

- B. 催化剂在反应前后其化学性质和物理性质都不改变；
 C. 催化剂的加入不能实现热力学上不可能进行的反应；
 D. 对正反应的优良催化剂同样作为逆反应的优良催化剂。
6. 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个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
7. 在 298K 和 101.325kPa 条件下，水的化学势 $\mu(\text{H}_2\text{O},\text{l})$ 和水蒸气的化学势 $\mu(\text{H}_2\text{O},\text{g})$ 之间的关系是 ()
 A. $\mu(\text{H}_2\text{O},\text{l}) > \mu(\text{H}_2\text{O},\text{g})$
 B. $\mu(\text{H}_2\text{O},\text{l}) < \mu(\text{H}_2\text{O},\text{g})$
 C. $\mu(\text{H}_2\text{O},\text{l}) = \mu(\text{H}_2\text{O},\text{g})$
 D. 无法确定
8. 将固体 NH_4HCO_3 放入真空容器中，恒温到 400K， NH_4HCO_3 按下式分解并达到平衡： $\text{NH}_4\text{HCO}_3 = \text{NH}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$ ，系统的组分数 C 和自由度 F 为 ()
 A. C=2, F=1
 B. C=2, F=2
 C. C=1, F=0
 D. C=3, F=2
9. 电解金属盐的水溶液时，在阴极上 ()
 A. 还原电势越正的粒子越容易析出；
 B. 还原电势与其超电势代数和越负的粒子越容易析出；
 C. 还原电势越负的粒子越容易析出；
 D. 还原电势与其超电势代数和越正的粒子越容易析出。
10. 电化学装置中常用饱和 KCl 溶液做盐桥是因为 ()
 A. K^+ 和 Cl^- 离子的迁移数相近
 B. 受温度影响较小
 C. KCl 不易与其他物质反应
 D. KCl 是强电解质

二、简答题 (本题共 40 分，其中每小题 8 分)

1. 自发过程与不可逆过程有什么不同？
 2. “对于绝热过程有 $\Delta S \geq 0$ ，那么由 A 态出发经过绝热可逆与绝热不可逆过程

都到达 B 态，这样同一状态 B 就有两个不同的熵值，熵就不是状态函数了”。显然，这一结论是错误的，错在何处？请用理想气体绝热膨胀过程阐述之。

3. A 与 B 构成的溶液对拉乌尔定律产生最大正偏差，已知一定温度下 $p_A^* > p_B^*$ 试画出其 T-x-y 相图示意图，若想通过精馏得到纯 A 组分，对溶液组成有什么要求？

4. 液体加热时有时会产生过热现象，简述其原因并说明怎样防止液体产生过热现象。

5. 若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，这种说法对吗？

三、计算题：（本题共 90 分，其中每小题 10 分）

1. 1mol $H_2O(l)$ 在 $100^\circ C$ 、 $101.325kPa$ 下变成同温同压下的 $H_2O(g)$ ，然后恒温可逆膨胀到 $4 \times 10^4 Pa$ ，求整个过程的 Q、W、 ΔU 、 ΔH 、 ΔS 。已知水的蒸发焓为 $40.67kJ \cdot mol^{-1}$ 。

2. 一个带活塞（摩擦及质量都可忽略）的绝热气缸中有 1mol $300K$ 、 $1MPa$ 的理想气体，令其反抗恒定 $0.2MPa$ 的外压膨胀至平衡，计算此过程的 Q、W、 ΔU 、 ΔH 、 ΔS 。

（已知： $C_{v,m} = 12.471J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ ）

3. 由 A 和 B 可以形成理想液态混合物，在 $85^\circ C$ 、 $101325Pa$ 下，该混合物达到沸腾，试求刚开始沸腾时混合物的液相组成。已知 B 的正常沸点为 $80.10^\circ C$ ，摩尔气化焓为 $34.27kJ \cdot mol^{-1}$ ， $85^\circ C$ 时，A 的饱和蒸汽压为 $46.00kPa$ ，设饱和蒸汽为理想气体。

4. 液体 A 和 B 形成理想液态混合物，在某一温度下与其气相达到平衡，此时，测得气相的摩尔分数为 $y_A = 0.40$ ，而液相中 $x_A = 0.60$ ，蒸汽压为 $60.5kPa$ ，求该温度下两纯液体的饱和蒸汽压。

5. 某气体反应 $A(g) \rightleftharpoons B(g) + C(g)$ 在 $298.15K$ 时的标准平衡常数 $K^\ominus = 1$ ，该反应为吸热反应，问：

（1）在 $298.15K$ 时其 $\Delta_r G_m^\ominus$ 是多少？

(2) 在同样的标准态下, 其 $\Delta_r S_m^\ominus$ 是正, 还是负?

(3) 在 313.15K 时的 K^\ominus 比 1 大, 还是小?

(4) 在 313.15K 时的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 是正, 还是负?

6. 电池 $\text{Pb}|\text{PbCl}_2(\text{s})|\text{KCl}(\text{l})|\text{AgCl}(\text{s})|\text{Ag}$ 在 25°C 时 $E^\ominus=0.4900\text{V}$, $\partial E/\partial T=-1.86\times 10^{-4}\text{V/K}$ 。

(1) 写出电极反应及电池反应;

(2) 计算该电池在 25°C 时的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 、 $\Delta_r H_m^\ominus$ 、 $\Delta_r S_m^\ominus$

7. 已知反应 $\text{Fe}^{2+}+\text{Ag}^+=\text{Ag}+\text{Fe}^{3+}$ 在 298K 时的平衡常数 $K^\ominus=3.215$, $E^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})=0.77\text{V}$ 。

(1) 在 298K 标准态下, 以上述正向反应组成原电池, 写出电极反应, 并计算 $E^\ominus(\text{Ag}^+/\text{Ag})$ 。

(2) 若将 $c(\text{Ag}^+)$ 降为 $0.10\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, 而其他条件不变, 则上述反应组成的原电池的两电极能否发生变化, 请写出此条件下的电极反应, 计算电池的电动势和电池反应的 $\Delta_r G_m$, 并写出电池符号。

(3) 对比 (1) 和 (2) 的结果, 并用一句话归纳出结论。

8. 设某化合物分解反应为一级反应, 若此化合物分解 30%则算失效, 今测得温度 323K 、 333K 时分解反应速率常数分别是 $7.08\times 10^{-4}\text{h}^{-1}$ 与 $1.7\times 10^{-3}\text{h}^{-1}$, 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?

9. 硝基异丙烷在水溶液中与碱的中和反应是二级反应, 其速率常数可用下式表示:

$$\ln k = -\frac{7284.4}{T/\text{K}} + 27.383$$

时间以 min 为单位, 浓度单位用 $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-1}$ 表示。

(1) 计算反应的活化能。

(2) 在 283K 时, 若硝基异丙烷与碱的浓度均为 $0.008\text{mol}\cdot\text{dm}^{-1}$, 求反应的半衰期。