

2023秋化学原理

冷*

11月 2023年

一、选择题(40分, 每小题只有一个正确的答案)

1. 绝热刚性容器中发生反应 $\text{H}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{HCl}(\text{g})$, 下列式中错误的是:

- (A) $\Delta S_m = 0$
- (B) $\Delta V = 0$
- (C) $q = 0$
- (D) $\Delta U_m = 0$

2. 在密闭容器中, 有A、B两只敞口杯子, A杯中装入1/3纯乙醇, B杯中装入1/3纯水, 最终的现象是:

- (A) 两杯中有浓度相同的乙醇水溶液
- (B) A杯空
- (C) B杯空
- (D) 两杯中有浓度不同的乙醇水溶液

3. 已知C(石墨)和C(金刚石)在25 °C和101325 Pa下的标准摩尔燃烧焓分别为-393.4和-395.3 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 则该条件下金刚石的标准生成焓 ΔH_f° 为:

- (A) -395.3 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- (B) 395.3 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- (C) -1.9 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- (D) 1.9 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

*Email address: ozm2005@mail.ustc.edu.cn QQ:2229890282

4. 范德华方程式的形式为:

- (A) $(p + \frac{an}{V})(V - nb) = nRT$
- (B) $(p + \frac{an^2}{V^2})(V - nb) = RT$
- (C) $(p + \frac{an^2}{V^2})(V - nb) = nRT$
- (D) $(p - \frac{an^2}{V^2})(V + nb) = nRT$

5. 在渗流实验中, 一定摩尔数的未知气体通过小孔渗向真空需要45 秒钟; 相同条件下, 相同摩尔数的O₂ 渗流需要18 秒钟, 则未知气体的分子量为:

- (A) 100
- (B) 200
- (C) 32
- (D) 12.8

6. 在稀的砷酸溶液中通入H₂S, 制备硫化亚砷(As₂S₃) 溶胶, H₂S 适当过量, 则胶团结构为:

- (A) $[(As_2S_3)_m \cdot nH^+ \cdot (n-x)HS^-]^{x+} \cdot xHS^-$
- (B) $[(As_2S_3)_m \cdot nHS^- \cdot (n-x)H^+]^{x-} \cdot xH^+$
- (C) $[(As_2S_3)_m \cdot nH^+ \cdot (n-x)HS^-]^{x-} \cdot xHS^-$
- (D) $[(As_2S_3)_m \cdot nHS^- \cdot (n-x)H^+]^{x+} \cdot xH^+$

7. 在等温条件下将1 mol N₂(g, p°) 与1 mol H₂(g, p°) 以两种不同方式混合, 若混合气最后压力为2p° 时的混合过程熵变为ΔS₁; 而混合气最后压力仍为p° 时的混合过程熵变为ΔS₂, 则下列关系中正确的是:

- (A) ΔS₁ > ΔS₂
- (B) ΔS₁ < ΔS₂
- (C) ΔS₁ = ΔS₂
- (D) 不能确定

8. 在标准压力p° 和383.15 K 时, 水变为同温下的蒸气。则该相变过程中, 下列哪个关系式不能成立?

- (A) ΔG < 0
- (B) ΔH > 0
- (C) ΔS > 0
- (D) ΔS_{sys} < 0

9. 在298 K 时, A 和B 两种气体单独在某一溶剂中溶解时遵守Henry 定律, Henry 定律常数分别为 k_A 和 k_B , 且已知 $k_A > k_B$, 则当A 和B 的(气相平衡)压力相同时, 在一定量的该溶剂中所溶解的A、B 的量的关系是:

- (A) A 的量大于B 的量
- (B) A 的量小于B 的量
- (C) A 的量等于B 的量
- (D) A 的量和B 的量无法比较

10. 葡萄糖($C_6H_{12}O_6$) 的稀水溶液和蔗糖($C_{12}H_{22}O_{11}$) 的稀水溶液凝固时都只析出纯物质 $H_2O(s)$, 下列说法正确的是:

- (A) 两种溶液的凝固点降低系数是不同的
- (B) 两种溶液中溶质的质量分数相同时, 其凝固点也相同
- (C) 两种溶液的凝固点相同时, 其沸点也相同
- (D) 两种溶液的凝固点相同时, 其溶质的化学势也相同

11. 如果在水中加入少量乙醇, 乙醇水溶液凝固时, 析出的固相仍是纯溶剂水的固态, 则下列关于稀溶液依数性的表述中错误的是:

- (A) 溶液蒸气压上升
- (B) 凝固点下降
- (C) 沸点升高
- (D) 渗透压仍存在

12. PCl_5 的分解反应是 $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$, 在473 K 达到平衡时, $PCl_5(g)$ 有48.5% 分解, 在573 K 达到平衡时, 有97% 分解, 则此反应是:

- (A) 放热反应
- (B) 吸热反应
- (C) 既不放热也不吸热
- (D) 这两个温度下的平衡常数相等

13. 已知反应 $2NH_3 \rightleftharpoons N_2 + 3H_2$ 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 $\frac{1}{2}N_2 + \frac{3}{2}H_2 \rightleftharpoons NH_3$ 的标准平衡常数为:

- (A) 4
- (B) 0.5
- (C) 2
- (D) 1

14. van der Waals 气体经过绝热条件下膨胀到真空后, $Q = 0$, 气体的温度将会:

- (A) 上升
- (B) 下降
- (C) 不变
- (D) 无法确定

15. 在等温、等压的条件下, 反应 $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$ 的平衡常数和转化率分别为 K_1 和 α_1 。充入一定量的 $\text{Ar}(\text{g})$ 后, 再次达到平衡时的平衡常数和转化率分别为 K_2 和 α_2 。则下列关系正确的是:

- (A) $K_1 = K_2, \alpha_1 < \alpha_2$
- (B) $K_1 < K_2, \alpha_1 < \alpha_2$
- (C) $K_1 = K_2, \alpha_1 > \alpha_2$
- (D) $K_1 > K_2, \alpha_1 > \alpha_2$

16. 下列方程式中, 正确的是 (p 、 V 各为气体总压、总体积, p_i 、 V_i 各为第 i 组分气体的分压、分体积) :

- (A) $p_i V_i = nRT$
- (B) $p_i V_i = n_i RT$
- (C) $p V_i = nRT$
- (D) $p V_i = n_i RT$

17. 在温度 T 时液体的蒸气压为 p , 液体的蒸发焓可以从下列何种直线中获得:

- (A) p 对 T 作图
- (B) $\ln p$ 对 $\frac{1}{T}$ 作图
- (C) $\ln p$ 对 T 作图
- (D) p 对 $\frac{1}{T}$ 作图

18. 在 25°C , 反应 $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightarrow 2\text{NO}_2(\text{g})$ 的 ΔH 为 $126.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。假设上述气体均为理想气体, 则 ΔU 为:

- (A) $12.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- (B) $46.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- (C) $3.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- (D) $74.22 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

19. 在温度为 T 和压力为 p 时, 反应 $3O_2(g) \rightarrow 2O_3(g)$ 的 K_p 与 K_x 的比值为:

(A) $(RT)^{-1}$

(B) p

(C) RT

(D) p^{-1}

20. 在某温度下, 分解反应 $NH_4COONH_2(s) \rightarrow 2NH_3(g) + CO_2(g)$ 达平衡时, 其分解压力是 p , 则该反应的平衡常数 K_p 为:

(A) $\frac{1}{9}p^3$

(B) $\frac{1}{27}p^3$

(C) $\frac{4}{9}p^3$

(D) $\frac{4}{27}p^3$

二、计算证明题 (共60分)

1. (本题10分) 某稀溶液在1 kg 溶剂中含溶质B 为 m 摩尔时, 沸点升高 ΔT_b , 其沸点升高常数为 K_b , 若溶质按 $2B \rightarrow B_2$ 在溶液中缔合, 其平衡常数为 K_a , 试证明:

$$K_a = \frac{(mK_b - \Delta T_b)K_b}{(2\Delta T_b - mK_b)^2}$$

2. (本题8分) 10 mol 理想气体由298K, 1MPa自由膨胀到298K, 0.1MPa, 然后恒温可逆压缩到始态。求循环过程中的 $Q, W, \Delta U$ 及 ΔH 。

3. (本题13分) 将1 mol 水在100°C 和101.3 kPa 全部蒸发为水蒸气, 再沿着 $p/V = a$ (a 为常数) 途径可逆膨胀, 最终压力为152.0 kPa。假设水蒸气为理想气体, 且等压热容 $C_{p,m} = 33.20 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $H_2O(l)$ 摩尔蒸发焓 $\Delta_{\text{vap}}H_m = 40.66 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 在此过程温度范围内均保持不变, 忽略 $H_2O(l)$ 体积。

(1) 若终态时全为 $H_2O(g)$, 计算整个过程终态的热力学温度 T_f ;

(2) 通过计算判断终态时系统中是否存在 $H_2O(l)$;

(3) 初始状态为100°C 和101.3 kPa, 计算过程发生后系统的焓变 ΔH ;

(4) 若整个过程的熵变为 $132.5 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$, 推算沿着 $p/V = a$ 途径可逆膨胀的熵变 ΔS_2 。

4. (本题6分) 试求苯氢化反应生成环己烷反应 $C_6H_6(l) + 3H_2(g) \rightarrow C_6H_{12}(l)$ 的焓变 ΔH 。已知:

$$\Delta H_f^\circ(C_6H_6(l)) = -3268 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_f^\circ(C_6H_{12}(l)) = -3920 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{vap}H_2O = 40.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_f^\circ(H_2O(g)) = -241.82 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

5. (本题10分) 血红蛋白 (Hb, 分子量64000) 是运输 $O_2(g)$ 的载体, 1个Hb可结合4个 O_2 , 结合后成为氧合血红蛋白 $Hb(O_2)_x$ ($x = 1, 2, 3, 4$)。已知在293.15 K时, Hb与一个氧结合的平均摩尔反应焓是 $-41.92 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $O_2(g)$ 在血液中溶解的Henry系数 $k = 8.000 \times 10^4 \text{ kPa}\cdot\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$, $O_2(g)$ 标准绝对熵 $S^\circ = 204.6 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。若实验测得Hb与第1个 O_2 分子结合的反应常数 $K = \frac{[HbO_2(aq)]}{[Hb(aq)] \cdot [O_2(aq)]} = 6.750 \times 10^{-5} \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

试估算在温度为293.15 K时, 反应 $Hb(aq) + O_2(g) \rightarrow HbO_2(aq)$ 的标准平衡常数 K 和 $S^\circ[HbO_2(aq)] - S^\circ[Hb(aq)]$ 值。

6. (本题13分) 已知 $NH_3(g)$ 的 $\Delta H_f^\circ = -45.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta G_f^\circ = -16.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

(1)通过计算判断, 反应: $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$ 在298 K 和673 K 时及标准状况下能否热力学自发进行 (假设在该温度区间 ΔH° 和 ΔS° 近似保持不变)

(2)673 K 时, 在反应气总压为12.0 MPa, 气体组成为 $y_{H_2} = 72.0\%$, $y_{N_2} = 24.0\%$, $y_{NH_3} = 3.0\%$, $y_{Ar} = 1.0\%$ 时, 反应能否热力学自发进行?