

一、填空题 (每空 2 分, 共 24 分)

1. 1mol 理想气体经节流膨胀 (即 Joule-Tomson 实验) 压力自 p_1 降低到 p_2 , 此过程的 ΔA _____ 0, ΔU _____ 0。

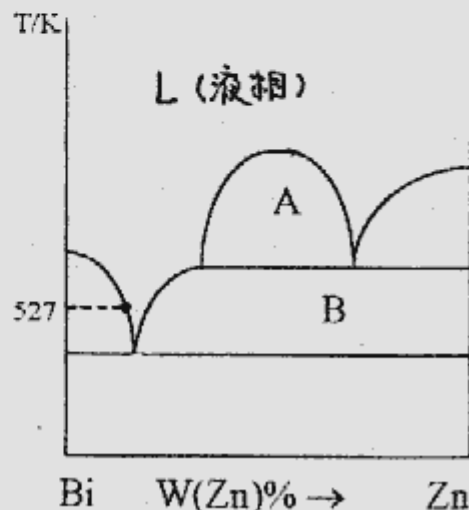
(填 >、= 或 <)

2. 298K 时, $\text{HCl}(\text{g})$ 的标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus = -92.31 \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\text{HCl}(\text{g})$ 的无限稀释摩尔溶解焓 (即 1mol $\text{HCl}(\text{g})$ 溶于水形成无限稀薄溶液时的 ΔH) 为 $-75.13 \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。若以 $b=b^\ominus$ 但仍遵守亨利定律的溶液作标准态, 则 $\text{HCl}(\text{aq})$ 的标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus (\text{HCl}, \text{aq}) =$ _____。

3. 右图为 Bi - Zn 二组分体系的固液平衡相图。

(1) A 区的平衡相态为 _____,
 B 区的平衡相态为 _____。

(2) 527K 时, 纯 Bi(s) 和含 93%Bi (质量百分数) 的溶液成相平衡。若以纯 Bi(s) 作标准态, 则上述溶液中 Bi 的活度为 _____, 活度系数为 _____。(Bi 和 Zn 的相对原子质量分别为 209 和 65.39)。



4. 某原子的电子基态与第一激发态的能级间隔为 $\Delta\varepsilon = 1.38 \times 10^{-20} \text{ J}$ 。基态能级是非简并的，第一激发态的简并度为 3，若其它能级可被忽略，且以基态作为能量的零点，298K 时，此原子的电子配分函数 $q_e =$ _____。当体系平衡时，在此二能级上的粒子数之比 $N_2/N_1 =$ _____。(玻尔兹曼常数 $k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$)。

5. 对大多数纯物质的液体来说，当温度升高时，其表面张力 _____。

6. 实验测得反应 $2A + B = C + D$ 的速率方程式为 $r = k_1 [A]^2 [B]$ 。若反应物的起始浓度为 $[A]_0 = 2[B]_0$ ，则速率方程式可写为： $r = k_2 [A]^3$ ， k_1 与 k_2 的关系为 $k_1 =$ _____ k_2 。

7. 在电池 _____ 中进行的反应是 $\text{Ni(s)} + \text{H}_2\text{O(l)} \longrightarrow \text{NiO(s)} + \text{H}_2\text{(g)}$

二、选择填空题：(每题 2 分，共 12 分)

1. 若理想气体反应 $0 = \sum \nu_B B$ 在 $T_1 \sim T_2$ 的温度区间内，各物质均无相变，且 $\Delta C_p < 0$ ($\Delta C_p = \sum \nu_B C_{p,B}$)，则在此温度区间内，反应摩尔焓变 $\Delta_r H_m^\theta$ 随温度升高而()。

- (a) 增大 (b) 减小 (c) 不变 (d) 无法确定其变化

2. 某纯物质的液体凝固时，液体的密度大于固体的密度，则该液体的凝固点随压力升高而()。

- (a) 升高 (b) 降低 (c) 不变 (d) 不能确定其变化

3. 对于组成不变的均相封闭体系，在 $w' = 0$ 的条件下， $(\partial U / \partial S)_V =$ ()。

- (a) $(\partial A / \partial V)_T$ (b) $(\partial H / \partial S)_P$ (c) $(\partial U / \partial V)_S$ (d) $(\partial G / \partial T)_P$

4. 在浓差电池 $\text{Cl}_2(\text{g}, p^\theta) | \text{HCl}(a_{\pm} = 0.1) ; \text{HCl}(a_{\pm} = 0.01) | \text{Cl}_2(\text{g}, p^\theta)$ 中，电池的电动势是 E ，液接电势是 E_j ，则()

- (a) $E > 0, E_j > 0$; (b) $E > 0, E_j < 0$

- (c) $E < 0, E_j > 0$; (d) $E < 0, E_j < 0$

5. 在平行反应 $A \begin{cases} \xrightarrow{k_1} B \\ \xrightarrow{k_2} C \end{cases}$ 中, $k_1=10\text{min}^{-1}$, $k_2=20\text{min}^{-1}$, 在反应过程中产物 B 和 C 的浓度之比, $[B]/[C] = (\quad)$.

- (a) 1 (b) 2 (c) 0.5 (d) 不能确定

6. 当反应 $\text{CaCO}_3(\text{s}) = \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ 在某给定条件下达到平衡时, 若保持其它反应条件不变, 而将 $\text{CaCO}_3(\text{s})$ 的颗粒变小, 平衡将 ().

- (a) 向左移动 (b) 向右移动 (c) 不移动
(d) 不能确定其移动方向

三、计算题:

1. 在熔点附近的温度范围内, TaBr_5 固体的蒸气压与温度的关系为:

$$\lg(p/\text{kPa}) = 1.696 - \frac{5650}{T}; \text{ 液体的蒸气与温度的关系为}$$

$$\lg(p/\text{kPa}) = 7.296 - \frac{3265}{T}. \text{ 试求 } \text{TaBr}_5 \text{ 三相点的温度和压力, 并}$$

求三相点时的摩尔蒸发焓及摩尔熔化焓。(12分)

2. 在 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 将 $4.4\text{ g CO}_2(\text{g})$ 充入一放有过量碳的容积为 1 dm^3 的容器中, 发生下述反应, $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{C}(\text{s}) = 2\text{CO}(\text{g})$

当反应达平衡时, 混合气体的平均摩尔质量为 $36\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

(1) 计算此反应在 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 时的 K^\ominus 及容器中的平衡压力。

(2) 当反应达平衡时, 充入一些 $\text{He}(\text{g})$, 使反应压力增加一倍, 求当反应重新达平衡时 $\text{CO}(\text{g})$ 的质量。

(3) 如果当反应温度升高 $10\text{ }^\circ\text{C}$ 时, K^\ominus 的值增加一倍, 求此反应的 ΔH_m^\ominus 和 ΔS_m^\ominus , (假设 $\Delta C_p = 0$)。 (14分)

3. 电池 $\text{Pb} | \text{PbSO}_4(\text{s}) | \text{SO}_4^{2-}(\text{a}_1), \text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{a}_2=1) | \text{Pt}$

(1) 写出此电池的电极与电池反应;

(2) 已知 298K 时, PbSO_4 的溶度积 $K_{\text{sp}}^\ominus = 1.67 \times 10^{-8}$, $\varphi^\ominus(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0.126\text{V}$, $\varphi^\ominus(\text{SO}_4^{2-}, \text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{Pt}) = 2.01\text{V}$, 求此电池 298K 时的 E^\ominus 。

(3) 当此电池在端电压为 1V 的情况下, 不可逆放电 96500C 时, 电池反应热为 -151.6kJ , 计算电池中 SO_4^{2-} 的活度 a_1 。已知 $(\partial E/\partial T)_p = -4.9 \times 10^{-4}\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ 。(14 分)

4. 当一气相反应 $2\text{A} \longrightarrow \text{P}$ 在一密闭容器中进行时, 实验测得反应器内气体的总压随时间的变化如下:

t/s	0	100	200	300	400
p/kPa	53.5	42.9	38.4	35.7	34.1

(1) 求此反应的级数和速率系数

(2) 当反应物消耗掉 60% 时需多少时间? (14 分)

5. (1) 20 °C 时将半径为 $5 \times 10^{-5}\text{m}$ 的毛细管插入盛有汞的容器中, 在毛细管内的汞面下降高度为 11.10cm。若汞与毛细管壁的接触角为 140° , 汞的密度为 $1.36 \times 10^4\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$, 求汞的表面张力。

(2) 若 20 °C 时水的表面张力为 $0.0728\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$, 汞 - 水的界面张力为 $0.375\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$, 试判断水能否在汞的表面铺展开? (10 分)