

、(16分)

- 对于一定温度下的纯物质液体，按照吉布斯表面相模型，热力学基本方程  $dG^{(\sigma)} = \underline{\hspace{2cm}}$ 。
- 与蒸气达平衡的平面液体中有一半径为  $r$  的气泡。已知平面液体的饱和蒸气压为  $p^*$ ，气泡中的饱和蒸气压为  $p_r^*$ ，若忽略液体对气泡的静压力，则  $p_r^* \underline{\hspace{1cm}} p^*$  ( $>$ 、 $=$ 、 $<$ )。
- 将A、B、C三根毛细管的一端分别浸入水中，已知它们的半径  $r_A > r_B > r_C$ ，设它们与水的接触角均为  $0^\circ$ 。
  - 水在哪根毛细管中上升最高?  $\underline{\hspace{2cm}}$ 。
  - 哪根毛细管中液面上方水的蒸气压最小?  $\underline{\hspace{2cm}}$ 。
- 试写出物理吸附和化学吸附的三个主要区别

物理吸附	化学吸附

- 在高压时，兰缪尔吸附等温式为  $\Gamma = \underline{\hspace{2cm}}$ 。
- 在边长为  $a$  的立方箱中有一质量为  $m$  的粒子，其移动能为  $9h^2/8ma^2$ ，则该粒子所处能级的简并度为  $\underline{\hspace{2cm}}$ 。
- 试写出玻尔兹曼能量分布公式  $\underline{\hspace{2cm}}$ 。由此可见，能级的简并度愈大，粒子在能级中的出现几率愈  $\underline{\hspace{1cm}}$ ，而能级愈高，则出现几率愈  $\underline{\hspace{1cm}}$ 。(大、小)
- 子的配分函数  $q_0$  的物理意义是  $\underline{\hspace{2cm}}$ 。当温度  $T = 0K$  时， $q_0 = \underline{\hspace{2cm}}$ 。
- 七个独立的定域子分布在  $\epsilon_0$ 、 $\epsilon_1$  和  $\epsilon_2$  三个能级上，这三个能级的简并度分别为 1、3、2，各能级上的子数分别为 3、3、1。则这一分布拥有的微观状态数为  $\underline{\hspace{2cm}}$ 。
- 当温度  $T \gg \Theta_v$  (振动温度) 时，则  $q_{0v} = \underline{\hspace{2cm}}$ 。

二、(10分)

已知  $25^\circ C$  时， $\Delta_c H_m^\circ(\text{环丙烷 } C_3H_6, g) = -2092 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$   
 $\Delta_c H_m^\circ(C, \text{石墨}) = -393.509 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$   
 $\Delta_c H_m^\circ(H_2, g) = -285.830 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$   
 $\Delta_f H_m^\circ(\text{丙烯 } C_3H_6, g) = 20.42 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

试求反应  $C_3H_6(\text{环丙烷}, g) \rightarrow C_3H_6(\text{丙烯}, g)$  的  $\Delta_r H_m^\circ$  及  $\Delta_f H_m^\circ$  (环丙烷  $C_3H_6, g$ )。

三、(12分)

- 1 mol 双原子理想气体，依次经历下列三个过程：  
 (1) 从  $25^\circ C$ 、 $101325 \text{ Pa}$  恒压加热至  $80^\circ C$ ；  
 (2) 向真空自由膨胀，体积增大一倍；  
 (3) 绝热可逆膨胀，温度降低至  $25^\circ C$ 。

试计算全过程的  $Q$ 、 $W$ 、 $\Delta U$ 、 $\Delta H$ 、 $\Delta S$ 、 $\Delta A$ 、 $\Delta G$ 。

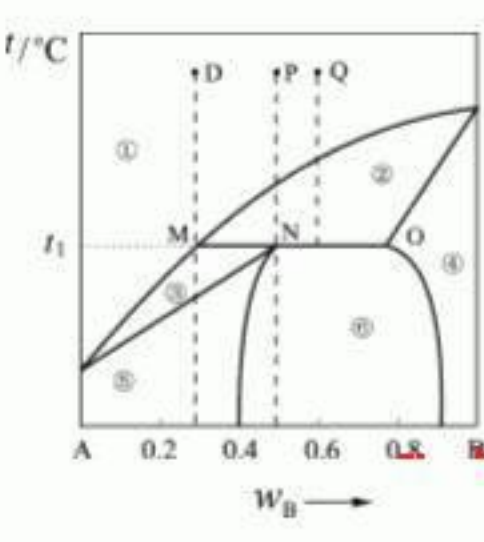
四、(10分)

在  $70 \sim 85^\circ C$  的温度范围内，某纯物质液体 A 的饱和蒸气压与温度的关系为  $\lg p = \frac{1218.73}{T} + 8.3336$ ，若 A 的蒸发热不随温度而变，蒸气可视为理想气体，液体的体积忽略不计。p 的单位为 Pa。试求：

- 纯物质 A 的摩尔蒸发热；
- 在  $80^\circ C$  时的 A 的饱和蒸气压随温度的变化率  $\frac{dp}{dT}$ 。

五、(14分)

有一固态部分互溶系统的液固平衡相图如图所示。M、N、O 三点组成  $w_B$  (质量分数) 分别为 0.30、0.50 和 0.80。



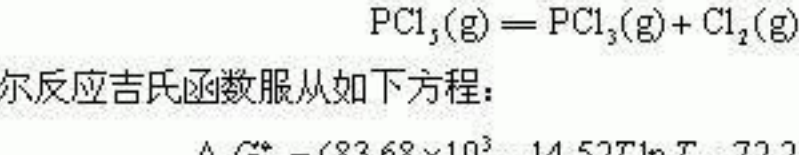
- 试写出各相区存在的相：

- $\underline{\hspace{2cm}}$ ；
- $\underline{\hspace{2cm}}$ ；
- $\underline{\hspace{2cm}}$ ；④  $\underline{\hspace{2cm}}$ ；
- $\underline{\hspace{2cm}}$ ；⑥  $\underline{\hspace{2cm}}$ 。

- 将  $210 \text{ g } w_B$  为 0.60 的系统自 Q 点冷却到温度刚为  $t_1$ ，试问此时系统中有哪些相？各相的质量是多少？

- 试分别绘出系统自 D 点和 P 点冷却的冷却曲线。

六、(14分)

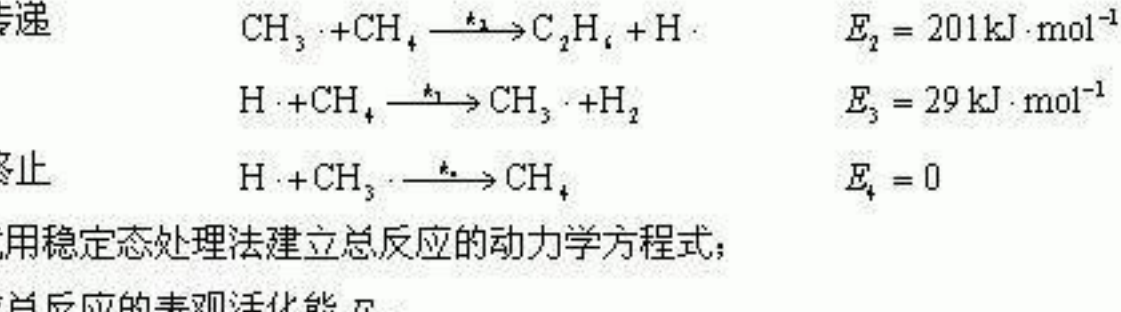


的标准摩尔反应吉氏函数服从如下方程：  
 $\Delta_r G_m^\circ = (83.68 \times 10^3 - 14.52T \ln T - 72.26T) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$

- $450 \text{ K}$  时将  $PCl_5$  放入抽空的密闭容器中，若平衡时总压为  $101325 \text{ Pa}$ ，试计算  $PCl_5$  的转化率。
- 计算  $450 \text{ K}$  时该反应的  $\Delta_r S_m^\circ$  和  $\Delta_r H_m^\circ$ 。

七、(12分)

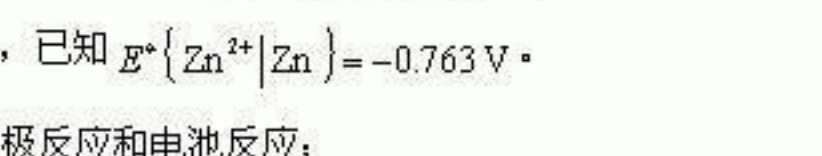
已知总反应  $2CH_4(g) \rightarrow C_2H_6(g) + H_2(g)$  按如下链反应机理进行，各基元反应的活化能也列于后：



- 试用稳定态处理法建立总反应的动力学方程式；
- 求总反应的表现活化能  $E_a$ 。

八、(12分)

$25^\circ C$  时，测得电池



电动势  $E = 0.5477 \text{ V}$ ，已知  $E^\circ \{ \text{Zn}^{2+} | \text{Zn} \} = -0.763 \text{ V}$ 。

- 写出电极反应和电池反应；
- 计算  $E^\circ \{ \text{SO}_4^{2-} | \text{PbSO}_4(s), \text{Pb} \}$ ；
- 若  $\text{ZnSO}_4$  的浓度为  $0.050 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ，测得相应电池的电动势  $E = 0.5230 \text{ V}$ ，试计算  $\text{ZnSO}_4$  水溶液的离子平均活度系数  $\gamma_{\pm}$ 。(  $F = 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$  )

1999 真题答案：

- 一、1.  $\sigma dA$ ； 2.  $=$ ； 3. C, C； 4. 任写三个主要区别；

5.  $\Gamma = \Gamma_m$ ； 6. 3； 7.  $N_j = \frac{N g_j e^{-\epsilon_j/kT}}{q}$ ，大，小； 8. 粒子逃逸

基态能级程度的度量， $q_0 = 1$ ； 9. 7560； 10.  $T/\Theta_v$ 。

二、 $\Delta_c H_m^\circ = -34 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ， $\Delta_f H_m^\circ = 54 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

三、 $\Delta U = 0$ ， $\Delta H = 0$ ， $Q = -1.60 \text{ kJ}$ ， $\Delta S = 10.69 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ ，  
 $\Delta A = \Delta G = 3186 \text{ J}$

四、 $\Delta_{\text{vap}} H_m^\circ = 23.34 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ， $\frac{dp}{dT} = 1721 \text{ Pa} \cdot \text{K}^{-1}$

- 五、(1) ① L；② L +  $S_a$ ；③ L +  $S_b$ ；④  $S_a$ ；⑤  $S_b$ ；⑥  $S_a + S_b$ ；

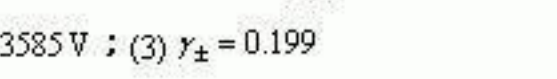
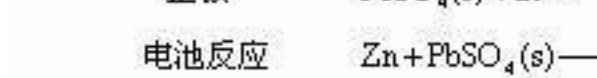
- 当冷却到  $t_1$  时，此时系统中只有 L 和  $S_a$ 。

$m^L = 84 \text{ g}$ ， $m^{S_a} = 126 \text{ g}$

- 六、(1)  $\alpha = 21.72\%$

(2)  $\Delta_r S_m^\circ = 175.49 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ， $\Delta_r H_m^\circ = 90.22 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

七、(1)  $\frac{d[\text{CH}_3 \cdot]}{dt} = \sqrt{\frac{k_1 k_2 k_3}{k_4}} [\text{CH}_4]^{3/2}$  (2)  $E_a = 327 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$



- $-0.3585 \text{ V}$ ；(3)  $\gamma_{\pm} = 0.199$