

学科、专业名称: 化学学科 物化 无机 有机 分析专业
考试科目名称: 物理化学

- 注意
事项
1. 试题共 4 页。
 2. 答案必须写在答题纸上, 写明题号, 不用抄题。
 3. 试题与答题纸一并交上。
 4. 须用蓝、黑色墨水笔或圆珠笔作答, 字迹清楚。

5. 允许用计算器

一. 概念题、选择题 (每小题 2 分共 20 分)

1. 理想气体经过节流过程, 体系的 ΔT —, ΔH —, ΔS —, ΔG —
(填入 >0 , <0 或 $=0$)
2. $300K$, $1mol$ 理想气体从 $6p^\circ$ 向真空膨胀到 $1p^\circ$, 则此过程的
 $\Delta U =$ —, $\Delta S =$ —, $\Delta F =$ —, $\Delta G =$ —.
3. 对于理想溶液, 其形成过程体系, 热力学函数的变化为 ().
A. $\Delta H=0$, $\Delta S=0$, $\Delta G<0$; B. $\Delta H=0$, $\Delta G=0$, $\Delta S>0$;
C. $\Delta V=0$, $\Delta H=0$, $\Delta S>0$; D. $\Delta V=0$, $\Delta S=0$, $\Delta H=0$.
4. 硫酸与水可形成含一水、二水及四水的三种水合物, 在 $1p^\circ$ 下, 硫酸水溶液和冰共存的硫酸水合物最多有几种? ().
A. 没有; B. 1 种; C. 2 种; D. 3 种.
5. 某反应的初始浓度为 $0.04 mol \cdot dm^{-3}$ 时, 反应的半衰期为 360 秒, 当反应的初始浓度为 $0.24 mol \cdot dm^{-3}$ 时, 反应的半衰期为 60 秒, 则该反应是 ().
A. 零级反应; B. 3 级反应; C. 2 级反应; D. 1 级反应.
6. 化学反应中的催化剂可加速反应速率的主要原因为 ().

7. 当达到平衡时, 体系中的任一电解质 (如 $NaCl$), 其组成离子在膜内的浓度积与膜外的浓度积的关系为 ().
8. 有一放热反应 $2A(g) + B(g) = C(g) + D(g)$, 下列条件下, 哪一种可使反应向正向移动 ().
A. 升高温度, 降低压力; B. 降低温度, 降低压力; C. 升高温度, 升高压力;
D. 降低温度, 升高压力.
9. 已知 $\phi^\circ_{(Zn^{2+})} = 0.536V$, $\phi^\circ_{(Pb^{2+})} = 1.065V$, $\phi^\circ_{(AgCl)} = 1.360V$, 设溶液中各离子浓度相等, 在不考虑超电势的情况下, Cl_2 , Br_2 , I_2 析出的顺序是 ().
10. 理想气体反应 $A + B \rightleftharpoons [AB]^\ddagger \rightarrow$ 产物, 则反应活化能和反应焓变之间的关系为 ().

二. 问答题 (每小题 5 分共 40 分)

1. 胶体体系的主要特征是什么?
2. 由曲率半径的正负号, 比较在一定温度下, 凹面弯月面、凸面弯月面的蒸气压 p_s 与较平的液面蒸气压 p° 的相对大小.
3. 什么叫弛豫时间?
4. 盐桥有何作用? 为什么反应能完全消除液接电势, 而只是把液接电势降低到可以忽略不计?
5. 设某理想气体 A, 分子的最低能级是非简并的, 取分子的基态为能量零点, 第一激发态能量为 ε , 简并度为 2, 忽略更高能级.
① 写出 A 分子的配分函数 q 的表达式;
② 设 $\varepsilon = kT$, 求相邻两能级上粒子数之比.
6. 下列说法是否正确, 为什么? 反应平衡常数数值改变, 化学平衡一定移动; 平衡移动, 反应平衡常数数值也一定会改变.

7. 分别指出纯物质在临界点的自由度及双液体系的恒沸点的自由度是多少?
8. 在相同温度和压力下, 相同质量摩尔浓度的葡萄糖和食盐水溶液的渗透压是否相同? 为什么?

三. 计算题 (15分)

乙醇与水的反应: $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{g})$, 其吉布斯自由能变化值的表达式为 $\Delta_r G_m^\circ = -34585 + 26.4 T \ln T + 45.19 T$ ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$)

- 1) 求 $\Delta_r H_m^\circ$ 的表达式,
- 2) 求 573 K 时的反应平衡常数 K_p ,
- 3) 求 573 K 时的 $\Delta_r S_m^\circ$.

四. 计算题 (15分)

电池 $\text{Zn}(\text{s}) | \text{ZnCl}_2 (m=0.555) | \text{AgCl}(\text{s}) + \text{Ag}$, 测得 298 K 时的电池电动势 $E = 1.015 \text{ V}$, 电池电动势的温度系数 $(\frac{\partial E}{\partial T})_p = -4.02 \times 10^{-4} \text{ V} \cdot \text{K}^{-1}$, 已知 $\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\circ = -0.763 \text{ V}$, $\varphi_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^\circ = 0.222 \text{ V}$

- 1) 写出电池反应式 (得失电子数为 2)
- 2) 计算电池反应的平衡常数,
- 3) 求此化学反在 298 K 时, 在反应器中进行时的 $\Delta_r H_m^\circ$.
- 4) 求可逆进行时的热效应,

五. 计算题 (15分)

1 mol 单原子分子理想气体的始态为 300 K, $5 p^\circ$.

- 1) 在等温条件下, 向真空膨胀至 $1 p^\circ$; 求此过程的 Q , ΔH , ΔS , ΔF , ΔG ,
- 2) 在等压条件下, 体积增至原来的 2 倍 ($V_2 = 2V_1$), 求过程的 Q , W , ΔU , ΔH , ΔS ,

六. 计算题 (15分)

某单分子反应, 已知 $\ln k = 32.726 - \frac{112400}{RT}$, 试计算阿累尼乌斯活化能, 指前因子 (A) 和活化熵,

七. 计算题 (15分)

已知水在 293 K 时的表面张力 $\sigma = 0.07275 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$, 摩尔质量 $M = 0.018 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, 密度 $\rho = 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, 273 K 时, 冰的饱和蒸气压为 610.5 Pa, 在 273-293 K 之间冰的摩尔定压热 $\Delta_{\text{vap}} H_m = 40.67 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 求 293 K, 水滴半径 $r = 10^{-9} \text{ m}$ 时冰的饱和蒸气压,

八. (15分)

有二元凝聚体系相图如下: 1) 请标明图中各区域相的组成和自由度; 2) 给出 P_1, P_2, P_3 的冷却曲线

