

大连理工大学
二〇〇二年硕士生入学考试
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. 一定量理想气体,从相同的始态出发,分别经(i)绝热可逆膨胀;(ii)绝热不可逆膨胀到的终态体积相同。则(i)的终态温度比(ii)的终态温度低。

() 2. 催化剂既能加速反应,又能改变反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 。

() 3. 在一定温度下,电解质溶液的电导率 κ 与摩尔电导率 Λ_m 均随其浓度的增大而增大。

() 4. 使用可充电的化学电池播放录音机时,电池对外输出的电压小于电池的电动势;而对电池充电时,外加电压要大于其电动势。

() 5. 100°C , $101\,325\text{ Pa}$ 的 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 向真空膨胀为同温同压的水蒸气为不可逆过程,所以 $\Delta G < 0$ 。

() 6. 反应系统 $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) = \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 在温度为 T 压力为 p^\ominus 时,定温定压反应的摩尔焓[变] $\Delta_r H_m$ 为 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的标准摩尔生成焓[变] $\Delta_f H_m^\ominus$ 。

() 7. 由于化学反应的标准平衡常数只是温度的函数,所以只要温度不变,已达成的化学平衡不可能移动。

() 8. 由于大分子溶液是真溶液,是均相的热力学稳定系统,所以无丁达尔效应。

() 9. 稀溶液的依数性是指稀溶液的凝固点降低、沸点升高和渗透压的量值与溶液中所含溶质的分子(或离子)的数目(浓度)成正比,而与溶质分子(或离子)的性质无关。

() 10. 鞍点是反应的最低能量途径上的最高点,但它不是势能面上的最高点,也不是势能面上的最低点。

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. 定温定压下, 一定量纯物质由气态变为液态, 则系统和环境的熵变为:

- (A) $\Delta S_{\text{系}} > 0, \Delta S_{\text{环}} < 0$ (B) $\Delta S_{\text{系}} < 0, \Delta S_{\text{环}} > 0$
 (C) $\Delta S_{\text{系}} < 0, \Delta S_{\text{环}} = 0$ (D) $\Delta S_{\text{系}} > 0, \Delta S_{\text{环}} = 0$

() 2. 一定量组成一定的均相系统, 无非体积功且定温时, 其吉布斯函数随压力的增大而:

- (A) 增大 (B) 减小 (C) 不变 (D) 无法确定

() 3. 20℃时, 相同浓度 (均为 $0.005 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$) 的 LaCl_3 , CaCl_2 和 KCl 三种电解质水溶液, 离子平均活度因子由大到小的顺序是:

- (A) $\text{LaCl}_3 > \text{CaCl}_2 > \text{KCl}$ (B) $\text{LaCl}_3 > \text{KCl} > \text{CaCl}_2$
 (C) $\text{CaCl}_2 > \text{LaCl}_3 > \text{KCl}$ (D) $\text{KCl} > \text{CaCl}_2 > \text{LaCl}_3$

() 4. $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 和 NaNO_3 对 AgI 水溶胶的聚沉值分别为 $0.067 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $2.60 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 和 $140 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 则该 AgI 溶胶是:

- (A) 正溶胶 (B) 胶粒呈电中性
 (C) 负溶胶 (D) 无法确定

5. 某平行反应含有主、副两个反应, 主反应的产物为 Y , 活化能为 E_1 ; 副反应的产物为 Z , 活化能为 E_2 , 且 $E_1 > E_2$ 。则升高温度:

- (A) 对生成 Y 有利 (B) 对生成 Z 有利
 (C) 无影响 (D) 无法确定

() 6. 水平放置的粗细均匀的毛细玻璃管中有一段汞柱, 当在玻璃管右端稍稍加热时, 管中汞柱将:

- (A) 向左移动 (B) 向右移动 (C) 不移动 (D) 无法确定

() 7. 与分子运动空间有关的分子运动的配分函数是:

- (A) 振动配分函数 (B) 转动配分函数
 (C) 平动配分函数 (D) 前三个配分函数均与分子运动空间无关

() 8. 温度 T 下, 氯仿(A)和丙酮(B)形成非理想液态混合物, 此二组分系统气液平衡时, 气相压力为 $29\,398 \text{ Pa}$, 蒸气中丙酮的摩尔分数 $y_B = 0.818$, 而该温度下纯氯仿的饱和蒸气压 $p_A^* = 29\,571 \text{ Pa}$, 则以纯氯仿为标准态时在液相中氯仿的活度 a_A 为:

(A)0.500 (B)0.994 (C)0.818 (D)0.181

三、填空题(每空1分,共14分),在各题的“_____”处添上答案:

1. 无限稀薄的 KCl 和 LiCl 混合溶液中, Cl^- 离子的迁移数为 0.505, Li^+ 的迁移数为 0.40, 则该溶液中 K^+ 离子的迁移数为_____。

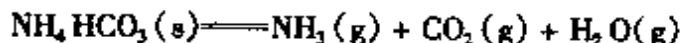
2. 比较 60°C 下水在可润湿的毛细管中(饱和蒸气压 p_1)、小液珠形态(饱和蒸气压 p_2)、烧杯中(饱和蒸气压 p_3)存在时其饱和蒸气压由大到小的顺序:_____。

3. $\text{Cd}(\text{s})$ 的蒸气压与温度的关系为: $\lg(p/\text{Pa}) = -\frac{5693\text{ K}}{T} + 6.439$, $\text{Cd}(\text{l})$ 的蒸气压与温度的关系为: $\lg(p/\text{Pa}) = -\frac{5218\text{ K}}{T} + 5.772$ 。则 Cd 的三相点温度为_____ K, $\text{Cd}(\text{s})$ 的摩尔升华焓为_____ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\text{Cd}(\text{s})$ 的摩尔熔化焓为_____ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

4. 已知 A, B 两种液体完全互溶, 在常压下具有最低恒沸混合物组成为 D。若有一组介于 B 与 D 之间的 A, B 二组分溶液, 在常压下经精馏后, 在塔顶得产物_____, 在塔底得产物_____。

5. 对于反应 $\text{A} \longrightarrow \text{Y}$, 测得反应物 A 的浓度 c_A 与反应时间 t 成线性关系。则该反应对于反应物 A 的级数是_____。

6. 在抽空的容器中放入 $\text{NH}_4\text{HCO}_3(\text{s})$, 发生反应



且达到平衡, 则这个系统的自由度 $f =$ _____。

7. 纯 $\text{CCl}_4(\text{A})$ 及纯 $\text{SnCl}_4(\text{B})$ 液体可组成理想液态混合物。在 100°C 时, 纯 $\text{CCl}_4(\text{A})$ 的饱和蒸气压为 $1.933 \times 10^5 \text{ Pa}$ 。已知该二组分形成的液态混合物中, SnCl_4 摩尔分数(x_B)为 0.726, 在外压力为 $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ 的条件下, 加热到 100°C 时液态混合物开始沸腾。则开始沸腾时的第一个气泡的组成是 $y_A =$ _____, $y_B =$ _____。

8. 一定 T, p 下, B 组分在 α 相中的化学势低于在 β 相的化学势, 而其在 α 相中的浓度高于在 β 相中的。则 B 组分有自发从_____相向另一相转移的趋势。

9. 氧化铝瓷件上需要镀银, 需要判断某温度下液态银在氧化铝表面的润湿情况。已知 $\sigma[\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})/\text{g}] = 1 \times 10^{-3} \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$, $\sigma[\text{Ag}(\text{l})/\text{g}] = 0.92 \times 10^{-3} \text{ N}$

$\cdot \text{m}^{-1}$, $\sigma[\text{Ag(l)}/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})] = 1.77 \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ 。则液态银与氧化铝瓷件表面的接触角为 _____ 度, 由此判断该温度下液态银在氧化铝表面 _____ 润湿 (选填“能”或“不能”)。

四、读图与画图题(共 12 分)

A、B 二组分系统在 p^\ominus 下相图 ($T-w$ 图) 如附图-16。

(1)(3 分) 将①~⑥各区相的相态及成分填入下表;

相区	相态及成分
①	
②	
③	
④	
⑤	
⑥	

(2)(3 分) 水平线 \overline{EF} 、 \overline{DH} 及 \overline{DC} 上系统的条件自由度分别为 _____、_____ 和 _____。

(3)(3 分) 在附图-17 中画出 a 点冷却的步冷曲线, 并在转折点处标出相应的相变化。

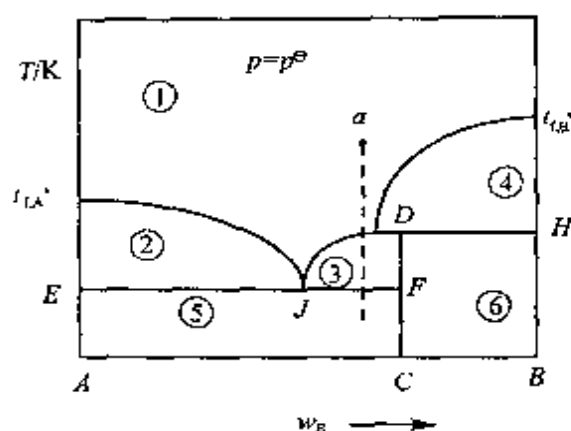
(4)(3 分) 已知最低共熔点 $J(w_B = 0.5)$ 和不相合熔点化合物 $C(w_B = 0.67)$, 求系统点为 a 的某溶液 (含 A 4.0 g, B 6.0 g) 降温时, 在固体 A 析出之前, 最多可得到 _____ 克固体 C。

五、计算填空题(共 35 分)(只要求将结果添在空格处, 不要求推导及计算过程)

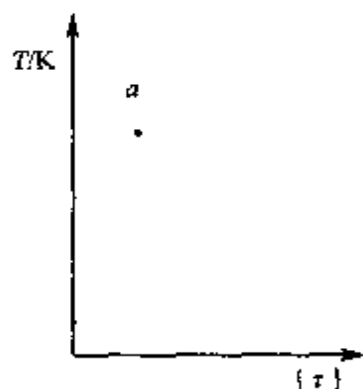
1.(4 分) 已知 $\text{N}_2(\text{g})$ 的振动频率 $\nu = 7.075 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$, 转动惯量 $I = 1.394 \times 10^{-46} \text{ kg} \cdot \text{m}^2$, 则 $\text{N}_2(\text{g})$ 的振动特征温度 $\Theta_v =$ _____ K, 转动特征温度 $\Theta_r =$ _____ K。(已知普朗克常量 $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$, 玻尔兹曼常量 $k = 1.380 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$)

2.(6 分) 1 mol 单原子理想气体从 300 K, 1 000 kPa 对抗 200 kPa 的恒外压, 绝热膨胀达到平衡。计算终态温度 $T_2 =$ _____ K, 此过程 $\Delta H =$ _____, $\Delta S =$ _____。(已知该气体 $C_{v,m} = \frac{3}{2} R$)

3.(7 分) 电池 $\text{Hg(l)}|\text{Hg}_2\text{Br}_2(\text{s})|\text{Br}^-(\text{aq})|\text{AgBr(s)}|\text{Ag(s)}$ 的电池电动势与



附图-16



附图-17

温度的关系为: $E_{\text{MF}}/\text{mV} = 68.04 + 0.312(T/\text{K} - 298.15)$ 。写出 p^{\ominus} , 298.15 K 下, 电池通过 $2F$ 电量时电池的正极反应、负极反应及电池反应:

正极反应 _____;

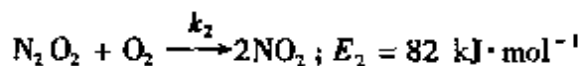
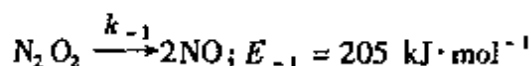
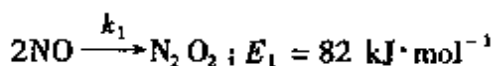
负极反应 _____;

电池反应 _____;

计算该过程电池反应的 $\Delta_r G_m =$ _____ $\Delta_r S_m =$ _____。

(已知法拉第常量 $F = 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$)

4. (6分) 反应 $2\text{NO} + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{NO}_2$ 的反应机理及各元反应的活化能如下:



设前两个元反应达平衡, 试用平衡态处理法建立总反应的动力学方程式

$\frac{dc(\text{NO}_2)}{dt} =$ _____, 该反应表观活化能 $E_a =$ _____。

5. (6分) 某药物 A 在一定温度下每小时分解率与物质的量浓度无关。

其分解反应的速率系数与温度的关系为 $\ln(k_A/\text{h}^{-1}) = -\frac{8938}{T/\text{K}} + 20.40$, 则此

药物分解所需的活化能 $E_a =$ _____。药物分解达 30% 即为失效, 欲使此药

物有效期延长到 2 年以上, 其保存温度不能超过 _____ K (1 年以 365 天计)

算)。

6.(6分)丁烯脱氢制取丁二烯的反应为



已知 298.15 K 下 $\text{C}_4\text{H}_8(\text{g})$, $\text{C}_4\text{H}_6(\text{g})$ 的标准摩尔生成焓[变]分别为 $-0.125 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $110.06 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\text{C}_4\text{H}_8(\text{g})$, $\text{C}_4\text{H}_6(\text{g})$ 和 $\text{H}_2(\text{g})$ 的标准摩尔熵分别为 $305.3 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, $278.5 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 和 $130.6 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。

(1)计算:298.15 K, 100 kPa 下反应的标准摩尔焓[变] $\Delta_r H_m^\ominus =$ _____, 标准摩尔吉布斯函数[变] $\Delta_r G_m^\ominus =$ _____。

(2)假定反应的标准摩尔焓变 $\Delta_r H_m^\ominus$ 不随温度改变,反应在 830.15 K 下的标准平衡常数 $K^\ominus(830.15 \text{ K}) =$ _____。

六、证明题(5分)(请将答案写在答题纸上)

请按朗缪尔吸附模型证明纯气体 A_2 解离吸附 $\text{A}_2 + 2^* (* \text{ 为固体表面上的吸附位}) \rightarrow 2(\text{A}-^*)$, 在一定温度下达平衡时, 固体表面覆盖度 θ 与 A_2 的

压力 p 的关系式为 $\theta = \frac{\sqrt{bp}}{1 + \sqrt{bp}}$ (b 为吸附平衡常数)。

七、实验题(8分)(统考生必答,单考生不答)

在化学实验中,常用的水银温度计有普通温度计、成套温度计、精密温度计、贝克曼温度计和水银接触温度计。在“用凝固点降低法测量稀溶液中溶质的摩尔质量”的实验中,我们选用_____温度计测量系统的温差,该温度计的最小分度为_____℃;在恒温槽装置中,我们选用_____温度计控制恒温系统的温度,用_____温度计测量恒温系统的温度。

八、问答题(8分)(单考生必答,统考生不答)(请将答案写在答题纸上)

试用附加压力解释为什么液滴或气泡在不受外加力场的影响下,通常都成球形。

大连理工大学

二〇〇二年硕士生入学考试

物理化学及物理化学实验试题答案

一、判断题

1.✓ 2.× 3.× 4.✓ 5.× 6.× 7.× 8.× 9.✓ 10.✓

二、选择题

1.(B) 2.(A) 3.(D) 4.(C) 5.(A) 6.(B) 7.(C) 8.(D)

三、填空题(每空1分,共14分)

1.0.095 2. $p_2 > p_3 > p_1$ 3.712,14,109.9,9.10 4.D,B 5.0 6.1 7.
0.523,0.477 8. β 9.146.82,不能

四、(共12分)

(1)(3分)

相 区	相态及成分
①	l(A + B)
②	l(A + B) + s(A)
③	l(A + B) + s(C)
④	l(A + B) + s(B)
⑤	s(A) + s(C)
⑥	s(B) + s(C)

(2)(3分)0,0,1

(3)(3分)

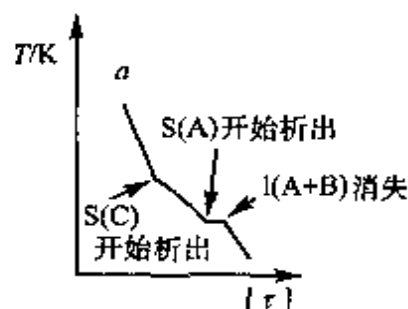
(4)(3分)5.9

五、计算填空题(共35分)

1.解 $\Theta_v = \frac{h\nu}{k} = \frac{6.626 \times 10^{-34} \times 7.075 \times 10^{13}}{1.380 \times 10^{-23}} \text{ K} = 3395 \text{ K} \quad (2 \text{ 分})$

$\Theta_r = \frac{h^2}{8\pi^2 Ik} = \frac{(6.626 \times 10^{-34})^2}{8 \times 3.14^2 \times 1.394 \times 10^{-46} \times 1.380 \times 10^{-23}} \text{ K} = 2.889 \text{ K}$

2.解 因为是绝热过程, $Q = 0$, 所以 $\Delta U = W$



附图-18

$$\Delta U = nC_{V,m}(T_2 - T_1),$$

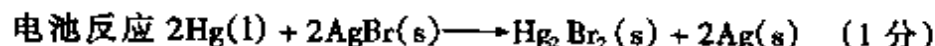
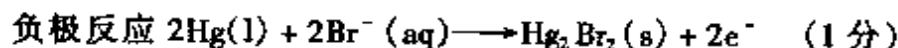
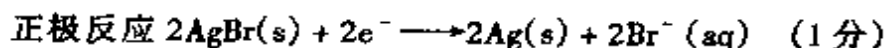
$$W = -p_{\text{外}}(V_2 - V_1) = -p_2 \left(\frac{nRT_2}{p_2} - \frac{nRT_1}{p_1} \right) = -nR \left(T_2 - \frac{p_2}{p_1} T_1 \right) = nC_{V,m}(T_2 - T_1)$$

将 $T_1 = 300 \text{ K}$, $C_{V,m} = 1.5 R$, $p_1 = 1000 \text{ kPa}$, $p_2 = 200 \text{ kPa}$ 代入, 得 $T_2 = 204 \text{ K}$ 。(2分)

$$\Delta H = nC_{p,m}(T_2 - T_1) = 1 \times 2.5 \times 8.314 \times (204 - 300) \text{ J} = -1995.4 \text{ J} \quad (2 \text{ 分})$$

$$\Delta S = n \left(C_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{p_1}{p_2} \right) = 1 \times \left(\frac{5}{2} R \ln \frac{204}{300} + R \ln \frac{1000}{200} \right) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = 5.36 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \quad (2 \text{ 分})$$

3. 解



在 p^\ominus , 298.15 K 下, $E = 68.04 \text{ mV} + 0.312(298.15 - 298.15) \text{ mV} = 68.04 \text{ mV}$

所以 $\Delta G = -nFE_{\text{MF}} = -2 \times 96500 \times 68.04 \times 10^{-3} \text{ kJ} = -13.132 \text{ kJ}$ (2分)

因为 $E_{\text{MF}}/\text{mV} = 68.04 + 0.312(T/\text{K} - 298.15)$

$$\left(\frac{\partial E_{\text{MF}}}{\partial T} \right) = 0.312 \times 10^{-3} \text{ V} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\text{所以 } \Delta S = nF \left(\frac{\partial E_{\text{MF}}}{\partial T} \right)_p = 2 \times 96500 \times 0.312 \times 10^{-3} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = 60.22 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

(2分)

4. 解 $k_1 [c(\text{NO})]^2 = k_{-1} c(\text{N}_2\text{O}_2)$;

所以 $c(\text{N}_2\text{O}_2) = \frac{k_1}{k_{-1}} [c(\text{NO})]^2$;

$$\begin{aligned} \frac{dc(\text{NO}_2)}{dt} &= 2k_2 c(\text{N}_2\text{O}_2) c(\text{O}_2) = \frac{2k_1 k_2}{k_{-1}} [c(\text{NO})]^2 c(\text{O}_2) \\ &= k [c(\text{NO})]^2 c(\text{O}_2) \quad (4 \text{ 分}) \end{aligned}$$

$$k = \frac{2k_1 k_2}{k_{-1}}$$

$$E_s = E_1 + E_2 - E_{-1}$$

$$= (82 + 82 - 205) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -41 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (2 \text{ 分})$$

5. 解 根据阿仑尼乌斯方程, $\ln \{k_A\} = -\frac{E_s}{RT} + \ln \{k_0\}$

所以 $E_s = 8938 \times R = 8938 \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 74.31 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (2 \text{ 分})$

根据题意, 该反应为一级反应, $t = \frac{1}{k_A} \ln \frac{1}{1-x_A}$

$$t = 365 \times 2 \times 24 \text{ h} = 17520 \text{ h}, x_A = 30\%$$

$$\text{所以 } k_A = \frac{1}{t} \ln \frac{1}{1-x_A} = \frac{1}{17520 \text{ h}} \ln \frac{1}{1-0.3} = 2.0358 \times 10^{-5} (\text{h}^{-1})$$

将 k_A 代入 $\ln(k_A/\text{h}^{-1}) = -\frac{8938}{T/\text{K}} + 20.40$

得 $T = 286.45 \text{ K}$

6. 解

$$\Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K}) = \sum \nu_B \Delta_f H_m^\ominus(B, 298.15 \text{ K}) =$$

$$[110.06 - (-0.125)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 110.19 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_m^\ominus(298.15 \text{ K}) = \sum \nu_B S_m^\ominus(B, 298.15 \text{ K}) =$$

$$(130.6 + 278.5 - 305.3) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 103.8 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus(298.15 \text{ K}) = \Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K}) - T \Delta_r S_m^\ominus(298.15 \text{ K}) =$$

$$(110.19 - 298.15 \times 103.8 \times 10^{-3}) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 79.24 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

由 $\Delta_r G_m^\ominus(298.15 \text{ K}) = -RT \ln K^\ominus(298.15 \text{ K})$

$$\ln K^\ominus(298.15 \text{ K}) = -\frac{79.26 \times 10^3}{298.15 \times 8.314}$$

解得 $K^{\ominus}(298.15 \text{ K}) = 1.310 \times 10^{-14}$

由 $\ln \frac{K^{\ominus}(830.15 \text{ K})}{K^{\ominus}(298.15 \text{ K})} = \frac{\Delta_r H_m^{\ominus}(298.15 \text{ K})}{R} \left(\frac{1}{298.15 \text{ K}} - \frac{1}{830.15 \text{ K}} \right)$

解得 $K^{\ominus}(830.15 \text{ K}) = 3.08 \times 10^{-2}$

六、(共 5 分)

吸附速率为 $v_a = k_a(1 - \theta)^2 p$

脱附速率 $v_d = k_d \theta^2$

当吸附达平衡时: $v_a = v_d$

$$k_a(1 - \theta)^2 p = k_d \theta^2$$

令 $b = k_a/k_d$, 则 $bp(1 - \theta)^2 = \theta^2$

则 $\theta = \frac{\sqrt{bp}}{1 + \sqrt{bp}}$

七、(每空 2 分, 共 8 分) 贝克曼, 0.01°C , 水银触点, 普通

八、(共 8 分)

若自由液滴或气泡呈现不规则形状, 则在曲面上的不同部位, 曲面的弯曲方向及曲率各不相同, 产生的附加压力的方向和大小也不同。在凸面处附加压力指向液滴内部, 而凹面处附加压力指向则相反, 这种不平衡力必迫使液滴自动调解形状, 最终呈现球形。因为只有呈现球形, 球面的各点曲率才相同, 各处的附加压力也相同, 液滴或气泡才会稳定存在。