

二、选择题。在题后括号内，填上正确答案代号。(本小题 1 分，共 10 分)

1、理想气体从状态 I 经自由膨胀到状态 II，可用哪个热力学判据来判断该过程的自发性? ()

- (1) ΔH (2) ΔG (3) $\Delta S_{\text{隔离}}$ (4) ΔU

2、理想气体经可逆与不可逆两种绝热过程, 则 ()

- (1) 可以从同一始态出发达到同一终态。
(2) 不可以达到同一终态。
(3) 不能确定以上 A、B 中哪一种正确。
(4) 可以达到同一终态，视绝热膨胀还是绝热压缩而定。

3、在 410 K， $\text{Ag}_2\text{O}(\text{s})$ 部分分解成 $\text{Ag}(\text{s})$ 和 $\text{O}_2(\text{g})$ ，此平衡体系的自由度为： ()

- (1) 0 (2) 1 (3) 2 (4) -1

4、在通常情况下，对于二组分物系能平衡共存的最多相为： ()

- (1) 1 (2) 2 (3) 3 (4) 4

5、二元溶液，B 组分的 Henry 系数等于同温度纯 B 的蒸汽压。按 Raoult 定律定义活度系数 ()

- (1) $\gamma_A > \gamma_B$ (2) $\gamma_A = \gamma_B = 1$
(3) $\gamma_B > \gamma_A$ (4) $\gamma_A \neq \gamma_B \neq 1$

6、反应 $\text{CH}_3\text{COCH}_3(\text{aq}) + \text{Br}_2(\text{aq}) \longrightarrow \text{CH}_3\text{COCH}_2\text{Br}(\text{aq}) + \text{HBr}(\text{aq})$ 此反应对溴是零级反应，由此可推断出： ()。

- (1) 在指定温度下该反应的速率不随时间而变；
(2) 最慢的反应步骤包括溴；
(3) 溴起催化剂的作用；
(4) 速率决定步骤不包括溴。

7、在下列各速率方程所描述的反应中，那一个无法定义其反应级数。()

(1) $\frac{dc(\text{HI})}{dt} = kc(\text{H}_2) \cdot c(\text{I}_2)$;

(2) $\frac{dc(\text{HCl})}{dt} = kc(\text{H}_2) \cdot \{c(\text{Cl}_2)\}^{\frac{1}{2}}$;

(3) $\frac{dc(\text{HBr})}{dt} = \frac{kc(\text{H}_2) \cdot \{c(\text{Br}_2)\}^{\frac{1}{2}}}{1 + k' \frac{c(\text{HBr})}{c(\text{Br}_2)}}$;

(4) $\frac{dc(\text{CH}_4)}{dt} = k\{c(\text{C}_2\text{H}_6)\}^{\frac{1}{2}} \cdot c(\text{H}_2)$ 。

8、在等电点上，两性电解质（如蛋白质、血浆、血清等）和溶胶在电场中：()。

(1) 不移动；

(2) 移向正极；

(3) 移向负极。

9、用补偿法测定可逆电池的电动势时，主要为了：()

(1) 简便易行；

(2) 减少标准电池的损耗；

(3) 消除电极上的副反应；

(4) 在可逆情况下测定电池电动势

10、质量摩尔浓度为 b ，离子平均活度因子(系数)为 γ_{\pm} 的 MgSO_4 溶液的活度 a_B 为：()。

(1) $\gamma_{\pm}^2 (b / b^{\ominus})^2$;

(2) $2\gamma_{\pm}^2 (b / b^{\ominus})^2$;

(3) $4\gamma_{\pm}^3 (b / b^{\ominus})^3$;

(4) $8\gamma_{\pm}^4 (b / b^{\ominus})^4$

三、(12 分)

在298.15 K 和101.325 kPa 条件下，对于相变



若已知 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 在298.15 K 饱和蒸汽压为3.168 kPa，液体 H_2O 的摩尔体积为

$18.02 \times 10^{-3} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ，且不随时间改变，气相为理想气体，计算上述相变的 ΔG

并判断能否自动进行。

四、(16 分)

已知25 °C 时下列数据

物 质	$\text{CH}_4(\text{g})$	$\text{CO}_2(\text{g})$	$\text{CO}(\text{g})$	$\text{H}_2(\text{g})$
$\frac{\Delta_f H_m^{\ominus}}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	-74.81	-393.509	-110.525	0
$\frac{S_m^{\ominus}}{\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}}$	186.264	213.740	197.674	130.684

(1) 计算反应 $\text{CH}_4(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) = 2\text{CO}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g})$ 在 25°C 时的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 和 K^\ominus ;

(2) 若上述反应的 $\Delta_r C_{p,m} = 10 \text{ J mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 求 125°C 时的 K^\ominus

五. (12 分)



的分解压与温度的关系为:

$$\lg(p/\text{kPa}) = -\frac{3345}{T/\text{K}} + 10.953$$

(1) 求该分解反应的 K^\ominus 与 T 的函数关系式;

(2) 求该分解反应的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 及 $\Delta_r S_m^\ominus$;

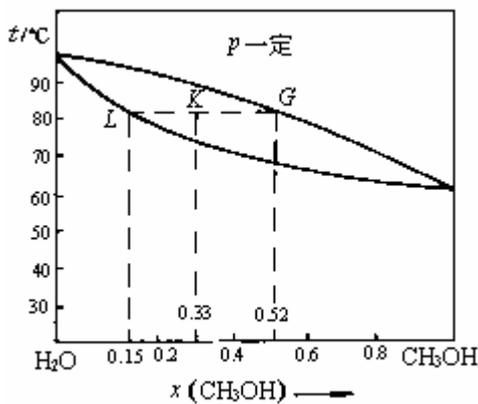
(3) 求 100 kPa 下, $\text{NaHCO}_3(\text{s})$ 的分解温度。

六. (8 分)

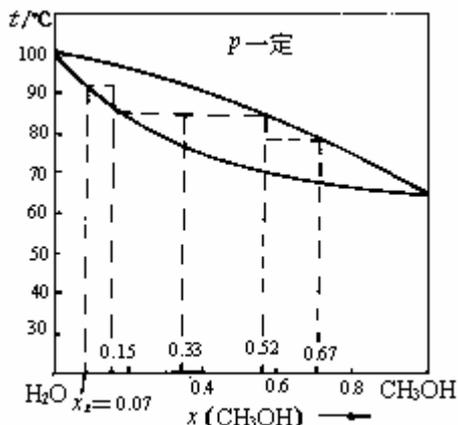
$\text{C}(\text{s}) + 1/2\text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}(\text{g})$, 一般极难控制或多或少会有 2CO 生成, 所以此反应的反应焓无法直接测量。设计两个易测反应的反应焓来计算上述反应焓。(写出反应, 计算方法, 所需数据)。

七. (15分)

根据图(a), 图(b)回答下列问题



图(a)



图(b)

(1) 指出图(a)中, K 点所代表的系统的总组成, 平衡相数及平衡相的组成;

(2) 将组成 $x(\text{甲醇})=0.33$ 的甲醇水溶液进行一次简单蒸馏加热到 85°C 停止蒸馏, 问馏出液的组成及残液的组成, 馏出液的组成与液相比发生了什么变化? 通过这样一次简单蒸馏是否能够将甲醇与水分开?

(3) 将(2)所得的馏出液再重新加热到 78°C , 问所得的馏出液的组成如何? 与(2)

中所得的馏出液相比发生了什么变化？

- (4) 将(2)所得的残液再次加热到 91 °C，问所得的残液的组成又如何？与(2)中所得的残液相比发生了什么变化？
- (5) 欲将甲醇水溶液完全分离，要采取什么步骤？

八、(20 分)

原电池 $\text{Pt} | \text{H}_2(p^\ominus) | \text{H}_2\text{SO}_4(b) | \text{Ag}_2\text{SO}_4(\text{s}) | \text{Ag}(\text{s})$

在 298.15K 下，上述电池的标准电动势 $E^\ominus = 0.653\text{V}$ ， $E^\ominus(\text{Ag}^+|\text{Ag}) = 0.7996\text{V}$ 。

(1) 写出电极反应、电池反应。计算反应的 ΔG_m^\ominus 和 K^\ominus 。

(2) 在 298.15K 下实验测得 H_2SO_4 的浓度为 b 时，上述电池的 $E = 0.623\text{V}$ ，已知 H_2SO_4 的浓度为 b 之离子平均活度系数 $\gamma_{\pm} = 0.7$ ，求此条件下 H_2SO_4 的质量摩尔浓度 b 为多少？

(3) 计算 $\text{Ag}_2\text{SO}_4(\text{s})$ 的活度积 K_{sp}^\ominus

九、(8分)

水蒸气迅速冷却至 25 °C 时，发生过饱和。已知 25 °C 水的表面张力为 $71.97 \times 10^{-3} \text{N} \cdot \text{m}^{-1}$ ，当过饱和水蒸气为平面水的饱和蒸气压的 4 倍时，请计算开始形成水滴的半径。已知 25 °C 时水的体积质量(密度)为 $997.0 \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ， H_2O 的摩尔质量为 $18.02 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

十、(15分)

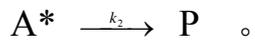
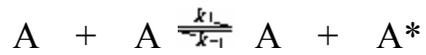
某一反应： $\text{A} \rightarrow \text{B} + \text{C}$

(1) 在 25 °C，当 A 反应掉初始浓度 $C_{\text{A}0}$ 的 3/4 时，所需时间为其反应掉 $C_{\text{A}0}$ 的 1/2 所需时间的 3 倍。现已知 A 消耗 $C_{\text{A}0}$ 的 1/3 时需要 2 分钟，若继续再反应掉 $C_{\text{A}0}$ 的 1/3 时，还需多少时间？

(2) 该反应如在 50 °C 进行，A 反应掉初始浓度 $C_{\text{A}0}$ 的 2/3 所需时间是 25 °C 时的 1/3，求该反应的活化能 E_a 为多少？

十一、(14分)

某反应 $A \longrightarrow P$ 的反应机理为：



- ①、应用稳态近似法，导出其速率方程： $\frac{dC_P}{dt} = ?$
- ②、证明该反应在高压时为一级，低压时为二级。
- ③、分别求二级反应、一级反应的表观活化能与各基元反应活化能的关系。