

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)

1. 下列表达式中不正确的是:

- (A) $(\partial U/\partial V)_S = -p$ (适用于任何物质)
 (B) $dS = C_p d\ln(T/K) - nR d\ln(p/p^\ominus)$ (适用于任何物质)
 (C) $(\partial S/\partial V)_T = (\partial p/\partial T)_V$ (适用于任何物质)
 (D) $(\partial U/\partial p)_T = 0$ (适用于理想气体)

2. 1 mol 范德华气体的 $(\partial S/\partial V)_T$ 应等于:

- (A) $R/(V_m - b)$ (B) R/V_m (C) 0 (D) $-R/(V_m - b)$

3. 已知在 373 K 时, 液体 A 的饱和蒸气压为 66 662 Pa, 液体 B 的饱和蒸气压为 $1.01 325 \times 10^5$ Pa, 设 A 和 B 构成理想液体混合物, 则当 A 在溶液中的物质的量分数为 0.5 时, 气相中 A 的物质的量分数应为:

- (A) 0.200 (B) 0.300 (C) 0.397 (D) 0.603

4. 室温下, $10p^\ominus$ 的理想气体绝热节流膨胀至 $5p^\ominus$ 的过程有:

- (1) $W > 0$ (2) $T_1 > T_2$ (3) $Q = 0$ (4) $\Delta S > 0$

其正确的答案应是:

- (A) (3), (4) (B) (2), (3) (C) (1), (3) (D) (1), (2)

5. 对恒沸混合物的描述, 下列各种叙述中哪一种是不正确的?

- (A) 与化合物一样, 具有确定的组成
 (B) 不具有确定的组成
 (C) 平衡时, 气相和液相的组成相同
 (D) 其沸点随外压的改变而改变

6. H_2O 分子气体在室温下振动运动时 $C_{V,m}$ 的贡献可以忽略不计。则它的 $C_{p,m}/C_{V,m}$ 值为 (H_2O 可当作理想气体):

- (A) 1.15 (B) 1.4 (C) 1.7 (D) 1.33

7. 气体 CO 和 N_2 有相近的转动惯量和相对分子摩尔质量, 在相同温度和压力时, 两者平动和转动熵的大小为:

- (A) $S_{t,m}(CO) = S_{t,m}(N_2), S_{r,m}(CO) > S_{r,m}(N_2)$
 (B) $S_{t,m}(CO) > S_{t,m}(N_2), S_{r,m}(CO) > S_{r,m}(N_2)$
 (C) $S_{t,m}(CO) = S_{t,m}(N_2), S_{r,m}(CO) < S_{r,m}(N_2)$
 (D) $S_{t,m}(CO) = S_{t,m}(N_2), S_{r,m}(CO) = S_{r,m}(N_2)$

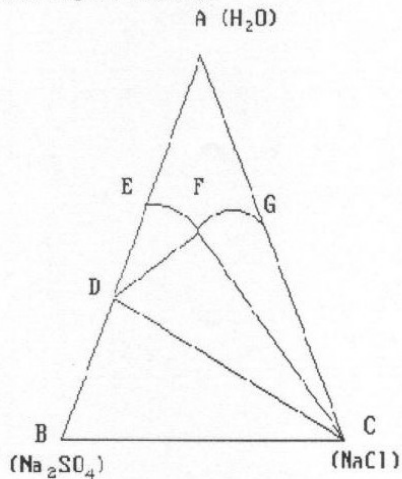
8. $H_2O-NaCl-Na_2SO_4$ 的三元系中, Na_2SO_4 和 H_2O 能形成水合物 $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ (D), 在 DBC 区中

考试科目: 物理化学

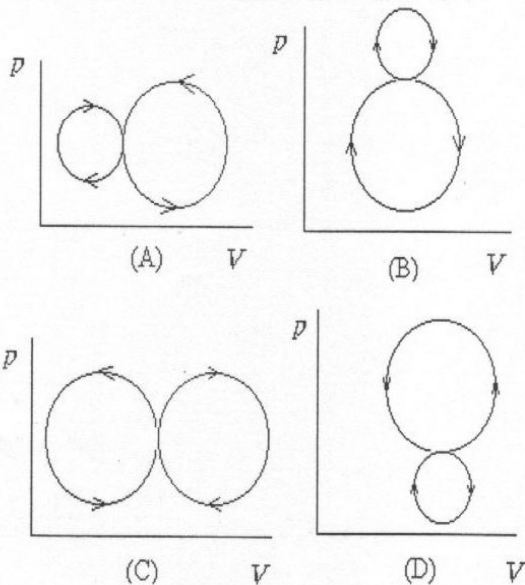
第 1 页 共 5 页

存在的是:

- (A) 水合物 D 和溶液
- (B) 水合物 D 和纯 Na_2SO_4 及纯 NaCl 三相共存
- (C) 水合物 D, NaCl 和组成为 F 的溶液
- (D) 纯 NaCl , 纯 Na_2SO_4 和水溶液



9. $\text{CaCO}_3(\text{s})$, $\text{CaO}(\text{s})$, $\text{BaCO}_3(\text{s})$, $\text{BaO}(\text{s})$ 及 $\text{CO}_2(\text{g})$ 构成的一个平衡物系, 其组分数为:
 (A) 2 (B) 3 (C) 4 (D) 5
10. 按下列路线循环一周, 哪种情况的功 W 是大于零的:



11. $\Delta H = Q_p$, 此式适用于下列那个过程:
 (A) 理想气体从 1 013 250 Pa 反抗恒定的外压 101 325 Pa 膨胀到 101 325 Pa
 (B) 0°C , 101 325 Pa 下冰融化成水
 (C) 电解 CuSO_4 水溶液
 (D) 气体从 (298 K, 101 325 Pa) 可逆变化到 (373 K, 10 132.5 Pa)

12. 若 $[\partial \ln(p/p^\ominus) / \partial y_A]_T < 0$, 即气相中 A 组分增加 dy_A , 总压 p 降低, 则下列诸结论中正确的是:

- (A) 气相中 A 组分浓度小于液相中 A 组分浓度
(B) 气相中 A 组分浓度大于液相中 A 组分浓度
(C) 气相中 A 组分浓度等于液相中 A 组分浓度
(D) 上述结论都不对
13. 在温度 T 时, 纯液体 A 的饱和蒸气压为 p_A^* , 化学势为 μ_A^* , 并且已知在 p^\ominus 压力下的凝固点为 T_f^* , 当 A 中溶入少量与 A 不形成固态溶液的溶质而形成稀溶液时, 上述三物理量分别为 p_A , μ_A , T_f , 则
- (A) $p_A < p_A^*$, $\mu_A < \mu_A^*$, $T_f < T_f^*$
(B) $p_A > p_A^*$, $\mu_A < \mu_A^*$, $T_f < T_f^*$
(C) $p_A < p_A^*$, $\mu_A < \mu_A^*$, $T_f > T_f^*$
(D) $p_A > p_A^*$, $\mu_A > \mu_A^*$, $T_f > T_f^*$
14. 当以 5 mol H_2 气与 4 mol Cl_2 气混合, 最后生成 2 mol HCl 气。若以下式为基本单元, 则反应进度 ξ 应是:
- $$H_2(g) + Cl_2(g) \longrightarrow 2HCl(g)$$
- (A) 1 mol (B) 2 mol (C) 4 mol (D) 5 mol
15. 恒温恒压条件下, 某化学反应若在电池中可逆进行时吸热, 据此可以判断下列热力学量中何者一定大于零?
- (A) ΔU (B) ΔH (C) ΔS (D) ΔG
16. 晴朗的天空呈蓝色的原因是
- (A) 红光波长短, 透射作用强 (B) 蓝光波长短, 透射作用强
(C) 红光波长短, 散射作用强 (D) 蓝光波长短, 散射作用强
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负吸附?
- (A) 戊醇 (B) 丁酸 (C) 蔗糖 (D) 十六烷基三甲基溴化铵
18. 胶束形成时,
- (A) 接触角增大 (B) 溶液表面张力急剧下降
(C) 表面活性剂分子尚未聚集 (D) 溶液表面张力有所降低
19. 某可逆电池反应的 Gibbs 自由能变化 $\Delta_r G_m$ 和焓变 $\Delta_r H_m$ 的关系为:
- (A) $\Delta_r H_m = \Delta_r G_m$ (B) $\Delta_r H_m > \Delta_r G_m$ (C) $\Delta_r H_m < \Delta_r G_m$ (D) 三种可能性均有
20. 研究化学反应中一次碰撞行为, 可采用以下哪些方法?
- (A) 中子散射 (B) 交叉分子束 (C) 闪光光解 (D) 拉曼光谱
21. 根据 Schulze-Hardy 规则, 对于给定的溶胶, 当加入带有相反电荷的离子时, 其聚沉值
- (A) 与加入离子的价数无关
(B) 对于 1, 2, 3 价的异性离子, 其聚沉值之比约为 1:4:9
(C) 对于 1, 2, 3 价的异性离子, 其聚沉值之比约为 1:2:3
(D) 对于 1, 2, 3 价的异性离子, 其聚沉值之比约为 729:11:1

22. 根据碰撞理论, Arrhenius 公式中的指前因子的物理意义是:
 (A) 碰撞截面 (B) 反应分子发生碰撞的频率
 (C) 有效碰撞分数 (D) 反应截面
23. 用压力将液体挤过毛细管多孔膜时, 膜的两端会产生电势差, 该电势差为
 (A) 液接电势 (B) 浓差电势 (C) 流动电势 (D) 沉降电势
24. 对 ζ 电势的阐述, 正确的是:
 (A) ζ 电势与溶剂化层中离子浓度无关 (B) ζ 电势因外电场的存在而存在
 (C) ζ 电势越大, 溶胶越稳定 (D) ζ 电势均为正值
25. 根据 DLVO 理论, 决定溶胶相对稳定的主要因素为:
 (A) Brown 运动 (B) 胶粒的 ζ 电位
 (C) 胶粒间的吸引能和排斥能的相对大小 (D) 范德华力
26. 对于链反应, 以下描述正确的是:
 (A) 任何链反应的动力学均可用稳态近似处理 (B) 有的反应动力学可用平衡假设法处理
 (C) 包括链引发, 链增长和链终止三步 (D) 不可能引起爆炸
27. 在一定温度下, 稀释强电解质溶液, 则其电导率 κ 与摩尔电导 Λ_m 变化为:
 (A) κ 与 Λ_m 均增大 (B) κ 的变化不确定, Λ_m 增大
 (C) κ 与 Λ_m 均减少 (D) κ 减少, Λ_m 增大
28. 对于连续反应 $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} D$, 已知 $E_1 > E_2$, 若想提高产品 D 的产率, 应该:
 (A) 升高温度 (B) 降低温度 (C) 增加原料 A (D) 及时移去 B
29. 以某金属 M 为阴极电解 MSO_4 溶液, 其阴极反应为 $M^{2+}(a_{M^{2+}} = 1) + 2e \rightarrow M(s)$, 如该电极的还原电势与氢的还原电势接近, 则在阴极会发生
 (A) 同时析出氢与 M (B) 只会析出氢 (C) 只会析出 M (D) 无任何物质析出
30. 有关 Debye-Hückel-Onsager 电导理论以下说法不正确的是
 (A) 离子氛会对中心离子产生弛豫力 (B) 电泳效应减低了离子的运动速率
 (C) 能从理论上说明 Kohlrausch 经验公式 (D) 不适合外加电场下的电解质溶液

二、计算题 (5 小题, 共 55 分)

1. (15 分)

某气体状态方程为 $pV = n(RT + Bp)$, 始态为 p_1, T_1 , 该气体经绝热真空膨胀后终态压力为 p_2 , 试求该过程的 Q, W 及气体的 $\Delta U, \Delta H, \Delta F, \Delta G, \Delta S$.

2. (10 分)

已知 N_2 分子的转动特征温度 $\Theta_r = 2.86$ K, 振动特征温度 $\Theta_v = 3340$ K, 试求在 298.15 K 及 p^\ominus 时 N_2 的标准摩尔平动熵、转动熵、振动熵及摩尔总熵。

3. (10 分)

固体 CO_2 的蒸气压与温度间的经验式为:

$$\ln(p/\text{Pa}) = -3116 K/T + 27.537$$

已知熔化焓 $\Delta_{\text{fus}}H_m = 8326 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$, 三相点的温度为 217 K。试求出液体 CO_2 的蒸气压与温度的经验关系式。

4. (10 分)

298.15 K, p^\ominus 下, 苯 (1) 和甲苯 (2) 混合成理想液体混合物, 求下列过程所需的最小功。

(1) 将 1 mol 苯从 $x_1 = 0.8$ (状态 1) 稀释到 $x_1 = 0.6$ (状态 2);

(2) 将 1 mol 苯从状态 2 分离出来。

5. (10 分)

某物质 A 在 20 °C 时为固体, 在 30 °C 时熔化。假定水在 20–35 °C 表面张力为 0.0721 N/m, A 熔化前与水的接触角为 90°, 试求水与 A 的粘附功, 浸润功和铺展系数。如 A 熔化后, 其表面张力为 0.502 N/m, 水-A 的界面张力为 0.385 N/m, A 能否在水表面铺展?

三、问答题 (3 小题, 共 35 分)

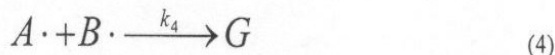
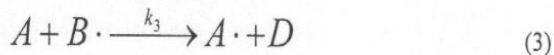
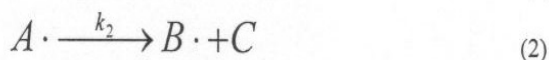
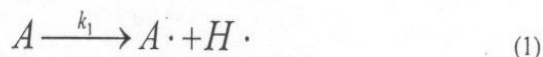
1. (10 分)

用热力学公式, 推导双组份溶液中的 Gibbs 吸附公式 $\Gamma_2 = -\frac{a_2}{RT} \frac{d\gamma}{da_2}$, 其中 a_2 为溶液中溶质的

活度, γ 为溶液的表面张力, Γ_2 为溶质的表面超额 (提示: 选择溶剂组份的表面超额 $\Gamma_1 = 0$ 的 Gibbs 几何界面为参考点)。

2. (10 分)

某有机化合物 A 的热分解为链反应, 反应机理为:



其中 $A\cdot$ 和 $B\cdot$ 为自由基, $H\cdot$ 为氢自由基, C 和 D 为中间产物, G 为最终产物, A 的分解为几级反应?

3. (15 分)

阐述 Lindemann 单分子反应理论, 并解释对同一个单分子反应, 为什么不同条件下有不同的反应级数。

一、选择题 (每小题 2 分, 共 60 分)

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

二、计算题 (5 小题, 共 55 分)

1. 15 分

[答] 绝热过程 $Q=0$, 真空膨胀 $W=0$, $\Delta U=Q-W=0$ (3 分)

因为 $(\partial U/\partial V)_T = T(\partial p/\partial T)_V - p = 0$

$dU = C_V dT + (\partial U/\partial V)_T dV = C_V dT = 0$ 所以温度不变

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = nB(p_2 - p_1) \quad (5 \text{ 分})$$

$$\Delta_{S,S} S = \int_{p_1}^{p_2} -(\partial V/\partial T)_p dp = nR \ln(p_1/p_2)$$

$$\Delta_{\text{sur}} S = -Q/T = 0$$

$$\Delta_{\text{iso}} S = nR \ln(p_1/p_2) \quad (3 \text{ 分})$$

$$\Delta F = \Delta U - T \Delta S = -nRT_1 \ln(p_1/p_2) \quad (2 \text{ 分})$$

$$\begin{aligned} \Delta G &= \Delta H - T \Delta S \\ &= nB(p_2 - p_1) - nRT_1 \ln(p_1/p_2) \quad (2 \text{ 分}) \end{aligned}$$

2. 10 分

[答] N_2 分子 $M_r = 28$, $\sigma = 2$, $p = p^\ominus = 101325 \text{ Pa}$

$$\begin{aligned} S_{t,m}^\ominus(298.15 \text{ K}) &= R[(3/2)\ln M_r + (5/2)\ln T - \ln(p/p^\ominus) - 1.164] \\ &= 150.30 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} \quad (3 \text{ 分}) \end{aligned}$$

$$S_{r,m}^\ominus(298.15 \text{ K}) = R \ln(T/\sigma \Theta_r) + R = 41.18 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} \quad (3 \text{ 分})$$

$$\begin{aligned} S_{v,m}^\ominus(298.15 \text{ K}) &= -R \ln[1 - \exp(-\Theta_v/T)] + R(\Theta_v/T)/[\exp(\Theta_v/T) - 1] \\ &= 0.0014 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} \quad (3 \text{ 分}) \end{aligned}$$

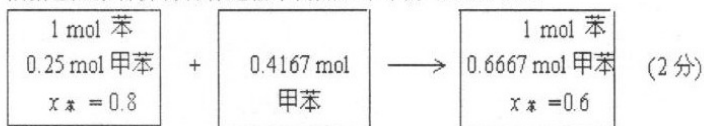
$$S_m^\ominus(298.15 \text{ K}) = S_{t,m}^\ominus + S_{r,m}^\ominus + S_{v,m}^\ominus = 191.48 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} \quad (1 \text{ 分})$$

3. 10 分

[答] 已知 $\ln(p/\text{Pa}) = -3116 \text{ K}/T + 27.537$
 对固气平衡: $[\text{dln}(p/\text{Pa})/\text{dT}] = \Delta_{\text{sub}}H_m/RT^2$
 $[\text{dln}(p/\text{Pa})/\text{dT}] = 3116 \text{ K}/T^2 = \Delta_{\text{sub}}H_m/RT^2$
 $\Delta_{\text{sub}}H_m = 25906 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ (3分)
 $\Delta_{\text{vap}}H_m = \Delta_{\text{sub}}H_m - \Delta_{\text{fus}}H_m = 17580 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ (2分)
 三相平衡时:
 $-\Delta_{\text{vap}}H_m/RT + B = -3116 \text{ K}/T + 27.537$ $B = 22.922$ (3分)
 所以液体 CO_2 的蒸气压与温度的经验关系为:
 $\ln(p/\text{Pa}) = -\Delta_{\text{vap}}H_m/RT + 22.922 = -2115 \text{ K}/T + 22.922$ (2分)

4. 10 分

[答] (a) 根据已知条件算得稀释过程中需加入甲苯为 0.6667 mol



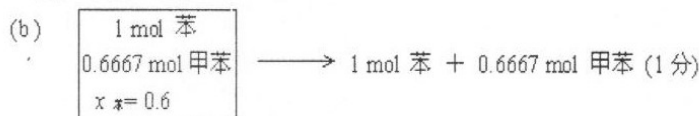
$$\Delta G = G_{\text{终}} - G_{\text{始}}$$

$$= [1 \text{ mol}(\mu_1^* + RT\ln 0.6) + 0.6667 \text{ mol}(\mu_2^* + RT\ln(1-0.6))]_{\text{终}}$$

$$- [1 \text{ mol}(\mu_1^* + RT\ln 0.8) + 0.4167 \text{ mol} \mu_2^* + 0.25 \text{ mol}(\mu_2^* + RT\ln 0.2)]_{\text{始}}$$

$$= -1230 \text{ J} \quad (3 \text{ 分})$$

$$W_f = -\Delta G = 1230 \text{ J}$$



$$\Delta G = G_{\text{终}} - G_{\text{始}}$$

$$= [1 \text{ mol}(\mu_1^* + 0.6667 \mu_2^*)]_{\text{终}} - [1 \text{ mol}(\mu_1^* + RT\ln 0.6) + 0.6667 \text{ mol}(\mu_2^* + RT\ln 0.4)]_{\text{始}}$$

$$= 2781 \text{ J} \quad (3 \text{ 分})$$

$$W_f = -\Delta G = -2781 \text{ J} \quad (1 \text{ 分})$$

5. 10 分

[答] 粘附功:

$$(1) W_a = \gamma_{\text{水}}(1 + \cos\theta) = 0.0721 \times (1 + 0) = 0.0721 \text{ (N/m)}$$

$$\text{浸润功} \quad W_i = \gamma_{\text{水}} \cos\theta = 0.0721 \times 0 = 0$$

$$\text{铺展系数} \quad S = \gamma_{\text{水}}(\cos\theta - 1) = 0.0721 \times (0 - 1) = -0.0721 \text{ (N/m)}$$

$$(2) S_{\text{水}/\text{A}} = \gamma_{\text{A}} - \gamma_{\text{水}} - \gamma_{\text{水}/\text{A}} = 0.502 - 0.0721 - 0.385 = 0.0449 \text{ (N/m)}$$

$$S_{\text{A}/\text{水}} = \gamma_{\text{水}} - \gamma_{\text{A}} - \gamma_{\text{水}/\text{A}} = 0.0721 - 0.502 - 0.385 = -0.815 \text{ (N/m)}$$

$S_{\text{水}/\text{A}} > 0$, 水能在 A 上铺展。 $S_{\text{A}/\text{水}} < 0$, A 不能在水表面铺展。

三、问答题 (3 小题, 共 45 分)

1. 10 分

[答] 对于一双组份体系

$$U^s = TS^s - pV^s + \gamma A + \sum_i \mu_i n_i^s \quad (1)$$

将上式微分,

$$dU^s = TdS^s + S^s dT - pdV^s - V^s dp + \gamma dA + Ad\gamma + \sum_i \mu_i dn_i^s + \sum_i n_i^s d\mu_i \quad (2) \quad (2 \text{分})$$

对于表面相, 由热力学第一, 第二定律

$$dU^s = TdS^s - pdV^s + \gamma dA + \sum_i \mu_i dn_i^s \quad (3) \quad (2 \text{分})$$

(2) - (3), 并使用恒温, 恒压条件, 则

$$d\gamma = -\sum_i \left(\frac{n_i^s}{A} \right) d\mu_i = -\sum_i \Gamma_i d\mu_i \quad (4) \quad (1 \text{分})$$

对于两组份体系

$$d\gamma = -\Gamma_1 d\mu_1 - \Gamma_2 d\mu_2 \quad (5) \quad (1 \text{分})$$

恒温下, 令 $\Gamma_1 = 0$,

$$d\gamma = -\Gamma_2 d\mu_2 \quad (6) \quad (2 \text{分})$$

$$\text{又, } \mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (7)$$

$$d\gamma = -\Gamma_2 RT d \ln a_2 \quad (8) \quad (2 \text{分})$$

$$\text{即 } \Gamma_2 = -\frac{a_2}{RT} \frac{d\gamma}{da_2} \quad (9)$$

2. 10分

[答] 按照质量作用定律

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A] + k_3[A][B\cdot] \quad (1)$$

$$\text{稳态近似: } \frac{d[A\cdot]}{dt} = k_1[A] - k_2[A\cdot] + k_3[A][B\cdot] - k_4[A\cdot][B\cdot] = 0 \quad (2) \quad (2 \text{分})$$

$$\frac{d[B\cdot]}{dt} = k_2[A\cdot] - k_3[A][B\cdot] - k_4[A\cdot][B\cdot] = 0 \quad (3) \quad (2 \text{分})$$

(2) + (3)

$$k_1[A] - 2k_4[A\cdot][B\cdot] = 0 \quad (4)$$

$$[A\cdot] = \frac{k_1[A]}{2k_4[B\cdot]} \quad (5) \quad (2 \text{分})$$

考试科目: 物理化学

第 3 页 共 4 页

$$\frac{k_2 k_1 [A]}{2k_4 [B]} - k_3 [A][B] - \frac{k_1 [A]}{2} = 0 \quad (6) \quad (2 \text{分})$$

$$\text{即: } [B]^2 + k_1 / 2k_3 [B] - k_1 k_2 / 2k_3 k_4 = 0 \quad (7)$$

[B]为以上二元一次方程的解 ([B]>0), 只与各速率常数有关, 故[B]也为常数

(1) 可写为

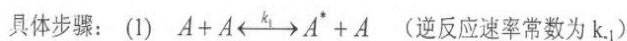
$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A] \quad (2 \text{分})$$

反应为一级

3. 15分

[答] Lindemann 单分子反应理论认为, 单分子反应经过相同分子间碰撞达到活化状态, 获得足够能量的活化分子经过一分子内部的能量传递, 方便化学键断裂。因而, 在碰撞之后和进行反应之间出现一段停滞时间。 (5分)

其机理为:



对于为活化分子 A*, 反应达稳态时

$$\frac{d[A^*]}{dt} = k_1 [A]^2 - k_{-1} [A][A^*] - k_2 [A^*] = 0$$

$$[A^*] = \frac{k_1 [A]^2}{k_{-1} [A] + k_2} \quad (2 \text{分})$$

则总反应速率为

$$r = \frac{d[P]}{dt} = k_2 [A^*] = \frac{k_1 k_2 [A]^2}{k_{-1} [A] + k_2} \quad (2 \text{分})$$

当 A* 转化为产物的速率远大于 A* 的消活化速率时, $k_2 \gg k_{-1} [A]$

$$r = k_1 [A]^2 \quad \text{反应表现为二级} \quad (1 \text{分})$$

反之, 当 A* 转化为产物的速率远小于 A* 的消活化速率时, $k_2 \ll k_{-1} [A]$

$$r = \frac{k_2 k_1}{k_{-1}} [A] = k[A] \quad \text{反应表现为一级} \quad (1 \text{分})$$

通常情况下, 介于二者之间。 (1分)