

大连理工大学二 00 四年硕士生入学考试

《物理化学》试题

一. 是非题

1. 如某溶质的稀溶液随溶质浓度的加大其表面张力变小, 则在平衡态下该溶质在界面层中的浓度一定大于在溶液本体中的浓度。
2. 一定温度下, 化学反应的 $\Delta_r H_m^\ominus(T)$ 一定大于该反应的 $\Delta_r U_m^\ominus(T)$ 。
3. 二组分真实液态混合物的总蒸气压与组分 B 的摩尔分数 x_B 成直线关系。
4. 定温定压下, 纯物质 A 的化学势就是该条件下的摩尔吉布斯函数 $G_{m,A}$ 。
5. A 和 B 形成的固熔体由 A (s) 和 B (s) 两相构成。
6. 水在玻璃毛细管中时正常沸点高于 100°C 。
7. 对于封闭体系, 在定压下没有非体积功时, 系统从环境吸收的热量全部用来增加热力学能。
8. 物质 B 有从化学势大的一相转移到化学势小的一相的趋势。
9. 对于由 A 和 B 两组分组成的均相系统, 定温定压下再向该系统加入少量 A 或 B 时, A 的偏摩尔体积 V_A 增加时, B 的偏摩尔体积 V_B 就减少。
10. 在其他条件相同时, 电解质对溶胶的聚沉值与反离子的化合价数成反比, 即反离子的化合价数越高, 其聚沉值越小。
11. 在液相进行的 A 和 B 间的非催化反应。其反应速度不受惰性溶剂存在与否的影响。
12. 光化学反应的光量子效率总是在 0—1 之间。

二. 选择题

1. 浓度为 $0.005\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的蔗糖水溶液和 $0.01\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的葡萄糖水溶液, 二者沸点:
A $0.005\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 蔗糖水溶液和 $0.01\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的葡萄糖水溶液的沸点大致相同
B $0.01\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的葡萄糖水溶液的沸点高于 $0.005\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 蔗糖水溶液
C 无法比较
2. 封闭系统内的状态变化:
A 如果系统的 $\Delta S_{\text{sys}} > 0$, 则该变化过程自发
B 变化过程只要对环境放热, 则该变化过程自发
C 仅从系统的 ΔS_{sys} , 变化过程是否自发无法判断

3. 真实液态混合物:
- A 活度因子 f 的取值在 0—1 之间
- B 活度因子 f 的取值有时大于 1
- C 活度因子 f 的大小符合: b_B 趋近于 0 时, f_B 的取值趋近于 1
- 4 在定压下, NaCl 晶体, 蔗糖晶体, 与它们的饱和混合水溶液平衡共存时, 独立组分数 C 和条件自由度 f' :
- A $C=3, f'=1$ B $C=3, f'=2$
- C $C=4, f'=2$ D $C=4, f'=3$
- 5 若一种液体在某固体表面能铺展, 则下列几种描述正确的是:
- A $S < 0, \theta > 90^\circ$ B $S > 0, \theta > 90^\circ$ C $S > 0, \theta < 90^\circ$
- 6 下列三种胶体分散系统中, 热力不稳定的系统是:
- A 大分子溶胶 B 胶体电解质 C 溶胶
- 7 对于 NaSO_4 , 其离子平均活度与平均活度因子, 质量摩尔浓度间的关系为:
- A $a_{\pm} = \gamma_{\pm} b/b^\ominus$ B $a_{\pm} = 4^{1/3} \gamma_{\pm} b/b^\ominus$ C $a_{\pm} = 27^{1/4} \gamma_{\pm} b/b^\ominus$
- D 以上 A, B, C 给出的关系都不对

三. 推导题(10分)

A 和 B 两种吸附质在同一均匀固体表面上竞争(同种吸附中心)吸附, 每个吸附分子吸附在一个吸附中心上, 如果符合兰缪尔(langmuir)假设, 试推导证明:

达到吸附平衡时, A 的表面覆盖度 θ_A 与 A, B 在气相平衡分压 p_A 和 p_B 之间的关系为:

$$\theta_A = (b_A p_A) / (1 + b_A p_A + b_B p_B) \quad (\text{其中 } b_A \text{ 和 } b_B \text{ 分别为 A, B 在该表面的吸附平衡常数})$$

四. 作图题(共 15 分)

在固相金属 A, B 与它们生成的化合物间完全不互溶, 用热分析法测得 A 和 B 双组分系统的步冷曲线的转折温度及停歇温度数据如下:

w_B	转折温度/ $^\circ\text{C}$	停歇温度/ $^\circ\text{C}$	w_B	转折温度/ $^\circ\text{C}$	停歇温度/ $^\circ\text{C}$
0	-	630	0.58	-	439
0.20	550	410	0.70	400	295
0.37	460	410	0.93	-	295
0.47	-	410	1.00	-	321
0.50	419	410			

(1) 由以上数据绘制 A-B 系统熔点-组成图

(2) 已知 A 和 B 的摩尔质量分别为 $121.8\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $112.4\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，由相图求 A 和 B 形成化合物的最简分子式

(3) 对相图中各相区排号，在下表中列出相图中所有液-固两相区的固相成分：

相区(号)	固相成分
-------	------

(4) 当 w_B 为 0.25 的 A-B 双组分系统由 700°C 逐步降低时，液相 l (A+B) 中 B 的含量

怎样变化（在一定温度区间或温度点的 w_B 的大小及变化）

五 计算题（要求详细计算过程）

1. （10分）以知某物质 B 在液体和固体状态的饱和蒸汽压 $p(l)$ 及 $p(s)$ 与温度的关系式分别为：

$$\ln \frac{p}{Pa} = -\frac{2013}{T/K} + 22.405$$

$$\ln \frac{p}{Pa} = -\frac{3133}{T/K} + 27.650$$

(1) 计算下述过程的 ΔG : $\text{B}(s, 1\text{mol}, 300\text{kPa}, 200\text{k}) \rightarrow \text{B}(l, 1\text{mol}, 300\text{kPa}, 200\text{k})$

(2) 判断在 $200\text{k}, 300\text{kPa}$ 下, 物质在液态能否稳定存在?

2. （6分）已知在定压下某液相反应 $\text{A} \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} \text{B}$, k_1 和标准平衡常数 K^\ominus 与反应温度 T 有下列关系：

$$\ln\left(\frac{k_1}{s^{-1}}\right) = -\frac{2000}{T/K} + 6.0, \quad \ln K^\ominus = \frac{2000}{T/K} - 5.0$$

则，该正向反应为 _____ 级反应，其标准摩尔焓变和逆向反应的活化能分别为 _____ 和 _____

3. （18分）某溶液中的反应 $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{X} + \text{Y}$ ，反应开始时，A 和 B 的物质的量相等，反应进行 1h 时 A 的转换率为 75%，求，当反应分别符合下列假设时，进行到 2h 的时候反应物 A 剩余多少（以起始量的百分数表示）未反应（液体总体积随反应的变化可忽略）？

- A) 对 A 为 1 级，对 B 为 0 级
- B) 对 A 和 B 均为 1 级
- C) 对 A 和 B 均为 0 级
- D) 对 A 为 0 级，对 B 为 1 级
- E) 对 A 为 0 级，对 B 为 2 级

F) 对 A 为 2 级, 对 B 为 0 级

4. (14 分) 已知以下数据

(I) 298.15K 的热力学数据

物质	$\Delta_f H_m^\ominus / (\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1})$	$S_m^\ominus / (\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1})$
HgO(s)		73.22
O ₂ (g)		205.1
H ₂ O(g)	-285.85	70.08
Hg(l)		77.4
H ₂ (g)		130.7

(ii) 电池的 $\text{Pt}(\text{H}_2(p^\ominus)|\text{NaOH}(\text{aq})|\text{HgO}(\text{s})|\text{Hg}(\text{l}))$ 的 $E=0.9265\text{V}$

(1) 写出阴、阳两极电极反应和电池反应

(2) 计算该电池反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$

(3) 计算 HgO(s) 的分解反应 $\text{HgO}=\text{Hg}(\text{l})+(1/2)\text{O}_2(\text{g})$ 的 $\Delta_r G_m^\ominus$ (298.15K)

(4) 计算 HgO(s) 在 25°C 的分解压

5. (12 分) 某分子 B, 其运动形式只有三个可及的能级 $\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3$, 其基态能级是非简并的。与基态能级相邻的两个能级 ϵ_2, ϵ_3 的简并度分别为 3 和 5, 当基态能级 ϵ_1 取作能量零点时, 邻近的两个能级的大小分别为: $\epsilon_2/k=100\text{K}, \epsilon_3/k=300\text{K}$ (式中 k 为玻尔兹常数)

(1) 写出 B 分子的总配分函数 q 的析因子表达式

(2) 计算在 200K 时 B 分子配分函数 q

(3) 计算在 200K 时由 B 分子构成的纯理想气体中, 在这三个能级上的最概然分布的 B 分子数之比

6. (7 分) 在 298K, 有一个含 Zn^{2+} 为 $0.10\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$, 的中性溶液 ($\text{pH}=7$), 用 Pt 电极电解,

已知 $E^\ominus(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})=-0.763\text{V}$, 氢气的超电势 $\eta(\text{H}_2)=0.6\text{V}$, Zn 的超电势忽略不计, 并设活度因子均为 1。通过计算判断阴极上首先析出何种物质?

7. (8 分) 某实际气体的状态方程为 $pV_m=RT + bp$ (其中 b 是常数)。1mol 该气体在恒定的温度下由 p_1 变到 p_2 , 求 $\Delta S, \Delta H$

六. 实验题 (12 分)

下图是测定不同温度下的乙醇的饱和蒸汽压装置在该装置上还可以测定乙醇的摩尔蒸发焓。蒸馏瓶中的乙醇所受的外压可以通过左侧的机械(油)泵将该装置抽到一定的真空度后, 关闭 b, 调节 c 给定

- a.三通活栓 b.两通活栓 c. 两通活栓 d.毛细尖嘴口
e.**瓶 f.净化瓶 g.冷凝管 h.普通温度计
i.无水乙醇 j.电热丝 水银压力计

回答下列问题

1. 当机械（油）泵将该装置抽（此时 a 只接通泵和系统，b 开，c 关）到所的真空气度以上后，欲停该泵（以准备实验）时，正确的操作步骤顺序是：

- 1) _____
- 2) _____
- 3) _____
- 4) 这样做的目的是: _____

2.e 在该实验中的两个作用是：

- 1) _____
- 2) _____

3.c 的作用是调节系统压力，d 作成毛细尖嘴管的原因是：

- 1) _____
- 2) _____

4. 利用放大镜，在 h 上最后一位可估读的温度（℃）在（ ）

- A 个位上 B 小数点后最后一位 C 小数点后第二位
D 小数点后第三位

5. 利用该装置测定乙醇的摩尔蒸发焓的原理（用公式表示）是：

大连理工大学
二〇〇四年攻读硕士学位研究生入学考试
物理化学及物理化学实验试题参考答案

一、是非题

1. √ 2. × 3. × 4. √ 5. × 6. √
7. × 8. √ 9. √ 10. √ 11. × 12. ×

二、选择题

1. B 2. C 3. B 4. A 5. C 6. C 7. B

三、推导题

解：A 的吸附速率 $v_{a,A} = k_{a,A} p_A (1 - \theta_A - \theta_B)$ （其中 $k_{a,A}$ 为 A 在该表面的吸附速率常数）

A 的脱附速率： $v_{d,A} = k_{d,A} \theta_A$ （其中 $k_{d,A}$ 为 A 从该表面的脱附速率常数）

吸附平衡时： $v_{a,A} = v_{d,A}$

$$\text{则: } \frac{\theta_A}{1-\theta_A-\theta_B} = b_A p_A \quad (\text{其中 } b_A = \frac{k_{a,A}}{k_{d,A}})$$

$$\text{同理有 } \frac{\theta_B}{1-\theta_A-\theta_B} = b_B p_B$$

$$\text{(a) 和 (b) 联立, 解得 } \theta_A = \frac{b_A p_A}{1+b_A p_A + b_B p_B}$$

四、作图题

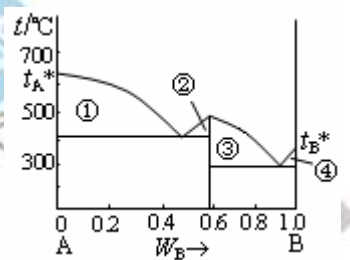
(1) 见右图

$$(2) \frac{n_B}{n_A} = \frac{0.58/112.4}{0.42/121.8} = \frac{3}{2}, \quad \text{故该化合物}$$

的最简分子式为 A_2B_3

(3)

相区(号)	固相成分
1	A
2	A_2B_3
3	A_2B_3
4	B



(4) 当 w_B 为 0.25 的 A-B 双组分系统由 700°C 逐步降温时, 液相(A+B)中 B 的含量

怎样变化为: $700^\circ\text{C} \sim 525^\circ\text{C}$ (估计温度): $w_B = 0.25$ (不变)

525°C (估计温度) $\sim 410^\circ\text{C}$: 由 $w_B = 0.25$ 逐渐变至 $w_B = 0.47$

在 410°C 不再变化 (直到消失)

五、计算题

1. 解 (1) 计算 200 K 时 B 在液体和固体状态的饱和蒸气压 $p(l)$ 及 $p(s)$:

$$\text{由 } \ln \frac{p}{\text{Pa}} = -\frac{2013}{200 \text{ K/K}} + 22.405 = 12.24, \text{ 得 } p(l) = 228.7 \text{ kPa}$$

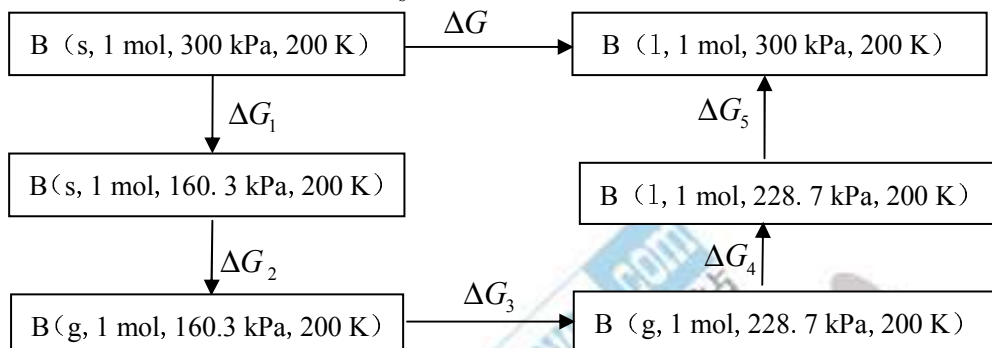
$$\text{由 } \ln \frac{p}{\text{Pa}} = -\frac{3133}{200 \text{ K/K}} + 27.650 = 11.99, \text{ 得 } p(s) = 160.3 \text{ kPa}$$

所给过程是定温、定压不可逆相变化过程, 设计成以下可逆过程进行计算:

$$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3 + \Delta G_4 + \Delta G_5$$

$$\Delta G_1 + \Delta G_5 \approx 0, \quad \Delta G_2 = 0, \quad \Delta G_4 = 0$$

$$\Delta G \approx \Delta G_3 = \int_{p_s}^{p_l} V dp = nRT \ln \frac{p_l}{p_s} = (1 \times 8.314 \times 200 \ln \frac{228.7}{160.3}) = 591 \text{ J}$$



(2) 在定温 (200 K)、定压 (300 kPa) 下, 液态 B 变为固态 B 的 $\Delta G' = -591 \text{ J} < 0$, 说明液态 B 自发转变为固态 B。液态 B 不能稳定存在。

2. 一级, $-16.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $33.26 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$3. \text{ 解 (1) } t = \frac{1}{k_A} \ln \frac{1}{1-x_A}, \quad k_A = \frac{1}{t_1} \ln \frac{1}{1-x_{A,1}} = \frac{1}{t_2} \ln \frac{1}{1-x_{A,2}}$$

代入 $t_1 = 1$, $t_2 = 2$, $x_{A,1} = 0.75$, 得 $1-x_{A,2} = 0.0625$, A 剩余 6.25% 未反应。

$$(2) t = \frac{x_A}{k_A c_{A,0} (1-x_A)}, \quad k_A c_{A,0} = \frac{x_{A,1}}{t_1 (1-x_{A,1})} = \frac{x_{A,2}}{t_2 (1-x_{A,2})}$$

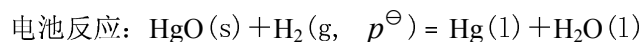
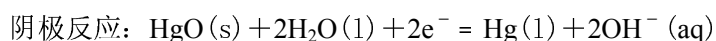
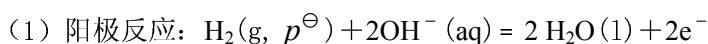
得 $1-x_{A,2} = 0.1429$, A 剩余 14.29% 未反应

$$(3) t = \frac{1}{k_A} c_{A,0} x_A, \quad k_A = \frac{1}{t_1} c_{A,0} x_{A,1} = \frac{1}{t_2} c_{A,0} x_{A,2}$$

得 $1-x_{A,2} = -0.5$, 表明在未达 2 h 前 A 已消耗完

(4) 同 (1), (5) 同 (2), (6) 同 (2)

4. 解



(2) 对于电池反应

$$\Delta_r G_m^\ominus = -zFE^\ominus = -2 \times 96485 \times 0.9265 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = -178.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(3) HgO (s) 的分解反应 (c) $\text{HgO}(\text{s}) = \text{Hg}(\text{l}) + (1/2)\text{O}_2(\text{g})$

是反应 (a) $\text{HgO}(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g}) = \text{Hg}(\text{l}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$

和反应 (b) $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) = \text{H}_2(\text{g}) + (1/2)\text{O}_2(\text{g})$ 的加和

对于反应 (b): $\Delta_r S_{m,b}^\ominus = S_m^\ominus(\text{H}_2, \text{g}, p^\ominus) + (1/2)S_m^\ominus(\text{O}_2, \text{g}) - S_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l})$

$$= [130.7 + (1/2) \times 205.1 - 70.08] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$= 163.17 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta_r G_{m,b}^\ominus = \Delta_r H_{m,b}^\ominus - T\Delta_r S_{m,b}^\ominus$$

$$= (285.85 - 298.15 \times 163.17 \times 10^{-3}) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= 237.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_{m,c}^\ominus = \Delta_r G_{m,b}^\ominus + \Delta_r G_{m,a}^\ominus$$

$$= (237.2 - 178.8) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= 58.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$(4) \Delta_r G_{m,c}^\ominus = -\ln K^\ominus = -RT \ln(p(\text{O}_2)/p^\ominus)^{1/2}$$

$$58.2 \times 1000 = -8.314 \times 298.15 \ln(p(\text{O}_2)/p^\ominus)^{1/2}$$

$$\text{得, } p(\text{O}_2) = 3.44 \times 10^{-16} \text{ Pa}$$

5. 解 (1) $q = q_t q_r q_v q_e q_n$

$$(2) q = 1 + 3\exp(-100/200) + 5\exp(-300/200) = 3.936$$

$$(3) N_1 : N_2 : N_3 = 1 : 3\exp(-100/200) : 5\exp(-300/200)$$

$$= 1 : 1.820 : 1.116$$

6. 解 $E(\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}) = E^\ominus(\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}) + \frac{RT}{2F} \ln a(\text{Zn}^{2+})$

$$E(\text{H}^+(a=10^{-7})|\text{H}_2) = E^\ominus(\text{H}^+|\text{H}_2) + \frac{RT}{F} \ln a(\text{H}^+) - \eta(\text{H}_2)$$

$$E(\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}) = -0.793 \text{ V} > E(\text{H}^+|\text{H}_2) = -1.014 \text{ V}$$

首先析出 Zn (s)

$$7. \text{解 } \Delta S = \int_{p_2}^{p_1} \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp = \int_{p_2}^{p_1} \left(-\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp = -\int_{p_2}^{p_1} \frac{R}{p} dp = -R \ln \frac{p_1}{p_2}$$

$$\Delta H = \int_{p_2}^{p_1} \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp = \int_{p_2}^{p_1} \left[-T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + V \right] dp = \int_{p_2}^{p_1} \left(-T \frac{R}{p} + V \right) dp = b(p_2 - p_1)$$

六、实验题

1. ①关 b ②a 接放空 ③关泵 ④防止泵油倒吸
2. ①稳定系统压力 ②安全 (万一系统漏气时防止水银回落太快)
3. ①便于系统压力调节 ②安全 (万一两通突然开启过大时, 防止水银回落太快)
4. C

$$5. \ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m^*}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad \text{或} \quad \ln \{p\} = -\frac{\Delta_{\text{vap}} H_m^*}{R} + B$$