

中国科学院大连化学物理研究所
二〇〇一年硕士生入学考试
物理化学及物理化学实验试题

一、判断题(包括 10 小题,每小题 1 分,共 10 分),正确的在题前的括号内画“√”,错误的画“×”:

- () 1. 反应 $\text{CO}(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CO}_2(\text{g})$ 反应的标准摩尔焓 [变] $\Delta_r H_m^\ominus(T)$ 为 $\text{CO}_2(\text{g})$ 的标准摩尔生成焓。
- () 2. 纯物质两相达平衡时,两相的吉布斯函数值一定相等。
- () 3. 只要始、终状态一定,不管由始态到终态进行的过程是否可逆,熵变就一定。
- () 4. 由理想气体组成的系统是非定域的独立子系统。
- () 5. 一定温度下,微溶气体在水中的溶解度与其平衡气相分压成正比。
- () 6. 亲液胶体的丁达尔效应比憎液胶体强。
- () 7. 已知反应 $\text{A} \longrightarrow \text{Y} + \text{Z}$ 对 A 来说为二级,当反应物 A 转化率是同一个百分数时,若初始浓度愈低,则所需时间愈短。
- () 8. 随浓度增大电解质溶液的电导率先增大后减小。
- () 9. 氢电极的标准电极电势在任何温度下都等于零。
- () 10. 对于理想气体反应,定温定容条件下添加惰性气体时平衡不移动。

二、选择题(包括 8 小题,每题 2 分,共 16 分),选择正确答案的编号,填在题前括号内:

- () 1. 定温定压条件下的润湿过程是:
- (1) 表面吉布斯自由能降低的过程;
(2) 表面吉布斯自由能增加的过程;
(3) 表面吉布斯自由能不变的过程; (4) 表面积缩小的过程。
- () 2. 下列四种状态纯 H_2O 的化学势最大的是:

- (2) 373.15 K, 101 325 Pa $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的化学势 μ_2 ;
- (3) 373.15 K, 202 650 Pa $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 的化学势 μ_3 ;
- (4) 373.15 K, 202 650 Pa $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的化学势 μ_4 。
- () 3. 用 $0.08 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 KI 和 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 AgNO_3 溶液以等体积混合制成的水溶胶, 电解质 CaCl_2 、 Na_2SO_4 、 MgSO_4 对它的聚沉能力由大到小的顺序为
- (1) $\text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{CaCl}_2 > \text{MgSO}_4$; (2) $\text{MgSO}_4 > \text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{CaCl}_2$;
- (3) $\text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{MgSO}_4 > \text{CaCl}_2$ 。
- () 4. 某反应速率系数与各元反应速率常数的关系为 $k = k_2(k_1/2k_4)^{1/2}$, 则该反应的表观活化能 E_a 与各元反应活化能的关系为
- (1) $E_a = E_2 + \frac{1}{2}E_1 - E_4$; (2) $E_a = E_2 + \frac{1}{2}(E_1 - E_4)$;
- (3) $E_a = E_2 + (E_1 - 2E_4)^{1/2}$; (4) $E_a = E_2 + (E_1 - 2E_4)$ 。
- () 5. 硫酸与水可形成 $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 三种水合物, 问在 101 325 Pa 的压力下, 能与硫酸水溶液及冰平衡共存的硫酸水合物最多可有
- (1) 3 种; (2) 2 种; (3) 1 种; (4) 不可能有硫酸水合物与之平衡共存。
- () 6. 在温度 T 时, 若电池反应 $\frac{1}{2}\text{Cu}(\text{s}) + \frac{1}{2}\text{Cl}_2(p^\ominus) = \frac{1}{2}\text{Cu}^{2+}(a_1) + \text{Cl}^-(a_2)$ 的标准电动势为 $E_{\text{MF},1}^\ominus$, $\text{Cu}(\text{s}) + \text{Cl}_2(p^\ominus) = \text{Cu}^{2+}(a_1) + 2\text{Cl}^-(a_2)$ 的标准电动势为 $E_{\text{MF},2}^\ominus$, 则 $E_{\text{MF},1}^\ominus$ 和 $E_{\text{MF},2}^\ominus$ 的关系为
- (1) $E_{\text{MF},1}^\ominus/E_{\text{MF},2}^\ominus = 2$; (2) $E_{\text{MF},1}^\ominus/E_{\text{MF},2}^\ominus = 1/2$;
- (3) $E_{\text{MF},1}^\ominus/E_{\text{MF},2}^\ominus = 4$; (4) $E_{\text{MF},1}^\ominus/E_{\text{MF},2}^\ominus = 1$ 。
- () 7. A 和 B 两组分在定温定压下混合形成理想液态混合物时, 则有
- (1) $\Delta_{\text{mix}} H = 0$; (2) $\Delta_{\text{mix}} S = 0$; (3) $\Delta_{\text{mix}} A = 0$; (4) $\Delta_{\text{mix}} G = 0$
- () 8. 通电于含有活度相同的 Fe^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 的电解质溶液中, 已知它们的标准电极电势如下: $E^\ominus(\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}) = -0.4402 \text{ V}$, $E^\ominus(\text{Ca}^{2+}|\text{Ca}) = -2.866 \text{ V}$, $E^\ominus(\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}) = -0.7628 \text{ V}$, $E^\ominus(\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}) = 0.340 \text{ V}$ 。在惰性

电极上,金属析出的顺序为(各种金属的析出超电势忽略不计)

- (1) $\text{Cu} \rightarrow \text{Fe} \rightarrow \text{Zn} \rightarrow \text{Ca}$; (2) $\text{Ca} \rightarrow \text{Zn} \rightarrow \text{Fe} \rightarrow \text{Cu}$;
(3) $\text{Ca} \rightarrow \text{Fe} \rightarrow \text{Zn} \rightarrow \text{Cu}$; (4) $\text{Ca} \rightarrow \text{Cu} \rightarrow \text{Zn} \rightarrow \text{Fe}$ 。

三、填空题(每空 1 分,共 13 分),在各题的“_____”处填上答案:

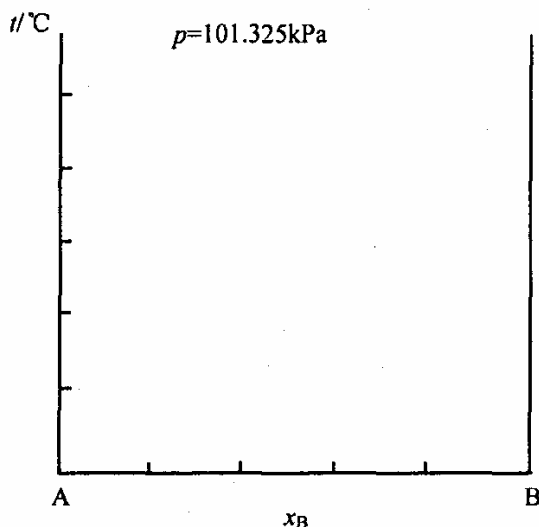
1. 写出化学势的两个定义式: $\mu_B = \underline{\hspace{2cm}} = \underline{\hspace{2cm}}$ 。
2. 已知在 25 °C $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) = \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 的 $\Delta_r H_m^\ominus = -285.83 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; 该反应的 $\Delta_r U_m^\ominus = \underline{\hspace{2cm}}$ 。
3. 25 °C $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$ 的 $\Delta_f H_m^\ominus = -1410.97 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\text{CO}_2(\text{g})$ 的 $\Delta_f H_m^\ominus = -393.51 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 的 $\Delta_f H_m^\ominus = -285.85 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 则 $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$ 的 $\Delta_r H_m^\ominus = \underline{\hspace{2cm}}$ 。
4. 氢氧化铁溶胶显红色。由于胶体粒子吸附正电荷,当把直流电源的两极插入该溶胶时,在_____极附近颜色逐渐变深,这是_____现象的结果。
5. 一个球形液滴在恒温下与其蒸气成平衡时,液相压力 $p^{(\alpha)}$ _____ 气相压力 $p^{(\beta)}$ (选填 $>$, $=$, $<$ 号)。若液体表面张力为 σ ,球形液滴半径为 r ,则 $p^{(\alpha)} - p^{(\beta)} = \underline{\hspace{2cm}}$ 。
6. 某化合物与水相作用时,该化合物初浓度为 $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$,1 h 后其浓度为 $0.8 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$,2 h 后其浓度为 $0.6 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$,则此反应的反应级数为_____,此反应的反应速率系数 $k = \underline{\hspace{2cm}}$ 。
7. 今有一稀溶液,含 $0.002 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 NaCl 和 $0.001 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$,该溶液的离子强度 $I = \underline{\hspace{2cm}}$ 。
8. 两液体 A 与 B 形成的理想液态混合物,在一定温度下液态混合物上的平衡蒸气压为 53.30 kPa,测得蒸气中组分 A 的摩尔分数 $y_A = 0.45$,而在液相中组分 A 的摩尔分数 $x_A = 0.65$,求在该温度下纯液体 A 的饱和蒸气压 $p_A^* = \underline{\hspace{2cm}}$,纯液体 B 的饱和蒸汽压 $p_B^* = \underline{\hspace{2cm}}$ 。

四、画图读图题(共 11 分):

A、B 二组分在液态完全互溶,已知液体 B 在 80 °C 下蒸气压为 101.325 kPa,汽化焓为 $30.76 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (视为常数)。组分 A 的正常沸点比组分 B 的正常沸点高 10 °C。在 101.325 kPa 下将 8 mol A 和 2 mol B 混合加热到 60 °C 产生第一个气泡,其组成为 $y_B = 0.4$,继续在 101.325 kPa 下定压封闭加热到 70

℃, 剩下最后一滴液体, 其组成为 $x_B = 0.1$ 。将 7 mol B 和 3 mol A 气体混合, 在 101.325 kPa 下冷却到 65 ℃ 产生第一滴液体, 其组成为 $x_B = 0.9$, 继续定压封闭冷却到 55 ℃ 时剩下最后一个气泡, 其组成 $y_B = 0.6$ 。

(1) (6 分) 画出此二组分系统在 101.325 kPa 下的沸点-组成图, 并在图中标出各相区的相态及成分(相态用 g, l 或 s 表示气、液或固态; 成分用 A、B 或 A + B 表示)。



附图-14

(2) (5 分) 8 mol B 和 2 mol A 的混合物在 101.325 kPa, 65 ℃ 时(气相视为理想气体混合物), 平衡气相的物质的量 $n_g =$ _____; 平衡液相中组分 B 的活度 $a_B =$ _____, 活度因子 $f_B =$ _____。

若将此混合物用简单精馏的方法分离, 分离产物为 _____ 与 _____。

五、计算填空题(共 36 分)(只要求将结果填在空格处, 不要求推导及计算过程)

1. (2 分) 若将双分子看做是一维谐振子, I_2 分子的振动能级间隔是 0.414×10^{-20} J, 计算在 27 ℃ 时, 粒子在相邻能级上平衡分布的分子数之比 _____。(已知玻尔兹曼常数 $k = 1.38 \times 10^{-23}$ J·K⁻¹)

2. (4 分) 潮湿 Ag_2CO_3 在 100 ℃ 下用空气流进行干燥, 试计算空气流中 CO_2 的分压最少应为 _____ 方能避免 Ag_2CO_3 分解为 Ag_2O 和 CO_2 。已知 $Ag_2CO_3(s)$ 、 $Ag_2O(s)$ 、 $CO_2(g)$ 在 298.15 K、100 kPa 下的标准摩尔熵分别为 167.36、121.75 和 213.80 J·K⁻¹·mol⁻¹; $\Delta_f H_m^\ominus$ (298.15 K) 分别为 -501.7、-29.08 和 -393.46 kJ·mol⁻¹; 在此温度区间内平均定压摩尔热容分别为 108.8、68.6 和 40.2 J·K⁻¹·mol⁻¹。($p^\ominus = 100$ kPa)

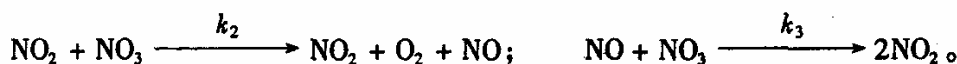
3. (4 分) 定容气相反应 $A \longrightarrow Y$ 的速率系数 k 与温度 T 具有如下关系式:

$$\ln(k/s^{-1}) = 24.00 - \frac{9622}{T/K}$$

则此反应的活化能 $E_a =$ _____; 欲使 A 在 10 min 内转化率达到 90%, 则反应温度 $T =$ _____。

4. (6 分) 303 kPa, 25 °C 的 $H_2(g)$ 1.43 dm³, 绝热可逆膨胀到最终体积为 2.86 dm³, 试求 $H_2(g)$ 的最终压力 $p_2 =$ _____, 最终温度 $T_2 =$ _____; 该过程的 $\Delta U =$ _____。 [$H_2(g)$ 按理想气体处理, $C_{p,m} = 7R/2$]

5. N_2O_5 气相分解反应 $N_2O_5 \longrightarrow 2NO_2 + \frac{1}{2}O_2$ 的反应机理如下:



设 NO_3 和 NO 处于稳定态, 则反应物 N_2O_5 的消耗速率 $-\frac{dc(N_2O_5)}{dt} =$ _____。

6. (5 分) 反应 $2A(g) + B(g) \longrightarrow Y(g)$ 的动力学方程为 $-\frac{dc_B}{dt} = k_B c_A^{1.5} c_B^{0.5}$ 。今将 A 与 B 的摩尔比为 2:1 的混合气体通入 400 K 定容容器中, 起始总压力为 3.04 kPa, 50 s 后, 总压力变为 2.03 kPa, 则反应速率系数 $k_B =$ _____, $k_A =$ _____。

7. (11 分) 电池 $Pb | PbSO_4(s) | H_2SO_4(1 \text{ mol} \cdot kg^{-1}) | PbSO_4(s) | PbO_2$ 在 298 K 时的标准电动势 $E_{MF}^\ominus = 2.041 \text{ V}$, 并已知电池电动势与温度的关系为 $E_{MF} = (1.902 + 5.61 \times 10^{-5} T/K) \text{ V}$, 法拉第常数 $F = 96480 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(1) 写出电极反应和电池反应

正极反应: _____

负极反应: _____

电池反应: _____

(2) 若 1 mol PbO_2 反应, 则该电池反应在 298 K 时的 $\Delta_r G_m =$ _____, $\Delta_r S_m =$ _____, $\Delta_r H_m =$ _____;

(3) 298 K 时, $b = 1 \text{ mol} \cdot kg^{-1}$ 的 H_2SO_4 水溶液中 $a(H_2SO_4) =$ _____, γ_\pm

= _____。

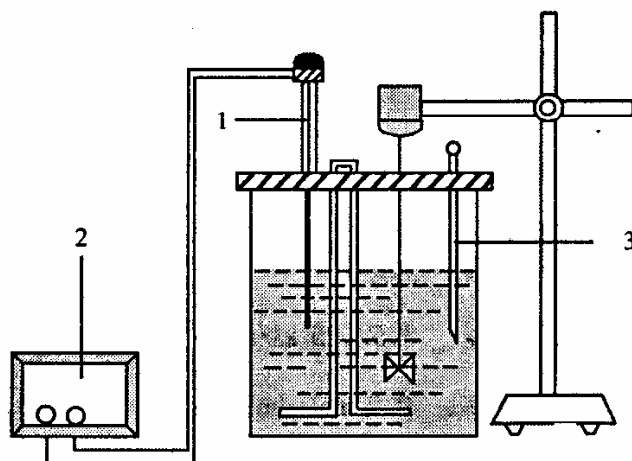
六、证明题 (6分)

(请将答案写在答题纸上)

试从 $p = - \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_{T, N}$ 出发, 用统计热力学的方法证明, 理想气体状态方程为 $pV_m = RT$ 。

七、实验题 (8分) (统考生必答, 单考生不答)

附图-15 为恒温槽装置图



附图-15

1. 写出下列部件名称:

1—_____; 2—_____; 3—_____。

2. 恒温槽控制的反应温度有一个波动范围, 波动范围越小, 恒温槽的灵敏度越高。为了提高恒温槽的灵敏度, 在设计恒温槽时, 应尽量使选择的传热质热容要_____, 感温元件热容要_____, 用于加热传热质的加热器功率要_____。(填“较大”或“较小”)

3. 在物理化学实验中, 应用恒温槽技术的实验有_____, _____。

八、问答题 (8分) (单考生必答, 统考生不答)

(请将答案写在答题纸上)

试说明物理吸附和化学吸附的主要区别。