



6. 将 20g  $\text{CaCO}_3(\text{s})$  和 60g  $\text{CaCO}_3(\text{s})$  分别放入抽真空、同容积的 a 容器和 b 容器中，且与同一定温热源相接触，达到化学平衡时  $\text{CaCO}_3(\text{s})$  部分分解为  $\text{CaO}(\text{s})$  与  $\text{CO}(\text{g})$ ，若忽略固体体积，则两容器中  $\text{CaCO}_3(\text{s})$  的分解量为 ( )

- A. a 容器中的多  
B. b 容器中的多  
C. 一样多  
D. 不确定

7. 电解金属盐溶液时，在阴极上 ( )

- A. 还原电势越正的金属离子越容易析出  
B. 还原电势与超电势之和越正的金属离子越容易析出  
C. 还原电势越负的金属离子越容易析出  
D. 还原电势与超电势之和越负的金属离子越容易析出

8. 某一反应只有一种反应物，其转化率达到 75% 的时间是转化率达到 50% 的时间的两倍，反应转化率达到 64% 的时间是转化率达到 x 的时间的两倍，则 x 为 ( )

- A. 32%  
B. 36%  
C. 40%  
D. 60%

9. 某平行反应含有主、副两个反应，主反应的产物为 Y，活化能为  $E_1$ ；副反应的产物为 Z，活化能为  $E_2$ ，且  $E_1 > E_2$ ，则升高温度 ( )

- A. 对生成 Y 有利  
B. 对生成 Z 有利  
C. 无影响  
D. 无法确定

10. 在一支干净的粗细均匀的 U 形玻璃毛细管中注入一滴纯水，两侧液柱的高度相同，然后用微量注射器从右侧注入少许正丁醇水溶液，两侧液柱的高度将是 ( )

- A. 相同  
B. 左侧高于右侧  
C. 右侧高于左侧  
D. 不能确定

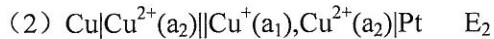
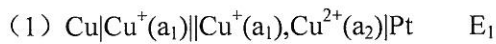
## 二、简答题 (40 分，每题 8 分)

1.  $-3^\circ\text{C}$ 、 $101.325\text{kPa}$  下， $1\text{mol}$  过冷水凝结成同样条件下的冰，则系统、环境及总熵变的正负号怎样？

2.  $35^\circ\text{C}$  时，纯丙酮的蒸汽压力为  $43.063\text{kPa}$ 。今测得氯仿的摩尔分数为 0.3 的氯仿-丙酮溶液上，丙酮的蒸汽分压力为  $26.77\text{kPa}$ ，问此混合物是否为理想液态混合物？为什么？

3. 某固体吸附剂， $25^\circ\text{C}$  下吸附气体 A 达到覆盖度  $\theta=0.5$  时，对应的平衡压力  $p_A=10\text{kPa}$ ；但吸附气体 B 达到覆盖度  $\theta=0.5$  时，对应的平衡压力  $p_B=40\text{kPa}$ 。假设均为单分子层吸附，求  $25^\circ\text{C}$  下两种气体在该吸附剂上的吸附系数之比 ( $k_A/k_B$ )。哪种气体在该吸附剂上吸附能力强？

4. 若将反应  $\text{Cu}^{2+}(\text{a}_2) + \text{Cu} = 2\text{Cu}^+(\text{a}_1)$  设计成如下两个电池:



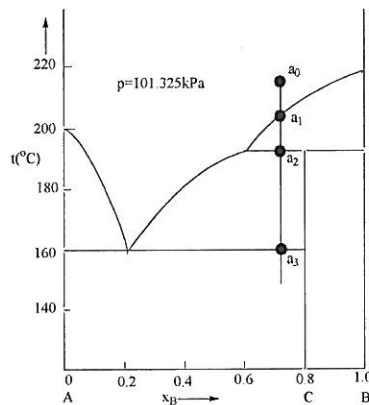
则两个电池电动势有何关系? 并解释原因。

5. 下图为二组分凝聚系统平衡相图。

(1) 定性绘出  $a_0$  点对应混合物降温过程的冷却曲线, 并标出在  $a_1$ 、 $a_2$ 、 $a_3$  点系统相态发生的变化。

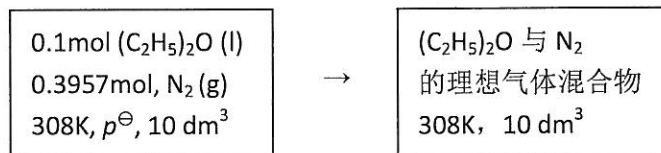
(2) 今由 3molA 和 7molB 组成系统, 根据  $T-x_B$  图, 列表填出系统在  $220^\circ\text{C}$ 、 $180^\circ\text{C}$ 、 $140^\circ\text{C}$  时系统的平衡相态及自由度数。

(3) 估算混合系统冷却时最多可以得到多少纯固体 C。



三、计算题 (90 分, 每题 10 分)

1.  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  的正常沸点为  $308\text{K}$ , 标准摩尔气化焓  $\Delta_f^\ominus H_m^\ominus(308\text{K}) = 25.104\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 将下图左边系统置于  $308\text{K}$  热源中, 设在等容下变为右边的混合理想气体。



(1) 求算系统的  $\Delta S$ 、 $\Delta U$ 、 $\Delta A$ 、 $\Delta G$ 、 $\Delta H$

(2) 用熵增原理判断系统能否经等温等容过程由始态变到终态? 能用赫姆霍斯函数或吉布斯函数减少原理来判断吗?

2.  $2\text{mol}$  单原子理想气体由  $300\text{K}$ 、 $100\text{kPa}$  的始态, 经等温可逆膨胀至终态压力为  $50\text{kPa}$ , 求该过程的  $Q$ 、 $W$ 、 $\Delta U$ 、 $\Delta H$ 、 $\Delta S$ 、 $\Delta A$ 、 $\Delta G$

3. 已知某物质 B 在液体和固体状态的饱和蒸汽压  $p(\text{l})$  及  $p(\text{s})$  与温度的关系式分别为:

$$\ln \frac{p(l)}{Pa} = -\frac{2013}{T/K} + 22.405$$

$$\ln \frac{p(s)}{Pa} = -\frac{3133}{T/K} + 27.650$$

计算下述过程的 $\Delta G$ :  $B(s, 1\text{mol}, 300\text{kPa}, 200\text{K}) \rightarrow B(l, 1\text{mol}, 300\text{kPa}, 200\text{K})$ , 并判断在 200K、300kPa 下物质 B 在液态能否稳定存在。

4. 液体 A 和液体 B 形成理想液态混合物, 在某温度下, A 和 B 的饱和蒸汽压分别为  $0.4p^\ominus$  和  $1.2p^\ominus$ 。现将一个含有 A 为 0.4 摩尔分数的蒸汽置于一个带有活塞的气缸内, 恒温下缓慢压缩。计算:

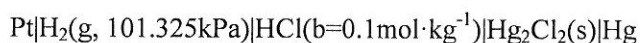
- (1) 当液体开始凝聚出来时的蒸汽总压。
- (2) 该溶液在正常沸点时的组成。

5. 已知反应  $A \rightarrow B$ , 在一定温度范围内,

$$\lg(k/\text{min}^{-1}) = -\frac{4000}{T/K} + 7.0$$

- (1) 求此温度范围内反应的活化能;
- (2) 当反应时间为 30 秒时, 反应物消耗掉 50%, 问反应温度是多少?
- (3) 若某一反应温度条件下, 上述反应可视为可逆反应,  $A \rightleftharpoons B$ , 正、逆反应均为一级反应,  $k_1 = 10^{-2} \text{min}^{-1}$ , 标准平衡常数  $K^\ominus = 4$ , 反应开始只有 A,  $c_{A,0} = 0.01 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 计算反应时间为 30 分钟时, 产物 B 的浓度  $c_B$ 。

6. 有如下电池:

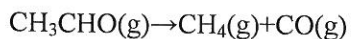


其电动势 E 与温度 T 的关系为:

$$E/V = 0.0694 + 1.881 \times 10^{-3}(T/K) - 2.9 \times 10^{-6}(T/K)^2$$

- (1) 写出电极反应、电池反应。
  - (2) 计算 25°C 下该反应的  $\Delta_r G_m$ 、 $\Delta_r S_m$ 、 $\Delta_r H_m$  及电池恒温可逆放电时的  $Q_{r,m}$ 。
7. 已知反应  $\text{Fe}^{2+} + \text{Ag}^+ = \text{Ag} + \text{Fe}^{3+}$  在 298K 时的平衡常数  $K^\ominus = 3.215$ ,  $E^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.77\text{V}$ 。
- (1) 在 298K 标准态下, 以上述正向反应组成原电池, 写出电极反应, 并计算  $E^\ominus(\text{Ag}^+/\text{Ag})$ 。
  - (2) 若将  $c(\text{Ag}^+)$  降为  $0.10 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 而其他条件不变, 则上述反应组成的原电池的两电极能否发生变化, 请写出此条件下的电极反应, 计算电池的电动势和电池反应的  $\Delta_r G_m$ , 并写出电池符号。
  - (3) 对比 (1) 和 (2) 的结果, 并用一句话归纳出结论。

8. 乙醛 (A) 蒸汽的热分解反应为二级反应:



在  $518^\circ\text{C}$  下在一定容积中开始仅有乙醛蒸汽, 且其初始压力  $p_{\text{A},0} = 53.329\text{kPa}$ , 现测得 100s 后系统总压  $p = 66.661\text{kPa}$ 。请计算:

(1)  $518^\circ\text{C}$  时气态乙醛分解反应的速率常数。

(2) 实验测得  $537^\circ\text{C}$  时的速率常数是  $518^\circ\text{C}$  时的 2 倍, 求该分解反应的活化能。

9. 反应  $\text{A} \rightarrow \text{B} + \text{D}$ , 已知  $800^\circ\text{C}$  时速率常数  $k = 3.43\text{s}^{-1}$ 。

(1) 确定反应的反应级数。

(2) 计算  $800^\circ\text{C}$  时 A 转化掉 75% 所需时间。

(3) 计算  $800^\circ\text{C}$  时 A 的半衰期。

(4) 若在  $900^\circ\text{C}$  时, 反应的速率常数  $k = 9.78\text{s}^{-1}$ , 求该反应的活化能。