

## 物理化学(1)

### 一、判断题(10分)

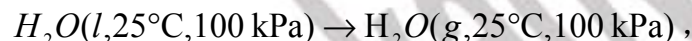
- 1、在绝热过程中，环境对体系做功，则体系的温度必定升高，内能减少。
- 2、一封闭体系的绝热循环过程必为一可逆循环过程。
- 3、在恒定温度、压力下，反应  $aA + bB = gG + hH$ ，达到化学平

衡的条件是  $a\mu_A + b\mu_B = g\mu_G + h\mu_H$ 。

- 4、所有化学反应，在开始反应时的速率都是最大的，以后逐步减小。
- 5、分散相微粒半径大于入射光波长是发生光散射现象的必要条件。
- 6、光化反应中光起催化剂作用，因此又叫光催化反应。
- 7、电解质对溶胶的聚沉能力常用聚沉值表示，若某电解质的聚沉值越大，则其聚沉能力越强。
- 8、二组分完全互溶溶液和气相平衡共存时，易挥发组分在气相中的含量大于它在液相中的含量。
- 9、在任何温度下，氢电极的标准电极电势均为零。
- 10、化学反应的速率可用产物或反应物浓度随时间的变化率来表示。

### 二、选择题(30分)

- 1、对于相变过程，



可用来判断其方向的是 ( )

- ①  $\Delta S_{\text{孤}}$  和  $\Delta U_{S, V}$                       ②  $\Delta G_{T, P}$  和  $\Delta F_{T, V}$   
 ③  $\Delta H_{S, P}$  和  $\Delta G_{T, P}$                       ④  $\Delta S_{\text{孤}}$  和  $\Delta G_{T, P}$

- 2、1mol  $N_2(g)$ 与2mol  $O_2(g)$ ，在等温、等压下混合，若它们都为理想气体，则混合过程熵变  $\Delta S_{\text{mix}}$  为 ( )  $J \cdot K^{-1}$

- ① 3.8    ② 0  
 ③ 15.88    ④ 0.29

- 3、在一定温度下，0.2mol  $A(g)$ 与0.6mol  $B(g)$ 进行下列反应：



当增加体系压力时，反应的标准平衡常数  $K^\ominus$  ( )；A的转化率  $\alpha_A$  ( )

- ① 变大    ② 变小  
 ③ 不变    ④ 无一定变化规律

- 4、1mol 某理想气体， $C_{V, m} = \frac{3}{2}R$ ，由  $337^\circ\text{C}$ ，400 kPa 的始态变为  $337^\circ\text{C}$ ，200 kPa

的终态，此过程的  $\Delta G$  ( )； $\Delta F$  ( )

- ①  $> 0$     ②  $< 0$   
 ③  $= 0$     ④ 无法确定

5、在等温等压下，以可逆方式将单位面积的固体浸润在液面上时，其吉布斯能变化为（ ）

- ①  $\Delta G = \sigma_{\text{固-液}} - \sigma_{\text{气-液}}$                       ②  $\Delta G = \sigma_{\text{气-固}} - \sigma_{\text{液-固}}$   
 ③  $\Delta G = \sigma_{\text{气-液}} - \sigma_{\text{气-固}}$                       ④  $\Delta G = \sigma_{\text{液-固}} + \sigma_{\text{气-液}}$

6、溶胶的聚沉速度与  $\zeta$  电位的关系是（ ）

- ①  $\zeta$  电位愈大，聚沉愈快                      ②  $\zeta$  电位愈正，聚沉愈快  
 ③  $\zeta$  电位为零，聚沉最快                      ④  $\zeta$  电位愈负，聚沉愈快

7、一个反应的活化能为  $83.68 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，在室温  $27^\circ\text{C}$  时，温度每增加  $1\text{K}$ ，反应速率常数增加的百分数为（ ）。

- ① 4%                      ② 90%                      ③ 11%                      ④ 50%

8、基元反应  $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{P} + \dots$  的活化能  $E_a = 100 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，在定容条件下， $50^\circ\text{C}$ 、初始浓度  $C_{\text{A},0} = C_{\text{B},0} = a \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  时，测得其半衰期为  $t_{1/2}$ ，在  $100^\circ\text{C}$ 、初始浓度仍然相同时，测得的半衰期为  $t'_{1/2}$ ，则（ ）。

- ①  $t'_{1/2} < t_{1/2}$                       ②  $t'_{1/2} = t_{1/2}$   
 ③  $t'_{1/2} > t_{1/2}$                       ④ 无法确定

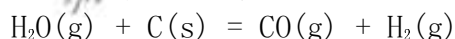
9、反应  $\text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}$ ，其活化能为  $190 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，当加入催化剂碘蒸汽后，活化能降为  $136 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，若加入催化剂后，反应的频率因子不变，则在  $500^\circ\text{C}$  时加入催化剂后反应速率增大（ ）倍。

- ①  $2.3 \times 10^{-6}$                       ②  $4.38 \times 10^5$   
 ③  $4.46 \times 10^3$                       ④  $2.24 \times 10^{-4}$

10、绘制乙醇-水-氯苯相图实验中，每次以水滴定，体系由清液变白色混浊，即意味着（ ）。

- ① 反应到达终点，生成沉淀物质  
 ② 体系由单液相区进入固相区  
 ③ 体系由单液相区进入两液相区  
 ④ 体系由液相区进入固相区

11、水蒸气通过灼热的 C(石墨) 发生下列反应：



此平衡系统的组分数  $K = ( \quad )$ ，自由度  $f = ( \quad )$ 。

- ① 1                      ② 2                      ③ 3                      ④ 4

12、某中草药含有效药物成分 B，它与水形成互不相溶体系，现采用水蒸汽蒸馏分离出 B，已知此体系在  $98^\circ\text{C}$  沸腾，此温度下， $P^\ominus(\text{H}_2\text{O}) = 9.426 \times 10^4 \text{ Pa}$ ， $P_B^\ominus = 3.466 \times 10^3 \text{ Pa}$ ， $M_B = 128$ ，现欲蒸出  $1\text{kg}$  的 B，需消耗水蒸汽（ ） $\text{kg}$ 。

- ① 0.26                      ② 0.011                      ③ 193.39                      ④ 3.82

13、 $25^\circ\text{C}$  时，相同浓度（均为  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ）的  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ ， $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  和  $\text{NaNO}_3$  三种电解质水溶液，离子平均活度系数由小到大的顺序是（ ）。

- ①  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 > \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 > \text{NaNO}_3$   
 ②  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 > \text{NaNO}_3 > \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$   
 ③  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 > \text{La}(\text{NO}_3)_3 > \text{NaNO}_3$   
 ④  $\text{NaNO}_3 > \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 > \text{La}(\text{NO}_3)_3$

14、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  的水溶液，其离子平均活度 $\alpha_{\pm}$ 与离子平均活度系数 $\gamma_{\pm}$ 及其质量摩尔浓度  $m$  的关系是 ( )。

- ①  $\alpha_{\pm} = 27^{1/4} \gamma_{\pm} \cdot (m/m^{\ominus})$       ②  $\alpha_{\pm} = \gamma_{\pm} \cdot (m/m^{\ominus})$   
 ③  $\alpha_{\pm} = 4^{1/3} \gamma_{\pm} \cdot (m/m^{\ominus})$       ④  $\alpha_{\pm} = 4 \gamma_{\pm}^3 \cdot (m/m^{\ominus})^3$

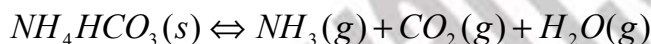
15、在  $25^{\circ}\text{C}$  时电池反应  $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) = \text{H}_2\text{O}(\text{l})$  所对应的标准电池电动势为  $E_1^{\ominus}$ ，则反应  $2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) = 2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$  所对应的电池的标准电动势  $E_2^{\ominus}$  为 ( )。

- ①  $E_2^{\ominus} = -2E_1^{\ominus}$       ②  $E_2^{\ominus} = 2E_1^{\ominus}$   
 ③  $E_2^{\ominus} = -E_1^{\ominus}$       ④  $E_2^{\ominus} = E_1^{\ominus}$

### 三、填空题 (20 分)

1、( ) 过程的所有状态函数的变化值都等于零，而封闭体系 ( ) 过程和孤立体系中可逆过程  $\Delta S$  都等于零。

2、在一定温度下的抽空容器中， $\text{NH}_4\text{HCO}_3(\text{s})$  进行如下分解反应：



达到平衡时所产生的气体总压力为  $P$ ，则此反应的标准平衡常数  $K^{\ominus}$  与  $T$  的关系式为 ( )。

3、对反应  $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$ ，用稳态近似法处理的重要条件是  $k_1$  ( )  $k_2$ 。(填写数学符号)。

4、反应  $2\text{A} \rightarrow \text{G}$  为双分子反应，A 消耗 1/3 的时间和消耗 2/3 的时间相差 9 秒，A 消耗 1/3 的时间为 ( ) 秒。

5、反应  $\text{Ba}(\text{CNS})_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{KCNS} + \text{BaSO}_4 \downarrow$ ，在  $\text{Ba}(\text{CNS})_2$  过量的情况下，生成  $\text{BaSO}_4$  溶胶，胶团的结构式为 ( )。

6、表面活性剂物质由 ( ) 组成，在达到 ( ) 浓度时，溶液的某些物理性质发生转折。

7、对物质 B 来说，在正常沸点时，气相的化学势  $\mu_{\text{B}}(\text{g})$  ( ) 液相的化学势  $\mu_{\text{B}}(\text{l})$ ；此时将压力  $P (=101.325\text{kPa})$  保持不变，而升高温度，则气相的化学势  $\mu_{\text{B}}(\text{g})$  ( ) 液相的化学势  $\mu_{\text{B}}(\text{l})$ 。 [填写“等于”、“大于”或“小于”]

8、盐 AB 可形成以下几种水合物：

$\text{AB} \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s})$ ,  $2\text{AB} \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ ,  $2\text{AB} \cdot 7\text{H}_2\text{O}(\text{s})$  和  $\text{AB} \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ ，所有这些水合物都有相合的熔点。这个盐体系有 ( ) 个低共熔点。

9、当电流密度增大时，原电池的端电压 ( )，电解池的分解电压 ( )。 [填写“增大”或“减小”或“不变”]

10、在  $10\text{cm}^3 1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{KOH}$  中加入  $10\text{cm}^3$  水，其摩尔电导率将 ( )。  
[填写“增加”、“减少”或“不变”]

#### 四、简答题 (20 分)

1、某理想气体在  $300\text{K}$  下，从状态 I 变到状态 II 时， $Q=1000\text{ J}$ ，

$\Delta S = S_{II} - S_I = 10\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$ ，判断该过程是否可逆，为什么？

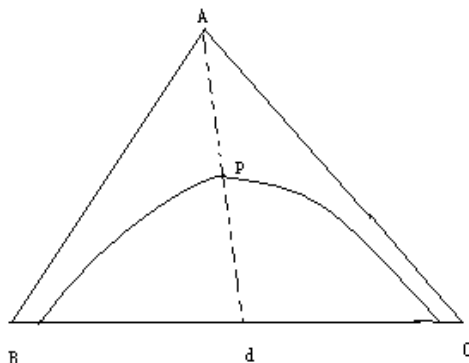
2、化学动力学和化学热力学所解决的问题有何不同？举例说明。

3、试根据热力学原理推断气体在固体表面的吸附过程一定放热。

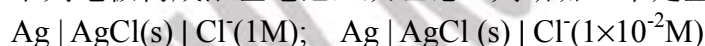
4、在  $101325\text{Pa}$ ， $25^\circ\text{C}$  时，醋酸 (A) - 氯仿 (B) - 水 (C) 三组分相图如下 (图中 P 点为临界点)

(1) 指出  $101325\text{Pa}$ ， $25^\circ\text{C}$  时，B 与 C 组成的体系属于括号内哪一类双液体系 (完全互溶，完全不互溶，部分互溶)

(2) 在组成的 d 的 B-C 混合液中，不断加入 A 时，体系将发生什么变化？



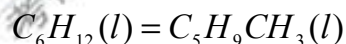
5、下列电极构成浓差电池，从理论上判断哪一个是正极？哪一个负极？



#### 五、计算题 (70 分)

1、已知： $-3^\circ\text{C}$ ，过冷水的饱和蒸气压为  $489.16\text{ Pa}$ ； $-3^\circ\text{C}$ ，冰的饱和蒸气压为  $475.43\text{ Pa}$ ，试计算  $-3^\circ\text{C}$ 、 $P^\theta$  下， $1\text{mol}$  过冷水变为冰的  $\Delta G$ 。此过程是否自发？过程中  $\Delta S_{\text{体}}$ 、 $\Delta S_{\text{环}}$  以及  $\Delta S_{\text{孤}}$  是大于、等于还是小于零？

2、环己烷与甲基环戊烷之间有异构化作用：



异构化反应的标准平衡常数与温度的关系为：

$$\ln(K^\theta) = 4.814 - \frac{2059}{T}$$

求： $298\text{K}$  时，异构化反应的熵变？

3、 $273\text{K}$  时，用木炭吸  $\text{CO}$  气体，当  $\text{CO}$  平衡分压分别为  $24.0\text{ kPa}$ ， $41.2\text{ kPa}$  时，对应的平衡吸附量为  $5.567 \times 10^{-3}\text{ dm} \cdot \text{kg}^{-1}$ ， $8.668 \times 10^{-3}\text{ dm} \cdot \text{kg}^{-1}$ ，设该吸附服从

Langmuir 公式。

试计算(1) 吸附系数  $b$ ; (2) 当固体表面覆盖率达 0.8 时, CO 的平衡分压是多少?

4、100°C, 101325Pa 时, 水的蒸发热为  $2254\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$ , 水蒸汽的比容为  $1.674\text{dm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ ,

(1) 求在 100°C 时水的蒸汽压随温度的变化率  $dP/dT$ ;

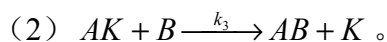
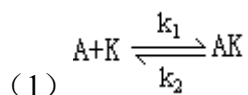
(2) 求水在 75°C 时的饱和蒸气压。

5、在 9.5~40°C 范围内, 电池  $\text{Hg} | \text{Hg}_2\text{Br}_2(\text{s}) | \text{KBr} (\text{m}=0.1) || \text{KCl} (\text{m}=0.1) | \text{Hg}_2\text{Cl}_2 (\text{s}) | \text{Hg}(\text{l})$  的电动势与温度的关系如下:  $E=0.1318 - 1.577\times 10^{-5}T(\text{V})$

(1) 计算 298K 时电池反应的  $\Delta H$ ;

(2) 计算 25°C 时  $\text{Hg}_2\text{Br}_2$  的溶度积  $K_{\text{sp}}$ 。已知 25°C 时 0.1M 甘汞电极的还原电极电势为 0.3335V, 0.1MKBr 的平均活度系数为 0.772,  $\varphi^\ominus(\text{Hg}^{2+}/\text{Hg})=0.789\text{V}$ 。

6. 某反应  $A + B \xrightarrow{k} AB$ , 其机理可以表达为:



其中 (1) 的反应为快速平衡, (2) 的反应为慢步骤, AK 非常活泼。请应用稳

态处理方法推导出反应速率方程  $\frac{dC_{AB}}{dt}$  的表达式。