

一. 填空题

1. 水三相点的热力学温度是_____K。摄氏温度 t 与热力学温度 T 的关系是_____。
2. 式 $\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}$ 的应用条件是_____。
3. 应用精馏方法把溶液分离成纯组分是根据_____。
4. CO_2 是一个线型分子, 它有_____个振动自由度。
5. 子配分函数 $q =$ _____, 能量坐标零点设在基态能级上时子配分函数 $q_0 =$ _____, 移动配分函数 $q_s =$ _____。
6. 超额最大项法可用式_____表示。
7. 阿仑尼乌斯活化能的物理意义是_____ ; 能垒是指_____。
8. 光化反应中量子效应的定义式是_____。
9. 电解质溶液的电导率随温度升高而_____。
10. 电极的极化有_____极化与_____极化两种。

二.

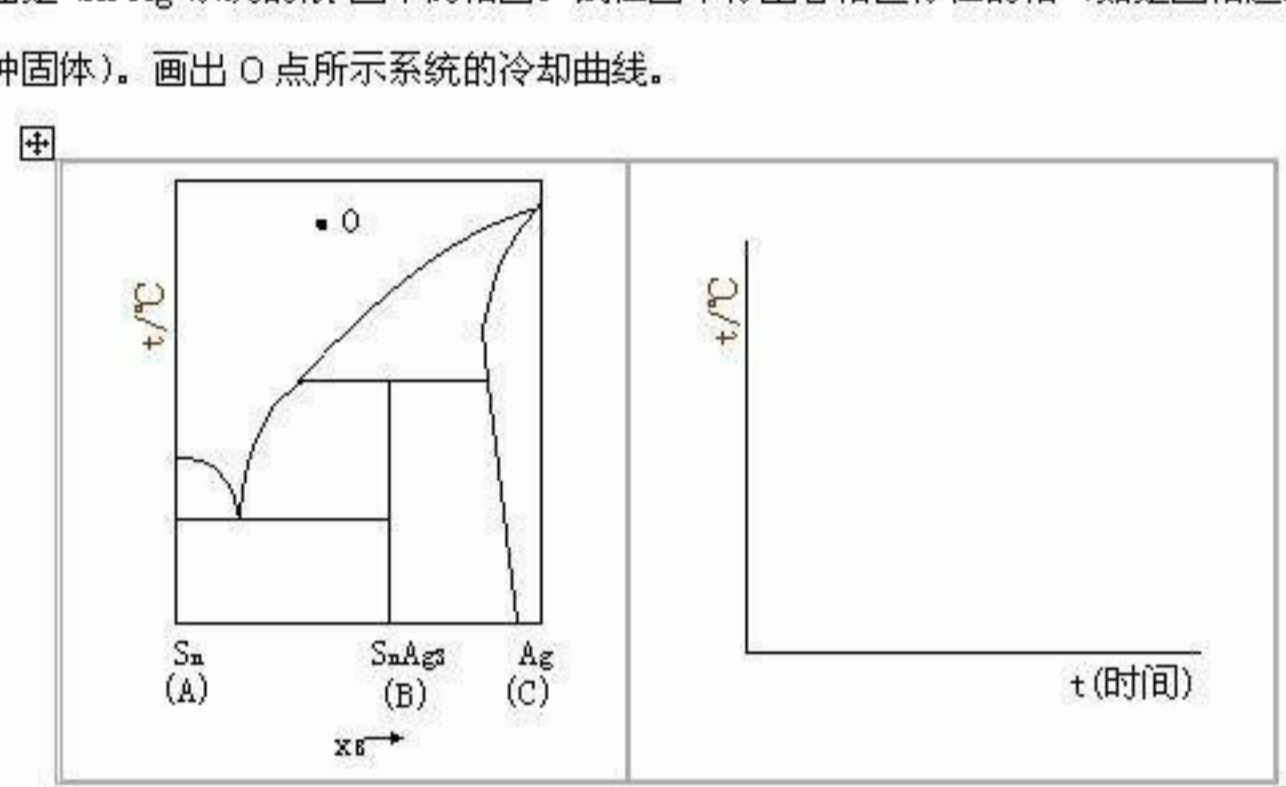
试计算 25°C 的 C_2H_2 和 25°C 的 O_2 在恒压条件下反应时所能达到的最高温度 (反应产物为 CO_2 和气态的 H_2O)。已知数据如下:

物质	$\Delta H_{f,298}^\circ / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\bar{C}_{p,m}^\circ / (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$
$\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})$	226.73	/
$\text{O}_2(\text{g})$	0	/
$\text{CO}_2(\text{g})$	-393.51	$36.0 + 0.0200T$
$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	-241.84	$32.6 + 0.0120T$

(ΔH_m° 为标准摩尔生成焓)

三.

1. 在 101325Pa、57.2°C 下丙酮 (1) 和甲醇 (2) 的溶液与气相达平衡时液相组成 $x_1 = 0.400$, 气相组成为 $y_1 = 0.519$ (x_1 与 y_1 均为摩尔分数)。已知同温度下纯丙酮的饱和蒸气压为 104.8Kpa, 纯甲醇的饱和蒸气压为 73.5Kpa。以纯液体为标准状态, 求溶液中丙酮与甲醇的活度与活度系数。
2. 下面是 Sn-Ag 系统的液-固平衡相图。试在图中标出各相区存在的相 (如是固相还应指出是何种固体)。画出 O 点所示系统的冷却曲线。



四.

试求反应 $\text{H}_2\text{S}(\text{g}) + 2\text{Ag}(\text{s}) \rightarrow \text{Ag}_2\text{S}(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g})$

在 45°C 的标准平衡常数。设该反应的标准摩尔反应焓 ΔH_m° 不随温度而变。已知数据如下:

物质	$\Delta H_{f,298}^\circ / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$S_m^\circ / (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$
$\text{H}_2\text{S}(\text{g})$	-20.17	205.77
$\text{Ag}(\text{s})$	0	42.70
$\text{Ag}_2\text{S}(\text{s})$	-32.59	144.01
$\text{H}_2(\text{g})$	0	130.59

(ΔH_m° 为标准摩尔生成焓, S_m° 为标准摩尔熵)

五.

18°C 时醋酸水溶液的表面张力 σ 与溶液浓度 C 的关系为:

$$\sigma = \sigma_0 - 29.8 \times 10^{-3} \lg(1 + 19.64C)$$

式中 σ_0 是纯水的表面张力, σ 的单位是 $\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$, C 的单位是 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。试用吉布斯吸附等温式求 18°C

时 $C = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 溶液的单位表面吸附量。

六.

把 PH_3 引入一个体积稳定的容器中, $\text{PH}_3(\text{g})$ 即分解为 $\text{P}_4(\text{g})$ 和 $\text{H}_2(\text{g})$ 。在 956K 时, 测得总压 P 与时间 t 的关系如下:

t/s	0	58	108	∞
P/kPa	35.00	36.34	36.67	36.84

$t = \infty$ 时, PH_3 完全分解为 P_4 和 H_2 。设气体服从理想气体状态方程。

1. 试推出 PH_3 的浓度与总压的关系, 并求 $t = 0$ 时 PH_3 的浓度。
2. 用积分法确定该反应是一级还是二级反应, 并求反应速率常数。

七.

1. 某反应在 15.05°C 时的速率常数为 $34.40 \times 10^{-3} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 在 40.13°C 时的速率常数为 $189.9 \times 10^{-3} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。求该反应的活化能, 并计算 25.00°C 时的速率常数。

2. 已知某总反应的速率常数 k 与基元反应的速度常数 k_1, k_2, k_3, k_4 的关系为 $k = k_2 \left(\frac{k_1}{k_4} \right)^{1/2}$

。试推出总包反应的活化能与基元反应的活化能的关系。

八.

电池 $\text{Hg}, \text{Hg}_2\text{Br}_2(\text{s}) | \text{NaBr} \text{ 水溶液} | \text{AgBr}(\text{s}), \text{Ag}$ 在 25°C 左右时的电动势与温度的关系是:

$$E = 68.04 + 0.312(t - 25)$$

式中 E 的单位是 mV, t 为摄氏温度。试写出电极反应, 电池反应, 并计算 25°C 是反应的

$\Delta_r G_m^\circ$, $\Delta_r H_m^\circ$ 和 $\Delta_r S_m^\circ$

九.

1. 已知 25°C 时电极 $\text{Ag}^+ | \text{Ag}, \text{Br}^- | \text{AgBr}, \text{Ag}$ 的坐标电极电位分别为 0.7991、0.0711V。试计算 25°C 时 AgBr 的溶度积。
2. 已知 25°C 时 AgCl 的溶度积 (平衡时 Ag^+, Cl^- 活度的乘积) 为 1.78×10^{-10} 。试根据德拜-休克尔极限公式 $\lg \gamma_{\pm} = -A|Z_+ Z_-| \sqrt{I}$ 。求 AgCl 在 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ NaCl}$ 溶液中的溶解度。已知 25°C 水溶液的 $A = 0.5086 \text{ kg}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2}$ 。

十.

25°C 电池 $\text{Pt}, \text{H}_2(101325\text{Pa}) | \text{稀 NaOH 水溶液} | \text{Ag}_2\text{O}(\text{s}), \text{Ag}$ 的电动势为 1.172V。已知 25°C 时 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$

标准摩尔生成吉氏函数 $\Delta_r G_m^\circ = -237.19 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。求 25°C 反应 $\text{Ag}_2\text{O}(\text{s}) \rightarrow 2\text{Ag}(\text{s}) + 1/2\text{O}_2(\text{g})$, 达平衡

时 O_2 的压力。 H_2 、 O_2 均可视为理想气体。