

# 同济大学一九九八年硕士生入学考试试题

考试科目：物理化学

编号： 69 — 1  
2

答题要求：

## 一、填空题(第1 - 6小题每格1分, 第7 - 9小题每格2分, 共29分)

1. 物理量  $Q$  (热量),  $T$  (热力学温度),  $V$  (系统体积),  $W$  (功), 其中属于状态函数的是 \_\_\_\_\_; 与过程有关的量是 \_\_\_\_\_; 状态函数中属于广延量的是 \_\_\_\_\_, 属于强度量的是 \_\_\_\_\_.

2. 试从统计意义判断下表中所列过程的变化是  $\Delta S > 0$  还是  $\Delta S < 0$ , 请将判断结果填入下表:

变化过程	变化 $\Delta S > 0$ 还是 $< 0$
苯乙烯聚合生成聚苯乙烯	$\Delta S$
气体在催化剂上吸附	$\Delta S$
液态苯汽化成气态苯	$\Delta S$

3. 对于封闭系统, 无非体积功, 可逆的  $p-V-T$  变化, 等压下降温时 Gibbs 函数  $G$  \_\_\_\_\_, 等容下降温时 Helmholtz 函数  $A$  \_\_\_\_\_ (填“增大”, “减小”, “不变”或“无法确定”).

4. 由 Clausius-Clapeyron 方程导出 Clausius-Clapeyron 方程积分式时所作的三个近似处理是 (1) \_\_\_\_\_; (2) \_\_\_\_\_; (3) \_\_\_\_\_.

5. 真实气体的化学势表达式为 \_\_\_\_\_, 其标准态规定为 \_\_\_\_\_.

化学势表达式为  $\mu_B = \mu_B^\ominus + RT \ln c_B/c^\ominus$  的溶质, 其标准态为 \_\_\_\_\_.

标准态为 \_\_\_\_\_ 状态 (填“真实”或“假想”).

6. 链反应的一般步骤是 (1) \_\_\_\_\_; (2) \_\_\_\_\_; (3) \_\_\_\_\_.

7. 若已知  $H_2O(g)$  及  $CO(g)$  在 298K 时的标准摩尔生成焓  $\Delta_f H_m^\ominus(298K)$  分别为  $-242 kJ \cdot mol^{-1}$  及  $-111 kJ \cdot mol^{-1}$ , 则反应  $H_2O(g) + C(\text{石墨}) \rightarrow H_2(g) + CO(g)$  的标准摩尔反应焓为 \_\_\_\_\_.

8. 一级反应的半衰期与反应初始浓度的关系是 \_\_\_\_\_.

9. 在温度 117 - 237 °C 区间得出甲醇脱水反应的平衡常数与温度关系为:

$$\lg K_p^\ominus = -\frac{4600}{T/K} + 6.470, \text{ 则该反应的 } \Delta_r H_m^\ominus \text{ 与 } T \text{ 的关系为 } \underline{\hspace{2cm}}$$

该反应在此温度区间的  $\Delta_r H_m^\ominus$  为 \_\_\_\_\_,  $\Delta_r S_m^\ominus$  为 \_\_\_\_\_.

## 二、选择题(将正确答案的序号填在题后括号内, 每小题2分, 七小题共14分)

1. 下列各物理量中, 既是偏摩尔量又是化学势的是

- a.  $(\partial A / \partial n_B)_{T, V, n}$  b.  $(\partial S / \partial n_B)_{T, p, n}$  c.  $(\partial U / \partial n_B)_{T, p, n}$  d.  $(\partial G / \partial n_B)_{T, p, n}$

2. 下列说法错误的是

- a. 恒和蒸气压不同的两种液体形成理想液态混合物成气液平衡时, 易挥发组分在气相中的相对含量大于它在液相中的相对含量.  
b. 在最大负偏差系统的温度-组成图上出现最低点, 该点所对应的温度称为最低恒沸点.  
c. 在温度-组成图中的最高点或最低点上, 液相和气相的组成相同, 但具有该点组成的并不是化合物.  
d. 若在液态混合物中增加某组分, 在一定压力下液态混合物的沸点下降, 则该组分在气相中的含量大于它在平衡液相中的含量.

3. 稳定单质在 298.15K 时的标准摩尔生成吉布斯函数  $\Delta_f G_m^\ominus(298K)$  与它在 288.15K 时的标准摩尔生成吉布斯函数  $\Delta_f G_m^\ominus(288K)$  的关系为

- a.  $\Delta_f G_m^\ominus(298K) = \Delta_f G_m^\ominus(288K)$  b.  $\Delta_f G_m^\ominus(298K) > \Delta_f G_m^\ominus(288K)$   
c.  $\Delta_f G_m^\ominus(298K) < \Delta_f G_m^\ominus(288K)$  d. 无法确定

4. 原电池中的电极电势对电流密度图中, 阳极极化曲线位于阴极极化曲线的

- a. 下方 b. 上方 c. 同一位置 d. 无法确定



# 同济大学一九九八年硕士生入学考试试题

考试科目：物理化学

编号：69—2

答题要求：

5. 根据开尔文公式，微小液滴的饱和蒸气压  $p_r$  与平液面的饱和蒸气压  $p_0$  的关系为 ( )  
 a.  $p_r < p_0$       b.  $p_r = p_0$       c.  $p_r > p_0$       d. 无法确定

6. 在一个水平放置的光滑固体表面上，滴上一滴液体，则接触角  $\theta$  与三种界面张力  $\sigma_{r-g}$ ,  $\sigma_{r-l}$ ,  $\sigma_{l-g}$  的关系为 ( )  
 a.  $\sigma_{r-g} = \sigma_{r-l} + \sigma_{l-g} \cos \theta$       b.  $\sigma_{r-l} = \sigma_{r-g} + \sigma_{l-g} \cos \theta$   
 c.  $\sigma_{l-g} = \sigma_{r-g} + \sigma_{r-l} \cos \theta$       d.  $\sigma_{r-g} = \sigma_{r-l} + \sigma_{l-g} \cos \theta$

7. 在稀的 KI 溶液中，滴加稍过量的  $\text{AgNO}_3$  稀溶液，可得到 AgI 溶胶。当在该溶胶中分别加入  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  时，电解质的聚沉能力最大的是 ( )  
 a.  $\text{AlCl}_3$       b.  $\text{MgSO}_4$       c.  $\text{Na}_3\text{PO}_4$       d. 无法确定

## 三、计算题(5 小题，共 57 分)

1. 在一个带有活塞的导热气缸中，含有  $100^\circ\text{C}$ 、总压为  $140\text{kPa}$  的氮气和空气的混合气体  $0.40\text{cm}^3$ 。氮的摩尔分数  $x(\text{N}_2) = 0.45$ 。今将该混合气体恒温可逆压缩到  $201.325\text{kPa}$ 。求此过程的  $Q$ ,  $W$ ,  $\Delta U$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta A$ ,  $\Delta G$ 。(已知水在  $100^\circ\text{C}$ ,  $101.325\text{kPa}$  下的摩尔汽化热为  $40.67\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，气体为理想气体，液态水的体积相对于气体的体积可忽略不计。且不考虑  $\text{N}_2$  在水中的溶解) (共 12 分)

2. 电池  $\text{Zn(s)}|\text{ZnCl}_2(\text{aq}, 0.00500\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})|\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})|\text{Hg(l)}$  在  $25^\circ\text{C}$  时的电动势为  $1.2272\text{V}$ 。  
 (1) 试用德拜-休克尔极限公式计算  $0.00500\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$   $\text{ZnCl}_2$  水溶液在  $25^\circ\text{C}$  时  $\text{ZnCl}_2$  离子的平均活度系数  $\gamma_{\pm}$ 。  
 (2) 写出  $Z = 2(\text{mol 电子}\cdot\text{mol 反应})$  时的电池反应。  
 (3) 计算  $25^\circ\text{C}$  时该电池反应的标准平衡常数  $K^\ominus$ 。(共 12 分)

3.  $\text{N}_2\text{O}$  热分解反应为： $2\text{N}_2\text{O(g)} \rightarrow 2\text{N}_2\text{(g)} + \text{O}_2\text{(g)}$ ，已知下列数据：

温度/ $^\circ\text{C}$	初始压力/kPa	半衰期/s
694	39.20	1520
694	156.3	380
757	7.066	1110
757	48.00	212

(1) 求反应的活化能。  
 (2) 若  $727^\circ\text{C}$  时  $\text{N}_2\text{O}$  的初始压力为  $53.33\text{kPa}$ ，求压力为  $63.99\text{kPa}$  时所需的时间。(共 14 分)

4. 在  $25^\circ\text{C}$  时乙醇水溶液的表面张力  $\sigma$  与溶液活度  $a$  之间的关系为  $\sigma = \sigma_0 - Aa + Ba^2$ ，其中常数  $A = 4 \times 10^{-4}\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$ ， $B = 2 \times 10^{-6}\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$ 。求活度  $a = 0.5$  的乙醇水溶液的表面过剩  $\Gamma$  为多少？(共 6 分)

5. 如图为二组分凝聚系统相图。  
 (1) 指出图中 1, 2, 3, 4 四个相区的稳定相。  
 (2) 指出图中所有三相线的相平衡关系。  
 (3) 画出图中系统点 m 在冷却过程中的步冷曲线。  
 (4) 用相律计算 1, 2 两点的自由度。(共 13 分)

