

考试科目: “(801) 物理化学”

共 5 页

★★★★ 答题一律做在答题纸上, 做在试卷上无效。★★★★

一、选择题: (共 20 题, 每题 3 分, 60 分)

1. 在 pV 图上, 卡诺循环所包围的面积代表了

(a) 循环过程的 $\sum Q$ (b) 循环过程的吉布斯自由能变化 $\sum \Delta G$

(c) 循环过程的熵变 $\sum \Delta S$ (d) 循环过程的焓变 $\sum \Delta H$

2. 若某化学反应的 $\Delta_r C_{p,m}=0$, 则该反应的 $\Delta_r H_m$ 与温度的关系为

(a) 随温度增加而增加 (b) 随温度增加而减小

(c) 与温度变化无关 (d) 与温度变化无规律

3. 一卡诺热机在两个不同温度之间的热源之间运转, 当工作物质为气体时, 热机效率为 42%, 若改用液体工作物质, 则其效率应当

(a) 减少 (b) 增加 (c) 不变 (d) 无法判断

4. 欲测定有机物的燃烧热 Q_p , 一般使反应在氧弹中进行, 实测得热效为 Q_V 。由公式得: $Q_p = Q_V + \Delta nRT = Q_V + p\Delta V$, 式中 p 应为何值?

(a) 氧弹中氧气压力 (b) 钢瓶中氧气压力

(c) p^\ominus (d) 实验室大气压力

5. 理想气体在等温条件下反抗恒定外压膨胀, 该变化过程中体系的熵变 $\Delta S_{\text{体}}$ 及环境的熵变

$\Delta S_{\text{环}}$ 应为:

(a) $\Delta S_{\text{体}} > 0, \Delta S_{\text{环}} = 0$ (B) $\Delta S_{\text{体}} < 0, \Delta S_{\text{环}} = 0$

(c) $\Delta S_{\text{体}} > 0, \Delta S_{\text{环}} < 0$ (D) $\Delta S_{\text{体}} < 0, \Delta S_{\text{环}} > 0$

6. 主要决定于溶解在溶液中粒子的数目, 而不决定于这些粒子的性质的特性叫

- (a) 一般特性; (b) 依数性特征 (c) 各向同性特性; (d) 等电子特性。
7. 对纯水进行恒温加压, 则其化学势将
 (a) 增大 (b) 减小
 (c) 不变 (d) 变化方向不能确定
8. 冬季建筑施工中, 为了保证施工质量, 常在浇注混凝土时加入少量盐类, 主要作用是?
 ()
 (a) 增加混凝土的强度 (b) 防止建筑物被腐蚀
 (c) 降低混凝土固化温度 (d) 吸收混凝土中水份

9. 对组成改变、 $W' = 0$ 的封闭体系, 下面式子中正确的是

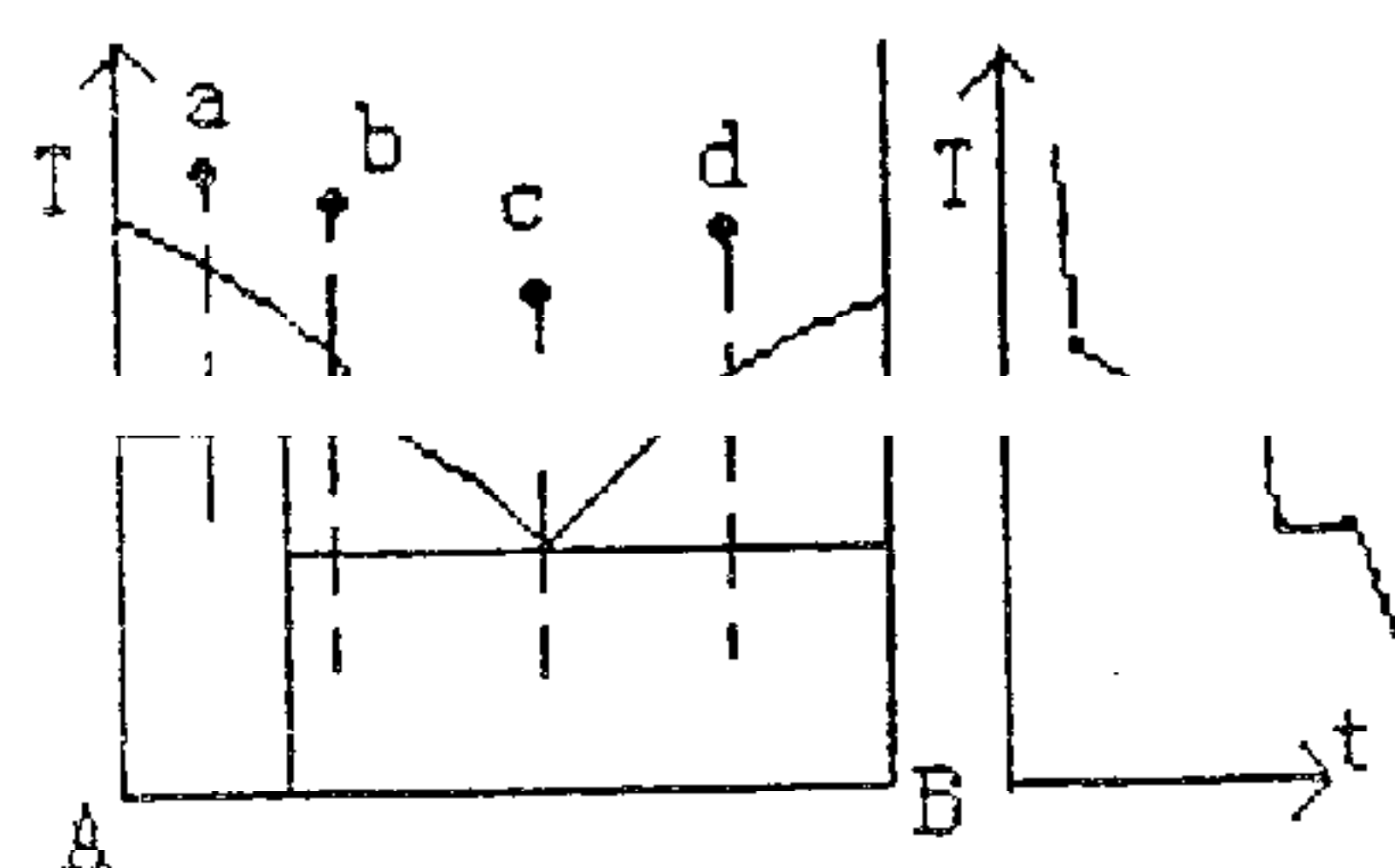
- (a) $dG = -SdT + Vdp$ (b) $dG = -SdT - Vdp + \sum v_B \mu_B$
 (c) $dU = TdS - pdV$ (d) $dH = TdS + Vdp + \sum \mu_B dn_B$

10. 已知反应 $N_2(g) + 3H_2(g) = 2NH_3(g)$ 的平衡常数 K_f , 则在同样的条件下反应:

$NH_3(g) = 1/2N_2(g) + 3/2H_2(g)$ 的平衡常数 K'_f 为:

- (a) $K_f = K_f$ (b) $K_f = (K'_f)^{-1}$
 (c) $K_f = (K'_f)^2$ (d) $K_f = (K'_f)^{-2}$

11. 如图, 对于右边的步冷曲线对应是哪个物系点的冷却过程。



- (a) a 点物系 (b) b 点物系 (c) c 点物系 (d) d 点物系

12. 在 P^θ 下, 用水蒸汽蒸馏法提纯某不溶于水的有机物时, 体系的沸点: ()

- (a) 必低于 373.2K (b) 必高于 373.2K
 (c) 取决于水与有机物的相对数量 (d) 取决于有机物的分子量大小.

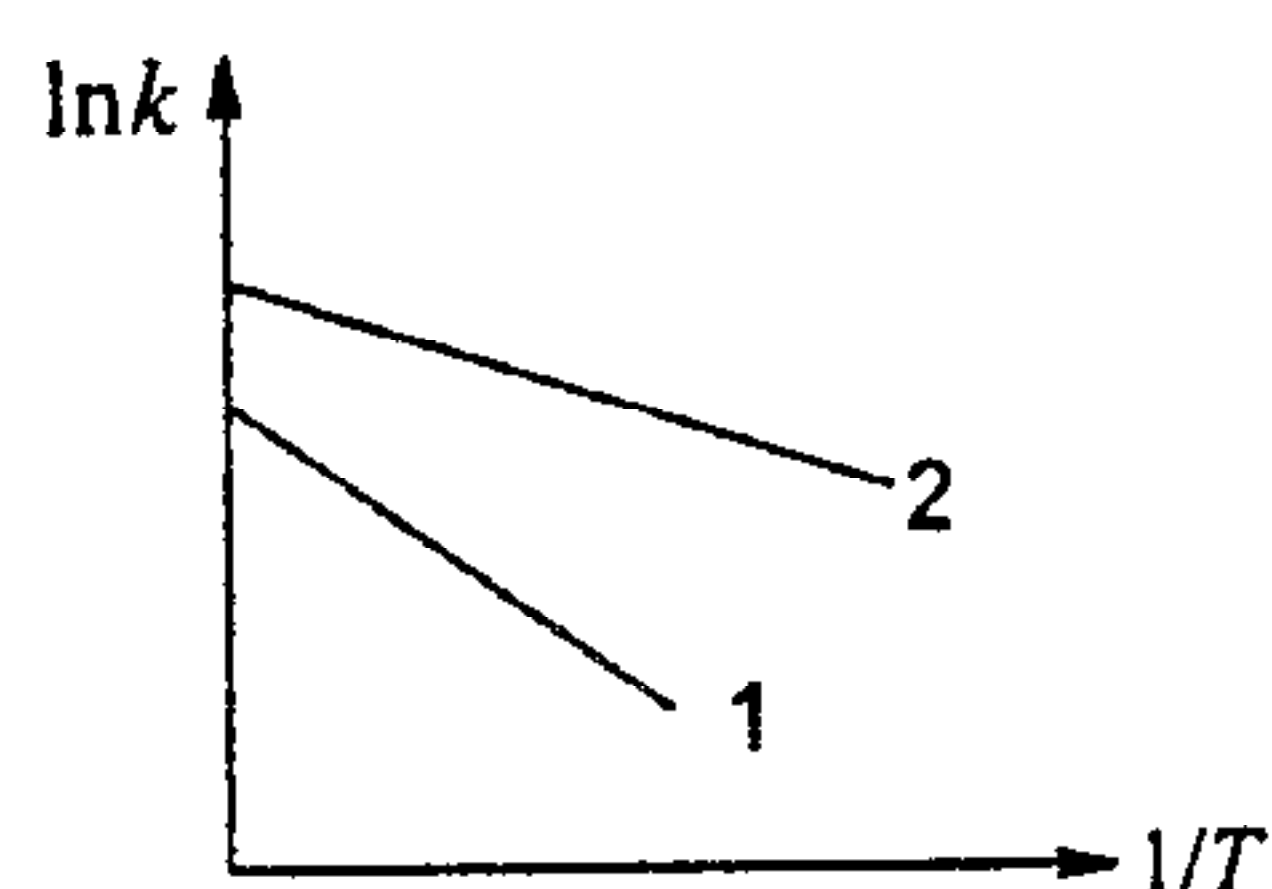
13. 下列化合物的极限摩尔电导率能从摩尔电导率对 $m^{1/2}$ 作图外推到 $m=0$ 时而求得的是:

- (a) CH_3COOH (b) HCOOH
(c) CH_3COONa (d) NH_4OH

14. 能测定水的离子积 K_w (反应: $\text{H}_2\text{O}=\text{H}^++\text{OH}^-$) 的电池是:

- (a) $\text{Pt}|\text{H}_2|\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})|\text{O}_2|\text{Pt}$ (b) $\text{Pt}|\text{H}_2|\text{H}^+||\text{OH}^-|\text{H}_2|\text{Pt}$
(c) $\text{Pt}|\text{H}_2|\text{NaOH}(\text{aq})|\text{O}_2|\text{Pt}$ (d) $\text{Pt}|\text{H}_2\text{O}|\text{NaOH}(\text{aq})|\text{O}_2|\text{Pt}$

15. 两个反应 $\ln k \sim 1/T$ 的图如下所示



在相同温度下, 它们的活化能与指前因子的关系是_____。

- (a) $A_1 > A_2, E_1 > E_2$ (b) $A_1 < A_2, E_1 < E_2$
(c) $A_1 < A_2, E_1 > E_2$ (d) $A_1 > A_2, E_1 < E_2$

16. 在水中加入肥皂液后, 将发生_____。

- (a) $\frac{d\gamma}{d\alpha} < 0$ 正吸附 (b) $\frac{d\gamma}{d\alpha} < 0$ 负吸附
(c) $\frac{d\gamma}{d\alpha} > 0$ 正吸附 (d) $\frac{d\gamma}{d\alpha} > 0$ 负吸附

17. 对溶胶的以下描述中, 不正确的是_____

- (a) 均相系统 (b) 多相系统
(c) 热力学上属不稳定系统 (d) 动力学上属稳定系统

18. 下面哪组热力学性质的配分函数表达式与系统粒子是否可辨无关的是

- (a) S, G, A, C_v (b) U, H, P, C_v
(c) A, H, U (d) S, U, H, G

19. 振动特征温度定义为_____

- (a) $\Theta_v = \frac{8\pi^2 IK}{h^2}$ (b) $\Theta_v = (v+1/2)h\nu$ (c) $\Theta_v = h\nu$ (d) $\Theta_v = \frac{h\nu}{k}$

20. 应用 Lagrange 待定乘数法求粒子的能级分布公式时, 指定的条件是_____

(a) 体积 V 一定 (b) 粒子数 $N = \sum_i n_i$, 内能 $U = \sum_i n_i \varepsilon_i$

(c) 压力 P 一定 (d) $\Omega = \sum W_D$

二、计算题 (共 9 题, 90 分)

1. (10 分) 1 mol 某气体的状态方程为 $pV_m = RT + bp$, b 为不等于零的常数, 试证明其内能 U 只是温度 T 的函数。

2. (10 分) 288.15 K 时, 1 mol NaOH 溶在 4.559 mol H_2O 中所成溶液的蒸气压为 596.5 Pa。在该温度下, 纯水的蒸气压为 1705 Pa, 求

(1) 溶液中水的活度等于多少?

(2) 在溶液中和在纯水中, 水的化学势相差多少?

3. (10 分) 已知反应: $H_2(g, p^\ominus, 25^\circ C) + 1/2 O_2(g, p^\ominus, 25^\circ C) \longrightarrow H_2O(g, p^\ominus, 25^\circ C)$ 其 $\Delta_r G_m^\ominus = -228.59 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $H_2O(l)$ 在 $25^\circ C$ 的标准生成吉布斯自由能 $\Delta_f G_m^\ominus = -237.19 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 求水在 $25^\circ C$ 时饱和蒸气压, 可将水蒸气视为理想气体。

4. (10 分) 将 298 K, p^\ominus 下的 $1 \text{ dm}^3 O_2$ (作为理想气体) 绝热压缩到 $5 p^\ominus$, 耗功 502 J, 求终态 T_2 和熵 S_2 , 以及此过程的 ΔH 和 ΔG 。已知 298 K, p^\ominus 下, O_2 的摩尔熵 $S_m = 205.1 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, $C_{p,m} = 29.29 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

5. (10 分) 让气体 COF_2 通过 1273 K 盛催化剂的反应管, 并依反应式: $2COF_2 \rightarrow CO_2 + CF_4$ 达到平衡, 体系压力保持在 p^\ominus , 将流出的平衡气体混合物迅速冷却, 并进行分析发现 273 K、 p^\ominus 下 $5 \times 10^{-4} \text{ m}^3$ 的气体混合物中有 $3 \times 10^{-4} \text{ m}^3$ 的 $COF_2 + CO_2$ (依据以下方法确定的: 让气体混合物通过 $Ba(OH)_2$ 溶液, 该溶液吸收全部的 COF_2 和 CO_2 , 而不吸收 CF_4)

(1) 计算该反应的平衡常数 K_p ;

(2) 如果在 1273 K 左右, 温度每升高 1 K, K_p 增加 1%, 试计算 1273 K 时反应的

$\Delta_r H_m^\ominus$, $\Delta_r G_m^\ominus$ 和 $\Delta_r S_m^\ominus$ 。

6. (10 分) 苯 (A) 和二苯基甲醇 (B) 的正常熔点分别为 6°C 和 65°C , 两种纯态物不互溶, 低共熔点为 1°C , 低共熔液中含 B 为 0.2 (摩尔分数), A 和 B 可形成不稳定化合物 AB_2 , 它在 30°C 时分解。

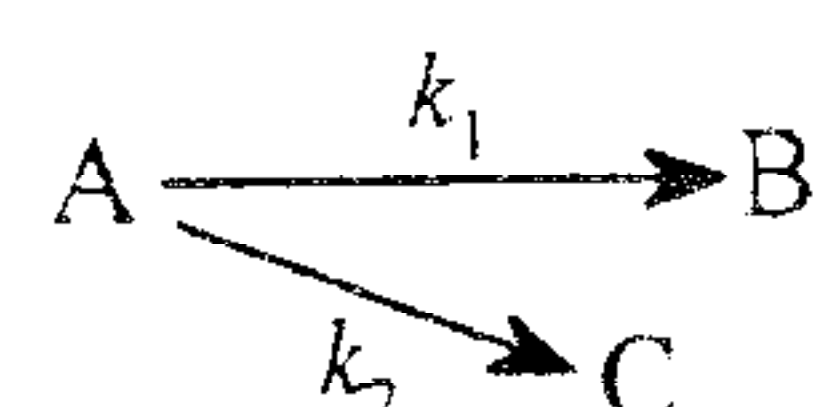
(1) 根据以上数据画出苯-二苯基甲醇的 $T-x$ 示意图 (请标明关键点的温度和组成);

(2) 标出各区域的相态;

(3) 请画出含 B 的摩尔分数为 0.8 的不饱和溶液的步冷曲线。

7. (10 分) 已知水的活度积常数 $K_w = 1 \times 10^{-14}$, 求 25°C 时电极 $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O}) | \text{H}_2$ 的标准电极电势 E^\ominus 。

8. (10 分) 某一级平行反应



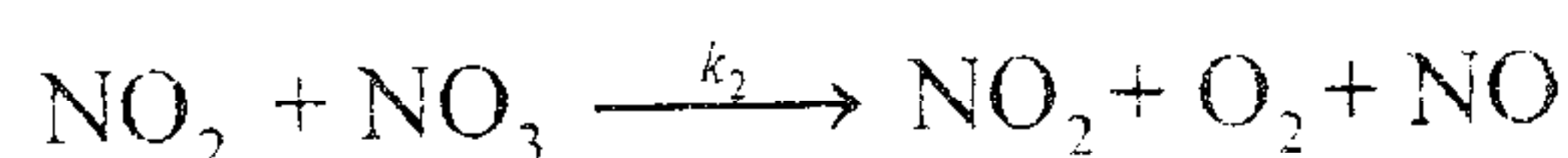
反应开始时 $c_{\text{A}0} = 0.50 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 已知反应进行到 30min 时, 分析可知

$c_{\text{B}} = 0.08 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $c_{\text{C}} = 0.22 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 试求:

(1) 该时间反应物 A 的转化率 (用百分号表示);

(2) 反应的速率系数 $k_1 + k_2 = ?$ 及 $k_1 / k_2 = ?$

9. (10 分) 实验测得 N_2O_5 气相分解反应的反应机理为:



其中 NO_3 和 NO 是活泼中间物。

试用稳态法证明 N_2O_5 气相分解反应的速率方程为 $-\frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = k[\text{N}_2\text{O}_5]$