

## 大连理工大学一九九二年硕士生入学考试物理化学及物理化学实验试题

一、是非题（包括 7 小题，每小题 2 分，共 14 分）认为正确的用“+”号；错误的用“-”号，于各小前括号内：

- ( ) 1、298K 时， $\text{H}_2(\text{g})$  的标准燃烧热与  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  的标准生成热数值上相等。
- ( ) 2、亨利定律适用于稀溶液中的溶质，而且该溶质在气、液两相中的分子形态必须相同。
- ( ) 3、半径为  $r$  的球形肥皂泡，所产生的附加压力  $\Delta P = \frac{2\gamma}{r}$  ( $\gamma$  为表面张力)
- ( ) 4、分子分散体系是热力学不稳定体系，而胶体分散体系是热力学稳定的体系。
- ( ) 5、Boltzmann 分布即是最可几分布，它可以代替平衡分布。
- ( ) 6、热电偶的温差电势与热电偶的长度及粗细无关，而与两个接点的温度差有关。
- ( ) 7、在对峙测定原电池电动势的实验中，当调节电位差计的工作电流时，如果工作电池和标准电池的正负极均接反了，则无论怎样调电阻，检流计的“光点”总是偏向一方。

## 二、填空题（包括 8 小题，每小题 2 分，共 16 分）

在各个小题中画有横线处填上答案：

1. 焦-汤系数的定义为  $\mu_{\text{H}} \stackrel{\text{def}}{=} \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_H$ ，若某气体的  $\mu_{\text{H}} < 0$ ，则该气体节流后，温度\_\_\_\_\_。
2.  $\text{NaHCO}_3(\text{s})$  在真空容器中部分分解为  $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s})$ ， $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ ， $\text{CO}_2(\text{g})$ ，达到平衡时，该体系的相数  $\phi = \underline{\hspace{1cm}}$ ；组分数  $c = \underline{\hspace{1cm}}$ ；自由度  $f = \underline{\hspace{1cm}}$ 。
3. 电解质的离子强度定义的  $I \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2$ ， $1\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$  的  $\text{CaCl}_2$  水溶液  $I = \underline{\hspace{1cm}} \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。
4.  $0.1\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$  的  $\text{CaCl}_2$  水溶液，离子平均系数  $\gamma_{\pm} = 0.219$ ，则其离子平均活度  $a_{\pm} = \underline{\hspace{1cm}}$ 。
5. 在测定二组分完全互溶体系的沸点-组成图的实验中，测定平衡时气、液两相的组成常用的仪器是\_\_\_\_\_，直接测定的物理量是\_\_\_\_\_。
6. 在测定双液电池的电动势时，所用的盐桥中填入的电解质溶液通常是\_\_\_\_\_溶液，其浓度必须是\_\_\_\_\_的，该电解质的正负离子的\_\_\_\_\_近似相等。
7. 最大气泡压力法测液体表面张力的关键有以下三点：①\_\_\_\_\_必须干净，②鼓泡速度必须\_\_\_\_\_（填“迅速”或“缓慢”），③在 U 形管压差计上读取的是\_\_\_\_\_（填“最大”或“最小”）液柱差。
8. 催化剂的定义是：\_\_\_\_\_。

### 三、计算题（不要求写出运算过程，只需将计算结果填于相应的空白处）（共 19 分）：

1、（12 分）理想气体反应： $A(g) \rightarrow 2L(g) + M(g)$

已知数据如下：

气体	$\Delta_f H_m^\ominus, 298K$ /kJ·mol <sup>-1</sup>	$\Delta_f S_m^\ominus, 298K$ /J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup>	$C_{p,m} = a + bT$	
			a/J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup>	b×10 <sup>3</sup> /J·K <sup>-2</sup> ·mol <sup>-1</sup>
A(g)	146.00	250.0	20.00	-2.00
L(g)	98.00	210.0	15.40	3.00
M(g)	73.00	150.0	8.00	-8.00

(1) 利用上表数据计算下述结果：

$$\Delta_r H_m^\ominus, 298K = \text{_____} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1};$$

$$\Delta_r S_m^\ominus, 298K = \text{_____} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1};$$

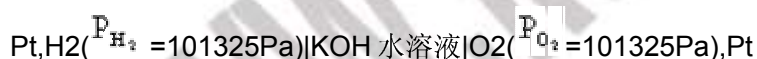
$$\Delta_r H_m^\ominus, 423K = \text{_____} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1};$$

$$\Delta_r S_m^\ominus, 423K = \text{_____} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1};$$

$$\Delta K_{p, 423K}^\ominus = \text{_____}.$$

(2) 试判断：当 A(g), L(g), C(g) 混合物中各物质的摩尔分数分别是 0.3, 0.3, 0.4 时，在 100kPa，在 423K 下，反应的方向是向\_\_\_\_\_（填“左”或“右”），（注： $P^\ominus = 100\text{kPa}$ ）

2、（7 分）下述电池：



已知 25℃ 时， $\varphi^\ominus(\text{OH}^- | \text{O}_2, \text{Pt}, \text{还原}) = 0.401\text{V}$ ，

$\varphi^\ominus(\text{OH}^-, \text{H}_2\text{O} | \text{H}_2, \text{Pt}, \text{还原}) = -0.828\text{V}$ ，

(1) 写出电极及电池反应：

（-）极：\_\_\_\_\_

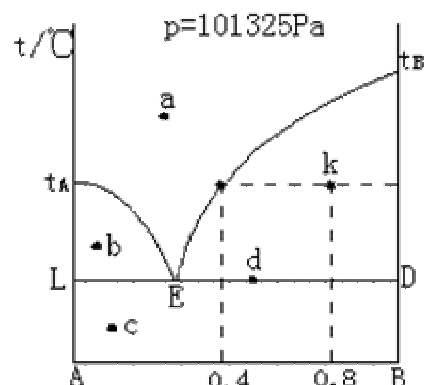
（+）极：\_\_\_\_\_

电池反应：\_\_\_\_\_

(2) 计算 25℃ 时电动势  $E = \text{_____} \text{V}$ ，1mol  $\text{H}_2$  发生反应时， $\Delta G = \text{_____} \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

### 四、读图题（共 16 分）

右图是 A—B 二组分体系的熔点组成图：



1、（12分）读出体系点 a, b, c, d 所在的相区是几相平衡？是哪几个相？（要求用符号表示出平衡相的聚集状态，如 A(s)+L, A(s)代表纯固体 A, L 代表溶液）条件自由度  $f' = ?$ ，并分别填入下表内：

相区	相数	哪几个相	$f'$
a			
b			
c			
d			

2、（4分）若体系点 K 由 6mol A 与 B 的混合物组成，则溶液一相中有 \_\_\_\_\_ mol A 及 \_\_\_\_\_ mol B。

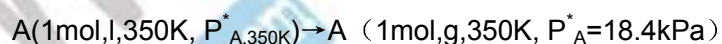
### 五、运算题（按规范化要求写出运算过程，即写出所用公式，代入数值和单位，求出运算结果）（共 23 分）

1、（10分）已知液体 A(l) 的饱和蒸气压与温度的关系为：

$$\ln \frac{P_A^*}{P^\theta} = -\frac{4200}{T/K} + 11.0000 \quad (P^\theta = 100\text{kPa})$$

(1) 计算 350K 时 A(l) 的饱和蒸气压  $P_{A,350K}^* = ?$

(2) 计算下述过程的  $\Delta H, \Delta S, \Delta G$ 。（注该蒸气为理想气体）



2、（13分）下述气相反应：  $A(g) + 2B(g) \rightarrow C(g)$

已知该反应的速率方程为：
$$-\frac{dP_A}{dt} = k_{A(P)} P_A P_B$$

在保持恒温、体积一定的抽真空容器内，注入反应物 A(g)及 B(g)。当 700K,  $P_{A,0}=1.33\text{kPa}$ ,  $P_{B,0}=2.66\text{kPa}$  时，实验测得：以总压  $P_t$  表示的初始速率  $-\left(\frac{dP_t}{dt}\right)_{t=0}=1.200\times 10^4\text{Pa}\cdot\text{h}^{-1}$

(1)推导出  $-\left(\frac{dP_A}{dt}\right)$  与  $-\left(\frac{dP_t}{dt}\right)$  的关系

(2)计算在上述条件下，以  $P_A$  的递减速率表示的初始速率  $-\left(\frac{dP_A}{dt}\right)_{t=0}=?k_{A(P),700\text{K}}=?$ 以  $P_B$  递减速率表示的速率常数  $k_{B(P),700\text{K}}=?$

(3)计算在上述条件下，气体 A(g)反应掉 80%所需时间  $t=?$

(4)800K 时，测得该反应的速率常数  $k_{A(P),800\text{K}}=3.00\times 10^{-3}\text{Pa}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ ，计算上述反应的活化能  $E_a=?$

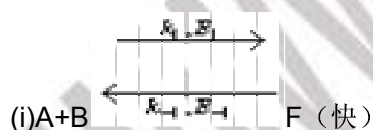
## 六、推导及证明题（共 12）

1、（8 分）在水溶液中，以 M 为催化剂，发生下述反应：



实验测知，该反应的速率方程为： $\frac{dC_D}{dt} = kC_A \cdot C_B \cdot C_M$

设反应机理为：



(1) 按此机理导出实验所得的速率方程；

(2) 推出表观活化能与各基元反应活化能的关系。

2、（4 分）试用统计热力学方法导出理想气体状态方程式为：

$$PV=nRT$$

(提示：独立子离域子系的亥氏函数  $F = -kT \ln \frac{q^N}{N!}$ )