

大连理工大学一九九三年硕士生入学考试物理化学及物理化学实验试题

一、是非题（包括 5 小题，每小题 2 分，共 10 分）。以下各小题你认为正确的用“+”号，错误的用“-”号，填入各小题前的括号内：

() 1、对于气体，在高于其临界温度的条件下，无论加多大压力都不会使其液化。

() 2、 $\left(\frac{\partial G}{\partial n_B}\right)_{T,P,n_C}$ ($C \neq B$) 既是偏摩尔量，又是化学势。

() 3、催化剂的加入，可以改变反应的 $\Delta_r G_m$ 。

() 4、弯曲液面产生的附加压力与表面张力成反比。

() 5、能量零点选择不同，对分子配分数无影响。

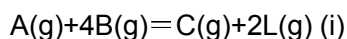
二、填空题（包括 7 小题，1—5 每小题 2 分，6—7 每小题 3 分，共 16 分）在以下各小题中画有横线处填入答案：

- 热力学第二定律的经典表述之一为_____，其数学表述式为_____。
- 胶体分散系统，分散质（或分散相）的颗粒大小介于_____nm 之间。
- 若炮化学反应的量子效率 $\phi > 1$ ，表明_____。
- Langmuir 单分子层吸附理论的基本假设为 (i) _____，(ii) _____，(iii) _____，(iv) _____。由此推导出的吸附等温式为 $\theta =$ _____。
- 热电偶的温差电势与热电偶的_____无关，而与两个接点的_____有关。
- 测定电解质溶液的电导率 K 与摩尔电导率 Λ_m 时，实验中所用的仪器设备有：(i) _____ (ii) _____ (iii) _____。
- 贝克曼温度计上的最小刻度是_____℃，可以估读到_____℃，整个温度计刻度范围是_____℃或_____℃，它只能用于测_____，而不能测_____。

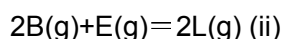
三、计算题（不要求写出运算过程，只需将计算结果填入相应的空白处）（共 19 分）：

1、（12 分）试计算给定的理想气体反应： $A(g)+B(g)=L(g)+M(g)$ 的以下结果：

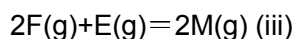
(1) 已知 298K 时：



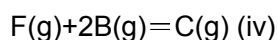
$$\Delta_r G_i^\ominus = -112.60 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$\Delta_r G_{ij}^\theta = -456.12 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$\Delta_r G_{\text{iii}}^\theta = -272.04 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$\Delta_r G_{iv}^\theta = -51.07 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

则给定反应的 $\Delta_r G_m^\ominus(298\text{K}) = \underline{\hspace{2cm}} \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $K_p^\ominus(298\text{K}) = \underline{\hspace{2cm}}$ 。

(2) 对定反应, 又查得得以下数据:

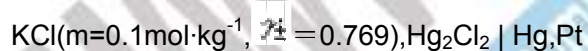
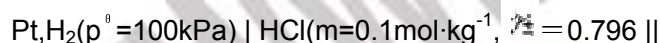
气体	$\Delta_f H_B^\ominus (298\text{K})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$C_{p,m,B}/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
A	-393.5	44.4
B	0	29.1
L	-241.8	37.9
M	-110.5	35.6

则给定反应的 $\Delta_r H_m^\ominus(298\text{K}) = \underline{\hspace{2cm}} \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,

$$\Delta_r H_m^\theta(498\text{K}) = \quad \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \quad K_p^\theta(498\text{K}) = \quad .$$

(3) 试判断, 当 $A(g)$ 、 $B(g)$ 、 $L(g)$ 、 $M(g)$ 混合物中各物质的摩尔分数分别为 0.3, 0.4, 0.2, 0.6 时, 在 100kPa 及 498K 时, 给定反应的方向是向_____ (填入“左”或“右”) (注, $P^0 = 100\text{kPa}$)。

2、(7分) 电池:



测得 25℃ 时的电动势 $E = 0.398\text{V}$ ，假定 $m = 0.1\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的 KCl 和 HCl 两个溶液中的 γ_{Cl^-} 相同，并且 $m = 0.1\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的 KCl 溶液中 $\gamma_{\text{K}^+} = \gamma_{\text{Cl}^-}$ 。

1. 写出该电池的电极反应和电池反应为:

(一) 极:

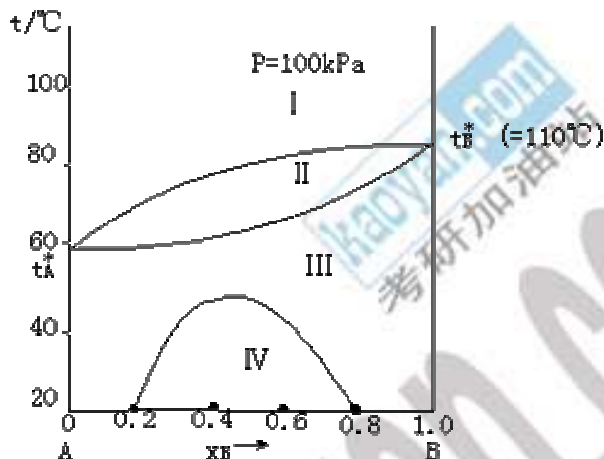
(+) 极: _____

电池反应:

- 计算 25℃ 时, KCl 浓度为 $m=0.1\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时甘汞电极的电极势 $\varphi(\text{甘汞}) = \underline{\hspace{2cm}} \text{V}$ 。
- 计算该电池中 1molH_2 发生反应时 $\Delta_r G_m = \underline{\hspace{2cm}} \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

四、读图题 (10 分)

下图为 A 及 B 二组分液态部分互溶系统的相图 (t_A^* , t_B^* 分别为 100kPa 下 A 及 B 的沸点) :



1、(8 分) 设由 4molB 和 6molA 组成的一系统, 从 20℃ 到 120℃ 均处于相平衡状态, 试根据上图填写下表:

注: 填表时用统一符号——平衡相的聚集态 (即气、液、固) 分别用 g、l、s 表示 (对两相区再加角性 1、2, 例 $g_1, g_2 \dots$); 平衡相的相组成分别用 y_B^g, x_B^l, x_B^s 表示, 平衡相的物量分别用 n^g, n^l, n^s 表示 (对两相区再加角注 1、2, 例 $y_{B,1}^g, y_{B,2}^g \dots, n_1^g, n_2^g \dots$) 并填上等于的数值。

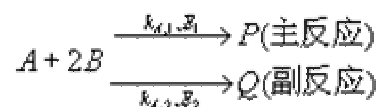
系统温度/℃	平衡相数	平衡相的聚集态	平衡相的组成(估读)	平衡相的物量 n
40				
60				
80				
120				

2、(2 分) 分别计算图中各相区(i)、(ii)、(iii)、(iv)及 t_B^* 所在相区的条件自由度 $f'=?$, 填在以下空白

处: $f'_{(i)} = \underline{\hspace{2cm}}$, $f'_{(ii)} = \underline{\hspace{2cm}}$, $f'_{(iii)} = \underline{\hspace{2cm}}$, $f'_{(iv)} = \underline{\hspace{2cm}}$, $f'_{t_B^*} = \underline{\hspace{2cm}}$ 。

五、运算题（按规范化要求写出运算过程，即写出所用公式，代入数值和单位，求出运算结果）（共 29 分）：

1、（18 分）平行反应：



总反应对 A 及 B 均为一级，对 P 及 Q 均为零级，已知：

$$\lg \left(\frac{k_{A,1}}{\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}} \right) = -\frac{8000}{T/K} + 15.7000$$

$$\lg \left(\frac{k_{A,2}}{\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}} \right) = -\frac{8500}{T/K} + 15.7000$$

（1）若 A 和 B 的初始浓度分别为 $C_{A,0}=0.100\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ， $C_{B,0}=0.200\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ，计算 500K 时经过 30min，A 的转化率为多少？此时 P 和 Q 的浓度各为多少？

（2）分别计算活化能 E_1 及 E_2 。

（3）试用有关公式分析，改变温度时，能否改变比值 C_P/C_Q ？要提高主产物的收率是采取降温措施还是升温措施？

（4）在同一座标上作主、副反应的 $\lg K_{A(1 \text{ 及 } 2)} \sim \frac{1}{T}$ 图，并利用该图分析提高反应温度，可否使 $k_{A,2} > k_{A,1}$ 。

2、（6 分）已知液体 Na(l) 的饱和蒸汽压与温度的关系为：

$$\ln \left(\frac{P}{\text{Pa}} \right) = -\frac{12443.87}{T/K} + 22.3000$$

（1）计算 1155K 时 Na(l) 的饱和蒸汽压 $P^*_{\text{Na(l),1155K}} = ?$

（2）计算下述过程的 ΔH 、 ΔS 、 ΔG [设 Na(g) 可视为理想气体]。



（注：该题标准压力按 $P^\theta = 101325\text{Pa}$ 计算）

3、（5 分）已知 25℃ 时，苯蒸气和液态苯的标准生成热 ($\Delta_f H_B^\theta$) 分别为 $82.93\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $48.66\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，苯在 101325Pa 下的沸点是 80.1℃。若 25℃ 时甲烷溶在苯中，平衡浓度 $x(\text{CH}_4)=0.0043$ 时，则与其平衡的气相中， CH_4 的分压力为 245kPa。试计算：

（1）25℃，当 $x(\text{CH}_4)=0.01$ 时的甲烷苯溶液的蒸气总压 P；

(2) 与上述溶液成平衡的气相组成 $y(\text{CH}_4)$ 。

注：以下六、七两题统考生只作六题，不作七题；单考生可在六、七两题中任选一题，若两题均作，律作废（六题包括 1、2 两小题）。

六、推导及证明题（共 16 分）：

1、（9 分）反应 $2\text{A} + \text{B}_2 \rightarrow 2\text{AB}$ 的机理为：



其中 B 为活性中间物，假定 $k_2 \gg k_3$ 。

$$\frac{dC_{\text{AB}}}{dt} = k_{\text{AB}} C_{\text{A}} C_{\text{B}_2}$$

(1) 试按上述机理导出：该反应的速率方程为 $\frac{dC_{\text{AB}}}{dt} = k_{\text{AB}} C_{\text{A}} C_{\text{B}_2}$ 。

(2) 根据活化能定义，推导表观活化能 E_a 与各基元反应活化能的关系。

2、（7 分）试用统计热力学方法推导单原子理想气体恒容摩尔热容 $C_{V,m} = \frac{3}{2}R$

$$U = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_{V,N}$$

已知，内能 U 与配分函数 q 的关系为：

七、分析推理题（16 分）

某反应： $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C}$

在一定温度下，实验测得如下动力学数据：

实验	反应物初始浓度	反应时	经左栏所列时间后
----	---------	-----	----------

	$C_{A,0}/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$	$C_{B,0}/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$	间 t/min	
1	0.10	0.10	1600	0.05
2	0.2	0.2	800	0.10
3	0.40	0.30	400	0.20
4	0.80	0.50	200	0.40

1. 分析和综合表中实验数据你可发现哪些问题或得到什么结论？
2. 由（1）的分析结果，初步确定该反应的速率方程形式；
3. 对你所初步确定的速率方程是否正确再用表中数据作进一步和论证；
4. 该反应的速率方程除在（2）中所确定的形式外，可还还存在其它形式？请再用表中数据作论证。