

★★★★ 答题一律做在答题纸上, 做在试卷上无效。★★★★

说明: (1) 在本试卷中规定体系吸热为正($Q>0$), 放热为负($Q<0$), 体系对环境做功为负($W<0$), 环境对体系做功为正($W>0$)

(2) 在本试卷中规定标准压力(p^\ominus)为 101325Pa

一. 选择题 (每题 3 分, 共 20 题, 60 分)

(下面每道题有 4 个供选择的答案, 请你选择其中一个你认为最合适的答案, 并将所选择结果填在答题纸的相应题号内)

1. 当理想气体冲入一真空绝热容器后, 其温度将

- (a) 升高 (b) 降低 (c) 不变 (d) 难以确定

2. 欲测定有机物燃烧热 Q_p , 一般使反应在氧弹中进行, 实测得热效应为 Q_v 。公式 $Q_p = Q_v + \Delta nRT$ 中的 Δn 为:

- (a) 生成物与反应物总物质的量之差
 (b) 生成物与反应物气相物质的量之差
 (c) 生成物与反应物凝聚相物质的量之差
 (d) 生成物与反应物的总热容差

3. 下列四种表述

- (1) 等温等压下的可逆相变过程中, 体系的熵变 $\Delta S = \Delta H_{\text{相变}}/T_{\text{相变}}$
 (2) 体系经历一自发过程总有 $dS > 0$
 (3) 自发过程的方向就是混乱度增加的方向
 (4) 在绝热可逆过程中, 体系的熵变为零

两者都不正确者为:

- (a) (1), (2); (b) (3), (4); (c) (2), (3); (d) (1), (4)

4. 把下列化学势与偏摩尔量区别开来

(1) $(\partial S/\partial n_B)_{T, p, n_{C \neq B}}$; (2) $(\partial H/\partial n_B)_{S, p, n_{C \neq B}}$; (3) $(\partial U/\partial n_B)_{T, V, n_{C \neq B}}$; (4) $(\partial A/\partial n_B)_{T, V, n_{C \neq B}}$

- (a) (1)、(4) 偏摩尔量; (2)、(3) 化学势
 (b) (1) 偏摩尔量; (2) 化学势; (3)、(4) 都不是
 (c) (1) 偏摩尔量; (2)、(4) 化学势; (3) 都不是
 (d) (2) 化学势; (3)、(4) 偏摩尔量; (1) 都不是

5. 在 300 K 时, 液体 A 和 B 部分互溶形成 α 和 β 两个平衡相, 在 α 相中 A 的摩尔分数为 0.85, 纯 A 的饱和蒸气压是 22 kPa, 在 β 相中 B 的摩尔分数为 0.89, 将两层液相视为稀溶液, 则 A 的亨利常数为:

- (a) 25.88 kPa ; (b) 200 kPa ; (c) 170 kPa ; (d) 721.2 kPa

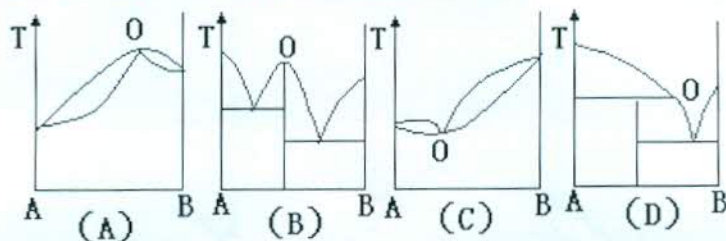
6. 如下反应: $3C_2H_2=C_6H_6$ 反应物和产物在 25°C 的 $\Delta_f G_m^\ominus$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 分别为 209 及 125, 在 25°C、 p^\ominus 下, 下列说法哪一条正确?

- (a) 不能自发向右进行 (b) 平衡时 $\Delta_r G_m^\ominus = 0$
 (c) 能自发向右进行 (d) 平衡时 $\Delta_r G_m^\ominus$ 达到最大

7. 对于反应 $H_2O(g)+CO(g)=CO_2(g)+H_2(g)$, 下列哪些因素变化, 不影响其转化率:

- (a) 升高温度 ; (b) 通入 H_2 气 ; (c) 降低温度同时增加压力 ; (d) 通入惰性气体

8. 在下列二组分体系相图中, O 点代表相合熔点的是:



9. 水蒸气蒸馏通常适用于某有机物与水组成的:

- (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

10. 两组分理想溶液, 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

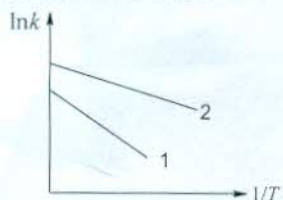
11. 已知 $\Lambda_m^\infty(H_2O, 291K) = 4.89 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, 此时 (291K) 纯水中的 $m(H^+) = m(OH^-) = 7.8 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, 则该温度下纯水的电导率 κ 为:

- (a) $3.81 \times 10^{-9} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$; (b) $3.81 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$
 (c) $7.63 \times 10^{-9} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ (d) $7.63 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$

12. 醋酸的极限摩尔电导率数值是根据下列何种方法得到的:

- (a) D-H 极限公式 (b) Kohlrausch 经验公式外推
 (c) 离子独立运动定律 (d) 实验直接测得

13. 两个反应 $\ln k \sim 1/T$ 的图如下所示



在相同温度下，它们的活化能与指前因子的关系是

- (a) $A_1 > A_2, E_1 > E_2$ (b) $A_1 < A_2, E_1 < E_2$
 (c) $A_1 < A_2, E_1 > E_2$ (d) $A_1 > A_2, E_1 < E_2$

14. 相同温度下，液体水、金属银和液体苯三种物质中表面张力最小的是

- (a) 液体水 (b) 金属银 (c) 液体苯 (d) 无法确定

15. 基元反应的分子数

- (a) 可以是 0, 1, 2, 3 (b) 只能是 1, 2, 3 这三个正整数
 (c) 可以是小于 1 的数 (d) 正数, 负数和零都可以

16. 若反应 $2A \rightarrow B + C$ ，总级数为二级，则下面正确的是

- (a) $1/c_A$ 对 t 作图为直线 (b) $\ln c_A$ 对 t 作图为直线
 (c) c_A 对 t 作图为直线 (d) $1/c_A^2$ 对 t 作图为直线

17. 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系统
 (b) 热力学上和动力学上皆属不稳定系统
 (c) 热力学上不稳定而动力学上稳定系统
 (d) 热力学上稳定而动力学上不稳定系统

18. 根据瑞利公式，在其它条件相同时，波长为 400nm 的蓝光与波长为 600nm 的红光的散射强度之比约为

- (a) 5:1 ; (b) 1:5 ; (c) 2:1 ; (d) 3.4:1

19. 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) $\frac{1}{2} e^{\varepsilon_i/kT}$; (b) $\frac{1}{2} e^{-\varepsilon_i/2kT}$; $2e^{-\varepsilon_i/kT}$; (d) $2e^{-2\varepsilon_i/kT}$

20. 关于配分函数, 下面哪一说法是不正确的

- (a) 粒子的配分函数是一个粒子所有可能状态的玻耳兹曼因子之和
- (b) 并不是所有配分函数都无量纲
- (c) 粒子的配分函数析因子方程 $q = q_t \cdot q_r \cdot q_v \cdot q_e \cdot q_n$ 只有在独立粒子系统中才成立
- (d) 只有平动配分函数才与系统的压力有关

二. 计算题

1. (15分) 1mol $O_2(g)$ (可视为理想气体) 在 $200^\circ C$ 及 $20L$ 的始态反抗 $101.325kPa$ 的恒定外压作绝热膨胀, 直至两边压力平衡为止, 已知氧气的恒压摩尔热容 $C_{p,m}(O_2) = 29.10 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$, 求此绝热过程的 W 、 Q 、 ΔU 、 ΔH 、 ΔS 、 ΔG 。已知氧气在始态的摩尔熵 $S_m(473K) = 218.5 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ 。

2. (题分: 10分) 1个标准大气压下 1 mol $Br_2(s)$ 从熔点 $7.32^\circ C$ 变到沸点 $61.55^\circ C$ 时 $Br_2(g)$, 请计算该过程的熵变。已知 1个标准大气压下 $Br_2(l)$ 的比热为 $0.448 J \cdot K^{-1} \cdot g^{-1}$, 熔化热为 $67.71 J \cdot g^{-1}$, 汽化热为 $182.80 J \cdot g^{-1}$, Br_2 的摩尔质量为 $159.8 g \cdot mol^{-1}$ 。

3. (题分: 10分) (1) 利用下面数据绘制 $Mg-Cu$ 体系的相图。 Mg (熔点为 $648^\circ C$) 和 Cu (熔点为 $1085^\circ C$) 形成两种化合物: $MgCu_2$ (熔点为 $800^\circ C$), Mg_2Cu (熔点为 $580^\circ C$); 形成三个低共熔混合物, 其组成分别为 $w(Mg) = 10\%$, $w(Mg) = 33\%$, $w(Mg) = 65\%$, 它们的熔点分别为 $690^\circ C$, $560^\circ C$ 和 $380^\circ C$ 。已知 Mg 分子量为 24.31 , Cu 的分子量为 63.55 。(注意: 关键组成和温度应在相图坐标上标明, 否则不得分)

(2) 画出组成为 $w(Mg) = 25\%$ 的 $900^\circ C$ 的熔体降温到 $100^\circ C$ 时的步冷曲线。

(3) 在组成为 $w(Mg) = 25\%$ 的熔体 $1kg$ 降温过程中可得到何种纯固体化合物? 最大析出量为若干?

4. (题分: 10分) 已知在 $25^\circ C$, p^\ominus 时, 下列电池 $Pt | H_2(p^\ominus) | H^+(a=1) || KCl(a=1) | AgCl(s)$

$| Ag(s)$ 的 $E^\ominus(298K) = 0.223 V$, $(\partial E / \partial T)_p = -0.65 \times 10^{-3} mV \cdot K^{-1}$,

(1) 写出电池反应 ($z = 1$)

(2) 计算与电池反应对应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 、 $\Delta_r S_m^\ominus$ 、 $\Delta_r H_m^\ominus$ 和 Q_R

(3) 若此反应为热化学反应, 不在电池中进行, 则 Q 为多少?

5. (题分: 10分) 已知在 $298K$ 时, Ag_2SO_4 的溶度积 $K_{sp} = 1.5 \times 10^{-6}$, 而电极 $Ag^+ | Ag$ 的标准电极电势为 $0.799V$, 计算电池 $Ag(s) | Ag_2SO_4(s) | H_2SO_4(a) | H_2(p^\ominus) | Pt(s)$ 在 $298K$ 时的标准电动势

6. (题分: 10分) 气相反应 $A + B \rightarrow P$, 当保持 B 的压力(10kPa)不变, 改变 A 的压力时, 测得反应初速度(r_0)数据如下: (注: 该反应的速率只与反应物有关且速率方程可表示为浓度的幂乘积的形式)

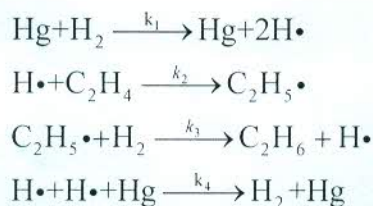
p_A / kPa	10	15	25	40	60	100
$r_0 \times 10^3 / \text{kPa} \cdot \text{s}^{-1}$	1.0	1.22	1.59	2.00	2.45	3.16

当保持 A 的压力(10kPa)不变, 而改变 B 的压力时, 测得反应初速数据如下:

p_B / kPa	10	15	25	40	60	100
$r_0 \times 10^3 / \text{kPa} \cdot \text{s}^{-1}$	1.0	1.84	3.95	8.00	14.7	31.6

求 A、B 级数 a , b 和 k_p , 以及 673K 时的 k_c (浓度用 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 表示)。

7. (题分: 10分) 汞蒸气存在下的乙烯加氢反应 $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 \xrightarrow{\text{Hg}} \text{C}_2\text{H}_6$, 按下列反应历程进行:



求 C_2H_6 的生成速率表示式, 表观活化能 E_a 与各基元反应活化能的关系。

8. (题分: 10分) 在 p^\ominus , 298 K 时, 在水中有一个半径为 $9 \times 10^{-9} \text{ m}$ 的蒸汽泡, 求泡内水的蒸气压。假如要维持该气泡稳定存在, 系统的温度应为多少? 水蒸气可视为理想气体 (注: 在求此温度时, 过热液体亚稳态可当成平衡态处理)。已知 298 K 时水的饱和蒸气压为 3167 Pa, 密度 $\rho = 997 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, 表面张力 $\gamma = 7.197 \times 10^{-2} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$, 汽化热 $\Delta_{\text{vap}} H_m = 40.67 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 且不随温度变化。并忽略水的静压力。

9. (题分: 5分) 已知 N_2 分子的转动特征温度 $\Theta_r = 2.86 \text{ K}$, 振动特征温度 $\Theta_v = 3340 \text{ K}$, 试求在 298.15 K 时 N_2 的标准摩尔转动熵及标准摩尔振动熵。