

题号	1	2	3	4	5	6	7	总分
分数								

一 概念题 (30 分)

1 离子的极限摩尔电导率 $\Lambda_{\frac{1}{2}\text{Ca}^{2+}}^{\infty}$ 及 $\Lambda_{\text{Br}^{-}}^{\infty}$ 分别为 59.4×10^{-4} 与 $78.4 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$,

则 $\Lambda_{\text{CaBr}_2}^{\infty} = (\quad) \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

2 某电导池中充以 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^3$ 的醋酸水溶液, 25°C 时测得其电阻为 703Ω , 已知该电导池的电导常数为 36.90 m^{-1} , 则该醋酸溶液的电导率 $k = (\quad) \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$,

摩尔电导率 $\Lambda_m = (\quad) \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

3 已知 25°C 下, 浓度 $b = 0.20 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 的 $r_{\pm} = 0.70$, 则 $b_{\pm} = (\quad)$, 电解质 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 的活度 $a = (\quad)$ 。

4 电池反应 $\text{Pb}^{2+}(a_{\text{Pb}^{2+}}) + \text{SO}_4^{2-}(a_{\text{SO}_4^{2-}}) = \text{PbSO}_4(\text{s})$ 所对应的原电池为 (\quad) (表示出所设计的电池)。

5 在 25°C 下, 浓度为 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{dm}^3$ 的 CuCl_2 与浓度为 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{dm}^3$ 的 CuSO_4 的混合电解质溶液中离子强度 $I = (\quad)$ 。

6 规定基态能级为 0 的配分函数 q^0 与规定基态能量 ε_0 的配分函数 q 之间的关系为 (\quad)。

7 粒子配分函数的定义式 $q = (\quad)$ 。

8 已知 I_2 的振动特征温度 $\Theta_v = 307 \text{ K}$, 那么在 25°C 时分布在相邻两个振动能级的分子数 $n(v+1):n(v) = (\quad)$ 。

9 若某液体能在固体上发生铺展, 则界面张力 σ_{g-l} 、 σ_{l-s} 与 σ_{g-s} 之间的关系为 (\quad)。

10 吉布斯吸附等温式 $\Gamma = (\quad)$, 若一溶质加入纯水中后使表面张力降低, 则该溶质在溶液表面发生 (\quad) 吸附。

11 某气相平衡反应 (均为一级) $A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} D$, 已知两反应的指前因子 $k_{0,1} = k_{0,2}$, 活化能 $E_{a,1} \neq E_{a,2}$ (均与温度无关)。现测得在 298 K 时, $k_1/k_2 = 100$, 则 745 K 时

$k_1/k_2 = (\quad)$ 。

12 典型对行复杂反应 $2A \xrightleftharpoons[k_{2,B}]{k_{1,A}} B$, 若 $k_{1,A} = 4 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_{2,B} = 10^{-1} \text{ h}^{-1}$, 则动力

学平衡常数 $K_C = ()$ 。

13 光化学中的量子效率 ϕ 的定义 ()。

14 胶体分散系统的主要特点是 ()。

15 丁达尔现象产生的原因是入射光的波长 () 分散相粒子尺寸时发生光的 () 现象。

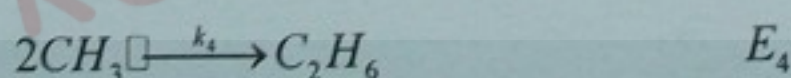
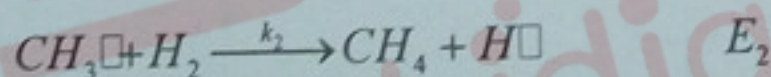
二 (29 分)

1 (20 分) 气相反应 $2A(g) + B(g) \rightarrow C(g)$ 的速率方程为 $-\frac{dp_B}{dt} = kp_A p_B$,

(a) 在 300K 下, 将 $n_A/n_B = 2/1$ 的混合气通入抽空密闭容器中, 起始总压 p_0 (总) 为 40.0kPa, 50 秒后系统的总压为 26.7kPa, 计算速度常数 k 与 150 秒后系统的总压。

(b) 若将 $n_A/n_B = 2/1$ 的混合气通入抽空密闭容器中, 起始总压仍为 40.0kPa, 试计算要求系统的总压变为 26.7kPa 需时为 25 秒时系统的反应温度。已知上述反应的活化能 $E_a = 20.00 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

2 (9 分) 已知 $C_2H_6 + H_2 \xrightarrow{k} 2CH_4$ 的反应机理如下:



(a) 试用稳态法导出以 $\frac{dC_{CH_4}}{dt}$ 表示的动力学方程。

(b) 求反应的表现活化能与各基元反应活化能的关系。

三 (12 分)

1 已知在 273.15K 时, 用活性炭吸附气体 B, 其饱和吸附量为 $93.8 \text{ dm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ 。若 B 的平衡分压为 13.375kPa, 其平衡吸附量为 $82.5 \text{ dm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$, 求:

(a) 朗格缪尔吸附等温式中的 b 值;

(b) 在 273.15K 下, 若 B 的平衡吸附量要达到 $73.58 \text{ dm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ 时, 则 B 气体的分压力要多大?

2 在 25cm^3 的 $0.02\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 的 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中, 滴加 $0.02\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 的 Na_2SO_4 30m^3 , 制备出 BaSO_4 溶胶, 试写出所制的溶胶的胶团结构式 (即胶核、胶粒、胶团) 将此溶胶进行电泳实验时, 胶粒朝何极运动。如想将上述溶胶聚沉, NaCl 、 CuCl_2 、 AlCl_3 、 CuSO_4 、 Na_3PO_4 这些电解质中何种聚沉值最小。

四 (11 分)

1 (6 分) 试求 25°C 及 100kPa 条件下, 1mol NO 气体 (设为理想气体) 中分子平动配分函数 q_t 与平动熵 S_t ($k=1.3807\times 10^{-23}\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$ $h=6.6262\times 10^{-34}\text{J}\cdot\text{s}$ $L=6.022\times 10^{23}\text{mol}^{-1}$)。

2 (5 分) 1mol 理想气体于绝热下向真空膨胀, 体积由 V_1 变为 V_2 , 证明膨胀前后

系统微观状态数之比 $\frac{\Omega_2}{\Omega_1} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^L$ 。 L 为阿佛加德罗常数。

五 (18 分)

有原电池如下: $\text{Pb}(\text{s}) \mid \text{PbI}_2(\text{s}) \mid \text{HI}(b=0.1\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}) \mid \text{AgI}(\text{s}) \mid \text{Ag}(\text{s})$

已知: 25°C 下 $E^\theta\{\text{I}^- \mid \text{AgI}(\text{s}) \mid \text{Ag}\} = -0.152\text{V}$; $E^\theta\{\text{I}^- \mid \text{PbI}_2(\text{s}) \mid \text{Pb}\} = -0.3657\text{V}$

1 写出上述电池的电极反应与电池反应;

2 若 25°C 时电动势温度系数 $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P = -1.38\times 10^{-4}\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$, 问电池可逆放电 $2F$ 电量时电池反应的 $\Delta_r G$ 、 $\Delta_r S$ 、 $\Delta_r H$ 、 Q_r 。

3 若 25°C 时的 $E^\theta(\text{Pb}^{2+} \mid \text{Pb}) = -0.126\text{V}$, 求该温度下 $\text{PbI}_2(\text{s})$ 的溶度积 K_{SP} 。

物理化学期末考题(A) 2001-06-17

题号	1	2	3	4	5	6	7	总分
分数								

第一部分 基础知识测试 (80 分)

一、(10 分) 注明下列公式适用条件

1 $Q_p = \Delta H = nC_{p,m}(T_2 - T_1)$ _____。

2 $pV^\gamma = \text{常数}$ $\gamma = C_{p,m} / C_{v,m}$ _____。

3 $\mu_B = \mu_B^\ominus + RT \ln \frac{p_B}{p^\ominus}$ _____。

4 $p_A = p_A^\star \cdot x_A$ _____。

二、(23 分) 填空

1. 一定量纯理想气体在单纯 pVT 变化过程中 (填 >0 , $=0$ 或 <0)

$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S$ () $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S$ () $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p$ ()

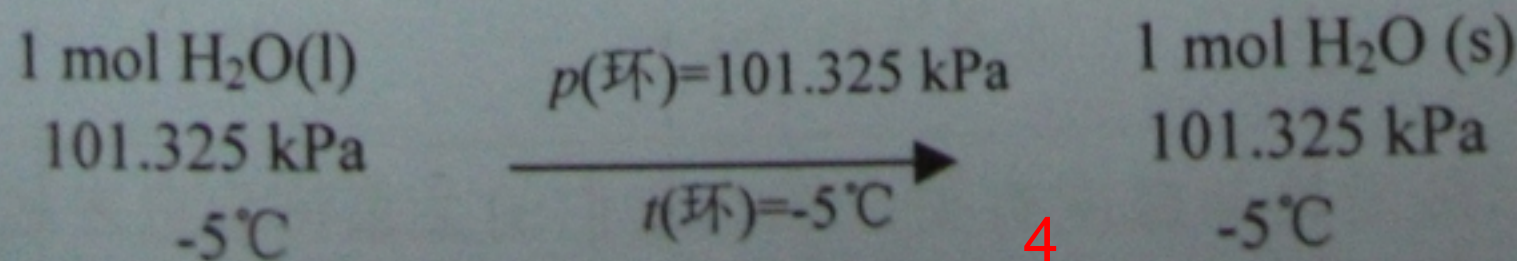
2. 某化学反应 $\Delta_r C_{p,m} = 0$, 且 298K 时 $\Delta_r H_m^\ominus > 0$, $\Delta_r S_m^\ominus > 0$, 那么 (填 >0 , $=0$ 或 <0)

$\left(\frac{\partial(\Delta_r H_m^\ominus)}{\partial T}\right)_p$ () $\left(\frac{\partial(\Delta_r S_m^\ominus)}{\partial T}\right)_p$ () $\left(\frac{\partial \ln K^\ominus}{\partial T}\right)_p$ ()

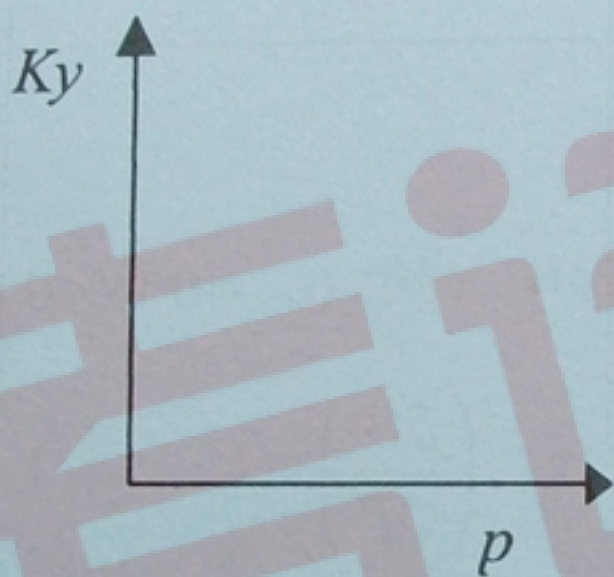
3. 在一定外压下将 100 g、质量分数为 $w_B = 0.5$ 的理想液态混合物加热至某一温度达到气液平衡, 测得气相组成为 $w_{B(g)} = 0.5$, 液相组成为 $w_{B(l)} = 0.2$ 。此时气相质量为 _____ g, 液相质量为 _____ g。

4. 理想气体绝热可逆过程中 $pV^\gamma = \text{常数}$, 若以 T 、 V 为变量, 则方程为 _____。
若以 p 、 T 为变量, 则方程为 _____。过程的熵变为 _____。

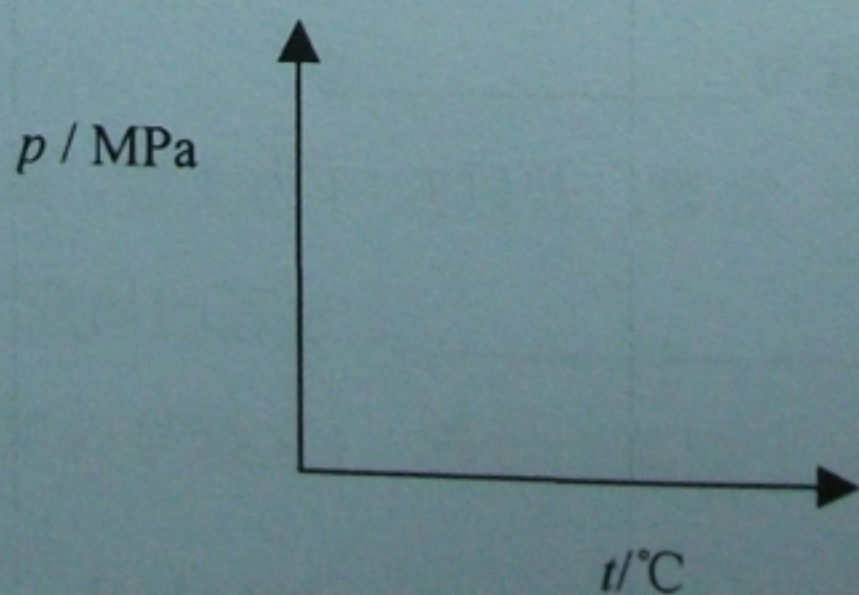
5. 水在常压下的凝固点为 0°C , 对下列凝固过程 (在括号内填 >0 , $=0$ 或 <0)



6. 在某恒定温度下向预先抽空的容器中充入等摩尔比的 $\text{NH}_3(\text{g})$ 和 $\text{HCl}(\text{g})$, 达平衡时, 系统中有如下反应存在: $\text{NH}_3(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g}) \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$, 该平衡系统的组分数 $C = \underline{\hspace{2cm}}$, 相数 $P = \underline{\hspace{2cm}}$, 自由度 $F = \underline{\hspace{2cm}}$ 。
7. 物质的量为 n 的理想气体在温度 T 下恒温膨胀, 当从 p_1 变化 p_2 时, 其 $\Delta_T G$ 是(写出公式) $\underline{\hspace{4cm}}$ 。
8. 某封闭系统中($W' = 0$)在 298 K 和 100 kPa 下进行一化学反应, 其 $\Delta_r H_m^\ominus = -110.27 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta_r G_m^\ominus = -140.07 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。则该反应的 $\Delta_r S_m^\ominus = \underline{\hspace{2cm}}$ 。
9. 在所给的坐标系中画出不同条件时的示意图。
- (1) 分别在 $\sum \nu_B(\text{g}) = 0$, $\sum \nu_B(\text{g}) > 0$, $\sum \nu_B(\text{g}) < 0$ 条件下, p 对 K_y 的影响(T 恒定)



- (2) 二氧化碳(CO_2)的临界温度 $t_c = 31.06^\circ\text{C}$, 临界压力 $p_c = 7.385 \text{ MPa}$, 三相点的温度和压力分别为 -56.6°C 和 0.52 MPa 。请画出 CO_2 的相图(示意)。并根据相图判断: 若将钢瓶中高压气液共存的 CO_2 快速放出, CO_2 可能会以什么状态出现。

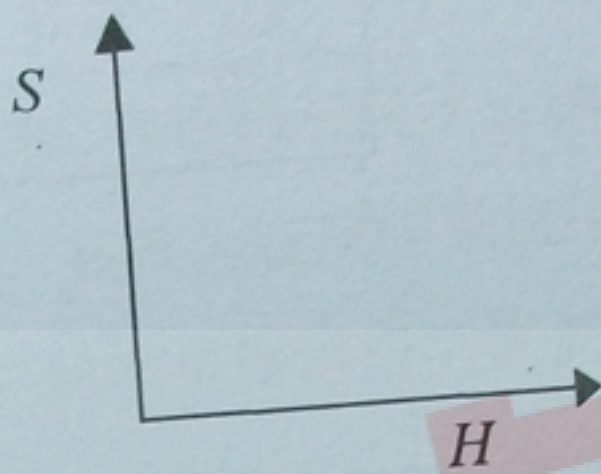
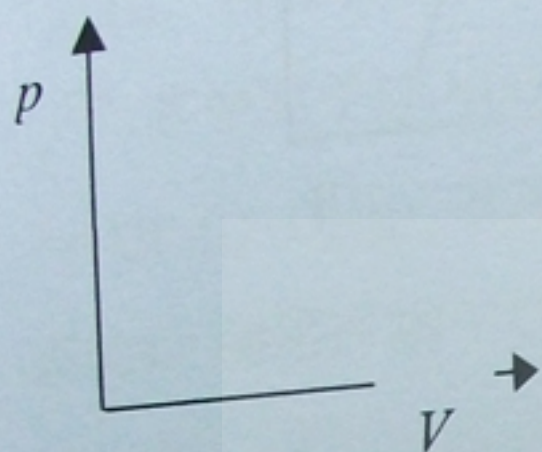


- (3) 若某液体的摩尔蒸发焓与温度有关, 那么它们的关系可示意表达为: (设 $C_{p,m}(\text{l})$ 、 $C_{p,m}(\text{g})$ 与 T 无关。)

$\Delta_{\text{vap}} H_m^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$t / ^\circ\text{C}$

(4) 将理想气体的卡诺循环过程在下列两种坐标系中表示出来, 并标出过程的方向和顺序。



三、(10 分)

273 K、0.5 MPa、2 dm³的N₂(g) 在恒定的 0.1 MPa 的外压下恒温膨胀至与外压平衡。若N₂(g) 可视为理想气体, 试求此过程的 Q 、 W 、 ΔU 、 ΔH 、 ΔS 和 ΔG 。

四、(12 分)

液体 A 和 B 可形成理想液态混合物。已知

$t / ^\circ\text{C}$	p_A^* / kPa	p_B^* / kPa
90	135.06	27.73
100	178.65	39.06

若二者的摩尔蒸发焓都不随温度而变化, 试计算混合物在外压为 100 kPa、温度为 95 °C 沸腾时的液体组成。

五、(13 分)

已知 298 K 时有关物质的热力学数据如下:

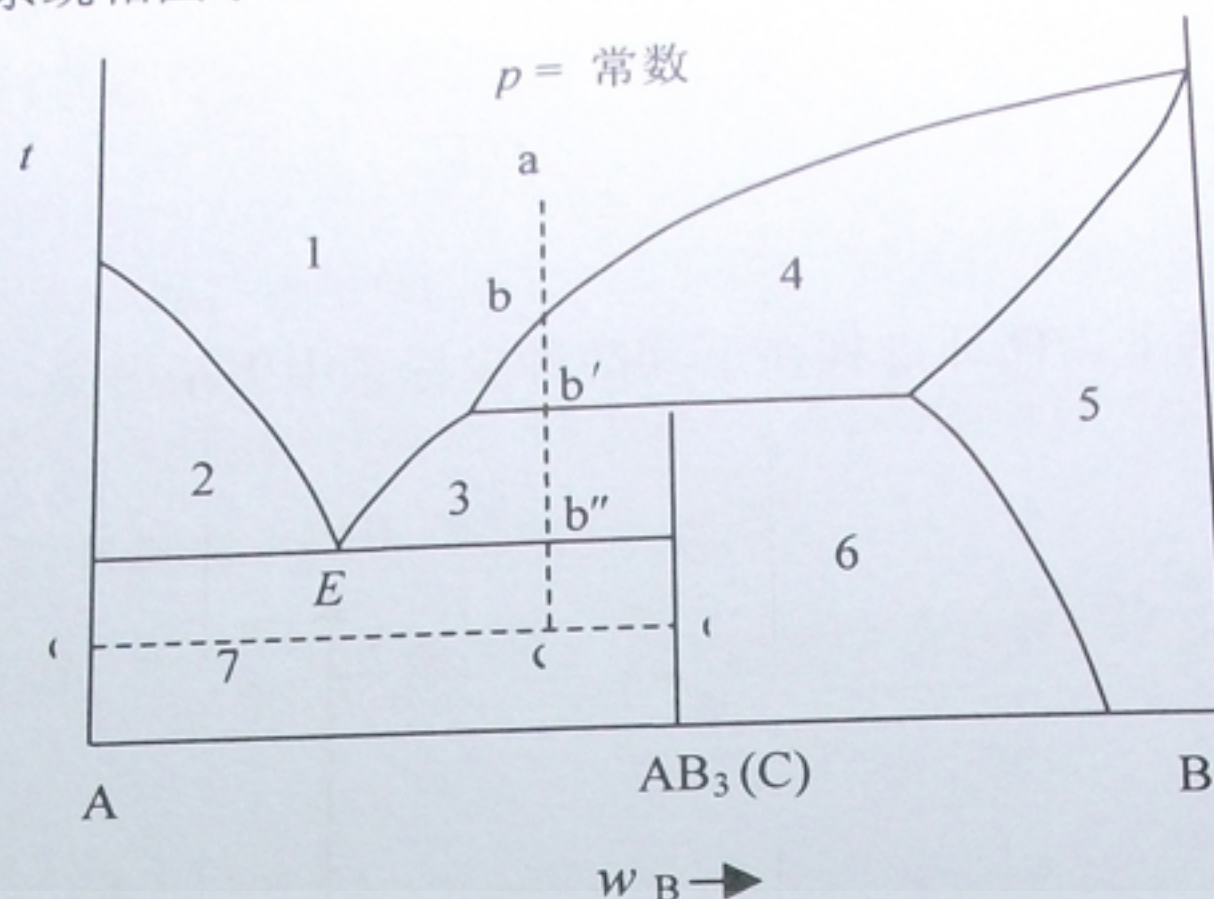
物质	$\Delta_f H_m^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$S_m^\ominus / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
Ag ₂ CO ₃	-505.80	167.4
Ag ₂ O	-31.05	121.3
CO ₂	-393.51	213.7

若反应的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 随温度而变化, 且 $\Delta_r C_{p,m} = -10 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, 求: Ag₂CO₃固

体在 200 °C 时的分解压。

六、(12 分)

A—B 二元凝聚系统相图示意如下：



1. 标出各相区的稳定相态；
2. 熔融液从 a 点出发冷却，经 $a \rightarrow b \rightarrow b' \rightarrow b''$ 再到 c 点。试画出该过程的步冷曲线，并描述冷却过程中的相变化情况。
3. 当冷却到 c 点时，系统中存在哪两相？两相物质的质量比如何表示？
4. E 点的自由度是多少？写出该点的相平衡关系。

第二部分 综合能力测试 (20 分)

七、(4 分)

选择一：在 T - S 坐标系中画出卡诺循环示意图，并利用此图证明该循环过程的效率为 $\eta = 1 - T_2 / T_1$

选择二：已知 A 和 B 能形成理想液态混合物。试求 25 °C 时将 1 mol A 和 mol B 混合过程的 ΔG_{mix} 。

八、(4 分)

选择一：用学过的知识解释：

1. 工业上难液化气体（如 N_2 、 O_2 、空气等）中的含水量可以用混合气的露点来表示。
2. 在难溶电解质溶液中加入含有相同离子的强电解质时，难溶电解质的溶解度

会下降，这就是同离子效应。用相平衡和化学势的概念加以解释。

选择二：范德华方程可写为 $p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$ 。当压力不太大时，试对该气体证明：

1. $\left(\frac{\partial H_m}{\partial p}\right)_T = b - \frac{2a}{RT}$

2. $T = \frac{2a}{Rb}$ 时，其焦耳-汤姆生系数为零。

九、(6分)

选择一：原子能工业中生产 U^{235} 的工艺路线是：先将从矿中得到的 $UO_2(s)$ 转化为 $UF_4(l)$ ，再转化为 $UF_6(g)$ ，利用 $U^{235}F_6(g)$ 和 $U^{238}F_6(g)$ 的扩散速度不同富集 U^{235} 。其中对于 $UO_2(s)$ 转化为 $UF_4(l)$ 的过程，曾设想利用反应 $UO_2(s) + 2F_2(g) \rightleftharpoons UF_4(l) + O_2(g)$ 来实现，但转化率极低。后改为在反应系统中加入固态的碳(C)，利用产物中 $CO(g)$ 的生成使得 UF_4 的收率得以极大提高。已知 298K 时 $\Delta_f G_m^\ominus(CO, g) = -137.168 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。试分析原因并估算后一种工艺中的标准平衡常数 K_2^\ominus 比前一种工艺中的标准平衡常数 K_1^\ominus 提高的数量级。

选择二：对单纯的 pVT 变化过程，试证明 $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \frac{T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}{C_p}$

十、(6分)

选择一：

- (1) 根据水的相图说明人工降雨和人工防雹可采取的措施；
- (2) 简单说明进行一产品生产的工艺设计时，从热力学和相平衡角度必须事先进行哪些有关化学反应的计算（或估算）

选择二：

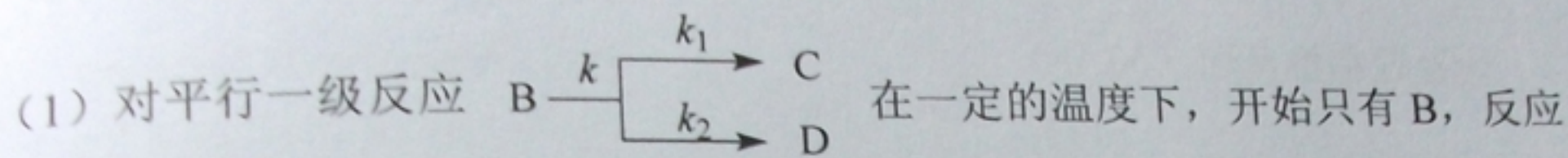
- (1) 物理化学讲了理想气体、理想液态混合物和可逆过程，但从严格意义上讲，它们在自然界均不存在。请简单阐述它们的科学意义。
- (2) 谈谈你对化学势的理解以及它在相变化和化学变化中的应用。

物理化学期末考题(A) 2002-01-16

题号	1	2	3	4	5	6	7	总分
分数								

一、填空题 (15 分)

1. 在下列所给的空白处填以表达式、数值或文字说明:



时间 t 时的 C 和 D 的浓度用 $[C]$ 和 $[D]$ 表示, 那么

a) 总反应的速率常数 k 与 k_1 、 k_2 的关系为_____。

b) t 时刻 $[C] / [D] =$ _____。

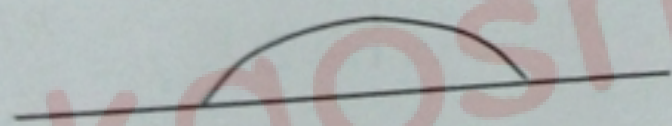
c) B 的半衰期 $t_{1/2}$ 与 k_1 、 k_2 的关系为_____。

(2) $0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 CaCl_2 水溶液, 若 $\gamma_{\pm} = 0.219$, 则平均离子活度 $a_{\pm} =$ _____。

$0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 水溶液的离子强度 $I =$ _____。

(3) 超电势的定义是_____, 其产生的原因与两种极化现象有关, 它们分别是_____;

(4) 在下图中示意画出 σ_{s-l} , σ_{g-l} , σ_{g-s} 和 θ :



(5) 江河入海处容易形成三角洲的重要原因是_____。

(6) 在 U , V , N 一定的系统中, 温度为 T 时, 粒子在 ε_i 能级上的统计权重为 g_i , 在能级 ε_j 上的统计权重为 g_j , 那么两能级上粒子数之比

$$\frac{N_i}{N_j} = \text{_____}。$$

(7) As_2S_3 溶胶 (稳定剂是 H_2S , 只考虑发生一级电离), 其胶团结构是: _____。

(8) 催化剂在反应过程中, 可以加快反应达到平衡的时间, 其原因是降低反应的活化能, 改变了反应途径后, 自身在反应前后并无化学变化, 除此之外, 还有两个显著特点:

- (a) _____。
- (b) _____。
- (9) 兰格缪尔等温吸附式用表面覆盖率 θ 与压力 p 的关系可表示为 $\theta = \frac{\Gamma}{\Gamma_{\infty}}$ ；若以 Γ_{∞} 表示单分子层的饱和吸附量， Γ 代表压力为 p 时的吸附量，那么 Γ 与 p 的关系是_____。
- (10) 最可几分布的微态数随粒子数增加而_____，该分布出现的几率随粒子数增加而_____。

二、计算题和推证题 (60 分)

2. 电池 $\text{Zn} | \text{ZnCl}_2(0.05 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}) | \text{AgCl(s)}, \text{Ag}$ 的电动势 E 与 T 的关系为 $E/V = 1.015 - 4.92 \times 10^{-4}(T/K - 298)$ ，试计算 298K 时有 2 mol 的电子电量输出时，电池反应的 $\Delta_r G_m$ 、 $\Delta_r H_m$ 、 $\Delta_r S_m$ 和 Q_r (写出电池电极反应)
3. 298.15 K 时，水的饱和蒸气压为 3.13 kPa，水的表面张力为 $0.0718 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ ，密度为 $1000 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ，试计算曲率半径为 10^{-8} m 的凸液面和凹液面上的蒸气压，根据计算结果排出 $p_{\text{平}}$ 、 $p_{\text{凸}}$ 、 $p_{\text{凹}}$ 的大小顺序。

4. (1) 某隔离系统的熵值增加 $1 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ 时，系统的微态数增加多少倍？

(2) 单原子理想气体的配分函数为 $q = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} V$

(a) 根据 $p = - \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_T = NkT \left(\frac{\partial \ln q}{\partial V} \right)_{T,N}$ ，推导其状态方程 $p = \frac{RT}{V_m}$

(b) 据 $U = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_{V,N}$ 导出 $U_m = \frac{3}{2} RT$

5. 某液相反应 $\text{A} \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} \text{B}$ 为一级对行反应，已知速率常数 k_1 与 T 的关系为：

$$\lg \frac{k_1}{\text{s}^{-1}} = \frac{-2000}{T/K} + 4.0$$

该反应的平衡常数 K 与 T 的关系为： $\lg K^\theta = \frac{2000}{T/K} - 4.0$ 。反

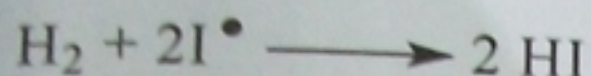
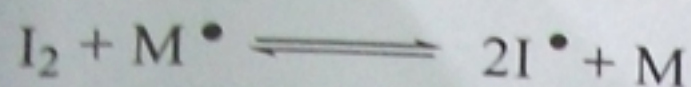
应开始时， $c_{\text{A},0} = 0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ， $c_{\text{B},0} = 0.05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。

- (1) 求逆反应的活化能；
- (2) 400 K，经 10s 时 A 和 B 的浓度。

三、分析能力考察题

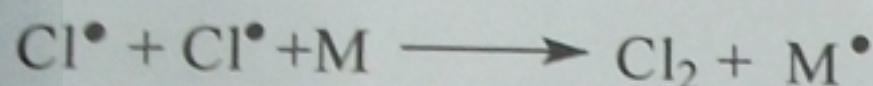
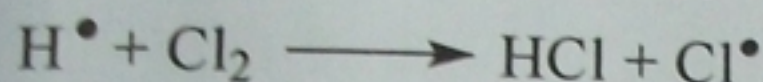
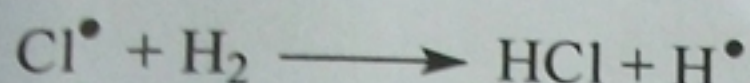
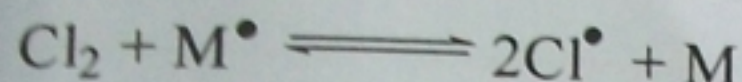
6. I_2 、 Cl_2 、 Br_2 三种卤素与 H_2 的反应具有相同的化学反应式： $H_2 + X_2 = 2HX$ ，但它们的反应机理分别为：

(1)



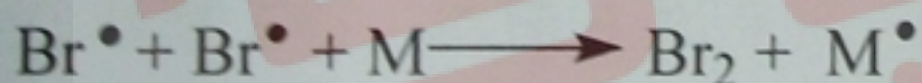
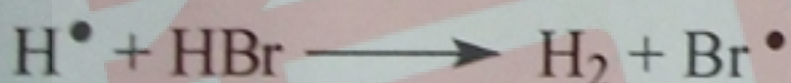
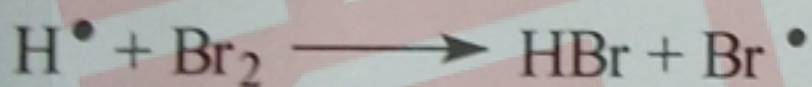
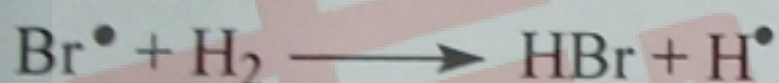
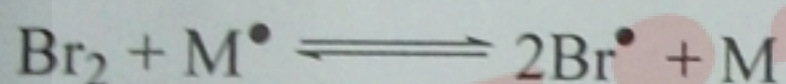
总的反应速率 $v_1 = k_1[H_2][I_2]$

(2)



总的反应速率 $v_2 = k_2[H_2][Cl_2]^{1/2}$

(3)



总的反应速率 $v_3 = \frac{k_3[H_2][Br_2]^{1/2}}{1 + k_3[HBr]/[Br_2]}$

就上述情况，谈谈你对基元反应、复杂反应、反应分子数、反应级数、链反应、反应机理及反应级数确定等内容的理解。

7. 对于 1-1 价型难溶盐 $AgCl$ 在水中溶解度很难用普通化学方法测定，可分别用电导法和电势法来测量，请给出操作步骤，计算公式及需要查找的有关数据。

8. 简要回答下列问题

(1) 温度升高，复合反应 $A \xrightleftharpoons[k_{-1}, E_{a,-1}]{k_1, E_{a,1}} B$ 正逆反应的速率都增大，为何平衡常数 K 随 T 而变化？

(2) 液滴会自动成球形，固体表面有吸附作用，溶液的表面也会有吸附现象，请给予热力学解释。

物理化学期末试题

2002 年 6 月 26 日

题号	1	2	3	4	5	6	7	总分
得分								

一. 填空题(共 20 分)

1. 气体的对应态原理可表述为_____。
2. 焦耳-汤姆逊系数, 也叫截流膨胀系数, 其定义 $\mu_{J-T} =$ _____。
3. 在一定温度和压力下, 将 1 mol 的 A(l) 和 1 mol 的 B(l) 混合形成理想液态混合物, 则混合过程的

$$\Delta_{\text{mix}} V (\quad); \quad \Delta_{\text{mix}} H (\quad)$$

$$\Delta_{\text{mix}} S (\quad); \quad \Delta_{\text{mix}} G (\quad)$$

(括号内填入 >, < 或 = 0)

4. 熵判据的数学表达式为: _____。
5. 吉布斯函数判据的数学表达式为: _____。
6. 在温度 T 时, 液体 A 和 B 的蒸汽压关系为 $p_A^* = 2p_B^*$ 。二者混合形成理想液态混合物, 当气液平衡时, 测得液相组成 $x_A = 0.5$, 则气相组成 $y_A = (\quad)$ 。
7. 理想气体的绝热可逆过程方程, 以 p 和 V 为变量, 写成 $pV^\gamma = \text{常数}$ 。
若以 T 和 p 为变量, 绝热方程为_____。
若以 T 和 V 为变量, 绝热方程为_____。
8. 已知 298 K 时, $\text{H}_2\text{O(l)}$ 的摩尔标准生成焓为 $\Delta_f H_m^\ominus = -285.84 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 则 $\text{H}_2(\text{g})$ 在此温度下的摩尔标准燃烧焓为_____。

9. 下列不同状态下 H_2O 和它的相应化学势:

(1) 373.15 K, 101.325 kPa 下的 $\text{H}_2\text{O(l)}$: μ_1 ;

(2) 373.15 K, 202.650 kPa 下的 $\text{H}_2\text{O(l)}$: μ_2 ;

(3) 373.15 K, 101.325 kPa 下的 $\text{H}_2\text{O(g)}$: μ_3 ;

(4) 373.15 K, 50.66 kPa 下的 $\text{H}_2\text{O(g)}$: μ_4 ;

用一个式表示四个化学势之间关系式为_____。

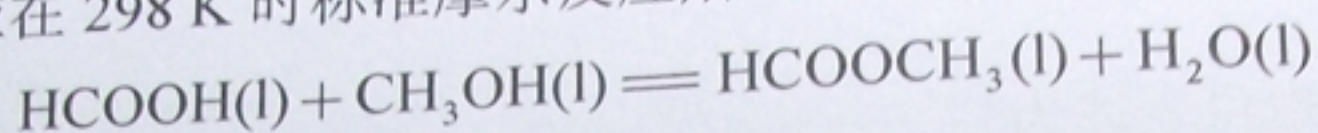
10. 将 1 mol, 100°C , 101.325 kPa 下的 $\text{H}_2\text{O(l)}$ 相真空容器内蒸发成同温同压下的水蒸气, 过程吸热为 $a \text{ J}$, 则过程的

$$\Delta H = (\quad), \quad \Delta S = (\quad)$$

$$\Delta G = (\quad), \quad W = (\quad)$$

二. (14 分)

已知 298 K 时, 甲酸甲酯($\text{HCOOCH}_3, \text{l}$)的标准摩尔燃烧焓为 $-979.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。甲酸(HCOOH, l), 甲醇(CH_3OH), 水($\text{H}_2\text{O}, \text{l}$)和二氧化碳(CO_2, g)的标准生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus$ 分别为 $-424.27 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $-238.66 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $-285.83 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $-393.509 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。求下列反应在 298 K 时标准摩尔反应焓。

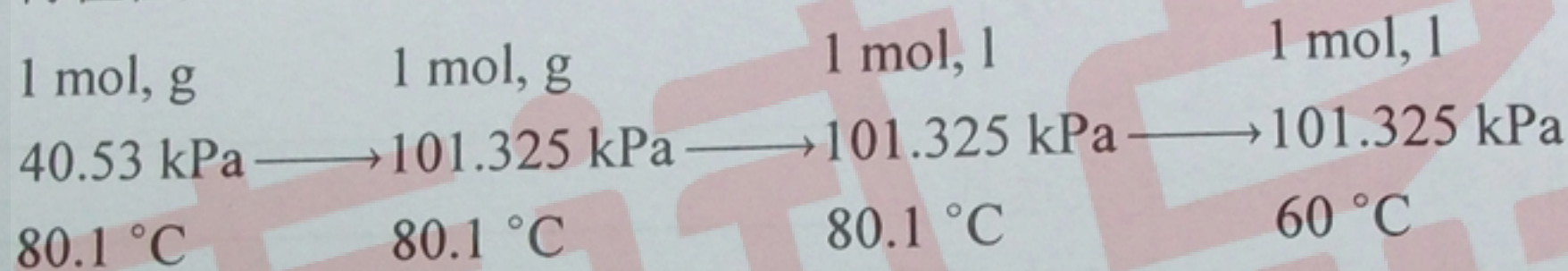


三. (16 分)

已知(苯 C_6H_6)在 101.325 kPa 下于 80.1°C 时沸腾, $\Delta_{\text{vap}} H = 30.878 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。液体

苯的摩尔定压热容 $C_{p,m} = 142.7 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 气体可视为理想气体。

今令 40.53 kPa, 80.1°C 的苯蒸气 1 mol, 先恒温可逆压缩至 101.325 kPa, 并凝结成液态苯, 再在恒压下将其冷却至 60°C , 其整个过程可表示为:



求整个过程的 $Q, W, \Delta U, \Delta H$ 及 ΔS 。

四. (10 分)

分解反应 $2\text{NaHCO}_3(\text{s}) = \text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$ 的分解压与温度的关系为

$$\lg(p/\text{kPa}) = -\frac{3345}{T/\text{K}} + 10.953$$

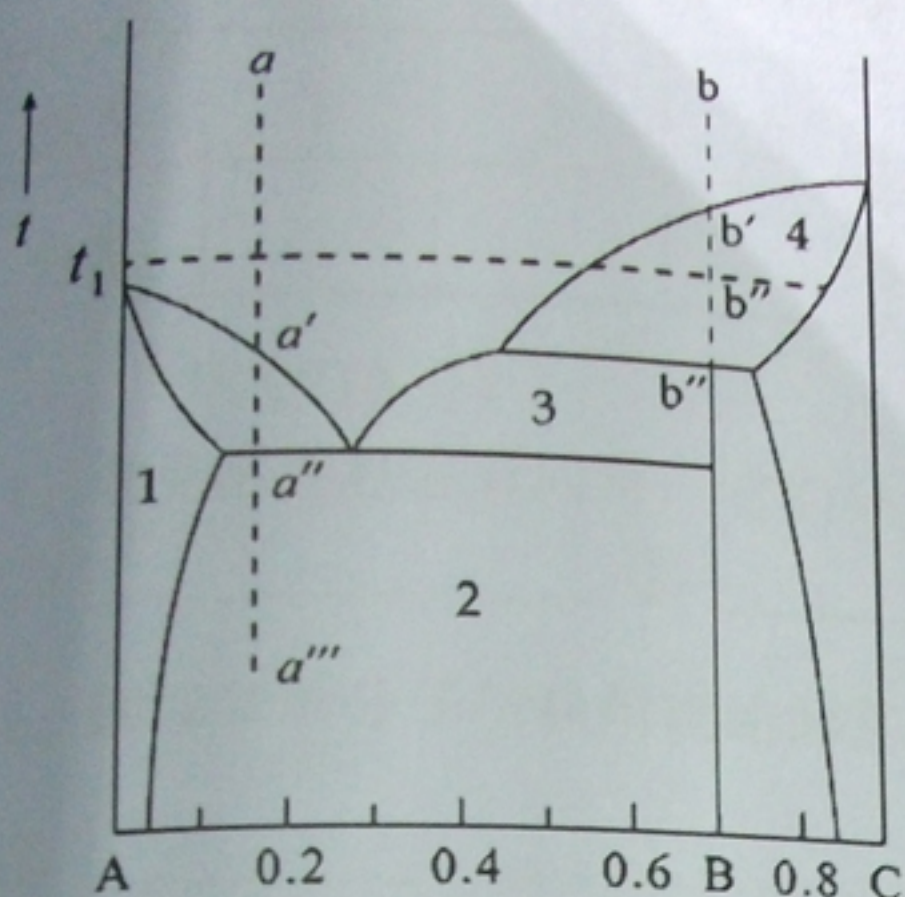
- (1) 求该分解反应的 K^\ominus 与 T 的函数关系式;
- (2) 求该分解反应的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 及 $\Delta_r S_m^\ominus$;
- (3) 求 100 kPa 下, $\text{NaHCO}_3(\text{s})$ 的分解温度。

五. (10 分)

已知水($\text{H}_2\text{O}, \text{l}$)和氯仿(CHCl_3, l)在 101.325 kPa 下的沸点分别为 100°C 和 61.5°C ,

摩尔蒸发焓分别为 $\Delta_{\text{vap}} H(\text{H}_2\text{O}) = 40.668 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $\Delta_{\text{vap}} H(\text{CHCl}_3) = 29.50 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。问何温度下两液体有相同的饱和蒸汽压, 并求此温度下的饱和蒸汽压得值。(可视两液体蒸发焓不随温度变化)

某二元凝聚相图如下图所示, 其中 C 为不稳定化合物。



1. 填表

相区	平衡相态	自由度
1		
2		
3		
4		

2. 画出系统点 a 和 b 冷却曲线, 注明冷却过程相变情况。

3. 将 5 kg 的处于 b 点的熔化物冷却至 t_1

时, 系统中液态物质质量与析出固体物质质量之比 $\frac{m(l)}{m(s)} = ?$

七. 综合能力考查题(其中第一题为必作题, 其他 6 题, 任选 4 题)(20 分)

- 在氨基甲酸铵($\text{NH}_2\text{COONH}_4(\text{s})$)分解反应系统中, 组分数(独立组分数)为几? 自由度数为几? 测定平衡常数时, 事先为什么要将系统抽空? 否则, 会对 K^\ominus 产生什么影响?
- $\text{C}(\text{s}) + 1/2 \text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}(\text{g})$, 一般极难控制或多或少会有 CO_2 生成, 所以此反应的反应焓无法直接测量。设计两个易测反应的反应焓来计算上述反应焓。(写出反应, 计算方法, 所需数据)。
- 对于反应 $0 = \sum \nu_B B$, 设计出三种方法去求其某温度 T 时标准平衡常数 K^\ominus , 给出计算公式和所需要查找的数据。
- 对于液态互溶的真实溶液, 对拉乌尔定律产生一定的偏差。请你设计一套方案, 测定二组分真实溶液中 B 组分在不同组成下的活度因子。(气相可视为理想气体)。
- 在理想稀溶液中, 溶质若为不挥发性物质, 其组成用 x_B 表示。请用一个式子表示蒸汽压降低定律、沸点升高定律、凝固点降低定律。
- 画出水在通常条件下的相图, 解释压力增大冰的熔点如何变化? 为什么夏天遇到冷空气会下雨甚至会下冰雹? 而冬天往往遇冷空气会下雪? 水的三相点与通常所说的水的凝固点差别是什么?
- 已知 298 K 时 $\text{NO}(\text{g})$ 的标准摩尔生成焓为 $90.37 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\text{N}_2(\text{g})$, $\text{O}_2(\text{g})$ 及 $\text{NO}(\text{g})$

的摩尔熵分别为 191.61, 205.139 和 $210.761 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。有人在天空雷电过后测得有 $\text{NO}(\text{g})$ 产生, 请估计雷电发生处的最低温度。($\text{NO}(\text{g})$ 生成反应的 $\Delta_r C_{p, m} = 0$)