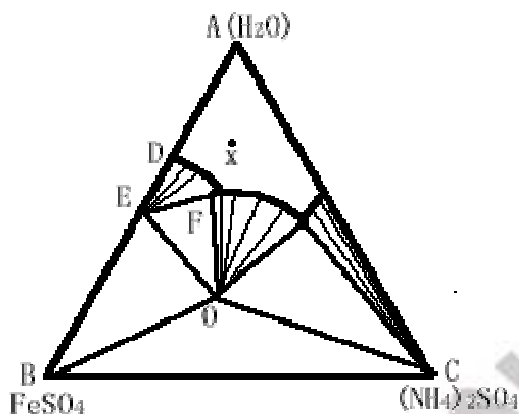


一、(共 30 分) 填空与问答题(1):

- 在绝热钢弹中, 发生一个放热的分子数增加的化学反应, 则()。(2 分)
(a) $Q > 0, W > 0, U > 0$ (b) $Q = 0, W = 0, U > 0$
(c) $Q = 0, W = 0, U = 0$ (d) $Q < 0, W > 0, U < 0$
- 1 mol 单原子理想气体始态为 273K, 一个标准大气压, 经下列过程: (a) 恒容升温 1K; (b) 恒温压缩至体积的一半; (c) 恒压升温 10 K; (d) 绝热可逆压缩至体积的一半。上述四过程中, 终态压力最大的是过程_____, 终态压力最小的是过程_____, 终态温度最高的是过程_____, 终态温度最低的是过程_____。(2 分)
- 实际气体经节流膨胀后, 下述哪一组结论是正确的 ΔE () (2 分)
(a) $Q < 0, H = 0, p < 0$ (b) $Q = 0, H = 0, T < 0$
(c) $Q = 0, H < 0, p < 0$ (d) $Q = 0, H = 0, p < 0$
- 理想气体从状态 I 经自由膨胀到达状态 II, 可用哪个热力学判据来判断该过程的自发性()。(2 分)
(a) F (b) G (c) S (d) U
- 分子配分函数的定义为(), 其适用条件为()。(2 分)
- 热力学函数与分子配分函数的关系式对于定域子体系和离定域子体系都相同的是()。(2 分)
(a) G, F, S (b) U, H, S (c) U, H, C_v (d) H, G, C_v
- 有四种含不同溶质相同浓度 $m = 1 \text{ mol kg}^{-1}$ 的水溶液, 分别测定其沸点, 沸点升得最高的是()。(2 分)
(a) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (b) MgSO_4 (c) K_2SO_4 (d) $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$
- $\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ (s)、 BaCO_3 (s)、 BaO (s) 和 CO_2 (g) 构成的多相平衡体系的组分数为_____, 相数为_____, 自由度数为_____。(2 分)
- PCl_5 (g) 分解反应, 在 473 K 平衡时有 48.5% 分解, 在 573K 平衡时有 97% 分解, 此反应的 $r_H - m$ _____ 0。(请填 $>, <$ 或 $=$) (2 分)
- 分解反应 $\text{A}(\text{s}) = \text{B}(\text{g}) + 2\text{C}(\text{g})$, 反应平衡常数 K_p 和离解压 p 离的关系式为_____。(2 分)
- 298K 时, 有浓度均为 $0.001 \text{ mol kg}^{-1}$ 的电解质溶液, 其离子平均活度系数最大的是()。(2 分)
(a) CuSO_4 (b) CaCl_2 (c) LaCl_3 (d) NaCl
- 半衰期为 10 天的某放射性元素净重 8 g, 40 天后其净重为()。(2 分)
(a) 4 g (b) 2 g (c) 1 g (d) 0.5 g
- 已知的 HI 光分解反应机理如下, 则该反应的反应物消耗的量子产率为()。
 $\text{HI} + h\nu \rightarrow \text{H} + \text{I}$
 $\text{H} + \text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}$
 $\text{I} + \text{I} + \text{M} \rightarrow \text{I}_2 + \text{M}$
(a) 1 (b) 2 (c) 10 (d) 106 (2 分)
- 水能完全润湿洁净玻璃, 而水银则不能。现将一根玻璃毛细管插入水中, 管内液面将_____, 若在管内液面处加热, 则液面将_____; 当玻璃毛细管插入水银中时, 管内液面将_____, 若在管内液面处加热, 则液面将_____。(请填上升、下降或不变) (2 分)
- 某溶胶在下列电解质作用下的聚沉值的相对值分别是 NaNO_3 为 300, Na_2SO_4 为 148, MgCl_2 为 12.5, AlCl_3 为 0.17, 则该溶胶带_____电荷。(2 分)

二、(共 42 分) 计算题(1):

1. 1 mol 水, 373 K, 标准大气压 p 下等温向真空容器蒸发, 使终态压力为 $0.5' p$, 已知水在 p 下的汽化热为 $40.66 \text{ kJ mol}^{-1}$, 求该过程的 U 、 H 、 S 、 G 和 F 各为多少 J (共 10 分)
2. 液体 A 和 B 形成理想溶液。现有一含 A 的物质的量分数为 0.4 的蒸汽相, 放在一个带活塞的汽缸内, 恒温下将蒸汽缓慢压缩。已知 p^*A 和 p^*B 分别为 $0.4' p$ 和 $1.2' p$, 计算
 - (a) 当溶液开始凝聚出来时的蒸汽总压
 - (b) 该溶液在正常沸点 T_b 时的组成 (共 6 分)
3. H_2O - FeSO_4 - $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的三组分体系相图如下, 请标出各区相态, x 代表体系状态点。现从 x 点出发制取复盐 $\text{E}(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})$, 请在相图上表示出采取的步骤, 并作简要说明。(共 6 分)



H_2O - FeSO_4 - $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 三组分体系相图

4. 298 K 时, 反应 $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) = 2\text{NO}_2(\text{g})$ 的平衡常数 $K_p = 0.155$ (共 6 分)
 - (a) 求总压为一个标准大气压力 p 时 N_2O_4 的离解度
 - (b) 求总压为 $0.5' p$ 时 N_2O_4 的离解度
 - (c) 求总压为 p , 离解前 N_2O_4 和 N_2 (惰性气体) 物质的量为 1:1 时 N_2O_4 的离解度
5. 电池 $\text{Ag} + \text{AgAc}(\text{s}) \mid \text{Cu}(\text{Ac})_2 (0.1 \text{ mol kg}^{-1}) \mid \text{Cu}(\text{s})$ 的 $E_1(298\text{K}) = 0.372 \text{ V}$, $E_2(308\text{K}) = 0.374 \text{ V}$, 在温度区间内, E 随 T 的变化是均匀的。
 - (a) 写出该电池的电极反应和电池反应
 - (b) 计算该电池在 298K 时的 rG_m 、 rS_m 和 rH_m 。(共 6 分)
6. 在一恒容均相反应体系中, 某化合物分解 50% 所经过的时间与起始压力成反比, 试推断其反应级数。在不同压力和温度下, 测得分解反应的半衰期为:

T / K	$p_0 / (\text{kPa})$	$t_{1/2} / \text{s}$
967	39.20	1520
1030	48.00	212

- (a) 计算两种温度时的 k 值, 用 $(\text{mol dm}^{-3})^{-1} \text{ s}^{-1}$ 表示。
 - (b) 求反应的活化能。
 - (c) 求 967K 时阿累尼乌斯公式中的指前因子。(共 6 分)
7. 以 As_2O_3 和 H_2S 为原料制备 As_2S_3 溶胶时, 若 H_2S 过量, 则制得的 As_2S_3 溶胶胶团结构为()。(2 分)

II

三、(共 10 分) 填空题 (2)

1. 在定温定压下, 溶剂 A 和溶质 B 形成一定浓度的稀溶液, 采用不同浓度的话, 则()。(2

分)

- (a) 溶液中 A 和 B 的活度不变 (b) 溶液中 A 和 B 的标准化学势不变
(c) 溶液中 A 和 B 的活度系数不变 (d) 溶液中 A 和 B 的化学势值不变
2. A 和 B 形成完全互溶的二组分溶液在 $x_B = 0.6$ 处平衡蒸汽压有最高值, 将 $x_B = 0.4$ 的溶液进行蒸馏, 塔顶将得到_____。(2分)
3. 气相反应 $\text{CO} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_3\text{OH}$ 的 $r_{G,m} = [90.625 + 0.211 T/K] \text{ kJ mol}^{-1}$, 若要使平衡常数 $K_p > 1$, 温度应为_____。(2分)
4. 直径为 $1 \times 10^{-2} \text{ m}$ 的球形肥皂泡所受的附加压力为()。(2分)
(已知表面张力为 0.025 N m^{-1})
(a) 5 Pa (b) 10 Pa (c) 15 Pa (d) 20 Pa
5. 在简单硬球碰撞理论中, 有效碰撞的定义为()。(2分)
(a) 互撞分子的总动能超过其阈能 E_C
(b) 互撞分子的相对动能超过其阈能 E_C
(c) 互撞分子的相对平动能在联心线上的分量超过其阈能 E_C
(d) 互撞分子的内部动能超过其阈能 E_C

四、(共 18 分) 计算题(2)

1. 在 298.15 K 时, 下, 有一含 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 的浓度均为 0.1 mol kg^{-1} 的溶液, 用电解沉积的方法把它们分离, 已知 $\text{Zn}^{2+}, \text{Zn} = 0.763 \text{ V}$, $\text{Cd}^{2+}, \text{Cd} = 0.403 \text{ V}$ 。试问:

- (a) 哪种金属首先在阴极析出 ΔE 用铂作阴极, H_2 气在铂上的超电势为 0.6 V 。
(b) 第二种金属开始析出时, 前一种金属的浓度为多少 ΔE 设活度系数均为 1。(6分)
2. 在 298 K 时某有机羧酸在 0.2 mol kg^{-1} 的 HCl 溶液中异构化为内酯的反应为 1-1 对峙反应。当羧酸的起始浓度为 18.23 (单位可任意选定)时, 内酯的浓度随时间的变化如下, 试计算该反应在 298 K 时的平衡常数和正、逆反应的速率常数。(8分)

t / min	0	21	36	50	65	80	100	∞
内酯浓度	0	2.41	3.73	4.96	6.10	7.08	8.11	13.28

3. 在 298 K 时, 水-空气表面张力 $\sigma = 7.17 \times 10^{-2} \text{ N m}^{-1}$, (σ / T) $_p, A = 1.57 \times 10^{-4} \text{ N m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, 在 T, p 可逆地增加 2 cm^2 表面, 求体系所作的功 W 和熵变 S 。(4分)

二 000 年 物理化学试题答案

I

一. 填空与问答题(1):

1. [答] (c) 2. [答] (d), (c), (d), (b) 3. [答] (d)
4. [答] (c)
5. [答] $q = g_j \exp(-\epsilon_j / kT)$
处于热力学平衡态近独立粒子体系中的单个分子
6. [答] (c) 7. [答] (a) 8. [答] (3), (5), (0)
9. [答] ($>$) 10. [答] $K_p = (4/27)(p_3 \text{ 离} / p_3)$ 11. [答] (d)
12. [答] (d) 13. [答] (b)
14. [答] 上升, 下降; 下降, 上升。 15. [答] 负
- 二. 计算题(1)

1. [答] $H = 40.66 \text{ kJ}$ (2分) $U = 37.56 \text{ kJ}$ (2分)
 $S = 114.8 \text{ J K}^{-1}$ (2分) $G = 2160 \text{ J}$ (2分)
 $F = 5260 \text{ J}$ (2分)

2. [答] (a) 液体刚凝聚时呈现二相平衡, 气相中的总压与液相组成的关系为:

$$p = p_A + p_B = p^*_A x_A + p^*_B x_B = 0.4 p^*_A + 1.2 p^*_B (1 - x_A)$$

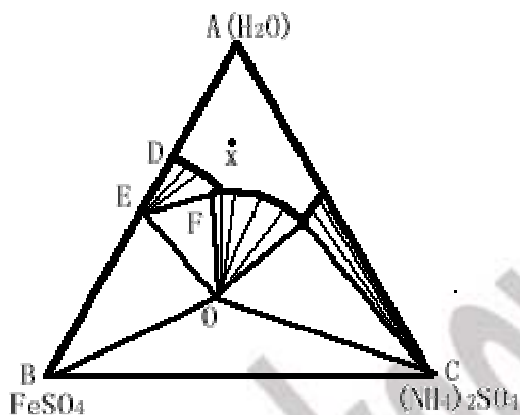
$$= 1.2 p^*_B - 0.8 p^*_A x_A$$

$$y_A = p_A/p = p^*_A x_A/p = 0.4 p^*_A / (1.2 p^*_B - 0.8 p^*_A x_A)$$

$$x_A = 0.6667 \text{ 可得 } p = 6.755 \times 10^4 \text{ Pa (3分)}$$

(b) 正常沸点时: $p = p^*_A = 1.2 p^*_B = 0.8 p^*_A x'_A$
 $x'_A = 0.25 x'_B = 0.75$ (3分)

3. [答] 在 x 体系中加入 FeSO_4 后, 物系沿 x_B 线移动, 在靠近 EO 线处, 取一点 y, 向 y 体系中加入水, 物系沿 y_A 线移动, 进入 EDF 区, 当物系点到达 z 点时就有 $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 固体析出, 过滤可得复盐 E.



$\text{H}_2\text{O}-\text{FeSO}_4-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 三组分体系相图

4. [答] (a) $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) = 2\text{NO}_2(\text{g})$

开始 1 0

平衡 1 2

为离解度, 平衡时总物质的量为 $1 + 2\alpha$

$$K_p = \frac{p_{\text{NO}_2}^2}{p_{\text{N}_2\text{O}_4}} = \frac{4\alpha^2 p}{(1-2\alpha)(1+\alpha)}$$

当 $p = p^*$ 时, $K_p = \frac{4\alpha^2 p^*}{(1-2\alpha)(1+\alpha)} = 0.155 \Rightarrow \alpha = 0.193$ (2分)

(b) 同理, 当 $p = 0.5 p^*$ 时, $K_p = \frac{4\alpha^2 p^*}{(1-2\alpha)(1+\alpha)} = 0.155 \Rightarrow \alpha = 0.268$ (2分)

(c) 加入惰性气体 N_2 后, 平衡时总物质的量为 $2 + 2\alpha$

$$K_p = \frac{4\alpha^2 p^*}{(1-2\alpha)(1+\alpha)(2+\alpha)}$$

当 $p = p^*$ 时, $K_p = \frac{4\alpha^2 p^*}{(1-2\alpha)(1+\alpha)(2+\alpha)} = 0.155 \Rightarrow \alpha = 0.255$ (2分)

5. [答] (a) 负极 $2\text{Ag}(\text{s}) + 2\text{Ac}^- (\text{aq}) = 2\text{AgAc}(\text{s}) + 2\text{e}^-$

正极 $\text{Cu}^{2+} (\text{aq}) + 2\text{e}^- = \text{Cu}(\text{s})$

电池反应 $2\text{Ag}(\text{s}) + 2\text{Ac}^- (\text{aq}) + \text{Cu}^{2+} (\text{aq}) = \text{Cu}(\text{s}) + 2\text{AgAc}(\text{s})$ (2分)

(b) $r_{\text{Gm}} = zEF = 2 \times (0.372 \text{ V}) \times 96500 \text{ C mol}^{-1}$

$= 71.80 \text{ kJ mol}^{-1}$

$r_{\text{Sm}} = zF(E_2 - E_1)/T$

$= 2 \times 96500 \text{ C mol}^{-1} \times [(0.374 + 0.372) \text{ V} / (308 + 298) \text{ K}]$

$= 38.6 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

$r_{\text{Hm}} = r_{\text{Gm}} + T r_{\text{Sm}} = 60.30 \text{ kJ mol}^{-1}$ (4分)

6. [答] (a) 已知半衰期 $t_{1/2}$ 与起始压力 p_0 成反比, 这是二级反应的特点,

故用二级反应的公式

$$t_{1/2} = 1/kc_0 = RT / kp_0 \quad k = RT / t_{1/2}p_0$$

$$k(967K) = 0.135 \text{ (mol dm}^{-3})^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k(1030K) = 0.842 \text{ (mol dm}^{-3})^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ (2分)}$$

(b) 据 $E_a = R [T_1 T_2 / (T_2 - T_1)] \ln(k_2/k_1)$,

可得平均活化能 $E_a = 240.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ (2分)

(c) 据 $A = k \exp(E_a / RT)$,

可得 $A = 1.34 \times 10^{12} \text{ (mol dm}^{-3})^{-1} \text{ s}^{-1}$ (2分)

7. [答] H₂S 是弱酸, 考虑它作一级电离

$$[(As_2S_3)_m \rightleftharpoons nHS + (n-x)H_2S] \quad x \rightleftharpoons xH^+ \text{ (2分)}$$

II

三、(共 10 分) 填空题 (2)

1. [答] (d) 2. [答] (xB = 0.6 的恒沸混合物) 3. [答] $T < 410 \text{ K}$

4. [答] (d) 5. [答] (c)

四、(共 18 分) 计算题(2)

1. [答] (a) 先计算有可能在阴极放电的所有阳离子的析出电势

$$\begin{aligned} \text{Zn}^{2+}, \text{Zn} &= \text{Zn}^{2+}, \text{Zn} + (RT/2F) \ln a_{\text{Zn}^{2+}} \\ &= 0.763 \text{ V} + (RT/2F) \ln 0.1 = 0.793 \text{ V} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Cd}^{2+}, \text{Cd} &= \text{Cd}^{2+}, \text{Cd} + (RT/2F) \ln a_{\text{Cd}^{2+}} \\ &= 0.403 \text{ V} + (RT/2F) \ln 0.1 = 0.733 \text{ V} \end{aligned}$$

$$\text{H}^+, \text{H}_2 = (RT/2F) \ln a_{\text{H}^+} \quad \text{H}_2 = (RT/2F) \ln 10^{-7} \cdot 0.6 = 1.014 \text{ V}$$

在阴极上, 析出电势最大的金属首先析出, 所以 Cd 先在阴极析出, 其次是 Zn。 (3分)

(b) 当 Zn(s) 开始析出时,

$$\text{Zn}^{2+}, \text{Zn} = \text{Cd}^{2+}, \text{Cd} = 0.793 \text{ V}$$

$$0.403 \text{ V} + (RT/2F) \ln a_{\text{Cd}^{2+}} = 0.793 \text{ V}$$

$$a_{\text{Cd}^{2+}} = 6.0 \times 10^{-14}, [\text{Cd}^{2+}] = 6.0 \times 10^{-14} \text{ mol kg}^{-1} \text{ (3分)}$$

2. [答] 因为是 1:1 对峙反应, 其动力学反应可写为

$$dx/dt = k_1(a-x) - k_{-1}x$$

达到平衡时, $dx/dt = 0 \quad k_1(a-x_e) = k_{-1}x_e$

$$K = k_1 / k_{-1} = x_e / (a - x_e) = 13.28 / (18.23 - 13.28) = 2.68 \text{ (1) (4分)}$$

从平衡条件得 $k_{-1} = k_1(a - x_e) / x_e$

代入动力学方程得 $dx/dt = k_1(a-x) - [k_1(a-x_e) / x_e]x = k_1 a(x_e - x) / x_e$

定积分可得 $\ln[x_e / (x_e - x)] = k_1 a t / x_e = (k_1 + k_{-1})t$

用题中数据可得一系列 $(k_1 + k_{-1})$ 值, 取平均值

$$k_1 + k_{-1} = 9.48 \times 10^3 \text{ min}^{-1} \text{ (2) (2分)}$$

解(1)和(2)联立方程得

$$k_1 = 6.90 \times 10^3 \text{ min}^{-1}, k_{-1} = 2.58 \times 10^3 \text{ min}^{-1} \text{ (2分)}$$

3. [答] $W = dA = 14.34 \times 10^6 \text{ J (2分)}$

$$S = 3.14 \times 10^3 \text{ J K}^{-1} \text{ (2分)}$$