

一. 选择题。(每小题 3 分, 共 30 分)

1. 反应  $\text{FeO}(\text{s}) + \text{C}(\text{s}) = \text{CO}(\text{g}) + \text{Fe}(\text{s})$  的  $\Delta_r H_m^\ominus$  为正,  $\Delta_r S_m^\ominus$  为正 (假定  $\Delta_r H_m^\ominus$ ,  $\Delta_r S_m^\ominus$  与温度无关), 下列说法中正确的是: ( )。

- A. 低温下自发过程, 高温下非自发过程;
- B. 高温下自发过程, 低温下非自发过程;
- C. 任何温度下均为非自发过程;
- D. 任何温度下均为自发过程。

2. 质量摩尔浓度为  $b$  的  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  溶液, 平均活度因子(系数)为  $\gamma_{\pm}$ , 则电解质的活度为: ( )。

- A.  $a_B = 4(b/b^\ominus)^4 (\gamma_{\pm})^4$
- B.  $a_B = 4(b/b^\ominus)^1 (\gamma_{\pm})^4$
- C.  $a_B = 27(b/b^\ominus)^4 (\gamma_{\pm})^4$
- D.  $a_B = 27(b/b^\ominus)^1 (\gamma_{\pm})^4$

3. 反应:  $\text{A} \begin{cases} \xrightarrow{1} \text{Y} \xrightarrow{2} \text{Z} \\ \xrightarrow{3} \text{P} \end{cases}$ , 若知反应的活化能  $E_1 > E_3$ , 为有利于产物 Z

的生成, 原则上选择: ( )。

- A. 升高温度;
- B. 降低温度;
- C. 维持温度不变;
- D. 及时移走副产物 P。

4. 在三相点附近,  $\text{H}_2\text{O}$  的摩尔蒸发焓和摩尔熔化焓分别为  $44.82 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  和  $5.99 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 则  $\text{H}_2\text{O}(\text{s})$  的摩尔升华焓为( )  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

- A. 50.81
- B. 38.83
- C. -38.83
- D. -50.81

5. 稀溶液的凝固点  $T_f$  与纯溶剂的凝固点  $T_f^*$  比较,  $T_f < T_f^*$  的条件是: ( )。

- A. 溶质必需是挥发性的;
- B. 析出的固相一定是固溶体;
- C. 析出的固相是纯溶剂;
- D. 析出的固相是纯溶质。

6. 实际气体经节流膨胀后, 下述哪一组结论是正确的?( )

- A.  $Q < 0, H = 0, p < 0$
- B.  $Q = 0, H = 0, T < 0$
- C.  $Q = 0, H < 0, p < 0$
- D.  $Q = 0, H = 0, p < 0$

7. 热力学函数与分子配分函数的关系式对于定域子体系和离定域子体系都相同的是( )。

- A.  $G, F, S$
- B.  $U, H, S$
- C.  $U, H, C_v$
- D.  $H, G, C_v$



8. 图 1 为 A, B 二组分气液平衡的压力-组成图。假定溶液的浓度为  $x_B=0.4$ , 则该溶液在 25℃ 时的饱和蒸气压为:

( )。

- A. 75kPa;
- B. 65kPa;
- C. 55kPa;
- D. 以上结果都不对。

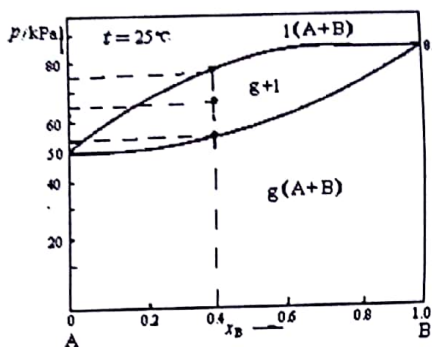


图 1

9. 某溶胶在下列电解质作用下的聚沉值的相对值分别是  $\text{NaNO}_3$  为 300,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  为 148,  $\text{MgCl}_2$  为 12.5,  $\text{AlCl}_3$  为 0.17, 则该溶胶( )电荷。

- A. 带正电荷
- B. 负电荷
- C. 不带电荷
- D. 条件不足, 无法判断是否带电荷

10. 如图 2, 毛细管 1 水面的高度是平衡位置, 毛细管 2 图示中一段涂有石蜡, 则毛细管 2~4 水面位置及凹凸情况分别为( )。

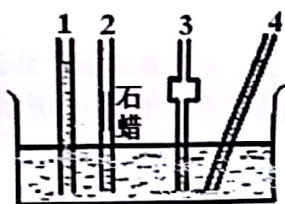


图 2

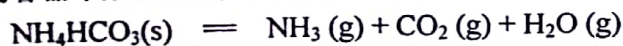
- A. 2 管为凹液面, 3、4 管为凸液面, 3 管液面最低, 4 管液面最高
- B. 2、3 管为凸液面, 4 管为凹液面, 2 管液面最低, 4 管液面最高
- C. 2、3、4 管为凸液面, 3 管液面最低, 4 管液面最高
- D. 2、3、4 管均为凹液面, 2 管液面最低, 4 管液面最高

二. 填空题 (每题 3 分, 共 30 分):

1. 对于复合反应  $2A \xrightleftharpoons[k_1]{k_2} B \xrightarrow{k_3} Y$ :

$$-\frac{dc_A}{dt} = \underline{\hspace{2cm}}; \quad \frac{dc_B}{dt} = \underline{\hspace{2cm}}.$$

2. 抽空的容器放入  $\text{NH}_4\text{HCO}_3(\text{s})$ , 发生反应



且达到平衡, 则这个系统的组分数(独立)=      ; 自由度=      。



3. 若已知某电池反应电动势的温度系数  $(\frac{\partial E}{\partial T})_p > 0$ , 则该电池可逆放电时的反应热  $Q_r$  \_\_\_\_\_;  $\Delta_r S_m$  \_\_\_\_\_。(选择填入  $>0$ ,  $<0$ , 或  $=0$ )
4. 在 1000 K, 反应  $C(s) + 2H_2(g) = CH_4(g)$  的  $\Delta_r G_m^\ominus = 19.29 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 若气相总压力为 101.325 kPa, 摩尔分数  $x(H_2)=0.80$ ,  $x(CH_4)=0.10$ ,  $x(N_2)=0.10$ , 则反应的  $\Delta_r G_m =$  \_\_\_\_\_。(  $p^\ominus = 100 \text{ kPa}$  )
5. 以  $As_2O_3$  和  $H_2S$  为原料制备  $As_2S_3$  溶胶时, 若  $H_2S$  过量, 则制得的  $As_2S_3$  溶胶胶团结构为 \_\_\_\_\_。
6. 一绝热气缸带有一无摩擦无质量的活塞, 内装理想气体, 气缸内壁绕有电阻为  $R$  的电阻丝, 以电流  $I$  通电加热, 气体慢慢膨胀, 当通电时间  $t$  后,  $\Delta H =$  \_\_\_\_\_。(以  $I, R, t$  表示)
7. 1 mol 理想气体从相同的始态  $(p_1, V_1, T_1)$  分别经绝热可逆膨胀到达终态  $(p_2, V_2, T_2)$ , 经绝热不可逆膨胀到达  $(p_2, V_2', T_2')$ , 则  $T_2' \text{ _____ } T_2$ ,  $V_2' \text{ _____ } V_2$ ,  $S_2' \text{ _____ } S_2$ 。(选填  $>$ ,  $=$ ,  $<$ )
8. 某系统的第一电子激发态能量比基态高  $400 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 而且这两个能级都非简并的, 当分配于此激发态的分子数占系统总分子数的 10%, 系统的温度为 \_\_\_\_\_ K。
9. 如图 3, 在一玻璃管两端各有一大小不等的肥皂泡。当开启活塞使两泡相通时, 则两泡体积将如何变化: \_\_\_\_\_。
10. 部分氘化的氨样品经分析后发现含有等物质的量的氢和氘。假定分布是完全任意的, 那么  $NH_3$ 、 $NH_2D$ 、 $NHD_2$  和  $ND_3$  的比例为 \_\_\_\_\_。

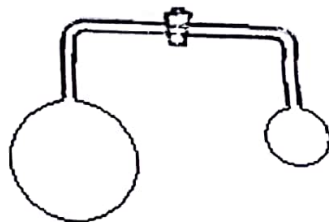
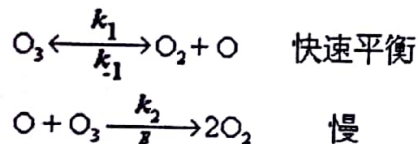


图 3

### 三. 计算题。(每题 10 分, 共 90 分)

1. 有氧存在时, 臭氧的分解机理如下:



(1) 分别导出用  $O_3$  分解速率和  $O_2$  生成速率所表示的表达式, 并指出二者的关系;

(2) 已知臭氧分解反应的表现活化能为  $119.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $O_3$  和  $O$  的摩尔生成焓分别为  $142.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  和  $249.17 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 求上述第二步的活化能。

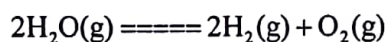


2. 苯与甲苯形成理想液态混合物, 在 20°C 时, 纯苯(A)的蒸气压是 9.959 kPa, 纯甲苯(B)的蒸气压是 2.973 kPa, 求 20°C 时与等质量的苯和甲苯液态混合物成平衡时苯的蒸气分压力, 甲苯的蒸气分压力及总压力。已知苯(A)及甲苯(B)的摩尔质量分别为 78.113 g·mol<sup>-1</sup> 和 92.140 g·mol<sup>-1</sup>。

3. 在 1120°C 下用 H<sub>2</sub> 还原 FeO(s), 平衡时混合气中 H<sub>2</sub> 的摩尔分数为 0.54。

求 FeO(s) 的分解压。FeO(s) 的分解反应为  $\text{FeO(s)} \rightleftharpoons \text{Fe(s)} + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g})$

已知同温度下:



$$K^\ominus = 3.4 \times 10^{-13}$$

4. 蒸气锅炉中连续不断地注入 20 °C 的水, 将其加热并蒸发成 180 °C, 饱和蒸气压为 1.003 MPa 的水蒸气。求每生产 1 kg 水蒸气所需要的热量。

已知: 水(H<sub>2</sub>O,l)在 100°C 的摩尔蒸发焓  $\Delta_{\text{vap}}H_m = 40.668 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 水的平均摩尔定压热容  $\bar{c}_{p,m} = 75.32 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ , 水蒸气(H<sub>2</sub>O,g)的摩尔定压热容与温度的函数关系为:

$$C_{p,m}(\text{H}_2\text{O,g})/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}) = 29.16 + 14.49 \times 10^{-3}(T/\text{K}) - 2.002 \times 10^{-6}(T/\text{K})^2.$$

5. 对电池:  $\text{Pt} | \text{H}_2(p^\ominus) | \text{HCl}(0.01 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}) | \text{AgCl} | \text{Ag}$

(1) 写出电极反应和电池反应;

(2) 已知 25 °C 时,  $E^\ominus(\text{Cl}|\text{AgCl}|\text{Ag}) = 0.2224 \text{ V}$ , 试求 25 °C 时上述电池的电动势。

6. 固态氨的饱和蒸气压为  $\ln(p/\text{kPa}) = 21.01 - \frac{3754}{T/\text{K}}$ , 液态氨的饱和蒸气压为

$\ln(p/\text{kPa}) = 17.47 - \frac{3065}{T/\text{K}}$ 。试求 (1) 三相点的温度、压力; (2) 三相点的蒸发焓、升华焓和熔化焓。

7. 求证: (1)  $dH = C_p dT + \left\{ V - T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right\} dp$ ;

(2) 对理想气体  $\left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = 0$ 。



8. 图 4 是 101.325 kPa 下水(A)-醋酸(B)系统气-液两相平衡的温度-组成图:

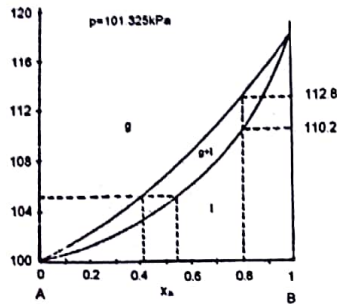


图 4

- (1) 从图上找出组成为  $x_B=0.800$  的液相的泡点;
- (2) 从图上找出组成为  $y_B=0.800$  的气相的露点;
- (3) 105.0 °C 时气-液平衡两相的组成是多少?
- (4) 9 kg 水与 30 kg 醋酸组成的系统在 105.0 °C 达到平衡时, 气、液两相的质量各为多少?

9. 473.15 K 时, 测定氧气某催化剂表面上的吸附作用, 当平衡压力分别为 101.325 kPa 及 1013.25 kPa 时, 每千克催化剂的表面吸附氧的体积分别为  $2.5 \times 10^{-3} \text{ m}^3$  及  $4.2 \times 10^{-3} \text{ m}^3$  (已换算为标准状况下的体积), 假设该吸附作用服从朗缪尔公式, 试计算当氧的吸附量为饱和吸附量的一半时, 氧的平衡压力为若干?

