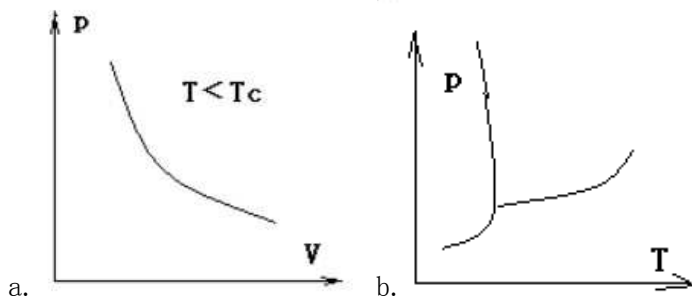
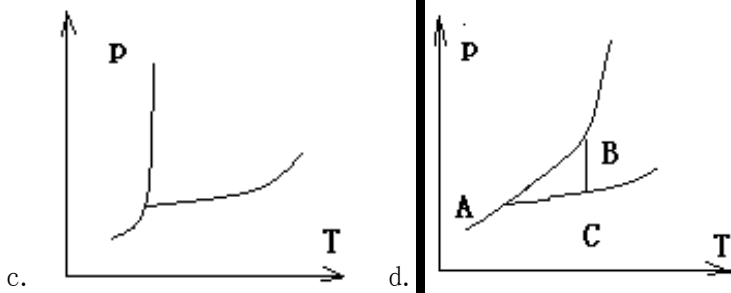


2006 年中国石油大学（北京）物化考研试题

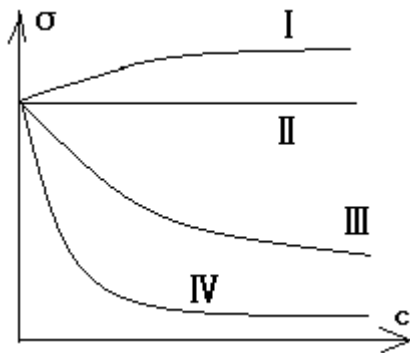
一、选择题

- 在常温下，Dalton 分压定律最有可能适用于下列哪一体系？
a. N_2/O_2 b. $H_2O(g)/$ 乙醇 c. $N_2/O_2(g)$ d. $N_2/$ 乙醇
- 根据内能含义可以推测，1mol H_2O 的 s, l, g 三相的内能大小次序为：
a. $U_m(s) > U_m(l) > U_m(g)$ b. $U_m(g) > U_m(l) > U_m(s)$
c. $U_m(g) > U_m(s) > U_m(l)$ d. $U_m(l) > U_m(g) > U_m(s)$
- 根据热力学定义，下列哪一体系为封闭体系？
a. 体系与环境无物质交换 b. 体系与环境无热的交换
c. 体系与环境无热和功的交换 d. 体系与环境无物质交换且不作其他功
- 下列哪一反应的 $\Delta_r H_m^\theta$ 等于 $H_2(g)$ 的 $\Delta_c H_m^\theta$ ：
a. $2H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2H_2O(g)$ b. $H_2(g) + 1/2O_2(g) \rightarrow H_2O(g)$
c. $H_2(g) + 1/2O_2(g) \rightarrow H_2O(l)$ d. $2H_2(g) + 1/2O_2(g) \rightarrow 2H_2O(l)$
- 热力学常用的方向判据中，可应用 $\Delta S \geq 0$ 作为方向判据的条件为：
a. $\Delta N=0, W'=0, T=C$ b. $\Delta N=0, W'=0, (p,V)=C$
c. $\Delta N=0, W'=0, (T,p)=0$ d. $\Delta N=0, W'=0, Q=0$
- 特鲁顿 (Trouton) 规则可以表达为：非极性化合物在正常沸点时，
 $\Delta_{vap} H_m / T_b \approx 88 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ 。该规则的热力学基础为：非极性化合物在正常沸点蒸发时，
a. $C_{p,m} \approx 88 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ b. $C_{p,m}^\theta \approx 88 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
c. $\Delta S_m \approx 88 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ d. $\Delta S_m^\theta \approx 88 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
- 下图是四种单组份系统相图，其中哪一个可能是水的相图？





8. 根据表面活性剂的定义可知，表面活性剂溶液 $c \sim \delta$ 曲线为图中：



a. I b. II c. III d. IV

9. 某化学反应具有 $r_A = kc_A c_B^2 c_C^{0.5}$ 的动力学方程，则当 $c_{A,0} \leq c_{B,0}, c_{C,0}$ 时，反应级数将为：

a. $n=3.5$ b. $n=2.5$ c. $n=1$ d. $n=0$

10. 通常导致溶液稳定的主要因素为：

a. 胶体粒子粒度较小 b. 胶体粒子表面带电
c. 胶体粒子的溶剂化保护作用 d. 胶体粒子与溶剂的密度差较小

二、简答题

1. 请说明恒压反应热和恒容反应热的概念，并说明恒压反应热和恒容反应热之间的关系。

恒压、 $W \neq 0$ 条件下的反应热称恒压反应热 Q_p ，摩尔恒压反应热则记为 $Q_{p,m}$ ；

恒容、 $W = 0$ 条件下的反应热称恒容反应热 Q_V ，摩尔恒容反应热则记为 $Q_{V,m}$ ；

若初态相同、恒温摩尔反应热之间的关系为： $Q_{p,m} - Q_{V,m} = \sum \nu_B(g)RT$

若初态相同(T_1)、终态各不相同，摩尔反应热 $Q_{p,m}$ 与 $Q_{V,m}$ 之关系不可用上式，可用状态函数法求之。

2. 请说明理想气体和理想溶液的概念，上述两种理想体系在自然界中是否能真实存在。

理想气体可有纯气体或混合气，其微观模型是：分子不占有体积，分子间无相互作用的位

能；其宏观行为是： pVT 性质均服从 $pV=nRT$ 。

理想溶液即现在称为理想液态混合物，其微观模型是：不同组分分子体积相同，分子间相互作用的位能相同(如 A-A, B-B, A-B 之间)；其宏观行为是：任一组分 B 任一浓度下蒸气压均服从拉乌尔定律 $p_B = p_B^* x_B$ 。

此两种理想体系在自然界均没有真实存在，但均有真实的体系在一定条件下、在一定误差范围内可以近似看作理想体系。如常温常压下的 $H_2(g)$ 或空气可看作理想气体；苯和甲苯的液态混合物可看作理想溶液。

3. 请说明**物种数(S)**和**组分数(C)**的概念，并说明他们之间的**相互关系**。

物种数(S)指系统中物质的种类数。组分数(C)也叫独立组分数，

关系为 $C=S-R-R'$ 。其中 R 为物种之间的独立反应数； R' 为其它限制条件数，即物种浓度之间除相平衡及化学平衡之外的限制条件数。

4. 请说明**原电池**和**可逆电池**的概念。

原电池是利用两电极上分别发生氧化反应和还原反应使化学能转变为电能的装置。

可逆电池是指电池充、放电时进行的化学反应与热力学过程都是可逆的一类电池。即要求达到：①电池充、放电进行的化学反应为可逆反应；②放电电流无限小，过程无限缓慢；③符合其它热力学过程可逆要求。

5. 请说明什么是**过热液体**，产生过热液体的**原因**是什么。

按相平衡条件，应当沸腾而不沸腾的液体是过热液体，例如在 101.325 kPa 下，超过 100℃ 的水。产生过热液体的原因是因为新相(大的蒸气泡)生成的困难，具体有 3 个原因：①液底压力因静压力大于液面压力；②新生成的气泡，由于弯曲液面的蒸气压小于同温度的蒸气压；③新生成的气泡，因表面张力产生附加压力。

6. 请说明碰撞理论(即阿累尼乌斯理论)中**活化能**和**活化分子**的概念。

碰撞理论的要点是分子要反应必发生碰撞，但并非碰撞均发生反应，只有那些碰撞动能 \geq 临界值 ϵ_C 时才可能发生反应，称为活化碰撞。活化能 $E_a = L\epsilon_C$ ，活化碰撞的分子才是活化分子。

7. 请说明**胶体的电动现象**包括几方面，它们分别叫什么。

胶体的电动现象包括 4 种：电泳、电渗、流动电势、沉降电势。

电泳是对溶胶通电，在电场作用下胶粒因带电而运动的现象。

电渗是多孔物质的毛细管中的液体，在电场作用下，因带有与孔壁相反电荷在电场作用下

而运动的现象。

流动电势与电渗相反，为加压使毛细管中的液体流动，则在毛细管中的两端产生电位差。

沉降电势与电泳相反，为胶粒沉降时，因带电使界质上下产生电位差的现象。

8. 在恒温条件下，测定化学反应速率常数的方法主要有物理法和化学法两类，请以做过的实验为例说明这两类方法的区别及特点。

实验测定化学反应速率常数时需要反应过程中浓度随时时间变化的数据，俗称 c-t 数据。化学法是在不同时间测定系统中某物质的浓度，要取样、停止反应、分析样品，因为分析样品需要一定的时间，故要停止反应，常采取冷却、稀释等方法使反应变慢，常不可能完全停止反应。

物理法是通过测量系统的某物理量来推知浓度的变化，但要求该物理量应变化明显，物理量与浓度 c 的关系已知(理论推出或事先测定有工作曲线)。例如蔗糖水解反应测定系统的旋光度；乙酸乙酯皂化反应测定系统的电导率。物理法的优点是不需停止反应。

三、推导题

统计热力学导出独立离域子体系： $A = -k T \ln \left(\frac{q^N}{N!} \right)$ ， $q_t = \left(\frac{2\pi m k T}{h^3} \right)^{3/2} V$ 。试求：

(1) 对理想气体： $q = q_t q_0$ ，其中 q_0 为体系零点能

(2) 从经典力学理论导出： $\left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_T = -p$

(3) 证明理想气体符合 $pV = nRT$ 的状态方程。(12 分)

解：(1) 原题存疑。 $q = q_t q_r q_v q_e q_n = q_t q_0$ ，其中 $q_0 = q_r q_v q_e q_n$ 仅为 T 的函数，与 V 无关。

(2) $dA = -SdT - pdV$ 故 $\left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_T = -p$

(3) $A = -Nk T \ln q + kT \ln N! = -Nk T \ln q_t - NkT \ln q_0 + kT \ln N!$

$\ln q_t = \ln V + \ln C$ 其中 C 仅为 T 的函数，与 V 无关

$$p = - \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_T = NkT \left(\frac{\partial \ln q_t}{\partial V} \right)_T = NkT \left(\frac{d \ln V}{dV} \right) = NkT \frac{1}{V} = nRT \frac{1}{V}$$

故 $pV = nRT$

四、计算题

1. (多组分系统热力学 06)

苯(A)和甲苯(B)形成理想液态混合物。二者的饱和蒸汽压与温度的关系如下,且它们的气化焓与温度无关。(20分)

T/°C	p_A^*/kPa	p_B^*/kPa
90	135.06	27.73
100	178.65	39.06

现将含 B 的摩尔分数为 0.3000 的 A 与 B 的混合气体恒温 95°C 加压,试求:

- (1) 95°C 时组分 A、B 的饱和蒸汽压
- (2) 压力加到多大时出现第一滴液体,此液相中含 B 的摩尔分数是多少?
- (3) 压力加到多大时气相开始消失,剩最后一个气泡,此气相中含 B 的摩尔分数是多少?

解: (1) $\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$

对苯(A): $\ln \frac{p_3}{135.06} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{363} - \frac{1}{368} \right)$ ① $\ln \frac{178.65}{135.06} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{363} - \frac{1}{373} \right)$ ②

式①/式②得: $p_3 = p_A^* = 155.6 \text{ kPa}$

对氯苯(B): $\ln \frac{p_3}{27.73} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{363} - \frac{1}{368} \right)$ ③ $\ln \frac{39.06}{27.73} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{363} - \frac{1}{373} \right)$ ④

式③/式④得: $p_3 = p_B^* = 33.0 \text{ kPa}$

(2) 此时 $y_B = 0.3000 = \frac{p_B}{p_A + p_B} = \frac{p_B^* x_B}{p_A^* (1 - x_B) + p_B^* x_B} = \frac{33.0 x_B}{155.6 (1 - x_B) + 33.0 x_B}$

得: $x_B = 0.67$ $p = p_A^* (1 - x_B) + p_B^* x_B = 73.8 \text{ kPa}$

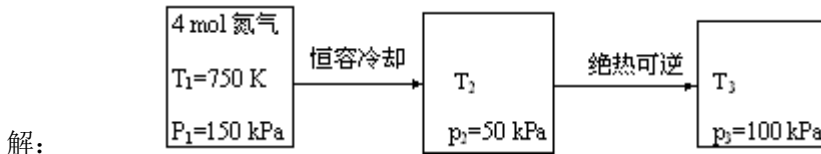
(3) 此时 $x_B = 0.3000$ $p = p_A^* (1 - x_B) + p_B^* x_B = 109.7 \text{ kPa}$

$$y_B = \frac{p_B}{p_A + p_B} = \frac{33.0 \times 0.3}{109.7} = 0.09$$



2. (热力学定律 06)

现有 4 mol 氮气, 从 750 K、150 kPa, 先恒容冷却使压力降至 50 kPa, 再绝热可逆压缩至 100 kPa。氮气视为理想气体, 25°C 时标准摩尔熵为 $191.6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 。求整个过程的 Q , W , ΔU , ΔH , ΔS 及 ΔG 。(20 分)



$$\textcircled{1} \quad p_1 V_1 = nRT_1 \quad p_2 V_2 = nRT_2 \quad p_2 / p_1 = T_2 / T_1 \quad T_2 = p_2 T_1 / p_1 = 250 \text{ K}$$

$$\textcircled{2} \quad T_3 p_3^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = T_2 p_2^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} \quad T_3 = T_2 \left(\frac{p_2}{p_3} \right)^{\frac{1-\gamma}{\lambda}} = 250 \times \left(\frac{50}{100} \right)^{\frac{1-1.4}{1.4}} = 304.75 \text{ K}$$

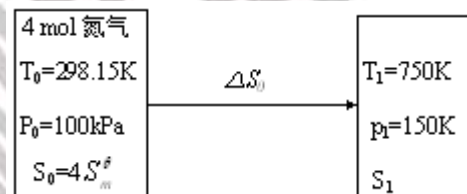
$$\textcircled{3} \quad Q = Q_1 + Q_2 = Q_1 = nC_{V,m}(T_2 - T_1) = 4 \times 2.5 \times 8.314 \times (250 - 750) = -41570 \text{ J}$$

$$\Delta U = nC_{V,m}(T_3 - T_1) = 4 \times 2.5 \times 8.314 \times (304.75 - 750) = -37018 \text{ J}$$

$$\Delta H = nC_{p,m}(T_3 - T_1) = 4 \times 3.5 \times 8.314 \times (304.75 - 750) = -51825 \text{ J}$$

$$\Delta S = \Delta S_1 = nC_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1} = 4 \times 2.5 \times 8.314 \times \ln \frac{250}{750} = -91.34 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\textcircled{4} \quad \Delta G = \Delta H - \Delta(TS) = \Delta H - (T_3 S_3 - T_1 S_1)$$



$$\Delta S_0 = nC_{p,m} \ln \frac{T_1}{T_0} + nR \ln \frac{p_0}{p_1} = 292.80 - 13.48 = 279.30 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$S_1 = S_0 + \Delta S_0 = 4S_m^\theta + \Delta S_0 = 4 \times 191.6 + 279.30 = 1045.12 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$S_3 = S_1 + \Delta S = 954.38 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta G = \Delta H - (T_3 S_3 - T_1 S_1) = -51825 - (304.75 \times 954.38 - 750 \times 1045.12) = 441168 \text{ J}$$

3. (化学动力学 06)

某气相反应 $2A(g) \rightarrow A_2(g)$ (15分)

在 298K 恒容条件下测得组分 A 初始分压 $p_{A,0}$ 与 $t_{1/2}$ 关系如下:

$p_{A,0}/Pa$	101325	45033
$t_{1/2}/s$	400	900

已知反应速率只与 A 有关, 初始时只有 A, 且各组分可视作理想气体, 试:

- (1) 写出半衰期 $t_{1/2}$ 与 $p_{A,0}$ 、 k_A 、 n 的关系式
- (2) 依据所给条件, 求反应级数 n , 反应速率常数 k_A
- (3) 若反应在 350 K 下的温度系数 $k_{(T+10K)}/k_T$ 为 3, 则反应的活化能 E_A 为多少?

某气相反应 $2A(g) \rightarrow A_2(g)$

解: (1) 除 1 级反应, 有 $t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{k(n-1)p_{A,0}^{n-1}}$; 对 1 级反应 $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$, 看数据不是 1 级。

(2) 由(1)知: $(t_{1/2} p_{A,0}^{n-1})_1 = (t_{1/2} p_{A,0}^{n-1})_2$

$$400 \times 101325^{n-1} = 900 \times 45033^{n-1}$$

$$\frac{400}{900} = \left(\frac{45033}{101325}\right)^{n-1} \quad 0.4444 = (0.4444)^{n-1} \quad n-1=1 \quad n=2$$

$$k = \frac{1}{t_{1/2} p_{A,0}} \quad k_1 = \frac{1}{400 \times 101325} = 2.467 \times 10^{-8} Pa^{-1} \cdot s^{-1}$$

$$k_2 = \frac{1}{900 \times 45033} = 2.467 \times 10^{-8} Pa^{-1} \cdot s^{-1}$$

$$k = k_1 = k_2 = 2.467 \times 10^{-8} Pa^{-1} \cdot s^{-1}$$

(3) $T_1=345 K \rightarrow T_2=355 K \quad k_2 = 3k_1$

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad E_a = \frac{R \ln 3}{\frac{1}{345} - \frac{1}{355}} = 111.869 kJ \cdot mol^{-1}$$

4. (热力学定律, 化学平衡 06)

已知 298 K 时的基础热数据如下: (15 分)

	C ₂ H ₆ (g)	C ₂ H ₄ (g)	H ₂ (g)
$\Delta_f H_m^\theta / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-84.68	52.26	0
$S_m^\theta / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	229.60	219.56	130.684

反应: C₂H₆(g) = C₂H₄(g) + H₂(g)

计算: (1) 298K, 100kPa 下 $\Delta_r H_m^\theta$ 、 $\Delta_r S_m^\theta$ 、 $\Delta_r G_m^\theta$, 此条件下反应能否自发进行?

(2) 298K 时, 此反应的 K^θ

(3) 设此反应的 $\Delta_r H_m^\theta$ 不随温度变化, 计算 425 K 时此反应的 K^θ 及 $\Delta_r G_m^\theta$

解: 反应: C₂H₆(g) = C₂H₄(g) + H₂(g)

$$(1) \quad \Delta_r H_m^\theta = 52.26 + 84.68 = 136.94 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_m^\theta = 219.56 + 130.684 - 229.60 = 120.644 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^\theta = \Delta_r H_m^\theta - T \Delta_r S_m^\theta = 136940 - 298 \times 120.644 = 100988 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} > 0, \text{ 不能自发进行}$$

$$(2) \quad \Delta_r G_m^\theta = -RT \ln K^\theta \quad K^\theta = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_m^\theta}{RT}\right) = 1.985 \times 10^{-18}$$

$$(3) \quad 425 \text{ K 时}, \quad \Delta_r G_m^\theta = \Delta_r H_m^\theta - T \Delta_r S_m^\theta = 136940 - 425 \times 120.644 = 85666 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$K^\theta = \exp\left(-\frac{85666}{8.314 \times 425}\right) = 2.957 \times 10^{-11}$$