

439 物理化学

一、选择题（共 30 题，每小题 2 分）

（在以下各题目中，每题标有 4 个答案供选择，请选择其中一个您认为是正确的答案，**并将答案务必写在答题纸上。注意：只选一个答案，多选不得分**）

- 1mol 单原子理想气体从 298K, 202.65kPa 经历 ① 等温; ② 绝热; ③ 等压三条途径可逆膨胀使体积增加到原来的2倍, 所作的功分别为 W_1, W_2, W_3 , 三者的关系是:
 (A) $W_1 > W_2 > W_3$ (B) $W_2 > W_1 > W_3$
 (C) $W_3 > W_2 > W_1$ (D) $W_3 > W_1 > W_2$
- 理想气体在可逆绝热过程中
 (A)内能增加 (B)熵不变 (C)熵增大 (D)温度不变
- 下列哪些关系是不以理想气体为前提的?
 (A) $\Delta U = Q + W$ (B) 恒压下, $\Delta H = nC_{p,m}(T_2 - T_1)$
 (C) 可逆绝热过程 $PV^\gamma = \text{常数}$ (D) $\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$
- 对于理想液态混合物下列各说法中, 哪条不确切?
 (A) 构成混合物, 所有各组分分子间的作用力彼此相等
 (B) 构成混合物时, 各组分在任何浓度范围之内均符合Raoult定律
 (C) 各组分均可用下列化学势表达式的溶液

$$\mu_B = \mu_B^*(T, P) + RT \ln x_B$$

 (D) 构成混合物时, 各组分间的作用力等于零
- 在抽空密闭容器中加热 $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$, 有一部分分解成 $\text{NH}_3(\text{g})$ 和 $\text{HCl}(\text{g})$, 当系统建立平衡时, 其组分数 C 和自由度 f 是
 (A) $C=1, f=1$ (B) $C=2, f=2$ (C) $C=3, f=3$ (D) $C=2, f=1$
- 已知等温反应 (1) $\text{CH}_4(\text{g}) = \text{C}(\text{s}) + 2\text{H}_2(\text{g})$
 (2) $\text{CO}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) = \text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$
 若提高系统总压, 则平衡移动方向为:
 (A) (1)向右, (2)向左 (B) (1)向左, (2)向右
 (C) (1)和(2)都向右 (D) (1)和(2)都向左

7. 在浓度不大的范围内, 强电解质摩尔电导率随浓度变化的规律为:
- (A) 与浓度成反比关系, 随浓度增大而变小;
 (B) 与浓度无关, 不受浓度的影响;
 (C) 与浓度的 \sqrt{c} 成线性关系而增大;
 (D) 与浓度的 \sqrt{c} 成线性关系而减小。
8. 物质A与B的体系在蒸馏时可按一定比例构成低共沸混合物E。已知纯物质时, A与B的沸点之间的关系为 $T_{b(B)} > T_{b(A)}$ 。若将任意比例的A+B体系在一个精馏塔中蒸馏, 则塔顶馏出物应是什么?
- (A) 纯B (B) 纯A (C) 低共沸混合物E (D) 不一定
9. 通常称为表面活性物质的就是指当其加入于液体中后
- (A) 能降低液体表面张力; (B) 能增大液体表面张力;
 (C) 不影响液体表面张力; (D) 能显著降低液体表面张力。
10. 电池 $\text{Hg} | \text{Zn} (a_1) | \text{ZnSO}_4 (a_2) | \text{Zn} (a_3) | \text{Hg}$ 的电动势:
- (A) 仅与 a_1, a_3 有关, 与 a_2 无关;
 (B) 仅与 a_1, a_2 有关, 与 a_3 无关;
 (C) 仅与 a_2, a_3 有关, 与 a_1 无关;
 (D) 与 a_1, a_2, a_3 均无关。
11. 溶胶的基本特性之一是:
- (A) 热力学上和动力学上皆属稳定的系统;
 (B) 热力学上和动力学上皆属不稳定的系统;
 (C) 热力学上稳定而动力学上不稳定的系统;
 (D) 热力学上不稳定而动力学上稳定的系统。
12. 对于电动电位 ξ 的描述, 哪一点是不正确的?
- (A) ξ 电位表示了胶粒溶剂化层界面到均匀液相内的电位;
 (B) ξ 电位的绝对值总是大于热力学电位;
 (C) ξ 电位的值易为少量外加电解质而变化;
 (D) 当双电层被压缩到与滑动面相合时, ξ 电位为零。
13. 反应 $\text{A} \rightarrow \text{B} \quad k_1 \text{ (I)}$; $\text{A} \rightarrow \text{D} \quad k_2 \text{ (II)}$, 已知反应 I 的活化能 E_1 大于反应 II 的活化能 E_2 , 以下措施中哪一种不能改变获得 B 和 D 的比例?
- (A) 提高反应温度 (B) 延长反应时间

- (C) 加入适当催化剂 (D) 降低反应温度

14. 任意不可逆循环过程的热温商之和, 即 $\oint \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{不可逆}}$

- (A) 大于 0 (B) 小于 0 (C) 等于 0 (D) 无法确定

15. 在一支水平放置的洁净的玻璃毛细管中有一可自由移动的水柱, 今在水柱右端微微加热, 则毛细管内的水柱将 ()。

- (A) 不移动; (B) 向右移动; (C); 向左移动 (D) 无法确定

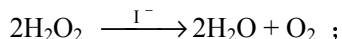
二、填空题: (共 20 分) (注意: 将答案务必写在答题纸上)

- 热力学基本方程中, $dH = \underline{(1)}$, $\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S = \underline{(2)}$ 。
- 水的三相点附近, 其蒸发热和熔化热分别为 44.82 和 $5.994 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。则在三相点附近冰的升华热约为 $\underline{(3)}$ 。
- 在原电池中, 采用盐桥的目的是 $\underline{(4)}$ 。
- 一空气中的球形肥皂泡, 半径为 r , 肥皂水的表面张力为 σ , 则肥皂泡内附加压力为 $\underline{(5)}$ 。
- 链反应的一般步骤是 $\underline{(6)}$ 、 $\underline{(7)}$ 、 $\underline{(8)}$ 。
- 二级反应 $2A \rightarrow B$ 当 A 的初浓度为 0.200 mol/L 时半衰期为 40 s , 则该反应的速度常数是 $\underline{(9)} \text{ s}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。
- NaNO_3 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 对以 AgNO_3 与 KI 制备的溶胶的聚沉值分别为 140 、 2.62 、 0.067 mol/L , 写出该溶胶的胶团结构 $\underline{(10)}$, 其电泳方向为 $\underline{(11)}$ 。
- 某总反应的速率系(常)数与各元反应速率系(常)数的关系为 $k = k_2 \left(\frac{k_1}{2k_4} \right)^{1/2}$, 则该反应的表观活化能与各元反应的活化能之间的关系为: $E_a = \underline{(12)}$ 。

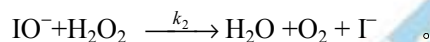
三、简答题: (每题 4 分, 共 20 分)

- 当一理想气体恒温膨胀时, $\Delta U = Q + W = 0$, $Q = -W$, 即系统从环境所吸收的热等于系统对环境所做的功, 也即热全部转化为功, 这与热力学第二定律不是相矛盾吗? 试解释之。
- 请分别画出原电池和电解池的阳极和阴极的极化曲线。

- 试阐述人工降雨的原理。
- 简述胶体粒子带电的原因。
- 过氧化氢在含有碘离子的中性溶液中分解的反应式为：



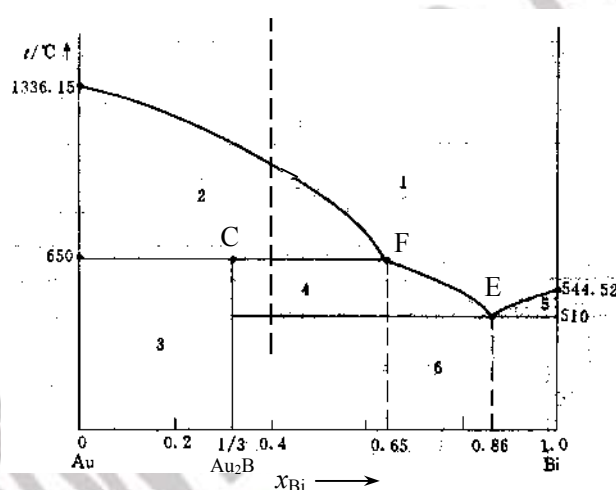
其反应机理如下： $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{I}^- \xrightarrow{k_1} \text{H}_2\text{O} + \text{IO}^-$ ；



设 IO^- 处于稳定态，试建立总反应的动力学方程式。

四、填作图题。（本大题 15 分）（注意：并将答案务必写在答题纸上）

Au(A)和 Bi(B)系统的熔点-组成图如图所示：



- 标出各相区相态、相数和条件自由度
- 画出组成为 $x_{\text{Bi}}=0.4$ 的溶液从 1400°C 开始冷却的步冷曲线，并标明系统降温冷却过程中，在每一转折点或平台处出现或消失的相。
- 4mol Bi 和 6mol Au 组成的混合物冷却到无限接近 510°C 时，系统是那几个相平衡？各相的组成是什么？各相物质的量是多少？
- 为了得到纯化合物 Au_2Bi ，应将混合物的原始组成控制在哪个范围内较好？

五、计算题：（本大题共 65 分）

- （本题 13）在恒熵条件下，将 10 mol 理想气体 ($C_{v,m}=5R/2$) 从 15°C 、100 KPa 压缩到 700KPa，然后保持体积不变，降温至 15°C ，求整个过程的 Q 、 W 、 ΔU 、 ΔH 及 ΔS 。

2. (本题 12 分) 试判断 -5°C 的过冷液态 C_6H_6 是否会自动凝结。已知液态 C_6H_6 的正常凝固点是 5°C , 熔化热为 $9940 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$, 液态 C_6H_6 和固态 C_6H_6 的恒压摩尔热容分别为 $127 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $123 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

3. (本题 10 分) 乙烷可按下式脱氢, $\text{CH}_3\text{CH}_3(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{CH}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$

试计算在 1000K , P^{θ} 下, 乙烷的平衡转化率是多少? (设气体为理想气体, $\Delta C_p = 0$) 已知数据如下:

| 物质 | $\Delta_f H_{\text{m}, 298}^{\theta} (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ | $S_{\text{m}, 298}^{\theta} (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$ |
|------------------------------------|---|---|
| $\text{CH}_3\text{CH}_3(\text{g})$ | -84.67 | 229.49 |
| $\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{g})$ | 52.292 | 219.45 |
| $\text{H}_2(\text{g})$ | 0 | 130.587 |

4. (本题 15 分) 已知电池 $\text{Cd}(\text{s}) | \text{CdCl}_2(\text{b}=0.02) | \text{AgCl}(\text{s})-\text{Ag}(\text{s})$

在 25°C 时 $E = 0.782\text{V}$, $E^{\theta}(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = -0.403\text{V}$, $E^{\theta}(\text{AgCl}/\text{Ag}) = 0.2224\text{V}$

(1) 写出电极反应及电池反应;

(2) 求上述电池中 CdCl_2 溶液在 25°C 时的 γ_{\pm}

- 5.(1)(本小题 8 分) 等容反应器中开始只有气体 A 和 B, 总压力为 10^5 Pa , 于 400 K 发

生如下反应: $2\text{A}(\text{g}) + \text{B}(\text{g}) \longrightarrow \text{Y}(\text{g}) + \text{Z}(\text{s})$

一次实验中, B 的分压由 $p_{\text{B},0} = 4 \text{ Pa}$ 降至 $p_{\text{B}} = 2 \text{ Pa}$ 所需时间与 2 Pa 降至 1 Pa 所需时间相等。在另一次实验中, 开始总压力仍为 $1 \times 10^5 \text{ Pa}$, A 的分压力由 $p_{\text{A},0} = 4 \text{ Pa}$ 降至 $p_{\text{A}} = 2 \text{ Pa}$ 所需时间为由 2 Pa 降至 1 Pa 所需时间的一半。试写出此反应的速率方程。

- (2) (本小题 7 分) 物质 A 的分解反应为二级, 当反应进行了 2 min 时 A 消耗了三分之一。若继续反应再消耗这些量的 A, 共需多长时间?