

一. 计算题

1. 如图所示：一个缸壁和活塞均为绝热的气缸被一固定的导热隔板分为两部份，靠近活塞的部分里有 1mol 氢气，另一部分里有 0.005mol 氧气和 0.01mol 一氧化碳，反应开始



前两部分的温度均为 25°C ，反应过程中活塞所受的压力恒定，假定导热隔板热容为零，活塞运动无摩擦，一氧化碳的氧化反应可以进行到底，所有气体均为理想气体。求从反应开始到结束并达到热平衡时整个气缸系统的 Q 、 W 、 ΔU 、 ΔH 。已知二氧化碳和氢气的 $C_{p,m}$ 均为 $3.5R$ ，一氧化碳和二氧化碳在 25°C 下的标准摩尔生成焓分别为： $-110.525 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 、 $-393.609 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。（16 分）

2. 10mol 氧气、1mol 氢气和 1mol 过热冰在一温度为 25°C ，压力为 100kPa 的反应器中进行恒温恒压反应，假定平衡时化学反应已进行到底，求从反应开始到系统处于平衡态时系统的 Q 、 W 、 ΔU 、 ΔH 、 ΔS 、 ΔF 、 ΔG 。已知氢气、氧气、和液态水在 25°C 时的标准熵分别为： $130.684\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 、 $205.138\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 、 $69.91\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ，液态水在 25°C 时的标准摩尔生成焓为 $-285.830\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，饱和蒸气压为 3.167kPa ，冰在 0°C 时的可逆熔化焓为 $5.999 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，水在 100°C 时的可逆蒸发焓为 $40.668 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，水蒸气、水和过热冰的 $C_{p,m}$ 分别为 $33.577\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 、 $75.291\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 、 $36.000 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ，忽略热容随温度的变化、凝聚态受压力的影响及凝聚态的体积，所有气体可近似看成理想气体。（16 分）

3. 20°C 时，苯的饱和蒸气压是 13.332kPa ，辛烷的饱和蒸气压是 2.6664kPa ，如果将 1mol 辛烷溶于 4mol 苯中，形成的溶液是理想溶液，计算：

- (1) 该溶液的总蒸气压；
- (2) 气相组成（用物质的量分数表示）；
- (3) 将气相完全冷凝后，并让其达到气液平衡，问此时的气相组成有多少？（15 分）

4. 反应 $\text{C}(\text{石墨}) = \text{C}(\text{金刚石})$ 25°C 时， $\Delta_r H_m^{\circ} = 1880\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ， $\Delta_r S_m^{\circ} = -3.31\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$ ，金刚石和石墨的密度分别为 $3.51\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 和 $2.22\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。

(1) 导出 $\Delta_r G_m^{\circ} = f(T)$ 的关系式，并用此式计算 500K 的 $\Delta_r G_m^{\circ}$ 值，计算的时候假定 $\Delta_r H_m^{\circ}$ ， $\Delta_r S_m^{\circ}$ 是常数。

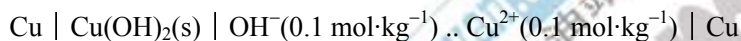
(2) 计算 500K 反应处于平衡时的压力。问在 25°C ，标准压力 100kPa 时哪一种形式的碳在热力学上更为稳定，这种形式的碳在所有的 T 和 100kPa 时都稳定吗？

(3) 你用哪两个反应的 $\Delta_r H_m^\circ$ (容易测定) 来确定上述反应的 $\Delta_r H_m^\circ$ 。

(4) 根据上述计算你认为采用什么实际条件可以从石墨制造金刚石? (15 分)

5. 在 298 K 时, 电池 $\text{Pt} | \text{H}_2 | \text{H}^+ \dots \text{OH}^- | \text{O}_2 | \text{Pt}$ 的标准电动势 $E^\circ = 0.40 \text{ V}$, 水的 $\Delta_f G_m^\circ = -237.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。求解离过程 $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{H}^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$ 的 $\Delta_r G_m^\circ$ (解离) 和水的离子积 K_w 。(15 分)

6. 计算下述电池于 298 K 时的电动势并判断电池的反应方向:



已知标准电极电势 $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.337 \text{ V}$, $E^\circ[\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{s})/\text{Cu}] = -0.224 \text{ V}$ 。(15 分)

7. $\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$ 所组成的二组分体系。在 -21°C 时有一个低共熔点。此时, 冰、 $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 和浓度为 22.3%(质量分数)的 NaCl 水溶液平衡共存。在 -9°C 时不稳定化合物($\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)分解, 生成无水 NaCl 和 27%的 NaCl 水溶液。已知不稳定化合物 $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 中 NaCl 的质量分数为 0.619; 无水 NaCl 在水中的溶解度受温度的影响不大(当温度升高时, 溶解度略有增加)。

(1) 试绘出相图, 并指出各部分存在的相态和自由度;

(2) 若有 1000g 28%的 NaCl 溶液, 由 160°C 冷到 -10°C , 问此过程中最多能析出多少纯 NaCl ?

(3) 以海水(含 2.5% NaCl)制取淡水, 问冷到何温度时析出淡水最多? (15 分)

8. 在一密闭容器中, 反应物 A、B 以等物质的量进行某气相反应

$\text{A}(\text{g}) + \text{B}(\text{g}) \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} \text{C}(\text{g})$, 已知 298K 时, $k_1 = 2.1 \times 10^{-5} \text{ Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $k_{-1} = 5 \times 10^{-12} \text{ s}^{-1}$, 当温度升高到 310K 时, 测得 k_1 和 k_{-1} 的值均增加 1 倍, 设气体均为理想气体, 计算:

(1) 298K 时反应的平衡常数 K_p 和 K° ;

(2) 正逆反应的实验活化能;

(3) 298K 时反应的 $\Delta_r H_m^\circ$ 和 $\Delta_r G_m^\circ$;

(4) 298K 时, 若反应物起始总压为 100kPa, 要使总压到 60kPa, 需要多长时间?

(15 分)

二. 简答题

9. 试用热力学第一和第二定律证明任何封闭系统从一个相同始态到一个相同末态的所有过程中, 以可逆过程对外做功最大, 接受环境的功最小。(7 分)

10. 何为化学势? 化学势的物理意义是什么? 化学势适用于什么体系? (7 分)

11. 试判断苯在清洁的水面上能否铺展? 已知: $\gamma_{\text{水-水}} = 35 \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$; $\gamma_{\text{水}} = 28.9 \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$; $\gamma_{\text{水}} = 72.7 \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$; 温度为 293 K 苯与水互溶达饱和后, $\gamma_{\text{水}} = 62.4 \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$; $\gamma_{\text{水}} = 28.8 \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ 。(7 分)

12. 某反应物消耗掉 $\frac{1}{2}$ 和 $\frac{3}{4}$ 所需时间分别为 $t_{1/2}$ 和 $t_{3/4}$, 若 $t_{1/2} / t_{3/4} = \frac{1}{5}$, 问反应对该反应物是几级。(7 分)