



7、乙酸乙酯皂化反应如下式:



当确定该反应动力学方程时, 需要测定不同时刻反应物的浓度。根据该反应的特点, 采用何种物理方法测定较好, 并简述理由。

● 选做题: (10 分)

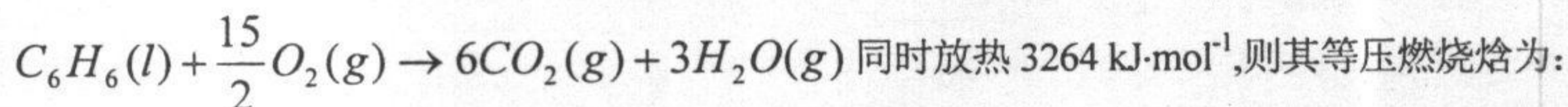
A sample of perfect gas that initially occupies  $15.0\text{dm}^3$  at  $250\text{K}$  and  $101.325\text{kPa}$  is compressed isothermally. To \_\_\_\_\_ kPa pressure must the gas be compressed to reduce its entropy by  $5.0\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$ .

二、选择题: (6 分)

1、热力学基本方程  $dG = -SdT + Vdp$  可运用于下述何种过程:

- A.  $298\text{K}$ ,  $p^\ominus$  的  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  蒸发过程;
- B. 理想气体向真空膨胀过程;
- C. 电解水制取  $\text{H}_2$ ;
- D.  $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{NH}_3(\text{g})$  未达平衡。

2、 $1\text{mol}$  液体苯在  $298\text{K}$  时置于弹式量热计中完全燃烧, 生成  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  和  $\text{CO}_2(\text{g})$ , 方程如下:



- A.  $3268\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- B.  $3264\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- C.  $-3265\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- D.  $-3268\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

3、如果规定标准氢电极的电极电势  $E^\ominus\{\text{H}^+/\text{H}_2\} = 1\text{V}$ , 则其他电极的氢标可逆还原电极电势  $E^\ominus\{\text{离子}/\text{电极}\}$  值与电池标准电动势  $E^\ominus_{\text{cell}}$  值将有何变化:

- A.  $E^\ominus\{\text{离子}/\text{电极}\}$  与  $E^\ominus_{\text{cell}}$  各增加  $1\text{V}$ ;
- B.  $E^\ominus\{\text{离子}/\text{电极}\}$  增加  $1\text{V}$ ,  $E^\ominus_{\text{cell}}$  不变;
- C.  $E^\ominus\{\text{离子}/\text{电极}\}$  与  $E^\ominus_{\text{cell}}$  各减小  $1\text{V}$ ;
- D.  $E^\ominus\{\text{离子}/\text{电极}\}$  减小  $1\text{V}$ ,  $E^\ominus_{\text{cell}}$  不变。

4、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  的化学势为  $\mu$ ,  $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  的化学势分别为  $\mu_+$ ,  $\mu_-$ 。它们之间的关系为:

- A.  $\mu = \mu_+ + \mu_-$
- B.  $\mu = 3\mu_+ + 2\mu_-$
- C.  $\mu = 2\mu_+ + 3\mu_-$
- D.  $\mu = \mu_+ \cdot \mu_-$

5. 有两个一级反应构成平行反应, 机理为 A  $\begin{matrix} \xrightarrow{k_1} B \\ \xrightarrow{k_2} C \end{matrix}$  下列说法中错误的是:

A.  $k_{\text{总}} = k_1 + k_2$

B.  $\frac{k_1}{k_2} = \frac{C_B}{C_C}$

C.  $E_{\text{总}} = E_1 + E_2$

D.  $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1 + k_2}$

6. 用同一滴管分别滴下  $50\text{cm}^3$  的 NaOH 水溶液、纯水、乙醇水溶液, 各自的滴数多少次序为:

- A. 三者一样多;
- B. NaOH 水溶液 > 纯水 > 乙醇水溶液;
- C. 纯水 > 乙醇水溶液 > NaOH 水溶液;
- D. 乙醇水溶液 > 纯水 > NaOH 水溶液。

三、(20 分) (该题请答在指定题号的答题纸上)

1mol 单原子理想气体从始态 298K, 200kPa 分别经下列两种途径使其体积加倍。

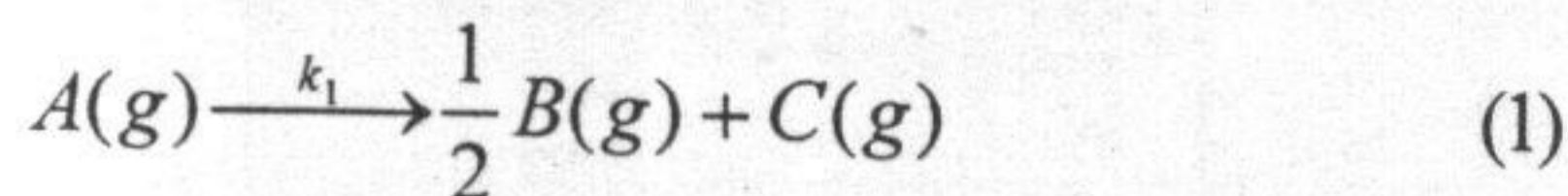
(1) 等温可逆变化;

(2) 沿着  $p = A \cdot V_m + B$  的途径可逆变化, 其中 A、B 是常数, 且已知  $A = 10^4 \text{Pa} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

1. 请在指定题号的答题纸的图中画出两条可逆途径的 p-V 图; (示意图)
2. 试计算经等温可逆途径后该系统达到的终态压力及过程的 Q、W、 $\Delta U$  和  $\Delta S$ ;
3. 试计算沿着  $p = A \cdot V_m + B$  的途径可逆变化后该系统达到的终态压力及过程的 Q、W、 $\Delta U$  和  $\Delta S$ 。

四、(18 分)

298K 在恒容密闭容器中有起始压力为  $p^\ominus$  的 A(g)。在该温度下 A(g) 按下式分解:



继后, 生成物之一 B(g) 发生下列反应, 生成 D(g) 并与之建立平衡:



已知: A(g) 分解反应 (1) 为一级反应,  $k_1 = 0.1 \text{min}^{-1}$ , 反应 (2) 的平衡常数  $K = 10$ 。

计算: 10 min 后在该容器中 A、B、C、D 各物质的分压。

### 五、(18 分)

已知反应  $\text{H}_2(\text{p}^\ominus) + \text{Ag}_2\text{O}(\text{s}) \longrightarrow 2\text{Ag}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ , 在 298K 时的恒容反应器中进行, 放热  $252.79 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 若将该反应设计成可逆电池, 测得其电池电动势的温度系数

$$\left(\frac{dE}{dT}\right)_p = -5.044 \times 10^{-4} \text{ V}\cdot\text{K}^{-1}.$$

- 1、写出所设计电池的表示式及该电池的电极反应;
- 2、计算 298K 时该反应的反应热  $\Delta_r H_m$  及电池电动势  $E$ ;
- 3、已知 298K 时  $K_w = 1 \times 10^{-14}$ , 计算标准还原电势  $E^\ominus\{\text{OH}^-/\text{AgO}, \text{Ag}\}$ 。

### 六、(6 分)

某气体遵从状态方程  $p(V_m - \alpha T^2) = RT$ 。式中  $\alpha$  是与温度  $T$ 、压力  $p$  无关的常数。试证

明该气体的 Joule-Thomson 系数:  $\mu_{J-T} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{\alpha T^2}{C_{p,m}}$

### 七、(14 分) (该题请答在指定题号的答题纸上)

有 A 和 B 两组分组成的固相完全不互溶的凝聚系统, 已知纯 A 的熔点为  $90^\circ\text{C}$ , 纯 B 的熔点为  $110^\circ\text{C}$ , 且 A、B 两组分在题给温度范围内可形成化合物 C (组成为  $x_B = 0.70$ )。在温度为  $40^\circ\text{C}$  时, 化合物 C 存在转熔反应:  $\text{C}(\text{s}) \rightarrow \text{B}(\text{s}) + \text{溶液}(x_B = 0.55)$ 。表一给出了不同组成的系统的热分析数据, 列出了步冷曲线中出现转折和平台的温度数据。根据题给实验数据在指定题号答题纸的坐标纸上绘出相图, 同时完成表二内容。(表二见指定题号的答题纸)

表一:

| 系统组成 ( $x_B$ )     | 0.15 | 0.30 | 0.45 | 0.65 | 0.70 | 0.80 |
|--------------------|------|------|------|------|------|------|
| $t/^\circ\text{C}$ |      |      |      |      |      |      |
| 90                 |      |      |      |      |      | 转折点  |
| 70                 |      |      |      |      | 转折点  |      |
| 60                 | 转折点  |      |      | 转折点  |      |      |
| 40                 |      |      |      | 平台   | 平台   | 平台   |
| 30                 |      |      | 转折点  |      |      |      |
| 0                  | 平台   | 平台   | 平台   | 平台   |      |      |