

★★★★ 答题一律做在答题纸上, 做在试卷上无效。★★★★

一、选择题: (共 20 题, 每题 3 分, 60 分)

1. 恒容下, 一定量的理想气体, 当温度升高时内能将

- (a) 降低 (b) 增加
(c) 不变 (d) 增加、减少不能确定

2. 1mol 液体苯在 298K 时置于弹式量热计中完全燃烧, 生成水和二氧化碳气体, 同时放热 $3264\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 则其等压燃烧焓为

- (a) $3268\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (b) $-3265\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
(c) $3264\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (d) $-3268\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

3. 理想气体绝热向真空膨胀, 则

- (a) $\Delta S = 0$, $W = 0$ (b) $\Delta H = 0$, $\Delta U = 0$
(c) $\Delta G = 0$, $\Delta H = 0$ (d) $\Delta U = 0$, $\Delta G = 0$

4. 在 270 K, 101.325 kPa 下, 1 mol 过冷水经等温等压过程凝结为同样条件下的冰, 则体系及环境的熵变应为

- (a) $\Delta S_{\text{体系}} < 0$, $\Delta S_{\text{环境}} < 0$ (b) $\Delta S_{\text{体系}} < 0$, $\Delta S_{\text{环境}} > 0$
(c) $\Delta S_{\text{体系}} > 0$, $\Delta S_{\text{环境}} < 0$ (d) $\Delta S_{\text{体系}} > 0$, $\Delta S_{\text{环境}} > 0$

5. 方程 $\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_{\text{相}} H}{RT^2}$ 适用于下列变化中的那一种?

- (a) 固态碘与碘蒸气的两相平衡系统
(b) 1mol 氧气从始态 T_1 、 p_1 变化到 T_2 、 p_2
(c) 乙醇与水溶液的气液两相平衡系统
(d) 氨基甲酸铵分解为氨气和二氧化碳

6. 在下列过程中, $\Delta G = \Delta A$ 的是

- (a) 液体等温蒸发 (b) 气体绝热可逆膨胀
(c) 理想气体在等温下混合 (d) 等温等压下的化学反应

7. 对于一定量的理想气体, 下列过程不可能发生的是

- (a) 恒温下绝热膨胀
(b) 恒压下绝热膨胀
(c) 吸热而温度不变
(d) 吸热, 同时体积又缩小

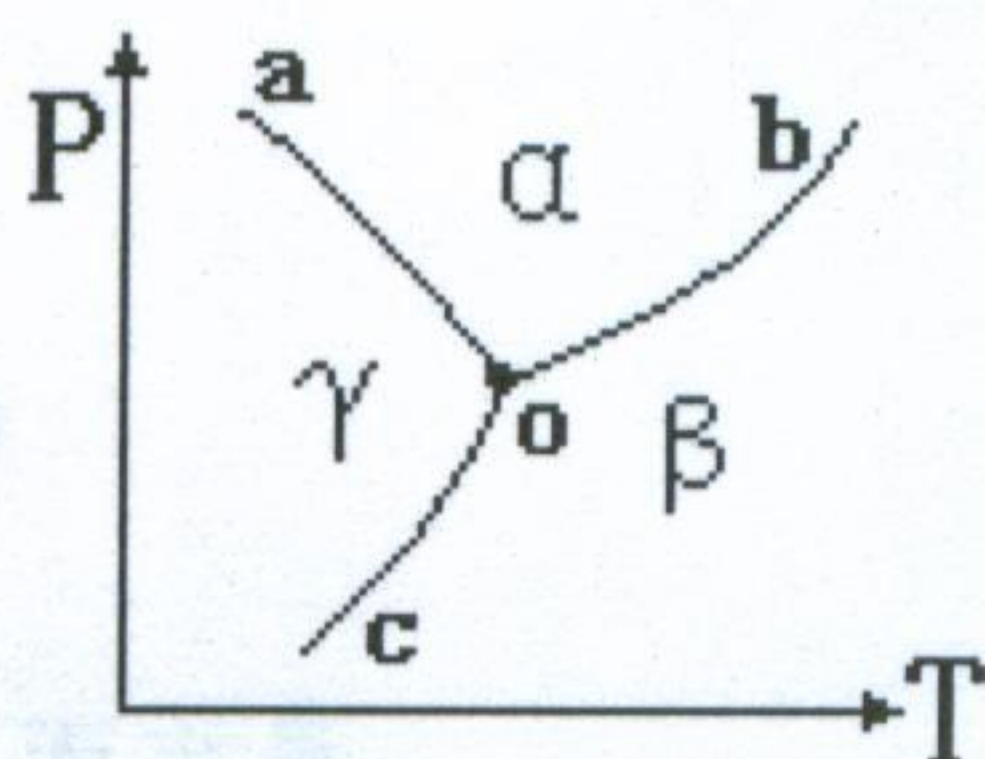
8. 已知反应 $\text{NO}(\text{g}) + \text{CO}(\text{g}) = \frac{1}{2}\text{N}_2(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$ 的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 为 $-373 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 欲提高 NO 和 CO 的转化率, 可采取:

- (a) 高温高压 (b) 低温低压
(c) 高温低压 (d) 低温高压

9. 真实气体反应体系平衡常数 K_p 应当是:

- (a) T 的函数 (b) T 和 P 的函数
(c) P 的函数 (d) ξ 的函数

10. 如图, 下列说法中不正确的是:



- (a) 该图为单组分体系相图, 其中 O 点为体系三相共存点
(b) O 点自由度为零
(c) oa、ob、oc 为两相共存线, 此时体系自由度是 2
(d) 体系在 α 、 β 、 γ 三个单相区中自由度数最大

11. 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

12. Na_2CO_3 可形成三种水合盐: $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 及 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, 常压下将 $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s})$ 投入其水溶液中, 待达三相平衡时, 一相是 Na_2CO_3 水溶液, 一相是 $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s})$, 则另一相是:

- (a) $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s})$ (b) $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}(\text{s})$
(c) $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ (d) 以上三者皆有可能

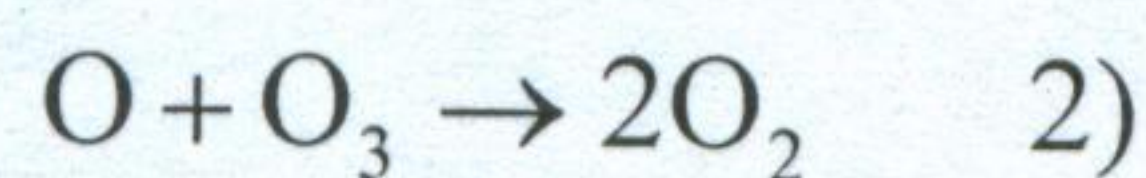
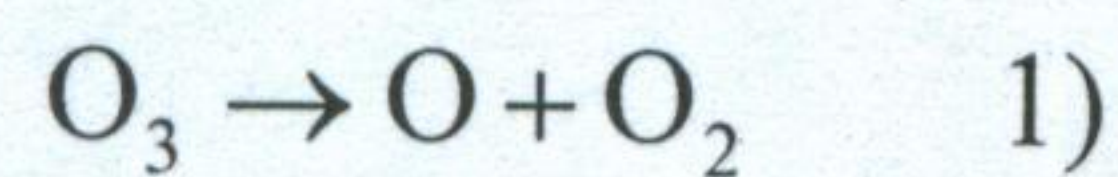
13. 已知: $E^\ominus(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = -0.4029\text{V}$, $E^\ominus(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0.7991\text{V}$; 银镉电池: $\text{Cd} | \text{Cd}^{2+}(\text{a}=1) || \text{Ag}^+(\text{a}=1) | \text{Ag}$; 在 298 K 开始放电, 直到电池的化学反应已达到平衡后, 这时该电池的电动势为:

- (a) 0 伏 (b) 1.202 伏
(c) 在 0~1.202 伏之间的某一数值 (d) -1.202 伏

14. 电解时, 在阳极上首先发生氧化作用而放电的是:

- (a) 标准还原电势最大者
(b) 标准还原电势最小者
(c) 析出电势最大者
(d) 析出电势最小者

15. 已知臭氧分解反应 $2\text{O}_3 \rightarrow 3\text{O}_2$ 的反应机理如下:



由此机理可推知这个反应对 O_3 而言是_____。

- (a) 零级反应 (b) 一级反应
(c) 二级反应 (d) 三级反应

16. 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) 75°C 水中液面高
(c) 25°C 水中液面高 (d) 无法确定

17. 下列各电解质对某溶胶的聚沉值分别为: $[\text{KNO}_3]=50$ 、 $[\text{KAc}]=110$ 、 $[\text{MgSO}_4]=0.81$ 、 $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3]=0.095 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, 该胶粒的带电情况是_____

- (a) 带负电 (b) 带正电
(c) 不带电 (d) 不能确定

18. 下边关于分布的说法, 哪一种是正确的_____

- (a) 一种分布就是一种微观状态, 而且只是一种微观状态
(b) 具有各种能量的各组分子, 其中一组表示一种分布
(c) 一种分布就是其中具有能量为 ε_1 的有一组粒子 n_1 , 具有能量为 ε_2 的有一组

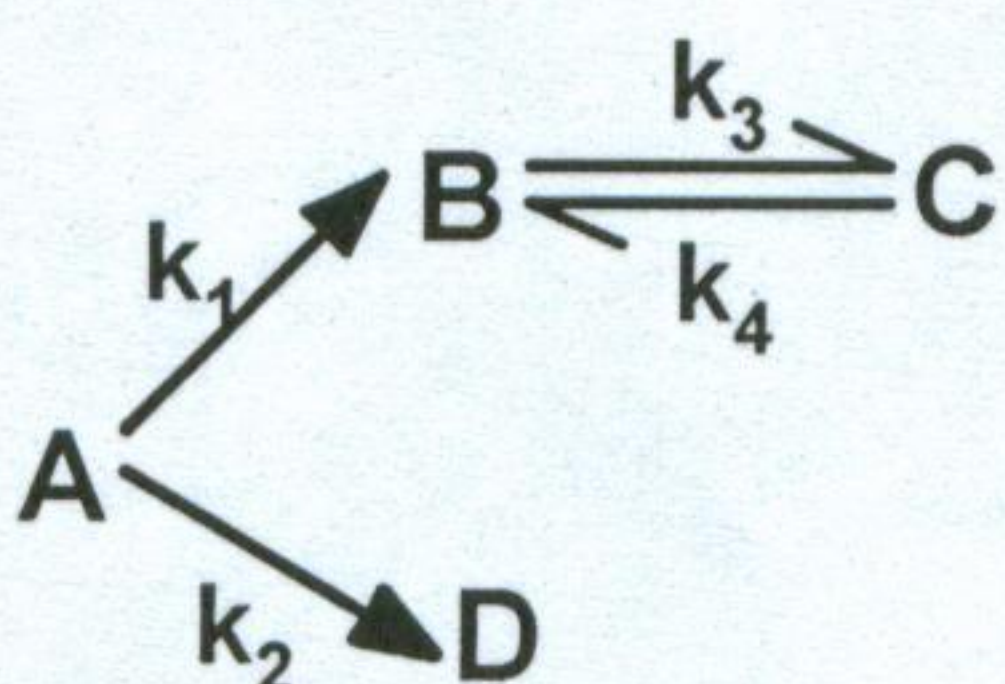
粒子 $n_2 \dots$, 具有能量为 ε_i 的有一组粒子 n_i

- (d) 各种分布具有相同的出现几率

19. $q_1 = \sum_i g_i e^{-\varepsilon_i/kT}$, $q_2 = \sum_i g_i e^{-(\varepsilon_i - \varepsilon_0)/kT}$, $q_3 = \sum_j e^{-\varepsilon_j/kT}$, $q_4 = \sum_j e^{-(\varepsilon_j - \varepsilon_0)/kT}$, 它们都称粒子的配分函数, 下面的关系中正确的是_____

- (a) $q_1 = q_2 > q_3 = q_4$ (b) $q_1 > q_2 > q_3 > q_4$
(c) $q_1 < q_2 < q_3 < q_4$ (d) $q_1 = q_3 < q_2 = q_4$

20. 在恒容反应器中进行如下反应:



反应开始时产物浓度皆为零, 反应完成后有_____。

- (a) $\frac{c_B}{c_D} = \frac{k_1}{k_2}$ (b) $\frac{c_C}{c_D} = \frac{k_1 + k_3}{k_2}$
(c) $\frac{c_B + c_C}{c_D} = \frac{k_1}{k_2}$ (d) $c_C = c_B - c_A$

二、计算题（共 9 题，90 分）

1. (10 分) 一气体服从 $pV=nRT$ 状态方程式, $C_{p,m}=(29.4+8.40\times 10^{-3}T/K)\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

(1) 计算 $C_{V,m}$;

(2) 已知 1mol 该气体的 $p_1=2026.5\text{ kPa}$, $V_1=2.00\text{ dm}^3$, $p_2=506.625\text{ kPa}$, $V_2=8.00\text{ dm}^3$, 请据此设计一绝热过程;

(3) 计算 (2) 过程的 ΔU 和 ΔH 。

2. (5分) 一气体的摩尔体积与 T , p 的关系由下列方程给出: $V_m=RT(1/p+B+Cp)$, 其中 B, C 是温度的函数。当 1 mol 该气体在恒温下由 $100 P^\ominus$ 压缩到 $200 P^\ominus$ 时, 写出吉布斯自由能变化的方程式。

3. (10 分) 若 1000 g 斜方硫(S_8)转变为单斜硫(S_8)时, 体积增加了 $13.8\times 10^{-3}\text{ dm}^3$, 斜方硫和单斜硫的标准摩尔燃烧热分别为 $-296.7\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $297.1\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 在 P^\ominus 压力下两种晶型的正常转化温度为 96.7°C , 请判断在 100°C , $5 P^\ominus$ 下, 硫的哪一种晶型稳定。设两种晶型的 C_p 相等(硫的相对原子质量为 32)。

4. (10 分) 在 413.15 K 时, 纯 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ 和纯 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ 的蒸气压分别为 125.238 kPa 和 66.104 kPa 。假定两液体组成理想溶液。若有一混合液, 在 413.15 K , 101.325 kPa 下沸腾, 试求该溶液的组成, 以及在此情况下液面上蒸气的组成。

5. (10 分) 计算反应: $2\text{C}(\text{石墨})+3\text{H}_2(\text{g})=\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$ 在 298 K 时的 K_p , 请问须加入多少 H_2 于一个盛有 12 mg 碳的 5 升烧瓶内, 恰好在 298 K 时全部 C 变成 C_2H_6 ? 已知: $\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$ 的标准生成自由能 $\Delta_f G_m^\ominus(298\text{ K})=-32.886\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $M(\text{C})=12\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

6. (10 分) 电解 LiCl 制备金属锂时, 由于 LiCl 熔点高(878 K), 通常选用比 LiCl 难电解的 KCl (熔点 1048 K) 与其混合。利用低共熔点现象来降低 LiCl 熔点, 节省能源。已知 $\text{LiCl}(\text{A})$ - $\text{KCl}(\text{B})$ 物系的低共熔点组成为 $w_B=0.50$, 温度为 629 K 。而在 723 K 时, KCl 含量 $w_B=0.43$ 时的熔化物冷却析出 $\text{LiCl}(\text{s})$ 。而 $w_B=0.63$ 时析出 $\text{KCl}(\text{s})$ 。

(1) 绘出 LiCl - KCl 的熔点-组成相图 (绘图时请在相图中标出关键点的坐标)。

(2) 电解槽操作温度为何不能低于 629 K 。

7. (15 分) 298K、 P^\ominus 时, 以 Pt 为阴极, C(石墨)为阳极, 电解含 $\text{CdCl}_2(0.01\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$ 和 $\text{CuCl}_2(0.02\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$ 的水溶液, 若电解过程中超电势可忽略不计, 试问: (设活度系数均为 1, 已知 $E^\ominus(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = -0.402\text{V}$ 、 $E^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.337\text{V}$ 、 $E^\ominus(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1.36\text{V}$ 、 $E^\ominus(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}, \text{H}^+) = 1.229\text{V}$)

(甲) 何种金属先在阴极析出?

(乙) 第二种金属析出时, 至少须加多少电压? (暂不考虑 $\text{O}_2(\text{g})$ 在石墨上是有超电势)

(丙) 当第二种金属析出时, 第一种金属离子在溶液中的浓度为若干?

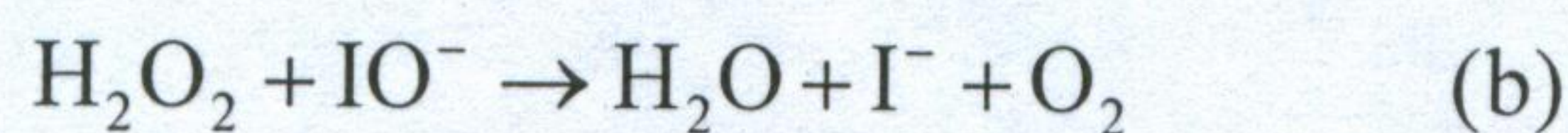
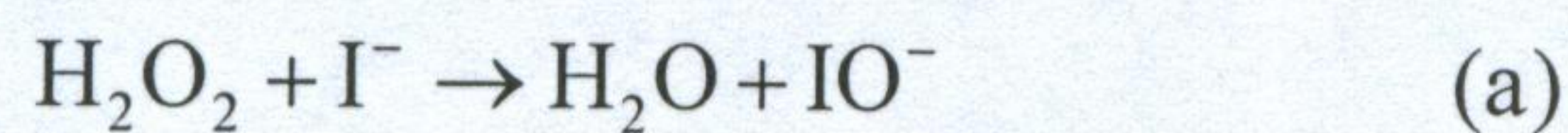
(丁) 事实上 $\text{O}_2(\text{g})$ 在石墨上是有超电势的, 若设超电势为 0.6V , 则阳极上首先应发生什么反应?

8. (10 分) 乙胺高温气相分解反应 $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2(\text{g}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{NH}_3(\text{g})$, 773K 时, $p_0 = 7.3\text{kPa}$, 恒容下测得不同时间的压力改变值如下:

t/min	1	2	4	8	10	20	30	40
p/kPa	0.67	1.2	2.3	3.9	4.5	6.3	6.9	7.1

设反应的速率方程为 $r = k[\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2]^n$, 试求 n 的值。

9. (10 分) 反应 $2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ 的反应机理为:



其中: I^- 为催化剂。

求 (1) 设 IO^- 处于稳态, 试证明反应速率方程为 $\frac{dc_{\text{O}_2}}{dt} = k c_{\text{I}^-} c_{\text{H}_2\text{O}_2}$

(2) 若设 (a) 为快速平衡, 试推导反应速率方程。