K_p 等于气相总压力的是：

- (A) $\text{ZnS(s)} + \frac{3}{2}\text{O}_2\text{(g)} = \text{ZnO(s)} + \text{SO}_2\text{(g)}$ ；
 (B) $\text{CaCO}_3\text{(s)} = \text{CaO(s)} + \text{CO}_2\text{(g)}$ ；
 (C) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O(s)} = \text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O(g)}$ ；
 (D) $\text{NH}_4\text{HS(s)} = \text{NH}_3\text{(g)} + \text{H}_2\text{S(g)}$ ；
 (E) $\frac{2}{3}\text{KClO}_3\text{(s)} = \frac{2}{3}\text{KCl(s)} + \text{O}_2\text{(g)}$ 。

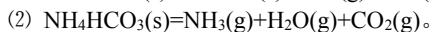
9. 对于下列反应，在定温下，增加总压力，平衡常数 K_x 不变的是：

- (A) $\text{HCl(aq)} + \text{CaCO}_3\text{(s)} = \text{CO}_2\text{(g)} + \text{H}_2\text{O(l)} + \text{CaCl}_2\text{(aq)}$ ；
 (B) $\text{CaCO}_3\text{(s)} = \text{CaO(s)} + \text{CO}_2\text{(g)}$ ；
 (C) $\text{C(s)} + \text{O}_2\text{(g)} = \text{CO}_2\text{(g)}$ ；
 (D) $\text{N}_2\text{(g)} + 3\text{H}_2\text{(g)} = 2\text{NH}_3\text{(g)}$ ；
 (E) $\text{H}_2\text{(g)} + \text{Cl}_2\text{(g)} = 2\text{HCl(g)}$ 。

10. 反应 $\text{Ag}_2\text{CO}_3\text{(s)} = \text{Ag}_2\text{O(s)} + \text{CO}_2\text{(g)}$ 为吸热反应，在 383K 时平衡常数为 $K_p = 96 \text{ Pa}$ ，在 CO_2 分压为 101.3 Pa 的烘箱中烘干(温度为 383K)时，则：

- (A) Ag_2CO_3 发生分解；
 (B) Ag_2CO_3 不发生分解；
 (C) Ag_2CO_3 分解反应处于平衡状态；
 (D) 升高温度有利 Ag_2CO_3 分解；
 (E) 增大 CO_2 分压有利 Ag_2CO_3 分解。

11. 298K 时，下列反应(1)、(2)的分解压力分别为 0.527kPa、5.72kPa：



若在 298K 时, 将摩尔量相等的 $\text{NaHCO}_3(\text{s})$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s})$ 与 $\text{NH}_4\text{HCO}_3(\text{s})$ 放在一个密闭容器中, 那么:

(A) $\text{NH}_4\text{HCO}_3(\text{s})$ 和 $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s})$ 都减少 ;

(B) $\text{NH}_4\text{HCO}_3(\text{s})$ 与 $\text{NaHCO}_3(\text{s})$ 都减少 ;

(C) $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s})$ 增加, $\text{NaHCO}_3(\text{s})$ 减少 ;

(D) $\text{NaHCO}_3(\text{s})$ 与 $\text{NH}_4\text{HCO}_3(\text{s})$ 都减少 ;

(E) $\text{NaHCO}_3(\text{s})$ 与 $\text{NH}_4\text{HCO}_3(\text{s})$ 都增加 。

12. 对于理想气体反应 $c\text{C}(\text{g}) + d\text{D}(\text{g}) = g\text{G}(\text{g}) + h\text{H}(\text{g})$, $\Delta\nu \neq 0$, 其各种平衡常数 K^\ominus 、 K_p 、 K_c 、 K_x , 下列与温度关系式中错误的是:

(A) $\left(\frac{\partial \ln K^\ominus}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T}\right)_p$; (B) $\left(\frac{\partial \ln K^\ominus}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial \ln K_x}{\partial T}\right)_p$;

(C) $\left(\frac{\partial \ln K^\ominus}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial \ln K_c}{\partial T}\right)_p$; (D) $\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial \ln K_x}{\partial T}\right)_p$;

(E) $\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial \ln K_c}{\partial T}\right)_p$ 。

四、计算及证明题

1. 乙烯水合反应 $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 的标准摩尔吉布斯函数改变为下式:

$$\Delta_r G_m^\ominus (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) = -3.47 \times 10^4 + 26.4(T/\text{K}) \ln(T/\text{K}) + 45.2(T/\text{K})。 \text{试求:}$$

(1) 导出标准反应热与温度的关系;

(2) 计算出 573 K 时的平衡常数;

(3) 求 573K 时反应的熵变。

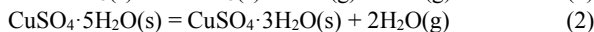
2. 已知反应 $\text{ZnO}(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g}) = \text{Zn}(\text{l}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的

$$\Delta_r G_m^\ominus (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) = 232000 - 160(T/\text{K}), \text{ 液态锌的蒸气压方程为:}$$

$$\lg\left(\frac{p}{p^\ominus}\right) = -\frac{6164}{T} + 5.22, \text{ 在 } 800\text{K} \text{ 时, 把 } \text{H}_2 \text{ 通入盛有 } \text{ZnO}(\text{s}) \text{ 和}$$

$\text{Zn}(\text{l})$ 的密闭容器中, 求达成平衡时 $\text{H}_2(\text{g})$ 和 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 两种气体物质的量的比 $n(\text{H}_2)/n(\text{H}_2\text{O})$ 。

3. 化学反应: $\text{NaHCO}_3(\text{s}) = \text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$ (1)



已知 50℃ 时, 反应(1)、(2)的分解压力分别为 $p_1 = 3.999 \text{ kPa}$ 、 $p_2 = 6.0528 \text{ kPa}$ 。

试计算由 NaHCO_3 、 Na_2CO_3 、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 固体物质组成的体系, 在 50℃ 时的平衡压力是多少?

4. $2\text{HgO}(\text{s}) = 2\text{Hg}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$, 在反应温度下及 $P^\ominus = 101.325 \text{ kPa}$ 时, $K^\ominus = 4 \times 10^{-3}$,

试问 (1) $\text{HgO}(\text{s})$ 的分解压力多大?

(2) 当达到分解温度时, 与 $\text{HgO}(\text{s})$ 平衡的 P_{Hg} 有多大?

(3) 若在标准状态下反应, 体系的总压力是多少?

5. 银可能受到 $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ 的腐蚀而发生反应: $\text{H}_2\text{S}(\text{g}) + 2\text{Ag}(\text{s}) = \text{Ag}_2\text{S}(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g})$, 今在 298K、 p^\ominus 下, 将 Ag 放在等体积比的 H_2 与 H_2S 混合气体中, 问:

- (1) 能否发生腐蚀；
(2) 在混合气体中， $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ 的百分数小于多少时才不会发生腐蚀。已知 298K 时， $\text{Ag}_2\text{S}(\text{s})$ 和 $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ 的 $\Delta_f G_m^\ominus$ 分别为 -40.26 、 $-33.02 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

6. NaHCO_3 的分解反应： $2\text{NaHCO}_3(\text{s}) = \text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$ ，实验测定的分解压力在 30°C 时为 $0.0082p^\ominus$ ， 110°C 时为 $1.6481p^\ominus$ 。若反应热与温度无关，试求：

- (1) 平衡常数 K^\ominus 与 T 的关系式；
(2) NaHCO_3 在常压下的分解温度；
(3) 反应的 $\Delta_r H_m^\ominus$ ；
(4) 恒压下通入惰性气体对平衡有何影响？

7. 设某一温度下，有一定量的 $\text{PCl}_5(\text{g})$ 在 p^\ominus 、体积为 1 升的条件下达到平衡，离解度为 50%，说明下列情况下 $\text{PCl}_5(\text{g})$ 的离解度是增加，还是减少？

- (1) 使气体的总压力降低，直到体积为 2 升；
(2) 恒压下，通入 N_2 ，使体积增加到 2 升；
(3) 恒容下，通入 N_2 ，使压力增加到 $2p^\ominus$ ；
(4) 通入 $\text{Cl}_2(\text{g})$ ，使压力增到 $2p^\ominus$ ，而体积仍为 1 升。

8. 已知反应 $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}(\text{g}) = (\text{CH}_3)_2\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$ ， $\Delta C_p = 16.72 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$ ，在 457.4K 时的 $K^\ominus = 0.36$ ，在 298.15 K 时 $\Delta_r H_m^\ominus = 61.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

- (1) 求出 $\ln K^\ominus = f(T)$ 的函数关系式；
(2) 求出 600K 时的 K^\ominus 值。

9. 在 884°C 时 CO_2 与 5.62 摩尔的 K_2CO_3 和 11.10 摩尔的 CaCO_3 共同加热，平衡时 CO_2 的分压为 101.325kPa (K_2CO_3 不分解)，熔融液中有 CaCO_3 和 K_2CO_3 ，固相为纯 CaO 。冷却后称量，发现整个体系失去相当于 3.98 摩尔的 CO_2 质量，试求：

- (1) 熔融物中 CaCO_3 的摩尔分数？(2) 已知反应： $\text{CaCO}_3(\text{l}) = \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ 的标准平衡常数为 3.50，若以纯 CaCO_3 为标准态，求熔融物中 CaCO_3 的活度与活度系数？

第五章 相平衡

一、判断题：

1. 在一个给定的系统中，物种数可以因分析问题的角度的不同而不同，但独立组分数是一个确定的数。
2. 单组分系统的物种数一定等于 1。
3. 自由度就是可以独立变化的变量。
4. 相图中的点都是代表系统状态的点。
5. 恒定压力下，根据相律得出某一系统的 $f=1$ ，则该系统的温度就有一个唯一确定的值。
6. 纯物质体系的相图中两相平衡线都可以用克拉贝龙方程定量描述。
7. 根据二元液系的 $p\sim x$ 图可以准确地判断该系统的液相是否是理想液体混合物。
8. 在相图中总可以利用杠杆规则计算两相平衡时两相的相对的量。
9. 杠杆规则只适用于 $T\sim x$ 图的两相平衡区。
10. 对于二元互溶液系，通过精馏方法总可以得到两个纯组分。
11. 二元液系中，若 A 组分对拉乌尔定律产生正偏差，那么 B 组分必定对拉乌尔定律产生负偏差。
12. 恒沸物的组成不变。
13. 若 A、B 两液体完全不互溶，那么当有 B 存在时，A 的蒸气压与系统中 A 的摩

尔分数成正比。

14. 在简单低共熔物的相图中，三相线上的任何一个系统点的液相组成都相同。

15. 三组分系统最多同时存在 5 个相。

二、单选题：

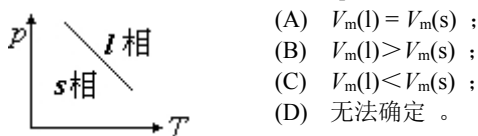
1. H_2O 、 K^+ 、 Na^+ 、 Cl^- 、 I^- 体系的组分数是：

- (A) $K=3$; (B) $K=5$;
(C) $K=4$; (D) $K=2$ 。

2. 克劳修斯—克拉伯龙方程导出中，忽略了液态体积。此方程使用时，对体系所处的温度要求：

- (A) 大于临界温度 ; (B) 在三相点与沸点之间 ;
(C) 在三相点与临界温度之间 ; (D) 小于沸点温度 。

3. 单组分固—液两相平衡的 $p\sim T$ 曲线如图所示，则：



- (A) $V_m(l) = V_m(s)$;
(B) $V_m(l) > V_m(s)$;
(C) $V_m(l) < V_m(s)$;
(D) 无法确定 。

4. 蒸汽在沸点温度下冷凝为液体时所放出的潜热，可用来：

- (A) 可使体系对环境做有用功 ; (B) 可使环境对体系做有用功 ;
(C) 不能用来作有用功 ; (D) 不能判定 。

5. 压力升高时，单组分体系的熔点将如何变化：

- (A) 升高 ; (B) 降低 ; (C) 不变 ; (D) 不一定 。

6. 硫酸与水可组成三种化合物： $\text{H}_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}(s)$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}(s)$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}(s)$ ，在 p^θ 下，能与硫酸水溶液共存的化合物最多有几种：

- (A) 1 种 ; (B) 2 种 ; (C) 3 种 ; (D) 0 种 。

7. 在 101325Pa 的压力下， I_2 在液态水与 CCl_4 中的溶解已达到平衡(无固体 I_2 存在)，此体系的自由度为：

- (A) 1 ; (B) 2 ; (C) 3 ; (D) 0 。

8. NaCl 水溶液和纯水，经半透膜达到渗透平衡，该体系的自由度数是：

- (A) $f=1$; (B) $f=2$;
(C) $f=3$; (D) $f=4$ 。

9. 对于下列平衡系统：①高温下水被分解；②同①，同时通入一些 $\text{H}_2(g)$ 和 $\text{O}_2(g)$ ；③ H_2 和 O_2 同时溶于水中达到平衡，其组分数 K 和自由度数 f 的值完全正确的是：

- (A) ① $K=1, f=1$ ② $K=2, f=2$ ③ $K=3, f=3$;
(B) ① $K=2, f=2$ ② $K=3, f=3$ ③ $K=1, f=1$;
(C) ① $K=3, f=3$ ② $K=1, f=1$ ③ $K=2, f=2$;
(D) ① $K=1, f=2$ ② $K=2, f=3$ ③ $K=3, f=3$ 。

10. 在下列体系中自由度 $f=2$ 的体系是：

- (A) 298K 时， $\text{H}_2\text{O}(l)=\text{H}_2\text{O}(g)$;
(B) $\text{S}(s)=\text{S}(l)=\text{S}(g)$;
(C) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(l)$ 与 $\text{H}_2\text{O}(l)$ 的混合物 ;
(D) 一定量的 $\text{PCl}_5(g)$ 分解平衡时： $\text{PCl}_5(g) = \text{PCl}_3(g) + \text{Cl}_2(g)$ 。

11. 某体系中有 Na_2CO_3 水溶液及 $\text{Na}_2\text{CO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}(s)$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3\cdot 7\text{H}_2\text{O}(s)$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3\cdot 10\text{H}_2\text{O}(s)$

三种结晶水合物。在 p° 下, $f = K - \Phi + 1 = 2 - 4 + 1 = -1$, 这种结果表明:

- (A) 体系不是处于平衡态 ; (B) $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 不可能存在 ;
 (C) 这种情况是不存在的 ; (D) $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 不可能存在 。

12. 相图与相律之间的关系是:

- (A) 相图由实验结果绘制得出, 相图不能违背相律 ;
 (B) 相图由相律推导得出 ;
 (C) 相图由实验结果绘制得出, 与相律无关 ;
 (D) 相图决定相律 。

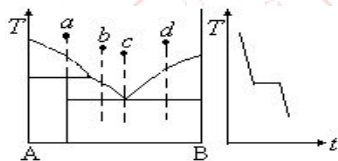
13. 下列叙述中错误的是:

- (A) 水的三相点的温度是 273.15K, 压力是 610.62 Pa ;
 (B) 三相点的温度和压力仅由系统决定, 不能任意改变 ;
 (C) 水的冰点温度是 0°C (273.15K), 压力是 101325 Pa ;
 (D) 水的三相点 $f=0$, 而冰点 $f=1$ 。

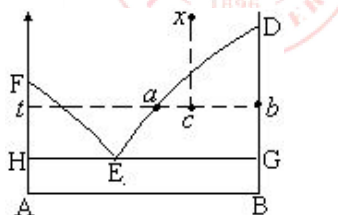
14. Na_2CO_3 可形成三种水合盐: $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, 在常压下, 将 Na_2CO_3 投入冰-水混合物中达三相平衡时, 若一相是冰, 一相是 Na_2CO_3 水溶液, 则另一相是:

- (A) $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s})$; (B) $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s})$;
 (C) $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}(\text{s})$; (D) $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 。

15. 如图, 对于右边的步冷曲线对应是哪个物系点的冷却过程:



- (A) a 点物系 ;
 (B) b 点物系 ;
 (C) c 点物系 ;
 (D) d 点物系 。



16. 如图, 对于形成简单低共熔混合物的二元相图, 当物系的组成为 x , 冷却到 $t^\circ\text{C}$ 时, 固液二相的重量之比是:

- (A) $w(\text{s}) : w(\text{l}) = ac : ab$;
 (B) $w(\text{s}) : w(\text{l}) = bc : ab$;
 (C) $w(\text{s}) : w(\text{l}) = ac : bc$;
 (D) $w(\text{s}) : w(\text{l}) = bc : ac$ 。

17. 如图, 对于形成简单低共熔混合物的二元相图, 当物

系点分别处于 C、E、G 点时, 对应的平衡共存的相数为:

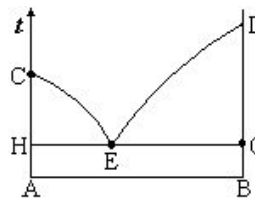
- (A) C 点 1, E 点 1, G 点 1 ;
 (B) C 点 2, E 点 3, G 点 1 ;
 (C) C 点 1, E 点 3, G 点 3 ;
 (D) C 点 2, E 点 3, G 点 3 。

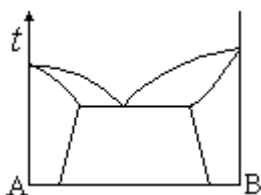
18. 在相图上, 当物系处于哪一个点时只有一个相:

- (A) 恒沸点 ; (B) 熔点 ;
 (C) 临界点 ; (D) 低共熔点 。

19. 甲、乙、丙三个小孩共吃一支冰棍, 三人约定: (1)各吃质量的三分之一; (2)只准吸, 不准咬; (3)按年龄由小到大顺序先后吃。结果, 乙认为这只冰棍没有放糖, 甲则认为这冰棍非常甜, 丙认为他俩看法太绝对化。则三人年龄:

- (A) 甲最大, 乙最小 ; (B) 甲最小, 乙最大 ;
 (C) 丙最大, 甲最小 ; (D) 丙最小, 乙最大 。





20. 如图 A 与 B 是两组分恒压下固相部分互溶凝聚体系相图，图中有几个单相区：

- (A) 1 个；
- (B) 2 个；
- (C) 3 个；
- (D) 4 个。

21. 有一形成不稳定化合物的双组分 A 与 B 凝聚体系，系统的组成刚巧与不稳定化合物的组成相同，当其从液态冷却到不相称熔点，系统内建立如下平衡：液相 + A(s) = A_xB_y(不稳定化合物)，如果在此时系统由外界吸取热时，则上述的平衡将：

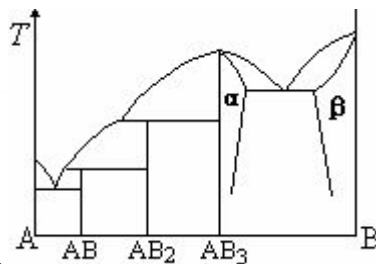
- (A) 向左移动；
- (B) 向右移动；
- (C) 不移动；
- (D) 无法判定。

22. A 与 B 可以构成 2 种稳定化合物与 1 种不稳定化合物，那么 A 与 B 的体系可以形成几种低共熔混合物：

- (A) 2 种；
- (B) 3 种；
- (C) 4 种；
- (D) 5 种。

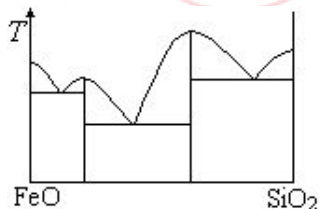
23. 如图 A 与 B 是两组分恒压下固相部分互溶凝聚体系相图，有几个两固相平衡区：

- (A) 1 个；
- (B) 2 个；
- (B) 3 个；
- (D) 4 个。



24. 在第一种物质中加入第二种物质后，二者的熔点发生什么变化：

- (A) 总是下降；
- (B) 总是上升；
- (C) 可能上升也可能下降；
- (D) 服从拉乌尔定律。



25. 如图是 FeO 与 SiO₂ 的恒压相图，

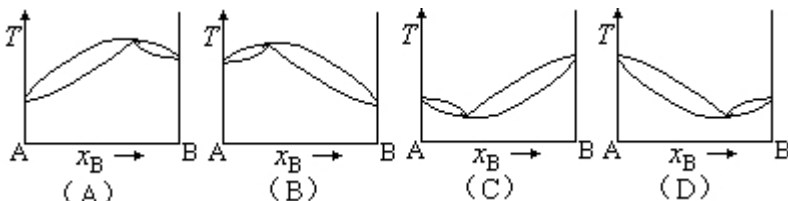
那么存在几个稳定化合物：

- (A) 1 个；
- (B) 2 个；
- (C) 3 个；
- (D) 4 个。

26. A 及 B 二组分组成的凝聚体系能生成三种稳定的化合物，则于常压下在液相开始冷却的过程中，最多有几种固相同时析出？

- (A) 4 种；
- (B) 5 种；
- (C) 2 种；
- (D) 3 种。

27. 在温度为 T 时，A(l) 与 B(l) 的饱和蒸气压分别为 30.0kPa 和 40.0kPa，A 与 B 完全互溶，当 x_A = 0.5 时，p_A = 10.0kPa，p_B = 15.0kPa，则此二元系常压下的 T~x 相图为：

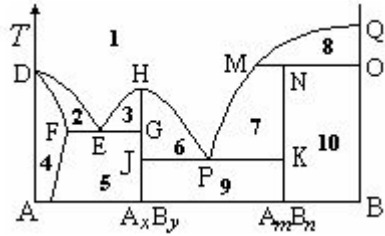


28. 两组分理想混合物(溶液)，在任何浓度下，其蒸气压：

- (A) 恒大于任一纯组分的蒸气压；

- (B) 恒小于任一纯组分的蒸气压；
- (C) 介于两个纯组分的蒸气压之间；
- (D) 与溶液组成无关。

29. 设 A 和 B 可析出稳定化合物 A_xB_y 和不稳定化合物 A_mB_n ，其 $T \sim x$ 图如图所示，其中阿拉伯数字代表相区，根据相图判断，通过冷却熔融物分离出纯净的化合物 A_mB_n ，条件与控制为：

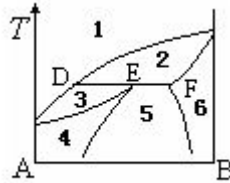


- (A) 浓度大于低共熔点 P，温度控制在三相线 JK 以上
- (B) 浓度在低共熔点 P 与相点 M 之间，温度控制在三相线 MOK 以下；
- (C) 浓度在低共熔点 P 与相点 M 之间，温度控制在三相线 MO 和三相线 JK 之间；
- (D) 浓度大于低共熔点 P，温度控制在三相线 MO 和三相线 JK 之间。

30. 液体 A 与 B 形成蒸气压正偏差很大的溶液，在精馏塔中精馏时，塔釜得到的是：

- (A) 恒沸混合物；
- (B) 纯 A；
- (C) 纯 B；
- (D) 纯 A 或纯 B。

31. 如图 A 与 B 是两组分恒压下固相部分互溶凝聚体系相图，图中有几个两相区：

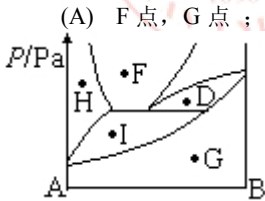


- (A) 1 个；
- (B) 2 个；
- (C) 3 个；
- (D) 4 个。

32. 水蒸气蒸馏通常适用于某种有机物与水组成的：

- (A) 完全互溶双液系；
- (B) 互不相溶双液系；
- (C) 部分互溶双液系；
- (D) 所有双液系。

33. 右图是二元凝聚体系 P-X 相图，其中物系点与相点合一的是：



- (A) F 点，G 点；
- (B) I 点，D 点；
- (C) H 点，D 点；
- (D) H 点，G 点。

34. A 与 B 是两种互不相溶的两种液体，A 的正常沸点 80°C ，B 的正常沸点 120°C 。

把 A、B 混合组成一个体系，那么这个混合物的正常沸点为：

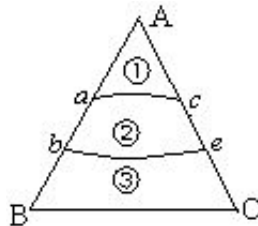
- (A) 小于 80°C ；
- (B) 大于 120°C ；
- (C) 介于 80°C 与 120°C 之间；
- (D) 无法确定范围。

35. 右图是三液态恒温恒压相图，

ac、be 把相图分成三个相区

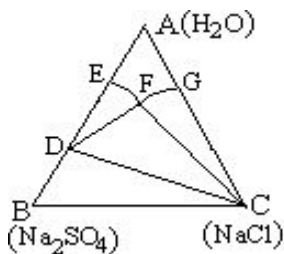
①、②、③，每个相区存在的相数是：

- (A) ①区 1、②区 1、③区 1；
- (B) ①区 1、②区 3、③区 2；
- (B) ①区 1、②区 2、③区 2；
- (D) ①区 1、②区 2、③区 1。



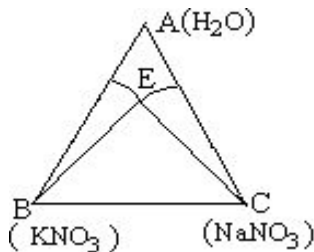
36. 金(熔点 1063°C)与铜(熔点 1083°C)固相能完全互溶形成合金；取含金量 50% 的熔融体冷却，首先析出固体的含量是：

- (A) 大于 50%；
- (B) 小于 50%；
- (C) 等于 50%；
- (D) 不一定。



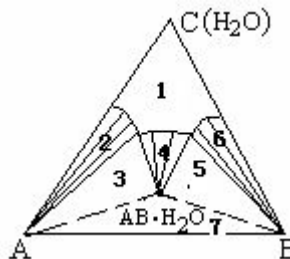
37. $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{Na}_2\text{SO}_4$ 的物系中 Na_2SO_4 与 H_2O 能形成水合物 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}(\text{D})$ 。相图中, 在 DBC 区中存在的是:
- (A) 水合物 $\text{D}(\text{s})$ 与溶液 ;
 (B) 水合物 $\text{D}(\text{s})$ 、 $\text{NaCl}(\text{s})$ 和组成为 F 点的溶液 ;
 (C) 水合物 $\text{D}(\text{s})$ 、 $\text{NaCl}(\text{s})$ 和 $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{s})$ 三相共存 ;
 (D) $\text{NaCl}(\text{s})$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{s})$ 和水溶液 。

38. $\text{H}_2\text{O}-\text{KNO}_3-\text{NaNO}_3$ 物系的相图如下。那么在 BEC 区内平衡的相是:
- (A) 纯 NaNO_3 与其饱和溶液 ;
 (B) 纯 KNO_3 与其饱和溶液 ;
 (C) $\text{KNO}_3(\text{s})$ 、 $\text{NaNO}_3(\text{s})$ 与不饱和溶液 ;
 (D) $\text{KNO}_3(\text{s})$ 、 $\text{NaNO}_3(\text{s})$ 与双饱和溶液(E) 。



39. 分配定律不适用下列哪个体系:
- (A) I_2 溶解在水与 CCl_4 中 ;
 (B) Na_2CO_3 溶解在正庚烷和二乙二醇醚中 ;
 (C) NH_4Cl 溶解在水与苯中 ;
 (D) Br_2 溶解在 CS_2 与水中 。

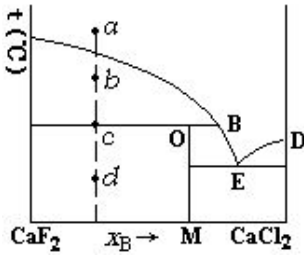
40. 如图是恒温恒压下的三组分盐体系相图, 复盐可形成水合物, 存在几个三相平衡区:
- (A) 2 个 ; (B) 3 个 ;
 (C) 4 个 ; (D) 5 个 。



三、多选题:

1. 通常所说的水的冰点为 0°C 的含义是什么?
- (A) 在 101.33kPa 压力下, 冰和纯水平衡时的温度 ;
 (B) 冰、水、水蒸气三相平衡时的温度 ;
 (C) 冰的蒸气压和水的蒸气压相等的温度 ;
 (D) 压力为 101.3kPa 下被空气饱和了的水和冰平衡的温度 ;
 (E) 压力在 101.3kPa 时, 冰、水、水蒸气三相共存时的温度 。
2. 下列系统 $\Phi = 1$ 的是:
- (A) $\text{Pb}-\text{Sn}-\text{Sb}$ 形成的固溶体 ; (B) $\alpha\text{-SiO}_2$ 和 $\beta\text{-SiO}_2$;
 (C) 左旋葡萄糖和右旋葡萄糖 ; (D) 氯化钠和蔗糖溶于水 ;
 (E) 白糖与面粉混合物 。
3. 克-克方程可适用于下列哪些体系?
- (A) $\text{I}_2(\text{s}) = \text{I}_2(\text{g})$;
 (B) $\text{C}(\text{石墨}) = \text{C}(\text{金刚石})$;
 (C) $\text{I}_2(\text{s}) = \text{I}_2(\text{l})$;
 (D) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l}) = \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{g})$;
 (E) $\text{I}_2(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g}) = 2\text{HI}(\text{g})$ 。
4. 对于两组分凝聚体系的步冷曲线形状, 下列判断正确的是:
- (A) 一条步冷曲线上, 一定存在“拐点” ;
 (B) 一条步冷曲线上有平台, 就一定有“拐点” ;
 (C) 一条步冷曲线上有“拐点”, 就一定有“平台” ;

- (D) 一条步冷曲线上可以有“拐点”而无“平台”；
 (E) 一条步冷曲线上可以有“平台”而无“拐点”。



5. 在 $\text{CaF}_2-\text{CaCl}_2$ 的凝聚系统相图中，物系点为 a，当降低系统温度时，不正确的是：

- (A) a 点 $\Phi = 1, f^* = 2$ ；
 (B) b 点 $\Phi = 1, f^* = 1$ ；
 (C) c 点 $\Phi = 2, f^* = 1$ ；
 (D) d 点 $\Phi = 2, f^* = 1$ ；
 (E) c 点 $\Phi = 3, f^* = 0$ 。

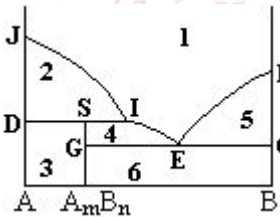
6. 关于杠杆规则的适用性，下列说法错误的是：

- (A) 适用于单组分体系的两个平衡相；
 (B) 适用于二组分体系的两相平衡区；
 (C) 适用于二组分体系相图中的任何区；
 (D) 适用于三组分体系中的两个平衡相；
 (E) 适用于三相平衡线上的任意两个平衡相。

7. 加压于冰，冰可部分融化成水，这是什么原因？

- (A) 加压生热； (B) 冰的晶格受压崩溃；
 (C) 冰熔化时吸热； (D) 冰的密度小于水；
 (E) 冰的密度大于水。

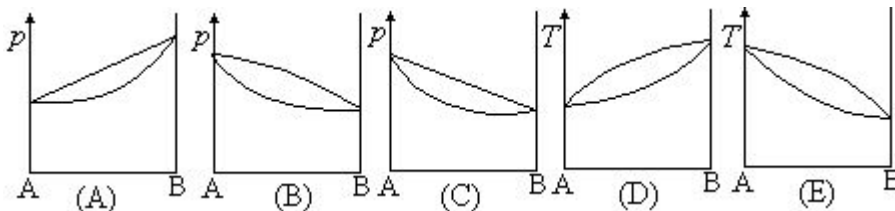
8. A 和 B 二元凝聚系 T-X 相图如图所示，在下列叙述中错误的是：



- (A) 1 为液相， $\Phi = 1, f^* = 2$ ；
 (B) 要分离出纯 A，物系点必须在 3 区内；
 (C) 要分离出纯 A_mB_n ，物系点必须在 6 区内；
 (D) J、F、E、I 和 S 诸点 $f^* = 0$ ；
 (E) GC 直线、DI 直线上的点， $f^* = 0$ 。

9. 20°C 时苯和甲苯的蒸气压分别为 9959.2Pa 和 2973.1Pa，

苯(A)和甲苯(B)形成近似于理想混合物，当 $x(\text{苯}) = 0.5$ 时，气相中苯的分压 $p(\text{苯}) = 4979.6\text{Pa}$ ，甲苯的分压 $p(\text{甲苯}) = 1486.6\text{Pa}$ ，在图中， $p \sim x$ 图和 $T \sim x$ 图



正确的是：

10. 下述说法中，哪一个是错误的？

- (A) 通过相图可以确定一定条件下体系由几相构成；
 (B) 相图可表示出平衡时每一相的组成如何；
 (C) 相图可表示出达到相平衡所需的时间长短；
 (D) 通过杠杆规则可在相图上计算各相的相对数量多少；
 (E) 相图上物系点与相点都是分开的。

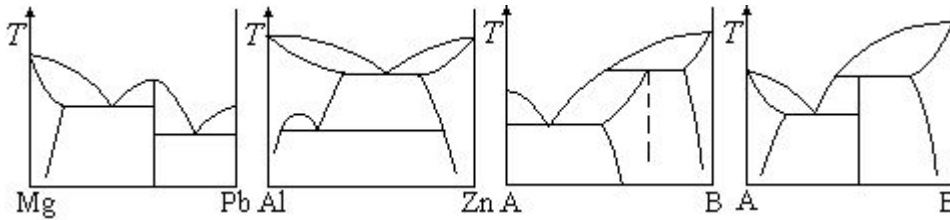
四、计算及证明题：

1. 滑冰鞋下面的冰刀与冰接触面长为 7.62cm，宽为 0.00245cm。

(1) 若滑冰者体重为 60kg，试求施于冰面的压强为多少？(双脚滑行)

(2) 在该压强下，冰的熔点是多少？已知冰的摩尔熔化热为 $6009.5 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，冰的密度为 $0.92 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ，水的密度为 $1.0 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。

2. 乙酰乙酸乙酯 $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ 是有机合成的重要试剂，它的蒸气压方程为： $\ln p = -5960/T + B$ ， p 的单位是 Pa，此试剂在正常沸点 181°C 时部分分解，但在 70°C 是稳定的，可在 70°C 时减压蒸馏提纯，压强应降到多少？该试剂的摩尔气化热是多少？
3. 在 $16\sim 78^\circ\text{C}$ 之间，液态汞的蒸气压公式为： $\ln(p/p^\circ) = 17.613 - 7664/T$ ，汞的三相点温度为 243.3K ，摩尔熔融热为 $2320 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，试求固态汞在 -78°C 时的蒸气压。



4. 下面是两组分凝聚体系相图，注明每个相图中相态，并指出三相平衡线。

5. Ni 与 Mo 形成化合物 MoNi，在 1345°C 时分解成 Mo 与含 53% Mo 的液相，在 1300°C 有唯一最低共熔点，该温下平衡相为 MoNi，含 48% Mo 的液相和含 32% Mo 的固溶相，已知 Ni 的熔点 1452°C ，Mo 的熔点为 2535°C ，画出该体系的粗略相图 [$t^\circ\text{C} \sim c$ 图]。已知 Mo、Ni 的原子量为 96 和 58.7。

6. AgCl 与 LiCl 体系不形成化合物，固态部分互溶，在 480°C 时，熔融体（含 AgCl 45%）与分别含 15% 及 30% AgCl 的固溶体成平衡，AgCl 与 LiCl 的熔点分别为 455°C 与 610°C ，试绘制其相图。

7. 在 101.325kPa 下， CaCO_3 分解成 $\text{CaO}(\text{s})$ 和 $\text{CO}_2(\text{g})$ ，在 1169K 时达到分解平衡。
 (1) 画出两组分 $\text{CaO}-\text{CO}_2$ 在 101.325Pa 时的等压相图；
 (2) 标出各个相区的相态。

8. 现有处于 263K 的 1 mol 过冷水，假定水自发地结晶，结晶过程一直延续到体系平衡。(1) 体系达到最终温度为多少？(2) 平衡时有几相共存？
 (3) 计算平衡时各相的量；(4) 计算结晶过程的 ΔS_m 。
 已知 $C_{p,m}[\text{H}_2\text{O}(\text{l})] = 75.31 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ； $C_{p,m}[\text{H}_2\text{O}(\text{s})] = 37.66 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ；
 熔化热 $\Delta H_m[\text{H}_2\text{O}(\text{s})] = 6.02 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

9. 指出下列各图中所形成的化合物的经验式，并说明各相区是由哪些相组成的？
 (1) 图 I 中设生成的化合物为 X；(2) 没有化合物；
 (3) 图 III 中设生成 X、Y 两种化合物；

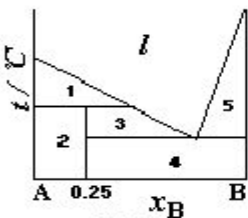


图 I

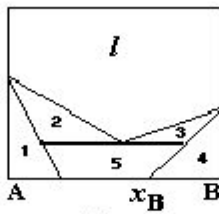


图 II

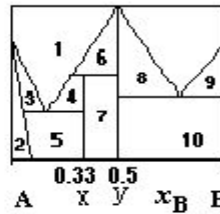


图 III

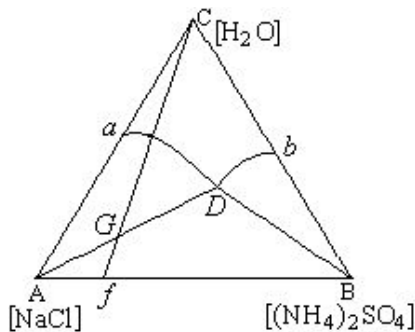
10. 酚水体系在 60°C 分成两液相，第一相含 16.8% (质量百分数) 的酚，第二相含 44.9% 的水。

- (1) 如果体系中含 90g 水和 60g 酚，那么每相重量为多少？
- (2) 如果要使含 80% 酚的 100g 溶液变成浑浊，必须加水多少克？

11. 80°C 时溴苯和水的蒸气压分别为 8.825kPa 和 47.335kPa ，溴苯的正常沸点是 156°C 。计算：(1) 溴苯水蒸气蒸馏的温度，已知实验室的大气压为 101.325kPa ；

(2) 在这种水蒸气蒸馏的蒸气中溴苯的质量分数。已知溴苯的摩尔质量为 $156.9\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ；

(3) 蒸出 10kg 溴苯需消耗多少千克水蒸气？



12. 如图，是 $\text{NaCl}-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ 在 298K 、 101.325kPa 时的相图。现有 NaCl 与 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 混合盐 100g ，其中 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 含量为 25%，物系点相当图中 f 点，利用相图计算，可以最多提纯得到多少克 NaCl 晶体？

第六章 统计热力学初步

一、判断题：

1. 当系统的 U, V, N 一定时，由于粒子可以处于不同的能级上，因而分布数不同，所以系统的总微态数 Ω 不能确定。
2. 当系统的 U, V, N 一定时，由于各粒子都分布在确定的能级上，且不随时间变化，因而系统的总微态数 Ω 一定。
3. 当系统的 U, V, N 一定时，系统宏观上处于热力学平衡态，这时从微观上看系统只能处于最概然分布的那些微观状态上。
4. 玻尔兹曼分布就是最概然分布，也是平衡分布。
5. 分子能量零点的选择不同，各能级的玻尔兹曼因子也不同。
6. 分子能量零点的选择不同，分子在各能级上的分布数也不同。
7. 分子能量零点的选择不同，分子的配分函数值也不同。
8. 分子能量零点的选择不同， U, H, A, G 四个热力学函数的数值因此而改变，但是这四个函数值变化的差值是相同的。
9. 分子能量零点的选择不同，所有热力学函数的值都要改变。
10. 根据统计热力学的方法可以计算出 U, V, N 确定的系统熵的绝对值。
11. 在计算系统的熵时，用 $\ln W_B$ (W_B 最可几分布微观状态数) 代替 $\ln \Omega$ ，因此可以认为 W_B 与 Ω 大小差不多。
12. 在低温下可以用 $q_r = T/\sigma \Theta_r$ 来计算双原子分子的转动配分函数。

二、单选题：

1. 下面有关统计热力学的描述，正确的是：
 - (A) 统计热力学研究的是大量分子的微观平衡体系；
 - (B) 统计热力学研究的是大量分子的宏观平衡体系；
 - (C) 统计热力学是热力学的理论基础；
 - (D) 统计热力学和热力学是相互独立互不相关的两门学科。
2. 在统计热力学中，物系的分类常按其组成的粒子能否被辨别来进行，按此原则，下列说法正确的是：
 - (A) 晶体属离域物系而气体属定域物系；

- (B) 气体和晶体皆属离域物系；
 (C) 气体和晶体皆属定域物系；
 (D) 气体属离域物系而晶体属定域物系。

3. 在研究 N 、 V 、 U 有确定值的粒子体系的统计分布时，令 $\sum n_i = N$ ， $\sum n_i \varepsilon_i = U$ ，这是因为所研究的体系是：

- (A) 体系是封闭的，粒子是独立的； (B) 体系是孤立的，粒子是相依的；
 (C) 体系是孤立的，粒子是独立的； (D) 体系是封闭的，粒子是相依的。

4. 某种分子的许多可能级是 ε_0 、 ε_1 、 ε_2 ，简并度为 $g_0 = 1$ 、 $g_1 = 2$ 、 $g_2 = 1$ 。5 个可别粒子，按 $N_0 = 2$ 、 $N_1 = 2$ 、 $N_2 = 1$ 的分布方式分配在三个能级上，则该分布方式的样式为：

- (A) 30； (B) 120； (C) 480； (D) 3。

5. 假定某种分子的许可能级是 0 、 ε 、 2ε 和 3ε ，简并度分别为 1 、 1 、 2 、 3 ；这样的 4 个分子构成的定域体系，其总能量为 3ε 时，体系的微观状态数为：

- (A) 40； (B) 24； (C) 20； (D) 28。

6. 对热力学性质 (U 、 V 、 N) 确定的体系，下面描述中不对的是：

- (A) 体系中各能级的能量和简并度一定；
 (B) 体系的微观状态数一定；
 (C) 体系中粒子在各能级上的分布数一定；
 (D) 体系的吉布斯自由能一定。

7. 对于定位体系， N 个粒子分布方式 D 所拥有微观状态数 W_D 为：

- (A) $W_D = N! \prod \frac{N_i^{g_i}}{N_i!}$ ； (B) $W_D = N! \prod \frac{g_i^{N_i}}{N_i!}$ ；
 (C) $W_D = N! \prod \frac{g_i^{N_i}}{N_i}$ ； (D) $W_D = \prod \frac{g_i^{N_i}}{N_i!}$ 。

8. 设一体系由三个线性谐振子组成，体系的能量为 $(11/2) h\nu$ ，三个谐振子分别在三个固定点 a、b、c 上振动，体系总的微观状态数为：

- (A) 12； (B) 15； (C) 9； (D) 6。

9. 使用麦克斯韦 - 玻尔兹曼分布定律，要求粒子数 N 很大，这是因为在推出该定律时：

- (A) 假定粒子是可别的； (B) 应用了斯特令近似公式；
 (C) 忽略了粒子之间的相互作用； (D) 应用拉氏待定乘因子法。

10. 式子 $\sum N_i = N$ 和 $\sum N_i \varepsilon_i = U$ 的含义是：

- (A) 表示在等概率假设条件下，密封的独立粒子平衡体系；
 (B) 表示在等概率假设条件下，密封的独立粒子非平衡体系；
 (C) 表示孤立的独立粒子平衡体系；
 (D) 表示孤立的非独立粒子平衡体系。

11. 对于玻尔兹曼分布定律 $N_i = N \cdot g_i \exp(-\varepsilon_i/kT) / q$ 的说法：(1) N_i 是第 i 能级上的粒子分布数；(2) 随着能级升高， ε_i 增大， N_i 总是减少的；(3) 它只适用于可区分的独立粒子体系；(4) 它适用于任何的大量粒子体系。其中正确的是：

- (A) (1)(3)； (B) (3)(4)； (C) (1)(2)； (D) (2)(4)。

12. 玻尔兹曼统计认为：

- (A) 玻尔兹曼分布不是最概然分布但却代表平衡分布；

- (B) 玻尔兹曼分布只是最概然分布但不代表平衡分布；
 (C) 玻尔兹曼分布不是最概然分布也不代表平衡分布；
 (D) 玻尔兹曼分布是最概然分布可代表平衡分布。

13. 对于分布在某一能级 ε_i 上的粒子数 N_i ，下列说法中正确的是：

- (A) N_i 与能级的简并度无关；
 (B) ε_i 值越小， N_i 值就越大；
 (C) N_i 称为一种分布；
 (D) 任何分布的 N_i 都可以用波尔兹曼分布公式求出。

14. 在 N 个独立可别粒子组成体系中，最可几分布的微观状态数 t_m 与配分函数 q 之间的关系为：

- (A) $t_m = 1/N! \cdot q^N$ ； (B) $t_m = 1/N! \cdot q^N \cdot e^{U/kT}$ ；
 (C) $t_m = q^N \cdot e^{U/kT}$ ； (D) $t_m = N! \cdot q^N \cdot e^{U/kT}$ 。

15. 在已知温度 T 时，某种粒子的能级 $\varepsilon_j = 2\varepsilon_i$ ，简并度 $g_j = 2g_i$ ，则 ε_j 和 ε_i 上分布的粒子数之比为：

- (A) $\frac{1}{2}\exp(\varepsilon_i/2kT)$ ； (B) $2\exp(-\varepsilon_i/2kT)$ ；
 (C) $\frac{1}{2}\exp(-\varepsilon_i/kT)$ ； (D) $2\exp(-2\varepsilon_i/kT)$ 。

16. 如分子的振动第一激发态的能量为 $400\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，则体系中10%的分子被激发到第一激发态时，体系的温度(K)是：

- (A) 2.1×10^4 ； (B) 2.0×10^4 ；
 (C) 2.0×10^3 ； (D) 2.1×10^5 。

17. I_2 的振动特征温度 $\Theta_v = 307\text{K}$ ，相邻两振动能级上粒子数之 $n(v+1)/n(v) = \frac{1}{2}$ 的温度是：

- (A) 306K； (B) 443K； (C) 760K； (D) 556K。

18. 某一理想气体体系由含 N_A 个A分子与 N_B 个B分子的两个体系组成。分子配分函数分别为 q_A 、 q_B ，若不考虑分子间相互作用，则体系配分函数表示为：

- (A) $q_A^{N_A} q_B^{N_B} / (N_A + N_B)!$ ； (B) $q_A^{N_A} \cdot q_B^{N_B}$ ；
 (C) $q_A^{N_A} / N_A! \cdot q_B^{N_B} / N_B!$ ； (D) $(q_A \cdot q_B)^{N_A + N_B}$ 。

19. 下面哪组热力学性质的配分函数表达式与体系中粒子的可别与否无关：

- (A) S 、 G 、 F 、 C_V ； (B) U 、 H 、 P 、 C_V ；
 (C) G 、 F 、 H 、 U ； (D) S 、 U 、 H 、 G 。

20. 各种运动形式的配分函数中与压力有关的是：

- (A) 电子配分函数； (B) 平动配分函数；
 (C) 转动配分函数； (D) 振动配分函数。

21. 分子能量零点能选择不同(即0与 ε_0)，对下列物理量哪组没有影响：

- (A) S 、 P 、 C_V ； (B) U 、 H 、 S ；
 (C) G 、 F 、 H ； (D) S 、 U 、 P 。

22. 分子运动的振动特征温度 Θ_v 是物质的重要性质之一，下列正确的说法是：

- (A) Θ_v 越高，表示温度越高；
 (B) Θ_v 越高，表示分子振动能越小；
 (C) Θ_v 越高，表示分子处于激发态的百分数越小；
 (D) Θ_v 越高，表示分子处于基态的百分数越小。

23. 下列几种运动中哪些运动对热力学函数 G 与 F 贡献是不同的：

- (A) 转动运动; (B) 电子运动;
(C) 振动运动; (D) 平动运动。

24. 下面对转动配分函数计算式的对称数 σ 差别理解不对的是:

- (A) 对配分函数的修正; (B) 对粒子等同性的修正;
(C) 对量子态等同性的修正; (D) 对转动量子数的修正。

25. 对于下列各个亥姆兹自由能函数公式, 哪一公式适用于晶体系统:

- (A) $F = -kT \ln(q^N/N!)$; (B) $F = -NkT \ln q$;
(C) $F = -NkT \ln(q/N + 1)$; (D) $F = -NkT \ln q/N$ 。

26. 三维平动子的平动能为 $\epsilon_t = 7h^2/(4mV^{2/3})$, 能级的简并度为:

- (A) 1; (B) 3; (C) 6; (D) 2。

27. HI 的转动特征温度 $\Theta_r = 9.0 \text{ K}$, 300K 时 HI 的摩尔转动熵为:

- (A) $37.47 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$; (B) $31.70 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$;
(C) $29.15 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$; (D) $30.5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

28. O_2 的转动惯量 $J = 19.3 \times 10^{-47} \text{ kg} \cdot \text{m}^2$, 则 O_2 的转动特征温度是:

- (A) 10K; (B) 5K; (C) 2.07K; (D) 8K。

29. 对于单原子理想气体在室温下的物理过程, 若要通过配分函数来求过程中热力学函数的变化:

- (A) 必须知道 q_t 、 q_r 、 q_v 、 q_n 各配分函数; (B) 只须知道 q_t 一个配分函数;
(C) 必须知道 q_t 、 q_n 配分函数; (D) 必须知道 q_t 、 q_r 、 q_v 配分函数。

30. 对于单原子分子理想气体, 当温度升高时, 小于分子平均能量的能级上分布的粒子数:

- (A) 不变; (B) 增多; (C) 减少; (D) 不能确定。

31. 钠原子基态的光谱项符号是 $^1S_{1/2}$, 则钠原子电子基态能级的简并度 $g_{e,0}$ 为:

- (A) 1; (B) 1/2; (C) 3; (D) 2。

32. 体积为 1 cm^3 , 质量为 m 克的单原子分子气体, 在温度为 T 时, 对一般的物理过程, 分子的配分函数为:

- (A) $8.78 \times 10^{55}(\text{Mr}T)^{3/2}$; (B) $1.88 \times 10^{20}(\text{Mr}T)^{3/2}$;
(C) $1.88 \times 10^{26}(\text{Mr}T)^{3/2}$; (D) $8.78 \times 10^{49}(\text{Mr}T)^{3/2}$ 。

33. 在相同条件下, 对于 He 与 Ne 单原子分子, 近似认为它们的电子配分函数相同且等于 1, 则 He 与 Ne 单原子分子的摩尔熵是:

- (A) $S_m(\text{He}) > S_m(\text{Ne})$; (B) $S_m(\text{He}) = S_m(\text{Ne})$;
(C) $S_m(\text{He}) < S_m(\text{Ne})$; (D) 以上答案均不成立。

34. 298K 时, 已知 CO 和 N_2 分子的质量相同, 转动特征温度基本相等, 若电子均处于非简并的基态, 且振动对熵的贡献可忽略, 那么:

- (A) $S_m(\text{CO}) < S_m(\text{N}_2)$; (B) $S_m(\text{CO}) > S_m(\text{N}_2)$;
(C) $S_m(\text{CO}) = S_m(\text{N}_2)$; (D) 大小无法比较;

35. 对双原子分子理想气体的一般物理过程, 下面关于体系熵函数和各运动形式对熵的贡献描述错误的是:

- (A) $S = S_t + S_r + S_v$;
(B) $S_t = k_B \ln((q_t)^N/N!) + Nk_B T(\partial \ln q_t / \partial T)_{N,V}$
(C) $S_r = k_B \ln[(q_r)^N/N!] + Nk_B(\partial \ln q_r / \partial T)_{N,V}$
(D) $S_v = Nk_B \ln q_v + Nk_B T(\partial \ln q_v / \partial T)_{N,V}$

三、多选题:

1. 粒子配分函数 q 中的任一项与 q 本身之比是表示:

- (A) 粒子在某一能级的分布数与分子总数之比 ;
- (B) 是在两个能级上粒子分布数之比 ;
- (C) 粒子在某一能级上出现的几率 ;
- (D) 粒子在某一能级上的分布数 ;
- (E) 粒子在两个能级上出现的几率之比 。

2. 下面的说法中, 错误的是:

- (A) 最可几分布可代表巨大数目粒子体系的平衡分布 ;
- (B) 最可几分布随体系中粒子数的增多, 出现的几率增大 ;
- (C) 最可几分布随体系中粒子数的增多出现的几率减小 ;
- (D) 最可几分布本身是体系出现几率最大的分布 ;
- (E) 最可几分布微观状态数的对数可代替总微观状态数的对数 。

3. 某一理想气体分子, 仅有三个基频振动, 相应的振动特征温度, 分别是 1000K、3500K 和 4500K, 下列判定成立的是:

- (A) 该分子是三原子直线型分子 ;
- (B) 振动对摩尔热容的总贡献 $C_V(\text{振}) = 3R$;
- (C) 在足够高温时等容摩尔热容为 $6R$;
- (D) 转动配分函数由 $q(\text{转}) = 8\pi^2 I k T / (\sigma h^2)$ 计算 ;
- (E) 对称数 $\sigma = 1$, 因为是直线型分子 。

4. 能级的能量在最低能级时指定为零, 此时配分函数以 q_0 表示, 如指定最低能级能量值为 ϵ_0 , 此时配分函数以 $q(\epsilon_0)$ 表示, 下列何者正确:

- (A) $q_0 = \sum g_i \exp(-\epsilon_i/kT)$;
- (B) $q(\epsilon_0) = \exp(-\epsilon_0/kT) q_0$;
- (C) $q_0 = q(\epsilon_0) \exp(-\epsilon_0/kT)$;
- (D) 如令 $U_0 = N_0 \epsilon_0$, 则 $\ln q_0 = \ln q(\epsilon_0) + U_0/RT$;
- (E) 选取 $q(\epsilon_0)$ 或 q_0 只影响熵及热容, 不影响其它热力学函数 。

5. 双分子反应 A 与 BC 形成直线形的活化络合物: $A+B-C=A-B-C$

若分子的一个平动自由度的熵 $S_t = 50 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$, 一个分子转动自由度熵 $S_r = 15 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$, 一个振动自由度的振动熵 $S_v = 1.0 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$, 并假定一个运动自由度的熵值在反应过程中不改变, 那么上述反应的熵变 $\Delta S = ? (\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$

- (A) -150
- (B) -148
- (C) -147
- (D) 148;
- (E) 150

6. N 个粒子的体系, Ω 为总微观状态数, t_m 为最可几微观状态数, 当 N 很大(例 10^{24}) 时, 则下列各种关系中, 何者不正确:

- (A) $t_m < \Omega < N t_m$;
- (B) $\ln t_m \approx \ln \Omega$;
- (C) $t_m \approx \Omega \approx N t_m$;
- (D) $\ln N > \ln t_m$;
- (E) $\ln N < \ln t_m$ 。

7. 下面关于量热熵和光谱熵的叙述, 错误的是:

- (A) 量热熵就是规定熵, 光谱熵亦称统计熵 ;
- (B) 量热熵由量热实验结果据热力学公式算得 ;
- (C) 光谱熵由光谱实验结果用统计热力学算得 ;
- (D) 量热熵总是比光谱熵更正确 ;
- (E) 量热熵与光谱熵数值都是一样的 。

8. 忽略电子和核配分函数的贡献, 下列稀薄气体中, 哪些气体能用沙克尔-特鲁

德公式计算体系熵函数的是：

- (A) Ar ; (B) N₂ ; (C) CO₂ ;
(D) He ; (E) NH₃ 。

9. 能量零点的不同选择，对下列哪个函数没有影响：

- (A) S ; (B) C_V ; (C) U ;
(D) G ; (E) F 。

10. 下列四种分子的有关参数如下：

分子	M _r	Θ _r / K	Θ _v / K
H ₂	2	87.5	5976
HBr	81	12.2	3682
O ₂	32	3.40	3554
N ₂	28	2.89	3353
Cl ₂	71	0.35	801

试判断在相同温度和压力下，哪种

气体的摩尔平动熵最大？哪种气体的摩尔转动熵最大？

- (A) H₂ ; (B) HBr ; (C) O₂ ;
(D) N₂ ; (E) Cl₂。

四、计算及证明题：

1. 单原子氟具有以下数据：

能级	光谱项	$\tilde{\nu} = (\epsilon / hc) / \text{m}$
基态	P _{3/2}	0.0
第一激发态	P _{1/2}	40400
第二激发态	P _{5/2}	10240650

计算氟原子在前三个电子能级上温度为 1000K 的电子配分函数 q (电子)。

2. 已知 1000K 时，AB 双原子分子的振动配分函数 $q_{0,v} = 1.25$ ，($q_{0,v}$ 为振动基态能量规定为零的配分函数)。

- (1) 求振动特征温度？
(2) 求处于振动基态能级上的分布分数比例 $N_0/N = ?$

3. 对于气体 HCN 的转动远红外光谱测量结果表明， $I = 1.89 \times 10^{-45} \text{kg} \cdot \text{m}^2$ ，试求：

- (1) 900K 时该分子的转动配分函数 q_r ；
(2) 转动对 $C_{V,m}$ 的贡献 ($k = 1.38 \times 10^{-23} \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$ ， $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s}$)。

4. 一个含有 N 个独立可别的粒子体系，每一粒子都可处于能量分别为 ϵ_0 和 ϵ_1 的两个最低相邻的能级之一上，若 $\epsilon_0 = 0$ ，两个能级皆为非简并时，计算：

- (1) 粒子的配分函数；(2) 体系的能量的表达式；
(3) 讨论在极高温下和极低温度下，体系能量的极限值。

5. 单原子钠蒸气(理想气体)，在 298K，101325 Pa 下的标准摩尔熵为 $153.35 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ (不包括核自旋的熵)，而标准摩尔平动熵为 $147.84 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。又知电子处于基态能级，试求 Na 基态电子能级的简并度为多少？

6. 用统计热力学方法证明：1 mol 单原子理想气体在等温条件下，体系的压力由 p_1 变到 p_2 时，其熵变 $\Delta S = R \ln(p_1/p_2)$ 。

7. 从分子配分函数与热力学函数的关系，证明 1mol 单原子分子理想气体等温膨胀至

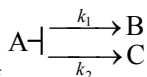
体积增大一倍时, $\Delta S = R \ln 2$ 。

8. N 个可别粒子在 $\varepsilon_0 = 0$, $\varepsilon_1 = kT$, $\varepsilon_2 = 2kT$ 三个能级上分布, 这三个能级均为非简并能级, 系统达到平衡时的内能为 $1000kT$, 求 N 值。
9. 计算 $\text{Na}(g)$ 在 298.15K 和 101325Pa 时的标准摩尔 Gibbs 自由能。
10. 已知 NO 分子在振动基态时的平均核间距 $r = 1.154\text{\AA}$, 其振动的基态频率的波数 $\tilde{\nu} = 1940\text{cm}^{-1}$, 其电子的第一激发态能量 $\varepsilon_1 = 1490\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ (令基态能量为 0) 电子的基态与第一激发态兼并度都是 2。求在 300K 和标准压力下 NO 分子的平动、转动、振动、电子的配分函数以及 NO 的光谱熵。

第七章 化学动力学(1)

一、判断题:

1. 在同一反应中各物质的变化速率相同。
2. 若化学反应的机理由一系列基元反应组成, 则该反应的速率是各基元反应速率的代数和。
3. 双分子反应一定是基元反应。
4. 零级反应的反应速率不随反应物浓度变化而变化。
5. 若一个化学反应是一级反应, 则该反应只有一种反应物。
6. 一个化学反应进行完全所需的时间是半衰期的 2 倍。
7. 一个化学反应的级数越大, 其反应速率也越大。
8. 若反应 $A + B \rightarrow Y + Z$ 的速率方程为: $r = kc_Ac_B$, 则该反应是二级反应, 且肯定是双分子反应。
9. 下列说法是否正确:
 - (1) $\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI}$ 是 2 分子反应;
 - (2) 单分子反应都是一级反应, 双分子反应都是二级反应。
 - (3) 反应级数是整数的反应一定是简单反应
 - (4) 反应级数是分数反应一定为复杂反应。
10. 对于一般服从阿累尼乌斯方程的化学反应, 温度越高, 反应速率越快, 因此升高温度有利于生成更多的产物。
11. 若反应(1)的活化能为 E_1 , 反应(2)的活化能为 E_2 , 且 $E_1 > E_2$, 则在同一温度下 k_1 一定小于 k_2 。
12. 若某化学反应的 $\Delta_r U_m^\ominus < 0$, 则该化学反应的活化能小于零。
13. 对平衡反应 $A \rightleftharpoons Y$, 在一定温度下反应达平衡时, 正逆反应速率常数相等, 不是反应速率相等。



14. 平行反应, k_1/k_2 的比值不随温度的变化而变化。
15. 复杂反应的速率取决于其中最慢的一步。
16. 反应物分子的能量高于产物分子的能量, 则此反应就不需要活化能。
17. 对于可逆反应, 温度升高, 正、逆反应速度都增大, 则平衡常数不随温度而改变。
18. 质量作用定律只适用于基元反应(含表面基元反应)。
19. 基元反应的速率系数总是随温度的升高而增大。
20. 对于平行反应, 各反应产物的浓度之比为各反应速率常数之比。

二、单选题:

1. 反应 $3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{O}_3$, 其速率方程 $-d[\text{O}_2]/dt = k[\text{O}_3]^2[\text{O}_2]$ 或 $d[\text{O}_3]/dt = k'[\text{O}_3]^2[\text{O}_2]$, 那么 k 与 k' 的关系是:
- (A) $2k = 3k'$; (B) $k = k'$;

(C) $3k = 2k'$; (D) $\frac{1}{2}k = \frac{1}{3}k'$ 。

2. 有如下简单反应 $aA + bB \rightarrow dD$, 已知 $a < b < d$, 则速率常数 k_A 、 k_B 、 k_D 的关系为:

(A) $\frac{k_A}{a} < \frac{k_B}{b} < \frac{k_D}{d}$; (B) $k_A < k_B < k_D$;

(C) $k_A > k_B > k_D$; (D) $\frac{k_A}{a} > \frac{k_B}{b} > \frac{k_D}{d}$ 。

3. 关于反应速率 r , 表达不正确的是:

- (A) 与体系的大小无关而与浓度大小有关 ; (B) 与各物质浓度标度选择有关 ;
(C) 可为正值也可为负值 ; (D) 与反应方程式写法无关 。

4. 反应 $A + 2D \rightarrow 3G$ 在 298K 及 2dm^3 容器中进行, 若某时刻反应进度随时间变化率为 $0.3 \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$, 则此时 G 的生成速率为(单位: $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$) :

- (A) 0.15 ; (B) 0.9 ; (C) 0.45 ; (D) 0.2 。

5. 基元反应体系 $aA + cD \rightarrow gG$ 的速率表达式中, 不正确的是:

- (A) $-\frac{d[A]}{dt} = k_A[A]^a[D]^d$; (B) $-\frac{d[D]}{dt} = k_D[A]^a[D]^d$;
(C) $\frac{d[G]}{dt} = k_G[G]^g$; (D) $\frac{d[G]}{dt} = k_G[A]^a[D]^d$ 。

6. 某一反应在有限时间内可反应完全, 所需时间为 c_0/k , 该反应级数为:

- (A) 零级 ; (B) 一级 ; (C) 二级 ; (D) 三级 。

7. 某一基元反应, $2A(g) + B(g) \rightarrow E(g)$, 将 2mol 的 A 与 1mol 的 B 放入 1 升容器中混合并反应, 那么反应物消耗一半时的反应速率与反应起始时速率的比值是:

- (A) 1:2 ; (B) 1:4 ; (C) 1:6 ; (D) 1:8 。

8. 关于反应级数, 说法正确的是:

- (A) 只有基元反应的级数是正整数 ; (B) 反应级数不会小于零 ;
(C) 催化剂不会改变反应级数 ; (D) 反应级数都可以通过实验确定 。

9. 某反应, 其半衰期与起始浓度成反比, 则反应完成 87.5% 的时间 t_1 与反应完成 50% 的时间 t_2 之间的关系是:

- (A) $t_1 = 2t_2$; (B) $t_1 = 4t_2$;
(C) $t_1 = 7t_2$; (D) $t_1 = 5t_2$ 。

10. 某反应只有一种反应物, 其转化率达到 75% 的时间是转化率达到 50% 的时间的两倍, 反应转化率达到 64% 的时间是转化率达到 $x\%$ 的时间的两倍, 则 x 为:

- (A) 32 ; (B) 36 ; (C) 40 ; (D) 60 。

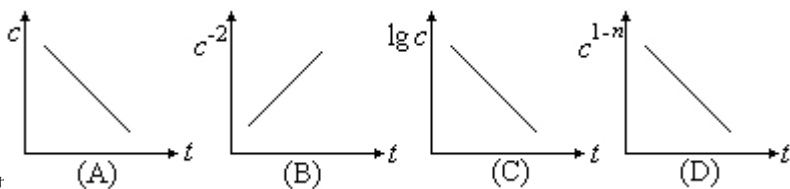
11. 有相同初始浓度的反应物在相同的温度下, 经一级反应时, 半衰期为 $t_{1/2}$; 若经二级反应, 其半衰期为 $t'_{1/2}$, 那么:

- (A) $t_{1/2} = t'_{1/2}$; (B) $t_{1/2} > t'_{1/2}$;
(C) $t_{1/2} < t'_{1/2}$; (D) 两者大小无法确定 。

12. 某一气相反应在 500°C 下进行, 起始压强为 p 时, 半衰期为 2 秒; 起始压强为 $0.1p$ 时半衰期为 20 秒, 其速率常数为:

- (A) 0.5 s^{-1} ; (B) $0.5 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$;
(C) $31.7 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$; (D) 31.7 s^{-1} 。

13. 起始浓度相同的三级反应，浓度与时间的直线图应是：(n为级数)：



14. 某化合物的起始浓度为 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ，2 小时后浓度为 $0.25 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。则该化合物的反应级数为：
 (A) 0； (B) 1； (C) 2； (D) 3。

15. 某反应速率常数 $k = 2.31 \times 10^{-2} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ，反应起始浓度为 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ，则其反应半衰期为：
 (A) 43.29 s； (B) 15 s； (C) 30 s； (D) 21.65 s。

16. 某反应完成 50% 的时间是完成 75% 到完成 87.5% 所需时间的 1/16，该反应是：
 (A) 二级反应； (B) 三级反应； (C) 0.5 级反应； (D) 0 级反应。

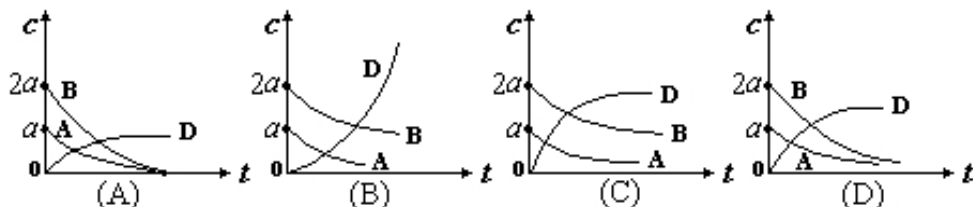
17. 某反应速率常数 k 为 $1.74 \times 10^{-2} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ ，反应物起始浓度为 $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时的半衰期 $t_{1/2}$ 与反应物起始浓度为 $2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时的半衰期 $t'_{1/2}$ 的关系为：
 (A) $2t_{1/2} = t'_{1/2}$ ； (B) $t_{1/2} = 2t'_{1/2}$ ；
 (C) $t_{1/2} = t'_{1/2}$ ； (D) $t_{1/2} = 4t'_{1/2}$ 。

18. 某反应进行时，反应物浓度与时间成线性关系，则此反应之半衰期与反应物最初浓度有何关系？
 (A) 无关； (B) 成正比；
 (C) 成反比； (D) 平方成反比。

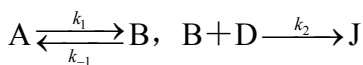
19. 恒容下某复杂反应(取单位体积)的反应机理为： $2A \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$ ，分别以 A 和 B 的浓度随时间变化率来计算反应速率， $r_A = -dc_A/dt$ ， $r_B = dc_B/dt$ 。其中完全正确的一组是：

- (A) $r_A = 2k_1c_A^2$ ， $r_B = k_2c_B$ ；
 (B) $r_A = 2k_1c_A - k_{-1}c_B$ ， $r_B = k_1c_B + k_2c_C$ ；
 (C) $r_A = 2k_1c_A^2 + k_{-1}c_B$ ， $r_B = k_1c_B - k_2c_C$ ；
 (D) $r_A = 2k_1c_A^2 + k_{-1}c_B$ ， $r_B = k_1c_A^2 - k_{-1}c_B - k_2c_B$ 。

20. 反应 $A + B \rightarrow C + D$ 的速率方程为 $r = k[A][B]$ ，则反应：
 (A) 是二分子反应； (B) 是二级反应但不一定是二分子反应；
 (C) 不是二分子反应； (D) 是对 A、B 各为一级的二分子反应。

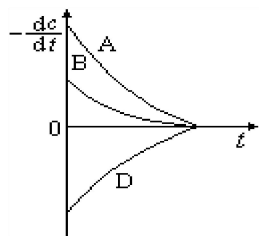


21. 基元反应 $A + B \rightarrow 2D$ ，A 与 B 的起始浓度分别为 a 和 $2a$ ，D 为 0，则体系各物质浓度(c)随时间变化示意曲线为：



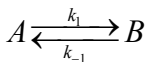
22. 已知某复杂反应的反应历程为：
 应速率 $-d[B]/dt$ 是：

- (A) $k_1[A] - k_2[D][B]$;
 (B) $k_1[A] - k_{-1}[B] - k_2[D][B]$;
 (C) $k_1[A] - k_{-1}[B] + k_2[D][B]$;
 (D) $-k_1[A] + k_{-1}[B] + k_2[D][B]$ 。



23. 下述等温等容下的基元反应符合下图的是：

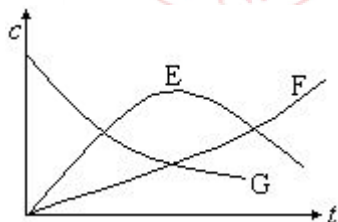
- (A) $2A \rightarrow B + D$;
 (B) $A \rightarrow B + D$;
 (C) $2A + B \rightarrow 2D$;
 (D) $A + B \rightarrow 2D$ 。



24. 对于可逆一级反应 $A \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} B$ ，下列叙述正确的是：

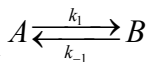
- (A) 平衡时 $c_A = c_B$; (B) 平衡时 $k_1 = k_{-1}$;
 (C) 总反应速率为正、逆反应速率的代数和 ;
 (D) 加入正催化剂可使 $k_1 > k_{-1}$ 。

25. 某温度时，平行反应 $A \xrightarrow{k_1} B$ 和 $A \xrightarrow{k_2} C$ 的 k_1 和 k_2 分别为 0.008 和 0.002 min^{-1} ，那么 100min 后 A 的转化率为：
 (A) 100% ; (B) 81.9% ; (C) 44.9% ; (D) 63.2% 。



26. 右图绘出物质 [G]、[F]、[E] 的浓度随时间变化的规律，所对应的连串反应是：

- (A) $G \rightarrow F \rightarrow E$;
 (B) $E \rightarrow F \rightarrow G$;
 (C) $G \rightarrow E \rightarrow F$;
 (D) $F \rightarrow G \rightarrow E$ 。



27. 1-1 级对峙反应 $A \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} B$ ，由纯 A 开始，进行到 $[A] = [B]$ 的时间 t

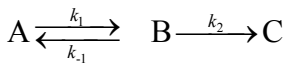
为：

(A) $t = \ln\left(\frac{k_1}{k_{-1}}\right)$;

(B) $t = \frac{1}{k_1 - k_{-1}} \ln\left(\frac{k_1}{k_{-1}}\right)$;

(C) $t = \frac{1}{k_1 + k_{-1}} \ln\left(\frac{2k_1}{k_1 - k_{-1}}\right)$;

(D) $t = \frac{1}{k_1 + k_{-1}} \ln\left(\frac{k_1}{k_1 - k_{-1}}\right)$ 。



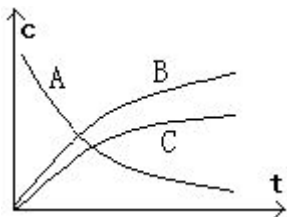
28. 对复杂反应 $A \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$ 可用平衡近似处理时， $K = k_1/k_{-1} = [B]/[A]$ 。

为了不致扰乱平衡，① $B \rightarrow C$ 必为慢步骤；② $B \rightarrow C$ 必为快步骤；③ $k_{-1} = k_1$ ；

④ $k_{-1} \gg k_2$ ；⑤ $k_{-1} \ll k_2$ ，其中正确的是：

- (A) ① ; (B) ②③ ;
 (C) ①⑤ ; (D) ①④ 。

29. 乙酸高温分解时, 实验测得 CH_3COOH (A)、 CO (B)、 $\text{CH}=\text{CO}$ (C) 的浓度随时间的变化曲线如下图, 由此可以断定该反应是:



- (A) 基元反应 ;
 (B) 对峙反应 ;
 (C) 平行反应 ;
 (D) 连串反应 。

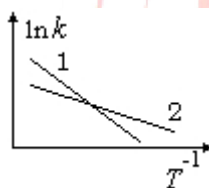
30. 恒容的封闭体系中进行对峙反应: $\text{M} \rightleftharpoons \text{N}$, M 与 N 的初始浓度分别为 $c_{\text{M},0} = a$, $c_{\text{N},0} = 0$, 反应终了时, 认为 (1) c_{M} 能降低到零; (2) c_{M} 不可能降低到零; (3) c_{N} 可等于 $c_{\text{M},0}$; (4) c_{N} 只能小于 $c_{\text{M},0}$ 。正确的是:

- (A) (1)(3) ; (B) (2)(4) ; (C) (1)(4) ; (D) (3)(4) 。

31. 对自由基反应 $\text{A} \cdot + \text{B}-\text{C} \rightarrow \text{A}-\text{B} + \text{C} \cdot$, 已知摩尔等压反应热为 $-90 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, B-C 的键能是 $210 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 那么逆向反应的活化能为:

- (A) $10.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; (B) $100.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;
 (C) $153 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; (D) $300 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

32. 一级平行反应 $\text{A} \begin{cases} \xrightarrow{k_1} \text{B} \\ \xrightarrow{k_2} \text{C} \end{cases}$, 速率常数 k 与温度 T 的关系如图所示, 下列各式正确的是:



- (A) $E_1 < E_2, A_1 < A_2$;
 (B) $E_1 < E_2, A_1 > A_2$;
 (C) $E_1 > E_2, A_1 < A_2$;
 (D) $E_1 > E_2, A_1 > A_2$ 。

33. 如果某一基元反应的 ΔH_a^\ddagger 为 $-100 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 则该反应的活化能 E_a 是:

- (A) $E_a \geq -100 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; (B) $E_a \leq -100 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;
 (C) $E_a = -100 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; (D) 无法确定 。

34. 某反应的活化能是 $33 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 当 $T = 300 \text{ K}$ 时, 温度增加 1 K , 反应速率常数增加的百分数约为:

- (A) 4.5% ; (B) 9.4% ; (C) 11% ; (D) 50% 。

35. 一个基元反应, 正反应的活化能是逆反应活化能的 2 倍, 反应时吸热 $120 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 则正反应的活化能是 ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$):

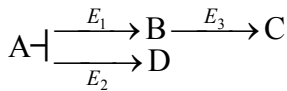
- (A) 120 ; (B) 240 ; (C) 360 ; (D) 60 。

36. 对于连串反应 $\text{A} \xrightarrow{k_1} \text{B} \xrightarrow{k_2} \text{D}$, 已知 $E_1 > E_2$, 若想提高产品 B 的百分数, 应:

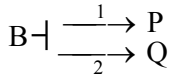
- (A) 增加原料 A ; (B) 及时移去 D ;
 (C) 降低温度 ; (D) 升高温度 。

37. 对于支链爆炸反应, 其起始反应速率(r_b)、中间反应速率(r_m)与终了反应速率(r_e)之间的关系是:

- (A) $r_b > r_m > r_e$ (B) $r_b > r_e > r_m$
 (C) $r_e > r_m > r_b$ (D) $r_m > r_e > r_b$



38. 反应: $A \begin{cases} \xrightarrow{E_1} B \xrightarrow{E_3} C \\ \xrightarrow{E_2} D \end{cases}$, 已知 $E_1 > E_2$, $E_1 < E_3$, 要提高产物 B 的产率,
 (A) 提高温度; (B) 降低温度;
 (C) 反应器入口处提高温度, 出口处降低温度;
 (D) 反应器入口处降低温度, 出口处提高温度。



39. 平行反应 $B \begin{cases} \xrightarrow{1} P \\ \xrightarrow{2} Q \end{cases}$, 已知活化能 $E_1 > E_2$, 指前因子 $A_1 > A_2$ 。那么 (1) 降低反应温度; (2) 提高反应温度; (3) 加入适当催化剂; (4) 延长反应时间; 其中能增加产物 P 比例的方法有:
 (A) (1) (3); (B) (2) (4);
 (C) (3) (4); (D) (2) (3)。

40. 复杂反应表观速率常数 k 与各基元反应速率常数间的关系为 $k = k_2(k_1/2k_1)^{1/2}$, 则表观活化能与各基元活化能 E_i 间的关系为:
 (A) $E_a = E_2 + \frac{1}{2}(E_1 - 2E_1)$; (B) $E_a = E_2 + \frac{1}{2}(E_1 - E_1)$;
 (C) $E_a = E_2 + (E_1 - E_1)^{1/2}$; (D) $E_a = E_2 \times \frac{1}{2}(E_1/2E_1)$ 。

三、多选题:

1. 利用微分法确定反应级数 (时间级数) 的依据是:
 (A) 不同时刻反应速率之比等于反应物浓度的乘方之比;
 (B) 初始浓度不同, 反应速率不同;
 (C) 级数不随起始浓度不同而变化;
 (D) 不同时刻, 体系的反应速率不同;
 (E) 初始浓度不同, 反应级数不变。
2. 关于速率方程与反应物、产物的浓度关系理解中, 错误的是:
 (A) 基元反应的速率方程中只包含反应物的浓度项;
 (B) 某些复杂反应的速率方程中只包含反应物的浓度项;
 (C) 复杂反应的速率方程中只能包含反应物的浓度项;
 (D) 复杂反应的速率方程中可以包含反应物和产物的浓度项;
 (E) 基元反应的速率方程中可以包含反应物和产物的浓度项。
3. 氢与碘反应计量方程式为 $H_2(g) + I_2(g) = 2HI(g)$, 速率方程为 $r = k[H_2][I_2]$, 该反应应为:
 (A) 双分子反应; (B) 二级反应;
 (C) 基元反应或简单反应; (D) 无反应级数;
 (E) 是复杂反应。
4. 一整级反应, 其动力学方程可表示为 $c^{-2} = 2 \times 10^{-2}t + 16$, 浓度单位为 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 时间单位为 s, 下列说法中正确的是:
 (A) 该反应为二级反应;
 (B) 反应速率常数 $k = 10^{-2} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$;
 (C) 初始浓度 $c_0 = 0.25 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$;
 (D) 半衰期为 $1/2kc_0^2$;
 (E) 反应物只可能为一种或二种。

5. 下列叙述不正确的是:

- (A) $\ln c \sim t$ 图为直线的反应为一级反应 ;
- (B) $c^{-2} \sim t$ 图为直线的反应为二级反应 ;
- (C) 二级反应必为双分子反应 ;
- (D) 一级反应的半衰期 $t_{1/2} = \ln 2/k$;
- (E) 二级反应 k_2 的量纲为 $[\text{浓度}]^{-1} \cdot [\text{时间}]^{-1}$ 。

6. 设有一反应, 其反应历程如下: (1) $A+B \rightarrow C+D$, (2) $2C \rightarrow F$, (3) $F+B \rightarrow 2A+G$
依据历程写出其总反应的化学方程式, 下列对该历程属于反应物、产物、中间物、
催化剂的判断哪些是正确的?

- (A) A 是反应物, B 是催化剂, C 是中间物, D 是产物;
- (B) B 是反应物, A 是催化剂, C 是中间物, D 是产物;
- (C) B 是反应物, A 是催化剂, F 是中间物, G 是产物;
- (D) B 是反应物, C 是催化剂, F 是中间物, G 是产物;
- (E) B 是反应物, C 是催化剂, F 是中间物, G 是产物;

7. 关于对峙反应的描述, 不正确的是:

- (A) 反应的正、逆级数相同 ;
- (B) 反应在任何时刻其正、逆速率常数之比为正值 ;
- (C) 简单对峙反应只含两个基元步骤 ;
- (D) 反应达平衡时, 正、逆速率相等 ;
- (E) 简单对峙反应, 任何时刻其正、逆速率之比为常数 。

8. 氢和氧反应, 而发生爆炸的原因是:

- (A) 生成双自由基的支链反应 ;
- (B) 大量引发 ;
- (C) 自由基消除 ;
- (D) 直链速率增加 ;
- (E) 在较高压力下发生热爆炸 。

9. 在以下的五种反应中, 哪些是基元反应?

- (A) $H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl$;
- (B) $H_2 + Br_2 \rightarrow 2HBr$;
- (C) $H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$;
- (D) $H_2 + D \rightarrow HD + H$;
- (E) $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$ 。

10. 对于一级反应的特性, 下列说法正确的是:

- (A) $\ln c_A$ 与 t 作图, 速率常数 k 等于直线的斜率 ;
- (B) $\ln c_A$ 与 t 作图, 速率常数 k 等于直线的斜率的负值 ;
- (C) $\ln(c_0/c_A)$ 与 t 作图, 直线经过原点, 速率常数 k 等于直线的斜率 ;
- (D) $\ln(c_0/c_A)$ 与 t 作图, 直线不经过原点, 速率常数 k 等于直线的斜率 ;
- (E) $\ln(c_0/c_A)$ 与 t 作图, 直线经过原点, 速率常数 k 等于直线的斜率负值 。

四、计算及证明题:

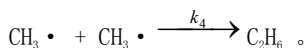
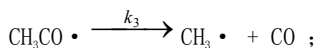
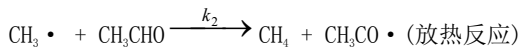
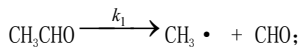
1. 在 294.2K 时, 一级反应 $A \rightarrow C$, 直接进行时 A 的半衰期为 1000 分钟, 温度升高 45.76 K, 则反应开始 0.1 分钟后, A 的浓度降到初始浓度的 1/1024; 若改变反应条件, 使反应分两步进行: $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$, 已知两步活化能 $E_1 = 105.52 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $E_2 = 167.36 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 问 500K 时, 该反应是直接进行, 还是分步进行速率快(假定频率因子不变)? 两者比值是多少?

2. 400°C时, 反应 $\text{NO}_2(\text{g}) \rightarrow \text{NO}(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g})$ 是二级反应, 产物对反应速率无影响, $\text{NO}_2(\text{g})$ 的消失表示反应速率的速率常数 $k(\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$ 与温度 (T/K) 的关系式为: $\lg k = -25600/4.575T + 8.8$ 。

(1) 若在 400°C 时, 将压强为 26664Pa 的 $\text{NO}_2(\text{g})$ 通入反应器中, 使之发生上述反应, 试求反应器中压强达到 31997Pa 时所需要的时间?

(2) 求此反应的活化能与指前因子。

3. 设乙醛热分解 $\text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}$ 是按下列历程进行的:



(1) 用稳态近似法求出该反应的速率方程: $d[\text{CH}_4]/dt = ?$

(2) 已知键焓 $\epsilon_{\text{C-C}} = 355.64 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\epsilon_{\text{C-H}} = 422.58 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 求该反应的表现活化能。

4. 弱酸 HA 的电离常数 $K_a = 3 \times 10^{-6}$, 用浓度为 $2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的溶液作试验, 在同一温度下测得弛豫时间 $\tau = 6.9 \times 10^{-6}$ 秒, 计算 HA 的离解与生成速率常数 k_1 与 k_{-1} 。

5. 设某化合物分解反应为一级反应, 若此化合物分解 30% 则无效, 今测得温度 323K、333K 时分解反应速率常数分别是 $7.08 \times 10^{-4} \text{ hr}^{-1}$ 与 $1.7 \times 10^{-3} \text{ hr}^{-1}$, 计算这个反应的活化能, 并求温度为 298K 时此化合物有效期是多少?

6. 乙烯转化反应 $\text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2$ 为一级反应。在 1073 K 时, 要使 50 % 的乙烯分解, 需要 10 h。已知该反应的活化能 $E = 250.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 要求在 $1.316 \times 10^{-3} \text{ h}$ 内同样有 50% 乙烯转化, 问反应温度应控制在多少?

7. 对于加成反应 $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{P}$, 在一定时间 Δt 范围内有下列关系:

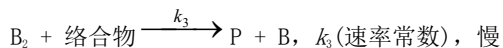
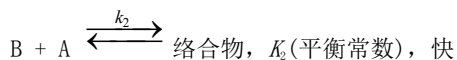
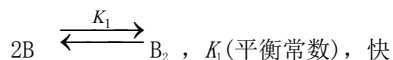
$[\text{P}]/[\text{A}] = k_r [\text{A}]^{m-1} [\text{B}]^n \Delta t$, 其中 k_r 为此反应的实验速率常数。

进一步实验表明: $[\text{P}]/[\text{A}]$ 与 $[\text{A}]$ 无关; $[\text{P}]/[\text{B}]$ 与 $[\text{B}]$ 有关。当 $\Delta t = 100\text{h}$ 时:

$[\text{B}]/[\text{P}]$	10	5
$[\text{P}]/[\text{B}]$	0.04	0.01

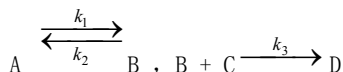
(1) 此反应对于每个反应物来说, 级数各为若干?

(2) 有人认为上述反应机理可能是:



导出其速率方程，并说明此机理有无道理。

8. 试用稳态近似法导出下面气相反应历程的速率方程：



并证明该反应在高压下呈一级反应，在低压下呈二级反应。

9. 对于平行反应 $A \xrightarrow{k_1} B$ ， $A \xrightarrow{k_2} C$ ，设 E_a 、 E_1 、 E_2 分别为总反应的表现活化能和两个平行

$$E_a = \frac{k_1 E_1 + k_2 E_2}{k_1 + k_2}$$

反应的活化能，证明存在以下关系式：

第八章 化学动力学(2)练习题

一、判断题：

1. 碰撞理论成功处之一，是从微观上揭示了质量作用定律的本质。
2. 确切地说：“温度升高，分子碰撞次数增大，反应速度也增大”。
3. 过渡状态理论成功之处，只要知道活化络合物的结构，就可以计算出速率常数 k 。
4. 选择一种催化剂，可以使 $\Delta_r G_m > 0$ 的反应得以进行。
5. 多相催化一般在界面上进行。
6. 光化学反应的初级阶段 $A + h\nu \rightarrow P$ 的速率与反应物浓度无关。
7. 酸碱催化的特征是反应中有酸或碱存在。
8. 催化剂在反应前后所有性质都不改变。
9. 按照光化当量定律，在整个光化学反应过程中，一个光子只能活化一个分子，因此只能使一个分子发生反应。
10. 光化学反应可以使 $\Delta_r G_m > 0$ 的反应自发进行。

二、单选题：

1. 微观可逆性原则不适用的反应是：
(A) $H_2 + I_2 = 2HI$; (B) $Cl \cdot + Cl \cdot = Cl_2$;
(C) 蔗糖 + $H_2O = C_6H_{12}O_6$ (果糖) + $C_6H_{12}O_6$ (葡萄糖) ;
(D) $CH_3COOC_2H_5 + OH^- = CH_3COO^- + C_2H_5OH$ 。
2. 双分子气相反应 $A + B = D$ ，其阈能为 $40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，有效碰撞分数是 6×10^{-4} ，该反应进行的温度是：
(A) 649K ; (B) 921K ; (C) 268K ; (D) 1202K 。
3. 双分子气相反应 $A + B = D$ ，其阈能为 $50.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，反应在 400K 时进行，该反应的活化焓 $\Delta_r H_m^\ddagger$ 为：
(A) $46.674 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; (B) $48.337 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;
(C) $45.012 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; (D) $43.349 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。
4. 关于阈能，下列说法中正确的是：
(A) 阈能的概念只适用于基元反应；
(B) 阈能值与温度有关；
(C) 阈能是宏观量，实验值；
(D) 阈能是活化分子相对平均动能的平均值。

5. 在碰撞理论中, 碰撞直径 d , 碰撞参数 b 与反射角 θ 的理解, 不正确的是:
- (A) $0 < b < d$, 分子发生碰撞; (B) $0 < \theta < \pi$, 分子发生碰撞;
 (C) 若 $b = 0$, 则 $\theta = 0$; (D) 若 $b = 0$, 则 $\theta = \pi$ 。

6. 由气体碰撞理论可知, 分子碰撞次数:
- (A) 与温度无关; (B) 与温度成正比;
 (C) 与绝对温度成正比; (D) 与绝对温度的平方根成正比。

7. 有关碰撞理论的叙述中, 不正确的是:
- (A) 能说明质量作用定律只适用于基元反应;
 (B) 证明活化能与温度有关;
 (C) 可从理论上计算速率常数与活化能;
 (D) 解决分子碰撞频率的计算问题。

8. 有关过渡状态反应速率理论的叙述中, 不正确的是:
- (A) 反应分子组实际经历途径中每个状态的能量都是最低;
 (B) 势能垒是活化络合物分子在马鞍点的能量与反应物分子的平均能量之差;
 (C) 活化络合物在马鞍点的能量最高;
 (D) 反应分子组越过马鞍点后可能返回始态。

9. 对于气相基元反应, 下列条件: (1) 温度降低; (2) 活化焓 $\Delta_r^\ddagger H_m^\ominus$ 越负;
 (3) 活化焓 $\Delta_r^\ddagger H_m^\ominus$ 越小; (4) 分子有效碰撞直径越大。能使反应速率变大的条件是:
- (A) (1)(2); (B) (3)(4);
 (C) (2)(4); (D) (1)(3)。

10. 若两个同类的气相反应的活化焓 $\Delta_r^\ddagger H_m^\ominus$ 值相等, 在 400K 时, 两个反应的活化焓 $\Delta_r^\ddagger S_m^\ominus$ (1) - $\Delta_r^\ddagger S_m^\ominus$ (2) = $10 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$, 则这两个反应的速率之比:
- (A) $k_1/k_2 = 0.300$; (B) $k_1/k_2 = 0.997$;
 (C) $k_1/k_2 = 1.00$; (D) $k_1/k_2 = 3.33$ 。

11. 根据过渡状态理论, 液相分子重排反应中:
- (A) $E_a = \Delta_r^\ddagger H_m$; (B) $E_a = \Delta_r^\ddagger H_m - RT$;
 (C) $E_a = \Delta_r^\ddagger H_m + RT$; (D) $E_a = \Delta_r^\ddagger H_m / RT$ 。

12. 下列各式中, 活化能 E_a 、临界能 E_c 和标准活化焓 $\Delta_r^\ddagger H_m$ 的关系正确的是:
- (A) $E_a > E_c > \Delta_r^\ddagger H_m$; (B) $\Delta_r^\ddagger H_m > E_a > E_c$;
 (C) $E_c > \Delta_r^\ddagger H_m > E_a$; (D) $E_c > E_a > \Delta_r^\ddagger H_m$ 。

13. 林德曼单分子反应机理如下: $A + A \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} A + A^*$, $A^* \xrightarrow{k_2} B + C$ 。
 下列说法正确的是:
- (A) 在低压下表现为 1 级反应; (B) 在低压下表现为 2 级反应;
 (C) 在高压下表现为 2 级反应; (D) 在高压下表现为 1 级反应。

14. 下列哪个光化学反应中, 光的量子产率 ϕ 最大的是:

- (A) $2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$; (B) $3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{O}_3$;
(C) $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{HCl}$; (D) $\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{H}_2 + \text{S}(\text{g})$ 。

15. 一定温度下, 某液相反应 $\text{A}^{\text{p}+} + \text{B}^{\text{q}-} \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} \text{C}^{\text{p}+} + \text{D}$, 当在体系中加入某电解质以增加离子强度时, 则 k_1 , k_{-1} 的变化为:

- (A) k_1 不变, k_{-1} 增加; (B) k_1 不变, k_{-1} 减少;
(C) k_1 减少, k_{-1} 增加; (D) k_1 减少, k_{-1} 不变。

16. 溶剂对溶液中反应速率的影响, 以下说法中正确的是:

- (A) 介电常数较大的溶剂有利于离子间的化合反应;
(B) 生成物的极性比反应物大, 在极性溶剂中反应速率较大;
(C) 溶剂与反应物生成稳定的溶剂化物会增加反应速率;
(D) 非极性溶剂对所有溶液中反应速率都无影响。

17. 光化反应的初级阶段 $\text{A} + h\nu \rightarrow \text{P}$, 其反应速率:

- (A) 与反应物 A 的浓度无关;
(B) 与反应物 A 的浓度有关;
(C) 与入射光的频率有关;
(D) 与入射光的强度无关。

18. 根据光化当量定律:

- (A) 在整个光化过程中, 一个光子只能活化一个原子或分子;
(B) 在光化反应的初级过程中, 一个光子活化 1mol 原子或分子;
(C) 在光化反应的初级过程中, 一个光子活化一个原子或分子;
(D) 在光化反应的初级过程中, 一爱因斯坦能量的光子活化一个原子或分子。

19. 一个化学体系吸收了光子之后, 将引起下列哪种过程:

- (A) 引起化学反应; (B) 产生荧光;
(C) 发生无辐射跃迁; (D) 过程不能确定。

20. 用一束波长为 300~500 nm 的光照射反应体系, 有 40% 的光被吸收, 其量子效率:

- (A) $\phi = 0.4$; (B) $\phi > 0.4$;
(C) $\phi < 0.4$; (D) 不能确定。

21. 光合作用反应 $6\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O} = \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6\text{O}_2$, 每生成一个 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, 需要吸收多少个光子:

- (A) 6; (B) 12; (C) 24; (D) 48。

22. 速率常数与温度的关系式中, 比较精确的公式是:

- (A) $k = A \cdot \exp(-E_a/RT)$; (B) $\ln k = -E_a/RT + B$;
(C) $\ln k = \ln A + m \ln T - E_a/RT$; (D) $(k_r + 10n)/k_r = r^p$ 。

23. 光化反应与黑暗反应(热反应)的相同之处在于:

- (A) 都需要活化能; (BC) 反应均向着 $\Delta_r G_m(T, p)$ 减少的方向进行
(C) 温度系数都很小 (D) 化学平衡常数与光强度无关。

24. 有关催化剂的性质, 说法不正确的是:

- (A) 催化剂参与反应过程, 改变反应途径;

- (B) 催化反应频率因子比非催化反应大得多；
 (C) 催化剂提高单位时间内原料转化率；
 (D) 催化剂对少量杂质很敏感。

25. 破坏臭氧的反应机理为： $\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$ ， $\text{NO}_2 + \text{O} \rightarrow \text{NO} + \text{O}_2$ ，
 其中 NO 是：

- (A) 总反应的反应物； (B) 中间产物；
 (C) 催化剂； (D) 自由能。

26. 酶催化的主要缺点是：

- (A) 选择性不高； (B) 极易受杂质影响；
 (C) 催化活性低； (D) 对温度反应迟钝。

27. 在低于室温的温度下，在固体表面上的气体吸附一般是什么形式：

- (A) 形成表面化合物； (B) 化学吸附；
 (C) 气体发生液化； (D) 物理吸附。

28. 双原子分子在催化剂上吸附时发生离解，其 Langmuir 等温方程式为：

- (A) $\theta = \frac{Kp}{1 + Kp}$ ； (B) $\theta = \frac{K^{1/2} p^{1/2}}{1 + K^{1/2} p^{1/2}}$ ；
 (C) $\theta = \frac{K^2 p^2}{1 + K^2 p^2}$ ； (D) $\theta = \frac{Kp}{1 + Kp + K'p'}$ 。

29. 测定一个吸附剂的比表面积，用 BET 公式，要求吸附剂和吸附质之间吸附为：

- (A) 只有物理吸附；
 (B) 只有化学吸附；
 (C) 既有物理吸附，又有化学吸附；
 (D) 没有吸附。

30. 铜催化剂上乙烯加氢反应，表面反应为决速步骤，若铜催化剂对 H_2 及 C_2H_6 均为弱吸附，对 C_2H_4 为强吸附，则反应速率 r 等于：

- (A) $K \frac{p_{\text{H}_2}}{p_{\text{C}_2\text{H}_4}}$ ； (B) $K p_{\text{H}_2} p_{\text{C}_2\text{H}_4}$ ；
 (C) $\frac{K p_{\text{H}_2} p_{\text{C}_2\text{H}_4}}{1 + K'p_{\text{H}_2} + K''p_{\text{C}_2\text{H}_4}}$ ； (D) $K \frac{p_{\text{C}_2\text{H}_4}}{p_{\text{H}_2}}$ 。

三、多选题：

1. 按照化学反应速率的过渡状态理论，对于气相反应，下列说法不正确的是：

- (A) 该理论不考虑分子的内部结构和分子运动状态；
 (B) 反应过程中，反应分子先碰撞形成过渡态；
 (C) 活化络合物与反应物之间很快达到平衡；
 (D) 反应速率决定于活化络合物的分解速率；
 (E) 该理论可以计算出任一反应的速率常数。

2. 对过渡状态理论，以下正确的结论是：

- (A) 能垒即为反应的活化能；
 (B) 能垒即为活化络合物与反应物分子间零点能之差；

- (C) 能垒在数值上与阈能相等；
 (D) 能垒是反应需要活化能的实质；
 (E) 能垒原则上可以通过量子力学计算求得。

3. 对某一反应体系，用过渡状态理论来分析，下列说法正确的是：

- (A) $\Delta_r^\ddagger S_m^\ominus$ 越负，速率越快； (B) $\Delta_r^\ddagger H_m^\ominus$ 越正，速率越快
 (C) E_a 越大，速率越快； (D) $\Delta_r^\ddagger H_m^\ominus$ 越小，速率越快；
 (E) $\Delta_r^\ddagger S_m^\ominus$ 越大，速率越快。

4. 光作用下 O_2 可能变成 O_3 ，当 1mol O_3 生成时，吸收 3.011×10^{23} 个光子，此光化反应的量子效率是：

- (A) $\Phi = 1$ ； (B) $\Phi = 1.5$ ； (C) $\Phi = 2$ ；
 (D) $\Phi = 3$ ； (E) $\Phi = 5$ 。

5. 对光化学反应，下列说法不正确的是：

- (A) 光化学反应时体系的自由能都是增加；
 (B) 光化学反应平衡常数不能用 $\Delta_r G_m^\ominus$ 计算出；
 (C) 光化学反应的活化能来自光子的能量；
 (D) 光化学反应速度受温度的影响较大；
 (E) 光化学反应的初级阶段，速度与反应物浓度无关。

6. 下列诸物性中，属于化学吸附特性的是：

- (A) 吸附热较大 (B) 吸附作用是范德华力
 (C) 吸附复盖层单分子或多分子层 (D) 吸附速度很快
 (E) 吸附在高温下进行。

7. 下列关于催化剂的叙述不正确的是：

- (A) 催化剂不改变反应的级数；
 (B) 催化剂改变频率因子；
 (C) 催化剂能缩短达到平衡的时间；
 (D) 催化剂不改变热力学平衡常数；
 (E) 催化剂能改变反应物的转换率。

8. 某单分子气-固相催化反应，当表面反应为速度控制步骤时，反应表现为零级，可能是：

- (A) 反应物的吸附很强 (B) 反应物的吸附很弱
 (C) 反应物的压力很高 (D) 反应物的压力很低
 (E) 反应物的压力适中

9. 根据兰缪尔 (Langmuir) 气-固吸附理论，下列叙述中错误的是：

- (A) 吸附是单分子层的； (B) 吸附热与气体压力成正比；
 (C) 吸附分子间无作用力； (D) 吸附量与气体分压成正比；
 (E) 吸附一定是物理吸附。

10. 473. 2K 时测定氧在某催化剂上的吸附作用，其吸附量满足以下方程：

$$V = \frac{5.539(P/P^\ominus)}{1 + 1.22(P/P^\ominus)} = 2.27 \text{ dm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$$

该吸附的饱和吸附量是：($\text{dm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$)

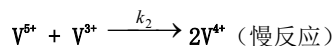
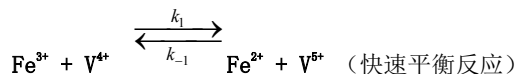
- (A) 2.27 (B) 4.54 (C) 5.539 (D) 1.22

四、计算及证明题:

1. 298K, pH = 5 时, 蔗糖转化反应有一个常数的半衰期为 500 分钟 (即半衰期与糖的起始浓度无关), 在同一温度下, 当 pH = 4 时, 常数半衰期为 50 分钟, 试问蔗糖

$$\text{转化反应: } A(\text{蔗糖}) + H^+ \rightarrow P \text{ 的速率方程 } -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^a [H^+]^b \text{ 中, } a, b \text{ 值为多少?}$$

2. 经研究, 反应 $Fe^{3+} + V^{3+} = Fe^{2+} + V^{4+}$ 的反应机理为:



(1) 推导出正向总反应的速率方程;

(2) 如果第一步的 $\Delta H_m^\ominus = -20.92 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 总的表观活化能 $E_a = 50.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

求第二步的活化能 E_2 ;

(3) 对于第二步的逆向反应, 25°C, 如果 $k_2 = 0.01 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 根据过渡状态理论,

与频率因子相应的数值按 $10^{13} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 计算, 活化熵 $\Delta_r^\ddagger S_m^\ominus(P^\ominus) = -20.92 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$,

计算其活化焓 $\Delta_r^\ddagger H_m^\ominus(P^\ominus)$ 。

3. 丁二烯的气相二聚反应活化能为 $100 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. 其速率常数 k 可表

示为: $k / \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = 9.2 \times 10^9 \exp(-105 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} / RT)$

(1) 用过渡态理论计算反应在 600 K 时的指前因子, 并与实验值作比较,

已知 $\Delta_r^\ddagger S_m^\ominus(c^\ominus) = -60.79 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ (以 $c^\ominus = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 为标准态);

(2) 用碰撞理论计算 600 K 时的 A 值, 假定有效碰撞直径 $d = 5 \times 10^{-10} \text{ m}$;

(3) 把所得结果和实验结果对比, 可得什么结论?

4. 用波长 3130nm 的单色光照射丙酮蒸气, 有下列分解反应:

$(CH_3)_2CO(g) + h\nu \rightarrow C_2H_6(g) + CO(g)$, 若反应池容积为 59 cm^3 , 丙酮吸收入射光的 91.5%, 反应温度为 567°C , 起始压强为 102.165 kPa , 终态压强为 104.418 kPa , 入射光的能量是 $4.81 \times 10^{-3} \text{ 焦/秒}$, 照射 7 小时, 计算该反应的光量子效率。

5. 473K 时, 测量 O_2 在某催化剂上吸附作用, 当平衡压强分别为 p^\ominus 、 $10p^\ominus$ 时, 每克催化剂吸附 O_2 分别为 2.5 cm^3 与 4.2 cm^3 (已换算成标准状态), 设吸附服从于 Langmuir 公式, 计算当 O_2 的吸附量为饱和吸附量一半时, 平衡压强是多少?

6. 实验测得 NO 在 Pt 上的催化分解反应: $2NO \rightarrow N_2 + O_2$ 的速率方程为:

$$-\frac{dp_{NO}}{dt} = k \frac{p_{NO}}{p_{O_2}}$$

。假定吸附服从 Langmuir 方程, 试用拟出合理反应机理, 导出上述速率方程, 若 NO 的吸附热为 $80 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, O_2 的吸附热为 $100 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 反应的表观活化能为 $60 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 计算表面反应的真实活化能。

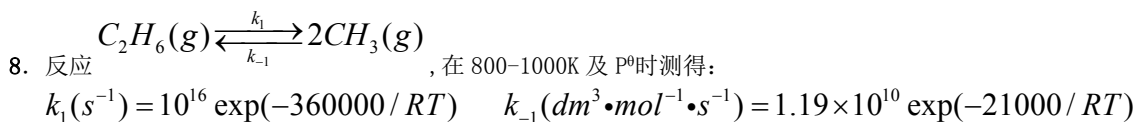
$$r = \frac{k_1 C_A}{1 + k_2 C_A}$$

7. 有某气体 A 在固体催化剂上的反应: $A \xrightarrow{\text{催化剂}} \text{产物}$, 其速率方程为

其中浓度 P_A 的单位使用 Pa 表示, 时间用 S 表示。

(1) 试问上式中 k_1 和 k_2 的单位是什么?

(2) 已知此反应速率的极大值为 $10 \times 10^5 \text{ Pa} \cdot \text{S}^{-1}$ 而当 A 的压力为 $100 \times 10^5 \text{ Pa}$ 时, 反应速率仅是极大值的一半, 试计算 k_1 和 k_2 的数值各为多少?



- (1) 计算在 1000K 时正逆反应的活化熵 $\Delta_r^\ddagger S_{m,1}$ 与 $\Delta_r^\ddagger S_{m,-1}(c^\ominus)$ 。
 (2) 求正方向反应的反应熵变 $\Delta_r S_m$ 。已知 $k_B = 1.38 \times 10^{-23} J \cdot K^{-1}$;
 $h = 6.626 \times 10^{-34} J \cdot s$

第九章 电解质溶液练习题

一、判断题:

- 溶液是电中性的, 正、负离子所带总电量相等, 则正、负离子离子的迁移数也相等。
- 离子迁移数与离子速率成正比, 某正离子的运动速率一定时, 其迁移数也一定。
- 离子的摩尔电导率与其价态有关系。
- 电解质溶液中各离子迁移数之和为 1。
- 电解池通过 1F 电量时, 可以使 1mol 物质电解。
- 因离子在电场作用下可以定向移动, 所以测定电解质溶液的电导率时要用直流电桥。
- 无限稀电解质溶液的摩尔电导率可以看成是正、负离子无限稀摩尔电导率之和, 这一规律只适用于强电解质。
- 电解质的无限稀摩尔电导率 Λ_m^∞ 可以由 Λ_m 作图外推到 $c^{1/2} = 0$ 得到。
- 不同浓度的醋酸溶液的电导率、摩尔电导率和极限摩尔电导率的数值如下:

浓度 (mol/dm ³)	电导率	摩尔电导率	极限摩尔电导率
1.0	κ_1	$\Lambda_{m,1}$	$\Lambda_{\infty,1}$
0.5	κ_2	$\Lambda_{m,2}$	$\Lambda_{\infty,2}$
0.1	κ_3	$\Lambda_{m,3}$	$\Lambda_{\infty,3}$
0.01	κ_4	$\Lambda_{m,4}$	$\Lambda_{\infty,4}$

下列关系式是否正确:

- $\Lambda_{\infty,1} < \Lambda_{\infty,2} < \Lambda_{\infty,3} < \Lambda_{\infty,4}$
 - $\kappa_1 = \kappa_2 = \kappa_3 = \kappa_4$
 - $\Lambda_{\infty,1} = \Lambda_{\infty,2} = \Lambda_{\infty,3} = \Lambda_{\infty,4}$
 - $\Lambda_{m,1} = \Lambda_{m,2} = \Lambda_{m,3} = \Lambda_{m,4}$
10. 德拜-休克尔公式适用于强电解质。
11. 对于 BaCl₂ 溶液, 以下等式成立:
- $a = \gamma b/b^\oplus$; (2) $a = a_+ \cdot a_-$; (3) $\gamma_{\pm} = \gamma_+ \cdot \gamma_-^{-2}$;

(4) $b = b_+ \cdot b_-$; (5) $b_{\pm}^3 = b_+ \cdot b_-^2$; (6) $b_{\pm} = 4b^3$ 。

12. 若 $a(\text{CaF}_2) = 0.5$, 则 $a(\text{Ca}^{2+}) = 0.5$, $a(\text{F}^-) = 1$ 。

二、单选题:

1. 下列溶液中哪个溶液的摩尔电导最大:



四川大學
SICHUAN UNIVERSITY

- (A) 0.1M KCl 水溶液； (B) 0.001M HCl 水溶液；
(C) 0.001M KOH 水溶液； (D) 0.001M KCl 水溶液。

2. 对于混合电解质溶液，下列表征导电性的量中哪个不具有加和性：

- (A) 电导； (B) 电导率；
(C) 摩尔电导率； (D) 极限摩尔电导。

3. 在一定温度和较小的浓度情况下，增大强电解质溶液的浓度，则溶液的电导率 κ 与摩尔电导 Λ_m 变化为：

- (A) κ 增大， Λ_m 增大； (B) κ 增大， Λ_m 减少；
(C) κ 减少， Λ_m 增大； (D) κ 减少， Λ_m 减少。

4. 在一定的温度下，当电解质溶液被冲稀时，其摩尔电导变化为：

- (A) 强电解质溶液与弱电解质溶液都增大；
(B) 强电解质溶液与弱电解质溶液都减少；
(C) 强电解质溶液增大，弱电解质溶液减少；
(D) 强弱电解质溶液都不变。

5. 分别将 CuSO_4 、 H_2SO_4 、 HCl 、 NaCl 从 $0.1\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 降低到 $0.01\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ，则 Λ_m 变化最大的是：

- (A) CuSO_4 ； (B) H_2SO_4 ；
(C) NaCl ； (D) HCl 。

6. 影响离子极限摩尔电导率 λ_m^∞ 的是：①浓度、②溶剂、③温度、④电极材料、⑤离子电荷。

- (A) ①②③； (B) ②③④；
(C) ③④⑤； (D) ②③⑤。

7. 科尔劳施的电解质溶液经验公式 $\Lambda = \Lambda_\infty - Ac^{1/2}$ ，这规律适用于：

- (A) 弱电解质溶液； (B) 强电解质稀溶液；
(C) 无限稀溶液； (D) 浓度为 $1\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的溶液。

8. 已知 298K， $\frac{1}{2}\text{CuSO}_4$ 、 CuCl_2 、 NaCl 的极限摩尔电导率 Λ_∞ 分别为 a 、 b 、 c (单位为 $\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$)，那么 $\Lambda_\infty(\text{Na}_2\text{SO}_4)$ 是：

- (A) $c+a-b$ ； (B) $2a-b+2c$ ；
(C) $2c-2a+b$ ； (D) $2a-b+c$ 。

9. 已知 298K 时， $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 NaOH 、 Na_2SO_4 的 Λ_∞ 分别为 3.064×10^{-2} 、 2.451×10^{-2} 、 $2.598 \times 10^{-2} \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ，则 NH_4OH 的 Λ_∞ 为：(单位 $\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$)

- (A) 1.474×10^{-2} ； (B) 2.684×10^{-2} ；
(C) 2.949×10^{-2} ； (D) 5.428×10^{-2} 。

10. 相同温度下，无限稀时 HCl 、 KCl 、 CdCl_2 三种溶液，下列说法中不正确的是：

- (A) Cl^- 离子的淌度相同；
(B) Cl^- 离子的迁移数都相同；
(C) Cl^- 离子的摩尔电导率都相同；
(D) Cl^- 离子的迁移速率不一定相同。

11. 某温度下，纯水的电导率 $\kappa = 3.8 \times 10^{-6} \text{S} \cdot \text{m}^{-1}$ ，已知该温度下， H^+ 、 OH^- 的摩尔电导率分别为 3.5×10^{-2} 与 $2.0 \times 10^{-2} \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ，那么该水的 K_w 是多少 (单位是 $\text{mol}^2 \cdot \text{dm}^{-6}$)：

- (A) 6.9×10^{-8} ; (B) 3.0×10^{-14} ;
(C) 4.77×10^{-15} ; (D) 1.4×10^{-15} 。

12. 不能用测定电解质溶液所得的电导来计算出物理量是:

- (A) 离子迁移数 ; (B) 难溶盐溶解度 ;
(C) 弱电解质电离度 ; (D) 电解质溶液浓度 。

13. 用同一电导池测定浓度为 0.01 和 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的同一电解质溶液的电导, 前者是后者的 10 倍, 则两种浓度溶液的摩尔电导率之比为:

- (A) 1 : 1 ; (B) 2 : 1 ;
(C) 5 : 1 ; (D) 10 : 1 。

14. 有一个 HCl 浓度为 10^{-3} M 和含 KCl 浓度为 1.0 M 的混合溶液, 已知 K^+ 与 H^+ 的淌度分别为 6.0×10^{-8} 、 $30.0 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$, 那么 H^+ 与 K^+ 的迁移数关系为:

- (A) $t(\text{H}^+) > t(\text{K}^+)$; (B) $t(\text{H}^+) < t(\text{K}^+)$;
(C) $t(\text{H}^+) = t(\text{K}^+)$; (D) 无法比较。

15. 已知 298K 时, $\lambda_{\text{m}}^{\infty}(\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4.09 \times 10^{-8} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, 若在极稀的醋酸盐溶液中, 在相距 0.112m 的两电极上施加 5.60V 电压, 那么 CH_3COO^- 离子的迁移速率 ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$):

- (A) 4.23×10^{-8} ; (B) 2.12×10^{-6} ;
(C) 8.47×10^{-5} ; (D) 2.04×10^{-3} 。

16. 离子运动速度直接影响离子的迁移数, 它们的关系是:

- (A) 离子运动速度越大, 迁移电量越多, 迁移数越大 ;
(B) 同种离子运动速度是一定的, 故在不同电解质溶液中, 其迁移数相同 ;
(C) 在某种电解质溶液中, 离子运动速度越大, 迁移数就大 ;
(D) 离子迁移数与离子本性无关, 只决定于外电场强度 。

17. LiCl 的极限摩尔电导为 $115.03 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, 在溶液里, 25°C 时阴离子的迁移数外推到无限稀释时值为 0.6636, 则 Li^+ 离子的摩尔电导率 $\lambda_{\text{m}}(\text{Li}^+)$ 为 ($\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$):

- (A) 76.33×10^{-4} ; (B) 38.70×10^{-4} ;
(C) 38.70×10^{-2} ; (D) 76.33×10^{-2} 。

18. 25°C 时, 浓度为 0.1M KCl 溶液中, K^+ 离子迁移数为 $t(\text{K}^+)$, Cl^- 离子迁移数为 $t(\text{Cl}^-)$, 这时 $t(\text{K}^+) + t(\text{Cl}^-) = 1$, 若在此溶液中加入等体积的 0.1M NaCl, 则 $t(\text{K}^+) + t(\text{Cl}^-)$ 应为:

- (A) 小于 1 ; (B) 大于 1 ; (C) 等于 1 ; (D) 等于 1/2 。

19. 用界面移动法测量离子迁移数, 应选用下列哪一对电解质溶液:

- (A) HCl 与 CuSO_4 ; (B) HCl 与 CdCl_2 ;
(C) CuCl_2 与 CuSO_4 ; (D) H_2SO_4 与 CdCl_2 。

20. 以下说法中正确的是:

- (A) 电解质的无限稀摩尔电导率 $\lambda_{\text{m}}^{\infty}$ 都可以由 λ_{m} 与 $c^{1/2}$ 作图外推到 $c^{1/2} = 0$ 得到 ;
(B) 德拜-休克尔公式适用于强电解质 ;
(C) 电解质溶液中各离子迁移数之和为 1 ;
(D) 若 $a(\text{CaF}_2) = 0.5$, 则 $a(\text{Ca}^{2+}) = 0.5$, $a(\text{F}^-) = 1$ 。

21. 在 25°C , $0.002 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 CaCl_2 溶液的离子平均活度系数 $(\gamma_{\pm})_1$, $0.002 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ CaSO_4 溶液的离子平均活度系数 $(\gamma_{\pm})_2$, 那么:

- (A) $(\gamma_{\pm})_1 < (\gamma_{\pm})_2$; (B) $(\gamma_{\pm})_1 > (\gamma_{\pm})_2$;
 (C) $(\gamma_{\pm})_1 = (\gamma_{\pm})_2$; (D) 无法比较大小。

22. 质量摩尔浓度为 m 的 H_3PO_4 溶液, 离子平均活度系数为 γ_{\pm} , 则溶液中 H_3PO_4 的活度 $a_{\text{H}_3\text{PO}_4}$ 为:

- (A) $47(b/b^{\ominus})^4 \gamma_{\pm}^4$; (B) $4(b/b^{\ominus}) \gamma_{\pm}^4$;
 (C) $27(b/b^{\ominus}) \gamma_{\pm}^4$; (D) $27(b/b^{\ominus})^4 \gamma_{\pm}^4$ 。

23. 将 AgCl 溶于下列电解质溶液中, 在哪个电解质溶液中溶解度最大:

- (A) 0.1M NaNO_3 ; (B) 0.1M NaCl ;
 (C) 0.01M K_2SO_4 ; (D) 0.1M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 。

24. 一种 2-2 型电解质, 其浓度为 $2 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, 在 298K 时, 正离子的活度系数为 0.6575, 该电解质的活度为:

- (A) 1.73×10^{-6} ; (B) 2.99×10^{-9} ;
 (C) 1.32×10^{-3} ; (D) 0.190 。

25. 电解质 B 的水溶液, 设 B 电离后产生 ν_+ 个正离子和 ν_- 个负离子, 且 $\nu = \nu_+ + \nu_-$, 下列各式中, 不能成立的是:

- (A) $a_{\pm} = a_{\text{B}}$; (B) $a_{\pm} = a_{\text{B}}^{1/\nu}$;
 (C) $a_{\pm} = \gamma_{\pm}(m_{\pm}/m^{\ominus})$; (D) $a_{\pm} = (a_+^{\nu_+} \cdot a_-^{\nu_-})^{1/\nu}$ 。

26. 下列电解质溶液中, 何者离子平均活度系数最大:

- (A) 0.01M NaCl ; (B) 0.01M CaCl_2 ;
 (C) 0.01M LaCl_3 ; (D) 0.02M LaCl_3 。

27. 浓度为 $1 \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 CuSO_4 浓度的离子强度 I_1 , 浓度为 $1 \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 NaCl 浓度的离子强度 I_2 , 那么 I_1 与 I_2 的关系为:

- (A) $I_1 = \frac{1}{2}I_2$; (B) $I_1 = I_2$;
 (C) $I_1 = 4I_2$; (D) $I_1 = 2I_2$ 。

28. 德拜-休克尔理论导出时, 未考虑的影响因素是:

- (A) 强电解质在稀溶液中完全电离 ;
 (B) 每一个离子都是溶剂化的 ;
 (C) 每一个离子都被相反电荷的离子所包围 ;
 (D) 离子间的静电引力导致溶液与理想行为的偏差 。

29. 能证明科尔劳乌施经验式 ($\Lambda_m = \Lambda_{\infty} - Ac^{1/2}$) 的理论是:

- (A) 阿仑尼乌斯(Arrhenius)的电离理论 ;
 (B) 德拜-休克尔(Debye-Hückel)的离子互吸理论 ;
 (C) 布耶伦(Bjerrum)的缔合理论 ;
 (D) 昂萨格(Onsager)的电导理论 。

30. 以下说法中正确的是:

- (A) 电解质溶液中各离子迁移数之和为 1 ;
 (B) 电解池通过 1F 电量时, 可以使 1mol 物质电解 ;
 (C) 因离子在电场作用下可定向移动, 所以测定电解质溶液的电导率时要用直流电桥;
 (D) 无限稀电解质溶液的摩尔电导率可以看成是正、负离子无限稀摩尔电导率之和, 这一规律只适用于强电解质。

三、多选题:

- 在电解质溶液中, 正、负离子传导电量之比为:
(A) 等于 1 ; (B) 等于 0.5 ;
(C) 等于正负离子运动速率之比 ;
(D) 等于正负离子迁移数之比 ; (E) 无法确定 。
- 无限稀释的 CaCl_2 摩尔电导率与其离子的摩尔电导率的关系是:
(A) $\Lambda_m(\text{CaCl}_2) = \lambda_m(\text{Ca}^{2+}) + \lambda_m(\text{Cl}^-)$;
(B) $\Lambda_m(\frac{1}{2}\text{CaCl}_2) = \lambda_m(\frac{1}{2}\text{Ca}^{2+}) + 2\lambda_m(\text{Cl}^-)$;
(C) $\Lambda_m(\text{CaCl}_2) = \lambda_m(\text{Ca}^{2+}) + 2\lambda_m(\text{Cl}^-)$;
(D) $\Lambda_m(\text{CaCl}_2) = 2[\lambda_m(\text{Ca}^{2+}) + \lambda_m(\text{Cl}^-)]$;
(E) $\Lambda_m(\frac{1}{2}\text{CaCl}_2) = \lambda_m(\frac{1}{2}\text{Ca}^{2+}) + \lambda_m(\text{Cl}^-)$ 。
- Kohlrausch 离子独立移动定律适用于:
(A) 多价态的电解质溶液 ;
(B) 无限稀释的弱电解质溶液 ;
(C) 无限稀释的强电解质溶液 ;
(D) $0.1\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的电解质溶液 ;
(E) 任意浓度的电解质溶液 。
- 在电导测量实验中, 需要用交流电而不用直流电。其原因是什么:
(A) 增大电流 ;
(B) 保持溶液温度不变 ;
(C) 防止在电极附近溶液浓度的变化 ;
(D) 简化测量电阻的线路 ;
(E) 准确测定电流的平衡点 。
- 下列叙述中不正确的是:
(A) $\Lambda_m = \Lambda_m^\infty(1 - \beta c^{1/2})$ 适用于弱电解质 ;
(B) $\lambda_\infty(\text{M}_\nu^+ \text{X}_\nu^-) = \nu_+ \lambda_\infty(\text{M}^{2+}) + \nu_- \lambda_\infty(\text{X}^{2-})$ 仅适用于强电解质 ;
(C) $t_{+, \infty} = \nu_+ \lambda_\infty(\text{M}^{2+}) / \lambda_\infty$, $t_{-, \infty} = \nu_- \lambda_\infty(\text{X}^{2-}) / \lambda_\infty$ 适用于强、弱电解质 ;
(D) $\alpha = \Lambda_m / \Lambda_m^\infty$ 一般适用于弱电解质 ;
(E) $K_\pm = c A_\pm^2 / [\Lambda_m^\infty (\Lambda_m^\infty - \Lambda_m)]$ 仅适用于弱电解质 。
- 当电解质溶液稀释时, 下列溶液中各物理量中增大的是:
(A) 电导率 κ ; (B) 摩尔电导率 Λ_m^∞ ;
(C) 离子迁移数 t_\pm ; (D) 离子淌度 U ; (E) 电导 G
- 关于界面移动法测量离子迁移数的说法正确的是:
(A) 界面移动法测量离子迁移数的精确度不如希托夫法 ;
(B) 界面移动法测量离子迁移数的精确度比希托夫法高 ;
(C) 界面移动法可测量 HCl 与 CuSO_4 组成体系的 Cu^{2+} 离子迁移数 ;
(D) 界面移动法不能测量 H_2SO_4 与 CdSO_4 组成体系的 H^+ 离子迁移数 ;
(E) 界面移动法不能测量 HCl 与 CuSO_4 组成体系的 Cu^{2+} 离子迁移数 。
- 下列关于 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 水溶液的离子活度、活度系数、质量摩尔浓度之间的关系中, 正确的是:
(A) $m_\pm = 27^{1/4} m$; (B) $a_\pm = \gamma_\pm^4 (m/m^\ominus)^4$;
(C) $a_\pm = 27 \gamma_\pm^4 (m/m^\ominus)^4$; (D) $a_\pm = \gamma_\pm^4 (m/m^\ominus)^4$;
(E) $a_\pm = 27^{1/4} \gamma_\pm (m/m^\ominus)^4$ 。
- 无限稀释时, 在相同温度、相同浓度、相同电位梯度条件下, HCl (1) 与 KCl (2) 两

种溶液中 Cl^- 的迁移数与迁移速度之间关系为:

- (A) $t_1 = t_2$; (B) $t_1 > t_2$;
(C) $t_1 = t_2$; (D) $t_1 > t_2$;
(E) $t_1 < t_2$ 。

10. 对 HCl 的水溶液, 在下列的离子活度、活度系数、质量摩尔浓度之间的关系中, 正确的是:

- (A) $a_{\pm} = \gamma_{\pm} \cdot m_{\pm}$; (B) $a_{\pm} = \gamma_{\pm} (m_{\pm}/m^{\circ})$;
(C) $a_{\pm}^2 = a_{+} \cdot a_{-}$; (D) $m_{\pm} = m_{+} \cdot m_{-}$;
(E) $a_{\pm}^2 = \gamma_{\pm} \cdot m_{\pm}^2$ 。

四、计算及证明题:

1. 用 Pt 作电极, 通电于稀 CuSO_4 溶液一段时间后, 那么阴极部、阳极部、中间部溶液的颜色变化如何? 若改用金属 Cu 作电极, 情况又如何?

2. 粗略地绘出下列电导滴定的曲线:

- (1) 用标准 NaOH 溶液滴定 $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ 溶液;
(2) 用标准 NaOH 溶液滴定 HCl 溶液;
(3) 用标准 AgNO_3 溶液滴定 $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液;

3. 在温度为 18°C 条件下, 将浓度为 0.1M 的 NaCl 溶液注入直径为 2cm 的直立管中, 管中置相距 20cm 的两电极, 两极间的电位差为 50 伏, 已知 Na^+ 与 Cl^- 的离子淌度分别为 3.73×10^{-8} 与 $5.87 \times 10^{-8} \text{m}^2$

第十章 可逆电池

一、判断题:

1. 电池 (a) $\text{Ag}, \text{AgCl} | \text{KCl}(\text{aq}) | \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}$ 与电池 (b) $\text{Hg}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2 | \text{KCl}(\text{aq}) | \text{AgNO}_3(\text{aq}) | \text{Ag}$ 的电池反应可逆。

2. 恒温、恒压下, $\Delta_r G > 0$ 的反应不能进行。

3. 电池 $\text{Zn} | \text{ZnCl}_2(\text{aq}) | \text{AgCl}(\text{s}) | \text{Ag}$ 在 25°C 、 p° 下可逆放电 $2F$ 时放热 23.12kJ , 则该电池反应: $\text{Zn} + 2\text{AgCl}(\text{s}) \rightarrow \text{ZnCl}_2 + 2\text{Ag}$ 的 $\Delta_r H_m(298\text{K}) = -23.12 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

4. $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Zn}$, ϕ_1° , $\Delta_r G_m(1)$; $\frac{1}{2}\text{Zn}^{2+} + \text{e} \rightarrow \frac{1}{2}\text{Zn}$, ϕ_2° , $\Delta_r G_m(2)$ 。

因 $\phi_1^{\circ} = \phi_2^{\circ}$, 所以有: $\Delta_r G_m(1) = \Delta_r G_m(2)$ 。

5. $\text{Fe}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Fe}$, ϕ_1° , $\Delta_r G_m(1)$; $\text{Fe}^{3+} + \text{e} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$, ϕ_2° , $\Delta_r G_m(2)$;

(1) + (2), 得: $\text{Fe}^{3+} + 3\text{e} \rightarrow \text{Fe}$, ϕ_3° , $\Delta_r G_m(3)$ 。

则: $\Delta_r G_m(3) = \Delta_r G_m(1) + \Delta_r G_m(2)$, $\phi_3^{\circ} = \phi_1^{\circ} + \phi_2^{\circ}$ 。

6. $2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2$, ϕ_1° 与 $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$, ϕ_2° , 因它们都是氢电极反应, 所以 $\phi_1^{\circ} = \phi_2^{\circ}$ 。

$$\varphi_{\text{Cl}^-/\text{Cl}_2} = \varphi_{\text{Cl}^-/\text{Cl}_2}^{\ominus} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_{\text{Cl}_2}}{p^{\ominus} a_{\text{Cl}^-}^2}$$

7. 对于电极 $\text{Pt} | \text{Cl}_2(p) | \text{Cl}^-$ 其还原电极电势为:

8. 对于电池 $\text{Pt} | \text{H}_2 | \text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) | \text{O}_2 | \text{Pt}$,

其电池反应可表示为： $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$, E_1^\ominus , $\Delta_r G_m(1)$

或 $2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$, E_2^\ominus , $\Delta_r G_m(2)$ 。

因 $2\Delta_r G_m(1) = \Delta_r G_m(2)$, 所以 $2E_1^\ominus = E_2^\ominus$ 。

9. 电池(1) $\text{Ag}|\text{AgBr}(\text{s})|\text{KBr}(\text{aq})|\text{Br}_2|\text{Pt}$, 电池(2) $\text{Ag}|\text{AgNO}_3(\text{aq})||\text{KBr}(\text{aq})|\text{AgBr}(\text{s})|\text{Ag}$ 的电池电动势 E_1 、 E_2 都与 Br^- 浓度无关。

10. 在有液体接界电势的浓差电池中, 当电池放电时, 在液体接界处, 离子总是从高浓度向低浓度扩散。

11. 对于电池 $\text{Zn}|\text{ZnSO}_4(\text{aq})||\text{AgNO}_3(\text{aq})|\text{Ag}$, 其中的盐桥可以用饱和 KCl 溶液。

12. 电池 $\text{Ag}|\text{Ag}^+(\text{aq})||\text{Cl}^-(\text{aq})|\text{Cl}_2(\text{g}), \text{Pt}$ 与 $\text{Ag}(\text{s}), \text{AgCl}(\text{s})|\text{Cl}^-(\text{aq})|\text{Cl}_2(\text{g}), \text{Pt}$ 对应一个电池反应。



四川大學
SICHUAN UNIVERSITY

二、单选题:

- 丹聂尔电池(铜 - 锌电池)在放电和充电时锌电极分别称为:
(A) 负极和阴极 ; (B) 正极和阳极 ;
(C) 阳极和负极 ; (D) 阴极和正极 。
- 韦斯登标准电池放电时正极上发生的反应为:
(A) $\text{Cd}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Cd}$; (B) $\text{PbSO}_4(\text{s}) + 2\text{e} \rightarrow \text{Pb} + \text{SO}_4^{2-}$;
(C) $\text{Hg}_2\text{SO}_4(\text{s}) + 2\text{e} \rightarrow 2\text{Hg}(\text{l}) + \text{SO}_4^{2-}$; (D) $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) + 2\text{e} \rightarrow 2\text{Hg}(\text{l}) + 2\text{Cl}^-$ 。
- 下列说法不属于可逆电池特性的是:
(A) 电池放电与充电过程电流无限小;
(B) 电池的工作过程肯定为热力学可逆过程;
(C) 电池内的化学反应在正逆方向彼此相反;
(D) 电池所对应的化学反应 $\Delta_r G_m = 0$ 。
- 电池在下列三种情况:(1) $I \rightarrow 0$; (2) 有一定电流; (3) 短路。忽略电池内电阻, 下列说法正确的:
(A) 电池电动势改变 ; (B) 电池输出电压不变 ;
(C) 对外输出的化学能相同 ; (D) 对外输出电功率相等 。
- 下列电池中, 哪个电池反应不可逆:
(A) $\text{Zn} | \text{Zn}^{2+} || \text{Cu}^{2+} | \text{Cu}$; (B) $\text{Zn} | \text{H}_2\text{SO}_4 | \text{Cu}$;
(C) $\text{Pt}, \text{H}_2(\text{g}) | \text{HCl}(\text{aq}) | \text{AgCl}, \text{Ag}$; (D) $\text{Pb}, \text{PbSO}_4 | \text{H}_2\text{SO}_4 | \text{PbSO}_4, \text{PbO}_2$ 。
- 对韦斯登(Weston)标准电池, 下列叙述不正确的是:
(A) 温度系数小 ; (B) 为可逆电池 ;
(C) 正极为含 12.5% 镉的汞齐 ; (D) 电池电动势保持长期稳定不变 。
- 电极① $\text{Pt}, \text{Cl}_2(\text{g}) | \text{KCl}(a_1)$ 与电极② $\text{Ag}(\text{s}), \text{AgCl}(\text{s}) | \text{KCl}(a_2)$, 这两个电极的电极反应的相界面有:
(A) ① 2 个, ② 2 个 ; (B) ① 1 个, ② 2 个 ;
(C) ① 2 个, ② 1 个 ; (D) ① 1 个, ② 1 个 。
- 铅蓄电池放电时, 正极发生的电极反应是:
(A) $2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2$; (B) $\text{Pb} \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{e}$;
(C) $\text{PbSO}_4 + 2\text{e} \rightarrow \text{Pb} + \text{SO}_4^{2-}$; (D) $\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{e} \rightarrow \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ 。
- 对于甘汞电极, 下列叙述正确的是:
(A) 电极反应为 $\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Hg}(\text{l})$; (B) 属于第一类电极 ;
(C) 对阴离子可逆, 电极电势较稳定 ;
(D) 电极电势为 $\phi(\text{Hg}_2\text{Cl}_2) = \phi^\ominus(\text{Hg}_2\text{Cl}_2) + (RT/2F) \ln a(\text{Cl}^-)$ 。
- 关于玻璃电极, 下列叙述不正确的是:
(A) 为特殊玻璃吹制的薄泡, 内置 $0.1 \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 HCl 溶液和 $\text{Ag}-\text{AgCl}$ 参比电极
(B) 不受溶液中氧化剂或还原剂的影响 ;
(C) 对 H^+ 可逆, 为离子选择电极 ;
(D) 为第一类电极, 定温下 $\phi^\ominus(\text{玻})$ 为常数 。
- 电极 $\text{Pb}^{2+}(a) | \text{Pb}-\text{Hg}(a')$ 和 $\text{Pb}^{2+}(a) | \text{Pb}(\text{s})$, 若 Pb^{2+} 的浓度相同条件下, 它们电极电势和标准电极电势间的关系为:
(A) ϕ^\ominus 相同, ϕ 不同 ; (B) ϕ 相同, ϕ^\ominus 不同 ;
(C) ϕ 和 ϕ^\ominus 均相同 ; (D) ϕ 和 ϕ^\ominus 均不同 。
- 常用三种甘汞电极, 即(1)饱和甘汞电极; (2)摩尔甘汞电极; (3) $0.1 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 甘汞电极。反应式为: $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) + 2\text{e} = 2\text{Hg}(\text{l}) + 2\text{Cl}^-(\text{aq})$ 。25℃时三者的标准电极电势 ϕ^\ominus 相比:
(A) $\phi_1^\ominus > \phi_2^\ominus > \phi_3^\ominus$; (B) $\phi_2^\ominus > \phi_1^\ominus > \phi_3^\ominus$;
(C) $\phi_3^\ominus > \phi_2^\ominus > \phi_1^\ominus$; (D) $\phi_1^\ominus = \phi_2^\ominus = \phi_3^\ominus$ 。

13. 下列电池的电动势与氯离子活度无关的是:

- (A) $\text{Zn} | \text{ZnCl}_2(\text{aq}) | \text{Cl}_2(\text{p}), \text{Pt}$; (B) $\text{Zn} | \text{ZnCl}_2(\text{aq}) | \text{KCl}(\text{aq}) | \text{AgCl}, \text{Ag}$;
(C) $\text{Ag}, \text{AgCl} | \text{KCl}(\text{aq}) | \text{Cl}_2(\text{p}), \text{Pt}$; (D) $\text{Pt}, \text{H}_2(\text{p}) | \text{HCl}(\text{aq}) | \text{Cl}_2(\text{p}), \text{Pt}$ 。

14. 25°C时电池反应 $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) = \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 对应的电池标准电动势为 E_1° , 则反应 $2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) = 2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ 所对应的电池的标准电动势 E_2° 是:

- (A) $E_2^\circ = -2E_1^\circ$; (B) $E_2^\circ = 2E_1^\circ$; (C) $E_2^\circ = -E_1^\circ$; (D) $E_2^\circ = E_1^\circ$ 。

15. 下列反应 $\text{AgCl}(\text{s}) + \text{I}^- = \text{AgI}(\text{s}) + \text{Cl}^-$ 其可逆电池表达式为:

- (A) $\text{AgI}(\text{s}) | \text{I}^- | \text{Cl}^- | \text{AgCl}(\text{s})$; (B) $\text{AgI}(\text{s}) | \text{I}^- || \text{Cl}^- | \text{AgCl}(\text{s})$;
(C) $\text{Ag}(\text{s}), \text{AgCl}(\text{s}) | \text{Cl}^- || \text{I}^- | \text{AgI}(\text{s}), \text{Ag}(\text{s})$;
(D) $\text{Ag}(\text{s}), \text{AgI}(\text{s}) | \text{I}^- || \text{Cl}^- | \text{AgCl}(\text{s}), \text{Ag}(\text{s})$ 。

16. 可以直接用来求 Ag_2SO_4 的溶度积的电池是:

- (A) $\text{Pt} | \text{H}_2(\text{p}) | \text{H}_2\text{SO}_4(\text{a}) | \text{Ag}_2\text{SO}_4(\text{s}) | \text{Ag}$;
(B) $\text{Ag} | \text{AgNO}_3(\text{a}) || \text{K}_2\text{SO}_4(\text{a}) | \text{PbSO}_4(\text{s}), \text{Pb}(\text{s})$;
(C) $\text{Ag}(\text{s}), \text{Ag}_2\text{SO}_4(\text{s}) | \text{K}_2\text{SO}_4(\text{a}) || \text{HCl}(\text{a}) | \text{AgCl}(\text{s}), \text{Ag}(\text{s})$;
(D) $\text{Ag} | \text{AgNO}_3(\text{a}) || \text{H}_2\text{SO}_4(\text{a}) | \text{Ag}_2\text{SO}_4(\text{s}), \text{Ag}(\text{s})$ 。

17. 下列电池中能测定 AgCl 的生成自由能 $\Delta_f G_m$ 的是哪一个:

- (A) $\text{Ag} | \text{AgCl}(\text{s}) | \text{KCl}(\text{aq}) | \text{Cl}_2(\text{p}) | \text{Pt}$; (B) $\text{Ag} | \text{Ag}^+ | \text{Cl}^- | \text{Cl}_2 | \text{Pt}$;
(C) $\text{Ag} | \text{AgNO}_3 || \text{Cl}^- | \text{AgCl}(\text{s}) | \text{Ag}$; (D) $\text{Ag} | \text{AgCl} | \text{Cl}^- | \text{AgNO}_3 | \text{Ag}$

18. 下列电池中能测定 AgI 的溶度积 K_{sp} 的是:

- (A) $\text{Ag} | \text{AgI}(\text{s}) | \text{KI}(\text{aq}) | \text{I}_2, \text{Pt}$; (B) $\text{Ag} | \text{Ag}^+ | \text{I}^- | \text{AgI}(\text{s}) | \text{Ag}$;
(C) $\text{Ag} | \text{Ag}^+ || \text{I}^- | \text{I}_2 | \text{Pt}$; (D) $\text{Ag} | \text{AgI} | \text{I}_2, \text{Pt}$ 。

19. 若某电池反应的热效应是负值, 那么此电池进行可逆工作时, 与环境交换的热:

- (A) 放热; (B) 吸热; (C) 无热; (D) 无法确定。

20. 某电池反应的自由能变化 $\Delta_r G_m$ 和焓变 $\Delta_r H_m$ 的关系为:

- (A) $\Delta_r H_m = \Delta_r G_m$; (B) $\Delta_r H_m > \Delta_r G_m$;
(C) $\Delta_r H_m < \Delta_r G_m$; (D) 三种均可能。

21. 某电池在标准状况下, 放电过程中, 当 $Q_r = -200 \text{ J}$ 时, 其焓变 ΔH 为:

- (A) $\Delta H = -200 \text{ J}$; (B) $\Delta H < -200 \text{ J}$;
(C) $\Delta H = 0$; (D) $\Delta H > -200 \text{ J}$ 。

22. 原电池 $\text{Pt}, \text{H}_2(\text{p}) | \text{H}_2\text{SO}_4(0.01\text{m}) | \text{O}_2(\text{p}), \text{Pt}$ 在 298K 时, $E = 1.228\text{V}$, 并已知 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$

的生成热 $\Delta_f H_m = -286.06 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $n = 2$, 那么该电池的温度系数是:

- (A) $-8.53 \times 10^{-4} \text{ V} \cdot \text{K}^{-1}$; (B) $-4.97 \times 10^{-3} \text{ V} \cdot \text{K}^{-1}$;
(C) $4.12 \times 10^{-3} \text{ V} \cdot \text{K}^{-1}$; (D) $8.53 \times 10^{-4} \text{ V} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

23. 在恒温恒压条件下, 以实际工作电压 E' 放电过程中, 电池的反应热 Q 等于:

- (A) $\Delta H - zFE'$; (B) $\Delta H + zFE'$;
(C) $T\Delta S$; (D) $T\Delta S - zFE'$ 。

24. 恒温恒压下, 电池在以下三种情况下放电: ①电流趋近于零, ②一定大小的工作电流, ③短路。下列各式不正确的是:

- (A) 在①下, $Q_r = T\Delta_r S_m = nFT(\partial E/\partial T)_p$;
(B) 在①下, $Q_r = Q_p = \Delta_r H_m$;
(C) 在②下, $Q_r = \Delta_r H_m - W' = \Delta_r H_m + nFE'$ (E' 为实际工作电压);
(D) 在③下, $Q_r = \Delta_r H_m$ 。

25. 25°C时, 反应 $2\text{H}_2\text{S}(\text{g}) + \text{SO}_2(\text{g}) = 3\text{S}(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 达到平衡时, 其平衡常数为多少? (已知 25°C时, $\phi^\circ(\text{S}/\text{H}_2\text{S}) = 0.14 \text{ V}$, $\phi^\circ(\text{SO}_2/\text{S}) = 0.45 \text{ V}$):

- (A) 3.1×10^{10} ; (B) 9.4×10^{20} ; (C) 2.36×10^{20} ; (D) 0.13×10^{-27} 。

26. 已知电极电位: $\phi^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1.36 \text{ V}$, $\phi^\circ(\text{Br}_2/\text{Br}^-) = 1.07 \text{ V}$, $\phi^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0.54 \text{ V}$, $\phi^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.77 \text{ V}$, 标准状态下, Fe 与卤素组成电池, 下面判断正确的是:
 (A) Fe^{3+} 可氧化 Cl^- ; (B) Fe^{3+} 可氧化 Br^- ;
 (C) Fe^{3+} 可氧化 I^- ; (D) Fe^{3+} 不能氧化卤离子。

27. 已知下列两个电极反应的标准还原电势为: $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$, $\phi^\circ = 0.337 \text{ V}$;
 $\text{Cu}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$, $\phi^\circ = 0.521 \text{ V}$, 由此求得 $\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^+$ 的 ϕ° 等于:
 (A) 0.184 V ; (B) -0.184 V ; (C) 0.352 V ; (D) 0.153 V 。

28. 已知 $\phi^\circ(\text{Ti}^+/\text{Ti}) = -0.34 \text{ V}$, $\phi^\circ(\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}) = 0.72 \text{ V}$, 则 $\phi^\circ(\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^+)$ 为(V):
 (A) $(0.72 \times 3) + 0.34$; (B) $0.72 \times 1.5 + 0.17$;
 (C) $0.72 + 0.34$; (D) $0.72 - 0.34$ 。

29. 在温度 T 时 $\phi^\circ(\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}) = a$, Hg_2SO_4 的溶度积为 K_{sp} , 则 $\phi^\circ(\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{Hg})$ 为:
 (A) $a + (RT/2F) \ln K_{\text{sp}}$; (B) $a - (RT/2F) \ln K_{\text{sp}}$;
 (C) $a + (RT/F) \ln K_{\text{sp}}$; (D) $a - (RT/F) \ln K_{\text{sp}}$ 。

30. 已知 298K 时 $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$, $\phi_1^\circ = 0.2676 \text{ V}$;
 $\text{AgCl} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag} + \text{Cl}^-$, $\phi_2^\circ = 0.2224 \text{ V}$ 。则当电池反应为:
 $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{Ag} \rightarrow 2\text{AgCl} + 2\text{Hg}$ 时, 其电池的 E° 为:
 (A) -0.0886 V ; (B) -0.1772 V ;
 (C) 0.0276 V ; (D) 0.0452 V 。

31. 298K 时, 若要使电池 $\text{Pb}(\text{Hg})(a_1) | \text{Pb}(\text{NO}_3)_2(\text{aq}) | \text{Pb}(\text{Hg})(a_2)$ 的电池电动势 E 为正值, 则 Pb 在汞齐中的活度必定是:
 (A) $a_1 > a_2$; (B) $a_1 = a_2$; (C) $a_1 < a_2$; (D) a_1 和 a_2 可取任意值。

32. 电池 $\text{Ag}(\text{s}) | \text{AgNO}_3(\gamma_{\pm,1}, m_1) || \text{AgNO}_3(\gamma_{\pm,2}, m_2) | \text{Ag}(\text{s})$ 的电动势 E 应为:
 (A) $-(2RT/F) \ln(\gamma_{\pm,1}m_1/\gamma_{\pm,2}m_2)$; (B) $-(2RT/F) \ln(\gamma_{\pm,2}m_2/\gamma_{\pm,1}m_1)$;
 (C) $-(RT/F) \ln(\gamma_{\pm,1}m_1/\gamma_{\pm,2}m_2)$; (D) $-(RT/F) \ln(\gamma_{\pm,2}m_2/\gamma_{\pm,1}m_1)$ 。

33. 已知电池反应 $\text{Zn} + 2\text{AgCl} = \text{ZnCl}_2 + 2\text{Ag}$ 在 25°C 时的平衡常数 $K^\circ = 10^{32}$, ZnCl_2 浓度为 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, 下列叙述不正确的是:
 (A) 原电池符号为 $\text{Zn}(\text{s}) | \text{ZnCl}_2(0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}) | \text{AgCl}(\text{s}), \text{Ag}$;
 (B) 原电池符号为 $\text{Ag}(\text{s}), \text{AgCl}(\text{s}) | \text{ZnCl}_2(0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}) | \text{Zn}(\text{s})$;
 (C) 标准电池电动势 $E^\circ = 0.9459 \text{ V}$;
 (D) 电池电动势 $E = 1.2965 \text{ V}$ 。

34. 25°C 时电极反应 $\text{Cu}^{2+} + \text{I}^- + \text{e}^- \rightarrow \text{CuI}$ 和 $\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^+$ 的标准电极电势分别为 0.86 V 和 0.153 V , 则 CuI 的溶度积 K_{sp} 为:
 (A) 1.1×10^{-12} ; (B) 6.2×10^{-6} ; (C) 4.8×10^{-7} ; (D) 2.9×10^{-15} 。

35. 已知电池 $\text{Zn}(\text{s}) | \text{ZnCl}_2(m=0.555 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}) | \text{AgCl}(\text{s}), \text{Ag}(\text{s})$ 在 25°C 时的电动势为 1.015 V , 标准电动势为 0.985 V , 电池可逆放电 $2F$, 以下各式正确的是:
 ① $a(\text{ZnCl}_2) = 0.09674$; ② $a_{\pm} = 0.4591$; ③ $\gamma_{\pm} = 0.5211$; ④ $K^\circ = 2.11 \times 10^{33}$;
 ⑤ $W^\circ = -202.62 \text{ kJ}$ 。
 (A) ①②③⑤; (B) ②③④⑤;
 (C) ①②③④; (D) ①②④⑤。

36. 下列电池中 E 最大的是:
 (A) $\text{Pt} | \text{H}_2(p^\circ) | \text{H}^+(a=1) || \text{H}^+(a'=0.5) | \text{H}_2(p^\circ) | \text{Pt}$;
 (B) $\text{Pt} | \text{H}_2(2p^\circ) | \text{H}^+(a=1) || \text{H}^+(a'=1) | \text{H}_2(p^\circ) | \text{Pt}$;
 (C) $\text{Pt} | \text{H}_2(p^\circ) | \text{H}^+(a=1) || \text{H}^+(a'=1) | \text{H}_2(p^\circ) | \text{Pt}$;
 (D) $\text{Pt} | \text{H}_2(p^\circ) | \text{H}^+(a=1.0) || \text{H}^+(a'=0.5) | \text{H}_2(2p^\circ) | \text{Pt}$ 。

37. 下列电池中, 液体接界电位不能被忽略的是:
 (A) $\text{Pt}, \text{H}_2(p_1) | \text{HCl}(m_1) | \text{H}_2(p_2), \text{Pt}$;
 (B) $\text{Pt}, \text{H}_2(p_1) | \text{HCl}(m_1) | \text{HCl}(m_2) | \text{H}_2(p_2), \text{Pt}$;
 (C) $\text{Pt}, \text{H}_2(p_2) | \text{HCl}(m_1) || \text{HCl}(m_2) | \text{H}_2(p_2), \text{Pt}$;

(D) $\text{Pt}, \text{H}_2(p_1) | \text{HCl}(m_1) | \text{AgCl}, \text{Ag}-\text{Ag}, \text{AgCl} | \text{HCl}(m_2) | \text{H}_2(p_2), \text{Pt}$ 。

38. 下列四个原电池中，其电池反应不为 $\text{H}_2(2p^\ominus) \rightarrow \text{H}_2(p^\ominus)$ 的电池是：

- (A) $\text{Pt}, \text{H}_2(2p^\ominus) | \text{H}^+(a = 0.1) || \text{H}^+(a = 0.2) | \text{H}_2(p^\ominus), \text{Pt}$
(B) $\text{Pt}, \text{H}_2(2p^\ominus) | \text{H}^+(a = 10^{-8}) | \text{H}_2(p^\ominus), \text{Pt}$
(C) $\text{Pt}, \text{H}_2(2p^\ominus) | \text{H}^+(a = 0.1) | \text{H}_2(p^\ominus), \text{Pt}$
(D) $\text{Pt}, \text{H}_2(2p^\ominus) | \text{H}^+(a = 0.1) || \text{KCl}(m = 1) | \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}), \text{Hg}-\text{Hg}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) | \text{KCl}(m = 1) | \text{H}^+(a = 0.1) | \text{H}_2(p^\ominus), \text{Pt}$

39. 下列四组组成不同的混合溶液，当把金属铅分别插入各组溶液中组成电池，已知 $\phi^\ominus(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0.126\text{V}$ ， $\phi^\ominus(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = -0.136\text{V}$ ，能从溶液中置换出金属锡的是：

- (A) $a(\text{Sn}^{2+}) = 1.0$ ， $a(\text{Pb}^{2+}) = 0.10$ ； (B) $a(\text{Sn}^{2+}) = 1.0$ ， $a(\text{Pb}^{2+}) = 1.0$ ；
(C) $a(\text{Sn}^{2+}) = 0.1$ ， $a(\text{Pb}^{2+}) = 1.0$ ； (D) $a(\text{Sn}^{2+}) = 0.5$ ， $a(\text{Pb}^{2+}) = 0.5$ 。

40. 在 $\text{pH} < 6.6$ 水溶液中，反应为 $\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$ ；当 $\text{pH} > 6.6$ 时，反应为 $\text{Fe} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{e}^-$ 的反应，则此体系在 $\phi \sim \text{pH}$ 图中为：

- (A) 与 pH 轴平行的直线； (B) 与 pH 轴垂直的直线；
(C) 与 pH 轴相交的斜线；
(D) 当 $\text{pH} < 6.6$ 时为与 pH 轴平行的直线，当 $\text{pH} > 6.6$ 时，是斜线。

三、多选题：

1. 对原电池的两电极特征的描述中，不正确的是：

- (A) 电位较低的电极上，进行氧化反应； (B) 电子密度较高的电极就是阴极；
(C) 进行还原反应的电极其电子密度较低； (D) 电子由负极流出；
(E) 电子密度较低的电极就是负极。

2. 关于可逆电池的特点描述正确的是：

- (A) 可逆电池必须由可逆电极组成； (B) 可逆电池的电池反应必须可逆；
(C) 无液体接界的单液电池为可逆电池；
(D) 由可逆电极组成的电池，电池的电动势最大；
(E) 电极反应可逆时组成的电池一定是可逆电池。

3. 下列电池符号表示的不是可逆电池的为：

- (A) $\text{Zn}(\text{s}) | \text{HCl}(a) | \text{Ag}(\text{s})$ ； (B) $\text{Zn}(\text{s}) | \text{CuSO}_4(a) | \text{Cu}(\text{s})$ ；
(C) $\text{Hg}(\text{l}), \text{HgO}(\text{s}) | \text{KOH}(a) | \text{O}_2(p_2) | \text{Pt}$ ； (D) $(\text{Pt})\text{H}_2(p_1) | \text{KOH}(a) | \text{O}_2(p_2) | \text{Pt}$ ；
(E) $\text{Pb}(\text{s}), \text{PbCl}_2(\text{s}) | \text{KCl}(a) | \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}), \text{Hg}(\text{l})$ 。

4. 下列电池中，可以用来测定 H_2O 的离子积 K_{w} 的电池是： $\text{H}_2\text{O} = \text{H}^+ + \text{OH}^-$

- (A) $\text{Pt}, \text{H}_2(p_1) | \text{H}_2\text{O} | \text{H}_2(p_2), \text{Pt}$ ；
(B) $\text{Pt}, \text{H}_2(p_1) | \text{H}^+(a_1) || \text{OH}^-(a_2) | \text{H}_2(p_2), \text{Pt}$ ；
(C) $\text{Pt}, \text{O}_2(p_1) | \text{OH}^-(a_1) | \text{H}^+(a_2) | \text{H}_2(p_2), \text{Pt}$ ；
(D) $\text{Pt}, \text{O}_2(p_1) | \text{H}^+(a_1) || \text{OH}^-(a_2) | \text{O}_2(p_2), \text{Pt}$ ；
(E) $\text{Pt}, \text{H}_2(p_1) | \text{OH}^-(a_1) | \text{H}^+(a_2) | \text{O}_2(p_2), \text{Pt}$ 。

5. 下列哪些电池的电池反应不是 $2\text{Cu}^+ = \text{Cu}^{2+} + \text{Cu}(\text{s})$ ：

- (A) $\text{Pt} | \text{Cu}^{2+}, \text{Cu}^+ || \text{Cu}^+ | \text{Cu}(\text{s})$ ； (B) $\text{Pt} | \text{Cu}^{2+}, \text{Cu}^+ || \text{Cu}^{2+} | \text{Cu}(\text{s})$ ；
(C) $\text{Cu}(\text{s}) | \text{Cu}^+ || \text{Cu}^{2+}, \text{Cu}^+ | \text{Pt}$ ； (D) $\text{Cu}(\text{s}) | \text{Cu}^+ || \text{Cu}^{2+} | \text{Cu}(\text{s})$ ；
(E) $\text{Cu}(\text{s}) | \text{Cu}^{2+} || \text{Cu}^+ | \text{Cu}(\text{s})$ 。

6. 若原电池能对外做电功，电动势的温度系数 $(\partial E / \partial T)_p < 0$ ，下列判断正确的是：

- (A) 电能大于化学能； (B) 化学能大于电能；
(C) 电池工作时一定是放热； (D) 电池工作时一定是吸热；
(E) 电池在绝热条件下工作，其温度将会降低。

7. 对于气体可视为理想气体的浓差电池，在等温可逆放电时应有：

- (A) $Q = 0$ ； (B) $\Delta_{\text{r}} G_{\text{m}}^\ominus = 0$ ； (C) $\Delta_{\text{r}} H_{\text{m}} = 0$ ；
(D) $\Delta_{\text{r}} S_{\text{m}} = 0$ ； (E) $(\partial E / \partial T)_p = 0$ 。

8. 电池在恒温、恒压下可逆放电 $2F$ 与以一定的电压放电 $2F$, 二者相比不同的有:

- (A) 对环境作的电功 W ; (B) 电池反应的 $\Delta_r G_m$;
(C) 与环境交换的热 Q ; (D) 电池反应的 $\Delta_r H_m$;
(E) 电池反应的 $\Delta_r S_m$ 。

9. 如果规定标准氢电极的电位等于 1V, 那么可逆电极的 ϕ^\ominus 与可逆电池的 E^\ominus 值将如何变化:

- (A) ϕ^\ominus 减小 1V; (B) ϕ^\ominus 增加 1V; (C) E^\ominus 增加 1V;
(D) E^\ominus 减小 1V; (E) E^\ominus 值不变。

10. 下列电池中不是浓差电池的是:

- (A) $\text{Zn} | \text{ZnSO}_4(\text{aq}) | \text{Zn, Hg (汞齐)}$; (B) $\text{Cu, Zn (合金)} | \text{CuSO}_4(\text{aq}) | \text{Cu}$;
(C) $\text{Pt, H}_2(p_1) | \text{HCl}(a) | \text{H}_2(p_2), \text{Pt}$; (D) $\text{Pt, H}_2(p_1) | \text{HCl}(a_1) || \text{NaOH}(a_2) | \text{O}_2(p_2), \text{Pt}$;
(E) $\text{Pt, Cl}_2(p_1) | \text{HCl}(a) | \text{Cl}_2(p_2), \text{Pt}$ 。

四、计算及证明题:

1. 电池 $\text{Pt, H}_2(p^\ominus) | \text{HBr}(a=1) | \text{AgBr}(s), \text{Ag}$ 的 E 与温度 T 的关系式为:

$$E = 0.07150 - 4.186 \times 10^{-7} T(T - 298)。$$

- (1) 写出电极反应与电池反应;
(2) 求 $T = 298\text{K}$ 时正极 ϕ^\ominus 与 AgBr 的 K_{sp} , 已知 $\phi^\ominus(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0.7991\text{V}$;
(3) 求 $T = 298\text{K}$ 电池反应的平衡常数 (可逆放电 $2F$);
(4) 此电池在 298K 下可逆放电 $2F$ 时, 放热还是吸热? 热是多少?

2. 25°C , 设有下列电池 $\text{Au} | \text{AuI}(s) | \text{HI}(m) | \text{H}_2(p^\ominus), \text{Pt}$ 。

- (1) 写出电极反应与电池反应;
(2) 已知 $m(\text{HI}) = 0.0001\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时, $E = -0.97\text{V}$; $m(\text{HI}) = 3.0\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时, $E = -0.41\text{V}$,
计算 $m(\text{HI}) = 3.0\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时, 溶液的平均活度系数;
(3) 已知 $\text{Au}^+ + e \rightarrow \text{Au}$, $\phi^\ominus(\text{Au}^+/\text{Au}) = 1.68\text{V}$, 计算 AuI 的 K_{sp} 。

3. 对于电池: $\text{Pt, Cl}_2(0.5p^\ominus) | \text{HCl}(0.1m) | \text{AgCl}(s), \text{Ag}$, 已知

$$\Delta_r H_m(\text{AgCl}) = -127.035\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, S_m(\text{Ag}) = 42.702\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1},$$
$$S_m(\text{AgCl}) = 96.106\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}, S_m(\text{Cl}_2) = 222.94\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}。$$

- (1) $T = 298\text{K}$ 时电池电动势; (2) 与环境交换的热。
(2) 电池电动势的温度系数; (3) $\text{AgCl}(s)$ 的分解压力。

4. 已知 298K 时, 电池 $\text{Pt, H}_2(p^\ominus) | \text{H}_2\text{SO}_4(0.01m) | \text{O}_2(p^\ominus), \text{Pt}$ 的 $E^\ominus = 1.228\text{V}$,

$$\text{H}_2\text{O}(l) \text{ 的标准生成热为 } \Delta_f H_m^\ominus = -286.1\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}。$$

- (1) 求该电池的温度系数;
(2) 计算 273K 时, 该电池的电动势 (假定在 $273 \sim 298\text{K}$ 之间 $\Delta_f H_m^\ominus$ 为常数)。

5. 电池 $\text{Zn}(s) | \text{ZnCl}_2(m=0.01021) | \text{AgCl}, \text{Ag}$ 在 298K 时电动势为 $E = 1.1566\text{V}$, 计算 ZnCl_2

$$\text{溶液的平均活度系数。已知 } \phi^\ominus(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.763\text{V}, \phi^\ominus(\text{AgCl}/\text{Ag}) = 0.223\text{V}。$$

6. 已知 298K 时, $2\text{H}_2\text{O}(g) = 2\text{H}_2(g) + \text{O}_2(g)$ 的标准平衡常数为 9.7×10^{-81} , 水的蒸气

$$\text{压为 } 3200\text{Pa}, \text{ 试求 } 298\text{K} \text{ 电池: } \text{Pt, H}_2(p^\ominus) | \text{H}_2\text{SO}_4(0.01m) | \text{O}_2(p^\ominus), \text{Pt} \text{ 的电动势。}$$

7. 设计一个电池, 使其中进行下列反应: $\text{Fe}^{2+} + \text{Ag}^+ = \text{Ag}(s) + \text{Fe}^{3+}$ 。

- (1) 写出电池表达式;
(2) 计算上述反应的平衡常数, 已知 $\phi^\ominus(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0.7991\text{V}$, $\phi^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.771\text{V}$;
(3) 将大量磨细的 Ag 粉加入到 0.05mol/kg 的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 溶液中, 反应达到平衡后,
 Ag^+ 的浓度为多少?

8. 对于下列电池: $\text{Pt, H}_2(p_1) | \text{H}_2\text{SO}_4(m) | \text{H}_2(p_2), \text{Pt}$, 假定 H_2 遵守状态方程: $pV_m = RT + \alpha p$,

$$\alpha = 0.01428\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}, \text{ 并与温度、压力无关。当 } \text{H}_2 \text{ 的压力 } p_1 = 20p^\ominus, p_2 = p^\ominus \text{ 时。}$$

- (1) 计算上述电池在 20°C 时的电动势;
(2) 当电池工作时, 是放热还是吸热? 并计算 20°C 时 ΔH_m 与 Q_r 。

9. 已知 298K 时, PbSO_4 的活度积 $K_{\text{sp}} = 1.67 \times 10^{-8}$, $\phi^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0.126 \text{ V}$, $\phi^\circ(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}) = 2.01 \text{ V}$, 若电池:
 $\text{Pb}, \text{PbSO}_4(\text{s}) | \text{SO}_4^{2-}(a = 0.1) || \text{SO}_4^{2-}(a_1), \text{S}_2\text{O}_8^{2-}(a_2 = 1) | \text{Pt}$ 的温度系数
 $(\partial E/\partial T)_p = -4.9 \times 10^{-4} \text{ V} \cdot \text{K}^{-1}$, 并知该电池在 25°C, 以 1V 电压工作, 不可逆放电时
 (放电量为 1F), 放热 151.6kJ, 计算 SO_4^{2-} 的活度 a_1 。

10. 298K 时, $\text{Ag}^+ | \text{Ag}$ 和 $\text{Cl}^- | \text{AgCl}(\text{s}) | \text{Ag}$ 的标准电极电势分别为 0.7911V 和 0.2224V。
 试求: (1) AgCl 在水中的饱和溶液浓度;
 (2) AgCl 在 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{KNO}_3$ 溶液中的溶解度。

11. Ogg 曾在 291K、 $m_2/m_1 = 10$ 的条件下对下述电池进行了一系列测定:
 $\text{Hg}(1) | \text{硝酸亚汞}(m_1), \text{HNO}_3(0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}) || \text{硝酸亚汞}(m_2), \text{HNO}_3(0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}) | \text{Hg}(1)$,
 求得电动势的平均值为 0.029V。试根据这些数据确定亚汞离子在溶液中是 Hg_2^{2+} 还是 Hg^+ 。

12. 电池 $\text{Pb} | \text{PbSO}_4(\text{s}) | \text{CdSO}_4(m_1) | \text{CdSO}_4(m_2) | \text{PbSO}_4(\text{s}) | \text{Pb}$ 在 298K 时, 液体交界处
 $t(\text{Cd}^{2+}) = 0.37$ 。已知 $m_1 = 0.2 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, $\gamma_{\pm,1} = 0.1$, $m_2 = 0.02 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, $\gamma_{\pm,2} = 0.32$ 。
 试计算 298K 时的液体液接电势和电池电动势。

第十一章 电极极化

一、判断题:

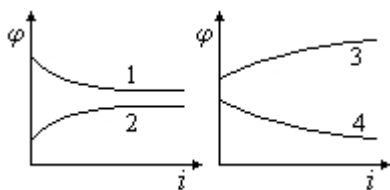
1. 用 Pt 电极电解 CuCl_2 水溶液, 阳极上放出 Cl_2 。
2. 电化学中用电流密度 i 来表示电极反应速率。
3. 分解电压就是能够使电解质在两电极上持续不断进行分解所需要的最小外加电压。
4. 凡是能够阻止局部电池放电, 降低腐蚀电流的因素都能使腐蚀加剧。
5. 测量阳极过电位用恒电流法。
6. 恒电流法采用三电极体系。
7. 交换电流密度越大的电极, 可逆性越好。
8. 用 Pt 电极电解 CuSO_4 水溶液时, 溶液的 pH 值升高。
9. 极化和过电位是同一个概念。
10. 双电层方程式不适用有特性吸附的体系。
11. 实际电解时, 在阴极上首先发生还原作用的是按能斯特方程计算的还原电势最大者。

二、单选题:

1. 298K, p° 下, 试图电解 HCl 溶液 ($a = 1$) 制备 H_2 和 Cl_2 , 若以 Pt 作电极, 当电极上有气泡产生时, 外加电压与电极电位关系:
 (A) $V(\text{外}) = \phi^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) - \phi^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2)$;
 (B) $V(\text{外}) > \phi^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) - \phi^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2)$;
 (C) $V(\text{外}) \geq \phi(\text{Cl}_2, \text{析}) - \phi(\text{H}_2, \text{析})$;
 (D) $V(\text{外}) \geq \phi(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) - \phi(\text{H}^+/\text{H}_2)$ 。

2. 25°C 时, 用 Pt 作电极电解 $a(\text{H}^+) = 1$ 的 H_2SO_4 溶液, 当 $i = 52 \times 10^{-4} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时,
 $\eta_{\text{H}_2} = 0$, $\eta_{\text{O}_2} = 0.487 \text{ V}$ 。已知 $\phi^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1.229 \text{ V}$, 那么分解电压是:
 (A) 0.742 V ; (B) 1.315 V ;
 (C) 1.216 V ; (D) 1.716 V 。

3. 下列两图的四条极化曲线中分别代表原电池的阴



极极化曲线和电解池的阳极极化曲线的是:

- (A) 1、4;
- (B) 1、3;
- (C) 2、3;
- (D) 2、4。

4. 已知反应 $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 的 $\Delta_r G_m^\circ = -237.19 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 则在 25°C

时极稀

硫酸的分解电压(V)为:

- (A) $V=2.458$; (B) $V=1.229$;
(C) $V>2.458$; (D) $V>1.229$ 。

5. 电池在下列三种情况下放电, 电压分别为: (a) 电流 $i \rightarrow 0$, (V_0); (b) 一定大小电流, (V_i); (c) 短路 $i \rightarrow \infty$, (V_∞)。这三种电压的关系:

- (A) $V_0 < V_i < V_\infty$; (B) $V_0 > V_i > V_\infty$;
(C) $V_0 = V_i < V_\infty$; (D) $V_0 = V_i > V_\infty$ 。

6. 电极极化时, 随着电流密度由小到大增加, 说法(1): 正极电位越来越大, 负极的电位越来越小; 说法(2): 阳极电位越来越正, 阴极电位越来越负。分析以上两种说法时, 以下解释中不正确的是:

- (A) 无论对原电池或电解池, 说法(2)都正确;
(B) 对电解池, 说法(1)与(2)都正确;
(C) 对原电池, 说法(1)与(2)都正确;
(D) 对原电池, 说法(2)正确。

7. 电解池的实际分解电压 $V(\text{分})$ 与原电池的输出电压 $V(\text{输})$, 随着电流密度由小到大增加时, 将:

- (A) $V(\text{分})$ 递增, $V(\text{输})$ 递减 ;
(B) $V(\text{分})$ 递减, $V(\text{输})$ 递增 ;
(C) $V(\text{分})$ 、 $V(\text{输})$ 递增 ;
(D) $V(\text{分})$ 、 $V(\text{输})$ 递减 。

8. 在极化曲线的测定中, 参比电极的作用是:

- (A) 与待测电极构成闭合回路, 使电流通过电解池 ;
(B) 作为理想的极化电极 ;
(C) 具有较小的交换电流密度和良好的电势稳定性 ;
(D) 近似为理想不极化电极, 与被测电极构成原电池。

9. Tafel 公式 $\eta = a + b \lg i$ 中, i 的物理意义是:

- (A) 交换电流密度 ;
(B) 极限电流密度 ;
(C) 电极表面在还原方向的电流密度 ;
(D) 电极与溶液界面上的净电流密度。

10. 分别用(1)铂黑电极, (2)光亮铂电极, (3)铁电极, (4)汞电极, 电解硫酸溶液, 若电极片的大小和外加电压相同, 则反应速度次序是:

- (A) (4) > (3) > (2) > (1) ; (B) (2) > (1) > (3) > (4) ;
(C) (1) > (2) > (3) > (4) ; (D) (4) > (2) > (3) > (1) 。

11. 在电解硝酸银溶液, 随着通过的电流加大, 那么:

- (A) 阴极的电势向负方向变化 ; (B) 阴极附近银离子浓度增加 ;
(C) 电解池电阻减小 ; (D) 两极之间的电势差减少 。

12. 当原电池放电, 在外电路中有电流通过时, 其电极电势的变化规律是:

- (A) 负极电势高于正极电势 ;
(B) 阳极电势高于阴极电势 ;
(C) 正极可逆电势比不可逆电势更正 ;
(D) 阴极不可逆电势比可逆电势更正 。

13. 电极电势 ϕ 的改变可以改变电极反应的速度, 其直接的原因是改变了:

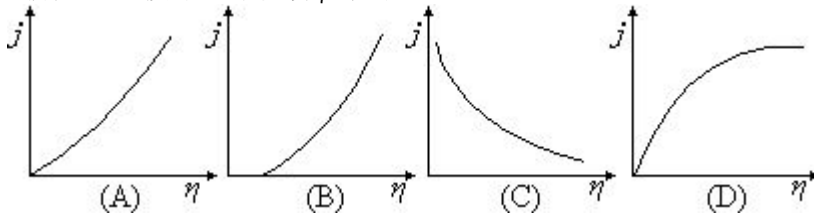
- (A) 电极反应的活化能 ;
(B) 电极过程的超电势 ;
(C) 电极与溶液界面双电层的厚度 ;
(D) 溶液的电阻 。

14. 氢超电势(η)与电流密度(i)之间的塔菲尔经验式 $\eta = a + b \ln i$ 只适用于:

- (A) 氢气或氧气析出的电化极化过程 ;
(B) 有气体析出的电解过程 ;
(C) 电化步骤是电极反应的控制步骤的过程 ;

(D) 浓差步骤是电极反应的控制步骤的过程。

15. 阴极电流密度与浓差超电势 η 的关系是:



16. 对于活化过电势, 下列叙述不正确的是:

- (A) 活化过电势的产生是当有电流通过时, 由电化学反应进行的迟缓性所引起的;
- (B) 活化过电势随温度的升高而增大;
- (C) 活化过电势随电流密度的增大而增大;
- (D) 电解时阴极析出金属时活化过电势较小, 有气体析出时活化过电势较大。

17. 对于塔菲尔公式 $\eta = a + b \lg i$, 下列叙述不正确的是:

- (A) 适用于氢、氧等气体在金属电极(阴极和阳极)上的析出;
- (B) a 为单位电流密度的过电势, 与电极材料有很大关系;
- (C) 对大多数金属来说, $b = 0.10 \sim 0.14 \text{ V}$;
- (D) 气体析出的过电势与温度无关。

18. 氢在金属 Pb 上析出反应的机理是:

- (A) 复合脱附机理;
- (B) 电化脱附机理;
- (C) 迟缓放电机理;
- (D) 以上三种机理都可能。

19. 已知: 氢在某金属 M 上的交换电流密度 $i_0 = 10^{-2} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, 其过电位为 0.004V, 那么

该过电位主要是:

- (A) 电阻过电位;
- (B) 浓差过电位;
- (C) 电化学过电位;
- (D) 活化过电位。

20. 极谱分析的基本原理是利用在滴汞电极上:

- (A) 电阻小, 电流密度大;
- (B) 形成浓差极化;
- (C) 氢超电势大;
- (D) 易生成汞齐。

21. 用 Pt 电极电解 CdSO_4 溶液时, 决定在阴极上是否发生浓差极化的条件是:

- (A) 外加电压的大小;
- (B) Cd^{2+} 从溶液本体迁移到电极附近的速率;
- (C) 氧气从 SO_4^{2-} 溶液本体到电极附近的速率;
- (D) OH^- 从电极附近扩散到本体溶液中的速率。

22. 分别测量两节用过一些时候的干电池的电压, 其起始电压都在 1.1 伏以上。将此两节电池放入一支完好的手电筒内, 灯泡却不发亮, 其最可能的原因是:

- (A) 电池电压降低;
- (B) 电筒电阻太大;
- (C) 电池内阻太大;
- (D) 电池内发生了严重的电化学反应。

23. 对于浓差过电势, 下列叙述不正确的是:

- (A) 浓差过电势的产生在于电极反应速率大于离子迁移速率;
- (B) 可用升温或搅拌的方法减小或消除浓差过电势;
- (C) 浓差过电势的大小与电流密度无关;
- (D) 浓差过电势的大小是电极极化程度的量度。

24. 为了防止金属的腐蚀, 在溶液中加入阳极缓蚀剂, 其作用是:

- (A) 降低阳极极化程度;
- (B) 增加阳极极化程度;
- (C) 降低阴极极化程度;
- (D) 增加阴极极化程度。

25. 碳钢（为阳极）在碳铵溶液中的腐蚀属于：

[已知： $\phi^\ominus(\text{OH}^-, \text{H}_2) = -0.828 \text{ V}$ ， $\phi^\ominus(\text{OH}, \text{O}_2) = 0.401 \text{ V}$]

- (A) 析氢腐蚀； (B) 化学腐蚀；
(C) 吸氧腐蚀； (D) 浓差腐蚀。

26. 室温下，用铂作两极，电解 1M NaOH 溶液，阴极上发生的电极反应为：

- (A) $\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Na}$ ； (B) $\text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}^-$ ；
(C) $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ ； (D) $2\text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{e}^-$ 。

27. 已知： $\phi^\ominus(\text{O}_2/\text{OH}^-) = 0.401 \text{ V}$ ， $\phi^\ominus(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1.358 \text{ V}$ ， $\phi^\ominus(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0.126 \text{ V}$ ， $\phi^\ominus(\text{PbCl}_2/\text{Pb}, \text{Cl}^-) = -0.262 \text{ V}$ 。当用两个 Pb 电极电解 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaCl 水溶液时，若不考虑超电势的影响，则阳极反应为：

- (A) $\text{Pb} \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^-$ ； (B) $\text{Pb} + 2\text{Cl}^- \rightarrow \text{PbCl}_2 + 2\text{e}^-$ ；
(C) $2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^-$ ； (D) $4\text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 4\text{e}^-$ 。

28. Na^+ 、 H^+ 的还原电势分别为 -2.17 V 和 -0.83 V ，但用 Hg 作阴极电解 NaCl 溶液时，阴极产物是 Na-Hg 齐，这个现象的解释是：

- (A) Na 和 Hg 形成液体合金；
(B) 还原电势预示 Na 更易析出；
(C) 氢在汞电极上的超电势可能超过 1.5 V ；
(D) 上述原因都不是。

29. 已知氢在铜上的析出超电势为 0.23 V ， $\phi^\ominus(\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}) = 0.34 \text{ V}$ ，电解 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 CuSO_4 溶液，设 H_2SO_4 是二级电离，电极电势只有控制在大于下列哪个电势下，氢就不会析出：

- (A) $+0.13 \text{ V}$ ； (B) -0.23 V ； (C) $+0.23 \text{ V}$ ； (D) -0.27 V 。

30. 已知 $\phi^\ominus(\text{Ag}^+, \text{Ag}) = 0.799 \text{ V}$ ， $\phi^\ominus(\text{Pb}^{2+}, \text{Pb}) = -0.126 \text{ V}$ ，在 298 K 、 p^\ominus 下，电解含 Ag^+ 、 Pb^{2+} 活度各为 1 的溶液，当 Pb^{2+} 离子开始析出时， Ag^+ 的浓度是：

- (A) $10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ； (B) $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ；
(C) $10^{-16} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ； (D) 无法计算。

31. 已知 25°C 时 $\phi^\ominus(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.763 \text{ V}$ ， H_2 在 Zn 和光亮 Pt 上的超电压分别约为 0.7 V 和 0.3 V ，若分别以 Zn 和光亮 Pt 为阴极电解 $1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ZnSO_4 溶液（设为中性），在阴极上首先析出的物质将分别为：

- (A) 均为 H_2 ； (B) 均为 Zn； (C) Zn 和 H_2 ； (D) H_2 和 Zn。

$$\eta = \frac{\Delta_r G_m^\ominus}{\Delta_r H_m^\ominus} = 1 - \frac{T \Delta_r S_m^\ominus}{\Delta_r H_m^\ominus}$$

32. 燃烧电池的效率

- (A) η 小于 1； (B) η 可以大于 1； (C) η 等于 1； (D) η 不可能大于 1。

三、多选题：

1. 电解时理论分解电压 $V(\text{理})$ 、实际分解电压 $V(\text{实})$ 和电解产物构成的原电池电动势 E 的关系应是：

- (A) $V(\text{实}) = E > V(\text{理})$ ； (B) $V(\text{理}) > E > V(\text{实})$ ； (C) $V(\text{理}) > V(\text{实}) > E$ ；
(D) $V(\text{实}) > E > V(\text{理})$ ； (E) $V(\text{实}) > V(\text{理}) = E$ 。

2. 浓差极化和电化学极化会造成：

- (A) 原电池负极电势升高，正极电势降低；
(B) 原电池负极电势降低，正极电势升高；
(C) 电解池负极电势升高，正极电势降低；
(D) 电解池负极电势降低，正极电势升高；
(E) 电解池阴极电势和阳极电势均升高。

3. 用两个光滑铂电极电解下列溶液，分解电压大小相近的溶液是：

- (A) H_3PO_4 ； (B) HCl ； (C) NaOH ；
(D) KI ； (E) CuSO_4 。

4. 以下列答案中的第一个物理量表示纵坐标, 则下图中曲线可以表示:



- (A) 电解池阳极电流密度与电势的关系 ;
 (B) 电解池阴极电流密度与电势的关系 ;
 (C) 原电池正极电流密度与电势的关系 ;
 (D) 原电池负极电流密度与电势的关系 ;
 (E) 浓差过电势与电流密度的关系 。

5. 用 Ag 电解 AgNO_3 溶液, 当电解池中通过一定电流时, 电极发生极化, 此时:

- (A) 阴极的电极电势向负方向变化 ;
 (B) 阳极附近 Ag^+ 离子浓度减少 ;
 (C) 电解池电阻减小 ;
 (D) 阴极附近 Ag^+ 离子浓度减少 ;
 (E) 两极之间电势差减小 。

6. 关于原电池极化曲线特征的描述中正确的是:

- (A) 同一电流密度下, η_- 与 η_+ 相等 ;
 (B) 极化的结果, 阴极电位更负, 阳极电位更正 ;
 (C) 极化的结果, 负极电位更负, 正极电位更正 ;
 (D) 电流密度增大时, 两电极的过电势也增大 ;
 (E) 随着过电位增大, 端电压也增大 。

7. 电极电势变负时, 可以:

- (A) 加快阳极氧化反应速率 ; (B) 减慢氧化反应速率 ;
 (C) 加快还原反应速率 ; (D) 减慢阴极还原反应速率 ;
 (E) 阴极阳极反应速率都加快 。

8. 通电于含有 Fe^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 的电解质溶液中, 已知 $\phi^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0.4402\text{V}$,
 $\phi^\circ(\text{Ca}^{2+}/\text{Ca}) = -2.866\text{V}$, $\phi^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.7628\text{V}$, $\phi^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.337\text{V}$, 当不考虑过
 电位时, 用惰性电极电解时, 阴极上金属析出的次序是:

- (A) $\text{Cu} \rightarrow \text{Fe} \rightarrow \text{Zn} \rightarrow \text{Ca}$; (B) $\text{Ca} \rightarrow \text{Zn} \rightarrow \text{Fe} \rightarrow \text{Cu}$;
 (C) $\text{Ca} \rightarrow \text{Fe} \rightarrow \text{Zn} \rightarrow \text{Cu}$; (D) $\text{Ca} \rightarrow \text{Cu} \rightarrow \text{Zn} \rightarrow \text{Fe}$;
 (E) $\text{Fe} \rightarrow \text{Ca} \rightarrow \text{Zn} \rightarrow \text{Cu}$ 。

9. 用石墨阳极和铁阴极电解浓度为 $4.53\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ (活度系数为 0.672) 的 NaCl 溶液,
 已知 $\phi^\circ(\text{O}_2) = 0.401\text{V}$, $\phi^\circ(\text{Cl}_2) = 1.36\text{V}$, 在电流密度为 $0.1\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时, $\eta(\text{Cl}_2) = 0.20\text{V}$,
 $\eta(\text{O}_2) = 0.80\text{V}$, 则有:

- (A) $\phi(\text{Cl}_2) + \eta(\text{Cl}_2) < \phi(\text{O}_2) + \eta(\text{O}_2)$; (B) $\phi(\text{Cl}_2) + \eta(\text{Cl}_2) > \phi(\text{O}_2) + \eta(\text{O}_2)$;
 (C) 在阳极析出 Cl_2 ; (D) 在阴极析出 O_2 ;
 (E) 在阳极析出 H_2 。

10. 要使 A^+ 与 B^+ 两种离子共同在阴极析出, 形成合金镀层, 其条件是:

- (A) $\phi_{\text{析出}}(\text{A}) > \phi_{\text{析出}}(\text{B})$; (B) $\phi_{\text{析出}}(\text{A}) < \phi_{\text{析出}}(\text{B})$;
 (C) $\phi_{\text{平衡}}(\text{A}) = \phi_{\text{平衡}}(\text{B})$; (D) $\phi_{\text{析出}}(\text{A}) \approx \phi_{\text{析出}}(\text{B})$;
 (E) $\phi_{\text{平衡}}(\text{A}) - \eta(\text{A}) = \phi_{\text{平衡}}(\text{B}) - \eta(\text{B})$

四、计算及证明题:

1. 在 $1\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ HCl 溶液中, 温度 20°C 时, H_2 在 Pt 上的析出过电位的 Tafel 公式:

$\eta = a + b \lg i$ 的 $a = 0.3\text{V}$, $b = 0.14$; 而在 Hg 上的 $a = 1.4\text{V}$, $b = 0.116$ 。试求反应
 $\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \frac{1}{2}\text{H}_2$ 在 Pt 与 Hg 上的交换电流密度 i_0 和阴极的传递系数 α , 并说明为什么
 常用 Pt 作为氢电极材料而不能使用 Hg?

2. 用 Pb 作阴极, 用摩尔甘汞电极作阳极, 电解 $0.1\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 H_2SO_4 ($\gamma_{\pm} = 0.265$) 溶液,
 测得其外加电压 E 为 1.0685V , 求 H_2 在 Pb 上的过电位是多少? 设 H_2SO_4 是二级
 电离, 已知 ϕ (摩当甘汞) = 0.2800V 。

3. 某普通钢铁容器中, 盛有 $\text{pH} = 3.0$ 的溶液, 问此条件下, 容器能否被腐蚀?

4. 要自某溶液中析出 Zn, 直到溶液中 Zn^{2+} 浓度不超过 $10^{-4}\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 同时要求 Zn
 析出过程中没有 H_2 析出, 问溶液的 pH 值至少应为多少? 已知 H_2 在 Zn 上的过电

位为 $\eta = 0.72 \text{ V}$ ，并假定 η 与浓度无关。

5. 298K 时，用 Ag 作电极电解 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 NaOH 溶液，若 $\text{H}_2(\text{g})$ 和 $\text{O}_2(\text{g})$ 在 Ag 上的超电势分别为 0.87 V 和 0.98 V ，则该条件下两个 Ag 电极上首先发生什么反应？此时外加电压需多少？(设可用浓度代替活度)？

已知： $\phi^\ominus(\text{Na}^+/\text{Na}) = -2.714 \text{ V}$ ； $\phi^\ominus(\text{O}_2/\text{OH}^-) = 0.401 \text{ V}$ ； $\phi^\ominus(\text{Ag}_2\text{O}/\text{Ag}) = 0.344 \text{ V}$

6. 某一溶液中含 KBr 和 KI 浓度均为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ，今将溶液放于带有 Pt 电极的多孔磁杯中，将杯放在一个较大的器皿中，器皿中有一 Zn 电极与大量 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ZnCl_2 溶液，设 H_2 在 Zn 上析出的过电位是 0.70 V ， O_2 在 Pt 上过电位是 0.45 V ，不考虑溶液界面电位，Zn、 I_2 、 Br_2 的析出过电位可忽略，问：

- (1) 析出 99% 的 I_2 时所需外加电压是多少？
- (2) 析出 99% 的 Br_2 时所需外加电压是多少？
- (3) 当开始析出 O_2 时，溶液中 Br^- 浓度是多少？

7. 298K、 p^\ominus 时以 Pt 为电极，电解含有 $\text{FeCl}_2 (0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3})$ 和 $\text{CuCl}_2 (0.02 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3})$ 的水溶液，若电解过程不断搅拌，并不考虑过电位，试问：

- (1) 何种金属先析出？
- (2) 第二种金属析出时，至少加多少电压？
- (3) 第二种金属开始析出时，第一种金属的浓度为多少？

第十二章 表面现象练习题

一、判断题：

1. 只有在比表面很大时才能明显地看到表面现象，所以系统表面增大是表面张力产生的原因。
2. 对大多数系统来讲，当温度升高时，表面张力下降。
3. 比表面吉布斯函数是指恒温、恒压下，当组成不变时可逆地增大单位表面积时，系统所增加的吉布斯函数，表面张力则是指表面单位长度上存在的使表面张紧的力。所以比表面吉布斯函数与表面张力是两个毫无联系的概念。
4. 恒温、恒压下，凡能使系统表面吉布斯函数降低的过程都是自发过程。
5. 过饱和蒸气之所以可能存在，是因新生成的微小液滴具有很低的表面吉布斯自由能。
6. 液体在毛细管内上升或下降决定于该液体的表面张力的作用。
7. 单分子层吸附只能是化学吸附，多分子层吸附只能是物理吸附。
8. 产生物理吸附的力是范德华力，作用较弱，因而吸附速度慢，不易达到平衡。
9. 在吉布斯吸附等温式中， Γ 为溶质的吸附量，它随溶质(表面活性物质)的加入量的增加而增加，并且当溶质达饱和时， Γ 达到极大值。
10. 由于溶质在溶液的表面产生吸附，所以溶质在溶液表面的浓度大于它在溶液内部的浓度。
11. 表面活性物质是指那些加入到溶液中，可以降低溶液表面张力的物质。

二、单选题：

1. 下列叙述不正确的是：
 - (A) 比表面自由能的物理意义是，在定温定压下，可逆地增加单位表面积引起系统吉布斯自由能的增量；
 - (B) 表面张力的物理意义是，在相表面的切面上，垂直作用于表面上任意单位长度切线的表面紧缩力；
 - (C) 比表面自由能与表面张力量纲相同，单位不同；
 - (D) 比表面自由能单位为 $\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$ ，表面张力单位为 $\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$ 时，两者数值不同。
2. 在液面上，某一小面积 S 周围表面对 S 有表面张力，下列叙述不正确的是：
 - (A) 表面张力与液面垂直；
 - (B) 表面张力与 S 的周边垂直；
 - (C) 表面张力沿周边与表面相切；
 - (D) 表面张力的合力在凸液面指向液体内部(曲面球心)，在凹液面指向液体外部。
3. 同一体系，比表面自由能和表面张力都用 σ 表示，它们：

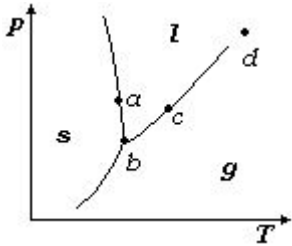
- (A) 物理意义相同，数值相同； (B) 量纲和单位完全相同；
 (C) 物理意义相同，单位不同； (D) 物理意义不同，单位不同。

4. 一个玻璃毛细管分别插入 25°C 和 75°C 的水中，则毛细管中的水在两不同温度水中上升的高度：

- (A) 相同； (B) 无法确定；
 (C) 25°C 水中高于 75°C 水中； (D) 75°C 水中高于 25°C 水中。

5. 纯水的表面张力是指恒温恒压下水与哪类相接触时的界面张力：

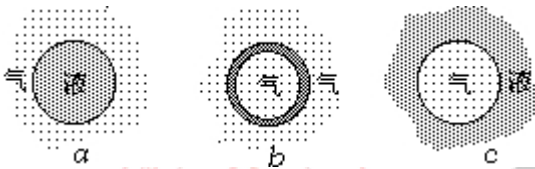
- (A) 饱和水蒸气； (B) 饱和了水蒸气的空气；
 (C) 空气； (D) 含有水蒸气的空气。



6. 水的相图中 s、l、g 分别表示固、液、气三态，a、b、c、d 是四种不同的状态，则在这四种状态中没有界面张力、只有一种界面张力、有兩種以上界面张力的状态依次是：

- (A) d、a、b； (B) d、a、c；
 (C) a、c、b； (D) b、d、c。

7. 某温度压力下，有大小相同的水滴、水泡和气泡，其气相部分组成相同，见图。它



们三者表面自由能大小为：

- (A) $G_a = G_c < G_b$ ；
 (B) $G_a = G_b > G_c$ ；
 (C) $G_a < G_b < G_c$ ；
 (D) $G_a = G_b = G_c$ 。

8. 已知 20°C 时水~空气的界面张力为 $7.27 \times 10^{-2} \text{N} \cdot \text{m}^{-1}$ ，当在 20°C 和 p^0 下可逆地增加水的表面积 4cm^2 ，则系统的 ΔG 为：

- (A) $2.91 \times 10^{-5} \text{J}$ ； (B) $2.91 \times 10^{-1} \text{J}$ ；
 (C) $-2.91 \times 10^{-5} \text{J}$ ； (D) $-2.91 \times 10^{-1} \text{J}$ 。

9. 对处于平衡状态的液体，下列叙述不正确的是：

- (A) 凸液面内部分子所受压力大于外部压力；
 (B) 凹液面内部分子所受压力小于外部压力；
 (C) 水平液面内部分子所受压力大于外部压力；
 (D) 水平液面内部分子所受压力等于外部压力。

10. 当液体的表面积增大时，那么不正确的是：

- (A) $\Delta G > 0$ ； (B) $\Delta H > 0$ ；
 (C) $\Delta S > 0$ ； (D) $Q < 0$ 。

11. 对弯曲液面所产生的附加压力：

- (A) 一定等于零； (B) 一定不等于零； (C) 一定大于零； (D) 一定小于零。

12. 在一个密闭的容器中，有大小不同的两个水珠，长期放置后，会发生：

- (A) 大水珠变大，小水珠变小；
 (B) 大水珠变大，小水珠变大；
 (C) 大水珠变小，小水珠变大；
 (D) 大水珠、小水珠均变小。

13. 开尔文方程 $RT \ln(p/p_0) = 2\gamma \cdot M / (\rho \cdot r)$ 不能应用下列哪个体系：

- (A) 空气中分散有 $r = 10^{-5} \text{cm}$ 的水珠体系；
 (B) 水中分散有 $r = 10^{-6} \text{cm}$ 的油滴体系；
 (C) 水中分散有 $r = 10^{-5} \text{cm}$ 的微晶体系；
 (D) 水中分散有 $r = 10^{-8} \text{cm}$ 的气泡体系。

14. 微小固体颗粒在水中的溶解度应：

- (A) 与颗粒大小成正比； (B) 与颗粒大小无关；
 (C) 随表面张力增大而增大； (D) 与固体密度成正比。

15. 下列摩尔浓度相同的各物质的稀水溶液中，哪一种溶液的表面发生负吸附：

- (A) 硫酸； (B) 己酸；
 (C) 硬脂酸； (D) 苯甲酸。

16. 一根毛细管插入水中，液面上升的高度为 h ，当在水中加入少量的 NaCl，这时毛细管中液面的高度为：

- (A) 等于 h ； (B) 大于 h ； (C) 小于 h ； (D) 无法确定。

17. 液体在能被它完全润湿的毛细管中上升的高度反比于：

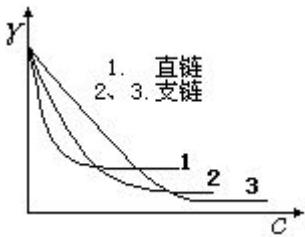
- (A) 空气的压力； (B) 毛细管半径； (C) 液体的表面张力； (D) 液体的粘度

18. 用同一支滴管分别滴取纯水与下列物质的水稀溶液，都是取得 1cm^3 ，哪一种液体所需液滴数最少？

- (A) 纯水； (B) NaOH 水溶液；
 (C) 正丁醇水溶液； (D) 苯磺酸钠水溶液。

19. 涉及溶液表面吸附的说法中正确的是：

- (A) 溶液表面发生吸附后表面自由能增加；
 (B) 溶液的表面张力一定小于溶剂的表面张力；
 (C) 定温下，表面张力不随浓度变化时，浓度增大，吸附量不变；
 (D) 饱和溶液的表面不会发生吸附现象。



20. 某温度时，对十二烷基苯磺酸钠的 $\gamma \sim c$ 曲线如图所示，

由图说明烷基为直链时比带有支链时表面活性剂的：

- (A) 效率高，有效值小；
 (B) 效率低，有效值大；
 (C) 效率高，有效值大；
 (D) 效率低，有效值小。

21. 随着溶质的浓度增大，水溶液表面张力降低，其原因是：

- (A) 溶质分子与水分子的亲和力小于水分子之间的亲和力；
 (B) 溶质分子与水分子的亲和力大于水分子之间的亲和力；
 (C) 溶质分子之间的亲和力小于水分子之间的亲和力；
 (D) 溶质分子之间的亲和力大于水分子之间的亲和力。

22. 25°C 时，乙醇水溶液的表面张力与浓度的关系为：

$\sigma (\text{N} \cdot \text{m}^{-1}) = 0.072 - 5 \times 10^{-4}c (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}) + 2 \times 10^{-4}c^2 (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$ 。若要使表面吸附为正吸附，则要求浓度 $c (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$ 应该：

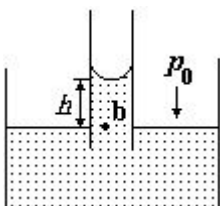
- (A) $c > 0.5$ ； (B) $c < 0.5$ ； (C) $c > 1.25$ ； (D) $c < 1.25$ 。

23. 胶束的出现标志着表面活性剂的：

- (A) 表面活性剂降低表面张力的能力下降； (B) 溶解已达到饱和；
 (C) 分子间作用超过它与溶剂的作用； (D) 分子远未排满溶液表面。

24. 在空间轨道站中，飘浮着一个足够大的水滴，当用一内壁干净，外壁油污的毛细管接触水滴时：

- (A) 水不进入毛细管；
 (B) 水进入毛细管并达到一定高度；
 (C) 水进入直到毛细管另一端；
 (D) 水部分进入并从另一端出来，形成两端有水球。



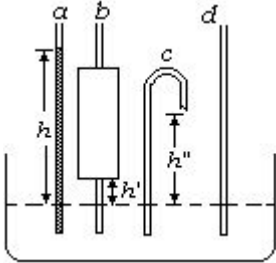
25. 如图所示，一支玻璃毛细管插入水中，有一段水柱，

水柱内 b 处的压力 p_b 为：

- (A) $p_b = p_0$ ； (B) $p_b = p_0 + \rho gh$ ；
 (C) $p_b = p_0 - \rho gh$ ； (D) $p_b = \rho gh$ 。

26. 水对玻璃润湿，汞对玻璃不润湿，将一玻璃毛细管分别插入水和汞中，下列叙述不正确的是：
- (A) 管内水面为凹球面； (B) 管内汞面为凸球面；
(C) 管内水面高于管外水面； (D) 管内汞面与管外汞面一致。

27. 如图所示， a 、 b 、 c 为内径相同的玻璃毛细管。 a 中水柱升高至 h ， b 中间有扩大部分， d 为内径相同的石蜡毛细管（水不润湿石蜡），则下列叙述不正确的是：



- (A) b 管中水柱自动升至 h' ，若将水吸至高于 h ，去掉吸力，水面保持在 h ；
(B) c 管中水柱自动升至 h'' 并向下滴水；
(C) c 管中水柱自动升至 h'' ，不向下滴水；
(D) d 管中水面低于槽中水平面。

28. 矿石浮游选矿法的原理是根据表面活性剂的：

- (A) 乳化作用； (B) 增溶作用；
(C) 去污作用； (D) 润湿作用。

29. 有机液体与水形成 W/O 型还是 O/W 型乳状液与乳化剂的 HLB 值有关，一般是：

- (A) HLB 值大，易形成 W/O 型；
(B) HLB 值小，易形成 O/W 型；
(C) HLB 值大，易形成 O/W 型；
(D) HLB 值小，不易形成 W/O 型。

30. 下列叙述不正确的是：

- (A) 农药中加入润湿剂可使 $\sigma(l-g)$ 和 $\sigma(l-s)$ 减小，药液在植物表面易于铺展；
(B) 防水布上涂表面活性剂使 $\sigma(s-g)$ 减小，水珠在其上不易铺展；
(C) 泡沫浮选法中捕集剂极性基吸附在矿石表面，非极性基向外被吸附在泡沫上；
(D) 起泡剂的主要作用是增大液体表面张力。

31. 对于增溶作用，下列叙述不正确的是：

- (A) 增溶作用使被溶物质化学势降低；
(B) 增溶系统是热力学稳定系统，而乳状液或溶胶是热力学不稳定系统；
(C) 增溶作用与真正的溶解作用一样，均使溶剂依数性有很大变化；
(D) 增溶作用发生在有大量胶束形成的离子型表面活性剂溶液中。

32. 多孔固体表面易吸附水蒸气，而不易吸附氧气、氮气，主要原因是：

- (A) 水蒸气分子量比 O_2 、 N_2 小；
(B) 水蒸气分子的极性比 O_2 、 N_2 要大；
(C) 水蒸气的凝聚温度比 O_2 、 N_2 高；
(D) 水蒸气在空气中含量比 O_2 、 N_2 要少。

三、多选题：

1. 某液体在一定温度下，由微小液滴聚集成大液滴时，该体系发生了：

- (A) 表面自由能降低； (B) 表面积增大； (C) 蒸气压降低；
(D) 体积增大； (E) 表面张力升高。

2. 弯曲液面所产生的附加压力：

- (A) 一定等于零； (B) 一定不等于零； (C) 一定大于零；
(D) 一定小于零； (E) 可正，可负，可不等于零。

3. 能润湿玻璃毛细管的液体，在一定温度下，若在管内蒸气压为 p_r ，在大玻璃烧杯中蒸气压为 p_0 ，弯曲液面附加压力 Δp 。则下面正确关系是：

- (A) $p_r < p_0$ ， $\Delta p > 0$ ； (B) $p_r < p_0$ ， $\Delta p < 0$ ；
(C) $p_r = p_0$ ， $\Delta p = 0$ ； (D) $p_r > p_0$ ， $\Delta p > 0$ ；
(E) $p_r > p_0$ ， $\Delta p < 0$ 。

4. 过饱和溶液所以能形成，其因为为：

- (A) 它是热力学稳定体系； (B) 大颗粒溶解度较大；
(C) 它的分散程度低； (D) 微小颗粒的化学势较大；

(E) 小颗粒溶解度较大。

5. 表面活性剂的效率愈高, 则溶液表面过剩吸附量对溶液浓度的比值 (Γ/c):

- (A) 大于零, 愈正; (B) 小于零, 愈负;
(C) 与温度关系愈小; (D) 与表面活性剂浓度关系愈小; (E) 表面张力随浓度变化率愈负。

6. 若测得某溶液表面张力 σ 与浓度 c 关系为: $\sigma = a + b \ln c$ (一定温度下, a 、 b 均为常数)。当发生正吸附时:

- (A) $a > 0$, $(\partial \sigma / \partial c)_T$ 大于零; (B) $a < 0$, $b > 0$;
(C) $a > 0$, $b < 0$; (D) $a > 0$, $(\partial \sigma / \partial \ln c)_T$ 小于零;
(E) $a < 0$, $(\partial \sigma / \partial c)_T$ 大于零。

7. 溶有表面活性剂的水溶液, 下列表述不正确的:

- (A) 表面产生负吸附; (B) 能形成胶束;
(C) 它能在表面定向排列降低表面能; (D) 使溶液的表面张力显著降低;
(E) 表面浓度低于其本体浓度。

8. 将一玻璃毛细管插入水银槽中, 则毛细管中水银面:

- (A) 比槽中水银面高; (B) 比槽中水银面低;
(C) 与槽中水银面一样高; (D) 管内水银面为凹面;
(E) 管内水银面为凸面。

9. 对于一般液体, 下列泡沫的起泡剂的作用描述不正确的是:

- (A) 降低气-液界面的张力;
(B) 能破坏不溶解的气体产生的泡沫;
(C) 能产生有一定机械强度有弹性的液膜;
(D) 能增加局部气-液界面的张力;
(E) 有适当的表面粘度, 以免膜中液体流走。

10. 当在两玻璃板间放一滴水后, 比不放水前这两块玻璃:

- (A) 容易分开; (B) 分开困难; (C) 与不放水差不多;
(D) 推动(滑动)较难; (E) 推动(滑动)较易。

四、计算及证明题:

1. 有一毛细管, 其半径为 0.60 mm, 当它垂直插入水中, 水面上升 2.19 cm, 设该毛细管的接触角为 30° , 水的密度是 $0.98 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 求该温度下水的表面张力。

2. 水的比表面自由能与摄氏温度 $t^\circ\text{C}$ 的关系式为: $\sigma (\times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}) = 75.64 - 0.14t$, 若水的表面改变时, 总体积不变, 试求 10°C 、 p^θ 下, 可逆地使水表面积增加 5 cm^2 , 必需做多少功? 从外界吸收多少热?

3. 在标准压力 p^θ 下, 缓慢加热纯水, 在 100°C 左右, 水中出现半径为 $2.1 \times 10^{-6} \text{ m}$ 的小气泡, 已知在 100°C 左右水的密度为 958 Kg/m^3 , 水的表面张力为 $0.0589 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$, 水的气化热 $42.696 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。计算要这样的水沸腾, 温度要达到多少?

4. 乙醇的表面张力符合下列公式: $\sigma (\times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}) = 72 - 0.5c + 0.2c^2$, $c(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$ 为乙醇的浓度。试计算温度 25°C 时:
(1) 醇浓度为 0.3、0.5 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 表面超量;
(2) 求出饱和和吸附量;
(3) 算乙醇分子的截面积。

第十三章 胶体与大分子溶液练习题

一、判断题:

1. 溶胶在热力学和动力学上都是稳定系统。
2. 溶胶与真溶液一样是均相系统。
3. 能产生丁达尔效应的分散系统是溶胶。

- 通过超显微镜可以看到胶体粒子的形状和大小。
- ζ 电位的绝对值总是大于热力学电位 ϕ 的绝对值。
- 加入电解质可以使胶体稳定，加入电解质也可以使胶体聚沉；二者是矛盾的。
- 晴朗的天空是蓝色，是白色太阳光被大气散射的结果。
- 旋光仪除了用黄光外，也可以用蓝光。
- 大分子溶液与溶胶一样是多相不稳定体系。
- 将大分子电解质 NaR 的水溶液与纯水用半透膜隔开，达到 Donnan 平衡后，膜外水的 pH 值将大于 7。

二、单选题：

- 雾属于分散体系，其分散介质是：
(A) 液体； (B) 气体； (C) 固体； (D) 气体或固体。
- 将高分子溶液作为胶体体系来研究，因为它：
(A) 是多相体系； (B) 热力学不稳定体系；
(C) 对电解质很敏感； (D) 粒子大小在胶体范围内。
- 溶胶的基本特性之一是：
(A) 热力学上和动力学上皆属于稳定体系；
(B) 热力学上和动力学上皆属不稳定体系；
(C) 热力学上不稳定而动力学上稳定体系；
(D) 热力学上稳定而动力学上不稳定体系。
- 溶胶与大分子溶液的区别主要在于：
(A) 粒子大小不同； (B) 渗透压不同；
(C) 带电多少不同； (D) 相状态和热力学稳定性不同。
- 大分子溶液和普通小分子非电解质溶液的主要区分是大分子溶液的：
(A) 渗透压大； (B) 丁铎尔效应显著；
(C) 不能透过半透膜； (D) 对电解质敏感。
- 以下说法中正确的是：
(A) 溶胶在热力学和动力学上都是稳定系统；
(B) 溶胶与真溶液一样是均相系统；
(C) 能产生丁达尔效应的分散系统是溶胶；
(D) 通过超显微镜能看到胶体粒子的形状和大小。
- 对由各种方法制备的溶胶进行半透膜渗析或电渗析的目的是：
(A) 除去杂质，提高纯度；
(B) 除去小胶粒，提高均匀性；
(C) 除去过多的电解质离子，提高稳定性；
(D) 除去过多的溶剂，提高浓度。
- 在 AgNO_3 溶液中加入稍过量 KI 溶液，得到溶胶的胶团结构可表示为：

- (A) $[(AgI)_m \cdot nI^- \cdot (n-x) \cdot K^+]^{x-} \cdot xK^+$;
 (B) $[(AgI)_m \cdot nNO_3^- \cdot (n-x)K^+]^{x-} \cdot xK^+$;
 (C) $[(AgI)_m \cdot nAg^+ \cdot (n-x)I^-]^{x-} \cdot xK^+$;
 (D) $[(AgI)_m \cdot nAg^+ \cdot (n-x)NO_3^-]^{x+} \cdot xNO_3^-$ 。

9. 以下列三种方法制备溶胶：(1)亚铁氰化铜溶胶的稳定剂是亚铁氰化钾；
 (2)将 10ml 的 0.5M NaCl 与 12ml 0.5M AgNO₃ 制得；(3)FeCl₃ 在热水中水解得的溶胶，
 它们带电荷的符号是：

- (A) (1)正电荷，(2)正电荷，(3)正电荷 ；
 (B) (1)负电荷，(2)与(3)正电荷 ；
 (C) (1)与(2)负电荷，(3)正电荷 ；
 (D) (1)、(2)、(3)负电荷 。

10. 由过量 KBr 与 AgNO₃ 溶液混合可制得溶胶，以下说法正确的是：

- (A) 电位离子是 Ag⁺ ； (B) 反号离子是 NO₃⁻ ；
 (C) 胶粒带正电 ； (D) 它是负溶胶 。

11. 溶胶中的粒子下沉时所受阻力为：

- (A) $\frac{RT}{L} \cdot \frac{1}{6\pi\eta}$ ； (B) $D \left(\frac{dc}{dx} \right) A$ ；
 (C) $6\pi \cdot \frac{dx}{dt}$ ； (D) $6\pi\eta \cdot \frac{dx}{dt}$ 。

12. 当一束足够强的自然光通过一胶体溶液，在与光路垂直方向上一般可观察到：

- (A) 白光 ； (B) 橙红色光 ；
 (C) 兰紫色光 ； (D) 黄光 。

13. 区别溶胶与真溶液和悬浮液最简单最灵敏的方法是：

- (A) 乳光计测定粒子浓度 ； (B) 观察丁铎尔效应 ；
 (C) 超显微镜测定粒子大小 ； (D) 观察ζ电位 。

14. 有关超显微镜的下列说法中，不正确的是：

- (A) 可以观察胶粒的布朗运动 ；
 (B) 可以配合电泳仪，测定胶粒的电泳速度 ；
 (C) 可以直接看到胶粒的形状与大小 ；
 (D) 观察到的仅是胶粒对光散射闪烁的光点 。

15. 有两个连通的容器，中间用一个 AgCl 做成的多孔塞，塞中细孔及两容器中分别充满了 0.02M 与 0.20M 的 NaCl 溶液，在多孔塞两边插入两电极并通直流电，发生下列哪种情况：

- (A) 向负极运动，浓溶液比稀溶液流动快 ；
 (B) 向正极运动，浓溶液比稀溶液流动快 ；
 (C) 向负极运动，浓溶液比稀溶液流动慢 ；
 (D) 向正极运动，浓溶液比稀溶液流动快 。

16. 有关电泳的阐述, 正确的是:

- (A) 电泳和电解没有本质区别 ;
- (B) 外加电解质对电泳影响很小 ;
- (C) 胶粒电泳速度与温度无关 ;
- (D) 两性物质电泳速度与 pH 值无关 。

17. 固体物质与极性介质(如水溶液)接触后, 在相之间出现双电层, 所产生的电势是指:

- (A) 滑动液与本体溶液间电势差 ;
- (B) 固体表面与本体溶液间电势差 ;
- (C) 紧密层与扩散层之间电势差 ;
- (D) 小于热力学电位 ϕ 。

18. 溶胶的动电现象产生的基本原因是:

- (A) 外电场或外电压作用 ;
- (B) 电解质离子存在 ;
- (C) 分散相粒分子或介质分子的布朗运动 ;
- (D) 固体粒子或多孔体表面与液相界面存在漫散双电层结构 。

19. 对 ζ 电势的阐述, 正确的是:

- (A) ζ 电势与溶剂化层中离子浓度有关 ;
- (B) ζ 电势在无外电场作用下也可表示出来 ;
- (C) $|\zeta|$ 电势越大, 溶胶越不稳定 ;
- (D) $|\zeta|$ 电势越小, 扩散层中反号离子越少 。

20. 水中直径为 $1\mu\text{m}$ 的球形石英粒子在电位梯度 $1.0\text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$ 的电场中运动速度为 $3.0 \times 10^{-9}\text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$, 则石英-水界面上 ζ 电位值为($\eta = 0.001\text{ kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, $D = 80$):

- (A) 0.630 伏 ;
- (B) 0.424 伏 ;
- (C) 0.0636 伏 ;
- (D) 7×10^{-6} 伏 。

21. 下列性质中既不属于溶胶动力学性质又不属于电动性质的是:

- (A) 沉降平衡 ;
- (B) 布朗运动 ;
- (C) 沉降电势 ;
- (D) 电导 。

22. 对胶团结构为 $[(\text{Au})_m \cdot n\text{AuO}_2^- \cdot (n-x)\text{Na}^+]^{x-} \cdot x\text{Na}^+$ 的金溶胶, 除稳定剂以外, 无其它电解质存在时, 其电动电势的大小取决于下列哪些因素:

- (A) 取决于 m 的大小 ;
- (B) 取决于 n 的大小 ;
- (C) 取决于 x 的大小 ;
- (D) 不取决于 m 、 n 、 x 中的任何一个 。

23. 测定胶体的 ζ 电势不能用于:

- (A) 确定胶粒的热力学电势 ϕ ;
- (B) 确定胶粒所携带电荷的符号 ;
- (C) 帮助分析固-液界面的结构 ;
- (D) 帮助推测吸附机理 。

24. 有关胶粒 ζ 电势的叙述中, 下列说法不正确的是:

- (A) 正比于热力学电势 ϕ ;
- (B) 只有当固液相对运动时, 才能被测定 ;

- (C) 与胶粒的扩散速度无关；
 (D) 不能利用能斯特公式计算。

25. 医学上为了将不同蛋白质分子分离，通常采用的方法是利用溶胶性质中的：

- (A) 电泳； (B) 电渗；
 (C) 沉降； (D) 扩散。

26. 当在溶胶中加入大分子化合物时：

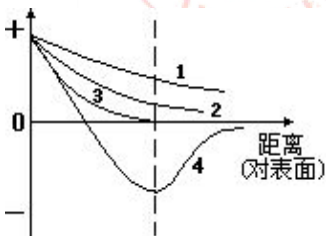
- (A) 一定使溶胶更加稳定；
 (B) 一定使溶胶更容易为电解质所聚沉；
 (C) 对溶胶稳定性影响视其加入量而定；
 (D) 对溶胶的稳定性没有影响。

27. 根据 DLVO 理论，溶胶相对稳定的主要因素是：

- (A) 胶粒表面存在双电层结构；
 (B) 胶粒和分散介质运动时产生 ζ 电位；
 (C) 布朗运动使胶粒很难聚结；
 (D) 离子氛重叠时产生的电性斥力占优势。

28. 在 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 As_2S_3 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 AgI (含过量 AgNO_3) 四种溶胶中，有一种不能与其它溶胶混合，否则会引起聚沉。该种溶胶是：

- (A) $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ； (B) As_2S_3 ；
 (C) $\text{Al}(\text{OH})_3$ ； (D) AgI (含过量 AgNO_3)。



29. 电解质对溶胶稳定性影响很大，主要是影响 ζ 电位，

如图所示，哪一种情况下，溶胶最不稳定：

- (A) 曲线 1；
 (B) 曲线 2；
 (C) 曲线 3；
 (D) 曲线 4。

30. 下列电解质对某溶胶的聚沉值分别为 $c(\text{NaNO}_3) = 300$ ， $c(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 295$ ，

$c(\text{MgCl}_2) = 25$ ， $c(\text{AlCl}_3) = 0.5(\text{mmol} \cdot \text{dm}^{-3})$ ，可确定该溶液中粒子带电情况为：

- (A) 不带电； (B) 带正电；
 (C) 带负电； (D) 不能确定。

31. 用 NH_4VO_3 和浓盐酸作用，可制得棕色 V_2O_5 溶胶，其胶团结构是：

$[(\text{V}_2\text{O}_5)_m \cdot n\text{VO}_3^- \cdot (n-x)\text{NH}_4^+]^{x-} \cdot x\text{NH}_4^+$ ，下列三种电解质 MgSO_4 、 AlCl_3 、 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$

对此溶胶的聚沉能力次序是：

- (A) $\text{MgSO}_4 > \text{AlCl}_3 > \text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ ；
 (B) $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 > \text{MgSO}_4 > \text{AlCl}_3$ ；
 (C) $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 > \text{AlCl}_3 > \text{MgSO}_4$ ；
 (D) $\text{AlCl}_3 > \text{MgSO}_4 > \text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 。

32. $20\text{cm}^3 \text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶液中加入 $5 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{Na}_2\text{SO}_4$ 溶液 12.5cm^3 使其聚沉, 则 Na_2SO_4 对 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶液的聚沉值为: ($\text{mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$)

- (A) 1.92 ; (B) 3.125 ;
(C) 3.84 ; (D) 6.25 。

33. 下面说法与 DLVO 理论不符的是:

- (A) 胶粒间的引力本质上是所有分子的范德华力的总和 ;
(B) 胶粒间的斥力本质上是双电层的电性斥力 ;
(C) 胶粒周围存在离子氛, 离子氛重叠越大, 胶粒越不稳定 ;
(D) 溶胶是否稳定决定于胶粒间吸引作用和排斥作用的总效应 。

34. 恒定温度与相同时间内, KNO_3 、 NaCl 、 Na_2SO_4 、 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 对 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 溶胶的凝 结能力是:

- (A) $\text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 > \text{KNO}_3 > \text{NaCl}$;
(B) $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 > \text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{NaCl} > \text{KNO}_3$;
(C) $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 > \text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{NaCl} = \text{KNO}_3$;
(D) $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 > \text{KNO}_3 > \text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{NaCl}$ 。

35. 对于 Donnan 平衡, 下列哪种说法中是正确的:

- (A) 膜两边同一电解质的化学位相同 ;
(B) 膜两边带电粒子的总数相同 ;
(C) 膜两边同一电解质的浓度相同 ;
(D) 膜两边的离子强度相同 。

36. Donnan 平衡产生的本质原因是:

- (A) 溶液浓度大, 大离子迁移速度慢 ;
(B) 小离子浓度大, 影响大离子通过半透膜 ;
(C) 大离子不能透过半透膜且因渗透和静电作用使小离子在膜两边浓度不同 ;
(D) 大离子浓度大, 妨碍小离子通过半透膜 。

37. 一般天然水中含有 SiO_2 等杂质, 用明矾 $[\text{K}_3\text{Al}(\text{SO}_4)_3]$ 可以净化, 它的主要原理是:

- (A) 电解质对溶胶的聚沉作用 (B) 溶胶的相互聚沉作用
(C) 改变了水中的 pH 值 (D) 电解质的电离作用

38. 大分子溶液特性粘度的定义是 $[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c}$, 其所反映的是:

- (A) 纯溶胶分子之间的内摩擦所表现出的粘度 ;
(B) 大分子之间的内摩擦所表现出的粘度 ;
(C) 大分子与溶剂分子之间的内摩擦所表现出的粘度 ;
(D) 校正后的溶液粘度 。

39. 特性黏度与粘均分子量的关系: $[\eta] = KM_{\eta}^{\alpha}$, 298K 时溶解在有机溶剂中的某聚合 物的特性粘度 $[\eta]$ 为 $0.2\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$, 已知与浓度单位 $(\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$ 相对应的常数 $K = 1.00 \times 10^{-5}$,



$\alpha = 0.8$, 则该聚合物的分子量为:

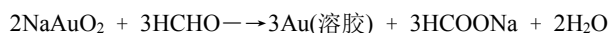
- (A) 2.378×10^5 ; (B) 2.378×10^8 ;
(C) 2.378×10^{11} ; (D) 2.000×10^4 。

40. 对大分子溶液发生盐析, 不正确的说法是:

- (A) 加入大量电解质才能使大分子化合物从溶液中析出;
(B) 盐析过程与电解质用量无关;
(C) 盐析的机理包括电荷中和及去溶剂两个方面;
(D) 电解质离子的盐析能力与离子价态关系不大。

三、多选题:

1. 在碱溶液中用甲醛与氢金氯酸溶液作用制备金溶液:



在这里 NaAuO_2 是稳定剂, 这种制备溶胶的方法是:

- (A) 复分解法; (B) 分解法;
(C) 氧化法;
(D) 还原法; (E) 凝聚法。

2. 硫化砷(As_2S_3)溶胶的制备通常是将足够 H_2S 通入到稀 H_3AsO_3 溶液中, 这种制备溶胶的方法是:

- (A) 氧化法; (B) 还原法;
(C) 复分解法;
(D) 分散法; (E) 凝聚法。

3. 丁达尔现象是光射到粒子上产生了:

- (A) 散射光; (B) 反射光; (C) 透射光;
(D) 折射光; (E) 乳光。

4. 由 $5 \text{ ml } 0.03 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 KI 和 $10 \text{ ml } 0.005 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 AgNO_3 溶液混合, 来制备 AgI 溶胶, 如分别用下列电解质使其聚沉, 则聚沉值大小的顺序为:

- (A) $\text{AlCl}_3 > \text{MgSO}_2 > \text{KI}$;
(B) $\text{AlCl}_3 < \text{MgSO}_2 < \text{KI}$;
(C) $\text{MgSO}_2 > \text{AlCl}_3 > \text{KI}$;
(D) $\text{FeCl}_3 < \text{MgCl}_2 < \text{HCl}$;
(E) $\text{Na}_2\text{SO}_4 < \text{NaCl} < \text{NaI}$ 。

5. 沉降平衡时, 胶粒在介质中的重量愈大, 则平衡浓度随高度的改变:

- (A) 变化率愈小; (B) 变化率愈大;
(C) 不发生变化;
(D) 浓度梯度愈大; (E) 浓度梯度愈小。

6. 对于 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶, 下述电解质 KCl 、 KBr 、 KI 、 K_2SO_4 、 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 中:

- (A) 聚沉能力最强的是 KCl ;



- (B) 聚沉能力最强的是 K_2SO_4 ；
- (C) 聚沉能力最强的是 $K_3Fe(CN)_6$ ；
- (D) 聚沉值最大的是 KI ；
- (E) 聚沉值最大的是 KBr 。

7. 对 As_2S_3 负溶胶，用 KCl 作聚沉剂时，聚沉值为 $49.5 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$ ，若用 KNO_3 、 $Mg(NO_3)_2$ 时，则聚沉值分别应为下列哪数值：

- (A) $150 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$ ； (B) $100 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$ ；
- (C) $50 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$ ；
- (D) $25 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$ ； (E) $0.8 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$ 。

8. 下面大分子溶液不出现唐南平衡的有：

- (A) 蛋白质的钠盐 ；
- (B) 聚丙烯酸钠 ；
- (C) 淀粉 ；
- (D) 聚-4-乙烯-N-正丁基吡啶 ；
- (E) 聚甲基丙烯酸甲酯 。

9. 当细胞膜的内是 NaR 大分子，膜外是 $NaCl$ ，到达膜平衡时下列说法正确的是：

- (A) 平衡时膜内外 Na^+ 离子和 Cl^- 离子各自浓度相等 ；
- (B) 平衡时若 Na^+ 在膜内外的浓度比为 0.5，则 Cl^- 在膜内外的浓度比为 2 ；
- (C) 平衡时当有 Na^+ 扩散进入膜内，则必有同样浓度的 Cl^- 扩散进入膜内 ；
- (D) 平衡时，膜内的 Na^+ 与 Cl^- 浓度相等 ；
- (E) 平衡时， Na^+ 膜内外的浓度比等于 Cl^- 膜内外的浓度比 。

10. 对于分子大小均匀的大分子化合物，三种平均分子量的关系：

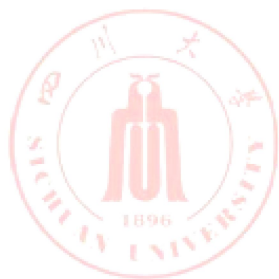
- (A) $\bar{M}_n = \bar{M}_w = \bar{M}_n$ ；
- (B) $\bar{M}_n < \bar{M}_w < \bar{M}_n$ ；
- (C) $\bar{M}_n < \bar{M}_w = \bar{M}_n$ ；
- (D) $\bar{M}_n > \bar{M}_w > \bar{M}_n$ ；
- (E) $\sum x_i M_i = \sum w_i M_i$ 。

四、计算及证明题：

1. 有两个连通器，中间用一个 $AgCl$ 做的多孔塞，塞中细孔与容器中充满 $0.02M NaCl$ 溶液，在多孔塞两侧插入两个电极，并通直流电，则溶液将向何方流动？当用 $0.2M$ 的 $NaCl$ 溶液代替 $0.02M NaCl$ 溶液后，溶液在相同的电压下，流速变快还是变慢？若用 $AgNO_3$ 溶液代替 $NaCl$ 溶液，溶液又将如何流动？
2. 已知水与玻璃界面的 ζ 电位为 $-0.05V$ ，试问 $25^\circ C$ ，在直径为 $1mm$ ，长为 $1m$ 的毛细管两端加 $40V$ 电压，则水通过毛细管的电渗速率为多少？(已知 $\eta = 0.001 Pa\cdot s$ ，

$D = 80$)。已知真空的介电常数 $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$

3. 在内径为 2cm 的管中盛油，使其直径为 0.1588cm 的铜球从其中落下，下降 15cm 需 16.7 秒，已知油与铜的密度分别为 0.96 与 $7.65 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。试求算该温度下油的粘度系数。
4. 在 303K 时，聚异丁烯在环己烷中，特征粘度 $[\eta] = 2.60 \times 10^{-4} \cdot M^{0.7}$ 。求算在 303K，此聚合物在环己烷中，当 $[\eta]$ 为 2.00 (泊·cm/g) 时的分子量 M 为多少？
5. 把过量的 H_2S 气体通入亚砷酸 H_3AsO_3 溶液中，制备得到硫化砷溶液。
- (1) 写出该胶团的结构式，注明紧密层和扩散层；
 - (2) 用该胶粒制成电渗仪，通直流电后，水向哪一方向流动？
 - (3) 下列哪一种电解质对硫化砷溶液聚沉能力最强？
NaCl CaCl₂ NaSO₄ MgSO₄
6. 某分子量很大的一元酸 HR 1.3 克溶于 100 cm^3 盐酸中，假定 HR 完全电离，将此溶液放在一半透膜口袋中，让其在 298K 与膜外 100 cm^3 蒸馏水达到平衡，平衡时测得膜外的 pH 值为 3.26，膜内外 $[\text{H}^+]$ 电势差为 34.9mV。
计算：(1) 袋内的 pH 值； (2) HR 的分子量。



四川大學
SICHUAN UNIVERSITY