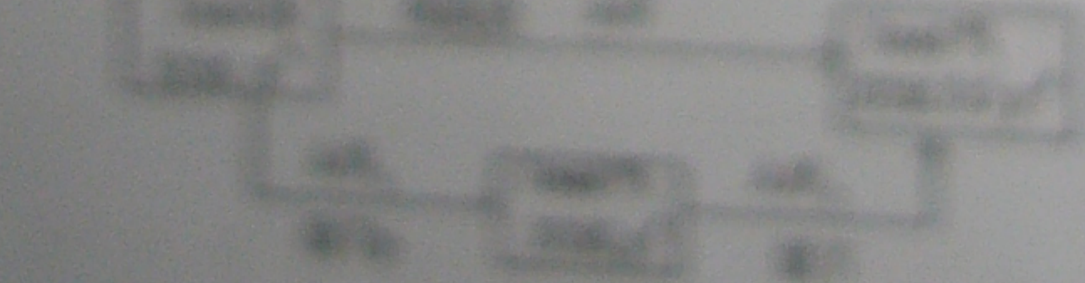


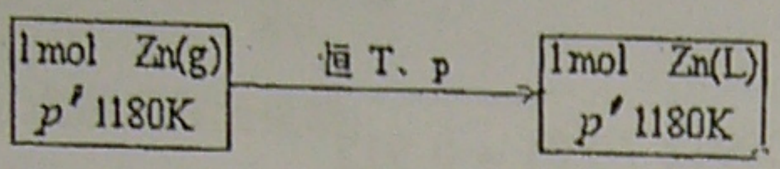
$$\Delta S=\Delta S_1+\Delta S_2=\frac{\Delta H_1}{T}+R\ln\frac{p^\theta}{0.5p^\theta}=\frac{40660}{373}+8.314\times\ln 2=114.76\ \mathrm{J\cdot K^{-1}}$$

$$\Delta G=\Delta H-\mathrm{T}\Delta S=40660-373\times 114.76=-2145\ \mathrm{J}$$

$$\Delta A=\Delta U-\mathrm{T}\Delta S=37559-373\times 114.76=-5246\ \mathrm{J}$$

2. (15 分，只限单考生做)

锌沸点为 907℃=1180 K



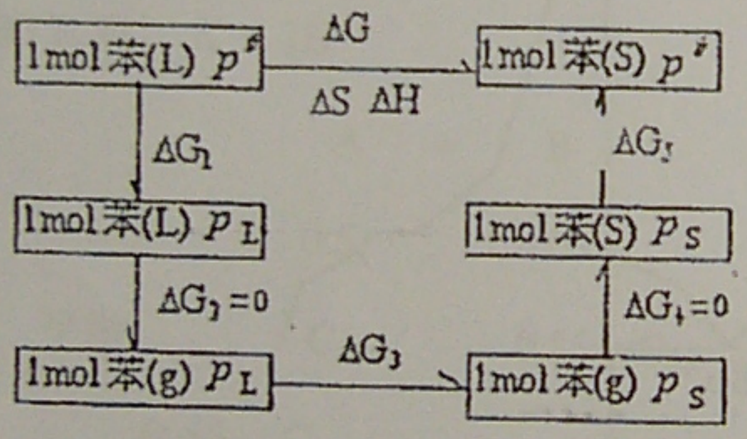
$\Delta H=-\Delta_v H=-114200\ \mathrm{J}$　　$\Delta U=\Delta H-\Delta(pV)=\Delta H+RT=-104389\ \mathrm{J}$

$$\Delta S=\frac{\Delta H}{T}=\frac{-114200}{1180}=-96.78\ \mathrm{J\cdot K^{-1}}$$

$Q=\Delta H=-114200\ \mathrm{J}$　　$W=\Delta U-Q=9811\ \mathrm{J}$

$\Delta G=0$　　$\Delta A=\Delta U-T\Delta S=\Delta U-\Delta H=9811\ \mathrm{J}$

3. (15 分)　在−5℃



$$\Delta G=\Delta G_1+\Delta G_2+\Delta G_3+\Delta G_4+\Delta G_5=\Delta G_3=nRT\ln\frac{p_s}{p_l}=1\times 8.314\times 268\times\ln\frac{17.1}{19.8}=-326.65\ \mathrm{J}$$

$\Delta S=-35.65\ \mathrm{J\cdot K^{-1}}$

$\Delta H=\Delta G+T\Delta S=-326.65+268\times(-35.65)=-9881\ \mathrm{J}$

4. (15 分)

(1)700℃=973 K　　反应 $C(s)+CO_2=2CO$

$y_{CO_2}=0.4$　　$y_{CO}=0.6$

$$K^\theta=\frac{p_{CO}^2}{P_{CO_2}P^\theta}=\frac{0.6^2}{0.4}=0.9$$

(2) $\Delta_r G_m^\theta=-RT\ln K^\theta=-8.314\times 973\times\ln 0.9=852.3\ \mathrm{J}$

(3) $\Delta_r G_m^0 = 21340 - 41.84 \times 973 = -19370.3\ \mathrm{J}$

$$K^0 = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_m^\theta}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{-19370.3}{8.314 \times 973}\right) = 10.96$$

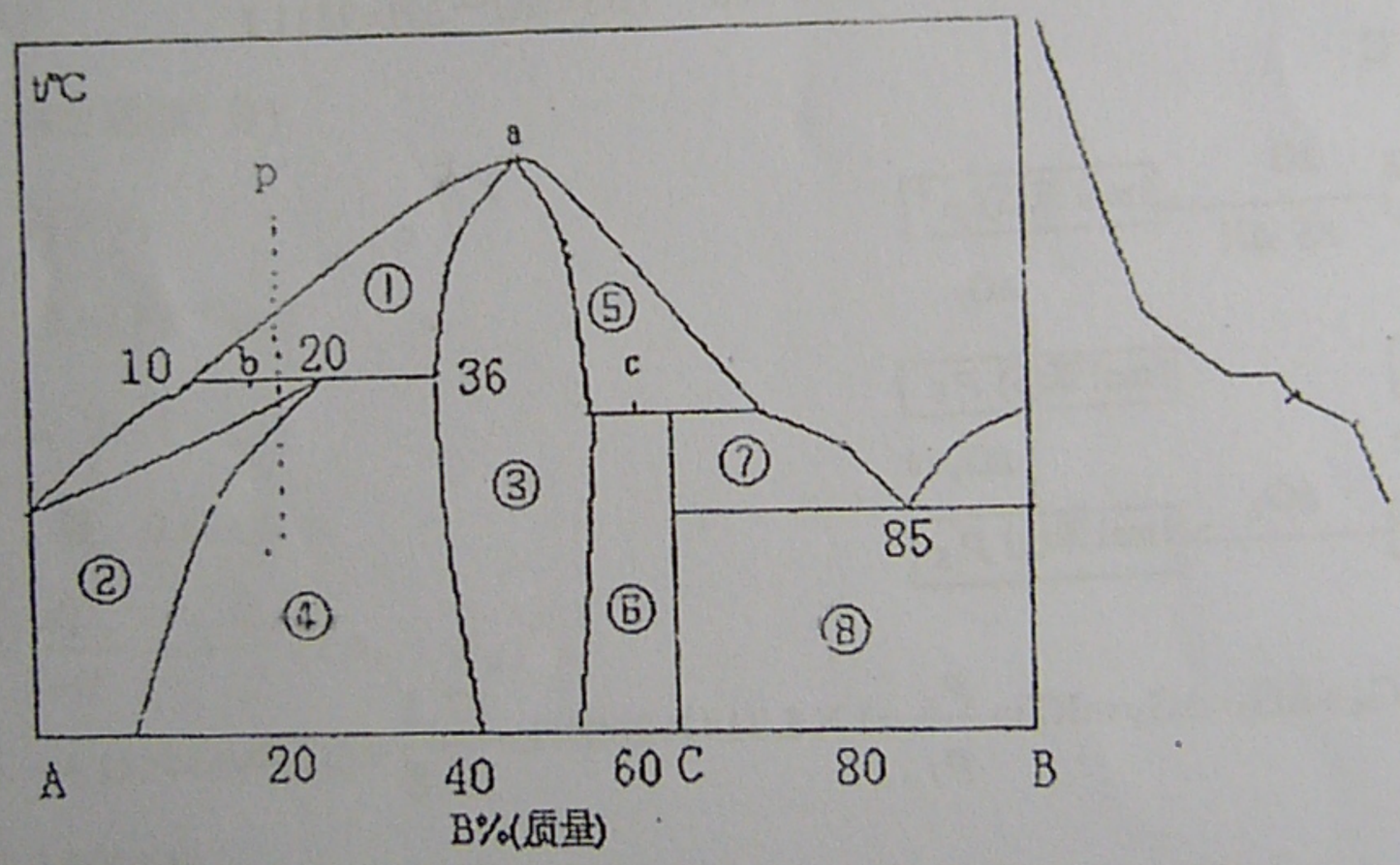
$$K^0 = \frac{\left(\frac{P_{CO}}{P^\theta}\right)^2}{\left(\frac{P_{CO_2}}{P^\theta}\right) a_{C,}} = \frac{0.1}{a_{C,}} = 10.96$$

$$a_{C,} = 0.00912 \quad \gamma_{C,} = a_{C,} / [C] = 0.00912 / 0.01 = 0.912$$

标准态为含 C 100%，但符合亨利定律的 C 在 Fe 中的的假想固态溶液；或纯 C_s，但蒸气压等于亨利常数的假想态。

5. (20 分)

根据定压下 A-B 二元相图回答下列问题：



(1) 体系内有 1 个化合物 C，属不稳定化合物；

(2)

相区	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧
相态	L+β	α	β	α+β	L+β	Cs+β	Cs+L	C_s+B_s
自由度	1	2	2	1	1	1	1	1

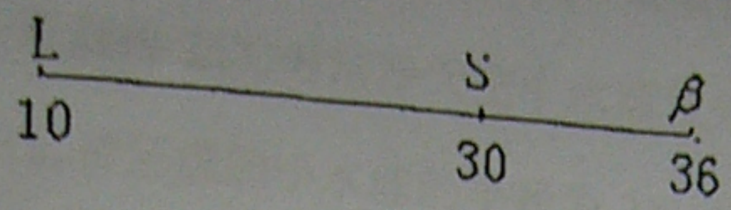
(3) a 点有 2 相平衡共存，$\beta \rightleftharpoons L$

b 点有 3 相平衡共存，$\alpha \rightleftharpoons L + \beta$

c 点有 3 相平衡共存，$Cs \rightleftharpoons L + \beta$

(4)系 P 的步冷曲线见图：

(5)



$$\frac{m_\beta}{m}=\frac{30-10}{36-10} \qquad m_\beta=\frac{30-10}{36-10}m=\frac{20}{26}\times 1kg=0.769\,kg$$

6、(15 分，单考生仅做(1)(2)题)

$$A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} B$$

(1) 求逆反应活化能：

$$K(\text{平衡常数})=k_1/k_{-1} \qquad \lg K=\lg k_1-\lg k_{-1} \qquad \lg k_{-1}=\lg k_1-\lg K$$

$$\lg k_{-1}=-2000/T+4.0-2000/T+4.0=-4000/T+8.0$$

$$\ln k_{-1}=2.303\lg k_{-1}=-2.303\times 4000/T+8\times 2.303=-\frac{E_{a,-1}}{RT}+C=$$

$$E_{a,-1}=R\times 2.303\times 4000=76589J\cdot mol^{-1}$$

(2) 400 K 时，$K=10$

	A	=	B
t=0	0.5		0.05
平衡	$C_{A,e}$		$0.55-C_{A,e}$

$$K=\frac{0.55-C_{A,e}}{C_{A,e}}=10 \qquad C_{A,e}=0.05\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3},\quad C_{B,e}=0.5\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$

(3)

$$A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} B$$

	A		B
t=0	0.5		0.05
t	C_A		$0.55-C_A$

$$\frac{dC_A}{dt}=-k_1C_A+k_{-1}(0.55-C_A)$$

积分得：$t=\frac{1}{k_1+k_{-1}}\ln\frac{0.55k_{-1}-(k_1+k_{-1})C_{A,0}}{0.55k_{-1}-(k_1+k_{-1})C_A}=10$

$$k_1=0.1\ S^{-1} \qquad k_{-1}=0.01\ S^{-1} \qquad C_{A,0}=0.5$$

代入解得：$C_A=0.200\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$，$C_B=0.350\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$

7、(15 分)

$$\Delta S_{总}=\frac{\frac{4}{3}\pi R_1^{\ 3}}{\frac{4}{3}\pi R_2^{\ 3}}4\pi R_2^{\ 2}-4\pi R_1^{\ 2}=4\pi\left(\frac{R_1^3}{R_2}-R_1^2\right)=0.001243m^2$$

$$W=\sigma\ \Delta s_A=0.485\times0.001243=6.029\times10^{-4}J$$

8. (15 分，只限统考生做)

电池 Pt $|H_2(p^\theta)|$ HCl(0.1 mol·dm^{-3})|AgCl(s)，Ag(s) 在 25℃时的电动势为 0.3524V，

(1) 阳极：$0.5H_2\rightarrow H^+ + e$

阴极：$AgCl(s)+e\rightarrow Ag+Cl^-$

电池反应：$0.5H_2+AgCl(s)\rightarrow Ag+HCl(aq)$

(2) $$E=E^\theta-\frac{RT}{F}\ln a_+a_-=E^\theta-\frac{RT}{F}\ln a_\pm^2$$

$$0.3524=0.2223-\frac{8.314\times298}{96485}\ln a_\pm^2$$

$a_\pm=0.0794$

(3) $C_\pm=0.1$ mol·dm^{-3} $\qquad \gamma_\pm=\frac{a_\pm C^\theta}{C_\pm}=\frac{0.0794}{0.1}=0.794$

9. (15 分，只限单考生做)

已知电池反应：$2Fe^{3+}+Sn^{2+}=2Fe^{2+}+Sn^{4+}$

(1) 电池符号：Pt $|Sn^{2+}, Sn^{4+}\|Fe^{3+}+, Fe^{2+}|$Pt

阳极：$Sn^{2+}\rightarrow Sn^{4+}+2e$

阴极：$2Fe^{3+}+2e\rightarrow 2Fe^{2+}$

(2) $E^\theta=\varphi^\theta(Fe^{3+}/Fe^{2+})-\varphi^\theta(Sn^{4+}/Sn^{2+})=0.771-0.15=0.621$ V

(3) $$E^\theta=\frac{RT}{ZF}\ln K^\theta \qquad \ln K^\theta=\frac{ZFE^\theta}{RT}=\frac{2\times96485\times0.621}{8.314\times298}$$

$K^\theta=1.013\times10^{21}$

(2) 25℃时，水的饱和蒸气压为 3.167 kPa，表面张力为 0.072 N·m^{-1} ，水的密度为 1.0×10^{3} kg·m^{-3}，若测得 25℃时洁净天空中水蒸气分压为 4.5 kPa，试计算其能否聚成水珠降落下来？(设最初形成的小水珠的半径为 2×10^{-9} m)

8. (15分，只限统考生做)

已知电池 Ag(s)，AgCl(s)|Cl^{-}(aq) ||Ag^{+}(aq)|Ag(s) 在 25℃时的标准电极电势

φ^{θ}(Ag^{+}/Ag)=0.7994V 和 φ^{θ}(Cl^{-}/AgCl(s),Ag)=0.2224V，φ^{θ}(Cl$_2$/Cl^{-})=0.1.3580V；

(1) 写出电极反应和电池反应；

(2) 选择所给数据，计算 AgCl 的溶度积 K_{sp}；

(3) 若该电池的温度系数 $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$ =3.42×10^{-4} V·K^{-1}，求电池放电的可逆热 $Q_{r,m}$；

(4) 利用德拜—休格尔公式计算 AgCl 在 0.01 mol·kg^{-1} 的 KNO_3 溶液中的溶解度。

9. (15分，只限单考生做)

电池 Cu(s)|Cu(Ac)$_2$(b=0.1 mol·kg^{-1}，$\gamma_{\pm}$=1)|AgAc(s)，Ag(s) 的电动势 E 与温度 T 的关系如下：E/V=0.327+2.0×10^{-4}(T/K−298)，已知 φ^{θ}(Cu^{2+}/Cu)=0.337V

(1) 写出电极反应和电池反应；

(2) 计算 298 K 时相应电池反应的 $\Delta_r G_m$、$\Delta_r H_m$ 、$\Delta_r S_m$；

(3) 求 298 K 时 φ^{θ}(Ac^{-}/AgAc(s)，Ag)。