

1999 年上海交通大学物理化学（含物理化学实验）试题

考研加油站收集整理 <http://www.kaoyan.com>

1999 年上海交通大学物理化学（含物理化学实验）试题

说明：本试卷考试时间为 3 小时，满分 100 分

可能用到的常数 $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
 $F = 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

标准压力 $p^\ominus = 101325 \text{ Pa}$

一. 选择题（其中 1-5 题为多项选择，其余为单项选择，每小题 2 分，共 32 分）

1. 对于理想气体的等温等压膨胀，下面说法正确的是

- a. 内能变化 $\Delta U = 0$ b. 吸收的热等于所做的功
 c. 焓变 $\Delta H \neq 0$ d. 熵变 $\Delta S = 0$

2. 对于理想液体，下列说法正确的是

- a. $\Delta_{\text{mix}} H = 0$ b. $V_{\text{mix}} = \sum V_i$
 c. $P_i = P_i^* x_i$ d. $\Delta_{\text{mix}} S > 0$

3. 下列函数中哪一个是强和比性质？

- a. H b. H_m c. T d. C_p

4. 298K 时在无限稀释的水溶液中

- a. Na^+ 离子的迁移速率为定值
 b. Na^+ 离子的迁移数为定值
 c. Na^+ 离子的滴定为定值

- d. Na^+ 离子的摩尔电导率为定值
5. 已知 25°C 时, $\varphi_{\text{Cl}^-/\text{Cl}_2}^\ominus = 1.36 \text{ V}$, $\varphi_{\text{Br}^-/\text{Br}_2}^\ominus = 1.07 \text{ V}$
 $\varphi_{\text{I}^-/\text{I}_2}^\ominus = 0.54 \text{ V}$, $\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^\ominus = 0.77 \text{ V}$, 下列说法正确的是
- I^- 离子能自发氧化成 I_2
 - Br^- 离子不能被 Cl^- 离子氧化
 - Fe^{3+} 能被 I^- 离子还原
 - Br_2 能被 Fe^{2+} 离子还原
6. 在 101325 Pa, 380 K 下, $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 时 4 项正确
- $\Delta S > 0$
 - $\Delta S < 0$
 - $\Delta S = 0$
 - 不正确
7. 298 K 时水-空气的表面张力 $\gamma = 71.97 \times 10^{-3} \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$, $(\frac{\partial \gamma}{\partial T})_{P,A} = -0.157 \times 10^{-3} \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 则在 298 K 时, P^\ominus 下可逆地增大 $2 \times 10^{-4} \text{ m}^2$ 表面积时, 过程的 ΔS 和 ΔU 分别为
- $0.314 \times 10^{-7} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$ 和 $237.5 \times 10^{-7} \text{ J}$
 - $1.514 \times 10^{-7} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$ 和 $984.3 \times 10^{-7} \text{ J}$
 - $8.956 \times 10^{-7} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$ 和 $984.3 \times 10^{-7} \text{ J}$
 - $1.514 \times 10^{-7} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$ 和 $749.6 \times 10^{-7} \text{ J}$
8. 对于高压下真实气体间的化学平衡, 下列物理量中与压力有关的是
- $\Delta_r G_m^\ominus$
 - $\sum \nu_b \mu_b^\ominus$
 - K_f^\ominus
 - K_p^\ominus

9. 100°C 时, 10mol 水中含有 0.5mol 的 NaCl , 溶液上方蒸气压力为 94300Pa , 则该水溶液中水的活度系数为

- a. 0.952 b. 0.931 c. 0.887 d. 0.977

10. 溶液对溶质 B 发生吸附, 若 $C_B(\text{表}) > C_B(\text{内})$, 则

- a. 称为正吸附, γ (表面活度) 升高
 b. 称为正吸附, γ 降低
 c. 称为负吸附, γ 升高
 d. 称为负吸附, γ 降低

11. 当范德瓦耳斯-克拉克方程应用于凝聚相间的互相转化时

- a. P 必随 T 之升高而增大 b. P 必随 T 之升高而减小
 c. P 不随 T 之升高而变 d. P 随 T 的升高可增大或减小

12. 对于任一化学反应, E_a 为正向反应的表观活化能, E_a' 为逆向反应的表观活化能, 则必有

- a. $E_a' - E_a = \Delta H$ b. $E_a - E_a' = \Delta U$
 c. $E_a' - E_a = \Delta U$ d. 以上答案都不对

13. 一个反应体系在恒温恒压下达平衡时, 其 _____ 达最低值

- a. 化学位 b. 各组分的偏摩尔吉布斯自由能
 c. 体系的总吉布斯自由能 d. 各组分的化学位

14. 对于A和B两种液体混合成的非理想溶液来说, 只有在什么条件下, 亨利定律才能正确描述B组分的蒸气压?

- a. 纯A和纯B的蒸气压很接近
- b. 纯A的蒸气压很低
- c. 纯B的蒸气压很低
- d. B在混合物中浓度趋于零

15. 关于盐桥在电池中的作用, 下列说法正确的是

- a. 起维持电荷平衡的作用
- b. 起导电作用
- c. 传递阴阳离子的作用
- d. 构成电路的作用

16. 关于电极电势的说法, 错误的是

a. 电极电势是因素表示氧化剂或还原剂氧化还原能力的强弱.

b. 电极电势是指一种物质的氧化型和还原型物质在溶液中达成动态平衡时的电势差

c. 电极电势越大, 还原剂越易失去电子, 因此其还原型物质是强还原剂

d. 标准电极电势是在标准状态, 以标准氢电极的电势为零作标准而求得的其他电极的相对电极电势

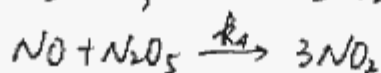
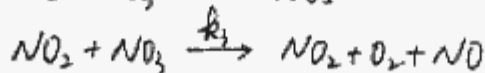
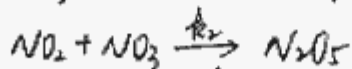
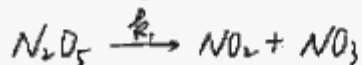
二. 填空题 (共 18 分)

1. FeCl_3 和 H_2O 能形成四种稳定化合物: $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{s})$, $2\text{FeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}(\text{s})$, $2\text{FeCl}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 和 $\text{FeCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s})$, 这个体系的独立组分数为 _____, 恒压下平衡共存的相数最多为 _____, 在 293.15 K 时与水蒸气平衡共存的水盐最多有 _____ 种。^(3分)

2. 电池 $\text{H}_2(\text{p}^\ominus) | \text{HCl}(0.01 \text{ mol/kg}) | \text{AgCl}(\text{s}) + \text{Ag}(\text{s})$ 的 $E(\text{V}) = -0.0960 + 1.90 \times 10^{-3}T - 3.04 \times 10^{-6}T^2$, 在 300 K 及电池有 1 mol 电子输出时电池反应的 $\Delta G =$ _____, $\Delta H =$ _____, $\Delta S =$ _____, $\Delta C_p =$ _____。若 H_2 压力为 10 p^\ominus , HCl 浓度不变, 则 300 K 时, $E =$ _____。(8分)

3. 某一反应在 300 K 下, 18 分钟反应掉 25%, 而在 350 K 下只花了 ^(2分) 2.5 分钟, 则该反应活化能为 _____ (设反应速率方程为 $r = kC^n$)

4. 有一反应 $2\text{N}_2\text{O}_5 = 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$, 其反应机理如下:



(3分)

用稳态法导出速率方程微分式 $-\frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} =$ _____。

5. 乙酸、二氧化碳和水的燃烧热 $\Delta_c H_m^\ominus$ 分别为 -504 , -399 和 $-252 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 则乙酸的燃烧热为 _____ (2分)

三. 用绝热材料做成的隔板把绝热容器分成两个室, 一室装有 273 K , p^\ominus 的 He 气 0.4 mol , 另一室装有 373 K , $2p^\ominus$ 的 N_2 气 0.6 mol , 隔板抽去后, 两种气体混合, 计算过程的 ΔU , ΔH , ΔS 和 ΔG . 已知: He 和 N_2 的恒容热容分别为 12.5 和 $20.8 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, 求初态条件下 He 和 N_2 的摩尔熵分别为 $125.71 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 和 $192.27 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. 绝热过程. (12分)

四. 有一气相三聚反应 $3\text{A}(\text{g}) = \text{A}_3(\text{g})$ 在一容器中进行, 若容器中始终有液态的 A 和 A_3 存在, 且它们可形成理想溶液, 蒸气相为理想气体. 已知 $P_A^* = 0.1 p^\ominus$, $P_{A_3}^* = 0.3 p^\ominus$, 总压 $P = 0.2 p^\ominus$, 求该气相反应的 K_p^\ominus . (6分)

五. 对峙反应 $\text{A} \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} \text{B}$, $k_1 = 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, 平衡时 $\frac{C_{\text{Be}}}{C_{\text{Ae}}} = 4$. 若初始时 $C_{\text{A0}} = 0.01 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $C_{\text{B0}} = 0$, 则 30 s 后 B 的浓度 C_{B} 为多少? (6分)

六. 25°C时, 测得纯水其电导率 $\kappa = 6.20 \times 10^{-6} \text{ } \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$, 试计算 CO_2 在水中的饱和溶液的导电率. 答:

(a) $P_{\text{CO}_2} = 2.67 \text{ kPa}$. $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{CO}_2(\text{g}) = \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$ 的 $K_c = 4.16 \times 10^7$

(b) CO_2 在水中的溶解和亨利定律, 其常数 $K_H = 2.86 \times 10^4 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{kPa}^{-1}$ (亨利常数的倒数)

(c) H^+ 和 HCO_3^- 的无限稀释摩尔电导率分别为 0.03498 和 $0.00448 \text{ } \Omega^{-1} \text{ m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ (10分)

七. 设计电池 $\text{Pt} | \text{S}_n^{2+}, \text{S}_n^{4+}$ 在 25°C 时, $\varphi^\ominus = 0.140 \text{ V}$, 1 atm 的氯气通入起始浓度均为 0.100 M 的 HCl 和 S_n^{4+} 溶液, 在达到平衡时, S_n^{4+} 浓度为多少? (只需列出计算公式) (6分)

八. 问答题 (10分)

1. 在二元合金相图实验中, 在样品上方需覆盖一层石蜡或石墨粉或松香, 这是为什么? (2分)

2. 在萘的燃烧热测定实验中, 为什么要用苯甲酸进行实验? (2分)

3. 用最大气泡压力法测定液体的表面张力时, 若将毛细管插入液体内, 则测定出的表面张力是偏大还是偏小, 为什么? (2分)

4. 要求 25°C 时浓度为 0.1 mol/kg 的 HCl 液的水活度, 有哪几种方法 (写出二种)? 请写出各两种求得过程 (需写出公式, 数据). 若需实验, 请写出需用到的主要仪器、设备 (四种以上)