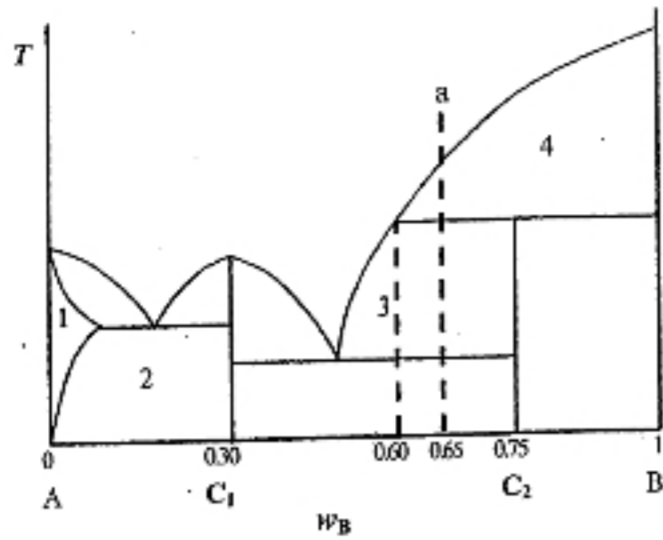


2. 今有凝聚系统相图如下:



- (1) 已知化合物 C<sub>1</sub>、C<sub>2</sub> 的组成(以质量分数表示)分别为 0.30、0.75, 请指出 C<sub>1</sub> 和 C<sub>2</sub> 两者中哪一个是不稳定化合物。
- (2) 请填写相区 1、2、3、4 的稳定相态, 并计算相区 1、2 的自由度数 F。
- (3) 绘制相图中状态点为 a 的样品(组成 w<sub>B</sub>=0.65)的冷却曲线, 并标出相变化情况。
- (4) 若将 100g 液态混合物从 a 点开始冷却, 则最多能分离出多少克纯 B(s)?

五 (18 分)

电池: Pb | PbSO<sub>4</sub>(s) | H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(0.10 mol·kg<sup>-1</sup>; γ<sub>±</sub> = 0.265) | H<sub>2</sub>(g, 100 kPa) | Pt.  
已知 25℃ 时电池的标准电动势 E<sup>⊖</sup> = 0.356V。

- (1) 试写出电极反应和电池反应。
- (2) 计算 25℃ 时电池的电动势 E, 以及电池反应的 Δ<sub>r</sub>G<sub>m</sub><sup>⊖</sup>, K<sup>⊖</sup>。
- (3) 计算 25℃ 时 Pb 电极的标准电极电势 E<sup>⊖</sup>(Pb<sup>2+</sup> | Pb)。

已知 25℃ 时 Λ<sub>m</sub><sup>⊖</sup>(PbSO<sub>4</sub>) = 299.6 × 10<sup>-4</sup> S·m<sup>2</sup>·mol<sup>-1</sup>, 且 PbSO<sub>4</sub> 饱和水溶液的电导率 κ(饱和水溶液) 比配制此溶液所用水的电导率 κ(水) 高 4.031 × 10<sup>-3</sup> S·m<sup>-1</sup>。

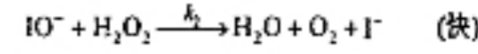
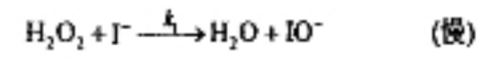
六 (20 分)

1. 气相分解反应 A(g) → D(g) + C(g), 已知该反应的半衰期与反应物起始浓度无关, 并认为反应物能完全分解。在 280℃ 下, 将一定量 A(g) 引入真空容器中, 经 400 s 后测得系统压力为 20 kPa, 而经足够长时间后系统压力达 30 kPa。若在 300℃ 下, 重复上述实验, 反应 300 s 时测得系统压力为 20 kPa, 经足够长时间后系统压力达 30 kPa。

- (1) 分别计算 280℃、300℃ 下分解反应的速率常数 k<sub>1</sub>、k<sub>2</sub>。
- (2) 计算上述反应的活化能 E<sub>a</sub>。

2. 过氧化氢在含有 I<sup>-</sup> 的中性溶液中分解反应式为: 2 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>  $\xrightarrow{I^-}$  2 H<sub>2</sub>O + O<sub>2</sub>。

其反应机理:



其中, 中间产物 IO<sup>-</sup> 可按稳态近似法处理。

试推导以  $\frac{dc_{O_2}}{dt}$  表示的速率方程; 并由此确定过氧化氢分解反应的级数 n = ? 说明 I<sup>-</sup> 在反应中的作用。

七 (13 分)

1. 20℃ 条件下, 水的表面张力 γ<sub>H<sub>2</sub>O</sub> = 72.8 mN·m<sup>-1</sup>, 汞的表面张力 γ<sub>Hg</sub> = 483 mN·m<sup>-1</sup>, 汞和水的界面张力 γ<sub>H<sub>2</sub>O-Hg</sub> = 375 mN·m<sup>-1</sup>, 通过计算铺展系数判断水能否在汞的表面上铺展开。

2. 已知某双原子分子在 25℃ 时的平动、转动和振动配分函数分别为 q<sub>t</sub> = 10<sup>20</sup>, q<sub>r</sub> = 51.0, q<sub>v</sub> = 1.0002。

- (1) 计算双原子分子 25℃ 时在基态振动能级上的分布数 n<sub>v,0</sub> 与总粒子数 N 之比 n<sub>v,0</sub> / N。
- (2) 计算双原子分子在 25℃ 时的摩尔统计熵 S<sub>m</sub>, 已知双原子分子的振动特征温度 θ<sub>v</sub> ≫ 298.15K, 因此振动熵 S<sub>v</sub> 可忽略, 计算时可以从以下公式中选择正确的形式使用:

$$S_m = R \ln q^0 + \frac{U_m^0}{T}; \quad S_m = R \ln \frac{q^0}{L} + \frac{U_m^0}{T} + R.$$

所有答案必须写在答题纸上, 并写清楚题号, 答案写在试题上无效。

一 填空题 (32 分)

- 写出压缩因子定义式  $Z =$  ( ); 当  $Z$  ( ) 时说明实际气体比理想气体易于压缩。
- 在 25°C 时,  $\Delta_f G_m^\ominus$ (石墨) ( ),  $\Delta_f G_m^\ominus$ (金刚石) ( ), (选择填入  $>0$ 、 $=0$ 、 $<0$  或 无法确定)
- 甲烷的燃烧反应:  $\text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  在恒温恒压条件下进行, 请判断过程的  $Q$  ( );  $W$  ( );  $\Delta H$  ( );  $\Delta S$  ( ), (选择填入  $>0$ 、 $=0$ 、 $<0$  或 无法确定)
- 对于理想气体, 下列偏微分中数值小于零的是 ( )。
 

(a)  $\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p$  (b)  $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S$  (c)  $\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T$  (d)  $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T$  ✓
- 稀溶液的凝固点降低值仅与 ( ) 的性质和 ( ) 的浓度有关。✓
- 写出一定温度下理想气体混合物中 A 组分的化学势  $\mu_A(\text{g})$  表达式 ( )。✓
- 由水的相图可知, 水的凝固点随外压增大而 ( ), 这是因为 ( ), 所依据的公式形式为 ( )。
- 常温下某混合气体中含有  $\text{N}_2(\text{g})$ 、 $\text{O}_2(\text{g})$  和少量  $\text{Cl}_2(\text{g})$ , 活性炭仅吸附其中的  $\text{Cl}_2(\text{g})$ , 其原因是  $\text{Cl}_2(\text{g})$  的临界温度 ( ) 常温, 易于 ( ), 所以活性炭对  $\text{Cl}_2(\text{g})$  的吸附属于 ( ) 吸附。
- 请用平衡电极电势  $E_{\text{eq}}$ ,  $E_{\text{m}}$  及超电势  $\eta_{\text{m}}$  表示出有电流通过电极时的电极电势  $E_{\text{sp}}$ ,  $E_{\text{a}}$ :  $E_{\text{sp}} =$  ( );  $E_{\text{a}} =$  ( )。
- 写出  $\text{S}_2\text{O}_2$  水溶液的胶团结构 (  $\left\{ (\text{S}_2\text{O}_2)_n \cdot n\text{SO}_2^{2-} \cdot 2(n-x)\text{H}^+ \right\}^{2x-}$  )。若加入电解质  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  及  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  使  $\text{S}_2\text{O}_2$  溶胶聚沉, 问哪一种电解质的聚沉值最小 ( )。
- 已知  $\text{Ag}_2\text{O}(\text{s})$  在 25°C 时的  $\Delta_f G_m^\ominus = -11.26 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 请判断常温下  $\text{Ag}_2\text{O}(\text{s})$  在空气中能否稳定存在 ( ✓ ), 理由是 (  $\Delta_f G_m^\ominus < 0$  )。
 

$2\text{Ag}_2\text{O}(\text{s}) \rightarrow 4\text{Ag}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g})$

12. 一级平行反应:  $A \xrightarrow{k_1} B$ ,  $A \xrightarrow{k_2} C$ , 其中 B 为所需产物, 而 C 为副产物, 已知两反应的指前因子  $A_1=A_2$ ,  $E_{a1}=100 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $E_{a2}=80 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 今欲加快产物 B 的生成速率, 则应尽量 ( ) 反应温度。反应物 A 的半衰期与  $k_1$ 、 $k_2$  的关系式为 ( ); 当  $T=800 \text{ K}$  时,  $c_B/c_C =$  ( ) (给出计算值)。

二 (20 分)

- 1mol 甲醇蒸气在正常沸点 64.65°C 及 101.325 kPa 条件下凝结为液态甲醇, 计算过程的  $Q$ 、 $W$ 、 $\Delta U$ 、 $\Delta H$ 、 $\Delta S$ 、 $\Delta G$ 。已知在此条件下甲醇的摩尔蒸发焓  $\Delta_{\text{vap}} H_m = 35.32 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 蒸气相按理想气体处理。
- 1mol 某单原子理想气体由始态 300 K、202.65 kPa 下反抗恒定外压 101.325 kPa 绝热膨胀至平衡, 求系统末态规定熵  $S_2$ 。  
已知:  $C_{p,m}(\text{g}) = \frac{5}{2}R$  始态规定熵  $S_1 = 50 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。

三 (12 分)

已知分解反应:  $\text{A}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{B}(\text{g}) + \text{C}(\text{g})$  在 446 K 和 506 K 时的标准平衡常数分别为  $K_1^\ominus = 2.0 \times 10^{-6}$ ,  $K_2^\ominus = 5.75 \times 10^{-5}$ , 且  $\Delta_f C_{p,m} = 0$ 。

- (1) 计算 446 K 下, 反应系统总压为 200 kPa 时 A(g) 的解离度。
- (2) 计算上述反应的  $\Delta_f H_m^\ominus$ 、 $\Delta_f S_m^\ominus$ 。

四 (20 分)

- 苯 (A) 与甲苯 (B) 可形成理想液态混合物, 在 100°C 下苯与甲苯的饱和蒸气压分别为  $p_A^* = 179.35 \text{ kPa}$  和  $p_B^* = 75.99 \text{ kPa}$ 。  
问理想液态混合物的液相组成  $x_A$  为多少时, 才能使混合物在 100°C、101.325 kPa 下沸腾? 并计算此时蒸气组成  $y_A$ 。

八 (15 分)

1. 在“乙酸乙酯皂化反应”实验中是采用电导法测定反应系统电导随时间的变化来代替反应物浓度随时间的变化。简要说明采用电导法测定的依据。
2. 写出“用最大泡压法测定液体表面张力”实验所依据的表面张力计算公式；实验过程中如将毛细管下端面插入到待测液体中，将给液体表面张力测定结果带来什么影响，说明理由。
3. 请简述如何通过实验测定来获得液体物质的摩尔蒸发焓，并写出相应的计算公式。