

(16分) (1) 理想气体温度计以\_\_\_\_\_为测温性质。

(2) 实际气体的压缩因子  $Z$  \_\_\_\_\_。(①不会等于1; ②可以大于、等于、小于1.)

(3) 已知  $1\text{mol CO}_2$  气体分子的已占体积  $b = 0.0427 \times 10^{-3} \text{m}^3 \text{mol}^{-1}$ 。若气体可视为 van der Waals 流体, 则  $1\text{mol CO}_2$  气体分子本身的体积为\_\_\_\_\_。

(4) 在两个不同温度热源间运转着两个可逆热机, 其工作介质分别为水和理想气体, 则这两个可逆热机的效率\_\_\_\_\_。(相同, 不相同)

(5) 一绝热、密闭容器中的氢气和氧气经点燃后迅速化合成水, 其熵变  $\Delta S$  \_\_\_\_\_。(>, =, <)

(6) 如下两个偏导数, 何者是偏摩尔量。(\_\_\_\_\_)

①  $\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, V, n_j}$  ; ②  $\left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{T, p, n_j}$

(7) 对于化学反应  $0 = \sum_B \nu_B B$ , 其化学平衡条件为\_\_\_\_\_。

(8) 若化学反应系统可视为理想溶液, 则  $K^*$  \_\_\_\_\_  $K_x$ 。(>, =, <)

(9) 系统存在弯曲界面时的力平衡条件通式为\_\_\_\_\_。

(10) 气体在固体表面上吸附的 BET 理论与兰缪尔理论, 它们最显著的不同是\_\_\_\_\_。

(11) 在相同温度下移动子、线型刚体转子、单维简谐振子, 何者的配分函数最大。\_\_\_\_\_。

(12) 能量标度零点设在基态能级上的电子配分函数  $q_0$ 。与电子基态能级的简并度  $g_0$  之间的关系为\_\_\_\_\_。

(13) 正反应放热的对峙反应的基本特征是\_\_\_\_\_。

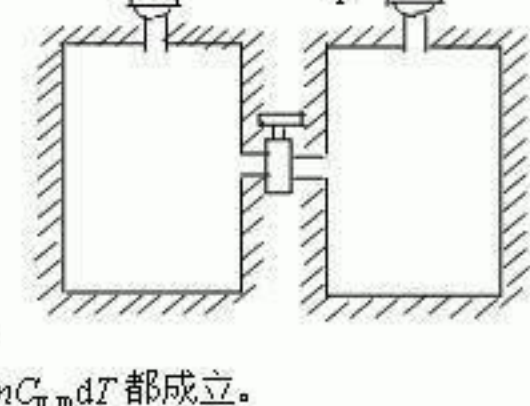
(14) 过渡态理论认为, 双分子基元反应的模式为\_\_\_\_\_。

(15) 已知  $25^\circ\text{C}$  时, 在无限稀释水溶液中  $\text{Na}^+$  和  $\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}$  的摩尔电导率分别为  $50.1 \times 10^{-4} \text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$  和  $79.8 \times 10^{-4} \text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ , 则  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  的  $\Lambda_m^\infty =$  \_\_\_\_\_。

(16) 电池  $\text{Ag, AgCl(s)} | \text{Cl}^- | \text{Ag}^+ | \text{Ag}$  应该用\_\_\_\_\_做盐桥。

二、(12分)

将一定量的理想气体置于右图所示的绝热容器 I 中, 另一绝热容器 II 是抽空的。开启连接两绝热容器的活塞后, 理想气体便从容器 I 流向容器 II, 直至两容器压力相等, 发现气体温度没有变化。试由该实验证明:



- (1) 理想气体的内能  $U$  仅是温度  $T$  的函数。
- (2) 对于理想气体的任何过程, 公式  $dU = nC_{V,m}dT$  都成立。

三、(12分)

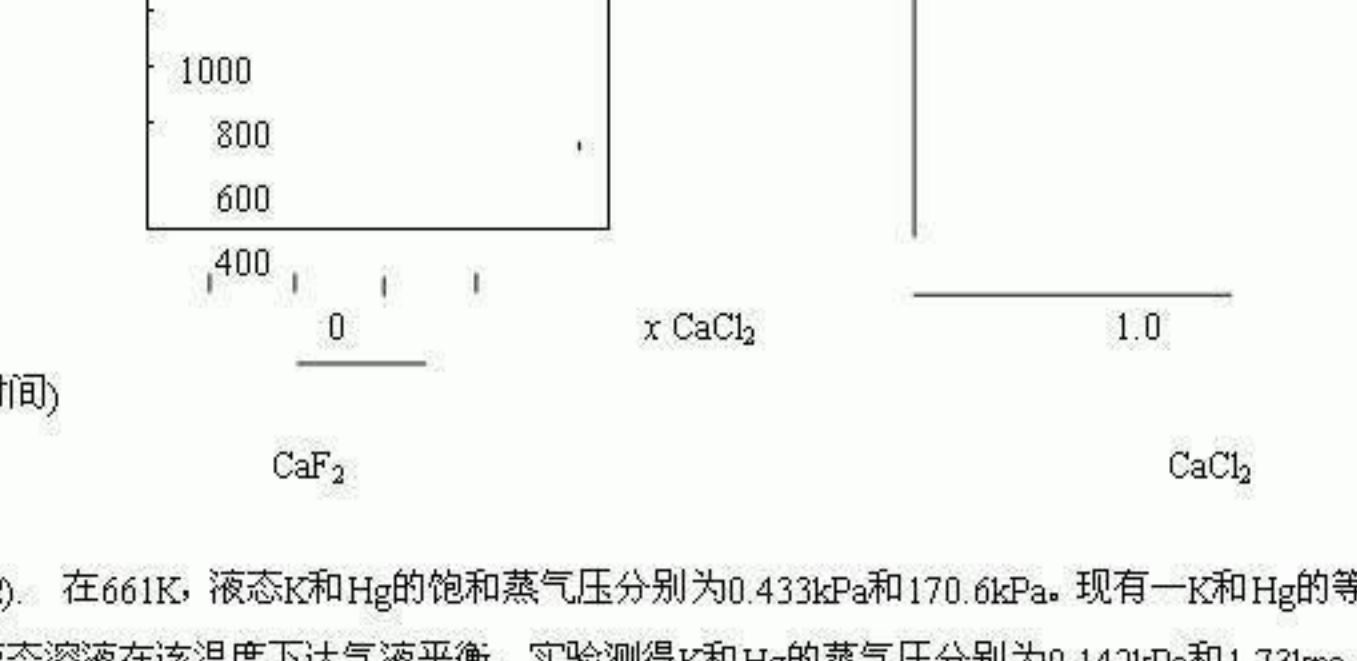
(1) 将  $2\text{mol}$ 、 $-10^\circ\text{C}$ 、 $101325\text{Pa}$  的  $\text{H}_2\text{O}(s)$  变为  $25^\circ\text{C}$ 、 $101325\text{Pa}$  的  $\text{H}_2\text{O}(l)$ , 试求其熵变。已知  $\text{H}_2\text{O}(s)$  在  $0^\circ\text{C}$  的融化热为  $333.4\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$ ,  $-10 \sim 0^\circ\text{C}$  范围内  $\text{H}_2\text{O}(s)$  的平均比热容为  $2.067\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ ,  $0 \sim 25^\circ\text{C}$  范围内  $\text{H}_2\text{O}(l)$  的平均比热容为  $4.184\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  的摩尔质量为  $18.02\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

(2) 已知在  $0^\circ\text{C}$  和  $101325\text{Pa}$  下  $\text{H}_2\text{O}(s)$  和  $\text{H}_2\text{O}(l)$  的密度分别为  $0.9175$  与  $1.000\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。试计算当压力变化多少时, 其熔点才能下降  $0.01^\circ\text{C}$ 。

四、(12分)

(1)  $\text{CaF}_2$  和  $\text{CaCl}_2$  的二元液固相图具有如下特征:  $\text{CaF}_2$  和  $\text{CaCl}_2$  分别于  $1360^\circ\text{C}$  和  $772^\circ\text{C}$  熔化; 当摩尔比  $n_{\text{CaF}_2} : n_{\text{CaCl}_2} = 1:1$  时形成不稳定化合物  $\text{CaF}_2 \cdot \text{CaCl}_2$ , 不稳定化合物于  $727^\circ\text{C}$  分解为纯固体  $\text{CaF}_2$  和含  $\text{CaCl}_2 58\%$  (摩尔百分数, 下同) 的液态溶液; 该系统有一最低共熔点, 温度为  $625^\circ\text{C}$ 。在此温度下固态  $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{CaF}_2 \cdot \text{CaCl}_2$  与含  $\text{CaCl}_2 78\%$  的液态溶液平衡共存。

- (a) 试根据上述特征在下图中画出该二元系的示意液固相图。
- (b) 画出 a 点所代表的系统的冷却曲线。



(2) 在  $661\text{K}$ , 液态  $\text{K}$  和  $\text{Hg}$  的饱和蒸气压分别为  $0.433\text{kPa}$  和  $170.6\text{kPa}$ 。现有一  $\text{K}$  和  $\text{Hg}$  的等摩尔液态溶液在该温度下达气液平衡, 实验测得  $\text{K}$  和  $\text{Hg}$  的蒸气压分别为  $0.142\text{kPa}$  和  $1.73\text{kPa}$ 。试按照活度标准状态的惯例 I, 求  $\text{K}$  和  $\text{Hg}$  的活度系数及活度。

五、(12分)

$\text{NaHCO}_3(s)$  的热分解反应为  $2\text{NaHCO}_3(s) = \text{Na}_2\text{CO}_3(s) + \text{H}_2\text{O}(g) + \text{CO}_2(g)$

已知数据如下:

物质	$\Delta_f H_m^\ominus(298)$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$S_m^\ominus(298)$ $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
$\text{NaHCO}_3(s)$	-947.7	102.1
$\text{Na}_2\text{CO}_3(s)$	-1130.9	136.0
$\text{H}_2\text{O}(g)$	-241.84	188.74
$\text{CO}_2(g)$	-393.51	213.68

- (1) 求  $25^\circ\text{C}$  时反应的标准平衡常数。
- (2) 设反应的  $\Delta C_p = 0$ , 求  $60^\circ\text{C}$  时  $\text{NaHCO}_3(s)$  的分解压力。

六、(10分)

计算  $298\text{K}$ 、 $101325\text{Pa}$  下  $1\text{mol H}_2$  的移动配分函数  $q_t$  和移动对内能的贡献  $U_t$ 。已知  $\text{H}_2$  的摩尔质量为  $2.016\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 普朗克常数  $h = 0.6626 \times 10^{-33}\text{J}\cdot\text{s}$ , 玻尔兹曼常数  $k = 13.81 \times 10^{-24}\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$ , 阿伏加德罗常数  $N_A = 6.022 \times 10^{23}\text{mol}^{-1}$ 。假定  $\text{H}_2$  可视为理想气体。

七、(14分)

化学反应  $\text{A} + 2\text{B} \rightarrow \text{P}$  的动力学方程式为:

$$-\frac{dc_A}{dt} = k_A c_A^{0.5} c_B^{1.5}$$

- (1) 当  $\text{A}$  和  $\text{B}$  的初始浓度分别为  $100.0 \times 10^{-3}\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  和  $200.0 \times 10^{-3}\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  时, 实验测得  $300\text{K}$  下, 反应进行  $20\text{s}$  后,  $\text{A}$  的浓度  $c_A = 10.0 \times 10^{-3}\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 。试求再继续反应  $20\text{s}$  后它的浓度  $c'_A$ 。
- (2) 试求  $300\text{K}$  时速度常数  $k_A$ 、 $k_B$  及反应物  $\text{A}$  的半衰期。
- (3)  $\text{A}$  和  $\text{B}$  的初始浓度如上, 实验测得  $400\text{K}$  下, 反应进行  $20\text{s}$  后  $c_A = 3.9 \times 10^{-3}\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ , 试求该反应的活化能。

设在  $300 \sim 400\text{K}$  温度范围内活化能不随温度而变。

八、(12分)

已知电池:  $(-)\text{Ag, AgCl(s)} | \text{HCl}(0.1\text{m}) | \text{Cl}_2(101325\text{Pa}), \text{Pt}(+)$

- (1) 试写出电极反应和电池反应;
- (2) 计算  $25^\circ\text{C}$  时该电池的电动势;
- (3) 计算  $25^\circ\text{C}$  时该电池电动势的温度系数;
- (4) 计算  $25^\circ\text{C}$  时  $\text{AgCl}(s)$  的分解压力。

已知数据如下:

物质	$\Delta_f H_m^\ominus(298)$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$S_m^\ominus(298)$ $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
$\text{AgCl}(s)$	-127.03	96.11
$\text{Ag}(s)$		42.70
$\text{Cl}_2(g)$		222.96

九、(14分)

$\text{A}$  的分解反应  $\text{A}(g) \rightarrow \text{B}(g) + \text{C}(g)$  在  $380\text{K}$  于一密闭容器中进行, 反应开始时只有  $\text{A}$  存在。当初压力为  $50.0\text{kPa}$  时, 实验测得反应到  $180\text{s}$  和  $720\text{s}$  时系统的总压分别为  $93.8\text{kPa}$  和  $98.3\text{kPa}$ 。设气体服从理想气体状态方程。

- (1) 试求该二级反应的速度常数 (以  $\text{Pa}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$  为单位表示);
- (2) 试求此反应的半衰期;
- (3) 以  $\text{dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$  为单位表示此反应的速度常数。

十、(12分)

已知饱和韦斯顿标准电池的电动势  $E(\text{V})$  与温度  $t(^\circ\text{C})$  的关系式为:

$$E = 1.01865 - 4.05 \times 10^{-5}(t - 20) - 9.5 \times 10^{-7}(t - 20)^2$$

试求  $298\text{K}$  下  $2\text{F}$  电量通过该电池时电池反应的  $\Delta_r G_m^\ominus$  和  $\Delta_r H_m^\ominus$ 。

参考答案:

三、(1)  $\Delta S = 59.98\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$ 。(2) 压力增大  $135.76\text{kPa}$ 。

四、(1)

(2)  $\gamma_{\text{K}} = 0.656$ ,  $\alpha_{\text{K}} = 0.328$ ;  $\gamma_{\text{Hg}} = 0.0203$ ,  $\alpha_{\text{Hg}} = 0.0101$ 。

五、(1)  $E_{298}^\ominus = 6.603 \times 10^{-6}$ ; (2)  $p = 8174\text{Pa}$ 。

六、 $q_t = 6.77 \times 10^{28}$ ;  $U_t = 3.72\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

七、(1)  $c'_A = 5.26 \times 10^{-3}\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ; (2)  $t_{1/2} = 2.2\text{s}$ ; (3)  $E_a = 10.0 \times 10^3\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

八、(1) 负极  $2\text{Ag}(s) + 2\text{Cl}^- \rightarrow 2\text{AgCl}(s) + 2e^-$   
正极  $\text{Cl}_2(g) + 2e^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$   
电池反应  $2\text{Ag}(s) + \text{Cl}_2(g) \rightarrow 2\text{AgCl}(s)$ ;

(2)  $E^\ominus = 1.1372\text{V}$ ; (3)  $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = -6.019 \times 10^{-4}\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ ;

(4)  $p_{\text{Cl}_2} = 3.45 \times 10^{-34}\text{Pa}$ 。

九、(1)  $k_p = 7.87 \times 10^{-7}\text{Pa}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ; (2)  $t_{1/2} = 25.4\text{s}$ ;

(3)  $k_c = 2.49\text{dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ 。

十、 $\Delta_r G_m^\ominus = -196.5\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $\Delta_r H_m^\ominus = -199.4\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。