

1999 年清华大学物理化学考研试题

考研加油站收集整理 <http://www.kaoyan.com>

一. 填空: 在括号中填入表示式、数值、<、=或> (30 分)

1. 热力学平衡状态具体包括 ( )。
2. 在 ( ) 系统中, 平衡状态的熵一定具有最大值。
3. 在 ( ) 条件下, 才可使用  $\Delta G \leq 0$  来判断过程是否可逆。
4. 一定量的理想气体经一等温不可逆压缩过程, 则  $\Delta H$  ( ) 0,  $\Delta S$  ( ) 0。
5. 1mol 300K 100kPa 的某理想气体, 在外压恒定为 10kPa 的条件下, 等温膨胀到体积为原来的 10 倍, 此过程的  $\Delta G =$  ( ) J,  $W =$  ( ) J,  $Q =$  ( ) J。
6. 已知反应  $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{SO}_3(\text{g})$  在 1000K 时的标准平衡常数  $K^\ominus = 3.15$ 。如果  $\text{SO}_2$  和  $\text{O}_2$  的分压分别为 20625Pa 和 10132.5Pa, 则  $\text{SO}_3$  的分压必须低于 ( ) Pa 才能使反应向右进行。
7.  $\text{NaCl}(\text{s})$  与  $\text{KCl}(\text{s})$  溶于水形成均相溶液, 则该系统的自由度数  $f =$  ( )。
8. 1mol 理想气体由 373K 101325Pa 分别经 (1) 等容过程和 (2) 等压过程冷却到 273K, 则  $Q_p$  ( )  $Q_v$ ,  $\Delta H_p$  ( )  $\Delta H_v$ 。
9. 在 298K 101325Pa 下水的化学势 ( ) 水蒸气的化学势。
10. 已知 298K 时, 反应  $2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  的  $K^\ominus(298\text{K}) = 1.17 \times 10^{80}$ ,  $\Delta_r H_m^\ominus(298\text{K}) = -488\text{kJ mol}^{-1}$ , 假设此反应的  $\Delta_r C_p = 0$ , 则  $K^\ominus = 1.29 \times 10^{20}$  时的反应温度为 ( ) K。
11. 某化学反应  $2\text{A} + \text{C} = 3\text{D}$  在一定条件下达到平衡, 则各物质的化学势间应满足的关系为 ( )。
12. 若 A, B 二组分可形成三个稳定化合物, 则当 A-B 溶液冷却时, 最多可同时析出 ( ) 个固相。
13. 实验测得  $c(\text{HAc}) = 0.200\text{mol dm}^{-3}$  的 HAc 溶液的电导率为  $0.07138\text{S m}^{-1}$ , 该溶液的摩尔电导率  $\Lambda_m =$  ( )  $\text{S m}^2 \text{mol}^{-1}$ 。
14. 在电解质  $\text{NaCl}$ 、 $\text{NaOH}$ 、 $\text{HCl}$ 、 $\text{HAc}$  中, ( ) 的极限摩尔电导率不能用外推法求得。
15. 在 25°C 时, 反应  $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) = \text{H}_2\text{O}(\text{l})$  对应的电池的标准电动势为 1.229V,

则反应  $2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) = 2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$  对应的电池的标准电动势为 ( ) V。

16. 电池  $\text{Pb}|\text{PbSO}_4(\text{s})|\text{H}_2\text{SO}_4(1\text{mol kg}^{-1})|\text{Hg}_2\text{SO}_4(\text{s})|\text{Hg}$  在 10.0A 电流下充电 1.5 小时, 则  $\text{PbSO}_4(\text{s})$  分解的质量为 ( ) g (Pb、S、O 的相对原子质量分别为 107、32、16)。

17. 反应  $\text{Zn}(\text{s}) + 2\text{AgCl}(\text{s}) = 2\text{Ag}(\text{s}) + \text{ZnCl}_2(\text{aq})$  可通过电池 ( ) 来实现。

18. 在  $0.0005\text{mol kg}^{-1}$  的  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  水溶液中, 离子的平均质量摩尔浓度  $b_{\pm} = ( ) \text{mol kg}^{-1}$ , 若离子平均活度系数为 0.913, 则平均活度  $a_{\pm} = ( )$ 。

19. 溶胶的基本特征是 ( )。

20. 表面活性剂溶于水时, 溶液的表面张力显著 ( ), 此时溶液表面呈 ( ) 吸附。

21. 温度一定时, 某反应的速率系数为  $8.16 \times 10^3 \text{mol dm}^{-3} \text{s}^{-1}$ , 此反应是 ( ) 级反应。

22. 平行反应  $\text{A} \xrightarrow{k_1} \text{D}$   
 $\text{A} \xrightarrow{k_2} \text{C}$  若  $E_1 < E_2, A_1 = A_2$ , 则升高温度时 D 的产率 ( )

23. 对一级反应, 若半衰期在 0.01s 以下即为快速反应, 此时速率系数  $k$  应大于 ( )  $\text{s}^{-1}$ 。

24. 在下列诸量 (1) 速率系数; (2) 活化能  $E$ ; (3) 反应物的转化率; (4)  $\Delta_r G_m$  中, 催化剂能改变 ( )。

二. 在以下各题中, 将正确答案的序号填入括号中 (共 15 分)

1. 在下列过程中  $\Delta H = 0$  ( )

(1) 绝热过程; (2) 理想气体等温膨胀过程; (3) 节流膨胀过程; (4) 等压绝热且只做体积功的过程。

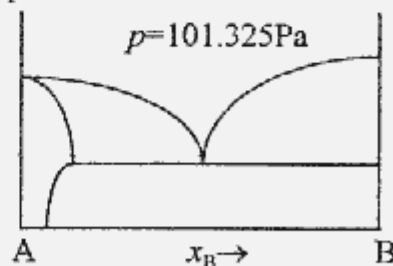
2. 对于纯物质的汽-液平衡, 若  $\ln p/\text{Pa}$  与  $1/T$  成直线关系, 则摩尔汽化焓  $\Delta_f^s H_m$  为 ( )

(1) 0; (2) 常数; (3)  $T$  的函数; (4)  $T$  和  $p$  的函数。

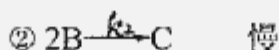
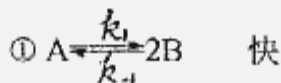
3. A-B 的气-液及液-液相图 ( $T-x$  图) 如右:  $T$

液体 A 与液体 B 的关系为 ( )

- (1) A 与 B 完全互溶;  
 (2) A 与 B 部分互溶;  
 (3) A 与 B 完全不互溶;  
 (4) A 微溶于 B, 而 B 不溶于 A;  
 (5) A 不溶于 B, 而 B 微溶于 A。



4. 反应  $\text{A} \rightarrow \text{C}$  的机理为:



根据平衡假设, 反应①维持平衡, 所以 ( )

(1) 反应①中 A 的浓度不随时间而变化; (2)  $d[\text{A}]/dt = 0$ ; (3) 反应②的速率

方程  $r_2 = k_2[B]^2$  中的  $[B]$  等于反应①的平衡浓度；(4) 反应  $A \rightarrow C$  达到平衡。

5. 298K 及  $p^\theta$  下, 电池  $Ag|Ag^+(a_1)||Fe^{2+}(a_2), Fe^{3+}(a_3)|Pt$  的电动势  $E = -0.028V$ , 且  $(\partial E / \partial T)_p = 0.188 \times 10^{-2} V K^{-1}$ , 当电池可逆放电 96500C 时热效应为  $Q$ 。设化学反应  $Ag + Fe^{3+}(a_3) = Ag^+(a_1) + Fe^{2+}(a_2)$  在 298K 及  $p^\theta$  下的反应热为  $Q'$ , 则 ( )

(1) 电池放电时吸热, 即  $Q > 0$ ; (2)  $Q' > Q$ ; (3)  $Q' = Q$ ; (4) 若将电池短路放电 96500C, 则  $Q_{短} > Q$ 。

6. 下列公式只适用于理想气体 ( )

(1)  $\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p = T$ ; (2)  $pV^\gamma = \text{常数}$ ; (3)  $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$ ; (4) 对绝热可逆膨胀过程  $\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT$ 。

7. 下列计算  $\Delta S$  的公式是正确的 ( )

(1) 理想气体绝热向真空膨胀  $\Delta S = nR \ln(V_2/V_1)$ ; (2) 在 298K  $p^\theta$  下水蒸发为水蒸气  $\Delta S = (\Delta H - \Delta G)/T$ ; (3) 过程同 (2),  $\Delta S = [\partial(-\Delta G) / \partial T]_p$ ; (4) 等温等压下化学反应在电池内可逆地进行  $\Delta S = \Delta H/T$ 。

8. 混合等体积的  $80 \text{ mol m}^{-3}$  KBr 溶液和  $100 \text{ mol m}^{-3}$   $AgNO_3$  溶液制得 AgBr 溶胶。为了使该溶胶较快地聚沉, 应加入 ( )

(1)  $CaCl_2$ ; (2)  $Na_2SO_4$ ; (3)  $MgSO_4$ ; (4)  $NaCl$ 。

三. (8 分) 在正常沸点时, 如果水中仅含有直径为  $10^{-3} \text{ mm}$  的空气泡, 这样的水在何温度时开始沸腾? 已知在  $100^\circ\text{C}$  时水的表面张力为  $0.0589 \text{ N m}^{-1}$ , 水的摩尔汽化焓为  $40.656 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。

四. (7 分) 现有一新合成的有机化合物, 经元素分析测定该化合物中含 C 63.2%, H 8.80%, 其余的是 O (均为质量分数)。今将  $0.0702 \text{ g}$  该化合物溶于  $0.804 \text{ g}$  樟脑中形成理想稀薄溶液, 测得该溶液的凝固点比纯樟脑低  $15.3 \text{ K}$ , 试求此化合物在樟脑中的摩尔质量及分子式。已知樟脑的凝固点降低常数为  $40 \text{ K kg mol}^{-1}$ 。

五. (10 分) 某溶液中反应  $A+B=C$ , 开始时只有等浓度的 A 和 B, 没有 C。反应进行到 1 小时后测得 A 的转化率为 75%。问 2 小时后尚有多少 A 没有反应? 假设反应: 分别在下列三种条件下

1. 对 A 为 1 级, 对 B 为 0 级;

2. 对 A 和 B 均为 1 级;
3. 对 A 和 B 均为 0 级。

六. (10 分) 给你一台恒温槽和一台电导率仪 (可直接测定各种液体的电导率  $\kappa$ ) 及一本手册 (上面有各种离子在 25°C 时的极限摩尔电导率  $\lambda_m^\infty$ ), 并向你提供你所需要的各种标准溶液。为了得到 25°C 时 HAc 的电离常数,

1. 你如何做实验?
2. 测量什么数据?
3. 从手册上查找什么数据?
4. 你如何由以上数据计算 HAc 的电离常数?

七. (10 分) 定容气相反应  $A=B+C$  在 700K 时速率系数  $k_1=1.0 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ , 活化能  $E_1=240 \text{kJ mol}^{-1}$ ,  $k_1$  远远小于  $k_{-1}$ , 若

$$\Delta_r G_m^\ominus / (\text{J mol}^{-1}) = -34400 + 16.92T / \text{K}$$

如果开始时只有 A 且  $p_A=p^\ominus$ 。欲使反应在 30min 达到平衡且转化率不小于 96%, 试确定反应的最适宜温度。

八. (10 分) 在 298K 101325Pa 下, 某甲苯的乳浊液按以下两步配制而成: (1) 将 85 g 甲苯与 15g 乙醇混合成溶液; (2) 将此溶液倒入 100g 水中。该乳浊液中甲苯是分散相且其平均直径为  $10^{-6} \text{m}$ , 甲苯密度为  $870 \text{kg m}^{-3}$ , 甲苯与此乙醇水溶液间的界面张力为  $0.036 \text{N m}^{-1}$ 。试计算上述乳浊液配制过程的  $\Delta G$ 。(为了计算方便, 题中溶液均可视为理想溶液)