

中国石油大学（北京）2007年物理化学考研试题

一. 选择与填空（选择题每题1分，填空每题2分，共30分）

1. 真实气体在一定条件下，当分子间引力占主导地位时，其压缩因子必为：
a. 小于1 b. 大于1 c. 等于1 d. 小于0
2. 若气体能被液化，其对比温度 T_r
a. ≥ 1 b. =1 c. ≤ 1 d. 不一定
3. 在下列过程中哪一个可应用 $\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$
a. 理想气体恒温可逆膨胀 b. 一定温度及饱和蒸汽压下固体升华
c. 在可逆电池中发生恒温恒压化学变化 d. 不做非体积功的恒温恒压化学变化
4. 反应 $2C(\text{石墨},s) + O_2(g) \rightarrow 2CO(g)$ 的反应热 $\Delta_r H^\theta$ 等于
a. $\Delta_c H^\theta(\text{石墨},s)$ b. $2\Delta_f H^\theta(CO,g)$ c. $\Delta_c H^\theta(\text{石墨},s)$ d. $\Delta_f H^\theta(CO,g)$
5. 在 101.325kPa, 373.15K 时, 水和水蒸气构成两相平衡, 两相化学式的关系为
a. $\mu_g < \mu_l$ b. $\mu_g > \mu_l$ c. $\mu_g = \mu_l$ d. 不确定
6. 物理吸附区别于化学吸附的特点之一为
a. 单分子层吸附 b. 吸附是放热的 c. 吸附为自发过程 d. 吸附无选择性
7. 描述电极上通过的电量与已发生电极反应的物质的量之间的关系是
a. 欧姆定律 b. 离子独立运动定律
c. 法拉第定律 d. 能斯特定律
8. 下列哪一溶液中的正离子电迁移率 (t_+) 最大?
a. HCl b. NaCl c. $ZnSO_4$ d. NaOH
9. 在平行反应中要提高活化能较低的反应的产率, 温度应该:
a. 升高 b. 降低 c. 不变 d. 不确定
10. 下列诸分散体系中哪一个丁达尔效应最强?
a. 洁净的空气 b. 蔗糖水溶液 c. NaCl 水溶液 d. 硅酸溶液
11. 理想气体混合物在一定温度下, 若体系总压不变加入一种新气体组分, 这时体系中各气体分体积将如何变化_____。
12. 固体的热力学标准态为_____。
13. 理想气体在节流过程中 ΔS _____ 0。
14. 电池反应中, 当各反应物及产物达到平衡时, 电池电动势等于_____。
15. 影响 Zn^{2+}/Zn 的标准电极电势的因素是_____。
16. 电化学装置中常用 KCl 溶液作盐桥是因为_____。
17. 玻璃毛细管内的水柱的上升高度随毛细管半径的减小而_____。
18. 向纯水中加入无机盐, 水的表面张力如何变化_____。
19. 若 $A+B \rightarrow C$ 为一个基元反应, 则其基元反应的级数应为_____。
20. 胶体稳定的主要因素为_____。

二. 简答题 (每小题 6 分, 共 42 分)

1. 水—苯酚是液态部分互溶系统, 有高临界会熔点, 请画出溶解度相图(注意: 因压力较高, 所以图中不出现气相)。若系统的总组成等于临界会熔点组成, 系统的始态温度高于临界会熔点温度。系统持续降温, 经过临界会熔点, 至末态温度低于临界会熔点温度。请描述全过程的相变化(包括: 相平衡情况, 那些相出现或消失, 相组成的变化, 相数量的变化, 自由度等)。
2. 写出用逸度 f_B 表示的实际气体混合物中 B 组分化学势 μ_B 的表达式, 并描述式中的标准状态。
3. 对于大量独立子构成的系统, 为什么说平衡分布就是最概然分布?
4. 过饱和蒸汽存在的原因是什么? 用什么方法能使蒸汽在过饱和程度不打时顺利凝结出液体。
5. 在浓度为 $0.016\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, 体积为 0.025dm^3 的 AgNO_3 溶液中加入 $0.005\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 的 KI 溶液 0.04dm^3 , 制得 AgI 溶胶。写出其胶团的结构表示式, 指出胶粒电泳的方向。
6. 写出电极 $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ 的电极反应(配平), 写出能斯特方程(电极电势与标准电极电势和各组分活度之间的关系式), 并回答: 当 pH 值减小时, 该电极电势是升高、降低还是不变?
7. 在连串反应 $\text{A} \xrightarrow{k_1} \text{B} \xrightarrow{k_2} \text{C}$ 中, 当 k_1 与 k_2 的数值比较大小, 符合什么情况时, B 的浓度可以用稳态法近似处理? 为什么?

三. 实验原理推导题 (共 10 分)

在化学热力学中, 定温下的化学反应热被成为反应的热效应。依据反应过程的特性, 恒容热效应为 Q_v , 恒压热效应为 Q_p , 若燃烧热测定中测得某反应的恒容反应热为 Q_v , 请依据热力学原理回答下列问题并给出相关的热力学关系式。

1. 写出 Q_p 与 Q_v 所对应的热力学状态函数
2. 依据合理的假定, 导出 Q_p 与 Q_v 的热力学关系式
3. 若燃烧热测定实验中测得的温度范围为 $17.000 \sim 18.230$, 欲通过作图求出燃烧过程的温度升高值 (ΔT), 则该图的温度轴最少需要多少厘米才能够保证实验结果的不确定度不因作图而增加? (假定作图最小分度为 0.1cm , 并可估读至 0.01cm)

四. 计算题 (共 68 分)

1. 在 80% 的 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 溶液中, 对于 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CHClCH}_3$ 的水解反应, 测得温度 t 为 25 和 35°C 时的反应速率常数 k 分别为 $3.19 \times 10^{-4} \text{sec}^{-1}$ 和 $9.86 \times 10^{-4} \text{sec}^{-1}$. 求:
 - 1) 反应级数
 - 2) 25°C 时反应的半衰期 $t_{1/2}$
 - 3) 活化能 E_a
 (摩尔气体常数 $R=8.314\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) (共 18 分)

2. 1molO_2 (可视作理想气体, $C_V = \frac{5}{2}R$), 自状态 A ($300\text{K}, 100\text{kPa}, V_A$) 经绝热可逆过程至状态 B ($T_B, 50\text{kPa}, V_B$), 再经恒压过程至状态 C ($T_C, 50\text{kPa}, V_C$), 然后经恒容过程返回状态 A, 请完成以下任务:
- 1) 在 pV 图上画出过程 $A \rightarrow B \rightarrow C$ 过程示意图
 - 2) 求出 T_B
 - 3) 求 $\Delta S (A \rightarrow B)$
 - 4) 求 T_C
 - 5) 过程 $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow A$, $\Delta U, \Delta H, Q, W$ 。 (共 15 分)
3. 乙醇 (A) 和正丙醇 (B) 可形成理想液态混合物, 已知乙醇在 25°C 时的饱和蒸汽压 $p_A^* = 7.906\text{kPa}$, 正丙醇在 25°C 时的饱和蒸汽压 $p_B^* = 2.691\text{kPa}$ 。今有一乙醇和正丙醇各 0.5mol 的液态混合物在 $25^\circ\text{C}, 5.000\text{kPa}$ 下达到气液平衡 (假定蒸汽符合理想气体特性), 试求:
- 1) 正丙醇在液相的组成 x_B
 - 2) 正丙醇在气相的分压 p_B 及组成 y_B
 - 3) 平衡气相的数量 n_g (mol)
 - 4) 平衡液相的数量 n_l (mol) (共 20 分)
4. 试依据下列热力学数据 (在 25°C 测得) 分析 CaCO_3 分解过程特性。 (假定气体符合 ig 特性, 且各物质熵不随温度变化)

化合物	$\Delta_f H_m^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$S_m^\circ / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
$\text{CaCO}_3(\text{s})$	-1206.92	92.9
$\text{CaO}(\text{s})$	-635.09	39.75
$\text{CO}_2(\text{s})$	-393.509	213.74

- 1) 写出 CaCO_3 分解反应式
- 2) 求出 CaCO_3 分解反应 $\Delta_r H_m^\circ$ 和 $\Delta_r S_m^\circ$
- 3) 500°C 时分解反应 $\Delta_r G_m^\circ$ 及分解压
- 4) CaCO_3 在常压下自发分解的最低温度 (共 15 分)