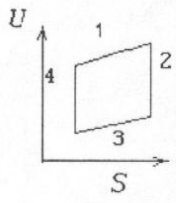


所有试题答案写在答题纸上，答案写在试卷上无效

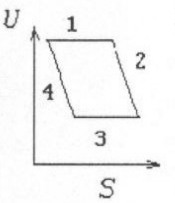
(可以使用计算器)

一、选择题 (每小题 2 分, 共 60 分)

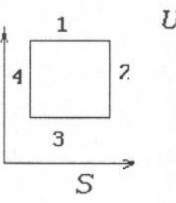
- 恒温恒压下, 在 A 和 B 组成的均相体系中, 当 A 的偏摩尔体积随温度的改变而增加时, 则相应的 B 的偏摩尔体积随浓度的改变一定将是:  
(A) 增加 (B) 减少 (C) 不变 (D) 不确定
- 下述说法中哪一种正确?  
(A) 增加压力一定有利于液体变为固体  
(B) 增加压力一定不利于液体变为固体  
(C) 增加压力不一定有利于液体变为固体  
(D) 增加压力与液体变为固体无关
- 相律在下列体系中何者不适用?  
(A) NaCl 水溶液 (B) NaCl 饱和水溶液  
(C) NaCl 过饱和水溶液 (D) NaCl 水溶液与纯水达渗透平衡
- 下列各体系中属于独立粒子体系的是:  
(A) 绝对零度的晶体 (B) 理想液体混合物  
(C) 纯气体 (D) 理想气体的混合物
- 2 mol CO<sub>2</sub> 的转动能  $U_r$  为:  
(A)  $(1/2)RT$  (B)  $RT$  (C)  $(3/2)RT$  (D)  $2RT$
- 对于非理想溶液下面说法中正确的是: ( )  
(A) 只有容量性质才有超额函数  
(B) 若某个溶液的超额焓为零, 则该溶液中任何一种成分的活度系数与温度成反比  
(C) 超额焓必为正值, 超额 Gibbs 自由能必为负值  
(D) 无热溶液是由化学性质相似, 分子大小差别不大的物质混合而成
- 在 298.15 K 和 101.325 kPa 时, 摩尔平均焓最大的气体是:  
(A) H<sub>2</sub> (B) CH<sub>4</sub> (C) NO (D) CO<sub>2</sub>
- 某非理想气体服从状态方程  $pV = nRT + bp$  ( $b$  为大于零的常数), 1 mol 该气体经历等温过程体积从  $V_1$  变成  $V_2$ , 则焓变  $\Delta S_m$  等于:  
(A)  $R \ln(V_2 - b)/(V_1 - b)$  (B)  $R \ln(V_1 - b)/(V_2 - b)$   
(C)  $R \ln(V_2/V_1)$  (D)  $R \ln(V_1/V_2)$
- 在一简单的 (单组分, 单相, 各向同性) 封闭体系中, 恒压只做膨胀功的条件下, 吉布斯自由能值随温度升高如何变化?

- (A)  $(\partial G/\partial T)_p > 0$  (B)  $(\partial G/\partial T)_p < 0$   
 (C)  $(\partial G/\partial T)_p = 0$  (D) 视具体体系而定
10. 在通常情况下, 对于二组分物系能平衡共存的最多相为:  
 (A) 1 (B) 2 (C) 3 (D) 4
11. 近独立定域粒子体系和经典极限下的非定域粒子体系的  
 (A) 最概然分布公式不同  
 (B) 最概然分布公式相同  
 (C) 某一能量分布类型的微观状态数相同  
 (D) 以粒子配分函数表示的热力学函数的统计表达式相同
12. 可以用  $U-S$  坐标对气体循环过程作出图解, 指出下面哪一个图代表理想气体经历卡诺循环的  $U-S$  图。
- 

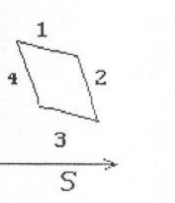
(A)



(B)



(C)



(D)
13. 理想气体自状态  $p_1, V_1, T$  等温膨胀到  $p_2, V_2, T$ , 此过程的  $\Delta F$  与  $\Delta G$  的关系是:  
 (A)  $\Delta F > \Delta G$  (B)  $\Delta F < \Delta G$  (C)  $\Delta F = \Delta G$  (D) 无确定关系
14. 在一个密闭绝热的房间里放置一台电冰箱, 将冰箱门打开, 并接通电源使其工作, 过一段时间之后, 室内的平均气温将如何变化?  
 (A) 升高 (B) 降低 (C) 不变 (D) 不一定
15. 有 6 个独立的定位粒子, 分布在三个粒子能级  $\epsilon_0, \epsilon_1, \epsilon_2$  上, 能级非简并, 各能级上的分布数依次为  $N_0=3, N_1=2, N_2=1$ , 则此种分布的微观态数在下列表示式中哪一种是错误的:  
 (A)  $P_6^3 P_3^2 P_1^1$  (B)  $C_6^3 C_3^2 C_1^1$   
 (C)  $6!/3!2!1!$  (D)  $\{6!/3!(6-3)!\} \{3!/2!(3-2)!\} \{1!/1!(1-1)!\}$
16. 两不同的玻璃毛细管直径分别为  $D_1$  和  $D_2$  ( $D_1 < D_2$ ) 分别插入纯水中, 其上升高度分别为  $h_1$  和  $h_2$ , 则  
 (A)  $h_1 = h_2$  (B)  $h_1 < h_2$  (C)  $h_1 > h_2$  (D) 无法确定
17. 下列各物质在水的稀溶液中摩尔浓度相同, 哪一种溶液表面发生正吸附?  
 (A) 蔗糖 (B) 十六烷基三甲基溴化铵 (C) 氯化钠 (D) 硝酸
18. 当水对某一固体表面完全润湿时, 则接触角 ( $\theta$ ) 应该  
 (A)  $\theta = 0^\circ$  (B)  $0^\circ < \theta < 90^\circ$  (C)  $\theta > 90^\circ$  (D)  $\theta = 180^\circ$
19. 等温情况下, 某可逆电池反应的热效应:  
 (A) 与温度无关 (B) 与电动势温度系数有关

- (C) 等于反应的焓变 (D) 等于反应的 Gibbs 自由能变化
20. 用对消法测定电池的电动势实验中, 以下器材不需要的是:  
(A) 标准电池 (B) 检流计 (C) 伏特计 (D) 工作电池
21. 下列电池中哪些不是浓差电池?  
(A)  $K(Hg)(a_1)|KCl(m)|K(Hg)(a_2)$   
(B)  $Cu, Zn(合金)|CuSO_4(aq)|Cu$   
(C)  $Pt, H_2(p_1)|HCl(a_1)||NaOH(a_2)|O_2(p_2), Pt$   
(D)  $Pt, Cl_2(p_1)|HCl(a)|Cl_2(p_2), Pt$
22. 储油罐中通常加入有机电解质, 此举是为防止何种电势的产生?  
(A) 流动电势 (B) 浓差电势 (C) 液接电势 (D) 沉降电势
23. 有关 BET 吸附理论, 以下说法不正确的是:  
(A) 吸附为化学吸附  
(B) 吸附层之间的作用为非化学键合力  
(C) 吸附作用是吸附和解吸两个相反过程的平衡  
(D) 吸附第二层以后各层具有相同的吸附热
24. 一定温度下, 对于相同浓度的丁酸和戊酸的水溶液, 有关其表面张力, 以下那种说法正确?  
(A) 戊酸溶液比丁酸溶液大  
(B) 二者相差不大  
(C) 对水表面张力的降低, 戊酸比丁酸高约 3.2 倍  
(D) 戊酸溶液比丁酸溶液低约 1 倍
25. 对于稀溶液中的反应  $[CO(NH_3)_5Br]^{2+} + OH^- \rightarrow [CO(NH_3)_5OH]^{2+} + Br^-$ , 当离子强度增加时, 反应速率  
(A) 增加 (B) 不变 (C) 降低 (D) 无法判定
26. 某链反应的表现速率常数  $k$  与各基元反应速率常数间的关系为  $k = k_2(k_1/2k_4)^{1/2}$ , 则表现活化能与各基元活化能  $E_i$  间的关系为:  
(A)  $E_a = E_2 + 1/2(E_1 - 2E_4)$  (B)  $E_a = E_2 + 1/2(E_1 - E_4)$   
(C)  $E_a = E_2 + (E_1 - E_4)^{1/2}$  (D)  $E_a = E_2 \times 1/2(E_1/2E_4)$
27. 有关反应阈能 ( $E_c$ ) 和实验活化能 ( $E_a$ ), 那种说法正确?  
(A)  $E_c > E_a$  (B)  $E_c = E_a$  (C)  $E_c < E_a$  (D) 无法确定
28. 有关碰撞理论的叙述, 不正确的是:  
(A) 把分子看成没有结构的硬球  
(B) 对 Arrhenius 公式中的指数项和指数前因子提出了明确的物理意义

- (C) 对阈能提出了明确的物理意义  
(D) 假定反应物在化学反应过程中经过碰撞形成络合物

29. Debye-Hückel 定律适用于:

- (A) 任意强电解质溶液 (B) 无限稀释的弱电解质溶液  
(C) 0.01mol/kg 以下的强电解质溶液 (D) 胶体分散体系

30. 以下哪种理论或概念可用来解释胶体电动现象的原因?

- (A) Smoluchowski-Einstein 理论 (B) DLVO 理论  
(C) Donnan 平衡 (D) 双电层理论

## 二、计算和问答题 (8 小题, 共 90 分)

1. (10 分)

373 K 时,  $2\text{NaHCO}_3(\text{s}) = \text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$  反应的  $K_p^\ominus = 0.231$ 。

(1) 在  $10^{-2} \text{ m}^3$  的抽空容器中, 放入 0.1 mol  $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s})$ , 并通入 0.2 mol  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ , 问最少需通入多少摩尔的  $\text{CO}_2(\text{g})$  才能  $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s})$  全部转变成  $\text{NaHCO}_3(\text{s})$  ?

(2) 在 373 K, 总压为 101 325 Pa 时, 要在  $\text{CO}_2(\text{g})$  及  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  的混合气体中干燥潮湿的  $\text{NaHCO}_3(\text{s})$ , 问混合气体中  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  的分压应为多少才不致使  $\text{NaHCO}_3(\text{s})$  分解?

2. (10 分)

一葡萄糖  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  水溶液在 298.15 K 时的渗透压为 157.054 kPa, 求:

(1) 该溶液的正常凝固点? 已知水的凝固点降低常数为  $1.86 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-3}$ , 水的密度为  $10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ;

(2) 该溶液的蒸气压下降多少? 已知 298.15 K 时水的饱和蒸气压为 3.169 kPa。

3. (15 分)

(1) 试由热力学第一定律和熵的定义推导:

$$dS = (1/T)(\partial U/\partial T)_V dT + (1/T)[(\partial U/\partial V)_T + p]dV$$

(2) 利用上式计算 1 mol 范德华气体在恒温下体积由  $V_1$  可逆地变到  $V_2$  时的  $\Delta U$  和  $\Delta G$ 。

4. (10 分)

NO 的蒸气压  $p/\text{Pa}$  的经验公式如下:

$$\ln(p_g/\text{Pa}) = 28.029 - 1975/(T/\text{K}) \quad (73 \text{ K 到 } 112 \text{ K, 固态蒸气压})$$

$$\ln(p_l/\text{Pa}) = 24.327 - 1568/(T/\text{K}) \quad (109.3 \text{ K 到 } 125 \text{ K, 液态蒸气压})$$

计算: (1) 汽化热, 熔化热, 升华热;

(2) 三相点的温度, 压力。

5. (10 分)

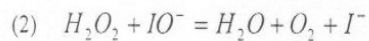
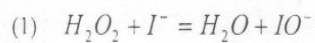
20 °C 时, 某液体有机物 A 与汞之间的界面张力为 0.386 N/m, 水与汞之间的界面张力为: 0.378 N/m。现在 Hg-A 界面上滴一滴水, 如水对汞的接触角为 60°, 则 A-水之间界面张力是多少?

6. (15 分)

根据热力学的基本公式, 说明为什么温度升高时, 通常界面张力下降。当温度接近临界温度时, 界面张力怎样?

7. (10 分)

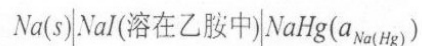
过氧化氢在  $I^-$  催化下的分解历程如下



如反应 (2) 进行极为迅速, 写出  $H_2O_2$  的反应速率表达式。

8. (10 分)

298K 时, 下列电池的 Na 汞齐中 Na 的含量为 0.0166, 电动势为 0.8562 V, 计算 Na 汞齐中 Na 的活度系数。



一、选择题 (每小题 2 分, 共 60 分)

1. (B)      2. (C)      3. (C)      4. (D)      5. (D)  
6. (B)      7. (D)      8. (A)      9. (B)      10. (D)  
11. (B)      12. (C)      13. (C)      14. (A)      15. (A)  
16. (C)      17. (B)      18. (A)      19. (B)      20. (C)  
21. (C)      22. (D)      23. (A)      24. (C)      25. (C)  
26. (B)      27. (C)      28. (D)      29. (C)      30. (D)

二、计算和问答题 (8 小题, 共 90 分)

1. 10 分

[答] (1) 欲使  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  全部转变成  $\text{NaHCO}_3$ , 应满足:  $Q_p > K_p^\ominus$  即 (1分)

$$(p(\text{CO}_2)/p^\ominus)(p(\text{H}_2\text{O})/p^\ominus) > K_p^\ominus$$

$$p(\text{CO}_2) \cdot p(\text{H}_2\text{O}) > K_p^\ominus (p^\ominus)^2$$

$$(nRT/V) \times p(\text{H}_2\text{O}) > 0.231 \times (101325 \text{ Pa})^2 \quad (2 \text{ 分})$$

式中  $p(\text{H}_2\text{O})$  为剩余  $0.1 \text{ mol H}_2\text{O}(\text{g})$  的分压;  $n$  为使  $\text{NaHCO}_3$

不分解需通入  $\text{CO}_2$  的物质的量, 解得:  $n > 0.247 \text{ mol}$  (2分)

故最少通入  $\text{CO}_2$  的物质的量为:  $(0.1+0.247)\text{mol} = 0.347 \text{ mol}$  (1分)

(2) 设混合气中  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  的分压为  $p(\text{H}_2\text{O})$  时才不致使  $\text{NaHCO}_3(\text{s})$  分解, 当生成的  $\text{NaHCO}_3(\text{s})$  与  $\text{CO}_2(\text{g})$ 、 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  处于平衡时,

$$Q_p = K_p^\ominus, \text{ 即} \quad (1 \text{ 分})$$

$$(p(\text{CO}_2)/p^\ominus)(p(\text{H}_2\text{O})/p^\ominus) = K_p^\ominus$$

$$p(\text{H}_2\text{O}) \times p(\text{CO}_2) = p(\text{H}_2\text{O}) \times [p^\ominus - p(\text{H}_2\text{O})] \\ = 0.231 \times (101325 \text{ Pa})^2 \quad (2 \text{ 分})$$

$$\text{解得: } p(\text{H}_2\text{O}) = 36.7 \text{ kPa} \quad (1 \text{ 分})$$

2. 10 分

[答] (1)  $\pi = c_B RT = m_B \rho_A RT$   
 $m_B = \pi / (\rho_A RT) = 6.336 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  (2分)  
 $\Delta T_f = K_f m_B = 0.118 \text{ K}$   
 $T_f = (273.15 - 0.118) \text{ K} = 273.032 \text{ K}$  (4分)

(2)  $\Delta p / p_A^* = x_B \doteq m_B M_A$   
 $\Delta p = p_A^* m_B M_A = 3.62 \text{ Pa}$  (4分)

3.15 分

[答] (1)  $dU = \delta Q - \delta W = TdS - pdV$ , 故  $dS = dU/T + pdV/T$  (2分)

又  $dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$

得  $dS = (1/T) \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + (1/T) \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] dV$  (2分)

(2) 故  $(\partial S / \partial V)_T = (1/T) \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right]$

又  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T(\partial S / \partial V)_T - p$  (2分)

而  $(\partial S / \partial V)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$

故  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$  (1分)

由范德华方程  $p = RT/(V-b) - a/V^2$

得  $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = R/(V-b)$ , 故  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = a/V^2$  (2分)

$\Delta U = \int_{V_1}^{V_2} (a/V^2) dV = a(1/V_1 - 1/V_2)$  (2分)

$\Delta G = \int_{p_1}^{p_2} V dp = \int_{V_1}^{V_2} V \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T dV$   
 $= \int_{V_1}^{V_2} V [-RT/(V-b)^2 + 2a/V^3] dV$  (2分)

$= 2a(1/V_1 - 1/V_2) + RT[V_2/(V_2-b) - V_1/(V_1-b) - RT \ln[(V_2-b)/(V_1-b)]]$  (2分)

4.10 分

[答] (1) 汽化焓  $\Delta_{\text{vap}} H_m = -R \ln p / d(1/T) = R \times 1568 \text{ K}$   
 $= (8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) \times (1568 \text{ K})$   
 $= 13040 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$  (2分)

同理升华焓  $\Delta_{\text{sub}} H_m = (8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) \times (1975 \text{ K})$   
 $= 16420 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$  (2分)

熔化焓  $\Delta_{\text{fus}} H_m = \Delta_{\text{sub}} H_m - \Delta_{\text{vap}} H_m$   
 $= (16.42 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) - (13.04 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$   
 $= 3.38 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  (2分)

(2) 三相点时  $p_s = p_l$ , 解得  $T = 109.9 \text{ K}$  (2分)

$p = 23.34 \text{ kPa}$  (2分)

5. 10分

考试科目: 物理化学 B

第 2 页 共 4 页

[答]  $\gamma_{Hg-A} = \gamma_{Hg-w} + \gamma_{A-w} \cos \theta$  (5分)

$\gamma_{A-w} = (\gamma_{Hg-A} - \gamma_{Hg-w}) / \cos \theta = (0.386 - 0.378) / 0.5 = 0.016(N/m)$  (5分)

6. 15分

[答] 对于表面相

$$dG = -SdT + Vdp + \gamma dA + \sum_B \mu_B dn_B \quad (1) \quad (3分)$$

$$dF = -SdT - VdV + \gamma dA + \sum_B \mu_B dn_B \quad (2) \quad (3分)$$

由(1)和(2)可得

$$\left(\frac{\partial S}{\partial A}\right)_{T,p,n_B} = -\left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_{A,p,n_B} \quad (3) \quad (2分)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial A}\right)_{T,V,n_B} = -\left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_{A,V,n_B} \quad (4) \quad (2分)$$

温度一定时, 因扩大单位界面面积时, 导致熵增加,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial A}\right)_{T,p,n_B} > 0 \quad \text{或} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial A}\right)_{T,V,n_B} > 0 \quad (2分)$$

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_{A,p,n_B} < 0 \quad \text{或} \quad \left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_{A,V,n_B} < 0 \quad (2分)$$

即温度一定时, 温度增加, 导致界面张力减少。当温度接近临界温度时, 因界面趋于消失存在, 界面张力接近于0。 (1分)

7. 10分

[答] 设(1)和(2)的反应速率常数分别为  $k_1$  和  $k_2$ , 则

$$-\frac{d[H_2O_2]}{dt} = k_1[H_2O_2][I^-] - k_2[H_2O_2][IO^-] \quad (3分)$$

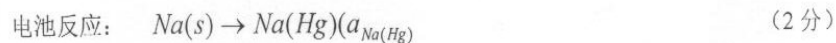
由于(2)式反应特别快, 所以达稳态时

$$\frac{d[IO^-]}{dt} = k_1[H_2O_2][I^-] - k_2[H_2O_2][IO^-] = 0 \quad (4分)$$

$$k_1[H_2O_2][I^-] = k_2[H_2O_2][IO^-]$$

所以  $-\frac{d[H_2O_2]}{dt} = 2k [H_2O_2][I^-]$  (3分)

8. 10分



$$E = -\frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Na(Hg)}}{a_{Na(s)}} = -\frac{RT}{F} \ln a_{Na(Hg)} = -0.0592 \lg(0.0166\gamma)$$
 (2分)

$$0.8562 = -0.0592 \lg(0.0166\gamma)$$

$$\gamma = 2.08 \times 10^{-13}$$
 (2分)