

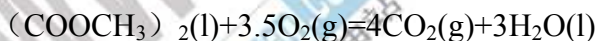
## 物理化学 (2)

### 一、判断题 (10 分)

1. 理想气体从某一状态出发, 经绝热可逆膨胀和经等温可逆膨胀到相同的终态体积, 则绝热可逆膨胀所作的功一定小于等温可逆膨胀所作的功。
2. 一切自发过程, 体系总是朝着熵值增大的方向进行。
3. 对于气相反应, 改变体系总压力能改变标准平衡常数  $K^\ominus$ , 因而也能改变平衡转化率。
4. 同一压力下, 纯组分 A 的沸点低于纯组分 B 的, 由 A、B 所组成的溶液进行蒸馏时, 塔顶一定得到纯 A, 塔底一定得到纯 B。
5. 在一定温度下, 无论强电解质还是弱电解质, 溶液的摩尔电导率  $\Lambda_m$  均随浓度的增大而增大。
6. 半衰期与反应物浓度的一次方成正比的简单反应, 为一级反应。
7. 宏观上只包含一个基元步骤的反应叫基元反应。
8. 表面活性剂的 HLB 值越大, 其亲水性越强。
9. 同一液体在相同外界条件下, 处于凹面状态下的蒸气压比处于凸面状态时小。
10. 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。

### 二、选择题 (30 分)

1. 在一刚性、绝热容器中, 发生如下反应:



此过程  $\Delta U$  ( );  $\Delta H$  ( )

- ①  $>0$       ②  $<0$       ③  $=0$       ④ 无法确定
2. “反应热效应与温度无关”。这个假设的实质是 ( )
    - ① 各物质在升温过程中不吸热
    - ② 反应中, 反应物放出的热等于产物吸收的热
    - ③ 各物质的等压或等容热容为常数
    - ④ 所有产物的等压或等容热容之和等于所有反应物的等压

或等容热容之和

3. 1mol  $-10^{\circ}\text{C}$  的  $\text{H}_2\text{O}(l)$  可逆地变为  $120^{\circ}\text{C}$  的  $\text{H}_2\text{O}(g)$ , 该过程发生后 ( )

- ①  $\Delta G=0$       ②  $\Delta U=0$       ③  $\Delta F=0$       ④  $\Delta S_{\text{孤}}=0$

4. 水的 A 状态:  $101^{\circ}\text{C}$ 、 $P^{\circ}$ 、 $\text{H}_2\text{O}(l)$ ; 水的 B 状态:  $101^{\circ}\text{C}$ 、 $P^{\circ}$ 、 $\text{H}_2\text{O}(g)$ , 则此两种状态的水的化学势关系为 ( )

- ①  $\mu_A = \mu_B$       ②  $\mu_A < \mu_B$       ③  $\mu_A > \mu_B$       ④ 无法确定

5. 由  $\text{C}(s)$ 、 $\text{H}_2\text{O}(g)$ 、 $\text{H}_2(g)$ 、 $\text{CO}_2(g)$  和  $\text{CO}(g)$  五种物质组成的混合体系自由度  $f$  为 ( )

- ①  $f=0$       ②  $f=1$       ③  $f=2$       ④  $f=3$

6. 在纯水饱和蒸汽压测定实验中, 在某一温度下, 当平衡管中大球液面上为纯水蒸汽时, 我们调节平衡管中两个小球液面处于同一水平面。则该温度下, 纯水饱和蒸汽压  $P_{\text{水}}$  为 ( )。式中:  $P_{\text{外}}$  为外界大气压;  $\Delta h$  为 U 型水银压力计中两水银面的高度差。

- ①  $P_{\text{外}} - \Delta h$       ②  $P_{\text{外}} + \Delta h$       ③  $\Delta h - P_{\text{外}}$       ④  $\Delta h$

7.  $100^{\circ}\text{C}$ 、 $101.325\text{kPa}$  时水的蒸发焓为  $40.67\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 液体水的摩尔体积为  $0.01878\text{dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ , 蒸气的摩尔体积为  $30.199\text{dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ , 则  $100^{\circ}\text{C}$  时水的沸点改变  $1^{\circ}\text{C}$  时, 外压的改变为 ( )  $\text{kPa}$

- ① 3.611      ② 0.108      ③ 1.85      ④ 7.22

8. 在一个抽空的容器中放有过量的  $\text{NH}_4\text{HCO}_3(s)$  并发生下列反应:  $\text{NH}_4\text{HCO}_3(s) = \text{NH}_3(g) + \text{H}_2\text{O}(g) + \text{CO}_2(g)$ , 此平衡系统的自由度数是 ( )

- ① 1      ② 2      ③ 3      ④ 4

9. 极谱分析的基本原理是根据滴汞电极的 ( )

- ① 电阻      ② 浓差极化的形成  
 ③ 汞齐的形成      ④ 活化过电位

10.  $25^{\circ}\text{C}$  时, 已知  $\text{AgBr} + e = \text{Ag} + \text{Br}^-$  与  $\text{Ag}^+ + e = \text{Ag}$  电极反应的标准电极电位分别为  $0.071\text{V}$  和  $0.799\text{V}$ ,  $\text{AgBr}$  的溶度积为 ( )

- ①  $1.0 \times 10^{-11}$       ②  $4.9 \times 10^{-13}$   
 ③  $1.96 \times 10^{-15}$       ④  $2.43 \times 10^{-17}$

11. 在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  溶胶中加入等体积、等摩尔浓度的下列不同电解质溶液, 使溶胶聚沉得最快的是 ( )

- ①  $\text{KCl}$       ②  $\text{KNO}_3$       ③  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$       ④  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$

12. 对于电动电势即  $\zeta$  电势的描述, 哪一点是不正确的? ( )

① 在斯特恩吸附扩散双电层模型中,  $\zeta$  电势是切动面至溶液电中性处间的电势差;

②  $\zeta$  电势的绝对值总是大于热力学电势  $\Psi$ ;

③  $\zeta$  电势的值易为少量外加电解质而变化

④  $\zeta$  电势值可正可负, 甚至为零

13. 反应  $\text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}$ , 其活化能为  $190\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。当加入催化剂后, 活化能降为  $136\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。若加入催化剂前后, 反应的频率因子不变, 则  $500^\circ\text{C}$  时加入催化剂后反应速率常数增大 ( ) 倍

①  $2.13 \times 10^{-6}$

②  $2.38 \times 10^5$

③  $4.46 \times 10^3$

④  $2.24 \times 10^{-4}$

14. 唐南平衡可以基本消除, 其主要方法是 ( )

① 降低小分子离子的浓度

② 调节 pH 值使大分子电解质溶液处于等电状态

③ 在无大分子电解质的溶液一侧, 加入大量中性盐

④ 降低大分子离子的浓度

15. 由纯 A 开始的对峙反应, 在定温下进行, 下述说法中不正确的是 ( )

① 开始时, A 的消耗速率最大;

② 反应进行的净速率是正逆两向反应速率之差;

③ 正反向的速率常数之比是定值;

④ 达平衡时, 正逆二向速率常数相等。

### 三、填空题 (20 分)

1. 封闭体系在等温、等压、不可逆过程中, Gibbs 能的减少 ( ) 体系所作的 ( ) 功。

2. 在实验时, 可用食盐水溶液作为较低温度的循环液, 从食盐在水中的溶解度曲线可知, 盐水系统有一定的低共熔点, 因此在实

际使用中，为了得到较低的温度和不堵塞管道的效果，盐水浓度应选择为：温度略( )低共熔温度时所对应的组成。[填写“等于”、“高于”或“低于”]

3. 在二组分液态完全不互溶系统的温度组成图中，混合物的沸点将( )其中任一组分的沸点。

4. 目前采用的电极电势为( ) [填写“氧化”、“还原”]电势，电极电势的值越大，该电极还原态失去电子的能力( )。

5. 分解电压是( ) 超电势是指( )。

6. 反应  $2\text{N}_2\text{O}_5(\text{g}) \rightarrow 2\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ , 当  $\text{N}_2\text{O}_5$  消耗  $3/4$  时，所需时间是半衰期的二倍，则此反应为( )级反应。

7. 298.2K 时，乙醇水溶液的表面张力符合下列公式：

$$\sigma = 0.072 - 5.00 \times 10^{-4} \alpha + 2.00 \times 10^{-4} \alpha^2$$

式中  $\alpha$  为活度。当活度为 0.500 时，吸附量  $\Gamma$  为( )。

8. 某化学反应在等压、非体积功为零、绝热条件下，体系温度由  $T_1$  升为  $T_2$ ，此过程的焓变为( )。

9. 在碱性溶液中用 HCHO 还原  $\text{HAuCl}_4$  制备金溶胶：



$2\text{NaAuO}_2 + 3\text{HCHO} + \text{NaOH} \rightarrow 2\text{Au} + 3\text{HCOONa} + 2\text{H}_2\text{O}$ ，这里  $\text{NaAuO}_2$  是稳定剂，写出胶团结构式( )。

10. 均相反应  $2\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{产物}$ ，A 和 B 的消耗速率依次为  $r_A$  和  $r_B$ ，则  $r_A = ( )r_B$ 。

#### 四、问答题 (20 分)

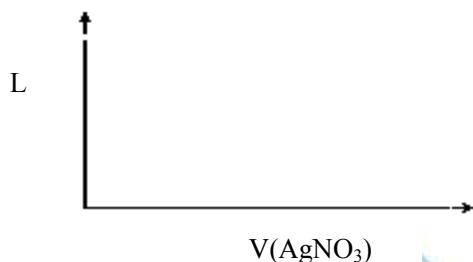
1. 已知反应  $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g})$ ，在  $25^\circ\text{C}$ 、 $P^\circ$  时的  $\Delta_r G_m^\circ = 237.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} > 0$ ，说明反应不能正向自发进行，但实验室内常用电解水制备  $\text{H}_2(\text{g})$  和  $\text{O}_2(\text{g})$ ，两者是否矛盾？为什么？

2. 试述水蒸气蒸馏的原理，举一例说明在药学中的应用。

3. 溶剂对反应速率的影响，有些属于物理作用，其具体内容是什么？

4. 用下图画出用  $\text{AgNO}_3$  溶液滴定  $\text{KCl}$  (被测液) 电导变化曲线，并说明滴定终点前后溶液电导将如何变化 (已知： $\text{NO}_3^-$  和  $\text{Cl}^-$  离

子电导值很接近)



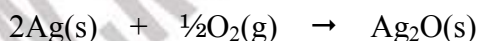
5. 纯液体, 溶液和固体, 它们各采用什么方法来降低表面能以达到稳定状态? 这种现象在日常生活中有何应用?

### 五、计算题 (70 分)

1. 在 298K 时, 有一定量的单原子理想气体 ( $C_{v,m}=3/2R$ ), 从始态  $20P^\ominus$ 、 $20\text{dm}^3$  经下列不同过程膨胀到终态压力为  $P^\ominus$ , 求过程的  $\Delta U$ 、 $\Delta H$ 、 $Q$  及  $W$ 。

- (1) 等温可逆膨胀
- (2) 绝热可逆膨胀

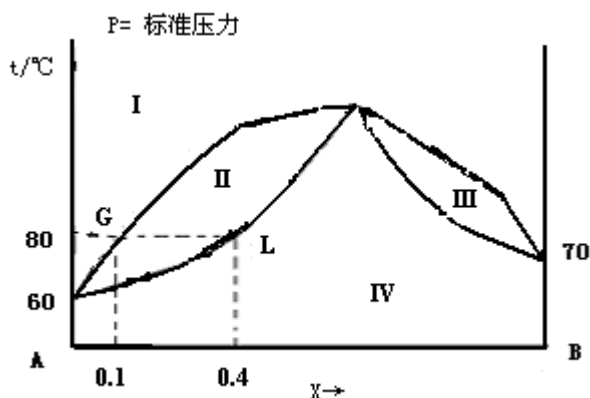
2. 空气和甲醇蒸气在 823K、 $P^\ominus$  下通过 Ag 催化剂可合成甲醛。在反应过程中, Ag 的活性逐渐降低, 其光泽逐渐消失。此现象是否由于有  $\text{Ag}_2\text{O}$  生成所致? 已知反应:



在 298K,  $P^\ominus$  时:  $\Delta_r G_m^\ominus = -10.820 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $\Delta_r H_m^\ominus = -30.570 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  
 $\Delta_r S_m^\ominus = -66.3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $\Delta C_p = -0.1 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

3. A 和 B 两种液体完全互溶, 其正常沸点分别为  $60^\circ\text{C}$  和  $70^\circ\text{C}$ 。其温度组成图  $T-x_B$  ( $y_B$ ) 如下:

- (1) 指出各区域存在的相态和自由度数
- (2) 在  $80^\circ\text{C}$  时, 将  $4\text{mol A}$  和  $1\text{mol B}$  混合, 计算平衡时气相和液相各为多少摩尔。



4. 原电池,  $(\text{Pt}) \text{H}_2 (\text{P}^\ominus) | \text{H}_2\text{SO}_4 (m=0.1) | \text{HgSO}_4(\text{s}) | \text{Hg} (\text{l})$ ,  
 25°C时的电池电动势  $E=0.7374\text{V}$ ,  $E^\ominus=0.6154\text{V}$ 。

(1) 写出电极反应和电池反应

(2) 求此溶液的  $\alpha_{\pm}$ 、 $\gamma_{\pm}$  和电解质活度  $\alpha (\text{H}_2\text{SO}_4)$ 。

5、某药物的分解为一级反应, 速率常数与温度的关系为:

$$\ln(k/h^{-1}) = -\frac{8936}{T/K} + 18.84$$

(1) 基于此药物分解 5%即无效, 问在 25°C时保存, 有效期为多少年?

(2) 欲使有效期在 2 年以上, 保存温度不能超过多少?

6. 已知在 293. 2K 时,  $\sigma_{\text{水}} = 0.0728 \text{ N/m}$ ,  $\sigma_{\text{苯}} = 0.0289 \text{ N/m}$ ,

$\sigma_{\text{水-苯}} = 0.0350 \text{ N/m}$ , 试判断: (1) 水能否在苯的表面上铺展?

(2) 苯能否在水的表面上铺展?