

大连理工大学
二〇〇〇年硕士生入学考试
物理化学及物理化学实验试题

一、判断题(包括 10 小题,每小题 1 分,共 10 分),正确的在题前的括号内画“√”,错误的画“×”:

() 1. 25 °C 时 $\text{H}_2(\text{g})$ 的标准摩尔燃烧焓等于 25 °C 时 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的标准摩尔生成焓。

() 2. 在定温定压下, CO_2 由饱和液体转变为饱和蒸气,因温度不变, CO_2 的热力学能和焓也不变。

() 3. 反应速率系数随温度变化的阿仑尼乌斯经验式可适用于所有化学反应。

() 4. 绝热不可逆膨胀过程中 $\Delta S > 0$, 则其相反的过程即绝热不可逆压缩过程中 $\Delta S < 0$ 。

() 5. 双组分相图中恒沸混合物的组成随外压力的不同而不同。

() 6. 定温定压且不涉及非体积功条件下,一切吸热且熵减小的反应,均不能自动发生。

() 7. 由拉普拉斯公式 $\Delta p = \frac{2\sigma}{r}$ 可知,当 $\Delta p = 0$ 时,则 $\sigma = 0$ 。

() 8. 反应级数不可能为负值。

() 9. 只要电池反应本身是可逆的,则无论该电池在什么条件下工作都必为可逆电池。

() 10. 液体属于定域子系统。

二、选择题(包括 8 小题,每小题 2 分,共 16 分),选择正确答案的编号,填在题前的括号内:

() 1. 在分子配分函数中,与体积有关的是

- (1) 平动配分函数; (2) 转动配分函数;
(3) 振动配分函数; (4) 电子配分函数。

() 2. PCl_5 的分解反应 $\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$ 在 473 K 达到平

衡时 $\text{PCl}_5(\text{g})$ 有 48.5% 分解, 在 573 K 达到平衡时, 有 97% 分解, 则此反应是:

- (1) 吸热反应; (2) 放热反应;
(3) 反应的标准摩尔焓变为零的反应;
(4) 在这两个温度下标准平衡常数相等的反应。

() 3. 定量的理想气体由同一始态压缩至同一终态压力 p , 定温压缩过程的终态体积为 V , 可逆绝热压缩过程的终态体积为 V' , 则

- (1) $V' > V$; (2) $V' < V$; (3) $V' = V$; (4) 无法确定。

() 4. 200 °C 时测定 O_2 在某催化剂上的吸附作用, 当平衡压力为 0.1 MPa 及 1 MPa 时, 1 g 催化剂吸附 O_2 的量分别为 2.5 cm^3 及 4.2 cm^3 。设吸附作用服从朗缪尔公式, 则当 O_2 的吸附量为饱和吸附量的一半时, 平衡压力为:

- (1) 56 kPa; (2) 142 kPa; (3) 82 kPa; (4) 98 kPa。

() 5. 对于以等体积的 $0.008 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ AgNO_3 溶液和 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ KI 溶液混合制成的 AgI 溶胶, 用下列电解质使其聚沉时, 聚沉能力最强的是:

- (1) NaCl ; (2) Na_2SO_4 ; (3) MgCl_2 ; (4) MgSO_4

() 6. 某反应 $\text{A} \rightarrow \text{Y}$, 其速率系数 $k_A = 6.93 \text{ min}^{-1}$, 则该反应物 A 的浓度从 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 变到 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 所需时间是:

- (1) 0.2 min; (2) 0.1 min; (3) 1 min; (4) 0.5 min。

() 7. 形成理想液态混合物过程的混合性质是:

- (1) $\Delta_{\text{mix}} S > 0, \Delta_{\text{mix}} G < 0$; (2) $\Delta_{\text{mix}} S = 0, \Delta_{\text{mix}} G > 0$;
(3) $\Delta_{\text{mix}} S < 0, \Delta_{\text{mix}} G > 0$; (4) $\Delta_{\text{mix}} S < 0, \Delta_{\text{mix}} G = 0$ 。

() 8. 电解质溶液的电导率随浓度变化的规律为:

- (1) 随浓度增大而单调地增大; (2) 随浓度增大而单调地减小;
(3) 随浓度增大而先增大后减小; (4) 随浓度增大而先减小后增大。

三、填空题(每空 1 分, 共 14 分), 在各题的“_____”处填上答案:

1. 已知 $\Delta_f H_m^\ominus(\text{CH}_3\text{OH}, 1, 298 \text{ K}) = -238.57 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;

$$\Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}, \text{g}, 298 \text{ K}) = -110.525 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1};$$

则反应 $\text{CO}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}(\text{l})$ 的 $\Delta_r H_m^\ominus(298 \text{ K}) = \underline{\hspace{2cm}}$;

$$\Delta_r U_m^\ominus(298 \text{ K}) = \underline{\hspace{2cm}}。$$

2. 等量的 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 LaCl_3 水溶液及 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 NaCl 水溶液

混合后,溶液的离子强度 $I = \underline{\hspace{2cm}}$ 。

3. 热力学第三定律的普朗克说法为 $\underline{\hspace{2cm}}$ 。

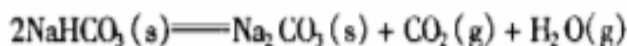
4. 玻尔兹曼分布律适用于 $\underline{\hspace{2cm}}$ 子系统,据此,分布在两个能级 ϵ_1 和 ϵ_2 上的粒子数之比 $n_1/n_2 = \underline{\hspace{2cm}}$ 。

5. 均相多组分系统中,组分 B 的偏摩尔体积定义为 $V_B \stackrel{\text{def}}{=} \underline{\hspace{2cm}}$ 。

6. 发生毛细管凝结时,液体在毛细管壁的接触角必 $\underline{\hspace{2cm}}$ 90° (请选填 “>”, “=”, “<”)。

7. 活化络合物理论(过渡态理论)中鞍点的物理意义 $\underline{\hspace{2cm}}$ 。

8. 已知 $\text{NaHCO}_3(\text{s})$ 热分解反应为:



今将 $\text{NaHCO}_3(\text{s})$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s})$ 、 $\text{CO}_2(\text{g})$ 和 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 按任意比例混合,放入一个密闭容器中,当反应建立平衡时,系统的 $\phi = \underline{\hspace{2cm}}$, $f = \underline{\hspace{2cm}}$ 。

9. 将 12 cm^3 , $0.02 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 KCl 溶液和 100 cm^3 , $0.005 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ AgNO_3 溶液混合制造溶胶,生成的胶团的结构式为 $\underline{\hspace{2cm}}$;电泳时溶胶朝 $\underline{\hspace{2cm}}$ 方向移动(第二空填“正极”或“负极”)。

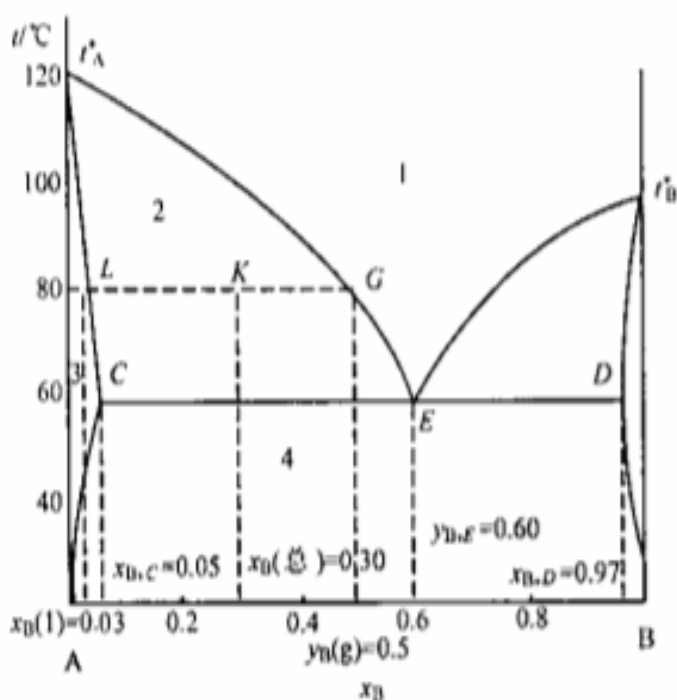
10. 某化学反应在 800 K 时加入催化剂后,其反应速率系(常)数增至原来的 500 倍,如果指前参量不因加入催化剂而改变,则其活化能减少 $\underline{\hspace{2cm}}$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

四、读图题 (10 分) 液体 A 和液体 B 部分互溶, A 和 B 在 100 kPa 下的沸点分别为 120°C 和 100°C , 该二组分系统的气、液平衡相图如附图-8 所示, 且知 C、E、D 三个相点的组成分别为 $x_{B,C} = 0.05$, $y_{B,E} = 0.60$, $x_{B,D} = 0.97$

(1) 试将图中标示的各相区及 $\overline{CED}$ 线所代表的相区的相数、聚集态及成分(聚集态用 g、l 及 s 表示气、液及固;成分用 A、B 或 A+B 表示), 填入下表:

相区	相数	相态及成分
1		
2		
3		
4		
$\overline{CED}$ 线		

(2) 试计算 3 mol B 及 7 mol A 的混合物, 在 100 kPa , 80°C 达成平衡时气相的物质的量 $n_g = \underline{\hspace{2cm}} \text{ mol}$; 液相的物质的量 $n_l = \underline{\hspace{2cm}} \text{ mol}$ 。



附图-8

(3) 假定平衡相点 C 和 D 所代表的两个溶液均可视为理想稀溶液。试计算 60°C 时纯 $A(l)$ 的饱和蒸气压 $p_A^* = \underline{\hspace{2cm}}$; 及纯 $B(l)$ 的饱和蒸气压 $p_B^* = \underline{\hspace{2cm}}$; 及相点 C 所代表的溶液中溶质的亨利系数(浓度以摩尔分数表示) $\underline{\hspace{2cm}}$ 。

五、计算填空题(共 36 分)(只要将结果填在空格处,不要求推导及计算过程)。

1.(2分) N_2 与 CO 的转动特征温度分别为 2.89 K 和 2.79 K , 则同温下 N_2 和 CO 的转动配分函数之比为 $\underline{\hspace{2cm}}$ 。

2.(4分) 带有活塞的绝热气缸中盛有 2 mol , 25°C , 15 dm^3 H_2 , 若活塞上所施外压力(环境压力)突然降低到某一数值, 则氢气迅速膨胀至最终体积 50 dm^3 。求气体的最终温度 $T_2 = \underline{\hspace{2cm}}$, 该过程的 $W = \underline{\hspace{2cm}}$, $\Delta H = \underline{\hspace{2cm}}$ (设 H_2 服从理想气体行为, $C_{p,m} = 7R/2$)。

3.(6分) 设有一化学反应在 298 K 及 $p^\ominus$ 下进行, 放热 41.84 kJ 。设计在同样条件下将此反应通过可逆电池来完成, 此时放热 8.37 kJ 。计算:

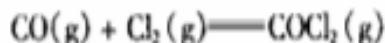
(1) 此反应的 $\Delta S = \underline{\hspace{2cm}}$;

(2) 此反应在原电池外不可逆进行时的 $\Delta S(\text{环境}) = \underline{\hspace{2cm}}$ 及判断此反

应在原电池外能否自发进行_____；

(3) 系统可能做的最大非体积功_____。

4.(6分) 已知下列反应在 373 K 时 $K^\ominus = 1.25 \times 10^8$



(1) 已知上述反应的 $\Delta_r S_m^\ominus(373 \text{ K}) = -125.52 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, 求 $\text{COCl}_2(\text{g})$ 的解离反应在 373 K 下的 $\Delta_r H_m^\ominus =$ _____；

(2) 设反应的 $\sum \nu_B C_{p,m} = 0$, 且反应开始时系统中只有 $\text{COCl}_2(\text{g})$, 则保持系统压力 200 kPa 的条件下, 若要 $\text{COCl}_2(\text{g})$ 的解离度为 0.001, 则反应温度应为_____ ($p^\ominus = 100 \text{ kPa}$)。

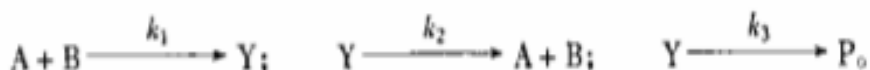
5.(8分) 已知气相反应 $2\text{A} + \text{B} \longrightarrow 2\text{Y}$ 的速率方程为 $-\frac{dp_A}{dt} = k_A p_A p_B$ 。将气体 A 和 B 按物质的量比 2:1 引入一抽空反应器中, 反应温度保持 400 K。反应经 10 min 后测得系统压力为 84 kPa, 经很长时间反应完了后系统压力为 63 kPa。试求:

(1) 气体 A 的初始压力 $p_{A,0} =$ _____ 及反应经 10 min 后 A 的分压力 $p_A =$ _____；

(2) 反应速率系(常)数 $k_A =$ _____；

(3) 气体 A 的半衰期_____。

6.(4分) 在下列反应历程中(P 是最终产物, Y 是活性中间产物)



如果 $k_2 \gg k_3$, 则生成 P 的反应速率方程 $dc_P/dt =$ _____。

7.(6分) 已知 298 K 时, $E^\ominus(\text{Br}^- | \text{AgBr} | \text{Ag}) = 0.0713 \text{ V}$, 设有电池: $\text{Pt} | \text{H}_2(100 \text{ kPa}) || \text{HBr}(0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}) | \text{AgBr(s)} | \text{Ag}$, 测得 25 °C 时的电动势 $E_{\text{测}} = 0.2005 \text{ V}$ 。

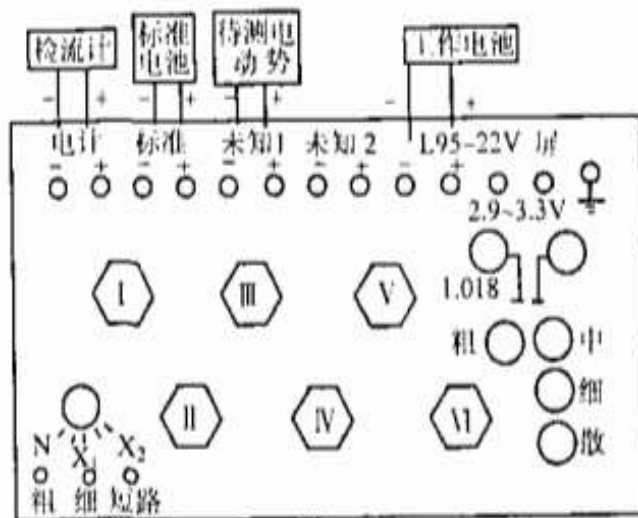
(1) 写出该电池的电极反应及电池反应: 正极反应: _____; 负极反应: _____; 电池反应: _____;

(2) 计算 298 K 时, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 HBr 水溶液的离子平均活度因子(系数) $\gamma_\pm =$ _____。

六、证明题(6分)

试从 $H = f(T, P)$ 出发,证明:若一定量某种气体从 298 K, 100 kPa 定温压缩时,系统的焓增加,则气体在 298 K, 100 kPa 下的节流膨胀系数(即 J-T 系数) $\mu_{J,T} < 0$ 。

七、实验题 (8 分) (统考生必答,单考生不答)



附图-9 UJ-25 型电位差计测电动势示意图

1. 测量原电池电动势使用_____方法。
2. 在连接各仪器和装置及调节检流计零点时,应使转换开关处于_____位置,并松开“粗”、“细”、“短路”钮。
3. 调节工作电流之前,应调节_____电池的电动势温度补偿旋钮,使其读数值处于实验室温度下的电动势值。
4. 调节工作电流时,将转换开关处于_____位置,此时线路中是_____电池和_____电池在起作用。
5. 测量原电池电动势时,将转换开关处于_____位置,此时线路中是_____电池和_____电池在起作用。

八、问答题 (8 分) (单考生必答,统考生不答)

请简要回答,化学热力学研究的主要内容是什么?宏观热力学方法的特点?