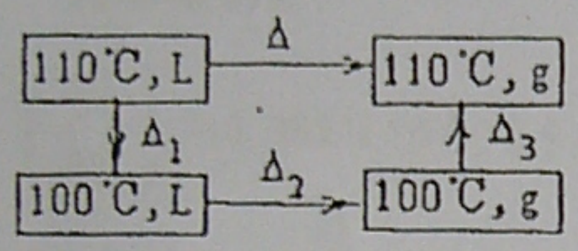
(由北京石油化工学院李汝雄教授做参考答案并做成文本文件)

一、填空或单项选择题(30 分)

1. 158.5 kJ
2. B
3. 减小，增大，增大
4. B
5. 60.1 ($b=0.01887 mol.kg^{-1}$)
6. 1
7. 变大，变小
8. B
9. 0.1587，0.1109
10. D

二、(22 分)

在 101.3kPa 下，不可逆相变，



$\Delta=\Delta_1+\Delta_2+\Delta_3$

(1) $\Delta H=\Delta_1 H+\Delta_2 H+\Delta_3 H=75\times(-10)+41110+30\times10=40660\ J$

$Q=\Delta H=40660\ J$

$\Delta U=\Delta H-\Delta(pV)=\Delta H-RT=37476\ J$

$W=-p\Delta V=-p(V_g-V_L)=-RT=-3184\ J$

$$\Delta S=\Delta_1 S+\Delta_2 S+\Delta_3 S=nC_{p,m,L}\ln\frac{373}{383}+\frac{\Delta H}{373}+nC_{p,m,g}\ln\frac{383}{373}=109.0\ J.K^{-1}$$

$\Delta G=\Delta H-T\Delta S=40660-383\times109.0=-1087\ J$

$\Delta A=\Delta U-T\Delta S=-4271\ J$

(2) 仅用 ΔS 不能判断过程的方向，需求出环境的熵变，用总熵判断之；

用 ΔG 可判断过程的方向，符合 ΔG 判据：恒 T、p、$W'=0$ 条件。

三、(22 分)

(1)375℃,101.3kPa,1molHg(L)→375℃,101.3kPa,1molHg(g)

$\Delta H=21.213\ kJ$

$\Delta U=\Delta H-\Delta(pV)=\Delta H-RT=15826\ J$

$Q=\Delta H=21213\ J$

$W=\Delta U-Q=-5387\ J$

$\Delta S=Q/T=32.736\ J.K^{-1}$

$\Delta G=0$

$\Delta A=W=-5387\ J$

(2) 仅用 ΔS 不能判断过程的方向，需求出环境的熵变，用总熵判断之；

用 ΔG 可判断过程的方向，符合 ΔG 判据：恒 T、p、$W'=0$ 条件。

四、(19 分)

25℃时 A_2O 的分解压为 $1.317\times10^{-2}kPa$，$\Delta_f H_m^{\ominus}=-30.585\ kJ.mol^{-1}$，不随温度变化。

(1) $A_2O(s)\rightarrow A(s)+\frac{1}{2}O_2(g)$

空气中 p_{O_2} =101.3×021=21 kPa>分解压，25℃时 A_2O 可稳定存在。

(2) T_1=298K 时 $K_1^{\ominus}=\left(\frac{p_{O_2}}{p^{\theta}}\right)^{\frac{1}{2}}=\left(\frac{13.17}{100000}\right)^{\frac{1}{2}}=0.01148$

T_2=383K $K_2^{\ominus}$ =? $\Delta_r H_m^{\ominus}$ =30585 J. mol^{-1}

数据代入式 $\ln\frac{K_2^{\theta}}{K_1^{\theta}}=\frac{\Delta_r H_m^{\theta}}{R}\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right)$ 得： $K_2^{\ominus}$ =0.1777

在 110℃时该氧化物的分解压为： $p_{O_2}=(K_2^{\ominus})^2 p^{\ominus}=3.15\times10^3$ Pa

(3) 1600℃时，T_3=1873K $K_3^{\ominus}$ =?

同理： $\ln\frac{K_3^{\theta}}{K_1^{\theta}}=\frac{\Delta_r H_m^{\theta}}{R}\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_3}\right)$ 得： $K_3^{\ominus}$ =370

$$K_3^{\ominus}=(x_A)^2\left(\frac{p_{O_2}}{p^{\theta}}\right)^{\frac{1}{2}}$$

$p_{O_2}=(K_2^{\ominus})^2 p^{\ominus}/(x_A)^4=370^2\times101325/0.03^4=1.69\times10^{16}$ Pa

五、(16 分)

25℃时，水(A)-丙酮(B)体系，x_B=0.1 p_A=3026Pa p_B=1760Pa

p_A^*=3173Pa p_B^*=2906Pa

(1) $a_A=\frac{p_A}{p_A^*}=\frac{3026}{3173}=0.9537$ $\gamma_A=\frac{a_A}{x_A}=\frac{0.9537}{0.9}=1.060$

$a_B=\frac{p_B}{p_B^*}=\frac{1760}{2906}=0.6056$ $\gamma_B=\frac{a_B}{x_B}=\frac{0.6056}{0.1}=6.056$

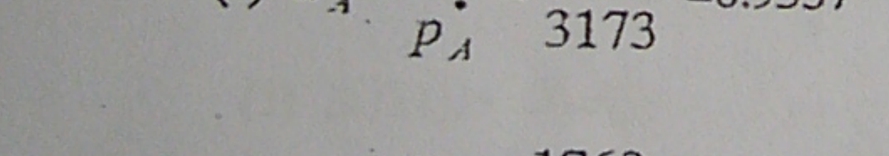
(2)溶液中水的 $\mu_A=\mu_A^{\theta}+RT\ln a_A$

$\Delta G=\mu_A-\mu_A^{\theta}=RT\ln a_A=8.314\times298\times\ln0.9537=-117.45$ J

六、(16 分) (1)

区域	①	②	③	④	⑤
相态	L	α (固熔体)	L+α	L+Ag_3Sn (S)	L+Sn(s)

(2)



$\frac{n_{Ag_3Sn}}{n}=\frac{0.5-0.3}{0.75-0.3}$ $n_{Ag_3Sn}=\frac{0.2}{0.45}\times100=44.44$mol

七、(12 分) 对峙反应 $A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} B$

设 A 的初始浓度为 a，t 时 $C_A=a-x$、$C_B=x$ 则有：

$$(k_1+k_{-1})t=\ln\frac{k_1a}{k_1a-(k_1+k_{-1})x}$$

a =1，x=0.5 代入：

$$t=\frac{1}{k_1+k_{-1}}\ln\frac{k_1a}{k_1a-(k_1+k_{-1})x}$$

$$t=\frac{1}{0.008}\ln\frac{0.006\times1}{0.006\times1-(0.006+.0002)\times0.5}=137.3\ \text{min}$$

八、(20 分)

(1) $\frac{1}{2}H_2(101.325kPa)+\frac{1}{2}Hg_2Cl_2(s)=HCl(0.1mol.kg^{-1})+Hg(l)$

(2) 25℃时，T=298K，代入 $E/V=0.0694+1.881\times10^{-3}T/K-2\,9\times10^{-6}(T/K)^2$

得 E=0.372

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p=1.881\times10^{-3}-2.9\times10^{-6}\times2T=-0.000153\ V/K$$

$$\Delta_rG_m=-ZFE=-1\times96485\times0.372=-35892\ J.mol^{-1}$$

$$\Delta_rS_m=ZF\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p=1\times96485\times(-0.000153)=-14.76\ J.K^{-1}.mol^{-1}$$

$$\Delta_rH_m=\Delta_rG_m+T\Delta_rS_m=-35892+298\times(-14.76)=-40291\ J.mol^{-1}$$

$$Q_{r,m}=T\Delta_rS_m=298\times(-14.76)=-4399\ J.mol^{-1}$$

九、(15 分)

19℃时，己酸水溶液 σ（$N.m^{-1}$）与浓度 c ($mol.dm^{-3}$)关系：$\sigma=6.25\times10^{-3}-0.55\,c$

(1) $\frac{\partial\sigma}{\partial C}=-0.55$

$$\Gamma=-\frac{C}{RT}\frac{\partial\sigma}{\partial C}=-\frac{0.2}{8.314\times292}\times(-0.55)=4.53\times10^{-5}mol.m^{-2}$$

发生正吸附

(2) $\Gamma_{LA}=1$ $\Gamma=\frac{1}{LA}=\frac{1}{6.022\times10^{23}\times0.5\times10^{-18}}=3.32\times10^{-6}\ mol.m^{-2}$

$$\Gamma=-\frac{C}{RT}(-0.55)$$

$$C=\frac{RT\Gamma}{0.55}=\frac{8.314\times292\times3.32\times10^{-6}}{0.55}=0.0147mol.dm^{-3}$$