

一、(16分)

(1) 物质的量的基本单元可以是原子、分子、离子、自由基、电子等，也可以是这些粒子的特定组合。\_\_\_\_\_ (对、错)

(2) 某实际气体的温度  $T$  低于它的波义耳温度  $T_B$ 。试在右图中画出该气体在温度  $T$  下  $Z-p$  恒温线的大致形状。



(3) 对于组成不变的均相封闭系统，公式  $dH_m = C_{p,m}dT$  的适用条件是\_\_\_\_\_。

(4) 用 Joule-Thomson 效应使某气体致冷，它必须在  $\mu_{JT}$  \_\_\_\_\_ 0 的区域节流膨胀。(>, =, <)

(5) 在什么条件下，克劳修斯不等式 \_\_\_\_\_ 0

$p$   
 $dS - dQ/T \geq 0$  可以简化为  $dG \leq 0$  的形式? \_\_\_\_\_。

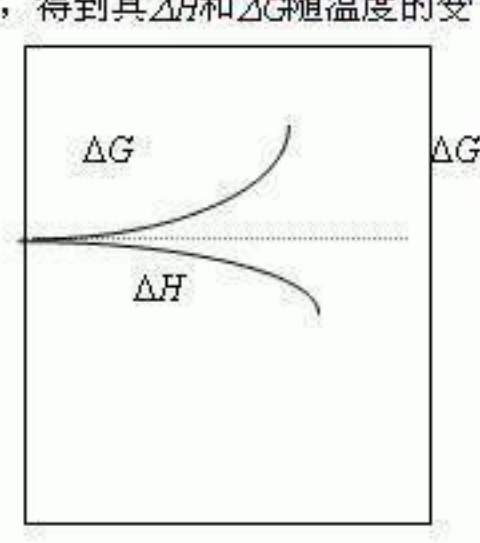
(6) 多组分多相封闭系统的相平衡条件可以表达为 \_\_\_\_\_。

(7) 对于  $K$  个组分，各组分物质的量分别为  $n_1, n_2, \dots, n_K$  的均相系统，其容量性质  $X$  与偏摩尔量  $X_i$  之间的关系为 \_\_\_\_\_。

(8) 在何种情况下拉乌尔定律和亨利定律才相一致? \_\_\_\_\_

(9) 将凝聚相中的化学反应设计成可逆的原电池，得到其  $\Delta H$  和  $\Delta G$  随温度的变化如右图。据此能斯特得到了  $\lim_{T \rightarrow 0K} \Delta C_p =$  \_\_\_\_\_

和  $\lim_{T \rightarrow 0K} \Delta S =$  \_\_\_\_\_。试表述能斯特热定理



(10) 写出任意一个表面相的热力学基本方程 \_\_\_\_\_。

$\Delta H$   
程 \_\_\_\_\_。

(11) 试写出子分配函数的析因子性质 \_\_\_\_\_。

(12) 试写出玻尔兹曼关系式 \_\_\_\_\_

$T$   
\_\_\_\_\_。阐明其物理意义 \_\_\_\_\_。

(13) 阿伦尼乌斯方程  $k = Ae^{-E_a/RT}$  是否适用于所有的化学反应? \_\_\_\_\_。(是、不是)

二、(10分)

$H_2O_2$  水溶液在 KI 存在下发生分解反应： $H_2O_2 \xrightarrow{KI} H_2O + \frac{1}{2} O_2$ 。今在一定温度下将 5.00g  $H_2O_2$  水溶液与 5cm<sup>3</sup> 一定浓度的 KI 水溶液混合，并以排水集气法于集气管中收集氧气，直至  $H_2O_2$  分解完毕。

(1) 若集气管中得到 101325Pa 的气体 52.00cm<sup>3</sup>。求  $H_2O_2$  水溶液中  $H_2O_2$  的质量百分数。

(2) 若将集气管从水槽中提高，使气体的体积变为 62.00cm<sup>3</sup>。求此时气体的总压及氧气的分体积。

已知水槽和集气管的温度均为 25℃，该温度下水的饱和蒸气压为 3168 Pa。大气压力为 101325Pa， $H_2O_2$  的摩尔质量为 34.016g·mol<sup>-1</sup>。设气体为理想气体。

三、(8分)

求反应  $CH_3COOH(g) \rightarrow CH_4(g) + CO_2(g)$  在 1000K 时的标准摩尔反应焓  $\Delta_r H_m^\ominus$ 。已知数据如下：

物 质	$\frac{\Delta_f H_m^\ominus(298.15K)}{kJ \cdot mol^{-1}}$	$\frac{\bar{C}_{p,m}}{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}$
$CH_3COOH(g)$		52.3
$CH_3COOH(l)$	-484.09	
$CH_4(g)$	-74.85	37.7
$CO_2(g)$	-393.51	31.4

25℃ 时  $CH_3COOH(l)$  的蒸发热为 49.25kJ·mol<sup>-1</sup>。

四、(16分)

1mol 单原子理想气体，由 0.2 MPa、11.2 dm<sup>3</sup> 的初态，经  $pT =$  常数的可逆途径压缩到 0.4 MPa。试求终态体积  $V_2$ 、温度  $T_2$  以及  $\Delta U$ 、 $\Delta H$ 、 $\Delta S$ 、 $W$ 。

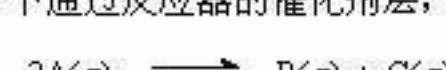
五、(14分)

(1) 在温度  $T$  K 时，纯物质液体 A 和 B 的饱和蒸气压分别为  $p_A^*$  和  $p_B^*$ ，并且  $p_A^* > p_B^*$ ，设二者可以形成理想溶液。试证明此温度下溶液的蒸气总压  $p_g$  介于  $p_A^*$  与  $p_B^*$  之间。

(2) 20℃ 时，HCl 气体溶于苯中形成理想稀溶液。当达气液平衡时，液相中 HCl 的摩尔分数为 0.0385，气相中苯的摩尔分数为 0.095。已知 20℃ 时苯的饱和蒸气压为 10.010kPa。试求：① 气液平衡时的气相总压；② 20℃ 时 HCl 在苯中溶解的亨利常数。

六、(12分)

气体 A 在 1000℃、 $2p^*$  下通过反应器的催化剂层，发生如下理想气体反应：



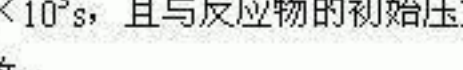
分析达反应平衡的出口气体得知，500cm<sup>3</sup> (STP) 气体混合物中含有 200 cm<sup>3</sup> (STP) 的 C(g)。

(1) 求该反应在 1000℃ 时的  $K^\ominus$ 。

(2) 若反应在 1000℃ 时，温度升高 1K， $K^\ominus$  增大 1%。试求反应在 1000℃ 时的  $\Delta_f H_m^\ominus$ 、 $\Delta_f S_m^\ominus$  和  $\Delta_f G_m^\ominus$ 。设反应的  $\Delta C_p = 0$ ， $p^\ominus = 101325Pa$ 。

七、(12分)

某温度下，纯  $N_2O_5(g)$  于体积为  $V$  的容器中发生如下分解反应：



此温度下反应的半衰期为  $1.40 \times 10^3s$ ，且与反应物的初始压力无关。

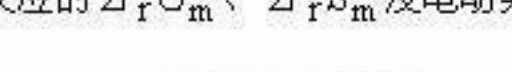
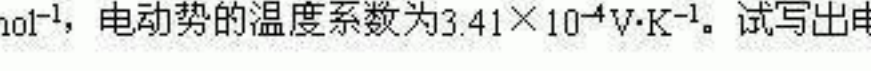
(1) 求反应的速度常数。

(2) 若  $N_2O_5(g)$  的初始压力为  $60.0 \times 10^3Pa$ ，试求反应开始 10s 和 600s 时系统的总压。

八、(12分)

(1) 已知 25℃ 时，纯水的电导率  $\kappa = 5.50 \times 10^{-6} S \cdot m^{-1}$ ，密度  $\rho = 997.07 kg \cdot m^{-3}$ 。离子  $H^+$  和  $OH^-$  的无限稀释摩尔电导率  $\Lambda_{H^+}^\infty = 0.03498 S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$ 、 $\Lambda_{OH^-}^\infty = 0.01983 S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$ 。试求水的离子积  $K_w$ 。(水的摩尔质量为 18.015 kg·mol<sup>-1</sup>)

(2) 将如下反应设计成电池：



九、(12分)

已知电池  $Ag, AgCl(s) | NaCl(aq) | Hg_2Cl_2(s), Hg$ ，25℃ 时电池反应的  $\Delta_r H_m^\ominus = 5.44kJ \cdot mol^{-1}$ ，电动势的温度系数为  $3.41 \times 10^{-4} V \cdot K^{-1}$ 。试写出电极反应、电池反应并计算电池反应的  $\Delta_r G_m^\ominus$ 、 $\Delta_r S_m^\ominus$  及电动势  $E$ 。

1998年试题答案

二、(1) 质量百分数：2.81%。(2)  $p_g = 85.50kPa$ ， $V_{O_2} = 59.70cm^3$ 。

三、 $\Delta_r H_{m,1000}^\ominus = -21.73kJ \cdot mol^{-1}$ 。

四、 $V_2 = 2.80dm^3$ ； $T_2 = 134.7K$ ； $\Delta U = -1.68kJ$ ； $\Delta H = -2.80kJ$ ；

$\Delta S = -20.17J \cdot K^{-1}$ ； $W = 224J$ 。

五、(2)  $p_g = 101.31kPa$ ； $K_{HCl} = 2381kPa$ /摩尔分数。

六、(1)  $K^\ominus = K_p = 4$ 。(2)  $\Delta_r H_m^\ominus = 134.2kJ \cdot mol^{-1}$ ；

$\Delta_r G_m^\ominus = -14.7kJ \cdot mol^{-1}$ ； $\Delta_r S_m^\ominus = 117.4J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ 。

七、(1)  $k_1 = 4.95 \times 10^4 s^{-1}$ 。

(2)  $t = 10s$ ， $p_g = 60450Pa$ ； $t = 600s$ ， $p_g = 83130Pa$ 。

八、(1)  $K_w = 1.007 \times 10^{-14}$ 。

(2) (a)  $(-) Pt, H_2(p) | H^+(a_{H^+}) || Fe^{3+}(a_{Fe^{3+}}), Fe^{2+}(a_{Fe^{2+}}), Pt (+)$

(b)  $(-) Hg-Cd(a_1) | CdSO_4(m) | Cd-Hg(a_2) (+)$

九、负极  $Ag(s) + Cl^-(aq) \rightarrow AgCl(s) + e^-$

正极  $\frac{1}{2}Hg_2Cl_2(s) + e^- \rightarrow Hg(l) + Cl^-(aq)$

电池反应  $Ag(s) + \frac{1}{2}Hg_2Cl_2(s) \rightarrow AgCl(s) + Hg(l)$

$\Delta_r S_m^\ominus = 32.9J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ ； $\Delta_r G_m^\ominus = -4.37kJ \cdot mol^{-1}$ ；

$E = E^\ominus = 0.0453V$ 。