

中南大学
物化考试试卷

中南大学考试试卷 01

一、选择题 (每小题 2 分 共 30 分)

- 下列诸过程可应用公式 $dU = (C_p - nR)dT$ 进行计算的是: ()
(A) 实际气体等压可逆冷却 (B) 恒容搅拌某液体以升高温度
(C) 理想气体绝热可逆膨胀 (D) 量热弹中的燃烧过程
- 理想气体经可逆与不可逆两种绝热过程: ()
(A) 可以从同一始态出发达到同一终态
(B) 从同一始态出发, 不可能达到同一终态
(C) 不能断定 (A)、(B) 中哪一种正确
(D) 可以达到同一终态, 视绝热膨胀还是绝热压缩而定
- 理想气体等温过程的 ΔF : ()
(A) $> \Delta G$ (B) $< \Delta G$ (C) $= \Delta G$ (D) 不能确定
- 下列函数中为强度性质的是: ()
(A) S (B) $(\partial G/\partial p)_T$
(C) $(\partial U/\partial V)_T$ (D) C_V
- 273 K, 10^5 Pa 下, 液态水和固态水 (即冰) 的化学势分别为 $\mu(l)$ 和 $\mu(s)$, 两者的关系为: ()
(A) $\mu(l) > \mu(s)$ (B) $\mu(l) = \mu(s)$
(C) $\mu(l) < \mu(s)$ (D) 不能确定
- 在恒温抽空的玻璃罩中封入两杯液面相同的糖水 (A) 和纯水 (B)。经历若干时间后, 两杯液面的高度将是: ()
(A) A 杯高于 B 杯 (B) A 杯等于 B 杯
(C) A 杯低于 B 杯 (D) 视温度而定
- 在通常情况下, 对于二组分物系能平衡共存的最多相为: ()
(A) 1 (B) 2 (C) 3 (D) 4
- 硫酸与水可形成 $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}(s)$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(s)$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}(s)$ 三种水合物, 问在 101 325 Pa 的压力下, 能与硫酸水溶液及冰平衡共存的硫酸水合物最多可有多少种? ()
(A) 3 种 (B) 2 种
(C) 1 种 (D) 不可能有硫酸水合物与之平衡共存。
- 已知 A 和 B 可构成固溶体, 在 A 中, 若加入 B 可使 A 的熔点提高, 则 B 在此固溶体中的含量必_____B 在液相中的含量。 ()
(A) 大于 (B) 小于 (C) 等于 (D) 不能确定
- 已知反应 $2\text{NH}_3 = \text{N}_2 + 3\text{H}_2$ 在等温条件下, 标准平衡常数为 0.25, 那么, 在此条件下, 氨的合成反应 $(1/2)\text{N}_2 + (3/2)\text{H}_2 = \text{NH}_3$ 的标准平衡常数为: ()
(A) 4 (B) 0.5 (C) 2 (D) 1
- 若 298 K 时, 反应 $\text{N}_2\text{O}_4(g) = 2\text{NO}_2(g)$ 的 $K^\ominus = 0.1132$, 则:
(1) 当 $p(\text{N}_2\text{O}_4) = p(\text{NO}_2) = 1 \text{ kPa}$ 时, 反应将 _____; ()
(2) 当 $p(\text{N}_2\text{O}_4) = 10 \text{ kPa}$, $p(\text{NO}_2) = 1 \text{ kPa}$ 时, 反应将 _____。 ()
(A) 向生成 NO_2 的方向进行
(B) 向生成 N_2O_4 的方向进行
(C) 正好达化学平衡状态
(D) 难于判断其进行方向
- 在一定温度和压力下, 对于一个化学反应, 能用以判断其反应方向的是 ()
(1) $\Delta_r G_m^\ominus$ (2) K_p (3) $\Delta_r G_m$ (4) $\Delta_r H_m$

13. (1) 处于标准态的 $\text{CO}_2(\text{g})$ 和 $\text{O}_2(\text{g})$, 其标准燃烧焓值为零

(2) 因为 $\Delta_r G_m^s = -RT \ln K^p$, 而 K^p 是由平衡时的组成表示的, 所以 $\Delta_r G_m^s$ 表示平衡时产物的吉布斯自由能与反应物的吉布斯自由能之差

(3) 水在 25°C , p^\ominus 下蒸发, 求算熵变的公式为

$$\Delta S_m^s = (\Delta H_m^s - \Delta G_m^s) / T$$

(4) 在恒温, 恒压下可逆电池反应, 求算熵变的公式为

$$\Delta_r S_m^s = \Delta_r H_m^s / T$$

上述说法正确的是:

()

(A) 1, 2 (B) 2, 3 (C) 1, 3 (D) 3, 4

14. 在 T, p 时, 理想气体反应 $\text{C}_2\text{H}_6(\text{g}) = \text{H}_2(\text{g}) + \text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$ 的 K_c/K_x 为: ()

(A) RT (B) $1/(RT)$ (C) RT/p (D) $p/(RT)$

15. 标准态的选择对下列物理量有影响的是: ()

(A) $f, \mu, \Delta_r G_m^s$ (B) $m, \mu^\ominus, \Delta F$

(C) $a, \mu^\ominus, \Delta_r G_m^s$ (D) $a, \mu, (\partial G/\partial \xi)^{T, p, w_f=0}$

二、填空题 (共 5 题 10 分)

1. 某理想气体, 等温(25°C)可逆地从 1.5 dm^3 膨胀到 10 dm^3 时, 吸热 9414.5 J , 则此气体的物质的量为_____摩尔。

2. 化学位 μ_B 就是 B 物质的偏摩尔_____。

3. $\text{N}_2(\text{g}), \text{O}_2(\text{g})$ 体系中加入一种固体催化剂, 可生成几种气态氮的氧化物, 则体系的自由度为_____。

4. 完全互溶的二组分溶液, 在 $x_B = 0.6$ 处平衡蒸气压有最高值, 那么组成 $x_B = 0.4$ 的溶液在气-液平衡时, $x_B(\text{g}), x_B(\text{l}), x_B(\text{总})$ 的大小顺序为_____。将 $x_B = 0.4$ 的溶液进行精馏, 塔顶将得到_____。

5. 低压气相反应的平衡常数与温度, 压力的关系分别是: K_p 只是温度的函数, K_c 是_____的函数, K_x 是_____的函数。

三、计算题 (共 5 题 60 分)

21. 计算 1 mol He (理想气体) 在下列状态变化过程中的 ΔH 和 ΔG 。



已知: $C_{p,m}[\text{He}(\text{g})] = (5/2)R$, 473 K 时 $S_m^s[\text{He}(\text{g})] = 135.1 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

22. 某气体状态方程为 $pV = n(RT + Bp)$, 始态为 p_1, T_1 , 该气体经绝热真空膨胀后终态压力为 p_2 , 试求该过程的 Q, W 及气体的 $\Delta U, \Delta H, \Delta F, \Delta G, \Delta S$ 。

23. 两液体 A, B 形成理想液体混合物。在 320 K , 溶液 I 含 3 mol A 和 1 mol B , 总蒸气压为: $5.33 \times 10^4 \text{ Pa}$ 。再加入 2 mol B 形成理想液体混合物 II, 总蒸气压为 $6.13 \times 10^4 \text{ Pa}$ 。

(1) 计算纯液体的蒸气压 p_A^*, p_B^* ;

(2) 理想液体混合物 I 的平衡气相组成 y_B ;

(3) 理想液体混合物 I 的混合过程自由能变化 $\Delta_{\text{mix}} G_m$;

(4) 若在理想液体混合物 II 中加入 3 mol B 形成理想液体混合物 III, 总蒸气压为多少?

24. 固体 CO_2 的蒸气压与温度间的经验式为:

$$\ln(p/\text{Pa}) = -3116 \text{ K}/T + 27.537$$

已知熔化焓 $\Delta_{\text{fus}} H_m = 8326 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$, 三相点的温度为 217 K 。试求出液体 CO_2 的蒸气压与温度的经验关系式。

25. $3\text{H}_2 + \text{N}_2 = 2\text{NH}_3$ 在 350°C 的 $K_p = 6.818 \times 10^{-8} (\text{kPa})^{-2}$, 并设与压力无关, 从 3:1 的 H_2 , N_2 混合物出发, 在 350°C 下要获得物质的量分数为 0.08 的 NH_3 , 压力至少要多大?

物理化学试卷答案 01

一、选择题 (共 15 题 25 分)

1. (C)
2. (B) 因为 绝热可逆 $\Delta S=0$, 绝热不可逆 $\Delta S>0$ 。
所以 状态函数 S 不同, 故终态不能相同。
3. [答] (C)
4. [答](C) 容量性质除以容量性质为强度性质。
5. [答] (C)
6. [答] (A) $\mu(\text{纯水}) > \mu(\text{糖水中水})$ 水从 (B) 杯向 (A) 杯转移。

7. 2 分 (2437)

[答] (D) $\Phi=C+2-f=2+2-0=4$ (2 分)

8. (C)

$S=5, R=3, R'=0, C=5-3=2$
 $f=2-\Phi+1=0$, 最大的 $\Phi=3$, 除去硫酸水溶液与冰还可有一种硫酸水合物与之共存。

9. [答] (A)

10. [答] (C) $K^p(2) = [K^p(1)]^{-1/2} = (0.25)^{-1/2} = 2$

11. [答] (1) (B) 向生成 N_2O_4 的方向进行 (1 分)

(2) (A) 向生成 NO_2 的方向进行 (1 分)

12. [答] (C)

13. [答] (C)

14. [答] (D) $K_p = K_c(RT)^{\sum \nu_B} = K_x p^{\sum \nu_B}$

15. [答] (C)

二、填空题 (共 5 题 9 分)

16. [答] $Q=W=nRT \ln(V_2/V_1)$, $n=2 \text{ mol}$

17. [答] 吉布斯自由能

18. [答] $f=3$

19. [答] $x_B(g) > x_B(\text{总}) > x_B(l)$ (1 分)

$x_B=0.6$ 恒沸混合物 (1 分)

20. [答] T, T, p

三、计算题 (共 5 题 60 分)

21. 10 分 [答] $\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} n C_{p,m} dT = 4.157 \text{ kJ}$ (2 分)

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} (n C_{p,m} / T) dT = n C_{p,m} \ln(T_2/T_1) = 7.3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \quad (4 \text{ 分})$$

$$S_2 = \Delta S + S_1 = 142.4 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \quad (2 \text{ 分})$$

$$\Delta G = \Delta H - \Delta(TS) = \Delta H - T_2 S_2 + T_1 S_1 = 27.780 \text{ kJ} \quad (2 \text{ 分})$$

22. 15 分 [答] $Q=0, W=0, \Delta U=0$ (3 分)

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p = 0$$

$$dU = C_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV = C_V dT = 0 \quad \text{温度不变}$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = nB(p_2 - p_1) \quad (5 \text{ 分})$$

$$\Delta_{S_y} S = \int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp = nR \ln(p_1/p_2)$$

$$\Delta_{\text{surr}}S = -Q/T = 0$$

$$\Delta_{\text{iso}}S = nR \ln(p_1/p_2) \quad (3 \text{ 分})$$

$$\Delta F = \Delta U - T \Delta S = -nRT_1 \ln(p_1/p_2) \quad (2 \text{ 分})$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

$$= nB(p_2 - p_1) - nRT_1 \ln(p_1/p_2) \quad (2 \text{ 分})$$

23. 10 分 [答] (a) $p = p_A x_A + p_B x_B$

$$5.33 \times 10^4 \text{ Pa} = 0.75 p_A + 0.25 p_B \quad \text{----- (1)}$$

$$6.13 \times 10^4 \text{ Pa} = 0.5 p_A + 0.5 p_B \quad \text{----- (2)}$$

联立 (1) 式与 (2) 式得:

$$p_A = 4.53 \times 10^4 \text{ Pa} \quad p_B = 7.73 \times 10^4 \text{ Pa} \quad (2.5 \text{ 分})$$

(b) $y_B(\text{I}) = p_B x_B(\text{I})/p(\text{I}) = 0.36$ (2.5 分)

(c) $\Delta_{\text{mix}} G_m(\text{I}) = RT \sum_B n_B \ln x_B = -5984 \text{ J} \cdot \text{mol}$ (2.5 分)

(d) $p(\text{III}) = p_A x_A(\text{III}) + p_B x_B(\text{III}) = 6.66 \times 10^4 \text{ Pa}$ (2.5 分)

24. 15 分 [答] 已知 $\ln(p/\text{Pa}) = -3116 \text{ K}/T + 27.537$

对固气平衡: $[d \ln(p/\text{Pa})/dT] = \Delta_{\text{sub}} H_m / RT^2$

$$[d \ln(p/\text{Pa})/dT] = 3116 \text{ K}/T^2 = \Delta_{\text{sub}} H_m / RT^2$$

$$\Delta_{\text{sub}} H_m = 25 \ 906 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (4 \text{ 分})$$

$$\Delta_{\text{vap}} H_m = \Delta_{\text{sub}} H_m - \Delta_{\text{fus}} H_m = 17 \ 580 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (4 \text{ 分})$$

$$-\Delta_{\text{vap}} H_m / RT + B = -3116 \text{ K}/T + 27.537 \quad B = 22.922 \quad (4 \text{ 分})$$

所以液体 CO_2 的蒸气压与温度的经验关系为:

$$\ln(p/\text{Pa}) = -\Delta_{\text{vap}} H_m / RT + 22.922 = -2115 \text{ K}/T + 22.922 \quad (3 \text{ 分})$$

25. 10 分 [答] $3\text{H}_2(\text{g}) + \text{N}_2(\text{g}) = 2\text{NH}_3(\text{g})$ (2 分)

平衡时: $3 \text{ mol} - 3n \quad 1 \text{ mol} - n \quad 2n$

$$\sum_B n_B = 4 \text{ mol} - 2n \quad (1 \text{ 分})$$

$$2n/(4 \text{ mol} - 2n) = 0.08 \quad n = 0.148 \text{ mol} \quad (2 \text{ 分})$$

故 $x(\text{H}_2) = 0.69 \quad x(\text{N}_2) = 0.23$ (2 分)

$$K_p = (x^{\text{NH}_3} p)^2 / (x^{\text{H}_2} p)^3 (x^{\text{N}_2} p) = 6.818 \times 10^{-8} \text{ kPa}^2$$

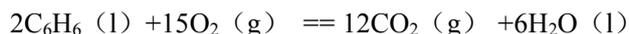
解得 $p = 1115 \text{ kPa}$ (3 分)

中南大学考试试卷 02

一、填空题（每小题 3 分，共 45 分）

1. 273.15K, 101.325KPa 下, 固体冰融化为水, 其过程的 Q _____ 0, W _____ 0, ΔU _____ 0, ΔH _____ 0,

2. 1mol 25°C 的液体苯在弹式量热计中完全燃烧, 放热 3264KJ, 则反应



的 $\Delta_r U_m(298K) =$ _____ $KJ \cdot mol^{-1}$, $\Delta_r H_m(298K) =$ _____ $KJ \cdot mol^{-1}$

3. 298K 时某化学反应的 $\Delta_r H_m^0 = -16.74 KJ \cdot mol^{-1}$, $\Delta_r C_{p,m} = 16.74 J \cdot K \cdot mol^{-1}$, 则该化学反应在 _____ K 温度下反应时的反应热为零。

4. 1mol 单原子理想气体等容从 T_1 冷却到 T_2 , 则该过程的 ΔS _____ 0, W _____ 0。

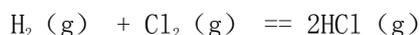
5. 1mol 的液态水由 100°C, 101.325KPa 向真空蒸发为 100°C, 101.325KPa 的水蒸气, 已知此过程的 $\Delta H = 40.6 KJ$, 则该过程的 $Q =$ _____ KJ , $W =$ _____ KJ , $\Delta U =$ _____ KJ , $\Delta S =$ _____ $J \cdot K^{-1}$, $\Delta A =$ _____ KJ , $\Delta G =$ _____ KJ 。

6. 在 298.15K, 101.325KPa 下, 将 0.5 mol 苯和 0.5 mol 甲苯混合形成理想液体混合物, 该过程的 $\Delta U =$ _____, $\Delta H =$ _____, $\Delta S =$ _____。

7. 2mol A 和 1mol B 形成的理想液体混合物, 已知 $P_A^* = 90KPa$, $P_B^* = 30KPa$ 。则气相中两物质摩尔分数之比 $y_A : y_B =$ _____。

8. 设葡萄糖在人体 (体温为 36.8°C) 血液中和尿液中的质量摩尔浓度分别为 $5.50 \times 10^{-3} mol \cdot Kg^{-1}$ 和 $5.50 \times 10^{-5} mol \cdot Kg^{-1}$, 若将 1mol 葡萄糖从尿中转移到血液中, 肾脏至少须作 KJ 的功。

9. 已知 $\Delta_r G_m^0(HCl, g, 298K) = -95.625 KJ \cdot mol^{-1}$, 则反应



的 $K_p^0 =$ _____, $K_c =$ _____, $K_y =$ _____。

10. 某化学反应的 K^0 与 T 的关系为: $\ln K^0 = 1.0 \times 10^5/T - 8.0$ 则该反应的 $\Delta_r H_m^0 =$ _____ $KJ \cdot mol^{-1}$, $\Delta_r S_m^0 =$ _____ $J \cdot K \cdot mol^{-1}$ 。

11. 某化学反应的 $\Delta_r G_m^0 = (-21660 + 54.15T) J \cdot mol$, 若要使该反应的平衡常数 $K^0 > 1$, 则应将温度控制在 _____。

12. 在石灰窑中, 分解反应 $CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$ 已达平衡, 则该系统的独立组分数 $C =$ _____, 相数 $\Phi =$ _____, 自由度 $f =$ _____。

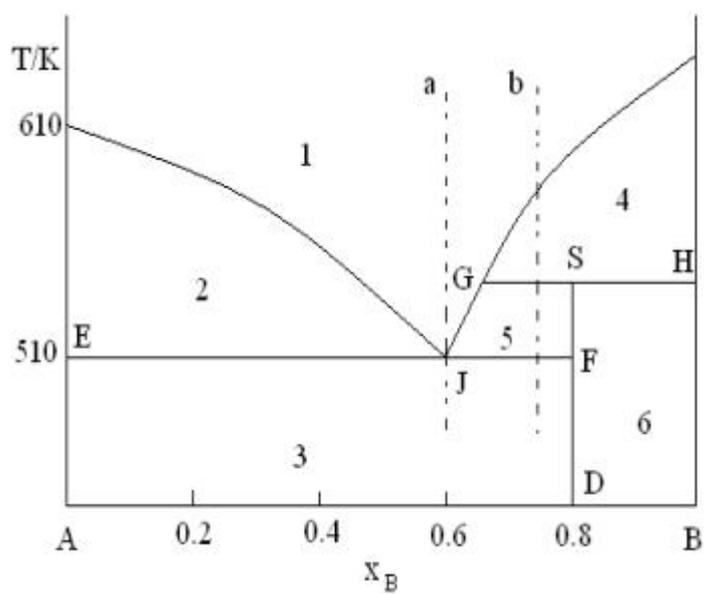
13. $\text{CaCO}_3(\text{s})$, $\text{CaO}(\text{s})$, $\text{BaCO}_3(\text{s})$, $\text{BaO}(\text{s})$ 和 $\text{CO}_2(\text{g})$ 达到平衡时, 此系统的独立组分数 $C = \underline{\hspace{2cm}}$, 相数 $\Phi = \underline{\hspace{2cm}}$, 自由度 $f = \underline{\hspace{2cm}}$ 。
14. 已知水的平均汽化热为 $40.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 若压力锅允许的最高温度为 423K , 此时压力锅内的压力为 $\underline{\hspace{2cm}} \text{ kPa}$ 。
15. $\text{UF}_6(\text{s})$ 的蒸汽压与温度的关系式为 $\ln(P/\text{Pa}) = 29.416 - 5894.6/(T/\text{K})$, 则其平均升华热为 $\underline{\hspace{2cm}} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。
- 二、(5分) 2mol 理想气体的始态为 500K 、 10 p^\ominus , 经等温可逆过程膨胀到 1 p^\ominus , 求此过程的 $Q, W, \Delta U, \Delta H, \Delta S, \Delta A, \Delta G$?
- 三、(10分) 1mol 单原子分子理想气体经一不可逆绝热膨胀过程达到终态 $273\text{K}, 1 \text{ p}^\ominus$, 已知此过程的 $\Delta S = 20.9 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, $W = -1255 \text{ J}$, 终态时, 气体的规定熵为 $188.3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, 试求此过程的 $\Delta U, \Delta H, \Delta A, \Delta G$ 和体系初始状态的温度 T ?
- 四、(10分) 某水溶液含有不挥发性溶质, 在 -1.5°C 时凝固, 已知水的 $K_f = 1.86 \text{ K} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{Kg}$, $K_b = 0.52 \text{ K} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{Kg}$ 。水在 25°C 时的 $p^* = 3.167 \text{ kPa}$, 试计算 (1) 该溶液的正常沸点; (2) 在 298.15K 时该溶液的蒸汽压和渗透压。
- 五、(10分) 已知 25°C 时, $\text{Ag}_2\text{O}(\text{s})$ 的 $\Delta_f H_m^\ominus = -30.59 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。 $\text{Ag}_2\text{O}(\text{s}), \text{Ag}(\text{s}), \text{O}_2(\text{g})$ 在 25°C 时 S_m^\ominus 分别为 $121.71, 42.69$ 和 $205.14 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。(1) 求 25°C 时 $\text{Ag}_2\text{O}(\text{s})$ 的分解压力; (2) 纯 $\text{Ag}(\text{s})$ 在 25°C , p^\ominus 的空气中能否被氧化? 已知空气中氧的含量为 0.21 (摩尔分数)
- 六、(10分) 苯的正常沸点为 353K , 摩尔气化焓 $\Delta_{\text{vap}} H_m = 30.77 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 今将 $353\text{K}, p^\ominus$ 下 1mol 液态苯向真空等温蒸发为同温同压的苯蒸汽 (设为理想气体)。

- (1) 计算该过程中苯吸收的热量 Q 和作的功 W ;
- (2) 求苯的摩尔气化自由能 $\Delta_{\text{vap}} G_m$ 和摩尔气体熵 $\Delta_{\text{vap}} S_m$;
- (3) 求环境的熵变;
- (4) 使用哪种判据, 可以判别上述过程可逆与否? 并判别之。

七、(10分) 已知 A—B 两组分体系相图, 如图:

1. 标出各相区的相态;
2. 指出相图中的三相线及相应相组成;

3. A、B 是否组成中间化合物？若有，写出其化学式，其稳定性如何？
4. A—B 混合物在什么情况下凝固点最低？
5. 绘制 a, b 表示的两个体系冷却时的步冷曲线。



一、填空题

- 1、 $Q>0$, $W>0$, $\Delta U>0$, $\Delta H>0$ 。 2、 $\Delta_rU=-6528$, $\Delta_rH=-6538$
3、1298K 4、 $\Delta S<0$, $W=0$
5、 $Q=37.5\text{kJ}$, $W=0\text{kJ}$, $\Delta U=37.5\text{kJ}$, $\Delta S=108.8\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$, $\Delta A=-3.1\text{kJ}$, $\Delta G=0\text{kJ}$
6、 $\Delta U=0$, $\Delta H=0$, $\Delta S=5.76$ 。 7、6/1
8、11.9 kJ 9、 $K_p^\ominus=3.344\times 10^3$, $K_c^\ominus=3.344\times 10^3$, $K_y=3.344\times 10^3$ 。
10、-831.4, -66.51 11、400 k 以下
12、2、3、1 13、4、5、1
14、472.88kPa 15、 $49.02\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

二、解： 此过程是理想气体等温过程，故有：

$$\Delta U=0 \quad (2 \text{分}) \quad \Delta H=0 \quad (2 \text{分})$$

$$Q = W = nRT\ln(p_1/p_2) = 2 \cdot 8.314 \cdot 500 \cdot \ln(10/1) = 19144\text{J} \quad (2 \text{分})$$

$$\Delta S = nR\ln(p_1/p_2) = 38.29 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1} \quad (2 \text{分})$$

$$\Delta A = \Delta G = nRT\ln(p_2/p_1) = -19144\text{J} \quad (2 \text{分})$$

三、解： \because 此过程是一绝热过程，故： $Q=0$ $\Delta U = W = -1255 \text{ J} \quad (2 \text{分})$

$$\text{对理想气体有：} \quad \Delta U = C_v(T_2-T_1) \quad (1 \text{分})$$

$$T_1 = T_2 - \Delta U/C_v = 273 - (-1255/1.5R) = 373.6 \text{ K} \quad (2 \text{分})$$

$$\Delta H = C_p\Delta T = 2.5R \cdot (273-373.6) = -2091 \text{ J} \quad (2 \text{分})$$

$$S_1 = S_2 - \Delta S = 188.3 - 20.9 = 167.4 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} \quad (2 \text{分})$$

$$\Delta A = \Delta(U-TS) = \Delta U - (T_2S_2 - T_1S_1) \quad (2 \text{分})$$

$$= -1255 - (273 \cdot 188.3 - 373.6 \cdot 167.4) = 9880 \text{ J} \quad (2 \text{分})$$

$$\Delta G = \Delta(H-TS) = \Delta H - (T_2S_2 - T_1S_1)$$

$$= -2091 - (273 \cdot 188.3 - 373.6 \cdot 167.4) = 9044 \text{ J} \quad (2 \text{分})$$

此体系的初态为： $T=373.6\text{K}$, $\Delta U=-1255\text{J}$ $\Delta H=-2091\text{J}$ $\Delta A=9880\text{J}$ $\Delta G=9044\text{J}$

四、解 (1) $\Delta T_f = k_f \cdot m_B$ (1分)

$$m_B = \Delta T_f / k_f = 1.5 / 1.86 = 0.806 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \quad (2 \text{分})$$

$$\Delta T_b = k_b \cdot m_B = 0.52 \times 0.806 = 0.402 \quad (2 \text{分})$$

$$T_b = T_b^* + \Delta T_b = 373.15 + 0.402 = 373.55 \text{ K} \quad (2 \text{分})$$

因溶液为稀溶液 $x_B = 0.806 / (1000 / 18.2 + 0.806) = 0.0143$ (2分)

$$p_A = p_A^* x_A = 3.167 \times (1 - 0.0143) = 3.122 \text{ kPa} \quad (2 \text{分})$$

稀溶液的密度近似为 $1 \text{ kg} \cdot \text{dm}^{-3}$, $C_B = 0.806 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} = 806 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ (2分)

$$\Pi = C_B R T = 806 \times 8.314 \times 298.2 = 1.998 \times 10^3 \text{ kPa} \quad (2 \text{分})$$

五、解: $\text{Ag}_2\text{O}(\text{s}) = 2\text{Ag}(\text{s}) + 1/2\text{O}_2(\text{g})$

$$\Delta_r H_m^\ominus = -\Delta_f H_m^\ominus[\text{Ag}_2\text{O}(\text{s})] = 30.59 \text{ K} \quad (2 \text{分})$$

$$\Delta_r S_m^\ominus = 66.24 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (2 \text{分})$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T \Delta_r S_m^\ominus = 10.84 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (2 \text{分})$$

$$K^\ominus = \exp(-\Delta_r G_m^\ominus / RT) = 0.0126 \quad (3 \text{分})$$

$$P_{\text{O}_2} = (K^\ominus)^2 \cdot P^\ominus = 15.9 \text{ Pa} \quad (3 \text{分})$$

(2) 在空气中 $P_{\text{O}_2} = 0.21 \times 101325 \text{ Pa} = 21278.2 \text{ Pa} > \text{分解压}$ (2分)

所以反应得逆向进行, 故 Ag 可被氧化 (1分)

六、解: (1) 因是恒温向真空膨胀 $W=0$,

$$\text{又因 } T_1 = T_2, P_1 = P_2, \therefore \Delta H = 30770 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$Q = \Delta U = \Delta H - P(V_g - V_l) \approx \Delta H - PV_g = \Delta H - nRT$$

$$= 30770 - 8.314 \times 353 = 27835.16 \text{ J} \quad (4 \text{分})$$

$$(2) \Delta_{\text{vap}} S_m = Q_R / T = 87.2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \quad \Delta_{\text{vap}} G_m = 0 \quad (2 \text{分})$$

$$(3) \Delta S_{\text{环}} = -Q_{\text{实际}} / T = -78.9 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \quad (2 \text{分})$$

$$(4) \Delta S_{\text{总}} = \Delta S_{\text{环}} + \Delta_{\text{vap}} S_m = 8.3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} > 0$$

所以原过程为不可逆过程。 (2分)

七、解: (1) 1. 熔融物 L 2. L+A(s) 3. A(s)+中间化合物 D(s)

$$4. L+B(s) \quad 5. L+D(s) \quad 6. B(s)+D(s) \quad (2 \text{分})$$

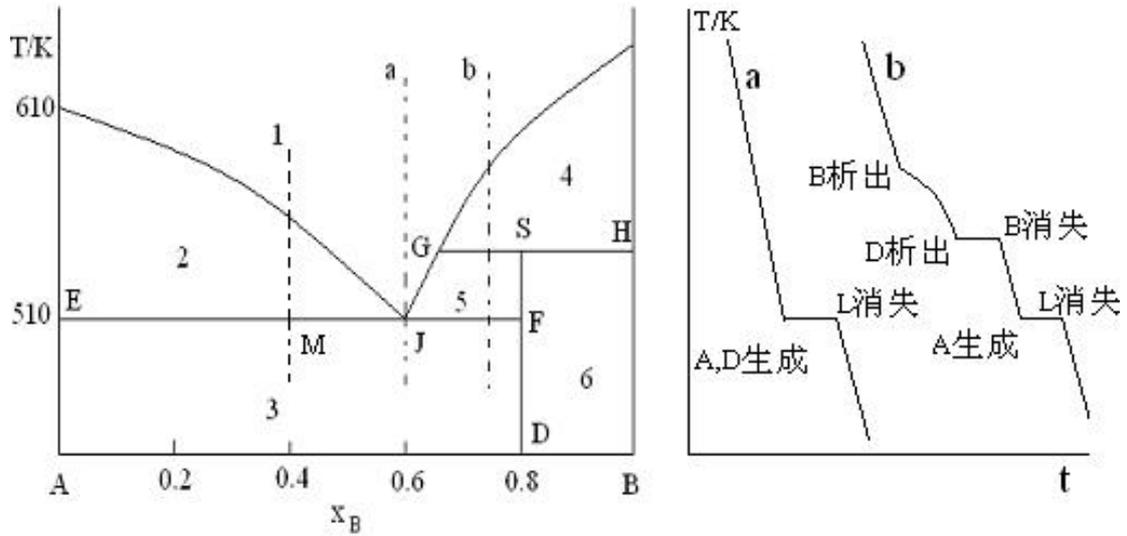
(2) 三相线有 EF: 组成为 J 的熔融物 L+A(s)+D(s)

GH: 组成为 G 的熔融物 L+B(s)+D(s) (2分)

(3) 有中间化合物, 化学式为 AB_4 , 该化合物不稳定, 在到达熔点前分解 (2分)

(4) 当 B 的摩尔分数为 0.6 时混合物凝固点最低, 为 510K (2分)

(5) 如图 (2分)



中南大学考试试卷 03

一、单选题（每题 2 分，共 24 分）

1. 1 mol 理想气体，从始态 (p, V, T) 出发，分别进行(1)恒温可逆膨胀和(2)绝热可逆膨胀过程，若两过程所达到的末态体积相同，则两过程体积功的关系是 ()
- (A) $|W_{(1)}| = |W_{(2)}|$ (B) $|W_{(1)}| > |W_{(2)}|$ (C) $|W_{(1)}| < |W_{(2)}|$ (D) 无法确定
2. 在 T 和 p^\ominus 下， $C(\text{石墨}) + O_2(g) \rightleftharpoons CO_2(g)$ 的反应热为 $\Delta_r H_m^\ominus(T)$ 。下列说法中**不正确**的是 ()
- (A) $\Delta_r H_m^\ominus(T)$ 是 $CO_2(g)$ 在温度 T 下的标准生成焓 (B) $\Delta_r H_m^\ominus(T) = \Delta_r U_m^\ominus(T)$
(C) $\Delta_r H_m^\ominus(T)$ 是 $C(\text{石墨})$ 在温度 T 下的标准燃烧焓 (D) $\Delta_r H_m^\ominus(T) > \Delta_r U_m^\ominus(T)$
3. 在确定的 T 、 p 下，无论用什么手段进行一个 $A + B \rightleftharpoons C$ 的反应，若反应的 $\Delta_r H_m > 0$ ，则该反应的反应热 ()
- (A) 大于零 (B) 小于零 (C) 视反应手段而定 (D) 等于零
4. 某单组分体系的 $V_m(l) > V_m(s)$ ，当体系的压力升高时，其熔点将 ()
- (A) 升高 (B) 降低 (C) 不变 (D) 不确定
5. 使用热力学判据 $\Delta G_{T,p,W=0} < 0$ 判别某过程方向时，下标 p 所表示的是 ()
- (A) 体系中每一组分的分压 (B) 体系的总压 (C) 外压 (D) 标压 p^\ominus
6. 下列针对偏摩尔量的描述，**不正确**的是 ()
- (A) 偏摩尔量是体系某种容量性质的一种偏微分
(B) 偏摩尔量是体系的强度性质，状态函数
(C) 体系的偏摩尔量可正、可负、亦可为零
(D) 体系中某组分的偏摩尔 Gibbs 自由能就是该组分的化学势
7. 恒温恒压下由纯组分形成理想溶液，下列各量中为零的是 ()
- (A) $\Delta_{\text{mix}} G$ (B) $\Delta_{\text{mix}} S$ (C) $\Delta_{\text{mix}} H$ (D) $\Delta_{\text{mix}} A$
8. 关于溶液中某组分的活度及活度系数，**不正确**的是 ()
- (A) 活度相当于是校正浓度，但无量纲
(B) 活度及活度系数的大小与参考态的选择有关
(C) 理想溶液中各组分的活度系数皆为 1
(D) 活度及活度系数的大小与标准态的选择有关

9. 化学反应等温式 $\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln J_a$ ，当选取不同标准态时，反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 将改变，该反应的 $\Delta_r G_m$ 和 J_a 将 ()

- (A) 都随之改变 (B) 都不改变
(C) J_a 变, $\Delta_r G_m$ 不变 (D) J_a 不变, $\Delta_r G_m$ 变

10. 在等温等压下, 当反应的 $\Delta_r G_m^\ominus = 5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 时, 该反应能否 ()

- (A) 能正向自发进行 (B) 能逆向自发进行
(C) 不能判断 (D) 不能进行

11. 通常条件下的二组分体系中, 最多共存的相有 ()

- (A) 3相 (B) 4相 (C) 5相 (D) 6相

12. CuSO_4 与水可生成 $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 三种水合物, 在一定压力下与 CuSO_4 水溶液和冰共存的含水盐有 ()

- (A) 3种 (B) 2种 (C) 1种 (D) 0种

二、填空题 (每空 1 分, 共 16 分)

1. 某理想气体一从始态出发, 分别进行绝热可逆膨胀和绝热不可逆膨胀, 若两过程所达到的末态压力相同, 则末态温度 $T_{\text{可逆}}$ _____ $T_{\text{不可逆}}$, 而体系的焓变 $\Delta H_{\text{可逆}}$ _____ $\Delta H_{\text{不可逆}}$ 。(填 >, < 或 = 号)

2. 在 383K、 p^\ominus 下, 1mol 的过热水蒸气凝聚成液态水, 体系的熵变 $\Delta S_{\text{体系}}$ _____ 0, 环境的熵变 $\Delta S_{\text{环境}}$ _____ 0。(填 >, < 或 = 号)

3. 含不挥发溶质的稀溶液, 其沸点较纯溶剂的沸点 _____; 其凝固点较纯溶剂的凝固点 _____。

4. 溶液中某组分在其参考态下的活度为 _____; 活度系数为 _____。

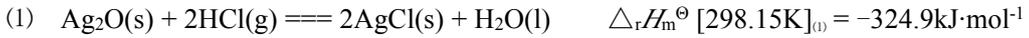
5. 一定温度下, 对于给定反应, $K_p = K_y = K_n = K_c$ 的条件是 _____ 和 _____。

6. 将 $\text{NH}_4\text{HS}(\text{s})$ 和任意量的 $\text{NH}_3(\text{g})$ 、 $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ 混合。当体系达到平衡时, 此体系的独立组分数 $C =$ _____, 相数 $\Phi =$ _____, 自由度 $f =$ _____。

7. 某反应体系中有 $\text{C}(\text{s})$ 、 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 、 $\text{CO}(\text{g})$ 、 $\text{CO}_2(\text{g})$ 、 $\text{H}_2(\text{g})$ 共 5 种物质, 在 1200K 下体系达到平衡。则此体系的独立组分数 $C =$ _____, 条件自由度 $f^* =$ _____, 相数 $\Phi =$ _____。

三、(本题 20 分) 将 1 mol O_2 由 298.15 K, p^\ominus 的压强下经恒温可逆压缩增至压强为 607950 Pa 的末态, 试求 W 、 Q 、 ΔU 、 ΔH 、 ΔA 、 ΔG 、 $\Delta S_{\text{体}}$ 、 $\Delta S_{\text{环}}$ 及 $\Delta S_{\text{隔}}$ 。如改为恒外压 607950 Pa 压缩至同一末态, 上述各热力学量又为多少?

四、(本题 6 分) 请根据下列各反应的热效应值, 计算在 298.15 K 下, AgCl(s)的恒压标准生成热 $\Delta_f H_m^\ominus [\text{AgCl}(s), 298.15\text{K}]$ 和恒容标准生成热 $\Delta_f U_m^\ominus [\text{AgCl}(s), 298.15\text{K}]$ 。



五、(本题 12 分)液体 A 和液体 B 形成理想溶液。在 343.15K 时, 由 1mol 的 A 和 2mol 的 B 所形成的溶液的蒸汽压为 50.663kPa, 若在该溶液中再加入 3mol 的 A, 则溶液的蒸汽压为 70.928kPa。求:

(1) 343.15K 时, 纯液体 A 和纯液体 B 的饱和蒸汽压 p_A^* 及 p_B^* ;

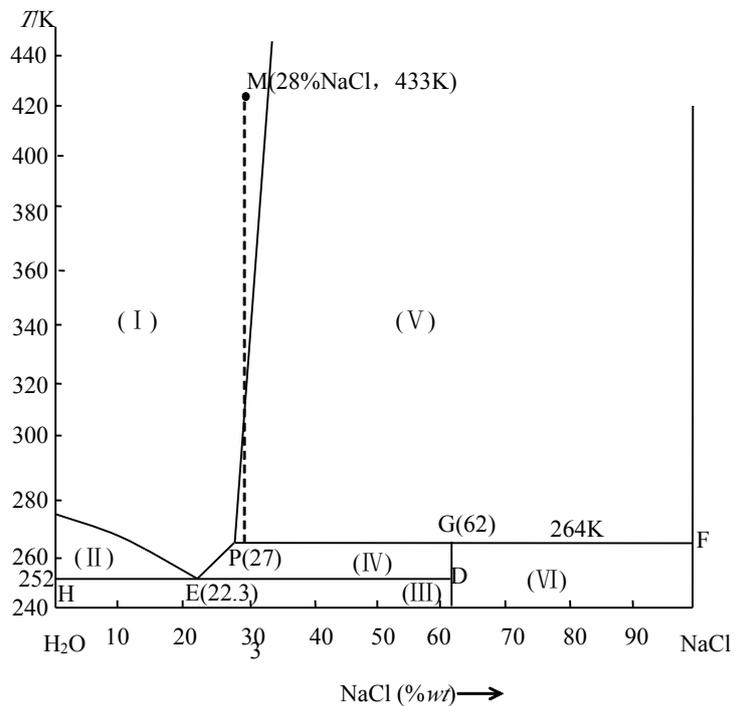
(2) 对第一种溶液, 平衡气相中 A, B 的摩尔分数 y_A 和 y_B 。

六、(本题 10 分) 乙醇气相脱水可制备乙烯, 其反应为: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(g) = \text{C}_2\text{H}_4(g) + \text{H}_2\text{O}(g)$, 已知如下数据:

	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(g)$	$\text{C}_2\text{H}_4(g)$	$\text{H}_2\text{O}(g)$
$\Delta_f H_m^\ominus (298\text{K})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	-235.3	52.28	-241.8
$S_m^\ominus (298\text{K})/\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	282	219.5	188.7

求 298K 下反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 、 K_p^\ominus 及 K_p 。

七、(本题 12 分) NaCl—H₂O 二元系相图如图所示, 其中化合物组成为 NaCl·2H₂O。



- (1) 请写出 (I)~(VI)相区内的稳定相, 并写出图中两条水平线所对应的三相平衡反应及名称;
- (2) 在冰-水平衡系中加入固态 NaCl 做制冷剂, 可获得最低温度多少度?
- (3) 将 1kg 质量分数 28% NaCl 水溶液(M 点)由 433K 冷到 264K, 最多能析出纯 NaCl 多少?

参考答案

一、单选题（每题 2 分，共 24 分）

1. (B) 2. (D) 3. (C) 4. (A) 5. (B) 6. (A)
7. (C) 8. (D) 9. (C) 10. (C) 11. (B) 12. (C)

二、填空题（每空 1 分，共 16 分）

1. $<$, $<$; 2. $<$, $>$; 3. 高 ; 低 ; 4. 1 , 1 ;
5. $\Delta \nu_g = 0$ 理想气体 ; 6. 2 , 2 , 2 ; 7. 3 , 2 , 2 。

三、(本题 20 分)解：(1) 将 O_2 视为理想气体，因是恒温可逆压缩， (1 分)

$$\text{故 } \Delta U = \Delta H = 0 \quad (2 \text{ 分})$$

$$\begin{aligned} Q_r &= -W = nRT \ln \frac{P_1}{P_2} \\ &= 1 \times 8.314 \times 298.15 \times \ln \frac{101325}{607950} = -4441 \text{ J} = -4.44 \text{ kJ} \end{aligned} \quad (2 \text{ 分})$$

$$\Delta S_{\text{体}} = Q_r / T = (-4441) \div 298.15 = -14.9 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \quad (1 \text{ 分})$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S_{\text{体}} = -Q_r = 4.44 \text{ kJ} \quad (1 \text{ 分})$$

$$\Delta A = \Delta U - T\Delta S_{\text{体}} = -Q_r = 4.44 \text{ kJ} \quad (1 \text{ 分})$$

$$\Delta S_{\text{环}} = -Q_r / T = 4441 \div 298.15 = 14.9 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \quad (1 \text{ 分})$$

$$\Delta S_{\text{隔}} = \Delta S_{\text{体}} + \Delta S_{\text{外}} = 0 \quad (1 \text{ 分})$$

(2) 因恒外压压缩，则 (1 分)

$$\begin{aligned} Q &= -W = p\Delta V = p_{\text{外}} \times \left(\frac{RT}{P_2} - \frac{RT}{P_1} \right) \\ &= 607950 \times 8.314 \times 298.15 \left(\frac{1}{607950} - \frac{1}{101325} \right) \\ &= -12394 \text{ J} = -12.394 \text{ kJ} \end{aligned} \quad (2 \text{ 分})$$

$$\Delta S_{\text{环}} = -Q/T = 12394 \div 298.15 = 41.57 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \quad (1 \text{ 分})$$

$$\Delta S_{\text{隔}} = \Delta S_{\text{体}} + \Delta S_{\text{环}} = (-14.9) + 41.57 = 26.67 \text{ J} \quad (1 \text{ 分})$$

ΔG , ΔA , ΔU , ΔH 及 $\Delta S_{\text{体}}$ 均与(1)同。 (5 分)

四、(本题 6 分) 解： AgCl(s) 的生成反应为： $\text{Ag(s)} + 0.5\text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{AgCl(s)}$ (1 分)

与题目所给反应的关系为：

$$\text{生成反应} = 0.5 \times (1) + 0.5 \times (2) + (3) - 0.5 \times (4) \quad (2 \text{ 分})$$

$$\begin{aligned} \text{则 } \Delta_f H_m^\ominus [\text{AgCl(s)}, 298.15\text{K}] &= 0.5 \times \Delta_f H_m^\ominus [298.15\text{K}]_{(1)} + 0.5 \times \Delta_f H_m^\ominus [298.15\text{K}]_{(2)} \\ &\quad + \Delta_f H_m^\ominus [298.15\text{K}]_{(3)} - 0.5 \times \Delta_f H_m^\ominus [298.15\text{K}]_{(4)} \\ &= 0.5 \times (-324.9) + 0.5 \times (-30.57) + (-92.31) - 0.5 \times (-285.84) \\ &= -127.125 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned} \quad (1 \text{分})$$

$$\text{因为 } \sum \nu_g = -0.5 \quad (1 \text{分})$$

$$\begin{aligned} \text{则 } \Delta_f U_m^\ominus [\text{AgCl(s)}, 298.15\text{K}] &= \Delta_f H_m^\ominus [\text{AgCl(s)}, 298.15\text{K}] - RT \sum \nu_g \\ &= (-127.125) + 0.5 \times 8.314 \times 298.15 \times 10^{-3} \\ &= -125.886 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned} \quad (1 \text{分})$$

五、(本题 12 分) 解:

(1) 因为液体 A 和液体 B 形成理想溶液, 所以有

$$p_A = p_A^* x_A = p_A^* (1 - x_B) \quad p_B = p_B^* x_B \quad (2 \text{分})$$

$$p = p_A + p_B$$

$$\text{由 1mol 的 A 和 2mol 的 B 所形成的溶液中 } x_{B,1} = 2/3, \quad (1 \text{分})$$

$$\text{且 } p_1 = p_{A,1} + p_{B,1} = p_A^* (1 - x_{B,1}) + p_B^* x_{B,1} = 50.663 \text{kPa} \quad (2 \text{分})$$

$$\text{由 4mol 的 A 和 2mol 的 B 所形成的溶液中 } x_{B,2} = 1/3, \quad (1 \text{分})$$

$$\text{且 } p_2 = p_{A,2} + p_{B,2} = p_A^* (1 - x_{B,2}) + p_B^* x_{B,2} = 70.928 \text{kPa} \quad (2 \text{分})$$

$$\text{将上两式联立求解得: } p_A^* = 91.193 \text{kPa}, \quad p_B^* = 30.398 \text{kPa} \quad (2 \text{分})$$

(2) 对第一种溶液有

$$y_A = p_{A,1} / p_1 = 91.193 / 3 \times 50.663 = 0.6, \quad y_B = 1 - y_A = 0.4 \quad (2 \text{分})$$

六、(本题 10 分) 解:

$$\begin{aligned} \Delta_r H_m^\ominus (298\text{K}) &= \sum \nu_i \Delta_f H_m^\ominus (i, 298\text{K}) \\ &= \Delta_f H_m^\ominus [\text{H}_2\text{O(g)}, 298\text{K}] + \Delta_f H_m^\ominus [\text{C}_2\text{H}_4(\text{g}), 298\text{K}] - \Delta_f H_m^\ominus [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{g}), 298\text{K}] \\ &= 45.78 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned} \quad (2 \text{分})$$

$$\begin{aligned} \Delta_r S_m^\ominus (298\text{K}) &= \sum \nu_i S_m^\ominus (i, 298\text{K}) \\ &= S_m^\ominus [\text{H}_2\text{O(g)}, 298\text{K}] + S_m^\ominus [\text{C}_2\text{H}_4(\text{g}), 298\text{K}] - S_m^\ominus [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{g}), 298\text{K}] \\ &= 126.2 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned} \quad (2 \text{分})$$

$$\begin{aligned} \Delta_r G_m^\ominus (298\text{K}) &= \Delta_r H_m^\ominus (298\text{K}) - T \Delta_r S_m^\ominus (298\text{K}) \\ &= 8.17 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned} \quad (2 \text{分})$$

因为 $\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K_p^\ominus$,

所以 $K_p^\ominus = \exp[-\Delta_r G_m^\ominus / RT]$

$$= \exp[-8172.4 / (8.314 \times 298.15)] = 0.03694 \quad (2分)$$

而 $K_p = K_p^\ominus (p^\ominus)^{\sum \nu_i} = K_p^\ominus (p^\ominus) = 3742.6 \text{ Pa} \quad (2分)$

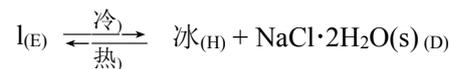
七、(本题 12 分) 解:

(1) ①(每相 0.5 分, 共 3 分) 各相区的稳定相依序为:

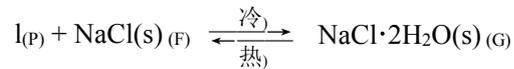
- (I) — NaCl 水溶液(溶液单相); (II) — 冰 + NaCl 水溶液(s₁-l 两相);
(III) — 冰 + NaCl·2H₂O(s) (s₁-s₂ 两相); (IV) — NaCl·2H₂O(s) + NaCl 水溶液(s₂-l 两相);
(V) — NaCl(s) + NaCl 水溶液(s₃-l 两相); (VI) — NaCl·2H₂O(s) + NaCl(s) (s₂-s₃ 两相);

② (反应 1 分, 名称 1 分, 共 4 分)

水平线 HED 对应的三相平衡反应为共晶反应:



水平线 PGF 对应的三相平衡反应为包晶反应:



(2) 此时就是向(I)区加入NaCl, 则溶液中NaCl浓度提高, 其组成-温度线将下降至共晶点, 所以可获得最低温度为252K(-21°C)。 (2分)

(3)按杠杆规则有

$$W_b \cdot \overline{ba} = W_c \cdot \overline{ac} \quad , \quad (1分)$$

$$\text{而 } \overline{ba} = 28 - 27 = 1, \quad \overline{ac} = 100 - 28 = 72, \quad (1分)$$

$$\text{又 } W_b + W_c = 1$$

$$\therefore \text{解得: } W_c = 0.0137\text{kg}, \text{ 即可得纯硅约 } 13.7\text{g} \quad (1分)$$

中南大学考试试卷 04

一、选择题（每小题 2 分，共 20 分）

- 当理想气体反抗一定的外压作绝热膨胀时，则体系的 ()
(A) 焓恒定不变 (B) 热力学一定增加 (C) 焓一定增加 (D) 热力学一定减小
- 对于只做膨胀功的封闭体系，其 $\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V$ 的量值 ()
(A) 大于零 (B) 小于零 (C) 等于零 (D) 无法确定
- 某物质溶于互不相容的两液态溶剂 α 和 β 之中，该物质在溶剂 α 之中以 A 的形式存在，在溶剂 β 之中以 A_2 的形式存在，。则在一定温度、压力下两液相达到平衡时化学势满足 ()
(A) $\mu_\alpha(A) = \mu_\beta(A_2)$ (B) $\mu_\alpha(A) = 2\mu_\beta(A_2)$ (C) $2\mu_\alpha(A) = \mu_\beta(A_2)$ (D) 无法确定
- 理想溶液的混合热力学性质是 ()
(A) $\Delta_{\text{mix}}V = 0, \Delta_{\text{mix}}H = 0, \Delta_{\text{mix}}S > 0, \Delta_{\text{mix}}G < 0$
(B) $\Delta_{\text{mix}}V < 0, \Delta_{\text{mix}}H < 0, \Delta_{\text{mix}}S < 0, \Delta_{\text{mix}}G = 0$
(C) $\Delta_{\text{mix}}V > 0, \Delta_{\text{mix}}H > 0, \Delta_{\text{mix}}S = 0, \Delta_{\text{mix}}G = 0$
(D) $\Delta_{\text{mix}}V > 0, \Delta_{\text{mix}}H > 0, \Delta_{\text{mix}}S < 0, \Delta_{\text{mix}}G > 0$
- 将 20 克 $\text{CaCO}_3(\text{s})$ 和 60 克 $\text{CaCO}_3(\text{s})$ 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 $\text{CaCO}_3(\text{s})$ 部分分解成 $\text{CaO}(\text{s})$ 和 $\text{CO}_2(\text{g})$ ，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) 无法确定
- 在刚性密闭容器中，理想气体反应 $\text{A}(\text{g}) + \text{B}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Y}(\text{g})$ 达到平衡，若在定温下加入一定量的惰性气体，平衡 ()
(A) 正向移动 (B) 逆正向移动 (C) 不移动 (D) 无法确定
- 某反应 $\text{A} \rightarrow \text{Y}$ ，如果反应物 A 的浓度减少一半，它的半衰期也缩短一半，则该反应的级数为 ()
(A) 零级 (B) 一级 (C) 二级 (D) 三级
- 催化剂的中毒是指催化剂 ()
(A) 对生物体有毒 (B) 活性减小 (C) 选择性消失 (D) 活性或选择性减小或消失

9. 不同运动状态的能级间隔不同, 对于某一分子而言, 其平动(t)、转动(r)和振动(v)的能级间隔大小顺序为 ()

- (A) $\Delta \varepsilon_v > \Delta \varepsilon_t > \Delta \varepsilon_r$ (B) $\Delta \varepsilon_v > \Delta \varepsilon_r > \Delta \varepsilon_t$
 (C) $\Delta \varepsilon_t > \Delta \varepsilon_v > \Delta \varepsilon_r$ (D) $\Delta \varepsilon_r > \Delta \varepsilon_t > \Delta \varepsilon_v$

10. 某配离子的配位数为 n, 则其各级稳定常数 $K_{\text{稳},i}$ 与各级不稳定常数为 $K_{\text{不稳},i}$ 之间的关系为 ()

- (A) $K_{\text{稳},i} = (K_{\text{不稳},n-i+1})^{-1}$ (B) $K_{\text{稳},i} = \prod_{j=1}^n K_{\text{不稳},j}$
 (C) $K_{\text{稳},i} = (K_{\text{不稳},n})^{-1}$ (D) $K_{\text{稳},i} = \sum_{j=1}^n K_{\text{不稳},j}$

二、填空题 (每小题 2 分, 共 20 分)

1. 焦耳-汤姆逊系数的定义式 $\mu =$ _____; 当 $\mu > 0$ 时, 表示经节流膨胀后体系温度 _____ 节流膨胀前体系温度 (填高于、低于或等于)。

2. 等质量的理想气体由同一始态出发, 分别经过绝热可逆膨胀 (I) 和绝热不可逆膨胀 (II) 后到达温度相同的末态, 则 ΔU_I _____ ΔU_{II} , ΔS_I _____ ΔS_{II} (填 >、< 或 =)。

3. 已知 $\Delta_f H_m^\ominus(\text{CH}_3\text{OH}, \text{l}, 298\text{K}) = -238.57\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;

$$\Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}, \text{g}, 298\text{K}) = -110.525\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1};$$

则反应 $\text{CO}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) = \text{CH}_3\text{OH}(\text{l})$ 的 $\Delta_r H_m^\ominus(298\text{K}) =$ _____; $\Delta_r U_m^\ominus(298\text{K}) =$ _____。

4. 在某温度下, 氧气和乙炔气溶于水中的亨利系数分别是 $7.2 \times 10^7 \text{Pa} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $133 \times 10^8 \text{Pa} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。在相同的条件下, _____ 在水中的溶解度大于 _____ 在水中的溶解度。

5. AlCl_3 溶于水后水解产生 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀, 该体系的组元数 $C =$ _____, 自由度数 $f =$ _____。

6. 在一定压力下 A 和 B 形成具有最低恒沸点的二元系, 最低恒沸物的组成为 $x_B = 0.475$ 。若进料组成为 $x_B = 0.800$, 在具有足够塔板数的精馏塔中精馏, 则在塔顶得到 _____, 而在塔底得到 _____。

7. 根据酸碱质子理论, 凡是能给出质子的分子或离子称为 _____; 而凡是能接受质子的分子或离子称为 _____。

8. 构成链反应的 3 个基本步骤是: (1) 链的引发, (2) _____ 和 (3) _____。

9. 存在下列双分子反应: (1) $\text{Br} + \text{Br} \longrightarrow \text{Br}_2$



碰撞理论中的方位因子 P 最大的是反应 _____, 最小的是反应 _____。(填反应编号)

10. 统计热力学的统计方法有经典的玻耳兹曼统计和建立在量子力学基础上的量子统计，量子统计又分为 _____ 统计和 _____ 统计。

三、(10分) 有 2mol 的 O_2 气在绝热条件下由 273.2K, p^\ominus 的始态膨胀到 203.6K, $0.1p^\ominus$ 的末态, 求该过程的 Q 和 W ; 经过该过程后, 体系的 ΔH 、 ΔU 和 ΔS 。(O_2 气可视为理想气体)

四、(6分) 已知 288.15K 时纯水的饱和蒸气压为 1705Pa, 现将 1 mol 的 NaOH 溶解于 4.559mol 的水中, 测得该溶液的饱和蒸气压为 596.5 Pa, 求:

1. 该 NaOH 水溶液中水的活度, 并说明所选择的参考态;
2. 纯水与该 NaOH 水溶液中水的化学势的差值。

五、(20分) 已知某反应方程为 $A(s) + 4B(g) \rightleftharpoons 3Y(s) + 4Z(g)$, 相关热力学数据列于下表:

各反应物热力学数据表

物质	$\Delta_f H_m^\ominus(800K)$ kJ·mol ⁻¹	$S_m^\ominus(800K)$ J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹
A(s)	-1019.85	341.95
B(g)	14.22	158.54
Y(s)	15.50	57.63
Z(g)	-223.76	224.29

1. 试计算在 800K 下反应的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 、 $\Delta_r S_m^\ominus$ 、 $\Delta_r G_m^\ominus$ 和 K_p^\ominus ;
2. 800K 下, 将 A(s) 和 Y(s) 置于摩尔分数分别为 $y_B = 0.50$, $y_Z = 0.40$, 其余为惰性气体的混合气体中, 则上述反应将向哪个方向移动? 反应达到平衡时的 y_B 和 y_Z 分别为多少?

六、(14分) 实验测出反应 $2A_3(g) \longrightarrow 3A_2(g)$ 的速率方程为: $\frac{dc_{A_2}}{dt} = k \cdot \frac{c_{A_3}^2}{c_{A_2}}$, 有人提出该反应的机理如下:

- (1) $A_3(g) \longrightarrow A_2(g) + A(g)$ ($k_1, E_{a,1}$)
- (2) $A_2(g) + A(g) \longrightarrow A_3(g)$ (快, $k_2, E_{a,2}$)
- (3) $A_3(g) + A(g) \longrightarrow 2A_2(g)$ (慢, $k_3, E_{a,3}$)

已知: $k_1/s^{-1} = 4.60 \times 10^{15} \exp(-1.00 \times 10^5/RT)$

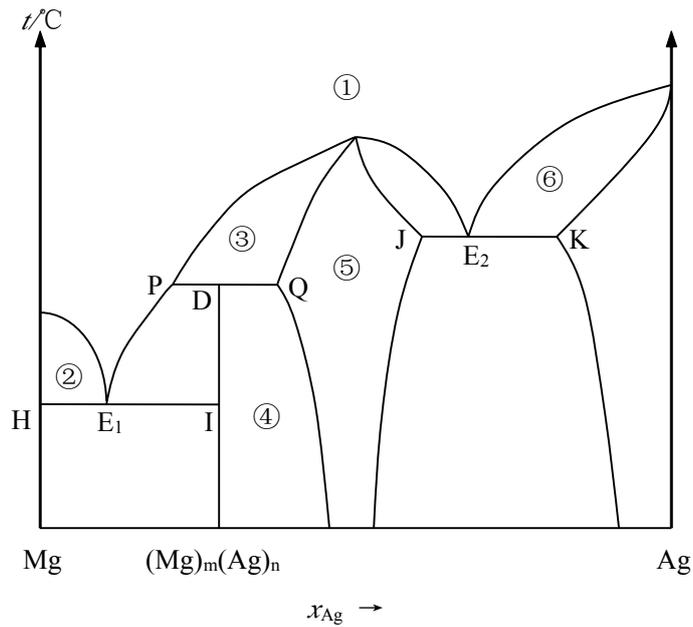
$$k_2/\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = 6.00 \times 10^{10} \exp(-2.51 \times 10^3/RT)$$

$$k_3/\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = 2.96 \times 10^9 \exp(-2.51 \times 10^4/RT)$$

1. 根据上述反应机理，引入合理的近似假设，导出总包反应的速率方程；
2. 计算总包反应的表现活化能 E_a 和指前因子 A ；

七、(10分) 在 p^\ominus 下的 Mg-Ag 二元系相图 (温度-组成) 如下。

1. 请写出相区①、②、③、④、⑤和⑥存在的相；
2. 写出三条水平线上的相平衡反应及反应名称。



参考答案 04

一、选择题（每小题 2 分，共 20 分）

1. (D); 2. (B); 3. (C); 4. (A); 5. (C); 6. (C); 7. (A); 8. (D); 9. (B); 10. (A)

二、填空题（每小题 2 分，共 20 分）

1. $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H$; 低于。2. $<$, $<$ 。3. $-128.045\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $-120.612\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

4. 乙炔气, 氧气。5. 3, 3。6. 最低恒沸物, 纯 B。7. 酸; 碱。

8. 链的传递, 链的终止。9. (1), (2)。10. 玻色-爱因斯坦, 费米-狄拉克。

三、(10 分) 解: 因为过程是在绝热条件下进行的, 所以 $Q=0$ (2 分)

将 O_2 气为理想气体, 则

$$\Delta U = nC_{V,m}\Delta T = 2 \times 2.5R \times (203.6 - 273.2) = -2893.27\text{J} \quad (2 \text{ 分})$$

根据热力学第一定律得: $W = \Delta U = -1735.96\text{J}$ (2 分)

$$\Delta H = nC_{p,m}\Delta T = 2 \times 2.5R \times (203.6 - 273.2) = -4050.58\text{J} \quad (2 \text{ 分})$$

$$\begin{aligned} \Delta S &= nC_{p,m}\ln(T_2/T_1) + nR\ln(p_1/p_2) \\ &= 2 \times 3.5R \times \ln(203.6/273.2) + 2R \times \ln(p^\ominus/0.1p^\ominus) \\ &= 21.17\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \end{aligned} \quad (2 \text{ 分})$$

四、(6 分) 解: 1. $a_{\text{H}_2\text{O}} = p_{\text{H}_2\text{O}}/p^*_{\text{H}_2\text{O}} = 596.5/1705 = 0.35$ (2 分)

选择纯水为参考态 (2 分)

2. 因为 $\mu_{\text{H}_2\text{O}} = \mu^*_{\text{H}_2\text{O}} + RT\ln a_{\text{H}_2\text{O}}$ (1 分)

$$\begin{aligned} \text{所以 } \mu^*_{\text{H}_2\text{O}} - \mu_{\text{H}_2\text{O}} &= -RT\ln a_{\text{H}_2\text{O}} \\ &= -8.314 \times 288.15 \times \ln 0.35 = 2516.04\text{J}\cdot\text{mol}^{-1} \end{aligned} \quad (1 \text{ 分})$$

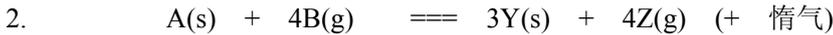
五、(20分)解:

$$\begin{aligned} 1. \Delta_r H_m^\ominus(800\text{K}) &= 4\Delta_f H_m^\ominus(\text{Z}, 800\text{K}) + 3\Delta_f H_m^\ominus(\text{Y}, 800\text{K}) \\ &\quad - 4\Delta_f H_m^\ominus(\text{B}, 800\text{K}) - \Delta_f H_m^\ominus(\text{A}, 800\text{K}) \\ &= 4 \times (-223.76) + 3 \times 15.50 - 4 \times 14.22 - (-1019.85) \\ &= 114.43 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned} \quad (2 \text{分})$$

$$\begin{aligned} \Delta_r S_m^\ominus(800\text{K}) &= 4S_m^\ominus(\text{Z}, 800\text{K}) + 3S_m^\ominus(\text{Y}, 800\text{K}) - 4S_m^\ominus(\text{B}, 800\text{K}) - S_m^\ominus(\text{A}, 800\text{K}) \\ &= 4 \times 224.29 + 3 \times 57.63 - 4 \times 158.54 - 341.95 \\ &= 93.94 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned} \quad (2 \text{分})$$

$$\begin{aligned} \Delta_r G_m^\ominus(800\text{K}) &= \Delta_r H_m^\ominus(800\text{K}) - 800 \times \Delta_r S_m^\ominus(800\text{K}) \\ &= 39.28 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned} \quad (2 \text{分})$$

$$\begin{aligned} K_p^\ominus(800\text{K}) &= \exp[-\Delta_r G_m^\ominus(800\text{K})/RT] \\ &= \exp[-39.28 \times 1000 / (8.314 \times 800)] = 2.72 \times 10^{-3} \end{aligned} \quad (2 \text{分})$$



设 $t=0$ 时 $\qquad\qquad\qquad 5 \qquad\qquad\qquad 4 \qquad\qquad\qquad 1$

$t=t_e$ 时 $\qquad\qquad\qquad 5-4\alpha \qquad\qquad\qquad 4+4\alpha \qquad\qquad\qquad 1$

$$n_T = \sum n_i = (5-4\alpha) + (4+4\alpha) + 1 = 10 \text{ mol}, \quad (2 \text{分})$$

因为 $\sum \nu_i(\text{g}) = 0$, 所以 $K_p^\ominus(800\text{K}) = K_y^\ominus(800\text{K}) = (y_Z / y_B)^4 \quad (2 \text{分})$

即 $(4+4\alpha)^4 / (5-4\alpha)^4 = 2.72 \times 10^{-3}$, 解得: $\alpha = -0.5816 \quad (2 \text{分})$

故在题给反应条件下, 反应将向左(逆向)移动 (2分)

达到平衡时, $y_B = (5-4\alpha)/10 = 0.7326 \quad (2 \text{分})$

$$y_Z = (4+4\alpha)/10 = 0.1674 \quad (2 \text{分})$$

六、(14分)解:

1. 因为步骤(3)速率最小, 因此可选择步骤(3)为速控步骤, 故有:

$$\frac{dc_{A_2}}{dt} = 2k_3 \cdot c_{A_3} c_A \quad \text{①} \quad (2 \text{分})$$

步骤(1)和(2)为快步骤, 且为对峙反应, 故采用平衡近似法进行处理有:

$$\frac{dc_A}{dt} = k_1 \cdot c_{A_3} - k_2 \cdot c_{A_2} c_A - k_3 \cdot c_{A_3} c_A \approx 0 \quad \text{②} \quad (2 \text{分})$$

由上式得到: $c_A = \frac{k_1 \cdot c_{A_3}}{k_2 \cdot c_{A_2} + k_3 \cdot c_{A_3}} \quad \text{③} \quad (1 \text{分})$

因为 $k_2 \gg k_3$, 所以
$$c_A \approx \frac{k_1 \cdot c_{A_3}}{k_2 \cdot c_{A_2}} \quad (4) \quad (2 \text{分})$$

将式④代入式①得:

$$\frac{dc_{A_2}}{dt} = \frac{2k_1 k_3 c_{A_3}^2}{k_2 c_{A_2}} = k \frac{c_{A_3}^2}{c_{A_2}} \quad (2 \text{分})$$

2. 因为表观速率常数 $k = 2 k_1 k_3 / k_2$, 根据阿伦尼乌斯方程 $k = A \exp(-E_a/RT)$ 得:

$$\begin{aligned} E_a &= E_{a,1} + E_{a,3} - E_{a,2} \\ &= 1.00 \times 10^5 + 2.51 \times 10^4 - 2.51 \times 10^3 = 122.59 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned} \quad (2 \text{分})$$

$$A = 2 A_1 A_3 / A_2 \quad (2 \text{分})$$

$$\begin{aligned} &= 2 \times 4.60 \times 10^{15} \times 2.96 \times 10^9 / 6.00 \times 10^{10} \\ &= 4.54 \times 10^{14} \text{ s}^{-1} \end{aligned} \quad (1 \text{分})$$

七、(10分) 解: 1. 相区①——液态熔体; (1分)

相区②——液态熔体 + 固态纯 Mg; (1分)

相区③——液态熔体 + α 固溶体; (1分)

相区④——固态化合物 $(Mg)_m(Ag)_n$ + α 固溶体; (1分)

相区⑤—— α 固溶体; (1分)

相区⑥——液态熔体 + β 固溶体 (1分)

