

学科专业名称: 材料物理与化学

考试科目名称: 物理化学 (B)卷

注意事项: 1、本试题共 4 道大题 (共 42 个小题), 满分 150 分。

2、本卷为试题, 答题另有答题纸。答案一律写在答题纸上, 写在该试题纸上或草稿纸上无效。要注意试卷清洁, 不要在试卷上涂划。

3、答题必须用蓝、黑钢笔或圆珠笔书写, 其它均无效。

4、特殊要求携带的用具请注明, 没有特殊要求填“无”。

计算器

一、选择题 (40 分, 每题 2 分)

1. 氢气和氧气在绝热钢瓶 (恒体积) 中反应生成水, 则该体系的: ()
(A) $\Delta H=0$; (B) $\Delta U=0$; (C) $\Delta H<0$; (D) $\Delta U<0$.
2. 纯物质在其三相点时的自由度为: ()
(A) 3; (B) 2; (C) 1; (D) 0.
3. N_2 的临界温度是 124 K, 如果想要在此温度下液化 N_2 就必须: ()
(A) 在恒温下增加压力; (B) 在恒温下降低压力;
(C) 在恒压下升高温度; (D) 在恒压下降低温度.
4. 某化学反应的速率常数单位为 $dm^3 \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1}$, 则该反应的反应级数为: ()
(A) 0; (B) 1; (C) 2; (D) 3.
5. 平行反应 $A \xrightarrow{k_1} B$ (I); $A \xrightarrow{k_2} D$ (II), 已知反应 I 的活化能 E_1 大于反应 II 的活化能 E_2 , 以下措施中哪一种不能改变获得生成 B 和 D 的比例? ()
(A) 提高反应温度; (B) 延长反应时间;
(C) 加入适当催化剂; (D) 降低反应温度.
6. 在一定压力下, 若在 A、B 两组分系统的温度-组成图 (即 $T-x_B$) 中出现最高恒沸点, 则一般情况下其蒸气总压对拉乌尔定律必产生: ()
(A) 正偏差; (B) 负偏差; (C) 无偏差; (D) 不能确定.
7. 下列化合物中, 哪一个的无限稀释摩尔电导率不能用摩尔电导率 λ 对 \sqrt{c} 作图外推至 $c=0$ 求得: ()
(A) CH_3COOH ; (B) CH_3COONa ; (C) $NaCl$; (D) HCl .

8. 在电解硝酸银溶液的电解池中, 随着通过的电流加大, 那么: ()
 (A) 阴极的电势向负方向变化; (B) 阴极附近银离子浓度增加;
 (C) 电解池电阻减小; (D) 两极之间的电势差减少.
9. 由气体反应的碰撞理论可知, 分子的碰撞数与: ()
 (A) 温度无关; (B) 温度成正比; (C) $T^{\frac{1}{2}}$; (D) T^3 成正比.
10. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 的化学势 μ 与 Al^{3+} 、 SO_4^{2-} 的化学势 μ_+ 、 μ_- 之间的关系为 ()
 (A) $\mu = 2\mu_+ + 3\mu_-$ (B) $\mu = \mu_+ + \mu_-$
 (C) $\mu = 3\mu_+ + 2\mu_-$ (D) $\mu = \mu_+ + \mu_-$
11. 某气体服从状态方程 $pV(1-\beta p) = nRT$, β 为与气体性质和温度有关的常数。根据相图和相律可知, 该气体在气相区、气液共存区、临界点时的自由度分别为: ()
 (A) 3, 2, 1 (B) 3, 1, 0; (C) 2, 1, 0 (D) 2, 1, 1
12. 下列过程中, 方程式 $\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$ 能够适用的是: ()
 (A) $\text{I}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{I}_2(\text{g})$; (B) $\text{C}(\text{石墨}) \rightleftharpoons \text{C}(\text{金刚石})$;
 (C) $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{HgCl}_2(\text{g})$; (D) $\text{N}_2(\text{g}, T, p_1) \rightleftharpoons \text{N}_2(\text{g}, T, p_2)$
13. 在温度 T 时, 纯液体 A 的饱和蒸气压为 p_A^* , 化学势为 μ_A^* , 并且已知在标准压 p^θ 下的凝固点为 T_f^* , 当 A 中溶入少量与 A 不形成固态溶液的溶质而形成稀溶液时, 上述三物理量分别为 p_A , μ_A , T_f , 则: ()
 (A) $p_A^* < p_A$, $\mu_A^* < \mu_A$, $T_f^* < T_f$; (B) $p_A^* > p_A$, $\mu_A^* < \mu_A$, $T_f^* < T_f$;
 (C) $p_A^* < p_A$, $\mu_A^* < \mu_A$, $T_f^* > T_f$; (D) $p_A^* > p_A$, $\mu_A^* > \mu_A$, $T_f^* > T_f$.
14. 表面活性物质加入水中后, 水的表面自由能将: ()
 (A) 变高 (B) 变低 (C) 不变 (D) 不能比较
15. 在 298 K、101.3 kPa 下, 反应 $\text{Zn}(\text{s}) + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) \rightarrow \text{ZnSO}_4(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g})$ 放热为 Q_1 , 设此过程为(I); 如将该反应在同样条件下放在原电池中进行, 对外作电功 W_{II} , 设此过程为(II)。则 ()
 (A) $\Delta H_I = \Delta H_{II}$, $\Delta U_I = \Delta U_{II}$; (B) $Q_I = Q_{II}$, $W_I < W_{II}$;
 (C) $\Delta U_I < \Delta U_{II}$, $Q_I = \Delta H_{II}$; (D) $W_I > W_{II}$, $Q_I = \Delta H_{II}$.
16. 半径为 R , 表面张力为 γ 的肥皂泡, 其内外压力差为: ()
 (A) $\Delta p = 2\gamma/R$ (B) $\Delta p = \gamma/R$ (C) $\Delta p = 4\gamma/R$ (D) $\Delta p = 0$
17. 在 $p = 101.3 \text{ kPa}$, $T_1 = 298.2 \text{ K}$ 的条件下, 将丙酮和乙醚按照一定比例混合。若混合后的液态混合物为理想溶液, 则此过程中的几种重要的热力学函数 ΔS 、 ΔH 和 ΔG 的变化量为 ()
 (A) $\Delta S > 0$, $\Delta H = 0$, $\Delta G < 0$; (B) $\Delta S < 0$, $\Delta H = 0$, $\Delta G > 0$;
 (C) $\Delta S = 0$, $\Delta H < 0$, $\Delta G > 0$; (D) $\Delta S > 0$, $\Delta H > 0$, $\Delta G > 0$.

18. 某实际气体的状态方程 $pV_m = RT + \alpha p$, α 为大于零的常数, 当该气体经节流膨胀后, 气体的温度: ()
 (A) 一定下降 (B) 一定升高 (C) 不变 (D) 不能确定
19. 破坏臭氧的反应机理为: $\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$, $\text{NO}_2 + \text{O} \rightarrow \text{NO} + \text{O}_2$, 其中 NO 是: ()
 (A) 总反应的反应物: (B) 中间产物: (C) 催化剂: (D) 自由能
20. 有关胶粒 ζ 电势的叙述中, 下列说法不正确的是: ()
 (A) 正比于热力学电势 ϕ : (B) 只有当固液相对运动时, 才能被测定;
 (C) 与胶粒的扩散速度无关: (D) 不能利用能斯特公式计算

二、填空题 (20 分, 每题 2 分)

- 在一定温度和浓度的水溶液中, 带相同电荷数的 Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , 它们的离子半径依次增大, 但其离子摩尔电导率依次 (), 这是由于: ()。
- 若想通过测定原电池电动势的方法来确定 AgCl(s) 的标准摩尔生成吉布斯自由能 $\Delta_f G_m^\ominus$, 则你所设计的原电池的阳极反应为(), 阴极反应为()。
- 在一定的温度和压力下, 对于气体在多孔固体表面上的吸附现象, 吸附过程的熵变 ΔS () 0, 而焓变 () 0。
- 当由 A 和 B 组成的二组分溶液的沸点和露点(冷凝点)相合时, 只有在其温度-组成相图中的 () 点。此时, 液相和气相的组成 ()。
- 根据热力学基本关系式 $dG = Vdp - SdT$ 可知, 在只做体积功的封闭体系中, 任一化学反应的 (1), $\left(\frac{\partial \Delta_r G_m}{\partial T}\right)_p = ()$; (2), $\left(\frac{\partial \Delta_r G_m}{\partial p}\right)_T = ()$ 。
- 在一定温度下, 若纯液体 A 的沸点高于纯液体 B 的沸点, 则纯液体 A 的饱和蒸气压一定 () 于纯液体 B 的饱和蒸气压。若将 A 和 B 两种纯液体组成理想的液态完全互溶的气-液平衡系统, 则 A 在气相中的物质的量分数 (y_A) 一定 () 于 A 在液相中的物质的量分数 (x_A)。
- 在稀溶液中, 溶剂水 (A) 的化学势 μ_A 与同温同压下纯水的化学势 μ_A^* 的关系应为 μ_A () μ_A^* (填大于、小于或等于)。此时, 溶剂水应服从 () 定律。

8. 测定电解质溶液的电导率时要用 () 流电源, 而对电解质溶液的电解过程来说, 需要使用 () 流电源。
9. 已知 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时水~空气的界面张力为 $7.27 \times 10^{-2} \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$, 当在 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下水的表面积可逆地增加 4 cm^2 , 则系统的 ΔG 为 () J。此过程中环境对体系做表面功为 () J。
10. 胶体系统产生丁铎尔效应的原因是胶体粒子的直径 () 可见光波长, 光束投射到胶体分散系统时发生了光的 () 现象所致。

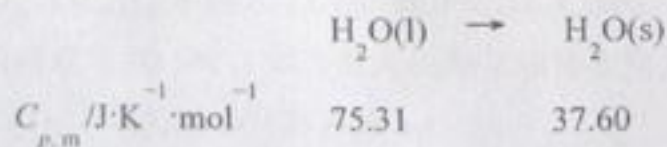
三、简答或论证题 (30 分, 每题 5 分)

- 欲用电位差计或对消法测一个电池的电动势, 请叙述应测量的数据以及所依据的计算公式。
- 聚合物有哪几种常用的平均相对摩尔质量, 请写出每一种的名称, 并简单列出每种相对摩尔质量对应的测定方法。
- 欲用燃烧量热法确定苯甲酸($\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$)的标准摩尔生成焓, 实验测定的结果是恒体积燃烧能 $\Delta_c U_m / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$, 欲从此结果进一步推算出苯甲酸的标准摩尔生成焓, 写出所应依据的燃烧反应、计算公式和其它辅助热力学数据?
- 碱金属盐溶于水通常是放热过程, 请用热力学原理说明: 碱金属盐都易溶于水。
- 使用催化剂能否提高反应物的转化率? 为什么?
- 什么是稀溶液的依数性? 请简要叙述怎样利用它们测量溶质的摩尔质量。

四、计算题 (60 分, 每题 10 分)

- 在 268.2 K 、 101.325 kPa 下 1 mol 水变为冰。

说明: 水在 268.2 K 、 101.325 kPa 下是过冷液体, 是不稳定态。已知 273.2 K 、 101.325 kPa 下冰的熔化热为 $5858 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$, 其它有关数据如下:



假设二者的摩尔热容不随温度而变:

- 试设计可逆路径, 计算 268.2 K 、 101.325 kPa 下 1 mol 水变为冰的热力学函数变化值 ΔS ?
- 利用基尔霍夫定律计算 268.2 K 、 101.325 kPa 下水转变成冰的焓变 ΔH ?
- 计算此过程的吉布斯自由能变 ΔG ?

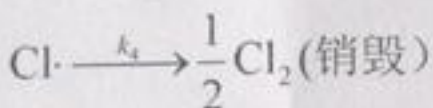
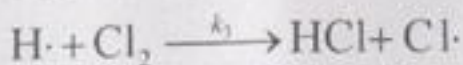
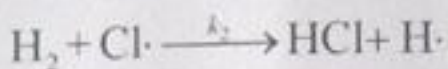
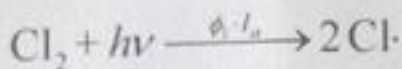
2. 在 298 K 时有电池 $\text{Pt} | \text{H}_2(p^\ominus) | \text{HCl}(0.01 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}) | \text{AgCl}(\text{s}) | \text{Ag}(\text{s})$, 已知 $\phi^\ominus(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0.7996 \text{ V}$, AgCl 的 $K_{\text{sp}} = 1.745 \times 10^{-10}$

(1) 写出电池反应:

(2) 计算 $\phi^\ominus(\text{AgCl}/\text{Ag}, \text{Cl}^-)$:

(3) 计算电动势 E (已知 $\lg \gamma_{\pm} = -0.509|z_+z_-|\sqrt{I}$)

3. 光化学反应: $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 + h\nu = 2\text{HCl}$ 反应机理为:



(1). 试写出此光化学反应的初级反应速率表达式.

(2). 利用稳态近似法证明此光反应的量子效率 ϕ 为:

$$\phi = \frac{r_{\text{HCl}}}{I_a} = \frac{1}{2} \cdot \frac{d[\text{HCl}]}{dt} \cdot \frac{1}{I_a} = \frac{k_2}{k_4} \phi_1 \cdot [\text{H}_2]$$

4. 实验室中某有机试剂因失去标签而难以辨认, 但是, 已知它可能是硝基苯或甲苯, 通过对此试剂进行水蒸气蒸馏, 测知在标准压力(100 kPa)下水和它的混合物的沸点为 $T = 372.15 \text{ K}$, 溜出物冷却分离称重得: $W_{\text{水}} = 40.8 \text{ g}$, $W_{\text{有机}} = 10 \text{ g}$. 已知, 水在正常沸点(100 kPa)时, $\Delta_{\text{vap}}S_m = 109 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$. 假设水的摩尔蒸发焓为常数.

(1) 求在 373.15 K 时水的摩尔蒸发焓 $\Delta_{\text{vap}}H_m / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$, 及在 372.15 K 时水的饱和蒸气压 $p_{\text{水}}^*$?

(2) 求该物质的摩尔质量? 并据此判断该化合物到底是何物?

5. 在 100g 苯(C_6H_6)中加入 13.76g 联苯($\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}_6\text{H}_5$), 所形成溶液的沸点为 82.4°C . 已知纯苯的沸点为 80.1°C , 苯和联苯的摩尔质量分别为 78.113 和 $154.211 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. 试求:

(1) 苯的沸点升高系数 k_b ;

(2) 苯的摩尔蒸发焓.

6. 假设 200°C 时氮气在某催化剂上的吸附作用服从朗缪尔 (langmuir) 吸附等温式. 当平衡压力为 100 kPa 和 1000 kPa 时, 每克催化剂吸附氮气的量分别为 2.5 cm^3 和 4.2 cm^3 (已经换算成标准状态). 已知氮气分子的截面积 $a_m = 16.2 \times 10^{-20} \text{ m}^2$.

- (1) 写出用一定压力下的吸附量与饱和吸附量表示的朗缪尔吸附等温式, 并指出式中各个量的物理意义。
- (2) 试利用两点法求氮气的饱和吸附量 V_m^0
- (3) 求该催化剂的比表面积 a_s ?