

- 下列四个偏微商中哪个不是化学势?(2 分)  
(A)  $(\partial U / \partial n_B)_{S, p, nc}$  (B)  $(\partial H / \partial n_B)_{S, p, nc}$   
(C)  $(\partial F / \partial n_B)_{T, p, nc}$  (D)  $(\partial G / \partial n_B)_{T, p, nc}$
  - 用熵判据来判别变化的方向和平衡条件时,体系必须是(),除了考虑()的熵变外,还要考虑()的熵变。(2 分)
  - 热力学函数与分子配分函数的关系式对于定域子体系和离定域子体系都相同的是()。(2 分)  
(A)  $G, F, S$  (B)  $U, H, S$  (C)  $U, H, C_v$  (D)  $H, G, C_v$
  - 玻尔兹曼分布定律表达式为(),其适用条件为()。(2 分)
  - 分子配分函数的定义为(),其适用条件为()。(2 分)
  - $\text{CaCO}_3(\text{s}), \text{CaO}(\text{s}), \text{BaCO}_3(\text{s}), \text{BaO}(\text{s})$  及  $\text{CO}_2(\text{g})$  构成的一个平衡物系,其组分数为()。(2 分)  
(A) 2 (B) 3 (C) 4 (D) 5
  - 某地区的大气压为  $6.133 \times 10^4 \text{ Pa}$ ,如将下表中的四种固态物质在该地区加热,问那种物质将发生升华。(2 分)
- | 物质       | 汞                     | 苯     | 氯化苯                 | 氙                   |
|----------|-----------------------|-------|---------------------|---------------------|
| 三相点温度/K  | 234.3                 | 278.7 | 550.2               | 93                  |
| 三相点压力/Pa | $1.69 \times 10^{-4}$ | 4813  | $5.786 \times 10^4$ | $6.866 \times 10^4$ |
- 理想气体反应平衡常数  $K_x$  与  $K_c$  的关系是()。(2 分)  
(A)  $K_x = K_c (RT)^{\sum \nu_B}$  (B)  $K_x = K_c P^{\sum \nu_B}$   
(C)  $K_x = K_c (RT/P)^{\sum \nu_B}$  (D)  $K_x = K_c (V/S)^{\sum \nu_B}$
  - 在光的作用下,  $\text{O}_2$  可转变为  $\text{O}_3$ ,当 1mol  $\text{O}_3$  生成时,吸收了  $3.01 \times 10^{23}$  个光子,则反应之总量子效率  $F$  为()。(2 分)  
(A)  $F=1$  (B)  $F=1.5$  (C)  $F=2$  (D)  $F=3$
  - 分别用反应物和生成物表示反应  $\text{A} + 3\text{B} = 2\text{C}$  的反应速率,并写出它们之间的关系为()。(2 分)
  - 在基元反应中,实验活化能  $E_a$  的物理意义为()。(2 分)
  - 有下列溶液:  
(A)  $0.001 \text{ mol} \times \text{kg}^{-1} \text{ KCl}$  (B)  $0.001 \text{ mol} \times \text{kg}^{-1} \text{ KOH}$   
(C)  $0.001 \text{ mol} \times \text{kg}^{-1} \text{ HCl}$  (D)  $1.0 \text{ mol} \times \text{kg}^{-1} \text{ KCl}$   
其中摩尔电导率最大的是(),最小的是()。(2 分)
  - 将反应  $\text{Sn}^{2+} + \text{Pb}^{2+} = \text{Sn}^{4+} + \text{Pb}$  设计成可逆电池反应,则电池表示式为()。(2 分)
  - 气体在固体表面上发生等温吸附过程,熵如何变化()?(2 分)  
(A)  $\Delta S > 0$  (B)  $\Delta S < 0$  (C)  $\Delta S = 0$  (D)  $\Delta S \geq 0$
  - $T = 298 \text{ K}$ ,水-空气表面张力  $\gamma = 7.17 \times 10^{-2} \text{ N} \times \text{m}^{-1}$ ,  
 $(\partial \gamma / \partial T)_P = -1.57 \times 10^{-4} \text{ N} \times \text{m}^{-1} \times \text{K}^{-1}$ ,在  $T, P$  可逆地增加  $2 \text{ cm}^2$  表面,对体系所作的功  $W =$   
( ),熵变  $\Delta S =$  ( )。(2 分)

二、(共 42 分) 计算题(1):

1. 27°C 时,将 100g Zn 溶于过量稀硫酸中,反应若分别在开口烧杯和密封容器中进行,那种情况

放热较多?多出多少?(4 分)

2. 298K, 101.3 kPa 下, Zn 和 CuSO<sub>4</sub> 溶液的置换反应在可逆电池中进行,做出电功 200 kJ, 放热

6 kJ,求反应的  $\Delta_r U$ 、 $\Delta_r H$ 、 $\Delta_r F$ 、 $\Delta_r S$ 、 $\Delta_r G$ (设反应前后的体积变化可忽略不计)。(4 分)

3. 298.2K 时,物质的量相同的 A 和 B 形成理想液体混合物,求  $\Delta_{mix} V$ 、 $\Delta_{mix} H$ 、 $\Delta_{mix} G$ 、 $\Delta_{mix} S$ 。(4 分)

4. 已知反应  $2Cu(s) + (1/2)O_2(g) = Cu_2O(s)$  的  $\Delta_r G_m^\ominus = -169'103 - 7.12T \ln T + 123.4T$ ,求反应在 298K 时的标准反应热和标准熵变。(6 分)

5. 二氧化氮热分解反应  $2NO_2 = 2NO + O_2$ ,经测定有如下数据

初始浓度	初速率
0.0225 mol $\times$ dm <sup>-3</sup>	0.0033 mol $\times$ dm <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup>
0.0162 mol $\times$ dm <sup>-3</sup>	0.0016 mol $\times$ dm <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup>

请据此确定此反应级数。(6 分)

6. 在 80%的乙醇中, CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>Cl 水解是一级反应,在不同温度下,测得其 k 值如下:

T / K	273	298	308	318
k / s <sup>-1</sup>	1.06 $\times$ 10 <sup>-5</sup>	3.10 $\times$ 10 <sup>-4</sup>	9.86 $\times$ 10 <sup>-4</sup>	2.92 $\times$ 10 <sup>-3</sup>

求实验活化能及指前因子。(6 分)

7. 列式表示下列两组电极中每组标准电极电势  $\phi^\ominus$  之间的关系:(4 分)

(1) Fe<sup>3+</sup> + 3e $\rightleftharpoons$  Fe(s), Fe<sup>2+</sup> + 2e $\rightleftharpoons$  Fe(s), Fe<sup>3+</sup> + e $\rightleftharpoons$  Fe<sup>2+</sup>

(2) Sn<sup>4+</sup> + 4e $\rightleftharpoons$  Sn(s), Sn<sup>2+</sup> + 2e $\rightleftharpoons$  Sn(s), Sn<sup>4+</sup> + 2e $\rightleftharpoons$  Sn<sup>2+</sup>

8. 298K 时某钢铁容器内盛 pH = 4.0 的溶液,试通过计算说明此时钢铁容器是否会被腐蚀? 假定

容器内 Fe<sup>2+</sup>浓度超过 10<sup>-5</sup> mol $\times$  dm<sup>-3</sup> 时,则认为容器已被腐蚀。已知:  $\phi^\ominus(Fe^{2+}, Fe) = -0.4402$  V, H<sub>2</sub> 在铁上析出时的超电势为 0.40 V。(4 分)

9. 以 KI 和 AgNO<sub>3</sub> 为原料制备 AgI 溶胶时,若 KI 过量,则制得的 AgI 溶胶胶团结构为( ), 若 AgNO<sub>3</sub> 过量,则制得的 AgI 溶胶胶团结构为( )。(4 分)

II

三、(共 4 分) 填空题 (2)

1. 当一个化学反应的( )等于零时,该反应的热效应不受温度影响。(2 分)

2. 含有 KNO<sub>3</sub> 和 NaCl 的水溶液与纯水达到渗透平衡时,其组分数为( ),相数为( ),自由度数为( )。(2 分)

四、(共 24 分) 计算题(2)

(请按顺序把相应的答案写在答卷纸内,注明题号,不用抄题。)

1. 在 298.15K 及 P $\ominus$  下, 1mol 过冷水蒸汽变为同温同压下的水,求此过程的  $\Delta_r G_m$ 。已知 298.15K 时水的蒸气压为 3167Pa。(4 分)

2. 计算甲醇反应  $CO_2 + 2H_2 = CH_3OH(g)$  在 1000K 时平衡常数 K<sub>p</sub>。已知下列数据:(4 分)

	$-\{[G_m^\ominus(T) - U_m^\ominus(0K)]/T\}/J \times K^{-1} \times mol^{-1}$	$\Delta_f U_m^\ominus(0K), kJ \times mol^{-1}$
1		

	(T = 1000K 时)	
CO <sub>2</sub>	204.054	- 113.831
H <sub>2</sub>	136.894	0
CH <sub>3</sub> OH	257.651	- 190.246

3. 某一 n 级反应其速率方程为  $d[B]/dt = -k[B]^n$ , 求此反应半衰期表达式。

(6 分)

4. 已知下列电池的  $E^\ominus(298K) = 0.223 V$ ,  $(\partial E / \partial T)_p = -0.65 mV \times K^{-1}$ ,

$Pt | H_2(P^\ominus) | H^+(a = 1) || KCl(a = 1) | AgCl(s) | Ag(s)$

(1) 写出电池反应

(2) 计算与电池反应对应的  $\Delta_r G_m^\ominus$ ,  $\Delta_r S_m^\ominus$ ,  $\Delta_r H_m^\ominus$ 。(6 分)

5. 已知在 298K 时, 平面上的饱和蒸气压为 3167Pa, 请计算在相同温度下半径为 2nm 的水滴表面的蒸气压为若干? 设水的摩尔质量为  $18.016 kg \times mol^{-1}$ , 密度为  $1 \times 10^3 kg \times m^{-3}$ , 水的表面张力为  $0.0719 N \times m^{-1}$ 。(4 分)

答案

一. 填空与问答题(1):

1. [答] (C)

2. [答] 绝热封闭体系 体系 环境

3. [答] (C)

4. [答]  $N_i = (N/q)^i \exp(-D_i / kT)$

近独立粒子体系, 且为处于热力学平衡态的孤立体系

5. [答]  $q = S \exp(-D / kT)$

处于热力学平衡态近独立粒子体系中的单个分子

6. [答] (A)

7. [答] 氙将发生升华, 因为只有外压处于三相点的压力以下时, 逐步加热才可能从固相直接进入气相

8. [答] (D)

9. [答] (C)

10. [答]  $r_A = (1/3)r_B = (1/2)r_C$

11. [答] 活化分子的平均能量与反应物分子平均能量的差值

12. [答] 摩尔电导率最大的是(C), 最小的是(D)

13. [答]  $Pt \rightleftharpoons Sn^{2+}, Sn^{4+} + \frac{1}{2} Pb^{2+} + \frac{1}{2} Pb$

14. [答] (B)

15. [答]  $W = g dA = -14.34 \times 10^{-6} J$

$\Delta S = -3.14 \times 10^{-3} J \times K^{-1}$

二. 计算题(1):

1. [答] 在开口烧杯进行时热效应为  $Q_p$ , 在密封容器中进行时热效应为  $Q_v$ , 后者因不做膨胀功故放热较多, 多出的部分为

$\Delta nRT = (100/65.4) \times 8.314 \times 300 = 3814 J$

2. [答]  $W_f = 200 kJ, W_v = 0, W = W_f + W_v = 200 kJ$

$\Delta_r U = Q - W = -206 kJ$

$\Delta_r H = \Delta_r U + \Delta(PV) = \Delta_r U + P \Delta V = -206 kJ$

$$D_r S = QR/T = -20.1 \text{ J} \times \text{K}^{-1}$$

$$D_r F = D_r U - TD_r S = -200 \text{ kJ}$$

$$D_r G = D_r H - TD_r S = -200 \text{ kJ}$$

3. [答]  $D_{\text{mix}} V = 0$

$$D_{\text{mix}} H = 0$$

$$D_{\text{mix}} G = RT(n_A \ln X_A + n_B \ln X_B) = -3437 \text{ nA J} \times \text{mol}^{-1}$$

$$D_{\text{mix}} S = -R \ln X_B = 11.53 \text{ nA J} \times \text{K}^{-1} \times \text{mol}^{-1}$$

4. [答]  $[(D_r G_m/T)/T]P = -169'103/T^2 - 7.21/T$  (2 分)

与  $[(D_r G_m/T)/T]P = -D_r H_m/T^2 - 7.21/T$  比较得 (1 分)

$$D_r H_m = -169'103 + 7.21T = -166.9 \text{ kJ} \times \text{mol}^{-1} \text{ (1 分)}$$

$$[(D_r G_m/T)/T]P = 116.28 - 7.121 \ln T$$

与  $[(D_r G_m/T)/T]P = -D_r S_m$  比较得 (1 分)

$$D_r S_m(298\text{K}) = -116.28 + 7.121 \ln 298 = -75.7 \text{ J} \times \text{K}^{-1} \times \text{mol}^{-1} \text{ (1 分)}$$

5. [答]  $-dc/dt = k_{\text{cn}}$ , 将二组数据分别代入

$$n = [\lg(-dc_1/dt) - \lg(-dc_2/dt)] / (\lg c_1 - \lg c_2) = 2.2$$

可认为反应为二级反应

6. [答] 据  $\ln(k_2/k_1) = (E_a/R)(1/T_1 - 1/T_2)$ , 可得平均活化能  $E_a = 92.5 \text{ kJ} \times \text{mol}^{-1}$

据  $k = A \exp(-E_a/RT)$   $A = 5.26 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$

7. [答]  $j_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 3j_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}} - 2j_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}$  (2 分)

$$j_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} = 2j_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}} - j_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}$$
 (2 分)

8. [答]  $j_{\text{H}^+/\text{H}_2} = (-0.05916\text{pH} - 0.40)\text{V} = -0.6366 \text{ V}$

$$j_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0.6177 \text{ V}$$

$$j_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} > j_{\text{H}^+/\text{H}_2},$$

$\text{Fe}^{2+}$  易还原为  $\text{Fe}$ ,  $\text{H}_2$  被氧化为  $\text{H}^+$ , 故容器不被腐蚀

9. [答]  $[(\text{AgI})_m \times n\text{I}^- \times (n-x)\text{K}^+]_x - x\text{K}^+$  (2 分)

$$[(\text{AgI})_m \times n\text{Ag}^+ \times (n-x)\text{NO}_3^-]_x - x\text{NO}_3^-$$
 (2 分)

II

一、

1. [答]  $D_{\text{CP}} = (S_{\text{CP}}, B)(\text{生成物}) - (S_{\text{CP}}, B)(\text{反应物})$

2. [答] 因为渗透平衡相律为  $f = C - F + 3$

$$C = 3, F = 2, f = 4,$$

二. 计算题(2)

1. [答] 设计过程如下:

$$D_r G$$

$$\text{H}_2\text{O}(\text{g}, 298.15\text{K}, P) \text{-----} \text{H}_2\text{O}(\text{l}, 298.15\text{K}, P)$$

$$-D_r G_1 - D_r G_3 - D_r G_2$$

$$\text{H}_2\text{O}(\text{g}, 298.15\text{K}, 3167\text{Pa}) \text{-----} \text{H}_2\text{O}(\text{l}, 298.15\text{K}, 3167\text{Pa})$$

$$D_r G = D_r G_1 + D_r G_2 + D_r G_3 \gg nRT \ln P_2/P_1 = -8.59 \text{ kJ}$$

2. [答]  $D \{ [G_m(T) - U_m(0K)]/T \} = 220.37 \text{ J} \times \text{K}^{-1} \times \text{mol}^{-1}$

$$D U_m(0K) = D [D_f U_m(0K)] = -76.433 \text{ kJ} \times \text{mol}^{-1}$$

$$-R \ln K_p = D \{ [G_m(T) - U_m(0K)]/T \} + D U_m(0K)/T = 143.938$$

$$K_p = 3.03 \times 10^{-8}$$

3. [答]  $-d[B]/[B]^n = -k dt$  积分此式

$$1/(n-1) \{ 1/[B]^{n-1} - 1/[B]_0^{n-1} \} = kt$$



将  $[B] = 1/2[B]_0$  代入上式

$$t_{1/2} = (2n-1) / \{k(n-1) [B]_0^{n-1}\}$$

4. [答] 电池反应:  $\text{AgCl(s)} + 1/2\text{H}_2(\text{P}\text{A}) \rightleftharpoons \text{H}^+ (\text{a}=1) + \text{Cl}^- (\text{a}=1) + \text{Ag(s)}$

$$\Delta_r G_m^\ominus = nFE^\ominus = -21.52 \text{ kJ} \times \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_m^\ominus = nF(\leftarrow E^\ominus / \leftarrow T)_p = -62.7 \text{ J} \times \text{K}^{-1} \times \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H_m^\ominus = \Delta_r G_m^\ominus - T \Delta_r S_m^\ominus = -40.205 \text{ kJ} \times \text{mol}^{-1}$$

5. [答]  $\ln(P/P_0) = 2V_m g / RT R'$

$$P = 5345 \text{ Pa}$$