2004 年试题参考解答

一、填空题 (每空 3 分；共 60 分)

空号	(1)	(2)	(3)	(4)
答案	$-3299\ kJ\cdot mol^{-1}$	$-3302.7\ kJ\cdot mol^{-1}$	$124.6\ kJ\cdot mol^{-1}$	1
空号	(5)	(6)	(7)	(8)
答案	0.667	0	$\frac{4}{27}(p/p^{\ominus})^3$	0
空号	(9)	(10)	(11)	
答案	1.269kJ	108	$a(Al_2(SO_4)_3)=a_{\pm}^5$	
空号	(12)		(13)	(14)
答案	$Fe \mid Fe^{2+} \vdots H^+, H_2O \mid O_2 \mid Pt$		1.638V	$-\frac{RT}{F}\ln\frac{a_1}{a_2}$
空号	(15)	(16)		(17)
答案	〈	$\{[AgI]_m nAg^+ (n-x)NO_3^-\}^{x+}\ xNO_3^-$		$K_3Fe(CN)_6$
空号	(18)		(19)	(20)
答案	$k_1c_Ac_B-k_{-1}c_C-k_2c_C$		$\frac{k_1k_2}{k_2+k_{-1}}c_Ac_B$	$0.00745min^{-1}$

二、是非题。正确的打“√”，错误的打“×”。(每小题 2 分；共 20 分)

题号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
答案	√	×	×	√	×	×	√	×	√	×

三、 (10 分)

证明： ∵ $dH = TdS + Vdp$ $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T + V$

又 ∵ $dG = -SdT + Vdp$ $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

1. 对理想气体有： $pV = nRT$ ； $V = \frac{nRT}{p}$; $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{nR}{p}$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = V - \frac{nRT}{p} = V - V = 0$$

即： 对理想气体恒温过程，H 与 p 无关

∴ 理想气体的恒温压缩过程系统焓值不变。

2. 对实际气体有： $pV = nRT\ (1 + \alpha Tp)$ ； $V = \frac{nRT}{p} + \alpha nRT^{2}$;

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{nR}{p} + 2\alpha nRT$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{nRT}{p} + \alpha nRT^2 - \frac{nRT}{p} - 2\alpha nRT^2 = -\alpha nRT^2 < 0$$

恒温压缩过程，$dp > 0$ 时，有 $dH < 0$ ； ∴ 系统焓值下降。

四(15 分)解：**1.** $\triangle_r H_m^{\ominus}(298.15\text{K}) = \sum_B \nu_B \cdot \Delta_f H_m^{\theta}(298.15K) = -62.10kJ \cdot mol^{-1}$

$$\Delta_r S_m^{\theta}(298.15K) = \sum_B \nu_B \cdot S_m^{\theta}(298.15K) = 132.74J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$$

$\Delta_r G_m^\theta(298.15K)=\Delta_r H_m^\theta(298.15K)-298.15K\cdot\Delta_r S_m^\theta(298.15K)=22.524\ kJ\cdot mol^{-1}$

$\Delta_r G_m^\theta(298.15K)=-RT\,lnK^\ominus$ (298.15K) ； $K^\ominus$ (298.15K) $=1.13\times10^{-4}$ ；

2. $\Delta_r G_m^\theta(473.15K)=-RT\,lnK^\ominus$ (473.15K) ； $K^\ominus$ (473.15K) $=1.19$ ；

3. $J_p = p(O_2)/p^\ominus = 0.21\times101.325/100 = 0.2128$

∵ $K^\ominus$ (298.15K) $=1.13\times10^{-4}$ < J_p ；∴ **25 ℃ $Ag_2O(s)$** 不会分解。

∵ $K^\ominus$ (473.15K) $=1.19 > J_p$ ； ∴ **200℃ $Ag_2O(s)$** 会分解。

五、(15 分) 解：正极反应：$Cl_2(g)+2e^-\longrightarrow 2Cl^-$

$$E(Cl^-|Cl_2|Pt)=E^\ominus(Cl^-|Cl_2|Pt)-\frac{RT}{zF}\ln\left(\frac{a^2(Cl^-)}{p(Cl_2)/p^\ominus}\right)=1.4321\ V$$

电池反应：$H_2(g)+Cl_2(g)$ === $2HCl$

$$E=E^\ominus-\frac{RT}{zF}\ln\left(\frac{a^2(HCl)}{p(H_2)\cdot p(Cl_2)/(p^\ominus)^2}\right)=1.4973\ V$$

$$E^\ominus=\left(\frac{0.05916}{2}\lg K^\ominus\right)\ V=1.358V\ ;\qquad K^\ominus=8.117\times10^{45}$$

六、(15 分) 解: T_1＝280℃ ＝553.15K ;

	A (g) →	B(g) +	D(g)
$t = 0$	$p_{A,0}$	0	0
t	p_A	$p_{A,0}-p_A$	$p_{A,0}-p_A$
$t\to\infty$	0	$p_{A,0}$	$p_{A,0}$

$t\to\infty$ 总压 $p_\infty=2p_{A,0}$ ； $p_{A,0}=p_\infty/2$

t 总压 $p=2p_{A,0}-p_A$ ； $p_A=2p_{A,0}-p=p_\infty-p$

$$k(T_1)=\frac{1}{t}\ln\frac{p_{A,0}}{p_A}=\frac{1}{t}\ln\frac{p_\infty/2}{p_\infty-p}=\frac{1}{400s}\ln\frac{30/2}{30-20}=1.014\times10^{-3}\ s^{-1}$$

T_2=300℃ =573.15K

$$k(T_2)=\frac{\ln 2}{t_{1/2}}=\frac{\ln 2}{512.7s}=1.352\times10^{-3}\ s^{-1}$$

$$E_a=\frac{RT_2T_1}{T_2-T_1}\ln\frac{k(T_2)}{k(T_1)}=\frac{8.3145\times353.15\times373.15}{20}\ln\frac{1.352}{1.014}J\cdot mol^{-1}=37.92kJ\cdot mol^{-1}$$

七、(15 分) 解：**1.** 1 molA 和 4 molB 混合，总组成为：x_B =4 / 5 = 0.8

（1）该混合系在 t_2= **400 ℃** 时系统是两相平衡；是 *s* —*l* 两相平衡；

液相组成： $x_B(l)$ = 0.5 ；固相组成： $x_B(s)$ = 0.9

$$n(s)=n\cdot\frac{0.8-0.5}{0.9-0.5}=5mol\times\frac{3}{4}=3.75mol$$ ；

液相的量为：$n(l)$=(5－3.75)mol=1.75mol.

（2） 该混合系在 t_1= **200 ℃** 时系统是单相，是 *s* 相；

该混合系在 t_3= **600 ℃** 时系统是单相，是 *l* 相。

2.