

1.

某理想气体在101.325 kPa的外压下，从10 dm<sup>3</sup>膨胀到16 dm<sup>3</sup>，吸热126 J，则该气体 $\Delta U$ 等于？

选项：

- (A) -284 J
- (B) 842 J
- (C) -482 J
- (D) 482 J

2. 1 mol的H<sub>2</sub>O(l)在373 K下经历两个不同的过程：（1）当压力保持不变时，水蒸发；（2）当压力保持不变时，水蒸发。以下关于两个过程的正确描述是哪一项？

- (A)  $W_1 > W_2$ ,  $Q_1 > Q_2$ ,  $\Delta U_1 > \Delta U_2$
  - (B)  $W_1 < W_2$ ,  $Q_1 < Q_2$ ,  $\Delta U_1 < \Delta U_2$
  - (C)  $W_1 > W_2$ ,  $Q_1 < Q_2$ ,  $\Delta U_1 = \Delta U_2$
  - (D)  $W_1 < W_2$ ,  $Q_1 > Q_2$ ,  $\Delta U_1 > \Delta U_2$
- 

3. 对于一个理想气体在绝热膨胀过程中的变化，以下哪一项是正确的关于系统、环境和总系统的熵变化的关系？

- (A)  $\Delta S_{\text{sys}} > 0$ ,  $\Delta S_{\text{sur}} = 0$ ,  $\Delta S_{\text{tot}} > 0$
  - (B)  $\Delta S_{\text{sys}} < 0$ ,  $\Delta S_{\text{sur}} = 0$ ,  $\Delta S_{\text{tot}} < 0$
  - (C)  $\Delta S_{\text{sys}} > 0$ ,  $\Delta S_{\text{sur}} < 0$ ,  $\Delta S_{\text{tot}} > 0$
  - (D)  $\Delta S_{\text{sys}} < 0$ ,  $\Delta S_{\text{sur}} > 0$ ,  $\Delta S_{\text{tot}} > 0$
- 

4. 对于一摩尔理想气体，在压力、体积和温度变化的过程中，熵的变化是由下列公式给出的。以下哪个公式正确表示了此过程中熵的变化？

- (A)  $\Delta S = nC_p \ln \left( \frac{T_2}{T_1} \right) + nR \ln \left( \frac{P_2}{P_1} \right)$
- (B)  $\Delta S = nC_v \ln \left( \frac{P_2}{P_1} \right) + nC_p \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right)$
- (C)  $\Delta S = nC_v \ln \left( \frac{T_2}{T_1} \right) + nR \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right)$
- (D)  $\Delta S = nC_p \ln \left( \frac{T_2}{T_1} \right) + nR \ln \left( \frac{P_2}{P_1} \right)$

5. 1 mol理想气体从状态1 ( $T = 273\text{ K}$ ,  $P_1 = 200.0\text{ kPa}$ ) 到状态2 ( $P_2 = 400.0\text{ kPa}$ ) , 在体积恒定的情况下, 计算其焓变 ( $\Delta H$ ) 为多少?

- (A) -17.02 kJ
- (B) -10.21 kJ
- (C) 17.02 kJ
- (D) 10.21 kJ

6. 将5 mol  $\text{H}_2(\text{g})$ 与4 mol  $\text{Cl}_2(\text{g})$ 混合, 生成2 mol  $\text{HCl}(\text{g})$ 。根据下列计算方法, 该反应的速率等于?

- (A) 1 mol
- (B) 2 mol
- (C) 4 mol
- (D) 5 mol

---

7. 一定量理想气体向真空膨胀, 体积从 $V_1$ 变到 $V_2$ , 以下表示其熵变化的公式是?

- (A)  $\Delta S = 0$
- (B)  $\Delta S = -nR \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right)$
- (C)  $\Delta S = nR \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right)$
- (D) 无法计算

---

8. 理想气体在恒温条件下, 由 $p_1, V_1$ 膨胀到 $p_2, V_2$ , 该过程的 $\Delta A$ 与 $\Delta G$ 的关系为?

- (A)  $\Delta A > \Delta G$
- (B)  $\Delta A < \Delta G$
- (C)  $\Delta A = -\Delta G$
- (D) 视过程而定

9. 已知某反应的 $\Delta_r H_m$ 的值不随温度而变, 且 $\left[ \frac{\partial \Delta_r H_m}{\partial T} \right]_P = 0$ , 当反应温度降低时, 反应的熵变 $\Delta_r S_m$ 的值为?

- (A) 降低
- (B) 增大
- (C) 不变
- (D) 无法判断

10. 下列偏微分中, 不是化学势表示式的是?

- (A)  $\left(\frac{\partial H}{\partial n_C}\right)_{S,T,n_B \neq C}$
- (B)  $\left(\frac{\partial U}{\partial n_C}\right)_{S,V,n_B \neq C}$
- (C)  $\left(\frac{\partial G}{\partial n_C}\right)_{T,P,n_B \neq C}$
- (D)  $\left(\frac{\partial A}{\partial n_C}\right)_{T,P,n_B \neq C}$

11. 在一定的 $T, P$ 条件下, 化学反应达到平衡时, 以下不一定正确的关系式是?

- (A)  $\sum_B \nu_B \mu_B = 0$
- (B)  $\Delta_r G_m = 0$
- (C)  $\Delta_r G_m^\theta = -RT \ln K^\theta$
- (D)  $\Delta_r H_m^\theta = 0$

12. 对于标准平衡常数 $K^\theta$ , 以下正确的函数式是?

- (A)  $K^\theta = f(T, p)$
- (B)  $K^\theta = f(T, p, T_B)$
- (C)  $K^\theta = f(T)$
- (D)  $K^\theta = f(p)$

---

13. 在一定温度下, 有解离反应 $\text{Ag}_2\text{O}(s) = 2\text{Ag}(s) + \frac{1}{2}\text{O}_2(g)$ , 已知 $K^\theta = a$ , 则 $\text{Ag}_2\text{O}(s)$ 在该温度下的解离压力 $p$ 为?

- (A)  $p = \frac{a}{p_0}$
- (B)  $p = a \cdot p^\theta$
- (C)  $p = a^2 \cdot p^\theta$
- (D)  $p = \sqrt{a} \cdot p^\theta$

14. 1000 K时, 反应 $\text{Ni}(s) + \text{H}_2\text{O}(g) = \text{NiO}(s) + \text{H}_2(g)$ 的标准平衡常数 $K_p = 0.0059$ , 设气体均为理想气体, 当 $\text{H}_2\text{O}(g)$ 和 $\text{H}_2(g)$ 的分压相等时, 反应趋向进行的方向为?

- (A) 正向进行
- (B) 逆向进行
- (C) 处于平衡状态
- (D) 无法判断

15. 人的血液中,  $[\text{H}_2\text{CO}_3] = 1.25 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$  (含 $\text{CO}_2$ ),  $[\text{HCO}_3^-] = 2.5 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ , 设平衡条件在体温 ( $37^\circ\text{C}$ 时 $[\text{H}_2\text{CO}_3]$ 的 $\text{pK}_a = 6.1$ ), 与血液的 $\text{pH}$ 值是?
- (A) 6.8  
(B) 7.0  
(C) 7.2  
(D) 7.4
16. 准静态过程( )可逆过程。
- (A) 等价于 (B) 一定不是  
(C) 可能不是 (D) 其他三个答案都不对
17. 关于热力学第一定律适用条件, ( )是最合适选择。
- (A) 封闭系统 (B) 无相变封闭系统  
(C) 无化学反应封闭系统 (D) 无相变也无化学反应的封闭系统
18. 两个系统都由 Ar 理想气体构成。实验测得两个系统温度相等。那么, 两个系统 成立。
- (A) 熵相等 (B) 热能相等  
(C) 基态能相等 (D) 其他三个都不对
19. 对于玻耳兹曼公式  $S = k \ln W$ , ( )是最合适选择。
- (A) 适用于任意宏观状态 (B) 适用于平衡态  
(C) 适用于最可几分布 (D) 适用于任意微观结构
20.  $\Delta G \leq 0$ 作为热力学第二定律, 除要求  $dW_{\text{非}} = 0$  外, 还需要( )。
- (A) 定压定温 (B) 定压定温、 $n$  恒定  
(C)  $P_{\text{终}} = P_{\text{始}}$ 、 $T_{\text{终}} = T_{\text{始}}$  (D)  $P_{\text{终}} = P_{\text{始}}$ 、 $T_{\text{终}} = T_{\text{始}}$ 、 $n$  恒定

1. 将 1 mol  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  从 373 K, 100 kPa 的始态, 小心等温压缩, 在没有灰尘等凝聚中心存在下, 得到了 373 K, 200 kPa 的介稳水蒸气, 但不久介稳水蒸气全变成了液态水, 即



已知在该条件下, 水的摩尔蒸发焓为  $46.02 \text{ kJ mol}^{-1}$ , 水的密度为  $1000 \text{ kg m}^{-3}$ 。设气体为理想气体, 液体体积受压力的影响可忽略不计。

(1) 求该过程的  $\Delta H$  和  $\Delta S$ ;

(2) 用合适的判据证明在 263 K, 100 kPa 下,  $\text{H}_2\text{O}(\text{s})$  比  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  更稳定。

## 2. (20 分)

对于 Haber-Bosch 反应  $1/2 \text{N}_2(\text{g}) + 3/2 \text{H}_2(\text{g}) \leftrightarrow \text{NH}_3(\text{g})$ , 所涉及的各物质的摩尔热容量可用方程  $C_p^\circ = \alpha + \beta T$  表述, 其中系数  $\alpha$  和  $\beta$  如下表所示。

	$\alpha / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	$\beta / \text{J K}^{-2} \text{mol}^{-1}$
$\text{N}_2(\text{g})$	28.58	$3.77 \times 10^{-3}$
$\text{H}_2(\text{g})$	27.28	$3.26 \times 10^{-3}$
$\text{NH}_3(\text{g})$	29.75	$25.1 \times 10^{-3}$

(a) 对于这个反应, 用反应物和产物的热容量写出  $\Delta_r C_p^\circ$  的表达式。使用上表中的数据以  $\Delta_r C_p^\circ = A + BT$  的形式表示  $\Delta_r C_p^\circ$ , 并给出  $A$  和  $B$  的值。

(b) 若已知温度  $T_1$  时反应的焓变为  $\Delta_r H(T_1)$ , 根据  $\Delta_r C_p^\circ = A + BT$  和  $\Delta_r H(T_1)$ , 给出温度  $T_2$  时反应焓变  $\Delta_r H(T_2)$  的表达式。

(c) 使用(b)得出的表达式, 计算 1000 K 时  $\text{NH}_3(\text{g})$  的标准生成热 ( $\Delta_f H$ )。已知 298 K 时,  $\text{NH}_3(\text{g})$  的  $\Delta_f H$  值为  $-46.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。

(d) 298 K 时  $\text{NH}_3(\text{g})$ ,  $\text{H}_2(\text{g})$  和  $\text{N}_2(\text{g})$  的标准熵分别是  $192.5 \text{ J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ ,  $130.7 \text{ J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ , 和  $191.6 \text{ J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ 。由上一问得到的数据, 计算反应温度从 298 K 升高 1000 K 过程中 Haber-Bosch 反应的标准熵变。

(e) 计算 Haber-Bosch 反应在 1000 K 时的标准 Gibbs 自由能变化和相应的平衡常数。

(f) 当反应容器的体积不变且  $\text{N}_2$  和  $\text{H}_2$  初始分压分别为 1.0 bar 和 3.0 bar 时, 计算 1000 K 下  $\text{NH}_3$  的平衡压力。